

**T.C.
AHİ EVRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MgF₂'DE YÜKSEK BASINÇ ETKİSİYLE YAPISAL FAZ DÖNÜŞÜMLERİ
VE DÖNÜŞÜM MEKANİZMASININ İNCELENMESİ**

Cemile KÜRKÇÜ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

**NİSAN 2014
KIRŞEHİR**

**T.C.
AHİ EVRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MgF₂'DE YÜKSEK BASINÇ ETKİSİYLE YAPISAL FAZ DÖNÜŞÜMLERİ
VE DÖNÜŞÜM MEKANİZMASININ İNCELENMESİ**

Cemile KÜRKCÜ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
Yrd. Doç. Dr. Hülya ÖZTÜRK**

**NİSAN 2014
KIRŞEHİR**

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne

Bu çalışma jürimiz tarafından **FİZİK** Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Ziya MERDAN

Üye : Doç. Dr. Sıtkı EKER

Üye : Yrd. Doç. Dr. Hülya ÖZTÜRK

Onay

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

..../..../2014

Doç. Dr. Mahmut YILMAZ

Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

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

Cemile KÜRKÇÜ

MgF₂'DE YÜKSEK BASINÇ ETKİSİYLE YAPISAL FAZ DÖNÜŞÜMLERİ VE DÖNÜŞÜM MEKANİZMASININ İNCELENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Cemile KÜRKCÜ

Ahi Evran Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Nisan 2014

ÖZET

Bu çalışmada, ab-initio tekniği kullanılarak MgF₂'nin yüksek basınç etkisi altındaki davranışı araştırıldı. Bu malzemeye sıfır-basınçtan başlanılarak 10 GPa'lık artışlarla 130 GPa'ya kadar kademeli olarak artan basınçlar uygulandı. Siesta programı ile yürütülen simülasyonlar boyunca MgF₂'nin iki yüksek basınç fazına rastlandı. Bu fazlar, 20 GPa basınç altında *Pnmm* ve 90 GPa basınç altında *Pnma* olarak belirlendi. Bu malzemenin, 20 GPa basınç altında rutil-tipi yapıdan uzay grubu *Pnmm* olan CaCl₂-tipi yapıya, 90 GPa basınç altında da CaCl₂-tipi yapıdan uzay grubu *Pnma* olan α-PbCl₂-tipi yapıya faz dönüşümlerine uğradığı kanaatine varıldı. İkinci dönüşümünün uzay grupları *P2₁/m*, *P2₁* ve *P2₁2₁2₁* olan üç ara faz oluşumunu takiben meydana geldiği tespit edildi. Bu çalışmada elde edilen faz geçişlerinin deneysel sonuçlara uyumunu araştırmak için toplam enerji ve entalpi hesaplamaları yapıldı. Bu hesaplamalar sonucu faz değişimlerinin birinci dönüşüm için 9 ve ikinci dönüşüm için 35 GPa civarında gerçekleştiği sonucuna varıldı. Bu sonuçların literatür ile uyum içinde olduğu görüldü. Titizlikle yapılan literatür taramalarımıza göre ikinci faz dönüşümü sırasında elde edilen *P2₁/m*, *P2₁* ve *P2₁2₁2₁* ara fazlarının ilk defa bu çalışmada gözlemlendiği kanaatine varıldı.

Anahtar Kelimeler: Yapısal faz geçişi, Ab-initio moleküler dinamik, ara faz

Sayfa Adedi: 59

Tez Yöneticisi: Yrd. Doç. Dr. Hülya ÖZTÜRK

**STRUCTURAL PHASE TRANSFORMATIONS UNDER HIGH PRESSURE
AND INVESTIGATION OF TRANSFORMATION MECHANISM IN MgF₂**

(Master's Thesis)

Cemile KÜRKCÜ

Ahi Evran University

Institute of Science

April 2014

ABSTRACT

In this study, the high pressure behavior of MgF₂ was investigated using ab-initio technique. Pressure was gradually increased up to 130 GPa beginning from the zero-pressure structure for this material. Through simulations of Siesta package, two high-pressure phases of MgF₂ were observed. These phases were determined as *Pnnm* and *Pnma* under 20 GPa and 90 GPa pressures, respectively. It was concluded that the rutile-type structure of this material undergoes a phase transformation into the CaCl₂-type structure with space group *Pnnm* at 20 GPa and CaCl₂-type structure of this material undergoes another phase transformation into the α -PbCl₂-type structure with space group *Pnma*. It was determined that the later transformation occurs following three intermediate phases with space groups *P2₁/m*, *P2₁* and *P2₁2₁2₁*. It was performed the total energy and enthalpy calculations to investigate conformity of the phase transitions obtained in this study with the experimental results. As a result of these calculations it was concluded that the first transformation should occurs around 9 GPa and the later around 35 GPa. It was seen that these results are in good agreement with literature. According to all our precisely literature investigations, it was concluded that the *P2₁/m*, *P2₁* and *P2₁2₁2₁* intermediate phases obtained through second phase transformation were observed for the first time in this study.

Key Words: Structural phase transformation, Ab-initio molecular dynamics, Intermediate phase

Number of Page: 59

Thesis Advisor: Yrd. Doç. Dr. Hülya ÖZTÜRK

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca yardım ve desteğini esirgemeyen, bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım tez danışmanım değerli hocam Ahi Evran Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Yrd. Doç. Dr. Hülya ÖZTÜRK'e ve ayrıca bu çalışmamda bana yardım eden her zaman yanımda olan eşim Arş. Gör. Cihan KÜRKÇÜ'ye, manevi desteklerini hiçbir zaman benden esirgemeyen aileme sonsuz teşekkür ederim.

Ayrıca bu çalışmayı FBA-10-14 No'lu proje ile destekleyen Ahi Evran Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne teşekkür ederim.

Cemile KÜRKÇÜ

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	IV
ABSTRACT	V
TEŞEKKÜR	VI
İÇİNDEKİLER	VII
TABLolar DİZİNİ	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ	X
SİMGELER VE KISALTMALAR	XII
1. GİRİŞ	1
1.1. Kristal Yapı.....	2
1.2. Kristal Yapı Türleri.....	6
1.2.1. Sodyum Klorür Yapı.....	6
1.2.2. Sezyum Klorür Yapı.....	7
1.2.3. Elmas Yapı.....	7
1.2.4. Çinko Sülfür Yapı.....	8
1.3. Bozulma.....	8
1.3.1. Bir Boyutlu Bozulma.....	9
1.3.2. İki Boyutlu Bozulma.....	10
1.3.3. İki Boyutlu Homojen Bozulma.....	15
1.3.4. Üç Boyutlu Bozulma.....	15
1.3.5. Üç Boyutlu Homojen Bozulma.....	16
1.4. Esneklik.....	18
1.4.1. Hooke Yasası.....	18
1.4.1.1. Bir Boyutlu Hooke Yasası.....	19
1.4.2. Genelleştirilmiş Hooke Yasası.....	22
1.4.3. Esneklik Katsayıları.....	22
1.4.4. Zorlanan Bir Kristalin Enerjisi.....	24
2. MATERYAL VE METOD	27
2.1. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT).....	27
2.2. Schrödinger Dalga Denklemi.....	28
2.3. Taban Durumu İçin Varyasyon İlkesi.....	30

	Sayfa
2.4. Kohn-Sham Denklemleri.....	31
2.5. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA).....	33
2.6. Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGA).....	34
2.7. Kohesif Enerji.....	35
2.8. Siesta Metodu.....	35
2.9. Yapısal Faz Geçişleri.....	37
3. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	41
4. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	54
KAYNAKLAR.....	56
ÖZGEÇMİŞ.....	59

TABLÖLAR DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 1.1.1. Yedi kristal sistemi ve on dört Bravais örgü.....	3
Tablo 1.1.2. Üç Boyutta Uzay Grupları.....	4
Tablo 3.1. $P4_2/mnm$, $Pnmm$ ve $Pnma$ fazlarının denge örgü parametreleri ve atomik koordinatları.....	48
Tablo 3.2. MgF_2 fazının denge örgü parametreleri, hacimleri, bulk modülleri ve bulk modülünün türevleri.....	50

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1.1.1. Üç boyutta Wigner Seitz hücresi örnekleri.....	5
Şekil 1.2.1.1. Sodyum klorür kristal yapısı.....	6
Şekil 1.2.2.1. Sezyum klorür kristal yapısı.....	7
Şekil 1.2.3.1. Elmasın kristal yapısı.....	7
Şekil 1.2.4.1 Çinko sülfür yapı.....	8
Şekil 1.3.1.1. Uzayabilir bir telin bozulması.....	9
Şekil 1.3.1.2. Yerdeğiştirmenin x'e bağlılığı.....	9
Şekil 1.3.2.1 Bir düzlem parçasındaki noktaların yerdeğiştirmelerinin koordinatlara bağlı değişimi.....	10
Şekil 1.3.2.2 Bir paralel kenar elemanının bozulması.....	12
Şekil 1.3.2.3. Düzlem içinde katı cisim dönmesi.....	13
Şekil 1.3.5.1 Birim kübün ana eksenler doğrultusunda zorlanması.....	17
Şekil 1.4.1.1. Zor tensörünün bileşenleri.....	19
Şekil 1.4.1.1.1. Lineer olmayan zor zorlanma eğrisi.....	21
Şekil 1.4.4.1. $0x_1$ eksenine dik olan küp yüzeyi üzerine etki eden zor bileşenleri ve bu zor bileşenlerinin oluşturduğu zorlanmalar.....	24
Şekil 2.9.1. Atomik düzenlenmeye bağlı olarak Gibbs serbest enerjisinin değişimi.....	39
Şekil 3.1. Rutil-tipi yapının tetragonal birim hücresi.....	41
Şekil 3.2. MgF_2 kristalinin uzay grubu $P4_2/mnm$ olan rutil yapısı.....	42
Şekil 3.3. $CaCl_2$ -tipi yapının ortorombik birim hücresi.....	42
Şekil 3.4. MgF_2 kristalinin uzay grubu $Pnmm$ olan $CaCl_2$ -tipi yapısı.....	43
Şekil 3.5. α - $PbCl_2$ -tipi yapının ortorombik birim hücresi.....	43
Şekil 3.6. MgF_2 kristalinin uzay grubu $Pnma$ olan α - $PbCl_2$ -tipi yapısı.....	44
Şekil 3.7. 20 GPa'da örgü vektörü uzunlukları ve bu vektörler arasındaki açılardan simülasyon adımlarına göre değişimi.....	45
Şekil 3.8. 90 GPa'da örgü vektörü uzunlukları ve bu vektörler arasındaki açılardan simülasyon adımlarına göre değişimi.....	45
Şekil 3.9. 90 GPa'da, (a) 412., (b) 517., (c) 553., (d) 580. simülasyon adımlarında oluşan yapılar.....	46

Sayfa

Şekil 3.10. Sabit-basınç ab-initio simülasyonlarından elde edilen basınç-normalize hacim grafiği.....	47
Şekil 3.11. MgF ₂ kristalinin kararlı fazlarının atom başına enerji-hacim eğrileri.....	49
Şekil 3.12. MgF ₂ 'nin basınca bağlı entalpi eğrileri.....	51
Şekil 3.13. MgF ₂ kristalinin ana fazlarının polihedral görüntüleri.....	52
Şekil 3.14. MgF ₂ kristalinin 90 GPa'da elde edilen fazlarının polihedral görüntüleri.....	53

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

MgF_2	Magnezyum Florit
bcc	Cisim Merkezli Kübik
fcc	Yüzey Merkezli Kübik
B	Bulk Modülü
u	Yerdeğiştirme
u_o	Başlangıç Noktasının Yerdeğiştirmesi
σ_{ij}	Zor Tensörü
e_{ij}	Bozulma Tensörü
ε_{ij}	Zorlanma Tensörü
ω_{ij}	Katı cisim Dönmesi Tensörü
W	Zorlanma Sırasında Yapılan İş
Δ	Dilatasyon
C	Sertlik Sabiti
S	Yumuşaklık Sabiti
$n(\vec{r})$	Elektron Yoğunluğu
E	Elektronik Enerji
\hat{H}	Homiltoniyen İşlemcisi
E_o	Taban Durumu Enerjisi
ψ_0	Taban Durumu Dalga Fonksiyonu
$V(r)$	Potansiyel Enerji Fonksiyonu
\hat{V}_{ne}	Elektron-çekirdek Etkileşme Enerjisi İşlemcisi
\hat{V}_{ee}	Elektron-elektron Etkileşme Enerjisi İşlemcisi
$T_s[n]$	Etkileşimsiz Sistemin Kinetik Enerjisi
$E_{xc}[n]$	Değiş-tokuş Korelasyon Enerjisi
$J[n]$	Elektrostatik İtme Terimi

$\epsilon_{xc}^{\text{hom}}(n)$	Polarize Olmamış Gazın Değiş-tokuş Enerjisi
$\psi_i(\vec{r})$	Kohn-Sham Orbitalleri
DFT	Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi
LDA	Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
GGA	Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı
MD	Moleküler Dinamik
CG	Koordinat Optimizasyonu
T	Sıcaklık
S	Entropi
H	Entalpi
G	Gibbs Serbest Enerjisi
P	Basınç
V	Hacim

1. GİRİŞ

Bir malzemenin fiziksel özellikleri ab-initio kuantum mekaniksel yöntemlerle çeşitli basınç ve sıcaklıklarda hesaplanabilir. Malzemenin, bilinen kristal yapılarından yola çıkılarak toplam enerji yöntemi ile yapısal faz geçişleri belirlenebilir. Kristallerin fiziksel özelliklerinin araştırılmasında ab-initio yöntemlere dayanan SIESTA, ABINIT, VASP ve Wien2k gibi paket programlar kullanılmaktadır. Son yıllarda bu tür programlar ile oldukça karmaşık yapılardaki malzemelerin elektronik yapı hesaplamaları kolaylaşmış ve hesaplama zamanı kısalmıştır. Bir taraftan bu hesaplamalara yönelik yeni teoriler geliştirilirken diğer taraftan bu programların yazılımları da geliştirilerek sürekli güncellenmiştir. Bu çalışmada SIESTA paket programı kullanılmıştır.

Doğada bulunan veya çeşitli yöntemlerle üretilen malzemelerden günümüz teknolojisinde faydalanabilmek için bu malzemelerin temel özelliklerinin belirlenmesi gerekir. Malzemeyi oluşturan atom veya moleküllerin fiziksel ve kimyasal özellikleri deneysel ve teorik olarak hesaplanabilir. Bu çalışmada, kademeli olarak artan yüksek basınç etkisindeki magnezyum florit (MgF_2) kristalinin yapısında ne gibi değişikliklerin olduğu araştırıldı.

MgF_2 , geniş uygulama alanına sahip bir malzeme olarak fazlaca ilgi çeken önemli bir materyaldir. Teknolojik beklentiler nedeniyle bu kristal üzerine birçok çalışma yapılmıştır [1-15]. Bu materyal çevresel koşullarda uzay grubu $P4_2/mnm$ olan tetragonal rutil-tipi yapıda kristalleşir. Ayrıca, bu materyal, BF_2 tipi geçiş metali bileşikleriyle aynı rutil yapıya sahip olmasına rağmen Mg, bir geçiş metali değildir; yani magnezyumun d kabuğunda elektron yoktur. Bu elektron eksikliği ve magnezyum floritin yüksek iyonik karakteri teorik çalışmalarını kolaylaştırır.

MgF_2 'nin yüksek basınç etkisi altındaki davranışı oldukça ilginçtir. Bazı çalışmalar [4-8], tetragonal rutil-tipi yapısının yüksek basınçlarda uzay grubu $Fm\bar{3}m$ olan kübik florit-tipi yapıya dönüşebileceğini, bazı çalışmalar ise uzay grubu Pnm olan ortorombik $CaCl_2$ -tipi yapıya dönüşebileceğini vurgulamıştır [9-12]. MgF_2 'nin faz geçişleri, iyonlarının göreceli büyüklükleri ve bu maddelerin daha yüksek sıkıştırılabilirliklerinden dolayı pek çok dioksittekinden daha düşük basınçlarda elde edilir.

Deneysel çalışmalardaki faz geçişleri sırasında atomların hareketlerinin izlenmesindeki güçlükler nedeniyle geçiş mekanizmasının gizemli yapısal özellikleri hala bilinmemektedir. Bu tez çalışmasında MgF_2 'nin dönüşüm mekanizması, SIESTA simülasyon metoduyla araştırıldı.

MgF_2 , basit bir iyonik kristal olmasına rağmen, hem akademik hem de teknolojik açıdan oldukça önemli bir materyaldir. Deneysel ve teorik açıdan bakıldığında, MgF_2 'nin yüksek basınç davranışı üzerinde yıllardır büyük bir ilgi vardır. MgF_2 'nin yüksek basınç etkisindeki davranışı son derece ilginçtir. Çevresel koşullarda, CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 gibi toprak alkali floritler, florit-tipi yapıda kristalleşirken toprak alkali florit olan bu materyal, rutil-tipi yapıda kristalleşir ve yüksek basınç altında birtakım faz dönüşümlerine maruz kalarak başka kristal yapılara dönüşür. Bunlardan bazıları, $CaCl_2$ -tipi ($Pnmm$), florit-tipi ($Pa\bar{3}$) ve kotunit-tipi ($Pnma$) yapılarıdır [10].

1.1. Kristal Yapı

Kristal yapı, belirli bir düzen içerisinde bir araya gelen atomların bu düzenlerini üç boyutta periyodik olarak tekrarlaması sonucu oluşur. Atomların ortaya çıkardığı düzen üç boyutta noktalardan oluşmuş bir kafes gibi düşünülebilir. Bu kafese örgü denir. Örgüdeki noktalara eşlik eden ve birbirinin aynısı olan atom veya atom gruplarına da baz denir. Bir uzay örgüsünün her noktasına bir baz yerleştirilerek kristal yapı elde edilir ve

$$\text{Kristal Yapı} = \text{Örgü} + \text{Baz}$$

formülüyle ifade edilebilir.

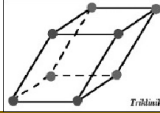
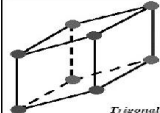
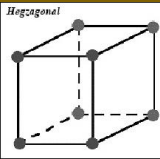
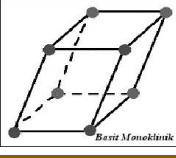
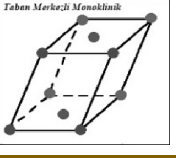
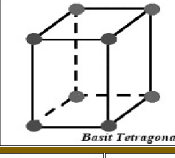
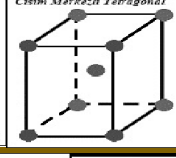
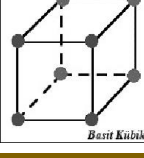
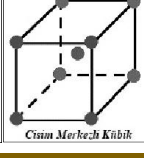
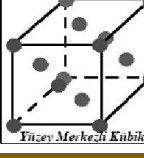
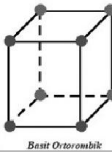
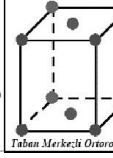
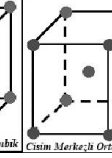

Üç boyutlu bir kristal \vec{a}_1 , \vec{a}_2 ve \vec{a}_3 temel örgü öteleme vektörleri ile tanımlanan örgü üzerinde atomların düzenlenmesi ile oluşur. Bu atomik düzenleme her bakış açısında aynı olmalıdır. Yani $\vec{\rho}$ gibi bir noktadan nasıl görünüyorsa,

$$\vec{\rho}' = \vec{\rho} + (n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3) \quad (1.1.1)$$

eşitliğiyle tanımlanan $\vec{\rho}'$ noktalarından da aynı şekilde görünmelidir. Bu ifadedeki n_1 , n_2 ve n_3 her değeri alabilen tamsayılar olup $n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$ örgü öteleme vektörleridir [16].

Bir kristalin tüm özelliklerini gösteren en küçük parçasına birim hücre denir. \vec{a}_1 , \vec{a}_2 ve \vec{a}_3 temel örgü öteleme vektörleri ve bu vektörler arasındaki α , β ve γ açıları üzerine getirilebilecek kısıtlamalar sonucu üç boyutlu kristaller yedi grupta toplanırlar. Bunlara yedi kristal sistemi denir. Oluşan yedi birim hücrenin değişik konumlarında başka noktaların bulunması ile oluşan on dört çeşit Bravais örgü vardır. Bu yedi kristal sistemi ve bunlara ait 14 Bravais örgü Tablo 1.1.1'de görülmektedir.

Tablo 1.1.1. Yedi kristal sistemi ve on dört Bravais örgü.

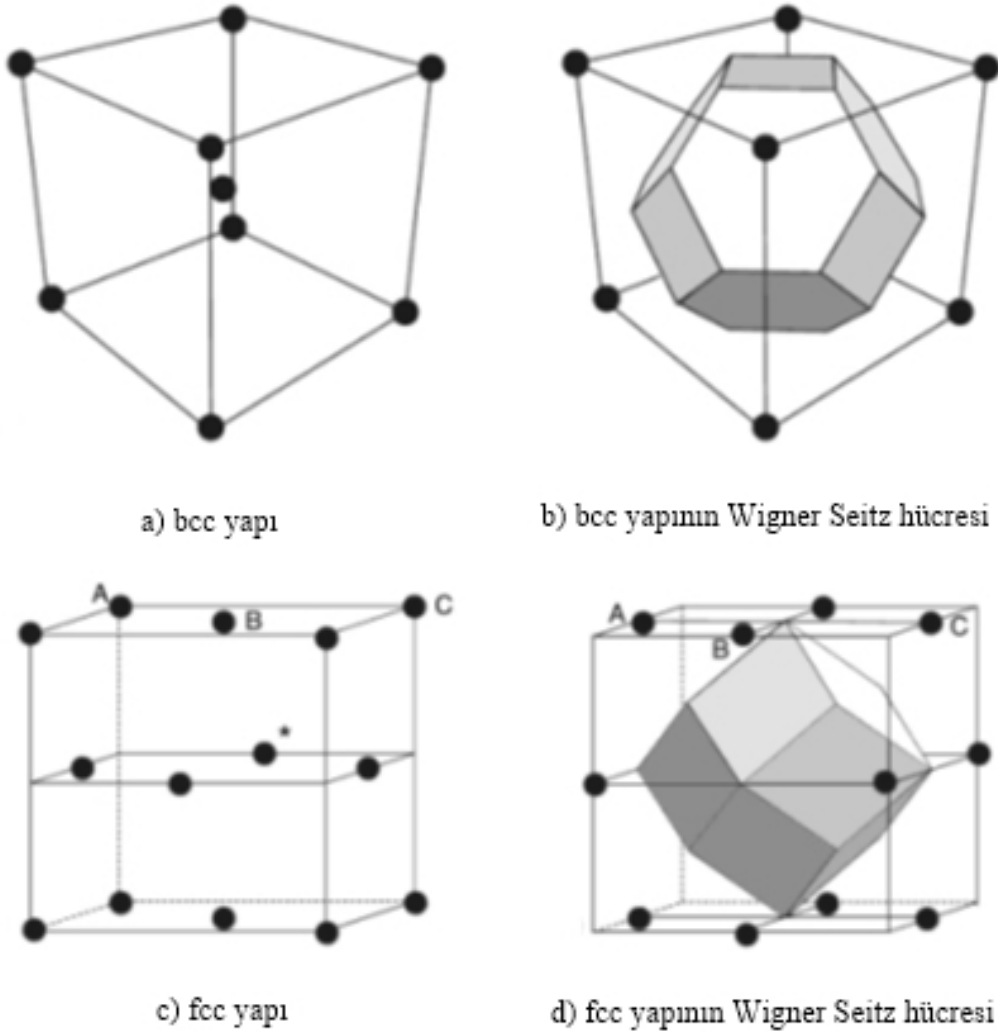
7 Kristal Sistemi	14 Bravais Örgü	Örgü Öteleme Vektörleri ve Açılar	Yapılar
Triklinik	Basit	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	
Trigonal	Basit	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	
Hegzagonal	Basit	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	
Monoklinik	Basit Taban Merkezli	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$	 
Tetragonal	Basit Cisim Merkezli	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	 
Kübik	Basit Cisim Merkezli Yüzey merkezli	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	  
Ortorombik	Basit Taban Merkezli Cisim Merkezli Yüzey Merkezli	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	   

Ayrıca grup teori yöntemleriyle simetri işlemleri, 230 adet uzay grubu oluşturur. Bunlar Tablo 1.1.2’de verilmiştir.

Tablo 1.1.2. Üç Boyutta Uzay Grupları.

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

Kristal öteleme işlemini tekrarlamak suretiyle tüm uzayı dolduran en küçük hücreye ilkel hücre denir. Bu hücre, üç boyutlu örgüde minimum hacimli hücredir ve bu hacim ilkel örgü öteleme vektörlerinin karma çarpımından elde edilebilir. İlkel hücre türlerinden biri de Wigner Seitz hücresidir. Bir Wigner Seitz hücresi, bir örgü noktasını en yakın komşu örgü noktalarına birleştiren vektörlerin orta noktalarından geçen dik düzlemlerin sınırladığı en küçük çok yüzlü olarak tanımlanır [17-18]. Bu hücre, ilkel ötelemelerin seçiminden bağımsız olup Bravais örgünün tüm simetri özelliklerine sahiptir. Cisim merkezli kübik ve yüzey merkezli kübik örgünün Wigner Seitz hücreleri Şekil 1.1.1’de gösterilmiştir.

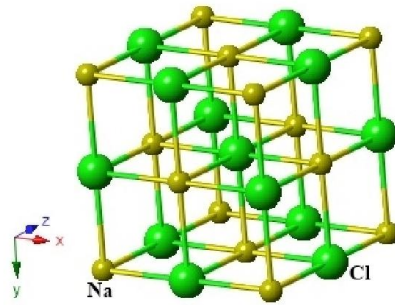


Şekil 1.1.1. Üç boyutta Wigner Seitz hücresi örnekleri [18].

1.2. Kristal Yapı Türleri

Atomların örgü noktalarına yerleşmelerine bağlı olarak elde edilen birçok kristal yapı türü vardır. Katıların fiziksel özellikleri genellikle kristalin yapı türüne bağlı olduğundan, bu yapı türlerinin bilinmesi oldukça önemlidir [19]. Sodyum klorür yapı, sezyum klorür yapı, elmas yapı ve çinko sülfür yapı bunlardan bazılarıdır.

1.2.1. Sodyum Klorür Yapı



Na ve Cl atomlarının koordinatları:

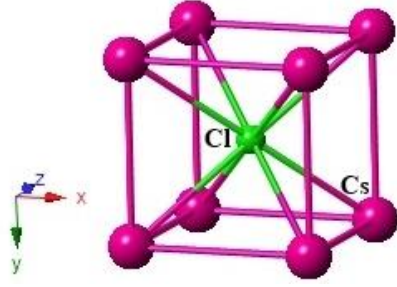
Na : (0,0,0) (0,1/2,1/2) (1/2,1/2,0) (1/2,0,1/2)

Cl : (1/2,1/2,1/2) (1/2,0,0) (0,0,1/2) (0,1/2,0)

Şekil 1.2.1.1. Sodyum klorür kristal yapısı.

Sodyum klorür yapı, Na ve Cl atomlarından oluşmuş iki farklı fcc bravais örgünün iç içe girmiş hali olup bu örgülerden biri diğerinin cisim köşegeninin ortasından başlar (Şekil 1.2.1.1). Şekilden de görüldüğü gibi her bir kübik birim hücrede toplam dört adet NaCl bulunur. Bu yapının uzay grubu 225 ($Fm\bar{3}m$) olup yapılara örnek olarak AgCl, BaS, CaO, CeSe, DyAs, GdN, KBr, LiCl, LiF, MgO, NaBr, NaF, NiO, PrBi, PuC, RbF, ScN, SrO, TbTe, UC, YN, YbO ve ZrO kristallerinin yapıları verilebilir [20,21].

1.2.2. Sezyum Klorür Yapı



Cs ve Cl atomlarının koordinatları:

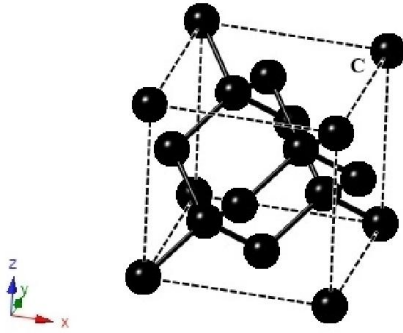
Cs : (0,0,0)

Cl : (1/2,1/2,1/2)

Şekil 1.2.2.1. Sezyum klorür kristal yapısı.

Sezyum klorür yapı, Cs ve Cl atomlarından oluşmuş iki farklı basit kübik örgünün iç içe girmiş hali olup bu örgülerden biri diğerinin cisim köşegeninin ortasından başlar (Şekil 1.2.2.1). Bu yapının uzay grubu $215 (Pm\bar{3}m)$ olup yapılara örnek olarak CsBr, CsI, RbCl, AlCo, AgZn, BeCu, MgCe and RuAl kristallerinin yapıları verilebilir [20,21].

1.2.3. Elmas Yapı



C atomlarının koordinatları:

C : (0,0,0) (0,1/2,1/2) (1/2,1/2,0) (1/2,0,1/2)

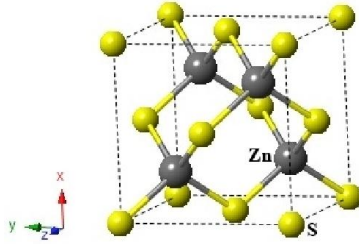
C : (1/4,1/4,1/4) (1/4,3/4,3/4) (3/4,3/4,1/4) (3/4,1/4,3/4)

Şekil 1.2.3.1. Elmasın kristal yapısı.

Elmas yapı, karbon atomlarından oluşan iki ayrı fcc örgünün iç içe girmesiyle oluşur. Bu iki yapıdan birinin başlangıcı diğerinin cisim köşegeninin % 25'inden başlar (Şekil 1.2.3.1). Fcc örgülerden birindeki her karbon atomu öteki örgünün atomları tarafından oluşturulan düzgün dört yüzlünün (tetrahedronun) merkezinde bulunur. İç içe giren iki fcc örgünün oluşturduğu yeni örgü, bazlı bir fcc örgüdür. Bu yapıda en yakın komşu sayısı 4 ve ikinci en yakın komşu sayısı 12 dir. Birim küp başına 8 atom düşer. Bunlardan dördü fcc örgü noktalarından öteki dördü ise dört ayrı

tetrahedronun merkezlerindeki atomlardan gelir [19]. Bu yapının uzay grubu 227 ($Fd\bar{3}m$) olup yapılara örnek olarak karbon, germanyum ve silisyum verilebilir.

1.2.4. Çinko Sülfür Yapı



Zn ve S atomlarının koordinatları:

Zn : (1/4,1/4,1/4) (1/4,3/4,3/4) (3/4,1/4,1/4) (3/4,1/4,3/4)

S : (0,0,0) (0,1/2,1/2) (1/2,1/2,0) (1/2,0,1/2)

Şekil 1.2.4.1 Çinko sülfür yapı.

Çinko sülfür yapı, Zn ve S atomlarından oluşmuş iki farklı fcc bravais örgünün iç içe girmiş hali olup bu örgülerden biri diğerinin cisim köşegeninin % 25'inden başlar (Şekil 1.2.4.1). Bu yapı, elmas yapı ile yakından ilgili olup aralarındaki tek fark bazı oluşturan iki atomun aynı olmamasıdır. Bu yapının uzay grubu 216 ($F\bar{4}3m$) olup yapılara örnek olarak AgI, AlAs, AlP, AlSb, BAs, BN, BP, BeS, BeSe, BeTe, CdS, CuBr, CuCl, CuF, CuI, GaAs, GaP, GaSb, HgS, HgSe, HgTe, InP, MnS, MnSe, SiC, ZnSe ve ZnTe kristallerinin yapıları verilebilir [20,21].

1.3. Bozulma

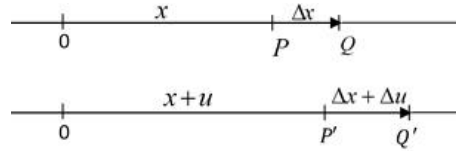
Maddenin geometrik noktalarını cismin maddi noktalarıyla özdeşleştiren sürekli bir matematiksel model kurulduğunda, maddenin atomlu yapısı dikkate alınmayabilir. Bu yaklaşıklık sürekli ortamlar mekaniğinin konusunu oluşturur. Bu alana giren problemler esneklik, plastiklik, hidrodinamik, aerodinamik ve elektrodinamiktir.

Esneklik Teorisinin konusunu sürekli ortam olarak kabul edilen katı cisimlerin mekaniği oluşturur. Bir cisim sürekli bir ortam olarak ele alındığında bu cisme uygulanan kuvvetler, cisimdeki noktaların bağıl konumlarını değiştirir. Bağıl konumlardaki değişiklikler sonucunda da cismin şeklinde ve hacminde değişiklik olur. Cisimdeki noktaların bağıl konumlarındaki değişmeye **bozulma** denir ve bozulan cismin zorlandığı söylenir [22]. Zorlanan cisimlerle ilgili olarak üç önemli modül üzerinde durulmuş olup bunlar;

- Yük altındaki bir cismin uzamaya karşı gösterdiği direnç, Young Modülü (E),
- Katının atomik düzlemlerinin birbiri üzerinde kaymasına karşı gösterdiği direnç, Kesme Modülü (G),
- Katı veya sıvının hacim değişimine karşı gösterdiği direnç, Bulk Modülü (B) dür.

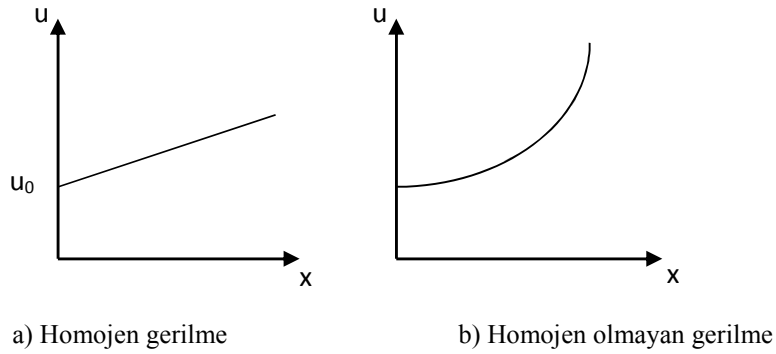
1.3.1. Bir Boyutlu Bozulma

Uzayabilir bir tel üzerinde başlangıç noktasına “0” olarak seçelim ve teli gerelim. Bu durumda tel üzerindeki bir P noktası P' noktasına hareket etmiş olsun



Şekil 1.3.1.1. Uzayabilir bir telin bozulması.

$|OP| = x$ ve $|OP'| = x + u$ olarak tanımlanmış olsun. Yerdeğiştirme (u), x in lineer bir fonksiyonu olduğunda ve tel homojen olarak gerildiğinde yerdeğiştirmenin x 'e bağıllığı, Şek.1.3.1.2.a'da görülmektedir. Homojen olmayan daha genel bir bozulma da Şek.1.3.1.2.b'de görüldüğü gibidir.



Şekil 1.3.1.2. Yerdeğiştirmenin x 'e bağıllığı.

Gerilmeden önce ve sonra teldeki noktaların gerçek yerdeğiştirmelerine değil, bu noktaların birbirine göre yerdeğiştirmelerine, yani, bağıl yerdeğiştirmelerine bakılır. P 'ye yakın olarak seçilen bir Q noktası için $|PQ| = \Delta x$ olsun. Gerilme sonucu P noktası P' konumuna, Q noktası ise Q' konumuna gider. Bu durumda

$|P'Q'| = \Delta x + \Delta u$ olur. Buna göre $|PQ|$ elemanının bozulması veya birim uzunluk başına uzama miktarı,

$$\frac{\text{uzunluktaki değişme}}{\text{ilk uzunluk}} = \frac{|P'Q'| - |PQ|}{|PQ|} = \frac{\Delta u}{\Delta x} \quad (1.3.1.1)$$

olarak yazılabilir ve P noktasındaki bozulma

$$e = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta u}{\Delta x} = \frac{du}{dx} \quad (1.3.1.2)$$

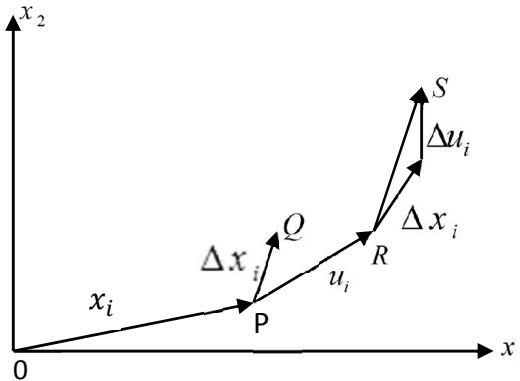
şeklinde ifade edilebilir. Homojen bir bozulma için “ e ” sabit olduğundan (1.3.1.2) eşitliğinin integrali alınarak

$$u = u_0 + ex \quad (1.3.1.3)$$

yerdeğiştirme ifadesi elde edilir. Bu ifadedeki u_0 , başlangıç noktasının yerdeğiştirmesini göstermektedir [23].

1.3.2. İki Boyutlu Bozulma

İki boyutlu bozulmayı Şek.1.3.2.1’deki gibi bir düzlem parçasını dikkate alarak inceleyebiliriz. Bu düzlem parçası, uzayda sabit bir başlangıç noktasını ve düzlemde alınan noktaların küçük yerdeğiştirmelerinin koordinatlara bağlı değişimini göstermek için kullanılabilir.



Şekil 1.3.2.1 Bir düzlem parçasındaki noktaların yerdeğiştirmelerinin koordinatlara bağlı değişimi.

Uzayda sabit eksenlere göre koordinatları (x_1, x_2) olan P noktası, bozulma sonucu koordinatları $(x_1 + u_1, x_2 + u_2)$ olan R noktasına giderse P noktasının yerdeğiştirme vektörü u_i ile gösterilebilir. Bu durumda meydana gelen bozulmayı,

$$e_{ij} = \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \quad (i, j = 1, 2) \quad (1.3.2.1)$$

şeklinde tanımlayabiliriz. e_{ij} bozulma elemanlarının hepsi boyutsuz ve 1'den küçüktür.

Bozulma sonucu P noktası R noktasına ve Q noktası S noktasına gitmiş olsun. Bu durumda \overrightarrow{RS} vektörünün bileşenleri, $[\Delta x_i] + [\Delta u_i]$ şeklinde ifade edilebilir. $[\Delta u_i]$, bozulmadan önce birbirinden $[\Delta x_i]$ uzaklığında bulunan P ve Q noktaları arasındaki yerdeğiştirmeyi gösterir. $[u_i]$ yerdeğiştirmeleri, $[x_i]$ konumlarının fonksiyonu olduğundan,

$$\Delta u_1 = \frac{\partial u_1}{\partial x_1} \Delta x_1 + \frac{\partial u_1}{\partial x_2} \Delta x_2 \quad (1.3.2.2)$$

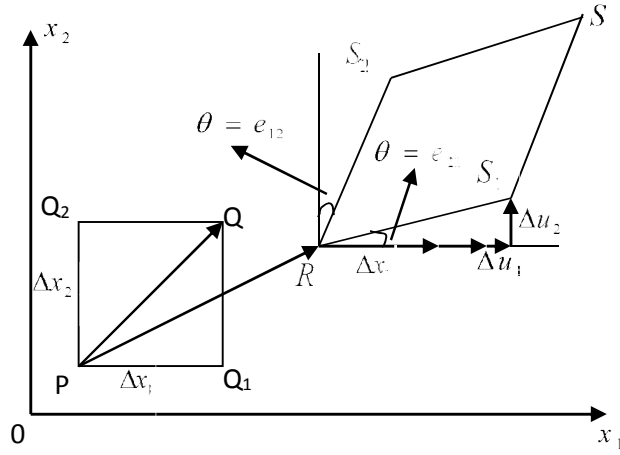
$$\Delta u_2 = \frac{\partial u_2}{\partial x_1} \Delta x_1 + \frac{\partial u_2}{\partial x_2} \Delta x_2 \quad (1.3.2.3)$$

veya özetle;

$$\Delta u_i = \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \Delta x_j = e_{ij} \Delta x_j \quad (1.3.2.4)$$

yazılabilir. $[e_{ij}]$, $[\Delta u_i]$ ve $[\Delta x_j]$ vektörlerini birbirine bağlayan bozulma tensörüdür.

$[\Delta x_i]$ vektörünün bileşenleri $0x_1$ 'e paralel PQ_1 ve diğeri $0x_2$ 'ye paralel PQ_2 olup şek.1.3.2.2'de görölmektedir.



Şekil 1.3.2.2 Bir paralel kenar elemanın bozulması.

PQ_1 için, $\Delta x_2 = 0$ olduğundan (1.3.3.2) ve (1.3.3.3) eşitlikleri,

$$\Delta u_1 = \frac{\partial u_1}{\partial x_1} \Delta x_1 = e_{11} \Delta x_1 \quad (1.3.2.5)$$

$$\Delta u_2 = \frac{\partial u_2}{\partial x_1} \Delta x_1 = e_{21} \Delta x_1 \quad (1.3.2.6)$$

şekline dönüşür. (1.3.2.5) eşitliğinden

$$\frac{\Delta u_1}{\Delta x_1} = \frac{\partial u_1}{\partial x_1} = e_{11} \quad (1.3.2.7)$$

şeklinde hesaplanan e_{11} , $0x_1$ eksenini boyunca PQ_1 'in birim uzunluğu başına uzama miktarıdır. Şek. 1.3.2.2'den

$$\tan \theta = \frac{\Delta u_2}{\Delta x_1 + \Delta u_1} \quad (1.3.2.8)$$

eşitliği yazılabilir. $[\Delta u_1]$ ve $[\Delta u_2]$, $[\Delta x_1]$ ile karşılaştırdığımızda küçük yerdeğiştirmeler olduğundan (1.3.2.8) eşitliği yaklaşık olarak

$$\theta = \frac{\Delta u_2}{\Delta x_1} = e_{21} \quad (1.3.2.9)$$

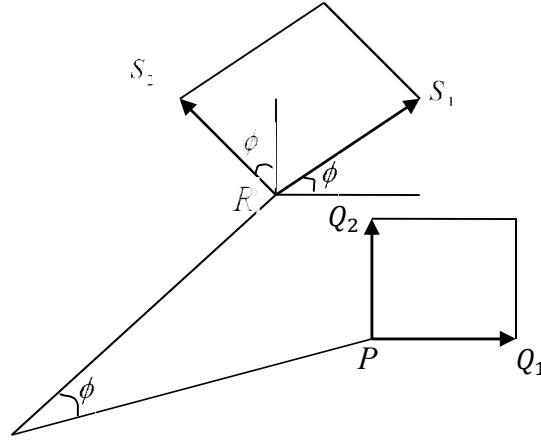
şeklinde ifade edilebilir.

PQ_2 için, $\Delta x_1 = 0$ olduğundan (1.3.2.2) ve (1.3.2.3) eşitlikleri,

$$\Delta u_1 = \frac{\partial u_1}{\partial x_2} \Delta x_2 = e_{12} \Delta x_2 \quad (1.3.2.10)$$

$$\Delta u_2 = \frac{\partial u_2}{\partial x_2} \Delta x_2 = e_{22} \Delta x_2 \quad (1.3.2.11)$$

şekline dönüşür. (1.3.2.10) ifadesindeki e_{12} terimi için PQ_2 'nin saat yönünde dönmesinin bir ölçüsü olduğu yorumu yapılabilir. (1.3.2.11) ifadesindeki e_{22} terimi için de Ox_2 doğrultusunda PQ_2 'nin birim uzunluğu başına uzama miktarı olduğu yorumu yapılabilir.



Şekil 1.3.2.3. Düzlem içinde katı cisim dönmesi.

Şek.1.3.2.3'de görüldüğü gibi bir düzlem tabakasının saatin tersi yönünde küçük bir ϕ açısı kadar katı cisim dönmesi yaptığını dikkate alalım. PQ_1 ve PQ_2 kenarlarının her ikisi saatin tersi yönünde ϕ kadar dönmüş olur. Bu durumda e_{ij} bileşenleri için yapılan geometrik yorumlara göre;

$$[e_{ij}] = \begin{bmatrix} 0 & -\phi \\ \phi & 0 \end{bmatrix} \quad (1.3.2.12)$$

antisimetrik bozulma tensörü elde edilir. Tabakada distorsiyon olmamasına rağmen $[e_{ij}]$ bozulma tensörünün bütün elemanları sıfır değildir. Çelişkili gibi görünen bu durumdan kurtulmak için, $[e_{ij}]$ bozulma tensörünün katı-cisim dönmesine karşılık gelen antisimetrik kısmını ayırmak gerekir.

Bozulma tensörü,

$$e_{ij} = \frac{1}{2}(e_{ij} + e_{ji}) + \frac{1}{2}(e_{ij} - e_{ji}) \quad (1.3.2.13)$$

eşitliğinde görüldüğü gibi simetrik bir tensör ile antisimetrik bir tensörün toplamı şeklinde yazılabilir.

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2}(e_{ij} + e_{ji}) \quad (1.3.2.14)$$

ve

$$\omega_{ij} = \frac{1}{2}(e_{ij} - e_{ji}) \quad (1.3.2.15)$$

tanımlamaları yapıldığında ε_{ij} simetrik zorlanma tensörünü ifade etmektedir. ω_{ij} antisimetrik bir tensör olup katı cisim dönmesini temsil eder. Sonuç olarak bozulma tensörü için

$$e_{ij} = \varepsilon_{ij} + \omega_{ij} \quad (1.3.2.16)$$

ifadesi yazılabilir [22,23].

1.3.3. İki Boyutlu Homojen Bozulma

e_{ij} bozulma bileşenlerinin hepsi sabit olduğunda

$$u_i = (u_0)_i + e_{ij} x_j \quad (i, j = 1, 2, 3) \quad (1.3.3.1)$$

ifadesi yazılabilir ve distorsiyonun homojen olduğu söylenir. Burada $(u_0)_i$ başlangıç noktasının yerdeğiştirmesi olmak üzere u_i ilgili noktanın yerdeğiştirmesidir.

Bozulmadan önce tabaka üzerindeki $f(x_1, x_2)_i = 0$ eğrisi, bozulmadan sonra $f(x'_1, x'_2)_i = 0$ şekline dönüşür. Bu durumda

$$x'_i = x_i + u_i = (u_0)_i + x_i + e_{ij} x_j \quad (1.3.3.2)$$

ifadesi yazılabilir. Bu ifade lineer olduğundan aşağıdaki sonuçlara ulaşılabilir:

- Bozulmadan önceki bir doğru bozulmadan sonra yine bir doğrudur.
- Paralel doğrular bozulmadan sonra da paralel kalırlar.
- Aynı doğrultuda çizilen bütün doğrular bozulmadan sonra aynı oranda uzar veya kısalırlar.

Bozulmadan önceki bir elips, bozulmadan sonra farklı bir elips haline gelir. Özel olarak bir çember bozulmadan sonra elips halini alabilir [22,23].

1.3.4. Üç Boyutlu Bozulma

Bu bozulma, bir ve iki boyutlu bozulma tanımlamalarına benzer bir metotla tanımlanabilir. u_i yerdeğiştirmesinin x_i konumuna bağı olarak değişimi, dokuz tensör bileşenini ifade etmek için kullanılır. e_{ij} üç boyutlu bozulma tensörünün bileşenleri olmak üzere (1.3.3.1) eşitliğine benzer şekilde

$$e_{ij} = \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \quad (i, j = 1, 2, 3) \quad (1.3.4.1)$$

ifadesi yazılır. Bu ifadenin bileşenlerinin geometrik yorumları aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- e_{11}, e_{22} ve e_{33} sırasıyla $0x_1, 0x_2$ ve $0x_3$ eksenlerine paralel birim uzunluk başına uzama miktarlarını temsil eder.

- e_{12} , $0x_2$ 'ye paralel bir doğru parçasının $0x_1$ 'e doğru $0x_3$ eksenini etrafında döndüğünü ifade eder.

- e_{21} , $0x_1$ 'ye paralel bir doğru parçasının $0x_2$ 'e doğru $0x_3$ eksenini etrafında döndüğünü ifade eder. Diğer e_{ij} 'ler için benzer yorumlar yapılabilir [22,23].

1.3.5. Üç Boyutlu Homojen Bozulma

Distorsiyon homojen olduğunda, bozulma tensörünün bütün bileşenleri sabit olup yerdeğiştirme,

$$u_i = (u_0)_i + e_{ij} x_j \quad (i, j = 1, 2, 3) \quad (1.3.5.1)$$

şeklinde yazılabilir. Bu eşitlikte $(u_0)_i$ başlangıç noktasının yerdeğiştirmesini gösterir. e_{ij} simetrik ve antisimetrik iki tensörün toplamı şeklinde ifade edildiğinde (1.3.5.1) eşitliği,

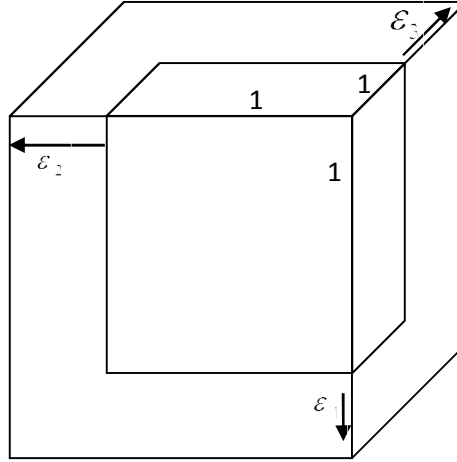
$$u_i = (u_0)_i + \omega_{ij} x_j + \varepsilon_{ij} x_j \quad (1.3.5.2)$$

şekline dönüşür. Bu ifadedeki ilk terim *katı-cisim ötelenmesi*, ikinci terim *katı cisim dönmesi* ve üçüncü terim *zorlanma* sonucu meydana gelen yerdeğiştirmeyi gösterir.

Simetrik tensörler, ana eksenlerine göre ifade edilebildiğinden zorlanma tensörü ana eksenlerine göre ifade edilerek kesme bileşenlerinin sıfır olması sağlanır ve

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_3 \end{bmatrix} \quad (1.3.5.3)$$

şeklinde gösterilir.



Şekil 1.3.5.1 Birim kübün ana eksenler doğrultusunda zorlanması.

Kübün ana eksenlerine paralel olarak alınan ε_1 , ε_2 , ε_3 ana zorlanmalarının geometrik olarak ne ifade ettiği Şek. 1.3.6.1’de görülmektedir. Uygulanan zorlanma sonucu kübün kenarları dik açılarını korumakta ve kenar uzunlukları sırasıyla, $(1 + \varepsilon_1)$, $(1 + \varepsilon_2)$ ve $(1 + \varepsilon_3)$ olmaktadır. Zorlanmanın etkisiyle ana eksen doğrultularında bir bozulma görülebilir. Bu durum ancak ω_{ij} dönmesi sıfır olduğu zaman doğrudur.

Birim kübün hacmindeki değişme dilatasyon (Δ) olarak adlandırılır. ε_i ler çok küçük olduğundan bu hacim değişimi,

$$\Delta = \frac{V' - V}{V} = \frac{(1 + \varepsilon_1)(1 + \varepsilon_2)(1 + \varepsilon_3) - 1}{1} \quad (1.3.5.4)$$

$$\Delta = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 \quad (1.3.5.5)$$

şeklinde ifade edilebilir. Özetle $\Delta = \varepsilon_{ii}$ bir değişmezdir ve eksenlerin dönüşümünden etkilenmez [22,23].

1.4. Esneklik

Katı cisimler her zaman rijid olmayabilirler. Bu cisimlerin hem büyüklüğü hem de şekli uygun kuvvetlerin etkisi altında değişebilir. Büyüklük ve şekildeki değişimler göz önüne alınırsa, değişime sebep olan etki ortadan kalktığında cisim ilk şekline dönmeyebilir. Değişim geri dönülemeyecek kadar büyük olmadığında ise cisim eski haline dönebilir. İlk duruma geri dönebilme özelliği esneklik olarak tanımlanır.

Dış kuvvetler ortadan kalksa bile şekil ve büyüklük değişimi büyük olduğunda, cisim eski haline dönemiyorsa bu tür bozulmalara plastik bozulma denir [22].

Cisimler esnekliklerine göre rijid, plastik ve esnek cisimler olmak üzere üçe ayrılır;

• **Rijid cisimler:** Cisme bir kuvvet uygulandığında cisimde hiçbir değişiklik olmuyorsa bu tür cisimlere rijid cisimler denir.

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

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

1.4.1. Hooke Yasası

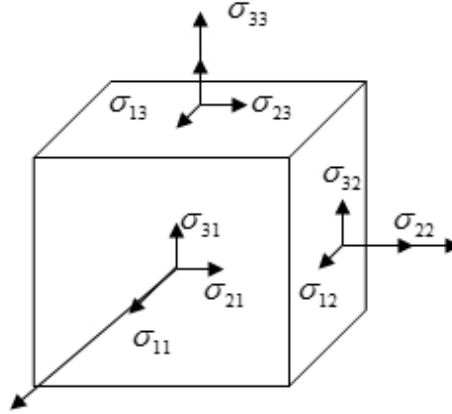
Cisim üzerine uygulanan kuvvet yeteri kadar küçükse meydana gelen yerdeğiştirme bu kuvvet ile doğru orantılıdır. Bu ilkedен yola çıkılarak katıların esneklik özellikleri “zor” ve “zorlanma” kavramlarıyla açıklanmaya çalışılmıştır.

Zor, büzülmeye ya da uzamaya sebep olan kuvvetle orantılı bir sabittir. Daha açık bir ifadeyle birim alan başına yüzey kuvveti olarak tanımlanır ve

$$Zor = \frac{F}{A} \quad (1.4.1.1)$$

eşitliğiyle verilir. Bozulmamış bir cismin içindeki atom veya moleküller termal dengelyi sağlayacak şekilde düzenlenir. Bu durumda bütün parçalar mekanik dengededir. Bozulmuş cismin içinde cismi denge durumuna geri getirmeye çalışan

kuvvetler ortaya çıkar. Bu kuvvetler iç zoru oluşturur. $\sigma_{ik} = \sigma_{ki}$ şartı sağlandığında sistem dönme bakımından da dengede olur. σ_{11} , σ_{22} ve σ_{33} niceliklerine zorun dik bileşenleri, σ_{12} , σ_{13} ve σ_{23} vb. niceliklerine de zorun kesme bileşenleri denir.



Şekil 1.4.1.1. Zor tensörünün bileşenleri.

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

$$\text{Zorlanma} = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (1.4.1.2)$$

eşitliğiyle verilir. Hooke yasasına göre; esnek bir katı cisim için zorun zorlanmaya oranı sabittir. Bu sabit oran cismin esnekliğinin bir ölçüsüdür ve

$$\text{Zor/Zorlanma} = \text{Esneklik} \quad (1.4.1.3)$$

eşitliğiyle verilir [24].

1.4.1.1. Bir Boyutlu Hooke Yasası

Bir boyutlu cisim zor etkisinde kalırsa uzar ya da kısalır. Zor, esneklik sınırını aşmayacak kadar küçük olursa zor ortadan kalktığında cisim eski şekline döner. Bu da

zorlanmanın tersine işleyebileceğini gösterir. Yeteri kadar küçük zorlar için, zorlanmanın büyüklüğü, uygulanan zorun büyüklüğü ile doğru orantılıdır.

İzotropik bir tele tek eksenli bir σ germe zoru uygulanırsa, Hooke yasasına göre tel doğrultusunda boyuna bir ε zorlanması oluşur. Zor ile zorlanma tensörlerinin birbirlerine bağlılıkları,

$$\varepsilon = S\sigma \quad \text{veya} \quad \sigma = C\varepsilon \quad (1.4.1.1.1)$$

eşitlikleriyle ifade edilebilir. Bu tensörleri birbirine bağlayan S ve C sabitleridir. C sertlik sabiti olup S yumuşaklık sabitine $C = S^{-1}$ eşitliğiyle bağlıdır. Bu eşitlikten, sertlik ve yumuşaklığın ters orantılı olduğunu yani ikisi arasında bir zıtlık olduğunu söyleyebiliriz [23].

Potansiyel enerjisinin negatif gradyenti bileşke kuvvete eşit olduğundan zor etkisi bulunmadığında atomlar arası $r = r_0$ uzaklığında minimum olan bir $V(r)$ potansiyel enerji fonksiyonu olmalıdır. Bir boyutlu kristale r eksenini doğrultusunda F kuvveti uygulandığında atomlar arası uzaklığın $u = r - r_0$ kadar değiştiğini kabul edelim. Bu durumda potansiyel enerjideki u 'ya bağlı değişim $r = r_0$ noktası civarında Taylor serisine açılarak;

$$V(r) = V(r_0) + u \left(\frac{dV(r)}{dr} \right)_{r=r_0} + \frac{u^2}{2!} \left(\frac{d^2V(r)}{dr^2} \right)_{r=r_0} + \dots \quad (1.4.1.1.2)$$

eşitliği yazılabilir ve küçük yerdeğişirmeler için u^2 'den daha büyük dereceli terimler ihmal edilebilir. $V(r)$ potansiyel enerji eğrisinin $r = r_0$ daki teğetinin eğimi sıfır olduğundan $\left(\frac{dV(r)}{dr} \right)_{r=r_0}$ terimi sıfırdır. Bu durumda (1.4.1.1.2) eşitliği,

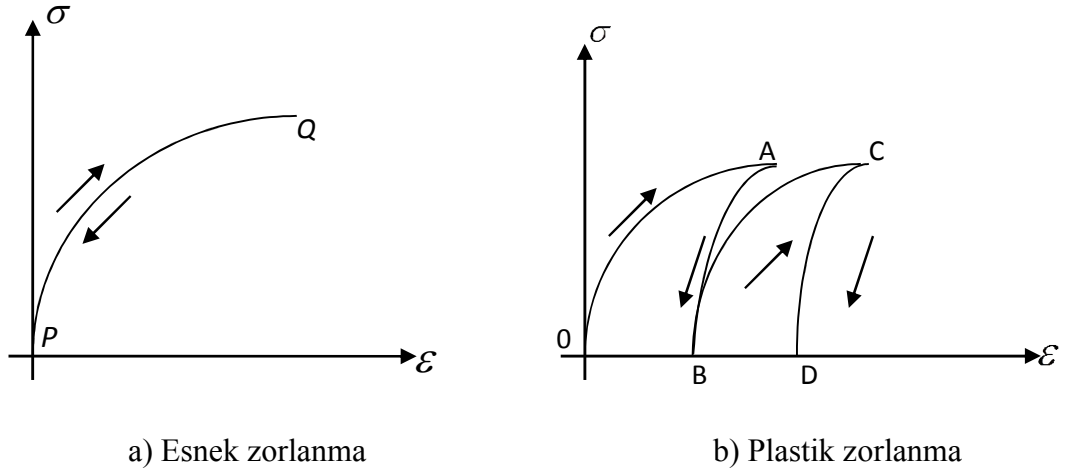
$$V(r) = V(r_0) + \frac{u^2}{2} \left(\frac{d^2V(r)}{dr^2} \right)_{r=r_0} \quad (1.4.1.1.3)$$

şekline dönüşür ve uygulanan F kuvveti için

$$F = -\frac{dV(r)}{dr} = -\left(\frac{d^2V(r)}{dr^2}\right)_{r=r_0} u \quad (1.4.1.1.4)$$

ifadesi yazılabilir. Bu ifade, uygulanan F kuvvetinin, meydana gelen u değişimi ile doğru orantılı olduğunu yani kristalin Hooke yasasına uyduğunu gösterir.

Esnek zorlanmalar için, zor ortadan kalktığında zorlanma da ortadan kalkar, yani cisim eski haline geri döner. Şek. 1.4.1.1.a'da lineer olmayan bir zor-zorlanma eğrisi görülmektedir. Bu şekle göre; σ zorunun ϵ zorlanmasının tek-değerli ve lineer olmayan bir fonksiyonu olduğu ve ayrıca zorun uygulanması ve kaldırılması aşamalarında çizilen PQ eğrisinin değişmez kaldığı söylenebilir.



Şekil 1.4.1.1.1. Lineer olmayan zor zorlanma eğrisi.

Esnek olmayan zorlanmalar için, zor tamamen ortadan kaldırılrsa bile, cisim zorlanmış durumda kalır. Şek. 1.4.1.1.b'de cismin zorlanması OA eğrisiyle, zorun kaldırılması ise AB eğrisiyle gösterilmiştir. Zorun uygulanması ve kaldırılması sonucu geriye OB ile temsil edilen, plastik zorlanma kalır. Zorun uygulanması ve kaldırılması işlemleri arka arkaya tekrarlanırsa dişli bir eğri elde edilir.

1.4.2. Genelleştirilmiş Hooke Yasası

Esnek bir ortam sabit sıcaklıkta tutulduğunda σ_{ij} zor tensörünün ε_{ij} zorlanma tensörüne

$$\sigma_{ij} = F_{ij}(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22}, \dots, \varepsilon_{12}) \quad (i, j = 1, 2, 3) \quad (1.4.2.1)$$

analitik fonksiyonu ile bağlı olduğunu ve ε_{ij} zorlanma bileşenlerinin hepsi sıfır olduğunda, σ_{ij} 'nin de sıfır olduğunu varsayalım. Buna göre; başlangıçta zorlanmamış durumdaki cismin içinde zorun da olmadığı sonucuna varılır. (1.4.2.1) eşitliğindeki F_{ij} fonksiyonu ε_{ij} ler cinsinden Taylor serisine açılır ve sadece lineer terimler alınır;

$$\sigma_{ij} = C_{ijmn} \varepsilon_{mn} \quad (i, j, m, n = 1, 2, 3) \quad (1.4.2.2)$$

$$\varepsilon_{ij} = S_{ijmn} \sigma_{mn} \quad (i, j, m, n = 1, 2, 3) \quad (1.4.2.3)$$

eşitlikleri elde edilir. C_{ijmn} ler sertlik katsayıları ve S_{ijmn} 'ler yumuşaklık katsayılarıdır. Esneklik katsayıları olarak adlandırılan bu katsayılar, cismin içinde noktadan noktaya değişir ancak homojen cisimler için sabittirler [25].

1.4.3. Esneklik Katsayıları

Zor ile zorlanma tensörlerini birbirine bağlayan eşitlik açık şekilde yazıldığında, 81 tane katsayı olduğu görülür. Ancak bu katsayıların hepsi bağımsız değildir;

Sistemin dengede kalabilmesi için; σ_{12} zoru, σ_{21} zoru ile birlikte uygulanmalıdır. Sadece bu zor bileşenlerinin bulunduğu durum için (1.4.2.3) eşitliğinden

$$\varepsilon_{ij} = S_{ij12} \sigma_{12} + S_{ij21} \sigma_{21} = (S_{ij12} + S_{ij21}) \sigma_{12} \quad (1.4.3.1)$$

ifadesi elde edilir. Bu durumda S_{ij12} katsayısı ile S_{ij21} katsayısının birlikte bulunması gerektiği söylenebilir ancak bu katsayıları birbirinden ayıracak bir deney tasarlamak

mümkün değildir. Bu nedenle bu katsayılar birbirine eşit seçilerek benzer işlemler sonucu

$$S_{ijmn} = S_{ijnm} \quad (1.4.3.2)$$

genel ifadesi yazılabilir.

Ox_3 eksenine paralel olarak tek eksenli bir zor uygulamak için, sadece σ_{33} zor bileşeni sıfırdan farklı olacağından (1.4.3.1) eşitliğini

$$\varepsilon_{ij} = S_{ij33} \sigma_{33} \quad (1.4.3.3)$$

şeklinde yazabiliriz. Zorlanma tensörünün simetrik olması nedeniyle

$$S_{ij33} = S_{ji33} \quad (1.4.3.4)$$

eşitliğini veya

$$S_{ijmn} = S_{jimn} \quad (1.4.3.5)$$

genel eşitliğini yazabiliriz.

(1.4.3.2) ve (1.4.3.4) eşitlikleri (1.4.2.3) eşitliğindeki S_{ijmn} katsayılarınının 81 sayıdan 36 bağımsız katsayıya indiğini gösterir.

Sadece ε_{12} ile ε_{21} kesme zorlanmalarının bulunduğu bir durumda,

$$\sigma_{ij} = C_{ij12} \varepsilon_{12} + C_{ij21} \varepsilon_{21} = (C_{ij12} + C_{ij21}) \varepsilon_{12} \quad (1.4.3.6)$$

eşitliği yazılabilir ve C_{ij12} katsayısı ile C_{ij21} katsayısının birlikte bulunacağı görülür.

Bu katsayıları birbirinden ayıracak bir deney tasarlamak mümkün olmadığından

$$C_{ijmn} = C_{ijnm} \quad (1.4.3.7)$$

genel ifadesi yazılabilir. Sadece ε_{33} zorlanmasının bulunduğu bir durumda,

$$\sigma_{ij} = C_{ij33} \varepsilon_{33} \quad (1.4.3.8)$$

eşitliği yazılabilir ve zor tensörünün simetrik oluşu nedeniyle,

$$C_{ijmn} = C_{jimn} \quad (1.4.3.9)$$

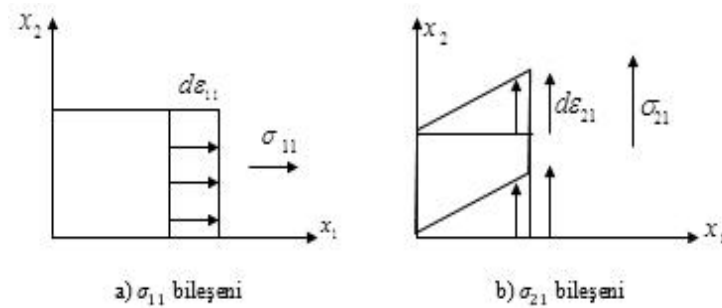
ifadesine ulaşılır. Sonuç olarak, 81 C_{ijmn} katsayısından 36 tanesinin bağımsız olduğu anlaşılır.

1.4.4. Zorlanan Bir Kristalin Enerjisi

Zorlanan bir kristalin enerjisini incelemek için zorlanmamış durumdaki bir kristalin içinde bir birim küp seçip bu birim kübe etki eden σ_i zorunun $d\varepsilon_i$ zorlanmasını meydana getirdiğini kabul edelim. Bu durumda σ_i zorunun $d\varepsilon_i$ zorlanmasını oluştururken yapılan iş

$$dW = \sigma_i d\varepsilon_i \quad (i=1,2,3,\dots,6) \quad (1.4.4.1)$$

şeklinde ifade edilebilir. Şek. 1.4.4.1.a'da görülen σ_{11} normal zor bileşeni, $0x_1$ eksenine doğrultusunda, $0x_1$ eksenine dik olan yüzey üzerine net bir σ_{11} kuvveti uygular. Bu durumda, birim kübün σ_{11} kuvvetinin etkisinde kalan yüzeyi $d\varepsilon_{11}$ kadar yerdeğiştirir ve $\sigma_{11}d\varepsilon_{11}$ kadar iş yapılır. Diğer dik bileşenlerin etkisiyle de $\sigma_{22}d\varepsilon_{22}$ ve $\sigma_{33}d\varepsilon_{33}$ işleri yapılır.



Şekil 1.4.4.1. $0x_1$ eksenine dik olan küp yüzeyi üzerine etki eden zor bileşenleri ve bu zor bileşenlerinin oluşturduğu zorlanmalar.

Şek. 1.4.4.1.b'de görülen σ_{21} kesme zoru, $0x_1$ eksenine dik olan küp yüzeyi içinde kalacak şekilde, küp yüzeyine etki eden bir kesme kuvveti oluşturur. Bu küp yüzeyi, σ_{21} zoruna paralel olarak $d\varepsilon_{21}$ kadar yer değiştirir ve bu sırada $\sigma_{21}d\varepsilon_{21}$ kadar iş yapılır. Tensör gösterimi kullanılarak (1.4.4.1) eşitliği

$$dW = \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij} \quad (i, j = 1, 2, 3) \quad (1.4.4.2)$$

şekline genelleştirilebilir.

Zorlanma olayı, adyabatik, izotermal ve tersinir olarak meydana gelirse; termodinamiğin ikinci yasasına göre, sıcaklık değiştirilmeden meydana getirilen tersinir bir olay için $\delta Q = 0$ olduğundan, zorlanma sırasında yapılan dW işi sistemin serbest enerjisindeki $d\psi$ değişimine eşit olur ve

$$d\psi = dW = \sigma_i d\varepsilon_i \quad (1.4.4.3)$$

eşitliği yazılabilir. Hooke yasası da sağlanıyorsa (1.4.4.3) eşitliği

$$d\psi = C_{ij} \varepsilon_j d\varepsilon_i \quad (1.4.4.4)$$

şeklinde yazılabilir. Bu eşitliğin ε_j 'ye göre türevi alınarak elde edilen

$$\frac{\partial}{\partial \varepsilon_j} \left(\frac{\partial \psi}{\partial \varepsilon_i} \right) = C_{ij} \quad (1.4.4.5)$$

ifadesindeki ψ , sadece cisim zorlanma bileşenleri tarafından belirlenen durumunun fonksiyonudur. Bu nedenle (1.4.4.5) eşitliğindeki türevlerin sırasının önemli olmadığı ve eşitliğin i ve j indislerine göre simetrik olduğu söylenebilir. Sonuç olarak sertlik katsayıları için

$$C_{ij} = C_{ji} \quad (1.4.4.6)$$

eşitliği yazılabilir. Sertliğin tersi olan yumuşaklık katsayıları için de benzer şekilde

$$S_{ij} = S_{ji} \quad (1.4.4.7)$$

eşitliği yazılabilir. Bu son iki eşitlik esneklik katsayıları matrislerinin simetrik olduğunu ve bu matrislerin 36 olan bağımsız eleman sayısının 21'e düştüğünü gösterir. Sonuç olarak (1.4.4.6) eşitliği için

$$C_{ijmn} = C_{mnij} \quad (1.4.4.8)$$

ve (1.4.4.7) eşitliği için

$$S_{ijmn} = S_{mnij} \quad (1.4.4.9)$$

yazılabilir. Özetle; sertlik ve yumuşaklık katsayılarının

$$C_{ijmn} = C_{ijnm} = C_{jimn} = C_{mnij} \quad (1.4.4.10)$$

$$S_{ijmn} = S_{ijnm} = S_{jimn} = S_{mnij} \quad (1.4.4.11)$$

simetrilerine sahip oldukları söylenebilir.

Kristalin esneklik bakımından belirli simetrilere sahip olması, farklı C_{ijmn} katsayıları arasında bağıntılar bulunması anlamına gelir ve bu nedenle bağımsız bileşenlerin sayısı 21'den de aşağıya düşer [23].

2. MATERYAL VE METOD

2.1. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT)

DFT (Density Functional Theory), temel durumdaki herhangi bir elektronik sistem için çok-elektron dalga fonksiyonunu kullanmak yerine başlangıç noktası olarak elektronik yoğunluğu kullanır. Bu yöntem elektronik yoğunluk metodu da denir. Bu metod çok-elektron problemi çözümünde kullanılan metodlardan sadece bir tanesidir.

Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi, Hohenberg ve Kohn tarafından ispatlanmış olan iki matematiksel teorem ve bir dizi denklem üzerine kurulmuştur [26]. Bu kişiler tarafından ispatlanan ilk teoreme göre Schrödinger denkleminde elde edilen taban durum enerjisi, elektron yoğunluğunun tek bir fonksiyoneldir. Fonksiyonel kavramı, fonksiyon kavramıyla yakından ilişkilidir. Bir fonksiyon, değişkenlerin değerini alır ve bu değişkenlerden tek bir sayı tanımlar. Örneğin; $f(x) = x^2 + 1$, tek değişkenli bir fonksiyondur. Fonksiyonel ise fonksiyona benzemekle birlikte bir fonksiyonu alır ve fonksiyondan bir sayı tanımlar. Karşılaştırmalı olarak özetlemek gerekirse; bir fonksiyon bir sayıdan başka bir sayı üretirken bir fonksiyonel bir fonksiyondan bir sayı üretir. Örneğin; $F[f] = \int_{-1}^1 f(x)dx$, $f(x)$ fonksiyonunun bir fonksiyoneldir. Bu fonksiyoneli $f(x) = x^2 + 1$ alarak hesaplırsak, $F[f] = \frac{8}{3}$ elde edilir. Taban durum enerjisi (E), $n(\vec{r})$ elektron yoğunluğu olmak üzere $E[n(\vec{r})]$ şeklinde ifade edilebilir. Bu ifade, bu konunun yoğunluk fonksiyonel teorisi olarak bilinmesinin sebebidir [27].

Tüm elektronik sistemlere uygulanabilen dış potansiyel için bir $F[f]$ evrensel fonksiyoneli vardır. Önemli olan bu fonksiyoneli tanımlayabilmektir. Bu fonksiyonel bilindiğinde verilen bir dış potansiyelde temel durum enerjisini belirlemek kolaylaşır.

DFT, atom molekül ve katıların elektronik yapılarını hesaplayabilen başarılı bir teoridir. Bu teori, temel kuantum mekaniği yasalarından yararlanarak malzeme özelliklerini nicel olarak anlamayı amaçlar. Geleneksel elektronik yapı metotları, atom çekirdeklerince oluşturulan elektrostatik potansiyel gibi bir dış potansiyel alanında hareket eden N tane elektronun Schrödinger denklemini yaklaşık olarak çözmeye çalışır. Fakat bu yaklaşımların çok ciddi sınırlamaları vardır. Örneğin N sayısı çok küçük olsa bile problem hala açık seçik olmaz ve bileşke dalga fonksiyonları da karma

karışık olur. N arttıkça hesaplama süresi çok hızlı bir şekilde artar dolayısıyla çok elektronlu sistemlerin çözümü zorlaşır.

DFT'nin kullanıldığı yaklaşımda temel değişken olarak çok cisim dalga fonksiyonu yerine tek cisim elektron yoğunluğu kullanılır. Elektron yoğunluğu, dalga fonksiyonunun ya da N tane koordinatın fonksiyonu değil; sadece üç uzaysal koordinatın fonksiyonu olduğundan DFT çok büyük sistemlere bile hesaplama kolaylığı getirir. Çekirdek ve sistemdeki tüm diğer elektronlarla etkileşim halinde olan bireysel elektronların etkileşmelerini ele alarak başlayan Hartree-Fock teorisinin tersine, DFT' de bütün elektron sistemi göz önüne alınır.

2.2. Schrödinger Dalga Denklemi

N tane elektrondan oluşan atomik veya moleküler bir sistem için zamandan bağımsız Schrödinger denklemi,

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (2.2.1)$$

şeklinde ifade edilir. Burada E, elektronik enerji, $\psi = \psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_3, \dots, \vec{x}_N)$ dalga fonksiyonu ve \hat{H} Homiltoniyen işlemcisidir [28]. Bu işlemci,

$$\hat{T} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2\right) \quad (2.2.2)$$

kinetik enerji işlemcisini,

$$\hat{V}_{ne} = \sum_{i=1}^N V(\vec{r}_i) = \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \quad (2.2.3)$$

elektron-çekirdek etkileşme enerjisi işlemcisini ve

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.2.4)$$

elektron-elektron etkileşme enerjisi işlemcisini göstermek üzere

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} \quad (2.2.5)$$

şeklinde özetlenebilir.

Çekirdek-çekirdek itici etkileşme enerjisi

$$V_{nn} = \sum_{\alpha < \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}} \quad (2.2.6)$$

ile elektronik enerjinin toplamı sistemin toplam enerjisini (W) verir. Özetle;

$$W = E + V_{nn} \quad (2.2.7)$$

dir. Elektronik enerjii elde edebilmek için sınır şartları dikkate alınarak Schrödinger dalga denklemi çözülmelidir. Atom ve molekülde sonsuz için sifıra giden veya bir katıda periyodik sınır şartlarını sağlayan ψ dalga fonksiyonu her yerde iyi-huyulu bir fonksiyondur. Bu fonksiyon, elektronların fermiyon olmaları nedeniyle herhangi iki elektronunun koordinatlarının (uzaysal ve spin) yer değiştirmesi altında anti-simetrik olmalıdır [28].

Schrödinger dalga denkleminin sınır şartlarına uygun birçok bağımsız çözümü vardır. ψ_k özfonksiyonları, E_k enerji özdeğerlerine karşılık gelir ve bir tam küme oluşturur. Bu özfonksiyonlar,

$$\int \Psi_k^* \Psi_l d\vec{r}^N = \delta_{kl} \quad (2.2.8)$$

ortonormalizasyon şartına uyacak şekilde seçilebilir. Bu integral, $3N$ uzaysal koordinatları ($d\vec{r}^N = d\vec{r}_1, d\vec{r}_2, \dots, d\vec{r}_N$) ve N tane spin koordinatı (S_1, S_2, \dots, S_N) üzerinden toplam alınacağını göstermektedir.

\hat{A} , hermitik çizgisel bir işlemci olmak üzere A gözlenebilirinin beklenen değeri, Dirac notasyonunda ve normalize ψ dalga fonksiyonları için

$$\langle \hat{A} \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle \quad (2.2.9)$$

şeklinde tanımlanır [29]. $\langle \hat{A} \rangle$, birçok ölçüm sonucu elde edilen ortalama değerdir. A gözlenebilirliği üzerinde yapılan belirli ölçümler, \hat{A} işlemcisinin belirli özdeğerlerini verir. (2.2.9) eşitliğine göre kinetik enerjinin beklenen değerini

$$\langle \hat{T} \rangle = \langle \psi | \hat{T} | \psi \rangle = \int \psi^* \hat{T} \psi dx = T[\psi] \quad (2.2.10)$$

şeklinde ifade edebiliriz. Köşeli parantez T 'yi ψ 'nin belirlediği anlamına gelir. Bu durumda T 'nin, ψ 'nin fonksiyoneli olduğunu söyleyebiliriz. Fonksiyonel, değişkeni bir fonksiyon olan fonksiyondur [30].

2.3. Taban Durumu İçin Varyasyon İlkesi

Sistem, Schrödinger dalga denklemini sağlayan ya da sağlamayan bir ψ durumunda ise enerjinin beklenen değeri

$$E[\psi] = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \quad (2.3.1)$$

şeklinde ifade edilebilir. Her bir enerji ölçümü \hat{H} 'nin özdeğerlerinden birine karşılık gelir ve taban durumu enerjisi E_0 olmak üzere

$$E[\psi] \geq E_0 \quad (2.3.2)$$

ifadesi yazılabilir. Bu ifadeye göre, taban durumu dalga fonksiyonu ψ_0 olmak üzere $E[\psi_0] = E_0$ eşitliği yazılabilir. $E[\psi]$ fonksiyonelinin izinli tüm N elektronlu dalga fonksiyonlarına göre minimize edilmesi, E_0 'ın belirlenmesine olanak sağlar.

$$E_0 = \min_{\psi} E[\psi] \quad (2.3.3)$$

$E[\psi]$ fonksiyonelinin herbir ekstremumu Ψ öz durumlarından birine karşılık gelir. Buna göre,

$$\delta E[\psi] = 0 \quad (2.3.4)$$

yazılabilir. Schrödinger dalga denklemini sağlayan çözümler, bu denklemi de sağlar. Bu denklem, Lagrange çarpanları metoduyla son Ψ durumunun otomatik olarak normalizasyonunu garanti edecek şekilde dönüştürülebilir [31]. $\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$ beklenen değerinin $\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = 1$ şartına uyacak şekilde minimizasyonu, $\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle - E \langle \psi | \psi \rangle$ niceliğinin koşulsuz olarak durağan hale getirilmesine özdeş olup burada E Lagrange çarpanı adını alır.

$$\delta \left[\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle - E \langle \psi | \psi \rangle \right] = 0 \quad (2.3.5)$$

ifadesi, nükleer potansiyeli ($V(\vec{r}_i) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}}$) belli olan ve N tane elektrondan oluşan bir sistem için N ve $V(\vec{r}_i)$ niceliklerinden ψ_0 ve E_0 'a giden yolu tanımlar. Bu tanım, “ E enerjisi, N ve $V(\vec{r}_i)$ 'nin bir fonksiyoneli” anlamına gelmektedir. Hamiltoniyenin kinetik enerji işlemcisi ile elektron-elektron etkileşme işlemcisi sadece N 'nin bir fonksiyoneli [32].

2.4. Kohn-Sham Denklemleri

Çok elektronlu sistemlerde taban durumu enerjisi fonksiyoneli

$$E_v[n] = \int n(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r} + F_{HK}[n] \quad (2.4.1)$$

$$F_{HK}[n] = T[n] + E_{ee}[n] \quad (2.4.2)$$

eşitlikleriyle minimize edilebilir. Kohn ve Sham $T[n]$ kinetik enerji fonksiyonunu daha kolay şekilde hesaplayabilmek için yeni bir yaklaşım ortaya sürerek bu yaklaşımla kinetik enerjinin daha iyi sonuç verdiğini gösterdi [33]. $T_s[n]$, etkileşimsiz

sistemin kinetik enerjisi; $E_{xc}[n]$, değiş-tokuş korelasyon enerjisi ve $J[n]$, elektrostatik itme terimi olmak üzere (2.4.1)'eşitliğindeki $F_{HK}[n]$ fonksiyonu,

$$F_{HK}[n] = T_s[n] + J[n] + E_{xc}[n] \quad (2.4.3)$$

şeklinde yazılabilir.

(2.4.3) eşitliği (2.4.1)'de yerine yazıldığında $E_v[n]$ enerji fonksiyoneli,

$$E_v[n] = \int n(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r} + T_s[n] + J[n] + E_{xc}[n] \quad (2.4.5)$$

olarak elde edilir. $J[n]$, elektrostatik itme terimi

$$J[n] = \frac{1}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \quad (2.4.6)$$

şeklinde ifade edildiğinde

$$E_v[n] = \sum_i^N \int \psi_i^*(\vec{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \psi_i(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[n] + \int v(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.4.7)$$

eşitliği elde edilir. Bu eşitlikteki toplam bütün dolu durumlar üzerinden alınacak olup $\psi_i(\vec{r})$, Kohn-Sham orbitalleridir. Bu orbitallerin ortonormal olmaları, yani

$$\int \psi_i^*(\vec{r})\psi_j(\vec{r})d\vec{r} = \delta_{ij} \quad (2.4.8)$$

şartını sağlamaları gerekir. $E_v[n]$ taban durumu enerjisi fonksiyonelinin minimum olabilmesi için de

$$v_{eff}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}(\vec{r}) \quad (2.4.9)$$

olmak üzere

$$h_{eff}\psi_i = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\vec{r})\right]\psi_i(\vec{r}) \quad (2.4.10)$$

eşitliğinin sağlanması gerekir. Verilen bir $v_{eff}(\vec{r})$ için

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\vec{r})\right]\psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\vec{r}) \quad (2.4.11)$$

tek elektron denklemlerinin çözülmesiyle $n(\vec{r})$,

$$n(\vec{r}) = \sum_i^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.4.12)$$

elde edilir.

2.5. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA)

Kohn-Sham denklemlerinin en problemli terimi değiş-tokuş korelasyon terimidir. Değiş-tokuş potansiyel enerjisi bilinmediğinde, bir yaklaşımla tanımlanmadıkça, Kohn-Sham denklemini kullanmak pratik bir yaklaşım olmaz. Bu durum için en çok kullanılan yaklaşım LDA (Local Density Approximation) dır. Değiş-tokuş potansiyel enerjisi (E_{xc}) için homojen elektron gazı sistemindeki çok-elektron etkileşmelerine ait bilinen sonuçlar kullanılır. Bu yaklaşımda hesaplamaların kolay olmasının yanında şaşırtıcı derecede doğru sonuçlar elde edilebilmektedir.

LDA yaklaşımında, bir molekül veya katıdaki her bir noktanın belirli bir elektron yoğunluğuna sahip olduğu ve her bir noktadaki elektronun, çevresindeki aynı yoğunluklu diğer elektronlarla çok cisim etkileşmesinde bulunduğu kabul edilir. Bu nedenle bir maddenin toplam değiş-tokuş potansiyel enerjisi, bütün hacim elemanları üzerinden alınacak katkıların integrali olarak verilir. ε_{xc} uzaysal olarak düzgün bir n

elektron yoğunluđuna sahip elektron gazındaki parçacık bařına dūřen deđiř-tokuř potansiyel enerjisi olmak üzere LDA deđiř-tokuř potansiyel enerjisi,

$$E_{xc}^{LDA} [n] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc} [n(\vec{r})] d^3r \quad (2.5.1)$$

şeklinde ifade edilebilir. Bu enerji Monte-Carlo hesaplamalarından elde edilebilmektedir. LDA'nın uzaysal olarak yavaşca değişen yoğunluklar için iyi bir yaklaştırma yöntemi olması beklenir. Bu şart, gerçek elektronik sistemlerle hiçbir zaman birebir örtüşmese de LDA'nın pek çok sistem için dikkate değer ölçüde doğru sonuçlar verdiği görülmüştür.

2.6. Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGA)

Bazı malzemeler için yoğunluk gradyentinin büyük değerlere sahip olması nedeniyle yerel yaklaşımların yanısıra yerel olmayan yaklaşımlar da önerilir. Gradyent çok küçük olmasa bile LDA çoğu zaman iyi sonuçlar verebilmektedir. Yoğunluğun uzaysal değişimini hesaba katan yaklaşımlara genellikle genelleştirilmiş gradyent yaklaşımları (Generalized Gradient Approximation) denilmektedir. GGA her tür sistem için LDA'dan daha iyi sonuçlar vermemesine rağmen pek çok sistem için bağ uzunlukları ve toplam enerjiyi daha iyi tahmin eder. Bu yaklaşım sayesinde fonksiyonel araştırmalarında ilerlemeler kaydedilmiştir.

Spin polarizesiz sistemler için değiş-tokuş korelasyon enerjisi

$$E_{XC}^{GGA} [n] = \int d^3\vec{r} f(n(\vec{r}), \nabla(n(\vec{r}))) \quad (2.6.1)$$

şeklinde verilir [34]. Bu yaklaşımda LDA'dan farklı olarak yoğunluk gradyentinin büyüklüğünü de içeren bir fonksiyonel kullanılır. Böyle bir gradyent açılımı yaklaşımı, Kohn ve Sham tarafından öne sürülmüş ve Herman ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir [33,35].

Gerçek malzemelerde gradyentlerin çok büyük olması ve açılımın kırılması problemdir. GGA yaklaşımı, istenilen özellikleri korumak amacıyla büyük gradientlerdeki davranışları modifiye etmek üzere fonksiyonlar için çeşitli çözümler üretir. Fonksiyonel, genelleştirilmiş olarak;

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int d^3\vec{r} n(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{\text{hom}}(n) F_{xc}(n, |\nabla n|) \quad (2.6.2)$$

şeklinde ifade edilebilir. Bu eşitlikteki F_{xc} niceliği boyutsuz olup $\epsilon_{xc}^{\text{hom}}(n)$ polarize olmamış gazın değiş-tokuş enerjisidir.

2.7. Kohesif Enerji

Bir kristalin kohesif enerjisi, kristali oluşturan atomların nötr ve serbest atomlar haline getirilebilmesi için kristale verilmesi gereken enerjidir. Bu enerjinin büyüklüğü, potansiyel enerji çukurundaki enerji minimumunun derinliğine eşit olup bu değer denge konumunda (r_0), kararlı halde bulunan bir kristalden herhangi bir atomu sökmek için yapılması gereken iştir. Kohesif enerjiyi doğru bir şekilde hesaplamak için atomların tek başlarına oldukları zamanki enerjilerini hesaplarken spin etkileşimleri de dikkate alınmalıdır.

2.8. Siesta Metodu

Siesta kelimesi, binlerce atomun elektronik simülasyonları için İspanyol inisiyatifi anlamına gelen “Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms” ifadesindeki kelimelerin baş harflerinden oluşur. Katı ve moleküllerin dinamik ve elektronik yapı hesaplamalarını yapabilen bir ab-initio metottur [36-38].

Bu program, yerel yoğunluk veya genelleştirilmiş gradyent (GGA) yaklaşımındaki standart Kohn-Sham öz-uyumlu yoğunluk fonksiyoneli yöntemini norm koruyucu pseudopotansiyeller ve çok genel sayısal atomik orbitallerin lineer kombinasyonu ile kullanır. Hartree ve değiş-tokuş korelasyon potansiyelleri ile bunların matris elemanları, yoğunluk ve elektron dalga fonksiyonlarından hesaplanır. Bu program yardımıyla bir sistemin toplam ve kısmi enerjileri, bant yapısı, durum yoğunluğu, yük yoğunluğu, atomik kuvvetleri, zor tensörleri, elektrik dipol momenti, Mullikan popülasyonu gibi hesaplamalar yapılabilir. Ayrıca, sıcaklığa ve basınca bağlı moleküler dinamik (MD) hesaplamalar da yapılabilmektedir. Atomik konumlar, süper hücre parametreleri, örgü sabitleri ve ab-initio simülasyonlarının diğer şartları, fdf (flexible data format) uzantılı, esnek veri formatı dosyasından okutturulur. Moleküler

dinamik, yapısal optimizasyonlar için bu dosyada yer alabilecek farklı seçenekler kullanılabilir. Bunlardan bazılarını kısaca açıklamaya çalışalım:

- **CG:** Koordinat Optimizasyonu
- **Nose:** Sıcaklık Kontrolü
- **ParrinelloRahman:** Basınç Kontrolü
- **NoseParrinelloRahman:** Sıcaklık ve Basınç Kontrolü
- **Anneal:** İstenilen Sıcaklık ve Basınca Ulaşma
- **XC Functional:** LDA veya GGA yaklaşımlarını kullanılabilir.
- **XC authors:** LDA yaklaşımlarında CA [39] ve PW92 [40] metotlarını kullanırken GGA yaklaşımlarında RPBE [41] metodunu kullanır.
- **Kuvvetler:** Hellman-Feynman teoreminden yararlanılarak hesaplanır.
- **Basis Setler:** Düzlem dalgalardan farklı olarak ortogonal olmayan bu setler, program tarafından otomatik olarak üretebileceği gibi kullanıcı tarafından da oluşturulabilir. Elde edilecek sonuçların ne kadar doğru olacağı kullanılan basis setlerin ne kadar iyi olduğuna bağlıdır. Herbir atomik durum için NAO (Number of Atomic Orbital) sayısal atomik orbitaller kullanılır. Bu orbitaller, Pseudo-atom için Schrödinger denkleminin radyal kısmı çözümlenerek bulunur. SZ (Single- ξ) ve DZ (Double- ξ) olmak üzere iki tip atomik orbital vardır.
- **Pseudopotansiyel:** Siesta Paket Programı, farklı değiş-tokuş fonksiyonları ile rölativistik ya da rölativistik olmayan durumlar için pseudopotansiyel oluşturma imkanı verir. Paket içinde bulunan atom programı, Troullier-Martins [42] tipi pseudopotansiyel kullanılır. Bu atom programı kullanılarak bileşiği oluşturan her element için pseudopotansiyeller oluşturulur. Oluşturulan bir pseudo-potansiyelin yakınsaklığı test edildikten sonra kullanılmalıdır. İyonlarla elektronlar arasındaki etkileşme, Kleinmann-Bylander formundaki norm koruyucu pseudopotansiyeller ile tanımlanır [43].

- **Kohn-Sham denklemleri için, Hamiltoniyen**

$$H = T + \sum_l V_l^{yerel}(\vec{r}) + \sum_l V_l^{KB} + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \quad (2.8.1)$$

şeklinde ifade edilebilir.

$V_l^{yrel}(\vec{r})$, Kleinmann Bylander formunda olan pseudopotansiyellerin yerel kısmı, V_l^{KB} ise yerel olmayan kısmıdır. Hamiltoniyen ifadesi, pseudopotansiyellerin yerel olmayan kısmı ayrıldıktan sonra

$$H = T + \sum_l V_l^{KB} + \sum_l V_l^{NA}(\vec{r}) + \delta V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \quad (2.8.2)$$

şeklinde yazılabilir. Bu eşitlikteki $V_l^{NA}(\vec{r})$, nötr atom potansiyelini gösterirken $\delta V_H(\vec{r})$ toplam atomik yük yoğunluğu ile öz uyumlu yük yoğunluğu arasındaki farkın Hartree potansiyelidir. Eşitlikteki T ve V^{KB} terimleri ters uzayda hesaplanır.

$V_l^{NA}(\vec{r})$, $\delta V_H(\vec{r})$ ve $V_{XC}(\vec{r})$ terimleri matris elementleridir ve gerçek uzay örgüsünde sayısal olarak hesaplanır. Örgü-sınırı (Grid-cutoff), örgü üzerinde temsil edilebilen düzlem dalgaların maksimum kinetik enerjileri tarafından kontrol edilir. Kohn-Sham denklemleri, standart metod veya lineer saçılma metodu olmak üzere iki farklı yöntemle çözülebilir.

Bu çalışmada simülasyonlar, temel kuantum mekanik ilkelerinin kullanıldığı pseudopotansiyel metoduna dayanan DFT çerçevesinde yapıldı. Simülasyon kodu olarak SIESTA [37] kullanıldı. Değiş-tokuş korelasyon enerjisi için Perdew-Burke ve Ernzerhof [41] fonksiyonelinin kullanıldığı GGA seçildi. Baz seti olarak atomik orbitallerin lineer kombinasyonu ve norm koruyucu Troullier- Martins [42] pseudopotansiyelleri kullanıldı ve Double-Zeta Plus (DZP) polarize nümerik temel seti seçildi. Elektron yoğunluğunu, pseudopotansiyellerin yerel kısmını, Hartree ve değiş-tokuş korelasyon potansiyelini temsil etmek için düzlem-dalga kesilimi 150 Ry olan düzgün bir örgü kullanıldı. 96 atomdan oluşan simülasyon hücresine periyodik sınır şartları uygulandı ve Broullin bölgesi integrasyonu için Γ -noktası şekillenimi kullanıldı. Basınç Parrinello-Rahman metoduyla uygulandı [44].

2.9. Yapısal Faz Geçişleri

Katı veya sıvılarda kinetik enerji, atomik ötelenme ve dönme hareketleri sonucu ortaya çıkarken potansiyel enerjinin kaynağı sistem içerisindeki atomlar arası bağlar ve çeşitli elektronik etkileşimlerdir. Bir faz dönüşümü veya bir reaksiyon

meydana gelirse ısı soğurulmasına veya ısı kaybedilmesine bağlı olarak sistemin iç enerjisi değişir. Sabit basınç ve sabit sıcaklık altında bir sistemin kararlılığı serbest entalpi fonksiyoneli ile belirlenir. Bu durumda meydana gelen evrensel entropi değişimi dikkate alındığında

$$-TdS_{evr} = dH - TdS \quad (2.9.1)$$

eşitliği yazılabilir. Burada T sıcaklık, S entropi, H ise entalpdir. Sabit sıcaklıkta

$$TdS = d(TS) - SdT \quad (2.9.2)$$

eşitliğinde $dT = 0$ olacağından

$$-TdS_{evr} = dH - d(TS) = d(H - TS) \quad (2.9.3)$$

ifadesi elde edilir. Bu ifade, evrendeki entropi değişiminin $H-TS$ niceliğine bağlı olduğunu göstermektedir. Bu nicelik, Gibbs tarafından tanımlandığı için Gibbs serbest enerjisi olarak bilinmektedir ve

$$G = H - TS \quad (2.9.4)$$

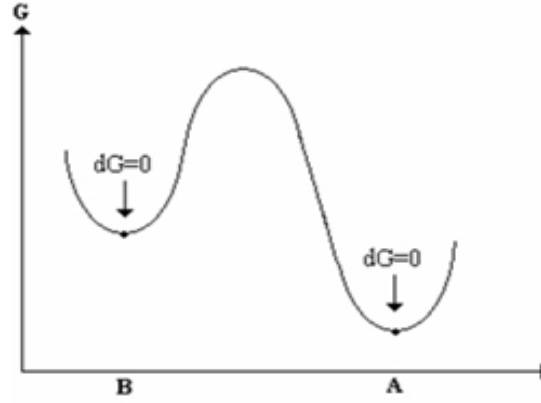
şeklinde ifade edilir [45]. $S = (H - G)/T$ şeklinde ifade edilebilen entropi, sistemin düzensizliğinin bir ölçüsüdür. $H = E + PV$ entalpi eşitliğinde E sistemin iç enerjisini, P basıncı, V ise hacmi gösterir. İç enerji, sistemdeki atomların kinetik ve potansiyel enerjilerinin toplamıdır [46]. İç enerji ve sistemin hacim değişimine bağlı olarak PV terimi entalpiyi belirler. P basıncı,

$$P = -\frac{dE}{dV} \quad (2.9.5)$$

eşitliğiyle hesaplanabileceği gibi enerji-hacim eğrisinin doğrudan türevinin alınması ile de elde edilebilir [47].

Sistem, olası en düşük Gibbs serbest enerjisi değerine ulaşırsa kararlı bir yapıya kavuşur ve dengede kalır. Bu durumda $dG=0$ olur. (2.9.4) eşitliğine göre yüksek entropi ve düşük entalpi değerleri arasında en yüksek denge durumu gözlenebilir. Düşük sıcaklıklarda atomlar kuvvetlice bağlanır ve katı fazlar en iyi kararlı duruma gelir dolayısıyla iç enerji oldukça düşer. Yüksek sıcaklıklarda “ $-TS$ ” terimi etkili olur ve atomik hareket serbestliği büyük olan fazlar (sıvılar ve gazlar) daha kararlı duruma ulaşır [45,46].

Belirli bir sistem için serbest enerji konfigürasyonları değerlendirilirse, sistemin kararlı denge konfigürasyonu en düşük serbest enerjiye sahip olur. Farklı atomik konfigürasyonlar için Gibbs serbest enerjisinin değişimi, Şek. 2.1’de gösterilmiştir. Şekilde görülen A konfigürasyonu, kararlı denge durumunda olup bu noktada atom konumlarının küçük değişimleri G serbest enerjisini önemli ölçüde etkilemez. B konfigürasyonu, en düşük değere sahip olmamasına rağmen bölgesel minimum enerjiye sahiptir [45].



Şekil 2.9.1. Atomik düzenlenmeye bağlı olarak Gibbs serbest enerjisinin değişimi [45].

$dG \neq 0$ olan ara durumlar için sistem kararsızdır. Sıcaklık ve basınç değiştirilirse, sistem kararlardan kararsız duruma geçme eğiliminde olabilir ve bu süreç sonunda yeni kararlı denge durumları oluşabilir. Böyle bir dönüşüm sonucunda Gibbs serbest enerjisinde muhtemel bir azalma olur. Bu nedenle herhangi bir faz dönüşümü için,

$$\Delta G = G_2 - G_1 < 0 \quad (2.9.6)$$

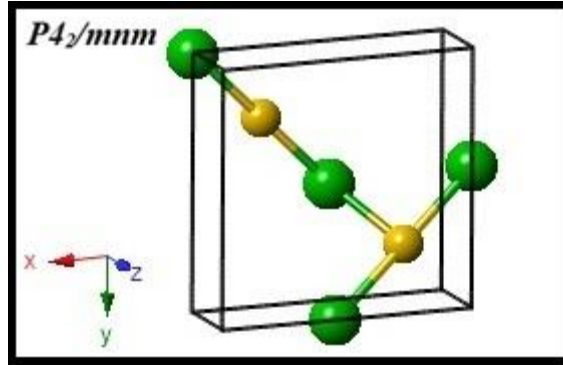
ifadesi tanımlanabilir. G_1 , Gibbs serbest enerjisinin başlangıç değerini gösterirken G_2 , son değeridir. Bu tür bir dönüşüm doğrudan kararlı denge durumlarına gidemez ancak bir dizi kararsız (ara) durumlar serisinden geçerek kararlı denge durumuna ulaşabilir [16].

$G = E + PV - TS$ ifadesi ile verilen Gibbs serbest enerjisi her iki faz için ayrı ayrı hesaplanarak yapısal faz geçişleri tespit edilebilir. Teorik hesaplamalar mutlak sıfır sıcaklığı ($T= 0$ K) civarında yapıldığından Gibbs serbest enerjisi, $H = E + PV$ şeklinde entalpiye eşit olarak alınabilir [48]. Entalpilerin basınca göre değişimlerinin kesim noktası, her iki faz için yapısal geçiş basıncını verir. Kristalin kararlı yapısı, sıfırdan büyük herhangi bir basınç için entalpisinin en düşük olduğu durumudur. İki fazın ΔG enerji farklarının basınca göre çizilecek grafiğinin basınç eksenini kestiği nokta geçiş basıncını verir. Enerji-hacim eğrilerinde çizilecek ortak teğetin eğimi de faz geçişi basıncını verir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada sabit basınç ab-initio tekniği kullanılarak MgF_2 kristalinin hidrostatik basınç etkisi altındaki davranışları araştırıldı. Çevresel koşullarda rutil-tipi yapıya sahip olan MgF_2 kristaline sıfırdan başlanarak 10 GPa kademelerle 130 GPa değerine kadar artan sabit basınçlar uygulandı. Basınç 10 GPa dan 20 GPa değerine değiştirildiğinde MgF_2 kristalinin uzay grubu $P4_2/mnm$ olan rutil-tipi yapısı, uzay grubu $Pnmm$ olan $CaCl_2$ -tipi yapıya dönüştü. Oluşan bu yapı üzerine basınç uygulamaya devam edilerek 90 GPa basınçta bu yapının da uzay grubu $Pnma$ olan $\alpha - PbCl_2$ yapıya dönüştüğü görüldü. Bu faz dönüşümlerini tespit edebilmek için KPLOT [49] programı ile analizler yapıldı.

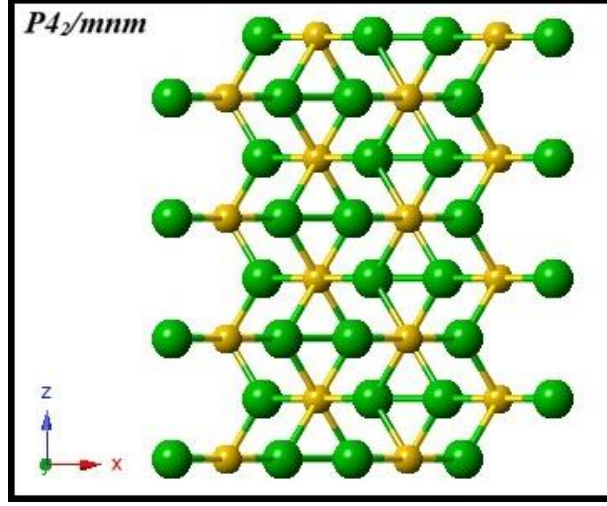
Crystalmaker Paket Programıyla birim hücreleri elde edilen yapıların süper hücreleri SIESTA simülasyonlarıyla oluşturulmaktadır. Sıfır basınçta rutil-tipi yapı için elde edilen birim hücre Şek. 3.1'de görüldüğü gibi oluşturulabilir. 6 atoma sahip olan bu tetragonal hücrenin parametreleri $a = b = 4.6038 \text{ \AA}$ ve $c = 3.0734 \text{ \AA}$ olarak elde edilmiş olup literatürle uyumu Tablo 3.2'de görülmektedir.



Şekil 3.1. Rutil-tipi yapının tetragonal birim hücresi.

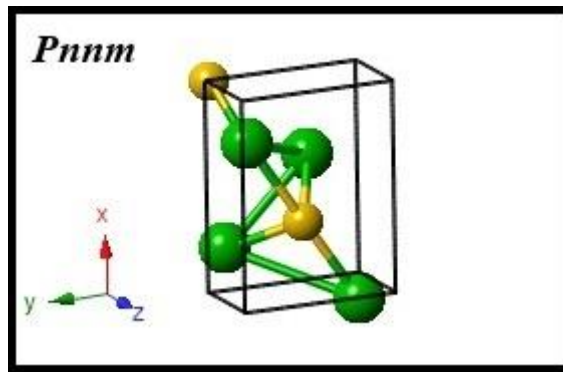
Bu birim hücreden yararlanılarak sıfır basınçta SIESTA simülasyonu ile 96 atomlu süper hücre oluşturuldu ve bu süper hücrenin MgF_2 kristalini temsil etmekte olduğu kabul edildi. Parrinello-Rahman metodu [50] kullanılan bu simülasyonda, 1000 Moleküler Dinamik zaman adımı sonunda MgF_2 kristalinin uzay grubu $P4_2/mnm$ olan rutil yapısı elde edildi. Bu yapı, Crystalmaker Paket Programıyla incelendi ve bir görüntüsü Şek. 3.2'de verildi. Bu yapıda Magnezyum atomu 6 tane flor atomu

tarafından çevrelenmiş olup Mg-F bağ uzunlukları 1.981-1.996 Å arasındadır. F-F bağ uzunlukları ise 2.549 Å'dır.



Şekil 3.2. MgF₂ kristalinin uzay grubu $P4_2/mnm$ olan rutil yapısı.

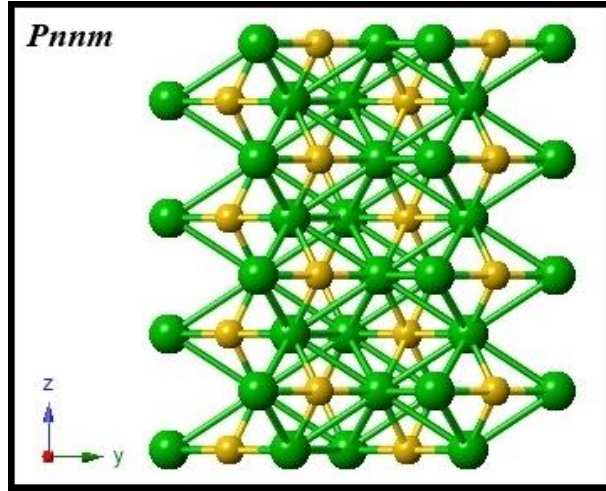
Bu yapıya 10 GPa lık aralıklarla artan sabit basınç uygulamaya devam edildiğinde 20 GPa basınçta, uzay grubu $Pnmm$ olan CaCl₂-tipi yapıya dönüştüğü görüldü. Bu yapının birim hücresi Şek. 3.3'de görüldüğü gibi ortorombik olup rutil yapının birim hücresine benzer şekilde 6 atomludur. Hücre parametreleri $a = 4.2247, b = 4.4874$ ve $c = 2.9533$ Å olarak elde edilmiş olup literatürle uyumu Tablo 3.2'de görülmektedir.



Şekil 3.3. CaCl₂-tipi yapının ortorombik birim hücresi.

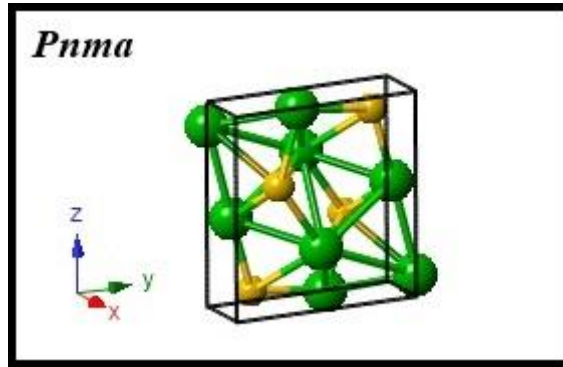
20 GPa basınç etkisiyle elde edilen 96 atomlu CaCl₂-tipi yapı Crystalmaker Paket Programıyla incelendi ve bir görüntüsü Şek. 3.4'de verildi. Bu yapıda da

magnezyum atomu 6 tane flor atomu tarafından çevrenmiş olup Mg-F bağ uzunlukları 1.892-1.924 Å arasındadır. F-F bağ uzunlukları ise 2.460-2.709 Å arasındadır.



Şekil 3.4. MgF₂ kristalinin uzay grubu *Pnmm* olan CaCl₂-tipi yapısı.

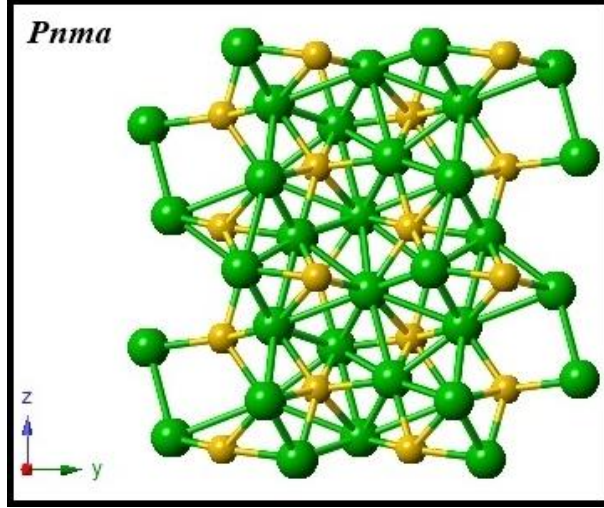
Bu yapıya basınç uygulamaya devam edildiğinde 90 GPa basınçta uzay grubu *Pnma* olan α -PbCl₂-tipi yapıya dönüştü. Bu α -PbCl₂-tipi yapının birim hücresi, rutil-tipi yapı ve CaCl₂-tipi yapının birim hücrelerinden daha yoğun olup 12 atomludur.



Şekil 3.5. α -PbCl₂-tipi yapının ortorombik birim hücresi.

Şek. 3.5’de görülen bu hücrenin parametreleri $a = 4.8011$, $b = 2.9166$, $c = 5.6763$ Å olup literatürle uyumu Tablo 3.2’de görülmektedir.

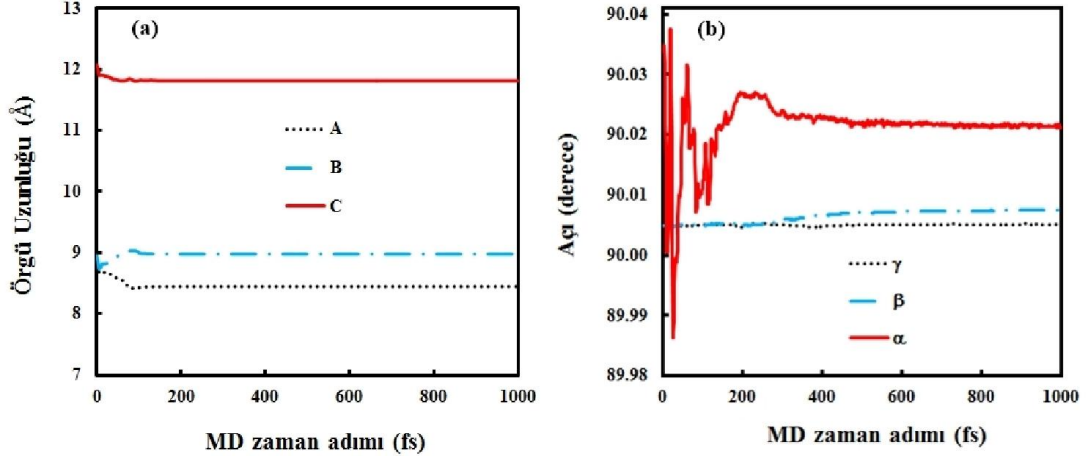
90 GPa basınç etkisiyle elde edilen 96 atomlu α -PbCl₂-tipi yapı, Crystalmaker Paket Programıyla incelendi ve bir görüntüsü Şek. 3.6’de verildi.



Şekil 3.6. MgF₂ kristalinin uzay grubu *Pnma* olan α -PbCl₂-tipi yapısı.

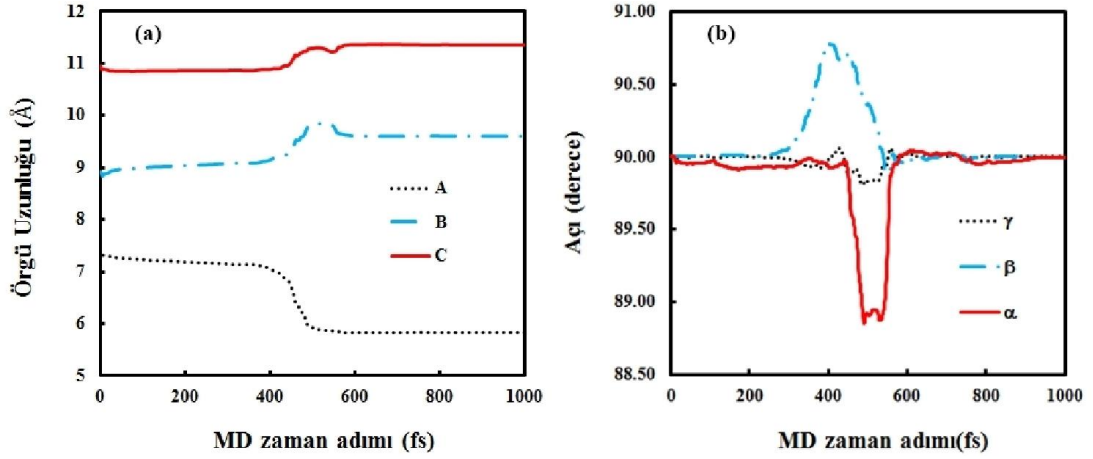
Bu yapıda magnezyum atomu 9 tane flor atomu tarafından çevrelenmiş olup Mg-F bağ uzunlukları 1.845-2.206 Å arasındadır. F-F bağ uzunlukları ise 2.185-2.579 Å arasındadır. Bu yapıya 130 GPa'ya kadar artan basınçlar uygulanmasına rağmen başka bir faz dönüşümüne rastlanmadı.

Faz geçişlerinin mekanizmasını açıklayabilmek için simülasyon hücresinin örgü öteleme vektörlerinin uzunlukları ve bu vektörler arasındaki açılar simülasyon adımlarına göre nasıl değiştikleri incelendi. Bu vektörler, sırasıyla [100], [010] ve [001] doğrultuları boyunca \vec{A} , \vec{B} ve \vec{C} ile gösterildi. \vec{A} ile \vec{B} vektörleri arasındaki açı γ , \vec{A} ile \vec{C} arasındaki açı β ve \vec{B} ile \vec{C} arasındaki açı α ile ifade edildi. Örgü vektörlerinin uzunlukları ve bu vektörler arasındaki açılarının simülasyon adımlarına göre değişimi, Şek. 3.7'de 20 GPa ve Şek. 3.8'de 90 GPa basınçları için grafiklerle gösterildi.



Şekil 3.7. 20 GPa’da örgü vektörü uzunlukları ve bu vektörler arasındaki açılarının simülasyon adımlarına göre değişimi.

a) Örgü vektörü uzunluklarının değişimi b) Açılarının değişimi.

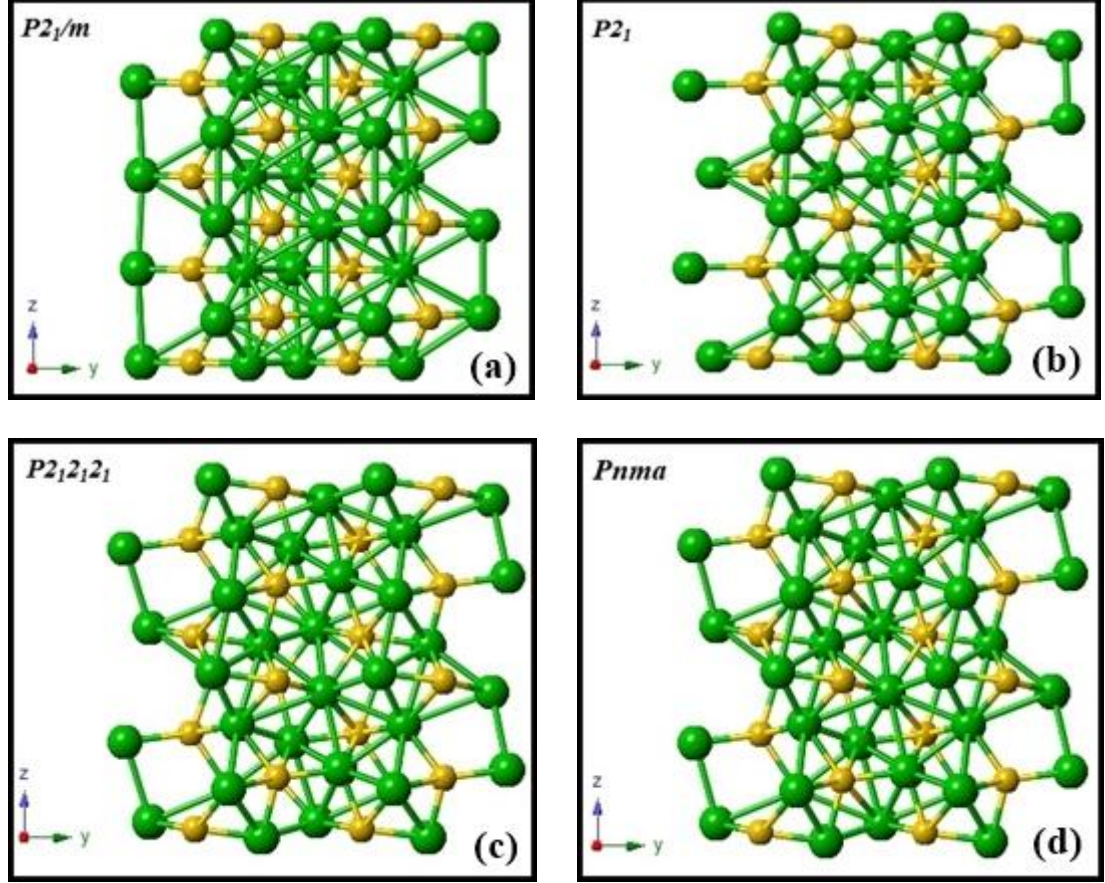


Şekil 3.8. 90 GPa’da örgü vektörü uzunlukları ve bu vektörler arasındaki açılarının simülasyon adımlarına göre değişimi.

a) Örgü vektörü uzunluklarının değişimi b) Açılarının değişimi.

20 GPa ve 90 GPa basınçlarda oluşan faz dönüşümleri sırasında ara durum oluşup oluşmadığını incelemek amacıyla, KPLOt programı ile her bir simülasyon adımı için yapılar analiz edildi. Bu analizler sırasında 20 GPa daki CaCl_2 -tipi yapının oluşumu sırasında hiçbir ara duruma rastlanmazken 90 GPa daki α - PbCl_2 -tipi yapının oluşumu sırasında üç farklı ara faz elde edildi. Bu ara fazlar, 412. simülasyon adımında $P2_1/m$ simetrisine sahip monoklinik yapı, 517. adımda $P2_1$ simetrisine sahip başka bir monoklinik yapı ve 533. adımda $P2_12_12_1$ simetrisine sahip ortorombik yapı olarak elde edildi. 580. adımda $Pnma$ simetrisine sahip başka bir ortorombik yapıya dönüştü.

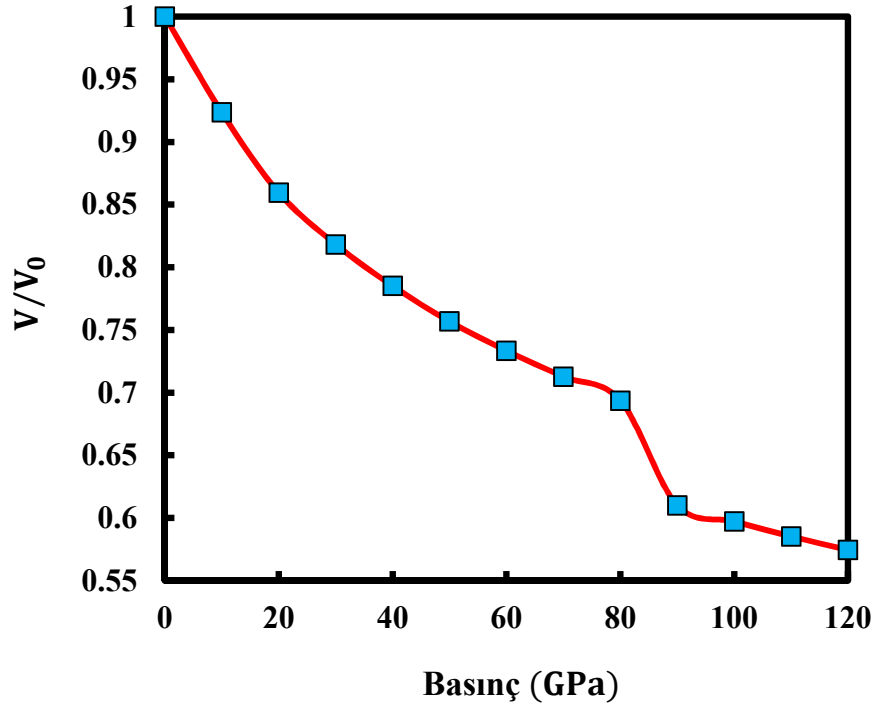
Bu yapılar, Crystalmaker Paket Programıyla incelendi ve görüntülerinden bir takımı Şek. 3.9'da verildi.



Şekil 3.9. 90 GPa'da, (a) 412., (b) 517., (c) 553., (d) 580. simülasyon adımlarında oluşan yapılar.

Bu ara fazlar, ilk kez tarafımızdan elde edilmiş olup SCI indeksli uluslararası bir dergide yayınlanmıştır [51].

Faz dönüşümlerinin termodinamik doğasını belirleyebilmek için basıncın hacimle olan ilişkisi araştırıldı. Simülasyonlardan alınan verilerle basınca karşılık normalize hacim grafiği çizilerek Şek. 3.10'da gösterildi.



Şekil 3.10. Sabit-basınç ab-initio simülasyonlarından elde edilen basınç-normalize hacim grafiği.

Grafikte basınç arttıkça hacmin monoton bir şekilde azaldığı ve 20 GPa ve 90 GPa basınç değerlerinde süreksizlikler dikkati çekmektedir. Bu süreksizlikler, faz geçişlerinin işaretçisi olup beklenildiği gibi, 20 GPa ve 90 GPa basınç uygulamalarında yapısal faz dönüşümleriyle MgF_2 kristalinin $CaCl_2$ -tipi ve α - $PbCl_2$ -tipi yapıları elde edilmiştir. Bu kristalin uzay grubu $P4_2/mnm$ olan rutil-tipi yapısının, uzay grubu $Pnmm$ olan $CaCl_2$ -tipi yapısının ve uzay grubu $Pnma$ olan α - $PbCl_2$ yapısının denge örgü parametreleri ve atomik koordinatları, Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1. $P4_2/mnm$, $Pnmm$ ve $Pnma$ fazlarının denge örgü parametreleri ve atomik koordinatları.

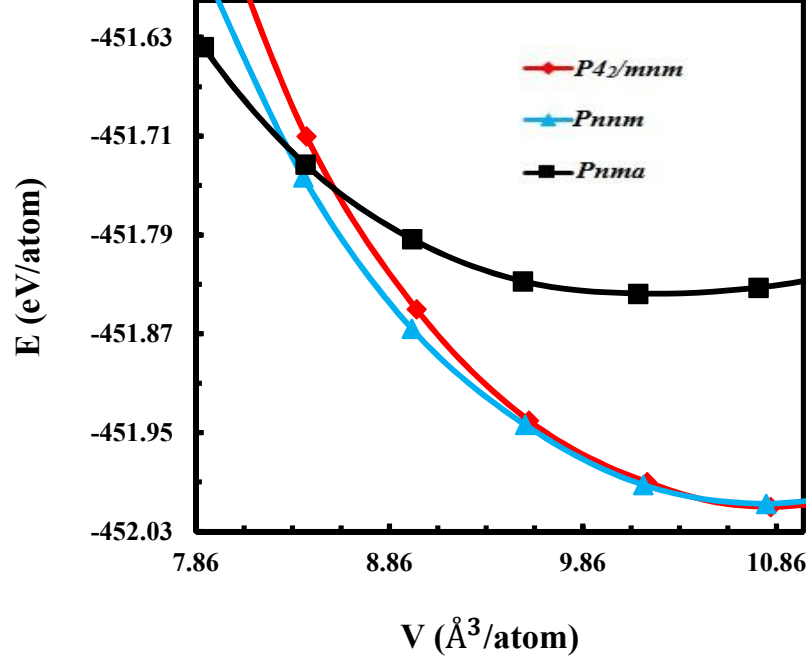
Simetri	a (Å)	b (Å)	c (Å)	x	y	z
$P4_2/mnm$	4.6038	4.6038	3.0734	Mg : 0.5000	0.5000	0.5000
				F : 0.8043	0.8043	0.5000
				F : 0.1957	0.1957	0.5000
$Pnmm$	4.2247	4.4874	2.9533	Mg : 0.5000	0.5000	0.5000
				F : 0.7615	0.7615	0.5000
				F : 0.2385	0.8424	0.5000
$Pnma$	4.8011	2.9166	5.6763	Mg : 0.2501	0.2500	0.8853
				F : 0.8535	0.2500	0.9279
				F : 0.4778	0.2500	0.1680

Sabit basınç simülasyonlarında elde edilen geçiş basınçları genellikle yüksek olduğundan MgF_2 'nin yüksek basınç fazlarının kararlılığını araştırmak için enerji-hacim hesaplamaları yapıldı. Hesaplamalar sırasında ilgili yapıların birim hücreleri kullanıldı ve hesaplanan toplam enerji ve hacimler,

$$P = 1.5 B_0 \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{7}{3}} - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{5}{3}} \right] x \left\{ 1 + 0.75 (B'_0 - 4) \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\} \quad (3.1)$$

ile verilen Birch-Murnaghan durum denkleminde uyarlandı. Eşitlikteki P uygulanan basıncı, V , ilgili basınçtaki hacmi ve V_0 , B_0 ve B'_0 ise sırasıyla çevresel koşullardaki hacim, bulk modülü ve bulk modülünün basınca göre türevini göstermektedir [52-53].

Şek. 3.11’de hacmin fonksiyonu olarak toplam enerjideki değişim grafikleri verilmiştir.



Şekil 3.11. MgF_2 kristalinin kararlı fazlarının atom başına enerji-hacim eğrileri.

Şekli incelediğimizde basınç artışıyla elde edilmiş olan fazların enerjilerinin arttığını ve hacimlerinin azaldığını söyleyebiliriz.

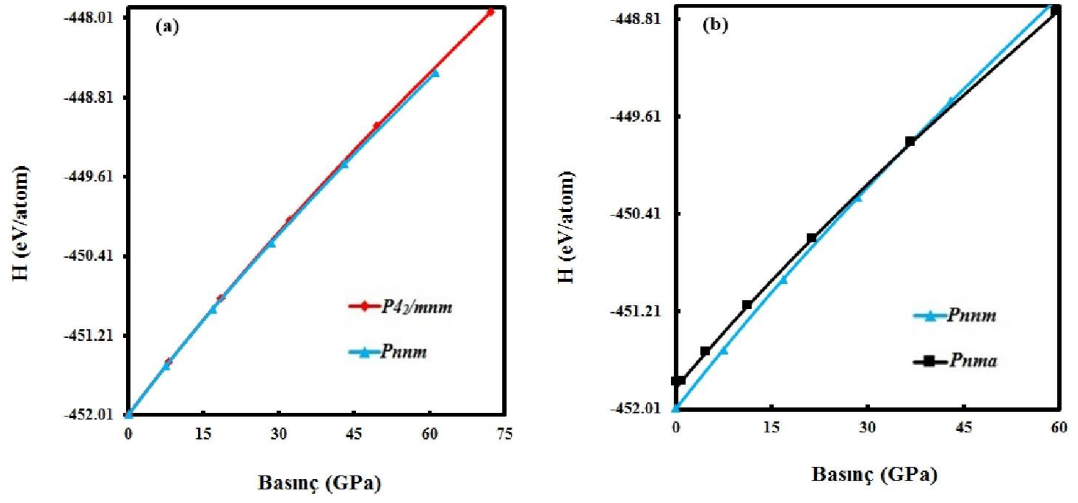
Bu çalışmada elde edilen ve daha önceki deneysel ve teorik çalışmalardan alınan denge örgü parametreleri, normalize hacimler, bulk modülleri ve bulk modülünün basınca göre türevleri Tablo 3.2’de özetlenmiştir.

Tablo 3.2. MgF₂ fazının denge örgü parametreleri, hacimleri, bulk modülleri ve bulk modülünün türevleri.

Simetri	Basınç (GPa)	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>V</i> / <i>V</i> ₀	<i>B</i> ₀ (GPa)	<i>B</i> ' ₀	Kaynak
<i>P4</i> ₂ / <i>mnm</i>	0	4.6038	4.6038	3.0734	1	117	4.13	Bu çalışma
		4.6249	4.6249	3.0520	1*	98	3.70	9
		4.6213	4.6213	3.0519	1*	101	4.20	9 (Deneysel)
		4.6280	4.6280	3.0450				9 (Deneysel)
		4.5720	4.5720	3.0170		101		10
		4.6250	4.6250	3.0520		101		10 (Deneysel)
		4.6912	4.6912	3.0960		97	3.70	11
		4.6080	4.6080	3.0070				54
						101.7	3.85	55 (Deneysel)
		4.6460	4.6460	3.1070				51
<i>Pnm</i>	9	4.2247	4.4874	2.9533	0.8595	109.3	3.65	Bu çalışma
	12.3				1.0060*	82	3.70	9
	9.1							9 (Deneysel)
	10	4.4190	4.6400	2.8280		134		10
		4.5360	5.6460	3.5690				54
		4.5920	4.9380	2.9590				56
<i>Pnma</i>	35	4.8011	2.9166	5.6763	0.6101	66.72	5.32	Bu çalışma
					0.8130*	158	3.50	9
	35				0.7600*	163	7	9 (Deneysel)
		5.1040	5.7160	3.0450		259		10
					163		10 (Deneysel)	

*Durum denklemleri verisi.

Simülasyon çalışmalarında yapısal faz dönüşümleri, tüm simülasyon hücresinde meydana geldiğinden sistem bir fazdan diğerine dönüşmek için önemli bir enerji bariyerinden geçmek zorunda kalır. Bu nedenle geçiş basınçları yüksek elde edilir. Entalpi hesaplamaları, genellikle deneysel verilere yakın geçiş basınç değeri verir. Bu nedenle, fazların entalpi hesaplamaları yapıldı. İki fazın entalpileri birbirine eşit olduğunda faz geçişi meydana gelir. Şek. 3.12’de basıncın fonksiyonu olarak hesaplanmış entalpi eğrileri görülmektedir.

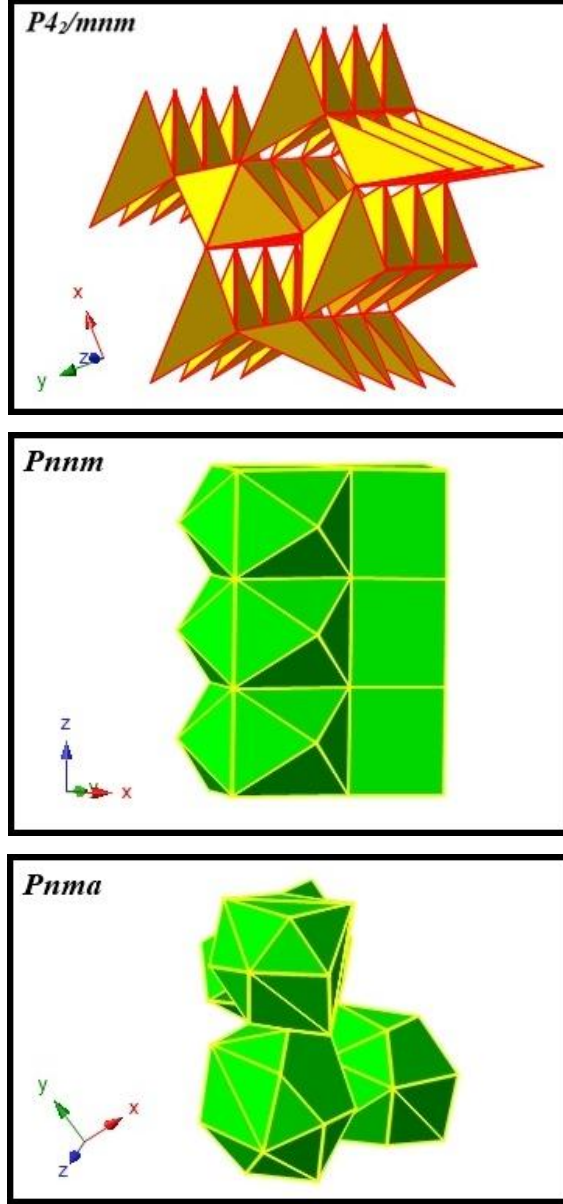


Şekil 3.12. MgF₂’nin basınca bağlı entalpi eğrileri. a) uzay grubu $P4_2/mnm$ olan rutil-tipi yapı ve uzay grubu $Pnmm$ olan CaCl₂-tipi yapı için; b) uzay grubu $Pnmm$ olan CaCl₂-tipi yapı ve uzay grubu $Pnma$ olan α -PbCl₂ için.

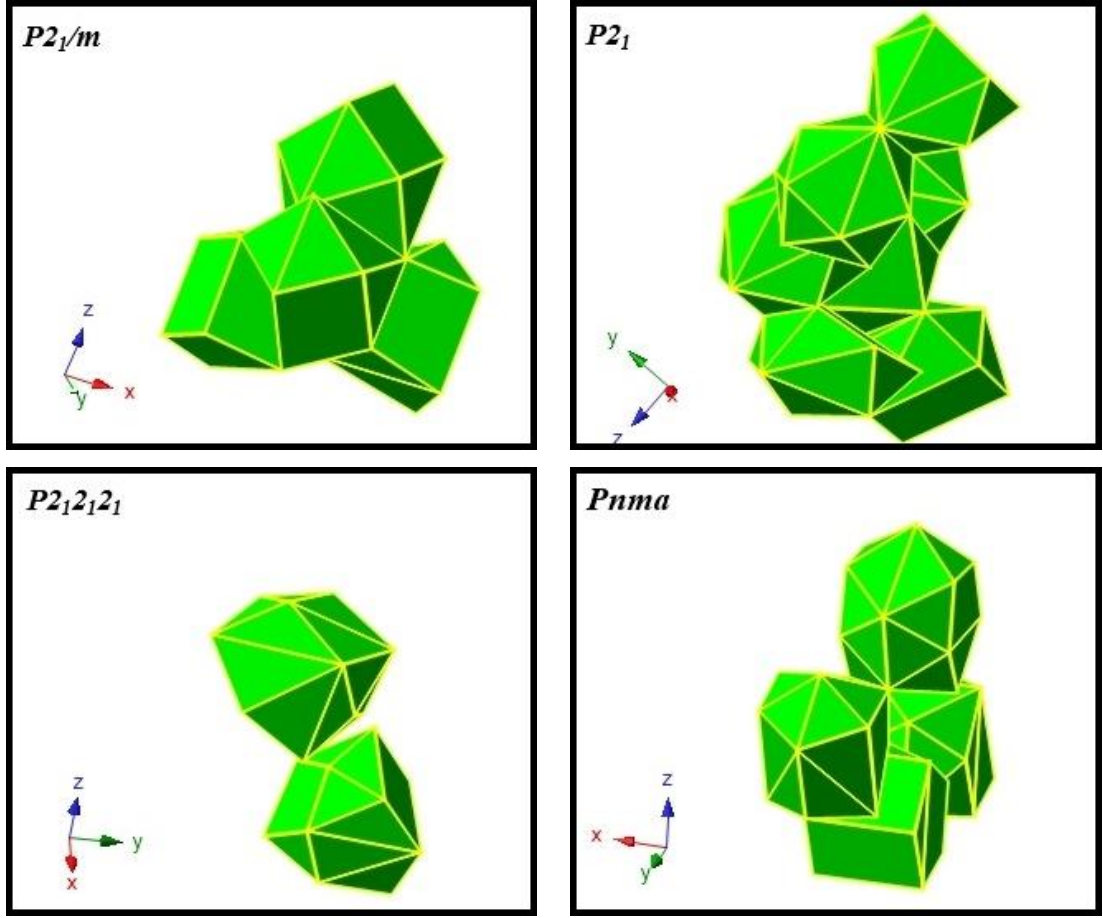
Şek. 3.12.a’deki grafikler incelendiğinde rutil-tipi yapı ile CaCl₂-tipi yapıya ait entalpi eğrilerinin 9 GPa’da kesiştikleri görülmektedir. Bu kesişme noktası geçiş basıncını işaret etmekte olup bu basınç Haines ve arkadaşları [9] tarafından elde edilen 9.1 GPa değerine yakındır. Şek. 4.12.b’deki grafikler incelendiğinde ise CaCl₂-tipi yapı ile α -PbCl₂-tipi yapıya ait entalpi eğrilerinin 35 GPa’da kesiştikleri görülmektedir. Bu kesişme noktası da ikinci geçiş basıncını işaret etmekte olup bu basınç Kanchana ve arkadaşları [10] tarafından da elde edilen 35 GPa değeriyle aynıdır. Bu faz geçişi basınçları, 9 ve 35 GPa olarak Zhang ve arkadaşları tarafından da elde edilmiştir [11].

Tablo 3.2’den de görüldüğü gibi, kullanılan simülasyon teknikleri deneysel ve teorik hesaplamalar ile uyumlu sonuçlar verir. Sonuçlar arasında, rutil-tipi yapının denge örgü parametreleri ve denge normalize hacimleri literatür ile en iyi

uyuşmaktadır. Şek. 3.13 ve Şek. 3.14’de bu çalışmada elde edilen yapıların Crystalmaker Paket Programıyla elde edilmiş birtakım polyhedral görüntüleri verilmiştir.



Şekil 3.13. MgF₂ kristalinin ana fazlarının polihedral görüntüleri.



Şekil 3.14. MgF₂ kristalinin 90 GPa'da elde edilen fazlarının polihedral görüntüleri.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada sabit basınç ab-initio tekniği kullanılarak MgF_2 kristalinin yüksek basınç etkisi altındaki davranışı incelendi. Simülasyonlarda ortorombik yapıda iki yüksek basınç fazı ve ikisi monoklinik biri ortorombik yapıda olmak üzere üç ara faz elde edildi. Çevresel koşullarda tetragonal rutil-tipi yapıya sahip MgF_2 kristali, artan basıncın etkisiyle önce ortorombik $CaCl_2$ -tipi yapıya sonra da bu yapıdan yine ortorombik olan α - $PbCl_2$ -tipi yapıya dönüştü. $CaCl_2$ -tipi yapıdan α - $PbCl_2$ -tipi yapıya dönüşüm sırasında üç ara faz gözlenmiş olup bu ara fazları deneysel çalışmalar sırasında gözlemek mümkün değildir. Basınç 90 GPa da sabit iken simülasyon adımları incelendiğinde; $CaCl_2$ -tipi yapının önce uzay grubu $P2_1/m$ olan monoklinik yapıya, bu monoklinik yapının da uzay grubu olan $P2_1$ olan başka bir monoklinik yapıya dönüşümünden sonra uzay grubu $P2_12_12_1$ olan ortorombik bir yapının oluştuğu ve oluşan bu yapının uzay grubu $Pnma$ olan ortorombik α - $PbCl_2$ -tipi yapıya dönüştüğü görüldü.

Simülasyon, gerçek problemlere çözüm üretilebilmesi amacıyla gerçek bir malzemenin benzerinin bilgisayar ortamında model oluşturma yöntemiyle taklit edilmesi sürecidir. Simülasyonlardan elde edilen sonuçlar, deneylerde gözlenen çelişkili sonuçların açıklanması, malzemeyi istenilen faz dönüşümüne uğratacak yeni deneysel yöntemlerin geliştirilmesi, malzemelerin yüksek basınçtaki fizik ve kimyasının anlaşılması bakımından oldukça önemlidir. Deneysel çalışmalarda bazı malzemeler için çelişkili sonuçlar bulunmuş ve bu sonuçları yorumlamak oldukça güçleşmiştir. Bu tür malzemeler için atomik düzeydeki bilgiler oldukça önemli olup bu bilgiler simülasyonlarla kolayca elde edilebilmekte ve deneylerin sınırları zorlanabilmektedir. Ayrıca, deneysel çalışmalar sırasındaki sınırlılıklar nedeniyle bazı malzemelerin yüksek basınçta faz değişikliğine uğrayıp uğramadığı bile bilinmemektedir.

Güvenilir simülasyonlar, yüksek basınç etkisiyle oluşabilecek faz dönüşümlerini ve bu dönüşümler sırasında oluşan ara durumları atomik seviyede incelemek açısından oldukça büyük önem taşır. Uygulanan her bir basınç için dönüşüm mekanizmasının mikroskobik doğasını aydınlatılabilir. Simülasyonlarda, farklı metotlar kullanılarak çalışmalar zenginleştirilebilir. Bu çalışmada, Parrinello-Rahman metodu kullanılarak MgF_2 kristalinin yüksek basınç etkisi

altındaki yapısal faz geçişi sıralaması rutil \rightarrow $\text{CaCl}_2 \rightarrow \alpha\text{-PbCl}_2$ şeklinde bulunmuş olmasına rağmen aynı malzeme için conjugate-gradient metoduyla elde edilen ve SCI indeksli uluslararası bir dergide yayınlanmış olan çalışmamızdaki [57] sıralama $P4_2/mnm \rightarrow Fm\bar{3}m \rightarrow Pnma$ şeklindedir. Bu bulgular, literatürdeki açıklanması zor sonuçlara ışık tutmakta olup her iki metotla faz dönüşümleri sırasında elde edilen ara fazlar, yaptığımız ayrıntılı literatür taramalarına göre henüz elde edilmemiş durumdadır.

Bu çalışmada yoğunluğun uzaysal değişimini hesaba katan GGA kullanılmıştır. Bu yaklaşım, pek çok sistem için bağ uzunlukları ve toplam enerjiyi LDA'dan daha iyi tahmin eder. LDA, gradyent çok küçük olmasa bile çoğu zaman iyi sonuçlar verebilmektedir. Bu çalışmanın benzeri LDA yaklaşımı kullanılarak da yapılabilir. Bu çalışmada kullanılan metot ve yaklaşımlar farklı malzemeler üzerinde denenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Katiyar, R. S. *J. Phys. C: Solid St. Phys.* **1970**, 3, 1693.
- [2] Baur, W. H. *Acta Cryst. B* **1976**, 32, 2200.
- [3] Catti, M.; Pavese, A.; Dovesi, R.; Roetti, C.; Causa, M. *Phys. Rev. B* **1991**, 44, 3509.
- [4] Nga, Y. A.; Ong, C. K.; *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 3420.
- [5] Allan, N. L.; Heins, R. I.; Towler, M. D.; Mackrodt, W. C. *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 4710.
- [6] Nishidate, K.; Baba, M.; Sato, T.; Nishikawa, K. *Phys. Rev. B* **1995**, 52, 3170.
- [7] Barrera, G. D.; Taylor, M. B.; Allan, Barron, T. H. K.; Kantorovich, L. N.; Mackrodt, W. C. *J. Chem. Phys.* **1997**, 107, 4337.
- [8] Francisco, E.; Recio, J. M.; Blanco, M. A.; Martı́n Penda's, A.; Costales, A. *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 1595.
- [9] Haines, J.; Leger, J. M.; Gorelli, F.; Klug, D. D.; Tse, J. S. Li, Z. Q. *Phys. Rev. B* **2001**, 64, 134110.
- [10] Kanchana, V.; Vaitheeswaran, G.; Rajagopalan, M. *J. Alloy and Comps.* **2003**, 352, 60.
- [11] Zhang, L.; Wang, Y.; Cui, T.; Ma, Y.; Zou, G. *Solid State Commun.* **2008**, 145, 283.
- [12] Kusuba, K.; Kikegawa, T. *Solid State Commun.* **2008**, 148, 440.
- [13] Babu, K. R.; Lingam, Ch. B.; Auluck, S.; Tewari, S. P.; Vaitheeswaran, G. *J. Solid State Chem.* **2011**, 184, 343.
- [14] Sun, X. W.; Song, T.; Liu, Z. J.; Zhang, C. R.; Tian, J. H.; Guo, P. *Solid State Commun.* **2011**, 151, 1507.
- [15] Tian, J. H.; Song, T.; Sun, X. W.; Liu, Z. J.; Quan, W. L.; Guo, P. *Physica B* **2012**, 407, 551.
- [16] Kittel C. *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley and Sons, New York, 1996.
- [17] Hook, J. R.; Hall, H. E. *Solid State Physics 2nd Edition*, Köksal, F.; Dinçer, M.; Altunbaş, M.; Başaran, E. John Wiley and Sons, 1999.
- [18] Tilley, R. J. D. *Crystals and Crystal Structures*, John Wiley and Sons, England, 2006.

- [19] Dikici, M. *Katıhal Fiziğine Giriş*, O.M.Ü. Yayınları, Samsun, 1993.
- [20] İnternet: <http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/spcgrp/index.html>.
- [21] Razeghi, M. *Fundamentals of Solid State Engineering*, Kluwer Academic Publishers, USA, 2002.
- [22] Dikici M. *Kristallerin Esneklik Özellikleri*, O.M.Ü. Yayınları, Samsun, 1993.
- [23] Nye, J. F. *Physical Properties of Crystals*, Clarendon Press, Oxford, 1964.
- [24] Reid, C. N. *Deformation Geometry for Materials Scientists*, Pergamon Press, Oxford, 1973.
- [25] Sokolnikoff, I. S. *Mathematical Theory of Elasticity*, McGraw-Hill Book Company, Inc., U.S.A., 1956.
- [26] Hohenberg, P.; Kohn, W., *Phys. Rev B* **1964**, 136, 864.
- [27] Körözlü, N. *Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi*, Nobel Yayın Dağıtım, Ankara, 2012.
- [28] Tuğluoğlu, B. *Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi ve Uygulamaları*, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara, 115s, 2007.
- [29] Merzbacher, E. *Quantum Mechanics*, John Wiley and Sons, England, 1970.
- [30] Evans, G.C. *Functionals and their applications*. Dover, New York, 1964
- [31] Arfken, G. B.; Hans, J. W.; Harris, F. E. *Mathematical Methods for Physicists*, Academic Press, USA., 2012.
- [32] Parr, R. G.; Yang, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 106, 4049-4050.
- [33] Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev.* **1965**, 140, A1133.
- [34] Deligöz, E. *Bazı İkili Bileşiklerin Yapısal, Elektronik, Elastik, Termodinamik ve Titreşimsel Özelliklerinin ab initio Yöntemle İncelenmesi*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara, 155s, 2007.
- [35] Herman, F.; Van Dyke, J. P.; Ortenburger, I. P. *Phys. Rev. Lett.*, 1969, 22, 807-811.
- [36] İnternet: <http://departments.icmab.es/leem/siesta/>.
- [37] Ordejon, P.; Artacho, E.; Soler, J. M. *Phys. Rev. B* **1996**, 53, (R10) 411-415.
- [38] Soler, J. M.; Artacho, E.; Gale, J. D.; Garcia, A.; Junquera, J.; Ordejon, P.; Portal, D. S., *J. Phys. Condens. Matter* 2002, 14, 2745-2779.
- [39] Ceperley, D. M.; Alder, M. J. *Phys. Rev. Lett.* **1980**, 45, 566-569.
- [40] Perdew, J. P.; Wang, Y. *Phys. Rev. B* **1992**, 45, 13244-13249.
- [41] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865-3868.

- [42] Troullier, N.; Martins, J. L. *Phys. Rev. B* **1991**, 43, 1993-2006.
- [43] Kleinman, L.; Bylander, D. M. *Phys. Rev. Lett.* **1982**, 48, 1425-1428.
- [44] Koç, H., *Sb₂S₃ ve SbI₃ Kristallerinin Enerji Band Yapısı ve Optik Özellikleri: Ab-Initio (Temel Prensipte) Hesaplamaları*, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, 137s., 2010.
- [45] Porter, D. A.; Easterling, K. E. *Phase Transformations in Metals and Alloys* Chapman & Hall, U.K., 1992.
- [46] Haasen P. *Physical Metallurgy*, Cambridge University Press, U.K., 1992.
- [47] Durandurdu, M. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2008**, 69, 2894.
- [48] Alptekin, S.; Durandurdu, M. *Solid State Com.* **2009**, 149, 345.
- [49] Hundt, R.; Schön, J. C.; Hannemann, A.; Jansen, M. *J. Appl. Cryst.* **1999**, 32, 413–416.
- [50] Parrinello, M.; Rahman, A. *Phys. Rev. Lett.* **1980**, 45, 1196.
- [51] Öztürk, H.; Kürkçü, C.; Kürkçü, C. *J. Alloy and Comp.* **2014**, 597, 155-160.
- [52] Birch, F. *Phys. Rev.* **1947**, 71, 809.
- [53] Murnaghan, F. D. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1944**, 30, 244.
- [54] Wevers, M. A. C.; Schön, J. C.; Jansen, M. *J. Phys.: Condens. Matter* **1999**, 11, 6487.
- [55] Vassiliou, J. K. *J. Appl. Phys.* **1985**, 57, 4543.
- [56] Neelamraju, A.; Bach, J.; Schön, C.; Fischer, D.; Jansen, M. *J. Chem. Phys.* 2012, 137, 194319.
- [57] Öztürk, H.; Kürkçü, C.; Kürkçü, C. *J. Alloy and Comp.* **2014**, 609, 185-191.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Cemile KÜRKÇÜ
Doğum Yeri : Fatih / İstanbul
Doğum Tarihi : 1983
Medeni Hali : Evli
Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : Avcılar 50. Yıl İnsa Lisesi
Lisans: Gaziosmanpaşa Üniversitesi

Yayınlar (SCI)

1. Öztürk, H., Kürkçü, C., Kürkçü, C., *J. Alloy and Comp.* **2014**, 597 155-160.
2. Öztürk, H., Kürkçü, C., Kürkçü, C., *J. Alloy and Comp.* **2014**, 609, 185-191.

Bildiriler (Uluslararası)

1. H. Öztürk, S. Özmekik, C. Kürkçü, Turkish Physical Society 29 th International Physics Congress, "ZnF₂ nin Yüksek Basınç Etkisi Altındaki Yapısal Faz Geçişleri", 612, Bodrum, Türkiye, Eylül, 2012.
2. C. Kürkçü, S. Özmekik, H. Öztürk , Turkish Physical Society 28 th International Physics Congress, "AF₂ Tipli Sistemlerin Yüksek Basınç Altında İncelenmesi", 764, Bodrum, Türkiye, Eylül, 2011.
3. C. Kürkçü, H. Öztürk, Turkish Physical Society 27 th International Physics Congress, "Magnezyum Floritte Yüksek Basınç Etkisiyle Yapısal Faz Geçişleri", 665, İstanbul, Türkiye, Eylül, 2010.
4. C. Akbulut, H. Öztürk, Türk Fizik Derneği 26. Uluslararası Fizik Kongresi, "InN/GaN Bıkristalinin Arayüzeyindeki Dislokasyon Şebekesi ve Bu Şebekenin Yerdeğiştirme Zor ve Dilatasyon Alanlarına Etkisi", 504, Bodrum, Türkiye, Eylül, 2009.