



**BAZI İKİLİ BİLEŞİKLERDE YÜKSEK BASINÇ ALTINDA YAPISAL FAZ
DÖNÜŞÜMLERİ VE DÖNÜŞÜM MEKANİZMASININ İNCELENMESİ**

Cihan KÜRKÇÜ

**DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

MAYIS 2016

Cihan KÜRKÇÜ tarafından hazırlanan “BAZI İKİLİ BİLEŞİKLERDE YÜKSEK BASINÇ ALTINDA YAPISAL FAZ DÖNÜŞÜMLERİ VE DÖNÜŞÜM MEKANİZMASININ İNCELENMESİ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Fizik Anabilim Dalında DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Ziya MERDAN

Fizik Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Başkan : Prof. Dr. Abdullah GÜNEN

Fizik Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Üye : Doç. Dr. Kutalmış GÜVEN

Fizik Anabilim Dalı, Kırıkkale Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Üye : Doç. Dr. Hülya ÖZTÜRK

Fizik Anabilim Dalı, Ahi Evran Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Üye : Doç. Dr. Mustafa Kemal ÖZTÜRK

Fizik Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Tez Savunma Tarihi: 12/05/2016

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Doktora Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Prof. Dr. Metin GÜRÜ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Cihan KÜRKÇÜ

12/05/2016

BAZI İKİLİ BİLEŞİKLERDE YÜKSEK BASINÇ ALTINDA YAPISAL FAZ DÖNÜŞÜMLERİ VE DÖNÜŞÜM MEKANİZMASININ İNCELENMESİ

(Doktora Tezi)

Cihan KÜRKÇÜ

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Mayıs 2016

ÖZET

XF_2 ($\text{X}=\text{Co}$, Fe ve Ni) materyallerinin kristal yapısı yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) ile yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) kullanılarak yüksek hidrostatik basınç altında sırası ile 168 GPa, 168 GPa ve 520 GPa'ya kadar çalışıldı. Aynı zamanda genelleştirilmiş gradyant yaklaşımı (GGA) ile CoF_2 'nin yapısı 144 GPa'ya kadar çalışıldı. LDA yaklaşımının kullanılması ile CoF_2 , FeF_2 ve NiF_2 bileşiklerinin yapısı sırası ile 96 GPa, 136 GPa ve 152 GPa'da uzay grubu $\text{P4}_2/\text{mnm}$ olan tetragonal rutil-tipi yapıdan uzay grubu Pnnm olan ortorombik CaCl_2 -tipi yapıya dönüştü. NiF_2 için, 360 GPa'da CaCl_2 -tipi yapıdan uzay grubu $\text{C2}/\text{m}$ olan monoklinik yapıya ve 432 GPa'da bu monoklinik yapıdan uzay grubu $\text{P2}_1/\text{c}$ olan bir diğer monoklinik yapıya faz dönüşümleri elde edildi. GGA yaklaşımının kullanılması ile CoF_2 için 64 GPa'da uzay grubu $\text{P4}_2/\text{mnm}$ olan tetragonal rutil-tipi yapıdan uzay grubu Pnnm olan ortorombik CaCl_2 -tipi yapıya faz dönüşümü elde edildi. Bir diğer faz dönüşümü, 96 GPa'da CaCl_2 -tipi yapıdan uzay grubu $\text{P2}_1/\text{c}$ olan monoklinik yapıya elde edildi. Bu faz geçişleri aynı zamanda toplam enerji ve entalpi hesaplamaları ile de yapıldı. LDA hesaplamalarına göre, CoF_2 , FeF_2 ve NiF_2 için $\text{P4}_2/\text{mnm}$ fazından Pnnm fazına dönüşüm sırası ile 6.5 GPa, 4.5 GPa ve 1.85 GPa civarında elde edildi. NiF_2 için, Pnnm fazından $\text{C2}/\text{m}$ fazına geçiş 30 GPa civarında ve $\text{C2}/\text{m}$ fazından $\text{P2}_1/\text{c}$ fazına geçiş yaklaşık 330 GPa'da elde edildi. GGA hesaplamalarına göre, CoF_2 için, $\text{P4}_2/\text{mnm}$ fazından Pnnm fazına yaklaşık 6.5 GPa'da ve Pnnm fazından $\text{P2}_1/\text{c}$ fazına yaklaşık 45 GPa'da faz dönüşümleri elde edildi.

Bilim Kodu : 20227
Anahtar Kelimeler : Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi, Yapısal Faz Geçişi, Ab initio Metod
Sayfa Adedi : 66
Danışman : Prof. Dr. Ziya MERDAN

THE STRUCTURAL PHASE TRANSFORMATIONS OF SOME BINARY
COMPOUNDS UNDER THE HIGH PRESSURE AND INVESTIGATION OF
TRANSFORM MECHANISM

(Ph. D. Thesis)

Cihan KÜRKÇÜ

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

May 2016

ABSTRACT

The crystal structure of XF_2 ($\text{X}=\text{Co}, \text{Fe}$ and Ni) materials was studied theoretically using the density functional theory (DFT) with the local density approximation (LDA) under high hydrostatic pressure up to 168 GPa, 168 GPa and 520 GPa, respectively. Besides the structure of CoF_2 was studied with the generalized gradient approximation (GGA) up to 144 GPa. By using the LDA method, CoF_2 , FeF_2 and NiF_2 compounds undergo a structural phase transformation from the tetragonal rutile-type structure with space group $\text{P4}_2/\text{mnm}$ to the orthorhombic CaCl_2 -type structure with space group Pnmm at 96 GPa, 136 GPa and 152 GPa, respectively. For NiF_2 , we obtained phase transformations from CaCl_2 -type structure to monoclinic structure with space group C2/m at 360 GPa and to another monoclinic structure with space group $\text{P2}_1/\text{c}$ at 432 GPa. We obtained phase transformation for CoF_2 with GGA method from the tetragonal rutile-type structure with space group $\text{P4}_2/\text{mnm}$ to orthorhombic CaCl_2 -type structure with space group Pnmm . Another phase transformation was obtained from the CaCl_2 -type structure to monoclinic structure with space group $\text{P2}_1/\text{c}$ at 96 GPa. These phase transitions were also studied by total energy and enthalpy calculations. According to LDA calculations, we obtained a phase transformation from $\text{P4}_2/\text{mnm}$ phase to Pnmm phase at about 6.5 GPa, 4.5 GPa and 1.85 GPa for CoF_2 , FeF_2 and NiF_2 , respectively. For NiF_2 , we obtained phase transformations from Pnmm phase to C2/m phase at about 30 GPa and from C2/m phase to $\text{P2}_1/\text{c}$ phase at about 330 GPa. According to GGA calculations, we obtained phase transformations from $\text{P4}_2/\text{mnm}$ phase to Pnmm phase at about 6.5 GPa and from Pnmm phase to $\text{P2}_1/\text{c}$ phase at about 45 GPa for CoF_2 .

Science Code : 20227

Key Words : Density Functional Theory, Structural Phase Transition, Ab initio Method

Page Number : 66

Supervisor : Prof. Dr. Ziya MERDAN

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren, karşılaştığım tüm zorlukların çözümlenmesinde yakın ilgisini esirgemeyen ve akademik hayatıma başlamama vesile olan, değerli hocam Prof. Dr. Ziya MERDAN'a sonsuz teşekkürlerimi borç bilirim.

Çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen, her türlü sorunlarıma çözüm bulan, çalışmalarımı verimli şekilde tamamlamamı sağlayan, Ahi Evran Üniversitesi Öğretim Üyesi Doç. Dr. Hülya ÖZTÜRK'e teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarım süresi boyunca her türlü konuda engin bilgilerinden, öneri ve tecrübelerinden faydalandığım sayın hocam Ahi Evran Üniversitesi Öğretim Üyesi Prof. Dr. Mustafa KURT'a teşekkürü borç bilirim.

Çalışmalarım ile ilgili yaşamış olduğum sıkıntılarda yardımlarını esirgemeyen Ahi Evran Üniversitesi Öğretim Üyeleri Yrd. Doç. Dr. Mustafa ÖZDURAN, Doç. Dr. Sıtkı EKER ve her türlü sıkıntıda her zaman yanımda olan Yrd. Doç. Dr. Ganimet M. KIZILIRMAK'a teşekkür ederim.

Akademik kariyerime başladığım günden bu yana iş yerinde aynı odayı paylaştığım sevgili arkadaşım Ahi Evran Üniversitesi Öğretim Elemanı Arş. Gör. Zühre ÇALIŞIR'a bana katlandığı için teşekkür ederim.

Çalışmalarımda kullandığım Siesta paket programının yapmış olduğu hesaplamaları geliştirmemde yardımlarını esirgemeyen sevgili arkadaşım Çağatay YAMÇIÇIER'e ve ailesine sonsuz teşekkürü borç bilirim.

Ayrıca Ahi Evran Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesinde bulunan tüm Araştırma Görevlisi arkadaşlarıma her zaman yanımda oldukları için teşekkür ederim.

Bugüne kadar bana maddi ve manevi her konuda destek vererek sabırlarını esirgemeyen, her zaman arkamda duran, sevgili anneme, keşke bu günlerimi de görebilseydi dediğim rahmetli babama, eşime ve biricik kızım Doğa'ya sonsuz teşekkürlerimi borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	3
2.1. Kristal Yapı	3
2.2. Kristal Yapı Türleri	5
2.2.1. Sıkı-paket kübik (A1) yapı	5
2.2.2. Hacim merkezli kübik (A2) yapı	6
2.2.3. Hegzagonal (A3) yapı	7
2.2.4. Halit yapı	8
2.2.5. Rutil yapı	9
2.2.6. Florit yapı	10
2.3. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi	11
2.4. Born-Oppenheimer Yaklaşımı.....	12
2.5. Hohenberg-Kohn Teoremi	13
2.6. Kohn-Sham Denklemi	14
2.7. Basınç Kontrol Teknikleri.....	16
2.7.1. Andersen metodu	16

	Sayfa
2.7.2. Parrinello-Rahman metodu	16
2.8. Birch-Murnaghan Durum Denklemi	18
2.9. Düzlem-Dalga Pseudopotansiyel Hesaplamaları	19
2.9.1. Ab-initio pseudopotansiyel metodu	19
3. MATERYAL VE METOD	23
3.1. Rutil-tipi Bileşiklerin Kristal Yapısı	23
3.2. Siesta Metodu	24
3.3. Değiş-Tokuş ve Korelasyon Enerjisi Fonksiyonları	26
3.3.1. Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA)	26
3.3.2. Genelleştirilmiş gradyant yaklaşımı (GGA)	27
3.4. KPLOT Programı	27
3.5. CrystalMaker Programı	28
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	29
4.1. LDA Yaklaşımı ile CoF ₂ , FeF ₂ ve NiF ₂ 'de Gözlenen Yapısal Faz Geçişleri.....	29
4.2. GGA Yaklaşımı ile CoF ₂ 'de Gözlenen Yapısal Faz Geçişleri	48
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	55
KAYNAKLAR	57
ÖZGEÇMİŞ	63

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Yedi kristal sistem ve bunların Bravais örgü örnekleri.	4
Çizelge 4.1. CoF_2 'nin $P4_2/mnm$ ve $Pnnm$ fazları için elde edilmiş geçiş basıncı, denge örgü parametreleri, denge hacimleri, bulk modülü ve bulk modülünün türev değerleri	35
Çizelge 4.2. FeF_2 'nin $P4_2/mnm$ ve $Pnnm$ fazları için elde edilmiş geçiş basıncı, denge örgü parametreleri, denge hacimleri, bulk modülü ve bulk modülünün türev değerleri	36
Çizelge 4.3. NiF_2 'nin $P4_2/mnm$, $Pnnm$, $C2/m$ ve $P2_1/c$ fazları için elde edilmiş geçiş basınçları, denge örgü parametreleri, denge hacimleri, bulk modülü ve bulk modülünün türev değerleri.....	37
Çizelge 4.4. CoF_2 'nin $P4_2/mnm$, $Pnnm$ ve $P2_1/m$ fazları için elde edilmiş geçiş basınçları, denge örgü parametreleri, denge hacimleri, bulk modülü ve bulk modülünün türev değerleri.....	50

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Sıkı paket kübik (A1) yapının kristal yapısı	5
Şekil 2.2. Hacim merkezli kübik (A2) yapının kristal yapısı	6
Şekil 2.3. Hegzagonal sıkı paket yapının kristal yapısı.....	7
Şekil 2.4. Halit yapının kristal yapısı	8
Şekil 2.5. Rutil yapının kristal yapısı	9
Şekil 2.6. Florit yapının kristal yapısı	11
Şekil 3.1. Rutil-tipi TiO_2 bileşiğinin birim hücresiyle birlikte kristal yapısı	24
Şekil 4.1. 0 GPa basınçta XF_2 bileşiğinin tetragonal rutil-tipi yapısının birim hücresi.	30
Şekil 4.2. XF_2 bileşiğinin ortorombik CaCl_2 -tipi yapısının birim hücresi	31
Şekil 4.3. CoF_2 bileşiğinin kristal yapıları a) 0 GPa ve b) 96 GPa	31
Şekil 4.4. FeF_2 bileşiğinin kristal yapıları a) 0 GPa ve b) 136 GPa.....	32
Şekil 4.5. NiF_2 bileşiğinin C2/m uzay grubuna sahip monoklinik yapısının birim hücresi.....	32
Şekil 4.6. NiF_2 bileşiğinin $\text{P2}_1/\text{c}$ uzay grubuna sahip monoklinik yapısının birim hücresi.....	33
Şekil 4.7. NiF_2 bileşiğinin kristal yapıları a) 0 GPa, b) 136 GPa, c) 360 GPa ve d) 432 GPa basınç için	34
Şekil 4.8. CoF_2 için sabit-basınç ab-initio simülasyonlarından elde edilen basınç-normalize hacim ve basınç-örgü sabitleri grafiği	38
Şekil 4.9. FeF_2 için sabit-basınç ab-initio simülasyonlarından elde edilen basınç-normalize hacim ve basınç-örgü sabitleri grafiği	38
Şekil 4.10. NiF_2 için sabit-basınç ab-initio simülasyonlarından elde edilen basınç-normalize hacim ve basınç-örgü sabitleri grafiği	39
Şekil 4.11. CoF_2 bileşiğinin kararlı fazlarının atom başına enerji-hacim eğrileri	40
Şekil 4.12. FeF_2 bileşiğinin kararlı fazlarının atom başına enerji-hacim eğrileri.....	41
Şekil 4.13. NiF_2 bileşiğinin kararlı fazlarının atom başına enerji-hacim eğrileri.....	41

Şekil	Sayfa
Şekil 4.14. 96 GPa'da CoF ₂ 'nin basınca bağlı entalpi değişimi.....	42
Şekil 4.15. 136 GPa'da FeF ₂ 'nin basınca bağlı entalpi değişimi.....	43
Şekil 4.16. 152 GPa'da NiF ₂ 'nin basınca bağlı entalpi değişimi.....	43
Şekil 4.17. 360 GPa'da NiF ₂ 'nin basınca bağlı entalpi değişimi.....	44
Şekil 4.18. 432 GPa'da NiF ₂ 'nin basınca bağlı entalpi değişimi.....	44
Şekil 4.19. CoF ₂ için 96 GPa'da örgü vektörü uzunlukları ve bu vektörler arasındaki açıların simülasyon adımlarına göre değişimi	46
Şekil 4.20. FeF ₂ için 136 GPa'da örgü vektörü uzunlukları ve bu vektörler arasındaki açıların simülasyon adımlarına göre değişimi	46
Şekil 4.21. NiF ₂ için örgü vektörü uzunlukları ve bu vektörler arasındaki açıların simülasyon adımlarına göre değişimi a) 152 GPa, b) 360 GPa ve c) 432 GPa.....	47
Şekil 4.22. CoF ₂ 'nin kristal yapıları a) 0 GPa b) 64 GPa ve c) 96 GPa basınç için	49
Şekil 4.23. CoF ₂ için sabit-basınç ab-initio simülasyonlarından elde edilen basınca karşılık normalize hacim ve örgü sabitleri grafiği.....	49
Şekil 4.24. CoF ₂ kristalinin kararlı fazlarının atom başına enerji-hacim grafikleri.....	51
Şekil 4.25. 64 GPa'da CoF ₂ 'nin basınca bağlı entalpi değişimi.....	52
Şekil 4.26. 96 GPa'da CoF ₂ 'nin basınca bağlı entalpi değişimi.....	52
Şekil 4.27. CoF ₂ için örgü vektörü uzunlukları ve bu vektörler arasındaki açıların simülasyon adımlarına göre değişimi a) 64 GPa ve b) 96 GPa basınç için .	53

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler

Açıklamalar

$\text{\AA}$	Angstrom
$\text{\AA}^3$	Angstrom küp
GPa	Gigapascal
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
K	Kelvin
Kg	Kilogram
m^3	Metreküp

Kısaltmalar

Açıklamalar

Ar	Argon
B_0	Bulk modülü
B'_0	Bulk modülünün türevi
bcc	Hacim-merkezli kübik
BLYP	Becke-Lee-Yang-Parr
CA	Ceperley and Alder
CaF_2	Kalsiyum florür
ccp	Sıkı paket kübik
CG	Conjugate gradient
Co	Kobalt
CoF_2	Kobalt florür
Cu	Bakır
DFT	Yoğunluk fonksiyonel teori
DZ	Double zeta
fcc	Yüzey-merkezli kübik
Fe	Demir

Kısaltmalar**Açıklamalar**

FeF₂	Demir Florit
GeO₂	Germanyum dioksit
GGA	Genelleştirilmiş gradyant yaklaşımı
hcp	Hegzagonal sıkı paket
Kr	Kripton
LDA	Yerel yoğunluk yaklaşımı
LSDA	Yerel spin yoğunluk yaklaşımı
LYP	Lee-Yang-Parr
MD	Moleküler dinamik
Mg	Magnezyum
NaCl	Sodyum klorür
Ne	Neon
Ni	Nikel
NiF₂	Nikel florit
PS	Pseudo dalga fonksiyonu
PBE	Perdew-Burke-Enzerhof
PBEsol	Perdew-Burke-Enzerhof for solids
PbO₂	Kurşun dioksit
PW92	Perdew-Wang-92
PZ	Perdew-Zunger
R_c	Çekirdek yarıçapı
revPBE	Revised Perdew-Burke-Enzerhof
RPBE	Revised Perdew-Burke-Enzerhof
SiO₂	Silikon dioksit
SnO₂	Kalay dioksit
SZ	Single zeta
TiO₂	Titanyum dioksit
V	Hacim
W	Tungsten
WC	Wu-Cohen
Xe	Ksenon
Z	Molekül sayısı

1. GİRİŞ

Teknolojik açıdan ilgi çeken malzemelerin fiziksel özellikleri, malzemelerin mikro yapılarının yanında, kimyasal bileşimlerine de fazlasıyla bağlıdır. İstenilen mikro yapıyı elde etmenin en etkili yolu katılardaki faz dönüşümlerini doğru bir şekilde kontrol etmek ile olur. Atom ve moleküllerin konumlara yerleşimlerindeki değişimler, basıncın bir fonksiyonu olarak ölçülebilir. Bu değişimlerden araştırmacılar, var olan malzemelerin özelliklerini anlayabilir ve arzu edilen özelliklerde yeni malzemeler hazırlayabilir.

Bir cismin kütlesi sabit kalmak şartı ile hacmindeki azalma, yoğunluğunda bir artışa sebep olur ki buna izin veren önemli bir termodinamik parametre olan basınçtır. Cismin üzerine uygulanan yüksek basınç ile hacimde meydana gelen azalma, atom ve moleküllerin aralarındaki mesafede dikkate değer derecede bir azalmaya sebep olur. Böylece atom ve moleküllerin kendi aralarındaki etkileşmenin nasıl olduğunu detaylı bir şekilde anlayabiliriz. Bu yüzden, yüksek basınç çalışmaları, katılardaki bu etkileşmenin temelini anlamamız için geliştirilmiştir.

Yüksek basınç altında malzemelerin fiziksel özellikleri üzerine yapılan çalışmalar son yıllarda oldukça rağbet görmüştür [1-9]. Malzemelerin fiziksel özellikleri üzerine yüksek basıncın etkisi, katılal fiziği ve kimyası ile yerbilimi çalışmalarında, malzeme araştırmacıları açısından önemli bir araçtır. Basınç altında bir cismin yapısında neler olduğunu gösteren çalışmalar hızlı gelişen bir alandır. Bunun sebebi de deneysel ve teorik çalışmalarda artarak devam eden gelişmelerdir.

Yapısal faz geçişleri, katılal fiziğinde kristal oluşumunda çok ilginç bir konu olarak yer alır. Teorik çalışmalar, kristallerde meydana gelen yapısal değişimler üzerine gerçekleştirilirken, birçok deneysel çalışma, kristal sistemlerin çeşitliliği üzerine gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalar yoluyla planlanan atomik hareketlerde problemler olduğundan dolayı dönüşüm mekanizmasının yapısal özellikleri hakkında detaylı bilgi henüz tam olarak tanımlanamamıştır. Bu yüzden, bu tez çalışmasında XF_2 ($X=Co, Fe$ ve Ni) bileşiklerinin yüksek basınç altında yapılarında ne gibi değişikliklerin olduğunu anlamak için dönüşüm mekanizmasının simülasyon çalışması amaçlandı.

Alışılmışın dışında bir faz dönüşüm mekanizmasına sahip oluşu ve jeofiziksel öneminden dolayı XF_2 bileşikleri, basıncın ve sıcaklığın etkisi altında incelenmiştir [1-9]. Çevre koşullarında, XF_2 bileşikleri, uzay grubu $\text{P4}_2/\text{mmn}$ olan tetragonal rutil-tipi ($Z=2$) yapıda kristalleşir. Bu tip bileşikler 0 K sıcaklıkta iyi antiferromanyetik maddeler olarak bilinir ve merkezdeki X spinleri, en yakınındaki X spinleri ile karşılıklı zıt yönlerdedir. CoF_2 ve FeF_2 bileşiklerinde, merkezdeki X spinleri, birim hücrede z-eksenine paralel iken NiF_2 'de X spinleri, x eksenine karşı 0.39° 'lik küçük bir açı ile eğimli olan y-eksenine neredeyse paralel veya antiparaleldir [10]. XF_2 bileşiklerinin birim hücresi iki tane X atomu ve dört tane flor atomu içerir. Ni, Co ve Fe atomları $(0,0,0)$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ noktalarına, flor atomları ise $(x, x, 0)$, $(-x, -x, 0)$, $(\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2})$ noktalarına yerleşmiştir. Burada x, 0.3 civarında bir değere sahiptir.

Rutil-tipi yapıya sahip XF_2 bileşikleri (CoF_2 , NiF_2 , FeF_2 , MgF_2 ve ZnF_2 vb.) üzerine yapılmış faz geçiş mekanizmasını anlatan pek çok çalışma vardır [9, 11-15]. Bu malzemeler üzerine yapılan çalışmalar, kristal yapılarından dolayı katıhal ve jeofizik alanında fazlaca ilgi görmüştür.

XF_2 bileşikler üzerinde gerçekleştirilen yüksek basınç faz geçişleri çalışması ilk olarak 1969 yılında 9 GPa ve 900°C 'ye kadar Austin [1] tarafından çalışılmıştır. Austin, CoF_2 ve NiF_2 için ortorombik bir faz gözlemlemesine rağmen FeF_2 için hiç bir yüksek basınç fazı elde edememiştir. Daha sonra, Nagel ve O'Keeffe [7], Austin tarafından CoF_2 ve NiF_2 için elde edilen ortorombik fazın, rutil-tipi yapının küçük bir distorsiyonu (bozulması) olan CaCl_2 -tipi yapı olduğunu ortaya koydu. Daha sonradan ise, oda sıcaklığında in-situ yüksek basınç çalışmalarını kullanarak Ming ve Manghnani [6], rutil-tipi FeF_2 , CoF_2 ve NiF_2 yapılarının sırası ile 4.5, 6.5 ve 8.5 GPa'da CaCl_2 -tipi yapıya dönüştüğünü doğruladı. Ayrıca rutil $\rightarrow$ CaCl_2 faz geçişinin bazı dioksitlerde de (SiO_2 , GeO_2 , SnO_2 ve PbO_2 vb.) gerçekleştiğini gözlemledi. XF_2 bileşiklerinin yüksek basınç geçişleri yaygın bir şekilde çalışılmasına rağmen yaptığımız literatür çalışmalarına göre, rutil $\rightarrow$ CaCl_2 faz geçişinin fiziksel mekanizmasının tamamıyla tespit edilemediği kanaatine varılmıştır.

Bu tez çalışmasının 2. Bölümünde, çalışmanın temelini oluşturan kuramsal temeller açıklandı. 3. Bölümde hesaplamalarda kullanılan materyal ve metod verildi. 4. bölümde ise elde edilen sonuçlar yorumlandı.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Kristal Yapı

Kristaller ve bu kristallerdeki elektronlar katıhal fiziğinin en temel ilgi alanlarındandır. Katıhal fiziğinin başlangıcı, kristallerin temel özelliklerini anlamamıza yardımcı olan bir dizi basit model hesaplamalarının ortaya çıkması ile olmuştur. Bir kristalin yapısı, birbirine özdeş atom veya atom gruplarının art arda eklenmesiyle oluşur. O halde *kristal*, atom gruplarından oluşan üç boyutlu bir örgüdür. Katı hal fiziği üzerine yapılan birçok çalışma kristallerin periyodik olarak dizilmiş atomlardan oluştuğunu kesin olarak ortaya koymuştur. Tüm kristallerin yapısı bir örgü ile ifade edilir. Uzayda periyodik olarak dizilmiş noktalar dizisine *örgü* denir ve bir örgü $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ gibi üç öteleme vektörü ile tanımlanır. Örgünün her düğüm noktasında bulunan atomlar grubuna ise *baz* denir. Her örgü noktasında atom gruplarından oluşan bir baz vardır ve bu bazın bileşimi, yerleşimi ve yönü aynıdır. Atomlardan oluşan bir baz bu örgünün her düğüm noktasına yerleştiğinde ise kristal oluşur.

$\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ ilkel eksenleri ile tanımlanan minimum hacime sahip paralelkenar prizmaya ilkel hücre denir. İlkel hücre kristal öteleme işlemini tekrarlayarak tüm uzayı doldurur. İlkel hücre her zaman bir örgü noktasından oluşur. İlkel hücre içindeki baza ise ilkel baz denir ve ilkel bazdan daha az sayıda atom içeren baz olamaz [16]. Kristal bu bazların $\vec{a}, \vec{b}$ ve $\vec{c}$ vektörleri yardımı ile büyük sayılarda tekrarlanması ile meydana çıkmaktadır. Bir noktadan başlayan $\vec{a}, \vec{b}$ ve $\vec{c}$ vektörleri bir paralelyüz oluştururlar. Bu paralelyüze birim hücre denir. Her birim hücrede bir baz bulunmaktadır. $\vec{b}$ ve $\vec{c}$ arasındaki açiya α , $\vec{a}$ ve $\vec{c}$ arasındaki açiya β , $\vec{a}$ ve $\vec{b}$ arasındaki açiya γ açısı denir. Üç boyutta birim hücre boyutları ($\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$) ve eksenleri arası açılar (α, β, γ) göz önüne alınırsa, kristaller yedi grupta toplanırlar. Bunlara yedi kristal sistemi denir. Oluşan yedi birim hücrenin değişik konumlarında da başka noktaların bulunması ile oluşan bu on dört çeşit nokta örgüye Bravais örgüsü denir. Çizelge 2.1’de bu yedi kristal sistem ve bunların Bravais örgüleri görülmektedir.

Çizelge 2.1. Yedi kristal sistem ve bunların Bravais örgü örnekleri.

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

2.2. Kristal Yapı Türleri

2.2.1. Sıkı-paket kübik (A1) yapı

Bazı saf metaller aynı zamanda Cooper (bakır) yapısı olarak da bilinen kübik A1 yapısında kristalleşir. Bu yapının,

Birim hücresi: Kübik

Örgü parametresi: $a = b = c = 3.61641 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Z=4 Cu

Atomların konumu:

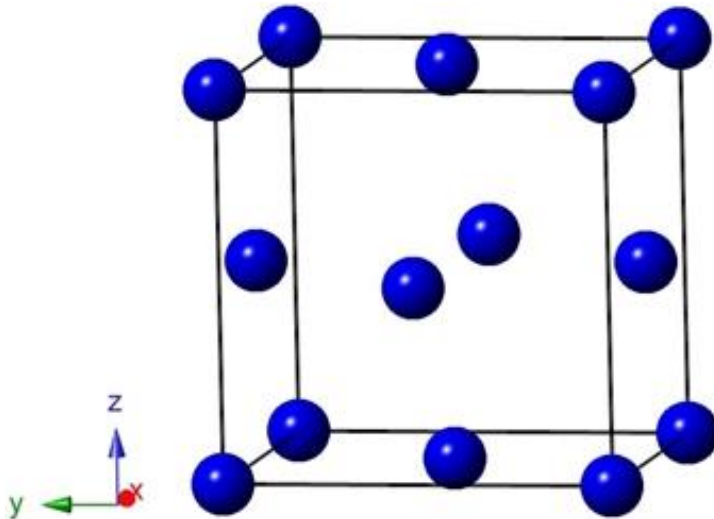
Cu 0.0000 0.0000 0.0000

Cu 0.0000 0.5000 0.5000

Cu 0.5000 0.0000 0.5000

Cu 0.5000 0.5000 0.0000

Kübik A1 yapısının birim hücresinde dört bakır atomu vardır. Ayrıca Ne(s), Ar(s), Kr(s) ve Xe(s) gibi bazı metaller, aynı zamanda katı durumda bu yapıyı kullanır. Bu yapı genellikle yüzey-merkezli kübik (fcc) yapı veya sıkı paket kübik (ccp) yapısı olarak adlandırılır. Fakat Strukturbericht sembolü olan A1 en yaygın gösterimidir. Her bir atom 12 en yakın komşuya sahiptir [17]. Sıkı paket kübik yapısının Crystallmaker programından elde edilmiş bir görüntüsü Şekil 2.1’de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Sıkı paket kübik (A1) yapının kristal yapısı

2.2.2. Hacim merkezli kübik (A2) yapı

Metalik elementler tarafından kullanılan ikinci ortak bir yapı da tungsten (W) kübik yapısıdır. Bu yapının,

Birim hücresi: Kübik

Örgü parametresi: $a = b = c = 3.18741 \text{ Å}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

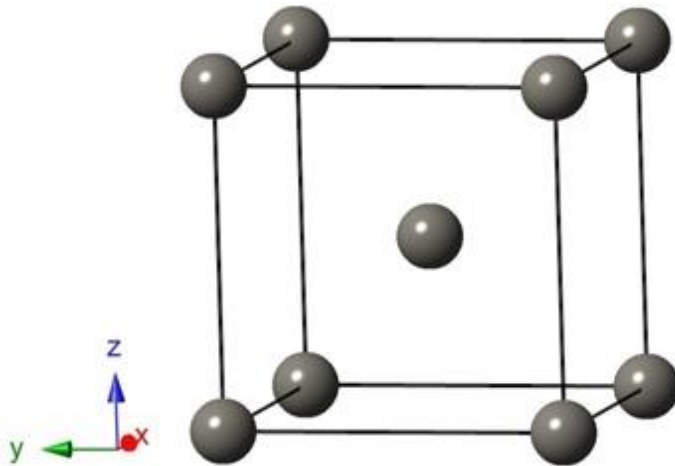
$Z=2 \text{ W}$

Atomların konumu:

W 0.0000 0.0000 0.0000

W 0.5000 0.5000 0.5000

Hacim merkezli kübik A2 yapısının birim hücresinde iki tungsten atomu vardır. Atomlardan biri (0,0,0) konumunda, hücre merkezinde bulunan diğer atom ise (0.5,0.5,0.5) konumunda bulunmaktadır. Bu yapı genellikle hacim-merkezli kübik (bcc) yapı olarak adlandırılır. Fakat Strukturbericht sembolü olan A2 daha yaygın gösterimidir. Bu yapıda, her bir atom, sekiz en yakın komşuya ve altı ikinci en yakın komşuya sahiptir [17]. Hacim merkezli kübik yapının Crystalmaker programından elde edilmiş bir görüntüsü Şekil 2.2’de gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Hacim merkezli kübik (A2) yapının kristal yapısı

2.2.3. Hegzagonal (A3) yapı

Saf metaller tarafından kullanılan en yaygın üçüncü yapı, Hegzagonal magnezyum (Mg) yapısıdır. Bu yapının,

Birim hücresi: Hegzagonal

Örgü parametresi: $a = b = 3.20372 \text{ Å}$, $c = 10.32129 \text{ Å}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$

Z=2 Mg

Atomların konumu:

Mg 0.0000 0.0000 0.0000

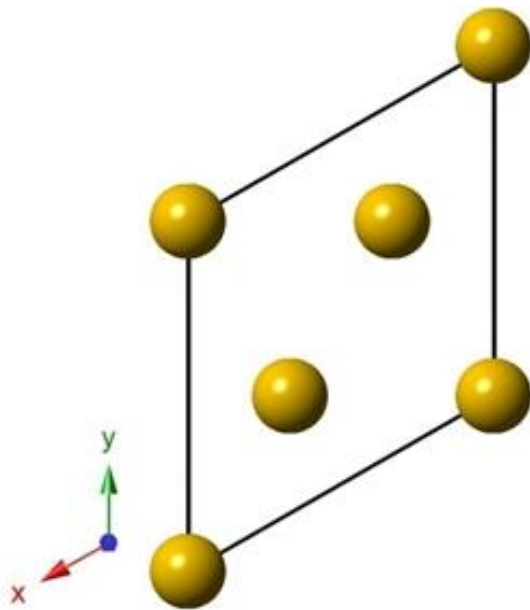
Mg 0.3333 0.6667 0.5000

Hegzagonal A3 yapısının birim hücresinde iki atom vardır. Atomlardan birisi (0,0,0)'da ve diğeri (0.3333,0.6667,0.5000) konumundadır. Birim hücrenin orijin noktasının değiştirilmesiyle atomlar aynı zamanda

Mg: 0.6667,0.3333,0.2500;

Mg: 0.3333,0.6667,0.7500;

konumunda da yer alabilir. Bu yapı genellikle hegzagonal sıkı paket (hcp) yapı olarak adlandırılır [17]. Hegzagonal sıkı paket yapısının Crystalmaker programından elde edilmiş bir görüntüsü Şekil 2.3'de gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Hegzagonal sıkı paket yapının kristal yapısı

2.2.4. Halit yapısı

Halit yapısına sahip kristallerin genel formülü MX şeklindedir. Gruba adını veren halit minerali, Sodyum klorit (NaCl) dir ve aynı zamanda rock salt (kaya tuzu) olarak bilinir. Bu yapının,

Birim hücresi: Kübik

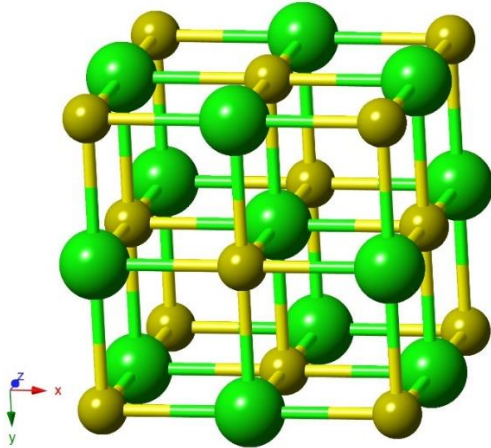
Örgü parametresi: $a = b = c = 5.69169 \text{ Å}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Z=4 {NaCl}

Atomların konumu:

Na	0.0000	0.0000	0.0000
Na	0.0000	0.5000	0.5000
Na	0.5000	0.0000	0.5000
Na	0.5000	0.5000	0.0000
Cl	0.0000	0.0000	0.5000
Cl	0.0000	0.5000	0.0000
Cl	0.5000	0.0000	0.0000
Cl	0.5000	0.5000	0.5000

Halit yapının birim hücrede dört sodyum ve dört klor atomu vardır. Halit yapısına sahip tüm malzemeler için, Z=4'dür. Bu yapıda, her bir atom, düzenli bir oktahedron'un köşelerinde birbirlerine zıt yönlerde bulunan altı atom tarafından çevrelenir [17]. Halit yapısının Crystallmaker programından elde edilmiş bir görüntüsü Şekil 2.4'de gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Halit yapının kristal yapısı

2.2.5. Rutil yapı

Rutil yapısına sahip kristallerin genel formülü MX_2 şeklindedir. Gruba adını veren rutil minerali, titanyum dioksit (TiO_2) tarafından kullanılan yapılardan biridir. TiO_2 'nin karşılaşılan yaygın bir formuda anatase diye adlandırılır. Bu yapının,

Birim hücresi: tetragonal

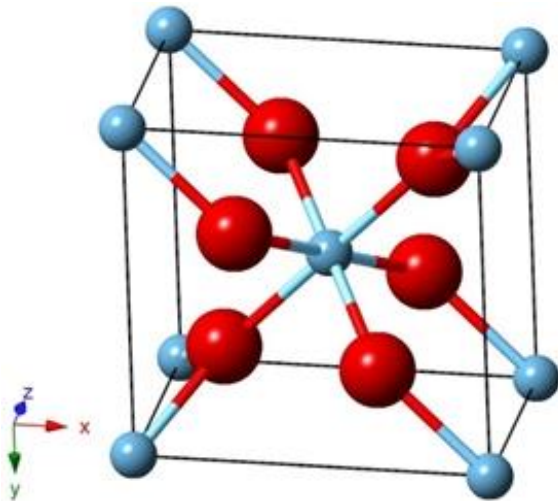
Örgü parametresi: $a = b = 4.65178 \text{ \AA}$, $c = 2.96991 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

$Z=2 \{TiO_2\}$

Atomların konumları:

Ti	0.5000	0.5000	0.5000
Ti	0.0000	0.0000	0.0000
O	0.6951	0.6951	0.0000
O	0.1951	0.8049	0.5000
O	0.3049	0.3049	0.0000
O	0.8049	0.1951	0.5000

Rutil yapının birim hücresinde TiO_2 'nin iki molekülü vardır. Yani rutil yapıyı kullanan bütün malzemeler için, $Z=2$ 'dir. Bu yapıda, her bir titanyum atomu bir oktahedron'un köşelerinde bulunan altı oksijen atomu tarafından çevrelenmiştir [17]. Rutil yapının Crystallmaker programından elde edilmiş bir görüntüsü Şekil 2.5'de gösterilmiştir. Bu yapı, yaygın olarak MX_2 formülüne sahip pek çok oksit ve florit tarafından kullanılır.



Şekil 2.5. Rutil yapının kristal yapısı

2.2.6. Florit yapı

Florit yapısına sahip kristallerin genel formülü MX_2 şeklindedir. Gruba adını veren florit minerali kalsiyum florit (CaF_2)'dir ve aynı zamanda fluorspar olarak da adlandırılır. Bu yapının,

Birim hücresi: kübik

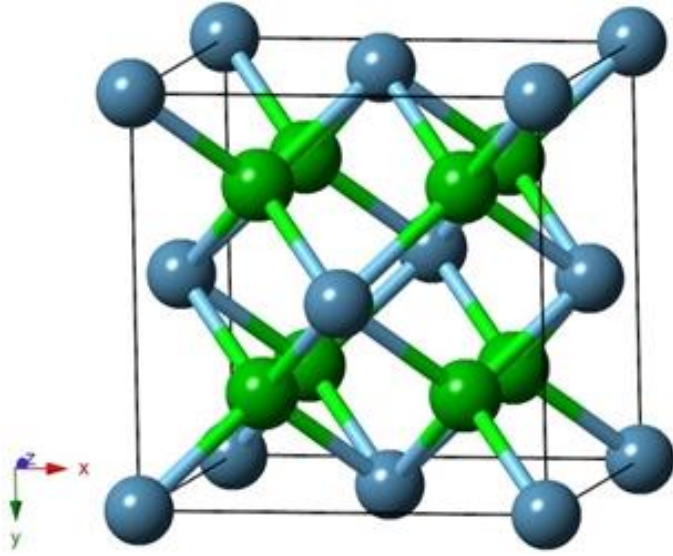
Örgü parametresi: $a = b = c = 5.51605 \text{ Å}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

$Z=4 \{CaF_2\}$

Atomların konumları:

Ca	0.0000	0.0000	0.0000
Ca	0.0000	0.5000	0.5000
Ca	0.5000	0.0000	0.5000
Ca	0.5000	0.5000	0.0000
F	0.7500	0.2500	0.2500
F	0.2500	0.7500	0.7500
F	0.7500	0.7500	0.7500
F	0.2500	0.2500	0.2500
F	0.2500	0.2500	0.7500
F	0.7500	0.7500	0.2500
F	0.2500	0.7500	0.2500
F	0.7500	0.2500	0.7500

Birim hücresinde dört kalsiyum ve sekiz flüorine atomu vardır. Birim hücrede CaF_2 'nin moleküllerinin sayısı dört'dür. Bu yüzden florit yapısına sahip bütün bileşikler için, $Z=4$ 'dür. Bu yapıda, her bir kalsiyum atomu, bir kübün köşelerinde sekiz florin atomu tarafından çevrelenir. Her bir florin atomu da, bir tetrahedronun köşelerinde yer alan dört kalsiyum atomu tarafından çevrelenir [17]. Florit yapının Crystalmaker programından elde edilmiş bir görüntüsü Şekil 2.6'de gösterilmiştir.



Şekil 2.6. Florit yapının kristal yapısı

2.3. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

Malzemelerin tüm özelliklerini elektronların ve iyonların birbirleri ile olan etkileşmelerini inceleyerek türetebiliriz. Bu etkileşim, çok cisimli Schrödinger denklemi ile tanımlanır.

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = E\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (2.1)$$

Born-Oppenheimer yaklaşımı ile elektronların ve çekirdeğin hareketleri birbirinden ayrıştırılır. Sistemdeki elektronların Hamiltonyen'i atomik birimlerde Eş. 2.2'deki gibidir.

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{H}_{ee} + \hat{H}_{dış} \quad (2.2)$$

burada

$$\hat{T} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 \quad (2.3)$$

$$\hat{H}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.4)$$

$$\hat{H}_{dış} = \frac{1}{2} \sum_\alpha \sum_i \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} + \hat{V}_{atan}(\vec{r}) \quad (2.5)$$

Yukarıda verilen $\hat{T}$, $\hat{H}_{ee}$ ve $\hat{H}_{dlş}$ operatörleri sırası ile kinetik enerji operatörü, elektron-elektron coulomb etkileşmesi ve atomun çekirdeği ile uygulanan alan arasındaki coulomb etkileşmesini kapsayan dış potansiyele karşılık gelir. $\vec{r}$ ve $\vec{R}$ koordinat vektörleri sırası ile elektron ve atomların pozisyonlarını simgeler. Z_α ise α atomunun valans sayısıdır. Ancak, bu denklemin doğrudan çözümü çok karmaşıktır. Problemi basite indirgeyebilmek için, temel giriş parametresi olarak N-elektronlu bir sistemin yük yoğunluğunu kullanan yoğunluk fonksiyoneli teorisi geliştirildi.

$$n(\vec{r}) = \int |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \quad (2.6)$$

2.4. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Maddenin doğası esasen elektronlar ve çekirdek tarafından belirlenir. Ab initio hesaplamaları kuantum mekaniksel seviyede malzeme özelliklerini tahmin edebilir ve deneysel metodlar yoluyla incelenmesi zor olan alanlara ışık tutar. Kuantum mekaniksel bir problemi çözmek için başlangıç noktası Eş. 2.7 ile verilen Schrödinger denklemidir.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.7)$$

burada $\hat{H}$, Hamiltonyen operatörü, Ψ , dalga fonksiyonu ve E ise enerji öz durumudur. Elektronlar ve çekirdekten oluşan bir sistem için, $\hat{H}$, Eş. 2.8'de olduğu gibi açıklanabilir.

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2M_I} \sum_I \nabla_I^2 + \sum_{i < j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{i,l} \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{i,l} \frac{Z_I Z_J e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (2.8)$$

burada ilk iki terim, elektron ve çekirdeğin kinetik enerji terimleri, son üç terim ise sırası ile elektron-elektron, elektron-çekirdek ve çekirdekler arası Coulomb etkileşmeleridir. Çekirdek, elektronlardan çok daha ağır olduğundan dolayı çekirdeğin kinetik enerjisi, elektronik dalga fonksiyonları hesaplanırken ihmal edilebilir ve çekirdek ile elektronların hareketi birbirinden ayrıştırılabilir. Bu tarz bir yaklaşım, Born-Oppenheimer yaklaşımı olarak adlandırılır. Bu yaklaşımda, enerjiye iyon katkısı, elektronlar üzerinde bir dış potansiyelin olduğu durumdaki gibi ele alındı. Böylece, Hamiltonyen Eş. 2.9'dakine benzer bir form alabilir.

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{i\check{c}} + \hat{V}_{dış} + E_{\check{c}ekirdek} \quad (2.9)$$

burada $\hat{T}$, elektronlar için kinetik enerji operatörü, $\hat{V}_{i\check{c}}$, elektron-elektron etkileşimi, $\hat{V}_{dış}$, çekirdekten elektron üzerine hareket eden potansiyel ve $E_{\check{c}ekirdek}$ ise klasik çekirdek etkileşmesinin toplamıdır. Eğer atomik birimler ($m_e = e = \hbar = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 1$) olarak kabul edilirse, bu üç terim, aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$\hat{T} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla^2 \quad (2.10)$$

$$\hat{V}_{i\check{c}} = \sum_{i<j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.11)$$

$$\hat{V}_{dış} = \sum_{i,l} V_l(|\vec{r}_i - \vec{R}_l|) \quad (2.12)$$

2.5. Hohenberg-Kohn Teoremi

Hohenberg-Kohn Teoremi [18] taban durum elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak açıklanabilen çok elektronlu bir sistemin taban durum özelliklerini kanıtlar. *Reductio ad absurdum* tarafından ispatlanan bu teorem, başvuru bir sabit değer ile $V_{dış}$ dış potansiyeli ve taban durum elektron yoğunluğu arasında bire-bir eşleşmenin olduğunu gösterir. Dış potansiyel Hamiltonyen'i belirlediğinden dolayı, tüm sistemin taban durumu, elektron yoğunluğunun bilinmesi ile açıklanabildi. İlave olarak, Hohenberg-Kohn teoremi, evrensel bir $n(\vec{r})$ fonksiyonunu da tanımlar.

$$F[n] = \langle \Psi | T + \widehat{H}_{ee} | \Psi \rangle \quad (2.13)$$

Doğru bir taban durum yoğunluğunda toplam enerji, çok cisimli sisteme karşılık gelen minimum bir değere sahiptir ve bu minimum değer, Eş. 2.14 ile verilen taban durum enerjisidir.

$$E[n(\vec{r})] = F[n(\vec{r})] + \int d\vec{r}_n(\vec{r}) V_{dış}(\vec{r}) \quad (2.14)$$

Genel olarak teoremler, devrimsel bir görüş sağlarlar. Bu sayede bilim adamları, sadece yoğunluk fonksiyoneline bağlı olan evrensel bir fonksiyon içeren çok cisimli Schrödinger denklemini pas geçebilir. Çok cisimli dalga fonksiyonlarını çözmenin yerine, problem, çeşitli $n(\vec{r})$ yük yoğunlukları ile enerji fonksiyonunu minimize etmek için asgari seviyeye indirgenebilir. Kesin fonksiyonu bulmak çok zor olduğundan dolayı, asıl gayretimiz, iyi tanımlanmış varsayımlarla evrensel fonksiyonlar için yaklaşımlar bulmak olmalıdır.

2.6. Kohn-Sham Denklemi

Kohn-Sham denklemi [19] fikri evrensel bir $F[n(\vec{r})]$ fonksiyonu oluşturmak için ortaya atıldı. Bu fonksiyon Eş. 2.15’de görüldüğü gibi üç bölümden oluşmaktadır.

$$F[n(\vec{r})] = T_S[n(\vec{r})] + \frac{1}{2} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + E_{xc}[n(\vec{r})] \quad (2.15)$$

burada $T_S[n]$, birbirleri ile etkileşim halinde olmayan elektron gazının kinetik enerjisidir. Birbirleriyle etkileşim halinde olmayan gaz, etkileşimli sistemlerdeki gibi aynı taban durum yoğunluğuna sahiptir. $T_S[n]$, dalga fonksiyonlarında olduğu gibi orbitallerin Slater determinantını kullanarak oluşturulmuştur. Değiş tokuş korelasyon enerji fonksiyonu $E_{xc}[n(\vec{r})]$, Eş. 2.15’de soldan ilk iki terim olan bütün kuantum mekaniksel ve coulomb çok cisimli etkileri ele geçirmek için uygulandı. Yavaşça değişen bir $n(\vec{r})$ için, değiş tokuş korelasyon enerjisinin Eş. 2.16’deki gibi yerelleşmiş bir forma sahip olduğu farz edilebilir.

$$E_{xc} = \int d\vec{r} n(\vec{r}) \epsilon_{xc}(n(\vec{r})) \quad (2.16)$$

burada $\epsilon_{xc}(n)$, n yoğunluklu bir elektron gazının elektron başına değiş-tokuş korelasyon enerjisidir ve bir elektron gazının parametrelerinden belirlenen değiş tokuş korelasyonu olan yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) olarak adlandırılır. Lagrange çarpan yöntemi, Eş. 2.17’de olduğu gibi bir elektronlu dalga fonksiyonlarının ortogonalleşmesine konu olan minimum toplam enerjiyi bulmak için kullanıldı.

$$L[n] = E_{top}[n] - \sum_{ij}^N \lambda_{ij} [\langle \phi_i | \phi_j \rangle - \delta_{ij}] \quad (2.17)$$

burada λ_{ij} , bir takım çarpandır. Dalga fonksiyonuna göre $L[n]$ 'nin kısmi türevi, sıfırdır. Sonuç olarak problem, bir dizi bir elektronlu Schrödinger benzeri denklemi (Kohn-Sham denklemi) çözmeye indirgenilmiştir.

$$\left\{-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{etki}(\vec{r})\right\}\psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\psi_i(\vec{r}) \quad (2.18)$$

burada

$$\hat{V}_{etki}(\vec{r}) = V_{dış}(\vec{r}) + \int d\vec{r}' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + \mu_{xc}(n(\vec{r})) \quad (2.19)$$

Eş. (2.19)'de son terim için, $\mu_{xc}(n)$, bir elektron gazında kimyasal potansiyelin değiş tokuş ve korelasyon kısmının tanımı gereğidir.

$$\mu_{xc}(n) = \frac{d(n\epsilon_{xc}(n))}{dn} \quad (2.20)$$

Son olarak, Kohn-Sham eşitliği için bulunan denklemlerin özetlenmesiyle Eş. 2.21'de verildiği gibi yoğunluk ifadesini tekrardan yazalım.

$$n(\vec{r}) = \sum_i^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.21)$$

Kohn-Sham şematiği, Hamiltonyenin yük yoğunluğu tarafından belirlendiği istikrarlı bir yöntemdir. Burada yük yoğunluğu, Hamiltonyen tarafından belirlenen dalga fonksiyonlarının bir ürünüdür. Problem, tekrarlanarak çözülebilir. Çözüm yakınsaklığa eriştiği zaman, toplam enerji, Eş. 2.22'deki gibi elde edilebilir.

$$E = \sum_i^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \vec{r} \int \vec{r}' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + \int d\vec{r} [\epsilon_{xc}(n(\vec{r}))]n(\vec{r}) \quad (2.22)$$

burada ϵ_i , Kohn-Sham denkleminin özdeğeridir. Kohn-Sham denkleminin özdeğer ve özfonksiyonları sadece matematiksel bir anlama sahiptir.

2.7. Basınç Kontrol Teknikleri

Değişken süper hücre geometrisine sahip sabit basınç simülasyonlarına, simetrideki değişim sonucu meydana gelen katı faz geçişini araştırmak için ihtiyaç duyulur. Sabit basınç Moleküler Dinamik (MD) metodu ilk olarak Andersen tarafından ileri sürülmüştür. Bu metod, simülasyon hücresinin hacminde meydana gelen izotop değişimine izin vermiştir. Böylece, hücrelerin büyüklüğü dinamik bir değişken olarak dikkate alınmıştır. Daha sonra, Parrinello ve Rahman tarafından bu metod çok iyi bir şekilde geliştirilmiştir. Metod, dışarıdan uygulanan stress ve basınç nedeniyle simülasyon süper hücrelerinin şeklindeki değişmeyi dikkate alır. Parrinello-Rahman metodda, katı-katı faz geçişi için çekirdeklenme, simülasyonun sonlu büyüklüğünü hesaba katmaz ve böylece metod geçiş basıncını fazlasıyla tahmin eder. Periyodik bağ koşullarını kullanmaktan dolayı ortaya çıkan zorlukların üstesinden gelmek için ve daha gerçekçi hesaplamaları performe etmek için, yeni simülasyon teknikleri geliştirilmiştir.

2.7.1. Andersen metodu

Bu metodda, simülasyon hücresinin hacmi dinamik bir değişkendir ve simülasyon hücresinin, şeklinde bir değişiklik olmadan hacminde değişiklik yapmasına izin verilir. Aynı zamanda şeklinin sabit kalması dinamik analizleri daha kolay hale getirir. Ancak, bu metod, faz geçişi altında çalışılan malzemeler için çok faydalı değildir.

2.7.2. Parrinello-Rahman metodu

Parrinello Rahman metod'da, bir simülasyon hücresi, şeklini ve hacmini değiştirebilir. Böylece, sistemin iç zor'u, dışarıdan uygulanan zor'a eşit olabilir. Dinamik değişkenler olarak kabul edilen simülasyon hücresinin örgü vektörleri ($\vec{a}$, $\vec{b}$ ve $\vec{c}$), $\Omega = \det \vec{h} = \vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}$ ile verilen simülasyon hücre hacmindekine benzer şekilde tanımlanabilir. O zaman, parçacıkların konumu, ölçeklenmiş koordinatlar cinsinden aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\vec{S}: r_i = \zeta_i \vec{a} + \eta_i \vec{b} + \xi_i \vec{c} = \vec{h} \vec{S}_i \quad (2.23)$$

burada $\vec{S}_i$, 0 ile 1 arasında değişen bileşenlere (ζ_i, η_i, ξ_i) sahiptir. Lagrangian eşitliği Eş. 2.24'deki gibi yazılabilir.

$$L = \frac{1}{2} \sum m_i \dot{\vec{S}}_i \vec{G} \dot{\vec{S}}_i - \sum_i \sum_{i>j} \varphi(r_{ij}) + \frac{1}{2} W Tr(\vec{h}^t \dot{\vec{h}}) - P_{dış} \Omega \quad (2.24)$$

burada $\vec{G} = \vec{h}^t \vec{h}$, ölçeklenmiş koordinatlarda ölçülmüş mesafeleri orijinal koordinatlarda ölçülmüş mesafelere döndüren bir fonksiyon olan metrik bir tensördür. $\varphi(r)$, eş potansiyel, $P_{dış}$, dış hidrostatik basınç, $\vec{h}^t$, $\vec{h}$ matrisinin transpozu ve W ise hayali kütle veya $\vec{h}$ hücresinin zaman skalasını kontrol eden eylemsizlik parametresidir. Aşağıdaki gibi tanımlanan hareket denklemi, $\vec{h}$ 'ın varyasyonları arasındaki ilişkiyi verir. Bu varyasyonlar, π mikroskobik tensor ve dış basınçtır.

$$\ddot{\vec{S}} = m_i^{-1} \sum \chi(\vec{r}_{ij}) (\vec{S}_i - \vec{S}_j) - \vec{G}^{-1} \dot{\vec{G}} \dot{\vec{S}}_i \quad (2.25)$$

$$\ddot{\vec{h}} = W^{-1} (\pi - P_{dış}) \sigma \quad (2.26)$$

Burada $\chi(r)$, $-\frac{d\varphi}{dr}$ dir. σ matrisi, $\sigma_{ij} = \frac{\delta\Omega}{\delta\vec{h}_{ij}}$ şeklinde elementlere sahiptir ve π matrisi Eş.

2.27 olduğu gibi iki öğeli (dyadik) tensor notasyonu şeklinde verilir ve $\vec{v}_i = \vec{h} \dot{\vec{S}}_i$ şeklindedir.

$$\Omega\pi = \sum_i m_i \vec{v}_i \cdot \vec{v}_i + \sum_i \sum_{i<j} \chi(\vec{r}_{ij}) (\vec{r}_i - \vec{r}_j) (\vec{r}_i - \vec{r}_j) \quad (2.27)$$

Eş. 2.26 ve Eş. 2.27, periyodik bağ koşulları altında N tane parçacığa sahip dinamik simülasyon kutusunu (box) kontrol eder.

$\psi_i(\vec{r})$ Kohn-Sham dalga fonksiyonları, $\vec{h}$ hücresinde normalize edilir ve bu dalga fonksiyonları bağımsız alanlar değildirler. Dalga fonksiyonu $\vec{s} = \vec{h}^{-1} \vec{r}$ şeklinde ölçeklenmiş koordinatlarda ifade edilmeye ihtiyaç duyar. $\psi_i(\vec{r})$ orbitali Eş. 2.28'de olduğu gibi yazılabilir.

$$\psi_i(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \psi(\vec{h}^{-1} \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \psi(\vec{s}) \quad (2.28)$$

Birim hücrede sonuçlanan yük yoğunluğu Eş. 2.29'deki gibi verilir.

$$n(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega} n(\vec{s}) \quad (2.29)$$

Ölçeklenmiş alan $\psi(\vec{s})$ ve yük yoğunluğu $n(\vec{s})$, hücre serbestlik derecesi ile ilişkili olan dinamik değişkenlere bağlı değildir. Ancak orijinal $\psi(\vec{r})$, hücre hacmi $\Omega = \det \vec{h}$ 'nın normalize edilmesi yoluyla $\vec{h}$ hücre değişkenlerine bağlıdır.

Eş. 2.30'deki gibi ifade edilebilen Lagrangian, basınç kontrolü ile ab initio moleküler dinamiğinde kullanılır.

$$L = \mu \sum_i \int d\vec{s} |\psi_i(\vec{s})|^2 + \frac{1}{2} \sum_j M_j (\dot{\vec{S}}_j^i G \dot{\vec{S}}_j) - E[\{\psi_i\}, \{\vec{h} \vec{S}_j\}] + \sum_{il} \Lambda_{il} (\int d\vec{s} \psi_i^*(\vec{s}) \psi_l(\vec{s}) - \delta_{ij}) + \frac{1}{2} \text{WTr}(\dot{\vec{h}}^t \dot{\vec{h}}) - P_{\text{ext}} \Omega \quad (2.30)$$

Eş. 2.30, simülasyon hücresi $\vec{h}$ 'ın örgü vektörleriyle ilişkili olan dokuz tane serbestlik derecesi içerir. $E[\{\psi_i\}, \{\vec{h} \vec{S}_j\}]$, DFT-LDA enerji fonksiyonudur ve δ , birim matristir. M_j , çekirdeğin kütlesidir.

2.8. Birch-Murnaghan Durum Denklemleri

Fizik ve termodinamikte durum denklemi farklı durumlar arasındaki ilişkiyi anlatır. Daha önemlisi durum denklemi verilen bir takım fiziksel şartlar altında maddenin durumunu tanımlayan termodinamik bir denklemdir. Durum denklemi, sıcaklık, basınç, hacim veya iç enerjisindeki durumlarla ilgili olan iki veya daha fazla durum fonksiyonu arasında matematiksel bir ilişki sağlayan temel bir denklemdir. Durum denklemi akışkanların, katıların ve hatta yıldızların dahi özelliklerini tanımlamak için faydalıdır.

Sürekli ortamlar mekaniğinde katıları modellemek için uygun olan durum denklemi doğal olarak ideal gaz kanunundan oldukça farklıdır. Katı malzeme belirli bir V_0 denge hacmine sahiptir. Hacimde olduğu gibi kuadratik olarak artan enerji, küçük bir miktar olması gereken değerden azalır ya da artar. Yüksek basınç çalışmalarında en yaygın bir şekilde kullanılan durum denklemi sonlu zincir teorisine dayanan üçüncü derece Birch-Murnaghan durum denklemdir ve aşağıda olduğu gibi hacmin fonksiyonu olarak verilir.

$$P(V) = \frac{3B_0}{2} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \left\{ \left[1 + \frac{3}{4} (B'_0 - 4) \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\} \quad (2.31)$$

Burada V_0 denge hacmi, B_0 ve B'_0 sıfır sıcaklık ve basınçta sırasıyla bulk modülü ve bulk modülünün basınca göre türevidir. $P = dV / dE$ niceliğini kullanarak Eş. 2.31'ği tekrardan yazarsak

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right\} \quad (2.32)$$

elde edilir. Bu denklem öncelikle hacmin bir fonksiyonu olarak tanımlanabilen bir sistemin iç enerjisindeki toplam enerji hesaplamalarında kullanıldı.

Durum denkleminde enerji-hacim verileri fit edilerek denge durumunda, Gibbs serbest enerjisi, bulk modülü ve bulk modülünün basınca göre türevi elde edildi [20,21]

2.9. Düzlem-Dalga Pseudopotansiyel Hesaplamaları

DFT hesaplamalarında daha iyi sonuç elde etmek için, esas çabalardan birisi, son derece etkin ve kullanımı kolay uygulamaların geliştirilmesidir. Periyodik sınır koşulları bir sisteme uygulanıldığı zaman Kohn-Sham denklemini çözmek için düzlem dalgaları kullanmak uygundur. Ancak, çekirdek bölgesinde valans dalga fonksiyonlarının salınım koşulları büyük miktarda düzlem dalgaya gereksinim duyar. Bu da hesaplamaların aşırı derecede yavaşlamasına sebep olur. Bu durumun üstesinden gelmek için pseudopotansiyel metodu kullanarak yapılan çözüme ihtiyaç duyulur.

2.9.1 Ab-initio pseudopotansiyel metodu

Pseudopotansiyel yaklaşımı, bir atomun, çekirdek bölgesinde bulunan elektronlarının, bağlanma ve düşük enerji uyarılması konusunda atomik çevreye eylemsiz kalmasıdır. Çekirdek bölgesinde, valans dalga fonksiyonu hızlı bir şekilde salınır ve hesaplamada çok sayıda düzlem dalgaya ihtiyaç duyar. Pseudopotansiyel yaklaşım, çekirdeğin iç bölgesinde düzgün ve çekirdeğin dış bölgesinde tüm elektron dalga fonksiyonları ile çakışan bir dalga fonksiyonu için yedek potansiyel üretmek amacıyla uygulanır. Ab initio pseudopotansiyel,

yoğunluk fonksiyoneli teorisi ile çekirdek-elektron durumlarını hesaplar ve deneysel verilere fit etmeksizin pseudopotansiyeller oluşturur. Bu ab initio potansiyeller, çekirdek yarıçapı (r_c)'nın ayarlanması ile farklı kimyasal ortamlar altında iyi bir hassasiyetle pürüzsüz olacak şekilde tasarlanmıştır. Pseudopotansiyel üretmek için yöntem, norm-koruyucu metod yoluyla olur [22-23]. Bu tip pseudopotansiyel aşağıdaki şartlara uyar.

(1) Pseudo dalga fonksiyonu hiç nod içermez ve düz fonksiyon genişlemede sadece birkaç düzlem dalgaya ihtiyaç duyar.

(2) Pseudo dalga fonksiyonu (PS), seçilen r_c çekirdek yarıçapından başka tüm elektron dalga fonksiyonlarına (AE) eşittir.

$$\Phi_l^{PS}(r) = \Phi_l^{AE}(r), \quad r > r_c; \quad (2.33)$$

(3) Valans pseudopotansiyeli ve tüm elektron özdeğerleri eşittir.

$$\epsilon_l^{PS} = \epsilon_l^{AE}; \quad (2.34)$$

(4) İki dalga fonksiyonu için r_c içinde birbirine yakın olan yükler eşittir.

$$\int_0^{r_c} dr |\Phi_l^{PS}(r)|^2 = \int_0^{r_c} dr |\Phi_l^{AE}(r)|^2 \quad (2.35)$$

son şart, bu iki durumla da uyuşan saçılma özelliklerini sağlar. Diğer bir ifadeyle, r yarıçaplı bir kürenin içinde bulunan aynı şekilde entegre olmuş yüklere sahip olan dalga fonksiyonları, r yarıçapında benzer enerji değişimine sahiptir. $r > r_c$ durumunda Φ^{PS} , ϕ_l^{AE} 'ye eşit olduğundan dolayı pseudopotansiyel ve tüm elektron dalga fonksiyonlarının saçılma özellikleri, $r > r_c$ durumunda da aynı enerji değişimine sahiptir. Böylece, pseudopotansiyelin, dış potansiyelin değiştirildiği diğer atomik çevrelerde dönüştürülebilir olduğu beklenir. Her bir açısız momentum için farklı bir pseudopotansiyele ihtiyaç duyulur. Bilindiği üzere, pseudopotansiyeller, uzun menzilli yerel kısım ve kısa menzilli yarı-yerel kısım şeklinde ayrılır.

$$\hat{V}_l(\vec{r}) = V_{local}(\vec{r}) + \sum_{lm} |Y_{lm}\rangle \delta V_l(r) \langle Y_{lm}| \quad (2.36)$$

burada V_{local} , r^{-1} şeklinde azalan coulomb-tipi bir potansiyeldir. İkinci terim ise yarı yerel potansiyeldir. Bu tip potansiyellerin hesabı hem yorucu hem de zaman alıcıdır. Daha uygun bir yol, Kleinman ve Bylander [24] tarafından, pseudopotansiyel için yerel olmayan formu kullanarak üretildi.

$$\hat{V}_l(\vec{r}) = V_{local}(\vec{r}) + \sum_{lm} \frac{|\psi_{lm}^{PS} \delta V_l\rangle \langle \delta V_l \psi_{lm}^{PS}|}{\langle \psi_{lm}^{PS} | \delta V_l | \psi_{lm}^{PS} \rangle} \quad (2.37)$$

burada $|\psi_{lm}^{PS}\rangle$, referans durumu için atomik pseudo-dalga fonksiyonudur. Bu yerel olmayan kısım, yarı yerel teriminden daha etkin bir şekilde hesaplanır. Ek olarak, çözüm, ya ters uzayda ya da gerçek uzayda ölçülebilir. Gerçek uzay hesaplamalarında, matris elementi sadece r_c çekirdek yarıçapında ölçülmeye ihtiyaç duyar. Daha büyük sistemler için, yerel olmayan formun hesabı, gerçek uzayda ters uzaydakinden daha hızlıdır.



3. MATERİYAL ve METOD

Tezin bu bölümünde, hesaplamalarda kullanılan Siesta paket programı, KPLOT programı, Crystalmaker yazılımı ve izlenilen yöntemle ilgili kısa bilgiler verilmiştir.

3.1. Rutil-tipi Bileşiklerin Kristal Yapısı

Rutil-tipi yapıya sahip kristallerin genel formülü, MX_2 şeklindedir. Rutil-tipi bileşiklerin temel yapısı titanyum dioksit (TiO_2) olarak bilinir. Literatürde yaygın olarak görülen diğer bir formu ise Anatase'dir. Çevre koşullarında rutil-tipi malzemeler uzay grubu $P4_2/mnm$ olan tetragonal yapıda kristalleşir. Örgü parametreleri $a = b = 4.65178 \text{ Å}$, $c = 2.96991 \text{ Å}$ 'dur. TiO_2 'nin atom numarası ise $Z=2$ dir ve bu atomlar aşağıdaki pozisyonlara yerleşmiştir.

Ti: 0.0,0.0,0.0;

Ti: 0.5,0.5,0.5;

O: 0.3,0.3,0.0;

O: 0.8,0.2,0.5;

O: 0.7,0.7,0.0;

O: 0.2,0.8,0.5;

TiO_2 'nin birim hücresinde 2 molekül (6 atom) vardır. Yani rutil tipi yapıların hepsi için $Z=2$ dir. Bu yapıda her bir Titanyum atomu bir octahedron'un köşelerinde bulunan 6 oksijen atomu tarafından çevrelenmiştir. Rutil-tipi yapının birim hücresiyle birlikte Crystalmaker programından alınmış görüntüsü Şekil 3.1'de verilmiştir. Ayrıca TiO_2 için crystalmaker programından alınmış, veriler aşağıdaki gibidir.

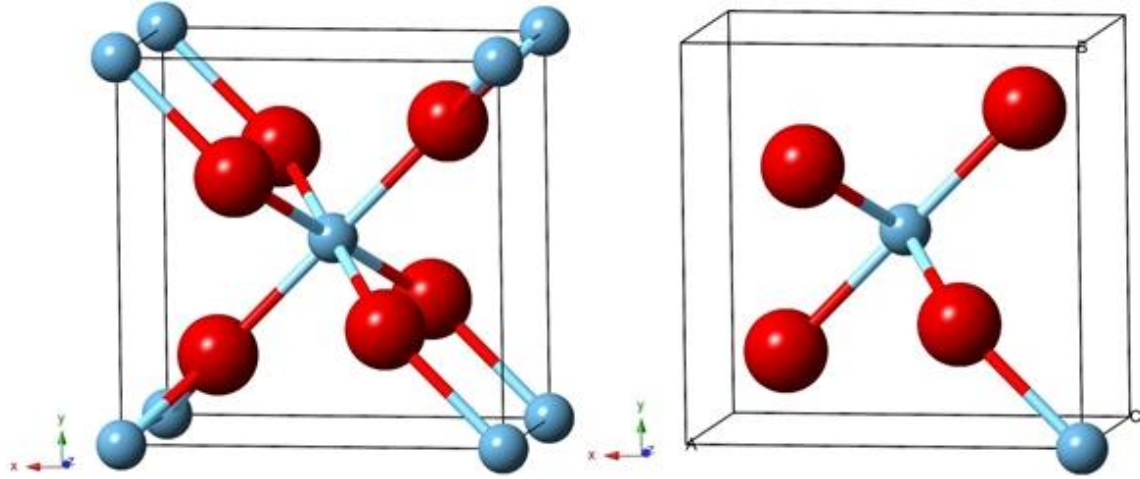
Yoğunluk (kg/m^3) = 4129.0347

Birim Hücre Hacmi (Å^3) = 64.2662

Atom Yoğunluğu ($atoms/\text{Å}^3$) = 0.0934

Dolu alan (Å^3) = 33.217 (51.69%)

Boş alan (Å^3) = 31.049 (48.31%)



Şekil 3.1. Rutil-tipi TiO_2 bileşiğinin birim hücresiyle birlikte kristal yapısı

3.2. Siesta Metodu

Siesta (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) [25-27] molekül ve katıların elektronik yapı hesaplamalarını ve ab initio moleküler dinamik simülasyonlarını hızlı ve verimli bir şekilde yerine getiren bir metoddur. Program yerel yoğunluk yaklaşımı ve genelleştirilmiş gradyant yaklaşımındaki Kohn-Sham yoğunluk fonksiyoneli metodunu, norm-conserving pseudopotansiyeller ve atomik orbitallerin lineer birleşimini kullanır. Ayrıca Siesta metodunu kullanarak toplam enerji, bant yapısı, kısmi ve toplam durum yoğunluğu, stress, atomik kuvvet, yük yoğunluğu, elektrik dipol moment, Mullikan populasyonu ve bizim de çalışmalarımızda kullanmış olduğumuz basınca bağlı moleküler dinamik hesaplamaları yapılabilir.

Siesta metod ile bu hesaplamalar yapılırken pseudopotansiyeller (*.psf uzantılı) ve *.fdf (flexible data format) uzantılı giriş dosyasını kullandık. Bu giriş dosyasında atomların konumları, süperhücre, örgü sabitleri, atomik pozisyonlar ve ab initio simülasyonlarının diğer şartları bulunmaktadır.

Pseudopotansiyel: Elektron ve iyonların birbirleri ile olan etkileşimleri Kleinman Bylander formundaki norm-conserving pseudopotansiyeller tarafından tanımlanır. Pseudopotansiyeller, her element için Siesta paket içerisinde bulunan atom programı kullanılarak elde edilebileceği gibi Siesta'nın kendi resmi sitesinde LDA ve GGA gibi farklı değiş tokuş-korelasyon enerji fonksiyonları için hazır olarak da bulunmaktadır. Atom

programı ile pseudopotansiyeller üretilirken Troullier-Martins tipi pseudopotansiyel kullanılır. Ancak bu üretilen pseudopotansiyeller test edildikten sonra kullanılmalıdır.

Basis Set: Basis setlerin düzlem dalgalardan farkı ortogonal olmayışıdır. Her bir atomik durum için sayısal atomik orbitaller (NAO's) yerleştirilir. Sayısal atomik orbitaller, pseudoatom için Schrödinger denkleminin radyal kısmı çözülerek bulunur. Single-Zeta (SZ) ve Double Zeta (DZ) olmak üzere iki tip orbital vardır. Bu basis setler, giriş dosyasına manuel olarak eklenebileceği gibi program tarafından otomatik olarak da hesaplanabilmektedir. Eğer bu basis setleri giriş dosyasına manuel olarak girersek, program bu basis setleri hesaplamak için ekstra süre harcamamış olacaktır. Bu da bize zaman kazandırmış olacaktır. Kullanmış olduğumuz basis setler malzeme için ne kadar uygun olursa o kadar iyi sonuç alabiliriz. Şimdi kullanmış olduğumuz bazı basis setlere bakalım.

XC Fonksiyonu: LDA ve GGA yaklaşımları kullanılabilir. Bu tez çalışmasında hem LDA hem de GGA yaklaşımları kullanılmıştır.

XC Authors: LDA yaklaşımı için CA (Ceperley and Alder) [28], PZ (Perdew-Zunger) [29] ve PW92 (Perdew-Wang-92) [30], GGA yaklaşımı için PBE (Perdew-Burke-Enzerhof) [31], RPBE (Revised Perdew-Burke-Enzerhof), revPBE (Revised Perdew-Burke-Enzerhof), WC (Wu-Cohen) [32], PBEsol (Perdew-Burke-Enzerhof for solids), LYP (Lee-Yang-Parr) [33] ve BLYP (Becke-Lee-Yang-Parr) [33-34] kullanılır. Biz çalışmamızda LDA yaklaşımı için CA ve GGA yaklaşımı için PBE'yi kullandık.

Kuvvetler: Hellman-Feynman teoreminden yararlanılarak hesaplanır.

Moleküler Dinamik (MD): Yapısal optimizasyonlar için farklı seçenekler kullanılabilir.

Bunlar:

- ✓ CG (Koordinat optimizasyonu)
- ✓ ParrinelloRahman (Basınç Kontrolü)
- ✓ NoseParrinelloRahman (Sıcaklık ve Basınç kontrolü)
- ✓ Nose (Sıcaklık kontrolü)
- ✓ Anneal (İstenilen sıcaklık ve basınca ulaşma)

şeklinde. Bu tez çalışmasında, yüksek basınç altında bazı XF_2 bileşikler çalışıldığından dolayı yapısal optimizasyon olarak LDA yaklaşımları için CG, GGA yaklaşımları için ParrinelloRahman'ı kullandık.

3.3. Değiş-Tokuş ve Korelasyon Enerji Fonksiyonları

Daha önceden ileri sürülen çok cisimli elektronik problemleri çözmek için sistemin toplam enerjisine dayanan metodlar, farklı katkılara bölünmüştür.

$$E[n] = T + V_{\text{dış}} + E_{\text{Hartree}} + E_{\text{xc}} \quad (3.1)$$

İlk üç terim gerçek sistemlerde olduğu gibi aynı $n(\vec{r})$ elektron yoğunluğuna sahip ikincil bir sistemi hesaba katarak açık bir şekilde çözüldü fakat son terim çözülemedi. Bu şekildeki bir sistemin çözümünü daha kolay hale getiren, değiş-tokuş korelasyon enerji terimi için uygun yaklaşımlar vardır. Bu yaklaşımlardan en yaygın kullanılanları yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) ve genelleştirilmiş gradyant yaklaşımı (GGA)'dır.

3.3.1. Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA)

Yerel yoğunluk yaklaşımının ana fikri, homojen bir elektron sisteminde bir $\vec{r}$ noktasında elektron başına değiş-tokuş korelasyon enerjisidir. Homojen olmayan bir elektronik sistem ile aynı elektron yoğunluğuna sahip olan $\epsilon_{\text{xc}}^{\text{LDA}}(n(\vec{r}))$, homojen olmayan bir elektron sisteminde bir $\vec{r}$ noktasında elektron başına değiş-tokuş korelasyon enerjisidir. Sistemin tüm hacim üzerinden yerel enerji terimlerinin integrali, değiş-tokuş korelasyon enerji fonksiyonunu verir.

$$\epsilon_{\text{xc}}^{\text{LDA}}(n(\vec{r})) = \int n(\vec{r}) \epsilon_{\text{xc}}^{\text{hom}}(n(\vec{r})) d\vec{r} \quad (3.2)$$

Eş. 3.2'de $\epsilon_{\text{xc}}^{\text{hom}}(n(\vec{r}))$ terimi, değiş-tokuş ve korelasyon kısımlarının ayrı ayrı toplamıdır. Değiş-tokuş kısmı Hartree-Fock yaklaşımı tarafından tamamen çözülebilir. Ancak, korelasyon kısmı analitik olarak çözülemeyebilir. Bu yüzden korelasyon için yaklaşımlar üretilmesi gerekir. LDA, korelasyon kısmı için genellikle beklenilenin altında sonuçlar

verirken değiş-tokuş kısmı için beklenilenin üstünde sonuçlar vermektedir. Her iki kısmın yanlışlıkları kısmen birbirini ortadan kaldırmaktadır.

Spin-polarize LDA, yerel spin yoğunluk yaklaşımı (LSDA) olarak refere edilmiştir [35] ve spin-polarize ifadesi tarafından oluşturulmuştur. Spin-polarize sistemler için değiş tokuş-korelasyon enerjisi Eş. 2.25'deki gibidir.

$$E_{XC}^{LDA}(n^{\uparrow}(\vec{r}), n^{\downarrow}(\vec{r})) = \int [n^{\uparrow}(\vec{r}) + n^{\downarrow}(\vec{r})] \epsilon_{XC}^{hom}(n^{\uparrow}(\vec{r}), n^{\downarrow}(\vec{r})) d\vec{r} \quad (3.3)$$

burada $n^{\downarrow}(\vec{r})$ aşağı yönlü spin elektronlarının yoğunluğudur ve $n^{\uparrow}(\vec{r})$, yukarı yönlü spin elektronlarının yoğunluğudur.

3.3.2. Genelleştirilmiş gradyant yaklaşımı (GGA)

Genelleştirilmiş gradyant teoremi (GGA), değiş tokuş-korelasyon fonksiyonları için dikkate alınan yoğun gradyant katkıları tarafından homojen olmayan durumları hesaba katar. Gradyant formunda fonksiyonun uygun bir tanımı [36] Eş. 3.4'deki gibi verilmiştir.

$$\begin{aligned} E_{XC}^{GGA}[n^{\uparrow}, n^{\downarrow}] &= \int d^3\vec{r} n(\vec{r}) \epsilon_{XC}(n^{\uparrow}, n^{\downarrow}, |\nabla n^{\uparrow}|, |\nabla n^{\downarrow}|, \dots) \\ &= \int d^3\vec{r} n(\vec{r}) \epsilon_X^{hom}(n) F_{XC}(n^{\uparrow}, n^{\downarrow}, |\nabla n^{\uparrow}|, |\nabla n^{\downarrow}|, \dots) \end{aligned} \quad (3.4)$$

burada F_{XC} , yoğunluk ve bu yoğunluğun farklı türevlerinin boyutsuz fonksiyonudur. ϵ_X^{hom} ise, $n(\vec{r})$ yoğunluklu polarize olmamış bir gaz sisteminin değiş tokuş enerjisidir. GGA, genellikle toplam enerji, atomizasyon enerjisi, enerji bariyeri ve yapısal enerji farklılıkları için gelişmeler sağlar [31].

3.4. KPLOT Programı

Rudolf Hundt tarafından yazılan KPLOT [37] programı kristal yapıları çizen ve analiz eden bir programdır. KPLOT programı .kpl uzantılı dosya ile çalışır. 1979 yılında ilk versiyonu yayınlanan yazılım daha sonraları güncelleştirilerek şimdiki halini almıştır. Ücretsiz bir

şekilde kullanıcıların hizmetine sunulmaktadır. KPLOT programının kullanım alanları aşağıdaki gibidir.

- ✓ Kristal yapı modellerini adım adım oluşturabilmek için farklı stratejilere sahiptir
- ✓ Aynı zamanda iki kristal yapı ile çalışma olanağı sağlar.
- ✓ İki kristal yapının karşılaştırılmasında bir araçtır.
- ✓ Top-çubuk modeli (ball-stick model), termal elipsoitler ve koordinasyon polyhedra'nın çiziminde,
- ✓ Simetri analizleri ve dönüşümünde, uzay grubu belirlemede,
- ✓ Atomlar arası mesafe, atomlar arası açı ve dönme açısını hesaplamada kullanılır.

3.5 CrystalMaker Programı

CrystalMaker yazılımı lisanslı bir üründür. Araştırmacılar bu yazılımı kullanabilmek için bir miktar ücret ödemektedir. Bu yazılım ile çalıştığımız farklı yapıların görüntülerini elde edebilir, yapıların atomik koordinatları hakkında verilere ulaşabiliriz. Ayrıca atomların birbirleri ile uzaklıkları, aralarındaki açılar, yoğunlukları, boşluk ve doluluk oranları hakkında da bize detaylı bilgi verir.

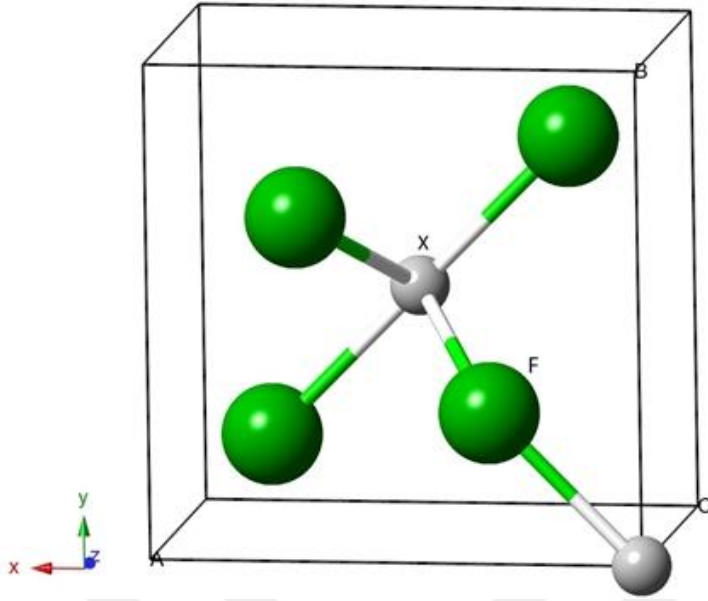
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. LDA Yaklaşımı ile CoF₂, FeF₂ ve NiF₂'de Gözlenen Yapısal Faz Geçişleri

Bu tez çalışmasında bazı XF₂ (X=Co, Fe ve Ni) bileşiklerinin yüksek basınç altında yapılarında meydana gelen faz dönüşüm mekanizması LDA yaklaşımı kullanılarak Siesta paket programı ile çalışıldı. XF₂, çevre şartlarında uzay grubu P4₂/mnm olan rutil-tipi (D_{4h}^{14} , Z=2) yapıda kristalleşir. Birim hücreleri iki X atomu ve dört flor atomu içerir. X atomları (0,0,0), $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ konumlarına, flor atomları ise $(x, x, 0)$, $(-x, -x, 0)$, $(\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2})$ ve $(\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2})$ konumlarına yerleşmiştir. Burada x değeri 0.3 civarındadır.

XF₂ bileşiklerinin rutil-tipi yapısı ilk olarak 0 GPa basınçta denge durumuna getirildi. Daha sonra basınç değeri CoF₂ için 168 GPa'ya kadar 6 şar 6 şar, FeF₂ için 168 GPa'ya kadar 4 er 4 er ve NiF₂ için 520 GPa'ya kadar 8 er 8 er kademeli olarak artırıldı. Basınç, CoF₂ için 90 GPa'dan 96 GPa'ya, FeF₂ için 132 GPa'dan 136 GPa'ya ve NiF₂ için 144 GPa'dan 152 GPa'ya artırıldığında XF₂'nin uzay grubu P4₂/mnm olan tetragonal rutil-tipi yapısının, uzay grubu Pnnm olan CaCl₂-tipi yapıya dönüştüğü gözlemlendi. Oluşan bu yeni yapının üzerine basınç uygulanmaya devam edildiğinde ise CoF₂ ve FeF₂ bileşikleri için başka faz geçişi elde edilmedi. Ancak NiF₂ için 352 GPa'dan 360 GPa'ya basınç değeri arttırıldığında, NiF₂'nin ortorombik CaCl₂-tipi yapısının uzay grubu C2/m olan monoklinik bir yapıya dönüştüğü gözlemlendi. Daha sonra NiF₂ için basınç değeri arttırılmaya devam edildi. Basınç, 424 GPa'dan 432 GPa'ya arttırıldığında ise bu monoklinik yapıdan uzay grubu P2₁/c olan başka bir monoklinik yapıya faz geçişi gözlemlendi. NiF₂ için basınç değeri arttırılmaya devam edilse de bu malzeme için başka faz geçişi elde edilemedi.

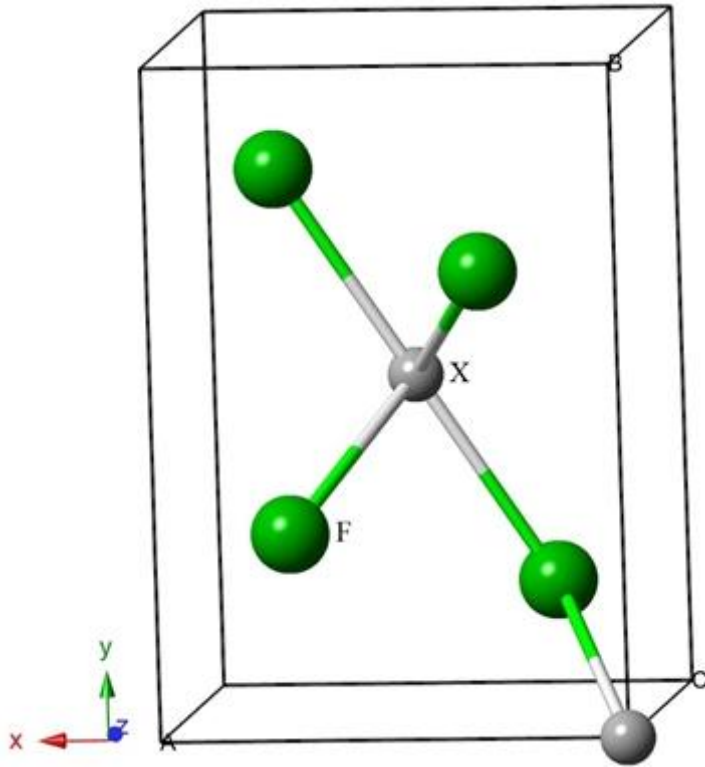
XF₂ bileşikler için elde edilen bu faz dönüşümleri KPLOT programı ile analiz edilerek belirlendi. KPLOT programı, malzemeye kademeli olarak uygulanan her basınç değeri için malzemenin uzay grubu ve örgü parametresi hakkında bize detaylı bilgi verir. KPLOT programından elde edilen bu değerler, Crystallmaker paket programına girilerek malzemelerin birim hücreleri elde edildi ve Crystallmaker programından elde edilen bir görüntüsü Şekil 4.1'de verildi. Şekilden de görüldüğü gibi rutil-tipi XF₂ bileşiklerin sıfır basınçta birim hücresinde 6 atom bulunmaktadır.



Şekil 4.1. 0 GPa basınçta XF_2 bileşiğinin tetragonal rutil-tipi yapısının birim hücresi

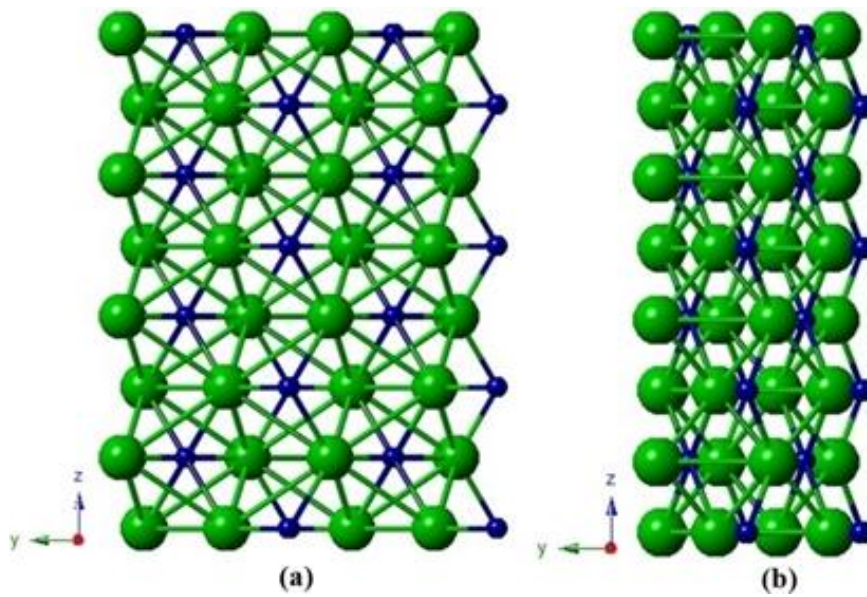
Crystallmaker paket programı ile elde edilen bu birim hücreden yararlanılarak sıfır basınçta Siesta simülasyonu ile her bir malzeme için 96 atomlu süper hücreler oluşturuldu ve bu süper hücrelerin XF_2 bileşiklerini temsil etmekte olduğu kabul edildi. LDA yaklaşımı çerçevesinde Conjugate Gradient metodu kullanılan bu simülasyonda, farklı minimizasyon adımları sonunda XF_2 bileşiklerinin uzay grubu $\text{P4}_2/\text{mmn}$ olan tetragonal rutil-tipi yapıları elde edildi. 96 atomlu bu süper hücreler KPLOT programı ile analiz edildi ve CoF_2 , FeF_2 ve NiF_2 kristalleri için sırasıyla örgü parametreleri $a = b = 4.3867$ ve $c = 2.9716 \text{ \AA}$, $a = b = 4.4011$ ve $c = 2.9129 \text{ \AA}$ ve $a = b = 4.3721$ ve $c = 3.0916 \text{ \AA}$ elde edildi.

Bu yapıya kademeli olarak artan basınçlar uygulanmaya devam edildikçe CoF_2 , FeF_2 ve NiF_2 kristalleri için sırasıyla 96 GPa, 136 GPa ve 152 GPa'da uzay grubu Pnnm olan ortorombik CaCl_2 -tipi yapıya dönüştüğü gözlemlendi. Elde edilen bu ortorombik yapı KPLOT programı ile analiz edildi ve örgü parametreleri CoF_2 , FeF_2 ve NiF_2 kristalleri için sırasıyla $a = 6.2914$, $b = 2.2490$ ve $c = 2.7660 \text{ \AA}$, $a = 5.3269$, $b = 2.2535$ ve $c = 3.0305 \text{ \AA}$ ve $a = 5.1623$, $b = 2.3214$ ve $c = 3.0871 \text{ \AA}$ elde edildi. Bu örgü parametreleri kullanılarak Crystallmaker programı ile ortorombik CaCl_2 -tipi yapının birim hücresi çizildi ve bir görüntüsü Şekil 4.2'de verildi. Şekilden de görüldüğü gibi bu yapının da birim hücresinde 6 atom bulunmaktadır.

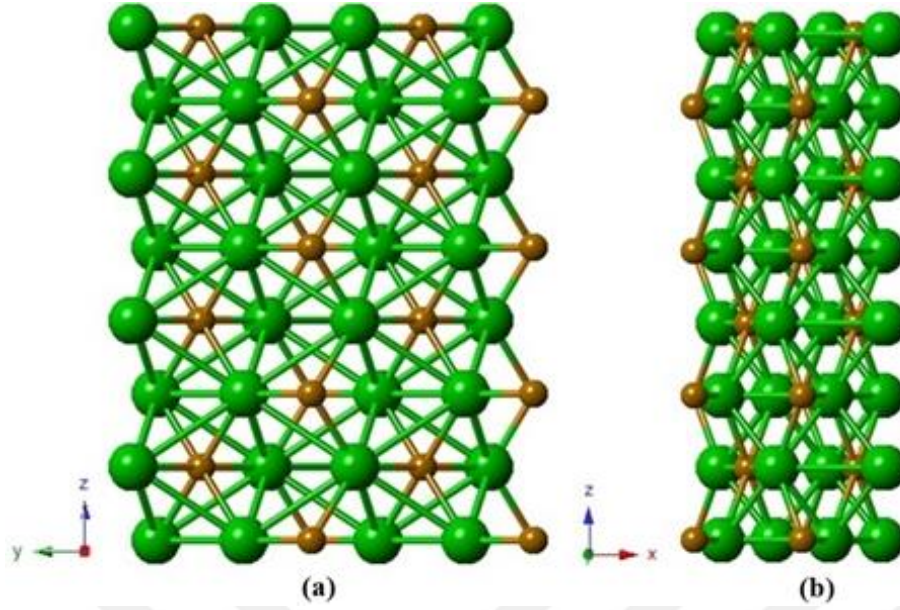


Şekil 4.2. XF_2 bileşiğinin ortorombik CaCl_2 -tipi yapısının birim hücresi

XF_2 'nin elde edilen bu ortorombik yapısı üzerine basınç değeri kademeli olarak arttırılmaya devam edildi. Ancak CoF_2 ve FeF_2 için başka faz geçişi elde edilemedi. Bu iki yapı için elde edilen 96 atomlu yapılar Crystalmaker programı ile incelendi ve görüntüleri Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'de verildi.

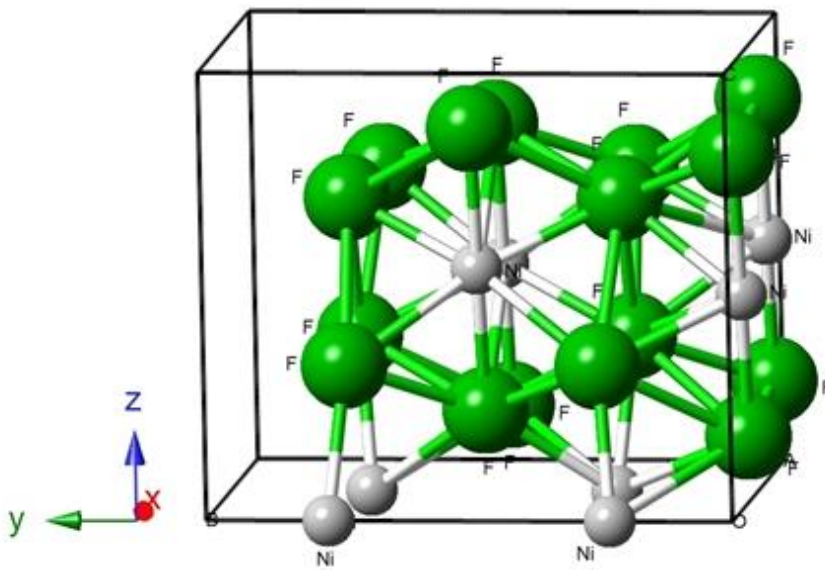


Şekil 4.3. CoF_2 bileşiğinin kristal yapıları a) 0 GPa ve b) 96 GPa



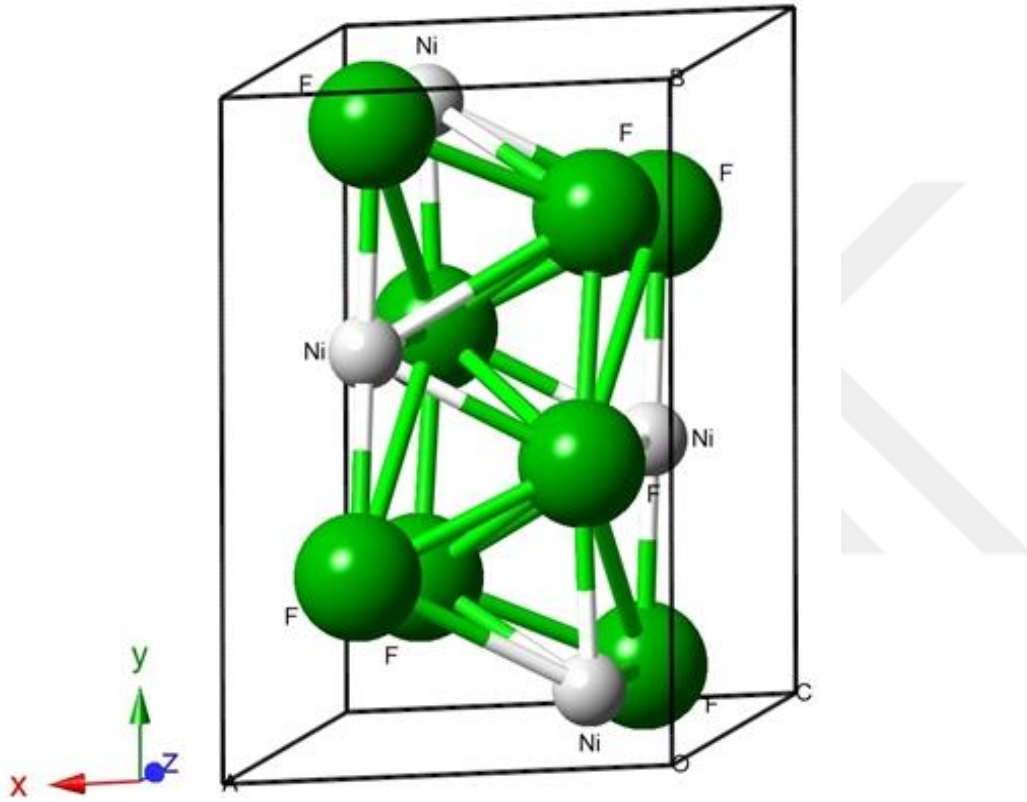
Şekil 4.4. FeF_2 bileşiğinin kristal yapıları a) 0 GPa ve b) 136 GPa

NiF_2 kristali için 152 GPa’da elde edilen ortorombik yapı üzerine kademeli olarak basınç değeri artırıldı ve 360 GPa’da uzay grubu $C2/m$ olan monoklinik bir yapıya dönüştüğü gözlemlendi. Elde edilen bu yapı KPLLOT programı ile analiz edildi ve örgü parametreleri $a = 4.1463$, $b = 5.8983$ ve $c = 5.0138 \text{ Å}$ bulundu. Bu örgü parametreleri Crystalmaker programına girilerek NiF_2 ’nin monoklinik yapısının birim hücresi elde edildi ve bir görüntüsü Şekil 4.5’de verildi. Bu yapının birim hücresinde 24 atom vardır.



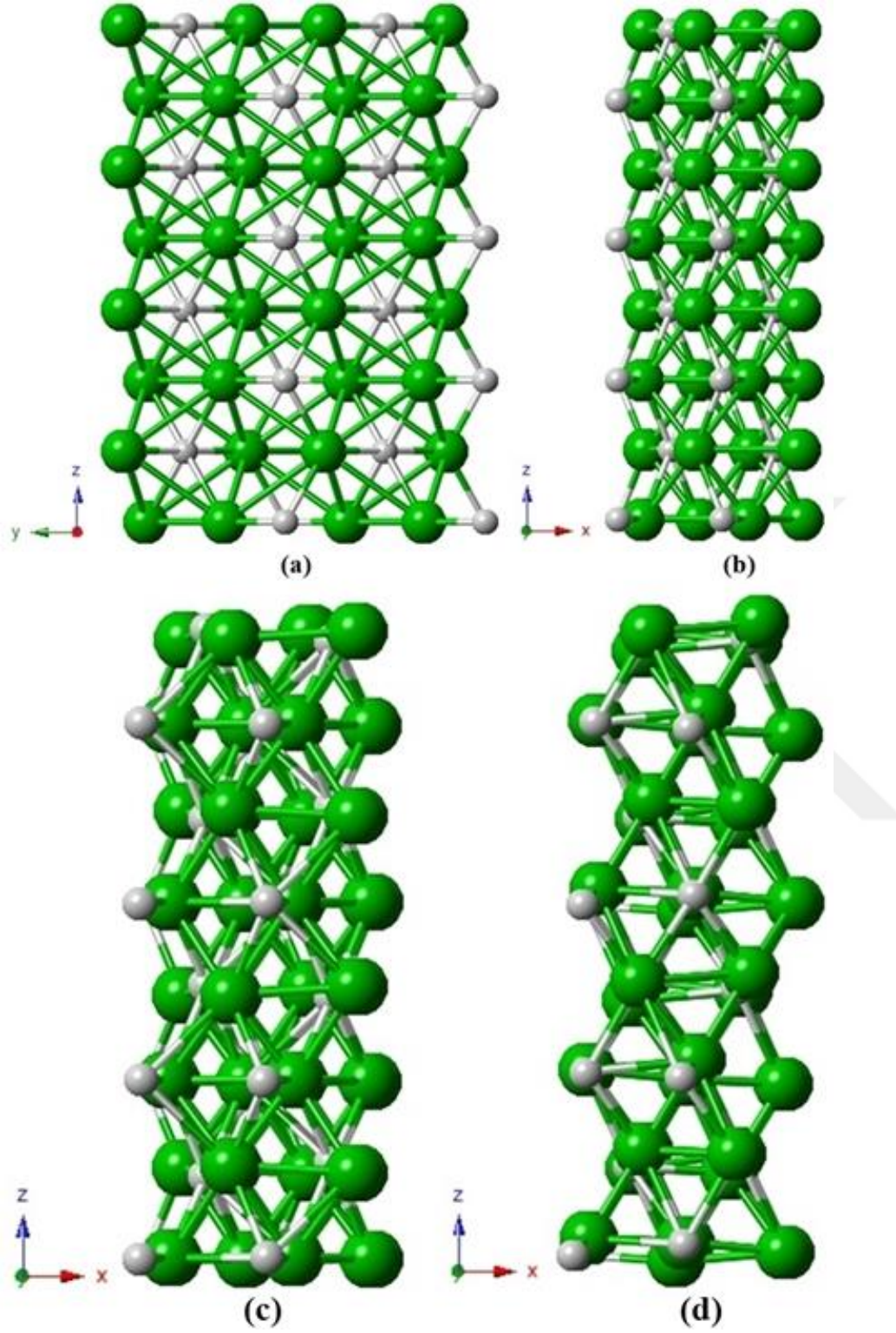
Şekil 4.5. NiF_2 bileşiğinin $C2/m$ uzay grubuna sahip monoklinik yapısının birim hücresi

NiF₂'nin monoklinik yapısı üzerine kademeli olarak basınç değeri arttırılmaya devam edildiği zaman 432 GPa'da P2₁/c uzay grubuna sahip bir diğer monoklinik yapıya dönüştüğü gözlemlendi. Elde edilen bu yapı KPLOT programı ile analiz edildi ve örgü parametreleri $a = 3.4987$, $b = 5.1673$ ve $c = 3.6643$ Å bulundu. Bu örgü parametreleri Crystalmaker programına girilerek NiF₂'nin diğer monoklinik yapısının birim hücresi elde edildi ve bir görüntüsü Şekil 4.6'de verildi. Bu yapının birim hücresinde 12 atom vardır.



Şekil 4.6. NiF₂ bileşiğinin P2₁/c uzay grubuna sahip monoklinik yapısının birim hücresi

NiF₂'nin 0 GPa, 152 GPa, 360 GPa ve 432 GPa basınçta sırası ile P4₂/mmn, Pnnm, C2/m ve P2₁/c fazları için elde edilen 96 atomlu yapılarının Crystalmaker programından elde edilen görüntüleri Şekil 4.7'de verildi.



Şekil 4.7. NiF_2 bileşiğinin kristal yapıları a) 0 GPa, b) 136 GPa, c) 360 GPa ve d) 432 GPa basınç için

CoF_2 , FeF_2 ve NiF_2 için elde edilen yapılar için geçiş basınç değerleri, örgü sabitleri a , b ve c , hacim V , bulk modülü B_0 ve bulk modülünün türevi B'_0 , deneysel ve teorik sonuçlar ile birlikte sırası ile Çizelge 4.1, Çizelge 4.2 ve Çizelge 4.3’de verildi.

Çizelge 4.1 CoF₂'nin P4₂/mnm ve Pnnm fazları için elde edilmiş geçiş basıncı, denge örgü parametreleri, denge hacimleri, bulk modülü ve bulk modülünün türev değerleri.

Faz	Basınç (GPa)	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>V</i> (Å ³)	<i>B</i> ₀ (GPa)	<i>B</i> ' ₀	Kaynaklar
P4 ₂ /mnm	0	4.3867	4.3867	2.9716	57.18	229.10	4.5	Bu çalışma
		4.7250	4.7250	3.2220				[3]
		4.8110	4.8110	3.2560	75.35			[9]
		4.6950	4.6950	3.1817	70.10			[38]
		4.6951	4.6951	3.1796				[39]
Pnnm	6.5	6.2914	2.2490	2.7660	39.14	211.64	4.6	Bu çalışma
		4.6400	4.8000	3.1600	70.03			[1]

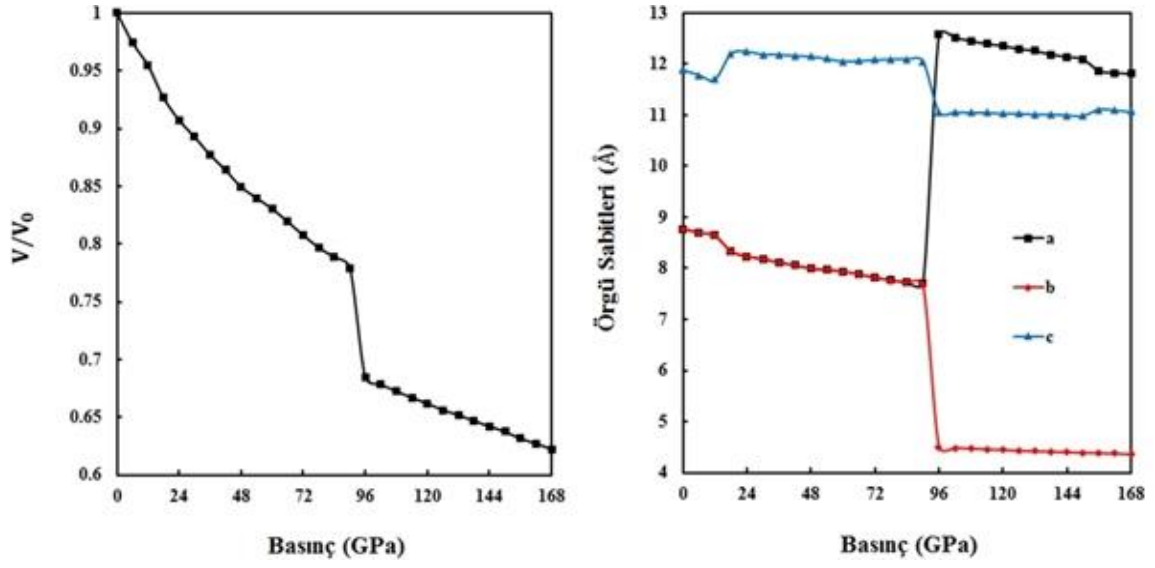
Çizelge 4.2 FeF₂'nin P4₂/mnm ve Pnnm fazları için elde edilmiş geçiş basıncı, denge örgü parametreleri, denge hacimleri, bulk modülü ve bulk modülünün türev değerleri.

Faz	Basıncı (GPa)	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>V</i> (Å ³)	<i>B</i> ₀ (GPa)	<i>B</i> ₀ '	Kaynaklar
P4 ₂ /mnm	0	4.4011	4.4011	2.9129	56.42	227.06	4.5	Bu çalışma
		4.7280	4.7280	3.3480				[3]
		4.8140	4.8140	3.3390	77.38			[9]
		4.6966	4.6966	3.3091				[39]
		4.7000	4.7000	3.3100	73.12			[40]
		4.6960	4.6960	3.3085	72.96	100.00	4.6	[41]
Pnnm	4.5	5.3269	2.2535	3.0305	36.38	205.49	4.5	Bu çalışma
	5.33	4.7034	4.6159	3.2702	71.00	124.14		[13]
	4.5							[3]

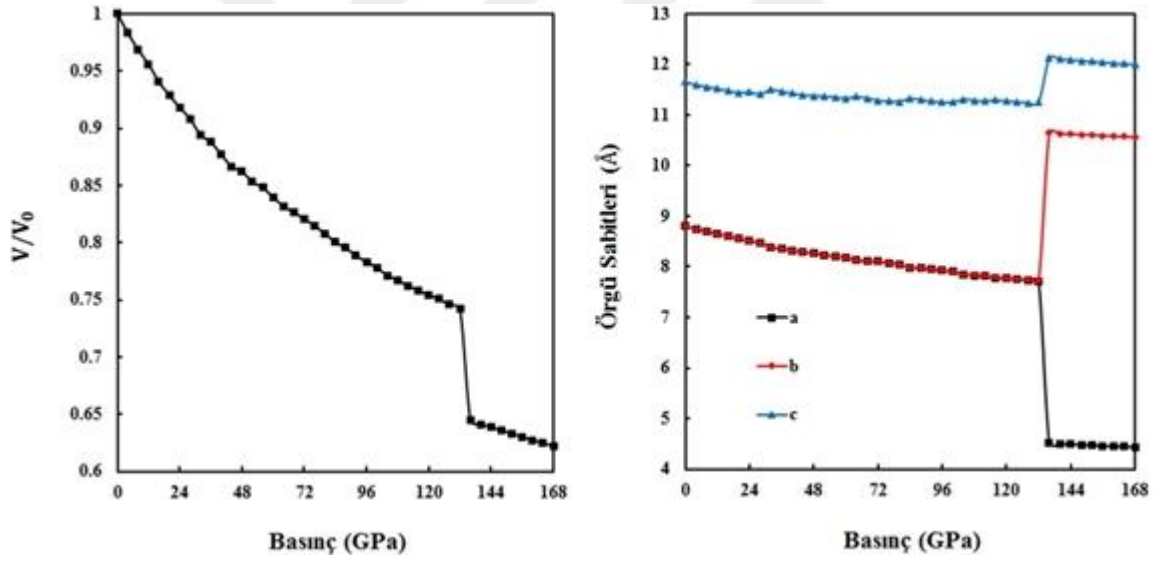
Çizelge 4.3 NiF₂'nin P4₂/mnm, Pnnm, C2/m ve P2₁/c fazları için elde edilmiş geçiş basınçları, denge örgü parametreleri, denge hacimleri, bulk modülü ve bulk modülünün türev değerleri.

Faz	Basınç (GPa)	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>V</i> (Å ³)	<i>B</i> ₀ (GPa)	<i>B</i> ₀ '	Kaynaklar
P4 ₂ /mnm	0	4.6721	4.6721	3.0916	59.10	215	3.5	Bu çalışma
		4.7170	4.7170	3.0980				[3]
		4.7420	4.7420	3.1610				[9]
		4.6497	4.6500	3.0836	66.67			[38]
		4.6510	4.6510	3.0480				[42]
Pnnm	1.85	5.1623	2.3214	3.0871	37.00	216	3.7	Bu çalışma
	1.80							[6]
	8.5							[3]
C2/m	30	4.1463	5.8983	5.0138	122.62	220	4.11	Bu çalışma
P2 ₁ /c	330	3.4987	5.1673	3.6643	57.85	220	4.35	Bu çalışma

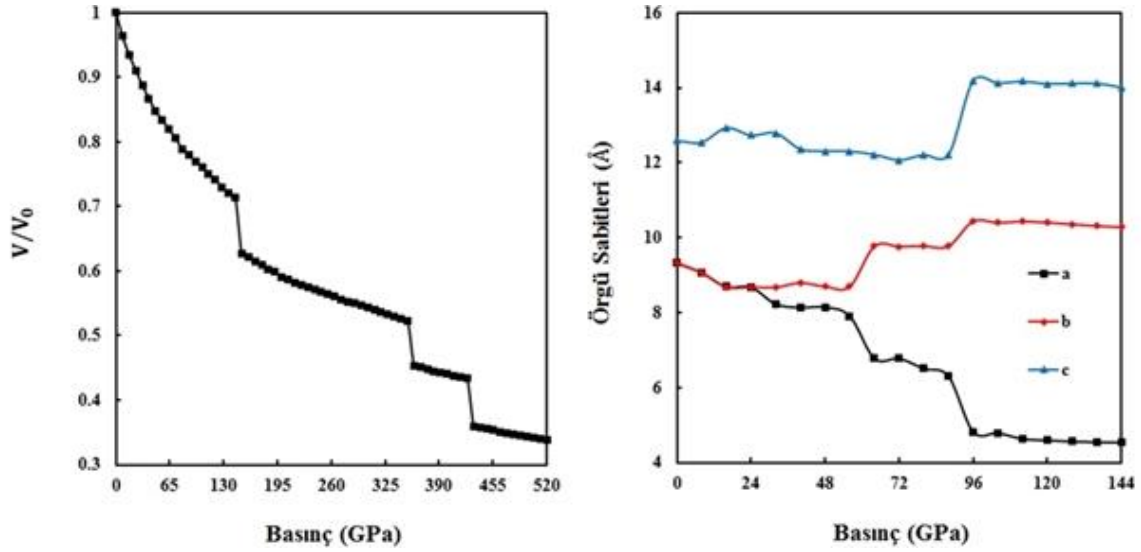
CoF₂, FeF₂ ve NiF₂ bileşikleri için faz dönüşümlerinin termodinamik doğasını belirleyebilmek için sabit basınç ab initio simülasyonları boyunca elde edilen basınç-hacim ve basınç-örgü sabitleri ilişkileri sırası ile Şekil 4.8, Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'de gösterildi.



Şekil 4.8. CoF₂ için sabit-basınç ab-initio simülasyonlarından elde edilen basınç-normalize hacim ve basınç-örgü sabitleri grafiği



Şekil 4.9. FeF₂ için sabit-basınç ab-initio simülasyonlarından elde edilen basınç-normalize hacim ve basınç-örgü sabitleri grafiği



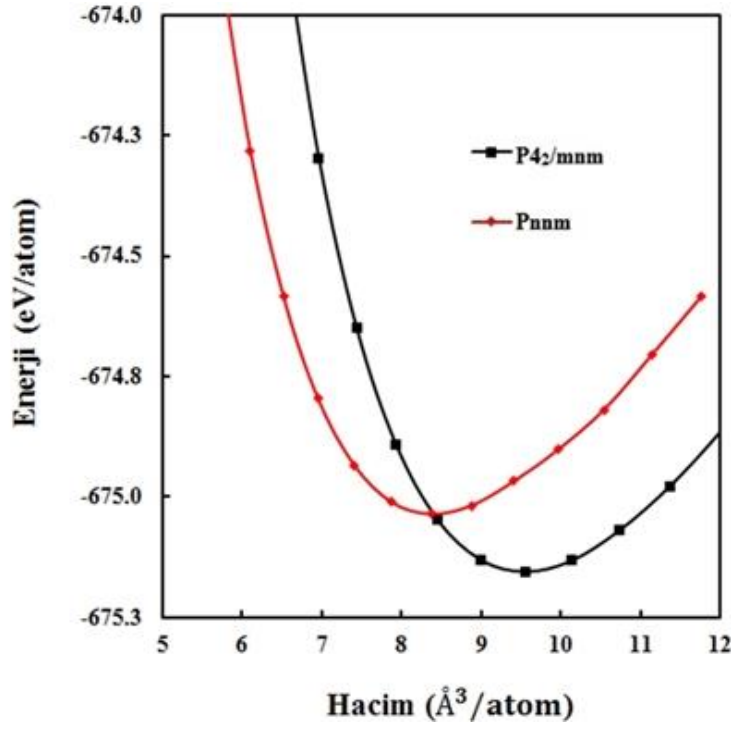
Şekil 4.10. NiF_2 için sabit-basınç ab-initio simülasyonlarından elde edilen basınç-normalize hacim ve basınç-örgü sabitleri grafiği

Basınç değeri CoF_2 için 90 GPa'dan 96 GPa'ya ve FeF_2 için 132 GPa'dan 136 GPa'ya artırılırken, hacim değerinde ani bir düşüş gözlemlenmektedir. Bu da bize bu bileşikler için birinci dereceden basınç ihtiva eden faz geçişinin olduğunu göstermektedir. CoF_2 ve FeF_2 bileşikleri için başka faz geçişi elde edilemezken NiF_2 bileşiği için 144 GPa'dan 152 GPa'ya, 352 GPa'dan 360 GPa'ya ve 424 GPa'dan 432 GPa'ya basınç arttırıldığı zaman hacim değerindeki ani düşüşten dolayı 3 farklı faz geçişi gözlemlenmiştir. Bu da diğer bileşiklerde olduğu gibi tüm fazlarda birinci dereceden basınç ihtiva eden faz geçişi olduğunu göstermektedir.

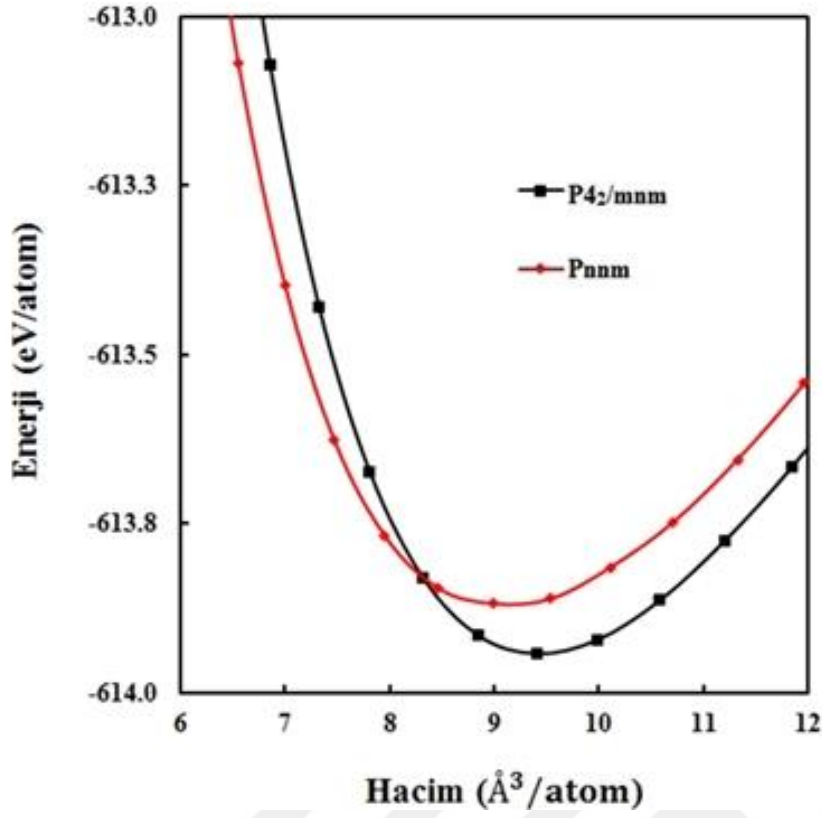
Sabit basınç moleküler dinamik simülasyonlarında tahmin edilen geçiş basınç değerleri genelde deneysel sonuçlardan elde edilenlerden fazla çıkmaktadır. Bunun sebebi de, sistemlerin, bir fazdan bir başka faza geçerken dikkate değer bir enerji bariyeri ile karşı karşıya kalmalarından kaynaklanmaktadır. Simüle edilmiş sistemler faz geçişi elde edebilmek için bu enerji bariyerini geçmek isteyecektir. Bundan dolayı da fazlaca basınca maruz kalacaktır. Bu yüzden bir sonraki aşama da, XF_2 'nin yüksek basınç fazlarının kararlılığını çalışmak için enerji-hacim hesaplamalarını dikkate aldık. Hesaplanan toplam enerji-hacim ilişkileri Eş. 4.1'de verilen 3. derece Birch-Murnaghan durum denklemine fit edildi ve Şekil 4.11, Şekil 4.12 ve Şekil 4.13'de sırası ile CoF_2 , FeF_2 ve NiF_2 bileşikleri için verildi.

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

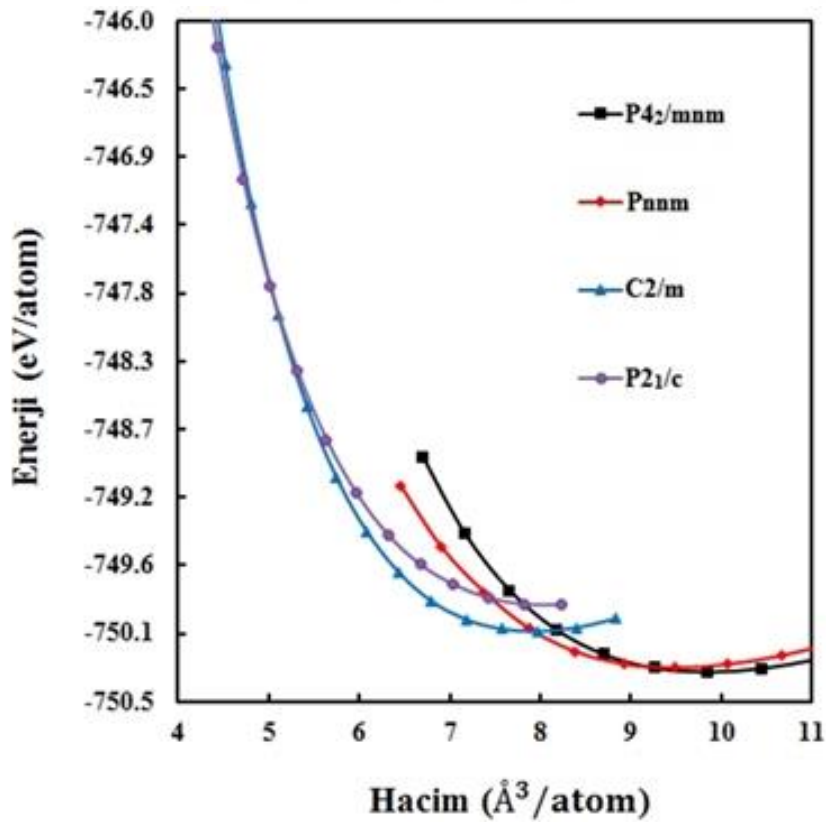
Burada P , uygulanan basınç, V , hacim, V_0 , B_0 ve B_0' ise sıfır basınçta sırasıyla, hacim, bulk modülü ve bulk modülünün basınca göre türevidir.



Şekil 4.11. CoF₂ bileşiğinin kararlı fazlarının atom başına enerji-hacim eğrileri



Şekil 4.12. FeF₂ bileşiğinin kararlı fazlarının atom başına enerji-hacim eğrileri



Şekil 4.13. NiF₂ bileşiğinin kararlı fazlarının atom başına enerji-hacim eğrileri

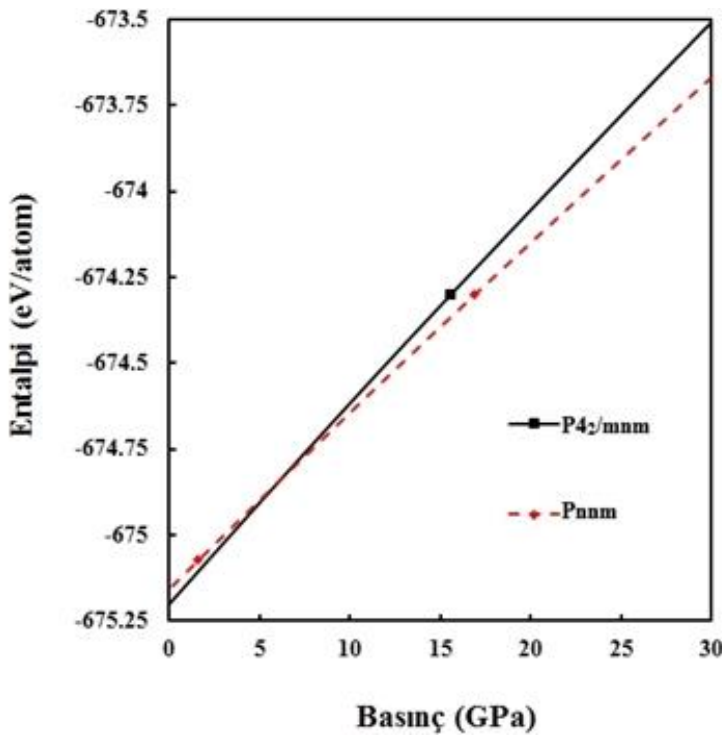
Verilen basınç ve sıcaklık değerinde termodinamik en kararlı fazın hangisi olduğuna karar vermek için Gibbs serbest enerjisi kullanıldı. Gibbs serbest enerjisi Eş. 4.2’de verildiği gibidir.

$$G = E_{tot} + PV - TS \quad (4.2)$$

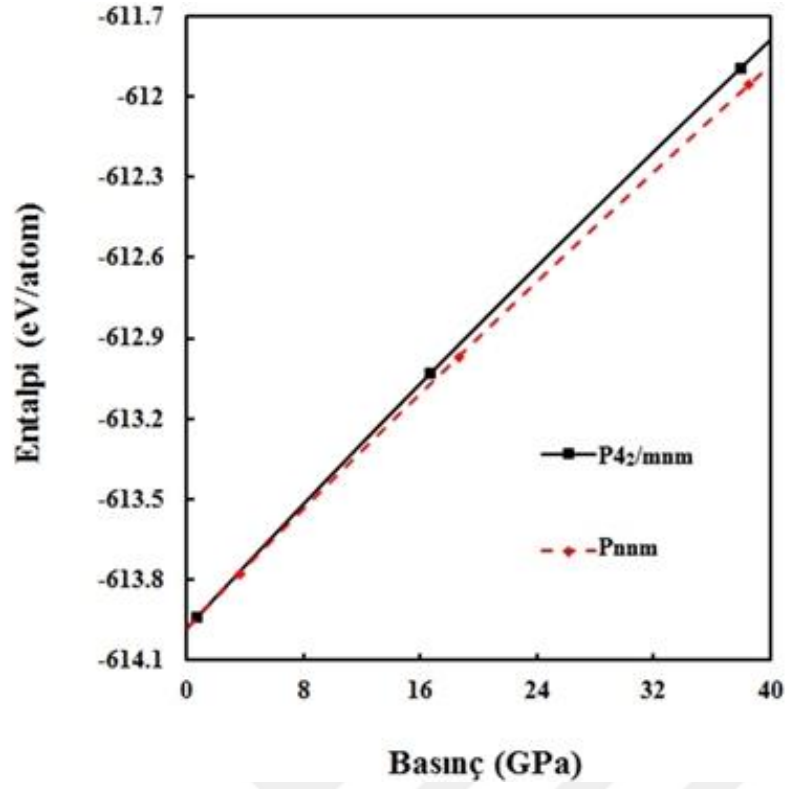
Burada E , P , V ve S sırasıyla, toplam enerji, basınç, hacim ve entropidir. Yapmış olduğumuz teorik çalışmalar, 0 K sıcaklıkta başarılıdır. Bu yüzden “ TS ” terimi ihmal edildi. Böylece, Gibbs serbest enerjisi G , Eş. 4.3’de verilen entalpiye eşittir.

$$H = E_{tot} + PV \quad (4.3)$$

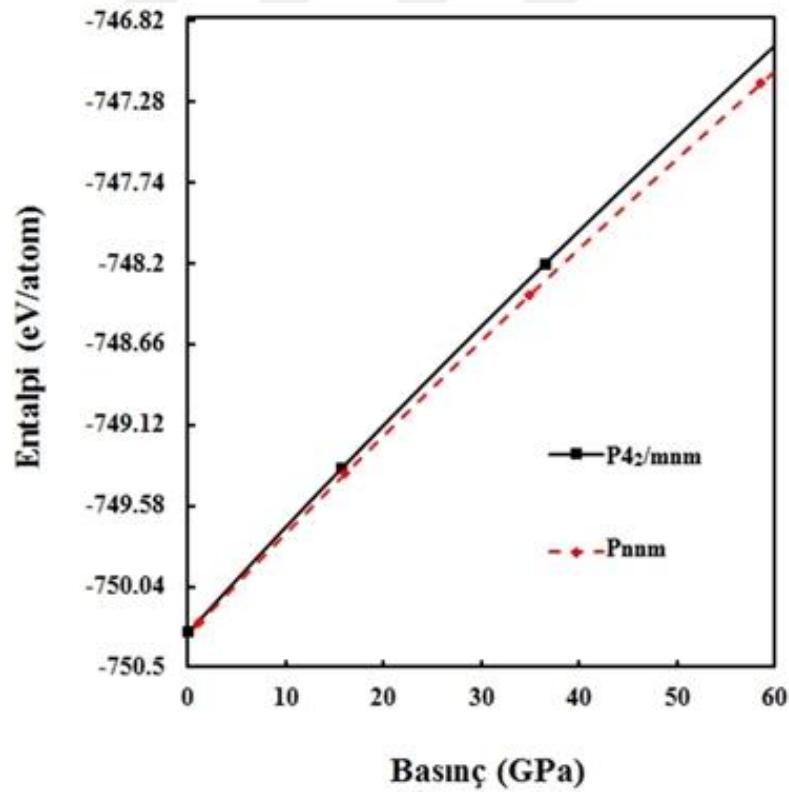
Burada $P = -\partial E_{tot} / \partial V$ dir. Entalpi hesaplamaları genellikle, deneysel sonuçlarla uyum halinde olan geçiş basıncı değerlerini verir. İki entalpi eğrisinin kesişimi, bu iki faz arasındaki basınç ihtiva eden faz geçişini gösterir. Geçiş basıncını belirleyebilmek için basıncın fonksiyonu olarak CoF_2 ve FeF_2 ’nin elde edilen fazları için Şekil 4.14 ile Şekil 4.15 ve NiF_2 ’nin elde edilen fazları için Şekil 4.16, Şekil 4.17 ve Şekil 4.18’de görüldüğü gibi entalpi eğrilerini çizildi. Entalpi eğrilerini çizerken enerji-hacim verileri kullanıldı.



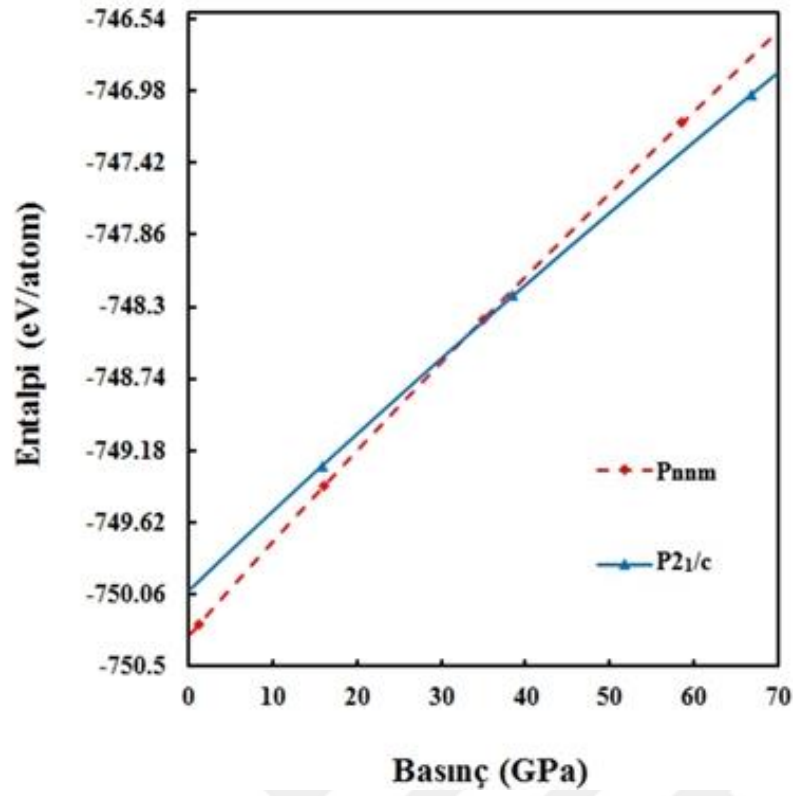
Şekil 4.14. 96 GPa’da CoF_2 ’nin basınca bağlı entalpi değişimi



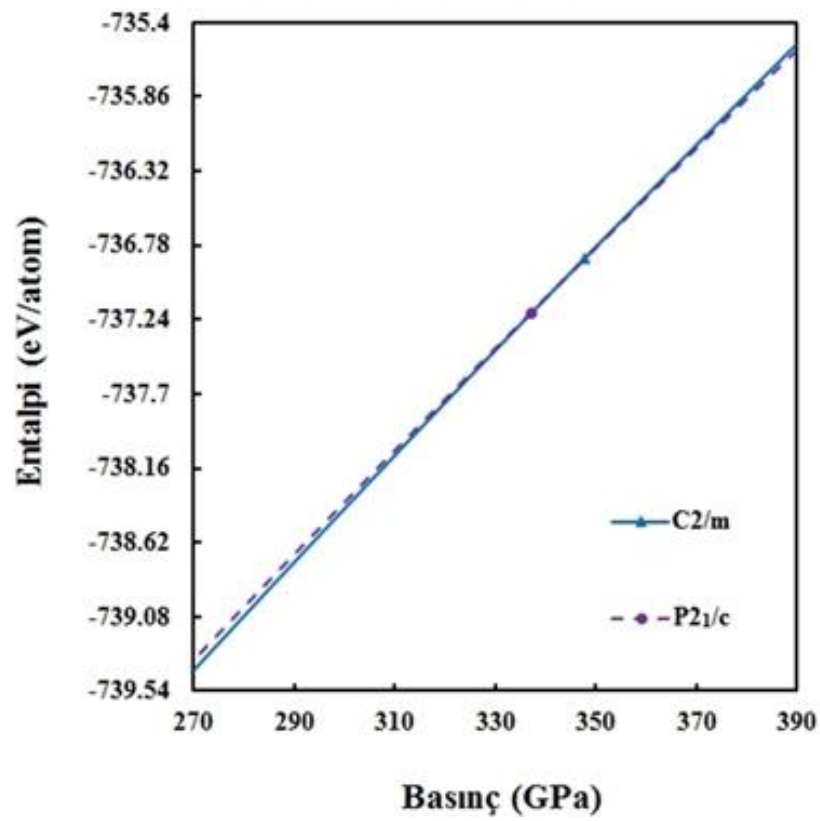
Şekil 4.15. 136 GPa'da FeF₂'nin basınca bağlı entalpi değişimi



Şekil 4.16. 152 GPa'da NiF₂'nin basınca bağlı entalpi değişimi



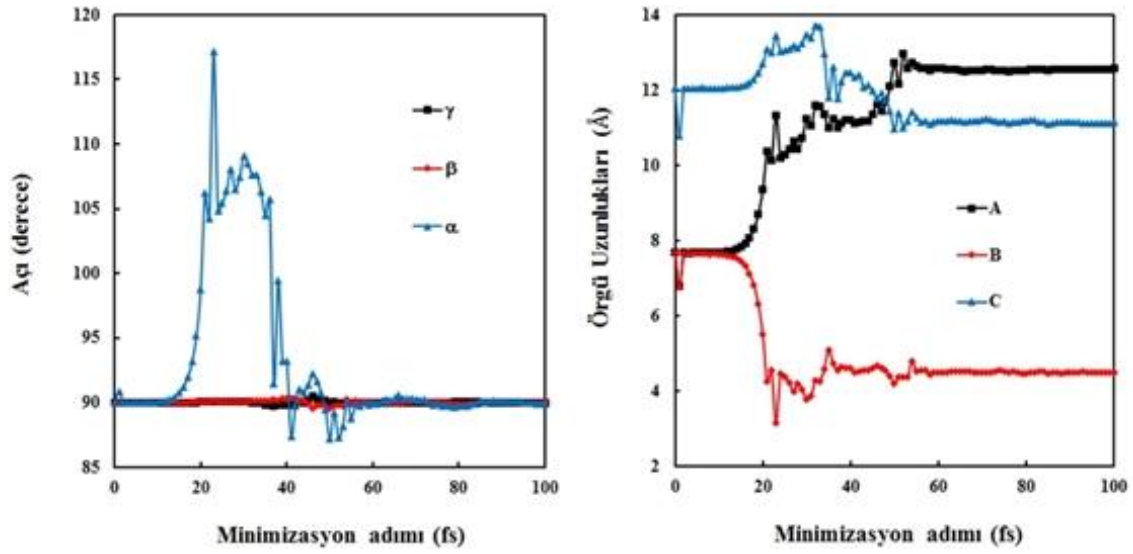
Şekil 4.17. 360 GPa'da NiF_2 'nin basınca bağlı entalpi değişimi



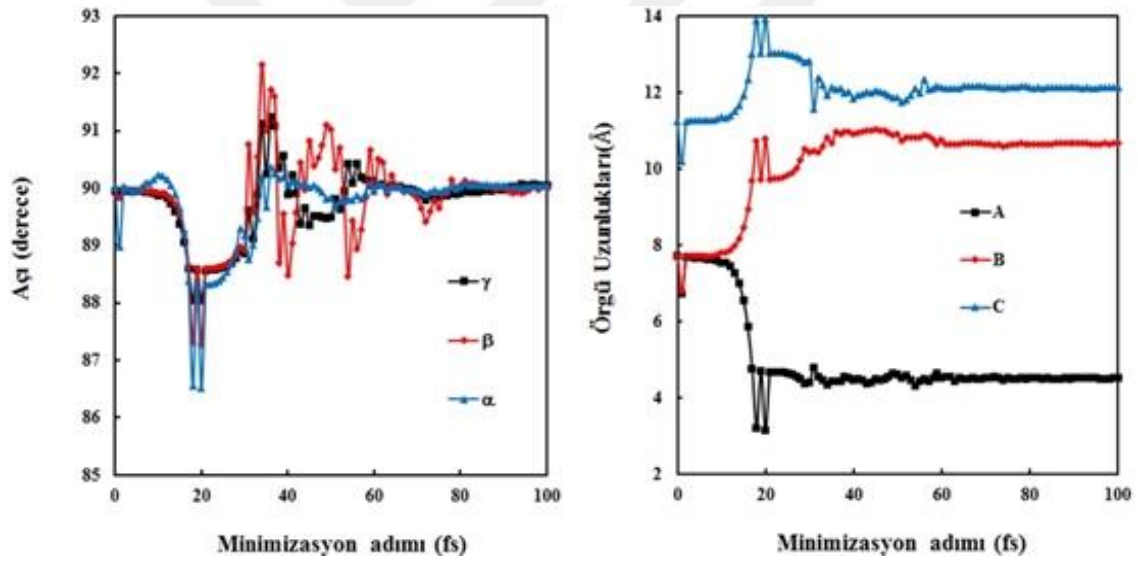
Şekil 4.18. 432 GPa'da NiF_2 'nin basınca bağlı entalpi değişimi

Şekil 4.14, Şekil 4.15 ve Şekil 4.16'den de görüldüğü gibi CoF_2 , FeF_2 ve NiF_2 'nin uzay grubu $P4_2/mnm$ olan tetragonal yapısı ile uzay grubu $Pnmm$ olan ortorombik yapısı arasında geçiş basıncı sırası ile yaklaşık 6.5 GPa, 4.5 GPa ve 1.85 GPa'da elde edildi. Şekil 4.17 ve Şekil 4.18'de, NiF_2 için bu ortorombik yapıdan uzay grubu $C2/m$ olan monoklinik yapıya geçiş basıncı yaklaşık 30 GPa'da, NiF_2 'nin monoklinik $C2/m$ fazından bir diğer monoklinik $P2_1/c$ fazına geçiş basıncı ise yaklaşık 330 GPa'da elde edildi.

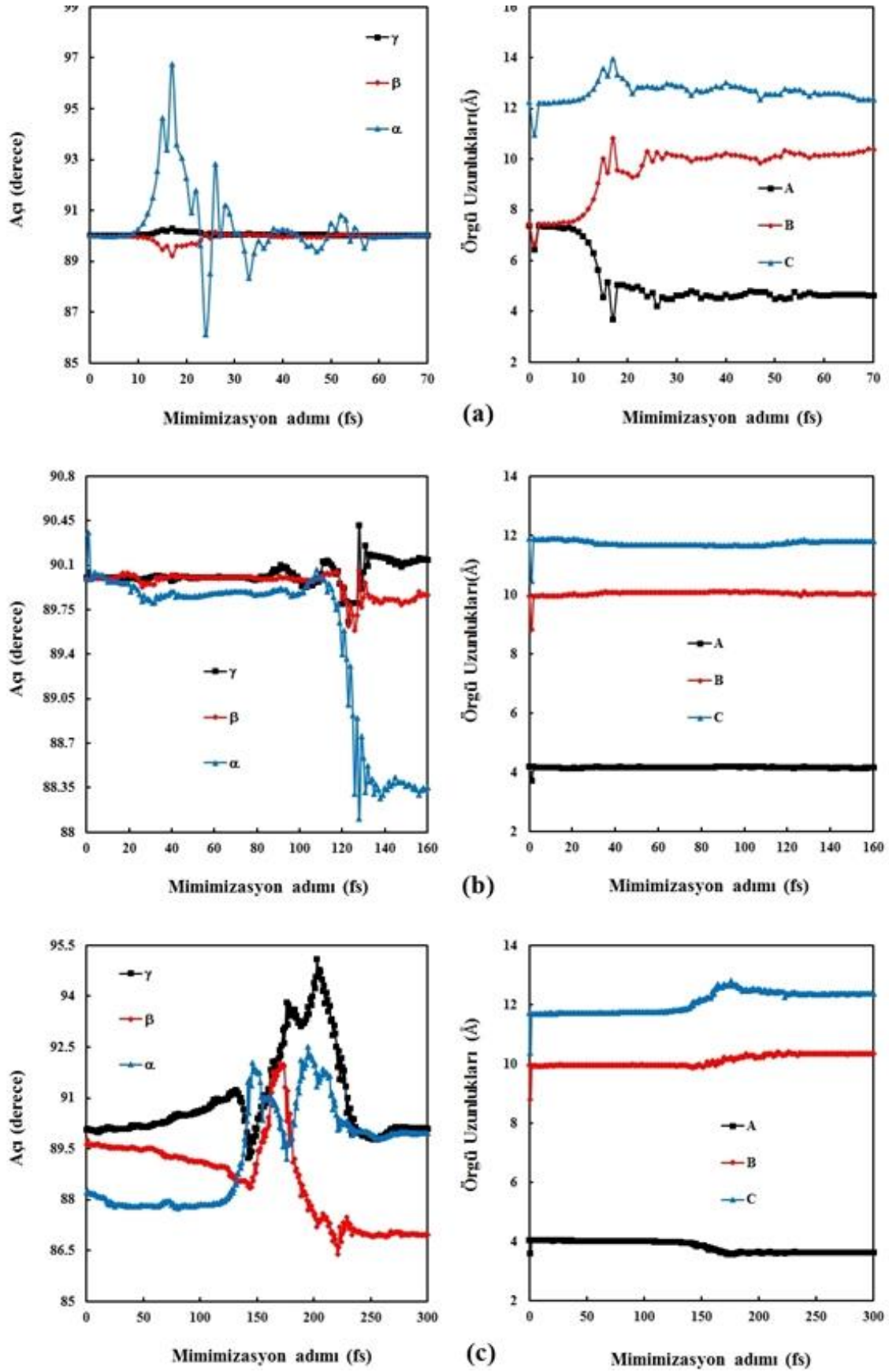
Faz geçişlerinin mekanizmasını açıklayabilmek için simülasyon hücresinin örgü öteleme vektörlerinin uzunlukları ve bu vektörler arasındaki açıların simülasyon adımlarına göre nasıl değiştikleri incelendi. Bu vektörler, sırasıyla $[100]$, $[010]$ ve $[001]$ doğrultuları boyunca $\vec{A}$, $\vec{B}$ ve $\vec{C}$ ile gösterildi. $\vec{A}$ ile $\vec{B}$ vektörleri arasındaki açı γ , $\vec{A}$ ile $\vec{C}$ vektörleri arasındaki açı β ve $\vec{B}$ ile $\vec{C}$ vektörleri arasındaki açı α ile ifade edildi. Örgü vektörlerinin uzunlukları ve bu vektörler arasındaki açılarının simülasyon adımlarına göre değişimi, CoF_2 , FeF_2 ve NiF_2 bileşikleri için sırası ile Şekil 4.19, Şekil 4.20 ve Şekil 4.21'de gösterildi.



Şekil 4.19. CoF₂ için 96 GPa’da örgü vektörü uzunlukları ve bu vektörler arasındaki açıların simülasyon adımlarına göre değişimi



Şekil 4.20. FeF₂ için 136 GPa’da örgü vektörü uzunlukları ve bu vektörler arasındaki açıların simülasyon adımlarına göre değişimi



Şekil 4.21. NiF_2 için örgü vektörü uzunlukları ve bu vektörler arasındaki açılarının simülasyon adımlarına göre değişimi a) 152 GPa, b) 360 GPa ve c) 432 GPa

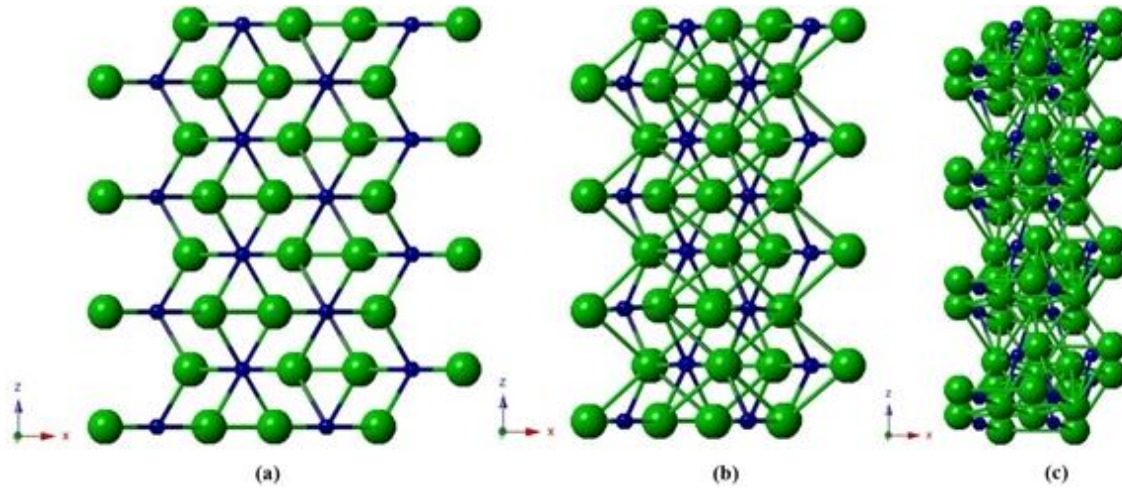
4.2. GGA Yaklaşımı ile CoF₂'de Gözlenen Yapısal Faz Geçişleri

Tez çalışmasının bu kısmında yüksek basınç altında CoF₂ bileşiğinin yapısal özellikleri yoğunluk fonksiyoneli teorisindeki (DFT) ab initio metodu ile incelendi. Hesaplamalarda ab initio kod olarak Siesta paket programı, değiş-tokuş-korelasyon fonksiyonu olarak geliştirilmiş gradyant yaklaşımı (GGA) kullanıldı. 0 GPa basınçta CoF₂, uzay grubu P4₂/mnm olan tetragonal rutil-tipi yapıda kristalleşir. Sıfır basınçta CoF₂'nin birim hücresinde 6 atom vardır. Crystalmaker paket programı ile elde edilen bu birim hücreden yararlanılarak sıfır basınçta Siesta simülasyonu ile CoF₂ için 96 atomlu süper hücre oluşturuldu ve bu süper hücrenin CoF₂ bileşiğini temsil etmekte olduğu kabul edildi. Daha sonra KPLOT programı ile 0 GPa'da CoF₂'nin yapısı analiz edildi ve malzemenin örgü parametreleri hakkında bilgi edinildi. Elde edilen bu bilgiler Crystalmaker programına girilerek CoF₂ bileşiğinin 0 GPa basınçta 96 atomlu bir görüntüsü Şekil 4.22 (a)'de gösterildi.

CoF₂'nin rutil-tipi yapısı üzerine kademeli olarak sekizer sekizer basınç değeri arttırıldı ve 64 GPa'da uzay grubu Pnnm olan ortorombik CaCl₂-tipi yapıya dönüştüğü gözlemlendi. Elde edilen bu yapının birim hücresinde 6 atom bulunmaktadır. CoF₂'nin ortorombik yapısı da KPLOT programı ile analiz edildikten sonra elde edilen verilerle Crystalmaker'dan alınan bir görüntüsü Şekil 4.22 (b)'de verildi.

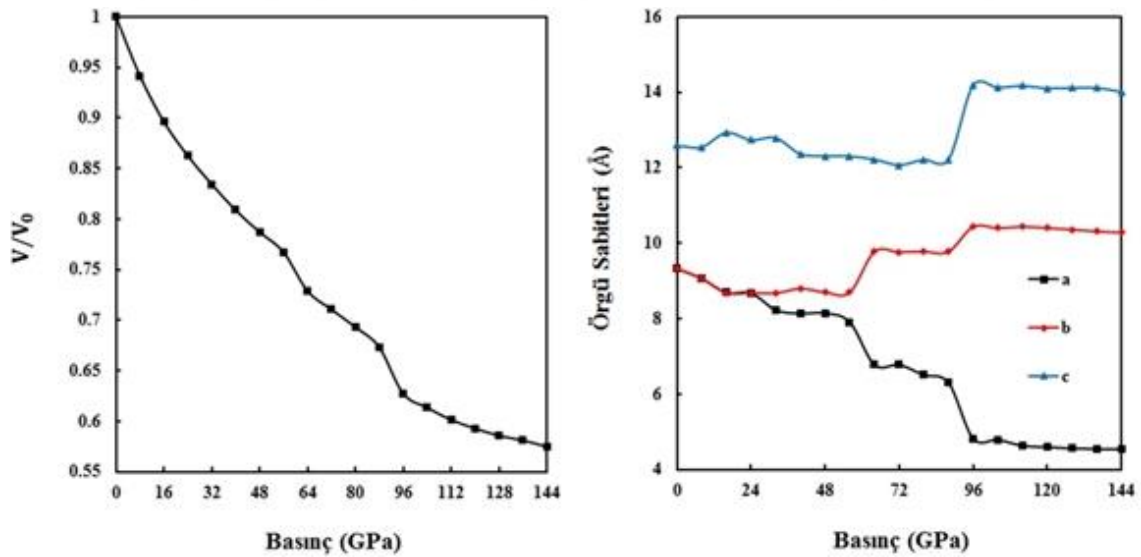
Basınç değeri kademeli olarak arttırılmaya devam edildiğinde 96 GPa'da yapının uzay grubu P2₁/c olan monoklinik bir yapıya dönüştüğü gözlemlendi. Yine bu yapı da analiz edildikten sonra elde edilen sonuçlar Crystalmaker programına girilerek CoF₂'nin monoklinik yapısının bir görüntüsü Şekil 4.22 (c)'de verildi. CoF₂'nin monoklinik yapısı üzerine basınç arttırılmaya devam edildi ancak başka faz geçişi ile karşılaşılmadı.

0 GPa, 64 GPa ve 96 GPa'da elde edilen yapılar için geçiş basınç değerleri, örgü sabitleri a, b ve c, hacim V, bulk modülü B_0 ve bulk modülünün türevi B'_0 , deneysel ve teorik sonuçlar ile birlikte Çizelge 4.4'de verilmiştir.



Şekil 4.22 CoF₂'nin kristal yapıları a) 0 GPa b) 64 GPa ve c) 96 GPa basınç için

CoF₂'nin yüksek basınç altında faz geçişini termodinamik kategoride sınıflandırmak için Şekil 4.23'de basınç-hacim ve basınç-örgü sabitleri grafiği çizildi. Şekilden görüldüğü gibi simülasyon basınç değeri 56 GPa'dan 64 GPa'ya ve 88 GPa'dan 96 GPa'ya arttırıldığında CoF₂'nin hacminde gözle görülür derecede ani bir düşüş gözlemlenmiştir. Basınca karşılık hacim ve örgü sabitlerindeki bu süreksizlik bize 1. dereceden faz geçişini göstermektedir.

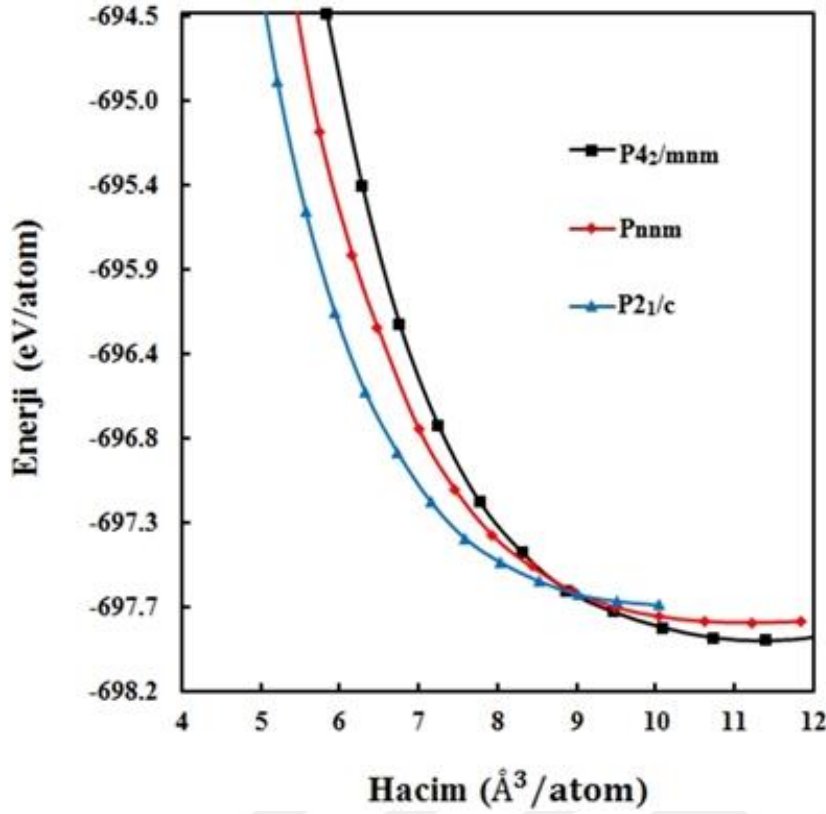


Şekil 4.23. CoF₂ için sabit-basınç ab-initio simülasyonlarından elde edilen basınca karşılık normalize hacim ve örgü sabitleri grafiği

Çizelge 4.4 CoF₂'nin P4₂/mnm, Pnnm ve P2₁/m fazları için elde edilmiş geçiş basınçları, denge örgü parametreleri, denge hacimleri, bulk modülü ve bulk modülünün türev değerleri

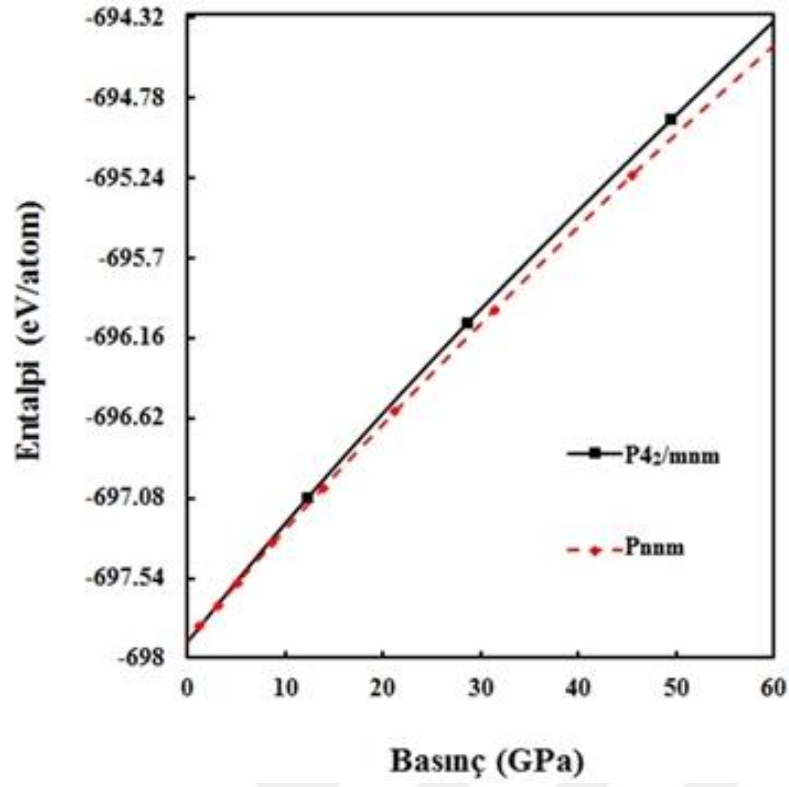
Fazlar	Basınç (GPa)	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>V</i> (Å ³)	<i>B</i> ₀ (GPa)	<i>B</i> ' ₀	Kaynaklar
P4 ₂ /mnm	0	4.6611	4.6611	3.1472	68.37	100.00	3.99	Bu çalışma
		4.6950	4.6950	3.1780	70.10	104.00	4.00	[49]
		4.6400	4.6400	4.8000	70.30			[1]
		4.7250	4.7250	3.2220				[3]
		4.8110	4.8110	3.2560	75.35			[9]
		4.6950	4.6950	3.1817	70.10			[38]
		4.7637	4.7637	3.2013	72.65	97.54	4.49	[49]
Pnnm	6.5	3.3885	4.8858	3.0546	50.57	120.00	4.16	Bu çalışma
								[3]
		4.6790	4.4850	3.1330	65.70			[49]
		4.7153	4.5275	3.1477	67.20			[49]
P2 ₁ /m	45	3.5463	2.4117	5.4428	42.90	146.00	4.37	Bu çalışma

CoF₂'nin çevre şartlarındaki yapısı ve yüksek basınçta elde edilen yapıları için ayrı ayrı enerji-hacim hesaplamaları yapıldı. Hesaplanan toplam enerji-hacim ilişkileri Eş. 4.1'de verilen 3. derece Birch-Murnaghan durum denkleminde fit edildi ve Şekil 4.24'de gösterildi.

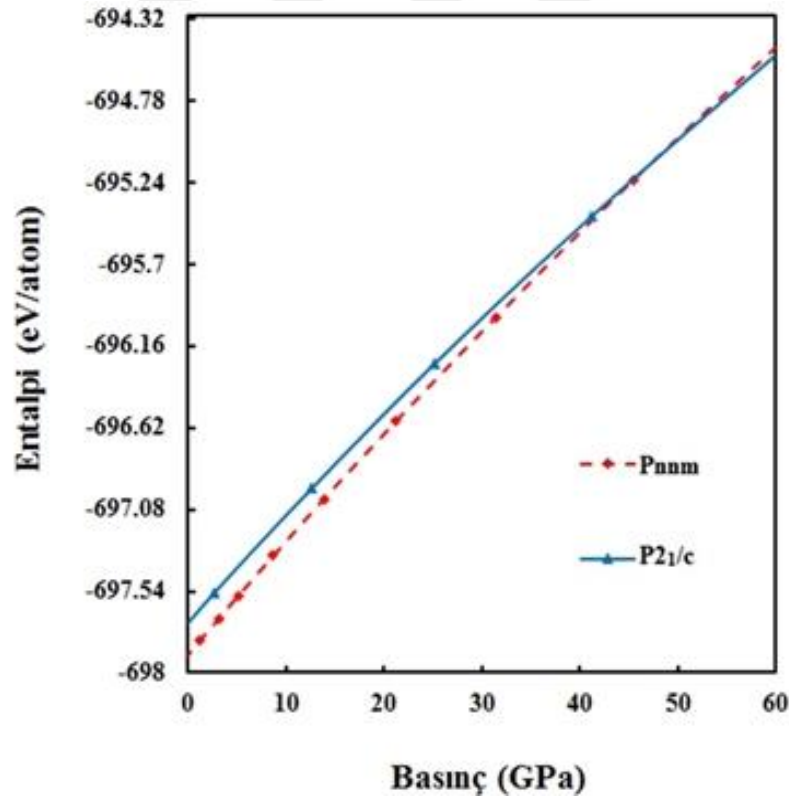


Şekil 4.24. CoF₂ kristalinin kararlı fazlarının atom başına enerji-hacim grafikleri

Verilen basınç ve sıcaklık değerinde termodinamik en kararlı fazın hangisi olduğuna karar vermek için Gibbs serbest enerjisi kullanıldı. Gibbs serbest enerjisi Eş. 4.2’de verildiği gibidir. Hesaplamalar 0 K sıcaklıkta yapıldığı için Eş. 4.2’deki TS terimi ihmal edilir ve Eş. 4.3 elde edilir. Böylece Gibbs serbest enerji değeri Eş. 4.3’de olduğu gibi entalpiye eşit olur. CoF₂ için faz geçişleri 64 GPa ve 96 GPa’da elde edildi. Ancak bu geçiş değerleri deneysel sonuçlar ile uyum halinde değildir. Bunun sebebi de, sistemlerin, bir fazdan bir başka faza geçerken dikkate değer bir enerji bariyeri ile karşı karşıya kalmalarından kaynaklanmaktadır. Simüle edilmiş sistemler faz geçişi elde edebilmek için bu enerji bariyerini geçmek isteyecektir. Bundan dolayı da fazlara basınca maruz kalacaktır. Deneysel verilerle uyum halinde olan sonuçlar bulabilmek için entalpi hesaplamaları yapılmaktadır. Şekil 4.25 ve Şekil 4.26’da sırası ile 64 ve 96 GPa’da elde edilmiş olan entalpi-basınç grafikleri verilmiştir.



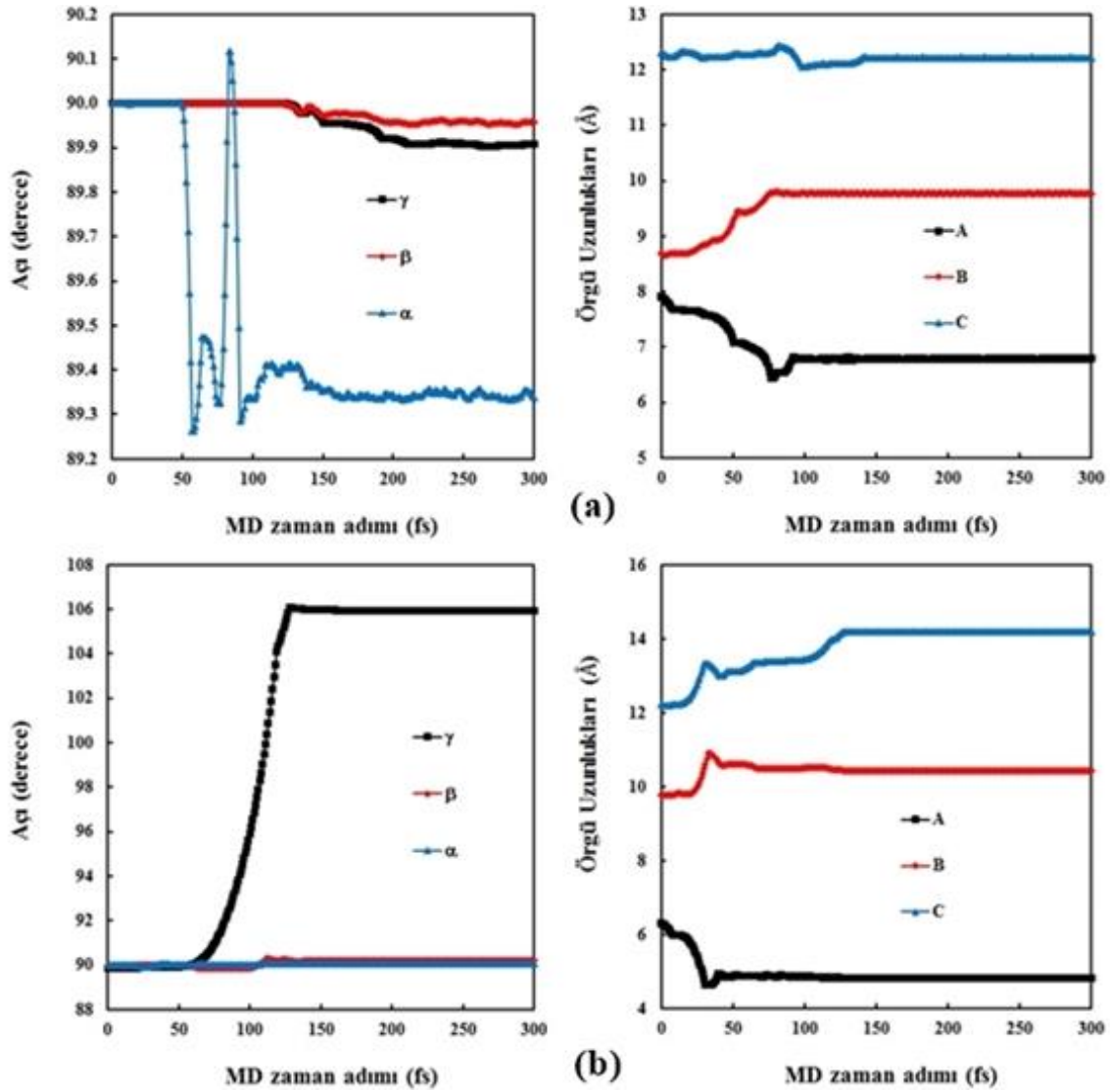
Şekil 4.25. 64 GPa'da CoF₂'nin basınca bağlı entalpi değişimi



Şekil 4.26 96 GPa'da CoF₂'nin basınca bağlı entalpi değişimi

Basınç-entalpi grafiğinde iki fazın birbirini kestiği nokta geçiş basıncını verir. Şekil 4. 25 ve Şekil 4.26'dan da görüldüğü gibi CoF₂'nin P4₂/mnm ve Pnnm fazlarının birbirini kestiği nokta yaklaşık 6.5 GPa civarında iken Pnnm ile P2₁/c fazlarının birbirini kestiği nokta yaklaşık 45 GPa civarındadır.

Faz geçişlerinin mekanizmasını açıklayabilmek için simülasyon hücresinin örgü öteleme vektörlerinin uzunlukları ve bu vektörler arasındaki açıların simülasyon adımlarına göre nasıl değiştikleri incelendi. Örgü vektörlerinin uzunlukları ve bu vektörler arasındaki açılarının simülasyon adımlarına göre değişimi Şekil 4. 27'de verildi.



Şekil 4. 27. CoF₂ için örgü vektörü uzunlukları ve bu vektörler arasındaki açılarının simülasyon adımlarına göre değişimi a) 64 GPa ve b) 96 GPa basınç için



5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tezde, yüksek basınç altında bazı tetragonal rutil-tipi XF_2 ($\text{X}=\text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni}$) bileşiklerinin yapısal özellikleri Genelleştirilmiş Gradyent yaklaşımı (GGA) ve Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA) kullanılarak Siesta paket programı ile incelendi.

Çevre şartlarında, XF_2 , rutil tipi yapıda kristalleşir. Bu yapı üzerine kademeli olarak basınç uygulandığında LDA yaklaşımı çerçevesinde CoF_2 ve FeF_2 ortorombik bir yapıya dönüşürken, NiF_2 ise ilk olarak ortorombik yapıya daha sonra ise iki farklı monoklinik yapıya dönüştü. GGA yaklaşımı çerçevesinde ise CoF_2 incelendi. Basınç altında CoF_2 'de 2 farklı faz geçişi gözlemlendi. İlk olarak ortorombik bir yapıya dönüştü daha sonra monoklinik bir yapıya dönüştü. Elde edilen fazlar KPLOT programı ile analiz edildi ve malzemelerin örgü parametreleri hakkında bilgi edinildi. Bu değerler teorik ve deneysel veriler ile karşılaştırılıp çizelge halinde verildi. Ayrıca bu örgü parametreleri kullanılarak Crystallmaker programında bütün yapıların görüntüleri elde edildi ve görüntüleri bu çalışmada verildi.

CoF_2 , FeF_2 ve NiF_2 bileşikleri için faz dönüşümlerinin termodinamik doğasını belirleyebilmek için basınç-hacim ve basınç-örgü sabitleri ilişkileri incelendi. Hacim değerindeki ani düşüş bize faz geçişinin olduğunu göstermektedir.

XF_2 bileşiklerinin elde edilen tüm fazları sırayla relaks edildi ve her faz için, 0.80-1.20 aralığında kademeli olarak artan çarpan değerleri çalıştırıldı. Bu çarpan değerleri sonucunda hacim ve enerji değerleri elde edildi. Bu değerler, hesaplanan yapının birim hücresindeki atomlara bölündü ve elde edilen veriler 3. derece Birch-Murnaghan durum denklemine fit edildikten sonra enerji-hacim grafiği çizildi. Bu grafiğin eğimi bize geçiş basıncı değerini verdi.

Simülasyon basıncı çoğu zaman deneysel sonuçlar ile uyumlu sonuç vermeyebilir. Bunun sebebi de, sistemlerin, bir fazdan başka bir faza geçerken dikkate değer bir enerji bariyeri ile karşı karşıya kalmalarından kaynaklanmaktadır. Simüle edilmiş sistemler faz geçişi elde edebilmek için bu enerji bariyerini geçmek isteyecektir. Bundan dolayı da fazlaca basınca maruz kalacaktır. Bunu ortadan kaldırmak için basınca karşılık entalpi eğrisi çizildi. Entalpi

hesabı yapılırken enerji-hacim verileri kullanıldı. İki fazın birbirini kestiği yer geçiş basıncı olarak elde edildi.

Faz geçişlerinin mekanizmasını açıklayabilmek için LDA yaklaşımında her bir minimizasyon adımına, GGA yaklaşımında ise her bir moleküler dinamik (MD) zaman adımına karşı simülasyon hücresinin örgü öteleme vektörlerinin uzunlukları ve bu vektörler arasındaki açıların değişimi incelendi. Ayrıca faz geçişi sırasında ara faz olup olmadığını öğrenmek için her bir MD zaman adımı ve minimizasyon adımındaki yapı KPLOT programı ile dikkatlice analiz edildi. Fakat çalışmalarda ara faz görülmedi.

GGA ve LDA yaklaşımları kullanılarak CoF_2 bileşiğinin yapısal ve elektronik özellikleri üzerine yapılan çalışma Solid State Communications dergisinde yayınlandı [15]. Ayrıca LDA yaklaşımı kullanılarak NiF_2 bileşiğinin yapısal özellikleri Russian Journal of Physical Chemistry A dergisinde, derginin 10. sayısında yayınlanmak üzere kabul edildi [43]. Bunun yanı sıra CoF_2 'nin yapısal özellikleri “9th International Physics Conference of The Balkan Physical Union” [44] ve “2015 IUCr High-Pressure Workshop” [45]'da sunuldu ve özet kitapçığında basıldı. FeF_2 'nin yapısal özellikleri ise “1st International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies” [46]'da sözlü olarak sunuldu ve özet kitapçığında basıldı. Ayrıca NiF_2 'nin yapısal özellikleri de “1st International Conference on Organic Electronic Material Technologies” [47] ve “9th International Physics Conference of the Balkan Physical Union” [48]'de sunuldu ve özet kitapçığında basıldı.

KAYNAKLAR

1. Austin, A. E. (1969). High pressure transformations of transition metal difluorides. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 30, 1282-1285.
2. Jorgensen, J. D., Worlton, T. G. and Jamieson, J. C. (1978). Pressure-induced strain transition in NiF_2 . *Physical Review B*, 17, 2212-2215.
3. Wang, H., Liu, X., Li, Y., Liu, Y. and Ma, Y. (2011). First-principles study of phase transitions in antiferromagnetic XF (X = Fe, Co and Ni). *Solid State Communications*, 151, 1475-1478.
4. Wu, A. Y. (1977). The pressure dependence of elastic moduli of NiF_2 to 10 kbar. *Physics Letters A*, 60, 260-262.
5. Jamieson, J. C. and Wu, A. Y. (1977). A phase transition in NiF_2 at elevated pressures. *Journal of Applied Physics*, 48, 4573-4575.
6. Ming, L. C., Manghnani, M. H., Matsui, T. and Jamieson, J. C. (1980). Phase transformations and elasticity in rutile-structured difluorides and dioxides. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 23, 276-285.
7. Nagel, L. and O'Keeffe, M. (1971). Pressure and stress induced polymorphism of compounds with rutile structure. *Materials Research Bulletin*, 6, 1317-1320.
8. Duffek, P., Schwarz, K. and Blaha, P. (1993). Electronic and magnetic structure of MnF_2 and NiF_2 . *Physical Review B*, 48, 12672-12682.
9. Moreira, I. de P. R., Dovesi, R., Roetti, C., Saunders, V. R. and Orlando, R. (2000). Ab initio study of MF_2 (M=Mn, Fe, Co, Ni) rutile-type compounds using the periodic unrestricted Hartree-Fock approach. *Physical Review B*, 62, 7816-7823.
10. Joshua, S. J. and Cracknell, A. P. (1969). Space-group corepresentations and magnon dispersion relations in NiF_2 . *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 2, 24-36.
11. Ozturk, H., Kurkcu, C. and Kurkcu, C. (2014). High-pressure structural phase transitions and intermediate phases of magnesium fluoride. *Journal of Alloys and Compounds*, 597, 155-160.
12. Ozturk, H., Kurkcu, C., and Kurkcu, C. (2014). Structural phase transformations and new intermediate phases of MgF_2 under high-pressures applied via conjugate-gradient method. *Journal of Alloys and Compounds*, 609, 185-191.

13. Lopez-Moreno, S., Romero, A. H., Mejia-Lopez, J., Munoz, A. and Roshchin, I. V. (2012). First-principles study of electronic, vibrational, elastic, and magnetic properties of FeF_2 as a function of pressure. *Physical Review B*, 85, 134110-1-15.
14. Bang, W. J., Lu, C. X., Hong, Z. and Wei, X. Z. (2014). First-principles study of structural, electronic and optical properties of ZnF_2 . *Chinese Physics B*, 23, 077102-1-7.
15. Kurkcu, C., Merdan, Z. and Ozturk, H. (2016). Pressure-induced phase transitions and structural properties of CoF_2 : An ab-initio molecular dynamics study. *Solid State Communications*, 231–232, 17-25.
16. Kittel C. (1996). *Introduction to solid state physics*. New York: John Wiley and Sons, 1-19.
17. Tiley, R. (2006). *Crystals and crystal structures*. England: John Wiley and Sons, 7-11.
18. Hohenberg, P. and Kohn, W. (1964). Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, 136, B864-B871.
19. Kohn, W. and Sham, L. J. (1965). Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, 140, A1133-A1138.
20. Murnaghan F. D. (1944). The compressibility of media under extreme pressures. *In Proceedings of the National Academy of Sciences*, 30, 244-247.
21. Birch, F. (1947). Finite elastic strain of cubic crystals. *Physical Review*, 71, 809-824.
22. Hamann, D. R. (1989). Generalized norm-conserving pseudopotentials. *Physical Review B*, 40, 2980-2987.
23. Troullier, N. and Martins, J. L. (1991). Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Physical Review B*, 43, 1993-2006.
24. Kleinman, L. and Bylander, D. M. (1982). Efficacious form for model pseudopotentials. *Physical Review Letters*, 48, 1425-1428.
25. Artacho, E., Anglada, E., Dieguez, O., Gale, J. D., García, A., Junquera, J., Martin, R. M., Ordejón, P. Pruneda, J. M., Sánchez-Portal D. and Soler, J. M. (2008). The Siesta method; developments and applicability. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20, 064208-1-6.

26. Ordejón, P., Artacho, E. and Soler, J. M. (1996). Self-consistent order-N density functional calculations for very large systems. *Physical Review B*, 53, R10441-R10444.
27. Soler, J. M., Artacho, E., Gale, J. D., Garcia, A., Junquera, J., Ordejon P. and Portal D. S. (2002). The Siesta method for ab initio order-N materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14, 2745- 2779.
28. Ceperley, D. M. and Alder, B. J. (1980). Ground state of the electron gas by a Stochastic method. *Physical Review Letters*, 45, 566-569.
29. Perdew, J. P. and Zunger, A. (1981). Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review Letters*, 23, 5048-5079.
30. Perdew, J. P. and Wang, Y. (1992). Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B*, 45, 13244-13249.
31. Perdew, J. P., Burke K. and Ernzerhof M. (1996). Generalized Gradient Approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77, 3865-3868.
32. Zhigang, W. and Cohen, R. E. (2006). More accurate generalized gradient approximation for solids. *Physical Review B*, 73, 235116-1-6.
33. Lee, C., Yang, W. and Parr, R. G. (1998). Development of the Colle-Salvetti correlation energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, 37, 785-789.
34. Becke, A. D. (1998). Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, 38, 3098-3100.
35. Kohanoff, J. (2006). *Electronic structure calculations for solids and molecules: Theory and computational methods*. United Kingdom: Cambridge University Press, 77-80.
36. Martin, R. M. (2004). *Electronic Structure Basic Theory and Practical Methods*. United Kingdom: Cambridge University Press, 77-80.
37. Hundt, R., Schön, J. C., Hanneman, A. and Jansen, M. (1999). Determination of symmetries and idealized cell parameters for simulated structures. *Journal of Applied Crystallography*, 32, 413-416.
38. Costa, M. M. R., Paixão, J. A., Almeida, M. J. M. de, and Andrade, L. C. R. (1993). Charge densities of two rutile structures: NiF₂ and CoF₂. *Acta Crystallographica Section B*, 49, 591-599.

39. Stout, J. W., Stanley, A. and Reed, J. (1954). The Crystal structure of MnF_2 , FeF_2 , CoF_2 , NiF_2 and ZnF_2 . *Journal of the American Chemical Society*, 76(21), 5279–5281.
40. Almeida, M. J. M. de, Costa, M. M. R. and Paixão, J. A. (1989). Charge density of FeF_2 . *Acta Crystallographica Section B*, 45, 549-555.
41. Nakagiri, N., Manghnani, M. H., Kim, Y. H. and Ming, L. C. (1987). Crystal structure of MgF_2 and FeF_2 under high pressure. *High-pressure research in mineral physics: A volume in honor of Syun-iti Akimoto*, 281-287.
42. Gerlich, D., Hart, S. and Whittall, D. (1984). Pressure derivatives of the elastic moduli of the rutile-structure difluorides. *Physical Review B*, 29, 2142-2147.
43. Kurkcu, C., Merdan, Z. and Ozturk, H. (in press). Theoretical calculations of high-pressure phases of NiF_2 : An ab initio constant-pressure study. *Russian Journal of Physical Chemistry A*.
44. Kurkcu, C., Merdan, Z., Ozturk, H., Yamcicier, S., Yamcicier, C. and Kurkcu, C. (2015). First-principles study of structural properties of CoF_2 at high pressure. *9th International Physics Conference of the Balkan Physical Union*, 24-27 August, İstanbul-Turkey.
45. Kurkcu, C., Merdan, Z. and Ozturk, H. (2015). Theoretical calculations of high-pressure phases of CoF_2 : An ab initio constant-pressure study. *IUCr High-Pressure Workshop*, 12-15 September, Campinas, Brazil.
46. Kurkcu, C., Merdan, Z., Ozturk, H., Yamcicier, S., Yamcicier, C. and Kurkcu, C. (2015). Ab initio molecular dynamics study of structural properties of FeF_2 as a function of pressure. *1st International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies*, 24 October-1 November, Sarajevo, Bosnia and Herzegovina.
47. Kurkcu, C., Ozturk, H. and Merdan, Z. (2015). Pressure-induced structural phase transformation in antiferromagnetic NiF_2 . *1st International Conference on Organic Electronic Material Technologies*, 25-28 March, Elazığ, Turkey.
48. Kurkcu, C., Merdan, Z., Ozturk, H., Yamcicier, S., Yamcicier, C. and Kurkcu, C. (2015). The monoclinic phase of NiF_2 : an ab initio constant-pressure study. *9th International Physics Conference of the Balkan Physical Union*, 24-27 August, İstanbul-Turkey.

49. Barreda-Argüeso, J. A., Lopez-Moreno, S., Sanz-Ortiz, M. N., Aguado, F., Valiente, R., Gonzalez, J., Rodriguez, F., Romero, A. H., Munoz, A., Nataf, L. and Baudalet, F. (2013). Pressure-induced phase-transition sequence in CoF_2 : An experimental and first-principles study on the crystal, vibrational, and electronic properties. *Physical Review B*, 88, 214108-1-15.





ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : KÜRKÇÜ, Cihan
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 24.05.1984, Erdemli
 Medeni hali : Evli
 Telefon : 0 (554) 4789805
 Faks : 0 (386) 2804525
 E-Posta : cihan.kurkcu@gazi.edu.tr
 cihankurkcu@gmail.com



Eğitim

Derece	Okul/Program	Mezuniyet tarihi
Doktora	Gazi Üniversitesi/Fizik	2016
Yüksek lisans	Kırıkkale Üniversitesi/Fizik	2010
Lisans	Gaziosmanpaşa Üniversitesi/Fizik	2007
Lise	Erdemli Yabancı Dil Ağırlıklı Lise	2002

İş Deneyimi

Yıl	Çalıştığı Yer	Görev
2009-	Ahi Evran Üniversitesi	Araştırma Görevlisi

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Bisiklet Sürme, Sinema, Yüzme, Müzik

YAYINLAR

A. SCI, SCI-EXP., SSCI, AHCI TARAFINDAN TARANAN MAKALELER

1. *Kurkcu, C., Merdan, Z., and Ozturk, H. (2016). Pressure-induced phase transitions and structural properties of CoF₂: An ab-initio molecular dynamics study. *Solid State Communications*, 231–232, 17-25.
2. *Kurkcu, C., Merdan, Z., and Ozturk, H. (in press). Theoretical calculations of high-pressure phases of NiF₂: An ab initio constant-pressure study. *Russian Journal of Physical Chemistry A*.
3. Merdan, Z., Aras, N., and Kurkcu, C. (2016). The Finite-size scaling study of five-dimensional Ising model. *Acta Physica Polonica A*. (in press).
4. Ozturk, H., Kurkcu C., and Kurkcu, C. (2015). I4/mmm phase of MgF₂: An ab initio molecular dynamics study. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 89(13), 129-132.
5. Merdan, Z., Kurkcu, C., and Ozturk, M. K. (2014). The finite-size scaling study of four dimensional Ising model in the presence of external magnetic field. *Low Temperature. Physics*, 40, 1360.
6. Ozturk, H., Kurkcu C., and Kurkcu, C. (2014). Structural phase transformations and new intermediate phases of MgF₂ under high-pressures applied via conjugate-gradient method. *Journal of Alloys and Compounds*, 609, 185-191.
7. Ozturk, H., Kurkcu C., and Kurkcu, C. (2014). High-pressure structural phase transitions and intermediate phases of magnesium fluoride. *Journal of Alloys and Compounds*, 597, 155-160.

B. ULUSLARARASI BİLİMSEL TOPLANTILARDA SUNULAN VE BİLDİRİ KİTABINDA (PROCEEDİNG) BASILAN BİLDİRİLER

1. Merdan, Z., Ozturk, M. K., Kurkcu, C., and Gunen, A. (2009). The finite-size scaling study of the specific heat for the four-dimensional Ising Model in the presence of an external magnetic field on the Creutz cellular automaton. *J. Optoelectron. Adv. Mater. Symp.*, 1, 205.

C. ULUSLARARASI TOPLANTILAR, KONFERANSLAR VE SEMİNERLER

1. *Kurkcu, C., Merdan, Z., Ozturk, H., Yamcicier, S., Yamcicier, C., Kurkcu, C. (2015). The Monoclinic Phase of NiF_2 : An Ab Initio Constant-Pressure Study. *9th International Physics Conference of the Balkan Physical Union*, 24-27 August, İstanbul-Turkey.
2. *Kurkcu, C., Merdan, Z., Ozturk, H., Yamcicier, S., Yamcicier, C., Kurkcu, C. (2015). First-Principles Study of Structural Properties of CoF_2 at High Pressure. *9th International Physics Conference of the Balkan Physical Union*, 24-27 August, İstanbul-Turkey.
3. *Kurkcu, C., Merdan, Z., Ozturk, H., Yamcicier, S., Yamcicier, C., Kurkcu, C. (2015). Ab Initio Molecular Dynamics Study of Structural Properties of FeF_2 as a Function of Pressure. *1st International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies*, 24 October-1 November, Sarajevo, Bosnia and Herzegovina.
4. *Kurkcu, C., Merdan, Z., Ozturk, H. (2015). Theoretical Calculations of High-Pressure Phases of CoF_2 : An Ab Initio Constant-Pressure Study. *IUCr High-Pressure Workshop*, 12-15 September, Campinas, Brazil.
5. *Kurkcu, C., Ozturk, H., Merdan, Z. (2015). Pressure-Induced Structural Phase Transformation in Antiferromagnetic NiF_2 . *1st International Conference on Organic Electronic Material Technologies*, 25-28 March, Elazığ, Turkey.
6. Kurkcu, C., Merdan, Z., Ozturk, H., Yamcicier, S., Yamcicier, C., Kurkcu, C. (2015). Phase Transition and Structural Properties of CrO_2 Compound: An Ab Initio Molecular Dynamics Study. *9th International Physics Conference of the Balkan Physical Union*, 24-27 August, İstanbul-Turkey.
7. Ozturk, H., Kurkcu, C., Karatas, E., Hafizoglu, Y., Cuceomeroglu, F. (2015). Structural Phase Transitions in TiC : An Ab initio Molecular Dynamics Study. *1st International Conference on Organic Electronic Material Technologies*, 25-28 March, Elazığ-Turkey.
8. Kurkcu, C., Ozturk, H. (2014). Ab Initio Calculations of High Pressure Structural Phase Transition in Chromium Dioxide. *12th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry*, 22-26 September, Belgrade-SERBIA.
9. Ozturk, H., Kurkcu, C., Kurkcu, C. (2014). A New High Pressure Phase and Structural Phase Transitions of Magnesium Fluoride. *12th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry*, 22-26 September, Belgrade-SERBIA.

10. Kurkcu, C., Merdan, Z. (2011). Creutz Cellular Automaton Yöntemi Kullanılarak Dış Manyetik Alan Varlığında Dört Boyutlu Ising Model İçin Binder Parametresi'nin Sonlu Örgü Ölçekleme Çalışması. 28. *TFD Uluslararası Fizik Kongresi*, 6-9 September, Bodrum-Muğla-Turkey.
11. Kurkcu, C., Merdan, Z. (2010). Dış Manyetik Alan Varlığında Dört Boyutlu Ising Modelin Creutz Cellular Automaton ile Simülasyonu. 27. *TFD Uluslararası Fizik Kongresi*, 14-17 September, İstanbul-.Turkey.
12. Kurkcu, C., Merdan, Z., Ozturk, M. K., Gunen, A. (2009). Simulation of the Four-Dimensional Ising Model in the Presence of an External Magnetic Field on the Creutz Cellular Automaton. 26. *TFD Uluslararası Fizik Kongresi*, 24-27 September, Bodrum-Muğla-Turkey.
13. Merdan, Z., Ozturk, M. K., Kurkcu, C., Gunen, A. (2008). The Finite-Size Scaling Study of the Specific Heat for the Four-Dimensional Ising Model in the Presence of an External Magnetic Field on the Creutz Cellular Automaton. *Condensed Matter Phsics Conference of Balkan Countries*, 26-28 May, Muğla-Turkey.
14. Merdan, Z., Ozturk, M. K., Kurkcu, C., Gunen, A. (2008). The Finite-Size Scaling Study of the Order Parameter and the Magnetic Susceptibility for the Four-Dimensional Ising Model in the Presence of an External Magnetic Field on the Creutz Cellular Automaton. 15. *Uluslararası İstatistik Fizik Günleri*, 19-21 June, İstanbul-Turkey.



GAZİ GELECEKTİR..