



**T.C.
AKSARAY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

NANOTEKNOLOJİ ANABİLİM DALI

**DÖRTLÜ LİTYUM FOSFİT $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{XP}_4$ (X=C, Si, Ge, Sn) NANO
KRİSTALLERİNİN KARARLILIK İNCELEMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ramazan BOZKURT

DANIŞMAN

Prof. Dr. Hacı ÖZİŞİK

AKSARAY, 2026

Aksaray Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 232358008 numaralı Yüksek Lisans öğrencisi Ramazan BOZKURT tarafından hazırlanan “**DÖRTLÜ LİTYUM FOSFİT $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{XP}_4$ (X=C, Si, Ge, Sn) NANO KRİSTALLERİNİN KARARLILIK İNCELEMESİ**” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OYBİRLİĞİ ile Nanoteknoloji Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Hacı ÖZİŞİK

Aksaray Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Üye: Prof. Dr. Nefise ÖZÇELİK

Aksaray Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Üye: Prof. Dr. Hüseyin TECİMER

Karabük Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Tez Savunma Tarihi: 22/01/2026

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

.....
Prof. Dr. Fazlıye KARABÖRK

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

DOĞRULUK BEYANI

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmayı, akademik kurallara ve bilimsel etik, ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yol ve yardıma başvurmaksızın yazdığımı, yararlandığım eserlerin kaynakçada gösterilenlerden oluştuğunu, çalışmamda kullandığım verilerin orijinalliğini ve her türlü intihalden uzak olduğunu beyan ederim.

Enstitü tarafından belli bir zamana bağlı olmaksızın, tezimle ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara katlanacağımı bildiririm.

Ramazan BOZKURT

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın hazırlanıp ortaya çıkmasında; yüksek lisans öğrenimim boyunca desteğini esirgemedi, bilgi ve deneyimini sabırla paylaşan çok değerli ve özel biri olan danışman hocam Sayın Prof. Dr. Hacı ÖZİŞİK'a sonsuz teşekkürlerimi borç bilirim.

Bu araştırmada yer alan tüm nümerik hesaplamalar TÜBİTAK ULAKBİM, Yüksek Başarım ve Grid Hesaplama Merkezi'nde (TRUBA kaynaklarında) gerçekleştirilmiştir.

Ramazan BOZKURT
AKSARAY, 2026

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	v
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	viii
1. GİRİŞ	1
2. TEMEL KAVRAMLAR	3
2.1 Giriş	3
2.1.1 Adyabatik ve Born-Oppenheimer yaklaşımı	3
2.1.2 Potansiyel enerji yüzeyi	5
2.1.3 Adyabatik olmayan eşleşmeler	6
2.1.4 Adyabatik gösterim	6
2.1.5 Diyatatik gösterim	6
2.1.6 Konik kesişimler	7
2.1.7 Spin-yörünge eşleşmesi	8
2.2 Çok-Cisim Elektron Hamiltoniyeni	10
2.3 Dalga Fonksiyonu Tabanlı Yöntemler	11
2.3.1 Hartree-Fock yaklaşımı	11
2.3.2 Çok-konfigürasyonlu yöntemler	13
2.3.3 Tam aktif uzay kendi-kendine tutarlı alan	14
2.4 Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi	16
2.4.1 Hohenberg-Kohn teoremleri	16
2.4.2 Kohn-Sham denklemleri	18
2.4.3 Kendi-kendine etkileşim hataları	21
2.4.4 Perdew-Zunger kendi-kendine etkileşim düzeltmesi	21
2.4.5 Fermi-Lowdin orbital kendi-kendine etkileşim düzeltmesi	23
3. METOT VE ARAÇLAR	25
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	26
4.1 Yapısal Özellikler	26
4.2 Elektronik Özellikler	29
4.3 Mekanik Özellikler	38
4.3.1 Elastik sabitleri	38
4.3.2 Polikristal özellikler	39
4.3.3 Yönelime bağlı mekanik özellikler	42
4.4 Termal İletkenlik	49
4.5 Titreşimsel Özellikler	50
4.5.1 Fonon dağınımı ve fonon durum yoğunluğu	50
4.5.2 Termodinamik özellikler	58
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	60
KAYNAKLAR	62
ÖZGEÇMİŞ	71

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DÖRTLÜ LİTYUM FOSFİT $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{XP}_4$ (X=C, Si, Ge, Sn) NANO KRİSTALLERİNİN KARARLILIK İNCELEMESİ

Ramazan BOZKURT

**Aksaray Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Nanoteknoloji Anabilim Dalı**

Danışman: Prof. Dr. Hacı ÖZİŞİK

ÖZET

Dörtlü Lityum Fosfür ($\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SiP}_4$) bileşiği daha az Lityum içermesi sebebi ile ilgi odağı olmaktadır. Yapılan deneysel karakterizasyonlar, bileşiğin $P2_1/m$ (No. 11) monoklinik uzay grubunda kristalize olduğunu doğrulamıştır. Bu tez kapsamında, Si atomunun C, Ge ve Sn elementleri ile ikame edilmesiyle oluşturulan $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{XP}_4$ (X=C, Si, Ge, Sn) bileşik serisinin monoklinik fazdaki yapısal, mekanik, titreşimsel ve termodinamik özellikleri, yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplamalar sonucunda, incelenen tüm bileşiklerin termodinamik, mekanik ve titreşimsel açıdan kararlı olduğu tespit edilmiştir. Bu bulgu, henüz deneysel olarak sentezlenmemiş olanların da sentezlenebilirliğine işaret etmektedir.

$\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{CP}_4$, $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SiP}_4$, $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{GeP}_4$ ve $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SnP}_4$ bileşikleri için hesaplanan Vicker's sertlik değerleri sırasıyla 2,6 GPa, 3,5 GPa, 5,2 GPa ve 4,9 GPa olup, bu değerler tüm malzemelerin incelenen yapıda yumuşak karakter sergilediğini ortaya koymaktadır. 1,26-1,39 aralığında hesaplanan Pugh oranı (B/G) değerleri, söz konusu bileşiklerin kırılğan davranışa sahip olduğuna işaret etmektedir. Yarı iletken olduğu belirlenen bileşiklerin temel durumdaki dolaylı bant aralığı (E_g) değerleri sırasıyla 0,521 eV, 1,073 eV, 0,641 eV ve 0,708 eV olarak bulunmuştur. Makroskobik mekanik modüllerinin iki ve üç boyutlu yönelime bağımlılıkları hesaplanmış, detaylı olarak incelenmiş ve yorumlanmıştır. Ek olarak, görselleştirilen fonon dağılım eğrilerinden, akustik ve optik dalların davranışları ile frekans aralıkları detaylı bir şekilde analiz edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Yapısal Özellikler, Elektronik Yapı, Mekanik Özellikler, Fonon, $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{XP}_4$

Şubat, 2026; 71 sayfa

M.Sc. THESIS

STABILITY INVESTIGATION OF QUADRUPLE LITHIUM PHOSPHITE Li₄Sr₂XP₄ (X = C, Si, Ge, Sn) NANO CRYSTALS

Ramazan BOZKURT

**Aksaray University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Nanotechnology**

Supervisor: Prof. Dr. Hacı ÖZİŞİK

ABSTRACT

The tetragonal lithium phosphide (Li₄Sr₂SiP₄) compound is of interest due to its lower lithium content. Experimental characterizations have confirmed that the compound crystallizes in the P2₁/m (space group No. 11) monoclinic system. Within the scope of this thesis, the structural, mechanical, vibrational, and thermodynamic properties of the Li₄Sr₂XP₄ (X=C, Si, Ge, Sn) compounds, formed by substituting the Si atom with C, Ge, and Sn elements, were calculated using density functional theory (DFT). The calculations revealed that all titled compounds are thermodynamically, mechanically, and vibrationally stable. This finding indicates that those not yet synthesized experimentally can be synthesized.

The calculated Vicker's hardness values for the compounds Li₄Sr₂CP₄, Li₄Sr₂SiP₄, Li₄Sr₂GeP₄, and Li₄Sr₂SnP₄ are 2.6 GPa, 3.5 GPa, 5.2 GPa, and 4.9 GPa, respectively. These values reveal that all materials exhibit a soft character in the examined structure. The Pugh ratio (B/G) values, which were calculated to be between 1.26 and 1.39, indicate that the compounds in the sample exhibit brittle behavior. The indirect band gap (E_g) values in the ground state of the compounds determined to be semiconductors were found to be 0.521 eV, 1.073 eV, 0.641 eV, and 0.708 eV, respectively. The dependencies of their macroscopic mechanical moduli on two- and three-dimensional orientation were calculated, examined in detail, and interpreted. Additionally, the behaviors and frequency ranges of acoustic and optical modes were analyzed in detail from the visualized phonon distribution curves.

Keywords: Structural Properties, Electronic Structure, Mechanical Properties, Phonon, Li₄Sr₂XP₄.

February, 2026; 71 pages

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. CASSCF yönteminde üç orbital grubunun şematik gösterimi. Sanal ve aktif olmayan orbitallerin sabit işgal değerleri varken, aktif orbitallerin işgal değerleri değişebilir.....	15
Şekil 4.1. $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{XP}_4$ ($X = \text{C, Si, Ge, Sn,}$) bileşiklerinin kristal görünümü.....	27
Şekil 4.2. $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{XP}_4$ ($X = \text{C, Si, Ge, Sn,}$) bileşiklerinin oluşum entalpileri.....	28
Şekil 4.3. Monoklinik $P2_1/m$, uzay grubu için Brillouin bölgesi.....	30
Şekil 4.4. $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{CP}_4$ bileşiğinin monoklinik fazda hesaplanan elektronik band yapısı ve toplam durum yoğunluğu	31
Şekil 4.5. $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SiP}_4$ bileşiğinin monoklinik fazda hesaplanan elektronik band yapısı ve toplam durum yoğunluğu	32
Şekil 4.6. $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{GeP}_4$ bileşiğinin monoklinik fazda hesaplanan elektronik band yapısı ve toplam durum yoğunluğu	32
Şekil 4.7. $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SnP}_4$ bileşiğinin monoklinik fazda hesaplanan elektronik band yapısı ve toplam durum yoğunluğu	32
Şekil 4.8. $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{CP}_4$ bileşiğinin monoklinik fazda hesaplanan kısmi durum yoğunluğu	33
Şekil 4.9. $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SiP}_4$ bileşiğinin monoklinik fazda hesaplanan kısmi durum yoğunluğu	34
Şekil 4.10. $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{GeP}_4$ bileşiğinin monoklinik fazda hesaplanan kısmi durum yoğunluğu	35
Şekil 4.11. $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SnP}_4$ bileşiğinin monoklinik fazda hesaplanan kısmi durum yoğunluğu	36
Şekil 4.12. Monoklinik yapıda $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{XP}_4$ ($X=\text{C, Si, Ge, Sn}$) bileşiklerinin yük yoğunluğu grafikleri	37
Şekil 4.13. Monoklinik $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{CP}_4$ bileşiğinin xy , xz ve yz düzlemleri ile 3-boyutta hesaplanan Young modülü, sıkışabilirlik, Kesme modülü ve Poisson oranının yönelime bağlı değişimleri	44
Şekil 4.14. Monoklinik $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SiP}_4$ bileşiğinin xy , xz ve yz düzlemleri ile 3-boyutta hesaplanan Young modülü, sıkışabilirlik, Kesme modülü ve Poisson oranının yönelime bağlı değişimleri	45
Şekil 4.15. Monoklinik $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{GeP}_4$ bileşiğinin xy , xz ve yz düzlemleri ile 3-boyutta hesaplanan Young modülü, sıkışabilirlik, Kesme modülü ve Poisson oranının yönelime bağlı değişimleri	45
Şekil 4.16. Monoklinik $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SnP}_4$ bileşiğinin xy , xz ve yz düzlemleri ile 3-boyutta hesaplanan Young modülü, sıkışabilirlik, Kesme modülü ve Poisson oranının yönelime bağlı değişimleri	47
Şekil 4.17. Monoklinik yapıdaki $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{CP}_4$ bileşiğinin fonon dağılımı ve fonon durum yoğunluğu eğrileri	50
Şekil 4.18. Monoklinik yapıdaki $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{CP}_4$ bileşiğinin fonon dağılımı ve fonon durum yoğunluğu eğrileri	51
Şekil 4.19. Monoklinik yapıdaki $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SiP}_4$ bileşiğinin fonon dağılımı ve fonon durum yoğunluğu eğrileri	52
Şekil 4.20. Monoklinik yapıdaki $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SiP}_4$ bileşiğinin fonon dağılımı ve fonon durum yoğunluğu eğrileri	52
Şekil 4.21. Monoklinik yapıdaki $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{GeP}_4$ bileşiğinin fonon dağılımı ve fonon durum yoğunluğu eğrileri	54

Şekil 4.22. Monoklinik yapıdaki $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{GeP}_4$ bileşiğinin fonon dağılımı ve fonon durum yoğunluğu eğrileri	54
Şekil 4.23. Monoklinik yapıdaki $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SnP}_4$ bileşiğinin fonon dağılımı ve fonon durum yoğunluğu eğrileri	55
Şekil 4.24. Monoklinik yapıdaki $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SnP}_4$ bileşiğinin fonon dağılımı ve fonon durum yoğunluğu eğrileri	56



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. Atomik pozisyonlar ve Wyckoff Siteleri.....	26
Çizelge 4.2. Monoklinik yapıda $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{XP}_4$ ($X = \text{C, Si, Ge, Sn,}$) bileşiklerinin hesaplanan temel durum atomik örgü koordinatları ve mevcut çalışmalar	27
Çizelge 4.3. Hesaplanan temel durum örgü sabitleri ($a, b, c, \text{\AA}$ ve β derece), Hacim ($V_0, \text{\AA}^3/\text{f.u.}$), Temel durum enerjisi ($E_0, \text{eV/f.u.}$) ve oluşum Entalpisi(ΔH_f) mevcut çalışmalar.....	28
Çizelge 4.4. Band hesabında kullanılan monoklinik $P2_1/m$, uzay grubu için yüksek simetri noktalarının koordinatları	30
Çizelge 4.5. $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{XP}_4$ ($X = \text{C, Si, Ge, Sn}$) bileşiklerinin hesaplanan ikinci dereceden elastik sabitleri (C_{ij} , GPa).....	38
Çizelge 4.6. $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{XP}_4$ ($X = \text{C, Si, Ge, Sn}$) bileşiklerinin hesaplanan polikristal elastik modüllerinin mekanik özellikleri; bulk modülü (B , GPa), Young modülü (E , GPa), kesme modülü (G , GPa), Poisson oranı (ν), Pugh oranı (B/G), Cauchy basıncı (P_C), işlenebilirlik indeksi (μ), Kleinman parametresi (ζ), Evrensel anizotropi katsayısı (A^u), boyuna, enine ve ortalama ses hızları ($\vartheta_l, \vartheta_t, \vartheta_m$, m/s), ve Debye sıcaklığı (Θ_D , K) ve Grüneisen parametresi (γ).....	39
Çizelge 4.7. $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{XP}_4$ ($X = \text{C, Si, Ge, Sn}$) Bileşikleri için farklı yöntemlerle hesaplanan Vicker Sertlik değerleri (H_v , GPa).....	42
Çizelge 4.8. $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{XP}_4$ ($X = \text{C, Si, Ge, Sn}$) Bileşiklerinin Young modülü, lineer sıkışabilirlik, kesme modülü ve Poisson oranı için maksimum, minimum ve anizotropi değerleri	46
Çizelge 4.9. $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{XP}_4$ ($X = \text{C, Si, Ge, Sn}$) Bileşiklerinin yönelime bağlı ses hızları (m/s)	48
Çizelge 4.10. $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{XP}_4$ ($X = \text{C, Si, Ge, Sn}$) Bileşiklerinin minimum termal iletkenlik değerleri ($k_{\text{Clarke}}, k_{\text{Cahill}}, k_{\text{Long}}, \text{W/m}\cdot\text{K}$).....	49
Çizelge 4.11. Monoklinik Fazda $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{XP}_4$ ($X = \text{C, Si, Ge, Sn}$) bileşiklerinin Γ noktasındaki fonon frekansları (THz) ve simetrileri	57

SİMGELER VE KISALTMALAR

A	Anizotropi
A_b	Hacim Modülünün Elastik Anizotropi Yüzdesi
A_g	Kayma Modülünün Elastik Anizotropi Yüzdesi
A^u	Elastik Anizotropi İndeksi
B	Bulk Modülü
Ba	Baryum
Be	Berilyum
BO	Born-Oppenheimer Yaklaşımı
C	Karbon
Ca	Kalsiyum
CBM	İletim Bandı Minimumu
CI	Yapılandırma Etkileşimi Yöntemi
C_{ij}	Elastik Sabitler
DFT	Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
DFPT	Yoğunluk Fonksiyonel Pertürbasyon Teorisi
E	Young Modülü
G	Kesme Modülü
Ge	Germanyum
GGA	Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı
H	Hamilton
H-F	Hartree-Fock
H_v	Vicker Sertlik Değeri
K	Potasyum
K-S	Kohn-Sham
k	Boltzman Sabiti
LDA	Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
Li	Lityum
m,M	Kütle
MECI	Minimum Enerji Konik Kesiti
Mg	Magnezyum
P	Fosfor
PAW	Hesaplamalı Fizik Yöntemi
PBE	Perdew Burke Enzerhof
Si	Silisyum
Sr	Stronsiyum
TDOS	Toplam Durum Yoğunluğu
V	Hacim
VASP	Vienna Ab initio Simulation Package
VBM	Değerlik Bandı Maksimumu
Vesta	Kristal Yapıların ve Elektron Görselleştirme Yazılımı
VRH	Voigt -Reuss-Hill Yaklaşımı
V_l	Boyuna Ses Hızı
V_m	Ortalama Ses Hızı
V_t	Enine Ses Hızı
ν	Poisson Oranı
ρ	Yoğunluk
ψ	Dalga Fonksiyonu
θ	Debye Sıcaklığı

1. GİRİŞ

Endüstri ve toplumun elektrik talebinin giderek artmasıyla birlikte, elektrik depolama araştırmaları yaygın bir alan haline gelmiştir [1-4]. Son on yılda geliştirilen teknolojiler arasında, lityum iyon piller modern enerji depolama alanında kilit bir role sahiptir. Akıllı telefonlardan giyilebilir teknolojilere, mobil meteoroloji istasyonlarından elektrikli araçlara, uydu istasyonlarından mikro sensor algılama cihazlarına çok küçük ve devasa büyüklükteki depolama üniteleri de dahil geniş bir yelpazede, bu piller vazgeçilmez bir güç kaynağı olarak öne çıkmaktadır. Bir diğer tür olan katı hal piller, yeni nesil pil teknolojisi olarak ön plana çıkmakta, özellikle güvenlik ve enerji yoğunluğu avantajlarından dolayı lityum iyon pillere göre daha tercih edilebilir olmaktadır [2, 4]. Daha güvenli, yoğunluğu fazla ve uygun maliyetli elektrik depolama üzerine çalışmalar endüstrinin ihtiyaçları doğrultusunda artarak devam etmektedir.

Katıhal pil olarak kullanılma potansiyeli olan üçlü ve dörtlü iyon fosfit bileşikler ilgi çekmektedir [1]. Li_8SiP_4 , Li_9AlP_4 ve $\text{Li}_{14}\text{TtP}_6$ ($\text{Tt}=\text{Si, Ge, Sn}$) üçlü bileşenleri bu çalışmalar arasında bulunmaktadır [5-7]. Tetrahedralar Li iyonları ile ayrılır ve ilgili bileşikler, lityum iyon iletkenlerinde yapı-özellik ilişkilerini anlamak için model sistemler olarak hizmet eder. İzole SiP_4 tetrahedralar da Sr_4SiP_4 gibi bileşiklerin bilinen bir özelliği olsada, fosfido silikat ailesinin diğer çoğu üyesi farklı yapısal motifler sergiler [8]. Bu bileşikler yüksek katı hal iyonik iletkenlik performans göstermesinden dolayı ön plana çıkmaktadır. Ayrıca farklı boyutlarda katı polihedralar; zincir formunda K_2SiP_2 , 2-boyutta $\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{P}_4$, 3-boyutta Li_2SiP_2 , Li_2SiP_3 , KSi_2P_3 ve $\text{SrSi}_7\text{P}_{10}$ bileşikler gibi daha birçok kompleks bileşikler üzerine de çalışmalar mevcuttur [9-12]. Yakın zamanda, $\text{Li}_{8-2x}\text{Sr}_x\text{SiP}_4$ serisi incelenirken yeni bir Zintl fazı olan monoklinik yapıda $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SiP}_4$ ($x=2$) keşfedilmiştir. Yoğunlaştırılmış polihedralar, K_2SiP_2 'de olduğu gibi tek boyutlu zincirler, $\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{P}_4$ 'te olduğu gibi iki boyutlu katmanlar veya Li_2SiP_2 'de, Li_2SiP_3 'te, KSi_2P_3 'te veya $\text{SrSi}_7\text{P}_{10}$ 'da olduğu gibi üç boyutlu ağlar oluşturabilir. Bunlara ek olarak daha karmaşık fosfidosilikatlar da bildirilmiştir. Bunlar, $\text{Ba}_3\text{Si}_4\text{P}_6$ 'deki Si_4P_5 kafeslerinden AE_2SiP_4 'deki P-P bağları ile birbirine bağlanan SiP_4 tetrahedralarına kadar çeşitli motifler sergilerler ($\text{AE}=\text{Sr, Ba, Eu}$) veya $\text{Ba}_4\text{Si}_3\text{P}_8$ veya LaSiP_3 'te olduğu gibi P-P bağları ve ortak köşeler ve/veya kenarlarla birbirine bağlı olan SiP_4 tetrahedralar gibi motifler sergilerler [13-16].

Yakın zamanda, lityumun alkali toprak metalleri ile kısmi ikamesi yoluyla lityum içeriğinin azaltılması ile $\text{Li}_{8-2x}\text{Sr}_x\text{SiP}_4$ serisi incelenmiş ve yeni dörtlü Zintl fazı $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SiP}_4$ ($x=2$) bileşik sentezlenmiştir [1]. Analizi sonucu yapısal olarak CaAl_2Si_2 yapı tipiyle yakından ilgi olduğu ve Li_8SiP_4 'te gözlemlenen kübik en yakın paketleme (ccp) ile aksine, fosfor atomlarının hekzagonal sıkı paketlenmesi (HCP) şeklinde olduğu belirlenmiştir. $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SiP}_4$, katyonların boşlukları işgal etmesi açısından CaAl_2Si_2 ve Li_3LaSb_2 yapı tiplerini birbirine bağlayan yeni bir monoklinik $P2_1/m$ (uzay grubu no: 11) yapı tipinde kristalleştiği raporlanmıştır [17].

Bu tez çalışmasında, [1] tarafından bulunan monoklinik fazda dörtlü Lityum Fosfit $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{XP}_4$ ($X=\text{C, Si, Ge, Sn,}$) nano kristallerinin detaylı incelemesi yapılmıştır. Bu şekilde deneysel olarak sentezi bulunan $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SiP}_4$ kristalinin yanında varsayımsal olarak incelenen $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{CP}_4$, $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{GeP}_4$, $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SnP}_4$ bileşiklerinin de bu yeni monoklinik yapıda kararlılık sergileyip sergilemediği araştırılmıştır. Bu amaçla bileşiklerin yapısal, mekaniksel ve titreşimsel kararlılıkları Ab-initio [18-22] yöntemler ile ayrıntılı şekilde incelenmiştir.

2. TEMEL KAVRAMLAR

2.1 Teorik Kavramlara Giriş

Hesaplamalı Fizik, nanoteknolojideki atomik ve moleküler düzeydeki davranışları modellemek, tahmin etmek ve kontrol etmek için fizik, kimya ve matematiksel yöntemleri entegre eden temel bir disiplindir [23]. Nano-ölçekli sistemlerin (kuantum noktaları, tek tabakalı malzemeler, moleküler makineler) tasarımı ve optimizasyonu, kuantum mekaniği [24, 25] ve istatistiksel mekanik [26, 27] prensipleri üzerine inşa edilir. Kuantum hesaplama yöntemleri [28], nanoelektronik bileşenlerin elektronik bant yapılarını veya tek molekül transistörlerin iletkenlik özelliklerini analiz ederken; moleküler dinamik [29] ve reaksiyon dinamiği [30], nanomalzemelerin kendi kendine organizasyonu, 2D malzemelerin mekanik dayanımı veya nanoparçacık-katalizör etkileşimleri gibi süreçleri simüle etmek için kullanılır. Nanofotonik teorisi [31], fotonik kristaller, plazmonik nanoantenler veya kuantum ışık yayan diyotlar (QLED'ler) gibi teknolojilerde ışık-madde etkileşimlerini optimize eder. Born-Oppenheimer yaklaşımı, nano-sistemlerin elektronik uyarılma durumlarını haritalamada, potansiyel enerji yüzeyleri ise nanotüplerin termal kararlılığını tahmin etmede kritik rol oynar. Konik kesişimler, nanomalzemelerdeki femtosaniye ölçekli enerji dağılım mekanizmalarını (ör. grafen tabakalarında ısı transferi) açıklayan teorik bir çerçeve sunar. Sonraki bölümlerde, bu hesaplamalı araçların nano-robotik sistemler, hedefli ilaç salınımı için akıllı polimerler ve kuantum nokta tabanlı güneş hücreleri gibi yenilikçi uygulamalarla nasıl entegre edildiği detaylandırılacaktır.

2.1.1 Adyabatik ve Born-Oppenheimer yaklaşımı

Atomlar ve moleküller, özelliklerinin doğru tanımlanması için kuantum mekaniği gerektiren sistemlerdir. Relativistik olmayan kuantum mekaniğinde, bir moleküler sistemin toplam enerjisi, Denklem 2.1 ile verilen zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin çözümüyle (Bkz. Denklem 2.2-2.11) elde edilir [32, 33]:

$$H_{\text{tot}}\psi = E\psi \quad (2.1)$$

Kütleleri M_a ve yükleri $Z_a e$ olan çekirdekler ile kütleleri m_e ve yükleri e olan elektronları içeren sistemi tanımlayan Hamiltonyen operatörü H_{tot} şu şekilde verilir:

$$H_{\text{tot}} = \sum_a \left[-\frac{\hbar^2}{2M_a} \nabla_a^2 + \frac{1}{2} \sum_{b \neq a} \frac{Z_a Z_b e^2}{|R_a - R_b|} \right] + \sum_i \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_a \frac{Z_a e^2}{|r_i - R_a|} \right] \quad (2.2)$$

Moleküler dönüşleri ve titreşimleri analiz etmek için, Hamiltonyen'i molekül sabit koordinatlarında ifade etmek yararlıdır. Toplam kütle merkezi şu şekilde verilir:

$$R = \frac{1}{M} \left[\sum_a M_a R_a + \sum_i m_e r_i \right] \quad (2.3)$$

Burada M , çekirdeklerin ve elektronların toplam külesini ifade etmektedir. Koordinatlar daha sonra R noktasına göre tanımlanabilir. Çekirdekler sabit tutulup elektronlar hareket ettiğinde, kütle merkezi kayabilir ve bu durum elektronik hareketi etkiler. Bu koordinat sisteminde Hamiltonian şu şekli alır:

$$H_{\text{tot}} = \sum_i \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_a \frac{Z_a e^2}{|r_i - R_a|} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \right] + \frac{1}{2} \sum_{a,b} \frac{Z_a Z_b e^2}{|R_a - R_b|} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_{a,b} \nabla_{|R_a - R_b|}^2 - \frac{\hbar^2}{2M} \sum_{i,j} \nabla_i \cdot \nabla_j - \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_R^2 \quad (2.4)$$

burada $\mu = \frac{m_a m_b}{m_a + m_b}$ çekirdeklerin indirgenmiş külesidir. Toplam Hamiltonian H_{tot} çekirdeklerin kinetik enerjisini, elektronik Hamiltonyen'i ve kütle polarizasyonunu temsil eden T_n , H_e ve H_{mp} olmak üzere üç ayrı terime ayrılabilir.

$$T_n = \sum_a \left[-\frac{\hbar^2}{2M_a} \nabla_a^2 \right] \quad (2.5)$$

$$H_e = \sum_i \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_a \frac{Z_a e^2}{|r_i - R_a|} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \right] + \frac{1}{2} \sum_{a,b} \frac{Z_a Z_b e^2}{|R_a - R_b|} \quad (2.6)$$

$$H_{\text{mp}} = -\frac{\hbar^2}{2M_{\text{tot}}} \sum_{i,j} \nabla_i \cdot \nabla_j \quad (2.7)$$

Elektronik Hamilton operatörü H_e , çekirdeklerin momentumlarına değil sadece konumlarına bağlıdır; H_{mp} ise kütle polarizasyonunu dikkate alır. Toplam dalga fonksiyonu ψ_{tot} matematiksel olarak şöyle genişletilir:

$$\psi_{tot}(R, r) = \sum_{i=1}^{\infty} \chi_{ni}(R) \psi_i(R, r) \quad (2.8)$$

Born-Oppenheimer (BO) yaklaşımında her χ_{ni} , Schrödinger denklemi çözülür ve bu işlem sonucunda şu basitleştirilmiş ifade elde edilir:

$$\nabla_n^2 \chi_{ni} + E_i \chi_{ni} + 2 \langle \psi_j | \nabla_n | \psi_i \rangle (\nabla_n \chi_{ni}) + \left\{ \langle \psi_j | \nabla_n^2 | \psi_i \rangle \chi_{ni} + \langle \psi_j | H_{mp} | \psi_i \rangle \chi_{ni} \right\} = E_{tot} \chi_{nj} \quad (2.9)$$

Adyabatik yaklaşımda, adyabatik olmayan eşleşme terimleri ve kütle polarizasyonu ihmal edilir:

$$\{\nabla_n^2 + E_j + \langle \psi_j | \nabla_n^2 | \psi_j \rangle\} \chi_{nj} = E_{tot} \chi_{nj} \quad (2.10)$$

Kütle polarizasyon terimini ihmal ederek, ifadeyi daha da basitleştirir ve şu forma ulaşıyoruz:

$$\{T_n + E_j(R)\} \chi_{nj}(R) = E_{tot} \chi_{nj}(R) \quad (2.11)$$

Böylece, potansiyel enerji yüzeyi $E_j(R)$ ile belirlenir ve daha genel adyabatik yaklaşımdan farklı olarak çekirdek kütlelerinden bağımsızdır.

2.1.2 Potansiyel enerji yüzeyi

Elektronik Schrödinger denkleminin çözümü, elektronik enerjilerin bir spektrumu E_{el}^i değerini verir. Bu enerjiler, elektronik Hamiltonian'daki elektron-çekirdek çekim potansiyeli terimi nedeniyle çekirdek konumlarına bağlıdır. N atomlu bir molekül için çekirdeklerin $3N$ uzaysal koordinatı vardır ve her elektron için 3 uzaysal koordinat artı 1 spin koordinatı bulunur. Molekülün kütle merkezinin hareketi ve genel rotasyonu, elektronlar ile çekirdekler arasındaki etkileşimi değiştirmedikleri için elektronik enerjii etkilemez. Ancak, $3N-6$ iç koordinat boyunca titreşimler elektronik enerjileri etkiler. Bu nedenle, elektronik enerji E_{el}^i potansiyel enerji yüzeyi (PES) olarak bilinen

bir hiperyüzey oluşturan $3N - 6$ bağımsız değişkenin bir fonksiyonudur. PES yüksek boyutlu bir hiperyüzey olduğundan, doğrudan görselleştirilemez. Bunun yerine, kimyagerlerin çeşitli dönüşümler sırasında atom ve molekül hareketlerini görselleştirmelerine yardımcı olmak için PES üzerinden bir ve iki boyutlu kesitler kullanılır. PES, optimal geometrileri ve geçiş durumlarını tanımlar [33]. Konik kesişimleri tanımlamak için en az iki PES'in kesişmesi gereklidir.

2.1.3 Adyabatik olmayan eşleşmeler

Adyabatik olmayan eşleşmeler, vibronik eşleşmeler veya türev eşleşmeler olarak da bilinir ve elektronik ile nükleer vibronik hareket arasındaki etkileşimi tanımlar. Bunlar, birinci mertebe vektör matrisi ve ikinci mertebe skaler matrisi açısından tanımlanır ve matematiksel olarak Denklem 2.12 ile Denklem 2.13'de ifade edilir [34, 35].

$$\tau_{ji} = 2 \left\langle \Psi_j | \nabla_n | \Psi_i \right\rangle \quad (2.12)$$

$$\tau_{ji}^{(2)} = \left\langle \Psi_j | \nabla_n^2 | \Psi_i \right\rangle \quad (2.13)$$

Birinci mertebe adyabatik olmayan eşleşmeler matrisi anti-Hermityendir. Gerçek elektronik dalga fonksiyonlarından oluşan bir sistem için τ , antisimetrik bir matristir.

2.1.4 Adyabatik gösterim

Adyabatik gösterim, elektronik Hamilton operatörünün özfonksiyonları olan elektronik temel fonksiyonları kullanan en genel ve faydalı gösterimdir; yani $(H_{\text{elec}} - E_k)\psi_k = 0$. Hilbert uzayı, adyabatik çerçevede nükleer Schrödinger denklemini çözerek durum grubundan elde edilir [35]. Adyabatik gösterimde kullanılan elektronik temel fonksiyonlar, toplam Hamilton operatörünün özfonksiyonlarıdır [36, 37]. Adyabatik gösterim için kesişmeme kuralı, aynı simetri durumuna karşılık gelen iki N -boyutlu tam adyabatik potansiyel enerji hiper-yüzeyinin kesişiminin en fazla $N-2$ boyutlu bir hiper-yüzey oluşturduğunu belirtir [38].

2.1.5 Diyabatik gösterim

Adyabatik elektronik durumların üniter dönüşümü, diyabatik gösterimi doğurur. Diyabatik gösterimin evrensel olarak benzersiz bir tanımı yoktur. Adyabatik durumun aksine, diyabatik gösterimde kesişmeme kuralı geçerli değildir; yani iki N -boyutlu diyabatik potansiyel enerji yüzeyinin kesişim yerinin boyutu $N - 1$ kadar büyük

olabilir. Diyabatik potansiyel enerji yüzeyleri, elektronik fonksiyonların belirli bir altuzayında elektronik enerjiyi minimize ederek veya yalnızca istenen özelliklere sahip elektronik fonksiyonları dikkatlice seçerek türetilir [35, 38].

2.1.6 Konik kesişimler

Born-Oppenheimer yaklaşımında, çekirdekler belirli bir elektronik duruma bağlı tek bir potansiyel enerji yüzeyi boyunca hareket eder. PES'ler iki-boyutlu olduğunda bu yüzeyler, nükleer koordinatlarda bir dikiş boyunca kesişebilir ve çift koni benzeri konik kesişimler (CI'lar) oluşturur. CI'larda, elektronik yüzeyler dejenere hale geldiğinden adyabatik olmayan etkiler önemli hale gelir; bu, elektronik ve nükleer hareketler arasındaki eşleşmeyi yoğunlaştırır ve zaman ölçeği ayrımını bozar. Nükleer koordinat uzayında bir CI etrafında adyabatik elektronik dalga fonksiyonunun taşınması, ek bir geometrik Berry fazı getirir [39]. CI'lar, potansiyel enerji yüzeyleri arasında etkili adyabatik olmayan geçişlere izin verir [40].

CI genellikle moleküler nokta grup simetrisi ile ilişkilendirilmekle birlikte, aynı zamanda simetri kısıtlamaları olmaksızın da meydana gelirler. R_X noktasında $V(R)$ ile etkileşen iki durum $V_1(R)$ ve $V_2(R)$ için elektronik Hamiltonyen, Denklem 2.14'deki gibi temsil edilir [41].

$$H_{el} = \begin{pmatrix} V_2(R) & V(R) \\ V(R) & V_1(R) \end{pmatrix} \quad (2.14)$$

Bu Hamilton operatörünün diyagonalleştirilmesi, Denkelem 2.15 ile verilen özdeğerleri sağlar.

$$E_{1,2}(R) = \frac{1}{2} \{ V_1(R) + V_2(R) \pm [(V_1(R) - V_2(R))^2 + 4V(R)^2]^{1/2} \} \quad (2.15)$$

Adyabatik durumlar $E_1(R)$ ve $E_2(R)$, eşleşme $V(R)$ sıfır olmadıkça tipik olarak kesişmez. Gerçek kesişimler için $V_1(R) - V_2(R)$ ve $V(R)$ aynı anda sıfır olmalıdır; bu yalnızca $N - 2$ boyutunda mümkündür. CI'lar hiper-yüzeyler oluşturur ve minimal-enerji noktaları (MECI'lar), fotokimyasal süreçlerin basitleştirilmiş bir görünümünü sunar. Ancak, adyabatik olmayan olaylar genellikle bu MECI'lardan uzaklarda gerçekleşir [42].

2.1.7 Spin-yörünge eşleşmesi

Spin-yörünge eşleşmesi (SOC), bir parçacığın spini ile potansiyel içindeki hareketi arasındaki etkileşimden kaynaklanan relativistik bir etkidir. Bu etki, tek fermionlar için tam relativistik bir çerçeve olan Dirac teorisi içinde doğal olarak ortaya çıkar. Tek-elektronlu atomlarda spin s ve açısal momentum l eşleşir ve kuantum sayısı j ile karakterize edilen toplam bir açısal momentuma yol açar [43]. Serbest bir elektron için relativistik kuantum mekaniksel Dirac denklemi [44], bu etkileşimi Denklem 2.16 ile tanımlar.

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = (\vec{\alpha} \cdot \vec{p} \pm \beta mc^2) \psi \quad (2.16)$$

Burada α ve β , 4×4 Dirac matrisleridir [44, 45]. Pozitif çözümler elektronlara, negatif olanlar ise pozitronlara karşılık gelir. Önemli olmasına rağmen, bu relativistik tek-elektron teorisi kimyasal uygulamalar için zorlayıcıdır. Klasik Coulomb potansiyelini içeren bir yaklaşım olan Dirac-Coulomb çok-elektronlu Hamilton operatörü, gauge değişmezliği ve Lorentz kovaryansından yoksun olmasına rağmen küçük sistemler için faydalıdır. Dirac denkleminin uygulanan belirli matematiksel dönüşümler sonucunda spin-yörünge etkileşimi elde edilmekte ve bu durum çeşitli spin-yörünge Hamilton operatörlerinin türetilmesine olanak tanımaktadır. Bu kapsamda öne çıkan İki önemli örnek, sırasıyla Denklem 2.17 ve 2.18 ile verilen Pauli ve Douglas-Kroll-Hess (DKH) Hamilton operatörleridir.

$$H_{SO}^{\text{Pauli}} = \frac{\alpha^2 Z}{2} \frac{\mathbf{s} \cdot \mathbf{l}}{r^3} \quad (2.17)$$

$$H_{SO}^{\text{DKH}} = \alpha^2 Z Q \frac{\mathbf{s} \cdot \mathbf{l}}{r^3} Q \quad (2.18)$$

Q parametresi Denklem 2.19 ile ifade edilmektedir.

$$Q = \left(\frac{c^2}{c^2 + p^2 + c\sqrt{c^2 + p^2}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.19)$$

Moleküler sistemlerin relativistik etkilerini betimleyen Pauli Denklem 2.20 ve DKH Denklem 2.21 spin-yörünge Hamilton operatörleri şöyledir:

$$H_{SO}^{BP} = \frac{\alpha^2}{2} \left[\sum_{i,v} Z_v \frac{l_{iv} \cdot s_i}{r_{iv}^3} - \sum_{i \neq j} \frac{l_{ij} \cdot (s_i + 2s_j)}{r_{ij}^3} \right] \quad (2.20)$$

$$\hat{H}_{SO}^{DKH} = 2\alpha^2 \left[\sum_{i,v} A_i K_i Z_v \frac{l_{iv}}{r_{iv}^3} \cdot (s_i) K_i A_j - \sum_{i \neq j} A_i K_i A_j \frac{l_{ij}}{r_{ij}^3} \cdot (s_i + 2s_j) A_j K_j A_i \right] \quad (2.21)$$

Sistemin temel parametrelerinden normalize edilmiş genlik A_i , enerji oranı K_i ve toplam enerji E_i sırasıyla Denklem 2.22, 2.23 ve 2.24 aracılığıyla hesaplamaktadır.

$$A_i = \left(\frac{E_i + c^2}{2E_i} \right)^{1/2} \quad (2.22)$$

$$K_i = \left(\frac{c^2}{E_i + c^2} \right) \quad (2.23)$$

$$E_i = \sqrt{p_i^2 c^2 + c^4} \quad (2.24)$$

Breit-Pauli Hamilton operatörü (BP) Lorentz değişmezi değildir, ancak moleküler uygulamalar için bu gereklilik gevşetilebilir ve yaklaşık iki-parçacıklı Hamilton operatörlerinin kullanımına izin verir. Hamilton operatörünü spin-bağımsız ve spin-bağımlı bileşenlere ayırmanın bir avantajı, gerçek değerli olan skaler relativistik terimlerin moleküler orbitallerin varyasyonel optimizasyonuna dahil edilebilmesidir. Ancak, Breit-Pauli Hamilton operatörü aşağıdan sınırsızdır ve moleküler hesaplamalarda varyasyonel çöküşe yol açar. Sınırlı bir Hamilton operatörü, elektron-pozitron çift yaratma süreçlerini hariç tutarak elde edilebilir; bu, sanal çift yok yaklaşımı olarak bilinir. Sistemin enerji seviyelerindeki yarılmaları belirleyen sıfırıncı mertebe dejenere pertürbasyon teorisi içindeki SOC büyüklükleri, denklem 2.25 aracılığıyla ifade edilir.

$$|SOC| = \sqrt{|\langle S_i | H_{SOC} | T_j \rangle_{1,1}|^2 + |\langle S_i | H_{SOC} | T_j \rangle_{1,-1}|^2 + |\langle S_i | H_{SOC} | T_j \rangle_{1,0}|^2} \quad (2.25)$$

Sistemler arası geçiş (ISC) hızı, öncelikle SOC mekanizması tarafından yönetilir. Önemli SOC, moleküllerin fosforesans sergilemesi için kritik öneme sahiptir; bu, El-Sayed kuralı ile belirtilmiştir [43, 46].

2.2 Çok-Cisim Elektron Hamiltoniyeni

Bu çalışmanın odak noktası, moleküllerin ve nokta kusurların fiziksel ve kimyasal özelliklerinin hesaplanmasında sözde ilk ilkeler (veya ab-initio) yöntemlerinin uygulanmasıdır. Bu yöntemler, Schrödinger denklemini doğrudan çözerek elde edilen elektronik yapıdan bu özellikleri türetmeye çalışır.

Uzamsal koordinatları r_i ve spini σ_i ("yukarı" veya "aşağı" olabilen iki değer alabilir) olan etkileşimli elektron sistemi ve uzamsal koordinatları R_I ve spini Σ_I olan pozitif atomik çekirdekleri ele alınmaktadır. Her elektron (çekirdek) için, parçacığın üç uzamsal koordinatını ve bir spin indeksini birleştiren bir değişken $x_i = \{r_i, \sigma_i\}$ ($X_I = \{R_I, \Sigma_I\}$ belirleyebiliriz. "Toplam" dalga fonksiyonu $\Psi_T(\{X_I, \{x_i\}\})$ bu sistemin en düşük enerjili (temel durum) konfigürasyonunu tanımlıyor olsun. Zaman-bağımsız Schrödinger denklemi uyarınca [47], sistemin kararlı durum çözümleri Denklem 2.26 çerçevesinde değerlendirilmelidir.

$$\hat{H}_T \Psi_T = E_T \Psi_T \quad (2.26)$$

Parçacıkların yalnızca Coulomb çekimi veya itmesi yoluyla etkileştiği göreceli olmayan limit ve manyetik alansız ortam koşullarında, toplam Hamiltoniyen Denklem 2.27 ile tanımlanmaktadır.

$$H_T = \left[- \sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{1}{2M_I} \sum_I \nabla_I^2 \right] + \left[\sum_{i < j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \right] - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \quad (2.27)$$

Yukarıdaki Hamiltoniyendeki ilk iki terim, elektronların ve çekirdeklerin kinetik enerjilerini tanımlar ve son üç terim elektron-elektron, çekirdek-çekirdek ve elektron-çekirdek potansiyel enerjilerini tanımlar (toplamların altındaki koşulların çift saymayı önlemek için konulduğuna dikkat edilmelidir). Burada ve bundan sonra, $\hbar = m_e = e = 4\pi\epsilon_0 = 1$ (indirgenmiş Planck sabiti, elektronun kütlesi ve yükü ile Coulomb sabiti 1'e eşittir) olduğu Hartree atomik birimlerini kullanılır. I alt indisine sahip bir çekirdek için, Z_I göreceli yüküdür ve M_I kütlelerinin elektron kütlesine oranıdır.

Hamiltonian, Denklem 2.26 ve 2.27'in çözümünün önemli bir basitleştirilmesi, Born-Oppenheimer yaklaşımından gelmektedir [48]. Çekirdek kütlelerinin $M_I \gg 1$,

olduğunu gözlemleyerek, elektronların çok daha ağır ve yavaş çekirdekler tarafından oluşturulan neredeyse sabit bir dış potansiyel içinde hareket ettiği görülebilir. Sistemin toplam dalga fonksiyonu (Ψ_T), çekirdeksel (ψ_N) ve elektronik (Ψ_e) fonksiyonların çarpımsal bir kombinasyonu olarak Denklem 2.28 ile ifade edilebilir.

$$\Psi_T(\{R_I\}, \{r_i\}) = \psi_N(\{X_I\}) \Psi_e(\{x_i\}; \{R_I\}) \quad (2.28)$$

Elektronik kısım ise (sabit çekirdek konumları R_I için) denklem 2.29 ve 2.30 ile sağlanır.

$$\hat{H}_e \Psi_e(\{x_i\}; \{R_I\}) = E_e(\{R_I\}) \Psi_e(\{x_i\}; \{R_I\}) \quad (2.29)$$

$$\hat{H}_e = - \sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i,l} \sum_{i < j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i,l} \frac{Z_l}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_l|} \quad (2.30)$$

Bu çalışma, dalga fonksiyonunun elektronik kısmı için Denklem 2.29'u çözmeye odaklanmaktadır.

$$\hat{H}^N \psi_N(\{X_I\}) = E_T \psi_N R_I \quad (2.31)$$

$$\hat{H}_N = - \sum_i \frac{1}{2M_i} \nabla_i^2 + \sum_{i < j} \frac{Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} + E_e(\{R_I\}) \quad (2.32)$$

Çalışmamızda, dalga fonksiyonunun elektron kısmı için Denklem 2.31 ve 2.32'yi çözmeye odaklanıyoruz.

2.3 Dalga Fonksiyonu Tabanlı Yöntemler

2.3.1 Hartree-Fock yaklaşımı

Toplam çok-cisim elektron dalga fonksiyonu $\Psi_e(x_i)$ (bundan sonra basitçe $\Psi(x_i)$ olarak gösterilecektir) Denklem 2.29 ile belirlenir. Ψ 'nin bağlı olduğu koordinat sayısı, sistemdeki toplam elektron sayısı ile orantılıdır. Moleküller için bu sayı yüzlerce veya binlerce olabilir. Bu nedenle, toplam dalga fonksiyonu Ψ için doğrudan çözüm yapmanın hesaplama açısından zorlayıcı olabileceği açıktır. Problem, Denklem 2.29'un, toplam fonksiyonun yeniden oluşturulabileceği tek-elektron fonksiyonları $\phi(x_i)$ için denklemlere dönüştürülebilmesi durumunda basitleştirilebilir.

Basit bir ön kabul (ilk olarak Hartree tarafından önerilmiştir [49, 50]), $\Psi(\{x_i\})$ 'nin tek-elektron fonksiyonları $\phi_i(x_i)$ 'nin bir çarpımı olması Denklem 2.33' de verilmiştir.

$$\Psi(x_1, x_2 \dots x_N) = \phi_1(x_1) \phi_2(x_2) \dots \phi_N(x_N) \quad (2.33)$$

Burada N toplam elektron sayısıdır. Ancak Denklem 2.34 ile verilen bu yaklaşım, dalga fonksiyonunun anti-simetri özelliğini ihmal etmektedir; oysa Pauli dışarlama ilkesi uyarınca herhangi iki elektronun koordinatlarının yer değiştirilmesi Ψ 'nin işaretinde değişime yol açmaktadır.

$$\Psi(\dots x_i \dots x_j \dots) = -\Psi(\dots x_j \dots x_i \dots) \quad (2.34)$$

Bu özellik, fermiyonlar için spin-istatistik teoreminden [51] kaynaklanır ve Pauli dışlama ilkesini (hiçbir iki elektron aynı durumu işgal edemez/aynı koordinatlara sahip olamaz) kolaylaştırır. Bununla birlikte, Denklem 2.33'ün yaklaşımı açıkça anti simetrik değildir; genel olarak $\phi_i(x_j) \phi_j(x_i) \neq -\phi_i(x_i) \phi_j(x_j)$ Denklem 2.35'te sunulan tek-parçacık çarpım fonksiyonları, anti-simetri ilkesini sağlamak üzere Slater determinantı [52] formunda yeniden düzenlenerek lineer bir kombinasyon şeklinde temsil edilir.

$$\Psi_{SD}(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(x_1) & \phi_1(x_2) & \dots & \phi_1(x_N) \\ \phi_2(x_1) & \phi_2(x_2) & \dots & \phi_2(x_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(x_1) & \phi_N(x_2) & \dots & \phi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (2.35)$$

Denklem 2.35 ile verilen dalga fonksiyonu artık açıkça anti simetriktir: herhangi iki elektronun (x_i, x_j) koordinatlarını değiştirmek, matrisin sütunlarını değiştirmeye eşdeğerdir, bu da determinantın işaretini değiştirir. Eğer herhangi iki elektron aynı durumda olsaydı ($\phi_i = \phi_j$), o zaman matrisin iki özdeş satırı olurdu, bu da determinanı ve tüm dalga fonksiyonunu 0'a eşit yapardı. Bu, Pauli dışlama ilkesini destekler.

Denklem 2.29'daki toplam elektron dalga fonksiyonu Ψ için bir başlangıç tahmini olarak Slater determinantı kullanılabilir. Daha sonra, varyasyonel ilke kullanılarak Denklem 2.29'daki elektron enerjisinin minimumu bulunurken, tek-elektron fonksiyonları La-grange çarpanları ϵ_i ile orto normalleştirilerek tutulursa, bir dizi tek-elektron Hartree-Fock denklemi [53, 54] elde edilir. Elektronik Hamiltoniye'nin tek-parçacık yaklaşımı Fock operatörü Denklem 2.37, Hartree Denklem 2.38 ve değişim

Denklemi 2.39 potansiyellerini kapsar. Bu operatörün özfonksiyonları ve enerji özdeğerleri ise Denklem 2.36'da çözülerek elde edilir.

$$F\phi_i(\mathbf{x}_i) = \varepsilon_i\phi_i(\mathbf{x}_i) \quad (2.36)$$

$$\hat{F} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext} + V_H + V_{xc}^{i,\sigma} \quad (2.37)$$

$$V_H = \sum_j \int d\mathbf{x}' \frac{\phi_j^*(\mathbf{x}')\phi_j(\mathbf{x}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \quad (2.38)$$

$$V_x^{i,\sigma}\phi_i(\mathbf{r},\sigma) = -\sum_j \int d\mathbf{r}' \frac{\phi_j^{i*}(\mathbf{r}',\sigma)\phi_j(\mathbf{r}',\sigma)}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \phi_j(\mathbf{r},\sigma) \quad (2.39)$$

$V_x^{i,\sigma}$ teriminin kendisi ϕ_i 'ye bağlı ve değişim terimi olarak bilinirken, V_H , Hartree terimi, parçacığın diğer parçacıklarla Coulomb etkileşimini tanımlar. $V_x^{i,\sigma}$ orbital'e bağlı olduğundan, bu denklemler kendi içinde tutarlı bir şekilde çözülmelidir: orbitaller için önceki tahmin, değişim potansiyelleri için yeni bir tahmin üretir ve bu da karşılık olarak yeni bir orbital kümesi üretir. Kendi içinde tutarlı alan (SCF) hesaplaması olarak bilinen bu işlem, toplam enerji önceden belirlenmiş bir eşik değerine yakınsak olana kadar gerçekleştirilebilir.

2.3.2 Çok-konfigürasyonlu yöntemler

Hartree-Fock yaklaşımı, en basit antisimetrik dalga fonksiyonu formunu temsil ettiği için, elektronik yapı hesaplamaları için iyi bir başlangıç noktası olabilir. Ancak, birçok sistemdeki elektronik dalga fonksiyonları yalnızca bir Slater determinantı ile iyi bir şekilde yaklaşık olarak ifade edilemez. Denklem 2.29'un tam çözümünün özellikleri ile Hartree-Fock yaklaşımı arasındaki fark, elektronik korelasyon etkisi olarak adlandırılır.

Genel olarak, tam elektron dalga fonksiyonu Ψ , bir lineer kombinasyon (sonlu veya sonsuz) olarak Denklem 2.40'da temsil edilir.

$$|\Psi\rangle = \sum_n C_n |\Phi_n\rangle \quad (2.40)$$

burada Φ_n çeşitli N-elektron Slater determinantları ve C_n genişleme katsayılarıdır. Örneğin, tek elektron dalga fonksiyonlarının $\phi_j(r,\sigma)$ tam bir temel kümesi varsa ve Φ_n bunlardan elde edilebilecek tüm N parçacıklı Slater determinantları ise, bu Φ_n 'lerin

oluşturduğu uzay herhangi bir N elektronlu antisimetrik dalga fonksiyonu Ψ 'yi içermelidir.

Sonlu bir temel küme ile, yine de tüm olası N -elektron determinantları oluşturabilir ve toplam dalga fonksiyonunu Denklem 2.40'a göre bunların lineer kombinasyonu olarak yaklaşık olarak hesaplanabilir. Bu dalga fonksiyonu formu, temel durum enerjisi ve dalga fonksiyonunu elde etmek için, Hamiltoniyen beklenen değerini C_i 'ye göre varyasyonel olarak en aza indirmek için kullanılabilir. Kısaca, bu tam konfigürasyon etkileşimi (tam CI) yöntemidir [55]. Uygulamada, bu yöntem sadece küçük sistemler için kullanılabilir, çünkü artan elektron sayısı ile arttıkça, tüm olası determinantları dahil etmek hesaplama açısından çok hızlı bir şekilde uygulanamaz hale gelir.

2.3.3 Tam aktif uzay kendi-kendine tutarlı alan

Birçok durumda, güçlü korelasyonlu sistemler, sistemin temel durumuna çok yakın (veya yinelenen) enerji özdeğerlerine sahip olduğunda ortaya çıkar. Bu, rezonans yapıları olan moleküllerde (örneğin O_3), geçiş metali elementleri içeren sistemlerde (farklı $3d$ orbital işgallerine sahip konfigürasyonların yakın dejenere olması nedeniyle), kimyasal bağ kırılması içeren süreçlerde vb. durumlarda görülür. Bu durumda, sistemi iyi tanımlamak, bu neredeyse dejenere konfigürasyonları tanımlayan sadece birkaç Slater determinantı dahil etmek yeterlidir.

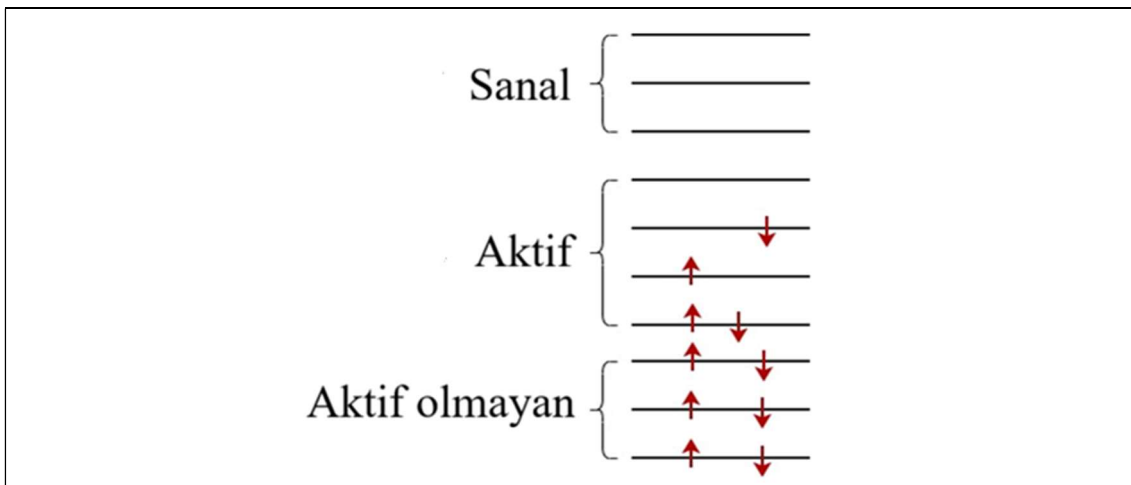
Bu durumlarda, tam CI yönteminden çok daha pratik bir yaklaşım, tam aktif uzay kendinden tutarlı alan (CASSCF) yöntemidir [56-59]. Tam CI yönteminden farklı olarak, bu yöntem, aktif uzay olarak bilinen elektron orbitallerinin bir alt kümesinin işgalini değiştirerek oluşturulan Slater determinantlarını dahil ederek, diğer tüm elektron orbitallerinin işgali sabit kalırken, Denklem 2.40'daki doğrusal kombinasyonun boyutunu sınırlar. Bu sınırlama nedeniyle, sonuç dalga fonksiyonu sadece genişleme katsayıları C_n 'ye değil, aynı zamanda seçilen elektron orbitalleri $\phi_i(r, \sigma)$ kümesine de bağlı olacaktır. Hem katsayılar hem de orbitaller enerjiyi en aza indirmek için değiştirilebilir.

CASSCF için elde edilen prosedür aşağıdaki gibidir:

- i. (Tipik olarak) spin-kısıtlı orbitallerden oluşan bir setiyle başlayın (yani, bunların uzamsal kısmı her iki spin durumu için de aynı tutulur)

- ii. Bu orbitallerin üç grubunu belirleyin: etkin olmayan, aktif ve sanal. Tüm sanal orbitaller boştur, tüm etkin olmayan orbitaller çift işgallidir ve aktif orbitaller değişken işgallere sahip değişebilir (Bkz. Denklem 2.26). Aktif orbitallerin toplam sayısı p ve içlerindeki toplam elektron sayısı q olsun.
- iii. q elektronun (önceden belirlenmiş toplam spin S ile) p aktif orbitallerin farklı işgal durumlarıyla tüm olası Slater determinantlarını oluşturun
- iv. Bu Slater determinantlarının bir lineer kombinasyonunu toplam dalga fonksiyonu için bir ön kabul olarak kullanın; enerjiyi hem orbitaller $\phi_j(r, \sigma)$ hem de genişleme katsayıları C_n 'yi değiştirerek en aza indirin.

Eğer aktif orbital kümesi (yani aktif uzay veya AS) mevcut tüm elektron orbitallerini içeriyorsa, CASSCF yöntemi tam CI yaklaşımını yeniden üretirdi. Genel olarak, daha büyük bir aktif uzay seçmek CASSCF tahmininin doğruluğunu artırabilir, ancak aynı zamanda hesaplama maliyetini de artırır. Ayrıca, CASSCF hesaplamasının iyi performans göstermesini sağlamak için aktif uzay dikkatlice seçilmelidir. Genel olarak, hesaplamak istediğiniz sistemin süreçleri ve özellikleri için önemli olabilecek orbitalleri dahil etmek istersiniz. Örneğin, bağ kırılması veya oluşumu geçiren sistemler için, bağ yapan ve bağ karşıtı orbitallerin AS'ye dahil edilmesini gerektirirken, geçiş metali sistemlerinin $3d$ orbitallerinin dahil edilmesi gerekir, vb. Bununla birlikte, genel olarak iyi bir aktif uzay oluşturmak önemsiz bir iş değildir, çünkü belirli sisteme ve çalışmak istediğiniz özelliklere bağlıdır ve tipik olarak iyi bir kimyasal sezgi ve/veya birkaç deneme hesaplaması gerektirir [56].



Şekil 2.1: CASSCF yönteminde üç orbital grubunun şematik gösterimi. Sanal ve aktif olmayan orbitallerin sabit işgal değerleri varken, aktif orbitallerin işgal değerleri değişebilir.

2.4 Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

2.4.1 Hohenberg-Kohn teoremleri

1964 yılında, Hohenberg ve Kohn [60] temel durum elektron yoğunluğu $n_0(\mathbf{r})$ ile diğer fiziksel gözlemlenebilirleri birbirine bağlayan aşağıdaki iki teoremleri formüle etmişlerdir:

- 1- Elektron sistemine etki eden dış potansiyel $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, temel durum elektron yoğunluğu $n_0(\mathbf{r})$ tarafından (bir toplamsal sabite kadar) benzersiz bir şekilde belirlenir;
- 2- Elektron yoğunluğu $n(\mathbf{r})$, bağlı olan $F_{HK}(n)$, fonksiyoneli Denklem 2.41 uyarınca tanımlanır.

$$E_{HK}^V[n] = F_{HK}[n] + \int d\mathbf{r} V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) \quad (2.41)$$

şeklinde tanımlanan enerji fonksiyonu, tam temel durum elektron yoğunluğu $n_0(\mathbf{r})$ de en aza indirgenir ve temel durum enerjisinin minimum değerine sahiptir.

Dejenere olmayan temel duruma sahip sistemler için, ilk teorem kolayca çelişki yoluyla kanıtlanabilir. Kanıt, dejenere olmayan temel durum dalga fonksiyonu Ψ_0 'ın Hamiltoniyesinin beklenen değerini minimize ettiğini belirten varyasyonel prensibini kullanır, $\langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle$. Bu nedenle, herhangi farklı bir dalga fonksiyonu $\Psi \neq \Psi_0$ için, aşağıdaki eşitsizlik geçerlidir: $\Psi \neq \Psi_0$, $\langle \Psi | H | \Psi \rangle > \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle$.

Bir sabitten daha fazla farklılık gösteren iki dış potansiyel düşünelim, $V_{\text{ext}}^{(1)} \neq V_{\text{ext}}^{(2)}$. Bunlar farklı Hamiltoniyenler $H^{(1)}$ ve $H^{(2)}$ üretir, bu da iki farklı temel durum dalga fonksiyonu $\Psi^{(1)}$ ve $\Psi^{(2)}$ ile sonuçlanır. Bunların aynı temel durum yoğunluğu $n_0(\mathbf{r})$ 'yi ürettiği varsayımı altında, Denklem 2.42 uyarınca şu sonuç ortaya çıkar;

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \langle \Psi^{(1)} | H^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle < \langle \Psi^{(2)} | H^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle \\ E^{(1)} &< \langle \Psi^{(2)} | H^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle + \langle \Psi^{(2)} | H^{(1)} - H^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle \\ E^{(1)} &< E^{(2)} + \int d\mathbf{r} [V_{\text{ext}}^{(1)} - V_{\text{ext}}^{(2)}](\mathbf{r})n_0(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.42)$$

Eşdeğer işlemlerin gerçekleştirilmesiyle, $E^{(1)}$ yerine $E^{(2)}$ parametresini temel alan benzer bir eşitsizlik Denklem 2.43 ile elde edilmektedir.

$$E^{(2)} < E^{(1)} + \int d\mathbf{r} [V_{\text{ext}}^{(2)} - V_{\text{ext}}^{(1)}](\mathbf{r}) n_0(\mathbf{r}) \quad (2.43)$$

İlgili eşitsizliklerin birleştirilmesiyle, temel durum yoğunluğunun tekliğini kanıtlayan Denklem 2.44 ifadesi elde edilmektedir.

$$E^{(2)} + E^{(1)} < E^{(2)} + E^{(1)} \quad (2.44)$$

elde edilir, bu da bir çelişkiye yol açar. Bu teoremin geçerliliği dejenere temel duruma sahip sistemler için de kanıtlanmıştır [61].

Bu teoremin bir sonucu olarak, dış potansiyel çok-cisim elektron Hamiltoniyen H_e 'yi belirlemek için yeterli olduğundan, sistemin tüm özellikleri teorik olarak $n_0(\mathbf{r})$ tarafından benzersiz bir şekilde belirlenir (ve bunun fonksiyonelleridir).

Özellikle, temel durum yoğunluğu n_0 , dış potansiyel $V_{\text{ext}}(n_0)$ aracılığıyla, temel durum dalga fonksiyonu $\Psi(n_0)$ 'ı da benzersiz bir şekilde sabitler; bu da toplam elektron kinetik enerjisini tanımlar: $T[n_0] = \langle \Psi[n_0] | -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 | \Psi[n_0] \rangle$ ve elektronlar arasındaki Coulomb etkileşim enerjisini tanımlar. $U[n_0] = \langle \Psi[n_0] | \sum_{i,j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} | \Psi[n_0] \rangle$.

Verili bir n yoğunluğunun V -temsili edilebilir olduğu ve bunu üreten bir $V_{\text{ext}}(n)$ dış potansiyelinin bulunduğu kabul edilirse; İkinci Kohn teoreminin temelini oluşturan evrensel fonksiyonel Denklem 2.45 uyarınca tanımlanmaktadır:

$$F_{\text{HK}}[n] = T[n] + V_{\text{ee}}[n] \quad (2.45)$$

ve $V_{\text{ext}}(n)$ 'ye sahip olan bir sistemdeki elektronların kinetik ve etkileşim enerjilerinin toplamına eşittir. Bu sistemdeki toplam elektron enerjisi $E_{\text{HK}}^V[n]$ Denklem 2.41 ile verilir. Şimdi, farklı bir V -temsili edilebilir n 'nin V'_{ext} tarafından üretildiğini, bunun da dalga fonksiyonu $\Psi(n')$ 'yi ürettiğini varsayalım. O zaman, $E_{\text{HK}}^V[n]$ 'deki ikinci terimin değişmediği ve harici potansiyelin V_{ext} ile belirlendiği durumda, varyasyonel prensip uygulanarak ulaşılan sonuç Denklem 2.46 ile formüle edilmektedir.

$$E_{\text{HK}}^V(n') = \langle \Psi(n') | H | \Psi(n') \rangle > \langle \Psi(n) | H_{\text{HK}}^V | \Psi(n) \rangle = E_{\text{HK}}^V(n) \quad (2.46)$$

Bu formda, teorem, n 'yi temel durum yoğunluğu olarak alan bir dış potansiyel V_{ext} 'in var olduğunu varsayar, başka bir deyişle, n nin V ile temsil edilebilir. Ancak teorem daha zayıf varsayımlara genelleştirilmiştir [61].

Bu teoremin önemi, $F_{HK}(n)$ 'nin dış yoğunluğa bağlı olmamasıdır (dolayısıyla evrensel bir fonksiyondur) ve genel formunu bilseydik, Denklem 2.41'den $E_{HK}^V(n)$ 'yi oluşturabilir ve onu minimize ederek tam $n_0(r)$ 'yi bulabilirdik; buna göre sistemin diğer tüm özellikleri teorem 1'e göre belirlenebilir. Pratikte ise, Hohenberg-Kohn teoremleri tüm fiziksel özellikler için yoğunluk fonksiyonellerinin varlığını gösterirken, bu fonksiyonellerin kesin formu bilinmemektedir. Özellikle, $(T(n))$ açık dalga fonksiyonu $\Psi(n)$ bilinmeden türetilmesi kolay değildir.

2.4.2 Kohn-Sham denklemleri

DFT'deki bir diğer önemli gelişme, 1965 yılında Kohn ve Sham tarafından [62] temel durum elektron yoğunluğunu bulmak için pratik bir yöntem önererek gerçekleştirilmiştir.

Bu yöntem, temel durum yoğunluğu $n_0(r)$ olan etkileşimli elektronlardan oluşan orijinal sistemi çalışmak yerine, bazı etkili ve yerel dış potansiyel $V_{eff}(r)$ içinde hareket eden, orijinal elektron sistemiyle aynı temel durum yoğunluğu $n_0(r)$ 'ye sahip olan yardımcı etkileşmeyen parçacıklardan oluşan bir sistemi dikkate almayı önerir. Evrensel fonksiyonel $F_{HK}(n)$ ve enerji $E_{HK}^V(n)$ yalnızca yoğunluğa bağlı olduğundan, uygun bir $V_{eff}^\sigma(r)$ sağlandığı varsayılarak, bunun yerine etkileşmeyen parçacıklar için temel durum yoğunluğunu bulmak daha basit olabilir.

Sistemdeki etkileşimsiz yapı sayesinde, her bir yabancı tek-parçacık durumu için Schrödinger denklemi spin σ bileşeni gözetilerek Denklem 2.47 uyarınca ayrı ayrı kurgulanabilmektedir.

$$H_{KS} \phi_i(\mathbf{r}, \sigma) = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}^\sigma(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}, \sigma) = \varepsilon_i^\sigma \phi_i(\mathbf{r}, \sigma) \quad (2.47)$$

Burada etkili potansiyelin farklı spin kanalları için farklı olabileceğini varsayıyoruz. Temel durum için, $N^\uparrow (N_\downarrow)$ en düşük enerjili $\varepsilon_i^\uparrow (\varepsilon_i^\downarrow)$ enerji özdeğer durumları doldurulur ve toplam dalga fonksiyonu, dolu $\phi_i(r, \sigma)$ seviyelerinin bir Slater determinantı ile temsil edilir. Toplam yoğunluk daha sonra Denklem 2.48'deki gibi verilir:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma \in \{\uparrow, \downarrow\}} \sum_i^{N_\sigma} |\phi_i(\mathbf{r}, \sigma)|^2 = \sum_i^{N_\uparrow} |\phi_i(\mathbf{r}, \uparrow)|^2 + \sum_i^{N_\downarrow} |\phi_i(\mathbf{r}, \downarrow)|^2 = n_\uparrow(\mathbf{r}) + n_\downarrow(\mathbf{r}) \quad (2.48)$$

Sistemin temel durum enerjisini belirleyen enerji fonksiyoneli, Denklem 2.49 uyarınca kurgulamaktadır.

$$\begin{aligned} E_{\text{HK}}^V[n] &= F_{\text{HK}}[n] + \int d\mathbf{r} V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) \\ &= T_s[n] + \int d\mathbf{r} [V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{eff}}(\mathbf{r})] n(\mathbf{r}) = T_s[n] + E_{\text{ext}}[n] + E_H[n] + E_{\text{xc}}[n] \\ &= T[n] + E_{\text{ext}}[n] + E_{\text{ee}}[n] \end{aligned} \quad (2.49)$$

Burada $T_s[n] = -\frac{1}{2} \sum_\sigma \sum_i \langle \phi_i(\mathbf{r}, \sigma) | \nabla^2 | \phi_i(\mathbf{r}, \sigma) \rangle$ yardımcı parçacıkların kinetik enerjisidir, $E_{\text{ext}} = \int d\mathbf{r} V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r})$ dış potansiyelden kaynaklanan enerjidir ve etkili potansiyelden kaynaklanan enerji iki terime bölünür: Hartree-Fock hesaplamalarındaki benzer olan Hartree enerjisi $E_H(n) = \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}$ ve sözde değişim-korelasyon enerjisi E_{xc} . Öte yandan, E_{HK}^V aynı zamanda eşleşen temel durum yoğunlukları nedeniyle gerçek elektron sistemindeki toplam enerjiyi de tanımlar; $T(n)$ gerçek elektronların kinetik enerjisidir ve E_{ee} onların etkileşim enerjisidir. Yardımcı sistem için yalnızca E_{xc} yaklaşık olarak tahmin edilmek zorundadır.

İkinci Hohenberg-Kohn teoremine göre, doğru temel durum yoğunluğu $n_0(\mathbf{r})$, $E_{\text{HK}}^V[n]$ fonksiyoneli minimize etmelidir. Buna karşılık, yoğunluk Denklem 2.48 aracılığıyla yardımcı orbitallere bağlıdır. Enerjiyi orbitaller $\phi(\mathbf{r}, \sigma)$ 'ye göre minimize ederken, orbitalleri ortonormal tutarak Denklem 2.47'ye benzer ancak Denklem 2.50'de etkili potansiyelli bir denklem elde ederiz:

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}^\sigma(\mathbf{r}) \quad (2.50)$$

Burada her potansiyel terimi, ilgili enerji teriminin yoğunluğa göre fonksiyonel türevi olarak tanımlanır, örneğin $V_H(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_H[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}$. Son olarak, bir yoğunluk optimizasyon şeması elde edilir. İlk olarak, yardımcı orbitaller $\phi_i(\mathbf{r}, \sigma)$ bazı başlangıç tahminiyle,

yoğunluk $n(\mathbf{r})$ (veya $n_\sigma(\mathbf{r})$) elde edilir. Denklem 2.49'daki enerji terimleri ve potansiyeller daha sonra yeni yoğunluğa dayanarak yeniden hesaplanır, yeni potansiyellere dayanarak çözülür ve $\phi_i(\mathbf{r}, \sigma)$ için güncellenmiş çözümler elektron yoğunluğunu yeniden hesaplamak ve işlemi tekrarlamak için tekrar kullanılır. Buradaki kendi-kendine tutarlı alan prosedürü, bazı yakınsama kriterleri karşılanana kadar, örneğin ardışık enerjiler belirli bir eşik değerinden daha fazla farklılık göstermeyene kadar devam eder.

Yukarıda belirtildiği gibi, burada yaklaşık olarak tahmin edilmesi gereken tek terim değişim-korelasyon enerjisi E_{XC} ve potansiyeli V_{XC} 'dir. DFT yöntemlerinin geliştirilmesindeki en büyük zorluklardan biri, bu terimler için iyi yaklaşımlar oluşturmaktır. E_{XC} terimlerini değerlendirmek için en yaygın yaklaşımlardan bazıları şunlardır:

Yerel (spin) yoğunluk yaklaşımı (LSDA), burada elektron yoğunluğunun yeterince yavaş değiştiği varsayılır, böylece toplam E_{XC} enerjisi Denklem 2.51'de şu şekilde yaklaşık olarak ifade edilebilir:

$$[E_{xc}^{LSDA}(n_\uparrow, n_\downarrow) = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[n_\uparrow(\mathbf{r}), n_\downarrow(\mathbf{r})] \quad (2.51)$$

burada değişim-korelasyon enerji yoğunluğunun sadece elektron spin-yukarı ve spin-aşağı yoğunluklarının yerel değerlerine bağlı olduğu varsayılır. Genellikle buradaki ε_{xc} formu homojen elektron gazı modelinden türetilir. Bu tür yaklaşımların yaygın olarak kullanılan örnekleri Perdew-Wang (PW92) [63] ve Vosko, Wilk ve Nusair (VWN) [64] fonksiyonallarıdır.

Genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGA), burada XC enerji yoğunluğu ayrıca her iki spin için yoğunluk gradyanlarını da kapsayacak şekilde Denklem 2.52 uyarınca formüle edilir.

$$E_{xc}^{GGA}(n_\uparrow, n_\downarrow) = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[n_\uparrow(\mathbf{r}), \nabla n_\uparrow(\mathbf{r}), n_\downarrow(\mathbf{r}), \nabla n_\downarrow(\mathbf{r})] \quad (2.52)$$

Bu tür değişim-korelasyon fonksiyonellerinin yaygın olarak kullanılan örnekleri Perdew-Wang (PW91) [63,65] ve Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [66] fonksiyonelleridir.

2.4.3 Kendi-kendine etkileşim hataları

DFT'ye Kohn-Sham yaklaşımı birçok alanda çok başarılı olduğu kanıtlanmış ve Walter Kohn'a 1998 yılında kimya alanında Nobel ödülünü kazandırmıştır (John Pople ile paylaşmıştır). Bununla birlikte, Kohn-Sham DFT'nin elektronik özellikleri doğru bir şekilde tahmin etmediği bazı durumlar vardır. Bunlar arasında yarı iletkenlerdeki ve katı maddelerde bant aralıklarının hafife alınması [67, 68], hafife alınan enerji reaksiyon bariyerleri [69], abartılı değişim bağlaşım sabitleri [70] ve diğer birçok etki bulunur.

Bu tutarsızlıklar, DFT'de sözde kendi-kendine etkileşim hatasının (SIE) varlığı ile ilişkilendirilmiştir. Bu, Denklem 2.50'deki elektron-elektron etkileşim terimi olan $V_H(n(r)) + V_{xc}^\sigma(n(r))$ 'nin, genel olarak, belirli bir orbital ϕ_i 'nin elektron yoğunluğuna katkılarını diğer orbitallerin katkılarından ayırt etmemesi ile ilgilidir. Sonuç olarak, bir Kohn-Sham durumu ϕ_i kendisiyle fiziksel olmayan bir etkileşim yaşayabilir.

Özellikle, yoğunluğu $n_{i,\alpha}(r)$ üreten orbital $\psi_{i,\alpha}(r)$ ile sadece bir (spin-up) elektron içeren bir sistemi ele alalım. Buna karşılık gelen tek parçacıklı Kohn-Sham enerjisi Denklem 2.53'de sunulmaktadır.

$$E_{KS}(n_{i,\alpha}) = T_s(n_{i,\alpha}) + E_{ext}(n_{i,\alpha}) + E_H(n_{i,\alpha}) + E_{xc}^\sigma(n_{i,\alpha}) \quad (2.53)$$

Burada E_{xc}^σ , $n_\uparrow$ ve $n_\downarrow$ 'nin bir fonksiyoneli olarak kabul edilir. Denklem 2.53'ün sağ tarafındaki üçüncü ve dördüncü terimlerin toplamı sifıra eşit olmalıdır, çünkü tek parçacık kendisinden bir Coulomb itmesi hissetmemelidir. Hartree-Fock teorisinde, kendi-kendine Hartree terimi kendi kendine değişim terimi tarafından sıfırlanır. Ancak, Kohn-Sham DFT'de bunların toplamı, E_{xc} teriminin yaklaşık olması nedeniyle sıfır değildir.

Bu tutarsızlık SIE olarak bilinir. Elektron esasen kendisinden bir itme hissettiği için, tahmin edilen orbitaller ve yoğunluklar SIE tarafından delokalize edilir.

2.4.4 Perdew-Zunger kendi-kendine etkileşim düzeltmesi

Kendi-kendine etkileşim hatasına karşı koymak için en iyi bilinen şemalardan biri, 1981 yılında Perdew ve Zunger tarafından önerilmiştir [71]. Önerilen yöntem $\{\psi_{i,\sigma}(r)\}$

orbitallerine ait öz-etkileşim enerjilerinin toplam enerjiden düşülmesine dayanarak Denklem 2.54 uyarınca formüle edilmektedir.

$$E_{\text{PZ-SIC}}(n, \{\psi_{i,\sigma}\}) = E_{\text{KS}}(n) - \sum_i^{N_\sigma} \sum_\sigma [E_{\text{H}}(n_{i,\sigma}) + E_{\text{XC}}(n_{i,\sigma}, 0)] \quad (2.54)$$

Bu düzeltilmiş enerji ifadesinin tek-elektron sistemleri için tam olacağını ve genel olarak düzeltmenin büyüklüğünün kesin (yaklaşık olmayan) E_{XC} fonksiyonu için sıfır olacağına unutulmamalıdır. Ayrıca, düzeltme teriminin açıkça orbital seti seçimine $\{\psi_{i,\sigma}(\mathbf{r})\}$ bağlı olduğuna dikkat edin. Bu, toplam Perdew-Zunger kendi-kendine etkileşim düzeltmesi (PZ-SIC) enerji ifadesini sadece yoğunluğa değil, aynı zamanda bu yoğunluğu temsil eden orbitallerin seçimine de bağlı olmasını sağlar. Örneğin, dolu orbitallerin uzayı içindeki bir üniter dönüşüm elektron yoğunluğunu değiştirmez, ancak $E_{\text{PZ-SIC}}$ değerini artırabilir veya azaltabilir. Denklem 2.54'deki enerji tanımıyla ilgili bir diğer sorun, düzeltme için delokalize orbitaller kullanılırsa, enerjinin boyut-genişleyici olmamasıdır [71]. Örneğin, düzeltme Kohn-Sham orbitalleri kullanılırsa katılar için yok olur ve lokalize orbitaller için maksimum olur.

Yukarıdaki tartışmayı göz önünde bulundurarak, Denklem 2.54 için uygun temel durum enerjisi, enerji fonksiyoneli hem elektron yoğunluğuna hem de dolu elektron orbitalleri arasındaki bir üniter dönüşümün parametrelerine göre minimize ederek elde edilebilir. Varyasyonel minimumun sağlanması, orbitallerin Denklem 2.55 ve 2.56 ile tamamlanan lokalizasyon denklemlerini sağlaması koşuluna bağlıdır [67, 72, 73].

$$\langle \phi_{i,\sigma} | V_{i,\sigma}^{\text{SIC}}(\mathbf{r}) - V_{j,\sigma}^{\text{SIC}}(\mathbf{r}) | \phi_{j,\sigma} \rangle = 0 \quad (2.55)$$

$$V_{i,\sigma}^{\text{SIC}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{H}}[n_{i,\sigma}(\mathbf{r})] + E_{\text{XC}}[n_{i,\sigma}(\mathbf{r}), 0]}{\delta n_{i,\sigma}(\mathbf{r})} \quad (2.56)$$

N tane Kohn-Sham benzeri denklemlerine ek olarak, PZ-SIC fonksiyoneli için N elektronu çözmek için yaklaşık N^2 denklemin sağlanması gerekir, bu da bu yöntemi hesaplama açısından pahalı hale getirir.

2.5.5 Fermi-Lowdin orbital kendi-kendine etkileşim düzeltmesi

2014 yılında, Pederson, Ruzsinszky ve Perdew [73,74], PZ-SIC enerjisindeki düzeltme terimini Denklem 2.54 ile tanımlanan, Fermi-Lowdin orbitalleri kullanarak hesaplamayı önerdiler, ilk olarak, bir Fermi orbital seti Denklem 2.57’de şu şekilde tanımlanır:

$$F_{i\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{\sum_{\alpha} \psi_{\alpha\sigma}(\mathbf{r}) a_{i\sigma} \psi_{\alpha\sigma}(\mathbf{r})}{\sqrt{\sum_{\alpha} |\psi_{\alpha\sigma}(\mathbf{r}) a_{i\sigma}|^2}} \quad (2.57)$$

Burada ψ_{α} bazı başlangıç orbital setleridir (örneğin Kohn-Sham orbitalleri veya başka bir tür) ve $a_{i,\sigma}$ Fermi orbital tanımlayıcıları (FOD) olarak bilinen uzaysal konumlardır. Denklem 2.57 ile tanımlanan orbitallerin, dolu orbital uzayı içindeki üniter dönüşümler altında değişmez olduğu ve yalnızca karşılık gelen FOD ve elektron yoğunluğu ile tanımlandığı gösterilebilir. Ayrıca, Fermi orbitalleri lokalize ve normalize edilmiştir. Ancak henüz ortogonal değildirler.

Fermi orbitalleri daha sonra, Löwdin [75] ortogonalizasyon şeması kullanılarak ortogonalleştirilir ve böylece Fermi-Lowdin orbitalleri (FLO), $\phi_{i,\sigma}^{\text{FLO}}$ üretilir; bunların yoğunlukları Denklem 2.58’de $n_{i,\sigma}^{\text{FLO}}$ daha sonra PZ-SIC enerji fonksiyoneline eklenir:

$$E_{\text{FLO-SIC}}(n, \{a_{i,\sigma}\}) = E_{\text{KS}}(n) - \sum_i^{N_{\sigma}} \sum_{\sigma} [E_{\text{H}}(n_{i,\sigma}^{\text{FLO}}) + E_{\text{XC}}(n_{i,\sigma}^{\text{FLO}}, 0)] \quad (2.58)$$

Belirli bir FOD kümesi için FLOSIC enerjisinin FLO'lar cinsinden tanımlandığına ve bu nedenle orijinal başlangıç dolu orbital seti $\psi_{\alpha\sigma}$ 'ye göre üniter dönüşümler altında değişmez olduğu unutulmamalıdır. FLO'lar lokalize olduğu için, boyut-genişleyicilik sorunu da ortadan kalkar.

FLOSIC enerjisi hem yoğunluk n hem de FOD setine göre optimize edilmelidir. İkincisi için, bazı başlangıç tahmini FOD'lar üretilir, daha sonra bunlar enerji minimizasyon prosedürleri sırasında, analitik FOD kuvvetleri [76] kullanılarak optimize edilir. Optimize edilmiş FOD konumlarının, moleküllerdeki bağlanma desenlerini ve tek atomlarda veya çekirdek orbitalleri için elektron-kabuk dolum

desenlerini takip ettiği gösterilmiştir [77]. Örneğin, bir Ne atomunun optimal FOD'ları, dolu $1s^2$ 2-kabuğuna karşılık gelen atomik konumda bir spin-yukarı ve bir spin-aşağı FOD çiftinden ve $2s^2 2p^6$ kabuğuna karşılık gelen, atomik merkez etrafında tetrahedral konfigürasyonlarda dört spin-yukarı ve dört spin-aşağı FOD'dan oluşacaktır.



3. METOT VE ARAÇLAR

Tüm hesaplamalar katı kristal araştırmalarında yoğun bir şekilde kullanılan VASP yazılımı [78-80] ile gerçekleştirildi. Elektron-iyon etkileşimi için PAW metodu ve elektron-elektron etkileşimi için ise PBE değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyoneli temel alındı [81-83]. Atomları için valans elektron konfigürasyonları Li: $1s^2 2s^1$, Sr: $4s^2 4p^6 4d^{0.001} 5s^{1.999}$, C: $2s^2 2p^2$, P: $3s^2 3p^3$, Ge: $4s^2 4p^2$, Si: $3s^2 3p^2$, Sn: $4d^{10} 5s^2 5p^2$, şeklinde ele alındı [84].

Tüm hesaplamalarda karşılaştırma ve kıyaslama doğruluğu için kesilim enerjisi 670 eV alındı. Prototip yapı parametreleri Diaber ve diğerleri tarafından karakterize edilen monoklinik yapı temel alınmıştır. Kuramsal hesaplamalar için gerekli k-grid girdileri ise ters uzayda iki k-noktası arası mesafenin (dkrid) yaklaşık 0,15 olmasına dikkat edilerek (aconvasp --dk=0.15 < POSCAR) [85] ve gamma merkezli 6x6x6 k-grid kullanıldı [85,86].

Elektronik band yapı hesaplamaları için gerekli birinci Brillion bölgesi yüksek simetri noktaları yine aconvasp kullanılarak elde edildi. Band istatistikleri ve görselleştirmede ise *sumo* kullanıldı [87]. Kristal görünümünün görselleştirilmesinde ise VESTA tercih edildi [88].

Tek kristal elastik sabitleri (C_{ij}) VASP zor-zorlanma yöntemi (IBRION=6) yaklaşımı ile hesaplandı [89-91]. 2. Dereceden elastik sabitlerini (C_{ij}) derlenmesi ve makroskobik mekanik modüllerinin hesaplanmasında ise VASPKIT scripting kodu kullanıldı [92].

Titreşimsel özellikler ise VASP+DFPT yaklaşımı ve Phonopy yardımcı programı ile elde edildi. Termodinamik özellikleri yine Phonopy programı yardımıyla hesaplanmıştır [93-96].

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

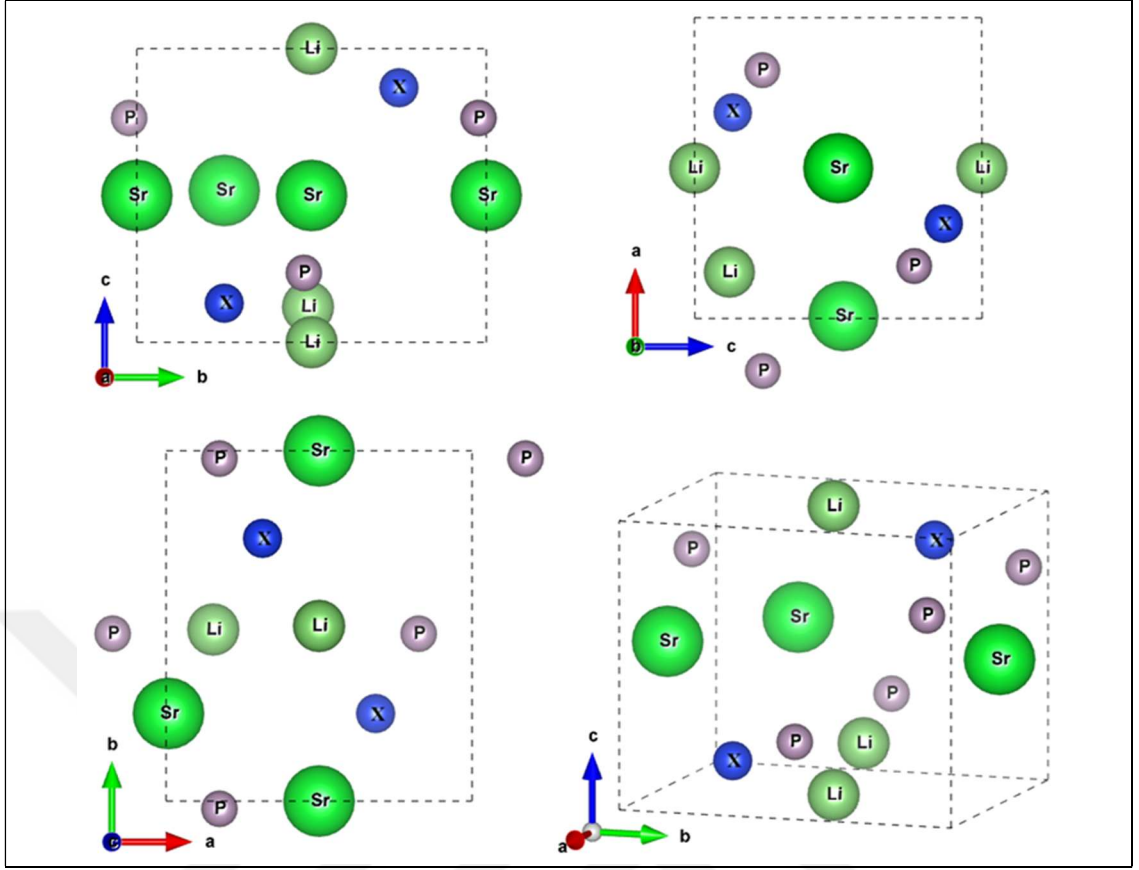
Bu bölümde $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{XP}_4$ ($\text{X}=\text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) bileşiklerinin monoklinik fazda yapısal, elektronik, mekanik, titreşimsel ve termodinamik özellikleri yoğunluk fonksiyonel teorisi kullanılarak hesaplandı ve elde edilen sonuçlar detaylı olarak analiz edildi. Bölüm 3’de materyal ve metot da verilen yaklaşımlarla bulunan sonuçlar aşağıda sistematik olarak sunulmuştur.

4.1 Yapısal Özellikler

$\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SiP}_4$ bileşiği deneysel olarak yakın zamanda sentezlenmiş monoklinik $P2_1/m$ ($No: 11$) yapıda kristallendiği belirlenmiştir [1]. Malzeme bu yapıda her bir kristal de 2 formül ($Z=2$) olacak şekilde toplam 22 atom bulundurmaktadır. Kristalin bu yapıda görünümü farklı doğrultulardan Şekil 4.1 verilmiştir. Bu tez çalışmasında yine periyodik tablo 14 grubunda bulunan karbon (C), germanyum (Ge) ve kalay (Sn) atomları da incelenen yapıda Si ile yer değiştirilerek, henüz sentezi bulunmayan (varsayımsal, hypothetical) $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{CP}_4$, $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{GeP}_4$, $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SnP}_4$ bileşikleri de incelemeye dahil edilmiştir. Bu yapıda, Çizelge 4.1-4.2’de verilen bileşiklerin deneysel parametrelerden yola çıkılarak, enerji minimizasyonu yapılmış ve temel durum geometrileri belirlenmiştir. Elde edilen yapı parametreleri var olan deneysel verilerle karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.3’de verildi.

Çizelge 4.1. Atomik Pozisyonlar ve Wyckoff Siteleri

<i>Yapı</i>	<i>Atom</i>	<i>Site</i>	<i>Atomik Koordinatlar</i>		
Monoklinik $P2_1/m$ No: 11	Li1	4f	x	y	z
	Li2	2e	x	$\frac{1}{4}$	z
	Li3	2b	$\frac{1}{2}$	0	0
	Sr1	2d	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$
	Sr2	2e	x	$\frac{1}{4}$	z
	X	2e	x	$\frac{1}{4}$	z
	P1	4f	x	y	z
	P2	2e	x	$\frac{1}{4}$	z
	P3	2e	x	$\frac{1}{4}$	z



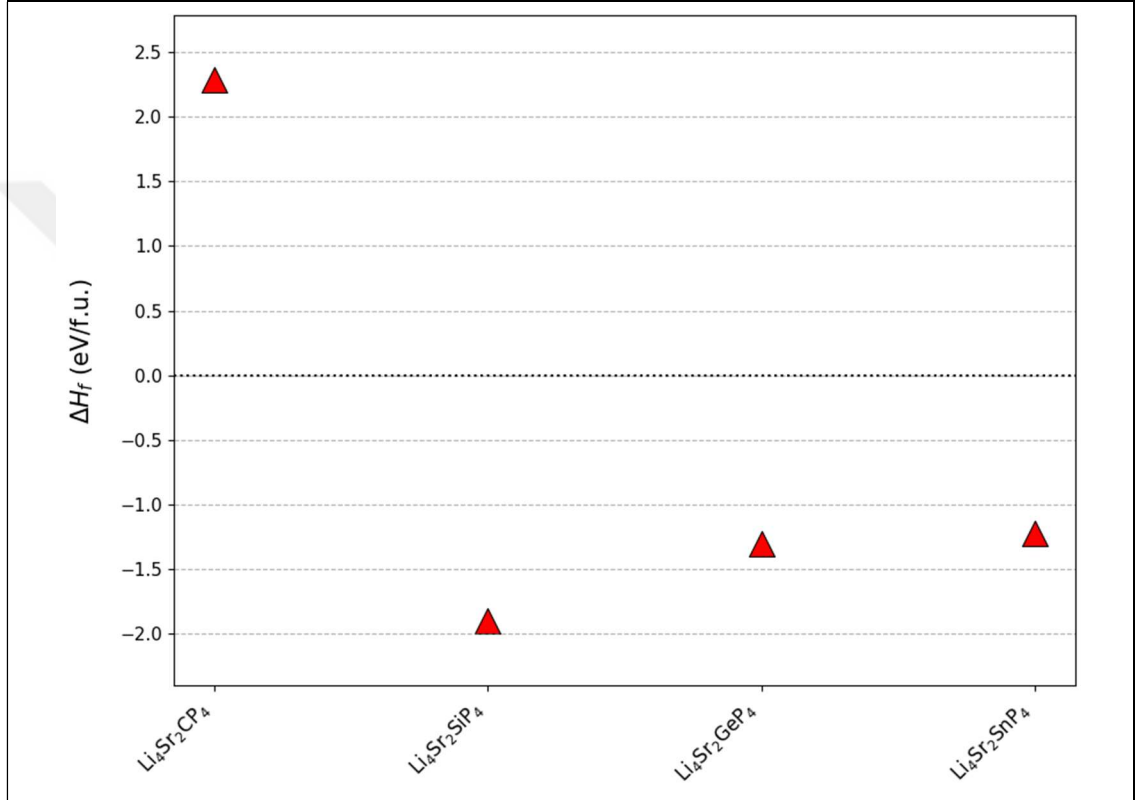
Şekil 4.1. $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{XP}_4$ ($\text{X} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) bileşiklerinin kristal görünümü

Çizelge 4.2. Monoklinik yapıda $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{XP}_4$ ($\text{X} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) bileşiklerinin hesaplanan temel durum atomik örgü koordinatları ve mevcut çalışmalar.

Malzeme	Wyckoff Konum							Kaynak
	Li1 4f	Li2 2e	Sr2 2e	X 2e	P1 4f	P2 2e	P3 2e	
$\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{CP}_4$	0,8447	0,3327	0,0062	0,6866	0,1802	0,6826	0,4171	Bu tezde
	0,9667	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,9460	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	
	0,8833	0,8599	0,5588	0,1352	0,7690	0,8458	0,2005	
$\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SiP}_4$	0,8456	0,3218	0,0079	0,6848	0,1745	0,6696	0,3762	Bu tezde
	0,9898	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,9779	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	
	0,8796	0,8674	0,5170	0,1331	0,7638	0,8047	0,2170	
	0,848	0,322	0,0094	0,6838	0,1748	0,6712	0,3732	Deney[1]
	0,989	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,9781	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	
	0,884	0,874	0,5149	0,1321	0,7643	0,8035	0,2194	
$\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{GeP}_4$	0,8453	0,3202	0,0078	0,6866	0,1706	0,6675	0,3672	Bu tezde
	0,9918	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,9851	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	
	0,8785	0,8677	0,5114	0,1345	0,7613	0,7954	0,2201	
$\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SnP}_4$	0,8453	0,3198	0,0067	0,6936	0,1648	0,6645	0,3565	Bu tezde
	0,9906	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,9977	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	
	0,8755	0,8686	0,5075	0,1340	0,7576	0,7784	0,2248	

Çizelge 4.3. Hesaplanan temel durum örgü sabitleri (a , b , c , Å ve β derece), Hacim (V_0 , Å³/f.u.), Temel durum enerjisi (E_0 , eV/f.u.) ve Oluşum Entalpisi (ΔH_f) mevcut çalışmalar.

Malzeme	a	b	c	β	V_0	ΔH_f	B_g	E_0	Kaynak
$\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{CP}_4$	6,9386	8,1306	7,1944	92,004	202,81	2,2839	0,521	-46,944822	Bu çalışmada
$\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SiP}_4$	7,0239	8,3768	7,3296	90,104	215,63	-1,8998	1,073	-47,327260	Bu çalışmada
	7,2919	8,3679	6,9965	90,061	213,46				Deneyssel[1]
$\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{GeP}_4$	7,0604	8,4515	7,3903	89,760	220,49	-1,3027	0,641	-45,822846	Bu çalışmada
$\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SnP}_4$	7,1478	8,6353	7,5071	89,140	231,66	-1,2266	0,708	-45,035032	Bu çalışmada



Şekil 4.2. $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{XP}_4$ ($X = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) bileşiklerinin oluşum entalpileri.

$\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SiP}_4$ bileşiğinin oluşum enerjisi (formation energy), katı hal fiziği ve malzeme biliminde genellikle elementlerin standart hallerinden (referans fazlarından) bileşiğin oluşması için gereken enerji farkı olarak tanımlanır. Bu değer negatifse bileşik termodinamik olarak kararlı (stabil) demektir. Bu çalışmada bileşikleri oluşturan elementlerin referans yapıları Li(A2), Sr(A3), P(A17), Si(A4), C(A9), Ge(A1) ve Sn(A5) yapılarında ele alınmıştır. Eşitlik 4.1 kullanılarak hesaplanan oluşum enerjileri Çizelge 4.3 listelenmiş ve Şekil 4.2’de görselleştirilmiştir.

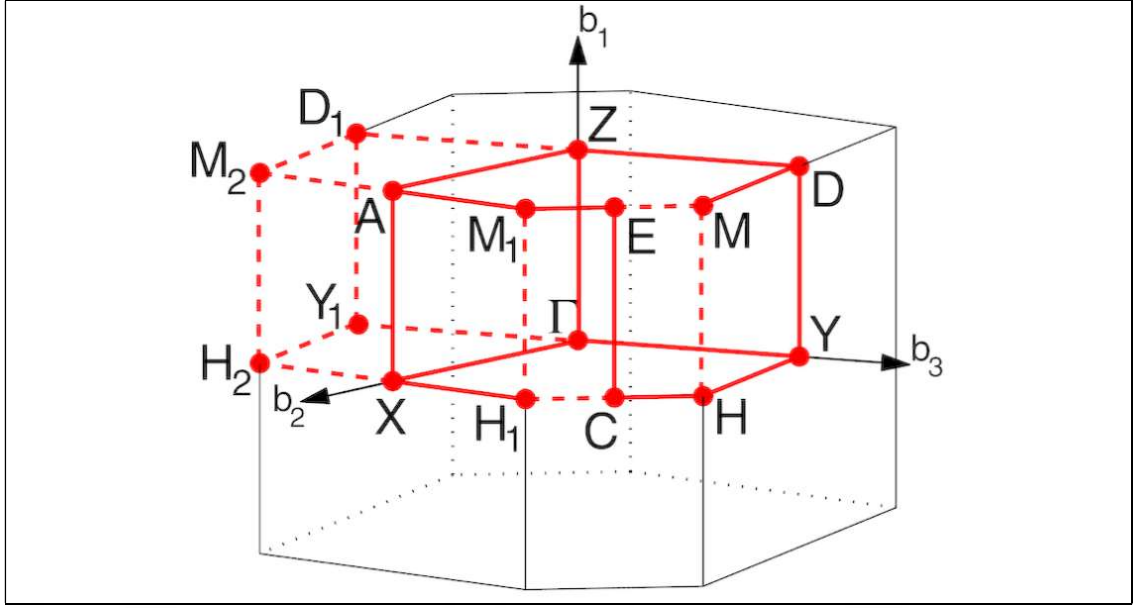
$$\Delta E_f = E(\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SiP}_4) - [4E(\text{Li}) + 2E(\text{Sr}) + E(\text{Si}) + 4E(\text{P})] \quad (4.1)$$

ΔH_f değeri, bileşiğin kendisini oluşturan elementlerinden oluşma eğilimini gösteren temel bir termodinamik parametredir. Negatif ΔH_f değerleri bileşiğin termodinamik olarak elementlerine ayrılmaya karşı kararlı olduğunu gösterirken, pozitif ΔH_f değerleri ise bileşiğin elementlerine göre kararsız olduğunu ve oluşumunun endotermik olduğunu belirtir [97-98]. Hesaplanan temel durum oluşum entalpisi (ΔH_f) değerleri $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{XP}_4$ (X=Si, Ge, Sn,) serisinin termodinamik kararlılığını açıkça ortaya koymaktadır. Elde edilen sonuçlara göre, $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{CP}_4$ bileşiği $\Delta H_f = +2.28 \text{ eV/f.u.}$ değeri ile pozitif bir oluşum entalpisine sahiptir ve bu durum, söz konusu malzemenin termodinamik olarak kararsız olduğunu ve sentezlenmesinin zorluğunu işaret etmektedir. Buna karşın, X = Si, Ge ve Sn olduğu diğer üç bileşik için ΔH_f değerleri sırasıyla -1.90 eV/f.u. , -1.30 eV/f.u. ve -1.23 eV/f.u. olarak hesaplanmıştır. Bu negatif değerler, bu bileşiklerin sentezlenebilirlik açısından elverişli ve termodinamik olarak kararlı yapılar olduğunu göstermektedir. Serideki kararlılık eğilimi incelendiğinde, en kararlı bileşiğin en düşük ΔH_f değerine sahip olan $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SiP}_4$ olduğu, X atomu periyodik tabloda aşağı doğru ilerledikçe (Si→Ge→Sn) kararlılığın nispeten azaldığı gözlenmektedir. Bu değişim, genellikle atom çapının artması ve bağ enerjilerindeki değişimlerle ilişkilendirilebilir.

$\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SiP}_4$ için elde edilen örgü parametreleri ve atomik koordinatlar mevcut deneysel verilerle [1] uyumlu bulundu (Bkz. Çizelge 4.3). Deneysel verilerle uyumlu olarak hesaplanan temel durum örgü parametreleri, hesaplanacak diğer fiziksel özelliklerin güvenilirliği açısından önemlidir. Hesapladığımız örgü parametreleri, kullandığımız PBE yaklaşımından dolayı deneysel değerlerden çok az yüksek hesaplandı. $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{XP}_4$ (X=C, Si, Ge, Sn) bileşiklerinin hesaplanan temel durum hacimleri X atomu C→Si→Ge→Sn giderken iyonik yarıçaplarını artması ile arttığı gözlemlenmiştir.

4.2 Elektronik Özellikler

Bu bölümde $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{XP}_4$ (X=C, Si, Ge, Sn,) bileşiklerinin incelenen monoklinik $P2_1/m$ (No: 11) yapıda Şekil 4.3’de verilen birinci Brillouin bölgeleri boyunca elde edilen elektronik yapıları irdelenmiş ve ilgili yüksek simetri noktalarının koordinat listesi Çizelge 4.4’de gösterilmiştir.

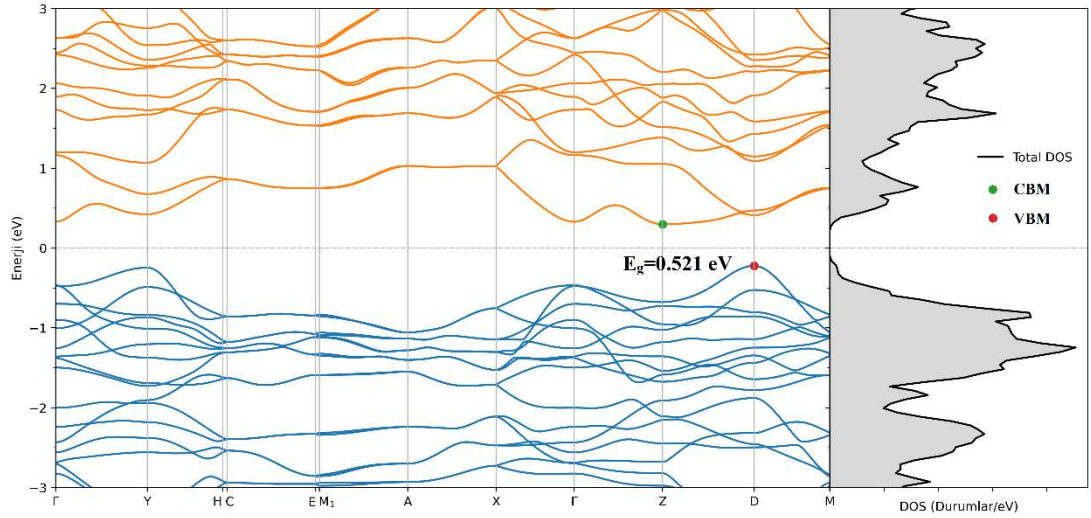


Şekil 4.3. Monoklinik $P2_1/m$, uzay grubu için Brillouin bölgesi.

Malzemelerin elektronik band yapıları, monoklinik fazları için Γ -Y-H-C-E- M_1 -A-X- Γ -Z-D-M yüksek simetri noktaları boyunca çizdirilmiştir. İlgili koordinatların değerleri bu fazlar için Çizelge 4.4’de verilmiştir. İncelenen yapı için $Li_4Sr_2XP_4$ (X = C, Si, Ge, Sn,) bileşiklerinin elektronik band yapıları ve toplam durum yoğunluğu Şekil 4.4-4.7’de verildi.

Çizelge 4.4. Band hesabında kullanılan monoklinik $P2_1/m$, uzay grubu için yüksek simetri noktalarının koordinatları

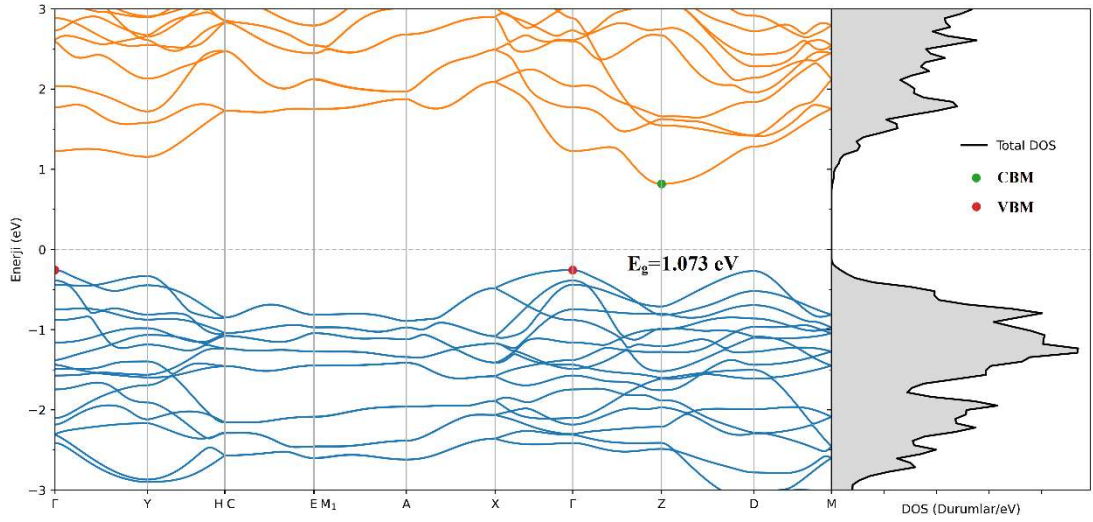
Yüksek Simetri Noktası	k_x	k_y	k_z
Γ	0	0	0
A	0	0	$\frac{1}{2}$
C	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$
D	$\frac{1}{2}$	0	0
D_1	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0
E	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0
X	0	$\frac{1}{2}$	0
Y	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0
Y_1	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
Z	0	0	$\frac{1}{2}$
H	0	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$
H_1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$
H_2	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
M	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
M_1	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
M_2	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$



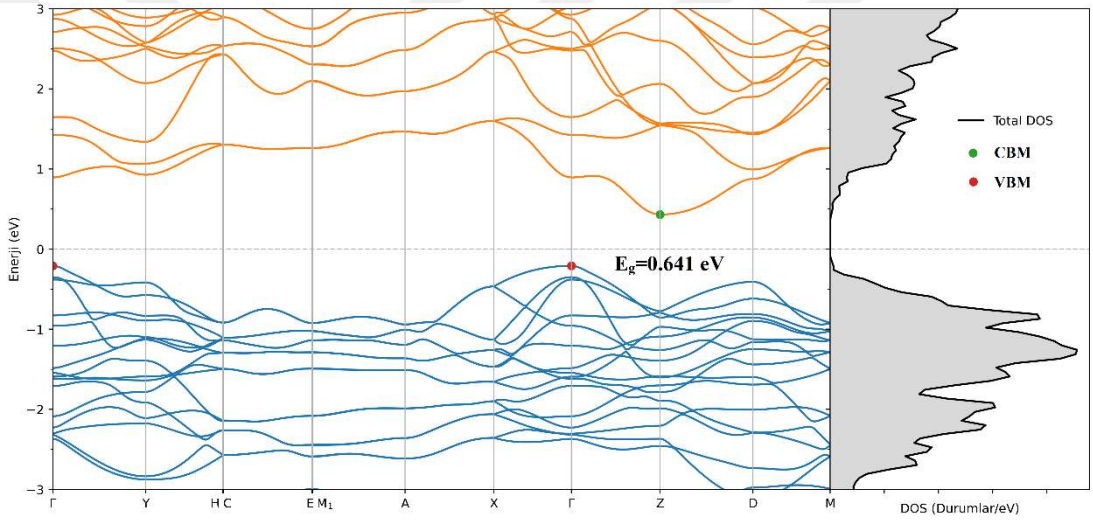
Şekil 4.4. $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{CP}_4$ bileşiğinin monoklinik fazda hesaplanan elektronik band yapısı ve toplam durum yoğunluğu

Şekil 4.4-4.7’de sunulan elektronik yapı analizleri incelendiğinde, malzemelerin valans ve iletim bantları arasında belirgin bir enerji boşluğuna sahip olduğu ve tipik bir yarı iletken (semiconductor) davranışı sergilediği görülmektedir. Yapılan hesaplamalar sonucunda, temel durum bant aralığı (B_g) $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{CP}_4$, $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SiP}_4$, $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{GeP}_4$, $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SnP}_4$ için sırasıyla 0.521, 1.073, 0.641 ve 0.708 eV olarak elde edilmiştir. Bant kenarlarının k-uzayındaki konumları detaylandırıldığında; $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{CP}_4$ için valans bandı maksimumunun (VBM) D simetri noktasında, iletim bandı minimumunun (CBM) ise Z simetri noktasında yer aldığı tespit edilmiştir. Diğer bileşiklerde bu durum $\text{VBM}(\Gamma) \rightarrow \text{CBM}(\text{Z})$ şeklinde olduğu belirlenmiştir. VBM ve CBM’in momentum uzayında farklı dalga vektörlerinde konumlanması, malzemelerin indirekt (dolaylı) bant aralığı karakterine sahip olduğunu kanıtlamaktadır. Bu elektronik yapı, malzemenin optik geçiş mekanizmalarında elektron uyarılmalarının, momentum korunumu yasası gereği fonon (kafes titreşimleri) etkileşimleri eşliğinde gerçekleşeceğini işaret eder [99].

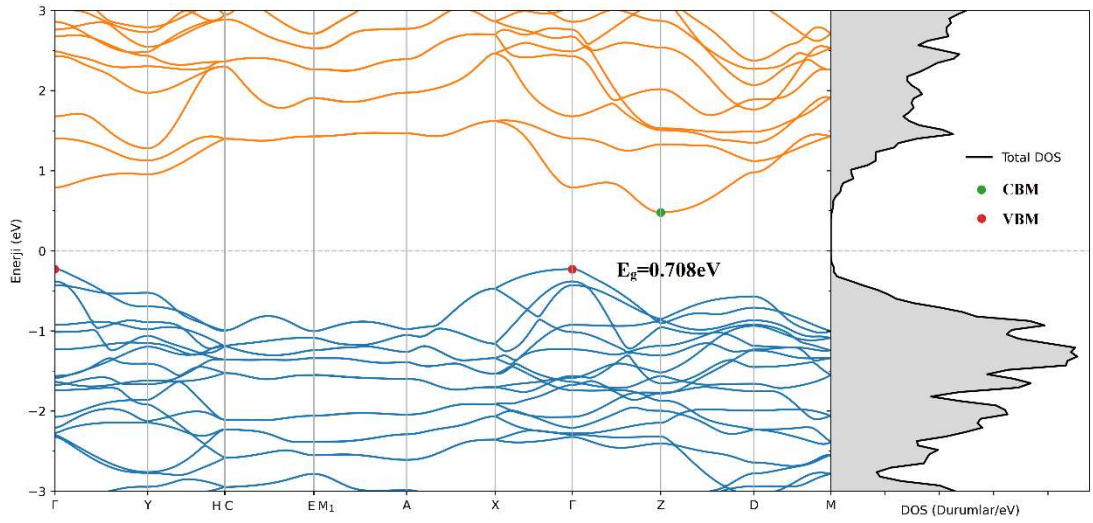
Ayrıca, şeklin sağ panelindeki Toplam Durum Yoğunluğu (TDOS) spektrumu, bant yapısındaki dispersiyon özelliklerini doğrular niteliktedir. Özellikle Fermi seviyesinin hemen altındaki valans bandı bölgesinde ortaya çıkan yoğun pikler, bant diyagramındaki düşük eğimli (düzlemsel) bantlara karşılık gelmekte olup, bu enerji aralığındaki elektronların güçlü lokalizasyon eğiliminde olduğunu göstermektedir [99].



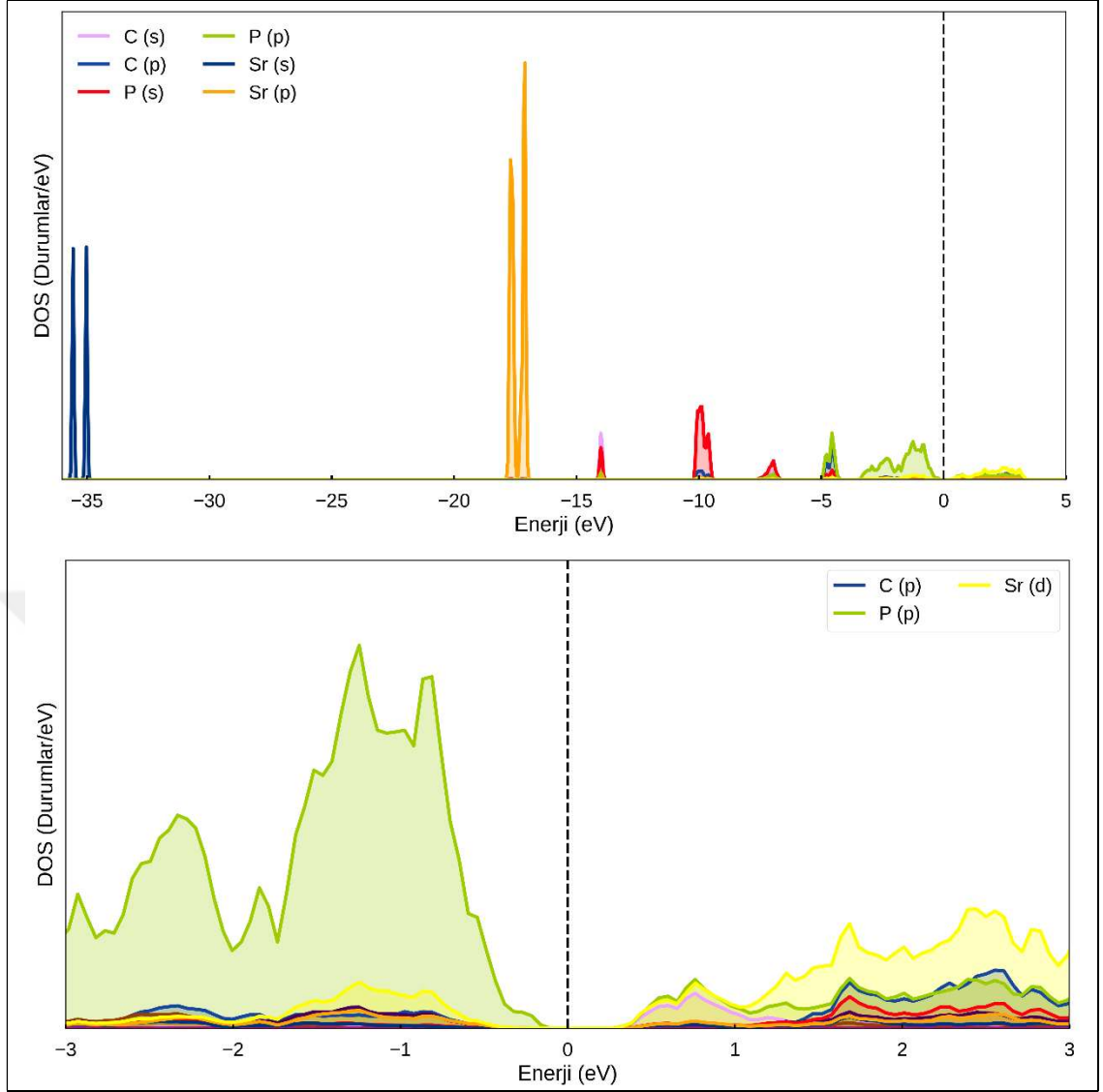
Şekil 4.5. $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SiP}_4$ bileşiğinin monoklinik fazda hesaplanan elektronik band yapısı ve toplam durum yoğunluğu



Şekil 4.6. $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{GeP}_4$ bileşiğinin monoklinik fazda hesaplanan elektronik band yapısı ve toplam durum yoğunluğu



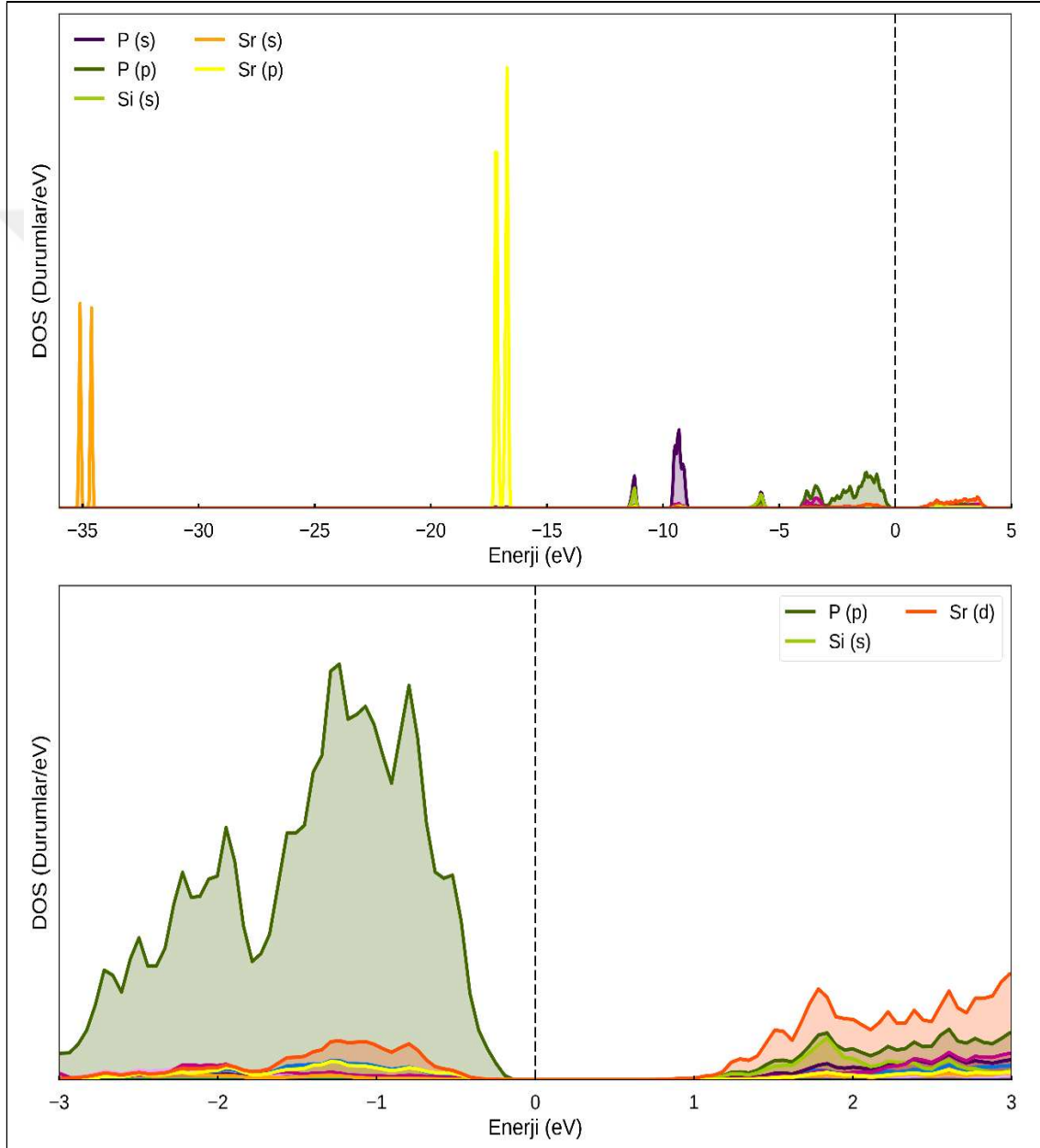
Şekil 4.7. $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SnP}_4$ bileşiğinin monoklinik fazda hesaplanan elektronik band yapısı ve toplam durum yoğunluğu



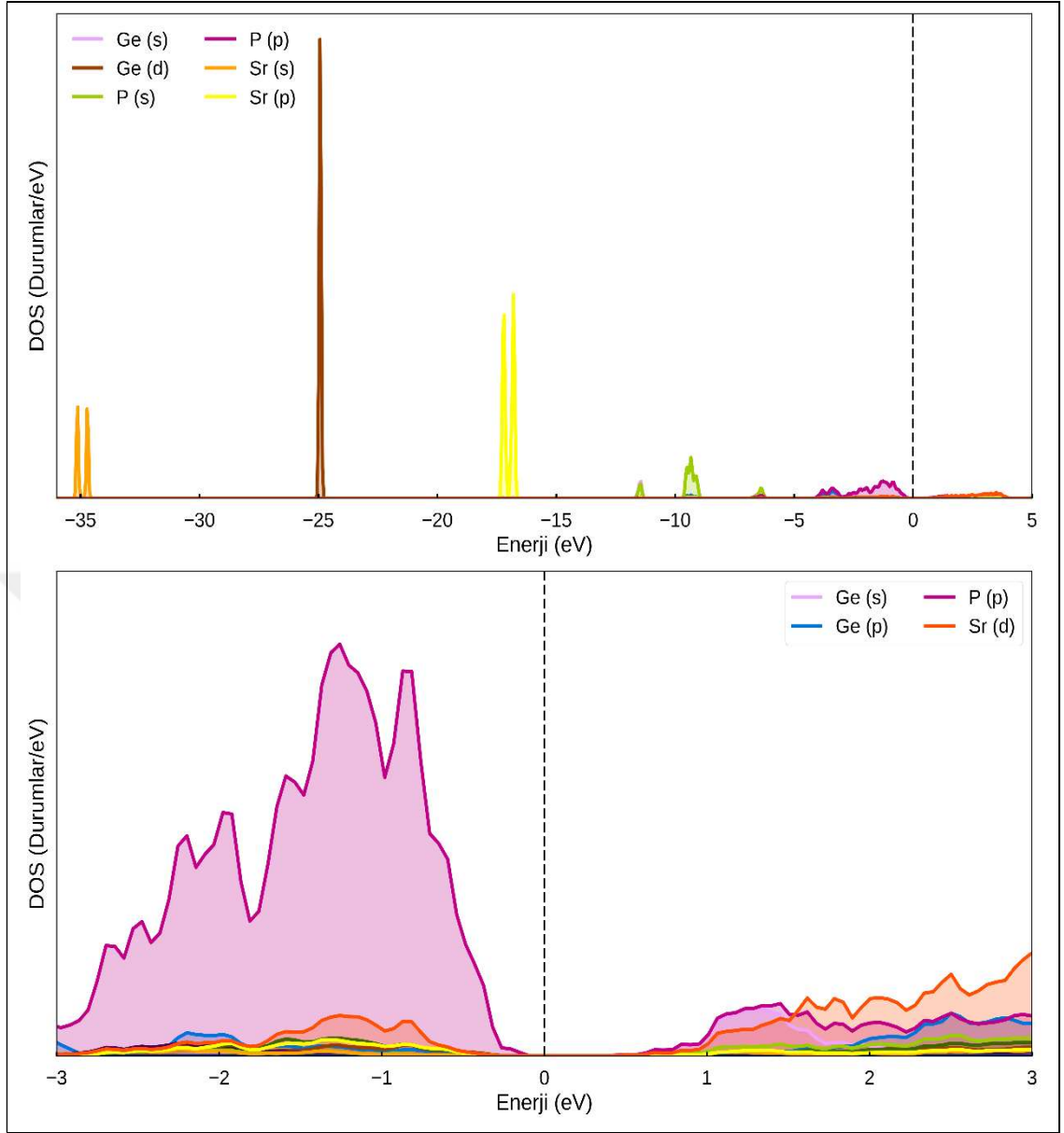
Şekil 4.8. $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{CP}_4$ bileşiğinin monoklinik fazda hesaplanan kısmidurum yoğunluğu

Kısmi Durum Yoğunluğu (PDOS) analizleri, Şekil 4.8–4.11'de sunulmuş olup, malzemelerin elektronik bant yapısına atomik orbital bazında katkıları detaylandırmaktadır. Grafiklerin geneline bakıldığında, en derin ve dar pikler -35 eV civarında Sr(s) ve -18 eV yakınlarında Sr(p) tarafından domine edilmekte olup, bu durumlar yüksek bağlanma enerjileri nedeniyle kimyasal bağ yapısına doğrudan katkıda bulunmaktan ziyade, çekirdeğe hapsolmuş elektron durumları temsil ederler. Ancak, malzemenin yarı iletken karakterini belirleyen ve Fermi seviyesi (E_F) etrafında konumlanan kritik bölgeye odaklanıldığında; valans bandı (VB), büyük ölçüde P(p) orbitallerinin yoğun katkısıyla oluşmaktadır, bu da VBM'da P atomları etrafında lokalize olduğunu gösterir. Buna karşın, CBM oluşturan boş enerji seviyeleri, temel olarak P(p) ve Sr(d) orbitallerinin güçlü bir hibridizasyonu (melezlenmesi) sonucu

ortaya çıkmaktadır. Bu hibridizasyona $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{CP}_4$ ve $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SnP}_4$ bileşiklerinde sırasıyla C(s) ve Sn(s) orbitalleri de eklenmektedir. Bu baskın orbital katkıları, bileşiğin elektronik yapısının ve dolayısıyla yarı iletken davranışının temel olarak P atomlarının p-orbitalleri tarafından kontrol edildiğini, ancak Sr atomlarının d-orbitallerinin ($\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{CP}_4$ ve $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SnP}_4$ için ek olarak C(s) ve Sn(s)) CBM'in oluşumuna aktif katkısıyla elektronik geçiş mekanizmalarında önemli rol oynadığını göstermektedir.

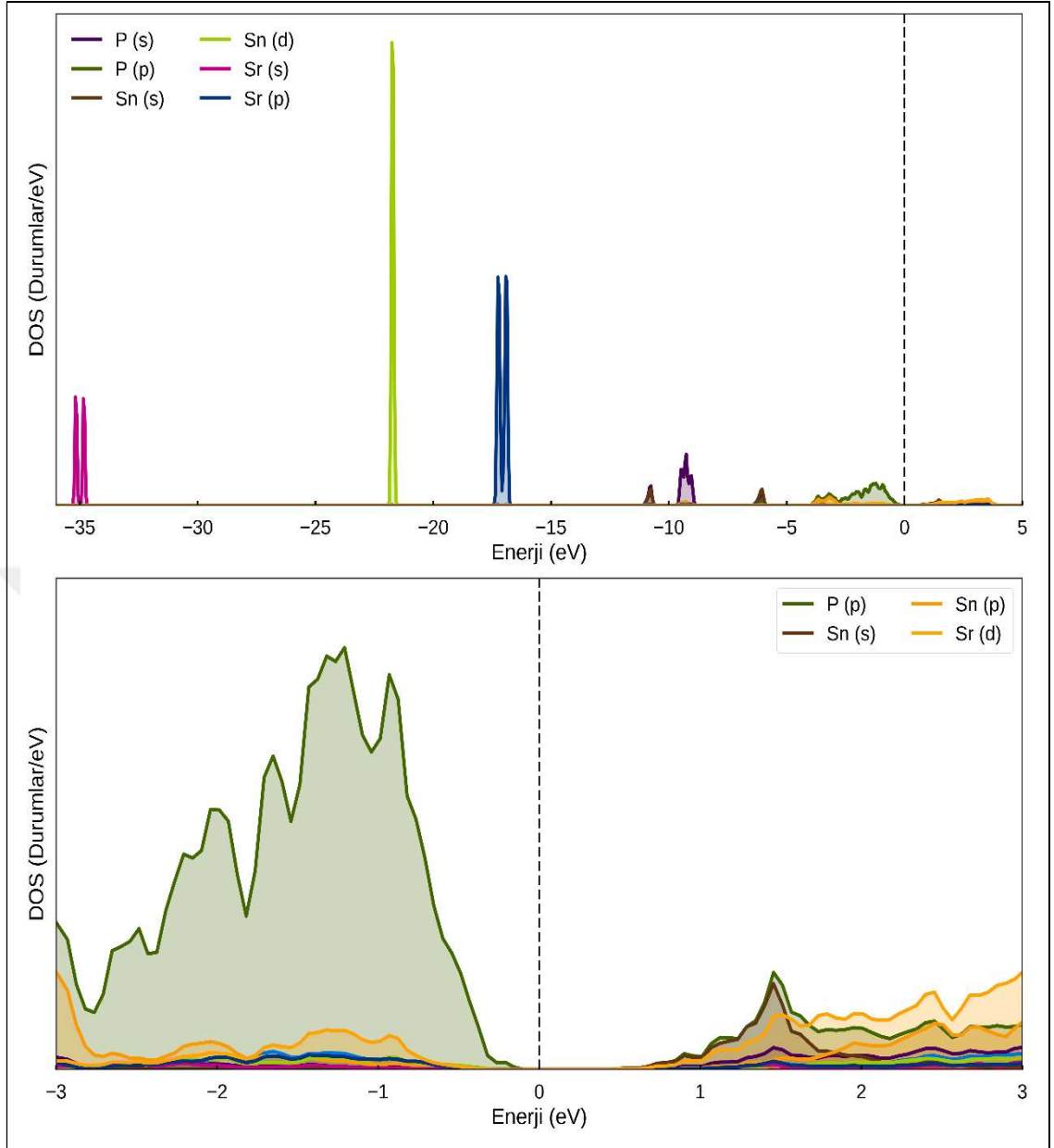


Şekil 4.9. $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SiP}_4$ bileşiğinin monoklinik fazda hesaplanan kısmi durum yoğunluğu



Şekil 4.10. $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{GeP}_4$ bileşiğinin monoklinik fazda hesaplanan kısmi durum yoğunluğu

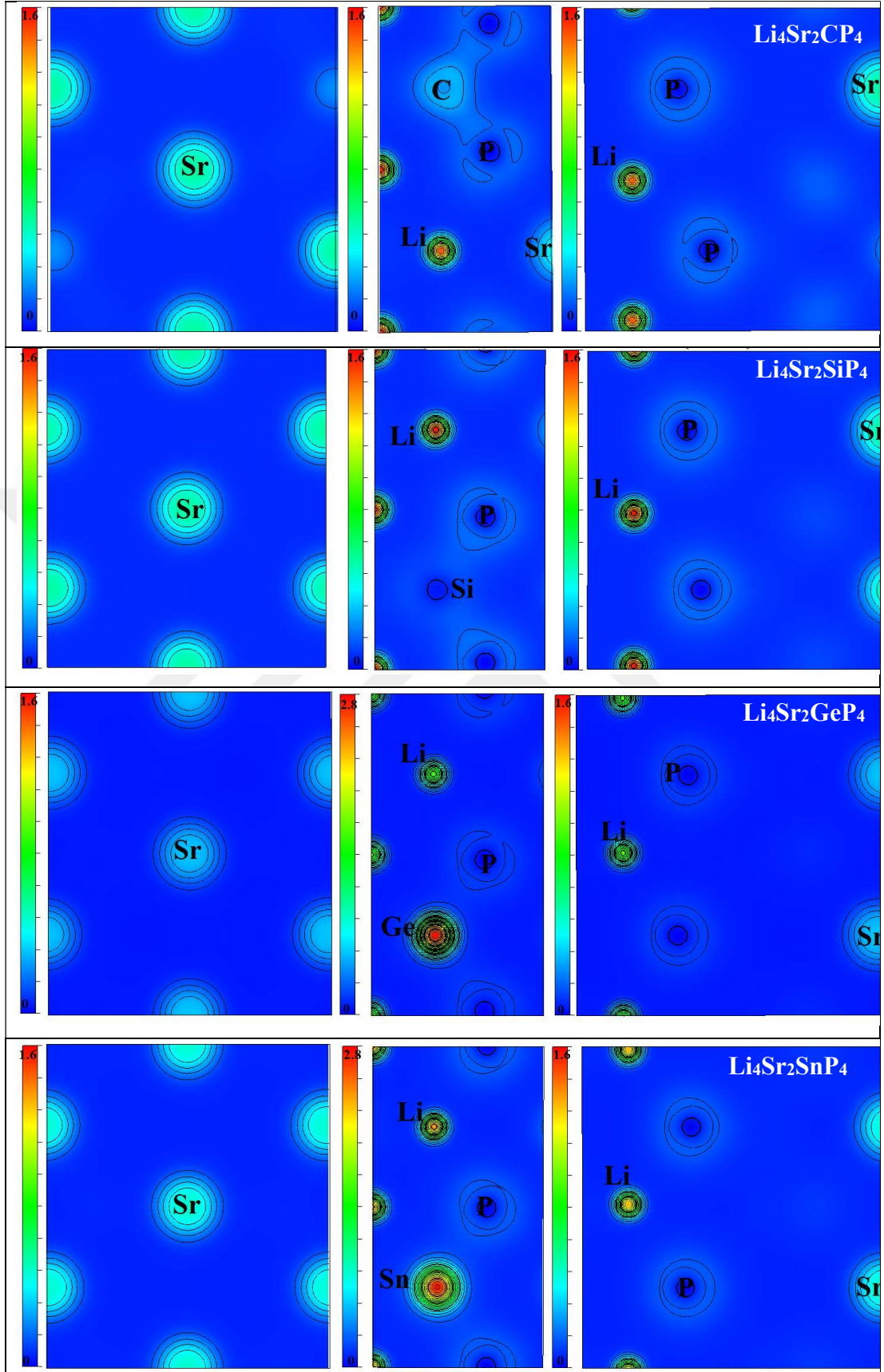
Bileşiklerde kimyasal bağların doğasını anlamak için elektronların uzaydaki dağılımını (yük dağılımı) çizdirdik ve Şekil 4.12’de verdik. Sıcak renkler (kırmızı/turuncu), yüksek elektron yoğunluğu bölgelerini (atom çekirdekleri veya bağ bölgeleri) gösterirken, soğuk renkler (mavi) ise düşük elektron yoğunluğu bölgelerini (atomlar arası boşluklar) gösterir.



Şekil 4.11. $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SnP}_4$ bileşiğinin monoklinik fazda hesaplanan kısmi durum yoğunluğu

$\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SiP}_4$ için incelendiğinde, yüklerin tüm atomların etrafında küresel ve simetrik olarak yoğunlaşması iyonik bağlanmanın baskın olduğunu göstermektedir. (0 0 1) düzleminde Si ve P atomlarının etrafında küreselden sapmalar, Si-P arası kovalent bağlanmanın varlığının göstergesidir.

Yük yoğunluğu haritaları, $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SiP}_4$ kristal yapısının iyonik ve kovalent bağların bir kombinasyonundan oluştuğunu göstermiştir. Bu durum Şekil 4.12’de verilen tüm bileşikler için yaklaşık aynı bulunmuştur.



Şekil 4.12. Monoklinik yapıda $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{XP}_4$ (X=C, Si, Ge, Sn) bileşiklerinin yük yoğunluğu grafikleri

4.3 Mekanik Özellikler

4.3.1 Elastik sabitleri

$\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{XP}_4$ ($X = \text{C, Si, Ge, Sn}$) bileşiklerinin ikinci dereceden elastik sabitleri (C_{ij}) zorlanma [89] yöntemi ile hesaplandı ve elde edilen veriler Çizelge 4.5 'te listelendi. Bileşiklerin incelenen fazda Denklem 4.2 ile verilen Born-Huang elastik stabilite kriterlerini sağladığı görüldü [19]. Dolayısıyla ele aldığımız monoklinik incelenen bileşiklerin tamamı mekaniksel olarak kararlıdır.

Çizelge 4.5. $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{XP}_4$ ($X = \text{C, Si, Ge, Sn}$) bileşiklerinin hesaplanan ikinci dereceden elastik sabitleri (C_{ij} , GPa)

Malzeme	$\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{CP}_4$	$\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SiP}_4$	$\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{GeP}_4$	$\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SnP}_4$	Kararlılık
C_{11}	78,624	85,54	85,100	82,754	✓
C_{22}	88,687	96,52	93,103	89,102	✓
C_{33}	98,273	102,73	97,523	90,834	✓
C_{44}	36,19	39,67	37,416	35,148	✓
C_{55}	26,194	34,97	35,323	34,601	✓
C_{66}	28,023	36,80	35,631	34,230	✓
C_{12}	21,654	22,35	21,071	21,126	✓
C_{13}	18,932	18,47	19,271	19,771	✓
C_{23}	23,896	23,68	22,846	22,684	✓
C_{15}	4,781	-3,06	-5,045	-5,564	✓
C_{25}	2,310	8,56	9,662	10,424	✓
C_{35}	5,698	1,89	1,229	0,952	✓
C_{46}	1,499	8,83	9,249	8,994	✓

$$\begin{aligned}
& \bullet \quad c_{11} > 0, \quad c_{22} > 0, \quad c_{33} > 0, \quad c_{44} > 0, \quad c_{55} > 0, \quad c_{66} > 0, \\
& \bullet \quad [c_{11} + c_{22} + c_{33} + 2(c_{12} + c_{13} + c_{23})] > 0, \\
& \bullet \quad (c_{33}c_{55} - c_{35}^2) > 0, \\
& \bullet \quad (c_{44}c_{66} - c_{46}^2) > 0, \\
& \bullet \quad (c_{22} + c_{33} - 2c_{23}) > 0 \\
& \bullet \quad C_{22}(C_{33}C_{55} - C_{35}^2) + 2C_{23}C_{25}C_{35} - (C_{23}^2)C_{55} - (C_{25}^2)C_{33} > 0 \\
& \bullet \quad 2[C_{15}C_{25}(C_{33}C_{12} - C_{13}C_{23}) + C_{15}C_{35}(C_{22}C_{13} - C_{12}C_{23} + \\
& \quad C_{25}C_{35}(C_{11}C_{23} - C_{12}C_{13})) - [C_{15}C_{15}(C_{22}C_{33} - C_{23}^2) + \\
& \quad C_{25}C_{25}(C_{11}C_{33} - C_{13}^2) + C_{35}C_{35}C_{35}(C_{11}C_{22} - C_{12}^2)] + gC_{55} \\
& g = C_{11}C_{22}C_{33} - C_{11}C_{23}^2 - C_{22}C_{13}^2 - C_{33}C_{12}^2 + 2C_{12}C_{13}C_{23}
\end{aligned} \tag{4.2}$$

C_{11} , C_{22} ve C_{33} elastik sabitleri değerleri, sırasıyla x -, y -, ve z - eksenleri boyunca sıkıştırmaya direnci temsil eder [98, 100]. İncelen bileşikler için sıralama $C_{33} > C_{22} > C_{11}$ olduğundan, z -ekseni boyunca sıkışmaya olan direnç diğer eksenlere göre daha fazladır.

Monoklinik yapıda C_{44} , C_{55} ve C_{66} elastik sabitleri, sırasıyla (100) [010], (100) [001] ve (010) [100] kayma sistemlerindeki direnç hakkında genel bir fikir verir. Ancak, C_{46} sabitinin mutlak değeri büyüdükçe, bu farklı kayma modları arasındaki mekanik bağlaşım güçlenir [100]. İncelenen bileşikler içinde $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SiP}_4$, en yüksek C_{46} değeri (8,83 GPa) ile kayma modları arasında en güçlü mekanik bağlaşımı sergilerken, onu $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{GeP}_4$ (9,249 GPa) ve $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SnP}_4$ (8,994 GPa) takip eder; $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{CP}_4$ ise en düşük C_{46} değeri (1,499 GPa) ile neredeyse bağımsız kayma davranışı gösterir.

4.3.2 Polikristal özellikler

Bölüm 2’de verilen eşitlikler kullanılarak hesaplanan polikristal etkin elastik modülleri Çizelge 4.6 'da verildi.

Çizelge 4.6. $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{XP}_4$ ($X = \text{C, Si, Ge, Sn}$) bileşiklerinin hesaplanan polikristal elastik modüllerinin mekanik özellikleri; bulk modülü (B, GPa), Young modülü (E, GPa), kesme modülü (G, GPa), Poisson oranı (ν), Pugh oranı (B/G), Cauchy basıncı (P_C), işlenebilirlik indeksi (μ), Kleinman parametresi (ζ), Evrensel anizotropi katsayısı (A^u), boyuna, enine ve ortalama ses hızları ($\theta_l, \theta_t, \theta_m$, m/s), ve Debye sıcaklığı (Θ_D , K) ve Grüneisen parametresi (γ)

Özellik	$\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{CP}_4$	$\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SiP}_4$	$\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{GeP}_4$	$\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SnP}_4$
B	43,282	45,760	44,552	43,228
G	31,099	36,273	35,012	33,187
E	75,269	86,076	83,232	79,274
ν	0,210	0,186	0,189	0,194
B/G	1,392	1,262	1,272	1,303
P_C	-14,5	-17,3	-16,3	-14,0
μ	1,3917	1,2616	1,2725	1,3025
ζ	0,0395	0,0305	0,0426	0,0582
A^u	0,15	0,21	0,25	0,28
v_l	5526	5868	5507	5233
v_t	3348	3643	3411	3223
v_m	3700	4016	3716	3556
Θ_D	417,0	443,4	412,2	383,4
γ	1,3248	1,2337	1,2446	1,2631

2. derece elastik sabitlerinden hesaplanan polikristal elastik modülleri ve türetilmiş mekanik özellikler Çizelge 4.6’da sunuldu. Elde edilen değerlere göre, tüm bileşiklerin bulk modülü (B) 43–46 GPa aralığında değişmekte olup, en yüksek değer $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SiP}_4$ bileşiğinde (45,760 GPa) gözlemlenmiştir. Buda $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SiP}_4$ bileşiğinin hidrostatik basınca karşı diğerlerine göre mukavemetinin yüksek olduğunu gösterir.

Kesme modülü (G) ve Young modülü (E) değerleri sırasıyla yaklaşık 31–36 GPa ve 75–86 GPa aralıklarında bulunmuş ve her iki modülde de en yüksek değerler yine $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SiP}_4$ bileşiğine aittir. $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SiP}_4$ bileşiği bu serinin en sert, en rijit ve en yüksek genel mekanik mukavemete sahip bileşiğidir.

Bileşiklerin Poisson oranı (ν) 0,186 ile 0,210 arasında değişmekte ve ağırlıklı olarak iyonik bağ yapısına sahip olduğu görülmektedir. Ek olarak yük yoğunluklarında da vurguladığımız gibi azda olsa bir kovalent bağ yapısı bulunmaktadır.

Pugh oranı (B/G) 1,26–1,39 aralığında hesaplanmış olup bu bileşiklerin kırılma karakterini destekler niteliktedir [100-101]. Hesaplan negatif Cauchy basıncı (P_c) değerleri (-14 ile -17,3 GPa) iyonik bağ yapısının baskın olduğu bileşikler için bir çeliki gibi gözükse de yönelimli kovalent bağ yapısının varlığı için bir göstergedir.

Kleinman parametresi (ζ), kimyasal bağın bağ bükülmesine veya bağ gerilmesine eğilimini belirler. Bu parametrenin sıfır olması bağın gerilme hareketine yatkınlığını, bir olması halinde ise bağ bükülme hareketine yatkınlığı gösterir” [102-103].

$$\zeta = \frac{C_{11} + 8C_{12}}{7C_{11} + 2C_{12}} \quad (4.3)$$

İncelenen bileşikler için Kleinman parametresi (ζ) 0,03–0,06 aralığında değişmekte ve bağların esneklik durumu hakkında bilgi vermektedir.

Malzemelerin endüstriyel benimsenmesinde işlenebilirlik kilit bir özelliktir. B/C₄₄ oranına eşdeğer olan işlenebilirlik indeksi (μ), malzemenin yağlama performansı ve plastik deformasyon kapasitesi ile doğrudan ilişkilidir. Yüksek μ değerleri, gelişmiş yağlama özellikleri ve üstün plastisite ile korele edilerek, malzemenin kolay işlenebilirliğine işaret eder [104]. Bu çalışmada malzemeler için bu değer (μ) 1.26–

1,39 aralığında hesaplanmıştır. Sonuçlar malzemelerin endüstriyel anlamda zor işlenen malzemeler sınıfına girdiğini net bir şekilde göstermektedir.

Genel olarak, $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SiP}_4$ mekanik sağlamlık açısından öne çıkarken, tüm bileşikler yüksek kesme ve Young modülleri ile kırılğan bir mekanik profile sahiptir.

Çizelge 4.6, $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{XP}_4$ ($X = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) bileşiklerinin mekanik elastik anizotropi, ses hızları ve termal titreşim özelliklerini karşılaştırmalı olarak sunmaktadır. Evrensel anizotropi katsayısı (A^u) 0,15'ten 0,28'e doğru artış göstermekte ve bu durum, C'den Sn'e gidildikçe malzemenin elastik anizotropisinin arttığına işaret etmektedir. Ses hızları incelendiğinde, boyuna ses hızı (v_l) 5233–5867 m/s, enine ses hızı (v_t) 3223–3642 m/s ve ortalama ses hızı (v_m) ise 3556–4015 m/s aralıklarında değişmektedir. En yüksek ses hızı değerlerinin $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SiP}_4$ bileşiğinde ölçülmüş olması, bu bileşiğin daha rijit bir yapıya sahip olduğunu desteklemektedir. Debye sıcaklığı (Θ_D) değerleri 383,4 K ile 443,4 K arasında değişmekte ve yine en yüksek değer $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SiP}_4$ için rapor edilmektedir. Bu, Si içeren bileşiğin daha yüksek atomik titreşim frekanslarına ve dolayısıyla daha yüksek bir termal kararlılığa sahip olabileceğini düşündürmektedir. Hesaplanan Grüneisen parametresi (γ), $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SiP}_4$ 'ün sadece mekanik özelliklerde değil, termal kararlılık açısından da incelenen diğer bileşiklere göre daha üstün bileşiği olduğunu göstermektedir. Düşük γ değeri, onun ısıtıldığında boyutunun daha az değişeceğini ve ısı iletkenliğinin sıcaklıkla daha az bozulacağını gösterir.

Sertlik, endüstride önemlidir ve bir malzemenin plastik deformasyonlara, aşınmalara, çizilmelere karşı dayanıklılığının göstergesidir [105]. İlgili malzemeler için sertlik değerleri [106] kullanılarak farklı yöntemlerle hesaplandı ve Çizelge 4.7'de listelendi. Hesaplama aracının makine öğrenmesi tekniği $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{CP}_4$ ve $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SiP}_4$ için H2 değerleri için ise H1 yöntemini önermektedir. Bu şekilde $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{CP}_4$, $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SiP}_4$, $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{GeP}_4$ ve $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SnP}_4$ bileşiklerinin Vicker Sertlik değerleri sırasıyla 2,6 GPa, 3,5 GPa, 5,2 GPa ve 4,9 GPa olarak belirlenmiştir. Makine öğrenmişinin önerisi ve tüm yöntemler incelendiğinde hesaplanan sertlik değerleri 10 GPa'dan küçük olduğundan bu bileşikler yumuşak karakterdedir.

Genel olarak, $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SiP}_4$ bileşiği en yüksek sertlik, ses hızı ve Debye sıcaklığı değerleri ile mekanik ve termal açıdan en dayanıklı bileşik olarak öne çıkmaktadır.

Çizelge 4.7. $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{XP}_4$ ($X = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) Bileşikleri için farklı yöntemlerle hesaplanan Vicker Sertlik değerleri (H_v , GPa)

Sertlik Değeri	Yöntem	$\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{CP}_4$	$\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SiP}_4$	$\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{GeP}_4$	$\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SnP}_4$
H_{1a}	0.1475G	4,6	5,4	5,2	4,9
H_{1b}	0.0607E	4,6	5,2	5,1	4,8
H_2	0.1769G-2.899	2,6	3,5	3,3	3,0
H_3	0.0635E	4,8	5,5	5,3	5,0
H_4	$\frac{(1-2\nu)}{6(1+\nu)}E$	6,0	7,6	7,3	6,8
H_5	$2(k^2G)^{0.585}-3$ $k=G/B$	7,1	9,5	9,1	8,4

4.3.3 Yönelime bağlı mekanik özellikler

Elastisite tensörünün (C_{ij}) ikinci mertebeden bileşenleri, bir kristalin keyfi bir yönde uygulanan mekanik gerilime karşı gösterdiği direncin kantitatif bir temelini oluşturur. ELATE yazılımı [107] gibi araçlar, bu anizotropik tensör verilerini işleyerek, Young modülü, liner sıkışabilirlik, kayma modülü ve Poisson oranının kristalografik yönlerle ilgili olarak kapsamlı 2B ve 3B yönlü bağımlılık profillerini üretmek ve malzeme karakterizasyonu analiz etmek mümkündür. Mekanik anizotropinin niteliği, iki ve üç boyutlu görselleştirmelerde kolaylıkla ayırt edilebilir. İki boyutlu polar grafiklerde, eğrilerin dairesel bir formda olması malzemenin tüm yönlerde aynı özelliği gösterdiği izotropi anlamına gelirken, daireden uzaklaşan eğriler anizotropik davranışın göstergesidir. Aynı prensip, üç boyutlu yüzey görselleri için de geçerlidir; burada küresel bir yapı izotropiyi, küreden sapmalar ise anizotropinin yönsel bağımlılığını ve derecesini ortaya koyar. Bu tez çalışmasında ELATE programını [107] kullanarak incelenen mekanik modüllerin yönelime bağlı elde edildi ve Şekil 4.13-4.16'da verildi.

Tüm incelenen malzemeler için 2B ve 3B yönelime bağılılıklar incelendiğinde $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SiP}_4$, $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{GeP}_4$ ve $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SnP}_4$, bileşiklerinin benzer karakteristik sergilediği görülmüştür (Bkz. Şekil 4.13-4.16). Aşağıda $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{CP}_4$ ve $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SiP}_4$ için karşılaştırmalı yapılan analizler diğer malzemeler içinde geçerlidir.

$\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SiP}_4$ ve $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{CP}_4$ kristallerinin elastik anizotropisini, Young Modülü (E), Lineer Sıkıştırılabilirlik (β), Kesme Modülü (G) ve Poisson oranı (ν) parametreleri üzerinden, üç ana kristalografik düzlemde (xy , xz , yz) ve üç boyutlu yüzey

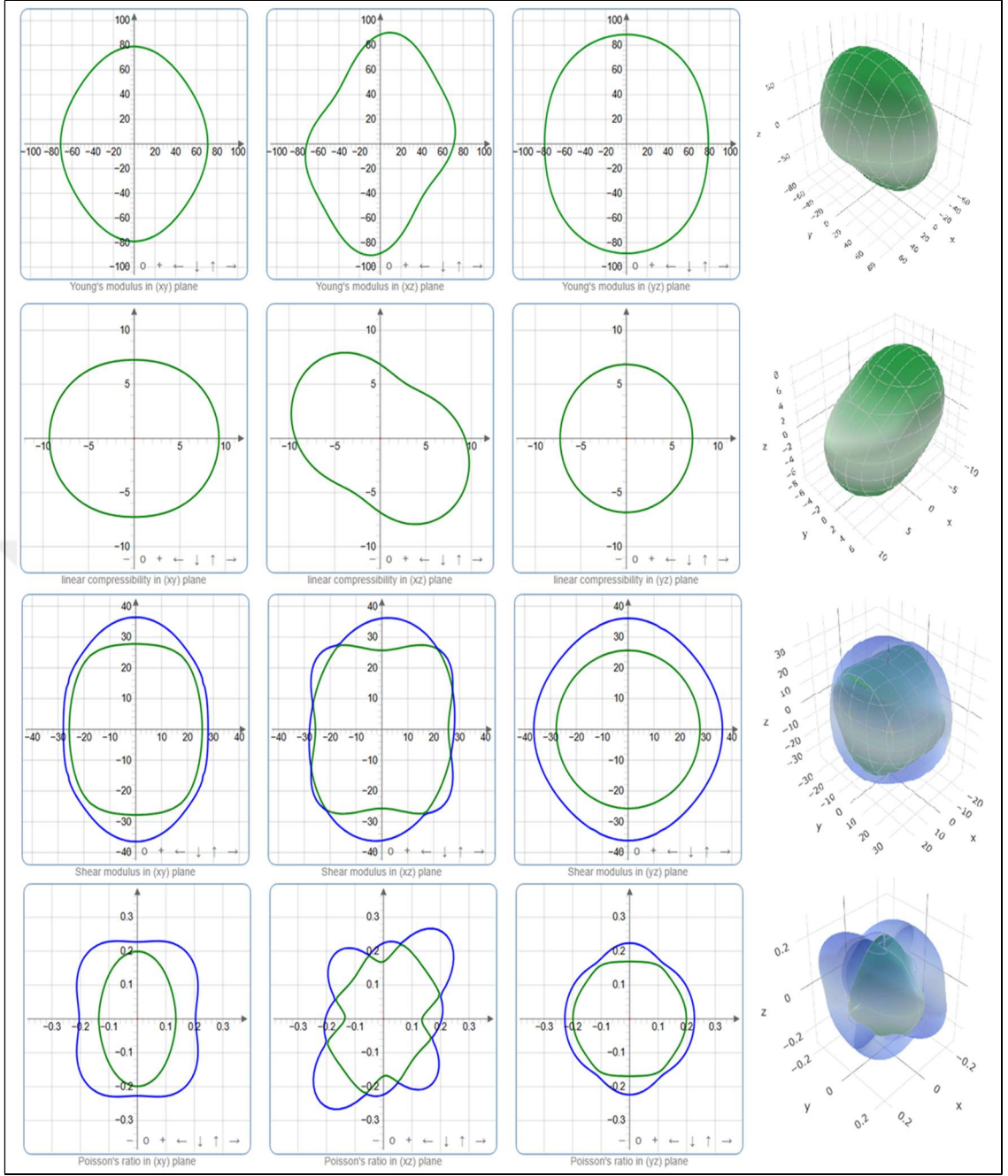
gösterimleriyle karşılaştırmalı olarak analiz edildi. Analiz, her iki malzemenin de monoklinik yapıdan kaynaklanan belirgin bir anizotropi sergilediğini, ancak mekanik tepkilerin şiddeti ve doğasında kritik farklılıklar bulunduğunu ortaya koymaktadır.

E , her iki malzemede de özellikle xz düzleminde E dağılımlarının dairesel formdan belirgin sapması, bu düzlemde malzemelerin sertlikte güçlü ve yaygın bir anizotropi olduğunu teyit eder. yz düzleminde ise yönelime bağlılık çok azdır. xy düzleminde ise $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{CP}_4$ bileşiğinde daha fazla olmak üzere anizotropik eğilim sergilemektedir. Maksimum sertlik yönleri, her üç düzlemde eğrilerin merkezden en uzak noktalarından belirlenebilir.

β dağılımları, iki malzeme arasındaki benzerliği ortaya koymaktadır. Her iki malzeme içinde xz düzlemi hariç β eğrileri, E 'ye kıyasla nispeten daha dairesel ve izotropik bir profile sahiptir; bu, malzemelerin hacimsel tepkisinin oldukça homojen olduğunu gösterir. Buna karşılık, $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{CP}_4$ 'de daha fazla ve belirgin olmak üzere β eğrilerinde gözlemlenen şekil bozulmaları, hacimsel sıkıştırılabilirliğin de xz düzleminde ciddi yön-bağımlılık sergilediğine işaret eder.

Her iki malzemenin G dağılımları da, karmaşık, çok loblu (genellikle dört veya altı yapraklı) geometrileriyle yüksek kayma anizotropisini sergilemektedir. Ancak, lobların şekli, sayısı ve asimetri derecesi düzlemlere ve malzemeye göre değişiklik gösterir. $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SiP}_4$ 'ün belirli bir düzlemindeki (yz -düzlemi) "yıldızvari" geometri, kayma direncinin o düzlemdeki spesifik atomik düzene bağlı olarak son derece keskin bir şekilde değiştiğini gösterir. Bu, her iki malzemenin de yüksek bir Kayma Anizotropi İndeksi'ne sahip olduğu anlamına gelir.

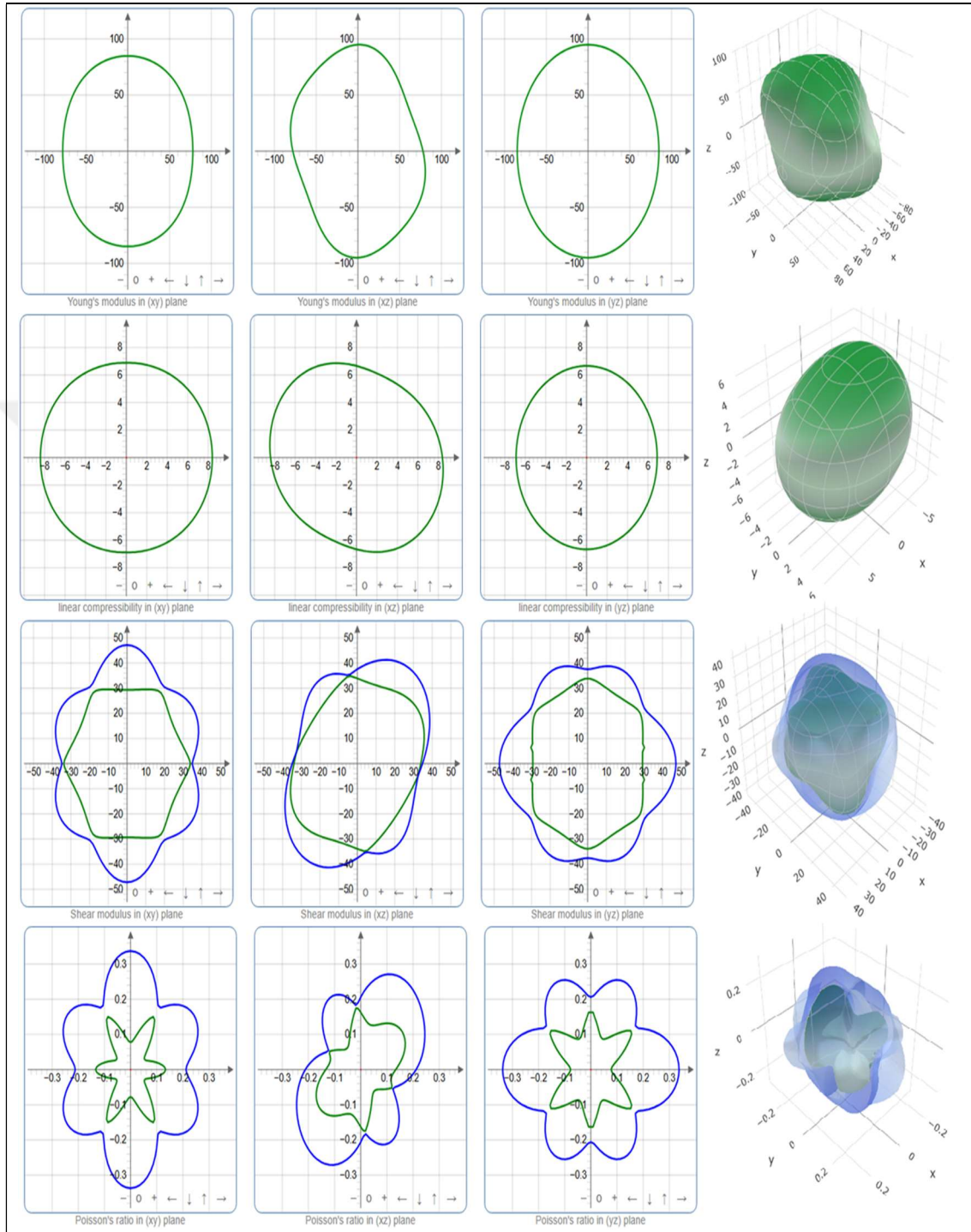
ν iki malzemenin de en çarpıcı ortak özelliğini ve aynı zamanda ince farklarını sergilediği mekanik modüldür. Her iki malzemede de, özellikle xz düzleminde, ν eğrilerinde belirgin loblar gözlemlendi. Bu, her iki malzemenin de belirli kristalografik yönler ve düzlemler için güçlü anizotropi davranış potansiyeli taşıdığının gösterir. $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SiP}_4$ 'te lobların daha geniş bir açısal dağılım göstermesi, onun yönelime davranışının daha karmaşık ve yön aralığında göre hızlı değiştiğini belirtmektedir.



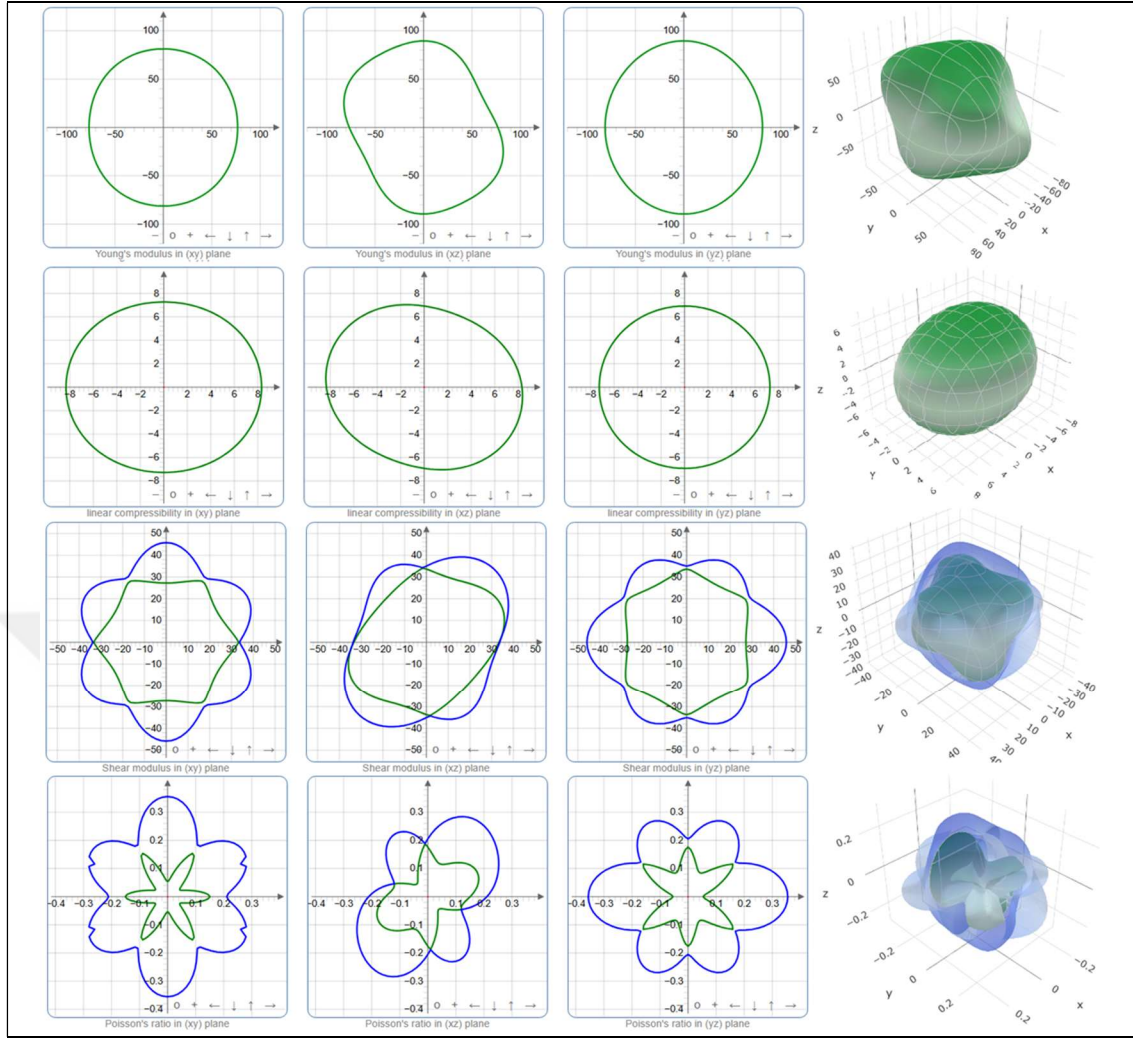
Şekil 4.13. Monoklinik $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{CP}_4$ bileşiğinin xy , xz ve yz düzlemleri ile 3-boyutta hesaplanan Young modülü, sıkışabilirlik, Kesme modülü ve Possion oranının yönelime bağlı değişimleri

Şekil 4.13– 4.16'daki en sağ sütundaki 3B elastik yüzeyler, 2B düzlemsel kesitlerde gözlemlenen tüm karmaşık özellikleri uzaysal bir bütünlük içinde sunar. $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SiP}_4$ 'ün 3B yüzeylerinin daha keskin zirvelere, vadilere ve daha karmaşık topolojik özelliklere sahip olması, onun mekanik anizotropisinin genel olarak daha yüksek olduğunu gösterir. Buna karşılık, $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{CP}_4$ 'ün yüzeyleri nispeten daha yumuşak geçişlere

sahiptir. Buradan $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{CP}_4$ 'nin yönelime bağlılığının diğer incelenen malzemelere göre daha az olduğu söylenebilir.



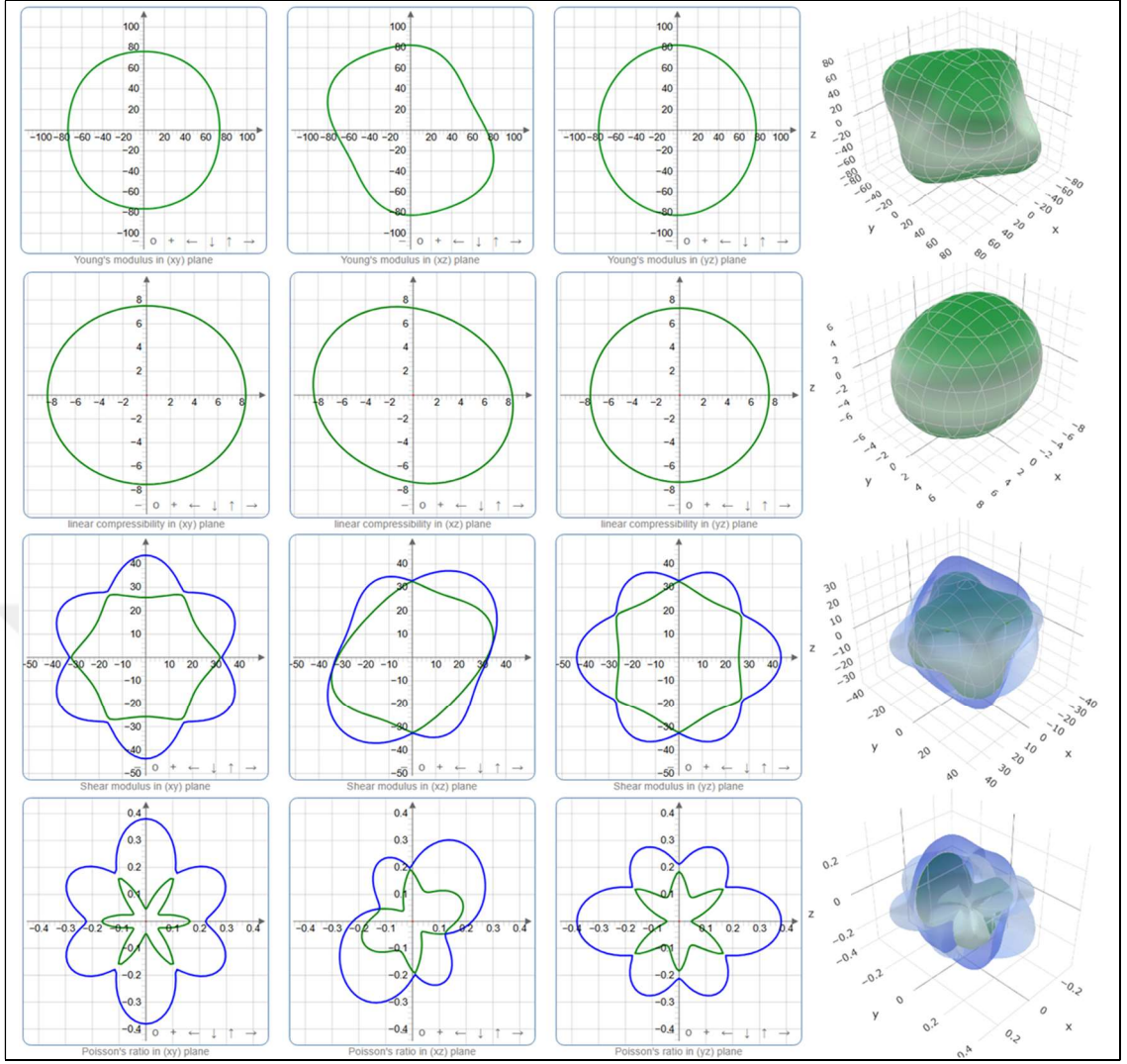
Şekil 4.14. Monoklinik $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SiP}_4$ bileşiğinin xy , xz ve yz düzlemleri ile 3-boyutta hesaplanan Young modülü, sıkışabilirlik, Kesme modülü ve Poisson oranının yönelime bağlı değişimleri



Şekil 4.15. Monoklinik $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{GeP}_4$ bileşiğinin xy , xz ve yz düzlemleri ile 3-boyutta hesaplanan Young modülü, sıkışabilirlik, Kesme modülü ve Possion oranının yöneline bağlı değişimleri

Çizelge 4.8. $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{XP}_4$ ($X = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) Bileşiklerinin Young modülü, Lineer sıkışabilirlik, kesme modülü ve Poisson oranı için maksimum, minimum ve anizotropi değerleri

<i>Malzeme</i>	$\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{CP}_4$	$\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SiP}_4$	$\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{GeP}_4$	$\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SnP}_4$
$E_{\min}$	58,284	71,517	67,902	64,097
$E_{\max}$	91,029	105,583	102,884	99,077
$E_{\text{anizotropi}}$	1,562	1,476	1,515	1,546
$\beta_{\min}$	5,797	6,438	6,749	7,080
$\beta_{\max}$	10,348	8,622	8,494	8,590
$\beta_{\text{anizotropi}}$	1,785	1,339	1,259	1,213
$G_{\min}$	25,683	28,940	27,233	25,473
$G_{\max}$	36,446	47,176	45,807	43,690
$G_{\text{anizotropi}}$	1,419	1,630	1,682	1,715
$\nu_{\min}$	0,135	0,060	0,050	0,047
$\nu_{\max}$	0,331	0,337	0,355	0,380
$\nu_{\text{anizotropi}}$	2,457	5,617	7,083	8,166



Şekil 4.16. Monoklinik $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SnP}_4$ bileşiğinin xy , xz ve yz düzlemleri ile 3-boyutta hesaplanan Young modülü, sıkışabilirlik, Kesme modülü ve Poisson oranının yönelime bağlı değişimleri

Elate kullanılarak 2B ve 3B da yapılan görsel analizlerden $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{XP}_4$ ($X = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) bileşiklerinin mekanik özelliklerinin hangi doğrultularda maksimum ve minimum değer sergiledikleri Çizelge 4.8’de listelendi. Analiz, merkezdeki X atomunun türünün malzemenin elastik davranışı üzerinde belirgin ve sistematik bir etkisi olduğunu ortaya koymaktadır. Genel rijitlik anlamına gelen Young modülü değerleri, $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SiP}_4$ ’ün en sert bileşik olduğunu, onu sırasıyla Ge, Sn ve C bileşiklerinin takip ettiğini göstermektedir. Bununla birlikte, en çarpıcı farklar anizotropik davranışlarda gözlemlenir. $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{CP}_4$, basınç altındaki davranışında en yüksek lineer sıkışabilirlik anizotropisine sahipken, kayma modülü anizotropisi C’den Sn’e doğru gidildikçe sürekli artış göstermektedir. Özellikle $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SnP}_4$ Poisson oranı incelendiğinde,

malzemenin belirli yönlerde uzatıldığında enine yönde neredeyse hiç büzülme göstermediği ($v_{\min}=0.047$), ancak başka yönlerde ise daha yüksek bir büzülme kapasitesi sergilediği ($v_{\max} = 0.380$) anlamına gelmektedir. Bu kombinasyon, Sn içeren bileşiği, yüksek düzeyde yöne bağlı mekanik özellikler sergileyen, sıra dışı bir anizotropik malzeme adayı haline getirmektedir. Sonuç olarak, X atomunun karbon yerine daha ağır bir grup 14 grubu element ile değiştirilmesi, rijitliği bir miktar artırmanın yanı sıra, malzemenin mekanik tepkisini, özellikle de enine deformasyon davranışındaki yönelime bağımlılığını çok daha belirgin hale getirmektedir.

Çizelge 4.9. $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{XP}_4$ (X=C, Si, Ge, Sn) Bileşiklerinin yönelime bağlı ses hızları (m/s)

Bileşik	Yön	Boyuna (v_L)	Enine 1 (v_{T1})	Enine 2 (v_{T2})
$\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{CP}_4$	[100]	4636	2721	2488
	[010]	4848	3057	2590
	[001]	5088	3021	2590
$\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SiP}_4$	[100]	4592	3032	2982
	[010]	4926	3041	2853
	[001]	5036	3152	2952
$\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{GeP}_4$	[100]	4308	2771	2714
	[010]	4484	2763	2583
	[001]	4590	2846	2690
$\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SnP}_4$	[100]	4196	2701	2623
	[010]	4344	2718	2543
	[001]	4389	2703	2604

Bu dört monoklinik $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{XP}_4$ (X= C, Si, Ge, Sn) bileşiğinin yönelime bağlı ses hızlarının Christoffel Denklemi [19, 108, 109] çözümleriyle analizi, bu kristalize Zintl fazlarının mekanik davranışlarını ve elastik anizotropilerini derinlemesine aydınlatmaktadır. Ses hızları, malzemenin yoğunluğu (ρ) ve elastik sabitler tensörü (C_{ij}) arasındaki temel ilişkiyi yansıtan, hem Boyuna (q_L) hem de iki Enine (q_{S1} , q_{S2}) akustik mod olarak hesaplanmıştır. Yapılan analizde, X atomunun periyodik tablodaki kütle etkisi (C, Si, Ge, Sn) ile bileşiklerin mekanik sertliği arasındaki rekabetçi dinamik öne çıkmaktadır. Atom kütlesi arttıkça yoğunluk sistematik olarak artar ve bu, elastik sabitlerdeki göreceli değişimden daha baskın hale gelerek, genellikle tüm kristalografik yönlerde ses hızlarında azalmaya neden olur. Örneğin, en yüksek boyuna ses hızı $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{CP}_4$ (5088 m/s) gözlemlenirken, bu değer en ağır bileşik olan $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SnP}_4$ (4389 m/s) düşmektedir. Ancak, $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SiP}_4$ bileşiği, x_2 ekseninde en yüksek enine hızı sergileyerek, kristal yapının bu yönde diğerlerine göre daha yüksek bir makaslama direncine sahip olduğunu gösteren istisnai bir yerel maksimuma işaret

etmektedir. Kristal yapının monoklinik simetrisi, ses hızlarının güçlü bir yönelim bağımlılığı sergilemesine yol açar; bu da malzemenin [001] yönünde en sert olduğunu gösteren en yüksek qL hızlarındaki artıştan açıkça görülür. Boyuna ve enine hızlar arasındaki yüksek farklar, bu bileşiklerin ileri düzeyde elastik anizotropi sergilediğini doğrular. Bu ortam ses hızların tespiti, malzemenin Debye Sıcaklığı ve minimum termal iletkenliği gibi termodinamik özelliklerinin hesaplanması için temel bir veri sağlar. Ayrıca, malzemenin mekanik ve elastik özellikleri, lityum iyon iletkenliği potansiyeli ile ilişkilendirilebilir ve yüksek ses hızı, akustik dalga filtreleri ve piezoelektrik cihazlar için uygun bir aday olabileceğini göstermektedir.

4.4 Termal İletkenlik

Termal iletkenlik, bir malzemenin ısıyı iletme kabiliyetinin bir ölçüsüdür. Yüksek termal iletkenliğe sahip malzemeler ısıyı iyi iletirler. Bir kristal için minimum termal iletkenlik kavramı, atom titreşimlerinin ısı iletkenliğe olan katkısının minimum değere ulaştığı ve sıcaklıktan bağımsız hale geldiği yüksek sıcaklıkta sabit bir ısı iletkenliğidir [110, 111]. Minimum termal iletkenlik değerleri, Clark, Cahill ve Long modelleri ile

$$k_{\text{Clark}} = 0.87 k_b \left[\frac{M}{m N_A} \right]^{\frac{2}{3}} E^{\frac{2}{3}} \rho^{\frac{1}{6}} \quad (4.4)$$

$$k_{\text{Cahill}} = \frac{k_b}{2.48} n^{\frac{2}{3}} (V_l + 2V_t) \quad (4.5)$$

$$k_{\text{Long}} = \left\{ \frac{1}{3} [2(2 + 2\sigma)^{\frac{3}{2}} + \left(\frac{1}{1-\sigma} - \sigma \right)^{\frac{3}{2}}] \right\}^{\frac{1}{3}} \cdot k_B m^{\frac{2}{3}} \cdot \left(\frac{E}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.6)$$

eşitlikleri kullanılarak hesaplanmış ve elde edilen veriler Çizelge 4.10'da verilmiştir.

Çizelge 4.10. Li₄Sr₂XP₄ (X=C, Si, Ge, Sn) bileşiklerinin minimum termal iletkenlik değerleri (k_{Clarke} , k_{Cahill} , k_{Long} , W/m·K)

Bileşik	M _a	n	K _{Clarke}	K _{Cahill}	K _{Long}	ρ (g/cm ³)
Li ₄ Sr ₂ CP ₄	5,120	5,400	0,895	0,974	0,723	2,776
Li ₄ Sr ₂ SiP ₄	5,363	5,100	0,927	1,007	0,757	2,735
Li ₄ Sr ₂ GeP ₄	6,035	4,900	0,856	0,931	0,699	3,010
Li ₄ Sr ₂ SnP ₄	6,731	4,700	0,785	0,853	0,640	3,195

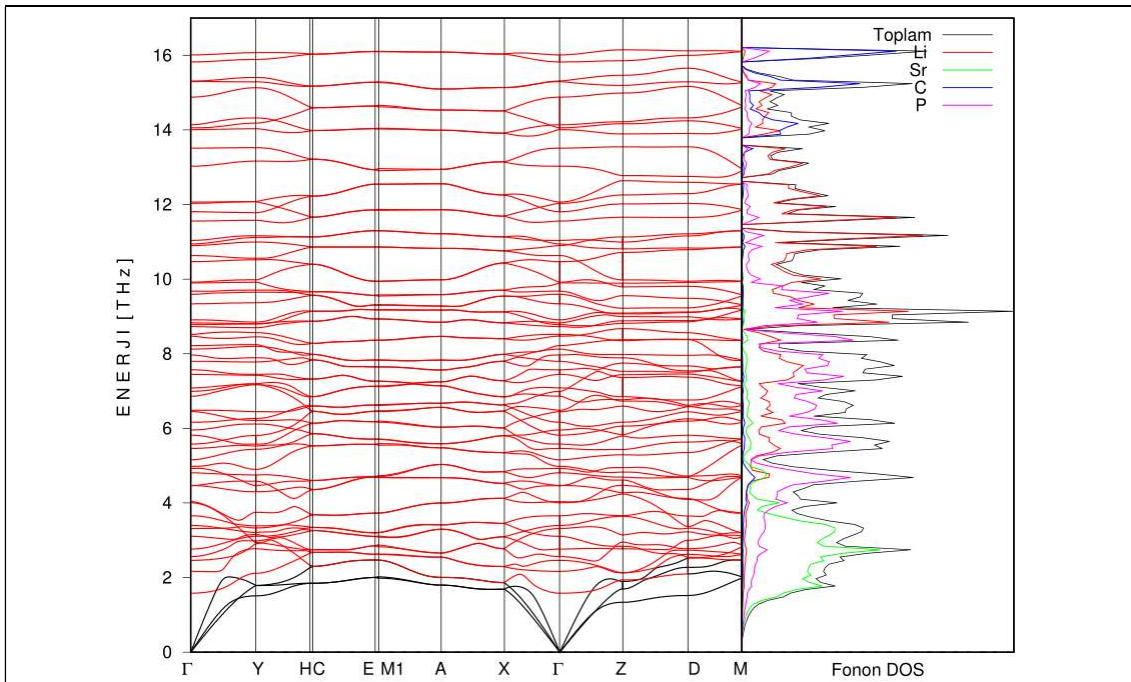
Hesaplanan $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{XP}_4$ bileşiklerinin minimum örgü termal iletkenlik değerleri, Clarke, Cahill ve Long modelleriyle tutarlı bir eğilim sergilemektedir. Seride X atomu ağırlaştıkça ($\text{C} \rightarrow \text{Sn}$) genel bir azalma görülürken, $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SiP}_4$ bileşiği hafif bir artışla dikkat çeker. Tüm modellerde en düşük değerler $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SnP}_4$ 'te ($\kappa_{\text{Long}} = 0.640 \text{ W/m}\cdot\text{K}$) elde edilmiş olup, bu bileşik düşük ısı iletimi gerektiren termoelektrik uygulamalar için diğerlerine göre en umut verici adaydır.

4.5 Titreşimsel Özellikler

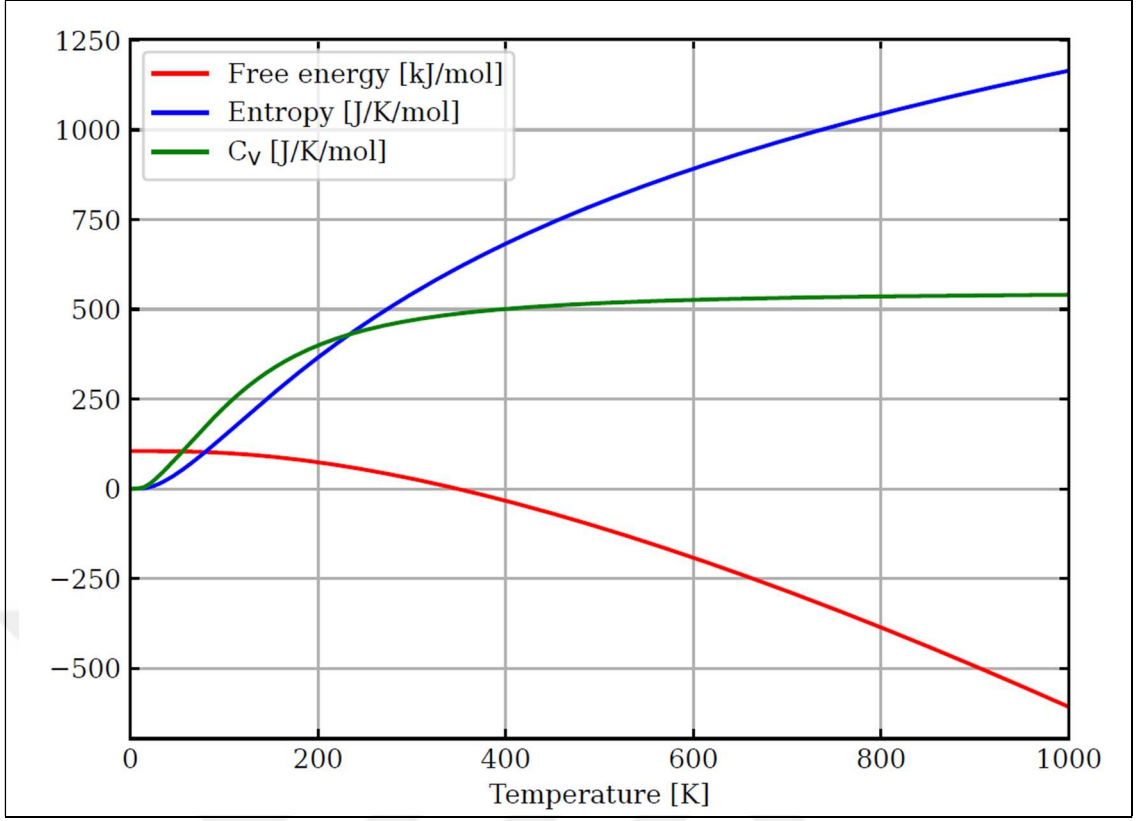
Malzemelerin dinamik olarak kararlılıkları fonon dağılımı ile incelenebilir. Bir kristalin tüm titreşim modları pozitifse, malzeme dinamik olarak karardır. Tez çalışmamız kapsamında incelenen bileşiklerin fonon dağılım ve fonon durum yoğunluğu eğrilerini elde etmek için VASP paket programı ve Phonopy [78-80, 94, 95] programını kullanıldı. Fonon dağılımları hesabı yapılırken ele alınan monoklinik yapı $2 \times 2 \times 2$ büyüklüğünde süper hücre (176 atom) kullanıldı. Ek olarak Phonopy kodu kullanılarak sıcaklığa bağlı termodinamik özellikleri hesaplandı.

4.5.1 Fonon dağılımı ve fonon durum yoğunluğu

Hesaplamalar sonucu elde edilen yüksek simetri noktaları boyunca fonon dağılımları ve fonon durum yoğunluğu eğrileri hesaplanarak Şekil 4.17-4.23'te verildi.



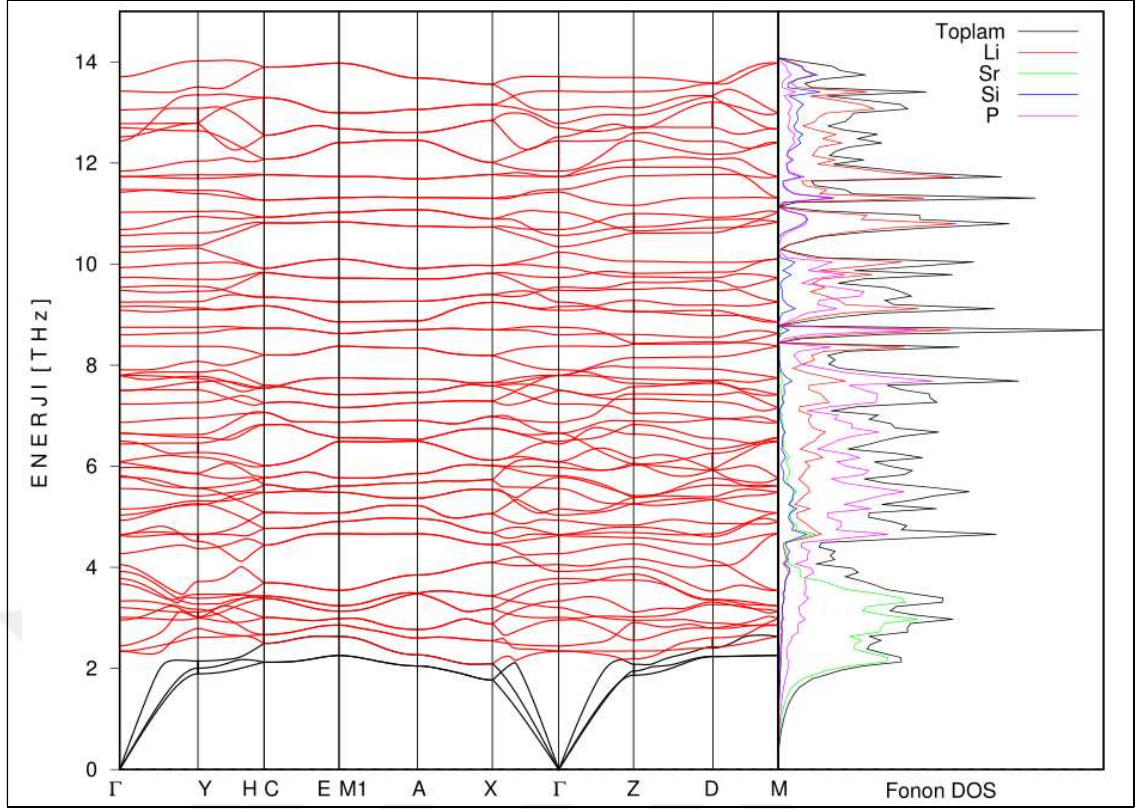
Şekil 4.17. Monoklinik yapıdaki $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{CP}_4$ bileşiğinin fonon dağılımı ve fonon durum yoğunluğu eğrileri



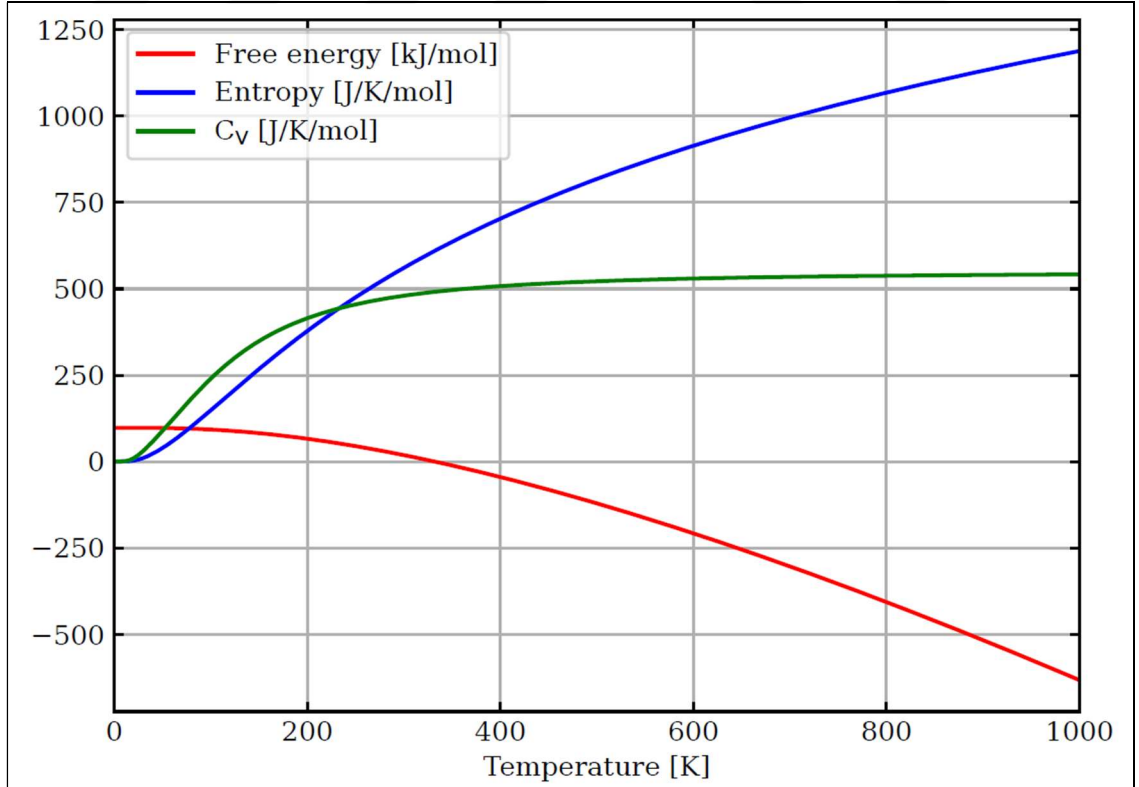
Şekil 4.18. Monoklinik yapıdaki $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{CP}_4$ bileşiğinin fonon dağılımı ve fonon durum yoğunluğu eğrileri

Monoklinik $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{CP}_4$ bileşiğinin fonon dağılımı ve durum yoğunluğu incelendiğinde, tüm frekansların pozitif olması bu malzemenin incelenen monoklinik yapıda dinamik olarak kararlı olduğunu kesin olarak göstermektedir. Eğriler, akustik ve çok sayıda optik moda ek olarak, atomların titreşim kütle ve bağ kuvvetlerindeki belirgin farklılıklar nedeniyle 8.66 THz, 12.7 THz ve 13.7 THz civarında sırasıyla 0.1, 0.2 ve 0.2 THz genişliğinde enerji boşlukları belirlenmiştir. Fonon durum yoğunluğu (FDY) analizi ise bu ayrımı netleştirmektedir: Ağır Sr ve P atomları, 3.5 THz altındaki düşük frekanslı akustik ve optik titreşimlere baskın katkı yaparken, daha hafif C atomları ağırlıklı olmak üzere P atomları ile yaklaşık 10 THz'in üzerindeki kuvvetli kovalent/iyonik bağ titreşimleriyle ilişkilendirilen yüksek frekanslı optik modlarda daha etkindir.

Fonon band aralıkları, malzemenin ısı, ses ve titreşim taşınımını frekans-seçici olarak kontrol etme yeteneği sağlar. Bu da enerji, iletişim, savunma ve kuantum teknolojilerinde akıllı malzeme tasarımı için kritik bir parametredir [112].



Şekil 4.19. Monoklinik yapıdaki $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SiP}_4$ bileşiğinin fonon dağılımı ve fonon durum yoğunluğu eğrileri

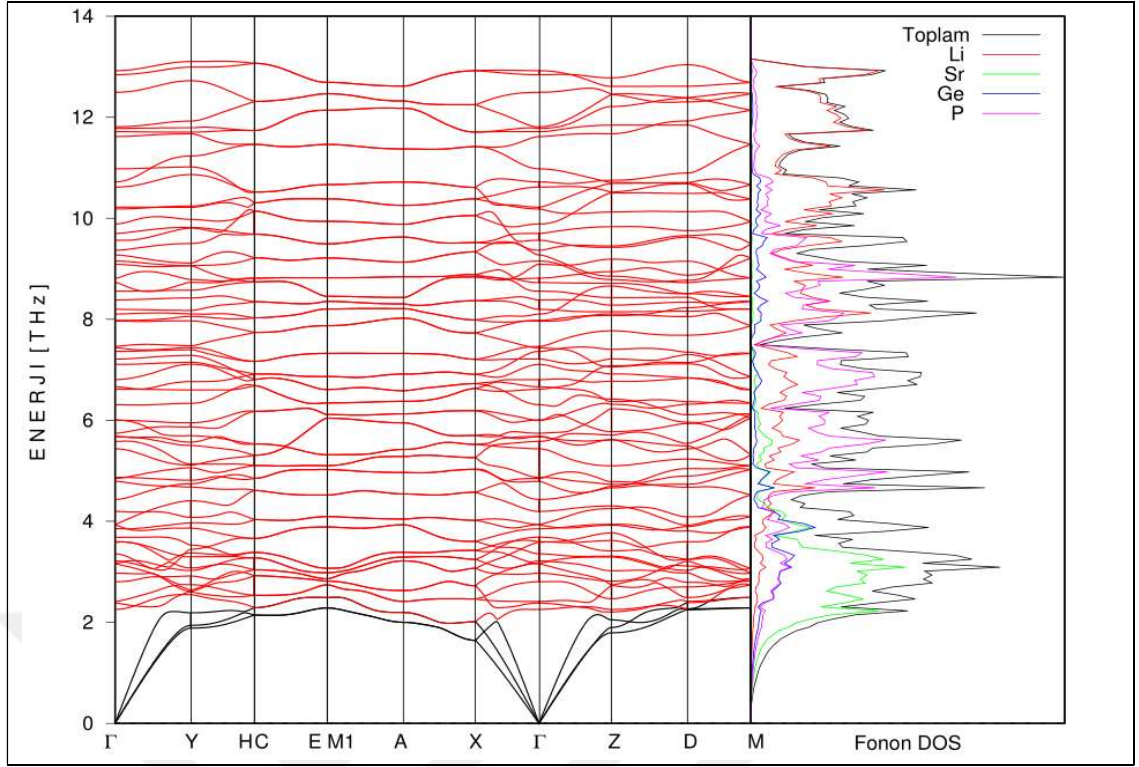


Şekil 4.20. Monoklinik yapıdaki $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SiP}_4$ bileşiğinin fonon dağılımı ve fonon durum yoğunluğu eğrileri

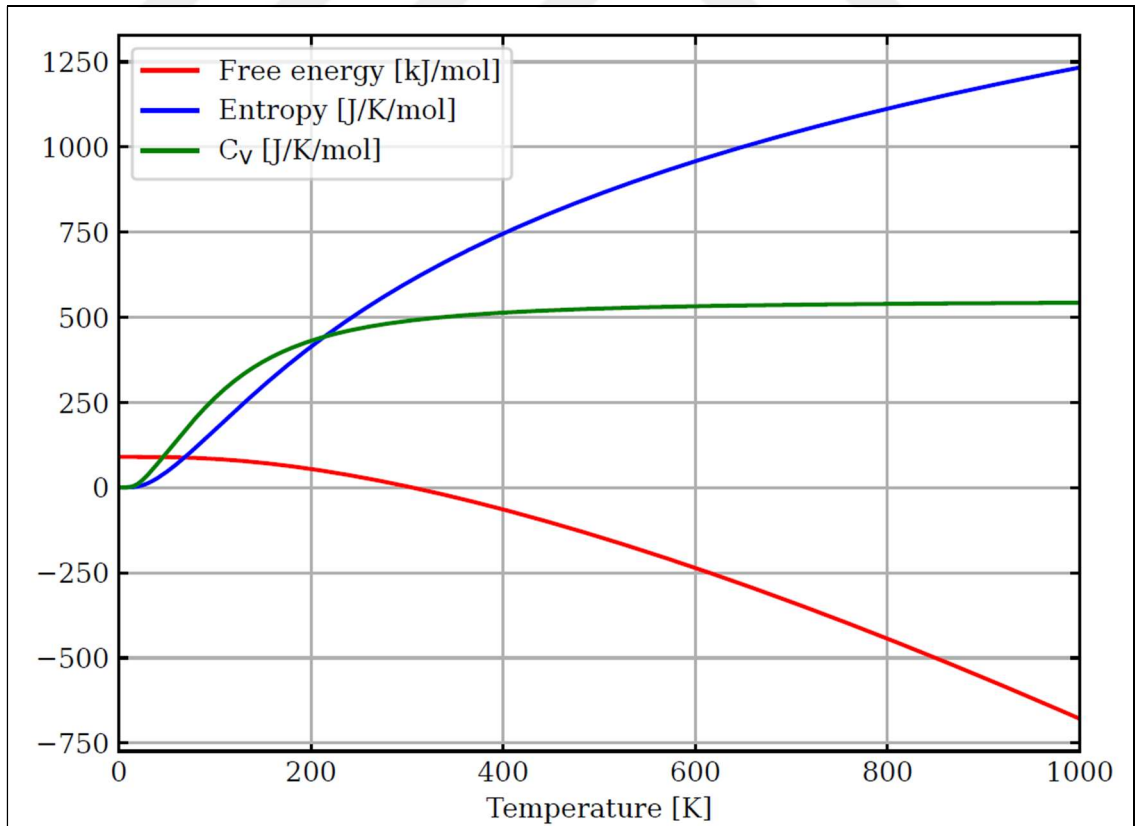
Monoklinik $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SiP}_4$ bileşiğinin fonon dağınımı ve durum yoğunluğu da incelendiğinde (Şekil 4.20), tüm frekansların pozitif olması bu malzemenin incelenen monoklinik yapıda dinamik olarak kararlı olduğunu olarak göstermektedir. Deneysel olarak sentezi bulunan bu malzeme için beklenen bir durumdur. Bu kristalin dağınımı da detaylı incelendiğinde 8.8 THz, 10.3 THz ve 11.1 THz seviyesinde çok dar enerji boşlukları gözlemlenmiştir. Çizdirilen FDY eğrileri, band ile uyumludur. Ağır Sr ve nispeten ağır P atomları, 4 THz altındaki düşük frekanslı akustik ve optik titreşimlere katkısı baskındır. Orta optik frekans bölgesinde ise Li ve P atomları baskın iken, üst optik dalların enerjileri ise ağırlıklı olarak Li atomlarının titreşimlerinden oluşmaktadır.

Monoklinik $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{GeP}_4$ bileşiğinin de fonon dağınımı ve durum yoğunluğu çizdirilerek Şekil 4.21’de sunuldu. Tüm frekansların pozitif olması yine bu malzemenin incelenen monoklinik yapıda dinamik olarak kararlı olduğunu olarak göstermektedir. Bu kristalin dağınımı da detaylı incelendiğinde sürekli bir dağınıma sahip olduğu gözlemlenmiştir. Çizdirilen FDY eğrileri, band ile uyumludur. Ağırlıklı olarak Sr atomları olmak üzere, Ge ve P atomlarının 4 THz altındaki düşük frekanslı akustik ve optik titreşimlere katkısı baskındır. Orta optik frekans bölgesinde ise Li ve P atomları baskın iken, üst optik dalların enerjileri ise ağırlıklı olarak Li atomlarının titreşimlerinden oluşmaktadır.

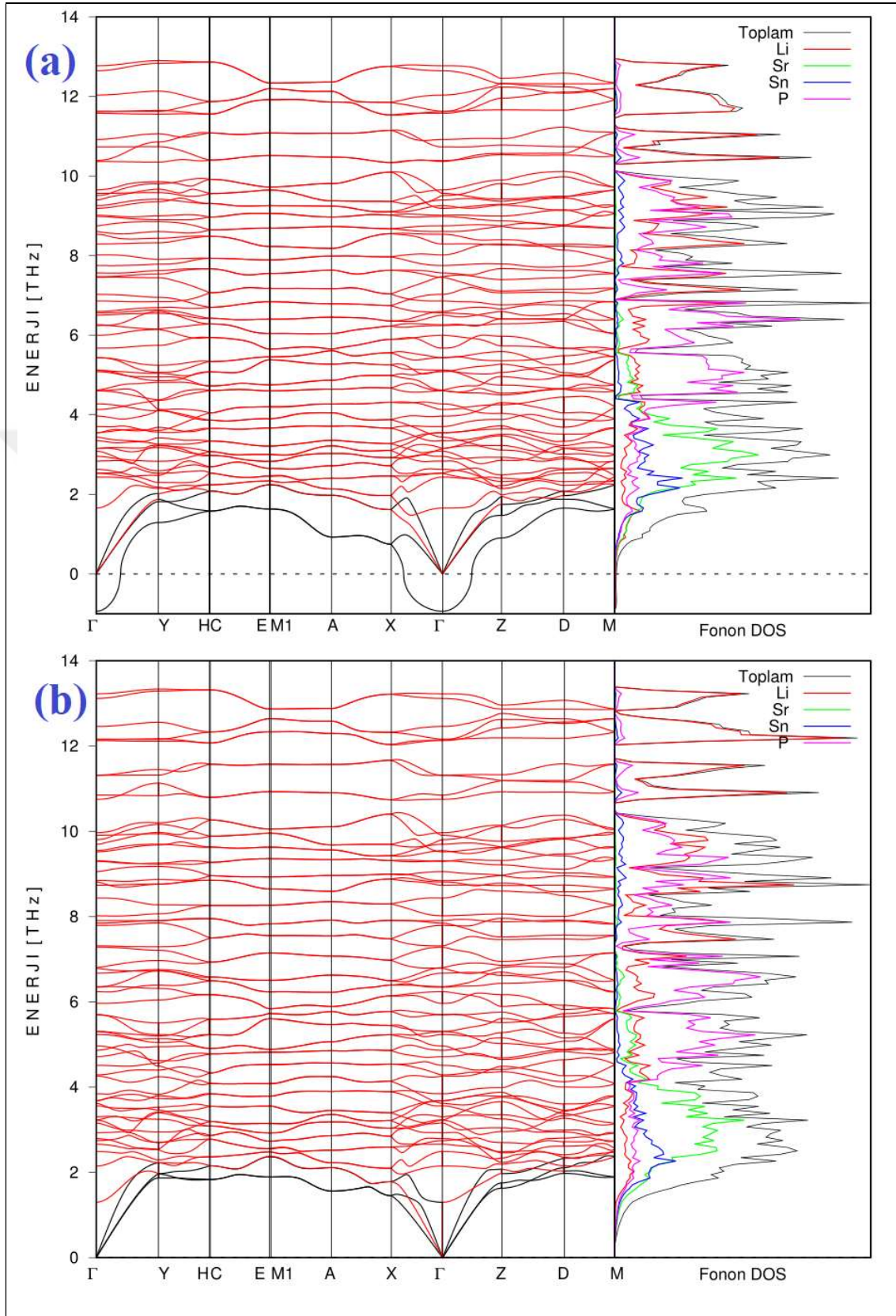
Monoklinik $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SnP}_4$ bileşiğinin de fonon dağınımı ve durum yoğunluğu çizdirilerek Şekil 4.23-a-b’de sunuldu. İlk olarak standart PBE yaklaşımıyla elde edilen fonon dağınımı kararsızlık gösterdiğinden, PBESol ile tekrar hesaplandı. PBESol ile elde edilen (Bkz. Şekil 4.23-b) dağınımda tüm frekansların pozitif olması yine bu malzemenin incelenen monoklinik yapıda dinamik olarak kararlı olduğunu olarak göstermektedir. Bu kristalin dağınımı da detaylı incelendiğinde 10.45-10.65 THz ve 11.70-12.05 THz aralığında sırasıyla 0.2 ve 0.35 THz enerji boşlukları gözlemlenmiştir. Ek olarak 1.8 THz düzeyinde çok dar bir aralık olduğu da belirlenmiştir. Akustik ve alt optik bandlarda ağırlıklı olarak Sr ve Sn olmak üzere tüm elementlerden katkı vardır. Orta optik frekans bölgesinde ise Li ve P atomları baskın iken, üst optik dalların enerjileri ise ağırlıklı olarak Li atomlarının titreşimlerinden oluşmaktadır.



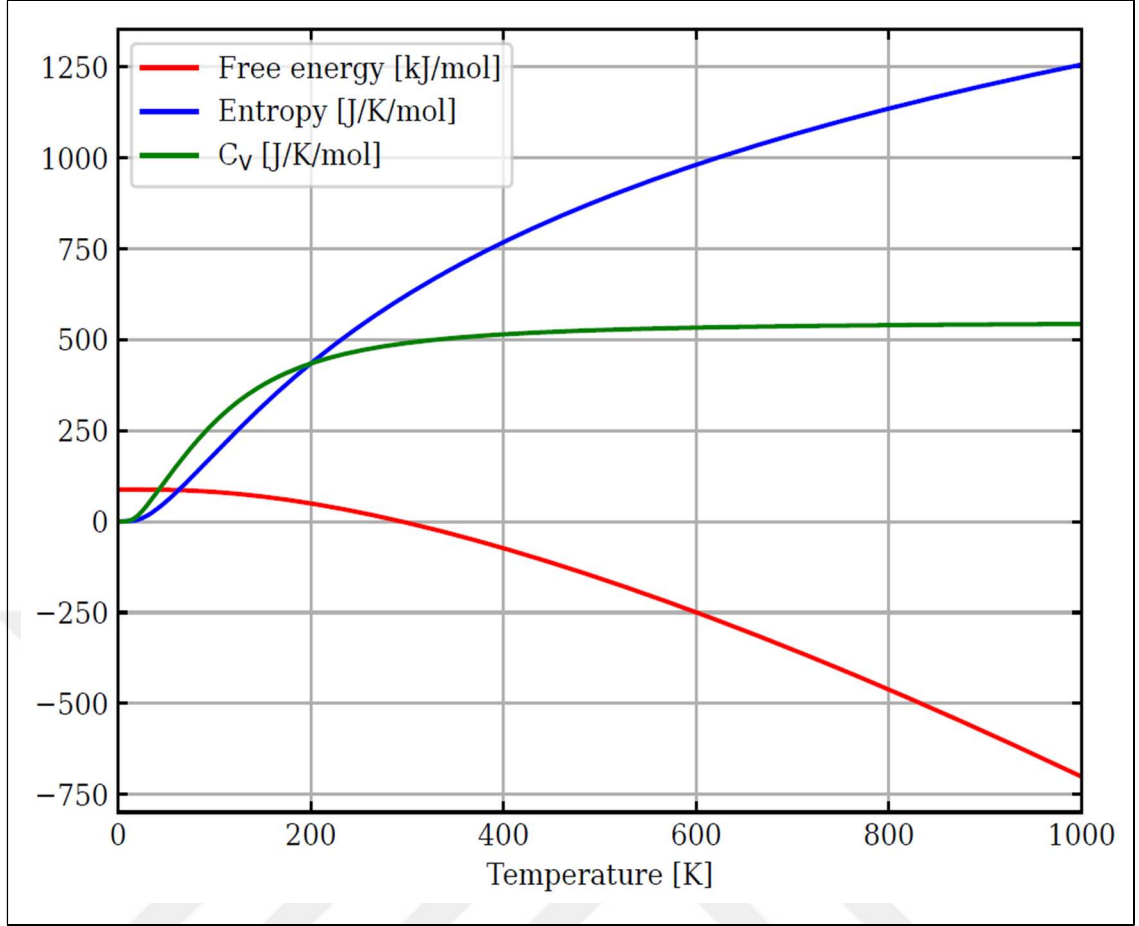
Şekil 4.21. Monoklinik yapıdaki $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{GeP}_4$ bileşiğinin fonon dağılımı ve fonon durum yoğunluğu eğrileri



Şekil 4.22. Monoklinik yapıdaki $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{GeP}_4$ bileşiğinin fonon dağılımı ve fonon durum yoğunluğu eğrileri



Şekil 4.23. Monoklinik yapıdaki $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SnP}_4$ bileşiğinin fonon dağılımı ve fonon durum yoğunluğu a ve b eğrileri: (a) PBE, (b) PBEsol



Şekil 4.24. Monoklinik yapıdaki $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SnP}_4$ bileşiğinin fonon dağılımı ve fonon durum yoğunluğu eğrileri

Gama noktasındaki normal mod, kristal boyunca tüm atomların kolektif titreşimine karşılık gelir [113]. Bu malzemelerin Γ noktasındaki fonon frekansları Çizelge 4.11’de listelenmiştir. Bu tez çalışmasında incelenen bileşikler monoklinik $P2_1/m$ (No 11) uzay grubunda bulunmaktadır. Bu uzay grubuna sahip bir kristal yapı için IR, Raman ve Hyper-Raman aktif modlarını analiz etmek için Bilbao Kristalografi Sunucusu SAM (Symmetry Adapted Modes) modülü [114] kullanıldı. Akustik ve optik modların simetri temsilleri $\Gamma_{\text{akustik}} = A_u + 2B_u$ ve $\Gamma_{\text{optik}} = 16A_g + 16A_u + 11B_g + 20B_u$ ile temsil edilir.

Bu optik modlardan $16A_u + 20B_u$ infrared aktif mod, $16A_g + 11B_g$ ise Raman aktif moddur. $16A_u + 20B_u$ modları ise ayrıca Hyper-Raman aktiftir.

Çizelge 4.11. Monoklinik Fazda $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{XP}_4$ (X= C, Si, Ge, Sn) bileşiklerinin Γ noktasındaki fonon frekansları (THz) ve simetriteri

$\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{CP}_4$		$\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SiP}_4$		$\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{GeP}_4$		$\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SnP}_4$	
Frekans	Simetri	Frekans	Simetri	Frekans	Simetri	Frekans	Simetri
0	A_u	0	A_u	0	A_u	0	A_u
0	B_u	0	B_u	0	B_u	0	B_u
0	B_u	0	B_u	0	B_u	0	B_u
1,581	A_u	2,338	A_u	2,256	A_u	1,3	A_u
2,166	B_u	2,349	A_g	2,382	A_g	2,151	B_u
2,461	A_u	2,445	B_u	2,415	B_u	2,491	A_g
2,562	A_g	2,958	A_u	2,802	A_u	2,66	A_g
2,764	A_u	3,009	A_u	2,972	A_u	2,744	B_u
3,104	A_g	3,204	A_g	3,162	A_g	2,792	A_u
3,313	B_u	3,335	B_u	3,167	B_u	2,929	A_u
3,397	B_g	3,674	B_g	3,214	A_g	3,159	A_u
3,657	B_u	3,777	B_u	3,357	A_u	3,228	A_g
4,006	A_u	3,919	A_u	3,587	B_g	3,229	B_g
4,035	B_u	4,054	B_u	3,597	B_u	3,307	B_u
4,464	A_g	4,273	A_g	3,685	B_u	3,561	A_g
4,47	B_g	4,623	B_g	3,853	B_g	3,619	A_u
4,81	A_u	4,649	A_u	3,936	A_g	3,679	B_g
4,924	B_u	4,65	B_u	3,937	B_u	3,682	B_u
4,982	A_g	4,931	A_g	4,196	A_u	3,844	B_u
5,159	B_g	5,036	B_g	4,432	B_g	4,258	B_u
5,46	A_u	5,153	A_g	4,791	A_g	4,286	B_g
5,58	A_g	5,559	A_u	4,848	B_u	4,511	A_u
5,817	A_u	5,781	B_u	4,871	A_u	4,716	A_g
5,956	B_u	5,813	A_u	5,436	A_u	4,864	B_u
6,163	A_u	5,975	B_g	5,582	B_u	4,964	A_u
6,449	B_u	6,084	A_g	5,672	B_g	5,233	A_g
6,485	B_g	6,095	B_u	5,685	A_g	5,303	B_g
6,861	A_g	6,442	A_u	5,743	B_u	5,308	B_u
6,992	B_u	6,497	B_u	5,998	A_u	5,694	A_u
7,085	B_g	6,653	B_u	6,006	B_u	5,705	B_u
7,446	A_u	6,656	A_u	6,309	A_u	5,964	A_u
7,57	B_u	6,869	B_g	6,616	B_g	6,24	B_u
7,797	A_g	7,231	B_u	6,663	B_u	6,342	A_g
7,967	B_u	7,497	A_u	6,805	A_g	6,358	B_g
8,125	A_u	7,503	A_g	7,106	A_g	6,674	A_g
8,219	B_g	7,793	B_u	7,211	A_u	6,789	A_u
8,472	B_u	7,798	A_g	7,365	B_g	6,802	B_g
8,517	A_g	7,799	B_g	7,435	A_g	7,282	B_u
8,727	A_g	7,908	A_g	7,464	B_u	7,313	A_g
8,781	A_u	8,377	B_g	7,964	B_u	7,792	B_u
8,827	B_g	8,599	B_u	7,978	A_g	7,845	A_u
8,91	B_u	8,747	A_u	8,105	B_u	7,907	B_g

Çizelge 4.11. (Devamı) Monoklinik Fazda $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{XP}_4$ (X= C, Si, Ge, Sn) bileşiklerinin Γ noktasındaki fonon frekansları (THz) ve simetrileri

$\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{CP}_4$		$\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SiP}_4$		$\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{GeP}_4$		$\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SnP}_4$	
Frekans	Simetri	Frekans	Simetri	Frekans	Simetri	Frekans	Simetri
9,339	A_u	9,087	B_u	8,195	B_g	8,018	A_g
9,592	B_u	9,16	A_g	8,383	A_u	8,436	B_u
9,678	A_g	9,25	A_u	8,557	A_u	8,735	A_u
9,899	B_g	9,48	A_g	8,727	A_g	8,809	B_u
9,918	B_u	9,545	B_u	8,813	B_u	8,84	A_g
10,47	A_g	9,734	B_u	9,087	B_u	9,055	B_u
10,635	A_u	9,934	A_u	9,151	A_g	9,296	A_g
10,9	B_g	10,236	B_u	9,273	B_g	9,308	B_g
10,943	B_u	10,344	B_g	9,365	A_u	9,519	A_u
11,036	A_g	10,569	A_g	9,564	A_g	9,545	B_u
11,557	B_u	10,684	A_g	9,7	B_u	9,696	A_g
11,808	B_g	11,027	B_g	9,887	B_u	9,804	B_u
12,031	A_u	11,426	B_u	10,183	B_g	9,905	B_g
12,066	A_g	11,475	A_u	10,218	A_u	9,967	A_g
13,028	B_u	11,728	A_g	10,615	A_g	10,75	B_u
13,512	A_g	11,733	B_g	10,72	B_u	10,852	A_u
14,009	A_u	11,843	A_g	10,978	B_g	11,312	B_g
14,058	A_g	12,437	B_u	11,617	A_g	11,315	A_g
14,137	B_u	12,518	A_g	11,713	B_g	12,128	B_g
14,88	B_u	12,698	B_g	11,778	A_u	12,147	A_g
15,297	A_g	12,779	A_u	11,81	A_g	12,16	A_u
15,312	B_u	13,05	B_u	12,493	B_u	12,458	B_u
15,824	A_u	13,421	B_u	12,841	B_u	13,115	A_u
16,011	B_g	13,707	A_u	12,92	A_u	13,223	B_u

4.5.2 Termodinamik özellikler

Mühendislik uygulamaları için bir malzemenin serbest enerji, entropi ve ısı kapasitesinin bilinmesi önemlidir. Özellikle birçok teknolojik uygulama için bu niceliklerin oda sıcaklığındaki değerleri gereklidir. Her iki faz için de ısı kapasiteleri 0-1000 K sıcaklık aralığında hesaplandı.

Şekil 4.18, 4.20, 4.22 ve 4.24'te de görüldüğü gibi ısı kapasitesi beklenildiği gibi düşük sıcaklıklarda yaklaşık olarak T^3 davranışı sergilemekte ve sonra sıcaklık yavaş bir şekilde artarak Dulong-Petit limitine ulaşmaktadır. Her iki fazda da ısı kapasitesinin sıcaklığa bağlı değişimleri birbirine yakındır. Isı kapasitesi grafiklerinden de anlaşılacağı gibi bu bileşiklerin Debye sıcaklıkları her iki faz için de oda sıcaklığının

biraz altında kalmaktadır. $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{CP}_4$, $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SiP}_4$, $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{GeP}_4$ ve $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SnP}_4$ kristallerinin 300 K'deki ısı sığası değerleri 469.7, 480.0, 489.3 ve 490.8 J/K/mol olarak bulunmuştur. Atom kütlesi arttıkça ısı kapasitesinin de arttığı belirlenmiştir.



5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{XP}_4$ ($\text{X}=\text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) bileşiklerinin monoklinik fazlarına ait yapısal, elektronik, mekanik, titreşimsel ve termodinamik özellikler detaylı bir şekilde incelenmiştir.

Gerçekleştirilen geometrik optimizasyon sonuçları, elde edilen kristal geometri ve parametrelerin, literatürdeki deneysel X-ışını kristalografi verileri ile belirgin bir uyum içinde olduğunu göstermiştir. Elektronik yapı analizleri, bu malzemelerin valans ve iletim bantları arasında belirgin bir enerji aralığına sahip olduğunu ve tipik bir yarı iletken karakteri sergilediğini ortaya koymaktadır. İncelenen tüm $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{XP}_4$ bileşikleri, temel durum bant aralıkları 0.521 eV ile 1.073 eV arasında değişen bir indirekt (dolaylı) band aralığına sahip yarı iletken davranışı göstermektedir. Bant kenarlarının (VBM ve CBM) momentum uzayında (k-uzayı) farklı simetri noktalarında konumlanması, bu dolaylı aralık karakterini kanıtlamaktadır.

TDOS analizi ise, özellikle Fermi seviyesinde belirgin enerji aralığı, malzemelerin yarıiletken doğasına delalet etmektedir. Hesaplanan tüm titreşim (fonon) frekanslarının pozitif değerler sergilemesi, söz konusu malzemelerin monoklinik fazlarının dinamik açıdan kararlı olduğunu doğrulamaktadır.

Malzemelerin mekanik anizotropisi, iki ve üç boyutlu görselleştirmeler ile nitelendirilmiştir. Bu değerlendirmede özellikle iki boyutlu grafikler bilgi verici olup; dairesel eğriler izotropik davranışa, daireden belirgin şekilde sapma gösteren eğriler ise mekanik özelliklerin yöne bağlı değişimini yansıtan anizotropik davranışa karşılık gelmektedir.

Termal iletkenlik, bir malzemenin ısı iletme kabiliyetini tanımlayan önemli bir parametredir. Katı kristaller için, yüksek sıcaklıklarda örgü titreşimlerinin (fononların) katkısının minimuma indiği ve sıcaklıktan bağımsız hale geldiği sabit değer, "minimum termal iletkenlik" olarak kavramsallaştırılır. $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{XP}_4$ ($\text{X}=\text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) bileşik serisi için hesaplanan minimum örgü termal iletkenlik değerleri, Clarke, Cahill ve Long gibi teorik modellerle genel anlamda uyumlu bir eğilim sergilemektedir. Seri boyunca, merkezdeki X atomunun kütlesi arttıkça ($\text{C} \rightarrow \text{Sn}$) termal iletkenlik değerlerinde genel bir azalma gözlenmekle birlikte, $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SiP}_4$ bileşiği bu eğilimden hafif bir sapma göstererek küçük bir artış kaydetmiştir. Tüm modellerde, seri içindeki

en düşük termal iletkenlik değeri $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SnP}_4$ bileşiğinde (örneğin; $\kappa_{\text{Long}} = 0.640 \text{ W/m}\cdot\text{K}$) elde edilmiştir. Bu bulgu, $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SnP}_4$ 'ün termoelektrik uygulamalar için incelenen seri içindeki en umut verici aday olduğuna işaret etmektedir.

İlk kez bu tez kapsamında sistematik olarak incelenen ve derinlemesine analiz edilen söz konusu mekanik, titreşimsel ve termodinamik özelliklerin, alandaki gelecek teorik ve deneysel araştırmalar için temel bir referans kaynağı teşkil edeceği öngörülmektedir.



KAYNAKLAR

1. Daiber, V., Zeitz, S., Hlukhyi, V., Dankert, D. ve Fässler, T. F., 2024. Synthesis, Crystal structure, electronic structure, and Raman spectra of $\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SiP}_4$, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 650, 4, e202300244.
2. Janek, J. ve Zeier, W. G., 2016. A solid future for battery development, Nature Energy, 1, 9, 1-4.
3. Robinson, A. L. ve Janek, J., 2014. Solid-state batteries enter EV fray, 39, 1046–1047.
4. Ohno, S., Banik, A., Dewald, G. F., Kraft, M. A., Krauskopf, T., Minafra, N., Till, P., Weiss, M. ve Zeier, W. G., 2020. Materials design of ionic conductors for solid state batteries, Progress in Energy, 2, 2, 22001.
5. Toffoletti, L., Kirchhain, H., Landesfeind, J., Klein, W., van Wüllen, L., Gasteiger, H. A. ve Fässler, T. F., 2016. Lithium ion mobility in lithium phosphidosilicates: crystal structure, ^7Li , ^{29}Si , and ^{31}P MAS NMR spectroscopy, and impedance spectroscopy of Li_8SiP_4 and Li_2SiP_2 , Chemistry–A European Journal, 22, 49, 17635–17645.
6. Restle, T. M. F., Sedlmeier, C., Kirchhain, H., Klein, W., Raudaschl-Sieber, G., Deringer, V. L., vanWüllen, L., Gasteiger, H. A. ve Fässler, T. F., 2020. Fast lithium ion conduction in lithium phosphidoaluminates, Angewandte Chemie International Edition, 59, 14, 5665–5674.
7. Strangmüller, S., Eickhoff, H., Müller, D., Klein, W., Raudaschl-Sieber, G., Kirchhain, H., Sedlmeier, C., Baran, V., Senyshyn, A., Deringer, V. L., van Wüllen, L., Gasteiger, H. A. ve Fässler, T. F., 2019. Fast ionic conductivity in the most lithium-rich phosphidosilicate $\text{Li}_{14}\text{SiP}_6$, Journal of the American Chemical Society, 141, 36, 14200–14209.
8. Strangmüller, S., Eickhoff, H., Raudaschl-Sieber, G., Kirchhain, H., Sedlmeier, C., van Wüllen, L., Gasteiger, H. A. ve Fässler, T. F., 2020. Modifying the Properties of Fast Lithium-Ion Conductors—The Lithium Phosphidotetrelates $\text{Li}_{14}\text{SiP}_6$, $\text{Li}_{14}\text{GeP}_6$, and $\text{Li}_{14}\text{SnP}_6$. Chemistry of Materials, 32, 16, 6925–6934.
9. Eisenmann, B., Jordan, H. ve Schäfer, H., 1982. Zintl-phasen mit komplexen anionen: Darstellung und struktur der o-phosphosilikate und-germanate $\text{EII}_4\text{EIVP}_4$ (MIT EII= Ca, Sr, Ba und EIV= Si, Ge), Materials Research Bulletin, 17, 1, 95–99.
10. Eisenmann, B. ve Somer, M., 1984. K_2SiP_2 , ein Phosphidopolysilikat (IV)/ K_2SiP_2 , a Phosphidopolysilicate (IV), Zeitschrift für Naturforschung B, 39, 6, 736–738.

11. Zhang, X., Yu, T., Li, C., Wang, S. ve Tao, X., 2015. Synthesis and crystal structures of the calcium silicon phosphides $\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{P}_4$, $\text{Ca}_3\text{Si}_8\text{P}_{14}$ and $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{P}_4$, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 641, 8-9, 1545–1549.
12. Haffner, A., Bräuniger, T. ve Johrendt, D., 2016. Supertetrahedral Networks and Lithium-Ion Mobility in Li_2SiP_2 and LiSi_2P_3 , *Angewandte Chemie International Edition*, *Angew*, 55, 43, 13585–13588.
13. Haffner, A., Hatz, A.-K., Zeman, O. E. O., Hoch, C., Lotsch, B. V. ve Johrendt, D., 2021. Polymorphism and Fast Potassium-Ion Conduction in the T5 Supertetrahedral Phosphidosilicate KSi_2P_3 , *Angewandte Chemie International Edition*, 60, 24, 13641–13646.
14. Haffner, A., Weippert, V. ve Johrendt, D., 2021. The Phosphidosilicates $\text{SrSi}_7\text{P}_{10}$ and $\text{BaSi}_7\text{P}_{10}$, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 647, 4, 326–330.
15. Eisenmann, B., Jordan, H. ve Schäfer, H., 1984. $\text{Ba}_3\text{Si}_4\text{P}_6$, Eine Neue Zintlphase Mit Vernetzten Si_4P_5 -Käfigen/On $\text{Ba}_3\text{Si}_4\text{P}_6$, a New Zintl Phase with Connected Si_4P_5 Cages. *Zeitschrift für Naturforschung B.*, 39, 7, 864–867.
16. Mark, J., Dolyniuk, J.-A., Tran, N. ve Kovnir, K., 2019. Crystal and electronic structure and optical properties of AE_2SiP_4 (AE= Sr, Eu, Ba) and $\text{Ba}_4\text{Si}_3\text{P}$, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 645, 3, 242–247.
17. Haffner, A., Weippert, V. ve Johrendt, D., 2020. Polymorphism of Ba_2SiP_4 , *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 646, 3, 120–124.
18. Baroni, S., De Gironcoli, S., Dal Corso, A. ve Giannozzi, P., 2001. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory, 73, 2, 515.
19. Born, M. ve Huang, K., 1954. *Dynamical theory of crystal lattices*, Oxford University Press. İngiltere.
20. Hohenberg, P. ve Kohn, W., 1964. Inhomogeneous electron gas, *Physical review*, 136, 3B, B864.
21. Kohn, W. ve Sham, L. J., 1965. Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Physical review*, 140, 4A, A1133.
22. Mehl, M. J., Papaconstantopoulos, D. A. ve Klein, B. M., 1995. Elastic constants, *Reviews in Computational Chemistry*, Vol. 6, VCH Publishers, New York, 149-218.
23. Simons, J., 2003. *An introduction to theoretical chemistry*, Cambridge University Press. Amerika Birleşik Devletleri.
24. Messiah, A., 2014. *Quantum mechanics*, Courier Corporation, Fransa.

25. Sakurai, J. ve Napolitano, J., 2014. Modern quantum mechanics, 2-nd edition, Person New International edition, Amerika Birleşik Devletleri.
26. Tolman, R. C., 1979. The principles of statistical mechanics, Courier Corporation, Amerika Birleşik Devletleri.
27. Hill, T. L., 2013. Statistical mechanics: principles and selected applications. Courier Corporation Amerika Birleşik Devletleri.
28. Levine, I. N., Busch, D. H. ve Shull, H., 2009. Quantum chemistry, volume 6, Pearson Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ.
29. Hansson, T., Oostenbrink, C. ve van Gunsteren, W. F., 2002. Molecular dynamics simulations, Current opinion in structural biology, 12, 2, 190-196.
30. Levine, R. D., 2009. Molecular reaction dynamics, Cambridge University Press, İsrail ve Amerika Birleşik Devletleri.
31. Persico, M. ve Granucci, G., 2018. Photochemistry: A modern theoretical perspective, Springer, İtalya.
32. Simons, J., 1983. Energetic Principles of Chemical Reactions, Jones & Bartlett Pub., Amerika Birleşik Devletleri.
33. Jensen, F., 2017. Introduction to computational chemistry, John Wiley & Sons, Danimarka.
34. Worth, G. A. ve Cederbaum, L. S., 2004. Beyond born-oppenheimer: Molecular, Annual Review of Physical Chemistry, 55, 1, 127–58.
35. Baer, M., 2006. Beyond Born-Oppenheimer: electronic nonadiabatic coupling terms and conical intersections, John Wiley & Sons, İsrail.
36. Richter, M., Marquetand, P., González-Vázquez, J., Sola, I. ve González, L., 2011. Sharc: ab initio molecular dynamics with surface hopping in the adiabatic representation including arbitrary couplings, Journal of Chemical Theory and Computation, 7, 5, 1253–1258.
37. Mai, S., Marquetand, P. ve González, L., 2015. A general method to describe intersystem crossing dynamics in trajectory surface hopping, International Journal of Quantum Chemistry, 115, 18, 1215–1231.
38. Yarkony, D. R., Xie, C., Zhu, X., Wang, Y., Malbon, C. L. ve Guo, H., 2019. Diabatic and adiabatic representations: Electronic structure caveats, Theory and Computation, 1152, 41–52.
39. Xiao, D., Chang, M. C. ve Niu, Q., 2010. Berry phase effects on electronic properties, Reviews of Modern Physics, 82, 3, 1959–2007.

40. Yarkony, D. R., 1996. Diabolical conical intersections, *Reviews of Modern Physics*, 68, 4, 985.
41. Nakamura, H., 2012. *Nonadiabatic transition: concepts, basic theories and applications*. World Scientific, Singapur.
42. Levine, B. G. ve Martínez, T. J., 2007. Isomerization through conical intersections, *Annual Review of Physical Chemistry*, 58, 1, 613–634.
43. Marian, C. M., 2012. Spin–orbit coupling and intersystem crossing in molecules, *Wiley Interdisciplinary Reviews Computational Molecular Science*, 2, 2, 187–203.
44. Dirac, P. A. M., 1928. The quantum theory of the electron, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A-Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 117, 778, 610–624.
45. Wilczek, F., 2004. The dirac equation, *International Journal of Modern Physics A*, 19, supp01, 45-74.
46. Krylov, A. I., 2020. From orbitals to observables and back, *The Journal of Chemical Physics*, 153, 8.
47. Schrödinger, E., 1926. An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules, *Physical Review*, 28, 6, 1049.
48. Born, M. ve Oppenheimer, J. R., 1927. Zur quantentheorie der molekeln. In *Original Scientific Papers Wissenschaftliche Originalarbeiten Annalen der Physik*, 389, 457.
49. Hartree, D. R., 1928. The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods, In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24, 1, 89.
50. Hartree, D. R., 1928b. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. Part II. Some results and discussion, In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24, 1, 111-132.
51. Arnowitt, R. ve Deser, S., 1962. The Spin-Statistics Theorem, *Journal of Mathematical Physics*. 3, 4, 637-649.
52. Slater, J. C., 1929. The theory of complex spectra, *Physical review*, 34, 10, 1293.
53. Fock, V., 1930. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems *Zeitschrift für Physik*, 61, 1, 126-148.
54. Hartree, D. R. ve Hartree, W., 1935. Self-consistent field, with exchange, for beryllium, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A-Mathematical and Physical Sciences*, 150, 869, 9-33.

55. Szabo, A. ve Ostlund, N. S., 1996. Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory, Courier Corporation, Amerika Birleşik Devletleri.
56. Roos, B. O., Lindh, R., Malmqvist, P.-Å., Veryazov, V. ve Widmark, P.-O. 2016. Multiconfigurational Quantum Chemistry, John Wiley & Sons, İsveç.
57. Roos, B. O., Taylor, P. R. ve Siegbahn, P. E., 1980. A complete active space SCF method (CASSCF) using a density matrix formulated super-CI approach, Chemical Physics, 48, 2, 157-173.
58. Siegbahn, P., Heiberg, A., Roos, B. ve Levy, B., 1980. A comparison of the super-CI and the Newton-Raphson scheme in the complete active space SCF method, Physica Scripta, 21, 3-4, 323.
59. Siegbahn, P. E., Almlöf, J., Heiberg, A. ve Roos, B. O., 1981. The complete active space SCF (CASSCF) method in a Newton-Raphson formulation with application to the HNO molecule, The Journal of Chemical Physics, 74, 4, 2384-2396.
60. Korkmaz, M. A., Deligoz, E. ve Ozisik, H., 2021. Strong elastic anisotropy of low-dimensional ternary compounds: InXTe₃ (X= Si, Ge), Journal of Electronic Materials, 50, 5, 2779-2788.
61. Levy, M., 1979. Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v-representability problem, Proceedings of the National Academy of Sciences, 76, 6062.
62. Yumak, A., Turgut, G., Kamoun, O., Ozisik, H., Deligoz, E., Petkova, P., Mimouni, R., Boubaker, K., Amlouk, M. ve Goumri-Said, S., 2015. Stability and morphology-dependence of Sc³⁺ ions incorporation and substitution kinetics within ZnO host lattice, Materials Science in Semiconductor Processing, 39, 103-111.
63. Perdew, J. P. ve Wang, Y., 1992. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, Physical review B, 45, 23, 13244.
64. Vosko, S. H., Wilk, L. ve Nusair, M., 1980. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis, Canadian Journal of Physics, 58, 8, 1200-1211.
65. Perdew, J. P., Chevary, J. A., Vosko, S. H., Jackson, K. A., Pederson, M. R., Singh, D. J. ve Fiolhais, C., 1992. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation, Physical Review B, 46, 11, 6671.
66. Perdew, J. P., Burke, K. ve Ernzerhof, M., 1996. Derivation of a generalized gradient approximation: The PW91 density functional. In Electronic Density

- Functional Theory: recent progress and new directions. *Physical Review Letters*, 77, 18, 3865.
67. Heaton, R. A., Harrison, J. G. ve Lin, C. C., 1983. Self-interaction correction for density-functional theory of electronic energy bands of solids, *Physical Review B*, 28, 10, 5992.
 68. Perdew, J. P., 1985. Density functional theory and the band gap problem. *International Journal of Quantum Chemistry*, 28, S19, 497.
 69. Patchkovskii, S. ve Ziegler, T., 2002. Improving “difficult” reaction barriers with self-interaction corrected density functional theory, *The Journal of Chemical Physics*, 116, 18, 7806-7813.
 70. Ruiz, E., Alvarez, S., Cano, J. ve Polo, V., 2005. About the calculation of exchange coupling constants using density-functional theory: The role of the self-interaction error, *The Journal of chemical physics*, 123, 16, 164110.
 71. Perdew, J. P. ve Zunger, A., 1981. *Physical Review B*, 23, 5048.
 72. Pederson, M. R., Heaton, R. A. ve Lin, C. C., 1984. Local-density Hartree-Fock theory of electronic states of molecules with self-interaction correction, *Journal of Chemical Physics*, 80, 5, 1972.
 73. Pederson, M. R., Heaton, R. A. ve Lin, C. C., 1985. Density-functional theory with self-interaction correction: Application to the lithium molecule, *The Journal of chemical physics*, 82, 6, 2688.
 74. Pederson, M. R., Ruzsinszky, A. ve Perdew, J. P., 2014. Communication: Self-interaction correction with unitary invariance in density functional theory, *The Journal of Chemical Physics*, 140, 12, 121103.
 75. Löwdin, P.-O. 1950. On the non-orthogonality problem connected with the use of atomic wave functions in the theory of molecules and crystals, *The Journal of Chemical Physics*, 18, 3, 365.
 76. Yang, Z.-h., Pederson, M. R. ve Perdew, J. P., 2017. Full self-consistency in the Fermi-orbital self-interaction correction, *Physical Review A*, 95, 5, 052505.
 77. Kao, D.-y., Withanage, K., Hahn, T., Batool, J., Kortus, J. ve Jackson, K., 2017. Self-consistent self-interaction corrected density functional theory calculations for atoms using Fermi-Löwdin orbitals: Optimized Fermi-orbital descriptors for Li–Kr, *The Journal of chemical physics*, 147, 16, 164107.
 78. Kresse, G. ve Hafner, J., 1993. Ab initio molecular dynamics for open-shell transition metals, *Physical Review B*, 48, 17, 13115.
 79. Kresse, G. ve Hafner, J., 1994. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium, *Physical Review B*, 49, 20, 14251.

80. Kresse, G. ve Furthmuller, J., 1996. Efficient iterative schemes for ab initio total energy calculations using a plane-wave basis set, *Physical Review B*, 54, 16, 11169.
81. Perdew, J.P., Burke, K. ve Enzerhof, M., 1996. Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Physical Review Letter*, 77, 18, 3865-3868.
82. Kresse, G. ve Furthmuller, J., 1996b. Efficiency of Ab-Initio Total Energy Calculations for Metals and Semiconductors Using a Plane-Wave Basis Set, *Computational Materials Science*, 6, 1, 15-50.
83. Blochl, P.E., 1994. Projector augmented-wave method, *Physical Review B*, 50, 24, 17953.
84. Bosoni, E., Beal, L., Berx, M., Blaha, P., Blügel, S., Bröder, J. ve Pizzi, G., 2024. How to verify the precision of density-functional-theory implementations via reproducible and universal workflows. *Nature Reviews Physics*, 6,1, 45-58.
85. Calderon, C. E., Plata, J. J., Toher, C., Oses, C., Levy, O., Fornari, M., Natan, A., Mehl, M. J., Hart, G. L., Buongiorno Nardelli, M. ve Curtarolo, S., 2015. The AFLOW standard for high-throughput materials science calculations, *Computational Materials Science*, 108, Amsterdam, 233-238.
86. Monkhorst, H. J. ve Pack, J. D., 1976. Special points for Brillouin-zone integrations, *Physical Review B*, 13, 12, New York, 5188-5192.
87. Ganose, A. M., Jackson, A. J. ve Scanlon, D. O., 2018. Sumo: Command-line tools for plotting and analysis of periodic code output, *Journal of Open Source Software*, 3. 28, 717.
88. Momma, K. ve Izumi, F., 2011. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, *Journal of Applied Crystallography*, 44. 6, 1272-1276.
89. Le Page, Y. ve Saxe, P., 2002. Symmetry-general least-squares extraction of elastic data for strained materials from ab initio calculations of stress. *Physical Review B*, 65, 10, 104104.
90. Ozisik, H., Deligoz, E., Colakoglu, K. ve Ozisik, H. B., 2014. Density functional study of the mechanical and phonon properties of $Al_{12}X$ ($X= Mo, Tc, Ru, W, Re,$ and Os) compounds, *Intermetallics*, 50, 1-7.
91. Özişik, H., Çiftci, Y. Ö., Çolakoğlu, K. ve Deligöz, E., 2011. The structural, elastic and vibrational properties of the DyX ($X= P, As$) compounds, *Physica Scripta*, 83, 3, 035601.
92. Wang, V., Xu, N., Liu, J. C., Tang, G. ve Geng, W. T., 2021. VASPKIT: A user-friendly interface facilitating high-throughput computing and data analysis using VASP code, *Computer Physics Communications*, 267, Amsterdam, 108033.

93. Togo, A. ve Tanaka, I., 2015. First principles phonon calculations in materials science, *Scripta Materialia*, 108, 1-5.
94. Togo, A., 2023. Phonopy-Phono3py: Documentation and examples, Kyoto, <https://phonopy.github.io/phonopy/>.
95. VASP Software GmbH, 2024, Available pseudopotentials, VASP Wiki, Viyana, https://vasp.at/wiki/Available_pseudopotentials.
96. Ozisik, H. B., Ateser, E., Ozisik, H., Colakoglu, K. ve Deligoz, E., 2017. Ab-initio calculations on half-Heusler NiXSn (X= Zr, Hf) compounds: electronic and optical properties under pressure, *Indian Journal of Physics*, 91, 7, 773-778.
97. Ozisik, H., Colakoglu, K., Deligoz, E. ve Ateser, E., 2013. First-principles calculations of vibrational and thermodynamical properties of rare-earth diborides, *Computational Materials Science*, 68, 307-313.
98. Deligoz, E., Ozisik, H. B. ve Ozisik, H., 2019. Exploring mechanical, electronic, vibrational, and thermoelectric properties of CaGa₂P₂, CaGa₂As₂, and SrGa₂As₂, *Solid State Sciences*, 96, 105942.
99. Peter, Y. U. ve Cardona, M., 2010. *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*. Springer Science & Business Media. Amerika Birleşik Devletleri.
100. Born, M. ve Huang, K., 1954. *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. Clarendon Press, İngiltere.
101. Pugh, S. F., 1954. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 45, 367, 823-843.
102. Pettifor, D. G., 1992. Theoretical predictions of structure and related properties of intermetallics. *Materials Science and Technology*, 8, 4, 345-349.
103. Özdemir, S., 2024. XGe₃ (X=Be, Mg, Ca, Sr, Ba) bileşiklerinin elektronik ve dinamik özellikleri Yüksek lisans tezi, Aksaray Üniversitesi, Aksaray, Türkiye.
104. Naher, M. I. ve Naqib, S. H., 2022. First-principles insights into the mechanical, optoelectronic, thermophysical, and lattice dynamical properties of binary topological semimetal BaGa₂, *Results in Physics*, 37, 105507.
105. Hadi, M. A., Christopoulos, S.-R. G., Chroneos, A., Naqib, S. H. ve Islam, A. K. M. A., 2022. DFT insights into the electronic structure, mechanical behaviour, lattice dynamics and defect processes in the first Sc-based MAX phase Sc₂SnC, *Scientific Reports*, 12, 1, 14037.
106. ASTM E140-12B, 2022. *Standard Hardness Conversion Tables for Metals*, ASTM International West Conshohocken, PA, USA.

107. Gaillac, R., Pullumbi, P. ve Coudert, F.X., 2016. ELATE: an open-source online application for analysis and visualization of elastic tensors, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 28, 27, 275201.
108. Özışık, H., 2011. GeI_2 , Re_2C , La-Bi ve Ln_2O_3 (Ln= Sc, Y, La-Lu) bileşiklerinin yapısal, elektronik, mekanik ve titreşimsel özelliklerinin ab initio yöntemlerle incelenmesi, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
109. Ali, M. A., Hossain, M. M., Islam, A. K. M. A. ve Naqib, S. H., 2021. Ternary boride Hf_3PB_4 : insights into the physical properties of the hardest possible boride MAX phase, *Journal of Alloys and Compounds*, 857, 158264.
110. Clarke, D. R., 2003. Materials selection guidelines for low thermal conductivity thermal barrier coatings. *Surface and Coatings Technology*, 163-164, 67-74.
111. Cahill, D. G., Watson, S. K. ve Pohl, R. O., 1992. Lower limit to the thermal conductivity of disordered crystals, *Physical Review B*, 46, 10, 6131-6140.
112. Kocaöz, O. D., 2016. CeX_2In_4 (X= Pd, Pt) Bileşiklerinin Yapısal, Elektronik, Mekaniksel ve Titreşimsel Özelliklerinin Kuramsal İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Aksaray Üniversitesi, Aksaray.
113. Brázdová, V. ve Bowler, D. R., 2013. *Atomistic Computer Simulations*, John Wiley & Sons, Londra.
114. Kroumova, E., Aroyo, M. I., Perez-Mato, J. M., Kirov, A., Capillas, C., Ivantchev, S. ve Wondratschek, H., 2003. Bilbao crystallographic server: useful databases and tools for phase-transition studies. *Phase Transitions: A Multinational Journal*, 76, 1-2, 155-170.

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Ramazan BOZKURT

EĞİTİM BİLGİLERİ (Kurum ve Yıl)

Lisans : İstanbul Bilgi Üni., Mekatronik Mühendisliği B., 20016-2018

Yüksek Lisans : Aksaray Üniversitesi, Nanoteknoloji ABD, 2023-2026

TEZDEN ÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER

Kongrelerde Sunulan Makaleler

1. Bozkurt, R. ve Özışık, H., 2025. Dörtlü Lityum Fosfit ($\text{Li}_4\text{Sr}_2\text{SiP}_4$) Nano Kristalinin Kurumsal İncelenmesi (SB-79), İstanbul Yeni Yüzyıl Üniversitesi 10. Bilim Günleri Kongresi, İstanbul, Özet Kitabı, 80. (Sözlü Bildiri).