

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**YÜKSEK BASINÇ ALTINDA METALLERDE OLUŞAN
YAPISAL FAZ GEÇİŞLERİ**

Hamdi DAĞISTANLI

FİZİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ANKARA

2005

Her Hakkı Saklıdır

Prof. Dr. R. Haluk MUTLU danışmanlığında, Hamdi DAĞISTANLI tarafından hazırlanan bu çalışma 16.09.2005 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı'nda doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

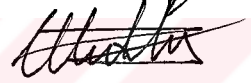
Başkan : Prof. Dr. Arsin AYDINURAZ



Prof. Dr. Kemal ÇOLAKOĞLU



Prof. Dr. R. Haluk MUTLU



Prof. Dr. Bekir Sıtkı KANDEMİR



Prof. Dr. Tülay SERİN



Yukarıdaki sonucu onaylarım.



Prof. Dr. Ülkü MEHMETOĞLU
Enstitü Müdürü

ÖZET

DOKTORA TEZİ

YÜKSEK BASINÇ ALTINDA METALLERDE OLUŞAN YAPISAL FAZ GEÇİŞLERİ

Hamdi DAĞISTANLI

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. R. Haluk MUTLU

Basınç altında alkali, toprak alkali ve geçiş metallерinde oluşan yapısal faz geçişleri, LMTO yöntemiyle incelenmiştir. Bu amaçla Fermi enerjindeki toplam durum yoğunluğu $g(E_F)$, indirgenmiş atomik hacmin (V/V_0) fonksiyonu olarak hesaplanmıştır. Basınç etkili yapısal faz geçişlerinin $g(E_F)$ 'deki ani değişimlerle ilişkili olduğu teyit edilmiş ve elde edilen V/V_0 değerlerinin deneyle iyi bir uyuşum içinde olduğu bulunmuştur.

2005,54 sayfa

ANAHTAR KELİMELELER : Basınç, yapısal faz geçişleri LMTO yöntemi, durum yoğunluğu, indirgenmiş hacim

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

HIGH PRESSURE INDUCED STRUCTURAL PHASE TRANSITIONS IN METALS

Hamdi DAĞISTANLI

**Ankara University
Graduate School of Naturel and Applied Science
Department of Physics Engineering**

Supervisor: Prof. Dr. R. Haluk MUTLU

The pressure induced structural phase transitions in alkali, alkaline earth and transition metals are investigated by means of the LMTO method. For this purpose the total density of states at the Fermi level $g(E_F)$ is calculated as a function of the reduced atomic volume V/V_0 . It is shown that pressure induced structural phase transitions are related with the abrupt changes in $g(E_F)$ and it is found that calculated V/V_0 values are all in good agreement with experiment.

2005, 54 pages

KEY WORDS : Pressure, structural phase transitions, LMTO method, density of states, reduced volume

TEŞEKKÜR

Bana araştırma olanağı sağlayan ve alışmamın her safhasında yakın ilgi ve önerileri ile beni yönlendiren başta danışmanım Sayın Prof. Dr. Haluk MUTLU (Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakóltesi)'ya, alışmalarım sırasında bana her yönden yardımcı olan Sayın Hv. P. Yzb. Koray TOKAY (Hv. Snf. Ok. Ve Tek. Eđt. Mrk. K.'lığı)'a, çalışma arkadaşlarım Sayın Hv. Öđr. Tđm. Cansu SÜER (Hv. Snf. Ok. Ve Tek. Eđt. Mrk. K.'lığı), Sayın Hv. Uk. Bkm. Tđm. Korhan KARAGÖZ (Hv. Snf. Ok. Ve Tek. Eđt. Mrk. K.'lığı) , Sn. Aydın ALTINKESER (Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakóltesi) ve benden desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen başta annem Sayın Dürdane DAğISTANLI, babam Sayın Günay DAğISTANLI, kardeşim Sayın Hande DAğISTANLI 'ya sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Hamdi DAğISTANLI
Ankara, Eylül 2005

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER DİZİNİ.....	İv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	viii
1.GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	2
2.1. Mott Geçişi.....	2
2.2. Elektronik Band Yapısı.....	2
2.3. D-Dolum(Occupation) Sayısı.....	5
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	6
3.1. Potansiyel Parametreleri.....	7
3.2. LMTO Bilgisayar Programları.....	8
4. ARAŞTIRMA ve BULGULARI.....	12
4.1. Alkali Metaller.....	12
4.2. Toprak Alkali Metaller.....	18
4.3. 3d Geçiş Metalleri.....	23
4.4. 4d Geçiş Metalleri.....	30
4.5. 5d Geçiş Metalleri.....	33
5. TARTIŞMA ve SONUÇ.....	37
KAYNAKLAR.....	38
EKLER.....	44
EK 1.....	44
EK 2.....	46
EK 3.....	48
EK 4.....	50
EK 5.....	52
ÖZGEÇMİŞ.....	54

SİMGELER DİZİNİ

ASA	Atomik küre yaklaşımı
Au	Atomik birim
DFT	Yoğunluk fonksiyoneli teorisi
DOS	Durum yoğunluğu
E_F	Fermi enerjisi
ECP	Değiş tokuş-korelasyon potansiyeli
$g(E_F)$	E_F ' deki toplam DOS
IBZ	Brillouin Bölgesinin İndirgenemez Kesimi
LDA	Yerel yoğunluk yaklaşımı
LMTO	Çizgisel Muffin-Tin Yörünge
N_d	d-bandı dolum (occupation) sayısı
NOS	Durum sayısı
S	Wigner-Seitz yarıçapı
S_0	Wigner-Seitz denge yarıçapı
V_0	Denge hacmi
V/V_0	İndirgenmiş atomik hacim

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Uyarılma durumları, band modelleri.....	3
Şekil 2.2. Basınç altında sp-elektronlarının enerjisindeki artış	5
Şekil 3.1. LMTO yöntemi ile tek atomlu bir metalin taban durumu özelliklerinin kendi içinde tutarlı bir şekilde hesaplanmasına ait bilgisayar programının akış şeması.....	11
Şekil 4.1. Bcc Li için, indirgenmiş hacmin (V/V_0) fonksiyonu olarak Fermi enerjisinde hesaplanan kısmi NOS değerleri.....	14
Şekil 4.2. Bcc Li için Fermi enerjisinde hesaplanan p durum yoğunluğunun (DOS) indirgenmiş atomik hacmin fonksiyonu olarak değişimi	15
Şekil 4.3. Bcc Na için Fermi enerjisinde hesaplanan kısmi işgal sayılarının (NOS) indirgenmiş atomik hacmin fonksiyonu olarak değişimi	15
Şekil 4.4. Bcc Na için Fermi enerjisinde hesaplanan d durum yoğunluğunun (DOS) indirgenmiş atomik hacmin fonksiyonu olarak değişimi	16
Şekil 4.5. Bcc alkali metaller için Fermi enerjisinde hesaplanan toplam durum yoğunluklarının (DOS) indirgenmiş atomik hacmin fonksiyonu olarak değişimi.....	16
Şekil 4.6. Sc için VWN formalizminde elde edilen, Fermi enerjisindeki toplam DOS'un $g(E_F)$, indirgenmiş hacmin fonksiyonu olarak değişimi.....	24
Şekil 4.7. Ti için VWN formalizminde elde edilen, Fermi enerjisindeki toplam DOS'un $g(E_F)$, indirgenmiş hacmin fonksiyonu olarak değişimi.....	25
Şekil 4.8. Sc 'un VWN formalizminde elde edilen, Fermi enerjisindeki d-elektron sayısı Nd'nin, indirgenmiş hacmin fonksiyonu olarak değişimi.....	25
Şekil 4.9. V için VWN formalizminde elde edilen, Fermi enerjisindeki toplam DOS'un $g(E_F)$, indirgenmiş hacmin fonksiyonu olarak değişimi.	26
Şekil 4.10. Cr için VWN formalizminde elde edilen, Fermi enerjisindeki toplam DOS'un $g(E_F)$, indirgenmiş hacmin fonksiyonu olarak değişimi.....	27
Şekil 4.11. Fe için VWN formalizminde elde edilen, Fermi enerjisindeki toplam DOS'un $g(E_F)$, basıncın fonksiyonu olarak değişimi.....	28

Şekil 4.12. Co için VWN formalizminde elde edilen, Fermi enerjisindeki toplam DOS'un $g(E_F)$, indirgenmiş hacmin fonksiyonu olarak değişimi.....	28
Şekil 4.13. Ni için VWN formalizminde elde edilen, Fermi enerjisindeki toplam DOS'un $g(E_F)$, indirgenmiş hacmin fonksiyonu olarak değişimi.	29
Şekil 4.14. Fe için VWN formalizminde elde edilen , Fermi enerjisindeki toplam DOS'un $g(E_F)$, basıncın fonksiyonu olarak değişimi.	31
Şekil 4.15. Zr için VWN formalizminde hesaplanan, Fermi enerjisindeki toplam DOS'un $g(E_F)$, indirgenmiş atomik hacmin (V/V_0) fonksiyonu olarak değişimi.....	32
Şekil 4.16. Ru, Rh, Pd için VWN formalizminde hesaplanan, Fermi enerjisindeki toplam DOS'un $g(E_F)$, indirgenmiş atomik hacmin (V/V_0) fonksiyonu olarak değişimi.....	32
Şekil 4.17. Hf için VWN formalizminde hesaplanan, Fermi enerjisindeki toplam DOS'un $g(E_F)$, indirgenmiş atomik hacmin (V/V_0) fonksiyonu olarak değişimi.....	34
Şekil 4.18. W ve Ta için VWN formalizminde hesaplanan, Fermi enerjisindeki toplam DOS'un $g(E_F)$, indirgenmiş atomik hacmin (V/V_0) fonksiyonu olarak değişimi.....	35
Şekil 4.19. Re, Os, Ir, Pt VWN formalizminde hesaplanan, Fermi enerjisindeki toplam DOS'un $g(E_F)$, indirgenmiş atomik hacmin (V/V_0) fonksiyonu olarak değişimi.....	36

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. Bu çalışmada kullanılan değiştokuş-korelasyon potansiyelleri (ECP).	6
Çizelge 3.2. Bakır metali için kendi içinde tutarlı potansiyel parametreleri ($S=2.66$ a.u.).....	8
Çizelge 3.3. LMTO programı ve fonksiyonları.....	9
Çizelge 4.1. Alkali metallerde basınç etkisiyle oluşan yapısal faz geçişleri için, farklı değiştokuş-korelasyon potansiyelleri (ECP) yardımıyla hesaplanan V/V_0 değerleri. Karşılaştırma için deneysel değerlerde (20,24,25,26,27,28,2-6) verilmiştir.....	17
Çizelge 4.2. Toprak alkali metallere için beş farklı değiştokuş-korelasyon potansiyeli (ECP) kullanılarak hesaplanan ve denge atomik hacmine karşılık gelen Wigner-Seitz yarıçapları (a.u. cinsinden). Karşılaştırma açısından deneysel değerler de verilmiştir.	19
Çizelge 4.3. Toprak alkali metallere için indirgenmiş atomik hacmin (V/V_0) fonksiyonu olarak VWN formalizminde hesaplanan N_d sayıları.	20
Çizelge 4.4. Toprak alkali metallere için indirgenmiş atomik hacmin (V/V_0) fonksiyonu olarak VWN formalizminde hesaplanan $g(E_F)$ değerleri (durum/Ryd. atom cinsinden).....	21
Çizelge 4.5. Toprak alkali metallere farklı değiştokuş-korelasyon potansiyelleri (ECP) kullanılarak elde edilen ve yapısal faz geçişlerini belirleyen indirgenmiş hacim (V/V_0) değerleri. Karşılaştırma açısından deneysel değerler (Velisavljevic et al.,2002, Olijnyk and Holzapfel, 1985, Olijnyk and Holzapfel 1984, McWhan <i>et al.</i> 1969, Kenichi, 1994) de verilmiştir.	22
Çizelge 4.6. 3d-geçiş metalleri için BH formalizminde hesaplanmış atom başına d-elektron sayıları (N_d).....	23
Çizelge 4.7. 4d-metalleri için BH formalizminde hesaplanmış atom başına d-elektron sayıları (N_d).....	30
Çizelge 4.8. 5d-metalleri için BH formalizminde hesaplanmış atom başına d-elektron sayıları (N_d).....	33

1.GİRİŞ

Basınç altında katıların elektronik ve kristal yapılarında oluşan değişimler, sadece fizikte değil, kimyada, biyolojide ve jeolojide uygulama alanı bulmuştur (Drickamer and Frank 1973). Bridgman'ın (Bridgman,1964) ilk makalesinden beri katıhal fiziğinde güncelliğini sürdüren bu konudaki teorik araştırmalarda modern yaklaşım Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi' ne (DFT) (Hohenberg and Kohn 1964, Kohn and Ssham 1965) dayanan enerji band hesaplamalarıyla gerçekleştirilmektedir. Basınç etkili yapısal faz geçişlerinin incelenmesinde, konvansiyonel olarak atom başına düşen toplam enerji, aynı elementin farklı kristal yapıları için basıncın ya da indirgenmiş hacmin fonksiyonu olarak hesaplanır (Drickamer and Frank 1973).

Ancak bu yaklaşım, Bölüm 4 'de belirtildiği gibi, yapısal enerji farklılıklarının küçük olduğu alkali metallerde (Bross and Stryczek 1987, Sigalas *et al.* 1990), toprak alkali metallerde (Mutlu 1996) ve bazı geçiş metalllerinde (Louis and Iyakutti 2003) deneyle uyuşmayan sonuçlar vermektedir. Ayrıca, toplam enerji hesaplamaları yapısal faz geçişini "tetikleyen" mekanizma hakkında da bir bilgi sağlamaktadır.

Bu tez çalışmasında, Çizgisel Muffin-Tin Yörünge (LMTO) yöntemi (Bölüm3) kullanılarak, alkali, toprak alkali, 3d-, 4d-, 5d- geçiş metalllerinde basınç etkili kristal yapı değişimleri, Fermi enerjisindeki durum yoğunluğunun indirgenmiş atomik hacmin fonksiyonu olarak hesaplanması yoluyla incelenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Mott Geçişi

Katıların bağımsız elektron yaklaşımına (Haug 1975) göre ilkel birim hücrelerinde tek sayıda elektron bulunan saf bir kristal daima metalik özellik gösterir. Bununla birlikte birçok geçiş metali oksitlerinin yarı-metal ya da yalıtkan olduğu gözlenmiştir (Kittel 1996). Bu problem Mott tarafından ele alınmış ve Mott, hidrojen ve benzeri atomlardan oluşan bir kristalin, metal yerine yalıtkan ya da yarı iletken olacağını göstermiştir (Kittel, 1996). Mott' a göre böyle bir basit kübik kristal, örgü sabiti kritik bir değerden küçük ise metal, büyük ise yalıtkan özelliği gösterir.

Mott'un bu öngörüsü, sıcaklık arttığında metal-yalıtkan geçişi gösteren VO_2 , V_2O_3 , Ti_2O_3 , Fe_3O_4 , NiS ve NbO_2 gibi alaşımlarda gözlenmiştir (Kittel, 1996). Ancak, sabit sıcaklıkta Mott' un hipotezine göre, bir yalıtkan ya da bir yarı-iletkeneye basınç uygulandığında o malzemenin metalik özellik göstermesi beklenir ki, gerçekte tam tersi oluşur (Drickamer and Frank 1973). Bu açıdan Mott tipi metal-yalıtkan geçişi, yüksek basınç fiziği açısından sadece tarihsel bir önem taşımaktadır.

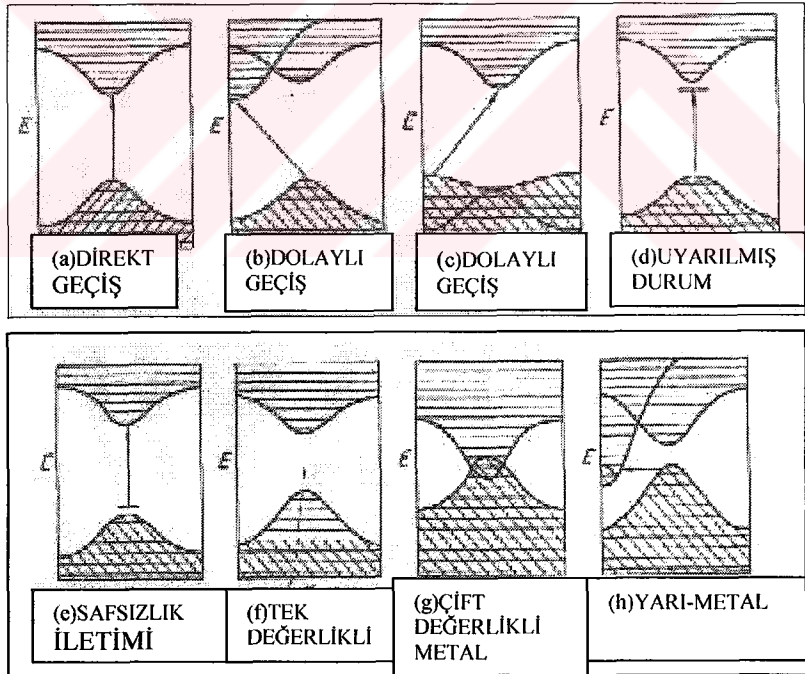
2.2. Elektronik Band Yapısı

İletkenlik başta olmak üzere katıların bir çok özellikleri, band teorisiyle açıklanabilir (Kittel 1996). Çeşitli ölçümler band yapısının ayrıntılarını açıklamak için kullanılmıştır. Elektronik geçişleri belirlemek ve enerji düzeylerindeki bağıtlı kaymaları saptamak için çoğunlukla optiksel soğurma ile elektriksel direnç ölçümlerinden yararlanır.

Bir yalıtkan atom, iyon veya molekül için elektronik enerji düzeyleri, kesikli taban durum ve kesikli uyarılmış durumlardan oluşmaktadır. Bir atom dizisindeki atomlar birbirine yaklaştırılırsa, atomların dalga fonksiyonları belirgin bir biçimde birbirini etkileyecektir. Bu koşullar

altında, yasak enerji aralıklarıyla ayrılan izin verilmiş enerji bandları cinsinden elektronik durumlar tanımlanabilir (Kittel 1996). Düşük basınçlarda bir çok moleküler kristalde band birkaç kT mertebesinde genişleyebilir (burada k Boltzman sabiti, T sıcaklıktır.)

Enerji durumlarının biçim ve simetrisi, kristal simetrisiyle kontrol altına alınmış olup, bu biçim ve simetriler Brillouin bölgesindeki yerlere göre değişmektedir. Bununla beraber s-bandı, d-bandı, s-p-d karışık band karakterlerinden söz edilebilir. Kısmen dolu band yapısı metalik özelliğe yol açar. Eğer en üstteki band (valans bandı) tamamen dolu ise, buna metal, yarı iletken veya yalıtkan denebilir ki , bu en düşük enerjili boş band yerine bağlı olarak değişmektedir. Elektronik enerji, dalga fonksiyonunun yayılma vektörü \vec{k} 'nın bir fonksiyonudur. Bu enerji, uzayda \vec{k} 'nın bileşenlerine bağlı olarak çizilebilir. Gerçek uzaydaki atomların periyodikliği \vec{k} uzayında da bir periyodiklik ortaya koymaktadır; \vec{k} uzayının birim hücre yapısı Brillouin bölgesi olarak bilinir (Kittel 1996).



Şekil 2.1. Uyarılma durumları, band modelleri

Şekil 2.1 gözlemlenebilen elektronik olayları göstermektedir (Drickamer and Franf 1973). Çapraz taranmış alanlar dolu durumları göstermektedir. Şekil 2.1.a 'da $\Delta k = 0$ olup, valans bandının üstünden iletim bandının altına doğrudan geçiş görülmektedir, bu geçiş izinli geçiştir. Mutlak sıfırın üzerinde, örgü atomları titreşmektedir. Taban durum dalga vektörüne fonon dalga vektörünü ekleyerek veya çıkararak oluşturulan dolaylı geçişler ($\Delta k \neq 0$) Şekil 2.1.b ve Şekil 2.1.c : 'de gösterilmiştir. Şekil 2.1.d 'de gösterildiği gibi iletim bandının altında, bağlı uyarılmış durumlar bulunabilir.

Şekil 2.1.e .'de gösterildiği gibi safsızlık atomlarının valans bandı üstündeki enerji düzeyleri, iletim bandına elektron sağlayabilir.

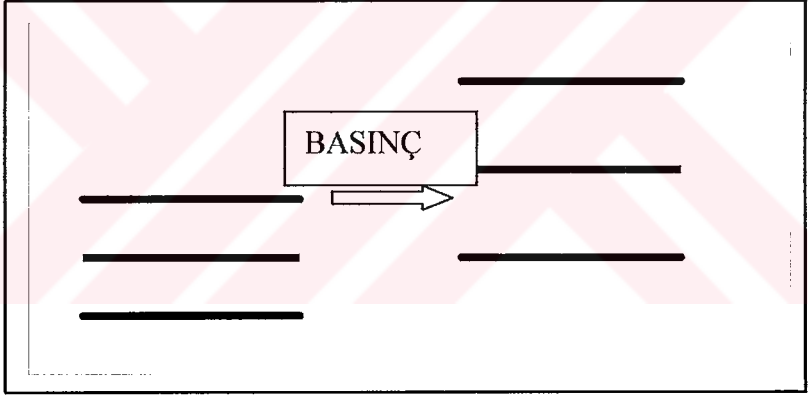
Şekil 2.1.f ve Şekil 2.1.g artan sıcaklıklarla çizgisel olarak artış gösteren öz dirençlere sahip tek değerli ve iki değerli metallerdeki band yapısını göstermektedir. Şekil 2.1.h sıcaklıkla çizgisel olmayan öz dirence sahip bir yarı metali göstermektedir.

Enerji düzeylerinin elektronlar tarafından doldurulması Fermi-Dirac istatistiği ile belirlenir (Kittel 1996). Dolu ve boş yörüngeler arasındaki enerji sınırı Fermi düzeyi olarak bilinir. Bu da sistemin kimyasal potansiyeline karşı gelmektedir. Örnek olarak, basit "serbest elektron" metallerde (Şekil 2.1.f-g) Fermi yüzeyi küreseldir. Karmaşık metallerde ise Fermi yüzeyi, karmaşık bir şekilde Brillouin bölge sınırını keser. Tipik yarı iletkenlerde ise bu yüzey, valans bandı ile iletim bandı arasında yer alır.

Enerji bandları için genel eğilim, basınç altında genişlemedir. Yarı iletkenlerde bu etki enerji aralıklarını azaltır. Ancak kor elektronlarının itici etkisi nedeniyle band merkezleri bağıl olarak yukarı ya da aşağı kayarak aralığın azalmasına ya da artmasına neden olabilir; bu tip olaylar optiksel soğurma deneyleri ile incelenebilir (Drickamer and Frank 1973).

2.3. D-Dolum (Occupation) Sayısı

Ağır alkali metaller de dahil olmak üzere basınç etkili yapısal faz geçişleri s-tipi elektronların d-tipi durumlara geçişiyle karakterize edilebilir (Takemura and Syassen 1983, Alovani *et al.* 1989, Ahuja *et al.* 1994). Basınç etkisiyle d-elektron sayısındaki artışın nedeni, d-bandı kenarının s-bandı kenarına göre enerji açısından azalmasıdır (Vohra and Spencer 2001). Kavramsal olarak bu durum, s-elektronları dalga fonksiyonlarının uzantılarının uzayda daha geniş yer kaplaması ve basınç altında, daha yerleşmiş d-elektronlarına göre komşu elektronların itici etkilerini daha fazla “görmelerinden” kaynaklanır. Bu nedenle basınç altında sp-elektronlarının enerjisindeki artış (Şekil. 2.2) d- elektronlarınınkinden fazladır. Özellikle geçiş metallerinde yapısal kararlılık, d-elektron sayısı ile doğrudan ilişkilidir (Hixson *et al.* 1989).



Şekil 2.2 Basınç altında sp-elektronlarının enerjisindeki artış

Genel olarak geçiş metallerinde d-elektron sayısı, metalin yapısal kararlılık dahil birçok taban durumu özelliklerini kontrol eden bir niceliktir (Ahuja *et al.* 1994). Sistematik olarak bağlanma enerjisinin, hacim modülünün ve atomik hacmin d-geçiş elementlerindeki değişimi bunun sonucudur. Kristal yapılarının davranışını ise böylesine basit bir şekilde anlatmak olanaksızdır (Ahuja *et al.* 1994).

3.MATERYAL ve YÖNTEM

Basınç etkisiyle metallerde oluşan yapısal faz geçişleri, bu çalışmada LMTO yöntemiyle incelenmiştir (Andersen 1975, Skriver 1984). Bu yöntem DFT 'nin Yerel Yoğunluk Yaklaşımına (LDA) (Kohn and Sham 1965) dayanan tekniklerden biri olup Atomik Küre Yaklaşımında (ASA) ele alınmıştır. ASA' ya göre kristal potansiyeli, hacmi ilkel birim hücre hacmine eşit Wigner-Seitz yarıçaplı, S, küre içinde küresel simetrik, dışında sabit ya da sıfır olarak alınır. Sayısal hesaplamalarda enerji açısından kendi içinde tutarlılık, bir tür kanonik ölçekleme ilkesine dayanarak gerçekleştirilir (Skriver 1984).

Bu çalışmada kullanılan LDA değiştokuş-korelasyon potansiyelleri Çizelge 3.1. 'de sunulmuştur.

Çizelge 3.1. Bu çalışmada kullanılan değiştokuş-korelasyon potansiyelleri (ECP)

ECP	KAYNAK
BH	(Von Bartn and Hedin 1972)
BHJ	(Janak <i>et al.</i> 1975)
VWN	(Vosko <i>et al.</i> 1980)
LPM	(Langreth and Mehl 1983, Langreth and Perdew 1997)
WXC	(Wigner 1934)
CA	(Ceperley and Alder 1980)

3.1. Potansiyel Parametreleri

Enerji band hesabında, fiziksel açıdan kullanışlı her l yörüngesel açısal momentum kuantum sayısı için dört tane standart potansiyel parametresiyle ilgilenir (Skriver 1984). Bu standart potansiyel parametrelerini tercih etmemizin nedenlerinden birincisi, fiziksel olarak basit şekilde yorumlanabilmeleri, ikincisi ise periyodik cetvel boyunca elementten elemente sistematik şekilde değişim göstermeleridir.

LMTO yönteminde eldeki probleme uygun olarak seçilen belirli bir E_v enerji aralığı ile ilgilenilir. Bu yüzden her l değeri için E_{vl} değeri tanımlanır. Band problemi kendi içinde tutarlı olarak çözüldüğünde E_v enerjisi, ilgili bandın merkezini temsil eder. Şimdi standart potansiyel parametrelerini ayrı ayrı ele alalım:

1. $w(-) \equiv w(-l-1)$

Bu parametre, E_{vl} 'ye göre bandın merkezini temsil eder.

2. $S\Phi^2(+) \equiv S\Phi^2(-l-1)$

Bu parametre, l bandının genişliği ile orantılıdır.

3. $\Phi(-)/\Phi(+) \equiv \Phi(-l-1)/\Phi(l)$

Bu parametre, kanonik bandlardan enerji bandlarına geçişteki bir ölçeklemeyle ilişkilidir.

4. $\left\langle \Phi_v^2 \right\rangle^{-1/2}$

Bu parametre, enerji aralığının genişliğini belirler.

Çizelge 3.2. Bakır metali için kendi içinde tutarlı potansiyel parametreleri (S=2.66 a.u.)

l	E_v	$w(-)$	$S\Phi^2(-)$	$\Phi(-)/\Phi(+)$	$\langle \Phi_v^2 \rangle^{-1/2}$
s	0.231796	0.097167	0.334631	0.844662	0.237580
p	0.380960	0.946274	0.317099	0.670629	0.169170
d	0.441338	0.010315	0.018168	0.033811	1.609990

3.2. LMTO Bilgisayar Programları

Bu çalışmada kullanılan sk * lmt0 paketi, çok sayıda katı malzemenin taban durumu özelliklerini hesaplamaya yarayan bir bilgisayar programları topluluğudur. Hall denklemi, örgü sabitleri, sıkıştırılabilirlik, manyetik moment gibi niceliklerin hesaplanmasını da sağlayan bu paket aynı zamanda yarı iletkenlerin, metallerin ve bileşiklerin kristal yapı kararlılıklarının da tayin edilmesini sağlar.

Bu program paketi, DFT' ye dayalı olup elektronik yapı problemini kendi içinde tutarlı bir şekilde LMTO yöntemiyle çözer. Paketteki programlar FORTRAN 77 diliyle yazılmış olup IBM uyumlu bilgisayarlarda kullanılabilir şekilde düzenlenmiştir. LMTO paketi temelde 6 tane programdan oluşmaktadır. Bu programlar ve fonksiyonları Çizelge 3.3. ' de özetlenmiştir.

Kendi içinde tutarlı enerji band hesabı şu şekilde yapılır (Şekil 3.1) : Herhangi bir elementin belli bir kristal yapısı için önce STR programı yardımıyla bu kristalle ilgili yapı sabitleri hesaplanır. Programın hesapladığı yapı sabiti matrisleri Brillouin bölgesinin indirgenemez kısmındaki (IBZ) uygun bir kafes üzerine dağılmıştır. STR programı için temel girdi kristal yapısı , ilkel birim hücredeki atom sayısı ve onların konumlarıdır. ASA ile

ilgili yaklaşıklıkları gidermek için COR programı yardımıyla düzeltme terimleri hesaplanır. STR ve COR programları belli bir kristal yapı için sadece bir kez çalıştırılır. Bunlara ek olarak SCFC programının çalıştırılabilmesi için gerekli atomik yük yoğunluklarını hesaplayan ATOM programı da sadece bir kez çalıştırılır.

Band hesabındaki ilk adım BAND programının çalıştırılması için gerekli başlangıç potansiyel parametrelerini oluşturmaktır. BAND programı, bu başlangıç potansiyel parametreleri için çalıştırdıktan sonra DDNS programı yardımıyla sonra durum yoğunlukları ve SCFC programıyla da atom başına toplam enerji hesaplanır. SCFC 'deki hesaplama yeni potansiyel parametreleri üretir. Bu yeni potansiyel parametreleri yardımıyla yeniden BAND programı çalıştırılarak band iterasyon döngüsü kapalı hale getirilir. SCFC programındaki enerji ölçekleme iterasyonu o kadar verimlidir ki birkaç band iterasyonu sonucunda potansiyel parametreleri ve toplam enerji kendi içinde tutarlı hale gelir.

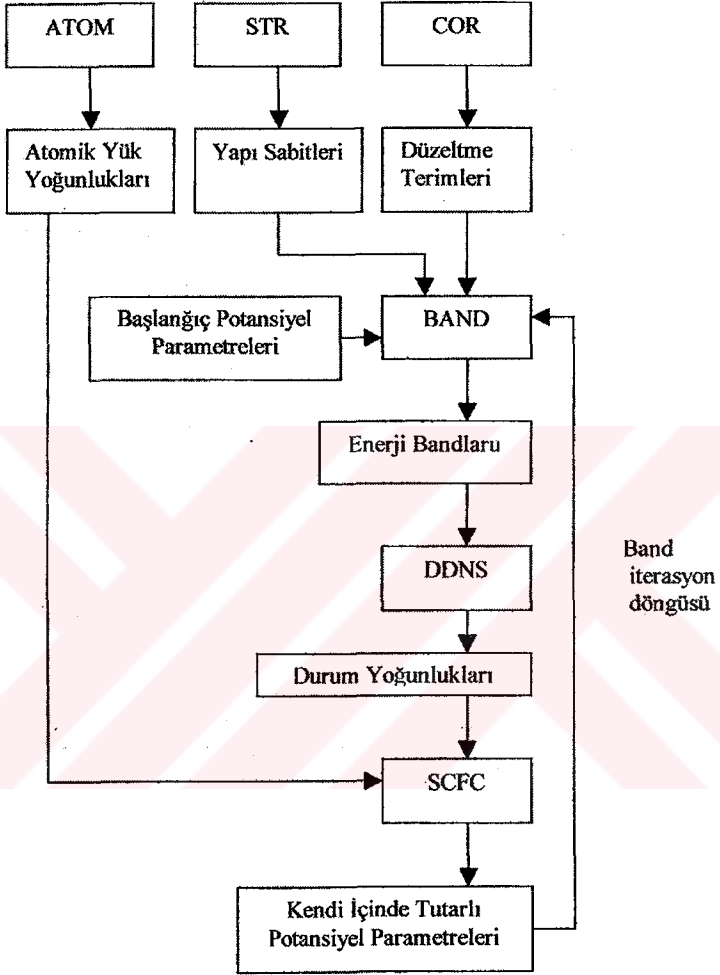
Çizelge 3.3. LMTO programı ve fonksiyonları

Program İsmi	Fonksiyon
STR	Yapı sabitlerini hesaplar
COR	Atomik küre yaklaşımı ile ilgili düzeltme terimlerini hesaplar
ATOM	SCFC programının çalışması için gerekli atomik yük yoğunluklarını hesaplar
BAND	Elektronik enerji band yapısını verir
DDNS	Durum yoğunluklarını hesaplar
SCFC	Potansiyel parametreleri ile yük yoğunluklarını güncelleştirerek kendi içinde tutarlı olarak toplam enerjiyi hesaplar

Özetlenecek olursa kendi içerisinde tutarlılık işlemi iki iterasyon döngüsünden oluşmaktadır. Birincisi , enerji ölçeklemesine dayanır ve

SCFC içerisinde yer alır. İkincisi ise band hesaplamasına dayanır ve bu yüzden de BAND, DDNS ve SCFC programlarının çalıştırılmasını gerektirir. Birden fazla band iterasyonu sonucunda hesaplanan toplam enerji değeri, bir önceki iterasyondaki enerji değeri ile karşılaştırılır. Eğer yakınsama görünürse bu noktada hesaplama durdurulur. Yakınsama yoksa yeni potansiyel parametreleriyle yakınsama oluncaya kadar band iterasyon döngüsüne devam edilir.

Son olarak sk* lnto program paketinin bir bilgisayarda çalıştırılabilmesi için gerekli donanım özelliklerinden bahsedelim . Bu çalışmada kullanılan bilgisayar Pentium II IBM uyumlu bir kişisel bilgisayardır. Hızı 200 MHz olup 128 Mb Ram ve 2.0 GB hard diske sahiptir. Kullanılan derleyici Lahey F77L3 olup paketteki dosyaların oluşturduğu gerek .EXP dosyaları gerekse de çıktı dosyaları yaklaşık 5 MB yer tutmaktadır. İşletim sistemi DOS 7.02 olup Q editörü kullanılmıştır.



Şekil 3.1. LMTO yöntemi ile tek atomlu bir metalin taban durumu özelliklerinin kendi içinde tutarlı bir şekilde hesaplanmasına ait bilgisayar programının akış şeması

4. ARAŞTIRMA ve BULGULAR

4.1. Alkali Metaller

Oda sıcaklığında tüm alkali metaller bcc yapıda olup (Taylor and Kagle 1963), basınç altında tümü fcc'ye dönüşür (Hall *et al.* 1964, Takemura and Syassen 1982, Olinger and Shaner 1983, Olijnyk and Holzapfel 1983, Hanfland *et al.* 2002). Giriş kesiminde de belirtildiği gibi basınç altında metallerde oluşan yapısal faz geçişlerinin kuramsal olarak incelenmesinde, genellikle, atom başına toplam enerji farklı kristal yapılar için basıncın da indirgenmiş atomik hacmin fonksiyonu olarak hesaplanmaktadır. Ancak, özellikle alkali metaller için, bu tür toplam enerji hesaplamalarının bazı sakıncaları vardır :

1- Yapısal enerji farklılıkları çok küçüktür (Mutlu 1995a, Hanfland *et al.* 2002); bu nedenle sıfır basınç altında bile deneyle çelişen sonuçlar elde edilmiştir. Örneğin Li ve Na'un düşük sıcaklıklarda bcc yapıda kristalleştiği (Louie *et al.* 1982, Skriver 1985, Bross and Stryczek 1987), K ve Cs'un ise denge hacimlerinde fcc yapıyı tercih ettikleri teorik olarak öngörülmüştür (Sigalas *et al.* 1990).

2- Tüm enerji band hesaplamaları mutlak sıfırda gerçekleştirildiğinden (Tuğluoğlu 2002, Peder 1997) Li ve Na için bu güne dek toplam enerji hesaplamalarından basınç etkili bcc-fcc faz geçişi saptanamamıştır (McMahan and Moriarty 1983, Boettger and Trickey 1985, Boettger and Albers 1989, Katsnelson *et al.* 2000).

Bu nedenlerle bu çalışmada kısmi doluluk sayıları (partial occupation numbers NOS) ile kısmi ve toplam durum yoğunlukları (DOS) indirgenmiş atomik hacmin (V/V_0) fonksiyonu olarak hesaplanmıştır. Burada $V = 4 \pi S^3 / 3$ şeklinde tanımlanan atomik hacim, $V_0 = 4 \pi S_0^3 / 3$ denge hacmi, S ile S_0 ise bunlara karşılık gelen Wigner-Seitz yarıçaplarıdır (Bölüm 3.).

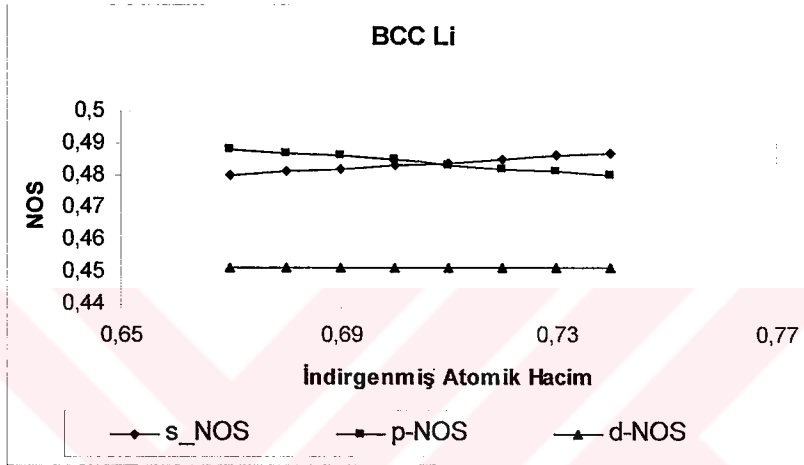
Bu amaçla kendi içinde tutarlı elektronik yapı hesaplamaları, LMTO yöntemi (Andersen 1975, Skriver 1984) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Hesaplamalarda önce LPM formalizmi (Çizelge 3.1.) kullanılmıştır. Bunun nedeni bu formalizmin özellikle ağır alkali metaller için deneyle uyumlu sonuçlar vermesi (Mutlu 1995a, Peder *et al.* 1997), homojen olmayan elektron gazını öngörmesi ve LDA'ya (bölüm 3.) yerel olmayan düzeltmeleri içermesidir (Langreth and Mehl 1983). Fermi enerjisindeki NOS ve DOS değerlerinin duyarlı bir şekilde hesaplanabilmesi için Brillouin Bölgesinin indirgenemez kısmındaki (IBZ) k-nokta sayısı, fcc ve bcc yapılar için, sırasıyla, 1505 ve 1785 olarak alınmış ve Mutlu'nun (Mutlu 1995b) önerdiği yol izlenmiştir.

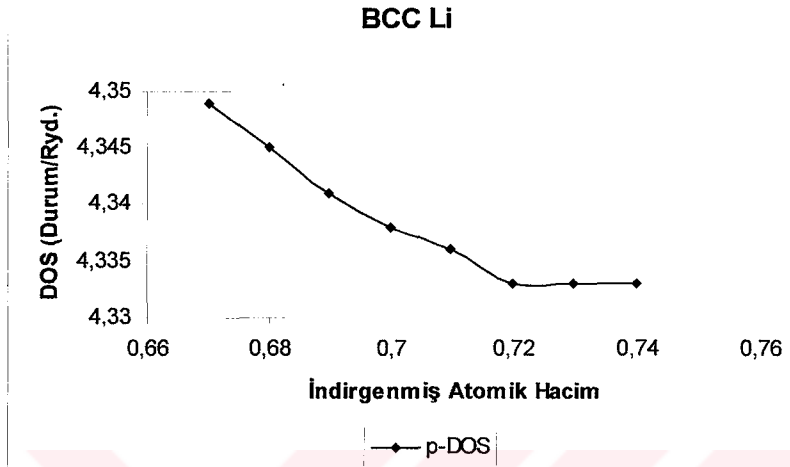
Fermi enerjisinde (E_F) hesaplanan kısmi NOS değerleri bcc Li için, indirgenmiş hacmin (V/V_0) fonksiyonu olarak Şekil 4.1'de verilmiştir. Buna göre basınç uygulanması Li'da s-p elektron transferine neden olmaktadır; öte yandan Li için d-durumları E_F 'nin çok üzerinde yer aldığından d-NOS değerleri basıncı etkilenmemektedir Li'da basınç etkisiyle oluşan bcc-fcc yapısal faz geçişinde sp-hibridleşmesi önemli bir rol oynamakta, bu da kendini belirli bir V/V_0 değeri için p-DOS değerinde ani bir değişimle (artışla) göstermektedir (Şekil 4.2). Başka bir deyişle Li için p-durumları, ağır alkali metaller için d-durumlarının oynadığı rolü üstlenmektedir. Bu durum bcc Na için elde edilen verilerden de görülebilir (Şekil 4.3 ve Şekil 4.4). Na için sp-d hibridleşmesi, bcc-fcc faz geçişi için yeterli bir mekanizma oluşturmakta, bu da kendini, belirli bir V/V_0 değeri için d-DOS değerinde ani bir artışla göstermektedir (Şekil 4.4).

Li ve Na için göz önüne alınan V/V_0 aralığında Fermi Enerjisi, tümüyle p-bandı kenarının altında ve s-bandı içinde yer almaktadır. Bu yüzden basınç etkisiyle s-bandındaki genişleme, Fermi Enerjisindeki toplam DOS'un, $g(E_F)$, sadece düzgün bir şekilde azalmasına neden olmaktadır (Şekil 4.5). Diğer taraftan ağır alkali metaller için durum biraz farklıdır. Bunlar (K, Rb, Cs) için kısmi NOS ve DOS değerleri V/V_0 'ın fonksiyonu olarak hesaplandığında herhangi bir ani değişim gözlenmemiştir; ancak $g(E_F)$ değerlerinde, literatürde ilk kez, belirli V/V_0 değerlerinde ani artışlar saptanmıştır (Şekil 4.5). Bu durum, kor elektronları arasındaki itici Coulomb etkileşmesi cinsinden, şu şekilde açıklanabilir : Düşük basınç altında E_F , p-bandı kenarının altında ve s-bandı içinde yer almaktadır. Basınç arttıkça enerji bandları genişlediğinden (Bölüm 2.) $g(E_F)$ niceliği düzgün bir şekilde azalmaktadır. Ancak basınç arttıkça kor elektronları arasındaki itici Coulomb etkileşmesi artarak band merkezlerinin ve Fermi enerjisinin yüksek enerjilere doğru kaymasına neden olmaktadır (Drickamer

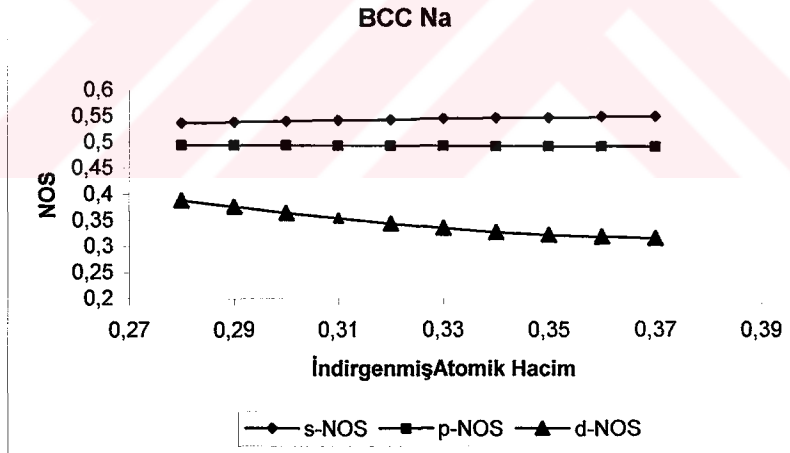
and Frank 1973). Fermi enerjisi böylece s- ve p-bandlarının çakıştığı bölgeye düştüğünde ise doğal olarak $g(E_F)$ 'de ani bir artış oluşmaktadır (Şekil 4.5).



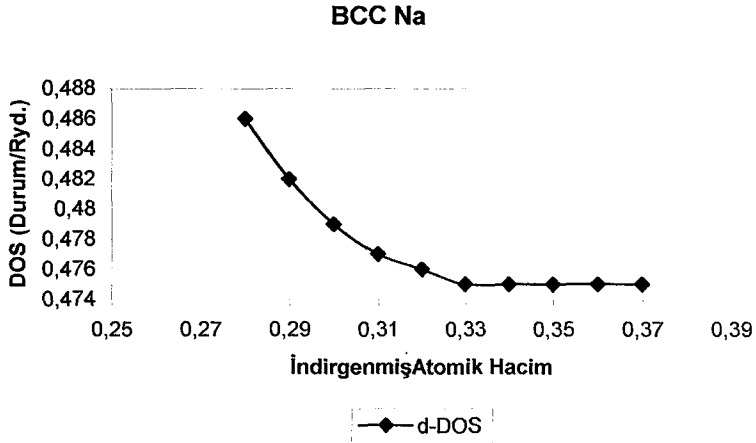
Şekil 4.1. Bcc Li için, indirgenmiş hacmin (V/V_0) fonksiyonu olarak Fermi enerjisinde (E_F) hesaplanan kısmi NOS değerleri



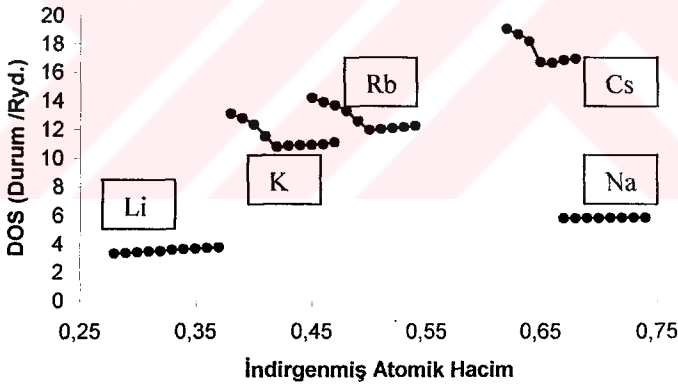
Şekil 4.2. Bcc Li için Fermi enerjisinde hesaplanan p durum yoğunluğunun (DOS) indirgenmiş atomik hacmin fonksiyonu olarak değişimi



Şekil 4.3. Bcc Na için Fermi enerjisinde hesaplanan kısmi işgal sayılarının (NOS) indirgenmiş atomik hacmin fonksiyonu olarak değişimi



Şekil 4.4. Bcc Na için Fermi enerjisinde hesaplanan d durum yoğunluğunun (DOS) indirgenmiş atomik hacmin fonksiyonu olarak değişimi



Şekil 4.5. Bcc alkali metaller için Fermi enerjisinde hesaplanan toplam durum yoğunluklarının (DOS) indirgenmiş atomik hacmin fonksiyonu olarak değişimi

Alkali metaller için LPM formalizminde elde edilen yukarıdaki bulgular, beş farklı ECP için (Çizelge 3.1) tekrarlanmış ve benzer sonuçlar bulunmuştur (Çizelge 4.1). Kısmi DOS ya da toplam DOS değerlerindeki ani artışların oluştuğu hesaplanmış V/V_0 değerleri, deneysel değerlerle tam bir uyum içinde olup bu durum, basınç etkili yapısal faz geçişlerinin sadece s-d elektron transferi ile (Bölüm 2.) açıklanamayacağını ve DOS'daki ani değişimlerin, en azından alkali metallerde, bcc-fcc yapısal faz geçişlerini tetiklediği şeklinde yorumlanabilir.

Çizelge 4.1. Alkali metallerde basınç etkisiyle oluşan yapısal faz geçişleri için, farklı değiş tokuş-korelasyon potansiyelleri (ECP) yardımıyla hesaplanan V/V_0 değerleri (Karşılaştırma için deneysel değerlerde (20,24,25,26,27,28,2-6) verilmiştir)

ECP	Li	Na	K	Rb	Cs
LPM	0,72	0,32	0,42	0,49	0,66
BH	0,72	0,33	0,41	0,48	0,63
BHJ	0,72	0,32	0,41	0,48	0,63
VWN	0,72	0,33	0,41	0,48	0,63
WXC	0,71	0,33	0,41	0,48	0,63
CA	0,72	0,33	0,41	0,48	0,63
DENEY	0,71	0,31	0,45	0,48	0,62

4.2. Toprak Alkali Metaller

Toprak alkali metallerde (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) basınç etkisiyle oluşan yapısal faz geçişlerinin d-elektron sayısı ile (Bölüm 2.) ilişkili olduğu ve Nd'nin basınçla arttığı Skriver (Skriver 1982) tarafından tartışılmıştır. Skriver' a (Skriver 1982) göre ağır toprak alkali metallerin yapısal enerji farklılıkları, Nd'nin hemen hemen evrensel bir fonksiyonudur. Bununla birlikte Ca ve Sr için, sıfır basınç altında bile deneyle uyuşmayan sonuçların elde edildiği bilinmektedir (Mutlu 1996). Öte yandan toprak alkali metallerin yapısal kararlılıklarının, Nd'nin yanı sıra DOS'taki değişimler cinsinden de araştırılması gerektiği McMahan ve Moriarty (McMahan and Moriarty 1983) tarafından önerilmiş, ancak bu konuda bugüne dek bir çalışma yapılmamıştır.

Bu amaçla LMTO yöntemi (Bölüm 3) kullanılarak literatürde mevcut beş farklı ECP (Çizelge 3.1) yardımıyla toprak alkali metaller için elektronik band yapısı hesaplamaları gerçekleştirilmiştir. IBZ'deki k-nokta sayısı hcp, fcc ve bcc yapılar için, sırasıyla, 1500, 1505 ve 1785 olarak alınmıştır. Yukarıda da belirtildiği gibi toprak alkali metaller için N_d ve $g(E_F)$ nicelikleri, V/V_0 'ın fonksiyonu olarak hesaplanmış ve ilgili nicelikler duyarlı bir şekilde elde edilmiştir (Mutlu 1995b).

Toprak alkali metaller için hesaplanan ve denge atomik hacmine karşılık gelen S_0 değerleri, Çizelge 4.2' de sunulmuş olup tümü deneysel değerlerle (Taylor and Kagle 1963) tam bir uyum içerisindedir (hata oranı $\pm \% 1-3$).

Çizelge 4.2. Toprak alkali metaller için beş farklı değiş tokuş-korelasyon potansiyeli (ECP) kullanılarak hesaplanan ve denge atomik hacmine karşılık gelen Wigner-Seitz yarıçapları (a.u. cinsinden). Karşılaştırma açısından deneysel değerler (Taylor and Kagle 1963) de verilmiştir

ECP	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
BH	2,30	3,26	4,00	4,36	4,71
BHJ	2,31	3,27	4,02	4,38	4,73
VNM	2,30	3,27	4,02	4,38	4,72
CA	2,31	3,27	4,02	4,38	4,72
LPM	2,34	3,31	4,06	4,39	4,71
DENEY	2,36	3,35	4,12	4,38	4,68

Denge hacminden başlayarak her metal için d-elektron sayısı N_d , indirgenmiş atomik hacmin fonksiyonu olarak hesaplanmış ve Çizelge 4.3’de sunulmuştur. Bu çizelgedeki sonuçlara göre N_d , beklenildiği gibi, basınçla artmaktadır; ancak bu artış son derece düzgün olup yapısal bir faz geçişinin olduğu V/V_0 değerini bu verilere bakarak belirlemek olanaksızdır.

Çizelge 4.3. Toprak alkali metaller için indirgenmiş atomik hacmin (V/V_0) fonksiyonu olarak VWN formalizminde hesaplanan N_d sayıları

V/V_0	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
0,90	0,1233	0,191	0,592	0,658	0,918
0,85	0,1237	0,194	0,620	0,685	0,955
0,80	0,1241	0,198	0,644	0,716	0,996
0,75	0,1247	0,202	0,672	0,751	1,041
0,70	0,1251	0,207	0,705	0,792	1,092
0,65	0,1256	0,212	0,743	0,847	1,150
0,60	0,1260	0,219	0,789	0,913	1,211
0,55		0,226	0,848	0,988	
0,50		0,236	0,932	1,074	

Diğer taraftan hesaplanan $g(E_F)$ değerleri, belirli V/V_0 değerlerinde, McMahan ve Moriarty (McMahan and Moriarty 1983) tarafından öngörüldüğü gibi, Be hariç, ani değişimler göstermektedir (Çizelge 4.4). Bu ani değişimlerin nedeni, Kesim 4.1.'de belirtildiği gibi, band genişlemesi ve kor elektronlarının itici Coulomb etkileşmesi cinsinden anlaşılabilir. Tüm toprak alkali metallerde normal basınç altında E_F , sp1-bandı içinde yer alır. Basınç arttıkça enerji bandlarının genişlemesiyle $g(E_F)$ düzgün olarak azalır (Çizelge 4.4). Bununla birlikte kor elektronları birbirlerine yaklaştıkça aralarındaki itici Coulomb etkileşmesi artar ve band merkezlerinin yanısıra E_F de yüksek enerjilere doğru kayar (Bölüm 2). E_F 'nin sp1-p2 bandı içine düştüğü V/V_0 değerlerinde ise $g(E_F)$ 'de ani artışların olduğu, bu çalışmada kullanılan tüm ECP'ler için saptanmıştır (Çizelge 4.5).

Çizelge 4.4. Toprak alkali metaller için indirgenmiş atomik hacmin (V/V_0) fonksiyonu olarak VWN formalizminde hesaplanan $g(E_F)$ değerleri (durum/Ryd.atom cinsinden)

V/V_0	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
0,90	7,79	4,66	19,002	0,010	13,47
0,85	7,56	4,49	3,014	0,008	13,24
0,80	7,35	4,34	0,008	0,007	13,12
0,75	7,15	4,17	0,006	0,006	13,01
0,70	6,98	4,01	0,005	4,449	13,15
0,65	6,79	3,86	0,004	10,359	13,62
0,60	6,61	3,74	0,003	10,551	16,47
0,55		3,85	7,190		
0,50		4,02	9,864		

Fermi enerjisindeki durum yoğunluğunda ani artışların olduğu V/V_0 değerleri ise Çizelge 4.5 'de sunulmuş olup, Ba hariç, elde edilen değerler deneyle tam bir uyum içerisinde. Öte yandan Ba için hesaplanan V/V_0 değeri, deneysel değerden %12 oranında büyüktür. Kuramsal açıdan bu çelişki anlaşılabilir; çünkü bu çalışmada kullanılan LMTO bilgisayar kodları skalar-relativistik olup (Skriver 1984), atom numarası açısından tümüyle relativistik olarak ele alınması gereken Ba için, Çizelge 4.2 'de de görüldüğü gibi, kullanılan LMTO yöntemi yeterli düzeltme terimlerini içermemektedir.

Toprak alkali metaller için yapılan çalışma özetlenecek olursa, tıpkı ağır alkali metallerde (Kesim 4.1) olduğu gibi, toprak alkali metallerde de basınç etkisiyle oluşan yapısal faz geçişlerinin s-d elektron transferinden çok, $g(E_F)$ 'deki ani değişimlerden kaynaklandığını söyleyebiliriz.

Çizelge 4.5. Toprak alkali metallerde farklı değiştokuş-korelasyon potansiyelleri (ECP) kullanılarak elde edilen ve yapısal faz geçişlerini belirleyen indirgenmiş hacim (V/V_0) değerleri, Karşılaştırma açısından deneysel değerler (Velisavljevic *et al.* 2002, Olijnyk and Holzapfel 1985, Olijnyk and Holzapfel 1984, McWhan *et al.* 1969, Kenichi 1994) de verilmiştir

ECP	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
BH	-	0,60	0,60	0,75	0,74
BHJ	-	0,59	0,59	0,74	0,73
VNM	-	0,59	0,59	0,74	0,73
CA	-	0,59	0,59	0,74	0,73
LPM	-	0,57	0,55	0,74	0,72
DENEY	-	0,59	0,59	0,73	0,65

4.3. 3d Geçiş Metalleri

Genel olarak geçiş metallere yapısal faz kararlılıklarını atom başına d-elektron sayıları N_d belirler (Hixson *et al.* 1989). Bu nicelik atom numarasıyla artar (Çizelge 4.6).

Çizelge 4.6. 3d-geçiş metalleri için BH formalizminde hesaplanmış atom başına d-elektron sayıları N_d

Metal	Şekillenim	Yapı	S0 (a.u.)	Z	N_d
Sc	$3d^1 4s^2$	hcp	3,417148	21	1,55
Ti	$3d^2 4s^2$	hcp	3,052397	22	2,58
V	$3d^3 4s^2$	bcc	2,817587	23	3,61
Cr	$3d^5 4s^1$	bcc	2,684347	24	4,58
Fe	$3d^6 4s^2$	bcc	2,666947	26	6,58
Co	$3d^7 4s^2$	hcp	2,615980	27	7,58
Ni	$3d^8 4s^2$	fcc	2,602542	28	8,60

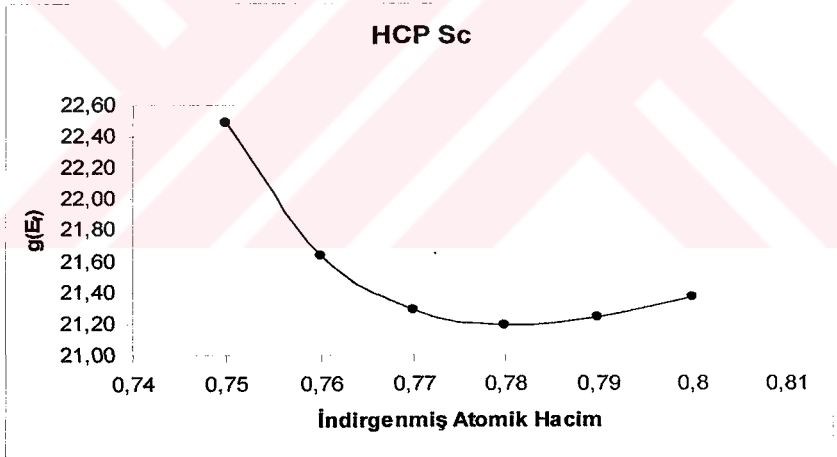
3d-metallerinden olan Mn, birim hücresinde 58 atom içeren karmaşık sc kristal yapısına sahiptir (Fujihisa and Takemura 1995). Kullandığımız LMTO yönteminin sınırlamalarından dolayı Mn Çizelge 4.6'da yer almamıştır.

Bir geçiş metalinin N_d sayısı, bu elementi daha yüksek N_d 'ye sahip başka bir elementle alaşım yaparak, ya da basınç uygulayarak artırılabilir (Ajuha *et al.* 1994). Mn hariç 3d-metallerinin kristal yapıları, 4d- ve 5d-metallerinde olduğu gibi, hcp-bcc-hcp-fcc sıralamasına sahiptir (Çizelge 4.6).

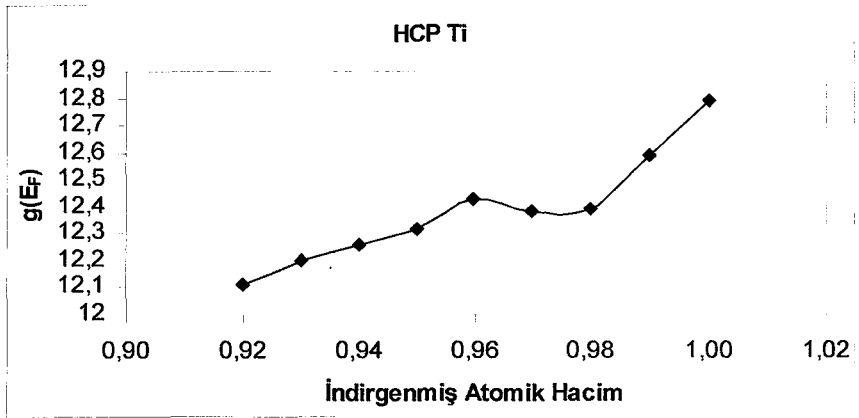
3d-metallerinin basınç altındaki davranışını incelerken, Kesim 4.2’de olduğu gibi $g(E_F)$ niceliği, V/V_0 ‘ın fonksiyonu olarak LMTO yöntemiyle hesaplanmıştır. Şimdi ilgili sonuçları sırayla ele alalım.

Deneysel olarak Sc, $V/V_0 = 0,74$ değerinde hcp-“sözde bcc” yapısal faz değişikliğine uğrar (Zhao *et al.* 1996). BH formalizmi yardımıyla elde edilen $g(E_F)$ ’nin $V/V_0 = 0,77$ değerinde ani bir artış göstermesi, Kesim 4.1 ve Kesim 4.2’deki tartışmamıza paralellik göstermektedir (Şekil 4.6).

Oda sıcaklığında hcp yapısında olan Ti ise 7,4 Gpa’lık basınç altında ($V/V_0 = 0,98$) hexagonal ω fazına dönüşür (Akahama *et al.* 2001). VWN formalizmini kullanarak bu çalışmada elde ettiğimiz değer ise $V/V_0 = 0,96$ ’dır (Şekil 4.7). Burada toplam enerji hesaplamalarından elde edilen ve yapısal faz geçişinin olduğu basınç değerlerinin 20-90 GPa aralığında değiştiğini vurgulamak yerinde olacaktır (Mehl and Papaconstantopoulos 2001).

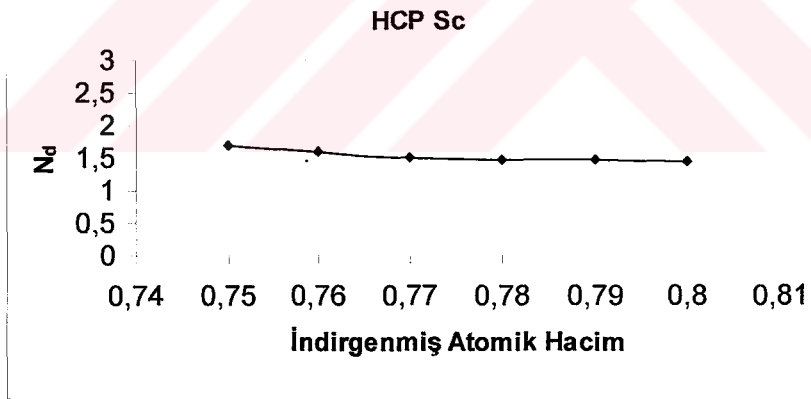


Şekil 4.6. Sc için VWN formalizminde elde edilen, Fermi enerjisindeki toplam DOS’un $g(E_F)$, indirgenmiş hacmin fonksiyonu olarak değişimi



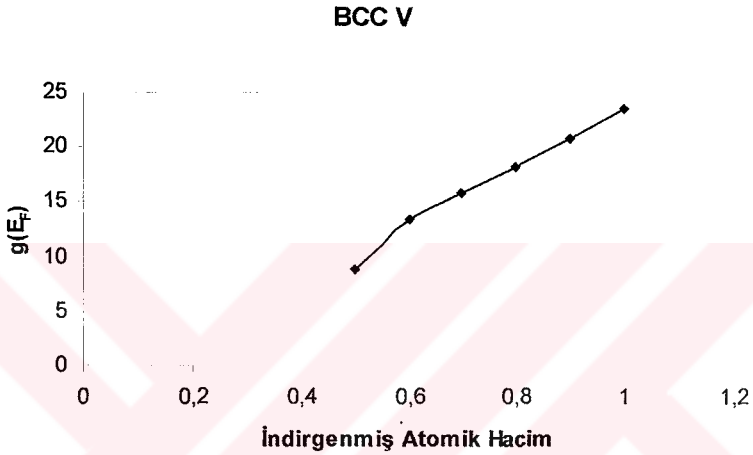
Şekil 4.7. Ti için VWN formalizminde elde edilen, Fermi enerjisindeki toplam DOS'un $g(E_F)$, indirgenmiş hacmin fonksiyonu olarak değişimi

Öte yandan Sc ile Ti'un N_d sayıları , alkali ve toprak alkali metallerde olduğu gibi basınçla düzgün bir artış gösterir (Şekil 4.8).



Şekil. 4.8. Sc'un VWN formalizminde elde edilen, Fermi enerjisindeki d-elektron sayısı N_d 'nin, indirgenmiş hacmin fonksiyonu olarak değişimi

Deneysel olarak V'un bugüne dek basınç altında yapısal faz geçişi gösterdiği gözlenmemiştir (Louis and Iyakutti,2003). Şekil 4.9 da bunu doğrulamaktadır. Ancak toplam enerji hesaplamalarına göre V için $V/V_0 = 0,685$ değerinde bcc-sc faz geçişi söz konusudur (Louis and Iyakutti 2003).



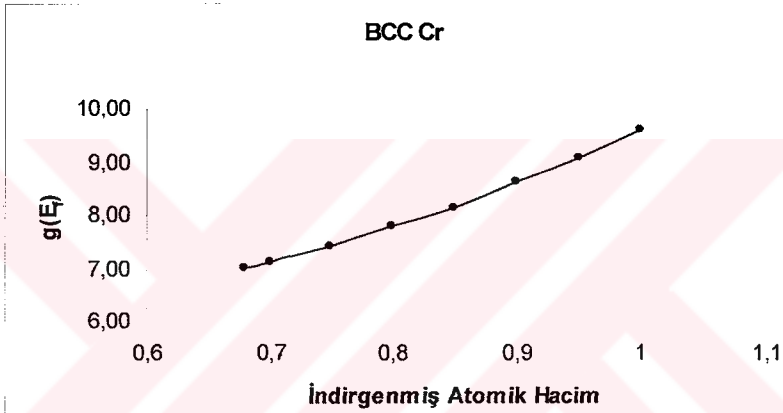
Şekil 4.9. V için VWN formalizminde elde edilen, Fermi enerjisindeki toplam DOS'un $g(E_F)$, indirgenmiş hacmin fonksiyonu olarak değişimi

Benzer bir durum Cr için de geçerlidir. Deneysel olarak gözlenmemesine karşın toplam enerji hesaplamaları Cr için $V/V_0 = 0,39$ değerinde bcc-hcp yapısal faz geçişini öngörmektedir (Söderlind *et al.* 1994). Cr için CA formalizminde elde ettiğimiz eğriye göre (Şekil 4.10) bcc Cr, basınç altında yapısal kararlılığını korumaktadır.

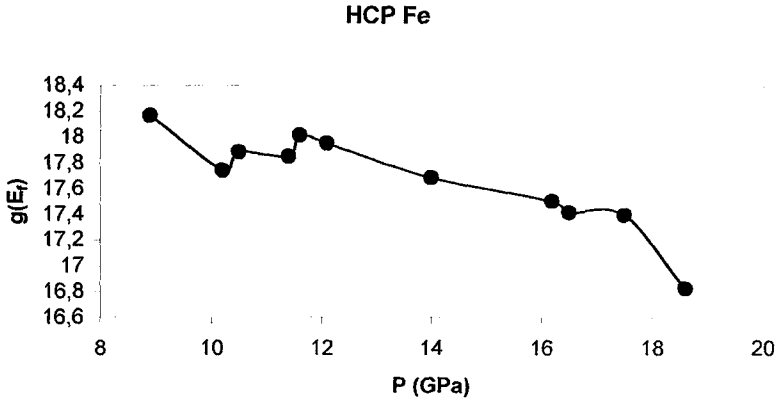
Periyodik cetvelde yer alan ve sıcaklıkla bcc-fcc-bcc yapısal değişimini gösteren tek element Fe'dir (Taylor and Kagle 1963). Deneysel olarak oda sıcaklığında bcc Fe, 10-15 Gpa'lık basınç altında hcp yapıya dönüşür (Taylor *et al.* 1991). Bu tez çalışmasında kullanılan LDA yaklaşımı Fe için geçerli olmadığından, deneysel basınç ve hacim değerleri (Wang and Ingalls

1998) yardımıyla $g(E_F)$ 'nin basınçla değişimi hcp Fe için elde edilmiştir (Şekil 4.11). Bu şekle göre 10-12 Gpa aralığında $g(E_F)$ 'nin değişimindeki düzensizlik, daha önceki tartışmalarımızın ışığı altında, yapısal faz geçişinin varlığını göstermektedir.

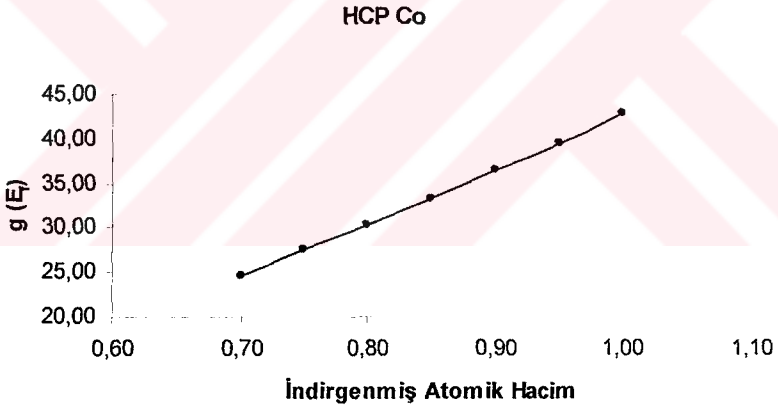
Manyetik 3d-metallerinden Co ile Ni'in basınç etkisiyle yapısal faz geçişi göstermediği bilinmektedir (Sundqvist 1988, Fujihasa and Takemura 1996). Bu metaller için elde ettiğimiz $g(E_F) - V/V_0$ eğrileri (Şekil 4.12 ve Şekil 4.13) de bu durumu doğrular gözükmektedir.



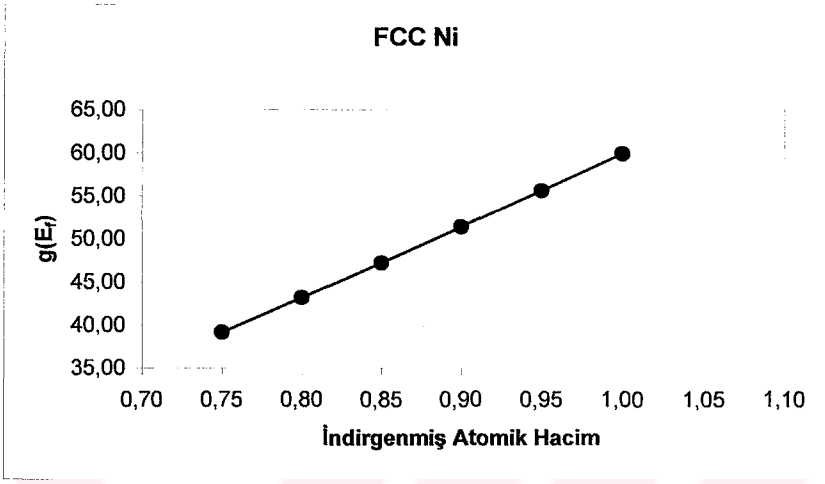
Şekil 4.10. Cr için VWN formalizminde elde edilen, Fermi enerjisindeki toplam DOS'un $g(E_F)$, indirgenmiş hacmin fonksiyonu olarak değişimi



Şekil 4.11. Fe için VWN formalizminde elde edilen, Fermi enerjisindeki toplam DOS'un $g(E_F)$, basıncın fonksiyonu olarak değişimi



Şekil 4.12. Co için VWN formalizminde elde edilen, Fermi enerjisindeki toplam DOS'un $g(E_F)$, indirgenmiş hacmin fonksiyonu olarak değişimi



Şekil 4.13. Ni için VWN formalizminde elde edilen, Fermi enerjisindeki toplam DOS'un $g(E_F)$, indirgenmiş hacmin fonksiyonu olarak değişimi

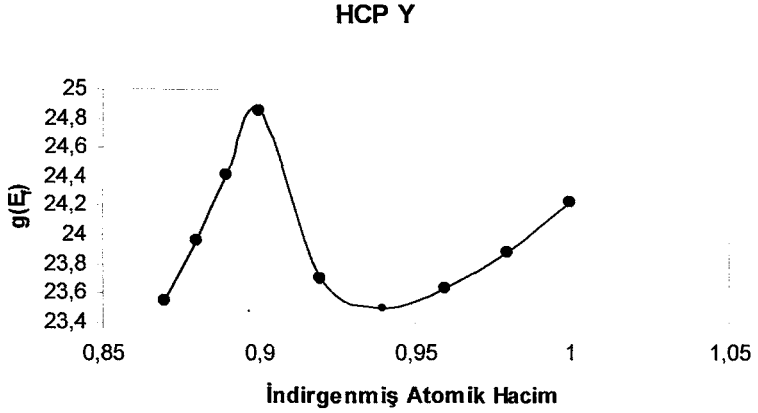
4.4. 4d Geçiş Metalleri

3d-metallerinde olduğu gibi 4d-metallerinin de yapısal faz kararlılıklarını, atom numarasıyla artan N_d niceliği belirler (Çizelge 4.7). Manyetik olmayan 4d-metallerinde yapısal diziliş, hcp-bcc-hcp-fcc şeklinde olup basınç etkisiyle yapısal faz geçişleri sadece Y ve Zr'da söz konusudur (Hixson *et al.* 1989).

Çizelge 4.7. 4d-metalleri için BH formalizminde hesaplanmış atom başına d-elektron sayıları (N_d)

Metal	Şekillenim	Yapı	S0 (a.u.)	Z	N_d
Y	$4d^1 5s^2$	hcp	3,760613	39	1,57
Zr	$4d^2 5s^2$	hcp	3,346891	40	2,59
Nb	$4d^4 5s^1$	bcc	3,071135	41	3,64
Mo	$4d^5 5s^1$	bcc	2,927939	42	4,53
Tc	$4d^5 5s^2$	hcp	2,845690	43	5,54
Ru	$4d^7 5s^1$	hcp	2,796484	44	6,55
Rh	$4d^8 5s^1$	fcc	2,808583	45	7,60
Pd	$4d^{10}$	fcc	2,872611	46	8,72

Basınç altında Y, lantanitlerdeki sıralamaya uygun faz geçişlerine uğrar (Vohra *et al.* 1981). Teorik olarak Y'un $V/V_0 = 0,89$ değerinde hcp-fcc faz geçişi gösterdiği bulunmuştur (Melsen *et al.* 1993). Şekil 4.14'e göre söz konusu yapısal faz geçişi, $V/V_0 = 0,90-0,94$ aralığında gerçekleşmektedir.

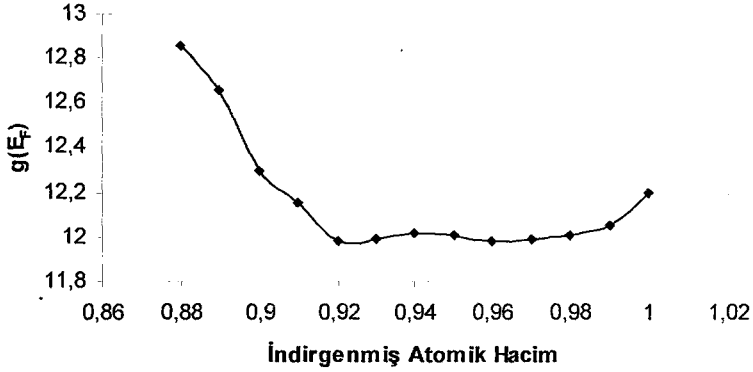


Şekil 4.14. Y için VWN formalizminde elde edilen, Fermi enerjisindeki toplam DOS'un $g(E_F)$, basıncın fonksiyonu olarak değişimi

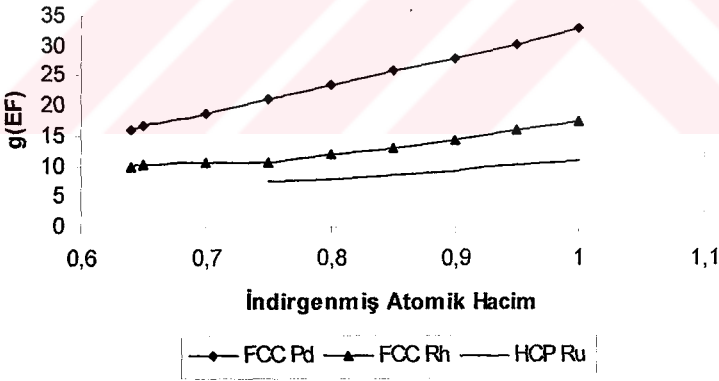
Oda sıcaklığında ve basınç altında Zr' da hcp- ω hexagonal yapısal faz geçişi 3 Gpa dolaylarında oluşur (Xia *et al.* 1990). Söz konusu faz geçişi, Şekil 4.15'e göre $V/V_0 = 0,91-0,95$ aralığında gerçekleşmektedir.

Zr' dan sonraki tüm 4d-metalleri yapısal açıdan son derece kararlı olup basınç altında yapısal faz geçişleri göstermezler (Hixson *et al.* 1989). Ancak toplam enerji hesaplamalarına göre Mo için basınç altında yapısal faz geçişi söz konusudur (Söderlind *et al.* 1994). Son üç metal için (Ru, Rh, Pd) $g(E_F) - V/V_0$ eğrileri, önceki tartışmalarımıza göre, bunu doğrulamaktadır (Şekil 4.16).

HCP Zr



Şekil 4.15. Zr için VWN formalizminde hesaplanan, Fermi enerjisindeki toplam DOS'un $g(E_F)$, indirgenmiş atomik hacmin (V/V_0) fonksiyonu olarak değişimi



Şekil 4.16. Ru, Rh, Pd için VWN formalizminde hesaplanan, Fermi enerjisindeki toplam DOS'un $g(E_F)$, indirgenmiş atomik hacmin (V/V_0) fonksiyonu olarak değişimi

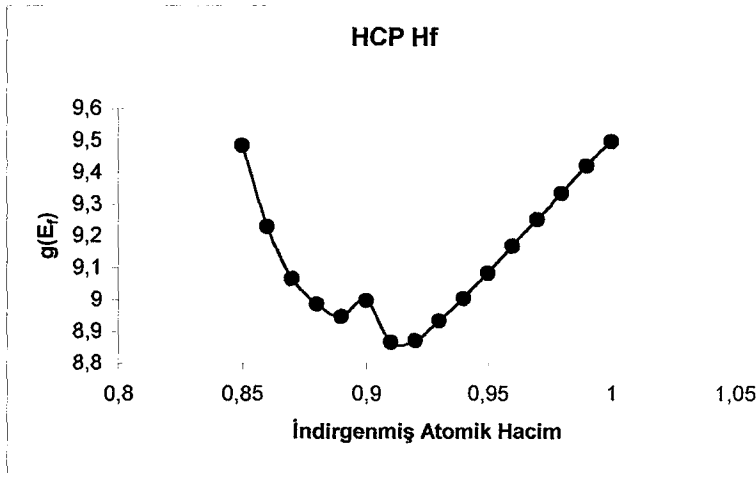
4.5. 5d Geçiş Metalleri

Bunlarda da yapısal diziliş hcp-bcc-hcp-fcc şeklinde olup N_d niceliği gene atom numarasıyla artar (Çizelge 4.8). Çizelge 4.7 ile birlikte ele alındığında 4d- ve 5d-metallerinin yapısal kararlılıkları için şunu söyleyebiliriz . bu metallerin düşük sıcaklık kristal yapıları $N_d < 3$ için hcp, $3 < N_d < 5$ için bcc, $5 < N_d < 7,25$ için hcp ve $N_d > 7,25$ içinse fcc şeklindedir.

Çizelge 4.8. 5d-metalleri için BH formalizminde hesaplanmış atom başına d-elektron sayıları (N_d)

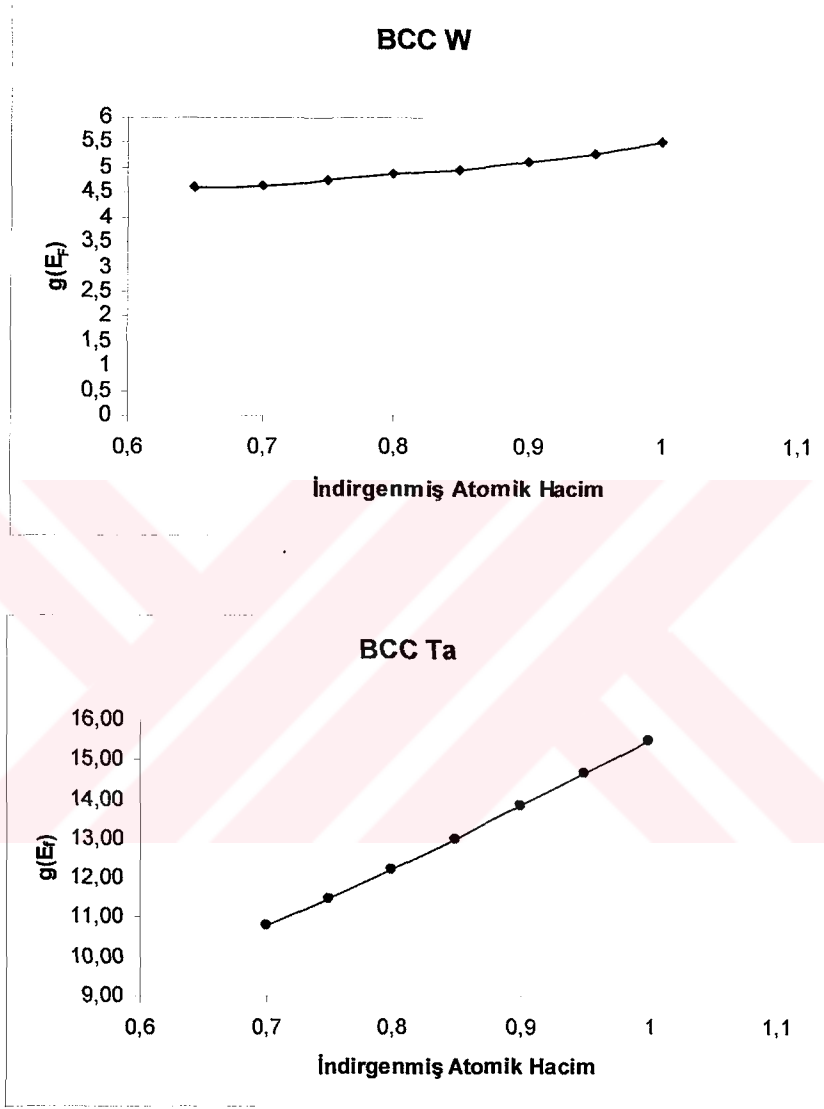
Metal	Şekillenim	Yapı	S0 (a.u.)	Z	N_d
Hf	$5d^2 6s^2$	hcp	3,303878	72	2,39
Ta	$5d^3 6s^2$	bcc	3,075880	73	3,40
W	$5d^4 6s^2$	bcc	2,945077	74	4,29
Re	$5d^5 6s^2$	hcp	2,872031	75	5,27
Os	$5d^6 6s^2$	hcp	2,824211	76	7,24
Ir	$5d^7 6s^2$	fcc	2,835390	77	7,29
Pt	$5d^9 6s^1$	fcc	2,897203	78	8,38

5d-metalleri içinde deneysel olarak sadece Hf 'un basınç etkisiyle yapısal faz geçişi gösterdiği bilinmektedir (Xia *et al.* 1990). Şekil 4.17'ye göre $V/V_0 = 0,90$ civarında bir faz geçişi oluşmaktadır. Şekil 4.18'e göre Ta ve W için basınç etkili bir faz geçişi söz konusu değildir. Ancak toplam enerji hesaplamalarına göre W için basınç altında yapısal faz geçişi oluşmaktadır (Söderlind *et al.* 1994). Şekil 4.19'a göre de Re' den Pt' ye kadar basınç nedeniyle yapısal faz geçişi elde edilmemiştir.

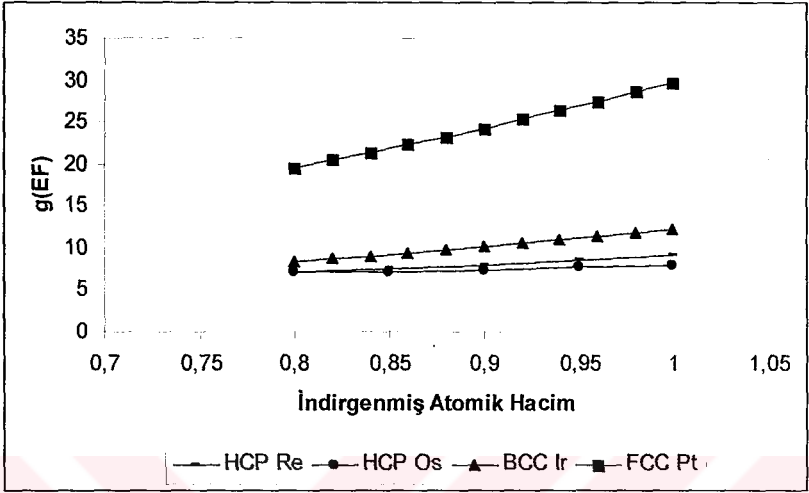


Şekil 4.17. Hf için VWN formalizminde hesaplanan, Fermi enerjisindeki toplam DOS'un $g(E_F)$, indirgenmiş atomik hacmin (V/V_0) fonksiyonu olarak değişimi

Tez çalışmasında 5d-metalleri için elde edilen sonuçlar deneysel verilerle uyumla birlikte, Kesim 4.2'de de belirtildiği gibi, LMTO-ASA yönteminin tümüyle relativistik olmaması nedeniyle, relativistik etkilerin büyük önem taşıdığı 5d-metalleriyle ilgili sonuçların fazla güvenilir olmadığını söyleyebiliriz.



Şekil 4.18. W ve Ta için VWN formalizminde hesaplanan, Fermi enerjisindeki toplam DOS'un $g(E_F)$, indirgenmiş atomik hacmin (V/V_0) fonksiyonu olarak değişimi



Şekil 4.19. Re, Os, Ir, Pt VWN formalizminde hesaplanan, Fermi enerjisindeki toplam DOS'un $g(E_F)$, indirgenmiş atomik hacmin (V/V_0) fonksiyonu olarak değişimi

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Basınç etkisiyle metallerde oluşan yapısal faz geçişlerinin teorik olarak incelenmesinde Fermi enerjisindeki toplam durum yoğunluğunun (DOS), toplam enerjiye göre, deneyle uyuşması açısından daha anlamlı ve güvenilir bir nicelik olduğu gösterilmiş, faz geçişini tetikleyen mekanizmanın s-d elektron transferinden çok DOS'taki ani değişimlerle açıklanabileceği ve ağır metaller için tümüyle relativistik hesaplamalar yapılması gerekliliği vurgulanmıştır.

Öte yandan EKLER ' de de görüldüğü gibi basınç altında DOS eğrilerinde önemli değişimler göze çarpmaktadır. Bu değişimlerin sadece kullanılan LMTO yöntemiyle ilişkili olup olmadığının saptanması ve $g(EF) \cdot V/V_0$ grafiklerinden elde edilen sonuçların, başka yöntemlerle elde edilenlerle karşılaştırılmamış olması bir eksiklik olarak göze çarpmaktadır. Bu durum literatürdeki benzer hesaplamalarda sadece toplam enerji veya entalpi sonuçlarının sergilenmiş olmasıyla bir ölçüde açıklanabilir. Diğer taraftan bu çalışmada izlenen yolun neden bazı elementler için (Li, Na, Ti, V, Cr, Mo, W) toplam enerji hesaplamalarına göre daha başarılı sonuçlar verdiği tartışılmamıştır. Ayrıca $g(EF) \cdot V/V_0$ eğrilerinden sadece basınç etkili bir faz geçişinin var olup olmadığı belirlenebilmekte, söz konusu geçiş varsa bu geçişin hangi kristal yapıyla ilişkili olduğu konusunda bir bilgi edinilememektedir. Bu nedenlerle bu tez çalışmasında elde edilen sonuçların, farklı yöntem ve değiş-tokuş korelasyon potansiyelleri kullanılarak, elde edilecek sonuçlarla karşılaştırılması sonuçların güvenilirliği ve geçerliliği açısından yararlı olacaktır.

KAYNAKLAR

- Ahuja, R., Söderlind, P., Wills, J. M., Johansson, B. and Ericksson, O. 1994. Electronic structure of platinum at ultrahigh pressure. High Pres. Res., 12; 161-170.
- Akahama, Y., Kawamura, H. and Bihan, T. L. 2001. New δ (distorted-bcc) titanium to 220 Gpa. Phys.Rev.Letters, 87 ; 2755031-2755034.
- Alovani, M., Christensen, N. E. And Syassen, K. 1989. Calculated ground-state and optical properties of potassium under pressure. Phys. Rev. B, 39; 8096-8106.
- Andersen, O. K. 1975. Linear methods in band theory. Phys. Rev. B, 12 ; 3060-3083.
- Boettger, J. C. and Trickey, S. B. 1985. Equation of state and properties of lithium. Phys. Rev. B, 32 ; 3391-3398.
- Boettger, J. C. and Albers, R. C. 1989. Structural Phase Stability in Lithium to ultrahigh pressures, Phys. Rev. B, 39; 3010 – 3014.
- Bridgman, P. W. 1964. Collected Experimental Papers, Harvard University, Cambridge.
- Bross, H. and Stryczek, R. 1987. Phys. Status Solidi B, 144; 675-679
- Ceperler, D. M. and Alder, B. J. 1980. Ground state of electron gas by a stochastic method, Phys. Rev. Lett., 45 ; 566-569.
- Drickamer, H. G. and Frank, C. W. 1973. Electronic Transitions and the High Pressure Chemistry and Physics ,Chapman-Hall, London.
- Fujihisa, H. and Takemura, K. 1995. Stability and the equation of state of α -manganese under ultrahigh pressure. Phys.Rev.B, 52 ; 13257-13260.
- Fujihisa, H. and Takemura, K. 1996. Equation of state of cobalt up to 79 Gpa. Phys.Rev.B, 54 ; 5-7.

- Hall, H. T., Merrill, L. and Barnett, J. D. 1964.** High pressure polymorphism in Cesium. *Science*, 146; 1297-1299.
- Hanfland, M., Loa, I. and Syassen, K. 2002.** Sodium under pressure: bcc to fcc Structural Transition and Pressure-Volume Relation to 100 GPa, *Phys. Rev. B*, 65;184109-184116.
- Haug, A. 1975.** *Theoretical Solid State Physics- I*. Pergamon, New York.
- Hixson, R. S., Boness, D. A., Shaner, J. W. and Moriarty, J. A. 1989.** Acoustic velocities and phase transitions in molybdenum under strong shock compression. *Phys.Rev.Letters*, 62 ; 637-640.
- Hohenberg, P. and Kohn, W. 1965.** Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev.* 136, B864-B871.
- Kohn, W. and Sham, L. J. 1965.** Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Phys. Rev.* 140, A1133-A1138.
- Janak, J. F., Moruzzi, V. L. and Williams, A. R. 1975.** Ground-state thermomechanical properties of some cubic elements in the local-density formalism, *Phys. Rev. B*, 12; 1257-1261.
- Katsnelson, M. I., Sinko, G. V., Smirnov, N. A., Trefilov, A. V. and Khromov, K. Y. 2000.** Structure, elastic moduli, and thermodynamics of sodium and potassium at ultrahigh pressures, *Phys. Rev. B*, 61; 14420-14424.
- Kenichi, T. 1994.** High pressure structural study of Barium at 90 GPa, *Phys. Rev. B*, 50; 16328-16246.
- Kittel, C. 1996.** *Introduction to Solid State Physics*. Wiley, New York.
- Kubo, Y.1987.** Self-consistent relativistic band structures of Sr and Yb under normal and high pressure. *J. Phys. F: Met. Phys.*,17; 383-396.

- Langreth, D. C. and Mehl, M. J. 1983.** Beyond the local-density approximation in calculations of ground-state electronic properties, Phys. Rev. B, 28; 1809-1834.
- Langreth, D. C. and Perdew, J. P. 1997.** Exchange-correlation energy of a metallic surface: wave-vector analysis. Phys. Rev. B, 15; 2884-2901.
- Louie, S. G., Froyen, S. and Cohen, M. L. 1982.** Nonlinear ionic pseudopotentials in spin-density-functional calculations, Phys. Rev. B, 26; 1738-1742.
- Louis, C. N. And Iyabutti, K. 2003.** Electronic phase transitions and superconductivity of vanadium under high pressure. Phys. Rev. B, 67; 945091-945099.
- McMahan, A. K. and Moriarty, J. A. 1983.** Structural phase stability in third-period simple metals. Phys. Rev. B, 27 ; 3235-3251.
- McWhan, D. B., Rice, T.M. and Schmidt, P. H. 1969.** Metal-semiconductor transition in Yb and Sr. Phys. Rev., 177 ; 1063-1071. (Sr için V/V_0 değeri, Kubo'ya (1987) göre 0,80'dir).
- Mehl, M. J. and Papaconstantopoulos, D. A. 2001.** Tight-binding study of high-pressure phase transitions in titanium : alpha to omega and beyond. Phys.Rev.Letters, 86; 1-4.
- Melsen, J., Wills, J. M., Johansson, B. and Eriksson, O. 1993.** Prediction of a bcc structure in compressed yttrium. Phy.Rev.B, 48 ; 15574-15577.
- Mutlu, R. H. 1995a.** Sturctural phase transitions and specific heat coefficients of alkaline-earth metals. J. Phys. Condens. Matter 7; 1283-1286.
- Mutlu, R. H. 1995b.** Effect on nonlocal correlations to the local-density approximation on total-energy calculations of K, Rb, and Cs. Phys. Rev. B, 52; 1441-1443.

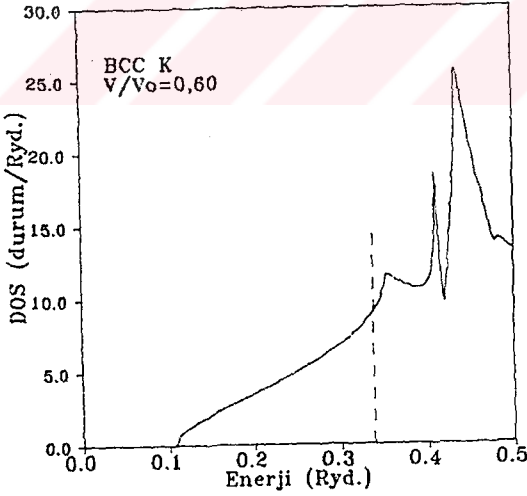
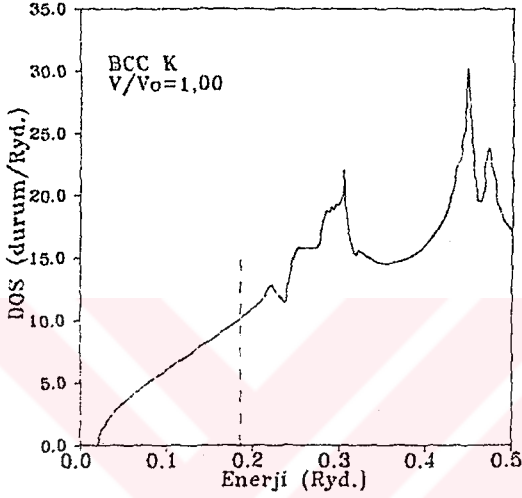
- Mutlu, R. H. 1996.** Calculated high pressure induced electronic and structural phase transitions in Sr and Yb up to 50 kbar. *Phys. Rev. B*, 54;16321-16323.
- Olijnyk, H. and Holzapfel, W. B. 1983.** Phase transitions in K and Rb under pressure. *Phys. Lett. A*, 99 ; 381-383.
- Olijnyk, H. and Holzapfel, W. B. 1984.** Phase transitions in alkaline earth metals under pressure. *Phys. Lett., A*, 100; 191-194.
- Olijnyk, H. Holzapfel, W. B. 1985.** High-pressure structural phase transition in Mg. *Phys. Rev. B*, 31 ; 4682-4683.
- Olinger, B. and Shanner J. W. 1983.** Lithium, Compression and High Pressure Structure. *Science*, 219 ; 1071-1072.
- Peder, M. 2002.** Yoğunluk Fonksiyoneli formalizminde Metalik Bağlanma Enerjilerinin Hesaplanması. A.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Ankara.
- Peder, M., Mutlu, R. H. and Tugluoglu, N. 1997.** Calculated specific-heat coefficients of nonmagnetic closed-packet metals., *Phys. Rev. B*, 55;9200-9202.
- Sigalas, M. , Bacalis, N. C., Papaconstantopoulos, D. A., Mehl, M. J. and Switendick, A. C. 1990.** Total energy calculations of solid H, Li, Na, K, Rb and Cs, *Phys. Rev B*,42;11637-11643.
- Skriver, H.L. 1982.** Calculated structural phase transitions in the alkaline earth metals. *Phys. Rev. Lett.* 49,1786-1772.
- Skriver, H. L. 1984.** "The LMTO Method" ,Springer, New York.
- Skriver, H. L. 1985.** Crystal structure from one-electron theory, *Phys. Rev. B*, 31; 1909-1923.
- Söderlind, P., Ahuja, R., Eriksson, O., Johansson, B. and Wills, J.M. 1994.** Theoretical predictions of structural phase transitions in Cr, Mo, and W. *Phys.Rev.B*, 49 ; 9365-9371.

- Sundqvist, B. 1988.** Electrical resistance of nickel in the range 300-725 K and 0-2 Gpa. Phys. Rev. B, 38 ; 12283-12289.
- Takemura, K. and Syassen, K. 1982.** High pressure equation of state of rubidium. Solid State Commun., 44 ; 1161-1164.
- Takemura, K. And Syassen, K. 1983.** High-pressure phase transitions in potassium and phase relations among heavy alkali metals. Phys. Rev. B, 28; 1193-1196.
- Taylor, A. and Kagle, B. J. 1963,** "Crystallographic Data on Metal and Alloy Structures" ,Dover, New York.
- Taylor, R. D., Pasternak, M .P. and Jeanloz, R. 1991.** Hysteresis in the high pressure transformation of bcc-to-hcp iron. J.Appl.Phys., 69 ; 6126-6128.
- Tuğluoğlu, N. 1994.** LMTO Yöntemiyle Enerji Band Hesabı ve Uygulamaları. A. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
- Velisavljevic, N., Chesnut, G. N. and Vohra, Y. K. 2002.** Structural and electrical properties of beryllium metal to 66 Gpa studied using designer diamond anvils. Phys. Rev. B, 65 ; 1721071-1721074.
- Vohra, Y. K., Olijnik, H., Grosshans, W. and Holzapfel, W. B. 1981.** Structural phase transitions in yttrium under pressure. Phys.Rev.Letters, 47 ; 1065-167.
- Vohra, Y. K. and Spencer, 2001.** Novel γ phase of Titanium metal at megabar pressures. Phys. Rev. B ;3068-3071.
- von Barth, U. and Hedin, L., 1972.** A local exchange-correlation for the spin polarized case. J. Pyhs. C;5; 1629-1642.
- Vosko, S. H., Wilk, L. and Nusair, M.. 1980.** Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: critical analysis. Can. J. Phys. 58; 1200-1211.

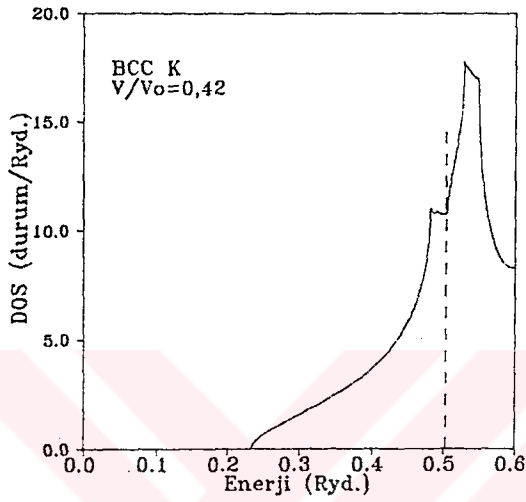
- Wang, F. M. and Ingalls, R. 1998.** Iron bcc-hcp transition: local structure from x-ray-absorption fine structure. *Phys.Rev.B*, 57 ; 5647-5654.
- Wigner, E. 1934.** On the interaction of electrons in metals, *Phys. Rev.* ,46 ; 1002-1011.
- Xia, H., Parthasarathy, G., Luo, H., Vohra, Y. K. and Ruoff, A. L. 1990.** Crystal structures of group IVa metals at ultrahigh pressures. *Phys.Rev.B*, 42 ; 6736-6738.
- Zhao, Y. C., Porsch, F. and Holzappel, W. B. 1996.** Evidence for the occurrence of a prototype structure in Sc under pressure. *Phys.Rev.B*, 54 ; 9715-9720.

EKLER:

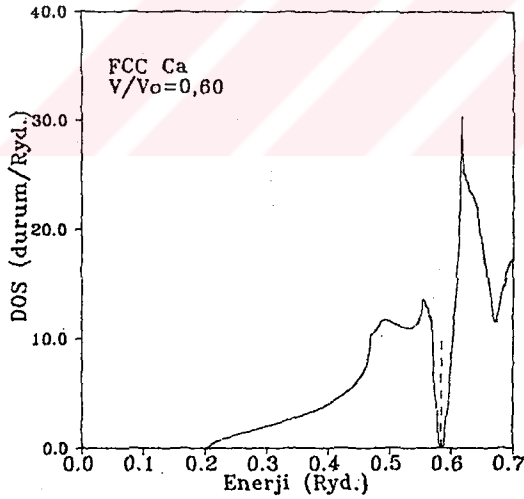
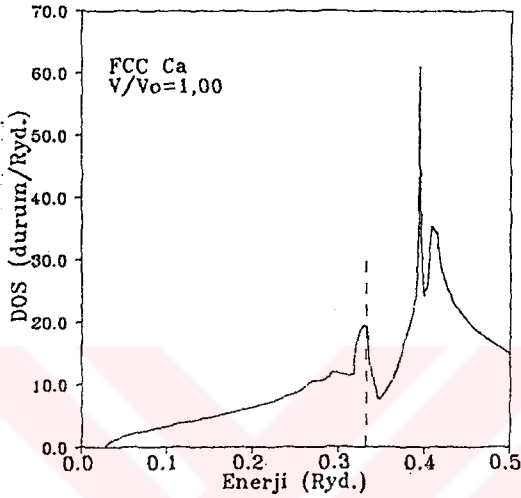
Ek 1. Potasyum için LPM formalizminde elde edilen durum yoğunluğunun (DOS) basınçla değişimi



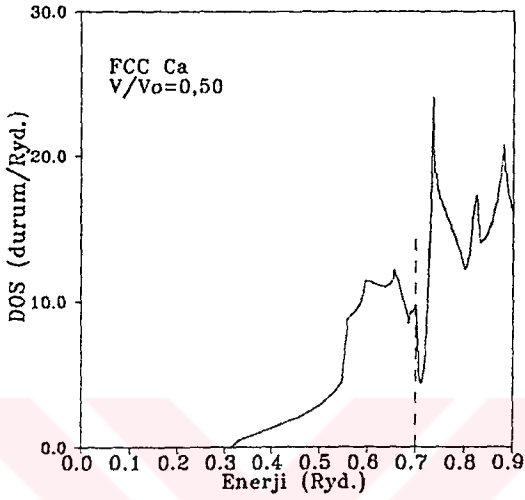
Ek 1. (devamı)



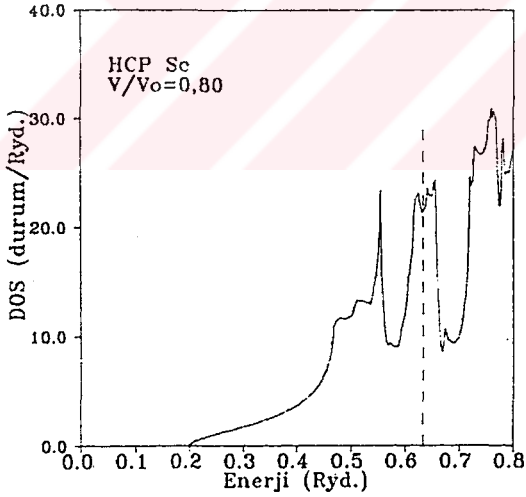
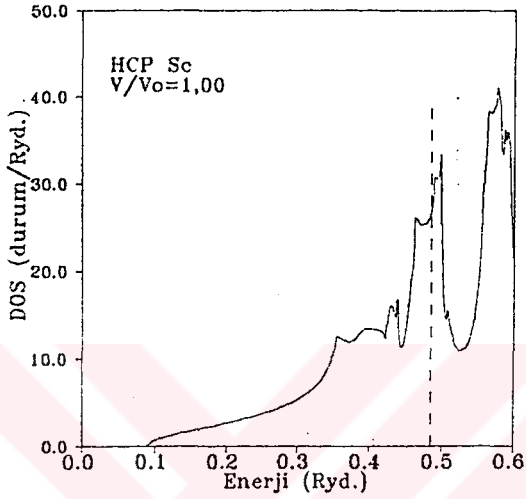
Ek 2. Kalsiyum için LPM formalizminde elde edilen durum yoğunluğunun (DOS) basınçla değişimi



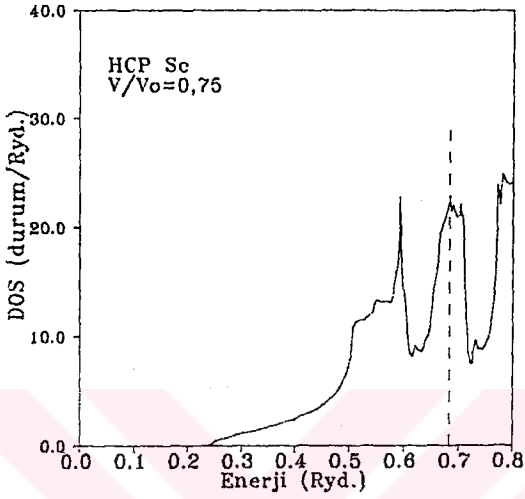
Ek 2. (devamı)



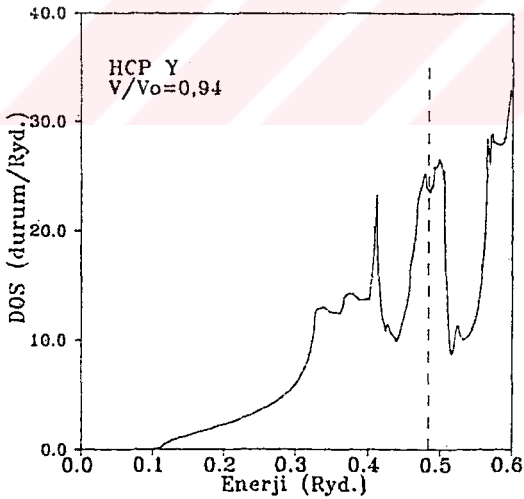
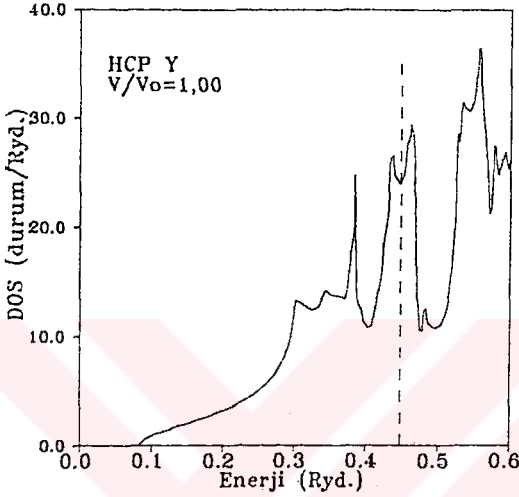
Ek 3. Skandiyum için LPM formalizminde elde edilen durum yoğunluğunun (DOS) basınçla değişimi



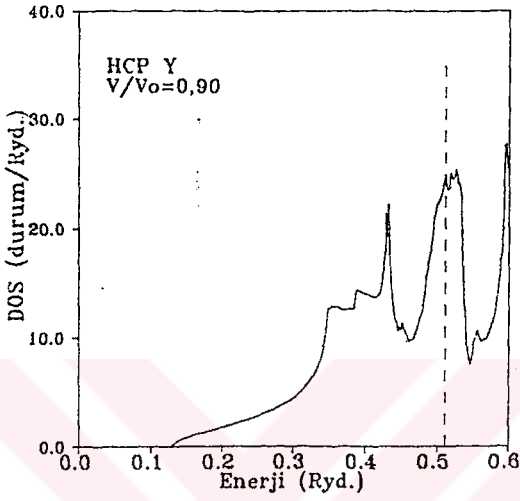
Ek 3. (devamı)



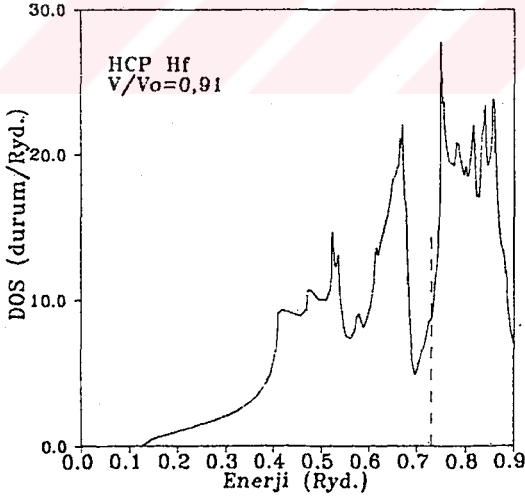
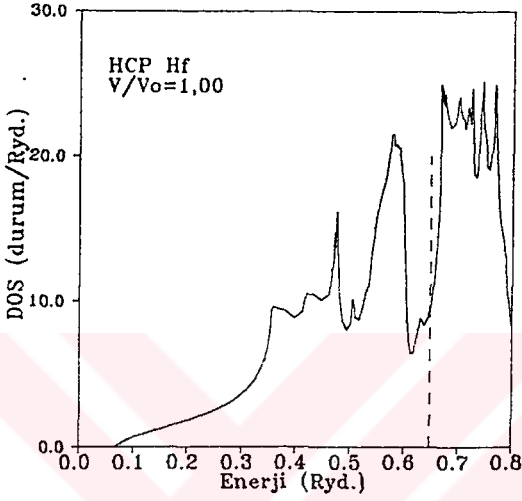
Ek 4. İtiryum için LPM formalizminde elde edilen durum yoğunluğunun (DOS) basınçla değişimi



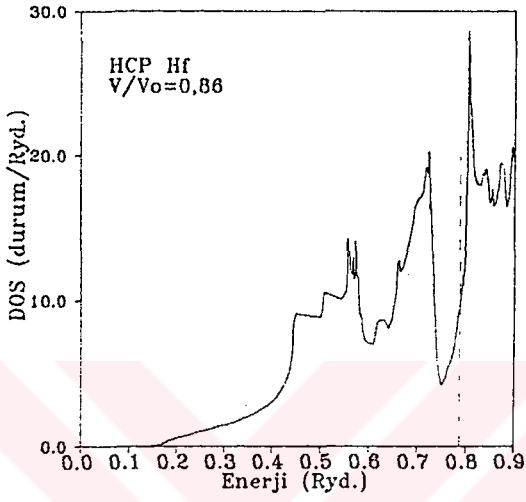
Ek 4. (devamı)



Ek 5. Hafniyum için LPM formalizminde elde edilen durum yoğunluğunun (DOS) basınçla değişimini



Ek 5. (devamı)



ÖZGEÇMİŞ

1975 yılında Ankara 'da doğdu. İlk orta ve lise eğitimini Ankara'da tamamladı. 1994 yılında girdiği Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Mühendisliği Bölümü 'nden 1998 yılında Fizik Mühendisi ünvanı ile mezun oldu. Aynı sene Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Yüksek Lisans eğitimine başladı ve 2000 yılında tamamladı. 2000 yılından itibaren aynı enstitüde doktora eğitimine devam etmektedir.