



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

FİZİK ANABİLİM DALI

**CeX_2In_4 (X= Pd, Pt) BİLEŞİKLERİNİN YAPISAL,
ELEKTRONİK, MEKANİKSEL ve TİTREŞİMSEL
ÖZELLİKLERİNİN KURAMSAL İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Özgür Deniz KOCAÖZ

**DANIŞMAN
Yrd. Doç. Dr. Hacı ÖZİŞİK**

AKSARAY, 2016



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

FİZİK ANABİLİM DALI

**CeX_2In_4 (X= Pd, Pt) BİLEŞİKLERİNİN YAPISAL,
ELEKTRONİK, MEKANİKSEL ve TİTREŞİMSEL
ÖZELLİKLERİNİN KURAMSAL İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Özgür Deniz KOCAÖZ

DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr. Hacı ÖZİŞİK

AKSARAY, 2016

AKSARAY ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ONAY BELGESİ

Aksaray Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 122310008 numaralı Yüksek Lisans öğrencisi, “Özgür Deniz KOCAÖZ”, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “ CeX_2In_4 (X= Pd, Pt) BİLEŞİKLERİNİN YAPISAL, ELEKTRONİK, MEKANİKSEL ve TİTREŞİMSEL ÖZELLİKLERİNİN KURAMSAL İNCELENMESİ” başlıklı tezini, aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı :	Yrd. Doç. Dr. Hacı ÖZİŞİK
	Aksaray Üniversitesi
Jüri Üyesi :	Doç. Dr. Engin ATEŞER
	Aksaray Üniversitesi
Jüri Üyesi :	Yrd. Doç. Dr. Gökhan SÜRÜCÜ
	Ahi Evran Üniversitesi

Teslim Tarihi: 18 Temmuz 2016

Savunma Tarihi: 08 Ağustos 2016

DOĞRULUK BEYANI

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmayı, bilimsel etik, ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yol ve yardıma başvurmaksızın yazdığımı, yararlandığım eserlerin kaynakçada gösterilenlerden oluştuğunu ve bu eserleri her kullanışımında alıntı yaparak yararlandığımı belirtir; bunu şerefimle doğrularım.

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.

Özgür Deniz KOCAÖZ

ÖNSÖZ

Yoğunluk fonksiyonel teorisi, malzemelerin elektronik yapısını hesaplamak için fizik, kimya ve malzeme biliminde kullanılan oldukça popüler ve çok yönlü bir yaklaşımdır. Özellikle yeni sentezlenen ya da sentezlenmesi muhtemel olan veya fiziksel özellikleri tam olarak bilinmeyen sistemlerin çalışılmasında ön plana çıkmaktadır. Deneysel sistemler de ortam şartları, maliyet ve zaman bir malzemenin özelliklerinin belirlenmesinde kısıtlayıcı unsurlardır. Yoğunluk fonksiyonel teorisi; henüz sentezlenmemiş ve/veya ileride sentezlenebilecek malzemelerin, deneysel olarak incelenebilmesi için gerekli verimli ortam şartlarının hazırlanmasına gerek kalmaksızın, çeşitli fiziksel özelliklerini daha az maliyet ve daha kısa sürede belirlenmesi amacı ile kullanılabilir. Dolayısıyla Yoğunluk fonksiyonel teorisi hem deneysel araştırmaları tamamlayıcı hem de bağımsız uygulamalar için kullanılan bir yöntemdir.

Bu tez çalışmasında henüz yeni sentezlenmiş CePd_2In_4 ve CePt_2In_4 bileşiklerinin yapısal, elektronik, mekanik ve titreşimsel özellikleri kendini kanıtlamış bir metod olan Yoğunluk fonksiyonel teorisi ile incelenmiştir. Bu bileşiklerin çeşitli fiziksel özellikleri önceden belirlenerek deneysel çalışan bilim adamlarına öngörü kazandıracağı düşünülmektedir. Dolayısıyla bu malzemenin kullanım alanlarının belirlenmesinde mühendislere yol gösterici olacaktır.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez aşamasında karşılaştığım tüm zorlukların çözümünde bilgi, görüş ve deneyimlerini esirgemeyen, karşılaştığım zorlukları aşmamda bana cesaret veren, hem akademik alanda hem de kültürel alanda fikirlerini sabırla paylaşan değerli danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Hacı ÖZİŞİK'a en içten duygularıyla teşekkür eder ve saygılarımı sunarım.

Ayrıca Yüksek Lisans eğitimim boyunca bana sürekli yol gösteren Bölüm Başkanımız Sayın Prof. Dr. Engin DELİGÖZ hocama, bana her zaman vakit ayıran Sayın Doç. Dr. Engin ATEŞER hocama ve akademik bilgilerinden istifade ettiğim Sayın Doç. Dr. Havva ÖZİŞİK hocama teşekkür ediyorum.

Ayrıca bugüne kadar eğitim hayatımda katkılarını esirgemeyen başta annem ve babama, bu çalışmanın hazırlanmasında bana sürekli destek olan eşime, kızlarıma ve oğluma teşekkür ediyorum.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ.....	i
TEŞEKKÜR	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ÖZET.....	v
ABSTRACT	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
SİMGELER DİZİNİ	ix
KISALTMALAR DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
2. KUANTUM KİMYASI.....	3
2.1 Metodoloji ve Uygulamaları	3
2.2 Kuantum Kimya Teorisi.....	4
2.2.1 Dalga fonksiyonu temelli yaklaşımlar	4
2.2.2 Yoğunluk fonksiyoneli temelli yaklaşımlar	5
3. YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ.....	6
3.1 Çok Cisim Problemi	6
3.2 Born-Oppenheimer Yaklaşımı	7
3.3 Dalga Fonksiyonları Yaklaşımları	8
3.3.1 Hartree yaklaşımı	8
3.3.2 Hartree Fock yaklaşımı	8
3.4 Yoğunluk Fonksiyonelli Yaklaşımlar	10
3.4.1 Thomas–Fermi modeli	10
3.4.2 Hohenberg ve Kohn	11
4. MATERYAL VE METOT	12
4.1 Paket Program ve Parametreler	12
4.2 Elektronik Özellikler	12
4.3 Mekanik Özellikler.....	13
4.3.1 Mekaniksel kararlılık	16
4.3.2 Polikristal elastik modülleri	16
4.3.3 Hill yaklaşımı	17
4.3.4 Poisson oranı	18
4.3.5 Sertlik	18
4.3.6 Ortalama ses hızı ve Debye sıcaklığı	19
4.3.7 Elastik anizotropi	19
5. BULGULAR VE DEĞERLENDİRME	21
5.1 Yapısal Özellikler.....	21
5.2 Elektronik Özellikler	23
5.3 Mekanik Özellikler.....	27
5.3.1 Elastik sabitleri.....	27
5.3.2 Polikristal özellikler	28

5.3.3 Elastik anizotropi	29
5.3.4 Yönelime bağlı mekanik özellikler	30
5.4 Titreşimsel Özellikler	35
5.4.1 Fonon dağılımı ve fonon durum yoğunluğu.....	35
5.4.2 Termodinamik özellikler	37
6. SONUÇLAR	39
KAYNAKLAR	40
ÖZGEÇMİŞ.....	44



**CeX₂In₄ (X= Pd, Pt) BİLEŞİKLERİNİN YAPISAL, ELEKTRONİK,
MEKANİKSEL ve TİTREŞİMSSEL ÖZELLİKLERİNİN KURAMSAL
İNCELENMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)**

Özgür Deniz KOCAÖZ

**AKSARAY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Temmuz 2016**

ÖZET

Bu tez çalışmasında, CePd₂In₄ ve CePt₂In₄ bileşiklerinin bazı fiziksel özellikleri (yapı, band yapısı, mekanik ve titreşimsel özellikler) ortorombik NdRh₂Sn₄-tipi yapıda ab initio yöntemler kullanılarak kuramsal olarak incelendi. Tahminler için Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi ve Genelleştirilmiş Grandyent Yaklaşımı kullanıldı. Hesaplamalarda elektron spin etkileri de göz önünde bulunduruldu. Hesaplanan yapı parametreleri mevcut deneysel veriler ile uyum içinde bulundu. Elektronik hesaplamalar sonucu bileşiklerin manyetik momente sahip iletken karakterde olduğu belirlendi. Mekanik kararlılık şartlarını sağlayan her iki bileşiğin yönelime bağlı polikristal özellikleri de incelendi. Ayrıca, fonon dağılımı ve fonon durum yoğunlukları ile termodinamik özellikler detaylı incelendi.

Anahtar Kelimeler : CePd₂In₄, CePt₂In₄, ab-initio, elektronik özellikler, fononlar
Sayfa Adedi : 43
Tez Yöneticisi : Yrd. Doç. Dr. Hacı ÖZİŞİK

**THE THEORITICAL INVESTIGATION ON STRUCTURAL, ELECTRONIC,
MECHANICAL AND VIBRATIONAL PROPERTIES OF CeX_2In_4 (X= Pd, Pt)
COMPOUNDS
(M.Sc. Thesis)**

Özgür Deniz KOCAÖZ

**AKSARAY UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
July 2016**

ABSTRACT

In this thesis study, the ab initio methods performed to search some of the physical properties (structure, band structure, mechanical and vibrational properties) of CePd_2In_4 and CePt_2In_4 compounds in orthorhombic NdRh_2Sn_4 -type structure. Density functional theory and the Generalized gradient approximation were used for predictions. The electron spin effects were also taken into consideration in the calculations. The calculated structure parameters were in good agreement with the available experimental data. The electronic calculations show that the compounds have a magnetic moment and conductor nature. The orientational dependence of polycrystalline properties were also investigated where the both compounds provides the mechanical stability criteria. Also, the phonon dispersion, the phonon density of states and the thermodynamic properties were examined in detail.

Keywords : CePd_2In_4 , CePt_2In_4 , ab-initio, electronic properties, phonons
Number of pages : 43
Adviser : Asst. Prof. Dr. Hacı ÖZİŞİK

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 4.1: a) yalıtkan, b) yarıiletken c) metal band diyagramları	13
Şekil 4.2: Zor tensörünün yönelimleri	14
Şekil 4.3: a) Young modülü, b) bulk modülü, c) kesme modülü d) Poisson oranı şematik gösterimleri [43].	18
Şekil 5.1: CePd ₂ In ₄ bileşiğinin NdRh ₂ Sn ₄ -tipi yapıda birim hücre görünümü.....	21
Şekil 5.2: Ortorombik <i>Pnma</i> yapılar için Brillion Bölgesi	23
Şekil 5.3: CePd ₂ In ₄ bileşiğinin NdRh ₂ Sn ₄ -tipi yapıda hesaplanan elektronik band yapısı	24
Şekil 5.4: CePt ₂ In ₄ bileşiğinin NdRh ₂ Sn ₄ -tipi yapıda hesaplanan elektronik band yapısı	25
Şekil 5.5: CePd ₂ In ₄ bileşiğinin NdRh ₂ Sn ₄ -tipi yapıda hesaplanan durum yoğunluğu eğrisi.....	25
Şekil 5.6: CePt ₂ In ₄ bileşiğinin NdRh ₂ Sn ₄ -tipi yapıda hesaplanan durum yoğunluğu eğrisi.....	26
Şekil 5.7: CePd ₂ In ₄ bileşiğinin (010) yüzeyinde yük yoğunluğu grafiği.....	26
Şekil 5.8: CePt ₂ In ₄ bileşiğinin (010) yüzeyinde yük yoğunluğu grafiği	27
Şekil 5.9: a) CePd ₂ In ₄ b) CePt ₂ In ₄ bileşiklerinin xy, xz ve yz düzlemlerinde hesaplanan Young modülünün yönelime bağlı değişimleri	32
Şekil 5.10: a) CePd ₂ In ₄ b) CePt ₂ In ₄ bileşiklerinin xy, xz ve yz düzlemlerinde hesaplanan sıkışabilirliklerinin yönelime bağlı değişimleri.....	33
Şekil 5.11: a) CePd ₂ In ₄ ve b) CePt ₂ In ₄ bileşiklerinin xy, xz ve yz düzlemlerinde hesaplanan kesme modülünün yönelime bağlı değişimleri	34
Şekil 5.12: CePd ₂ In ₄ bileşiğinin fonon dağınımı ve fonon durum yoğunluğu eğrileri	35
Şekil 5.13: CePt ₂ In ₄ bileşiğinin fonon dağınımı ve fonon durum yoğunluğu eğrileri	36
Şekil 5.14: CePd ₂ In ₄ bileşiğinin sıcaklığa bağlı hesaplanan termodinamik özellikleri.....	38
Şekil 5.15: CePt ₂ In ₄ bileşiğinin sıcaklığa bağlı hesaplanan termodinamik özellikleri.....	38

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 5.1: CePd ₂ In ₄ bileşiği için hesaplanan temel durum örgü sabitleri (a, b, c; Å), hacim (V ₀ , Å ³) ve deneysel değerler.....	22
Çizelge 5.2: CePd ₂ In ₄ bileşiği için hesaplanan temel durum atomik örgü koordinatları (x/a, y/b, z/c) ve deneysel değerler. Tüm koordinatlar 4c (x, ¼, z) Wyckoff konumundadır.....	22
Çizelge 5.3: CePt ₂ In ₄ bileşiği için hesaplanan temel durum atomik örgü koordinatları (x/a, y/b, z/c) ve deneysel değerler. Tüm koordinatlar 4c (x, ¼, z) Wyckoff konumundadır.....	22
Çizelge 5.4: Band hesabında kullanılan ortorombik Pnma uzay grubu için yüksek simetri noktalarının koordinatları	24
Çizelge 5.5: CeX ₂ In ₄ (X=Pd, Pt) bileşiklerinin hesaplanan ikinci dereceden elastik sabitleri (C _{ij} , GPa)	27
Çizelge 5.6: CeX ₂ In ₄ (X=Pd, Pt) bileşiklerinin hesaplanan polikristal elastik modülleri; bulk modülü (B, GPa), kesme modülü (G, GPa), Young modülü (E, GPa), Poisson oranı (ν), Vicker Sertliği (H _v , GPa), Debye sıcaklığı (Θ _D , K), boyuna, enine ve ortalama ses hızları (v _l , v _t , v _m , m/s)	28
Çizelge 5.7: CeX ₂ In ₄ (X=Pd, Pt) bileşiklerinin hesaplanan anizotropi faktörleri (A ₁ , A ₂ , A ₃), bulk ve kayma modüllerinin anizotropik % değerleri (A _B , A _G) ve evrensel anizotropi katsayısı (A ^U)	30

SİMGELER DİZİNİ

A	Anizotropi
A_B	Hacim modülünün elastik anizotropi yüzdesi
A_G	Kayma modülünün elastik anizotropi yüzdesi
A^U	Elastik anizotropi indeksi
B	Bulk modülü
B_R	Bulk modülünün Reuss alt sınırı
B_V	Bulk modülünün Voigt üst sınırı
C_{ij}	İkinci dereceden elastik sabitler
E	Young modülü
G	Shear modülü
G_R	Shear modülünün Reuss alt sınırı
G_V	Shear modülünün Voigt üst sınırı
H_V	Vicker sertlik değeri
k	Boltzman sabiti
θ_l	Boyuna ses hızı
θ_m	Ortalama ses hızı
θ_t	Enine ses hızı
V	Hacim
ρ	Yoğunluk
ν	Poisson oranı
θ_D	Debye sıcaklığı

KISALTMALAR DİZİNİ

DFT	Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi
GGA	Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı
HF	Ağır Fermiyon
H-F	Hartree-Fock
LDA	Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
PAW	İzdüşümsel Birleştirilmiş Dalga
PBE	Perdew Burke Ernzerhof
RVH	Reuss-Voigt-Hill yaklaşımı
QCP	Kuantum kritik noktası
VASP	Vienna Ab initio Simulation Package

1. GİRİŞ

Seryum (Cerium, Ce) içeren intermetalik bileşikler ilginç elektriksel ve manyetik özellikler sergilemektedir [1]. Bunlardan bazıları 4f elektronları ile iletim bandlarının hibritizasyonuna bağlı orta seviye valans, ağır fermiyon davranışı, manyetiklik düzeyi, Kondo etkileşimleri olarak sayılabilir [1, 2]. Son yıllarda yapılan araştırmalardan, bu bileşiklerin Kuantum Kritik Nokta (QCP) davranışı da sergiledikleri bilinmektedir. Bu durumda mutlak sıcaklıkta malzemede faz değişimi gözlenmekte ve elektronların manyetik durumlarına bağlı olarak kuantum kritik dalgalanmalar sebebiyle malzeme yüksek sıcaklıklarda değişik fiziksel özellikler (dirençte non-Fermi sıvı tepkisi, elektronun etkin kütlesinin büyümesi, v.b.) sergilemektedir [3]. *f*-bloğu metallerinin *p*-bloğu metallerine göre temel manyetik durumları Kristal Alan Etkisinden (CEF) daha fazla etkilendiği bilinmektedir [4]. Bu nedenle, Ce içeren bileşiklerin düşük sıcaklık elektriksel iletkenlikleri ilgi odağı olmaktadır.

Bu bileşiklerin genel formu $Ce_xT_yX_z$ (T: 3d, 4d ve 5d geçiş metal elementleri, X: *p*-bloğu elementleri) şeklindedir. Literatürde en sık çalışılan formu ise $Ce_mT_nIn_{3m+2n}$ şeklinde olanlarıdır. Bunun da nedeni, bu ailedeki değişik bileşiklerin benzer örgü yapısına sahip olmalarına rağmen önemli ölçüde farklı temel durum sergilemeleridir [5]. Ce-(Pd, Pt)-In elementlerinin faz diyagramında bilinen bazı yapılar şunlardır: CePdIn (Fe_2P -tipi), CePdIn₂ (Re_3B -tipi), CePd₂In ($GdPt_2Sn$ -tipi), Ce₈Pd₂₄In ($Ce_8Pd_{24}Sn$ -tipi) [1-2, 6-10]. Ce-Pd-In sisteminin bilinen ilk elemanı, düşük sıcaklıkta ağır fermiyon (AF) davranışı ile birlikte baskın Kondo özelliği sergileyen ve yaygın olarak çalışılmış olan 1:1:1 sitokiyometriye sahip CePdIn bileşiğidir [2]. Buna benzer davranışları Ce₈Pd₂₄In bileşiğinin de sergilediği bilinmektedir [2, 9]. Ayrıca, CePd₂In and CePdIn₂ bileşiklerinin 1,23 K ve 10 K sıcaklıkta anti-ferromanyetik ve ferromanyetik özellik sergiledikleri Ijiri ile Bianchi ve ark. tarafından gözlenmiştir [7, 11]. Infrared ve ultrahızlı pompa sensör ölçümleri CePt₂In₇ bileşiğinin ağır fermiyon (AF) özelliği sergilediğini göstermiştir [5]. Custers ve ark. (2016) hidrostatik basınç altında termodinamik ve taşınım

özelliklerini inceledikleri $\text{Ce}_3\text{PtIn}_{11}$ bileşiğinin kuantum kritiksel davranış ve süperiletken özellikleri olduğunu gözlemlediler [12]. $\text{Ce}_6\text{Pd}_{12}\text{In}_5$ bileşiğinde kristal-elektrik alan etkisinin (CEF) bileşiğin temel manyetik durumunda etkili bir rol oynadığı ve düşük sıcaklık manyetik alınganlığını ve elektriksel iletkenliğini etkilediği görülmüştür [13]. EV-GGA yöntemi kullanarak yapılan çalışmada $\text{Ce}_3\text{PdIn}_{11}$ ve $\text{Ce}_5\text{Pd}_2\text{In}_{19}$ bileşiklerinin metalik karakterde olduğu ve oda sıcaklığında termoelektrik özellik gösterdiği belirlenmiştir [14].

Nesterenko ve ark. (2004) CePdIn_4 ve CePtIn_4 bileşiklerini ark-eritme tekniği kullanarak sentezlemiş ve kristal yapılarının $Pnma$ uzay grubuna (No: 62, $Z=4$) sahip NdRh_2Sn_4 -tipi ortorombik örgüye sahip olduklarını bulmuşlardır [1]. Daha sonra Tursina ve ark. (2011) REPd_2In_4 ($\text{RE} = \text{La, Ce, Pr, Nd}$) bileşikleri üzerine yaptıkları çalışmada CePd_2In_4 bileşiğinin non-sentrosimetrik $Pmc2_1$ uzay grubunda (No: 26, $Z=10$) olabileceğini belirtmiştir [15].

Bilimsel olarak deneysel ve kuramsal sonuçların uyum içinde olması beklenmektedir. Dolayısıyla yapılan kuramsal çalışmalar ile hesaplanan yapısal parametrelerin uyumlu olması, hesaplanacak elektronik, mekanik ve titreşimsel özelliklerin güvenilirliğini artırmaktadır. Dolayısıyla, deneysel olarak ölçülmesi zahmetli olan bu özelliklerin kuramsal incelenmesi önem arz etmektedir.

Günümüze kadar deneysel olarak sentezlenen Ce-(Pd,Pt)-In bileşenlerinin gözlemlenen yapısal ve manyetik özellikleri dışındaki diğer fiziksel özellikler üzerine çalışmalar sınırlıdır. Bu tez çalışmasında kristal yapısı bilinen CeX_2In_4 ($\text{X}=\text{Pd, Pt}$) bileşiklerinin kuramsal olarak hesaplanan yapısal, mekanik, elektronik ve titreşimsel özellikleri mevcut deneysel verilerle karşılaştırılmış ve daha önce bilinmeyen özellikleri detaylı incelenmiştir. Ayrıca, bileşiklerin polikristal mekanik özelliklerinin yönelime bağlı karakteristikleri incelenerek anizotropileri irdelenmiştir. İncelenen özelliklerin gelecekte yapılacak olan deneysel ve teorik çalışmalar için bir temel teşkil edeceğini beklemekteyiz.

2. KUANTUM KİMYASI

2.1 Metodoloji ve Uygulamaları

Bu tez çalışmasında kullanılan kuantum kimyası temelli kuramsal metotlarla ilgili temel bilgiler bu bölümde verilecektir. Değişik bilim alanlarında kuantum kimyasının farklı yöntem ve uygulamaları bulunmaktadır [16]. Bunlar arasında birleşik küme teorisi (CC) [17], lokalize ikinci dereceden Moller-Plesset pertürbasyon teorisi (MP2) [18], çok referanslı Moller-Plesset teorisi (MRMP2) [19] ve yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) [20] sayılabilir. Her yaklaşımın sonuçlarının doğruluğu, performansı, hedeflediği temel kimyasal özellikler için son yıllarda birçok gelişmeler olmuştur. Bu tez çalışmasında bu yaklaşımlardan yoğunluk fonksiyonel teorisi kullanılmıştır. Bu bölümde bahsedilmeyen diğer yaklaşımlarla ilgili, bizimde sıkça faydalandığımız Friesner'in çalışması incelenir [16].

Geçtiğimiz 30-40 yıl içinde *ab initio* kuantum kimyası fizik, kimya, biyoloji ve malzeme biliminde atom ve moleküllerin ve karmaşık sistemlerin modellenmesinde önemi giderek artan bir araç haline gelmiştir. Bu gelişmelerin temelinde, koordinatları ve elektron sayısı bilinen belli sayıdaki atom çekirdeğinin oluşturduğu iyi tanımlanmış bir sistemin elektronik enerjisi, elektron yoğunluğu ve diğer fiziksel özelliklerini Schrödinger denklemi kullanılarak hesaplayabilen otomize bir yaklaşım arayışı vardır [16]. Hesaplamalı kimya biliminin gelişmesi ile birçok temel bilim alanı için ciddi problemler oluşturan, onlarca hatta yüzlerce atom içeren sistemler için Schrödinger denkleminin yeterince iyi çözümü, bu alanda bir dönüm noktası olmuştur. Hatta bu alandaki çalışmalarından dolayı 1998 yılında Walter Kohn (Yoğunluk fonksiyonel teorisindeki gelişimine katkılarından dolayı) ve John Pople (kuantum kimyasında hesaplamalı yöntemlerin geliştirilmesine katkılarından dolayı) Nobel Ödülü almışlardır [URL-1].

Elektronik Schrödinger denkleminin çözümü temelde bir kuantum çok-cisim problemidir. Bu tip problemlerde hesaplamanın karmaşıklığı elektron sayısı ile üstel olarak artmakta, dolayısıyla çözümü zorlaşmaktadır. Hartree-Fock (HF) teorisi (ortalama alan yaklaşımı) birçok fiziksel özellik için kabul edilebilir sonuç

vermektedir [21]. Fakat elektron korelasyonunun önemli olduğu kimyasal olayları açıklamakta yetersiz kalmaktadır [16]. Sistem büyüklüğüne bağlı olarak elektron korelasyonunun öneminin artması ile bu alanda yapılan geliştirmeler önem kazanmıştır.

Çerçevesi iyi tanımlanmış bir teorik yaklaşımın gerçekleştirilebilmesi için etkin bir kodlama (algoritma) gerekmektedir. Kabul edilebilir verimlilik ve doğrulukta sonuçlar elde edebilmek için hayli gelişmiş yazılımlara ihtiyaç duyulur. Kompleks sistemlerin pratik çözümlenmesinde sistem boyutu (atom sayısı) önem arz etmektedir. Önde gelen kuantum kimyası programları (VASP, Siesta, Ab-init, Wien2k, vb.), artan sistem boyutu ile hesaplama performansını artırmak için milyonlarca satır kod ve birçok matematiksel algoritmalar içerir.

Yoğun madde fiziğindeki büyük sistemleri tam bir *ab initio* hesaplama yöntemi ile araştırmak oldukça zordur. Fakat sistemin görelî olarak daha küçük bir bölgesi için *ab initio* kuantum kimyası seviyesinde modelleme yapılırken, diğêr kalan kısımlar için daha fazla yaklaşım gerektiren moleküler mekanik (MM) gibi modeller uygulanabilir. Kuantum mekaniksel ve öz uyumlu alan yaklaşımları gibi kuantum kimyasal yöntemlerin birlikte kullanılmasıyla teknolojik öneme sahip birçok karmaşık moleküler yapıların gerçeğê yakın modellenmesi ve çözümlenmesi mümkün olmaktadır. Fizik, kimya, biyoloji ve malzeme bilimlerini her yönüyle etkileyen dikkate değêr uygulamaların çoğú son yirmi yıl içerisinde ortaya çıkmıştır.

2.2 Kuantum Kimya Teorisi

Son altmış yılda Elektronik Schrödinger denkleminin çözümü için son derece verimli iki yaklaşım öne çıkmıştır.

2.2.1 Dalga fonksiyonu temelli yaklaşımlar

Bu yaklaşımda, elektronik dalga fonksiyonunu, Slater determinantlarının, orbitallerin ve nümerik olarak parametrize edilen katsayıların bir açılımı olarak alınır. Hartree-Fock teorisi bu tip yaklaşımlar içinde en basitidir. Tek bir determinantın parametrizasyonu olduğundan ve elektron korelasyonunu yok saydığından sınırlı faydası vardır.

H-F teorisinin bu eksiğini gidermek için 3 çeřit korele-dalga fonksiyonundan bahsedebiliriz.

- i. İkinci dereceden Moller-Plesset pertürbasyon teorisi (MP2)
- ii. Çiftlenmiş küme (cluster) temelli yaklaşım. Bu metod çok kullanılan CCSD(T) (tekli, çiftli, üçlü pertürbatif uyarımlar) gelişmiş halidir.
- iii. Çok referanslı pertürbasyon metodu CASPT2 (2. Dereceden tamamen aktif PT)

Her bir yaklaşım elektron sayısı bakımından farklı skalalara sahip ve farklı problemlere uygulanabilir.

2.2.2 Yoğunluk fonksiyoneli temelli yaklaşımlar

Hohenberg-Kohn (H-K) yaklaşımının devamı niteliğindedir ve sistemin toplam enerjisini, elektron yoğunluğunun bir fonksiyoneli olarak ele alan yoğunluk fonksiyonel teorisi yaklaşımıdır (DFT). Elektron yoğunluğu 3 koordinata bağlıdır. (N elektron için 3N koordinat). DFT denklemlerini çözmek için gerekli hesaplama gereksinimi Hartree-Fock ile kıyaslanabilir. Diğer taraftan DFT'nin yazılım uyarlanması daha kolay olduğundan ilgi çekmektedir. Ancak bu yaklaşımda, enerjinin fonksiyoneli tam bilinmediğinden, sezgisel yaklaşımlarla oluşturulması gerekir. Kimyasal uygulamalar için başlangıç fonksiyonelleri çok iyi tahmin edilmelidir ki, doğruluk artsın. Genelde bu fonksiyoneller elektron gaz davranışı temellidir. Son otuz yılda tüm periyodik tablo elementlerini kapsayan ve etkili doğrulukta sonuç veren fonksiyoneller geliştirilmiştir (LDA, GGA, vb.).

3. YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ

3.1 Çok Cisim Problemi

Bu problemi açıklamak için sert bir küre düşünelim. Bu küre üzerine etki eden tüm kuvvetler bilinirse kürenin yörüngesi Newton'un hareket kanunlarına göre belirlenebilir. Ancak sisteme ikinci bir küre dahil edildiğinde küreler arasındaki Coulomb etkileşimi sebebiyle küreler birbirlerine bir kuvvet uygular ve yörüngelerini etkilerler. Yani kürelerin hareket yörüngeleri birbirinden bağımsız olmayacaktır. Eğer çok cisim sisteme dahil edilirse yörüngeleri belirlemek için oluşturulacak denklemin çözümü zorlaşacaktır. Bu durum çok cisim problemini oluşturur. Cisimler birbirinden uzaksa etkileşim olmaz ve problem tek cisim durumuna indirgenebilir. Bu sistemin zamana bağlı Schrödinger denklemi:

$$H\psi = E\psi \quad (3.1)$$

ψ Dalga Fonksiyonu, H Hamiltonyen operatörü ve E sistemin toplam enerjisidir. Kristaldeki elektronların ve çekirdeklerin davranışları göz önünde bulundurularak N_e elektron ve N_i çekirdekten oluşan bir sistemin Hamiltonyeni;

$$H = -\sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N_i} \frac{1}{2M_i} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{l=1}^{N_i} \frac{Z_l}{|\vec{r}_i - \vec{R}_l|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>1}^{N_i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{l=1}^{N_i} \sum_{j>1}^{N_i} \frac{Z_l Z_j}{|\vec{R}_l - \vec{R}_j|} \quad (3.2)$$

Burada m_k çekirdeğin kütlesi, Z_k çekirdeklerin atom numarası ve r_i ve R_k ise elektron ve çekirdeğin koordinatlarıdır. Birinci ve ikinci terimler; sırasıyla elektron ve çekirdeğin kinetik enerjileri, üçüncü terim; çekirdek ve elektronlar arasındaki Coulomb çekiminden kaynaklanan enerjidir. Dördüncü terim elektronlar arasındaki ve beşinci terim ise çekirdekler arasındaki Coulomb itme enerjisidir. Yukarıda tanımlanan sistemin taban durumu özellikleri zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin çözümüyle belirlenir:

$$H\psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_l\}) = E\psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_l\}) \quad (3.3)$$

Burada $\psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_l\})$, çok cisimli sistemin dalga fonksiyonu ve E sistemin toplam enerjisidir. Hamiltonyen eşitliğinin karmaşıklığından dolayı çözümü daha basit

yapıya indirgemek için bazı yaklaşımlara ihtiyaç duyulmaktadır. Bu yaklaşımlardan bir tanesi katıhal fiziği ve atom ve molekül fiziğinde yaygın kullanılan Born-Oppenheimer yaklaşımıdır.

3.2 Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Bu yaklaşımda çekirdek kütlesi elektron kütlesinden çok büyük olduğu için çekirdek sabit bir parçacık olarak kabul edilir. Sadece elektronların hareketi hesaba katılır. Bir moleküler sistem için tam Hamiltonyen denklemi aşağıdaki Şekilde verilir.

$$H = T^{el}(r) + T^{çek}(R) + V^{çek-el}(R, r) + V^{el}(r) + V^{çek}(R) \quad (3.4)$$

Çekirdek durağan kabul edildiğinden Hamiltoniyen denkleminde çekirdeklere ait olan kinetik enerji sıfır olur ve çekirdek-çekirdek arası itici potansiyeli temsil eden terim ise çekirdekler arası mesafe değişmez kabul edildiği için bir sabite eşit olacaktır. Başka bir ifadeyle Hamiltoniyen, elektronik Hamiltoniyene dönüşür ve çekirdekle ilgili olan ikinci ve son terim ihmal edilir [URL-2]. Born-Oppenheimer yaklaşımında dalga fonksiyonu aşağıdaki Şekilde ifade edilir.

$$H = -\sum_{i=1}^{Ne} \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^{Ne} \sum_{j>1}^{Ni} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{i=1}^{Ne} \sum_{l=1}^{Ni} \frac{Z_l}{|\vec{r}_i - \vec{R}_l|} \quad (3.5)$$

Bu denklem N_e tane elektronun, N_i tane çekirdeğin alanında hareketini tanımlayan elektronik Hamiltonyen ifadesine dönüşür.

$$\Psi_e = \Psi_e(r, R) \quad (3.6)$$

$$\varepsilon_e = \varepsilon_e(R) \quad (3.7)$$

Ψ_e elektronların hareketini, ε_e ise elektronların enerjisini gösterir. $\Psi_e(\{\vec{r}_i, \{\vec{R}_k\})$ elektronik dalga fonksiyonunun $X(\{\vec{R}_k\})$ nükleer dalga fonksiyonudur. Nükleer enerjide dahil edildiğinde toplam enerji

$$\varepsilon_{tot}(R) = \varepsilon_e(R) + \sum_{\alpha=1}^{Ni} \sum_{\beta>\alpha}^{Ni} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \quad (3.8)$$

formülüyle hesaplanır. Born Oppenheimer yaklaşımında problem, belirli bir potansiyel içinde hareket eden elektronlar denkleminde indirgenmiştir. Bu yaklaşımda, çekirdeğin sabit bir potansiyel enerji yüzeyiyle etkileşimi olduğunu kabul etmesinden dolayı, bir başka ifadeyle elektron ve çekirdek hareketi birbirinden ayrılmadığında geçersizdir.

3.3 Dalga Fonksiyonları Yaklaşımları

3.3.1 Hartree yaklaşımı

Hartree çözülmesi mümkün olmayan elektronik Schrödinger denklemini basitleştirmek için bir metot ileri sürdü. Bu metoda göre çok-cisim dalga fonksiyonlarının formu hakkında bir varsayım yaparak çok cisim fonksiyonlarını tek dalga fonksiyonlarının bir seti olarak üretmiştir [22]. Hartree yaklaşımında elektronlarının hareketinin ayrılması esas alınmıştır. N -elektronlu bir sistemde N -tane denklem vardır. N tek-elektron dalga fonksiyonlarının her biri, çarpım şeklinde çok-elektron dalga fonksiyonunu oluşturur.

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) = \prod_{i=1}^N \psi_i(r_i) \quad (3.9)$$

Hartree yaklaşımı, kristal içindeki elektronlar için yaklaşık olarak tek parçacık dalga fonksiyonlarını hesaplamamıza izin verir ve böylece ilgili özellikler de hesaplanabilir. Fakat Hartree yaklaşımı; nötral homojen bir sistemde katı içindeki elektronları tutan bağlanma enerjileri olamayacağını ifade ettiğinden iyi sonuçlar vermez. Aynı zamanda bu ifade elektronları katılardan koparmak için, onlara sonlu bir enerji verilmesi gerektiğini ispat eden deneysel bulgulara ters düşer. Hartree yaklaşımında değiş-tokuş ve korelasyon etkileri hesaba katılmadığı için günümüzde çok az kullanılmaktadır.

3.3.2 Hartree Fock yaklaşımı

Hartree-Fock yaklaşımı ise antisimetrik dalga fonksiyonlarını kullanarak tek-elektron dalga fonksiyonlarından, çok-elektron dalga fonksiyonunu Hartree yaklaşımından daha iyi ifade etti. Bu yaklaşımda dalga fonksiyonu, Hartree dalga fonksiyonundan daha karmaşıktır. Fakat bu fonksiyon Slater determinantı ile tanımlanabilir [23].

$$D(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \begin{bmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_1(\vec{r}_2) & \dots & \psi_1(\vec{r}_N) \\ \psi_2(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \psi_2(\vec{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\vec{r}_1) & \psi_N(\vec{r}_2) & \dots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{bmatrix} \quad (3.10)$$

Burada $\psi_i(r_j)$ tek elektron dalga fonksiyonudur. Satırlar bir elektronun farklı orbitallerde bulunma olasılığını, sütunlar ise bir orbitalde farklı elektronların bulunma olasılığını gösterir. Determinantta iki satırın yer değiştirmesi durumunda determinantın işareti değişir. Bu durum dalga fonksiyonunun anti simetrikliğine karşılık gelir. İki tane özdeş sütun varsa determinantın değeri sıfır olur. Bu durum

Pauli dışlama ilkesine karşılık gelir. Çoğu uygulamada işlemi basitleştirmek için, Slater determinantının sol üst köşesinden sağ alt köşesine uzanan köşegen elemanları kullanılır [URL-3].

Burada bir elektronla, ortalama elektron yoğunluğu arasındaki Coulomb etkileşimini tanımlayan Hartree potansiyeli vardır. Pauli dışarlama ilkesiyle ilgili olan ve elektronlara etki eden bu potansiyele değiş-tokuş potansiyeli adı verilir. Bu potansiyel aynı zamanda yüksüz bir potansiyel içinde elektronların bağlanma enerjisine katkıda bulunur. Değiş-tokuş etkisi hesaba katıldığı için Hartree teorisinin başlıca yetersizliği düzeltilmiş olur. Hartree-Fock potansiyeli;

$$V_H(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3r' \quad (3.11)$$

Tek elektron dalga fonksiyonunu kullanan Slater determinantı kullanması, varyasyonel olması ve toplam enerjiyi minimize eden bir deneme dalga fonksiyonu kullanması bu yöntemin avantajlarıdır. Ancak Hartree-Fock metodu elektronlar arasındaki ilişkiyi göz önünde bulundurmaz. Bununla birlikte değiş-tokuş teriminin yerel olmaması Hartree-Fock denkleminin çözümünü çok zor bir hale getirmektedir ve hesaplanması yoğunluk fonksiyoneli teorisine göre oldukça uzundur [24].

Yukarıdaki iki metot katı içindeki elektronların çok cisim problemini çözmede başarılı olmasalar da iki önemli fiziksel işlemi (değiş-tokuş ve korelasyon) açıklamışlardır [24].

Hartree-Fock metodu, çok elektronlu sistemlerin temel hal enerjilerini hesaplanmasında ve sisteme ait dalga fonksiyonlarının belirlenmesinde başarılı bir metod olmasına rağmen bir takım eksiklikleri de vardır. Hartree Fock metodunda N elektronlu bir sistemde herhangi bir elektronun kendisi dışındaki N-1 tane elektrondan kaynaklanan ortalama bir potansiyelle etkileştiği düşünülerek elektronik potansiyel enerjisi yazılmaktadır. Bu durumda elektronların anlık pozisyonları dikkate alınmaktadır. Gerçek durumda elektronlar birbirini itmekte ve birbirinden uzaklaşmak istemektedir. Dolayısıyla bir elektronun uzayda diğer elektronlara yakın olduğu noktalardaki bulunma olasılıkları daha küçük olacaktır. Bu etki Coulomb korelasyonu şeklinde ifade edilmektedir.

HF metodunda elektron-elektron etkileşmelerinde korelasyon etkileri dikkate alınmadığı için elektronlar arasındaki etkileşim potansiyel enerjisi gerçek enerjiden bir miktar fazla olmakta buna bağlı olarak da HF enerjisi gerçek toplam enerjiye bir üst limit oluşturmaktadır. Bir sistemin göreceli olmayan tam enerjisi (ϵ_0) ile Hartree

Fock metoduyla elde edilen enerjisi (E_0) arasındaki farka korelasyon enerjisi (E_c) denir ($E_c = E_0 - E_0$).

HF metodunda dikkate alınan elektronlar arasındaki ortalama etkileşmeler, elektron-elektron etkileşmesinde en baskın etkileşme olduğundan enerji hesaplamalarında korelasyon enerjisinin değeri çok fazla değildir. Hatta HF enerjisine katkısının çok küçük olduğu da söylenebilir. Elektron korelasyon etkilerinin enerjiye katkısı çok az olmakla birlikte diğer moleküler özelliklerin hesaplanmasında çok büyük bir öneme sahiptirler.

Hartree-Fock enerjisi, Hartree enerjisine ilave bir terim ile

$$E^{HF} = E^H + E^{ex} \quad (3.12)$$

3.4 Yoğunluk Fonksiyonelli Yaklaşımlar

Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (Density Functional Theory (DFT)), elektron korelasyon problemine alternatif bir yaklaşım sunar. HF metoduyla DFT metodlarının çok elektronlu sistemlere bakış açıları arasında farklılıklar vardır. N elektronlu bir sistemde DFT, HF metodunda olduğu gibi bireysel olarak elektronların hareketleriyle ilgilenmez. DFT uzayın herhangi bir noktasında lokalize olmuş elektron yoğunluklarıyla ilgilenir. HF metodunda sisteme ait dalga fonksiyonlarının yerini, DFT de sistemin elektron yoğunluk fonksiyonelleri almaktadır.

3.4.1 Thomas–Fermi modeli

Hartree ve Hartree-Fock yöntemlerinin ortaya çıktığı yıllarda, çok elektron probleminin çözümü için bir öneri de Thomas (1927) ve Fermi'den (1928) gelmiştir. Thomas- Fermi teorisinde başlangıç noktası çok-elektron dalga fonksiyonu değil de elektron yoğunluğuydu ve atomun temel durum enerjisi bu yoğunluğun atomun kinetik enerjisinin bir fonksiyonu olarak ele almasıyla çözülmüştür. 1930 yılında ise Dirac bu teoriye değişim terimini ve korelasyon etkilerini eklemiştir. Thomas-Fermi yoğunluk fonksiyonel teorisinde bir elektronun çekirdeklerin ve diğer elektronların oluşturduğu ortalama bir dış potansiyelde bulunduğunu ve sistemin yoğunluğunun sistemin her yerinde aynı olduğu kabul edilir.

Bu yaklaşıma göre elektronların birbirinden bağımsız ve aralarında sadece elektrostatik etkileşim olduğu varsayılır. Etkileşen N sayıdaki çok parçacıklar sistemi için Schrödinger denkleminin çözümü, dalga fonksiyonu yaklaşımında $3N$ bağımsız

değişkene bağlı iken, bu yaklaşımda sistemin sabit bir ortalama n yoğunluğu kullanıldığında sadece 3 değişkene bağlı bir çözümleme getirmiştir. Böylece elektronik yapı hesaplamalarında büyük kolaylık sağlamıştır. Teorinin bugünkü kullanılmakta olan modern anlamdaki matematik formülasyonu 1964 yılında Hohenberg ve Kohn tarafından yapılmıştır. Thomas-Fermi teoremi, Hartree-Fock teorisine göre öngörülen bir atomun değiş-tokuş enerjisi dikkate alınmadığı için doğruluğu sınırlıdır.

$$E^{TF}[\rho(\vec{r})] = \frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + C_k \int \rho^{5/3}(\vec{r}) + \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r} \quad (3.13)$$

İlk terim elektron-elektron etkileşim enerjisi, ikinci terim homojen elektron gazı için kinetik enerji yoğunluk fonksiyoneli, son terim ise iyon-elektron arasındaki elektrostatik çekim enerjisidir. Daha sonra Dirac bu denkleme değiş terimin eklemiş ve denklem

$$E^{TFD}[\rho(\vec{r})] = E[\rho(\vec{r})] - \frac{3}{4}C_e \int \rho^{4/3}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.14)$$

olarak düzeltilmiştir.

3.4.2 Hohenberg ve Kohn

1964 yılında Walter Kohn, P. Hohenberg ile yapmış olduğu bir çalışmada çekirdek durağan kabul edilerek dalga fonksiyonları, çekirdek dışında kalan ve çekirdeğin oluşturduğu dış potansiyel etkisindeki elektronlara göre açıklanmıştır. İki temel görüş ortaya konulmuştur. Birincisinde; Schrodinger denkleminde elde edilen taban-durum enerjisi çok cisimli dalga fonksiyonunun temel bir değişken olarak alınmasının yerine elektron yoğunluğunu temel bir değişken almıştır. İkinci teorem ise elektron yoğunluğu; Schrödinger denkleminin tam çözümüne karşılık gelen toplam fonksiyonelin enerjisini minimize eden elektron yoğunluğu olarak alınmıştır.

4. MATERYAL VE METOT

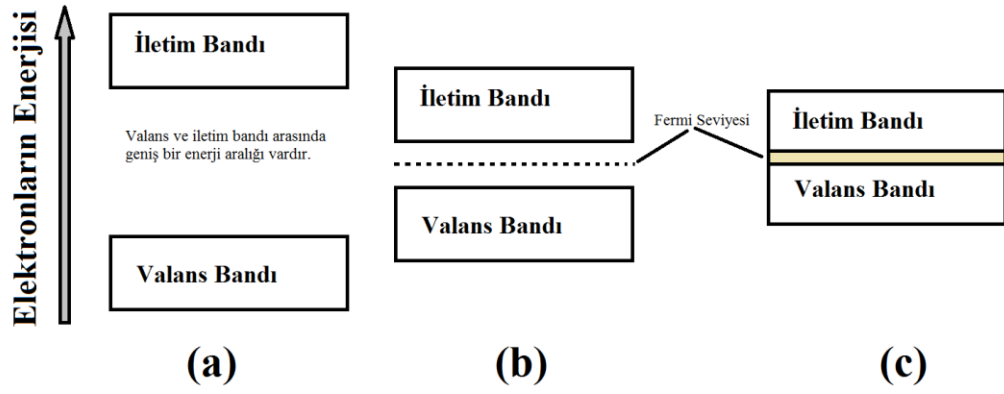
4.1 Paket Program ve Parametreler

Bu tez çalışmasında, CePd_2In_4 ve CePt_2In_4 bileşiklerinin bazı fiziksel özellikleri (kristal yapı, band yapısı, mekanik ve titreşimsel özellikler) *ab initio* yöntemler kullanılarak kuramsal olarak incelendi. Bu çalışmada kullandığımız Yoğunluk Fonksiyoneli teorisi, yoğun madde fiziği ve malzeme bilimi araştırmalarında kendisini ispatlamış bir kuramsal yöntemdir ve birçok bilimsel tez ve makale çalışmalarında başarıyla kullanılmıştır [25-28]. Hesaplamalar için Genelleştirilmiş Gradyant yaklaşımı (GGA) temel alındı ve değiş-tokuş korelasyon etkisi Perdew-Burke-Enzerhof (PBE) parametrizasyonu kullanılarak hesaplamalara eklendi [29-30]. Elektron-iyon etkileşimi için ise PAW pseudo-potansiyel (sözde-potansiyel) yaklaşımı kullanıldı [31-32]. Kuramsal hesaplamalarda bu yöntemlerin tamamını içeren Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) paket yazılımı kullanıldı [33-36].

Hesaplamalar için gerekli k-grid Monkhorst-Pack metodu kullanılarak üretildi [37]. $0.15 \text{ \AA}^{-1}$ k-noktası aralığına denk gelen atom başına en az 1000 noktanın ele alındığı $2 \times 8 \times 4$ k-grid kullanıldı. Enerji kesilim değeri olarak ise 500 eV kullanıldı.

4.2 Elektronik Özellikler

İletken, yalıtkan ve yarı iletkenlerin aralarındaki farkı anlamamanın yollarından biri de malzemedeki elektronların enerji düzeylerini görselleştirmektir. Serbest atom durumundan (elektronlar kesikli enerji seviyelerine sahip) farklı olarak, girilebilir enerji durumları bandları oluşturur. İletim mekanizmasında, iletim bandında elektron olup olmaması çok önemlidir. Yalıtkanlarda valans elektronları iletim bandından geniş bir band aralığı ile ayrılır (Şekil 4.1a). Metal gibi iletkenlerde ise valans ve iletim bandları çakışırlar (Şekil 4.1c). Yarı iletkenlerde valans ile iletim bandı arasında termal ya da diğer uyarıcılarla kolayca aşılabilir küçük bir band aralığı vardır (Şekil 4.1c). Öyleki bu küçük band aralığına sahip sistemlerde az bir katkılama ile malzemenin iletkenliği büyük ölçüde artabilir.



Şekil 4.1: a) yalıtkan, b) yarıiletken c) metal band diyagramları.

Fermi seviyesi band teorisinde önemli bir parametredir. Fermi seviyesi; düşük sıcaklıklarda girilebilir elektron enerji seviyelerinin en üst düzeyidir. Fermi seviyesinin iletim bandı ile ilişkili olarak pozisyonu elektriksel özelliklerinin belirlenmesinde önemli bir faktördür. Düşük sıcaklıklarda, elektron enerji seviyeleri Fermi seviyesine kadar doludur. Yalıtkan ve yarıiletkenlerde, Fermi seviyesi band aralığının içinde kaldığından dış yörüngedeki elektronlar elektrik alana tepki olarak malzeme boyunca serbestçe hareket edemezler (Şekil 4.1a-b). Silikon ve Germanyum gibi saf yarıiletkenlerde Fermi seviyesi tam olarak band aralığının ortasında bulunur. 0 K'da iletim yok iken, artan sıcaklık ile belli sayıda elektron iletim bandına geçer ve bir miktar akımı sağlar. Metallerde ise valans elektronlar malzeme içinde serbestçe dolaşabildiğinden elektriği iyi iletirler.

4.3 Mekanik Özellikler

Kristal malzemelerin elastik sabitlerinin hesaplanmasında temel olarak kullanılan iki yöntem vardır. Bunlar hacim korunumu ve zor-zorlanma yöntemleridir [38].

Malzemelerin deformasyon (uygulanan kuvvete verdikleri tepki, değişim, ...) özellikleri, polikristal malzemeleri oluşturan bileşenlerin elastik özelliklerine bağlıdır. Özel olarak, bir malzeme boyunca ilerleyen ortam dalgalarının hızı, tamamen bu malzemenin elastiklik sabitlerinin yoğunluğuna oranına bağlıdır.

Birim alana uygulanan kuvvete stres (zor) denir ve σ sembolü ile temsil edilir. Bu stresin sonucu malzemede oluşan değişime de zorlanma (strain) denir ve ϵ ile temsil edilir.

Bir sisteme, herhangi bir harici kuvvet (zor) uygulandığında sonuç bir zorlanmadır. Benzer şekilde, bir sistem bir şekilde gerildiği (zorlandığı) zaman, sistem üzerinde stres meydana gelir. Basit bir örnek olarak; jöle ezilmek istendiğinde dağılmaya başlayacak, bırakıldığında ise eski formuna geri dönecektir. Bir elastik modülü basitçe stresin ilgili zorlanmaya oranıdır ($M = \sigma/\epsilon$). Burada M hacim (bulk), kayma (shear) ve Young modülü gibi elastik modüllerinden birini temsil eder. Temel elastik denklemlerini ve bunların fiziksel manalarını vermeye çalışalım.

Elastik bir deformasyon (hidrostatik, kesme, eksensel v.b.) (zor, σ) sonucu bir zorlanma (ϵ) oluşur;

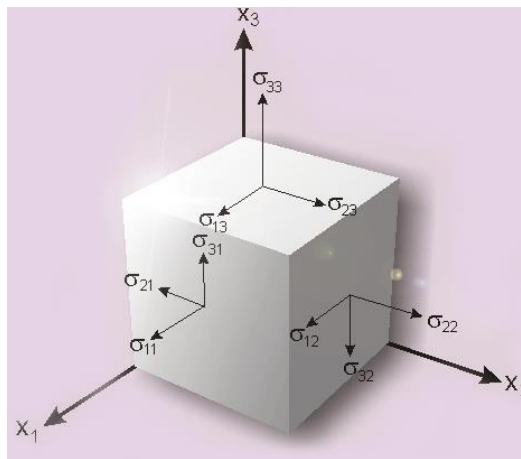
$$\sigma = M\epsilon \quad (4.1)$$

Eğer gerilim hidrostatik ise (diğer bir deyişle kuvvet her yönde eşit uygulanmışsa) zor hidrostatik basınçtır ($\sigma = \Delta P$) ve zorlanma sistemin hacmindeki göreceli değişimin negatiftir ($\epsilon = -\Delta V/V$). Bu durumda elastik modülü hacim modülü veya sıkıştırılabilirlik olarak ifade edilir:

$$\Delta P = -M(\Delta V/V), \quad M = B = -V(\Delta P/\Delta V) \quad (4.2)$$

Zor (σ) hidrostatik olmak zorunda değildir. Her yönde değişik zor uygulanabilir, bu durumda zor tensördür ve Şekil 4.2'deki gibi ifade edilebilir.

$$\sigma_{ij} = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \quad (4.3)$$



Şekil 4.2: Zor tensörünün yönelimleri

Burada σ_{ij} , X_j yönüne dik düzlemde X_i yönünde etki eden zordur ($i=j$ ise eksenel ve $i \neq j$ kesme). Artık zorlanma da 2. dereceden bir tensördür (ε_{ij}).

$$\varepsilon_{kl} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix} \quad (4.4)$$

Bu nedenle elastik modülü ya da elastik sabitleri 4. dereceden bir tensördür (C_{ijkl}).

$$\sigma_{ij} = \sum_{kl} C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (4.5)$$

Zor (σ) ve zorlanma (ε) simetriye bağlıdır dolayısıyla C_{ijkl} kristalin simetrisine bağlıdır. Bundan dolayı Voigt notasyonu kullanılır:

$C_{1111} \Rightarrow C_{11}$ elastik sabiti σ_{11} ve ε_{11} ile,

$C_{1122} \Rightarrow C_{12}$ elastik sabiti σ_{11} ve ε_{22} ile,

$C_{2323} \Rightarrow C_{44}$ elastik sabiti ise σ_{23} ve ε_{23} ile ilişkilidir.

Genel olarak bu notasyon;

- ✓ 11→1
- ✓ 22→2
- ✓ 33→3
- ✓ 23=32→4
- ✓ 13=31→5
- ✓ 12=21→6

şeklinde verilir. Bir kristal için maksimum 21 elastik sabiti vardır.

$$C_{ij} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ & & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ & & & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ & & & & C_{55} & C_{56} \\ & & & & & C_{66} \end{bmatrix} \quad (4.6)$$

Simetriden dolayı $C_{ij}=C_{ji}$ 'dir. Tüm elastik sabitleri nadiren kullanılır. Elastik sabiti sayısının olabildiğince az olması anlaşılabilirliği açısından önemlidir. Bu değer simetriye bağlı olarak kübik kristaller için üç bağımsız elastik sabitine indirgenir.

$C_{11}=C_{22}=C_{33}$ eksenel sıkıştırma modülleri, bir eksen boyunca bir zor (σ_{11}) sonucu oluşan zorlanmayı (ε_{11});

$C_{44}=C_{55}=C_{66}$ kesme modülü, bir yüze uygulanan kayma gerinimi sonucu stresi ε_{23} σ_{23} ;

$C_{12} = C_{13} = C_{23}$ sıkıştırmadaki dilatasyonu, yani bir dik bir eksen boyunca uygulanan gerilme ε_{22} sonucu oluşan aksenal gerilme σ_{11} yi ifade eder. Diğer tüm C_{ij} ler sıfırdır.

4.3.1 Mekaniksel kararlılık

Tek kristal elastik sabitlerinden malzemin kararlılığı hakkında bilgi edinilebilir. Tüm ikinci mertebeden elastik sabitleri pozitif ve Born [39] tarafından belirlenen aşağıdaki şartları sağlıyorsa malzeme mekanik kararlıdır denir.

Kübik yapı için [40]:

$$C_{11} > |C_{12}|, (C_{11} + 2C_{12}) > 0 \quad (4.7)$$

Ortorombik yapı için [41]:

$$[C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})] > 0 \quad (4.8)$$

$$(C_{11} + C_{22} - 2C_{12}) > 0 \quad (4.9)$$

$$(C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0 \quad (4.10)$$

$$(C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) > 0 \quad (4.11)$$

4.3.2 Polikristal elastik modülleri

Tek kristal elastik sabitleri (C_{ij}) polikristal elastik modülleri ile ilişkilendirilir. Mekanik kararlılık şartlarını sağlayan elastik sabitlerinden polikristal malzemelerin etkin bulk ve kayma modüllerinin üst sınırı Voigt (V), alt sınırı ise Reuss (R) tarafından tanımlanır [42-44]. Kübik ve ortorombik kristal yapılar için bu ifadeleri aşağıdaki gibidir [45].

Kübik Yapılar için:

$$C_{ij}^{kübik} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & & & \\ & C_{11} & C_{12} & & & \\ & & C_{11} & & & \\ & & & C_{44} & & \\ & & & & C_{44} & \\ & & & & & C_{44} \end{bmatrix} \quad (4.12)$$

Kesme Modülü:

$$G_v = (C_{11} - C_{12} + 3C_{44})/5 \quad (4.13)$$

$$G_R = 5(C_{11} - C_{12})C_{44}/[4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})] \quad (4.14)$$

Hacim modülü:

$$B_V = B_R = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (4.15)$$

Ortorombik Yapılar için:

Ortorombik kristal sisteminde ise indirgeme sonrası dokuz bağımsız elastik sabiti $\{C_{11}, C_{22}, C_{33}, C_{12}, C_{13}, C_{23}, C_{44}, C_{55}, C_{66}\}$ vardır.

$$C_{ij}^{orth} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & & & \\ & C_{22} & C_{23} & & & \\ & & C_{33} & & & \\ & & & C_{44} & & \\ & & & & C_{55} & \\ & & & & & C_{66} \end{bmatrix} \quad (4.16)$$

Kayma modülü:

$$G_V = (1/15)[C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})] \quad (4.17)$$

$$G_R = 15\{4\nabla/\Delta + 3[(1/C_{44}) + (1/C_{55}) + (1/C_{66})]\}^{-1} \quad (4.18)$$

$$\begin{aligned} \nabla = & C_{11}(C_{22} + C_{33} + C_{23}) + C_{22}(C_{33} + C_{13}) + C_{33}C_{12} - C_{12}(C_{23} + C_{12}) \\ & - C_{13}(C_{12} + C_{13}) - C_{23}(C_{13} + C_{23}) \end{aligned} \quad (4.19)$$

$$\Delta = C_{13}(C_{12}C_{23} - C_{13}C_{22}) + C_{23}(C_{12}C_{13} - C_{23}C_{11}) + C_{33}(C_{11}C_{22} - C_{12}^2) \quad (4.20)$$

Bulk modülü:

$$B_v = (1/9)[C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})] \quad (4.21)$$

$$B_R = \Delta \left[\begin{array}{l} C_{11}(C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) + C_{22}(C_{33} - 2C_{13}) - 2C_{33}C_{12} + \\ C_{12}(2C_{23} - C_{12}) + C_{13}(2C_{12} - C_{13}) + C_{23}(2C_{13} - C_{23}) \end{array} \right]^{-1} \quad (4.22)$$

$$\Delta = C_{13}(C_{12}C_{23} - C_{13}C_{22}) + C_{23}(C_{12}C_{13} - C_{23}C_{11}) + C_{33}(C_{11}C_{22} - C_{12}^2) \quad (4.23)$$

4.3.3 Hill yaklaşımı

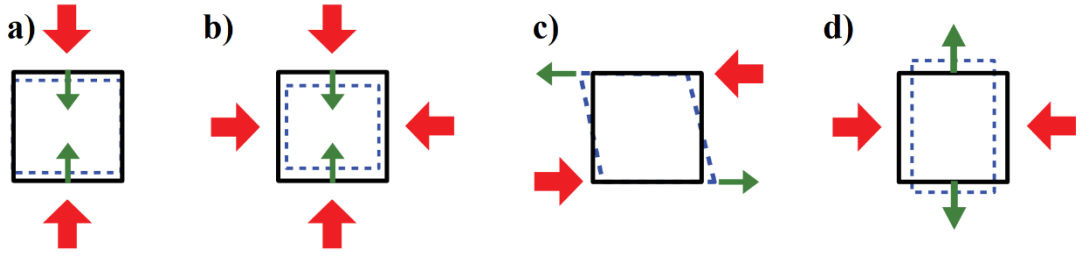
Polikristal elastik modülünün Voigt ve Reuss alt ve üst sınır değerlerinin ortalaması alınarak etkin kayma ve bulk modülleri hesaplanmasına Hill yaklaşımı denir [44].

$$G = \frac{G_R + G_V}{2} \quad (4.24)$$

$$B = \frac{B_R + B_V}{2} \quad (4.25)$$

Etkin bulk ve kayma modülleri kullanılarak malzemenin çekme (germe) zoruna karşı dayanıklılığının bir ölçüsü olan Young modülü hesaplanır [28].

$$E = \frac{9GB}{G+3B} \quad (4.26)$$



Şekil 4.3: a) Young modülü, b) bulk modülü, c) kesme modülü d) Poisson oranı şematik gösterimleri [46].

4.3.4 Poisson oranı

Tek eksenli genişlemeler ($\sigma_{11} \neq 0$; $\sigma_{22} = \sigma_{33} = 0$) için Poisson oranı

$$\nu = -\frac{\varepsilon_{22}}{\varepsilon_{11}} \quad (4.27)$$

şeklinde tanımlanır. Elastik sabitlerin analizi sonucu bilinen etkin bulk ve kesme modülleri etkin Poisson oranını aşağıdaki formül ile hesaplanabilir [28].

$$\nu = \frac{3B-2G}{2(3B+G)} \quad (4.28)$$

Burada sıkıştırılmaz katı için ($B = \infty$) veya sıvı için ($G = 0$) göz önüne alındığında $\nu=0.5$; sonsuz sıkıştırılabilir bir katı için ($B = 0$) ise $\nu = -1$ elde edilir. Böylece Poisson her zaman -1 ile 0,5 arasında değer alabilir. Genellikle bu değer 0,25 civarındadır.

4.3.5 Sertlik

Teknolojik uygulamalarda malzemelerin sertliğinin bilinmesi dayanıklılık açısından önemlidir. Polikristal malzemelerin sertlik ölçümleri için çeşitli deneysel teknikler mevcuttur. Bunların çoğu belli şekle ve açığa sahip elmas uçların malzeme üzerine belli kuvvetlerle uygulanmasına dayanır. Malzemede oluşan derinlik ile uygulanan kuvvet arasındaki orantılardan sertlik hesaplanır.

Kuramsal olarak tek kristal elastik sabitlerinden polikristal etkin elastik modüllerini (B , G , E , ...), bunlardan da malzemenin sertliğini tahmin etmek mümkündür. Bunlardan en bilineni Pugh modülüne ($k=G/B$) ve kayma modülüne bağlı olarak hesaplanan yöntemdir [47]

$$H = 2(k^2 G)^{0,585} - 3 \quad (4.29)$$

4.3.6 Ortalama ses hızı ve Debye sıcaklığı

Yukarıda polikristal etkin elastik modüllerinin hesabında Reuss-Voigt-Hill (RVH) yaklaşımlarının kullanılabileceğini anlatmıştık. Aynı şekilde Anderson tarafından geliştirilen yaklaşımla, tüm kristaller için ortalama ses hızı ve Debye sıcaklıklarını da RVH yaklaşımı kullanılarak hesaplamak mümkündür [44]. Ortalama ses hızı ve düşük sıcaklık Debye sıcaklığı

$$v_l = \sqrt{\frac{4B+3G}{3\rho}} \quad (4.30)$$

$$v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (4.31)$$

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-\frac{1}{3}} \quad (4.32)$$

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{\frac{1}{3}} v_m \quad (4.33)$$

Burada, B bulk modülü, G kesme modülü, ρ yoğunluk, v_l , v_t , v_m (boyuna, enine, ortalama) ses hızları, h Planck sabiti, k Boltzmann sabiti, N_A Avogadro sayısı, M moleküler ağırlık, n moleküldeki atom sayısıdır.

4.3.7 Elastik anizotropi

Polikristal elastik özelliklerin etkin değerlerini yukarıda anlattığımız RVH yaklaşımı ile tahmin edebiliriz. Bu özelliklerin malzeme içerisinde yönelime bağlı değişim göstermesine elastik anizotropi denir [48]. Kristal içerisinde ilgili doğrultulardaki atom yoğunluklarına bağlı olarak farklılıklar gösterir. Tek kristal malzemenin anizotropik özelliklerini farklı yöntemlerle ele almak mümkündür. Bunlardan bazıları şu şekildedir.

Bulk ve kesme anizotropi yüzdeleri

Bildiğimiz gibi etkin bulk modülü (B) ve kayma modülü (G) değerlerinin alt ve üst sınırlarını RVH yaklaşımı ile belirlenebiliyordu. Sınır değerlerin birbirinden yüzde sapma miktarını aşağıdaki formüllerle hesaplanabilir [28]:

$$A_B = \frac{B_V - B_R}{B_V + B_R} \times 100\% \quad (4.34)$$

$$A_G = \frac{G_V - G_R}{G_V + G_R} \times 100\% \quad (4.35)$$

Sınır değerlerde fark yoksa elastik izotropi (% 0), sıfırdan pozitif sapmalar ise elastik anizotropinin derecesini ifade eder.

Zener anizotropi katsayısı

Kübik yapılarda $[010]$ doğrultusunda (100) düzlemi boyunca tatbik edilen bir kesme gerilimi ile ilgili olarak deformasyona karşı direnci ifade eder ve aşağıdaki formül ile verilir ($A=1$ elastik izotropiyi, $A \neq 1$ elastik anizotropiyi gösterir) [49].

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (4.36)$$

Ortorombik yapılarda ise aşağıdaki Şekilde verilir [28].

$\langle 0 \ 1 \ 1 \rangle$ ve $\langle 0 \ 1 \ 0 \rangle$ yönelimleri arasındaki $\{1 \ 0 \ 0\}$ düzlemleri boyunca;

$$A_1 = \frac{4C_{44}}{C_{11} + C_{33} - 2C_{13}} \quad (4.37)$$

$\langle 1 \ 0 \ 1 \rangle$ ve $\langle 0 \ 0 \ 1 \rangle$ yönelimleri arasındaki $\{0 \ 1 \ 0\}$ düzlemleri boyunca;

$$A_2 = \frac{4C_{55}}{C_{22} + C_{33} - 2C_{23}} \quad (4.38)$$

$\langle 1 \ 1 \ 0 \rangle$ ve $\langle 0 \ 1 \ 0 \rangle$ yönelimleri arasındaki $\{0 \ 0 \ 1\}$ düzlemleri boyunca;

$$A_3 = \frac{4C_{66}}{C_{11} + C_{22} - 2C_{12}} \quad (4.39)$$

Evrensel anizotropi katsayısı

Sadece kübik kristaller için geçerli olan Zener anizotropi katsayısının tüm kristallere uyarlanmasıdır. Kristal için bulk ve kesme modüllerini kullanarak anizotropi hesaplandığı için evrensel denilmektedir. Evrensel anizotropi katsayısı tüm yapılar için aşağıdaki formülle verilir [49].

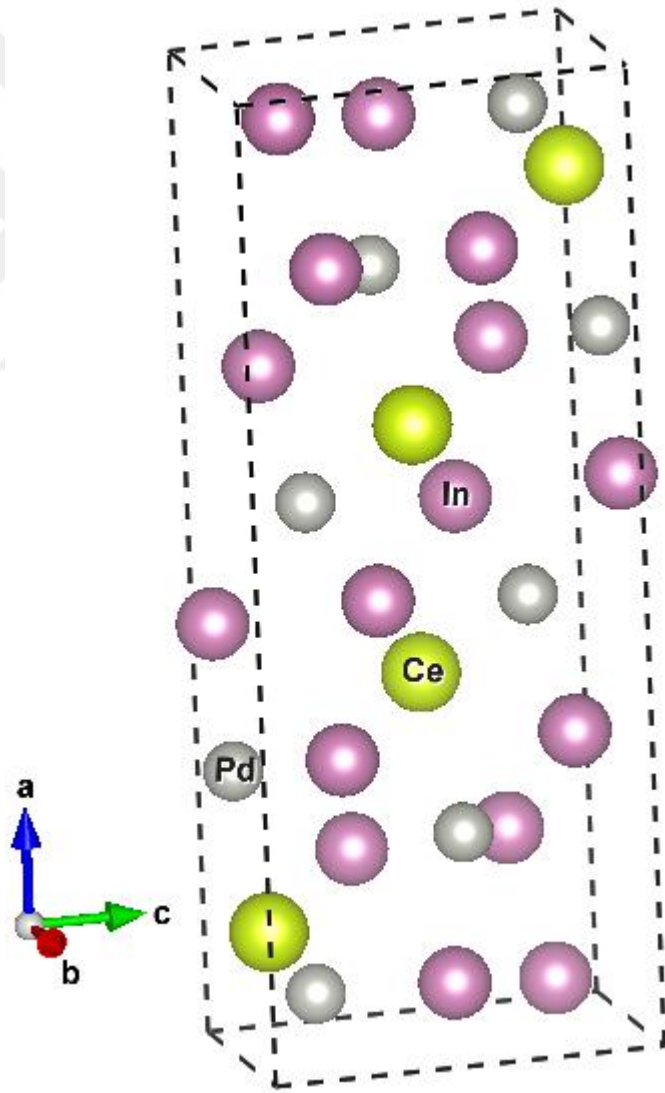
$$A^U = 5 \frac{G_v}{G_R} + \frac{B_v}{B_R} - 6 \quad (4.40)$$

İzotropik malzemeler için ($G_v=G_R$ ve $B_v=B_R$) sıfır değerini alır. Sıfırdan sapmalar anizotropinin mertebesini gösterir.

5. BULGULAR VE DEĞERLENDİRME

5.1 Yapısal Özellikler

CePd_2In_4 ve CePt_2In_4 bileşikleri NdRh_2Sn_4 -tipi ($Pnma$ (No: 62) uzay grubu) yapıda kristalize olmaktadır [1]. Bileşiğin birim hücresinin görünümü Şekil 5.1 ile verilmiştir. Birim hücresinde 28 atom vardır ($Z=4$). Tüm atomlar $4c$ ($x, \frac{1}{4}, z$) bazını işgal etmektedirler. Örgü için gerekli giriş parametreleri deneysel değerler olarak alınmıştır. Enerji minimizasyonu sonucu elde edilen yapı parametreleri, mevcut deneysel verilerle birlikte Çizelge 5.1-5.3’de verildi.



Şekil 5.1: CePd_2In_4 bileşiğinin NdRh_2Sn_4 -tipi yapıda birim hücre görünümü

Çizelge 5.1: CePd₂In₄ bileşiği için hesaplanan temel durum örgü sabitleri (a , b , c ; Å), hacim (V_0 , Å³) ve deneysel değerler.

<i>Malzeme</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>V₀</i>	<i>Kaynak</i>
CePd ₂ In ₄	18.649	4.635	7.220	624.1	Bu tezde
	18.449	4.565	7.415	624.4	Deney [1]
CePt ₂ In ₄	18.557	4.569	7.302	619.2	Bu tezde
	18.460	4.529	7.2670	607.7	Deney [1]

Çizelge 5.2: CePd₂In₄ bileşiği için hesaplanan temel durum atomik örgü koordinatları (x/a , y/b , z/c) ve deneysel değerler. Tüm koordinatlar $4c$ (x , $\frac{1}{4}$, z) Wyckoff konumundadır.

Atom	Bu tezde		Deneysel[1]	
	x/a	z/c	x/a	z/c
Ce	0.3602	0.5227	0.3577	0.5404
Pd-1	0.5389	0.2568	0.5432	0.2642
Pd-2	0.7823	0.4662	0.7768	0.4510
In-1	0.6848	0.1767	0.6864	0.1543
In-2	0.6923	0.7651	0.6915	0.7547
In-3	0.5351	0.6532	0.5332	0.6444
In-4	0.4290	0.996	0.4294	1.0138

Çizelge 5.3: CePt₂In₄ bileşiği için hesaplanan temel durum atomik örgü koordinatları (x/a , y/b , z/c) ve deneysel değerler. Tüm koordinatlar $4c$ (x , $\frac{1}{4}$, z) Wyckoff konumundadır.

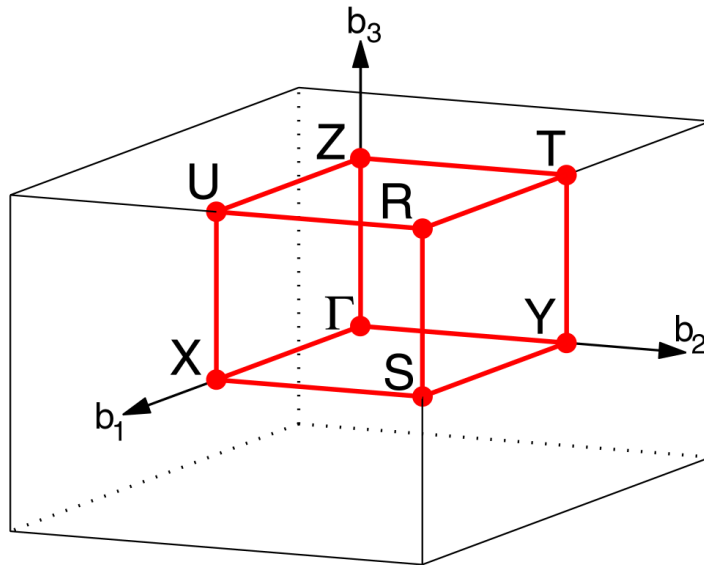
Atom	Bu tezde		Deneysel [1]	
	x/a	z/c	x/a	z/c
Ce	0.3599	0.5330	0.3584	0.5286
Pt-1	0.5411	0.2567	0.5411	0.2586
Pt-2	0.7811	0.4595	0.7799	0.4627
In-1	0.6856	0.1674	0.6857	0.1684
In-2	0.6907	0.7575	0.6910	0.7631
In-3	0.5349	0.6486	0.5339	0.6486
In-4	0.4300	0.9982	0.4299	0.0016

Hesaplanan temel durum örgü parametrelerinin deney ile uyumlu olması, hesaplanacak diğer fiziksel özelliklerin güvenilirliği açısından önem arz etmektedir. Elde edilen veriler (örgü parametreleri ve atomik örgü koordinatlar) deneysel çalışmalar [1, 2] ile uyumlu bulundu. Kullandığımız yaklaşımdan (GGA-PBE) dolayı her iki bileşik için de örgü parametreleri deneysel değerlerden çok az yüksek hesaplandı.

Ayrıca hesaplamalara spin etkisi de katıldığından malzemelerin manyetikliği ile ilgili bilgi verebiliriz. Her iki malzemenin de birim hücre başına yaklaşık 2,5-2,7 μ_B manyetik momente sahip oldukları belirlendi. Bileşiklerde manyetik momentin kaynağı ise kristaldeki Ce atomlarının her birinin 0,64-0,69 μ_B net manyetik momente sahip olmalarından kaynaklanmaktadır.

5.2 Elektronik Özellikler

CePd₂In₄ ve CePt₂In₄ bileşikleri *Pnma* uzay grubundadır. Şekil 5.2’de ortorombik *Pnma* uzay grubunun birinci Brillion Bölgesi gösterilmektedir.



Şekil 5.2: Ortorombik *Pnma* yapılar için Brillion Bölgesi.

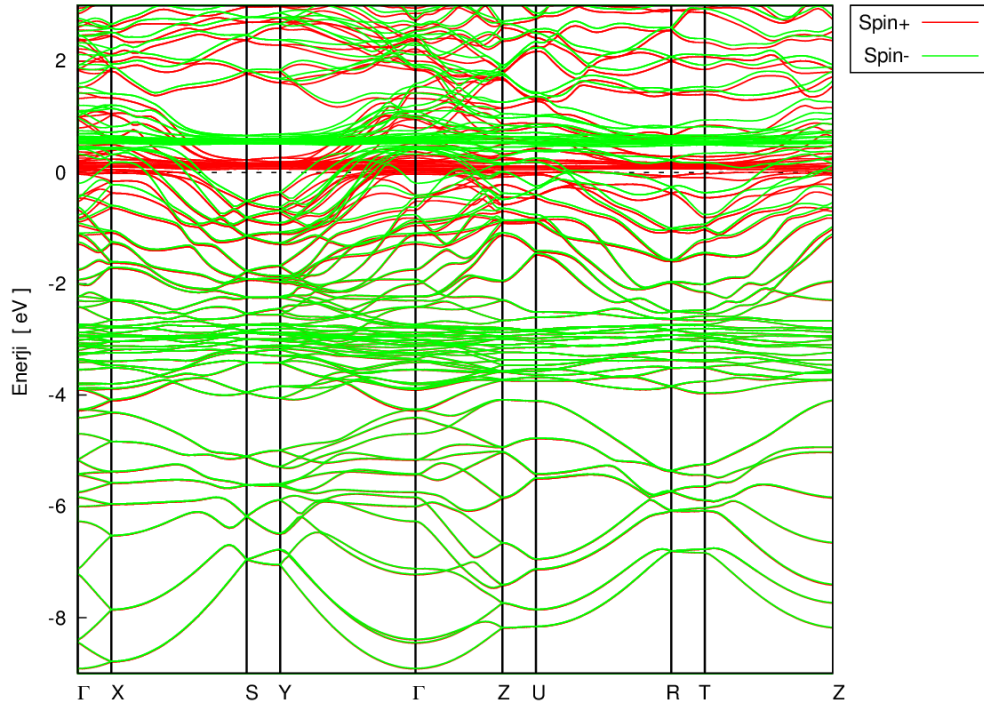
Band yapısı hesabında kullanılan Γ -X-S-Y- Γ -Z-U-R-T-Z yüksek simetri noktalarının koordinatları ise Çizelge 5.4’de listelendi. Her iki bileşiğin elektronik band yapıları spin katkısında göz önünde bulundurularak yüksek simetri noktaları boyunca

görselleştirildi ve Şekil 5.3-4’de verildi. Gösterimde kolaylık olsun diye Fermi enerji düzeyi $E_f=0$ eV olarak alındı.

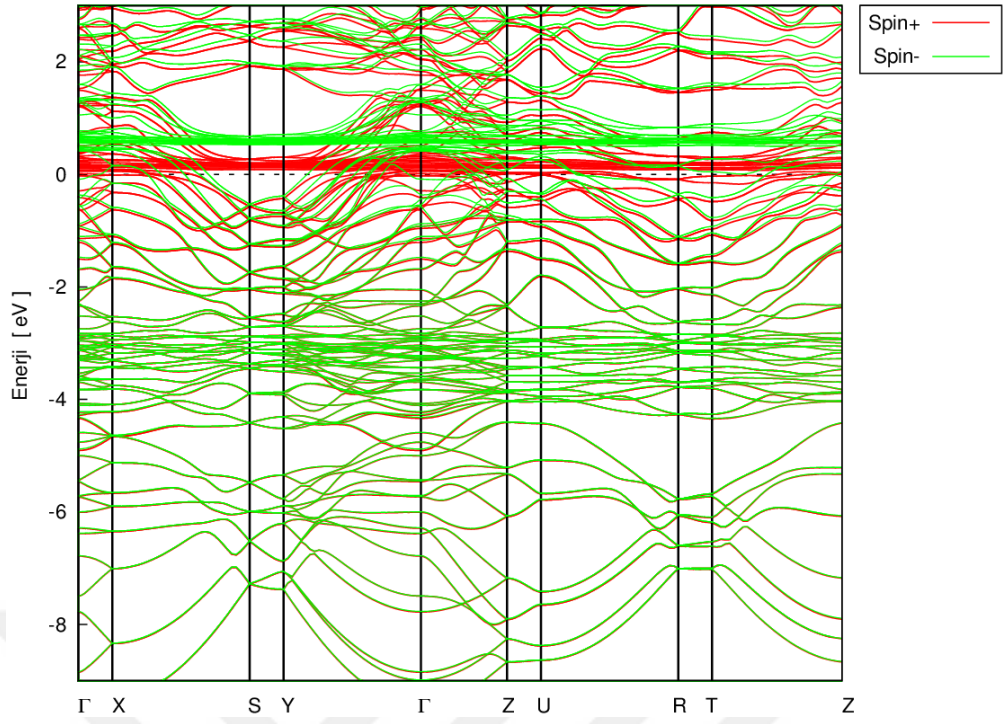
Şekil 5.3-4’den de görüldüğü gibi her iki bileşiğin band yapısı metalik karakterdedir. Spin yukarı (+) ve spin aşağı (-) durumlarının enerji düzeyleri arasındaki fark sebebiyle manyetik özellik sergilemektedir. Ayrıca Şekil 5.5-6’da verilen durum yoğunluğu eğrilerinden de her iki malzemenin manyetik momente sahip metalik karakter sergilediği görülmektedir.

Çizelge 5.4: Band hesabında kullanılan ortorombik Pnma uzay grubu için yüksek simetri noktalarının koordinatları

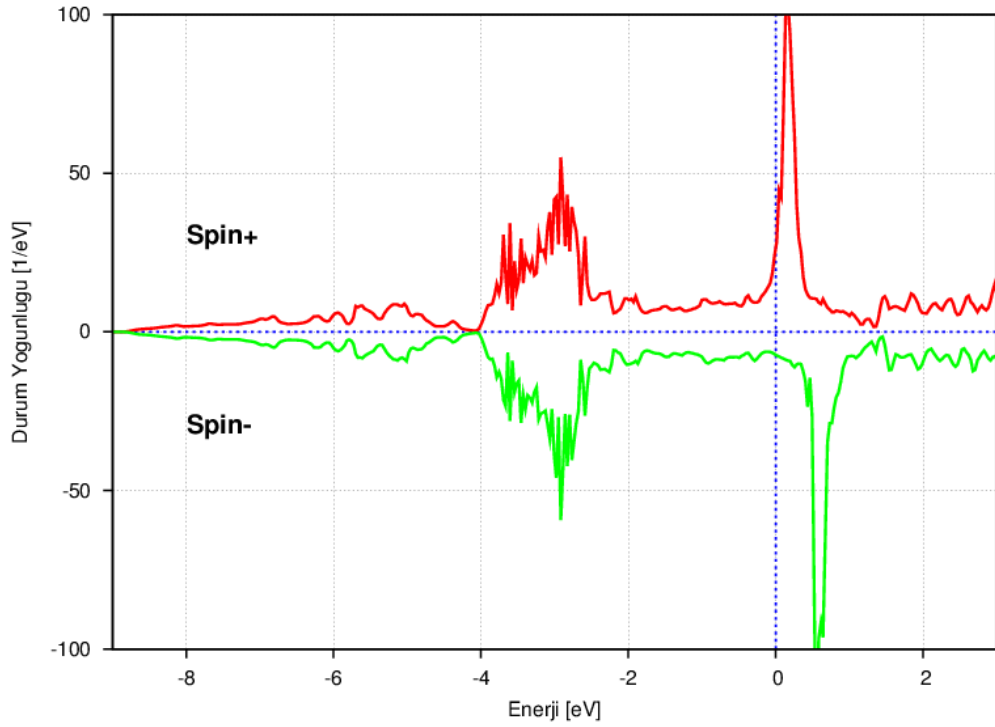
Yüksek Simetri Noktası	x	y	z
Γ	0	0	0
X	$\frac{1}{2}$	0	0
S	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0
Y	0	$\frac{1}{2}$	0
Γ	0	0	0
Z	0	0	$\frac{1}{2}$
U	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$
R	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
T	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
Z	0	0	$\frac{1}{2}$



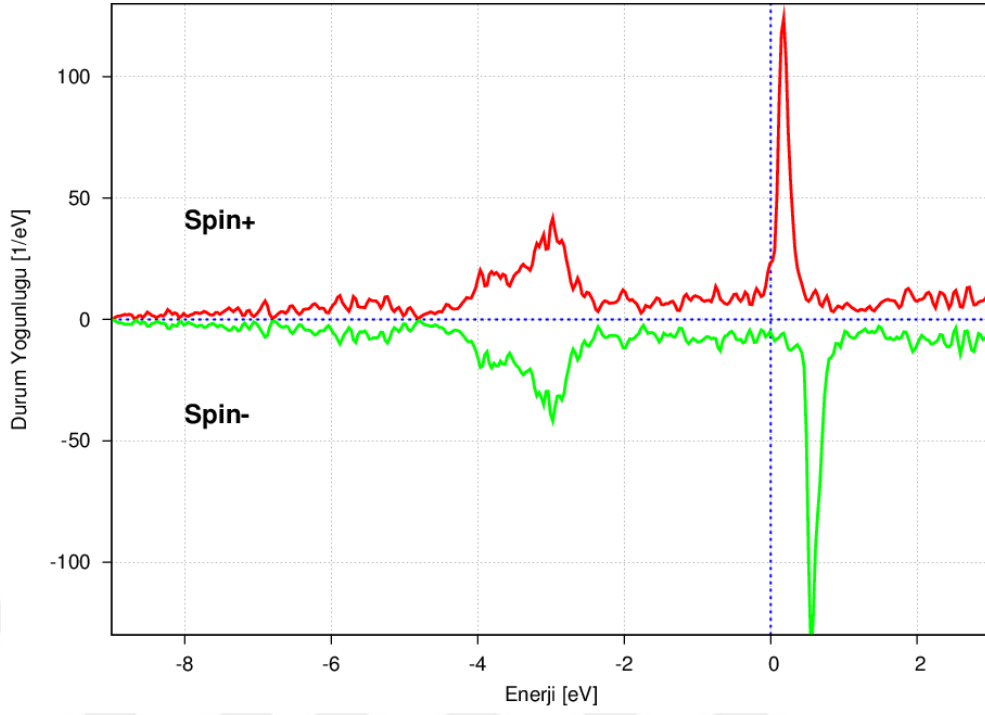
Şekil 5.3: CePd₂In₄ bileşiğinin NdRh₂Sn₄-tipi yapıda hesaplanan elektronik band yapısı



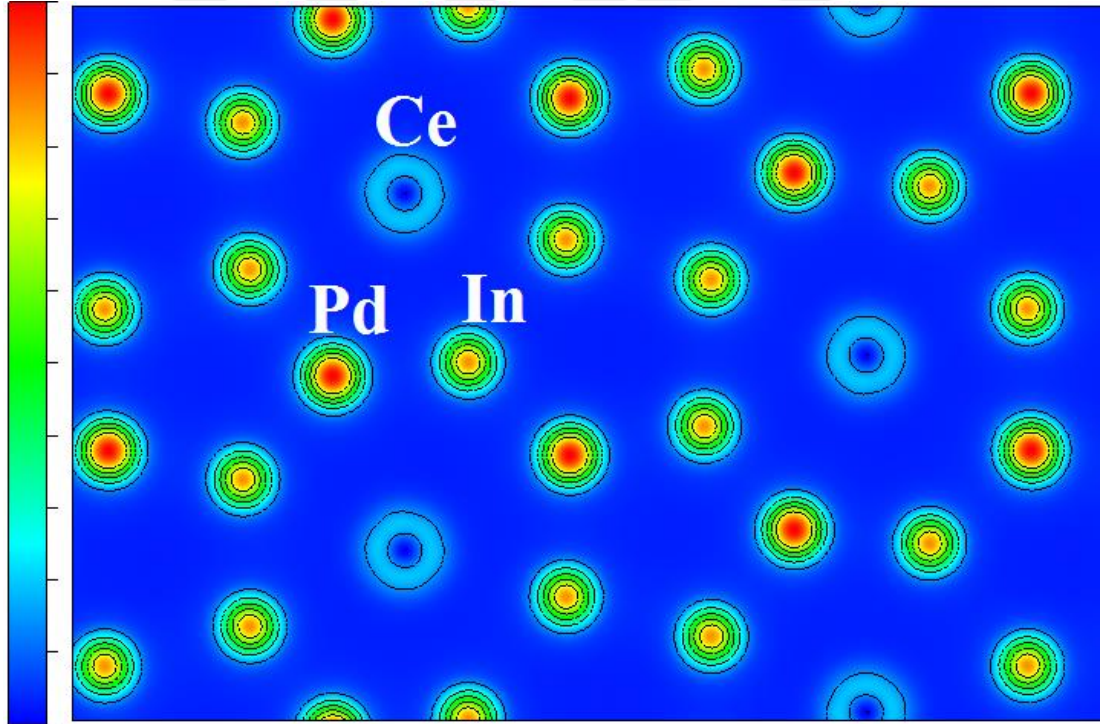
Şekil 5.4: CePt₂In₄ bileşiğinin NdRh₂Sn₄-tipi yapıda hesaplanan elektronik band yapısı



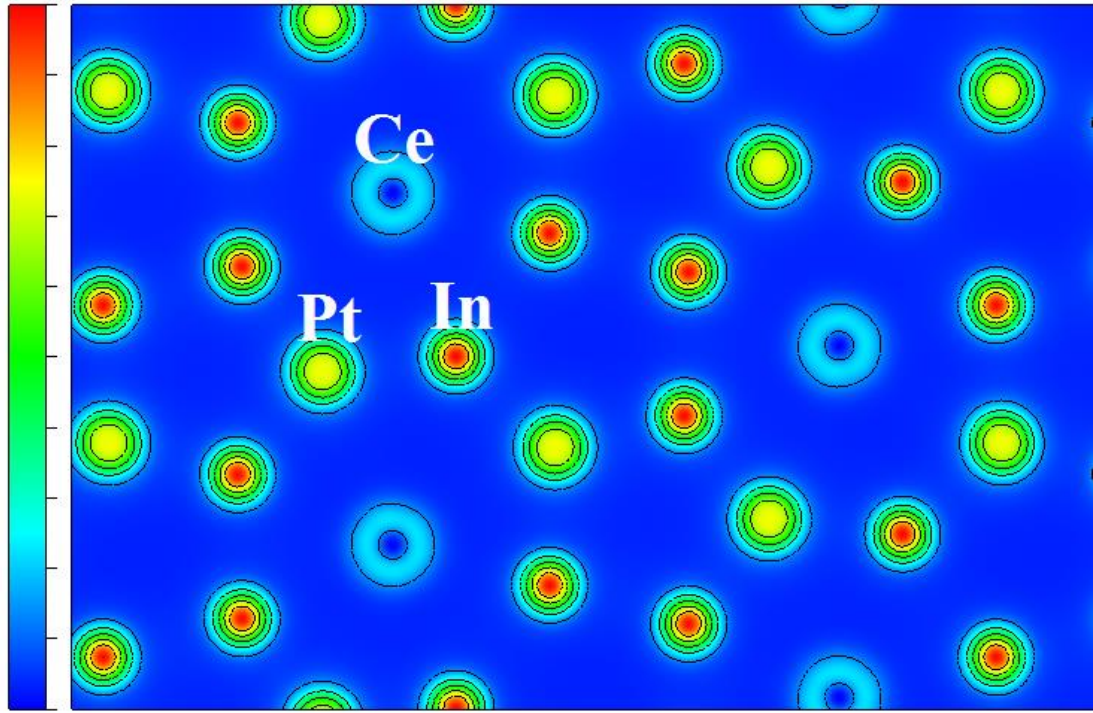
Şekil 5.5: CePd₂In₄ bileşiğinin NdRh₂Sn₄-tipi yapıda hesaplanan durum yoğunluğu eğrisi



Şekil 5.6: CePt₂In₄ bileşiğinin NdRh₂Sn₄-tipi yapıda hesaplanan durum yoğunluğu eğrisi



Şekil 5.7: CePd₂In₄ bileşiğinin (010) yüzeyinde yük yoğunluğu grafiği



Şekil 5.8: CePt₂In₄ bileşiğinin (010) yüzeyinde yük yoğunluğu grafiği

Band hesabında elde edilen yük yoğunluğu kullanılarak her iki malzeme için de yük yoğunlukları Şekil 5.7-8’de verilmiştir. Şekillerden de görüldüğü gibi malzemelerde metalik bağ baskındır.

5.3 Mekanik Özellikler

5.3.1 Elastik sabitleri

CePd₂In₄ ve CePt₂In₄ bileşiklerinin ikinci dereceden elastik sabitleri (C_{ij}) VASP paket programında bulunan zor-zorlanma [38] yöntemi ile hesaplandı. Elde edilen veriler Çizelge 5.5’te listelendi. Her iki bileşiğin de Bölüm 4.3.1 ile verilen mekaniksel kararlılık ölçütlerini sağladıkları görüldü.

Çizelge 5.5: CePX₂In₄ (X=Pt, Pd) bileşiklerinin hesaplanan ikinci dereceden elastik sabitleri (C_{ij} , GPa)

Bileşik	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{22}	C_{23}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}
CePd ₂ In ₄	130,5	49,2	63,4	130,5	67,0	96,6	43,2	25,6	22,3
CePt ₂ In ₄	144,7	59,4	70,2	150,5	83,6	109,2	51,6	30,3	26,1

Ortorombik yapıda x -, y -, z -eksensel sıkıştırmayı temsil eden elastik sabitleri C_{11} , C_{22} ve C_{33} değerleridir [50]. CePd_2In_4 bileşiğinde x - ve y - eksenleri boyunca eşit ve z - eksenine göre ise sıkışmaya karşı daha fazla bir dirence sahip oldukları belirlendi. CePt_2In_4 bileşiğinde ise y -ekseni diğer eksenlerden daha dirençli olduğu görülmektedir. Ayrıca CePt_2In_4 bileşiğinin, CePd_2In_4 bileşiğinden daha fazla eksensel dirence sahip olduğunu söylemek mümkündür.

Bölüm 4.3.2-4.3.6'da verilen eşitlikler kullanılarak hesaplanan polikristal etkin elastik modülleri (bulk modülü, kesme modülü, Young modülü, Poisson oranı, B/G oranı, Debye sıcaklığı, boyuna, enine ve ortalama ses hızları) Çizelge 5.6'da verildi.

Çizelge 5.6: CePX_2In_4 ($X=\text{Pd}, \text{Pt}$) bileşiklerinin hesaplanan polikristal elastik modülleri; bulk modülü (B , GPa), kesme modülü (G , GPa), Young modülü (E , GPa), Poisson oranı (ν), Vicker sertliği (H_v , GPa), Debye sıcaklığı (Θ_D , K), boyuna, enine ve ortalama ses hızları ($\vartheta_l, \vartheta_t, \vartheta_m$, m/s)

Bileşik	B	G	E	ν	B/G	H_v	Θ_D	ϑ_l	ϑ_t	ϑ_m
CePd_2In_4	79,3	28,5	76,3	0,34	2,78	1,3	216	3679	1814	2036
CePt_2In_4	91,7	32,2	86,4	0,34	2,85	1,5	208	3562	1742	1956

5.3.2 Polikristal özellikler

Bulk modülü, hidrostatik basınç altında malzemenin hacim değişimine karşı gösterdiği zorlanmanın oranıdır [28]. CePt_2In_4 bileşiğinin bulk modülü (91,7 GPa) CePd_2In_4 bileşiğinin bulk modülünden daha büyük olduğundan hidrostatik basınca daha dayanıklı diyebiliriz (daha az sıkışabilir).

Kesme modülü, tersinir deformasyonlara ve makaslama zoruna karşı gösterilen direncin bir ölçüsüdür [28]. Ayrıca bu modül bağ yapısı ile ilgilidir. Atomlar arası kuvvetli bağın olması yüksek kesme modülünü doğurur. Her iki bileşikte nisbeten düşük kesme modülüne sahiptir (Bkz Çizelge 5.6). CePt_2In_4 nispeten daha fazla kesme modülüne sahip olduğundan, CePd_2In_4 'a göre atomlar arası bağ daha kuvvetlidir denilebilir.

Young modülü malzemenin sertliğinin bir ölçüsüdür [50]. Yine CePt_2In_4 için hesaplanan değer (86,4 GPa), CePd_2In_4 bileşiğinden daha büyüktür. Buradan da

CePt₂In₄ polikristal malzemesinin daha sert ve deformasyona daha dayanıklı olması beklenir.

Poisson oranı bağlanma kuvvetlerinin karakteristikleri hakkında bize bilgi verir. Bu değer 0,5'e yaklaştıkça malzemenin plastiklik özelliği artar [51]. Kovalent bağ yapısına sahip malzemelerde 0,1 iyonik bağın baskın olduğu malzemelerde ise 0,25 , metalik bağın baskın olduğu malzemelerde ise 0,33 civarındadır [52]. Hesaplanan değerler (~0,34) bileşiklerimizde metalik bağ karakterinin baskın olduğunu gösterir. Bu sonuç Bölüm 5.2'de yük yoğunluğundan elde edilen sonuçları desteklemektedir.

Mekanik özellikler için önemli ölçütlerden bir tanesine Pugh oranıdır (B/G). Pugh'a göre değer 1,75'den az ise malzeme kırılgan (gevrek), yüksek ise esnektir. Bizim bileşiklerimiz için hesapladığımız değerler (2,78 ve 2,85), her iki malzemenin de esnek olduğunu göstermektedir.

Vicker sertik skalasında; değer 10 GPa'dan küçükse malzeme yumuşak, 10-40 GPa arası ise sert ve 40 GPa'dan yüksekse çok sert malzeme olarak sınıflandırılır [48]. Her iki bileşik içinde hesaplanan sertlik değerleri 10 GPa'dan düşük olduğundan bu malzemeler yumuşak olarak nitelendirilebilir.

Hesaplanan ve Çizelge 5.6'da verilen Debye sıcaklıklarına bakarak bu malzemelerin oda sıcaklığının altındaki değerlerde tüm titreşim modlarının aktif ve düşük termal iletkenliğe sahip malzemeler olduğunu söylemek mümkündür. CePt₂In₄ bileşiği diğerine göre nisbeten daha düşük bir termal iletkenliğe sahiptir.

Ayrıca bu bileşiklerin ortam ses hızları birbirine yakın ve düşük hızlara sahip oldukları söylenebilir.

5.3.3 Elastik anizotropi

Bölüm 4.3.7'de anlatılan metot ile hesapladığımız anizotropi faktörleri (A_1 , A_2 , A_3), bulk (A_B), kesme (A_G) modüllerinin elastik anizotropi yüzdeleri ve evrensel elastik anizotropi katsayısı (A^U) Çizelge 5.7'de verildi.

Çizelge 5.7: CePX₂In₄ (X=Pd, Pt) Bileşiklerinin hesaplanan anizotropi faktörleri (A_1 , A_2 , A_3), bulk ve kayma modüllerinin anizotropik % değerleri (A_B , A_G) ve evrensel anizotropi katsayısı (A^U).

Malzeme	A_1	A_2	A_3	A_B	A_G	A^U
CePd ₂ In ₄	1,723	1,1	0,548	0,4	5,6	0,59
CePt ₂ In ₄	1,819	1,3	0,592	0,6	6,5	0,70

Her iki bileşiğin de yüksek anizotropi sergilediği, A_2 değerinin 1'e daha yakın olmasından dolayı $\langle 101 \rangle$ ve $\langle 001 \rangle$ yönelimleri arasındaki $\{010\}$ düzlemlerinde diğerlerine göre daha az elastik anizotropiye sahip olduğu söylenebilir.

Her iki bileşik için bulk modülü elastik izotropik ($A_B \sim 0$) karakterdedir. Bu da her iki malzemenin hidrostatik basınç altında bulk modülü olarak neredeyse izotropik olduğunu göstermektedir. Kesme modülü ise $\sim 6\%$ kadar anizotropiklik sergilemektedir.

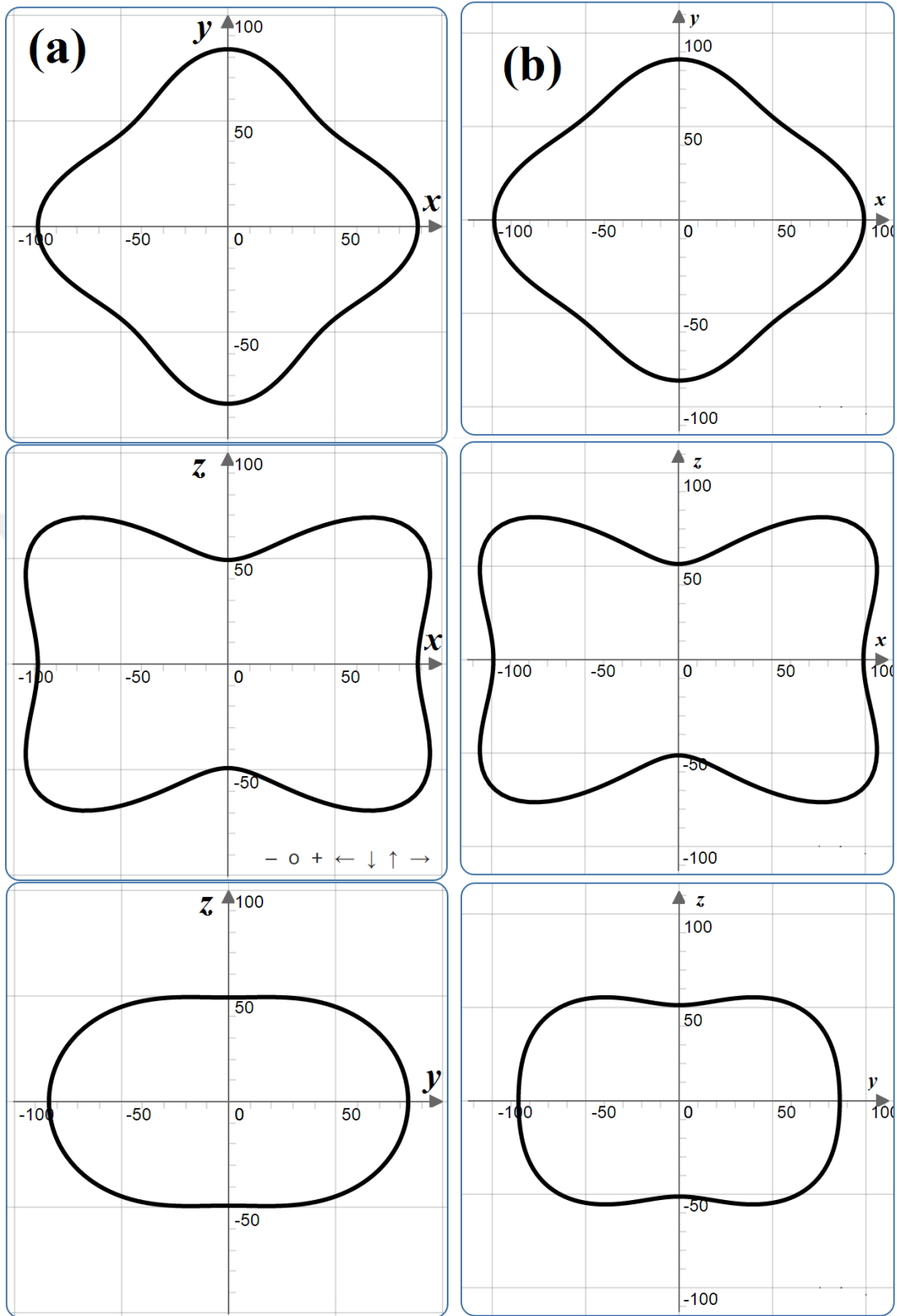
5.3.4 Yönelime bağlı mekanik özellikler

Malzemelerin polikristal elastik özellikleri için geliştirilen RVH yaklaşımı, alt ve üst sınırlar üzerinden tahminler yürüterek, malzemenin mekanik özellikleri hakkında birçok faydalı bilgi elde edildiğini görmüştük. Bu bölümde ise yine hesaplanan 2. dereceden elastik sabitleri (C_{ij}) kullanılarak malzemenin ana eksenler dışındaki yönelime bağlı elastik özellikleri dolayısıyla anizotropisi ayrıntılı olarak incelenecek. Bu amaçla Gaillac ve Coudert tarafından geliştirilen web arayüzü kullanılarak [53, URL-4] bileşiklerimiz için yönelime bağlı elastik özellikler (Young modülü, sıkışabilirlik, kesme modülü ve Poisson oranı) incelendi ve Şekil 5.9-11'de verildi.

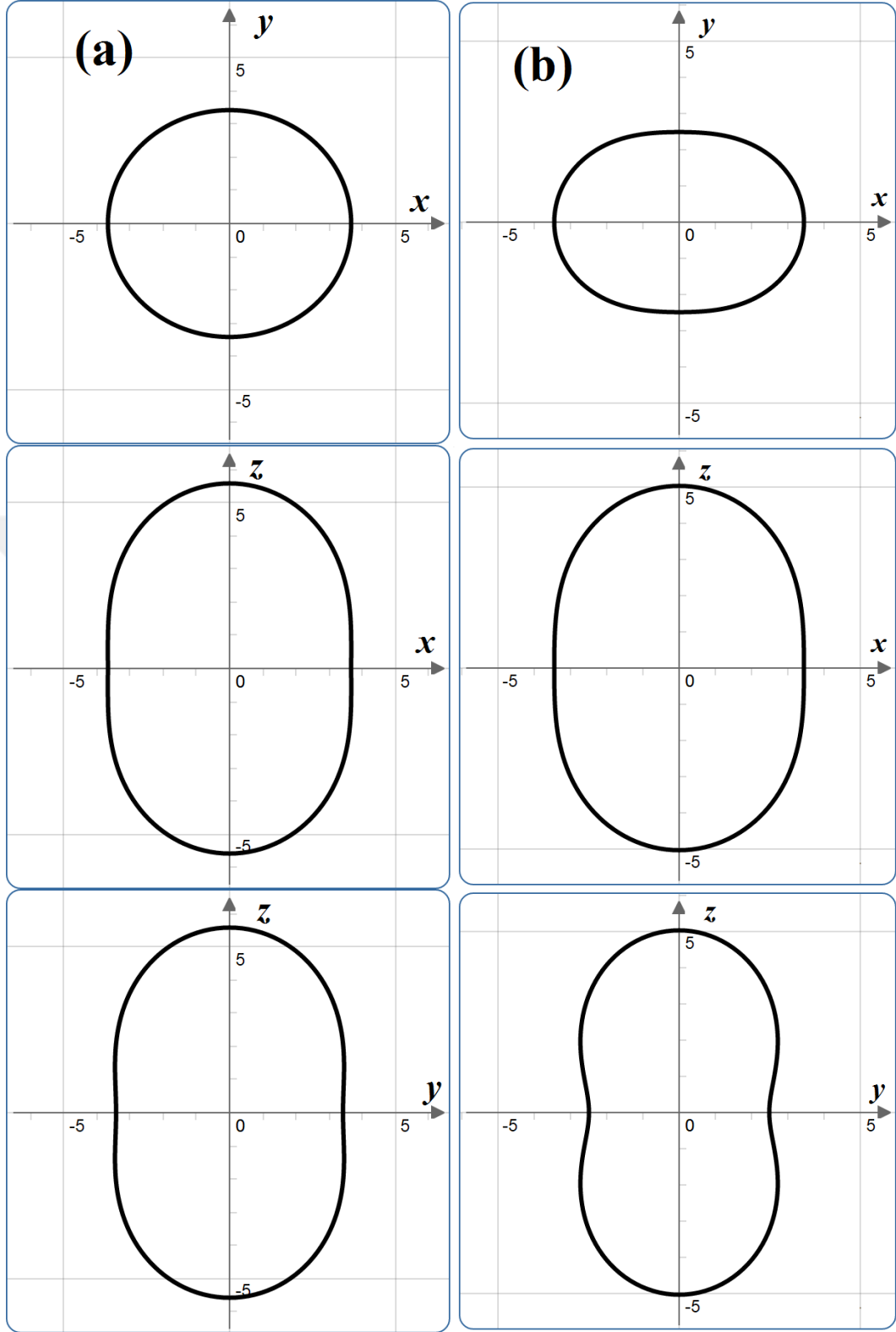
Şekil 5.9'dan da görüldüğü gibi her iki malzemenin Young modülü xy , xz ve yz düzlemlerinde benzer karakterler sergilemekte ve değerler birbirine yakın olduğu gözükmemektedir. Her iki malzeme için de xy düzlemi diğerlerine göre izotropikliğe daha yakındır. En fazla anizotropiklik ise xz düzleminde gözlenmektedir. Young modülü CePd₂In₄ için $\langle 001 \rangle$ ve $\langle 302 \rangle$ doğrultularında minimum (49,1 GPa) ve maksimum (107,4 GPa) değerlerine; CePt₂In₄ için ise aynı doğrultularda minimum (51.3 GPa) ve maksimum (121.2 GPa) değerlerini almaktadır.

Sıkışabilirlikler için de her iki malzemenin benzellikler gösterdiği söylenebilir (Şekil 5.10). CePd_2In_4 xy düzleminde izotropik, xz ve yz düzlemleri ise birbirine eşit ve yüksek anizotropi sergilemektedir. CePt_2In_4 bileşiği ise üç düzlemde de en çok zy düzleminde olmak üzere anizotropiklik sergilemektedir. $\langle 010 \rangle$ ve $\langle 001 \rangle$ doğrultularında CePd_2In_4 bileşiği minimum ($3,4 \text{ TPa}^{-1}$) ve maksimum ($5,6 \text{ TPa}^{-1}$) değerlerini alırken, CePt_2In_4 bileşiği ise minimum ($2,5 \text{ TPa}^{-1}$) ve maksimum ($5,0 \text{ TPa}^{-1}$) değerlerini almaktadır.

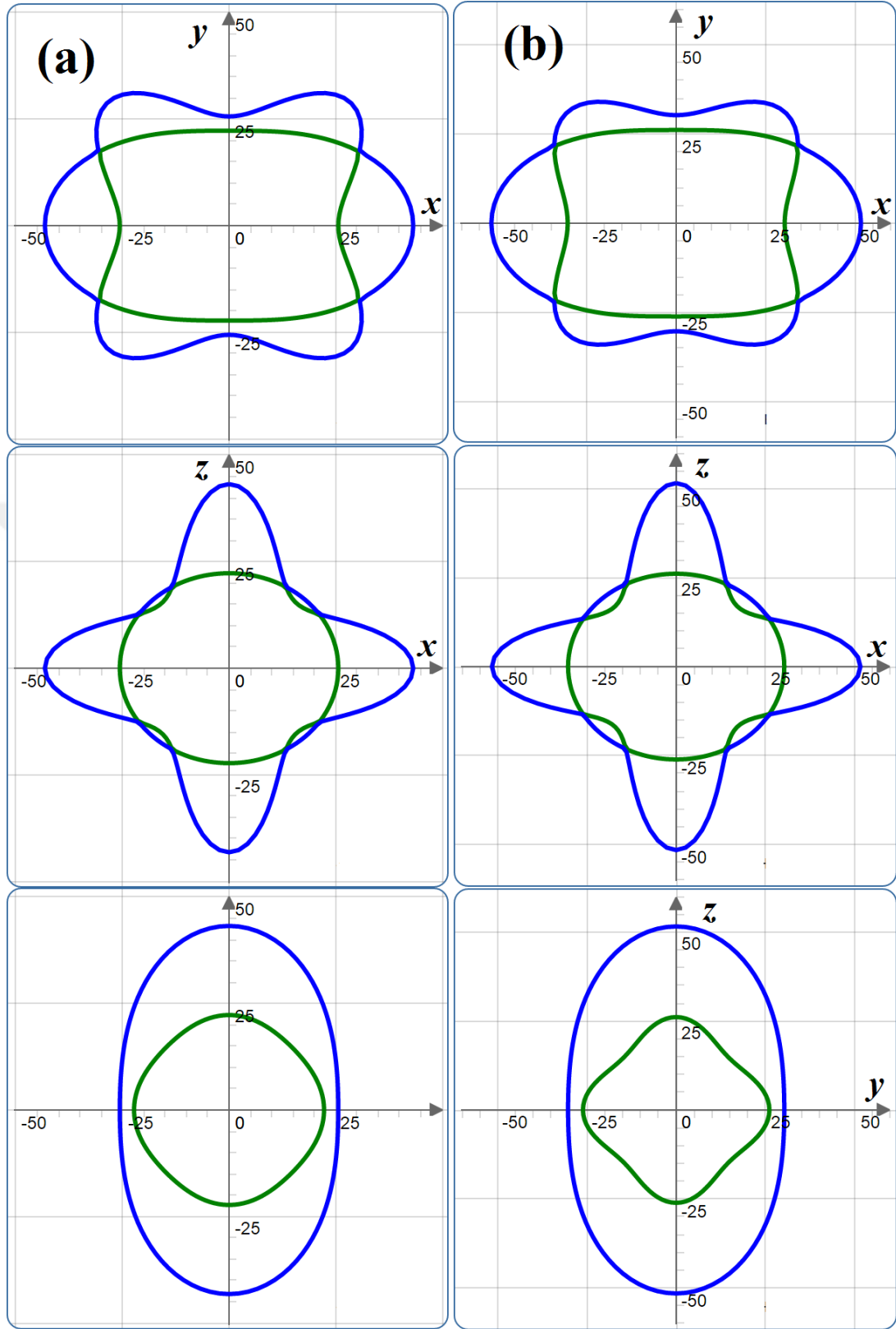
CePd_2In_4 ve CePt_2In_4 bileşiklerinin kesme modülünün xy, xz ve yz düzlemlerindeki eğilimleri Şekil 5.11’de verildi. Burada mavi çizgi Voigt üst sınırı, yeşil çizgi ise Reuss alt sınırını göstermektedir. Her iki bileşik için de Reuss alt sınırı xz ve yz düzlemlerinde düşük anizotropi sergilerken, xy düzleminde daha fazla anizotropi göstermektedir. Voigt üst sınırı ise her iki bileşikte de yüksek anizotropi sergilemektedir. CePd_2In_4 bileşiği $\langle 223 \rangle$ doğrultusunda minimum ($19,8 \text{ GPa}$) ve $\langle 001 \rangle$ doğrultusunda ise maksimum ($43,2 \text{ GPa}$) değerlerini almaktadır. CePt_2In_4 bileşiği ise $\langle 122 \rangle$ doğrultusunda minimum ($20,7 \text{ GPa}$) ve $\langle 001 \rangle$ doğrultusunda ise maksimum ($51,6 \text{ GPa}$) değerlerini almaktadır.



Şekil 5.9: a) CePd_2In_4 b) CePt_2In_4 bileşiklerinin xy , xz ve yz düzlemlerinde hesaplanan Young modülünün yöneline bağlı değişimleri



Şekil 5.10: a) CePd_2In_4 b) CePt_2In_4 bileşiklerinin xy , xz ve yz düzlemlerinde hesaplanan sıkışabilirliklerinin yönelime bağlı değişimleri



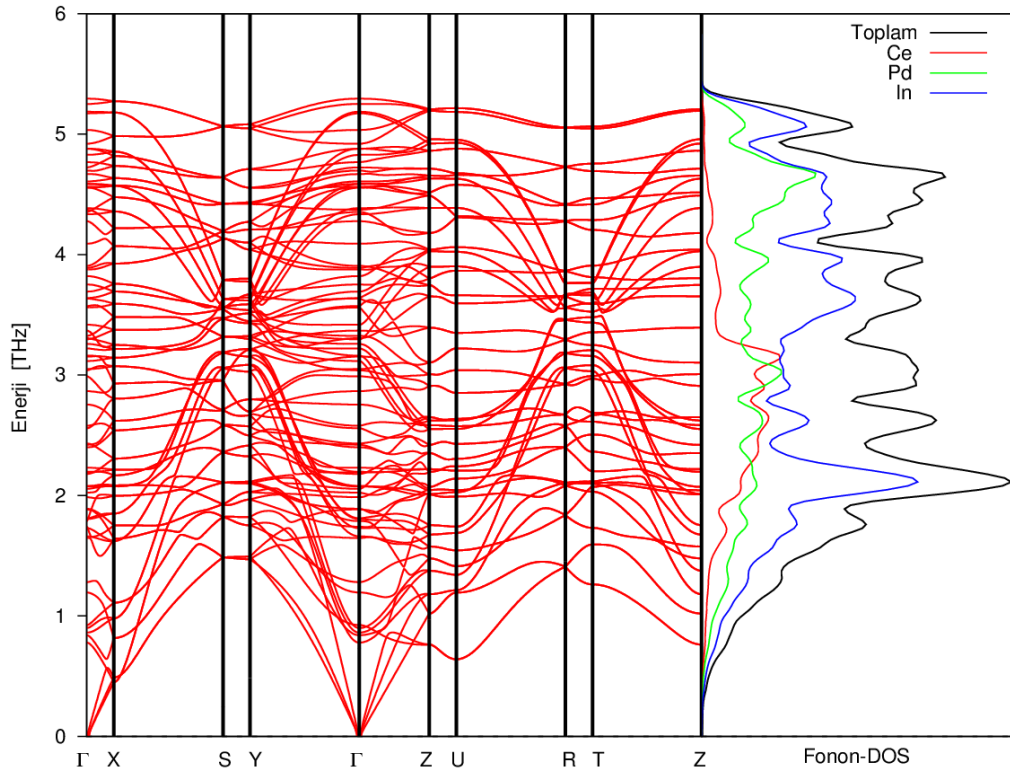
Şekil 5.11: a) CePd_2In_4 b) CePt_2In_4 bileşiklerinin xy , xz ve yz düzlemlerinde hesaplanan kesme modülünün yönelime bağlı değişimleri

5.4 Titreşimsel Özellikler

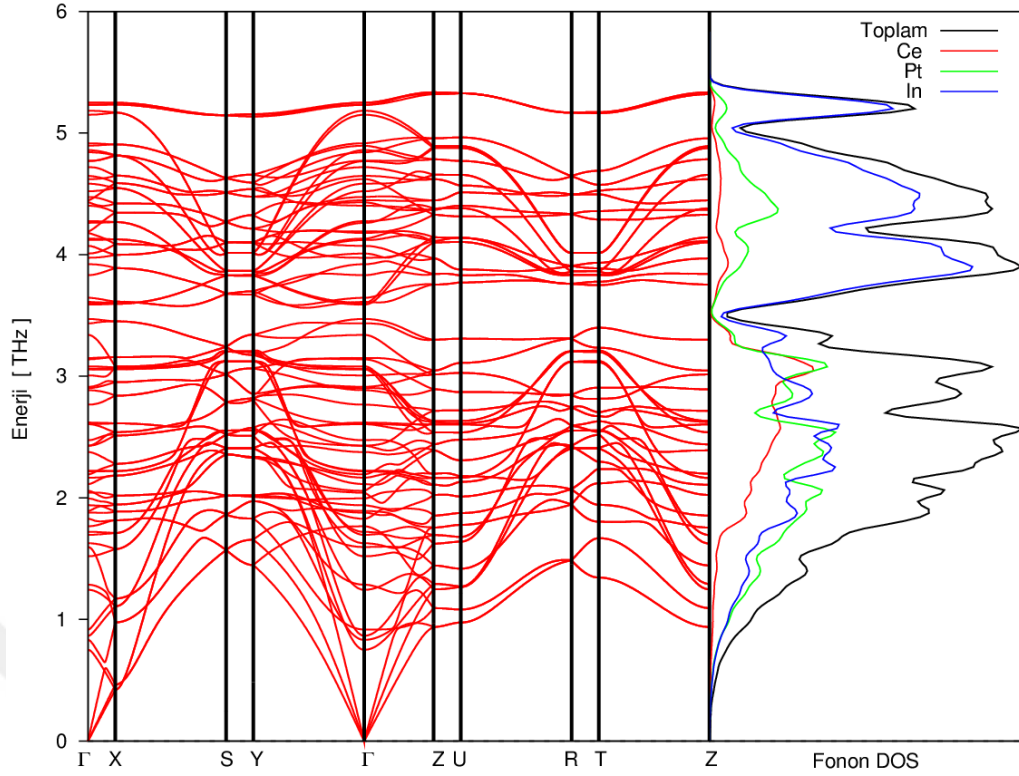
Teorik olarak malzemelerin kararlılıklarını belirlemede en iyi yöntemlerden biri de fonon modlarını elde etmektir. Bir kristalin hesaplama sonucu tüm titreşim modları pozitifse (dağınimda da belirgin bir anomoli yok ise), malzeme titreşimsel kararlıdır. Bileşiklerin titreşimsel kararlılıklarını ve fonon dağınim eğrilerini elde etmek için VASP paket programı ve Phonopy [54-55] yardımcı programını kullandık. VASP simülasyonlarında IBRION=6 veya IBRION=8 parametreleri ile yapılan hesaplamalarda standart çıktılar arasından kuvvet sabitlerini Phonopy yardımcı programını kullanarak edinmek mümkündür [URL-5]. Devamında yine Phonopy kodu kullanılarak fonon dağınimları, fonon durum yoğunluğu ve sıcaklığa bağlı termodinamik özellikleri hesaplanabilir.

5.4.1 Fonon dağınimı ve fonon durum yoğunluğu

CePd₂In₄ ve CePt₂In₄ bileşiklerinin fonon dağınimları Şekil 5.2 ve Çizelge 5.4 ile tanımlanan yüksek simetri noktaları boyunca hesaplanarak Şekil 5.12-13'de fonon durum yoğunlukları ile beraber verildi.



Şekil 5.12: CePd₂In₄ bileşiğinin fonon dağınimı ve fonon durum yoğunluğu eğrileri



Şekil 5.13: CePt₂In₄ bileşiğinin fonon dağılımı ve fonon durum yoğunluğu eğrileri

İncelediğimiz NdRh₂Sn₄-tipi ortorombik yapının ilkel birim hücrede 28 adet atom vardır (4 Ce, 8 X, 16 In). Dolayısıyla bu bileşiklerin fonon dağılımlarında $3N=84$ fonon dalı (3 akustik, 81 optik) vardır.

Şekil 5.12-13’de görüldüğü gibi her iki bileşiğin fonon dağılımında negatif frekans bulunmamaktadır. Bu da her iki bileşiğin titreşimsel kararlı olduğunu gösterir. CePd₂In₄ bileşiği sürekli fonon spektrumuna sahipken, CePt₂In₄ bileşiği $E \sim 3,5$ THz civarında azda olsa bir aralığa sahiptir. Bu aralıklar THz algılayıcı sensörlerde önem arz etmektedir. Ayrıca optik ve akustik modların birbirleri ile etkileşmelerinden dolayı bu malzemelerin düşük termal iletkenlik sergilemeleri beklenir.

Fonon durum yoğunluklarından da anlaşılabileceği gibi CePd₂In₄ bileşiğinde tüm dağılım aralığında In atomlarının modlarının baskın olduğu görülmektedir. CePt₂In₄ bileşiğinde ise yüksek frekanslarda ($>3,5$ THz) In atomundan gelen katkı, düşük frekanslarda (0-3 THz) ise Pt ve In atomlarından gelen katkının baskın olduğu görülmektedir. 3-3,5 THz bölgesinde ise üç atomun modlarından gelen katkılar birbirine yakındır.

5.4.2 Termodinamik özellikler

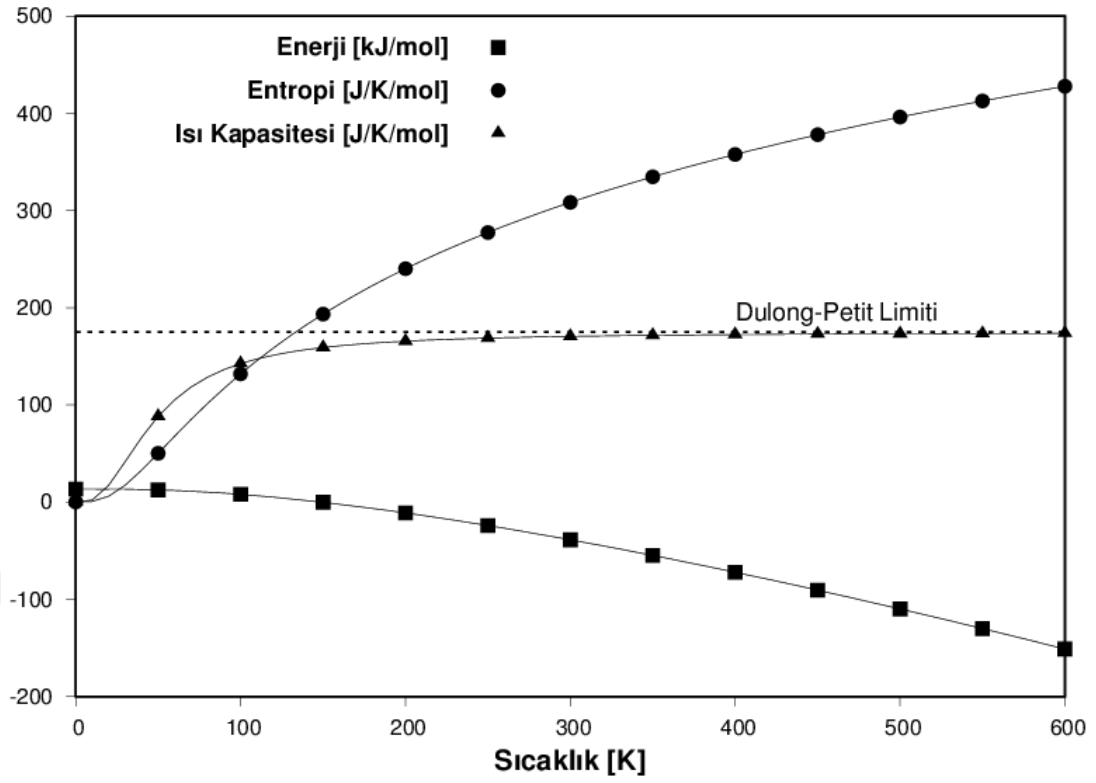
Malzemelerin serbest enerji, entropi ve ısı kapasitesinin bilinmesi mühendislik uygulamaları açısından önem arz etmektedir. Birçok teknolojik uygulama normal şartlarda çalıştığı için bu niceliklerin özellikle oda sıcaklığındaki değerleri önemlidir.

Bu amaçla her iki bileşiğin enerji, entropi ve ısı kapasiteleri 0-600 Kelvin aralığında hesaplanarak Şekil 5.14-15’de verildi.

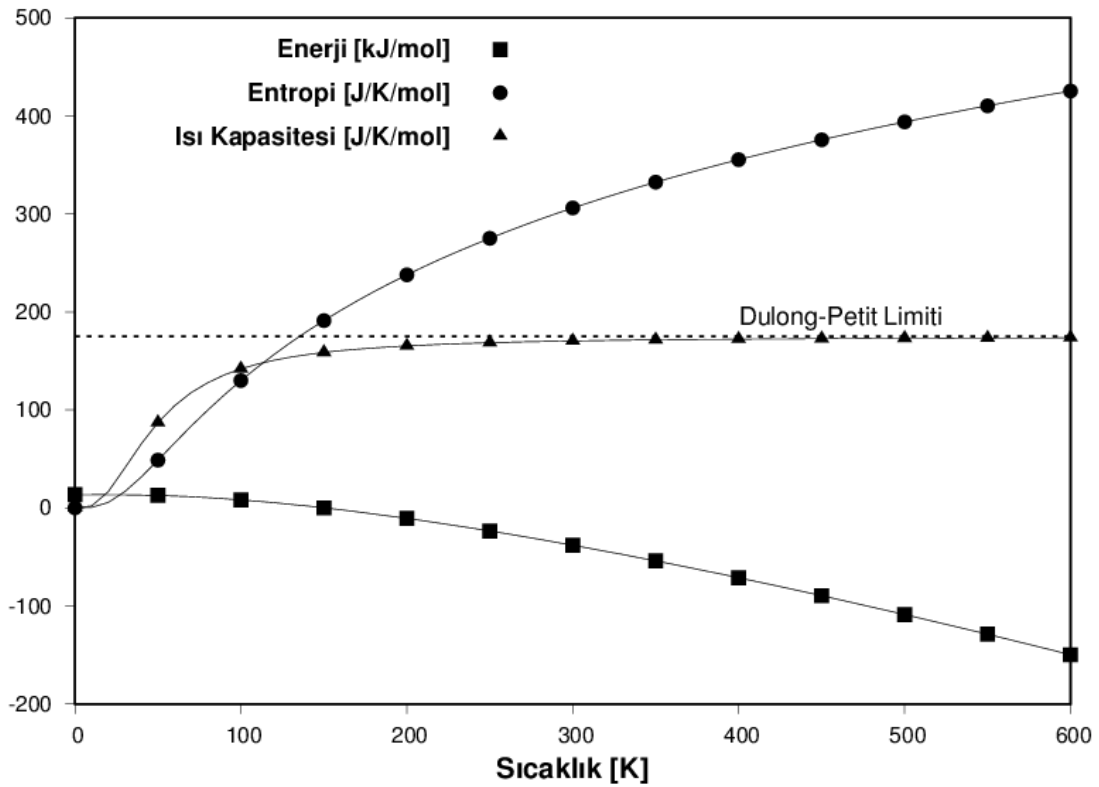
Sıfır nokta enerjisi olarak bilinen 0 K’ne karşılık sistemin enerjisi kararlılık hakkında bilgi verir. Bileşiklerin hesaplanan sıfır nokta enerjileri CePd_2In_4 ve CePt_2In_4 bileşikleri için 53,229 ve 53,847 kJ/mol’dür. CePd_2In_4 bileşiği CePt_2In_4 bileşiğine göre termal olarak daha kararlıdır.

Her iki bileşiğin entropi ve ısı kapasitesi sıcaklığa bağlı değişimleri birbirine yakındır. Sıcaklıkla beraber artan CePd_2In_4 ve CePt_2In_4 bileşiklerinin entropileri 300 K’de 308,287 ve 306,996 J/K/mol değerlerini almakta 500 K üzerinde artış hızı azalmaktadır.

Isı kapasitesi katı malzemeler için beklentiler doğrultusunda düşük sıcaklıklarda T^3 davranışı göstermektedir. Yüksek sıcaklıklarda ise Şekil 5.14-15’e göre ısı kapasitesi düşük sıcaklıklarda hızla artmakta ve T^3 davranışı sergilemektedir. Yüksek sıcaklıklarda ise ısı sabit bir değere yakınsamaktadır. Bu sabit Dulong-Petit limitidir ($\sim 3NR$) ve yaklaşık olarak atom başına 24,943 J/K/mol değerini alır. CePd_2In_4 ve CePt_2In_4 bileşiklerinin 300 K’deki hesaplanan ısı kapasitesi değerleri 681,798 ve 681,439 J/K/mol şeklindedir.



Şekil 5.14: CePd_2In_4 bileşiğinin sıcaklığa bağlı hesaplanan termodinamik özellikleri.



Şekil 5.15: CePt_2In_4 bileşiğinin sıcaklığa bağlı hesaplanan termodinamik özellikleri.

6. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında CePd_2In_4 ve CePt_2In_4 bileşiklerinin yapısal, elektronik, mekanik ve titreşimsel özellikleri incelemek için yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) ve genelleştirilmiş gradyant yaklaşımı kullanıldı.

Hesaplanan yapı parametrelerinin deneysel verilerle uyumlu olduğu bulundu. Her iki bileşiğin de hesaplanan elastik sabitlerinden mekanik kararlı oldukları belirlendi. Titreşimsel olarak da kararlı bulunan bileşiklerin incelenen elektronik yapılarından manyetik momente sahip metalik doğada oldukları belirlendi. Bileşiklerde manyetik momente katkının Ce atomlarından geldiği anlaşıldı.

Mekanik özelliklerinin incelenmesi sonucu her iki bileşiğin yumuşak ve sünek yapıda olduğu belirlendi. Ayrıca polikristal etkin bulk, kesme, Young modülleri ve Poisson oranı hesaplanarak yorumlandı. Malzemelerin hidrostatik basınca karşı neredeyse izotropik, kesme zoruna karşı ise %6 civarında anizotropik karakter sergilediği belirlendi. Anizotropik özellikleri detaylı incelemek için xy , xz ve yz düzlemlerinde yönelime bağlı Young modülü, sıkışabilirlik ve kesme modülü incelendi. Bu özelliklerin hangi eksenler boyunca minimum ve maksimum değerler aldığı belirlendi.

Bileşiklerin fonon dağılımı ve fonon durum yoğunlukları çizdirilerek yorumlandı. 0-600 K aralığında sıcaklığa bağlı serbest enerji, entropi ve ısı kapasiteleri incelenerek yorumlandı.

CePd_2In_4 ve CePt_2In_4 bileşiklerin elastik, elektronik ve titreşimsel özellikleri ilk kez bu tez çalışmasında incelendiğinden bundan sonra yapılacak çalışmalara kaynak olacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Nesterenko, S.N., Tursina, A.I., Gribanov, A.V., Seropegin, Y.D. ve Kurenbaeva, J.M., 2004. Single crystal investigation of CePd_2In_4 and CePt_2In_4 compounds, *J. Alloys Compd.*, 383, 242-244.
- [2] Giovannini, M., Saccone, A., Rogl, P. ve Ferro, R., 2013. The isothermal section at 750 C of the Ce–Pd–In system, *Intermetallics*, 11, 197-205.
- [3] Colarieti-Tosti, M., Eriksson, O., Nordstrom, L., Brooks, M.S.S. ve Wills, J.M., 2001. Crystal Field Levels in Lanthanide Systems, *J. Magn. Mater.* 226, 1027-1028.
- [4] Chen, R.Y., Zhang, S.J., Bauer, E.D., Thompson, J.D. ve Wang, N.L., 2016. Optical spectroscopy and ultrafast pump-probe studies on the heavy fermion compound CePt_2In_7 , arXiv:1603.06325 [cond-mat.str-el].
- [5] Fujii, H., Uwatoko, Y., Akayama, M., Satoh, K., Maeno, Y., Fujiita, T., Sakurai, J., Kamimura, H. ve Okamoto, T., 1987. Magnetic and transport properties of new Kondo compounds CeTiIn (T=Ni, Pd and Pt), *Jpn. J. Appl. Phys.*, 26, 549-550.
- [6] Ijiri, Y., DiSalvo, F. ve Yamane, H., 1996. Structural, Magnetic, and Electrical Properties of the New Ternary CePdIn_2 , *J. Solid State Chem.*, 122, 143-147.
- [7] Xue, B., Hulliger, F., Baerlocher, C. ve Estermann, M., 1993. The GdPt_2Sn -type crystal structure of CePd_2In , *J. Alloys Compd.*, 191, L9-L10.
- [8] Gordon, R.A., Jones, C.D.W., Alexander, G., DiSalvo, F.J., 1996. Electric and Magnetic Behavior of $\text{Ce}_8\text{Pd}_{24}\text{M}$ Compounds with $\text{M} = (\text{Ga}, \text{In}, \text{Sn}, \text{Sb} \text{ and } \text{Bi})$, *Physica B*, 225, 23-32.
- [9] Cho, B.K., Gordon, R.A., Jones, C.D.W., DiSalvo, F.J., Kim, J.S. ve Stewart, G.R., 1998. Specific heat and heavy-fermionic behavior in $\text{Ce}_8\text{Pd}_{24}\text{M}$ ($\text{M}=\text{Ga}, \text{In}, \text{Sn}, \text{Sb}, \text{Pb}, \text{ and } \text{Bi}$), *Phys. Rev. B*, 57, 15191.
- [10] Shtepa, D.V., Nesterenko, S.N., Tursina, A.I., Murashova, E.V. ve Seropegin, Y.D., 2008. Solution growth of Ce-Pd-In single crystals: characterization of the heavy-fermion superconductor Ce_2PdIn_8 , *Moscow Univ. Chem. Bull.*, 63, 162-166.
- [11] Bianchi, A.D., Felder, E., Schilling, A., Chernikov, M.A., Hulliger, F. ve Ott, H.R., 1995. Low-temperature properties of CePd_2 , *Z. Phys. B - Condensed Matter*, 99, 69-76.
- [12] Custers, J., Divis, M. ve Kratochvilova, M., 2016. Quantum Critical Behavior and Superconductivity in new multi-site Cerium Heavy Fermion Compound $\text{Ce}_3\text{PtIn}_{11}$, *Journal of Physics: Conference Series*, 683, 012005.
- [13] Falkowski, M. ve Strydom, A.M., 2014. Crystalline field effect and magnetic ordering in the heavy fermion Kondo lattice $\text{Ce}_6\text{Pd}_{12}\text{In}_5$, *Journal of Alloys and Compounds*, 613, 204–212.
- [14] Azam, S., Khan, S.A., Shah, F.A., Muhammad, S., Din, H.U. ve Khenata, R., 2014. Electronic, optical and thermoelectric properties of $\text{Ce}_3\text{PdIn}_{11}$ and $\text{Ce}_5\text{Pd}_2\text{In}_{19}$: An ab initio study, *Intermetallics*, 55, 184-194.

- [15] Tursina, A., Nesterenko, S., Murashova, E., Kurenbaeva, Z., Seropegin, Y., Noel, H., Roisnel, T. ve Kaczorowski, D., 2011. Synthesis, crystal structure and magnetic properties of the new ternary indides $REPd_2In_4$ ($RE = La, Ce, Pr, Nd$), *Intermetallics*, 19, 1864-1872.
- [16] Friesner, R.A., 2005. Ab initio quantum chemistry: Methodology and applications, *PNAS*, 102, 19, 6648-6653.
- [17] Shavitt, I. ve Bartlett, R.J., 2009. *Many-Body Methods in Chemistry and Physics: MBPT and Coupled-Cluster Theory*, Cambridge University Press, Cambridge, UK.
- [18] Sabeo, S. ve Pulay, P., 1993. Local Treatment of Electron Correlation, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 44, 213-236.
- [19] Bartlett, R.J., 1989. Coupled-cluster approach to molecular structure and spectra: a step toward predictive quantum chemistry, *J. Phys. Chem.*, 93, 1697-1708.
- [20] Hohenberg, P., Kohn, W., 1964. Inhomogeneous electron gas, *Physical Review B*, 136, 864-871.
- [21] Fischer, C.F., 1987. General Hartree-Fock program, *Computer Physics Communications*, 43, 355-365.
- [22] Öteleş, B., 2011. Bazı kuazi moleküler yapıların ($SrTiO_3$ - $SrZrO_3$) elektronik band yapısı ve optik özelliklerinin temel prensip yöntemlerle incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- [23] Yılmaz, S., 2012. Zirkonyum dioksit kristalinin yapısal ve mekaniksel özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Pamukale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli.
- [24] Altuntas H., 2004. $AuAl_2$ bileşiğinin elektronik yapısının ve titreşim özelliklerinin YFT ile incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fizik, Ankara.
- [25] Ozisik, H., Colakoglu, K., Ozisik, H.B. ve Deligoz, E., 2010. Structural, elastic, and lattice dynamical properties of Germanium diiodide (GeI_2), *Computational Materials Science*, 50, 349-355.
- [26] Ozisik, H., Deligoz, E., Colakoglu, K. ve Ciftci, Y.O., 2011. Structural, elastic, and lattice dynamical properties of YB_2 compound, *Computational Materials Science*, 50, 1057-1063.
- [27] Ozisik, H.B., Colakoglu, K., Surucu, G. ve Ozisik, H., 2011. Structural and lattice dynamical properties of zintl $NaIn$ and $NaTl$ compounds, *Computational Materials Science*, 50, 1070-1076.
- [28] 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, Fizik Anabilim Dalı, Ankara.
- [29] Perdew, J.P. ve Yue, W., 1986. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation, *Phys. Rev. B*, 33, 8800(R).
- [30] Perdew, J.P., Burke K. ve Ernzerhof, M., 1996. Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.*, 77, 3865-3868.

- [31] Blochl, P.E., 1994. Projector augmented-wave method, Phys. Rev. B, 50, 17953.
- [32] Kresse, G. ve Joubert, D., 1999. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, Phys. Rev. B, 59, 1758-1775.
- [33] Kresse, G. ve Hafner, J., 1993. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. Phys. Rev. B, 47, 558.
- [34] Kresse, G. ve Hafner, J., 1994. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal-amorphous-semiconductor transition in germanium. Phys. Rev. B, 49, 14251.
- [35] Kresse, G. ve Furthmüller, J., 1996. Efficiency of ab initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane wave basis set, Comp. Mat. Sci., 6, 15-50.
- [36] Kresse, G. and Furthmüller, J., 1996. Efficient iterative schemes for ab initio totalenergy calculations using a plane-wave basis set, Phys. Rev. B, 54, 11169-11186.
- [37] Monkhorst, H. ve Pack, J., 1976. Special points for Brillouin zone integrations, Phys. Rev. B, 13, 5188-5192.
- [38] Page, Y.L. ve Saxe, P., 2002. Symmetry general least-squares extraction of elastic data for strained materials from ab initio calculations of stress, Phys. Rev. B, 65, 104.
- [39] Born, M., 1940. On the stability of crystal lattices I, P. Camb. Philos. Soc., 36, 160.
- [40] Wang, J., Yip, S., Phillpot, S.R. ve Wolf, D., 1993. Crystal instabilities at finite strain, Phys. Rev. Lett., 71, 4182-4185.
- [41] Chenliang, L., Wang, B., Wang R., Wang H. ve Lu, X., 2008. First-principles study of structural, elastic, electronic, and optical properties of orthorhombic BiGaO₃, Computational Materials Science, 42, 614–618.
- [42] Reuss, A., 1929. Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle, Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik, 9, 49.
- [43] Voigt, W., 1928. Lehrbuch der Kristallphysik, vol 29 (Leipzig: Teubner).
- [44] Hill, R., 1952. The Elastic Behaviour of a Crystalline Aggregate, Proc. Phys. Soc., Section A, 65, 349.
- [45] Dieter, G.E., 1988. Mechanical metallurgy, SI Metric edition ed., McGraw-Hill.
- [46] Marmier, A., Lethbridge, A.D., Walton, R.I., Smith, C.W., Parker, S.C. ve Evans, K.E., 2007. EIAM: A computer fort he analysis and representation of anisotropic elastiic properties, 181, 2102-2115.
- [47] Chen, X.Q., Niu, H., Li, D. ve Li, Y., 2011. Modeling hardness of polycrystalline materials and bulk metallic glasses, Intermetallics, 19, 1275.
- [48] Özyar, Ü., 2014. TiSiSb, TiGeSb, ZrSiSb, ZrGeSb, HfSiSb ve HfGeSb bileşiklerinin elastik, elektronik ve titreşimsel özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, Aksaray Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Aksaray.

- [49] Ranganathan, S. ve Ostoja-Starzewski, M., 2008. Universal elastic anisotropy index, *Physical Review Letters*, 101, 055504.
- [50] Deligoz, E., Ozisik, H. ve Colakoglu, K., 2014. Theoretical predictions of the structural, mechanical and lattice dynamical properties of XW_2 ($X=Zr, Hf$) Laves phases, *Philosophical Magazine*, 94, 1379-1392.
- [51] Liu, Y., Hu, W.C., Li, D.J., Li, K., Jin, H.L., Xu, Y.X., Xu, C.S. ve Zeng, X.Q., 2015. Mechanical, electronic and thermodynamic porperties of C14-type AMg_2 ($A=Ca, Sr$ and Ba) compounds from first principles calculations, *Comp. Mater. Sci.*, 97, 75-85.
- [52] Bannikov, V., Shein, V. ve Ivanovskii, I.R., 2007. Electronic structure, chemical bonding and elastic properties of the first thorium-containing nitride perovskite $TaThN_3$, *Phys. Stat. Sol.*, 3, 89-91.
- [53] Ortiz, A.U., Boutin, A., Fuchs, A.H. ve Coudert, F-X., 2013. Metal–organic frameworks with wine-rack motif: What determines their flexibility and elastic properties?, *The Journal of Chemical Physics*, 138, 174703.
- [54] Togo, A., Oba, F. ve Tanaka, I., 2008. First-principles calculations of the ferroelastic transition between rutile-type and $CaCl_2$ -type SiO_2 at high pressures, *Phys. Rev. B*, 78, 134106.
- [55] Togo, A. ve Tanaka, I., 2015. First principles phonon calculations in materials science, *Scr. Mater.*, 108, 1-5.
- URL-1 <http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1998/>, alındığı tarih: 18.02.2016.
- URL-2
<<http://www.magum.hacettepe.edu.tr/MMKurs/Kuantum%20KimyaII.pdf>>, alındığı tarih: 17.07.2016.
- URL-3
<<http://www.magum.hacettepe.edu.tr/MMKurs/Kuantum%20KimyaI.pdf>>, alındığı tarih: 17.07.2016.
- URL-4 <<http://progs.coudert.name/elate>>, alındığı tarih: 30.06.2016.
- URL-5 <<http://atztogo.github.io/phonopy/procedure.html>>, alındığı tarih: 30.06.2016

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Özgür Deniz KOCAÖZ
Doğum Tarihi ve yeri : 1976, Ortaköy/AKSARAY
E-posta adresi : deniz68ozgur@hotmail.com

EĞİTİM BİLGİLERİ

Lisans : Karadeniz Teknik Üniversitesi, Eğitim Fakültesi,
Fizik Öğretmenliği Bölümü, 1998
Yüksek Lisans : Aksaray Üniversitesi, Fen Bilimleri Ens., Fizik A.B.D

ULUSAL ve ULUSLARARASI TEBLİĞLER

1. **Ö. D. Kocaöz**, H. Özışık, E. Deligöz, “CePd₂In₄ Bileşiğini Yapısal, Elektronik ve Mekanik Özelliklerinin Kuramsal İncelenmesi”, 21. Yoğun Madde Fiziği–Ankara Toplantısı, Gazi Üniversitesi, 25 Aralık 2015, Ankara-Türkiye (Poster).