



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

FİZİK ANABİLİM DALI

**LaMgNi₄H_x (x=1, 4, 7) BİLEŞİĞİNİN MEKANİK ve
TİTREŞİMSEL ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE HİDROJENİN ETKİSİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Muhammed Bahadır BAYSAL

**DANIŞMAN
Prof. Dr. Engin DELİGÖZ**

AKSARAY, 2016

AKSARAY ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ONAY BELGESİ

Aksaray Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 122310401 numaralı Yüksek Lisans öğrencisi, “Muhammed Bahadır BAYSAL”, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “LaMgNi₄H_x (x=1, 4, 7) BİLEŞİĞİNİN MEKANİK ve TİTREŞİMSEL ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE HİDROJENİN ETKİSİ” başlıklı tezini, aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı :	Prof. Dr. Engin DELİGÖZ	
	Aksaray Üniversitesi	
İkinci Tez Danışmanı :	Yrd. Doç. Dr. Gökhan SÜRÜCÜ	
	Ahi Evran Üniversitesi	
Jüri Üyesi:	Yrd. Doç. Dr. Hacı ÖZİŞİK	
	Aksaray Üniversitesi	
Jüri Üyesi:	Yrd. Doç. Dr. Recep ZAN	
	Niğde Üniversitesi	

Teslim Tarihi: 15 Ocak 2016

Savunma Tarihi: 11 Şubat 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.

Muhammed Bahadır BAYSAL

ÖNSÖZ

Günümüzün en önemli enerji kaynaklarından olan fosil yakıtların yakın gelecekte enerji ihtiyacını karşılayamayacak olması ve küresel ısınma sorunlarından dolayı yeni enerji kaynaklarının bulunması zorunludur. Bu kapsamda; temiz, verimli ve yenilenebilir bir enerji kaynağı olan hidrojen, yakın gelecekte ideal bir enerji kaynağı olarak düşünülmektedir. Evrende bol miktarda bulunması, hafif ve yüksek enerji yoğunluğuna sahip olması ve karbondioksit salınımı olmaması hidrojenin üstünlüklerinden bazılarıdır. Hidrojenin başka bir üstünlüğü ise yakıt pillerinde ortaya çıkmaktadır. Ancak bunların önündeki en büyük engel hidrojeni uygun ve verimli bir şekilde depolayıp, son kullanıcıya ulaştırmaktır. Hidrojen üretimi ve depolanması konusunda son yıllarda araştırmalar gitgide artmaktadır.

Hidrojenin enerji kaynağı olarak kullanımı teknolojik gelişmelere bağlı olarak maliyet temelli şekillenmesi beklenmektedir. Deneysel çalışmaların maliyeti, zorlukları dikkate alındığında, teorik çalışmalar deneysel çalışmaların bir aracı durumuna gelmiştir. Teorik çalışmaların alternatifsiz, en önemli metodu ise yoğunluk fonksiyoneli teorisidir. Bu metodun son yıllarda oldukça popüler olmasının nedeni, hiçbir deneysel veriye ihtiyaç duymadan kullanılabilmesidir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın hazırlanmasında ve yüksek lisans öğrenimim boyunca maddi ve manevi desteğini esirgemeyen; bilgi ve deneyimini sabırla benimle paylaşan ve çalışmalarımın daha verimli bir şekilde tamamlanmasında yardımcı olan çok değerli danışman hocalarım Sayın Prof. Dr. Engin DELİGÖZ' e ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Gökhan SÜRÜCÜ' ye teşekkürü bir borç bilirim.

Bugüne kadar bana her konuda destek vererek sabırlarını esirgemeyen kıymetlim Gülşen AKIN'a teşekkür ederim. Çalışmalarım sırasında hiçbir zaman dualarını eksik etmeyen, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen saygıdeğer aileme teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca yardımını ve manevi desteğini her zaman hissettiğim arkadaşım Turgay ÖZTAN' a teşekkür ederim.

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. TEORİK BİLGİLER.....	3
2.1 Kristal Yapılar ve Özellikler	3
2.2 Kristal Örgü ve Örgü Öteleme Vektörleri.....	3
2.2.1 Simetri merkezi	5
2.2.2 Yansıma düzlemi.....	5
2.2.3 Dönme eksenini.....	6
2.3 İki Boyutta Örgü Çeşitleri	6
2.4 Üç Boyutta Örgü Çeşitleri.....	7
3. TEMEL MEKANİK ÖZELLİKLER.....	9
3.1 Zor	9
3.2 Zorlanma	10
3.3 Hooke Kanunu	12
3.4 Elastik Sabitler	12
3.5 Young Modülü	14
3.6 Shear Modülü	15
3.7 Bulk Modülü	16
3.8 Poisson Oranı	18
3.9 Sertlik	18
3.10 B/G Oranı	19
3.11 Debye Sıcaklığı	19
3.12 Zener Anizotropi Faktörü.....	20
4. YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ	22
4.1 Çok Cisim Problemi	22
4.2 Born-Oppenheimer Yaklaşımı	23
4.3 Dalga Fonksiyonu Yaklaşımları.....	24
4.3.1 Hartree yaklaşımı	24
4.3.2 Hartree-Fock yaklaşımı.....	24
4.4 Yoğunluk Fonksiyoneli Yaklaşımları	24
4.4.1 Thomas-Fermi teoremi.....	24
4.4.2 Yoğunluk fonksiyoneli teoremi	25
4.4.3 Hohenberg-Kohn teoremi	26

4.4.4 Kohn-Sham teoremi	27
4.4.5 Yerel yoğunluk yaklaşımı	28
4.4.6 Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı.....	28
5. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	29
5.1 Hesaplamalarla İlgili Detaylar	29
5.2 Yapısal Özellikler.....	29
5.3 Elastik Özellikler.....	35
5.4 Titreşimsel Özellikler	43
5.5 Termodinamik Özellikler	46
6. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	49
KAYNAKLAR	51
ÖZGEÇMİŞ.....	55

ÖZET

LaMgNi₄H_x (x=1, 4, 7) BİLEŞİĞİNİN MEKANİK ve TİTREŞİMSSEL ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE HİDROJENİN ETKİSİ

Bu çalışmada, LaMgNi₄ bileşiğinin ve onun hidrür durumları olan LaMgNi₄H, LaMgNi₄H₄ ve LaMgNi₄H₇ bileşiklerinin mekaniksel, örgü dinamiği ve termodinamiksel özelliklerini tahmin etmek için ilk ilke hesaplamaları kullanıldı. Bileşiklerin özellikleri yoğunluk fonksiyoneli teorisine dayanan genelleştirilmiş grandyent yaklaşımı (GGA) kullanılarak incelendi. Hesaplanan örgü parametreleri deneysel ve teorik çalışmalar ile uyum içindedir. Tüm bileşikler hem mekaniksel hem de dinamiksel kararlılık sergilemektedir. Aynı zamanda, hidrojen konsantrasyonunun mekaniksel ve titreşimsel özellikleri üzerine etkisi tartışıldı.

Anahtar Kelimeler: LaMgNi₄, ab-initio, mekaniksel özellikler, titreşimsel özellikler

ABSTRACT

THE EFFECT OF HYDROGEN ON THE MECHANICAL AND VIBRATIONAL PROPERTIES OF $\text{LaMgNi}_4\text{H}_x$ ($x=1, 4, 7$)

In this work, the first principles calculations have been performed in order to predict the mechanical, lattice dynamical and thermodynamical properties of the LaMgNi_4 compounds as well as its hydrides LaMgNi_4H , $\text{LaMgNi}_4\text{H}_4$, and $\text{LaMgNi}_4\text{H}_7$. These properties of the compounds are investigated by using the generalized gradient approximation (GGA) based on density functional theory. The calculated lattice parameters are in excellent agreement with the experimental and theoretical data. It is shown that all compounds exhibit both mechanical and dynamical stability. The effect of hydrogen concentration on the mechanical and vibrational properties are also discussed.

Keywords: LaMgNi_4 , ab-initio, mechanical properties, vibrational properties

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1: Bravais ve bravais olmayan örgü noktaları	4
Şekil 2.2: Wiegner-Seitz ilkel birim hücresi.....	5
Şekil 2.3: İki boyutlu uzayda örgü öteleme vektörleri.	6
Şekil 2.4: Üç boyutta kristal örgü öteleme vektörleri.....	7
Şekil 2.5: Üç boyutlu kristal örgü çeşitleri	8
Şekil 3.1: Zor çeşitleri.....	9
Şekil 3.2: Zorlanma	10
Şekil 3.3: Kayma zorlanması.....	11
Şekil 3.4: Uygulanan kuvvetin, gerilim altındaki bir metalin uzamasına karşı değişimi	11
Şekil 3.5: Hooke kanunu	12
Şekil 3.6: Young modülü.....	14
Şekil 3.7: Shear modülü.....	15
Şekil 3.8: Bulk modülü	17
Şekil 3.9: Poisson oranı	18
Şekil 5.1: Kristal yapılar a)LaMgNi ₄ b)LaMgNi ₄ H c)LaMgNi ₄ H ₄ d)LaMgNi ₄ H ₇	30
Şekil 5.2: Sıkışabilirliğin üç boyutta gösterimi a)LaMgNi ₄ b)LaMgNi ₄ H c)LaMgNi ₄ H ₄ d)LaMgNi ₄ H ₇	41
Şekil 5.3: Young modülünün üç boyutta gösterimi a)LaMgNi ₄ b)LaMgNi ₄ H c)LaMgNi ₄ H ₄ d)LaMgNi ₄ H ₇	41
Şekil 5.4: Shear modülünün üç boyutta gösterimi a)LaMgNi ₄ b)LaMgNi ₄ H c)LaMgNi ₄ H ₄ d)LaMgNi ₄ H ₇	42
Şekil 5.5: LaMgNi ₄ bileşiği için hesaplanan fonon dispersiyon ve ayrıntılı durum yoğunluğu eğrisi.....	44
Şekil 5.6: LaMgNi ₄ H bileşiği için hesaplanan fonon dispersiyon ve ayrıntılı durum yoğunluğu eğrisi.....	44
Şekil 5.7: LaMgNi ₄ H ₄ bileşiği için hesaplanan fonon dispersiyon ve ayrıntılı durum yoğunluğu eğrisi.....	45
Şekil 5.8: LaMgNi ₄ H ₇ bileşiği için hesaplanan fonon dispersiyon ve ayrıntılı durum yoğunluğu eğrisi.....	45
Şekil 5.9: Bileşiklerin serbest enerjisinin sıcaklığa bağlı değişimi	47
Şekil 5.10: Bileşiklerin entropisinin sıcaklığa bağlı değişimi	47
Şekil 5.11: Bileşiklerin ısı kapasitesinin sıcaklığa bağlı değişimi.....	48

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 5.1: LaMgNi ₄ bileşiği için hesaplanan atomik koordinatlar ve diğer çalışmalar	30
Çizelge 5.2: LaMgNi ₄ H bileşiği için hesaplanan atomik koordinatlar ve diğer çalışmalar	31
Çizelge 5.3: LaMgNi ₄ H ₄ bileşiği için hesaplanan atomik koordinatlar ve diğer çalışmalar	31
Çizelge 5.4: LaMgNi ₄ H ₇ bileşiği için hesaplanan atomik koordinatlar ve diğer çalışmalar	33
Çizelge 5.5: LaMgNi ₄ , LaMgNi ₄ H, LaMgNi ₄ H ₄ ve LaMgNi ₄ H ₇ bileşikleri için hesaplanan örgü sabitleri (Å), hacim (Å ³ /f.ü.) ve oluşum enerjisi (eV/atom) ve diğer çalışmalar	34
Çizelge 5.6: LaMgNi ₄ , LaMgNi ₄ H, LaMgNi ₄ H ₄ ve LaMgNi ₄ H ₇ bileşikleri için hesaplanan elastik sabitler (C _{ij} , GPa) ve diğer çalışmalar	36
Çizelge 5.7: LaMgNi ₄ , LaMgNi ₄ H, LaMgNi ₄ H ₄ ve LaMgNi ₄ H ₇ bileşikleri için hesaplanan bulk modülü (B ,GPa), shear modülü (G,GPa), Young modülü (E, GPa), B/G oranı, poisson oranı (ν), sertlik (H, GPa), Debye sıcaklığı (Θ _D ,Kelvin) ,boyuna ses hızı (v _l , m/s), enine ses hızı (v _t , m/s), ortalama ses hızı (v _m , m/s) ve diğer çalışmalar	39
Çizelge 5.8: LaMgNi ₄ , LaMgNi ₄ H, LaMgNi ₄ H ₄ ve LaMgNi ₄ H ₇ bileşikleri için hesaplanan A ₁ , A ₂ , A ₃ (anizotropi faktörleri), A _B (bulk), A _G (shear) modüllerinin elastik anizotropi değerleri, A ^U (elastik anizotropi indeksi) ve diğer çalışmalar	40

SİMGELER DİZİNİ

A	Anizotropi
A_B	Bulk modülünün elastik anizotropi yüzdesi
A_G	Shear modülünün elastik anizotropi yüzdesi
A^U	Elastik anizotropi indeksi
B	Bulk modülü
B_R	Bulk modülünün alt sınırı
B_V	Bulk modülünün üst sınırı
C_{ij}	Elastik sabitler
E	Young modülü
G	Shear modülü
G_R	Shear modülünün alt sınırı
G_V	Shear modülünün üst sınırı
H	Sertlik
k	Boltzman sabiti
θ_l	Boyuna ses hızı
θ_m	Ortalama ses hızı
θ_t	Enine ses hızı
V	Hacim
ρ	Yoğunluk
v	Poisson oranı
θ_D	Debye sıcaklığı

KISALTMALAR DİZİNİ

DFT	Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi
EIAM	Elastic Anisotropy Measures
GGA	Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı
LDA	Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
PAW	İzdüşümsel Birleştirilmiş Dalga
PBE	Perdew Burke Ernzerhof
VASP	Vienna Ab initio Simulation Package

1. GİRİŞ

Hidrojen, günümüzde pek çok endüstriyel alanda kullanılmakta olup, yakın geleceğin ideal bir enerji kaynağı olarak düşünülmektedir. Temiz, verimli ve yenilenebilir bir enerji kaynağı olarak; günümüzün enerji kaynaklarından petrol, doğal gaz, kömür gibi fosil yakıtlara karşı farklı üstünlüklere sahiptir. Birçok bilim insanı dünyamızın giderek artan enerji ihtiyacını çevreyi kirletmeden ve sürdürülebilir olarak sağlayabilecek en ileri teknolojinin hidrojen enerjisi olduğu konusunda görüş birliği içerisinde. Hidrojen geleneksel enerji kaynaklarından farklı olarak yenilenebilir enerji kaynaklarından kolaylıkla üretilebilir. Ancak bu üretimin günlük hayata uygulanmasının önündeki en büyük engel emniyetli bir şekilde depolanıp, son kullanıcıya ulaştırılabilmesidir. Hidrojen depolamak için farklı teknikler öne sürülmüş olup, bu tekniklerden birisi hidrojeni soğurup tutabilen katı malzemelerin kullanılmasıdır.

Son yıllarda hidrojenin katı fazlar içinde hidrür olarak depolanmasının ön plana çıkması nedeniyle bu amaç için kullanılabileceği öne sürülen Magnezyum (Mg) içeren metal-metal bileşikler ($AMgNi_4$ ($A=Ca, La, Ce, Pr, Nd$ ve Y)) üzerine farklı deneysel ya da teorik çalışmalar yapılmıştır [1-8]. Bu grubun bir üyesi olan $YMgNi_4$ bileşiği Aonoe ve ark. [4] tarafından 2000 yılında sentezlenmiştir. Benzer şekilde Kadir ve ark. [5] $AMgNi_4$ bileşiklerini $AuBe_5$ -tip kristal yapıda sentezleyerek bu bileşiklerin yapısal özelliklerini belirlemiştir. $XMgNi_4$ ($X=Y, La, Ce, Pr$ ve Nd) bileşiklerinin oluşum enerjileri, elastik sabitleri, bazı mekaniksel özellikleri ve yük yoğunluğu eğrileri Wang ve ark. [6] tarafından araştırılmıştır. Çok yeni bir çalışmada $LaMgNi_4$ bileşiğinin hidrojen depolama özellikleri ise Young ve ark. [7] tarafından incelenmiştir. Cheng ve ark. [8] ise $LaMgNi_4$ bileşiğinin farklı hidrür durumlarının termodinamik ve elektronik özelliklerini çalışmışlardır.

$LaMgNi_4$ bileşiğinin hidrojen depolama uygulamaları açısından verimli olarak kullanılabilmesi için hidrür durumlarının ($LaMgNi_4H_x$ ($x=1, 4, 7$)) taban durum özelliklerinin ayrıntılı olarak incelenmesi gerekmektedir. Bu tez çalışmasında $LaMgNi_4H_x$ ($x=1, 4, 7$) bileşiğinin yapısal, elastik ve titreşimsel özellikleri yoğunluk

fonksiyoneli teorisine dayanan temel prensipler yöntemi ile araştırılarak, bileşiğin farklı hidrür durumlarının kararlılıkları incelenmiştir. Ayrıca, bu bileşiğin mekaniksel ve titreşimsel özellikler üzerine hidrojenin etkisi tartışılmıştır. İncelenen özelliklerin gelecekte yapılacak olan deneysel ve teorik çalışmalar için bir temel teşkil edeceğini beklemekteyiz.

2. TEORİK BİLGİLER

2.1 Kristal Yapılar ve Özellikler

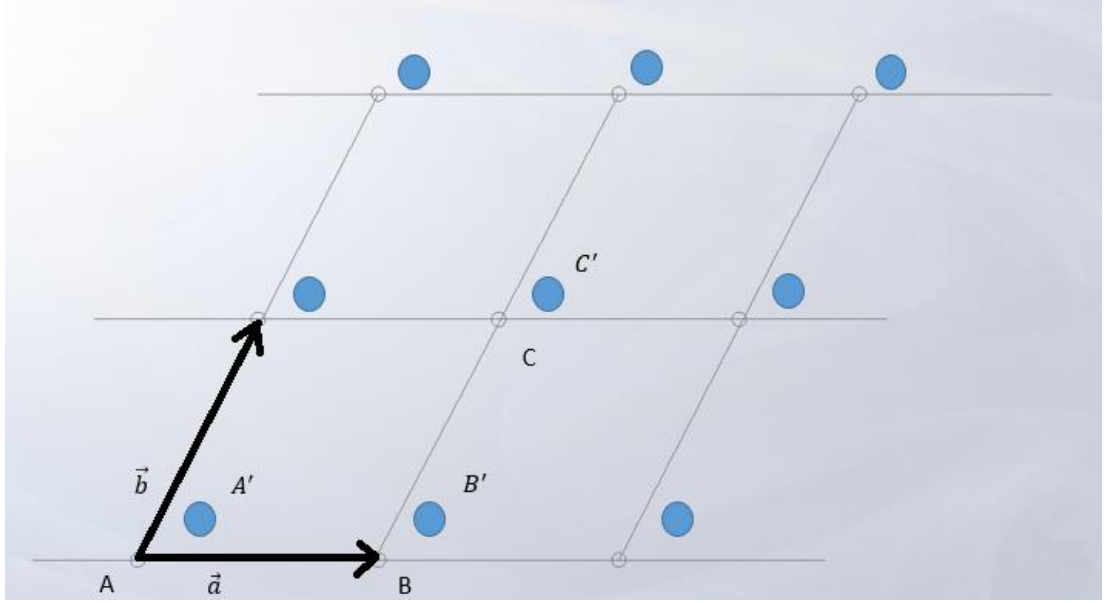
Atom, molekül veya atom ve molekül gruplarının uzayda üç boyutta periyodik bir düzen içerisinde birikmiş olan hallerine *kristal* denir. Fakat katı bir madde içerisinde böyle bir periyodik durum yoksa buna amorf denir. Cisimlerin kristal yapısı ilk defa kar tanelerinde ve buzda görüldüğünde Yunanlılarca buza crystal (kristal) denilmiştir. Elmas gibi düzgün yüzeyli maddelerin kullanılışı arttıkça bunların ortak yanları dikkat çekmiş, hepsine kristal denmiştir [9].

İdeal bir kristal, özdeş yapı birimlerinin uzayda sonsuz tekrarıyla meydana gelir. Bakır, demir, gümüş, alüminyum ve alkali metaller gibi en basit kristaller için, yapı birimi bir tek atomdur. Fakat yapı birimi, inorganik kristaller için 100, protein kristalleri içinse 10000 atomun üstüne çıkar [10].

2.2 Kristal Örgü ve Örgü Öteleme Vektörleri

Kristalografi, kristali oluşturan atomlardan kaynaklanan olaylar yerine kristalin geometrik özellikleriyle ilgilenir. Bu nedenle her atom, o atomun merkezine yerleşen geometrik bir nokta ile temsil edilir. Böylece kristalinkiyle aynı geometrik özelliklere sahip olan noktaların bir deseni oluşur. Bu oluşan geometrik desene *kristal örgü* denir.

Kristal örgüler bravais ve bravais olmayan örgüler olarak gösterilebilir. Bir bravais örgüde bütün örgü noktaları eşdeğerdedir [10].



Şekil 2.1: Bravais ve bravais olmayan örgü noktaları.

Şekil 2.1’de A ve A' ve B ve B' noktaları; C ve B' noktaları gibi şekilde görünen diğer ikili gruplar da bazları oluşturur. Bundan dolayı bu örgü, bazlı kristal örgüdür. Şekil 2.1’de A, B, C örgü noktaları eşdeğer noktalardır. Aynı şekilde A', B', C' örgü noktaları da kendi aralarında eşdeğerdir. Fakat A ile A' noktası ve B ve B' noktası gibi noktalar eşdeğer değildirler. A dan A' örgü noktasına giden bir öteleme altında örgü değişmez değildir. Bu durum A ve A' örgü noktalarındaki atomlar ister aynı cins ister farklı cins olsun hep aynıdır.

Bravais olmayan örgüde ise örgü noktalarının bazıları kendi aralarında eşdeğer, bazıları da yine kendi aralarında eşdeğerdir. Yani bu örgüdeki bütün örgü noktaları birbirine eşdeğer değildir. Bravais olmayan örgü, çoğu zaman *bazlı örgü* olarak da tanımlanır. Baz, bravais örgü noktası etrafında yerleştirilen atomlar tarafından oluşturulur [10,11].

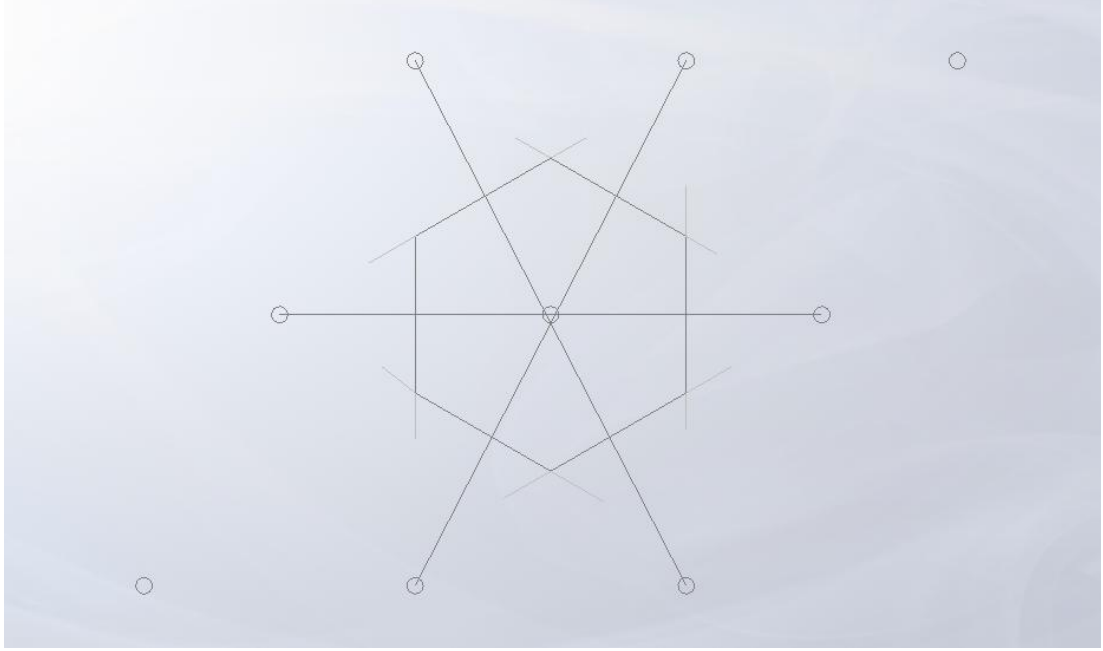
$\vec{a}$, $\vec{b}$ ve $\vec{c}$ eksenlerinin tanımladığı paralel kenar prizmaya *ilkel hücre* denilir. İlkel hücre, bir hücre veya birim hücre şeklindedir. Uygun bir dizi kristal öteleme işlemiyle hücre bütün uzayı doldurur. İlkel hücre bir minimum hacim hücresidir. Herhangi bir kristal yapısı için ilkel hücredeki atom sayısı veya ilkel baz aynıdır.

Her ilkel hücre için daima bir örgü noktası vardır. Eksenleri $\vec{a}$, $\vec{b}$ ve $\vec{c}$ olan bir prizmanın hacmi:

$$V_c = |\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})| \quad (2.1)$$

şeklindedir. İlkel hücre ile ilişkilendirilen baza ilkel baz denir [12].

Başka bir ilkel hücrede *Wigner-Seitz* ilkel birim hücresidir. Wigner-Seitz ilkel birim hücresini oluşturmak için herhangi bir örgü noktası seçilir ve bu örgü noktasına komşu olan örgü noktalarını birleştiren doğru parçalarının orta noktalarından geçen düzlemler tarafından belirlenen en küçük alan veya hacim bulunur.



Şekil 2.2: Wigner-Seitz ilkel birim hücresi.

2.2.1 Simetri merkezi

Bir kristal örgüye $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$ dönüşümü uygulandığı takdirde, örgüyü değişmez bırakan bir nokta varsa bu örgünün *simetri (inversiyon) merkezine* sahip olduğu söylenir. Böyle bir örgüdeki tüm noktalar, seçilen noktaya göre tamamen simetriktir. Bravais örgülerin hepsi simetri merkezine sahiptir dolayısıyla, örgü inversiyon merkezi olarak seçilen noktaya göre simetriktir. Yani örgüdeki her $\vec{R}$ örgü vektörüne karşılık daima bir $-\vec{R}$ örgü vektörü vardır. Bravais olmayan bir örgü, bazın simetrisine bağlı olarak, inversiyon merkezine sahip olabilir ya da olmayabilir.

2.2.2 Yansıma düzlemi

Kristal örgü, düzlem aynadaki yansımaya benzer bir şekilde, bir örgü sistemine göre yansıtıldığında değişmez kalıyorsa; bu düzleme yansıma düzlemi denir [10,13].

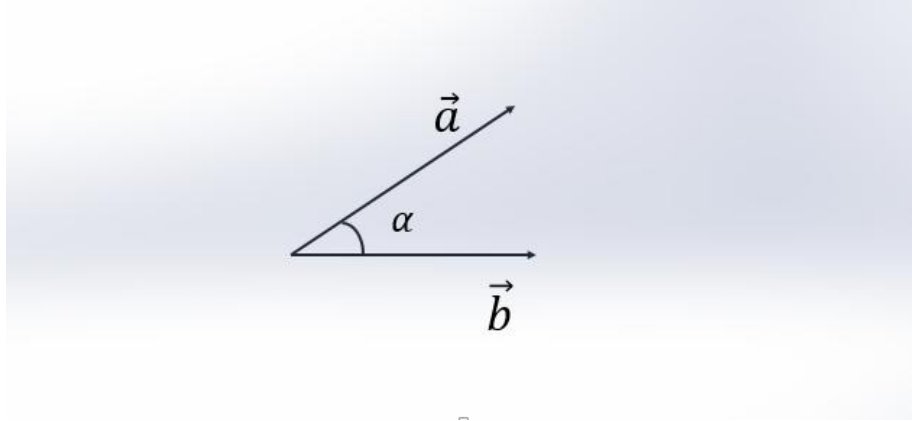
2.2.3 Dönme eksen

Gelişigüzel her dönüş için kristalin kendini tekrarlamayacağı açıktır. O halde kristal örgüyü değişmez bırakan özel dönmeler bulunması gerekmektedir. Bunun olması için, dönme açısı $2\pi/n$ radyanlık aralıklarla değiştirildiğinde, seçilen bir kristali değişmez bırakacak şekilde en küçük dönme birimi elde edilir. Yani dönme açısı $2\pi/n$ olduğunda örgü değişmez kalıyorsa, etrafında dönmenin yapıldığı eksene *dönme eksen* denir ve bu eksen *n-kat dönme eksen* olarak anılır.

$2\pi/1, 2\pi/2, 2\pi/3, 2\pi/4$ ve $2\pi/6$ radyanlık dönmelerin etrafında yapıldığı eksenlere, sırasıyla; bir, iki, üç, dört ve altı kat dönme eksen denir. Bir kristalin sahip olduğu dönmelerin tam katları da kristal örgüyü değişmez bırakır. 5 kat dönme eksen yoktur [10]. Çünkü düzlemde düzgün beşgen birim hücreler kullanılarak kristal örgü kurulamaz. Örgü noktaları birleştirilerek beşgen oluşturulabilir. Ancak bu beşgenleri yan yana dizerek düzlem içindeki bütün alanı örtmek mümkün olmaz [13].

2.3 İki Boyutta Örgü Çeşitleri

Kristal örgüler, farklı örgü öteleme simetri işlemleri altında değişmez kalırlar.



Şekil 2.3: İki boyutlu uzayda örgü öteleme vektörleri.

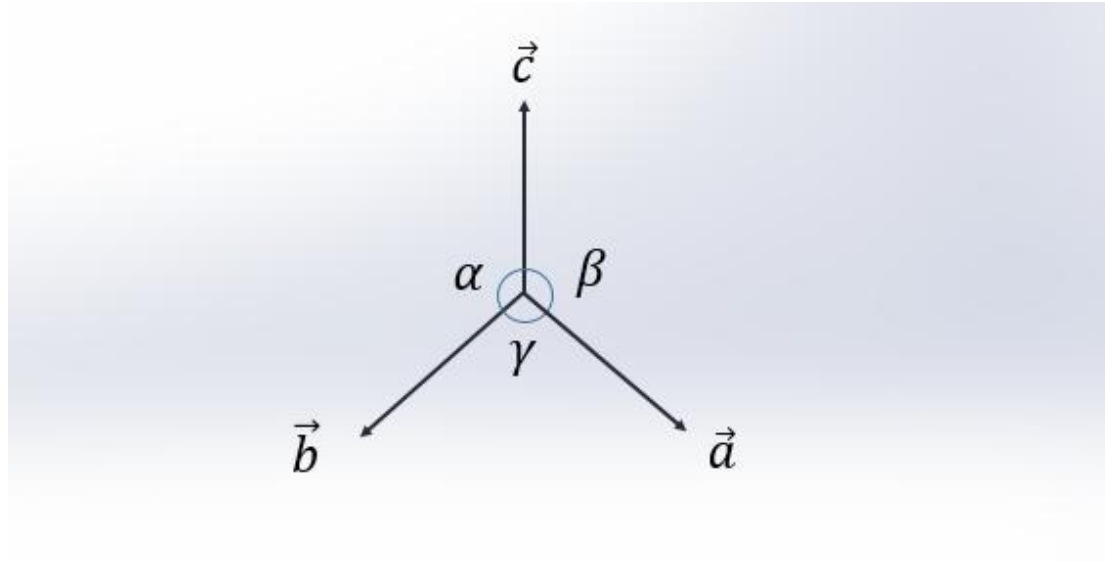
Şekil 2.3'te görüldüğü gibi $\vec{a}$ ve $\vec{b}$ örgü öteleme vektörlerinin büyüklükleri ile bu vektörler arasındaki α açısı sınırlandırılmazsa iki boyutlu uzayda sonsuz sayıda farklı birim hücre elde edilebilir. Dolayısıyla burada bir sınırlama getirilmesi gerekmektedir. Bu sınırlamaların sonucunda elde edilen değişik örgüler:

- i. Kare örgü: $\vec{a} = \vec{b}, \alpha = 90^\circ$
- ii. Hekzagonal örgü: $\vec{a} = \vec{b}, \alpha = 120^\circ$
- iii. Dikdörtgen örgü: $\vec{a} \neq \vec{b}, \alpha = 90^\circ$
- iv. Merkezli dikdörtgen örgü: $\vec{a} \neq \vec{b}, \alpha = 90^\circ$

şeklindedir.

2.4 Üç Boyutta Örgü Çeşitleri

$\vec{a}$, $\vec{b}$ ve $\vec{c}$ örgü öteleme vektörlerinin sahip olduğu öteleme simetrisi ile kristal örgünün sahip olduğu dönme simetrileri birlikte değerlendirilerek, üç boyutlu uzayda sadece 7 kristal sistemi elde edilebilir. Bunlar triklinik, monoklinik, ortorombik, tetragonal, kübik, trigonal (rombohedral) ve hekzagonal kristal sistemlerdir [10].



Şekil 2.4: Üç boyutta kristal örgü öteleme vektörleri.

Yedi kristal sistemin her birinde sadece birim hücrelerin köşelerinde örgü noktalarının bulunduğu kabul edilmektedir ve bu şekilde elde edilen örgüye basit örgü denir. Basit örgü, aynı zamanda *ilkel örgü* özelliklerini de taşır.

Basit örgülere ek olarak, yedi kristal sistemdeki birim hücrelerin bazılarının cisim merkezlerinde, bazılarının yüzey merkezlerinde veya taban merkezlerinde örgü noktası bulunabilir. Fakat bu kristal sistemin sahip olduğu simetri özelliklerini değiştirmez sonuç olarak 14 Bravais örgü elde edilir.

Basit örgü sadece birim hücrenin köşelerinde örgü noktalarına sahiptir. Cisim merkezli örgü, birim hücrenin köşelerindekilere ilave olarak hücrenin merkezinde yer alan bir örgü noktasına sahiptir. Yüz merkezli örgü, birim hücrenin köşelerindekilere ilave olarak hücrenin her yüzünün merkezinde bir tane olmak üzere toplam olarak altı örgü noktasına sahiptir. Taban merkezli örgü, birim hücrenin köşelerindekilere ilave olarak hücrenin taban ve tavan yüzlerinin merkezlerinde birer tane olmak üzere toplam olarak iki örgü noktasına sahiptir [10,13].

7 kristal sistemi	14 Bravais örgü	Örgü öteleme vektörleri ve açılar
Triklinik	Basit	$\vec{a} \neq \vec{b} \neq \vec{c}$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
Monoklinik	Basit Taban Merkezli	$\vec{a} \neq \vec{b} \neq \vec{c}$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$
Ortorombik	Basit Taban Merkezli Cisim Merkezli Yüzey Merkezli	$\vec{a} \neq \vec{b} \neq \vec{c}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	Basit Cisim Merkezli	$\vec{a} = \vec{b} \neq \vec{c}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Kübik	Basit Cisim Merkezli Yüzey Merkezli	$\vec{a} = \vec{b} = \vec{c}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonal	Basit	$\vec{a} = \vec{b} = \vec{c}$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Hekzagonal	Basit	$\vec{a} = \vec{b} \neq \vec{c}$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$

Şekil 2.5: Üç boyutlu kristal örgü çeşitleri.

3. TEMEL MEKANİK ÖZELLİKLER

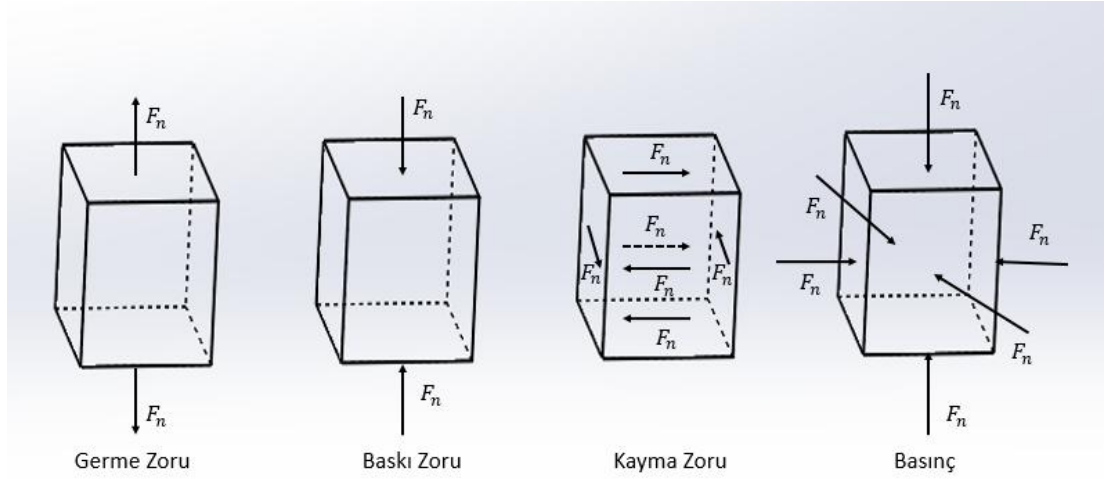
3.1 Zor

Bir cismin birim yüzeyine etki eden kuvvete zor denir.

$$Zor = \frac{F}{A} \quad (3.1)$$

Birimi SI birim sisteminde N/m^2 olup buna pascal (Pa) adı verilir.

$$1Pa = \frac{N}{m^2} \quad (3.2)$$



Şekil 3.1: Zor çeşitleri.

İki F_n kuvveti yüzeye normal ve Şekil 3.1'de gösterildiği gibi küpün dışına doğru olacak şekilde uygulanıyorsa buna *germe zoru* denir.

$$\sigma_g = \frac{F_n}{A} \quad (3.3)$$

İki F_n kuvveti yüzeye normal ve Şekil 3.1'de gösterildiği gibi küpün içine yönelecek şekilde uygulanıyorsa buna *baskı zoru* denir.

$$\sigma_b = \frac{F_n}{A} \quad (3.4)$$

Şekil 3.1'de gösterildiği gibi F_n kuvveti küpün yüzeyine paralel uygulanırsa buna *kayma zoru* denir

$$\sigma_k = \frac{F_n}{A} \quad (3.5)$$

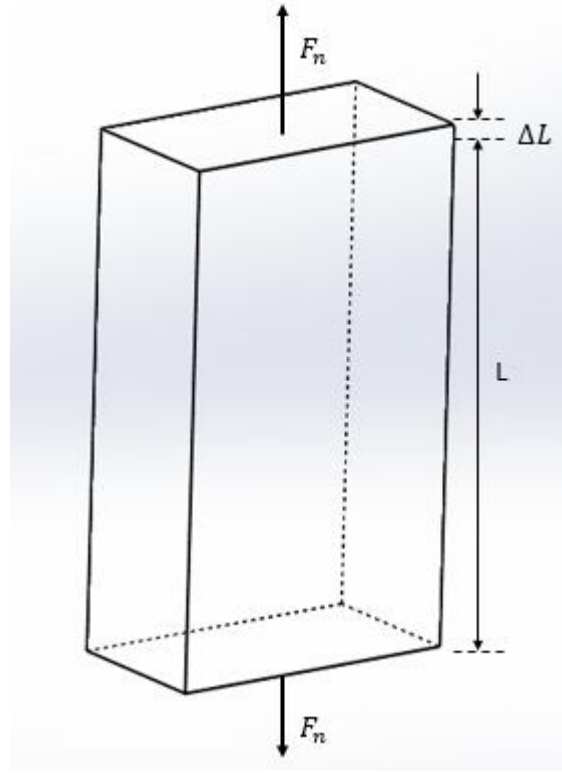
Oldukça yaygın olarak bilinen zor türü olan *basınç* Şekil 3.1’de gösterildiği gibi küpün bütün yüzeylerinden içeri doğru ve dik bir şekilde uygulanmaktadır [14].

3.2 Zorlanma

Üzerine zor uygulanan bir katıdaki şekil değişikliğinin ölçüsüne zorlanma denir.

$$\text{Zorlanma} = \frac{\Delta L}{L} \quad (3.6)$$

Zorlanma uzunluklar oranı olduğu için birimi yoktur yani boyutsuzdur.



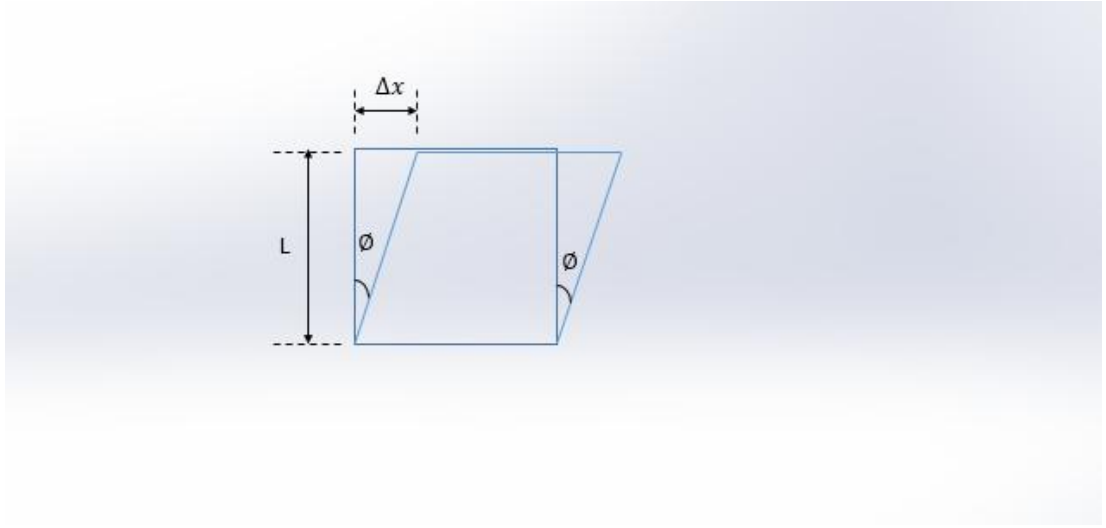
Şekil 3.2 Zorlanma.

Zorlanma, uygulanan zora ve malzemenin cinsine bağlıdır. Örneğin cam gibi yönsüz bir malzeme uygulanan zora, her yönde aynı şekilde tepki verir. Ahşap ise germe zorunu lifleri boyunca uygulandığında başka, enine uygulandığında ise başka bir tepki verir.

Düzgün ve yönsüz bir katının kayma zoruna verdiği tepkiye *kayma zorlanması* denir.

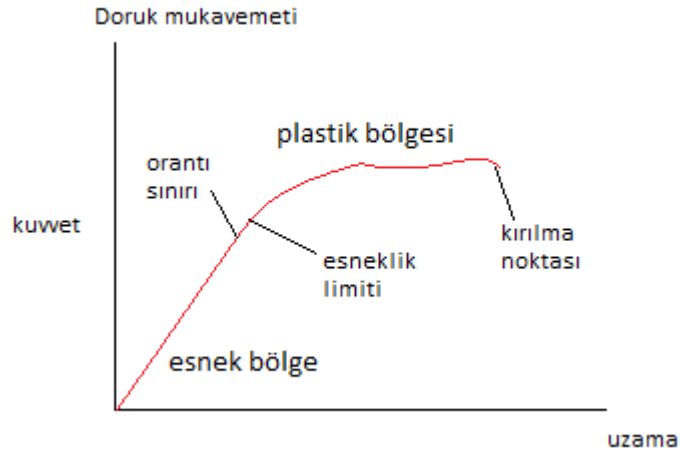
$$\text{Kayma zorlanması} = \frac{\Delta x}{L} \quad (3.7)$$

şeklindedir.



Şekil 3.3: Kayma zorlanması.

Bir katı cismin üzerine etki eden zorun büyüklüğü, cismin biçimini değiştirecek kadar büyükse bunun ortaya çıktığı zor değerine *esneklik sınırı* denir. Bu değer ile kırılma ya da kopmanın olduğu değere kadar olan bölgeye ise *plastiklik (esnemezlik) bölgesi* denir [14]. Şekil 3.4’ de bir cisme etki eden kuvvetin uzamaya karşı değişimi verilmiştir.



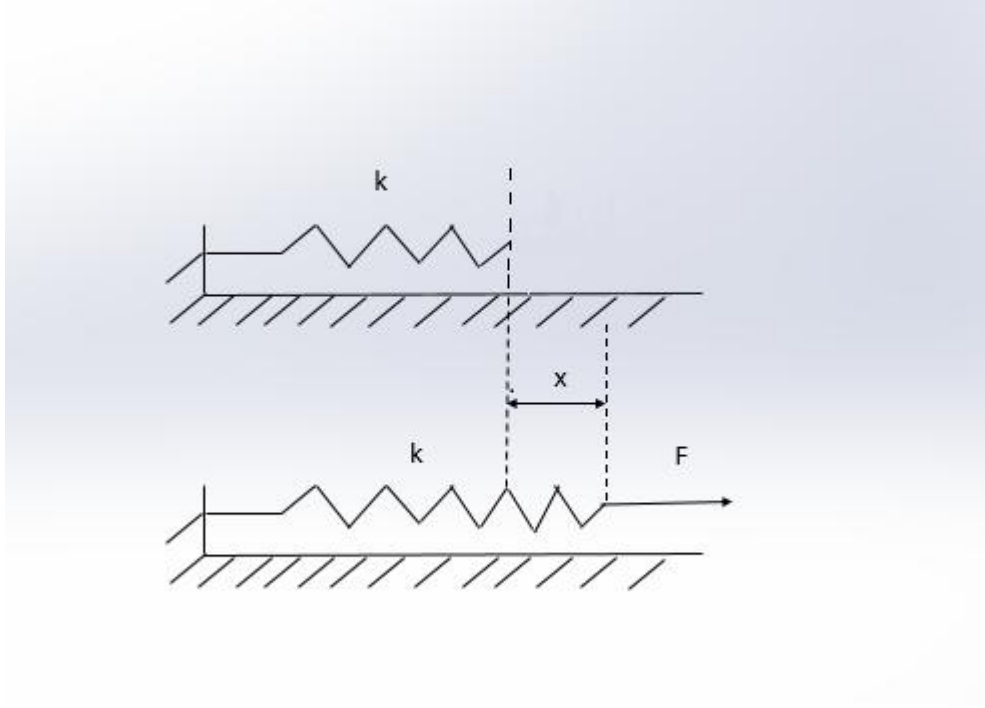
Şekil 3.4: Uygulanan kuvvetin, gerilim altındaki bir metalin uzamasına karşı değişimi [15].

3.3 Hooke Kanunu

Esneklik sınırları arasında bir kuvvetin cismin üzerinde meydana getirdiği şekil değişimi¹ miktarı bu kuvvetle orantılı ise buna *Hooke Kanunu* denir [16]. Bu kanun 3.8 eşitliği ile ifade edilir.

$$F = -kx \quad (3.8)$$

Burada x , cismin gerilmemiş ($x=0$) konumuna göre yer değiştirmesi, k yayın kuvvet sabiti olarak adlandırılan pozitif bir sabittir. Hooke kanunu sadece küçük yer değiştirmeler için geçerlidir. Sert yaylar daha büyük, yumuşak yaylar daha küçük k değerine sahiptir. Eşitlik 3.8’de bulunan $-$ işareti yayın etkilediği kuvvetin daima yerdeğiştirme ile zıt yönlü olduğunu ifade eder [17].



Şekil 3.5: Hooke kanunu

3.4 Elastik Sabitler

Maddelerin elastik özelliklerini ve ses dalgalarının bu maddeler içerisinde yayılmasını inceleyebilmek üzere Hooke yasasını tensör şeklinde ifade edilmesi gerekmektedir.

¹ Şekil değişimi uzama, burulma, kayma, eğilme gibi olabilir.

$$\sigma_{ij} = \sum_{kl} C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (3.9)$$

Buradaki C_{ijkl} elastik sabitleri olarak bilinir ve σ_{ij} gerilme tensörünün 9 bileşeni ile ε_{kl} yani şekil değiştirme tensörünün 9 bileşeni arasındaki ilişkiyi kuran 81 elemanlı (3^4) dördüncü mertebeden bir tensördür. ($i, j = 1,2,3$ $k, l = 1,2,3$)

$$\sigma_{ij} = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \quad \varepsilon_{kl} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix} \quad (3.10)$$

Zor ve zorlanma bileşenlerinin simetrisinden dolayı $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ ve $\varepsilon_{kl} = \varepsilon_{lk}$ olduğundan;

C_{ijkl} tensörü yerine, $i, j = 1,2,3$ $k, l = 1,2,3$ şartları altında aşağıdaki gibi tek bir C_{ij} tensör ifadesi elde edilebilir.

Tensör Notasyonu: ij 11 22 33 23,32 31,13 12,21

Matris Notasyonu: i 1 2 3 4 5 6

Örneğin: C_{1112} yerine C_{16} seçilebilir. Dolayısıyla C_{ijkl} nin 81 bileşeni yerine en fazla 36 bağımsız elastik sabiti elde edilebilir. Ayrıca σ_{ij} ve ε_{kl} de matris notasyonuna çevrilebilir.

$$\sigma_i = C_{ij} \varepsilon_j \quad (i, j = 1,2, \dots, 6) \quad (3.11)$$

Bu eşitlik Hooke yasasının matris şeklidir. Enerji işlemleri sonucunda elastik sabitlerin sayısı 21'e indirgenmiş olur [18,19].

Kübik bir yapı için üç elastik sabit (C_{11}, C_{12}, C_{44}), ortorombik yapı için ise dokuz ($C_{11}, C_{22}, C_{33}, C_{12}, C_{13}, C_{23}, C_{44}, C_{55}, C_{66}$) bağımsız elastik sabit vardır. Bir kristalin mekaniksel olarak kararlı olabilmesi için ikinci mertebeden elastik sabitleri pozitif olmalıdır. Buna göre mekaniksel kararlılık kriterleri:

Kübik yapı için [20]:

$$C_{11} > 0, C_{44} > 0, C_{11} > |C_{12}|, (C_{11} + 2C_{12}) > 0 \quad (3.12)$$

Ortorombik yapı için [21]:

$$C_{11} > 0, C_{22} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{55} > 0, C_{66} > 0$$

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

$$(C_{11} + C_{22} - 2C_{12}) > 0, (C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0,$$

$$(C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) > 0 \quad (3.13)$$

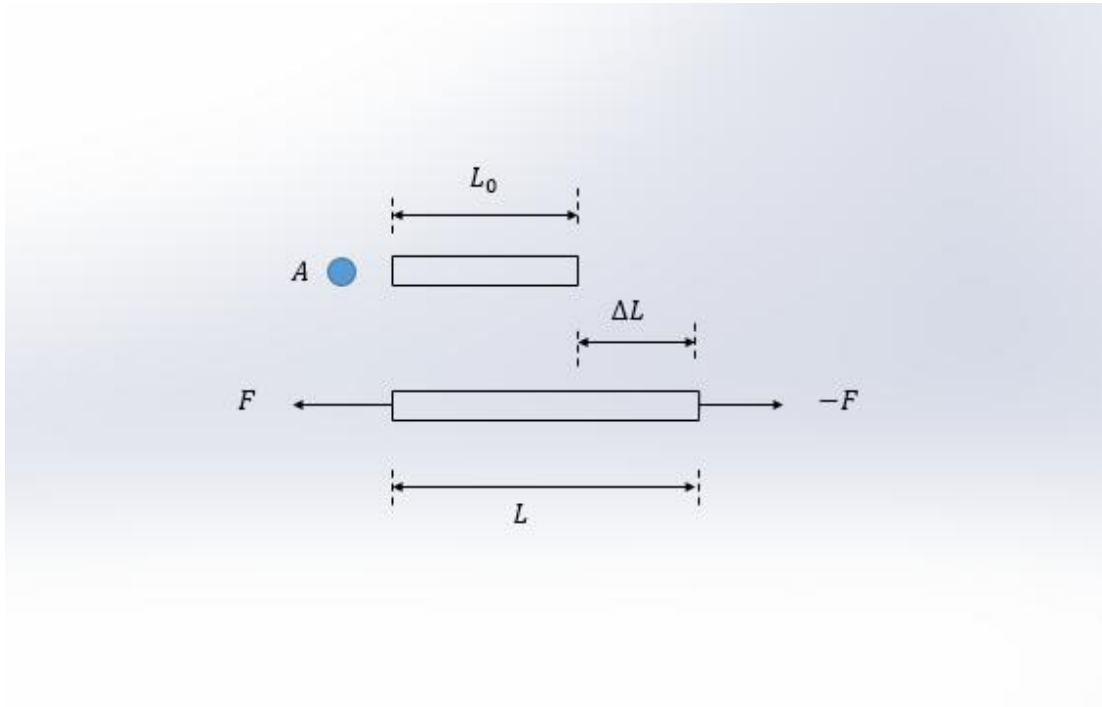
şeklindedir.

3.5 Young Modülü

Birim yüzeye etki eden kuvvetin, bağıl şekil değişimine oranı sabittir. Dolayısıyla bu zor/zorlanma şeklinde ifade edilebilir ve bu sabite *Young modülü* (*esneklik sabiti*) denir ve

$$E = \frac{F_n/A}{\Delta L/L} \quad (3.14)$$

şeklinde gösterilir.



Şekil 3.6: Young modülü.

Çelik bir telin büyük bir E değeri olurken, lastik bir şeridin E değeri küçük olur [22].

Young modülü, bulk modülü ve shear modülünden faydalanılarak Eşitlik 3.15 ile hesaplanabilir [23].

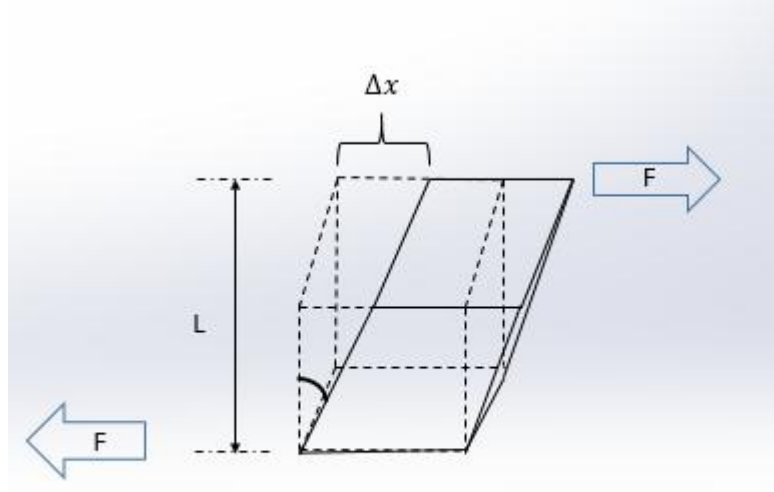
$$E = \frac{9GB}{G+3B} \quad (3.15)$$

3.6 Shear Modülü

Şekil 3.7' de gösterildiği gibi bir cismin alt ve üst yüzeylerine, bu yüzeylere paralel ve zıt yönlü F kuvveti uygulandığında her iki yüzeyinde birbirlerine göre kaydıkları görülür. Buna *shear modülü (kayma veya makaslama)* denir. Kısaca kayma zoru/kayma zorlamasıdır [22] ve

$$G = \frac{F/A}{\Delta x/L} \quad (3.16)$$

şeklinde ifade edilir.



Şekil 3.7: Shear modülü.

Polikristal bir malzeme için izotropik kayma modülünün üst sınırı Voigt kayma modülü (G_v), alt sınırına karşılık gelen kayma modülü ise Reuss kayma modülü (G_R) şeklinde tanımlanır.

Bu modüller kübik bir yapı için;

$$G_v = (C_{11} - C_{12} + 3C_{44})/5 \quad (3.17)$$

$$G_R = 5(C_{11} - C_{12})C_{44}/[4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})] \quad (3.18)$$

Ortorombik bir yapı için ise;

$$G_V = (1/15)[C_{11} + C_{22} + C_{33}2(C_{12} + C_{13} + C_{23})] \quad (3.19)$$

$$G_R = 15 \left\{ 4 \left[\frac{C_{11}(C_{22} + C_{33} + C_{23}) + C_{22}(C_{33} + C_{13}) + C_{33}C_{12}}{C_{12}(C_{23} + C_{12}) - C_{13}(C_{12} + C_{13}) - C_{23}(C_{13} + C_{23})} \right] / \Delta + 3[(1/C_{44}) + (1/C_{55}) + (1/C_{66})] \right\}^{-1} \quad (3.20)$$

$$\begin{aligned} \Delta = & C_{13}(C_{12}C_{23} - C_{13}C_{22}) + C_{23}(C_{12}C_{13} - C_{23}C_{11}) \\ & + C_{33}(C_{11}C_{22} - C_{12}^2) \end{aligned} \quad (3.21)$$

şeklinde tanımlanır [24]. Bu sınırların ortalaması [23] ise Hill yaklaşımına göre shear modülünü verir.

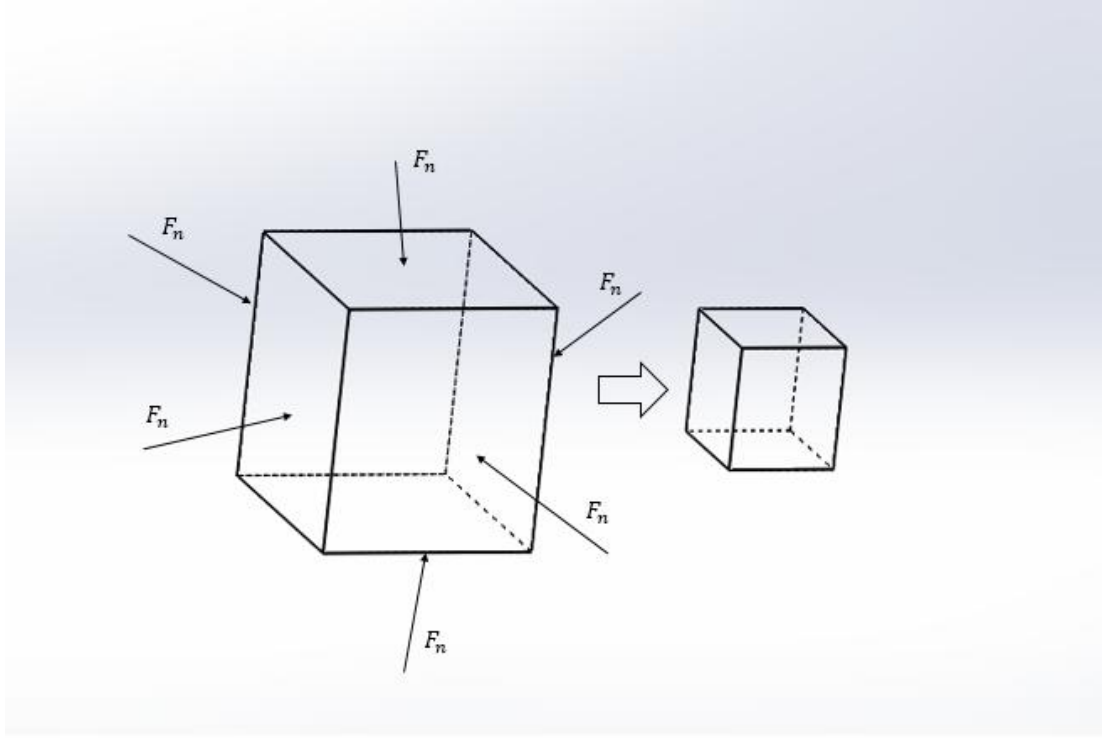
$$G = \frac{G_R + G_V}{2} \quad (3.22)$$

3.7 Bulk Modülü

İlk hacmi V_0 olan bir cismin, bütün yüzeyleri üzerine dik bir şekilde, yüzeyden içeri doğru sıkıştırıcı kuvvetler etki ederse cismin hacmi ΔV kadar küçülür. Yani cismin üzerine etki eden bu kuvvetler cismin sıkışmasında etkili olur. Çünkü cismin yüzeyinde kayma zorunu oluşturur. Dolayısıyla bir cismin üzerine basınç uygulandığında, katının bağıl hacmindeki değişiklikle uygulanan basınç arasında oluşan bu orana *bulk (hacim) modülü* denir [25] ve

$$B = -\frac{F/A}{\Delta V/V} = -\frac{\Delta P}{\Delta V/V} \quad (3.23)$$

şeklinde yazılır.



Şekil 3.8: Bulk modülü

Polikristal bir malzeme için bulk modülü eşitlik 3.24-3.27 eşitliklerinden hesaplanabilir [26]. Bu hesaplamada bulk modülü Voigt adı verilen üst sınır (B_V) ve Reuss adı verilen alt sınır (B_R) olmak üzere [23] iki sınırın ortalaması alınarak hesaplanır.

Kübik bir yapı için:

$$B_V = B_R = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (3.24)$$

Ortorombik yapı için:

$$B_v = (1/9)[C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})] \quad (3.25)$$

$$B_R = \Delta \left[\begin{matrix} C_{11}(C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) + C_{22}(C_{33} - 2C_{13}) - 2C_{33}C_{12} + \\ C_{12}(2C_{23} - C_{12}) + C_{13}(2C_{12} - C_{13}) + C_{23}(2C_{13} - C_{23}) \end{matrix} \right]^{-1} \quad (3.26)$$

$$\Delta = C_{13}(C_{12}C_{23} - C_{13}C_{22}) + C_{23}(C_{12}C_{13} - C_{23}C_{11}) + C_{33}(C_{11}C_{22} - C_{12}^2) \quad (3.27)$$

şeklinde tanımlanmıştır. Bu sınırların ortalaması ise [24]

$$B = \frac{B_R + B_V}{2} \quad (3.28)$$

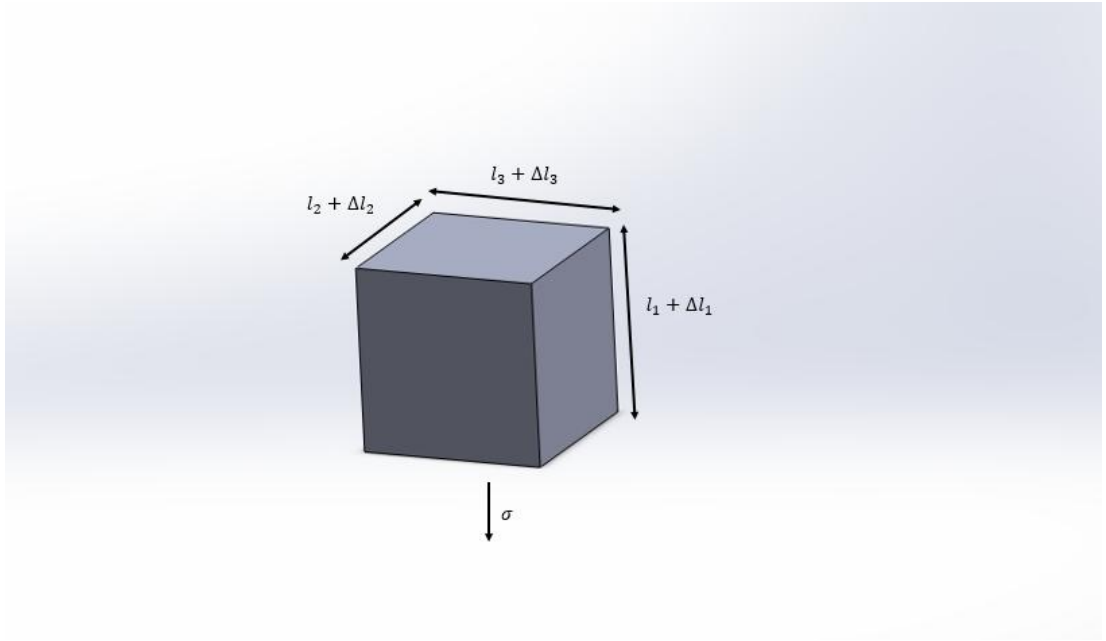
şeklinde ifade edilir.

3.8 Poisson Oranı

Bir katıya baskı uygulandığı zaman, zorun doğrultusu tek yönde olmayabilir. Katının boyutları katıdaki baskıya dik doğrultuda da değişebilir. Poisson oranı (ν), dik doğrultudaki değişikliği paralel doğrudaki değişikliğe bağlayan özelliktir. Kısaca bir katının kesit çapındaki azalma şeklinde tanımlanır ve

$$\frac{\Delta l_2}{l_2} = \frac{\Delta l_3}{l_3} = -\nu \frac{\Delta l_1}{l_1} = -\nu \varepsilon \quad (3.29)$$

şeklinde tanımlanır Katının boyutundaki değişiklikler Şekil 3.9’da gösterilmiştir.



Şekil 3.9: Poisson oranı.

Poisson oranı sadece -1 ile 0,5 değerleri arasında sınırlandırılmıştır. Poisson oranı tipik değerleri, birçok materyal için 0,2 ile 0,4 aralığında değişir. Plastik katılar için değer 0,5’e çok yakındır, yani hemen hemen sıkıştırılamazdır [27].

Poisson oranı, Young modülü ve shear modülünden faydalanılarak Eşitlik 3.30’dan hesaplanabilir [23].

$$\nu = \frac{3B-2G}{2(3B+G)} \quad (3.30)$$

3.9 Sertlik

Malzemeler üzerinde yapılan en genel deneylerden bir tanesi sertliğin ölçülmesidir. Bunun en önemli nedeni deneyin basit olması ve diğerlerine oranla numuneyi daha

az tahrip ediyor olmasıdır. Ayrıca bir malzemenin sertliği diğer mekanik özelliklerle doğrudan ilişkili bir kavramdır. Sertlik izafi bir ölçü olup malzemelerin çizilmeye, kesilmeye, aşınmaya ve delinmeye karşı gösterdiği dirence denir [URL-1].

Bir malzemenin sertliği 10 GPa'dan küçükse yumuşak, 10-40 GPa arasında ise sert, 40 GPa'dan büyükse çok sert malzeme olarak nitelendirilir [11].

Teorik olarak sertlik için çok çeşitli metodlar vardır. Bunlardan birisi bulk ve kayma modülüne bağlı olarak Chen ve ark. [28] tarafından geliştirilen yarı deneysel denklemdir ve

$$H = 2(k^2G)^{0,585} - 3 \quad (3.31)$$

şeklindedir. Burada; k Pugh modülü ($k=G/B$) dır [29].

3.10 B/G Oranı

B/G oranı sertlik açısından önemli bir veridir. Pugh kriterlerine göre bir malzemenin B/G oranı 1,75'ten küçükse kırılğan, yüksek ise esnek olması beklenir [30].

3.11 Debye Sıcaklığı

Debye sıcaklığı; özısı, elastik sabitler ve erime sıcaklığı ile alakalı temel bir fiziksel özelliktir. Bu sıcaklık katılar için, yüksek ve düşük sıcaklık bölgelerine ayırmak için kullanılır. Debye sıcaklığı üstünde fononların dalga boyları küçük, altında ise büyüktür. Düşük sıcaklıklardaki Debye sıcaklığı, elastik sabitlerden yararlanılarak hesaplanılabilir. Bu eşitlik [31]

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{\frac{1}{3}} v_m \quad (3.32)$$

şeklinde ifade edilir. Burada, h Planck sabiti, k Boltzmann sabiti, N_A Avogadro sayısı, M moleküler ağırlık, ρ yoğunluk, n moleküldeki atom sayısı, v_m ise ortalama ses hızı olmaktadır. Ortalama ses hızı ise yaklaşık olarak

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-\frac{1}{3}} \quad (3.33)$$

eşitliği ile verilir. Burada, v_l ve v_t boyuna ve enine dalga hızları olup Navier eşitliklerinden elde edilir [32] ve

$$v_l = \sqrt{\frac{4B+3G}{3\rho}} \quad (3.34)$$

$$v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (3.35)$$

şeklinde ifade edilir.

3.12 Zener Anizotropi Faktörü

Fiziksel özellikleri doğrultuya göre değişen malzemelere anizotrop malzeme denir [11]. Bu durum kristal doğrultularda atom yoğunluklarının farklı olmasından kaynaklanır. Zener anizotropi faktörü elastik anizotropi derecesinin bir ölçüsüdür. Malzeme elastik olarak izotrop ise Zener anizotropi faktörünün değeri 1, değilse birden farklı olur [33]. Elastik bir kristal için, kristal kusurları (dislokasyonlar) elastik anizotropi tarafından etkilenen olaylardır.

Kübik bir yapı [34] için elastik anizotropi elastik sabitler cinsinden;

$$A_1 = A_2 = A_3 = \frac{2C_{44}}{C_{11}-C_{12}} \quad (3.36)$$

şeklinde ifade edilebilir.

Ortorombik yapıda [34] ise:

$\langle 0\ 1\ 1 \rangle$ ve $\langle 0\ 1\ 0 \rangle$ yönleri arasındaki $\{1\ 0\ 0\}$ düzlemi için;

$$A_1 = \frac{4C_{44}}{C_{11}+C_{33}-2C_{13}} \quad (3.37)$$

$\langle 1\ 0\ 1 \rangle$ ve $\langle 0\ 0\ 1 \rangle$ yönleri arasındaki $\{0\ 1\ 0\}$ düzlemi için;

$$A_2 = \frac{4C_{55}}{C_{22}+C_{33}-2C_{23}} \quad (3.38)$$

$\langle 1\ 1\ 0 \rangle$ ve $\langle 0\ 1\ 0 \rangle$ yönleri arasındaki $\{0\ 0\ 1\}$ düzlemi için;

$$A_3 = \frac{4C_{66}}{C_{11}+C_{22}-2C_{12}} \quad (3.39)$$

şeklindedir.

Yüzde elastik anizotropiler bulk modülü (B) ve shear modülü (G) cinsinden [34]:

$$A_B = \frac{B_V - B_R}{B_V + B_R} \times 100\% \quad (3.40)$$

$$A_G = \frac{G_V - G_R}{G_V + G_R} \times 100\% \quad (3.41)$$

ile hesaplanır. Sonuçlarda % 0 değeri elastik izotropiyi, % 100 değeri ise en büyük elastik anizotropiyi gösterir. Elastik anizotropi indeksi anizotropi için önemli bir parametre olup bu değer sıfır ise malzeme izotrop, sıfırdan farklı ise anizotrop olarak nitelendirilir. Elastik anizotropi indeksi ortorombik yapıda:

$$A^U = 5 \frac{G_v}{G_R} + \frac{B_v}{B_R} - 6 \geq 0 \quad (3.42)$$

şeklinde tanımlanır. Kübik yapı için elastik anizotropi indeksi ise:

$$A^U = \frac{6}{5} \left(\sqrt{A} - \frac{1}{\sqrt{A}} \right)^2 \quad (3.43)$$

şeklindedir [35].

4. YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ

Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT), kuantum mekaniğinde karmaşık ve gözlenemeyen dalga fonksiyonu yerine kolay işlem yapılan ve gözlenebilir elektron yoğunluğu ile formüle eder. Teorem atom, molekül ve katıların elektronik yapılarını temel kuantum mekanik yasalarından yararlanılmasıyla ilgili yapıların enerjilerini hesaplar. Hesaplanan bu enerji, yapının birçok özelliğinin hesaplanmasını sağlar. Bu özelliklerden bazıları yapının denge durumu, termodinamik fonksiyonlar, elastik sabitleri ve bunun gibi birçok fiziksel özelliği kapsar [36].

4.1 Çok Cisim Problemi

Elektronlardan ve çekirdekten oluşan bir sistem için zamana bağlı Schrödinger denklemi:

$$H\psi = E\psi \quad (4.1)$$

şeklindedir. Burada ψ dalga fonksiyonu, E ise sistemin toplam enerjisidir. H ise Hamiltonyen operatörüdür.

Çekirdek ve elektronların etkileşmesi sonucu oluşan bir sistemin hamiltonyeni genel olarak şöyle ifade edilebilir:

$$H = -\sum_{i=1}^{Ne} \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{Ni} \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_{i=1}^{Ne} \sum_{I=1}^{Ni} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{i=1}^{Ne} \sum_{j>1}^{Ni} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{I=1}^{Ni} \sum_{j>1}^{Ni} \frac{Z_I Z_j}{|\vec{R}_I - \vec{R}_j|} \quad (4.2)$$

Burada M_I kütle, Z_I atom sayısı, r_i ve R_I ise elektron ve çekirdeğin koordinatlarıdır. Eşitlik 4.2'de verilen birinci terim elektronun, ikinci terim ise çekirdeğin kinetik enerjisidir. Üçüncü terim çekirdek ve elektronlar arasındaki Coulomb çekim alanıdır. Dördüncü terim elektronlar arasında meydana gelen, beşinci terim çekirdekler arasında meydana gelen Coulomb itme etkileşimidir.

Bu sistemin taban durumu özellikleri zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin çözümüyle belirlenir.

$$H\psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\}) = E\psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\}) \quad (4.3)$$

Burada $\psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\})$, çok cisimli sistemin dalga fonksiyonu ve E sistemin toplam enerjisidir. Hamiltonyen eşitliğinin karmaşıklığından dolayı çözümü daha basit yapıya indirmek için bazı yaklaşımlara ihtiyaç duyulmaktadır. Bu yaklaşımlardan bir tanesi katıhal fiziği ve atom ve molekül fiziğinde yaygın kullanılan Born-Oppenheimer yaklaşımıdır [37].

4.2 Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Born-Oppenheimer yaklaşımı, bir veya iki elektrondan daha fazlasına sahip olan sistemlerin Schrödinger denklemini çözmeye çalışan yaklaşımlardan biridir [38]. Bu yaklaşımdaki temel düşünceye göre, çekirdeğin kütesinin elektron kütesinden daha fazla olması nedeniyle çekirdekleri sabit ve hareketsiz olarak kabul edilir. Bu nedenle çekirdeğin sabit olduğu bir alanda elektronları hareket halinde düşünebilir.

Bu yaklaşımı dikkate aldığımızda eşitlik 4.4'te ikinci terim yani çekirdeğin kinetik enerjisi ihmal edilebilir. Ayrıca çekirdekler arasındaki Coulomb itme etkileşmesi sabit düşünülerek son terimde ihmal edilebilir. Bu durumda

$$H = -\sum_{i=1}^{Ne} \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^{Ne} \sum_{j>1}^{Ni} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{i=1}^{Ne} \sum_{I=1}^{Ni} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \quad (4.4)$$

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

$$\Psi_e = \Psi_e(r, R) \quad (4.5)$$

$$\varepsilon_e = \varepsilon_e(R) \quad (4.6)$$

Eşitlik 4.5 elektronların hareketini, eşitlik 4.6 ise elektronların enerjisini gösterir. Nükleer itme ile beraber toplam enerji

$$\varepsilon_{tot}(R) = \varepsilon_e(R) + \sum_{\alpha=1}^{Ni} \sum_{\beta>\alpha}^{Ni} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \quad (4.7)$$

şeklinde ifade edilir. Bu ifade potansiyel enerji yüzeyini oluşturur. Born Oppenheimer yaklaşımında, elektronik problemin çözülmesiyle çekirdek bir potansiyel enerji yüzeyinde hareket eder. Bu yaklaşım da elektron ve çekirdeğin hareketi birbirinden ayrılmadığında geçersizdir [37].

4.3 Dalga Fonksiyonu Yaklaşımları

4.3.1 Hartree yaklaşımı

Hartree N elektronlu bir sistemin dalga fonksiyonunu tek elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı şeklinde ifade etmiştir [39].

Elektron dalga fonksiyonu N- tane elektronun tamamı için, koordinatların her birinin bir fonksiyonu olmasına rağmen, ψ ’ yi bireysel elektronun dalga fonksiyonlarının bir çarpımı olarak yaklaştırabiliriz.

$$\psi = \psi_1(r)\psi_2(r), \dots, \psi_N(r) \quad (4.8)$$

Burada Hartree yaklaşımı dalga fonksiyonları için bütün önemli kriterleri sağlamaz. Elektronlar fermiyon olduklarından iki elektron birbiri ile yer değiştirdiğinde dalga fonksiyonu işaret değiştirmek zorundadır. Bu anti simetri prensibi olarak bilinir. İki elektronun değiş tokuş edilmesi Hartree çarpımının işaretini değiştirmez, bu ise yaklaşımın ciddi bir eksikliğidir.

4.3.2 Hartree-Fock yaklaşımı

Hesabın yapılabilmesi için atomik çekirdeklerin konumları sabitlenir ve burada asıl amaç N tane etkileşen elektronun dalga fonksiyonunu belirlemektir. Hartree-Fock potansiyeli;

$$V_H(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3r' \quad (4.9)$$

şeklinde. Burada tek bir elektronun diğer elektronların üzerine etkisini, uzayda elektronlar birbirine yaklaştıkça meydana gelen anlık itici kuvvetleri hissetmek yerine, yalnızca ortalama olarak “hissettiği” anlamına gelir [39].

4.4 Yoğunluk Fonksiyoneli Yaklaşımları

4.4.1 Thomas-Fermi teoremi

Thomas-Fermi yaklaşımı, çok sayıda elektrona sahip kompleks atomların veya iyonların taban durumları için Thomas ve Fermi tarafından ayrı ayrı geliştirilen istatistiksel ve yarı klasiksel incelemeleri içeren bir yaklaşımdır [40]. Thomas ve Fermi atomun kinetik enerjisini elektron yoğunluğunun fonksiyoneli olarak temsil etmek şartı ile bir atomun enerjisini hesaplamışlardır. Bunu çekirdek-elektron ve

elektron-elektron etkileşimlerine ait klasik ifadelerle birleştirmişlerdir. Bu iki etkileşim elektron yoğunluğu cinsinden ifade edilebilir.

Thomas-Fermi teoremi önemli bir ilk adım olmasına rağmen, doğruluğu sınırlıdır. Çünkü Hartree-Fock teorisine göre öngörülen bir atomun değiş-tokuş enerjisi dikkate alınmamıştır.

4.4.2 Yoğunluk fonksiyoneli teoremi

Yoğunluk fonksiyoneli teorisinin temeli 1927 yıllarında Thomas ve Fermi tarafından ortaya koyulan Thomas-Fermi modelini [41-43] temel almasına rağmen, 1960 ların ortalarında Hohenberg ve Kohn'un ortaya koyduğu Hohenberg-Kohn teoremi [45] ve onun devamı olan Kohn-Sham [46] eşitliklerine dayanmaktadır.

Atomlara kuantum mekaniği uygulandığında gözlemlenen olay, atomik çekirdeklerin elektronlardan çok daha ağır olması gerekir ve çekirdek içindeki her bir proton veya nötron, elektron kütesinden 1800 kat daha büyük bir kütleyle sahiptir. Yani elektronların çevrelerindeki değişimlere, çekirdeklerin yapabileceğinden daha çok hızlı bir şekilde karşılık verdiği anlamına gelir. Bunun sonucu olarak iki fiziksel sonuç ortaya çıkar. İlki, bir atomik çekirdeklerin sabit konumları için elektron hareketini tanımlayan denklemleri çözmektir. İkincisi ise, bir çekirdek topluluğunun alanı için, elektronları en düşük enerji konfigürasyonunu veya durumunu bulmaktır. En düşük enerjili durum, elektronlarının taban durumu olarak bilinir. Çekirdeklerin ve elektronların farklı matematiksel problemlere ayrılması ise Born-Oppenheimer yaklaşımıdır [37].

Bu durumlar Hohenberg ve Kohn tarafından iki teorem şeklinde açıklanmıştır. İlk teorem; Schrodinger denkleminde elde edilen taban-durum enerjisi elektron yoğunluğunun tek bir fonksiyoneli. İkinci teorem ise toplam fonksiyonelin enerjisini minimize eden elektron yoğunluğu, Schrodinger denkleminin tam çözümüne karşılık gelen elektron yoğunluğudur. Fakat burada elektron yoğunluğunun bulunması gerekir.

Elektron yoğunluğunun bulunması için, tek elektron denklemleriyle oluşturulan denklem setinin çözülmesi gerekir. Buradaki eksiklik Kohn ve Sham tarafından giderilmiştir. Ancak Kohn-Sham denklemlerini çözmek içinde bir Hartree potansiyeli tanımlamak gerekir. Ayrıca elektronun dalga fonksiyonu tanımlamak gerekirse, N tane elektronun dalga fonksiyonunu tanımlamak için Hartree çarpımı gerekir [37].

Kohn-Sham eşitliklerini çözebilmek için değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli belirlenmelidir. Yaklaşık değiş-tokuş fonksiyoneli tanımlamak amacıyla, yerel yoğunluk kullanılır ve bu yaklaşım yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) olarak adlandırılır. LDA'dan sonraki en iyi bilinen fonksiyonel sınıfı, yerel elektron yoğunluğu ve elektron yoğunluğundaki yerel gradyent hakkındaki bilgileri kullanan genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA) olarak bilinir. LDA'dan daha fazla fiziksel bilgi içerdiğinden dolayı, GGA'nın daha doğru olması gerektiği düşünülebilir. Ancak bu her zaman doğru değildir [37,40].

4.4.3 Hohenberg-Kohn teoremi

Hohenberg-Kohn [45] tarafından ispatlanan ilk teorem şöyledir. Schrodinger denkleminde elde edilen taban-durum enerjisi elektron yoğunluğunun tek bir fonksiyoneli. Bu teorem taban-durum dalga fonksiyonu ve taban-durum elektron yoğunluğu arasında birebir ilişki olduğunu ifade eder.

$n(r)$ elektron yoğunluğu olmak üzere, taban-durum enerjisi E , $E[n(r)]$ şeklinde ifade edilebilir. Elektron yoğunluğu taban-durum enerjisinin bir fonksiyoneli cinsinden yazılabildiğinden dolayı bu durum yoğunluk fonksiyonel teorisi olarak bilinir.

Birinci Hohenberg-Kohn teoremi, Schrodinger denklemini çözmek için kullanılabilecek bir elektron yoğunluğu fonksiyonelinin mevcut olduğunu belirler fakat fonksiyonelin gerçekte ne olduğu hakkında bilgi vermez. İkinci Hohenberg-Kohn teoremi ise, toplam fonksiyonelin enerjisini minimize eden elektron yoğunluğu, Schrodinger denkleminin tam çözümüne karşılık gelen doğru elektron yoğunluğudur. Bu halde Hohenberg-Kohn teoremi için $\psi_i(\mathbf{r})$ tek elektron dalga fonksiyonları kullanmak gerekir. Enerji fonksiyoneli,

$$[\{\psi_i\}] = E_{bilinen} [\{\psi_i\}] + E_{XC} [\{\psi_i\}] \quad (4.10)$$

şeklindedir. Burada bilinen terimler dört katkıdan oluşur;

$$E_{bilinen} [\{\psi_i\}] = -\frac{\hbar^2}{m} \sum \int \psi_i^* \nabla^2 \psi_i d^3r + \int V(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3r + \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + E_{iyon} \quad (4.11)$$

şeklindedir [38].

4.4.4 Kohn-Sham teoremi

Kohn ve Sham [46] elektron yoğunluğunun bulunması için, tek elektron denklemleriyle oluşturulan denklem setinin çözülmesi gerektiğini söyler.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (4.12)$$

Burada $V_H(\mathbf{r})$ Hartree potansiyelidir.

$$V_H(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' \quad (4.13)$$

şeklindedir.

$V_{xc}(\mathbf{r})$ ise tek elektron denklemlerine yapılan değiş-tokuş ve korelasyon katkılarını tanımlar;

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (4.14)$$

şeklinde ifade edilir.

Kohn-Sham [46] denklemlerini çözmek için Hartree Potansiyelini tanımlamak gerekir. Hartree potansiyelini tanımlamak içinse elektron yoğunluğunu bilmek gerekir. Elektron yoğunluğunu bulabilmek içinde tek-elektron dalga fonksiyonlarını bilmek gerekir. Tek elektron dalga fonksiyonlarını bulabilmek içinse Kohn-Sham denklemleri çözülmelidir. Dolayısıyla burada bir döngü oluşmuş olur. Bu döngüyü kırabilmek için sırasıyla dört işlem yapılması gerekir;

1. Bir başlangıç deneme elektron yoğunluğu $n(\mathbf{r})$ tanımlanır,
2. Tek-parçacık dalga fonksiyonlarını, $\psi_i(\mathbf{r})$, bulmak için bu deneme elektron yoğunluğu kullanılarak tanımlanan Kohn-Sham denklemleri çözülür.
3. İkinci işlemde elde edilen Kohn-Sham tek-parçacık dalga fonksiyonları ile tanımlanan elektron yoğunluğu hesaplanır; $n_{KS}(\mathbf{r}) = 2 \sum \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r})$
4. Hesaplanan elektron yoğunluğunu, $n_{KS}(\mathbf{r})$, Kohn-Sham denklemlerini çözmek için kullanılan elektron yoğunluğu $n(\mathbf{r})$ ile karşılaştırılır. Her iki yoğunlukta aynı ise, o zaman bu taban-durum elektron yoğunluğudur ve toplam enerjiyi hesaplamak için kullanılabilir. Eğer iki yoğunluk birbirinden farklı ise deneme elektron yoğunluğu hesaplanabilmek için bu süreç ikinci işlemde başlar ve her iki yoğunluk aynı olana kadar sürekli olarak devam eder [40].

4.4.5 Yerel yoğunluk yaklaşımı

Kohn-Sham fonksiyoneline en basit yaklaşım yerel yoğunluk yaklaşımıdır (LDA). LDA'da, Kohn-Sham denklemlerindeki yerel değiş-tokuş korelasyon potansiyeli, aynı yerel elektron yoğunluğuna sahip, uzayda düzgün dağılmış elektron gazının değiş tokuş potansiyeli olarak tanımlanır.

$$V^{LDA}_{XC}(r) = V^{elektron\ gaz}_{XC}[n(r)] \quad (4.15)$$

Düzgün elektron gazının değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli elektron yoğunluğunun (n) bütün değerleri için yüksek hassasiyetle belirlenir. Pratik LDA fonksiyonelleri $V^{elektron\ gaz}_{XC}(n)$ 'nin bilinen değerlerine çok iyi minimize edilmiş sürekli bir fonksiyon kullanılır [37,40].

4.4.6 Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı

Kohn-Sham fonksiyoneline başka bir yaklaşım genelleştirilmiş gradyent yaklaşımıdır (GGA). GGA yerel yaklaşımların yetersiz kaldığı yoğunluk gradyentinin büyük değerlere sahip olduğu durumlarda kullanılır. GGA'nın temel aldığı denklemler yavaş değişen elektron yoğunlukları için geçerlidir. GGA'da değiş-tokuş korelasyon fonksiyonu, yerel elektron yoğunluğu ve elektron yoğunluğu gradyenti kullanılarak ifade edilir.

$$V^{GGA}_{XC}(r) = V_{xc}[n(r), \nabla n(r)] \quad (4.16)$$

GGA yaklaşımı bant enerjisi ve atomik enerjilerde, bağ uzunlukları ve açılarda, bant enerjisi dışındaki yarıiletkenlerde LDA'dan daha iyi sonuç verir [47].

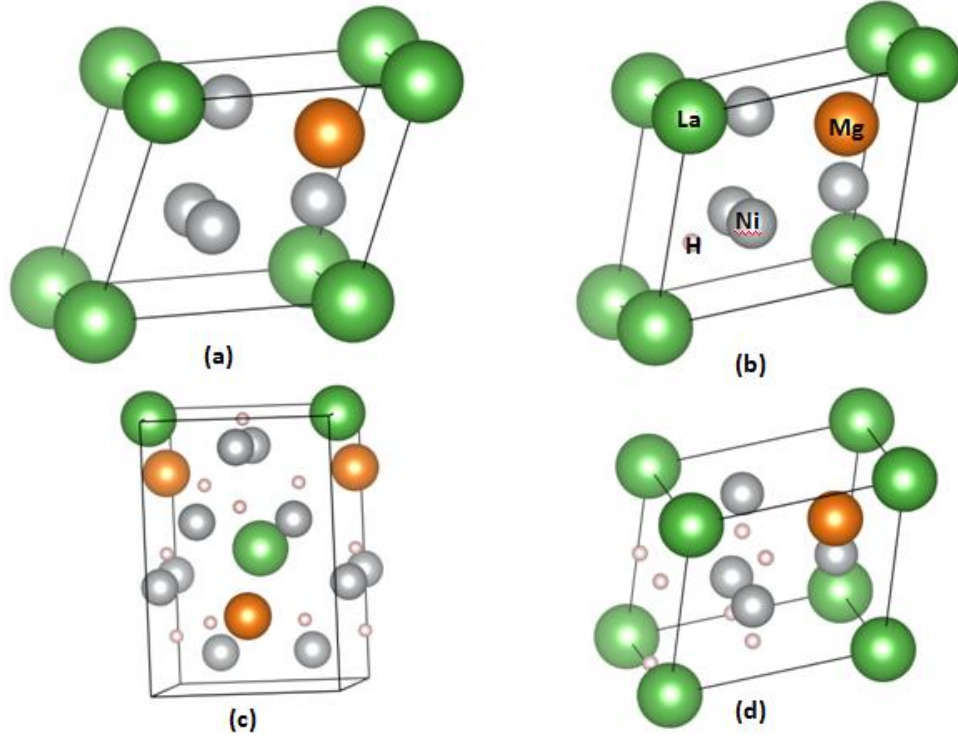
5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1 Hesaplamalarla İlgili Detaylar

Bu tez çalışmasında, $\text{LaMgNi}_4\text{H}_x$ ($x=1, 4, 7$) bileşiğinin mekaniksel ve titreşimsel özellikleri üzerine hidrojenin etkisi yoğunluk fonksiyoneli teorisi ile incelendi. Hesaplamalarda VASP paket programı [48-50], değiş tokuş enerjisi hesabında GGA-PBE yaklaşımı [51], elektron-iyon etkileşimi için ise PAW [50] yaklaşımı kullanıldı. Hesaplamalarda LaMgNi_4 , LaMgNi_4H ve $\text{LaMgNi}_4\text{H}_7$ bileşikleri için $9 \times 9 \times 9$ ve $\text{LaMgNi}_4\text{H}_4$ bileşiği için ise $8 \times 8 \times 6$ Monkhorst-Pack grid k-points [52] değerleri yeterli görüldü. Ayrıca, hesaplamalarda tüm bileşikler için 400 eV enerji kesilim değeri kullanıldı.

5.2 Yapısal Özellikler

LaMgNi_4 , LaMgNi_4H ve $\text{LaMgNi}_4\text{H}_7$ bileşikleri kübik (uzay grubu $F\bar{4}3m$, No:216), $\text{LaMgNi}_4\text{H}_4$ bileşiği ise ortorombik (uzay grubu $Pmn2_1$, No:31) yapıda incelenmiştir. Hesaplanan atomik koordinatlar mevcut çalışmalar ile beraber Çizelge 5.1-5.4'de verildi. Geometrik optimizasyon yöntemi ile denge durumu için bileşiklerin örgü sabitleri hesaplandı. Şekil 5.1' de ise çalışılan kristal yapılar gösterildi.



Şekil 5.1: Kristal yapılar a)LaMgNi₄

b)LaMgNi₄H c)LaMgNi₄H₄ d)LaMgNi₄H₇

Çizelge 5.1: LaMgNi₄ bileşiği için hesaplanan atomik koordinatlar ve diğer çalışmalar.

Atom	Wyckoff Konumu	x	y	z	Kaynak
La	4a	0	0	0	Bu çalışma
Mg	4c	0,25	0,25	0,25	Bu çalışma
Ni	16e	0,623	0,623	0,623	Bu çalışma
		0,624	0,624	0,624	Teori*
		0,620	0,620	0,620	DeneySEL**

Kaynak *[8], **[5]

Çizelge 5.2: LaMgNi₄H bileşiği için hesaplanan atomik koordinatlar ve diğer çalışmalar.

Atom	Wyckoff Konumu	x	y	z	Kaynak
La	4a	0	0	0	Bu çalışma
Mg	4c	0,25	0,25	0,25	Bu çalışma
Ni	16e	0,618	0,618	0,618	Bu çalışma
		0,624	0,624	0,624	Teori*
		0,620	0,620	0,620	Deneyssel**
H	4d	0,75	0,75	0,75	Bu çalışma

Kaynak *[8], **[5]

Çizelge 5.3: LaMgNi₄H₄ bileşiği için hesaplanan atomik koordinatlar ve diğer çalışmalar.

Atom	Wyckoff Konumu	x	y	z	Kaynak
La	2a	0	0,297	0,004	Bu çalışma
			0,289	0,002	Teori*
			0,304	0	Deneyssel**
Mg	2a	0	0,815	0,226	Bu çalışma
			0,808	0,236	Teori*
			0,805	0,233	Deneyssel**
Ni ₁		0	0,444	0,623	Bu çalışma
			0,450	0,620	Teori*

	2a		0,454	0,621	Deneysel ^{**}
Ni₂	2a	0	0,992	0,604	Bu çalışma
			0,997	0,594	Teori [*]
			0,994	0,608	Deneysel ^{**}
Ni₃	4b	0,756	0,228	0,381	Bu çalışma
		0,755	0,234	0,376	Teori [*]
		0,751	0,225	0,381	Deneysel ^{**}
H₁	4b	0,750	0,510	0,759	Bu çalışma
		0,763	0,516	0,762	Teori [*]
		0,760	0,515	0,759	Deneysel ^{**}
H₂	2a	0	0,719	0,514	Bu çalışma
			0,722	0,520	Teori [*]
			0,726	0,514	Deneysel ^{**}
H₃	2a	0	0,934	0,823	Bu çalışma
			0,926	0,819	Teori [*]
			0,931	0,818	Deneysel ^{**}

Kaynak *[8], **[5]

Çizelge 5.4: LaMgNi₄H₇ bileşiği için hesaplanan atomik koordinatlar ve diğer çalışmalar.

Atom	Wyckoff Konumu	x	y	z	Kaynak
La	4a	0	0	0	Bu çalışma
Mg	4c	0,25	0,25	0,25	Bu çalışma
Ni	16e	0,623	0,623	0,623	Bu çalışma
		0,623	0,623	0,623	Teori*
		0,619	0,619	0,619	Deneysel**
H ₁	24g	0,990	0,990	0,990	Bu çalışma
		0,984			Teori*
		0,987			Deneysel**
H ₂	4b	0,5	0,5	0,5	Bu çalışma

Kaynak *[8], **[5]

Hesaplanan örgü sabitleri, hacim ve oluşum enerjileri mevcut çalışmalar ile beraber Çizelge 5.5’ te verildi. Elde edilen örgü sabitleri ve atomik koordinatlar diğer çalışmalar [5, 6, 8] ile uyum içerisindedir. Negatif oluşum enerjisi bileşiğin ilgili yapıda termodinamiksel yönden kararlı olduğunu gösterir. Buna göre Çizelge 5.5’e göre çalışılan tüm bileşikler negatif oluşum entalpisine sahip olduğundan termodinamiksel yönden kararlıdır. Hidrojen konsantrasyonu arttıkça bileşiklerin ilgili yapılarının termodinamiksel yönden daha kararlı olduğu görülür. Yapılan bütün hesaplamalarda optimize edilmiş örgü sabitleri ve atomik koordinatları kullanıldı.

Çizelge 5.5: LaMgNi₄, LaMgNi₄H, LaMgNi₄H₄ ve LaMgNi₄H₇ bileşikleri için hesaplanan örgü sabitleri (Å), hacim (Å³/f.ü.) ve oluşum enerjisi (eV/atom) ve diğer çalışmalar.

Bileşikler	Yapı	a	b	c	V	ΔH	Kaynak
LaMgNi₄	Kübik	7,13			90,94	-0,30	Bu çalışma
		7,15			91,6	-0,33	Teori [*]
		7,55					Teori ^{**}
		7,17			92,15		Deneysel ^{***}
LaMgNi₄H	Kübik	7,25			95,57	-0,62	Bu çalışma
		7,98					Teori ^{**}
		7,27			96,06		Deneysel ^{***}
LaMgNi₄H₄	Ortorombik	5,10	5,52	7,39	104,24	-1,15	Bu çalışma
		5,82	5,56	7,99			Teori ^{**}
		5,12	5,52	7,45	105,27		Deneysel ^{***}
LaMgNi₄H₇	Kübik	7,72			115,20	-1,40	Bu çalışma
		7,96					Teori ^{**}
		7,65			111,92		Deneysel ^{***}

Kaynak *[6], **[8], ***[5]

5.3 Elastik Özellikler

Optimize edilen her bir bileşik için elastik sabitler zor-zorlanma [53] yöntemi kullanılarak VASP paket programıyla hesaplandı. Elde edilen sonuçlar ve diğer çalışmalar Çizelge 5.6.' da verildi. LaMgNi₄ için elde edilen sonuçlar Wang ve ark. [6] tarafından hesaplanan sonuçlar ile uyumludur LaMgNi₄H_x (x=1, 4, 7) bileşiklerinin ise elastik sabitleri ilk kez hesaplandı. Bir yapının mekaniksel yönden kararlı olabilmesi için Born kararlılık kriterlerinin sağlanması gerekir. Bu kriterler;

Kübik yapı için [20]:

$$C_{11} > 0, C_{44} > 0, C_{11} > |C_{12}|, (C_{11} + 2C_{12}) > 0 \quad (3.12)$$

Ortorombik yapı için [21]:

$$C_{11} > 0, C_{22} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{55} > 0, C_{66} > 0$$

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

$$(C_{11} + C_{22} - 2C_{12}) > 0, (C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0,$$

$$(C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) > 0 \quad (3.13)$$

şeklinde ifade edilir. LaMgNi₄ ve LaMgNi₄H_x (x=1, 4, 7) bileşikleri için hesaplanan elastik sabitleri yukarıda verilen mekanik kararlılık kriterlerini sağladığı görüldü. Bu nedenle tüm bileşikler mekaniksel yönden kararlıdır.

Ortorombik yapıda elastik sabitlerden C₁₁ x eksenini boyunca, C₂₂ y eksenini boyunca, C₃₃ ise z eksenini boyunca sıkıştırılmaya karşı direnci gösterir [54]. Ortorombik yapıda olan LaMgNi₄H₄ bileşiği için hesaplanan elastik sabiti C₁₁ değeri en yüksektir. Bundan dolayı bu bileşik x eksenini boyunca sıkıştırılmaya karşı en büyük direnci gösterir. Kübik yapılarda ise C₁₁ x yönünde C₁₂ xy yönünde sıkıştırılmaya karşı direnci gösterir. Kübik yapıda olan LaMgNi₄ bileşiği için hesaplanan C₁₁ değeri en yüksektir. Bu bileşiğin x yönünde sıkıştırılmaya karşı en büyük direnci göstermesi beklenir.

Eşitlik (3.12-35) kullanılarak hesaplanan bulk modülü, shear modülü, Young modülü, poisson oranı, B/G oranı, sertlik, Debye sıcaklığı, boyuna ses hızı, enine ses hızı ve ortalama ses hızı ve diğer çalışmalar Çizelge 5.7'de verildi.

Çizelge 5.6: LaMgNi₄, LaMgNi₄H, LaMgNi₄H₄ ve LaMgNi₄H₇ bileşikleri için hesaplanan elastik sabitler (C_{ij}, GPa) ve diğer çalışmalar.

Bileşikler	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₂₂	C ₂₃	C ₃₃	C ₄₄	C ₅₅	C ₆₆	Kaynak
LaMgNi ₄	153,6	88,6					47,7			Bu çalışma
	154,9	88,0					48,6			Teori*
LaMgNi ₄ H	161,2	86,1					32,7			Bu çalışma
LaMgNi ₄ H ₄	181,1	71,0	78,6	159,5	93,0	157,2	53,2	50,8	35,3	Bu çalışma
LaMgNi ₄ H ₇	149,8	89,6					34,5			Bu çalışma

Kaynak *[6]

Bulk modülü, verilen bir kristalin hacim değişimine karşı gösterdiği direncin bir ölçüsüdür [55]. Çizelge 5.7'e göre hesaplanan bulk modüllerinin birbirine yakın olduğu gözlemlendi. Bu nedenle tüm bileşikler hemen hemen sıkıştırılmaya karşı aynı direnci gösterir.

Shear modülü, tersinir deformasyonlara ve makaslama zoruna karşı gösterilen direncin bir ölçüsüdür [55]. Atomlar arası bağın kuvvetli olması, shear modülünün yüksek olmasıyla doğru orantılıdır. Çizelge 5.7'e göre $\text{LaMgNi}_4\text{H}_4$ en yüksek, $\text{LaMgNi}_4\text{H}_7$ en düşük shear modülüne sahiptir. Buna göre $\text{LaMgNi}_4\text{H}_4$ bileşiğinde atomlar arası bağın en güçlü olması beklenir.

Young modülü, kristalin rijitliğinin (katılığının) veya uygulanan kuvvetin meydana getirdiği deformasyona karşı gösterdiği direncin bir ölçüsüdür [56]. $\text{LaMgNi}_4\text{H}_4$ bileşiği en yüksek Young modülüne sahip olduğu için daha bükülemez olarak nitelendirilir.

B/G oranı sertlik için önemli bir kriterdir. Pugh kriterlerine [30] göre bu değer 1,75' den azsa malzeme kırılgan, yüksek ise esnek olduğu anlamına gelir. B/G oranı tüm bileşikler için 1,75'den büyük olduğundan bu bileşikler esnek olarak sınıflandırılabilir. B/G oranı aynı zamanda malzemenin sertliğinin bir ölçüsüdür. Genellikle düşük B/G oranına sahip malzemeler yüksek sertliğe sahiptirler. Bu nedenle $\text{LaMgNi}_4\text{H}_4$ bileşiğinin diğer bileşiklere göre daha sert olması beklenir.

Poisson oranı, çekme süreci boyunca enine sıkıştırma geriliminin boyuna sıkıştırma gerilimine oranıdır [57]. Bağlanma kuvvetlerinin karakteristikleri hakkında bize bilgi verir ve -1 ile 0,5 arasında değerler alır. Daha büyük Poisson oranı yani değer 0,5'e yaklaştıkça malzeme daha iyi plastik özellik gösterir [57]. Bu değer kovalent bağın baskın olduğu kristallerde 0,1 dolayında, iyonik bağın baskın olduğu kristallerde 0,25 civarında, metalik bağın baskın olduğu kristallerde ise 0,33 civarındadır [58]. Çizelge 5.7'e göre bileşiklerin Poisson oranı 0,33 civarındadır. Bu da bileşiklerde metalik bağın diğer bağlara göre daha baskın olduğunu gösterir.

Genel olarak bir malzemenin sertliği 10 GPa'dan küçükse yumuşak, 10-40 GPa arasında ise sert ve 40 GPa'dan büyükse çok sert olarak nitelendirilir [11]. Dört bileşik içinde hesaplanan sertlik değerleri 10 GPa'dan küçük olduğu için malzemeler yumuşak olarak nitelendirilebilir.

Debye sıcaklığı bir malzemede düşük ve yüksek sıcaklık bölgelerini ayırt etmede kullanılır. Yüksek Debye sıcaklığına sahip olan maddenin termal iletkenliği daha yüksektir. Debye sıcaklığı en yüksek olan malzeme $\text{LaMgNi}_4\text{H}_7$, en düşük olan ise LaMgNi_4 malzemesidir. Bundan dolayı $\text{LaMgNi}_4\text{H}_7$ diğerlerine göre termal iletkenliği daha yüksektir. Hidrojen konsantrasyonu artıkça bileşiklerin ilgili yapılarının Debye sıcaklığının arttığı gözlemlendi.

$\text{LaMgNi}_4\text{H}_7$ bileşiğinin en yüksek ses hızına, LaMgNi_4 bileşiğinin ise en düşük ses hızına sahip olduğu görüldü. Bu durum malzemelerin yoğunluk değerleriyle uyumludur.

Çizelge 5.7: LaMgNi₄, LaMgNi₄H, LaMgNi₄H₄ ve LaMgNi₄H₇ bileşikleri için hesaplanan bulk modülü (B ,GPa), shear modülü (G,GPa), Young modülü (E, GPa), B/G oranı, poisson oranı (ν), sertlik (H, GPa), Debye sıcaklığı (θ_D, Kelvin), boyuna ses hızı (θ_l, m/s), enine ses hızı (θ_t, m/s), ortalama ses hızı (θ_m, m/s) ve diğer çalışmalar.

Bileşikler	B	G	E	B/G	ν	H	θ _D	θ _l	θ _t	θ _m	Kaynak
LaMgNi ₄	110,2	40,8	108,9	2,70	0,33	2,47	351,5	4929	2615	2922	Bu çalışma
	110,3	38,9	104,4		0,34						Teori*
LaMgNi ₄ H	111,1	34,5	93,7	3,22	0,35	1,03	392,2	5170	2824	3149	Bu çalışma
LaMgNi ₄ H ₄	109,2	43,8	115,9	2,49	0,32	3,24	399,3	5117	2616	2930	Bu çalışma
LaMgNi ₄ H ₇	109,6	32,6	88,9	3,36	0,36	0,60	452,6	5528	2807	3146	Bu çalışma

Kaynak *[6]

Eşitlik (3.36-43) kullanılarak hesaplanan A_1 , A_2 , A_3 (anizotropi faktörleri), A_B (bulk), A_G (shear) modüllerinin elastik anizotropi değerleri, A^U (evrensel elastik anizotropi indeksi) ve diğer çalışmalar Çizelge 5.8’de verildi.

Anizotropi faktörlerin 1’den farklı olması bileşiklerin anizotrop olduğunu gösterir. Burada A_1 değeri (100) düzlemi, A_2 değeri (010) düzlemi ve A_3 değeri ise (001) düzlemi için anizotropi değerini gösterir. Tüm bileşikler hemen hemen anizotrop özelliğe sahiptir ve $\text{LaMgNi}_4\text{H}_4$ bileşiği A_2 yönünde en fazla anizotropi gösterir. Yüzde anizotropi değeri % 0 ise malzeme elastik izotropi ve % 100 ise malzeme en büyük elastik anizotropiyi gösterir. Bileşiklerin bulk ve shear modüllerinin elastik anizotropi yüzdesi tüm bileşikler için sıfıra oldukça yakındır. Ancak bileşikler bulk modüllerine göre daha izotropik olduğu söylenebilir.

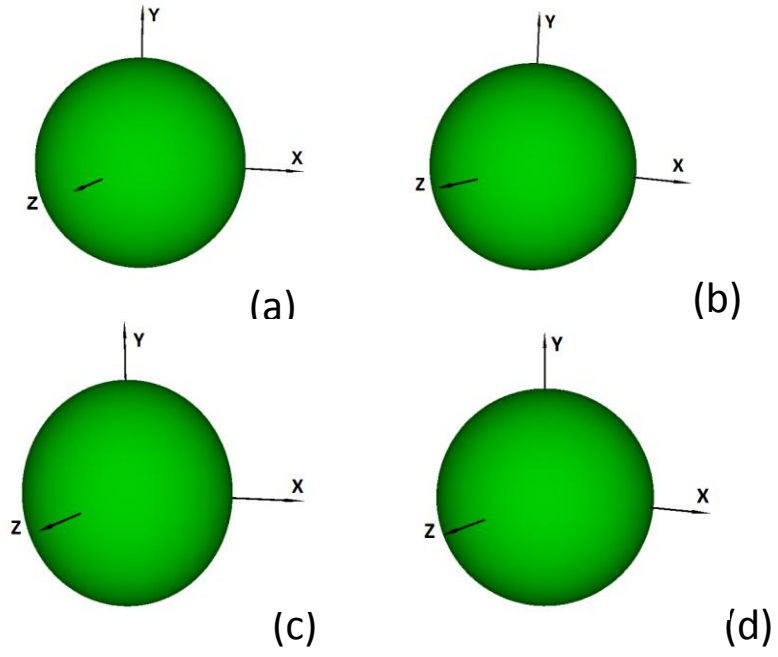
Elastik anizotropi indeksinin 0’dan farklı olması bileşiklerin anizotrop olduğunu gösterir. $\text{LaMgNi}_4\text{H}_4$ bileşiği diğer bileşiklere göre daha fazla anizotropiye sahiptir. Bu sonuç anizotropi faktörlerinden elde edilen sonuçlarla uyumludur.

Çizelge 5.8: LaMgNi_4 , LaMgNi_4H , $\text{LaMgNi}_4\text{H}_4$ ve $\text{LaMgNi}_4\text{H}_7$ bileşikleri için hesaplanan A_1 , A_2 , A_3 (anizotropi faktörleri), A_B , A_G (Bulk ve Shear modüllerinin elastik anizotropi yüzdesi değerleri), A^U (elastik anizotropi indeksi) ve diğer çalışmalar.

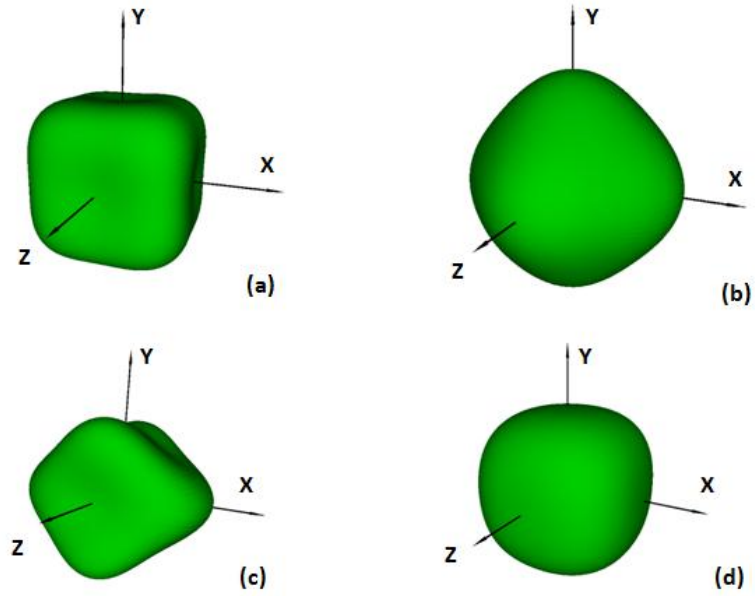
Bileşikler	A_1	A_2	A_3	A_B	A_G	A^U	Kaynak
LaMgNi_4	1,468	1,468	1,468	0	1,836	0,178	Bu çalışma
	1,196	1,196	1,196				Teori*
LaMgNi_4H	0,871	0,871	0,871	0	0,290	0,022	Bu çalışma
$\text{LaMgNi}_4\text{H}_4$	1,175	1,555	0,711	0,017	2,310	0,235	Bu çalışma
$\text{LaMgNi}_4\text{H}_7$	1,146	1,146	1,146	0	0,310	0,022	Bu çalışma

Kaynak *[6]

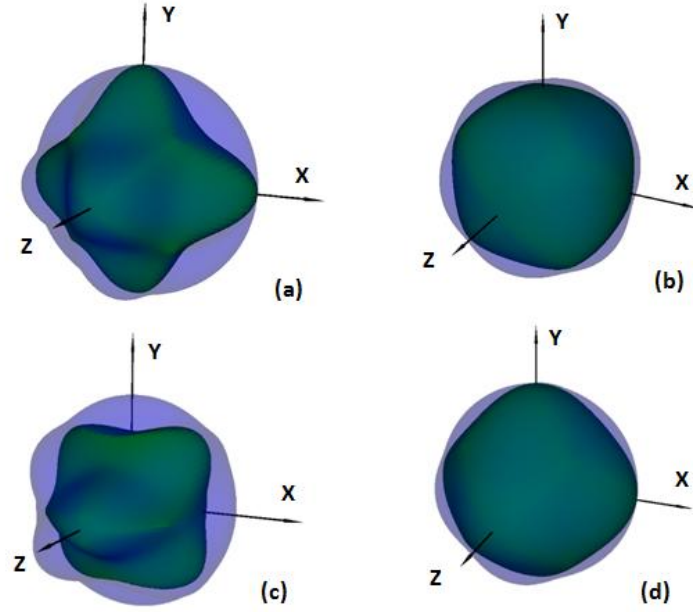
Elastik anizotropiyi ayrıntılı incelemek için EIAM [59] programı kullanılarak sıkışabilirlik, Young modülü ve shear modülünün üç boyutta yönelime bağlı değişimleri incelendi. Elde edilen eğriler Şekil 5.2-5.4’de verildi.



Şekil 5.2: Sıkışabilirliğin üç boyutta gösterimi a)LaMgNi₄
b)LaMgNi₄H c)LaMgNi₄H₄ d)LaMgNi₄H₇



Şekil 5.3: Young modülünün üç boyutta gösterimi a)LaMgNi₄
b)LaMgNi₄H c)LaMgNi₄H₄ d)LaMgNi₄H₇



Şekil 5.4: Shear modülünün üç boyutta gösterimi a)LaMgNi₄
b)LaMgNi₄H c)LaMgNi₄H₄ d)LaMgNi₄H₇

Mekaniksel özelliklerin üç boyutlu gösteriminde izotropik bir malzemenin şekli küreseldir. Küresellikten sapmalar malzemenin anizotropisinin bir ölçüsüdür.

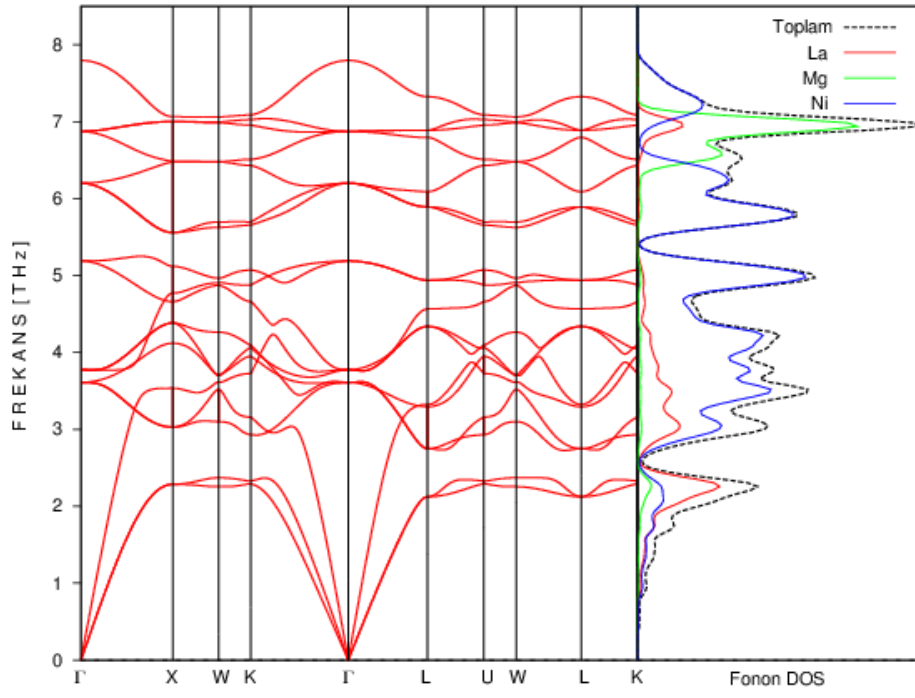
Şekil 5.2'ye göre sıkışabilirlik, genel olarak küresel bir yapıya sahip olduğu için izotropik özellik gösterir. Ancak LaMgNi₄H₄ bileşiğinin sıkışabilirliği küresellikten hemen hemen sapmalar göstermektedir. Buna göre bu bileşiğin sıkışabilirliği diğer bileşiklere göre daha fazla anizotropiye sahiptir. Şekil 5.3 ve 5.4'e göre Young ve shear modüllerinde ise anizotropik özellik daha baskındır. Şekil 5.4'de mavi renk shear modülünün maksimum değerini, yeşil renk ise minimum değerini göstermektedir. LaMgNi₄H₇ bileşiğinin Young ve shear modüllerinin diğer bileşiklere göre daha fazla izotrop olduğu söylenebilir. LaMgNi₄H₄ bileşiğinde ise anizotropik özellik açıkça görülmektedir. Bu bileşik için shear ve Young modüllerinde z yönündeki anizotropi x ve y yönündeki anizotropiden daha fazladır. Bunun nedeni LaMgNi₄H₄ bileşiği için C_{11} değerinin C_{22} ve C_{33} değerinden daha fazla olmasından kaynaklanır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.8'de verilen anizotropi değerleriyle uyumludur.

5.4 Titreşimsel Özellikler

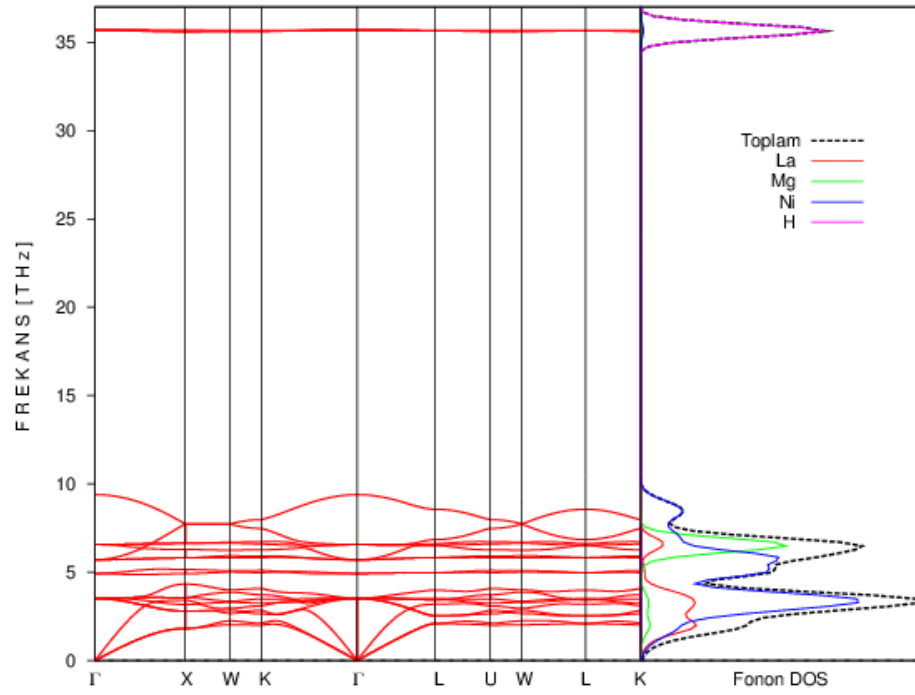
LaMgNi_4 ve $\text{LaMgNi}_4\text{H}_x$ ($x=1, 4, 7$) bileşikleri için fonon dispersiyon ve ayrıntılı durum yoğunluğu eğrileri PHONOPY [60] paket programı ile ilk kez hesaplandı. Elde edilen eğriler Şekil 5.5-5.8’de verildi. İlkel birim hücredeki atom sayısı LaMgNi_4 için 6 atom, LaMgNi_4H için 7 atom, $\text{LaMgNi}_4\text{H}_4$ için 20 atom, $\text{LaMgNi}_4\text{H}_7$ için 13 atom içerir. İlkel birim hücredeki atom sayısının üç katı kadar fonon dalı oluşacağından; LaMgNi_4 için 18, LaMgNi_4H için 21, $\text{LaMgNi}_4\text{H}_4$ için 60, $\text{LaMgNi}_4\text{H}_7$ için 39 adet fonon dalı oluştu. Bunlardan 3 tanesi akustik olup geriye kalanları ise optiktir.

Bileşiklerin fonon dispersiyon eğrilerinde negatif mod gözlemlenmediği için bu bileşikler dinamiksel yönden kararlıdır. Tüm şekillerde akustik modlar ile optik modlar arasında bir boşluk gözlenmedi. Optik modlar termal iletkenliği taşımada önemli bir rol oynadığı için bu etkileşim termal iletkenlikte bir azalmaya neden olmaktadır [61]. LaMgNi_4 bileşiğinde hidrojen konsantrasyonu arttıkça optik modlar yukarıya doğru kaymaktadır. Bu bileşiklerin yüksek frekanslı modları için düz optik modlar gözlenmiştir. Bu modlar ısı transferinde daha az katkı yapmaktadır.

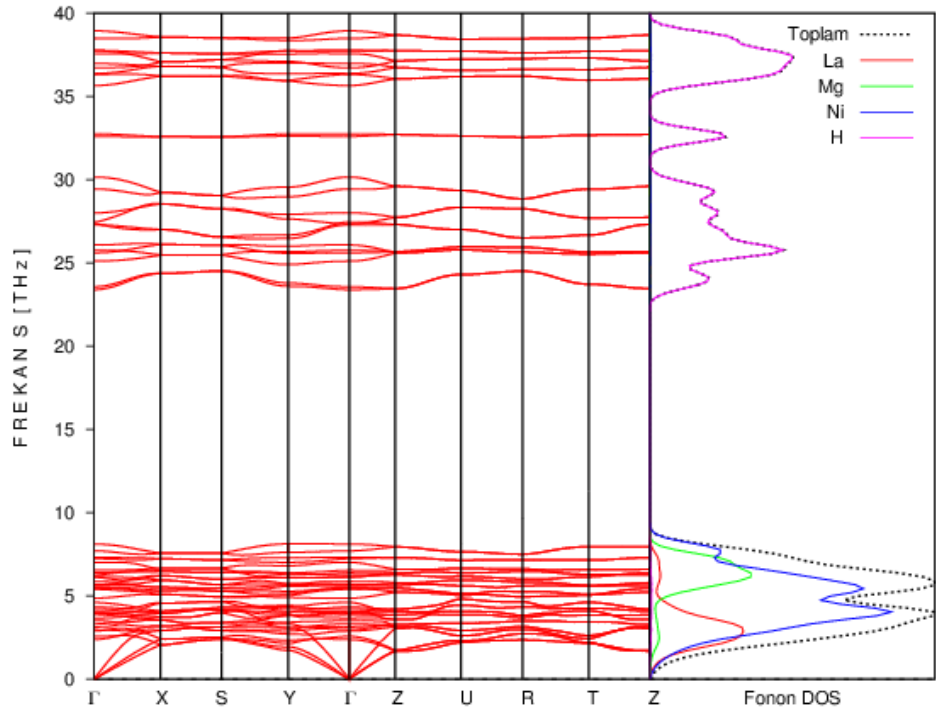
Ayrıntılı durum yoğunluğu eğrileri fonon dispersiyon eğrilerinin sağ tarafında verildi. Akustik fonon modlarında ($<3\text{THz}$) bileşiklerde La atomlarının titreşimleri baskındır. 3-7 THz arasındaki fonon modlarında Ni atomlarının titreşimi baskınken, yüksek fonon frekanslarında ise ($>7\text{THz}$) LaMgNi_4 bileşiğinde Mg atomlarının, LaMgNi_4H , $\text{LaMgNi}_4\text{H}_4$ ve $\text{LaMgNi}_4\text{H}_7$ bileşiklerinde ise H atomlarının titreşimleri baskındır. Bu durum atomlar arası kütle farkından dolayı beklenen bir olaydır.



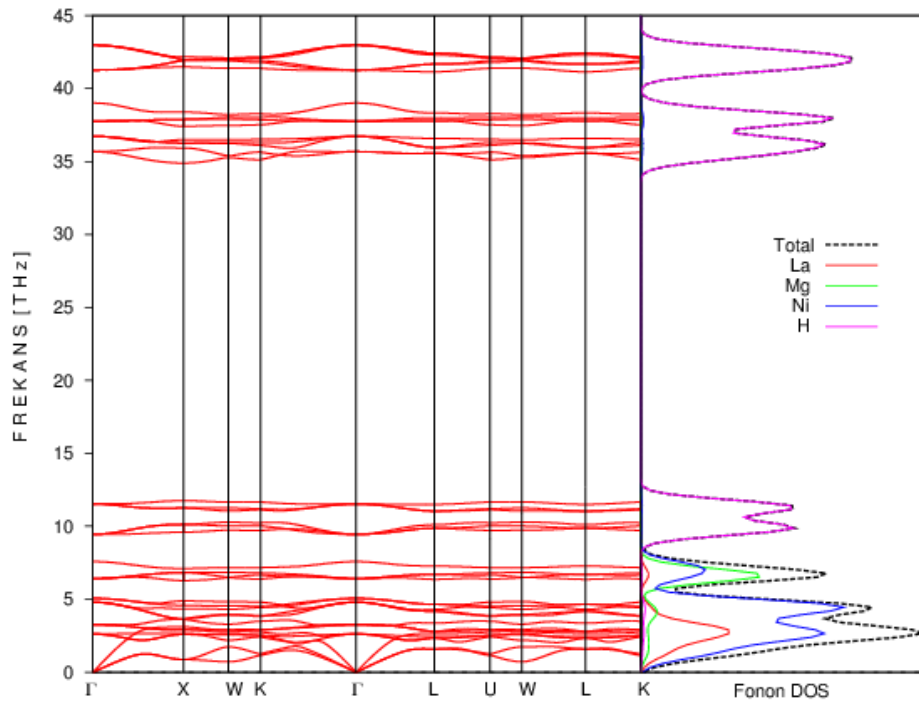
Şekil 5.5: LaMgNi₄ bileşiği için hesaplanan fonon dispersiyon ve ayrıntılı durum yoğunluğu eğrisi



Şekil 5.6: LaMgNi₄H bileşiği için hesaplanan fonon dispersiyon ve ayrıntılı durum yoğunluğu eğrisi



Şekil 5.7: LaMgNi₄H₄ bileşiği için hesaplanan fonon dispersiyon ve ayrıntılı durum yoğunluğu eğrisi



Şekil 5.8: LaMgNi₄H₇ bileşiği için hesaplanan fonon dispersiyon ve ayrıntılı durum yoğunluğu eğrisi

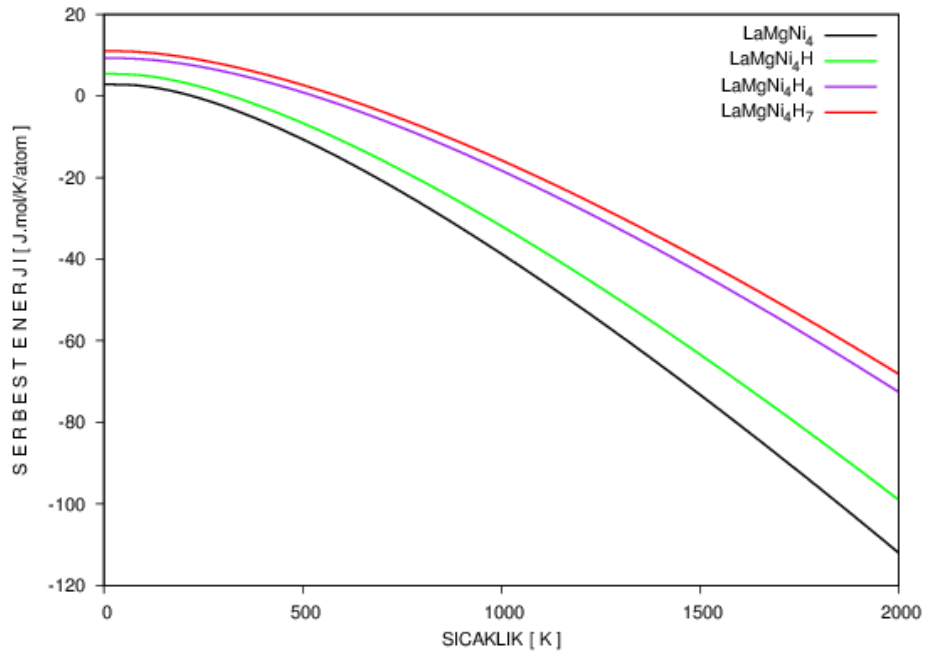
5.5 Termodinamik Özellikler

Serbest enerji, entropi ve ısı kapasitesinin 0-2000 K arası sıcaklığa bağlı değişimleri PHONOPY [60] programı kullanılarak ilk kez hesaplandı. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.9-5.11’de verildi.

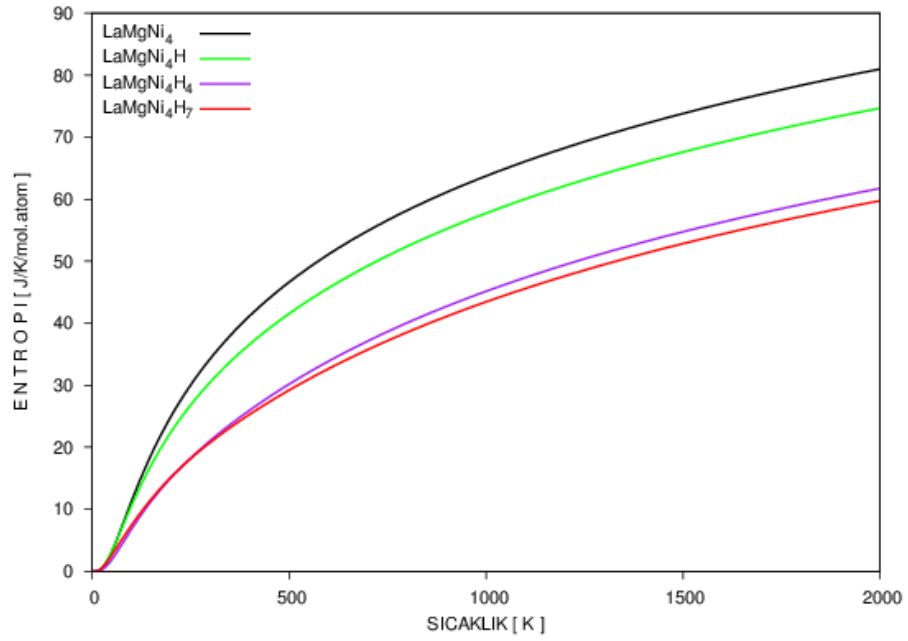
0 K’deki serbest enerji sıfır nokta enerjisi olarak tanımlanır. Sıfır nokta enerjisi ne kadar düşükse bileşik o kadar termal kararlılık gösterir. Şekil 5.9’da sıfır nokta enerjisi en düşük bileşik LaMgNi_4 bileşiğidir. Bu nedenle LaMgNi_4 bileşiği diğer bileşiklere göre termal yönden daha karardır. Sıfır nokta enerjisi hidrojen konsantrasyonu arttıkça artmaktadır. Serbest enerji sıcaklığa bağlı olarak azalmaktadır. Çünkü sıcaklığa bağlı olarak entropi artar. Entropideki bu artış iç enerjinin azalmasına neden olur.

Şekil 5.10’a göre entropinin sıcaklıkla değişim eğrisi incelendiğinde düşük sıcaklıklarda entropinin çok hızlı arttığı görülmektedir. 500 K’in üzerinde ise entropinin değişim hızı düşüktür. Hidrojen konsantrasyonu artıkça entropi azalmaktadır.

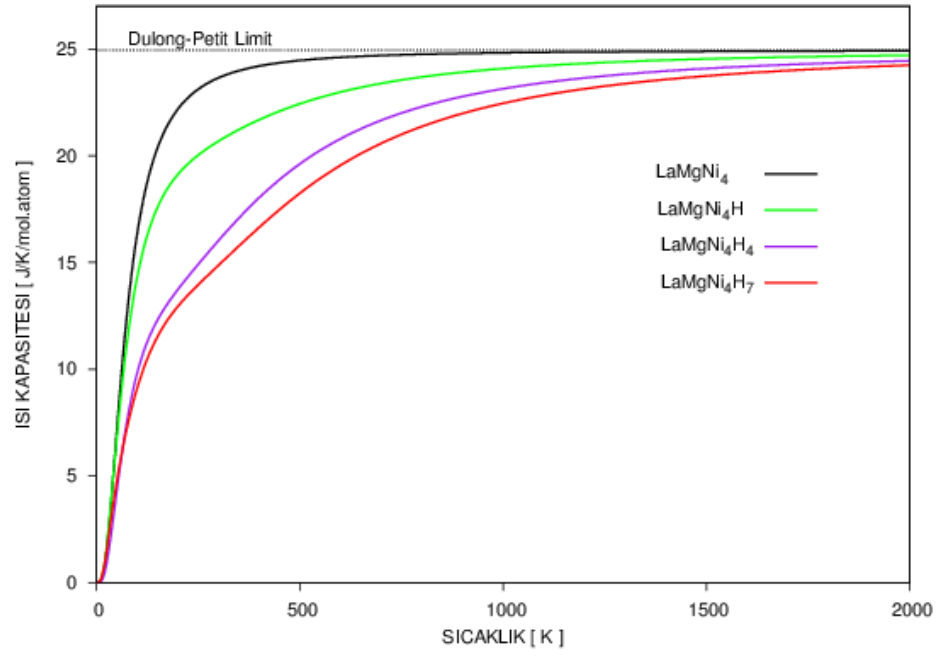
Şekil 5.11’e göre ısı kapasitesi düşük sıcaklıklarda hızla artmakta ve T^3 davranışı sergilemektedir. Yüksek sıcaklıklarda ise ısı kapasitesi Dulong-Petit limiti ($\approx 3nR$) olarak bilinen sabit değere yaklaşmaktadır.



Şekil 5.9: Bileşiklerin serbest enerjisinin sıcaklığa bağlı değişimi.



Şekil 5.10: Bileşiklerin entropisinin sıcaklığa bağlı değişimi.



Şekil 5.11: Bileşiklerin ısı kapasitesinin sıcaklığa bağlı değişimi.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında LaMgNi_4 ve $\text{LaMgNi}_4\text{H}_x$ ($x=1, 4, 7$) bileşiklerinin farklı hidrür durumlarının yapısal, elastik ve titreşimsel özellikleri yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) yöntemiyle VASP paket programı kullanılarak incelendi. Çalışmada $\text{LaMgNi}_4\text{H}_x$ ($x=1, 4, 7$) bileşiğinin mekanik ve titreşimsel özellikleri üzerine hidrojenin etkisi araştırıldı. Elde edilen sonuçlar aşağıda özetlendi.

1. LaMgNi_4 , LaMgNi_4H , $\text{LaMgNi}_4\text{H}_4$ ve $\text{LaMgNi}_4\text{H}_7$ bileşiklerinin örgü sabitleri geometrik optimizasyon ile hesaplandı. Hesaplanan örgü sabitleri mevcut çalışmalar ile uyum içindedir.
2. Hesaplanan oluşum enerjilerine göre tüm bileşiklerin termodinamiksel yönden kararlı olduğu gözlemlendi. Hidrojen konsantrasyonu arttıkça bileşiklerin ilgili yapıları daha kararlı hale gelmektedir.
3. Optimize edilen her bir bileşik için elastik sabitleri zor-zorlanma ilişkisinden yararlanarak elde edildi. LaMgNi_4H , $\text{LaMgNi}_4\text{H}_4$ ve $\text{LaMgNi}_4\text{H}_7$ bileşikleri için elastik sabitleri ilk kez hesaplandı. Elde edilen sonuçların tüm bileşikler için mekaniksel kararlılık ilkelerini sağladığı gözlemlendi.
4. Çoklu-kristal özelliklerden yararlanarak bulk modülü, shear modülü, Young modülü, B/G oranı, poisson oranı, sertlik, Debye sıcaklığı, boyuna ses hızı, enine ses hızı ve ortalama ses hızı değerleri hesaplandı.
5. Hidrojen konsantrasyonu arttıkça bulk modülünün hemen hemen değişmediği gözlemlendi.
6. $\text{LaMgNi}_4\text{H}_7$ bileşiğin en düşük Young modülüne $\text{LaMgNi}_4\text{H}_4$ bileşiğinin ise en yüksek Young modülüne sahip olduğu görüldü.
7. $\text{LaMgNi}_4\text{H}_4$ bileşiğinin en yüksek shear modülüne sahip olduğu gözlemlendi. Bu nedenle bu bileşikte atomlar arası bağların daha sağlam olması beklenir.
8. Tüm bileşikler için B/G oranı 1,75' ten büyük olduğu için bileşiklerin esnek özellik göstermesi beklenir.

9. Bileşiklerin hesaplanan poisson oranları 0.33 civarındadır. Bu da bileşiklerde metalik bağın diğer bağlara göre daha baskın olduğunu gösterir.
10. $\text{LaMgNi}_4\text{H}_7$ bileşiğinin en yüksek ses hızına, LaMgNi_4 bileşiğinin ise en düşük ses hızına sahip olduğu görüldü. Bu sonuçlar bileşiklerin yoğunluk değeriyle de uyumludur.
11. Debye sıcaklığı en yüksek olan $\text{LaMgNi}_4\text{H}_7$ bileşiği iken en düşük olanı ise LaMgNi_4 bileşiğidir. $\text{LaMgNi}_4\text{H}_7$ bileşiğinin diğer bileşiklere göre daha yüksek termal iletkenliğe sahip olması beklenir. Hidrojen konsantrasyonu arttıkça bileşiklerin ilgili yapılarının Debye sıcaklığının arttığı gözlemlendi.
12. Hesaplanan Zener anizotropi faktörleri 1'den farklı olduğu için bileşikler hemen hemen anizotrop özellik gösterir.
13. Hesaplanan elastik anizotropi indeksinin sıfırdan çok az farklı olması bileşiklerin hemen hemen anizotropik özellik göstermelerini desteklemektedir.
14. Hidrojen konsantrasyonu arttıkça bileşiklerin mekaniksel özelliklerinde genel olarak büyük bir değişim gözlenmedi.
15. Bileşikler için fonon dispersiyon eğrileri ve ayrıntılı durum yoğunluğu eğrileri ilk kez hesaplandı.
16. Tüm bileşikler için elde edilen fonon dispersiyon eğrilerinde negatif mod gözlenmediği için bileşikler dinamiksel yönden kararlıdır.
17. LaMgNi_4 bileşiğinde hidrojen konsantrasyonunun artması ile fonon dispersiyon eğrisinde optik modlar yukarı doğru kaymaktadır.
18. Tüm bileşikler için akustik modlar ile optik modlar arasında bir boşluk oluşmadı. Optik modlar termal iletkenliği taşımada önemli bir rol oynadığı için bu etkileşim termal iletkenlikte bir azalmaya neden olmaktadır.
19. Bileşiklerin serbest enerji, entropi ve ısı kapasitesinin sıcaklığa bağlı değişimleri ilk kez hesaplandı.
20. Bileşiklerde serbest enerji sıcaklığa bağlı olarak azalırken, entropi sıcaklığa bağlı olarak artmıştır.
21. Hidrojen konsantrasyonu arttıkça bileşiklerin sıfır nokta enerjisi artarken entropinin sıcaklığa bağlı olarak azaldığı görüldü.
22. Isı kapasitesi düşük sıcaklıklarda hızla artmaktadır. Bileşiklerde ısı kapasitesi yaklaşık 500 K değerlerinde Dulong Petit sınırına yaklaşmaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] Güther, V. and Otto, A., 1999. Recent developments in hydrogen storage application based on metal hydrides, *J. Alloys Compd.*, 293, 889-892.
- [2] Stan, C., Andronescu, E., Predoi, D. and Bobet, J. L., 2008. Structural and hydrogen absorption/desorption properties of $\text{YNi}_{4-x}\text{Al}_x\text{Mg}$ compounds (with $0 \leq x \leq 1,5$), *J Alloys Compd.*, 461, 228-234.
- [3] Guenee, L., Favre-Nicolin, V. and Yvon, K., 2003. Syntesis crystal structure and hydrogenation properties of the ternary compounds LaNi_4Mg and Nd_4Mg , *J. Alloys Compd*, 348, 129-137.
- [4] Aono, K., Orimo, S. and Fujii, H., 2000. Structural and hydriding properties of MgYNi_4 : a new intermetallic compound with C15b-type Laves phase structure, *J. Alloys Compd.*, 309, L1-L4.
- [5] Kadir, K., Noreus, D. and Yamashita, I., 2002. Structural determination of AMgNi_4 (where A=Ca, La, Ce, Pr, Nd and Y) in the AuBe_5 type structure, *J. Alloys Compd*, 345, 140–143.
- [6] Wang, J. W., Yang, F., Fan, T. W., Tanga, B. Y., Peng, L. M. and Ding, W. J., 2011. Theoretical investigation of new type of ternary magnesium alloys AMgNi_4 (A=Y, La, Ce, Pr and Nd), *Physica B*, 406, 1330–1335.
- [7] Young, K., Ouchi, T., Shen, H. and Bendersky, L.A., 2015. Hydrogen induced amorphization of LaMgNi_4 phase in metal hydride alloys, *international journal of hydrogen energy*, 40, 8941-8947.
- [8] Cheng, L. F., Zoua, J. X., Zenga, X. Q. and Dinga, W.J., 2013. Structure and thermodynamic studies of the LaMgNi_4 compound and its hydrides by density functional theory, *Intermetallics*, 38, 30-35.
- [9] Mehmet, K., 2004. X-Işınları Kristalografisi, baskı 1, Seçkin Yayınları, Ankara.
- [10] Dikici, M., 2012. Katıhal Fiziği, baskı 3, Seçkin Yayınları, Ankara.
- [11] 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.
- [12] Öneğüt, G., 2014. Katıhal Fiziğine Giriş, baskı 8, Palme Yayıncılık, Ankara.
- [13] Akat, E., 2010. Katıhal Fiziği Temelleri, baskı 1, Papatya Yayıncılık Eğitim, İstanbul.
- [14] Hill, M. C., 1995. Fizik, baskı 1, Litaratür Yayıncılık, İstanbul.
- [15] Giancoli D., 2009. Fen Bilimleri ve Mühendislik için Fizik, Prof. Dr. Gülsen Öneğüt, baskı 1, Akademi Yayınları, Ankara.
- [16] Çolakoğlu, K., 1985. Temel Fizik, baskı 2, Hatiboğlu yayınları, Ankara.
- [17] Serway, R. A., Beichner R. J., 2007. Fen ve Mühendislik için Fizik 1, Prof. Dr. Kemal Çolakoğlu, Baskı , Palme Yayınları, Ankara.
- [18] Nguyen Manh, D., Pettifor, D.G., 1999. Electronic structure, phase stability and elastic moduli of AB transition metal aluminides, *Intermetallics*, 7, 1095–1106.

- [19] Grimvall, G., 1986. Thermophysical Properties of Materials, North-Holland, Amsterdam, 28-29.
- [20] Wang, J., Yip, S., Phillpot, S. R. and Wolf, D., 1993. Crystal instabilities at finite strain, Phys. Rev. Lett., 71, 4182-4185.
- [21] Chenliang, L., Wang, B., Wang R., Wang H. and Lu, X., 2008. First-principles study of structural, elastic, electronic, and optical properties of orthorhombic BiGaO₃, Computational Materials Science, 42, 614-618.
- [22] Ertaş, İ., 1993. Denel Fizik Dersleri, baskı 5, Ege Üniversitesi Basımevi, İzmir.
- [23] Hill, R., 1952. The Elastic Behaviour of a Crystalline Aggregate, Proc. Phys. Soc., Section A, 65, 349.
- [24] Dieter, G.E., 1988. Mechanical metallurgy, SI Metric edition ed., McGraw-Hill.
- [25] Borowitz, S., 1982. Genel Fizik, baskı 1, Bursa Üniversitesi Basımevi, Bursa.
- [26] Wu, Z., Zhao, E., Xiang, H., Hao, X., Liui X. and Meng, J., 2007. Crystal structures and elastic properties of superhard IrN₂ and IrN₃ from first principles, Physical Review B 76, 054115-14.
- [27] Köksal, F., Köseoğlu R., 2015. Katıhal Fiziği, baskı 1, Nobel Yayınları, Ankara.
- [28] Chen, X. Q, Niu, H. Li, D. and Li, Y., 2011. Modeling hardness of polycrystalline materials and bulk metallic glasses, Intermetallics, 19, 1275.
- [29] Sürücü, G., 2014. W_{1-x}Tc_xB₂ (x =0.1~0.9), Pd₃X (X= Ti, Zr, Hf) alaşımlarının ve Ti_{n+1}GaN_n (n=1,2,3) bileşiklerinin ab initio yöntemlerle incelenmesi, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [30] Pugh, S.F., 1954. .XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals, Philos. Mag. Ser.,7, 45, 823-843.
- [31] Johnston I., Keeler G., Rollins R. and Spicklemire, S., 1996. Solid State Physics Simulations, The Consortium for Upper-Level Physics Software, John Wiley, New York, 45-59.
- [32] Schreiber E., Anderson O.L. and Soga N., 1973. Elastic Constants and their Measurements, McGraw-Hill, New York, 1-34.
- [33] Miao, N., Sa, B., Zhou, J., and Sun, Z., 2011. Theoretical investigation on the transitionmetal borides with Ta₃B₄ type structure: A class of hard and refractory materials, Comp. Mater. Sci., 50,1559-1566.
- [34] Ozisik, H., 2012. NaIn, NaTl, Na-As, K-As ve Rb-As bileşiklerinin yapısal, mekanik ve elektronik özelliklerinin abinitio yöntemlerle hesaplanması, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [35] Chung, D.H. and Buessem, W.R., 1968. Anisotropy in Single Crystal Refractory Compound ed F.W.Vahldiek and S.A. Mersol, New York, Plenum, p 328.
- [36] Sürücü, G., 2009. Bazı A₃B (L1₂) tipi alaşımların yapısal, elektronik, elastik, termodinamik ve titreşimsel özelliklerinin ab initio yöntemle incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [37] Candan, A., 2011. Kübik Yapıdaki Co₂MnX (X=Al, Ga, Ge, Si) Heusler Alaşımlarının Yapısal, Elektronik, Elastik ve Titreşim Özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi İle İncelenmesi Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [38] Born, M. and Oppenheimer, R., 1927. Zur Quantentheorie der Molekeln. Ann. Phys., 84, 457-460.
- [39] Deligöz, E., 2007. Bazı ikili (CdS, CdSe, CdTe, CdF₂, AlBi, BBi) bileşiklerin yapısal, elektronik, elastik, termodinamik ve titreşimsel özelliklerini ab initio

- yöntemle incelenmesi, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [40] Sholl, D. S. and Steckel J. A., 2012. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi, Aydın S., Körözlü N., 1. baskı, Nobel Yayınları, Ankara.
 - [41] Öztürk, T., 2012. Kuantum hall olayı tabanlı araçların öz uyumlu simülasyonu, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
 - [42] Fermi, E., 1927. A statistical method for determining some properties of the atom, Rend. Accad., 6, 602-607.
 - [43] Fermi, E., 1928. A statistical method for the determination of some properties of atoms. II. Application to the periodic system of the elements, Z. Phys., 48, 73-79.
 - [44] Thomas, L. H., 1927. The calculation of atomic fields, Proc. Cam. Phil. Soc., 23, 542-550.
 - [45] Hohenberg, P. and Kohn, W., 1964. Inhomogeneous Electron Gas, Phys. RevB., 136, 864-871.
 - [46] Kohn, W. and Sham, L.J., 1965. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, Phys. Rev A., 140, 1133-1138.
 - [47] Ergün, A. H., 2012. Bazı AB₂ tipi sert bileşiklerin temel fiziksel özelliklerinin ilk ilkeler yöntemiyle incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
 - [48] Kresse, G. and 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.
 - [49] Kresse, G. and Furthmüller, J., 1996. Efficient iterative schemes for ab initio total energy calculations using a plane-wave basis set, Phys. Rev. B, 54, 11169-11186.
 - [50] Kresse, G. and Joubert, D., 1999. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, Phys. Rev. B, 59, 1758-1775.
 - [51] Perdew, J. P., Burke and K., Ernzerhof, M., 1996. Generalized Gradient Approximation Made Simple, Phys. Rev. Lett., 77, 3865-3868.
 - [52] Monkhorst, H. and Pack, J., 1976. Special points for Brillouin zone integrations, Phys. Rev. B, 13, 5188-5192.
 - [53] Page, Y. L. and 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.
 - [54] Deligoz, E., Ozisik, H. ve Colakoglu, K., 2014. Theoretical predictions of the structural, mechanical and lattice dynamical properties of XW₂ (X=Zr, Hf) Laves phases, Philosophical Magazine, 94, 1379-1392.
 - [55] Aydın, S., 2014. Ta₃B₄-tipi TiX₂B₄ (X=Li, Na, Mg ve Ca) bileşiklerinin ilk-prinsiplerle incelenmesi, Politeknik Dergisi, 18, 133-139.
 - [56] Young, A. F., Sanloup, C., Gregoryanz, E., Scandolo, S., Hemley, R. J. and Mao, H. K., 2006. Synthesis of novel transition metal nitrides IrN₂ and OsN₂, Phys. Rev. Lett, 14, 6989-6994.
 - [57] Liu, Y., Hu, W. C., Li, D. J., Li, K. Jin, H. L., Xu, Y. X., Xu, C. S. and Zeng, X. Q., 2015. Mechanical, electronic and thermodynamic properties of C14-type AMg₂ (A=Ca, Sr and Ba) compounds from first principles calculations, Comp. Mater. Sci., 97, 75-85.
 - [58] Bannikov, V., Shein, V., Velivanovskii, I. R., ., 2007. Electronic structure, chemical bonding and elastic properties of the first thorium-containing nitride perovskite TaThN₃, Phys. Stat. Sol., 3, 89-91.

- [59] Marmier , A., Lethbridge A. D., Walton R. I., Smith C. W., Parker S.C., Evans K. E., 2007. EIAM: A computer fort he analysis and representation of anisotropic elastiic properties, 181, 2102-2115.
- [60] Togo, A., Oba, F. ve Tanaka, I., 2008. First-principles calculations of the ferroelastic transition between rutile-type and CaC1₂-type SiO₂ at high pressures Phys. Rev. B 78 134106.
- [61] Koustik, B. and Charles, W. M., 2007. Electronic and vibrational properties of frame work substituted type-II siliconclathrates, Phys. Rev. B, 75, 245205-245212.
URL-1
<http://www2.bayar.edu.tr/muhendislik/malzeme/dersler/malzeme_lab/sertlik.pdf>, alındığı tarih: 20.12.2015.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Muhammed Bahadır BAYSAL
Doğum Tarihi ve yeri : 1989, Çankaya/ANKARA
E-posta adresi : bahadirbaysal68@hotmail.com

EĞİTİM BİLGİLERİ

Lisans : Aksaray Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fak.,
Fizik Bölümü, 2012
Yüksek Lisans : Aksaray Üniversitesi, Fen Bilimleri Ens., Fizik A.B.D

ULUSAL TOPLANTI

1. **Baysal M.B.**, Sürücü G., Deligöz E “LaMgNi₄H_x (x=1, 4, 7) Bileşiğinde Hidrojen Konsantrasyonunun Mekaniksel Özellikler Üzerine Etkisi” , 20. Yoğun Madde Fiziği Ankara Toplantısı, Hacettepe Üniversitesi, 2014, Ankara.
2. **Baysal M.B.**, Sürücü G., Deligöz E “The Effects Of Hydrogen On The Mechanical Properties Of LaMgNi₄H_x (x =1, 4, 7) For Hydrogen Storage Applications” 9th International Physics Conference of the Balkan Physical Union-BPU9, Istanbul University, 24-27 August 2015, Istanbul
3. **Baysal M.B.**, Sürücü G., Deligöz E. “LaMgNi₄H_x (x=1, 4, 7) Bileşiğinde Hidrojen Konsantrasyonunun Elastik Anizotropi Üzerine Etkisi” , 21. Yoğun Madde Fiziği Ankara Toplantısı, Gazi Üniversitesi, 2015, Ankara