



T.C.
KIRŞEHİR AHİ EVRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
İLERİ TEKNOLOJİLER ANABİLİM DALI

**X(BH₄)₂ (X=Be, Mg) HİDROJEN DEPOLAMA
MALZEMELERİNİN YAPISAL, ELEKTRONİK,
MEKANİK VE TERMODİNAMİK
ÖZELLİKLERİNİN AB-İNİTİO İLE İNCELENMESİ**

FATİH DEMİRKALE

YÜKSEK LİSANS

KIRŞEHİR / 2022



T.C.
KIRŞEHİR AHİ EVRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
İLERİ TEKNOLOJİLER ANABİLİM DALI

**X(BH₄)₂ (X=Be, Mg) HİDROJEN DEPOLAMA
MALZEMELERİNİN YAPISAL, ELEKTRONİK,
MEKANİK VE TERMODİNAMİK
ÖZELLİKLERİNİN AB-İNİTİO İLE İNCELENMESİ**

FATİH DEMİRKALE

YÜKSEK LİSANS

**DANIŞMAN
Doç. Dr. Osman ÖRNEK**

KIRŞEHİR / 2022

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Fatih DEMİRKALE



20.04.2016 tarihli Resmî Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi’nin aboneli olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü’nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.



ÖNSÖZ

Tez çalışmalarım sırasında karşılaştığım tüm zorlukların çözümünde her türlü yardım ve desteğini esirgemeyen değerli danışmanım Sayın Doç. Dr. Osman ÖRNEK'e içtenlikle teşekkür ederim. Ayrıca tez çalışmamda kullandığım programları öğrenmemde yardımcı olan, tezin yazımında zamanını, bilgisini ve her türlü desteği ile yardımını esirgemeyen değerli hocam Sayın Doç. Dr. Ahmet İYİĞÖR'e teşekkürü bir borç bilirim.

Tezimi, ailem başta olmak üzere özellikle Eşim Sevcan DEMİRKALE'ye ithaf ederim.

Ekim, 2022

Fatih DEMİRKALE

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖNSÖZ	iv
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİL LİSTESİ	vii
TABLO LİSTESİ	viii
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	ix
ÖZET	x
SUMMARY	xi
1. GİRİŞ	1
1.1. Amaç.....	3
1.2. Önem.....	3
2. KURAMSAL TEMELLER	4
2.1. Giriş.....	4
2.2. Çok Cisim Problemi.....	4
2.3. Thomas Fermi Dirac.....	5
2.4. Hartree Fock Yaklaşımı.....	6
2.5. Yoğunluk Fonksiyonel Teoremi.....	8
2.5.1. Hohenberg-Kohn Teoremi.....	8
2.5.2. Kohn-Sham Denklemleri	9
2.6. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı.....	11
2.7. Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı.....	11
2.8. Pseudo Potansiyel Yaklaşım.....	12
3. MATERYAL VE YÖNTEM	13
3.1. Kristal Yapılar.....	13
3.1.1. Birim Hücre.....	13
3.1.2. Kristal Sistem.....	14
3.1.3. Kafes Sistemleri.....	14
3.2. Hidrojen Depolama Malzemeleri.....	16
3.3. Viyana Ab-Initio Simülasyon Paketi.....	16
3.4. Quantum Espresso.....	17
3.4.1. PWsfc.....	17
3.4.2. PostProc.....	19
3.5. VESTA.....	19

3.5.1. Xmgrace.....	19
3.6. Elastik Özellikler.....	20
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	22
4.1. Yapısal Özellikler.....	25
4.2. Elektronik Özellikler.....	26
4.3. Mekanik Özellikler.....	29
4.4. Termodinamik Özellikler.....	33
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	36
KAYNAKLAR.....	38
ÖZGEÇMİŞ.....	44

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 3.1. Basit Kübik (P), Hacim Merkezli kübik(I), Yüzey merkezli kübik(F).....	14
Şekil 3.2. Yedi kristal kafes sistemi	15
Şekil 4.1. Fd-3m uzay gurubundaki Hidrürünün kristal yapısı	22
Şekil 4.2. Be(BH ₄) ₂ hidrürünün yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant eğrileri, kısmi ve toplam durum yoğunluğu eğrileri.....	27
Şekil 4.3. Mg(BH ₄) ₂ hidrürünün yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant eğrileri, kısmi ve toplam durum yoğunluğu eğrileri.....	28
Şekil 4.4. Mg(BH ₄) ₂ hidrürünün Young modülü ,Sıkışabilirlik Kayma modülü ve Poisson oranı iki boyutlu yön bağımlılığı.....	32
Şekil 4.5. Mg(BH ₄) ₂ hidrürünün ısı sığalarının sıcaklıkla değişimi.....	33
Şekil 4.6. Mg(BH ₄) ₂ hidrürünün entropilerinin sıcaklıkla değişimi.....	34
Şekil 4.7. Mg(BH ₄) ₂ hidrürünün titreşim enerjisi sıcaklıkla değişimi	34
Şekil 4.8. Mg(BH ₄) ₂ hidrürünün serbest titreşim enerjisi sıcaklıkla değişimi	35

TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 4.1. Hidrürlerin Fd-3m uzay grubundaki atomik koordinatları	22
Tablo 4.2. Hidrürlerinin örgü sabitleri,Bulk modülü, Kayma modülü	25
Tablo 4.3. X(BH ₄) ₂ (X=Be ve Mg) Hidrürlerinin elastik sabitleri.....	30
Tablo 4.4. X(BH ₄) ₂ (X=Be ve Mg) Hidrürlerinin Bulk modülü, Kayma (Shear) modülü Bulk modülünün Kayma modülüne oranı ve Young modülü, Poisson oranı, Ortalama ses hızları.....	31
Tablo 4.5. Mg(BH ₄) ₂ hidrürünün Young modülü, Sıkışabilirlik, Kayma modülü, Poisson oranı maksimum minimum değerleri ve Anizotropi faktörü.....	31

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
a_0	: Örgü sabiti
B	: Bulk Modülü
G	: Kayma Modülü
E	: Young Modülü
σ	: Poisson oranı
θ_D	: Debye Sıcaklığı
C_{ij}	: Elastik sabiti
N_e	: Elektronlar
N_n	: Çekirdekler
Ψ	: Dalga Fonksiyonu
E	: Toplam Enerji
\hat{H}	: Hamiltonyen Operatörü
M	: Çekirdek Kütlesi
Z	: Çekirdek Yüğü
$n(\mathbf{r})$: Elektron Yoğunluğu
δ	: Zor Miktarı
\mathbf{K}_F	: Fermi Dalga Vektörü
μ	: Lagrange Katsayısı
v_m	: Ortalama Ses Hızı
Kısaltmalar	Açıklama
YFT	: Yoğunluk fonksiyonel teorisi
YYY	: Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
GGY	: Genelleştirilmiş gradyen yaklaşımı
PWscf	: Düzlem Dalga kendi kendine tutarlı alan
SCF	: Kendinden Tutarlı Alan
DOS	: Durum Yoğunluğu
PAW	: İz Düşümsel Birleştirilmiş Dalga
HK	: Hohenberg-Kohn
HF	: Hartee-Fock
TF	: Thomas Fermi
VAPS	: The Vienna Ab-initio Simulation Package
Quantum	
ESPRESSO	: Elektronik Yapı, Simülasyon ve Optimizasyon Araştırmaları için opEn-Source Paketi

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

X(BH₄)₂ (X=Be, Mg) HİDROJEN DEPOLAMA MALZEMELERİNİN YAPISAL, ELEKTRONİK, MEKANİK VE TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN AB-İNİTİO İLE İNCELENMESİ

FATİH DEMİRKALE

**Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
İleri Teknolojiler Anabilim Dalı**

Danışman: Doç. Dr. Osman ÖRNEK

Bu çalışmada Fd-3m uzay grubundaki X(BH₄)₂ (X=Be, Mg) bileşikleri araştırıldı. Bu hidrit bileşikleri hidrojen depolama, yapısal, elektronik ve mekanik özellikleri yoğunluk fonksiyonel teorisine dayalı genelleştirilmiş gradient yaklaşımı ile hesaplandı. Yapısal özellikler kapsamında denge durumundaki atomik pozisyonlar ve örgü sabitleri elde edildi. Elektronik bant yapıları, toplam ve kısmi durum yoğunlukları hesaplandı ve çizildi. Mekanik özellikler kapsamında bu hidrit bileşiklerin ikinci mertebeden elastik sabitleri, Bulk modülü, Young modülü, Shear modülü, B/G oranı ve Poisson oranı elde edildi.

Ekim 2022, 44 Sayfa.

Anahtar Kelimeler: Hidrit, Elektronik yapı, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

ABSTRACT

MASTER OF SCIENCE THESIS

INVESTIGATION OF THE STRUCTURAL, ELECTRONIC, MECHANICAL AND THERMODYNAMIC PROPERTIES OF $X(\text{BH}_4)_2$ ($X=\text{Be}, \text{Mg}$) HYDROGEN STORAGE MATERIALS WITH AB-INITIO FATİH DEMİRKALE

Kırsehir Ahi Evran University
Graduate School of Sciences and Engineering
Advanced Technologies Department

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Osman ÖRNEK

In this study, $X(\text{BH}_4)_2$ ($X=\text{Be}, \text{Mg}$) compounds in the $Fd-3m$ space group were investigated. The hydrogen storage, structural, electronic and mechanical properties of these hydride compounds were calculated using a generalized gradient approach based on density functional theory. The atomic positions and lattice constants in equilibrium were obtained within the scope of structural properties. Electronic band structures, total and partial state densities were calculated and plotted. Within the scope of mechanical properties, second order elastic constants, Bulk modulus, Young's modulus, Shear modulus, B/G ratio and Poisson's ratio of these hydride compounds were obtained.

October 2022, 44 Pages.

Keywords: Hydride, Electronic structure, Density Functional Theory

1. GİRİŞ

Günümüz toplumunun enerji talebi, yükselen yaşam standartları ve nüfus gibi çeşitli nedenlerle artmaktadır. Bu talep, çoğunlukla Uluslararası Enerji Ajansı'na (IEA) göre, insan kaynaklı CO₂ üretimi ve sel, ormansızlaşma ve kuraklık gibi felaketli hava olaylar ile sonuçlanan fosil yakıtların kullanılmasıyla karşılanmaktadır. Bu durum dünyadaki insan varlığını tehdit edecek ve dünya sıcaklığında 2 °C' lik bir artışa sebep olabileceği söylenmektedir. Ayrıca fosil yakıtların bu hızlı tüketimi kaynakların hızla tükenmesine yol açacaktır [1]. Bu yüzden, temiz ve sürdürülebilir enerji kaynakları ve taşıyıcıları arayışına bir yönelme olmuştur. Temiz ve sürdürülebilir enerji üretebilmek için yenilenebilir enerji kaynakları, nükleer ve hidrojen enerjisi gibi çeşitli alternatifler araştırılmaktadır. Bu kaynaklar arasında hidrojen enerjisi nükleer atık, mevsimsel/konumsal hassasiyet ve gürültü vb. sorunları beraberinde getirmediği için en umut verici adaydır [2]. Ayrıca, hidrojen doğada oldukça bol miktarda bulunur ve toksik olmayan bir elementtir. Hidrojen, bir kaynaktan ziyade bir enerji taşıyıcısıdır ve temiz yanması, yan ürün olarak sadece su üretmesi anlamında avantajlar sağlar. Bu avantajlarından dolayı hidrojen, kimya endüstrisi, yağlar, plastikler, taşınabilir elektronik cihazlarda, yerli enerji santrallerinde, yakıt hücreleri aracılığıyla enerji dönüşümleri veya doğrudan içten yanmalı motorlar gibi çeşitli uygulamalarda bir enerji taşıyıcısı olarak kullanılabilir [3]. Bununla birlikte, listelenen avantajlara rağmen, hidrojen teknolojisinin üretim, nakliye ve depolamadaki çeşitli teknik zorlukların üstesinden gelinmesi gerekmektedir [4]. Özellikle hidrojen depolaması önemli bir konudur ve kapsamlı araştırma ve geliştirme gerektirmektedir.

Hidrokarbon yakıtlara kıyasla hidrojenin enerji yoğunluğu ağırlıkça yüksektir, ancak hacimce düşüktür [5]. Halihazırda hidrojen ya gaz halindeki sıkıştırılmış tanklarda ya da yerleşik uygulamalarda sıvı haldeki kriyojenik tanklarda depolanmaktadır. Sıkıştırılmış gaz tankları güvenlik ve hacimsel sorunları artırırken, kriyojenik depolama, hidrojenin sıvılaştırılması gerektiğinden dolayı büyük miktarda enerji gerektirir ve bu da hidrojenin ~%35 enerji içeriği, büyük sıvılaştırma tesisleri ve karmaşık dağıtım sistemleri gerektirir [6]. Ek olarak, hidrojenin doyma sıcaklığı ~20 °K' dir ve bu da çok pahalı olan hidrojenin kaynamasını önlemek için özel izolasyonlu özel tankların kullanılmasını gerektirir. Bu nedenle hidrojeni gaz veya sıvı olarak depolamak çok zordur. Araştırmalar, uygun kinetik

ve termodinamik ile yüksek gravimetrik ve hacimsel yoğunluklarda hidrojenin depolanmasına izin verebilecek materyalleri ve yöntemleri keşfetmeye yoğunlaşmıştır. Son araştırmalar, sıkıştırma ve sıvılaştırmaya kıyasla daha güvenli ve daha uygun bir yol olması nedeniyle metal veya kompleks hidritler ve metal organik çerçeveler gibi hidrojenin katı halde depolanmasını içermektedir [7-9]. Metal hidritler, farklı sıcaklık ve basınçlarda yüksek hidrojen adsorpsiyon ve desorpsiyon kapasitelerinden dolayı araştırılmıştır [10]. Gravimetrik hidrojen depolama kapasitesi, ABD Enerji Bakanlığı [2] tarafından uygulanabilmesi için %4,5 'e ayarlanmıştır. Bu amaca atom numarası 20'ye kadar olan hafif malzemelerle ulaşılabilir [10]. Bu amaca ulaşmak için hafif malzemeler olmaları nedeniyle lityum ve sodyum gibi kompleks hidritler incelenmiştir. Sodyum alanatlar ağırlıkça ~%5,6 hidrojen depolama kapasitesi gösterdi, ancak bu malzemeler yavaş kinetiklere sahiptir [12, 13]. Öte yandan, lityum alanatlar ağırlıkça %10,6'lık bir depolama kapasitesi sergilemektedir. Fakat ne yazık ki, bu malzemeler termodinamik olarak kararsızdır [14]. Metal, alkali ve alkali bor hidrürlerin yanı sıra, nadir toprak bor hidrürleri de son zamanlarda araştırmacılar tarafından büyük ilgi görmektedir [15-20]. Son otuz yılda magnezyum bazlı alaşımlar, Mg 'nin ucuz, hafif, bol ve hidrojenasyon için elverişli olduğu gerçeğinden dolayı ciddi şekilde düşünülmüştür [21-23].

Magnezyum hidrit, yüksek hacimsel ve gravimetrik hidrojen yoğunluğu ve özellikle otomotiv endüstrisi için hafifliği nedeniyle katı hal hidrojen depolaması için avantajlı bir adaydır [24, 25]. Ayrıca magnezyum, Dünya'nın yüzey bileşiminde bol miktarda bulunur (~%2,5), toksik değildir, güvenlidir ve üretim endüstrisi iyi kurulmuştur [26]. Bununla birlikte, magnezyum yavaş adsorpsiyon/desorpsiyon kinetiği, yüksek termodinamik kararlılık ve magnezyum ile hidrojen arasında güçlü bir bağ gösterir [25]. Bu engeller, hidrojen yollarının azalmasına yol açan partikül boyutunun küçültülmesi veya adsorpsiyon ve desorpsiyon kinetiğinin iyileştirilmesine yol açan geçiş metalleri gibi katkı maddelerinin eklenmesiyle aşılma çalışılmıştır [27]. Desorpsiyonun denge sıcaklığının düşürülmesi, magnezyum alaşımlarının oluşumu ile yönetilebilen termodinamik entalpinin düşürülmesi anlamına gelir. Araştırmacılar, Magnezyum bazlı hidritlerin termodinamik ve kinetik özelliklerini pratik uygulama kriterlerini karşılayacak şekilde ayarlayarak büyük ilerleme sağlamışlardır. Son araştırmalar, çok fazla hidrojen depolama kapasitesinden ödün vermeden katı hal hidrojen depolaması için bir ilerleme gibi görünen magnezyum bazlı hidritlere 3 boyutlu geçiş metallerinin eklenmesine odaklanmaktadır. Mg-Ni ve Mg-Cu ikili alaşımları umut verici ilerlemeler göstermiş ve kapsamlı bir şekilde incelenmiştir [28, 29]. $Mg_{1-x}Ni_x$ alaşımları çeşitli bileşimlerde ($0 \leq x \leq 0.33$) eriterek, eğirme yöntemi kullanılarak

hazırlanmış ve Ni ile artan bir hidrojen sorpsiyon kinetiği görülmüştür [30, 31]. Ayrıca, Mg hidritlerin yanı sıra Be hidritlerinde gravimetrik hidrojen yoğunluğu yüksektir. Her ne kadar Mg ve Be alaşımları üzerine kapsamlı çalışmalar olsa da Mg ve Be bazlı üçlü hidritlerin temel özellikleri hakkında deneysel ve teorik araştırmalar azdır. Mg ve Be bazlı hidrojen depolama hidritlerinden tam olarak yararlanmak için; yapısal, elektronik, mekanik ve termodinamik incelemeler gereklidir. Bu nedenle, bu çalışmada *ab-initio* hesaplama yöntemi kullanılarak Mg ve Be bazlı üçlü hidritlerin, yapısal, elektronik, mekanik ve termodinamik özellikleri hesaplanmıştır. Fd-3m uzay grubundaki Mg(BH₄)₂ ve Be(BH₄)₂ hidritlere dikkat edilecektir. Bu üçlü hidritlerin mekanik, elektronik ve termodinamik özellikleri tartışılacak ve hidritlerin stabilitesi, elastik sabitler kullanılarak incelenecektir.

1.1. Tezin Amacı

Geleceğin enerjisi olarak ön görülen hidrojen enerjisi kullanımı konusunda çözülmesi gereken problemlerden biri de hidrojenin depolanması ve taşınmasıdır. Gerek hidrojen depolama gerekse taşıma konusunda malzeme içerisinde bulunan hidrojenler büyük öneme sahiptir. Bu malzemeler arasında yer alan hidrojen bileşikleri (hidrür) bir miktar basınç ya da sıcaklık ile kolayca serbest hale geçebilir veya yapıya tutunabilir. Bu sayede defalarca kullanılacak bir hidrojen depo edilebilecek bir pili elde edilmiş olur. Bu tez çalışmasında bazı hidrürlerin fiziksel özelliklerin incelenmesi, hidrojen depolanması ve taşınması açısından verimliliğinin ortaya koyulması amaçlanmaktadır.

1.2. Tezin Önemi

İncelenecek olan hidrürler sayesinde hidrojen depolamaya yeni adaylar elde edilmesi ve hidrojenin taşınması konusunda sıkıntının hafifletilmesi bu çalışmanın amaçları arasındadır. Ayrıca, elde edilecek olan verilerin bilim dünyasına ışık tutacağı ön görülmektedir. Hidrojen enerjisinden yararlanma konusunda birçok fayda sağlayacağı ve bu yöne doğru yönelen teknolojik çalışmaların hızlanmasına katkı sağlayacağı umut edilmektedir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Giriş

Kuantum teorisinin, yalnızca iyonlarını ve elektronlarını inceleyerek malzemelerin fiziği, kimyası ve biyolojisi hakkında temel anlayış ve yeterli bilgi sağlama yeteneğine sahip olduğuna şüphe yoktur. Bu, iyonların ve elektronların herhangi bir kuantum mekaniksel hesaplamada önemli parametreler olduğu anlamına gelir. Kuantum teorisini kullanarak, metallere ve yalıtkanlar arasında ayırım yapılabilir veya malzemeleri yapısal, elektronik, optik, manyetik, elastik ve dinamik gibi özelliklerine göre karakterize edebilir. Bu hesaplamalar sırasında herhangi bir deneysel parametre kullanmıyorsa bu hesaplama metoduna *ab-initio* denir. *Ab-initio* yöntemlerin en önemlileri arasında yer alan yoğunluk fonksiyonel teorisi hakkında bu bölümde kısaca bahsedilmektedir.

2.2. Çok Cisim Problemi

Atomların kuantum mekaniksel davranışının tam bir açıklaması, elektronlar ve çekirdekler arasındaki etkileşimlerin ayrıntılı olarak değerlendirilmesini gerektirir [32].

\hat{H} , çok elektronlu bir sistemin Hamiltonyenini gösterebilir. İyi tanımlanmış enerji durumları, \hat{H} 'nin öz durumlarıdır:

$$\hat{H}\Psi_k(r_1\sigma_1, \dots, r_N\sigma_N) = E_k\Psi_k(r_1\sigma_1, \dots, r_N\sigma_N) \quad (2.0)$$

Burada k , çok elektronlu kuantum sayılarının tam bir kümesidir, Ψ elektron dalga fonksiyonudur, E ise sistemin toplam enerjisidir. Elektronlar gibi yarı tamsayı dönüşlü parçacıklar, anti simetrik dalga fonksiyonları ile tanımlanır.

$$\Psi(r_1\sigma_1, \dots, r_i\sigma_i, \dots, r_j\sigma_j, \dots, r_N\sigma_N) = -\Psi(r_1\sigma_1, \dots, r_j\sigma_j, \dots, r_i\sigma_i, \dots, r_N\sigma_N) \quad (2.1)$$

Ve Pauli dışlama ilkesine uyarlar. Bu tür parçacıklara fermiyon denir. Pauli dışlama ilkesi, hiçbir iki elektronun aynı kuantum sayılarına sahip olamayacağını ve aynı spinli elektronların aynı anda aynı durumu işgal edemeyeceğini belirtir. Parçacık değişimi altında dalga fonksiyonları simetrik olan ve integral veya sıfır içsel dönüşe sahip parçacıklara bozon denir. Aynı Ψ^2 'ye sahip tüm eşitlik 2.1 ile 1, 2, ..., N kadar $N!$ farklı permütasyonlar mevcuttur. Dolayısıyla, d^3r_1 hacim elemanında σ_1 spinli herhangi bir elektron bulma olasılığı,

$$N! |\Psi_k(r_1\sigma_1, \dots, r_N\sigma_N)|^2 d^3r_1 \dots d^3r_N. \quad (2.2)$$

Elektronlar ve çekirdekler arasındaki tüm etkileşimleri hesaba katan uygun bir Hamilton operatörü \hat{H} şu şekilde verilir:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|r_i - R_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} \quad (2.3)$$

Burada elektron kütlesi m_e ve yük e küçük harfli alt simgelerle temsil edilirken, kütle M_I ve çekirdek yükü Z_I olan çekirdekler büyük harfli alt simgelerle gösterilir [33]. Yukarıdaki Eşitlik 2.3 terimler elektronik kinetik enerji operatörü $\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2$, elektronlara etki eden çekirdek potansiyeli $\hat{V}_{en} = \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|r_i - R_I|}$, elektron-elektron etkileşimlerinden kaynaklanan itme ile gösterilir $\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|}$, çekirdek kinetik operatörü $\hat{T}_n = -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2$ ve çekirdek-çekirdek etkileşimleri operatörü nedeniyle itme $\hat{V}_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|}$. Eşitlik 2.3 terimler en basit biçimde şu şekilde yazılabilir:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} + \hat{T}_n + \hat{V}_{nn} \quad (2.4)$$

2.3. Thomas-Fermi-Dirac Modeli

Yoğunluk Fonksiyonel Tesorisi'nin öncüsü, Thomas [34] ve Fermi [35] tarafından 1927'de önerilen Thomas-Fermi (TF) modeliydi. Bu yöntemde dalga fonksiyonu temel değişken olarak yerine elektron yoğunluğunu $n(r)$ kullandılar. Bir harici potansiyel $V_{ext}(r)$ 'deki bir sistemin toplam enerjisi, $n(r)$ bir fonksiyonun elektron yoğunluğu olarak şu şekilde yazılır:

$$E_{TF}[n(r)] = A_1 \int n(r)^{\frac{5}{3}} dr + \int n(r) V_{ext}(r) dr + \frac{1}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (2.5)$$

Burada ilk terim, $A_1 = 3/10 (3\pi^2)^{2/3}$ atomik birimlerde ($\hbar = m_e = e = \frac{4\pi}{\epsilon_0} = 1$) olan bir homojen elektron gazındaki (HEG) etkileşmeyen elektronların kinetik enerjisidir. Bir HEG'nin kinetik enerji derinliği, tüm başboş elektron enerji durumu $\epsilon_k = k^2/2$ 'nin Fermi dalga vektörü $k_F = [3\pi^2 n(r)]^{1/3}$ 'e kadar toplanmasıyla elde edilir:

$$t_0[n(r)] \frac{2}{(2\pi)^3} \int_0^{k_F} \frac{k^2}{2} 4\pi k^2 dk = A_1 n(r)^{\frac{5}{3}} \quad (2.6)$$

İkinci terim, çekirdek-elektron Kolomb etkileşmesinin klasik elektrostatik enerjisidir. Üçüncü terim, elektronlar arasındaki klasik Coulomb itme ile yaklaşık olarak hesaplanan klasik elektrostatik Hartree enerjisidir. İlk Thomas Fermi yönteminde elektronlar arasındaki geçiş ve korelasyon ihmal edilmiştir. 1930'da Dirac [36], Eşitlik 2.5'ye yerel bir değişim terimi $A_2 = -3/4(3/\pi)^{1/3}$ ekleyerek Thomas-Fermi yöntemini genişletti.

$$E_{TFD}[n(r)] = A_1 \int n(r)^{\frac{5}{3}} dr + \int n(r) V_{ext}(r) dr + \frac{1}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' + A_2 \int n(r)^{\frac{4}{3}} dr \quad (2.7)$$

Temel hal yoğunluğu ve enerjisi, toplam elektron sayısının (N) korunumuna bağlı olarak Thomas Fermi Dirac eşitliği 2.7'de minimize edilerek elde edilebilir. Lagrange çarpanları tekniğini kullanarak, çözüm durağan durumda bulunabilir:

$$\delta\{E_{TFD}[n(r)] - \mu(\int n(r) dr - N)\} = 0 \quad (2.8)$$

Burada μ , fiziksel anlamı kimyasal potansiyel (veya T=0 K'de Fermi enerjisi) olan bir Lagrange çarpanı olarak bilinen bir sabittir. Eşitlik 2.8 Thomas Fermi Dirac eşitliğine yol açar,

$$\frac{5}{3} A_1 n(r)^{2/3} + V_{ext}(r) + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr' + \frac{4}{3} A_2 n(r)^{1/3} - \mu = 0 \quad (2.9)$$

temel durum yoğunluğunu elde etmek için doğrudan çözülebilir. Thomas-Fermi tipi yaklaşımda kullanılan yaklaşımlar o kadar zordur ki, teori birçok problemde mustarıptir. En ciddi olanı, teorinin atomlar arasındaki bağları tarif edememesidir, bu nedenle bu teoride moleküller ve katılar oluşamaz [37]. Maddedeki elektronları tanımlamak yeterince iyi olmasa da temel değişken olarak elektron yoğunluğunu kullanma konsepti YFT 'nin çalışma şeklini göstermektedir [38].

2.4. Hartree-Fock Yaklaşımı (HF)

Hartree yöntemindeki anti-simetri eksikliğine bir çözüm, ilk olarak 1926'da Heisenberg ve Dirac tarafından kullanılan tek parçacıklı orbitallerin bir belirleyicisi olan bir Slater determinantının kesin çözümünün antisimetrik özelliğini önemsiz bir şekilde karşıladığı gösterildiğinde geldi. Varyasyon ilkesini uygulamak için uygun bir yaklaşımdır. Orijinal Hartree yöntemi daha sonra değiş tokuş ihmal edilerek Hartree-

Fock yöntemine bir yaklaşım olarak görülebilir. Fock'un orijinal yöntemi büyük ölçüde grup teorisine dayanıyordu. Çağdaş fizikçilerin anlayıp uygulayamayacakları kadar soyuttu. 1935'te Hartree, yöntemi hesaplama amaçlarına daha uygun olacak şekilde yeniden formüle etti [39]. Hartree-Fock yaklaşımı, değişim etkileşimine yol açan dalga fonksiyonunun permütasyon simetrisini içerecek şekilde Hartree yaklaşımının bir uzantısıdır. Değişim, parçacık değişimi altında sistem için toplam dalga fonksiyonunun antisimetrik olması gerektiğini belirten Pauli dışlama ilkesinden kaynaklanmaktadır. Bu iki argüman değiştirildiğinde dalga fonksiyonunun aşağıdaki gibi işaret değiştirdiği anlamına gelir:

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_j, \dots, x_N) = -\Psi(x_1, x_2, \dots, x_j, \dots, x_i, \dots, x_N) \quad (2.5)$$

x_i konum ve dönüş koordinatlarını içerir. Bu nedenle hiçbir iki elektron aynı kuantum sayılarına sahip olamaz ve aynı spinli elektronlar aynı anda aynı durumu işgal edemezler. Eşitlik 2.5'i sağlayan dalga fonksiyonu Slater determinant dalga fonksiyonu [40,41] kullanılır.

$$D = \begin{vmatrix} \psi_1(x_1) & \psi_1(x_2) & \dots & \psi_1(x_N) \\ \psi_2(x_1) & \psi_2(x_2) & \dots & \psi_2(x_N) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \psi_N(x_1) & \psi_N(x_2) & \dots & \psi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (2.6)$$

Hartree denklemlerinin türetilmesinde kullanılan tek elektronlu dalga fonksiyonlarına göre beklenti değerinin en küçüklenmesine yönelik aynı yöntemin izlenmesi, aşağıdaki tek elektronlu denklemler kümesiyle sonuçlanır.

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{ions}(\vec{r}) \right) \Psi(\vec{r}) + \sum_j \int d\vec{r}' \frac{|\Psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \Psi(\vec{r}) - \sum_j \delta_{\sigma_i, \sigma_j} \int d\vec{r}' \frac{\Psi_j(\vec{r}') \Psi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} = \varepsilon_i \Psi(\vec{r}) \quad (2.7)$$

Buradaki son terimler olan değiş tokuş ifadelerini tanımlar. σ_i ve σ_j spinleri aynı olduğundan değiş tokuş ekspresyonları sıfırdan farklı olacaktır. Bu yaklaşımın avantajı bir elektronlu dalga fonksiyon içeren eşitlik 2.6'daki gibi bir Slater determinantı edinmek ve varyasyonel olarak tertibatın toplam enerjisini minimum seviyeye çekerek deneme dalga fonksiyon kullanmasıdır. Fakat bu yöntem elektronlar arasındaki ilişkiyi hesaplamada yetersiz kalır.

Hartree-Fock metodu elektronlar arasındaki ilişkiyi değerlendirme başarısızlıkları dalga fonksiyonları yerine elektronların yoğunluğu fonksiyonu kullanımına neden olmuştur.

2.5. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT)

Yoğunluk fonksiyonel teorisi (YFT) kavramı 1960'larda Hohenberg, Kohn ve Sham [42,43] tarafından tasarlandı, ancak kavram 1980'lerde popüler oldu. Daha sonra Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi, malzemelerin elektronik özelliklerini tahmin etmek için standart bir araç haline geldi. YFT'de elektronik yoğunluk dağılımı $n(r)$ 'de çok elektronlu bir dalga fonksiyonunun Ψ temel özelliği olarak kabul edilir [44]. Şu anda, YFT 'nin uygulandığı çok sayıda *ab initio* kodu vardır. Bu kodlardan biri de Vienna *Ab-Initio* Simulation Package (VASP)'dir. VASP kodu, *ab-initio* kuantum mekanik moleküler dinamik hesaplamalarını gerçekleştirirken düzlem-dalga tabanını kullanır. Ultra yumuşak psödopotansiyellerden daha doğru olan projektör artırılmış dalga psödopotansiyelleri, VASP' da [45-48] uygulanmaktadır. Yoğunluk fonksiyonel teorisi bileşenlerinin kısa bir açıklaması aşağıda tartışılmaktadır.

2.5.1. Hohenberg-Kohn Teoremi (HK)

Hohenberg-Kohn teoremi, bir dış potansiyele maruz kalan etkileşimli elektronların herhangi bir sistemine uygulanabilir. Teori, eğer N etkileşimli elektronlu bir sistem bir dış potansiyel V_{ext} 'in etkisi altındaysa, o zaman benzersiz bir temel durum elektron yoğunluğu $n_0(r)$ karşılık gelen enerji fonksiyonelini en aza indirir,

$$E[n] = F[n] + \int n(r)V_{ext}(r)dr \quad (2.5)$$

Burada F , n 'nin evrensel bir fonksiyonelidir. Dolayısıyla toplam temel durum elektronik enerjisi E_0 , basitçe fonksiyonel E 'nin minimumudur. Hohenberg-Kohn teoremini kanıtlamak için Levy [49] genel bir N -elektron fonksiyonel F 'yi şu şekilde tanımladı:

$$F[n(r)] = \min_{|\Psi \rightarrow n_r|} \langle \Psi | \hat{F} | \Psi \rangle \quad (2.6)$$

Burada beklenti değeri, belirli bir $n(r)$ yoğunluğuna indirgeyen tüm N -elektron dalga fonksiyonları, Ψ üzerinden aranarak belirlenir. Daha sonra, \hat{F} 'nin beklenen değerini etkin bir şekilde en aza indiren dalga fonksiyonu Ψ seçilir. Daha sonra \hat{F} olarak gösterirsek;

$$\hat{F} = \sum_i -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \frac{1}{2}\sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (2.7)$$

Şimdi, n_0 yoğunluğunu veren bir N -elektron temel durum dalga fonksiyonu Ψ_0 düşünün. O zaman temel durum enerjisi

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{F} + \hat{V}_{ext} | \Psi_0 \rangle \quad (2.8)$$

Bağıntı 2.6'dan bilinen;

$$F[n_0] = \min_{|\Psi \rightarrow n_0|} \langle \Psi | \hat{F} | \Psi \rangle = \langle \Psi_{min}^0 | \hat{F} | \Psi_{min}^0 \rangle \quad (2.9)$$

ve minimum ilkesinden

$$F[n_0] + \int \hat{V}_{ext} n_0(r) d^3r = \langle \Psi_{min}^0 | \hat{F} + \hat{V}_{ext} | \Psi_{min}^0 \rangle \geq E_0 \quad (2.10)$$

$$F[n_0] = \langle \Psi_{min}^0 | \hat{F} | \Psi_{min}^0 \rangle \leq \langle \Psi_0 | \hat{F} | \Psi_0 \rangle \quad (2.11)$$

Aynı zamanda,

$$F[n_0] + \int \hat{V}_{ext} n_0(r) d^3r = \langle \Psi_{min}^0 | \hat{F} + \hat{V}_{ext} | \Psi_{min}^0 \rangle \leq E_0 \quad (2.12)$$

Ψ_{min}^0 ve Ψ_0 aynı yoğunluğu verdiği için n_0 , eşitlik 2.10 ve 2.12'den aşağıdaki sonuç çıkar:

$$E[n_0] = F[n_0] + \int n_0(r) d^3r = E_0 \quad (2.13)$$

böylece ispat tamamlanır.

2.5.2. Kohn-Sham Denklemleri (KS)

Hohenberg-Kohn teoremlerinde [42], evrensel fonksiyonel F 'nin tam formu bilinmemektedir. Bunu potansiyel bir şemaya dönüştürmek için Kohn ve Sham [43], temel durum yoğunluğunun $n_0(r)$ etkileşimsiz referans sisteminin yoğunluğu olduğunu varsaydılar. Fonksiyonel $F[n(r)]$ dört parçaya ayrılır ve bu nedenle E olur

$$E[n(r)] = T_s[n(r)] + \frac{1}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r - r'|} dr dr' + E_{xc}[n(r)] + \int n(r) V_{ext}(r) dr \quad (2.14)$$

burada $T_s[n(r)]$, $n(r)$ yoğunluğuna sahip, etkileşimsiz bir elektron gazının kinetik enerjisidir, yani;

$$T_s[n(r)] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \Psi_i^*(r) \nabla^2 \Psi_i(r) dr \quad (2.15)$$

Eşitlik 2.14 ayrıca genel bir değişim-korelasyon fonksiyonel $E_{XC}[n]$ tanımlar. Elektron yoğunluğuna, $\int n(r) dr = N$ bir normalleştirme kısıtlaması yükleyerek, aşığıdaki varyasyon ilkesi elde edilir.

$$\frac{\delta}{\delta n(r)} \left[E[n(r)] - \mu \int n(r) dr \right] = 0 \Rightarrow \frac{\delta E[n(r)]}{\delta n(r)} = \mu \quad (2.16)$$

μ kimyasal potansiyeldir. Eşitlik 2.16 şimdi etkin potansiyel, $V_{eff}(r)$ cinsinden yeniden yazılabilir ve

$$\frac{\delta T_s[n(r)]}{\delta n(r)} + V_{eff}(r) = \mu \quad (2.17)$$

Oluştuđundan

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + \int \frac{n(r')}{|r - r'|} dr' + V_{XC}(r) \quad (2.18)$$

Birlikte

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}[n(r)]}{\delta n(r)} \quad (2.19)$$

$V_{eff}(r)$ bir dış potansiyelde hareket eden etkileşimsiz elektronların bir temel durum yoğunluğu ile tanımlandığını not etmek önemlidir.

$$n_0(r) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(r)|^2 \quad (2.20)$$

$E[n(r)]$ 'nin $\Psi_i^*(k)$ 'ye göre değişimi, aşığıdaki bir elektron Schrödinger denklemine yol açar

$$\left(\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{eff}(r) - E_i \right) \Psi_i(r) = 0 \quad (2.21)$$

ve bu eşitlik seti kendi kendine tutarlı bir şekilde çözümlenmelidir.

$$V_{eff}(r) = V_{eff}(n_0(r)) \quad (2.22)$$

Özetle, eğer etkileşimli olmayan bir referans sistemi düşünülürse, o zaman 2.17 ve 2.18 eşitlikleri, E_{XC} 'nin bilinmesi koşuluyla, etkileşimli bir sistemin temel durum enerjisini E_0 bulmak için teorik olarak kesin bir metot sağlayacaktır. E_{XC} 'nin tam biçimini aramak, devam eden bir araştırmadır. Bazı önerilerde bulunuldu, bir dizi malzeme üzerinde test edildi, ancak sonuçlar her zaman başarı ve başarısızlığın bir karışımı oldu. Bu E_{XC} işlevlerinden bazıları aşağıda tartışılmaktadır.

2.6. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY)

Yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY) [50], 1960'ların başında Hohenberg ve Kohn tarafından önerilen en önemli fonksiyonellerden biridir. Buradaki fikir, etkileşen bir elektron sisteminin $E_{XC}[n(r)]$ değişim korelasyon enerjisine, $n(r)$ yoğunluğundaki homojen elektron gazının değişim-korelasyon enerjisiyle yerel olarak yaklaşık olarak yaklaşmaktır. Yani,

$$E_{XC}^{YYY}[n(r)] = \int E_{XC}(n(r))n(r)dr \quad (2.23)$$

Yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY) en eski değişim korelasyon işlevidir ve formalizmin bazı zayıflıkları vardır. Dökme malzemenin manyetik özelliklerini doğru bir şekilde tahmin etmekte başarısız olur ve bant aralığını %50 veya daha fazlasına kadar hafife alır [51–55].

2.7. Genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGY)

Genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGY) değişim korelasyon fonksiyonellerinin geliştirilmesi, Hohenberg ve Kohn tarafından YYY' nin gerçek sistemlerde başarısız olacağı varsayımının sonucuydu. Gradyan genişleme yaklaşımı (GEA) adı verilen yeni bir şema önerdiler. Hohenberg ve Kohn'un çalışması, Perdew ve çalışma arkadaşları [56-58] tarafından daha da geliştirildi ve $E_{XC}^{GGY}[n]$ değişim korelasyon enerjisini tanımladığı türden genel işlevsellikler önerdi.

$$E_{XC}^{GGY}[n] = \int d^3r f(n, \nabla n) \quad (2.24)$$

GGY yöntemi, moleküler geometrileri ve temel durum enerjilerini tahmin etmek için daha iyi sonuçlar verir, ancak hesaplama açısından YYY' dan daha pahalıdır [59]. GGY, 3 boyutlu geçiş metallere manyetik özelliklerini tahmin etmek için de güvenilirdir [60, 61]. Tüm bu başarıya rağmen, GGY'nın sınırlamaları bulunmaktadır. Grafitin örgü parametrelerini doğru bir şekilde tahmin etmekte başarısız olur ve hidrojen bağı doğru bir şekilde işlemez [62]. GGY işlevlerinden daha gelişmiş ve muhtemelen daha doğru, Tao-Perdew-Staroverov-Scuseria (TPSS) [63] tarafından parametrelendirilen yeni meta-GGY ve onun işlevleridir.

2.8. Pseudo Potansiyel Yaklaşımı

Atomlar derin çekirdek ve değerlik elektronlarından oluşur. Çekirdek elektronları oldukça lokalizedir ve dalga fonksiyonlarını düzlem dalga temel seti içinde genişletmek zordur. Çekirdek elektronlarının kimyasal bağa katılmadıkları için tamamen göz ardı edilmeleri gerektiği iddia edilebilir. Bununla birlikte, çekirdek elektronlarını dikkate almamak, her zaman yerine getirilmesi gereken bir asal koşul olan çekirdek durumları ile değerlik durumu arasındaki ortogonalite etkiler. Daha önce belirtildiği gibi, Kohn-Sham denklemlerinin sayısal uygulaması çeşitli yaklaşımlara dayanmaktadır. Sahte potansiyel, gerçek atomik potansiyelin, çekirdek ve değerlik durumlarını taklit eden yapay potansiyellerle değiştirildiği böyle bir yaklaşımdır [64-67]. Hesaplamalarda psödopotansiyelin kullanılması, hesaplama maliyetleri önemli ölçüde azaldığından, tam potansiyel yöntemlere göre açık bir avantaja sahiptir [68-70]. Genel olarak, psödopotansiyeller benzersiz değildir ve bu nedenle herhangi bir elektronik yapı hesaplamasının sonuçları onlara bağlıdır. Tipik psödopotansiyel aileleri, normu koruyan, ultra yumuşak ve projektörle artırılmış dalga (PAW) tipi psödopotansiyellerdir [71-75].

3. MALZEME VE YÖNTEM

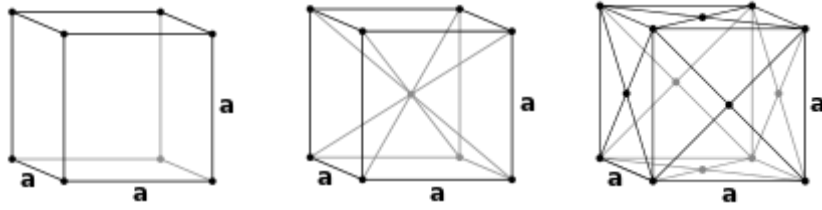
3.1. Kristal Yapılar

Kristalografide kristal yapı kristal bir malzemedeki atomların, iyonların veya moleküllerin sıralı düzenin bir tanımıdır. Düzenli yapılar maddedeki üç boyutlu uzayın ana yönleri boyunca tekrar eden simetrik desenler oluşturmak için kurucu parçacıkların içsel doğasından meydana gelir. Bu tekrar eden deseni oluşturan malzemedeki en küçük parçacık grubu yapının birim hücresidir. Birim hücre, birim hücrenin ana eksenleri boyunca tekrar tekrar çevrilmesiyle oluşturulan tüm kristalin simetrisini ve yapısını tamamen yansıtır. Çevirme vektörleri Bravais kafesinin düğümlerini tanımlar. Birim hücrenin asal eksenlerinin veya kenarlarının uzunlukları ve aralarındaki açılar, kafes parametreleri veya hücre parametreleri olarak da adlandırılan kafes sabitleridir. Kristalin simetri özellikleri uzay grupları kavramıyla tanımlanır [76]. Üç boyutlu uzayda parçacıkların tüm olası simetrik düzenlemeleri 230 uzay grubu ile tanımlanabilir.

Kristal yapı ve simetri, bölünme, elektronik bant yapısı ve optik şeffaflık gibi birçok fiziksel özelliğin belirlenmesinde kritik bir rol oynar.

3.1.1. Birim Hücre

Kristal yapı, birim hücrelerdeki parçacıkların düzenleniş geometrisi açısından tanımlanır. Birim hücre, kristal yapının tam simetrisine sahip en küçük tekrarlayan birim olarak tanımlanır [77]. Birim hücrenin geometrisi, hücre kenarlarının uzunlukları (a, b, c) ve aralarındaki açılar (α, β, γ) olarak alınan altı kafes parametresini sağlayan paralel yüzlü olarak tanımlanır. Parçacıkların birim hücre içindeki konumları kesirli koordinatla (x_i, y_i, z_i) bir referans noktasından ölçülen hücre kenarları boyunca. Bu nedenle, yalnızca parçacıkların en küçük asimetric alt kümesinin koordinatlarını bildirmek gerekir. Bu parçacık grubu, en küçük fiziksel alanı kaplayacak şekilde seçilebilir; bu, tüm parçacıkların kafes parametreleri tarafından verilen sınırlar içinde fiziksel olarak konumlandırılmasının gerekmediği anlamına gelir. Birim hücrenin diğer tüm parçacıkları, birim hücrenin simetrisini karakterize eden simetri işlemleri tarafından üretilir. Birim hücrenin simetri işlemlerinin toplanması, kristal yapının uzay grubu olarak formal olarak ifade edilir [78].



Şekil 3.1. Basit Kübik (P), Hacim Merkezli kübik(I), Yüzey merkezli kübik(F)

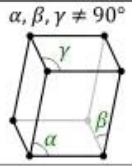
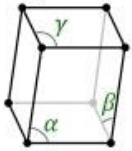

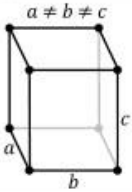
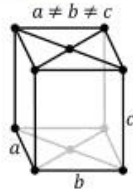
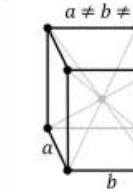
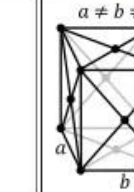
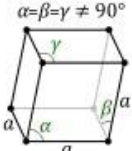
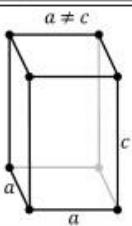
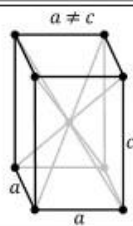
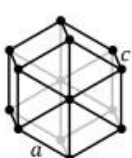
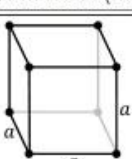
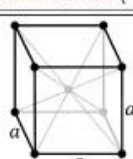
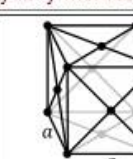
3.1.2. Kristal Sistem

Bir kristalin tanımlayıcı özelliği, doğal simetrisidir. Kristal kafes üzerinde belirli simetri işlemleri yapmak onu değiştirmeden bırakır. Tüm kristaller üç yönde öteleme simetrisine sahiptir, ancak bazılarının başka simetri unsurları da vardır. Örneğin, kristali belirli bir eksen etrafında 180° döndürmek, orijinal konfigürasyonla aynı olan bir atomik konfigürasyonla sonuçlanabilir; kristalin bu eksen etrafında iki yönlü dönme simetrisi vardır. Dönel simetriye ek olarak, bir kristal ayna düzlemleri şeklinde simetriye ve ayrıca öteleme ve döndürme veya ayna simetrilerinin bir kombinasyonu olan bileşik simetriler olarak adlandırılan simetriye sahip olabilir. Bir kristalin tam sınıflandırması, kristalin tüm doğal simetrileri tanımlandığında elde edilir [79].

3.1.3. Kafes Sistemleri

Kafes sistemleri, kafeslerini tanımlamak için kullanılan aksenal sisteme göre bir kristal yapı grubudur. Her kafes sistemi, belirli bir geometrik düzenlemede bir dizi üç eksenden oluşur. Tüm kristaller yedi kafes sisteminden birine girer. Yedi kristal sisteme benzerler, ancak tamamen aynı değildir.

En basit ve simetrik olan kübik veya izometrik sistem, bir küpün simetrisine sahiptir, yani birbirine göre $109,5^\circ$ 'de (dört yüzlü açı) yönlendirilmiş dört adet üç katlı dönme ekseni sergiler. Bu üç katlı eksenler, küpün gövde köşegenleri boyunca uzanır. Diğer altı kafes sistemi, altıgen, dörtgen, eşkenar dörtgen (genellikle trigonal kristal sistemi ile karıştırılır), ortorombik, monoklinik ve triklinikdir.

Kristal sistemi (7 Adet) (En az simetrikten en çok simetriğe)	Bravais kafesi (14 Adet)				
1. Triklirik	$\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$ 				
2. Monoklinik	Basit	Basit, taban merkezli			
	$\beta \neq 90^\circ$ $\alpha, \gamma = 90^\circ$ 	$\beta \neq 90^\circ$ $\alpha, \gamma = 90^\circ$ 			
3. Ortorombik	Basit	Taban merkezli	Hacim merkezli	Yüzey merkezli	
	$a \neq b \neq c$ 	$a \neq b \neq c$ 	$a \neq b \neq c$ 	$a \neq b \neq c$ 	
	4. Rombohedral	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ 			
		Basit	Hacim merkezli		
5. Tetragonal	$a \neq c$ 	$a \neq c$ 			
	6. Hegzagonal				
7. Kübik	Basit kübik (BK)	hacim merkezli (HMK)	yüzey merkezli (YMK)		
	a 	a 	a 		

Şekil 3.2. Yedi kristal kafes sistemi

3.2. Hidrojen Depolama Malzemeleri

Hidrojen, yüksek enerji yoğunluğu, bolluğu ve çevre dostu olması nedeniyle en potansiyel enerji taşıyıcısı olarak kabul edilir. Magnezyum hidrit, yüksek hacimsel ve gravimetrik hidrojen yoğunluğu (MgH_2 'deki H_2 içeriği ağırlıkça %7.6'dır) ve özellikle otomotiv endüstrisi için hafifliği nedeniyle katı hal hidrojen depolaması için üstün bir adaydır [80,81]. Hidrojen enerjisinin geniş kullanımını gerçekleştirmek için yüksek verimli ve düşük riskli hidrojen depolama yöntemleri esastır. Katı hal malzemelerde hidrojen içeren basınçlı ve sıvı hidrojen tankları gibi mevcut ticari çözümlerle karşılaştırıldığında, daha yüksek hacimsel hidrojen depolama kapasitesine, daha düşük enerji israfına ve daha iyi güvenliğe sahiptir [82,83]. Mg bazlı hidrojen depolama malzemeleri, sahip oldukları birçok avantaj nedeniyle en umut verici hidrojen depolama ortamlarından biri olarak kabul edilmektedir [84]. Mg, ağırlıkça %7,6'lık yüksek teorik hidrojen depolama kapasitesine sahip yeryüzünde bol bulunan bir elementtir [85] ve yüksek tersine çevrilebilirliği [86], döngü kararlılığı ve zehir direnci [87,88] gelecekte enerji dönüşümü, yakıt hücreleri ve ısı depolama uygulamaları için umut verici hale getiriyor.

3.3. Viyana Ab-Initio Simülasyon Paketi (VAPS)

Vienna Ab initio Simulation Package (VASP), ilk ilkelere elektronik yapı hesaplamaları ve kuantum-mekanik moleküler dinamikler gibi atomik ölçekli malzeme modellemesi için bir bilgisayar programıdır. VASP, Kohn-Sham denklemlerini çözerek yoğunluk fonksiyonel teorisi (YFT) içinde veya Roothaan denklemlerini çözerek Hartree-Fock (HF) yaklaşımı içinde çok cisimli Schrödinger denkleminin yaklaşık bir çözümü hesaplar. Hartree-Fock yaklaşımını yoğunluk fonksiyonel teorisi ile karıştıran hibrit fonksiyoneller de uygulanmaktadır. Ayrıca, Green'in fonksiyon yöntemleri (GW quasiparticles ve ACFDT-RPA) ve çok cisimli pertürbasyon teorisi (2. dereceden Møller-Plesset) VASP 'da mevcuttur.

VASP 'da, tek elektronlu orbitaller gibi merkezi nicelikler, elektronik yük yoğunluğu ve yerel potansiyel, düzlem dalga temel setlerinde ifade edilir. Elektronlar ve iyonlar arasındaki etkileşimler, norm koruyucu veya ultra yumuşak psödopotansiyeller veya projektörle artırılmış dalga yöntemi kullanılarak tanımlanır.

Elektronik temel durumu belirlemek için VASP, yinelemeli alt uzayın doğrudan tersine çevrilmesi (RMM-DIIS) veya bloke Davidson algoritmaları gibi artık minimizasyon yöntemi gibi verimli yinelemeli matris köşegenleştirme tekniklerini kullanır. Bunlar, kendi

kendine tutarlılık döngüsünü hızlandırmak için yüksek verimli Broyden ve Pulay yoğunluk karıştırma [89] şemalarına bağlanmıştır.

3.4. Quantum-ESPRESSO

Mevcut çalışmamız, yoğunluk fonksiyonel teorisine (YFT) dayalı hesaplama işlemidir. Bu çalışmada, quantum-ESPRESSO paketini kullanarak sözde potansiyel düzlem dalga tabanlı yöntemi uyguladık. Quantum-ESPRESSO, Elektronik Yapı, Simülasyon ve Optimizasyon Araştırmaları için Kuantum Açık Kaynak Paketinin kısaltmasıdır. Gerekli bir simülasyon paketi olarak quantum-ESPRESSO ile hesaplama yöntemini kullanıyoruz. Yoğunluk-fonksiyonel teori, düzlem dalgalar ve psödopotansiyellere dayalı elektronik yapı hesaplamaları ve malzeme modellemesi için bütünleşmiş bir bilgisayar kodları takımındır [90]. Düzlem dalgalar temel seti ve psödopotansiyeller kullanılarak gerçekleştirilen yoğunluk-fonksiyonel teori birinci prensip hesaplamalarına dayanmaktadır. Quantum-ESPRESSO, Yerel Yoğunluk Yaklaşımları ve Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımları nedeniyle kendinden tutarlı toplam enerjiler, kuvvetler, gerilimler, Kohn-Sham orbitalleri ve değişim korelasyon fonksiyonları gibi temel durum hesaplamalarını yapabilir. Quantum-ESPRESSO paketi aşağıdaki ana bileşenlere sahiptir [91].

3.4.1. PWscf

PWscf [Düzlem-Dalga kendi kendine tutarlı alan], quantum-ESPRESSO dağıtımının temel bileşenlerinden biridir. PWscf, elektron etkileşimlerini temsil etmek için düzlem-dalga temel seti ve sahte potansiyel kullanarak Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi içinde farklı elektronik yapı hesaplamaları gerçekleştirir. Özellikle temel hal enerjisini, tek elektronlu KS orbitallerini, atomik kuvvetleri ve stresi, moleküler dinamikleri, yapısal optimizasyonu vb. hesaplayabilir. Spin polarizasyonu dahil olmak üzere Yerel Yoğunluk Fonksiyonu, Genelleştirilmiş gradyen yaklaşımı (GGY) kullanabilir. Standart koruyucu psödopotansiyel, ultrasoft psödopotansiyel ve günümüzde projektör artırılmış dalga yöntemini kullanır. Kendinden tutarlı hesaplamalar, yapısal gevşeme, elektronik yapı hesaplaması ve değişken hücre moleküler dinamikleri gerçekleştirmeye yardımcı olur. Quantum- ESPRESSO 'nin bir giriş dosyası, ana parametreler olarak aşağıdakilerden oluşur:

- **calculation:** Burada scf, bands, Relax, vc-relax, nscf, DOS, PDOS gibi hesaplamaların yapılabileceğini belirtmeliyiz ve scf hesaplaması yaparsak input dosyamıza calculation='scf' yazıyoruz ve diğerleri için de benzer şekilde.
- **ibrav:** On dört farklı Bravais kafesi için ibrav'a 1'den 14'e kadar farklı bir değer atayabiliriz. Dolayısıyla ibrav, simüle ettiğimiz bravais kafesinin türünü belirtir. Ayrıca ibrav = 0 kullanarak istenilen kristal yapıyı da üretebiliriz. Burada kübik Magnezyum borohidrit için ibrav=2 aldık.
- **celldim(i):** $i = 1,2,3$, kristalin kafes parametrelerini belirtir ve genellikle atomik birimlerde verilir, burada $i = 4, 5, 6$, her bir kafes parametresi çifti arasındaki açılarının kosinüsleridir. Bizim durumumuzda $celldm(1) = a = celldm(2)$ ve $celldm(3)=c/a$ burada a, b ve c, X,Y ve Z yönündeki kafes vektörleridir.
- **celldim(3):** c/a burada a, b ve c sırasıyla X,Y ve Z yönündeki kafes vektörleridir.
- **ecutwfc:** Temel durum hesaplamaları için kullanılan düzlem dalga bazının miktarını sınırlayan kinetik enerji kesintisidir. Rydbergs (Ry) veya eV enerji birimi olarak ifade edilir.
- **nat:** İncelenen sistemdeki atom sayısını temsil eder.
- **ntyp:** Birim simülasyonunda kullanılan atom türlerinin sayısını verir.
- **ATOMIC SPECIES:** Atomların sembollerini, karşılık gelen kütlelerini ve psödopotansiyelleri (PP'ler) içeren dosyaların adını belirtir. Örneğin: Magnezyum atomu için Mg 24.305 mg_pbe_v1.4.uspp.F.UPF.
- **ATOMIC POSITIONS:** Birim hücremizdeki atomların koordinatlarını temsil eder. Angstrom, Bohrs vb. olabilir.
- **K-POINTS:** Gerçek kendi kendine tutarlı enerji minimizasyonunun gerçekleştirileceği karşılıklı uzaydaki örnekleme noktalarının sayısını belirtir. Daha iyi alınan k noktalarının değeri ne kadar yüksekse hassasiyet o kadar iyidir. Yakınsama testinden k noktaları alınır. Elektronik temel durumu bulmak için kendi kendine tutarlı bir hesaplama sırasında Brillouin bölgesinin örnekleneceği k noktaları kullanılır.

3.4.2. PostProc

Çok sayıda kod içerir ve PWscf hesaplamaları tarafından oluşturulan veri dosyalarının analizi için bir yarar haline gelmiştir. Bu kodlar bant yapısı hesaplamaları, DOS, öngörülen durum yoğunluğu hesaplamaları için kullanılabilir. Bunlar arasında en çok kullanılan kodlar şunlardır:

- **bands.x:** Bu kod, PWscf hesaplamalarından veri dosyalarını çıkarmak için kullanılmıştır ve daha sonraki hesaplamalar için kullanılan karşılık gelen k noktaları ile farklı k noktaları için öz değerini kaydeder.
- **plotband.x:** bands.x, bant yapısını çizmek için plotband.x tarafından kullanılan birçok farklı dosya oluşturur.
- **dos.x:** Bu kod, durumların elektronik yoğunluğunu hesaplamak için kullanılır.
- **projwfc.x:** Bu kod, popülasyon analizi yapan ve öngörülen durum yoğunluğunu (PDOS) hesaplayan atomik orbitaller üzerindeki dalga fonksiyonlarının projeksiyonunu hesaplamak için kullanılır. PDOS bize s, p, d ve benzeri gibi farklı atomik orbitaller tarafından durumların elektronik yoğunluğuna katkı sağlar.

Kristal yapımızı XCrysden kullanarak görselleştirdik ve tüm grafikler Xmgrace kullanılarak çizildi.

3.5. VESTA

VESTA bir 3D görselleştirme yazılımıdır ve VESTA, Elektronik ve Yapısal Analiz için görselleştirme anlamına gelir. Yapısal modeli, hacimsel verileri, elektron/nükleer yoğunlukları ve kristal morfolojilerini gözlemlemek için kullanılır. Burada VESTA 3.4.8 sürümünü kullandık.

3.5.1. Xmgrace

Bu bir 2B çizim aracıdır ve “Grafik Oluşturma, Gelişmiş Hesaplama ve Verilerin Keşfi” anlamına gelir. Grafikleri değiştirmek, her türlü çizim parametrelerini ayarlamak, grafiğinin görünümünü değiştirmek ve şekli istediğiniz formatta kaydetmek için kullanılır. Birden çok sütunlu (bolck verileri) dosyadan herhangi bir veri setini çizmek ve tek bir çizimde farklı dosyalardan veri yüklemek için kullanılabilir [92].

3.6. Elastik Özellikler

Bir katının elastik özellikleri önemlidir, çünkü bunlar hal denklemleri, fonon spektrumları vb. gibi çeşitli temel katı hal özellikleriyle ilgilidir [93]. Malzeme fiziği perspektifinden, elastik sabitler C_{ij} , temel durum toplam enerji hesaplamalarından elde edilebilecek daha önemli bilgilerden bazılarını içerir. Çoğu saf metal için elastik sabitler, literatürde geniş bir sıcaklık aralığında mevcuttur [94,95]. Buna karşılık, alaşımlar ve intermetalik bileşikler için veriler çok daha sınırlıdır. Hacim modülü sıklıkla hesaplanmasına rağmen, diğer elastik sabitlerin hesaplamaları nispeten azdır [96].

Bir malzemenin elastik sabitleri, harici olarak uygulanan gerinim veya belirli bir deformasyonu sürdürmek için gereken gerilime tepkisini tanımlar. Küçük deformasyonlar için, E kristal enerjisinin gerinim üzerinde ikinci dereceden bir bağımlılığını bekleriz (Hooke yasası). Hem gerilim hem de gerinim, toplamda altı bileşen veren üç çekme ve üç kesme bileşenine sahiptir. Doğrusal elastik sabitler, 27 farklı bileşene sahip 6x6 simetrik bir matris oluşturur, küçük gerilmeler, σ ve gerinimler için $\sigma_i = C_{ij} \varepsilon_j$ olacak şekilde, ε [91]. Yapıdaki herhangi bir simetri, bu bileşenlerin bazılarını eşit ve/veya bazılarını kesinlikle sıfır yapabilir. Bir kübik kristal bu nedenle, her biri üç eşit elastik sabiti ($C_{11} = C_{22} = C_{33}$, $C_{12} = C_{23} = C_{31}$, $C_{44} = C_{55} = C_{66}$) temsil eden yalnızca üç farklı simetri elemanına (C_{11} , C_{12} ve C_{44}) sahiptir. Sıfır olmayan birinci ve dördüncü bileşenlere sahip tek bir gerinim, kübik sistem için elastik sabitleri elde etmek için çok verimli bir yöntem sağlayarak, bu katsayıların üçüne ilişkin gerilmeler verebilir. Gerilme, gerinim ve elastik sabitlerin simetrisinin tam bir açıklaması Nye [97] tarafından verilmektedir. Elastik sabitler, Bulk modülü (B), kayma modülü (C), Young modülü (E), Poisson oranı (ν) ve kesme anizotropi faktörü (A) ile karakterize edildiği gibi, kristalin dış kuvvetlere tepkisini belirler. Malzemenin mukavemetini belirlemede önemli bir rol oynarlar.

$$C' = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \quad (3.1)$$

$$\nu = \frac{C_{12}}{C_{11} + C_{12}} \quad (3.2)$$

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (3.3)$$

Bu elastik modüller, bir kübik kristal için aşağıdaki ifade eder. Bu eşitlikler ise Voigt- Reuss-Hill (VRH) sınır değerlerini hesaplamaktadır.

$$B_V = B_R = \frac{1}{3} (C_{11} + C_{12}) \quad (3.4)$$

$$G_V = \frac{1}{5} (C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) \quad (3.5)$$

$$G_R = \frac{5(C_{11} + C_{12})C_{44}}{3(C_{11} - C_{12}) + 4C_{44}} \quad (3.6)$$

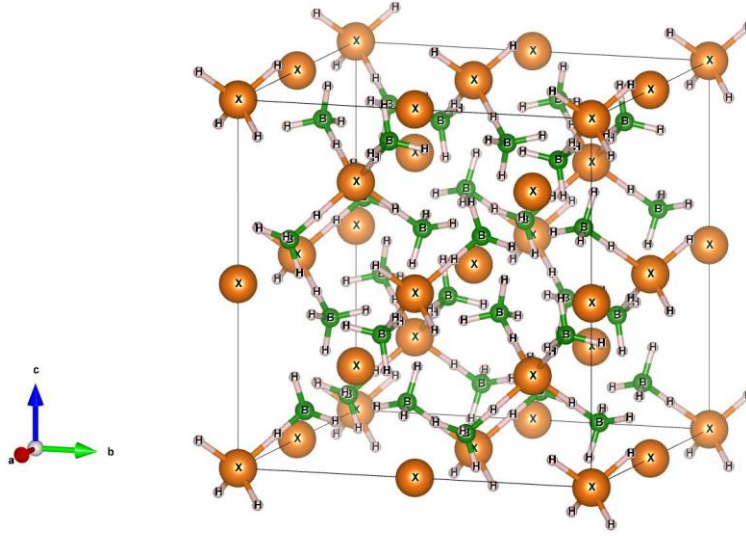
Bir kübik kristalde mekanik stabilite gereksinimi, elastik sabitler üzerinde aşağıdaki kısıtlamalara yol açar [98]:

$$(C_{11} - C_{12}) > 0, \quad C_{11} > 0, \quad C_{44} > 0, \quad (C_{11} + 2C_{12}) > 0 \quad (3.7)$$

Bir kübik kristalde [010] yönü boyunca {100} düzlemi ve [110] yönü boyunca {110} düzlemi için tek kristal kesme modülleri sırasıyla C_{44} ve C' ile verilir. Kesme sabiti C_{44} ortorombik deformasyonla ilgilidir, C' ise tetragonal deformasyonla ilgilidir ve boyutu kristalin tetragonal kaymaya göre stabilite derecesini yansıtır [99].

Kararlılık kısıtlamaları, çeşitli elastik sabitlerin göreceli büyüklükleri hakkında bize daha fazla bir şey söylemez. Kristallerin sünek ve kırılma tepkisi problemi, plastik şekil değiştirebilirliklerine ek olarak kırılma mukavemetlerini de gerektirir. Metallerde kırılma veya sertliğin bir ölçüsü olarak polikristal fazlar için kütle modülünün kesme modülüne, B/C' bölümünü tanıttı [100]. Yüksek bir B/C' değeri süneklik ve düşük bir değer kırılma ile ilişkilidir. Sünek ve kırılma malzemeleri ayıran kritik değer yaklaşık 1,75'tir [101]. Bu parametre çoğunlukla kübik malzemeler için uygulanır. Bir kristalin kaymaya karşı kararlılığını ölçen faktör Poisson oranıdır (ν). Bağlanma kuvvetlerinin karakteristiği hakkında diğer elastik sabitlerin herhangi birinden daha fazla bilgi sağlar [102]. Daha küçük ν değeri, bileşiğin kesmeye karşı nispeten kararlı olduğunu gösterir. $\nu = 0.25$ 'in merkezi kuvvet katıları için alt sınır olduğu ve sonsuz elastik anizotropiye karşılık gelen 0,5'in üst sınır olduğu kanıtlanmıştır [103]. İzotropik ortam gibi davranan metaller ve alaşımlarda, Poisson oranı 1/3'e yakın olduğunda Young modülü Y 'nin modülüyle orantılıdır. Bu, hidrostatik kütle modülü ile Poisson oranı ν ile ifade edilen Young modülü arasındaki $E = 3(1 - 2\nu)B$ bağıntısında görünen ilişki ile gösterilir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA



Şekil 4.1. Fd-3m uzay grubundaki $X(BH_4)_2$ (X=Be ve Mg) hidrürlerinin kristal yapısı.

Bu tez çalışmasında Fd-3m (#227) uzay grubundaki $X(BH_4)_2$ (X=Be ve Mg) hidrürlerin atomları Şekil 4.1'deki gibi kübik kristal yapı oluşturacak şekilde atomlar Tablo 4.1'deki atomik konumlara yerleştirdi. Yapılan hesaplarda quantum-ESPRESSO ab-initio paket programında [90] GGA-PBE [57] pseudo-potansiyelleri kullanıldı. Öncelikle yakınsamalar yapıldı. Daha sonra yakınsama sonucunda elde edilen veriler göz önüne alınarak $X(BH_4)_2$ hidrürü için tüm özelliklerini hesaplamak için kullanılan kesme enerjisi değeri 40 Ry, Methfessel-Paxton'a [104] göre smearing parametresi 0,01 Ry ve gamma-points ile oluşturulan k-point değerleri 12x12x12 olarak alındı.

Tablo 4.1 $X(BH_4)_2$ (X=Be ve Mg) Hidrürlerin Fd-3m uzay grubundaki atomik koordinatları

Malzemeler	Atom	x	y	z
Be(BH_4) ₂	Be	0.7500000000	0.7500000000	0.7500000000
	Be	0.5000000000	0.5000000000	0.5000000000
	Be	0.0000000000	0.0000000000	0.0000000000
	Be	0.2500000000	0.2500000000	0.2500000000
	B	0.4225994430	0.8591315190	0.8591315190
	B	0.8591315190	0.4225994430	0.8591315190
	B	0.8591315190	0.8591315190	0.4225994430
	B	0.8591315190	0.8591315190	0.8591315190

	B	0.8273985570	0.3908664810	0.3908664810
	B	0.3908664810	0.8273985570	0.3908664810
	B	0.3908664810	0.3908664810	0.8273985570
	B	0.3908664810	0.3908664810	0.3908664810
	H	0.2270621943	0.9243112686	0.9243112686
	H	0.9243112686	0.2270621943	0.9243112686
	H	0.9243112686	0.9243112686	0.2270621943
	H	0.9243112686	0.9243112686	0.9243112686
	H	1.0229358057	0.3256867314	0.3256867314
	H	0.3256867314	1.0229358057	0.3256867314
	H	0.3256867314	0.3256867314	1.0229358057
	H	0.3256867314	0.3256867314	0.3256867314
	H	1.0107412668	0.7574975013	0.7574975013
	H	0.7574975013	1.0107412668	0.4742587307
	H	0.7574975013	0.4742587307	1.0107412668
	H	0.4742587307	0.7574975013	0.7574975013
	H	0.7574975013	0.7574975013	1.0107412668
	H	1.0107412668	0.4742587307	0.7574975013
	H	0.4742587307	1.0107412668	0.7574975013
	H	0.7574975013	0.7574975013	0.4742587307
	H	0.7574975013	1.0107412668	0.7574975013
	H	0.4742587307	0.7574975013	1.0107412668
	H	1.0107412668	0.7574975013	0.4742587307
	H	0.7574975013	0.4742587307	0.7574975013
	H	0.2392567332	0.4925004987	0.4925004987
	H	0.4925004987	0.2392567332	0.7757392693
	H	0.4925004987	0.7757392693	0.2392567332
	H	0.7757392693	0.4925004987	0.4925004987
	H	0.4925004987	0.4925004987	0.2392567332
	H	0.2392567332	0.7757392693	0.4925004987
	H	0.7757392693	0.2392567332	0.4925004987
	H	0.4925004987	0.4925004987	0.7757392693
	H	0.4925004987	0.2392567332	0.4925004987
	H	0.7757392693	0.4925004987	0.2392567332
	H	0.2392567332	0.4925004987	0.7757392693
	H	0.4925004987	0.7757392693	0.4925004987
Mg(BH₄)₂	Mg	0.7500000000	0.7500000000	0.7500000000
	Mg	0.5000000000	0.5000000000	0.5000000000
	Mg	0.0000000000	0.0000000000	0.0000000000
	Mg	0.2500000000	0.2500000000	0.2500000000

B	0.4242732419	0.8585735860	0.8585735860
B	0.8585735860	0.4242732419	0.8585735860
B	0.8585735860	0.8585735860	0.4242732419
B	0.8585735860	0.8585735860	0.8585735860
B	0.8257247581	0.3914244140	0.3914244140
B	0.3914244140	0.8257247581	0.3914244140
B	0.3914244140	0.3914244140	0.8257247581
B	0.3914244140	0.3914244140	0.3914244140
H	0.2512141536	0.9162606155	0.9162606155
H	0.9162606155	0.2512141536	0.9162606155
H	0.9162606155	0.9162606155	0.2512141536
H	0.9162606155	0.9162606155	0.9162606155
H	0.9987838464	0.3337373845	0.3337373845
H	0.3337373845	0.9987838464	0.3337373845
H	0.3337373845	0.3337373845	0.9987838464
H	0.3337373845	0.3337373845	0.3337373845
H	0.9956222772	0.7650699232	0.7650699232
H	0.7650699232	0.9956222772	0.4742328763
H	0.7650699232	0.4742328763	0.9956222772
H	0.4742328763	0.7650699232	0.7650699232
H	0.7650699232	0.7650699232	0.9956222772
H	0.9956222772	0.4742328763	0.7650699232
H	0.4742328763	0.9956222772	0.7650699232
H	0.7650699232	0.7650699232	0.4742328763
H	0.7650699232	0.9956222772	0.7650699232
H	0.4742328763	0.7650699232	0.9956222772
H	0.9956222772	0.7650699232	0.4742328763
H	0.7650699232	0.4742328763	0.7650699232
H	0.2543757228	0.4849280768	0.4849280768
H	0.4849280768	0.2543757228	0.7757651237
H	0.4849280768	0.7757651237	0.2543757228
H	0.7757651237	0.4849280768	0.4849280768
H	0.4849280768	0.4849280768	0.2543757228
H	0.2543757228	0.7757651237	0.4849280768
H	0.7757651237	0.2543757228	0.4849280768
H	0.4849280768	0.4849280768	0.7757651237
H	0.4849280768	0.2543757228	0.4849280768
H	0.7757651237	0.4849280768	0.2543757228
H	0.2543757228	0.4849280768	0.7757651237
H	0.4849280768	0.7757651237	0.4849280768

4.1. Yapısal Özellikler

Fd-3m (#227) uzay grubundaki $X(\text{BH}_4)_2$ ($X=\text{Be}$ ve Mg) hidrürlerinin atomları relaks edilerek atomlar arası kuvvet 1×10^{-6} Ry olana kadar geometrik optimizasyon yapıldı. Minimum enerjiye karşılık gelen denge durumu örgü sabiti değeri ve atomik pozisyonda oluşan çok çok küçük yer değiştirmeler $X(\text{BH}_4)_2$ ($X=\text{Be}$ ve Mg) bileşikleri için elde edildi. Atomik pozisyonun son hali Tablo 4.1’de verildi. $X(\text{BH}_4)_2$ ($X=\text{Be}$ ve Mg) bileşikleri elde edilen örgü sabiti değerleri ve yapısal özellikler kapsamında elde edilen Bulk modülü ve Kayma modülü değerleri Tablo 4.2’de literatürde yer alan diğer teorik çalışma ile karşılaştırılarak verildi.

Tablo 4.2. $X(\text{BH}_4)_2$ ($X=\text{Be}$ ve Mg) Hidrürlerinin örgü sabitleri (A), Bulk modülü (B , GPa), Kayma (Shear) modülü (G , GPa)

Malzemeler	Çalışmalar	a_0	B	G
$\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$	Bu Çalışma	12,414	24,09	11,60
	VASP [105]	12,410	-	-
$\text{Be}(\text{BH}_4)_2$	Bu Çalışma	13,691	5,95	7,30

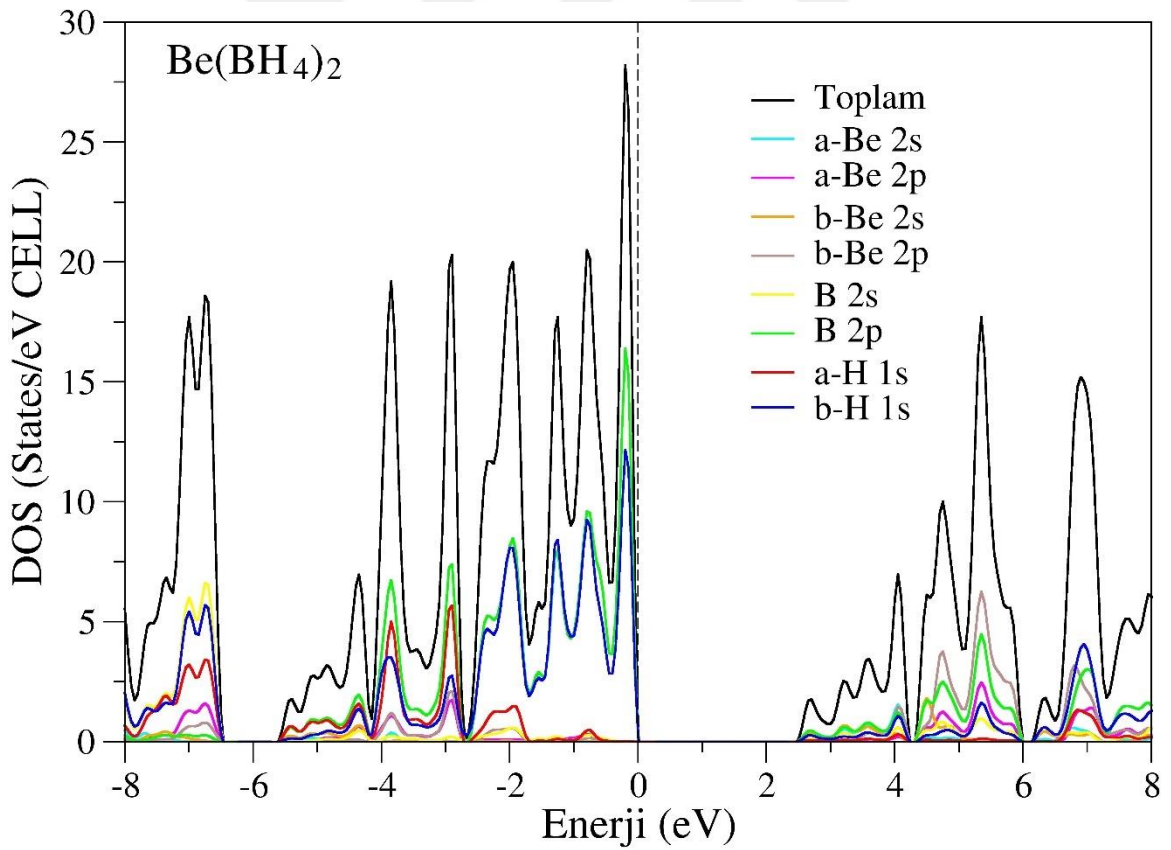
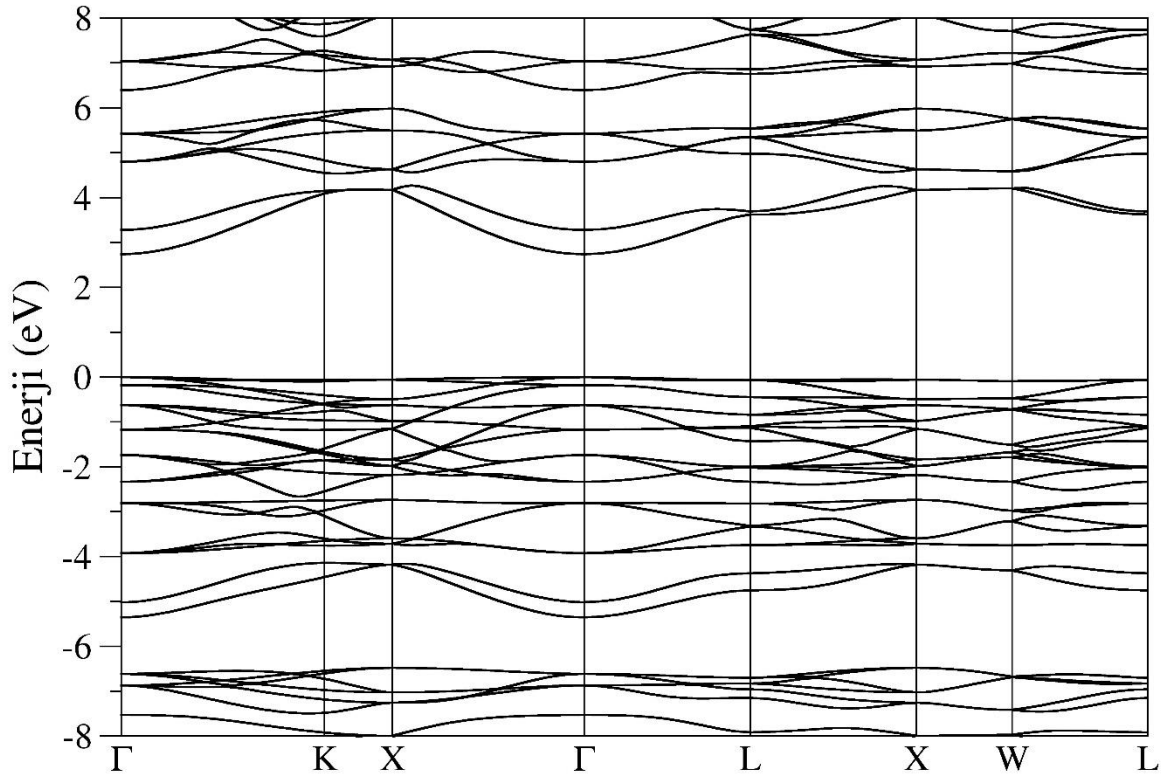
$\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ hidrürünün hesaplanarak elde edilen örgü sabiti ile literatürdeki teorik çalışmadaki örgü sabiti değeri arasında %0,03’lük bir fark bulunmaktadır. İki örgü sabiti değeri arasındaki bu fark kabul edilebilir sınırlar arasında olup bu çalışma ile literatürün oldukça uyum içerisinde olduğunu göstermektedir. $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$ hidrürü Fd-3m uzay grubunda ilk defa bu çalışma ile hesaplandı. Bundan dolayı herhangi bir literatür karşılaştırması yapılamadı. Fakat $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ ve $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$ bileşikleri için yapılan hesaplamalardan elde edilen örgü sabiti değerleri kendi aralarında kıyaslandığında, atom numarasının büyüdükçe örgü sabiti değerinin düştüğü Tablo 4.2’den anlaşılmaktadır. Ayrıca, örgü sabiti değerleri ile Bulk ve Kayma modülü değerleri incelendiğinde, örgü sabiti büyüdükçe ($a_{\text{Mg}} < a_{\text{Be}}$) Bulk ve Kayma modülü değerleri ($B_{\text{Mg}} > B_{\text{Be}}$ ve $G_{\text{Mg}} > G_{\text{Be}}$) azalmaktadır. Bu durumda örgü sabiti ile Bulk ve Kayma modülü arasında beklenildiği gibi ters orantı olduğu görülmektedir. Bunların yanı sıra, bu bileşiklerin Bulk ve Kayma modülü değerlerinden sıkışabilirliklerinin yüksek olduğu söylenebilir. $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$ bileşiği için gerek hidrostatik basınç altında gerekse makaslama kuvvetler arasındaki basınç altındaki sıkışabilirlik değeri $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ bileşiğinden daha fazla olduğu Tablo 4.2’deki değerlerden anlaşılmaktadır.

Hidrojen depolama özelliği açısından ağırlıkça gravimetrik hidrojen oranı oldukça öneme sahiptir. Bu çalışmada incelenen $X(\text{BH}_4)_2$ ($X=\text{Be}$ ve Mg) hidrür bileşiklerinin ağırlıkça gravimetrik hidrojen oranı ele alınacak olursa; $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$ için %20,84, $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ bileşiği için %14,94 olarak hesaplandı. Bu oranlar göz önüne alındığında her iki bileşiğin oldukça iyi oranda hidrojen depoladığı söylenebilirken, $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$ hidrür bileşiğinin ise daha fazla hidrojen depoladığı görülmektedir.

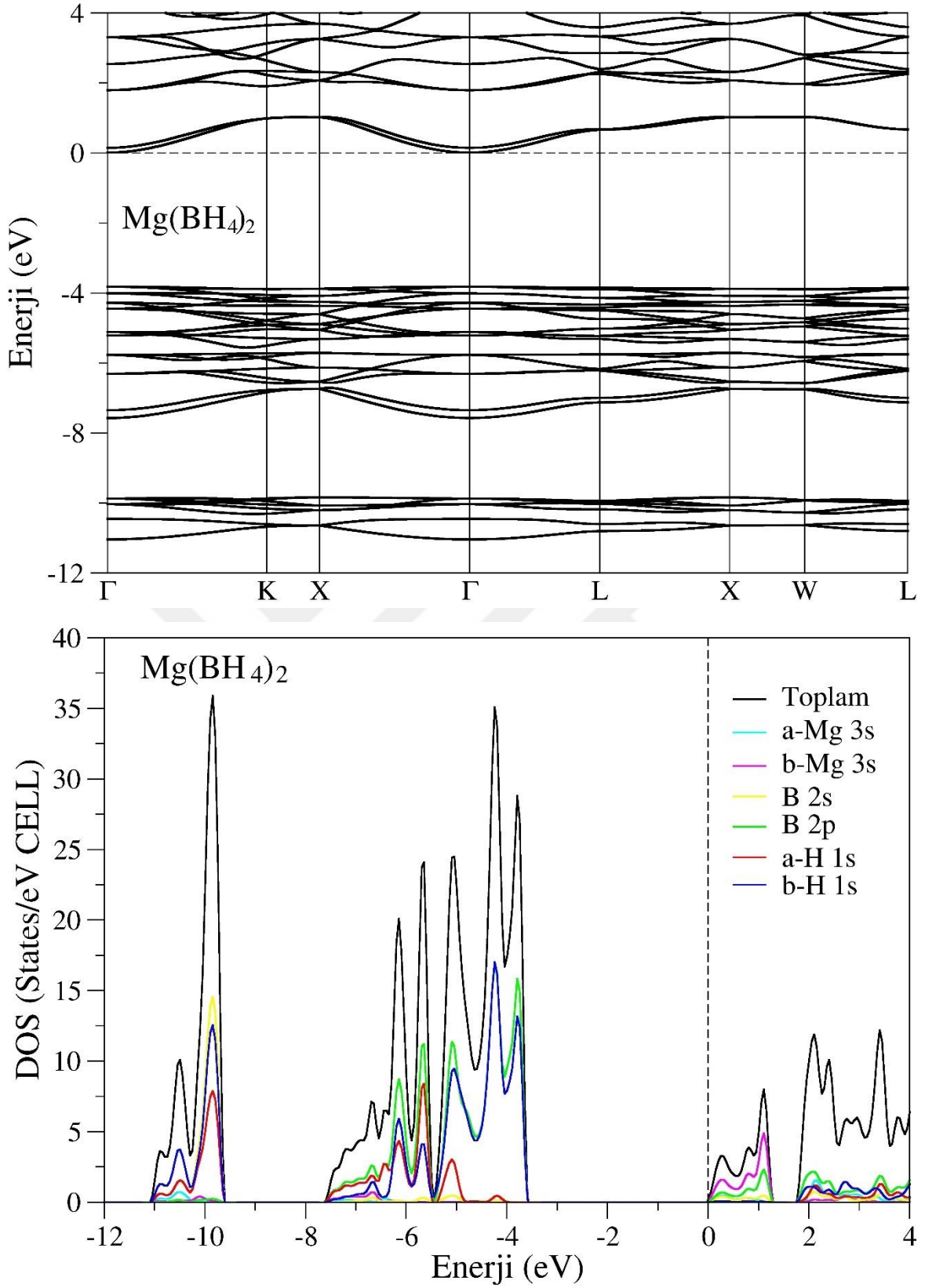
4.2. Elektronik Özellikler

Fd-3m uzay gurubundaki kübik kristal yapıda bulunan $X(\text{BH}_4)_2$ ($X=\text{Be}$ ve Mg) hidrürlerinin tüm yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapıları, kısmi ve toplam durum yoğunlukları için hesaplamalar yapıldı. Yapılan hesaplamaların sonucuna göre $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$ bileşiği için Şekil 4.2’de, $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ bileşiği için Şekil 4.3’de elektronik bant yapılarının, kısmi ve toplam durum yoğunluklarının çizilen eğrileri verildi. Hesaplanarak çizilen elektronik bant yapı eğrilerinden bu bileşiklerin her ikisinin de Fermi enerji seviyesinde yasak enerji aralığı bulunduğu şekillerden görülmektedir. $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$ bileşiği için Fermi enerji seviyesinin hemen üstünde iletkenlik düzeyinde 2,74 eV’luk yasak enerji aralığı, $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ bileşiği için ise Fermi enerji seviyesinin hemen altında valans düzeyinde 3,814 eV’luk yasak enerji aralığı hesaplandı. Valans ve iletkenlik seviyeleri arasındaki bu yasak enerji aralıkları incelendiğinde valans bandının maksimum noktaları ile iletkenlik bandının minimum noktalarının Γ yüksek simetri ekseninin üzerinde olduğu açıkça görülmektedir. Bundan dolayı bu bileşiklerin fd-3m uzay grubundaki kristal simetrisi için her ikisinde direkt bant geçişli yarıiletken olduğu söylenebilir.

Elektronik katkının daha iyi anlaşılması açısından Şekil 4.2 ve Şekil 4.3’teki kısmi ve toplam durum yoğunluğu eğrileri incelendiğinde elektronik bant eğrilerine benzer şekilde Fermi seviyesi civarında iletkenlik ve valans düzeyleri arasında yasak enerji aralığı bulunduğu açık bir şekilde görülmektedir. Her iki bileşimde Fermi seviyesinin altında kalan valans düzeyindeki ilk üçlü gruptaki keskin tepe noktalarındaki elektron yoğunluğunun B-2p ve b-H-1s orbitallerindeki elektronların daha baskın olduğu söylenebilir. Fermi seviyesinin üstündeki iletkenlik düzeyinde ise $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$ bileşiği için 2 – 4 eV civarındaki oluşan keskin tepelerde B-2p, b-Be-2p ve b-H-1s orbitallerindeki elektronlardan, $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ bileşiği için 0 – 1,5 eV civarındaki oluşan keskin tepelerde b-Mg-3s ve B-2p orbitalindeki elektronlardan sırasıyla baskın olarak kaynaklandığı görülmektedir.



Şekil 4.2. $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$ hidrürünün yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant eğrileri, kısmi ve toplam durum yoğunluğu eğrileri



Şekil 4.3. $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ hidrürünün yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant eğrileri, kısmi ve toplam durum yoğunluğu eğrileri

4.3. Mekanik Özellikler

Katı bir malzemenin ikinci mertebeden elastik sabitleri (C_{ij}) hem yapısal hem de mekanik kararlılıkla ilgili oldukça önemli bilgiler içeren parametreleridir. Bunların yanı sıra, katı bir malzemenin elastik sabitleri Debye sıcaklığı, ısı sığası, termal genleşme katsayısı, erime noktası gibi fiziksel özellikler ile ilişkilidir. Fd-3m uzay grubundaki $X(\text{BH}_4)_2$ ($X=\text{Be}$ ve Mg) hidrür bileşikler kübik kristal simetriye sahiptir. Kübik simetriye sahip malzemelerin C_{11} , C_{12} ve C_{44} gibi üç tane birbirinden bağımsız ikinci mertebeden elastik sabiti bulunur. Yapılan hesaplamalarda quantum-ESPRESSO *ab-initio* paket programı ile uyumlu şekilde çalışan Thermo_pw paket programına [91] ait kodlar kullanıldı. Öncelikle denge durumundaki kübik kristal yapıya zor-zorlama uygulanarak toplam enerjiler hesaplandı. Daha sonra elde edilen sonuçlardan yararlanılarak enerji-strain tekniğine [90] göre $X(\text{BH}_4)_2$ ($X=\text{Be}$ ve Mg) hidrürlerin elastik özellikleri elde edildi. Elde edilen elastik sabitlerinden yararlanılarak Bulk modülü (B), Kayma modülü (G), Young modülü (E) ve ortalama ses hızı hesaplandı. C_{11} , C_{12} ve C_{44} elastik sabiti değerleri Tablo 4.3'te, Bulk modülü (B), Kayma modülü (G), Bulk modülünün Kayma modülüne oranı (B/G), Young modülü (E), poisson oranı (σ) ve ortalama ses hızı Tablo 4.4'te verildi.

Kübik yapıdaki kristaller için mekanik kararlılık şartlarını veren Born kararlılık ilkeleri elastik sabitler için;

$$(C_{11} - C_{12}) > 0, \quad C_{11} > 0, \quad C_{44} > 0, \quad (C_{11} + 2C_{12}) > 0 \quad (4.1)$$

biçiminde ifade edilir [106]. C_{11} , C_{12} ve C_{44} elastik sabiti değerleri hesaplanan bu hidrürlerin Born kararlılık şartları göz önüne alınarak incelendiğinde Tablo 4.3'de yer alan bu değerlerinden $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ bileşiğinin mekanik kararlılık şartlarını yerine getirdiği açıkça bir şekilde görülmektedir. Bu yüzden mekanik kararlılık şartlarını sağlayan $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ bileşiğinin Fd-3m uzay grubunda bulunan kübik kristal simetrisinde mekanik olarak kararlı olduğu söylenebilir. Fakat $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$ bileşiği ise Born kararlılık ilkelerinde yer alan mekanik kararlılık şartlarını sağlamamaktadır. Dolayısıyla $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$ bileşiğinin Fd-3m uzay grubunda bulunan kübik kristal simetrisinde mekanik olarak kararsız olduğu açık bir şekilde söylenebilir. Mekanik olarak kararlı yapıya sahip olan $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ bileşiğinin Bulk modülü değeri beklenildiği gibi C_{11} ve C_{12} arasında çıkmıştır. Literatürde bu bileşiklerle ilgili

herhangi bir çalışmaya rastlanılmadığından maalesef elastik sabitleriyle ilgili bir karşılaştırma yapılamamıştır.

Tablo 4.3. X(BH₄)₂ (X=Be ve Mg) Hidrürlerinin elastik sabitleri (C_{11} C_{12} ve C_{22} ; GPa)

Malzemeler	Referanslar	C_{11}	C_{12}	C_{22}
Mg(BH ₄) ₂	Bu Çalışma	38,39	16,94	12,22
Be(BH ₄) ₂	Bu Çalışma	18,43	-0,2824	-41,12

B/G oranı ile ilgili Pugh'un kriteri [100] yaygın olarak kullanılan kriterlerden biridir. Malzemelerin kırılğan (sünek) doğasıyla ilgili önemli bilgiler edinmek için B/G oranı incelenmektedir. Sertlik açısından önemli parametrelerden biri olan B/G oranının değeri Pugh'un kriterine göre 1,75'den büyükse malzeme sünek, küçük ise kırılğan doğaya sahiptir. Mekanik olarak kararlı yapıya sahip olan Mg(BH₄)₂ bileşiği için hesaplanan B/G oranı incelendiğinde 2,08 değerine sahip olduğu dolayısıyla 1,75 sınırından büyük olduğu anlaşılmaktadır. Bundan dolayı bu bileşiğin sünek bir doğada olduğu açık bir ifadeyle söylenebilir. Mekanik olarak kararsız yapıda bulunan Be(BH₄)₂ bileşiğinin ise 1,75 sınırının altında olması kırılğan bir doğada olduğunu göstermektedir. Sertlikle ilgili önemli bir parametre olan Young modülü incelendiğinde kararlı olan Mg(BH₄)₂ bileşiğinin yumuşak bir yapıda olduğunu söylenebilir. Aynı zamanda, Mg(BH₄)₂ bileşiğine ait Bulk modülü değerlerinin 100 GPa değerinden az olması uniform basınç altında sıkışabilirliğinin yüksek olduğu anlamın gelmektedir. Kayma modülü değeri incelendiğinde ise bu bileşiğin sıkışabilirliğinin Bulk modülündeki sonuçla uyumlu olduğu söylenebilir. Elde edilen poisson oranı genel olarak, atomik bağlanmalar ile ilgili bilgiler içermektedir ve kovalentliğin ölçüsü şeklinde değerlendirilir. Poisson oranı değeri kovalent malzemeler için 0,1 civarındayken iyonik malzemeler için ise 0,25 civarındadır. Merkezi kuvvetler için alt ve üst sınır değerleri sırasıyla 0,25 ve 0,5'dir [107]. Bu yüzden Mg(BH₄)₂ bileşiği için 0,293 olarak elde edilen poisson oranı incelendiğinde iyonik karakterin baskın olduğu söylenebilir. Ayrıca, atomik bağlanmalar ile ilgili bilgi içeren bir başka parametre olan Cauchy basıncına bakılabilir ($CP = C_{12} - C_{44}$). Malzemeler Cauchy basıncının pozitif olduğu değerlerde iyonik, negatif olduğu değerlerde ise kovalent özellik göstermektedir [108]. Buna göre Mg(BH₄)₂ bileşiği için hem Cauchy basıncı hem de Poisson oranı iyonik karakterin baskın olduğunu belirtmektedir. Ayrıca mekanik olarak kararlı yapıya sahip olan Mg(BH₄)₂ bileşiğinin hesaplanan ortalama ses hızı 4370,547 m/s olarak elde edildi.

Tablo 4.4. X(BH₄)₂ (X=Be ve Mg) Hidrürlerinin Bulk modülü (*B*, GPa), Kayma (Shear) modülü (*G*, GPa), Bulk modülünün Kayma modülüne oranı (*B/G*) ve Young modülü (*E*, GPa), Poisson oranı (σ), Ortalama ses hızları (v_m m/s)

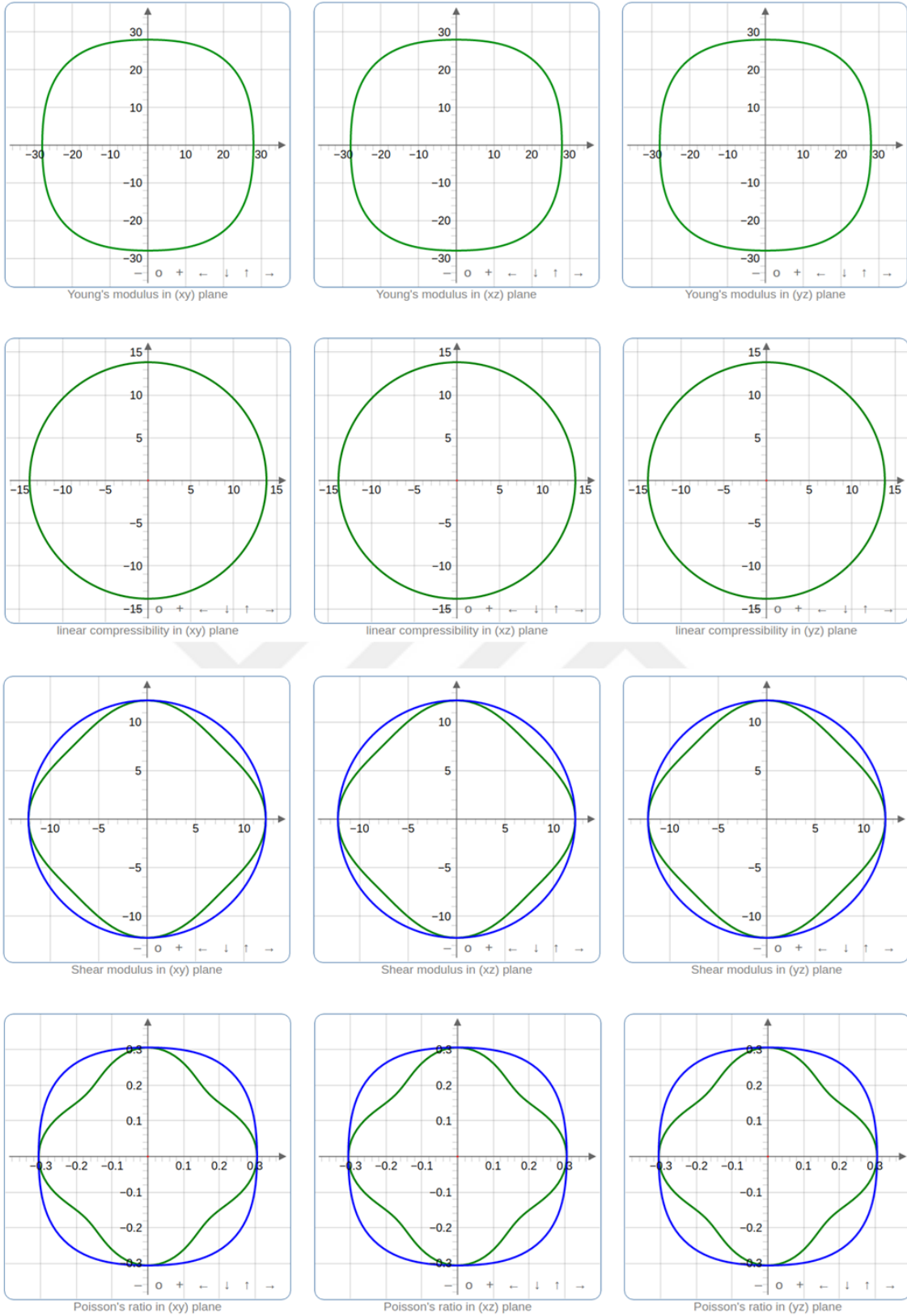
Malzemeler	Referanslar	<i>B</i>	<i>G</i>	<i>B/G</i>	<i>E</i>	σ	v_m
Mg(BH ₄) ₂	Bu Çalışma	24,09	11,60	2,08	29,98	0,293	4370.547
Be(BH ₄) ₂	Bu Çalışma	5,95	7,30	0,815	15,55	0,065	-

Mekanik olarak kararlı yapıda olan Mg(BH₄)₂ bileşiğinin elastik anizotropisi incelendiğinde Young modülü, kayma modülü ve poisson oranına ait anizotropi faktörü değerlerin birden farklı sonuçta olması bu bileşiğin elastik anizotropiye sahip olduğunu göstermektedir. Elastik anizotropiye sahip olan bu bileşik için yön bağımlılığı göz önüne alınarak yapılan hesaplamalar ELATE programı [109] ile yapıldı. Bu bileşik için Young modülü (*E*; GPa), sıkışabilirlik (β ; TPa⁻¹), kayma modülü (*G*; GPa) ve poisson oranının (σ) maksimum minimum değerleri ve bunlara bağlı anizotropi faktörünün (*A*) hesaplanan değerleri Tablo 4.5'te verildi. Sıkışabilirliğe bağlı kübik yapıdaki bu bileşiğin anizotropi faktörü bir olarak elde edildi. Dolayısı ile bu bileşiğin sıkışabilirlik açısından izotropik davrandığı ve her yönden aynı oranda sıkışabilir olduğu söylenebilir. Fakat Young modülü, kayma modülü ve poisson oranına bağlı anizotropi faktörlerinin birden farklı olması yönlerine bağlı olarak farklı değerlere sahip olduğunu göstermektedir. Bundan dolayı, Young modülü, kayma modülü, sıkışabilirlik ve poisson oranının iki boyutlu olarak elde edilen yönlerine bağlı grafikleri çizilerek Şekil 4.4'te verildi.

Be(BH₄)₂ bileşiği için mekanik olarak kararsız olduğundan dolayı her hangi bir elastik anizotropi hesabı yapılamadı.

Tablo 4.5. Mg(BH₄)₂ hidrürünün Young modülü (*E*; GPa), Sıkışabilirlik (β ; TPa⁻¹), Kayma modülü (*G*; GPa), Poisson oranı (σ) maksimum minimum değerleri ve Anizotropi faktörü (*A*).

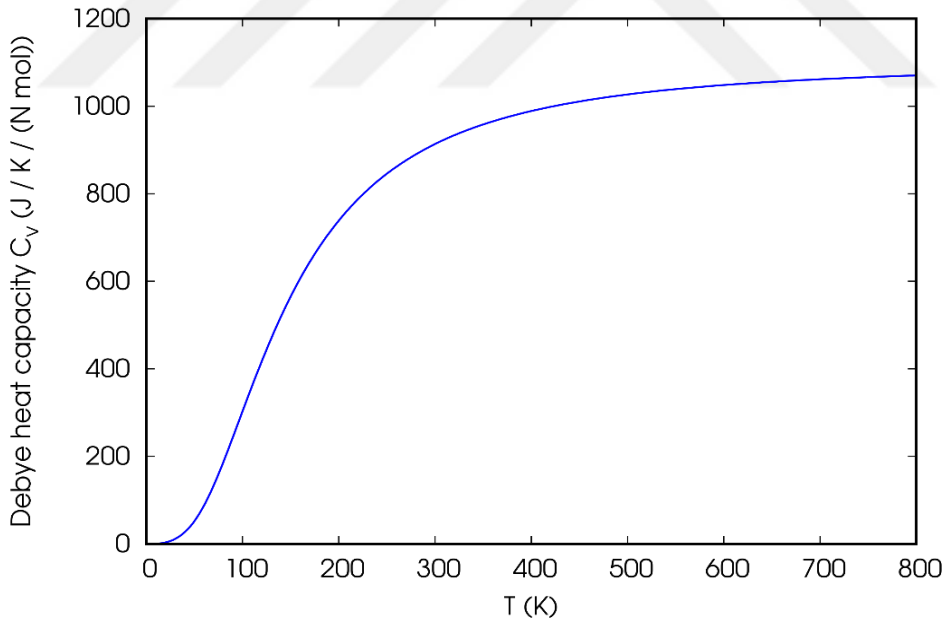
Malzeme	<i>E_{min}</i>	<i>E_{max}</i>	β_{min}	β_{max}	<i>G_{min}</i>	<i>G_{max}</i>	σ_{min}	σ_{max}
Mg(BH ₄) ₂	28,02	31,37	13,84	13,84	10,73	12,23	0,24	0,33
<i>A</i>	1,12		1,00		1,14		1,35	



Şekil 4.4. $Mg(BH_4)_2$ hidrürünün Young modülü (E ; GPa), Sıkışabilirlik (β ; TPa^{-1}), Kayma modülü (G ; GPa) ve Poisson oranı (σ) iki boyutlu yön bağımlılığı.

4.4. Termodinamik Özellikleri

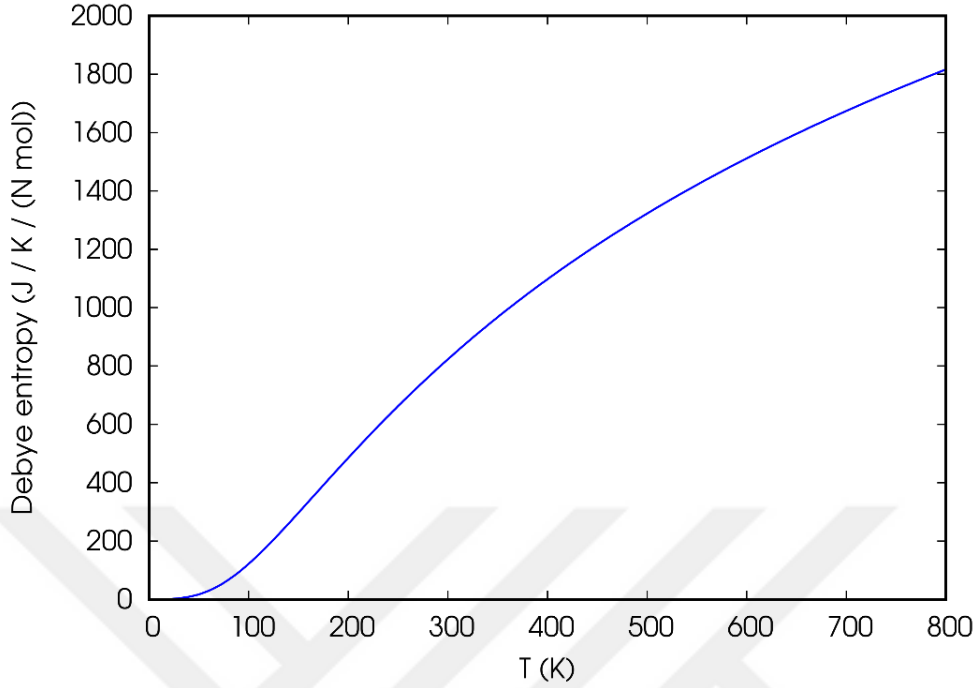
Termodinamik özellikler, enerji-strain ilişkisinden elde edilen elastik sabitlerinden yararlanılarak 0-800 K aralığında elde edildi. Hesaplamalar Thermo_pw paket programının kodları ile Debye modeline göre yapıldı [110]. Katı malzemelerin termodinamik özellikleri önemli örgü titreşimlerinden biridir. Termodinamik özellikler; sertlik, erime sıcaklığı, ısı sığası ve Debye sıcaklığı (θ_D) gibi birçok parametre hakkında bilgi sağlar. Debye sıcaklığı katılarının termal titreşim frekansının maksimum değeriyle ilişkilidir. Ayrıca metalik özellik gösteren malzemelerde elektriksel direncin sıcaklıkla değişimi ile ilgili önemli rol oynar. Bunların yanı sıra, katıların Debye sertliği Debye sıcaklıklarından tahmin edilebilir. Bu çalışmada, $Mg(BH_4)_2$ hidrür bileşiğinin hesaplanan Debye sıcaklığı 588,97 K olarak elde edildi. $Be(BH_4)_2$ hidrür bileşiğinin ise mekanik kararsızlığından dolayı Debye sıcaklığı elde edilemedi. Ayrıca, $Mg(BH_4)_2$ hidrür bileşiği için ısı sığasının, entropinin, titreşim enerjisinin ve serbest titreşim enerjisinin sıcaklığa bağlı değişimi hesaplandı ve Şekil 4.5 - 4.6 - 4.7 - 4.8'de sırasıyla verildi.



Şekil 4.5. $Mg(BH_4)_2$ hidrürünün ısı sığalarının sıcaklıkla değişimi.

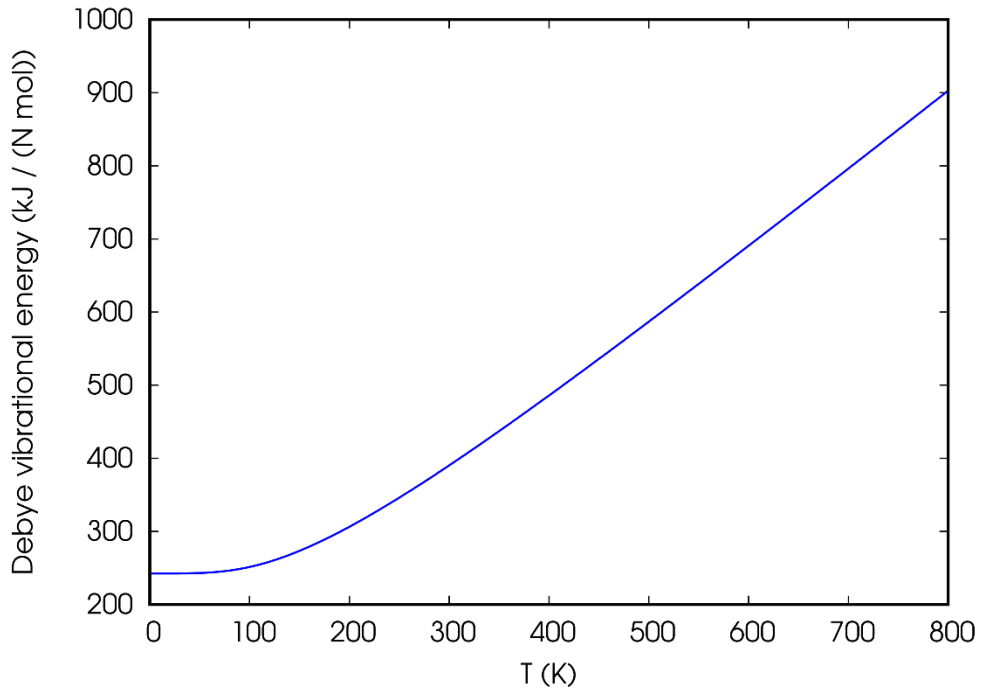
Isı sığası yaklaşık olarak Şekil 4.5'de görüldüğü üzere $T \leq 200$ K'e kadar hızla artarken yaklaşık $T > 200$ K'den sonra ise yavaşça artmaktadır. Ayrıca birim hücreinde kırk dört atom bulunan $Mg(BH_4)_2$ hidrür bileşiğinin ısı sığası, düşük sıcaklıklardayken $\approx T^3$ davranışı

sergilemekteyken, yüksek sıcaklıklara doğru çıkıldıkça ($\approx 3NR$) olarak bilinen Dulong-Petit limitine [111] yaklaşmakta olduğu açık bir şekilde gör÷lmektedir.

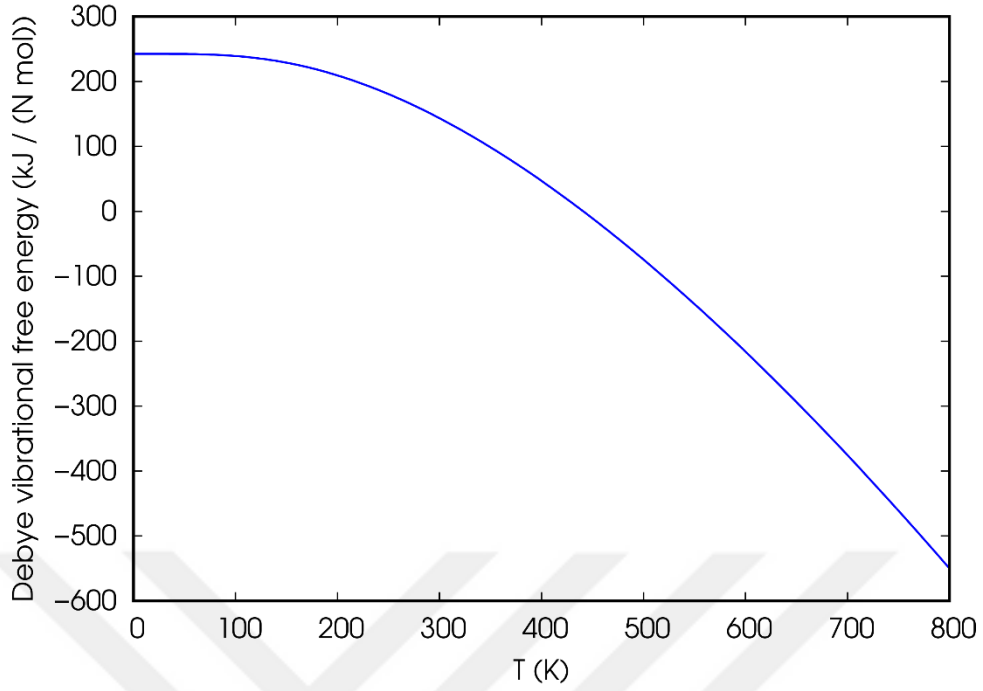


Şekil 4.6. Mg(BH₄)₂ hidrürünün entropilerinin sıcaklıkla değişimi.

Mg(BH₄)₂ hidrür bileşiğinin entropisinin sıcaklıkla değişimi Şekil 4.6'dan sıcaklık arttıkça entropinin artmakta olduğu açık bir şekilde gör÷lmektedir. Düzensizliđin bir ifadesi olan entropi sıcaklıkla beraber beklenildiği artmaktadır. Dolayısıyla entropideki bu artış atomlar arası düzensizliğinde sıcaklıkla arttığını göstermektedir.



Şekil 4.7. Mg(BH₄)₂ hidrürünün titreşim enerjisi sıcaklıkla değişimi.



Şekil 4.8. Mg(BH₄)₂ hidrürünün serbest titreşim enerjisi sıcaklıkla değişimi.

Şekil 4.7’de verilen Mg(BH₄)₂ hidrür bileşiğinin titreşim enerjisinin sıcaklığa bağlı değişimi incelendiğinde, sıcaklık arttıkça titreşim enerjisinin artmakta olduğu görülmektedir. Bu sonuç entropinin sıcaklığa bağlı değişimi ile benzerlik göstermektedir. Yani atomlar arasındaki düzensizlik titreşimin artmasıyla birlikte artmaktadır. Ayrıca, Şekil 4.8’deki serbest titreşim enerjisinin sıcaklığa bağlı değişimi incelendiğinde, sıcaklık arttıkça serbest titreşim enerjisinin azalmakta olduğu görülmektedir. Dolayısıyla, toplam enerjinin korunumuna uygun bir şekilde titreşim enerjisi ile serbest titreşim enerjisi arasında bir ilişki olduğu buradan söylenebilir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, $X(\text{BH}_4)_2$ ($X=\text{Be}$ ve Mg) hidrür bileşiklerinin yapısal, elektronik, mekanik ve termodinamik özellikleri Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT) içindeki genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı kullanılarak hesaplandı. Bu bileşikler için yapılan tüm hesaplamalar $Fd-3m$ uzay grubunda bulunan kübik kristal yapısında atomların pozisyonları sabit tutularak yapıldı. Hesaplamalar neticesinde elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibidir. Yapısal özellikler kapsamında, örgü sabiti değerleri $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$ için $13,691 \text{ \AA}$ ve $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ için $12,414 \text{ \AA}$ olarak elde edildi. $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ hidrür bileşiğinin örgü sabiti değeri literatürdeki diğer teorik çalışma ile karşılaştırıldığında $\%0,03$ bir farkla uyumlu oldukça olduğu belirlendi. Aynı zamanda bu iki bileşiğin elektronik özellikleri kapsamında tüm yüksek simetri yönelimleri boyunca elektronik bant yapı eğrileri, toplam ve kısmi durum yoğunlukları hesaplandı. Elektronik özellikleri incelenen bu bileşiklerin yasak enerji aralığına sahip olduğu ve doğrudan bant aralıklı yarıiletken özellik gösterdiği belirlendi. Hesaplanan yasak enerji aralıkları $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$ hidrür bileşiği için $2,74 \text{ eV}$, $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ hidrür bileşiği için $3,814 \text{ eV}$ dir.

Elastik özellikleri hesaplanan $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$ ve $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ hidrür bileşiklerinin mekanik kararlılık şartlarını sağlayıp sağlamadığı incelendi. $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$ bileşiğinin mekanik olarak kararsız, $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ bileşiğinin ise mekanik olarak kararlı olduğu görüldü. B/G oranı elde edilen bu bileşiklerin $1,75$ sınır değeri göz önüne alındığında $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$ bileşiğinin kırılğan doğaya, $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ bileşiğinin ise sünek doğaya sahip olduğu görüldü. Mekanik olarak kararlı yapıda olan $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ bileşiği için hesaplanan Poisson oranı değeri dikkate alındığında iyonik karakterin baskın olduğu anlaşıldı. Bu bileşikler için literatürde mekanik özellikleri ile ilgili herhangi bir çalışma bulunamadığından dolayı karşılaştırma yapılamadı.

Termodinamik özellikler kapsamında yapılan hesaplamalarda $Mg(BH_4)_2$ hidrür bileşiğinin Debye sıcaklığı 588,97 K olarak elde edildi. Ayrıca, bu bileşik için ısı sığasının, entropinin, titreşim enerjisinin ve serbest titreşim enerjisinin 0-800 K arasındaki sıcaklığa bağlı değişimi hesaplandı. Yapılan termodinamik hesaplama sonuçlarından ısı sığasının sıcaklıkla değişimi birim hücrede kırk dört atom bulunan bu bileşik için düşük sıcaklıklarda $\approx T^3$ yasına uygun davranış sergilemekteyken yüksek sıcaklıklara doğru çıkıldıkça Dulong-Petit limitine ($\approx 3NR$) yaklaşmakta olduğu görüldü. Entropinin sıcaklığa göre değişimi incelendiğinde ise; düşük sıcaklık değerlerinden yüksek sıcaklıklara doğru entropi artışı hızla yüksek sıcaklık değerlerine çıkıldıkça entropi artışının yavaşlayarak artmakta olduğu belirlendi.

Bu çalışmada, Fd-3m uzay grubundaki $Be(BH_4)_2$ hidrür bileşiğine ait hiçbir veriye, $Mg(BH_4)_2$ hidrür bileşiğinin ise elektronik, mekanik ve termodinamik özellikleriyle ilgili herhangi bir veriye literatür taramasında rastlanmadığı karşılaştırma yapılamadı ve bu çalışma ile literatüre kazandırıldı.

KAYNAKLAR

- [1]. Gencer, A., Surucu, G., & Al, S. (2019). MgTiO₃H_x and CaTiO₃H_x perovskite compounds for hydrogen storage applications. *international journal of hydrogen energy*, 44(23), 11930-11938.
- [2]. Pukazhselvan, D., Kumar, V., & Singh, S. K. (2012). High capacity hydrogen storage: basic aspects, new developments and milestones. *Nano Energy*, 1(4), 566-589.
- [3]. Dutta, S. (2014). A review on production, storage of hydrogen and its utilization as an energy resource. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(4), 1148-1156.
- [4]. Al, S. (2019). Theoretical investigations of elastic and thermodynamic properties of LiXH₄ compounds for hydrogen storage. *international journal of hydrogen energy*, 44(3), 1727-1734.
- [5]. Roes, A. L., & Patel, M. K. (2011). Ex-ante environmental assessments of novel technologies—Improved caprolactam catalysis and hydrogen storage. *Journal of Cleaner Production*, 19(14), 1659-1667.
- [6]. Paggiaro, R. G. (2008). *Investigation of cryogenic hydrogen storage on high surface area activated carbon: equilibrium and dynamics* (Doctoral dissertation, Technische Universität München).
- [7]. Chen, P., & Zhu, M. (2008). Recent progress in hydrogen storage. *Materials today*, 11(12), 36-43.
- [8]. Jena, P. (2011). Materials for hydrogen storage: past, present, and future. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2(3), 206-211.
- [9]. Orimo, S. I., Nakamori, Y., Eliseo, J. R., Züttel, A., & Jensen, C. M. (2007). Complex hydrides for hydrogen storage. *Chemical reviews*, 107(10), 4111-4132.
- [10]. Sreedhar, I., Kamani, K. M., Kamani, B. M., Reddy, B. M., & Venugopal, A. (2018). A Bird's Eye view on process and engineering aspects of hydrogen storage. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 91, 838-860.
- [11]. Dunn, S. (2002). Hydrogen futures: toward a sustainable energy system. *International journal of hydrogen energy*, 27(3), 235-264.
- [12]. Sandrock, G., Gross, K., & Thomas, G. (2002). Effect of Ti-catalyst content on the reversible hydrogen storage properties of the sodium alanates. *Journal of alloys and compounds*, 339(1-2), 299-308.
- [13]. Tang, X., Opalka, S. M., Laube, B. L., Wu, F. J., Strickler, J. R., & Anton, D. L. (2007). Hydrogen storage properties of Na–Li–Mg–Al–H complex hydrides. *Journal of alloys and compounds*, 446, 228-231.
- [14]. Rusman, N. A. A., & Dahari, M. (2016). A review on the current progress of metal hydrides material for solid-state hydrogen storage applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(28), 12108-12126.
- [15]. Olsen, J. E., Frommen, C., Jensen, T. R., Riktor, M. D., Sørby, M. H., & Hauback, B. C. (2014). Structure and thermal properties of composites with RE-borohydrides (RE= La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Er, Yb or Lu) and LiBH₄. *Rsc Advances*, 4(4), 1570-1582.
- [16]. Frommen, C., Heere, M., Riktor, M. D., Sørby, M. H., & Hauback, B. C. (2015). Hydrogen storage properties of rare earth (RE) borohydrides (RE= La, Er) in composite mixtures with LiBH₄ and LiH. *Journal of Alloys and Compounds*, 645, S155-S159.

- [17]. Humphries, T. D., Ley, M. B., Frommen, C., Munroe, K. T., Jensen, T. R., & Hauback, B. C. (2015). Crystal structure and in situ decomposition of Eu (BH₄)₂ and Sm (BH₄)₂. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(2), 691-698.
- [18]. Callini, E., Atakli, Z. Ö. K., Hauback, B. C., Orimo, S. I., Jensen, C., Dornheim, M., ... & Züttel, A. (2016). Complex and liquid hydrides for energy storage. *Applied Physics A*, 122(4), 1-22.
- [19]. Frommen, C., Sørby, M. H., Heere, M., Humphries, T. D., Olsen, J. E., & Hauback, B. C. (2017). Rare earth borohydrides—Crystal structures and thermal properties. *Energies*, 10(12), 2115.
- [20]. Heere, M., GharibDoust, S. H. P., Brighi, M., Frommen, C., Sørby, M. H., Černý, R., ... & Hauback, B. C. (2017). Hydrogen sorption in erbium borohydride composite mixtures with LiBH₄ and/or LiH. *Inorganics*, 5(2), 31.
- [21]. Andreasen, A. (2008). Hydrogenation properties of Mg–Al alloys. *International journal of hydrogen energy*, 33(24), 7489-7497.
- [22]. Chanchetti, L. F., Diaz, S. M. O., Milanez, D. H., Leiva, D. R., de Faria, L. I. L., & Ishikawa, T. T. (2016). Technological forecasting of hydrogen storage materials using patent indicators. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(41), 18301-18310.
- [23]. Barthélémy, H., Weber, M., & Barbier, F. (2017). Hydrogen storage: Recent improvements and industrial perspectives. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(11), 7254-7262.
- [24]. Abdellaoui, M., Lakhal, M., Benzidi, H., Mounkachi, O., Benyoussef, A., El Kenz, A., & Loulidi, M. (2020). The hydrogen storage properties of Mg-intermetallic-hydrides by ab initio calculations and kinetic Monte Carlo simulations. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(19), 11158-11166.
- [25]. Vegge, T., Hedegaard-Jensen, L. S., Bonde, J., Munter, T. R., & Nørskov, J. K. (2005). Trends in hydride formation energies for magnesium-3d transition metal alloys. *Journal of alloys and compounds*, 386(1-2), 1-7.
- [26]. Aguey-Zinsou, K. F., & Ares-Fernández, J. R. (2010). Hydrogen in magnesium: new perspectives toward functional stores. *Energy & Environmental Science*, 3(5), 526-543.
- [27]. Crivello, J. C., Denys, R. V., Dornheim, M., Felderhoff, M., Grant, D. M., Huot, J., ... & Yartys, V. A. (2016). Mg-based compounds for hydrogen and energy storage. *Applied Physics A*, 122(2), 1-17.
- [28]. Orimo, S., & Fujii, H. (2001). Materials science of Mg-Ni-based new hydrides. *Applied Physics A*, 72(2), 167-186.
- [29]. Lefevre, G., Saitzek, S., Desfeux, R., Kunkel, N., & Sayede, A. (2018). Hydrogen storage in MgX (X= Cu and Ni) systems-is there still news?. *Journal of Power Sources*, 402, 394-401.
- [30]. Friedlmeier, G., Arakawa, M., Hirai, T., & Akiba, E. (1999). Preparation and structural, thermal and hydriding characteristics of melt-spun Mg–Ni alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 292(1-2), 107-117.
- [31]. Al, S., & Iyigor, A. (2020). Structural, electronic, elastic and thermodynamic properties of hydrogen storage magnesium-based ternary hydrides. *Chemical Physics Letters*, 743, 137184.
- [32]. Fiolhais, C., Nogueira, F., Marques, M. A., 2003, *A primer in density functional theory*, Springer, Vol. 620.
- [33]. Martin, R. M., 2004, *Electronic structure: basic theory and practical methods*, Cambridge University Press.
- [34]. L. H. Thomas, 1927, Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc. 23, 542

- [35]. Fermi, E. (1927). Statistical method to determine some properties of atoms. *Rend. Accad. Naz. Lincei*, 6(602-607), 5.
- [36]. P. A. M. Dirac, 1930, Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc. 26, 376
- [37]. Teller, E. (1962). On the stability of molecules in the Thomas-Fermi theory. *Reviews of Modern Physics*, 34(4), 627.
- [38]. Yin, Z. (2009). *Microscopic mechanisms of magnetism and superconductivity studied from first principle calculations*. University of California, Davis.
- [39]. Hartree, D. R., & Hartree, W. (1935). Self-consistent field, with exchange, for beryllium. Proceedings of the Royal Society of London. *Series A-Mathematical and Physical Sciences*, 150(869), 9-33.
- [40]. J. C. Slater., 1951, *Phys. Rev.*, 81, 385.
- [41]. J. C. Slater., 1964, *Quantum Theory of Matter, 2nd edition*. McGraw-Hill
- [42]. Hohenberg, P., Kohn, W., 1964, *Phys. Rev.* 136, (3B), B864–B871.
- [43]. Kohn, W., Sham, L. J., 1965, *Phys. Rev.* 140, (4A), A1133–A1138.
- [44]. Kohn, W., Becke, A., Parr, R., 1996, *J. Phys. Chem.* 100, (31), 12974–12980.
- [45]. Kresse, G., Hafner, J., 1993, *Phys. Rev. B*, 47, (1), 558.
- [46]. Kresse, G., Hafner, J., 1994, *Phys. Rev. B*, 49, (20), 14251.
- [47]. Hobbs, D., Kresse, G., Hafner, J., 2000, *Phys. Rev. B*, 62, (17), 11556.
- [48]. Kresse, G., Furthmüller, J., 1996, *Comput. Mater. Sci.* 6, (1), 15–50.
- [49]. Levy, M., 1979, *P Natl. Acad. Sci. USA*, 76, (12), 6062.
- [50]. Perdew, J. P., Zunger, A., 1981, *Phys. Rev. B*, 23, (10) 5048–5079.
- [51]. Leung, T.C., Chan, C. T., Harmon, B. N., 1991, *Phys. Rev. B*, 44, (7), 2923.
- [52]. Wang, C. S., Klein, B. M., Krakauer, H., 1985, *Phys. Rev. Lett*, 54, (16), 1852–1855.
- [53]. Grüning, M., Marini, A., Rubio A., Chem, J., 2006, *Phys.* 124, 154108.
- [54]. Leb`egue, S., Klintonberg, M., Eriksson, O., Katsnelson, M., 2009, *Phys. Rev. B*, 79, (24), 245117.
- [55]. Rinke, P., Qteish, A., Neugebauer, J., Freysoldt, C., Scheffler, M., New, J. 2005, *Phys.* 7, 126.
- [56]. Perdew, J. P., Chevary, J., Vosko, S., Jackson, K., Pederson, M., Singh, D., Fiolhais C., 1992, *Phys. Rev. B*, 46, (11), 6671.
- [57]. Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18), 3865.
- [58]. Perdew, J. P., Burke, K., Ernzerhof, M., 1998, *Phys. Rev. Lett*, 80, (4), 891–891.
- [59]. El-Barbary, A., (2005), *First principles characterisation of defects in irradiated graphitic materials*, Ph.D. thesis, University of Sussex.
- [60]. Singh, D. J., Nordström, L., 2006, *Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW method*, Springer Verlag.
- [61]. Ozolins, V., Körling, M., 1993, *Phys. Rev. B*, 48, 18304–18307.
- [62]. Proynov E. I., Ruiz, E., Vela, A., Salahub, D., 1995, *Int. J Quantum Chem.* 56, (S29), 61–78.
- [63]. Tao, J., Perdew, J. P., Staroverov, V. N., Scuseria, G.E., 2003, *Phys. Rev. B*, 91, (14), 146401.

- [64]. Cohen, M., Heine, V., 1970, *Solid State Phys.* 24, 37–248.
- [65]. Phillips, J., Kleinman, L., 1959, *Phys. Rev.* 116, (2), 287.
- [66]. Bachelet, G. B., Hamann, D. R., Schluter, M., 1982, *Phys. Rev. B*, 26, (8), 4199.
- [67]. Troullier, N., Martins, J. L., 1991, *Phys. Rev. B*, 43, (3), 1993.
- [68]. Rappe, A., Rabe, K., Kaxiras, E., Joannopoulos, J., 1990, *Phys. Rev. B*, 41, (2), 1227.
- [69]. Kleinman, L., Bylander, D., 1982, *Phys. Rev. Lett*, 48, (20), 1425–1428.
- [70]. Hutter, J., Luthi, H., Parrinello, M., 1994, *Comput. Mater. Sci.* 2, (2), 244–248.
- [71]. Vanderbilt, D., 1990, *Phys. Rev. B*, 41, (11), 7892.
- [72]. Kresse, G., Joubert, D., 1999, *Phys. Rev. B*, 59, (3), 1758–1775.
- [73]. Hamann, D., Schluter, M., Chiang, C., 1979, *Phys. Rev. Lett*, 43, (20), 1494–1497.
- [74]. Holzwarth, N., Matthews, G., Dunning, R., Tackett, A., Zeng, Y., 1997, *Phys. Rev. B*, 55, (4), 2005.
- [75]. Blöchl P. E., 1994, *Phys. Rev. B*, 50, (24), 17953.
- [76]. Hook, J. R., & Hall, H. E. (2013). *Solid state physics*. John Wiley & Sons.
- [77]. West, A. R. (1999). *Basic solid state chemistry*. John Wiley & Sons Incorporated.
- [78]. International Tables for Crystallography (2006). Volume A, Space-group symmetry.
- [79]. Ashcroft, N. W., & Mermin, N. D. (1976). *Solid-State Physics* (Brooks Cole, Belmont, CA).
- [80]. Abdellaoui, M., Lakhal, M., Benzidi, H., Mounkachi, O., Benyoussef, A., El Kenz, A., & Loulidi, M., 2020. The hydrogen storage properties of Mg-intermetallic hydrides by ab initio calculations and kinetic Monte Carlo simulations. *international journal of hydrogen energy*, 45(19), 11158-11166.
- [81]. Vegge, T., Hedegaard-Jensen, L. S., Bonde, J., Munter, T. R., & Nørskov, J. K., 2005. Trends in hydride formation energies for magnesium-3d transition metal alloys. *Journal of alloys and compounds*, 386(1-2), 1-7.
- [82]. Kojima, Y., 2019. Hydrogen storage materials for hydrogen and energy carriers. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(33), 18179-18192.
- [83]. Shao, H., He, L., Lin, H., & Li, H. W., 2018. Progress and Trends in Magnesium-Based Materials for Energy-Storage Research: A Review. *Energy Technology*, 6(3), 445-458.
- [84]. Xie, X., Hou, C., Chen, C., Sun, X., Pang, Y., Zhang, Y., ... & Du, W., 2020. First-principles studies in Mg-based hydrogen storage Materials: A review. *Energy*, 211, 118959.
- [85]. Galey, B., Auroux, A., Sabo-Etienne, S., Dhaher, S., Grellier, M., & Postole, G. (2019). Improved hydrogen storage properties of Mg/MgH₂ thanks to the addition of nickel hydride complex precursors. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(54), 28848-28862.
- [86]. Chen, M., Hu, M., Xie, X., & Liu, T. (2019). High loading nanoconfinement of V-decorated Mg with 1 nm carbon shells: hydrogen storage properties and catalytic mechanism. *Nanoscale*, 11(20), 10045-10055.
- [87]. Huang, X., Xiao, X., Wang, X., Wang, C., Fan, X., Tang, Z., ... & Chen, L. (2018). Synergistic catalytic activity of porous rod-like TMTiO₃ (TM= Ni and Co) for reversible hydrogen storage of magnesium hydride. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(49), 27973-27982.

- [88]. Liu, P., Lian, J., Chen, H., Liu, X., Chen, Y., Zhang, T., ... & Zhou, S. (2020). In-situ synthesis of Mg₂Ni-Ce₆O₁₁ catalyst for improvement of hydrogen storage in magnesium. *Chemical Engineering Journal*, 385, 123448.
- [89]. <https://www.vasp.at/info/about/> [Ziyaret Tarihi:10.10.2022].
- [90]. Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., ... & Wentzcovitch, R. M. 2009, QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of physics: Condensed matter*, 21(39), 395502.
- [91]. Giannozzi, P., See <http://www.quantum-espresso.org> and <http://www.pwscf.org> [Ziyaret tarihi: 15 Mayıs 2022].
- [92]. Turner, P. and XMGRACE, V., 2005, *Center For coastal and land-margin research, oregon graduate institute of science and technology*, Beaverton, Ore, USA.
- [93]. Ravindran, P., Fast, L., Korzhavyi, P. A., Johansson, B., Wills, J., & Eriksson, O. (1998). Density functional theory for calculation of elastic properties of orthorhombic crystals: Application to TiSi₂. *Journal of Applied Physics*, 84(9), 4891-4904.
- [94]. Westbrook, J. H., & Fleischer, R. L. (1994). *Intermetallic Compounds, Principles and Practice*. Vol. 1 and 2. Wiley, John & Sons Ltd, Baffins Lane, Chichester, Sussex PO 19 1 UD, UK, 1994. 1900.
- [95]. N.W. Ashcroft and N.D. Mermin, (1976). *Solid State Physics*, Saunders College, Philadelphia
- [96]. Mehl, M. J. (2000). Occupation-number broadening schemes: Choice of “temperature”. *Physical Review B*, 61(3), 1654.
- [97]. Nye, J. F. (1957). *Physical Properties of Crystals*. Clarendon Pres.
- [98]. Wallace, D. C. (1972). Thermodynamics of crystals. *American Journal of Physics*, 40(11), 1718-1719.
- [99]. Iotova, D., Kioussis, N., & Lim, S. P. (1996). Electronic structure and elastic properties of the Ni₃X (X= Mn, Al, Ga, Si, Ge) intermetallics. *Physical Review B*, 54(20), 14413.
- [100]. Pugh, S. F. (1954). XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 45(367), 823-843.
- [101]. Ravindran, P., Fast, L., Korzhavyi, P. A., Johansson, B., Wills, J., & Eriksson, O. (1998). Density functional theory for calculation of elastic properties of orthorhombic crystals: Application to TiSi₂. *Journal of Applied Physics*, 84(9), 4891-4904.
- [102]. Köster, W., & Franz, H. (1961). Poisson's ratio for metals and alloys. *Metallurgical reviews*, 6(1), 1-56.
- [103]. Reed R. P. Clark A. F. & American Society for Metals. (1983). *Materials at low temperatures. American Society for Metals*.
- [104]. Methfessel, M. P. A. T., & Paxton, A. T. (1989). High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals. *Physical Review B*, 40(6), 3616.

- [105]. Data retrieved from the Materials Project for Mg(BH₄)₂ (mp-1202830) from database version v2021.11.10. <https://materialsproject.org/materials/mp-1202830> [Eriřim Tarihi: 25.08.2022.]
- [106]. Born, M., Huang, K., & Lax, M. (1955). Dynamical theory of crystal lattices. *American Journal of Physics*, 23(7), 474-474.
- [107]. Bannikov, V. V., Shein, I. R., & Ivanovskii, A. L. (2007). Electronic structure, chemical bonding and elastic properties of the first thorium-containing nitride perovskite TaThN₃. *physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters*, 1(3), 89-91.
- [108]. Pettifor, D. G. (1992). Theoretical predictions of structure and related properties of intermetallics. *Materials science and technology*, 8(4), 345-349.
- [109]. Gaillac, R., Pullumbi, P., & Coudert, F. X. (2016). ELATE: an open-source online application for analysis and visualization of elastic tensors. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 28(27), 275201.
- [110]. Neveux, P., & Chambarel, A. (2006, April). Debye modelisation for the soil moisture measurement in TDR. In *2006 IEEE Instrumentation and Measurement Technology Conference Proceedings* (pp. 187-190). IEEE.
- [111]. Petit, A. T., & Dulong, P. L. (1819). Study on the measurement of specific heat of solids. *Ann. Chim. Phys*, 10, 395.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Fatih Demirkale
Doğum Yeri	
Doğum Tarihi	
Uyruğu	<input checked="" type="checkbox"/> T.C. <input type="checkbox"/> Diğer:



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	Gazi Üniversitesi
Fakülte	Teknik Eğitim Fakültesi
Bölümü	Elektrik Öğretmenliği
Mezuniyet Yılı	2011

Yüksek Lisans	
Üniversite	Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi
Enstitü Adı	Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı	İleri Teknolojiler
Mezuniyet Tarihi	2022

Makale ve Bildiriler	
Demirkale F., Örnek O. 2021, Be(BH ₄) ₂ Bileşiğinin Hidrojen Depolama ve Fiziksel Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi, <i>Ahi Evran International Conference on Scientific Research</i> 30 Kasım 1-2 Aralık 2021 Kırşehir	