



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



XBH_4 VE $X(BH)_3$ ($X=Li, Na$)
MALZEMELERİNİN YAPISAL, MEKANİK,
ELEKTRONİK VE HİDROJEN DEPOLAMA
ÖZELLİKLERİNİN AB-İNİTİO YÖNTEM İLE
İNCELENMESİ

SÜLEYMAN LAFCI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KIRŞEHİR

2023



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



**XBH_4 VE $X(BH)_3$ ($X=Li, Na$)
MALZEMELERİNİN YAPISAL, MEKANİK,
ELEKTRONİK VE HİDROJEN DEPOLAMA
ÖZELLİKLERİNİN AB-İNİTİO YÖNTEM İLE
İNCELENMESİ**

SÜLEYMAN LAFCI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DANIŞMAN

Doç. Dr. Osman ÖRNEK

II.DANIŞMAN

Doç. Dr. Selgin AL

KIRŞEHİR

2023

KIRŞEHİR AHİ EVRAN ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZ ÇALIŞMASI
ETİK BEYANI

Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi Bilimsel Araőtırma ve Yayın Etiği Yönergesini okuduğumu ve anladığımı ve Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
 - Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik kurallarına uygun olarak sunduğumu,
 - Tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
 - Kullanılan verilerde ve ortaya çıkan sonuçlarda herhangi bir değeriklik yapmadığımı,
 - Tez olarak sunduğum bu çalışmanın özgün olduğunu,
- bildirir, aksi bir durumda bu konuda hakkımda yapılacak tüm yasal işlemleri ve aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

13/11/2023

Öğrenci
Süleyman LAFCI

İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	I
TEŞEKKÜR.....	II
ÖZET	III
ABSTRACT	IV
TABLolar DİZİNİ.....	V
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VI
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	VII
1. GİRİŞ.....	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	5
3. MATERYAL VE METOT	7
3.1. Giriş.....	7
3.2. Çok Cisim Problemi	7
3.3. Born-Oppenheimer yaklaşımı	8
3.4. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT).....	8
3.4.1 Elektron Yoğunluğu	9
3.5. Hohenberg-Kohn Teoremi (HK)	9
3.6. Değiş Tokuş-Korelasyon Enerjisi Yaklaşımları.....	13
3.7. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı.....	14
3.8. Genelleştirilmiş Gradyant Yaklaşımı	15
3.9. Pseudopotansiyel Yaklaşımı.....	15
3.10. Hartree-Fock Yaklaşımı	17
3.11. Temel Setler	19
3.11. Kuantum Espresso Paketi	19
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	21
4.1. Yapısal ve Mekanik Özellikler	21
4.2. Elektronik Özellikler	30
4.3. Hidrojen Depolama Özellikleri	36
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	37
6. KAYNAKÇA	39
ÖZGEÇMİŞ	45

TEŐEKKÖR

Yüksek Lisans ders sürecinde kendisini tanıdığım günden bu yana gösterdiği sabır ve sabırlı hali ile her zaman bana örnek olmasının yanı sıra bir bilim insanının nasıl çalışması gerektiğini kendisinden öğrendiğim değerli danışmanım Doç. Dr. Osman ÖRNEK'e ve Doç. Dr. Selgin AL büyük bir 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 ve teşekkürlerimi içtenlikle sunarım.

Tezimi, ailem başta olmak üzere özellikle annem Nuriye LAFCI'ya ithaf ederim.

Kasım, 2023

Süleyman LAFCI

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ XBH_4 VE $X(BH)_3$ ($X=Li, Na$) MALZEMELERİNİN YAPISAL, MEKANİK, ELEKTRONİK VE HİDROJEN DEPOLAMA ÖZELLİKLERİNİN AB-İNİTİO YÖNTEM İLE İNCELENMESİ

Süleyman LAFCI

KIRŞEHİR AHI EVRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
İLERİ TEKNOLOJİLER ANA BİLİM DALI

Danışman: Doç. Dr. Osman ÖRNEK
Yıl: 2023 Sayfa: 45
Jüri: Doç. Dr. Osman ÖRNEK
Prof. Dr. Nihat ARIKAN
Doç. Dr. Ahmet İYİGÖR
Doç. Dr. Cihan KÜRKCÜ
İkinci Danışman Doç Dr. Selgin AL

Bu çalışmada $F\bar{4}3m$ uzay grubundaki XBH_4 ve $Fm\bar{3}m$ uzay grubundaki $X(BH)_3$ ($X=Li, Na$) malzemeleri araştırıldı. Bu hidrit bileşiklerin hidrojen depolama, yapısal, elektronik ve mekanik özellikleri yoğunluk fonksiyonel teorisine dayalı genelleştirilmiş gradient yaklaşımı ile hesaplandı. Yapısal özellikler kapsamında denge durumundaki atomik pozisyonlar, örgü sabitleri ve oluşum enerjileri elde edildi. Oluşum enerjileri bu malzemelerin tümünde negatif değerde ve sentezlenebilir oldukları tespit edildi. Elektronik bant yapıları, toplam ve kısmi durum yoğunlukları hesaplandı ve grafikleri çizildi. İncelenen bu hidrit bileşiklerin Fermi seviyesi civarında elektronik bantları arasında bir GAP'a sahip oldukları ve yalıtkan özellikte oldukları görüldü. Mekanik özellikler kapsamında bu hidrit bileşiklerin ikinci mertebeden elastik sabitleri, Bulk modülü, Young modülü, Shear modülü, B/G oranı ve Poisson oranı elde edildi. Ayrıca, 0 kbar – 200 kbar arasında örgü sabitlerinin, elastik sabitlerinin ve elastik modüllerinin basınçla değişimi hesaplanarak çizildi. Elastik sabitlerinden Born kararlılık şartlarını sağladıkları ve mekanik olarak kararlı yapıda oldukları belirlendi. Hidrojen depolama özellikleri kapsamında bu hidrit bileşiklerin ağırlıkça gravimetrik hidrojen yoğunluğu ve desorpsiyon sıcaklıkları hesaplandı. Ağırlıkça Gravimetrik hidrojen yoğunluğu $LiBH_4$ için %15.61, $Li(BH)_3$ için ağırlıkça %6.65, $NaBH_4$ için %9.63 ve $Na(BH)_3$ için %4.91 olarak elde edildi.

Anahtar Kelimeler: Hidrojen depolama, hidrit bileşikler, mekanik özellikler

ABSTRACT

MASTER'S THESIS

INVESTIGATION OF THE STRUCTURAL, ELECTRONIC, MECHANICAL AND THERMODYNAMIC PROPERTIES OF XBH_4 $X(BH)_3$ ($X=Li, Na$) HYDROGEN STORAGE MATERIALS WITH AB-INITIO

Süleyman LAFCI

KIRŞEHİR AHI EVRAN UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES DEPARMENT OF
ADVADCED TECHNOLOGIES

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Osman ÖRNEK
Yıl: 2023 Sayfa: 45
Jüries: Assoc. Prof. Dr. Osman ÖRNEK
Prof. Dr. Nihat ARIKAN
Assoc. Prof. Dr. Ahmet İYİGÖR
Assoc. Prof. Dr. Cihan KÜRKÇÜ
Co-Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Selgin AL

In this study, XBH_4 materials in the $F\bar{4}3m$ space group and $X(BH)_3$ ($X=Li, Na$) materials in the $Fm\bar{3}m$ space group were investigated. Hydrogen storage, structural, electronic and mechanical properties of these hydride compounds were calculated by generalized gradient approximation based on density functional theory. Within the scope of structural properties, atomic positions at equilibrium, lattice constants and energies of formation were obtained. Formation energies were found to be negative in all of these materials and they were found to be synthesisable. Electronic band structures, total and partial densities of states were calculated and drawn. It was observed that these hydride compounds have a GAP between their electronic bands around the Fermi level and have insulating properties. 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. In addition, the variation of lattice constants, elastic constants and elastic moduli with pressure between 0 kbar - 200 kbar were calculated and drawn. From the elastic constants, it was determined that they fulfil the Born stability conditions and are mechanically stable. The gravimetric hydrogen density and desorption temperatures of these hydride compounds were calculated within the scope of hydrogen storage properties. Gravimetric hydrogen density was obtained as 15.61 wt% for $LiBH_4$, 6.65 wt% for $Li(BH)_3$, 9.63 wt% for $NaBH_4$ and 4.91 wt% for $Na(BH)_3$.

Keywords: Hydrogen storage, hydride compounds, mechanical properties

TABLÖLAR DİZİNİ

Sayfa No

Tablo 4.1. XBH_4 ve $X(BH)_3$ 'ün hesaplanan örgü sabitleri (a, Å), Oluşum enerjileri (ΔH_f , eV/atom), elastik sabitleri (C_{11} , C_{12} , C_{44} , GPa).....	22
Tablo 4.2. $LiBH_4$ ve $Li(BH)_3$ 'ün hesaplanan Bulk modülü (B, GPa), Kayma modülü G (GPa), G/B ve B/G oranları, Poisson oranları (σ) ve Young modülü E (GPa).	23
Tablo 4.3. $LiBH_4$ ve $Li(BH)_3$ 'ün hesaplanan Cauchy Basınçları (CP, GPa), Vickers sertliği (Hv, GPa), Anizotropi faktörü (A) ve Erime sıcaklıkları (Tm, K).	25

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 4.1. XBH_4 ve $X(BH)_3$ 'ün temsili kristal yapıları.	21
Şekil 4.2. $LiBH_4$ ve $Li(BH)_3$ 'ün örgü sabitinin basınca göre değişimi	26
Şekil 4.3. $NaBH_4$ ve $Na(BH)_3$ 'ün örgü sabitinin basınca göre değişimi	26
Şekil 4.4. $LiBH_4$ ve $Li(BH)_3$ 'ün elastik sabitlerinin basınca göre değişimi	27
Şekil 4.5. $NaBH_4$ ve $Na(BH)_3$ 'ün elastik sabitlerinin basınca göre değişimi	27
Şekil 4.6. $LiBH_4$ ve $Li(BH)_3$ 'ün Bulk modülünün basınca göre değişimi	28
Şekil 4.7. $NaBH_4$ ve $Na(BH)_3$ 'ün Bulk modülünün basınca göre değişimi.....	28
Şekil 4.8. $LiBH_4$ ve $Li(BH)_3$ 'ün Kayma modülünün basınca göre değişimi.....	29
Şekil 4.9. $NaBH_4$ ve $Na(BH)_3$ 'ün Kayma modülünün basınca göre değişimi	29
Şekil 4.10. $LiBH_4$ ve $Li(BH)_3$ 'ün Young modülünün basınca göre değişimi.....	30
Şekil 4.11. $NaBH_4$ ve $Na(BH)_3$ 'ün Young modülünün basınca göre değişimi	30
Şekil 4.12. $LiBH_4$ bileşiğinin tüm yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bantları.....	32
Şekil 4.13. $LiBH_4$ bileşiğinin toplam ve kısmi durum yoğunlukları	32
Şekil 4.14. $Li(BH)_3$ bileşiğinin tüm yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bantları	33
Şekil 4.15. $Li(BH)_3$ bileşiğinin toplam ve kısmi durum yoğunlukları	33
Şekil 4.16. $NaBH_4$ bileşiğinin tüm yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bantları	34
Şekil 4.17. $NaBH_4$ bileşiğinin toplam ve kısmi durum yoğunlukları.....	34
Şekil 4.18. $Na(BH)_3$ bileşiğinin tüm yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bantları.....	35
Şekil 4.19. $Na(BH)_3$ bileşiğinin toplam ve kısmi durum yoğunlukları	35

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

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
r_c	: Kesme Yarıçapı
Z	: Çekirdek Yükü
$n(r)$: Elektron Yoğunluğu
δ	: Zor Miktarı
μ	: Lagrange Katsayısı
C_p	: Cauchy Basıncı
$V_{dış}(r)$: Dış Potansiyel

Kısaltmalar	Açıklama
DFT	: Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
LDA	: Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
GGA	: Genelleştirilmiş Gradyant Yaklaşımı
PWscf	: Düzlem Dalga Kendi Kendine Tutarlı Alan
DOS	: Durum Yoğunluğu
HK	: Hohenberg-Kohn
HF	: Hartee-Fock
VAPS	: The Vienna Ab-initio Simulation Package
EDF	: Elektron Yoğunluk Dağılım Fonksiyonu

T	: Elektronların Kinetik Enerjisi
CA	: Monte Carlo Simülasyonları
PW	: Perdew ve Wang
PZ	: Perdew ve Zunger
PBE	: Perdew, Burke, Ernzerhof
GHD	: Gravimetrik Hidrojen Yoğunluğu

1. GİRİŞ

Son yıllarda fosil yakıtların sürekli tüketimi ve çevre kirliliğinin artmasıyla birlikte insanlar sürekli olarak alternatif ürün arayışına girmektedir. Herkesin bildiği gibi hidrojenin yanmasının ana ürünü sudur ve hidrojen yeryüzünde büyük miktarlarda depolanır. Bu nedenle hidrojen enerjisi fosil yakıtlara en iyi alternatif olarak değerlendirilebilir. Düşük yoğunluk ve yüksek maliyet nedeniyle, sıkıştırılmış gaz hidrojen tankı ve sıvı hidrojen tanklarından oluşan geleneksel hidrojen depolama yöntemleri iyi seçenekler değildir. Hidrojen enerjisinin yakıt olarak geniş çapta uygulanması, hidrojen enerjisinin daha uygun ve ekonomik olarak depolanmasını ve taşınmasını gerektirdiğinden, yeni hidrojen depolama malzemelerinin geliştirilmesi oldukça anlamlıdır (Hu, 2013; Luo et al., 2011).

Artan nüfus ve günlük yaşam ihtiyaçlarımızı karşılamak için enerjiye duyulan açlık, küresel politika ile uğraşanların, hükümetlerin ve bilim adamlarının endişelerini artırdı. Petrol rezervlerinin tükenmesi, fiyatlardaki değişkenlik ve çıkarma ve tüketimin çevreye verdiği zararlar, özellikle acil müdahale ve yatırım gerektiren büyük endişelerdir (Guo, Tang, Henzie, et al., 2017). Bol, ucuz ve çevre dostu enerji kaynaklarının araştırılmasına acil ihtiyaç duyulmaktadır (Tan et al., 2018). Küresel ısınma ve kirliliğin etkilerini hafifletmek için umut verici ve mantıklı bir strateji, karbon bazlı yakıtların kullanımını azaltmak ve karbonsuz yenilenebilir kaynakları artırmaktır. Bu amaca ulaşmanın bir yolu da enerji gerektiren sektörlerde hidrojen kullanmaktır. Hidrojen şu anda dünya çapında kimya endüstrisinde kullanılmaktadır; enerji sektörü ve ulaşım için kullanımının yaygınlaştırılması çok önemlidir. Ayrıca, modern toplumun gelişimi küresel ölçekte büyük miktarda enerji gerektirmektedir. Bu anlamda, yeşil hidrojen hatta gri hidrojen üretimi bu amaca etkili bir şekilde yardımcı olabilir (Hermesmann & Müller, 2022). Bu doğrultuda hidrojen enerjisi önerilmiştir ve bu sorunların üstesinden gelmek için çok önemli olduğuna inanılmaktadır (Guo, Tang, Qian, et al., 2017; Guo et al., 2018; Rusman & Dahari, 2016). Hidrojen, sabit enerji santrallerinde, yakıt hücrelerinde ve ayrıca taşınabilir cihazlarda enerji taşıyıcısı olarak görev yapabilir (Dutta, 2014).

Hidrojenin yakıt hücrelerinde, özellikle polimer elektrolit ve katı oksit yakıt hücrelerinde kullanılmasına yönelik otuz yıldır devam eden araştırmalar bulunmaktadır. Hidrojenin kullanımına yönelik araştırmalar devam ederken bir sonraki adım hidrojenin taşınması ve depolanması olarak karşımıza çıkmaktadır. Hidrojenin yüksek basınçlı sıkıştırma ve sıvılaştırma yöntemleri kullanılarak depolanmasının etkisiz bulunması,

araştırmaların hidrojenin yüksek gravimetrik yoğunluğa sahip katı hal depolamasına yol açtığını göstermektedir (Niaz et al., 2015). Ancak katı hal hidrojeni, temel yapısal ve elektronik çalışmalar, teorik modelleme gibi araştırmaların amacı, teorik olarak elde edilen sonuçların pratikte nasıl başarılacağı gibi pek çok araştırma ve geliştirmeyi gerektirmektedir.

Hidrojen depolaması için metal veya kompleks hidritler ve metal organik çerçeveler son zamanlarda araştırılmaktadır (Chen & Zhu, 2008; Jena, 2011; Orimo et al., 2007). Çeşitli sıcaklık ve basınçlarda yüksek hidrojen adsorpsiyonu ve desorpsiyon oranları nedeniyle dikkat çekmişlerdir (Sreedhar et al., 2018). Lityum ve sodyum alanatlar gibi hafif hidritler, katı hal depolama için mkemmел adaylardır, ancak yavaş kinetik ve termodinamik kararsızlıktan dolayı hala aşılması gereken bazı engeller vardır (Rusman & Dahari, 2016; Sandrock et al., 2002; Tang et al., 2007). Hidrojen depolamaya yönelik yüksek gravimetrik ve hacimsel kapasiteye sahip $LiBH_4$, $NaBH_4$, $Li(BH)_3$ ve $Na(BH)_3$ gibi bor bazlı malzemeler araştırılmaktadır. Bu malzemelerin yaşanabilir hale getirilmesi için proses sırasında boran oluşumunun ortadan kaldırılmasına yönelik büyük çaba sarf edilmiştir (George & Saxena, 2010). $LiAlH_4$ ayrıca hidrojen depolaması için de araştırılmış, hidrojen salınımı zorluklarının üstesinden gelmek için bilyeli oğtme ve katalizörle katkılama gibi çeşitli yöntemler deneysel olarak uygulanmıştır (Resan et al., 2005). Ti ve V bazlı katalizörlerin hidritlerin ayrışma sıcaklıklarını azaltabildiği gösterilmiştir (Murthy & Kumar, 2014). Bunun yanında magnezyum bazlı malzemelerin de zayıf kinetik ve stabilite etkisi gösterdiği gözlemlenmiştir (Andreasen, 2008; Ponthieu et al., 2014). $Li-B-H$ l hidritlerin elektronik ve yapısal özellikleri yoğunluk fonksiyonel teorisi kullanılarak $LiBH_3$ ve $NaBH_4$ malzemelerinin mekanik ve termodinamik stabilite özellikleri incelendi (Rehmat et al., 2017). Bu durum B 'nin hidrojen depolaması için kullanılabilme sonucunu doğurmuş, ancak manyetik özelliklerinden dolayı tercih edilmemiştir.

Maliyet, yüksek hidrojenasyon/dehidrojenasyon kinetiği, güvenlik vb. gibi tüm gereksinimleri karşılayan bir malzeme bulmak, küresel olarak yeşile dönerken verimli enerji depolama için acil bir çözüm gerektiren bir zorluktur. Yeni malzemelerin keşfi ve araştırılması çoğunlukla deneme temeline dayanan deneysel çalışmalara dayanmakta ve uzun zaman, altyapı ve pahalı laboratuvar ekipmanı gerektirmektedir. Kuantum mekaniği ve yüksek performanslı bilgisayarların gelişmesiyle, malzemelerin kimyasal ve fiziksel özellikleri laboratuvar olmadan araştırılabilir, bu da zaman ve maliyet tasarrufu sağlar. Gelişmiş malzemelerin özellikleri, iyonlar ve elektronlar arasındaki etkileşimleri çok kısa

sürede hesaplayabilen yüksek performanslı bilgisayarlar kullanılarak hesaplanabilir. Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) araştırmaları bu amaçla birkaç on yıldır kullanılmaktadır ve bu da Malzeme Projesi gibi devasa malzeme veri tabanlarının oluşturulmasına yardımcı olmuştur. Bu yaklaşım kullanılarak, bir veri tabanı oluşturulmasına yardımcı olacak çok sayıda gelişmiş malzemenin özellikleri araştırılabilir. Bu veri tabanından, deneysel çalışan bilim adamları, deneylerini tasarlamak için malzeme seçebilir ve zamandan tasarruf edebilirler. Bu bakış ağısıyla, XBH_4 ve $X(BH)_3$ ($X = Li, Na$)'ün çeşitli özelliklerini araştırmak için yoğunluk fonksiyonel teorisini sadece hidrojen depolama amacıyla değil, aynı zamanda malzeme veri tabanına katkıda bulunmak için de kullanırız. Bu çalışmada, kübik XBH_4 ve $X(BH)_3$ 'ün elektronik, elastik, sertlik ve anizotropik özelliklerini belirlemek için ilk prensip incelemeleri kullanılmıştır. Vickers sertliği, anizotropi ve Cauchy basıncı gibi çeşitli elastik parametreler ve özellikler hesaplanmış ve incelenmiştir. Elastik sabitlerin, Bulk ve Kayma modülünün basınca bağımlılığı araştırılmıştır. Elektronik bant yapıları ve durum yoğunlukları elde edilmiştir. Malzeme özellikleri hidrojen depolama ağısından incelenmiştir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

$LiBH_4$, katı hal hidrojen depolama için yüksek gravimetrik hidrojen yoğunluğu nedeniyle büyük ilgi görmektedir. Malzemeler birkaç uzay grubuna sahiptir, ancak bu uzay gruplarından bazılarının daha önce çalışılmadığı dikkatimizi çekmektedir. $LiBH_4$ 'ün temel hal yapıları DFT kullanılarak çalışılmış ve daha önce ortorombik ve hekzagonal yapı ile birlikte Pnma simetrisine sahip yeni bir kararlı ortogonal yapı önerilmiştir (Tekin et al., 2010b). Elastik anizotropi ile birlikte ortorombik Pnma $LiBH_4$ 'ün elastik özellikleri Li ve arkadaşları (Li et al., 2014) tarafından çalışılmış ve ortorombik Pnma $LiBH_4$ için mekanik olarak kararlı, sünek ve elastik olarak anizotropik bir yapı rapor etmişlerdir. Yakın zamanda yapılan bir çalışmada, ortorombik $LiBH_4$ kırılğan ve yalıtkan bir malzeme olarak rapor edilmiş ve yazarlar $LiBH_4$ 'ün hidrojen depolama için literatürde en çok çalışılan malzemelerden biri olmasına rağmen hidrojen depolama için uygun olmadığını öne sürmüşlerdir (Khalil et al., 2021). Ortorombik $LiBH_4$ 'ün elastik ve yapısal özellikleri de başka bir grup tarafından ilk prensip hesaplamaları kullanılarak incelenmiş ve mekanik olarak kararlı ve kırılğan bir yapı rapor edilmiştir (Bouhadda et al., 2012). Ortorombik ve hekzagonal $LiBH_4$ 'ün termodinamik ve titreşimsel özellikleri Benzidi ve arkadaşları (Benzidi et al., 2018) tarafından ab-initio hesaplamaları kullanılarak incelenmiş, ortorombik $LiBH_4$ 'ün termodinamik olarak kararlı olduğu, hekzagonal $LiBH_4$ 'ün ise negatif frekans modları nedeniyle kararsız olduğu bulunmuştur. $LiBH_4$ 'ün hidrojen depolama özelliklerini çözücüler/katalizörler ve oksitler ekleyerek iyileştirmek için deneysel çalışmalar da bulunmaktadır (Yu et al., 2009; Yu et al., 2007). Yapılan literatür taramasında $X(BH)_3$ üzerine çok fazla çalışmaya rastlanılmamıştır. Bu nedenle, bu çalışma mevcut veri tabanına katkıda bulunacak ve bu iki malzemeyi hidrojen depolama malzemeleri açısından değerlendirecektir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Giriş

Yalnızca tek bir hidrojen atomu gibi basit sistemler Schrödinger denkleminin kesin çözümüne izin verir. Çok elektronlu sistemler için Schrödinger denklemini hesaplamak oldukça zordur. Çok elektronlu sistemlerde dalga fonksiyonlarını ve ilgili enerji seviyelerini belirlemek için çeşitli yaklaşımlar yapmak gerekir. Çok cisimli sistemler için Schrödinger denklemi, yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) kullanılarak yaklaşık olarak tahmin edilebilir (Hohenberg & Kohn, 1964). DFT, elektriksel özellikler, manyetik özellikler, taşıma özellikleri ve optik özellikler gibi çeşitli malzeme özelliklerini doğru bir şekilde tahmin edebilir. Bu tezde tüm denklemler atomik birimler (a.u.) cinsinden ifade edilmiştir ve $e = m_e = \hbar = 1$ dir.

3.2. Çok Cisim Problemi

Kuantum mekaniksel sistemlerin davranışını açıklamak için Schrödinger 1926'da bir denklem geliştirdi. Nihai hedefimiz göreceli olmayan, zamandan bağımsız Schrödinger denklemini çözmektir.

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

Burada E , Hamilton operatörü H 'nin ψ durumundaki enerji öz değeridir.

Çok cisimli etkileşimli kuantum mekaniksel parçacıklar içeren bir sistem için Hamiltoniyen şu şekilde verilir:

$$H = -\frac{1}{2}\sum_i \nabla_{r_i}^2 - \frac{1}{2}\sum_i \frac{1}{M_j} \nabla_{r_j}^2 + \sum_{i<j} \frac{1}{r_i-r_j} - \sum_{i,j} \frac{Z_j}{r_i-R_j} + \sum_{i<j} \frac{Z_i Z_j}{R_i-R_j} \quad (3.2)$$

Burada birinci ve ikinci terimler elektronların ve çekirdeklerin kinetik enerjilerini temsil eder ve son üç terim sırasıyla elektron-elektron etkileşimlerinin, elektron-çekirdek etkileşimlerinin ve çekirdek-çekirdek etkileşimlerinin enerjileridir. Z_i , i 'inci atomun atom numarasıdır. r_i ve R_j sırası ile i 'inci elektronun ve j 'inci çekirdeğin konumudur.

Birçok cisim problemi için Schrödinger'in zamandan bağımsız denklemi şu şekildedir.

$$H\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, R_1, R_2, \dots, R_M) = E\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, R_1, R_2, \dots, R_M) \quad (3.3)$$

Çekirdekler elektronlardan önemli ölçüde daha büyük kütlelere sahip olduklarından elektronlardan daha yavaş hareket ederler. Hızla hareket eden elektronların aksine, çekirdeklerin belirli bir R_j noktasında sabit olduğu kabul edilebilir. Bu yaklaşıma Born-Oppenheimer yaklaşımı denir.

3.3. Born-Oppenheimer yaklaşımı

Born-Oppenheimer yaklaşımı Denklem 3.4 ile verilen Hamiltonyen'in çekirdekleri, harici bir elektrostatik potansiyel üreten sabit yükler olarak kabul etmesini sağlar. Dolayısıyla tam Hamiltonyen elektronik ve çekirdek Hamiltonyenler olarak iki kısma ayrılabilir.

Bu yaklaşım ile elektronik Hamiltonyen aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$H_{el} = -\frac{1}{2}\sum_i \nabla_{r_i}^2 + \sum_{i<j} \frac{1}{r_i-r_j} - \sum_{i,j} \frac{Z_j}{r_i-R_j} = T + V_{ee} + V_{Ne} \quad (3.4)$$

T elektronların kinetik enerjisini V_{ee} , elektronlar arasındaki elektrostatik Coulomb itmesinden dolayı oluşan elektron-elektron terimini, V_{Ne} ise elektron-çekirdek etkileşimi teriminden dolayı oluşan potansiyeli temsil eder.

Bu Hamiltonyen elektronik Schrödinger denkleminde karşılık gelir.

$$H_{el}\Psi_{el}(r_1, r_2, \dots, r_N) = E_{el}\Psi_{el}(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (3.5)$$

3.4. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)

Hamiltonyen'in elektron-elektron etkileşimi terimi V_{ee} , çok cisim probleminin çözülmesini çok zorlaştırır ve çoğu durumda imkânsız hale getirir. Elektronik yapıların hesaplanmasına yönelik hemen hemen tüm teknikler, elektronlar arasındaki etkileşimin çözümünü kolaylaştıran yaklaşımlar kullanır. Ancak Hohenberg, Kohn ve Sham tarafından 1964 ve 1965'te oluşturulan yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) çerçevesinde bu tür sorunlar çözülebilir (Hohenberg & Kohn, 1964). DFT, atomlar, moleküller, katılar ve çekirdekler dahil olmak üzere çok çeşitli sistemlerin farklı temel durum özelliklerini araştırmak için kullanılabilir. Teori, çok cisimli dalga fonksiyonlarını kullanmak yerine,

sistemlerin temel durum özelliklerini elektron yoğunluğu $n(\mathbf{r})$ adı verilen bir değişkeni kullanarak karakterize eder. Bu yaklaşım, yapısal geometriler, elektronik ve fonon bant yapıları, titreşim frekansları ve manyetik özellikler dahil olmak üzere çok çeşitli sistem özelliklerinin tahmin edilmesine imkân tanır. Çok cisimli sistemlerin özelliklerini ampirik parametrelere ihtiyaç duymadan analiz etmek için DFT, iyi bilinen ve yaygın olarak kullanılan bir çerçeve haline geldi. DFT tekniğinin temel amacı, çok cisimli etkileşimli bir sistemin özelliklerini tanımlamak için birçok cisim dalga fonksiyonundan ziyade elektron yoğunluğunu $n(\mathbf{r})$ kullanmaktır. Üç uzamsal boyutlu bir elektron yoğunluğu $n(\mathbf{r})$, N elemanlı bir sistem için $3N$ serbestlik derecesi ile aynı sistemi temsil etmek için yeterlidir (Martin, 2020).

3.4.1 Elektron Yoğunluğu

Yoğunluk fonksiyoneli teorisinin temel yapı taşı olan \mathbf{r} 'nin üç uzamsal koordinatı (x,y,z) temsil ettiği elektron yoğunluk dağılım fonksiyonu (EDF) ve $n(\mathbf{r})$, olarak kabul edilir. Elektron yoğunluğu $n(\mathbf{r})$ 'nin fiziksel anlamı, belirli bir $d\mathbf{r}$ hacim elemanında herhangi bir elektron bulma olasılığıdır.

3.5. Hohenberg-Kohn Teoremi (HK)

Hohenberg-Kohn (H-K) teoremi yoğunluk fonksiyoneli teorisinin temelidir. Teorem iki bölümden oluşur. Teoremin ilk kısmı, temel durum elektron yoğunluğunun tek başına etkileşimli parçacıklardan (elektronlar/fermionlar) oluşan bir sistemin dış potansiyelini $V_{dış}(\mathbf{r})$ belirlediğini belirtir.

Elektronik yük yoğunluğu $n(\mathbf{r})$, dış potansiyel $V_{dış}(\mathbf{r})$ 'yi belirler, dolayısıyla tam temel durum Hamiltoniyeni bilinir ve sonuç olarak, $n(\mathbf{r})$, öz fonksiyonlar ve enerji özdeğerleri E dahil olmak üzere kuantum mekaniksel sistemlerin tüm yönlerini tamamen kontrol eder. Dolayısıyla, N tane etkileşimli parçacıktan oluşan bir sistem için enerji, bir dış potansiyel $V_{dış}(\mathbf{r})$ etkisi altındaki elektron yoğunluğunun benzersiz bir fonksiyoneli. Toplam enerji fonksiyoneli $E[n(\mathbf{r})]$ şu şekilde verilir:

$$E[n(\mathbf{r})] = F[n(\mathbf{r})] + \int n(\mathbf{r})V_{dış}(\mathbf{r})d^3r \quad (3.6)$$

Burada $F[n(\mathbf{r})]$, elektronik yük yoğunluğu $n(\mathbf{r})$ cinsinden evrensel bir enerji fonksiyoneli ve ikinci terim, çekirdeklerden kaynaklanan dış enerjiyi temsil eder.

Hohenberg-Kohn (H-K) teoreminin ikinci kısmı, varyasyon ilkesinin yöntemlerini kullanarak elektron yoğunluğuna göre toplam enerjiyi azaltarak elektronik sistemlerin temel durum enerjisini belirlemeye izin verir. Elektron yoğunluğunun evrensel benzersiz bir fonksiyoneli vardır, $F[n(\mathbf{r})]$, öyle ki bu fonksiyonelin global minimum değeri herhangi bir dış potansiyel $V_{dış}(\mathbf{r})$ için sistemin tam temel durum enerjisini verir. Bu fonksiyonelin global en düşük değeri kesin temel durumdur.

$$E[n_0(\mathbf{r})] = F_0[n(\mathbf{r})] + \int n(\mathbf{r})V_{dış}(\mathbf{r})d^3r \quad (3.7)$$

Hohenberg-Kohn teoremi, DFT için teorik bir temel sunmasına rağmen, çok cisimli elektronik sorunlara basit bir çözüm sağlayamamaktadır. Sorunun çözümü Kohn ve Sham'ın çalışmasıyla sağlanmaktadır (Kohn & Sham, 1965).

Denklem 3.8 Kohn-Sham (KS) Elektron yoğunluğunun evrensel fonksiyoneli $F[n(\mathbf{r})]$, H-K teoremi ile gösterilir, ancak kesin formu bilinmemektedir ve yaklaşık olarak hesaplanması gerekir. Kohn-Sham tek parçacık potansiyeli, 1965'te Kohn ve Sham tarafından geliştirilen bir yaklaşımdır (Kohn & Sham, 1965); gerçek etkileşim potansiyeline sahip tamamen etkileşimli çok elektronlu sistemi, elektronların bir etki potansiyeli $V_{etkin}[n(\mathbf{r})]$ içinde hareket ettiği, etkileşime girmeyen hayali gaz parçacıkları sistemine dönüştürür. Bu yaklaşım, çok elektronlu problemi bir dizi tek parçacık denkleme bölerek çözmeyi kolaylaştırır. Kohn ve Sham, temel durum parçacık yoğunluğunu ($n_0(\mathbf{r})$) oluşturmak için bir dizi diferansiyel denklem oluşturdu ve yoğunluk fonksiyonel terimi $F[n(\mathbf{r})]$ 'yi üç bileşene böldüler.

$$F[n(\mathbf{r})] = T[n(\mathbf{r})] + E_H[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad (3.8)$$

Burada $T[n(\mathbf{r})]$ terimi etkileşime girmeyen bir elektron sisteminin kinetik enerji fonksiyoneli ve $E_H[n(\mathbf{r})]$ terimi klasik elektron-elektron elektrostatik etkileşimini (Hartree enerjisi) temsil eder. Denklemdeki 3.8'deki son terim yani $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$, değiş tokuş-korelasyon enerjisi adı verilen enerjiye kalan tüm katkıları temsil eder. Bu üç katkı

arasında yalnızca Hartree enerji teriminin açıkça bilinen bir biçimi vardır. Hartree enerji fonksiyoneli şu şekilde verilir:

$$E_H[n(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3r d^3r' \quad (3.9)$$

Daha sonra Denklem 3.10 ile verilen toplam enerji fonksiyoneli aşağıdaki gibi olur.

$$E[n(\mathbf{r})] = T[n(\mathbf{r})] + E_H[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})] + \int n(\mathbf{r})V_{dış}(\mathbf{r})d^3r \quad (3.10)$$

Kohn-Sham yaklaşımının arkasındaki ana fikir, etkileşime girmeyen sistemin eşdeğer kinetik enerjisine ilave değişim-korelasyon enerjisi E_{xc} ile etkileşime giren elektronların kinetik enerjisini değiştirerek, etkileşim halindeki sisteminkine eşit olan etkileşime girmeyen sistemin temel durum elektronik yoğunluğunu oluşturmaktır. Sistem, Sistemin toplam elektron yük yoğunluğu $n(\mathbf{r})$, çeşitli elektronik yük yoğunluklarının bu şekilde eklenmesiyle belirlenir.

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{occ \alpha} n_{\alpha} r = \sum_{occ \alpha} \langle \psi_{\alpha}(\mathbf{r}) | \psi_{\alpha}(\mathbf{r}) \rangle = \sum_{occ \alpha} |\psi_{\alpha}(\mathbf{r})|^2 \quad (3.11)$$

Burada $\psi_{\alpha}(\mathbf{r})$, elektronun spin dahil kuantum sayılarını temsil eden etkileşime girmeyen elektron gazının tek parçacık dalga fonksiyonları anlamına gelir ve toplam, o anda işgal edilen tüm tek parçacık durumları üzerinden hesaplanır.

Ek olarak kinetik enerji $\psi_{\alpha}(\mathbf{r})$, yörünge setinden şu şekilde elde edilir:

$$T[n(\mathbf{r})] = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha} \langle \psi_{\alpha}(\mathbf{r}) | \nabla^2 | \psi_{\alpha}(\mathbf{r}) \rangle \quad (3.12)$$

Ortonormallik kriteri karşılanacak şekilde yoğunluğa göre toplam enerjii Denklem 3.13 en aza indirmek için varyasyon ilkesini kullanarak tek parçacıklı Kohn-Sham Denklem takımları elde ediyoruz.

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{etkin}[n(r)]\right)\psi_\alpha(r) = \varepsilon_\alpha\psi_\alpha(r) \quad (3.13)$$

Burada α , spin dahil elektronun kuantum sayılarını belirtir ve ψ_α ve ε_α , sırasıyla Kohn-Sham yörüngeleri ve özdeğerleridir. Denklem 3.13'teki Kohn-Sham etkin potansiyeli, $V_{etkin}[n(r)]$, elektronların çekirdekler ve diğer elektronlarla etkileşimini tanımlar ve şu şekilde verilir:

$$V_{etkin}[n(r)](r) = V_{dış}(r) + V_H[n(r)](r) + V_{xc}[n(r)](r) \quad (3.14)$$

Burada, Denklem 3.14 deki ilk terimde $V_{dış}(\mathbf{r})$, pozitif yüklü iyonların (çekirdek) potansiyelidir ve $V_{xc}[n(\mathbf{r})](\mathbf{r})$, bilinmeyen bir elektron yoğunluğunun fonksiyoneli olan değişim-korelasyon potansiyelini temsil eder. Denklem 3.15 deki ikinci terim ise Hartree potansiyeli olarak adlandırılır ve şu şekilde verilir:

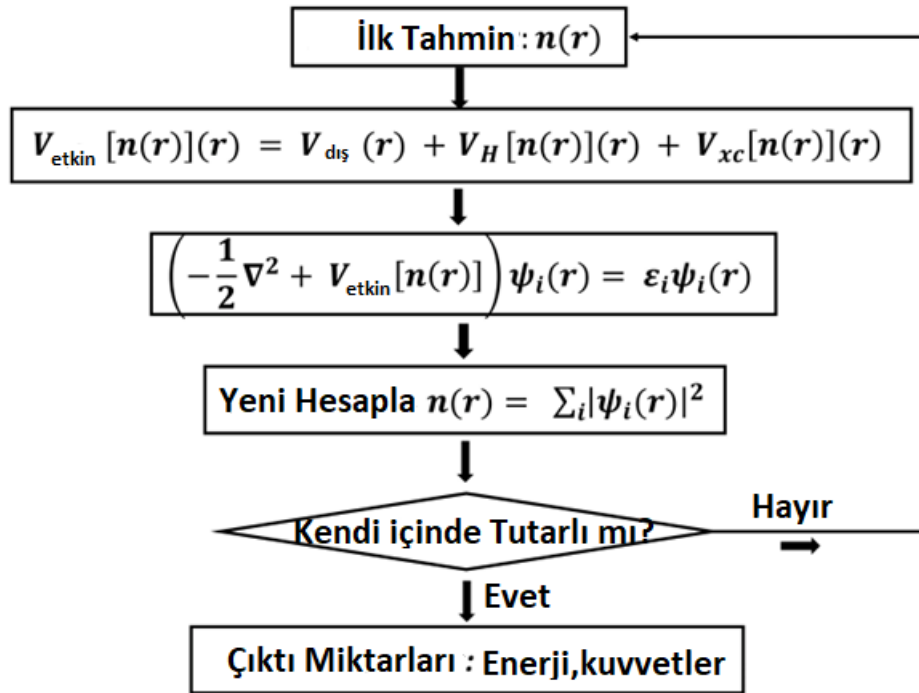
$$V_H[n(r)](r) = \int \frac{n(r')}{|r-r'|} d^3r' \quad (3.15)$$

Burada Hartree potansiyel terimi $V_H[n(\mathbf{r})]$ ortalama bir elektron yoğunluğuna $n(r) = \sum_{occ \alpha} |\psi_\alpha(\mathbf{r})|^2$ sahip Coulomb etkileşimini tanımlar. Elektron yoğunluğu Kohn-Sham potansiyelini $V_{etkin}[n(\mathbf{r})]$ etkilediğinden Denklem 3.13 ve 3.14 ile verilen Kohn-Sham denklemlerini, elektron yoğunluğu yakınsanana kadar sürekli olarak çözmek gerekir. $E_{xc}[n(r)]$ 'nin kesin biçimi bilinseydi, ortaya çıkan temel durum enerjisi ve yoğunluğu kesin olurdu. Durum böyle olmadığından $E_{xc}[n]$ 'ye yaklaşmamız gerekir. Şekil 3.1, Kohn-Sham denklemlerini çözmek için kullanılan kendi kendine tutarlılık

yaklaşımına genel bir bakış sunmaktadır. Öz-tutarlılık döngüsünün adımları aşağıdaki gibidir:

1. Elektron yoğunluğuna ilişkin başlangıç tahmini $[n(\mathbf{r})]$ tanımlanır.
2. Tahmin edilen elektron yoğunluğuna dayalı olarak etkin Kohn-Sham potansiyeli $V_{etkin}[n(\mathbf{r})]$ hesaplanır.
3. Denklem 3.13 ve 3.14 ile verilen Kohn-Sham denklemleri çözülerek Kohn-Sham dalga fonksiyonları $\psi_\alpha(\mathbf{r})$ elde edilir.
4. Yeni elektron yoğunluğu $[n(\mathbf{r})]$, Kohn-Sham dalga fonksiyonları kullanılarak hesaplanır. Hesaplanan elektronik yoğunluk sonraki adımlar için yeni elektron yoğunluğu olarak tekrar kullanılır. Bu prosedür elektron yoğunluğu yakınsanana kadar tekrar tekrar gerçekleştirilir.

Enerji, kuvvetler, gerilimler ve diğer özellikler, yakınsak elektronik yük yoğunluğu kullanılarak hesaplanır



Şekil 3.1. Kohn-Sham denklemlerini çözmek için kendi kendine tutarlılık döngüsü

3.6. Değiş Tokuş-Korelasyon Enerjisi Yaklaşımları

Hohenberg-Kohn-Sham yaklaşımı, çok cisimli sistem problemini çözülebilecek tek elektron problemine indirger. Sorunun tam olarak çözülebilmesi için değiş tokuş-

korelasyon enerjisinin ($E_{xc}[n(r)]$) verilmesi gerekmektedir. Ne yazık ki ($E_{xc}[n(r)]$)'nin tam ifadesinin ne olduğu bilinmiyor. Denklem 3.14'te sunulan değiş tokuş-korelasyon potansiyeline yönelik yaklaşımlar, yoğunluk fonksiyonel teorisinin temelini oluşturur. Değiş tokuş-korelasyon potansiyeli, değiş tokuş-korelasyon enerjisi $E_{xc}[n]$ 'nin fonksiyonel türevi olarak aşağıdaki şekilde tanımlanır:

$$V_{xc}[n(r)](r) = \frac{\delta E_{xc}[n(r)]}{\delta n(r)} = \varepsilon_{xc}[n(r)] + n(r) \frac{dE_{xc}[n(r)]}{dn(r)} \quad (3.16)$$

Değiş tokuş-korelasyon enerjisi çeşitli yollarla yaklaşık olarak belirlenebilir ve bu yaklaşımlar, bir malzemenin özelliklerine ilişkin hesaplamaların kesinliği ağısından çok önemlidir. Belirli özellikler ve materyaller için en uygun fonksiyonel, çeşitli fonksiyonellerden elde edilen teorik bulguların mevcut deneysel verilerle karşılaştırılması yoluyla bulunabilir. Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) ve genelleştirilmiş gradyant yaklaşımı (GGA), değiş tokuş-korelasyon enerjisi fonksiyoneli için sıklıkla kullanılan iki yaklaşımdır.

3.7. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı

Kohn-Sham denklemlerinde bilinmeyen değiş tokuş-korelasyon enerjisinden gelen katkıları tahmin etmek için en basit ve en popöler yöntemlerden biri, Kohn ve Sham tarafından geliştirilen yerel yoğunluk yaklaşımıdır (LDA). Söz konusu sistemin yerel yoğunluğuna eşit yoğunluğa sahip homojen bir elektron gazı kullanan bu teknik, homojen olmayan bir sistemin değiş tokuş-korelasyon (x-c) enerji yoğunluğunun yerini alır. LDA yaklaşımındaki değiş tokuş-korelasyon enerjisi şu şekilde verilir:

$$E_{xc}^{LDA}[n(r)] = \int n(r)\varepsilon_{xc}[n(r)]d^3(r) \quad (3.17)$$

Burada, $\varepsilon_{xc}[n(r)]$, tekdüze bir yoğunlukta ($[n(r)]$), elektron gazı başına değiş tokuş-korelasyon enerjisini veren bir değiş tokuş-korelasyon fonksiyonudur. Elektronik yoğunluk $[n(r)]$ yavaşça değiştiğinde, bu yaklaşım doğru cevabı verir, ancak yoğunluklar hızlı bir şekilde değiştiğinde yanlışlıklar beklenmelidir (Sholl & Steckel, 2022). Yoğunluk

fonksiyoneli teorisinde LDA yaklaşımı, kullanım kolaylığı ve iyi doğruluğu nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır.

Değiş tokuş-korelasyon fonksiyoneli $\varepsilon_{xc}[n(r)]$ için analitik hesaplamalar mümkün değildir. Bu tekdüze elektron gazının korelasyon kısmı $\varepsilon_c[n(r)]$, son derece hassas sayısal kuantum Monte-Carlo simülasyonlarına uyarlanırken, değişim kısmı $\varepsilon_x[n(r)]$, kesin olarak bilinmektedir. LDA değiş tokuş-korelasyonu fonksiyonel $\varepsilon_{xc}[n(r)]$ 'nin çeşitli parametreleri vardır. Bu parametrelerden en sık kullanılan ikisi Perdew ve Wang (PW) (Perdew & Wang, 1992) ve Perdew ve Zunger'in (PZ) dir (Perdew & Zunger, 1981). Bu parametreler Ceperley ve Alder'in kuantum Monte Carlo simülasyonları (CA) (Ceperley & Alder, 1980) kullanılarak oluşturulmuştur. Yavaş yavaş değişen elektron yoğunluklarına sahip sistemler için LDA yaklaşımı uygundur. LDA zaman zaman elektronik yük yoğunluğunun dağılımının tekdüze olmadığı sistemler için bağlanma enerjilerini fazla tahmin etme ve atomlar arası bağ uzunluklarını eksik tahmin etme eğilimindedir.

3.8. Genelleştirilmiş Gradyant Yaklaşımı

Elektron yoğunluğunun gradyantını işlevselliğe dahil ederek LDA yönteminin doğruluğu arttırılabilir. Genelleştirilmiş gradyant yaklaşımı (GGA), bu yöntemin adıdır ve şu şekilde sağlanır:

$$E_{xc}^{GGA}[n(r)] = \int f[n(r)\nabla n(r)]d^3(r) \quad (3.18)$$

$f[n(r), \nabla n(r)]$ 'yi tanımlamak için çeşitli parametrelendirmeler vardır. Perdew, Burke ve Ernzerhof (PBE, PBEsol) (Perdew et al., 1996; Perdew et al., 2008) ile Perdew ve Wang (PW) (Perdew & Wang, 1992) tarafından geliştirilenler en sık kullanılan yaklaşımlardır. LDA tekniğinin bazı eksiklikleri GGA fonksiyonelleri tarafından giderilmiştir. Örneğin LDA tekniğiyle elde edilenlerle karşılaştırıldığında GGA yöntemiyle tahmin edilen bağlanma enerjileri ve atomlar arası bağ uzunlukları deneysel değerlere daha yakındır. Kuantum kimyası ve katı hal fiziğindeki hesaplamalar sıklıkla LDA ve GGA yaklaşım yöntemlerini kullanır.

3.9. Pseudopotansiyel Yaklaşımı

Herhangi bir atomun elektronları iki türe ayrılabilir: Çekirdek ve değerlik. Bir atomun çekirdeği ve iç atom kabuklarındaki (çekirdek elektronları) elektronlar Coulomb

kuvveti aracılığıyla birbirlerine kuvvetli bir şekilde çekildiklerinden, malzemenin özelliklerine katkıları minimum düzeydedir. Kimyasal bağda yalnızca değerlik elektronları yer aldığından, bu değerlik elektronları malzemenin pek çok özelliğinden sorumludurlar. Bu nedenle, sözde potansiyel formalizminin temel fikri, çekirdek elektronların etkilerinin yerine etkin bir potansiyel koymaktır.

Hamann, Schlüter ve Chiang tarafından ortaya atılan norm koruyucu psödopotansiyeller, Vanderbilt (Vanderbilt, 1990) tarafından oluşturulan ultra-yumuşak psödopotansiyeller ve Kleinman ve Bylander (Kleinman & Bylander, 1982) tarafından önerilen tamamen ayrılabilir pseudopotansiyeller en sık kullanılan pseudopotansiyel çeşitleridir.

Tüm elektronlu atomik sistem çözümü, pseudopotansiyellerin çoğunu verir. Kohn-Sham denklemlerinin radyal kısmını kendi içinde tutarlı bir şekilde çözerek, yoğunluk fonksiyonel teorisi dahilinde küresel bir tarama yaklaşımı kullanarak pseudopotansiyel bileşenler üretebiliriz:

$$\left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{etkin}[n(r)]\right) R_{nl}(r) = \varepsilon_{nl} R_{nl}(r) \quad (3.19)$$

Burada $V_{etkin}[n(r)]$ kendi kendine tutarlı bir elektron potansiyelidir, $R_{nl}(r)$ radyal dalga fonksiyonlarıdır, $n(r)$ dolu durumlar için elektronik yük yoğunluklarının toplamı ile hesaplanan radyal yük yoğunluğudur. Kendi kendine tutarlı bir elektron potansiyeli $V_{etkin}[n(r)]$ şu şekilde verilir:

$$V_{etkin}[n(r)] = -\frac{Z}{r} + V_H[n(r)] + V_{xc}[n(r)] \quad (3.20)$$

Pseudopotansiyeller bir dizi temel gereksinimi karşılayacak şekilde tasarlanmıştır. Aşağıda bunların bir özetini bulabilirsiniz:

Seçilen kesme yarıçapı (r_c) dışındaki radyal sözde dalga fonksiyonları, karşılık gelen (belirli bir açısız momentumu için) tüm elektron dalga fonksiyonlarına eşit olmalıdır. Bu ilk gerekliliktir.

$$R_l^{pseudo}(r) = R_{nl}^{all-e}(r) \quad r > r_c \quad (3.21)$$

Her sözde dalga fonksiyonunun öz değerleri, karşılık gelen tüm elektron dalga fonksiyonlarının öz değerlerine eşit olmalıdır;

$$\varepsilon_l^{pseudo} = \varepsilon_{nl}^{all-e} \quad (3.22)$$

Her bir sözde dalga fonksiyonunun birinci ve ikinci türevleri, kesme yarıçapındaki r_c 'deki karşılık gelen tüm elektron dalga fonksiyonlarınınkilerle eşleşmelidir.

Sahte ve tüm elektron dalga fonksiyonları için r_c 'nin içerdiği toplam yükler aynı olmalıdır.

$$\int_0^{r_c} |R_l^{(pseudo)}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |R_{nl}^{(all-e)}|^2 r^2 dr \quad (3.23)$$

Son olarak değerlik radyal sözde dalga fonksiyonlarının kesme yarıçapı (r_c) içinde hiçbir düğüm mevcut değildir.

3.10. Hartree-Fock Yaklaşımı

Hartree 1928'de elektronun, elektronların ve çekirdeğin potansiyelleri arasındaki ortalama olan bir potansiyelden etkilendiğini öne sürdü (Hartree, 1928). Bu potansiyeli Schrödinger denklemini çözmek için kullanmak üzere Hartree, bir sistemin dalga fonksiyonunun bireysel $\phi(i)$ parçacıklarının dalga fonksiyonlarının çarpımı olduğunu varsaydı.

$$\Psi(1, \dots, N) = \phi_1(1)\phi_2(2) \dots \phi_N(N) \quad (2.25)$$

Burada $\phi(i)$, elektron sayısı (i)'nin konumuna ve dönüşüne bağlıdır. Fermiyonlar da elektronlar gibi yarı integral bir dönüşü sahiptir. Pauli dışarlama ilkesine uygun olarak, bu parçacıkların dalga fonksiyonu, iki elektronun aynı kuantum sayısına sahip olmamasını sağlamalıdır. Ancak elektron-elektron etkileşimleri tanımlanmadığından Hartree dalga fonksiyonu antisimetriktir. Hartree-Fock, çok sayıda parçacık sisteminin

tam dalga fonksiyonunu yazmak için tek bir Slater determinantı kullandı ve böylece iki elektron yer değiştirdiğinde dalga fonksiyonunun işaretleri değiştirmesine izin verdi:

$$\Psi(1, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) & \dots & \phi_1(N) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) & \dots & \phi_2(N) \\ \dots & \dots & \ddots & \dots \\ \phi_N(1) & \phi_N(2) & \dots & \phi_N(N) \end{vmatrix} \quad (2.26)$$

Burada alt simge öz durumu belirtir ve parantez içindeki sayı elektronun atom numarasını temsil eder. Denklem 2.26, herhangi iki elektronun yerini değiştirmenin dalga fonksiyonunun işaretini değiştireceğini göstererek Pauli dışarlama ilkesini karşılamaktadır. Eğer iki elektron aynı kuantum durumundaysa dalga fonksiyonu sıfıra çöker. Hartree çözümü, temel durum enerjisini en aza indirebilecek ve gerçek enerjiye en iyi yaklaşımı sağlayabilecek bir değişim terimini hesaba katmadığı için, Hartree-Fock dalga fonksiyonu bu terimi içerir. Bir elektron $\phi_i(r)$ 'nin Hartree-Fock dalga fonksiyonu şu şekilde sağlanır:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{etkin} \right) (r) \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (2.27)$$

Burada V_{etkin} sırasıyla elektron-elektron (V_{ee}), elektron-iyon (V_{eN}) ve değişim (V_x) potansiyellerinden oluşan etkin potansiyeldir.

$$V_{ee}(r) = -\frac{Z_e^2}{|r|} \quad (2.28)$$

$$V_{eN}(r) = e^2 \sum_{i \neq j} \int \frac{|\phi_j(r_2)|}{|r_1 - r_2|} dr_2 \quad (2.29)$$

$$V_{eN}(r) = -e^2 \sum_{j,i \neq j} \int \frac{\phi_j(r_2) \phi_i(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_2 \quad (2.30)$$

Atomlar ve moleküller Hartree-Fock yaklaşımından yararlanabilir. Ancak çok fazla hesaplama gücü gerektirir ve çok fazla elektrona sahip maddelerle uğraşırken hatalı sonuçlar üretir.

3.11. Temel Setler

Seçilen temel setin hem hesaplama çıktısının doğruluğu hem de hesaplama maliyeti üzerinde önemli bir etkisi vardır. Kohn-Sham denklemlerini çözmek için elektronik dalga fonksiyonlarının hesaplama açısından pratik bir şekilde temsil edilmesi gerekir. Kohn-Sham yörüngeleri, sınırlı bir ızgarada olduğundan daha etkili bir şekilde temel işlevler olarak temsil edilir. Bu nedenle, Kohn-Sham elektronik dalga fonksiyonlarını iyi bilinen fonksiyonların temel kümeleri (veya yörünge kümeleri) cinsinden genişleterek bunları tanımlayabiliriz. Tek elektron dalga fonksiyonu şu şekilde yazılabilir:

$$\psi(r) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \phi_n \quad (3.24)$$

Burada ϕ_n tam bir fonksiyonlar kümesinin üyeleridir. Bu genişleme, tam bir fonksiyon seti durumunda sistemin elektronik dalga fonksiyonunu tam olarak tasvir edecektir. Denklem 3.24'teki toplam, pratik hesaplamalarda sonlu sayıda temel fonksiyon üzerinden alınır. Sonuç olarak temel set yetersizdir ve genişlemenin işlev sayısının dikkatli bir şekilde yönetilmesini gerektirir. Hesaplamalar için temel setin büyüklüğü çok önemlidir. Daha büyük temel kümeler daha kesin bulgular üretir ancak aynı zamanda daha yüksek hesaplama harcamalarına neden olur.

3.12. Kuantum Espresso Paketi

Quantum espresso, elektronik yapı hesaplamaları için Genel Kamu Lisansı koşulları altında açık kaynaklı bir pakettir. Yoğunluk fonksiyonel teorisi ve yaklaşımlarının tümü, kuantum mekaniksel sistemlerin hesaplanmasını sağlayan bu programda uygulanmaktadır. Bu nedenle kuantum kimyası ölçümlerinin ana aracı olan kristal yapı ve yüzey yapısı hesaplamaları için oldukça pratiktir. Quantum espresso paketi çoğunlukla Fortran 95, C++ ve Fortran 77'de yazılmıştır. Paralleleştirme aynı zamanda

hesaplama maliyetini önemli ölçüde azaltan MPI (mesaj aktarma arayüzü) kütüphaneleri ile de mümkündür.

Gianozzi ve ark. (Giannozzi et al., 2009) kodda birçok farklı kavramı uyguladı. Bu yararlı uygulamalar, Kohn Sham yörüngelerinin temel durum enerji hesaplaması, değişim korelasyon potansiyelleri için psödopotansiyel yaklaşımlar, süper hücre yaklaşımı, yapısal optimizasyon şemaları, ab initio moleküler dinamik şemaları, manyetik sistemlerin hesaplanması, yoğunluk fonksiyonel pertürbasyon teorisi hesaplamaları vb.'dir. İçinde farklı hesaplama türlerine ayrılmış birkaç farklı kod vardır. Bu kodlara PWscf, CP, PHonon, Atomic, PWcond, GIPAW, XSPECTRA, Wannier90, PostProc, PWggui adı verilmektedir.

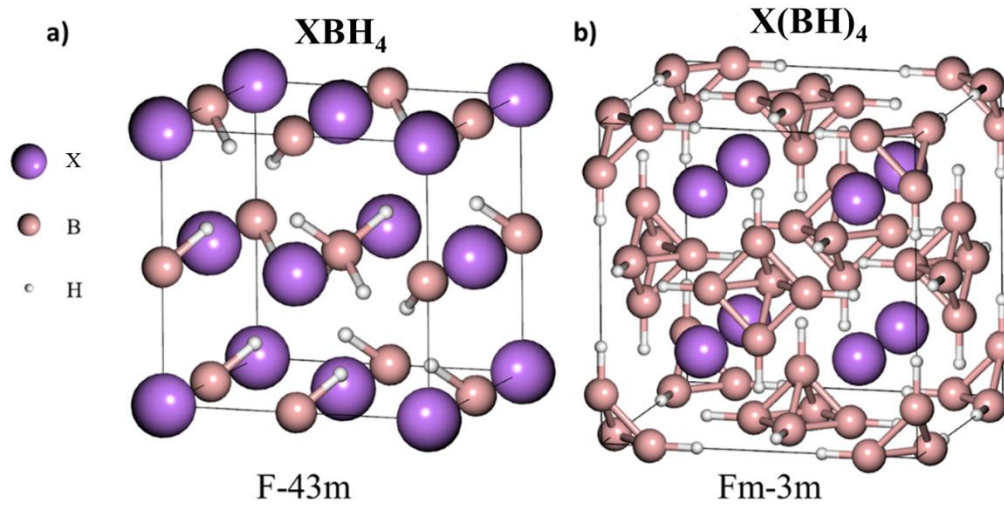
Giriş dosyasında kontrol, sistem ve elektron olmak üzere üç isim listesi bulunmalıdır. Kontrol, hesaplamaların akışını göstermeli, sistem isim listesi ise sistemin yapısal ve elektronik özelliklerini tanımlamalıdır. Elektron isim listesi ise kendi kendine tutarlı çözümler için hangi algoritmaların kullanılacağını gösterir. Diğer zorunlu alanlar ise atom türleri, atom konumları ve k-noktaları olarak adlandırılan son üç başlıkta gösterilen giriş kartlarıdır. Atomik türler, atom türlerinin hangi tipinin ve psödopotansiyelin kullanıldığını tanımlar. Atomik konumlar kristal örgü yapısını oluşturur ve karşılıklı uzayda brilloin bölgesinin entegrasyonu için k noktaları kısmı kullanılır. Bu giriş dosyasını çalıştırmak için pw.x < giriş dosyası > çıkış dosyası yazılmalıdır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında, hesaplamalar Quantum Espresso paketindeki kodlar yardımıyla ilk prensip düzlem dalga pseudo-potansiyel yöntemi kullanılarak yapıldı (Giannozzi et al., 2009; Iyigör et al., 2022). Çekirdek, değerlik elektronları ve çekirdek elektronları arasındaki etkileşimi hesaplamak için ultra-soft pseudo-potansiyeller kullanıldı. Elektronik değişim korelasyon potansiyelleri, Perdew, Burke ve Ernzerhof (PBE) tarafından parametrelendirilen genelleştirilmiş eğim yaklaşımı (GGA) kullanılarak işlendi (Perdew et al., 1996). Dalga fonksiyonları ve yük yoğunluğu için kesme değerleri sırasıyla 40 Ry ve 400 Ry olarak değerlendirildi. Brillouin bölgesi entegrasyonları Monkhorst-Pack $12 \times 12 \times 12$ k-noktaları kullanılarak gerçekleştirildi. Fermi yüzeyine kadar entegrasyon için $\sigma = 0.01$ Ry smearing parametresi ile Methfessel-Paxton smearing tekniği (Methfessel & Paxton, 1989) kullanılarak gerçekleştirildi. Elastik özellikler, quantum-espresso paket programında yer alan thermo-pw programı yardımıyla stress-strain yöntemi kullanılarak hesaplandı.

4.1. Yapısal ve Mekanik Özellikler

Şekil 4.1'de gösterildiği gibi XBH_4 ve $X(BH)_3$ ($X = Li, Na$) sırasıyla $F\bar{4}3m$ ve $Fm\bar{3}m$ uzay gruplarında kübik fazda kristalleşir. Kristal yapısı Şekil 4.1'deki gibi oluşturulan malzemelerin farklı örgü sabiti değerlerine göre toplam enerjileri elde edildi. Toplam enerjinin minimum olduğu örgü sabiti değeri denge durumu örgü sabiti olarak belirlendi.



Şekil 4.1. XBH_4 ve $X(BH)_3$ 'ün temsili kristal yapıları.

Tablo 4.1, malzemeler için hesaplanan örgü sabitleri ve oluşum enerjileri ile ilgili bilgileri içermektedir. Mevcut veriler ile örgü sabitleri uyumludur. Her iki kristal simetrisinde bulunan *Li-B-H* ve *Na-B-H* sistemlerinden oluşturulan yapılardaki malzemeler negatif oluşum enerjilerine sahiptir, bu da onların sentezlenebilirliğini ve termodinamik kararlılığını göstermektedir. Ayrıca Tablo 4.1’de hesaplanan elastik sabitlerinin değerleri de verildi. Elastik sabitler, malzemelerin dış kuvvetlere karşı mukavemeti hakkında bilgi veren Bulk, Kayma ve Young modüllerini içerir. Ek olarak, mekanik kararlılığın, atom bağlantıları ve etkileşimleri hakkında daha fazla şey öğrenmemize yardımcı olabilir. Otuz altı tane olduğu bilinen elastik sabitleri (C_{ij}) simetriden dolayı kübik bir yapıda C_{11} , C_{12} ve C_{44} olmak üzere birbirinden bağımsız üçe tane olmaktadır. Elde edilen elastik sabitler Tablo 4.1.’de görüldüğü gibi tüm malzemeler için pozitif değer almaktadır.

Tablo 4.1. XBH_4 ve $X(BH)_3$ 'ün hesaplanan örgü sabitleri (a, Å), Oluşum enerjileri (ΔH_f , eV/atom), elastik sabitleri (C_{11} , C_{12} , C_{44} , GPa).

Malzemeler	Referanslar	Uzay grubu	a (Å)	ΔH_f	C_{11}	C_{12}	C_{44}
<i>LiBH₄</i>	Bu çalışma	$F\bar{4}3m$	5.728	-0.268	44.75	23.87	26.50
	(Tekin et al., 2010a)	$F\bar{4}3m$	5.741				
<i>Li(BH)₃</i>	Bu çalışma	$Fm\bar{3}m$	7.920	-0.187	54.10	9.59	16.30
<i>NaBH₄</i>	Bu çalışma	$F\bar{4}3m$	6.128	-0.302	45.55	15.59	14.28
<i>Na(BH)₃</i>	Bu çalışma	$Fm\bar{3}m$	8.285	-0.229	48.77	7.29	19.55

Malzemelerin mekanik kararlılıklarını değerlendirmek için kullanılan ve kübik bir sistem için Born kararlılık kriteri olarak bilinen iki denklem vardır (Reshak et al., 2011);

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

Bulk modülü ayrıca;

$$C_{12} < B < C_{11} \quad (4.2)$$

Denklem 1 ve 2'ye dayanarak *LiBH₄*, *Li(BH)₃*, *NaBH₄* ve *Na(BH)₃*'ün mekanik olarak kararlı malzemeler olduğu tahmin edilebilir, çünkü her iki malzeme de Born kararlılık kriterlerine uymaktadır. Elastik sabitlerin, tek yönlü sıkıştırmayı (x eksen boyunca) gösteren C_{11} gibi malzeme mukavemeti hakkında bilgi verebileceği söylenmektedir (Benlamari et al., 2018). Tablo 4.1'deki elastik sabit değerlerine göre tüm malzemeler için de C_{11} değerleri C_{44} değerlerinden yüksek olduğundan tüm malzemelerin

de tek yönlü basınca karşı kayma deformasyonuna göre daha fazla direnç göstereceği öngörülebilir. Ayrıca C_{11} , $F\bar{4}3m$ için $Fm\bar{3}m$ 'den daha düşüktür, bu da $F\bar{4}3m$ 'nin tek yönlü sıkıştırmaya karşı $Fm\bar{3}m$ 'e göre daha zayıf direnç göstereceğini gösterir (Al, 2019b).

Elde edilen elastik sabitler daha sonra malzemelerin temel ve mekanik mukavemetinin anlaşılmasını sağlayan çeşitli parametrelerin hesaplanması için kullanılır. Hesaplanan parametreler Tablo 4.2'de sunulmuştur. Hesaplamaların detayları (Al, 2019b)'te bulunabilir. Hesaplanan ilk parametre, malzemelerin dış basınç altında şekil değişikliğine tepkisini tanımlayan Bulk modülüdür. Bu nedenle bu değer, atomların bağlanma veya kohezyon enerjilerinden dolayı ortalama bağ kuvvetini tahmin etmek için kullanılabilir. Daha yüksek Bulk modülü, şekil değişikliğine karşı daha yüksek direnci gösterir (Li et al., 2019). $LiBH_4$ Tablo 4.2'de verildiği gibi diğerlerinden daha yüksek Bulk modülü değerine sahiptir, dolayısıyla $LiBH_4$ diğerlerine kıyasla şekil değişikliğine karşı daha yüksek direnç gösterecektir. Kayma modülü (G), kayma gerilimi ve gerininin oranı olarak tanımlanır. Kayma modülünün daha büyük değeri, atomlar arasında daha fazla yönlü bağ anlamına gelir. $LiBH_4$ ve $Li(BH)_3$ malzemelerinin kayma modüllerinin birbirine benzer olması, her iki malzemenin de kayma deformasyonuna benzer tepki vereceğini göstermektedir. $Na(BH)_3$ malzemesinin kayma modülü diğer malzemelerin kayma modülü değerlerinden daha büyüktür. Dolayısıyla $Na(BH)_3$ malzemesinin diğer malzemelere göre daha fazla yönlü bağ içerdiğini göstermektedir.

Tablo 4.2. $LiBH_4$ ve $Li(BH)_3$ 'ün hesaplanan Bulk modülü (B, GPa), Kayma modülü G (GPa), G/B ve B/G oranları, Poisson oranları (σ) ve Young modülü E (GPa).

Malzemeler	B	G	G/B	B/G	σ	E
$LiBH_4$	30.83	18.24	0.59	1.69	0.25	45.64
$Li(BH)_3$	24.43	18.47	0.75	1.32	0.20	44.25
$NaBH_4$	25.58	14.56	0.57	1.76	0.26	36.70
$Na(BH)_3$	21.12	20.01	0.95	1.06	0.14	45.63

Bulk modülü ile kayma modülü arasındaki oran Pugh (Pugh, 1954) tarafından önerilmiştir. Pugh kriterlerine göre malzemelerin sünek veya kırılğan davranışını tahmin etmek mümkündür. B/G oranı 1.75'in üzerinde olan malzeme sünek, B/G oranı 1.75'in altında olan malzeme ise kırılğan olarak kabul edilmektedir. Buna dayanarak $LiBH_4$, $Li(BH)_3$ ve $Na(BH)_3$ 'ün kırılğan malzemeler, $NaBH_4$ 'ün ise sünek malzeme olduğu

söylenbilir, bu da kırılğan doğaya sahip olan malzemelerin taşınması veya taşınması sırasında ekstra dikkatli olunması gerektiği anlamına gelir. Ayrıca Cauchy basıncı C_p , malzemelerin kırılğanlığını ve açısal özelliklerini tahmin etmek için kullanılabilir. C_p 'nin negatif olması, açısal karakterli yönlü bağlanma ile birlikte kırılğan davranışı, C_p 'nin pozitif olması ise sünek davranışı ve metalik doğayı gösterir (Miao et al., 2011). Tüm malzemelerin hesaplanan Cauchy basınçları Tablo 4.3.'de sunulmuştur, bu da $NaBH_4$ haricinde diğer malzemelerin kırılğanlığını gösterir. Bu sonuç B/G oranına uygundur.

Hesaplanan bir diğer kritik parametre Poisson oranıdır. Bu oran kaymaya karşı kristal stabilitesinin bir göstergesidir. Poisson oranı arttıkça esneklik daha iyi olur (Liu et al., 2017). σ değerinin yaklaşık 0.1 olması durumunda malzeme baskın kovalent özelliklere sahip olacak, yaklaşık 0.25 değeri ise malzeme baskın iyonik özelliklere sahip olacaktır (Bannikov et al., 2007). Ayrıca bir katının merkezi kuvveti için σ oranının üst ve alt limitleri 0.5 ve 0.25 olduğu söylenmiştir (Benlamari et al., 2018). $LiBH_4$, $Li(BH)_3$ ve $NaBH_4$ 'ün Poisson oranları 0.25 civarındadır; bu değer malzemelerin baskın iyonik özelliklere, $Na(BH)_3$ 'ün Poisson oranı ise 0.1 civarındadır; bu değer ise malzemenin baskın kovalent özelliklere sahip olduğu anlamına gelir.

Young Modülü (E), çekme geriliminin çekme gerilimine oranını olarak tanımlar. Malzemelerin sertliği Young modülü ile artar (Gencer et al., 2019). Tablo 4.2'de görüldüğü gibi $LiBH_4$, $Li(BH)_3$ $Na(BH)_3$ benzer Young modülü değerine sahiptir, bu da bu malzemelerin de benzer sertliğe sahip olduğu anlamına gelir. $NaBH_4$ 'ün ise Young modülü diğer malzemelerden biraz daha düşüktür. Bundan dolayı $NaBH_4$ 'ün diğerlerine göre yumuşak olduğu söylenebilir.

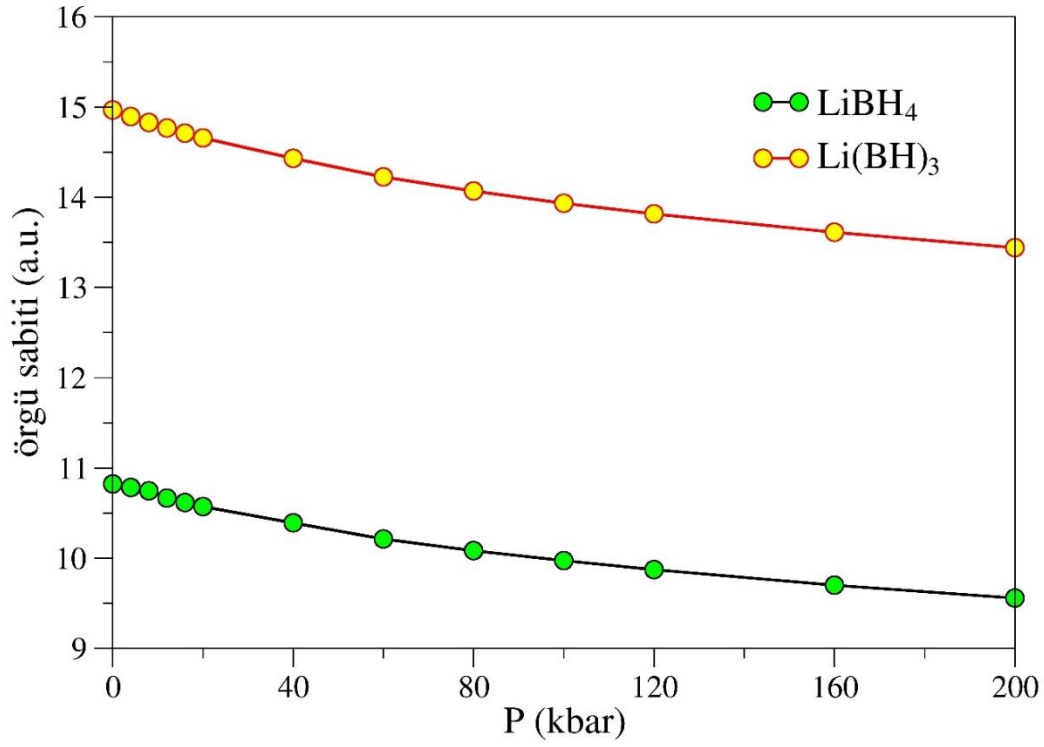
XBH_4 ve $X(BH)_3$ 'ün anizotropi faktörü, Vickers sertliği ve erime sıcaklıkları da elde edilmiş ve Tablo 4.3'te sunulmuştur. Malzemelerin anizotropisi, farklı düzlemlerdeki anizotropik termal genişleme katsayıları ve elastik anizotropi nedeniyle mikro çatlaklar gibi fiziksel özellikleri etkiler. Bundan dolayı, malzemenin dayanıklılığının tahmin edilmesine ve malzemenin farklı yönlerdeki yoğunluğunun ölçülmesine imkan sağladığından özellikle yüksek teknoloji uygulamaları için kritik öneme sahiptir (AL, 2019a; Miao et al., 2011). Bu nedenle tüm malzemelerin elastik anizotropisi elastik sabitler ($A = 2C_{44}/(C_{11}-C_{12})$) kullanılarak hesaplandı ve Tablo 4.3'te verildi. A değerinin 1 olması izotropik malzemeyi belirtir ve 1'den farklı herhangi bir sapma anizotropi anlamına gelir. Tablo 4.3'teki verilere göre tüm incelenen malzemeler anizotropik malzemelerdir. $LiBH_4$ 'ün anizotropi derecesi diğer malzemelere göre çok daha yüksektir.

Tablo 4.3. $LiBH_4$ ve $Li(BH)_3$ 'ün hesaplanan Cauchy Basınçları (CP, GPa), Vickers sertliği (Hv, GPa), Anizotropi faktörü (A) ve Erime sıcaklıkları (Tm, K).

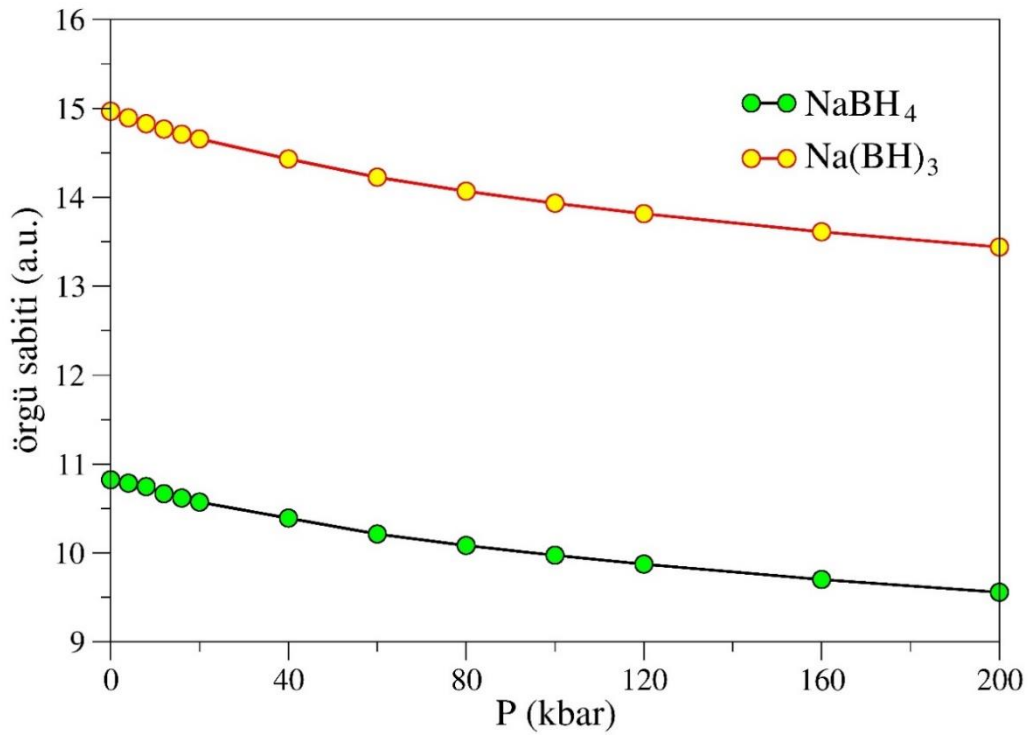
Malzeme	Cp (C ₁₂ -C ₄₄)	H _v ^G	H _v ^E	A	Tm
$LiBH_4$	-2.63	0.327	2.774	2.53	817.47
$Li(BH)_3$	-6.71	0.368	2.690	0.73	872.73
$NaBH_4$	1.31	0.323	2.231	0.95	822.20
$Na(BH)_3$	-12.26	0.641	2.774	0.94	841.23

Elastik sabitlerin hesaplanması, Vickers sertliği gibi bazı makroskobik özelliklerin tahmin edilmesini sağlar. Kayma ve Young modülü hesaplandıktan sonra bu parametrelerden yararlanılarak (Chen et al., 2015) Vickers sertliği hesaplanır. Sertliği 10 GPa'dan büyük olan malzemelerin sert malzeme olarak sınıflandırılabilirliği öne sürülmektedir (Özer, 2020). Vickers sertliği sonuçlarına göre tüm malzemelerin sertliğinin 10 GPa'dan düşük bulunması nedeniyle sert malzeme olarak sınıflandırılmayacağı görülmektedir. Elastik sabiti kullanılarak hesaplanabilen diğer önemli özellik ise erime sıcaklığıdır. Malzemelerin erime sıcaklıkları özellikle endüstriyel uygulamalarda önemlidir. Kübik bir yapı için erime sıcaklığı $T_m = 553 + 5.91C_{11}$ ilişkisi kullanılarak elde edilebilir (Chen et al., 2015). Hesaplanan erime sıcaklıkları Tablo 4.3'te verildi. Bu değerlere göre $LiBH_4$ en düşük erime sıcaklığına sahipken $Li(BH)_3$ ise en yüksek erime sıcaklığına sahiptir.

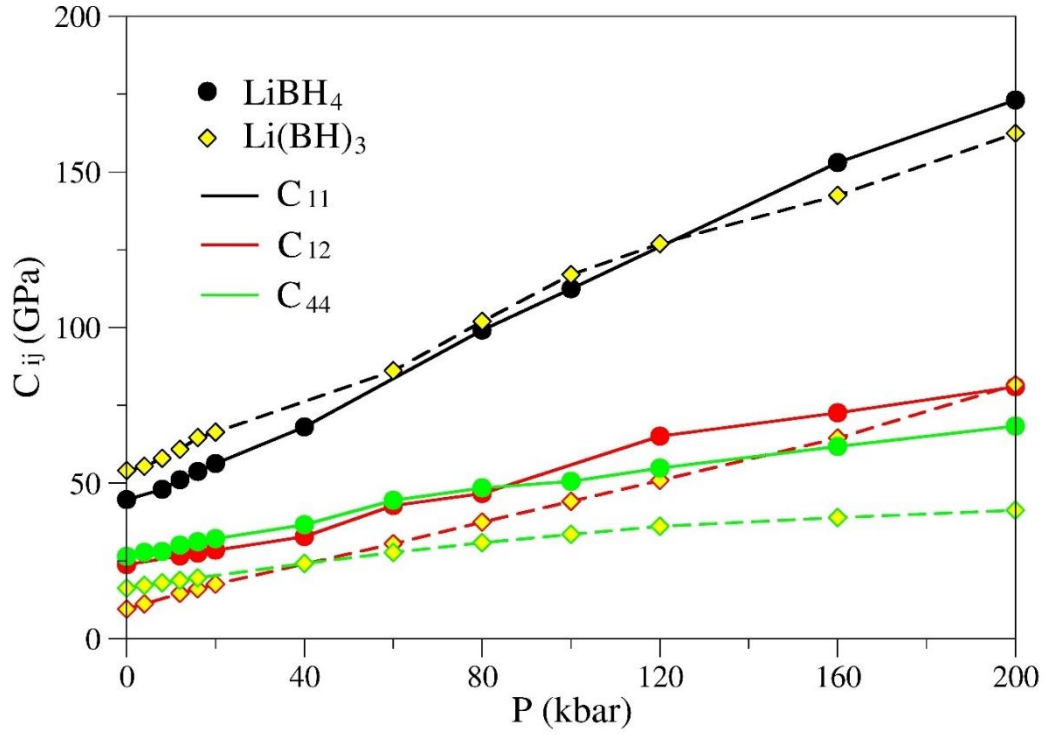
XBH_4 ve $X(BH)_3$ 'ün örgü sabiti, elastik sabitleri, Bulk, Kayma ve Young modülünün basınca bağımlılığı da 0 – 200 kbar aralığında incelenmiş ve Şekil 4.2 - 4.3 - 4.4 - 4.5 - 4.6 - 4.7 - 4.8 - 4.9 - 4.10 - 4.11'de sunulmuştur. Tüm malzemelerinin Bulk modülü, Young ve kayma modülü artan basınçla birlikte artması, malzemelerin sertliğini, şekil değişikliğine ve deformasyona karşı direncini gösterir (bkz. Şekil 4.6 - 4.7 - 4.8 - 4.9 - 4.10 - 4.11). Malzemelerin C_{11} değeri diğer elastik sabitlere göre basınçla daha fazla artış göstermektedir (bkz. Şekil 4.4 ve Şekil 4.5). Tüm malzemeler için de basınçla arttığı görülen C_{11} , x eksenini boyunca tek yönlü sıkıştırmayı temsil eder. Genel olarak C_{11} , yükseklikteki esneklik anlamına gelir ve uzunlamasına bir gerilim nedeniyle bir değişiklik meydana gelir. Bu durumda tüm malzemeler için yükseklik esnekliğinin şekil esnekliğinden daha fazla olduğu söylenebilir. Ayrıca, bu malzemelerin örgü sabiti değerlerinin beklenildiği gibi basınçla birlikte azalmakta olduğu Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'ten açıkça görülmektedir. Burada basınçla birlikte aynı uzay grubunda bulunan ve benzer simetrilere sahip Li ve Na tabanlı hidrür bileşiklerinin benzer davranış sergilediği bu sonuçlardan anlaşılmaktadır.



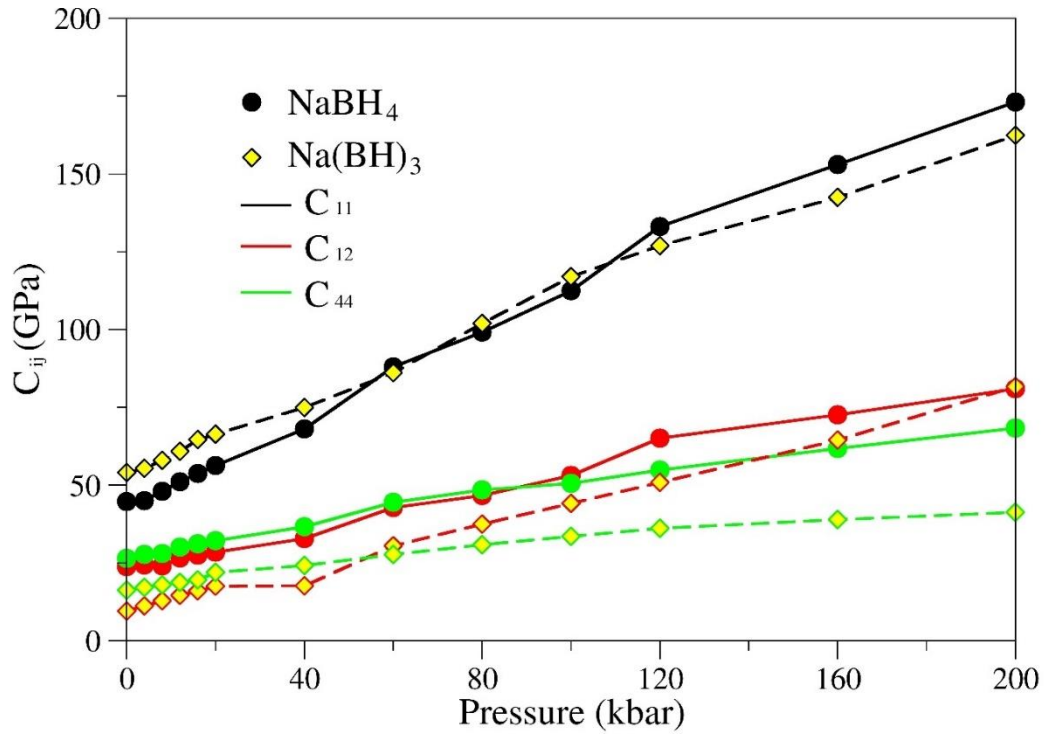
Şekil 4.2. $LiBH_4$ ve $Li(BH)_3$ 'ün örgü sabitinin basınca göre değişimi



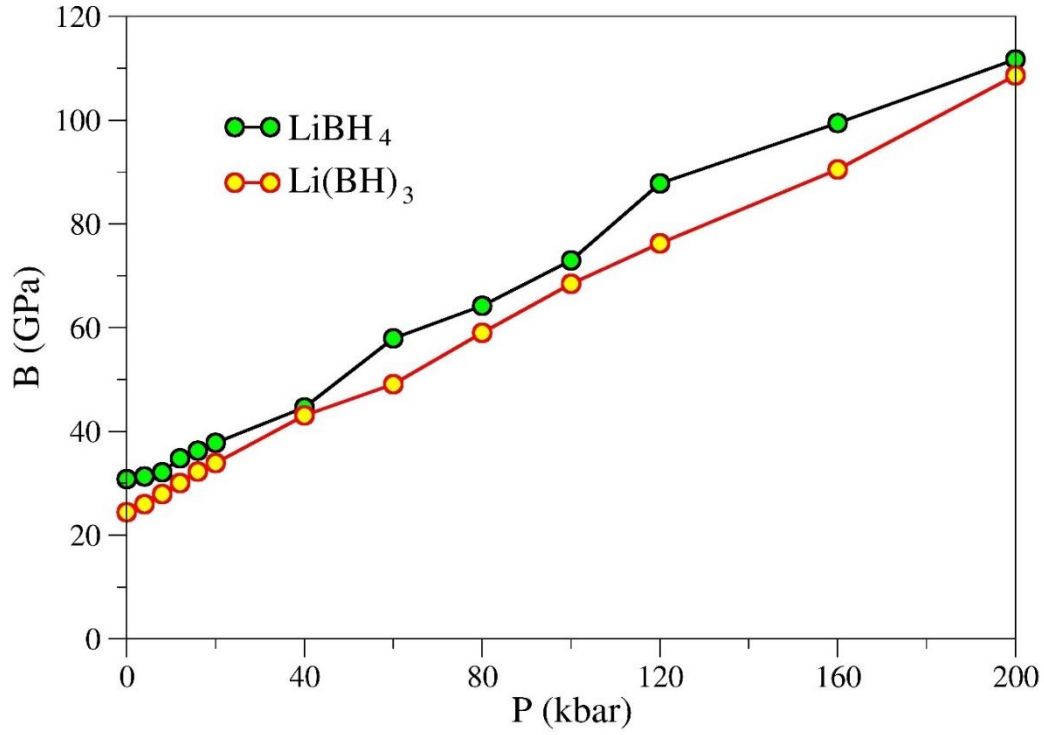
Şekil 4.3. $NaBH_4$ ve $Na(BH)_3$ 'ün örgü sabitinin basınca göre değişimi



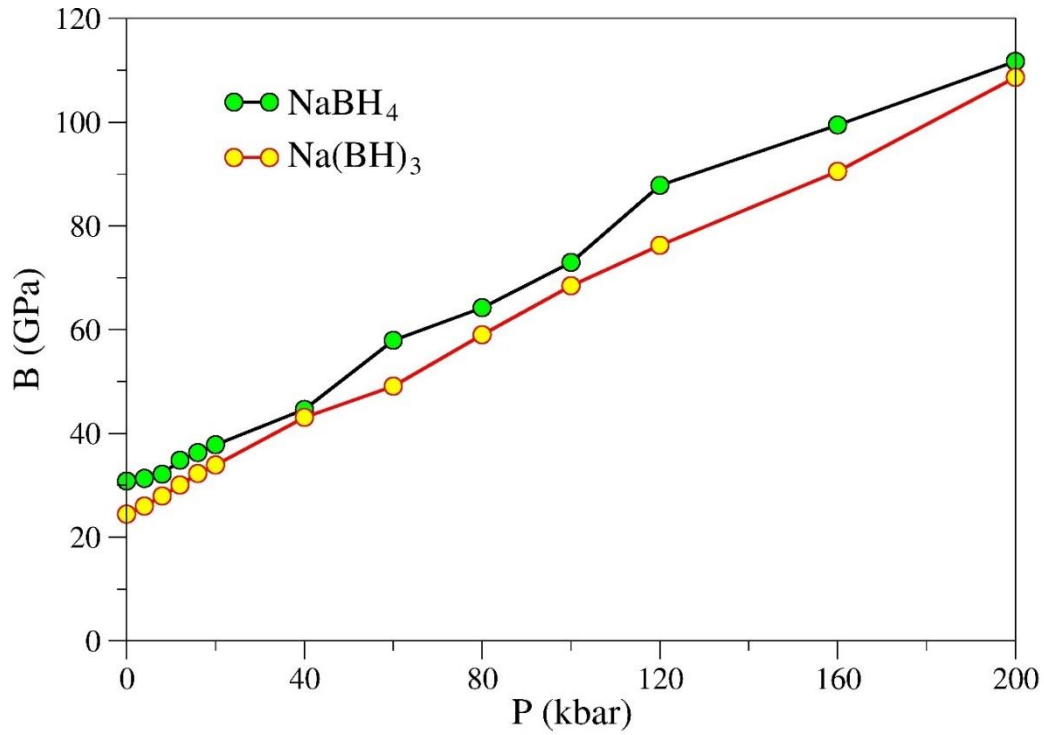
Şekil 4.4. LiBH_4 ve $\text{Li}(\text{BH})_3$ 'ün elastik sabitlerinin basınca göre değişimi



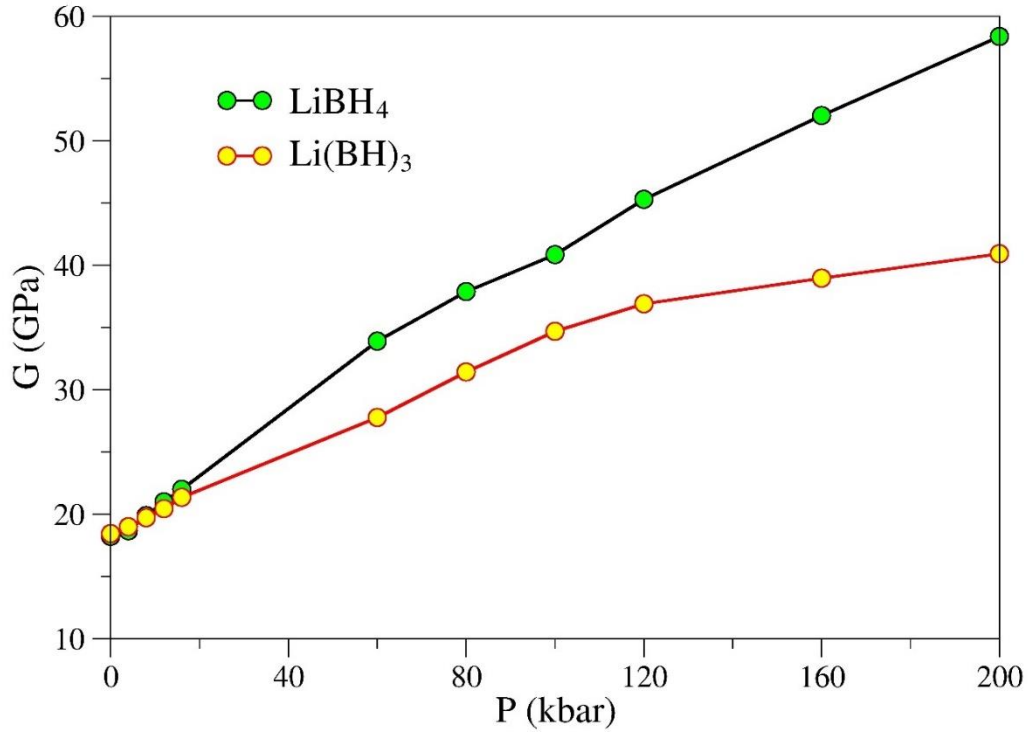
Şekil 4.5. NaBH_4 ve $\text{Na}(\text{BH})_3$ 'ün elastik sabitlerinin basınca göre değişimi



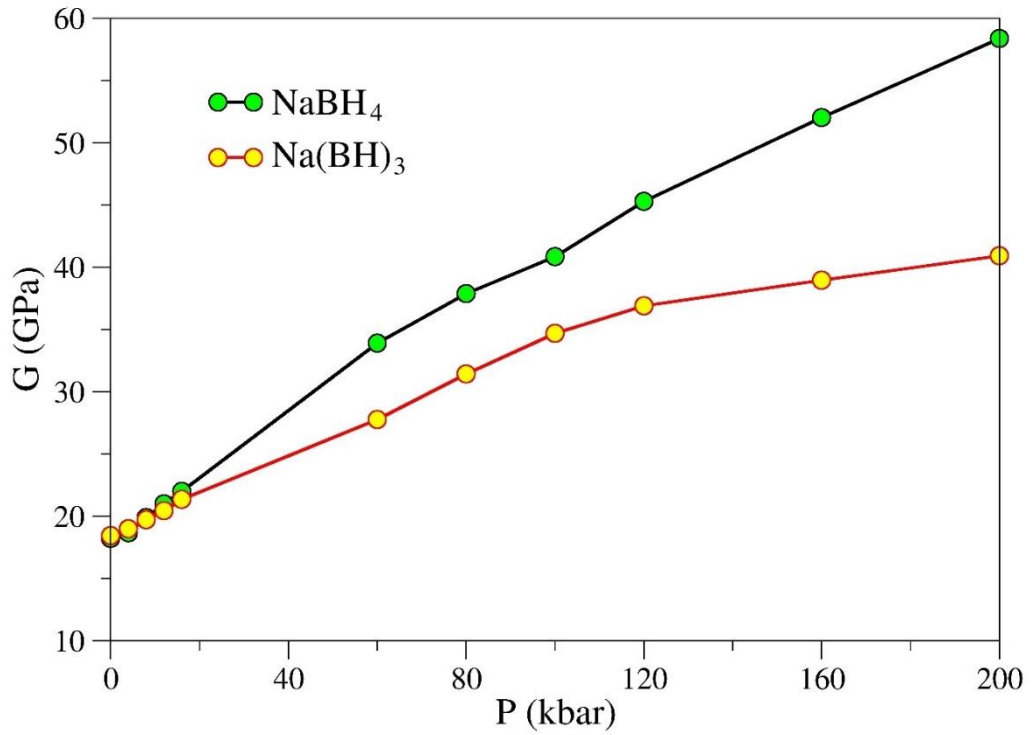
Şekil 4.6. $LiBH_4$ ve $Li(BH)_3$ 'ün Bulk modülünün basınca göre değişimi



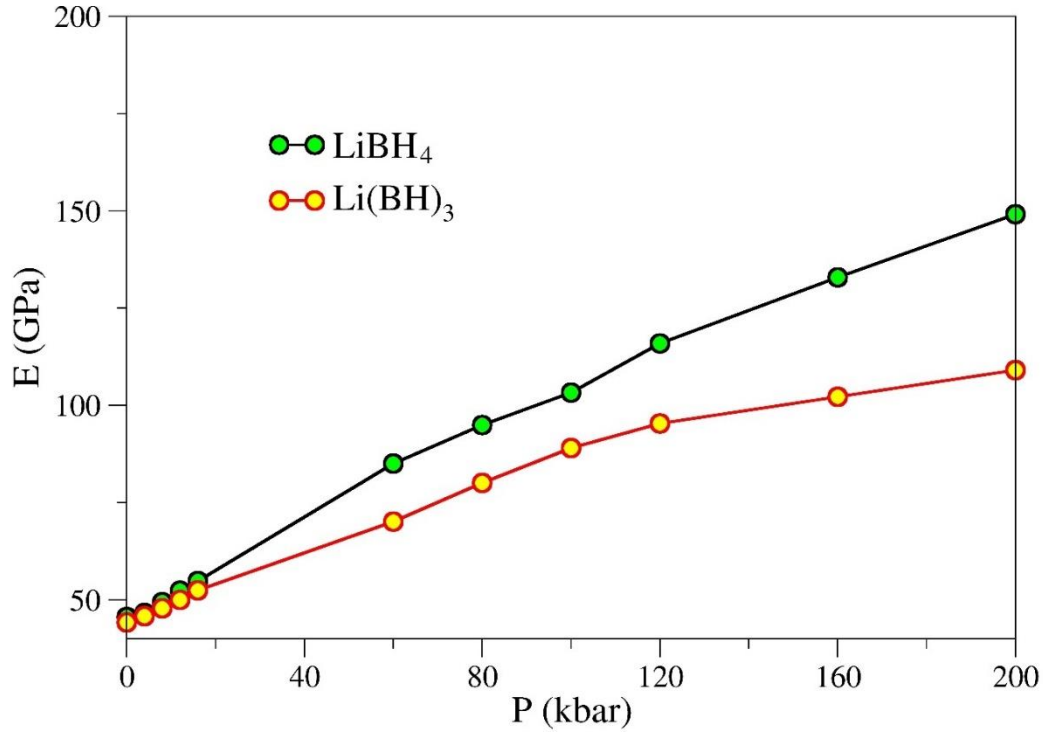
Şekil 4.7. $NaBH_4$ ve $Na(BH)_3$ 'ün Bulk modülünün basınca göre değişimi



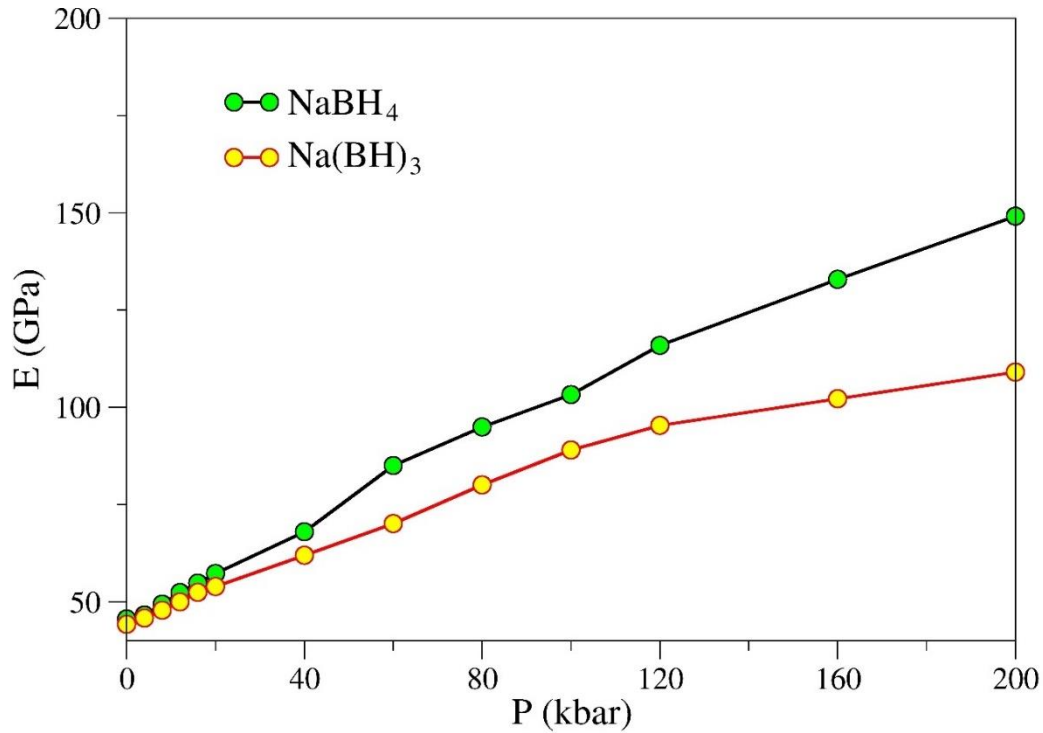
Şekil 4.8. LiBH_4 ve $\text{Li}(\text{BH})_3$ 'ün Kayma modülünün basınca göre değişimi



Şekil 4.9. NaBH_4 ve $\text{Na}(\text{BH})_3$ 'ün Kayma modülünün basınca göre değişimi



Şekil 4.10. LiH_4 ve $Li(BH)_3$ 'ün Young modülünün basınca göre değişimi

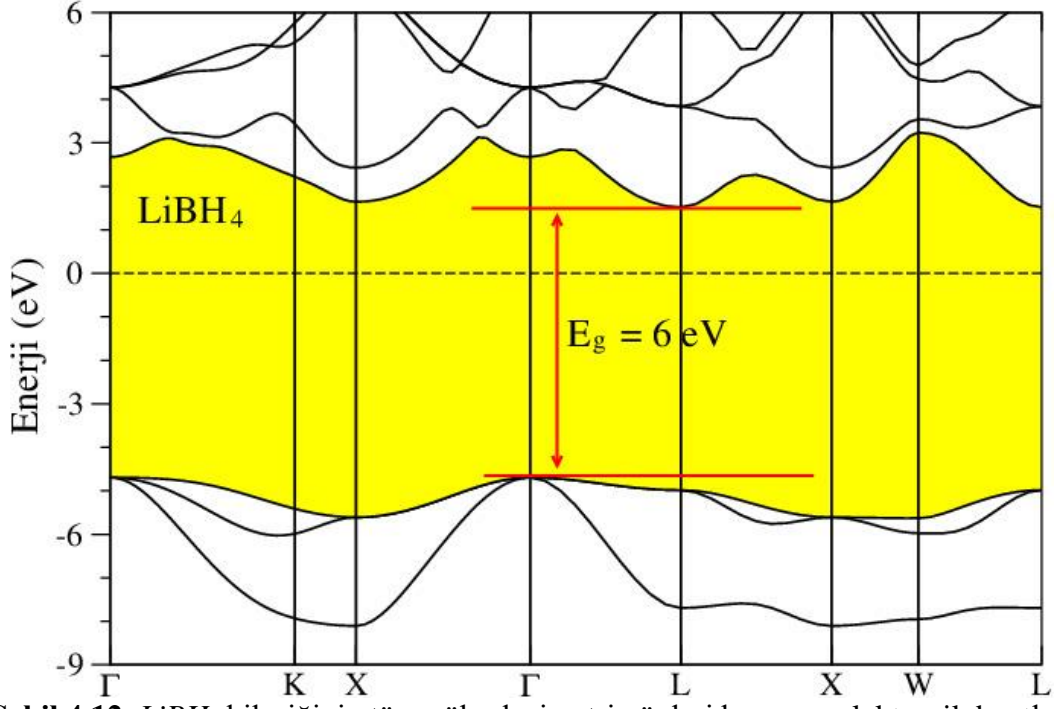


Şekil 4.11. NaH_4 ve $Na(BH)_3$ 'ün Young modülünün basınca göre değişimi

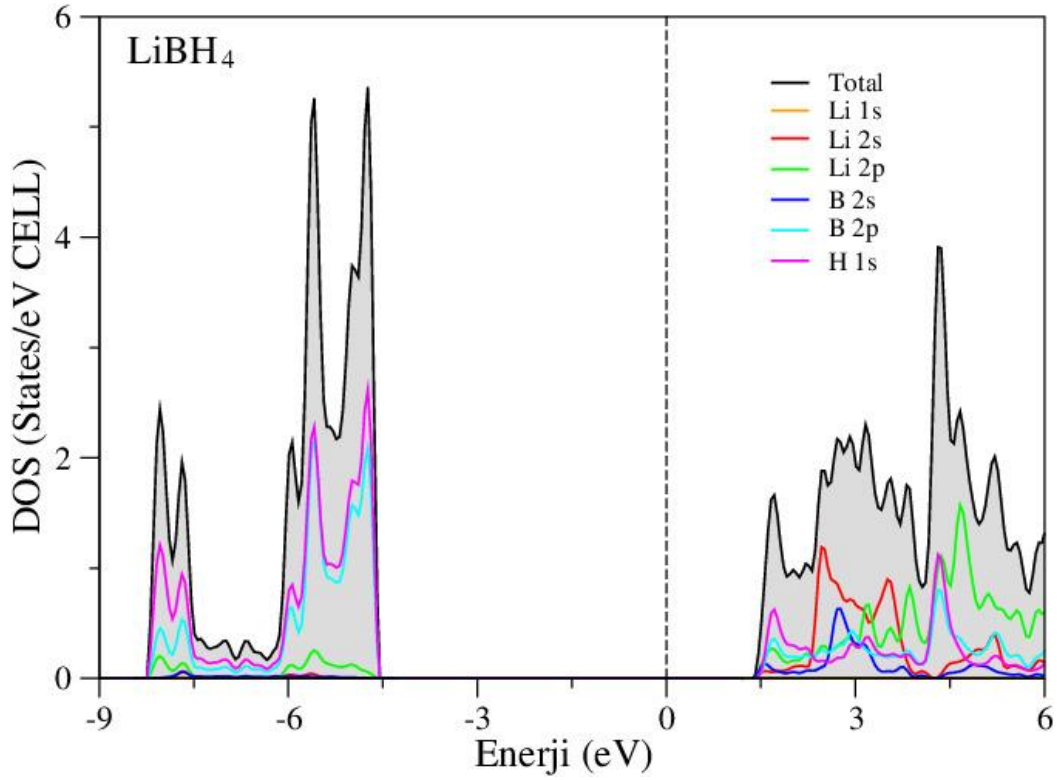
4.2. Elektronik Özellikler

Sırasıyla $F\bar{4}3m$ ve $Fm\bar{3}m$ uzay grupları ile kübik fazda kristalleşen XBH_4 ve $X(BH)_3$ 'ün yüksek simetri yönleri boyunca hesaplanan elektronik bant yapıları Şekil 4.12

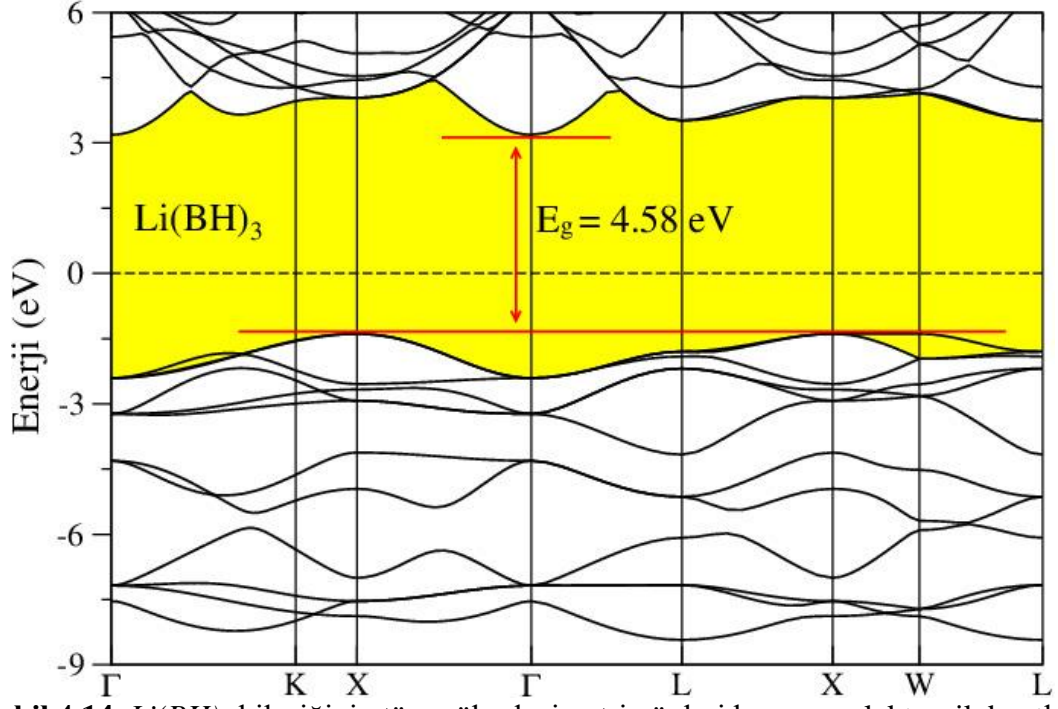
– 4.14 – 4.16 – 4.18'de verilmiştir. Fermi enerji seviyesi hesaplanan tüm bant enerjilerinden çıkartılarak 0 eV olacak şekilde ayarlanmış ve kesikli çizgilerle gösterilmiştir. Şekil 4.12 – 4.14 – 4.16 – 4.18'de gösterildiği gibi $LiBH_4$, $Li(BH)_3$, $NaBH_4$ ve $Na(BH)_3$ 'ün Fermi seviyesi çevresinde değerlik ve iletkenlik bantları arasında sırasıyla 6 eV, 4,58 eV, 6,58 eV ve 4,97 eV'luk yasak enerji aralıkları (GAP) olduğundan metalik olmayan davranış sergiledikleri görülmektedir. Değerlik bantlarının maksimumu ile iletkenlik bantlarının minimumu arasındaki bu GAP'lar incelendiğinde $LiBH_4$ için Γ -L, $Li(BH)_3$ için X- Γ ve $Na(BH)_3$ için X- Γ yüksek simetri eksenleri arasında dolaylı $NaBH_4$ için Γ - Γ yüksek simetri eksenleri arasında ise doğrudan bant aralıkları olduğu söylenebilir. Ayrıca, bu GAP değerlerinin büyüklükleri fazla olduğundan bu malzemelerin tamamının yalıtkan özellikte olduğu anlaşılmaktadır. Elektronik katkıyı inceleyebilmek için bu malzemelerin Şekil 4.13 – 4.15 – 4.17 ve 4.19'da verilen toplam durum yoğunlukları ve kısmi durum yoğunlukları hesaplanarak çizildi. $LiBH_4$ için gösterildiği gibi, -8 eV'den -4.5 eV'ye kadar B 2p ve H 1s durumları baskındır ve 1.5 eV'den 6 eV'ye kadar Li 2s, Li 2p ve H 1s durumları hakimdir. $Li(BH)_3$ için B 2p, B 2s ve H 1s durumları değerlik bandına katkıda bulunurken Li 2p, Li 2s ve B 2p durumları iletim bandına katkıda bulunur. $NaBH_4$ için değerlik bantlarında H 1s, B 2p ve B 2s durumları baskın haldeyken iletkenlik bantlarında ise Na 3s, H 1s, B 2s ve B 2p durumları baskındır. $Na(BH)_3$ için değerlik bantlarında -6,9 eV ile -1 eV arasında B 2p, B 2s ve H 1s durumları baskın durumdayken -1 eV ile 0 eV arasındaki durumlarda B 2p baskın haldedir. İletkenlik bantlarında ise en baskın B 2p durumuyken Na 3s, B 2s ve H 1s durumları da bulunmaktadır.



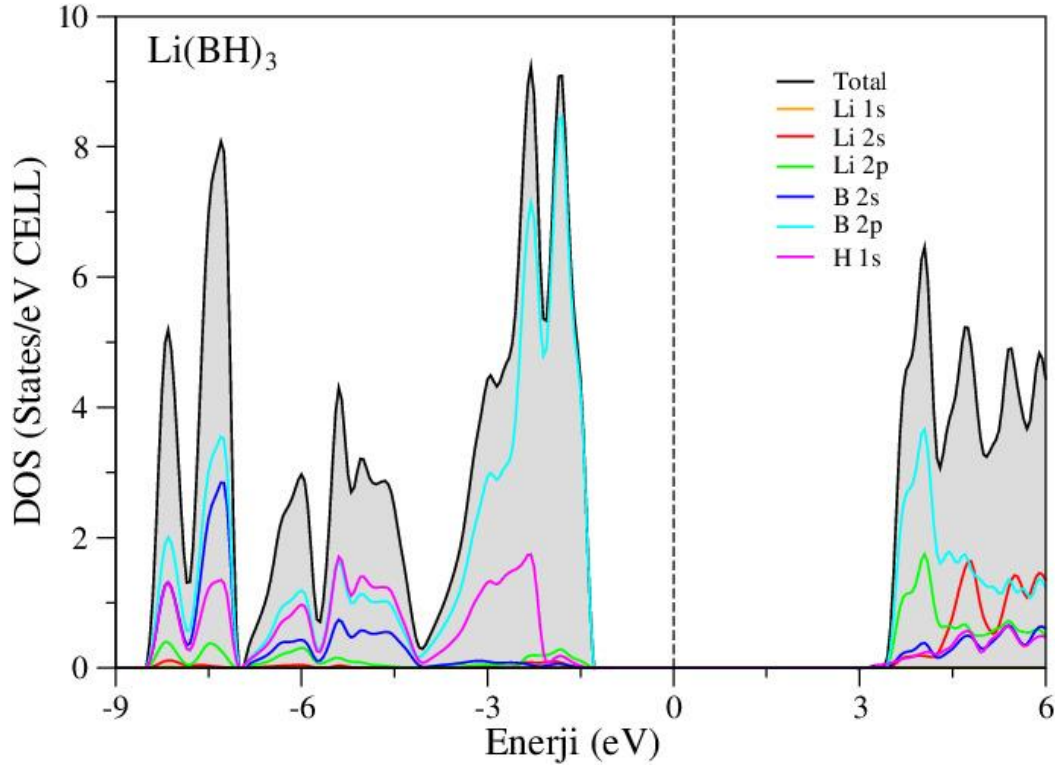
Şekil 4.12. LiBH_4 bileşiğinin tüm yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bantları



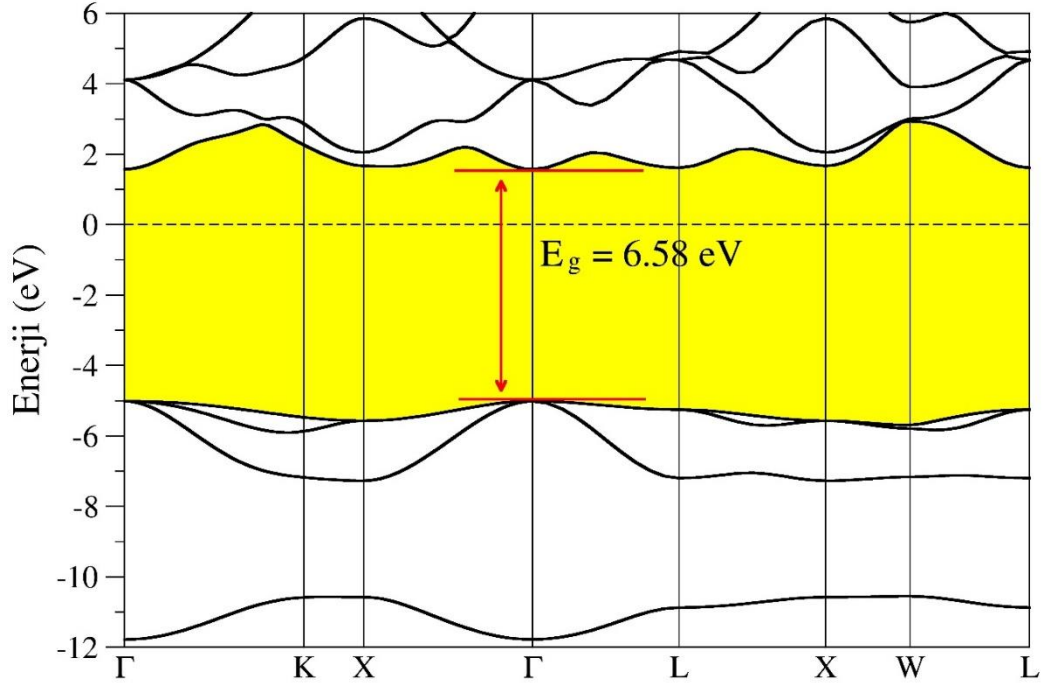
Şekil 4.13. LiBH_4 bileşiğinin toplam ve kısmi durum yoğunlukları



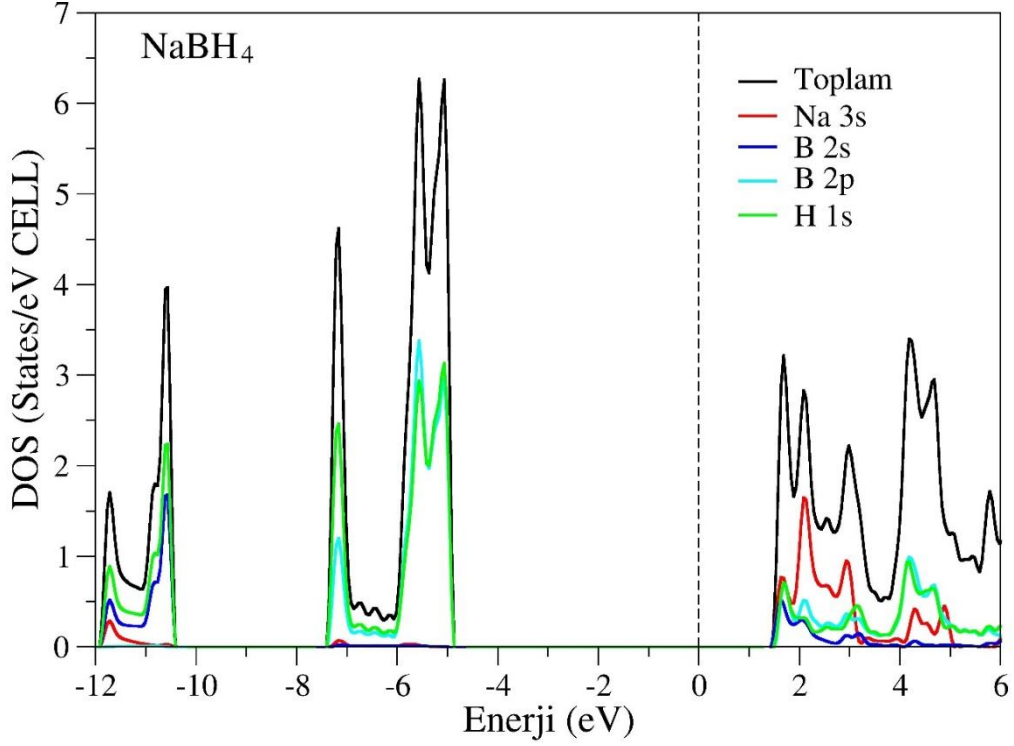
Şekil 4.14. $\text{Li}(\text{BH}_3)_3$ bileşiğinin tüm yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bantları



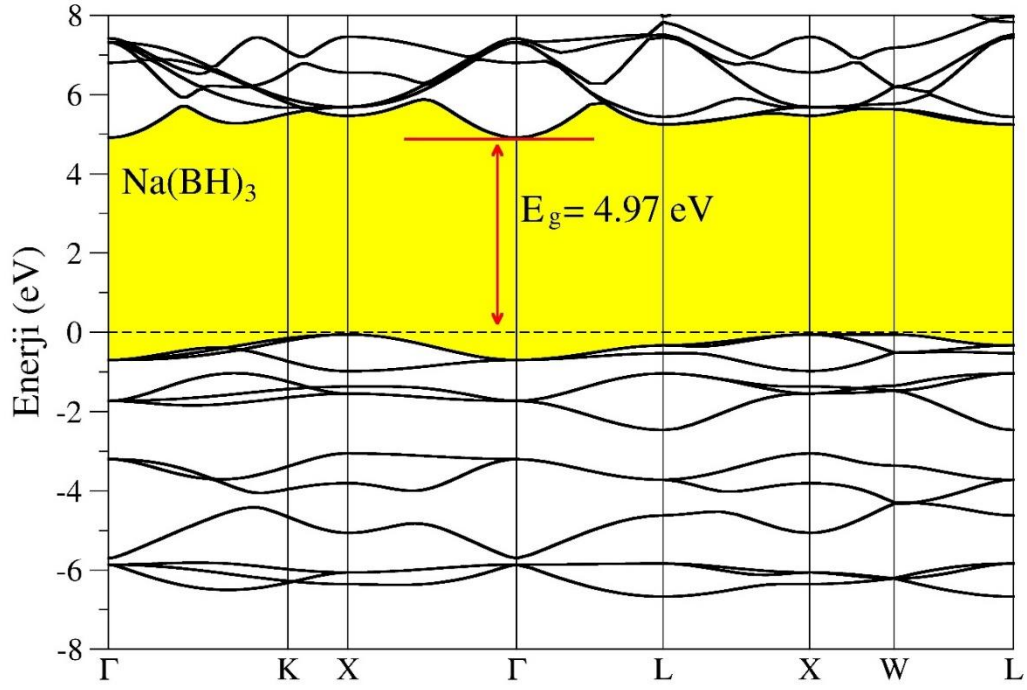
Şekil 4.15. $\text{Li}(\text{BH}_3)_3$ bileşiğinin toplam ve kısmi durum yoğunlukları



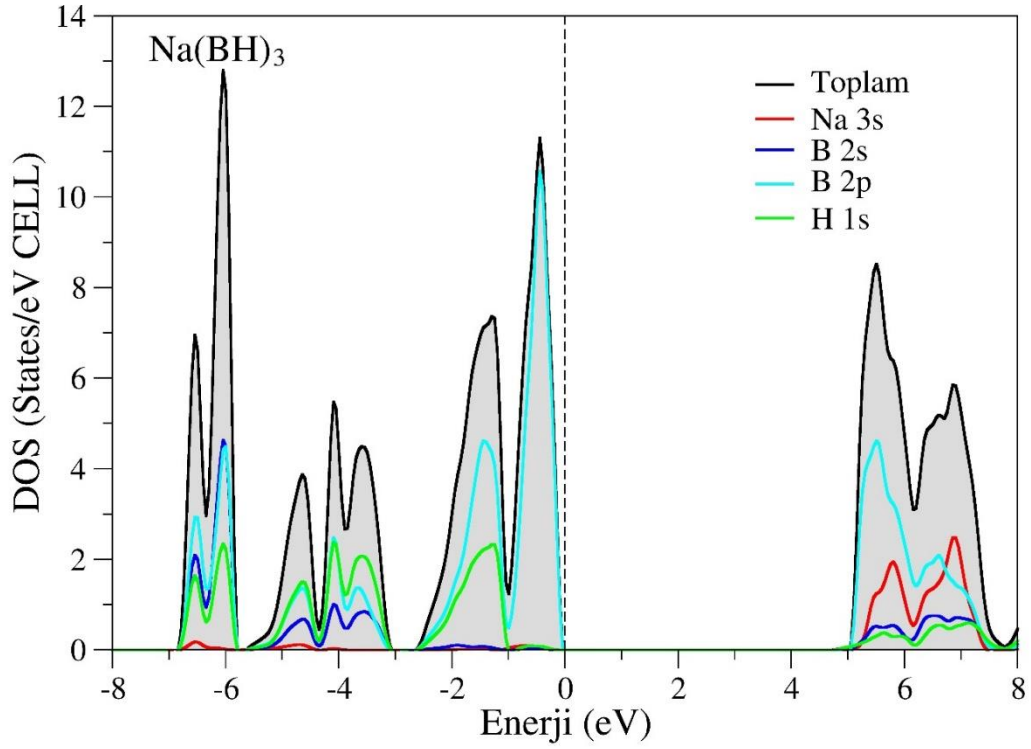
Şekil 4.16. NaBH_4 bileşiğinin tüm yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bantları



Şekil 4.17. NaBH_4 bileşiğinin toplam ve kısmi durum yoğunlukları



Şekil 4.18. $Na(BH)_3$ bileşiğinin tüm yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bantları



Şekil 4.19. $Na(BH)_3$ bileşiğinin toplam ve kısmi durum yoğunlukları

4.3. Hidrojen Depolama Özellikleri

XBH_4 ve $X(BH)_3$, $F\bar{4}3m$ ve $Fm\bar{3}m$ uzay grupları ile kübik fazda kristalleşen Li ve Na tabanlı incelenen bileşikler Born kararlılık kriterlerine göre mekanik olarak karardır. XBH_4 ve $X(BH)_3$ fazlarında bulunan Li ve Na tabanlı bileşiklerin hidrojen depolama malzemesi olarak kullanılabilmesi için bazı hidrojen depolama özellikleri de hesaplanmıştır. Gravimetrik hidrojen yoğunluğu (GHD), katı hal hidrojen depolaması için kritik bir özelliktir. $LiBH_4$, $Li(BH)_3$, $NaBH_4$ ve $Na(BH)_3$ 'ün GHD'si aşağıdaki yer alan 4.3 ile elde edilir (Broom, 2011);

$$C_{wt\%} = \left(\frac{(H/M)^{M_H}}{M_{Host} + (H/M)^{M_H}} \times 100 \right) \% \quad (4.3)$$

Burada, H/M hidrojenin metale oranı, M_H hidrojenin molar kütesidir ve M_{Host} ana malzemenin molar ağırlığıdır. Bu hesaplama dayanarak GHD'si ağırlıkça $LiBH_4$ için %15.61, $Li(BH)_3$ için %6.65, $NaBH_4$ için %9.63 ve $Na(BH)_3$ için %4.91 olarak elde edilir; bu oran pratik uygulamalar için ABD Enerji Bakanlığı tarafından belirlenen ağırlıkça %4.5'ten daha yüksektir (Pukazhselvan et al., 2012).

Hidrojen depolama için hesaplanması gereken bir diğer kritik özellik, malzemenin hidrojen salınımı için gereken sıcaklığı belirleyen hidrojen desorpsiyon sıcaklığıdır. Hidrojen desorpsiyon sıcaklığı, malzemenin oluşum entalpisinden ve 130.7 J/mol.K olarak verilen hidrojenin entropi değişiminden hesaplanabilir (Zeng et al., 2006). İlişki şu şekilde verilmektedir;

$$\Delta H = T_d \times \Delta S \quad (4.4)$$

Burada T_d , hidrojen desorpsiyon sıcaklığını temsil eder. Eş. 4.4 kullanılarak desorpsiyon sıcaklığı yaklaşık olarak $LiBH_4$ için 198.2 K, $Li(BH)_3$ için 138.6 K, $NaBH_4$ için 223.3 K ve $Na(BH)_3$ için 169.3 K olarak hesaplanır.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Kübik XBH_4 ve $X(BH)_3$ ($X=Li, Na$) malzemelerinin yapısal, mekanik, elektronik ve hidrojen depolama gibi fiziksel özellikleri ab-initio yöntem ile yoğunluk fonksiyonel teorisi kullanılarak hesaplandı. Öncelikle tüm malzemelerin oluşum enerjileri hesaplanmış ve bütün malzemeler de oluşum enerjilerinin negatif değerleri nedeniyle sentezlenebileceği bulunmuştur. Daha sonra taban durum özelliklerini elde etmek için diğer hesaplamalar yapıldı.

Yapısal özellikler kapsamında tüm malzemelerin denge durumu örgü sabitleri elde edildi ve oluşum enerjilerinin negatif sonuç vermesinden, bu malzemelerin XBH_4 için F-43m uzay grubunda ve $X(BH)_3$ için $Fm\bar{3}m$ uzay grubunda yapısal olarak kararlı oldukları sonucuna varıldı.

Mekanik ve bağlanma özelliklerini değerlendirmek için bu malzemelerin elastik sabitleri kullanıldı. XBH_4 ve $X(BH)_3$ ($X = Li, Na$) malzemelerinin Born kararlılık kriterlerinden anlaşıldığı üzere mekanik olarak kararlı oldukları görüldü. Bulk, kayma ve Young modülü, Cauchy basınçları ve Poisson oranı gibi malzemelerin polikristal özellikleri elastik sabitler yardımıyla hesaplanarak elde edildi. $LiBH_4$, $Li(BH)_3$ ve $NaBH_4$ 'ün Poisson oranları 0,25 civarında olduğundan bu malzemelerin baskın iyonik özelliklere sahip olduğu bulunmuştur. $Na(BH)_3$ 'ün Poisson oranı ise 0,1 civarındadır; bu da bu malzemenin baskın kovalent özelliklere sahip olduğu anlamına gelmektedir. Cauchy basınçları ve B/G oranı $LiBH_4$, $Li(BH)_3$ ve $Na(BH)_3$ 'ün kırılgen malzemeler, $NaBH_4$ 'ün ise sünek malzeme olduğu işaret etmektedir. Anizotropi faktörü bu malzemelerin tümünün anizotropik davranış sergilediğini göstermektedir. Vickers sertliği sonuçlarına göre tüm malzemelerin sert malzeme olarak sınıflandırılmayacağı sonucuna varıldı. Erime sıcaklık değerlerine göre $LiBH_4$ en düşük erime sıcaklığına sahipken $Li(BH)_3$ ise en yüksek erime sıcaklığına sahip olduğu belirlendi. Ayrıca, bu malzemelerin örgü sabiti, elastik sabitleri, Bulk, Kayma ve Young modülünün basınca bağımlılığı 0 – 200 kbar aralığında incelendi. Malzemelerin C_{11} değerinin diğer elastik sabitlere göre basınçla daha fazla artışta olduğu belirlendi. Bundan dolayı tüm malzemeler için yükseklik esnekliğinin şekil esnekliğinden daha fazla olduğu anlaşılmaktadır.

Elektronik özellikleri detaylı bir şekilde incelenen bu malzemelerin tüm yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant eğrileri, toplam ve kısmi durum yoğunlukları elde edildi. Tüm malzemelerin elektronik bant yapılarından değerlik ve iletkenlik bantları

arasında Fermi seviyesi civarında yasak enerji aralıkları olduğu görüldü. Bu yasak enerji aralığı değerlerinden bu malzemelerin yalıtkan özellikte oldukları belirlendi.

Bu malzemelerin hidrojen depolama özellikleri kapsamında ağırlıkça gravimetrik hidrojen yoğunluğu ve desorpsiyon sıcaklıkları hesaplandı. Gravimetrik hidrojen yoğunluğu ağırlıkça $LiBH_4$ için %15.61, $Li(BH)_3$ için ağırlıkça %6.65, $NaBH_4$ için %9.63 ve $Na(BH)_3$ için %4.91 olarak elde edildi. Ayrıca, $LiBH_4$ için hidrojen desorpsiyon sıcaklığı yaklaşık 198.2 K, $Li(BH)_3$ için yaklaşık 138.6 K, $NaBH_4$ için 223.3 K, $Na(BH)_3$ için 169.3 K olarak hesaplandı.

Bu tez çalışmasında hesaplanarak incelenen XBH_4 ve $X(BH)_3$ ($X = Li, Na$) malzemelerinin çeşitli fiziksel özellikleriyle ilgili literatürde kapsamlı çalışmalar çok bulunmamaktadır. Bu çalışma ile bu malzemelerin literatürde sonucu olmayan fiziksel özellikleri literatüre kazandırılmış oldu.

6. KAYNAKÇA

- AL, S. (2019a). Investigations of physical properties of XTiH_3 and implications for solid state hydrogen storage. *Zeitschrift für Naturforschung A*, 74(11), 1023-1030.
- Al, S. (2019b). Theoretical investigations of elastic and thermodynamic properties of LiXH_4 compounds for hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(3), 1727-1734.
- Andreasen, A. (2008). Hydrogenation properties of Mg–Al alloys. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(24), 7489-7497.
- Bannikov, V., Shein, I., & Ivanovskii, A. (2007). Electronic structure, chemical bonding and elastic properties of the first thorium-containing nitride perovskite TaThN_3 . *physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters*, 1(3), 89-91.
- Benlamari, S., Bendjeddou, H., Boulechfar, R., Korba, S. A., Meradji, H., Ahmed, R., Ghemid, S., Khenata, R., & Omran, S. B. (2018). Structural, electronic, elastic, and thermal properties of CaNiH_3 perovskite obtained from first-principles calculations. *Chinese Physics B*, 27(3), 037104.
- Benzidi, H., Garara, M., Lakhal, M., Abdalaoui, M., Benyoussef, A., Louilidi, M., Hamedoun, M., & Mounkachi, O. (2018). Vibrational and thermodynamic properties of LiBH_4 polymorphs from first-principles calculations. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(13), 6625-6631.
- Bouhadda, Y., Djellab, S., Bououdina, M., Fenineche, N., & Boudouma, Y. (2012). Structural and elastic properties of LiBH_4 for hydrogen storage applications. *Journal of alloys and compounds*, 534, 20-24.
- Broom, D. P. (2011). *Hydrogen storage materials: the characterisation of their storage properties* (Vol. 1). Springer.
- Ceperley, D. M., & Alder, B. J. (1980). Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical review letters*, 45(7), 566.
- Chen, H., Yang, L., & Long, J. (2015). First-principles investigation of the elastic, Vickers hardness and thermodynamic properties of Al–Cu intermetallic compounds. *Superlattices and Microstructures*, 79, 156-165.
- Chen, P., & Zhu, M. (2008). Recent progress in hydrogen storage. *Materials today*, 11(12), 36-43.

- 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.
- 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.
- George, L., & Saxena, S. K. (2010). Structural stability of metal hydrides, alanates and borohydrides of alkali and alkali-earth elements: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(11), 5454-5470.
- Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., Ceresoli, D., Chiarotti, G. L., Cococcioni, M., & Dabo, I. (2009). QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of physics: Condensed matter*, 21(39), 395502.
- Guo, Y., Tang, J., Henzie, J., Jiang, B., Qian, H., Wang, Z., Tan, H., Bando, Y., & Yamauchi, Y. (2017). Assembly of hollow mesoporous nanoarchitectures composed of ultrafine Mo₂C nanoparticles on N-doped carbon nanosheets for efficient electrocatalytic reduction of oxygen. *Materials Horizons*, 4(6), 1171-1177.
- Guo, Y., Tang, J., Qian, H., Wang, Z., & Yamauchi, Y. (2017). One-pot synthesis of zeolitic imidazolate framework 67-derived hollow Co₃S₄@ MoS₂ heterostructures as efficient bifunctional catalysts. *Chemistry of Materials*, 29(13), 5566-5573.
- Guo, Y., Tang, J., Wang, Z., Kang, Y.-M., Bando, Y., & Yamauchi, Y. (2018). Elaborately assembled core-shell structured metal sulfides as a bifunctional catalyst for highly efficient electrochemical overall water splitting. *Nano Energy*, 47, 494-502.
- Hartree, D. R. (1928). The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*,
- Hermesmann, M., & Müller, T. (2022). Green, turquoise, blue, or grey? Environmentally friendly hydrogen production in transforming energy systems. *Progress in Energy and Combustion Science*, 90, 100996.
- Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B), B864.

- Hu, Y. H. (2013). Novel hydrogen storage systems and materials. In (Vol. 37, pp. 683-685): Wiley Online Library.
- Iyigör, A., Al, S., & Arikan, N. (2022). Density functional theory investigation on structural, mechanical, electronic and vibrational properties of Heusler alloys $AlXIr_2$ ($X = Co, Cr, Cu, Fe$ and Zn). *Chemical Physics Letters*, *806*, 140052.
- Jena, P. (2011). Materials for hydrogen storage: past, present, and future. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, *2*(3), 206-211.
- Khalil, R. A., Hussain, M. I., Hussain, F., Rana, A. M., Murtaza, G., Shakeel, M., & Asif Javed, H. M. (2021). Structural, vibrational, mechanical, and optoelectronic properties of $LiBH_4$ for hydrogen storage and optoelectronic devices: First-principles study. *International Journal of Quantum Chemistry*, *121*(4), e26444.
- Kleinman, L., & Bylander, D. (1982). Efficacious form for model pseudopotentials. *Physical review letters*, *48*(20), 1425.
- Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, *140*(4A), A1133.
- Li, P., Zhang, J., Ma, S., Zhang, Y., Jin, H., & Mao, S. (2019). First-principles investigations on structural stability, elastic and electronic properties of Co_7M_6 ($M = W, Mo, Nb$) μ phases. *Molecular Simulation*, *45*(9), 752-758.
- Li, S., Ju, X., & Wan, C. (2014). Theoretical studies of elastic properties of orthorhombic $LiBH_4$. *Computational materials science*, *81*, 378-385.
- Liu, L., Wu, X., Wang, R., Nie, X., He, Y., & Zou, X. (2017). First-principles investigations on structural and elastic properties of orthorhombic $TiAl$ under pressure. *Crystals*, *7*(4), 111.
- Luo, W., Campbell, P. G., Zakharov, L. N., & Liu, S.-Y. (2011). A single-component liquid-phase hydrogen storage material. *Journal of the American chemical society*, *133*(48), 19326-19329.
- Martin, R. M. (2020). *Electronic structure: basic theory and practical methods*. Cambridge university press.
- Methfessel, M., & Paxton, A. (1989). High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals. *Physical review B*, *40*(6), 3616.
- Miao, N., Sa, B., Zhou, J., & Sun, Z. (2011). Theoretical investigation on the transition-metal borides with Ta_3B_4 -type structure: A class of hard and refractory materials. *Computational materials science*, *50*(4), 1559-1566.

- Murthy, S. S., & Kumar, E. A. (2014). Advanced materials for solid state hydrogen storage: "Thermal engineering issues". *Applied thermal engineering*, 72(2), 176-189.
- Niaz, S., Manzoor, T., & Pandith, A. H. (2015). Hydrogen storage: Materials, methods and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 50, 457-469.
- 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.
- Özer, T. (2020). Study of first principles on anisotropy and elastic constants of YA13 compound. *Canadian Journal of Physics*, 98(4), 357-363.
- Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18), 3865.
- Perdew, J. P., Ruzsinszky, A., Csonka, G. I., Vydrov, O. A., Scuseria, G. E., Constantin, L. A., Zhou, X., & Burke, K. (2008). Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces. *Physical review letters*, 100(13), 136406.
- Perdew, J. P., & Wang, Y. (1992). Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical review B*, 45(23), 13244.
- Perdew, J. P., & Zunger, A. (1981). Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical review B*, 23(10), 5048.
- Ponthieu, M., Fernández, J., Cuevas, F., Bodega, J., Ares, J. R., Adeva, P., & Sánchez, C. (2014). Thermodynamics and reaction pathways of hydrogen sorption in Mg₆(Pd, TM)(TM= Ag, Cu and Ni) pseudo-binary compounds. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(32), 18291-18301.
- Pugh, S. (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.
- Pukazhselvan, D., Kumar, V., & Singh, S. (2012). High capacity hydrogen storage: basic aspects, new developments and milestones. *Nano Energy*, 1(4), 566-589.
- Rehmat, B., Rafiq, M., Javed, Y., Irshad, Z., Ahmed, N., & Mirza, S. (2017). Elastic properties of perovskite-type hydrides LiBeH₃ and NaBeH₃ for hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(15), 10038-10046.
- Resan, M., Hampton, M. D., Lomness, J. K., & Slattery, D. K. (2005). Effects of various catalysts on hydrogen release and uptake characteristics of LiAlH₄. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30(13-14), 1413-1416.

- Reshak, A. H., Shalaginov, M. Y., Saeed, Y., Kityk, I., & Auluck, S. (2011). First-principles calculations of structural, elastic, electronic, and optical properties of perovskite-type KMgH_3 crystals: novel hydrogen storage material. *The Journal of Physical Chemistry B*, *115*(12), 2836-2841.
- Rusman, N., & 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.
- 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.
- Sholl, D. S., & Steckel, J. A. (2022). *Density functional theory: a practical introduction*. John Wiley & Sons.
- 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.
- Tan, H., Tang, J., Henzie, J., Li, Y., Xu, X., Chen, T., Wang, Z., Wang, J., Ide, Y., & Bando, Y. (2018). Assembly of hollow carbon nanospheres on graphene nanosheets and creation of iron–nitrogen-doped porous carbon for oxygen reduction. *Acs Nano*, *12*(6), 5674-5683.
- 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.
- Tekin, A., Caputo, R., & Züttel, A. (2010a). First-Principles Determination of the Ground-State Structure of LiBH_4 . *Physical Review Letters*, *104*(21), 215501. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.104.215501>
- Tekin, A., Caputo, R., & Züttel, A. (2010b). First-principles determination of the ground-state structure of LiBH_4 . *Physical review letters*, *104*(21), 215501.
- Vanderbilt, D. (1990). Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical review B*, *41*(11), 7892.
- Yu, X., Grant, D., & Walker, G. (2009). Dehydrogenation of LiBH_4 destabilized with various oxides. *The Journal of Physical Chemistry C*, *113*(41), 17945-17949.
- Yu, X., Wu, Z., Chen, Q., Li, Z., Weng, B., & Huang, T. (2007). Improved hydrogen storage properties of LiBH_4 destabilized by carbon. *Applied physics letters*, *90*(3).

Zeng, Q., Su, K., Zhang, L., Xu, Y., Cheng, L., & Yan, X. (2006). Evaluation of the thermodynamic data of CH₃SiCl₃ based on quantum chemistry calculations. *Journal of physical and chemical reference data*, 35(3), 1385-1390.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı:	Süleyman LAFCI
Uyruğu:	T.C.
Orcid Numarası:	0000-0002-2081-5181

Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	Erciyes Üniversitesi
Fakülte	Mühendislik Fakültesi
Bölümü	Elektrik Elektronik Mühendisliği Bölümü
Mezuniyet Yılı	2018
Yüksek Lisans	
Üniversite	Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi
Enstitü Adı	Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı	İleri Teknolojiler Anabilim Dalı
Mezuniyet Yılı	2023

Tezden Üretilen Makaleler ve Bildiriler
Lafcı, S., Örnek, O. ve Al, S., (03.05.2023-04.05.2023) NaBH ₄ Hidrojen Depolama Malzemesinin Yapısal, Elektronik, Elastik ve Termodinamik Özelliklerinin, İncelenmesi, <i>AHI EVRAN 3rd INTERNATIONAL CONFERENCE ON SCIENTIFIC RESEARCH, Bakü, Azerbaycan.</i>