GAZİ ÜNİVERSİTESİ
Gazi
1926

BOR VE BOR ZENGİN TABAKALI YAPILARIN HİDROJEN DEPOLAMA ÖZELLİKLERİ

Esra EROĞLU

DOKTORA TEZİ
FİZİK ANA BİLİM DALI

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KASIM 2019

Esra EROĞLU tarafından hazırlanan "BOR VE BOR ZENGİN TABAKALI YAPILARIN HİDROJEN DEPOLAMA ÖZELLİKLERİ" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi FİZİK Ana Bilim Dalında DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Mehmet ŞİMŞEK

Fizik Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum. ...……..……..

Başkan: Prof. Dr. Burhanettin İNEM

Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum. ……..……

Üye: Prof. Dr. Yasemin ÇİFTÇİ

Fizik Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum. ...……..……...

Üye: Doç. Dr. Emre TAŞCI

Fizik Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Hacettepe Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum. ...……..……...

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Osman Barış MALCIOĞLU

Fizik Ana Bilim Dalı, Orta Doğu Teknik Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum. ...……..……...

Tez Savunma Tarihi: 12/11/2019

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Doktora Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

……..……

Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi 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 ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Esra EROĞLU

12/11/2019

BOR VE BOR ZENGİN TABAKALI YAPILARIN HİDROJEN DEPOLAMA ÖZELLİKLERİ

(Doktora Tezi)

Esra EROĞLU

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Kasım 2019

ÖZET

Bu çalışmada, Ca ek-atomlu çift boşluklu grafen tabaka (DCV), bor katkılı çift boşluklu grafen tabakalar (BDDCV-F ve BDDCV-S), grafen tabanlı BC_3, BC_7 ve BN tabakalı yapılar ve B(666) borofen sistemlerinin hidrojen depolama özellikleri araştırıldı. Bununla birlikte, B(666) borofen sistemlere farklı sayı ve konumlarda Li, Mg ve Li+Mg atomlarının eklenebilme özellikleri incelendi ve bu sistemlerin hidrojen depolama özellikleri araştırıldı. Optimizasyonlar sonucunda, Li ve Mg atomlarının hem tabaka içine hem de tabaka dışına yerleşebildikleri gözlendi. İncelenen tüm tabakalı yapıların hidrojen depolama durumları, 1'den 14 tane H_2 molekülüne kadar CLICH algoritmasıyla; 8, 10, 12 ve 14 tane H_2 molekülü de RICH algoritması yardımı ile oluşturuldu. Sistemlerin, hidrojen depolama kapasiteleri, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT) kapsamında GGA-PBE fonksiyoneli ile $DMol^3$ programı kullanılarak hesaplandı. Yapıların enerjetik kararlılıkları, yapısal, geometrik, elektronik ve mekanik özellikleri araştırılarak hidrojen depolama karakteristiklerinin iyileştirilebileceği tartışıldı. Bu çalışmada bulunan sonuçlar çizelge ve grafikler halinde sunularak bor atomunun hidrojen depolamada kapasite artıcı özelliğine sahip olduğu hem bor katkılı hem de bor zengini Ca/DCV grafen, grafen-tabanlı BC_3, BC_7, BN tabakalı yapıları ve B(666) borofen sistemlerinde CLICH ve RICH algoritmaları yardımı ile gösterildi.

Bilim Kodu : 20227
Anahtar Kelimeler : Yoğunluk fonksiyonel teorisi (YFT), ilk-prensipler, $DMol^3$, CASTEP, bor, hidrojen depolama
Sayfa Adedi : 220
Danışman : Prof. Dr. Mehmet ŞİMŞEK

THE HYDROGEN STORAGE PROPERTIES OF BORON AND BORON-RICH LAYERED STRUCTURES

(Ph. D. Thesis)

Esra EROĞLU

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

November 2019

ABSTRACT

In this study, the hydrogen storage properties of Ca adatom of double carbon vacancy graphene layer (DCV), boron-doped double carbon vacancy graphene layers (BDDCV-F and BDDCV-S) and graphene-based BC_3, BC_7 and BN layered structures and also B(666) borophene systems are investigated. Furthermore, substitution properties of Li, Mg and Li+Mg atoms in different numbers and positions to B(666) borophene systems are studied and also the hydrogen storage properties of these systems are researched. As a result of optimizations, it is observed that both Li and Mg atoms could be occupied both inside and outside of the layer. And the hydrogen storage properties of Li, Mg and Li+Mg adatoms of these systems are calculated. Initial hydrogen storage states of all layered structures are created step by step from 1 to 14 H_2 molecule with the CLICH algorithm 8, 10, 12 and 14 H_2 molecule with the RICH algorithm to the sheets. The hydrogen storage capacities of the systems are calculated by using the $DMol^3$ program with the GGA-PBE function based on the density functional theory (DFT). The energetic stability, structural, geometric, electronic and mechanic properties of designed systems are researched and it is discussed that their hydrogen storage characteristics can be improved. In this study, the results presented as tables and graphs. It is shown that the effect of boron substitution enhances the hydrogen storage in both boron-doped and boron-rich of hydrogen storage systems via CLICH and RICH algorithms such as Ca/DCV graphene, graphene-based BC_3, BC_7, BN layered structures and also B(666) borophene systems.

Science Code : 20227

Key Words : The density functional theory (DFT), first-principles, $DMol^3$, CASTEP, boron, hydrogen storage

Page Number : 220

Supervisor : Prof. Dr. Mehmet ŞİMŞEK

TEŞEKKÜR

Lisans, Yüksek Lisans ve Doktora çalışmalarım süresince bilgi birikiminden, engin tecrübelerinden, önerilerinden, rehberliğinden yararlandığım ve son doktora öğrencisi olmaktan onur duyduğum tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Mehmet ŞİMŞEK'e saygılarımla teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmalarım süresince desteklerini esirgemeyen, kıymetli bilgi birikimlerini ve önerilerini benimle paylaşan, farklı bakış açılarıyla beni yönlendiren saygıdeğer hocalarım Sayın Prof. Dr. Yasemin ÇİFTÇİ ve Sayın Prof. Dr. Burhanettin İNEM'e en içten saygılarımla teşekkürlerimi sunarım. Tezim için değerli vakitlerini harcayan, kıymetli tecrübelerini ve bilgi birikimlerini farklı bakış açıları ile benimle paylaşan değerli hocalarım Sayın Doç. Dr. Emre TAŞCI ve Sayın Dr. Öğr. Üyesi Osman Barış MALCIOĞLU'na saygılarımla sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmalarım süresince bana çalışma ortamı sağlayan sevgili hocam Sayın Prof. Dr. Süleyman ÖZÇELİK'e güler yüzü ve içtenliğinden dolayı en içten saygı, sevgi ve teşekkürlerimi sunarım. Akademik hayatım boyunca içtenliği, sabrı ve çalışkanlığıyla her zaman örnek aldığım, engin bilgi ve tecrübelerini hiç sıkılmadan, bıkmadan benimle paylaşan saygıdeğer hocam Sayın Doç. Dr. Sezgin AYDIN'a saygı ve teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmalarım boyunca her zaman her konuda manevi desteklerini hissettiğim değerli hocam Sayın Doç. Dr. Saime Şebnem ÇETİN AYDIN'a en içten teşekkürlerimi sunarım. Yaşantımın her anında anlayışla ve sabırla maddi, manevi desteklerini esirgemeyen, yaptığım her işin arkasında duran sevgili ağabeyim Sayın Hayri Ersoy EROĞLU'ya, ne yapsam emeklerinin karşılığını hiçbir zaman ödeyemeyeceğim sevgili annem Sayın Ümran ŞAHİN'e ve bedenen yanımda olamasa da varlığını, manevi gücünü her an yanımda hissettiğim çok değerli babam Sayın Nedim EROĞLU'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmalarım boyunca manevi destek ve yardımlarından dolayı sevgili arkadaşım Sayın Didem ELMAS AYKANAT'a en içten teşekkürlerimi sunarım. Tezimi sevgili annem Sayın Ümran ŞAHİN ve sevgili babam Sayın Nedim EROĞLU'ya ithaf ediyorum.

Bu tezdeki tüm hesaplamalar Gazi Üniversitesi'nde yüksek performanslı bilgi işlem merkezi (HPCC) tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu tez 20011K120290 no'lu "Fotonik Araştırma Merkezi" isimli ve 2016K121220 no'lu "Fotonik Uygulama ve Araştırma Altyapısının Geliştirilmesi" isimli T.C. Cumhurbaşkanlığı Strateji ve Bütçe Başkanlığı projeleri ile desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET iv

ABSTRACT v

TEŞEKKÜR vi

İÇİNDEKİLER vii

ÇİZELGELERİN LİSTESİ ix

ŞEKİLLERİN LİSTESİ xiii

SİMGELER VE KISALTMALAR xx

1. GİRİŞ 1

2. HİDROJEN ENERJİSİ VE OPTİMİZASYON 5

2.1. Hidrojen Enerjisi ve Depolama Yöntemleri 5

2.2. Bor Elementi ve Özellikleri 7

2.3. Geometri Optimizasyonu 10

2.3.1. Yoğunluk fonksiyonel teorisi (YFT) 10

2.3.2. CASTEP paket programı 11

2.3.3. DMol^3 paket programı 12

3. İKİ KARBON BOŞLUKLU GRAFEN (DCV) VE BOR KATKILI İKİ KARBON BOŞLUKLU GRAFEN (BDDCV) TABAKALARDA HİDROJEN DEPOLAMA ÖZELLİKLERİ 13

3.1. Hesaplama Yöntemi 14

3.2. Ca ek-atomlu DCV ve BDDCV Tabakaları 15

3.2.1. Yapısal ve elektronik özellikler 15

3.2.2. Hidrojen depolama özellikleri 22

Sayfa

4. BOR KATKILI GRAFEN-BENZERİ BC_3, BC_7 ve BN TABAKALI YAPILARDA HİDROJEN DEPOLAMA ÖZELLİKLERİ 77

4.1. Ca ek-atomlu BC_3, BC_7 ve BN Tabakalarının Yapısal ve Elektronik Özellikleri 78

4.1.1. Hidrojen depolama özellikleri 80

5. B(666) BOROFEN TABAKASINA HİDROJEN DEPOLAMA ÖZELLİKLERİ 101

5.1. Borofen (B(666)) Tabakası 102

5.1.1. Hesaplama yöntemi 102

5.1.2. Li, Mg ve Li+Mg ek-atomlu borofen B(666) tabakası 102

5.1.3. Ca ek-atomlu B(666) tabakası 151

6. SONUÇ VE ÖNERİLER 165

KAYNAKLAR 169

EKLER 195

EK-1. DCV ve BDDCV Sistemlerinde Hidrojenin vdW Katkılı Tutunma Enerjileri 196

EK-2. BDDCV-F ve BDDCV-S sistemlerinin (a ve b) örgü parametreleri ve Ca ek-atomlu DCV ve BDDCV sistemleri için Ca ve tabaka arası minimum ve maksimum uzaklıklar 198

EK-3. Ca ek-atomlu DCV ve BDDCV sistemleri için minimum ve maksimum H-H bağı uzunlukları 199

EK-4. Ca ek-atomlu DCV ve BDDCV sistemlerinde Mulliken yük analizleri 205

ÖZGEÇMİŞ 217

DİZİN 220

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 2.1. (B, C, Ca, H, Li, Mg) elementlerinin fiziksel özelikleri 10

Çizelge 3.1. DCV sisteminde farklı başlangıç konumları için Ca ek-atomunun bağlanma enerjisi değerleri (E_b^{Ca}) 16

Çizelge 3.2. BDDCV-F ve BDDCV-S sistemleri için oluşum entalpisi (E_f) değerleri. 18

Çizelge 3.3. BDDCV-F ve BDDCV-S sistemleri için (E_b^{Ca}), (d_1) ve (d_2) değerleri 20

Çizelge 3.4. DCV ve BDDCV-F sistemleri için vdW katkılı ve katkısız tek taraflı tutunma enerjileri ve enerji farkları 48

Çizelge 3.5. Tek-taraflı olarak nH_2 (n=1-14) tutunmuş DCV ve BDDCV-F sistemlerinin ortalama bozunma sıcaklıkları 64

Çizelge 3.6. Tek-taraflı olarak nH_2 (n=1-14) tutunmuş DCV ve BDDCV-S sistemlerinin ortalama bozunma sıcaklıkları 65

Çizelge 3.7. Çift-taraflı olarak nH_2 (n=1-14) tutunmuş DCV, BDDCV-F ve BDDCV-S sistemlerinin ortalama bozunma sıcaklıkları 66

Çizelge 4.1. BC_3, BC_7 ve BN tabakaları için E_b^{Ca}, d_1, d_2, a ve b, axb değerleri 79

Çizelge 4.2. Tek ve çift taraflı olarak, H_2 molekülü tutunmuş BC_3, BC_7 ve BN sistemlerinin H_2 molekülü başına tutunma enerjileri (E_t) 89

Çizelge 4.3. Tek ve çift taraflı Ca ek-atomlu BC_3 sisteminde Mulliken yük analizleri: QS, QB, QCa, QHx ve QH_2 değerleri 91

Çizelge 4.4. Tek taraflı Ca ek-atomlu BC_7 sisteminde Mulliken yük analizleri: QS, QB, QCa, QHx ve QH_2 değerleri 92

Çizelge 4.5. Çift taraflı Ca ek-atomlu BC_7 sisteminde Mulliken yük analizleri: QS, QB, QCa, QHx ve QH_2 değerleri 93

Çizelge 4.6. Tek taraflı Ca ek-atomlu BN sisteminde Mulliken yük analizleri: QS, QB, QCa, QHx ve QH_2 değerleri 94

Çizelge 4.7. Çift taraflı Ca ek-atomlu BN sisteminde Mulliken yük analizleri: QS, QB, QCa, QHx ve QH_2 değerleri 94

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 4.8. CLICH ve RICH algoritmalarıyla tasarlanmış tek ve çift taraflı olarak nH_2 (n=1-14) tutunmuş BC_3, BC_7 ve BN sistemlerinin ortalama bozunma sıcaklıkları 96

Çizelge 5.1. Tek taraflı B(666)-I, tek ve çift taraflı B(666)-D sistemleri için (a ve b, Å), yüzey alanı (Å^2), (E_{koh}, eV/atom), (E_b, eV/metal), (E_t, eV/metal) ve (E_M, eV) değerleri 111

Çizelge 5.2. d(M-M), dM_1, dM_2 ve dM_3 uzaklık değerleri 113

Çizelge 5.3. Sistemlerin Mulliken atomik yükleri 115

Çizelge 5.4. Sistemler için hesaplanmış elastik sabitleri, kesme modülü, tabaka modülü, Young modülü, Poisson oranı değerleri. 126

Çizelge 5.5. Tek ve çift taraflı olarak H_2 molekülü depolanan Li, Mg ve Li+Mg ek-atomlu sistemlerin hidrojen molekülü başına tutunma enerjileri (E_t) 141

Çizelge 5.6. 6Li/B(666)-D Tek taraflı depolama durumları için Mulliken yük analizleri 143

Çizelge 5.7. 6Mg/B(666)-D Tek taraflı depolama durumları için Mulliken yük analizleri 143

Çizelge 5.8. 2Li-4Mg/B(666)-D Tek taraflı depolama durumları için Mulliken yük analizleri 144

Çizelge 5.9. 12Li/B(666)-D Çift taraflı depolama durumları için Mulliken yük analizleri 145

Çizelge 5.10. 12Mg/B(666)-D Çift taraflı depolama durumları için Mulliken yük analizleri 145

Çizelge 5.11. 4Li-8Mg/B(666)-D Çift taraflı depolama durumları için Mulliken yük analizleri 146

Çizelge 5.12. Tek ve çift taraflı olarak nH_2 tutunmuş (Li, Mg, Li+Mg)/B(666)-D sistemlerinin ortalama bozunma sıcaklıkları (T_D, K cinsinden) 148

Çizelge 5.13. Borofen sisteminde farklı başlangıç konumları için Ca ek-atomunun bağlanma enerjisi değerleri (E_b^{Ca}, eV) 152

Çizelge 5.14. Ca atomunun B(666) tabakaya tek ve çift taraflı olarak bağlanma enerjisi (E_b), a ve b örgü parametreleri, tabakanın yüzey alanı axb, Ca atomu ile tabaka arasındaki ortalama uzaklık değerleri: tek taraflı (d_1) ve çift taraflı (d_2). 153

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 5.15. CLICH ve RICH algoritmaları ile hidrojen molekülü tutunmuş B(666) sistemlerinin ortalama tutunma enerjileri Et (eV) 158

Çizelge 5.16. Tek taraflı Ca/B(666) sisteminde Mulliken yük analizleri 160

Çizelge 5.17. Çift taraflı Ca/B(666) sisteminde Mulliken yük analizleri 160

Çizelge 5.18. Tek ve çift taraflı olarak nH_2 (n=1-14) tutunmuş Ca/B(666) sistemlerinin ortalama bozunma sıcaklıkları 162

Çizelge E.1.1. DCV ve BDDCV-F sistemlerinin çift taraflı, DCV ve BDDCV-S sistemlerinin tek taraflı vdW katkılı hidrojen tutunma enerjileri..... 196

Çizelge E.1.2. DCV ve BDDCV-S sistemlerinin çift taraflı vdW katkılı hidrojen tutunma enerjileri..... 197

Çizelge E.2.1. BDDCV-F ve BDDCV-S sistemlerinin (a ve b) örgü parametreleri..... 198

Çizelge E.2.2. Tek ve çift taraflı Ca ek-atomlu BDDCV-F ve BDDCV-S sistemleri için Ca ve tabaka arası minimum ve maksimum uzaklıklar 198

Çizelge E.3.1. DCV sistemi için minimum ve maksimum H-H bağı uzunlukları 199

Çizelge E.3.2. 1B-I ve 1B-II sistemleri için minimum ve maksimum H-H bağı uzunlukları 200

Çizelge E.3.3. 2B-I ve 2B-II sistemleri için minimum ve maksimum H-H bağı uzunlukları 201

Çizelge E.3.4. 2B-III ve 2B-IV sistemleri için minimum ve maksimum H-H bağı uzunlukları 202

Çizelge E.3.5. 3B-I ve 3B-II sistemleri için minimum ve maksimum H-H bağı uzunlukları 203

Çizelge E.3.6. 3B-III ve 4B sistemleri için minimum ve maksimum H-H bağı uzunlukları 204

Çizelge E.4.1. Tek taraflı Ca ek-atomlu DCV, 1B-I-F, 1B-II-F, 2B-I-F sistemlerinde Mulliken yük analizleri..... 205

Çizelge E.4.2. Tek taraflı Ca ek-atomlu 2B-II-F, 2B-III-F, 2B-IV-F ve 3B-I sistemlerinde Mulliken yük analizleri..... 206

Çizelge E.4.3. Ca ek-atomlu tek taraflı 3B-II-F, 3B-III-F, 4B-F ve çift taraflı DCV sistemlerinde Mulliken yük analizleri 207

Çizelge **Sayfa**

Çizelge E.4.4. Çift taraflı Ca ek-atomlu 1B-I-F, 1B-II-F, 2B-I-F ve 2B-II-F sistemlerinde Mulliken yük analizleri 208

Çizelge E.4.5. Çift taraflı Ca ek-atomlu 2B-III-F, 2B-IV-F, 3B-I-F ve 3B-II-F sistemlerinde Mulliken yük analizleri 209

Çizelge E.4.6. Çift taraflı Ca ek-atomlu 3B-III-F ve 4B-F sistemlerinde Mulliken yük analizleri 210

Çizelge E.4.7. Tek taraflı Ca ek-atomlu 1B-I-S, 1B-II-S, 2B-I-S ve 2B-II-S sistemlerinde Mulliken yük analizleri 211

Çizelge E.4.8. Tek taraflı Ca ek-atomlu 2B-III-S, 2B-IV-S, 3B-I-S ve 3B-II-S sistemlerinde Mulliken yük analizleri 212

Çizelge E.4.9. Tek taraflı Ca ek-atomlu 3B-III-S ve 4B-S sistemlerinde Mulliken yük analizleri 213

Çizelge E.4.10. Çift taraflı Ca ek-atomlu 1B-I-S, 1B-II-S, 2B-I-S ve 2B-II-S sistemlerinde Mulliken yük analizleri 214

Çizelge E.4.11. Çift taraflı Ca ek-atomlu 2B-III-S, 2B-IV-S, 3B-I-S ve 3B-II-S sistemlerinde Mulliken yük analizleri 215

Çizelge E.4.12. Çift taraflı Ca ek-atomlu 3B-III-S ve 4B-S sistemlerinde Mulliken yük analizleri 216

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil **Sayfa**

Şekil 2.1. B_{12} (icosahedral) Yapısı 8

Şekil 3.1. (a) Ca ek-atomunun mümkün bağlanma konumları ile DCV grafen ve (b) bor katkılı sistemlerin (BDDCV-F ve BDDCV-S) indislenmiş görünümleri, (c) H6→L3 optimizasyon geometrisi 17

Şekil 3.2. Tek ve çift taraflı olarak depolanan H_2 molekülü başına ortalama tutunma enerjileri 23

Şekil 3.3. Ca/BDDCV-F sistemleri için tek ve çift taraflı H_2 molekülünün tutunma enerjileri. Bir bor katkılı: (a) CLICH (b) RICH. İki bor katkılı: (c) CLICH (d) RICH. Üç bor katkılı: (e) CLICH (f) RICH. Dört bor katkılı sistemler: (g) CLICH (h) RICH. 24

Şekil 3.4. Ca/BDDCV-S sistemleri için tek ve çift taraflı H_2 molekülünün tutunma enerjileri 25

Şekil 3.5. CLICH algoritması ile tek-taraflı (1-14) H_2 tutunmuş ve RICH algoritması ile çift-taraflı (8,10,12,14) H_2 tutunmuş DCV sisteminin optimize görünümleri. 27

Şekil 3.6. CLICH algoritması ile tek-taraflı (1-14) H_2 tutunmuş ve RICH algoritması ile çift-taraflı (8,10,12,14) H_2 tutunmuş 1B-I-F sisteminin optimize görünümleri. 28

Şekil 3.7. CLICH algoritması ile tek-taraflı (1-14) H_2 tutunmuş ve RICH algoritması ile çift-taraflı (8,10,12,14) H_2 tutunmuş 1B-I-S sisteminin optimize görünümleri. 29

Şekil 3.8. CLICH algoritması ile tek-taraflı (1-14) H_2 tutunmuş ve RICH algoritması ile çift-taraflı (8,10,12,14) H_2 tutunmuş 1B-II-F sisteminin optimize görünümleri. 30

Şekil 3.9. CLICH algoritması ile tek-taraflı (1-14) H_2 tutunmuş ve RICH algoritması ile çift-taraflı (8,10,12,14) H_2 tutunmuş 1B-II-S sisteminin optimize görünümleri. 31

Şekil 3.10. CLICH algoritması ile tek-taraflı (1-14) H_2 tutunmuş ve RICH algoritması ile çift-taraflı (8,10,12,14) H_2 tutunmuş 2B-I-F sisteminin optimize görünümleri. 32

Şekil 3.11. CLICH algoritması ile tek-taraflı (1-14) H_2 tutunmuş ve RICH algoritması ile çift-taraflı (8,10,12,14) H_2 tutunmuş 2B-I-S sisteminin optimize görünümleri 33

Şekil **Sayfa**

Şekil 3.12. CLICH algoritması ile tek-taraflı (1-14) H_2 tutunmuş ve RICH algoritması ile çift-taraflı (8,10,12,14) H_2 tutunmuş 2B-II-F sisteminin optimize görünümleri 34

Şekil 3.13. CLICH algoritması ile tek-taraflı (1-14) H_2 tutunmuş ve RICH algoritması ile çift-taraflı (8,10,12,14) H_2 tutunmuş 2B-II-S sisteminin optimize görünümleri 35

Şekil 3.14. CLICH algoritması ile tek-taraflı (1-14) H_2 tutunmuş ve RICH algoritması ile çift-taraflı (8,10,12,14) H_2 tutunmuş 2B-III-F sisteminin optimize görünümleri 36

Şekil 3.15. CLICH algoritması ile tek-taraflı (1-14) H_2 tutunmuş ve RICH algoritması ile çift-taraflı (8,10,12,14) H_2 tutunmuş 2B-III-S sisteminin optimize görünümleri 37

Şekil 3.16. CLICH algoritması ile tek-taraflı (1-14) H_2 tutunmuş ve RICH algoritması ile çift-taraflı (8,10,12,14) H_2 tutunmuş 2B-IV-F sisteminin optimize görünümleri 38

Şekil 3.17. CLICH algoritması ile tek-taraflı (1-14) H_2 tutunmuş ve RICH algoritması ile çift-taraflı (8,10,12,14) H_2 tutunmuş 2B-IV-S sisteminin optimize görünümleri 39

Şekil 3.18. CLICH algoritması ile tek-taraflı (1-14) H_2 tutunmuş ve RICH algoritması ile çift-taraflı (8,10,12,14) H_2 tutunmuş 3B-I-F sisteminin optimize görünümleri 40

Şekil 3.19. CLICH algoritması ile tek-taraflı (1-14) H_2 tutunmuş ve RICH algoritması ile çift-taraflı (8,10,12,14) H_2 tutunmuş 3B-I-S sisteminin optimize görünümleri 41

Şekil 3.20. CLICH algoritması ile tek-taraflı (1-14) H_2 tutunmuş ve RICH algoritması ile çift-taraflı (8,10,12,14) H_2 tutunmuş 3B-II-F sisteminin optimize görünümleri 42

Şekil 3.21. CLICH algoritması ile tek-taraflı (1-14) H_2 tutunmuş ve RICH algoritması ile çift-taraflı (8,10,12,14) H_2 tutunmuş 3B-II-S sisteminin optimize görünümleri 43

Şekil 3.22. CLICH algoritması ile tek-taraflı (1-14) H_2 tutunmuş ve RICH algoritması ile çift-taraflı (8,10,12,14) H_2 tutunmuş 3B-III-F sisteminin optimize görünümleri 44

Şekil 3.23. CLICH algoritması ile tek-taraflı (1-14) H_2 tutunmuş ve RICH algoritması ile çift-taraflı (8,10,12,14) H_2 tutunmuş 3B-III-S sisteminin optimize görünümleri 45

Şekil **Sayfa**

Şekil 3.24. CLICH algoritması ile tek-taraflı (1-14) H_2 tutunmuş ve RICH algoritması ile çift-taraflı (8,10,12,14) H_2 tutunmuş 4B-F sisteminin optimize görünümleri 46

Şekil 3.25. CLICH algoritması ile tek-taraflı (1-14) H_2 tutunmuş ve RICH algoritması ile çift-taraflı (8,10,12,14) H_2 tutunmuş 4B-S sisteminin optimize görünümleri 47

Şekil 3.26. DCV grafen, $4H_2$/Ca/4B-(F ve S) ve $8H_2$/Ca/4B-(F ve S) sistemleri için kısmi durum yoğunlukları (PDOS). 50

Şekil 3.27. (4 ve 12) H_2/Ca/4B-F ve –S sistemlerinin EDIFF haritalarının üstten ve yandan görünümü 53

Şekil 3.28. (4 ve 12) H_2/Ca/DCV ve 1B-F sistemlerinin EDIFF haritalarının üstten ve yandan görünümü 54

Şekil 3.29. (4 ve 12) H_2/Ca/2B-F sistemlerinin EDIFF haritalarının üstten ve yandan görünümü 55

Şekil 3.30. (4 ve 12) H_2/Ca/3B-F sistemlerinin EDIFF haritalarının üstten ve yandan görünümü 56

Şekil 3.31. (4 ve 12) H_2/Ca/1B-S sistemlerinin EDIFF haritalarının üstten ve yandan görünümü 57

Şekil 3.32. (4 ve 12) H_2/Ca/2B-S sistemlerinin EDIFF haritalarının üstten ve yandan görünümü 57

Şekil 3.33. (4 ve 12) H_2/Ca/3B-S sistemlerinin EDIFF haritalarının üstten ve yandan görünümü 58

Şekil 3.34. (a) BDDCV-F ve (b) BDDCV-S sistemlerindeki Ca atomunun saf-DCV sistemindekine göre yükü 59

Şekil 3.35. (a) BDDCV-F ve (b) BDDCV-S sistemlerindeki boşluk atomlarının saf-DCV sistemindekine göreceli yükleri 60

Şekil 3.36. (a) BDDCV-F ve (b) BDDCV-S sistemlerindeki tabakaların saf-DCV sistemine göre göreceli toplam yükleri 61

Şekil 3.37. (a) BDDCV-F ve (b) BDDCV-S sistemlerindeki bor atomlarının toplam yükleri 61

Şekil 3.38. (a) BDDCV-F ve (b) BDDCV-S sistemlerindeki H_2 moleküllerinin saf-DCV sistemine göre göreceli yükleri 62

Şekil **Sayfa**

Şekil 3.39. CLICH algoritması ile tek-taraflı $5H_2$ tutunmuş DCV, 1B-F ve 4B-F sistemlerinin 200K ve 300K için moleküler dinamik hesaplamaları 69

Şekil 3.40. CLICH algoritması ile tek-taraflı $5H_2$ tutunmuş 2B-F sistemlerinin 200K ve 300K için moleküler dinamik hesaplamaları 70

Şekil 3.41. CLICH algoritması ile tek-taraflı $5H_2$ tutunmuş 3B-F sistemlerinin 200K ve 300K için moleküler dinamik hesaplamaları 71

Şekil 3.42. CLICH algoritması ile tek-taraflı $5H_2$ tutunmuş 1B-S sistemlerinin 200K ve 300K için moleküler dinamik hesaplamaları 72

Şekil 3.43. CLICH algoritması ile tek-taraflı $5H_2$ tutunmuş 2B-S sistemlerinin 200K ve 300K için moleküler dinamik hesaplamaları 73

Şekil 3.44. CLICH algoritması ile tek-taraflı $5H_2$ tutunmuş 3B-S ve 4B-S sistemlerinin 200K ve 300K için moleküler dinamik hesaplamaları..... 74

Şekil 4.1. BC_3 sisteminin CLICH algoritması ile tek-taraflı olarak (1-14) H_2 molekülü tutunmuş optimize geometrileri. 81

Şekil 4.2. BC_7 sisteminin CLICH algoritması ile tek-taraflı olarak (1-14) H_2 molekülü tutunmuş optimize geometrileri 82

Şekil 4.3. BN sisteminin CLICH algoritması ile tek-taraflı olarak (1-14) H_2 molekülü tutunmuş optimize geometrileri 83

Şekil 4.4. BC_3, BC_7 ve BN sistemlerinin RICH algoritması ile tek-taraflı olarak 8, 10, 12 ve 14 H_2 molekülü tutunmuş optimize geometrileri 84

Şekil 4.5. BC_3 sistemlerinin CLICH algoritması ile çift-taraflı olarak (1-14) H_2 molekülü tutunmuş optimize geometriler 85

Şekil 4.6. BC_7 sistemlerinin CLICH algoritması ile çift-taraflı olarak (1-14) H_2 molekülü tutunmuş optimize geometrileri 86

Şekil 4.7. BN sistemlerinin CLICH algoritması ile çift-taraflı olarak (1-14) H_2 molekülü tutunmuş optimize geometrileri 87

Şekil 4.8. BC_3, BC_7 ve BN sistemlerinin RICH algoritması ile çift-taraflı olarak 8, 10, 12 ve 14 H_2 tutunmuş optimize geometrileri 88

Şekil 4.9. ($4H_2$ ve $12H_2$)/Ca/(BC_3, BC_7 ve BN) sistemlerinin elektron yoğunluğu farklarının üstten ve yandan görünümleri 96

Şekil 4.10. $5H_2$/Ca/(BC_3, BC_7 ve BN) sistemlerinin 200K ve 300K için moleküler dinamik hesaplamaları 98

Şekil **Sayfa**

Şekil 5.1. (a) B (666) yapısının birim hücresi, M_1, M_2, M_3, HX_7, BX1, BX_2 ve BX_3 konumları (b) M_1-I ve M_1-D konumlarına Li depolanma enerji eğrisi (c) Li atomlarının tabaka içerisinde kalmasını sağlayan iç kuvvetler..... 103

Şekil 5.2. Li ve Mg katkılı içinde B(666) sistemlerinin başlangıç (solda) ve (2x2) optimize (sağda) geometrileri. 107

Şekil 5.3. B(666) tabakasının Li ve Mg katkılı tek taraflı B(666)-D durumlarının optimize geometrilerinin üstten ve yandan görünümleri 108

Şekil 5.4. B(666) tabakasının Li ve Mg katkılı çift taraflı B(666)-D durumlarının optimize geometrilerinin üstten ve yandan görünümleri 109

Şekil 5.5. Saf bor tabakası için, hesaplanmış elektron yoğunluğu ile Mulliken bağ popülasyonu haritaları 117

Şekil 5.6. B(666)-I sistemleri için hesaplanmış elektron yoğunluğu ile Mulliken bağ popülasyonu haritaları 118

Şekil 5.7. Tek taraflı B(666)-D sistemleri için hesaplanmış iki veya üç boyutlu (2D veya 3D) elektron yoğunluğu ile Mulliken bağ popülasyonu haritaları 119

Şekil 5.8. Çift taraflı B(666)-D sistemleri için hesaplanmış iki veya üç boyutlu (2D/3D) elektron yoğunluğu ile Mulliken bağ popülasyonu haritaları 120

Şekil 5.9. B(666)-I ve B(666)-D sistemleri için elektron lokalizasyon haritaları..... 122

Şekil 5.10. B(666)-I ve B(666)-D sistemleri için HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) haritaları 123

Şekil 5.11. (a) ve (b) Optimize edilmiş 2-katmanlı sistemlerin yandan görünümleri, (c) optimize edilmiş 3-katmanlı sistemin elektron yoğunluğunun aynı eş yüzey (isosurface) değerine sahip yandan görünümü ve (d) difüzyon yollarını tanımlayan sistemlerin üstten görünüşü. 128

Şekil 5.12. 2-katmanlı sistemlerdeki farklı yollar için Li ve Mg, 3-katmanlı Li için hesaplanmış difüzyon engelleri:(a) Yol-1, (b) Yol-2, (c) Yol-3, (d) Yol-4..... 129

Şekil 5.13. CLICH algoritması ile tek taraflı olarak (1-14) H_2 molekülü tutunmuş 6Li ek-atomlu B(666)-D tabakasının optimize görünümleri 131

Şekil 5.14. CLICH algoritması ile çift taraflı olarak (1-14)H_2 molekülü tutunmuş 12Li ek-atomlu B(666)-D tabakasının optimize görünümleri 132

Şekil **Sayfa**

Şekil 5.15. RICH algoritması ile tek (üstten) ve çift (yandan) taraflı olarak (8,10,12,14) H_2 molekülü tutunmuş Li ek-atomlu B(666)-D tabakasının optimize görünümleri 133

Şekil 5.16. CLICH algoritması ile tek taraflı olarak (1-14)H_2 molekülü tutunmuş 6Mg ek-atomlu B(666)-D tabakasının optimize görünümleri 134

Şekil 5.17. CLICH algoritması ile çift taraflı olarak (1-14)H_2 molekülü tutunmuş 12Mg ek-atomlu B(666)-D tabakasının optimize görünümleri 135

Şekil 5.18. RICH algoritması ile tek (üstten) ve çift (yandan) taraflı olarak (8,10,12,14)H_2 molekülü tutunmuş Mg ek-atomlu B(666)-D tabakasının optimize görünümleri 136

Şekil 5.19. CLICH algoritması ile tek taraflı olarak (1-14)H_2 molekülü tutunmuş 2Li-4Mg ek-atomlu B(666)-D tabakasının optimize görünümleri 138

Şekil 5.20. CLICH algoritması ile çift taraflı olarak (1-14)H_2 molekülü tutunmuş Li+Mg ek-atomlu B(666)-D tabakasının optimize görünümleri 139

Şekil 5.21. RICH algoritması ile tek (üstten) ve çift (yandan) taraflı olarak (8,10,12,14)H_2 molekülü tutunmuş Li+Mg ek-atomlu B(666)-D tabakasının optimize görünümleri 140

Şekil 5.22. 6Li/B(666)-D tabakasının 4H_2 ve 12H_2 tutunmuş sistemlerinin elektron yoğunluğu farklarının üstten ve yandan görünümleri 147

Şekil 5.23. 6Mg/B(666)-D tabakasının 4H_2 ve 12H_2 tutunmuş sistemlerinin elektron yoğunluğu farklarının üstten ve yandan görünümleri 147

Şekil 5.24. 2Li-4Mg/B(666)-D tabakasının 4H_2 ve 12H_2 tutunmuş sistemlerinin elektron yoğunluğu farklarının üstten ve yandan görünümleri 148

Şekil 5.25. 5H_2/6Li/B(666)-D sisteminin 200K ve 300K için moleküler dinamik hesaplamaları 149

Şekil 5.26. 5H_2/6Mg/B(666)-D sisteminin 200K ve 300K için moleküler dinamik hesaplamaları 150

Şekil 5.27. 5H_2/2Li-4Mg/B(666)-D sisteminin 200K ve 300K için moleküler dinamik hesaplamaları 150

Şekil 5.28. Ca ek-atomunun borofen tabakaya mümkün bağlanma konumları 152

Şekil 5.29. CLICH algoritması ile tek taraflı olarak (1-14)H2 molekülü tutunmuş Ca/B(666) tabakasının optimize görünümleri 155

Şekil **Sayfa**

Şekil 5.30. CLICH algoritması ile çift taraflı olarak (1-14)H_2 molekülü tutunmuş Ca/B(666) tabakasının optimize görünümleri 156

Şekil 5.31. RICH algoritması ile tek (üstten) ve çift (yandan) taraflı olarak (8,10,12,14)H_2 molekülü tutunmuş Ca/B(666) tabakasının optimize görünümleri 157

Şekil 5.32. Ca/B(666) tabakasının $4H_2$ ve $12H_2$ tutunmuş sistemlerinin elektron yoğunluğu farklarının üstten ve yandan görünümleri 161

Şekil 5.33. $5H_2$/Ca/B(666) sisteminin 200K ve 300K için moleküler dinamik hesaplamaları 163

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	**Açıklamalar**
Å	Angström
B	Bor
C	Karbon
Ca	Kalsiyum
eV	Elektron Volt
H	Hidrojen
Ha	Hartree
Li	Lityum
Mg	Magnezyum
N	Azot
Kısaltmalar	**Açıklamalar**
BDDCV	Bor Katkılı Çift Boşluklu Grafen
BDDCV-F	Birinci Komşuluğu Bor Katkılı Çift Boşluklu Grafen
BDDCV-S	İkinci Komşuluğu Bor Katkılı Çift Boşluklu Grafen
DCV	Çift Boşluklu Grafen
DFT	Density Functional Theory
DMol^3	Density Functional Calculations on Molecules
GGA	Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı
PBE	Perdew Burke Ernzerhof
US DOE	Amerika Enerji Bakanlığı
YFT	Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

1. GİRİŞ

Günlük hayatımızın vazgeçilmez bir parçası olan enerji, hemen hemen tüm insani faaliyetleri gerçekleştirmek için gereklidir [1-2]. Günümüz koşullarında, ihtiyacımız olan enerjinin yaklaşık %80'i petrol, doğalgaz ve kömür gibi fosil yakıtlardan elde edilmektedir [1]. Fosil yakıtlar; küresel ısınma, iklim değişikliği, ozon tabakasının delinmesi, asit yağmurları gibi birçok problemin yanında çevre kirliliğine yol açarak insan yaşamını olumsuz olarak etkilemektedir [3-4]. Öte yandan, artan nüfus ve sanayileşme ile geleneksel enerji kaynakları giderek azalmakta ve hatta tükenmektedir [3]. Tam da bu noktada, yenilenebilir enerji kaynaklarının temiz, verimli ve sürdürülebilir olması tüm bu sorunların aşılması konusunda gelecek için umut ışığı olmuştur [5-7].

Teknolojinin gelişmesiyle birlikte, son yıllarda güneş, rüzgâr, hidrolik, jeotermal, dalga, biyokütle ve hidrojen enerjisi gibi sürdürülebilir enerji kaynaklarının kullanımı konusunda yapılan çalışmalar gün geçtikçe artmaktadır. Bu alanda yapılan çalışmalarla geleneksel, kirli, verimsiz, maliyetli fosil yakıtlara alternatif olarak yeni, temiz, verimli ve ekonomik bir enerji teknolojisi insan hayatına sunulmaktadır. Bu bağlamda, tüm dünyada yenilenebilir enerji teknolojileri alanında verimliliği artırıcı çalışmalar giderek hız kazanmış ve oldukça başarılı sonuçlar elde edilmiştir [8-9].

Hidrojen enerjisi teknolojisi de bu tür yeni teknolojilerden biridir. Hidrojen enerjisinin, sürdürülebilir, ekonomik, taşınabilir, depolanabilir özelliklerinin yanı sıra yakıt olarak kullanıldığında yanma ürününün su olması nedeniyle çevre dostu oluşu da en önemli özelliklerinden biridir [10-11]. Tüm bu özellikler göz önüne alındığında, hidrojenin yeni nesil bir yakıt türü olabileceği öngörülmektedir [12-13]. Son yıllarda bu alanda yapılan hidrojenle çalışan otomobiller, otobüs ve hava araçları; uzay-roket sistemleri; yakıt hücreleri ve hidrojen bataryası gibi uygulamalar oldukça dikkat çekmektedir [14-20]. Bununla birlikte, iki boyutlu malzemelere hidrojen depolama çalışmaları da hidrojen teknolojisinin önemli uygulamalarındandır [11]. Özellikle, 2004 yılında Andre Geim ve Konstantin Novoselov tarafından iki boyutlu grafenin [21-23] başarılı bir şekilde üretilmesi bilim dünyasında çığır açmıştır [24]. Bu çalışmanın 2010 yılında Nobel Ödülüne layık görülmesi, son yıllarda iki boyutlu karbon ve karbon-tabanlı nano-malzemeleri [7,25-28] ve bor içeren tabakalı hafif yapıları [29-32] oldukça ilgi çekici hale getirmiştir.

Grafen, karbon atomlarının altıgen şeklinde mükemmel dizilimi ile oluşan bal-peteği görünümlü örgüye sahip, bir atom kalınlığında ve tek tabakalı yapıdır [33]. Olağanüstü yapısal, mekanik, elektrik, optik ve termal özellikleri sayesinde grafen ve grafen benzeri yapılar hidrojen depolama uygulamalarında oldukça avantaj sağlamaktadır [11,34-35]. Özellikle grafenin boşluk kusurlu yapıları, ek-atom tutma özelliği [26,36] sayesinde hidrojen depolama kapasitesini arttırabilmesi nedeniyle oldukça ilgi çekici olmuştur [37-44]. Tek boşluklu ve çift boşluklu (DCV veya 5-8-5 tipi grafen) metal ek-atomlu sistemler teorik [45] ve deneysel [46] olarak birçok çalışmaya konu olmuştur. Bu tip boşlukların sistemin kararlılığını ve hidrojen depolama kapasitesini artırabildiği [39] ve ek-atomların tabakaya daha sıkı bağlanmasını sağlayabildiği daha önce yapılan çalışmalarda rapor edilmiştir [47]. Örneğin, Kim ve arkadaşları yaptıkları çalışmada Li atomunun kusursuz (boşluksuz) grafen tabakaya ve 1 boşluklu grafen tabakaya bağlanma enerjilerini sırasıyla 1,53eV ve 2,16eV olarak bulmuşlardır [47]. Long ve arkadaşları ise iki boşluklu grafene Li atomunun bağlanma enerjisini 2,04eV olarak rapor etmişlerdir [39]. Öte yandan, grafen ve grafen-tabanlı sistemlere bor katkılama [45,48-50], metal kümeleşmesini önleyerek [51-52], metal tutunma kuvvetini [29] ve elektrokimyasal performansı [53] arttırdığı için bor katkılı grafen ve grafen-benzeri sistemler, hidrojen depolama uygulamaları için umut vadeden adaylardır [45,49,51,54-56]. Bu tip sistemlerde, bor atomunun elektron eksikliği [57-59] karakterinden dolayı bor içeren yapılarda, metal ve tabaka arasında daha etkili bir yük transferi gerçekleşebilir [29] ve böylece metal-tabaka arası daha güçlü bir bağlanma elde edilebilir.

Grafen ve grafen benzeri yapıların yanı sıra sadece bor atomlarından oluşan borofen yapılar [60-61] da hidrojen depolamak için oldukça uygun yapılardır. 2015'te Li ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada iki boyutlu, grafene benzer yapıda örgüye sahip olduğu bilinen borofen malzemelerin hidrojen depolamada yüksek kapasiteye sahip olduğu rapor edilmiştir [62].

Bu çalışmada, hidrojen depolama kapasitesini artırmak için oluşturulan kusurlu grafen, bor katkılı kusurlu grafen, grafen-benzeri bor katkılı tabakalı yapılar ve borofen sistemlerde hidrojen depolama özellikleri araştırıldı. CLICH (Cap-Like Initial Conditions for Hydrogens) ve RICH (Rotational Initial Conditions for Hydrogens) algoritmaları [63] ile yapıların hidrojen depolama kapasitelerinin artırılabileceği de bu çalışma ile gösterildi.

Çalışmanın 2. Bölümünde hidrojen enerjisi, hidrojen depolama ve yöntemlerinden bahsedilerek teori ve metotlara kısaca değinildikten sonra geometri optimizasyonu, yoğunluk fonksiyonel teorisi (YFT), CASTEP ve DMol^3 paket programları hakkında özet bilgiler verildi.

3. Bölümde iki karbon boşluğu ile oluşturulan kusurlu grafen (DCV) ve bor katkılı iki boşluklu grafen (BDDCV) tabakaları, bu sistemlerin Ca ek-atomlu durumlarının yapısal ve elektronik özellikleri detaylı olarak incelendikten sonra bu sistemlerin hidrojen depolama özellikleri araştırıldı. Böylece, bor katkısının yapılarda hidrojen depolama kapasitesini arttırabileceği ayrıntılı olarak çalışıldı.

Çalışmanın 4. Bölümünde bor katkılı grafen benzeri BC_3, BC_7 ve BN tabakalarının Ca ek-atomlu sistemlerinin yapısal ve elektronik özellikleri ile birlikte bu sistemlerin hidrojen depolama özellikleri incelendi.

5. Bölümde ise kararlı bor tabakaları arasında enerjetik olarak en kararlı olduğu 2015 yılında rapor edilen B(666) borofenin [62] yapısal ve elektronik özellikleri detaylı olarak araştırıldı. Daha sonra, Li, Mg ve Li+Mg hibrit atomları katkılanarak oluşturulan borofen sistemlerin yapısal, mekanik ve elektronik özellikleri ayrıntılı bir şekilde incelendi. Yapıların enerjetik ve mekanik kararlılıkları tartışıldıktan sonra moleküler dinamik (MD) hesaplamaları yapılarak termodinamik özellikleri incelendi. Daha sonra, bu sistemlerin hidrojen depolama özellikleri araştırıldı. Bununla birlikte, hidrojen depolama kapasitesini arttırmak amacıyla bu sistemlere Ca metali katkılanarak sistemlerin yapısal, elektronik ve hidrojen depolama özellikleri tartışıldı.

Elde edilen tüm bu sonuçların önemi ve hidrojen depolama alanına katkıları, sonuç ve öneriler bölümü olan Bölüm 6'da tartışılarak tez sonuçlandırıldı.

2. HİDROJEN ENERJİSİ VE OPTİMİZASYON

Bu bölümde, yenilenebilir enerji kaynaklarından biri olan hidrojen enerjisinin, kullanımı, uygulama alanları, önemi ve bu çalışmada kullanılan karbon (C), bor (B), kalsiyum (Ca), hidrojen (H), lityum (Li), magnezyum (Mg) elementleri hakkında kısaca bilgi verilip hesaplama teorisi ve metotları kısaca açıklanacaktır.

2.1. Hidrojen Enerjisi ve Depolama Yöntemleri

Daha temiz bir çevre [13,64], daha sağlıklı bir insan hayatı [2,12,65] ve daha ucuz bir ekonomi [1,66-68] için hidrojen, alternatif bir enerji kaynağı olarak umut vaat edici en önemli adaylardan biridir [5,69-71]. Bu alan, sıra dışı fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle son yıllarda birçok teorik ve deneysel çalışmaya ilham kaynağı olmuştur [8,72-76]. Yenilenebilir [77], sürdürülebilir oluşunun yanı sıra evrende en çok bulunan element olması [9,13,78], hafif [79] ve esnek [80-81] olması gibi birçok avantajlı özelliğin içerisinde depolanabilir [82] ve taşınabilir [83] oluşu en önemli özelliklerdendir. Hidrojen sıvı ya da gaz halde petrol ve doğalgaz yatakları, yeraltı mağaraları, yeraltı kuyuları gibi yerlerde depolanabildiği gibi basınçlı tüplerde ve metal hidrürlerde de depolanabilmektedir [13,82-83]. Ancak, depolama esnasında bazı problemlerle karşılaşılmaktadır [82-83]. Örneğin, hidrojenin gaz halde tanklarda depolanabilmesi için yüksek basınç gerekir ki bu da tank ağırlıklarının artmasına neden olur [82-83]. Ayrıca, çok büyük hacim kaplar, bunun için de oldukça büyük hacimli tanklar gerekir [82-83]. Hacmi küçültmek için hidrojen sıvı halde depolanabilir, ancak bu yöntemde yüksek basınç ve soğutma işlemi gereklidir ki bu da oldukça maliyetli bir işlemdir [82-83]. Maden ocaklarında depolanabilir fakat bu yöntem de oldukça maliyetlidir [82-83]. Hidrojeni tükenmiş petrol ve doğalgaz yataklarında depolamak daha ekonomik olabilir [82-83]. Hidrojen depolama esnasında karşılaşılan tüm bu problemler ve ticari üretim sıkıntıları sebebiyle yıllar boyu yeterli miktarda hidrojen depolamak için uygun bir yöntem geliştirilememiştir [13,82-83]. Teknolojinin gelişmesiyle birlikte, son yıllarda yapılan hidrojen depolama çalışmalarında başarılı sonuçlar elde edilmiş ve bu konuda oldukça yol kat edilmiştir [84]. Özellikle, yakıt hücresiyle çalışan cihazların [14-18] ve yeni nesil taşınabilir enerji sistemlerinin [19] geliştirilmesinde önemli rol oynamaktadır.

Hidrojen; su, biyokütle, doğal gaz veya kömürden üretilebilir [69,85-86]. Hidrojen enerji üretimi sistemlerinin çıktısı sudur. Doğadaki hidrojen gazının işlenmesiyle elde edilen hidrojen enerjisi, petrol yakıtlarından 1,33 kat daha etkilidir [87]. Burada belirtelim ki 1970'lerden beri çevre dostu olması, ideal bir enerji taşıyıcısı ve sürdürülebilir oluşu nedeniyle hidrojenin, tükenebilir enerji kaynaklarından fosil yakıtların yerine geçebileceği ve geleceğin yeni nesil yakıt kaynağı olabileceği beklenmektedir [54,88-91].

Grafenin başarılı bir şekilde sentezlenmesinden sonra [92], son zamanlarda, iki boyutlu karbon ve karbon tabanlı nano malzemeler hidrojen depolama çalışmaları için daha popüler hale gelmiştir [28,65,93-100]. Öte yandan, son yıllarda fullerenler, nanotüpler, alüminyum ve bor içeren değişik boyutlarda yapılarda depolama kapasitesini arttırması nedeniyle hidrojen depolama çalışmaları yapılmaktadır [55,101]. Özellikle bor içeren iki boyutlu tabakalı sistemler hidrojen depolama çalışmaları için ilginç özellikler gösterir [45,56,102]. Örneğin, Zhou ve arkadaşları 2017 yılında yaptıkları çalışmada çift boşluklu grafen tabakaya bor atomu katkılandığında yapının daha kararlı bir duruma ulaştığını rapor etmişlerdir [45]. Bununla birlikte, bor katkısının Li atomu ile kusurlu grafen arasındaki etkileşimi iyileştirdiği, H_2 molekülleri ile Li katkılı kusurlu grafen arasındaki etkileşimi arttırabildiği ve dolayısıyla sistemin hidrojen depolama kapasitesini arttırabildiği sonucuna varmışlardır [45]. Dünya bor rezervinin %72'lik [103] kısmının ülkemizde olması nedeniyle bu tür çalışmalar ülkemiz açısından oldukça büyük öneme sahiptir. Bu tez çalışmasında amacımız, bu konuya dikkat çekerek, ülkemiz için bu kadar önemli olan bor minerali ile temiz, verimli ve sürdürülebilir hidrojen pilleri üreterek ülkemizde ve dünyada hidrojen teknolojilerine katkı sağlamaktır.

Malzemelere hidrojen depolama, kimyasal ve fiziksel olmak üzere iki şekilde yapılır [63,104-105]. Ayrıca ortam koşullarında alternatif hidrojen depolama yöntemleri de vardır [106-107]. Kimyasal depolamada, konak malzeme ve H_2 molekülleri arasında oluşan güçlü etkileşimi ile moleküler bağ koparak hidrojen atomları şeklinde depolanır. Bu olaya "bağlanma" denir ve genellikle metal hidritlerde ve sıvı organik taşıyıcılarında görülür [108]. Fiziksel depolamada ise, H_2 molekülleri konak malzemeye moleküler olarak tutunur. Sisteme daha fazla hidrojen depolayabilmek için alkali [65,109-112] veya toprak alkali [113] metaller yanında, geçiş metalleri [114-117] de ek atom olarak kullanılabilir. Bu metallerin katkısı ile tabaka ve ek-atom arasında bir elektrik alan oluşur. Oluşan bu elektrik alan yardımı ile daha fazla H_2 molekülünün birçok sisteme tutunması sağlanır

[65,109-117]. Teknik olarak grafen ve grafen-tabanlı nano-malzemelerde oldukça başarılı sonuçlar [118-119] elde edilen bu fiziksel yöntemde, kullanılan metaller ile tabaka arasındaki etkileşimlerin yanında kimi zaman ek-atomların kümeleşme eğilimi gibi istenmeyen durumlar da ortaya çıkabilir. İşte bu noktada belirtmek gerekir ki, bor atomunun, katkılandığı grafen ve grafen tabanlı yüzeylerde, metal kümeleşmesini azaltarak malzemenin hidrojen depolama kapasitesini arttırmada oldukça etkili olduğu daha önce yapılan çalışmalarda rapor edilmiştir [29,109].

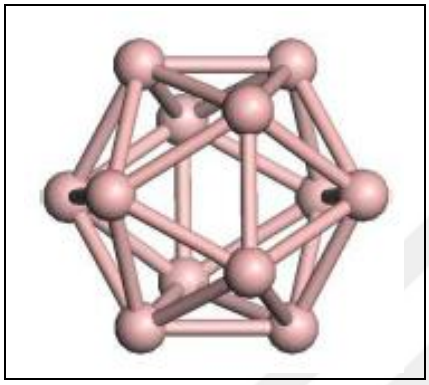
2.2. Bor Elementi ve Özellikleri

Bir element olarak bor, ilk kez 1808 yılında Gay Lussac, Sir Humprey Davy ve Baron L. J. Thenard tarafından keşfedilmiştir [120]. Bor, element olarak keşfedilmeden önce aslında asırlardır çeşitli uygarlıklar tarafından kullanılıyordu. Bundan 4,000 yıl önce, Babiller değerli eşyaların eritilmesinde, Mısırlılar mumyalama işlemleri sırasında, Çin ve Roma İmparatorlukları cam olarak, Romalılar arena temizliğinde, Çinliler ve Tibetliler de çeşitli alanlarda boru kullanmışlardır [121].

Periyodik cetvelin beşinci elementi olan bor, karbon atomunun en yakın komşusu olmakla birlikte, IIIA grubunun ilk en hafif metal ve ametal özellik gösteren tek üyesidir [122]. "B" simgesi ile temsil edilir. Bor, doğada serbest halde bulunmaz, amorf ve kristal formlarda (borik asit ve bor tuzları) bulunur. Yaklaşık 230 çeşit bor minerali mevcuttur. Bu minerallerin endüstriyel açıdan en önemlileri: Boraks, turmalin, tinkal, kernit, razolit, kolemanit ve üleksittir. Bunlardan tinkal, kolemanit ve üleksit ülkemizde en çok bulunan bor mineralleridir. Balıkesir-Bigadiç, Sındırgı, Susurluk; Bursa-M. Kemalpaşa; Eskişehir-Seyitgazi; Kütahya-Emet ülkemizde bulunan bor yataklarıdır [121].

Temel haldeki elektron dizilimi: $1s^2 2s^2 2p^1$'dir. Atomik bor üç değerlik elektronuna sahipken moleküler ve kristal yapılarda boş bir p-orbitaline sahiptir. Bu durum, bor bileşiklerindeki elektron eksikliği doğasını oluşturur ve bu özellik malzeme dünyasında boru eşsiz kılan en önemli karakteristiğidir [123-124]. Genellikle bu özellik, temel bor katılarının yarıiletken bir davranış göstermesine neden olur [125]. Yüksek elektronegatifliğe sahip olduğundan bor, elektronca zengin bileşiklerle kolayca bağ yapabilir. Kısa kovalent yarıçapı (Çizelge 2.1) ve yüksek koordinasyon sayıları borun bileşiklerinde güçlü kimyasal bağ oluşturmasını sağlar. Öte yandan, bileşiklerinde çok

merkezli bağ oluşturabilmesi; elektronlarının sp^2 hibritleşmesi yapabilmesi; düşük yoğunluk, yüksek ergime ve kaynama noktasına sahip olması borun ilgi çekici diğer özelliklerdendir [126-127]. Öte yandan, üretilebilen üç boyutlu kararlı saf bor yapıları genel olarak icosahedron (B_{12}) içeren yapılardır (Şekil 2.1). Katı borun α-B_{12}, β-105, β-106, γ-B_{28} gibi çok sayıda şekillenimi mevcuttur ve elmasa yakın bir sertlikte olması da oldukça dikkat çekicidir [125,128]. Bilinen bor izotopları ^{8}B, ^{10}B, ^{11}B, ^{12}B ve ^{13}B olup, ^{10}B ve ^{11}B bunlardan en kararlı olanlarıdır [129].



Şekil 2.1. B_{12} (icosahedral) Yapısı

Bileşiklerindeki elektron eksikliği doğası nedeniyle farklı optik ve elektronik özelliklere sahip bor ve bor bileşikleri araştırmacılar için oldukça ilgi çekici olmuştur [127,130-135]. Bor bileşiklerinden BC_2N [136] ve kübik BN elmastan sonra bilinen en sert malzemelerdir. Ayrıca, karakteristik özelliklere sahip olan bor-karbon bileşiklerinden B_4C (Bor Karbür) malzeme dünyasında sertlik sıralamasında üst sıralarda gelir [137-140]. Başka bir bor bileşiği olan MgB_2, yüksek sıcaklıklarda (40K) süper iletkenlik özellik göstermesi ile malzeme dünyasında oldukça ilgi çekici olmuştur [141-143].

Günbegün yeni özelliklerinin keşfedilmesiyle, bor bileşiklerinin çok çeşitli alanlarda kullanımı giderek artmaktadır [126,144-145]. Metalürji, tarım, seramik, cam sanayi, enerji, nükleer uygulamalar ve tıp bunlardan bazılarıdır. Bor, cam sanayisinde [146] cam şişe, pencere camı ve LCD [147-148] ekran olarak kullanıldığı gibi temizleyici etkisi nedeniyle özellikle son yıllarda deterjan [149] olarak da aktif olarak kullanılmaktadır. Dayanıklılık artırıcı özelliği ve ısıya dayanıklı olması sebebiyle inşaat ve çimento sektöründe, depreme ve ısıya dayanıklı binaların yapımında kullanılır [150-151]. Birçok bileşiğinin hafif ve ekonomik oluşu, gerilmeye karşı direnci ve kimyasal etkilere dayanıklı oluşu nedeniyle cam elyaf [152] olarak kullanıldığı gibi otomotiv [153], uçak sanayi [154] gibi alanlarda da

yapılara sertlik ve dayanıklılık kazandırmak amacıyla kullanılmaktadır. Ayrıca, tenis raketleri ve kayak malzemeleri gibi spor aletlerinde de kullanılır [155]. Metalürji alanında; alaşımlarda ve kaplama uygulamalarında yine sertlik ve dayanıklılık artıcı olarak kullanılmaktadır [156]. Ahşap yüzeylerde bakteri ve çürümeye karşı koruyucu ve alev geciktirici olarak kullanılır [157]. Nükleer alanda, atom reaktörlerinin kontrol ve soğutma sistemlerinde ve buna ek olarak, nükleer atıkların depolanmasında da bor kullanılır [158]. Bor, fisyon reaksiyonlarında nötron yakalayıcı madde olarak kullanılabilen ve uzay mekikleri için hafif, koruyucu bir zırh olarak kullanılabilen sayılı elementlerden biridir [125]. Katı bor, ilginç mekanik özelliklerinden dolayı havacılık endüstrisinde de kullanılır [154]. Örneğin, Antunes ve arkadaşları 2018 yılında yaptıkları çalışmada bor katkısı ile havacılık uygulamalarında kullanılan titanyum alaşımlarının korozyon direncinin arttırabileceğini rapor etmişlerdir [154]. Otomotiv sanayisinde de bor kullanımı oldukça yaygınlaşmaktadır [103,159]. Antifriz olarak kullanıldığı [103] gibi otomobillerdeki hava yastıklarının çarpma anında hemen şişmesini bor sağlamaktadır [159]. Özellikle sağlık ve tıp alanında insan yaşamını kaliteli kılmak için oldukça önemli çalışmalarda bor kullanımı giderek yaygınlaşmaktadır. Son yıllarda geliştirilen BNCT (Boron Neutron Capture Therapy) yöntemi, kanser tedavisinde başarılı sonuçlar vermesi nedeniyle oldukça ses getiren çalışmalardan biridir [160-162]. Borun bir diğer önemli kullanım alanı enerjidir. Gelişen teknoloji, artan nüfus ve bununla birlikte gittikçe artan enerji ihtiyacı bor kullanımını enerji alanına da yönlendirmiştir. Yeni nesil yakıt teknolojileri alanında bor ve bor katkılı yapıların kullanımı gün geçtikçe artmaktadır. Borlu katı yakıtlar, yakıt hücreleri, roket yakıtları, piller bu çalışmalardan bazılarıdır [163-165]. Bor ve bor bileşikleri aynı zamanda iyi bir enerji depolayıcısıdır [166-167]. Gerek iki gerekse üç boyutlu nano yapılara hidrojen depolama çalışmaları insan yaşamına temiz ve sürdürülebilir enerji sağlaması açısından oldukça önemlidir [168-169]. Bu tip çalışmaların geliştirilmesi ve artırılması, dünya bor rezervleri sıralamasında ilk sırada bulunan ülkemiz (%72) [103] için de büyük bir önem taşımaktadır. Bu bağlamda, bu tez çalışmasının daha sonraki çalışmalara ışık tutması ümit edilmektedir.

Bu çalışmada kullanılan bor ve diğer elementlerinin sembol, değerlik elektron sayısı, ergime noktası, kaynama noktası, atomik yarıçap (kovalent, iyonik, metalik, vdW) gibi özelikleri Çizelge 2.1'de sunuldu.

Çizelge 2.1. (B, C, Ca, H, Li, Mg) elementlerinin fiziksel özelikleri

Element (Sembol)	Değerlik Elektron Sayısı*	Ergime Noktası (°C)*	Kaynama Noktası (°C)*	Yarıçap (Å) [170]			
				Kovalent	İyonik	Metalik	vdW
Bor (B)	3	2079	2550	0,71	0,27(+3)	-	1,75
Hidrojen (H)	1	-259,14	-252,87	0,37	-	-	1,20
Kalsiyum (Ca)	2	839±2	1484	1,66	1,00(+2)	1,97	1,97
Karbon (C)	2;3;4	3550	4827	0,77	0,16(+4)	-	1,70
Lityum (Li)	1	180,54	1342	1,31	0,76(+1)	1,57	1,82
Magnezyum(Mg)	2	648,8±0,5	1090	1,36	0,72(+2)	-	1,20

*[171]

2.3. Geometri Optimizasyonu

Fizik yasaları kullanılarak bir molekülün veya kristalin bilgisayar ortamında modellenip, yapısal, elektronik ve optik özelliklerinin incelenmesine moleküler modelleme denir ve bir sistemin, uygulanan başlangıç şartları altında en iyi sonucu verecek şekilde dengeye gelmesine optimizasyon denir [172]. Geometrik olarak en uygun şekle gelen sistemdeki atomları titreştirerek ve yer değiştirerek sistemin en düşük enerjili geometrisi farklı algoritmalar kullanılarak bulunabilir. Bu yapılar, kristal ve moleküler sistemlerin temel durum yapılarıdır. Bu çalışmada geometri optimizasyon hesaplamaları için $DMol^3$ ve CASTEP [173] olmak üzere iki tür paket program kullanıldı.

2.3.1. Yoğunluk fonksiyonel teorisi (YFT)

Hohenberg-Kohn ve Kohn-Sham tarafından 1960'lı yıllarda ortaya konan bu teori, atom ve moleküllerin yapılar içindeki kuantum davranışlarını incelemede bir temel teşkil eden Shrödinger Dalga Denkleminin çözümlerini bulmada oldukça başarılı bir yöntemdir [174]. Günümüzde, DFT hesaplama uygulamaları hızla yayılarak; fizik, kimya, malzeme bilimi ve birçok mühendislik alanı ve tıpta yaygın olarak kullanılarak, problemlerin modellenmesi açısından uygun bir araç haline gelmeye başlamıştır [172-173].

Bir sistemin taban-durum enerjisi ve elektron yoğunluğu biliniyorsa, taban-durum özellikleri hakkında bilgi sahibi olmak mümkündür. Bu sayede, metal, yarıiletken ve yalıtkan malzemelerin, durum yoğunluğu, band yapısı gibi temel durum özelliklerinin belirlenebilmesi açısından oldukça önemli bir yaklaşımdır [177-179]. Bu yaklaşım, çoklu

elektron sisteminin taban-durum enerjisini elektron yoğunluğunun bir fonksiyoneli olarak ele alır. Bu yaklaşımda toplam enerji, etkileşmeyen parçacıkların kinetik enerjisi, Coulomb etkileşimlerinden kaynaklanan enerji, değiş-tokuş ve korelasyon enerjileri toplamının yük yoğunluğunun fonksiyonu şeklinde ifade edilir. Başka bir deyişle çok elektronlu sistemlerde bütün parçacıkların rölativistik olmayan katkılarını hesaba katar [175,180].

Bu algoritmada, değiş-tokuş korelasyon enerjisi Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA) ve Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGA) gibi bazı yaklaşımlar yardımıyla hesaplanabilir [181-182]. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA): Örgü sabiti gibi temel durum özellikleri ile yapısal, elastik ve titreşim özellikleri bu yaklaşımda başarılı bir şekilde açıklanabilmektedir. Bu yaklaşımda sistemin elektron yoğunluğu sabit alınır. Genellikle band yapılarıyla ile ilgili araştırmada ve hidrojen depolama özellikleri hesaplamalarında yaygın olarak kullanılır [183-187]. Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGA): Bu yaklaşımda, sistemdeki elektron yoğunluğunun yerel olarak değişmesi, yani elektron gazının homojen olmama durumu temel alınır. Perdew ve arkadaşları tarafından geliştirilen bu yaklaşım [188], elektron yoğunluğunun değiş-tokuş korelasyonuna bağlılığı olarak ifade edilir. GGA, sistemlerin temel durum özelliklerini başarılı bir şekilde açıklar [189-191]. Bununla birlikte, her iki yaklaşımın da eksik veya başarısız olduğu yönler bulunmaktadır. Örneğin, bağlama enerjisi ve bulk modülü gibi özellikler LDA ile hesaplandığında genellikle deneysel değerden daha büyük sonuçlar elde edilmektedir [176]. LDA yaklaşımı, d-metalleri için GGA yaklaşımından daha olumlu sonuçlar vermektedir [176]. LDA ve GGA hesaplamalarının düşük sıcaklıktaki kristal yapıların belirlenmesinde deneyle uyuşmayan sonuçlar verdiği rapor edilmiştir. LDA yaklaşımda, yarıiletkenlerin enerji aralıkları genellikle deneysel değerden daha küçük sonuçlar vermektedir [176].

2.3.2. CASTEP paket programı

Kristal modellemede kullanılan CASTEP paket programı (Cambridge Sequential Total Energy Package), malzeme biliminde yaygın olarak kullanılan önemli paket programlarından biridir. Cambridge Üniversitesi tarafından geliştirilen bu yazılım, kuantum mekaniksel tabanlı olup düzlem dalga pseudopotansiyeli ve yoğunluk fonksiyonel teorisini temel alır. BFGS algoritmasını kullanır. Özellikle kristal yapıların yapısal, elektronik, mekanik ve dinamik özelliklerini araştırmak için kullanılabilir. Ayrıca

hesaplanan yapıların band yapısı, elastik, optik özellikler, durum yoğunluğu, termodinamik özellikler, gibi birçok özellikleri hakkında bilgi sağlayarak malzeme dünyasına önemli ölçüde katkıda bulunur [170].

2.3.3. DMol^3 paket programı

DMol^3, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT) kapsamında kristal yapıların enerjilerini ve elektronik yapılarını, katıları ve yüzeyleri modellemek için kullanılan bir paket programdır. DMol^3, optimizasyonu gerçekleştirmek için birkaç farklı algoritma kullanabilir. Bunlar: "steepest descent", "conjugate gradient" ve "Newton-Raphson" metotlarıdır. Bu algoritmalar, kullanıcı kontrolü altında değildir. DMol^3 uygun yöntemi otomatik olarak seçer. Organik ve inorganik moleküller, moleküler kristaller, kovalent katılar, metalik katılar ve bir malzemenin makro yüzeyleri de dâhil olmak üzere DMol^3 sistemleri geniş bir yelpazede çalışma imkânı sunar. Bu program ile yapıların yapısal ve termodinamik özellikleri ile titreşim spektrumları hesaplanabilir. DMol^3 hızlı yakınsayan ve son derece doğru sonuçlar üretmek için Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT)'ni kullanır. Genel olarak, moleküller ve üç boyutlu (3D) periyodik katılar için uygundur. Bir ve iki boyutlu sistemleri modellemek için periyodik benzerleri arasında bir boşluk ile üç boyutlu (3D) bir yapı inşa etmek gerekir. Enerji hesaplamaları, moleküler dinamik hesaplamaları, faz geçişleri ve optimizasyonları, bir reaksiyonu yörüngesini takip etmek için kullanılabilir [192].

Çalışmanın bundan sonraki bölümlerinde, öncelikle bor katkılı ve bor zengini tabakalı yapılar oluşturulup optimize edildi. Daha sonra bu tabakalara metal katkılanarak, sistemlerin yapısal ve elektronik özellikleri incelendi ve sonunda her bir sistem için hidrojen depolama işlemleri adım adım gerçekleştirildi.

3. İKİ KARBON BOŞLUKLU GRAFEN (DCV) VE BOR KATKILI İKİ KARBON BOŞLUKLU GRAFEN (BDDCV) TABAKALARDA HİDROJEN DEPOLAMA ÖZELLİKLERİ

Bu bölümde, hidrojen depolama çalışmalarında depolama kapasitesini arttırdığı daha önce rapor edilen [193-194] çift boşluklu grafen tabaka (DCV) çalışıldı. 70 atomlu DCV tabaka (Şekil 3.1.(a)), (6x6x1) büyüklüğünde 72 atomlu altıgen grafen tabakadan 2 karbon atomu çıkarılarak oluşturuldu. Oluşan bu DCV tabaka optimize edildi. Optimizasyon sonucunda altıgenlerden oluşan mevcut grafen yapısında, 2 adet beşgen ve 6 adet altıgene komşu olan sekiz-katlı (eightfold) bir halka oluştuğu buna rağmen yapının düzlemsel olarak kalmaya devam ettiği görüldü. Bununla birlikte, DCV yapısında Jahn-Teller etkisi (distorsiyonu) [195-196] olmadığı rapor edilmiştir. DCV tabaka optimize edildikten sonra, bu tabakanın farklı konumlarına Ca metali katkılanarak sistem tekrar optimize edildi. Böylece Ca metalinin tabakaya en uygun (bağlanma enerjisi en yüksek) konumu belirlenmiş oldu. Son olarak, Ca ek-atomlu DCV tabakaya farklı sayılarda hidrojen depolama işlemi yapılarak sistemler optimize edildi. En uygun konumdaki Ca ek-atomlu DCV grafen tabakanın geometri optimizasyonu sonunda örgü parametreleri a=b=14,78Å olarak bulundu. Bununla birlikte, sistemdeki bor etkisini araştırmak ve borun hidrojen depolama uygulamalarındaki katkısını incelemek amacıyla DCV yapının farklı konumlarındaki karbon atomları bor atomları ile değiştirilerek, kararlı, bor katkılı, çift boşluklu grafen tabakalar (BDDCV) oluşturuldu. Elde edilen her bir sistem optimize edildikten sonra bu sistemlere tek ve çift taraflı olarak Ca ek-atomu katkılandı. BDDCV sistemlerinin örgü prametreleri EK-2'de verildi. Bu değerlerin genel olarak değişmediği görüldü. Daha sonra Ca ek-atomlu bu sistemlere farklı sayılarda hidrojen molekülleri ilave edildi. Böylece bu sistemlerin hidrojen depolama kapasiteleri ve bor katkısının hidrojen depolamadaki önemi incelenmiş oldu.

Ca ek-atomlu DCV ve BDDCV sistemlerine hidrojen depolama işlemlerinde başlangıç atomik konumlar CLICH ve RICH algoritmaları kullanılarak oluşturuldu (bu algoritmalar kesim 3.2.2'de daha detaylı anlatılmıştır). CLICH algoritması ile 1'den 14'e kadar H_2 molekülü, RICH algoritması ile de 8, 10, 12 ve 14 tane H_2 moleküllü sistemler çalışıldı. Tüm bu sistemler optimize edilerek her bir sistem için hidrojen depolama kapasiteleri araştırıldı.

Bu bölümün ilerleyen kesimlerinde, öncelikle DCV ve BDDCV sistemlerinin hesaplama yönteminden bahsedilerek, sistemlerin yapısal ve elektronik özellikleri incelenecek ve daha sonra her bir sistem için hidrojen depolama kapasiteleri irdelenecektir.

3.1. Hesaplama Yöntemi

Bu bölümdeki hesaplamalar Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT) kapsamında, Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGA) [197] –Perdew Burke Ernzerhof (PBE) [188] değiş-tokuş korelasyon yaklaşımı ile DMol^3 [198-199] programı kullanılarak yapıldı. Bu yaklaşımda, tüm elektronlar göz önüne alınarak, baz seti olarak DNP (3.5 sürümü) seçildi. Ek-atomsuz ve hidrojen molekülü eklenmemiş saf sistemlerin optimizasyonları boyunca yapıların atomik koordinatları ile a ve b örgü parametreleri serbest bırakılıp, α, β açıları (α=90° ve β=90°) sabit tutuldu. Atomların periyodik etkileşimlerinden kaçınmak için c parametresi veya boşluk kalınlığı (c=30Å) sabit tutuldu. Ca ek-atomlu ve Ca atomuna hidrojen molekülü tutunmuş sistemlerin optimizasyonları tüm atomik koordinatlar ve hücre boyutları serbest bırakılarak yapıldı. Optimizasyon sırasında enerji, kuvvet ve atomik yer değiştirme yakınsama kriterleri sırasıyla; 2x10^{-5}Ha (1Ha=27,212eV), 4x10^{-3}Ha/Å, 5x10^{-3}Å [200], maksimum iterasyon 150, kalite: orta, integrasyon ayarı: orta, SCF toleransı: orta (1x10^{-5}), DISS genişliği: 6, orbital kesilim kalitesi: orta, maksimum SCF döngüsü 300, multipolar genişleme oktupol, orbital kesilim şeması: global, orbital kesilim kalitesi: orta, smearing faktörü 0,005 olarak seçildi. K-nokta değerleri (0,025) 2x2x1 ve genel kesilim yarıçapı 4,8Å olarak alındı. Tüm hesaplamalarda, tabakalı yapılara eklenen metal atomları ile sisteme depolanmak istenen hidrojen molekülleri arasındaki uzak erişimli çekici ($\frac{C^6}{r^6}$) etkileri için (atomlar arasındaki van der Waals (vdW) etkileşimi) Grimme-DFT-D [201] düzeltme terimi kullanıldı. Ayrıca, H_2 moleküllerinin sistemden ayrılma süreçlerini araştırmak için 200K ve 300K sıcaklıklarında moleküler dinamik (MD) simülasyonları NVT kümesi (N: parçacık sayısı, V: hacim ve T: sıcaklık sabit tutuldu) ve 1 fs'lik bir zaman adımı kullanılarak güçlü (massive) Nose-Hoover termostatı ile yapıldı. Toplam simülasyon süresi 1 ps, adım sayısı 1000 olarak seçildi. Termostat Nose Q oranı 2, Nose zincir uzunluğu 2, Yoshida parametresi 3 ve smearing faktörü 0,005'e ayarlanarak Verlet hız algoritması kullanıldı [194]. Sistemlerin elektron yoğunluğu farkları, 0,005 hassaslıkta CASTEP paket programı ile hesaplandı.

3.2. Ca ek-atomlu DCV ve BDDCV Tabakaları

Orijinal grafen tabakanın mevcut kararlı yapısı bozularak (iki karbon atomu çıkarılarak) oluşturulan DCV tabakanın iki atom boşluğu sayesinde, sisteme katkılanacak Ca ek-atomunun tabakaya daha iyi bağlanması amaçlandı. Bu bağlamda, grafen tabakalarda oluşturulan boşluğun tabakaya katkılanan ek-atomun tabakaya daha iyi bağlanmasını sağladığı ve hidrojen depolama uygulamalarında hidrojen depolama kapasitesini artırdığı literatürde daha önce yapılan çalışmalarda rapor edilmiştir [193-194]. Elde edilen Ca ek-atomlu DCV ve BDDCV yapılar optimize edildi. Ca ek-atomlu DCV ve BDDCV sistemleri sırasıyla Ca/DCV ve Ca/BDDCV olarak indislendi. Optimizasyonlar sonunda sistemlerin yapısal ve elektronik özellikleri Kısım 3.2.1'de incelendi.

3.2.1. Yapısal ve elektronik özellikler

Öncelikle, tasarlanan DCV yapısında Ca ek-atomunun enerjetik olarak en kararlı (bağlanma enerjisi en büyük) olduğu konum araştırıldı. Bunun için, 6 farklı boşluğun merkezi (H1-H6), 7 adet köprü (bağ üzeri) (B1-B7) ve 3 adet atom üzeri (T1-T3) olmak üzere 16 farklı konum (Şekil 3.1. (a)) başlangıç konumu olarak göz önüne alındı. Daha sonra, bu konumlar için geometri optimizasyonu yapıldı ve sonuçlar incelendi.

Her bir başlangıç konumu için elde edilen optimize sistemde Ca ek-atomunun DCV tabakaya bağlanma enerjileri (E_b^{Ca});

$$E_b^{Ca} = -(E_{Toplam} - E_{DCV} - E_{Ca}) \quad (3.1)$$

Eşitliği yardımıyla hesaplandı. Sonuçlar Çizelge 3.1'de sunuldu. Burada, E_{Toplam}: Ca ek-atomlu sistemin (Ca/DCV) toplam enerjisini, E_{DCV}: DCV tabakasının toplam enerjisini, E_{Ca}: izole Ca atomunun enerjisini ifade etmektedir.

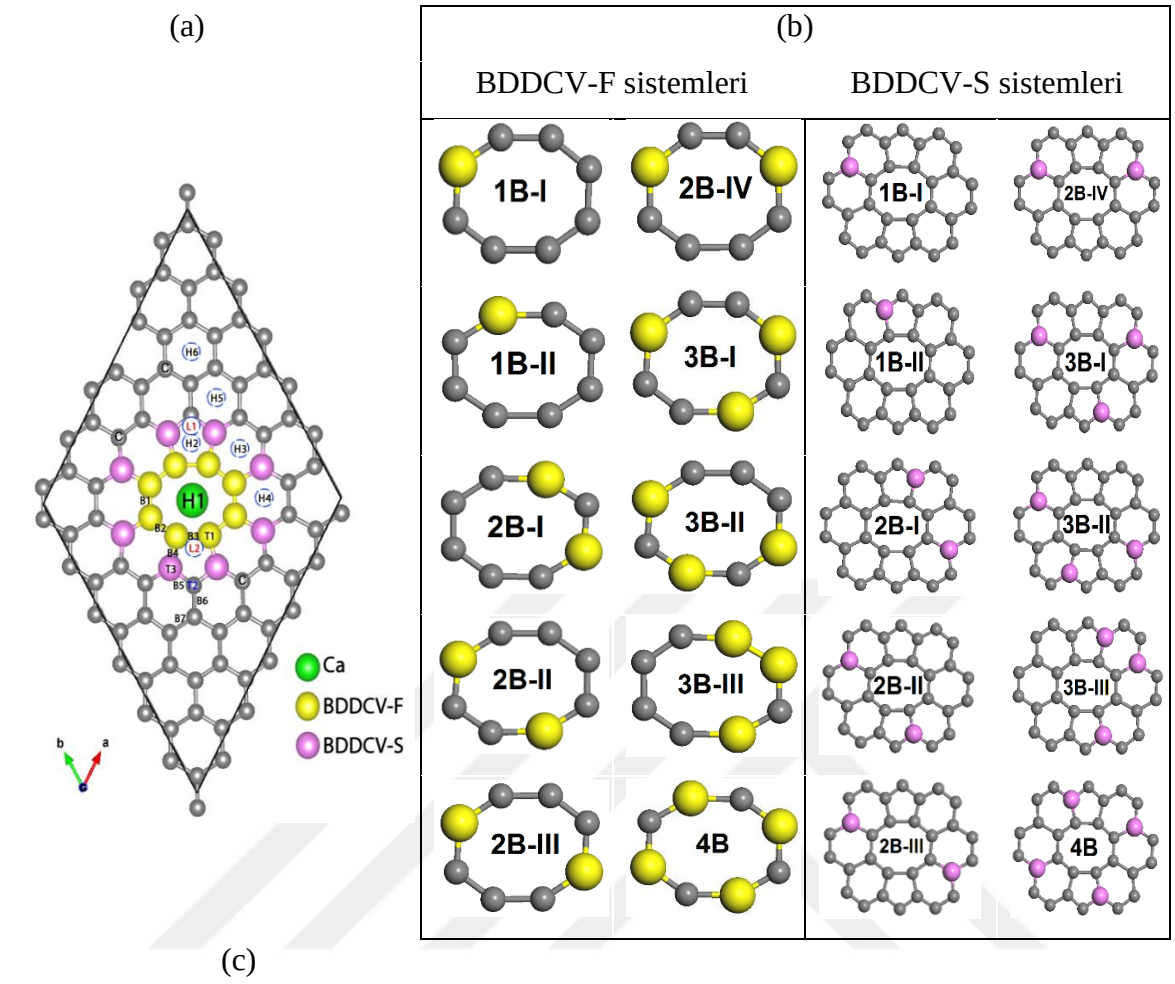
Çizelge 3.1. DCV sisteminde farklı başlangıç konumları için Ca ek-atomunun bağlanma enerjisi değerleri (E_b^{Ca}, eV)

Başlangıç Konumu	Son Konumu	E_b^{Ca}
H1, H4, B1, B2	H1	5,49
H2, H3, H5, T1, T2, T3, B4, B5, B6, B7	L1	4,89
B3	L2	4,79
H6	L3	0,27

Çizelge 3.1'den de anlaşılacağı üzere, Ca atomunun yerleşebileceği toplam 4 adet mümkün konum olduğu gözlendi (Şekil 3.1.a ve Şekil 3.1.c). Bunlardan 3 tanesi (L1, +4,89eV; L2, +4,79eV ve L3, +0,27eV) yerel minimum, sonuncusu ise en yüksek bağlanma enerjisine sahip olan, genel minimum (H1, +5,49eV) durumu olduğu görüldü. Bu yüzden, Ca atomunu depolamak için en kararlı konum bağlanma enerjisi en yüksek olan, sekizgen boşluğun merkezi (H1, +5,49eV) olduğu sonucuna varıldı. Bu durum, daha önce yapılan çalışmalarla uyum içerisindedir [193,202].

Ayrıca, H2, H3, H5, T1-T3 ve B4-B7 konumlarından başlatılan optimizasyonların, sonuç olarak, aynı L1 (4,89eV, Şekil 3.1.a) durumuna yakınsadığı görüldü. Bununla birlikte, B3 konumundan başlatılan optimizasyon L2'ye (4,79eV, Şekil 3.1.a) yakınsarken, H6'dan başlatılan optimizasyonun ise farklı bir geometri oluşturarak L3 (Şekil 3.1.c) konumuna yakınsadığı gözlendi. Bununla birlikte, H4, B1 ve B2 konumlarından başlatılan optimizasyonların en yüksek bağlanma enerjili H1 (5,49eV) konumuna yakınsadığı görüldü. Bu yüzden, DCV yapı için bundan sonraki hidrojen depolama optimizasyonları sırasında, Ca atomu için başlangıç konumu H1 (5,49eV) olarak seçildi. DCV sistemde Ca-Ca arası uzaklık 14,74Å olarak ölçüldü. Bu uzaklığın oldukça büyük olması nedeniyle, DCV sisteminde kümeleşme eğilimi ve periyodik etkileşimler beklenmemektedir.

Burada belirtmek gerekir ki, bor katkılamanın grafen ve grafen tabanlı sistemlerde [45,48-50] metal kümeleşmeyi önlemesi veya azaltması [51-52], metal tutunma kuvvetini artırması [203] ve elektrokimyasal performansı geliştirmesi [53] nedeniyle oldukça dikkat çekmektedir. Borun, elektron eksikliği doğası [204-205] nedeniyle bor içeren tabakalı yapılarda, metal ve tabaka arasında yük transferinin daha etkili olmasını sağlar [29].



Şekil 3.1. (a) Ca ek-atomunun mümkün bağlanma konumları ile DCV grafen ve (b) bor katkılı sistemlerin (BDDCV-F ve BDDCV-S) indislenmiş görünümleri, (c) H6→L3 optimizasyon geometrisi.

Böylece, daha güçlü metal-tabaka bağı elde edilir. Bu yüzden, bu çalışmada, yapının mevcut bağlanma doğasını ve fiziksel özelliklerini geliştirmek ve bor katkılamanın avantajlarını kullanmak amacıyla DCV grafende seçilen karbon atom(ları) bor atom(ları) ile değiştirildi. DCV tabakadaki bor etkisini tartışmak için yapıya farklı sayı ve konumlarda bor atomları katkılanarak yeni, kararlı, bor katkılı sistemler (BDDCV) elde edildi. Bu yapılar, boşluğun 1. ve 2. komşuluğundaki karbon atomlarının bor atomlarıyla değiştirilmesi ile elde edilen BDDCV-F ve BDDCV-S (Şekil.3.1.b) sistemleri olarak tasarlandı. Yapısındaki bor sayısına ve konum(larına) bağlı olarak yeni oluşan farklı sistemler optimize edildi. Bu durumlar arasından her bir komşuluk için birbirinden farklı 10'ar adet olmak üzere, toplamda 20 adet kararlı sistem oluşturuldu. Her iki komşuluk için farklı durumlar; 1B-I, 1B-II, 2B-I, 2B-II, 2B-III, 2B-IV, 3B-I, 3B-II, 3B-III, 4B olarak indislendi. Örneğin, 1B-II yapısında 1 ve II sırasıyla, yapının içerdiği bor sayısını ve bu sistemin farklı durumlarını ifade eder.

Sistemlerin kararlılıklarını tartışmak için oluşum entalpisi (E_f) değerleri;

$$E_f = E_{Toplam} - m_C\mu_C - m_B\mu_B \qquad (3.2)$$

eşitliği ile hesaplandı. Burada: E_{Toplam} bor katkılı sistemin toplam enerjisi; μ_C ve μ_B kimyasal potansiyeller sırasıyla, optimize grafen tabakasındaki karbon atomu ve α-B_{12} [206] yapısındaki bor atomu başına enerji değerlerini temsil etmektedir. m_C ve m_B ise sırasıyla, sistemlerdeki karbon ve bor sayılarını ifade etmektedir. Sistemlerin oluşum entalpisi değerleri (E_f) Çizelge 3.2'de sunuldu.

Çizelge 3.2. BDDCV-F ve BDDCV-S sistemleri için oluşum entalpisi (E_f) değerleri

Yapı	E_f (eV)	
	BDDCV-F Sistemi	BDDCV-S Sistemi
1B-I	6,01	6,55
1B-II	5,73	7,72
2B-I	6,27	8,51
2B-II	5,89	8,42
2B-III	6,13	7,22
2B-IV	6,24	7,31
3B-I	6,51	9,22
3B-II	6,95	9,03
3B-III	7,11	10,18
4B	7,57	10,90

Saf (katkısız) DCV grafen sistemi için oluşum entalpisi değeri 7,15eV olarak hesaplandı. Bu sonuç literatürdeki 7,20-7,90eV [45,207-208] sonuçlarla uyum içerisindedir. 1B ve 2B sistemleri saf DCV grafenden daha kararlıyken, 3B ve 4B sistemleri DCV grafenden daha az kararlıdır (Çizelge 3.2). BDDCV-S sistemleri için, oluşum entalpisi değerleri BDDCV-F ve saf DCV grafenden daha büyüktür (1B-1 hariç). Böylece, bor katkılı sistemlerin kararlılığının, katkılanan bor atomlarının konumu ve sayısı ile yakından ilişkili olduğu görülmektedir. Ayrıca, bor katkılı DCV sistemlerinin saf grafen ve tek-boşluklu grafen tabakalardan daha kararlı olduğu daha önce yapılan çalışmalarda [45,208] bildirilmiştir. Başka bir teorik çalışmada Ahlgren ve arkadaşları 2011'de [209], moleküler dinamik simülasyonları ve YFT hesaplamaları kullanarak, grafen tabakayı bor atomlarıyla katkılama olasılığını inceleyerek tek ve çift boşlukların grafen tabaka üzerinde oluşturulabileceğini göstermişlerdir.

Kararlı DCV ve BDDCV sistemleri oluşturulup optimize edildikten sonra, her bir sisteme hidrojen depolamada yüksek kapasiteye sahip olduğu daha önceden gösterilmiş olan [109,193] Ca ek-atomu ilave edilerek sistemler tekrar optimize edildi. Ca/DCV ve Ca/BDDCV sistemlerinin kararlılıklarını karşılaştırmak için Ca metali başına bağlanma enerjileri E_b^{Ca} tek ve çift taraflı Ca ek-atomlu sistemler için sırasıyla,

$$E_b^{Ca} = -(E_{Toplam} - E_{BDCV-F(veya\ S)} - E_{Ca}) \text{ , tek-taraflı sistemler için} \quad (3.3)$$

$$E_b^{Ca} = -(E_{Toplam} - E_{BDCV-F(veya\ S)} - 2 \times E_{Ca})/2 \text{ , çift-taraflı sistemler için} \quad (3.4)$$

eşitlikleri kullanılarak hesaplandı. Burada, E_{Toplam}: Ca ek-atomlu BDDCV sisteminin (Ca/BDDCV) toplam enerjisini, $E_{BDCV-F(veya-S)}$: BDDCV-F (veya -S) tabakasının toplam enerjisini belirtmektedir. Ca metalinin tabakaya bağlanma enerjileri tek ve çift taraflı DCV sistemi için sırasıyla 5,49eV ve 3,60eV olarak bulundu. BDDCV-F ve BDDCV-S sistemlerine Ca atomunun bağlanma enerjisi değerleri (E_b^{Ca}) Çizelge 3.3'te sunuldu. Burada; parantez içindeki değerler Ca ek-atomlu tek (d_1, Å) ve çift taraflı (d_2, Å) sistemler için Ca-tabaka arasındaki ortalama uzaklık değerleri temsil etmektedir. Sistemlerin Ca-tabaka arası minimum ve maksimum uzaklık değerleri EK-2'de verildi. Ayrıca sistemlerin minimum ve maksimum H-H bağı uzunlukları EK-3'te sunuldu.

Çizelge 3.3. BDDCV-F ve BDDCV-S sistemleri için (E_b^{Ca}, eV), (d_1, Å) ve (d_2, Å) değerleri

Ca/Tabaka	E_b^{Ca} (eV), d_1 ve d_2 (Å)			
	BDDCV-F Sistemleri		BDDCV-S Sistemleri	
	Tek-taraflı	Çift-taraflı	Tek-taraflı	Çift-taraflı
1B-I	4,74 (1,727)	3,70 (1,866)	4,60 (1,717)	3,51 (1,928)
1B-II	4,48 (1,736)	3,52 (1,866)	4,68 (1,694)	3,56 (1,944)
2B-I	5,26 (1,708)	4,24 (1,789)	4,93 (1,681)	4,04 (1,821)
2B-II	5,12 (1,690)	4,22 (1,791)	4,95 (1,683)	4,04 (1,814)
2B-III	5,42 (1,727)	4,47 (1,738)	4,85 (1,705)	3,99 (1,799)
2B-IV	5,26 (1,686)	4,42 (1,730)	4,87 (1,694)	4,00 (1,795)
3B-I	5,83 (1,678)	4,76 (1,746)	5,16 (1,668)	4,35 (1,773)
3B-II	6,08 (1,662)	4,89 (1,743)	5,08 (1,660)	4,25 (1,773)
3B-III	5,35 (1,749)	4,49 (1,770)	5,19 (1,702)	4,28 (1,812)
4B	6,36 (1,694)	5,31 (1,756)	5,33 (1,696)	4,52 (1,774)

Ca ek-atomlu tek ve çift taraflı sistemlerde metal bağlanma enerjileri karşılaştırıldığında; tek taraflı sistemlerin bağlanma enerjilerinin çift taraflı sistemlere göre daha büyük olduğu gözlendi (Çizelge 3.3). Bu sonuç, Ca-Ca arası itici etkileşimler nedeniyle beklenen bir durumdur. Genel olarak, tek taraflı bütün sistemlerde (1B-II-S: 4,68eV sistemi hariç) BDDCV-S sistemleri BDDCV-F sistemine göre daha küçük enerjilidir (Çizelge 3.3). Tek taraflı BDDCV-F sisteminde en küçük enerjili yapı 1B-II (4,48eV) iken BDDCV-S sisteminde 1B-I (4,60eV) olduğu gözlendi. Çift taraflı BDDCV-F ve BDDCV-S sistemlerinde sırasıyla 1B-II (3,52eV) ve 1B-I (3,51eV) yapılarının en küçük enerjili olduğu gözlendi (Çizelge 3.3). 4B yapısının tek taraflı BDDCV-F (6,36eV) ve BDDCV-S (5,33eV) sistemlerinde en büyük enerjili yapı olduğu görüldü (Çizelge 3.3). Çift taraflı sistemlerde de hem BDDCV-F (5,31eV) hem de BDDCV-S (4,52eV) sisteminde 4B yapısı en büyük enerjilidir (Çizelge 3.3).

Sistemdeki bor atomu sayısı arttıkça metal bağlanma enerjisinin genellikle arttığı görüldü. Tek taraflı BDDCV-F sisteminde 1B(-I,+4,74eV ve -II,+4,48eV) ve 2B(-I,+5,26eV, -II,+5,12eV, -III,+5,42eV ve -IV,+5,26eV) şekillenimleri DCV (5,49eV) sistemine göre daha küçük bağlanma enerjisine sahip olduğu görüldü. 3B(-I,+5,83eV, -II,+6,08eV ve -III,+5,35eV) ve 4B(6,36eV) sistemlerinin ise bağlanma enerjilerinin daha büyük olduğu gözlendi (Çizelge 3.3). Ayrıca, çift taraflı BDDCV-F sisteminde 1B-II (3,52eV) yapısının DCV (3,60eV) sistemine göre daha küçük bağlanma enerjisi olduğu, diğer tüm çift taraflı BDDCV-F sistemlerinin bağlanma enerjilerinin DCV (3,60eV)'den daha büyük olduğu görüldü (Çizelge 3.3). Bununla birlikte, tek taraflı tüm BDDCV-S şekillenimlerinin,

bağlanma enerjilerinin DCV (5,49eV) sistemlerinden daha küçük olduğu bulundu (Çizelge 3.3). Böylelikle, Ca atomunun, BDDCV-S tabaklarına BDDCV-F ve DCV sistemlerinden daha zayıf bağlandığı sonucuna varıldı. Bu durum, literatürde daha önce rapor edilen sonuçlarla [29] uyum içerisindedir.

Sistemlerdeki katkılı bor atom konumlarının ve sayısının, artan yük transferi ile birlikte Ca atomu ve tabaka arasındaki indüklenen elektrik alanı değiştirdiği ve Ca atomunun bağlanma karakteristiği üzerinde önemli bir rolü olduğu sonucuna varıldı (Çizelge 3.3). Bu etki, benzer çalışmaların sonuçlarıyla karşılaştırılabilir: Ca atomunun tek taraflı olarak saf grafen, boşluklu grafen, azot (N) katkılı piridin-benzeri grafen sistemleri için sırasıyla; 1,10eV, 4,14eV ve 5,46eV olarak rapor edilmiştir [210]. Ayrıca, daha önce yapılan bir çalışmada; bir, iki ve üç bor katkılı grafen sistemlerine Ca atomunun tek taraflı olarak bağlanma enerjileri sırasıyla, 2,86eV, 2,98eV ve 3,82eV [29] olduğu sunulmuştur. 2 yıl önce Dimakis ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, Ca metalinin (6x6x1) saf grafene bağlanma enerjisi 0,21eV [211] olarak verildi. Bununla birlikte, Hussain ve arkadaşları bor-grafidin nano-tabakalara [111], Naqvi ve arkadaşları siligrafen nano-tabakalara [113] Ca metalinin bağlanma enerjilerini sırasıyla: 3,04eV ve 2,74eV olarak bulmuşlardır. Tüm bu enerjiler, bu çalışmada elde edilen (Çizelge 3.3) tek taraflı DCV (5,49eV) ve BDDCV (F ve S) sistemlerinin enerjilerinden daha küçüktür. Bu beklenen bir sonuçtur, çünkü bu çalışmada uzak erişimli çekici vdW katkısı göz önünde bulundurulmuş, yukarıda bahsedilen literatür çalışmalarında bu katkı ihmal edilmiştir. Bununla birlikte, piridin-benzeri azot katkılı grafen sisteminin bağlanma enerjisi değeri (5,46eV) [210], tek taraflı BDDCV-F sistemi ile karşılaştırılabilir düzeydedir. Burada, bor katkılı şekillenimlerin, özellikle BDDCV-F sistemleri başta olmak üzere, metal (veya Ca) bağlanma doğası üzerinde oldukça etkili olduğunu vurgulamak önemlidir.

Ca atomunun bağlanmasının yapısal özelliklerini incelemek için, Ca ve tabaka arası ortalama uzaklıklar tek (d_1) ve çift (d_2) taraflı olarak tüm sistemlerde hesaplandı. Sonuçlar Çizelge 3.3 ‘te verildi. Ca-tabaka arası uzaklıklar tek ve çift taraflı saf DCV için, sırasıyla, 1,76Å ve 2,00Å olarak bulundu. Tek taraflı saf DCV’nin 1,76Å değeri, optimizasyonlar sırasında kullandığımız vdW etkileşimi nedeniyle, daha önce yapılan çalışmadaki değerden (1,93Å [193]) daha küçüktür. Beklenildiği gibi, çift taraflı sistemlerin Ca-tabaka arası uzaklıkları (d_2), tabakanın her iki yanında bulunan Ca atomlarının itici etkileşimlerinden dolayı, tek taraflı sistemlerinkinden (d_1) daha büyüktür. Bu durum, Ca metalinin tabakaya

bağlanma enerjisi değerleriyle benzer eğilim gösterir. Tek taraflı sistemler arasında, BDDCV-F sistemlerinin ortalama Ca-tabaka uzaklıkları BDDCV-S sistemlerinden daha büyük değerdedir. Bu eğilim, çift taraflı sistemlerde tam tersi durumdadır. Tek taraflı sistemlerde tabakaya en yakın Ca uzaklıklarının 3B-II-F ve -S sistemlerinde sırasıyla, 1,662Å ve 1,660Å olduğu görüldü. Bununla birlikte, çift taraflı BDDCV-F ve BDDCV-S sistemlerinde sırasıyla, 2B-IV (1,730Å) ve 3B-I, 3B-II (1,773Å) yapılarında Ca metalinin tabakaya en yakın olduğu görüldü. Ca atomunun tabaka en uzak mesafeleri; tek taraflı BDDCV-F ve BDDCV-S sistemlerinde sırasıyla 3B-III(1,749Å) ve 1B-I (1,717Å) olarak bulundu. Benzer şekilde, çift taraflı sistemler için bu değerlerin BDDCV-F ve BDDCV-S sistemleri için sırasıyla 1,866Å (1B-I ve 1B-II) ve 1,944Å (1B-II) olduğu gözlendi.

Tezin bu kısmında, sistemlerin yapısal ve elektronik özellikleri incelendi. Her bir sistem için hidrojen depolama özellikleri bundan sonraki kesimde incelenecektir.

3.2.2. Hidrojen depolama özellikleri

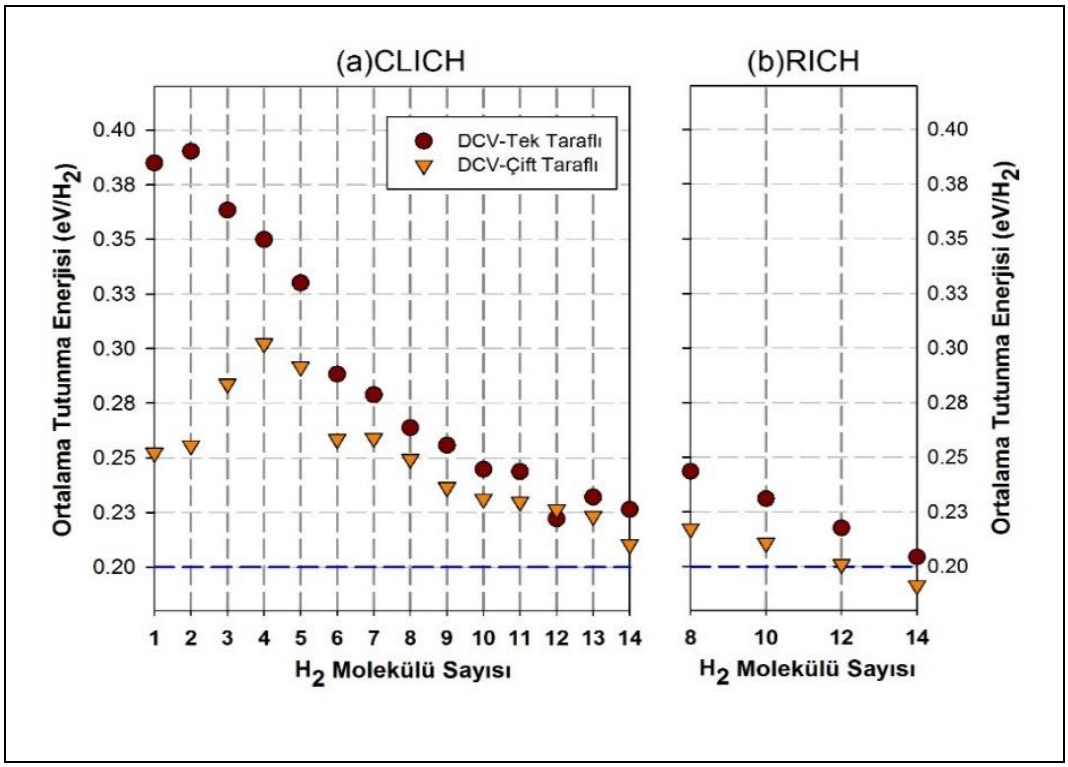
Çalışmanın bu kısmında, Ca metalinin DCV ve BDDCV tabakalarına katkılanmasından sonra oluşturulan Ca/DCV ve Ca/BDDCV sistemlerine H_2 molekülünün depolanma özellikleri araştırıldı. Öncelikle bu tür teorik hesaplamalarda optimizasyon zamanını azaltmak ve doğru sonuçları en kısa zamanda bulmak için başlangıç koşulları çok önemlidir. Örneğin, ek atomun hangi durumda en kararlı bir şekilde sisteme tutunması ve H_2 moleküllerinin başlangıç konumlarının ön kestirimleri optimizasyon zamanını ve sürecini çok etkiler. Bu bağlamda, Aydın ve Şimşek tarafından kısa süre önce yayınlanan [63] hidrojen depolama sürecini iyileştiren ve kapasitesini arttıran en uygun başlangıç konumlarını bulan iki yöntem (CLICH ve RICH) bu çalışmada kullanıldı. Tek ve çift taraflı olarak yapılara CLICH ve RICH algoritmaları [63] ile sistemlere farklı sayılarda hidrojen molekülünün depolanması incelendi. Her bir sisteme 1'den 14'e kadar H_2 molekülü CLICH ve 8, 10, 12 ve 14 tane H_2 molekülü RICH algoritmaları ile depolandı. Bu iki algoritma ile depolanan H_2 molekülü sayısının artırılabilir ve optimizasyonlar için gereken hesaplama süresinin azaltılabilir olduğu gösterildi. Bu iki algoritmanın karakteristiklerini kısaca belirtmek gerekirse: CLICH algoritmasında, H_2 moleküllerinin başlangıç koordinatları konak ek-atom üzerinde şapka-benzeri geometri kullanılarak üretilir. RICH algoritması, CLICH algoritmasının tabakalı hali gibi düşünülebilir. Bu

algoritmada ise, CLICH ile üretilen ilk tabakanın üzerine, ilk tabakadan üretilen ikinci tabaka, ilk tabaka üzerinde döndürülerek eklenmektedir [63].

Bu iki yöntemle tasarlanan tüm yapılar optimize edildikten sonra hidrojen depolama özellikleri detaylı olarak incelendi ve sonuçlar birbiri ile karşılaştırıldı. Her bir yapı için H_2 molekülü başına ortalama tutunma enerjileri (E_t),

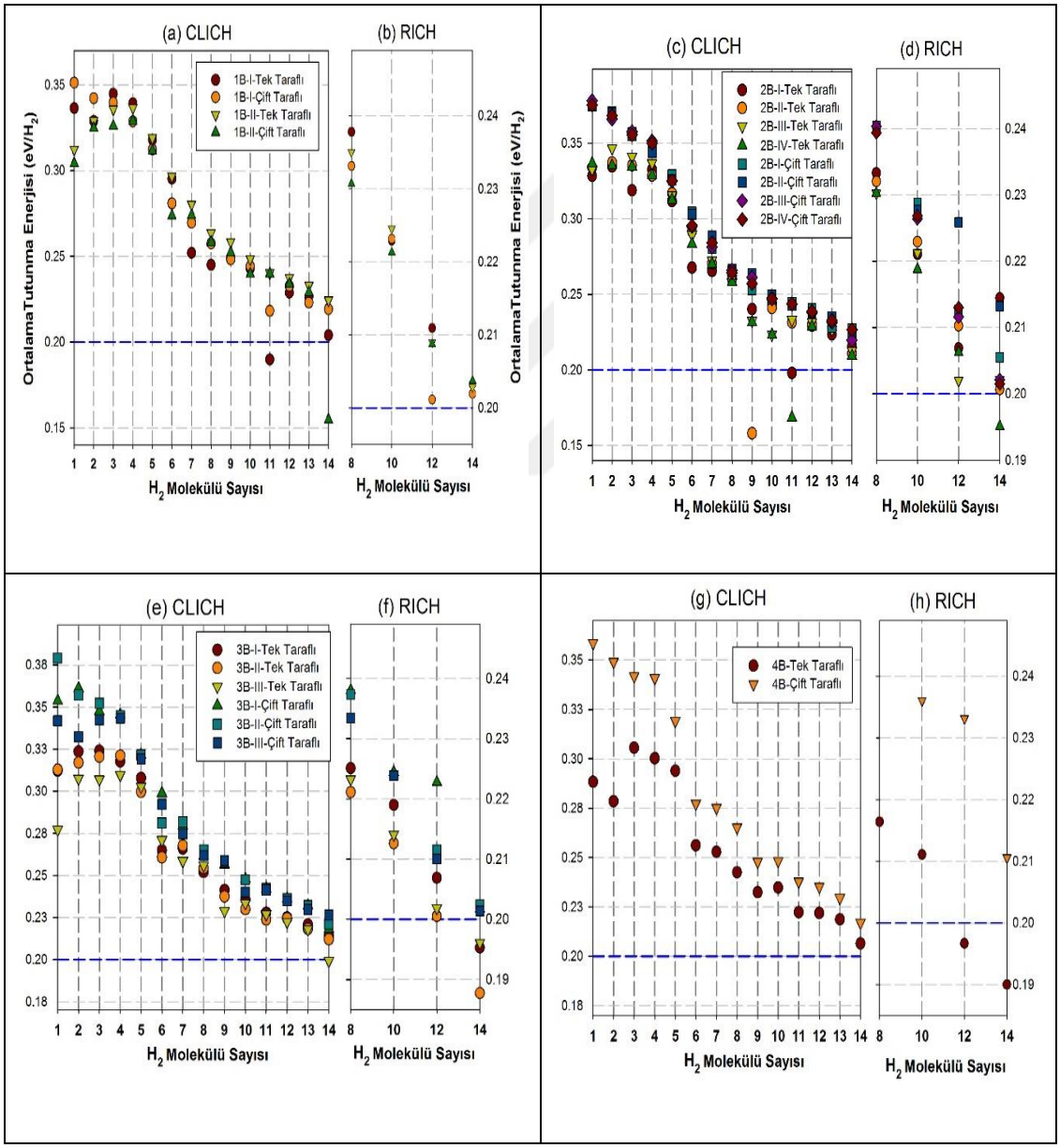
$$E_t(eV/H_2) = -\left[E_{nH_2/Ca/tabaka} - \left(E_{Ca/tabaka} + n \times E_{H_2}\right)\right]/n \tag{3.5}$$

eşitliği ile hesaplandı. Burada; $E_{Ca/tabaka}$: Ca ilaveli DCV veya BDDCV sistemlerinin toplam enerjisini, $E_{nH_2/Ca/tabaka}$: n tane H_2 molekülünün tutunduğu sistemin toplam enerjisini, E_{H_2}: izole H_2 molekülünün enerjisini, n: tabakaya tutturulmuş hidrojen molekülü sayısını ifade etmektedir. Ca/DCV sistemleri H_2 moleküllerinin ortalama tutunma enerjileri Şekil 3.2(a) ve Şekil 3.2 (b)'de verildi. Burada; yatay çizilen kesikli mavi çizgi US DOE (Amerika Enerji Bakanlığı) tarafından belirlenen, hidrojen depolamak için en düşük uygun enerji aralığını (0,2eV) ifade etmektedir [109].



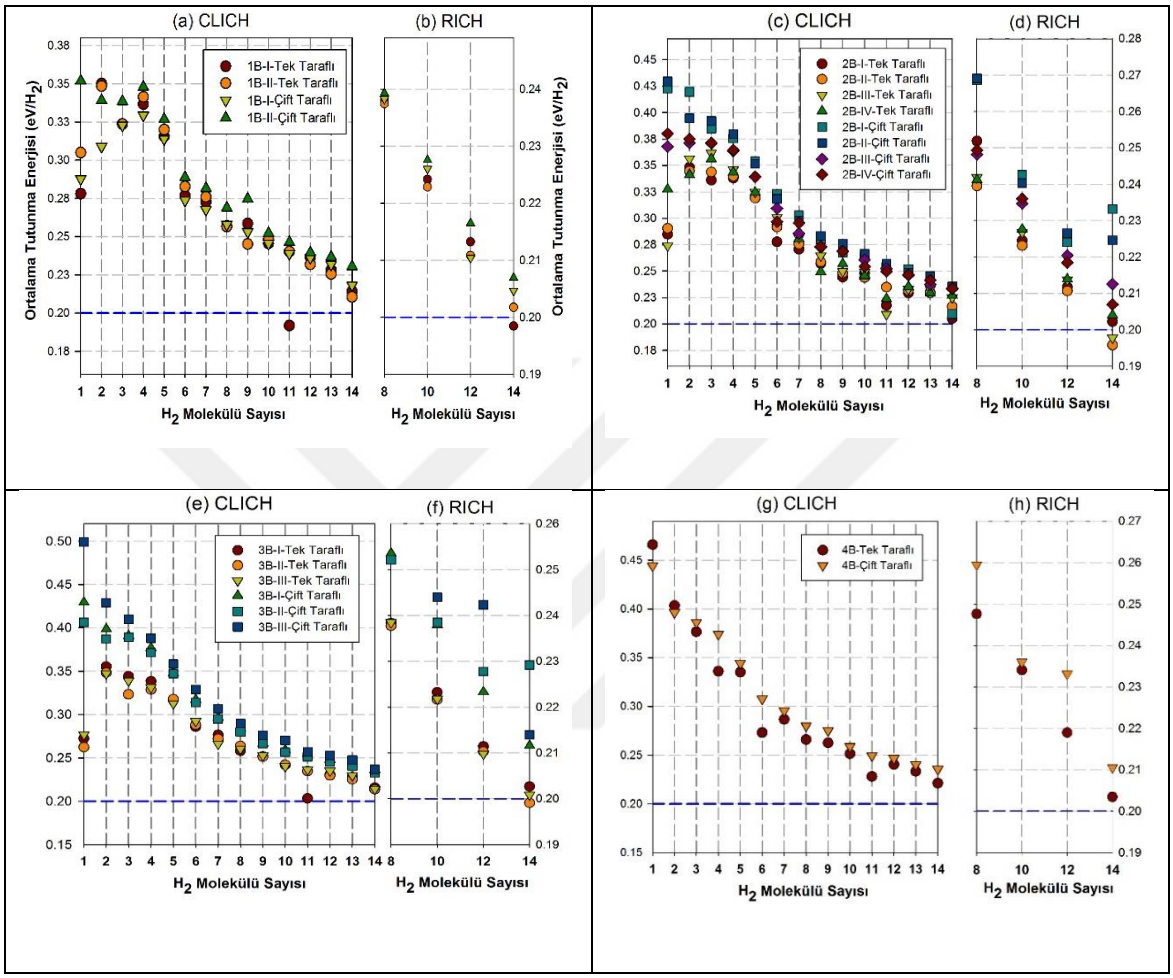
Şekil 3.2. Tek ve çift taraflı olarak depolanan H_2 molekülü başına ortalama tutunma enerjileri (eV/H_2).

Şekil 3.2'den görüldüğü gibi, Ca-Ca arası itici kuvvetlerin varlığından dolayı, çift-taraflı sistemlerin enerjilerinin tek-taraflı sistemlere göre genellikle daha düşük olduğu bulundu. Tutunma enerjilerinin H_2 molekülü sayısına bağlı olarak molekül sayısı arttıkça azaldığı, fakat yine de değerlerin hidrojen depolamak için uygun aralıkta (US DOE'ye göre 0,2eV-0,6eV [109,212]) olduğu görüldü. Saf DCV yapısında, CLICH algoritmasıyla oluşturulan sistemlerin, daha yüksek tutunma enerjisine sahip olması nedeniyle, RICH algoritmasına göre daha etkili olduğu gözlendi.



Şekil 3.3. Ca/BDDCV-F sistemleri için tek ve çift taraflı H_2 molekülünün tutunma enerjileri (eV/H_2). Bir bor katkılı: (a) CLICH, (b) RICH. İki bor katkılı: (c) CLICH, (d) RICH. Üç bor katkılı: (e) CLICH, (f) RICH. Dört bor katkılı sistemler: (g) CLICH, (h) RICH.

Bor katkılı BDDCV-F ve BDDCV-S sistemleri için, tutunma enerji grafikleri, sırasıyla, Şekil 3.3. (a-h) ve Şekil 3.4. (a-h)'te sunuldu. Bu sistemlerin tutunma enerjileri değerlerin daha net görülmesi açısından EK-1'de verildi.



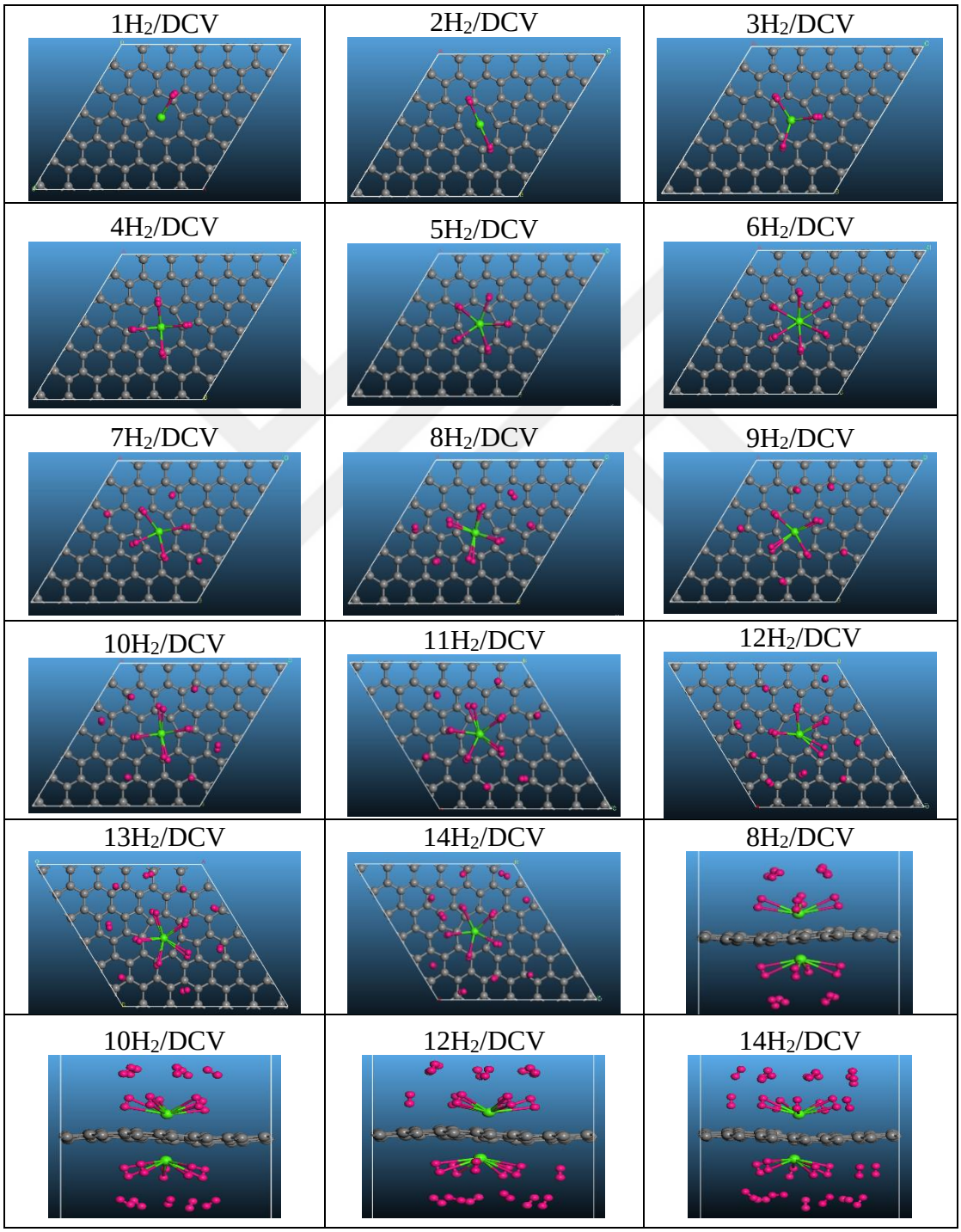
Şekil 3.4. Ca/BDDCV-S sistemleri için tek ve çift taraflı H_2 molekülünün tutunma enerjileri (eV/H_2).

Şekil 3.3 ve Şekil 3.4'te görüldüğü gibi tutunma enerji eğilimlerinin genel olarak benzer olduğu gözlendi. Bu eğrilerde, hidrojen molekülü sayısı arttıkça ortalama tutunma enerjisinin azalma eğiliminde olduğu görülür. Bu beklenen bir sonuçtur çünkü hidrojen molekülü sayısı arttıkça hidrojen molekülleri arasındaki itici etkileşimler nedeniyle moleküllerden bazılarının Ca metalinden uzaklaşarak tabakaya tutunması olası bir durumdur. Bu da Ca metali başına tutunma enerjisi değerinin azalmasına neden olmaktadır. Öte yandan, hidrojen molekülü sayısı arttıkça metal başına tutunma enerjisi her ne kadar azalma eğilimi gösterse de, oluşturduğumuz bu yeni sistemlerin tutunma enerjilerinin genellikle uygun/istenen tutunma enerjisi aralığında (0,2eV-0,6eV [109,212]

olması sistemlerimizin hidrojen depolama uygulamaları için uygun ortam sağlaması açısından oldukça önemlidir. Buna rağmen BDDCV-F sistemleri arasında, bazı sistemlerin yeterli tutunma enerjisine (<0,2eV) sahip olmadığı gözlendi. Örneğin; tek taraflı $11H_2$/1B-I, $9H_2$/2B-II, $11H_2$/2B-IV ve çift taraflı $14H_2$/1B-II sistemlerinde olduğu gibi. Benzer şekilde, BDDCV-S sistemleri arasında bazı yapıların, örneğin; $11H_2$/1B-I, hidrojen depolamak için tutunma enerjilerinin (<0,2eV) yeterli olmadığı gözlendi. Bu bağlamda, hidrojen moleküllerinin tutunma enerjisinin 0,2eV'tan küçük olması hidrojen moleküllerinin tabakaya ya da ek-atoma (Ca) tutunamadığı anlamına gelmez. Bu tarz sistemlerdeki tutunmayı zayıf moleküler tutunma olarak adlandırabiliriz.

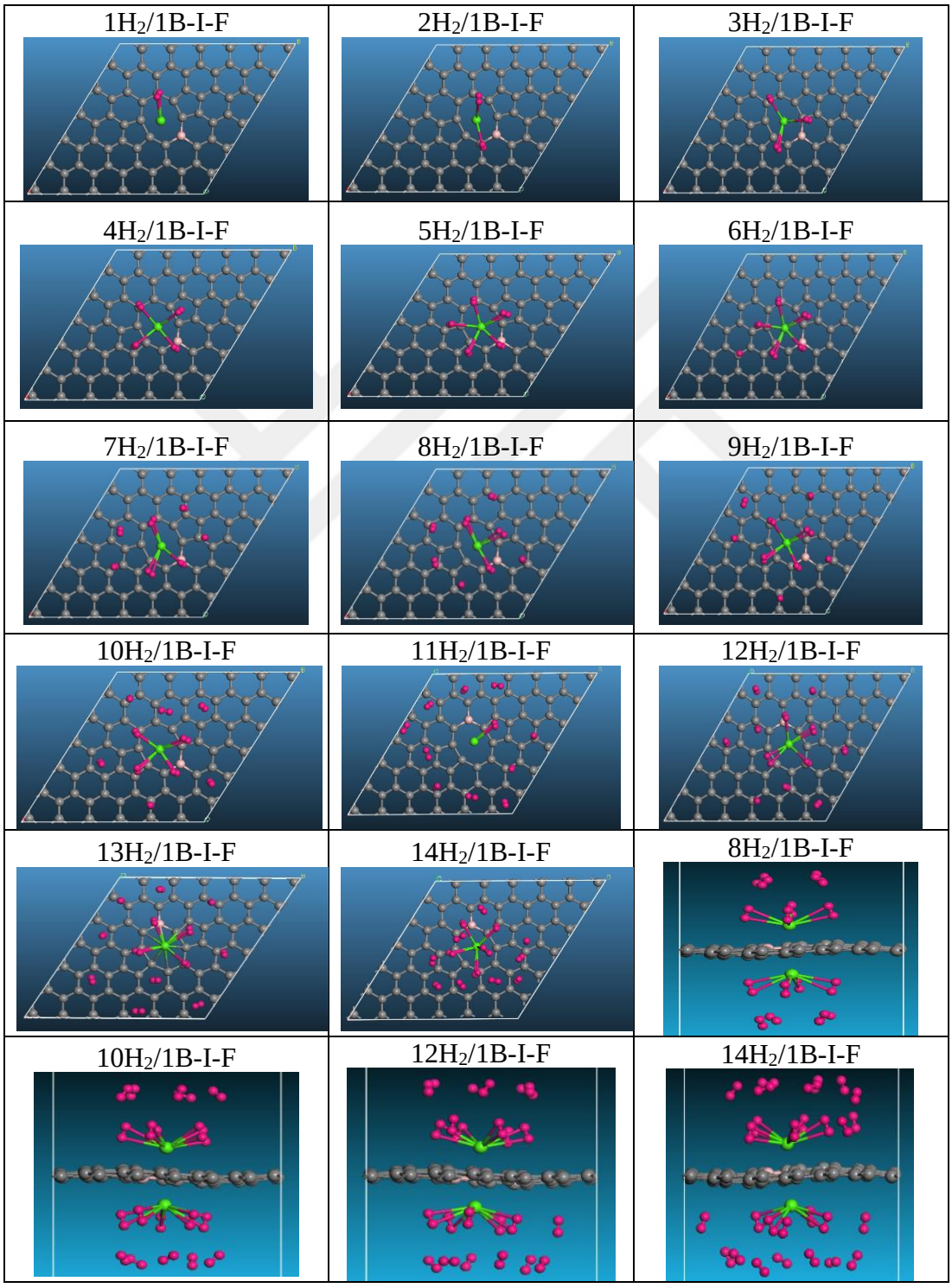
Şekil 3.3 ve Şekil 3.4 dikkatli incelendiğinde, bor atomu sayısı arttıkça H_2 moleküllerinin tutunma enerjilerinin azaldığı görülür. Daha güçlü bir tutunma istenildiğinde, CLICH algoritmasının bu konuda RICH algoritmasına göre daha başarılı olduğu söylenebilir. Bu durum, CLICH algoritmasının H_2 molekülleri ile konak yapı arasındaki etkileşim alanını genişlettiği ve ardından metal katkısı ile tutunma durumlarına ek olarak tabakanın tutunma durumlarının daha baskın olmasını sağladığı anlamına gelir. Diğer taraftan, RICH algoritması, dayandığı temel düşünceye göre, tabaka üzerinde iz düşümü olarak daha küçük bir yerel alana sahiptir [63]. Ayrıca, BDDCV-S (Şekil 3.4) sistemlerinin (özellikle 3B ve 4B durumları), BDDCV-F sistemlerinden daha büyük tutunma enerjisine sahip oldukları gözlendi. Bu eğilimin, bor atomunun bağlanmadaki farklı elektron eksikliği karakteri ve karbon atomlarının bor atomlarıyla yer değiştirildiği konumların çevresel özellikleri ile ilgili olduğu söylenebilir. Yukarıda da bahsedildiği gibi, artan H_2 molekülü sayısı ile birlikte Ca atomunun H_2 moleküllerinin tutunmasında etkisi azalabilir ve bu nedenle bazı H_2 molekülleri, hidrojen molekülleri arasındaki itici etkileşimler nedeniyle tabaka üzerine dağılabilir. Özellikle $5H_2$ molekülü tutunduktan sonra, sistemlerin enerji eğilimlerinde gözlenen küçük kırılmalar, bahsedilen bu, tabaka üzerine dağılma durumundan kaynaklandığı, sistemlerin optimize geometrilerinden de açıkça görülebilir (Şekil 3.5-25). Burada; gri, pembe, yeşil ve kırmızı renkli toplar, sırasıyla karbon, bor, kalsiyum ve hidrojen atomlarını belirtmektedir. Renkli çizgiler ise Ca atomuna en yakın H_2 moleküllerini tanımlamaktadır. Bu bahsedilen H_2 molekülleri-tabaka etkileşimleri, Şekil 3.5'te gösterilen DCV sistemlerinin optimize geometrilerinde de görülmektedir. DCV sisteminin CLICH algoritması ile tek-taraflı 1'den 14'e kadar H_2 molekülü tutunmuş geometrileri ve RICH algoritması ile çift-taraflı 8, 10, 12, 14 tane H_2 molekülü tutunmuş geometrileri Şekil 3.5'te verildi. Burada, tek-taraflı (1-6)H_2 tutunmuş sistemlerde Ca

atomunun eklenen tüm hidrojen moleküllerini tuttuğu, $6H_2$ molekülü tutunduktan sonra ortalama 4-5 H_2 molekülünün Ca atomuna diğer H_2 moleküllerinin ise tabakaya tutunduğu görülmektedir. Çift taraflı sistemlerde ise Ca metali başına ortalama 4-6 H_2 molekülü tutunduğu görülür.

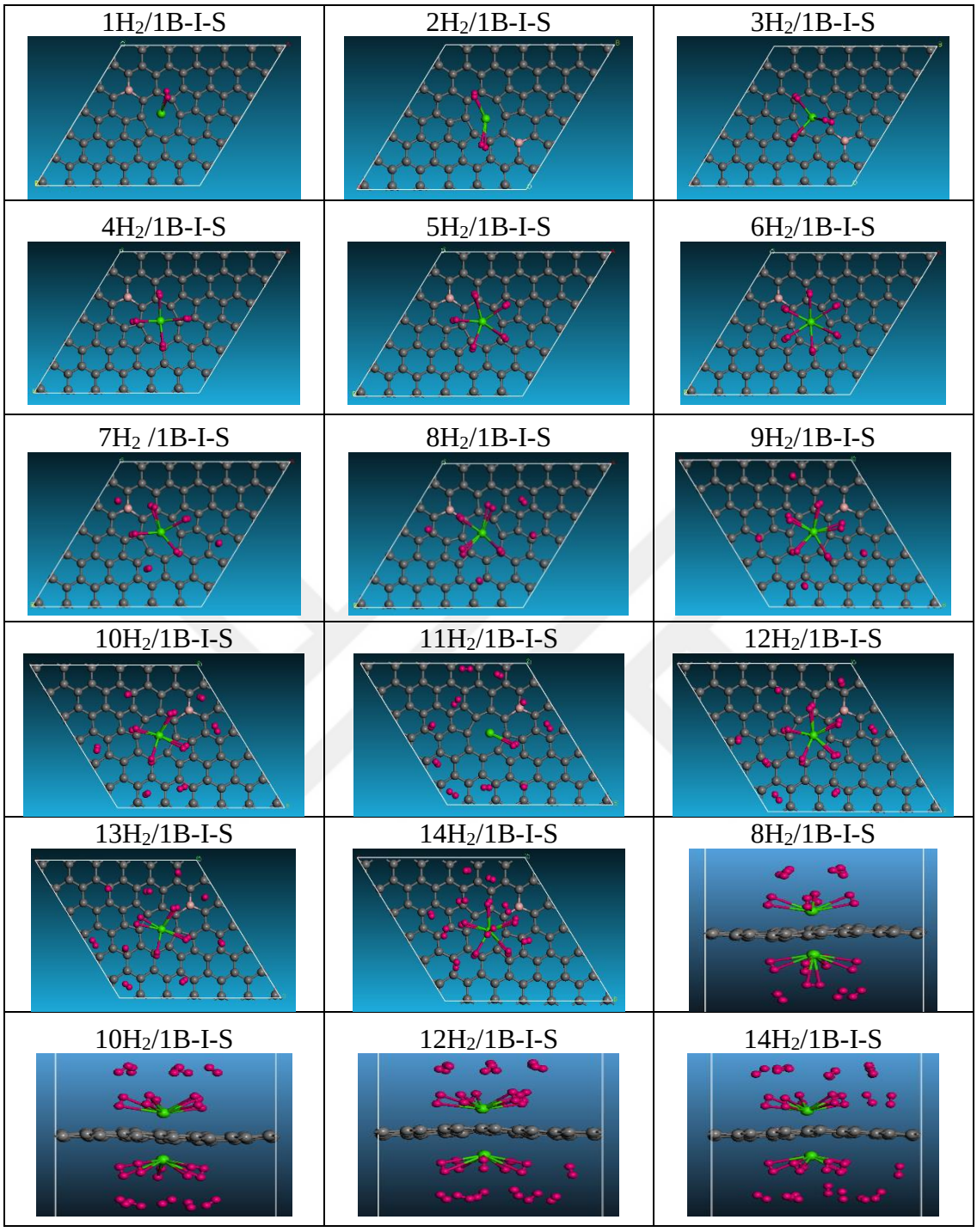


Şekil 3.5. CLICH algoritması ile tek-taraflı (1-14) H_2 tutunmuş ve RICH algoritması ile çift-taraflı (8, 10, 12, 14) H_2 tutunmuş DCV sisteminin optimize görünümleri.

DCV grafen sisteminde bor etkisinin hidrojen depolama uygulamalarındaki katkısını incelemek için bor katkılı DCV grafen sistemlerin geometrileri analiz edildi. 1B-F ve 1B-S sistemlerinin tek-taraflı (1-14)H_2 molekülü CLICH ile çift-taraflı (8,10,12,14)H_2 molekülü RICH ile tutunmuş geometrileri Şekil 3.6 ve Şekil 3.7'de verildi.



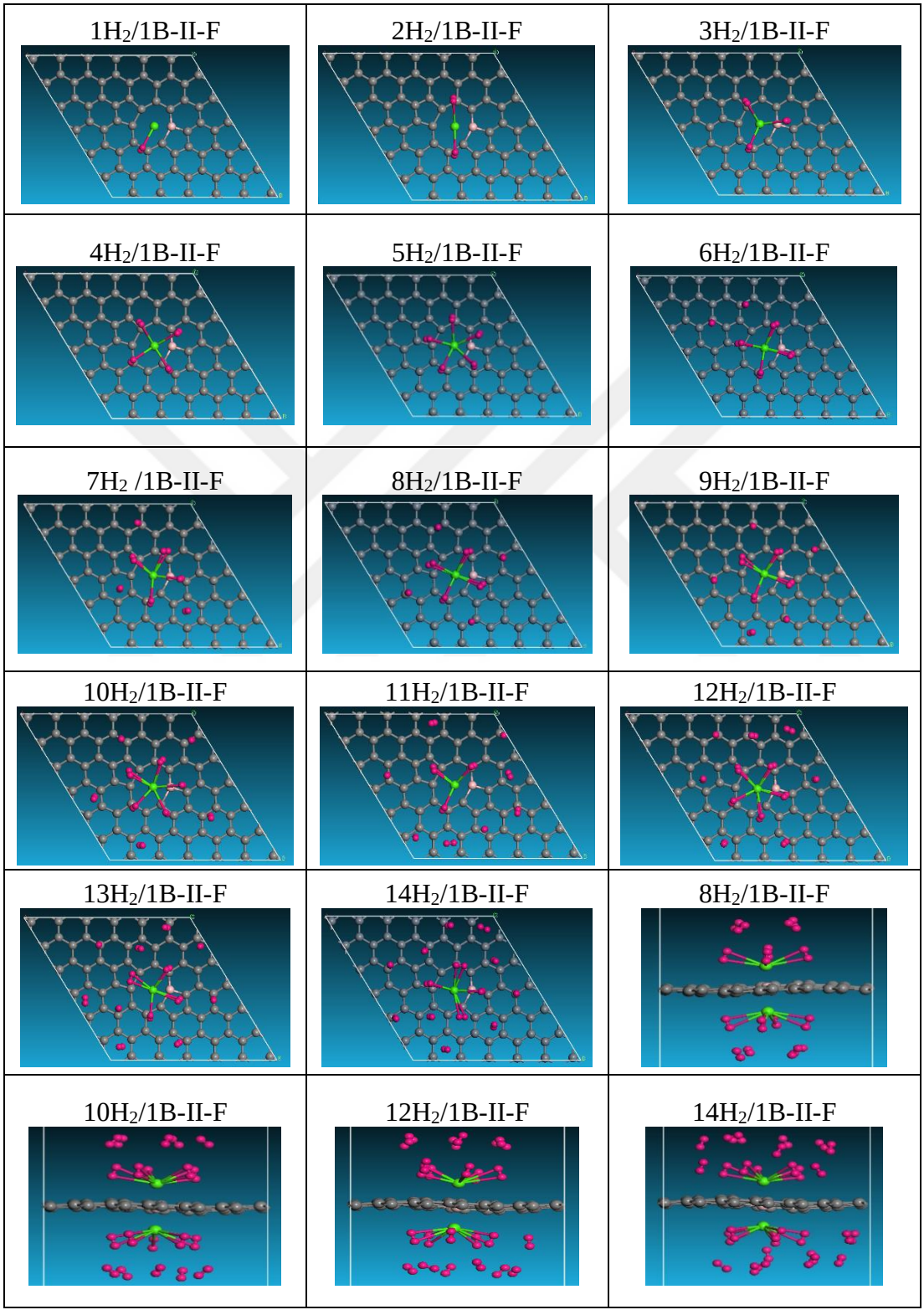
Şekil 3.6. CLICH algoritması ile tek-taraflı (1-14) H_2 tutunmuş ve RICH algoritması ile çift-taraflı (8,10,12,14) H_2 tutunmuş 1B-I-F sisteminin optimize görünümleri.



Şekil 3.7. CLICH algoritması ile tek-taraflı (1-14) H_2 tutunmuş ve RICH algoritması ile çift-taraflı (8,10,12,14) H_2 tutunmuş 1B-I-S sisteminin optimize görünümleri.

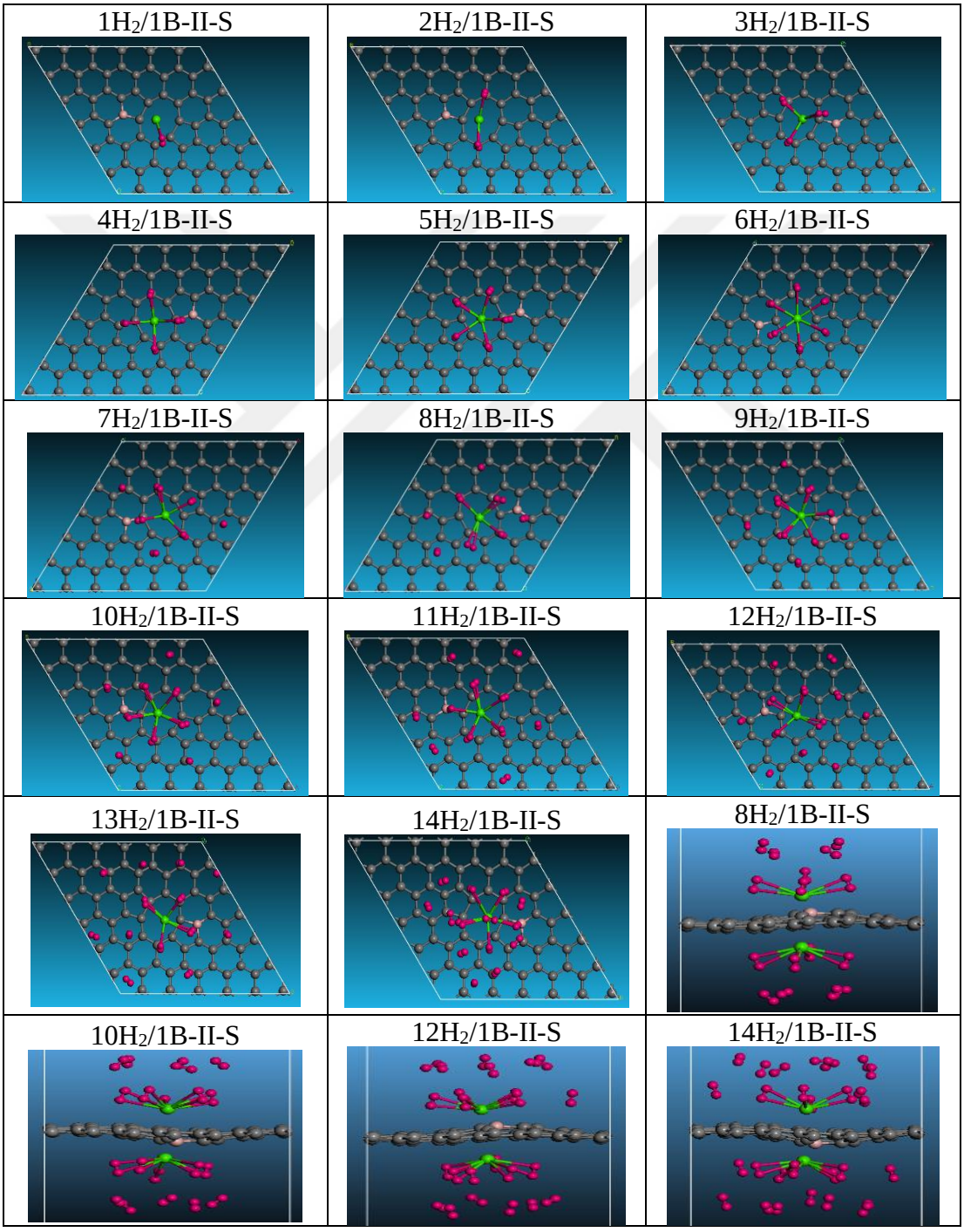
Tek-taraflı depolama sistemleri içerisinde Ca metalinin eklenen tüm hidrojen moleküllerini 1B-F tabakasında $5H_2$'ye kadar, 1B-S tabakasında ise DCV'ye benzer şekilde $6H_2$'ye kadar tuttuğu gözlendi. Buradan hareketle, bu tür hidrojen depolama sistemlerinde depolama kapasitesini artırmak için katkılanan bor atomunun sayısı kadar katkılandığı konumun da çok önemli olduğunu söyleyebiliriz. Bu düşünceden yola çıkarak 1 bor atomu

katkılı bir başka sistem olan 1B-II-F ve 1B-II-S sistemlerinin H_2 molekülü tutunmuş optimize geometrilerini inceledik (Şekil 3.8 ve Şekil 3.9).



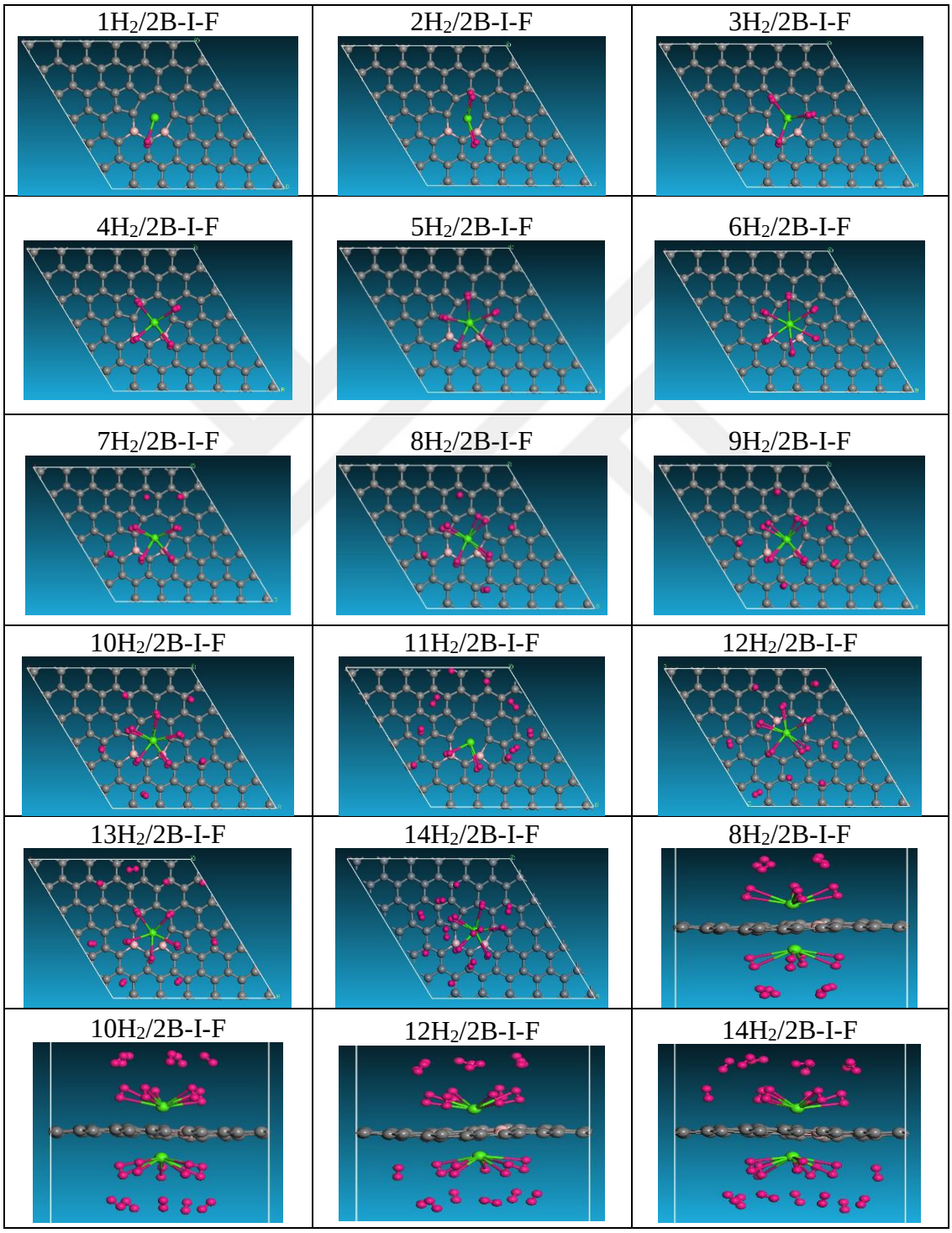
Şekil 3.8. CLICH algoritması ile tek-taraflı (1-14) H_2 tutunmuş ve RICH algoritması ile çift-taraflı (8,10,12,14) H_2 tutunmuş 1B-II-F sisteminin optimize görünümleri.

$6H_2$ tutunmuş 1B-I-F (Şekil 3.6) sisteminde Ca metali başına $5H_2$ molekülü tutunurken 1B-II-F (Şekil 3.8) sisteminde bu sayının azaldığı ve $4H_2$ olduğu görüldü. 1B-II-S sisteminde ise $6H_2$ molekülünün tamamının Ca atomu tarafından tutulduğu gözlendi. Burada yine sisteme katkılanan bor atomunun konumunun sistemin depolama kapasitesini nasıl etkilediğini açıkça görmekteyiz.

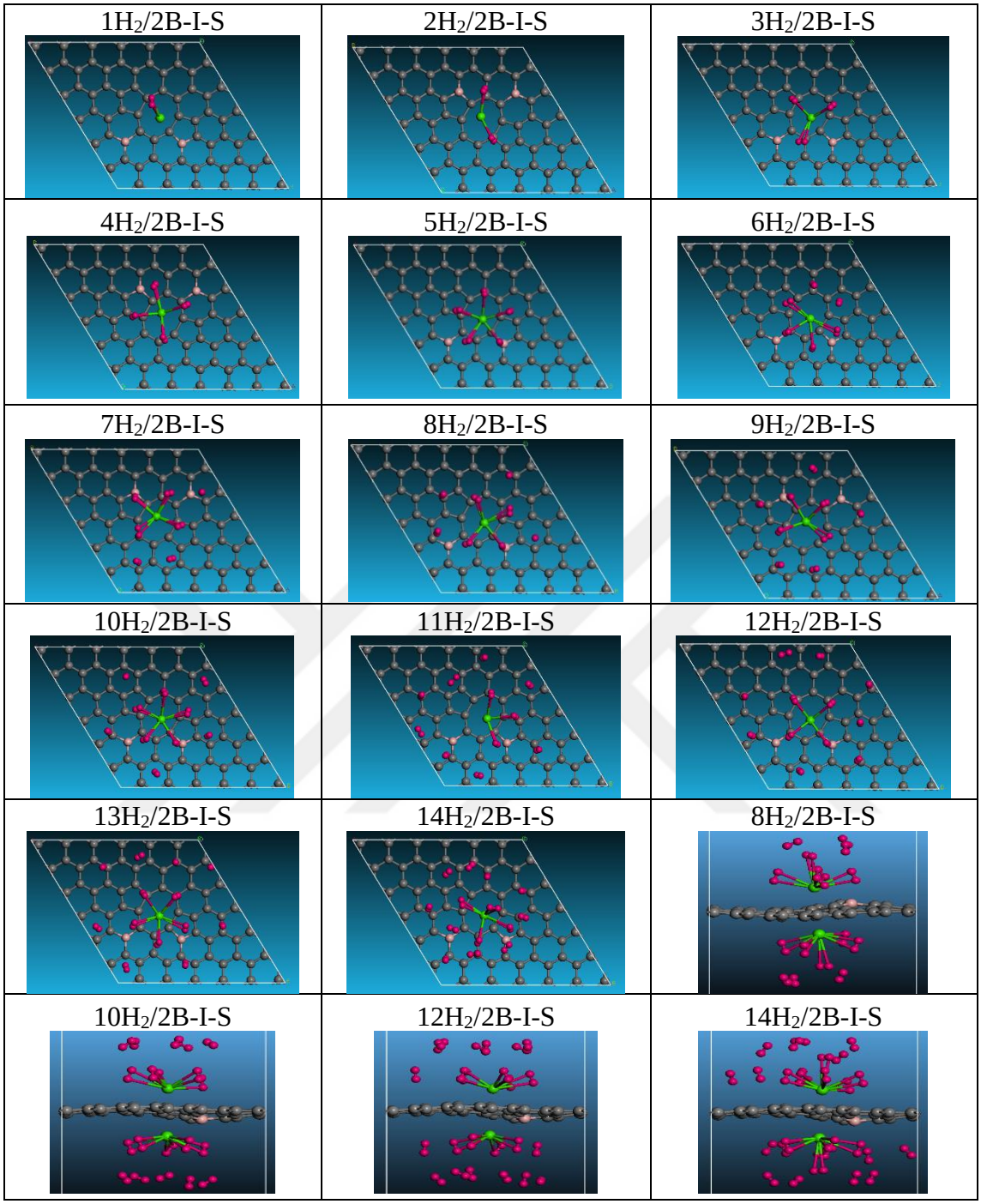


Şekil 3.9. CLICH algoritması ile tek-taraflı (1-14) H_2 tutunmuş ve RICH algoritması ile çift-taraflı (8,10,12,14)H_2 tutunmuş 1B-II-S sisteminin optimize görünümleri.

1 bor katkılı sistemlerin analizinden sonra, 2 bor katkısının DCV sisteminde hidrojen depolama kapasitesinde nasıl bir değişiklik yaratacağını araştırmak için 2 bor katkılı 2B-I-F ve 2B-I-S sistemlerinin optimize geometrilerini inceledik (Şekil 3.10 ve Şekil 3.11).



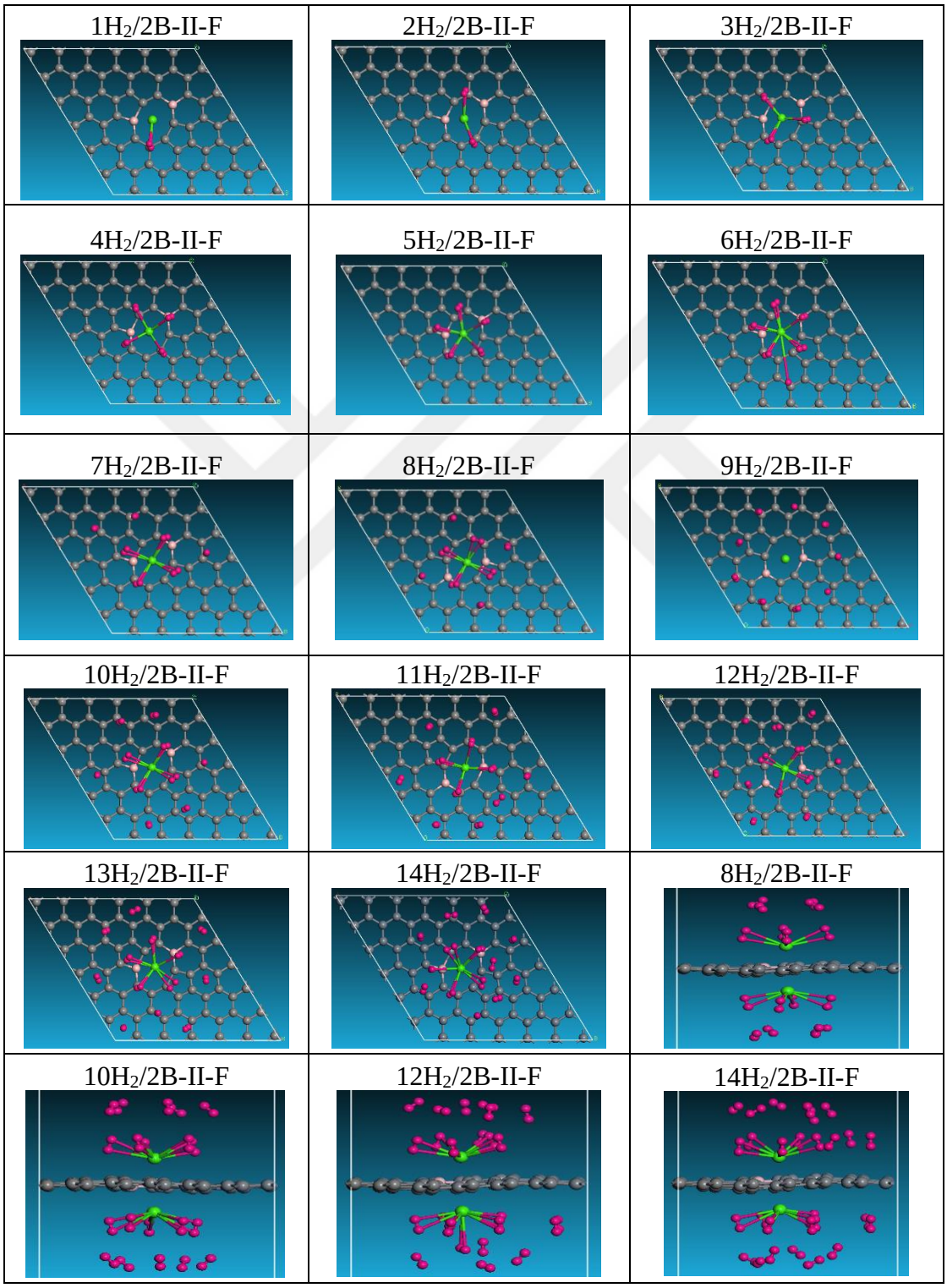
Şekil 3.10. CLICH algoritması ile tek-taraflı (1-14) H_2 tutunmuş ve RICH algoritması ile çift-taraflı (8,10,12,14) H_2 tutunmuş 2B-I-F sisteminin optimize görünümleri.



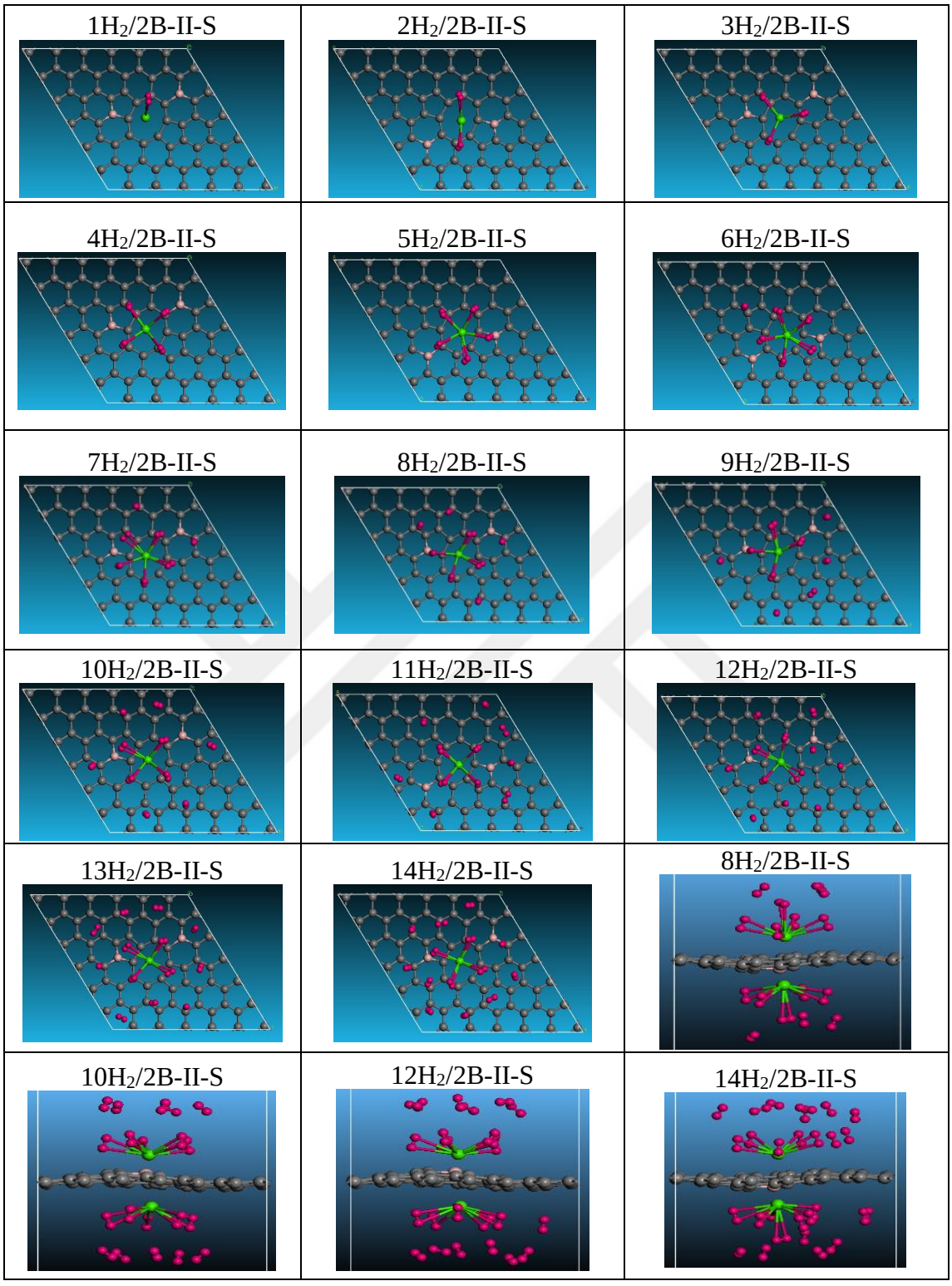
Şekil 3.11. CLICH algoritması ile tek-taraflı (1-14) H_2 tutunmuş ve RICH algoritması ile çift-taraflı (8,10,12,14) H_2 tutunmuş 2B-I-S sisteminin optimize görünümleri.

2B-I-F ve 2B-I-S sistemlerinde 1 borlu sistemlerden farklı olarak hidrojen moleküllerinin bor atomları çevresinde kümelenme eğiliminde olduğu görüldü. Karbon atomunun değerlik elektron sayısı 4, bor atomunun ise 3 olduğu için sistemden 1 karbon atomu silip yerine 1 bor atomu katkılandığında sistemde bor atomunun varlığından dolayı meydana gelen elektron eksikliği göz önüne alındığında bu beklenen bir durumdur. 2 borlu sistemlerde bor

atomunun konumundan kaynaklanan değişiklikleri araştırmak için 2 borlu sistemin farklı durumlarının geometrileri incelendi (Şekil 3.12-17). Öncelikle 2B-II-F ve 2B-II-S sistemleri analiz edildi (Şekil 3.12 ve Şekil 3.13).



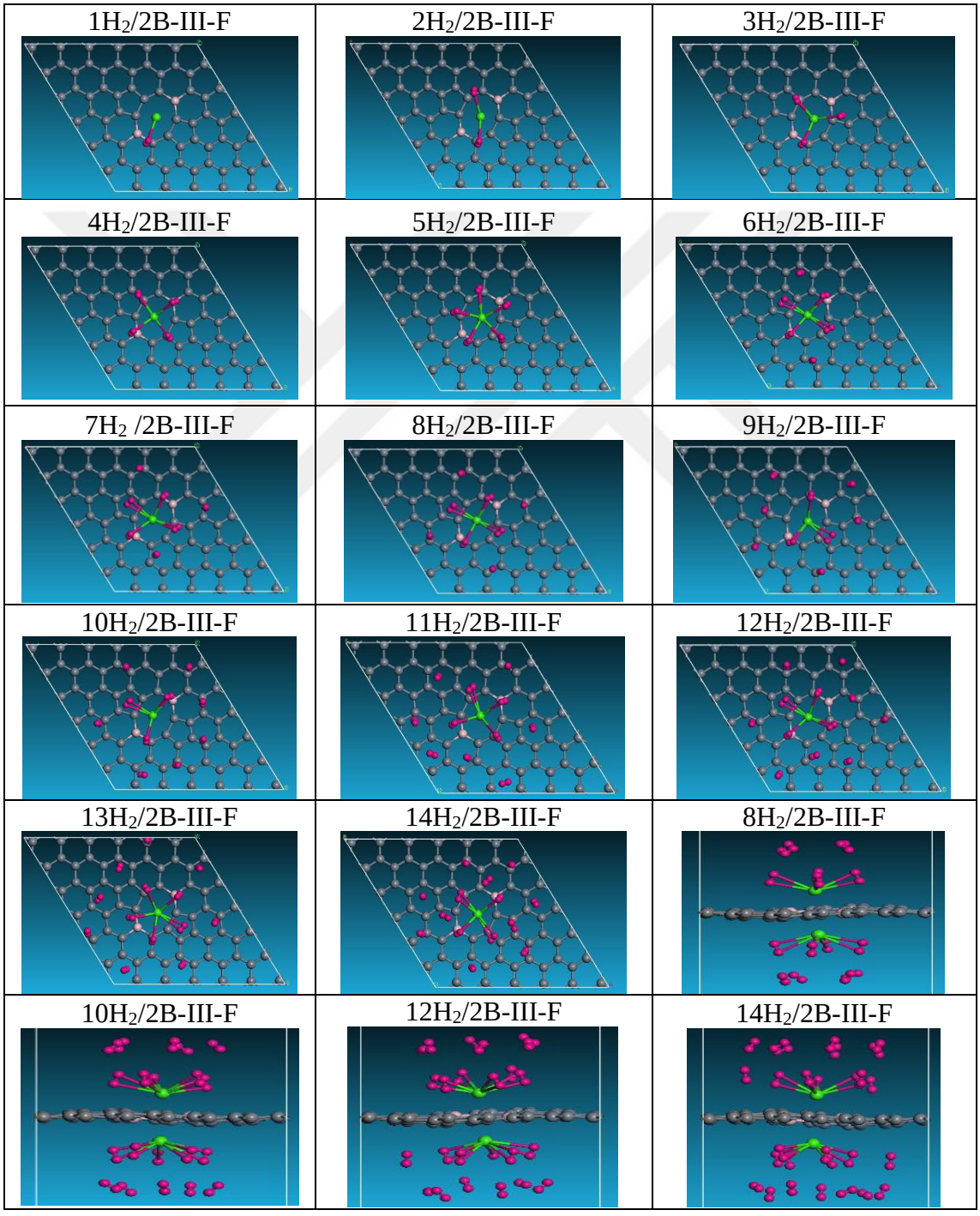
Şekil 3.12. CLICH algoritması ile tek-taraflı (1-14) H_2 tutunmuş ve RICH algoritması ile çift-taraflı (8,10,12,14) H_2 tutunmuş 2B-II-F sisteminin optimize görünümleri.



Şekil 3.13. CLICH algoritması ile tek-taraflı (1-14) H_2 tutunmuş ve RICH algoritması ile çift-taraflı (8,10,12,14) H_2 tutunmuş 2B-II-S sisteminin optimize görünümleri.

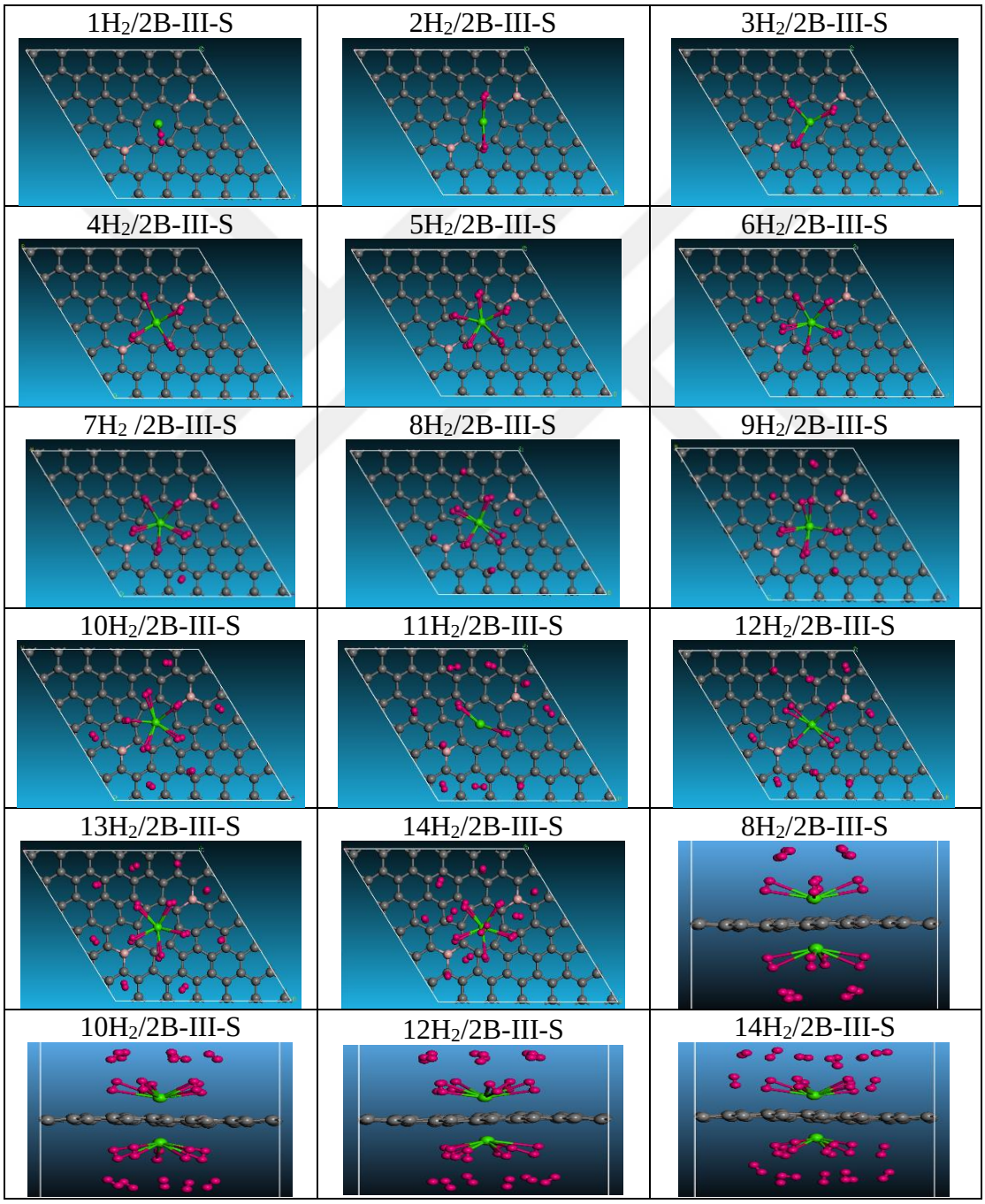
$9H_2$ tutunmuş 2B-I-F, 2B-I-S, 2B-II-F ve 2B-II-S sistemlerinde Ca atomu başına ortalama $4H_2$ molekülü tutunurken bu sistemlerden farklı olarak 2B-II-F (Şekil 3.12) sisteminde tüm H_2 moleküllerinin boşluk atomlarının üçüncü komşuluğu etrafına daire şeklinde polarize

olarak tabakaya tutunduğu gözlendi. 2B-II-S sisteminde 13 ve 14H_2 tutunmuş geometrilerde de (Şekil 3.13) hidrojen moleküllerinin bu dağılıma benzer bir durumda olduğu gözlendi. 2 bor katkılı sistemlerin bir başka durumu olan 2B-III-F ve 2B-III-S sistemlerinin H_2 molekülü tutunmuş optimize geometrileri sırasıyla Şekil 3.14 ve Şekil 3.15'te verildi.



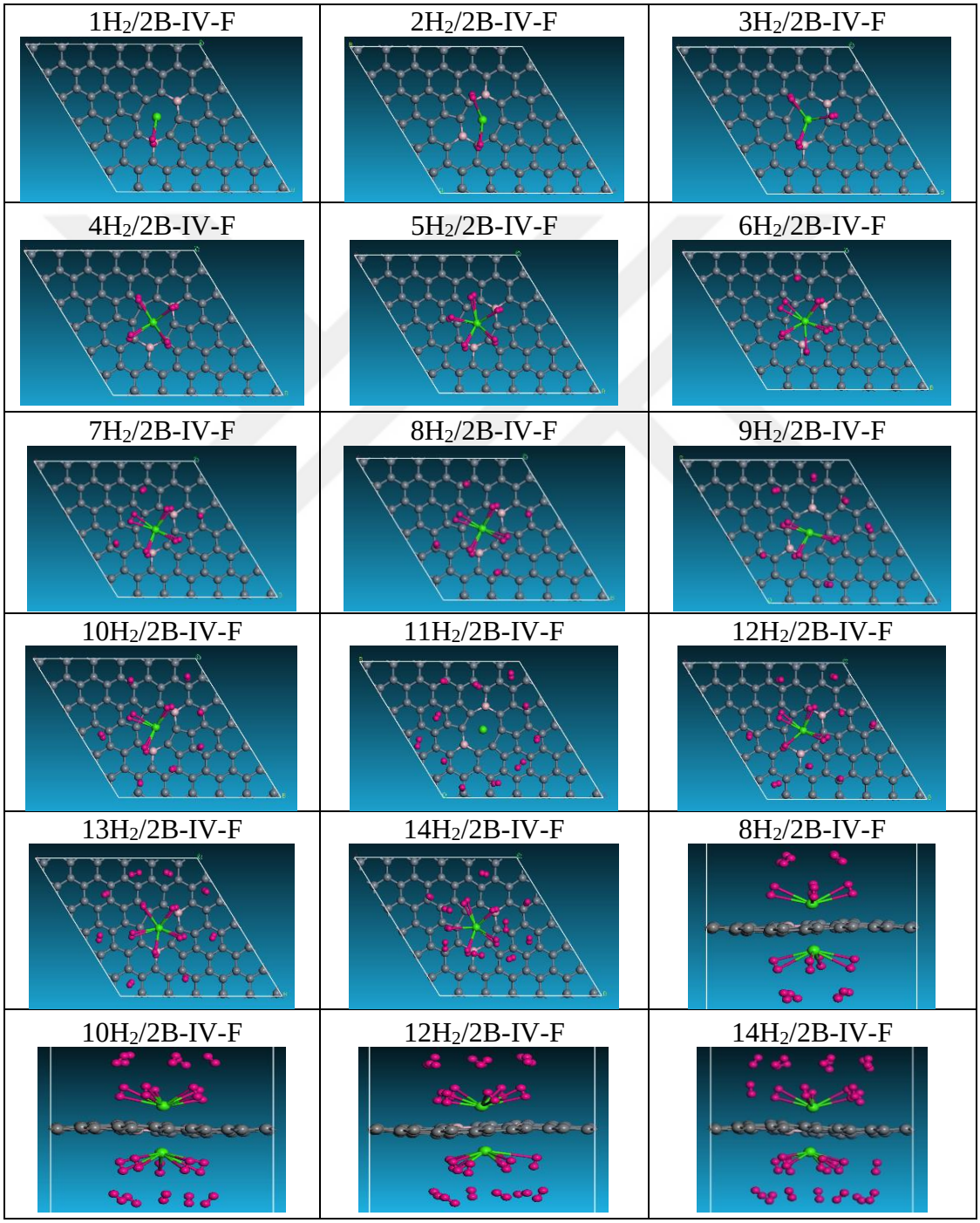
Şekil 3.14. CLICH algoritması ile tek-taraflı (1-14) H_2 tutunmuş ve RICH algoritması ile çift-taraflı (8,10,12,14) H_2 tutunmuş 2B-III-F sisteminin optimize görünümleri.

Şuana kadar bahsedilen 2 bor katkılı sistemler (2B-I, II ve III) içerisinde $11H_2$ tutunmuş sistemlerde Ca atomu başına ortalama $4H_2$ molekülü tutunurken 2B-III-S sisteminde (Şekil 3.15) bunlardan farklı olarak $2H_2$ molekülü tutunduğu gözlendi. Bunun nedeni, bor atomunun katkılandığı konuma bağlı olarak sistemdeki H_2 molekülü-tabaka arasındaki etkileşimin Ca-H_2 molekülü arasındaki etkileşimden daha baskın olmasından kaynaklanmaktadır.



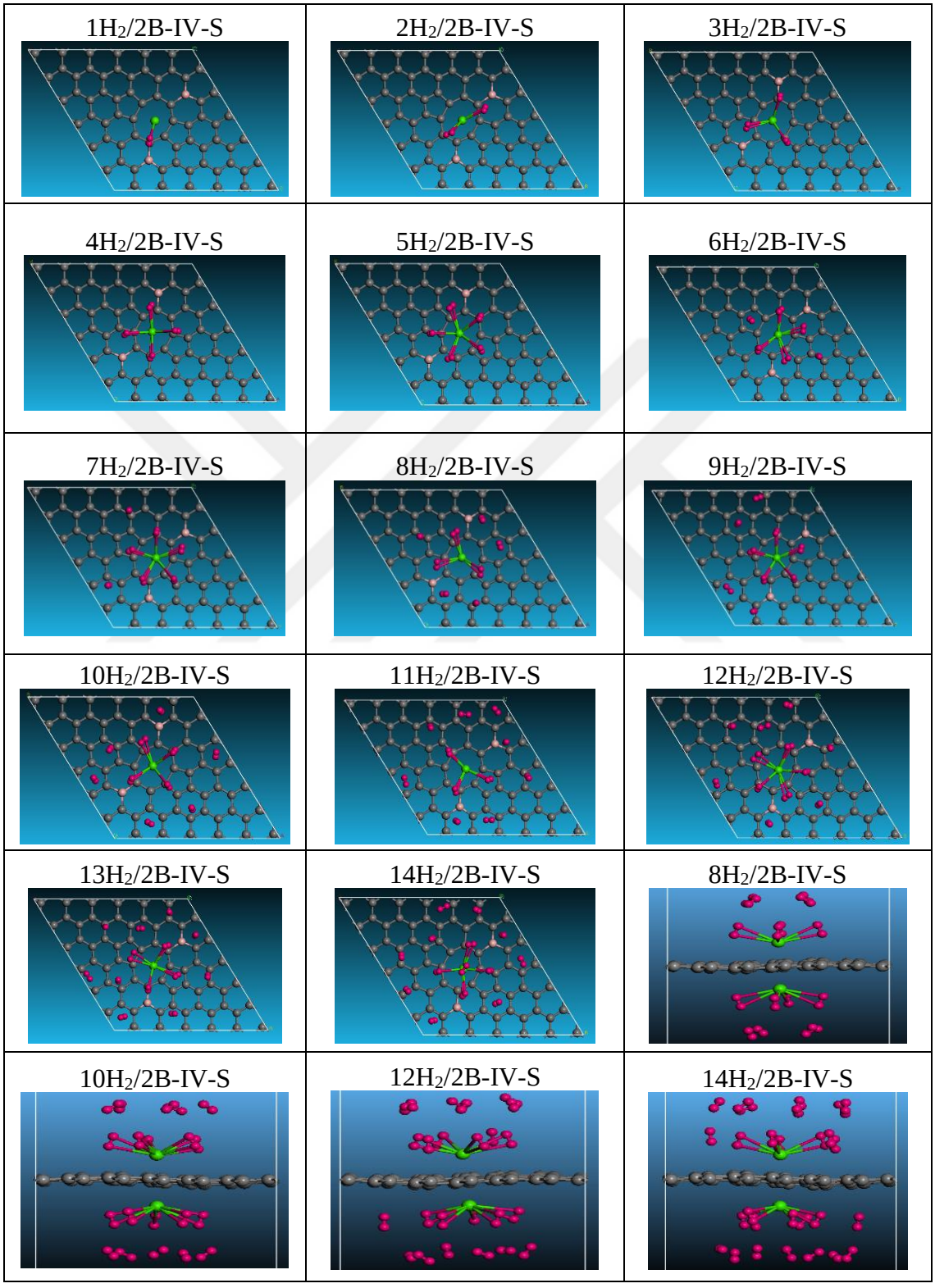
Şekil 3.15. CLICH algoritması ile tek-taraflı (1-14) H_2 tutunmuş ve RICH algoritması ile çift-taraflı (8,10,12,14) H_2 tutunmuş 2B-III-S sisteminin optimize görünümleri.

2 bor katkılı sistemlerden sonuncusu olan 2B-IV-F ve 2B-IV-S sistemlerinin nH_2 molekülü tutunmuş geometrileri sırasıyla Şekil 3.16 ve Şekil 3.17'de sunuldu. 11H_2/2B-IV-F sisteminde diğer 2 bor katkılı sistemlerden farklı olarak H_2 moleküllerinin tamamının tabakaya yukarıda bahsettiğimiz duruma benzer daire şeklinde polarizasyon ile tutunduğu görüldü.

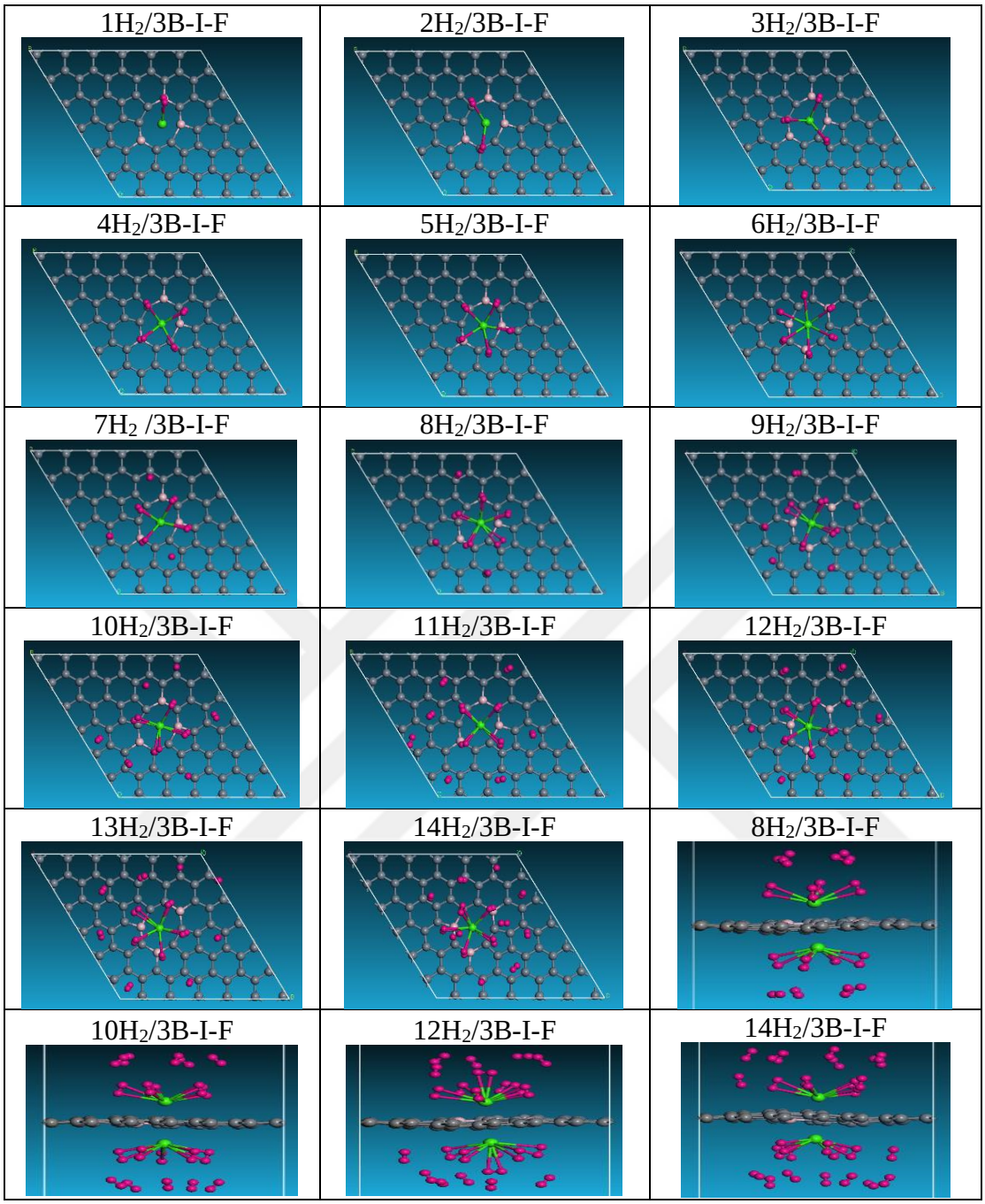


Şekil 3.16. CLICH algoritması ile tek-taraflı (1-14) H_2 tutunmuş ve RICH algoritması ile çift-taraflı (8,10,12,14) H_2 tutunmuş 2B-IV-F sisteminin optimize görünümleri.

Benzer şekilde, 10, 11, 12, 13 ve 14H_2 tutunmuş 2B-IV-S sisteminde de bu polarizasyon durumu açıkça görülmektedir.

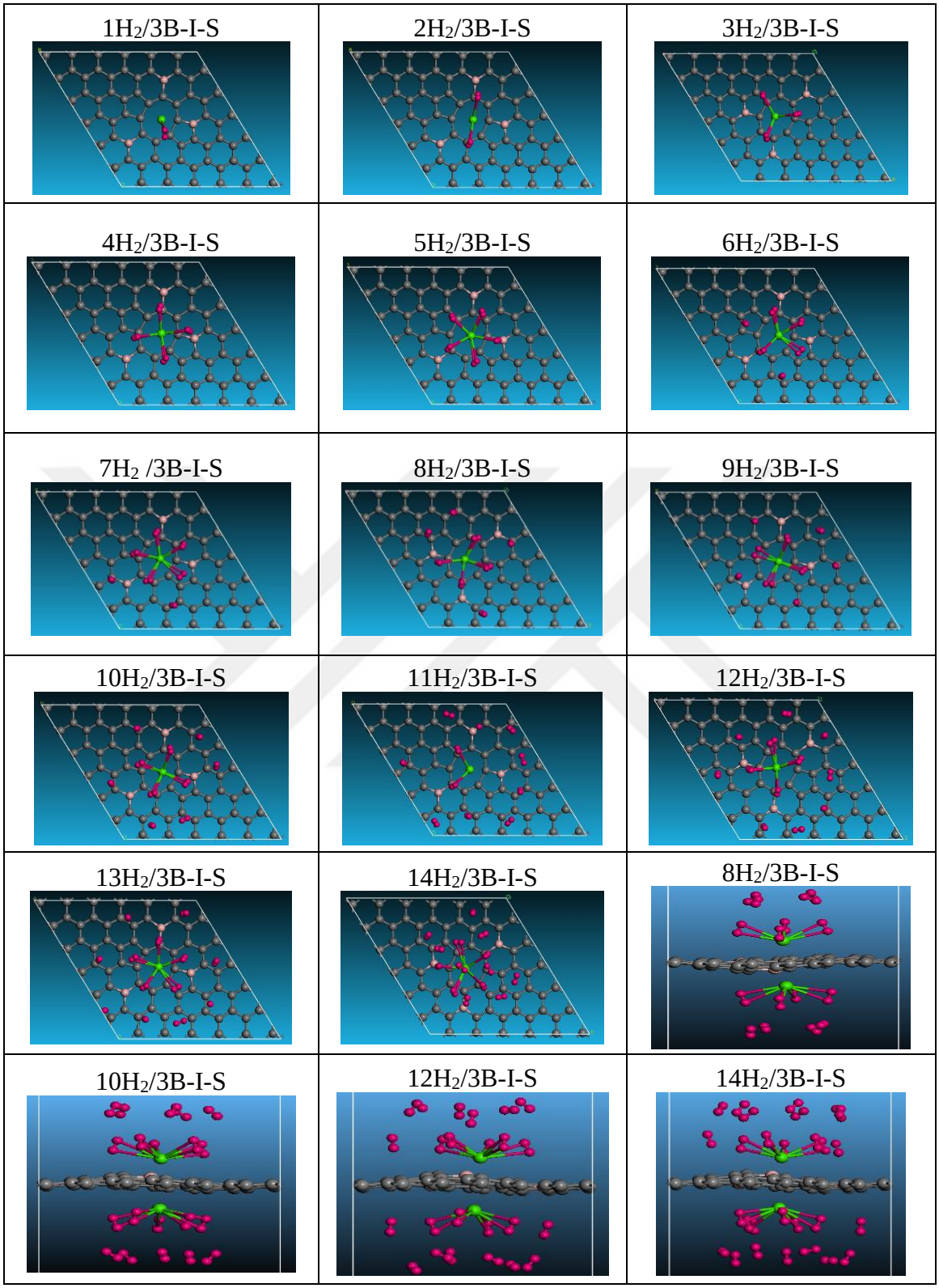


Şekil 3.17. CLICH algoritması ile tek-taraflı (1-14) H_2 tutunmuş ve RICH algoritması ile çift-taraflı (8,10,12,14) H_2 tutunmuş 2B-IV-S sisteminin optimize görünümleri.



Şekil 3.18. CLICH algoritması ile tek-taraflı (1-14) H_2 tutunmuş ve RICH algoritması ile çift-taraflı (8,10,12,14) H_2 tutunmuş 3B-I-F sisteminin optimize görünümleri.

2 bor katkılı sistemlerin analizlerinden sonra 3 bor katkılı durumların hidrojen molekülü tutunmuş geometrileri incelendi. 3 bor katkılı sistemlerin ilki olan 3B-I sisteminin F ve S durumlarının H_2 molekülü tutunmuş optimize görünümleri sırasıyla Şekil 3.18 ve Şekil 3.19'da sunuldu. Bu sistemlerde katkılanan bor sayısı arttıkça hidrojen moleküllerinin bor atomları çevresinde kümelenme eğilimlerini açıkça görmekteyiz. Özellikle $10H_2$ tutunmuş sistemlerden sonra bu durumun daha da belirginleştiğini söyleyebiliriz.

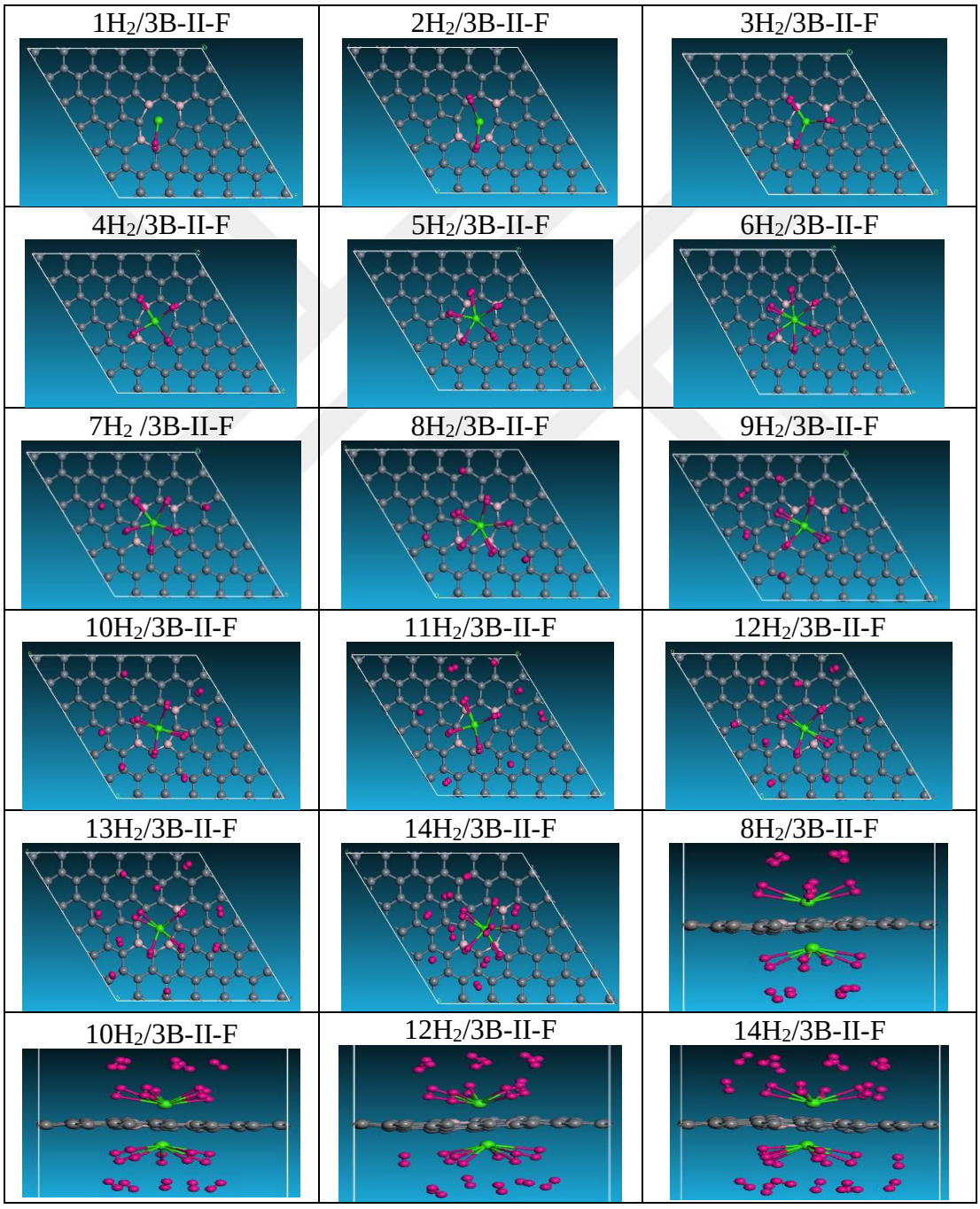


Şekil 3.19. CLICH algoritması ile tek-taraflı (1-14) H_2 tutunmuş ve RICH algoritması ile çift-taraflı (8,10,12,14) H_2 tutunmuş 3B-I-S sisteminin optimize görünümleri.

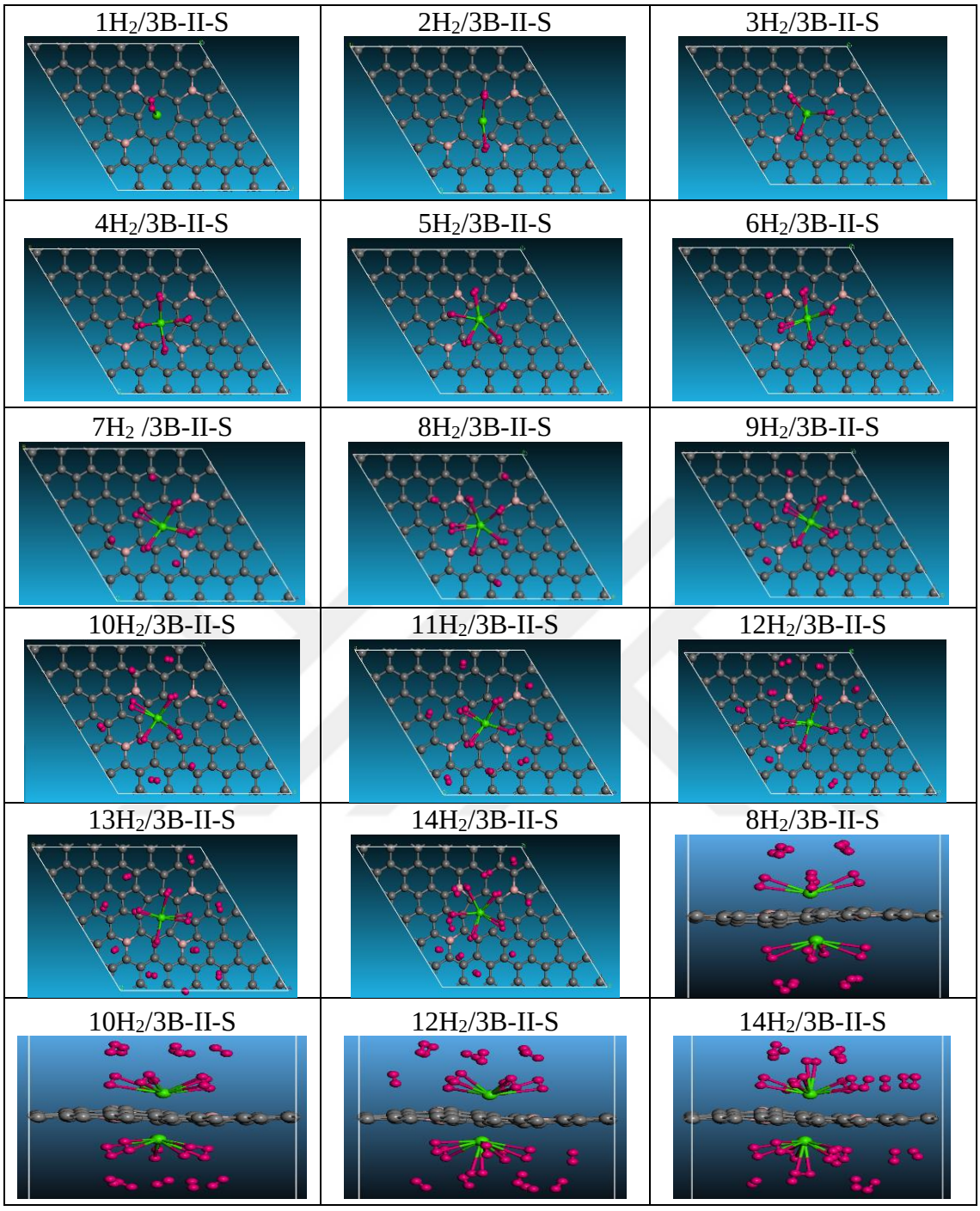
$14H_2$ tutunmuş 3B-I-S sisteminde F sisteminden farklı olarak Ca metali başına düşen hidrojen molekülü sayısının arttığı ve 6'ya ulaştığı gözlendi. 3 bor katkılı sistemlerden

ikincisi olan 3B-II sisteminin F ve S durumlarının geometrileri sırasıyla Şekil 3.20 ve 3.21'de verildi.

$6H_2$ tutunmuş 3B-II-F ve S sistemlerinin geometrileri incelendiğinde F sisteminde $6H_2$ molekülünün tamamı Ca atomuna tutunurken S sisteminde $4H_2$ molekünün tutunduğu görüldü. Buradan hareketle, H_2-tabaka etkileşimlerinin S sisteminde daha baskın olduğunu söyleyebiliriz.



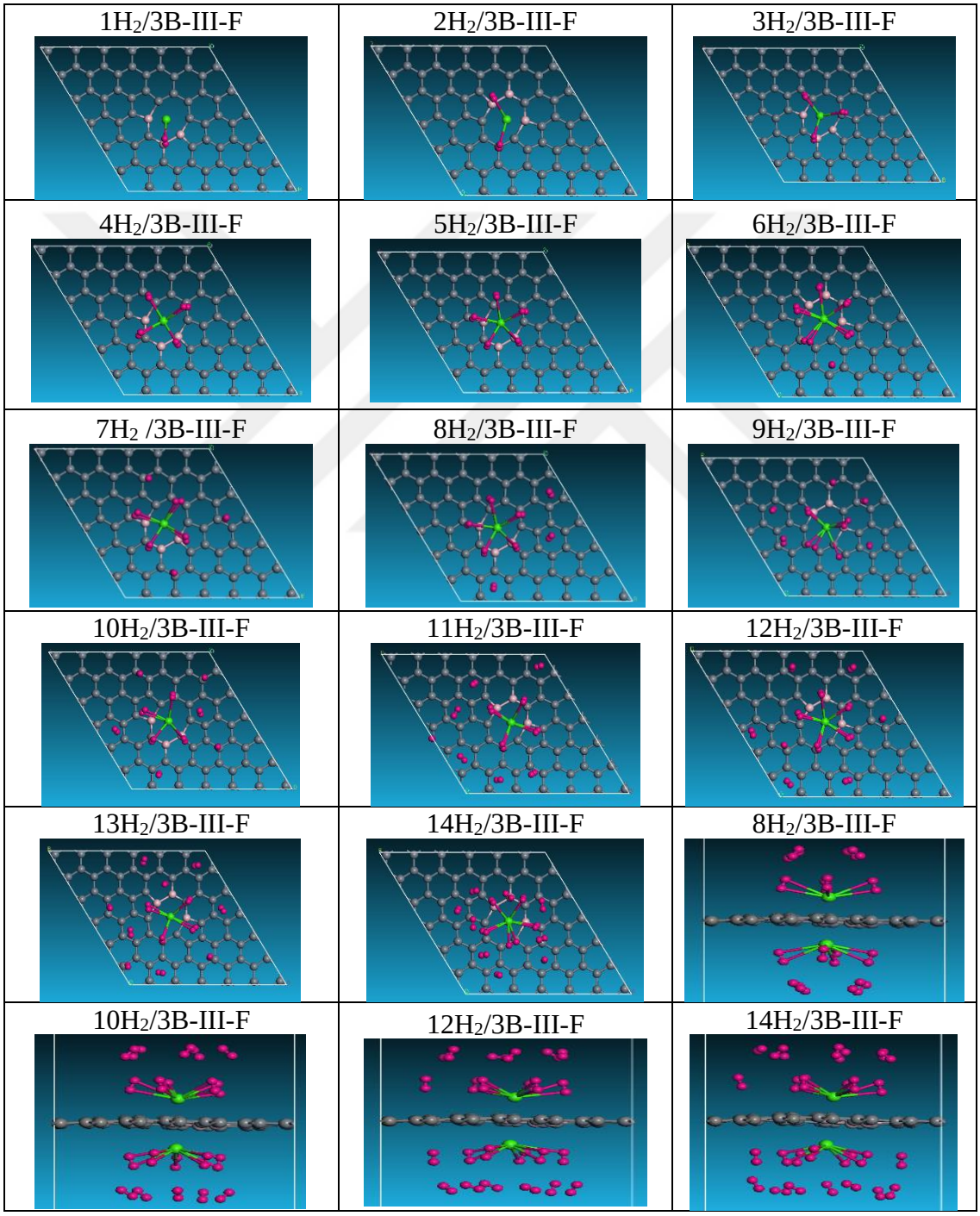
Şekil 3.20. CLICH algoritması ile tek-taraflı (1-14) H_2 tutunmuş ve RICH algoritması ile çift-taraflı (8,10,12,14) H_2 tutunmuş 3B-II-F sisteminin optimize görünümleri.



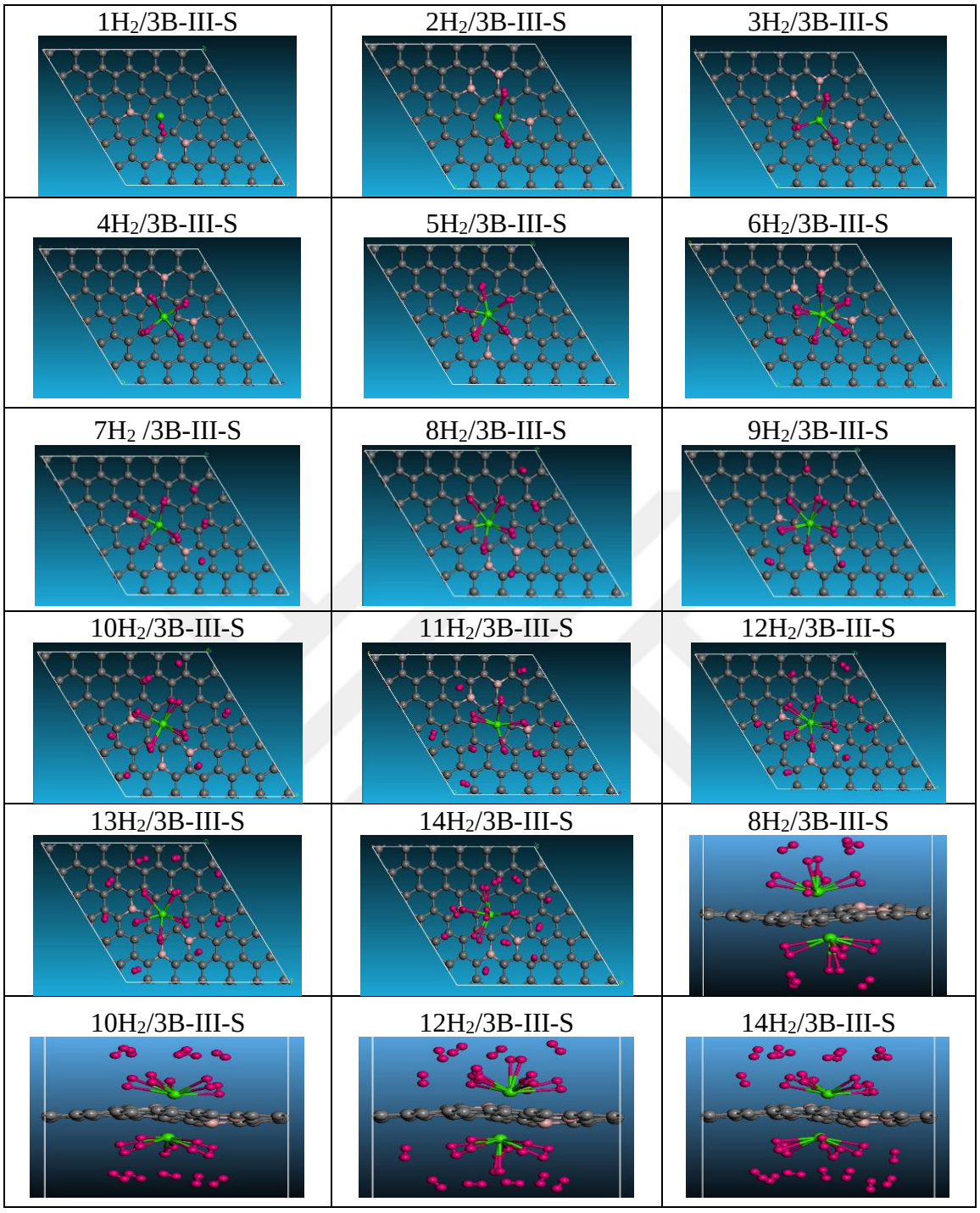
Şekil 3.21. CLICH algoritması ile tek-taraflı (1-14) H_2 tutunmuş ve RICH algoritması ile çift-taraflı (8,10,12,14) H_2 tutunmuş 3B-II-S sisteminin optimize görünümleri.

Ayrıca $14H_2$/3B-II-S sisteminde hidrojen moleküllerinin, yapının köşegeni boyunca bor atomları konumlarının etkisi ile eliptik bir bölgede yoğunlaştığı söylenebilir. 3 bor katkılı sistemlerden sonuncusu olan 3B-III sisteminin F ve S durumlarının H_2 molekülü tutunmuş optimize geometrileri Şekil 3.22 ve Şekil 3.23'te sunuldu. Burada, $14H_2$/3B-II-S sisteminde eliptik bir şekillenimde yoğunlaşan hidrojen moleküllerinin $14H_2$/3B-III-F

yapısında daha dar bir alanda yoğunlaştığını görmekteyiz. Bu da yine, farklı konumlara bor atomları eklenmesiyle meydana gelen tabakadaki etkin elektrik alan bölgesinin farklı oluşundan kaynaklanabilmekte ve sistemlerdeki bu farklı kimyasal çevreler tabakadaki etkin elektrik alan bölgesini değiştirerek farklı tutunma durumlarını meydana getirebilmektedir (Şekil 3.22).

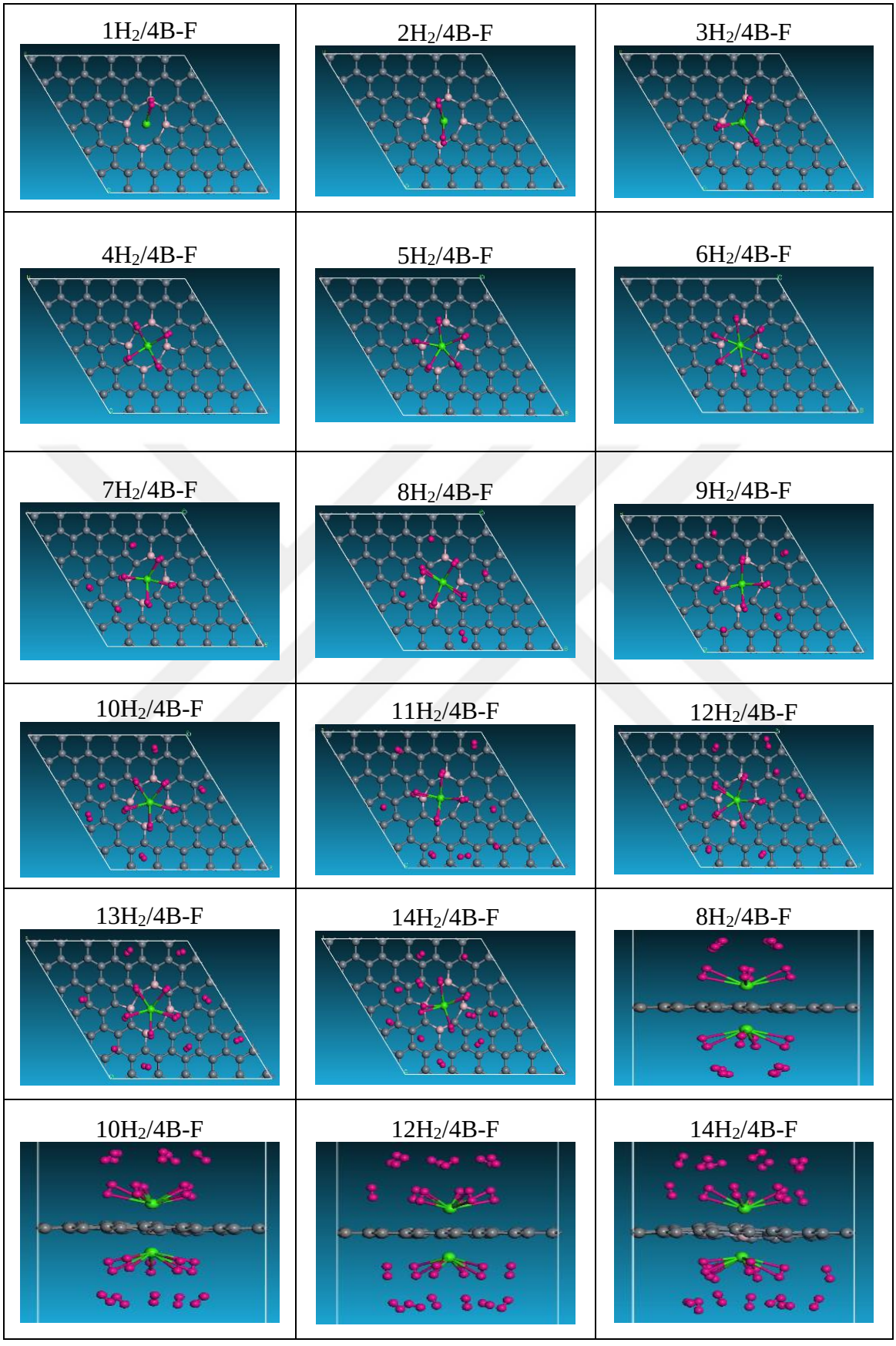


Şekil 3.22. CLICH algoritması ile tek-taraflı (1-14) H_2 tutunmuş ve RICH algoritması ile çift-taraflı (8,10,12,14) H_2 tutunmuş 3B-III-F sisteminin optimize görünümleri.

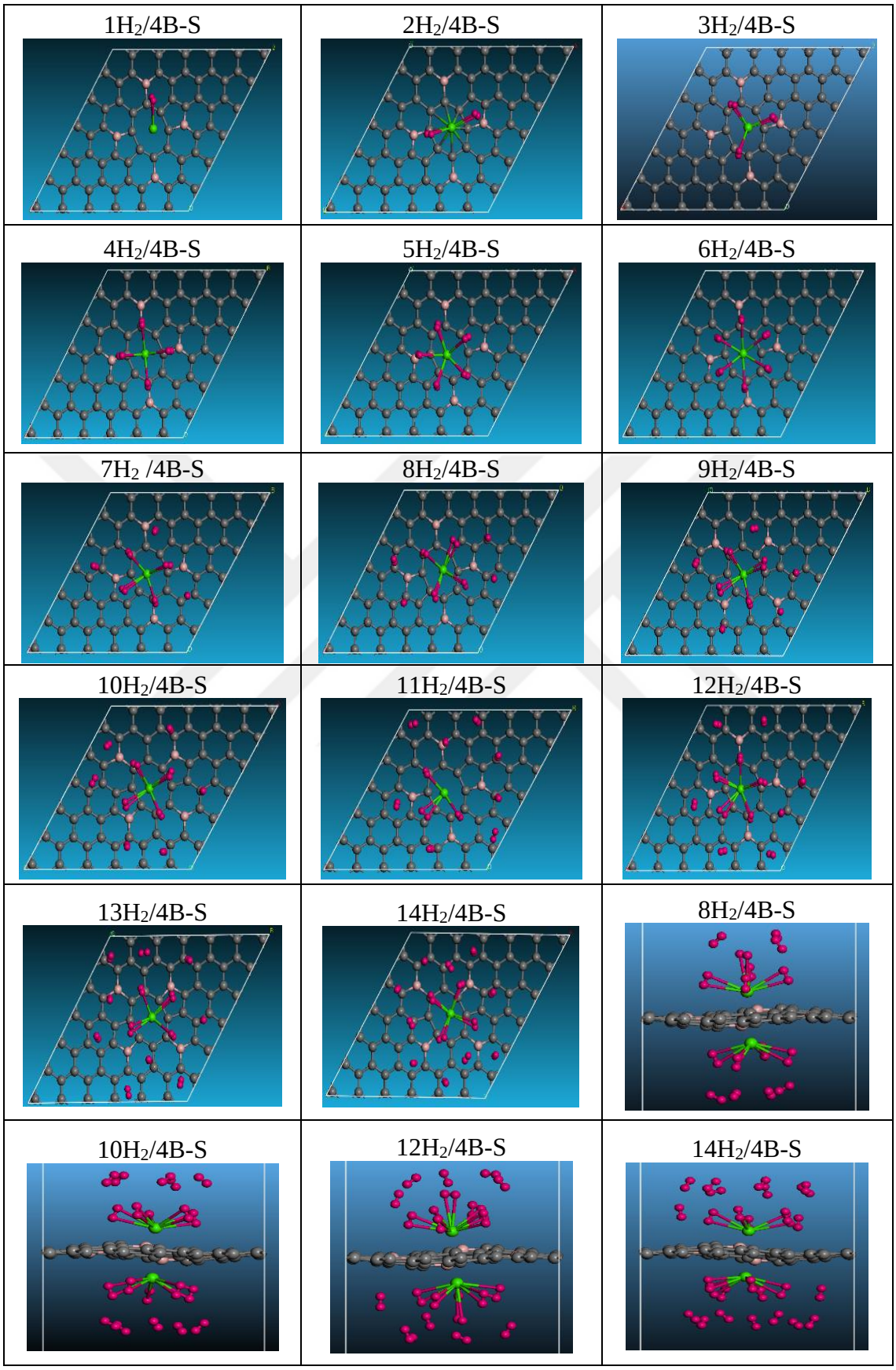


Şekil 3.23. CLICH algoritması ile tek-taraflı (1-14) H_2 tutunmuş ve RICH algoritması ile çift-taraflı (8,10,12,14) H_2 tutunmuş 3B-III-S sisteminin optimize görünümleri.

Son olarak 4 bor katkılı sistemimiz olan 4B sisteminin F ve S durumlarının hidrojen molekülü tutunmuş geometrileri analiz edildi. Bu sistemlerin geometrileri de sırasıyla Şekil 3.24 ve Şekil 3.25'te sunuldu. 4 bor katkılı sistemlerin geometrileri incelendiğinde çok hidrojenli durumlarda özellikle $10H_2$'den sonra hidrojen moleküllerinin daha geniş bir alanda benzer şekilde tabakaya tutunduğu gözlendi.



Şekil 3.24. CLICH algoritması ile tek-taraflı (1-14) H_2 tutunmuş ve RICH algoritması ile çift-taraflı (8,10,12,14) H_2 tutunmuş 4B-F sisteminin optimize görünümleri.



Şekil 3.25. CLICH algoritması ile tek-taraflı (1-14) H_2 tutunmuş ve RICH algoritması ile çift-taraflı (8,10,12,14) H_2 tutunmuş 4B-S sisteminin optimize görünümleri.

4 bor katkısından sonra sistemdeki bor sayısını kademeli olarak artırarak 8 bor atomuna kadar katkılama işlemini devam ettirdik. Fakat 4 bor katkısından sonraki katkılarda sistemde bozulmalar meydana geldi ve yapı kararlılığını koruyamadı. Bu yüzden bu çalışmada bor katkılı durumların sadece kararlı olanları ele alınmıştır.

Çizelge 3.4. DCV ve BDDCV-F sistemleri için vdW katkılı ve katkısız tek taraflı tutunma enerjileri ve enerji farkları (eV)

vdW Katkısız Tek Taraflı Tutunma Enerjileri											
nH_2	DCV	1B-I	1B-II	2B-I	2B-II	2B-III	2B-IV	3B-I	3B-II	3B-III	4B
1	0,34	0,32	0,30	0,29	0,32	0,31	0,32	0,30	0,30	0,28	0,28
2	0,36	0,31	0,30	0,30	0,31	0,30	0,31	0,30	0,30	0,29	0,29
3	0,33	0,31	0,31	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,29	0,29	0,29
4	0,32	0,31	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,29	0,29	0,29	0,28
5	0,30	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,27	0,27	0,27	0,27	0,26
6	0,26	0,25	0,27	0,24	0,25	0,25	0,24	0,24	0,24	0,24	0,23
7	0,25	0,22	0,25	0,25	0,26	0,26	0,25	0,25	0,25	0,25	0,23
8	0,24	0,26	0,25	0,20	0,21	0,26	0,25	0,25	0,20	0,24	0,20
9	0,26	0,25	0,25	0,24	0,20	0,20	0,20	0,24	0,23	0,20	0,22
10	0,25	0,24	0,23	0,24	0,24	0,24	0,23	0,23	0,24	0,23	0,22
vdW Katkılı Tek Taraflı Tutunma Enerjileri											
1	0,38	0,34	0,35	0,33	0,33	0,33	0,34	0,31	0,31	0,28	0,29
2	0,39	0,33	0,34	0,33	0,34	0,35	0,34	0,32	0,32	0,31	0,28
3	0,36	0,34	0,34	0,32	0,34	0,34	0,33	0,32	0,32	0,31	0,31
4	0,35	0,34	0,33	0,33	0,33	0,34	0,33	0,32	0,32	0,31	0,30
5	0,33	0,32	0,31	0,31	0,32	0,32	0,31	0,31	0,30	0,30	0,29
6	0,29	0,30	0,28	0,27	0,29	0,29	0,28	0,26	0,26	0,27	0,26
7	0,28	0,25	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,26	0,25
8	0,26	0,25	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26	0,25	0,25	0,26	0,24
9	0,26	0,25	0,25	0,24	0,16	0,23	0,23	0,24	0,24	0,23	0,23
10	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,22	0,22	0,24	0,23	0,23	0,23
vdW Katkılı-Katkısız Tutunma Enerjisi Farkları											
1	0,04	0,01	0,05	0,03	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	-0,01	0,00
2	0,03	0,02	0,04	0,03	0,03	0,04	0,03	0,02	0,02	0,02	-0,01
3	0,04	0,03	0,03	0,01	0,03	0,04	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02
4	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02
5	0,03	0,04	0,03	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03
6	0,03	0,04	0,01	0,02	0,05	0,04	0,04	0,02	0,03	0,03	0,02
7	0,03	0,03	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	0,02
8	0,02	-0,01	0,00	0,06	0,05	0,00	0,00	0,00	0,05	0,02	0,04
9	0,00	0,00	0,00	0,00	-0,04	0,03	0,03	0,00	0,00	0,03	0,01
10	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	-0,01	-0,01	0,01	-0,01	0,00	0,01

Tüm kararlı BDDCV sistemlerinde Ca atomu başına (8-10) H_2 molekülü tutunduğu bu şekillerden açıkça görülebilir ki bu da hidrojen depolama sistemleri için oldukça önemli bir sonuçtur. Daha önce yapılan çalışmalarda benzer sistemlere Ca atomu başına en fazla $6H_2$ [193] depolanabilirken bu çalışmada 8-10 tane H_2 molekülünün sisteme depolanabileceği gösterilmiş oldu. Öte yandan uzak erişimli çekici zayıf van der Waals (vdW) etkileşimlerinin katkılarının bu tip sistemlerde önemli rol oynadığı bilinmektedir [213-216]. Bunu test etmek için saf DCV ve BDDCV-F sistemlerinde hidrojen depolama

hesaplamaları vdW katkılı ve vdW katkısız olmak üzere iki şekilde gerçekleştirildi. Daha sonra hidrojen moleküllerinin tutunma enerjileri bu iki durum için hesaplandı. Sonuçlar Çizelge 3.4'te sunuldu. Ayrıca, vdW katkılı ve katkısız durumlar arasındaki tutunma enerjisi farklarını bulundu ve sonuçlar Çizelge 3.4'te sunuldu.

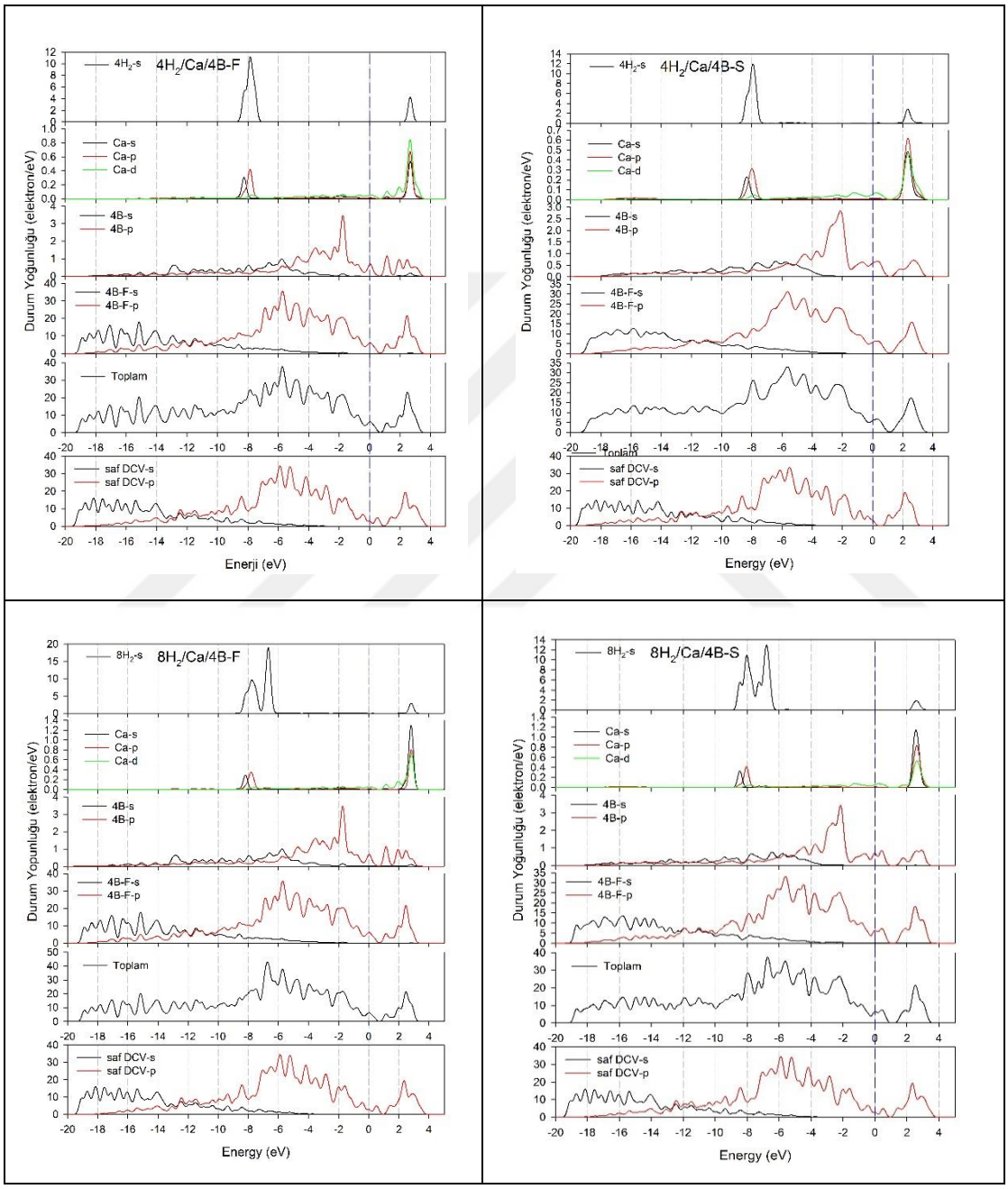
Çizelge 3.4'ten de anlaşılacağı üzere vdW katkılı ve katkısız durumlar arasındaki farkların 60 meV'tan daha küçük olduğu görüldü. Ayrıca vdW katkılı durumlarda H_2 moleküllerinin tutunma enerjilerinin daha büyük olduğu gözlendi (Çizelge 3.4).

Hidrojen depolama uygulamalarında önemli bir diğer kriter de gravimetrik yoğunluk hesaplamalarıdır. Bu kriter, çalışılan sistemin hidrojen depolama kapasitesi hakkında bilgi vermesi açısından oldukça mühimdir. Bu bağlamda, sistemlerin hidrojen depolama kapasitelerini araştırmak için $14H_2$ tutunmuş sistemlerin gravimetrik yoğunlukları;

$$C = [n \times m(H_2)/M] \times 100 \tag{3.6}$$

eşitliği ile hesaplandı. Burada; $m(H_2)$ 1 tane H_2 molekülünün moleküler ağırlığını, M sistemin toplam moleküler ağırlığını ve n ise sistemdeki hidrojen molekülü sayısını temsil etmektedir. Saf DCV sisteminin gravimetrik yoğunluk değeri %5,78 olarak hesaplandı. Bu sonuç (3x4) DCV süper hücresinden daha küçük boyutlar için rapor edilen %6,30 [193] değerinden biraz küçük iken ve 3Li katkılı BN_2 tabakası için hesaplanan %5,15 [65] değerinden biraz büyüktür. Bor katkılı sistemlerinin gravimetrik yoğunluk değerleri 1B ve 2B için %5,79, 3B ve 4B için %5,80 olarak bulundu. Bor sayısı arttıkça gravimetrik yoğunluk değerinin bir miktar arttığını söyleyebiliriz. Borofen sistemlerde bu oranın daha büyük olduğu daha önceki yapılan çalışmalarda rapor edildi. Chen [217] ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada farklı borofen sistemleri için gravimetrik yoğunluk oranlarını %7,2 ve %9,5 olarak hesapladıkları görüldü. Wang ve arkadaşları yeni bir bor tabakası için bu oranı %12,7 [218]; Haldar ve ekibi ise kusurlu borofen için bu değeri %9,6 [219] olarak buldu. Bor hafif bir element olduğundan dolayı borofen sistemlerinde bu oranın daha büyük çıkması olası bir durumdur. DCV grafen sisteminde borofene oranla daha küçük çıkması kalsiyum atomunun atom ağırlığının bor atomundan daha büyük olması ve sistemde hidrojen depolamak için hala boş alanların mevcut olmasından kaynaklanmaktadır. Şayet DCV sistemindeki bor katkısı artırılıp, boş alanlara daha fazla hidrojen molekülü depolanırsa ya da daha küçük bir yüzey alanında çalışılırsa bu oranın

artacağı aşikârdır. Bu bölümdeki çalışmanın asıl odağı daha çok mevcut DCV sistemindeki hidrojen depolama uygulamalarına bor etkilerini araştırmak olduğundan olası süreçleri ortaya çıkarmak için tabaka oldukça geniş tutulmuş, dolayısı ile tabakanın büyük bir kısmı H_2 bakımından boş kalmıştır.



Şekil 3.26. DCV grafen, $4H_2$/Ca/4B-(F ve S) ve $8H_2$/Ca/4B-(F ve S) sistemleri için kısmi durum yoğunlukları (PDOS).

Hidrojen depolama sistemlerinin elektronik özelliklerini ve olası etkileşimleri daha detaylı ortaya çıkarabilmek için kısmi durum yoğunluğu (PDOS) ve elektron yoğunluğu

farklarının (EDIFF) da analiz edilmesi gerekir. Ca atomu ile DCV grafen arasındaki ve katkılanan bor atomları ile H_2 molekülleri arasındaki etkileşimleri incelemek için $4H_2$/Ca/4B-(F ve S) ve $8H_2$/Ca/4B-(F ve S) sistemleri için kısmi durum yoğunlukları (PDOS) genel eğilime örnek teşkil etmesi açısından hesaplandı. Sonuçlar Şekil 3.26'da sunuldu. Burada; Fermi seviyesi sıfır seçildi ve dikey noktalı çizgi ile gösterildi.

PDOS sonuçları incelendiğinde, durum yoğunluklarının fermi seviyesinde sıfırdan farklı olduğu görüldü. Buna bağlı olarak sistemlerin metalik karakterde olduğunu söyleyebiliriz. PDOS pikleri ya da durumlarını üç bölgede şöyle analiz edebiliriz: (i) -20'den -6eV'a, (ii) -6eV'tan Fermi seviyesine ve (iii) Fermi seviyesinden yukarı kısımlar. (i) bölgesinde sistemlerin durum yoğunluklarının saf DCV grafeninkine benzer olduğu gözlendi. (ii) bölgesinde bor etkilerinin daha baskın olduğunu görmekteyiz. Ayrıca yeni durumların oluştuğu, p-durumları ve DCV-p durumları arasında olası hibritleşmelerle PDOS yoğunluğunun arttığı gözlendi. Bu artış, tabakanın bor atomları ve Ca ek-atomlarından kolayca elektronlarını alarak elektron alıcı bir davranışı sergilediğini gösterir (Mulliken yük analizleri ile bu kısım daha detaylı olarak tartışılacaktır). (iii). Bölgede ise, Ca-d durumları ve B-p durumlarının daha baskın olduğu görüldü. PDOS grafiklerinde -8eV ve (2-3)eV civarındaki pikler Ca-durumları ve H_2-s durumları etkileşimlerini destekler. Bu pikler, mevcut etkileşimler ve Ca ek-atomu ile H_2 molekülleri arasındaki yük transferlerine karşılık gelmektedirler. Özellikle, (2-3)eV aralığındaki Ca-d durumları ve H_2-σ* durumları, etkileşimin elektrostatikten Kubas-tipine [220-223] geçtiğini göstermektedir. (0-3)eV aralığındaki B-p durumları Ca-d durumları ile hibritleşmektedir. Bu hibritleşme F sistemlerinde S sistemlerinden daha güçlüdür. Bu olay, F sistemlerindeki bor katkılı tabaka ve Ca atomu arasındaki güçlü bağlanmanın göstergesidir. Bu sonuçlar, yukarıda tartışılan bağlanma enerjisi değerlerinin farklı olmalarını destekler. Öte yandan, $8H_2$ tutunmuş sistemde, -8eV civarındaki piklerin tepe noktalarının genişlediği ve iki parçaya bölündüğü gözlendi. Bu durum, RICH algoritmasındaki iki H_2 molekülü katmanı arasındaki çekici ve itici etkileşimlerden kaynaklanmaktadır. $8H_2$-S sistemindeki bu genişleme $8H_2$-F sisteminkinden daha fazladır. Bu da H_2 moleküllerinin daha güçlü bağlandığını gösterir. Bu sonuç, yukarıdaki bağlanma enerjisi tartışmalarını destekler niteliktedir.

Elektronik yapıları tartışılan (4 ve 12)H_2/Ca/4B-F ve –S sistemlerinin PDOS grafiklerine ek bir analiz olarak sistemlerin elektron yoğunluğu farkları (EDIFF) incelenebilir.

Sistemlerin EDIFF hesaplamaları,

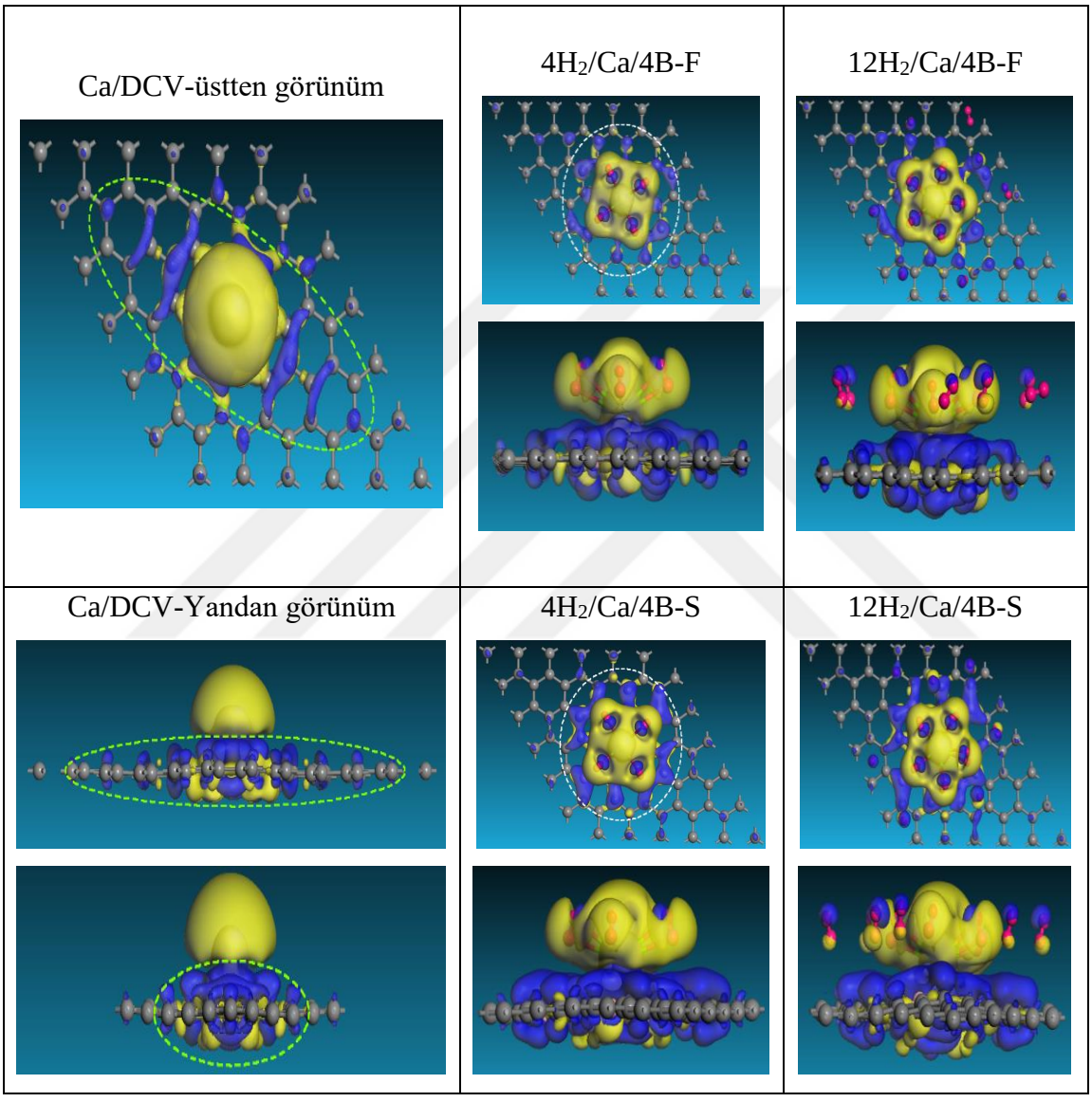
$$\Delta\rho = \rho_{(nH_2)/ek-atom/Tabaka} - \rho_{Tabaka} - \rho_{ek-atom} - \rho_{nH_2} \quad (3.7)$$

eşitliği ile yapıldı. Burada $\rho_{(nH_2)/ek-atom/Tabaka}$ nH_2 tutunmuş Ca ek-atom ilaveli optimize tabakanın toplam elektron yoğunluğunu ifade eder. ρ_{Tabaka}, $\rho_{ek-atom}$ ve ρ_{nH_2} sırasıyla, ilgili tabakanın, Ca ek-atomunun ve nH_2 moleküllerinin elektron yoğunluğunu temsil etmektedir. (4 ve 12)H_2/Ca/4B-F ve –S ve Ca/DCV sistemlerinin EDIFF sonuçları Şekil 3.27'de sunuldu. Burada; sarı bölgeler elektron eksikliğini (pozitif yük yoğunluğu) ve mavi bölgeler elektron fazlalığını (negatif yük yoğunluğu) temsil etmektedir.

Burada, elektron eksikliği olan yani pozitif bölge (sarı renkli) ve elektron fazlalığı olan yani negatif (mavi renkli) olan bölge sayesinde H_2 molekülleri, tabaka ve Ca ek-atomu arasındaki iyonik etkileşimler ve yük transferleri Şekil 3.27'de açıkça görülmektedir. Bu renkli bölgelerden de anlaşılacağı üzere, Ca ek-atomunun elektron verici, tabakanın ise elektron alıcı bir davranış sergilediğini söyleyebiliriz. Bununla birlikte, H_2 molekülleri dikkatlice incelendiğinde moleküllerin bir tarafının sarı (pozitif) diğer tarafının mavi (negatif) renkte olduğu görülmektedir. Buradan hareketle, H_2 moleküllerinin polarize [111] olduğu söyleyebiliriz. Ayrıca, $4H_2$ tutunmuş sistemde tüm hidrojen moleküllerinin Ca ek-atomuna bağlandığı görülmektedir. $12H_2$ tutunmuş sistemde ise yalnızca $5H_2$ molekülünün konak atoma bağlandığı geriye kalan $7H_2$ molekülünün ise H_2 molekülleri arasındaki itme ve H_2 ile tabaka arasındaki çekme kuvvetinin artması nedeniyle tabakaya tutunduğu, bu moleküller ve tabaka arasında bir yük transferi meydana geldiği görülür. Sonuçta H_2 molekülleri ve tabaka arasında iyonik bir etkileşim söz konusudur. Hidrojen moleküllerinin sonundaki mavi ve sarı bölgeler bu etkileşimi desteklemektedir.

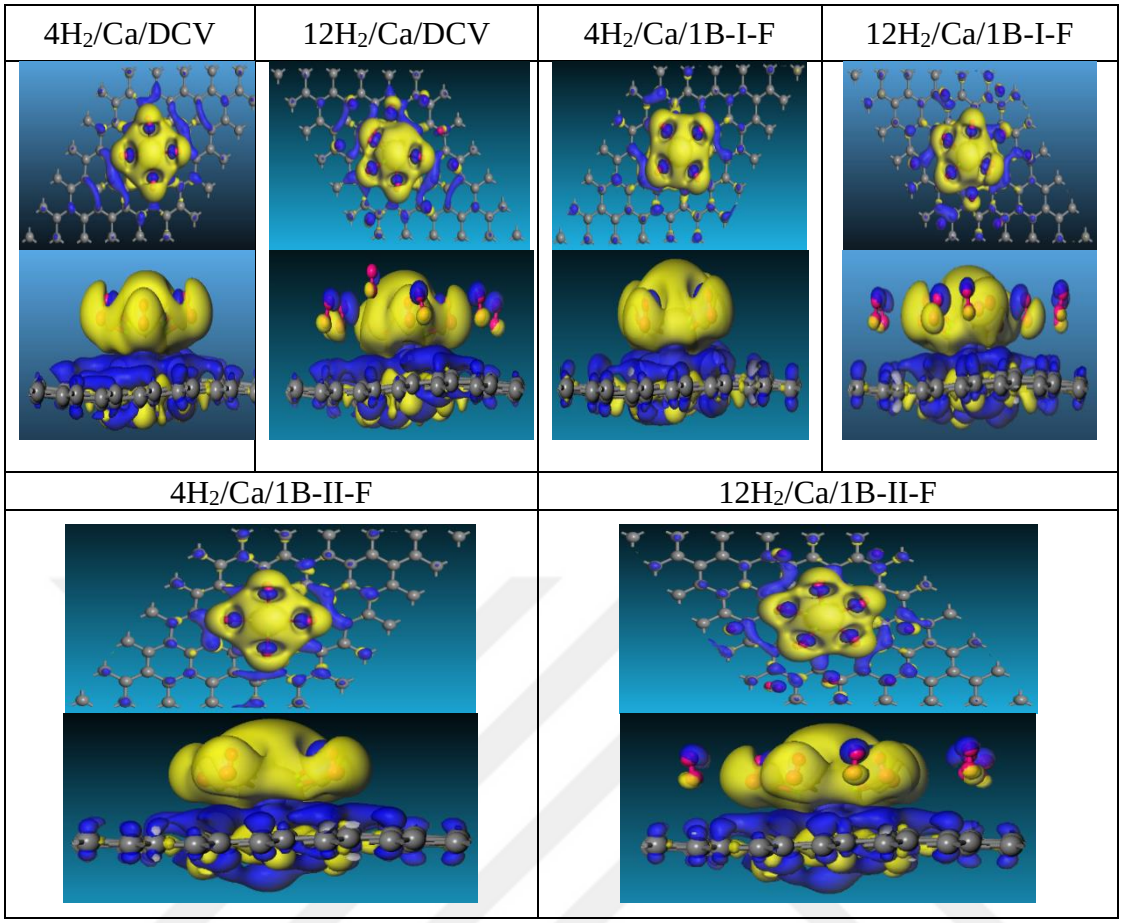
Öte yandan tabakadaki yük dağılımından da bahsedebiliriz. Şekil 3.27'nin 1. kolonundan görüldüğü gibi, grafen tabaka üzerinde çift boşluk yaratılması tabaka boyunca "*balık-sırtı*" benzeri anizotropik elektron yoğunluğu ile sonuçlanır (Şekil 3.27, yeşil çizgilerle gösterilen eliptik bölge). Bu elektron yoğunluğu ana diyagonal boyunca daha uzak mesafelere uzanır. Bor katkısı ile (Şekil 3.27'nin 2. ve 3. kolonları) elektron yoğunluğundaki bu anizotropik topoloji daha izotropik (beyaz çizgilerle gösterilen dairesel bölge) olmaya başlar ve elektron yoğunluğu DCV çevresinde yerelleşir. S-sistemleri için

lokalizasyonun genel davranışı F-sistemlerine benzerlik gösterir. Fakat bu lokalizasyon S-sistemlerinde daha geniş bir bölgededir. Bu durum, daha güçlü bir elektrostatik etkileşimin varlığını gösterir. Sistemlerin diğer durumları için de benzer davranışlar söz konusudur.



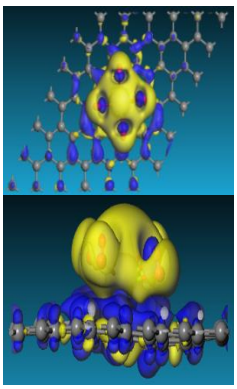
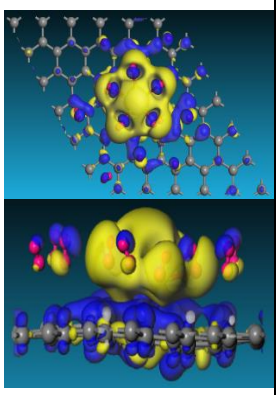
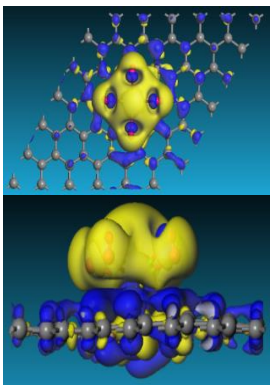
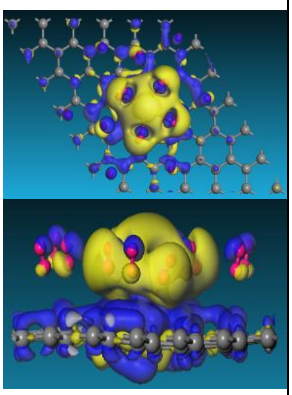
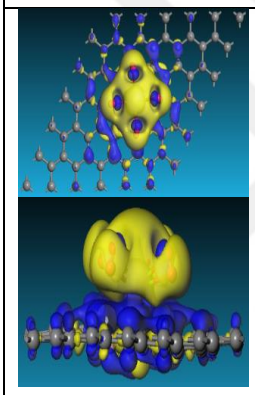
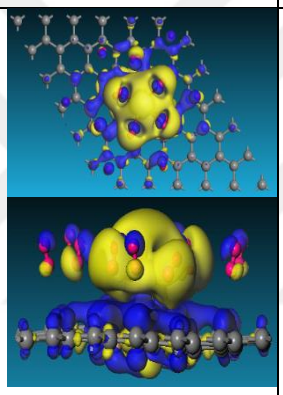
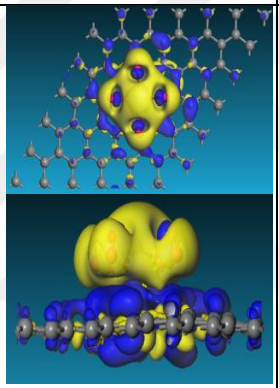
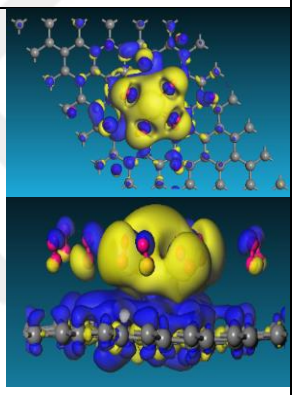
Şekil 3.27. (4 ve 12) H_2/Ca/4B-F ve –S sistemlerinin EDIFF haritalarının üstten ve yandan görünümü.

Sistemlerin diğer durumları için EDIFF haritaları Şekil 3.28-33'te sunuldu.



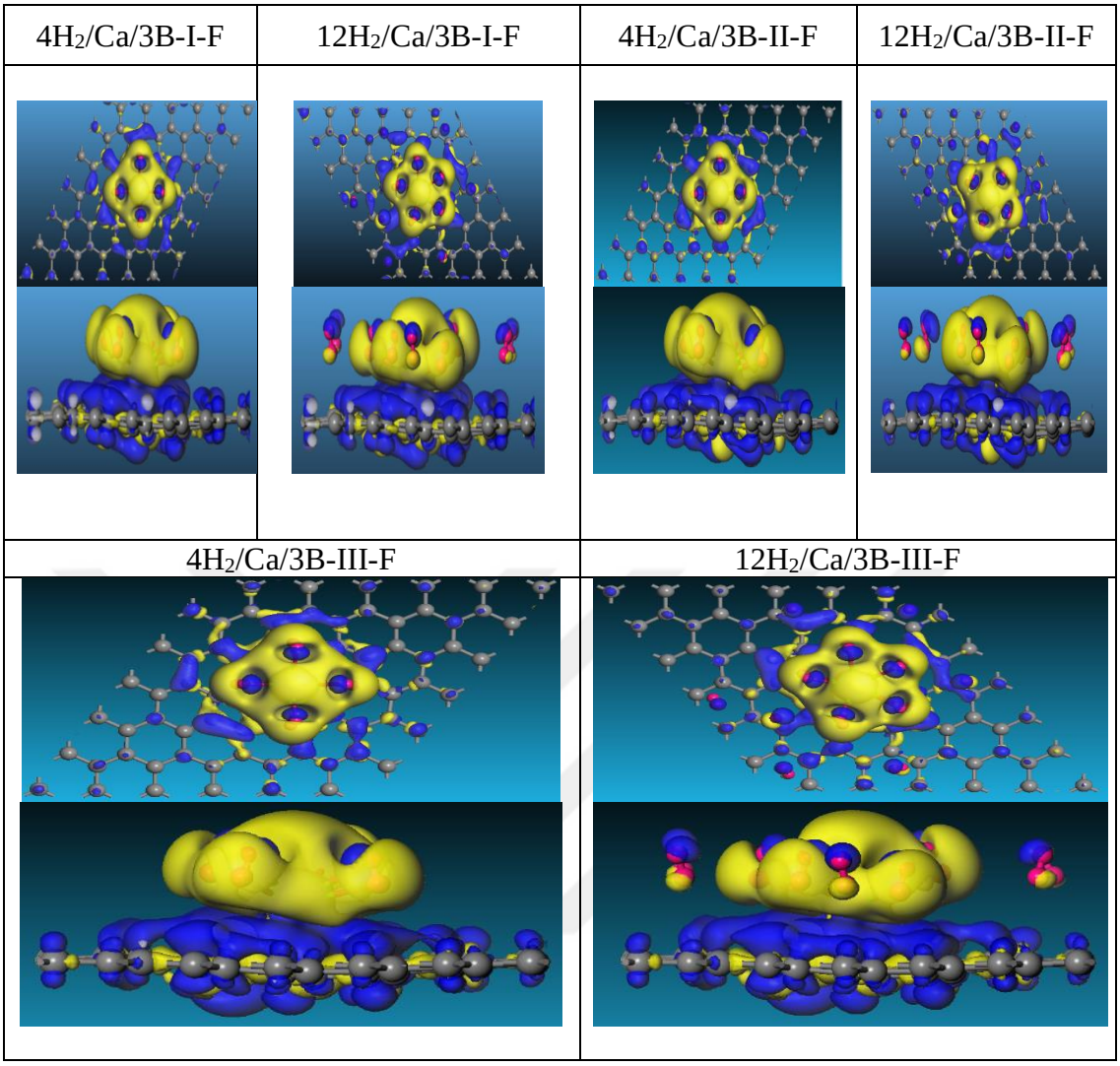
Şekil 3.28. (4 ve 12) H_2/Ca/DCV ve 1B-F sistemlerinin EDIFF haritalarının üstten ve yandan görünümü.

Şekil 3.28'de DCV ve 1B-F sistemlerinin EDIFF haritalarını görmekteyiz. DCV sistemi incelendiğinde Şekil 3.27'deki gibi balık-sırtı benzeri anizotropik elektron yoğunluğu açıkça görülmektedir. Hidrojen moleküllerinin varlığında elektron yoğunluğunun yerelleştiği bölgenin elektrostatik etkileşim nedeniyle biraz daha genişlediği görüldü. Ayrıca hidrojen moleküllerinin polarize olduğu gözlendi. $4H_2$ tutunmuş 1B-I-F ve 1B-II-F yapılarının benzer davranış sergiledikleri görüldü. $12H_2$ tutunmuş 1B-I-F sisteminde $4H_2$ Ca metaline tutunurken 1B-II-F sisteminde $5H_2$ molekülünün Ca metaline tutunduğu gözlendi. 2B-F sistemlerinin EDIFF haritaları Şekil 3.29'da verildi.

$4H_2$/Ca/2B-I-F	$12H_2$/Ca/2B-I-F	$4H_2$/Ca/2B-II-F	$12H_2$/Ca/2B-II-F
			
$4H_2$/Ca/2B-III-F	$12H_2$/Ca/2B-III-F	$4H_2$/Ca/2B-IV-F	$12H_2$/Ca/2B-IV-F
			

Şekil 3.29. (4 ve 12) H_2/Ca/2B-F sistemlerinin EDIFF haritalarının üstten ve yandan görünümü.

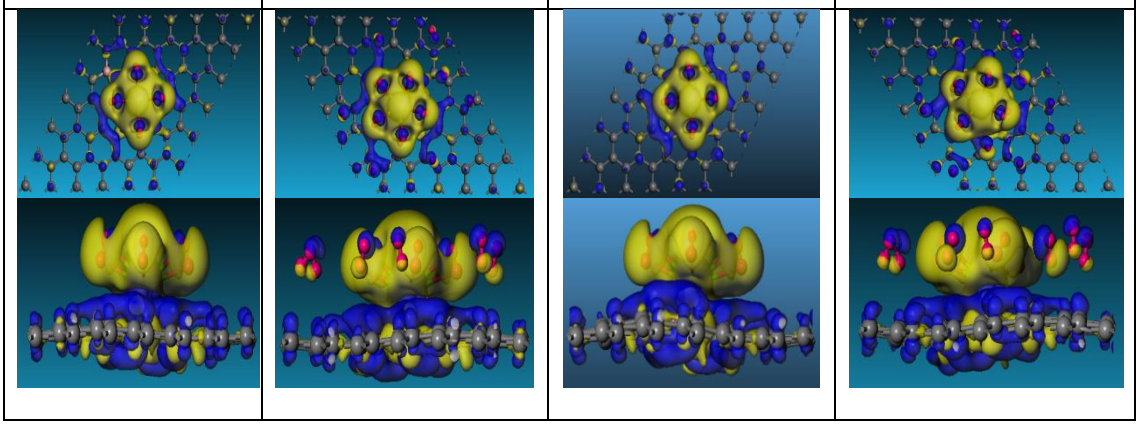
Şekil 3.29 incelendiğinde, $4H_2$ tutunmuş sistemler içerisinde 2B-III-F sisteminin negatif elektron yoğunluğunun diğer sistemlere göre biraz daha geniş alana yayıldığı görüldü. Sistemlerin EDIFF haritalarının genel olarak benzer oldukları gözlendi. $12H_2$ tutunmuş 2B-I-F sisteminde $5H_2$ molekülü Ca metaline tutunurken diğer 2B-F sistemlerinin tümünde $4H_2$ molekünün Ca metaline tutunduğu görüldü. 3B-F sistemlerinin EDIFF haritaları Şekil 3.30'da sunuldu.



Şekil 3.30. (4 ve 12) H_2/Ca/3B-F sistemlerinin EDIFF haritalarının üstten ve yandan görünümü.

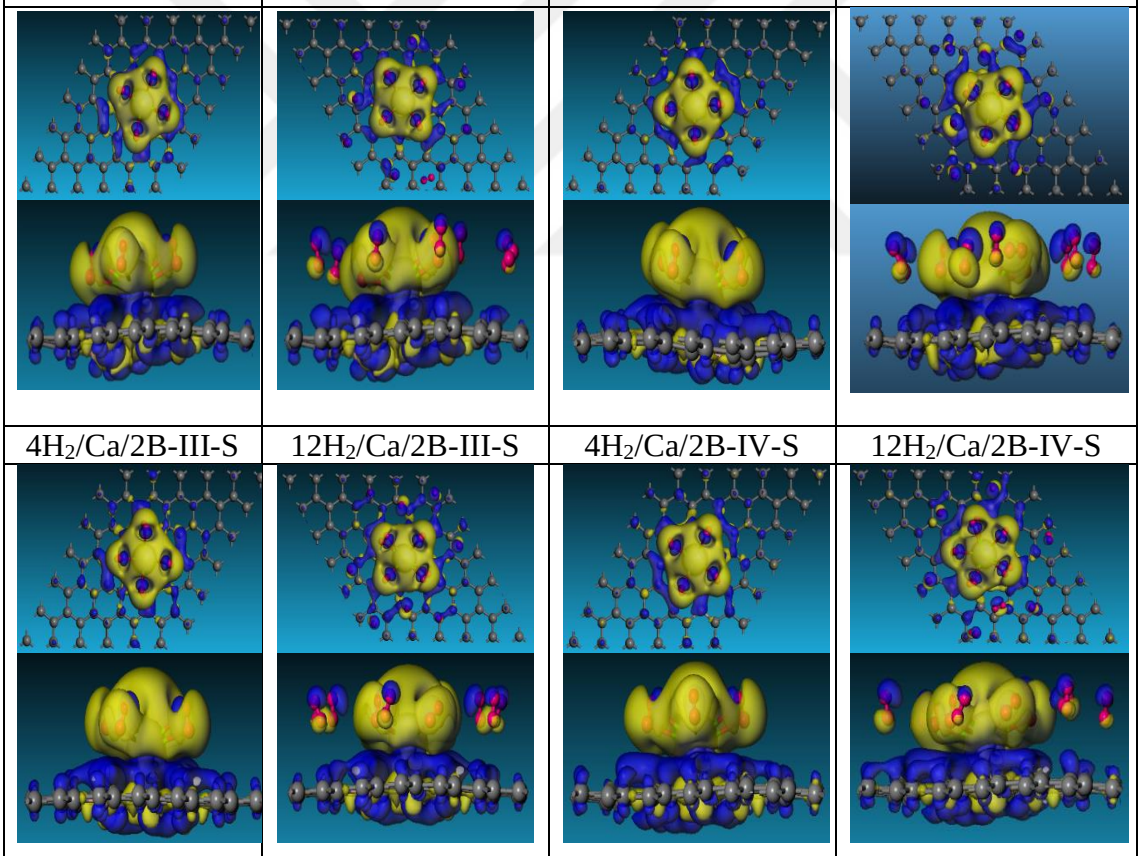
Şekil 3.30'da verilen EDIFF haritalarında elektron yoğunluklarının tabaka üzerinde genellikle dairesel bir lokalizasyona sahip olduğu görüldü. $4H_2$ tutunmuş sistemlerde tüm hidrojen molekülleri Ca metaline tutunurken, $12H_2$ tutunmuş sistemlerde 3B-I-F ve 3B-III-F'te $5H_2$, 3B-II-F'te $4H_2$ molekülü konak atoma tutunmuştur. 1B-S ve 2B-S sistemlerinin EDIFF haritaları sırasıyla Şekil 3.31 ve Şekil 3.32'de verildi.

$4H_2$/Ca/1B-I-S	$12H_2$/Ca/1B-I-S	$4H_2$/Ca/1B-II-S	$12H_2$/Ca/1B-II-S



Şekil 3.31. (4 ve 12) H_2/Ca/1B-S sistemlerinin EDIFF haritalarının üstten ve yandan görünümü.

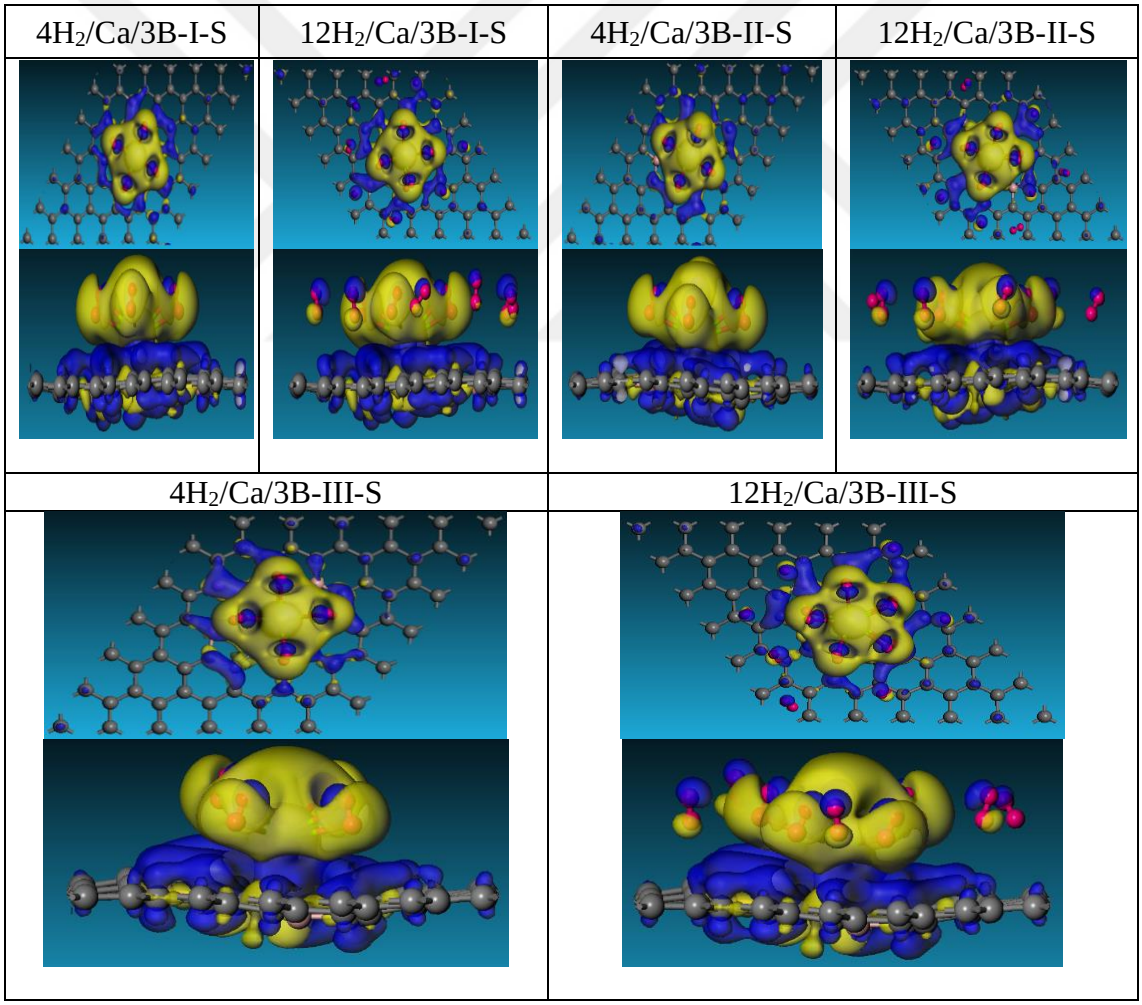
$4H_2$/Ca/2B-I-S	$12H_2$/Ca/2B-I-S	$4H_2$/Ca/2B-II-S	$12H_2$/Ca/2B-II-S
$4H_2$/Ca/2B-III-S	$12H_2$/Ca/2B-III-S	$4H_2$/Ca/2B-IV-S	$12H_2$/Ca/2B-IV-S



Şekil 3.32. (4 ve 12) H_2/Ca/2B-S sistemlerinin EDIFF haritalarının üstten ve yandan görünümü.

Burada, sisteme katkılanan bor sayısı arttıkça tabakadaki elektron yoğunluğunun genel olarak arttığını görmekteyiz. Bu durum bor atomunun bileşik oluşturduğu yapılarda doğası

gereği elektron fazlalığı yaratmasından kaynaklanmaktadır. 3B-S sistemlerinin EDIFF haritaları Şekil 3.33'te verildi. $4H_2$ tutunmuş sistemlerde 3B-I-S sisteminin tabaka üzerindeki elektron yoğunluğunun diğer sistemlere göre daha geniş bir alana yayıldığı görüldü. Bor atomunun konumundan kaynaklanan bu durum tabakadaki elektrostatik etkileşimin daha güçlü olduğunu gösterir. $12H_2$ tutunmuş sistemlerde 3B-III-S sisteminde $5H_2$ molekülü Ca atomuna tutunurken diğer sistemlerde $4H_2$ molekülü Ca atomuna tutunmuştur. Genel anlamda sistemlerin EDIFF haritalarının benzer olduğu fakat $4H_2$ tutunmuş 3B-II-S sisteminde hidrojen moleküllerinin birinde sarı bölgenin diğer sistemlere göre daha belirgin olduğu gözlendi. Bu durum bu hidrojen molekülü ve Ca atomu arasında daha güçlü bir etkileşimin varlığıyla açıklanabilir.

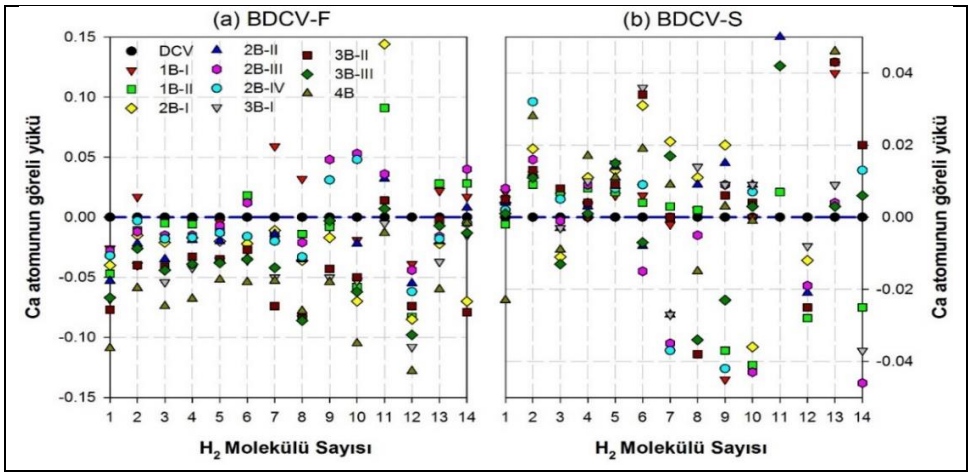


Şekil 3.33. (4 ve 12) H_2/Ca/3B-S sistemlerinin EDIFF haritalarının üstten ve yandan görünümü.

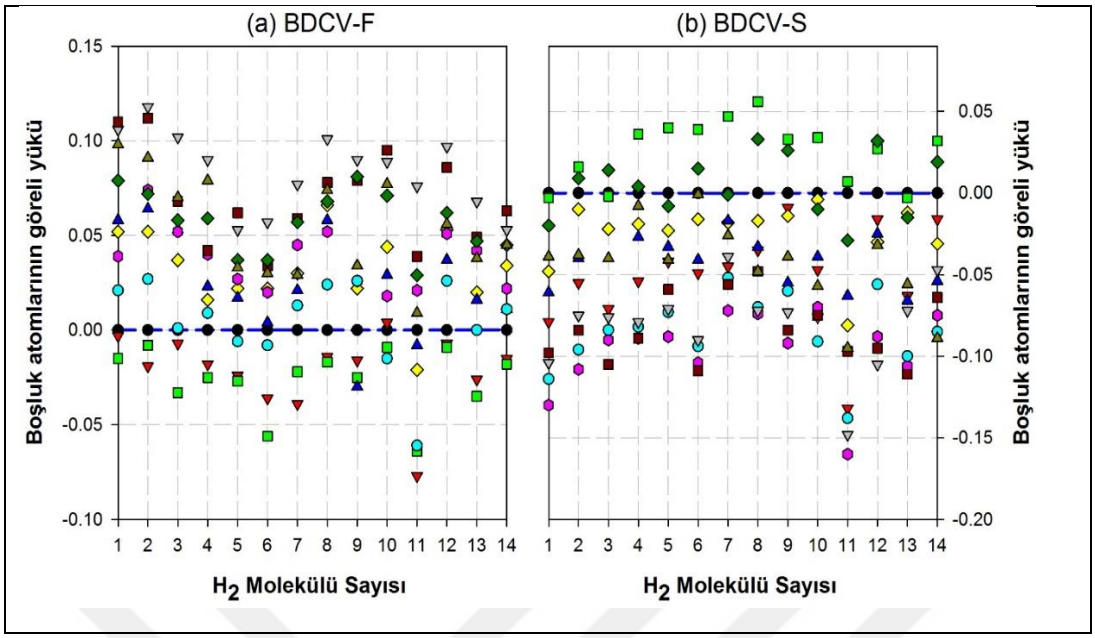
Bununla birlikte, sistemlerdeki olası etkileşimleri daha detaylı araştırmak için sistemlerin Mulliken yük analizleri [38,224-227] yapıldı. Ca atomunun DCV'ye göre yükü ve tek

taraflı BDDCV-F ile BDDCV-S sistemlerinin DCV'ye göre boşluk atomlarının yükleri, sırasıyla, Şekil 3.34 ve Şekil 3.35'te verildi. Ayrıca, tabaka, bor atomları ve sistemlere depolanan H_2 moleküllerinin DCV'ye göre toplam yükleri sırasıyla; Şekil 3.36, Şekil 3.37 ve Şekil 3.38'de gösterildi. Bununla birlikte, sistemlerin Mulliken yük analizleri değerlerin daha net görülebilmesi açısından EK-4'te çizelgeler halinde sunuldu.

Şekil 3.34 incelendiğinde, $6H_2$'ye kadar tutunmuş BDDCV-F sistemlerinde, Ca atomunun yükünün DCV sistemine göre daha düşük bir pozitifliğe sahip olduğu görüldü. Yani daha az elektron verici olarak davrandığı gözlendi. Genel olarak, artan H_2 sayısıyla birlikte, Ca atomundaki yük değişimleri özellikle 11 ve 12 H_2 tutunmuş sistemlerde çok daha büyüktür. BDDCV-S sistemlerinin $5H_2$'ye kadar tutunmuş DCV sistemlerine göre Ca atomunun yükünün daha yüksek pozitifliğe sahip olduğu gözlendi. $5H_2$'den daha fazla sayıda hidrojen molekülü tutunmuş sistemlerde bu eğilimin farklı olduğu görüldü. $7H_2$'li 2B-III ve 2B-IV, $8H_2$'li 3B-II ve 3B-III, $9H_2$'li 1B-I, 1B-II ve 2B-IV, $10H_2$'li 1B-II ve 2B-III, $14H_2$/2B-III sistemlerinde Ca atomunun yükünün DCV'den daha küçük olduğu görüldü. Aynı zamanda, $7H_2$'li 2B-I ve 3B-III, $8H_2$'li 2B-I ve 3B-I, $9H_2$'li 2B-I ve 2B-II, $11H_2$'li 2B-II ve $13H_2$/4B sistemlerinde Ca atomunun yükünün DCV'den daha büyük olduğu gözlendi. Ayrıca, Ca atomunun, tabakadaki boşluğun komşu atomlarıyla baskın olarak etkileştiği görülür. Bu nedenle, Ca atomu ve boşluğun komşu atomları (veya tabaka) arasında yüksek bir yük transferi olduğu söylenebilir.



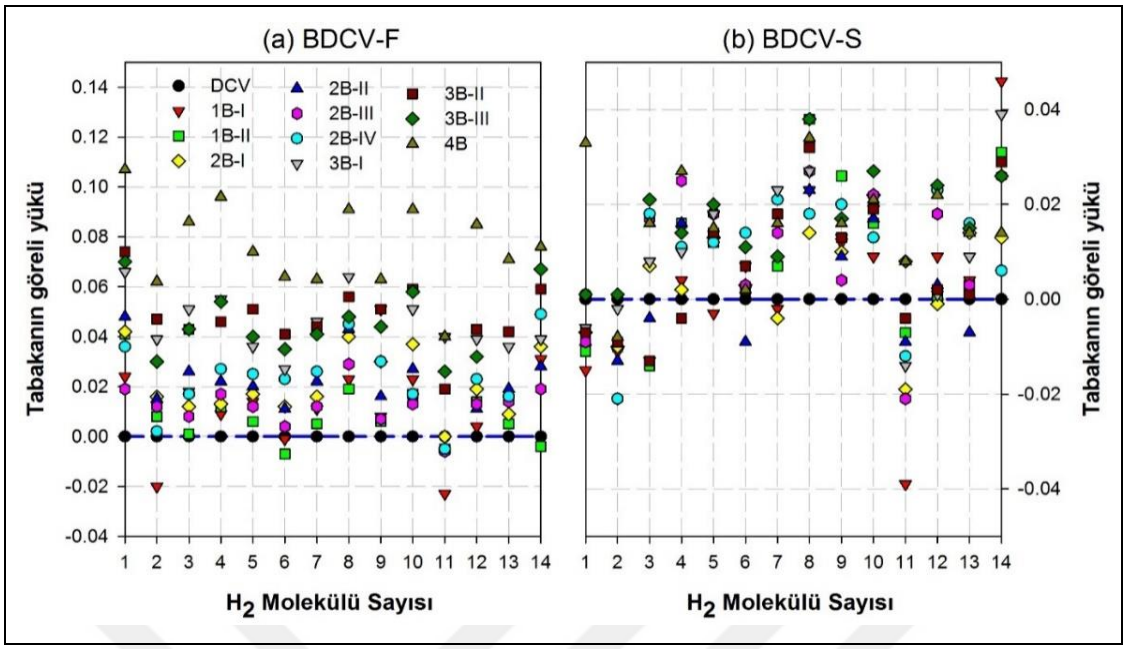
Şekil 3.34. (a) BDDCV-F ve (b) BDDCV-S sistemlerindeki Ca atomunun saf-DCV sistemindekine göre yükü



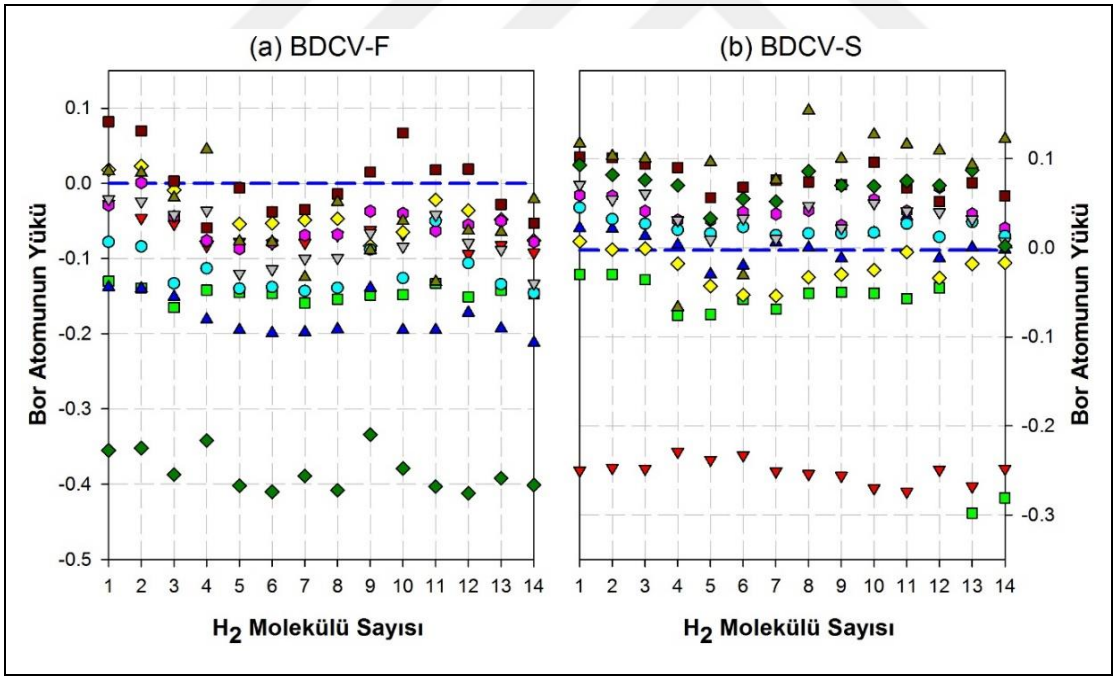
Şekil 3.35. (a) BDDCV-F ve (b) BDDCV-S sistemlerindeki boşluk atomlarının saf-DCV sistemine göre göreceli yükleri

Şekil 3.35 incelendiğinde, $6H_2$'ye kadar tutunmuş BDDCV-F sistemlerinde, boşluğun birinci komşuluğundaki atomların DCV sistemine göre genel olarak daha pozitif olduğu gözlendi. Bu davranış, yukarıda bahsedilen, boşluk atomları ve Ca atomu arasındaki yük transferi fikrini destekler niteliktedir. Özellikle, 1B-I, 1B-II ve 2B-IV-F sistemlerinin boşluk atomlarının yük değerleri DCV sistemindekine göre daha negatifken, diğer sistemlerde yüklerin daha pozitif olduğu gözlendi. BDDCV-S sistemlerinde ise boşluk atomlarının yük transfer eğilimlerinin bu durumdan farklı olduğu görüldü. Genel olarak, çoğu sistemin boşluk atomlarının yüklerinin DCV'den daha negatif olduğu sonucuna varıldı. BDDCV-S sistemlerinde 1B-II ve 3B-III yapılarının boşluk atomlarının daha pozitif bir yüke sahip olduğu görüldü.

Ayrıca, Şekil 3.36'da BDDCV-F ve BDDCV-S sistemlerindeki tabaka yüklerinin DCV'den daha büyük olduğu, başka bir deyişle, tabakanın her iki komşuluk durumu için de daha pozitif olduğu gözlendi. Yani genel olarak daha çok elektron kaybettiği gözlenmesine rağmen, Şekil 3.34-b, Şekil 3.35-b ve Şekil 3.36-b birlikte değerlendirildiğinde elektronların boşluk atomlarına doğru yığıldığı görülmektedir. Buraya kadar olan açıklamalar, Ca atomu ile tabaka arasındaki etkileşimi destekler niteliktedir. Başka bir deyişle, Ca ve boşluk atomları arasında oluşan dipol ve indüklenmiş elektrik alanı hidrojen depolamada etkilidir.



Şekil 3.36. (a) BDDCV-F ve (b) BDDCV-S sistemlerindeki tabakaların saf-DCV sistemine göre göreceli toplam yükleri

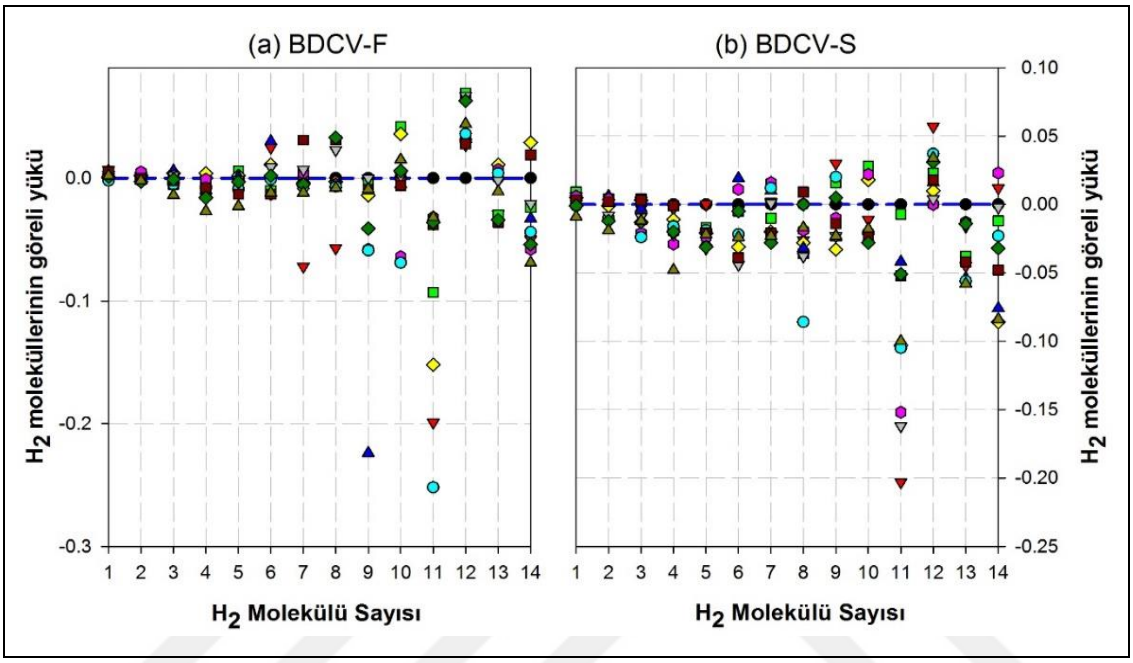


Şekil 3.37. (a) BDDCV-F ve (b) BDDCV-S sistemlerindeki bor atomlarının toplam yükleri

Öte yandan, Şekil 3.37'de, BDDCV-F sistemlerinde (3B-II hariç) katkılı bor atomları genellikle negatif yüke sahipken, yani elektron kazanırken, BDDCV-S sistemlerinde (1B-I, 1B-II ve 2B-II sistemleri hariç) ise bor atomlarının yüklerinin genellikle pozitif olduğu

söylenebilir. İlginç olarak, BDDCV-F sisteminde 3B-III ve BDDCV-S sisteminde 1B-I durumunda bor atomları diğer durumlara göre daha negatiftir.

Tüm bu analizlerden, katkılı bor atomlarının, bulunduğu konumlara bağlı olarak, sistemlerin iyonik veya polar doğası üzerinde farklı etkileri olduğu sonucu çıkarılabilir.



Şekil 3.38. (a) BDDCV-F ve (b) BDDCV-S sistemlerindeki H_2 moleküllerinin saf-DCV sistemine göre göreceli yükleri

Bununla birlikte, bor atomlarının katkılandığı farklı konumlar sonucunda oluşan farklı kimyasal çevrelerde pozitif ve/veya negatif yüklü olduğu gözlendi. Şekil 3.38'deki H_2 yükleri göz önüne alındığında, bor katkılı sistemlerde, H_2 molekülleri ile konak tabakalar arasındaki DCV'ye göre göreceli yük transferinin arttığı gözlendi. Bu sonuçla, sistemlerde uygun depolama enerji aralığında daha fazla H_2 molekülünün depolanabildiği görülür. BDDCV-F sistemlerinden, (7 ve 8)H_2 tutunmuş 1B-I, 9H_2'li 2B-II, 11H_2'li 1B-I, 1B-II, 2B-I ve 2B-IV, 13H_2'li 3B-III, 14H_2'li 4B yapılarındaki H_2 moleküllerinin yüklerinin daha negatif olduğu görüldü. Aynı zamanda, 8H_2'li 4B, 10H_2'li 1B-II ve 3B-III sistemlerindeki H_2 moleküllerinin daha pozitif olduğu gözlendi. BDDCV-S sistemleri için, H_2 moleküllerinin yük eğiliminin, 12H_2 tutunmuş sistemler hariç, genel olarak DCV' den daha negatif değerde olduğu görüldü.

Bu yük analizlerinden, bor katkısının, sistemlerin iyonik yapısını değiştirerek, sistemlerin parçaları arasındaki etkileşimleri ve H_2 molekül sayısının bir fonksiyonu olarak mevcut

yük transfer eğilimini değiştirerek hidrojen depolanması için daha verimli sistemler sağladığı sonucuna varılabilir. Ayrıca, sistemlerdeki iyonik yapı ve yük transferleri nedeniyle, Ca metali ve tabaka arasında bir elektrik alan indüklenir ve bu alan H_2 moleküllerinin polarizasyonuna neden olur [63,228-229]. DCV sistemindeki boşluk atomlarının birinci ve ikinci komşuluğuna katkılanan bor atomları, bu elektrik alanın büyüklüğünü etkiler ve tabaka yüzeyinde bu alanın etkinliğini artırır. Değişen bu elektrik alan, yüzeyin H_2 depolama örüntüsünü geliştirir. Dolayısıyla, bu tip sistemlerde, polarize H_2 molekülleri bu genişletilmiş elektrik alan bölgesi nedeniyle daha geniş bir alandan etkilenir. Bu sonucu, BDDCV-S sistemlerindeki Mulliken yük analizleri ve daha yüksek tutunma enerjileri destekler niteliktedir.

Bununla birlikte, yüzeye tutunan H_2 moleküllerinin bağ uzunluklarının arttığı ve yaklaşık olarak 0,751-0,764Å aralığında olduğu gözlendi. Yalıtılmış H_2'nin bağ uzunluğu 0,748Å olarak bulunmuştur. Ölçülen H-H bağ uzunluklarının deneysel olarak bulunan değerden (0,741Å) [230] biraz daha büyük olduğu görüldü. Böylece, H-H bağlarının gerilmesi H_2 bağ uzunluklarının artmasına neden olsa da, H-H bağlarında bir kopma söz konusu olmadığı gözlendi. Başka bir deyişle, bazı nano-yapılarda farklı bileşenler arasındaki farklı etkileşim doğasından dolayı hidrojen moleküllerinde "spill-over" denilen bir dağılma olayı gözlenebilir [231-234]. Bu sistemlerde hidrojen moleküllerinde "spill-over" [109,193,219] gibi bir dağılma söz konusu olmadığı moleküler halde kalmaya devam ettikleri ve sisteme tutundukları (physisorption) görüldü. Bu tip sistemlerdeki etkileşimler Kubas-tipi [235-236], anti-Kubas-tipi [237], yük alış-verişi [238] olarak tanımlanabilir. Çalışmanın bu kesiminde, çok fazla sayıda hidrojen depolama sistemi oluşturulduğu için sistemler arasındaki farklılıklar ve benzerlikler göz önüne alınarak genel değerlendirilmeler yapılmıştır.

Sistemlerin depolama karakteristikleri tartışıldıktan sonra, van't Hoff denklemi [89,239-241] kullanılarak sistemlerin ortalama bozunma (desorpsiyon) sıcaklıkları (T_D);

$$T_D = \frac{E_t}{k_B}\left(\frac{\Delta S}{R} - \ln p\right)^{-1} \tag{3.8}$$

eşitliği ile yaklaşık olarak hesaplandı. Burada E_t: yukarıda sunulan ve tartışılan H_2 moleküllerinin ortalama tutunma enerjisini (DCV, BDDCV-F ve BDDCV-S sistemleri için

sırasıyla Şekil 3.2, Şekil 3.3 ve Şekil 3.4) ifade eder. k_B: Boltzman sabitini, R: gaz sabitini, p: 1 atm denge basıncını temsil etmektedir. ΔS: H_2 molekülünün gazdan sıvıya değişim entropisini (hidrojenin absorpsiyondaki entropi değişimi gaz-sıvı entropi farkı ile aynı kabul edildi) [89,240] ifade etmektedir. Bu denklem farklı sistemlerin bozunma sıcaklığını tahmin etmekte oldukça başarılı sonuçlar ortaya koymuştur [89,243-245]. Tek-taraflı olarak (1-14) tane H_2 molekülü CLICH ve (8, 10, 12, 14) tane H_2 molekülü RICH algoritmaları ile tutunmuş BDDCV-F ve BDDCV-S sistemleri için hesaplanmış bozunma sıcaklıkları sırasıyla Çizelge 3.5 ve Çizelge 3.6'da sunuldu.

Çizelge 3.5. Tek-taraflı olarak nH_2 (n=1-14) tutunmuş DCV ve BDDCV-F sistemlerinin ortalama bozunma sıcaklıkları (T_D, K cinsinden)

T_D (K)	n	DCV	1B-I	1B-II	2B-I	2B-II	2B-III	2B-IV	3B-I	3B-II	3B-III	4B
CLICH	1	491	429	448	419	426	425	430	399	399	354	368
	2	498	420	437	427	430	442	428	413	405	393	355
	3	464	440	434	407	428	435	427	414	409	392	390
	4	447	433	420	424	419	430	419	406	410	395	383
	5	421	406	399	398	404	403	399	393	383	387	375
	6	368	377	359	342	372	369	361	338	333	346	327
	7	356	322	344	339	345	348	345	339	342	330	323
	8	337	313	329	332	333	332	330	322	325	327	310
	9	326	318	317	307	202	297	296	308	303	292	297
	10	312	310	312	311	308	285	285	301	294	298	300
	11	311	242	279	253	295	298	215	291	286	290	284
	12	284	292	297	293	294	296	292	287	287	284	283
	13	296	289	285	285	290	289	291	282	279	278	279
	14	289	260	280	275	269	271	267	273	271	254	264
RICH	8	311	304	298	298	296	294	294	287	282	285	276
	10	295	284	285	282	285	282	279	280	271	273	269
	12	278	269	257	264	268	258	263	264	256	258	251
	14	261	259	258	274	256	258	249	249	240	250	243

Çizelge 3.5'te sunulan BDDCV-F sistemlerinin bozunma sıcaklıklarının 240-498K aralığında olduğu gözlendi. RICH algoritmasıyla tasarlanan sistemlerin T_D değerlerinin CLICH algoritmasıyla tasarlanan sistemlerden daha küçük olduğu gözlendi. Bunun nedeninin katmanlı H_2 geometrisinden ve moleküller arasındaki zayıf etkileşimlerden gelen düşük tutunma enerjilerinden kaynaklandığını söyleyebiliriz. Saf DCV sistemlerinin T_D değerlerinin bor katkılı sistemlerden daha büyük olduğu ve 4B katkılı sistemin en küçük sıcaklık değerine sahip olduğu görüldü. H_2 molekülü sayısı arttıkça DCV grafen ve bor katkılı sistemler arasındaki sıcaklık farkının azaldığı ve T_D değerlerinin oda sıcaklığına

yaklaştığı gözlendi. Özellikle bor katkılı sistemlerin T_D değerlerinin oda sıcaklığı civarında değiştiği görüldü. Bu durum bor katkılı süreçler için önemli derecede bir avantaj sağlayabilir. $5H_2$ tutunmuş sistemlerden sonra T_D değerlerinin önemli ölçüde azaldığı gözlendi. Bu da bazı H_2 moleküllerinin tabaka üzerine yayıldığı ve bağlanmanın daha zayıf olduğu sonucuyla açıklanabilir. 1-$7H_2$ tutunmuş sistemlerin T_D değerleri oda sıcaklığından daha büyük iken ve 11-$14H_2$ tutunmuş sistemlerin ise daha küçük olduğu görüldü. 8-$10H_2$ tutunmuş sistemlerin H_2 moleküllerinin oda sıcaklığında bozunumunun diğer sistemlere oranla daha uygun olduğunu söyleyebiliriz.

Çizelge 3.6. Tek-taraflı olarak nH_2 (n=1-14) tutunmuş DCV ve BDDCV-S sistemlerinin ortalama bozunma sıcaklıkları (T_D, K cinsinden)

T_D (K)	n	DCV	1B-I	1B-II	2B-I	2B-II	2B-III	2B-IV	3B-I	3B-II	3B-III	4B
CLICH	1	491	355	389	364	371	350	418	348	335	353	595
	2	498	447	445	445	440	455	435	453	445	443	515
	3	464	413	413	429	439	462	455	439	413	433	481
	4	447	430	436	432	434	442	438	432	420	423	429
	5	421	403	408	408	407	415	414	405	406	399	428
	6	368	353	361	355	372	384	379	365	368	373	349
	7	356	348	352	346	352	359	358	353	347	340	366
	8	337	328	327	328	330	338	318	330	337	333	339
	9	326	330	313	312	317	319	328	321	321	323	335
	10	312	313	317	317	311	318	313	309	309	307	321
	11	311	245	307	278	300	267	286	259	300	302	291
	12	284	302	296	293	296	298	300	295	293	300	307
	13	296	291	288	293	293	297	293	291	288	293	298
	14	289	273	269	262	276	287	290	275	273	273	282
RICH	8	311	304	304	321	306	309	308	304	303	304	316
	10	295	286	289	287	285	289	290	285	283	283	299
	12	278	272	269	270	269	273	273	270	268	268	279
	14	261	253	261	258	250	252	260	259	254	256	260

Çizelge 3.6'da tek-taraflı (1-14) H_2 tutunmuş BDDCV-S T_D değerlerinin 245-595K aralığında olduğu görüldü. 4B sistemlerinin F-sistemlerinin tam tersine sıcaklık değerlerinin en büyük değerde olduğu gözlendi. F-sistemleri için bulunan diğer çıkarımlar S-sistemleri için de geçerlidir. H_2 molekülü sayısı arttıkça, S-sistemlerinin T_D değerlerinin F-sistemlerinin değerlerinden genellikle daha büyük olduğunu söyleyebiliriz. Fakat bazı

sistemlerdeki farklı bağlanma eğilimleri nedeniyle elbette aralarında bazı istisnalar vardır. Çift-taraflı olarak (1-14) H_2 molekülü CLICH ve (8, 10, 12, 14) H_2 molekülü RICH algoritmaları ile tutunmuş DCV, BDDCV-F ve BDDCV-S sistemleri için hesaplanmış bozunma sıcaklıkları Çizelge 3.7'de sunuldu.

Çizelge 3.7. Çift-taraflı olarak nH_2 (n=1-14) tutunmuş DCV, BDDCV-F ve BDDCV-S sistemlerinin ortalama bozunma sıcaklıkları (T_D, K cinsinden)

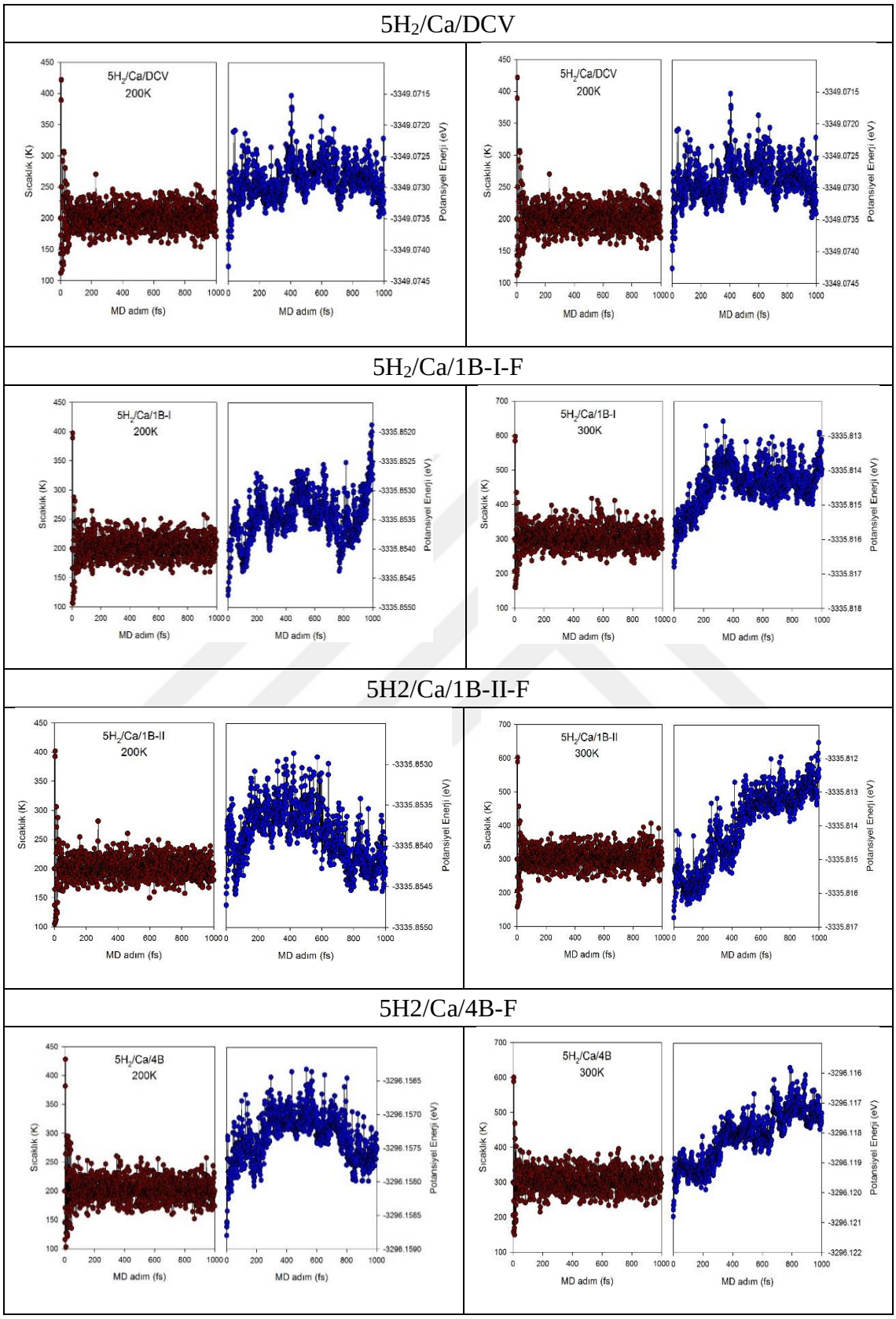
DCV ve BDDCV-F												
T_D (K)	n	DCV	1B-I	1B-II	2B-I	2B-II	2B-III	2B-IV	3B-I	3B-II	3B-III	4B
CLICH	1	322	399	388	478	479	483	479	451	484	436	458
	2	326	420	414	473	472	467	470	461	456	424	446
	3	362	429	416	453	456	456	454	443	450	437	436
	4	386	430	420	442	439	449	447	441	440	438	435
	5	372	407	398	420	416	415	415	410	411	407	407
	6	330	379	349	388	387	376	377	381	359	373	354
	7	331	358	350	358	368	359	363	357	360	351	351
	8	319	336	330	338	340	339	337	334	339	334	339
	9	302	330	322	323	337	333	328	327	329	330	316
	10	295	317	306	315	318	316	315	316	316	306	317
	11	293	307	306	312	310	311	311	309	309	308	304
	12	289	303	298	307	303	304	305	302	301	300	300
	13	285	297	292	292	300	295	297	296	296	293	293
	14	269	287	198	290	286	280	289	278	282	289	277
RICH	8	277	300	294	307	306	307	305	304	303	298	299
	10	269	287	282	292	291	289	290	286	286	286	285
	12	257	267	266	271	288	270	272	284	270	268	267
	14	244	259	260	262	272	258	257	257	258	257	257
DCV ve BDDCV-S												
CLICH	1	322	367	449	540	548	470	485	548	518	637	567
	2	326	394	433	536	504	474	479	509	494	547	506
	3	362	412	432	491	500	474	474	499	497	523	493
	4	386	420	444	479	485	464	465	481	474	495	477
	5	372	401	417	452	448	433	433	444	443	457	439
	6	330	349	369	412	406	395	379	405	401	420	393
	7	331	342	359	387	380	365	377	378	377	391	377
	8	319	329	343	358	361	348	349	363	357	370	358
	9	302	323	351	342	352	343	343	340	340	352	351
	10	295	313	322	337	340	333	324	331	327	345	331
	11	293	305	314	324	328	322	319	325	321	328	318
	12	289	301	306	321	317	314	315	317	313	323	315
	13	285	296	302	311	313	303	308	311	307	316	307
	14	269	279	294	267	301	298	298	302	297	302	301
RICH	8	277	303	305	343	343	317	318	324	322	347	331
	10	269	284	290	310	307	300	301	304	304	311	301
	12	257	269	276	286	289	281	279	285	291	309	298
	14	244	258	264	298	287	271	264	270	293	273	269

Çizelge 3.7'de, BDDCV-F sistemlerinin T_D değerleri 198-484K arasında iken, BDDCV-S sistemlerinin değerlerinin 267-637K aralığında değiştiği gözlendi. Saf DCV sistemlerinin T_D değerlerinin tek-taraflı sistemlerdeki trendin aksine bor katkılı sistemlerin değerlerinden daha küçük olduğu görüldü. Bu durum bu sistemlerdeki gelişmiş bağlanma karakteristikleri ile açıklanabilir. Bununla birlikte, bu T_D değerlerinin literatürle karşılaştırılabilir düzeyde olduğunu söyleyebiliriz. Örneğin, Sc, Ti ve V katkılı grafen için hesaplanmış sıcaklık değerleri sırasıyla 217K, 447K ve 410K [89] olarak daha önce yapılan çalışmalarda rapor edildi. Sc, Ti ve V katkılı (12,0) nanotüp için ise bu değer sırasıyla 575K, 716K ve 511K [89] olarak bulunmuştur. Bor nitrit nanotüp sistemi için bu değer 115K [240] bulunurken, Sc ve Ti katkılı BC_2N tabakası için bu değer sırasıyla 281K ve 511K [239] olarak rapor edilmiştir. İtriyum katkılı tek-duvarlı karbon nanotüp için T_D değeri $6H_2$ tutunmuş sistem için 396K [246] olarak bulunmuştur. Bu sıcaklık değerleri Çizelge 3.5, Çizelge 3.6 ve Çizelge 3.7'de verilen değerler ile karşılaştırılabilir aralıktadır. DCV içeren bor katkılı sistemlerin oda sıcaklığına daha yakın olduğu ve bu değerlerin US DOE hedefi olan 233K-393K [246] aralığında olduğu gözlendi. Sonuç olarak, bor içeren depolama teknolojisinin gelecekteki uygulamalarda teknolojik ve ekonomik kullanım için tercih edilebilir olduğunu söyleyebiliriz.

Bununla birlikte, sistemlerin termodinamik kararlılığını [244] ve sistemin H_2 molekülü salınımını kontrol etmek ve sistemlerdeki bor katkısının bu süreç üzerindeki etkisini araştırmak amacıyla $5H_2$ tutunmuş sistemler için 200K ve 300K sıcaklıklarda moleküler dinamik (MD) simülasyonları [247] yapıldı. Sonuçlar Şekil 3.39-44'te grafikler halinde sunuldu. Bor katkılı sistemlerden öncelikli olarak, daha yüksek Ca bağlanma enerjileri nedeniyle, 1B-I-F ve 4B-F sistemleri ile saf DCV yapısı birlikte tartışıldı (Şekil 3.39).

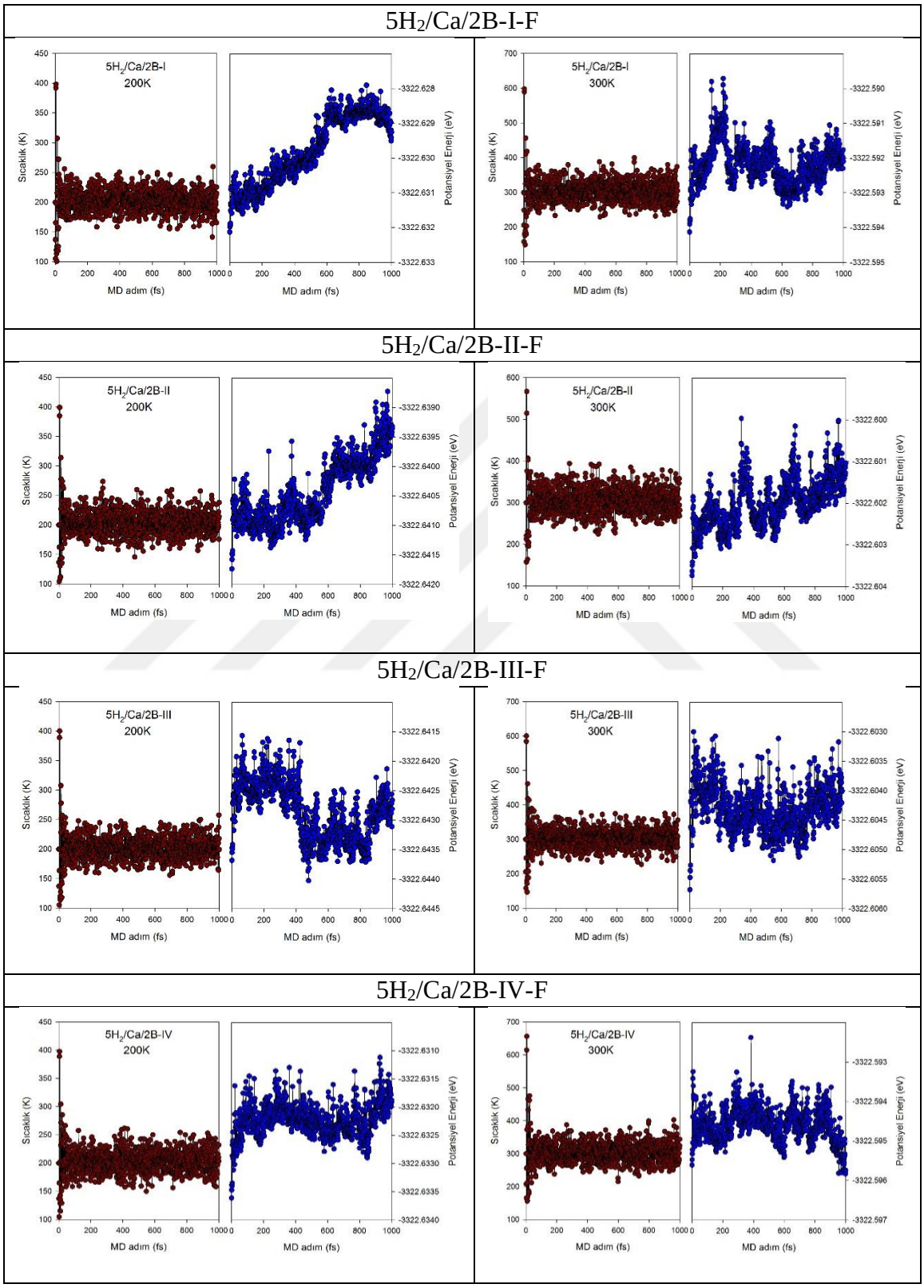
Toplam enerji ve sıcaklık değişimleri simülasyon süresinin bir fonksiyonu olarak Şekil 3.39'da verildi. Şekil 3.39'da, bor katkılı sistemlerin yapısal olarak bir bozulmaya uğramadığı görülmektedir. Bu durum, Ca ek-atomunun BDDCV sistemlerinde kararlı bir şekilde tutunduğunu doğrular niteliktedir. Bu sonuç, daha önceden itrium-eklenmiş nano tüp sonucu [243] ile uyum içerisindedir. Moleküler dinamik simülasyonunun 1000. adımı sırasında, 200K ve 300K sıcaklıklarda Ca ek-atomu ve H_2 molekülleri arasındaki uzaklıklar saf DCV grafende 4 tane H_2 molekülü için yaklaşık 3Å olarak ölçüldü (diğer H_2 molekülü salınmıştır). Genel varsayım [114] şudur ki, Ca ve H_2 molekülleri arasındaki mesafe 3Å'dan daha büyük ise Ca ve H_2 molekülleri arasındaki etkileşimler göz ardı

edilebilir, bu mesafeden daha uzaktaki H_2 molekülleri salınır. 1B-I sistemi için, Ca ek-atomu ve H_2 molekülleri arasındaki mesafeler $4H_2$ için 3Å'dan daha küçüktür ve diğer H_2 200K'de salınabilir. Bu uzaklıklar $2H_2$ için 3Å'dan daha küçüktür ve diğer $3H_2$ 300K'de salınır. 4B sistemi için, bu mesafeler tüm H_2 molekülleri için 200K'da yaklaşık 3Å ve bunlardan ikisi 300K'de 3Å'dan daha büyüktür. Böylece, $2H_2$ molekülleri 300K'de 4B sistemi tarafından salınır. MD sonuçlarımızdan, H_2 molekülleri düşük sıcaklıkta Ca ek-atomları üzerinde kararlı bir şekilde tutunur ve H_2 moleküllerinin bazıları, artan sıcaklık ile Ca ek-atomundan kurtulmaya başlar.



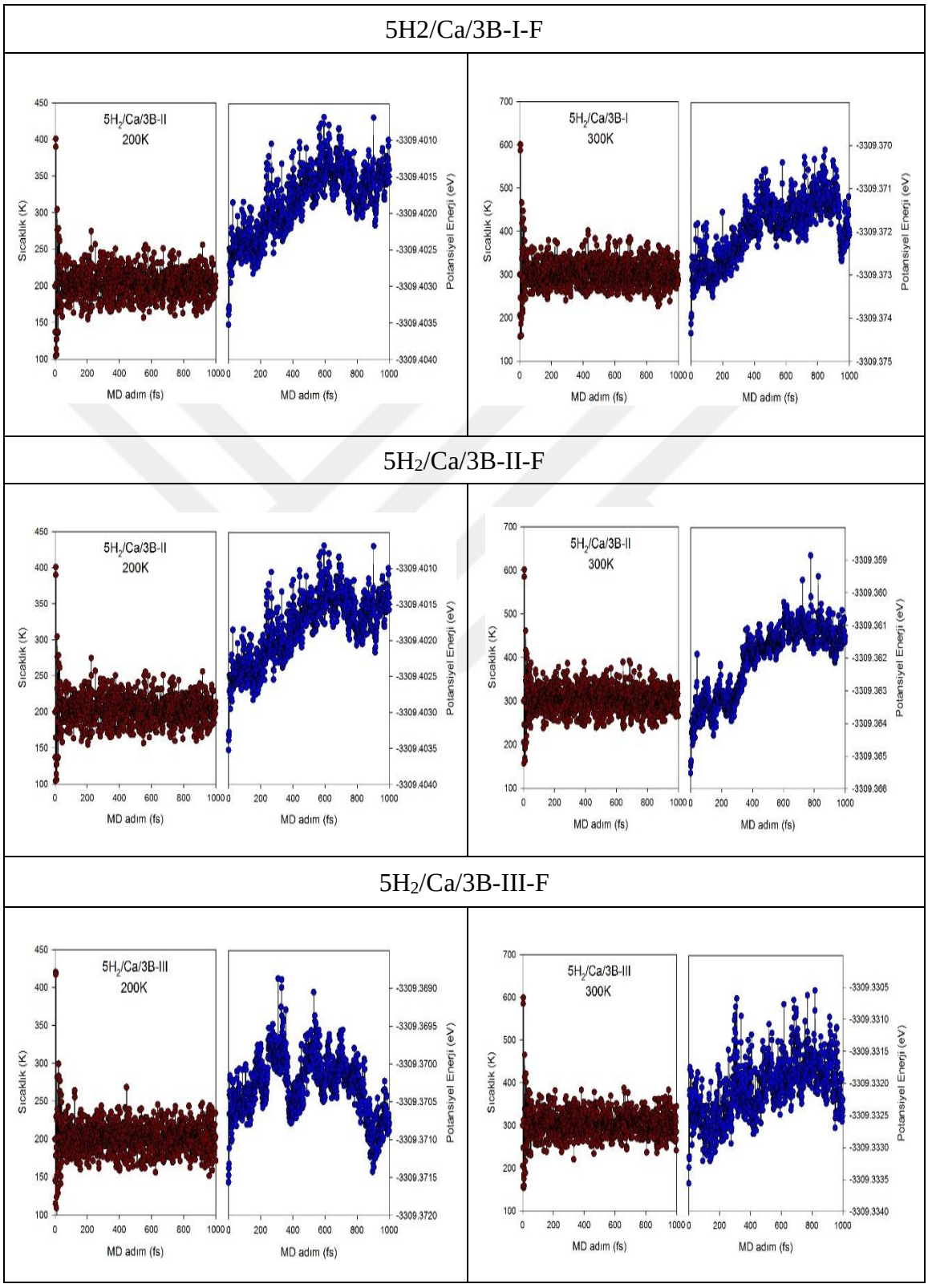
Şekil 3.39. CLICH algoritması ile tek-taraflı $5H_2$ tutunmuş DCV, 1B-F ve 4B-F sistemlerinin 200K ve 300K için moleküler dinamik hesaplamaları

$5H_2$/Ca/2B-F sistemleri için MD hesaplamalarının sonuçları Şekil 3.40'ta verildi.



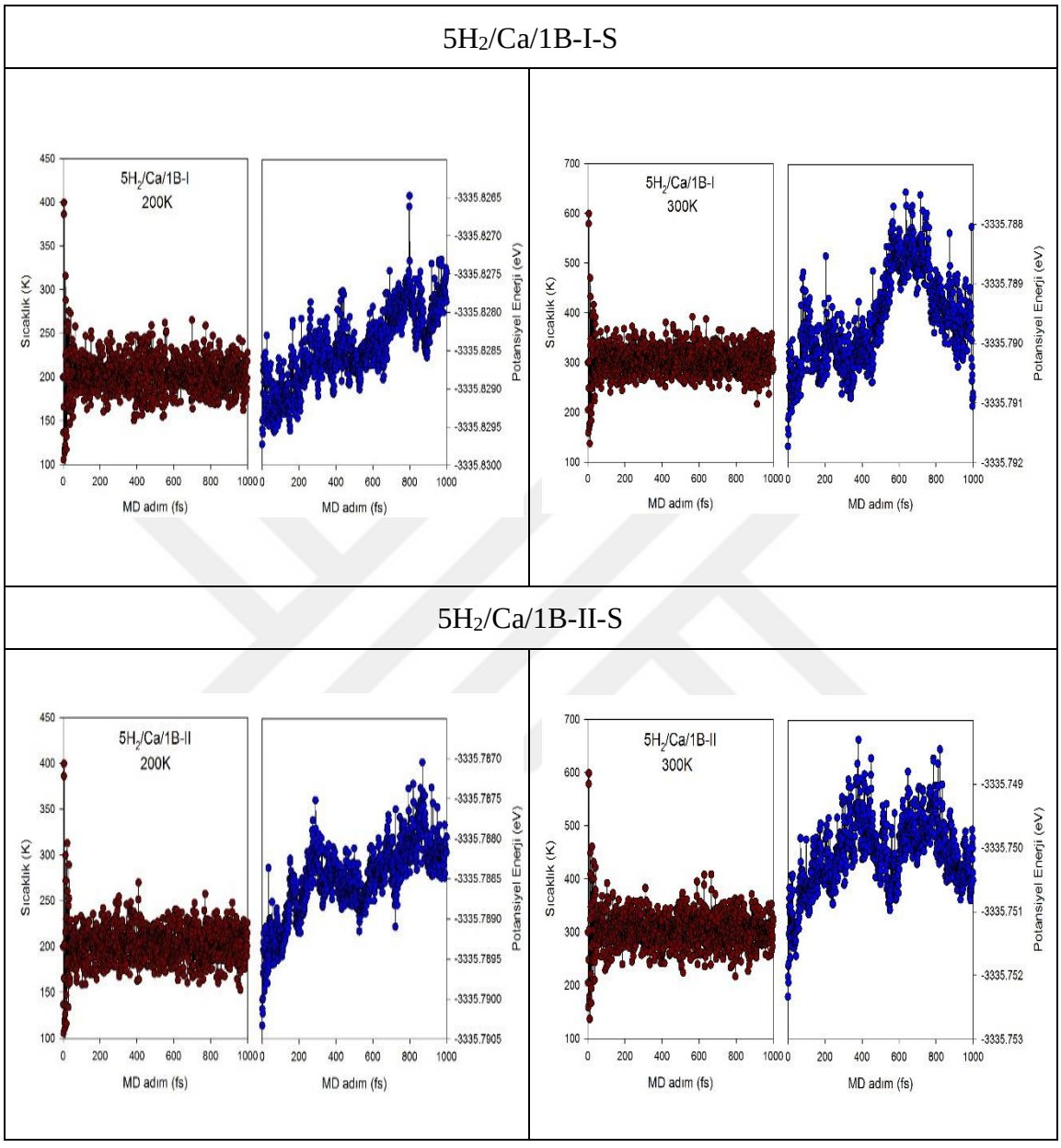
Şekil 3.40. CLICH algoritması ile tek-taraflı $5H_2$ tutunmuş 2B-F sistemlerinin 200K ve 300K için moleküler dinamik hesaplamaları

$5H_2$/Ca/3B-F sistemleri için MD hesaplamalarının sonuçları Şekil 3.41'de verildi.



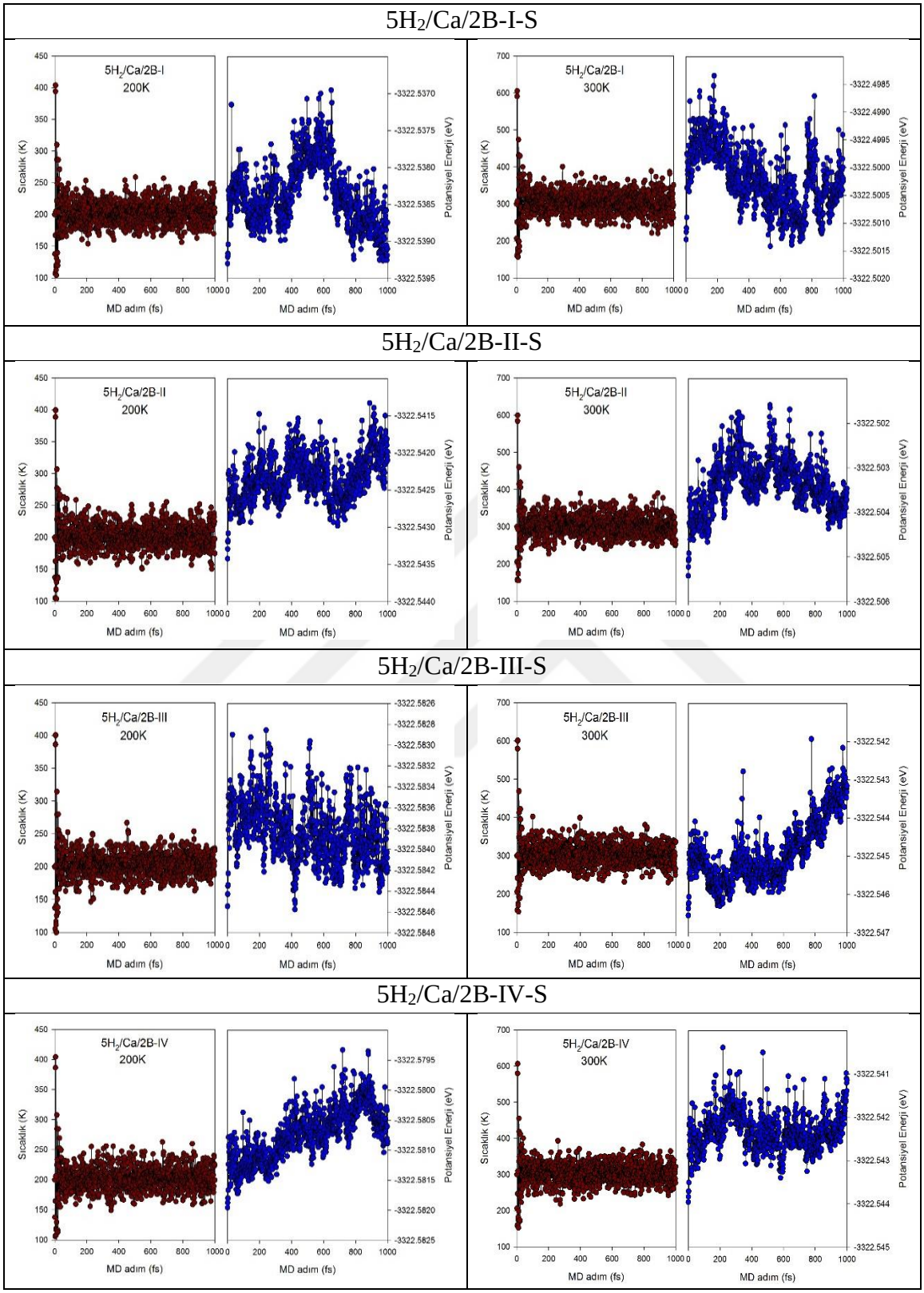
Şekil 3.41. CLICH algoritması ile tek-taraflı $5H_2$ tutunmuş 3B-F sistemlerinin 200K ve 300K için moleküler dinamik hesaplamaları

$5H_2$/Ca/1B-S sistemleri için MD hesaplamalarının sonuçları Şekil 3.42'de verildi.



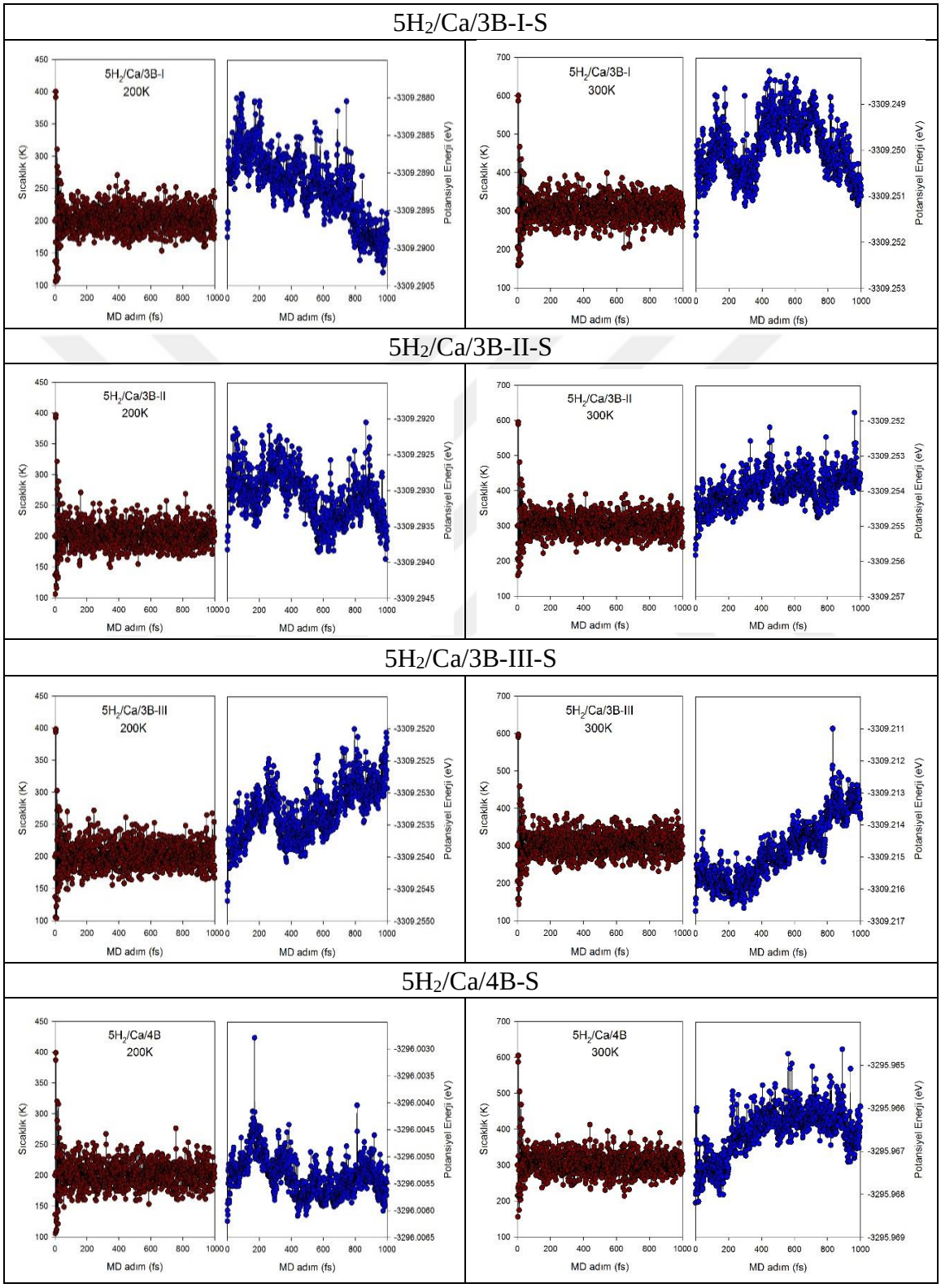
Şekil 3.42. CLICH algoritması ile tek-taraflı $5H_2$ tutunmuş 1B-S sistemlerinin 200K ve 300K için moleküler dinamik hesaplamaları

$5H_2$/Ca/2B-S sistemleri için MD hesaplamalarının sonuçları Şekil 3.43'te verildi.



Şekil 3.43. CLICH algoritması ile tek-taraflı $5H_2$ tutunmuş 2B-S sistemlerinin 200K ve 300K için moleküler dinamik hesaplamaları

$5H_2$/Ca/3B-S ve $5H_2$/Ca/4B-S sistemleri için MD hesaplamalarının sonuçları Şekil 3.44'te verildi.



Şekil 3.44. CLICH algoritması ile tek-taraflı $5H_2$ tutunmuş 3B-S ve 4B-S sistemlerinin 200K ve 300K için moleküler dinamik hesaplamaları

Sistemlerin MD grafikleri incelendiğinde, hafif dalgalanmalar olsa da bor katkılı sistemlerin yapısal olarak bir bozulmaya uğramadığı görüldü. Böylece Ca atomunun bu sistemlere kararlı bir şekilde bağlandığını söyleyebiliriz. Ayrıca yapılan MD simülasyonları sonucunda sistemlerdeki H_2 moleküllerinin salınımının başarılı bir şekilde sağlanması sistemlerimizin tutunma süreçlerinin geri-dönüşümlü olduğunu göstermesi bakımından oldukça önemlidir.

Bu bölümde DCV grafen ve bor katkılı DCV grafen sistemlerinin hidrojen depolama özellikleri araştırılarak hidrojen salınma süreçleri tartışıldı. Yapılan tüm optimizasyonlar ve analizlerden, DCV grafen ve bor katkılı DCV sistemlerinin CLICH ve RICH algoritmaları yardımıyla hidrojen depolama kapasitelerinin iyileştirilebileceği sonucuna varıldı. Özellikle bor katkılı sistemlerde H_2 moleküllerinin oda sıcaklığında salınımı günlük kullanım ve deneysel çalışmalar için gelecek vadeden önemli bir sonuçtur. Çalışmamızın boyutlarını daha da genişletmek ve bor katkısının grafen benzeri yapılardaki etkisinin önemini vurgulamak adına bundan sonraki bölümde ise bor katkılı grafen benzeri BC_3, BC_7 ve BN tabakalarında hidrojen depolama özellikleri incelenecektir.

4. BOR KATKILI GRAFEN-BENZERİ BC_3, BC_7 ve BN TABAKALI YAPILARDA HİDROJEN DEPOLAMA ÖZELLİKLERİ

Grafenin [80,248-250] keşfinden sonra, bilim dünyasında oldukça ilgi gören iki boyutlu karbon tabanlı grafen benzeri yapılar; gözenekli yapıları, geniş yüzey alanları ve yüksek depolama kapasiteleri nedeniyle potansiyel bir hidrojen depolama ortamı olarak görülmektedir [251-253]. Özellikle bu yapıların bor katkılı olanları, metal kümeleşmeyi önlemesi veya azaltması [51-52] ve hidrojen depolama kapasitesini artırması [53] gibi avantajlara sahip olması nedeniyle araştırmacılar arasında daha çok tercih edilmektedir. Bor katkılı grafen-tabanlı yapılardan biri olan ve ilk kez iki boyutlu tabaka olarak 1986 yılında sentezlenen BC_3 tabakasının [254], ilginç fiziksel ve kimyasal özellikleri [255-259] nedeniyle hidrojen depolama uygulamaları için uygun bir aday olduğu daha önceki yapılan çalışmalarda rapor edilmiştir [94,260].

Grafen benzeri kararlı yapılardan bir diğeri olan BC_7 tabakası, özel mekanik ve elektronik özellikleri nedeniyle araştırmacılar arasında büyük ilgi görmüştür [257,261-263]. Grafen benzeri BC yapıların yanı sıra B ve N gibi hafif elementlerden oluşan BN yapılar da sağladığı birçok avantajdan dolayı hidrojen depolama uygulamalarında oldukça tercih edilmektedir [54,264-266]. Örneğin, karbon tabanlı malzemeler 600 C°' de oksitlenirken BN yapıları 1000 C°' ye kadar kararlılığını korumaktadır, bunlar karbon tabanlı malzemelerle karşılaştırıldığında, heteropolar doğası nedeniyle BN yapıların ek atom tutma ve hidrojen depolama için daha farklı özellikleri olduğu söylenebilir [267-270].

Bu bölümde, grafen yapılardan yola çıkarak hidrojen depolama özelliklerini daha detaylı incelemek için bor katkılı grafen-benzeri BC_3, BC_7 ve BN yapıları oluşturulup optimize edildi. Bir önceki bölümde bahsedilen bor katkılı grafen yapılara benzer şekilde bu yapılara da Ca atomu katkılandı ve her bir sistem optimize edildi. Optimizasyonlar sonucunda yapıların yapısal ve elektronik özellikleri incelenerek her bir yapıya CLICH algoritması ile 1'den 14'e kadar H_2 molekülü ve RICH algoritması ile 8, 10, 12 ve 14 tane H_2 molekülü tutturularak hidrojen depolama işlemleri yapıldı ve sistemlerin hidrojen depolama kapasiteleri araştırıldı.

4.1. Ca ek-atomlu BC_3, BC_7 ve BN Tabakalarının Yapısal ve Elektronik Özellikleri

Hidrojen depolamak için uygun ve yeterli büyüklükte ortam sağlamak amacıyla; BC_3 ve BC_7 tabakalarından (2x2x1) ve BN tabakasından (5x5x1) büyüklüğünde süper-hücreler oluşturuldu ve bu sistemler optimize edildi. Daha sonra bu yapılara tek ve çift taraflı olarak Ca metali eklendi. Ca ek-atomlu tüm bu sistemler optimize edildi. Optimizasyonlar sonunda sistemlerin yapısal ve elektronik özellikleri incelendi. Bu bölümdeki tüm hesaplamalar 3. bölümdeki hesaplama parametreleri ile yapıldı.

Optimize BC_3, BC_7 ve BN sistemlerinde en yakın Ca-Ca arası ortalama uzaklık değerleri sırasıyla 10,35Å; 10,09Å ve 12,59Å olarak bulundu. Bu uzaklık değerlerinden yola çıkarak Ca atomlarının birbirinden yeterince uzakta olduğunu yani metal atomları arasında kümeleşme eğiliminin olmadığını söyleyebiliriz. Sistemlerde iki Ca atomu arası uzaklık değerleri karşılaştırıldığında; en yakın Ca atomları arası uzaklığın BC_7 sisteminde (10,087Å) olduğu görüldü. En uzak Ca atomları arası uzaklık ise 12,587Å olup, bu değer BN sistemine aittir.

Ca ek-atomlu BC_3, BC_7 ve BN sistemlerinin kararlılıklarını karşılaştırmak için her bir sistemin Ca metali başına bağlanma enerjileri (E_b^{Ca}) tek ve çift taraflı depolama durumları için sırasıyla;

$$E_b^{Ca} = -(E_{Toplam} - E_{Tabaka} - E_{Ca}), \text{ tek taraflı sistemler için} \quad (4.1)$$

$$E_b^{Ca} = -(E_{Toplam} - E_{Tabaka} - 2xE_{Ca})/2, \text{ çift taraflı sistemler için} \quad (4.2)$$

eşitlikleri yardımıyla hesaplandı. Burada, E_{Toplam}: Ca ek-atomlu sistemin (Ca/(BC_3 ya da BC_7 ya da BN)) toplam enerjisini, E_{Tabaka}: BC_3, BC_7 ya da BN tabakalarının toplam enerjisini, E_{Ca}: 10x10x10'luk kutu içinde yalıtılmış Ca atomunun enerjisini ifade etmektedir. Optimize sistemler için bazı önemli yapısal parametreler; a ve b: örgü sabitleri, axb: sistemin yüzey alanı, d_1:tek taraflı sistemler için ve d_2: çift taraflı sistemler için Ca-tabaka arasındaki ortalama uzaklık değerleri ve Ca metali başına bağlanma enerjileri Çizelge 4.1'de verildi. Burada; parantez içindeki değerler tabakanın altındaki veya üstündeki Ca atomu-tabaka arasındaki ortalama uzaklığı temsil etmektedir.

Çizelge 4.1. BC_3, BC_7 ve BN tabakaları için E_b^{Ca},d_1, d_2, a, b ve axb değerleri

Tabaka	E_b^{Ca} (eV)		d_1(Å)	d_2(Å)	a(Å)	b(Å)	axb (Å^2)
	Tek Taraflı	Çift Taraflı	Tek Taraflı	Çift Taraflı			
BC_3	3,654	3,464	1,876	1,934 (1,935)	10,352	10,352	107,160
BC_7	4,315	3,602	1,882	2,048 (2,051)	10,087	10,086	101,741
BN	0,112	0,164	3,678	3,868 (3,540)	12,587	12,587	158,438

Çizelge 4.1'deki Ca ek-atomlu tek ve çift taraflı sistemlerde metal bağlanma enerjileri karşılaştırıldığında; Ca-Ca arası itici etkileşimler nedeniyle beklenildiği gibi BC_3 ve BC_7 sistemlerinde Ca metalinin tabakaya tek taraflı bağlanma enerjisinin çift taraflı bağlanma durumuna göre daha büyük olduğu görüldü. BN sisteminde ise bu durumun tam tersine çift taraflı sistemin bağlanma enerjisi tek taraflı sisteminkine göre daha büyüktür. Bu durumun, sistemdeki azot atomlarının Ca metaliyle itici etkileşmesinden kaynaklandığını söyleyebiliriz. Bununla birlikte bu değerlerin tezin 3. bölümünde hesaplanan Ca ek-atomunun DCV grafene bağlanma enerjisinden (5,49eV) oldukça küçük oldukları görülür.

Öte yandan, Ca metalinin BN tabakaya bağlanma enerjisi diğer sistemlerin bağlanma enerjilerine göre oldukça düşüktür. Tek taraflı sistem için bu değer 0,112eV ve çift taraflı sistem için ise 0,164eV olarak bulunmuştur. Bu sonuç, Ca-bulk metalin kohesif enerjisinden (1,94eV [271]) oldukça küçüktür. Bu durum, her ne kadar iki Ca metali arası uzaklık 12,59Å olsa da, Ca ve N atomları arasındaki itici etkinin daha belirgin olduğunu düşündürür [271]. Bu sonuç, daha önce rapor edilen bir çalışmadaki bağlanma enerjisi değeri (0,15eV [271]) ile uyumludur. Aynı çalışmada Sc atomunun BN tabakaya bağlanma enerjisi 1,84eV olarak bulunmuştur [271]. Bu değer Ca metalinin BN tabakaya bağlanma enerjisinden büyük olup, Ca metalinin BC_3 ve BC_7 tabakalarına bağlanma enerjilerinden küçüktür.

Sistemlerdeki katkılı bor atom konumlarının ve sayısının, artan yük transferi ve ek-atom ile tabaka arasındaki indüklenen elektrik alanını değiştirmesi ile ek-atomun bağlanma karakteristiği üzerinde önemli bir rolü olduğu tezin 3. bölümünde bulunan bulgulardan biridir. Benzer bulgular, daha önce yapılan bir çalışmada Ca ve Sc atomlarının tek-boşluklu BN tabakalı yapılar için de rapor edilmiştir [271]. Bu atomlar için bağlanma enerjileri sırasıyla 1 bor-boşluklu (BN tabakadan 1 tane bor atomu silinerek oluşturulan yapı) tabaka için 6,99eV ve 11,29eV, 1 azot-boşluklu (BN tabakadan 1 tane azot atomu

silinerek oluşturulan yapı) tabaka için: 0,94eV ve 2,35eV olarak verilmiştir [271]. BN tabakası için bulunan tüm bu enerjilerden 1 azot boşluklu BN tabakasına Ca atomunun bağlanma enerjisi olan 0,94eV değeri bile Çizelge 4.1'deki değerden (0,112eV) oldukça büyüktür.

Ca atomunun bağlanmasının yapısal özelliklerini incelemek için, Ca ve tabaka arası ortalama uzaklıklar tek (d_1) ve çift (d_2) taraflı olarak tüm sistemlerde hesaplandı. Sonuçlar Çizelge 4.1'de verildi. Ca metali ile tabaka arasındaki uzaklıklar karşılaştırıldığında; genel olarak çift taraflı depolama durumunda tek taraflı duruma göre Ca atomlarının tabakaya daha uzak olduğu (BN'nin 3,540Å değeri hariç) görülür. Ca-Ca arası itici etkileşimler düşünüldüğünde bu beklenen bir sonuçtur. Tek taraflı depolama durumunda, Ca atomunun tabakaya en uzak (en yakın) olduğu değer 3,678Å (1,876Å-BC_3 sistemindedir) BN sistemindedir. Çift taraflı durumda ise tabakaya en uzak Ca atomu 3,868Å uzaklıkta olup yine BN sistemindedir. Tabakaya en yakın Ca atomu ise 1,934Å uzaklıkta olup BC_3 sistemine aittir. Daha önce yapılan çalışmalarda Ca ve Sc atomlarının BN tabakaya uzaklıkları sırasıyla 4,13Å ve 2,68Å olarak bulunmuştur [271]. Bu uzaklıklar, bu çalışmada bulunan Ca atomunun BC_3, BC_7 ve BN tabakalara olan uzaklık değerlerinden oldukça büyüktür. Çünkü VASP ile hesaplanan sonuçlarda vdW etkisi dikkate alınmadığı gibi çalışmada 4x4 süper-hücre kullanılmıştır.

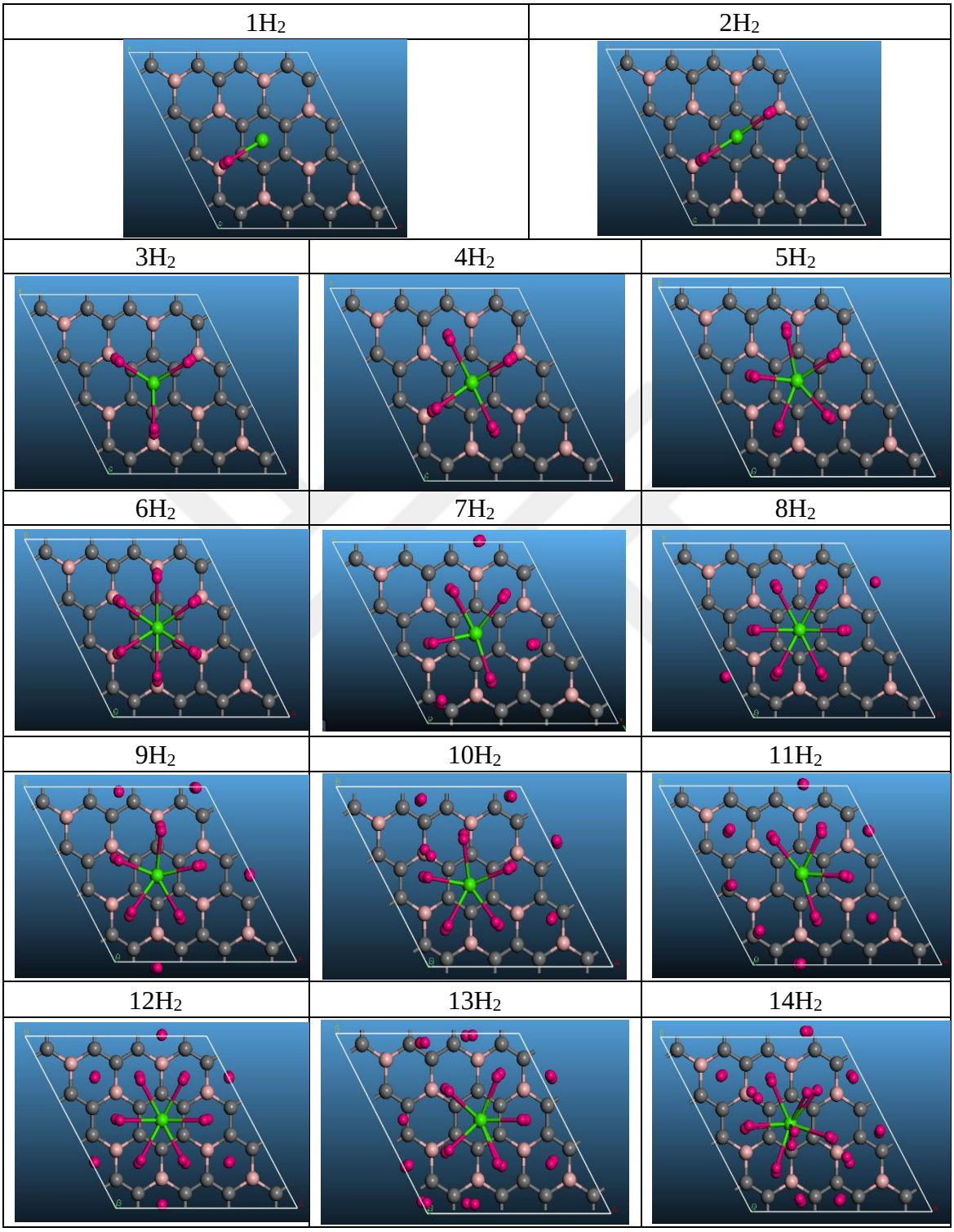
Ca ek-atomlu sistemlerin yapısal ve elektronik özellikleri irdelendikten sonra bundan sonraki kısımda sistemlerin hidrojen depolama özellikleri tartışılacaktır.

4.1.1. Hidrojen depolama özellikleri

Çalışmanın bu kısmında, Ca ek-atomlu BC_3, BC_7 ve BN sistemlerine CLICH ve RICH algoritmalarıyla farklı sayılarda H_2 molekülleri eklendi ve optimizasyonlar sonunda yapıların hidrojen depolama kapasiteleri araştırıldı. Optimize BC_3 sisteminin tek-taraflı olarak 1'den 14'e kadar H_2 molekülü tutunmuş optimize geometrileri Şekil 4.1'de verildi.

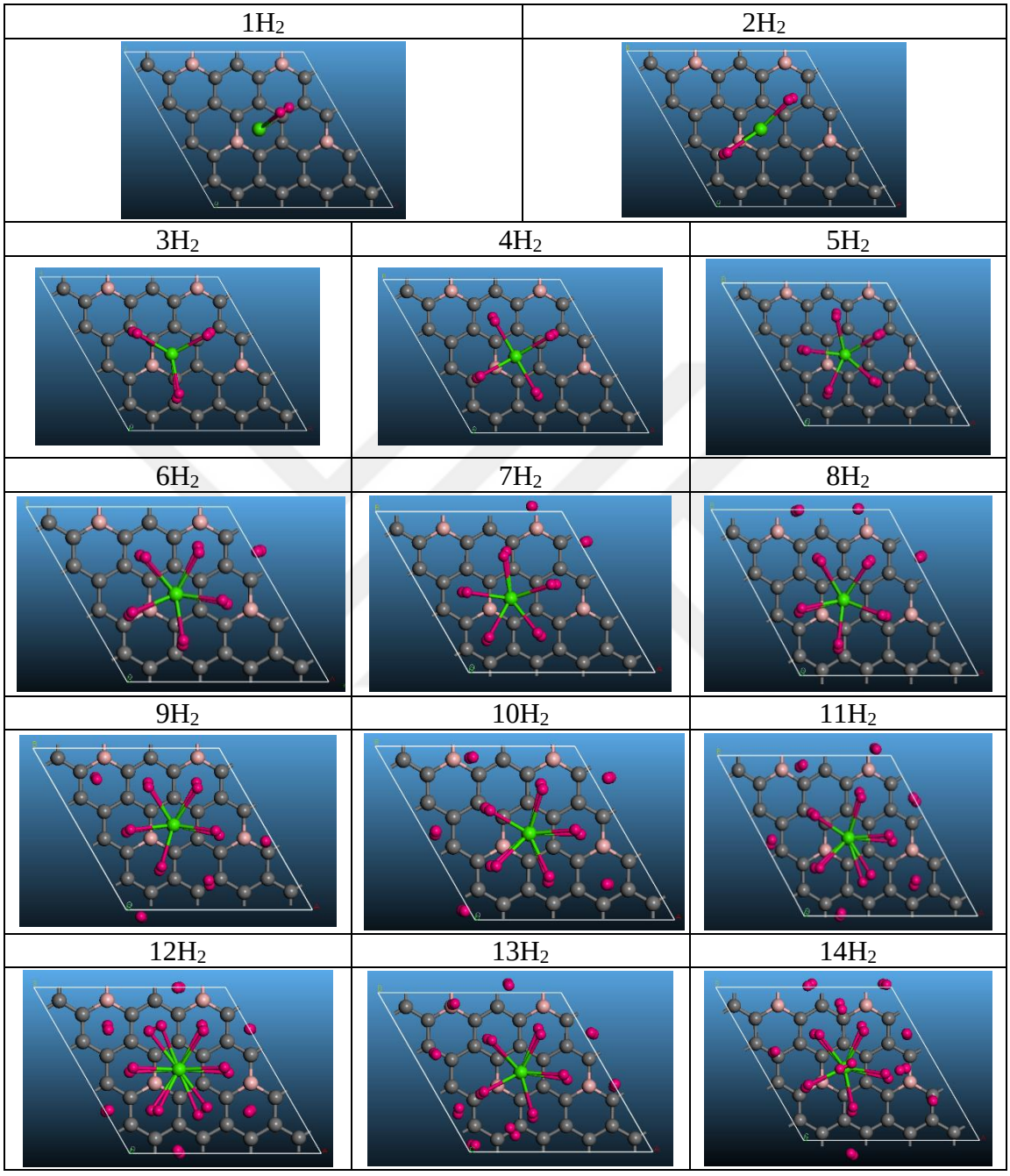
Şekil 4.1 incelendiğinde, $6H_2$ tutunmuş sistemden sonra bazı hidrojen moleküllerinin ek atomdan uzaklaşarak tabakaya tutunduğu gözlendi. $8H_2$ ve $12H_2$ tutunmuş sistemlerde 6 tane hidrojen molekülünün Ca atomu tarafından geriye kalan moleküllerin ise tabaka tarafından tutunduğu gözlendi. 7, 9, 10, 13 ve $14H_2$ tutunmuş sistemlerde Ca atomunun

$5H_2$ molekülü tuttuğu, diğer moleküllerin ise tabakaya tutunduğu görüldü.



Şekil 4.1. BC_3 sisteminin CLICH algoritması ile tek-taraflı olarak (1-14) H_2 molekülü tutunmuş optimize geometrileri.

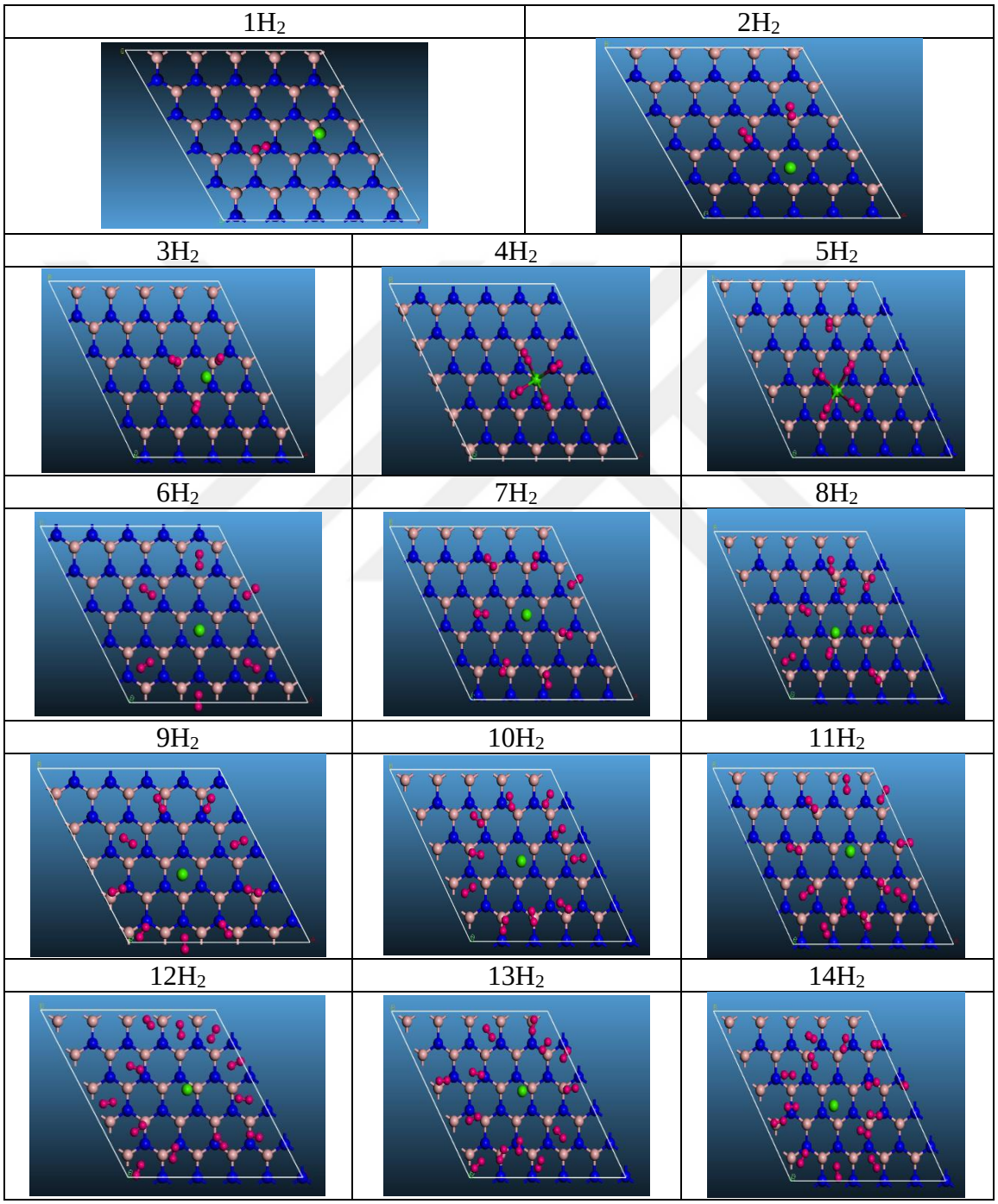
BC_7 sisteminin CLICH algoritması ile tek-taraflı olarak 1'den 14'e kadar H_2 molekülü tutunmuş optimize geometrileri Şekil 4.2'de verildi.



Şekil 4.2. BC_7 sisteminin CLICH algoritması ile tek-taraflı olarak (1-14) H_2 molekülü tutunmuş optimize geometrileri.

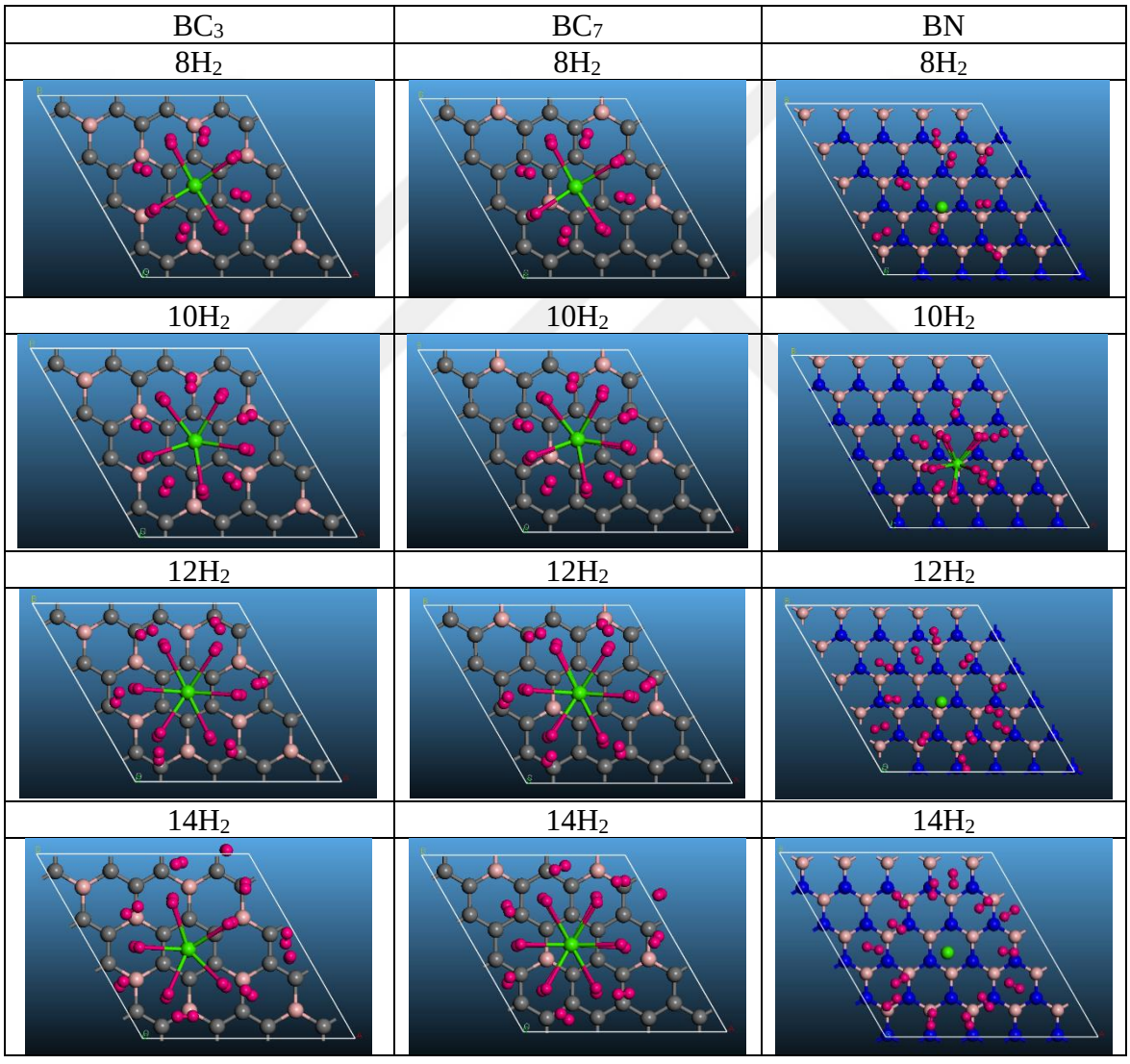
Şekil 4.2 incelendiğinde, $6H_2$ molekül tutunmuş ve sonraki sistemlerde bazı hidrojen moleküllerinin Ca metalinden uzaklaşarak tabakaya tutunduğu görüldü. (1-6) H_2 tutunmuş sistemlerde Ca metali bağlanan tüm hidrojen moleküllerini tutarken (7-14) H_2 tutunmuş

sistemlerde ortalama 5 veya 6 H_2 molekülü tuttuğu gözlendi. Geriye kalan hidrojen moleküllerinin tabakaya tutunduğunu söyleyebiliriz. BN sisteminin CLICH algoritması ile tek-taraflı olarak 1'den 14'e kadar H_2 molekülü tutunmuş optimize geometrileri Şekil 4.3'de verildi.



Şekil 4.3. BN sisteminin CLICH algoritması ile tek-taraflı olarak (1-14) H_2 molekülü tutunmuş optimize geometrileri.

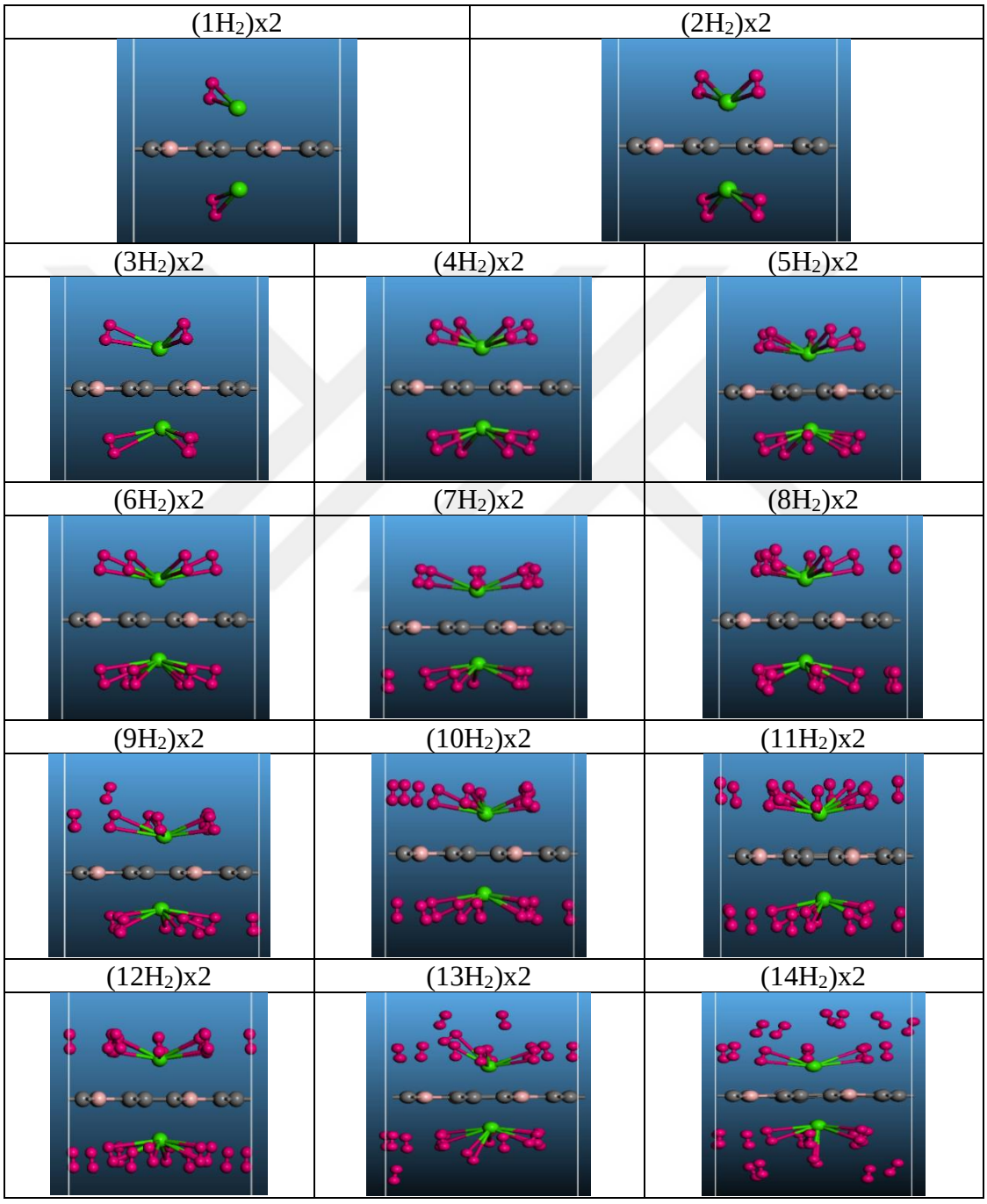
Şekil 4.3 incelendiğinde, Ca metalinin sadece 4 ve $5H_2$ tutunmuş sistemlerde toplam 4 tane hidrojen molekülü tuttuğu, diğer sistemlerde tüm hidrojen moleküllerinin saçılarak tabakaya tutunduğu gözlendi. Bu çalışmada incelenen grafen benzeri yapılar arasında metal atomun en az hidrojen tutabildiği sistemin BN sistemi olduğu ve bu sisteme tutunan hidrojen moleküllerinin bazılarının hidrojen depolamak için uygun enerji aralığında (0,2eV-0,6eV [109,212]) bulunmadığı gözlendi. BC_3, BC_7 ve BN sistemlerinin RICH algoritması ile tek-taraflı olarak 8, 10, 12 ve $14H_2$ molekülü tutunmuş optimize geometrileri Şekil 4.4'te verildi.



Şekil 4.4. BC_3, BC_7 ve BN sistemlerinin RICH algoritması ile tek-taraflı olarak 8, 10, 12 ve 14 H_2 molekülü tutunmuş optimize geometrileri.

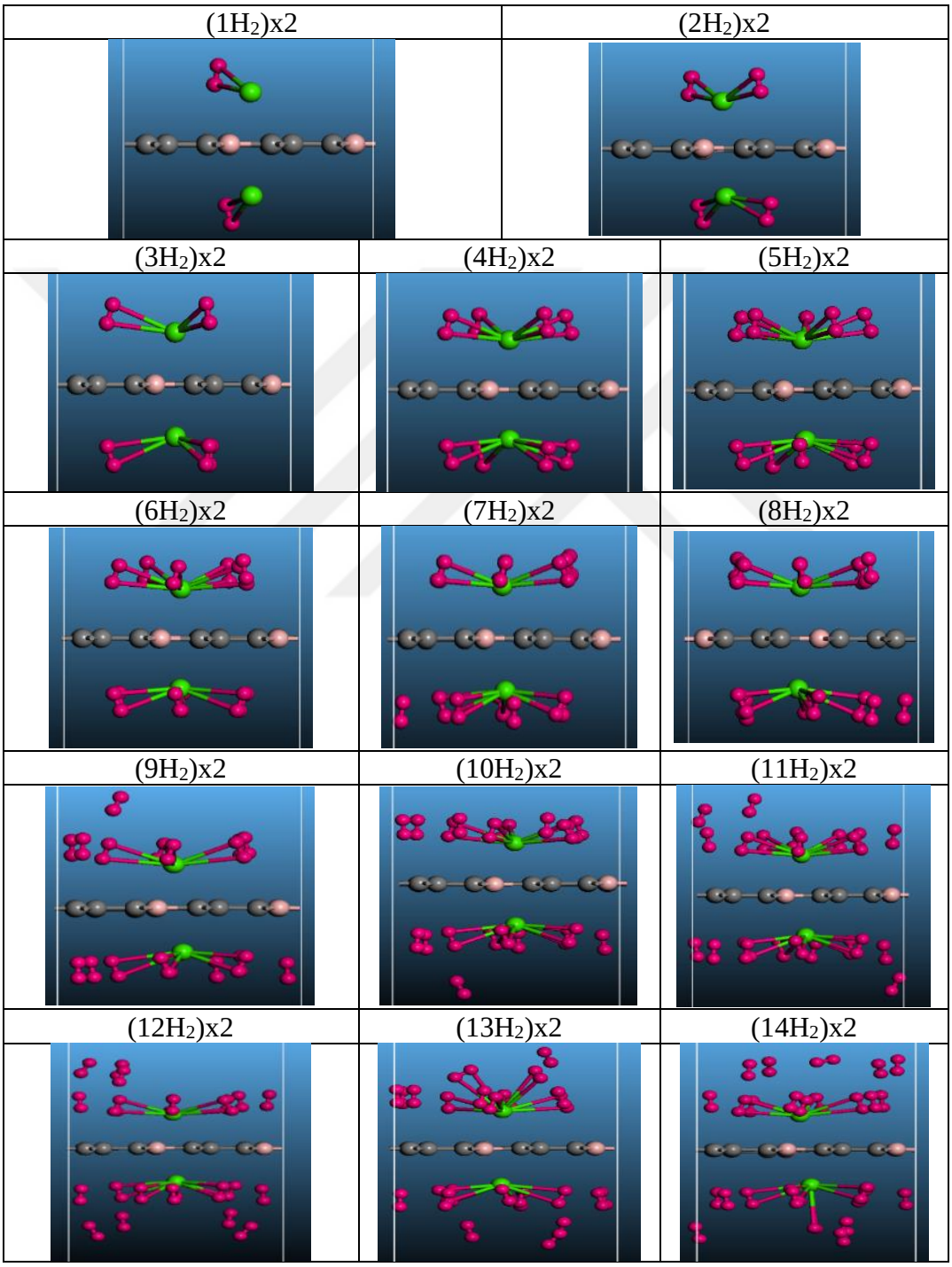
Şekil 4.4'te $8H_2$ tutunmuş sistemlerde; BC_3 ve BC_7 tabakalarında Ca metali $4H_2$ molekülü tutarken, BN sisteminde $8H_2$ molekülünün tamamının tabakaya tutunduğu görüldü. $10H_2$

tutunmuş sistemlerde ise bu üç tabakada da $5H_2$ molekülünün Ca metaline, geriye kalan $5H_2$ molekülün de tabakaya tutunduğu gözlendi. $12H_2$'li sistemlerde BC_3 ve BC_7 tabakalarında Ca metalinin $6H_2$ tuttuğu, BN tabakasında ise $12H_2$ molekülünün tamamının tabakaya tutunduğu gözlendi.



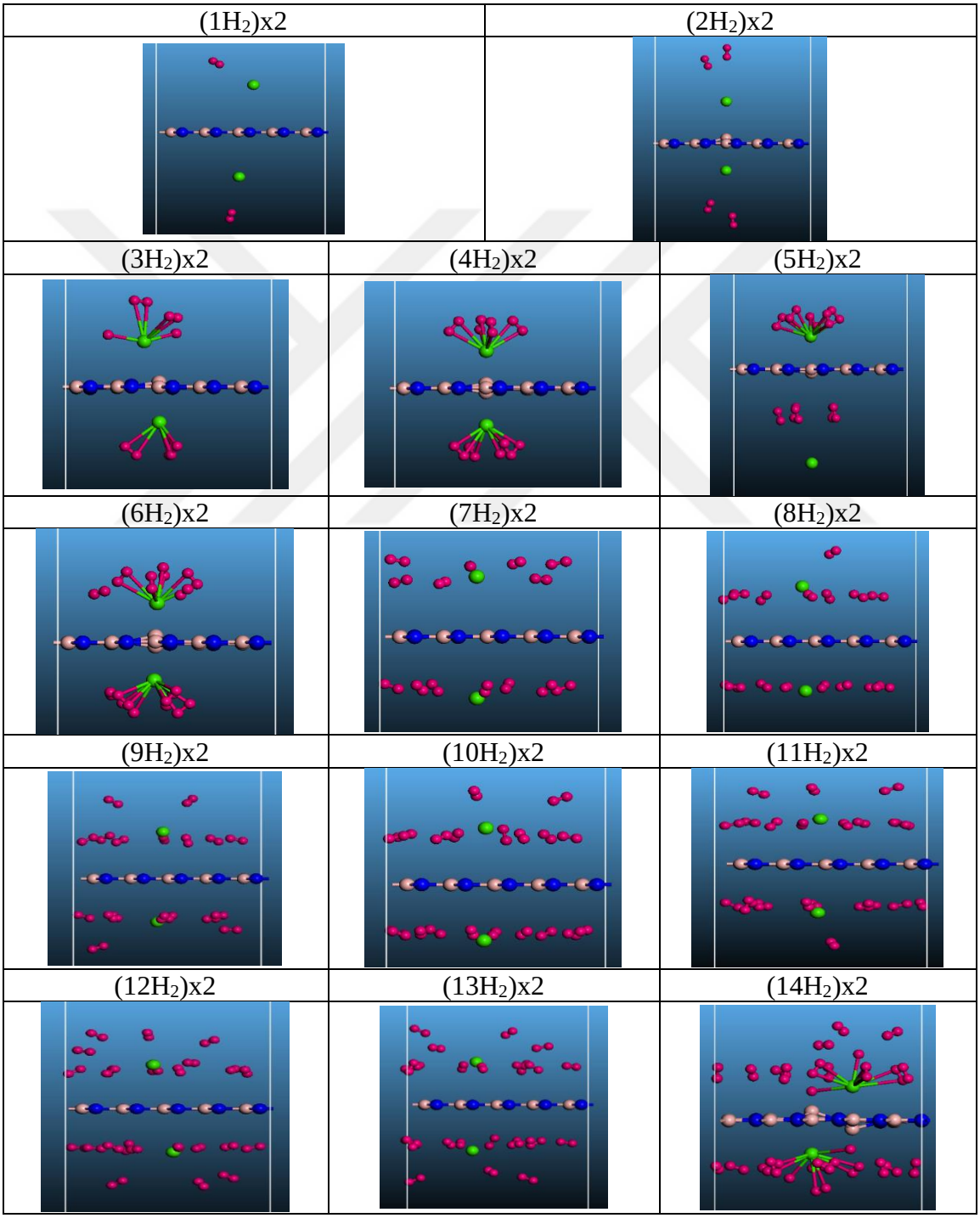
Şekil 4.5. BC_3 sistemlerinin CLICH algoritması ile çift-taraflı olarak (1-14) H_2 molekülü tutunmuş optimize geometrileri.

Son olarak $14H_2$'li sistemlerde, BC_3 tabakasında Ca metali $5H_2$ tutarken BC_7 tabakasında $6H_2$ Ca metaline bağlanmış ve BN tabakasında ise $14H_2$ molekülünün tamamının tabakaya bağlandığı görüldü. BC_3 sistemlerinin CLICH algoritması ile çift-taraflı olarak 1'den 14'e kadar H_2 molekülü tutunmuş optimize geometrileri Şekil 4.5'te verildi.



Şekil 4.6. BC_7 sistemlerinin CLICH algoritması ile çift-taraflı olarak (1-14) H_2 molekülü tutunmuş optimize geometrileri.

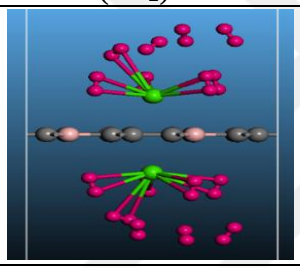
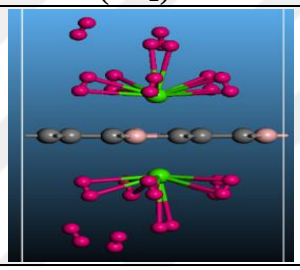
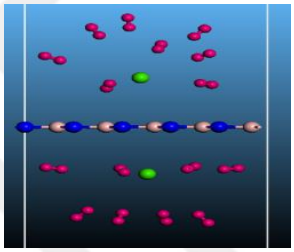
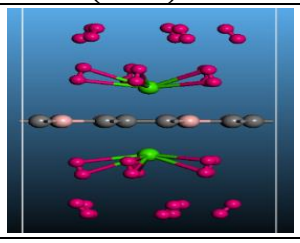
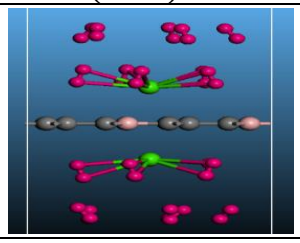
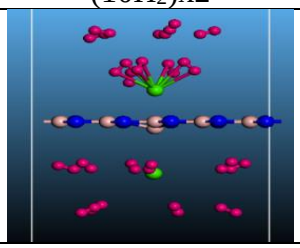
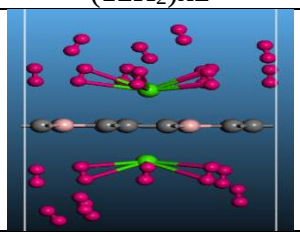
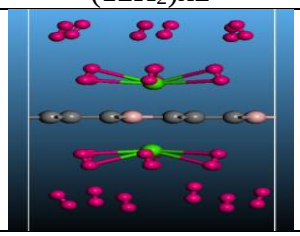
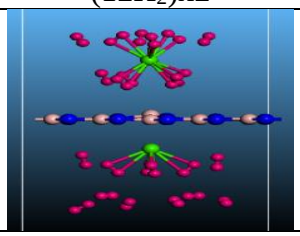
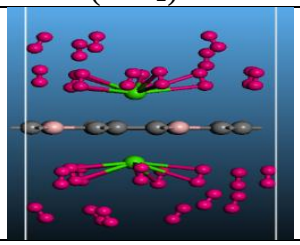
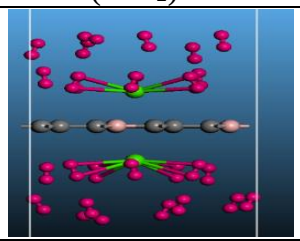
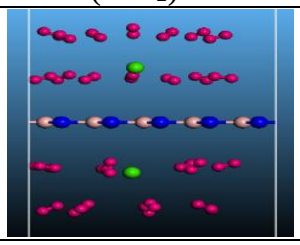
Şekil 4.5'ten görüldüğü üzere, $7H_2$ tutunmuş sisteme kadar sisteme eklenen hidrojen moleküllerinin tamamı Ca tarafından tutulmuştur. $7H_2$ ve sonraki durumlarda bazı hidrojen moleküllerinin tabaka üzerine dağıldığı görüldü. BC_7 sistemlerinin CLICH algoritması ile çift-taraflı olarak 1'den 14'e kadar H_2 molekülü tutunmuş optimize geometrileri Şekil 4.6'da sunuldu.



Şekil 4.7. BN sistemlerinin CLICH algoritması ile çift-taraflı olarak (1-14) H_2 molekülü tutunmuş optimize geometrileri.

Şekil 4.6 incelendiğinde; BC_3 sistemine (Şekil 4.5) benzer şekilde burada da (1-6) H_2 tutunmuş sistemlerde tüm hidrojen molekülleri Ca metaline tutunurken $6H_2$'den sonra bazı hidrojen molekülleri tabaka üzerine saçıldığı görüldü. BN sistemlerinin CLICH algoritması ile çift-taraflı olarak 1'den 14'e kadar H_2 molekülü tutunmuş optimize geometrileri Şekil 4.7'de verildi.

BN sistemlerinin çift taraflı hidrojen depolama uygulamalarında Ca-Ca arası etkileşimler nedeniyle tek taraflı sistemlere nazaran daha çok hidrojen molekülü Ca metaline tutturulmuştur. BC_3, BC_7 ve BN sistemlerinin RICH algoritması ile çift-taraflı olarak 8, 10, 12 ve $14H_2$ molekülü tutunmuş optimize geometrileri Şekil 4.8'de verildi.

BC_3	BC_7	BN
$(8H_2)x2$	$(8H_2)x2$	$(8H_2)x2$
		
$(10H_2)x2$	$(10H_2)x2$	$(10H_2)x2$
		
$(12H_2)x2$	$(12H_2)x2$	$(12H_2)x2$
		
$(14H_2)x2$	$(14H_2)x2$	$(14H_2)x2$
		

Şekil 4.8. BC_3, BC_7 ve BN sistemlerinin RICH algoritması ile çift-taraflı olarak 8, 10, 12 ve 14 H_2 tutunmuş optimize geometrileri.

Şekil 4.8 incelendiğinde, hidrojen molekülü sayısı arttıkça Ca metalinin hidrojen moleküllerini tutmakta yetersiz kaldığı ve hidrojen moleküllerinin tabaka üzerine daha çok dağıldığı görüldü. BC_3 ve BC_7 tabakalarında her bir depolama sisteminde Ca atomu başına ortalama 4-6 H_2 molekülü tutunurken BN sisteminde bu oran değişkenlik göstermektedir. Örneğin, 8 ve 14H_2 tutunmuş sistemlerde Ca metaline tutunan hidrojen molekülü yokken 10 ve 12H_2 tutunmuş sistemlerde metal başına tutunan hidrojen molekülü sayısı 4-7 arasında değişmektedir.

Sistemlerin hidrojen depolama kapasitelerini araştırmak amacıyla her bir yapı için H_2 molekülü başına ortalama tutunma enerjileri (E_t) (3.5) eşitliği yardımıyla hesaplandı. Tek ve çift taraflı olarak, CLICH ile 1'den 14'e kadar H_2 molekülü ve RICH ile 8, 10, 12 ve 14 H_2 molekülü tutunmuş BC_3, BC_7 ve BN sistemlerinin H_2 molekülü başına tutunma enerjileri (E_t) Çizelge 4.2'de verildi. Burada, Çift taraflı depolama durumları için hidrojen molekülü sayısının 2 katı alınmıştır ((nH_2)x2).

Çizelge 4.2. Tek ve çift taraflı olarak, H_2 molekülü tutunmuş BC_3, BC_7 ve BN sistemlerinde H_2 molekülü başına tutunma enerjileri (E_t)

nH_2		E_t (eV)					
		BC_3		BC_7		BN	
		Tek-taraflı	Çift-taraflı	Tek-taraflı	Çift-taraflı	Tek-taraflı	Çift-taraflı
CLICH	1	0,41	0,38	0,29	0,36	0,15	0,14
	2	0,41	0,39	0,41	0,37	0,14	0,11
	3	0,38	0,37	0,39	0,37	0,14	0,23
	4	0,38	0,36	0,40	0,38	0,16	0,17
	5	0,36	0,34	0,37	0,37	0,16	0,15
	6	0,30	0,29	0,35	0,34	0,18	0,17
	7	0,30	0,30	0,32	0,32	0,16	0,17
	8	0,29	0,29	0,31	0,31	0,18	0,18
	9	0,29	0,27	0,29	0,29	0,18	0,17
	10	0,27	0,26	0,28	0,28	0,17	0,17
	11	0,23	0,25	0,27	0,27	0,17	0,17
	12	0,24	0,24	0,24	0,25	0,16	0,17
	13	0,24	0,23	0,25	0,25	0,16	0,17
	14	0,24	0,22	0,25	0,25	0,16	0,32
RICH	8	0,26	0,26	0,27	0,30	0,16	0,15
	10	0,25	0,24	0,26	0,25	0,14	0,16
	12	0,23	0,24	0,23	0,24	0,15	0,14
	14	0,22	0,23	0,23	0,23	0,16	0,16

Tek taraflı H_2 molekülü tutunmuş sistemlerde, genel olarak BC_7 sistemindeki tutunma enerjilerinin diğer sistemlere göre daha büyük olduğu ve hidrojen molekülü sayısı arttıkça tutunma enerjilerinin genel olarak azaldığı görüldü. Bu beklenen bir durumdur. Artan H_2 molekülü sayısı ile birlikte Ca atomunun, H_2 moleküllerinin tutunmasında etkisi azalabilir ve bu nedenle bazı H_2 molekülleri, hidrojen molekülleri arasındaki itici etkileşimler nedeniyle tabaka üzerine dağılabilir. Özellikle $5H_2$ tutunduktan sonra, sistemlerin enerji eğilimlerinde gözlenen küçük değişimlerin H_2 moleküllerinin tabaka üzerine dağılma durumundan kaynaklandığını söyleyebiliriz. Bu durum sistemlerin yukarıda verilen optimize geometrilerinden de açıkça görülebilir. BN yapısında tek ve çift taraflı hidrojen depolama sistemlerinde diğer sitemlere göre tutunma enerjilerinin oldukça düşük olduğu fakat yine de tutunma enerjisi değerlerinin çoğunluğunun hidrojen depolamak için uygun aralıkta kaldığı görüldü. Burada, BC_3 ve BC_7 sistemlerinin tutunma enerjilerinin hidrojen depolamak için uygun aralıkta (Amerika Enerji Bakanlığı'na (US DOE) göre 0,2eV-0,6eV [109,212]) olduğu görüldü. Sistemlerimizin tutunma enerjilerinin genellikle uygun/istenen tutunma enerjisi aralığında (0,2eV-0,6eV [109,212]) olması sistemlerimizin hidrojen depolama uygulamaları için uygun ortam sağlaması açısından oldukça önemlidir. Buna rağmen grafen tabanlı bu sistemlerin arasında, BN yapılarının bazı durumlarının yeterli tutunma enerjisine (<0,2eV) sahip olmadığı gözlendi. Bu bağlamda, hidrojen moleküllerinin tutunma enerjisinin 0,2eV'tan küçük olması hidrojen moleküllerinin tabakaya ya da ek-atoma (Ca) tutunamadığı anlamına gelmez. Bu tarz sistemlerde daha önce de bahsettiğimiz gibi zayıf tutunma söz konusudur. Buna ek olarak BN yapısından CLICH algoritmasıyla oluşturulan $14H_2$ tutunmuş durumunda tutunma enerjisinin diğer BN durumlarının enerjisinden farklı olduğu ve hatta bu enerjilerin neredeyse iki katı değerinde olduğu gözlendi. Bu drurum, bu sistemde 1 tane H_2 molekülünün koparak hidrojen atomlarına dönüşmesiyle açıklanabilir. Kopan hidrojen molekülünün bu sistemin karakteristiğini değiştirerek böyle bir farklılığa neden olduğu söylenebilir. Bununla birlikte, bu yapılarda CLICH algoritmasıyla oluşturulan sistemlerin, daha yüksek tutunma enerjisine sahip olması nedeniyle, RICH algoritmasına göre daha etkili olduğu gözlendi. Buradan hareketle, daha güçlü bir tutunma istenildiğinde, CLICH algoritmasının bu konuda RICH algoritmasına göre daha başarılı olduğu söylenebilir. Bu durum, CLICH algoritmasının H_2 molekülleri ile konak yapı arasındaki etkileşim alanını genişlettiği ve ardından metal katkısı ile tutunma durumlarına ek olarak tabakanın tutunma durumlarının daha baskın olmasını sağladığı anlamına gelir.

Sistemlerin hidrojen depolama kapasitelerini test etmek amacıyla, hidrojen depolama uygulamalarında önemli bir kriter olan gravimetrik yoğunluk hesaplamaları yapıldı. Bu hesaplamalar, çalışılan sistemin hidrojen depolama kapasitesi hakkında bilgi vermesi açısından oldukça mühimdir. Bu bağlamda, sistemlerin hidrojen depolama kapasitelerini araştırmak için çift taraflı $14H_2$ tutunmuş sistemlerin gravimetrik yoğunlukları (3.6) eşitliği yardımıyla hesaplandı. BC_3, BC_7 ve BN sistemlerinin gravimetrik yoğunlukları sırasıyla %11,04; %10,94 ve %7,46 olarak bulundu. Bu değerlerin hidrojen depolama sistemleri için oldukça uygun olduğunu söyleyebiliriz. Bununla birlikte, 3. bölümde saf DCV için hesaplanan gravimetrik yoğunluk değeri (%5,78) bu sistemlerden oldukça küçüktür. Bu durum, sistemdeki karbon atomu sayısının diğer sistemlere göre fazla olmasıyla alakalı olabilir. Ayrıca bor sayısının fazla olduğu borofen sistemlerde bu oran daha büyük olmaktadır. Bor hafif bir element olduğundan dolayı borofen sistemlerinde bu oranın daha büyük çıkması olası bir durumdur. Grafen tabanlı bu sistemlerde gravimetrik yoğunluk değeri, sistemdeki bor sayısı artırılarak ve daha küçük bir yüzey alanı seçilerek daha da artırılabilir.

Çizelge 4.3. Tek ve çift taraflı Ca ek-atomlu BC_3 sisteminde Mulliken yük analizleri: QS, QB, QCa, QHx ve QH_2 değerleri

BC_3	nH_2	Tek Taraflı					Çift Taraflı					
		QS	QB	QCa	QHx	QH_2	QS	QB	QCa1	QCa2	QHx	QH_2
CLICH	1	-1,387	-0,088	1,355	-0,834	0,028	-2,921	-0,518	1,437	1,435	-1,963	0,049
	2	-1,342	-0,082	1,283	-0,802	0,059	-2,852	-0,533	1,370	1,373	-1,89	0,107
	3	-1,379	-0,139	1,274	-0,788	0,105	-2,867	-0,604	1,345	1,343	-1,849	0,179
	4	-1,382	-0,096	1,211	-0,775	0,170	-2,883	-0,557	1,286	1,289	-1,820	0,307
	5	-1,383	-0,101	1,162	-0,753	0,221	-2,881	-0,536	1,238	1,237	-1,761	0,409
	6	-1,398	-0,270	1,181	-0,721	0,217	-2,898	-0,834	1,259	1,258	-1,705	0,378
	7	-1,385	-0,015	1,207	-0,767	0,184	-2,902	-0,445	1,267	1,237	-1,756	0,400
	8	-1,388	-0,046	1,159	-0,740	0,230	-2,900	-0,377	1,235	1,235	-1,754	0,433
	9	-1,399	0,009	1,161	-0,752	0,238	-2,899	-0,391	1,237	1,234	-1,751	0,432
	10	-1,394	0,002	1,161	-0,750	0,230	-2,902	-0,384	1,230	1,230	-1,737	0,440
	11	-1,394	-0,014	1,203	-0,772	0,191	-2,901	-0,298	1,225	1,228	-1,752	0,449
	12	-1,385	-0,052	1,125	-0,726	0,261	-2,921	-0,469	1,201	1,222	-1,674	0,497
	13	-1,384	0,043	1,153	-0,750	0,231	-2,927	-0,290	1,293	1,236	-1,791	0,401
	14	-1,411	0,010	1,141	-0,758	0,269	-2,916	-0,294	1,339	1,249	-1,800	0,328
RICH	8	-1,389	-0,105	1,213	-0,772	0,177	-2,902	-0,542	1,255	1,257	-1,783	0,388
	10	-1,384	-0,084	1,174	-0,753	0,213	-2,890	-0,580	1,247	1,247	-1,744	0,396
	12	-1,383	-0,026	1,174	-0,738	0,209	-2,902	-0,431	1,236	1,234	-1,720	0,433
	14	-1,385	-0,011	1,172	-0,747	0,211	-2,894	-0,374	1,237	1,237	-1,732	0,425

Sistemlerdeki olası etkileşimleri daha detaylı araştırmak için her bir yapı için Mulliken yük analizleri yapıldı ve sonuçlar Çizelge 4.3-7'de sunuldu. Burada, QS: tabakanın toplam yükünü, QB: tabakadaki bor atomlarının toplam yükünü, QCa: Ca atomunun yükünü, QHx: Ca ek-atomunun bulunduğu hekzagon atomlarının yüklerinin toplamını, QH_2: tabakaya tutturulan hidrojen moleküllerinin toplam yükünü temsil etmektedir. Ca ek-

atomlu BC_3 tabakasının tek taraflı ve çift taraflı olarak (1-14) hidrojen molekülü tutunmuş sistemlerinin Mulliken yük değerleri sırasıyla Çizelge 4.3'te sunuldu.

Çizelge 4.3 incelendiğinde, çift taraflı durumda tek taraflı duruma göre tabakanın daha negatif olduğu görüldü. Çift taraflı durumda tabakanın iki tarafındaki ek-atomdan da yük aldığı düşünüldüğünde bu beklenen bir durumdur. Tek taraflı sistemlerde QB genellikle negatifken 9, 10, 13 ve $14H_2$ tutunmuş sistemler hariç) çift taraflı sistemlerde QB'nin tamamının negatif yük yoğunluğuna sahip olduğu görüldü. Bununla birlikte, Ca atomunun çift taraflı durumda daha pozitif olduğu görüldü. Ayrıca QHx değerinin çift taraflı depolama sistemlerinde tek taraflı duruma göre daha negatif olduğu gözlendi. Bu sonuç, çift taraflı durumda tabakanın metalden daha fazla yük aldığının bir göstergesidir. Buna ek olarak QS değerinin çift taraflı durumda daha negatif olduğunu da söyleyebiliriz. Çift taraflı sistemlerde Ca atomlarının yüklerinin yaklaşık olarak aynı oldukları görüldü. BC_7 sistemlerinin tek ve çift taraflı depolama durumlarının Mulliken yük dağılımları Çizelge 4.4 ve Çizelge 4.5'te sunuldu.

Çizelge 4.4. Tek taraflı Ca ek-atomlu BC_7 sisteminde Mulliken yük analizleri: QS, QB, QCa, QHx ve QH_2 değerleri

BC_7	nH_2	QS	QB	QCa	QHx	QH_2
CLICH	1	-1,519	-0,588	1,475	-0,987	0,048
	2	-1,489	-0,558	1,409	-0,944	0,081
	3	-1,479	-0,565	1,349	-0,919	0,130
	4	-1,475	-0,515	1,276	-0,892	0,198
	5	-1,471	-0,551	1,223	-0,888	0,249
	6	-1,444	-0,530	1,207	-0,842	0,238
	7	-1,474	-0,532	1,218	-0,879	0,258
	8	-1,467	-0,537	1,212	-0,854	0,256
	9	-1,465	-0,568	1,223	-0,868	0,241
	10	-1,468	-0,560	1,203	-0,845	0,262
	11	-1,467	-0,564	1,202	-0,836	0,262
	12	-1,459	-0,570	1,177	-0,826	0,286
	13	-1,462	-0,558	1,207	-0,835	0,254
	14	-1,469	-0,547	1,132	-0,816	0,335
RICH	8	-1,471	-0,513	1,267	-0,880	0,204
	10	-1,445	-0,556	1,221	-0,849	0,226
	12	-1,455	-0,566	1,215	-0,858	0,241
	14	-1,458	-0,552	1,212	-0,855	0,249

Çizelge 4.5. Çift taraflı Ca ek-atomlu BC_7 sisteminde Mulliken yük analizleri: QS, QB, QCa, QHx ve QH_2 değerleri

BC_7	nH_2	QS	QB	QCa1	QCa2	QHx	QH_2
CLICH	1	-3,043	-1,234	1,472	1,481	-2,104	0,093
	2	-3,122	-1,224	1,466	1,472	-2,09	0,182
	3	-3,121	-1,207	1,419	1,421	-2,067	0,286
	4	-3,129	-1,100	1,354	1,355	-1,997	0,419
	5	-3,094	-1,199	1,287	1,302	-1,962	0,507
	6	-3,093	-1,187	1,295	1,288	-1,943	0,510
	7	-3,141	-1,222	1,319	1,305	-2,013	0,517
	8	-3,130	-1,127	1,291	1,303	-1,961	0,535
	9	-3,117	-1,138	1,287	1,360	-1,926	0,467
	10	-3,116	-1,142	1,288	1,288	-1,899	0,545
	11	-3,117	-1,144	1,280	1,285	-1,869	0,553
	12	-3,159	-1,225	1,306	1,286	-1,977	0,564
	13	-3,170	-1,201	1,298	1,302	-1,942	0,570
	14	-3,139	-1,161	1,220	1,311	-1,903	0,606
RICH	8	-3,088	-1,190	1,242	1,238	-1,876	0,608
	10	-3,083	-1,200	1,303	1,299	-1,906	0,484
	12	-3,127	-1,261	1,307	1,306	-1,980	0,514
	14	-3,120	-1,158	1,298	1,293	-1,916	0,532

Çizelge 4.4 ve Çizelge 4.5 incelendiğinde, QS, QHx ve QB değerlerinin çift taraflı durumda daha negatif olduğu görüldü. BC_3 yapısına göre tabakanın daha negatif olduğunu söyleyebiliriz. Çift taraflı depolama durumunda Ca atomunun ve hidrojen moleküllerinin yüklerinin tek taraflı duruma göre daha pozitif olduğu görüldü. Tek taraflı durumda hidrojen moleküllerinin toplam yükü 0,048e-0,286e aralığında değişirken, çift taraflı durumda 0,093e-0,608e aralığında değiştiği görüldü. Tabakanın toplam yükü tek taraflı durumda (-1,519e)-(-1,44e) aralığında iken, çift taraflı durumda (-3,170e)-(-3,043e) aralığında olup tek taraflı durumdaki yüklerin neredeyse iki katıdır. BN sisteminin tek ve çift taraflı depolama durumlarının Mulliken yük analizleri sırasıyla Çizelge 4.6 ve Çizelge 4.7'de sunuldu. Çizelge 4.6 ve Çizelge 4.7 incelendiğinde, tek taraflı durumda tabaka hem pozitif hem de negatif yüklenebiliyorken, çift taraflı durumda tabakanın tamamen negatif yüklendiği görüldü. Bor atomlarının toplam yükü tek taraflı durumda negatifken, çift taraflı durumda pozitif olduğu ve bu yük değerlerinin yaklaşık olarak 8 katı büyüklüğünde

olduğu gözlendi. Çift taraflı durumda Ca atomlarının toplam yüklerinin tek taraflı duruma göre genel olarak daha pozitif olduğu görüldü. Hidrojen moleküllerinin toplam yüklerinin çift taraflı durumda tek taraflı duruma göre daha negatif olduğu gözlendi.

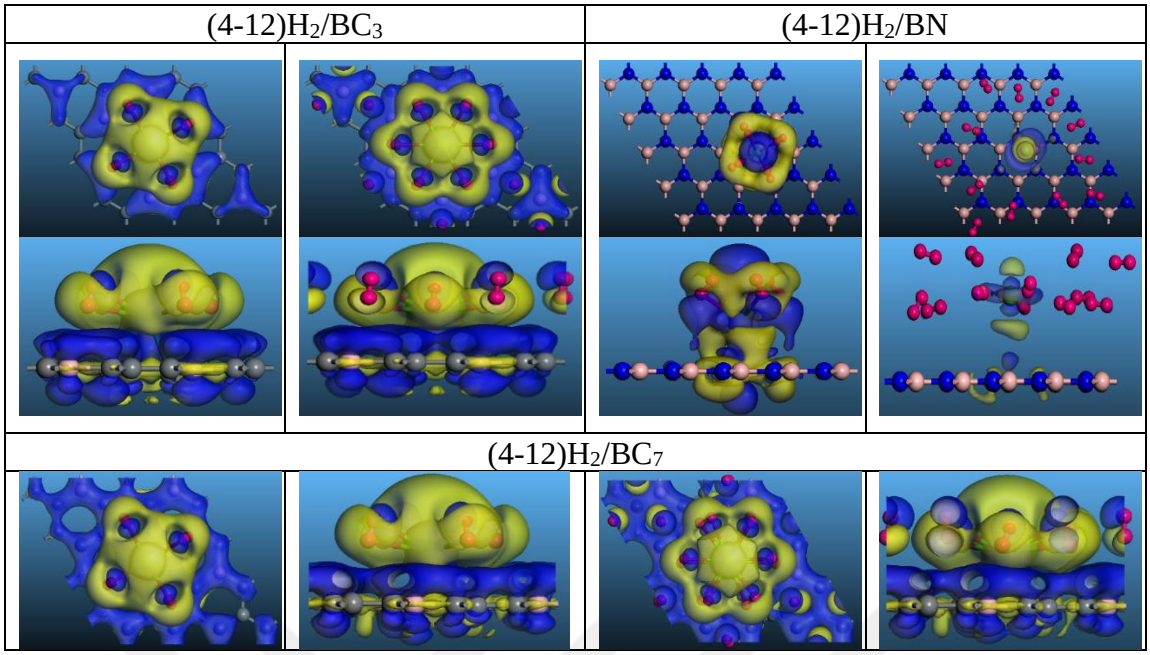
Çizelge 4.6. Tek taraflı Ca ek-atomlu BN sisteminde Mulliken yük analizleri: QS, QB, QCa, QHx ve QH_2 değerleri

BN	nH_2	QS	QB	QCa	QHx	QH_2
CLICH	1	-0,024	7,921	0,050	-0,032	-0,029
	2	-0,020	7,929	0,072	-0,014	-0,050
	3	-0,020	7,928	0,092	-0,044	-0,073
	4	-0,159	8,019	0,630	-0,265	-0,474
	5	-0,158	8,053	0,626	-0,282	-0,468
	6	0,011	8,092	0,098	-0,114	-0,108
	7	-0,005	8,019	0,160	-0,095	-0,157
	8	-0,005	8,123	0,116	-0,091	-0,110
	9	0,004	8,116	0,110	-0,121	-0,109
	10	0,009	8,108	0,163	-0,133	-0,169
	11	0,009	8,157	0,151	-0,120	-0,159
	12	0,009	8,134	0,156	-0,102	-0,162
	13	-0,001	8,136	0,169	-0,107	-0,168
	14	-0,002	8,198	0,206	-0,094	-0,204
RICH	8	-0,003	8,036	0,160	-0,093	-0,151
	10	-0,201	8,022	0,761	-0,295	-0,557
	12	-0,015	8,062	0,185	-0,086	-0,172
	14	-0,008	8,135	0,197	-0,112	-0,191

Çizelge 4.7. Çift taraflı Ca ek-atomlu BN sisteminde Mulliken yük analizleri: QS, QB, QCa, QHx ve QH_2 değerleri

BN	nH_2	QS	QB	QCa1	QCa2	QHx	QH_2
CLICH	1	-0,051	7,855	0,048	0,055	-0,047	-0,054
	2	-0,457	7,787	0,319	0,274	-0,590	-0,134
	3	-0,309	8,037	0,640	0,999	-0,622	-1,328
	4	-0,519	7,912	0,672	0,693	-0,629	-0,848
	5	-0,212	8,169	0,084	0,733	-0,244	-0,603
	6	-0,705	7,877	0,765	0,759	-0,726	-0,821
	7	-0,018	8,131	0,126	0,147	-0,151	-0,252
	8	-0,028	8,199	0,116	0,154	-0,181	-0,244
	9	-0,024	8,215	0,138	0,171	-0,183	-0,285
	10	-0,034	8,281	0,111	0,157	-0,164	-0,234
	11	-0,030	8,291	0,161	0,153	-0,168	-0,286
	12	-0,033	8,248	0,179	0,166	-0,150	-0,317
	13	-0,026	8,359	0,190	0,178	-0,126	-0,342
	14	-1,101	8,511	1,049	1,075	-1,144	-1,023
RICH	8	-0,032	8,001	0,171	0,176	-0,159	-0,315
	10	-0,508	7,989	0,349	0,715	-0,624	-0,556
	12	-0,226	8,288	0,692	0,866	-0,309	-1,328
	14	-0,033	8,214	0,211	0,240	-0,180	-0,418

Sistemlerin bağlanma karakterlerini daha iyi analiz edebilmek için elektron yoğunluğu farkları (EDIFF) (3.7) eşitliği yardımı ile hesaplandı ve sonuçlar Şekil 4.9'da sunuldu. Burada, sarı bölgeler elektron eksikliğini (pozitif yük yoğunluğu) ve mavi bölgeler elektron fazlalığını (negatif yük yoğunluğu) temsil etmektedir. Şekil 4.9 incelendiğinde; elektron eksikliği olan yani pozitif bölge (sarı renkli) ve elektron fazlalığı olan yani negatif (mavi renkli) olan bölge sayesinde H_2 molekülleri, tabaka ve Ca ek-atomu arasındaki iyonik etkileşimler ve yük transferleri Şekil 4.9'da açıkça görülmektedir. Bu renkli bölgelerden de anlaşılacağı üzere, Ca ek-atomunun elektron verici, tabakanın ise elektron alıcı bir davranış sergilediğini söyleyebiliriz. Bununla birlikte, H_2 molekülleri dikkatlice incelendiğinde moleküllerin bir tarafının sarı (pozitif) diğer tarafının mavi (negatif) renkte olduğu görülmektedir. Buradan hareketle, H_2 moleküllerinin polarize [111] olduğunu söyleyebiliriz. BC_3 sisteminde, $4H_2$ tutunmuş durumda hidrojen moleküllerinin tamamı Ca atomu tarafından tutulurken, $12H_2$ tutunmuş durumda ise $6H_2$ molekülünün ek-atoma tutunduğu geriye kalan moleküllerin ise tabakaya tutunduğu görüldü. BC_7'deki hidrojen moleküllerinin de BC_3 sistemininkine benzer bir davranış sergilediği gözlendi. Fakat tabaka yük yoğunlukları karşılaştırıldığında BC_7 sisteminin yük yoğunluğunun BC_3 sistemine oranla daha geniş bir alana yayıldığını söyleyebiliriz. Bu da BC_7 sisteminde tabakaya doğru güçlü bir yük akışının olduğunun bir göstergesidir. BN sisteminde ise durum biraz değişiktir. $4H_2$ tutunmuş sistemde hidrojen moleküllerinin tamamı ek-atoma tutunurken, $12H_2$'li sistemde hidrojenlerin tamamının tabaka üzerinde geniş bir dairesel çerçevede polarize olarak dağıldığı gözlendi. Burada, H_2 molekülleri arasındaki itme ve H_2 ile tabaka arasındaki çekme kuvvetinin artması nedeniyle bu hidrojen moleküllerinin tabakaya tutunduğunu söyleyebiliriz. Daha sonra, bu moleküller ve tabaka arasında bir yük transferi meydana gelir. Yani H_2 molekülleri ve tabaka arasında iyonik bir etkileşim vardır. Hidrojen moleküllerinin sonundaki mavi ve sarı bölgeler bu etkileşimi desteklemektedir. Ayrıca, tabakadaki yük yoğunluğunun sadece ek-atom civarında çok küçük bir alanda olduğu görüldü. Bu da hidrojen moleküllerinin ek-atoma zayıf bağlanmasıyla açıklanabilir. Bu düşünceyi, yukarıda verilen, BN sistemlerinin düşük tutunma enerjisi değerleri destekler.



Şekil 4.9. ($4H_2$ ve $12H_2$)/Ca/(BC_3, BC_7 ve BN) sistemlerinin elektron yoğunluğu farklarının üstten ve yandan görünümleri

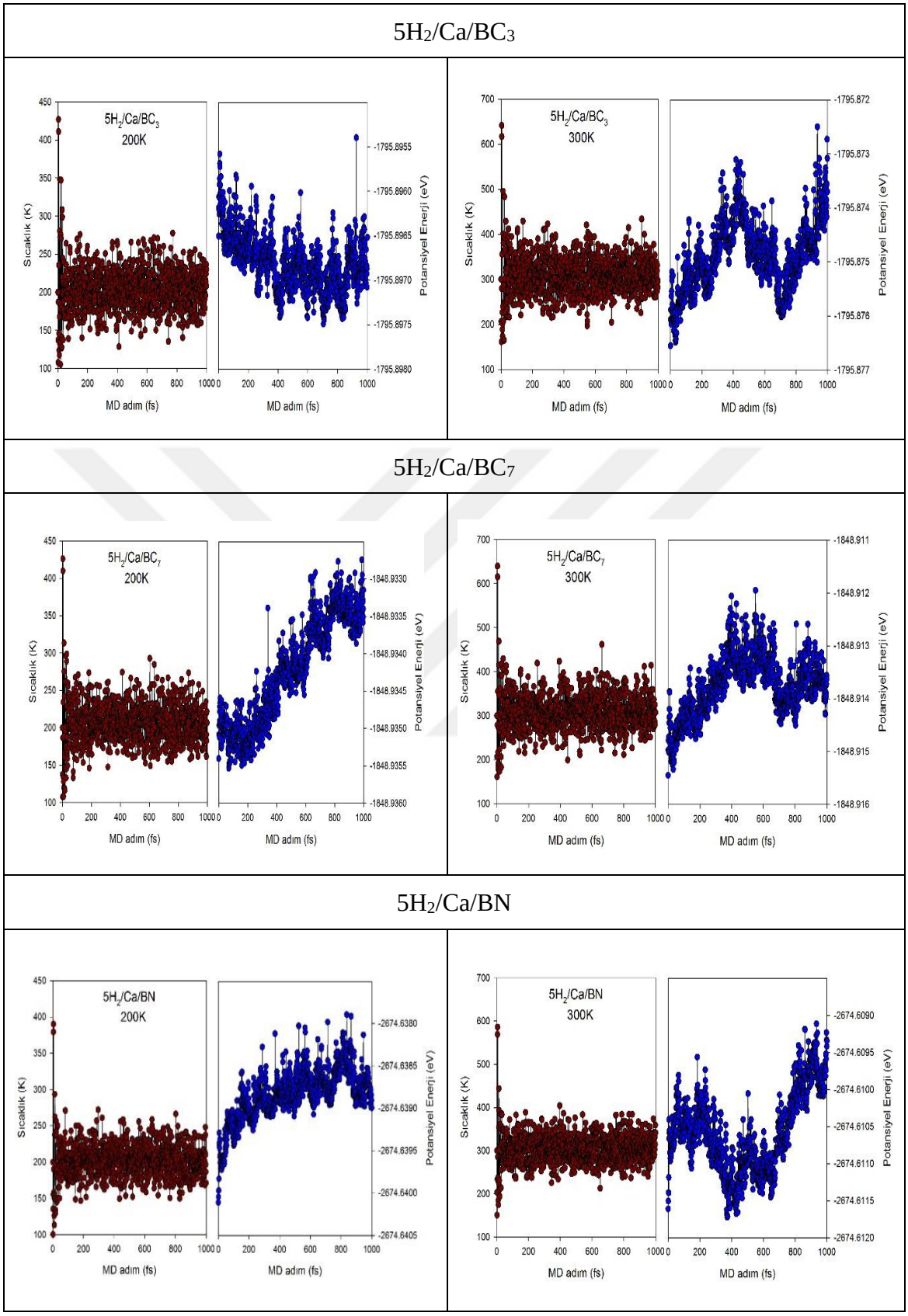
Sistemlerin termodinamik özelliklerini ve H_2 moleküllerinin salınım süreçlerini incelemek amacıyla diğer sistemlerde olduğu gibi, bozunma sıcaklıkları hesaplandı ve sonuçlar Çizelge 4.8'de sunuldu.

Çizelge 4.8. CLICH ve RICH algoritmalarıyla tasarlanmış tek ve çift taraflı olarak nH_2 (n=1-14) tutunmuş BC_3, BC_7 ve BN sistemlerinin ortalama bozunma sıcaklıkları (T_D, K cinsinden)

		BC_3		BC_7		BN	
T_D (K)	n	Tek Taraflı	Çift Taraflı	Tek Taraflı	Çift Taraflı	Tek Taraflı	Çift Taraflı
CLICH	1	517	491	368	462	187	185
	2	528	498	524	473	176	138
	3	488	471	503	470	176	295
	4	481	462	505	482	200	220
	5	457	439	477	471	203	190
	6	387	365	447	437	235	218
	7	381	379	411	407	200	221
	8	369	368	394	393	230	228
	9	364	349	366	368	226	221
	10	344	334	362	358	213	222
	11	300	324	342	346	217	220
	12	302	302	308	325	205	214
	13	304	296	320	321	206	215
	14	302	281	317	315	203	410
RICH	8	330	329	342	379	203	196
	10	314	304	327	323	174	210
	12	288	305	299	301	193	182
	14	286	291	292	300	204	200

Çizelge 4.8 incelendiğinde, tek (çift) taraflı durumların bozunma sıcaklıklarının BC_3 için 286K-528K (281K-498K), BC_7 için 292K-524K (300K-482K) ve BN için 176K-235K (138K-410K) arasında değiştiği görüldü. BN sistemlerinin sıcaklıklarının diğer sistemlere oranla daha düşük olduğu gözlendi. Bu da hidrojen moleküllerinin Ca metaline zayıf bağlanmasının bir sonucudur. Zayıf bağlanan hidrojen moleküllerini koparmak için çok büyük bir enerjinin gerekli olmadığını gösterir. Bu durum sistemlerin yukarıda bahsedilen tutunma enerjileri ile desteklenebilir.

Bununla birlikte, sistemlerin termodinamik kararlılığını ve H_2 salınımını kontrol etmek ve sistemlerdeki bor katkısının bozunma süreci üzerindeki etkisini araştırmak amacıyla $5H_2$ tutunmuş sistemler için 200K ve 300K sıcaklıklarda moleküler dinamik (MD) simülasyonları yapıldı. Sistemlerin toplam enerji ve sıcaklık değişimleri simülasyon süresinin bir fonksiyonu olarak Şekil 4.10'da sunuldu. Moleküler dinamik simülasyonunun 1000. adımı sırasında, 200K ve 300K sıcaklıklarda Ca ek-atomu ve H_2 molekülleri arasındaki uzaklıkların BN için 200K'de 2,13-2,64Å, 300K'de ise 2,07-2,53Å aralığında olduğu görüldü. Bu değerler daha önceki bölümlerde bahsedilen etkileşimin göz ardı edilebildiği uzaklıktan (3Å) küçüktür. Bu yüzden bu hidrojen molekülleri bu sıcaklıklarda Ca metaline bğlanmaya devam etmektedir. Yani, H_2 molekülleri düşük sıcaklıkta Ca ek-atomları üzerinde kararlı bir şekilde tutunur.



Şekil 4.10. $5H_2/Ca/(BC_3, BC_7$ ve BN) sistemlerinin 200K ve 300K için moleküler dinamik hesaplamaları

Moleküler dinamik hesaplarının 1000. adımı sırasında, Ca ek-atomu ve H_2 molekülleri arasındaki uzaklıkların BC_3 için 200K'de 2,58Å-4,56Å, 300K'de ise 2,60Å-8,38Å aralığında olduğu görüldü. Burada, 200K'de 1 tane H_2 molekülü (4,56Å) ve 300K'de 3 tane H_2 molekülü (4,19Å; 5,21Å ve 8,38Å) olmak üzere toplam 4 tane hidrojen molekülünün Ca metalinden koparak uzaklaştığı görüldü. BC_7 için ise bu uzaklıkların, 1000. adımda, 200K'de 2,57Å-3,00Å , 300K'de 2,60Å-4,62Å aralığında olduğu görüldü. Burada, 200K'de Ca metalinden kopan hidrojen molekülü yokken 300K'de 1 tane H_2 molekülünün (4,62Å) metalden koptuğu görüldü.

Şekil 4.10'daki grafikler incelendiğinde, BN sisteminde hafif dalgalanmalar olsa da genel olarak bu sistemlerin yapısal olarak bir bozulmaya uğramadığı görülmektedir. Bu durum, Ca ek-atomunun sistemlerinde kararlı bir şekilde tutunduğunu doğrular niteliktedir.

Grafen, bor katkılı grafen ve grafen tabanlı bor katkılı BC_3, BC_7 ve BN sistemlerinde hidrojen depolama özellikleri incelendikten sonra çalışmanın bundan sonraki bölümünde B(666) borofen tabakasına hidrojen depolama kapasitesi irdelenecektir.

5. B(666) BOROFEN TABAKASINA HİDROJEN DEPOLAMA ÖZELLİKLERİ

Çalışmanın bu bölümünde, tüm düzlemsel bor tabakaları içerisinde enerjetik olarak en kararlı yapı olduğu daha önceki çalışmalarda rapor edilen B(666) (η=1/8) borofen tabakasına [62] öncelikle Li, Mg ve Li+Mg hibrit atomları eklenerek oluşturulan yapılar optimize edildi. Oluşturulan bu yeni sistemlerin yapısal, elektronik ve mekanik özellikleri ile kararlılık karakteristikleri yoğunluk fonksiyonel teorisi kullanılarak CASTEP programı ile hesaplandı. Optimizasyon hesaplamaları sonucunda katkılanan ek atomların hem tabaka içinde hem de tabaka dışında kalabildiklerini gözlendi. Bu yüzden sistemleri, ek atomların tabaka içine ve dışına yerleşme durumlarına göre, tabaka içinde (B(666)-I) ve tabaka dışında (B(666)-D) olmak üzere iki grupta inceledik. Çalışmanın bundan sonraki kısmında yapılar bu isimlendirilmeyle tanımlanacaktır.

Hidrojen depolamak için daha uygun ve daha geniş bir ortam yaratmak amacıyla (2x1x1) genişliğinde yüzey alanı kullanıldı. Sisteme eklenen Li, Mg ve Li+Mg ek atomları arasında oluşabilecek kümeleşme etkisini de göz önüne alarak (2x1x1) yüzeye eklenebilen 6 ek atomun birbirlerinden uzak olan 3 tanesi üzerine hidrojen depolama işlemi yapılmıştır. Li, Mg, Li+Mg katkılı sistemlere depolanan 1'den 14'e kadar H_2 molekülü CLICH yöntemi kullanılarak ve ayrıca 8, 10, 12 ve 14 tane H_2 molekülü için ise RICH algoritması ile tasarlanarak tüm yapılar optimize edildi ve bu sistemlerin hidrojen depolama kapasiteleri araştırıldı.

Bununla birlikte, bor katkılı sistemler ile bor tabakalarının sonuçlarının karşılaştırılabilmesi ve çalışmanın geniş yelpazede incelenmesi açısından borofen tabakaya Ca metali ilave edilerek DMol^3 programı ile yapı optimize edildi. Sistemin yapısal ve elektronik özellikleri incelendikten sonra, Ca ek-atomlu tabakaya, tezin diğer kısımlarında olduğu gibi 1'den 14'e kadar H_2 molekülü CLICH ve 8, 10, 12 ve 14H_2 molekülü RICH algoritmaları yardımı ile tasarlandı, optimize edildi ve sistemlerin hidrojen depolama kapasiteleri araştırıldı.

5.1. Borofen (B(666)) Tabakası

Elektron eksikliği doğası [272-274] nedeniyle bor, bileşiklerinde ve farklı saf bor yapılarında iyonik, kovalent ve metalik olmak üzere çok çeşitli bağlanma karakterine sahiptir [275-277]. Farklı moleküler ve kristal yapılarda değişik davranışlar gösteren bor, endüstride birçok uygulama alanında kullanılmaktadır [278-284]. Bu sıra dışı özelliklerinden dolayı iki boyutlu bor tabakaları ve bor tabakaları içeren bileşikleri son yıllarda diğer iki boyutlu tabakalara nazaran daha çok ilgi çekmeye başlamıştır [60,62,105,237,285-293]. Bu çalışmada, iki boyutlu kusurlu yapılardan biri olan B(666) borofen [62] yapısına metal katkılama ve hidrojen depolama çalışmaları yapıldı.

5.1.1. Hesaplama yöntemi

Bu kısımdaki Li, Mg ve Li+Mg ek-atomlu B(666) borofen tabakaların yapısal ve elektronik özellikleri yoğunluk fonksiyonel teorisi kapsamında, ilk prensiplerle GGA-PBE fonksiyonelleri kullanılarak CASTEP programı ile hesaplandı. İyon-elektron etkileşimleri için ultrasoft pseudo-potansiyelleri kullanıldı. Optimizasyon süresince atomik koordinatlar ve yapıların a ve b örgü parametreleri serbest bırakılıp c parametresi sabit (c=30Å) tutuldu. Optimizasyon sırasında enerji, kuvvet ve atomik yer değiştirme yakınsama kriterleri sırasıyla; $1x10^{-5}$eV/atom, $3x10^{-2}$eV/Å, $1x10^{-3}$Å seçildi. k-nokta değerleri 0,03 olarak alındı. Kesilim enerjisi 400eV kullanıldı.

Ca ek-atomlu sistemlerin yapısal, elektronik ve hidrojen depolama özelliklerini ve Li, Mg, Li+Mg katkılı sistemlerin hidrojen depolama özelliklerini hesaplamak için kısım 3.1'deki hesaplama parametreleri kullanıldı. Ayrıca, CASTEP paket programı ile Li, Mg, Li+Mg katkılı sistemlerin yapısal ve elektronik özellikleri hesaplandı. Bu iki programda aynı fonksiyoneller ve hesaplama parametreleri kullanıldığında da DMol^3 [198-199,294] programının özellikle hidrojen depolama simülasyonlarında daha hızlı yakınsadığı test edilmiştir.

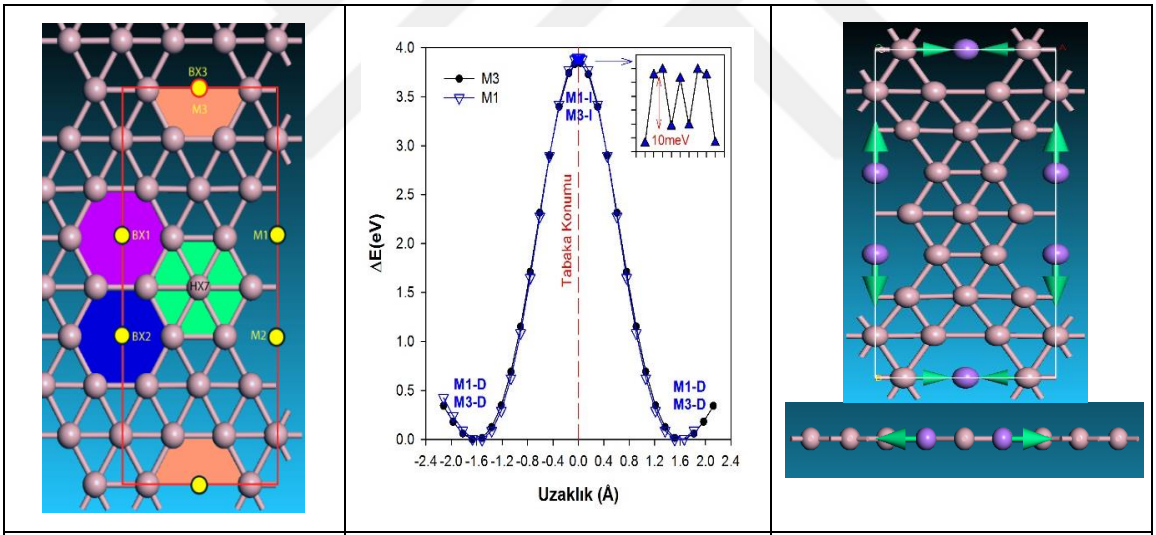
5.1.2. Li, Mg ve Li+Mg ek-atomlu borofen B(666) tabakası

Bu kısımda, B(666) kararlı borofen tabakasının eklenen Li, Mg ve Li+Mg ek-atomları ile etkileşme ve onları tutabilme özellikleri araştırıldı. Bu bağlamda oluşan yeni geometriler

optimize edilerek yapısal ve elektronik özellikleri hesaplandı. Sonuçlar çizelgeler ve grafikler şeklinde aşağıda sunuldu. B(666) yapısına Li ek-atomlu sistemler tabaka içinde ve tabaka dışında sırasıyla Li/B(666)-I ve Li/B(666)-D olarak indislenmiştir. Benzer şekilde Mg katkılı B(666) sistemleri de tabaka içinde ve tabaka dışında Mg/B(666)-I ve Mg/B(666)-D olarak adlandırılmıştır.

Yapısal, elektronik ve mekanik özellikler

Öncelikle Li veya Mg ek-atomlarının tabakada en kararlı (en yüksek bağlanma enerjili) konumunu bulmak için tek bir Li ve Mg atomu farklı konumlara konarak optimize edildi. Yapılan optimizasyonlar sonucunda Li ve Mg ek atomların altıgen boşlukların merkezini tercih ettiği gözlendi. Bu yüzden, çalışmamızda Li ve Mg atomlarının başlangıç konumları için altıgen boşlukların merkezleri olan M_1, M_2 ve M_3 seçildi (Şekil 5.1).



Şekil 5.1. (a) B (666) yapısının birim hücresi, M_1, M_2, M_3, HX_7, BX_1, BX_2 ve BX_3 konumları (b) M1-I ve M1-D konumlarına Li depolanma enerji eğrisi (c) Li atomlarının tabaka içerisinde kalmasını sağlayan iç kuvvetler

Daha sonra, Li ve Mg atomlarını tek ve çift taraflı olarak, iki farklı depolama pozisyonuyla yani, katkılanan atomların tabaka içinde (B(666)-I) veya tabaka dışında (B(666)-D) olacak şekilde, 3 farklı boşluğa (M_1, M_2, M_3) tutunması sağlandı (Şekil 5.1). Ek atom katkılanan sistemler optimize edildi. 21 bor atomu içeren, ortorombik Pmmm simetrisindeki B(666) yapısının birim hücresi kırmızı çerçeve ile Şekil 5.1-a'da gösterildi. Burada; ek atomların

atomik konumları (M_1, M_2, M_3), tabakanın ortasındaki 7 atomlu dolu altıgen HX_7 olarak indislendi. Diğer boş altıgenler de sırasıyla: BX_1, BX_2 ve BX_3 olarak tanımlandı. Bunlar sırasıyla M_1, M_2 ve M_3'ü çevreleyen altıgen birimleri ifade etmektedir. Ayrıca, kararlı B(666) tabakasında bor atomlarının Wyckoff pozisyonları: 1h (1/2; 1/2; 1/2), 2j (0,1687; 0,000; 1/2), 2l (0,1625; 1/2; 1/2), 2n (0,000; 0,1250; 1/2), 2p (1/2; 0,2521; 1/2), 4z-I (0,3297; 0,3751; 1/2), 4z-II (0,1656; 0,2505; 1/2), 4z-III (0,3343; 0,1244; 1/2) 'dır.

Bununla birlikte, ek-atomların tabakaya olan uzaklıklarının bir fonksiyonu olarak, M_1-I ve M_1-D konumlarına Li depolanma enerji eğrisi Şekil 5.1-b'de ve Li atomlarının tabaka içerisinde kalmasını sağlayan iç kuvvetler Şekil 5.1-c'de sunuldu. Şekil 5.1'den görüldüğü üzere B(666) tabakasının optimizasyon sonunda herhangi bir bükülme ve dalgalanma olmaksızın düzlemsel kalabildiği gözlendi.

Daha önceden en kararlı tabakalı yapı olarak rapor edilen B(666) yapısının diğer bor yapılarla karşılaştırılması bir ön çalışma olarak yapıldı. Bu çalışmalarda, iki boyutlu ve üç boyutlu bazı bor yapılarının kohesif enerjileri (E_{koh}) ,

$$E_{koh} = (E_B^{izo} - E_{Tabaka})/n \tag{5.1}$$

eşitliği yardımıyla hesaplandı. Burada; (E_B^{izo}): izole bor atomunun enerjisini, (E_{Tabaka}): tabakanın toplam enerjisini, n: yapıdaki bor atomu sayısını ifade eder.

Hesaplama sonuçları mevcut literatürle karşılaştırıldığında, saf bor tabakasının (B(666)) (6,34eV/atom) [62], bilinen bor fazları/tabakaları içerisinde en yüksek kohesif enerjiye sahip olması nedeniyle, bulk α-bor fazından (6,73eV/atom (6,68eV [295] ve 6,81eV [296]), 0,39eV daha düşük enerjili, sonra en kararlı bor tabakası olduğu rapor edildi. Bu arada mümkün kararlı bor tabakalarının kohesif enerjileri hesaplandı ve sonuçlar karşılaştırıldı. Hesaplanan kohesif enerjiler; α-tabakası için 6,28eV (6,34eV [295], 5,76eV [282], 6,338eV [296]), α1-tabakası için 6,33eV/atom (5,73eV [282]), β_1 için 6,32eV/atom (5,75eV [282]) ve B_8 için 6.31eV/atom (5,90eV [297]) olarak bulundu. Ayrıca, sentezlenen borofen (6,24eV [298]) ve deneysel bor tabakaları (6,28eV [60]) bile B(666) tabasında daha düşük kohesif enerjiye sahiptir. Saf borofen tabakada B-B bağ uzunluklarının 1,64Å-1,72Å (1,66Å-1,76Å [62]) aralığında değiştiği gözlendi ve ortalama bağ uzunluğu

1,69Å (1,71Å [62]) olarak bulundu. Dolayısıyla, sonuçlarımızın daha önce yapılan çalışmalarla [60] uyum içerisinde olduğu görüldü.

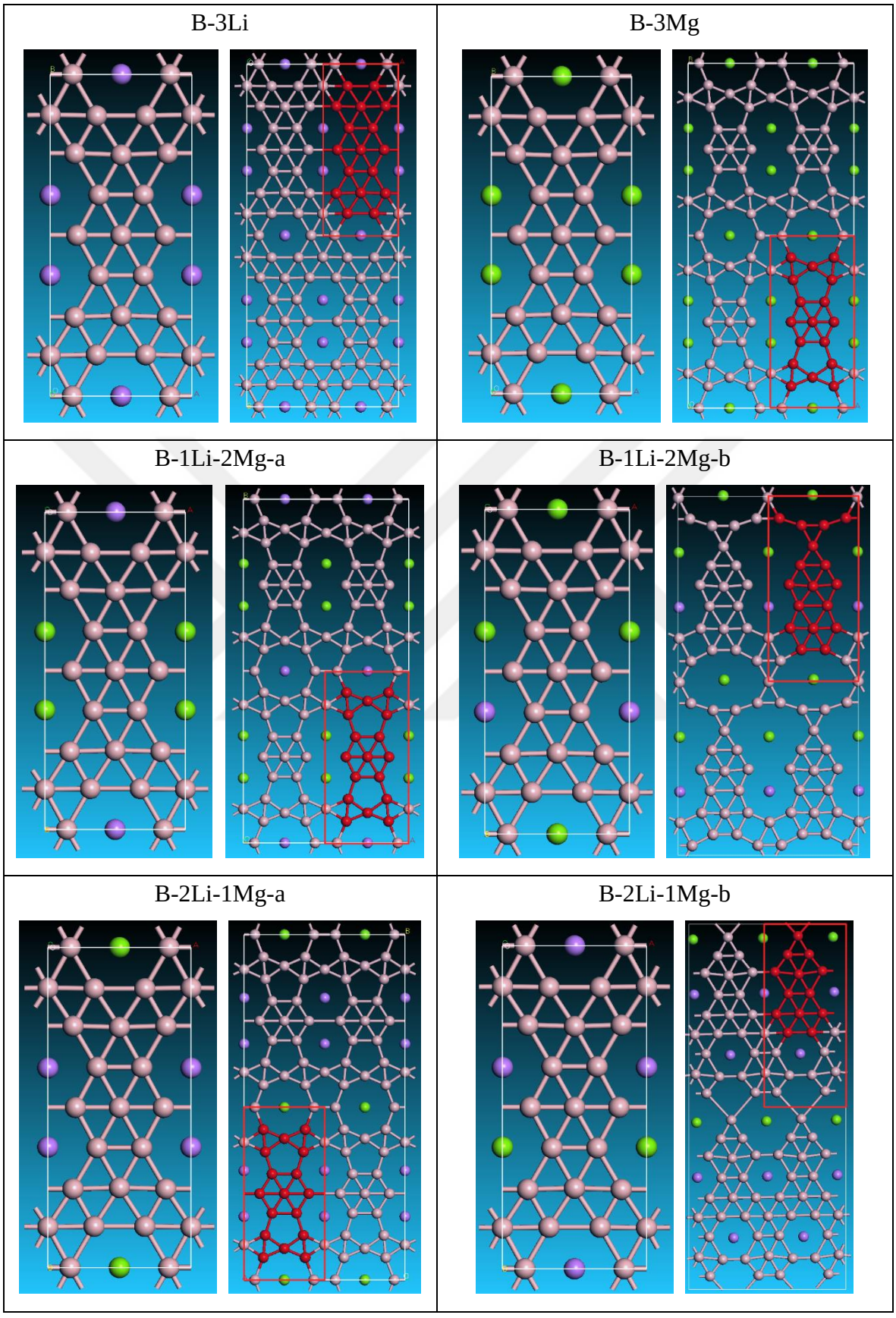
B(666) tabakasının gözenekli yapısı, üçgen ve altıgen motiflerden [60,299] oluşan örüntüsü nedeniyle, farklı kimyasal çevreler oluşturup [60] negatif yüklü alanlar yaratarak pozitif yüklü Li ve Mg atomunun depolanması için uygun bir ortam sağlayabilir (bknz Mulliken yük analiz tartışmaları). Ayrıca, sahip olduğu değişik tabaka şekillenimleri nedeniyle farklı depolama konumlarına (içinde: M_1-I, M_2-I ve M_3-I bakınız Şekil 5.1) ek-atomlar yerleşebilmektedir. Bu bağlamda, daha az ek atom içeren daha hafif katmanlar oluşturulabilir. Yapılan optimizasyonlar sonucunda, ilginç olarak, Li ve Mg atomlarının hem tabaka içerisinde (B(666)-I) hem de tabaka dışında (B(666)-D) kalabildikleri gözlendi. B(666)-I yapıları, daha az ek atom içermesi bakımından literatüre daha hafif, farklı depolama alanları sunar. B(666)-D yapılarında ek atomların tabakadan yaklaşık olarak 1,6Å uzaklıkta konumlanabildiği görüldü.

Şekil 5.1 (b)'de B(666)-I ve B(666)-D yapıları için altıgen boşluk konumları sırasıyla, (M_1-I, M_2-I ve M_3-I) ve (M_1-D, M_2-D ve M_3-D)olarak tanımlandı. Li veya Mg atomlarının tabaka içine veya tabaka dışına eklenmesiyle elde edilecek yeni sistemlerin kararlılıklarını tartışmak için, ek atomların değişik konumlarda olduğu sistemlerde, tabaka içinden başlayarak 2Å yüksekliğe kadar adım adım enerjileri hesaplandı. Bu sonuçlar, Li ek-atomlarının tabakaya olan uzaklığının bir fonksiyonu olarak Şekil 5.1 (b)'de sunuldu. Bu grafikten, M_1-D ve M_3-D konumlarında enerjinin minimum olduğu yani en kararlı konumların bu konumlar olduğu, M_1-I ve M_3-I konumlarında ise yaklaşık 10meV değerinde çok küçük bir enerji vadisi olduğu gözlendi.

Ayrıca, Li ek-atomlu dışında yapıları (Li/B(666)-D), Li ek-atomlu içinde yapılarındakinden (Li/B(666)-I) daha düşük enerjiye sahip olması açısından, B(666)-D yapılarının konumlarının B(666)-I yapılarına göre daha kararlı olduğu gözlendi. Ayrıca, optimizasyon sırasında, sisteme herhangi bir simetri kısıtlaması yapıldığında, sistemin, denge durumuna her zaman ulaşamayabileceğini de göz önünde bulundurmak gerekir. Özellikle B(666)-I yapılarına uygulanan simetri kısıtlamasının M_1-I ve M_3-I konumlarında bir enerji engeli yaratmış olabilir ve tabaka içerisine yerleştirilen ek atomlar bu enerji engelini aşamıyor ve bu yüzden tabaka içerisinde kalıyor olabilirler. Bu şüpheyi ortadan kaldırmak için Li/B(666)-I sistemin simetrisi bozularak (P1 simetrisine dönüştürülerek)

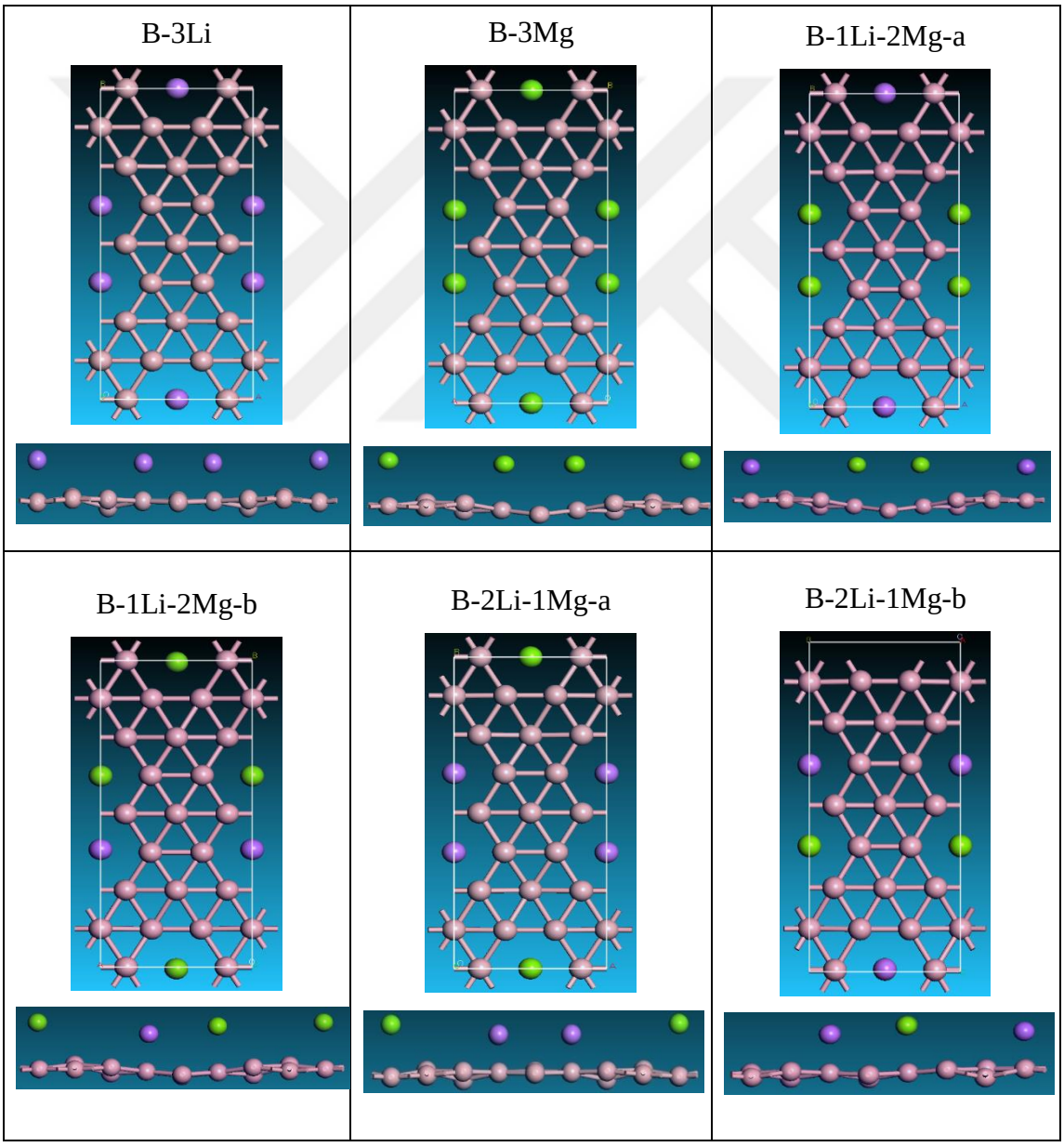
tabaka tekrar optimize edildi. Optimizasyon sonrasında Li atomlarının yine tabaka içerisinde kaldığı görüldü. Ayrıca, sistemin kararlılığını detaylı araştırma için Li/B(666)-I için moleküler dinamik hesaplamaları yapıldı. Bunun sonucunda Li atomlarının 15fs (veya 15 adım) boyunca tabaka içerisinde kalabildiği gözlendi. Böylece, M_1-I ve M_3-I konumları civarında küçük bir enerji engelinin var olduğunu fakat bu engelin bir simetri kısıtlamasından kaynaklanmadığını söyleyebiliriz. Bu engelin, sistem için karakteristik olarak yerel bir minimum noktası olduğu söylenebilir. Daha detaylı araştırma için Li atomlarının M_1-I, M_2-I ve M_3-I konumları için kuvvet analizleri yapıldı ve bu kuvvetler Şekil 5.1 (c)'de sunuldu. Her bir atom için kuvvetlerin yakınsadığı ve bu kuvvetlerin çok küçük olduğu görüldü. Aynı zamanda M_1-I ve M_2-I konumlarındaki ek atomlar arasındaki iç kuvvetlerin aynı büyüklükte fakat zıt yönlerde olduğu gözlendi.

Ayrıca, M_3-I'da yer alan Li atomunun çevresindeki bor atomları nedeniyle eşit büyüklükte çekici kuvvetlere sahip olduğu görüldü. Diğer ek atom katkılı B(666)-I sistemleri için de bu kuvvetlerin analizi yapıldı. Analizler sonucunda, atomlar arasındaki tüm iç kuvvetlerin düzlemde kaldığı görüldü. Bununla birlikte, tabakaların kararlılığı, düzlemsel σ bağlarının tam doluluğu ve düzlem-dışı π durumlarının kısmen dolu oluşu ile yakından ilgilidir [300]. Bu bağlamda, σ bağları π bağlarından daha güçlü olduğundan yapıların daha kararlı oluşu [301], düzlemsel durumun tam doluluğu ile tanımlanabilir. Bu doluluk ve bağlanma mekanizması, tabakaların iki boyutlu (2D) düzlemsel kuvvet doğası ile desteklenebilir. Başka bir deyişle, iki boyutlu yapıların kararlı bir şekilde dengede kalabilmeleri bu düzlemsel iç kuvvetler tarafından sağlanır. Bu nedenle, atomik kuvvetlerin (2D) iki boyutlu düzlemsel karakteristiklerinden dolayı, tabaka içine yerleştirilmiş ek atomların bu kuvvetler tarafından bor düzleminden dışarı hareket edememesi ve geometrik olarak bor tabakasına hapsolmaları ya da tabakaya sıkışmaları beklenen bir durumdur. Sonuç olarak, B(666)-I yapıları, geometri ve atomik etkileşimler arasındaki mükemmel iki boyutlu uyumun bir sonucu olarak oluşmuştur.

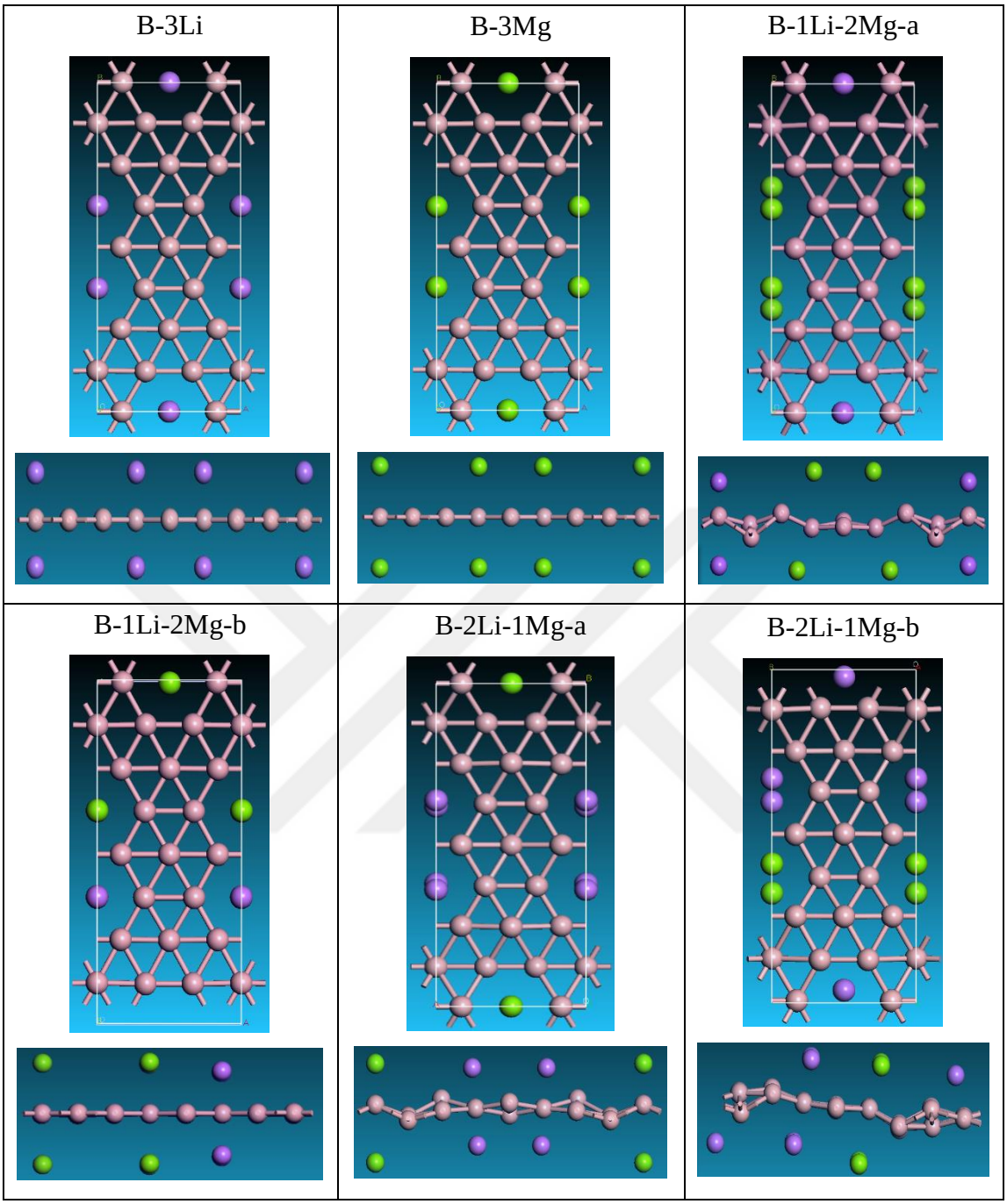


Şekil 5.2. Li ve Mg katkılı içinde B(666) sistemlerinin başlangıç (solda) ve (2x2) optimize (sağda) geometrileri.

Yukarıdaki kararlı konum analizlerinden sonra, Li ve Mg atomlarının alternatif depolama durumlarını araştırmak için farklı B(666)-I ve B(666)-D tüm mümkün depolama durumları oluşturuldu ve tüm oluşturulan mümkün durumlar optimize edildi. Optimizasyonlar sonucunda, 6 tane B(666)-I (Şekil 5.2), 6 tane B(666)-D (Şekil 5.3) olmak üzere toplam 12 tane yeni, kararlı depolama durumları elde edildi ve tüm yapılar optimize edildi. Şekil 5.2 ve Şekil 5.3'te pembe, mor ve yeşil toplar sırasıyla bor, lityum ve magnezyum atomlarını temsil etmektedir. Kırmızı dikdörtgen ise optimize geometrinin birim hücresini ifade etmektedir.



Şekil 5.3. B(666) tabakasının Li ve Mg katkılı tek taraflı B(666)-D durumlarının optimize geometrilerinin üstten ve yandan görünümleri.



Şekil 5.4. B(666) tabakasının Li ve Mg katkılı çift taraflı B(666)-D durumlarının optimize geometrilerinin üstten ve yandan görünümleri.

Elde edilen optimizasyon sonuçlarına göre, B(666)-I durumlarının oldukça farklı topolojik geometrilere sahip olduğu gözlendi (Şekil 5.2). M_1-I, M_2-I ve M_3-I boşluklarına 3 tane Li atomu tabaka içinde olacak şekilde yerleştirildiğinde, optimizasyon süresince geometrik yapının değişmediği ve orijinal formda (B(666) gibi) kaldığı görüldü. Fakat Mg atomları ve Li+Mg hibrit atomları aynı şekilde tabaka içerisine konulduğunda, bazı altıgenlerin beşgen, sekizgen ve ongenlere ve benzeri durumlara dönüşerek bor tabakalarının

geometrilerinin değiştiği görüldü. Bununla birlikte, M_1 ve M_2 boşluklarına yerleşen ek atomlar aynı tür ise, geometri daha az değişikliğe uğrarken, atomlar farklı tür ise geometrinin çok daha fazla değiştiği gözlendi. Ayrıca, Mg konulan boşluğun Li konulan boşluğa göre genişleyerek çapının daha büyük olduğu görüldü. Bu durumun, Mg atomunun elektro-pozitifliğinin daha yüksek olmasından kaynaklandığını söyleyebiliriz (Li için: +0,98e; Mg için: +1,31e).

Tabaka dışına ek-atom katkılandığında, tek ve çift taraflı B(666)-D yapılarının geometrik olarak bir değişime uğramadığı ve orijinal B(666) yapısına benzer geometride kaldıkları gözlendi. Ayrıca, tek taraflı B(666)-D yapılarının (Şekil 5.3) tümünün metal-metal etkileşimlerinden dolayı düzlemsel kalmadığı, yapılarda hafif bükülmeler meydana geldiği görüldü. Buna ek olarak, çift taraflı B(666)-D durumlarında (Şekil 5.4), B-3Li, B-3Mg ve 1Li-2Mg-b yapılarının düzlemsel kaldığı, Li-Mg hibrit atomlarından elde edilen 1Li-2Mg-a, 2Li-1Mg-a ve 2Li-1Mg-b yapılarında farklı oranlarda bükülmeler gözlendi. Bunlar arasından en fazla bükülmenin 2Li-1Mg-b yapısında oluştuğu görüldü (Şekil 5.4). Bununla birlikte, Mg-zengini sistemlerde düzlemselliğin daha fazla bozulduğu sonucuna varıldı. Tüm bu geometrik analizlerden, özellikle bor tabakasının geometrisi başta olmak üzere tüm içinde, tek taraflı dışında ve çift taraflı dışında depolama durumların geometrileri katkılan metal atomlarına ve katkılandıkları konumlara karşı duyarlı olduğu sonucuna varıldı.

Li ve Mg katkılı sistemlerin enerjetik kararlılıklarını ve bağlanma doğasını araştırmak için, kohesif enerji (E_{koh}), ek metal atomlarının bağlanma enerjisi (E_b) ve tutunma enerjileri (E_t);

$$E_{koh}\left(\frac{eV}{atom}\right) = \left[mE_{Li} + nE_{Mg} + 21xE_B - E_{Tabaka+Li+Mg}\right]/(21 + m + n) \quad (5.2)$$

$$E_b\left(\frac{eV}{metal}\right) = -\left[E_{Tabaka+Li+Mg} - (mE_{Li} + nE_{Mg} + E_{Tabaka})\right]/(m + n) \quad (5.3)$$

$$E_t\left(\frac{eV}{metal}\right) = -\left[E_{Tabaka+Li+Mg} - (E_{Tabaka} + E_{Metal}^{Tabaka}\right]/(m + n) \quad (5.4)$$

eşitlikleri yardımıyla hesaplandı. Burada; E_{Li}, E_B, E_{Mg} sırasıyla Li, B ve Mg atomlarının izole enerjilerini temsil etmektedir. E_{Tabaka}ve $E_{Tabaka+Li+Mg}$ sırasıyla B(666) tabakasının ve Li/Mg/Li+Mg katkılı bor tabakalarının toplam enerjilerini ifade etmektedir. E_{Metal}^{Tabaka} ise optimize geometrideki tüm metal içeren sistemlerin bor tabakalarının çıkarıldığı toplam enerjisini göstermektedir. m ve n sistemlerdeki sırasıyla Li ve Mg atom sayılarını ifade eder. Sistemlerin hesaplanmış kohesif enerjiler E_{koh}, bağlanma enerjileri E_b ve metal tutunma enerjileri E_t Çizelge 5.1 'de yapısal parametreler ile birlikte verildi.

Çizelge 5.1. Tek taraflı B(666)-I, tek ve çift taraflı B(666)-D sistemleri için (a ve b, Å), yüzey alanı (Å^2), (E_{koh}, eV/atom), (E_b, eV/metal), (E_t, eV/metal) ve (E_M, eV) değerleri

Tek Taraflı-B(666)-I							
Yapı	a	b	Alan	E_{Koh}	E_b	E_t	E_M
B(666)	5,04	11,68	58,89	6,34	-	-	-
B-3Li	5,35	12,09	64,74	5,51	0,74	0,01	0,73
B-3Mg	6,12	12,76	78,12	5,56	3,67	3,37	0,30
1Li-2Mg-a	6,10	12,65	77,15	5,57	3,69	3,38	0,31
1Li-2Mg-b	6,27	12,89	80,77	5,66	4,38	4,02	0,36
2Li-1Mg-a	5,87	12,71	74,55	5,63	3,61	3,04	0,57
2Li-1Mg-b	5,33	13,89	74,04	5,49	2,78	2,33	0,45
Tek Taraflı-B(666)-D							
B-3Li	5,06	11,74	59,44	5,85	2,50 2,23*	1,71	0,78
B-3Mg	5,06	11,65	58,92	5,71	1,44	1,19	0,25
1Li-2Mg-a	5,05	11,68	59,00	5,77	1,87	1,54	0,33
1Li-2Mg-b	5,05	11,68	59,05	5,75	1,70	1,22	0,48
2Li-1Mg-a	5,04	11,64	58,67	5,80	2,11	1,43	0,67
2Li-1Mg-b	5,10	11,64	59,32	5,79	2,22	1,66	0,56
Çift Taraflı-B(666)-D							
B-6Li	5,10	11,77	60,08	5,43	2,29 2,18*	1,31	0,98
B-6Mg	5,08	11,69	59,43	5,17	1,09	0,74	0,34
2Li-4Mg-a	4,99	11,62	58,02	5,30	2,15	1,56	0,59
2Li-4Mg-b	5,10	11,68	59,56	5,26	1,54	0,91	0,63
4Li-2Mg-a	5,07	11,53	58,47	5,37	2,25	1,44	0,81
4Li-2Mg-b	5,07	11,53	58,47	5,40	2,42	1,55	0,87

* Kaynak [302]

Li/B(666)-D tabakası için sonuçlarımız daha önce yapılan çalışmalarla uyum içerisindedir [62]. Çizelge 5.1'den görüldüğü gibi tüm katkılı sistemlerin kohesif enerjileri saf (katkısız) B(666) tabakasının enerjisinden daha küçüktür. Böylece, enerjetik kararlılığın katkılı

sistemlerle birlikte azaldığını söyleyebiliriz. Ayrıca, B(666)-I sistemleri arasında 1Li-2Mg-b yapısı, B(666)-D sistemleri arasında ise B-3Li ve B-6Li yapılarının daha büyük kohesif enerjiye sahip oldukları gözlendi. Bununla birlikte, 1Li-2Mg-b yapısının bağlanma enerjisi en büyükken, B-3Li yapısı B(666)-I sistemleri arasında en küçük enerjiye sahiptir. Tek taraflı B(666)-D sistemlerinde B-3Li en büyük ve B-3Mg en küçük bağlanma enerjilerine sahiptir. Çift taraflı B(666)-D sistemlerinde ise 4Li-2Mg-b en büyük bağlanma enerjisine sahipken, B-6Mg yapısının enerjisinin en küçük olduğu görüldü. Burada, B(666)-D sistemlerinde Li katkısının yapısal ve enerjetik kararlılığı iyileştirdiğini, Mg katkısının ise bu durumu sadece B(666)-I sistemlerinde sağladığını ve B(666)-I sistemlerinin B(666)-D sistemlerinden (B-3Li hariç) daha yüksek bağlanma karakterine sahip olduğunu söyleyebiliriz. Ayrıca, E_b eğilimlerinin E_t eğilimleri ile uyum içerisinde olduğu görüldü. Buna ek olarak, bu tip sistemlerde kümeleşme eğilimini tartışmak oldukça önemlidir [51,229,303]. Bu bağlamda, atomların bulk enerjileri ile tutunma enerjilerini karşılaştırmak ve en yakın iki metal arası uzaklıklara bakmak metallerin kümeleşme eğilimleri hakkında bilgi verebilir. Bunun için, Li ve Mg atomlarının bulk kohesif enerjileri sırasıyla 1,94eV ve 1,72eV olarak hesaplandı. En yakın iki komşu Li ve Mg bulk uzaklıkları sırasıyla 2,989Å ve 3,157Å olarak bulundu. Çizelge 5.1'den görüldüğü üzere, metallerin mutlak E_t değerleri bulk kohesif enerjilerden daha küçüktür veya başka bir deyişle bu enerjiler B(666)-D sistemleri ile karşılaştırılabilir düzeydedir. Burada metal atomları arasındaki uzaklıkların (Li için: 2,88Å, Mg için: 2,73Å) bulk değerlerinden (Li için: 2,989Å, Mg için: 3,157Å) daha küçük (Çizelge 5.2) olduğunu belirtmek önemlidir. Bu durumda, istenmeyen, olası kümeleşme eğiliminin etkilerinin var olduğu görülmektedir.

Ek atomlar arası uzaklıklar ve tabaka-ek atom arası mesafe değerleri Çizelge 5.2'de verildi. Burada; d(M-M): M_1-I ve M_2-I konumlarındaki ek atomlar arasındaki uzaklıklar, dM_1, dM_2, ve dM_3: tabaka ve ek atomlar arasındaki ortalama uzaklıklar olarak tanımlandı. Parantez içindeki değerler tabakanın diğer tarafındaki atomların uzaklıklarını temsil etmektedir.

Çizelge 5.2'den, B(666)-I durumları için, metal-metal uzaklıkları (2,987Å) bulk değerlerine (2,989Å) yakın olduğu halde, mutlak E_t değerleri metallerin kohesif enerjilerinden daha büyüktür (B-3Li hariç). Burada, ek metal atomları ve bor tabakası

arasındaki sıkı bağlanma ve ek metal atomları arasındaki itici kuvvetler nedeniyle herhangi bir kümeleşme beklenmemektedir.

Çizelge 5.2. d(M-M), dM_1, dM_2 ve dM_3 uzaklık değerleri (Å cinsinden)

Tek taraflı-B(666)-D				
Yapı	d(M-M)	dM_1	dM_2	dM_3
B-3Li	2,88	1,63 (1,64)[a]	1,50	1,50
B-3Mg	2,73	2,09	1,93	1,93
1Li-2Mg-a	2,70	1,77	1,87	1,87
1Li-2Mg-b	2,83	1,93	1,59	2,09
2Li-1Mg-a	2,95	1,93	1,52	1,52
2Li-1Mg-b	2,88	1,64	1,94	1,62
Çift taraflı-B(666)-D				
B-6Li	2,95 (2,95)	1,60 (1,60)	1,60 (1,60)	1,59 (1,59)
B-6Mg	2,88 (2,88)	2,07 (2,07)	2,07 (2,07)	2,10 (2,10)
2Li-4Mg-a	2,77 (4,32)	2,04 (1,92)	2,04 (1,92)	1,62 (1,72)
2Li-4Mg-b	2,96 (2,96)	2,10 (2,10)	1,74 (1,74)	2,10 (2,10)
4Li-2Mg-a	2,79 (3,23)	1,41 (1,69)	1,41 (1,69)	2,10 (1,86)
4Li-2Mg-b	3,03 (3,16)	1,99 (1,77)	1,41 (1,84)	1,55 (1,55)

[a]Kaynak [62]

Ayrı bir tartışma olarak, ek atomların tabaka içinde katkılandığı B-3Li yapısında küçük bağlanma enerjisi ve uzaklıkların bulk değerlerine çok yakın olması nedeniyle kümeleşme etkileri gözlenebilir. Buna alternatif olarak, E_b ve E_t arasındaki fark, metal atomları arasındaki itici etkileşim enerjisini, yani kümeleşmenin bir ölçüsünü tanımlamak için kullanılabilir. Bu etkileşim enerjisi E_M olarak tanımlandı. E_M değerleri Çizelge 5.1'de verildi. Bu değerler incelendiğinde, tartışmanın yukarıda bahsedilen kümeleşme eğiliminin varlığını desteklediği görüldü. Sonuç olarak, Li-zengini sistemlerin Mg-zengini durumlardan daha fazla kümeleşme eğiliminde olduğunu söyleyebiliriz. Bu sonuç örgü parametrelerinin karşılaştırılması ile de görülebilir. Genel olarak, B(666)-D sistemlerinde kümeleşme eğilimi B(666)-I sistemlerine göre daha fazladır (B-3Mg hariç). Bu durum, B(666)-I sistemlerinin, yüksek bağlanma enerjilerine sahip olması nedeniyle kümeleşme eğiliminin azaltmasından kaynaklanmaktadır. Başka bir deyişle; tabaka içerisine hapsolan ek-atomların tabaka ile etkileşimi ek-atomlar arasındaki etkileşimden daha büyüktür ve böylece kümeleşme eğilimi daha az olmaktadır.

Öte yandan, optimize geometrilerin örgü parametreleri ve bazı karakteristik uzaklık değerleri gibi yapısal parametreleri analizi yapıların özelliklerini belirlemede kullanılabilir.

Düzlemsel atomik kuvvetlerin etkileri nedeniyle değişen yüzey alanı (axb) değerleri de örgü parametreleri ile birlikte daha aydınlatıcı bilgiler verebilir.

Çizelge 5.1'den görüldüğü gibi, B(666)-I sistemlerinin yüzey alanları B(666)-D sistemlerinden daha büyüktür. B(666)-I sistemlerinde Mg katkılı durum B-3Li durumuna göre daha geniş yüzey alanına sahiptir. B(666)-D sistemlerinde yüzey alanı değerleri birbirine çok yakındır. Çizelge 5.2 incelendiğinde, genel olarak dM-M uzaklıkları ek atomlar için bulk yapılardaki uzaklıklara yakın olduğu ve 2,70Å-3,03Å arasında değiştiği görüldü. Bununla birlikte, Li ek atomlarının Mg atomlarına kıyasla tabakaya daha yakın olduğu gözlendi. Li ek atomları arasındaki uzaklık 1,41Å-1,87Å aralığında iken, Mg ek atomları arasındaki uzaklık değerleri 1,77Å-2,10Å aralığında değişim göstermektedir.

Yukarıdaki tartışmalardan, metal ek atomları ve bor tabakası arasındaki etkileşimlerin, sistemlerin özelliklerini ortaya koymak açısından oldukça önemli olduğu açıktır. Bu bağlamda, daha detaylı analiz yapmak için Mulliken atomik yük değerleri B(666)-I ve B(666)-D sistemleri için hesaplandı ve bu analizi desteklemek için sistemlerin iki veya üç boyutlu (2D/3D) elektron yoğunluğu haritaları çizildi. Hesaplanan Mulliken atomik yük değerleri Çizelge 5.3'te sunuldu. Burada; QM_1, QM_2, QM_3: ek-atomların Mulliken atomik yükleri, HX_7: boşluklara en yakın dolu altıgen bloğu için toplam atomik yük değerleri ve BX_1, BX_2, BX_3: ek-atomların yerleştiği altıgen boşluklarının yük değerlerini temsil etmektedir. Parantez içerisindeki değerler B(666)-D-çift taraflı yapılar için tabakanın altındaki veya üstündeki ek-atomların yüklerini; parantez içerisindeki semboller o konumdaki ek-atomları temsil etmektedir.

Çizelge 5.3. Sistemlerin Mulliken atomik yükleri (e)

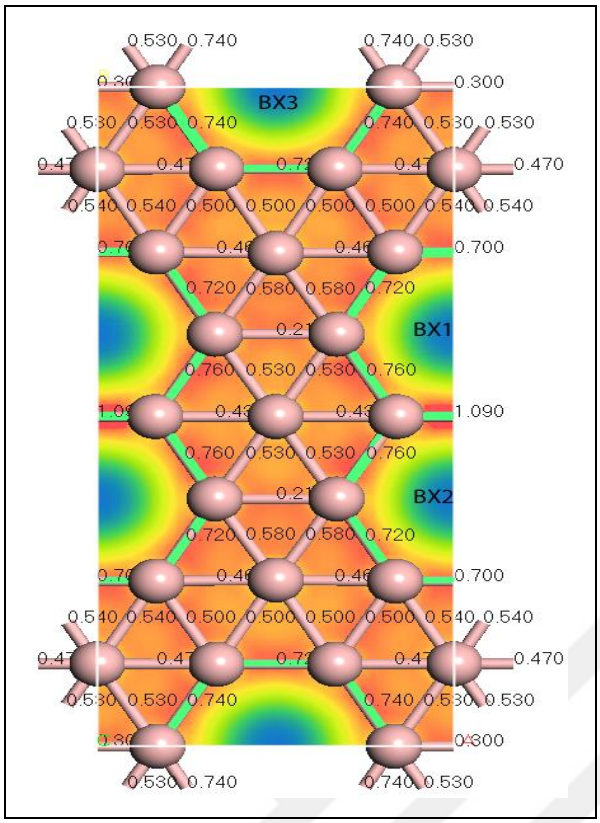
B(666)		QM_1	QM_2	QM_3	HX_7	BX_1	BX_2	BX_3
		-	-	-	0,03	0,02	0,02	0,02
B(666)-I	B-3Li	1,63	1,63	1,66	-2,19	-2,08	-2,08	-1,60
	B-3Mg	2,94	2,94	3,13	-3,43	-3,75	-3,75	-3,24
	1Li-2Mg-a	2,95 (Mg)	2,95 (Mg)	1,53 (Li)	-3,36	-3,64	-3,64	-1,8
	1Li-2Mg-b	2,19 (Mg)	1,5 (Li)	2,74 (Mg)	-1,99	-4,06	-1,85	-4,54
	2Li-1Mg-a	1,53 (Li)	1,53 (Li)	3,23 (Mg)	-1,81	-1,94	-1,94	-3,20
	2Li-1Mg-b	2,36 (Mg)	1,63 (Li)	1,63 (Li)	-2,43	-2,56	-1,86	-1,50
B(666)-D Tek Taraflı	B-3Li	1,09	1,09	1,20	-1,43	-1,42	-1,42	-1,14
	B3Mg	1,04	1,04	1,21	-1,02	-1,26	-1,26	-1,28
	1Li-2Mg-a	1,07 (Mg)	1,07 (Mg)	1,22 (Li)	-1,06	-1,28	-1,28	-1,24
	1Li-2Mg-b	0,87 (Mg)	1,14 (Li)	1,17 (Mg)	-1,08	-1,28	-1,2	-1,22
	2Li-1Mg-a	1,18 (Li)	1,18 (Li)	1,17 (Mg)	-1,47	-1,48	-1,48	-1,26
	2Li-1Mg-b	0,95 (Mg)	1,11 (Li)	1,23 (Li)	-1,22	-1,34	-1,30	-1,24
B(666)-D Çift Taraflı	B-6Li	0,98 (0,98)	0,98 (0,98)	1,23 (1,23)	-2,53	-2,52	-2,52	-2,20
	B-6Mg	0,98 (0,98)	0,98 (0,98)	0,97 (0,97)	-2,31	-2,38	-2,38	-1,94
	2Li-4Mg-a	1,02 (1,11) (Mg)	1,11 (1,02) (Mg)	1,70 (1,12) (Li)	-2,15	-2,36	-2,36	-2,06
	2Li-4Mg-b	0,75 (0,75) (Mg)	1,12 (1,12) (Li)	0,95 (0,95) (Mg)	-2,22	-2,26	-2,24	-1,96
	4Li-2Mg-a	1,70 (1,10) (Li)	1,70 (1,10) (Li)	1,08 (1,10) (Mg)	-0,35	-2,76	-2,68	-2,68
	4Li-2Mg-b	1,09 (0,91) (Mg)	1,12 (1,15) (Li)	1,18 (1,18) (Li)	-2,55	-2,74	-2,52	-2,02

Çizelge 5.3 incelendiğinde, Li atomlarının elektron kaybederek pozitif yüklendiği ve B(666)-I sistemlerinde yük değerlerinin (+1,51e)-(+1,63e) aralığında olduğu gözlendi. Benzer şekilde Li atomlarının tek taraflı B(666)-D yapılarında (+1,09e)-(1,23e), çift taraflı B(666)-D sistemlerinde ise (+0,98e)-(+1,17e) yük değerlerinde olduğu ve pozitif yüklendiği görüldü. Mg atomlarının yük değerlerinin; B(666)-I sistemlerinde (+2,36e)-(+3,23e) (daha pozitif), tek taraflı B(666)-D sistemlerinde (+0,87e)-(+1,17e) ve çift taraflı B(666)-D sistemlerinde (+0,75e)-(+1,11e) olduğu gözlendi. Metal atom eklenmeden önceki saf bor tabakasının yükü başlangıçta nötr iken, ek atom katkılanınca negatif yüklendiği görüldü. Bu da, tabakanın ek atomlardan elektron aldığı ve katkı atomları ile tabaka arasında bir yük transferinin (iyoniklik) oluştuğunun göstergesidir. Sistemi oluşturan tüm atomların yükleri göz önüne alındığında, bu transferin katkı atomunun konumuna ve türüne bağlı olduğunu söyleyebiliriz. Bununla birlikte, ek-atomların daha pozitif yüklenmesi ve bor birimlerinin daha negatif yüklenmesi nedeniyle, B(666)-I yapılarının iyonik karakteri B(666)-D sistemlerine göre daha

baskındır. Genellikle, katkı atomlarını çevreleyen bor boşluklarının (BX_1, BX_2 ve BX_3) daha negatif olmasına rağmen, katkı atomlarının daha pozitif yüke sahip olduğu gözlendi. B(666)-I sistemlerinde B-3Mg, tek taraflı B(666)-D sistemlerinde 2Li-1Mg-a, çift taraflı B(666)-D sistemlerinde ise 4Li-2Mg-a,b durumları diğerlerine göre daha iyoniktir.

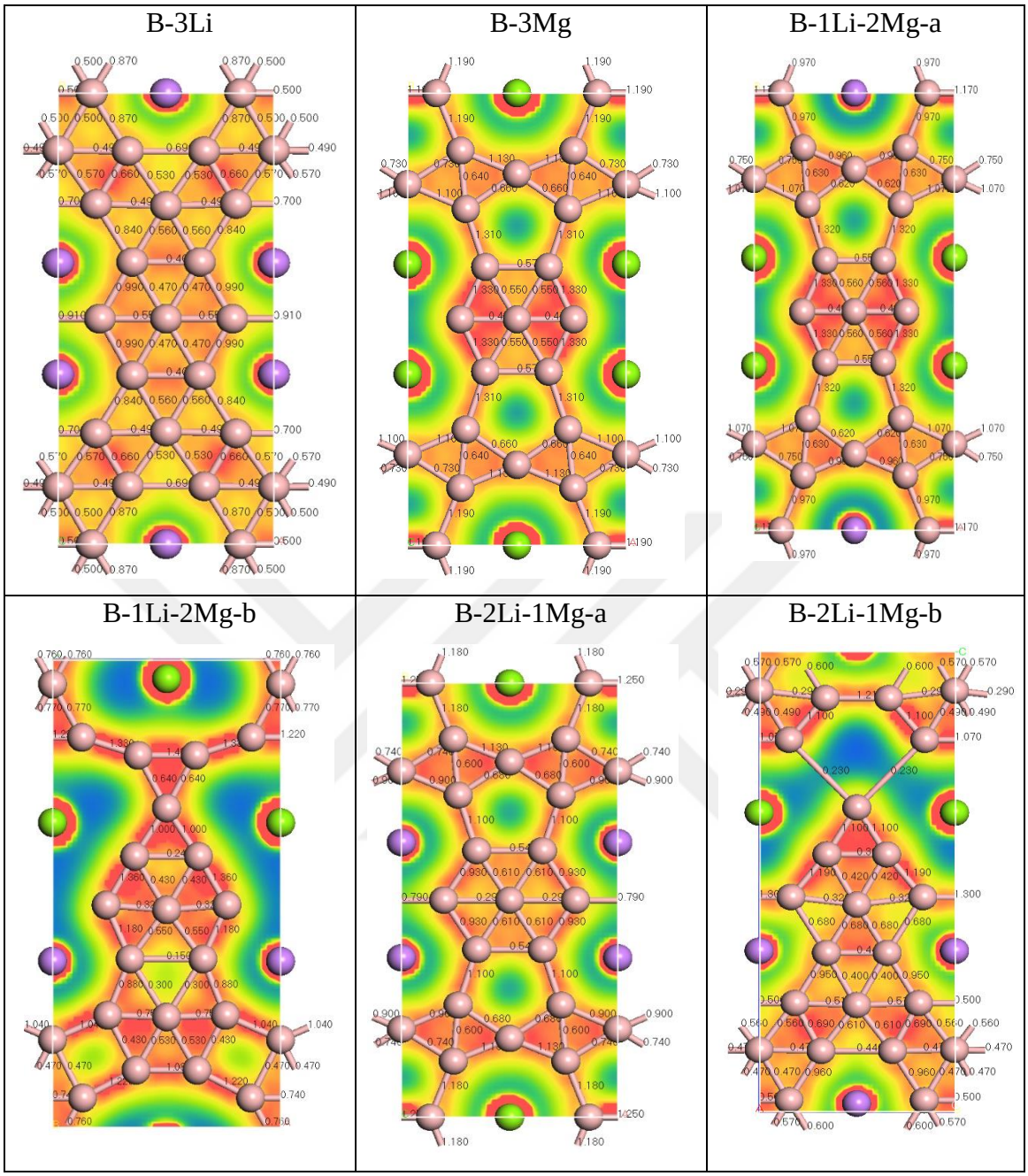
Ayrıca, tabakadaki B-B bağlarının Mulliken bağ popülasyonu, iki boyutlu (2D) elektron yoğunluğu haritası ile saf bor tabakası, B(666)-I sistemleri, tek taraflı B(666)-D sistemleri ve çift taraflı B(666)-D sistemleri için sırasıyla Şekil 5.5, Şekil 5.6, Şekil 5.7 ve Şekil 5.8'de sunuldu. Burada; elektron yoğunluğu kırmızı (mavi) bölgelerde yüksek (düşük)tir ve skala 0-1 aralığında değişmektedir. Ayrıca, üç boyutlu (3D) haritalar için eş yüzey (isosurface) değeri 0,5'tir. Bükülen geometrilerden dolayı bağların Mulliken değerlerini daha net görebilmek için şekillere geçirgenlik uygulanmıştır.

Şekil 5.5'te kırmızı bölgelerin yoğun olduğu, özellikle BX_1, BX_2 ve BX_3 boşluklarını oluşturan bağların (yeşil renkli bağlar), yüksek kovalent B-B bağları olduğunu ve Mulliken popülasyon değerlerinin 0,21-1,09 aralığında değiştiğini söyleyebiliriz. Mulliken popülasyonlarını daha iyi yorumlamak için, değerler sıfıra yaklaştıkça iyonik bağlanmanın arttığını, daha pozitif değerlerde ise kovalentliğin arttığını göz önünde bulundurmak gerekir [304]. Bu bağlamda, bor tabakasının bağlanma doğasının hem iyonikliği olan (0,21 nedeniyle) hem de kovalent (1,09 nedeniyle) bağlardan oluştuğunu söyleyebiliriz. B(666)-I sistemlerinde Mulliken popülasyon değerleri: B-3Li için 0,4-0,91; B-3Mg için 0,44-1,19;1Li-2Mg-a için 0,42-1,33; 1Li-2Mg-b için 0,15-1,36; 2Li-1Mg-a için 0,29-1,25; 2Li-1Mg-b için 0,29-1,30 olarak bulundu.

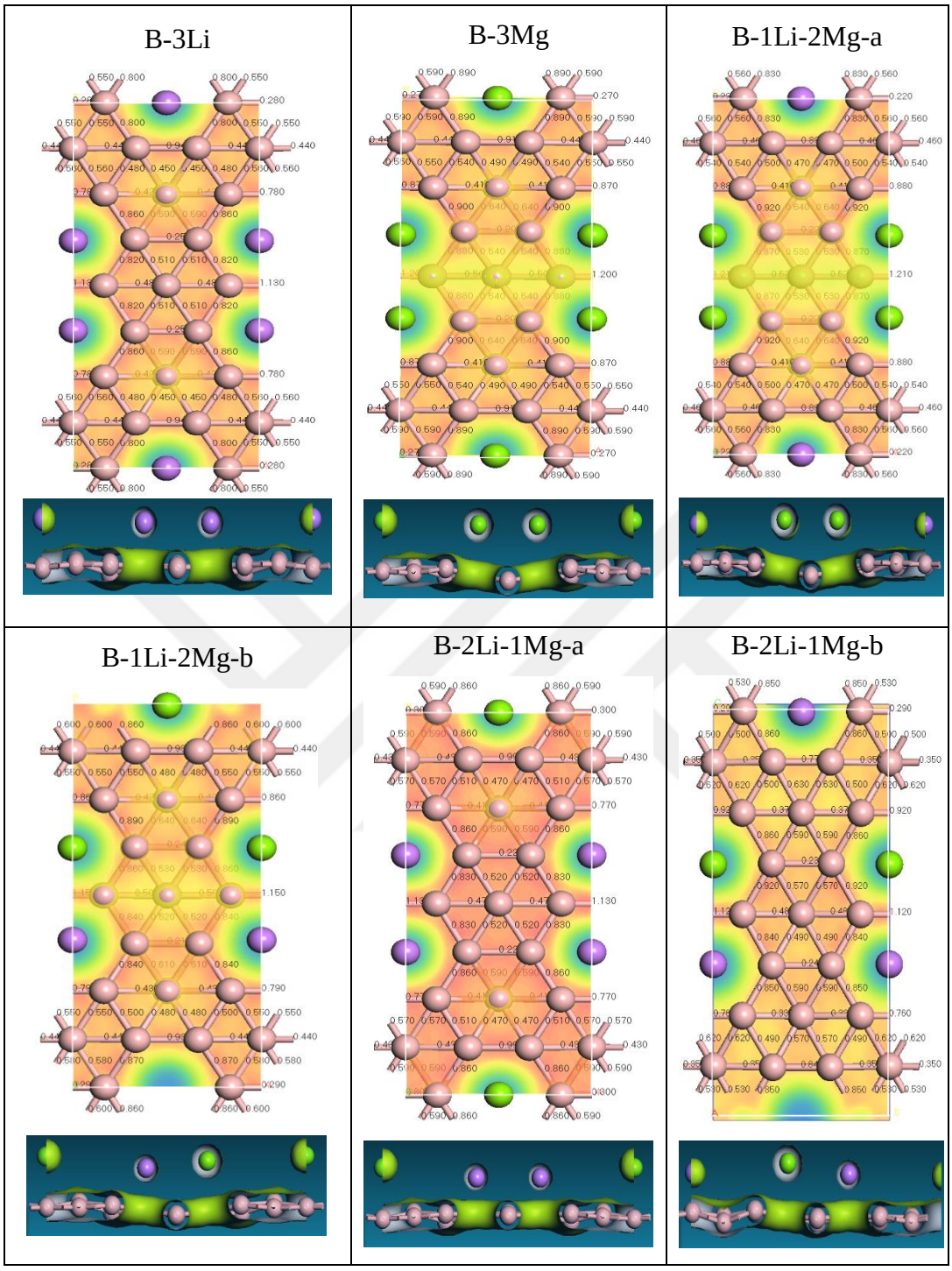


Şekil 5.5. Saf bor tabakası için, hesaplanmış elektron yoğunluğu ile Mulliken bağ popülasyonu haritaları.

B(666)-I sistemleri için Şekil 5.6'da sunulan elektron yoğunluğu haritası incelendiğinde, kırmızı bölgelerin saf bor tabakasından daha fazla olduğu ve böylece kovalentliğin daha yüksek olduğu, ayrıca bağ popülasyon değerlerinin de daha yüksek olduğu görüldü. İçinde 1Li-2Mg-b yapısının, en değişken topolojiye sahip olması nedeniyle, en yüksek ve en düşük Mulliken popülasyonlarına ve en yüksek bağ anizotropisine sahip olduğu görüldü. Şekil 5.7'de verilen tek taraflı B(666)-D sistemlerinde Mulliken popülasyonları: B-3Li için 0,25-1,13; B-3Mg için 0,20-1,20; 1Li-2Mg-a için 0,22-1,21; 1Li-2Mg-b için 0,21-1,15; 2Li-1Mg-a için 0,22-1,13; 2Li-1Mg-b için 0,23-1,12 olarak bulundu. Şekil 5.7'deki elektron yoğunluğu haritası incelendiğinde, benzer elektron yoğunluğu ve birbirine yakın Mulliken popülasyonu nedeniyle tek taraflı B(666)-D sistemlerinin bağlanma doğasının saf bor tabakasına yakın olduğu görüldü. Çift taraflı B(666)-D sistemlerinin Mulliken popülasyonları: B-6Li için 0,15-1,26; B-6Mg için 0,19-1,48; 2Li-4Mg-a için 0,18-1,21; 2Li-4Mg-b için 0,10-1,29; 4Li-2Mg-a için 0,21-1,29; 4Li-2Mg-b için 0,24-1,33 olarak bulundu.



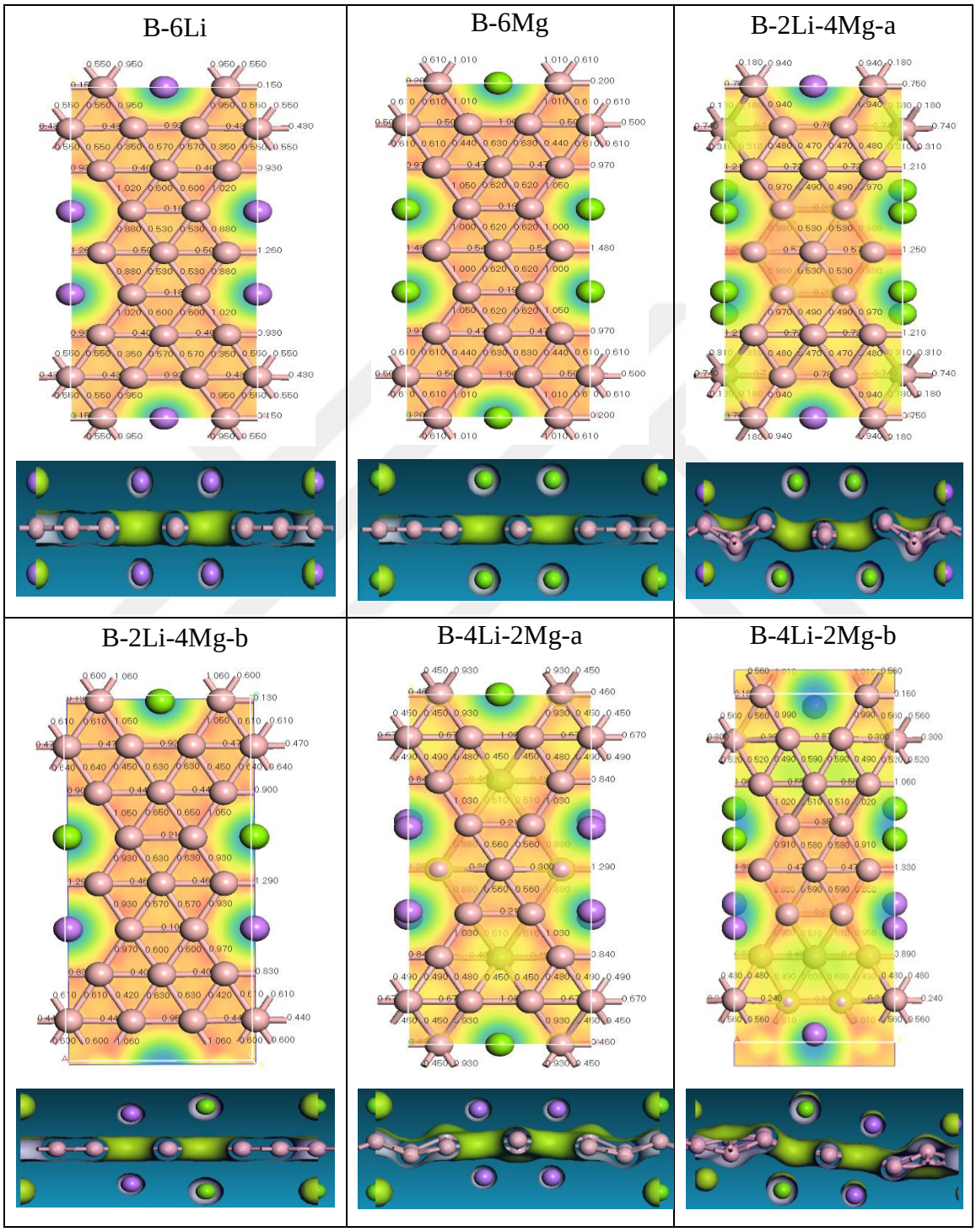
Şekil 5.6. B(666)-I sistemleri için hesaplanmış elektron yoğunluğu ile Mulliken bağ popülasyonu haritaları.



Şekil 5.7. Tek taraflı B(666)-D sistemleri için hesaplanmış iki veya üç boyutlu (2D veya 3D) elektron yoğunluğu ile Mulliken bağ popülasyonu haritaları.

Şekil 5.8'deki elektron yoğunluğu haritası incelendiğinde, B-6Mg yapısının en yüksek kovalentliğe, 2Li-4Mg-b yapısının ise en yüksek iyonikliğe sahip olduğu görüldü. Sonuç olarak, tüm sistemlerde, ek atomları çevreleyen boşlukları oluşturan bağların daha yüksek kovalentliğe sahip olduğu, bunun yanında HX_7/B_7 dolu altıgen birimlerini oluşturan

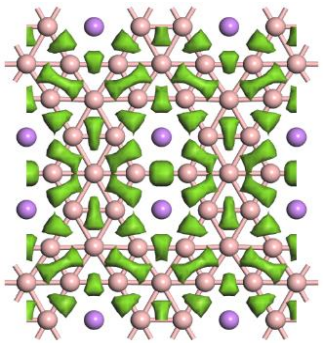
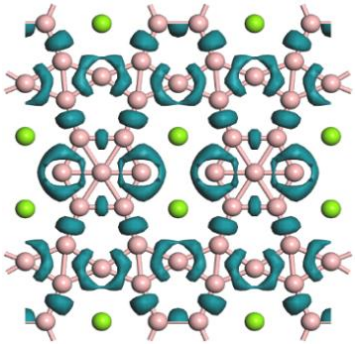
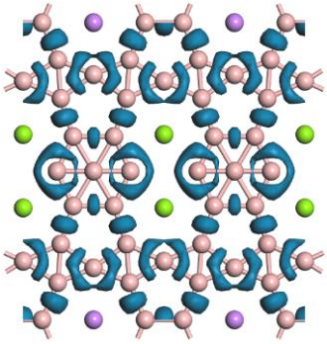
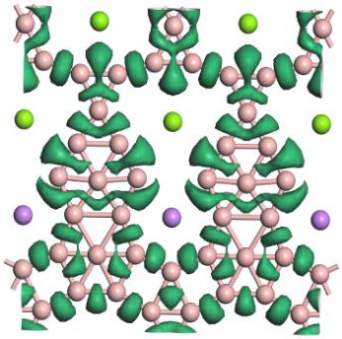
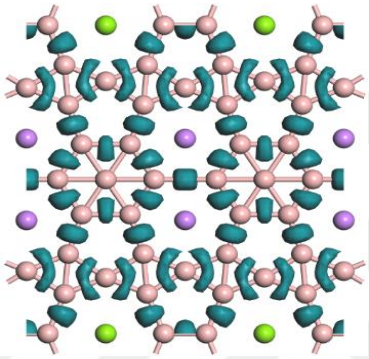
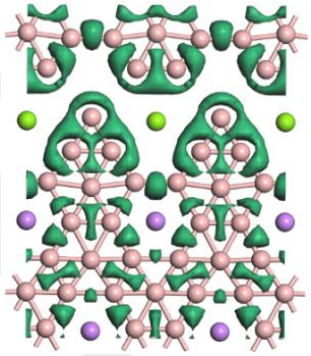
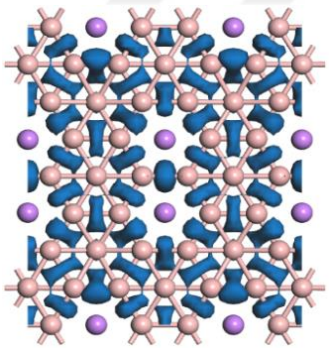
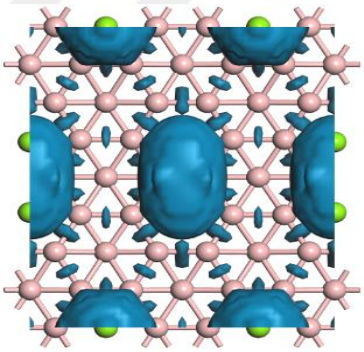
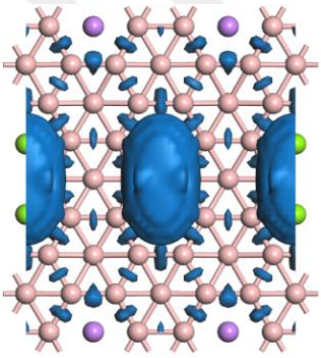
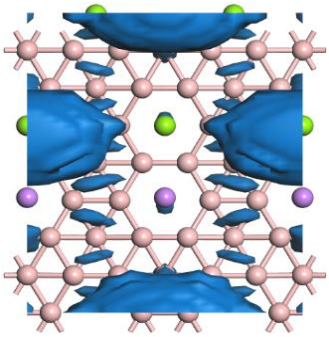
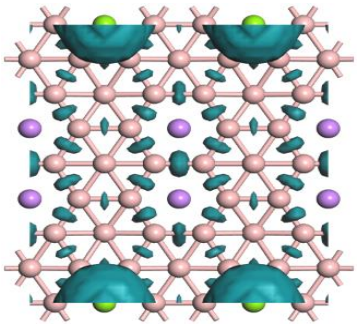
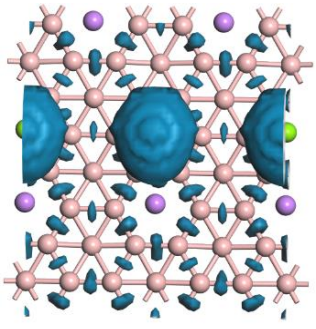
bağların da daha yüksek iyonikliğe sahip olduğu gözlendi. Bağların artan Mulliken popülasyon değerleri, beklenildiği gibi, sistemlerin daha sıkı bağlanması nedeniyle artan bağlanma enerjileriyle doğrudan ilişkilidir.



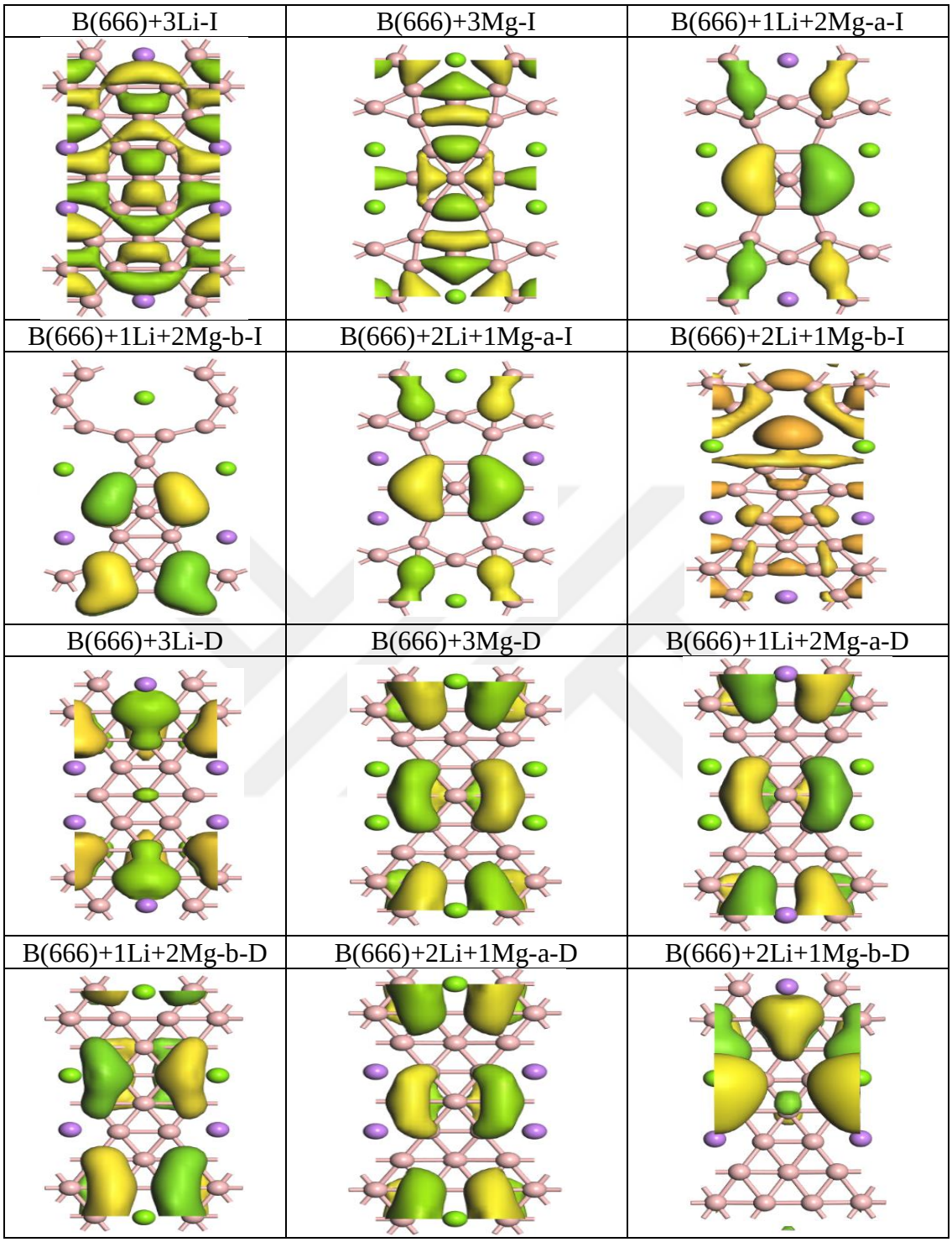
Şekil 5.8. Çift taraflı B(666)-D sistemleri için hesaplanmış iki veya üç boyutlu (2D/3D) elektron yoğunluğu ile Mulliken bağ popülasyonu haritaları.

Yapıların bağlanma özelliklerini analiz etmek amacıyla tüm sistemlerin elektron lokalizasyon fonksiyonu haritaları (ELF) hesaplandı ve sonuçlar Şekil 5.9'da sunuldu. Sistemlerin ELF haritaları analiz edildiğinde, burada gözlenen bağların ağırlıklı olarak sigma bağı olduğunu söyleyebiliriz. Dışında yapılarının bazılarında (3Mg, 1Li+2Mg-a, 1Li+2Mg-b, 2Li+1Mg-a ve 2Li+1Mg-b) Mg atomu çevresinde büyük elektron bulutları olduğu ve bu sistemlerin bağ orbitallerinin dışarıda olduğu gözlendi. Bu da Mg atomlarının hala çiftlenmemiş (bağ yapmamış) elektronlarının bulunduğunu gösterir. Bu da Li atomuna göre H_2 moleküllerini daha sıkı tutabileceği öngörülebilir. Ayrıca; B-B atomları arasında p-p örtüşmesi, B-Li atomları arasında s-p örtüşmesi, B-Mg atomları arasında ise s-p örtüşmesi ile sigma bağlarının oluştuğunu söyleyebiliriz.

Yapıların bağ karakteristiklerini daha iyi analiz etmek için ELF haritalarının yanı sıra sistemlerin HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) haritaları da hesaplandı. Sonuçlar Şekil 5.10'da sunuldu. Şekil 5.10 incelendiğinde, Şekil 5.9'a benzer şekilde dışında yapılarının Mg ek-atom katkılı bazı sistemlerinde Mg atomlarının çevresinde elektron bulutlarının olduğu gözlendi. Sigma bağları ve hibritleşmelerin sistemlerin ELF haritalarıyla örtüştüğü görüldü.

B(666)+3Li-I	B(666)+3Mg-I	B(666)+1Li+2Mg-a-I
		
B(666)+1Li+2Mg-b-I	B(666)+2Li+1Mg-a-I	B(666)+2Li+1Mg-b-I
		
B(666)+3Li-D	B(666)+3Mg-D	B(666)+1Li+2Mg-a-D
		
B(666)+1Li+2Mg-b-D	B(666)+2Li+1Mg-a-D	B(666)+2Li+1Mg-b-D
		

Şekil 5.9. B(666)-I ve B(666)-D sistemleri için elektron lokalizasyon haritaları. Eş-yüzey değeri 0,095 olarak alınmıştır.



Şekil 5.10. B(666)-I ve B(666)-D sistemleri için HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) haritaları

Bununla birlikte, sistemlerin mekanik kararlılıklarını incelemek için mekanik özellikleri hesaplandı. Mekanik özellikler, bir malzemenin basınç altında ne kadar deformasyona uğradığını yani uygulanan bir dış kuvvet etkisinde malzemenin ne kadar genişleyip ne kadar daraldığını matematiksel olarak ifade eder. Dolayısıyla, bulk modülü, kesme

modülü, tabaka modülü, Young modülü, Poisson oranları ve elastik sabitler gibi bu mekanik özellikler malzemenin mekanik kararlılığı hakkında bize bilgi verir.

Bulk Modülü; bir malzemeye hidrostatik basınç uygulandığında malzemenin hacminde meydana gelen değişime karşı gösterdiği dirençtir. Malzemenin sertliği hakkında bilgi verdiği için önemli özelliklerden biridir.

$$B = -V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right) = \frac{1}{X} \tag{5.5}$$

Eşitliği ile hesaplanır. Burada x sıkıştırılabilirliği temsil eder.

Kesme (shear, kayma) modülü (G^{2D}); malzemenin sertliği hakkında bilgi verir. Malzemenin yüzeyine başka bir malzemenin girdiğinde malzemenin gösterdiği direçtir. Başka bir deyişle, malzemenin şekil değişimine veya katılığına karşı direnci tanımlar [305].

$$C' = \frac{1}{2}\left(c_{11} - c_{12}\right) \tag{5.6}$$

eşitliği ile verilir.

Tabaka modülü (γ), bulk modülünün iki boyutlu (2D) ifadesinden yararlanılarak tanımlandı ve sistemlerin yüzey alanı değişimlerine (bozulmalarına) karşı gösterilen direncin bir ölçüsüdür [306].

Young modülü (Y^{2D}), malzemelerin tek eksenli zorlanmaya karşı dirençtir ve düzlem içi sertliğin bir ölçüsüdür.

$$E = \frac{9GB}{G+3B} \tag{5.7}$$

eşitliği ile bulunur.

Poisson oranları (ν^{2D}); bir malzemeye dış kuvvet uygulandığında uygulanan kuvvetin dik doğrultusunda meydana gelen birim şekil değişikliğinin uygulanan kuvvet doğrultusunda oluşan birim şekil değişikliğine oranıdır. "ν" ile gösterilir. 0-0,5 aralığında değerler alır.

$$\nu = -\frac{\varepsilon_x}{\varepsilon_y} \tag{5.8}$$

eşitliği ile hesaplanır. Burada ε_x ve ε_y sırasıyla uygulanan kuvvetin dik doğrultusundaki ve uygulanan kuvvet doğrultusundaki birim şekil değişikliğini temsil etmektedir [307]. Başka bir deyişle malzemeler tek eksenli gerildiğinde, diğer eksenlerdeki şekil değişikliğinin kuvvet eksenindeki şekil değişikliğine oranı olarak ifade edilir [305]. Bu oranın negatif çıkması basınç altında kuvvetin uygulandığı eksene dik doğrultuda genişleme ve buna bağlı olarak kuvvetin doğrultusunda daralma meydana geldiğini gösterir. Doğadaki malzemelerin çoğunda bu oran pozitiftir [308]. Poisson oranının küçük olması bağlanmanın daha fazla yönelimsel olduğunu gösterir [309].

Elastik sabitler (Cij) ; dış kuvvet varlığında malzemenin zorlanmaya karşı gösterdiği direncin bir ölçüsü olarak bilinir. Birim alan başına uygulanan kuvvetin (zor-stress=kuvvet/yüzey alanı), uygulanan kuvvet sonucu malzemede meydana gelen değişime (zorlanma-strain) oranına denir. Başka bir deyişle zor/zorlanma oranı elastik sabitleri verir.

$$C_{ijkl} = \frac{\sigma_{ij}}{\varepsilon_{kl}} \tag{5.9}$$

Eşitliği ile verilir. Burada σ_{ij}: zor (i:kuvvetin yönünü, j: uygulanan yüzeyi ifade eder), ε_{kl} : zorlanma ile temsil edilir.

Bu bağlamda, sistemlerin mekanik kararlılıklarını test etmek ve Hill yaklaşımı [310] içeren kesme (shear) modülü (G^{2D}), tabaka (layer) modülü (γ), Young modülü (Y^{2D}) ve Poisson oranları (ν^{2D}) gibi ilgili mekanik özellikleri hesaplamak için elastik sabitler (C_{ij}), zor-zorlanma (stress-strain) metodu [311-314] kullanılarak hesaplandı.

Çeşitli depolama durumları için hesaplanmış elastik sabitler (Cij, GPa), iki boyutta (2D) kesme modülü (G^{2D}, $N.m^{-1}$), tabaka modülü (γ, $N.m^{-1}$), Young modülü (Y^{2D},$N.m^{-1}$, $Y_{[10]}^{2D}$ ve

$Y_{[01]}^{2D}$ sırasıyla a ve b yönelimlerini ifade eder) ve Poisson oranları (ν^{2D}, birimsiz, $v_{[10]}^{2D}$ ve $v_{[01]}^{2D}$ sırasıyla a ve b yönelimlerini ifade eder) [306] Çizelge 5.4 'te verilmiştir.

Çizelge 5.4. Sistemler için hesaplanmış elastik sabitleri, kesme modülü, tabaka modülü, Young modülü, Poisson oranı değerleri

	C_{11}	C_{22}	C_{66}= G^{2D}	C_{12}	γ	$Y_{[10]}^{2D}$	$Y_{[01]}^{2D}$	$v_{[10]}^{2D}$	$v_{[01]}^{2D}$
B(666)	219,5	224,9	89,4	37,3	129,7	213,3	218,5	0,17	0,17
B(666)-I Tek Taraflı									
B-3Li	121,7	186,8	79,0	63,0	108,6	100,5	154,3	0,34	0,52
B-3Mg	151,0	162,5	57,6	35,9	96,3	143,0	154,0	0,22	0,24
1Li-2Mg-a	145,2	156,4	47,7	37,1	93,9	136,4	146,9	0,24	0,26
1Li-2Mg-b	93,0	134,0	28,7	43,1	78,3	79,2	114,1	0,32	0,46
2Li-1Mg-a	130,2	164,2	48,2	30,1	88,7	124,7	157,3	0,18	0,23
2Li-1Mg-b	138,2	63,6	-822,4	10,1	55,5	136,5	62,8	0,16	0,07
B(666)-D Tek Taraflı									
B-3Li	185,0	206,4	86,0	-4,6	95,5	184,9	206,3	-0,02	-0,02
B-3Mg	201,5	206,8	85,8	22,6	113,4	199,0	204,2	0,11	0,11
1Li-2Mg-a	197,6	209,9	84,5	21,9	112,8	195,3	207,5	0,10	0,11
1Li-2Mg-b	216,0	203,3	76,3	14,5	112,1	215,0	202,4	0,07	0,07
2Li-1Mg-a	217,3	205,8	86,6	16,4	114,0	216,0	204,5	0,08	0,08
2Li-1Mg-b	177,1	101,0	-91,0	171,5	155,3	-114,0	-65,0	1,70	0,97

İki boyutlu (2D) ortorombik sistemler için kararlılık şartı: $C_{11} > |C_{12}|$, C_{66}>0 ve $C_{11}C_{22} > {C_{12}}^2$ [302] ile verilir. Çizelge 5.4'teki elastik sabitleri incelendiğinde, sadece 2Li-1Mg-b durumu hariç olmak üzere tüm B(666)-I ve B(666)-D sistemlerinin mekanik olarak kararlı olduğu görülmektedir. Saf bor tabakasının elastik sabitlerinin katkılı sistemlerinkinden daha büyük olduğu gözlendi. Katkılama ile birlikte bu özelliklerin azaldığı sonucuna varıldı. Beklenildiği gibi B(666)-I sistemlerinde elastik özelliklerin B(666)-D sistemlerine göre daha düşük olduğu görüldü. Çünkü C_{11} ve C_{22} sırasıyla a-örgüsü ve b-örgüsü boyunca doğrusal zorlanmayı (strain) tanımladığından, B(666)-I sistemleri B(666)-D sistemlerine oranla bu zorlanmadan daha çok etkilenmektedir. Tabaka içine katkılanan atomun (B(666)-I) sistemlerinin düzlemsel bağlanmasında oldukça önemli bir rol oynadığını söyleyebiliriz.

Bununla birlikte, saf kovalent bileşikler için Poisson oranı küçüktür (~0,10); tipik metaller için bu oran 0,33 iken, iyonik-kovalent kristal için 0,20-0,30 arasındadır [315]. B-3Li fazı, B(666)-I sistemler arasında en yüksek tabaka modülüne sahipken, B(666)-D sistemlerde

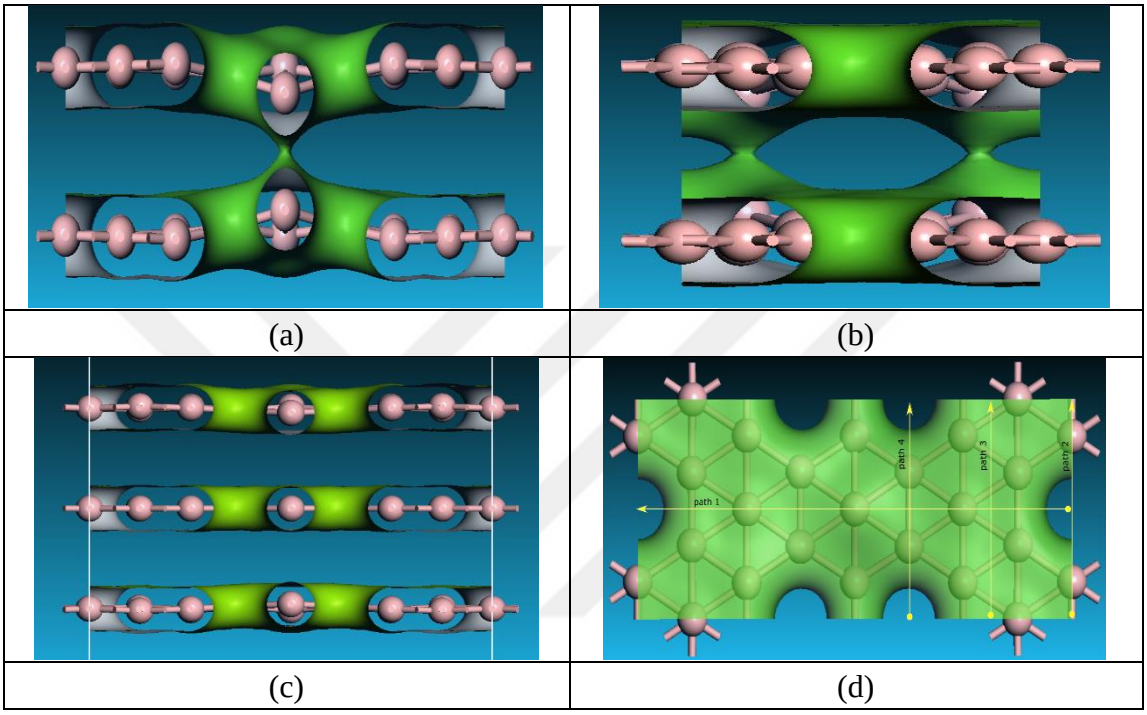
ise en düşük değere sahiptir. Diğer sistemler için, tabaka modülü B(666)-I sistemlerinde B(666)-D sistemlerine göre daha düşüktür. B-3Li hariç, B(666)-D sistemlerinde gerilme direnci B(666)-I sistemlerine göre daha yüksektir. Bu durum, dışında sistemlerinde, ek atomlar ve tabaka arasındaki etkileşimlerin içinde sistemlerine göre daha az oluşundan kaynaklandığı söylenebilir. Bununla birlikte, B(666)-D sistemlerinde Young modülü a ve b örgü yönlerinin her ikisi için de B(666)-I sistemlerine göre daha yüksektir. B(666)-I sistemleri için a-örgü yönündeki düşük Young modülü değerlerinden sertliğin, b-örgü yönündekine göre daha düşük olduğu söylenebilir. Ayrıca, B(666)-D sistemlerinde kesme modülünün B(666)-I sistemine göre daha yüksek olması ile B(666)-D sistemlerin daha az şekil değişikliğine sahip olduğunu söyleyebiliriz. Bu öngörü, B(666)-D sistemlerinin yüzey alanlarının daha küçük oluşunu desteklemektedir ve B(666)-D sistemleri B(666)-I sistemlerine göre daha katıdır diyebiliriz. Bununla birlikte, B(666)-I sistemleri B(666)-D sistemlerine göre daha yüksek Poisson oranına sahiptir. B(666)-I sistemlerinde, a-örgüsü yönündeki Poisson oranı b-örgüsü yönündekinden daha düşüktür, bu eğilim B(666)-D sistemleri için geçerli değildir. İlginçtir ki, B(666)-D sistemlerinde, Poisson oranı saf bor (B(666)) tabakasından bile daha düşüktür, yani sistem ek atomlar varlığında daha kovalent hale gelir. Bu sonuç, oluşan daha yüksek Mulliken bağı popülasyonları ile desteklenmektedir. Ayrıca, nispeten daha yüksek Poisson oranı (>0,33) değerleri metalik bir bağlanma bileşenini de gösterir. Kararlı B(666)-I yapılarda metalik özellik B-3Li (0,52) ve 1Li-2Mg-b (0,46) sistemlerinde görülmekte olup, B(666)-I sistemlerinin iyonikliği B(666)-D sistemlerininkinden daha baskındır. Sonuç olarak, sistemlerin bağlanması iyonik, kovalent ve metalik bileşenlerden oluşur. Sistemler için mekanik ve elastik parametre değerleriyle ulaşılan sonuçlar yukarıda yapılan Mulliken bağ analizleri sonuçları ile uyumludur.

Sistemlerin yapısal, elektronik ve mekanik özellikleri tartışıldıktan sonra benzer yapıların batarya uygulamaları göz önüne alınarak, bundan sonraki kesimde sistemlerin pil yapımında kullanılabileceği tartışılacaktır.

Pil uygulamaları

Grafit, grafen, BN, MoS_2 ve borofen gibi tabakalı yapıların pil araştırmalarında yaygın olarak kullanıldığı bilinmektedir [278,316]. Bu bağlamda, B(666) bor tabakasından 2-katmanlı ve 3-katmanlı tabakalı yapılar tasarlanarak sistemlerin batarya özellikleri

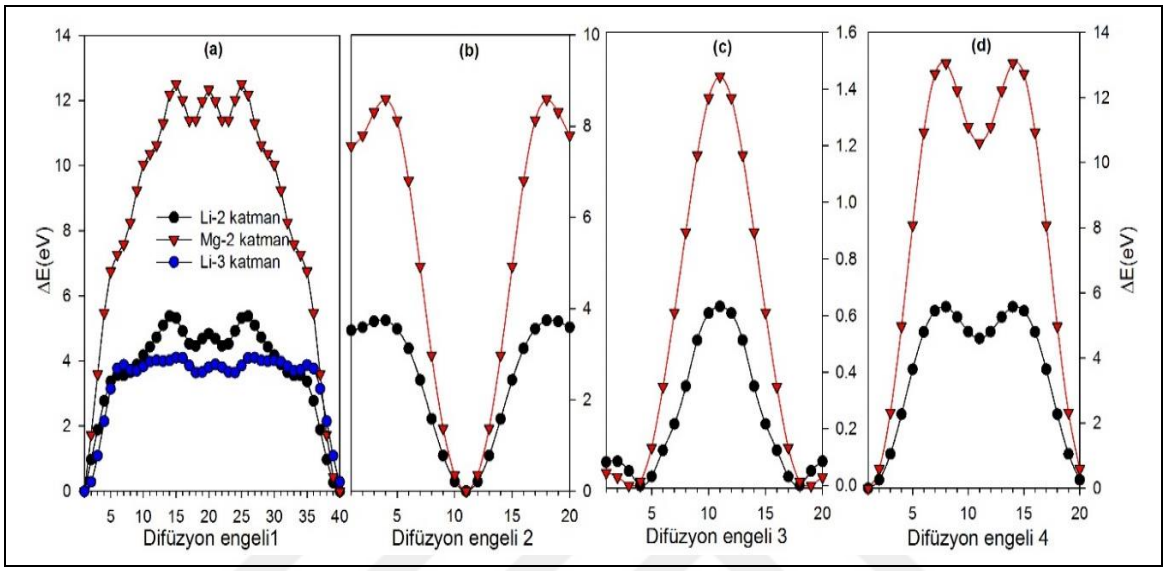
çalışıldı. Burada, katmanlı sistemler göz önüne alındığında, uzun menzilli van der Waals (vdW) etkileşimlerinin katkıları da göz önünde bulundurulmalıdır [317-319]. Bu bağlamda, tasarlanan katmanların optimizasyonları süresince vdW etkileşimleri de dâhil edilerek hesaplamalarda PBE-Grimme formalizmi [201] kullanıldı. Optimize geometriler Şekil 5.11'da elektron yoğunluğu ile birlikte sunuldu.



Şekil 5.11. (a) ve (b) Optimize edilmiş 2-katmanlı sistemlerin yandan görünümleri, (c) optimize edilmiş 3-katmanlı sistemin elektron yoğunluğunun aynı eş yüzey (isosurface) değerine sahip yandan görünümü ve (d) difüzyon yollarını tanımlayan sistemlerin üstten görünüşü.

2-katmanlı yapı vdW düzeltmesi olmadan düzlemsel olmasına rağmen, vdW katkıları ile yapının büküldüğü (Şekil 5.11-a) ve düzlem boyunca elektron yoğunluğunun 2-katman arasındaki etkileşimi gösterdiği görüldü. 3-katmanlı durumda, ortadaki katmanın yukarı ve aşağı doğru simetriyi sağlayarak sistemin tekrar düzlemsel olmasını sağladığı görüldü (Şekil 5.11-c). Her iki sistem için de sonuç geometri şekillenimleri elde edildikten sonra, pil performansı veya katot reaksiyonları için oldukça önemli, anahtar parametrelerden biri olan ek-atomların difüzyon engelleri hesaplandı. Sistemlerin topolojisi göz önüne alınarak Li ve Mg katkılı sistemler için farklı difüzyon yolları oluşturuldu (Şekil 5.11-d).

Ek-atomların difüzyon yollarındaki eşit aralıklı noktalara koyularak oluşturulan durumlar için statik enerjilerini hesaplandı ve her bir yol için bir enerji haritası elde edildi. 2-katmanlı sistem için bu yollar boyunca Li ve Mg ek atomlarının, 3-katmanlı sistem için Li ek-atomlarının hesaplanmış enerjileri Şekil 5.12'de sunuldu.



Şekil 5.12. 2-katmanlı sistemlerdeki farklı yollar için Li ve Mg, 3-katmanlı Li için hesaplanmış difüzyon engelleri:(a) Yol-1, (b) Yol-2, (c) Yol-3, (d) Yol-4.

Şekil 5.12'den görüldüğü gibi, Mg ek-atomu tüm yollarda Li ek-atomundan daha yüksek enerji engeline sahiptir. Böylece Li sistemlere Mg 'dan daha kolay difüzyon sağlar. Li atomu için difüzyon engelleri 1., 2., 3. ve 4. yol boyunca sırasıyla 5,38eV; 3,7eV; 0,63eV ve 5,57eV'tur. Bu enerji engelleri, Li difüzyonu için grafen (0,31eV ve 0,34eV [320] ve bükülmüş (buckled) bor tabakasından (0,30eV ve 0,37eV) daha yüksektir. 3 numaralı yolun difüzyon engeli (0,63eV), çift boşluklu grafen (0,54eV) ile karşılaştırılabilir. 2 numaralı yolun difüzyon engeli (3,74eV) tek boşluklu grafen (2,59eV) ile karşılaştırıldığında 1,25eV daha yüksek olduğu görülür [293]. Ayrıca, saf grafenin difüzyon engeli (8,74eV [320]), 1 ve 4 numaralı yollardaki difüzyon engelleri olan 5,38eV ve 5,57eV daha yüksektir. 3. yol, en düşük difüzyon engeline sahipken, tabakalar arasındaki vdW etkileşimlerinden kaynaklanan dar geometrik boğaz (Şekil 5.11-b) nedeniyle 1. ve 4. yollar en yüksek difüzyon engellerine sahiptir. Tüm bu sonuçlar değerlendirildiğinde, Li atomunun 3. yol boyunca difüzyon yapması beklenir. Çünkü diğer yollar daha yüksek enerji engeline sahiptir. Ayrıca, tüm bu yollar için yerel minimum noktaları vardır. Bu minimum noktalar, ek atomu tutabilir ve sistemin kapasitesini ve

batarya özelliklerini etkiler. Buna ek olarak, 3-katmanlı sistem için 1 numaralı yol boyunca difüzyon engeli incelendi ve sonuçları Şekil 5.12-a'da gösterildi. Şekil 5.12-a incelendiğinde, 3-katmanlı sistemin difüzyon engelinin (4,1eV) 2-katmanlı sistemin difüzyon engelinden daha düşük olduğu görülür. Sistemlerin ortalama pil potansiyelleri (V cinsinden) [302,321];

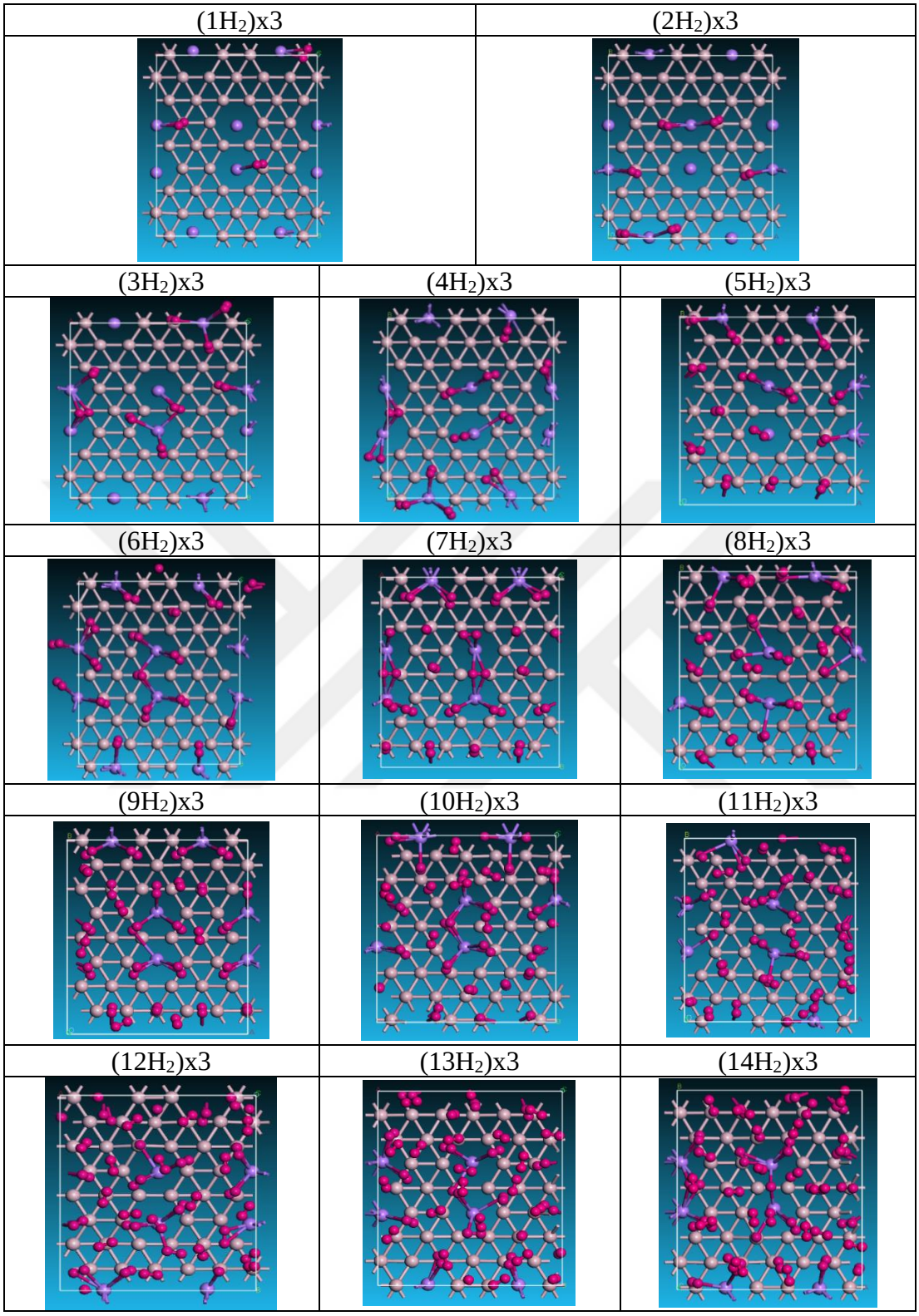
$$V(volt) = -\frac{E_{(Tabaka+ek\ atom)} - E_{(Tabaka)} - nE_{(ek\ atom)}}{e \cdot n} \quad (5.5)$$

eşitliği yardımıyla hesaplandı. Burada; $E_{(Tabaka+ek\ atom)}$, $E_{(Tabaka)}$, $E_{(ek\ atom)}$ sırasıyla ek atomlarla birlikte tabakanın enerjisini, ek atomlar yokken tabakanın enerjisini ve Li ek atomunun bulk enerjisini temsil etmektedir. n ise ilgili sistemdeki ek atom sayısını ifade eder. Li ek-atomu için hesaplanan ortalama pil potansiyelleri: 2-katmanlı ve 3-katmanlı sistemler için sırasıyla; 1,83V ve 1,70V olarak bulundu. Bu sonuçlar kabul edilebilir ve daha önce yapılan; TiO_2 için 1,5V-1,8V [322], düzlemsel borofen filmleri için 0,5V-1,8V [316] değerleri ile karşılaştırılabilir.

Ayrıca, B(666)-D tabakalarda kararlı sistemler hidrojen depolama uygulamaları için uygun ortam sağlaması açısından umut vadetmektedir [323]. Bunu araştırmak için, bu sistemlere hidrojen depolama işlemleri uygulanıp yapıların hidrojen depolama kapasiteleri incelendi. Sonuçlar bundan sonraki kısımda sunuldu.

Hidrojen depolama özellikleri

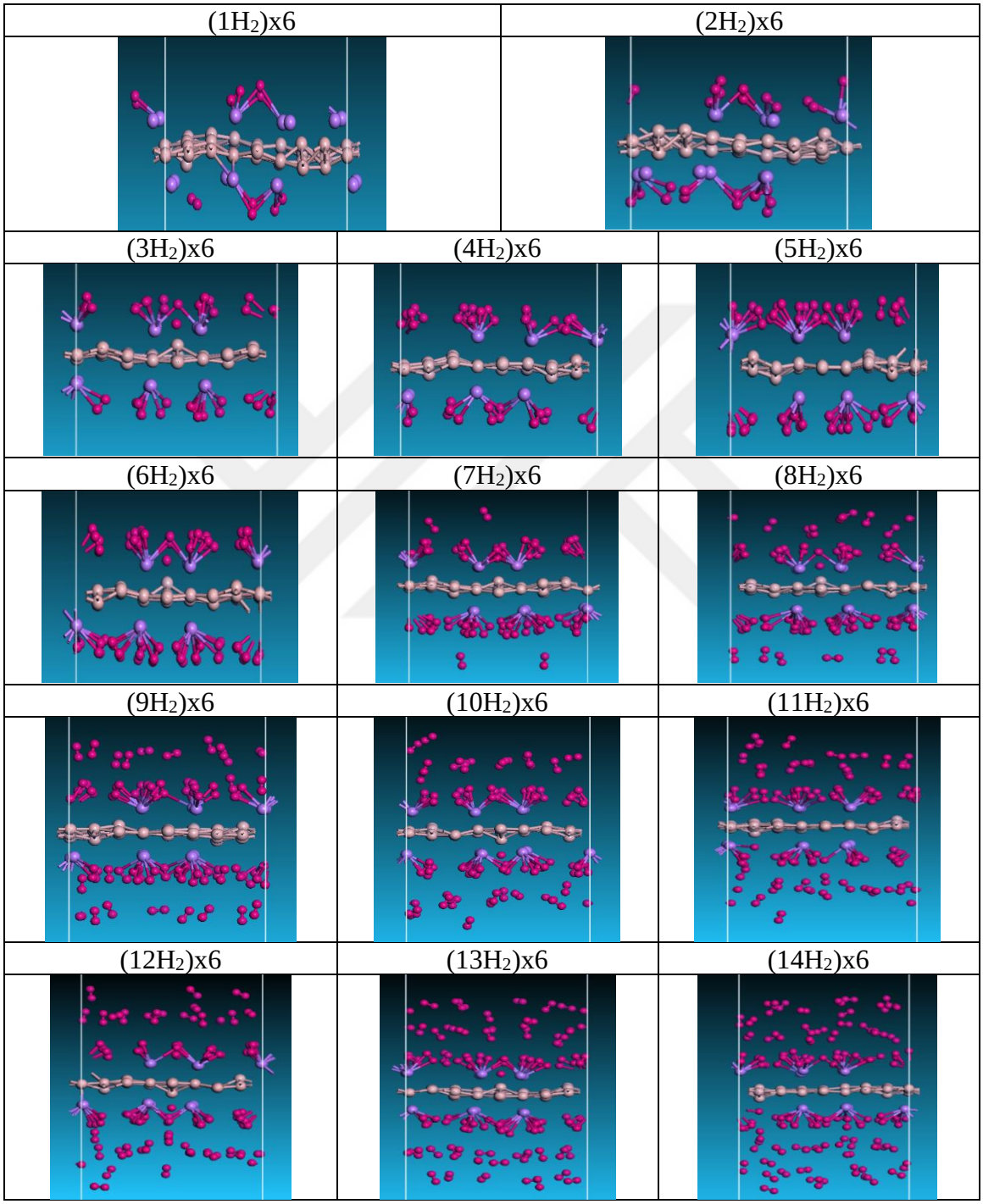
Çalışmanın bu kısmında, yukarıda yapısal, elektronik ve mekanik özellikleri incelenen Li, Mg ve Li+Mg hibrit ek-atomlu sistemlerin hidrojen depolama kapasiteleri araştırıldı. Öncelikle, mekanik ve enerjetik olarak kararlı olan, Li, Mg ve Li+Mg ek-atomlu sistemlerde hidrojen depolama işlemi için yeterli ve uygun büyüklükte bir ortam sağlamak amacıyla sistemlerin 2x1x1 süper örgüleri oluşturuldu ve sistemler optimize edildi. Sonra, 2x1x1 süper hücrede bulunan tüm boşluklara (6 adet) ek-atomlar yerleştirilerek yapılar optimize edildi. Daha sonra, metal-metal arası olası etkileşimleri engellemek amacıyla bu yapılarda bulunan 6 tane metal atomdan birbirlerine en uzak olan 3 tanesi seçilip CLICH ve RICH algoritmaları yardımı ile bunlara tek ve çift taraflı olarak hidrojen depolama işlemleri yapıldı.



Şekil 5.13. CLICH algoritması ile tek taraflı olarak (1-14) H_2 molekülü tutunmuş 6Li ek-atomlu B(666)-D tabakasının optimize görünümleri

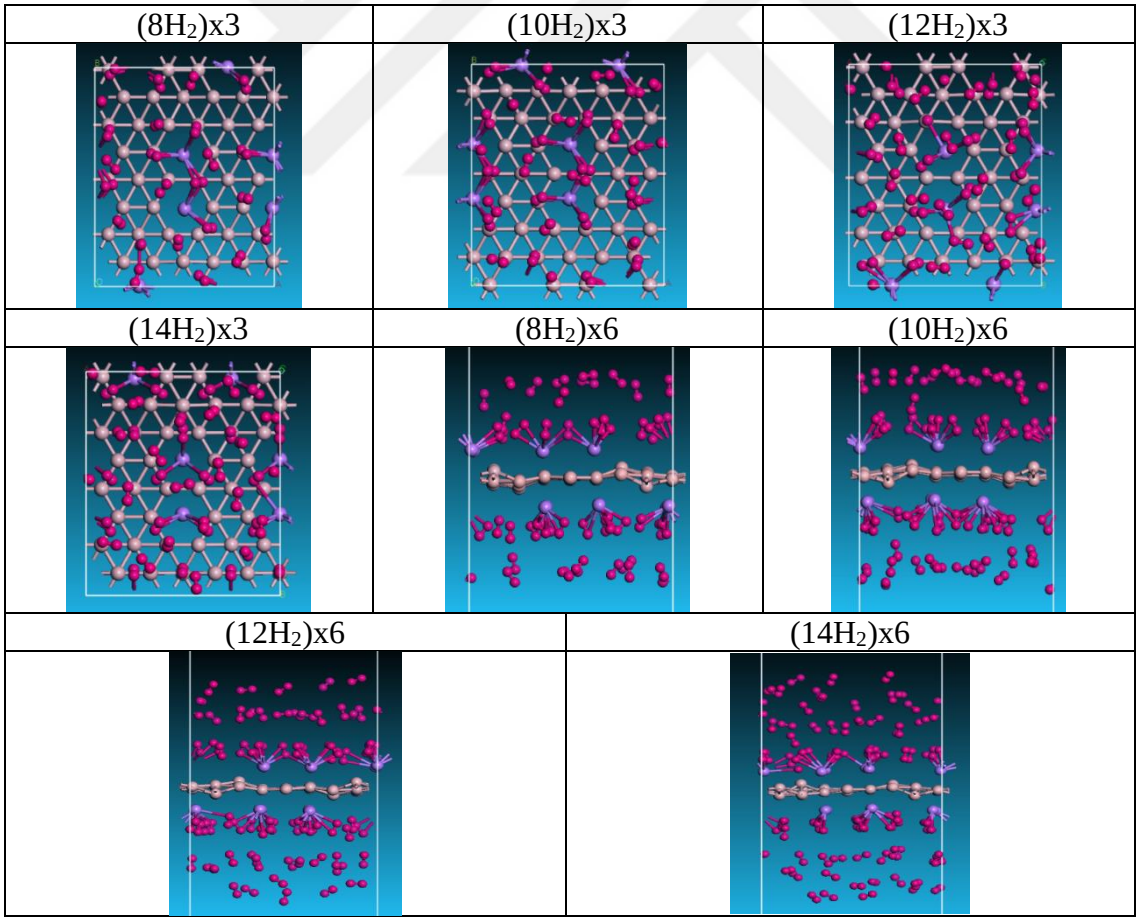
Ayrıca, Li, Mg ve Li+Mg ek-atomlu borofen sistemlerden farklı olarak, sistemin hidrojen depolama kapasitesini artırabilmek amacıyla borofen tabakasına Ca atomu eklenerek

hidrojen depolama çalışmaları yapıldı (Çalışmanın bu kısmı kesim 5.1.3'te incelenecektir). CLICH algoritması ile tek ve çift taraflı olarak (1-14)H_2 molekülü tutunmuş Li ek-atomlu B(666) tabakasının optimize görünümleri sırasıyla Şekil 5.13 ve Şekil 5.14'te verildi.

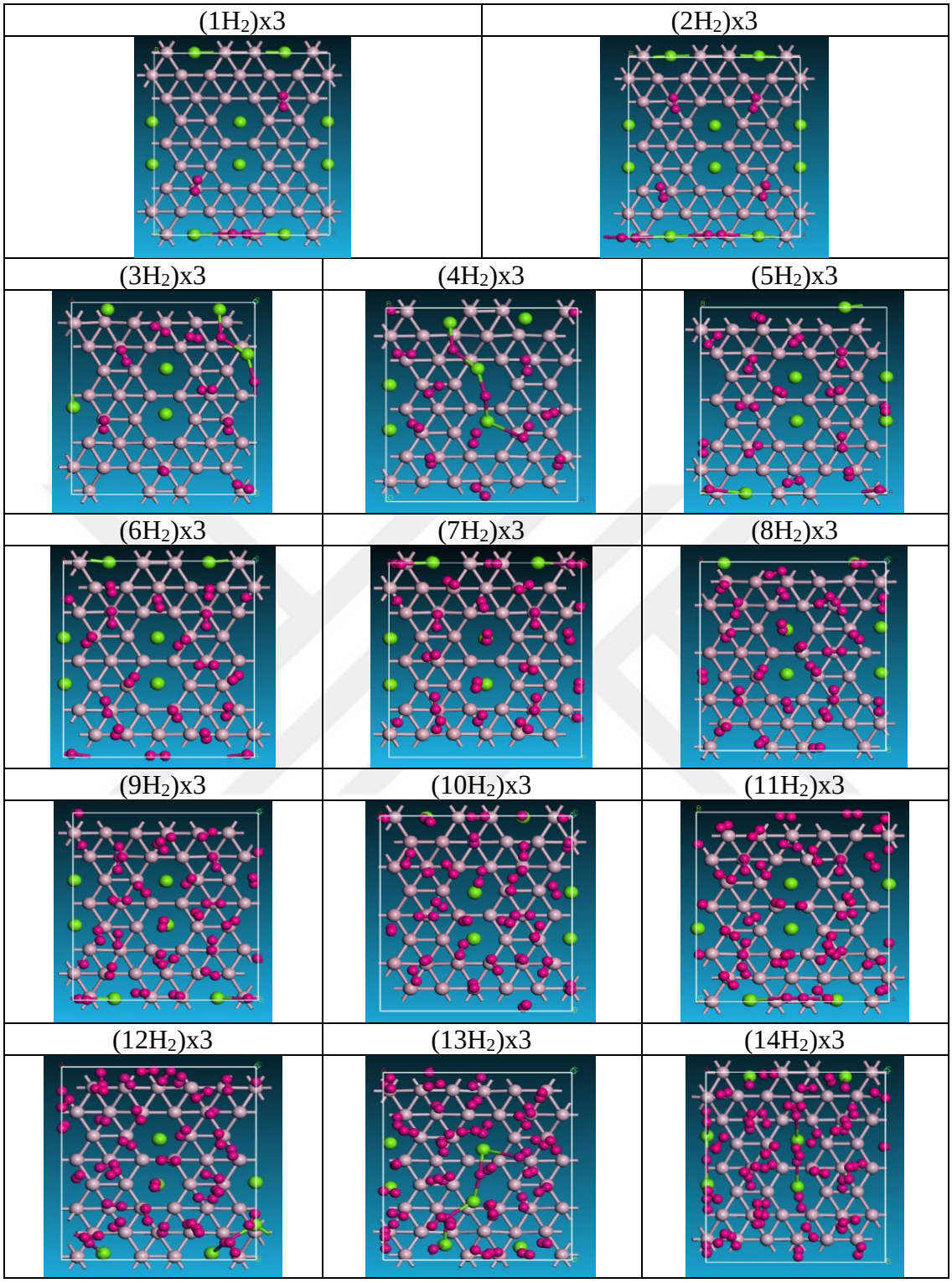


Şekil 5.14. CLICH algoritması ile çift taraflı olarak (1-14)H_2 molekülü tutunmuş 12Li ek-atomlu B(666)-D tabakasının optimize görünümleri

Şekil 5.13 incelendiğinde, (1-4)H_2 molekülü tutunmuş sistemlerde eklenen tüm hidrojen moleküllerinin ek-atomlara tutunduğu, 5H_2 ve daha fazla hidrojen molekülü tutunmuş sistemlerde ise bazı hidrojen moleküllerinin tabakaya tutunduğu gözlendi. (3, 4, 6, 7, 9, 10 ve 14)H_2 tutunmuş sistemlerde hidrojen moleküllerinin iki ek-atoma da yakın olması nedeniyle bazı hidrojen moleküllerinin iki ek-atoma ortak bağ yaptığı görüldü. Şekil 5.14 incelendiğinde, metal-tabaka ve metal-metal etkileşimlerinden dolayı tabakalarda bükülmeler meydana geldiği gözlendi. Bazı hidrojen moleküllerinin, ek atomların birbirine çok yakın mesafede bulunması ve hidrojen molekülü sayısının fazla olması nedeniyle, iki ek atom tarafından ortaklaşa tutunduğu görüldü. Bununla birlikte, 3H_2 molekülü tutunmuş sistemden itibaren hidrojen moleküllerinden bazılarının tabakaya tutunduğu görüldü. Burada tabaka-H_2 molekülü etkileşiminin daha baskın olduğunu söyleyebiliriz. RICH algoritması ile tek (üstten) ve çift (yandan) taraflı olarak (8, 10, 12 ve 14)H_2 molekülü tutunmuş Li ek-atomlu B(666) tabakasının optimize görünümleri Şekil 5.15'te verildi.



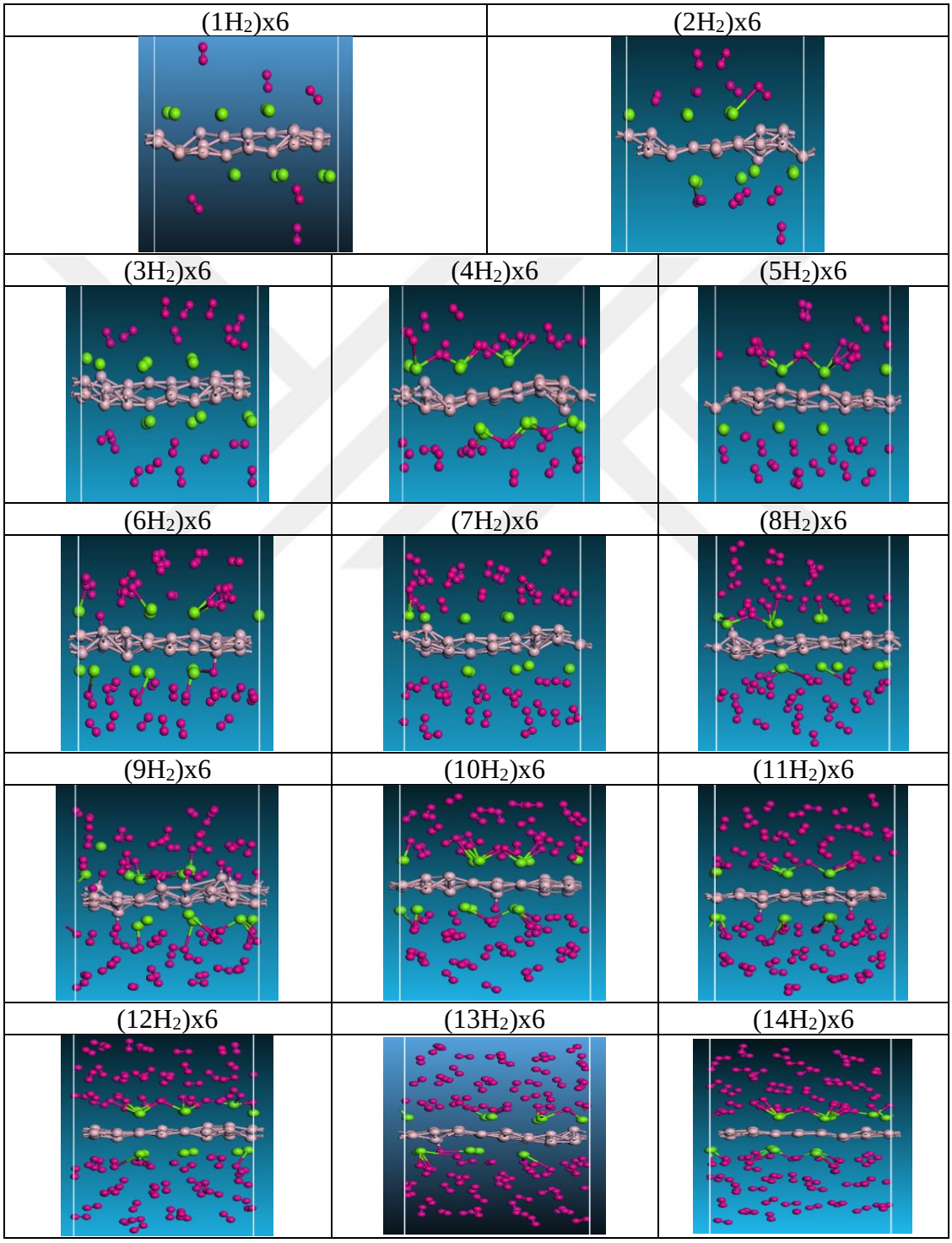
Şekil 5.15. RICH algoritması ile tek (üstten) ve çift (yandan) taraflı olarak (8, 10, 12, 14) H_2 molekülü tutunmuş Li ek-atomlu B(666)-D tabakasının optimize görünümleri



Şekil 5.16. CLICH algoritması ile tek taraflı olarak (1-14)H_2 molekülü tutunmuş 6Mg ek-atomlu B(666)-D tabakasının optimize görünümleri

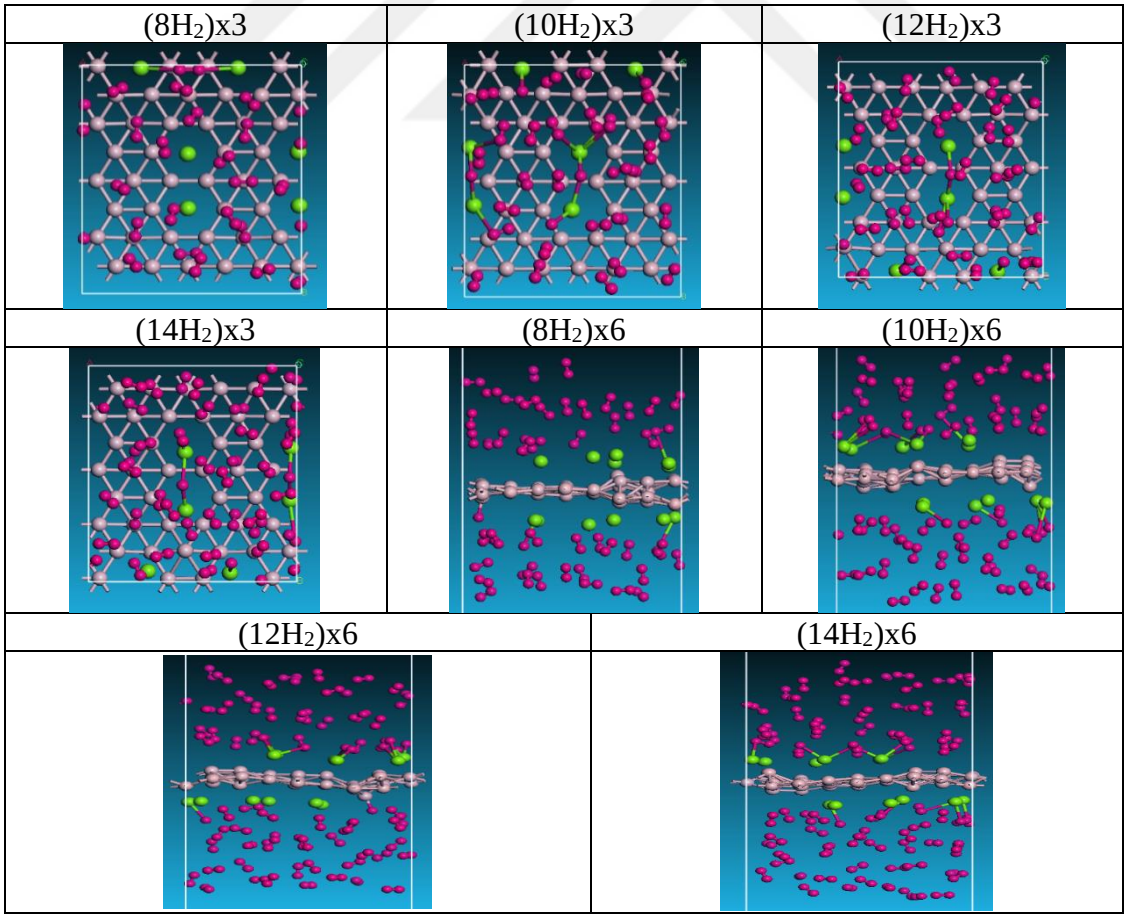
Şekil 5.15'ten görüldüğü üzere; tabakaların düzlemsel kalmadığı, bükülmeler meydana geldiği görüldü. Tek taraflı tutunma durumunda, hidrojen molekülü sayısı arttıkça bazı hidrojen moleküllerinin ek-atomdan uzaklaşıp tabaka üzerine tutundukları gözlendi. Çift

taraflı sistemlerde ise ikinci katmandaki hidrojen moleküllerinin ek-atomlardan uzaklaşarak birinci katmandaki hidrojen moleküllerinin üzerine dağıldıkları görüldü. CLICH algoritması ile tek ve çift taraflı olarak nH_2 tutunmuş Mg ek-atomlu sistemlerin optimize geometrileri sırasıyla Şekil 5.16 ve Şekil 5.17'de verildi.



Şekil 5.17. CLICH algoritması ile çift taraflı olarak (1-14)H_2 molekülü tutunmuş 12Mg ek-atomlu B(666)-D tabakasının optimize görünümleri

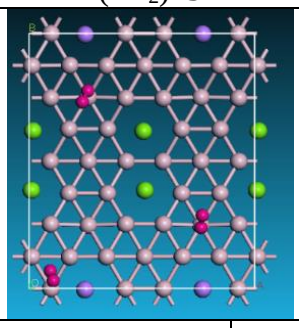
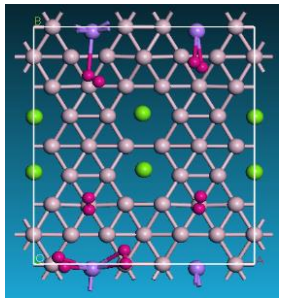
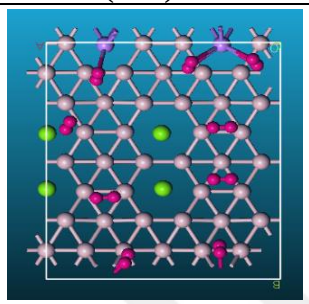
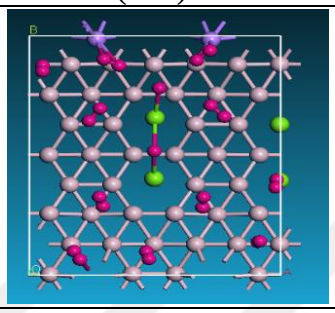
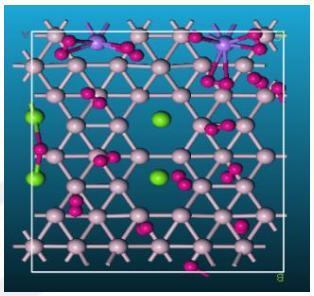
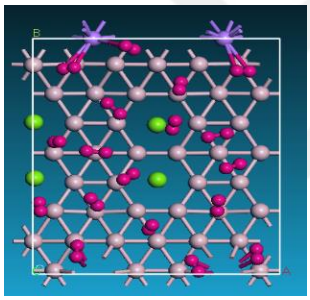
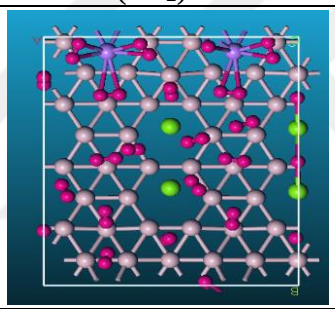
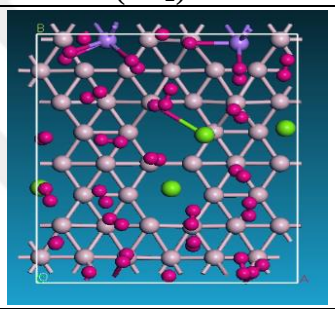
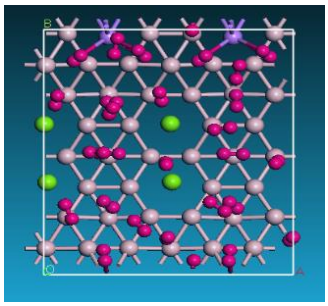
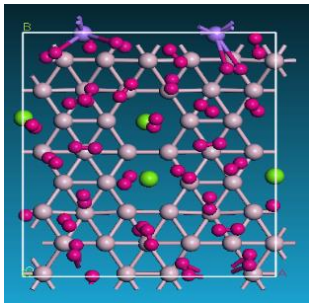
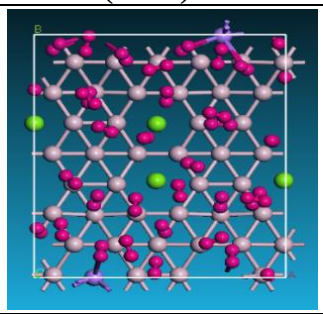
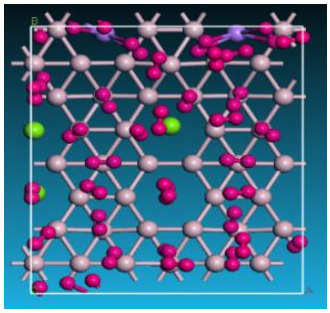
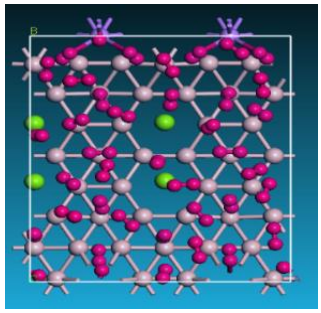
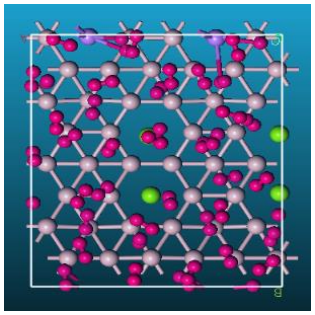
Şekil 5.16 ve Şekil 5.17 incelendiğinde, Li ek-atomlu sistemlerden farklı olarak, Mg ek-atomlarının daha az sayıda hidrojen molekülü tuttuğu görüldü. Bu durum, Li-H_2 molekülleri arasındaki etkileşimin Mg-H_2 molekülleri arasındaki etkileşimden daha etkin olmasıyla açıklanabilir. Bununla birlikte, çok hidrojen moleküllü sistemlerde bazı hidrojen moleküllerinin tabaka üzerine dağılması da tabaka-H_2 molekülleri arasındaki etkileşimin ek atom-H_2 molekülleri arasındaki etkileşimden daha baskın olduğunu göstermektedir. Çift taraflı depolama durumunda tabakada, atomlar arası itici etkileşimlerden kaynaklanan bükülmeler gözlendi. Bu bükülmelerin miktarının sisteme eklenen hidrojen moleküllerinin sayısı ve konumuna bağlı olarak değişkenlik gösterdiği görüldü. Örneğin $1H_2$ tutunmuş sistemde tabakada belirgin bir bükülme meydana gelirken, $14H_2$ tutunmuş sistemde bu bükülmenin azalarak tabakanın neredeyse düzlemsel bir hale geldiği gözlendi. Sisteme eklenen hidrojen moleküllerinin tabaka üzerine simetrik bir biçimde dağılmasının bu durumda etkili olduğunu söyleyebiliriz. RICH algoritması ile tek ve çift taraflı olarak nH_2 molekülü tutunmuş Mg ek-atomlu sistemlerin optimize geometrileri Şekil 5.18'de sunuldu.



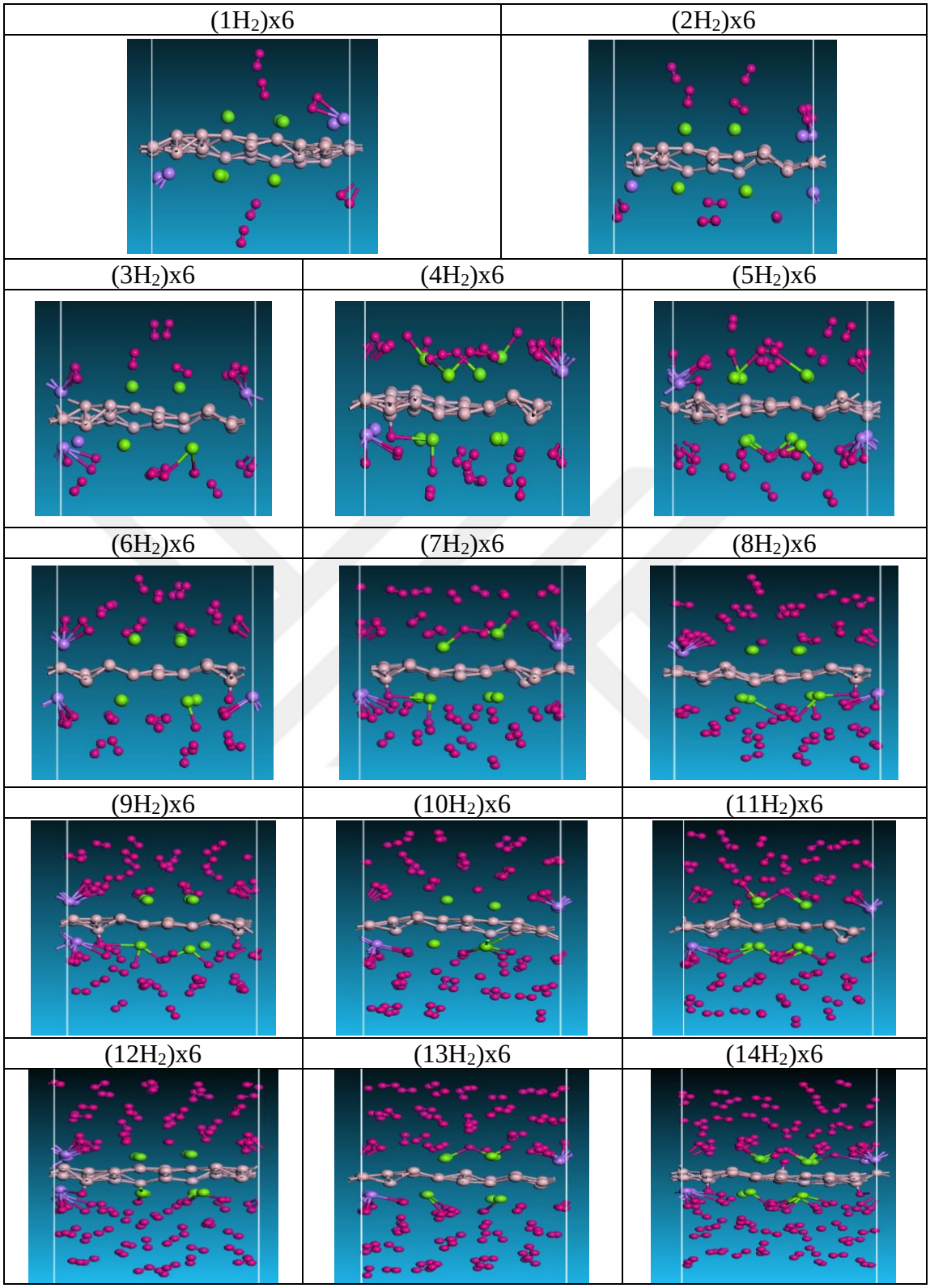
Şekil 5.18. RICH algoritması ile tek (üstten) ve çift (yandan) taraflı olarak (8,10,12,14)H_2 molekülü tutunmuş Mg ek-atomlu B(666)-D tabakasının optimize görünümleri

Şekil 5.18 incelendiğinde, hidrojen molekülü sayısının çok fazla olması nedeniyle hidrojen moleküllerinin çoğunun tabaka üzerine dağıldığı görüldü. CLICH algoritmasıyla tasarlanmış $14H_2$ molekülü tutunmuş sistemde tabaka neredeyse düzlemsel hale gelirken (Şekil 5.17), sisteme aynı sayıda hidrojen molekülü eklenmesine rağmen RICH algoritmasıyla tasarlanan durumda tabakada bükülmelerin olduğu gözlendi. Bu durum, CLICH algoritmasında hidrojen moleküllerinin tabakaya daha yakın olması ve dolayısıyla hidrojen moleküllerinin tabakayla daha etkin bir etkileşimde bulunduğunu göstermektedir.

Li ve Mg atomlarının birlikte kullanılmasının sistemde oluşturacağı değişiklikleri araştırmak amacıyla 1 tane Li ve 2 tane Mg ek-atomları tabakaya katkılanarak hidrojen depolama özellikleri incelendi. 1Li-2Mg ek-atomlu sistemlerin CLICH algoritmasıyla tasarlanmış, tek ve çift taraflı olarak hidrojen depolama durumları sırasıyla Şekil 5.19 ve Şekil 5.20'de sunuldu. Burada yeşil ve mor toplar sırasıyla Mg ve Li atomlarını temsil etmektedir. Şekil 5.19'da $1H_2$ molekülü tutunmuş sistemde hidrojen moleküllerinin tamamının tabakaya tutunduğu görüldü. (2 ve $3H_2$) molekülü tutunmuş sistemlerde hidrojen depolamada sadece Li atomları etkinken, $4H_2$ ve sonrasında Mg atomlarının da hidrojen depolamada etkin rol oynadığı gözlendi. Mg atomları her ne kadar etkin rol oynasa da Li atomlarının daha çok hidrojen molekülü tuttuğu gözlendi. Bireysel olarak Li ve Mg ek-atomlu sistemler göz önüne alındığında bu beklenen bir durumdur. Şekil 5.20 incelendiğinde, sitemlerde bükülmelerin olduğu ve genel olarak Mg atomlarının bulunduğu kısımlarda bükülmenin daha fazla olduğu görüldü. Bu durumun Mg atomunun elektro-pozitifliğinin Li atomuna göre daha büyük olmasından kaynaklandığını söyleyebiliriz (Li için: +0,98e; Mg için: +1,31e). Bu olay, yukarıda daha önce bahsedilen, ek-atomların tabaka içerisinde kalma durumunda Mg ek-atomlu sistemlerde Li ek-atomlu sistemlere göre tabakada daha çok değişimin meydana gelmesiyle benzerlik göstermektedir. Bununla birlikte, diğer sistemlerde olduğu gibi Şekil 5.20'de de hidrojen moleküllerinin sayısının çok fazla olmasından kaynaklanan, hidrojen moleküllerinin tabaka üzerine dağılma durumu söz konusudur. Ayrıca, bazı hidrojen moleküllerinin ek-atomlara yakın olması nedeniyle, 1 tane H_2 molekülünün iki ek-atom tarafından ortaklaşa tutunduğu görüldü.

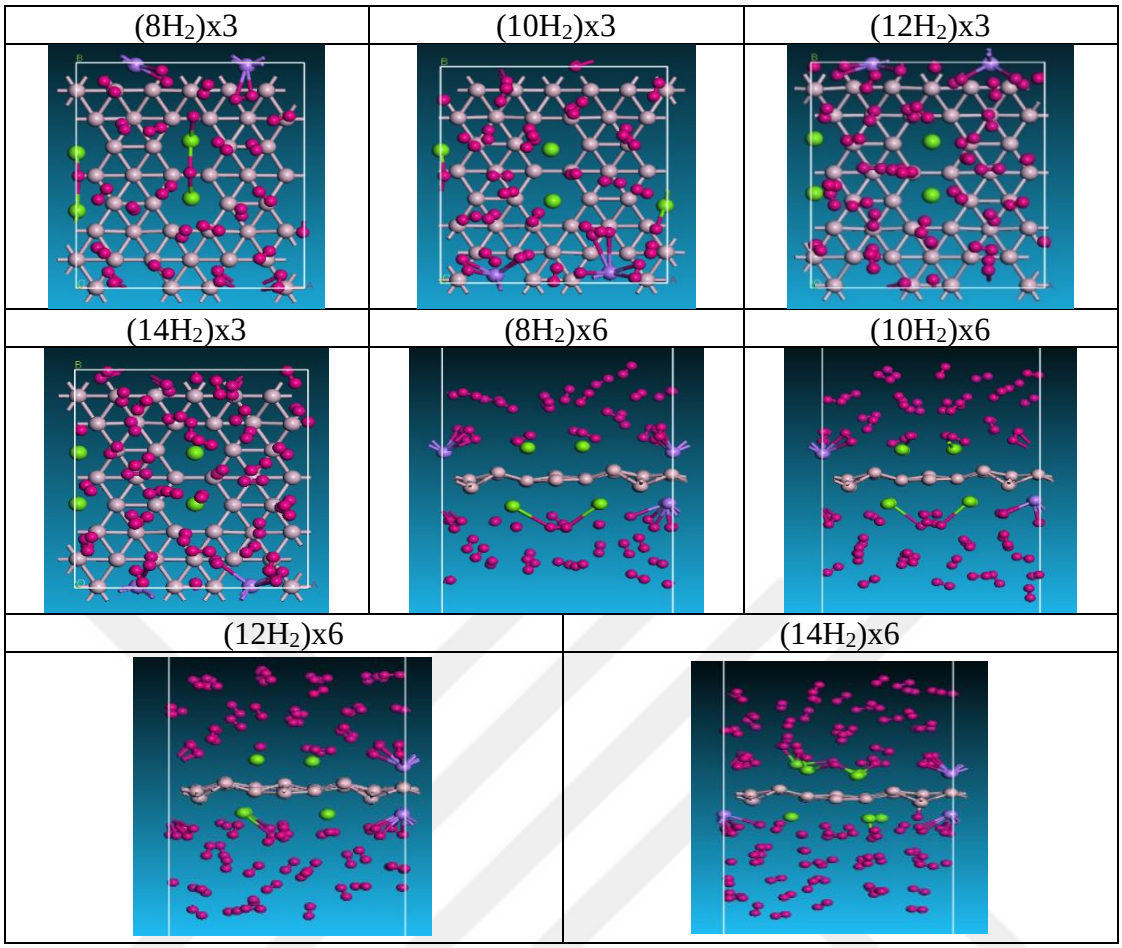
$(1H_2)x3$	$(2H_2)x3$
	
$(3H_2)x3$	$(4H_2)x3$	$(5H_2)x3$
		
$(6H_2)x3$	$(7H_2)x3$	$(8H_2)x3$
		
$(9H_2)x3$	$(10H_2)x3$	$(11H_2)x3$
		
$(12H_2)x3$	$(13H_2)x3$	$(14H_2)x3$
		

Şekil 5.19. CLICH algoritması ile tek taraflı olarak (1-14)H_2 molekülü tutunmuş 2Li-4Mg ek-atomlu B(666)-D tabakasının optimize görünümleri



Şekil 5.20. CLICH algoritması ile çift taraflı olarak (1-14)H_2 molekülü tutunmuş Li+Mg ek-atomlu B(666)-D tabakasının optimize görünümleri

RICH algoritmasıyla tek ve çift taraflı nH_2 molekülü tutunmuş Li+Mg ek-atomlu sistemlerin optimize görünümleri Şekil 5.21'de sunuldu.



Şekil 5.21. RICH algoritması ile tek (üstten) ve çift (yandan) taraflı olarak (8,10,12,14)H_2 molekülü tutunmuş Li+Mg ek-atomlu B(666)-D tabakasının optimize görünümleri

Şekil 5.21 incelendiğinde, CLICH sistemlerine benzer şekilde, Li atomlarına Mg atomlarına oranla daha çok H_2 molekülü tutunduğu, H_2 moleküllerinin çoğunun tabaka üzerine dağıldığı ve tabakada Mg atomlarının bulunduğu kısımların daha çok büküldüğü görüldü. CLICH sistemlerinden farklı olarak, bu sistemlerde genel olarak bükülmenin daha az olduğunu söyleyebiliriz. Çünkü CLICH sistemlerinde H_2 molekülleri tabakaya daha yakın olduğundan, RICH sistemlerine göre tabakayla daha fazla etkileşim içerisinde olacaktır. Dolayısıyla, CLICH sistemlerinde, tabakalardaki bükülmelerin daha çok olması beklenen bir durumdur.

Sistemlerin hidrojen depolama kapasiterini incelemek amacıyla her bir yapı için H_2 molekülü başına ortalama tutunma enerjileri (E_t),

$$E_t = -[E_{nH2/ek-atom/tabaka} - (E_{ek-atom/tabaka} + nxE_{H2})]/n \quad (5.6)$$

eşitliği ile hesaplandı. Burada; $E_{nH2/ek-atom/tabaka}$: n tane H_2 molekülünün tutunduğu sistemin toplam enerjisini, $E_{ek-atom/tabaka}$: ek-atom ilaveli sistemlerin toplam enerjisini, E_{H2}: izole H_2 molekülünün enerjisini, n: tabakaya tutturulmuş hidrojen molekülü sayısını ifade etmektedir. Li, Mg ve Li+Mg ek-atomlu dışında sistemlerinin nH_2 molekülü için hidrojen molekülü başına tutunma enerjileri Çizelge 5.5'te sunuldu. Burada tek taraflı sistemlerde toplam 6 ek-atom, çift taraflı sistemlerde ise toplam 12 ek-atom kullanılmıştır. Li+Mg ek-atomlu sistemlerde tek taraflı depolama durumu için 2 tane Li atomu ve 4 tane Mg atomu kullanılırken, çift taraflı sistemlerde ise bu oranların iki katı alınmıştır.

Çizelge 5.5. Tek ve çift taraflı olarak H_2 molekülü depolanan Li, Mg ve Li+Mg ek-atomlu sistemlerin hidrojen molekülü başına tutunma enerjileri (E_t) (eV).

	nH_2	Et(eV)					
		Li/B(666)-D		Mg/B(666)-D		Li+Mg/B(666)-D	
		Tek Taraflı	Çift Taraflı	Tek Taraflı	Çift Taraflı	Tek Taraflı	Çift Taraflı
CLICH	1	0,47	0,86	0,49	1,05	0,34	0,75
	2	0,39	0,61	0,40	0,63	0,34	0,37
	3	0,37	0,55	0,52	0,55	0,29	0,32
	4	0,38	0,46	0,42	0,59	0,36	0,38
	5	0,35	0,41	0,27	0,42	0,33	0,36
	6	0,31	0,41	0,26	0,40	0,25	0,27
	7	0,29	0,34	0,24	0,31	0,28	0,29
	8	0,31	0,35	0,25	0,33	0,25	0,24
	9	0,26	0,29	0,22	0,35	0,22	0,28
	10	0,24	0,30	0,24	0,33	0,21	0,22
	11	0,23	0,28	0,20	0,29	0,20	0,25
	12	0,23	0,28	0,24	0,26	0,19	0,22
	13	0,22	0,26	0,23	0,25	0,19	0,20
	14	0,23	0,23	0,25	0,25	0,18	0,24
RICH	8	0,26	0,31	0,23	0,32	0,29	0,21
	10	0,25	0,28	0,32	0,26	0,24	0,19
	12	0,23	0,26	0,27	0,25	0,20	0,18
	14	0,22	0,25	0,24	0,24	0,18	0,21

Sistemlerin tutunma enerjileri incelendiğinde; B(666)-D+Li sistemine tek taraflı hidrojen depoladığında tutunma enerjilerinin hidrojen depolamak için uygun aralıkta olduğu (0,2eV-0,6eV [109,212]), en büyük (en küçük) tutunma enerjisinin 0,47eV (0,22eV) olduğu görüldü. Hidrojen molekülü sayısı arttıkça genel olarak tutunma enerjilerinin azaldığı gözlendi. B(666)-D+Li sistemine çift taraflı hidrojen depolandığında ise, $1H_2$ tutunmuş sistemin enerjisinin (0.85eV) uygun aralıkta (0,2eV-0,6eV [109,212]) olmadığı fakat bunun dışındaki tüm değerlerin uygun aralıkta olduğu gözlendi. Yine hidrojen molekülü sayısı arttıkça enerji değerlerinin genel olarak azaldığı görüldü. RICH algoritması ile tek taraflı olarak (8, 10, 12, 14)H_2 tutunmuş sistemlerde, tutunma enerjisi

değerlerinin, çift taraflı sistemlerde arttığı görüldü. Benzer şekilde CLICH algoritması ile tasarlanmış sistemlerde de tutunma enerjisi değerlerinin çift taraflı sistemlerde tek taraflı sistemlere göre, genel olarak, daha büyük olduğu görüldü.

Sistemlerin hidrojen depolama kapasitesi hakkında bilgi vermesi açısından, gravimetrik yoğunluk hesaplamaları da hidrojen depolama uygulamalarında kullanılan oldukça önemli bir niceliktir. Bu bağlamda, sistemlerin hidrojen depolama kapasitelerini araştırmak için çift taraflı olarak $14H_2$ tutunmuş sistemlerin gravimetrik yoğunlukları (3.6) eşitliği ile hesaplandı. Li, Mg ve Li+Mg ek-atomlu sistemlerin gravimetrik yoğunluk değerleri sırasıyla %23,96; %18,51 ve %20,03 olarak bulundu. Bulunan bu sonuçlar bu sistemlerin hidrojen depolama uygulamaları için uygun yapılar olduğunu gösterir. Özellikle Li ek-atomlu sistemin hidrojen depolama kapasitesinin oldukça yüksek olması ilgi çekicidir. Bu değerler çalışmanın 3. bölümündeki DCV grafen, bor katkılı DCV grafen ve çalışmanın 4. bölümündeki bor tabanlı BC_3, BC_7 ve BN sistemlerinin hesaplanmış gravimetrik yoğunluk oranlarından oldukça büyüktür. Bu durum bor atomunun karbon atomundan ağırlıkça daha hafif olması ve dolayısıyla sistemlerde bulunan bor sayısı ile yakından ilgilidir.

Bununla birlikte, sistemlerdeki olası etkileşimleri daha detaylı araştırmak için yapıların Mulliken yük analizleri yapıldı. Li, Mg ve 2Li-4Mg ek-atomlu B(666)-D sistemlerinin tek taraflı depolanma durumlarının Mulliken analizleri sırasıyla Çizelge 5.6, Çizelge 5.7 ve Çizelge 5.8'de verildi. Burada QS: tabakanın toplam yükünü, QLi ve QMg sırasıyla Li ve Mg atomlarının toplam yüklerini ve Q_{H_2} sisteme tutunmuş hidrojen moleküllerinin toplam yüklerini temsil etmektedir. Çizelge 5.6, Çizelge 5.7 ve Çizelge 5.8 incelendiğinde, Li ek-atomlu sistemde tabakanın yükü pozitifken, Mg ve 2Li-4Mg ek-atomlu sistemlerde tabakanın negatif yüklendiği gözlendi. Böylece Li ek-atomlu sistemde tabakadan ek-atoma bir elektron akışı olurken, Mg ve 2Li-4Mg ek-atomlu sistemlerde ek-atomlaradan tabakaya bir yük akışının gerçekleştiğini söyleyebiliriz. Bu durum, ek-atomlarının toplam yük değerleri incelendiğinde de görülebilir (Çizelge 5.6, Çizelge 5.7 ve Çizelge 5.8). Li atomları elektron alarak negatif yüklenirken, Mg atomları elektron kaybederek pozitif yüklenmiştir. Bununla birlikte, hidrojen moleküllerinin toplam yükleri incelendiğinde, Li, Mg ve 2Li-4Mg ek-atomlu sistemlerin toplam yüklerinin sırasıyla (+0,143e)-(+1,214e); (-1,016e)-(-0,101e) ve (-0,692e)-(+0,347e) aralığında değiştikleri görüldü. Burada, Li ek-atomlu sistemlerde hidrojen moleküllerinin ek-atomlara elektron vererek pozitif yüklendiği, Mg ek-atomlu sistemlerde ise hidrojen moleküllerinin ek-atomlardan elektron

alarak negatif yüklendiği söylenebilir. 2Li-4Mg sistemlerinde de hidrojen moleküllerinin hem pozitif hem de negatif yüklenerek iyonik bir durum oluşturduğu gözlendi. Li ek-atomlu ve Mg ek-atomlu sistemlerin yükleri ayrı ayrı düşünüldüğünde, Li ve Mg katkılarının birlikte iyonik bir yapı oluşturması beklenen bir durumdur.

Çizelge 5.6. 6Li/B(666)-D Tek taraflı depolama durumları için Mulliken yük analizleri

6Li/B(666)-D	nH_2	QS	Q6Li	QH_2
CLICH	1	0,246	-0,387	0,143
	2	0,233	-0,540	0,311
	3	0,223	-0,795	0,572
	4	0,131	-0,803	0,669
	5	0,077	-0,821	0,745
	6	0,023	-1,115	1,089
	7	0,101	-1,190	1,091
	8	0,320	-1,101	0,780
	9	0,109	-1,323	1,214
	10	0,092	-1,239	1,144
	11	0,020	-1,163	1,137
	12	0,303	-0,993	0,688
	13	0,049	-1,010	0,960
	14	0,224	-0,974	0,751
RICH	8	0,107	-0,964	0,851
	10	0,053	-1,135	1,079
	12	0,104	-0,904	0,796
	14	0,113	-1,343	1,231

Çizelge 5.7. 6Mg/B(666)-D Tek taraflı depolama durumları için Mulliken yük analizleri

6Mg/B(666)-D	nH_2	QS	Q6Mg	QH_2
CLICH	1	-1,195	1,297	-0,101
	2	-1,249	1,485	-0,236
	3	-1,586	2,250	-0,665
	4	-1,609	2,241	-0,632
	5	-1,304	1,627	-0,319
	6	-1,321	1,612	-0,292
	7	-1,369	1,649	-0,282
	8	-1,456	1,613	-0,157
	9	-1,385	1,682	-0,298
	10	-1,518	2,257	-0,742
	11	-1,379	1,715	-0,334
	12	-1,419	2,032	-0,611
	13	-1,630	2,172	-0,540
	14	-1,742	2,584	-0,842
RICH	8	-1,365	1,690	-0,328
	10	-1,564	2,576	-1,016
	12	-1,526	2,247	-0,719
	14	-1,718	2,631	-0,914

Çizelge 5.8. 2Li-4Mg/B(666)-D Tek taraflı depolama durumları için Mulliken yük analizleri

2Li-4Mg/B(666)-D	nH_2	QS	Q4Mg	Q2Li	QH_2
CLICH	1	-0,738	0,713	-0,023	0,049
	2	-0,750	0,714	-0,161	0,195
	3	-0,727	0,753	-0,188	0,167
	4	-0,823	1,312	-0,096	-0,391
	5	-0,801	1,313	-0,274	-0,233
	6	-0,797	0,844	-0,331	0,286
	7	-0,768	1,271	-0,335	-0,172
	8	-0,638	0,822	-0,317	0,132
	9	-0,849	0,871	-0,324	0,310
	10	-0,815	0,846	-0,351	0,321
	11	-0,851	0,826	-0,314	0,347
	12	-0,775	0,882	-0,275	0,170
	13	-0,851	0,889	-0,328	0,286
	14	-0,772	0,823	-0,305	0,257
RICH	8	-0,925	1,822	-0,212	-0,692
	10	-0,828	1,267	-0,264	-0,177
	12	-0,800	0,879	-0,301	0,225
	14	-0,805	0,844	-0,341	0,300

Sistemlerin çift taraflı depolama durumlarının da olası etkileşimlerini incelemek için Mulliken yük analizleri yapıldı ve sonuçlar Çizelge 5.9, Çizelge 5.10 ve Çizelge 5.11'de sunuldu. Burada, Q1 ve Q2 (örneğin, Q6Li1 ve Q6Li2) tabakanın altındaki ve üstündeki ek-atomların toplam yüklerini temsil etmektedir. Çizelge 5.9, Çizelge 5.10 ve Çizelge 5.11 incelendiğinde, ek-atomların toplam yüklerinin tek taraflı depolama durumuna benzer bir eğilimde olduğu görüldü. Li ek-atomlarının elektron alarak negatif, Mg ek-atomlarının ise elektron vererek pozitif yüklendiği görüldü. Bununla birlikte, tabakaların toplam yüklerine bakıldığında, tek taraflı depolama durumundan farklı olarak, Li ek-atomlu sistemde tabakanın hem pozitif hem de negatif değerler alarak iyonik bir yapı oluşturduğu gözlendi. Bu durum, tabakalardaki bükülmelerden kaynaklanan farklı kimyasal çevrelerin oluşmasıyla açıklanabilir. Öte yandan, hidrojen moleküllerinin toplam yükleri incelendiğinde, tek taraflı depolama durumu ile benzer bir eğilim gösterdiği görüldü. Hidrojen molekülleri, Li ek-atomlu sistemlerde pozitif yüklenirken, Mg ek-atomlu sistemlerde negatif ve Li+Mg ek-atomlu sistemlerde ise hem pozitif hem de negatif yüklendiği gözlendi.

Çizelge 5.9. 12Li/B(666)-D Çift taraflı depolama durumları için Mulliken yük analizleri

12Li/B(666)-D	nH_2	QS	Q6Li1	Q6Li2	QH_2
CLICH	1	0,223	-0,320	-0,290	0,385
	2	0,128	-0,485	-0,305	0,661
	3	0,108	-0,568	-0,198	0,657
	4	-0,166	-0,553	-0,566	1,286
	5	-0,387	-0,613	-0,711	1,713
	6	-0,226	-0,758	-0,960	1,943
	7	-0,387	-1,021	-0,811	2,221
	8	-0,187	-0,848	-0,820	1,851
	9	-0,201	-0,963	-1,095	2,258
	10	-0,098	-0,778	-0,953	1,829
	11	-0,140	-0,880	-0,782	1,804
	12	-0,079	-1,144	-0,998	2,219
	13	-0,018	-1,075	-1,049	2,140
	14	0,191	-0,830	-0,861	1,508
RICH	8	-0,270	-0,669	-0,618	1,559
	10	-0,304	-0,904	-0,768	1,974
	12	-0,413	-0,932	-0,913	2,254
	14	-0,037	-0,992	-0,885	1,913

Çizelge 5.10. 12Mg/B(666)-D Çift taraflı depolama durumları için Mulliken yük analizleri

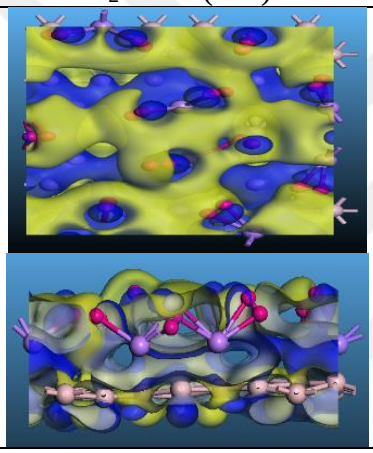
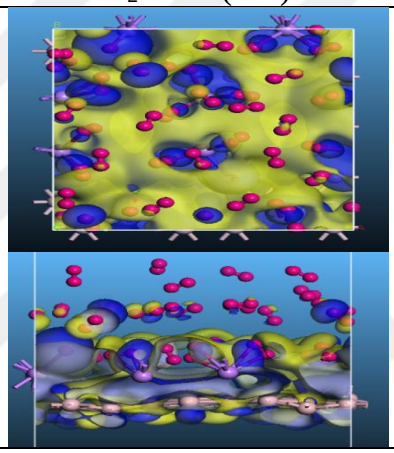
12Mg/B(666)-D	nH_2	QS	Q6Mg1	Q6Mg2	QH_2
CLICH	1	-3,132	1,559	1,701	-0,127
	2	-3,382	1,841	1,844	-0,310
	3	-3,627	1,885	1,899	-0,158
	4	-4,103	3,203	3,059	-2,159
	5	-3,774	2,261	2,154	-0,633
	6	-3,721	2,334	2,013	-0,626
	7	-3,634	1,768	1,898	-0,033
	8	-3,882	2,155	2,342	-0,618
	9	-3,542	2,607	2,228	-1,292
	10	-4,021	2,864	2,568	-1,410
	11	-3,669	2,546	2,361	-1,237
	12	-3,462	2,608	2,378	-1,523
	13	-3,764	2,318	2,100	-0,656
	14	-3,751	3,106	2,893	-2,253
RICH	8	-3,615	1,789	2,014	-0,190
	10	-3,896	2,426	1,931	-0,459
	12	-3,795	2,208	2,046	-0,462
	14	-3,814	2,013	2,672	-0,860

Çizelge 5.11. 4Li-8Mg/B(666)-D Çift taraflı depolama durumları için Mulliken yük analizleri

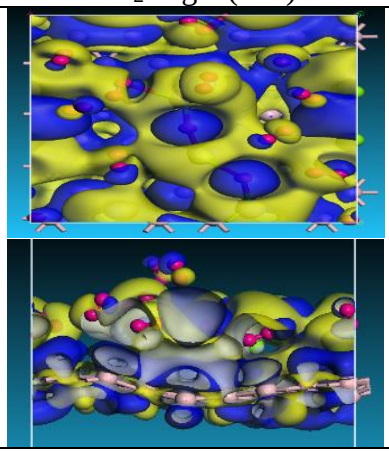
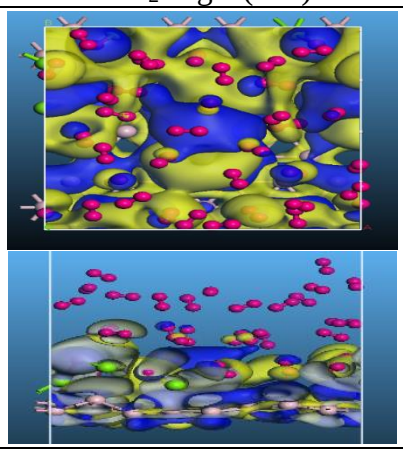
4Li-8Mg/B(666)-D	nH_2	QS	Q4Mg1	Q4Mg2	Q2Li1	Q2Li2	QH_2
CLICH	1	-2,006	1,024	1,023	-0,097	0,018	0,039
	2	-2,038	1,114	1,104	-0,148	-0,084	0,050
	3	-2,050	1,080	1,093	-0,211	-0,196	0,287
	4	-2,317	1,562	1,835	-0,219	-0,120	-0,743
	5	-2,222	1,647	1,662	-0,215	-0,211	-0,663
	6	-2,042	1,163	0,976	-0,226	-0,297	0,427
	7	-2,293	1,667	1,464	-0,223	-0,271	-0,343
	8	-2,020	0,996	1,235	-0,230	-0,327	0,347
	9	-2,201	1,280	1,463	-0,292	-0,315	0,066
	10	-2,113	1,105	1,070	-0,374	-0,379	0,689
	11	-2,455	1,780	1,673	-0,394	-0,417	-0,191
	12	-2,164	1,203	1,223	-0,288	-0,274	0,302
	13	-2,072	0,998	1,395	-0,310	-0,329	0,313
	14	-2,211	1,405	1,791	-0,224	-0,229	-0,531
RICH	8	-2,007	0,971	0,977	-0,285	-0,198	0,535
	10	-1,998	0,979	0,971	-0,300	-0,195	0,541
	12	-2,108	0,953	0,973	-0,272	-0,323	0,779
	14	-2,204	1,576	1,662	-0,353	-0,303	-0,376

Sistemlerin elektronik karakteristiklerini daha iyi analiz edebilmek amacıyla her bir yapının elektron yoğunluğu farkları (EDIFF) (3.7) eşitliği ile hesaplandı ve sonuçlar Şekil 5.22-24'te verildi. Burada, sarı bölgeler elektron eksikliğini (pozitif yük yoğunluğu) ve mavi bölgeler elektron fazlalığını (negatif yük yoğunluğu) temsil etmektedir. Şekil 5.22'de tabaka, ek-atomlar ve hidrojen molekülleri arasındaki iyonik etkileşimler ve yük transferleri açıkça görülmektedir. Burada, tabakanın büyük bir kısmının sarı renkte olduğu ve Li ek-atomlarının ise mavi renkte olduğu görüldü. Buradan hareketle, Li ek-atomlarının elektron alıcı, tabakanın ise elektron verici bir davranış sergilediğini söyleyebiliriz. Bununla birlikte hidrojen moleküllerinin bir tarafının sarı, diğer tarafının ise mavi renkli olduğu görülmektedir. Bu durum, hidrojen moleküllerinin polarize oldukları anlamına gelmektedir. Şekil 5.23'te Mg ek-atomlu sistemlerin EDIFF haritaları sunuldu. Şekil 5.23 incelendiğinde, Li ek-atomlu sistemlerin aksine, burada tabakanın çoğunlukla mavi, ek-atomların ise sarı renkte olduğu gözlendi. Buradan, Mg ek-atomlarının elektron verici, tabakanın ise elektron alıcı bir davranış sergilediğini söyleyebiliriz. Hidrojen moleküllerinin burada da polarize oldukları görülmektedir. Bununla birlikte, 2Li-4Mg ek-atomlu sistemler için elektron yoğunluğu farkları Şekil 5.24'te verildi. Şekil 5.24 incelendiğinde, tabaka ve Li ek-atomlarının mavi, Mg ek-atomlarının ise sarı renkte olduğu görüldü. Buradan hareketle, Li ek-atomları ve tabakanın elektron alıcı, Mg ek-atomlarının

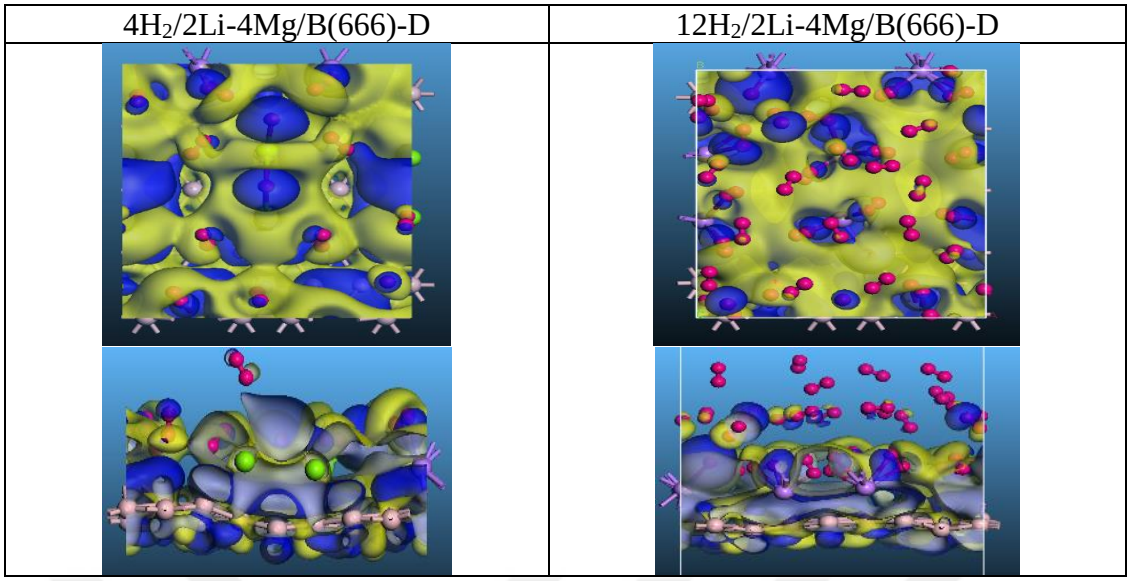
ise elektron verici bir davranış sergilediğini söyleyebiliriz. Hidrojen molekülleri burada da polarize durumdadır. Buna ek olarak, tüm bu EDIFF haritalarında (Şekil 5.22, Şekil 5.23 ve Şekil 5.24) $12H_2$ molekülü tutunmuş sistemlerde hidrojen moleküllerinin çoğunun tabaka üzerine dağıldıkları görüldü. Tabaka üzerine dağılan hidrojen moleküllerinden tabakaya yakın olan kısımlarının sarı veya mavi renkte olduğu gözlendi. Bu durum, hidrojen molekülleri ve tabaka arasında iyonik bir etkileşimin olduğunu gösterir. $4H_2$ molekülü tutunmuş Mg ek-atomlu ve Li+Mg ek-atomlu sistemlerde Li ek-atomlu sisteme göre tabakada daha fazla bükülme olduğu gözlendi. Tüm bu EDIFF haritaları yukarıda tartışılan Mulliken yük analizlerini destekler niteliktedir.

$4H_2$/6Li/B(666)-D	$12H_2$/6Li/B(666)-D
	

Şekil 5.22. 6Li/B(666)-D tabakasının $4H_2$ ve $12H_2$ tutunmuş sistemlerinin elektron yoğunluğu farklarının üstten ve yandan görünümleri

$4H_2$/Mg/B(666)	$12H_2$/Mg/B(666)
	

Şekil 5.23. 6Mg/B(666)-D tabakasının $4H_2$ ve $12H_2$ tutunmuş sistemlerinin elektron yoğunluğu farklarının üstten ve yandan görünümleri



Şekil 5.24. 2Li-4Mg/B(666)-D tabakasının $4H_2$ ve $12H_2$ tutunmuş sistemlerinin elektron yoğunluğu farklarının üstten ve yandan görünümleri

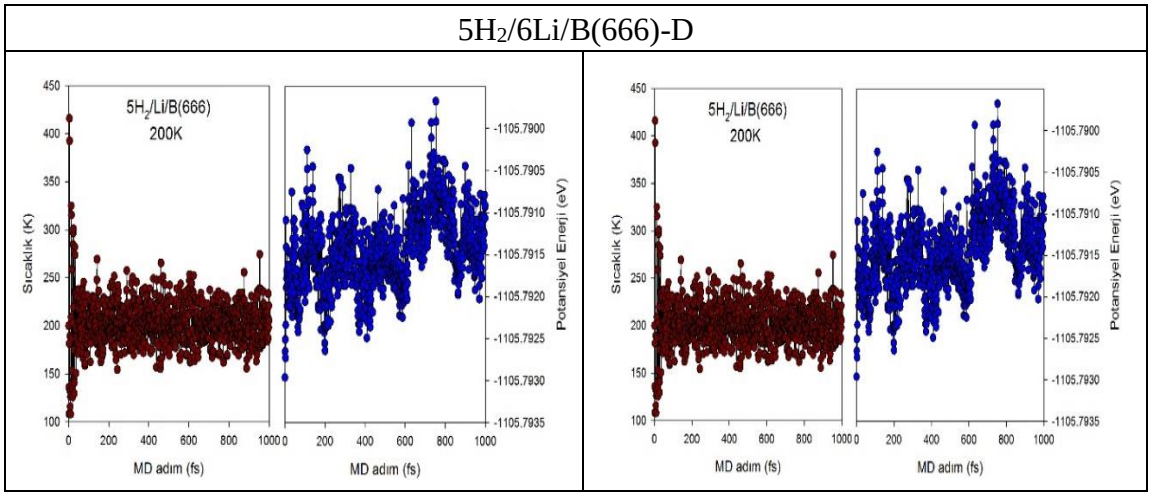
Sistemlerin, depolama karakteristikleri tartışıldıktan sonra, van't Hoff denklemi [89,239-241] kullanılarak, ortalama bozunma sıcaklıkları (T_D) (3.8) eşitliği ile hesaplandı ve sonuçlar Çizelge 5.12'de sunuldu. Çizelge 5.12 incelendiğinde, tek taraflı depolama durumunda Li, Mg ve Li+Mg ek-atomlu sistemlerin bozunma sıcaklıklarının sırasıyla 274K-604K, 254K-665K ve 226K-456K aralığında oldukları görüldü.

Çizelge 5.12. Tek ve çift taraflı olarak nH_2 tutunmuş (Li, Mg, Li+Mg)/B(666)-D sistemlerinin ortalama bozunma sıcaklıkları (T_D, K cinsinden)

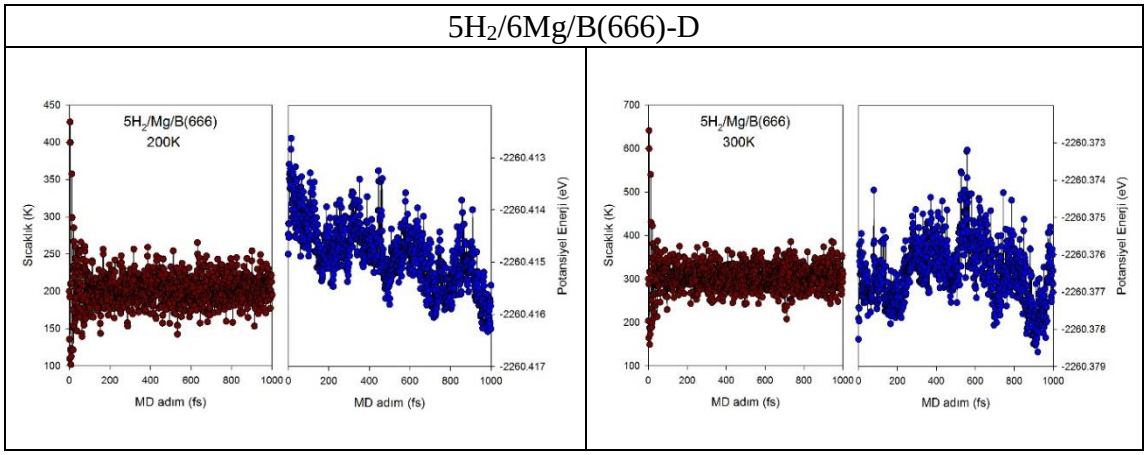
T_D (K)	n	Li/B(666)-D		Mg/B(666)-D		Li+Mg/B(666)-D	
		Tek Taraflı	Çift Taraflı	Tek Taraflı	Çift Taraflı	Tek Taraflı	Çift Taraflı
CLICH	1	604	1098	627	1344	435	960
	2	493	773	507	799	440	467
	3	469	700	665	698	373	404
	4	483	588	538	747	456	480
	5	440	525	345	539	422	461
	6	401	529	328	513	316	347
	7	374	436	310	402	360	369
	8	397	442	317	425	322	312
	9	331	375	280	449	278	360
	10	311	386	311	420	264	278
	11	298	352	254	375	250	313
	12	290	357	311	334	247	282
	13	279	333	296	320	244	252
	14	292	292	322	325	226	308
RICH	8	338	390	291	413	367	265
	10	318	354	410	332	301	246
	12	290	328	346	320	249	233
	14	274	322	305	308	233	265

Bununla birlikte, Çizelge 5.12'de çift taraflı depolama durumlarında Li, Mg ve Li+Mg ek-atomlu sistemlerin bozunma sıcaklıklarının sırasıyla 322K-1098K, 308K-1344K ve 233K-960K aralıklarında oldukları gözlendi. Genel olarak, RICH algoritmasıyla tasarlanan sistemlerin bozunma sıcaklıklarının CLICH ile tasarlanan sistemlerden daha küçük olduğu gözlendi. Bu durumun, katmanlı H_2 geometrisinden ve moleküller arasındaki zayıf etkileşimlerden gelen düşük tutunma enerjilerinden kaynaklandığını söyleyebiliriz. (5 ve 6)H_2 molekülü tutunmuş sistemlerden sonra sıcaklık değerlerinin önemli ölçüde azaldığı görüldü. Bu da, bazı H_2 moleküllerinin tabaka üzerine dağıldıkları ve dolayısıyla bağlanmanın daha zayıf olmasıyla açıklanabilir. Ayrıca, Li+Mg ek-atomlu sistemlerin sıcaklıklarının genel olarak Li ek-atomlu ve Mg ek-atomlu sistemlerin sıcaklıklarından daha düşük olduğu gözlendi. Tüm sistemlerde H_2 molekülü sayısı arttıkça sıcaklık değerlerinin azaldığı görüldü. Buna ek olarak, Li, Mg ve Li+Mg ek-atomlu sistemlerin tek taraflı depolama durumlarının bozunma sıcaklıklarının genel olarak US DOE'nin hedefi olan 233K-393K [246] aralığında olduğu görüldü. Bu durumda, tasarlanan sistemlerin gelecekteki hidrojen depolama uygulamalarında tercih edilebilir olduğunu söyleyebiliriz.

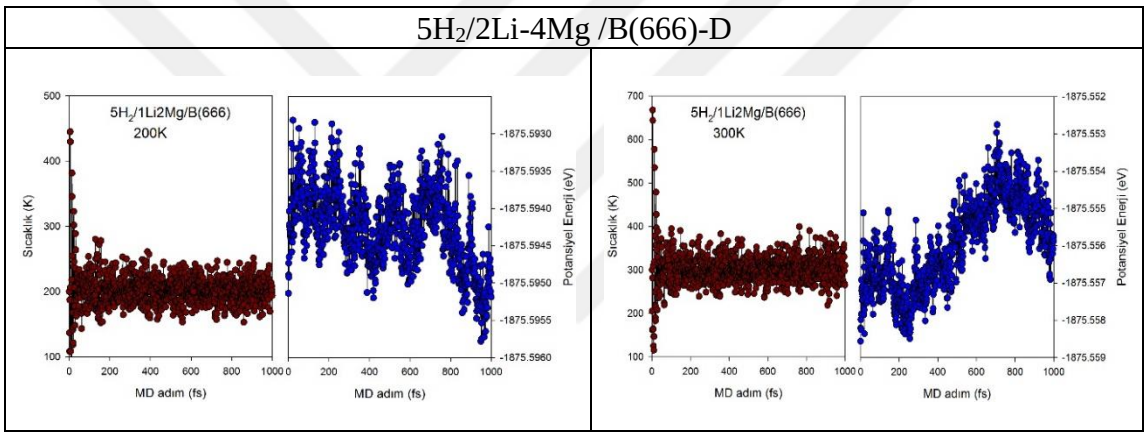
Sistemlerin termodinamik kararlılıklarını ve H_2 bozunma süreçlerini araştırmak amacıyla $5H_2$ molekülü tutunmuş sistemler için 200K ve 300K sıcaklıklarda moleküler dinamik (MD) hesaplamaları yapıldı ve sonuçlar Şekil 5.25, Şekil 5.26 ve Şekil 5.27'de sunuldu. MD grafiklerinde, toplam enerji ve sıcaklık değişimleri simülasyon süresinin bir fonksiyonu olarak verildi.



Şekil 5.25. $5H_2$/6Li/B(666)-D sisteminin 200K ve 300K için moleküler dinamik hesaplamaları



Şekil 5.26. $5H_2$/6Mg/B(666)-D sisteminin 200K ve 300K için moleküler dinamik hesaplamaları



Şekil 5.27. $5H_2$/2Li-4Mg/B(666)-D sisteminin 200K ve 300K için moleküler dinamik hesaplamaları

Sistemlerin moleküler dinamik grafikleri incelendiğinde, hafif dalgalanmalar olsa da tabakaların yapısal bir bozulmaya uğramadıkları görüldü. Bu durum, Li, Mg ve Li+Mg ek-atomlarının B(666)-D tabakasına kararlı bir şekilde tutunduklarını destekler niteliktedir. Moleküler dinamik simülasyonlarının 1000. adımı sırasında, 200K'de H_2-Ca arası uzaklıkların Li ek-atomlu sistemde 2,0Å-2,9Å; Mg ek-atomlu sistemde yaklaşık 2,2Å; 2Li-4Mg için ise 1,9Å-2,2Å aralığında değiştikleri görüldü. Bu uzaklık değerleri 3Å'dan daha küçüktür. 300K'de ise Li ek-atomlu sistem için 3 tane H_2 molekülünün ve Li+Mg ek-atomlu sistem için 1 tane H_2 molekülünün ek-atoma uzaklıklarının 3Å'dan büyük oldukları görüldü. Böylece, Li ek-atomlu sistem için 3 tane, Li+Mg ek-atomlu sistem için ise 1 tane H_2 molekülünün 300K'de salınabileceğini söyleyebiliriz. Mg ek-atomlu sistemde ise tüm H_2 molekülleri tabaka üzerine dağılmıştır. $5H_2$'li sistemde ek-atoma tutunan

hidrojen molekülü bulunmamaktadır. Sonuç olarak, MD hesaplamalarına göre, düşük sıcaklıklarda H_2 molekülleri ek-atomlara kararlı bir şekilde tutunurken, sıcaklık artışıyla birlikte bazı hidrojen moleküllerinin ek-atomlardan kurtulmaya başladıkları gözlendi.

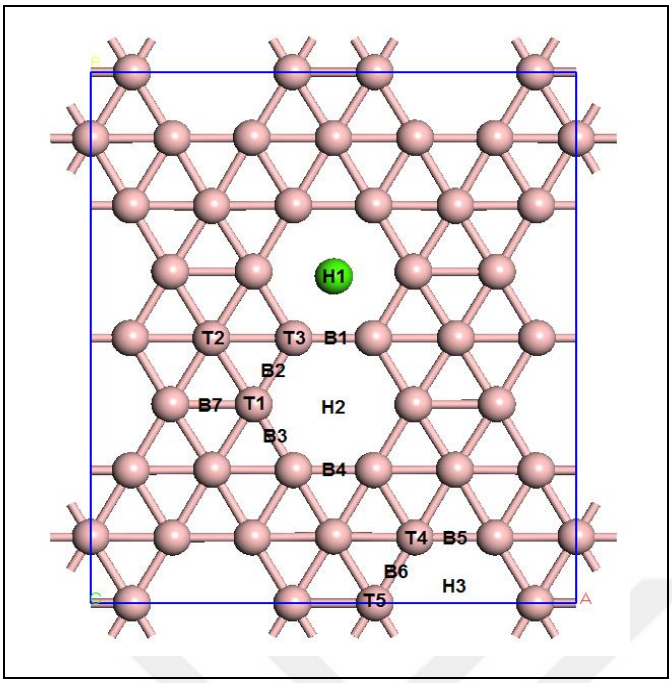
Bundan sonraki kesimde, sistemdeki hidrojen depolama kapasitesini artırmak amacıyla B(666) borofen tabakaya Ca ek-atomu katkılanarak farklı sayı ve konumlara H_2 molekülleri depolandı. Sistemdeki Ca etkisi, sistemin hidrojen depolama özellikleri araştırıldı ve sonuçlar tartışıldı.

5.1.3. Ca ek-atomlu B(666) Tabakası

Li ve Mg atomlarının borofen tabaka üzerindeki etkileri ve hidrojen depolama özellikleri incelendikten sonra, borofen sisteminin hidrojen depolama kapasitesini artırmak amacıyla ek-atom olarak Ca atomu kullanıldı. B(666) borofen tabakadan (2x1x1) süper hücre oluşturularak hidrojen depolama işlemi için uygun ve yeterli büyüklükte bir ortam sağlandı. Elde edilen süper örgü optimize edilerek yapının ortasında bulunan altıgen boşluklardan birine, hidrojen depolamada yüksek kapasiteye sahip olduğu bilinen Ca metali [109] katkılandı. Ca ek-atomlu sistem, tüm atomik koordinatlar ve hücre boyutları serbest bırakılarak optimize edildi. Tüm hesaplamalar için Kısım 3.1'deki hesaplama parametleri kullanıldı. Optimizasyon sonunda sistemin yapısal ve elektronik özellikleri çalışmanın bundan sonraki kısmında incelendi.

Yapısal ve elektronik özellikler

Öncelikle borofen tabakada Ca ek-atomunun en kararlı olduğu, yani bağlanma enerjisinin en büyük olduğu konum araştırıldı. Bunun için, 3 farklı boşluğun merkezi (H1, H2 ve H3), 7 adet köprü (bağ üzeri) (B1-B7) ve 5 adet atom üzeri (T1-T5) olmak üzere toplam 15 tane farklı konum (Şekil 5.28) başlangıç konumu olarak göz önüne alındı. Her bir konum için geometri optimizasyonu yapıldı ve sonuçlar tartışıldı.



Şekil 5.28. Ca ek-atomunun borofen tabakaya mümkün bağlanma konumları

Her bir başlangıç konumu için elde edilen optimize sistemde Ca atomunun borofen tabakaya bağlanma enerjisi (E_b^{Ca});

$$E_b^{Ca} = -(E_{Ca/B(666)} - E_{B(666)} - nE_{Ca})/\mathrm{n} \tag{5.7}$$

eşitliği yardımıyla hesaplandı. Burada, $E_{Ca/B(666)}$: Ca ek-atomlu sistemin (Ca/B(666)) toplam enerjisini, $E_{B(666)}$: B(666) tabakasının toplam enerjisini, E_{Ca}: izole Ca atomunun enerjisini ve n: sistemdeki Ca atomu sayısını ifade etmektedir. Sonuçlar Çizelge 5.13'te sunuldu.

Çizelge 5.13. Borofen sisteminde farklı başlangıç konumları için Ca ek-atomunun bağlanma enerjisi değerleri (E_b^{Ca}, eV)

Başlangıç Konumu	Son Konum	E_b^{Ca} (eV)
H1, H2, T1, T3, B1, B2, B3, B4	H1,H2	1,83
T2	T2	1,54
H3, B5, B6, T4	H3	1,43
B7	B7	1,09
T5	T5	1,00

Çizelge 5.13'ten görüldüğü gibi, Ca ek-atomunun yerleşebileceği toplam 5 adet mümkün konum olduğu gözlendi (Şekil 5.28). Bunlardan 4 tanesi (T2: 1,54eV, H3: 1,43eV, B7: 1,09eV, T5: 1,00eV) yerel minimum, sonuncusu ise en yüksek bağlanma enerjisine sahip olan, genel minimum (H1 ve H2: 1,83eV) durumu olduğu görüldü. Ayrıca, H1 ve H2 konumlarının birbirlerine simetrik olmaları nedeniyle aynı kimyasal çevreye sahip oldukları ve bağlanma enerjilerinin eşit olduğu gözlendi. Bununla birlikte, H1, H2, T1, T3, B1, B2, B3, B4 konumlarından başlatılan optimizasyonlar H1 ve H2 konumlarına yakınsarken, H3, B5, B6, T4 konumlarından başlatılanların ise H3 konumuna yakınsadıkları gözlendi. T2, T5 ve B7 konumlarından başlatılan optimizasyonların ise aynı konumlarında kaldıkları görüldü. Tüm bu sonuçlar göz önüne alındığında, Ca atomunu depolamak için en kararlı konum, bağlanma enerjisi en yüksek, olan H1 konumu başlangıç konumu olarak seçildi. Başlangıç şartları belirlenen Ca ek-atomlu sistemin tek ve çift taraflı depolama durumları için bağlanma enerjileri (5.7) eşitliği yardımıyla hesaplandı ve sonuçlar Çizelge 5.14'te verildi.

Çizelge 5.14. Ca atomunun B(666) tabakaya tek ve çift taraflı olarak bağlanma enerjisi (E_b^{Ca}), a ve b örgü parametreleri, tabakanın yüzey alanı axb, Ca atomu ile tabaka arasındaki ortalama uzaklık değerleri: tek taraflı (d_1) ve çift taraflı (d_2).

Yapı	E_b^{Ca} (eV)		a (Å)	b (Å)	axb (Å^2)	d(Ca-Tabaka) (Å)		d(Ca-Ca) (Å)
	Tek Taraflı	Çift Taraflı				Tek Taraflı (d_1)	Çift Taraflı (d_2)	
Ca/B(666)	1,830	2,242	10,141	11,709	118,742	2,075	2,096 (2,100)	10,141

Çizelge 5.14 incelendiğinde Ca atomunun borofen tabakaya tek ve çift taraflı olarak bağlanma enerjileri sırasıyla 1,830eV ve 2,242eV olduğu görüldü. Çift taraflı depolama durumda Ca atomunun bağlanma enejisinin tek taraflı duruma göre daha büyük olduğu gözlendi. Bu sonuçlar, 2017 yılında Chen ve arkadaşları tarafından farklı borofen tabakaları için buldukları [324] bağlanma enerjisi değerleriyle uyumludur. Chen ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada tek taraflı olarak Ca atomunun bağlanma enerjisini S1 ve S2 borofen tabakaları için sırasıyla 1,52eV ve 1,06eV olarak hesaplamışlardır [324]. Ca atomu için bulduğumuz tek taraflı bağlanma enerjisi değeri (1,830eV) Chen ve arkadaşlarının buldukları sonuçlardan büyük, Ca-bulk metalinin kohesif enerjisinden

(1,94eV [271]) ise küçüktür. Bu durumda Ca metalleri arasında bir kümeleşme eğiliminin olmadığını söyleyebiliriz. Kümeleşme eğiliminin olmadığı Çizelge 5.14'deki Ca-Ca arası uzaklık değerine (10,141Å) bakılarak da anlaşılabilir. Bu uzaklığın oldukça büyük olması nedeniyle, borofen sisteminde kümeleşme eğilimi ve periyodik etkileşimler beklenmemektedir. Bununla birlikte, tek (d_1) ve çift (d_2) taraflı depolama durumları için Ca metalinin borofen tabakaya uzaklığı hesaplandı ve sonuçlar Çizelge 5.14'te verildi. Burada, parantez içerisinde verilen değer çift taraflı depolama durumunda tabakanın altındaki ya da üstündeki Ca atomunu temsil etmektedir. Tek (d_1) ve çift (d_2) taraflı durumlar için Ca-tabaka arası uzaklık değerleri sırasıyla 2,075Å ve 2,096Å (2,100Å) olarak bulundu. d_2 uzaklığının d_1 uzaklığından daha büyük olduğu görüldü. Bu sonuç, Ca-Ca arası itici etkileşimler nedeniyle beklenen bir durumdur. Ayrıca, optimize sistemin örgü parametreleri a: 10,141Å ve b: 11,709Å olarak bulunurken, tabakanın yüzey alanı 118,742$Å^2$ olarak hesaplandı.

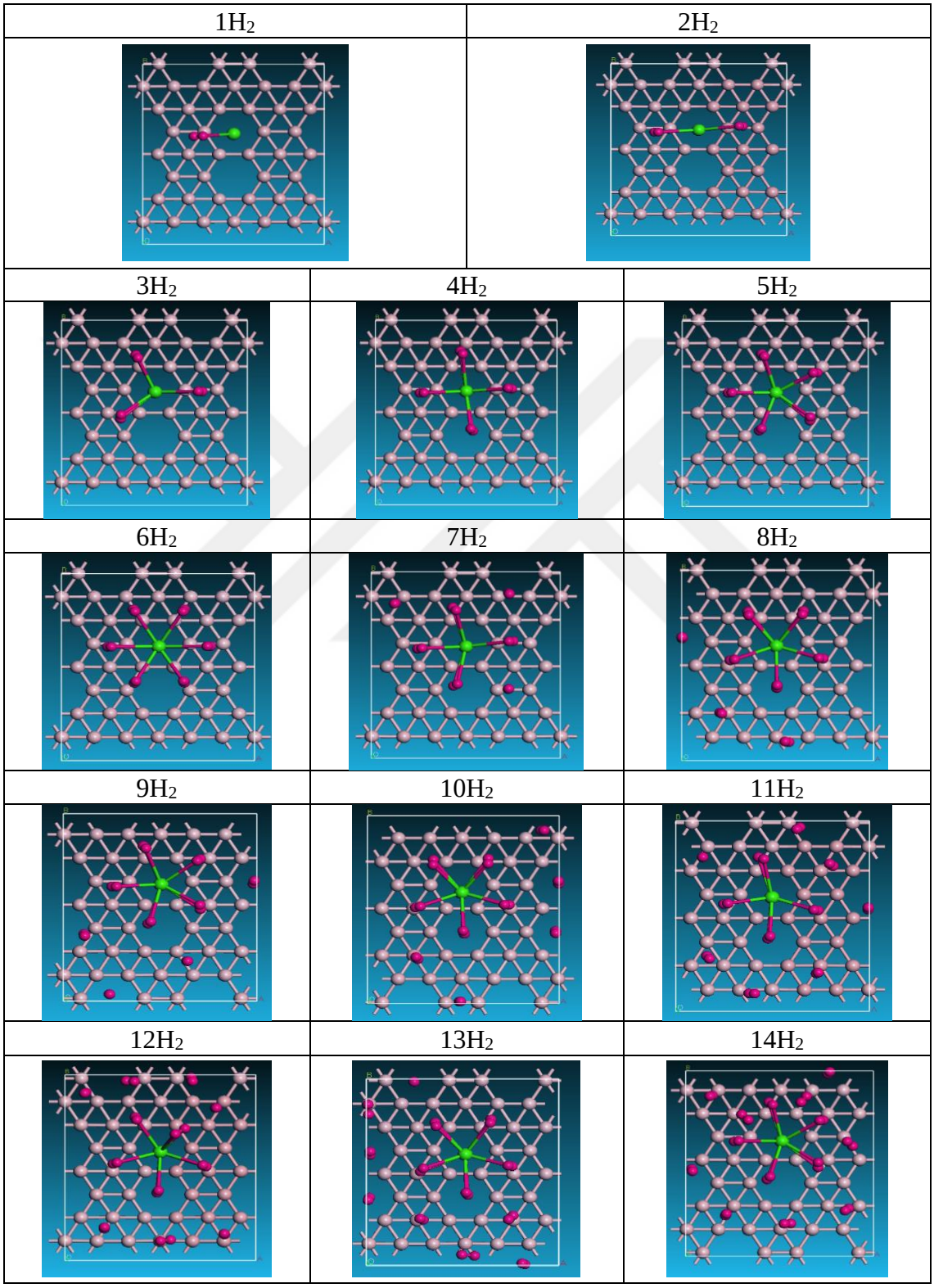
Tezin bu kısmında, Ca ek-atomlu borofen sisteminin yapısal ve elektronik özellikleri incelendi. Bu aşamadan sonra, sisteme farklı sayı ve konumlarda hidrojen molekülleri eklenerek sistemin hidrojen depolama özellikleri incelenecektir.

Hidrojen depolama özellikleri

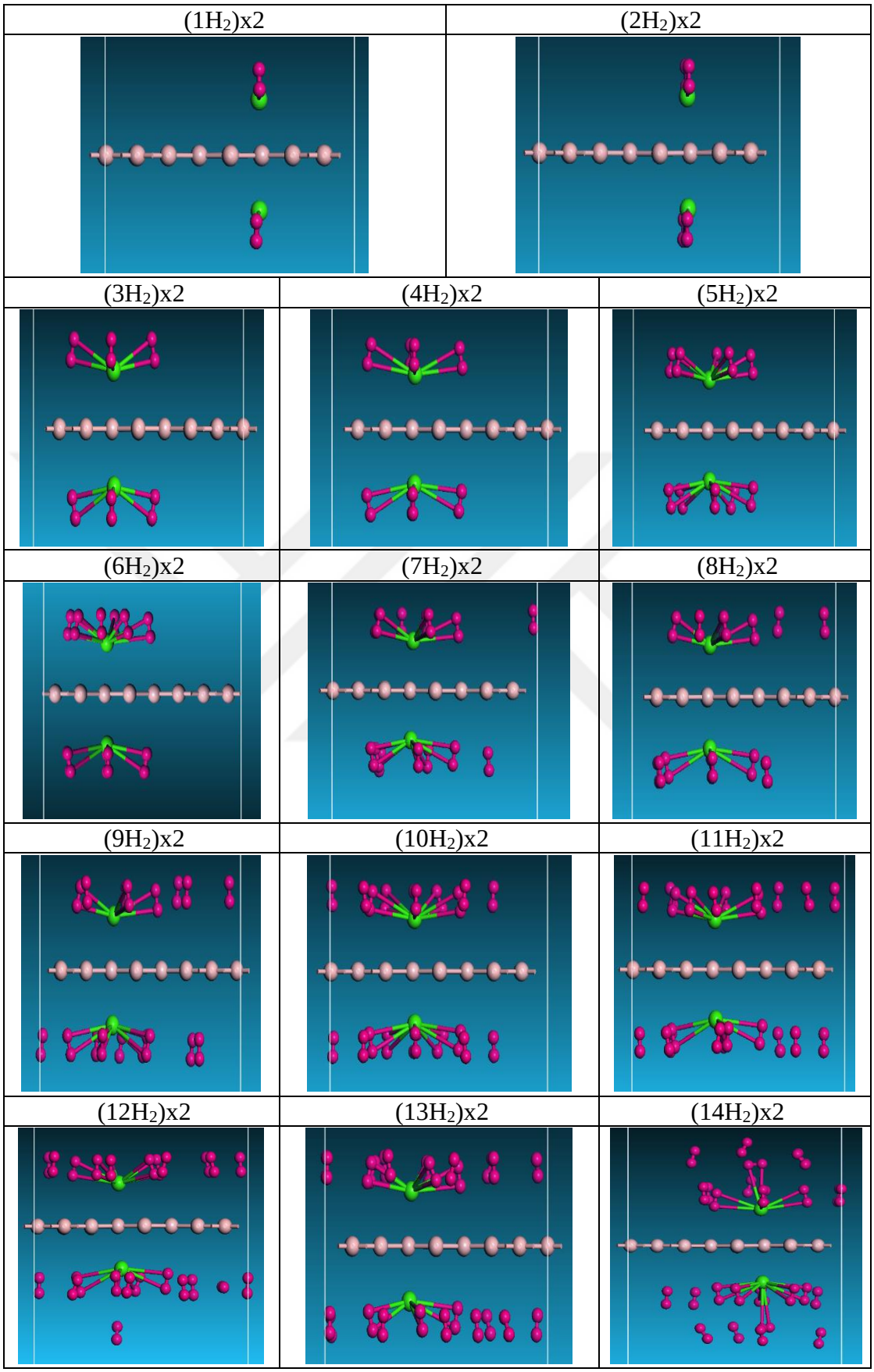
Ca ek-atomlu B(666) sistemine (Ca/B(666)), bundan önceki bölümlerdeki hidrojen depolama sistemlerine benzer şekilde, farklı sayı ve konumlarda H_2 molekülleri tek ve çift taraflı olarak depolandı. Oluşturulan tüm sistemler optimize edildi ve sonuçlar tartışıldı. CLICH algoritması ile tek taraflı olarak (1-14)H_2 molekülü tutunmuş Ca/B(666) tabakasının optimize görünümleri Şekil 5.29'da verildi. Burada, açık pembe, koyu pembe ve yeşil toplar sırasıyla bor, hidrojen ve kalsiyum atomlarını temsil etmektedir.

Şekil 5.29 incelendiğinde, (1-6)H_2 molekülü tutunmuş sistemlerde, tabakaya eklenen hidrojen moleküllerinin tamamının ek-atoma tutundukları görüldü. 7H_2 ve sonrasında ise hidrojen moleküllerinin bazılarının tabakaya tutundukları gözlendi. (7 ve 11)H_2 molekülü tutunmuş sistemlerde 4 tane hidrojen molekülü Ca atomuna tutunurken, (8, 9, 10, 12, 13 ve 14)H_2 molekülü tutunmuş sistemlerde ise 5 tane hidrojen molekülü Ca atomuna tutunmuştur. Geriye kalan hidrojen moleküllerinin Ca atomundan uzaklaşarak tabaka üzerine dağıldıkları görüldü. Bu dağılan moleküller için, sistemde tabaka-H_2 molekülleri

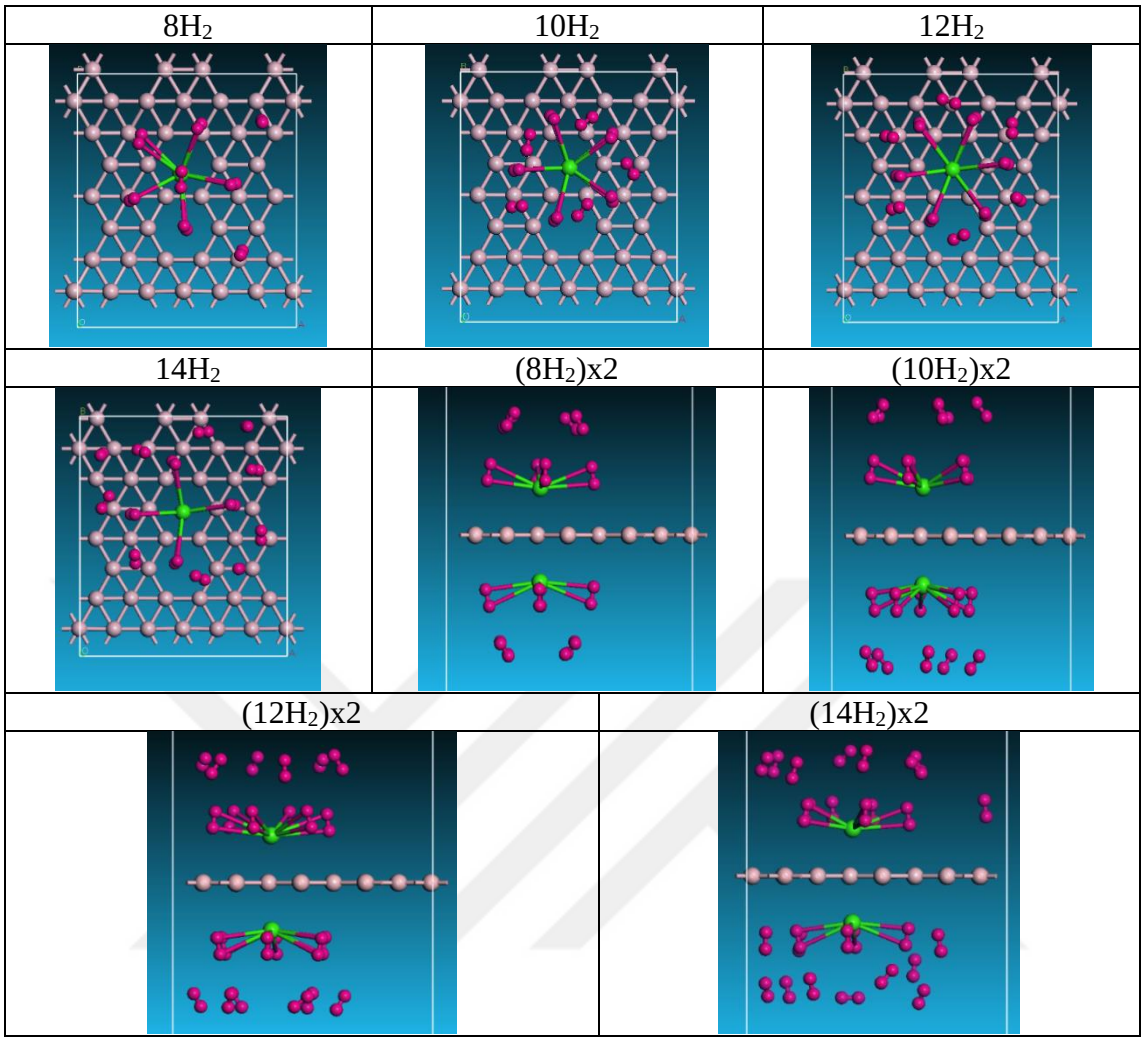
arasındaki etkileşimin Ca-H_2 arasındaki etkileşimden daha etkin bir rol oynadığını söyleyebiliriz.



Şekil 5.29. CLICH algoritması ile tek taraflı olarak (1-14)H_2 molekülü tutunmuş Ca/B(666) tabakasının optimize görünümleri



Şekil 5.30. CLICH algoritması ile çift taraflı olarak (1-14)H_2 molekülü tutunmuş Ca/B(666) tabakasının optimize görünümleri



Şekil 5.31. RICH algoritması ile tek (üstten) ve çift (yandan) taraflı olarak (8,10,12,14)H_2 molekülü tutunmuş Ca/B(666) tabakasının optimize görünümleri

Sistemlerin çift taraflı depolama durumlarını daha detaylı inceleyebilmek için CLICH algoritması ile çift taraflı olarak (1-14)H_2 molekülü tutunmuş Ca/B(666) tabakasının optimize görünümleri Şekil 30'da verildi. Şekil 5.30 incelendiğinde, tek taraflı depolama durumuna benzer şekilde $6H_2$ molekülü tutunmuş sisteme kadar, eklenen tüm hidrojen moleküllerinin Ca atomuna tutundukları, $7H_2$ ve sonrasında ise tabaka-H_2 molekülleri etkileşimleri nedeniyle bazı hidrojen moleküllerinin tabakaya tutundukları gözlendi. $7H_2$ ve sonrasında Ca atomu başına ortalama (5-6) hidrojen molekülünün tutunduğu, geriye kalan hidrojen moleküllerinin ise tabaka üzerine dağıldıkları görüldü.

CLICH algoritması ile oluşturulan yapıların analizinden sonra RICH algoritması ile tasarlanan yapıların da geometrileri incelendi. RICH algoritması ile tek (üstten) ve çift (yandan) taraflı olarak (8,10,12,14)H_2 molekülü tutunmuş Ca/B(666) tabakasının optimize

görünümleri Şekil 5.31'de sunuldu. Şekil 5.31 incelendiğinde, tek taraflı hidrojen molekülü tutunmuş sistemlerde Ca metali başına ortalama (4-6) H_2 molekülü tutunduğu geriye kalan hidrojen moleküllerinin ise Ca metalinden uzaklaşarak tabakaya tutundukları gözlendi. Çift taraflı sistemlerde de tek taraflı durumlara benzer şekilde, Ca metali başına (4-6)H_2 molekülü tutunduğunu söyleyebiliriz. Genel olarak, tüm sistemlerde Ca metali başına ortalama (4-6)H_2 molekülü tutunurken, geriye kalan hidrojen moleküllerinin tabakaya tutundukları gözlendi.

Sistemlerin hidrojen depolama kapasitelerini incelemek amacıyla her bir yapı için H_2 molekülü başına ortalama tutunma enerjileri (E_t) (3.5) eşitliği yardımıyla hesaplandı ve sonuçlar Çizelge 5.15'te verildi.

Çizelge 5.15. CLICH ve RICH algoritmaları ile hidrojen molekülü tutunmuş B(666) sistemlerinin ortalama tutunma enerjileri E_t (eV)

Ca/B(666)	nH_2	E_t (eV)	
		Tek Taraflı	Çift Taraflı
CLICH	1	0,27	0,37
	2	0,39	0,38
	3	0,38	0,38
	4	0,37	0,37
	5	0,35	0,36
	6	0,31	0,32
	7	0,29	0,31
	8	0,29	0,29
	9	0,28	0,28
	10	0,29	0,27
	11	0,25	0,26
	12	0,24	0,25
	13	0,25	0,25
	14	0,25	0,24
RICH	8	0,32	0,26
	10	0,25	0,24
	12	0,22	0,22
	14	0,21	0,22

Sistemlerin tutunma enerjileri incelendiğinde (Çizelge 5.15), tüm değerlerin hidrojen depolamak için uygun aralıkta (US DOE' ye göre 0,2-0,6 eV [109,212]) olduğu görüldü. Bu sonuç, sistemlerimizin hidrojen depolama uygulamaları için uygun ortam sağlaması açısından oldukça önemlidir. Çift taraflı depolama durumunda tutunma enerjisi değerlerinin genel olarak, tek taraflı duruma göre daha büyük olduğu görüldü. Ayrıca,

hidrojen molekülü sayısı arttıkça ortalama tutunma enerjisinin azalma eğiliminde olduğu gözlendi. Hidrojen molekülü sayısı arttıkça hidrojen molekülleri arasındaki itici etkileşimler nedeniyle moleküllerden bazılarının Ca metalinden uzaklaşarak tabakaya tutunması olası bir durumdur. Bu da Ca metali başına tutunma enerjisi değerinin azalmasına neden olmaktadır. Özellikle $5H_2$ molekülü tutunduktan sonra, sistemlerin enerji eğilimlerinde gözlenen ani değişimlerin, H_2 moleküllerinin tabaka üzerine dağılmasıyla ilgili olduğu, sistemlerin optimize geometrilerinden de açıkça görülebilir (Şekil 5.29-31). Bununla birlikte, CLICH ile tasarlanan yapıların RICH ile tasarlanan yapılardan daha büyük tutunma enerjisine sahip oldukları gözlendi. Daha güçlü bir tutunma istenildiğinde, CLICH algoritmasının bu konuda RICH algoritmasına göre daha etkili olduğunu söyleyebiliriz. Bu durum, CLICH algoritmasının H_2 molekülleri ile konak yapı arasındaki etkileşim alanını genişlettiği ve ardından metal katkısı ile tutunma durumlarına ek olarak tabakaya tutunma durumlarının da baskın olmasını sağladığı söylenebilir.

Bununla birlikte sistemlerdeki olası etkileşimleri daha detaylı araştırmak için sistemlerin Mulliken yük analizleri yapıldı. Tek ve çift taraflı durumlar için yük analizleri sırasıyla Çizelge 5.16 ve Çizelge 5.17'de verildi. Burada QS, QCa, QHx ve QH_2 sırasıyla, tabakanın toplam yükünü, Ca atomunun yükünü, Ca atomunun bulunduğu boşluktaki boşluk atomlarının toplam yükünü ve hidrojen atomlarının toplam yükünü temsil etmektedir. Çizelge 5.16 ve Çizelge 5.17 incelendiğinde, tabakanın negatif, Ca atomunun pozitif ve hidrojen moleküllerinin ise pozitif yüklendiği görüldü. Ayrıca, boşluk atomlarının toplam yükünün de negatif olduğu görüldü. Bu durumda, Ca atomundan tabakaya doğru bir yük akışının olduğunu söyleyebiliriz. Bununla birlikte, boşluk atomlarının yüklerinin tabakaya göre daha negatif olduğu görüldü. Başka bir deyişle, elektronların boşluk atomlarına doğru yığıldığı söylenebilir. Tabakanın toplam yükü göz önüne alındığında, çift taraflı depolama durumunda tabakanın daha negatif olduğu görüldü. İki tane Ca atomunun katkısı düşünüldüğünde bu beklenen bir durumdur. Ayrıca, çift taraflı depolama durumunda Ca atomlarının yüklerinin hemen hemen aynı olduğu görüldü. Tüm bu sonuçlar, Ca atomu ile tabaka arasındaki etkileşimi destekler niteliktedir. Sistemlerdeki iyonik yapı ve yük transferleri nedeniyle, Ca atomu ve tabaka arasında bir elektrik alan indüklenir ve bu alan hidrojen moleküllerinin polarizasyonunu sağlar. Başka bir deyişle, Ca ve boşluk atomları arasında oluşan dipol ve indüklenmiş elektrik alan hidrojen depolamada etkin rol oynar.

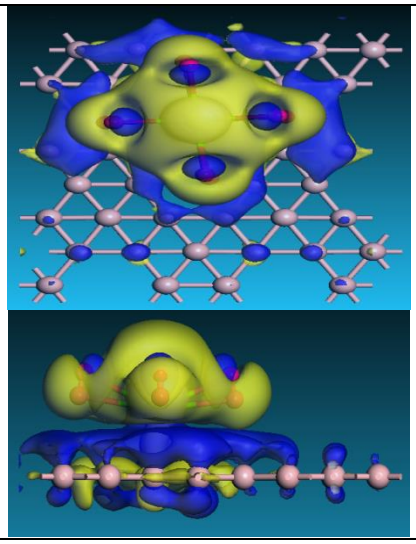
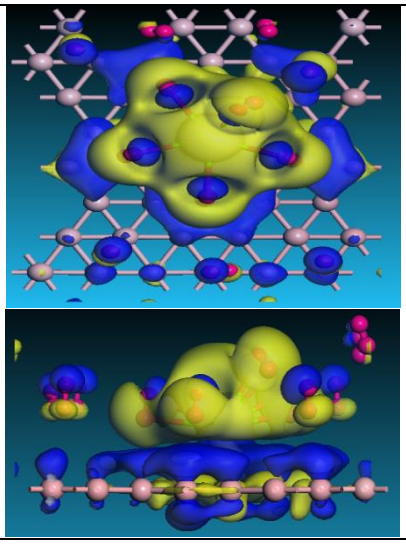
Çizelge 5.16. Tek taraflı Ca/B(666) sisteminde Mulliken yük analizleri

Ca/B(666)	nH_2	QS	QCa	QHx	QH_2
CLICH	1	-1,276	1,232	-1,818	0,046
	2	-1,227	1,187	-1,776	0,041
	3	-1,221	1,157	-1,755	0,066
	4	-1,217	1,091	-1,747	0,123
	5	-1,193	1,030	-1,683	0,160
	6	-1,167	1,026	-1,689	0,144
	7	-1,193	1,085	-1,716	0,107
	8	-1,189	1,032	-1,676	0,158
	9	-1,181	1,032	-1,669	0,149
	10	-1,172	1,031	-1,278	0,143
	11	-1,193	1,091	-1,687	0,100
	12	-1,201	1,051	-1,679	0,149
	13	-1,188	1,030	-1,659	0,155
	14	-1,163	1,035	-1,405	0,128
RICH	8	-1,182	0,974	-1,258	0,210
	10	-1,190	1,035	-1,662	0,156
	12	-1,167	1,034	-1,671	0,132
	14	-1,195	1,103	-1,714	0,095

Çizelge 5.17. Çift taraflı Ca/B(666) sisteminde Mulliken yük analizleri

Ca/B(666)	nH_2	QS	QCa1	QCa2	QHx	QH_2
CLICH	1	-2,769	1,362	1,360	-4,049	0,050
	2	-2,778	1,340	1,336	-4,066	0,103
	3	-2,76	1,301	1,300	-4,011	0,159
	4	-2,741	1,226	1,228	-3,976	0,286
	5	-2,704	1,164	1,161	-3,807	0,377
	6	-2,695	1,160	1,164	-3,788	0,371
	7	-2,705	1,164	1,165	-3,793	0,378
	8	-2,715	1,236	1,167	-3,865	0,310
	9	-2,683	1,164	1,164	-3,772	0,354
	10	-2,704	1,160	1,160	-3,778	0,382
	11	-2,742	1,233	1,232	-3,822	0,273
	12	-2,702	1,230	1,159	-3,786	0,315
	13	-2,704	1,169	1,163	-3,751	0,373
	14	-2,717	1,187	1,108	-3,785	0,417
RICH	8	-2,749	1,215	1,213	-3,944	0,320
	10	-2,686	1,165	1,166	-3,775	0,357
	12	-2,678	1,165	1,169	-3,764	0,344
	14	-2,701	1,238	1,173	-3,830	0,292

Sistemlerin yük yoğunluklarını daha net görebilmek ve elektronik davranışlarını daha detaylı inceleyebilmek amacıyla, 4 ve 12 H_2 molekülü tutunmuş Ca/B(666) sistemlerinin elektron yoğunluğu farkları (EDIFF), (3.7) eşitliği ile hesaplandı ve sonuçlar Şekil 5.32'de sunuldu. Burada, sarı bölgeler elektron eksikliğini (pozitif yük yoğunluğu) ve mavi bölgeler ise elektron fazlalığını (negatif yük yoğunluğu) temsil etmektedir. Elektron eksikliği olan yani pozitif bölge (sarı renkli) ve elektron fazlalığı olan yani negatif (mavi renkli) olan bölge sayesinde H_2 molekülleri, tabaka ve Ca ek-atomu arasındaki iyonik etkileşimler ve yük transferleri açıkça görülmektedir. Bu renkli bölgelerden de anlaşılacağı üzere, Ca ek-atomunun elektron verici, tabakanın ise elektron alıcı bir davranış sergilediğini söyleyebiliriz. Bununla birlikte, H_2 molekülleri dikkatlice incelendiğinde moleküllerin bir tarafının sarı (pozitif) diğer tarafının mavi (negatif) renkte olduğu görülmektedir. Buradan hareketle, H_2 moleküllerinin polarize olduğunu söyleyebiliriz. Şekil 5.32 incelendiğinde, $4H_2$ molekülü tutunmuş sistemde Ca atomunun eklenen tüm hidrojen moleküllerini tutarken, $12H_2$ molekülü tutunmuş sistemde ise sadece 5 tane H_2 molekülünü tutabildiği, geriye kalan hidrojen moleküllerinin ise tabaka üzerine tutundukları görüldü. İki sistemde de tabaka yüzeyinde mavi bölgenin yani negatif yüklerin çoğunlukta olduğu gözlendi. $12H_2$ molekülü tutunmuş sistemlerde bu bölgenin $4H_2$ molekülü tutunmuş sisteme göre daha geniş olduğu görüldü. Bazı H_2 moleküllerinin tabakaya tutunduğu düşünüldüğünde bu beklenen bir durumdur.

$4H_2$/Ca/B(666)	$12H_2$/Ca/B(666)
	

Şekil 5.32. Ca/B(666) tabakasının $4H_2$ ve $12H_2$ tutunmuş sistemlerinin elektron yoğunluğu farklarının üstten ve yandan görünümleri

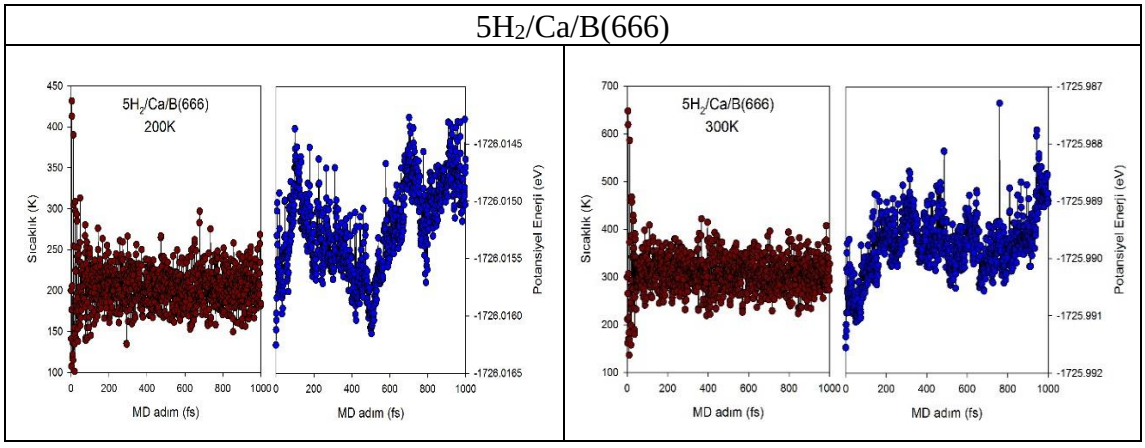
Hidrojen depolama uygulamalarında önemli bir diğer özellik de gravimetrik yoğunluk hesaplamalarıdır. Çalışılan sistemin hidrojen depolama kapasitesi hakkında bilgi vermesi açısından oldukça mühimdir. Bu bağlamda, sistemlerin hidrojen depolama kapasitelerini araştırmak için $14H_2$ molekülü tutunmuş sistemlerin gravimetrik yoğunlukları (3.6) eşitliği yardımıyla hesaplandı. Ca ek-atomlu borofen sisteminin gravimetrik yoğunluk değeri %9,56 olarak bulundu. Bu değer, bu tip sistemlerin hidrojen depolama uygulamalarında kullanımının uygun olduğu anlamına gelir. Bu sonuç tezin diğer bölümlerindeki hesaplanmış gravimetrik yoğunluk değerleriyle karşılaştırılabilir. Bu değer, çalışmanın 3. bölümünde DCV ve bor katkılı DCV grafen tabakalar için hesaplanmış değerlerden oldukça büyüktür. Çalışmanın 4. bölümünde bor tabanlı BC_3, BC_7 ve BN sistemleri için hesaplanan değerlerden; BN yapısının gravimetrik yoğunluğundan büyük, BC_3 ve BC_7 sistemlerinin gravimetrik yoğunluklarından küçüktür. Bu sonuç, bor atomunun karbon atomundan ağırlıkça daha hafif olmasıyla yakından ilgilidir. Ayrıca, 5. bölümdeki Li, Mg ve Li+Mg ek-atomlu borofen sistemlerinin gravimetrik yoğunluk oranlarından ise oldukça küçüktür. Bu durum Ca atomunun diğer elementlere göre daha ağır olmasıyla açıklanabilir.

Çizelge 5.18. Tek ve çift taraflı olarak nH_2 (n=1-14) tutunmuş Ca/B(666) sistemlerinin ortalama bozunma sıcaklıkları (T_D, K cinsinden)

T_D (K)	n	Ca/B(666)	
		Tek Taraflı	Çift Taraflı
CLICH	1	342	466
	2	495	490
	3	484	486
	4	467	478
	5	445	454
	6	393	412
	7	375	399
	8	376	373
	9	357	362
	10	369	349
	11	319	327
	12	311	322
	13	318	320
	14	313	303
RICH	8	408	330
	10	313	309
	12	282	285
	14	272	283

Sistemlerin bozunma süreçlerini incelemek amacıyla her bir sistem için ortalama bozunma sıcaklıkları (3.8) eşitliği yardımıyla hesaplandı ve sonuçlar Çizelge 5.18'de verildi. Tek taraflı sistemlerde ortalama bozunma sıcaklıkları 272K-484K arasında değişirken, çift taraflı sistemlerde ise bu sıcaklıkların 283K-490K aralığında değiştiği görüldü. Çizelge 5.18 incelendiğinde, RICH algoritması ile tasarlanan sistemlerin bozunma sıcaklıklarının CLICH algoritmasıyla tasarlanan sistemlerden genellikle daha düşük olduğu görüldü. Bu durumun, katmanlı H_2 geometrisinden ve moleküller arasındaki zayıf etkileşimlerden gelen düşük tutunma enerjilerinden kaynaklandığını söyleyebiliriz. Ayrıca, hidrojen molekülü sayısı arttıkça bozunma sıcaklıklarının azaldığı gözlendi. Özellikle $5H_2$ molekülü tutunmuş sistemlerden sonra bozunma sıcaklıklarının önemli ölçüde azaldığı görüldü. Bunun nedeninin, hidrojen molekülü sayısı arttıkça bazı hidrojen moleküllerinin Ca metalinden uzaklaşarak tabaka üzerine yayıldığı ve böylece bağlanmanın daha zayıf olmasından kaynaklandığını söyleyebiliriz. Bununla birlikte, T_D değerlerinin US DOE'nin hedefi olan 233K-393K [246] aralığında olduğu görüldü. Tüm bu sonuçlardan, Ca/B(666) sisteminin gelecekteki hidrojen depolama uygulamaları için tercih edilebilir olduğunu söyleyebiliriz.

Öte yandan, sistemlerin termodinamik kararlılıklarını ve H_2 salınımlarını kontrol etmek ve sistemlerdeki bor katkısının H_2 salınımı süreci üzerindeki etkisini araştırmak amacıyla $5H_2$ molekülü tutunmuş sistemler için 200K ve 300K sıcaklıklarda moleküler dinamik (MD) simülasyonları yapıldı. Toplam enerji ve sıcaklık değişimleri simülasyon süresinin bir fonksiyonu olarak Şekil 5.33'te sunuldu.



Şekil 5.33. $5H_2$/Ca/B(666) sisteminin 200K ve 300K için moleküler dinamik hesaplamaları

Şekil 5.33'ten, Ca ek-atomlu sistemin yapısal olarak bir bozulmaya uğramadığı görüldü. Bu durum, Ca ek-atomunun borofen sistemlerine kararlı bir şekilde tutunduğunu doğrular niteliktedir. Moleküler dinamik simülasyonunun 1000. adımı sırasında, 200K'de Ca ek-atomu ve hidrojen molekülleri arasındaki uzaklık değerlerinin 2,605Å-3,202Å aralığında değiştiği görüldü. Bu uzaklıkların 300K'de 2,626Å-7,729Å aralığında olduğu gözlendi. Genel varsayıma [114] göre, Ca atomu ve hidrojen molekülleri arasındaki uzaklık 3Å'dan daha büyük ise Ca atomu-H_2 molekülleri arasındaki etkileşimler ihmal edilebilir. 200K'de ve 300K'de 1'er tane H_2 molekülünün 3Å'dan büyük olduğu görüldü. Bu durumda, 200K'de 1 tane ve 300K'de 1 tane H_2 molekülü sistem tarafından salınır.

Tezin bu bölümünde, bor zengin tabakalı yapı olan B(666) borofen tabakaya hidrojen depolama özellikleri incelendi. Li, Mg ve Ca gibi farklı ek-atomlar kullanılarak sistemde indüklenmiş bir elektrik alan oluşması sağlandı. Bu alan sayesinde farklı sayı ve konumlarda hidrojen moleküllerinin kutuplanması ve ek-atomlara tutunması sağlandı. Böylece, hidrojen moleküllerinin sistemlere depolanması hedeflendi. Sistemlerin hidrojen depolama kapasitesini artırmak amacıyla CLICH ve RICH algoritmaları kullanıldı. Elde edilen tüm verilerden, bor zengin tabakalı yapılarda, Li, Mg ve Ca ek-atomlarının tabakaya kararlı bir biçimde tutundukları gözlendi. Tüm sistemlerin tutunma enerjilerinin hidrojen depolamak için uygun aralıkta (0,2eV-0,6eV [109,212]) olduğu gözlendi. Sistemlerin MD sonuçlarından, H_2 moleküllerinin düşük sıcaklıkta ek-atomlara kararlı bir şekilde tutundukları, sıcaklık arttıkça bazı H_2 moleküllerinin ek-atomlardan kurtularak sistemden salındıkları görüldü. Böylece, tutunma süreçlerinin tersinir olabileceği gözlendi. Sonuç olarak, tüm bu sistemlerin hidrojen depolama uygulamaları için uygun yapılar olduğu görüldü.

Çalışmanın bundan sonraki bölümünde yukarıda bahsedilen tüm bor ve bor zengin tabakalı yapıların hidrojen depolama hesaplamalarının sonuçları tartışılacaktır.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada çift boşluklu grafen, bor katkılı çift boşluklu grafen, bor katkılı grafen benzeri BC_3, BC_7 ve BN sistemleri ve B(666) borofen tabakasına ek-atom katkılanarak sistemlerde indüklenmiş bir elektrik alan oluşması sağlandı. Bu alan sayesinde farklı sayı ve konumlarda hidrojen moleküllerinin kutuplanması ve ek-atomlara tutunması sağlanarak hidrojen moleküllerinin sistemlere depolanması hedeflendi. Sistemlerin hidrojen depolama kapasitesini artırmak amacıyla CLICH ve RICH algoritmaları kullanıldı. Her bir sistem için yapılan tüm geometri optimizasyonları, Mulliken yük analizleri, kararlılık testleri, moleküler dinamik hesaplamaları ile incelenen yapısal ve elektronik özellikler neticesinde aşağıdaki sonuçlara varıldı.

DCV sisteminde, boşluk atomlarının birinci (BDDCV-F) ve ikinci (BDDCV-S) komşuluklarının farklı sayıda bor atomlarıyla değiştirilmesiyle oluşturulan yeni hidrojen depolama sistemlerinin yapısal, bağlanma, H_2 depolama özellikleri, vdW etkileşimleri de göz önüne alınarak araştırıldı. Özellikle BDDCV-F sistemlerinde, bor katkılamanın metal dekorasyonu için oldukça etkili olduğu bulundu. CLICH ile tasarlanan sistemlerin, RICH ile tasarlanan sistemlerden daha yüksek hidrojen depolama enerjisine sahip olduğu gözlendi. Tasarlanan sistemlerden çoğunun hidrojen depolamak için uygun enerji aralığında (0,2eV-0,6eV [109,212]) olduğu fakat çok az da olsa bazı sistemlerin bu aralıkta olmadığı gözlendi. Ayrıca, artan H_2 molekülü sayısı ile H_2 depolama enerjisinin azaldığı fakat yine de genellikle uygun aralıkta olduğu görüldü. Özellikle BDDCV-S sistemlerinin, elektron eksikliği doğası ile bor katkısının tabakada oluşturduğu durumlar nedeniyle daha yüksek H_2 tutunma enerjisine sahip olduğu, bor sayısı arttıkça H_2 moleküllerinin bağlanma enerjilerinin genel olarak arttığı gözlendi. Artan sayıda H_2 molekülüne sahip bazı sistemlerde, Ca ek-atomunun tüm H_2 moleküllerini tutamadığı ve H_2 moleküllerinden bazılarının tabaka durumlarıyla etkileşime girmeyi tercih ettiği saptandı. 4B sistemi için gravimetrik yoğunluğunun (%5,80) literatürle karşılaştırılabilir düzeyde olduğu gözlendi. BDDCV-S sistemlerinin hidrojen depolama uygulamalarında diğer sistemlere göre daha başarılı (yüksek tutunma enerjisi) olduğu gözlendi. Genel olarak, RICH sonuçları değerlendirildiğinde, tüm BDDCV sistemlerinde, Ca katkı atomunun (8-10)H_2 molekülünün tutunmasına etkin katkı sağladığı görülmektedir. Mulliken yük analizlerinden, PDOS grafiklerinden ve elektron yoğunluğu farklarından, Ca atomu ve H_2

moleküllerinin tabakaya bağlanma karakteri için, katkılanan bor atomlarının sistemlerin iyonik ve polar doğası üzerinde kritik bir rol oynadığı gözlendi. Bununla birlikte; bor katkısının, iyonik yapıyı ve sistemlerin indüklenmiş elektrik alanını değiştirerek hidrojen depolanması için daha verimli ortamlar sağladığı sonucuna varıldı. Çift karbon boşluğunun birinci ve ikinci komşuluğunda yer alan bor atomları indüklenen elektrik alanı etkilediği ve tabaka üzerinde yoğunlaştırdığı görüldü. Elektron yoğunluğu farklarının, bu elektrik alan davranışını desteklediği ve elektron yoğunluğundaki balık-sırtı benzeri anizotropik topolojinin, bor katkısı ile daha izotropik hale geldiği gözlendi. Bununla birlikte, ortalama bozunma sıcaklıkları tahmininden, bor katkılı sistemlerin T_D değerleri oda sıcaklığı civarında eğilim gösterdiği görüldü. Bu durum, bor katkılı süreçler için önemli bir avantaj olabilir. T_D değerlerinin artan H_2 sayısı ile azaldığı görüldü. Bunun nedeninin, bazı H_2 moleküllerinin tabakaya yayılması ve dolayısıyla bağlanmanın zayıflamasından kaynaklandığı söylenebilir. MD sonuçlarımıza göre, H_2 molekülleri düşük sıcaklıkta Ca ek-atomları üzerinde kararlı bir şekilde tutunduğu ve H_2 moleküllerinin bazılarının, artan sıcaklık ile Ca ek-atomundan kurtulmaya başladığı gözlendi. MD sonuçları karşılaştırıldığında, bor katkısının T_D değerlerinin bor sayısı ve konumuna bağlı olarak değiştirdiği gösterilmiştir.

Öte yandan, bor katkılı grafen benzeri BC_3, BC_7 ve BN sistemlerinin yüksek hidrojen depolama kapasitesine sahip Ca ek-atomu yardımıyla hidrojen depolama özellikleri araştırıldı. Yapılan geometri optimizasyonları, incelenen yapısal, elektronik ve termodinamik özellikler neticesinde şu sonuçlara varıldı: tek taraflı H_2 molekülü tutunmuş sistemlerde, genel olarak BC_7 sistemindeki tutunma enerjilerinin diğer sistemlere göre daha büyük olduğu ve hidrojen molekülü sayısı arttıkça tutunma enerjilerinin genel olarak azaldığı görüldü. Bu beklenen bir durumdur. Artan H_2 molekülü sayısı ile birlikte Ca atomu, H_2 moleküllerinin tutunmasında etkisi azalabilir ve bu nedenle bazı H_2 molekülleri, hidrojen molekülleri arasındaki itici etkileşimler nedeniyle tabaka üzerine dağılabilir. Özellikle $5H_2$ molekülü tutunduktan sonra, sistemlerin enerji eğilimlerinde gözlenen küçük değişimlerin H_2 moleküllerinin tabaka üzerine dağılma durumundan kaynaklandığını söyleyebiliriz. Bu durum sistemlerin yukarıda verilen optimize geometrilerinden de açıkça görülebilir. BN yapısında tek ve çift taraflı hidrojen depolama sistemlerinde diğer sitemlere göre tutunma enerjilerinin oldukça düşük olduğu fakat yine de tutunma enerjisi değerlerinin çoğunluğunun hidrojen depolamak için uygun aralıkta kaldığı görüldü. Burada, BC_3 ve BC_7 sistemlerinin tutunma enerjilerinin hidrojen depolamak için uygun

aralıkta (Amerika Enerji Bakanlığı'na (US DOE) göre 0,2eV-0,6eV [109,212]) olduğu görüldü. Sistemlerimizin tutunma enerjilerinin genellikle uygun/istenen tutunma enerjisi aralığında (0,2eV-0,6eV [109,212]) olması sistemlerimizin hidrojen depolama uygulamaları için uygun ortam sağlaması açısından oldukça önemlidir. Buna rağmen, grafen tabanlı bu sistemlerin arasında BN yapılarının bazı durumlarının yeterli tutunma enerjisine (<0,2eV) sahip olmadıkları gözlendi. Bu bağlamda, hidrojen moleküllerinin tutunma enerjilerinin 0,2eV'tan küçük olması hidrojen moleküllerinin tabakaya ya da ek-atoma (Ca) tutunamadığı anlamına gelmez. Bu tarz sistemlerde zayıf tutunma söz konusudur. Bununla birlikte, bu yapılarda CLICH algoritmasıyla oluşturulan sistemlerin, daha yüksek tutunma enerjisine sahip olması nedeniyle, RICH algoritmasına göre daha etkili olduğu gözlendi. Buradan hareketle, daha güçlü bir tutunma istenildiğinde, CLICH algoritmasının bu konuda RICH algoritmasına göre daha başarılı olduğu söylenebilir. Bu durum, CLICH algoritmasının H_2 molekülleri ile konak yapı arasındaki etkileşim alanını genişlettiği ve ardından metal katkısı ile tutunma durumlarına ek olarak tabakaya tutunma durumlarının da baskın olmasını sağladığı anlamına gelir.

Borofen üzerine hidrojen depolama çalışmalarında ise Li ve Mg ek-atomlu içinde ve dışında B(666) bor tabakalarının yapısal, mekanik ve ek-atomların tutunma özellikleri incelendi. Yapılan geometri optimizasyonları, moleküler dinamik simülasyonları, tabaka ve ek atomlar arasındaki kuvvet analizlerinden sonra, B(666)-I durumlarının da oluşabildiği görüldü. Bu sistemlerin iki boyutlu (2D) geometri ve atomik etkileşimlerin mükemmel uyumunun bir sonucu olduğu söylenebilir. Sistemlerin son geometrilerinin, katkı konumlarına ve katkılanan atomun cinsine bağlı olarak değiştiği gözlendi. Örneğin, Mg ve Li ve Li+Mg hibrit atomları B(666)-I sistemine eklendiklerinde, mevcut olan bazı altıgenlerin beşgen, sekizgen, dokuzgen ve ongen gibi farklı yapısal birimlere dönüşerek sistemlerin topolojisini oldukça değiştirdiği gözlendi. Ayrıca, tabakaların enerjetik kararlılıklarının ek-atom katkılama işlemi ile azaldığı ve bazı katkılı sistemlerde kümeleşme eğiliminin oluştuğu görüldü. Değişen topoloji ve mevcut bağlanma karakteristiklerinin bir sonucu olarak, aynı tipteki Li-zengini hibrit yapılardan 2Li-1Mg-b, B(666)-I ve B(666)-D depolama sistemlerinin her ikisi de enerjetik olarak kararlı olsalar da mekanik olarak kararsız oldukları gözlendi. Sistemlerin bağlanma karakterleri incelendiğinde, iyonik ve kovalent bağ bileşenlerinden oluştukları ve bazılarının da metalik bağ bileşeni içerdikleri görüldü. Tabakada boşlukları oluşturan veya ek-atomları çevreleyen bağlar daha yüksek kovalentliğe sahipken, tabaka içerisindeki iç bağların tüm

sistemlerde daha yüksek iyonikliğe sahip oldukları gözlendi. Çoklu katmanlar için, 2-katmanlı ve 3-katmanlı sistemlerin topolojilerinin ve difüzyon davranışlarının uzak erişimli vdW etkileşimleri nedeniyle farklılık gösterdiği tespit edildi. Her bir sistem için pil potansiyelleri hesaplandı. Li katkılı 2-katmanlı ve 3-katmanlı sistemler için pil potansiyelleri sırasıyla 1,83V ve 1,70V olarak bulundu. Bu bağlamda, B(666) borofen tabakanın pil uygulamaları için potansiyel bir malzeme olabileceği sonucuna varıldı.

Genel olarak, bu çalışmada bor katkılı ve bor zengini yapıların hidrojen depolama uygulamalarında bor katkısı, uygun ek-atom seçimi ve uygun depolama yöntemi ile hidrojen depolama kapasitelerinin artırılabileceği gözlendi.

Bu tezin amacı, dünya geneli göz önüne alındığında ülkemizde en büyük oranda bulunan bor elementinin önemine ve uygulanabilirliğine dikkat çekerek mevcut, kullanımda olan, tükenebilir enerji kaynaklarına alternatif olarak yeni, temiz, verimli ve düşük maliyetli enerji kaynakları yaratmak ve insanlığın hizmetine sunmaktır. Bu bağlamda, bu çalışma bor katkılı ve bor zengini tabakalı yapılarda hidrojen depolama özelliklerini grafen tabakalardan, B_xC_y, BN ve borofen tabakalara kadar geniş bir çerçevede ele alarak okuyucuya çok çeşitli, yeni, çevre dostu ve verimli alternatif enerji kaynakları sunar. Sonuç olarak, bor içeren hidrojen depolama teknolojisinin gelecekteki uygulamalarda deneysel ve günlük kullanım için tercih edilebilir olduğunu söyleyebiliriz.

KAYNAKLAR

1. Abe, J. O., Popoola, A. P. I., Ajenifuja, E., Popoola, O. M. (2019). Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(29), 15072-15086.

2. Alrafea, M. F. K., Elkamel, A., Hajimiragha, A. (2016). Integration of renewable energy sources into combined cycle power plants through electrolysis generated hydrogen in a new designed energy hub. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(38), 16718-16728.

3. Zhu, Y., Tahini, H. A., Hu, Z., Dai, J., Chen, Y. Y., Sun, H., Zhou, W., Liu, M., Smith, S.C., Huanting, W., Shao, Z. (2019). Unusual synergistic effect in layered Ruddlesden-Popper oxide enables ultrafast hydrogen evolution. *Nature Communications*, 10, 149.

4. Bilgen, S. (2014). Structure and environmental impact of global energy consumption. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 38, 890-902.

5. Veziroğlu, T. N., Şahin, S. (2008). 21st Century's energy: Hydrogen energy system. *Energy Conversion and Management*, 49(7), 1820-1831.

6. Turner, J. A. (2004). Sustainable Hydrogen Production. *Science*, 305(5686), 972-974.

7. Yürüm, Y., Taralp, A., Veziroğlu, T. N. (2009). Storage of hydrogen in nanostructured carbon materials. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(9), 3784-3798.

8. Li, X. L. D., Pang, J., Peng, L., Xu, Z. (2019). A Saw hydrogen sensor based on decoration of graphene oxide by palladium nanoparticles on AIN/Si layered structure. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 29(4), 045007.

9. Winter, C. J. (2009). Hydrogen energy-Abundant, efficient, clean: A debate over the energy-system-of-change. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(14), 1-52.

10. George, M. S. D., Crabtree, W., Buchanan, M. V. (2004). The Hydrogen Economy. *Physics Today*, 12, 39.

11. Ao, Z. M., Peeters, F. M. (2010). High-capacity hydrogen storage in Al-adsorbed graphene. *Physical Review B*, 81(20), 205406.

12. Apak, E. A. S., Tuncer, G. (2017). Renewable hydrogen energy and energy efficiency in Turkey in the 21st century. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(4), 2446-2452.

13. Momirlan, M., Veziroğlu, T. N. (2005). The properties of hydrogen as fuel tomorrow in sustainable energy system for a cleaner planet. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30(7), 795–802.

14. Schlapbach, L. (2009). Hydrogen-fuelled vehicles. *Nature*, 460, 809-811.

15. Schlapbach, L., Züttel, A. (2001). Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Nature,* 414, 353-358.

16. Steele, B. C. H. (2001). Material science and engineering: The enabling technology for the commercialisation of fuel cell systems. *Journal of Materials Science,* 36(5), 1053-1068.

17. Steele, B. C. H., Heinzel, A. (2001). Materials for fuel-cell technologies. *Nature,* 414, 345-352.

18. Alper, J. (2003). Water Splitting Goes Au Naturel. *Science,* 299(5613), 1686-1687.

19. Chapman, A., Itaoka, K., Hirose, K., Davidson, F. T., Nagasawa, K., Lloyd, A. C., Webber, M. E., Kurban, Z., Managi, S., Tamaki, T., Lewis, M. C., Hebner, R. E., Fuji, Y. (2019). A review of four case studies assessing the potential for hydrogen penetration of the future energy system. *International Journal of Hydrogen Energy,* 44(13), 6371-6382.

20. Sorokin, P. B., Lee, H., Antipina, L. Y., Singh, A. K., Yakobson, B. I. (2011). Calcium-Decorated Carbyne Networks as Hydrogen Storage Media. *Nano Letters,* 11(7), 2660-2665.

21. Wu, M., Gao, Y., Zhang, Z., Zeng, X. C. (2012). Edge-decorated graphene nanoribbons by scandium as hydrogen storage media. *Nanoscale,* 4, 915-920.

22. Mcclure, J. W. (1956). Diamagnetism of Graphite. *Physical Review,* 104(3), 666-671.

23. Wallace, P. R. (1947). The Band Theory of Graphite. *Physical Review,* 71(9), 622-634.

24. Novoselov, K. S., Geim, A. K. (2007). The Rise of Graphene. *Nature Materials,* 6, 183-191.

25. Chu, S., Hu, L., Hu, X., Yang, M., Deng, J. (2011). Titanium-embedded graphene as high-capacity hydrogen-storage media. *International Journal of Hydrogen Energy,* 36(19), 12324-12328.

26. Choudhary, A., Malakkal, L., Siripurapu, R. K., Szpunar, B., Szpunar, J. (2016). First principles calculations of hydrogen storage on Cu and Pd-decorated graphene. *International Journal of Hydrogen Energy,* 41(39), 17652-17656.

27. Mahdizadeh, S. J., Goharshadi, E. K. (2019). Hydrogen storage on graphitic carbon nitride and its palladium nanocomposites: A multiscale computational approach. *International Journal of Hydrogen Energy,* 44(16), 8325-8340.

28. Yuan, L., Chen, Y., Kang, L., Zhang, C., Wang, D., Wang, C., Zhang, M. (2017). First-principles investigation of hydrogen storage capacity of Y-decorated porous graphene. *Applied Surface Science,* 399, 463-468.

29. Beheshti, E., Nojeh, A., Servati, P. (2011). A first-principles study of calcium-decorated, boron-doped graphene for high capacity hydrogen storage. *Carbon,* 49(5), 1561-1567.

30. Makaremi, M., Singh, C. V. (2018). 2D Hydrogenated graphene-like borophene as a high capacity anode material for improved Li/Na ion batteries: A first principles study. *Materials Today Energy,* 8, 22-28.

31. Tang, X., Gu, Y., Kou, L. (2018). Theoretical Investigation of Calcium-Decorated β_{12} Boron Sheet for Hydrogen Storage. *Chemical Physics Letters,* 695, 211-215.

32. Sathishkumar, N., Wu, S. Y., Chen H. T. (2019). Boron-and nitrogen-doped penta-graphene as a promising material for hydrogen storage: A computational study. *International Journal of Energy Research,* 24(13), 2382.

33. Pei, Q. X., Zhang, Y. W., Shenoy, V. B. (2010). A molecular dynamics study of the mechanical properties of hydrogen functionalized graphene. *Carbon,* 48(3), 898-904.

34. Lin, Y., Ding, F., Yakobson, B. I. (2008). Hydrogen storage by spillover on graphene as a phase nucleation process. *Physical Review B,* 78(4), 041402.

35. Ataca, C., Aktürk, E., Ciraci, S. (2009). Hydrogen storage of calcium atoms adsorbed on graphene:First-principles plane wave calculations. *Physical Review B,* 79(4), 041406.

36. Krasheninnikov, A. V., Lehtinen, P. O., Foster, A. S., Pyykkö, P., Nieminen, R. M. (2009). Embedding Transition-Metal Atoms in Graphene: Structure, Bonding, and Magnetism. *Physical Review Letters,* 102(12), 126807.

37. Rangel, E., Arellano, J. M. R., Carrillo, I., Magana, L. F., (2011). Hydrogen adsorption around lithium atoms anchored on graphene vacancies. *International Journal of Hydrogen Energy,* 36(21), 13657-13662.

38. Lopez, M. J., Cabria, I., Alonso, J. A., (2014). Palladium Clusters Anchored on Graphene Vacancies and Their Effect on the Reversible Adsorption of Hydrogen. *The Journal of Physical Chemistry C,* 118(10), 5081-5090.

39. Long, J., Li, J., Nan, F., Yin, S., Li, J., Cen, W. (2018). Tailoring the thermostability and hydrogen storage capacity of Li decorated carbon materials by heteroatom doping. *Applied Surface Science,* 435, 1065-1071.

40. Yadav, S., Zhu, Z., Singh, C. V. (2014). Defect engineering of graphene for effective hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy,* 39(10), 4981-4995.

41. Sen, D., Thapa, R., Chattopadhyay, K. K. (2013). Small Pd cluster adsorbed double vacancy defect graphene sheet for hydrogen storage: A first principles study. *International Journal of Hydrogen Energy,* 38(7), 3041-3049.

42. Lee, G. D., Wang, C. Z., Yoon, E., Hwang, N. M., Kim, D. Y., Ho, K. M. (2005). Diffusion, Coalescence, and Reconstruction of Vacancy Defects in Graphene Layers. *Physical Review Letters,* 95(20), 205501.

43. Cretu, O., Krasheninnikov, A. V., Rodriguez-Manzo, J. A., Sun, L., Nieminen, R. M., Banhart, F. (2010). Migration and Localization of Metal Atoms on Strained Graphene. *Physical Review Letters,* 105(19), 196102.

44. Ewels, C. P., Rocquefelte, X., Kroto, H. W., Rayson, M. J., Briddon, P. R., Heggie, M. I. (2015). Predicting experimentally stable allotropes: Instability of penta-graphene. *Proceedings of the National Academy of Sciences,* 112(51), 15609-15612.

45. Zhou, Y., Chu, W., Jing, F., Zheng, J., Sun, W., Xue, Y. (2017). Enhanced hydrogen storage on Li-doped defective graphene with B substitution: A DFT study. *Applied Surface Science,* 410, 166-176.

46. Wang, H., Wang, Q., Cheng, Y., Li, K., Yao, Y., Zhang, Q., Dong, C., Wang, P., Schwingenschlögl, U., Yang, W., Zhang, X. X. (2012). Doping Monolayer Graphene with Single Atom Substitutions. *Nano Letters,* 12(1), 141-144.

47. Kim, D., Lee, S., Hwang, Y., Yun, K. H., Chung, Y. C. (2014). Hydrogen storage in Li dispersed graphene with Stone-Wales defects: A first-principles study. *International Journal of Hydrogen Energy,* 39(25), 13189-13194.

48. Shiraz, H. G., Tavakoli, O. (2017). Investigation of graphene-based systems for hydrogen storage. *Renewable and Sustainable Energy Reviews,* 74, 104-109.

49. Wang, Y., Meng, Z., Liu, Y., You, D., Wu, K., Lv, J., Wang, X., Deng, K., Rao, D., Lu, R. (2015). Lithium decoration of three dimensional boron-doped graphene frameworks for high-capacity hydrogen storage. *Applied Physics Letters,* 106(6), 063901.

50. Osumi, S., Saito, S., Dou, C., Matsuo, K., Kume, K., Yoshikawa, H., Awaga, K., Yamaguchi, S. (2016). Boron-doped nanographene: Lewis acidity, redox properties, and battery electrode performance. *Chemical Science,* 7, 219-227.

51. Nachimuthu, S., Lai, P. J., Jiang, J. C (2014). Efficient hydrogen storage in boron doped graphene decorated by transition metals-A first-principles study. *Carbon,* 73, 132-140.

52. Faye, O., Eduok, U., Szpunar, J., Szpunar, B., Samoura, A., Beye, A. (2017). Hydrogen storage on bare Cu atom and Cu-functionalized boron-doped graphene: A first principles study. *International Journal of Hydrogen Energy,* 42(7), 4233-4243.

53. Liu, J., Liang, T., Tu, R., Lai, W., Liu, Y. (2019). Redistribution of π and σ electrons in boron-doped graphene from DFT investigation. *Applied Surface Science,* 481, 344-352.

54. Fakioğlu, E., Yürüm, Y., Veziroğlu, T. N. (2004). A review of hydrogen storage systems based on boron and its compounds. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29(13), 1371-1376.

55. Bi, L., Yin, J., Huang, X., Ren, S., Yan, G., Wu, Q., Wang, Y., Yang, Z. (2019). Lithium decoration of boron-doped hybrid fullerenes and nanotubes as a novel 3D architecture for enhanced hydrogen storage: A DFT study. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(5), 2934-2942.

56. Zhou, Y. G., Zu, X. T., Gao, F., Nie, J. L., Xiao, H. Y. (2009). Adsorption of hydrogen on boron-doped graphene: A first-principles prediction. *Journal of Applied Physics*, 105(1), 014309.

57. Emin, D. (1986). Electronic transport in boron. *AIP Conference Proceedings*, 140, 189-205.

58. Jemmis, E. D., Balakrishnarajan M. M. (2001). Polyhedral Boranes and Elemental Boron: Direct Structural Relations and Diverse Electronic Requirements. *Journal of the American Chemical Society*, 123(18), 4324-4330.

59. Ling, C., Mizuno, F. (2014). Boron-doped graphene as a promising anode for Na-ion batteries. *Physical Chemistry Chemical Physics***,** 16, 10419-10424.

60. Feng, B., Zhang, J., Zhong, Q., Li, W., Li, S., Li, H., Cheng, P., Meng, S., Chen, L., Wu, K. (2016). Experimental realization of two-dimensional boron sheets. *Nature Chemistry*, 8, 563-568.

61. Zhong, Q., Kong, L.,Gou, J., Li, W., Sheng, S.,Yang, S., Cheng, P., Li, H., Wu, K., Chen, L. (2017). Synthesis of borophene nanoribbons on Ag (110) surface. *Physical Review Materials*, 1(2), 021001(R).

62. Li, J. L., Zhang, H. Y., Yang, G. W. (2015). Ultrahigh-capacity molecular hydrogen storage of a lithium-decorated boron monolayer. *The Journal of Physical Chemistry*, 119(34), 19681-19688.

63. Aydın, S., Şimşek, M. (2019). The enhancement of hydrogen storage capacity in Li, Na and Mg-decorated BC_3 graphene by CLICH and RICH algorithms. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(14), 7354-7370.

64. Valente, A., Iribarren, D., Dufour, J. (2017). Harmonised life-cycle global warming impact of renewable hydrogen. *Journal of Cleaner Production*, 149, 762-772.

65. Alhameedi, K., Karton, A., Jayatilaka, D., Hussain, T. (2019). Metal functionalized inorganic nano-sheets as promising materials for clean energy storage. *Applied Surface Science*, 471, 887-892.

66. Crabtree, G. W., Dresselhaus, M. S., Buchanan, M. V. (2004). The Hydrogen Economy. *Physics Today*, 57(12), 39-44.

67. Crabtree, G. W., Dresselhaus, M. S., Buchanan, M. V. (2005). Thoughts on Starting the Hydrogen Economy. *Physics Today,* 58(6), 15.

68. Andersson, J., Grönkvist, S. (2019). Large-scale storage of hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy,* 44(23), 11901-11919.

69. Cortright, R. D., Davda, R. R., Dumesic, J. A. (2002). Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water. *Nature,* 418(6901), 964-967.

70. Ao, Z. M., Tan, T. T., Li, S., Jiang, Q. (2009). Molecular hydrogen storage in Al-doped bulk graphite with wider layer distances. *Solid State Communications,* 149(33-34), 1363-1367.

71. Nojavan K. Z. S., Ivatloo B. M. (2017). Application of fuel cell and electrolyzer as hydrogen energy storage system in energy management of electricity energy retailer in the presence of the renewable energy sources and plug-in electric vehicles. *Energy Conversion and Management,* 136, 404-417.

72. Hemley, R. J., Crabtree, G. W., Buchanan, M. V. (2009). Materials in extreme environments. *Physics Today,* 62(11), 32-37.

73. Ngo, S. I., Lim, Y. I., Kim, W., Seo, D. J., Yoon, W. L. (2019). Computational fluid dynamics and experimental validation of a compact steam methane reformer for hydrogen production from natural gas. *Applied Energy,* 236, 340-353.

74. Yadav, V. K., Ray, A., Ravi, M. R. (2019). Experimental and computational investigation of the laminar burningvelocity of hydrogen-enriched biogas. *Fuel,* 235,810-821.

75. Lv, J. L. M., Zhu, W., Du, H., Meng, J., Sun, K. (2017). A theoretical study of rotatable renewable energy system for stratospheric airship. *Energy Conversion and Management,* 140, 51-61.

76. Wang, B., Rahman, M. A., Nara, Y., Hashishin, T., Dao, D. V. (2019). Palladium microfiber network as a platform for hydrogen sensing applications. *Journal of Physics and Chemistry of Solids,* 131, 50-54.

77. Hashimoto, N. K. K., Izumiya, K., Takano, H., Shinomiya, H., Sasaki, Y., Yoshida, T., Kato, Z. (2016). The use of renewable energy in the form of methane via electrolytichydrogen generation using carbon dioxide as the feedstock. *Applied Surface Science,* 388, 608–615.

78. Khatabi, M. E., Naji, S., Bhihi, M., Benyoussef, A., Kenz, A. E., Loulidi, M. (2018). Effects of double substitution on MgH_2 hydrogen storage properties: An Ab initio study. *Applied Surface Science,* 743, 666-671.

79. Seenithurai, S., Jeng, D. C. (2018). Electronic and Hydrogen Storage Properties of Li-Terminated Linear Boron Chains Studied by TAO-DFT. *Scientific Reports-UK,* 8, 13538.

80. Tozzini, V., Pellegrini, V. (2013). Prospects for hydrogen storage in graphene. *Physical Chemistry Chemical Physics,* 15, 80-89.

81. Cano, Z. P., Banham, D., Ye, S., Hintennach, A., Lu, J., Fowler, M., Chen, Z. (2018). Batteries and fuel cells for emerging electric vehicle markets. *Nature Energy,* 3, 279-289.

82. Ye, B., Zhang, K. , Jiang, J., Miao, L., Li, J. (2017). Towards a 90% renewable energy future: A case study of an island in the South China Sea. *Energy Conversion and Management,* 142, 28–41.

83. Moradi R., Groth K. M. (2019). Hydrogen storage and delivery: Review of the state of the art technologies and risk and reliability analysis. *International Journal of Hydrogen Energy,* 44(23), 12254-12269.

84. Aviles, R. G., Orellana, W. (2018). Hydrogen storage on cation-decorated biphenylene carbon and nitrogenated holey graphene. *International Journal of Hydrogen Energy,* 43(51), 22966-22975.

85. Archer, A. S., Wilckens, R. S. (2018). Systematic analysis of biomass derived fuels for fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy,* 43(52), 23178-23192.

86. Lu, D., Takata, T., Saito, N., Inoue, Y., Domen, K. (2006). Photocatalyst releasing hydrogen from water. *Nature,* 440, 295.

87. Yates, J. T., Peden, C. H. F., Houston, J. E., Goodman, D. W. (1985). Subsurface penetration of chemisorbed hydrogen isotopes into the Ru(0001) crystal surface. *Surface Science,* 160(1), 37-45.

88. Sakintunaa, B., Lamari-Darkrimb, F., Hirscher, M. (2007). Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review. *International Journal of Hydrogen Energy,* 32(9), 1121-1140.

89. Durgun, E., Ciraci, S., Yildirim, T. (2008). Functionalization of carbon-based nanostructures with light transition-metal atoms for hydrogen storage. *Physical Review B,* 77(8), 085405.

90. Er, S. (2009). *Hydrogen storage materials: A first-principles study*. Ph. D. Thesis, University of Twente, Enschede, Netherlands**.**

91. Züttel, A., Remhof, A., Borgschulte, A., Friedrichs, O. (2010). Hydrogen: the future energy carrier. *Philosophical Transactions of the Royal Society A,* 368(1923), 3329-3342.

92. Cahangirov, S., Topsakal, M., Ciraci, S. (2010). Armchair nanoribbons of silicon and germanium honeycomb structures. *Physical Review B,* 81(19), 195120.

93. Yuan, L., Kang, L., Chen, Y., Wang, D., Gong, J., Wang, C., Zhang, M., Wu, X. (2018). Hydrogen storage capacity on Ti-decorated porous graphene: First-principles investigation. *Applied Surface Science,* 434, 843-849.

94. Yang, Z., Ni, J. (2010). Hydrogen storage on calcium-decorated BC_3 sheet: A first principles study. *Applied Physics Letters,* 97, 253117.

95. Li, C., Li, J., Wu, F., Li, S. S., Xia, J. B., Wang, L. W. (2011). High Capacity Hydrogen Storage in Ca Decorated Graphyne: A First-Principles Study. *The Journal of Physical Chemistry C,* 115(46), 23221-23225.

96. Panigrahi P., Dhinakaran A. K., Naqvi S. R., Gollu S. R., Ahuja R., Hussain T. (2018). Light metal decorated graphdiyne nanosheets for reversible hydrogen storage. *Nanotechnology*, 29(35), 355401.

97. Reunchan, P., Jhi, S. H. (2011). Metal-dispersed porous graphene for hydrogen storage. *Applied Physics Letters,* 98, 093103.

98. Lopez-Corral, I., German, E., Juan, A., Volpe, M. A., Brizuela, G. P. (2012). Hydrogen adsorption on palladium dimer decorated graphene: A bonding study. *International Journal of Hydrogen Energy,* 37(8), 6653-6665.

99. Zhang, Y., Franklin, N. W., Chen, R. J., Dai, H. (2000). Metal coating on suspended carbon nanotubes and its implication to metal–tube interaction. *Chemical Physics Letters,* 331(1), 35-41.

100. Gibb, A. L., Alem, N., Chen, J. H., Erickson, K. J., Ciston, J., Gautam, A., Linck, M., Zettl, A. (2013). Atomic Resolution Imaging of Grain Boundary Defects in Monolayer Chemical Vapor Deposition-Grown Hexagonal Boron Nitride. *Journal of the American Chemical Society,* 135(18), 6758-6761.

101. Yoon, M., Yang, S., Hicke, C., Wang, E., Geohegan, D., Zhang, Z. (2008). Calcium as the Superior Coating Metal in Functionalization of Carbon Fullerenes for High Capacity Hydrogen Storage. *Physical Review Letters*, 100(20), 206806.

102. Zhou, Q., Wang, C., Fu, Z., Yuan, L., Yang, X., Tang, Y., Zhang, H. (2015). Hydrogen adsorption on palladium anchored defected graphene with B-doping: A theoretical study. *International Journal of Hydrogen Energy,* 40(6), 2473-2483.

103. Özdemir, M., Kıpçak, İ. (2010). Recovery of boron from borax sludge of boron industry. *Minerals Engineering,* 23(9), 685-690.

104. Huang, Y., Sun, Y., Zheng, X., Aoki, T., Pattengale, B., Huang, P., Xi, H. X., Bian, W., Younan, S., Williams, N., Hu, J., Ge, J., Pu, N., Yan, X., Pan, X., Zhang, L., Wei, Y., Gu, J. (2019). Atomically engineering activation sites onto metallic 1T-MoS_2 catalysts for enhanced electrochemical hydrogen evolution. *Nature Communications,* 10, 982.

105. Cabria, I., Lopez, M. J., Alonso, A. (2006). Density functional calculations of hydrogen adsorption on boron nanotubes and boron sheets. *Nanotechnology,* 17(3), 778–785.

106. Yanxing, Z., Maoqiong, G., Yuan, Z. (2019). Thermodynamics analysis of hydrogen storage based on compressed gaseous hydrogen, liquid hydrogen and cryo-compressed hydrogen. *Nanotechnology*, 44(31), 16833-16840.

107. Mananghaya, M. R., Santos, G. N., Yu, D. (2019). Solubility of aminotriethylene glycol functionalized single wall carbon nanotubes: A density functional based tight binding molecular dynamics study. *Journal of Computational Chemistry*, 40(8), 952-958.

108. Bogdanovic, B., Schwickardi M. (1997). Ti-doped alkali metal aluminium hydrides as potential novel reversible hydrogen storage materials. *Journal of Alloys and Compounds*, 253–254, 1–9.

109. Lee, H., Ihm J., Cohen, M. L., Louie, S. G. (2010). Calcium decorated graphene based nanostructures for hydrogen storage. *Nano Letters*, 10(3), 793-798.

110. Deng, W. Q., Xu, X., Goddard, W. A. (2004). New Alkali Doped Pillared Carbon Materials Designed to Achieve Practical Reversible Hydrogen Storage for Transportation. *Physical Review Letters*, 92(16), 166103.

111. Hussain, T., Mortazavi, B., Bae, H., Rabczuk, T., Lee, H., Karton, A. (2019). Enhancement in hydrogen storage capacities of light metal functionalized Boron-Graphdiyne nanosheets. *Carbon*, 147, 199-205.

112. Antipina, L. Y., Avramov, P.V., Sakai, S., Naramoto, H., Ohtomo, M., Entani, S., Matsumoto, Y., Sorokin, P. B. (2012). High hydrogen-adsorption-rate material based on graphane decorated with alkali metals. *Physical Review B*, 86(8), 085435.

113. Naqvi, S. R., Hussain, T., Luo, W., Ahuja, R. (2018). Metallized siligraphene nanosheets (SiC_7) as high capacity hydrogen storage materials. *Nano Research*, 11(7), 3802-3813.

114. Bhattacharya, A., Bhattacharya, S., Majumder, C., Das, G. P. (2010). Transition-Metal Decoration Enhanced Room-Temperature Hydrogen Storage in a Defect-Modulated Graphene Sheet. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(22), 10297-10301.

115. Yildirim, T., Ciraci, S. (2005). Titanium-Decorated Carbon Nanotubes as a Potential High-Capacity Hydrogen Storage Medium. *Physical Review Letters*, 94(17), 175501.

116. Wang, Q. H., Zadeh, K. K., Kis, A., Coleman, J. N., Strano, M. S. (2012). Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nature Nanotechnology*, 7, 699-712.

117. Durgun, E., Ciraci, S., Zhou, W., Yildirim, T. (2006). Transition-Metal-Ethylene Complexes as High-Capacity Hydrogen-Storage Media. *Physical Review Letters*, 97(22), 226102.

118. Ströbel, R., Garche, J., Moseley, P. T., Jörissen, L., Wolf, G. (2006). Hydrogen storage by carbon materials. *Journal of Power Sources*, 159(2), 781–801.

119. Shams, M., Vanani, A. R. (2019). Potassium decorated γ-graphyne as hydrogen storage medium: Structural and electronic properties. *International Journal of Hydrogen Energy,* 44(10), 4907-4918.

120. Weeks, M. E. (1932). The discovery of the elements XII. other elements isolated with the aid of Potassium and Sodium: Beryllium, Boron, Silicon, and Aluminum. *Journal of Chemical Education,* 9(8), 1386-1412.

121. İnternet: Boren Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü. URL: http://www.boren.gov.tr, Son Erişim Tarihi: 20.07.2019.

122. Hosmane, N. S. (2011). *Boron Science, New Technologies and Applications* (Birinci Baskı). London, New York : CRC Press, 383-409.

123. Fernandez, E., Whiting, A. (2015). *Synthesis and Application of Organoboron Compounds: Topics in Organometallic Chemistry 49* (Birinci Baskı). London, New York : Springer, 41-42.

124. Kaim, W., Hosmane, N. S., Zalis, S.,Maguire, J. A., Lipscomb, W. N. (2009). Boron Atoms as Spin Carriers in Two- and Three-Dimensional Systems. *Angewandte Chemie International Edition,* 48(28), 5082–5091.

125. Boustani, İ., Quandt, A. (1997). Nanotubules of bare boron clusters: Ab initio and density functional study. *Europhysics Letters,* 39(5), 527-532.

126. Liu, Z., Marder, T. B. (2008). B-N versus C-C: How Similar Are They? *Angewandte Chemie International Edition,* 47(2), 242–244.

127. Albert, B., Hillebrecht, H. (2009). Boron: Elementary Challenge for Experimenters and Theoreticians. *Angewandte Chemie International Edition,* 48(46), 8640-8668.

128. Boustani, İ. (1997). Systematic ab initio investigation of bare boron clusters: Determination of the geometry and electronic structures of Bn (n=2–14). *Physical Review B,* 55(24), 16426-16438.

129. Marschall, H., Foster, G. (2018). *Boron Isotopes, The Fifth Element: Advances in Isotope Geochemistry* (Birinci Baskı). Cham, Switzerland : Springer, 1-2.

130. Aydın, S., Simsek, M. (2012). First-principles study of hypothetical boron crystals: Bn (n = 13, 14, 15). *Solid State Sciences,* 14(11-12), 1636-1642.

131. Liu, H., Gao, J., Zhao, J. (2013). From Boron Cluster to Two-Dimensional Boron Sheet on Cu(111) Surface: Growth Mechanism and Hole Formation. *Scientific Reports,* 3, 3238.

132. Haussermann, U., Simak, S. I., Ahuja, R., Johansson, B. (2003). Metal-Nonmetal Transition in the Boron Group Elements. *Physical Review Letters,* 90(6), 065701.

133. Jiao, Y., Ma, F., Bell, J., Bilic, A., Du, A. (2016). Two-Dimensional Boron Hydride Sheets:High Stability,Massless Dirac Fermions,and Excellent Mechanical Properties. *Angewandte Chemie International Edition,* 55(35), 10448-10451.

134. Penev, E. S., Bhowmick, S., Sadrzadeh, A., Yakobson, B. I. (2012). Polymorphism of Two-Dimensional Boron. *Nano Letters,* 12(5), 2441-2445.

135. Liang, Y., Zhang, W., Zhao, J., Chen, L. (2009). Superhardness, stability, and metallicity of diamondlike BC_5: Density functional calculations. *Physical Review B,* 80(11), 113401.

136. Solozhenko, V. L., Andrault, D., Fiquet, G., Mezouar, M., Rubie, D. C. (2001). Synthesis of superhard cubic BC_2N. *Applied Physics Letters,* 78(10), 1385.

137. Neuman, E. W., Brown-Shaklee, H. J., Hilmas, G. E., Fahrenholtz, W. G. (2018). Titanium diboride–silicon carbide–boron carbide ceramics with super-high hardness and strength. *Journal of the American Ceramic Society,* 101(2), 497–501.

138. Awasthi, A. P., Subhash, G. (2019). High-pressure deformation and amorphization in boron carbide. *Journal of Applied Physics,* 125, 215901.

139. Song, N., Gao, Z., Zhang, Y., Li, X. (2019). B_4C nanoskeleton enabled, flexible lithium-sulfur batteries. *Nano Energy,* 58, 30-39.

140. Lazzari, R., Vast, N., Besson, J. M., Baroni, S., Corso, A. D. (1999). Atomic Structure and Vibrational Properties of Icosahedral B_4C Boron Carbide. *Physical Review Letters,* 83(16), 3230-3233.

141. Nagamatsu, J., Nakagawa, N., Muranaka, T., Zenitani, Y., Akimitsu, J. (2001). Superconductivity at 39 K in magnesium diboride. *Nature,* 410(6824), 63-64.

142. Wu, Y., Messer, B., Yang, P. (2001). Superconducting MgB_2 Nanowires. *Advanced Materials,* 13(19), 1487-1489.

143. Pang, Q., Kwok, C. Y., Kundu, D., Liang, X., Nazar, L. F. (2019). Lightweight Metallic MgB_2 Mediates Polysulfide Redox and Promises High-Energy-Density Lithium-Sulfur Batteries. *Advanced Materials,* 3(1), 136-148.

144. Braunschweig, H., Kraft, K., Kupfer, T., Radacki, K., Seeler, F. (2008). B+ in the Coordination Sphere of Two Transition Metals. *Angewandte Chemie International Edition,* 39(25), 4931-4933.

145. Koch, K., Burgert, R., Schnöckel, H. (2007). From Icosahedral Boron Subhalides to Octahedral Metalloid Aluminum and Gallium Analogues: Quo vadis, Wade-s Rules? *Angewandte Chemie International Edition,* 46(30), 5795-5798.

146. Smith, R. A. (1986). Boron in glass and glass making. *Journal of Non-Crystalline Solids,* 84(1-3), 421-432.

147. Wu, X. (2018). High Extinction ratio hexagonal boron nitride polarizer. *International Journal for Light and Electron Optics,* 175, 290-295.

148. Lin, X., Yang, Y., Rivera, N., Lopez, J. J., Shen, Y. C., Kaminer, I., Chen, H. S., Zhang, B. L., Joannopoulos, J. D., Soljacic, M. (2017). All-angle negative refraction of highly squeezed plasmon and phonon polaritons in graphene-boron nitride heterostructures. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 114(26), 6717-6721.

149. Bayatkashkoli, A., Ramazani, O., Keyani, S., Mansouri, H. R., Madahi, N. K. (2018). Investigation on the production possibilities of high pressure laminate from borax and recycled papers as a cleaner product. *Journal of Cleaner Production,* 192, 775-781.

150. Aydın, A. C., Aras, Ü. G. H., Kotan, T., Öz, A. (2018). Effect of Boron Active Belite Cement on the Compressive Strength of Concrete Exposed to High Temperatures. *Journal of Civil, Construction and Environmental Engineering,* 3(3), 47-52.

151. Gökçe, H. S. (2019). High temperature resistance of boron active belite cement mortars containing fly ash. *Journal of Cleaner Production,* 211, 992-1000.

152. Kong, H., Chao, Q., Rolfe, B., Beladi, H. (2019). Boron Coordination in Rapidly Cooled and in Annealed Aluminum Borosilicate Glass Fibers. *Materials and Design,* 174, 107799.

153. Gupta, P. K., Lui, M. L., Bray, P. J. (1985). One-step quenching and partitioning treatment of a tailor welded blank of boron and TRIP steels for automotive applications. *Communications of the American Ceramic Society,* 68(3), 82.

154. Antunes, R. A., Salvador, C. A. F., Oliveira, M. C. L. (2018). Materials Selection of Optimized Titanium Alloys for Aircraft Applications. *Materials Research,* 21(2), 20170979.

155. Mallick, P. K. (1997). *Materials Engineering, Composites Engineering Handbook* (Birinci Baskı). New York: CRC Press,39.

156. Hernandez, A. M., Albores, A. M., Duran, E. A., Flores, J. G., Bueno, J. J. P., Meas, Y., Trejo, G. (2018). Effect of heat treatment on the hardness and wear resistance of electrodeposited Co-B alloy coatings. *Journal of Materials Research and Technology,* 8(1), 960-968.

157. Kartal, S. N. (2006). Combined effect of boron compounds and heat treatments on wood properties: Boron release and decay and termite resistance. *Holzforschung,* 60(4), 455–458.

158. Parks, J. L., Edwards, M. (2005). Boron in the Environment. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology,* 35(2), 81-114.

159. Materna, P. (1992). Advances in Analytical Modeling of Airbag Inflators. *SAE paper,* 920120.

160. Barth, R. F. (2003). A critical assessment of boron neutron capture therapy: an overview. *Journal of Neuro-Oncology*, 62(1-2), 1-5.

161. Barth, R. F., Soloway, A. H., Fairchild, R. G. (1990). Boron Neutron Capture Therapy for Cancer. *Scientific American*, 263(4), 100-107.

162. Fatemi, S., Gong, C. H., Bortolussi, S., Magni, C., Postuma, I., Betelli, M., Benassi, G., Zambelli, N., Zappettini, A., Tang, X. B., Altieri, S., Protti, N. (2019). Innovative 3D sensitive CdZnTe solid state detector for dose monitoring in Boron Neutron Capture Therapy (BNCT). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A*, 936, 50-51.

163. Gany, A. (1993). Regression rates and burning characteristics of boron-loaded paraffin-wax solid fuels in ducted rocket applications. *International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion*, 2(1-6), 91-112.

164. Hashim, S. A., Karmakar, S., Roy, A., Srivastava, S. K. (2018). Combustion of boron-containing fuels in solid fuel ramjets. *International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion*, 191, 287-297.

165. Xiao, Y., Xia, Z., Huang, L., Ma, L., Yang, D. (2019). Experimental investigation of the effects of chamber length and boron content on boron-based gel fuel ramjet performance. *Acta Astronautica*, 160, 101-105.

166. Zhu, Y., Gao, S., Hosmane, N. S. (2018). Boron-enriched advanced energy materials. *Acta Astronautica*, 471, 577-586.

167. Huber, C., Jahromy, S. S., Jordan, C., Schreiner, M., Harasek, M., Werner, A., Winter, F. (2019). Boric Acid: A High Potential Candidate for Thermochemical Energy Storage. *Acta Astronautica*, 12(6), 1086.

168. Li, X., Tan, X., Xue, Q., Smith, S. (2019). Charge-controlled switchable H_2 storage on conductive borophene nanosheet. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(36), 20150-20157.

169. Mananghaya, M. R. (2019). Titanium-decorated boron nitride nanotubes for hydrogen storage: a multiscale theoretical investigation. *Nanoscale*, 34, 20150-20157.

170. İnternet: Materials Studio-CASTEP Guide. URL: https://www.tcm.phy.cam.ac.uk/castep/documentation/WebHelp/content/pdfs/castep.htm, Son Erişim Tarihi: 09.10.2019.

171. Weast, R. C., Astle, M. J. (1982-1983). *Handbook of Chemistry and Physics* (63. Edition). Boca Raton, Florida: CRC Press, 2-48.

172. Pongor, G., Fogorasi, G., Magdo, I., Boggs, J. E., Keresztury, G., Ignatyev, I. S. (1992). Theoretical prediction of vibrational spectra. The a piori scaled quantum mechanical (SQM) force field and vibrational spectra of the pyrimidine. *Spectrochim Acta*, 48(1), 111-119.

173. Stewart, J. C., Segall, M. D., Pickard, C. J., Hasnip, P. J., Probert, M. I. J., Refson, K. (2005). First principles methods using CASTEP. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 220(5-6), 567-570.

174. Buksztel, A., Smiga, S., Grabowski, I. (2016). Chapter Fourteen-The Correlation Effects in Density Functional Theory Along the Dissociation Path. *Advances in Quantum Chemistry*, 73, 263-283.

175. Hohenberg, P., Kohn, W. (1964). Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review Letters***,** 136(3), B864-B871.

176. Sholl, D. S., Steckel, J. A. (2009). *Density Functional Theory, A Practical Introduction* (Birinci Baskı). New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., Hoboken.10-14.

177. Jensen, F. (1999). *Density Functional Methods. Introduction to Computational Chemistry*. Amsterdam: John Wiley & Sons Ltd., 181-196.

178. Jones, R. O., Gunnarsson, O. (1989). The density functional formalism, its applications and prospects. *Reviews of Modern Physics*, 61(3), 689-746.

179. Gill, P. M. W. (1998). DFT, HF and self consistent field. *Encyclopedia of Computational Chemistry*, 1, 678−689.

180. Levy, M. (1979). Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v-representability problem. *Proceedings of the National Academy of Sciences USA*, 76(12), 6062-6065.

181. Barth, U., Hedin, L. (1972). A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 5, 1629-1642.

182. Kohn, W., Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review A*, 140, 1133-1138.

183. Hedin, L., Lundqvist, B. I. (1971). Explicit local exchange correlation potentials. *Journal of Physics C*, 4(14), 2064-2083.

184. Ceperley, D. M., Alder, B. J. (1980). Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical Review Letters*, 45, 566-569.

185. March, S., Lundqvist, N. (1983). *Theory of the Inhomogeneous Electron Gas* (Birinci Baskı). New York: Plenum,1-461.

186. Vosko, S. J., Wilk, L., Nusair, M. (1980). Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: A critical analysis. *Canadian Journal of Physics*, 59, 1200-1211.

187. Perdew, J. P., Wang, Y. (1992). Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B*, 45(23), 13244-13249.

188. Perdew, J. P., Burke, K., Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77 (18), 3865-3868.

189. Ziegler, T. (1991). Approximate density functional theory as a practical tool in molecular energetics and Dynamics. *Chemical Reviews*, 651-667.

190. Andzelm, K., Labanowski, J. (1991). *Density Functional Methods in Chemistry* (Birinci Baskı). New York: Springer-Verlang, 1-443.

191. Seminario, P., Politzer, J. M. (1995). *Modern Density Functional Theory: A Tool for Chemistry* (Birinci Baskı). New Orleans : Elsevier,1-418.

192. İnternet: Materials Studio-DMol^3 Guide (2019). URL: http://nees.sci.upc.edu.cn/upload/article/files/39/f5/5460e8894554bd75148145ba414e/188a6221-e993-431c-bf9e-28e3051fd772.pdf, Son Erişim Tarihi: 09.10.2019.

193. Fair, K. M., Cui, X. Y., Li, L., Shieh, C. C., Zheng, R. K., Liu, Z. W., Delley, B., Ford, M. J., Ringer, S. P., Stampfl, C. (2013). Hydrogen adsorption capacity of adatoms on double carbon vacancies of graphene: A trend study from first principles. *Physical Review B*, 87(1), 014102.

194. Seenithurai, S., Pandyan, R. K., Kumar, S. V., Saranya, C., Mahendran, M. (2014). Li-decorated double vacancy graphene for hydrogen storage application: A first principles study. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(21), 11016-11026.

195. Topsakal, M., Aktürk, E., Sevinçli, H. (2008). First-principles approach to monitoring the band gap and magnetic state of a graphene nanoribbon via its vacancies. *Physical Review B*, 78, 235435.

196. Yamashita, K., Saito, M., Oda, T. (2006). Atomic Geometry and Stability of Mono-, Di-, and Trivacancies in Graphene. *Japanese Journal of Applied Physics*, 45(8), 6534-6536.

197. Perdew, J. P., Wang, Y., Perdew, J. P. (1991). Corelation hole of the spin-polarized electron gas, with exact small-wave-vector and high-density scaling. *Physical Review B*, 44(24), 13298-13307.

198. Delley, B. (1990). An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 92, 508-517.

199. Delley, B. (2000). From molecules to solids with the DMol^3 approach. *The Journal of Chemical Physics*, 113, 7756-7764.

200. Weinert, M., Davenport, J. W. (1992). Fractional occupations and density-functional energies and forces. *Physical Review B*, 45(23), 13709-13712.

201. Grimme, S. (2006). Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *Journal of Computational Chemistry*, 27(15), 1787-1799.

202. Ma, L., Zhang, J. M., Xu, K. W., Ji, V. (2014). Hydrogen adsorption and storage of Ca-decorated graphene with topological defects: A first-principles study. *Physica E,* 63, 45-51.

203. Qiu, N. X., Tian, Z. Y., Guo, Y., Zhang, C. H., Luo, Y. P., Xue, Y. (2014). A first-principle study of calcium-decorated BC_2N sheet doped by boron or carbon for high hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy,* 39(17), 9307-9320.

204. Emin, D. (1988). Structure and single-phase regime of boron carbides. *Physical Review B,* 38(9), 6041-6055.

205. Balakrishnarajan, M. M., Pancharatna, P. D., Hoffmann, R. (2007). Structure and bonding in boron carbide: The invincibility of imperfections. *New Journal of Chemistry,* 4, 473-485.

206. Decker, B. F., Kasper, J. S. (1959). The crystal structure of a simple rhombohedral form of boron. *Acta Crystallographica,* 12, 503-506.

207. Zhou, L. J., Hou, Z. F., Wu, L. M. (2012). First-Principles Study of Lithium Adsorption and Diffusion on Graphene with Point Defects. *The Journal of Physical Chemistry C,* 116(41), 21780-21787.

208. Kattel, S., Atanassov, P., Kiefer, B. (2012). Stability, Electronic and Magnetic Properties of In-Plane Defects in Graphene: A First-Principles Study. *The Journal of Physical Chemistry C,* 116(14), 8161-8166.

209. Ahlgren, E. H., Kotakoski, J., Krasheninnikov, A. V. (2011). Atomistic simulations of the implantation of low energy boron and nitrogen ions into graphene. *Physical Review B*: *Condensed matter,* 83(11), 115424.

210. Kim, G., Jhi, S. H., Lim, S., Park, N. (2009). Effect of vacancy defects in graphene on metal anchoring and hydrogen Adsorption. *Applied Physics Letters,* 94, 173102.

211. Dimakis, N., Valdez, D., Flor, F. A., Salgado, A., Adjibi, K., Vargas, S., Saenz, J. (2017). Density functional theory calculations on alkali and the alkaline Ca atoms adsorbed on graphene monolayers. *Applied Surface Science,* 413, 197-208.

212. Kim, Y. H., Zhao, Y., Williamson, A., Heben, M. (2006). Nondissociative Adsorption of H_2 Molecules in Light-Element-Doped Fullerenes. *Physical Review Letters*, 96(1), 016102.

213. Chervinskii, S., Sevriuk, V., Reduto, I., Lipovskii, A. (2013). Formation and 2D-patterning of silver nanoisland film using thermal poling and out-diffusion from glass. *Journal of Applied Physics,* 114(22), 224301.

214. Yadav, S., Tam, J., Singh, C. V. (2015). A first principles study of hydrogen storage on lithium decorated two dimensional carbon allotropes. *International Journal of Hydrogen Energy,* 40(18), 6128-6136.

215. Banerjee, P., Pathak, B., Ahuja, R., Das, G. P. (2016). First principles design of Li functionalized hydrogenated h-BN nanosheet for hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy,* 41(32), 14437-14446.

216. Wang, V., Mizuseki, H., He, H. P., Chen, G., Zhang, S. L., Kawazoe, Y. (2012). Calcium-decorated graphene for hydrogen storage: A van der Waals density functional study. *Computational Materials Science,* 55, 180-185.

217. Chen, X., Wang, L., Zhang, J., Yuan, Y. (2017). Ca-decorated borophene as potential candidates for hydrogen storage: A first-principle study. *International Journal of Hydrogen Energy,* 42(31), 20036-20045.

218. Wang, J., Du, Y., Sun, L. (2016). Ca-decorated novel boron sheet: A potential hydrogen storage medium. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(10), 5276-5283.

219. Haldar, S., Mukherjee, S., Singh, C. V. (2018). Hydrogen storage in Li, Na and Ca decorated and defective borophene: a first principles study. *RCS Advances,* 8(37), 20748-20757.

220. Kubas, G. J. (2001). Metal–dihydrogen and σ-bond coordination: the consummate extension of the Dewar–Chatt–Duncanson model for metal–olefin π bonding. *Journal of Organometallic Chemistry,* 635(1-2), 37-68.

221. Kim, G., Jhi, S. H. (2009). Ca-Decorated Graphene-Based Three-Dimensional Structures for High-Capacity Hydrogen Storage. *The Journal of Physical Chemistry C,* 113(47), 20499-20503.

222. Kim, G., Jhi, S. H., Lim, S., Park, N. (2009). Crossover between multipole Coulomb and Kubas interactions in hydrogen adsorption on metal-graphene complexes. *Physical Review B,* 79(15), 155437.

223. Skipper, C. V. J. (2012*). The Kubas Interaction in Transition Metal Based Hydrogen Storage Materials,* Ph. D. Thesis, University College London, London.

224. Ebadi, M., Reisi-Vanani, A., Houshmand, F., Amani, P. (2018). Calcium-decorated graphdiyne as a high hydrogen storage medium: Evaluation of the structural and electronic properties. *International Journal of Hydrogen Energy,* 43(52), 23346-23356.

225. Sigal, A., Rojas, M. I., Leiva, E. P. M. (2011). Interferents for hydrogen storage on a graphene sheet decorated with nickel: A DFT study. *International Journal of Hydrogen Energy,* 36(5), 3537-3546.

226. Ganji, M. D., Emami, S. N., Khosravi, A., Abbasi, M. (2015). Si-decorated graphene: A promising media for molecular hydrogen storage. *Applied Surface Science,* 332(30), 105-111.

227. Song, E. H., Yoo, S. H., Kim, J. J., Lai, S. W., Jiang, Q., Cho, S. Q. (2014). External electric field induced hydrogen storage/release on calcium-decorated single-layer and bilayer silicene. *Physical Chemistry Chemical Physics,* 16(43), 23985-23992.

228. Wang, L., Chen, X., Du, H., Yuan, Y., Qu, H., Zou, M. (2018). First-principles investigation on hydrogen storage performance of Li, Na and K decorated borophene. *Applied Surface Science,* 427, 1030-1037.

229. Zeng, Z., Liu, C. S. (2010). Boron-tuned bonding mechanism of Li-graphene complex for reversible hydrogen storage. *Applied Physics Letters,* 96, 123101.

230. Chen, H. T., Choi, Y. M., Liu, M., Lin, M. C. (2007). A Theoretical Study of Surface Reduction Mechanisms of CeO_2(111) and (110) by H_2. *ChemPhysChem,* 8(6), 849-855.

231. Ren, J., Musyoka, N. M., Langmi, H. W., Mathe, M., Liao, S. (2017). Current research trends and perspectives on materials-based hydrogen storage solutions: A critical review. *International Journal of Hydrogen Energy,* 42(1), 289-311.

232. Gao, Y., Zhao, N., Li, J., Liu, E., He, C., Shi, C. (2012). Hydrogen spillover storage on Ca-decorated graphene. *International Journal of Hydrogen Energy,* 37(16), 11835-11841.

233. Lee, H., Ihm, J., Cohen, M. L., Louie, S. G. (2009). Calcium-decorated carbon nanotubes for high-capacity hydrogen storage: First-principles calculations. *Physical Review B,* 8060(11), 115412.

234. Karim, W., Spreafico, C., Kleibert, A., Gobrecht, J., VandeVole, J., Ekinci, Y., Bokhoven, J. A. (2017). Catalyst support effects on hydrogen spillover. *Nature,* 541, 68-71.

235. Hoang, T. K. A., Antonelli, D. M. (2009). Exploiting the Kubas Interaction in the Design of Hydrogen Storage Materials. *Advanced Materials,* 21(18), 1787-1800.

236. Kubas, G. J. (2007). Fundamentals of H_2 Binding and Reactivity on Transition Metals Underlying Hydrogenase Functionand H_2 Production and Storage. *Chemical Reviews,* 107(10), 4152-4205.

237. Bhattacharya, S., Bhattacharya, A., Das, G. P. (2012). Anti-Kubas Type Interaction in Hydrogen Storage on a Li Decorated BHNH Sheet: A First-Principles Based Study. *The Journal of Physical Chemistry C,* 116(5), 3840-3844.

238. Hu, Q., Wang, H., Wu, Q., Ye, X., Zhou, A., Sun, D., Wang, L., Liu, B., He, J. (2014). Two-dimensional Sc_2C: A reversible and high-capacity hydrogen storage material predicted by first-principles calculations. *International Journal of Hydrogen Energy,* 39(20), 10606-10612.

239. Song, N., Wang, Y., Sun, Q., Jia, Y. (2012). First-principles study of hydrogen storage on Ti (Sc)-decorated boron-carbon-nitride sheet. *Applied Surface Science,* 263, 182-186.

240. Jhi, S. H., Kwon, Y. K. (2004). Hydrogen adsorption on boron nitride nanotubes: A path to room-temperature hydrogen storage. *Physical Review B,* 69(24), 245407.

241. Züttel, A. (2003). Materials for hydrogen storage. *Materials Today,* 6(9), 24-33.

242. Haynes, W. M., Lide, D. R., Bruno, T. J. (2013). *CRC handbook of chemistry and physics : a ready-reference book of chemical and physical data*. New York: CRC Press.

243. Chakraborty, B., Modak, P., Banerjee, S. (2012). Hydrogen Storage in Yttrium-Decorated Single Walled Carbon Nanotube. *The Journal of Physical Chemistry C,* 116(42), 22502-22508.

244. Tang, C., Wan, Y., Zhang, X., Kang, J., Zou, J., Cao, J. (2016). The hydrogen storage properties of the Ti decorated benzene-Ti-graphene sandwich-type structures. *International Journal of Hydrogen Energy,* 41(2), 1035-1043.

245. Ghosh, A., Subrahmanyam, K. S., Krishna, K. S., Datta, S., Govindaraj, A., Pati, S. K., Rao, C. N. R. (2008). Uptake of H_2 and CO_2 by Graphene. *The Journal of Physical Chemistry C,* 112(40), 15704-15707.

246. Nachimuthu, S., Lai, P. J., Leggesse, E. G., Jiang, J. C. (2015). A First Principles study on Boron-doped Graphene decorated by Ni-Ti-Mg atoms for Enhanced Hydrogen Storage Performance. *Scientific Reports,* 5, 16797.

247. Erhart, P., Albe, K. (2005). Analytical potential for atomistic simulations of silicon, carbon, and silicon carbide. *Physical Review B,* 71, 035211.

248. Chan, K. T., Neaton, J. B., Cohen, M. L. (2008). First-principles study of metal adatom adsorption on graphene. *Physical Review B,* 77, 235430.

249. Li, Y., Zhao, G., Liu, C., Wang, Y., Sun, J., Gu, Y., Wang, Y., Zeng, Z. (2012). The structural and electronic properties of Li-doped fluorinated graphene and its application to hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy,* 37(7), 5754-5761.

250. Weiss, P. R., Slonczewski, J. C. (1958). Band Structure of Graphite. *Physical Review,* 109, 272-279.

251. Delhomme, B., Rango, P. de, Marthy, P., Bacia, M., Zawilski, B., Raufast, C., Miraglia, S., Fruchart, D. (2012). Large scale magnesium hydride tank coupled with an external heat source. *International Journal of Hydrogen Energy,* 37(11), 9103-9111.

252. Xia, Y., Yang, Z., Zhu, Y. (2013). Porous carbon-based materials for hydrogen storage: advancement and challenges. *Journal of Materials Chemistry A,* 1, 9365-9381.

253. Zhang, W., Xu, G., Chen, L., Pan, S., Jing, X., Wang, J., Han, S. (2017). Enhanced hydrogen storage performances of LiBH4 modified with three-dimensional porous fluorinated graphene. *International Journal of Hydrogen Energy,* 42(22), 15262-15270.

254. Kouvetakis, J., Kaner, R. B., Sattler, M. L., Bartlett, N. (1986). A novel graphite-like material of composition BC_3, and nitrogen carbon graphites. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications,* 24, 1758-1759.

255. Tomanek, D., Wentzcovitch, R. M., Louie, S. G., Cohen, M. L. (1988). Calculation of electronic and structural properties of BC_3. *Physical Review B,* 37(6), 3134-3136.

256. Wang, Q., Chen, L. Q., Annett, J. F. (1996). Stability and charge transfer of C_3B ordered structures. *Physical Review B,* 54(4), R2271-R2275.

257. Ding, Y., Wang, Y., Ni, J. (2009). Electronic structures of BC_3 nanoribbons. *Applied Physics Letters,* 94(7), 073111.

258. Ding, Y., Ni, J. (2009). Tuning Electronic Properties of Hydro-Boron−Carbon Compounds by Hydrogen and Boron Contents: A First Principles Study. *The Journal of Physical Chemistry C,* 113, 18468-18472.

259. Ozdemir, B., Barone, V. (2015). Structural and electronic properties of crystalline graphite-like BC_3. *Computational Materials Science,*109, 248-252.

260. Yang, Z., Ni, J. (2012). Li-doped BC_3 sheet for high-capacity hydrogen storage. *Applied Physics Letters,* 100(18), 183109.

261. Xu, L., Dai, Z. H., Sui, P. F., Sun, Y. M., Wang, W. T. (2014). Novel spin-electronic properties of BC7 sheets induced by strain. *Journal of Vacuum Science & Technology A,* 32, 061507.

262. Lei, X., Hong, D. Z., Sen, W., Bing, L., Ming, S. Y., Tia, W. W. (2014). First principles study of fluorinated boron-carbon sheets. *Acta Physica Sinica,* 63(10), 107102.

263. Lowther, J. E., Zinin, P. V., Ming, L. C. (2009). Vibrational energies of graphene and hexagonal structured planar B-C complexes. *Physical Review B,* 79(3), 033401.

264. Venkataramanan, N. S., Khazaei, M., Sahara, R., Mizuseki, H., Kawazoe, Y. (2009). First-principles study of hydrogen storage over Ni and Rh doped BN sheets. *Chemical Physics,* 359, 173–178.

265. Bhattacharya, A., Bhattacharya, S., Das, G. P. (2012). Band gap engineering by functionalization of BN sheet. *Physical Review B,* 85, 035415.

266. Zhang, Y. H., Zhou, K. G., Gou, X. C., Xie, K. F., Zhang, H. L., Peng, Y. (2010). Effects of dopant and defect on the adsorption of carbon monoxide on graphitic boron nitride sheet: A first-principles study. *Chemical Physics Letters,* 484(4-6), 266–270.

267. Ma, R., Bando, Y., Zhu, H., Sato, T., Xu, C., Wu, D. (2002). Hydrogen Uptake in Boron Nitride Nanotubes at Room Temperature. *Journal of the American Chemical Society*, 124(26), 7672-7673.

268. Tang, C., Bando, Y., Ding, X., Qi, S., Golberg, D. (2002). Catalyzed Collapse and Enhanced Hydrogen Storage of BN Nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, 124(49), 14550-14551.

269. Shevlin, S. A., Guo, Z. X. (2007). Hydrogen sorption in defective hexagonal BN sheets and BN nanotubes. *Physical Review B*, 76(2), 024104.

270. Shevlin, S. A., Guo, Z. X. (2006). Transition-metal-doping-enhanced hydrogen storage. *Applied Physics Letters*, 89, 153104.

271. Li, M., Li, Y. F., Zhou, Z., Shen, P. W. (2011). Metal-decorated defective BN nanosheets as hydrogen storage materials. *Frontiers of Physics*, 6(2), 224-230.

272. Green, T. A., Switendick, A. C., Emin, D. (1988). Ab initio self−consistent field (SCF) calculations on borane icosahedra with zero, one, or two substituted carbon atoms. *The Journal of Chemical Physics*, 89, 6815.

273. Yu, X., Li, L., Xu, X. W., Tang, C. C. (2012). Prediction of Two-Dimensional Boron Sheets by Particle Swarm Optimization Algorithm. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(37), 20075−20079.

274. Segall, D. E., Arias, T. A. (2003). Ab initio approach for high-pressure systems with application to high-pressure phases of boron: Perturbative momentum-space potentials. *Physical Review B*, 67, 064105.

275. Yang, X., Ding, Y., Ni, J. (2008). Ab initio prediction of stable boron sheets and boron nanotubes: Structure, stability, and electronic properties. *Physical Review B*, 77(4), 041402.

276. Hosmane, N. S. (2012). *Boron Science: New Technologies and Applications*. New York: CRC Press.

277. Cirrone, G. A. P., Manti, L., Margarone, D., Petringa, G., Giuffrida, L., Minopoli, A. (2018). First experimental proof of Proton Boron Capture Therapy (PBCT) to enhance protontherapy effectiveness. *Scientific Reports Uk*, 8(1), 1141.

278. Mortazavi, B., Dianat, A., Rahaman, O., Cuniberti, G., Rabczuk, T. (2016). Borophene as an anode material for Ca, Mg, Na or Li ion storage: A first-principle study. *Journal of Power Sources*, 329, 456-461.

279. Özdoğan, C., Mukhopadhyay, S., Hayami, W., Güvenç, Z. B., Pandey, R., Boustani, I. (2010). The Unusually Stable B100 Fullerene, Structural Transitions in Boron Nanostructures, and a Comparative Study of α- and γ-Boron and Sheets. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(10), 4362-4375.

280. Oganov, A. R., Chen, J., Gatti, C., Ma, Y., Ma, Y., Glass, C. W., Liu, Z., Yu, T., Kurakevych, O. O., Solozhenko, V. L. (2009). Ionic high-pressure form of elemental boron. *Nature*, 457, 863-867.

281. Zhan, C., Zhang, P., Dai, S., Jiang, D. E. (2016). Boron Supercapacitors. *ACS Energy Letters*, 1(6), 1241−1246.

282. Wu, X., Dai, J., Zhao, Y., Zhuo, Z., Yang, J., Zeng, X. C. (2012). Two-dimensional boron monolayer sheets. *ACS Nano*, 6(8), 7443-7453.

283. Zhao, Y., Zeng, S., Ni, J. (2016). Superconductivity in two-dimensional boron allotropes. *Physical Review B*, 93(1), 014502.

284. Massote, D. V. P., Liang, L., Kharche, N., Meunier, V. (2016). Electronic, vibrational, Raman, and scanning tunneling microscopy signatures of two-dimensional boron nanomaterials. *Physical Review B*, 94, 195416.

285. Azevedo, S., Kaschny, J. R., Castilho, C. M. C., Mota, F. B. (2009). Electronic structure of defects in a boron nitride monolayer. *The European Physical Journal B*, 67(4), 507–512.

286. Azevedo, S., Kaschny, J. R., Castilho, C. M. C. de, Mota, F. B. (2012). Corrigendum: Theoretical investigation of native defects in a boron nitride monolayer. *Nanotechnology*, 23, 489501.

287. Song, L., Ci, L., Lu, H., Sorokin, P. B., Jin, C., Ni, J., Kvashnin, A. G., Kvashnin, D. G., Lou, J., Yakobson, B. I., Ajayan, P. M. (2010). Large Scale Growth and Characterization of Atomic Hexagonal Boron Nitride Layers. *Nano Letters*, 10(8), 3209–3215.

288. Li, W. L., Chen, X., Jian, T., Chen, T. T., Li, J., Wang, L. S. (2017). From planar boron clusters to borophenes and metalloborophenes. *Nature Reviews Chemistry*, 1, 1-9.

289. Aydin, S., Simsek, M. (2011). First-principles calculations of elemental crystalline boron phases under high pressure: Orthorhombic B_{28} and tetragonal B_{48}. *Journal of Alloys and Compounds* , 509(17), 5219–5229.

290. Fujimori, M., Nakata, T., Nakayama, T., Nishibori, E., Kimura, K., Takata, M., Sakata, M. (1999). Peculiar Covalent Bonds in α-Rhombohedral Boron. *Physical Review Letters*, 82, 452-455.

291. Li, W., Kong, L., Chen, C., Gou, J., Sheng, S., Zhang, W., Li, H., Chen, L., Cheng, P., Wu, K. (2018). Experimental realization of honeycomb borophene. *Science Bulletin*, 63(5), 282-286.

292. Feng, B., Zhang, J., Liu, R. Y., Iimori, T., Lian, C., Li, H., Chen, L., Wu, K., Meng, S., Komori, F., Matsuda, I. (2016). Direct evidence of metallic bands in a monolayer boron sheet. *Physical Review B*, 94, 041408(R).

293. Hui, T. H., Sohrab, I. B. (2010). First-principles study of boron sheets and nanotubes. *Physical Review B,* 82, 115412.

294. Delley, B. (2006). Ground-State Enthalpies: Evaluation of Electronic Structure Approaches with Emphasis on the Density Functional Method. *The Journal of Physical Chemistry A,* 110(50), 13632-13639.

295. Zhou, X. F., Dong, X., Oganov, A. R., Zhu, Q., Tian, Y., Wang, H. T. (2014). Semimetallic Two-Dimensional Boron Allotrope with Massless Dirac Fermions. *Physical Review Letters,* 112, 085502.

296. Ma, F., Jiao, Y., Gao, G., Gu, Y., Bilic, A., Chen, Z., Du A. (2016). Graphene-like Two-Dimensional Ionic Boron with Double Dirac Cones at Ambient Condition. *Nano Letters,* 16(5), 3022-3028.

297. Simsek, M., Aydın, S. (2011). First Principles Calculations of Two Dimensional Boron Sheets. *17th International Symposium on Boron, Borides and Related Materials, İstanbul,* 169, 86.

298. Mannix, A. J., Zhou, X. F., Kiraly, B., Wood, J. D., Alducin, D., Myers, B. D., Liu, X., Fisher, B. L., Santiago, U., Guest, J. R., Yacaman, M. J., Ponce, A., Oganov, A. R., Hersam, M. C., Guisinger, N. P. (2015). Synthesis of borophenes: Anisotropic, two-dimensional boron polymorphs. *Science,* 350(6267), 1513-1516.

299. Galeev, T. R., Chen, Q., Guo, J. C., Bai, H., Miao, C. Q., Lu, H. G., Sergeeva, A. P., Li, S. D., Boldyrev, A. I. (2011). Deciphering the mystery of hexagon holes in an all-boron graphene α-sheet. *The Journal of Physical Chemistry Chemical Physics,* 24, 11575-11578.

300. Tang, H., Beigi, S. I. (2007). Novel Precursors for Boron Nanotubes: The Competition of Two-Center and Three-Center Bonding in Boron Sheets. *Physical Review Letters*, 99(11), 115501.

301. Tang, H., Beigi, S. I. (2009). Self-doping in boron sheets from first principles: A route to structural design of metal boride nanostructures. *Physical Review B,* 80, 134113.

302. Zheng, B., Yu, H. T., Lian, Y. F., Xie, Y. (2016). Novel α- and β-type boron sheets: Theoretical insight into their structures, thermodynamic stability, and work functions. *Chemical Physics Letters*, 648, 81-86.

303. Ma, C., Shao, X., Cao, D. (2012). Nitrogen-doped graphene nanosheets as anode materials for lithium ion batteries: a first-principles study. *Journal of Materials Chemistry,* 18, 8911-8915.

304. Segall, M. D., Shah, R., Pickard, C. J., Payne, M. C. (1996). Population analysis of plane-wave electronic structure calculations of bulk materials. *Physical Review B,* 54(23), 16317-16320.

305. Lv, Z., Cui, H., Huang, H., Li, X., Wang, H., Ji, G. (2017). Study of the electronic, bonding, elastic and acoustic properties of covellite via first principles. *Journal of Alloys and Compounds*, 692, 440-447.

306. Andrew, R. C., Mapasha, R. E., Ukpong, A. M., Chetty, N. (2012). Mechanical properties of graphene and boronitrene. *Physical Review B*, 85, 125428.

307. Jiang, J. W., Park, H. S. (2014). Negative poisson's ratio in single-layer black phosphorus. *Nature Communications*, 5, 4727.

308. Prawoto, Y. (2012). Seeing auxetic materials from the mechanics point of view: A structural review on the negative Poisson's ratio. *Computational Materials Science*, 58, 140-153.

309. Wu, Z., Hao, X., Liu, X., Meng, J. (2007). Structures and elastic properties of OsN_2 investigated via first-principles density functional calculations. *Physical Review B*, 75(5), 054115.

310. Hill, R. (1952). The Elastic Behaviour of a Crystalline Aggregate. *Proceedings of the Physical Society*, 65, 349-354.

311. Milman, V., Warren, M. C. (2001). Elastic properties of TiB_2 and MgB_2. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 13, 5585-5595.

312. Ashcroft, N. W., Mermin, N. D. (1976). Materials for hydrogen storage. *Solid State Physics*, 116, 217.

313. Li, X. H., Zhang, R. Z. (2017). First-principle study on the structural, elastic and electronic properties of CrB4 hard material under different pressures. *Journal of Alloys and Compounds*, 694, 733-738.

314. Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W., Hone, J. (2008). Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science*, 321(5887), 385-388.

315. Haines, J., Leger, J. M., Bocquillon, G. (2001). Synthesis and Design of Superhard Materials. *Annual Review of Materials Research*, 31(1), 1-23.

316. Mortazavi, B., Rahaman, O., Ahzi, S., Rabczuk, T. (2017). Flat borophene films as anode materials for Mg, Na or Li-ion batteries with ultra high capacities: A first-principles study. *Applied Materials Today*, 8, 60-67.

317. Björkman, T., Gulans, A., Krasheninnikov, A. V., Nieminen, R. M. (2012). van der Waals Bonding in Layered Compounds from Advanced Density-Functional First-Principles Calculations. *Physical Review Letters*, 108, 235502.

318. Aykol, M., Kim, S., Wolverton, C. (2015). van der Waals Interactions in Layered Lithium Cobalt Oxides. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(33), 19053-19058.

319. Seminovski, Y., Palacios, P., Wahnon, P. (2013). Effect of van der Waals interaction on the properties of SnS_2 layered semiconductor. *Thin Solid Films*, 535, 387-389.

320. Fan, X., Zheng, W. T., Kuo, J. L. (2012). Adsorption and Diffusion of Li on Pristine and Defective Graphene. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4(5), 2432-2438.

321. Xu, Q., Ban, C., Dillon, A. C., Wei, S. H., Zhao, Y. (2011). First-Principles Study of Lithium Borocarbide as a Cathode Material for Rechargeable Li ion Batteries. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2(10), 1129-1132.

322. Koudriachova, M., Harrison, N. M., Leeuw, S. W. (2003). Diffusion of Li-ions in rutile. An ab initio study. *Solid State Ionics*, 157(1-4), 35-38.

323. Eroğlu, E., Aydin, S., Şimşek, M. (2018). Stability of instrinsic and extrinsic co-decorated boron sheet with Li and Mg. *Computational Condensed Matter*, 17, 00345.

324. Chen X., Wang L., Zhang W., Zhang J., Yuan Y. (2017). Ca-decorated borophene as potential candidates for hydrogen storage: A first-principle study. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, 20036-20045.

EKLER

EK-1. DCV ve BDDCV sistemlerinde hidrojenin vdW katkılı tutunma enerjileri

Çizelge E.1.1. DCV ve BDDCV-F sistemlerinin çift taraflı, DCV ve BDDCV-S sistemlerinin tek taraflı vdW katkılı hidrojen tutunma enerjileri (eV)

DCV ve BDDCV-F-Çift Taraflı												
E_t (eV)	nH_2	DCV	1B-I	1B-II	2B-I	2B-II	2B-III	2B-IV	3B-I	3B-II	3B-III	4B
CLICH	2	0,25	0,31	0,30	0,37	0,38	0,38	0,38	0,35	0,38	0,34	0,36
	4	0,26	0,33	0,32	0,37	0,37	0,37	0,37	0,36	0,36	0,33	0,35
	6	0,28	0,34	0,33	0,36	0,36	0,36	0,36	0,35	0,35	0,34	0,34
	8	0,30	0,34	0,33	0,35	0,34	0,35	0,35	0,35	0,34	0,34	0,34
	10	0,29	0,32	0,31	0,33	0,33	0,32	0,33	0,32	0,32	0,32	0,32
	12	0,26	0,30	0,27	0,30	0,30	0,29	0,30	0,30	0,28	0,29	0,28
	14	0,26	0,28	0,27	0,28	0,29	0,28	0,28	0,28	0,28	0,27	0,28
	16	0,25	0,26	0,26	0,27	0,27	0,27	0,26	0,26	0,27	0,26	0,27
	18	0,24	0,26	0,25	0,25	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26	0,25
	20	0,23	0,25	0,24	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,24	0,25
	22	0,23	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24
	24	0,23	0,24	0,23	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,23	0,24
	26	0,22	0,23	0,23	0,23	0,23	0,23	0,23	0,23	0,23	0,23	0,23
	28	0,21	0,22	0,15	0,23	0,22	0,22	0,23	0,22	0,22	0,23	0,22
RICH	16	0,22	0,24	0,23	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,23	0,23
	20	0,21	0,22	0,22	0,23	0,23	0,23	0,23	0,22	0,22	0,22	0,22
	24	0,20	0,21	0,21	0,21	0,23	0,21	0,21	0,22	0,21	0,21	0,21
	28	0,19	0,20	0,20	0,21	0,21	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
DCV ve BDDCV-S-Tek Taraflı												
E_t (eV)	nH_2	DCV	1B-I	1B-II	2B-I	2B-II	2B-III	2B-IV	3B-I	3B-II	3B-III	4B
CLICH	1	0,38	0,28	0,30	0,28	0,29	0,27	0,33	0,27	0,26	0,28	0,47
	2	0,39	0,35	0,35	0,35	0,34	0,36	0,34	0,36	0,35	0,35	0,40
	3	0,36	0,32	0,32	0,34	0,34	0,36	0,36	0,34	0,32	0,34	0,38
	4	0,35	0,34	0,34	0,34	0,34	0,35	0,34	0,34	0,33	0,33	0,34
	5	0,33	0,32	0,32	0,32	0,32	0,32	0,32	0,32	0,32	0,31	0,34
	6	0,29	0,28	0,28	0,28	0,29	0,30	0,30	0,29	0,29	0,29	0,27
	7	0,28	0,27	0,28	0,27	0,28	0,28	0,28	0,28	0,27	0,27	0,29
	8	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26	0,25	0,26	0,26	0,26	0,27
	9	0,26	0,26	0,25	0,24	0,25	0,25	0,26	0,25	0,25	0,25	0,26
	10	0,24	0,25	0,25	0,25	0,24	0,25	0,25	0,24	0,24	0,24	0,25
	11	0,24	0,19	0,24	0,22	0,23	0,21	0,22	0,20	0,23	0,24	0,23
	12	0,22	0,24	0,23	0,23	0,23	0,23	0,24	0,23	0,23	0,24	0,24
	13	0,23	0,23	0,23	0,23	0,23	0,23	0,23	0,23	0,23	0,23	0,23
	14	0,23	0,21	0,21	0,21	0,22	0,22	0,23	0,22	0,21	0,21	0,22
RICH	8	0,24	0,24	0,24	0,25	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,25
	10	0,23	0,22	0,23	0,22	0,22	0,23	0,23	0,22	0,22	0,22	0,23
	12	0,22	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,22
	14	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20

EK-1. (devam) DCV ve BDDCV sistemlerinde hidrojenin vdW katkılı tutunma enerjileri

Çizelge E.1.2. DCV ve BDDCV-S sistemlerinin çift taraflı vdW katkılı hidrojen tutunma enerjileri (eV)

DCV ve BDDCV-S-Çift Taraflı												
E_t (eV)	nH_2	DCV	1B-I	1B-II	2B-I	2B-II	2B-III	2B-IV	3B-I	3B-II	3B-III	4B
CLICH	2	0,25	0,29	0,35	0,42	0,43	0,37	0,38	0,43	0,41	0,50	0,44
	4	0,26	0,31	0,34	0,42	0,39	0,37	0,38	0,40	0,39	0,43	0,40
	6	0,28	0,32	0,34	0,38	0,39	0,37	0,37	0,39	0,39	0,41	0,39
	8	0,30	0,33	0,35	0,38	0,38	0,36	0,36	0,38	0,37	0,39	0,37
	10	0,29	0,31	0,33	0,35	0,35	0,34	0,34	0,35	0,35	0,36	0,34
	12	0,26	0,27	0,29	0,32	0,32	0,31	0,30	0,32	0,31	0,33	0,31
	14	0,26	0,27	0,28	0,30	0,30	0,29	0,30	0,30	0,30	0,31	0,30
	16	0,25	0,26	0,27	0,28	0,28	0,27	0,27	0,28	0,28	0,29	0,28
	18	0,24	0,25	0,27	0,27	0,28	0,27	0,27	0,27	0,27	0,28	0,28
	20	0,23	0,25	0,25	0,26	0,27	0,26	0,25	0,26	0,26	0,27	0,26
	22	0,23	0,24	0,25	0,25	0,26	0,25	0,25	0,25	0,25	0,26	0,25
	24	0,23	0,24	0,24	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
	26	0,22	0,23	0,24	0,24	0,25	0,24	0,24	0,24	0,24	0,25	0,24
	28	0,21	0,22	0,23	0,21	0,24	0,23	0,23	0,24	0,23	0,24	0,24
RICH	16	0,22	0,24	0,24	0,27	0,27	0,25	0,25	0,25	0,25	0,27	0,26
	20	0,21	0,22	0,23	0,24	0,24	0,23	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24
	24	0,20	0,21	0,22	0,22	0,23	0,22	0,22	0,22	0,23	0,24	0,23
	28	0,19	0,20	0,21	0,23	0,22	0,21	0,21	0,21	0,23	0,21	0,21

EK-2. BDDCV-F ve BDDCV-S sistemlerinin (a ve b) örgü parametreleri ve Ca ek-atomlu DCV ve BDDCV sistemleri için Ca ve tabaka arası minimum (dmin) ve maksimum (dmaks) uzaklıklar

Çizelge E.2.1. BDDCV-F ve BDDCV-S sistemlerinin (a ve b) örgü parametreleri (Å)

	BDDCV-F		BDDCV-S	
Yapı	a	b	a	b
1B-I	14,8179	14,8352	14,8239	14,8257
1B-II	14,7923	14,8266	14,8131	14,8146
2B-I	14,8534	14,8437	14,8521	14,8541
2B-II	14,8259	14,8821	14,8516	14,8544
2B-III	14,8535	14,8918	14,8633	14,8639
2B-IV	14,8754	14,8756	14,8645	14,8642
3B-I	14,8852	14,9158	14,8933	14,8918
3B-II	14,8921	14,9041	14,8916	14,8959
3B-III	14,8884	14,8669	14,8832	14,8872
4B	14,9110	14,9356	14,9318	14,9196

Çizelge E.2.2. Tek ve çift taraflı Ca ek-atomlu BDDCV-F ve BDDCV-S sistemleri için Ca ve tabaka arası minimum (dmin) ve maksimum (dmaks) uzaklıklar (Å)

d (Ca-Tabaka)	Tek Taraflı				Çift Taraflı			
	BDDCV-F		BDDCV-S		BDDCV-F		BDDCV-S	
	dmin	dmaks	dmin	dmaks	d_1	d_2	d_1	d_2
DCV	1,736	1,804	1,736	1,804	2,002	2,002	2,002	2,002
1B-I	1,334	2,109	1,361	2,070	1,866	1,866	1,928	1,928
1B-II	1,420	2,058	1,240	2,314	1,866	1,866	1,944	1,944
2B-I	1,363	2,210	1,278	2,312	1,789	1,789	1,821	1,821
2B-II	1,355	2,081	1,288	2,291	1,791	1,791	1,814	1,814
2B-III	1,601	1,851	1,634	1,787	1,738	1,738	1,799	1,799
2B-IV	1,287	2,091	1,416	1,984	1,730	1,730	1,795	1,795
3B-I	1,325	2,128	1,322	2,258	1,746	1,746	1,773	1,773
3B-II	1,332	2,189	1,285	2,274	1,743	1,743	1,773	1,773
3B-III	1,570	2,166	1,093	2,354	2,098	2,164	1,812	1,812
4B	1,599	1,888	1,638	1,804	1,756	1,756	1,774	1,774

Çizelge E.2.2'de çift taraflı sistemlerde Ca-tabaka arası maksimum ve minimum uzaklıkların eşit olduğu görüldü. Bu yüzden, tabakanın üstündeki ve altındaki Ca atomunun tabakaya uzaklıkları d_1 ve d_2 olarak tanımlandı. d_1 ve d_2 uzaklıklarının da biribirine eşit olduğu gözlendi.

EK-3. Ca ek-atomlu DCV ve BDDCV sistemleri için minimum (dmin) ve maksimum (dmaks) H-H bağı uzunlukları

Çizelge E.3.1. DCV sistemi için minimum (dmin) ve maksimum (dmaks) H-H bağı uzunlukları (Å)

$d(H_2)$ DCV	nH_2	Tek Taraflı		Çift Taraflı	
		dmin	dmaks	dmin	dmaks
CLICH	1	0,760	0,760	0,756	0,757
	2	0,761	0,762	0,760	0,762
	3	0,758	0,760	0,758	0,761
	4	0,757	0,758	0,759	0,760
	5	0,755	0,758	0,758	0,759
	6	0,754	0,756	0,756	0,757
	7	0,753	0,758	0,753	0,759
	8	0,752	0,758	0,752	0,759
	9	0,752	0,758	0,752	0,759
	10	0,753	0,758	0,753	0,759
	11	0,752	0,757	0,752	0,759
	12	0,752	0,758	0,753	0,759
	13	0,752	0,757	0,752	0,758
	14	0,752	0,757	0,751	0,758
RICH	8	0,751	0,758	0,751	0,760
	10	0,751	0,758	0,751	0,759
	12	0,751	0,758	0,751	0,758
	14	0,751	0,759	0,751	0,759

EK-3. (devam) Ca ek-atomlu DCV ve BDDCV sistemleri için minimum (dmin) ve maksimum (dmaks) H-H bağı uzunlukları

Çizelge E.3.2. 1B-I ve 1B-II sistemleri için minimum (dmin) ve maksimum (dmaks) H-H bağı uzunlukları (Å)

d(H_2)	nH_2	1B-I							
		Tek Taraflı				Çift Taraflı			
		BDDCV-F		BDDCV-S		BDDCV-F		BDDCV-S	
		dmin	dmaks	dmin	dmaks	dmin	dmaks	dmin	dmaks
CLICH	1	0,758	0,758	0,754	0,754	0,757	0,758	0,759	0,760
	2	0,755	0,762	0,759	0,760	0,759	0,764	0,759	0,765
	3	0,759	0,760	0,753	0,758	0,757	0,764	0,759	0,764
	4	0,756	0,762	0,757	0,759	0,757	0,761	0,758	0,760
	5	0,756	0,761	0,756	0,758	0,756	0,761	0,756	0,761
	6	0,753	0,761	0,754	0,758	0,753	0,761	0,754	0,759
	7	0,753	0,762	0,752	0,758	0,753	0,761	0,751	0,762
	8	0,753	0,760	0,752	0,761	0,753	0,761	0,753	0,762
	9	0,752	0,759	0,752	0,759	0,752	0,760	0,752	0,760
	10	0,752	0,760	0,752	0,757	0,752	0,759	0,752	0,761
	11	0,752	0,760	0,752	0,759	0,752	0,761	0,752	0,760
	12	0,752	0,761	0,753	0,761	0,752	0,760	0,752	0,761
	13	0,752	0,761	0,752	0,761	0,752	0,760	0,752	0,761
	14	0,751	0,760	0,751	0,761	0,751	0,760	0,751	0,759
RICH	8	0,751	0,761	0,751	0,762	0,751	0,760	0,751	0,760
	10	0,751	0,760	0,751	0,758	0,751	0,759	0,751	0,760
	12	0,751	0,761	0,751	0,758	0,751	0,761	0,751	0,761
	14	0,752	0,761	0,752	0,762	0,751	0,761	0,751	0,760
1B-II									
CLICH	1	0,760	0,760	0,756	0,756	0,760	0,760	0,758	0,758
	2	0,759	0,760	0,760	0,760	0,761	0,761	0,760	0,761
	3	0,759	0,761	0,752	0,759	0,758	0,764	0,757	0,76
	4	0,757	0,760	0,757	0,762	0,757	0,761	0,757	0,763
	5	0,756	0,758	0,756	0,759	0,756	0,761	0,756	0,763
	6	0,753	0,762	0,754	0,758	0,755	0,757	0,754	0,761
	7	0,753	0,761	0,753	0,761	0,752	0,760	0,752	0,761
	8	0,753	0,760	0,752	0,760	0,753	0,758	0,753	0,762
	9	0,753	0,760	0,751	0,759	0,752	0,760	0,752	0,761
	10	0,753	0,759	0,753	0,759	0,752	0,761	0,752	0,763
	11	0,752	0,760	0,752	0,761	0,752	0,760	0,752	0,762
	12	0,752	0,760	0,752	0,759	0,752	0,760	0,752	0,761
	13	0,752	0,759	0,752	0,760	0,752	0,759	0,752	0,759
	14	0,752	0,761	0,751	0,761	0,752	0,760	0,752	0,760
RICH	8	0,751	0,761	0,751	0,762	0,751	0,762	0,751	0,763
	10	0,751	0,759	0,751	0,759	0,751	0,761	0,751	0,760
	12	0,751	0,757	0,751	0,759	0,751	0,759	0,751	0,761
	14	0,760	0,760	0,756	0,756	0,760	0,760	0,758	0,758

EK-3. (devam) Ca ek-atomlu DCV ve BDDCV sistemleri için minimum (dmin) ve maksimum (dmaks) H-H bağı uzunlukları

Çizelge E.3.3. 2B-I ve 2B-II sistemleri için minimum (dmin) ve maksimum (dmaks) H-H bağı uzunlukları (Å)

d(H_2)	nH_2	2B-I							
		Tek Taraflı				Çift Taraflı			
		BDDCV-F		BDDCV-S		BDDCV-F		BDDCV-S	
		dmin	dmaks	dmin	dmaks	dmin	dmaks	dmin	dmaks
CLICH	1	0,761	0,761	0,754	0,754	0,758	0,762	0,760	0,763
	2	0,757	0,762	0,759	0,762	0,759	0,766	0,759	0,765
	3	0,754	0,760	0,755	0,759	0,757	0,763	0,758	0,761
	4	0,756	0,760	0,756	0,759	0,758	0,760	0,757	0,762
	5	0,755	0,759	0,755	0,760	0,756	0,761	0,756	0,761
	6	0,754	0,757	0,754	0,759	0,752	0,761	0,753	0,760
	7	0,753	0,760	0,753	0,761	0,753	0,761	0,753	0,761
	8	0,753	0,760	0,753	0,760	0,752	0,761	0,753	0,761
	9	0,753	0,761	0,752	0,760	0,752	0,761	0,753	0,762
	10	0,752	0,759	0,752	0,759	0,752	0,760	0,752	0,761
	11	0,752	0,759	0,752	0,760	0,752	0,760	0,752	0,761
	12	0,752	0,758	0,752	0,761	0,752	0,761	0,752	0,761
	13	0,752	0,758	0,752	0,759	0,751	0,759	0,752	0,760
	14	0,750	0,759	0,751	0,759	0,752	0,760	0,752	0,761
RICH	8	0,751	0,760	0,751	0,762	0,751	0,760	0,751	0,761
	10	0,751	0,760	0,751	0,760	0,751	0,762	0,751	0,762
	12	0,751	0,759	0,751	0,760	0,751	0,761	0,751	0,761
	14	0,752	0,758	0,751	0,760	0,751	0,762	0,751	0,760
2B-II									
CLICH	1	0,758	0,758	0,754	0,754	0,760	0,765	0,759	0,760
	2	0,759	0,760	0,758	0,760	0,759	0,766	0,759	0,760
	3	0,757	0,760	0,758	0,758	0,758	0,766	0,757	0,763
	4	0,757	0,759	0,757	0,762	0,757	0,762	0,757	0,761
	5	0,756	0,760	0,756	0,760	0,756	0,761	0,755	0,760
	6	0,753	0,760	0,753	0,758	0,753	0,760	0,753	0,761
	7	0,752	0,760	0,753	0,759	0,753	0,761	0,752	0,761
	8	0,753	0,759	0,753	0,761	0,753	0,761	0,752	0,761
	9	0,752	0,753	0,753	0,760	0,752	0,760	0,752	0,760
	10	0,752	0,760	0,752	0,761	0,752	0,761	0,752	0,761
	11	0,752	0,760	0,752	0,760	0,752	0,762	0,752	0,760
	12	0,752	0,759	0,752	0,758	0,752	0,760	0,753	0,760
	13	0,752	0,759	0,752	0,760	0,752	0,760	0,752	0,761
	14	0,752	0,761	0,751	0,759	0,752	0,761	0,752	0,760
RICH	8	0,752	0,760	0,751	0,759	0,751	0,762	0,751	0,761
	10	0,751	0,760	0,751	0,758	0,751	0,760	0,751	0,761
	12	0,751	0,760	0,751	0,760	0,751	0,760	0,751	0,761
	14	0,751	0,759	0,751	0,760	0,751	0,761	0,752	0,761

EK-3. (devam) Ca ek-atomlu DCV ve BDDCV sistemleri için minimum (dmin) ve maksimum (dmaks) H-H bağı uzunlukları

Çizelge E.3.4. 2B-III ve 2B-IV sistemleri için minimum (dmin) ve maksimum (dmaks) H-H bağı uzunlukları (Å)

d(H_2)	nH_2	2B-III							
		Tek Taraflı				Çift Taraflı			
		BDDCV-F		BDDCV-S		BDDCV-F		BDDCV-S	
		dmin	dmaks	dmin	dmaks	dmin	dmaks	dmin	dmaks
CLICH	1	0,759	0,759	0,753	0,753	0,760	0,760	0,761	0,761
	2	0,759	0,760	0,760	0,760	0,763	0,764	0,760	0,764
	3	0,758	0,759	0,757	0,762	0,757	0,762	0,759	0,764
	4	0,757	0,760	0,756	0,761	0,757	0,762	0,758	0,759
	5	0,756	0,759	0,756	0,759	0,757	0,760	0,756	0,759
	6	0,753	0,759	0,753	0,759	0,753	0,760	0,753	0,760
	7	0,753	0,760	0,752	0,759	0,752	0,760	0,753	0,761
	8	0,753	0,758	0,753	0,759	0,752	0,761	0,752	0,761
	9	0,752	0,759	0,752	0,758	0,752	0,760	0,752	0,759
	10	0,753	0,758	0,753	0,759	0,752	0,760	0,752	0,759
	11	0,752	0,758	0,752	0,759	0,752	0,760	0,752	0,759
	12	0,752	0,759	0,752	0,760	0,752	0,760	0,752	0,759
	13	0,752	0,759	0,752	0,760	0,752	0,760	0,752	0,760
	14	0,752	0,759	0,751	0,759	0,751	0,760	0,752	0,759
RICH	8	0,751	0,760	0,751	0,762	0,751	0,760	0,751	0,761
	10	0,751	0,760	0,751	0,760	0,751	0,762	0,751	0,762
	12	0,751	0,759	0,751	0,760	0,751	0,761	0,751	0,761
	14	0,752	0,758	0,751	0,760	0,751	0,762	0,751	0,760
2B-IV									
CLICH	1	0,760	0,760	0,757	0,757	0,761	0,764	0,761	0,765
	2	0,759	0,762	0,753	0,764	0,763	0,764	0,759	0,764
	3	0,758	0,761	0,758	0,763	0,756	0,762	0,758	0,763
	4	0,758	0,760	0,757	0,762	0,756	0,761	0,757	0,762
	5	0,756	0,759	0,756	0,758	0,756	0,760	0,756	0,759
	6	0,753	0,760	0,753	0,759	0,753	0,760	0,754	0,759
	7	0,753	0,760	0,753	0,759	0,752	0,759	0,753	0,759
	8	0,753	0,759	0,752	0,759	0,752	0,761	0,753	0,760
	9	0,752	0,759	0,752	0,759	0,752	0,760	0,752	0,759
	10	0,752	0,759	0,752	0,761	0,752	0,761	0,752	0,760
	11	0,752	0,755	0,752	0,760	0,752	0,760	0,752	0,760
	12	0,752	0,758	0,752	0,758	0,753	0,760	0,752	0,758
	13	0,752	0,759	0,752	0,761	0,752	0,759	0,752	0,759
	14	0,751	0,759	0,752	0,760	0,752	0,758	0,752	0,759
RICH	8	0,751	0,760	0,751	0,758	0,751	0,761	0,751	0,760
	10	0,751	0,758	0,751	0,757	0,751	0,760	0,751	0,758
	12	0,751	0,760	0,751	0,759	0,751	0,761	0,749	0,760
	14	0,751	0,759	0,751	0,759	0,751	0,760	0,751	0,761

EK-3. (devam) Ca ek-atomlu DCV ve BDDCV sistemleri için minimum (dmin) ve maksimum (dmaks) H-H bağı uzunlukları

Çizelge E.3.5. 3B-I ve 3B-II sistemleri için minimum (dmin) ve maksimum (dmaks) H-H bağı uzunlukları (Å)

$d(H_2)$	nH_2	3B-I							
		Tek Taraflı				Çift Taraflı			
		BDDCV-F		BDDCV-S		BDDCV-F		BDDCV-S	
		dmin	dmaks	dmin	dmaks	dmin	dmaks	dmin	dmaks
CLICH	1	0,757	0,757	0,752	0,752	0,759	0,762	0,759	0,764
	2	0,758	0,761	0,759	0,764	0,762	0,763	0,760	0,763
	3	0,758	0,760	0,757	0,761	0,761	0,763	0,761	0,763
	4	0,756	0,759	0,757	0,760	0,757	0,761	0,757	0,761
	5	0,755	0,759	0,755	0,760	0,756	0,760	0,757	0,760
	6	0,754	0,757	0,753	0,759	0,752	0,760	0,753	0,760
	7	0,753	0,759	0,753	0,758	0,753	0,760	0,752	0,760
	8	0,753	0,757	0,753	0,759	0,753	0,759	0,752	0,759
	9	0,753	0,758	0,752	0,759	0,752	0,760	0,752	0,760
	10	0,752	0,759	0,752	0,759	0,752	0,760	0,753	0,759
	11	0,752	0,758	0,752	0,760	0,752	0,759	0,752	0,759
	12	0,752	0,757	0,752	0,759	0,752	0,759	0,752	0,759
	13	0,752	0,758	0,752	0,759	0,752	0,759	0,752	0,760
	14	0,752	0,758	0,751	0,760	0,752	0,759	0,752	0,760
RICH	8	0,751	0,759	0,751	0,759	0,751	0,760	0,751	0,761
	10	0,751	0,759	0,751	0,758	0,751	0,759	0,751	0,760
	12	0,751	0,759	0,751	0,758	0,751	0,760	0,751	0,760
	14	0,751	0,760	0,751	0,759	0,751	0,759	0,751	0,760
3B-II									
CLICH	1	0,757	0,757	0,752	0,752	0,762	0,763	0,759	0,764
	2	0,757	0,761	0,759	0,759	0,761	0,763	0,759	0,762
	3	0,757	0,760	0,752	0,758	0,759	0,761	0,759	0,762
	4	0,757	0,759	0,754	0,758	0,757	0,761	0,757	0,761
	5	0,756	0,758	0,756	0,759	0,755	0,759	0,756	0,760
	6	0,755	0,756	0,753	0,759	0,754	0,758	0,753	0,760
	7	0,752	0,759	0,752	0,759	0,753	0,759	0,752	0,760
	8	0,752	0,758	0,753	0,759	0,753	0,759	0,753	0,760
	9	0,752	0,759	0,753	0,758	0,752	0,759	0,751	0,760
	10	0,752	0,758	0,752	0,759	0,752	0,759	0,753	0,761
	11	0,752	0,758	0,752	0,760	0,752	0,759	0,752	0,760
	12	0,752	0,758	0,752	0,758	0,752	0,759	0,752	0,760
	13	0,752	0,760	0,752	0,758	0,752	0,759	0,752	0,759
	14	0,751	0,757	0,751	0,759	0,752	0,758	0,752	0,761
RICH	8	0,751	0,759	0,751	0,758	0,751	0,759	0,751	0,759
	10	0,751	0,759	0,751	0,759	0,751	0,759	0,751	0,760
	12	0,751	0,759	0,751	0,759	0,751	0,759	0,751	0,760
	14	0,751	0,758	0,751	0,758	0,751	0,759	0,752	0,759

EK-3. (devam) Ca ek-atomlu DCV ve BDDCV sistemleri için minimum (dmin) ve maksimum (dmaks) H-H bağı uzunlukları

Çizelge E.3.6. 3B-III ve 4B sistemleri için minimum (dmin) ve maksimum (dmaks) H-H bağı uzunlukları (Å)

d(H_2)	nH_2	3B-III							
		Tek Taraflı				Çift Taraflı			
		BDDCV-F		BDDCV-S		BDDCV-F		BDDCV-S	
		dmin	dmaks	dmin	dmaks	dmin	dmaks	dmin	dmaks
CLICH	1	0,756	0,756	0,753	0,753	0,760	0,765	0,758	0,764
	2	0,757	0,762	0,758	0,762	0,758	0,765	0,758	0,763
	3	0,758	0,758	0,757	0,761	0,757	0,764	0,758	0,763
	4	0,756	0,761	0,756	0,760	0,758	0,763	0,757	0,762
	5	0,755	0,762	0,755	0,760	0,756	0,763	0,757	0,760
	6	0,753	0,758	0,753	0,758	0,752	0,761	0,753	0,761
	7	0,753	0,761	0,753	0,759	0,753	0,762	0,752	0,760
	8	0,752	0,761	0,752	0,759	0,752	0,763	0,752	0,760
	9	0,752	0,761	0,753	0,758	0,752	0,763	0,752	0,759
	10	0,753	0,761	0,752	0,760	0,752	0,762	0,752	0,760
	11	0,752	0,761	0,752	0,759	0,752	0,761	0,752	0,761
	12	0,752	0,759	0,752	0,758	0,752	0,761	0,752	0,760
	13	0,752	0,758	0,752	0,758	0,752	0,761	0,752	0,760
	14	0,751	0,761	0,751	0,760	0,752	0,761	0,752	0,759
RICH	8	0,751	0,760	0,751	0,760	0,751	0,762	0,751	0,762
	10	0,751	0,761	0,751	0,758	0,751	0,760	0,751	0,759
	12	0,751	0,759	0,751	0,758	0,751	0,761	0,751	0,760
	14	0,751	0,759	0,751	0,759	0,751	0,760	0,751	0,760
4B									
CLICH	1	0,756	0,756	0,762	0,762	0,759	0,760	0,762	0,763
	2	0,754	0,754	0,760	0,761	0,760	0,761	0,760	0,762
	3	0,757	0,759	0,757	0,760	0,758	0,761	0,758	0,760
	4	0,756	0,758	0,758	0,759	0,758	0,760	0,759	0,760
	5	0,757	0,758	0,756	0,758	0,757	0,760	0,756	0,758
	6	0,755	0,757	0,755	0,756	0,755	0,757	0,753	0,759
	7	0,752	0,758	0,753	0,758	0,753	0,759	0,752	0,759
	8	0,752	0,757	0,752	0,757	0,753	0,759	0,753	0,759
	9	0,752	0,758	0,752	0,758	0,752	0,759	0,753	0,759
	10	0,752	0,758	0,752	0,758	0,752	0,759	0,752	0,759
	11	0,752	0,758	0,752	0,758	0,752	0,759	0,752	0,759
	12	0,752	0,758	0,753	0,757	0,752	0,76	0,753	0,759
	13	0,752	0,758	0,752	0,758	0,752	0,758	0,752	0,758
	14	0,752	0,758	0,752	0,758	0,752	0,760	0,751	0,758
RICH	8	0,751	0,758	0,751	0,759	0,751	0,760	0,751	0,758
	10	0,751	0,759	0,751	0,758	0,751	0,759	0,751	0,760
	12	0,751	0,759	0,751	0,758	0,751	0,759	0,752	0,759
	14	0,752	0,758	0,751	0,758	0,752	0,760	0,751	0,760

EK-4. Ca ek-atomlu DCV ve BDDCV sistemlerinde Mulliken yük analizleri

Burada; QS: tabakanın toplam yükü (e), QB: tabakadaki bor atomlarının toplam yükü (e), QCa: Ca atomunun yükü (e), QH_2: tabakaya tutturulan hidrojen moleküllerinin toplam yükü (e) temsil etmektedir.

Çizelge E.4.1. Tek taraflı Ca ek-atomlu DCV, 1B-I-F, 1B-II-F, 2B-I-F sistemlerinde Mulliken yük analizleri

	nH_2	DCV					1B-I-F				
		QS	QB	QCa	QHx	QH_2	QS	QB	QCa	QHx	QH_2
CLICH	1	-1,502	-	1,452	-1,574	0,049	-1,478	-0,027	1,426	-1,577	0,056
	2	-1,469	-	1,367	-1,560	0,101	-1,489	-0,046	1,384	-1,579	0,103
	3	-1,494	-	1,338	-1,538	0,160	-1,476	-0,054	1,322	-1,545	0,154
	4	-1,501	-	1,265	-1,514	0,235	-1,492	-0,083	1,261	-1,532	0,236
	5	-1,495	-	1,218	-1,487	0,275	-1,481	-0,078	1,214	-1,511	0,269
	6	-1,492	-	1,240	-1,474	0,250	-1,493	-0,080	1,216	-1,510	0,275
	7	-1,511	-	1,261	-1,501	0,253	-1,500	-0,079	1,320	-1,540	0,181
	8	-1,531	-	1,272	-1,512	0,258	-1,508	-0,069	1,304	-1,526	0,201
	9	-1,528	-	1,266	-1,498	0,262	-1,520	-0,062	1,258	-1,514	0,262
	10	-1,544	-	1,270	-1,503	0,273	-1,521	-0,068	1,251	-1,499	0,271
	11	-1,533	-	1,221	-1,481	0,316	-1,556	-0,053	1,440	-1,558	0,117
	12	-1,549	-	1,293	-1,497	0,258	-1,545	-0,094	1,254	-1,504	0,285
	13	-1,554	-	1,224	-1,475	0,330	-1,546	-0,082	1,246	-1,501	0,301
	14	-1,557	-	1,220	-1,484	0,337	-1,526	-0,092	1,237	-1,499	0,287
RICH	8	-1,496	-	1,269	-1,502	0,228	-1,499	-0,083	1,266	-1,525	0,231
	10	-1,500	-	1,226	-1,482	0,270	-1,493	-0,083	1,222	-1,503	0,269
	12	-1,503	-	1,229	-1,479	0,273	-1,501	-0,088	1,227	-1,503	0,272
	14	-1,518	-	1,273	-1,491	0,245	-1,507	-0,087	1,227	-1,502	0,277
	nH_2	1B-II-F					2B-I-F				
		QS	QB	QCa	QHx	QH_2	QS	QB	QCa	QHx	QH_2
CLICH	1	-1,461	-0,130	1,405	-1,589	0,053	-1,460	0,018	1,412	-1,522	0,050
	2	-1,461	-0,139	1,356	-1,568	0,103	-1,453	0,023	1,352	-1,508	0,103
	3	-1,493	-0,165	1,333	-1,571	0,155	-1,482	-0,009	1,317	-1,501	0,164
	4	-1,489	-0,142	1,259	-1,539	0,228	-1,488	-0,077	1,248	-1,498	0,239
	5	-1,489	-0,145	1,206	-1,514	0,281	-1,478	-0,054	1,198	-1,465	0,277
	6	-1,499	-0,146	1,258	-1,530	0,240	-1,480	-0,053	1,218	-1,452	0,261
	7	-1,506	-0,159	1,248	-1,523	0,256	-1,495	-0,049	1,250	-1,471	0,249
	8	-1,512	-0,154	1,258	-1,529	0,252	-1,491	-0,047	1,236	-1,446	0,255
	9	-1,522	-0,149	1,258	-1,523	0,258	-1,498	-0,083	1,249	-1,476	0,248
	10	-1,527	-0,148	1,212	-1,512	0,315	-1,507	-0,065	1,200	-1,459	0,309
	11	-1,538	-0,133	1,312	-1,545	0,223	-1,533	-0,022	1,365	-1,502	0,164
	12	-1,535	-0,151	1,210	-1,506	0,327	-1,530	-0,036	1,208	-1,444	0,321
	13	-1,549	-0,142	1,252	-1,510	0,300	-1,545	-0,048	1,202	-1,455	0,341
	14	-1,561	-0,147	1,248	-1,502	0,313	-1,521	-0,076	1,150	-1,450	0,366
RICH	8	-1,502	-0,159	1,269	-1,539	0,229	-1,492	-0,080	1,257	-1,495	0,237
	10	-1,490	-0,160	1,217	-1,508	0,273	-1,476	-0,069	1,210	-1,465	0,272
	12	-1,487	-0,153	1,238	-1,496	0,248	-1,492	-0,050	1,214	-1,452	0,275
	14	-1,508	-0,153	1,221	-1,507	0,286	-1,518	-0,065	1,150	-1,441	0,368

EK-4. (devam) Ca ek-atomlu DCV ve BDDCV sistemlerinde Mulliken yük analizleri

Çizelge E.4.2. Tek taraflı Ca ek-atomlu 2B-II-F, 2B-III-F, 2B-IV-F ve 3B-I sistemlerinde Mulliken yük analizleri

	nH_2	2B-II-F					2B-III-F				
		QS	QB	QCa	QHx	QH_2	QS	QB	QCa	QHx	QH_2
CLICH	1	-1,454	-0,138	1,399	-1,516	0,055	-1,483	-0,029	1,424	-1,535	0,054
	2	-1,454	-0,140	1,345	-1,496	0,105	-1,457	0,001	1,355	-1,486	0,106
	3	-1,468	-0,151	1,303	-1,485	0,166	-1,486	-0,044	1,323	-1,486	0,162
	4	-1,479	-0,181	1,246	-1,491	0,231	-1,484	-0,076	1,250	-1,474	0,234
	5	-1,475	-0,195	1,198	-1,470	0,276	-1,483	-0,087	1,211	-1,460	0,271
	6	-1,481	-0,199	1,206	-1,470	0,280	-1,488	-0,079	1,252	-1,454	0,237
	7	-1,489	-0,198	1,247	-1,480	0,247	-1,499	-0,069	1,242	-1,456	0,257
	8	-1,488	-0,194	1,237	-1,454	0,253	-1,502	-0,068	1,251	-1,460	0,253
	9	-1,512	-0,139	1,470	-1,528	0,038	-1,521	-0,037	1,314	-1,472	0,204
	10	-1,517	-0,195	1,248	-1,474	0,268	-1,531	-0,040	1,323	-1,485	0,209
	11	-1,538	-0,195	1,253	-1,489	0,284	-1,539	-0,063	1,257	-1,460	0,284
	12	-1,538	-0,172	1,238	-1,460	0,292	-1,536	-0,055	1,249	-1,446	0,289
	13	-1,535	-0,193	1,204	-1,459	0,333	-1,540	-0,050	1,208	-1,433	0,337
	14	-1,529	-0,212	1,228	-1,473	0,304	-1,538	-0,078	1,260	-1,462	0,279
RICH	8	-1,490	-0,197	1,259	-1,490	0,228	-1,478	-0,028	1,258	-1,457	0,223
	10	-1,487	-0,203	1,210	-1,472	0,279	-1,489	-0,084	1,222	-1,457	0,269
	12	-1,491	-0,205	1,218	-1,465	0,274	-1,496	-0,093	1,242	-1,450	0,257
	14	-1,498	-0,194	1,211	-1,458	0,291	-1,500	-0,062	1,219	-1,436	0,282
	nH_2	2B-IV-F					3B-I-F				
		QS	QB	QCa	QHx	QH_2	QS	QB	QCa	QHx	QH_2
CLICH	1	-1,466	-0,078	1,420	-1,553	0,047	-1,436	-0,021	1,384	-1,468	0,052
	2	-1,467	-0,084	1,364	-1,533	0,099	-1,430	-0,024	1,327	-1,442	0,102
	3	-1,477	-0,133	1,320	-1,537	0,155	-1,443	-0,042	1,284	-1,436	0,162
	4	-1,474	-0,113	1,248	-1,505	0,227	-1,446	-0,036	1,223	-1,424	0,220
	5	-1,470	-0,140	1,205	-1,493	0,266	-1,459	-0,120	1,182	-1,434	0,274
	6	-1,469	-0,138	1,224	-1,482	0,249	-1,465	-0,114	1,204	-1,417	0,259
	7	-1,485	-0,143	1,241	-1,488	0,246	-1,465	-0,100	1,211	-1,424	0,260
	8	-1,486	-0,139	1,239	-1,488	0,251	-1,467	-0,099	1,188	-1,411	0,281
	9	-1,498	-0,088	1,297	-1,472	0,203	-1,477	-0,066	1,216	-1,408	0,262
	10	-1,527	-0,126	1,318	-1,518	0,204	-1,493	-0,084	1,217	-1,414	0,275
	11	-1,538	-0,050	1,475	-1,542	0,064	-1,493	-0,042	1,216	-1,405	0,279
	12	-1,526	-0,106	1,231	-1,471	0,294	-1,510	-0,079	1,185	-1,400	0,325
	13	-1,538	-0,134	1,206	-1,475	0,334	-1,518	-0,088	1,187	-1,407	0,328
	14	-1,508	-0,146	1,215	-1,473	0,293	-1,518	-0,133	1,205	-1,431	0,316
RICH	8	-1,480	-0,113	1,254	-1,495	0,226	-1,448	-0,058	1,231	-1,420	0,218
	10	-1,481	-0,127	1,212	-1,479	0,268	-1,461	-0,128	1,194	-1,429	0,270
	12	-1,494	-0,145	1,254	-1,487	0,239	-1,470	-0,113	1,194	-1,417	0,273
	14	-1,503	-0,121	1,262	-1,493	0,240	-1,480	-0,106	1,226	-1,421	0,252

EK-4. (devam) Ca ek-atomlu DCV ve BDDCV sistemlerinde Mulliken yük analizleri

Çizelge E.4.3. Ca ek-atomlu tek taraflı 3B-II-F, 3B-III-F, 4B-F ve çift taraflı DCV sistemlerinde Mulliken yük analizleri

	nH_2	3B-II-F					3B-III-F				
		QS	QB	QCa	QHx	QH_2	QS	QB	QCa	QHx	QH_2
CLICH	1	-1,428	0,082	1,375	-1,464	0,054	-1,432	-0,355	1,385	-1,495	0,050
	2	-1,422	0,070	1,327	-1,448	0,100	-1,439	-0,352	1,341	-1,488	0,098
	3	-1,451	0,003	1,297	-1,470	0,158	-1,451	-0,387	1,294	-1,480	0,159
	4	-1,455	-0,059	1,232	-1,472	0,227	-1,447	-0,342	1,226	-1,455	0,219
	5	-1,444	-0,006	1,183	-1,425	0,262	-1,455	-0,402	1,180	-1,450	0,272
	6	-1,451	-0,038	1,213	-1,440	0,237	-1,457	-0,410	1,205	-1,437	0,252
	7	-1,467	-0,035	1,187	-1,442	0,284	-1,470	-0,389	1,219	-1,444	0,248
	8	-1,475	-0,014	1,188	-1,434	0,289	-1,483	-0,408	1,186	-1,444	0,291
	9	-1,477	0,015	1,223	-1,419	0,253	-1,484	-0,334	1,263	-1,417	0,221
	10	-1,485	0,067	1,220	-1,408	0,267	-1,486	-0,379	1,208	-1,432	0,279
	11	-1,514	0,018	1,235	-1,442	0,278	-1,507	-0,403	1,228	-1,452	0,280
	12	-1,506	0,019	1,219	-1,411	0,286	-1,517	-0,412	1,195	-1,435	0,321
	13	-1,512	-0,028	1,222	-1,426	0,294	0,000	-0,392	1,217	-1,428	0,296
	14	-1,498	-0,053	1,141	-1,421	0,356	-1,490	-0,401	1,207	-1,439	0,283
RICH	8	-1,447	0,039	1,235	-1,431	0,212	-1,467	-0,407	1,243	-1,474	0,222
	10	-1,453	-0,005	1,196	-1,413	0,254	-1,457	-0,390	1,193	-1,442	0,261
	12	-1,458	0,016	1,224	-1,406	0,238	-1,463	-0,390	1,196	-1,430	0,272
	14	-1,471	0,042	1,244	-1,409	0,228	-1,475	-0,401	1,198	-1,431	0,276
	nH_2	4B-F					DCV-Çift Taraflı				
		QS	QB	QCa	QHx	QH_2	Qs	QCa1	QCa2	QHx	QH_2
CLICH	1	-1,395	0,016	1,343	-1,476	0,051	-2,696	1,286	1,296	-2,660	0,115
	2	-1,407	0,014	1,308	-1,469	0,099	-3,037	1,405	1,413	-2,786	0,220
	3	-1,408	-0,019	1,264	-1,468	0,146	-3,200	1,423	1,438	-2,817	0,342
	4	-1,405	0,045	1,197	-1,435	0,208	-3,211	1,361	1,359	-2,763	0,488
	5	-1,421	-0,077	1,166	-1,454	0,252	-3,176	1,300	1,301	-2,723	0,578
	6	-1,428	-0,078	1,186	-1,444	0,238	-3,184	1,307	1,308	-2,689	0,562
	7	-1,448	-0,125	1,208	-1,472	0,241	-3,229	1,306	1,301	-2,718	0,622
	8	-1,440	-0,025	1,194	-1,438	0,250	-3,277	1,310	1,314	-2,745	0,652
	9	-1,465	-0,089	1,212	-1,464	0,253	-3,303	1,367	1,315	-2,743	0,623
	10	-1,453	-0,050	1,165	-1,426	0,288	-3,346	1,369	1,322	-2,734	0,651
	11	-1,493	-0,131	1,208	-1,472	0,284	-3,326	1,308	1,309	-2,696	0,705
	12	-1,464	-0,063	1,165	-1,441	0,302	-3,343	1,310	1,311	-2,704	0,727
	13	-1,483	-0,065	1,164	-1,437	0,319	-3,374	1,311	1,310	-2,718	0,753
	14	-1,481	-0,021	1,215	-1,439	0,268	-3,400	1,335	1,283	-2,727	0,785
RICH	8	-1,402	0,022	1,208	-1,426	0,198	-3,267	1,371	1,373	-2,771	0,524
	10	-1,426	-0,089	1,177	-1,453	0,248	-3,233	1,320	1,315	-2,720	0,598
	12	-1,444	-0,077	1,217	-1,450	0,225	-3,253	1,320	1,320	-2,716	0,615
	14	-1,453	-0,114	1,213	-1,448	0,240	-3,296	1,352	1,334	-2,729	0,607

EK-4. (devam) Ca ek-atomlu DCV ve BDDCV sistemlerinde Mulliken yük analizleri

Çizelge E.4.4. Çift taraflı Ca ek-atomlu 1B-I-F, 1B-II-F, 2B-I-F ve 2B-II-F sistemlerinde Mulliken yük analizleri

	nH_2	1B-I-F						1B-II-F					
		Qs	QB	QCa1	QCa2	QHx	QH_2	Qs	QB	QCa1	QCa2	QHx	QH_2
CLICH	1	-3,051	-0,347	1,456	1,477	-2,845	0,115	-3,037	-0,736	1,467	1,457	-2,899	0,111
	2	-3,187	-0,369	1,480	1,484	-2,927	0,225	-3,184	-0,729	1,473	1,475	-2,962	0,232
	3	-3,252	-0,428	1,449	1,452	-2,912	0,352	-3,309	-0,818	1,474	1,482	-3,006	0,353
	4	-3,230	-0,355	1,372	1,362	-2,848	0,493	-3,299	-0,784	1,393	1,399	-2,932	0,503
	5	-3,240	-0,413	1,316	1,323	-2,821	0,597	-3,296	-0,767	1,345	1,349	-2,913	0,601
	6	-3,246	-0,419	1,320	1,316	-2,805	0,611	-3,313	-0,812	1,363	1,364	-2,919	0,591
	7	-3,273	-0,427	1,320	1,322	-2,815	0,631	-3,340	-0,779	1,352	1,347	-2,907	0,644
	8	-3,288	-0,370	1,335	1,324	-2,795	0,631	-3,367	-0,773	1,395	1,351	-2,905	0,614
	9	-3,300	-0,382	1,312	1,264	-2,784	0,722	-3,377	-0,782	1,352	1,349	-2,912	0,679
	10	-3,338	-0,386	1,264	1,365	-2,804	0,713	-3,423	-0,785	1,402	1,395	-2,918	0,624
	11	-3,367	-0,370	1,318	1,361	-2,799	0,684	-3,407	-0,745	1,342	1,346	-2,882	0,724
	12	-3,374	-0,423	1,322	1,324	-2,790	0,735	-3,431	-0,757	1,344	1,348	-2,877	0,740
	13	-3,393	-0,410	1,322	1,321	-2,781	0,749	-3,466	-0,780	1,352	1,349	-2,882	0,761
	14	-3,397	-0,389	1,320	1,328	-2,788	0,751	-2,018	-0,448	1,158	1,324	-2,139	-0,462
RICH	8	-3,247	-0,345	1,367	1,368	-2,831	0,506	-3,322	-0,812	1,400	1,407	-2,939	0,516
	10	-3,256	-0,392	1,331	1,328	-2,814	0,596	-3,319	-0,795	1,362	1,356	-2,902	0,601
	12	-3,271	-0,420	1,365	1,328	-2,806	0,577	-3,335	-0,767	1,360	1,358	-2,887	0,618
	14	-3,302	-0,403	1,327	1,382	-2,808	0,591	-3,350	-0,752	1,351	1,351	-2,880	0,651
	nH_2	2B-I-F						2B-II-F					
		Qs	QB	QCa1	QCa2	QHx	QH_2	Qs	QB	QCa1	QCa2	QHx	QH_2
CLICH	1	-3,213	-0,973	1,543	1,553	-3,062	0,116	-3,194	-1,074	1,548	1,542	-3,046	0,107
	2	-3,182	-1,003	1,482	1,479	-3,036	0,216	-3,179	-1,063	1,481	1,478	-3,021	0,215
	3	-3,208	-0,947	1,437	1,432	-2,973	0,335	-3,259	-1,151	1,465	1,455	-3,033	0,335
	4	-3,211	-0,894	1,375	1,367	-2,940	0,469	-3,252	-1,111	1,384	1,394	-2,995	0,475
	5	-3,246	-1,035	1,340	1,328	-2,947	0,579	-3,257	-1,131	1,338	1,340	-2,938	0,577
	6	-3,254	-1,017	1,334	1,327	-2,924	0,595	-3,262	-1,104	1,332	1,336	-2,912	0,594
	7	-3,264	-0,996	1,333	1,378	-2,916	0,558	-3,267	-1,101	1,331	1,272	-2,890	0,668
	8	-3,286	-0,981	1,331	1,375	-2,919	0,574	-3,295	-1,090	1,338	1,379	-2,922	0,577
	9	-3,297	-0,965	1,373	1,374	-2,921	0,551	-3,326	-1,117	1,274	1,322	-2,902	0,730
	10	-3,324	-0,877	1,368	1,375	-2,889	0,578	-3,346	-1,095	1,338	1,384	-2,923	0,625
	11	-3,343	-0,950	1,335	1,359	-2,892	0,649	-3,381	-1,097	1,394	1,333	-2,935	0,654
	12	-3,383	-1,026	1,335	1,328	-2,924	0,716	-3,389	-1,062	1,341	1,370	-2,889	0,678
	13	-3,383	-0,981	1,340	1,374	-2,893	0,669	-3,397	-1,086	1,331	1,333	-2,876	0,734
	14	-3,393	-0,963	1,361	1,323	-2,883	0,714	-3,347	-1,076	1,273	1,337	-2,869	0,735
RICH	8	-3,219	-0,916	1,380	1,368	-2,938	0,473	-3,257	-1,104	1,389	1,386	-2,972	0,483
	10	-3,260	-1,063	1,337	1,347	-2,938	0,576	-3,258	-1,074	1,339	1,346	-2,925	0,571
	12	-3,262	-1,019	1,372	1,340	-2,922	0,549	-3,278	-1,081	1,274	1,320	-2,875	0,686
	14	-3,279	-1,000	1,338	1,339	-2,905	0,601	-3,317	-1,101	1,344	1,338	-2,894	0,640

EK-4. (devam) Ca ek-atomlu DCV ve BDDCV sistemlerinde Mulliken yük analizleri

Çizelge E.4.5. Çift taraflı Ca ek-atomlu 2B-III-F, 2B-IV-F, 3B-I-F ve 3B-II-F sistemlerinde Mulliken yük analizleri

	nH_2	2B-III-F						2B-IV-F					
		Qs	QB	QCa1	QCa2	QHx	QH_2	Qs	QB	QCa1	QCa2	QHx	QH_2
CLICH	1	-3,158	-0,615	1,524	1,524	-2,913	0,109	-3,157	-0,629	1,519	1,535	-2,948	0,102
	2	-3,153	-0,673	1,478	1,478	-2,938	0,197	-3,144	-0,666	1,469	1,473	-2,949	0,200
	3	-3,177	-0,672	1,426	1,425	-2,882	0,325	-3,188	-0,711	1,432	1,426	-2,922	0,332
	4	-3,159	-0,606	1,349	1,350	-2,822	0,460	-3,163	-0,630	1,341	1,348	-2,838	0,475
	5	-3,189	-0,670	1,311	1,311	-2,821	0,566	-3,174	-0,655	1,303	1,305	-2,832	0,568
	6	-3,185	-0,665	1,355	1,349	-2,820	0,480	-3,179	-0,674	1,333	1,357	-2,836	0,489
	7	-3,218	-0,680	1,334	1,310	-2,805	0,573	-3,205	-0,638	1,306	1,304	-2,808	0,598
	8	-3,241	-0,657	1,347	1,357	-2,798	0,532	-3,218	-0,634	1,322	1,344	-2,814	0,548
	9	-3,237	-0,652	1,338	1,261	-2,779	0,633	-3,255	-0,643	1,348	1,300	-2,810	0,606
	10	-3,276	-0,620	1,356	1,352	-2,809	0,572	-3,282	-0,621	1,350	1,344	-2,813	0,584
	11	-3,301	-0,659	1,308	1,349	-2,796	0,644	-3,290	-0,662	1,299	1,337	-2,809	0,655
	12	-3,308	-0,637	1,311	1,314	-2,767	0,682	-3,303	-0,639	1,301	1,305	-2,791	0,696
	13	-3,329	-0,625	1,352	1,309	-2,765	0,671	-3,314	-0,620	1,332	1,306	-2,777	0,680
	14	-3,324	-0,693	1,360	1,359	-2,810	0,603	-3,328	-0,616	1,344	1,299	-2,802	0,682
RICH	8	-3,172	-0,596	1,359	1,354	-2,830	0,463	-3,183	-0,639	1,353	1,352	-2,851	0,475
	10	-3,198	-0,673	1,320	1,320	-2,817	0,556	-3,183	-0,620	1,317	1,314	-2,839	0,551
	12	-3,206	-0,687	1,368	1,320	-2,814	0,517	-3,213	-0,682	1,318	1,328	-2,822	0,563
	14	-3,233	-0,630	1,365	1,352	-2,795	0,510	-3,233	-0,644	1,365	1,353	-2,814	0,513
	nH_2	3B-I-F						3B-II-F					
		Qs	QB	QCa1	QCa2	QHx	QH_2	Qs	QB	QCa1	QCa2	QHx	QH_2
CLICH	1	-3,153	-1,107	1,532	1,510	-2,961	0,112	-3,128	-0,971	1,506	1,511	-2,937	0,110
	2	-3,122	-1,167	1,462	1,454	-2,969	0,205	-3,090	-0,913	1,451	1,448	-2,910	0,195
	3	-3,189	-1,272	1,434	1,432	-2,985	0,322	-3,152	-1,021	1,419	1,410	-2,907	0,324
	4	-3,165	-1,166	1,352	1,339	-2,876	0,477	-3,114	-0,862	1,330	1,334	-2,806	0,453
	5	-3,171	-1,152	1,307	1,301	-2,868	0,562	-3,161	-1,002	1,298	1,301	-2,839	0,562
	6	-3,187	-1,157	1,305	1,300	-2,848	0,582	-3,174	-1,059	1,317	1,323	-2,838	0,537
	7	-3,220	-1,186	1,301	1,311	-2,852	0,611	-3,187	-0,989	1,297	1,294	-2,809	0,599
	8	-3,239	-1,168	1,354	1,300	-2,842	0,580	-3,211	-0,981	1,298	1,340	-2,808	0,572
	9	-3,242	-1,134	1,352	1,295	-2,823	0,598	-3,229	-0,992	1,297	1,301	-2,810	0,634
	10	-3,269	-1,156	1,296	1,354	-2,836	0,618	-3,250	-0,909	1,296	1,334	-2,789	0,618
	11	-3,287	-1,158	1,308	1,295	-2,842	0,688	-3,279	-0,996	1,298	1,341	-2,821	0,642
	12	-3,309	-1,129	1,308	1,298	-2,823	0,705	-3,294	-0,971	1,297	1,327	-2,789	0,672
	13	-3,327	-1,115	1,298	1,306	-2,818	0,720	-3,305	-0,962	1,293	1,299	-2,775	0,712
	14	-3,336	-1,150	1,358	1,352	-2,852	0,628	-3,267	-0,927	1,326	1,288	-2,751	0,659
RICH	8	-3,185	-1,184	1,363	1,351	-2,888	0,473	-3,121	-0,840	1,337	1,338	-2,803	0,445
	10	-3,169	-1,093	1,310	1,316	-2,846	0,542	-3,168	-0,989	1,308	1,304	-2,824	0,551
	12	-3,208	-1,147	1,250	1,244	-2,812	0,715	-3,176	-0,964	1,304	1,304	-2,791	0,569
	14	-3,214	-1,127	1,338	1,314	-2,820	0,565	-3,187	-0,896	1,346	1,307	-2,774	0,531

EK-4. (devam) Ca ek-atomlu DCV ve BDDCV sistemlerinde Mulliken yük analizleri

Çizelge E.4.6. Çift taraflı Ca ek-atomlu 3B-III-F ve 4B-F sistemlerinde Mulliken yük analizleri

3B-III-F							
	n	Qs	QB	QCa1	QCa2	QHx	QH_2
CLICH	1	-3,213	-1,742	1,568	1,544	-3,156	0,101
	2	-3,224	-1,711	1,505	1,513	-3,128	0,207
	3	-3,265	-1,744	1,468	1,477	-3,113	0,321
	4	-3,254	-1,717	1,395	1,396	-3,050	0,465
	5	-3,262	-1,719	1,342	1,354	-3,020	0,565
	6	-3,265	-1,666	1,344	1,357	-2,965	0,566
	7	-3,316	-1,738	1,398	1,355	-3,026	0,569
	8	-3,332	-1,709	1,406	1,343	-3,008	0,580
	9	-3,307	-1,691	1,352	1,280	-2,942	0,679
	10	-3,362	-1,665	1,382	1,406	-3,019	0,569
	11	-3,386	-1,716	1,344	1,348	-3,000	0,694
	12	-3,395	-1,719	1,344	1,349	-2,996	0,703
	13	-3,428	-1,705	1,380	1,358	-2,971	0,687
	14	-3,440	-1,697	1,353	1,350	-2,994	0,738
RICH	8	-3,286	-1,758	1,406	1,407	-3,067	0,471
	10	-3,261	-1,674	1,357	1,353	-2,988	0,549
	12	-3,294	-1,743	1,377	1,367	-2,993	0,551
	14	-3,316	-1,732	1,400	1,360	-2,992	0,555
4B-F							
	n	Qs	QB	QCa1	QCa2	QHx	QH_2
CLICH	1	-3,088	-1,220	1,495	1,487	-2,871	0,108
	2	-3,097	-1,215	1,444	1,445	-2,857	0,208
	3	-3,125	-1,300	1,404	1,396	-2,861	0,332
	4	-3,162	-1,420	1,331	1,332	-2,854	0,496
	5	-3,135	-1,310	1,286	1,285	-2,803	0,564
	6	-3,183	-1,454	1,306	1,316	-2,856	0,558
	7	-3,175	-1,301	1,299	1,308	-2,785	0,568
	8	-3,200	-1,318	1,285	1,286	-2,778	0,629
	9	-3,241	-1,367	1,337	1,336	-2,817	0,567
	10	-3,231	-1,343	1,285	1,288	-2,787	0,652
	11	-3,282	-1,345	1,285	1,335	-2,800	0,657
	12	-3,269	-1,298	1,282	1,282	-2,770	0,704
	13	-3,314	-1,321	1,284	1,331	-2,782	0,701
	14	-3,321	-1,370	1,339	1,344	-2,814	0,638
RICH	8	-3,202	-1,563	1,350	1,352	-2,916	0,498
	10	-3,152	-1,351	1,299	1,297	-2,810	0,556
	12	-3,169	-1,343	1,336	1,297	-2,797	0,534
	14	-3,214	-1,396	1,291	1,349	-2,806	0,571

EK-4. (devam) Ca ek-atomlu DCV ve BDDCV sistemlerinde Mulliken yük analizleri

Çizelge E.4.7. Tek taraflı Ca ek-atomlu 1B-I-S, 1B-II-S, 2B-I-S ve 2B-II-S sistemlerinde Mulliken yük analizleri

	nH_2	1B-I-S					1B-II-S				
		QS	QB	QCa	QHx	QH_2	QS	QB	QCa	QHx	QH_2
CLICH	1	-1,517	-0,250	1,459	-1,653	0,055	-1,513	-0,030	1,450	-1,577	0,058
	2	-1,480	-0,247	1,378	-1,615	0,102	-1,479	-0,030	1,376	-1,544	0,105
	3	-1,507	-0,248	1,344	-1,609	0,163	-1,508	-0,036	1,345	-1,540	0,164
	4	-1,497	-0,229	1,265	-1,568	0,232	-1,485	-0,076	1,273	-1,478	0,216
	5	-1,498	-0,238	1,224	-1,529	0,275	-1,483	-0,075	1,225	-1,447	0,258
	6	-1,490	-0,233	1,246	-1,523	0,246	-1,490	-0,058	1,244	-1,435	0,245
	7	-1,513	-0,251	1,259	-1,546	0,255	-1,504	-0,069	1,264	-1,454	0,243
	8	-1,508	-0,254	1,274	-1,547	0,232	-1,493	-0,051	1,274	-1,456	0,222
	9	-1,516	-0,256	1,221	-1,507	0,292	-1,502	-0,050	1,229	-1,465	0,278
	10	-1,535	-0,270	1,270	-1,550	0,262	-1,528	-0,051	1,229	-1,469	0,301
	11	-1,572	-0,274	1,456	-1,613	0,113	-1,540	-0,057	1,228	-1,474	0,309
	12	-1,540	-0,249	1,221	-1,513	0,315	-1,549	-0,045	1,265	-1,470	0,281
	13	-1,550	-0,268	1,264	-1,538	0,285	-1,551	-0,298	1,267	-1,478	0,292
	14	-1,511	-0,248	1,168	-1,500	0,349	-1,526	-0,281	1,195	-1,452	0,325
RICH	8	-1,499	-0,083	1,266	-1,525	0,231	-1,502	-0,159	1,269	-1,539	0,229
	10	-1,493	-0,083	1,222	-1,503	0,269	-1,490	-0,160	1,217	-1,508	0,273
	12	-1,501	-0,088	1,227	-1,503	0,272	-1,487	-0,153	1,238	-1,496	0,248
	14	-1,507	-0,087	1,227	-1,502	0,277	-1,509	-0,153	1,221	-1,507	0,286
	nH_2	2B-I-S					2B-II-S				
		QS	QB	QCa	QHx	QH_2	QS	QB	QCa	QHx	QH_2
CLICH	1	-1,509	0,007	1,456	-1,622	0,054	-1,511	0,022	1,456	-1,635	0,054
	2	-1,479	-0,002	1,386	-1,570	0,100	-1,482	0,021	1,379	-1,600	0,107
	3	-1,487	-0,001	1,327	-1,560	0,163	-1,498	0,013	1,335	-1,578	0,157
	4	-1,499	-0,018	1,276	-1,533	0,224	-1,485	0,003	1,268	-1,541	0,219
	5	-1,482	-0,043	1,231	-1,510	0,254	-1,476	-0,030	1,232	-1,520	0,247
	6	-1,489	-0,053	1,271	-1,490	0,219	-1,501	-0,020	1,232	-1,515	0,269
	7	-1,515	-0,054	1,282	-1,519	0,233	-1,495	0,006	1,234	-1,518	0,263
	8	-1,517	-0,033	1,283	-1,529	0,230	-1,508	0,000	1,281	-1,545	0,226
	9	-1,518	-0,030	1,286	-1,512	0,229	-1,519	-0,012	1,281	-1,553	0,238
	10	-1,522	-0,025	1,234	-1,507	0,291	-1,527	0,017	1,279	-1,542	0,248
	11	-1,552	-0,005	1,336	-1,562	0,213	-1,542	0,035	1,271	-1,544	0,274
	12	-1,550	-0,034	1,281	-1,527	0,268	-1,546	-0,012	1,272	-1,522	0,274
	13	-1,540	-0,018	1,227	-1,487	0,316	-1,561	0,000	1,279	-1,541	0,276
	14	-1,544	-0,017	1,291	-1,515	0,251	-1,543	-0,002	1,283	-1,538	0,261
RICH	8	-1,492	-0,080	1,257	-1,495	0,237	-1,490	-0,197	1,259	-1,490	0,228
	10	-1,476	-0,069	1,210	-1,465	0,272	-1,487	-0,203	1,210	-1,472	0,279
	12	-1,492	-0,050	1,214	-1,452	0,275	-1,491	-0,205	1,218	-1,465	0,274
	14	-1,518	-0,065	1,150	-1,441	0,368	-1,498	-0,194	1,211	-1,458	0,291

EK-4. (devam) Ca ek-atomlu DCV ve BDDCV sistemlerinde Mulliken yük analizleri

Çizelge E.4.8. Tek taraflı Ca ek-atomlu 2B-III-S, 2B-IV-S, 3B-I-S ve 3B-II-S sistemlerinde Mulliken yük analizleri

	nH_2	2B-III-S					2B-IV-S				
		QS	QB	QCa	QHx	QH_2	QS	QB	QCa	QHx	QH_2
CLICH	1	-1,511	0,059	1,460	-1,704	0,055	-1,501	0,045	1,454	-1,688	0,048
	2	-1,490	0,058	1,383	-1,668	0,105	-1,490	0,032	1,399	-1,656	0,091
	3	-1,477	0,041	1,337	-1,628	0,139	-1,476	0,027	1,343	-1,622	0,136
	4	-1,476	0,031	1,274	-1,603	0,206	-1,490	0,020	1,269	-1,596	0,219
	5	-1,477	0,031	1,226	-1,575	0,251	-1,483	0,016	1,226	-1,560	0,256
	6	-1,489	0,040	1,225	-1,578	0,261	-1,478	0,023	1,249	-1,568	0,228
	7	-1,497	0,038	1,226	-1,573	0,269	-1,490	0,014	1,224	-1,553	0,265
	8	-1,504	0,042	1,267	-1,586	0,239	-1,513	0,016	1,343	-1,582	0,172
	9	-1,524	0,025	1,275	-1,590	0,252	-1,508	0,016	1,224	-1,558	0,282
	10	-1,522	0,054	1,227	-1,573	0,295	-1,531	0,017	1,277	-1,594	0,252
	11	-1,554	0,041	1,392	-1,641	0,164	-1,545	0,027	1,333	-1,619	0,211
	12	-1,531	0,068	1,274	-1,585	0,258	-1,526	0,012	1,230	-1,553	0,295
	13	-1,551	0,038	1,228	-1,581	0,317	-1,538	0,029	1,267	-1,575	0,274
	14	-1,531	0,022	1,174	-1,559	0,360	-1,551	0,013	1,233	-1,569	0,314
RICH	8	-1,478	-0,028	1,258	-1,457	0,223	-1,480	-0,113	1,254	-1,495	0,226
	10	-1,489	-0,084	1,222	-1,457	0,269	-1,481	-0,127	1,212	-1,479	0,268
	12	-1,496	-0,093	1,242	-1,450	0,257	-1,494	-0,145	1,254	-1,487	0,239
	14	-1,500	-0,062	1,219	-1,436	0,282	-1,503	-0,121	1,262	-1,493	0,240
	nH_2	3B-I-S					3B-II-S				
		QS	QB	QCa	QHx	QH_2	QS	QB	QCa	QHx	QH_2
CLICH	1	-1,508	0,071	1,457	-1,678	0,053	-1,509	0,102	1,457	-1,672	0,052
	2	-1,471	0,054	1,379	-1,635	0,093	-1,478	0,101	1,380	-1,644	0,103
	3	-1,486	0,061	1,335	-1,614	0,151	-1,507	0,094	1,346	-1,643	0,163
	4	-1,491	0,031	1,275	-1,593	0,213	-1,505	0,090	1,269	-1,603	0,234
	5	-1,477	0,009	1,233	-1,558	0,243	-1,481	0,056	1,227	-1,546	0,254
	6	-1,485	0,033	1,276	-1,564	0,206	-1,485	0,068	1,274	-1,583	0,211
	7	-1,488	0,010	1,234	-1,540	0,254	-1,493	0,076	1,261	-1,557	0,232
	8	-1,504	0,047	1,286	-1,584	0,220	-1,499	0,074	1,234	-1,560	0,267
	9	-1,515	0,022	1,275	-1,571	0,239	-1,515	0,071	1,272	-1,582	0,248
	10	-1,525	0,050	1,279	-1,579	0,249	-1,525	0,096	1,274	-1,578	0,251
	11	-1,547	0,041	1,398	-1,629	0,154	-1,537	0,067	1,275	-1,578	0,264
	12	-1,548	0,040	1,285	-1,602	0,262	-1,547	0,052	1,268	-1,592	0,276
	13	-1,545	0,032	1,233	-1,547	0,314	-1,553	0,073	1,267	-1,586	0,288
	14	-1,518	0,007	1,183	-1,531	0,335	-1,528	0,058	1,240	-1,548	0,289
RICH	8	-1,448	-0,058	1,231	-1,42	0,218	-1,447	0,039	1,235	-1,431	0,212
	10	-1,461	-0,128	1,194	-1,429	0,270	-1,453	-0,005	1,196	-1,413	0,254
	12	-1,470	-0,113	1,194	-1,417	0,273	-1,458	0,016	1,224	-1,406	0,238
	14	-1,480	-0,106	1,226	-1,421	0,252	-1,471	0,042	1,244	-1,409	0,228

EK-4. (devam) Ca ek-atomlu DCV ve BDDCV sistemlerinde Mulliken yük analizleri

Çizelge E.4.9. Tek taraflı Ca ek-atomlu 3B-III-S ve 4B-S sistemlerinde Mulliken yük analizleri

	nH_2	3B-III-S					4B-S				
		QS	QB	QCa	QHx	QH_2	QS	QB	QCa	QHx	QH_2
CLICH	1	-1,501	0,093	1,453	-1,594	0,048	-1,469	0,117	1,429	-1,613	0,040
	2	-1,468	0,082	1,378	-1,551	0,089	-1,477	0,103	1,395	-1,598	0,082
	3	-1,473	0,076	1,325	-1,524	0,147	-1,478	0,100	1,329	-1,578	0,148
	4	-1,487	0,070	1,266	-1,510	0,215	-1,474	-0,067	1,282	-1,522	0,187
	5	-1,475	0,033	1,233	-1,495	0,244	-1,480	0,096	1,229	-1,528	0,253
	6	-1,481	0,055	1,233	-1,459	0,245	-1,490	-0,031	1,259	-1,475	0,226
	7	-1,502	0,052	1,278	-1,502	0,225	-1,495	0,076	1,270	-1,527	0,230
	8	-1,493	0,086	1,238	-1,479	0,258	-1,497	0,154	1,257	-1,560	0,241
	9	-1,511	0,070	1,243	-1,472	0,267	-1,512	0,100	1,269	-1,537	0,239
	10	-1,517	0,069	1,273	-1,513	0,245	-1,523	0,127	1,269	-1,560	0,255
	11	-1,525	0,075	1,263	-1,510	0,265	-1,525	0,116	1,314	-1,576	0,216
	12	-1,525	0,070	1,234	-1,465	0,289	-1,527	0,109	1,233	-1,529	0,292
	13	-1,539	0,087	1,227	-1,490	0,316	-1,540	0,093	1,270	-1,531	0,272
	14	-1,531	0,002	1,226	-1,465	0,305	-1,543	0,122	1,288	-1,573	0,253
RICH	8	-1,467	-0,407	1,243	-1,474	0,222	-1,402	0,022	1,208	-1,426	0,198
	10	-1,457	-0,390	1,193	-1,442	0,261	-1,426	-0,089	1,177	-1,453	0,248
	12	-1,463	-0,390	1,196	-1,430	0,272	-1,444	-0,077	1,217	-1,450	0,225
	14	-1,475	-0,401	1,198	-1,431	0,276	-1,453	-0,114	1,213	-1,448	0,240

EK-4. (devam) Ca ek-atomlu DCV ve BDDCV sistemlerinde Mulliken yük analizleri

Çizelge E.4.10. Çift taraflı Ca ek-atomlu 1B-I-S, 1B-II-S, 2B-I-S ve 2B-II-S sistemlerinde Mulliken yük analizleri

	nH_2	1B-I-S						1B-II-S					
		Qs	QB	QCa1	QCa2	QHx	QH_2	Qs	QB	QCa1	QCa2	QHx	QH_2
CLICH	1	-2,932	-0,024	1,399	1,418	-2,808	0,112	-2,973	-0,042	1,445	1,405	-2,777	0,120
	2	-3,165	-0,061	1,466	1,483	-2,892	0,214	-3,168	-0,051	1,454	1,478	-2,848	0,236
	3	-3,225	-0,074	1,448	1,454	-2,872	0,318	-3,239	-0,058	1,455	1,448	-2,816	0,336
	4	-3,239	-0,042	1,366	1,368	-2,826	0,508	-3,228	-0,094	1,367	1,376	-2,768	0,483
	5	-3,213	-0,072	1,318	1,315	-2,780	0,577	-3,220	-0,090	1,320	1,330	-2,732	0,569
	6	-3,229	-0,088	1,335	1,337	-2,754	0,555	-3,223	-0,106	1,337	1,344	-2,687	0,541
	7	-3,276	-0,065	1,376	1,360	-2,798	0,539	-3,259	-0,091	1,337	1,350	-2,701	0,574
	8	-3,287	-0,082	1,317	1,376	-2,752	0,594	-3,287	-0,052	1,325	1,319	-2,735	0,635
	9	-3,272	-0,070	1,316	1,317	-2,709	0,644	-3,223	-0,261	1,282	1,348	-2,030	0,588
	10	-3,339	-0,058	1,376	1,253	-2,769	0,709	-3,310	-0,082	1,325	1,323	-2,710	0,664
	11	-3,358	-0,032	1,323	1,371	-2,792	0,663	-3,331	-0,071	1,323	1,317	-2,703	0,694
	12	-3,349	-0,056	1,322	1,322	-2,758	0,707	-3,357	-0,056	1,318	1,323	-2,717	0,708
	13	-3,384	-0,079	1,326	1,323	-2,774	0,734	-3,383	-0,064	1,337	1,319	-2,711	0,726
	14	-3,371	-0,055	1,327	1,343	-2,748	0,707	-3,398	-0,074	1,270	1,359	-2,692	0,767
RICH	8	-3,279	-0,043	1,377	1,329	-2,812	0,574	-3,241	-0,115	1,368	1,382	-2,763	0,491
	10	-3,256	-0,072	1,330	1,331	-2,763	0,595	-3,243	-0,104	1,339	1,330	-2,704	0,576
	12	-3,264	-0,083	1,332	1,333	-2,766	0,601	-3,248	-0,101	1,328	1,343	-2,678	0,583
	14	-3,298	-0,079	1,331	1,328	-2,746	0,630	-3,292	-0,079	1,344	1,375	-2,717	0,573
	nH_2	2B-I-S						2B-II-S					
		Qs	QB	QCa1	QCa2	QHx	QH_2	Qs	QB	QCa1	QCa2	QHx	QH_2
CLICH	1	-3,201	-0,100	1,543	1,566	-2,923	0,091	-3,128	-0,971	1,506	1,511	-2,937	0,110
	2	-3,182	-0,157	1,481	1,489	-2,857	0,215	-3,090	-0,913	1,451	1,448	-2,910	0,195
	3	-3,229	-0,083	1,443	1,431	-2,845	0,353	-3,152	-1,021	1,419	1,410	-2,907	0,324
	4	-3,216	-0,088	1,370	1,368	-2,782	0,477	-3,114	-0,862	1,330	1,334	-2,806	0,453
	5	-3,197	-0,157	1,323	1,321	-2,727	0,553	-3,161	-1,002	1,298	1,301	-2,839	0,562
	6	-3,225	-0,172	1,325	1,325	-2,707	0,574	-3,174	-1,059	1,317	1,323	-2,838	0,537
	7	-3,250	-0,161	1,325	1,322	-2,709	0,606	-3,187	-0,989	1,297	1,294	-2,809	0,599
	8	-3,282	-0,102	1,377	1,365	-2,779	0,542	-3,211	-0,981	1,298	1,340	-2,808	0,572
	9	-3,251	-0,191	1,341	1,339	-2,641	0,573	-3,229	-0,992	1,297	1,301	-2,810	0,634
	10	-3,270	-0,077	1,362	1,327	-2,741	0,596	-3,250	-0,909	1,296	1,334	-2,789	0,618
	11	-3,313	-0,102	1,373	1,369	-2,780	0,581	-3,279	-0,996	1,298	1,341	-2,821	0,642
	12	-3,296	-0,093	1,328	1,320	-2,708	0,661	-3,294	-0,971	1,297	1,327	-2,789	0,672
	13	-3,335	-0,122	1,326	1,354	-2,722	0,662	-3,305	-0,962	1,293	1,299	-2,775	0,712
	14	-2,785	0,144	1,230	1,236	-2,431	0,329	-3,267	-0,927	1,326	1,288	-2,751	0,659
RICH	8	-3,203	-0,151	1,329	1,327	-2,732	0,561	-3,121	-0,840	1,337	1,338	-2,803	0,445
	10	-3,193	-0,176	1,329	1,339	-2,707	0,536	-3,168	-0,989	1,308	1,304	-2,824	0,551
	12	-3,222	-0,145	1,331	1,371	-2,710	0,528	-3,176	-0,964	1,304	1,304	-2,791	0,569
	14	-3,277	-0,164	1,261	1,260	-2,674	0,768	-3,187	-0,896	1,346	1,307	-2,774	0,531

EK-4. (devam) Ca ek-atomlu DCV ve BDDCV sistemlerinde Mulliken yük analizleri

Çizelge E.4.11. Çift taraflı Ca ek-atomlu 2B-III-S, 2B-IV-S, 3B-I-S ve 3B-II-S sistemlerinde Mulliken yük analizleri

	nH_2	2B-III-S						2B-IV-S					
		Qs	QB	QCa1	QCa2	QHx	QH_2	Qs	QB	QCa1	QCa2	QHx	QH_2
CLICH	1	-3,229	-0,029	1,557	1,556	-3,017	0,117	-3,220	-0,069	1,564	1,555	-2,997	0,099
	2	-3,235	-0,052	1,499	1,509	-2,992	0,223	-3,221	-0,084	1,509	1,503	-2,981	0,210
	3	-3,237	-0,054	1,455	1,449	-2,949	0,332	-3,233	-0,105	1,461	1,465	-2,933	0,305
	4	-3,244	-0,045	1,375	1,375	-2,893	0,494	-3,239	-0,075	1,380	1,376	-2,882	0,483
	5	-3,235	-0,079	1,332	1,331	-2,851	0,573	-3,243	-0,095	1,329	1,330	-2,841	0,582
	6	-3,258	-0,090	1,332	1,332	-2,844	0,594	-3,240	-0,126	1,360	1,352	-2,814	0,526
	7	-3,281	-0,039	1,381	1,382	-2,874	0,521	-3,271	-0,106	1,331	1,328	-2,835	0,608
	8	-3,288	-0,039	1,376	1,374	-2,870	0,543	-3,293	-0,056	1,378	1,378	-2,861	0,538
	9	-3,290	-0,071	1,330	1,332	-2,832	0,630	-3,317	-0,090	1,329	1,332	-2,838	0,657
	10	-3,313	-0,042	1,331	1,329	-2,830	0,653	-3,341	-0,046	1,376	1,379	-2,878	0,584
	11	-3,347	-0,046	1,330	1,331	-2,850	0,685	-3,349	-0,097	1,375	1,335	-2,849	0,640
	12	-3,349	-0,039	1,328	1,328	-2,843	0,686	-3,342	-0,054	1,329	1,328	-2,822	0,689
	13	-3,382	-0,049	1,380	1,329	-2,876	0,672	-3,363	-0,078	1,327	1,329	-2,828	0,709
	14	-3,362	-0,054	1,328	1,332	-2,842	0,712	-3,395	-0,082	1,346	1,344	-2,809	0,707
RICH	8	-3,274	-0,054	1,375	1,373	-2,891	0,523	-3,250	-0,089	1,374	1,378	-2,869	0,498
	10	-3,252	-0,088	1,339	1,339	-2,835	0,577	-3,264	-0,097	1,339	1,336	-2,826	0,587
	12	-3,269	-0,083	1,341	1,342	-2,830	0,587	-3,253	-0,103	1,337	1,384	-2,821	0,536
	14	-3,277	-0,076	1,321	1,388	-2,840	0,569	-3,293	-0,071	1,389	1,391	-2,841	0,511
	nH_2	3B-I-S						3B-II-S					
		Qs	QB	QCa1	QCa2	QHx	QH_2	Qs	QB	QCa1	QCa2	QHx	QH_2
CLICH	1	-3,207	-0,072	1,555	1,554	-2,977	0,102	-3,215	-0,080	1,568	1,552	-2,983	0,096
	2	-3,183	-0,102	1,494	1,496	-2,935	0,192	-3,205	-0,064	1,498	1,488	-2,955	0,215
	3	-3,172	-0,141	1,454	1,451	-2,893	0,269	-3,174	-0,116	1,441	1,442	-2,897	0,292
	4	-3,180	-0,120	1,379	1,365	-2,841	0,439	-3,204	-0,064	1,367	1,367	-2,848	0,468
	5	-3,185	-0,136	1,319	1,331	-2,790	0,531	-3,178	-0,127	1,322	1,323	-2,794	0,536
	6	-4,023	-0,263	1,331	1,270	-3,180	1,425	-3,199	-0,120	1,323	1,344	-2,791	0,531
	7	-3,220	-0,137	1,332	1,323	-2,794	0,565	-3,221	-0,081	1,372	1,322	-2,803	0,529
	8	-3,230	-0,094	1,331	1,320	-2,796	0,579	-3,238	-0,075	1,323	1,373	-2,797	0,546
	9	-3,251	-0,140	1,330	1,371	-2,815	0,555	-3,254	-0,136	1,321	1,322	-2,791	0,615
	10	-3,288	-0,068	1,322	1,374	-2,835	0,593	-3,292	-0,074	1,354	1,371	-2,852	0,566
	11	-3,294	-0,100	1,322	1,319	-2,819	0,650	-3,294	-0,056	1,374	1,329	-2,812	0,589
	12	-3,294	-0,068	1,325	1,321	-2,799	0,650	-3,292	-0,048	1,358	1,325	-2,798	0,613
	13	-3,309	-0,071	1,320	1,332	-2,787	0,658	-3,306	-0,074	1,356	1,326	-2,799	0,629
	14	-3,328	-0,072	1,327	1,325	-2,786	0,680	-3,336	-0,059	1,320	1,388	-2,835	0,630
RICH	8	-3,203	-0,150	1,377	1,373	-2,834	0,448	-3,230	-0,056	1,365	1,366	-2,841	0,498
	10	-3,221	-0,131	1,336	1,334	-2,792	0,555	-3,203	-0,135	1,332	1,330	-2,782	0,543
	12	-3,231	-0,110	1,374	1,334	-2,796	0,521	-3,216	-0,127	1,332	1,267	-2,771	0,612
	14	-3,232	-0,088	1,335	1,389	-2,796	0,510	-3,271	-0,126	1,263	1,268	-2,740	0,741

EK-4. (devam) Ca ek-atomlu DCV ve BDDCV sistemlerinde Mulliken yük analizleri

Çizelge E.4.12. Çift taraflı Ca ek-atomlu 3B-III-S ve 4B-S sistemlerinde Mulliken yük analizleri

	nH_2	3B-III-S					
		Qs	QB	QCa1	QCa2	QHx	QH_2
CLICH	1	-3,179	-0,082	1,534	1,547	-2,853	0,099
	2	-3,179	-0,074	1,488	1,481	-2,830	0,206
	3	-3,149	-0,113	1,420	1,444	-2,775	0,286
	4	-3,162	-0,108	1,373	1,364	-2,747	0,427
	5	-3,156	-0,116	1,323	1,317	-2,677	0,518
	6	-3,190	-0,107	1,324	1,313	-2,684	0,549
	7	-3,199	-0,109	1,320	1,323	-2,660	0,557
	8	-3,216	-0,086	1,323	1,324	-2,686	0,566
	9	-3,250	-0,069	1,344	1,317	-2,689	0,590
	10	-3,242	-0,102	1,247	1,364	-2,687	0,632
	11	-3,265	-0,037	1,367	1,368	-2,719	0,534
	12	-3,272	-0,030	1,323	1,362	-2,700	0,587
	13	-3,287	-0,028	1,321	1,319	-2,689	0,650
	14	-3,286	-0,032	1,327	1,326	-2,708	0,641
RICH	8	-3,170	-0,149	1,324	1,319	-2,687	0,526
	10	-3,181	-0,101	1,321	1,329	-2,682	0,530
	12	-3,209	-0,103	1,259	1,259	-2,641	0,686
	14	-3,203	-0,065	1,360	1,332	-2,705	0,513
	nH_2	4B-S					
		Qs	QB	QCa1	QCa2	QHx	QH_2
CLICH	1	-3,160	-0,054	1,536	1,537	-2,938	0,094
	2	-3,150	-0,069	1,476	1,476	-2,901	0,194
	3	-3,166	-0,059	1,438	1,426	-2,879	0,302
	4	-3,138	-0,135	1,369	1,369	-2,817	0,403
	5	-3,163	-0,057	1,319	1,319	-2,792	0,527
	6	-3,176	-0,117	1,361	1,319	-2,785	0,493
	7	-3,201	-0,120	1,353	1,318	-2,793	0,530
	8	-3,193	-0,056	1,315	1,322	-2,800	0,558
	9	-3,216	-0,098	1,260	1,318	-2,764	0,638
	10	-3,241	-0,065	1,320	1,363	-2,779	0,558
	11	-3,242	-0,019	1,366	1,315	-2,804	0,566
	12	-3,250	0,005	1,315	1,313	-2,778	0,618
	13	-3,283	-0,034	1,362	1,311	-2,784	0,610
	14	-3,278	-0,049	1,325	1,257	-2,777	0,698
RICH	8	-3,152	-0,147	1,367	1,333	-2,790	0,452
	10	-3,169	-0,133	1,328	1,324	-2,754	0,516
	12	-3,184	-0,116	1,259	1,263	-2,743	0,667
	14	-3,188	-0,059	1,327	1,382	-2,764	0,483

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : EROĞLU, Esra

Uyruğu : T.C.

Doğum tarihi ve yeri : 26.01.1986, Ankara

Medeni hali : Bekâr

Telefon : 0 (543) 781 97 28

e-mail : ergluesra@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Doktora	Gazi Üniversitesi / Fizik	Devam ediyor
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi / Fizik	2012
Lisans	Hacettepe Üniversitesi / Bilgisayar ve Öğretim Teknolojileri Öğretmenliği	Devam ediyor
Lisans	Gazi Üniversitesi / Fizik	2010
Lise	Yenimahalle Alparslan Lisesi (YDA)	2004

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2015-2016	Gazi Üniversitesi / Fizik Lab.	Öğrenci Asistanı
2013-2014	Gazi Üniversitesi / Fizik Lab.	Öğrenci Asistanı
2011-2012	Gazi Üniversitesi / Fizik Lab.	Öğrenci Asistanı

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

A) Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında (Proceeding) basılan bildiriler:

1. Eroğlu E., Aydın S., Şimşek M. (2013, 02-05 Eylül). *Bor ve Bor- Zengini Nanoşeritlerin Yapısal ve Elektronik Özelliklerinin İlk-Prensipler Yaklaşımı ile İncelenmesi*. Turkish Physical Society 30th International Physics Congress. İstanbul-Turkey (Poster).

2. Eroğlu E., Şimşek M. (2014, 21-24 Temmuz). *B_{13}-N Nanoşeridinde Azot Atomunun Etkisinin İlk-Prensipler Yaklaşımı ile İncelenmesi*. Turkish Physical Society 31th International Physics Congress. Bodrum-Turkey (Poster).

3. Eroğlu E., Şimşek M. (2016, 06-09 Temmuz). *First-Principles Study of Zigzag Boron Sheets*. Turkish Physical Society 32th International Physics Congress. Bodrum-Turkey (Poster).

4. Eroğlu E., Şimşek M. (2017, 06-10 Temmuz). *Hydrogen Storage Properties of Boron-Doped Ca-Decorated DCV Graphene Structures*. Turkish Physical Society 33th International Physics Congress. Bodrum-Turkey (Sözlü).

5. Eroğlu E., Şimşek M. (2017, 06-10 Temmuz). *Hydrogen Adsorption Capacity of Mg-Doped Planar B_{21}-Boron Layer: A Study of First Principles*. Turkish Physical Society 33th International Physics Congress. Bodrum-Turkey (Poster).

6. Eroğlu E., Aydın S., Şimşek M. (2018, 05-09 Eylül). *A Theoretical Investigation of Li and Mg Doping Effects on Two Dimensional Boron Layers.* Turkish Physical Society 34th International Physics Congress. Bodrum-Turkey (Sözlü).

7. Eroğlu E. (2019, 04-08 Eylül). *The Hydrogen Storage Properties of Boron-Doped Graphene-Based Layered BC_3, BC_7 and BN Structures: A First-Principles Study*. Turkish Physical Society 35th International Physics Congress. Bodrum-Turkey (Sözlü).

8. Eroğlu E. (2019, 04-08 Eylül). *Enhancement of Hydrogen Storage Capacity of Ca-Decorated B(666) Borophene Layer: A First-Principles Investigation.* Turkish Physical Society 35th International Physics Congress. Bodrum-Turkey (Poster).

B) Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan bildiri kitabında basılan bildiriler:

1. Eroğlu E., Şimşek M. (2013, 20 Aralık). *B13-C Nanoşeridinde Karbon Atomunun Etkisinin İlk-Prensipler Yaklaşımı ile İncelenmesi*. 19. Yoğun Madde Fiziği–Ankara Toplantısı, Bilkent Üniversitesi. Ankara-Türkiye (Poster).

2. Eroğlu E., Şimşek M. (2014, 26 Aralık). *Zigzag Kenarlı Bor Nanoşeritlerde Hidrojen Etkisinin İncelenmesi*. 20. Yoğun Madde Fiziği–Ankara Toplantısı, Hacettepe Üniversitesi. Ankara-Türkiye (Poster).

3. Eroğlu E., Şimşek M. (2015, 25 Aralık). *Zigzag Kenarlı Bor Nanoşeritlerin Elektronik ve Yapısal Özellikleri* 21. Yoğun Madde Fiziği–Ankara Toplantısı, Gazi Üniversitesi. Ankara-Türkiye (Poster).

4. Eroğlu E., Şimşek M. (2016, 16 Aralık). *Li ve Mg Atomlarının Düzlemsel B_{21}-Bor Katmanı Üzerine Etkisinin İlk-Prensiplerle İncelenmesi*. 22. Yoğun Madde Fiziği–Ankara Toplantısı, Ankara Üniversitesi. Ankara-Türkiye (Poster).

5. Eroğlu E., Şimşek M. (2017, 22 Aralık). *Mg-Dekore Edilmiş Bor Tabakalarının Elektronik ve Yapısal Özelliklerinin İlk-Prensiplerle İncelenmesi*. 23. Yoğun Madde Fiziği - Ankara Toplantısı, Orta Doğu Teknik Üniversitesi. Ankara-Türkiye (Poster).

6. Eroğlu E., Aydın S., Şimşek M. (2018, 21 Aralık). *Bor Katkılı Çift Boşluklu Grafen Tabakalarda Hidrojen Depolama Özellikleri*. 24. Yoğun Madde Fiziği-Ankara Toplantısı, Bilkent Üniversitesi. Ankara-Türkiye (Poster).

C) Uluslararası dergilerde yayınlanan makaleler:

1. Eroğlu E., Aydın S., Şimşek M. (2018). Stability of Intrinsic and Extrinsic co-decorated Boron Sheets with Li and Mg. *Computational Condensed Matter*, 17, 00345.

2. Eroğlu E., Aydın S., Şimşek M. (2019). Effect of boron substitution on hydrogen storage in Ca/DCV graphene: a first-principle study. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(50), 27511-27528.

Hobiler

Yüzmek, Müzik dinlemek, Bulmaca çözmek, Masa Tenisi oynamak.

DİZİN

A

Abstract · v

B

Borofen · iv, 2, 3, 49, 91, 99, 101, 102, 104, 127, 130, 131, 151, 152, 153, 154, 162, 164, 165, 166, 167, 168
bulk modülü · 11, 123, 124

C

CASTEP · iv, v, 3, 10, 11, 14, 101,102
CLICH · 22

D

DMol^3 · iv, v, xx, 3, 10, 12, 14, 101, 102
DOE · xx, 23, 24, 67, 90, 149, 158, 163, 167

E

EDIFF· 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 95, 146, 147, 161

G

Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı · xx, 11, 14
Geometri Optimizasyonu ·3, 10, 13, 15, 151
GİRİŞ · 1
Grimme · 14, 128

H

hidrojen enerjisi · 1, 3, 5, 6
Hill yaklaşımı · 125

İ

İÇİNDEKİLER · vii

K

kararlılık · iv, 3, 18, 19, 78, 101, 105, 110, 123, 125, 126, 149, 163,165,167
KAYNAKLAR · 169
kesme modülü · 124, 125,126, 127
Kubas · 51, 63

M

moleküler dinamik · 3, 12, 14, 19, 67, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 97, 98, 99, 105, 149, 150, 163,164, 165, 167
Mulliken · 9, 51, 58, 59, 63, 91, 92, 93, 94, 105, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 127, 141, 142, 143, 144, 145, 146, 147, 159, 160, 165, 205, 206, 207, 208, 209, 210, 211, 212, 213, 214, 215, 216

Ö

Özet · iv
ÖZGEÇMİŞ · 217

P

Pil uygulamaları · 127, 168
Poisson oranı · 125, 126, 127

R

RICH · 22

S

SİMGELER VE KISALTMALAR· xx
SONUÇ VE ÖNERİLER · 165

Ş

ŞEKİLLERİN LİSTESİ · xiii

T

tabaka modülü · 124, 125, 126
TEŞEKKÜR · vi

V

van der Waals · 9,10, 14, 21, 48, 49, 80, 127, 128, 129,165, 168, 196, 197
van’t Hoff denklemi · 63, 148

Y

yerel yoğunluk yaklaşımı · 11
yoğunluk fonksiyonel teorisi · iv, xx, 3, 10, 11, 12, 14,101, 102
Young modülü · 124, 125, 126, 127

GAZİ GELECEKTİR...