



T.C.
OSMANIYE KORKUT ATA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nuran ÇAVDAR

**MgX₃H₈ (X=Sc, Ti ve Zr) BİLEŞİKLERİNİN
ETKİLİ KATI HAL HİDROJEN
DEPOLAMA MALZEMELERİ OLARAK
KAPSAMLI ÖZELLİKLERİNİN
HESAPLAMALI DEĞERLENDİRİLMESİ.**

FİZİK ANABİLİM DALI

OSMANIYE – 2025

**T.C.
OSMANİYE KORKUT ATA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**MgX₃H₈ (X=Sc, Ti VE Zr) BİLEŞİKLERİNİN ETKİLİ KATI
HAL HİDROJEN DEPOLAMA MALZEMELERİ OLARAK
KAPSAMLI ÖZELLİKLERİNİN HESAPLAMALI
DEĞERLENDİRİLMESİ.**

Nuran ÇAVDAR

**FİZİK
ANABİLİM DALI**

**OSMANİYE
AĞUSTOS-2025**

TEZ ONAYI

MgX₃H₈ (X=Sc, Ti ve Zr) BİLEŞİKLERİNİN HİDROJEN DEPOLAMA MALZEMELERİ OLARAK FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ

Nuran ÇAVDAR tarafından Prof. Dr. Nihat ARIKAN ve Doç. Dr. Selgin AL danışmanlığında Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda hazırlanan bu çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından oy birliği/çokluğu ile Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Nihat ARIKAN
Fizik Anabilim Dalı, OKÜ

.....

Üye: Prof. Dr. Eyyup TEL
Fizik Anabilim Dalı, OKÜ

.....

Üye: Prof. Dr. Osman ÖRNEK
Fizik Anabilim Dalı, KAEU

.....

Yukarıdaki jüri kararı Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../..... tarih ve /..... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Hasan DEMİR
Enstitü Müdürü, **Lisansüstü Eğitim Enstitüsü**

.....

Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, çizelge ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu hükümlerine tabidir.

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, bu çalışma sonucunda elde edilmeyen her türlü bilgi ve ifade için ilgili kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını ve bu tezin Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlandığını bildiririm.

Nuran ÇAVDAR



ÖZET

MgX₃H₈ (X=Sc, Ti ve Zr) BİLEŞİKLERİNİN ETKİLİ KATI HAL HİDROJEN DEPOLAMA MALZEMELERİ OLARAK KAPSAMLI ÖZELLİKLERİNİN HESAPLAMALI DEĞERLENDİRİLMESİ

Nuran ÇAVDAR
Yüksek Lisans, Fizik Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Nihat ARIKAN
2. Danışman: Doç. Dr. Selgin AL

Mayıs 2025, 54 sayfa

Bu çalışmada, MgX₃H₈ (X=Sc, Ti, Zr) bileşiklerinin yapısal, mekanik, elektronik, dinamik, termodinamik ve hidrojen depolama özellikleri yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) kullanılarak incelenmiştir. Daha önce bu bileşiklerin deneysel ya da teorik olarak çalışılmamış olması bu çalışmayı özgün kılmaktadır. Bu malzemeler, katı hal hidrojen depolama için potansiyel olarak umut verici hidrojen depolama malzemeler olarak değerlendirilmiştir. MgX₃H₈ (X=Sc, Ti, Zr) bileşiklerinin hesaplanan oluşum entalpileri, elastik sabitler ve fonon dağılım grafikleri, bu bileşiklerin termodinamik, mekanik ve dinamik olarak kararlı ve sentezlenebilir olduğunu ortaya koymuştur. B/G oranı, Cp ve Poisson oranı analizleri, MgSc₃H₈'in gevrek bir malzeme olduğunu, MgTi₃H₈ ve MgZr₃H₈'in ise sünek malzemeler olduğunu göstermiştir. Ayrıca, malzemelerin anizotropi faktörü, işlenebilirlik indeksi, sertlik, eime ve Debye sıcaklıkları da detaylı analiz edilmiştir. MgX₃H₈ (X=Sc, Ti, Zr) bileşiklerinin elektronik bant yapıları incelenmiştir. Bantların (valans ve iletim bantları) ana simetri doğrultuları boyunca Fermi seviyesini kesmesi nedeniyle metalik karakter sergilemiştir. Fonon dağılım eğrileri ve malzemelerin kısmi durum yoğunlukları pozitif frekanslara sahip olup, malzemelerin kübik yapıda dinamik olarak kararlı olduğunu göstermiştir. Gravimetrik hidrojen yoğunlukları MgSc₃H₈ için % 4.60 (w/w) MgTi₃H₈ için % 4.38 (w/w) ve MgZr₃H₈ için % 2.56 (w/w) olarak hesaplanmıştır. Hidrojen desorpsiyon sıcaklıkları MgSc₃H₈ için 239.54 K, MgTi₃H₈ için 241.76 K ve MgZr₃H₈ için 303.87 K olarak bulunmuştur. Malzemelerin mekanik özellikleri, hidrojen depolama için umut verici malzemeler olabileceklerini öne sürmektedir.

Anahtar Kelimeler: Hidrojen Depolama, Mekanik Stabilitate, Fiziksel Özellikler, İlk Prensipler

ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE STRUCTURAL, ELECTRONIC, MECHANICAL, AND THERMODYNAMIC PROPERTIES OF SOME MAGNESIUM-BASED ALLOYS IN HEUSLER STRUCTURE USING DFT

Nuran ÇAVDAR

M.Sc., Department of Physics

Supervisor: Prof. Dr. Nihat ARIKAN

2. Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Selgin AL

May 2025, 54 pages

In this study, the structural, mechanical, electronic, dynamic, thermodynamic, and hydrogen storage properties of MgX_3H_8 compounds ($X = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{Zr}$) were systematically investigated using density functional theory (DFT). To the best of our knowledge, these compounds have not been previously reported in either experimental or theoretical literature. This work represents the first comprehensive investigation of the various physical and chemical characteristics of these materials. They were considered promising candidates for solid-state hydrogen storage applications. The calculated formation enthalpies, elastic constants, and phonon dispersion relations confirmed that MgX_3H_8 ($X = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{Zr}$) compounds are thermodynamically, mechanically, and dynamically stable, indicating their potential synthesizability. Analysis of the bulk-to-shear modulus ratio (B/G), specific heat capacity at constant pressure (C_p), and Poisson's ratio revealed that MgSc_3H_8 exhibits brittle behavior, whereas MgTi_3H_8 and MgZr_3H_8 are ductile in nature. Additionally, key parameters such as hardness, melting temperature, Debye temperature, machinability index, and elastic anisotropy factor were calculated and thoroughly analyzed. Electronic band structure calculations indicated a metallic character for all three compounds, as the valence and conduction bands intersect the Fermi level along high-symmetry directions. The dynamic stability of the cubic phase was further supported by the phonon dispersion curves and partial density of states, both of which exhibited only positive frequencies. The gravimetric hydrogen storage capacities were estimated to be 4.60 wt.% for MgSc_3H_8 , 4.38 wt.% for MgTi_3H_8 , and 2.56 wt.% for MgZr_3H_8 , with corresponding hydrogen desorption temperatures of 239.54 K, 241.76 K, and 303.87 K, respectively. These mechanical and hydrogen storage characteristics suggest that the investigated MgX_3H_8 compounds are promising candidates for use as host materials in solid-state hydrogen storage systems.

Key Words: Hydrogen Storage, Mechanical Stability, Physical Properties, First Principles



Çok kıymetli aileme...

TEŐEKKÖR

Yüksek lisans ve tez yazım süresince her türlü desteğini her an hissettiren sayın hocam Prof. Dr. Nihat Arıkan 'a, 2. Danışmanım sayın hocam Doç. Dr. Selgin Al'a, yüksek lisans yoluna girmem için beni cesaretlendiren ve her türlü desteğini esirgemeyen eşim Dr. Faruk Çavdar'a, ona ayracağım zamanımdan kısararak tüm bu çalışmaları yaptığım oğlum Ömer Selim Çavdar'a teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca maddi manevi destekleri hep üzerimde olan sevgili annem ve rahmetli babama sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.



İÇİNDEKİLER

TEZ ONAYI.....	3
TEZ BİLDİRİMİ.....	4
ABSTRACT.....	ii
İTHAF SAYFASI	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
İÇİNDEKİLER	v
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR	ix
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	4
2.1 Malzemelerin Elastik Sabitleri Teorisi.....	4
2.2 TEORİK ÇERÇEVE.....	7
2.2.1 Giriş.....	7
2.2.2 Çoklu cisim problemi.....	7
2.2.3 Hartree- Fock yaklaşımı [HF]	8
2.2.4 Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT).....	10
2.2.5 Hohenberg-Kohn teoremi	11
2.2.6 Kohn-Sham denklemleri	12
2.2.7 Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA)	14
2.2.8 Genelleştirilmiş eğim yaklaşımı (GGA)	14
2.2.9 Pseudopotentials.....	15
2.2.10 K-Noktaları	15
2.3 QUANTUM ESPRESSO (QE) Koduna Giriş	16

2.3.1	QUANTUM ESPRESSO yazılımındaki hesaplama tipleri	17
2.3.2	Geometri Optimizasyonu	18
2.3.3	Mekanik özellikler	19
2.3.4	Elektronik durum yoğunluğu (Electronic density of state - DOS).....	20
2.3.5	Hesaplama prosedürü	21
3.	MALZEME ve YÖNTEM	25
4.	BULGULAR ve TARTIŞMA.....	27
4.1	Yapısal ve Elastik Özellikler.....	27
4.2	Elektronik ve Fonon Özellikleri.....	32
4.3	Termodinamik Özellikler	37
4.4	Hidrojen Depolama Özellikleri	38
5.	SONUÇLAR	40
	KAYNAKLAR	41
	ÖZGEÇMİŞ	53
	EKLER.....	54

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. MgX_3H_8 (X=Sc, Ti, Zr) bileşiklerinin hesaplanan kafes sabitleri (a, Å), oluşum entalpisi (ΔH_f , eV/atom), hacim modülü (B, GPa) ve elastik sabitler (C_{11} , C_{12} , C_{44} , GPa).	29
Çizelge 4.2. MgX_3H_8 (X=Sc, Ti, Zr) bileşiklerinin hesaplanan B/G oranları, kayma modülü (G, GPa), Young modülü (E, GPa), Cauchy basınçları (C_p) ve Poisson oranları (σ).	30
Çizelge 4.3. MgX_3H_8 (X=Sc, Ti, Zr) bileşiklerinin hesaplanan Anizotropi katsayısı (A), Vickers sertlikği (H_v , GPa), İşlenebilirlik indeksi (B/C_{44}), Erime Sıcaklığı (T_m , K) ve Debye Sıcaklıkları (θ , K)	31

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. QUANTUM ESPRESSO yazılımı ile DFT hesaplama aşamaları.....	23
Şekil 4.1. MgX_3H_8 (X=Sc, Ti, Zr) bileşiklerinin kristal yapı temsilleri.	27
Şekil 4.2. MgX_3H_8 (X=Sc, Ti, Zr) bileşiklerinin Doğrusal sıkıştırılabilirlik, Poisson oranı, Kayma modülü, ve Yang modülünün 3D grafikleri.	32
Şekil 4.3. İncelenen a) $MgSc_3H_8$ b) $MgTi_3H_8$ c) $MgZr_3H_8$ bileşiklerinin elektronik bağ yapıları.....	34
Şekil 4.4. İncelenen a) $MgSc_3H_8$ b) $MgTi_3H_8$ c) $MgZr_3H_8$ bileşiklerinin toplam ve kısmi yoğunluk durumları.....	35
Şekil 4.5. İncelenen a) $MgSc_3H_8$ b) $MgTi_3H_8$ c) $MgZr_3H_8$ bileşiklerinin fonon dağılımları	36
Şekil 4.6. MgX_3H_8 (X=Sc, Ti, Zr) bileşiklerinin Debye (a) titreşim enerjisi, (b) titreşimsel serbest enerji, (c) entropi ve (d) ısı kapasitesi.	37

SİMGELER ve KISALTMALAR

B/C_{44} İşlenebilirlik indeksi

C_{ijkl} Rijitlik tensörü

DFT Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

E Sistemin toplam enerjisi

GGA Genelleştirilmiş eğim yaklaşımı

GHD Gravimetrik Hidrojen Yoğunluğu

H_v Vickers sertliği (GPa)

LDA Yerel yoğunluk yaklaşımı

M_α Çekirdek kütlesi

PAW Proje artırılmış dalga

QMCKuantum Monte Carlo

r_i Elektronun konumu

R_α Çekirdeğin konumu

S_{ijkl} Uyum (compliance) tensörü

T_m Erime sıcaklığı (K)

Z_α Çekirdek yükü

ϵ_{kl} Gerinim tensörü

θ Debye sıcaklıkları (K)

σ_{ij} Gerilme tensörü

Ψ Çok parçacıklı dalga fonksiyonu

ΔH Malzemenin oluşum entalpisi

ΔS Hidrojenin entropi değişimi

Alt İndisler

Üst İndisler

1. GİRİŞ

Küresel ortalama sıcaklığın benzeri görülmemiş artışı, sera gazlarının birikmesi, gelişen teknolojiler, artan yaşam standartları ve nüfus artışı, mevcut kaynakların kıtlığı ve azalması (son yapılan istatistiksel analizler petrol kaynaklarının 41 yıl süreceğini öngörmektedir [1]), alternatif enerji kaynaklarının aranmasına yol açmıştır. Bu alternatif enerji kaynağının temiz, güvenli, ucuz ve çevre dostu olması gerekmektedir. Bu enerji kaynakları arasında güneş, rüzgâr, gelgit ve hatta nükleer enerji yer almaktadır. Ancak, her biri beraberinde mevsimsel dalgalanmalar, elde edilen enerjiyi depolama, istikrar, kaza riski ve tehlikeli atık gibi zorluklar getirmektedir. Dünya, çok daha güvenli, taşınabilir ve ekonomik olarak uygulanabilir bir enerji kaynağına ihtiyaç duymaktadır. Ayrıca, enerji ekonomisi büyük ölçüde enerjinin depolanmasına dayanmaktadır. Li-iyon piller, bu amaca yönelik en yaygın uygulanan yöntemler arasında yer almakta olup süperkapasitörlerle birlikte kullanılmaktadır. Ancak, potansiyel enerji kayıplarını azaltmak ve mevcut kaynakları yedeklemek için dünya hala bir ara enerji depolama yöntemine ihtiyaç duymaktadır. Bu amaç için en iyi çözümlerden birinin hidrojen olduğuna inanılmaktadır. Dolayısıyla, bu çalışmanın odak noktası olarak hidrojen, alternatif bir enerji kaynağı olarak ele alınacaktır.

Hidrojenin enerji taşıyıcısı olarak kullanılmasındaki en büyük engel, hidrojeni verimli bir şekilde depolayamamaktır. Hidrojeni depolamak için birkaç yöntem araştırılmaktadır, bunlar arasında gaz ve sıvı formda depolama yer almaktadır. Günümüzde en yaygın yöntem, basınçlı silindirlerde gaz formunda hidrojen depolamaktır, çünkü hidrojenin sıvılaştırılması, yüksek enerji girişi gerektirdiğinden daha az verimlidir. Bu yöntem, örneğin polimer elektrolit yakıt hücrelerinde hidrojen kullanımını sağlar [2]. Ancak bu yöntem, özellikle mobil uygulamalarda kullanıldığında pahalıdır, yüksek kaliteli silindirlere ihtiyaç duymaktadır ve güvenlik endişelerini beraberinde getirmektedir. Diğer yandan, katı hal hidrojen depolamada, hidrojen ev sahibi malzemeye zayıf bir şekilde fiziksel veya kimyasal olarak bağlanır ve bu engelleri ortadan kaldırır. Son birkaç on yıldır, yüksek gravimetrik hidrojen yoğunluklarına sahip ve hidrojeni geri dönüştürülebilir şekilde depolayabilen malzemeler, hidrojen teknolojisini ilerletmek için ilgi odağı olmuştur. Fizisorpsiyon ve kemisorpsiyon, katı halde hidrojen depolama için kullanılan iki yöntemdir. Hidrojenin ve ev sahibi malzemenin zayıf bir etkileşim içinde olduğu yöntem

fizisorpsiyondur. Bunlar metal-organik çerçeveler, zeolitler ve karbon nanotüpler gibi malzemelerdir. Hidrojenin ev sahibi malzemeye kimyasal olarak bağlandığı yöntem kemisorpsiyondur. Hidritler, metaller ve amonyak gibi malzemeler bu yöntem kullanılarak araştırılmaktadır [3]. Hidrojenin sorpsiyonu ve desorpsiyonu, farklı sıcaklık ve basınçlarda gerçekleşebilir. İdeal olarak, hidrojen sorpsiyonu ve desorpsiyonu normal ortam koşullarında gerçekleşmelidir. Bu tür malzemelerin araştırılması halen devam etmektedir.

Katı halde hidrojen depolama için hafif malzemeler incelenmektedir ve bu malzemeler, kimyasal olarak hidrojen alımı gerçekleştirir. Magnezyum bazlı malzemeler, yüksek gravimetrik yoğunlukları nedeniyle bilim insanları tarafından katı hal depolama için yoğun bir şekilde araştırılmaktadır [4,5]. Ancak bu avantajına rağmen, magnezyum bazlı ev sahibi malzemeler, yavaş adsorpsiyon ve desorpsiyon kinetikleri ve yüksek desorpsiyon sıcaklıkları gibi sorunlarla karşı karşıyadır [6,7]. Bu sorunların üstesinden gelmek için, araştırmacılar tarafından çeşitli katalizörler ve katkı maddeleri halen araştırılmaktadır [8–10].

Son zamanlarda, perovskit yapısına sahip ABX_3 formülüne sahip malzemeler (A ve B katyonlar, X ise anyon) katı halde hidrojen depolama için ev sahibi malzemeler olarak deneysel ve teorik olarak ilgi çekmiştir. Raza ve arkadaşları [11] tarafından $KSrH_3$ ve $RbSrH_3$ üzerine yoğunluk fonksiyonel teorisine dayalı bir araştırma gerçekleştirilmiş ve bu malzemeler için negatif oluşum entalpisi ve yarı iletken davranış rapor edilmiştir. Ancak $KSrH_3$ ve $RbSrH_3$ 'ün hidrojen gravimetrik yoğunlukları hedeflenen % 4.5 (w/w) değerinden daha düşüktür. $BaLiF_3$, $BaLiH_3$ ve $SrLiH_3$ malzemeleri kübik fazda değerlendirilmiş ve bu malzemelerin yapısal, mekanik, elektronik ve optik özellikleri ilk ilke teorisine dayalı hesaplamalarla araştırılmıştır [12]. Hafif magnezyum bazlı perovskit hidritler $MgNiH_3$ (% 3.51 w/w) ve $MgCuH_3$ (% 3.32 w/w) hidrojen depolama açısından mekanik ve termodinamik özellikleri açısından incelenmiştir [13]. Yakın zamanda yapılan bir çalışmada, $AeVH_3$ ($Ae = Be, Mg, Ca, Sr$) perovskit hidritlerinin mekanik özellikleri incelenmiş ve bu hidritlerin gevrek yapıda olduğu rapor edilmiştir [14]. Magnezyum bazlı malzemelere ek olarak, lityum içeren malzemeler de katı halde hidrojen depolama için düşünülmüştür. $NaLiMgH_4$, $NaLiMg_2H_6$ ve $Na_3LiMg_4H_{12}$ malzemeleri ilk kez rapor edilmiş olup, gravimetrik yoğunlukları sırasıyla % 7.1 w/w, % 6.9 w/w ve % 6.5 w/w olarak bildirilmiştir [15].

Malzemelerin mekanik olarak kararlı olduğu, Born stabilite kriterleri ile doğrulanmıştır. Lityum, sodyum ve çinko borohidritler de katı halde hidrojen depolama için düşünülmektedir. Bu borohidritlerle ilgili sorunlar arasında uçucu boran oluşumu, yavaş kinetik ve yüksek termodinamik stabilite yer almaktadır [16–18]. Bu dezavantajlar, özellikle taşıtlarda kullanımlarını pratik olmaktan çıkarmaktadır. Sodyum (NaAlH_4) ve magnezyum ($\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$) alanatlar gibi alanat bazlı malzemeler, son yirmi yıldır hidrojen depolama için araştırılmaktadır [19]. Metallerin eklenmesi ve bilyalı öğütme yöntemi, hidrojenasyon ve dehidrojenasyon kinetiklerini iyileştirmek amacıyla araştırılmıştır. Ancak hala yüksek desorpsiyon sıcaklıkları ve dehidrojenasyon sorunları devam etmektedir.

Son yıllarda birçok malzemenin hidrojen depolama özellikleri araştırılmıştır, ancak bu malzemelerden hiçbiri pratik uygulamalar için gerekli tüm kriterleri karşılamamaktadır. Bu nedenle, hidrojen depolama malzemelerinin tüm özelliklerini anlamak hayati önem taşımaktadır, çünkü her malzeme farklı hidrojenasyon/dehidrojenasyon özelliklerine sahiptir. Her malzeme sınıfının keşfi, kristal yapıları, hidrojenasyon, elektronik, elastik, anizotropik ve termodinamik özellikler gibi özellikler, hidrojen enerjisinin en üst düzeyde kullanılması açısından önemlidir. Örneğin, bir malzemenin basınç altındaki davranışını tahmin etmek, hidrojen depolama basıncında nasıl tepki vereceğini anlamaya yardımcı olacaktır. Geri dönüştürülebilir hidrojen depolama malzemelerinin uygulanması, günlük yaşamda hidrojen enerjisinin kullanılmasında devrim yaratacaktır ve dünya ortalama sıcaklığını azaltarak küresel ısınmanın etkilerini yavaşlatacaktır. Bu nedenle, yeni malzeme sınıflarının araştırılmasına hala ihtiyaç vardır. Yoğunluk fonksiyonel teorisi hesaplamaları ile, MgX_3H_8 ($\text{X}=\text{Sc}, \text{Ti}, \text{Zr}$) malzemelerinin yapısal, elastik, izotropik, elektronik, dinamik ve termodinamik özellikleri ilk kez araştırılmıştır. Ayrıca, bu malzemelerin gravimetrik hidrojen yoğunlukları, hidrojen desorpsiyon sıcaklığı ve oluşum entalpileri de tahmin edilmiştir. Literatürde bu malzemelerin özelliklerini araştıran deneysel ya da teorik herhangi bir veri bulunmamıştır. Bu nedenle, bu çalışma, mevcut malzemelere ve katı halde hidrojen depolama konusundaki bilgi birikimine büyük bir katkı sağlayacaktır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Malzemelerin Elastik Sabitleri Teorisi

Literatürde malzemelerin elastik sabitlerini belirlemek için çeşitli yöntemler önerilmektedir [20–25]. Bu çalışmada, izotropik ve anizotropik malzemelere ait elastik sabitlerin tanımları öne çıkarılmaktadır. İzotropik malzemeler, ana eksen sisteminin yönünden bağımsız fiziksel özelliklere sahip olmalarıyla tanımlanır. Başka bir deyişle, izotropik bir malzemenin rijitliği, uygulanan dış kuvvetin yönüne bağlı olmaksızın aynıdır. Çelik ve alüminyum gibi malzemeler, doğada bulunan tipik izotropik örnekler arasında yer alır. Buna karşılık, anizotropik malzemeler, mekanik özellikleri uygulanan kuvvetin yönüne bağlı olarak değişen malzemelerdir. Grafit ve karbon nitrür, bu tür malzemelere örnek olarak verilebilir. Bir malzemenin anizotropik özellik göstermesi, özellikle elastik sabitlerin hem teorik hem de deneysel olarak belirlenmesinde önemli ölçüde zorluk yaratabilmektedir.

Elastik sabitlerin tanımlanmasında, malzemeye uygulanan dış kuvvetler (gerilme tensörleri), gerinim tensörüyle tanımlanan deformasyonlara yol açar. İncelenen malzemenin homojen yapıda olduğu varsayılmaktadır. Aynı şekilde, uygulanan gerilme ve bunun sonucunda ortaya çıkan gerinimin de uniform (birörnek) olduğu kabul edilmektedir. Gerilme-gerinim ilişkisi, genelleştirilmiş bir Hooke Yasası olarak görülebilir. Bu nedenle, elastik sabitler, bu genelleştirilmiş Hooke Yasası kapsamında şu şekilde ifade edilir:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\epsilon_{kl} \quad (2.1)$$

Burada σ_{ij} gerilme tensörünü; ϵ_{kl} , gerinim tensörünü ve C_{ijkl} , rijitlik (sertlik) tensörünü ifade etmektedir. i, j, k, l indeksleri, uzayda sabit bir koordinat sistemine karşılık gelen 1, 2 ve 3 değerlerini alır.

Denklem 2.1'in tersinin alınması, gerinimin gerilme cinsinden ifade edildiği bir ilişkiyi şu şekilde üretir:

$$\epsilon_{ij} = S_{ijkl}\sigma_{kl} \quad (2.2)$$

Burada S_{ijkl} , uyum (compliance) tensörünü ifade etmektedir. C_{ijkl} , 81 elastik katsayı içerir ancak simetri nedeniyle bu sayı 21 bağımsız elastik katsayıya düşer [26].

Bireysel kafes yapılarına ait özel simetriler, bağımsız elastik katsayıların sayısını daha da azaltır. Aşağıda, C_{ijkl} 'in simetri nedeniyle $i, j = 1...6$ için altıya altı bir matris olan C_{ij} 'ye indirildiği, Voigt gösterimi [27,28] olarak adlandırılan bir yöntemi kullanılmıştır.

C_{ij} elastik sabitleri dört ana gruba ayrılmaktadır. Birinci grup, ana köşegen üzerindeki elastik sabitleri içerir; bu sabitler C_{11} , C_{22} ve C_{33} olarak adlandırılır ve boyuna (longitudinal) elastik sabitler olarak bilinir. İkinci grup, $i \geq 4$ koşulunu sağlayan köşegen elemanları kapsar ve bu elemanlar kayma (shear) elastik sabitleri olarak tanımlanır. Üçüncü grup, $i \neq j$ ve $i, j < 3$ koşulunu sağlayan C_{ij} terimlerinden oluşur; bu grup, köşegen dışı (off-diagonal) elastik sabitler olarak adlandırılır. Dördüncü ve son grup ise karışık elastik sabitleri içermektedir. Bu grupta yer alan katsayılar, $i \leq 3$ ve $j > 3$ koşulunu sağlayan terimlerdir; örneğin C_{34} . Seçilen kristal yapıların elastik katsayı matrislerine ilişkin kısa bir açıklama aşağıda sunulmuştur.

Üçgen (triclinic) kafes yapılarının 21 bağımsız elastik katsayısı bulunur.

$$C_{ij} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ & & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ & & & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ & & & & C_{55} & C_{56} \\ & & & & & C_{66} \end{bmatrix} \quad (2.3)$$

Ortorombik kafes yapıları ise simetri nedeniyle dokuz bağımsız elastik sabite sahiptir.

$$C_{ij} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ & & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ & & & C_{44} & 0 & 0 \\ & & & & C_{55} & 0 \\ & & & & & C_{66} \end{bmatrix} \quad (2.4)$$

Bu yapılarda bazı elastik katsayı elemanları sıfır olmakla birlikte, ana köşegen üzerindeki elemanların tümü sıfır değildir. Trigonal, hekzagonal ve kübik kafes yapıları sırasıyla altı, beş ve üç bağımsız elastik sabite sahiptir; bu durum sırasıyla Matris 2.5, 2.6 ve 2.7'de gösterilmektedir. Bu durum, trigonal ve hexagonal kafes yapılarında C_{66} , C_{11} ve C_{12} katsayılarının birer kombinasyonu olarak ortaya çıkmaktadır.

$$C_{ij} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & -C_{15} & 0 \\ & C_{11} & C_{13} & -C_{14} & C_{25} & 0 \\ & & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ & & & C_{44} & 0 & C_{25} \\ & & & & C_{44} & -C_{14} \\ & & & & & \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \end{bmatrix} \quad (2.5)$$

$$C_{ij} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ & & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ & & & C_{44} & 0 & 0 \\ & & & & C_{44} & 0 \\ & & & & & \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \end{bmatrix} \quad (2.6)$$

$$C_{ij} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ & & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ & & & C_{44} & 0 & 0 \\ & & & & C_{44} & 0 \\ & & & & & C_{44} \end{bmatrix} \quad (2.7)$$

Kübik sistemler söz konusu olduğunda boyuna elastik sabitlerin tümü birbirine eşittir ($C_{11}=C_{22}=C_{33}$). Bu durumda, üç kayma elastik sabitinin de eşitliği söylene bilir ($C_{44}=C_{55}=C_{66}$). Birçok moleküler kristalin üçgen (triclinic), monoklinik ve ortorombik gibi düşük simetriye sahip yapılarda kristalleştiği görülür. Matris 2.8'de monoklinik kafes yapısının Voigt gösteri ifade edilmiştir:

$$C_{ij} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & C_{15} & 0 \\ & C_{22} & C_{23} & 0 & C_{25} & 0 \\ & & C_{33} & 0 & C_{35} & 0 \\ & & & C_{44} & 0 & C_{46} \\ & & & & C_{55} & 0 \\ & & & & & C_{66} \end{bmatrix} \quad (2.8)$$

Özetle, triklinik (triclinic) yapılar en fazla sayıda bağımsız elastik sabite sahipken, kübik yapılar bu açıdan en az sayıda bağımsız sabite sahiptir. Uygulamada, kübik sistemlerin yüksek simetri özellikleri sayesinde elastik sabitlerinin hesaplanması diğer kristal sistemlere kıyasla daha kolaydır.

2.2 TEORİK ÇERÇEVE

2.2.1 Giriş

Yoğunlaştırılmış madde ve moleküllerin özellikleri, temel olarak elektronlar ve çekirdeklerin etkileşimleri tarafından belirlenir. Elektronların davranışlarının incelenmesi, bir maddenin elektronik, manyetik, optik ve makroskopik özellikleri hakkında önemli bilgiler sunar. Modern fizik, çok sayıda elektron ve çekirdekten oluşan etkileşimli sistemleri doğru ve etkili bir biçimde modelleyebilecek hesaplama yöntemleri geliştirme konusunda önemli bir zorlukla karşı karşıyadır.

Elektronik yapı hesaplamaları, genellikle temel hal (ground state) ve uyarılmış hal (excited state) özellikleri olmak üzere iki ana kategoriye ayrılır [29]. Temel hal hesaplamaları ile elastik özellikler, yük yoğunluğu dağılımı, denge hacimleri ve titreşim frekansları gibi çeşitli fiziksel özellikler elde edilebilir. Diğer yandan, elektronik uyarılmış durumlar ise optik özellikler gibi konularda değerli bilgiler sağlar.

Zaman içinde çeşitli elektronik yapı yöntemleri geliştirilmiştir. Katı hal sistemleri için en yaygın kullanılan yöntemler arasında Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (Density Functional Theory – DFT) ve Kuantum Monte Carlo (QMC) yöntemleri öne çıkmaktadır [30–32]. DFT, yeni malzemelerin öngörülmesi, deneysel bulguların doğrulanması ya da deneysel çalışmalarda gözlemlenen yeni fiziksel olayların açıklanması açısından son derece güvenilir ve güçlü bir kuramsal yaklaşımdır.

2.2.2 Çoklu cisim problemi

Atomların kuantum mekaniğine dayalı davranışlarının tam olarak tanımlanabilmesi, elektronlar ile çekirdekler arasındaki etkileşimlerin ayrıntılı biçimde ele alınmasını gerektirir. N_e elektron ve N_n çekirdekten oluşan bir sistem için, göreceli olmayan (non-relativistic) ve zaman bağımsız Schrödinger denklemi aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.9)$$

Bu bağlamda Ψ , sistemdeki çoklu parçacıkların dalga fonksiyonunu, E ise toplam enerjiyi temsil etmektedir. Çok parçacıklı dalga fonksiyonu simetrik ya da antisimetrik özellik gösterebilir. Simetrik bir durum, şu şekilde tanımlanır:

$$\Psi = \Psi(r_1, \dots, r_{N_e}) \quad (2.10)$$

Anti simetrik durum ise şöyle ifade edilir:

$$\Psi = \Psi(r_1, \dots, r_j r_i, \dots, r_{N_e}) = -\Psi(r_1, \dots, r_i r_j, \dots, r_{N_e}) \quad (2.11)$$

Yarım tam sayı spine sahip elektronlar gibi parçacıklar, anti-simetrik dalga fonksiyonları ile tanımlanır ve Pauli dışlama ilkesine tabiidir. Bu tür parçacıklar fermiyon olarak adlandırılır. Pauli dışlama ilkesi, aynı spine sahip iki elektronun aynı kuantum durumunu paylaşamayacağını ve aynı anda aynı kuantum sayılarına sahip olamayacağını ifade eder.

Öte yandan, dalga fonksiyonları parçacık değişimiyle simetrik kalan ve tam sayı ya da sıfır içsel spine sahip olan parçacıklar bozon olarak adlandırılır. Denklem 2.9'da yer alan Hamiltonyen operatörü H ise şu şekilde ifade edilebilir:

$$H = -\sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^{N_n} \frac{1}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_n} \frac{Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} \frac{1}{|r_i - r_j|} + \sum_{\alpha=1}^{N_n} \sum_{\beta>\alpha}^{N_n} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|} \quad (2.12)$$

M_α , Z_α ve R_α sırasıyla çekirdeklerin kütlelerini, çekirdek yükünü ve konumunu ifade eder. Elektronun konumu r_i ile gösterilir. Birinci terim elektronların, ikinci terim çekirdeklerin kinetik enerjisini temsil eder. Üçüncü terim, elektronlar ile çekirdekler arasındaki Coulomb çekim kuvvetini ifade ederken; dördüncü ve beşinci terimler sırasıyla elektron-elektron ve çekirdek-çekirdek arasındaki Coulomb itme etkileşimlerini tanımlar.

2.2.3 Hartree- Fock yaklaşımı [HF]

Hartree-Fock yöntemi, elektronlar arasındaki korelasyonları dikkate alan daha hassas yaklaşımlar için bir temel ya da başlangıç noktası olarak kabul edilir. [33]. Hartree-Fock yaklaşımı kapsamında, sistemin çok parçacıklı dalga fonksiyonu, bağımsız

elektronlardan oluşan ve antisimetri koşulunu karşılayan tek bir Slater determinatı şeklinde temsil edilebilir [34].

$$\phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(x_1, \sigma_1) & \phi_1(x_2, \sigma_2) & \dots & \phi_1(x_N, \sigma_N) \\ \phi_2(x_1, \sigma_1) & \phi_2(x_2, \sigma_2) & \dots & \phi_2(x_N, \sigma_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_N(x_1, \sigma_1) & \phi_N(x_2, \sigma_2) & \dots & \phi_N(x_N, \sigma_N) \end{vmatrix} \quad (2.13)$$

Bu denklemde $\phi_1(x_1, \sigma_1)$ tek parçacık spin orbitalidir.

Hartree-Fock teorisi, moleküller ve daha büyük N-cisim sistemlerinin hesaplamaları için faydalı olan değişim korelasyonunu kesin bir şekilde ele alır [29,34–36]. Hamiltonyenin beklenen değeri, dalga fonksiyonu ile şu şekilde tanımlanır:

$$\begin{aligned} \langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle &= \sum_{i,\sigma} \int dr \Psi_i^{\sigma*}(r) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext}(r) \right] \Psi_i^{\sigma}(r) + E_{11} \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i,j,\sigma_i,\sigma_j} \int dr dr' \Psi_i^{\sigma*}(r) \Psi_j^{\sigma*}(r') \frac{1}{|r-r'|} \Psi_i^{\sigma_i}(r) \Psi_j^{\sigma_j}(r') \\ &- \frac{1}{2} \sum_{i,j,\sigma} \int dr dr' \Psi_i^{\sigma*}(r) \Psi_j^{\sigma*}(r') \frac{1}{|r-r'|} \Psi_i^{\sigma}(r) \Psi_j^{\sigma}(r') \end{aligned} \quad (2.14)$$

Birinci terim, tekil beklenen değerlerin orbitaller üzerinde toplandığı bir grubu temsil eder. Üçüncü terim, elektronlar arasındaki doğrudan etkileşimleri tanımlarken, dördüncü terim değişim etkileşimini tanımlar. Bu terimlerde çift toplam olduğu gözden kaçırılmamalıdır. Spin fonksiyonlarının bir eksen boyunca kuantize edildiği bir durum düşünüldüğünde, her bir spin (σ) için $\Psi_i^{\sigma*}(r)$ 'nin varyasyonu şu şekilde ifade edilebilir:

$$\begin{aligned} &\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + \sum_{i,\sigma_j} \int dr' \Psi_i^{\sigma_j*}(r') \Psi_j^{\sigma_j*}(r') \frac{1}{|r-r'|} \right] \Psi_i^{\sigma}(r) - \\ &\sum_j \int dr' \Psi_i^{\sigma*}(r') \Psi_i^{\sigma}(r') \frac{1}{|r-r'|} \Psi_j^{\sigma}(r) = E_i^{\sigma} \Psi_i^{\sigma}(r) \end{aligned} \quad (2.15)$$

Bu, Hartree-Fock denkleminin tanım getirir. Denklem 2.15'in modifikasyonu, duruma bağlı bir etkili Hamiltonyen operatörü ile Schrödinger benzeri bir denklem oluşturur.

$$\hat{H}_{eff}^i \Psi_i^{\sigma}(r) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + \hat{V}_{eff}^{i,\sigma}(r) \right] \Psi_i^{\sigma}(r) = E_i^{\sigma} \Psi_i^{\sigma}(r) \quad (2.16)$$

Her bir spin σ 'ya sahip elektron üzerine, r noktasında etkiyen etkin potansiyel $\hat{V}_{eff}^{i,\sigma}(r)$ şu şekilde ifade edilir:

$$\hat{V}_{eff}^{i,\sigma}(r) = V_{ext}(r) + V_{Hartree}(r) + \hat{V}_x^{i,\sigma}(r) \quad (2.17)$$

Ve değişim terimi işleci $\hat{V}_x$ aynı spin σ 'ye sahip orbitallerin toplamı olarak verilir.

$$\hat{V}_x^{i,\sigma}(r) = - \sum_j \int dr' \Psi_j^{\sigma*}(r') \Psi_i^{\sigma}(r') \frac{1}{|r-r'|} \frac{\Psi_j^{\sigma}(r)}{\Psi_i^{\sigma}(r)} \quad (2.18)$$

Her bir i ve j durumu için, $\sum_j \Psi_j^{\sigma*}(r') \Psi_i^{\sigma}(r')$ ifadesinin değişim yük yoğunluğuna karşılık gelen Coulomb potansiyeli olduğunu unutulmamalıdır.

2.2.4 Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT)

Son birkaç on yıldır, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT), katı hal sistemlerinin elektronik yapı özelliklerini hesaplamada temel ve yaygın olarak tercih edilen bir yöntem haline gelmiştir.

DFT, Hohenberg, Kohn ve Sham tarafından geliştirilmiş bir yaklaşımdır [30,31] ve katıların ve moleküllerin temel durum özelliklerinin çok doğru bir şekilde tanımlanmasını sağlar. DFT, çok elektronlu dalga fonksiyonu (Ψ) yerine, elektronik yoğunluk dağılımı $n(r)$ 'ye dayanır [37].

DFT' de doğru bir temel durum, denge hacmi, yığın modülü, kafes sabitleri vb. gibi özelliklerin belirlenmesi için hayati öneme sahiptir. DFT basit elektronik özelliklerin simülasyonunu gerçekleştirmeyi sağlamakla kalmaz, aynı zamanda oldukça karmaşık malzeme karakteristiklerinin analizine de olanak tanır. Buna manyetik ve elektriksel duyarlılıkların, spin polarize temel durumların ve süperiletkenliğin belirlenmesi de dahildir [37].

DFT kullanılarak temel durum özelliklerinin belirlenmesinin yanı sıra, belirli bir dereceye kadar uyarılmış durum özellikleri de tanımlanabilir. Bu durum, bir elektronik sistemin temel hal yoğunluğunun yalnızca elektron sayısını değil, aynı zamanda belirli bir Hamiltonyen operatöre bağlı olan dış potansiyeli de belirlemesi gerçeğine dayanmaktadır. Bu belirli Hamiltonyen operatör hem temel durumu hem de uyarılmış durumları tamamen tanımlar [38].

2.2.5 Hohenberg-Kohn teoremi

Hohenberg-Kohn Teoremi [30], N etkileşen elektronun dışsal bir V_{ext} potansiyelinde hareket ettiği durumda, enerji fonksiyoneli minimize eden kendine özgü bir temel durum elektron yoğunluğu $n_0(r)$ olduğunu belirtir.

$$E[n] = F[n] + \int n(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.19)$$

Bu bağlamda F, n değişkeni için evrensel bir fonksiyoneldir. Fonksiyonelin E minimum değeri E_0 'dır ve bu, temel durum elektronik enerjisini ifade eder. Hohenberg-Kohn teoreminin özgün ve yalın bir kanıtı şöyle sunulabilir [39]: F, N-elektron fonksiyoneli olarak şu şekilde tanımlanır:

$$F[n(r)] = \min_{\Psi \rightarrow n(r)} \langle \Psi | \hat{F} | \Psi \rangle \quad (2.20)$$

Burada beklenen değer, yoğunluğu $n(r)$ 'ye indirgenen tüm N-elektron dalga fonksiyonları Ψ üzerinde arama yapılarak belirlenir. Daha sonra, F'nin beklenen değerini etkili bir şekilde minimize eden dalga fonksiyonu Ψ seçilir. Ardından F, şu şekilde tanımlanır:

$$\hat{F} = \sum_i -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \frac{1}{2}\sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.21)$$

Yoğunluk n_0 'ı veren bir N-elektron temel durum dalga fonksiyonu Ψ_0 'yı düşünelim. O zaman temel durum enerjisi şu şekilde ifade edilir:

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{F} + \hat{V}_{ext} | \Psi_0 \rangle \quad (2.22)$$

Tanım dikkate alınarak deklemin (2.20),

$$F[n_0] = \min_{\Psi \rightarrow n_0} \langle \Psi | \hat{F} | \Psi \rangle = \langle \Psi_{min}^0 | \hat{F} | \Psi_{min}^0 \rangle, \quad (2.23)$$

ve minimal prensipten,

$$F[n_0] + \int n_0(r)d^3r = \langle \Psi_{min}^0 | \hat{F} + \hat{V}_{ext} | \Psi_{min}^0 \rangle \geq E_0. \quad (2.24)$$

Bununla birlikte

$$F[n_0] = \langle \Psi_{min}^0 | \hat{F} | \Psi_{min}^0 \rangle \leq \langle \Psi_0 | \hat{F} | \Psi_0 \rangle \quad (2.25)$$

Aşağıdaki denklemden

$$F[n_0] + \int n_0(r) d^3r = \langle \Psi_{min}^0 | \hat{F} + \hat{V}_{ext} | \Psi_{min}^0 \rangle \leq E_0 \quad (2.26)$$

Ψ_{min}^0 ve Ψ_0 aynı n_0 yoğunluğu sonucunu verir. Deklem (2.24) ve (2.26)'den ispatı tamamlayan aşağıdaki denklem ortaya çıkar.

$$E[n_0] = F[n_0] + \int n_0(r) d^3r = E_0 \quad (2.27)$$

2.2.6 Kohn-Sham denklemleri

Katıların özelliklerinin ab initio hesaplamalardan açıklanması, bir parçacık denklemlerinin genel bir seti olan Kohn-Sham denklemlerinin çözülmesini içerir. Bu denklemleri doğru ve zaman açısından verimli bir şekilde çözme yöntemleri hâlâ büyük bir zorluktur. Şimdiye kadar bazı sadeleştirici yöntemler önerilmiş olsa da, her birinin kendine özgü kısıtları bulunmaktadır. Örneğin, muffin-tin yaklaşımı, potansiyelin kafes noktaları çevresinde atom benzeri bir yapıya sahip olduğu ve atomlar arası bölgelerde neredeyse sabit kaldığı varsayımına dayanır [40,41]. Bu yöntem, Korringa, Kohn ve Rostocker tarafından geliştirilen varyasyonel yaklaşımlarda en belirgin kullanım alanını bulmuştur [42–44]. Diğer bazı yaklaşımlar arasında, ataletsiz atom çekirdeklerini model bir potansiyelle temsil eden ve çeşitli pseudo-değerlik durumlarını bu model çekirdeklere ortogonal hale getiren pseudopotansiyel yöntemleri yer almaktadır [45,46].

Kohn ve Sham [31], etkileşmeyen bir referans sisteminin temel durum yoğunluğu $n_0(r)$ 'yi elde edebilmek için genel bir bağlı diferansiyel denklem sistemi türetmiştir. Bu doğrultuda, Kohn ve Sham, $F[n(r)]$ fonksiyoneli dört ayrı bileşene ayırarak, toplam enerji fonksiyoneli E 'yi şu forma dönüştürmüştür:

$$E[n(r)] = T_s[n(r)] + \frac{1}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{xc}[n(r)] + \int n(r) V_{ext}(r) dr, \quad (2.28)$$

Burada $T_s[n(r)]$, yoğunluğu $n(r)$ olan etkileşmeyen bir elektron gazının kinetik enerjisi olarak tanımlanır, yani:

$$T_s[n(r)] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \Psi_i^*(r) \nabla^2 \Psi_i(r) dr \quad (2.29)$$

Denklem (2.28) aynı zamanda değişim-korelasyon fonksiyoneli $E_{XC}[n]$ 'yi de tanımlar. Elektron yoğunluğuna $\int n(r) dr = N$ normalizasyon koşulu uygulandığında aşağıdaki varyasyon ilkesi elde edilir.

$$\frac{\delta}{\delta n(r)} [E[n(r)] - \mu \int n(r) dr] = 0 \Rightarrow \frac{\delta E[n(r)]}{\delta n(r)} = \mu \quad (2.30)$$

Denklem 2.30, artık bir etkili potansiyel $V_{eff}(r)$ cinsinden yeniden yazılabilir ve bu potansiyel şöyle ifade edilir

$$\frac{\delta T_s[n(r)]}{\delta n(r)} + V_{eff}(r) = \mu, \quad (2.31)$$

Burada,

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr' + V_{XC}(r) \quad (2.32)$$

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}[n(r)]}{\delta n(r)}, \quad (2.33)$$

olarak tanımlanır.

Önemli bir nokta, etkileşmeyen elektronların harici bir potansiyelde $V_{eff}(r)$ hareket ettiği ve bununla birlikte bir temel durum yoğunluğu ile tanımlandığıdır.

$$n_0(r) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(r)|^2, \quad (2.34)$$

Temel durum enerjisi E_0 'ı belirlemek için aşağıdaki aşağıdaki tek parçacıklı Schrödinger denkleminin çözülmesi gerekir:

$$\left(\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{eff}(r) - E_i \right) \Psi_i(r) = 0 \quad (2.35)$$

ve bu denklem seti, şu şekilde özkonsistens olarak çözülmelidir:

$$V_{eff}(r) = V_{eff}(n_0(r)). \quad (2.36)$$

Yukarıdaki (2.31) ve (2.32) numaralı denklemler ile etkileşmeyen bir referans sistemi varsayımı, E_{XC} 'nin biçimi bilindiği sürece, etkileşen bir sistemin temel durum enerjisini belirlemek için kuramsal olarak kesin bir yöntem sunar. Ancak, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi'nin (DFT) pratikte uygulanabilmesi için, E_{XC} fonksiyoneline

ilişkin yaklaşık ifadelerin kullanılması gerekir; bunlara yerel yoğunluk yaklaşımı [47] ve genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı [48] gibi yöntemler örnek verilebilir.

2.2.7 Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA)

Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) çerçevesinde [47,49,50], $E_{xc}[n(r)]$ değeri, yoğunluğu $n(r)$ olan homojen bir elektron gazındaki bir elektronun değişim-korelasyon enerjisi ile yaklaşık olarak ifade edilir, yani:

$$E_{xc}^{LDA}[n(r)] = \int E_{xc}(n(r))n(r)dr \quad (2.37)$$

LDA (Yerel Yoğunluk Yaklaşımı) fonksiyoneli, birçok sistemin temel durum özelliklerini oldukça doğru biçimde yeniden üretir. Örneğin, 4d ve 5d geçiş metallerinin yığın özellikleri LDA ile başarılı şekilde tanımlanabilmektedir. Ancak LDA'nın yetersiz kaldığı durumlar da mevcuttur. Örneğin, LDA demirin manyetik yapısını hatalı tahmin eder [51,52]. Ayrıca, yarı iletken malzemelerin bant aralıklarını doğru biçimde öngöremez [53–55].

2.2.8 Genelleştirilmiş eğim yaklaşımı (GGA)

Uzun yıllar boyunca, yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA), elektronik yapı hesaplamalarında en çok tercih edilen yöntem olarak benimsenmiştir. LDA'yı geliştirmek için bir strateji, değişim-korelasyon fonksiyoneliinde yük yoğunluğunun gradyanını dahil etmektir; bu, elektron gazının heterojenliğini göz önünde bulundurmalıdır. Bu yöntemde, değişim-korelasyon (XC) potansiyeli, belirli bir noktadaki yük yoğunluğu ile bu yoğunluğun birinci dereceden gradyanının bir fonksiyonu olarak tanımlanır. Ortaya çıkan bu yöntem, genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGA) olarak bilinir [48,56,57].

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int d^3r f(n, \nabla n) \quad (2.38)$$

Eşitlik (2.38)'de $E_{xc}^{GGA}[n]$, bir elektron gazının her bir parçacığı başına değişim-korelasyon enerjisidir. GGA yöntemi, özellikle küçük moleküller için daha iyi toplam enerjiler sağlar, ancak hesaplamalar açısından LDA'ya göre daha zaman alıcıdır [58]. Genel olarak, GGA'nın LDA'ya kıyasla aşağıdaki avantajları vardır [59,60]:

GGA, hafif atomlar, moleküller ve atom kümeleri gibi sistemlerin temel durum özelliklerinin daha doğru bir şekilde hesaplanmasını sağlar.

GGA, 3d geçiş metallerinin, örneğin vücut merkezli demirin, doğru manyetik özelliklerini tahmin eder.

GGA, LDA'ya kıyasla üstün gibi görünse de bazı dezavantajlara sahiptir. GGA yöntemleri, hidrojen bağlarını doğru bir şekilde işleyemez. Bu kusur, bağların genişlemesi ve dolayısıyla yumuşaması ile açıkça kendini gösterir [61].

2.2.9 Pseudopotentials

Önceki bölümlerde de belirtildiği üzere, özkonsistent Kohn-Sham denklemlerinin pratik çözümleri çeşitli yaklaşık yöntemlere dayanır. Hesaplama maliyetini (hızlı yakınsama) düşürmeden, hesaplamaların sonuçlarından ödün vermemek için yöntemler geliştirilmiştir. Birinci ilke pseudopotansiyel yöntemleri [62–64], yalnızca değerlik elektronlarını dikkate alır; derin iç çekirdek durumları ile bu durumları çekirdeğe bağlayan güçlü potansiyel dışlanır. Bu yaklaşım, tam potansiyel yöntemlere kıyasla hesaplama maliyetini önemli ölçüde azaltır. Genellikle çekirdek elektronlarının katıların fiziksel özellikleri üzerindeki etkisi ihmal edilebilir düzeydedir. Ancak, bu elektronların pseudopotansiyelle doğru şekilde yansıtılması, düzlemsel dalga tabanlı temel setlerin elektronik yapı hesaplamalarında etkin bir şekilde kullanılmasına olanak tanır [65,66]. Birkaç farklı pseudopotansiyel türü vardır: norm koruyan pseudopotansiyeller [67,68], ultra-yumuşak pseudopotansiyeller [69] ve proje artırılmış dalga (PAW) türü pseudopotansiyeller [70]. PAW yöntemi, malzemelerin elektronik yapısının belirlenmesinde benzersiz bir yöntemdir çünkü değerlik elektron dalga fonksiyonunun düğüm davranışını iyi bir şekilde tanımlar ve aynı zamanda üst çekirdek durumlarının özkonsistens iterasyon prosedürüne dahil edilmesine olanak tanır [71,72].

2.2.10 K-Noktaları

Monkhorst-Pack ızgarası, Brillouin bölgesini örneklemek için yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Bu yöntem, Brillouin bölgesinde özel noktalar ve bu noktaların entegrasyon ağırlıklarını üretir, bu da k-uzayında periyodik fonksiyonları entegre etmenin verimli bir yolunu sağlar [73]. Entegrasyonun doğruluğu tamamen

entegrasyon ızgarasının seçimine bağlıdır, bu nedenle Monkhorst-Pack tekniği yalnızca Brillouin bölgesinin belirli kısımlarının entegrasyonu için değil, aynı zamanda tüm Brillouin bölgesinin örneklenmesi için de olanak tanır. Ancak, hücrenin simetrisi, Brillouin bölgesindeki k-noktalarının sayısını önemli ölçüde azaltabilir.

2.3 QUANTUM ESPRESSO (QE) Koduna Giriş

QUANTUM ESPRESSO, "Quantum Open-Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation, and Optimization" ifadesinin kısaltmasıdır. İsminin de ima ettiği üzere, bu yazılım, yoğunluk fonksiyonel teorisine (DFT) dayalı olarak birinci ilke (first-principles) hesaplamaları gerçekleştiren, malzeme bilimi alanındaki sayısal hesaplamalar için geliştirilmiş bir hesaplama paketidir (kod) [74]. Düzlem dalga (plane-wave) taban fonksiyonları ve yalancı potansiyel (pseudopotential) yöntemini kullanmanın sağladığı avantajlar sayesinde, bu yazılım, bilim camiası tarafından moleküllerin ve kristal yapıların çeşitli fiziksel ve kimyasal özelliklerini yüksek doğrulukla öngörebilmesiyle tanınmaktadır.

Yazılım, en az 64-bit Intel işlemciye sahip sistemlerde hem Linux hem de Windows işletim sistemlerinde çalışabilmektedir. Eğer çalışılan sistem çok sayıda atom içeriyorsa, hesaplama maliyeti bir küme sunucusu (cluster server) üzerinden yönetilebilmekte ve elde edilen sonuçların doğruluğu, yerel sistemle karşılaştırılabilir düzeyde olmaktadır.

Çalışılan malzeme iki boyutlu (2D) yapıya sahip olduğundan, üç boyutlu (3D) simülasyon hücresinde üçüncü boyutta yeterli büyüklükte bir vakum boşluğu bırakılarak tabakaların periyodik görüntülerinin etkileşime girmesi önlenmiştir. Ancak, doğal olarak periyodik sınır koşulları (periodic boundary conditions) vakum alanında da geçerli olacağından, düzlem dalgaların boşluk bölgelerinde de harcanmasına sebep olarak Fourier dönüşümünün hesaplama maliyetini artırmaktadır. Mevcut hesaplama kaynaklarıyla bu hesaplamalar oldukça yüksek işlem gücü gerektirmiş ve tamamlanmaları birkaç ay sürmüştür.

QUANTUM ESPRESSO yazılımıyla elde edilen kararlı atomik geometrilerin ve yük yoğunluklarının görselleştirilmesi, XCRYSDEN adlı bir yazılım paketi aracılığıyla gerçekleştirilmiştir [75].

2.3.1 QUANTUM ESPRESSO yazılımındaki hesaplama tipleri

QUANTUM ESPRESSO paketinin gerçekleştirebildiği temel hesaplama türlerinden bazıları şunlardır:

- Yapısal modelleme (kristal yüzeyi ve moleküllerin denge yapıları dahil),
- Dinamik modelleme (ab initio moleküler dinamik simülasyonları), ya elektronik temel durumda (Born-Oppenheimer yaklaşımı) ya da kurgusal elektron kinetik enerjisiyle (Car-Parrinello yöntemi),
- Kimyasal tepkisellik ve geçiş yolu örneklemesi için Nudged Elastic Band (NEB) yöntemi kullanımı,
- Doğrusal tepkime fonksiyonları (titreşimsel ve dielektrik özellikler) ve bazı doğrusal olmayanlar (üçüncü mertebe kuvvet sabitleri ile İnfrared ve Raman (rezonanssız) kesitleri),
- Hesaplamalı mikroskopi uygulamaları, örneğin Taramalı Tünelleme Mikroskobu (STM) görüntüleri.

QUANTUM ESPRESSO'da düzlem dalga yalancı potansiyel yönteminin uygulanması, periyodik sistemleri içeren hesaplamalar için oldukça başarılı olmuştur. Bu yaklaşımla, her bir ters uzay noktası (k-noktası) için Kohn-Sham (KS) dalga fonksiyonları ve bunların çözümleri, "modified broyden method" [76] olarak adlandırılan bir algoritma ile elde edilebilir. KS dalga fonksiyonları oluşturulduktan sonra, yük yoğunluğu kolaylıkla belirlenebilir.

Ancak, yüksek doğrulukta sonuçları daha düşük hesaplama maliyetiyle elde edebilmek için, özel k-noktalarının kullanıldığı Monkhorst-Pack şeması yöntemine entegre edilmiştir. Bu şema, Brillouin bölgesini örneklemek için gereken en az sayıda k-noktasını kullanarak etkili bir örnekleme sağlar.

Bu tezde kullanılan yalancı potansiyel türü ultrasoft (aşırı yumuşak) olarak adlandırılmaktadır ve değiş-tokuş-korelasyon (exchange-correlation) etkilerinin

hesaplanması Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı (GGA) çerçevesinde gerçekleştirilmiştir [77].

Brillouin bölgesi yakınında yapılan örneklemelerde kullanılan bazı entegrasyon (integrasyon) şemaları ise şunlardır: Fermi, Methfessel-Paxton, Marzari, Gaussian ve Tetrahedron şemaları. Hangi entegrasyon yönteminin kullanılacağı, malzemenin grubuna bağlıdır. İzolatörler ve yarıiletkenler için genellikle Gaussian veya Tetrahedron şemaları tercih edilirken, metallerin hesaplamalarında Marzari ya da Methfessel-Paxton yöntemleri kullanılmaktadır.

2.3.2 Geometri Optimizasyonu

Geometri gevşetme (geometry relaxation) işleminin amacı, moleküllerde veya kristallerde atomların başlangıçta rastgele verilen geometrik konumlarından, denge konumlarına (eşitlik durumuna) ulaşmaktır. Bu işlem, hücre kısıtlamalarıyla birlikte veya bu kısıtlamalar olmaksızın, sıfır Kelvin sıcaklıkta enerji ve kuvvet minimizasyon teknikleri kullanılarak gerçekleştirilir.

Hücre kısıtlamalı durumlarda, atomik gevşeme (relaksasyon) işlemi sırasında birim hücre parametreleri sabit tutulur ve sadece atomların konumları, periyodikliği koruyacak şekilde değişebilir. Bu süreç boyunca enerji minimizasyonu, kendiliğinden tutarlı alan (self-consistent field, SCF) yöntemiyle izlenir. Çekirdekler (nucleus) üzerindeki kuvvetler, dalga fonksiyonu üzerinden Hellmann-Feynman teoremi kullanılarak hesaplanır. Konumu R_1 olan 1 numaralı çekirdek üzerindeki kuvvet şu şekilde ifade edilir:

$$F_1 = -\left\langle \frac{\partial E}{\partial R_1} \right\rangle \quad (2.39)$$

Burada E , toplam enerjidir. Bu kuvvet minimizasyon işlemi, atomun nihai temel hal denge konumunu belirler.

Çoğu hesaplamalı yöntemde olduğu gibi, QUANTUM ESPRESSO (QE) kodu da enerji ve kuvvet minimizasyonu için birinci ve ikinci mertebeden türevler içeren Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) algoritmasını ve diğer yöntemleri kullanır. Bu birinci ve ikinci mertebeden yöntemlerin her ikisi de sistemin en düşük toplam enerjisine ve denge kafes parametrelerine ulaşmak için kullanılabilir.

2.3.3 Mekanik özellikler

Elastik olarak izotropik malzemeler için, mekanik özellikler (Young modülü, Poisson oranı ve Hacimsel modül) iki farklı yöntemle hesaplanabilir:

(i) Gerilme-gerinim (stress-strain) yöntemi ve

(ii) Enerji-gerinim (energy-strain) yöntemi [78–80].

Birinci yöntemde (i), elastik sabitler, optimize edilmiş hücreye uygulanan altı sonlu bozulmadan (finite distortion) elde edilen elastik tensörle tanımlanan gerilme-gerinim ilişkisine dayanarak türetilir.

İkinci yöntemde (ii) ise, elastik sabitler toplam gerinim enerjisinin minimizasyonuna ilişkin analitik bir uygulama (fit) ile belirlenir.

Bu tezde, enerji-gerinim yöntemi kullanılmıştır [78]. Buna göre, uygulanan gerinim sonucu oluşan gerinim enerjisi $\Delta U(s)$ aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$\Delta(s) = U(s) - U(0) \quad (2.40)$$

Burada $U(s)$ gerinimli sistemin enerjisini, $U(0)$ ise gerinimsiz (başlangıç) sistemin enerjisini temsil eder.

Enerjinin birinci türevi kullanılarak kuvvet (force) aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$F = -\frac{\partial U(s)}{\partial l} = -\frac{\partial U(s)}{\partial l} \frac{\partial l}{\partial s l_0} = -\frac{\partial U(s)}{\partial s l_0} \quad (2.41)$$

Burada l , l_0 , sırasıyla gerinimli ve gerinimsiz uzunlukları belirtmektedir.

$U(s)$, n . dereceden bir polinom olarak şu şekilde açılabilir:

$$U(s) = as + bs^2 + cs^3 + \dots + C \quad (2.42)$$

Gerinimin doğrusal (lineer) bölgede uygulandığı durumda, Denklem (2.40) şu şekilde yaklaşık olarak ifade edilebilir:

$$\Delta U(s) = as + bs^2 + cs^3 + \dots \approx bs^2 \quad (2.43)$$

Gerilme ($\sigma=F/A$) ile gerinim ($s=\Delta l/l_0$) arasındaki ilişkiyi tanımlayan Young modülü (Y) şu şekilde verilir:

$$Y = \sigma/s \quad (2.44)$$

Üstteki ifadeler kullanılarak Young modülü şu biçimde yeniden yazılabilir:

$$Y = \frac{F}{A_0 s} = \frac{\partial U(s)}{\partial s} \frac{1}{l_0 A_0 s} = \frac{2bs}{l_0 A_0 s} = \frac{2b}{V_0} \quad (2.45)$$

Burada V_0 , gerinimsiz sistemin hacmini temsil eder. Eğer $U(s)$ fonksiyonu bir Taylor serisi olarak ifade edilirse:

$$U(s) = \frac{\partial U}{\partial s} \Big|_{s=0} s + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 U}{\partial s^2} \Big|_{s=0} s^2 + \frac{1}{6} \frac{\partial^3 U}{\partial s^3} \Big|_{s=0} s^3 + \dots \quad (2.46)$$

Bu durumda, Young modülü şu şekilde ifade edilebilir:

$$Y = \frac{1}{V_0} \frac{\partial^2 U}{\partial s^2} \Big|_{s=0} = \frac{2b}{V_0} \quad (2.47)$$

Bu tezde, Young modülü yerine, tabaka kalınlığının kesin olarak belirlenememesi nedeniyle, grafitik karbon nitrür ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) tabakası için yüzey içi (in-plane) rijitlik kullanılmıştır. Bu durumda, in-plane rijitlik şu şekilde tanımlanır:

$$Y = \frac{1}{A_0} \frac{\partial^2 U}{\partial s^2} \Big|_{s=0} \quad (2.48)$$

Tüm elastik sabitler, uygun bir homojen deformasyon (tek eksenli ve çift eksenli çekme gerinimi) uygulanarak elde edilen enerji-gerinim eğrilerine bu ifadeler uygulanarak da çıkarılabilir.

2.3.4 Elektronik durum yoğunluğu (Electronic density of state - DOS)

Elektronik bant yapısı, bir malzemedeki elektronların dış alanlara verdiği tepkileri ve buna bağlı elektronik özellikleri açıklamada temel bir araçtır. Bant yapısı analizi genellikle durum yoğunluğu (DOS) yöntemiyle gerçekleştirilir [81]. Enerji aralığında $g(E)$, birim hacimde Ω , $[E, E + dE]$ aralığındaki elektronik durumların sayısını ifade eder [95]. Normalize edilmiş ve spin-çözünürlü sistemler için, k -uzayında ortalama alınan DOS şu şekilde yazılır:

$$g(E)dE = \frac{1}{\Omega} \sum_k E_k \epsilon(E, E + dE) = \frac{2}{(2\pi)^3} \int E_k \epsilon(E, E + dE) dk = \frac{1}{\pi^2} k^2 dk \quad (2.49)$$

Bu ifade, ters uzayda küresel koordinatlar kullanılarak elde edilmiştir. İlgili serbest elektron modeli ise şu şekildedir:

$$E_k = \frac{\hbar^2 |k|^2}{2m} \Rightarrow k dk = \frac{m}{\hbar^2} dE, \left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)^{1/2} \quad (2.50)$$

Denklem (2.49) ve (2.50) kullanılarak, 3-boyutlu küresel simetri için DOS ifadesi elde edilir:

$$g(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)^{3/2} \sqrt{E} \quad (2.51)$$

k-uzayında enerji aralığında bant yapısı hesabı kavramı kullanılarak DOS şu şekilde sadeleştirilebilir:

$$g(E) = \frac{1}{\Omega} \sum_{n,k} 2\delta(E - E_k^{(n)}) = \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_n \int \delta(E - E_k^{(n)}) dk = \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_n \int_{E_k^{(n)}=E} \frac{1}{|\nabla_k E_k^{(n)}|} dS_k \quad (2.52)$$

Eğer $E_k^{(n)}$ sabit kabul edilirse ve k-uzayında iki boyutlu bir yüzey S_k üzerinde integral alınırsa, bu ifade durum yoğunluğuna ulaşmak için kullanılabilir. Serbest elektron modeli için enerjiye karşılık gelen küresel yüzeyde:

$$|\nabla_k E = \frac{\hbar^2 k}{m} = \hbar \left(\frac{2E}{m}\right)^{1/2}| \quad (2.53)$$

Burada n alt indisleri bant indeksini göstermektedir. Denklem (2.53), bireysel atomlar için projelenmiş durum yoğunluğu (projected density of states - PDOS) hesaplamalarında da kullanılabilir.

2.3.5 Hesaplama prosedürü

QUANTUM ESPRESSO yazılım paketi kullanılarak gerçekleştirilen DFT hesaplama prosedürü Şekil 2.1’de şematik olarak gösterilmiştir. Prosedürün uygulama aşamaları şunlardır:

A. Hesaplamaların ab initio karakter taşıması için, kararlı heptazin ve s-triazin yapılarına ait temel hal hacimsel birim hücre parametreleri öncelikle yeniden üretildi ve bu sonuçlar önceki literatürle karşılaştırıldı. Bu işlemde, yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) hesaplamaları kullanıldı. Buradaki yalancı potansiyel (pseudopotential)

tanımları, değiş-tokuş-korelasyon katkıları gibi parametrelerin aynısı daha sonra tek katmanlı (monolayer) yapıklara ilişkin hesaplamalarda da kullanıldı. Belirlenen temel hal özellikleri arasında kafes sabiti d_{gd} , kararlı bağ uzunlukları ve bağ açıları yer aldı.

B. Yapısal optimizasyon sürecinde meta-kararlı (metastable) yapılarda takılı kalmamak için, minimum kesme enerji değerlerinin (cut-off) belirlenmesine yönelik bir dizi yakınsama (convergence) hesabı gerçekleştirildi. Bu hesaplamalar hem saf (pristine) hem de geçiş metali (TM) ile katkılanmış heptazin ve s-triazin tabakaları için yapıldı. Uygun kesme enerjisi değeri, ardışık iki iteratif adımda enerji farkı 1 meV'den küçük olduğunda seçildi.

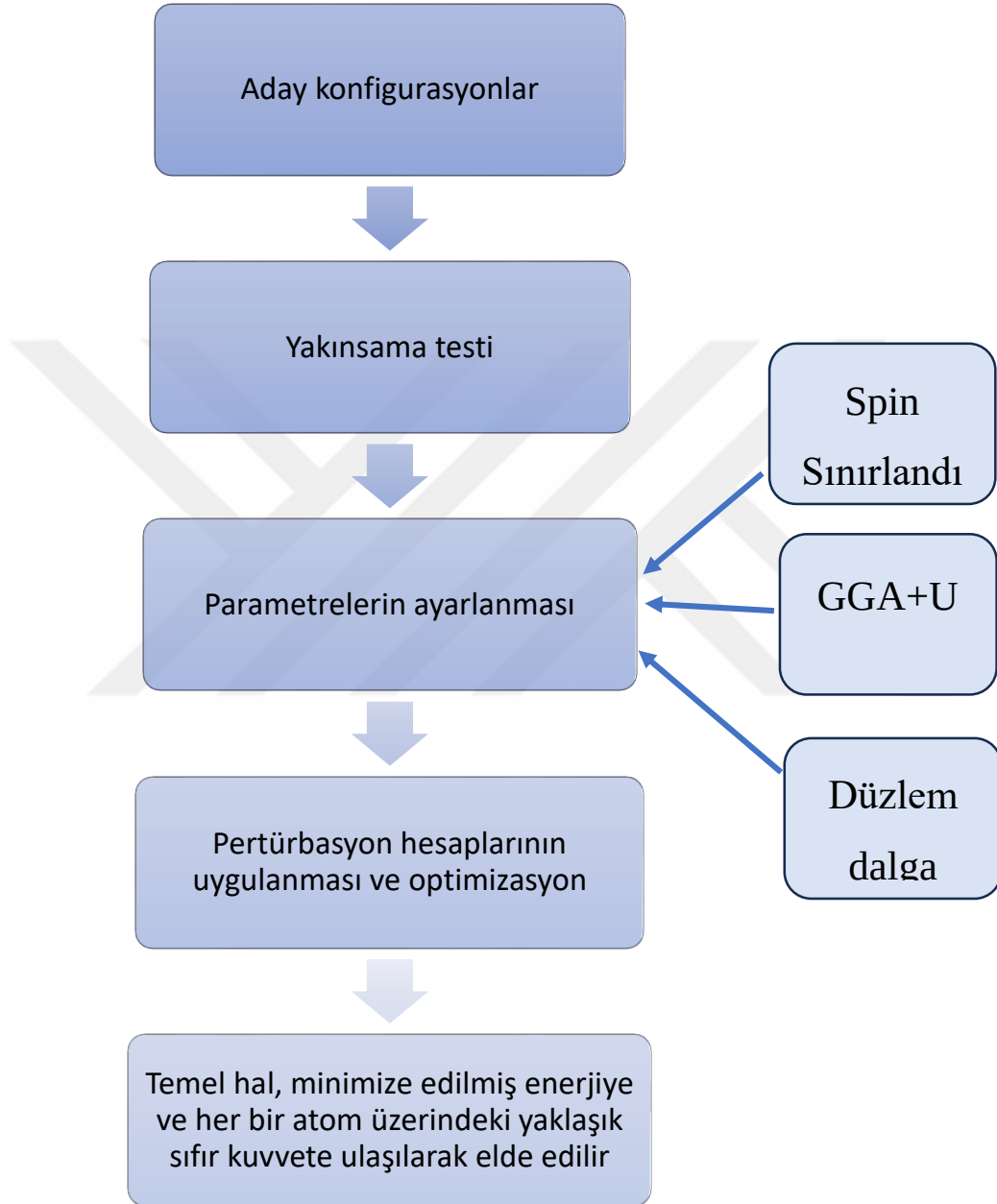
C. Hesaplanan kafes sabiti kullanılarak istenen boyutta süperhücre oluşturuldu ve bu yapı QUANTUM ESPRESSO yazılım paketinde Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) algoritması kullanılarak yeniden gevşetildi (relaksasyon uygulandı). İncelenen saf 2B gözenekli tabakanın optimize edilmiş bağ uzunlukları, toplam enerji ve bağ açıları gibi yapısal özellikleri belirlendi ve literatür verileriyle karşılaştırıldı.

D. Kararlı saf karbon nitrür (CN) fazlarının yüzey temel hal özellikleri başarıyla üretildikten ve literatürle uyumlu olduğu doğrulandıktan sonra, TM atomunun, heptazin ve s-triazin tabakalarının gözenekli bölgelerine gömülü olduğu farklı konfigürasyonlar ele alındı. Bu amaçla, hesaplanan aynı kafes sabiti kullanılarak daha büyük süperhücreler oluşturuldu. Bu konfigürasyonlar, spin-polarize edilmiş genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGA) kullanılarak, Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) parametrelemesi ve skaler-relativistik (SR) etkiler dikkate alınarak optimize edildi. Tüm yapısal özellikler —bağlanma enerjisi, bağ açısı, bağ uzunlukları, yapısal bozulmalar, yük aktarımı/yük yoğunluğu ve yük yoğunluğu farkı— hesaplandı.

E. Elektronik ve manyetik özellikler (uygun olduğu yerlerde spin-polarize veya spin-kısıtlı olarak), örneğin manyetik moment, durum yoğunluğu (DOS), projeksiyonlu durum yoğunluğu (PDOS) ve bant yapısı, yukarıda belirtilen yalancı potansiyeller kullanılarak farklı konfigürasyonlar için hesaplandı ve analiz edildi.

F. Bu çalışmanın yenilikçi yönlerinden biri, dış pertürbasyonların (mekanik gerinim, elektrik alan ve atom/molekül adsorpsiyonu) geçiş metali katkı CN fazları (heptazin

ve s-triazin tabakaları) üzerindeki etkilerinin incelenmesidir. Bu nedenle, bu dış etkilerin temel hal fiziksel özellikleri üzerindeki tepkilerini anlamaya yönelik derinlemesine hesaplamalar yapıldı. Bu hesaplamalar arasında mekanik özellikler, bağlanma enerjileri, manyetik moment ve elektronik özellikler yer almaktadır.



Şekil 2.1. QUANTUM ESPRESSO yazılımı ile DFT hesaplama aşamaları

Dış pertürbasyonların temel hal fiziksel özellikleri üzerindeki etkileri ilk olarak grafitik CN'nin kararlı saf fazları (heptazin ve s-triazin) üzerinde araştırıldı. İkinci aşamada ise aynı dış etkiler, geçiş metali katkılı heptazin ve s-triazin sistemlerine uygulanarak incelendi.

Son olarak, geçiş metali katkılı heptazin ve s-triazin sistemlerinin kararlı fazları, atom ve molekül adsorpsiyon hesaplamalarında kullanıldı.



3. MALZEME ve YÖNTEM

Hesaplamalar, QUANTUM ESPRESSO simülasyon paketi kullanılarak uygulanan yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) çerçevesinde gerçekleştirilmiştir [82,83]. Değişim-korelasyon fonksiyonu olarak, Perdew, Burke ve Ernzerhof (PBE) tarafından parametrelendirilen genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGA) kullanılmıştır [48]. Düzlem dalga tabanlı hesaplamalarda, maksimum düzlem dalga kesme enerjisi 60 Ry, elektronik yük yoğunluğu için temel kesme enerjisi ise 600 Ry olarak belirlenmiştir. Hassas sonuçlar elde edebilmek için beta karışımı 0.7 olan yakınsama eşiği 10^{-9} Ry olarak seçilmiştir. Kohn-Sham denklemlerinin öz-uyumlu çözümleri, Brillouin bölgesi içinde özel k-noktalar kümesi kullanılarak her atom başına 1 mRy enerji yakınsaması sağlamıştır [84]. Brillouin bölgesi entegrasyonları, $10 \times 10 \times 10$ k-noktaları kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Kohn-Sham denklemlerinin özkonsistent çözümlerinin ardından, kafes dinamik özellikleri, özkonsistent yoğunluk fonksiyonel pertürbasyon teorisi (DFPT) çerçevesinde hesaplanmıştır [82,83]. Dinamik matrisler, rastgele dalga vektörlerinde $4 \times 4 \times 4$ q-noktası ağı üzerinde hesaplanmış ve bu ağda ters Fourier dönüşümü uygulanarak kesin fonon dağılımları ve titreşimsel durum yoğunluğu hesaplanmıştır. Termodinamik özellikler ayrıca Gibbs2 kodu ile yarı-harmonik yaklaşımla sabit hacimde hesaplanmıştır. Elastik ve termodinamik özellikler, thermo-pw kodunda uygulanan enerji-gerilme yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. Tek kristal elastik modüller (C_{ij}) kullanılarak poli-kristalin elastik modüller, yani hacim (B), kayma (G), Young modülü (E), Poisson oranı (σ) ve anizotropi faktörü (A) aşağıdaki gibi türetilmiştir:

$$B = \frac{B_V + B_R}{2} \quad (3.1)$$

$$G = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (3.2)$$

E, σ ve A aşağıdaki şekilde elde edilir;

$$E = \frac{9BG}{3B+G} \quad (3.3)$$

$$\sigma = \frac{3B-2G}{2(3B+G)} \tag{3.4}$$

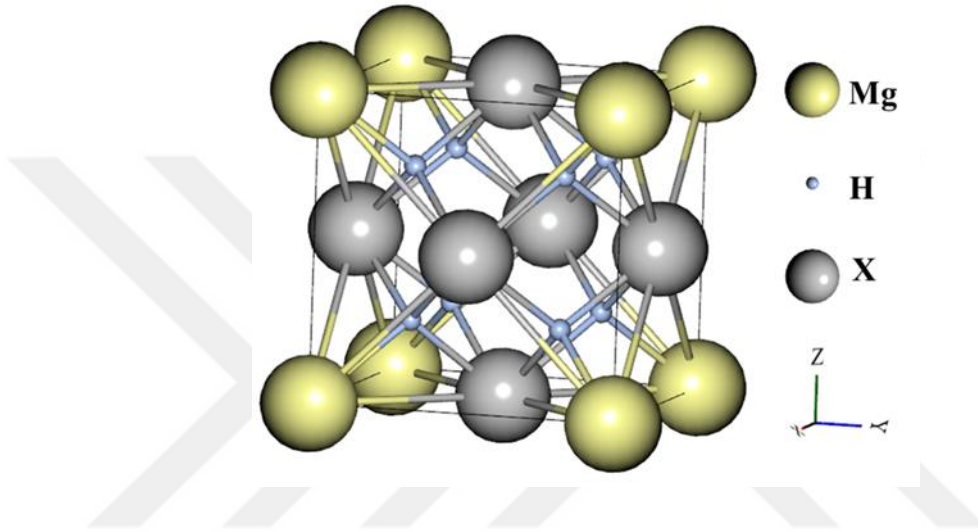
$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11}-C_{12}} \tag{3.5}$$



4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1 Yapısal ve Elastik Özellikler

MgX₃H₈ (X=Sc, Ti, Zr) bileşiklerinin kristal yapı temsilleri Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Bu malzemeler, kübik formda ****Pm $\bar{3}$ m**** uzay grubunda (#221) yer almaktadır. Malzemelere ait optimize edilmiş kafes sabitleri Çizelge 4.1'de sunulmuştur. Elde edilen sonuçlar, literatürdeki mevcut verilerle uyumludur.



Şekil 4.1. MgX₃H₈ (X=Sc, Ti, Zr) bileşiklerinin kristal yapı temsilleri.

MgX₃H₈ (X=Sc, Ti, Zr) bileşiklerinin sentezlenebilirliğini ve termodinamik kararlılığını doğrulamak için oluşum entalpisi şu şekilde hesaplanmıştır [85]:

$$\Delta E_f = E_{T(MgX_3H_8)} - (E_{Mg} + 3E_X + 4E_{H_2}) \quad (4.1)$$

Bu denklemde, $E_{T(MgX_3H_8)}$, MgX_3H_8 (X = Sc, Ti, Zr) bileşiklerinin toplam enerjisini ve E_{Mg} , E_X , E_{H_2} ise Mg, X atomları ve H₂ moleküllerinin temel durum toplam enerjisini temsil etmektedir. Çizelge 4.1'de verilen hesaplanan oluşum entalpileri sonuçları, negatif oluşum entalpileri ile malzemelerin sentezlenebilir ve termodinamik olarak kararlı olduğuna işaret etmektedir [86]. Dolayısıyla, bu malzemelerin deneysel olarak sentezlenebileceği söylenebilir.

Bir malzemenin mekanik özelliklerinin incelenmesi, malzemenin basınç altında nasıl davrandığını ve pratik uygulamalarda nasıl kullanılabileceğini tahmin etmeye olanak tanır. Örneğin, mekanik stabilite, süneklik, kırılmalık, bağlanma özellikleri, kırılma, sertlik, tokluk, elastik anizotropi gibi özellikler, malzemenin çeşitli uygulamalarda nasıl ele alınacağı hakkında bilgi sağlayabilir. MgX_3H_8 ($X=Sc, Ti, Zr$) için hesaplanan üç bağımsız elastik sabit Çizelge 4.1'de verilmiştir. Bu elastik sabitler kullanılarak malzemeler için hesaplanan poli-kristalin elastik modüller Çizelge 4.2 ve Çizelge 4.3'te sunulmuştur;

$$(C_{11} - C_{12}) > 0, C_{11} > 0, C_{44} > 0, (C_{11} + 2C_{12}) > 0 \quad (4.2)$$

Denklem 1 aynı zamanda aşağıdaki şekilde yazılabilir;

$$C_{12} > B > C_{11} \quad (4.3)$$

MgX_3H_8 ($X=Sc, Ti, Zr$) bileşiklerinin mekanik stabilitesi, Born stabilite kriterlerine göre tanımlanmıştır [87,88]:

Çizelge 4.1'de verilen denklemlerden anlaşıldığı üzere, MgX_3H_8 ($X=Sc, Ti, Zr$) için verilen koşullar sağlanmakta ve bu da bu malzemelerin mekanik olarak kararlı olduğunu göstermektedir. Hacim modülü (B) malzemenin hacim değişimine karşı direncini ifade eder ve bu değer ayrıca malzemenin işlenebilirlik, elastikiyet, sıkıştırılabilirlik ve süneklik gibi özelliklerini türetmek için kullanılır [89]. Malzemeler karşılaştırıldığında, hacim değişim direnci $MgTi_3H_8 > MgZr_3H_8 > MgSc_3H_8$ olarak sıralanmıştır.

C_{11} , malzemenin ana kristalografik doğrultular boyunca tek yönlü sıkışma ile gösterdiği direnci gösterir [90,91]. Malzemelerin C_{11} değerleri C_{44} ile karşılaştırıldığında, C_{11} değerinin tüm malzemelerde C_{44} değerinden çok daha büyük olduğu görülmektedir. Bu, malzemelerin saf kayma deformasyonuna göre tek yönlü sıkışmaya karşı daha büyük bir direnç göstereceğini önermektedir.

Çizelge 4.1. MgX_3H_8 (X=Sc, Ti, Zr) bileşiklerinin hesaplanan kafes sabitleri (a, Å), oluşum entalpisi (ΔH_f , eV/atom), hacim modülü (B, GPa) ve elastik sabitler (C_{11} , C_{12} , C_{44} , GPa).

Malzemeler	Referanslar	A_0	ΔH_f	B	C_{11}	C_{12}	C_{44}
$MgSc_3H_8$	Bu çalışma	4,757	-0,324	85,288	147,767	54,048	52,642
	[30]	-	-0,257				
$MgTi_3H_8$	Bu çalışma	4,491	-0,327	106,743	183,564	68,332	61,031
	[30]	4,460	-0,503				
	[31]	4,431	-0,416				
$MgZr_3H_8$	Bu çalışma	4,772	-0,411	100,830	165,909	68,291	63,603
	[31]	-	-0,465				

Pettifor'a göre [92], Cauchy basıncı ($C_p = C_{12} - C_{44}$) malzemenin bağlanma özellikleri ve kırılma davranışı hakkında bilgi verebilir. Negatif Cauchy basıncı durumunda, malzeme açılmal veya kovalent bağlanma ile yönlü bağlanma özellikleri ve kırılmal bir doğa gösterme eğilimindedir. Daha pozitif Cauchy basıncı durumunda, malzeme metalik ve sünek özellikler gösterme eğilimindedir. MgX_3H_8 (X=Sc, Ti, Zr) için C_p değerleri incelendiğinde, bu malzemelerin metalik ve sünek olduğu, ancak $MgSc_3H_8$ için C_p değerinin sıfıra çok yakın olduğu, bu nedenle kesin sınıflandırma için B/G oranı ile ek bir analize ihtiyaç duyulduğu söylenebilir.

Ek analiz, B/G oranı ve Poisson oranı ile Pugh kriterlerine göre yapılabilir [93,94]. Pugh kriterlerine göre, süneklik ve kırılmalık sınırı B/G oranı ile 1.75 olarak belirlenmiştir. Bu değerin altı kırılmalığı, üstü ise sünekliği gösterir. Çizelge 4.2'de gösterildiği gibi, $MgSc_3H_8$ için B/G oranı 1.697 olup, bu değerin altında olduğu için $MgSc_3H_8$ 'in kırılmal bir malzeme olduğu anlaşılmaktadır. Buna karşılık, $MgTi_3H_8$ ve $MgZr_3H_8$ sünek malzemelerdir.

Çizelge 4.2. MgX_3H_8 ($X=Sc, Ti, Zr$) bileşiklerinin hesaplanan B/G oranları, kayma modülü (G , GPa), Young modülü (E , GPa), Cauchy basınçları (Cp) ve Poisson oranları (σ).

Malzemeler	Referanslar	B/G	G	E	$Cp(C_{12}-C_{44})$	σ
$MgSc_3H_8$	Bu çalışma	1.697	50.247	125.998	1.406	0.25
$MgTi_3H_8$	Bu çalışma	1.789	59.641	150.832	150.892	0.26
$MgZr_3H_8$	Bu Çalışma	1.762	57.206	144.323	4.688	0.26

Kayma modülü (G), bir malzemenin kayma gerilmesine karşı gösterdiği direnci ifade eder ve aynı zamanda rijitlik modülü olarak tanımlanır [1]. $MgTi_3H_8$, 59.641 GPa ile en yüksek kayma modülü değerine sahiptir, bu da $MgTi_3H_8$ 'in diğer malzemelere göre en sert malzeme olduğunu göstermektedir. Malzemelerin sertliği, Young modülü (E) aracılığıyla tahmin edilebilir. Young modülünün büyüklüğü arttıkça, malzemenin sertliği de artar. Çizelge 4.2'ye göre, malzemelerin sertlik sıralaması $MgTi_3H_8 > MgZr_3H_8 > MgSc_3H_8$ şeklindedir.

Elastik anizotropi, elastik sabitlerle ilgili başka bir fiziksel özelliktir. Bu özellik, malzemenin mikroskobik davranışını ve mekanik dayanıklılığını değerlendirmede önemli bir parametredir. Anizotropi faktörü (A) denklem 3.5 kullanılarak hesaplanmış ve Çizelge 4.3'te sunulmuştur. İzotropik malzemeler için anizotropi faktörü 1'dir, 1'den sapma gösterdiğinde malzemenin anizotropik olduğu anlaşılır [95]. Hesaplanan A faktörleri 1'den sapma göstermekte, bu nedenle $MgSc_3H_8$, $MgTi_3H_8$ ve $MgZr_3H_8$ malzemeleri belli bir dereceye kadar anizotropik özellikler sergilemektedir. Anizotropinin görselleştirilmesi, Şekil 4.2'de verilen ELATE programı kullanılarak elde edilen doğrusal sıkıştırılabilirlik, Poisson oranı, kayma modülü ve Young modülünün 3D izohips grafiklerinin yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Dairesel şekil izotropiyi gösterirken, dairesel şekilden sapma anizotropiyi işaret eder. Malzemelerin doğrusal sıkıştırılabilirliği, tüm malzemeler için tüm yönlerde izotropiktir. Malzemelerin kayma modülü ve Poisson oranı, dairesel şekilden sapmalar göstererek

anizotropik davranışı işaret etmektedir. Sapma derecesi, anizotropinin derecesini gösterir. Malzemelerin Young modülü neredeyse izotropik bir yapıya sahiptir.

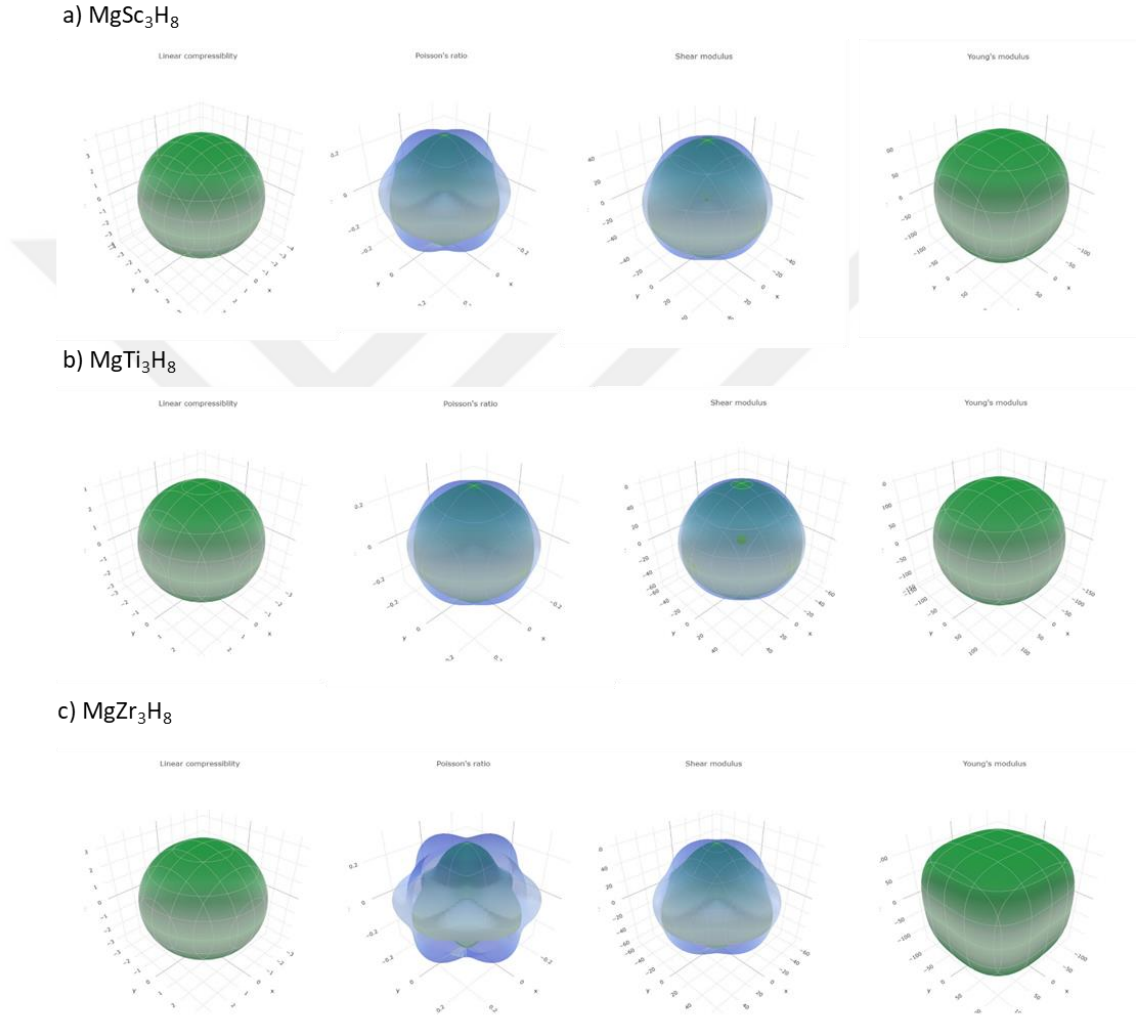
Çizelge 4.3. MgX_3H_8 ($X=Sc, Ti, Zr$) bileşiklerinin hesaplanan Anizotropi katsayısı (A), Vickers sertliği (H_v , GPa), İşlenebilirlik indeksi (B/C_{44}), Erime Sıcaklığı (T_m , K) ve Debye Sıcaklıkları (θ , K)

Malzemeler	Referanslar	A	H_v^G	H_v^E	B/C_{44}	T_m	θ
$MgSc_3H_8$	Bu çalışma	1.153	5.989	7.660	1.620	1426.6	702.166
$MgTi_3H_8$	Bu çalışma	1.059	7.651	9.170	1.748	1637.8	725.714
$MgZr_3H_8$	Bu Çalışma	1.303	7.220	8.744	1.585	1533.5	554.641

İşlenebilirlik indeksi (B/C_{44} oranı), uygulamalar için faydalı bir parametredir [96]. Eğer C_{44} düşükse, işlenebilirlik indeksi yüksektir, bu da daha yumuşak malzemeler için geçerlidir. Eğer malzemenin sertliği yüksekse, işlenebilirlik indeksi daha düşüktür. Malzemenin sertliği Chen'in modeli kullanılarak hesaplanmış ve Çizelge 4.3'te sunulmuştur [95]. Elastik sabitler kullanılarak H_v^G , H_v^E ve B/C_{44} değerleri elde edilmiştir. Sonuçlara göre, malzemelerin sertlik sıralaması $MgTi_3H_8 > MgZr_3H_8 > MgSc_3H_8$ şeklindedir. Genel olarak, Vickers sertlik değeri 10 GPa'nın üzerinde olan malzemeler sert olarak tanımlanırken, 40 GPa'nın üzerinde olan malzemeler süper sert olarak sınıflandırılır [89]. $MgTi_3H_8$ 'in sertlik değeri bu sınıra yakındır, dolayısıyla $MgTi_3H_8$ sert bir malzeme olarak sınıflandırılabilir.

Elastik özelliklerin yanı sıra, ergime sıcaklıkları (T_m) da elastik sabitler kullanılarak elde edilebilir. T_m , malzemelerin pratikliği ve güvenilirliği hakkında bir fikir verir. Kübik yapılar için T_m , $T_m = 553 + 5.91 C_{11}$ ilişkisi kullanılarak hesaplanabilir [95,97]. Hesaplanan T_m , $MgSc_3H_8$ için 1426.3 K, $MgTi_3H_8$ için 1637.8 K ve $MgZr_3H_8$ için 1533.5 K olup, bu malzemelerin yüksek ergime sıcaklıkları nedeniyle yüksek sıcaklık uygulamaları için kullanılabileceğini göstermektedir.

Debye sıcaklığı (Θ) da önemli bir parametredir ve atomların titreşim dalga boylarının birim hücre uzunluğuna eşit olduğu sıcaklığı tanımlar [98]. Θ , elastik kafes titreşimlerinin doğasında bulunan özelliklerle ilişkili bir parametre olup, ortalama elastik dalga hızı (V_m) ile hesaplanabilir. Θ kullanılarak birçok termodinamik özellik, örneğin özgül ısı kapasitesi, termal genleşme ve termal iletkenlik elde edilebilir. Malzemelerin Debye sıcaklıkları ise $MgTi_3H_8 > MgSc_3H_8 > MgZr_3H_8$ şeklindedir.



Şekil 4.2. MgX_3H_8 ($X=Sc, Ti, Zr$) bileşiklerinin Doğrusal sıkıştırılabilirlik, Poisson oranı, Kayma modülü, ve Yang modülünün 3D grafikleri.

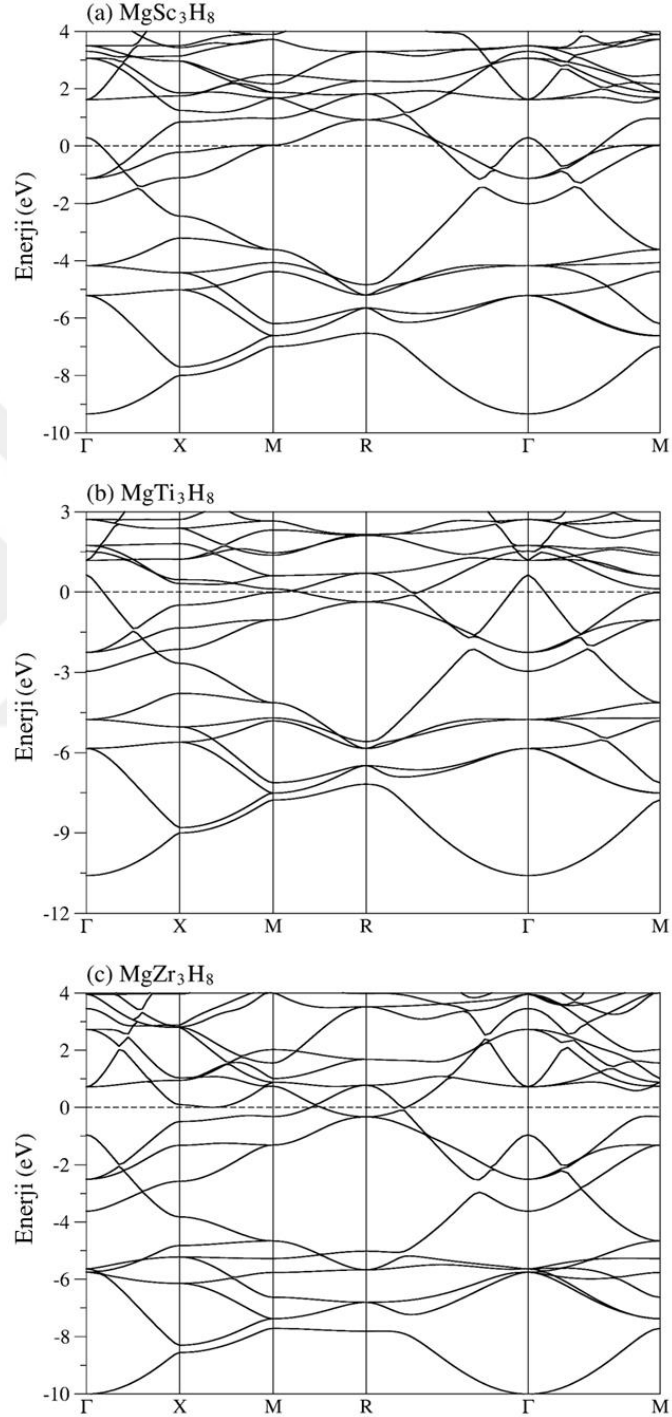
4.2 Elektronik ve Fonon Özellikleri

Bir malzemenin elektronik özelliklerinin, elektronların kuantum davranışını anlamadaki en temel mekanizmalardan biri olduğu iyi bilinmektedir. MgX_3H_8 malzemesinin kübik fazındaki bağlanma mekanizması hakkında bilgi edinmek

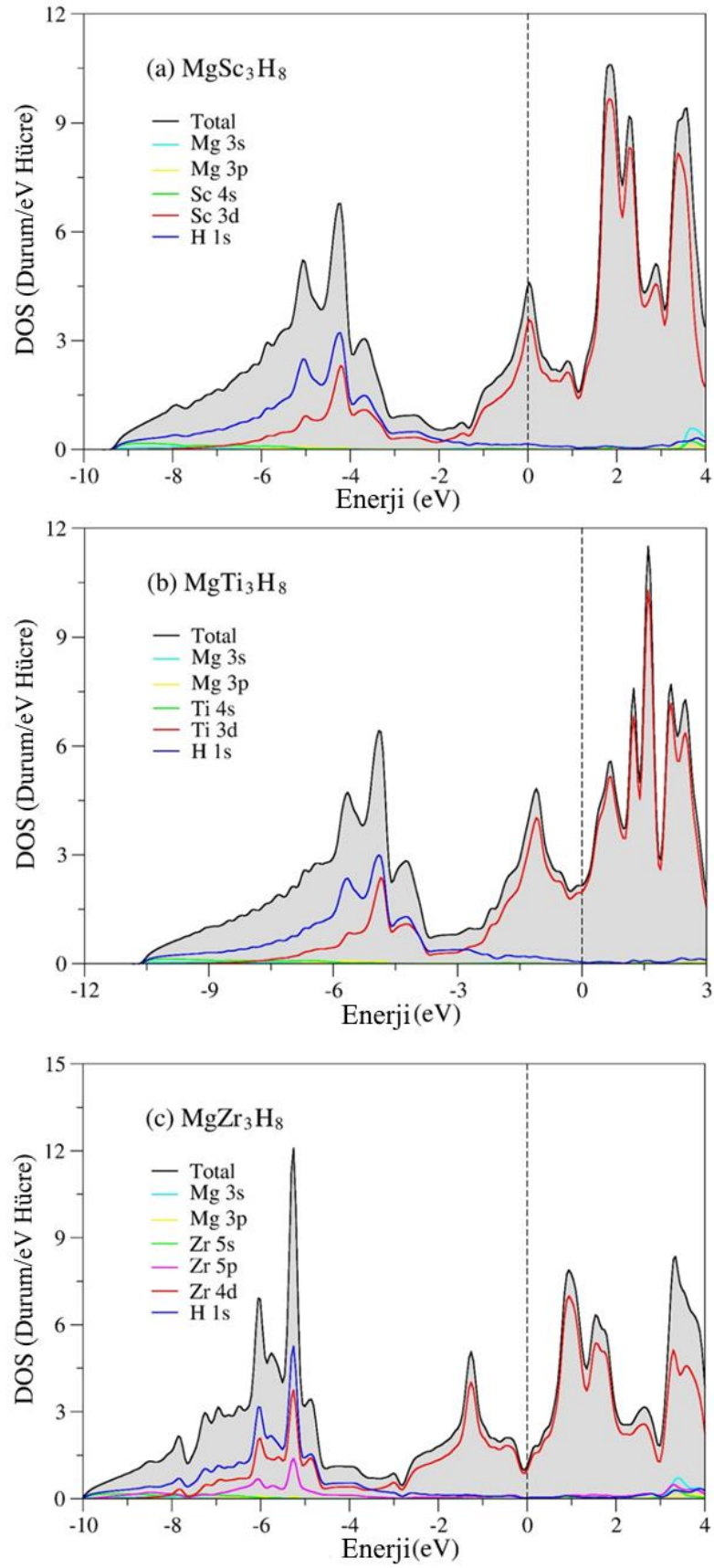
amacıyla, elektronik bant yapısı, temel simetri doğrultusu boyunca toplam ve kısmi yoğunluk eğrileri GGA yaklaşımı kullanılarak analiz edilmiş ve Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'te gösterilmiştir. Fermi enerji seviyesi sıfıra ayarlanmıştır. Üç malzemenin elektronik bant profilleri aynıdır. Her iki şekilden de görülebileceği gibi, bantlar (valans ve iletim bantları) ana simetri doğrultuları boyunca Fermi seviyesini net bir şekilde kestiğinden, üç malzeme de metaliktir. Tüm malzemelerde, metalik davranış esas olarak MgSc_3H_8 için Sc-3d durumları, MgTi_3H_8 için Ti-3d durumları ve MgZr_3H_8 için Zr-3d durumlarının katkısıyla oluşmuştur. Hesaplanan kısmi ve toplam elektronik yoğunluk durumlarında, yaklaşık -2 eV ile -6 eV enerji aralığındaki bantlar, esas olarak malzemelerin d-durumlarının ve hidrojenin s-durumlarının katkısından kaynaklanmaktadır. Metalik davranış gösteren MgSc_3H_8 , MgTi_3H_8 ve MgZr_3H_8 malzemeleri için Fermi seviyesi $N(E_F)$ yoğunluk durumu (DOS) değerleri sırasıyla 4.59, 2.11 ve 1.06 durum/eV HÜCRE olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, Fermi seviyesinin üzerindeki durumlar esas olarak Sc-3d (Ti-3d ve Zr-3d durumları) tarafından oluşmaktadır.

Şekil 4.5'te, fonon dağılım eğrileri ve kübik MgX_3H_8 (X=Sc, Ti, Zr) malzemeleri için titreşimsel durum yoğunluk eğrileri sunulmuştur. İncelenen malzemelerin temel birim hücreleri on iki atom içerdiğinden, toplamda otuz altı mod vardır: otuz üç optik titreşim modu ve üç akustik mod. Fonon dağılım eğrilerinden ve kısmi durum yoğunluklarından görüldüğü gibi, tüm fonon modları pozitif frekanslara sahiptir; bu nedenle, araştırılan malzemelerin kübik yapıda dinamik olarak kararlı olduğu söylenebilir. Üç akustik ve dokuz optik fonon modu, yaklaşık 9.5 THz'nin altındaki frekans aralığındadır. MgSc_3H_8 , MgTi_3H_8 ve MgZr_3H_8 için bu iki bölge, sırasıyla 11.14 THz, 18.98 THz ve 18.68 THz ile birbirinden ayrılmaktadır. Üç malzemenin diğer fonon modları, 20 THz'nin üzerindeki yüksek frekans bölgelerindedir. Fonon durum yoğunluk eğrisinden (Şekil 5.5, sağ paneller) görüldüğü gibi, 0 ile 4 THz arasındaki bölgede en büyük katkı Sc (Ti ve Zr) ve Mg atomlarından gelmektedir. Sc (Ti ve Zr) ve Mg atomları ile H atomlarının, 4 THz ile yaklaşık 9 THz bölgesine katkı sağladığı görülmektedir. 20 THz ve üzerindeki bölgede, fonon durum yoğunluğuna yalnızca H atomları katkıda bulunmaktadır. Şekil 5'ten görülebileceği gibi, Mg, Sc (Ti ve Zr) gibi daha ağır kütleler, daha düşük optik ve akustik modların çıkışmasına yol açarken, önemli ölçüde daha hafif hidrojen atomlarının kütleleri, üst optik dalların alt

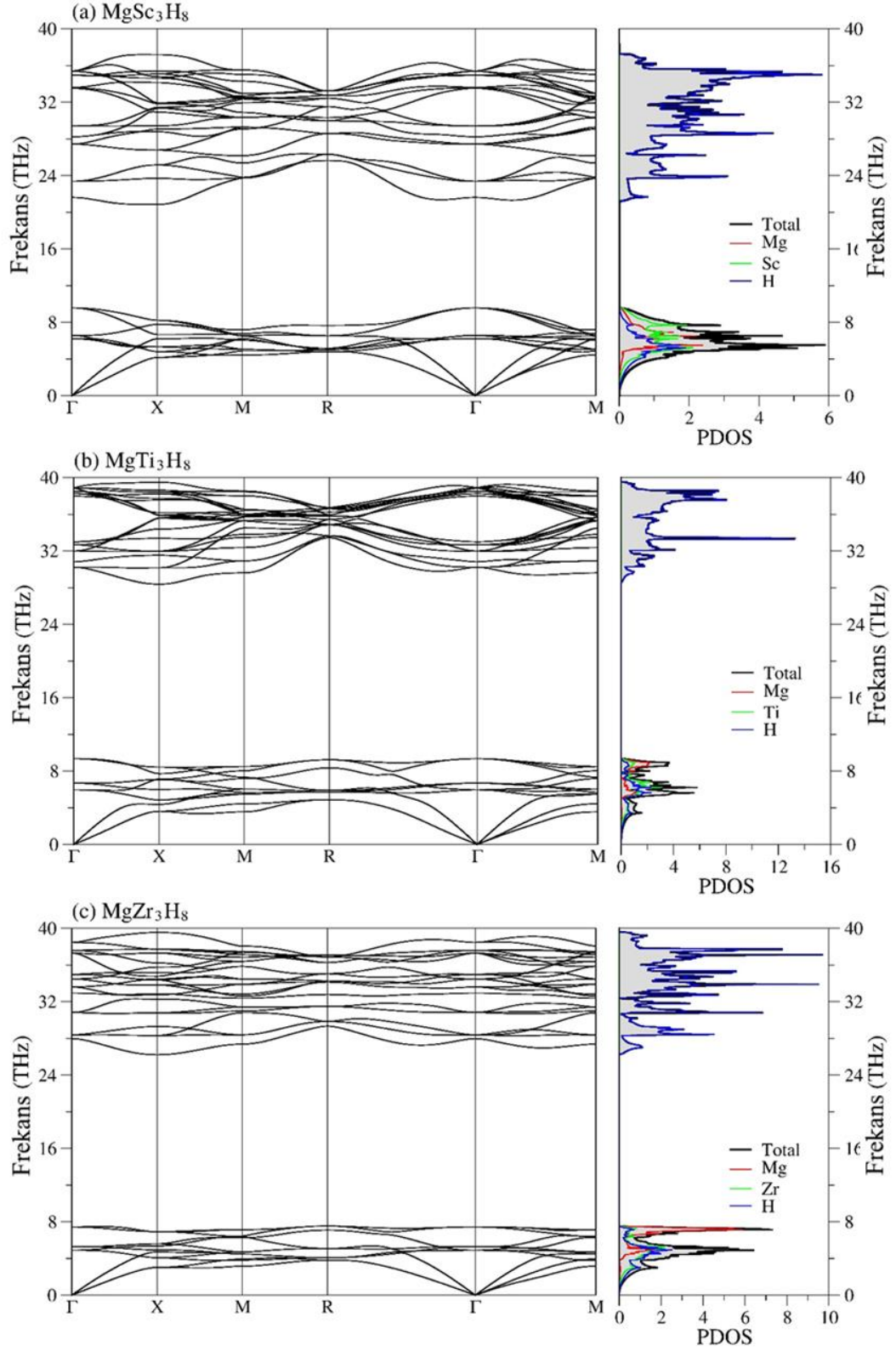
optik modlardan ayrılmasına neden olmaktadır. Ayrıca, bu oluşan fonon bant aralıkları, ses filtreleri ve aynalar gibi birçok uygulamaya yol açabilir, çünkü bu boşlukta ses iletilmez ve yalnızca yüzeyden yansıma olur [99,100]. Bu özellik, bu malzemeleri hem yalıtkanlarda hem de aynalarda kullanım için ideal hale getirir.



Şekil 4.3. İncelenen a) MgSc_3H_8 b) MgTi_3H_8 c) MgZr_3H_8 bileşiklerinin elektronik bağ yapıları.



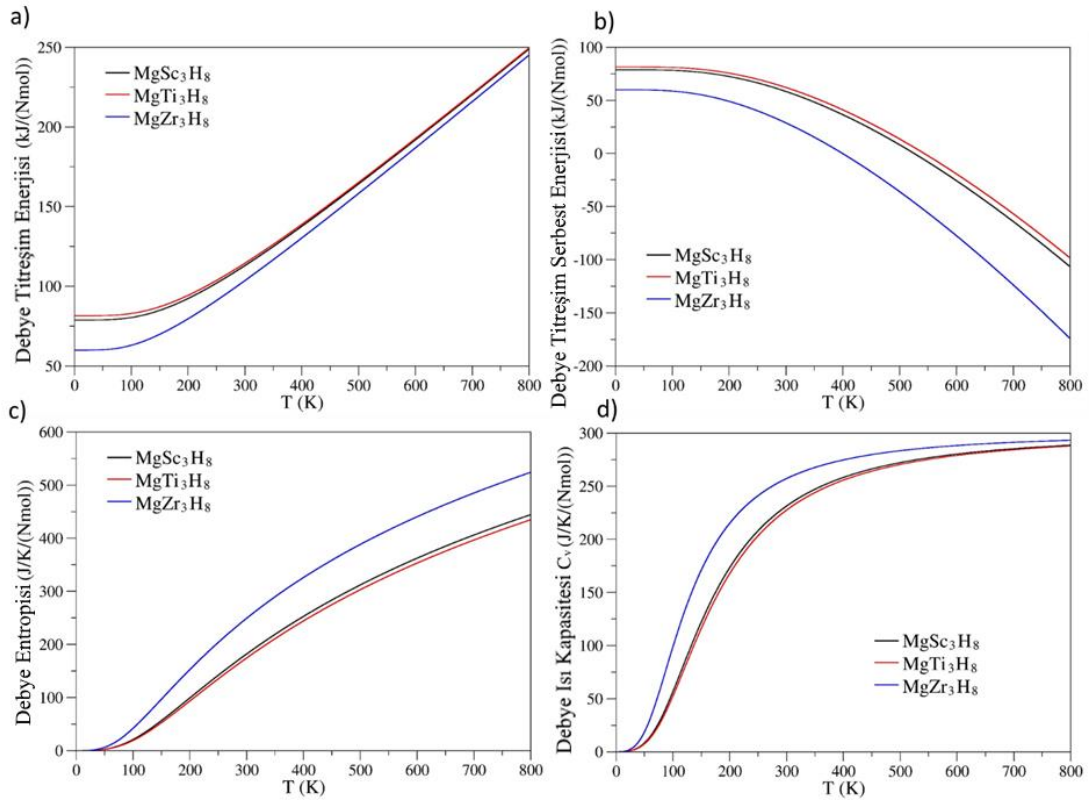
Şekil 4.4. İncelenen a) MgSc₃H₈ b) MgTi₃H₈ c) MgZr₃H₈ bileşiklerinin toplam ve kısmi yoğunluk durumları.



Şekil 4.5. İncelenen a) MgSc_3H_8 b) MgTi_3H_8 c) MgZr_3H_8 bileşiklerinin fonon dağılımları

4.3 Termodinamik Özellikler

Malzemelerin termodinamik özellikleri de hesaplanmıştır. MgX_3H_8 ($X=Sc, Ti, Zr$) bileşiklerinin iç enerjileri Şekil 4.6a ve 4.6b'de gösterilmiştir. Debye titreşim enerjisinin, sıcaklık arttıkça doğrusal olarak arttığı görülmektedir. Şekil 4.6b'deki Debye titreşim serbest enerjisi, sıcaklık arttıkça daha negatif hale gelmektedir. Daha negatif Debye titreşim serbest enerjisine sahip malzemeler, yüksek sıcaklıklarda daha iyi termodinamik kararlılığa sahip olacakları için daha iyi bir termal yanıt verebilirler.



Şekil 4.6. MgX_3H_8 ($X=Sc, Ti, Zr$) bileşiklerinin Debye (a) titreşim enerjisi, (b) titreşimsel serbest enerji, (c) entropi ve (d) ısı kapasitesi.

MgX_3H_8 ($X=Sc, Ti, Zr$) bileşiklerinin entropileri, Şekil 4.6c'de gösterildiği gibi sıcaklıkla birlikte artmaktadır. Bu beklenen bir durumdur, çünkü sıcaklık arttıkça atomların kinetik enerjisi ve hareketliliği de artar. Ayrıca, üçüncü termodinamik yasasına göre, sıcaklık sıfır olduğunda entropi de sıfırdır. Bunun yanı sıra, entropi titreşim serbest enerjisi ile ilişkilendirilebilir, çünkü titreşim serbest enerjisi entropiden elde edilir. Daha negatif titreşim serbest enerjisi, daha yüksek entropi anlamına gelir [101].

MgX_3H_8 (X=Sc, Ti, Zr) bileşiklerinin ısı kapasiteleri Şekil 4.6'de sunulmuştur. Şekilden de görülebileceği gibi, 0-250 K arasında malzemelerin ısı kapasitelerinde keskin bir artış gözlemlenmektedir. Bu noktadan sonra 450 K'ya kadar hafif bir artış görülmektedir. Yaklaşık 700 K civarında, malzemelerin ısı kapasiteleri Dulong-Petit limitine ulaşmaktadır.

4.4 Hidrojen Depolama Özellikleri

Hidrojen depolama, hidrojen enerjisinin mevcut teknoloji ve altyapıya entegre edilmesi için kritik bir adımdır. Hidrojeni depolamanın iki yolu vardır: fizisorpsiyon ve kemisorpsiyon. Fizisorpsiyon sürecinde, hidrojen ev sahibi malzeme ile zayıf bir etkileşim içinde bulunurken, kemisorpsiyonda hidrojen ev sahibi malzemeye kimyasal olarak bağlanır ve bunun sonucunda kimyasal bir reaksiyon gerçekleşir ve bir hidrit oluşur. Son yıllarda, bu metal hidritler (çoğunlukla) taşınabilir cihazlarda hidrojen enerjisinin kullanımı için araştırılmaktadır. Bu malzemeler için anahtar parametrelerden biri gravimetrik hidrojen yoğunluğudur (GHD). Bu değer, malzemelerin maksimum hidrojen depolama kapasitesi hakkında fikir verir; bu nedenle, katı hal hidrojen depolama için malzemeleri daha ayrıntılı incelemek açısından kritik bir değerdir. MgX_3H_8 (X=Sc, Ti, Zr) bileşiklerinin GHD'si şu şekilde hesaplanmıştır [102,103]:

$$C_{wt\%} = \left(\frac{(H/M)M_H}{M_{Host} + (H/M)M_H} \times 100 \right) \% \quad (4.4)$$

Bu denklemde, H/M hidrojen/metaller oranını, M_H hidrojenin molar kütlelerini ve M_{Host} ev sahibi malzemenin molar ağırlığını temsil eder. Verilen denkleme göre, GHD $MgSc_3H_8$ için %4,60, $MgTi_3H_8$ için %4,38 ve $MgZr_3H_8$ için %2,56 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen değerler, ABD Enerji Bakanlığı'nın pratik uygulamalar için belirlediği %4,5 hedefine yakındır [104,105]. Ancak, X'in kütlesi arttıkça gravimetrik yoğunluk azalmaktadır. İncelenen malzemeler arasında, $MgSc_3H_8$ ve $MgTi_3H_8$ gravimetrik yoğunluk açısından daha verimli ve pratik malzemeler olarak öne çıkmaktadır.

Hidrojen desorpsiyon sıcaklığı, malzemenin oluşum entalpisi (ΔH) ve hidrojen entropi değişimi (ΔS) kullanılarak teorik olarak hesaplanabilir; bu değer 130,7 J/mol.K olarak verilmiştir [106]. Denklem şu şekildedir:

$$\Delta H = T_d + \Delta S \quad (4.5)$$

Bu denklemde T_d hidrojen desorpsiyon sıcaklığını ifade eder. Bu tahmine dayalı olarak, hidrojen desorpsiyon sıcaklığı MgSc_3H_8 için 239,54 K, MgTi_3H_8 için 241,76 K ve MgZr_3H_8 için 303,87 K olarak hesaplanmıştır.



5. SONUÇLAR

İleri düzey katı hal hidrojen depolama malzemelerinin geliştirilmesindeki ilerleme, öncelikle malzemelerin tasarımına ve teorik araştırmalarına bağlıdır. Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT), bu hedefe ulaşmak için mükemmel bir araçtır. Bu bağlamda, MgX_3H_8 ($X=Sc, Ti, Zr$) bileşiklerinin yapısal, mekanik, elektronik, dinamik ve termodinamik özellikleri yoğunluk fonksiyonel teorisi kullanılarak elde edilmiştir. Malzemelerin negatif oluşum entalpileri, dinamik kararlılığı ve deneysel olarak sentezlenebilir olduğunu göstermektedir. Elastik sabitler, iyi bilinen Born kararlılık kriterlerine dayanarak mekanik kararlılıkları değerlendirmek için kullanılmıştır. Sonuçlar, üç malzemenin de mekanik olarak kararlı olduğunu göstermiştir. Ayrıca, B/G oranları, Cauchy basınçları, anizotropi faktörleri ve Poisson oranları, $MgSc_3H_8$ 'in kırılgan bir malzeme olduğunu, $MgTi_3H_8$ ve $MgZr_3H_8$ 'in ise sünek malzemeler olduğunu ve tüm malzemelerin bir dereceye kadar anizotropi gösterdiğini ortaya koymuştur. Malzemelerin elektronik bant yapılarının değerlendirilmesi, üç malzemenin de metalik yapıda olduğunu göstermektedir. Fonon dağılım eğrileri ve malzemelerin kısmi durum yoğunlukları pozitif frekanslara sahip olup, malzemelerin kübik yapıda dinamik olarak kararlı olduğunu göstermektedir. Gravimetrik hidrojen yoğunlukları $MgSc_3H_8$ için %4.60, $MgTi_3H_8$ için %4.38 ve $MgZr_3H_8$ için %2.56 olarak hesaplanmıştır. Hidrojen desorpsiyon sıcaklıkları $MgSc_3H_8$ için 239.54 K, $MgTi_3H_8$ için 241.76 K ve $MgZr_3H_8$ için 303.87 K olarak hesaplanmıştır. Malzemelerin mekanik özellikleri, hidrojen depolama için umut verici ev sahibi malzemeler olabileceklerini önermektedir. Ayrıca, sonuçlar $MgTi_3H_8$ 'in, $MgSc_3H_8$ 'in daha yüksek gravimetrik yoğunluğu (% 4.60) olmasına rağmen, gelecekteki hidrojen depolama uygulamaları için en umut verici ve verimli seçeneklerden biri olabileceğini önermektedir. Ancak $MgSc_3H_8$ için kırılganlık sorununun aşılması gerekmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Ullah, M. A., Riaz, K. N., and Rizwan, M., “Computational Evaluation of $\text{KMgO}_3\text{-XH}_x$ as an Efficient Hydrogen Storage Material,” *J Energy Storage*, 70, p. 108030. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.108030>, 2023.
- [2] Nagar, R., Srivastava, S., Hudson, S. L., Amaya, S. L., Tanna, A., Sharma, M., Achayalingam, R., Sonkaria, S., Khare, V., and Srinivasan, S. S., “Recent Developments in State-of-the-Art Hydrogen Energy Technologies – Review of Hydrogen Storage Materials,” *Solar Compass*, 5, p. 100033. <https://doi.org/10.1016/j.solcom.2023.100033>, 2023.
- [3] Yang, X., Li, W., Zhang, J., and Hou, Q., “Hydrogen Storage Performance of Mg/MgH_2 and Its Improvement Measures: Research Progress and Trends,” *Materials*, 16(4), p. 1587. <https://doi.org/10.3390/ma16041587>, 2023.
- [4] Ponthieu, M., Fernández, J. F., Cuevas, F., Bodega, J., Ares, J. R., Adeva, P., and Sánchez, C., “Thermodynamics and Reaction Pathways of Hydrogen Sorption in $\text{Mg}_6(\text{Pd,TM})$ (TM = Ag, Cu and Ni) Pseudo-Binary Compounds,” *Int J Hydrogen Energy*, 39(32), pp. 18291–18301. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.09.034>, 2014.
- [5] ANDREASEN, A., “Hydrogenation Properties of Mg–Al Alloys,” *Int J Hydrogen Energy*, 33(24), pp. 7489–7497. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.09.095>, 2008.
- [6] Yartys, V. A., Lototsky, M. V., Akiba, E., Albert, R., Antonov, V. E., Ares, J. R., Baricco, M., Bourgeois, N., Buckley, C. E., Bellosta von Colbe, J. M., Crivello, J.-C., Cuevas, F., Denys, R. V., Dornheim, M., Felderhoff, M., Grant, D. M., Hauback, B. C., Humphries, T. D., Jacob, I., Jensen, T. R., de Jongh, P. E., Joubert, J.-M., Kuzovnikov, M. A., Latroche, M., Paskevicius, M., Pasquini, L., Popilevsky, L., Skripnyuk, V. M., Rabkin, E., Sofianos, M. V., Stuart, A., Walker, G., Wang, H., Webb, C. J., and Zhu, M., “Magnesium Based Materials for Hydrogen Based Energy Storage: Past, Present and Future,” *Int J Hydrogen Energy*, 44(15), pp. 7809–7859. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.212>, 2019.

- [7] Barthelemy, H., Weber, M., and Barbier, F., "Hydrogen Storage: Recent Improvements and Industrial Perspectives," *Int J Hydrogen Energy*, 42(11), pp. 7254–7262. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.03.178>, 2017.
- [8] Zhang, J., Zhou, Y. C., Ma, Z. S., Sun, L. Q., and Peng, P., "Strain Effect on Structural and Dehydrogenation Properties of MgH₂ Hydride from First-Principles Calculations," *Int J Hydrogen Energy*, 38(9), pp. 3661–3669. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.01.089>, 2013.
- [9] Bhihi, M., Lakhal, M., Labrim, H., Benyoussef, A., Kenz, A. El, Mounkachi, O., and Hlil, E. K., "Hydrogen Storage of Mg_{1-x}M_xH₂ (M = Ti, V, Fe) Studied Using First-Principles Calculations," *Chinese Physics B*, 21(9), p. 097501. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/21/9/097501>, 2012.
- [10] Bahou, S., Labrim, H., and Ez-Zahraouy, H., "Improvement of Decomposition Temperature and Gravimetric Density of MgH₂ by Transition Metals and Vacancies: A Comparison Study," *Solid State Commun*, 371, p. 115170. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2023.115170>, 2023.
- [11] Raza, H. H., Murtaza, G., Umm-e-Hani, Muhammad, N., and Ramay, S. M., "First-principle Investigation of XSrH₃ (X = K and Rb) Perovskite-type Hydrides for Hydrogen Storage," *Int J Quantum Chem*, 120(24). <https://doi.org/10.1002/qua.26419>, 2020.
- [12] Yalcin, B. G., Salmankurt, B., and Duman, S., "Investigation of Structural, Mechanical, Electronic, Optical, and Dynamical Properties of Cubic BaLiF₃, BaLiH₃, and SrLiH₃," *Mater Res Express*, 3(3), p. 036301. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/3/3/036301>, 2016.
- [13] Al, S., and Iyigor, A., "Structural, Electronic, Elastic and Thermodynamic Properties of Hydrogen Storage Magnesium-Based Ternary Hydrides," *Chem Phys Lett*, 743, p. 137184. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.137184>, 2020.
- [14] Siddique, A., Khalil, A., Almutairi, B. S., Tahir, M. B., Sagir, M., Ullah, Z., Hannan, A., Ali, H. E., Alrobei, H., and Alzaid, M., "Structures and Hydrogen Storage Properties of AeVH₃ (Ae = Be, Mg, Ca, Sr) Perovskite Hydrides by DFT Calculations," *Int J Hydrogen Energy*, 48(63), pp. 24401–24411. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.03.139>, 2023.
- [15] Pluengphon, P., Tsuppayakorn-aek, P., Tubtimtae, A., Inceesungvorn, B., and Bovornratanaraks, T., "Lightweight Alkali-Induced Lattice-Dynamical

Stability and Energy Storage Mechanism of Quaternary Mg-Based Hydrides under Pressure Effect,” *Int J Hydrogen Energy*, 47(71), pp. 30592–30601. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.07.015>, 2022.

- [16] Rusman, N. A. A., and Dahari, M., “A Review on the Current Progress of Metal Hydrides Material for Solid-State Hydrogen Storage Applications,” *Int J Hydrogen Energy*, 41(28), pp. 12108–12126. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.05.244>, 2016.
- [17] Bouhadda, Y., Djellab, S., Bououdina, M., Fenineche, N., and Boudouma, Y., “Structural and Elastic Properties of LiBH_4 for Hydrogen Storage Applications,” *J Alloys Compd*, 534, pp. 20–24. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.04.060>, 2012.
- [18] Benzidi, H., Garara, M., Lakhal, M., Abdalaoui, M., Benyoussef, A., El kenz, A., Louilidi, M., Hamedoun, M., and Mounkachi, O., “Vibrational and Thermodynamic Properties of LiBH_4 Polymorphs from First-Principles Calculations,” *Int J Hydrogen Energy*, 43(13), pp. 6625–6631. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.042>, 2018.
- [19] Milanese, C., Garroni, S., Gennari, F., Marini, A., Klassen, T., Dornheim, M., and Pistidda, C., “Solid State Hydrogen Storage in Alanates and Alanate-Based Compounds: A Review,” *Metals (Basel)*, 8(8), p. 567. <https://doi.org/10.3390/met8080567>, 2018.
- [20] Berryman, J. G., “Bounds and Self-Consistent Estimates for Elastic Constants of Random Polycrystals with Hexagonal, Trigonal, and Tetragonal Symmetries,” *J Mech Phys Solids*, 53(10), pp. 2141–2173. <https://doi.org/10.1016/j.jmps.2005.05.004>, 2005.
- [21] Barron, T. H. K., and Klein, M. L., “Second-Order Elastic Constants of a Solid under Stress,” *Proceedings of the Physical Society*, 85(3), pp. 523–532. <https://doi.org/10.1088/0370-1328/85/3/313>, 1965.
- [22] Biot, M. A., “Theory of Stress-Strain Relations in Anisotropic Viscoelasticity and Relaxation Phenomena,” *J Appl Phys*, 25(11), pp. 1385–1391. <https://doi.org/10.1063/1.1721573>, 1954.
- [23] Birch, F., “Finite Elastic Strain of Cubic Crystals,” *Physical Review*, 71(11), pp. 809–824. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.71.809>, 1947.

- [24] Hill, R., "On Uniqueness and Stability in the Theory of Finite Elastic Strain," *J Mech Phys Solids*, 5(4), pp. 229–241. [https://doi.org/10.1016/0022-5096\(57\)90016-9](https://doi.org/10.1016/0022-5096(57)90016-9), 1957.
- [25] Kröner, E., "Elastic Moduli of Perfectly Disordered Composite Materials," *J Mech Phys Solids*, 15(5), pp. 319–329. [https://doi.org/10.1016/0022-5096\(67\)90026-9](https://doi.org/10.1016/0022-5096(67)90026-9), 1967.
- [26] Nye, J. F., *Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices*, Clarendon Press, 1985.
- [27] Hearmon, R. F. S., "The Elastic Constants of Anisotropic Materials," *Rev Mod Phys*, 18(3), pp. 409–440. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.18.409>, 1946.
- [28] Every, A. G., and Sachse, W., "Determination of the Elastic Constants of Anisotropic Solids from Acoustic-Wave Group-Velocity Measurements," *Phys Rev B*, 42(13), pp. 8196–8205. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.42.8196>, 1990.
- [29] Martin, R. M., *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*, Cambridge University Press, 2004.
- [30] Hohenberg, P., and Kohn, W., "Inhomogeneous Electron Gas," *Physical Review*, 136(3B), pp. B864–B871. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>, 1964.
- [31] Kohn, W., and Sham, L. J., "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects," *Physical Review*, 140(4A), pp. A1133–A1138. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>, 1965.
- [32] Ohno, K., Esfarjani, K., and Kawazoe, Y., "Quantum Monte Carlo (QMC) Methods," pp. 271–283. https://doi.org/10.1007/978-3-642-59859-3_6, 1999.
- [33] Szabo, A., and Ostlund, N. S., *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Publications, 1996.
- [34] Slater, J. C., "A Simplification of the Hartree-Fock Method," *Physical Review*, 81(3), pp. 385–390. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.81.385>, 1951.
- [35] Becke, A. D., "A New Mixing of Hartree-Fock and Local Density-Functional Theories," *J Chem Phys*, 98(2), pp. 1372–1377. <https://doi.org/10.1063/1.464304>, 1993.
- [36] Görling, A., and Ernzerhof, M., "Energy Differences between Kohn-Sham and Hartree-Fock Wave Functions Yielding the Same Electron Density," *Phys Rev*

- A (Coll Park), 51(6), pp. 4501–4513. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.51.4501>, 1995.
- [37] Kohn, W., Becke, A. D., and Parr, R. G., “Density Functional Theory of Electronic Structure,” *J Phys Chem*, 100(31), pp. 12974–12980. <https://doi.org/10.1021/jp960669l>, 1996.
- [38] Görling, A., “Density-Functional Theory for Excited States,” *Phys Rev A (Coll Park)*, 54(5), pp. 3912–3915. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.54.3912>, 1996.
- [39] Levy, M., “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*, 76(12), pp. 6062–6065. <https://doi.org/10.1073/pnas.76.12.6062>, 1979.
- [40] Feng, D., and Jin, G., *Introduction to Condensed Matter Physics*, World Scientific, 2005.
- [41] Vitos Levente, *Computational Quantum Mechanics for Materials Engineers*, Springer London, London. <https://doi.org/10.1007/978-1-84628-951-4>, 2007.
- [42] Galsin, J. S., “Temperature Dependence of the Electronic Structure of Alloys,” *Impurity Scattering in Metallic Alloys*, Springer US, Boston, MA, pp. 475–487. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-1241-7_17, 2002.
- [43] Inoue, K., and Ohtaka, K., eds., *Photonic Crystals*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-40032-5>, 2004.
- [44] Mizutani, U., *Introduction to the Electron Theory of Metals*, Cambridge University Press, 2001.
- [45] Wimmer, E., Krakauer, H., Weinert, M., and Freeman, A. J., “Full-Potential Self-Consistent Linearized-Augmented-Plane-Wave Method for Calculating the Electronic Structure of Molecules and Surfaces: O₂ Molecule,” *Phys Rev B*, 24(2), pp. 864–875. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.24.864>, 1981.
- [46] Kerker, G. P., “Non-Singular Atomic Pseudopotentials for Solid State Applications,” *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 13(9), pp. L189–L194. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/13/9/004>, 1980.
- [47] Perdew, J. P., and Zunger, A., “Self-Interaction Correction to Density-Functional Approximations for Many-Electron Systems,” *Phys Rev B*, 23(10), pp. 5048–5079. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.23.5048>, 1981.

- [48] Perdew, J. P., Burke, K., and Ernzerhof, M., “Generalized Gradient Approximation Made Simple,” *Phys Rev Lett*, 77(18), pp. 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>, 1996.
- [49] Ceperley, D. M., and Alder, B. J., “Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method,” *Phys Rev Lett*, 45(7), pp. 566–569. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.45.566>, 1980.
- [50] Perdew, J. P., and Wang, Y., “Accurate and Simple Analytic Representation of the Electron-Gas Correlation Energy,” *Phys Rev B*, 45(23), pp. 13244–13249. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.13244>, 1992.
- [51] Leung, T. C., Chan, C. T., and Harmon, B. N., “Ground-State Properties of Fe, Co, Ni, and Their Monoxides: Results of the Generalized Gradient Approximation,” *Phys Rev B*, 44(7), pp. 2923–2927. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.44.2923>, 1991.
- [52] Wang, C. S., Klein, B. M., and Krakauer, H., “Theory of Magnetic and Structural Ordering in Iron,” *Phys Rev Lett*, 54(16), pp. 1852–1855. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.54.1852>, 1985.
- [53] Grüning, M., Marini, A., and Rubio, A., “Density Functionals from Many-Body Perturbation Theory: The Band Gap for Semiconductors and Insulators,” *J Chem Phys*, 124(15). <https://doi.org/10.1063/1.2189226>, 2006.
- [54] Lebègue, S., Klintonberg, M., Eriksson, O., and Katsnelson, M. I., “Accurate Electronic Band Gap of Pure and Functionalized Graphane from GW Calculations,” *Phys Rev B*, 79(24), p. 245117. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.245117>, 2009.
- [55] Rinke, P., Qteish, A., Neugebauer, J., Freysoldt, C., and Scheffler, M., “Combining GW Calculations with Exact-Exchange Density-Functional Theory: An Analysis of Valence-Band Photoemission for Compound Semiconductors,” *New J Phys*, 7, pp. 126–126. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/7/1/126>, 2005.
- [56] Perdew, J. P., Chevary, J. A., Vosko, S. H., Jackson, K. A., Pederson, M. R., Singh, D. J., and Fiolhais, C., “Atoms, Molecules, Solids, and Surfaces: Applications of the Generalized Gradient Approximation for Exchange and Correlation,” *Phys Rev B*, 46(11), pp. 6671–6687. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.6671>, 1992.

- [57] Perdew, J. P., Burke, K., and Ernzerhof, M., “Perdew, Burke, and Ernzerhof Reply:,” *Phys Rev Lett*, 80(4), pp. 891–891. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.80.891>, 1998.
- [58] El-Barbary, A. A., “First Principles Characterisation of Defects in Irradiated Graphitic Materials,” University of Sussex, 2005.
- [59] Singh, D. J., Nordström L., *Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method*, Springer US. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-29684-5>, 2006.
- [60] Ozoliņš, V., and Körling, M., “Full-Potential Calculations Using the Generalized Gradient Approximation: Structural Properties of Transition Metals,” *Phys Rev B*, 48(24), pp. 18304–18307. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.18304>, 1993.
- [61] Proynov, E. I., Ruiz, E., Vela, A., and Salahub, D. R., “Determining and Extending the Domain of Exchange and Correlation Functionals,” *Int J Quantum Chem*, 56(S29), pp. 61–78. <https://doi.org/10.1002/qua.560560808>, 1995.
- [62] Cohen, M. L., and Heine, V., “The Fitting of Pseudopotentials to Experimental Data and Their Subsequent Application,” pp. 37–248. [https://doi.org/10.1016/S0081-1947\(08\)60070-3](https://doi.org/10.1016/S0081-1947(08)60070-3), 1970.
- [63] Phillips, J. C., and Kleinman, L., “New Method for Calculating Wave Functions in Crystals and Molecules,” *Physical Review*, 116(2), pp. 287–294. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.116.287>, 1959.
- [64] Bachelet, G. B., Hamann, D. R., and Schlüter, M., “Pseudopotentials That Work: From H to Pu,” *Phys Rev B*, 26(8), pp. 4199–4228. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.26.4199>, 1982.
- [65] Rappe, A. M., Rabe, K. M., Kaxiras, E., and Joannopoulos, J. D., “Optimized Pseudopotentials,” *Phys Rev B*, 41(2), pp. 1227–1230. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.1227>, 1990.
- [66] Kleinman, L., and Bylander, D. M., “Efficacious Form for Model Pseudopotentials,” *Phys Rev Lett*, 48(20), pp. 1425–1428. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.48.1425>, 1982.
- [67] Hamann, D. R., Schlüter, M., and Chiang, C., “Norm-Conserving Pseudopotentials,” *Phys Rev Lett*, 43(20), pp. 1494–1497. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.43.1494>, 1979.

- [68] Troullier, N., and Martins, J. L., “Efficient Pseudopotentials for Plane-Wave Calculations,” *Phys Rev B*, 43(3), pp. 1993–2006. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.43.1993>, 1991.
- [69] Vanderbilt, D., “Soft Self-Consistent Pseudopotentials in a Generalized Eigenvalue Formalism,” *Phys Rev B*, 41(11), pp. 7892–7895. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.7892>, 1990.
- [70] Kresse, G., and Joubert, D., “From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method,” *Phys Rev B*, 59(3), pp. 1758–1775. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758>, 1999.
- [71] Holzwarth, N. A. W., Matthews, G. E., Dunning, R. B., Tackett, A. R., and Zeng, Y., “Comparison of the Projector Augmented-Wave, Pseudopotential, and Linearized Augmented-Plane-Wave Formalisms for Density-Functional Calculations of Solids,” *Phys Rev B*, 55(4), pp. 2005–2017. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.55.2005>, 1997.
- [72] Blöchl, P. E., “Projector Augmented-Wave Method,” *Phys Rev B*, 50(24), pp. 17953–17979. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953>, 1994.
- [73] Monkhorst, H. J., and Pack, J. D., “Special Points for Brillouin-Zone Integrations,” *Phys Rev B*, 13(12), pp. 5188–5192. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>, 1976.
- [74] Kohn, W., and Sham, L. J., “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects,” *Physical Review*, 140(4A), pp. A1133–A1138. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>, 1965.
- [75] Kokalj, A., “Computer Graphics and Graphical User Interfaces as Tools in Simulations of Matter at the Atomic Scale,” *Comput Mater Sci*, 28(2), pp. 155–168. [https://doi.org/10.1016/S0927-0256\(03\)00104-6](https://doi.org/10.1016/S0927-0256(03)00104-6), 2003.
- [76] Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., Ceresoli, D., Chiarotti, G. L., Cococcioni, M., Dabo, I., Dal Corso, A., de Gironcoli, S., Fabris, S., Fratesi, G., Gebauer, R., Gerstmann, U., Gougoussis, C., Kokalj, A., Lazzeri, M., Martin-Samos, L., Marzari, N., Mauri, F., Mazzarello, R., Paolini, S., Pasquarello, A., Paulatto, L., Sbraccia, C., Scandolo, S., Sclauzero, G., Seitsonen, A. P., Smogunov, A., Umari, P., and Wentzcovitch, R. M., “QUANTUM ESPRESSO: A Modular and Open-Source Software Project for Quantum Simulations of Materials,” *Journal of Physics:*

Condensed Matter, 21(39), p. 395502. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>, 2009.

- [77] Perdew, J. P., Burke, K., and Ernzerhof, M., “Generalized Gradient Approximation Made Simple,” *Phys Rev Lett*, 77(18), pp. 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>, 1996.
- [78] Nag, A., Raidongia, K., Hembram, K. P. S. S., Datta, R., Waghmare, U. V., and Rao, C. N. R., “Graphene Analogues of BN: Novel Synthesis and Properties,” *ACS Nano*, 4(3), pp. 1539–1544. <https://doi.org/10.1021/nn9018762>, 2010.
- [79] Mouhat, F., and Coudert, F.-X., “Necessary and Sufficient Elastic Stability Conditions in Various Crystal Systems,” *Phys Rev B*, 90(22), p. 224104. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.224104>, 2014.
- [80] Mehl, M. J., Klein, B. M., and Papaconstantopoulos, D. A., “First Principles Calculations of Elastic Properties of Metals,” *Intermetallic Compounds: Principles and Practice*, pp. 195–210, 1994.
- [81] Kittel, C., *Introduction to Solid State Physics*, Wiley, England, 2005.
- [82] Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., Ceresoli, D., Chiarotti, G. L., Cococcioni, M., Dabo, I., Dal Corso, A., de Gironcoli, S., Fabris, S., Fratesi, G., Gebauer, R., Gerstmann, U., Gougoussis, C., Kokalj, A., Lazzeri, M., Martin-Samos, L., Marzari, N., Mauri, F., Mazzarello, R., Paolini, S., Pasquarello, A., Paulatto, L., Sbraccia, C., Scandolo, S., Sclauzero, G., Seitsonen, A. P., Smogunov, A., Umari, P., and Wentzcovitch, R. M., “QUANTUM ESPRESSO: A Modular and Open-Source Software Project for Quantum Simulations of Materials,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(39), p. 395502. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>, 2009.
- [83] Giannozzi, P., Andreussi, O., Brumme, T., Bunau, O., Buongiorno Nardelli, M., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., Ceresoli, D., Cococcioni, M., Colonna, N., Carnimeo, I., Dal Corso, A., de Gironcoli, S., Delugas, P., DiStasio, R. A., Ferretti, A., Floris, A., Fratesi, G., Fugallo, G., Gebauer, R., Gerstmann, U., Giustino, F., Gorni, T., Jia, J., Kawamura, M., Ko, H.-Y., Kokalj, A., Küçükbenli, E., Lazzeri, M., Marsili, M., Marzari, N., Mauri, F., Nguyen, N. L., Nguyen, H.-V., Otero-de-la-Roza, A., Paulatto, L., Poncé, S.,

- Rocca, D., Sabatini, R., Santra, B., Schlipf, M., Seitsonen, A. P., Smogunov, A., Timrov, I., Thonhauser, T., Umari, P., Vast, N., Wu, X., and Baroni, S., “Advanced Capabilities for Materials Modelling with Quantum ESPRESSO,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, 29(46), p. 465901. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa8f79>, 2017.
- [84] Kohn, W., and Sham, L. J., “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects,” *Physical Review*, 140(4A), pp. A1133–A1138. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>, 1965.
- [85] Pan, Y., and Chen, S., “Exploring the Novel Structure, Transportable Capacity and Thermodynamic Properties of TiH₂ Hydrogen Storage Material,” *Int J Energy Res*, 44(6), pp. 4997–5007. <https://doi.org/10.1002/er.5260>, 2020.
- [86] Xu, N., Chen, Y., Chen, S., Li, S., and Zhang, W., “First-Principles Investigation for the Hydrogen Storage Properties of XTiH₃ (X=K, Rb, Cs) Perovskite Type Hydrides,” *Int J Hydrogen Energy*, 50, pp. 114–122. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.06.254>, 2024.
- [87] Reshak, A. H., Shalaginov, M. Y., Saeed, Y., Kityk, I. V., and Auluck, S., “First-Principles Calculations of Structural, Elastic, Electronic, and Optical Properties of Perovskite-Type KMgH₃ Crystals: Novel Hydrogen Storage Material,” *J Phys Chem B*, 115(12), pp. 2836–2841. <https://doi.org/10.1021/jp111382h>, 2011.
- [88] Al, S., “Elastic and Thermodynamic Properties of Cubic Perovskite Type NdXO₃ (X=Ga, In),” *Eur Phys J B*, 94(5), p. 108. <https://doi.org/10.1140/epjb/s10051-021-00120-z>, 2021.
- [89] Hossain, M. M., Ali, M. A., Uddin, M. M., Islam, A. K. M. A., and Naqib, S. H., “Origin of High Hardness and Optoelectronic and Thermo-Physical Properties of Boron-Rich Compounds B₆X (X = S, Se): A Comprehensive Study via DFT Approach,” *J Appl Phys*, 129(17). <https://doi.org/10.1063/5.0047139>, 2021.
- [90] Murtaza, G., Gupta, S. K., Seddik, T., Khenata, R., Alahmed, Z. A., Ahmed, R., Khachai, H., Jha, P. K., and Bin Omran, S., “Structural, Electronic, Optical and Thermodynamic Properties of Cubic REGa₃ (RE=Sc or Lu) Compounds: Ab Initio Study,” *J Alloys Compd*, 597, pp. 36–44. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.01.203>, 2014.

- [91] Iyigör, A., Al, S., and Arikan, N., “Density Functional Theory Investigation on Structural, Mechanical, Electronic and Vibrational Properties of Heusler Alloys AlXIr_2 ($X = \text{Co, Cr, Cu, Fe and Zn}$),” *Chem Phys Lett*, 806, p. 140052. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2022.140052>, 2022.
- [92] Pettifor, D. G., “Theoretical Predictions of Structure and Related Properties of Intermetallics,” *Materials Science and Technology*, 8(4), pp. 345–349. <https://doi.org/10.1179/mst.1992.8.4.345>, 1992.
- [93] Arikan, N., Örnek, O., Charifi, Z., Baaziz, H., Uğur, Ş., and Uğur, G., “A First-Principle Study of Os-Based Compounds: Electronic Structure and Vibrational Properties,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 96–97, pp. 121–127. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2016.05.009>, 2016.
- [94] AL, S., “Investigations of Physical Properties of XTiH_3 and Implications for Solid State Hydrogen Storage,” *Zeitschrift für Naturforschung A*, 74(11), pp. 1023–1030. <https://doi.org/10.1515/zna-2019-0184>, 2019.
- [95] Chen, H., Yang, L., and Long, J., “First-Principles Investigation of the Elastic, Vickers Hardness and Thermodynamic Properties of Al–Cu Intermetallic Compounds,” *Superlattices Microstruct*, 79, pp. 156–165. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2014.11.005>, 2015.
- [96] Ali, M. A., Hossain, M. M., Islam, A. K. M. A., and Naqib, S. H., “Ternary Boride Hf_3PB_4 : Insights into the Physical Properties of the Hardest Possible Boride MAX Phase,” *J Alloys Compd*, 857, p. 158264. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158264>, 2021.
- [97] Wang, S., and Pan, Y., “Insight into the Structures, Melting Points, and Mechanical Properties of NbSi_2 from First-principles Calculations,” *Journal of the American Ceramic Society*, 102(8), pp. 4822–4834. <https://doi.org/10.1111/jace.16345>, 2019.
- [98] Mubarak, A. A., and Al-Omari, S., “First-Principles Calculations of Two Cubic Fluoropervskite Compounds: RbFeF_3 and RbNiF_3 ,” *J Magn Magn Mater*, 382, pp. 211–218. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.01.073>, 2015.
- [99] Arikan, N., Ocak, H. Y., Dikici Yıldız, G., Yıldız, Y. G., and Ünal, R., “Investigation of the Mechanical, Electronic and Phonon Properties of X_2ScAl ($X = \text{Ir, Os, and Pt}$) Heusler Compounds,” *Journal of the Korean Physical Society*, 76(10), pp. 916–922. <https://doi.org/10.3938/jkps.76.916>, 2020.

- [100] Hornreich, R. M., Kugler, M., Shtrikman, S., and Sommers, C., “Phonon Band Gaps,” *Journal de Physique I*, 7(3), pp. 509–519. <https://doi.org/10.1051/jp1:1997172>, 1997.
- [101] Musari, A. A., “Electronic, Mechanical, Vibrational and Thermodynamic Properties of FeXSb (X = Hf and Nb) Half-Heusler Alloys from First-Principles Approach,” *Solid State Sci*, 122, p. 106755. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2021.106755>, 2021.
- [102] Broom, D. P., *Hydrogen Storage Materials: The Characterisation of Their Storage Properties*, Springer London, 2011.
- [103] Al, S., Yortanlı, M., and Mete, E., “Lithium Metal Hydrides (Li₂CaH₄ and Li₂SrH₄) for Hydrogen Storage; Mechanical, Electronic and Optical Properties,” *Int J Hydrogen Energy*, 45(38), pp. 18782–18788. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.05.037>, 2020.
- [104] Al, S., Kurkcu, C., and Yamcicier, C., “Structural Evolution, Mechanical, Electronic and Vibrational Properties of High Capacity Hydrogen Storage TiH₄,” *Int J Hydrogen Energy*, 45(55), pp. 30783–30791. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.08.108>, 2020.
- [105] Al, S., “Theoretical Investigations of Elastic and Thermodynamic Properties of LiXH₄ Compounds for Hydrogen Storage,” *Int J Hydrogen Energy*, 44(3), pp. 1727–1734. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.11.156>, 2019.
- [106] Zeng, Q., Su, K., Zhang, L., Xu, Y., Cheng, L., and Yan, X., “Evaluation of the Thermodynamic Data of CH₃SiCl₃ Based on Quantum Chemistry Calculations,” *J Phys Chem Ref Data*, 35(3), pp. 1385–1390. <https://doi.org/10.1063/1.2201867>, 2006.

ÖZGEÇMİŞ

1. Adı Soyadı : Nuran ÇAVDAR

2. Doğum Tarihi :

3. Ünvanı : Fizikçi

4. Öğrenim Durumu : Lisans

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Bitirme Yılı
Lisans	Fen Edebiyat Fak. Fizik B.	Cumhuriyet Üniversitesi	2004
Yüksek Lisans	-	-	-

5. Akademik Ünvanlar:

Görevi	Bölümü	Kurumu	Yıl
-	-	-	-

6. İş Tecrübesi:

Görev Unvanı	Görev Yeri	Yıl
Fizik Öğretmeni	Özel dersane ve etüd merkezleri	2004- 2025XXXX

7. Yayınlar: Selgin Al, Nuran Cavdar, Nihat Arikan, Computational evaluation of comprehensive properties of MgX_3H_8 ($X = Sc, Ti$ and Zr) as effective solid state hydrogen storage materials, Journal of Energy Storage, Volume 80, 2024, 110402, doi:10.1016/j.est.2023.110402

8. Yazılan uluslar arasın kitaplar veya kitaplarda bölümler:

9. Ulusal hakemli dergilerde yayımlanan makaleler:

10. Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında basılan bildiriler:

11. Diğer yayınlar:

12. Projeler:

13. Bilimsel Kuruluřlara Üyelikler:

14. Ödüller:

EKLER

**SAVUNMA SONRASI TEZ ÇALIŞMASI
BENZERLİK RAPORU FORMU**

Doküman No	OKÜ.LEE.FR.0027
Yayın Tarihi	01.06.2023
Revizyon Tarihi	--
Revizyon No	00

**T.C.
OSMANİYE KORKUT ATA ÜNİVERSİTESİ
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürlüğüne**

Aşağıda bilgileri yer alan tez çalışmamın a) Kapak sayfası, b) Özet ve Abstract c) Giriş, d) Ana bölümler, e) Sonuç ve f) Kaynakça kısımlarından oluşan toplam 54 sayfalık kısmına ilişkin, 11.08.2025 tarihinde Lisansüstü Eğitim Enstitüsü tarafından Turnitin adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 22 'tür. Aşağıda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve aşağıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini bilgilerinize arz ederim.

İmza :

Tarih : 11.08.2025

Öğrenci Ad, Soyad : Nuran ÇAVDAR

(Lütfen tüm alanları doldurunuz.)	
Adı ve Soyadı	Nuran ÇAVDAR
Ana Bilim/ Ana Sanat Dalı	FİZİK
Öğrenci Numarası	202211050002
Danışman Ünvanı, Adı-Soyadı	Prof. Dr. Nihat ARIKAN
Tez Başlığı (Türkçe)	MgX ₃ H ₈ (X=Sc, Ti VE Zr) BİLEŞİKLERİNİN ETKİLİ KATI HAL HİDROJEN DEPOLAMA MALZEMELERİ OLARAK KAPSAMLI ÖZELLİKLERİNİN HESAPLAMALI DEĞERLENDİRİLMESİ

AZAMİ BENZERLİK ORANLARI			
FİLTRELEME I		FİLTRELEME II	
1	Kabul / Onay ve Bildirim sayfaları hariç	1	Kabul / Onay ve Bildirim sayfaları hariç
2	Kaynakça hariç	2	Kaynakça hariç
3	Alıntılar dahil	3	Alıntılar hariç
		4	5 Kelimeden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç
☒	Benzerlik maksimum %30	☐	Benzerlik maksimum %10

DANIŞMAN ONAYI		ENSTİTÜ ONAYI	
Tarih	11.08.2025	Tarih	11.08.2025
UYGUNDUR		UYGUNDUR	
Ünvan Ad, Soyad	Prof. Dr. Nihat ARIKAN	Ünvan Ad, Soyad	
İmza		İmza	

Bu form, Ana Bilim/ Ana Sanat Dalının üst yazısıyla Enstitüye iletilir.

DİKKAT

* Bilgilerde eksiklik ya da hata bulunan dilekçeler ile imzasız dilekçeler işleme konulmayacaktır.

Adres : Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi
Rektörlüğü 80000 Merkez/OSMANİYE

Telefon : 0328 827 10 00
İnternet Adresi : www.osmaniye.edu.tr
E-Posta : info@osmaniye.edu.tr

Sayfa 1 / 1