



**BAZI HAFİF ELEMENTLERLE DEKORE EDİLMİŞ İKİ BOYUTLU
KARBON ALLOTROPLARININ ÜZERİNE HİDROJEN DEPOLAMA
ÖZELLİKLERİNİN AB-İNİTİO YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

İrem ALP

**DOKTORA TEZİ
FİZİK ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

TEMMUZ 2019

İrem ALP tarafından hazırlanan “BAZI HAFİF ELEMENTLERLE DEKORE EDİLMİŞ İKİ BOYUTLU KARBON ALLOTROPLARININ ÜZERİNE HİDROJEN DEPOLAMA ÖZELLİKLERİNİN AB-İNİTİO YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi FİZİK Ana Bilim Dalında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Yasemin ÇİFTÇİ

Fizik Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

.....

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

Başkan: Prof. Dr. Mehmet KABAK

Fizik Mühendisliği, Ankara Üniversitesi

.....

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

Üye: Prof. Dr. Hatice Hilal YÜCEL KURT

Fizik Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

.....

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

Üye: Doç. Dr. Sezgin AYDIN

Fizik Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

.....

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

Üye: Doç. Dr. Gökhan SÜRÜCÜ

Elektrik ve Enerji Ana Bilim Dalı, Ahi Evran Üniversitesi

.....

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

Tez Savunma Tarihi: 02/07/2019

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

.....

Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu

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

İrem ALP
02/07/2019

BAZI HAFİF ELEMENTLERLE DEKORE EDİLMİŞ İKİ BOYUTLU KARBON
ALLOTROPLARININ ÜZERİNE HİDROJEN DEPOLAMA ÖZELLİKLERİNİN AB-
İNİTİO YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ

(Doktora Tezi)

İrem ALP

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Temmuz 2019

ÖZET

Hafif metal atomu dekore edilmiş pentaheptit grafen allotroplarının ($D_{\text{metal}}/\text{ThMoB}_4\text{-C}$ ve $D_{\text{metal}}/\text{YCrB}_4\text{-C}$; $D_{\text{metal}} = \text{Li, Na, Be, Mg ve Ca}$) hidrojen depolama özellikleri, DMol³ paket programı dahilindeki yoğunluk fonksiyoneli ilk-ilkeler hesaplamaları ile sistematik olarak incelendi. İyi yakınsamış geometri optimizasyonlarının ardından herhangi bir kümelenme problemini öngörmek için eklenen atomların bağlanma enerjileri araştırıldı. $D_{\text{metal}}/\text{ThMoB}_4\text{-C}$ ve $D_{\text{metal}}/\text{YCrB}_4\text{-C}$ üzerine tek taraflı 10H_2 ve çift taraflı 20H_2 'ye kadar depolama yapıldı. Ortalama adsorpsiyon enerjisi 0,2-0,6 eV/ H_2 aralığında olan ve bu sayede elverişli bir fiziksel tutunma-ayırışma döngüsü sağlayan hidrojen molekülü sayısı belirlendi. Akabinde, H_2 adsorplanan metal dekore edilmiş bu mevcut sistemlerin bileşenleri arasındaki bağlanma mekanizmaları hakkında detaylı bir inceleme durum yoğunluğu, Mulliken yük analizi ve yoğunluk farkı hesaplamaları ile birlikte sunuldu. Hesaplamalar, $D_{\text{metal}}/\text{ThMoB}_4\text{-C}$ için uygulamalar açısından uygun ve avantajlı adsorpsiyon enerjilerine sahip yüksek gravimetrik yoğunluk sonuçları verdi. Böylece, bu tezde çalışılan sistemlerden özellikle $D_{\text{metal}}/\text{ThMoB}_4\text{-C}$ yapılarının umut verici hidrojen depolama ortamları olarak göz önüne alınabileceği sonucuna varıldı.

Bilim Kodu : 20227
Anahtar Kelimeler : Yoğun Madde Fiziği, Yenilenebilir Enerji, Hidrojen Depolama, 2D Karbon Malzemeler, Grafen Allotroplar, Metal Atom Dekorasyonu
Sayfa Adedi : 177
Danışman : Prof. Dr. Yasemin ÇİFTÇİ

THE INVESTIGATION OF HYDROGEN STORAGE ON SOME LIGHT ELEMENTS
DECORATED TWO DIMENSIONAL CARBON ALLOTROPES USING AB-INITIO
METHODS

(Ph. D. Thesis)

İrem ALP

GAZİ UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
July 2019

ABSTRACT

The hydrogen storage properties of light metal atom decorated pentaheptite graphene allotropes ($D_{\text{metal}}/\text{ThMoB}_4\text{-C}$ ve $D_{\text{metal}}/\text{YCrB}_4\text{-C}$; $D_{\text{metal}} = \text{Li, Na, Be, Mg, and Ca}$) are systematically investigated by density functional first-principles calculations within DMol³ package. After well-converged geometry optimizations, the binding energies of adatoms are examined to predict any clustering problem. The single- and double-sided hydrogen storage on $D_{\text{metal}}/\text{ThMoB}_4\text{-C}$ and $D_{\text{metal}}/\text{YCrB}_4\text{-C}$ are performed up to 10H_2 and 20H_2 , respectively. The number of hydrogen molecules, the average adsorption energies of which are in the range of 0,2-0,6 eV/ H_2 and thus provide a convenient physical adsorption-desorption cycle is determined. Afterwards, a detailed examination on the binding mechanism between the constituents of these H_2 adsorbed metal decorated systems available is presented by density of states, Mulliken charge analysis, and density difference calculations. The computation yields in high gravimetric densities with suitable and favorable adsorption energies for $D_{\text{metal}}/\text{ThMoB}_4\text{-C}$. In this way, it is concluded that the $D_{\text{metal}}/\text{ThMoB}_4\text{-C}$ structures can especially be considered as promising hydrogen storage media among the systems studied in the thesis.

Science Code : 20227

Key Words : Condensed Matter Physics, Renewable Energy, Hydrogen Storage, 2D Carbon Materials, Graphene Allotropes, Metal Atom Decoration

Page Number : 177

Supervisor : Prof. Dr. Yasemin ÇİFTÇİ

TEŞEKKÜR

Tez çalışması boyunca her konuda destek olan, yol gösteren, bilgisini ve emeğini esirgemeyerek her soruna çözüm üreten saygıdeğer danışmanım Prof. Dr. Yasemin ÇİFTÇİ'ye “Gazi Üniversitesi, Fizik Bölümü” ve bütün sorularımı içtenlik ve sabırla yanıtlayan, problemin ortaya konması, tartışılması ve çözümü ile ilgili her aşamada yer alan çok değerli hocam Doç. Dr. Sezgin AYDIN'a “Gazi Üniversitesi, Fizik Bölümü” teşekkürlerimi borç bilirim.

Tez jüri üyeleri Prof. Dr. H. Hilal YÜCEL KURT “Gazi Üniversitesi, Fizik Bölümü”, Prof. Dr. Mehmet KABAK “Ankara Üniversitesi, Fizik Mühendisliği” ve Doç. Dr. Gökhan SÜRÜCÜ'ye “Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Elektrik ve Enerji Bölümü” değerli katkılarından dolayı en içten teşekkürlerimi sunarım.

Teze ilişkin ilk-ilkeler hesaplamalarının yüksek performanslı hesaplama merkezinde (HPCC) gerçekleştirilmesine olanak sağladığı için mensubu bulunduğum Gazi Üniversitesi'ne teşekkür ederim.

Oda ve çalışma arkadaşlarım Arş. Gör. Dr. Ali Emre GENÇ “Gazi Üniversitesi, Fizik Bölümü”, Arş. Gör. Dr. Hilal KÜÇÜK “Gazi Üniversitesi, Fizik Bölümü” ve Arş. Gör. Dr. Aykan AKÇA'ya “Aksaray Üniversitesi, Fizik Bölümü” dostlukları, pozitif enerjileri ve tüm destekleri için minnettarım.

Annem, kardeşim ve eşimin ailesine hep yanımda oldukları için sonsuz teşekkürler...

Biricik eşim ve oğluma,
Babama...

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	x
RESİMLERİN LİSTESİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. İKİ BOYUTLU KARBON YAPILAR VE HİDROJEN DEPOLAMA	7
3. YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ	13
3.1. Schrödinger Denkleminin Çözümü.....	13
3.2. Schrödinger Denkleminin Çözümünden Kaçınmak.....	16
3.3. Hohenberg-Kohn Teoremleri	17
3.4. Enerji Fonksiyoneli	19
3.5. Enerji Fonksiyoneli İçin Yaklaşımlar	22
3.5.1. Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA)	23
3.5.2. Yerel yoğunluk yaklaşımının ötesinde.....	27
3.5.3. Genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGA)	28
4. MODELLEME PROGRAMI VE FONKSİYONEL SEÇİMİ	31
4.1. DMol ³ (Density Functional Calculations on Molecules)/Hesap Parametreleri ..	31
4.1.1. Geometri optimizasyonu	31
4.1.2. Çekirdek kabuk yapısı (core shell) ve gerçek uzay kesilim yarıçapı.....	32

	Sayfa
4.2. CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package)/Fonon Hesapları	33
4.2.1. Örgü dinamiği teorisi	33
4.2.2. Sonlu yerdeğiştirme metodu	35
4.2.3. Süper hücre metodu.....	35
4.3. Hesaplamalarda Kullanılacak Fonksiyonelin Belirlenmesi	37
5. HESAPLAMALAR, BULGULAR VE TARTIŞMA.....	39
5.1. ThMoB ₄ -tipi (ThMoB ₄ -C) ve YCrB ₄ -tipi (YCrB ₄ -C) Grafen Allotropları.....	39
5.2. ThMoB ₄ -C ve YCrB ₄ -C Tabakalarının Dinamik Kararlılıkları	43
5.3. Tek ve Çift Taraflı Metal Atom Dekorasyonu Mekanizmaları.....	44
5.4. Tek ve Çift Taraflı Hidrojen Depolamada Adsorpsiyon Geometrileri ve Olası Durumların Enerjileri.....	52
5.5. Bağlanma Mekanizması, Yük Yoğunluk Farkları ve Mulliken Analizi	61
5.6. nH ₂ /D _{metal} /ThMoB ₄ -C ve nH ₂ /D _{metal} /YCrB ₄ -C Sistemlerinin Durum Yoğunlukları.....	82
5.7. D _{metal} /ThMoB ₄ -C Sistemlerinin Hidrojen Depolama Kapasiteleri.....	92
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	97
KAYNAKLAR	103
EKLER	117
EK-1. Tek ve çift taraflı metal atom dekorasyonu mekanizmaları.....	118
EK-2. Tek ve çift taraflı hidrojen depolama mekanizmaları	132
ÖZGEÇMİŞ	176

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. İki boyutlu saf karbon nano-yapı üzerine hidrojen depolama ile ilgili çalışmalar ve bulguları	9
Çizelge 2.2. İki boyutlu katkılı ya da kusurlu karbon nano-yapı üzerine hidrojen depolama ile ilgili teorik ve deneysel çalışmalar	10
Çizelge 4.1. Bir metal atomunun dekore edildiği ThMoB ₄ -C tabakasına depolanan 1-6 H ₂ için hesaplanan adsorpsiyon enerjileri	37
Çizelge 5.1. ThMoB ₄ -C ve YCrB ₄ -C birim hücrelerinin örgü parametreleri ve kesirsel atom koordinatları	42
Çizelge 5.2. ThMoB ₄ -C ve YCrB ₄ -C tabakaları üzerine dekore edilen atomlar için sistemin en kararlı olduğu dekorasyon bölgeleri ve toplam enerji değerleri.....	47
Çizelge 5.3. Dekore edilen metal atomlarının kohesif enerjileri ve m D _{metal} içeren sistemlerin D _{metal} başına ThMoB ₄ -C ve YCrB ₄ -C tabakalarına bağlanma enerjileri	50
Çizelge 5.4. Hafif metal (Be, Mg, Li, Na ve Ca) dekore edilen ThMoB ₄ -C ve YCrB ₄ -C tabakalarına tek ve çift taraflı depolanan n=1-10 H ₂ ve n'=2n=2-20 H ₂ için n. hidrojen molekülünün sisteme bağlanma enerjisi.....	55
Çizelge 5.5. nH ₂ /Be/ThMoB ₄ -C ve nH ₂ /Be/YCrB ₄ -C (n=1-10) sisteminde tek taraflı depolama için Mulliken atomik yükleri.....	67
Çizelge 5.6. nH ₂ /Mg/ThMoB ₄ -C ve nH ₂ /Mg/YCrB ₄ -C (n=1-10) sisteminde tek taraflı depolama için Mulliken atomik yükleri	71
Çizelge 5.7. nH ₂ /Li/ThMoB ₄ -C ve nH ₂ /Li/YCrB ₄ -C (n=1-10) sisteminde tek taraflı depolama için Mulliken atomik yükleri	74
Çizelge 5.8. nH ₂ /Na/ThMoB ₄ -C ve nH ₂ /Na/YCrB ₄ -C (n=1-10) sisteminde tek taraflı depolama için Mulliken atomik yükleri.....	77
Çizelge 5.9. nH ₂ /Ca/ThMoB ₄ -C ve nH ₂ /Ca/YCrB ₄ -C (n=1-10) sisteminde tek taraflı depolama için Mulliken atomik yükleri.....	80

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. (a) Çeşitli kaynakların 2017 yılına ait dünya birincil enerji tüketimi yüzdeleri ve (b) yıllara göre fosil yakıtlar açısından dünya birincil enerji tüketimi	2
Şekil 1.2. Çeşitli depolama sistemlerinde adsorplanan hidrojenin hacimsel yoğunlukları (Aktif-karbon AX-21)	5
Şekil 3.1. Gerçek çok parçacık sistemi ve Kohn-Sham yoğunluk fonksiyoneli teorisinin etkileşmeyen sistemi arasındaki ilişkiyi tasvir eden çizim	22
Şekil 3.2. Homojen olmayan bir sistemin değiş-tokuş ve korelasyon enerjisini belirlemek için yerel yoğunluk yaklaşımı kullanımını tasvir eden çizim ...	25
Şekil 4.1. DMol ³ geometri optimizasyonu ile ilgili hesaplama parametreleri ve çıktı dosyası	32
Şekil 4.2. LiBeP bileşiği için fonon dağılım eğrileri	34
Şekil 4.3. Farklı atomlara sahip bir kristalde $q=0$ için oluşan akustik ve optik modlar	36
Şekil 4.4. Fonon hesabı ile ilgili giriş parametrelerini gösteren CASTEP dosyası	37
Şekil 4.5. Hafif metal atomu dekore edilmiş ThMoB ₄ -C tabakasına 2 H ₂ adsorplandığında (a) GGA/PBE_vdW ve (b) LDA, 3 H ₂ adsorplandığında (c) GGA/PBE_vdW ve (d) LDA ile hesaplanan deformasyon yoğunluklarının üstten görünüşleri	38
Şekil 5.1. (a) Grafit ve (b) grafen	39
Şekil 5.2. ThMoB ₄ kristalinin DMol ³ 'te kurulan hacimsel (bulk) birim hücresinin (a) yandan ve (b) üstten görünüşü, (c) ThMoB ₄ -tipi grafen allotropunun (ThMoB ₄ -C) birim hücresi	40
Şekil 5.3. Stone-Wales kusurunun betimlenmesi	41
Şekil 5.4. YCrB ₄ kristalinin DMol ³ 'te kurulan hacimsel (bulk) birim hücresinin (a) yandan ve (b) üstten görünüşü, (c) YCrB ₄ -tipi grafen allotropunun (YCrB ₄ -C) birim hücresi	41
Şekil 5.5. ThMoB ₄ -C ve YCrB ₄ -C tabakalarının fonon dispersiyon eğrileri ve belirlenen yüksek simetri noktaları	44
Şekil 5.6. (a-b) ThMoB ₄ -C ve YCrB ₄ -C için oluşturulan vakum boşlukları ve (c-d) dekorasyon bölgelerinin 2×2'lik süper hücreler üzerinde gösterimi...	45

Şekil	Sayfa
Şekil 5.7. (a-e) ThMoB ₄ -C ve (f-j) YCrB ₄ -C için sistemin dekorasyon yolu boyunca hesaplanan toplam enerjileri (İlgili dekorasyon bölgeleri, sistemin kararlı ve kararsız durumları için sırasıyla yeşil ve kırmızı ile belirtilmiştir.	46
Şekil 5.8. ThMoB ₄ -C ve YCrB ₄ -C tabakaları için atomların, dekore edildiği en kararlı bölgelere dik uzaklıkları	48
Şekil 5.9. Hafif metal atomu dekore edilen ($D_{\text{metal}} = \text{Be, Mg, Li, Na ve Ca}$) ThMoB ₄ -C ve YCrB ₄ -C tabakalarına tek ve çift taraflı depolanan $n=1-10 \text{ H}_2$ ve $n'=2n=2-20 \text{ H}_2$ için hidrojen molekülü başına adsorpsiyon enerjileri (eV/H ₂).....	53
Şekil 5.10. İncelenen ThMoB ₄ -C sistemlerinin turuncu bölgeler ile gösterilen üç boyutlu yoğunluğu haritaları	62
Şekil 5.11. İncelenen YCrB ₄ -C sistemlerinin turuncu bölgeler ile gösterilen üç boyutlu elektron yoğunluğu haritaları.....	64
Şekil 5.12. (a-c) Be/ThMoB ₄ -C ve (d-f) Be/YCrB ₄ -C sistemlerinde yük yoğunluk farklarının üstten ve yandan (vakum hücresinin (001) ve (010) yüzeylerinden) görünümü.....	66
Şekil 5.13. (a-c) Mg/ThMoB ₄ -C ve (d-f) Mg/YCrB ₄ -C sistemlerinde yük yoğunluk farklarının üstten ve yandan (vakum hücresinin (001) ve (010) yüzeylerinden) görünümü	70
Şekil 5.14. (a-c) Li/ThMoB ₄ -C ve (d-f) Li/YCrB ₄ -C sistemlerinde yük yoğunluk farklarının üstten ve yandan (vakum hücresinin (001) ve (010) yüzeylerinden) görünümü.....	73
Şekil 5.15. (a-c) Na/ThMoB ₄ -C ve (d-f) Na/YCrB ₄ -C sistemlerinde yük yoğunluk farklarının üstten ve yandan (vakum hücresinin (001) ve (010) yüzeylerinden) görünümü.....	76
Şekil 5.16. (a-c) Ca/ThMoB ₄ -C ve (d-f) Ca/YCrB ₄ -C sistemlerinde yük yoğunluk farklarının üstten ve yandan (vakum hücresinin (001) ve (010) yüzeylerinden) görünümü	79
Şekil 5.17. (a) ThMoB ₄ -C ve (b) YCrB ₄ -C tabakalarında tek ve çift bağ yapan C atomları	82
Şekil 5.18. (a) 9H ₂ /Be/ThMoB ₄ -C ve (b) 10H ₂ /Be/YCrB ₄ -C sistemleri için kısmi durum yoğunlukları.....	83
Şekil 5.19. (a) 10H ₂ /Mg/ThMoB ₄ -C ve (b)10H ₂ /Mg/YCrB ₄ -C sistemleri için kısmi durum yoğunlukları	85

Şekil	Sayfa
Şekil 5.20. (a) $6\text{H}_2/\text{Li}/\text{ThMoB}_4\text{-C}$ ve (b) $5\text{H}_2/\text{Li}/\text{YCrB}_4\text{-C}$ sistemleri için kısmi durum yoğunlukları	87
Şekil 5.21. (a) $5\text{H}_2/\text{Na}/\text{ThMoB}_4\text{-C}$ ve (b) $5\text{H}_2/\text{Na}/\text{YCrB}_4\text{-C}$ sistemleri için kısmi durum yoğunlukları	89
Şekil 5.22. (a) $10\text{H}_2/\text{Ca}/\text{ThMoB}_4\text{-C}$ ve (b) $10\text{H}_2/\text{Ca}/\text{YCrB}_4\text{-C}$ sistemleri için kısmi durum yoğunlukları	91
Şekil 5.23. $96\text{H}_2/32\text{Be}/\text{ThMoB}_4\text{-C}$ sisteminin optimizasyon sonrası üstten ve yandan görünüşü.....	93
Şekil 5.24. $96\text{H}_2/32\text{Mg}/\text{ThMoB}_4\text{-C}$ sisteminin optimizasyon sonrası üstten ve yandan görünüşü.....	93
Şekil 5.25. $96\text{H}_2/32\text{Li}/\text{ThMoB}_4\text{-C}$ sisteminin optimizasyon sonrası üstten ve yandan görünüşü.....	94
Şekil 5.26. $96\text{H}_2/32\text{Na}/\text{ThMoB}_4\text{-C}$ sisteminin optimizasyon sonrası üstten ve yandan görünüşü.....	94
Şekil 5.27. $96\text{H}_2/32\text{Ca}/\text{ThMoB}_4\text{-C}$ sisteminin optimizasyon sonrası üstten ve yandan görünüşü.....	95

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 1.1. (a) NASA/Apollo yakıt hücresi, (b) Siemens'in kojenerasyon sistemi, (c) Opel Zafira yakıt hücreli araç, (d) Alman hibrid yolcu uçağı HY4, (e) Alstom hidrojen yakıt hücreli yolcu treni ve (f) Çanakkale Bozcaada hidrojen enerjisi pilot tesisi [14-19]	4
Resim 2.1. Farklı boyutlardaki karbon malzemelere örnekler ve bulundukları yıllar ..	7

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklamalar
bar	Bar
B	Bor
Be	Berilyum
C	Karbon
Ca	Kalsiyum
Cr	Krom
°C	Santigrat derece
E_{ad}	Adsorpsiyon enerjisi
E_b	Bağlanma enerjisi
E_{koh}	Kohesif enerji
eV	Elektron-Volt
ε_c	Korelasyon enerjisi
ε_x	Değiş-tokuş enerjisi
φ	Orbital
H	Hamiltonyen
H₂	Hidrojen molekülü
K	Kelvin
kg	Kilogram
kPa	Kilo-Pascal
kW	Kilo-Watt
kWh	Kilo-Watt saat
Li	Lityum
Mg	Magnezyum
MJ	Mega Joule
MPa	Mega-Pascal
Mo	Molibden
Na	Sodyum

Simgeler**Açıklamalar**

ρ	Yoğunluk
T	Kinetik enerji
Th	Toryum
TWh	Tera-Watt saat
V	Potansiyel enerji
Y	Yitriyum

Kısaltmalar**Açıklamalar**

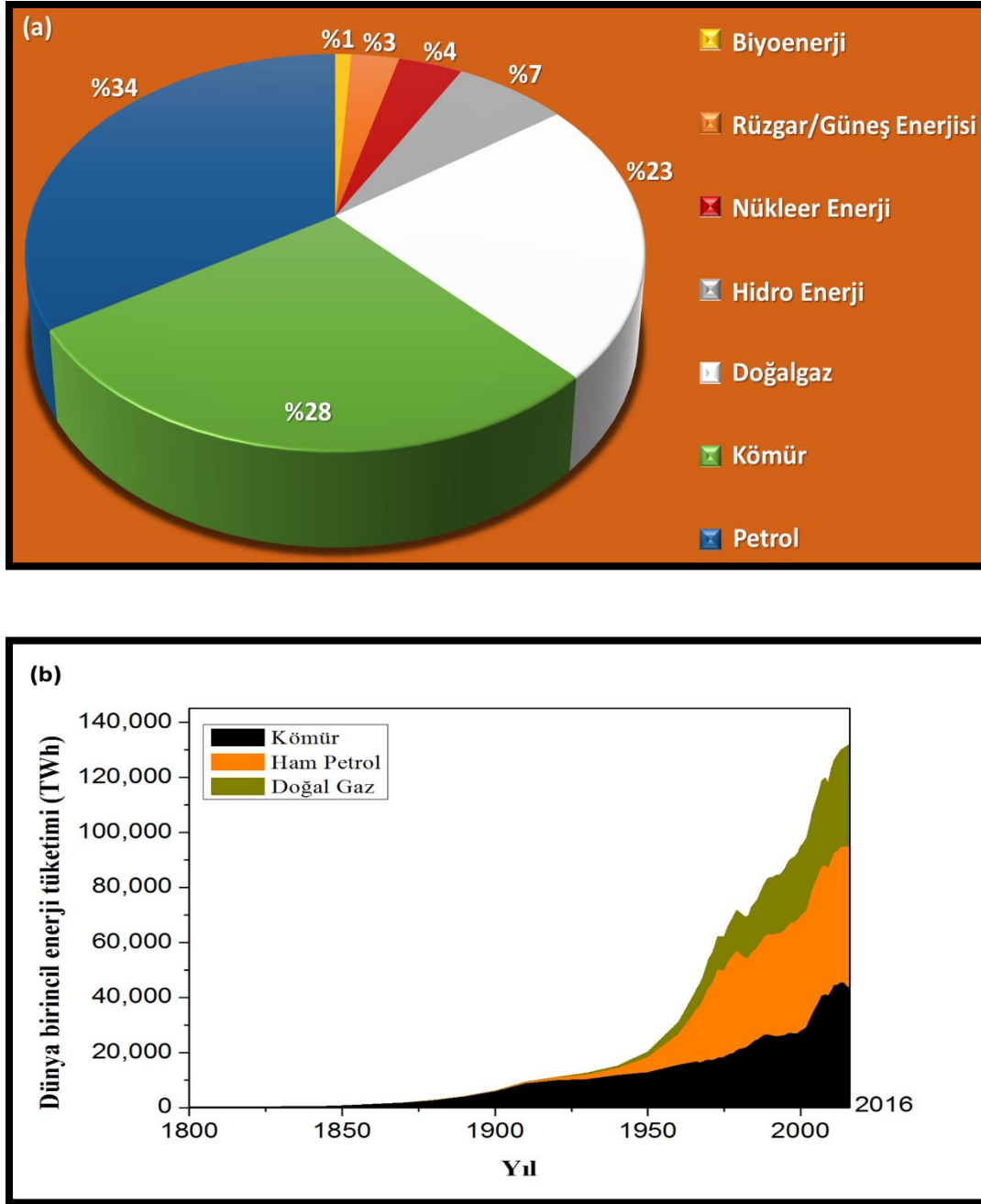
AH	Aynı hol (boşluk)
CASTEP	Cambridge Serial Total Energy Package
ÇT	Çift taraflı
DFT	Density Functional Theory
DOE	Department of Energy
DMol ³	DFT kuantum mekaniksel modül
FH	Farklı hol (boşluk)
GGA	Generalized Gradient Approximation
LDA	Local Density Approximation
NASA	National Aeronautics and Space Administration
Opt	Optimizasyon
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof correction
PWC	Perdew-Wang Correlation
ThMoB ₄ -C	ThMoB ₄ -tipi grafen allotrop
TT	Tek taraflı
vdW	van der Waals
YCrB ₄ -C	YCrB ₄ -tipi grafen allotrop

1. GİRİŞ

Fosil yakıtlar (doğalgaz, ham petrol ve kömür), günümüzde küresel enerji kullanımının %85'ini karşılamaktadır. 2040 yılına kadar da bu miktarın hemen hemen aynı tüketim yüzdesine tekabül etmesi beklenmektedir. Özellikle 1950 yılında gerçekleşen sanayi devrimi doğrultusunda kaynak kullanımı ve dolayısı ile dünya enerji talebindeki artış, rezervlerin önemli miktarda azalmasına yol açmıştır. Dünyanın önde gelen enerji şirketlerinden birinin 2018 yılı Haziran rapor verileri [1] ve diğer araştırma sonuçları [2, 3] incelenmiş, çeşitli kaynaklara ait 2017 dünya birincil tüketim yüzdeleri ve yıllara göre fosil yakıtlar açısından dünya birincil enerji tüketimi sırasıyla Şekil 1.1(a) ve (b)'de grafikler halinde sunulmuştur. Mevcut istatistiklere dayanarak, eğer farklı yöntemler bulunmaz ise kaynakların çoğunun 21. yüzyıl ortalarında tükenme tehlikesi ile karşı karşıya kalacağı öngörülmektedir. Ayrıca fosil yakıtlar çevre kirliliği, küresel ısınma ve iklim değişikliğine neden olmaktadır. Bundan dolayı dünyada alternatif yenilenebilir enerji kaynağı arayışına girilmiştir. Gelecekte uluslararası enerji ekonomisinin bir parçası olabilmek, bu eğilimin temel sebeplerinin başında gelmektedir [4-8].

Türkiye'de 2017 yılı elektrik enerjisi üretiminin 295,5 milyar kWh olduğu açıklanmıştır ve %30'u doğal kaynaklardan karşılanmaktadır. Yine aynı yıl içerisindeki elektrik tüketimi ise 294,9 milyar kWh'tir ve 2023 yılında bu değer 385 TWh'e yükselmesi beklenmektedir [9]. Dolayısıyla, yeni veya eldeki kaynakların enerji bazında verimli kullanımına dair her türlü araştırma, yatırım ve üretim büyük önem taşımaktadır.

Bu çerçevede, diğer yenilenebilir enerji kaynaklarının arasından sıyrılmasını sağlayan üstün nitelikleri, umut vadeden bir çözüm olarak hidrojeni araştırmaların odağına oturtmuştur. Yeryüzünde en sık rastlanan bu element yanabilme özelliği taşır, diğer yakıtlara kıyasla birim kütle başına en yüksek enerjiye (141,9 MJ/kg) sahiptir [10], böylece emsallerine göre 1,33 kat daha verimlidir; çevre dostudur ve tamamen zehirsizdir. Bir yakıt pilinde hidrolizin tersi şeklinde gerçekleşen reaksiyonda, sadece saf su açığa çıkarken kullanılan elektronun enerjisi olarak tanımlanan hidrojen enerjisi ise yenilenebilir, sürdürülebilir ve depolanabilir olması ile beraber kolayca ve güvenli olarak her yere taşınabilme özelliğine de sahiptir. Taşınma sürecindeki enerji kaybı da çok azdır; bu sayede hidrojen bir enerji kaynağı olmakla birlikte çok iyi bir enerji taşıyıcısıdır [11-13].



Şekil 1.1. (a) Çeşitli kaynakların 2017 yılına ait dünya birincil enerji tüketimi yüzdeleri ve (b) yıllara göre fosil yakıtlar açısından dünya birincil enerji tüketimi

Hidrojen enerjisinin kullanımı ile ilgili teknolojik gelişmeler

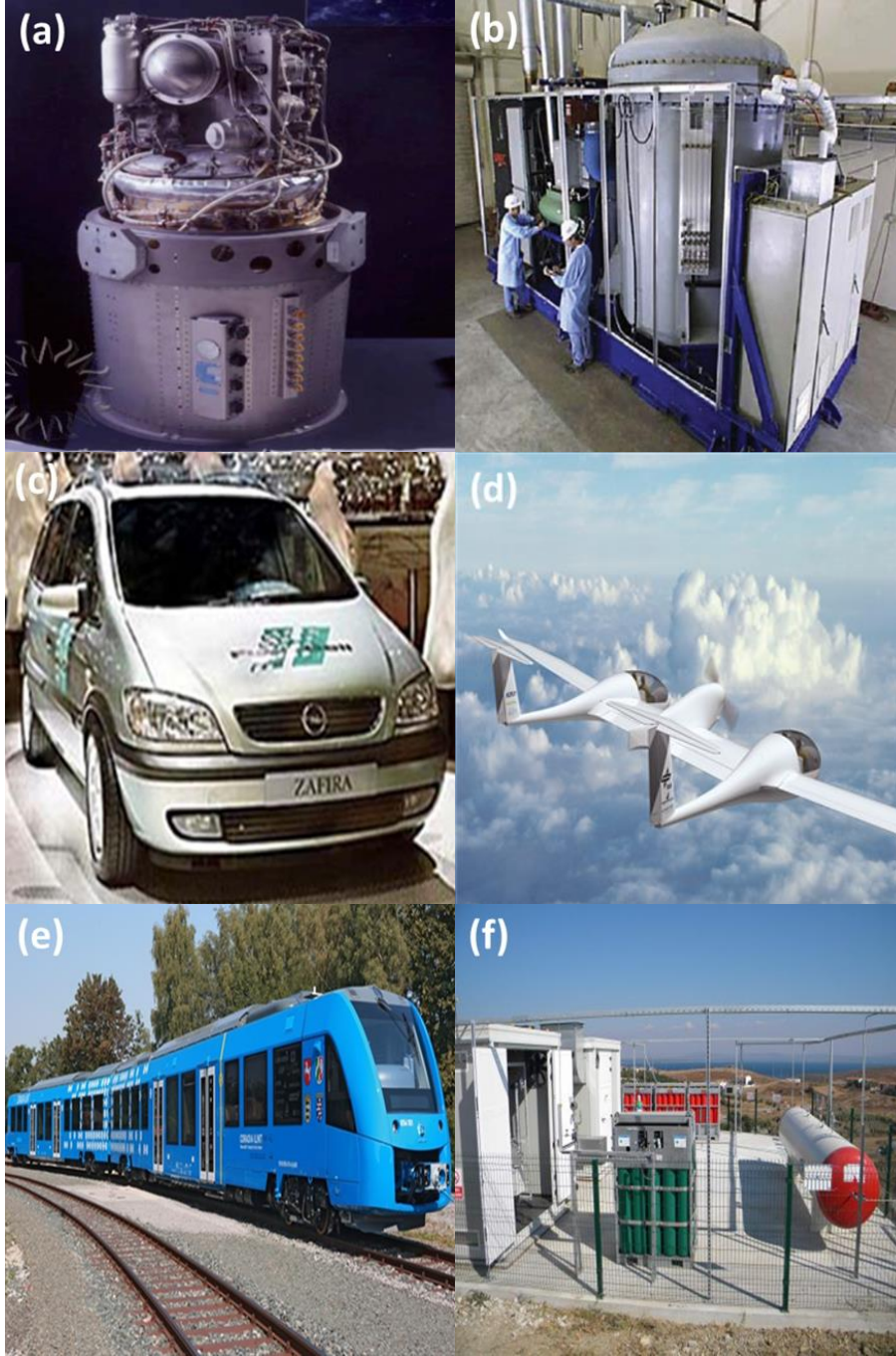
Hidrojen ile oksijeni birleştirirken doğru akım elektrik enerjisi üreten ve çevreye atık olarak sadece saf su veren bir mekanizma olan yakıt hücresi ile ilgili ilk çalışmalar Sir William Grove tarafından 1838 yılında gerçekleştirilmiştir. Sonraları birçok bilim adamının katkısı ile geliştirilmiş ve ilk kez ancak 1958’de NASA projesinde kullanılmıştır. Bugüne dek yakıt

hücrelerini ele alan 200'den fazla araştırma NASA tarafından desteklenmiştir. Apollo ve Space Shuttle görevlerinde güvenli olarak elektrik ve su sağlamak için yakıt hücrelerinden yararlanılmıştır [14]. Siemens, Kaliforniya'da 200 konutun elektrik ve ısı ihtiyacını karşılamak üzere 250 kW'lık gaz türbin ve yakıt hücresel bir kojenerasyon sistemi kurmuştur [15]. Ulaşım sektöründe yakıt hücresi ile çalışan araçların geliştirilmesi petrol tüketimini azaltacağı gibi araçlardan kaynaklanan hava kirliliğini de minimum düzeye indirecektir. General Motors'un 75 kW'lık Ballard "tescilli" yakıt hücresi taşıyan Opel "Zafira" aracı bu amaç doğrultusunda ortaya çıkmıştır [16] ve günümüzde Hyundai, Toyota ve Audi gibi markalar da hidrojen enerjili taşıt üretimi yapmaktadır.

Alman Havacılık ve Uzay Merkezi (DLR) tarafından geleceğin temiz, sessiz ve enerji tasarruflu uçaklarının prototipi olarak geliştirilen Hibrid yolcu uçağı HY4 [17], dört kişilik ve bir hidrojen deposu, düşük sıcaklıkta hidrojen yakıt hücresi ile bir yüksek kapasiteli bataryadan oluşan sisteme sahiptir. 2016 yılında ilk test uçuşunu gerçekleştirerek 10 dakika havada kalmıştır. En son 2018'de Alstom demiryolu şirketi, dünyanın hidrojen teknolojisine dayalı ilk yolcu treninin Almanya'da seferlerine başladığını duyurmuştur [18]. Bununla birlikte, Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı'nın desteği ile 2011 yılı itibariyle Çanakkale Bozcaada'da, Türkiye'nin ilk hidrojen adasında elektrik üretilmeye başlanmıştır. Birleşmiş Milletler Sınai kalkınma Örgütü (UNIDO) Uluslararası Hidrojen Enerji Teknolojileri Merkezi (ICHET) tarafından çalıştırılan pilot tesiste toplam 55 kW'lık yakıt hücresi sistemi mevcuttur [19] (Bkz. Resim 1.1).

Hidrojenden elektrik enerjisine uzanan süreç

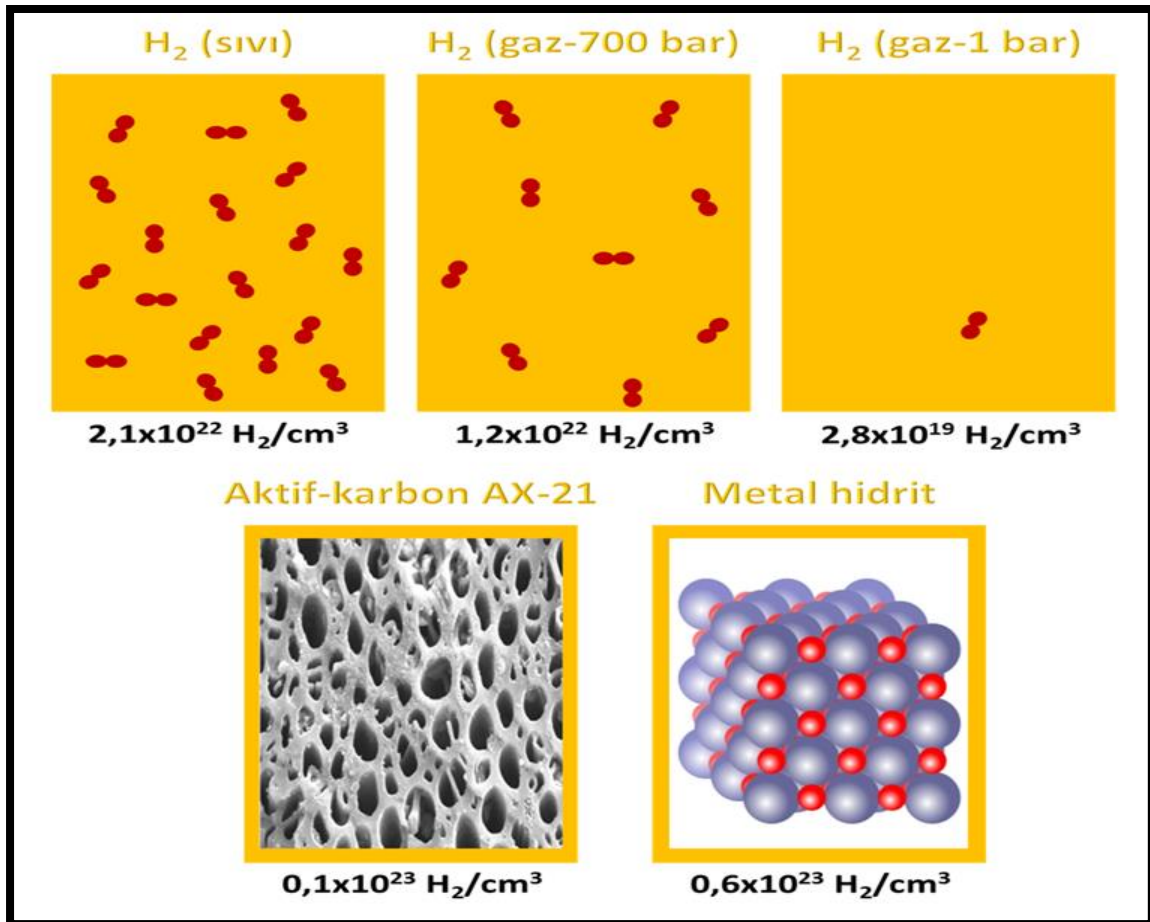
Yenilenebilir enerji teknolojilerinin sanayi sektöründeki kullanımı açısından hidrojenin üç ana başlık altında ele alındığını görmekteyiz: üretim, taşıma ve depolama. Bu kısımların her biri kendi içerisinde farklı araştırma programları yürütmekte ve elde edilen sonuçlar hidrojen ekonomisinin oluşumuna önemli katkılarda bulunmaktadır. Bununla birlikte, hidrojenin gelecekteki etkin kullanımına yönelik aşılması gereken bazı engeller için de çalışmalar sürdürülmektedir. En öne çıkan problemlerden biri, hidrojenin birim enerji başına hacminin doğalgaz ve petrole göre çok fazla olması nedeni ile tank hacmi arttığından depolama sorununu beraberinde getirmesidir. Bu problem, tezin temel araştırma motivasyonunu oluşturmaktadır.



Resim 1.1. (a) NASA/Apollo yakıt hücresi, (b) Siemens'in kojenerasyon sistemi, (c) Opel Zafira yakıt hücresi taşıyıcısı, (d) Alman hibrid yolcu uçağı HY4, (e) Alstom hidrojen yakıt hücresi taşıyıcısı ve (f) Çanakkale Bozcaada hidrojen enerjisi pilot tesisi [14-19]

Hidrojen depolama için çıkış noktası şu soruya dayanmaktadır; “Bu işlem mümkün olduğunca hafif bir sistemde en yüksek kütle yoğunluğuna sahip olacak şekilde ve en az maliyet ile nasıl gerçekleştirilebilir?” Küçük ölçekte depolama işlemi temel olarak dört şekilde yapılabilmektedir: i) *Tanklarda (gaz ve sıvı halde fiziksel olarak)*, ii) *hidrojen*

taşıyıcılarda (kimyasal olarak), iii) metal hidrürlerde, iv) karbon ve nano-malzemelerde depolama. Yüksek basınçlı hidrojen gazı depolandığı tankları çok ağırlaştırmaktadır. Bir çözüm olarak kullanılan kompozit malzemeler dayanıklı ve hafif olsa da problemi istenilen düzeyde çözememektedir. Daha güvenli bir yol olan düşük basınç ve sıcaklıkta sıvı depolama ise hal değişimi sırasında harcanan enerjinin, yakıt enerjisinin dörtte birinden fazla olmasından dolayı verimi düşürmektedir. Amonyum boran, amonyak ve hidrokarbonlara kimyasal depolama, sera gazları ve karbondioksit gibi zararlı maddeler çevreye salındığından tercih edilmemektedir. Metal hidrürlerde kimyasal depolamada ise yüksek oranda ve güvenli depolama yapılabilmesine karşın kendi ağırlıkları sorun teşkil etmektedir. Fakat, gözenekleri büyük iki boyutlu süper aktif karbon üzerine basınç altında hidrojen depolama hem güvenilirlik hem de hafiflik ve küçük hacimde çok miktarda hidrojen adsorpsiyonu sağlaması nedeniyle en avantajlı seçenek olarak karşımıza çıkmaktadır [20]. Hacim başına depolanan hidrojen molekülü miktarlarının bir karşılaştırması Şekil 1.2’de gösterilmiştir.



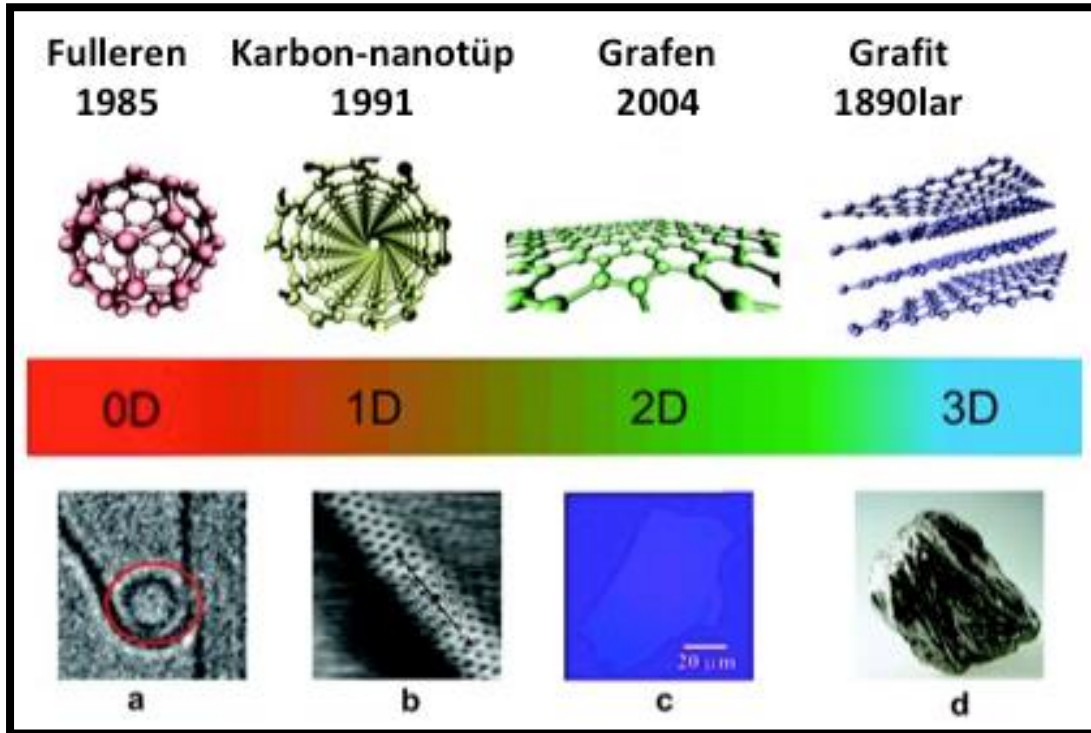
Şekil 1.2. Çeşitli depolama sistemlerinde adsorplanan hidrojenin hacimsel yoğunlukları (Aktif-karbon AX-21 [21])

Açıkça görülmektedir ki, üretim ve taşıma gibi alanlarda da ülkede istihdam oluşturabilecek hidrojen enerjisi kullanımının elektrik enerjisine göre en önemli farkı ve büyük bir ekonomik avantaj sağlayan özelliği depolanabilir olmasıdır. Yukarıda yapılan karşılaştırma da göz önüne alındığında tezin iki boyutlu karbon nano-yapılarda hidrojen depolama üzerine kurulmasına karar verildi. Literatürde yer alan bu konudaki çok sayıda çalışma ve şimdiye dek elde edilen bulgular bir sonraki kesimde detaylı bir şekilde sunulacaktır.

Bununla birlikte, incelenecek sistemler belirlenirken istenilen niteliklere sahip ve daha önce hidrojen adsorpsiyonu ile ilgili araştırmalarda yer almamış yapıların oluşturulması hedeflendi. Bilgisayarda modelleme tabanlı teorik bir çalışma yürütülecek olsa da seçilecek karbon temelli malzemelerin deneysel olarak elde edilebilirlik ön koşulu dikkate alındı.

2. İKİ BOYUTLU KARBON YAPILAR VE HİDROJEN DEPOLAMA

Karbon malzemeler fulleren, karbon-nanotüp, grafen ve grafit gibi pek çok farklı yapıda bulunmaktadır (Bkz. Resim 2.1). İki boyutlu karbon nano-yapılar söz konusu olduğunda ise akla ilk gelen tabakalardan biri kuşkusuz grafendir. 2004 yılında Geim ve Novoselov “Selobant Tekniği (Scotch Tape method)” ile grafeni deneysel olarak grafitten elde etmeyi başararak ilk kez iki boyutlu malzemelerin termodinamik açıdan kararlı olabileceğini göstermişlerdir. Sertlik, dayanıklılık, bükülebilirlik ve elektriksel iletkenlik gibi pek çok konuda üstün özellikler taşıyan grafen, nanoteknolojiye büyük bir ivme kazandırmış ve söz konusu çalışma 2010 yılında Nobel Fizik Ödülü’nü almıştır [22]. Böylece grafen günümüze dek teknolojinin her alanında kendine rahatlıkla yer bulmuş ve hidrojen depolama alanında da araştırmacıların ilgisini çekmiştir. Saf grafende depolanabilen hidrojenin ölçülen kütlece yoğunluk yüzdesi oda sıcaklığında %1’den azdır, hidrojen moleküllerinin saf grafen yüzeyine bağlanma enerjisi ise 0,09 eV’dir [23, 24].



Resim 2.1. Farklı boyutlardaki karbon malzemelere örnekler ve bulundukları yıllar [25]

Mevcut bu bulguların pratikte elverişsiz olduğu anlaşılmıştır; bu sebeple Birleşik Devletler Enerji Bakanlığı (U.S. Department of Energy, DOE), hidrojen enerjisinin endüstriyel

uygulamaları açısından bazı standartlar getirmiştir. Örneğin, 2020 yılı için yakıt hücresel hafif-hizmet araçlarına yönelik hidrojen depolamada kütlece yoğunluk yüzdesi en düşük %5,5 (1,8 kWh/kg), en yüksek ise %7,5 (2,5 kWh/kg) olarak hedeflenmiştir [26]. Ayrıca hidrojenin çevre koşullarında sisteme tutunabilmesi ve istendiğinde sistemden ayrılabilmesi (kimyasal bağ kurmadan fiziksel tutunma; physisorption) için hidrojen molekülü başına bağlanma enerjisi 0,2-0,6 eV/H₂ aralığında olmalıdır [27].

Sonuçları iyileştirmeye yönelik yapılan araştırmalarda, grafenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin kontrol edilebilir olması sayesinde birçok teknik geliştirilmiştir. Bu tür yaklaşımlardan biri, kusursuz grafen örgüsünde yerel veya yerel olmayan düzensizliğe ve simetri kaybına yol açabilecek çeşitli topolojik kusurlar, tane sınırları (grain boundaries), atomik boşluklar veya kaymalar gibi atomik boyuttaki kusurların araştırılmasıdır. Yine çeşitli germe ve katlama teknikleri ile grafenin yapısal bozunumu sağlanabilmektedir. *Kimyasal işlevselleştirme*, nano-mühendislikte geleceği parlak bir diğer yöntemdir ve iki boyutlu ağdaki karbon atomlarının kısmen yerini alarak, grafende farklı kusurlar dekore ederek veya grafen ile kovalent veya kovalent olmayan etkileşime girerek yapının atomik ve elektronik özelliklerini değiştiren çeşitli katkı atomlarının varlığını içerir. Buraya kadar söz konusu temel malzeme, balpeteği örgüsü şeklinde dizilmiş C₆ altıgenlerine ait sp² karbon atomları tarafından meydana getirilen saf grafendir. Grafen-benzeri yapılar için alternatif bir yol ise sistemin C₆ dışındaki karbon çokgenlerinden oluşmuş, üçlü karbon bağları vb. de içerebilen tek-atom-kalınlığındaki karbon tabakaların periyodik sıralanması ile kurulmasıdır [28-32]. Tüm bu çalışmalar sonucunda, düşük kütle yoğunluğuna sahip farklı grafen tabanlı malzemelerde küçük hacim ve büyük yüzey alanlarından dolayı çok daha fazla miktarda hidrojen depolanabildiği gözlemlenmiştir.

Saf, katkılı veya germe uygulanmış *grafen allotropları* (atomlarının farklı geometrik dizilimi sonucu elde edilen yapıları) için elde edilen umut verici sonuçlar, bu tür nano-yapıların oldukça ilgi görmesini sağlamış ve mevcut kapasiteyi arttırmaları nedeni ile hidrojen depolama alanında etkin/aday yapılar olduklarını ortaya koymuştur. Günümüze dek iki-boyutlu aktif karbon, grafen ve allotropları üzerine hidrojen depolama ile ilgili gerçekleştirilen deneysel ve teorik çalışmalar saf yüzeyler için Çizelge 2.1’de, katkılı veya kusurlu yüzeyler için Çizelge 2.2’de listelenmiştir.

Çizelge 2.1. İki boyutlu saf karbon nano-yapı üzerine hidrojen depolama ile ilgili çalışmalar ve bulguları

Kaynak	İki boyutlu karbon nano-yapı	Koşullar/Yöntem Sıcaklık-Basınç	Kütlece yoğunluk (%)
Deneysel [33-35]	Aktif karbon	Oda sıcaklığı-60 bar	0,5
		Kriyojenik sıcaklık-60 bar	~5
Deneysel [36]	Aktif karbon	Çevre sıcaklığı-125 bar	1,6
Deneysel [37]	Aktif karbon	Oda sıcaklığı-70 bar	<1
		77 K-70 bar	~4,5
Deneysel [38]	Aktif karbon	77 K-100 kPa	~5
Deneysel [39]	Grafen-benzeri nano-tabakalar	298 K-10 bar	0,1
		77 K-10 bar	1,2
		Tahmini oda sıcaklığı-100 bar	0,72

Çizelge 2.1 ve 2.2’den görüleceği üzere, hidrojen depolama oranı teorik ve deneysel bazda giderek artış göstermektedir. Bununla birlikte, grafene alkali ve alkali toprak metalleri ile hafif geçiş metalleri gibi elementlerin dekore edilmesinin bağlanma enerjisini ve yüzey alanını arttırarak hidrojen depolama kapasitesini yükselttiği saptanmıştır. Bu sayede hem daha kararlı hem de daha fazla depolama sağlanan sistemlerin elde edilebileceği öngörülmüştür. Bir grafen allotropu olan grafin ise farklı prototiplerinin çokça çalışıldığı ve hidrojen depolama kapasitesi açısından grafene eşdeğer, hatta daha iyi sonuçlar vermiştir. Elde edilen tüm bu bulgular ışığında, hidrojen depolama alanında daha önce çalışılmamış *pentaheptit grafen allotropların* ele alınmasına karar verilmiştir. Bunlardan biri olan iki boyutlu ThMoB₄-tipi grafen (ThMoB₄-C) [40], bir grafen yüzeyini oluşturan çift bağ ile bağlanmış iki karbon atomunun bağın tam orta noktasına göre yüzeyle aynı düzlemde 90° dönmesi (Stone-Wales kusuru) [41, 42] sonucunda elde edilebilmektedir. YCrB₄-tipi grafen (YCrB₄-C) [43] ise ThMoB₄-C’nin farklı yönelime sahip bir türevidir.

Bu grafen-benzeri yapılar, “5.1. Hesaplamalar, Bulgular ve Tartışma” kısmında detaylı olarak incelendi. Her iki tabakanın yüzeyi de ikili beşgenler ve bunlar arasına yerleşen yedigenlerden oluşur ve bu tür grafen geometrileri deneysel olarak da rapor edilmiştir [44, 45]. Kristal büyütme tekniğini kullanan Zan ve ark. [44] metal atomlarının grafenin yeniden yapılanmasına neden olduğunu, böylece 5-, 6-, 7-, 8-üyelî halka yapıların oluşabildiğini

deneysel olarak bildirmişlerdir. Meyer ve ark. [45] grafendeki topolojik kusurları incelemişler ve farklı-sayılar da üyeler e sahip halkaların oluşabildiğini gözlemişlerdir. Mevcut deneysel bulgular, şimdiye kadar literatürde yer almasa da $\text{ThMoB}_4\text{-C}$ ve $\text{YCrB}_4\text{-C}$ tabakalarının pratikte sentezlenebileceğini işaret etmektedir.

Çizelge 2.2. İki boyutlu katkılı ya da kusurlu karbon nano-yapı üzerine hidrojen depolama ile ilgili teorik ve deneysel çalışmalar

Kaynak	İki boyutlu karbon nano-yapı	Dekore edilmiş element	Koşullar/ Yöntem	Sisteme adsorbe edilen toplam H_2 sayısı aralığı	Hidrojen molekülü başına bağlanma enerjisi aralığı (eV/ H_2)	Dekore edilmiş tek atoma tutunan H_2 sayısı	Kütlece yoğunluk (%) Çift taraflı depolama
Teorik [46]	Grafen	Titanyum	DFT/VASP GGA-PBE	1-4, 6, 8	0,23-0,60	4	7,8
Teorik [47]	Grafen	Lityum	DFT/VASP LDA + %10 gerilme	1-5	0,21-0,27	5	15,4
			DFT/VASP GGA-PBE + %10 gerilme		0,11-0,16		
	Grafen	Titanyum	DFT/VASP LDA + %10 gerilme	---	~0,3	5	9,5
			DFT/VASP GGA-PBE + %10 gerilme				
Teorik [48]	Grafin	Kalsiyum	DFT/VASP LDA	1-6	0,25-0,32	6	9,6
			DFT/VASP GGA+vdW		0,16-0,24		
Teorik [49]	Bor katkılı Grafen	Kalsiyum	DFT/SIESTA LDA	1-4	0,25-0,61	4	8,38
			DFT/SIESTA GGA-PBE		0,08-0,27		
Teorik [50]	Grafen	Lityum	DFT/VASP LDA	1-4	0,03-0,16	4	16
			DFT/VASP GGA-PBE		-0,04 – -0,17 itici etkileşme		
Deneysel [51]	Nitrojen katkılı Grafen	Paladyum	25 °C- 4 MPa	---	---	---	4,4 tek taraflı depolama

Çizelge 2.2. (devam) İki boyutlu katkılı ya da kusurlu karbon nano-yapı üzerine hidrojen depolama ile ilgili teorik ve deneysel çalışmalar

Kaynak	İki boyutlu karbon nano-yapı	Dekore edilmiş element	Koşullar/ Yöntem	Sisteme adsorbe edilen toplam H ₂ sayısı aralığı	Hidrojen molekülü başına bağlanma enerjisi aralığı (eV/H ₂)	Dekore edilmiş tek atoma tutunan H ₂ sayısı	Kütlece yoğunluk (%) Çift taraflı depolama
Teorik [52]	Grafin	Lityum	DFT/VASP LDA	---	~0,27	4	18,6
Teorik [53]	Grafin	Lityum	DFT/Dmol ³ LDA	1-7	0,22-0,29	4	15,15
Teorik [54]	α -Grafin	Kalsiyum	DFT GGA-PBE	1-5	0,20-0,30	5	~7 tek taraflı depolama
	γ -Grafin			1-4	0,15-0,26	4	---
Teorik [55]	Bor katkılı Grafen	Berilyum	DFT/Dmol ³ LDA	---	~0,30	5	15,1
Teorik [56]	İki karbon boşluklu Grafen	Lityum		1-4	0,26-0,30	4	7,26
Teorik [57]	Bor Katkılı Grafen	İtriyum	DFT/Dmol ³ LDA	---	~0,57	6	5,78
Teorik [58]	Grafin	Sodyum		---	~0,25	3	5,98
Teorik [59]	C ₄₁ allotrop	Lityum	DFT Quantum Espresso vdW-DF2		~0,17	3	7,12
Teorik [60]	Bor katkılı Grafen	Lantanyum	DFT/VASP LDA	1-6	0,53-0,66	6	---
Teorik [61]	Boşluk kusurlu Grafen	---	DFT Grand Canonical Monte Carlo LJ&DREIDING 77 K	---	---	---	6,5
			77 K-30 bar				5,5
			296 K-120 bar				0,89

Böylece çalışma kapsamında, 21. yüzyılın tüm dünyada en çok üzerinde durulan enerji seçeneklerinden biri olan hidrojen enerjisinin depolanmasında metal dekorasyonu ve

hidrojen adsorpsiyonu ile ilişkili süreçler için teorik ve deneysel olarak çalışılan mevcut iki boyutlu sistemlere yeni iki alternatif sunulacaktır: hafif metal dekore edilmiş $\text{ThMoB}_4\text{-C}$ ve $\text{YCrB}_4\text{-C}$.

Tasarlanan tabakaların dinamik kararlılığı, titreşimsel özellikleri incelenerek belirlenecektir. Ne kadar hidrojen molekülü bağlayabildiği, H_2 başına tutunma (adsorpsiyon) enerjileri, hidrojen bağlanma mekanizmaları, yük yoğunluğu farkları ve elektronik karakter analizi kuantum mekaniksel hesaplamalara dayanan ve nanoyapıların tasarımı ile özelliklerinin araştırılmasında güvenilirliği ortaya konmuş olan yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) yardımıyla incelenecektir. Son aşamada ise ele alınan sistemlerin kütlece yoğunluk yüzdeleri verilerek hidrojen depolama kapasitesi açısından uygun olup olmadıkları tartışılacaktır. Yapılan bu araştırmaların yenilenebilir enerji ile ilgili deneysel çalışmalara ve teknolojik uygulamalara ışık tutacağı düşünülmektedir.

3. YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ

Periyodik sistemlerin kuantum mekaniksel simülasyonu için son 30 yıldır en çok tercih edilen yöntem yoğunluk fonksiyoneli teorisi (density functional theory; DFT) dir. Burada, söz konusu teorinin temelini oluşturan kavramlar ve bu kadar geniş çapta kullanımını sağlayan özellikleri ana hatları ile sunulacaktır. Değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyonellerindeki son gelişmeler tanıtılarak, tez için gerekli hesaplamalarda kullanacağımız fonksiyonelin seçilmesinin nedeni ortaya konulacaktır.

Bu bölüm, hem notasyon ve yaklaşımın oluşum sürecini rahat takip edebilmek hem de kullandığı sade ve anlaşılır dil bakımından N. M. Harrison'ın "An Introduction to Density Functional Theory" adlı makalesinden [62] derlenmiştir. Bunun yanında, teorinin formalizmini daha derin incelemek isteyenler için literatürde orta ve ileri seviyelere yönelik bir dizi kaynak vardır [63-65]. Kaynaklar, gerekli yerlerde referans olarak belirtilmiştir. Anlatım, temel kuantum mekanik ve kuantum mekaniksel simülasyon bilgisi olan birinin rahatlıkla takip edebileceği düzeyde tutulmuştur. Bununla birlikte Harrison, yoğunluk fonksiyoneli teorisinin malzeme simülasyonundaki belirli bir probleme yönelik uygulamasında bilinçli adımları atmayı destekleyecek yeterli alt yapının verilmiş olduğunu ifade etmektedir.

3.1. Schrödinger Denkleminin Çözümü

Öncelikli olarak bir atom topluluğunun taban durum enerjisinin nasıl hesaplandığına bakacağız. Bu enerji Schrödinger denkleminin zamandan bağımsız ve görelî olmayan Born-Oppenheimer yaklaşımındaki çözümü ile elde edilebilir: (Bölümün başından sonuna kadar atomik birimler kullanılacaktır.)

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (3.1)$$

Hamiltonyen operatörü ($\hat{H}$) aşağıda gösterildiği gibi üç terimden oluşmaktadır; kinetik enerji, dış potansiyel ile etkileşim ($V_{\text{dış}}$) ve elektron-elektron etkileşimi (V_{ee});

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \hat{V}_{dış} + \sum_{i<j}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (3.2)$$

Malzeme simülasyonunda ilgilendiğimiz dış potansiyel, basitçe elektronların atom çekirdekleri ile etkileşimidir;

$$\hat{V}_{dış} = - \sum_{\alpha}^{N_{atom}} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha}|}. \quad (3.3)$$

Burada $\mathbf{r}_i$, i. elektronun koordinatı ve $\mathbf{R}_{\alpha}$ koordinatındaki çekirdeğin yükü Z_{α} 'dır. Gösterimi sadeleştirmek ve tartışmayı DFT'nin ana özellikleri üzerine odaklamak amacıyla yukarıdaki ifadede ve bölüm boyunca spin koordinatlarının ihmal edildiğine dikkat ediniz. Eş. 3.1, Ψ dalga fonksiyonlarının antisimetrik olduğu bir kısıtlamaya tabi olan bir Ψ kümesi için çözüldür; eğer herhangi iki elektron birbiriyle yer değiştirirse fonksiyonun işareti değişmelidir. En düşük enerji özdeğeri E_0 , taban durum enerjisidir ve herhangi belirli bir $\{\mathbf{r}_i\}$ koordinat setine sahip elektron bulmanın olasılık yoğunluğu $|\Psi_0|^2$ ile verilir. Belirli bir Ψ 'nin -Eş. 3.1'in özfonksiyonlarından biri olması gerekmez- karakterize ettiği durum için ortalama toplam enerji H 'nin beklenen değeridir;

$$E[\Psi] = \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\mathbf{r} \equiv \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle. \quad (3.4)$$

$[\Psi]$ gösterimi, enerjinin dalga fonksiyonunun bir fonksiyoneli olduğu gerçeğinin altını çizer. Varyasyon teoremi ise Ψ , Ψ_0 'a tekabül etmedikçe enerjinin taban durumdakinden daha yüksek olduğunu söyler;

$$E[\Psi] \geq E_0. \quad (3.5)$$

Taban durum enerjisini veren taban durum dalga fonksiyonunu elde etmek için toplam enerjiyi minimize eden tüm olası dalga fonksiyonları araştırılabilir. Hartree-Fock teorisi, Ψ 'nin yapısını ortaya koyarken herbirinin, tek bir elektronun koordinatlarına bağlı olan ϕ_i fonksiyonlarının antisimetrik çarpımları olduğu varsayımına dayanan bir metodu ele alır;

$$\Psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\phi_1 \phi_2 \phi_3 \dots \phi_N] \cdot \quad (3.6)$$

Burada, $\det$ matris determinantını gösterir [66]. Bu yaklaşımın Schrödinger denkleminde Ψ 'nin yerine konması, Hartree-Fock enerjisi için bir ifade verir;

$$\begin{aligned} E_{HF} = \int \phi_i^*(\mathbf{r}) & \left(-\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \hat{V}_{dış} \right) \phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \int \frac{\phi_i^*(\mathbf{r}_1) \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_j^*(\mathbf{r}_2) \phi_j(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ & - \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \int \frac{\phi_i^*(\mathbf{r}_1) \phi_j(\mathbf{r}_1) \phi_i(\mathbf{r}_2) \phi_j^*(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdot \end{aligned} \quad (3.7)$$

İkinci terim basitçe, orbitaller açısından yazılan klasik Coulomb enerjisidir ve üçüncü terim de değiş-tokuş enerjisidir. Taban durum orbitalleri, orbitallerin ortonormal olduğu kısıtlamasının altında Varyasyon teorisinin bu enerji ifadesine uygulanmasıyla belirlenir. Bu da bizi, Hartree-Fock veya öz uyum alan (self consistent field; SCF) denklemlerine götürür;

$$\begin{aligned} \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{dış}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right] \phi_i(\mathbf{r}) + \int v_X(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \phi_i(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \\ = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \cdot \end{aligned} \quad (3.8)$$

v_X , yerel olmayan değiş-tokuş potansiyeli olmak üzere eşitliğin solundaki ikinci ifade aşağıdaki gibi yazılabilir;

$$\int v_X(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \phi_i(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' = - \sum_j^N \int \frac{\phi_j(\mathbf{r}) \phi_j^*(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \phi_i(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \cdot \quad (3.9)$$

Hartree-Fock denklemleri, klasik Coulomb potansiyeli ve yerel olmayan değiş-tokuş potansiyelinden oluşan bir ortalama alan potansiyelinin etkisi altındaki etkileşmeyen elektronları tanımlar.

Bu başlangıç noktasından yola çıkarak Ψ ve E_0 için daha iyi yaklaşımlar ve ilişkili yöntemler rahatlıkla elde edilir. Ancak, bu tür iyileştirmelerin zaten çok yüksek olan hesap yükü ele alınan elektron sayısı ile birlikte o denli artar ki sonuç almayı neredeyse imkansız hale getirir [66]. Üstelik, kesin doğru çözümler dalga fonksiyonunun uzaysal varyasyonunun çok esnek bir tanımını gerektirir; yani bu da hesap maliyetine eklenen büyük ve temel bir set demektir. İçinde bulunduğumuz tartışma, Schrödinger denkleminin doğrudan çözümünün yoğun madde biliminde ele alınan sistemler açısından mevcut durumda elverişli olmadığını göstermektedir. Dolayısıyla, bu da DFT'nin geliştirilmesi ve kullanımı için büyük bir motivasyon kaynağıdır.

İşte asıl soru tam bu noktada gelmektedir; taban durumu enerjisini hesaplamak için Schrödinger denklemini çözmek ve 3N boyutlu dalga fonksiyonunun tüm elemanlarını belirlemek gerekli midir?

3.2. Schrödinger Denkleminin Çözümünden Kaçınmak

Hamiltonyen operatörü (Bkz. Eş. 3.2), tek elektron ve ikili elektronik etkileşmelerden oluşur; yani operatörler bir veya iki elektronun koordinatlarını içerir. Toplam enerjiyi hesaplamak için 3N boyutlu dalga fonksiyonunu bilmemize gerek yoktur. İki parçacık olasılık yoğunluğu $\mathbf{r}_1$ ve $\mathbf{r}_2$ 'de birer elektron bulunma olasılığı yeterlidir.

Enerji ifadesinin analizinde çoğu zaman kullanılan bir nicelik, aşağıda verilen ikinci mertebeden yoğunluk matrisidir;

$$P_2(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{N(N-1)}{2} \int \Psi^*(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2, \dots, \mathbf{r}'_N) \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_4 \dots d\mathbf{r}_N \cdot \quad (3.10)$$

Genellikle, iki-parçacık yoğunluğu matrisi veya çift yoğunluğu olarak adlandırılan P_2 'nin köşegen elemanları şu şekilde gösterilir:

$$P_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = P_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \cdot \quad (3.11)$$

İhtiyacımız olan iki elektron olasılık fonksiyonunu elde etmiş oluruz ve tüm iki-parçacık operatörlerini tamamen belirleyebiliriz. Birinci mertebeden yoğunluk matrisini de benzer biçimde tanımlayıp P_2 cinsinden yazabiliriz:

$$P_1(\mathbf{r}'_1; \mathbf{r}_1) = \frac{2}{N-1} \int P_2(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_2; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2. \quad (3.12)$$

Burada P_1 ve P_2 'den de toplam enerji hesaplanabilir:

$$E = tr(\hat{H}\hat{P}) = \int \left[\left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{\alpha}^{N_{atom}} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_{\alpha}|} \right) P_1(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_1) \right]_{\mathbf{r}_1=\mathbf{r}'_1} d\mathbf{r}_1 + \int \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} P_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (3.13)$$

Böylece, birinci ve ikinci mertebeden yoğunluk matrislerinin köşegen elemanlarını kullanarak toplam enerjiyi tam olarak elde edebiliyoruz. Bu yöntem elimizdeki görevi büyük ölçüde kolaylaştırmış gibi görünüyor. Artık, Ψ için Schrödinger denkleminin tam çözümü gerekli değil; P_1 ve P_2 'yi belirlemek yeterli ve $3N$ koordinatlı uzaydaki bir problem, 6 boyutlu uzaydaki bir probleme indirgenmiş oluyor.

$E(P_1, P_2)$ 'nin doğrudan minimizasyonuna dayanan yaklaşımlar, yoğunluk matrisinin fiziksel olarak geçerli olmasının sağlanması probleminden muzdariptir; şöyle ki, asimetric bir Ψ 'den kurulabilir olmalıdır. Bu kısıtlamayı koymak hiç de önemsiz bir şey değildir ve şu anda çözülmemiş bir problemdir [67, 68]. Bu açıdan Eş. 3.13'ün bizi, toplam enerjiye çok parçacık dalga fonksiyonunu hesaplamadan ulaşmak için doğrudan doğruya güvenilir bir metoda götürmediği sonucuna varırız. Yoğunluk fonksiyoneli teorisinin temelini oluşturan fikir ise E 'yi bulmak için P_2 'ye bile gereksinim duymadığımızdır. Taban durum enerjisi, birinci mertebeden yoğunluk matrisinin köşegen elemanları ile tam olarak belirlenebilir.

3.3. Hohenberg-Kohn Teoremleri

Hohenberg ve Kohn 1964'te iki teorem ortaya koydu [69]. İlk teorem şu şekilde ifade edilebilir: “*Elektron yoğunluğu (bir sabit ilavesiyle) dış potansiyeli belirler.*”

Bu ifade doğru ise, hemen akabinde elektron yoğunluğunun Hamiltonyen operatörünü (Bkz. Eş. 3.2) benzersiz biçimde belirlediği söylenebilir. Hamiltonyen, dış potansiyel ve tüm uzay üzerinden integral alarak yoğunluktan kolayca hesaplanabilen toplam elektron sayısı (N) tarafından tanımlanır. Bu nedenle, prensipte yük yoğunluğu göz önüne alındığında Hamiltonyen operatörü yazılabilir; dolayısıyla Ψ dalga fonksiyonları (tüm durumlar için) ve tüm malzeme özellikleri hesaplanabilir.

Hohenberg ve Kohn'un gayet net olarak kanıtladığı bu teorem [69], 1979'da Levy tarafından [70] dejenere durumlara sahip sistemleri içerecek şekilde genelleştirilmiştir. Teorem, 1965'te bir toplantıda tanıtılırken teorik spektroskopisi uzmanı E. B. Wilson'ın çok daha basit bir ispat ortaya koyduğu söylenir. Wilson'ın düşüncesinin temelinde yatan, elektron yoğunluğunun çekirdeklerin konum ve yüklerini eşsiz biçimde doğru belirlediği ve böylece Hamiltonyeni belirleme çabasının önemsiz olduğudur. Elektron yoğunluğunun çekirdeğin bulunduğu konumda pik yaptığı gerçeğine dayanan bu ispat hem açık hem de zariftir; şöyle ki:

$$Z_\alpha = \frac{-1}{2\bar{\rho}(0)} \left[\frac{\partial \bar{\rho}(r_\alpha)}{\partial r_\alpha} \right]_{r_\alpha=0}. \quad (3.14)$$

Burada $\bar{\rho}(\mathbf{r})$, ρ 'nun küresel ortalamasıdır ve bu nedenle yük yoğunluğunun yeterince dikkatli bir şekilde incelenmesi dış potansiyeli ve böylece Hamiltonyeni eşsiz olarak belirler. Levy'nin ispatı daha genel olmasına rağmen bu yaklaşım, teoremi ele alınan *çekirdeklerle etkileşen elektronlar* modeli için çok iyi ifade eder. Tüm bu bilgiler ışığında birinci teorem şu şekilde özetlenebilir: “*Enerji, yoğunluğun bir fonksiyoneli*dir – $E[\rho]$.”

İkinci teorem ise bir varyasyon ilkesi üzerine kuruludur: Herhangi bir belirli pozitif ρ_t deneme yoğunluğu için;

$$\int \rho_t(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad \text{ve} \quad E[\rho_t] \geq E_0 \quad (3.15)$$

yazılabilir. Bu teoremin ispatı çok açıktır. Birinci teoremden biliyoruz ki, deneme yoğunluğu eşsiz (tek) bir H_t deneme Hamiltonyeni ve böylece Ψ_t dalga fonksiyonunu belirler; hemen akabinde Schrödinger denkleminin bir sonucu olan Varyasyon teoreminden (Bkz. Eş. 3.5)

$E[\rho_t] = \langle \Psi_t | H | \Psi_t \rangle \geq E_0$ ifadesi elde edilir. Bu teorem, yoğunluk fonksiyoneli teorisini taban durumu çalışmalarıyla sınırlandırır. Hafif bir genişletme, taban durumuna ortogonal olduğu garanti edilebilen uyarılmış durumlara uygulanabilmesine izin verir; ama tam taban durumu bilgisine ulaşabilmek için ilgili dalga fonksiyonu gereklidir.

Bu iki teorem, yoğunluk fonksiyoneli teorisinin temel ifadesine uzanır:

$$\delta \left[E[\rho] - \mu \left(\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right) \right] = 0. \quad (3.16)$$

Taban durum enerjisi ve yoğunluğu, yoğunluğun uygun sayıda elektron içerdiği kısıtlamasına tabi olan bir $E[\rho]$ fonksiyonelinin minimum değerine karşılık gelir. Bu kısıtlamanın Lagrange çarpanı elektrokimyasal potansiyel (μ) dir.

Söz konusu tartışma şu dikkat çekici gerçeği ortaya koyar ki; ilgilenilen parçacık sistemini temsil eden dış potansiyele bağlı olmayan bir $E[\rho]$ evrensel fonksiyoneli vardır ve eğer formu bilinirse, tam taban durumu yoğunluğu ve enerjisini elde etmek için Eş. 3.16'da yerine konularak minimize edilebilir.

3.4. Enerji Fonksiyoneli

Schrödinger denkleminin (Bkz. Eş. 3.1) biçiminden enerji fonksiyonelinin üç terim içerdiğini görebiliriz – kinetik enerji, dış potansiyelle etkileşim ve elektron-elektron etkileşimi – ve bu yüzden fonksiyoneli şu şekilde yazabiliriz;

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{dış}[\rho] + V_{ee}[\rho]. \quad (3.17)$$

Dış potansiyel ile etkileşim çok küçük bir katkıda bulunur;

$$V_{dış}[\rho] = \int \hat{V}_{dış} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (3.18)$$

kinetik ve elektron-elektron fonksiyonelleri ise bilinmemektedir. Eğer bu fonksiyoneller için iyi yaklaşımlar yapılabilirse enerjinin doğrudan minimizasyonu mümkün olabilir; bu olasılık çok güncel bir araştırma konusudur [71].

Kohn ve Sham, söz konusu fonksiyonelleri iyi bir yaklaşıklıkla ifade edebilmek için bir yaklaşım önerdi [72]. N tane ϕ_i orbitalindeki tek bir determinant dalga fonksiyonunun açıklayabildiği “etkileşmeyen N tane elektrondan oluşan imgesel bir sistem” ele aldılar. Bu sistemde kinetik enerji ve elektron yoğunluğu orbitaller aracılığıyla tam olarak bilinmektedir;

$$T_s[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle. \quad (3.19)$$

Burada son kısım, bunun gerçek kinetik enerji olmadığını fakat gerçek taban durum yoğunluğunu üreten etkileşmeyen bir elektron sisteminin kinetik enerjisini verdiğini vurgulamaktadır;

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\phi_i|^2. \quad (3.20)$$

Yoğunluğun bir orbital seti ile doğrudan kurulması, geçerli olmasını ve asimetrik bir dalga fonksiyonundan elde edilebilmesini sağlar. Elektron-elektron etkileşmesinin önemli bir bileşeninin klasik Coulomb etkileşmesi veya Hartree enerjisi (açıkça Eş. 3.7’nin yoğunluk cinsinden yazılmış ikinci terimi) olacağını dikkate alırsak;

$$V_H[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (3.21)$$

enerji fonksiyoneli şu şekilde yeniden düzenlenebilir:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_{dış}[\rho] + V_H[\rho] + E_{xc}[\rho]. \quad (3.22)$$

İşte tam bu noktada *değiş-tokuş* ve *korelasyon fonksiyoneli* ile tanışmış olduk;

$$E_{xc}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (V_{ee}[\rho] - V_H[\rho]). \quad (3.23)$$

E_{xc} , basitçe etkileşmeyen bir sistemin kinetik enerjisini kullanırken yapılan hata ile elektron-elektron etkileşmesini klasik olarak ele alırken yapılan hatanın toplamıdır. Eş. 3.22’deki

fonksiyoneli, etkileşmeyen orbitallerden kurulan yoğunluk (Bkz. Eş. 3.20) cinsinden açıkça yazarken ve varyasyon teoremini (Bkz. Eş. 3.16) uygularken enerjiyi minimize eden orbitallerin verilen şu denklem setini sağladığını buluruz:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{dis}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) . \quad (3.24)$$

Böylece, değiş-tokuş ve korelasyon enerjisinin yoğunluğa göre fonksiyonel türevi olan yerel çarpımsal bir potansiyel ortaya çıkardık.

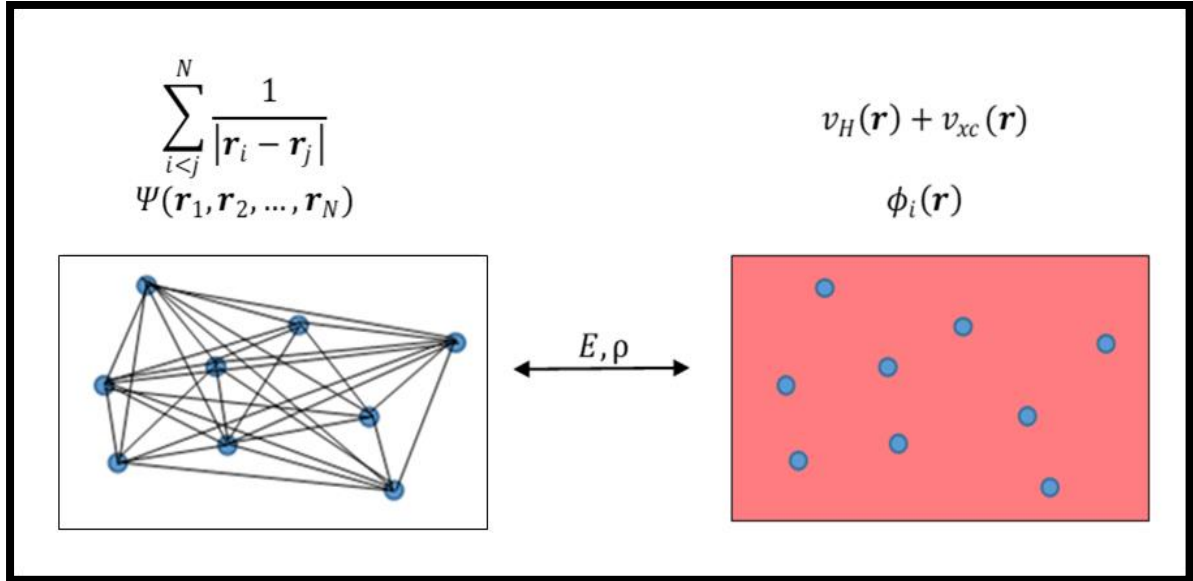
$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} . \quad (3.25)$$

Bu doğrusal olmayan denklemler seti (Kohn-Sham denklemleri), etkin yerel bir potansiyeldeki etkileşmeyen elektronların davranışını açıklar. Tam fonksiyonel ve böylece tam yerel potansiyel için orbitaller, Eş. 3.20 aracılığıyla tam taban durumu yoğunluğu ve Eş. 3.22 aracılığıyla tam taban durumu enerjisini verir.

Esasında Kohn-Sham denklemleri, içinde yerel değiş-tokuş ve korelasyon potansiyeli (v_{xc}) yerine yerel olmayan değiş-tokuş potansiyeli bulunan Hartree-Fock denklemleri (Bkz. Eş. 3.8) ile aynı yapıya sahiptir. Bu noktada şunun farkına varırız ki, genel kullanımdaki terimler ile burada türetilenler çok yanıltıcıdır. Belirtildiği üzere, E_{xc} bir kinetik enerji ifadesi içerir ve bu Hartree-Fock ve ilişkili dalga fonksiyonu teorilerinde anlaşıldığı gibi değiş-tokuş ve korelasyon enerjilerinin bir toplamı değildir.

Kohn-Sham yaklaşımı, etkileşmeyen Fermiyonlardan oluşan bir sistemin ve Schrödinger denklemi ile açıklanan *gerçek çok parçacık sisteminin* yoğunluğu ve taban durumu enerjisinin tam karşılığını verir. Bu ilişkiyi tasvir eden bir çizim Şekil 3.1’de gösterilmiştir.

Sadece tam fonksiyonel biliniyorsa, çok parçacık sistemi ile etkileşmeyen bir sistemin enerjisi ve yük yoğunluğunun kesin bir karşılığı vardır. Bu bağlamda, Kohn-Sham yoğunluk fonksiyoneli teorisi ampirik -deneysel veriye dayalı- bir yöntemdir; tam fonksiyoneli bilmiyoruz ve herhangi sistematik bir yaklaşıma da sahip değiliz. Bununla birlikte, fonksiyonel evrenseldir ve çalışılan malzemeye bağlı değildir.



Şekil 3.1. Gerçek çok parçacık sistemi (solda) ve Kohn-Sham yoğunluk fonksiyoneli teorisinin etkileşmeyen sistemi (sağda) arasındaki ilişkiyi tasvir eden çizim

Herhangi özel bir sistem için teoride Schrödinger denklemini tam olarak çözebiliriz ve enerji fonksiyoneli ile ilgili potansiyeli belirleyebiliriz. Bu, tabi ki enerji için doğrudan bir çözümden daha fazla çaba gerektirir. Ancak yine de, bazı sistemlerde evrensel fonksiyonelin özelliklerini tam olarak belirleme kabiliyeti -genellikle *ab initio* teorisi ile ilgili bir özellik olup- fonksiyonel için geliştirilmek ve çok sayıda malzeme ile ilgili yansız ve böylece tutarlı ve etkili tahminlere dayalı çalışmalarda kullanılmak üzere mükemmel yaklaşımlar yapmaya izin verir. Bu nedenle, birazdan tartışılacak yoğunluk fonksiyoneli teorisi yaklaşımları sıklıkla *ab initio* veya *ilk ilkeler* yöntemleri olarak adlandırılır.

Kohn-Sham denklemlerini (Bkz. Eş. 3.24) çözmenin hesapsal yükü N^3 ile orantılıdır (N orbitallerinin ortogonalliğini sürdürme ihtiyacından dolayı) ama mevcut durumda orbitallerin yerelleşmesinden faydalanıldığında pratikte N^1 'e düşer.

3.5. Enerji Fonksiyoneli İçin Yaklaşımlar

Enerji yüzeyinin öncelikli ilgilenilen nicelik olduğu hesaplamalar için DFT, daha önce ele alınan dalga fonksiyonu metotlarına pratik ve yüksek hassasiyette bir alternatif önermektedir. Teorinin uygulamadaki yararlılığı ise $E_{xc}[\rho]$ için kullanılan yaklaşıma dayanmaktadır.

3.5.1. Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA)

Kronoloji ve dolayısıyla gelişimsel süreç göz önüne alındığında, değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi ile ilgili yaklaşımlar için ilk olarak yerel yoğunluk yaklaşımını (local density approximation, LDA) ele almak gerekir. Bu çalışmada, hesaplamalar için kullanılan fonksiyonel olması açısından LDA detaylı bir şekilde incelenecektir.

E_{xc} için üretilen yaklaşımlar, geniş ve hala hızla büyüyen bir çalışma alanını beraberinde getirir. Artık herhangi özel bir konudaki çalışma için daha çok ya da daha az uygun olan, farklı katkılardan oluşan fonksiyoneller mevcuttur. En nihayetinde bu seçim, sonuçlara göre yapılmalıdır (örneğin; daha kesin bir teori veya deneysel bir veri ile yapılacak doğrudan bir karşılaştırma); fakat hangisinin kullanılacağını seçerken fonksiyonellerin yapısı ve türetilmesi hakkındaki bilgi çok değerlidir. Araştırmaları, yoğunluk fonksiyoneli teorisinin pratik uygulamalarına götüren başlangıçtaki düşünce neredeyse kesin sonuçların elde edilebileceği özel bir sistemin -homojen elektron gazının- öncülüğünde ortaya çıkmıştır. Bu sistemde elektronlar sabit bir dış potansiyele maruz kalır ve bu nedenle yük yoğunluğu sabittir. Böylece sistem tek bir sayı ile belirlenir; $\rho=N/V$ sabit elektron yoğunluğunun değeri.

Thomas ve Fermi, 1920'lerin başlarında homojen elektron gazını çalıştı [73, 74]. Bu sistemin orbitalleri simetri vasıtasıyla düzlem dalgalarıdır. Eğer elektron-elektron etkileşmesinin kestirimi klasik Hartree potansiyeli ile yapılırsa (yani değiş-tokuş ve korelasyon etkileri ihmal edilirse) o zaman toplam enerji fonksiyoneli kolayca hesaplanabilir. Bu koşullar altında, kinetik enerji ve değiş-tokuş enerjisinin (Bkz. Eş. 3.7) elektron gazının yoğunluğuna bağlılığı çıkarılabilir (Dirac [75, 76]) ve yoğunluğun yerel bir fonksiyonu olarak ifade edilebilir. Bu durum, homojen olmayan bir sistemde fonksiyonel için yük yoğunluğunun yerel bir fonksiyonu üzerinden integral alarak kestirim yapabileceğimizi ortaya koymaktadır. Etkileşmeyen homojen elektron gazının kinetik ve değiş-tokuş enerji yoğunluklarının kullanımı,

$$T[\rho] = 2.87 \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.26)$$

ve

$$E_x[\rho] = 0.74 \int \rho^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.27)$$

eşitliklerine ulaşmamızı sağlar. Bu sonuçlar, yüksek ölçüde homojen olmayan bir sistemdeki E_{xc} 'nin gösterimini akla getirir. Elektron başına yerel değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi, yerel yük yoğunluğunun ($\epsilon_{xc}(\rho)$ diyelim) basit bir fonksiyonu olarak tahmin edilebilir.

$$E_{xc}[\rho] \approx \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (3.28)$$

formunda bu yaklaşımı ifade edebiliriz. O halde, yapılması beklenen seçim $\epsilon_{xc}(\rho)$ 'yu ρ yoğunluğuna sahip eş-dağılımlı (uniform) elektron gazının değiş-tokuş ve korelasyon enerji yoğunluğu olarak almaktır ve bu yaklaşım yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) dır. LDA dahilinde $\epsilon_{xc}(\rho)$, yoğunluğun yalnızca yerel değeridir. Değiş-tokuş ve korelasyon katkılarına ayrılabilir;

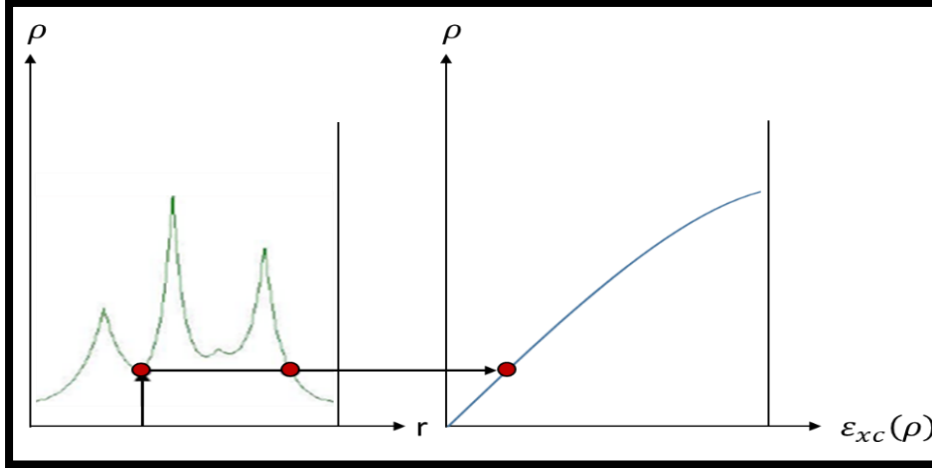
$$\epsilon_{xc}(\rho) = \epsilon_x(\rho) + \epsilon_c(\rho) \quad (3.29)$$

ϵ_x için Dirac formu kullanılabilir (Bkz. Eş. 3.27);

$$\epsilon_x(\rho) = -C\rho^{1/3} \quad (3.30)$$

Burada genelleme için homojen elektron gazı için belirlenenin yerine bağımsız bir C sabiti gelmiştir. Bu fonksiyonel biçimi, türetilmiş halinin belirttiğinden çok daha geniş çapta uygulanabilir ve ölçekleme argümanlarından kurulabilir. ϵ_c korelasyon enerji yoğunluğu için fonksiyonel form ise bilinmemektedir ve esas itibariyle tam sonuçlar veren nümerik kuantum hesaplamalar ile homojen elektron gazı için simülasyonu yapılmıştır [77]. Sonuçtaki değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi, pratikte benzer sonuçlar veren ve topluca LDA fonksiyonelleri olarak adlandırılan bir takım analitik formdaki ifadelerle [78-80] fit edilir.

LDA'nın altında yatan ilkelerin bir çizimi Şekil 3.2'de gösterilmiştir. Sol kısımdaki homojen olmayan yoğunluk ile sunulan malzeme için enerji yoğunluğu, sağ kısımdaki homojen elektron gazının değiş-tokuş ve korelasyon enerji yoğunluğunun bilinen yoğunluk değişiminden bir değer olarak (homojen olmayan yoğunluğun konum veya değişimlerine bakmadan) atanmıştır.



Şekil 3.2. Homojen olmayan bir sistemin değiş-tokuş ve korelasyon enerjisini belirlemek için yerel yoğunluk yaklaşımı kullanımını tasvir eden çizim [62] (Sağda, homojen elektron gazının değiş-tokuş enerji yoğunluğu ve solda, homojen olmayan sistemin yoğunluğu betimlenmiştir.)

LDA'nın önemli ölçüde verimliliğe sahip bir yaklaşım olduğu kanıtlanmıştır. Birçok sistem için yapı, titreşim frekansları, elastik modülleri ve faz kararlılığı (benzer yapılar için) gibi özellikler güvenilir bir biçimde tanımlanmıştır. Bununla birlikte oldukça farklı yapıların enerji farklarının hesaplanmasında LDA kayda değer hatalar verebilmektedir [81]. Örneğin, birçok sistemin bağlanma enerjisi yüksek tahmin edilmiştir (genellikle % 20-30) ve difüzyon veya kimyasal reaksiyonlardaki enerji bariyerleri çok küçük hesaplanmakta veya bulunmayabilmektedir. Yine de, dikkat çekici gerçek şu ki LDA, enerji fonksiyonelinin yoğunluğun basit bir yerel fonksiyonuna indirgenmesini sağlamasında olduğu gibi gerçekten işe yaramaktadır. Değiş-tokuş ve korelasyon enerjilerinde ciddi hatalar verse de, değiş-tokuş enerjisi genellikle daha düşük ve korelasyon enerjisi daha yüksek tahmin edildiği için bu hatalar birbirini nötrleme eğilimindedir. LDA'nın bu aşamadaki başarısı da kısmen söz konusu hataların birbirini yok etmesine dayanmaktadır.

LDA'nın başarısındaki nedenlere daha derin bir bakış için yoğunluk matrisleri ile ilgili tartışmamıza geri dönelim. Eş. 3.13'te gösterildiği üzere birinci ve ikinci mertebeden yoğunluk matrisleri tam toplam enerjiiyi belirlemek için yeterlidir. Fonksiyonellerin davranışını daha iyi kavramak, P_2 'yi ne kadar iyi tahmin ettiklerinin araştırılması ile mümkün olacaktır. Yaygın olarak kullanılan bir yöntem, P_2 'yi ($\mathbf{r}_1$ konumunda bir elektron ve $\mathbf{r}_2$ konumunda bir elektron bulunma olasılığını) $\mathbf{r}_1$ 'de bir elektron bulunduğunda, verilen bir $\mathbf{r}_2$ 'de bir elektronun koşullu bulunma olasılığına çevirmektir. Bu nicelik *değiş-tokuş ve korelasyon boşluğudur*;

$$P_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{P_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\rho(\mathbf{r}_1)} - \rho(\mathbf{r}_2). \quad (3.31)$$

P_{xc} 'yi, $\mathbf{r}_1$ 'de konumlanmış bir elektronun onu çevreleyen yoğunluk içinde kendisi için kazdığı delik gibi düşünebiliriz. Bu boşluğun, yaklaşımlarda modellemeyi umut ettiğimiz bir takım belirleyici özellikleri vardır. Mesela, herhangi bir $\mathbf{r}_1$ noktasını çevreleyen yoğunluğu $\mathbf{r}_1$ için bir elektrona indirgemiş oluruz. Yani,

$$\int P_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 = -1 \quad (3.32)$$

yazabiliriz. Eş. 3.31'deki P_2 'yi Eş. 3.12'de yerine yazarsak hemen akabinde bu sonuç elde edilecektir.

LDA'nın P_2 için çok zayıf tahminler yaptığı görülmüştür (örneğin, Ref. [62] ve [82]'deki sonuçlar karşılaştırıldığında). Bu noktada şu soru ile yüz yüze geliyoruz – çift korelasyon fonksiyonu bu kadar zayıf tanımlı ise LDA nasıl böyle makul enerji bilgileri üretebiliyor? Cevap Coulomb operatörünün yapısında yatıyor. Eş. 3.13'ten hatırlayacağımız üzere elektron-elektron etkileşimi P_2 cinsinden,

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \int \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} P_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (3.33)$$

şeklinde yazılabilir. Buradan rahatlıkla görülebilir ki, P_2 için zayıf bir yaklaşım, doğrudan elektron-elektron etkileşmesi için zayıf bir tahmine yol açar. Bununla birlikte, Coulomb operatörü sadece $\mathbf{r}_1$ ve $\mathbf{r}_2$ 'nin aralarındaki uzaklığın büyüklüğüne bağlıdır. $\mathbf{u} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ 'nin Eş. 3.33'te yerine yazılmasıyla,

$$\begin{aligned} V_{ee} &= \frac{1}{2} \int \left[\int \frac{1}{u} P_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1 + \mathbf{u}) d\mathbf{r}_1 \right] d\mathbf{u} \\ &= \frac{1}{2} \int_0^\infty 4\pi u^2 \left[\frac{P_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1 + \mathbf{u}) d\mathbf{r}_1}{u} \frac{d\Omega_u}{4\pi} \right] du \end{aligned} \quad (3.34)$$

elde edilir. Böylece elektron-elektron etkileşimi sadece $P(u)$ çift yoğunluğunun küresel ortalamasına bağlı olur;

$$P(u) = \int P_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1 + \mathbf{u}) d\mathbf{r}_1 \frac{d\Omega_u}{4\pi}. \quad (3.35)$$

Bu noktada örnek olarak Ref. [62] ve [82]'de $P(u)$ için elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında, LDA'nın *küresel ortalaması alınmış boşluk* için makul bir yaklaşım yaptığı ve boşluğun normalizasyonunu -1 olarak koruduğu (Bkz. Eş. 3.32) görülmektedir. Yapılan inceleme, LDA'nın başarısını bu hususta açıklamaktadır. Böylece şu sonuca varabiliriz ki, LDA'nın dikkat çekici performansı, küresel ortalaması alınmış değiş-tokuş ve korelasyon boşluğu ile değiş-tokuş enerji yoğunluğundaki hataların korelasyon enerji yoğunluğundaki hatalar tarafından nötrlenmesi eğiliminin birleştirildiği akıllıca tanımının bir sonucudur. Bu özelliklerin anlaşılması, LDA dahilinde çalışılan fonksiyonellerin geliştirilmesinde önemli bir ön gereksinimdir.

3.5.2. Yerel yoğunluk yaklaşımının ötesinde

İlk bakışta, birçok sistemde enerjiye değiş-tokuş katkısının korelasyon enerjisine göre baskın olduğunun farkına varmak ve korelasyon potansiyeli için LDA dahilinde bir kestirim yaparken yerel olmayan değiş-tokuş potansiyelini Hartree Fock teorisindeki (Bkz. Eş. 3.7) gibi tam olarak hesaplamak için LDA'nın çok doğal bir genişletmesi yapılabilir. Bu yaklaşım ise;

$$E_{xc} \approx E_{Fock} + E_c^{LDA} \quad (3.36)$$

formunda bir fonksiyonel verir. Yerel olmayan değiş-tokuş potansiyelinin hesaplanmasına ilişkin daha büyük bir karmaşıklık [83], imkan dahilinde önemli ölçüde daha büyük bir doğrulukla dengelenebilir. Bununla birlikte, LDA'nın performansı kısmen hesaplamada değiş-tokuş ve korelasyon etkileşimleri arasındaki oldukça hassas nötrlemelere bağlıdır ve genelde tam değiş-tokuş etkileşiminin kullanımı oldukça zayıf sonuçlar verir.

Homojen elektron gazında yerel olmayan değiş-tokuş potansiyeli, etkin biçimde sınırsız menzile sahiptir ve elektron-elektron etkileşimine katkısı Fermi yüzeyinde ıraksar [84]. Metallerde yerel olmayan değiş-tokuş potansiyelinin doğru fiziği sağlamadığı sonucuna ulaşıyoruz. Gerçekten de bu davranış, çalışmalarının başlarında yoğunluk fonksiyoneli teorisinin temelini oluşturan Thomas ve Fermi'nin en önemli motivasyon faktörüdür. Ayrıca

geniştirilmiş bağ uzunluğuna sahip hidrojen molekülleri (H_2) için yapılan çalışmalarda yerel olmayan değiş-tokuş etkileşiminin zayıf doğası gözlemlenmiştir.

Tüm bu bulgular kapsamında LDA fonksiyoneli geliştirilmek için, tam değiş-tokuş etkileşiminin bazı özelliklerini içeren yarı-yerel teoriler gerekmektedir ve değiş-tokuş ve korelasyon boşluğunun analitik özelliklerini koruyan bu teoriler başarılı olacağı benzetilmektedir.

3.5.3. Genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGA)

Bu aşamada, ele aldığımız fonksiyonel yaklaşımları ile ilgili diğer gelişme ve yöntemlerden de kısaca bahsetmek ve LDA'dan uzanan köprüden geçiş yapmak yararlı olacaktır. Yerel yoğunluk yaklaşımı, yoğunluk matrisinin yoğunluk ve türevleri cinsinden yarı-klasik olarak genişletilmesi için sıfırıncı mertebeden bir yaklaşım olarak düşünülebilir [85]. Buna dayanarak, LDA'nın ötesindeki doğal bir adım birinci mertebeden gradyan terimlerini kapsayan gradyan genişleme yaklaşımıdır (gradient expansion approximation, GEA). Ancak bu adım, değiş-tokuş boşluğu için bir takım fiziksel olmayan özelliklere sahip (-1'e normalize olmayan, negatif tanımlı olmayan ve büyük u değerlerinde osilasyonlar içeren [86]) bir yaklaşımı beraberinde getirir.

Normalizasyon koşulunu ve değiş-tokuş boşluğunun (exchange-hole) negatif tanımlı olmasını sağlayan fonksiyonel bir ifadenin benimsendiği genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (generalised gradient approximation, GGA) [87, 88] ise yoğunluk ve gradyanının her ikisine de bağlıdır; fakat değiş-tokuş ve korelasyon boşluğunun LDA'daki formunu korumuştur. GGA fonksiyoneli;

$$E_{xc} \approx \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho, \nabla \rho) dr \quad (3.37)$$

biçiminde verilir. GGA'nın 1990 yılının başlarında DFT'nin çok geniş çapta kabul görmesine neden olan özelliği, LDA'daki moleküllerin bağlanma enerjisi tanımını önemli ölçüde geliştirmiş olmasıdır. GGA ailesi dahilinde daha birçok fonksiyonel çalışılmıştır [89-91]. Son dönemlerde, meta-GGA fonksiyonelleri olarak adlandırılan ve açıkça spin veya

yerel kinetik enerji yoğunluğunun Laplas operatöründeki yarı-yerel bilgisine bağlı formlar geliştirilmiştir [92-95]. Genel biçimi,

$$E_{xc} \approx \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho, |\nabla\rho|, \nabla^2\rho, \tau) dr \quad (3.38)$$

ve bu eşitlikteki τ kinetik enerji yoğunluğu ise şu şekildedir;

$$\tau = \frac{1}{2} \sum_i |\nabla\phi_i|^2. \quad (3.39)$$

Hibrid fonksiyoneller, günümüzde yaygın olarak kullanılan GGA düzeltmelerine dayalı bir diğer yaklaşımdır. Etkileşmeyen yoğunluk fonksiyoneli sistemi ve tamamıyla etkileşen çok parçacık sistemi arasındaki bağlantı, elektron-elektron etkileşimleri adım adım etkinleşirken yapılan işin integrasyonu aracılığıyla tam olarak ifade edilebilir. Bu adyabatik bağlantı yaklaşımı [96] tam fonksiyoneli,

$$E_{xc}[\rho] = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \int_{\lambda=0}^1 d\lambda \frac{\lambda e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} [\langle \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') \rangle_{\rho, \lambda} - \rho(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')] \quad (3.40)$$

biçimine dönüştürür. Burada $\langle \dots \rangle_{\rho, \lambda}$ beklenen değeri, yoğunluk-yoğunluk korelasyon fonksiyonudur ve etkin potansiyel ile tanımlanan bir sistem için $\rho(\mathbf{r})$ yoğunluğunda hesaplanır;

$$V_{etkin} = V_{e\phi} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{\lambda e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (3.41)$$

Burada $V_{e\phi}$, elektron-çekirdek arası etkileşimleri tanımlar ve dolayısıyla, yoğunluk-yoğunluk korelasyon fonksiyonunun λ çiftlenim sabiti ile değişimini bilseydik tam enerji değerini hesaplayabilirdik. Çift korelasyon fonksiyonu, homojen elektron gazı için olanla değiştirilerek LDA iyileştirilmiş olur.

Adyabatik integrasyon yaklaşımı, değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyoneli için farklı bir bakış açısı getirir. LDA ve GGA fonksiyonelleri tamamıyla etkileşen homojen elektron gazı

($\lambda=1$ olan sistem) için mükemmel yaklaşımlar olarak kurulmuşken, $\lambda=0$ 'da etkileşmeyen sistem birebir Hartree-Fock kestirimine (ansatz) karşılık gelir. Bu nedenle, uç noktaların ağırlıklı ortalaması olarak çiftlenim sabiti üzerinden integralin yaklaşık hesabını yapmak mantıksız değildir. Artık, fonksiyoneli tam sonucun bilindiği bir sistemi referans alarak katsayıların belirleneceği;

$$E_{xc} \approx aE_{Fock} + bE_{xc}^{GGA} \quad (3.42)$$

biçiminde kurabiliriz. Becke bu yaklaşımı [97] bazı küçük moleküller için gözlenen atomizasyon enerjileri, iyonizasyon potansiyelleri, proton ilgileri ve toplam atomik enerjilere fit ederek saptanan katsayılarla sahip yeni bir fonksiyonelin tanımında kullanmıştır. Elde edilen üç koşullu sabit cinsinden enerji fonksiyoneli,

$$E_{xc} = E_{xc}^{LDA} + 0,2(E_x^{Fock} - E_x^{LDA}) + 0,72\Delta E_x^{B88} + 0,81\Delta E_c^{PW91} \quad (3.43)$$

ile verilir. ΔE_x^{B88} ve ΔE_c^{PW91} sırasıyla LDA değiş-tokuş ve korelasyon enerjilerinin yaygın olarak kullanılan GGA düzeltmeleridir [98, 99]. B3LYP, en dikkat çeken hibrid fonksiyonellerden biri olup son yıllarda bulk ve yüzey ile ilgili malzeme çalışmalarında sıklıkla kullanılmaktadır. Eş. 3.43'teki parametризasyona sahiptir; ancak korelasyon için farklı bir GGA iyileştirmesi içermektedir [100]. Hesaplanan bağlanma enerjileri, geometrileri ve frekanslar sistematik olarak en iyi GGA fonksiyonellerinden daha güvenilirdir.

4. MODELLEME PROGRAMI VE FONKSİYONEL SEÇİMİ

4.1. DMol³ (Density Functional Calculations on Molecules) / Hesap Parametreleri

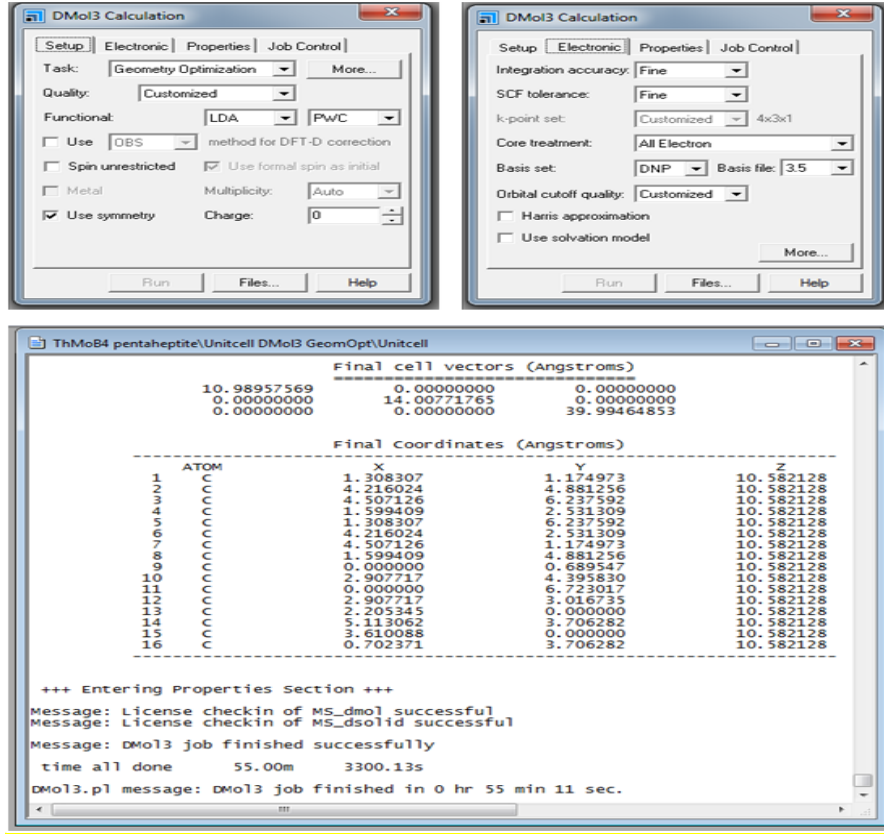
Moleküllerin, molekül gruplarının, yüzeylerin ve kristal katı malzemelerin elektronik özelliklerini ilk-ilkeler yöntemi ile hesaplamak için bir nümerik radyal fonksiyon baz setine sahip yoğunluk fonksiyoneli teorisini kullanan ticari ve akademik yazılım paketidir. Bu kapsamda yük yoğunluğu, popülasyon analizi, tutunma (adsorpsiyon) enerjisi gibi özellikleri de ortaya koyabilmektedir [101, 102]. Bu çalışmadaki hesaplamalarda seçilen parametreler aşağıda tartışılmıştır [103].

4.1.1. Geometri optimizasyonu

Moleküler veya kristal bir yapı kurulduktan sonra, kararlı bir geometri haline getirmek için yeniden düzenlenmesi gerekir. Bu süreç *optimizasyon* olarak adlandırılır ve atom koordinatlarının ayarlanarak atomların üzerlerindeki kuvvetlerin sıfır olmasının sağlandığı bu sayede yapının enerjisinin bir kararlı denge noktasına çekildiği tekrarlamalı (iterasyona dayalı) bir uygulama biçimidir.

Bir enerji minimizasyonu -enerji hiperyüzeyinde görelî bir minimum- aradığınızda, bu duruma karşılık gelen geometri sistemin taban durumundaki gerçek fiziksel yapısına çok yakın bir benzerlik gösterecektir. Burada geometri optimizasyonundan kasıt enerji minimizasyonudur ve denge durumundaki örgü sabitleri, eksenler arası açılar ve atom koordinatları elde edilir. DMol³'te bir geometri optimizasyonu için giriş parametreleri ve sonuç çıktısı örnek olarak Şekil 4.1'de verilmiştir.

Tezdeki tüm DMol³ enerji hesaplamalarında kesinliği yüksek sonuçlara ulaşabilmek için, iki iterasyon adımı arasında hassasiyetin 10^{-6} Ha değerinden daha az olması ile minimuma ulaşıldığı *Fine* seçeneği tercih edilmiştir. Yine yapı optimizasyonlarında nümerik integrasyon ağı için de *Fine* seçilmiştir.



Şekil 4.1. DMol³ geometri optimizasyonu ile ilgili hesaplama parametreleri (üstte) ve çıktı dosyası (altta)

4.1.2. Çekirdek kabuk yapısı (core shell) ve gerçek uzay kesilim yarıçapı

Çekirdek kabuk yapısını kontrol eden *Core Treatment* parametresi, en düşük enerji seviyelerinde uzanan orbitallerdeki elektronların davranışını belirler. Simülasyonda gerçekleştirilen işlemlerde, 36 atom numaralı Kriptona kadarki elementler için uygun olan tüm kor elektronlarının değerlik elektronu gibi davrandığı *All Electron* (programda varsayılan ayar) parametresi kullanılmıştır. İlgili program girdisi Şekil 4.1’de (sağ üstte) görülmektedir.

İlke olarak, nümerik integrasyonlar gerçekleştirildiğinde, yük yoğunluğu ve fonksiyonelleri tüm uzay üzerinden integre edilmelidir. Bununla birlikte, atomik çekirdekten uzaklaştıkça yoğunluk hızla düştüğünden, pratikte integrasyon aralığını sınırlamak mümkündür. Bu durumun sonuçların hassasiyetine etkisi çok küçükken hesaplama zamanını büyük ölçüde azaltması önem taşımaktadır. Söz konusu kesilim, nümerik baz setlerinin üretilmesinde

uygulanmaktadır. Her sistem için küresel bir gerçek uzay kesilimi, sistemdeki her elemente özgü bir maksimum kesilim değeri olarak seçilir.

DMol³'te *Fine* seviyesindeki hesaplamalarda elementler için gerçek uzay kesilimi, atomların toplam enerjileri göz önüne alınarak optimize edilmiştir. Seçilen *Kesilim_Element* (*Cutoff_Element*) değerleri, atomik enerjiler için bu seviyede tanımlı hassasiyet eşiği dahilindeki referans enerjiden 0.1 eV/atom kadar farklı sonuç vermiştir. Burada referans enerji, 6.5 Å'luk gerçek uzay kesilimi ile hesaplanmıştır. Araştırmadaki Li, Na, Be, Mg ve Ca elementleri için programın belirlediği kesilim yarıçapları (R_c) sırasıyla 5.1, 5.2, 4.4, 4.9 ve 5.5 Å'dur.

4.2. CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) / Fonon Hesapları

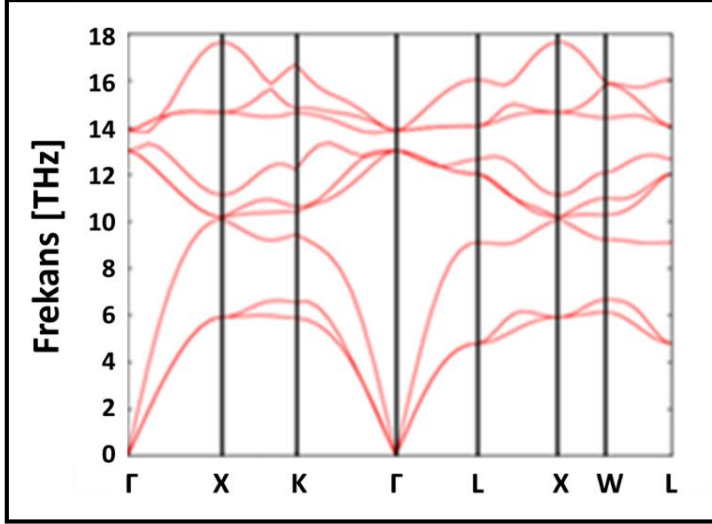
İlk ilkelerden kristal katıları, yüzey, molekül, sıvı ve amorf malzemelerin elektronik özelliklerini hesaplamak için düzlem dalga baz setli yoğunluk fonksiyoneli teorisi kullanan paket programıdır. Elektronik konfigürasyon temel alınarak türetilmiş çok çeşitli özellikleri ortaya koyabildiği gibi örtük (implicit) simetrlili ve geometri kısıtlanmalı geometrik optimizasyona ve sonlu sıcaklık moleküler dinamik hesaplamalarına da izin verir [104]. Mevcut DMol³ versiyonunda fonon hesapları yapılamadığından dağınım eğrilerini çizdirmek için CASTEP'ten yararlanıldı. Birim hücrede “*Sonlu Yerdeğiştirme Metodu*” uygulandı ve ilgili bilgiler aşağıda kısaca özetlendi [105].

4.2.1. Örgü dinamiği teorisi

Katılarda titreşimsel modlar, dalga vektörüne bağlı frekanslara sahip dalgalar biçimini alır. $\omega(\mathbf{q})$ bağıntıları dağınım eğrileri olarak bilinir ve birim hücredeki N atom, $\mathbf{q} \rightarrow 0$ için ses yayılımına karşılık gelen 3 akustik dal ve $3N-3$ optik dal olmak üzere dağınımın grafikte $3N$ dala ayrılacağını gösterir. Kristallerde titreşim karakterizasyonunu gösteren fonon dağınım eğrisine bir örnek Şekil 4.2’de verilmiştir.

Örgü dinamiğinin biçimsel teorisini ele alırken toplam enerjinin, yapısal denge koordinatları civarında açılımı;

$$E = E_0 + \sum_{\kappa,\alpha} \frac{\partial E}{\partial \mathbf{u}_{\kappa,\alpha}} \cdot \mathbf{u}_{\kappa,\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\kappa,\alpha,\kappa',\alpha'} \mathbf{u}_{\kappa,\alpha} \cdot \Phi_{\alpha,\alpha'}^{\kappa,\kappa'} \cdot \mathbf{u}_{\kappa',\alpha'} + \dots \quad (4.1)$$



Şekil 4.2. LiBeP bileşiği için fonon dağılım eğrileri

ile verilir. Burada $\mathbf{u}_{\kappa,\alpha}$, κ . iyonun denge noktasından α doğrultusunda atomik yerdeğiştirme vektörüdür; a örgü sabiti olmak üzere $\Phi_{\alpha,\alpha'}^{\kappa,\kappa'}(a)$ ise kuvvet sabitleri matrisidir ve

$$\Phi_{\alpha,\alpha'}^{\kappa,\kappa'} = \frac{\partial^2 E}{\partial \mathbf{u}_{\kappa,\alpha} \partial \mathbf{u}_{\kappa',\alpha'}} \quad (4.2)$$

şeklinde gösterilir. Dengedeyken tüm kuvvetler $\left(-\frac{\partial E}{\partial \mathbf{u}_{\kappa,\alpha}}\right)$ sıfırdır ve böylece Eş. 4.1'deki ikinci terim gider. Harmonik yaklaşımda 3. ve daha yüksek mertebeden terimlerin katkıları ihmal edilebilir. Bir dalga fonksiyonunun belirli bir Bravais örgüsünde periyodik olması gerektiği kısıtlamasını getiren Born von Kármán sınır koşulları [106] uygulanarak ve

$$\mathbf{u}_{\kappa,\alpha} = \mathbf{u} \boldsymbol{\varepsilon}_{m\kappa,\alpha q} \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{\kappa,\alpha} - \omega t) \quad (4.3)$$

düzlem-dalga ifadesi yerine konarak frekansların özdeğerlerin karekökü olduğu,

$$D_{\alpha,\alpha'}^{\kappa,\kappa'}(\mathbf{q}) \boldsymbol{\varepsilon}_{m\kappa,\alpha q} = \omega_{m,q}^2 \boldsymbol{\varepsilon}_{m\kappa,\alpha q} \quad (4.4)$$

özdeğer denklemi elde edilir. Dinamik matris;

$$D_{\alpha,\alpha'}^{\kappa,\kappa'}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_{\kappa}M_{\kappa'}}} C_{\alpha,\alpha'}^{\kappa,\kappa'}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_{\kappa}M_{\kappa'}}} \sum_a \Phi_{\alpha,\alpha'}^{\kappa,\kappa'}(a) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}a} \quad (4.5)$$

kuvvet sabiti matrisinin Fourier dönüşümü olarak verilir ve her $\mathbf{q}$ dalga vektörü için $3N \times 3N$ 'lik bir Hermite matrisi olup, burada $w_{m,q}^2$ özdeğerleri gerçeldir, $3N$ tanedir ve dağınım eğrisindeki $3N$ dala karşılık gelen her $\mathbf{q}$ için olası modları verir. Atomik yerdeğiştirmeleri ifade eden $\epsilon_{m\kappa,\alpha\mathbf{q}}$ özvektörlerinin simetrisi grup teorisi ile karakterize edilebilir. Ayrıca, bir $\Phi_{\alpha,\alpha'}^{\kappa,\kappa'}(a)$ kuvvet sabiti matrisinden tüm Brillouin bölgesi üzerinden frekans modları ve özvektörleri elde edilebilir. Önceleri kuvvet sabitlerini basit modeller kullanarak deneysel metotlara fit ederken 1990'ların ortalarından itibaren ab-initio elektronik yapı metotları ile ilgili gelişmeler, hiçbir keyfi parametre olmadan kuvvet sabitlerinin hesabını mümkün kılmaktadır.

4.2.2. Sonlu yerdeğiştirme metodu

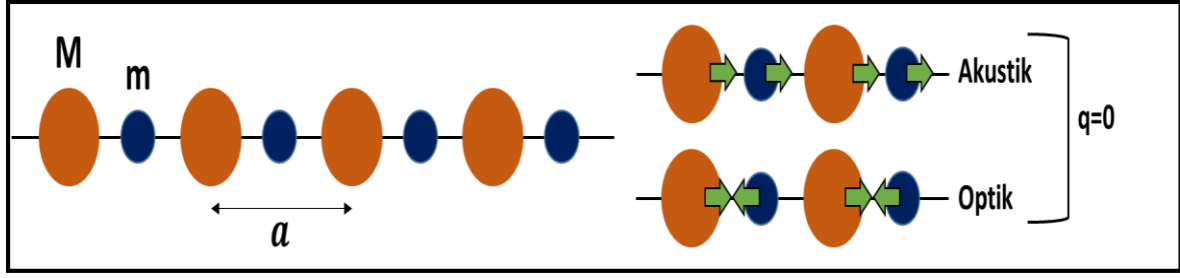
Bir kristaldeki κ' iyonu α' doğrultusunda küçük $\pm u$ mesafesi kadar yerdeğiştirdiğinde, tek nokta enerji hesaplamaları kullanılarak ve sistemdeki her iyonun üzerindeki $F_{\kappa,\alpha}^+$ ve $F_{\kappa,\alpha}^-$ kuvvetleri, sırasıyla + ve - yerdeğiştirmeler için değerlendirilir. Merkezi fark formülünden yararlanılarak nümerik türev hesaplanır:

$$\frac{dF_{\kappa,\alpha}}{du} \approx \frac{F_{\kappa,\alpha}^+ - F_{\kappa,\alpha}^-}{2u} = \frac{d^2 E_0}{d\mathbf{u}_{\kappa,\alpha} d\mathbf{u}_{\kappa',\alpha'}} \quad (4.6)$$

$D_{\alpha,\alpha'}^{\kappa,\kappa'}(\mathbf{q})$ dinamik matrisinin tüm κ', α' satırı hesaplanır. Tek nokta enerji hesaplamaları, eşdeğer simetriye sahip pertürbasyonların işlemlerinden kaçınmak için uzay-grup simetrisinin avantajından yararlanır ve çok daha az bir hesap yükü ile tüm dinamik matrisin çözülmesini sağlar. Şekil 4.3'te bu metodun yalnızca çalıştığı $\mathbf{q}=\mathbf{0}$ için olası modlar gösterilmiştir.

4.2.3. Süper hücre metodu

Sonlu yerdeğiştirme metodunun genişletilmiş bir versiyonudur. *Sonlu küme modelinin* (Finite cluster model, FCM) kısa-erimli doğasına dayanmaktadır.



Şekil 4.3. Farklı atomlara sahip bir kristalde $q=0$ için oluşan akustik ve optik modlar

$$R_{\alpha} \rightarrow \infty; \Phi_{\alpha,\alpha'}^{\kappa,\kappa'}(a) \rightarrow 0. \quad (4.7)$$

Çoğu metal için $\Phi_{\alpha,\alpha'}^{\kappa,\kappa'}(a)$, $1/R^5$ için veya daha hızlı sönümlenir. $\Phi_{\alpha,\alpha'}^{\kappa,\kappa'}(a)$ 'nın sönümlendiği sınır için kesilim yarıçapı (R_c) tanımlanabilir. Bir kristalin birim hücresinin sisteme girilen gerçek uzay koordinatları, simülasyon kodları tarafından genellikle bir dönüşüm matrisi yardımıyla ters uzayda indirgenmiş hücrelere dönüştürülür. Bu birincil hücrenin 3 boyutta kendini tekrarlaması ile periyodik sınır koşullarının uygulanabildiği bir modelleme yapılmış olur. Komşu hücrelerdeki eşdeğer noktalar arasındaki uzaklık L ise;

$$L > 2R_c \rightarrow C_{\alpha,\alpha'}^{\kappa,\kappa'}(\mathbf{q} = \mathbf{0}) = \Phi_{\alpha,\alpha'}^{\kappa,\kappa'}(a) \quad (4.8)$$

matrisini verir. Yeterince büyük bir süper hücre seçilerek sonlu yerdeğiştirme metodu ile $C_{\alpha,\alpha'}^{\kappa,\kappa'}(\mathbf{q}_{\text{süper hücre}} = \mathbf{0})$ hesaplanır. Dolayısıyla, gerçek uzay kuvvet sabiti matrisi $\Phi_{\alpha,\alpha'}^{\kappa,\kappa'}(a)$ bulunur. Fourier dönüşümü kullanılarak, Eş. 4.5'ten herhangi bir $\mathbf{q}$ değerinde birim hücrenin dinamik matrisi oluşturulabilir. Özdeğer ve özvektörleri elde etmek için de dinamik matris köşegenleştirilir.

Sonlu yerdeğiştirme metodu ile beraber kullanılan süper hücre ile hesaplanmış bir fonon dağılımı için CASTEP çıktı örneği ise Şekil 4.4'te sunuldu. Bunun dışında, bağ tartışmasında yük alışverişini ve atomların Mulliken yük yoğunluğu analizini [107] desteklemek için CASTEP'te çizdirilebilen *yük yoğunluk farkı*, DMol³'te bulunan yük yoğunluğu haritasından daha kullanışlı olduğundan tercih edildi. Ele alınan konuya ilişkin yapılan ön araştırmadaki hesaplamalara dayanarak CASTEP ve DMol³ paket programlarının deneysel verilere çok yakın sonuçlar verdiği, tezin amacına ulaşmasında uygun ve yeterli

olduğu ve dolayısıyla, hidrojen depolamada gerekli tartışmaların yapılabilmesini sağlayacak argümanı ortaya koyabileceği kanaatine varıldı.

***** Phonon Parameters *****	
phonon calculation method	: finite displacement
finite displacement amplitude	: 0.5292E-02 A
fine phonon calculation method	: supercell
non-periodic force constant method	: weighted cumulant sum
LO/TO splitting term	: not included
acoustic phonon sum rule	: correct D(q) in recip-space
Born effective charges	: not calculated
Raman intensities	: not calculated
phonon k-points	: use reduced set
phonon DOS	: not calculated
backups results every	: 900 seconds
band convergence tolerance	: 0.1000E-05 eV

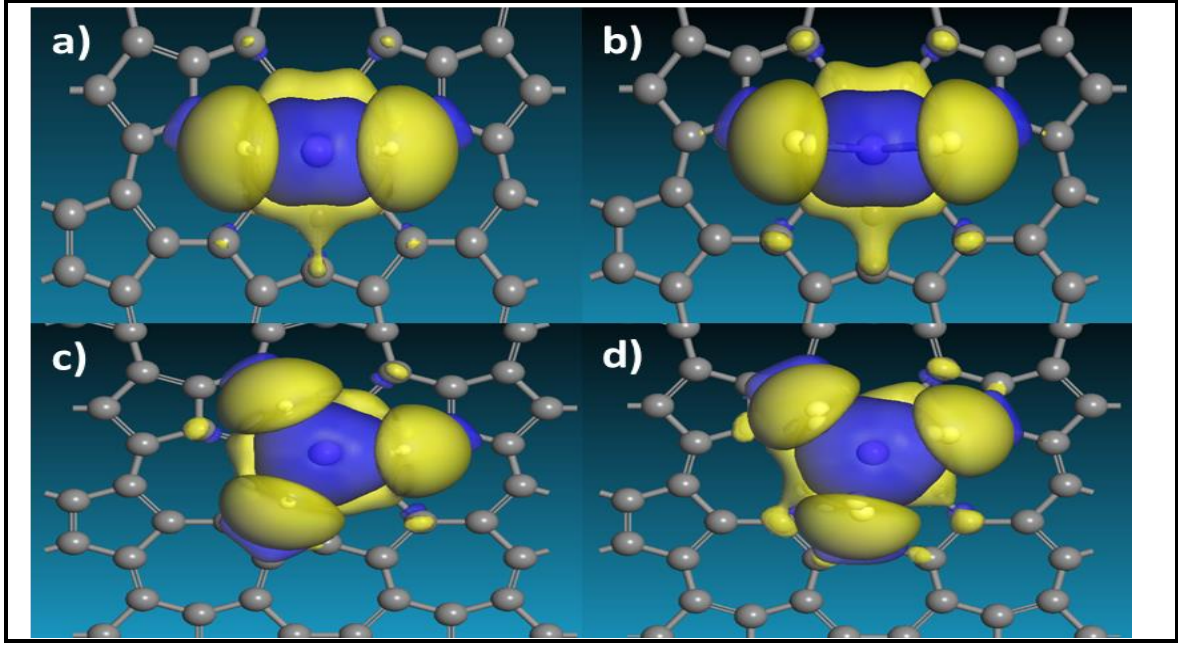
Şekil 4.4. Fonon hesabı ile ilgili giriş parametrelerini gösteren CASTEP dosyası

4.3. Hesaplamalarda Kullanılacak Fonksiyonelin Belirlenmesi

Son olarak, hesaplamalarda kullanılacak fonksiyonel seçimi önem taşımaktadır. Bu nedenle, çalışılan sistemlerin çeşitli fiziksel özellikleri LDA ve GGA/PBE_vdW ile hesaplanarak birbiriyle karşılaştırıldı. Uzun erimli etkileşmeler için LDA'nın van der Waals katkısını içeren GGA/PBE'ye çok benzer sonuçlar verdiği görüldü. Çizelge 4.1 ve Şekil 4.5'te fikir vermesi açısından, metal atomu dekore edilmiş ve hidrojen adsorplanmış ThMoB₄-C tabakası için örnekler sunuldu.

Çizelge 4.1. Bir metal atomunun dekore edildiği ThMoB₄-C tabakasına depolanan 1-6 H₂ için hesaplanan adsorpsiyon enerjileri

nH ₂	GGA/PBE_vdW (eV)	LDA (eV)
1	0.31	0.27
2	0.31	0.28
3	0.28	0.27
4	0.09	0.07
5	0.20	0.21
6	0.19	0.20



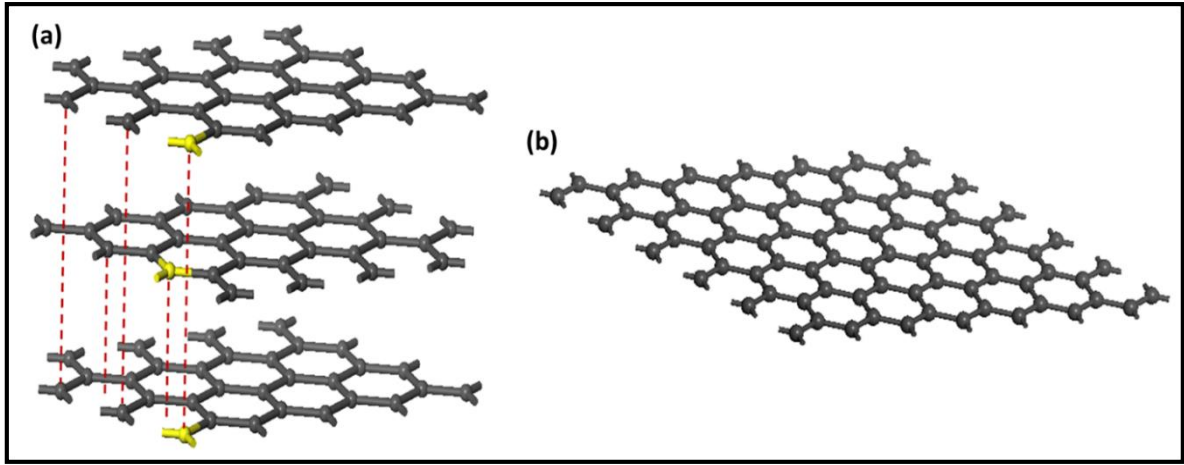
Şekil 4.5. Hafif metal atomu dekore edilmiş ThMoB₄-C tabakasına 2 H₂ adsorplandığında (a) GGA/PBE_vdW ve (b) LDA, 3 H₂ adsorplandığında (c) GGA/PBE_vdW ve (d) LDA ile hesaplanan deformasyon yoğunluklarının üstten görünüşleri (Mavi renkli bölgeler elektron kümelerini, sarı renkli bölgeler ise elektron kaybını göstermektedir. Eşyüzey değeri 0,007 e/Å³tür.)

LDA, değiş-tokuş enerjisini yaklaşık %10 daha düşük tahmin ederken [108] çok daha küçük olan korelasyon enerjisini 2 kata kadar yüksek hesaplar. Böylece, bu iki hata birbirini neredeyse yok eder. Deneyler, bu fonksiyonelin kohesif enerjileri %10-20 kesinlikle öngörürken bağ uzunlukları ile molekül ve katıların geometrilerini beklenmedik şekilde %1 kesinlikle verdiğini ortaya koymaktadır [109]. LDA, metal-karbon nano-yapılar ile ilgili deneysel verilere çok yakın sonuçlar vermektedir [110-114]; üstelik oldukça yüksek kesinlikteki ikinci mertebeden pertürbasyon teorisine dayalı Moller-Plesset metodu kullanılarak belirlenen bağlanma enerjileri, LDA'nın sonuçları ile iyi uyum göstermektedir [115-117]. Bununla birlikte, yapılan pek çok teorik araştırmada LDA'nın tabaka üzerine hidrojen molekülü adsorpsiyonu ile ilgili geçerli ve makul bulgular elde etme olanağı sağladığı rapor edilmiştir [118-120]. Çünkü, GGA itici etkileşmelerden dolayı hidrojen adsorpsiyon enerjilerini daha düşük tahmin ederken, LDA daha yüksek sonuç verdiği belirlendi. Böylece LDA, van der Waals etkileşmelerinin yokluğundan kaynaklanan durumu tolere edebilmektedir. Bu avantajlarından dolayı çalışmada LDA/Perdew-Wang korelasyon fonksiyoneli (LDA/PWC) kullanılmasına karar verildi.

5. HESAPLAMALAR, BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. ThMoB₄-tipi (ThMoB₄-C) ve YCrB₄-tipi (YCrB₄-C) Grafen Allotropları

Bir elementin atomlarının uzayda oluşturdukları farklı dizilim ve bağ düzenine, dolayısıyla farklı fiziksel ve kimyasal karakteristiğe sahip yapılarına o elementin *allotropları* (*farklı biçimleri*) denir [121, 122]. Karbonun (C) yaygın olarak bilinen allotroplarından biri olan grafitten çekilen tek bir tabaka ise grafen olarak adlandırılır. DMol³'te kurulmuş grafit ve grafen yapıları Şekil 5.1(a) ve (b)'de sunulmuştur.

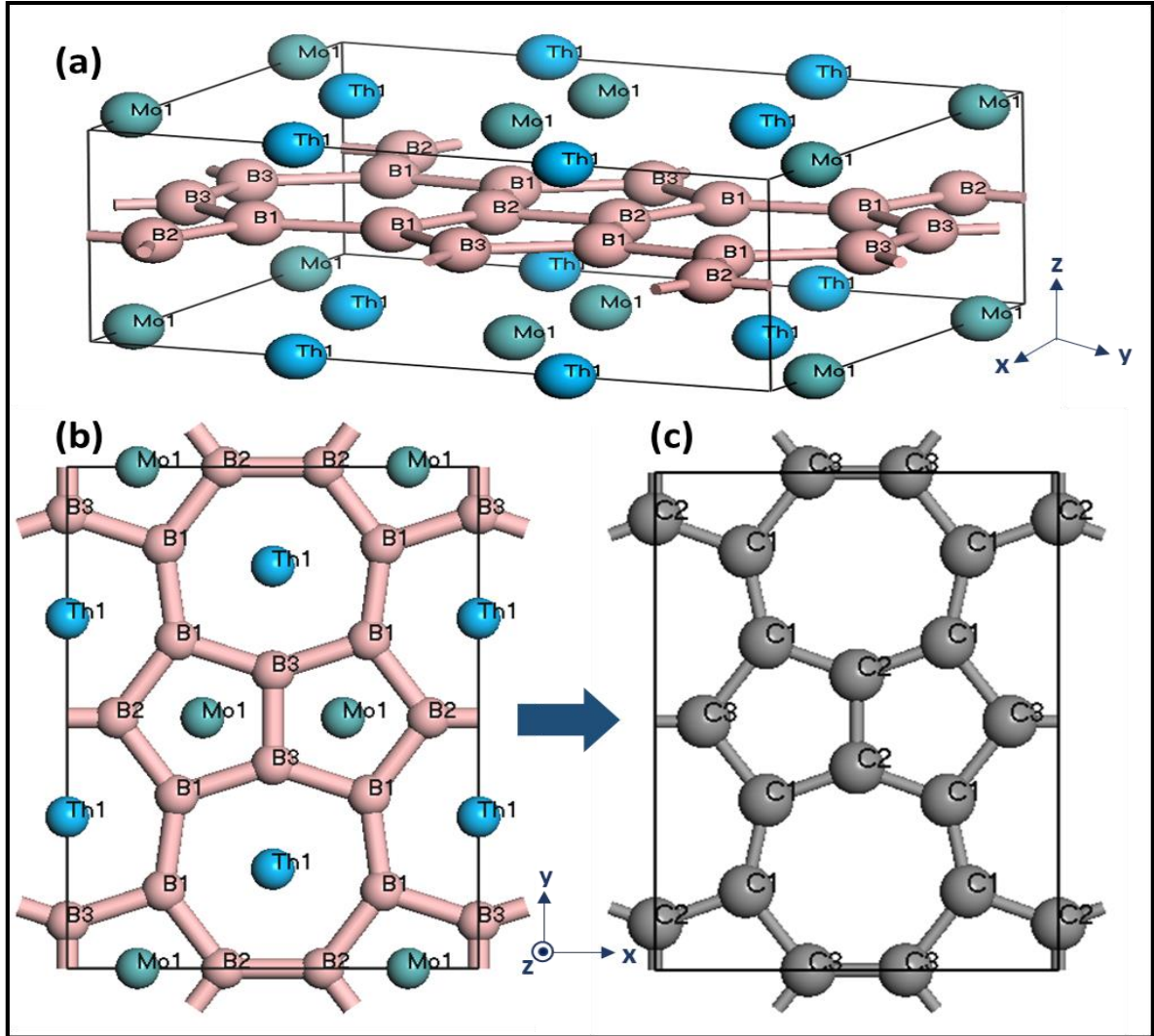


Şekil 5.1. (a) Grafit ve (b) grafen

Şekil 5.1(b)'den görüleceği üzere iki boyutlu bir malzeme olan grafen, altıgen halkaların meydana getirdiği bir bal peteği örgüsüne benzemektedir. Grafenin iki boyutlu uzayda oluşturduğu geometrinin tamamına bir kusurun ya da bozunumun periyodik olarak yayılması ile elde edilen yapılara ise *grafen allotropları* (grafin, grafidin, pentaheptit grafen, ...) denilmektedir. Bu tezde, hidrojen depolamanın çalışılacağı tabakalar pentaheptit (beşgen ve yedigen halkalı) grafen sınıfındaki *toryum molibden dörtlü-borür* (*thorium molybdenum tetraboride*, ThMoB₄)-tipi ve *yitriyum krom dörtlü-borür* (*yttrium chromium tetra-boride*, YCrB₄)-tipi allotroplar olarak belirlenmiştir. İlk olarak, tüm hesaplamaların zeminini oluşturacak bu yapıları nasıl kurduğumuzu incelemek yararlı olacaktır.

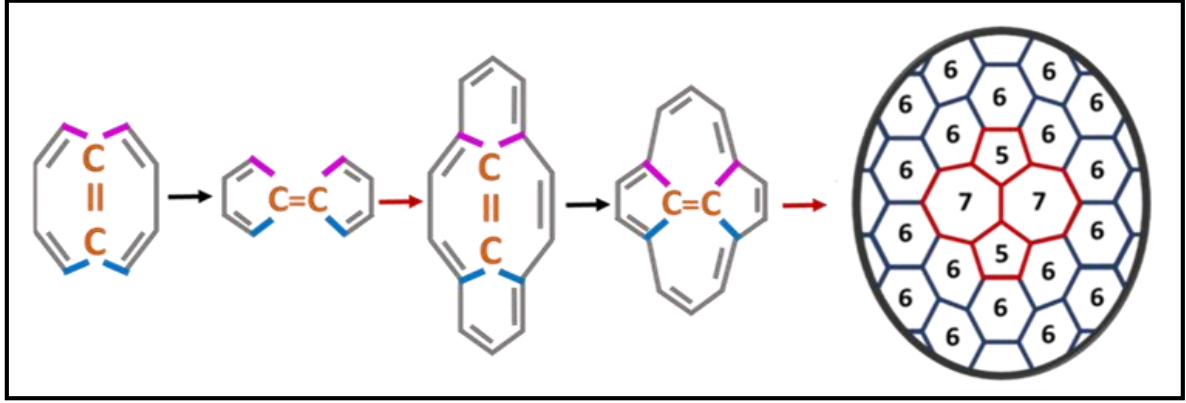
Cmmm uzay grubuna (no:65) mensup ortorombik ThMoB₄ kristalinin [123] Şekil 5.2(a)'da verilen hacimsel (bulk) birim hücresinden toryum (Th) ve molibden (Mo) atomları çıkarılmış ve geride kalan (002) yüzeyini meydana getiren bor (B) atomlarının yerine karbon

(C) atomları konularak Şekil 5.2(b)'deki ThMoB_4 -tipi grafen allotropu ($\text{ThMoB}_4\text{-C}$) modellenmiştir. $c2mm$ uzay grubuna ait iki boyutlu bu dikdörtgen örgü, aynı yönelimli beşgen halkalar ile onları birbirine bağlayan bağ açılarının hafifçe bükülerek oluşturduğu yedigen halkalar içermektedir.

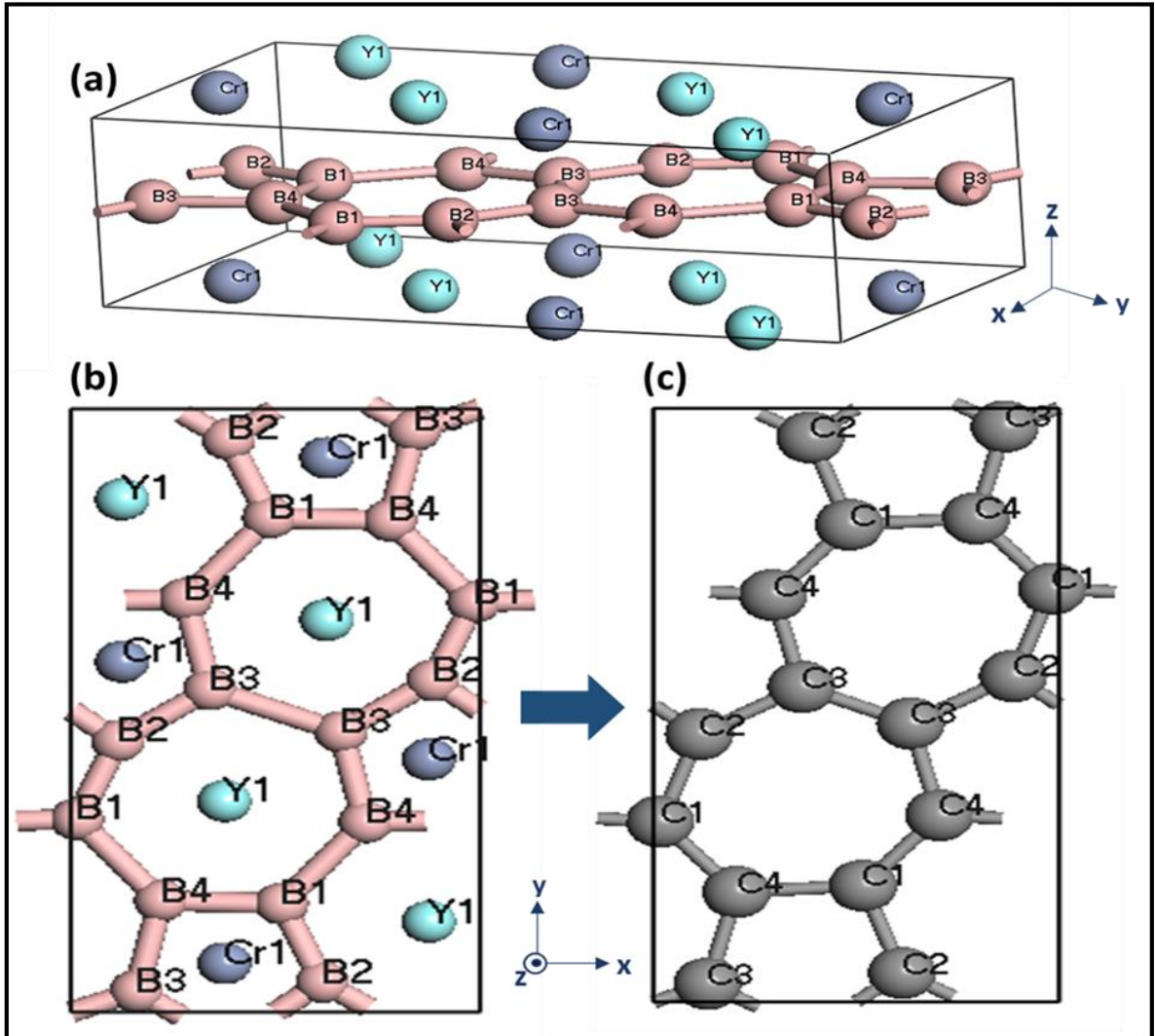


Şekil 5.2. ThMoB_4 kristalinin DMol³'te kurulan hacimsel (bulk) birim hücresinin (a) yandan ve (b) üstten görünüşü, (c) ThMoB_4 -tipi grafen allotropunun ($\text{ThMoB}_4\text{-C}$) birim hücresi (Burada mavi, yeşil, pembe ve gri toplar sırasıyla toryum (Th), molibden (Mo), bor (B) ve karbon (C) atomlarını göstermektedir.)

Bununla birlikte; türetilen tabaka, grafendeki her dört altıgenin arasında yer alan bağların kendi merkezi etrafında -bulunduğu düzleme sınırlandırılmış şekilde- 90° dönmesi sonucunda elde edilen yapıya karşılık gelmektedir. Bu geometrik bozunum *Stone-Wales kusuru* olarak adlandırılır ve Şekil 5.3'te gösterilmiştir.



Şekil 5.3. Stone-Wales kusurunun betimlenmesi



Şekil 5.4. YCrB₄ kristalinin DMol³'te kurulan hacimsel (bulk) birim hücresinin (a) yandan ve (b) üstten görünüşü, (c) YCrB₄-tipi grafen allotropunun (YCrB₄-C) birim hücresi (Burada turkuaz, mor, pembe ve gri toplar sırasıyla itriyum (Y), krom (Cr), bor (B) ve karbon (C) atomlarını göstermektedir.)

Aynı şekilde, Pbam uzay grubuna (no:55) mensup ortorombik YCrB₄ kristalinin [124] Şekil 5.4(a)'da verilen hacimsel (bulk) birim hücresinden yitriyum (Y) ve krom (Cr) atomları çıkarılmış ve geride kalan (002) yüzeyini meydana getiren bor (B) atomlarının yerine karbon (C) atomları konularak Şekil 5.4(b)'deki YCrB₄-tipi grafen allotropu (YCrB₄-C) modellenmiştir. p2gg uzay grubuna ait iki boyutlu bu dikdörtgen örgü, yaklaşık 45°'lik ve saatin tersi yönünde 135°'lik yönelime sahip beşgen halka sıraları ile onları birbirine bağlayan bağ açılarının hafifçe bükülerek oluşturduğu yedigen halkalar içermektedir. Rahatça görüleceği üzere, ThMoB₄-C'ye benzer bir tabaka olmakla beraber, YCrB₄-C farklı yönelimli beşgen ve yedigenler içermektedir.

Bu aşamada ThMoB₄-C ve YCrB₄-C birim hücrelerinin *tam-geometri optimizasyonu (full-geometry optimization)* gerçekleştirildi ve elde edilen örgü sabitleri a ve b ile atom koordinatları Çizelge 5.1'de sunuldu. Hesapladığımız örgü parametrelerinin Enyashin ve Ivanovskii'nin teorik çalışmasındakine [125] göre hata yüzdeleri a ve b'nin her ikisi için ThMoB₄-C'de %0,02; YCrB₄-C'de %0,03 olarak bulundu ve elde edilen sonuçların iyi uyum içinde olduğu belirlendi.

Çizelge 5.1. ThMoB₄-C ve YCrB₄-C birim hücrelerinin örgü parametreleri ve kesirsel atom koordinatları

Tabaka	Uzay Grubu	Kaynak	Örgü Parametreleri			Kesirsel Koordinatlar		
			a (Å)	b (Å)	Atom	x	y	Wyckoff Simetri
ThMoB ₄ -C	c2mm	Bu çalışma Teo.* [125]	5,82	7,41	C1	0,2250	0,1585	8f
			5,70	7,56	C2	0,0000	0,0930	4e
					C3	0,3792	0,0000	4d
YCrB ₄ -C	p2gg	Bu çalışma Teo.* [125]	4,72	9,10	C1	0,5168	0,1960	4c
					C2	0,6132	0,0490	4c
			4,87	8,84	C3	0,1340	0,0308	4c
					C4	0,2050	0,1853	4c

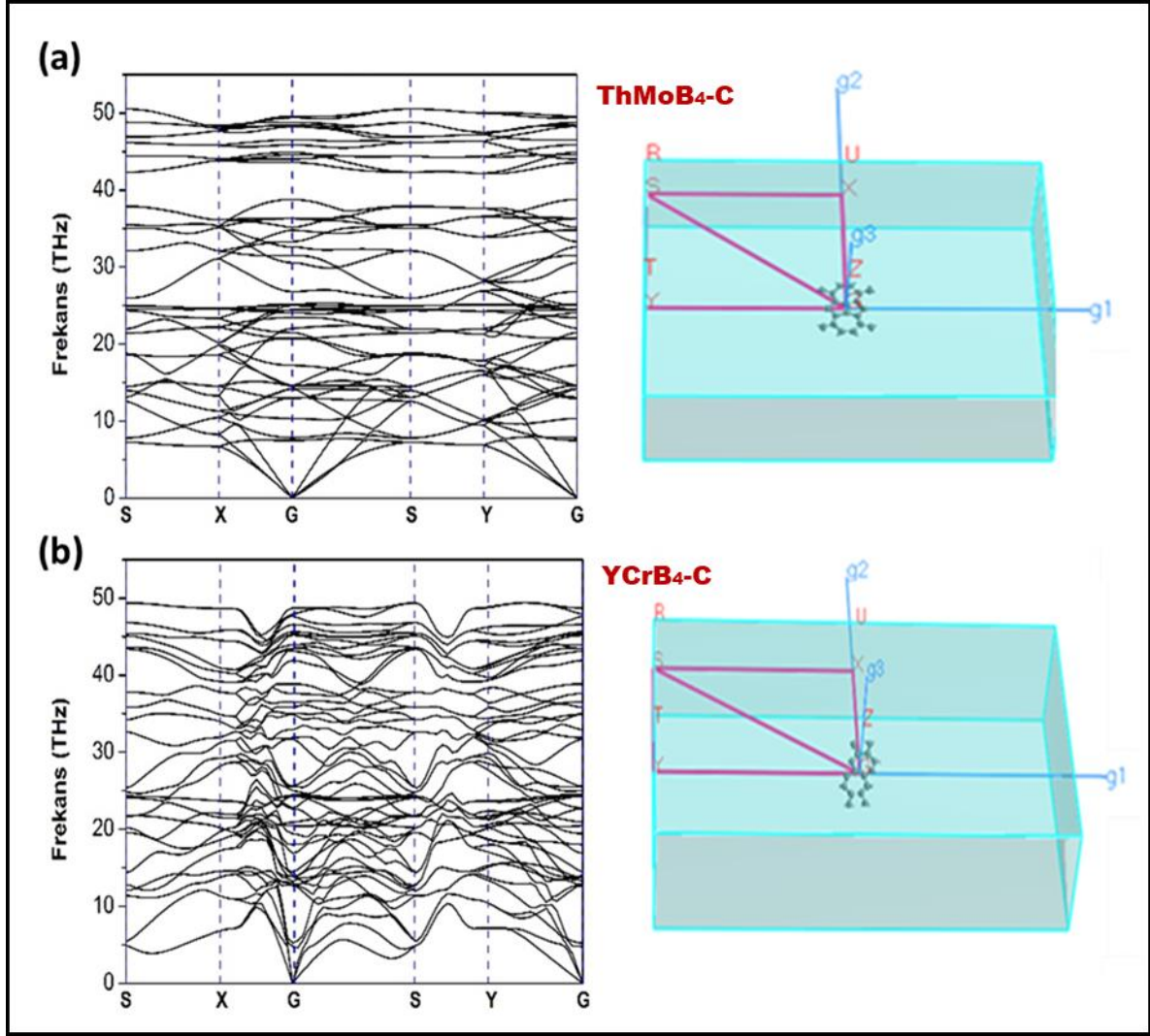
* Hesaplamalar, yoğunluk fonksiyoneline dayalı sıkı-bağ metodu (density functional based tight-binding method, DF-TB) ile yapılmıştır.

5.2. ThMoB₄-C ve YCrB₄-C Tabakalarının Dinamik Kararlılıkları

Tezdeki hesaplamaların bu aşamasında, ele alınan tabakalar (ThMoB₄-C ve YCrB₄-C) modellendikten sonra titreşimsel özelliklerini tartışmak yapıların dinamik kararlılıklarını ortaya koymak bakımından önem taşımaktadır. Bu amaç doğrultusunda fonon dağınım eğrileri Cambridge Serial Total Energy Package (CASTEP) [126, 127] simülasyon programı kullanılarak hesaplandı. Kullanılan kod dahilinde, dalga fonksiyonlarının yayılacağı düzlem dalga baz setinin kesilim enerjisi ve Brillouin bölgesinin nümerik integrasyonunun yapılacağı Monkhorst-Pack k-nokta ağı [128] ve sistemin toplam enerji duyarlılığının büyüklüğü iterasyon sürecinde iki adım arası 10^{-7} eV'den daha az olduğunda sonuçlanan yakınsama testleri ile belirlendi. Burada, her iki tabaka için 400 eV kesilim enerjisi, ThMoB₄-C için $6 \times 4 \times 1$ ve YCrB₄-C için $6 \times 3 \times 1$ k-nokta değerleri uygun görülmüştür.

Katılar için DFT hesaplamaları, her bir atom üzerindeki kuvvet ile birlikte sistemin gerilmesi (stres) ve enerjisi hakkında da bilgi verir. Denge durumundaki kristal yapılar, tüm dış kuvvetler ortadan kaldırılmış olduğu halde sistemin geride kalan iç (rezidüel) kuvvetlerin minimizasyonu ve gerilme tensörünün optimizasyonu ile elde edilebilir. Kristal içindeki bir atom denge konumundan yer değiştirdiğinde, kristaldeki tüm atomlar üzerindeki kuvvetler artar. Sistematik yer değiştirme setleri ile ilişkili kuvvetlerin analizi, bir dizi fonon frekansı verir. Sonlu yer değiştirme metoduna (finite displacement method, FDM) [129, 130] dayalı ilk ilkeler fonon hesaplamaları bu şekilde yapılmaktadır. Bu metot, süper hücre yöntemi ile beraber kullanıldı ve 2×2 'lik süper hücreler için çalışıldı.

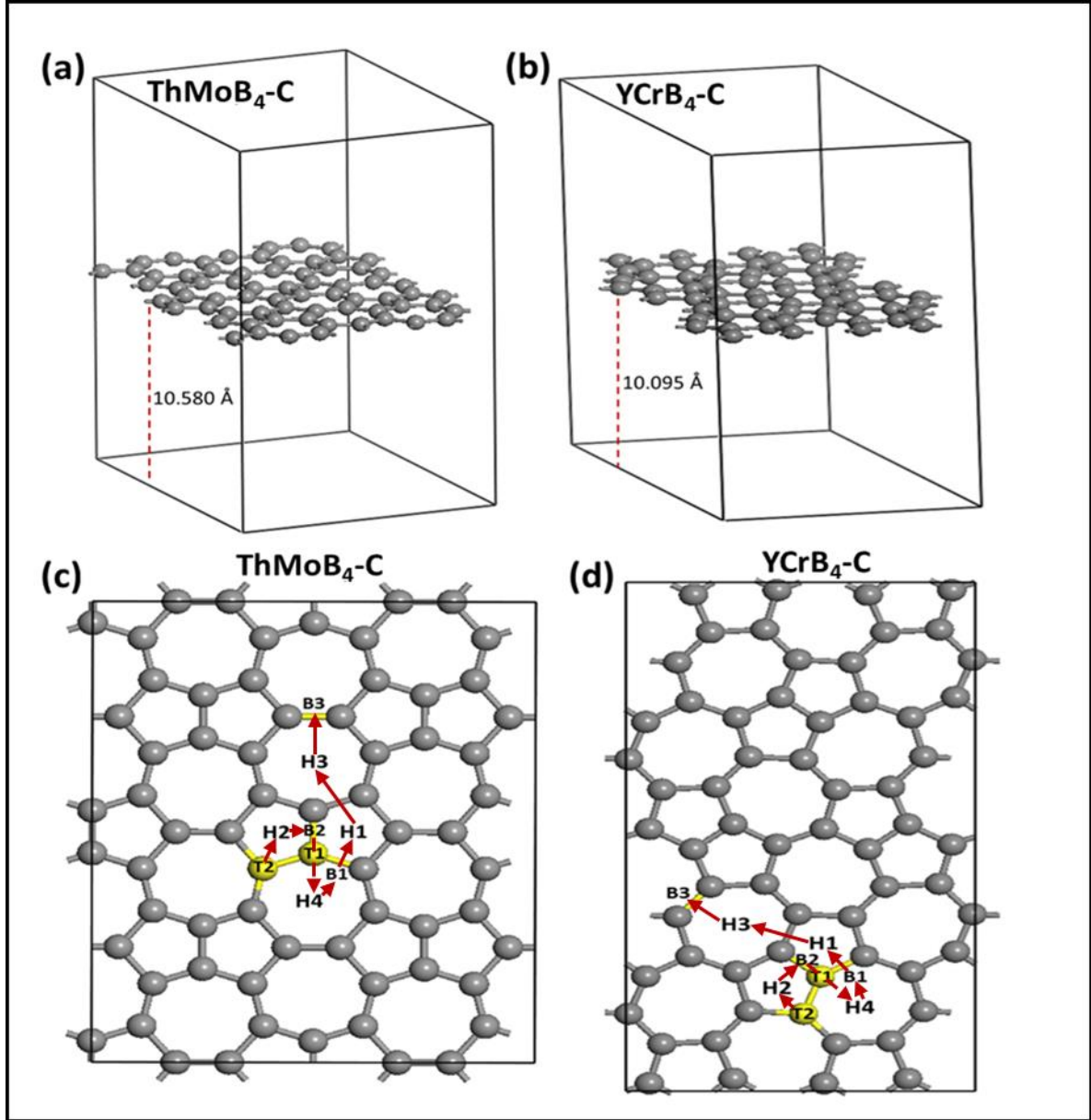
ThMoB₄-C ve YCrB₄-C tabakalarının Brillouin bölgesinde belirlenen yüksek simetri noktaları boyunca çizdirilen fonon dağınım eğrileri Şekil 5.5'te verildi. İzlenilen yol saptanırken x-, y-doğrultularındaki ve çarpaz etkileşimler göz önüne alındı. Her iki tabaka için de birim hücrede 16 C atomu bulunduğundan 48 fonon eğrisi beklenmektedir; ancak aynı frekans ile titreşim yapan eşdeğer atomlar nedeniyle 21 optik mod ve 3 akustik mod olmak üzere 24 frekans eğrisi görülmektedir. Hiçbir imajiner fonon frekansının olmaması taban durumunda tabakaların dinamik kararlı olduğunu ve deneysel olarak yapıların elde edilebileceğini ifade etmektedir.



Şekil 5.5. (a) $\text{ThMoB}_4\text{-C}$ ve (b) $\text{YCrB}_4\text{-C}$ tabakalarının fonon dispersiyon eğrileri ve belirlenen yüksek simetri noktaları

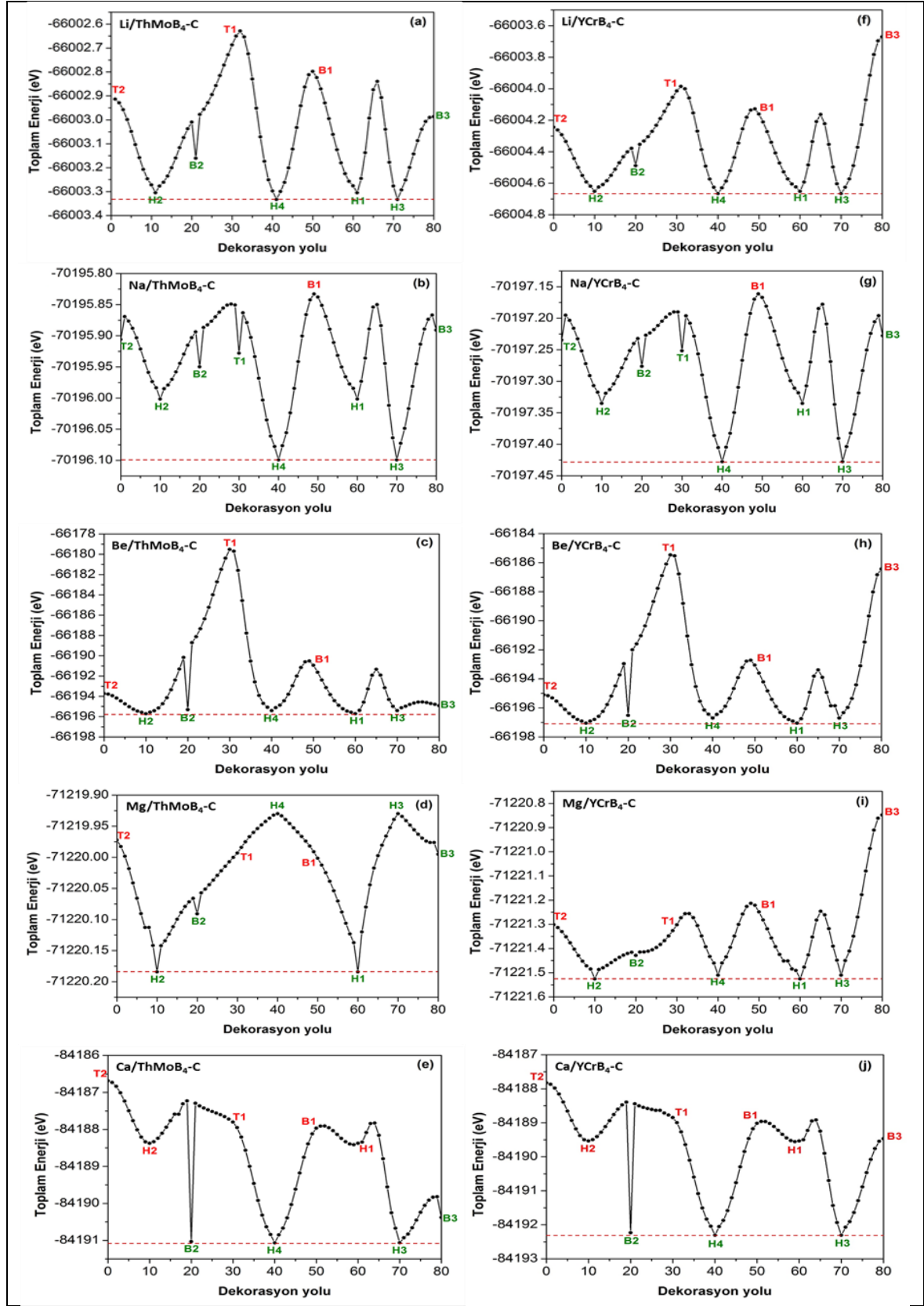
5.3. Tek ve Çift Taraflı Metal Atom Dekorasyonu Mekanizmaları

İlk olarak, her iki yapıya ait 64 karbon atomu içeren 2×2 'lik süper hücreler kuruldu ve tabakalar arası sözde (pseudo)-etkileşmeleri önlemek amacıyla $\text{ThMoB}_4\text{-C}$ için 21,16 Å; $\text{YCrB}_4\text{-C}$ için 20,19 Å vakum boşluğu oluşturuldu (Bkz. Şekil 5.6(a) ve (b)). Çalışma süresince tüm işlemler, süper hücre tabakaları ve içinde bulundukları vakum hücreleri baz alınarak gerçekleştirilecektir.



Şekil 5.6. (a-b) ThMoB₄-C ve YCrB₄-C için oluşturulan vakum boşlukları ve (c-d) dekorasyon bölgelerinin 2×2'lik süper hücreler üzerinde gösterimi

Hafif metal elementlerinden lityum (Li), sodyum (Na), berilyum (Be), magnezyum (Mg) ve kalsiyum (Ca) atomlarının dekorasyonu için ThMoB₄-C ve YCrB₄-C tabakalarının üzerindeki olası termodinamik kararlı yerel bölgeler (dekorasyon bölgeleri) saptandı (Bkz. Şekil 5.6c-d) ve H_i (boşluk; hollow): i=1-4; T_i (tepe; top): i=1-2; ve B_i (köprü; bridge): i=1-3 bölgeleri olarak belirtildi. ThMoB₄-C ve YCrB₄-C tabakaları üzerine metal atomu dekorasyonu incelendi, iki yapıda da tayin edilen T2-H2-B2-T1-H4-B1-H1-H3-B3 yolu boyunca 10 adımlık aralıklarla sistemin toplam enerjileri, seçilen beş atom için hesaplandı.



Şekil 5.7. (a-e) ThMoB₄-C ve (f-j) YCrB₄-C için sistemin dekorasyon yolu boyunca hesaplanan toplam enerjileri (İlgili dekorasyon bölgeleri, sistemin kararlı ve kararsız durumları için sırasıyla yeşil ve kırmızı ile belirtilmiştir. Kırmızı kesikli çizgiler ise sistemin sahip olabildiği minimum enerjiyi göstermektedir.)

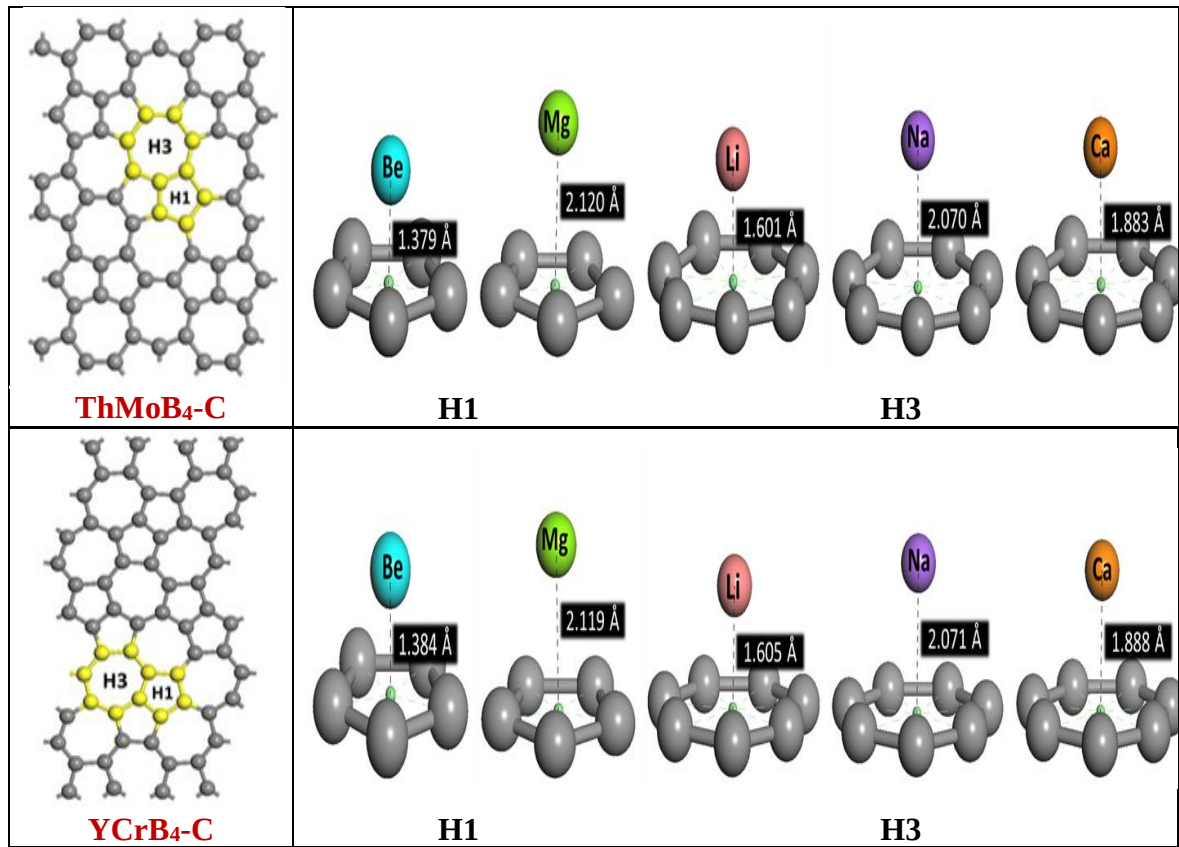
Şekil 5.7’de ilgili verilerin sunulduğu grafiklerin her birindeki minimum enerjili bölge, sistemin en kararlı olduğu durumu işaret ettiğinden ele alınan atomun pratikte tercih edeceği dekorasyon bölgesi olarak öngörüldü. Başlangıç konfigürasyonunda, atomların tabakalardan yüksekliği 3 Å (güçlü etkileşimleri önlemeye yetecek mesafe) olarak ayarlandı ve optimizasyon işlemi sonrasında elde edilen minimum enerjiler ile birlikte belirlenen dekorasyon bölgeleri Çizelge 5.2’de verildi. (Sadelik için bundan sonra, tabaka üzerine dekore edilen metal atomu için $D_{metal/tabaka}$ gösterimi kullanılacaktır.)

Çizelge 5.2. ThMoB₄-C ve YCrB₄-C tabakaları üzerine dekore edilen atomlar için sistemin en kararlı olduğu dekorasyon bölgeleri ve toplam enerji değerleri

Atom	Dekorasyon Bölgesi	Sistemin Toplam Enerjisi (eV)	
		ThMoB ₄ -C	YCrB ₄ -C
Be	H1 – H2	-66195,71	-66197,05
Mg		-71220,18	-71221,53
Li	H3 – H4	-66003,33	-66004,67
Na		-70196,10	-70197,43
Ca		-84191,06	-84192,31

Şekil 5.7’ye bakıldığında, aynı metal atomunun ThMoB₄-C ve YCrB₄-C üzerine dekore edilmesi sırasında izlediği yol boyunca oluşturduğu enerji dalgalanma eğilimi Mg atomu dışında benzer biçimdedir. Yine diğerlerinden farklı şekilde, Mg/ThMoB₄-C H3 ve H4 bölgelerinin merkezi kararsız denge konumunu işaret etmektedir. Bunun dışında, Ca/ThMoB₄-C ve Ca/YCrB₄-C için B2 bölgelerindeki çökmeler, bu sistemlerdeki en derin potansiyel kuyularını meydana getirmiştir. Bu sebeple Ca ve B2 etkileşmesi, Ca atomunun B2-H1 ve B2-H2 arasındaki enerji bariyerlerini aşmasını sağlamaktadır. Dolayısıyla, H1 ve H2 bölgelerine Ca dekore edildiğinde sistem kararsız olmakta ve Ca B2 bölgesini tercih etmektedir. Bu tartışmayı yaparken şunu dikkate almak gerekir ki, toplam enerji değerleri kararlı dekorasyon bölgeleri için geometrik optimizasyonla belirlenirken aradaki adımlarda ve kararsız dekorasyon bölgelerinde tek-nokta enerji hesapları ile elde edilmiştir. Ayrıca, Çizelge 5.2’den görülmektedir ki, atom dekore edildiğinde sistemin sahip olduğu toplam enerji bakımından H1 ile H2, H3 ile H4 bölgeleri özdeştir. Bu nedenle, izleyen süreçte H1 ve H3 bölgeleri referans alınacaktır. ThMoB₄-C ve YCrB₄-C tabakalarının her ikisinde de Be ve Mg atomları H1 bölgesine; Li, Na ve Ca atomları ise H3 bölgesine dekore edildiğinde sistem minimum enerjiye ulaşmaktadır. İki tabaka içinde en kararlı sistem ise Ca

dekorasyonu ile elde edildi. Optimizasyon sonucunda, ThMoB₄-C ve YCrB₄-C tabakaları için atomların dekore edildiği en kararlı bölgelerle aralarındaki dik uzaklıklar ise Şekil 5.8’de gösterildi. Buna göre, incelenen atomlar arasında Be her iki tabaka ile en yakın dik uzaklığa sahipken Mg en fazla dik uzaklığa sahiptir. Bununla birlikte, $r_{Be}=1,12 \text{ Å}$, $r_{Mg}=1,45 \text{ Å}$, $r_{Li}=1,67 \text{ Å}$, $r_{Na}=1,90 \text{ Å}$, $r_{Ca}=1,94 \text{ Å}$ ve $r_C=0,67 \text{ Å}$ değerindeki atomik yarıçaplar ve EK-2 Çizelge 2.1’de verilen $d_{D_{metal}-C}$ mesafeleri göz önüne alındığında dekore edilen tek bir Li atomunun diğerlerine kıyasla daha güçlü D_{metal} -tabaka etkileşimi sergilemesi beklenmektedir.



Şekil 5.8. ThMoB₄-C ve YCrB₄-C tabakaları için atomların, dekore edildiği en kararlı bölgelere dik uzaklıkları (Atomların dekore edileceği H1 ve H3 bölgelerinin merkez teşkil ettiği beşgen ve yedigen karbon halkaları, tabakalar üzerinde sarı renkle gösterilmiştir.)

Olası dekorasyon bölgesi analizinden sonra, artık atomların ThMoB₄-C ve YCrB₄-C üzerine bağlanma enerjileri (E_b) incelenebilir ve

$$E_b = -[E_{m.D_{metal}/tabaka} - E_{tabaka} - mE_{D_{metal}}]/m \quad (5.1)$$

formülü yardımıyla hesaplanabilir. Burada $E_{m.Dmetal/tabaka}$ tabaka ve dekore edilen metal atomunun oluşturduğu sistemin toplam enerjisini, E_{tabaka} tabakanın enerjisini, E_{Dmetal} dekore edilen izole metal atomunun enerjisini ve m dekore edilen metal atomu sayısını ifade etmektedir. Ele alınan sistemler için hesaplanan bağlanma enerjileri, ilgili atomların kohesif enerjileri ile birlikte Çizelge 5.3'te verildi. $m=2$, aynı boşluk (H1 veya H3) altına ve üstüne olmak üzere çift taraflı dekore edilen 2 atomu; $m=16$ tabakanın üst kısmında sistem için belirlenen tüm özdeş boşlukları dolduracak şekilde tek taraflı (TT) dekore edilen 16 atomu ve $m=32$ ise bunun gibi çift taraflı (ÇT) dekore edilen 32 atomu göstermektedir. Ayrıca $m=16$ (ÇT-AH), birer boşluk ara ile aynı hol üzerine ve $m=16$ (ÇT-FH) de farklı hol üzerine ardışık çift taraflı dekore edilen 16 (8 üst-8 alt) atomu belirtmektedir.

LDA'nın genelde bağlanma enerjisini ve dolayısıyla, kohesif enerjiyi gerçek değerinden yüksek tahmin ettiği bilinmektedir [131-134]; ancak moleküler kristallerde olduğu gibi düşük sonuç verdiği durumlar da vardır [135]. Burada odaklandığımız olay, tabakalara dekore edilen atom sayısı arttıkça $D_{metal-tabaka}$ etkileşimini $D_{metal-D_{metal}}$ etkileşimleriyle kıyaslayarak söz konusu sistemin hidrojen depolamaya uygunluğunu tartışmaktır. Bu yüzden $E_b(LDA)$ ile deneysel E_{koh} karşılaştırmaları, bu konuda yol gösterme açısından yeterli olacaktır.

Çizelge 5.3 göstermektedir ki, $ThMoB_4-C$ ve $YCrB_4-C$ üzerine dekore edilen atomların tabakaya bağlanma enerjileri $m=1$ 'de Be ve Mg için kohesif enerji değerlerinden daha düşük; Li, Na ve Ca için daha yüksektir. Böylece dekore edilen Be ve Mg sayısı arttıkça kümelenme olasılığı öngörülmektedir ki; bu da hidrojen depolama kapasitesi açısından bir olumsuzluk yaratacaktır. Li, Na ve Ca ile tabakalar arasında ise güçlü bir bağlanma olduğu belirlenmiştir ve bu nedenle kümelenme etkisine rastlanmayacağı düşünülmektedir. Be atomlarının E_b değerinde $m=2$ için önemli miktarda düşüş gözlenmektedir.

Bunun haricinde dekore edilen atom sayısının artması, Be ve Mg atomlarının tabakalar ile etkileşimini güçlendirirken Li, Na ve Ca atomlarınınkini zayıflatmaktadır. $Ca/YCrB_4-C$ için $E_b(Ca)$ değeri, $E_{koh}(Ca)$ değerinden yüksek kalmaktadır ve bu da incelenen birden çok dekore edilen metal atomunun bulunduğu sistemlere göre $mCa/YCrB_4-C$ 'nin daha güçlü $D_{metal-tabaka}$ etkileşimine sahip olduğuna işaret etmektedir.

Çizelge 5.3. Dekore edilen metal atomlarının kohesif enerjileri ve m D_{metal} içeren sistemlerin D_{metal} başına $\text{ThMoB}_4\text{-C}$ ve $\text{YCrB}_4\text{-C}$ tabakalarına bağlanma enerjileri

D _{metal}	Dekorasyon Bölgesi	Kohesif Enerji	Bağlanma Enerjisi		
		E _{koh} (eV/atom)	E _b (eV/atom)		
		Deneyssel [136, 137]	m	ThMoB ₄ -C	YCrB ₄ -C
Be	H1	3,32	1	2,08	2,07
			2/ÇT	1,66	1,62
			16/TT	2,38	2,61
			16/ÇT-AH	1,39	1,90
			16/ÇT-FH	1,56	2,32
			32/ÇT	2,10	2,66
Mg		1,51	1	0,96	0,95
			2/ÇT	0,92	0,91
			16/TT	1,36	1,43
			16/ÇT-AH	1,12	1,20
			16/ÇT-FH	1,14	1,16
			32/ÇT	1,32	1,40
Li	H3	1,63	1	3,36	3,35
			2/ÇT	3,09	3,06
			16/TT	2,29	2,30
			16/ÇT-AH	2,28	2,27
			16/ÇT-FH	2,28	2,27
			32/ÇT	2,13	2,24
Na		1,113	1	2,83	2,81
			2/ÇT	2,60	2,57
			16/TT	1,68	1,73
			16/ÇT-AH	1,73	1,77
			16/ÇT-FH	1,73	1,76
			32/ÇT	1,64	1,73
Ca		1,84	1	3,08	2,98
			2/ÇT	2,83	2,70
			16/TT	1,76	2,15
			16/ÇT-AH	2,22	2,30
			16/ÇT-FH	2,20	2,36
			32/ÇT	1,75	2,19

Çizelge 5.3'teki verilere göre her iki tabaka için de hesaplanan $E_{b(Be)}$ ($m=1$), Li ve arkadaşlarının teorik çalışmasında [55] saf grafen üzerine Be dekorasyonu için elde ettiği $\sim 0,31$ eV değerinden çok yüksektir. Bununla birlikte aynı grup, grafene bor (B) katkısının bağlanma enerjisini 2,49 eV'a kadar çıkardığını gözlemlemiştir ve Be/YCrB₄-C'de çift taraflı depolama için ($m=32$) hesapladığımız atom başına E_b , bu değer üzerindedir. $E_{b(Mg)}$ ($m=1$), Amaniseyed ve Tavangar'ın [138] teorik olarak bulduğu 0,104 eV değerinden oldukça büyüktür. Zhang ve arkadaşları [139] karbon katkılı BN tabakası üzerine Mg dekorasyonu için $E_{b(Mg)}$ 'yi 1,464 eV'a yükseltmeyi başarmışlardır. Bu çalışmada elde edilen $E_{b(Li)}$ ($m=1$), Li-dekore edilmiş grafen ve grafin sistemlerinin sırasıyla 0,90 eV [50] ve 1,35 eV [52] değerlerinden çok daha yüksektir. Ayrıca bu sonuç, farklı başlangıç geometrisi ile gerçekleştirilen optimizasyon işlemi sonucunda ulaştığımız 3,18 eV'lık bağlanma enerjisinden [140] de daha fazladır. Na-dekore edilmiş grafen ve grafin için 0,464 eV [141] ve 2,37 eV [58] değerleri, hesapladığımız $E_{b(Na)}$ ($m=1$) değerinden küçüktür; bununla birlikte Wang ve arkadaşları [115] bor katkılı grafene Na dekore ederek E_b 'yi 3,614 eV olarak bulmuşlardır. $E_{b(Mg)}$ ($m=1$), Ca-dekore edilmiş grafen için ifade edilen Ca atomunun bağlanma enerjisi 0,63 eV [142] ile 0,86 [143] ve grafin için 2,76 eV [48] değerlerinden fazladır. β -grafen üzerine Ca dekorasyonu için ise literatürde 3,22 eV'lık [54] yüksek bir bağlanma enerjisi rapor edilmiştir. Mg dışında çalışılan diğer atomların E_b ($m=1$) değerleri titanyum (Ti): 1,40 eV [46], itriyum (Y): 2,064 eV [57], evropiyum (Eu): 1,525 eV [144] ve paladyum (Pd): 1,082 eV [145] gibi grafen üzerine dekore edilen çeşitli atomların bağlanma enerjilerinden de daha büyüktür.

Edinilen tüm bu bulgular, tez kapsamında ele alınan sistemlerden özellikle Li, Na ve Ca dekore edilmiş ThMoB₄-C ve YCrB₄-C tabakalarının iyi potansiyele sahip hidrojen depolama araçları olabileceğine işaret etmektedir. Yine Çizelge 5.3'te sunulan Be, Mg, Li, Na ve Ca atomu dekore edilen iki tabakanın ($m=1, 2, 16$ ve 32 için) üstten ve yandan görünüşleri optimizasyon öncesi ve sonrasında sırasıyla EK-1 Şekil 1.1-1.4 ve Şekil 1.5-1.8'de atomlar arasındaki en kısa mesafeler ile birlikte verilmiştir. EK-1 Şekil 1.5 ve 1.6 incelendiğinde, $m=32$ için ThMoB₄'e dekore edilen Be atomları arasındaki güçlü etkileşmeler [$(d_{Be-Be})_{min} < r_{Be} + r_C$], bazı Be atomlarının H1-B3 arasındaki enerji bariyerini aşmalarına ve B3 köprüsüne yerleşmelerine neden olmuştur. Mg atomları ise $m=16$ ÇT-depolama versiyonlarında tabakanın bir tarafında toplanma eğilimi göstermişler ve hatta tabakanın üstü ve altında farklı hollere dekore edilme sürecinde mevcut enerji bariyerlerini aşıp C atomlarının tepe bölgelerine yerleşmişlerdir. $m=16$ TT-depolama ve $m=32$ için de H1

bölgelerinin kenarlarına doğru kaymışlardır. Li, Na ve Ca dekore edilmiş ThMoB₄-C sistemlerinde, Çizelge 5.3'ten yararlanarak yukarıda yapılan analiz neticesinde beklenildiği üzere herhangi bir kümelenme problemi ile karşılaşılmamıştır. Be atomlarının YCrB₄-C üzerinde oldukça hareketli olduğu ve dekore edilen atom sayısı arttıkça kümelenmeye meyilinin arttığı gözlenmiştir. Bu tabaka üzerinde Mg, Li, Na ve Ca atomlarının ise kümelenmemelerine karşın enerji bariyerlerini aşıp bulundukları bölgeden farklı kararlı noktalara hareket ettikleri görülmektedir. Bu eğilim, atomlar arası minimum uzaklıkların iki atomik yarıçap toplamından daha küçük olduğu durumlarda kendini göstermektedir.

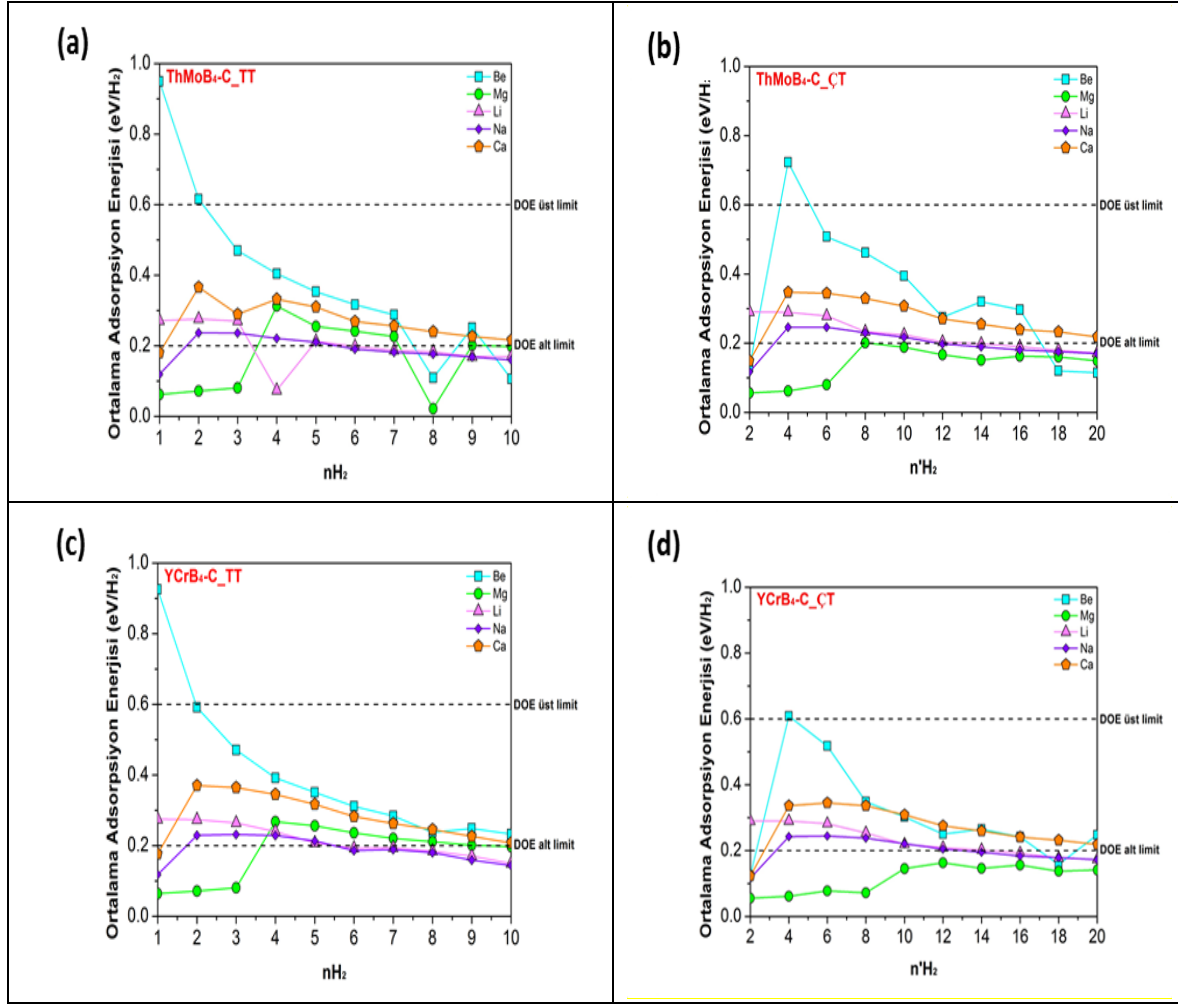
5.4. Tek ve Çift Taraflı Hidrojen Depolamada Adsorpsiyon Geometrilere ve Olası Durumların Enerjileri

Metal atomu dekore edilmiş ThMoB₄-C ve YCrB₄-C tabakalarına hidrojen molekülü (H₂) adsorpsiyonu, her iki tabaka için de aynı hol üzerine tek taraflı ve sistemin depolama kapasitesini arttırmak amacıyla çift taraflı olarak tasarlandı. Başlangıç geometrilere hidrojen molekülleri için kontrollü bir şekilde, Aydın ve Şimşek'in çalışmasında [146] CLICH (Cap-Like Initial Conditions for Hydrogens) algoritması ile üretilen şapka-modeli baz alınarak oluşturuldu. Şekil 5.8'de görülen metal atomları, tabakaya EK-2 Çizelge 2.1'deki $d_{D_{metal}}^{\pm}$ değeri kadar ve H₂ bağının merkezine ise 3 Å uzaklıktadır. Dolayısıyla hidrojen moleküllerinin her iki tabakaya uzaklığı, grafene hidrojen adsorpsiyonu için kimyasal bağ kurmadan fiziksel olarak tutunma (physisorption) mesafesi $d_{H_2-Grafen} = \sim 3,1$ Å [147] değerinden daha büyük olarak ayarlanmıştır. Böylece ilk anda H₂-tabaka etkileşimleri engellenmek istenmiştir.

Metal dekore edilmiş ThMoB₄-C ve YCrB₄-C tabakalarına depolanan hidrojen molekülleri için ortalama adsorpsiyon enerjileri (E_{ad}),

$$E_{ad}(eV/H_2) = -[E_{nH_2/m.D_{metal}/tabaka} - E_{m.D_{metal}/tabaka} - nE_{H_2}]/n \quad (5.2)$$

formülü yardımıyla hesaplanarak Şekil 5.9'da grafik halinde gösterildi. Burada $E_{nH_2/m.D_{metal}/tabaka}$ n tane hidrojen molekülü (H₂) adsorplanan sistemin toplam enerjisini, $E_{m.D_{metal}/tabaka}$ tek bir metal atomu dekore edilen tabaka için toplam enerjiyi, E_{H_2} izole edilmiş bir H₂ molekülünün enerjisini, m dekore edilen atom sayısını ve n ise belirtildiği üzere sisteme adsorplanan H₂ sayısını göstermektedir.



Şekil 5.9. Hafif metal atomu dekore edilen ($D_{\text{metal}} = \text{Be, Mg, Li, Na ve Ca}$) ThMoB₄-C ve YCrB₄-C tabakalarına tek ve çift taraflı depolanan $n=1-10$ H₂ ve $n'=2n=2-20$ H₂ için hidrojen molekülü başına adsorpsiyon enerjileri (eV/H₂)

Şekil 5.9'daki grafiklerde TT-depolama yapılan sistemlerin -DOE standartları göz önüne alınarak- tutabildiği en fazla H₂ molekülü sayısı: Be/ThMoB₄-C: 9 (0,25 eV/H₂), Mg/ThMoB₄-C: 10 (0,20 eV/H₂), Li/ThMoB₄-C: 6 (0,20 eV/H₂), Na/ThMoB₄-C: 5 (0,21 eV/H₂) ve Ca/ThMoB₄-C: 10 (0,22 eV/H₂); Be/YCrB₄-C: 10 (0,23 eV/H₂), Mg/YCrB₄-C: 10 (0,20 eV/H₂), Li/YCrB₄-C: 5 (0,21 eV/H₂), Na/YCrB₄-C: 5 (0,21 eV/H₂) ve Ca/YCrB₄-C: 10 (0,21 eV/H₂) olarak belirlendi. Buradaki sonuçlar, örneğin Fair ve ark.'nın [148] ab-initio hesaplamaları ile Li, Mg ve Ca dekore edilmiş çift karbon boşluklu (DCV) grafen sistemlerinde hidrojen adsorpsiyon kapasitesi için elde ettikleri Li/grafen_(DCV): 3, Mg/grafen_(DCV): 1 ve Ca/grafen_(DCV): 6 değerlerinden çok daha yüksektir.

ÇT-depolama yapıldığında ise bu değerler 2Be/ThMoB₄-C: 16 (0,30 eV/H₂), 2Mg/ThMoB₄-C: 8 (0,20 eV/H₂), 2Li/ThMoB₄-C: 14 (0,20 eV/H₂), 2Na/ThMoB₄-C: 12 (0,20 eV/H₂) ve 2Ca/ThMoB₄-C: 20 (0,22 eV/H₂); 2Be/YCrB₄-C: 16 (0,25 eV/H₂), 2Mg/YCrB₄-C: 0 (en yüksek 0,16 eV/H₂), 2Li/YCrB₄-C: 14 (0,20 eV/H₂), 2Na/YCrB₄-C: 14 (0,20 eV/H₂) ve 2Ca/YCrB₄-C: 20 (0,22 eV/H₂) şeklinde değişmektedir. Burada 2Mg/YCrB₄-C dışındaki tüm sistemlerin ÇT-depolamaya uygun olduğu saptandı ve böylece daha fazla miktarda H₂ adsorpsiyonu yapılabileceği öngörüldü. Ancak Mg dekore edilmiş sistemler TT-depolamada H₂ tutma açısından çok iyi sonuç verirken ÇT-depolamada bu kabiliyeti 2Mg/ThMoB₄-C'nin yüksek oranda, 2Mg/YCrB₄-C'nin ise tamamen kaybettiği ortaya çıkmıştır. İncelenen sistemler içerisinde, TT- ve ÇT-depolamanın her ikisinde de yine her iki tabaka için Ca atomu dekore edilmesinin istenilen şartlar altında hidrojen depolama kapasitesini en yüksek düzeye çıkardığı açıkça görülmektedir. Dikkate değer bir başka nokta, uzun erimli van der Waals (vdW) etkileşimleri ve dağınım (dispersiyon) düzeltmelerinin bu tür düzlemsel sistemlerde göz önüne alınmasının gerekliliğidir [149] ve mevcut enerjiye katkıları kontrol edilmelidir [150]. Bu nedenle Kesim 4.3'te de anlatıldığı üzere ön araştırmada Grimme formalizmi [151] GGA-PBE fonksiyoneli ile birlikte kullanılarak TT-depolama için yapılan hesaplamalar, elde edilen adsorpsiyon enerjilerinin LDA sonuçları ile uyumlu olduğunu ortaya koymaktadır [152].

Ayrıca, TT-depolamada $n=1-10$ ve ÇT-depolamada $n'=2n=2-20$ olmak üzere (tabakanın üstünde ve altında) adsorplanan n . hidrojen molekülünün sisteme bağlanma enerjisi ($E_{b(H_2)}$),

$$E_{b(H_2)} = -[E_{nH_2/m.D_{metal}/tabaka} - E_{(n-1)H_2/m.D_{metal}/tabaka} - tE_{H_2}]/t \quad (5.3)$$

eşitliğinden yararlanarak elde edildi ve Çizelge 5.4'te sunuldu. $n-1$ H₂ molekülünün adsorplandığı sistemin enerjisi $E_{(n-1)H_2/m.D_{metal}/tabaka}$ ile ifade edilmekte ve TT-depolama için $t=1$, ÇT-depolama için $t=2$ olmaktadır. Değinilmesi gereken önemli bir husus, n . hidrojen molekülü $n-1$ H₂'li mekanizmaya eklenirken sürecin $n-1$ H₂'nin koordinatlarının tamamen değiştiği yeni bir şapka-modeli başlangıç geometrisi [146] üzerinden işlemesidir. Dolayısıyla, Çizelge 5.4'teki veriler değerlendirilirken, örneğin negatif bir değer n . molekülün sisteme bağlanmadığı anlamına gelmeyebilir. Bunun yerine, n . H₂ eklendiğinde $n-1$ H₂'nin sistemle etkileşmesini zayıflattığına da işaret edebilir. Yahut, özellikle Be, Li ve

Mg dekore edilmesinde gözlenen değerlerdeki beklenmeyen ani düşüş ve çıkışlar sistemi oluşturan öğelerin etkileşimi ve bağlanma doğasındaki değişimlerden meydana gelmektedir.

Çizelge 5.4. Hafif metal (Be, Mg, Li, Na ve Ca) dekore edilen ThMoB₄-C ve YCrB₄-C tabakalarına tek ve çift taraflı depolanan n=1-10 H₂ ve n'=2n=2-20 H₂ için n. hidrojen molekülünün sisteme bağlanma enerjisi

TT-depolama Sistem n=	n. H ₂ 'nin bağlanma enerjisi E _{b(H₂)} (eV)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Be/ThMoB ₄ -C	0,95	0,28	0,18	0,21	0,15	0,13	0,11	-1,14	1,39	-1,20
Be/YCrB ₄ -C	0,93	0,26	0,23	0,15	0,19	0,11	0,12	-0,09	0,34	0,09
Mg/ThMoB ₄ -C	0,06	0,08	0,10	1,01	0,02	0,17	0,13	-1,41	1,64	0,16
Mg/YCrB ₄ -C	0,06	0,08	0,10	0,83	0,21	0,14	0,13	0,15	0,12	0,16
Li/ThMoB ₄ -C	0,27	0,28	0,26	-0,51	0,77	0,12	0,12	0,15	0,06	0,17
Li/YCrB ₄ -C	0,27	0,27	0,25	0,16	0,08	0,12	0,20	0,12	0,05	-0,03
Na/ThMoB ₄ -C	0,12	0,35	0,24	0,17	0,17	0,09	0,13	0,14	0,11	0,08
Na/YCrB ₄ -C	0,12	0,34	0,24	0,22	0,15	0,05	0,21	0,12	-0,01	0,00
Ca/ThMoB ₄ -C	0,18	0,55	0,14	0,46	0,22	0,06	0,18	0,12	0,12	0,12
Ca/YCrB ₄ -C	0,18	0,56	0,35	0,29	0,20	0,11	0,14	0,13	0,07	0,04
ÇT-depolama Sistem n'=	n'. H ₂ 'nin bağlanma enerjisi E _{b(H₂)} (eV)									
	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
Be/ThMoB ₄ -C	0,13	1,32	0,08	0,32	0,12	-0,32	0,59	0,13	-1,29	0,07
Be/YCrB ₄ -C	0,13	1,09	0,34	-0,16	0,12	-0,01	0,35	0,08	-0,51	1,06
Mg/ThMoB ₄ -C	0,06	0,07	0,12	0,56	0,14	0,06	0,06	0,24	0,14	0,05
Mg/YCrB ₄ -C	0,06	0,07	0,11	0,06	0,44	0,25	0,05	0,23	-0,01	0,17
Li/ThMoB ₄ -C	0,29	0,29	0,26	0,10	0,19	0,10	0,16	0,13	0,10	0,10
Li/YCrB ₄ -C	0,29	0,29	0,27	0,17	0,08	0,16	0,16	0,12	0,06	0,13
Na/ThMoB ₄ -C	0,12	0,38	0,25	0,18	0,17	0,10	0,14	0,12	0,13	0,13
Na/YCrB ₄ -C	0,12	0,37	0,25	0,22	0,15	0,12	0,14	0,10	0,14	0,11
Ca/ThMoB ₄ -C	0,15	0,55	0,34	0,28	0,22	0,09	0,16	0,13	0,18	0,09
Ca/YCrB ₄ -C	0,12	0,55	0,36	0,31	0,20	0,11	0,16	0,11	0,16	0,10

* Negatif (-) değerler, kararsız bir bağlanmayı ya da itici etkileşme nedeniyle bağ oluşmadığını ifade etmektedir.

Bu yüzden çalışmanın devamında sistemlerin optimizasyon sonrasındaki konfigürasyonları da (EK-2 Şekil 2.2-2.5) göz önüne alınarak daha sağlıklı bir değerlendirme yapılması amaçlanmaktadır. TT-depolama (n=1-10 H₂) ve ÇT-depolama (n'=2n=2-20 H₂)

gerçekleştirilen bu sistemlerde belirlenen başlangıç konfigürasyonlarının ve optimizasyon işlemi sonucunda elde edilen olası durumların üstten ve karşıdan görünümüleri sırasıyla EK-2 Şekil 2.1 ile Şekil 2.2-2.5'te verildi. Buna göre TT-depolama için tabakalara dekore edilen atomların tek başına tutabildikleri en fazla H_2 molekülü sayısı: Be/ThMoB₄-C: 2, Mg/ThMoB₄-C: 5, Li/ThMoB₄-C: 4, Na/ThMoB₄-C: 7 ve Ca/ThMoB₄-C: 6; Be/YCrB₄-C: 2, Mg/YCrB₄-C: 5, Li/YCrB₄-C: 4, Na/YCrB₄-C: 6 ve Ca/YCrB₄-C: 6 olmaktadır. ÇT-depolama yapıldığında tabakanın üst ve alt tarafındaki iki atomun tutabildiği toplam H_2 sayısı için bu değerler 2Be/ThMoB₄-C: 4, 2Mg/ThMoB₄-C: 10, 2Li/ThMoB₄-C: 8, 2Na/ThMoB₄-C: 12 ve 2Ca/ThMoB₄-C: 16; 2Be/YCrB₄-C: 4, 2Mg/YCrB₄-C: 10, 2Li/YCrB₄-C: 8, 2Na/YCrB₄-C: 12 ve 2Ca/YCrB₄-C: 12 olarak belirlendi. ÇT-depolamanın dekore edilen atomların tuttuğu H_2 sayısında bir azalmaya neden olmadığı; hatta Ca/ThMoB₄-C sisteminde artış sağladığı gözlemlendi. Hidrojen molekülü tutma kabiliyetleri kıyaslandığında Ca atomunun yine en ön sırada olduğu görülmektedir ve onu Na atomu takip etmektedir. Burada oluşan bağlar belirlenirken dekore edilen atom ile H atomları arasında en az ideal bağ uzunluğu (atomların kovalent yarıçaplarının toplamı), en çok ise bunun 2 katı kadar bir uzaklık (DMol³'ün bağ koşuluna göre koyduğu üst sınır) alındı. Dolayısıyla, daha uzun mesafelerde bağ kurulmadığı varsayılmaktadır.

Hafif metal atom dekore edilen ThMoB₄-C ve YCrB₄-C tabakalarının ev sahipliğindeki hidrojen adsorpsiyonu sürecinin yapısal ve geometrik analizi, sistemi oluşturan öğelerin aralarındaki mesafeler ile birlikte daha detaylı ele alınabilir. İlgili hesaplamalar TT- ve ÇT-depolama için sırasıyla EK-2 Çizelge 2.1 ve 2.2'de verildi. Burada, $d_{D_{metal}}^+$ Be ve Mg için dekore edildikleri H1 ile Li, Na ve Ca için dekore edildikleri H3 bölgesini meydana getiren C atom koordinatlarının merkezine dik uzaklığını, $d_{D_{metal}-C}$ dekore edilen atom ile tabaka arasındaki en yakın komşu bağ uzunluğunu, $d_{D_{metal}-H_2}$ dekore edilen atom ile en yakın hidrojen molekülünün orta noktası arasındaki uzaklığı ve son olarak d_{H-H} adsorplanan tüm H_2 molekülleri üzerinden H-H bağlarının ortalama uzunluğunu göstermektedir.

EK-2 Şekil 2.2 ve 2.3'ten TT-depolama için Be/ThMoB₄-C'ye 1 H_2 adsorplanması sırasında hidrojen molekülünün Be atomuna doğru eğildiği, bu durumun daha belirgin olduğu Be/YCrB₄-C'de ise H_2 'nin neredeyse tabakaya paralel hale geldiği görülmektedir. 2 H_2 adsorpsiyonunda da aynı eğilim göze çarpmaktadır. Bununla birlikte, Be'nin tek başına tutabildiği 2 H_2 'den sonra sisteme dahil olan hidrojen molekülleri diğer beşgen ve yedigen

hollere doğru saçılmaya başlamaktadır. Bunun sebebi adsorplanan moleküllerin aralarındaki itici etkileşmelerin artarak Be'den ziyade ThMoB₄-C ve YCrB₄-C tabakalarıyla etkileşime geçmeleridir. 8H₂/Be/ThMoB₄-C ve 10H₂/Be/ThMoB₄-C sistemlerinde tek başına Be, hidrojen molekülü tutamamaktadır. Çizelge 5.4 göz önüne alınırsa, TT-depolamada 8. ve 10. H₂ için elde edilen negatif bağlanma enerjileri, sırasıyla 7 ve 9H₂ adsorplanmış sistemlere göre moleküller arası itici etkileşmelerin artarak Be atomuna tutunmalarını engellediğini ortaya koymaktadır. Böylece EK-2 Çizelge 2.1 ve Şekil 5.9a'da görüldüğü gibi 8H₂/Be/ThMoB₄-C ve 10H₂/Be/ThMoB₄-C'nin $d_{D_{metal}-H_2}$ mesafelerinde ani bir artış meydana gelmiştir ve hidrojen moleküllerinin ThMoB₄-C ile görece daha zayıf bir etkileşime girmesiyle ortalama adsorpsiyon enerji değerleri DOE minimum sınırının altına düşmüştür.

ÇT-depolama için EK-2 Şekil 2.4 ve 2.5'e bakılırsa, 2Be/ThMoB₄-C ve 2Be/YCrB₄-C için 1H₂ adsorpsiyonu sonucunda TT-depolamanın aksine hidrojen molekülleri başlangıç geometrilerine göre ters yönde eğilmektedir. Be ile hidrojenler arasındaki bağlar ise neredeyse tek bir doğru üzerinde birleşmektedir. Sisteme 2. H₂'nin eklenmesinin ardından ThMoB₄-C (YCrB₄-C) tabakasının altında (üstünde) yer alan 1 hidrojen molekülü bağı kırılarak aralarında 2,764 Å (2,252 Å) uzaklık bulunan iki H atomuna ayrılmaktadır. Bu mesafe iki hidrojenin atomik yarıçap toplamının (1,060 Å) dahi iki katından fazladır. Hidrojen atomlarından biri Be tarafından tutulurken diğeri tabakadaki C atomlarından biri ile güçlü etkileşime girerek yapıda da ufak bir deformasyon oluşturmaktadır. EK-2 Çizelge 2.2'den 2Be/ThMoB₄-C (2Be/YCrB₄-C) için d_{Be-H_2} değerlerinde ayrışmanın gerçekleştiği tarafta artış, diğer kısımda ise azalma (her iki tarafta da azalma) olduğu görülmektedir. Çizelge 5.4'te tabakaların üst ve altına eklenen 2. H₂ için bağlanma enerjilerindeki yükseliş, Şekil 5.9b ve d'de ortalama adsorpsiyon enerji değerlerindeki artışla örtüşmektedir. 2Be/ThMoB₄-C (2Be/YCrB₄-C) n'=2n=6, 12, 18 (n'=2n=8, 12 ve 18) için hesaplanmış ani azalan ve negatif bağlanma enerjileri ise Şekil 5.9'da değerlerdeki hızlı düşüşle ortaya çıkmaktadır. 2Be/ThMoB₄-C (2Be/YCrB₄-C) n'=2n=4-10, 14, 16 (n'=2n=4, 6) sistemlerinde H ayrışması meydana gelmektedir. Yine üst ve alt tarafa eklenen 3. H₂'den itibaren her iki sistemde moleküllerin tabaka üzerinde dağılmaya başladıkları gözlenmektedir.

Mg/ThMoB₄-C'ye tek taraflı 1-3H₂ adsorplanması süreci, EK-2 Şekil 2.2 ve 2.3'ten hidrojen moleküllerinin başlangıç geometrilerine göre saat yönünün tersine doğru eğilmeleri ile

sonuçlandı. Sisteme 4 H₂ eklendiğinde başlangıç geometrisi çok fazla bozulmadı ve EK-2 Çizelge 2.2’de de görüldüğü gibi d_{Mg-H_2} değeri (aynı zamanda tüm Mg-H₂ bağ uzunlukları) azalmaktadır. Çizelge 5.4’te Mg/ThMoB₄-C ve Mg/YCrB₄-C için 4. H₂’nin bağlanma enerjisindeki anlık hızlı yükseliş, beklendiği üzere Şekil 5.9a ve c’de 4H₂ için ortalama adsorpsiyon enerji değerindeki artışla kendini göstermektedir. Hemen akabinde sisteme adsorplanan 5H₂’nin tamamı Mg tarafından tutulmuş ve başlangıç simetrisi büyük oranda korunmuştur. Mg’nin tek başına en çok tutabildiği 5H₂’den sonra sisteme dahil olan hidrojen moleküllerinin diğer hollere doğru saçılmaya başladığı gözlemlendi. Hatta 7, 9 ve 10H₂ bulunduran ThMoB₄-C için Mg atomunun tutabildiği hidrojen molekülü sayısı 4’e indi. 8H₂/Mg/ThMoB₄-C sisteminde Mg’nin hidrojen tutma kabiliyetini kaybettiği, başlangıç simetrisinin neredeyse hiç değişmeden kaldığı ve sadece tabaka üzerinde biraz daha yayıldığı görülmektedir. TT-depolamada 8. H₂ için elde edilen negatif bağlanma enerjisi, 6H₂ adsorplanmasına kıyasla moleküller arası itici etkileşmelerin artarak Mg atomuna tutunmalarını engellediğini ortaya koymaktadır. EK-2 Çizelge 2.1 ve Şekil 5.9a’da görüldüğü gibi 8H₂/Mg/ThMoB₄-C’nin $d_{D_{metal}-H_2}$ uzunluğunda ani bir artış meydana geldi ve Be atomundakine benzer biçimde hidrojen molekülleri ThMoB₄-C ile görece daha zayıf bir etkileşime girdiğinden ortalama adsorpsiyon enerji değerleri DOE sınırının altına düştü. TT-depolamada Mg/ThMoB₄-C’den farklı olarak Mg/YCrB₄-C’ye 6, 9 ve 10H₂ eklendiğinde Mg atomunun tutabildiği H₂ sayısı 4’tür. 8 H₂ için ise Mg’nin tuttuğu 5 hidrojen molekülünün 4’ü atom etrafında simetrik dağılmakta, 1’i ise Mg’nin tam tepesinde tabakaya paralel uzanmaktadır.

2Mg/ThMoB₄-C’ye ÇT-depolama için EK-2 Şekil 2.4 ve 2.5’e bakıldığında, TT-depolama ile çok benzer sonuç geometrileri elde edildiği söylenebilir. Ayrıca tabakanın üst ve alt tarafında adsorplanan moleküller, birbirleri ile hemen hemen benzer simetrik bir dağılıma sahiptir. Ancak, ortalama adsorpsiyon enerjilerinin DOE şartını sağlaması açısından hem 2Mg/ThMoB₄-C hem de 2Mg/YCrB₄-C iyi performans gösterememektedir; üstelik n’H₂/2Mg/YCrB₄-C (n’=2-20) standardın tamamen altında kalmaktadır. Bu da çift taraflı depolama yapıldığında, hidrojen adsorpsiyonu ve geri kazanımı için 2Mg/YCrB₄-C sisteminin pratikte elverişsiz olacağını ortaya çıkarmaktadır.

Li/ThMoB₄-C ve Li/YCrB₄-C sistemlerine geldiğimizde, 5H₂ adsorpsiyonuna kadar moleküller başlangıç geometrilerine benzer ve daha simetrik bir dağılım göstermektedir.

EK-2 Şekil 2.2 ve Çizelge 2.1 birlikte incelendiğinde, Li/ThMoB₄-C'ye 4H₂ eklenmesi sonucunda ilk üç moleküle göre daha uzun Li-H bağları elde edildiği ($d_{Li-H_2}=3,089$ Å) görülmektedir. Burada, daha önce tartışıldığı gibi H₂'ler daha çok birbirini itmeye başladığından Li-H etkileşimleri zayıfladı ve dolayısıyla ortalama adsorpsiyon enerji değerinde keskin bir düşüş meydana geldi. (Bkz. Şekil 5.9a). Yine Çizelge 5.4'te 4H₂ için elde edilen negatif bağlanma enerjisi göze çarpmaktadır. 4H₂/Li/YCrB₄-C'de ise bağlarda 4H₂/Li/ThMoB₄-C'deki kadar fazla bir uzama olmadı; bu nedenle YCrB₄-C üzerine dekore edilen Li 4H₂'yi tutmada görece daha başarılıdır. Her iki tabakada da 5H₂ konfigürasyonu ile birlikte Li daha fazla molekül tutamamakta ve 4. H₂ ile arasında diğer üçüne nazaran daha zayıf bir bağ oluşmaktadır ThMoB₄-C (YCrB₄-C) için $d_{Li-H_2}=2,034$ Å ($d_{Li-H_2}=2,018$ Å) iken 4. H₂ ile Li arasındaki uzaklık 3,017 Å (3,001 Å)'dur. 6H₂ için Li, 4. hidrojen molekülünü de yakalayamamaktadır. Bunun dışında 5, 7 ve 8H₂'li Li/ThMoB₄-C sistemlerinde ve 6H₂/Li/YCrB₄-C'de Li tarafından adsorplanamayan H₂'ler tabakaya dik konumlanmaya meyillidir. 9H₂/Li/ThMoB₄-C ve 8 ve 10H₂'li Li/YCrB₄-C için ise tabakaya neredeyse paralel uzanan moleküller görülmektedir.

Li/ThMoB₄-C ve Li/YCrB₄-C, ÇT-depolamada tek taraflı adsorpsiyonun yukarıda bahsedilen optimizasyon konfigürasyonlarına yakın sonuçlar verdi. Tabakaların üst ve alt taraflarındaki molekül dağılımları ThMoB₄-C için benzer simetrikliken YCrB₄-C'ye 10 H₂ eklenmesi ile bu durum bozuldu. Yine her iki sistemde tabakalara dik ve yatay biçimde konumlanan moleküllere rastlanmaktadır. Şekil 5.9b ve d'den, Li/ThMoB₄-C ve Li/YCrB₄-C'nin ilk 3 hidrojen molekülünün ardından adsorpladığı H₂ sayısı arttıkça ortalama adsorpsiyon enerji değerlerinin azaldığı görülmektedir.

1H₂ ve 2H₂ içeren Na/ThMoB₄-C için Na-H₂ bağ uzunlukları birbirinden çok farklı olmasa da Şekil 5.9a'da ortalama adsorpsiyon enerjisinde ani bir artış göze çarpmaktadır. Bu durum, 1H₂'li sistemde molekülün daha yatay şekilde Na atomunun tepesinde konumlanırken 2H₂ için tabakaya yakın bir pozisyon almasından kaynaklanabilir ve buradan itibaren Na/ThMoB₄-C sistemine dahil olan 6 hidrojen molekülüne kadar optimizasyon sonrası H₂ dağılımları daha simetrik ve başlangıç geometrilerine yakındır. 6H₂'li sistem için ise bu değişmeye başlamıştır ve moleküllerden 4'ü Na ile güçlü, 2'si daha zayıf bir bağ kurdu (Bkz. EK-2 Çizelge 2.1). EK-2 Şekil 2.2, 7H₂/Na/ThMoB₄-C'den itibaren moleküllerin tabaka üzerine yayılmaya başladığını göstermektedir. Sürecin daha öncekilere benzer biçimde

ilerlemesine karşın, 9 ve 10H₂ adsorplanmasında Na'nın tutabildiği H₂'ler dışında birer moleküle ait sadece bir H atomu ile bağ kurabildiği ve 9H₂ için Na'nın güçlü etkileşimde olduğu moleküllerin yatay, daha zayıf etkileşimde olduklarının ise dikey biçimde durdukları görülmektedir. Na/YCrB₄-C'nin ve ÇT-depolama yapılan mevcut her iki tabakanın adsorpsiyon işleyişi de Na/ThMoB₄-C ile paralel özellik sergilemektedir.

Ca/ThMoB₄-C ve Ca/YCrB₄-C sistemlerinin TT- ve ÇT-depolamadaki hidrojen tutabilme kabiliyetleri ve adsorpsiyon geometrileri, bu tabakalara Na dekore edildiğinde elde edilen çıktılarla çok benzerdir. ÇT-depolama için geometrik optimizasyonun ardından, üst ve alt taraf hem birbiriyle hem de TT-depolamadaki konfigürasyonla neredeyse tamamen simetriktir. Böylece çalışılan Na'lı tabakalarda da olduğu gibi sonuç geometrilerinin buradaki depolama biçiminden etkilenmediği söylenebilir.

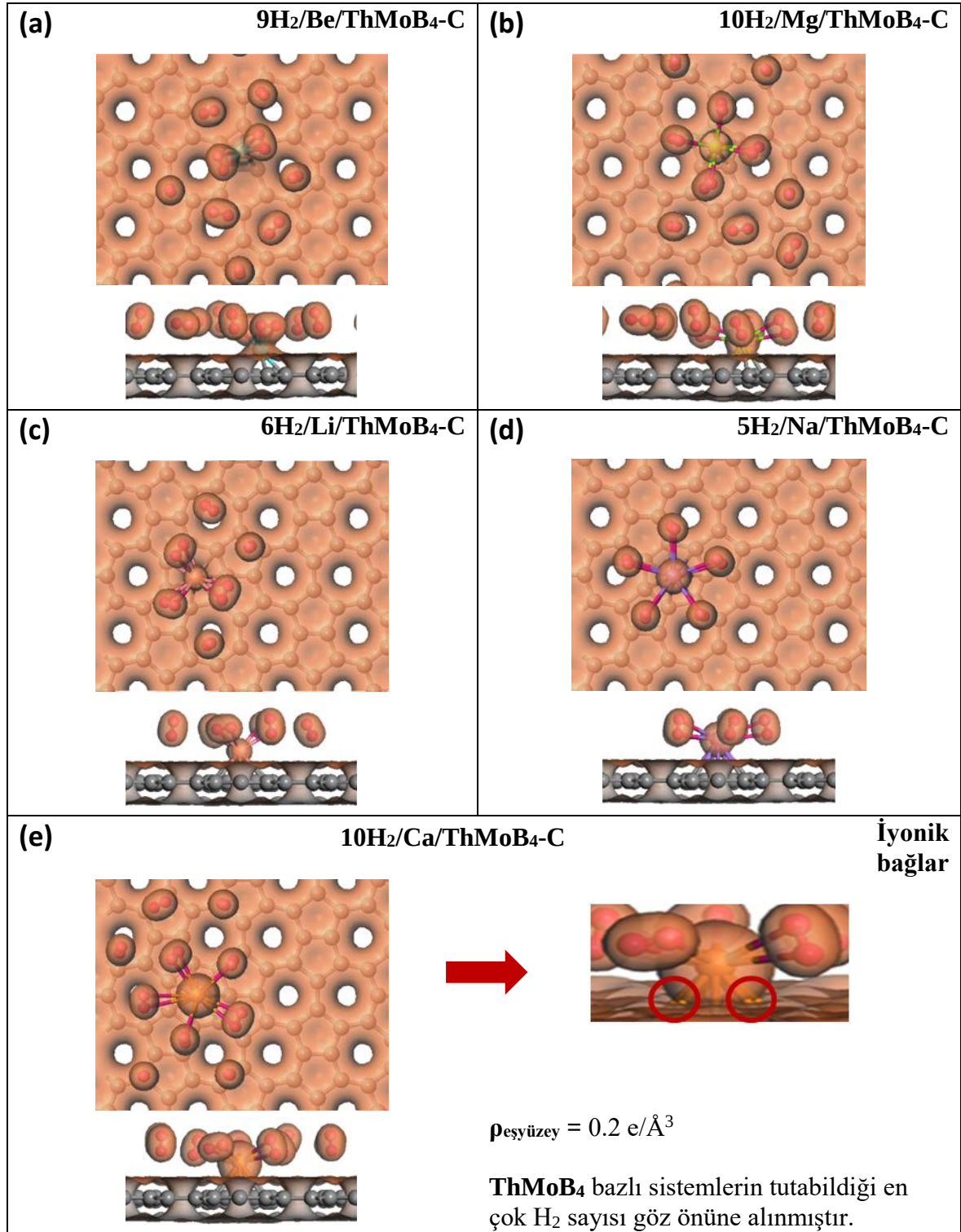
EK-2 Çizelge 2.1 ve 2.2'ye bakıldığında hafif metal dekore edilmiş ThMoB₄-C ve YCrB₄-C tabakalarına dahil olan hidrojen molekülü sayısı arttıkça, metal atomlarının tutabildiği en fazla H₂'ye kadar $d_{D_{metal}}^+$, $d_{D_{metal}-C}$ ve $d_{D_{metal}-H_2}$ değerlerinin arttığı görülmektedir. Bununla birlikte, bağlanma doğasının değiştiği noktadan itibaren sisteme H₂ eklendikçe bu uzunluk değişimleri farklı davranışlar sergilemektedir. Ayrıca, beklendiği üzere tüm sistemler için hesaplanan d_{H-H} değerleri, LDA'nın bağ uzunluklarını büyük vermesi ve metal atomları ile hidrojen molekülleri arasındaki etkileşimlerden (kutuplanma, Kubas vb.) [153-156] dolayı vakum ortamı için bu çalışmada hesaplanan 0,766 Å ve deneysel olarak elde edilen 0,741 Å [157] değerlerinden daha yüksektir. Be içeren sistemlerde EK-2 Şekil 2.4 ve 2.5'te görülen H-H bağ kırılmaları (ayrışan hidrojen atomları arasındaki uzaklıklar) d_{H-H} ortalama bağ uzunluklarının bulunmasında işleme katılmadı. Bunun dışında diğer hidrojenlerin moleküler durumda kaldıkları saptandı. Yine EK-2 Çizelge 2.1'den TT-depolama için 8H₂/Be/ThMoB₄-C, 10H₂/Be/ThMoB₄-C, 1H₂/Mg/ThMoB₄-C, 8H₂/Mg/ThMoB₄-C ve 1H₂/Mg/YCrB₄-C ile EK-2 Çizelge 2.2'den ÇT-depolama için 18H₂/2Be/ThMoB₄-C (alt taraf), 20H₂/2Be/ThMoB₄-C, 2H₂/2Mg/ThMoB₄-C, 4H₂/2Mg/ThMoB₄-C (alt taraf), 2H₂/2Mg/YCrB₄-C ve 4H₂/2Mg/YCrB₄-C sistemleri hariç hesaplanan $d_{D_{metal}-H_2}$ değerleri, H₂'nin saf grafene fiziksel tutunma (physisorption) uzaklığından (~3,1 Å) [158] daha kısadır. Bu da, söz konusu sistemlerdeki dekore edilmiş atomların hidrojen adsorpsiyonunu güçlendirdiğine işaret etmektedir.

TT- ve ÇT-depolama ile ilgili ele alınan tüm bu tartışma süresince hidrojen moleküllerinin optimizasyon sonucunda karşılaşılan çeşitli açılardaki yönelimleri, temelinde D_{metal} -tabaka arasında oluşan elektrik alandan kaynaklanmaktadır. Elektrik alan çizgileri, tıpkı bir fiskiyeden saçılan su sicimleri gibi düşünülebilir; böylece H_2 molekülleri bulundukları konumdaki elektrik alan ya da üzerlerine etkiyen elektriksel kuvvet doğrultusunda yönelir.

Buraya kadar, incelenen $ThMoB_4$ -C ve $YCrB_4$ -C tabanlı sistemlerin daha çok optimizasyon sonrası elde edilen geometrileri, hidrojen moleküllerinin adsorpsiyon enerjileri ve sistemin ögeleri arasındaki uzaklıklar ile ilgili ilişkiler ortaya konmaya çalışıldı. Sonuçların birbirini desteklediği görüldü. Ancak, bu sistemlerdeki hidrojen adsorpsiyon sürecinin nasıl işlediğini daha derinden kavrayabilmek için DFT'nin ve bağların da temelini oluşturan yük yoğunluklarına bakmak önemlidir. Bundan sonraki kesimde, H_2 moleküllerinin ve dekore edilen atomların tabaka ve birbirleriyle bağlanma mekanizmaları detaylı biçimde ele alınacaktır.

5.5. Bağlanma Mekanizması, Yük Yoğunluk Farkları ve Mulliken Analizi

Bu tezde çalışılan $ThMoB_4$ -C ve $YCrB_4$ -C tabanlı sistemlerdeki hidrojen moleküllerinin bağlanma doğasını incelemek amacıyla TT-depolamada sistemlerin DOE standartlarını sağlayarak tutabildikleri en fazla H_2 moleküllerini içeren durumlar için üç boyutlu elektron yoğunluğu haritaları çizdirilerek sırasıyla Şekil 5.10 ve 5.11'de verildi ($\rho_{eşyüzey} = 0,2 \text{ e}/\text{\AA}^3$). Burada tabakaları içine alacak biçimde yayılan elektron yoğunluğu, düzlemsel C-C bağlarının güçlü kovalent yapıda olduklarını göstermektedir. Dekore edilen atomlardan elektron yoğunluğu atomları tabakayla beraber sardığından Be ve Mg'nin tabakalarla kovalent, beraber sarmadığı Li ve Na'nın iyonik ve her iki özelliği taşıyan Ca'nın ise hem kovalent hem iyonik bağ kurduğu öngörülmektedir. Hidrojen molekülleriyle dekore edilen atomlar arasındaki bağlanmaların ise her iki tabakada da Be tarafından tutulan H_2 'ler için kovalent; Mg, Li, Na ve Ca atomlarının tuttuğu H_2 'ler için iyonik karakter sergilediği belirlenmiştir. Diğer adsorplanan tüm H_2 'ler de sisteme iyonik bağ ve van der Waals etkileşimleri ile tutunmaktadır. Üstelik dekore edilen atomlara doğru eğilen moleküller adsorpsiyon sürecinde kutuplanma mekanizmasının [153, 154], atomlar üzerinde yatay konumlanan moleküller olası Kubas etkileşmelerinin [155, 156] varlığını desteklemektedir.



Şekil 5.10. İncelenen ThMoB₄-C sistemlerinin turuncu bölgeler ile gösterilen üç boyutlu yoğunluğu haritaları (Turkuaz atom: Be, yeşil atom: Mg, krem rengi atom: Li, mor atom: Na, turuncu atom: Ca, gri atomlar: C ve pembe atomlar:H)

Hu ve ark. [159] farklı çalışmalarda belirtilen Kubas-tipi etkileşmelerin karakteristik özelliklerini bir arada değerlendirmişlerdir [46, 160-162]. Buna göre, adsorplanan hidrojenler moleküler düzeyde kalır ve H₂ bağ uzunlukları artar. Bağlanma enerjileri ise

fiziksel ve kimyasal tutunma arasında bir mertebededir. H₂ moleküllerinin bağ eksenleri dekore edilen atoma dik değildir ve σ orbitallerinden atomun boş d orbitallerine yük transferiyle eş zamanlı olarak metalin dolu d orbitallerinden H₂ σ^* anti-bağ orbitallerine geri elektron aktarımını (back-donation) içerir [162-163].

Daha derin bir analiz için TT-depolamada yük yoğunluk farkları,

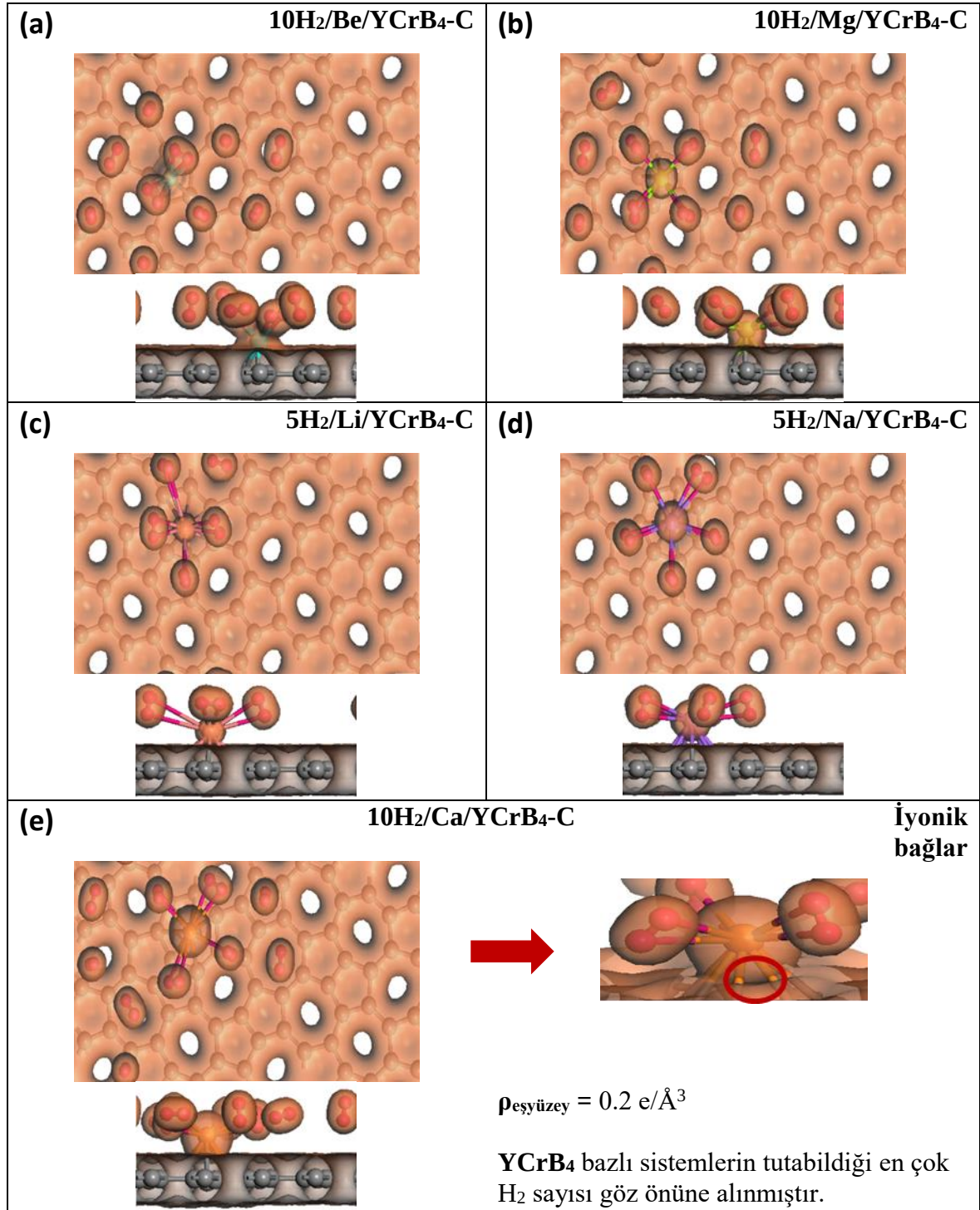
$$\Delta\rho = \rho_{nH_2/D_{metal}/tabaka} - \rho_{tabaka} - \rho_{H_2} \quad (5.4)$$

eşitliği yardımıyla mevcut metal atomu dekore edilmiş ThMoB₄-C ve YCrB₄-C sistemleri ile en fazla H₂ molekülü adsorpladıkları durumlar için hesaplanmıştır. Burada, $\rho_{nH_2/D_{metal}/tabaka}$ nH₂ adsorplayan metal atomu dekore edilmiş tabakanın optimizasyon sonucundaki toplam elektron yoğunluğudur. ρ_{tabaka} ve ρ_{H_2} ise sırasıyla ilgili tabakanın ve adsorplanan H₂ moleküllerinin elektron yoğunluklarıdır.

Sonrasında elde edilen bulgular Şekil 5.12-16'da sunuldu. Şekil 5.12-5.16(a) ve (d) için dekore edilen atom-tabaka etkileşimini ve Şekil 5.12-5.16(b) ve (e) için tüm H₂ moleküllerini içerecek biçimde, Şekil 5.12-5.16(c) ve (f) için ise dekore edilen atomun tuttuğu moleküller ve tabaka arasındaki yoğunluk farkını görebilecek ölçüde eşyüzey değerleri belirlendi. Farklı sistemlerde de olsa aynı atomun birincil olarak H₂ molekülleri ve eşit sayıda C atomuna sahip halka ile etkileşimleri esas olduğundan yükler, ThMoB₄-C ve YCrB₄-C tabakaları üzerinde beklenildiği gibi benzer özellikler gösterecektir. Dolayısıyla, bu karşılaştırmalar aynı şekil altında toplanmıştır.

Bağlanma ile ilgili olarak elde edilen sonuç geometrilerinin, sistemi oluşturan atom ve molekül grupları arasındaki uzaklıkların, yük dağılımlarının hepsinin temelinde bu öğeler arasındaki kuvvetler ve sebep olduğu etkileşimler vardır. Bu nedenle, ele alınan ThMoB₄-C ve YCrB₄-C tabanlı sistemlerin H₂ adsorpsiyon mekanizmasını ve olası yük transferlerini daha iyi kavrayabilmek için Mulliken yük analizi hesap sonuçları Çizelge 5.5-9'da verildi ve öğeler arasındaki etkileşimler yük yoğunluk farklarının çıktıları ile beraber tartışılacaktır.

Atomlar arasındaki elektronegatiflik farkı (d_{elneg}) da bağlanma türü hakkında bilgi vermektedir. $0,0 < d_{elneg} < 0,4$: apolar kovalent bağlanma, $0,4 < d_{elneg} < 1,7$: polar kovalent

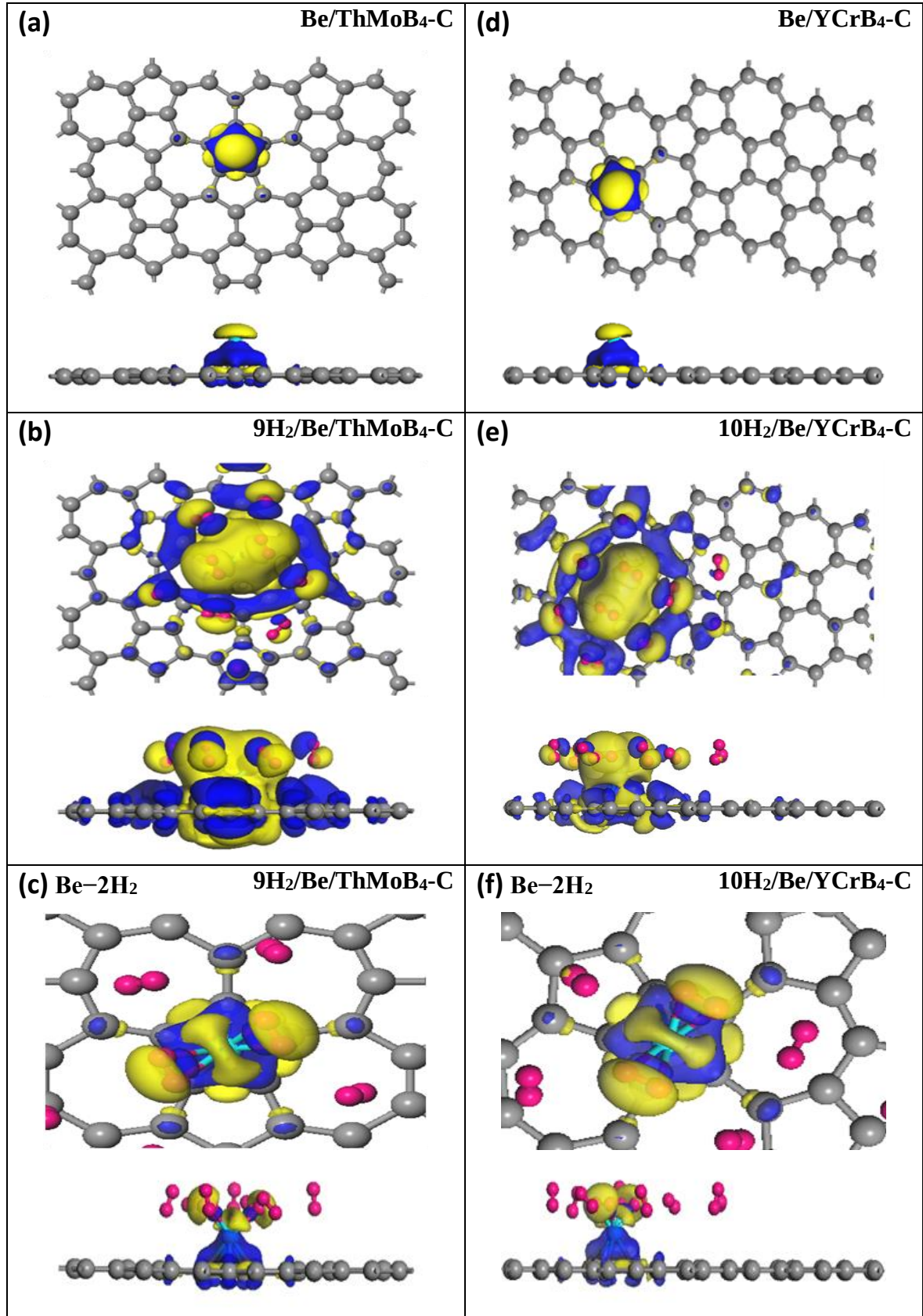


Şekil 5.11. İncelenen YCrB₄-C sistemlerinin turuncu bölgeler ile gösterilen üç boyutlu elektron yoğunluğu haritaları (Turkuaz atom: Be, yeşil atom: Mg, krem rengi atom: Li, mor atom: Na, turuncu atom: Ca, gri atomlar: C ve pembe atomlar:H)

bağlanma ve $1,7 < d_{\text{elneg}}$: iyonik bağlanmaya karşılık gelmektedir. Çalışılan sistemlerdeki atomların elektronegatiflikleri ise Be: 1,57; Mg: 1,31; Li: 0,98; Na: 0,93; Ca: 1,00; H: 2,20 ve C: 2,55 değerindedir. Şimdi, Şekil 5.12-16 bu bilgiler doğrultusunda incelenecektir.

Şekil 5.12(a) ve 5.12(d), Be/ThMoB₄-C ve Be/YCrB₄-C ($\rho_{\text{eşyüzey}} = 0.035 \text{ e}/\text{\AA}^3$) için açıkça göstermektedir ki, elektron kayıp bölgesi (sarı renkli) Be atomunun tepesi ve H1 halkasının C-C bağlarında yer almaktadır. Be ile tabakalar arasında ise elektron kümelenme bölgesi (mavi renkli) bulunmaktadır. Bu bölgeler arasında yerel bir elektrik alan indüklenmesi her iki yapının da hidrojen depolamada avantaj sağlamasına neden olacaktır [152]. Şekil 5.12(b) ($\rho_{\text{eşyüzey}} = 0.004 \text{ e}/\text{\AA}^3$) ve Şekil 5.12(e)'de ($\rho_{\text{eşyüzey}} = 0.009 \text{ e}/\text{\AA}^3$) Be ile bağ yapmayan H₂'lerin bir kısmının H1 bölgesine dekore edilen Be atomu ve bağ kurduğu hidrojen moleküllerini içeren yapı (2H₂-Be-H1) etrafındaki elektron kayıp ve C atomları üzerindeki elektron kümelenme bölgesi arasında oluşan elektrik alanla etkileşmektedir. O halde, buradaki etkileşmeler elektrostatik olarak ele alınmalıdır. Bunun dışında, her iki sistemde de baskın olarak tabaka ile etkileşen diğer 2 molekülün tabakaya dik uzaklıkları ThMoB₄-C için 2,80 Å ve 2,83 Å ve YCrB₄-C için 2,80 Å ve 2,62 Å'dur. Bu mesafeler, H₂'nin saf grafene fiziksel tutunma (physisorption) uzaklığından ($\sim 3,1 \text{ Å}$) [158] daha kısadır ve güçlü bir adsorpsiyona işaret etmektedir. Şekil 5.12(c) ve 5.12(f) ($\rho_{\text{eşyüzey}} = 0.03 \text{ e}/\text{\AA}^3$) ise, Be atomu civarında elektron kümelenmesindeki artışın H₂'ler ile Be arasındaki bağlanmada iyonik karakterin ve dolayısıyla yük transferlerinin de rol oynadığını betimlemektedir. Aynı zamanda, iyonik bağlanmada Be-H₂ bağlarına elektron katkısının hidrojen moleküllerinden geldiği H₂'lerin alt kısmındaki elektron kümelenmelerinden rahatlıkla anlaşılabilmektedir. Sadece dekore edilen atom ile bağ kuran H₂'ler ile Be arasında Kubas benzeri etkileşme [164] öngörüldü.

Bu çalışmada, EK-2 Şekil 2.2 ve 2.3'te gösterilen 1H₂/Be/ThMoB₄-C ($d_{\text{H-H}}=0,817 \text{ Å}$) ve 1H₂/Be/YCrB₄-C ($d_{\text{H-H}}=0,819 \text{ Å}$) sistemlerinden itibaren bu durumun geçerli olduğu belirlendi. Be ile bağ yapan moleküllerin H-H mesafeleri 9H₂/Be/ThMoB₄-C için 0,795 ve 0,802 Å; 10H₂/Be/YCrB₄-C için ise 0,797 ve 0,799 Å'a dek uzamıştır. Burada $d_{\text{H-H}} < 1 \text{ Å}$ olduğundan hidrojenlerin moleküler düzeyde kaldığı ve herhangi bir bağ kırılması olmadığı kabul edilmektedir [165]. Sonuç olarak, optimizasyon sonrası adsorpsiyon konfigürasyonları EK-2 Şekil 2.2 ve 2.3'te sunulan nH₂/Be/ThMoB₄-C sistemlerinde n=1, 4-7, 9 için öğeler arasındaki ve nH₂/Be/YCrB₄-C sistemlerinde tüm etkileşmeler aynı biçimde gerçekleşmektedir. nH₂/Be/ThMoB₄-C n=2 için bir H₂, Be ile Kubas benzeri etkileşime girerken diğeri n=3'te de görülen kutuplanma mekanizması ile Be atomuna bağlanmıştır.



Şekil 5.12. (a-c) Be/ThMoB₄-C ve (d-f) Be/YCrB₄-C sistemlerinde yük yoğunluk farklarının üstten ve yandan (vakum hücresinin (001) ve (010) yüzeylerinden) görünümü (Mavi bölgeler elektron kümelenmesini, sarı bölgeler ise elektron kaybını göstermektedir. Gri atomlar: C; Turkuaz atomlar: Be; Pembe atomlar: H)

Çizelge 5.5. $nH_2/Be/ThMoB_4-C$ ve $nH_2/Be/YCrB_4-C$ ($n=1-10$) sisteminde tek taraflı depolama için Mulliken atomik yükleri

Sistem	Yükler (e)		
	64 C	Be	nH_2
Be/ThMoB ₄ -C	0,134	-0,135	---
1H ₂ /Be/ThMoB ₄ -C	-0,074	-0,302	0,377
2H ₂ /Be/ThMoB ₄ -C	-0,257	-0,304	0,560
3H ₂ /Be/ThMoB ₄ -C	-0,274	-0,342	0,619
4H ₂ /Be/ThMoB ₄ -C	-0,261	-0,431	0,693
5H ₂ /Be/ThMoB ₄ -C	-0,276	-0,388	0,667
6H ₂ /Be/ThMoB ₄ -C	-0,283	-0,410	0,691
7H ₂ /Be/ThMoB ₄ -C	-0,286	-0,406	0,694
8H ₂ /Be/ThMoB ₄ -C	0,071	-0,129	0,061
9H ₂ /Be/ThMoB ₄ -C	-0,294	-0,376	0,672
10H ₂ /Be/ThMoB ₄ -C	0,055	-0,121	0,068
Be/YCrB ₄ -C	0,137	-0,138	---
1H ₂ /Be/YCrB ₄ -C	-0,069	-0,303	0,371
2H ₂ /Be/YCrB ₄ -C	-0,238	-0,341	0,583
3H ₂ /Be/YCrB ₄ -C	-0,270	-0,366	0,637
4H ₂ /Be/YCrB ₄ -C	-0,252	-0,432	0,688
5H ₂ /Be/YCrB ₄ -C	-0,274	-0,421	0,697
6H ₂ /Be/YCrB ₄ -C	-0,275	-0,402	0,674
7H ₂ /Be/YCrB ₄ -C	-0,278	-0,390	0,668
8H ₂ /Be/YCrB ₄ -C	-0,265	-0,353	0,619
9H ₂ /Be/YCrB ₄ -C	-0,292	-0,406	0,698
10H ₂ /Be/YCrB ₄ -C	-0,312	-0,391	0,703

Be-C arasındaki elektronegatiflik farkına göre, Be atomu tabakaların bir H1 bölgesine yerleştiğinde en yakın komşu karbon atomlarıyla bağlanmasının polar kovalent olması beklenmektedir. Çizelge 5.5'teki Mulliken atomik yük dağılımı incelendiğinde, Be/ThMoB₄-C ve Be/YCrB₄-C için Be ve tabaka üzerindeki kısmi zıt yüklerin bunu doğruladığı görülmektedir. Burada, Be/ThMoB₄-C ve Be/YCrB₄-C için Be atomu sırasıyla -0,135e ve -0,138e yüke sahip bir anyona dönüşmektedir ve tabakaların net pozitif yükleri, tüm karbon atomları üzerinde $\pm$ şeklinde dağılım göstermektedir. Böylece tabakalar boyunca indüklenmiş bu dipoller arasında van der Waals etkileşimleri olarak ortaya çıkan London dağılım kuvvetlerinin varlığından söz edilebilir.

Genel olarak sistemlerdeki H_2 sayısı çoğaldıkça Be'ye ve akabinde Be ve H_2 'lerden tabakalara yük transferi artarken hidrojen molekülleri daha pozitif hale gelmektedir. Bununla birlikte, $4H_2/Be/ThMoB_4-C$ ve $4H_2/Be/YCrB_4-C$ sistemlerinde Be'nin bağ yaptığı H_2 'ler ile arasındaki kovalent bağ güçlenirken tabakalar ile etkileşimi azalmıştır ve dolayısıyla karbonlara aktarılan negatif yük miktarı azalmıştır. Yine $8H_2/Be/ThMoB_4-C$ ve $10H_2/Be/ThMoB_4-C$ için hidrojen molekülleri arasındaki itme kuvvetlerinin artmasıyla Be- H_2 etkileşmesinin çok büyük ölçüde azaldığı, $ThMoB_4-C$ tabakası için pozitif net yük elde edildiği ve EK-2 Çizelge 2.1'den d_{Be-H_2} uzaklıklarının sırasıyla 3,791 Å ve 4,164 Å değerlerine kadar çıktığı görülmektedir.

Ayrıca, yine Çizelge 5.5'te $Be/ThMoB_4-C$ ve $Be/YCrB_4-C$ sistemlerinde pozitif kısmi yüke sahip tabakaların, kendisi ile etkileşen H_2 moleküllerinin kaybettiği yük miktarından daha negatif hale geldiği anlaşılmıştır. Böylece, hem H_2 moleküllerinin elektron verici olarak davrandığı hem de sistemdeki H_2 sayısı arttıkça Be ile bağ yapan ve diğer moleküllerin daha çok pozitifleştiği ve dolayısıyla, Be atomundan da tabakalara bir yük transferi olduğu ortaya çıkmaktadır. Bu durum, Şekil 5.12(a)-(f)'de Be atomu üzerindeki elektron kayıp bölgesinin (sarı renkli) varlığı ile kendini göstermektedir. O halde, Be atomunun hidrojen molekülleri ve tabakalar arasında bir köprü görevi gördüğü söylenebilir. Şekil 5.13(a) ve 5.13(d), $Mg/ThMoB_4-C$ ve $Mg/YCrB_4-C$ ($\rho_{\text{eşyüzey}} = 0.007 \text{ e}/\text{\AA}^3$) için açıkça göstermektedir ki, Be atomununkine göre çok daha geniş bir elektron kayıp bölgesi (sarı renkli) Mg atomunun tepesi ve H1 halkasının C-C bağlarında yer almaktadır. Mg ile tabakalar arasında ise elektron kümelenme bölgesi (mavi renkli) bulunmaktadır. Bu bölgeler arasında yerel bir elektrik alan indüklenmesi her iki yapının da hidrojen depolamada avantaj sağlamasına neden olacaktır [152].

Şekil 5.12(b) ($\rho_{\text{eşyüzey}} = 0.005 \text{ e}/\text{\AA}^3$) ve 5.12(e)'den ($\rho_{\text{eşyüzey}} = 0.007 \text{ e}/\text{\AA}^3$) Mg ile bağ yapmayan H_2 moleküllerinden bir kısmının $4H_2-Mg-H1$ yapısı etrafındaki elektron kayıp ve C atomları üzerindeki elektron kümelenme bölgesi arasında oluşan elektrik alanla etkileştiği görülmektedir. O halde, burada elektrostatik etkileşmelerden bahsedilebilir. Bunun dışında, her iki sistemde de sadece tabaka ile etkileşen molekülün tabakaya dik uzaklığı $ThMoB_4-C$ için 2,81 Å ve $YCrB_4-C$ için 2,65 Å'dur. Bu mesafeler, H_2 'nin saf grafene fiziksel tutunma (physisorption) uzaklığından ($\sim 3,1 \text{ Å}$) [158] daha kısadır ve güçlü bir adsorpsiyona işaret etmektedir. Şekil 5.13(c) ve 5.13(f)'deki ($\rho_{\text{eşyüzey}} = 0.03 \text{ e}/\text{\AA}^3$) Mg atomunu tamamen kapsayan ve Mg'ye bağlanan H_2 'lerin etrafında oluşan elektron kayıp bölgeleri,

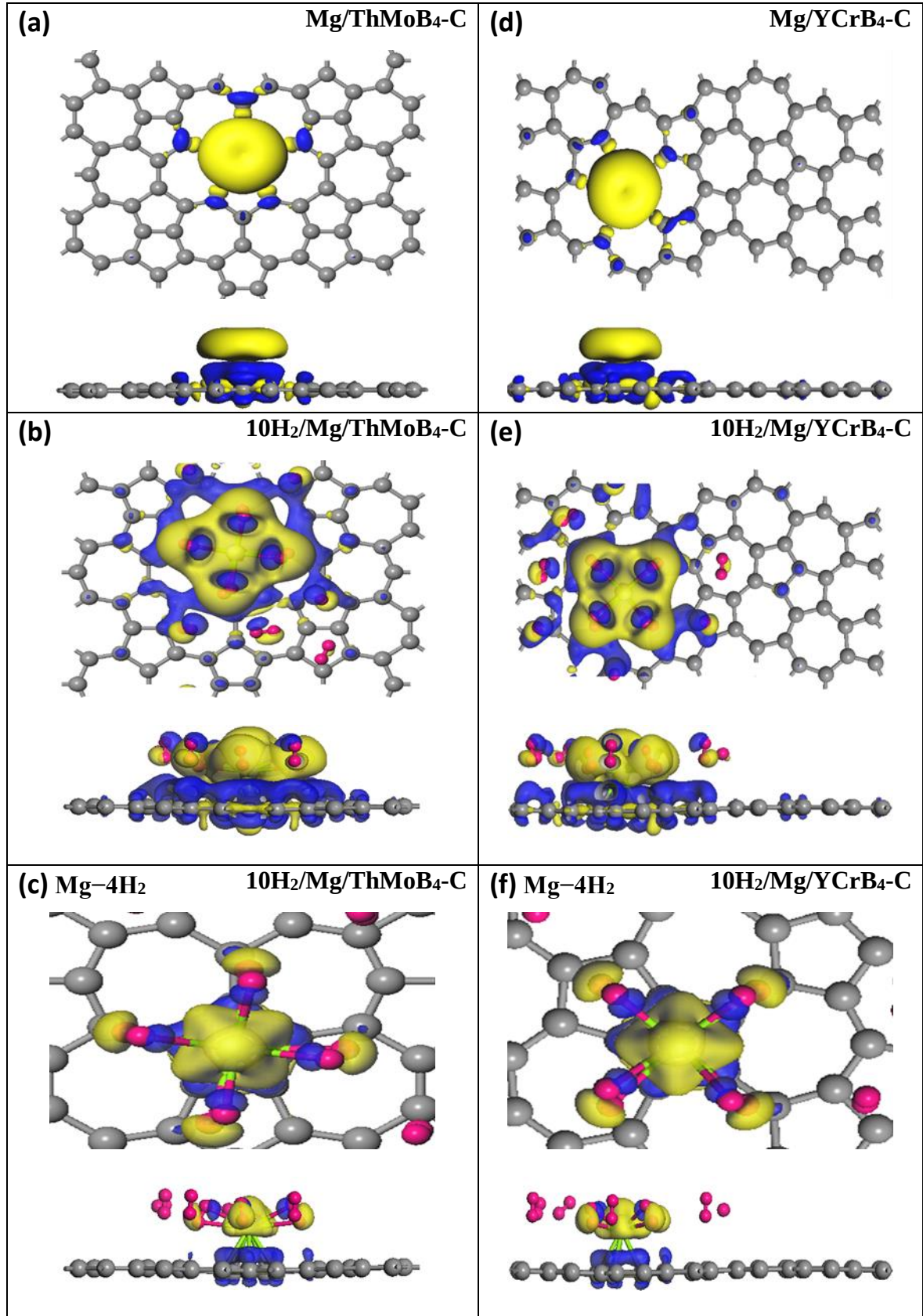
bağlanmalarda iyonik karakterin ve dolayısıyla yük transferlerinin de rol aldığını betimlemektedir.

Aynı zamanda, iyonik karakterdeki Mg-H₂ bağlarına elektron katkısının hidrojen moleküllerinden geldiği H₂'lerin alt kısmındaki elektron kümelenmelerinden rahatlıkla anlaşılabilmektedir. Sadece dekore edilen atom ile bağ kuran H₂'ler ile Mg arasındaki bağlanmada kutuplanma mekanizmasının [153, 154] etkin olduğu öngörülmüştür. Bu çalışmada, EK-2 Şekil 2.2 ve 2.3'te gösterilen nH₂/Mg/ThMoB₄-C ve nH₂/Mg/YCrB₄-C (n=1-3) sistemlerinde Mg, aynı moleküldeki hidrojen atomlarını neredeyse doğrusal tek bir bağ ile tutmaktadır.

Bu geometri etkileşmenin zayıflamasına neden olmakta, ancak EK-2 Çizelge 2.1'den görüldüğü üzere H₂ sayısı arttıkça d_{Mg-H_2} uzaklıkları Mg/ThMoB₄-C için 3,272 Å'dan 2,878 Å'a; Mg/YCrB₄-C için ise 3,248 Å'dan 2,891 Å'a kadar inebilmektedir. Mg ile bağ yapan moleküllerin H-H mesafeleri her iki sistemde de herhangi bir bağ kırılması olmadığını göstermektedir. Optimizasyon sonrası adsorpsiyon konfigürasyonları EK-2 Şekil 2.2 ve 2.3'te sunulan nH₂/Mg/ThMoB₄-C sistemlerinde n=4'ten itibaren (Mg/ThMoB₄-C n=8 hariç) öğeler arası tüm etkileşmeler benzer biçimde gerçekleşmektedir.

Mg-C arasındaki elektronegatiflik farkına göre, Mg atomu tabakaların bir H1 bölgesine yerleştiğinde en yakın komşu karbon atomlarıyla bağlanmasının polar kovalent olması beklenmektedir. Çizelge 5.5'teki Mulliken atomik yük dağılımı incelendiğinde, Mg/ThMoB₄-C ve Mg/YCrB₄-C için Mg ve tabaka üzerindeki kısmi zıt yüklerin bunu doğruladığı görülmektedir. Burada, Mg/ThMoB₄-C ve Mg/YCrB₄-C için Mg sırasıyla 0,485e ve 0,482e yüke sahip bir katyona dönüşmektedir ve tabakaların net negatif yükleri, tüm karbon atomları üzerinde $\pm$ şeklinde dağılım göstermektedir. Böylece tabakalar boyunca indüklenmiş bu dipoller arasında van der Waals etkileşmeleri olarak ortaya çıkan London dağılım kuvvetlerinin varlığından söz edilebilir.

Sistemlerin her ikisinde de hidrojen molekülleri ile etkileşmenin görece zayıf olduğu n=4'e kadar H₂ sayısı arttıkça Mg daha pozitif hale gelirken Mg'den tabakalara ve H₂'lere düşük mertebede bir yük transferi olduğu görülmektedir.



Şekil 5.13. (a-c) Mg/ThMoB₄-C ve (d-f) Mg/YCrB₄-C sistemlerinde yük yoğunluk farklarının üstten ve yandan (vakum hücresinin (001) ve (010) yüzeylerinden) görünümü (Mavi bölgeler elektron kümelenmesini, sarı bölgeler ise elektron kaybını göstermektedir. Gri atomlar: C; Yeşil atomlar: Mg; Pembe atomlar: H)

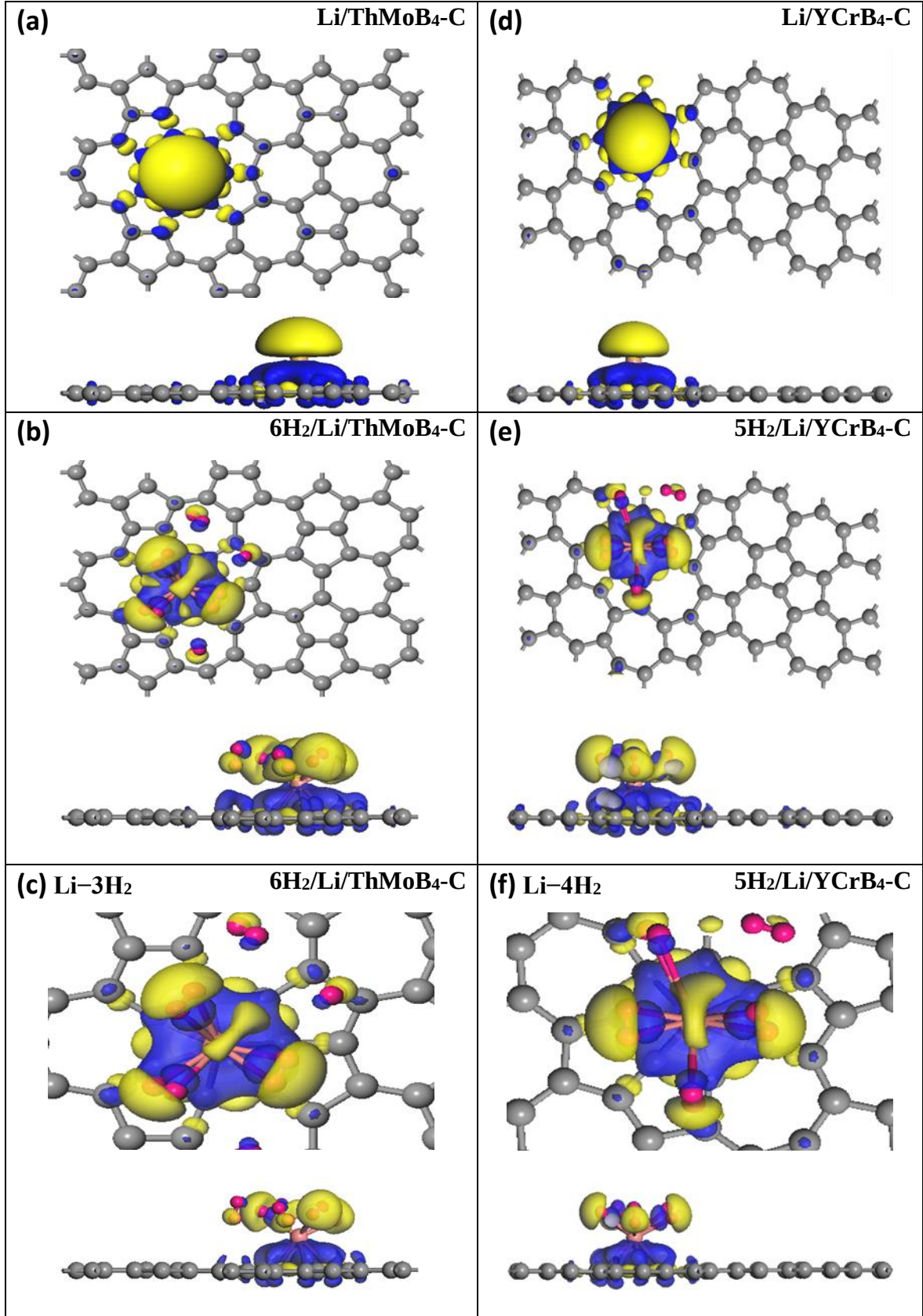
Çizelge 5.6. $n\text{H}_2/\text{Mg}/\text{ThMoB}_4\text{-C}$ ve $n\text{H}_2/\text{Mg}/\text{YCrB}_4\text{-C}$ ($n=1-10$) sisteminde tek taraflı depolama için Mulliken atomik yükleri

Sistem	Yükler (e)		
	64 C	Mg	$n\text{H}_2$
Mg/ThMoB ₄ -C	-0,487	0,485	---
1H ₂ /Mg/ThMoB ₄ -C	-0,495	0,509	-0,015
2H ₂ /Mg/ThMoB ₄ -C	-0,525	0,542	-0,019
3H ₂ /Mg/ThMoB ₄ -C	-0,556	0,562	-0,009
4H ₂ /Mg/ThMoB ₄ -C	-0,968	0,425	0,54
5H ₂ /Mg/ThMoB ₄ -C	-0,948	0,424	0,523
6H ₂ /Mg/ThMoB ₄ -C	-0,982	0,415	0,568
7H ₂ /Mg/ThMoB ₄ -C	-1,025	0,427	0,598
8H ₂ /Mg/ThMoB ₄ -C	-0,493	0,494	-0,002
9H ₂ /Mg/ThMoB ₄ -C	-1,007	0,446	0,562
10H ₂ /Mg/ThMoB ₄ -C	-1,003	0,431	0,573
Mg/YCrB ₄ -C	-0,484	0,482	---
1H ₂ /Mg/YCrB ₄ -C	-0,493	0,508	-0,016
2H ₂ /Mg/YCrB ₄ -C	-0,517	0,534	-0,023
3H ₂ /Mg/YCrB ₄ -C	-0,543	0,557	-0,010
4H ₂ /Mg/YCrB ₄ -C	-1,005	0,417	0,592
5H ₂ /Mg/YCrB ₄ -C	-0,949	0,420	0,532
6H ₂ /Mg/YCrB ₄ -C	-0,969	0,424	0,542
7H ₂ /Mg/YCrB ₄ -C	-0,964	0,420	0,545
8H ₂ /Mg/YCrB ₄ -C	-1,047	0,322	0,726
9H ₂ /Mg/YCrB ₄ -C	-1,033	0,427	0,602
10H ₂ /Mg/YCrB ₄ -C	-0,997	0,437	0,565

Bununla birlikte, $4\text{H}_2/\text{Mg}/\text{ThMoB}_4\text{-C}$ ve $4\text{H}_2/\text{Mg}/\text{YCrB}_4\text{-C}$ sistemlerinde Mg'nin bağ yaptığı H_2 'ler ile arasındaki iyonik bağ güçlenirken $d_{\text{Mg}-\text{H}_2}$ uzaklıkları da sırasıyla 2,116 Å ve 2,110 Å'a düşmüştür. Ayrıca, d_{Mg}^+ değeri azalarak Mg-tabaka etkileşmesi güçlenmiş ve karbon atomlarına aktarılan yük miktarı da artmıştır. $8\text{H}_2/\text{Mg}/\text{ThMoB}_4\text{-C}$ için hidrojen molekülleri arasındaki itme kuvvetlerinin artmasıyla Mg- H_2 etkileşmesinin çok büyük ölçüde azaldığı, $\text{ThMoB}_4\text{-C}$ tabakasının daha pozitif hale geldiği ve EK-2 Çizelge 2.1'den $d_{\text{Mg}-\text{H}_2}$ uzaklığının 4,716 Å değerine çıktığı görülmektedir. Yine Çizelge 5.5'te $\text{Mg}/\text{ThMoB}_4\text{-C}$ ve $\text{Mg}/\text{YCrB}_4\text{-C}$ sistemlerinde Mg atomlarının kendisi ile bağ yapan H_2 'lerden aldığı yükler kadar negatifleşmediği ve böylece, hem H_2 moleküllerinin elektron

verici olarak davrandığı hem de Mg atomundan tabakalara bir yük transferi olduğu ortaya çıkmaktadır ($4\text{H}_2/\text{Mg}/\text{ThMoB}_4\text{-C}$ ve $4\text{H}_2/\text{Mg}/\text{YCrB}_4\text{-C}$ için tüm H_2 'ler bağ yaptığından doğrudan incelenebilir). Bu durum, Şekil 5.13(a)-(f)'de Mg atomu üzerindeki elektron kayıp bölgesinin (sarı renkli) varlığı ile kendini göstermektedir. O halde, Mg atomunun hidrojen molekülleri ve tabakalar arasında bir köprü görevi gördüğü söylenebilir.

Şekil 5.14(a) ve 5.14(d), $\text{Li}/\text{ThMoB}_4\text{-C}$ ve $\text{Li}/\text{YCrB}_4\text{-C}$ ($\rho_{\text{esyüzey}} = 0.009 \text{ e}/\text{\AA}^3$) için açıkça göstermektedir ki, elektron kayıp bölgesi (sarı renkli) Li atomunun tepesi ve H3 halkasının C-C bağlarında yer almaktadır. Li ile tabakalar arasında ise elektron kümelenme bölgesi (mavi renkli) bulunmaktadır. Bu bölgeler arasında yerel bir elektrik alan indüklenmesi her iki yapının da hidrojen depolamada avantaj sağlamasına neden olacaktır [152]. Şekil 5.14(b) ($\rho_{\text{esyüzey}} = 0.007 \text{ e}/\text{\AA}^3$) ve 5.14(e)'den ($\rho_{\text{esyüzey}} = 0.006 \text{ e}/\text{\AA}^3$) Li ile bağ yapmayan H_2 moleküllerinin bir kısmının $6\text{H}_2/\text{Li}/\text{ThMoB}_4\text{-C}$ için $3\text{H}_2\text{-Li-H}_3$ ve $5\text{H}_2/\text{Li}/\text{YCrB}_4\text{-C}$ için $4\text{H}_2\text{-Li-H}_3$ yapısı etrafındaki elektron kayıp ve C atomları üzerindeki elektron kümelenme bölgesi arasında oluşan elektrik alanla etkileştiği görülmektedir. O halde, buradaki etkileşimler elektrostatik olarak ele alınmalıdır. Bunun dışında, sadece $\text{ThMoB}_4\text{-C}$ ile etkileşen diğer 3 molekülün tabakaya dik uzaklıkları 2,66 Å, 2,74 Å ve 2,85 Å iken sadece $\text{YCrB}_4\text{-C}$ ile etkileşen bir molekül için aynı mesafe 2,61 Å'dur. Bu değerler, H_2 'nin saf grafene fiziksel tutunma (physisorption) uzaklığından ($\sim 3,1 \text{ Å}$) [158] daha kısadır ve güçlü bir adsorpsiyona işaret etmektedir. Şekil 5.14(c) ve 5.14(f) ($\rho_{\text{esyüzey}} = 0.015 \text{ e}/\text{\AA}^3$) ise, Li atomu civarında elektron kümelenmesindeki artışın H_2 'ler ile Li arasındaki bağlanmada iyonik karakterin ve dolayısıyla yük transferlerinin de rol oynadığını betimlemektedir. Aynı zamanda, iyonik bağlanmadaki Li- H_2 bağlarına elektron katkısının hidrojen moleküllerinden geldiği H_2 'lerin alt kısmındaki elektron kümelenmelerinden rahatlıkla anlaşılabilmektedir. Sadece dekore edilen atom ile bağ kuran H_2 'ler ile Li arasında kutuplanma mekanizmasının etkin olduğu öngörülmüştür [153, 154]. Ek-2 Çizelge 2.1, Li ile bağ yapan moleküllerin H-H mesafeleri her iki sistemde de herhangi bir bağ kırılması olmadığını göstermektedir. Sonuç olarak, optimizasyon sonrası adsorpsiyon konfigürasyonları EK-2 Şekil 2.2 ve 2.3'te sunulan $n\text{H}_2/\text{Li}/\text{ThMoB}_4\text{-C}$ ve $n\text{H}_2/\text{Li}/\text{YCrB}_4\text{-C}$ sistemlerinde tüm etkileşimler benzer biçimde gerçekleşmektedir. Li-C arasındaki elektronegatiflik farkına göre, Li atomu tabakaların bir H3 bölgesine yerleştiğinde en yakın komşu karbon atomlarıyla bağlanmasının polar kovalent olması beklenmektedir. Bununla birlikte, Şekil 5.10, 5.11 ve 5.14'ten Li-tabaka bağlarında iyonik karakterin baskın olduğu görülmektedir.



Şekil 5.14. (a-c) Li/ThMoB₄-C ve (d-f) Li/YCrB₄-C sistemlerinde yük yoğunluk farklarının üstten ve yandan (vakum hücresinin (001) ve (010) yüzeylerinden) görünümü (Mavi bölgeler elektron kümelenmesini, sarı bölgeler ise elektron kaybını göstermektedir. Gri atomlar: C; Krem rengi atomlar: Li; Pembe atomlar: H)

Çizelge 5.7. $n\text{H}_2/\text{Li}/\text{ThMoB}_4\text{-C}$ ve $n\text{H}_2/\text{Li}/\text{YCrB}_4\text{-C}$ ($n=1-10$) sisteminde tek taraflı depolama için Mulliken atomik yükleri

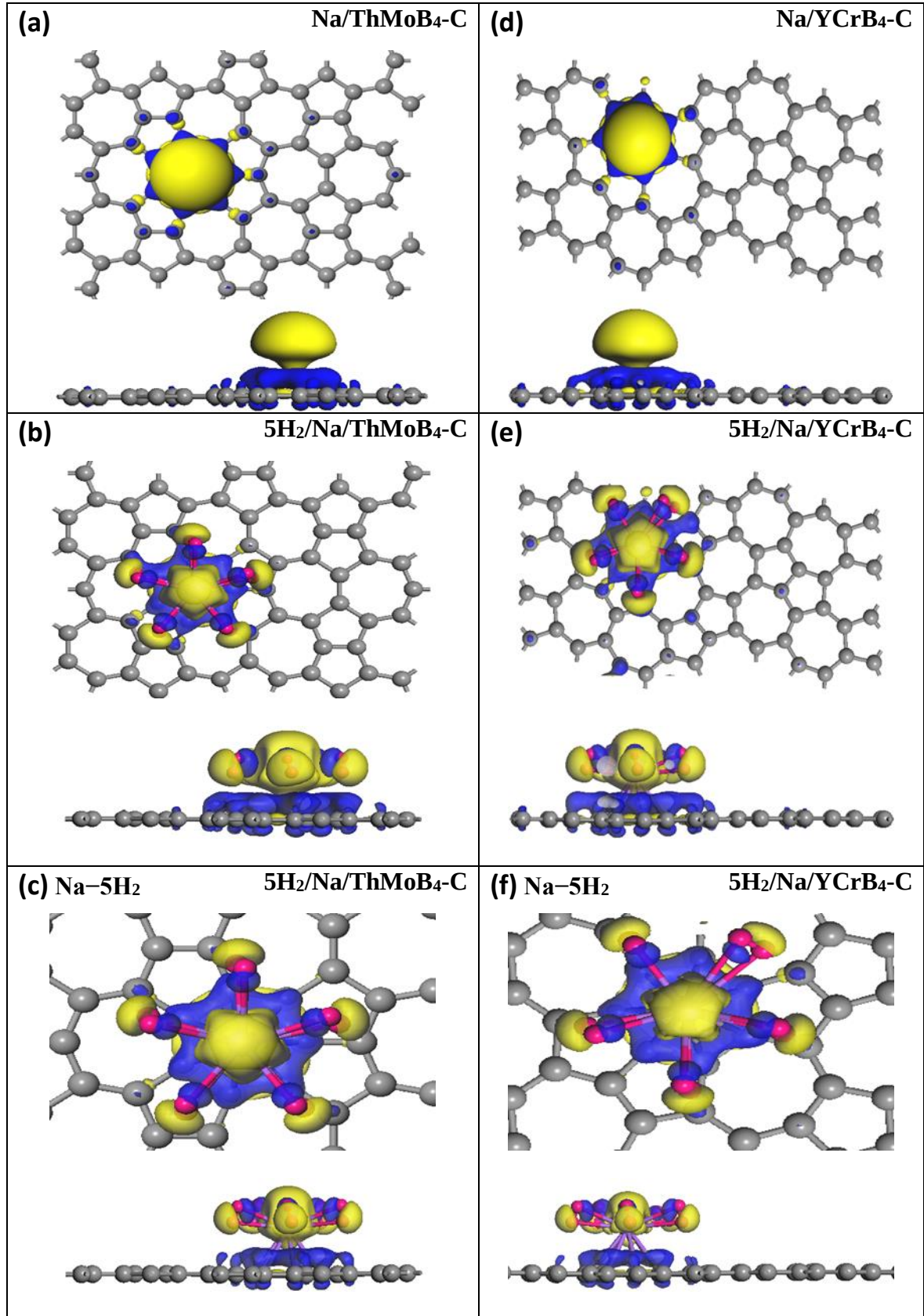
Sistem	Yükler (e)		
	64 C	Li	$n\text{H}_2$
Li/ThMoB ₄ -C	-0,480	0,478	---
1H ₂ /Li/ThMoB ₄ -C	-0,484	0,344	0,142
2H ₂ /Li/ThMoB ₄ -C	-0,496	0,227	0,275
3H ₂ /Li/ThMoB ₄ -C	-0,531	0,118	0,414
4H ₂ /Li/ThMoB ₄ -C	-0,517	0,432	0,086
5H ₂ /Li/ThMoB ₄ -C	-0,539	0,096	0,443
6H ₂ /Li/ThMoB ₄ -C	-0,532	0,092	0,439
7H ₂ /Li/ThMoB ₄ -C	-0,540	0,088	0,451
8H ₂ /Li/ThMoB ₄ -C	-0,556	0,106	0,452
9H ₂ /Li/ThMoB ₄ -C	-0,573	0,101	0,477
10H ₂ /Li/ThMoB ₄ -C	-0,557	0,081	0,48
Li/YCrB ₄ -C	-0,475	0,478	---
1H ₂ /Li/YCrB ₄ -C	-0,486	0,347	0,140
2H ₂ /Li/YCrB ₄ -C	-0,503	0,234	0,269
3H ₂ /Li/YCrB ₄ -C	-0,530	0,113	0,416
4H ₂ /Li/YCrB ₄ -C	-0,559	0,096	0,461
5H ₂ /Li/YCrB ₄ -C	-0,528	0,120	0,409
6H ₂ /Li/YCrB ₄ -C	-0,534	0,098	0,436
7H ₂ /Li/YCrB ₄ -C	-0,529	0,079	0,45
8H ₂ /Li/YCrB ₄ -C	-0,533	0,070	0,464
9H ₂ /Li/YCrB ₄ -C	-0,566	0,123	0,445
10H ₂ /Li/YCrB ₄ -C	-0,545	0,220	0,325

Çizelge 5.5'teki Mulliken atomik yük dağılımı incelendiğinde, Li/ThMoB₄-C ve Li/YCrB₄-C için Li ve tabaka üzerindeki zıt ve eşit yük dağılımının da bunu doğruladığı görülmektedir. Burada, Li 0,478e yüke sahip bir katyona dönüşmektedir ve tabakaların net negatif yükleri, tüm karbon atomları üzerinde $\pm$ şeklinde dağılım göstermektedir. Böylece tabakalar boyunca indüklenmiş bu dipoller arasında van der Waals etkileşimleri olarak ortaya çıkan London dağılım kuvvetlerinin varlığından söz edilebilir. Genel olarak sistemlerdeki H₂ sayısı çoğaldıkça ThMoB₄-C ve YCrB₄-C tabakaları daha negatifleşirken Li de daha az pozitif hale gelmektedir. Bu arada hidrojen molekülleri de daha çok pozitifleşmektedir. Diğer taraftan, sistemlerdeki elektrostatik etkileşimlerden kaynaklanan farklı adsorpsiyon geometrileri bu eğilimin değişmesine neden olabilmektedir.

$n\text{H}_2/\text{Li}/\text{ThMoB}_4\text{-C}$ ($n\text{H}_2/\text{Li}/\text{YCrB}_4\text{-C}$) sisteminde $n=4$ 'e ($n=5$ 'e) kadar Li ve hidrojen moleküllerinden tabakaya aktarılan yük miktarı artmakta, Li atomununki ise azalmaktadır. Bu sırada H_2 molekülleri de daha pozitif hale gelmektedir. Li ve H_2 'lerden transfer edilen toplam yük tabakaların yük miktarına eşit olsa da H_2 'lerden Li'ye ve Li'den tabakalara aktarılan yük birbirine eşit değildir. İdeal iyonik bağ karakteri, H_2 'lerden transfer edilen yük miktarının Li atomunun pozitif yükündeki düşüşe eşit olmasını gerektirir. Ancak, Li tabakalara daha çok elektron vererek daha da pozitifleşmiştir. Böylece, Li atomunun hidrojen molekülleri ve tabakalar arasında bir köprü görevi gördüğü söylenebilir. Bu durum, Şekil 5.14(a)-(f)'de Li atomu üzerindeki elektron kayıp bölgesinin (sarı renkli) varlığı ile kendini göstermektedir.

Şekil 5.15(a) ve 5.15(d), $\text{Na}/\text{ThMoB}_4\text{-C}$ ve $\text{Na}/\text{YCrB}_4\text{-C}$ ($\rho_{\text{eşyüzey}} = 0.011 \text{ e}/\text{\AA}^3$) için açıkça göstermektedir ki, elektron kayıp bölgesi (sarı renkli) Na atomunun tepesi ve H3 halkasının C-C bağlarında yer almaktadır. Na ile tabakalar arasında ise elektron kümelenme bölgesi (mavi renkli) bulunmaktadır. Bu bölgeler arasında yerel bir elektrik alan indüklenmesi her iki yapının da hidrojen depolamada avantaj sağlamasına neden olacaktır [173]. Şekil 5.15(b) ve 5.15(e)'den, $5\text{H}_2/\text{Na}/\text{ThMoB}_4\text{-C}$ ($\rho_{\text{eşyüzey}} = 0.005 \text{ e}/\text{\AA}^3$) ve $5\text{H}_2/\text{Na}/\text{YCrB}_4\text{-C}$ ($\rho_{\text{eşyüzey}} = 0.007 \text{ e}/\text{\AA}^3$) için tüm hidrojen moleküllerinin Na atomu ile bağ kurduğu görülmektedir. İyonik karakterdeki bu Na- H_2 bağlarına elektron katkısının hidrojen moleküllerinden geldiği H_2 'lerin alt kısmındaki elektron kümelenmelerinden rahatlıkla anlaşılabilmektedir. Aynı zamanda, Şekil 5.15(c) ve 5.15(f)'deki ($\rho_{\text{eşyüzey}} = 0.013 \text{ e}/\text{\AA}^3$) Na atomunu tamamen kapsayan elektron kayıp bölgeleri, Na-tabaka bağlanmalarında iyonik karakterin ve dolayısıyla yük transferlerinin de rol aldığını betimlemektedir. Dekore edilen atom ile bağ kuran H_2 'ler ile Na arasında kutuplanma mekanizmasının [153,154] etkin olduğu öngörülmüştür. Ek-2 Çizelge 2.1, Na ile bağ yapan moleküllerin H-H mesafeleri her iki sistemde de herhangi bir bağ kırılması olmadığını göstermektedir. Sonuç olarak, optimizasyon sonrası adsorpsiyon konfigürasyonları EK-2 Şekil 2.2 ve 2.3'te sunulan $n\text{H}_2/\text{Na}/\text{ThMoB}_4\text{-C}$ ve $n\text{H}_2/\text{Na}/\text{YCrB}_4\text{-C}$ sistemlerinde tüm etkileşimler benzer biçimde gerçekleşmektedir.

Na-C arasındaki elektronegatiflik farkına göre, Na atomu tabakaların bir H3 bölgesine yerleştiğinde en yakın komşu karbon atomlarıyla bağlanmasının polar kovalent olması beklenmektedir. Bununla birlikte, Şekil 5.10, 5.11 ve 5.15'ten Na-tabaka bağlarında iyonik karakterin baskın olduğu görülmektedir.



Şekil 5.15. (a-c) Na/ThMoB₄-C ve (d-f) Na/YCrB₄-C sistemlerinde yük yoğunluk farklarının üstten ve yandan (vakum hücresinin (001) ve (010) yüzeylerinden) görünümü (Mavi bölgeler elektron kümelenmesini, sarı bölgeler ise elektron kaybını göstermektedir. Gri atomlar: C; Mor atomlar: Na; Pembe atomlar: H)

Çizelge 5.8. $n\text{H}_2/\text{Na}/\text{ThMoB}_4\text{-C}$ ve $n\text{H}_2/\text{Na}/\text{YCrB}_4\text{-C}$ ($n=1-10$) sisteminde tek taraflı depolama için Mulliken atomik yükleri

Sistem	Yükler (e)		
	64 C	Na	$n\text{H}_2$
$\text{Na}/\text{ThMoB}_4\text{-C}$	-0,795	0,790	---
$1\text{H}_2/\text{Na}/\text{ThMoB}_4\text{-C}$	-0,794	0,719	0,074
$2\text{H}_2/\text{Na}/\text{ThMoB}_4\text{-C}$	-0,756	0,624	0,137
$3\text{H}_2/\text{Na}/\text{ThMoB}_4\text{-C}$	-0,748	0,544	0,204
$4\text{H}_2/\text{Na}/\text{ThMoB}_4\text{-C}$	-0,733	0,424	0,314
$5\text{H}_2/\text{Na}/\text{ThMoB}_4\text{-C}$	-0,730	0,368	0,359
$6\text{H}_2/\text{Na}/\text{ThMoB}_4\text{-C}$	-0,738	0,404	0,337
$7\text{H}_2/\text{Na}/\text{ThMoB}_4\text{-C}$	-0,741	0,402	0,339
$8\text{H}_2/\text{Na}/\text{ThMoB}_4\text{-C}$	-0,740	0,393	0,348
$9\text{H}_2/\text{Na}/\text{ThMoB}_4\text{-C}$	-0,751	0,412	0,34
$10\text{H}_2/\text{Na}/\text{ThMoB}_4\text{-C}$	-0,765	0,431	0,332
$\text{Na}/\text{YCrB}_4\text{-C}$	-0,790	0,789	---
$1\text{H}_2/\text{Na}/\text{YCrB}_4\text{-C}$	-0,791	0,716	0,074
$2\text{H}_2/\text{Na}/\text{YCrB}_4\text{-C}$	-0,761	0,626	0,136
$3\text{H}_2/\text{Na}/\text{YCrB}_4\text{-C}$	-0,748	0,544	0,206
$4\text{H}_2/\text{Na}/\text{YCrB}_4\text{-C}$	-0,734	0,426	0,309
$5\text{H}_2/\text{Na}/\text{YCrB}_4\text{-C}$	-0,724	0,372	0,353
$6\text{H}_2/\text{Na}/\text{YCrB}_4\text{-C}$	-0,728	0,419	0,307
$7\text{H}_2/\text{Na}/\text{YCrB}_4\text{-C}$	-0,733	0,377	0,358
$8\text{H}_2/\text{Na}/\text{YCrB}_4\text{-C}$	-0,737	0,403	0,335
$9\text{H}_2/\text{Na}/\text{YCrB}_4\text{-C}$	-0,757	0,504	0,256
$10\text{H}_2/\text{Na}/\text{YCrB}_4\text{-C}$	-0,792	0,610	0,177

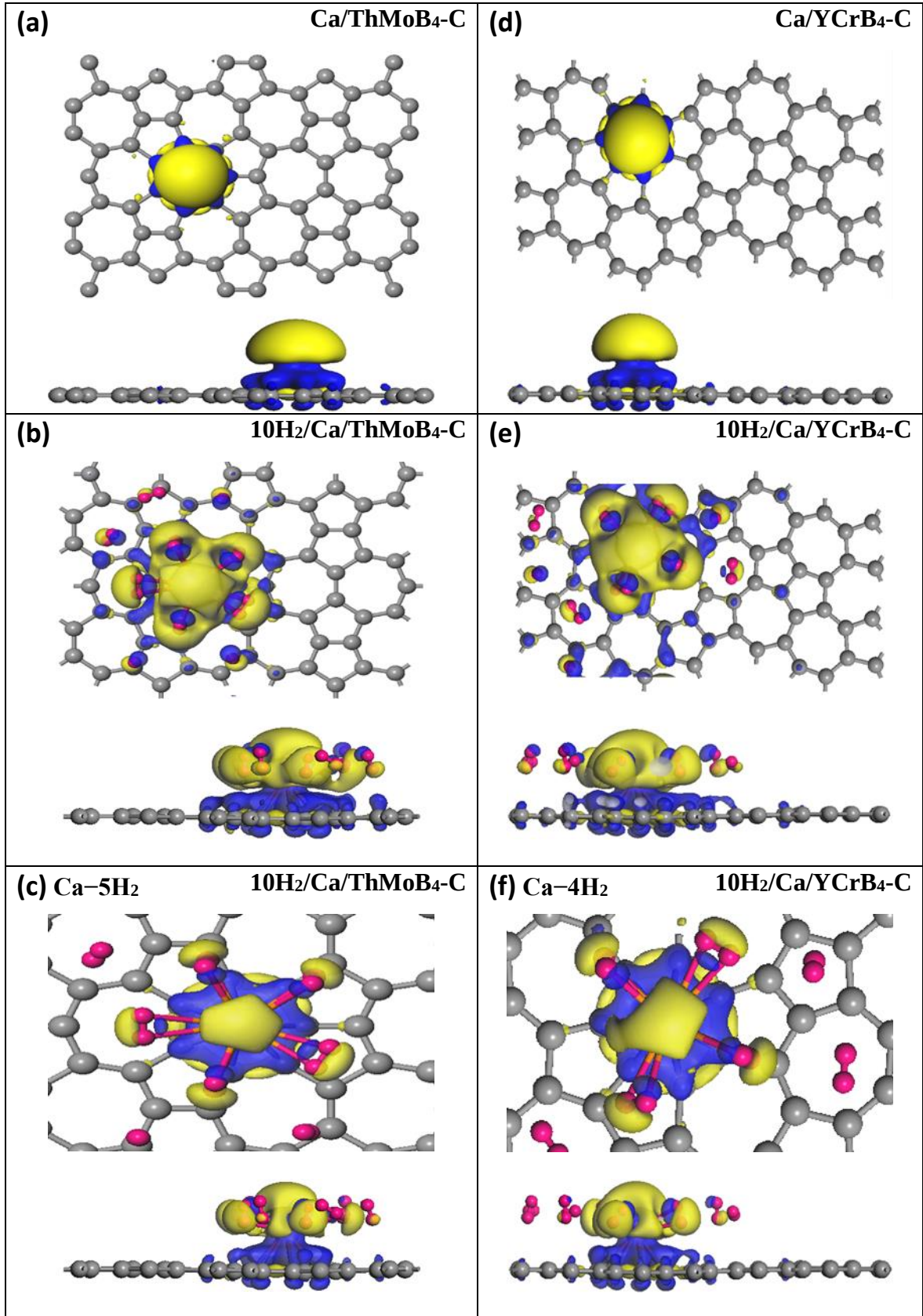
Çizelge 5.5'teki Mulliken atomik yük dağılımı incelendiğinde, $\text{Na}/\text{ThMoB}_4\text{-C}$ ve $\text{Na}/\text{YCrB}_4\text{-C}$ için Na ve tabaka üzerindeki zıt ve eşit yük dağılımı da bunu doğrulamaktadır. Burada, $\text{Na}/\text{ThMoB}_4\text{-C}$ ve $\text{Na}/\text{YCrB}_4\text{-C}$ için Na sırasıyla 0,790e ve 0,789e yüke sahip bir katyona dönüşmektedir ve tabakaların net negatif yükleri, tüm karbon atomları üzerinde $\pm$ şeklinde dağılım göstermektedir. Böylece tabakalar boyunca indüklenmiş bu dipoller arasında van der Waals etkileşimleri olarak ortaya çıkan London dağılım kuvvetlerinin varlığından söz edilebilir.

Genel olarak sistemlerdeki H_2 sayısı çoğaldıkça $\text{ThMoB}_4\text{-C}$ ve $\text{YCrB}_4\text{-C}$ tabakaları üzerindeki net negatif yük azalırken Na da daha az pozitif hale gelmektedir. Bu arada

hidrojen molekülleri de daha çok pozitifleşmektedir. Diğer taraftan, sistemlerdeki elektrostatik etkileşmelerden kaynaklanan farklı adsorpsiyon geometrileri bu eğilimin değişmesine neden olabilmektedir. Örneğin, $n\text{H}_2/\text{Na}/\text{ThMoB}_4\text{-C}$ ve $n\text{H}_2/\text{Na}/\text{YCrB}_4\text{-C}$ sisteminde $n=6$ için az önce bahsedilen durum tam tersine dönmektedir; çünkü adsorplanan tüm moleküller Na ile bağ kurmamakta ve tabaka ile etkileşim de ortaya çıkmaktadır. Her iki sistemde de $n=6$ 'ya kadar H_2 'lerden ve tabakalardan transfer edilen yük miktarı Na'nın pozitif yükündeki azalmaya eşittir; dolayısıyla ideal iyonik bağ karakteri gözlenmektedir. Bu durum, şimdiye dek tartışılan diğer sistemlerden farklı olarak; Na'nın etrafındaki elektron kayıp bölgesi (sarı renkli) Şekil 5.15(a) ve (d)'deki Na-tabaka bağlanmalarında Na'nın elektron verici olarak davrandığını gösterirken Şekil 5.15(b) ve (c) ve (f)'de Na'nın alıcı olarak davranması sonucu sarı bölgenin küçülmesi ile açıklanabilir.

Şekil 5.16(a) ve 5.17(d), $\text{Ca}/\text{ThMoB}_4\text{-C}$ ve $\text{Ca}/\text{YCrB}_4\text{-C}$ ($\rho_{\text{eşyüzey}} = 0.025 \text{ e}/\text{\AA}^3$) için açıkça göstermektedir ki, elektron kayıp bölgesi (sarı renkli) Ca atomunun tepesi ve H3 halkasının C-C bağlarında yer almaktadır. Ca ile tabakalar arasında ise elektron kümelenme bölgesi (mavi renkli) bulunmaktadır. Bu bölgeler arasında yerel bir elektrik alan indüklenmesi her iki yapının da hidrojen depolamada avantaj sağlamasına neden olacaktır [152]. Şekil 5.16(b) ve 5.16(e)'den ($\rho_{\text{eşyüzey}} = 0.008 \text{ e}/\text{\AA}^3$) Ca ile bağ yapmayan H_2 moleküllerinin bir kısmının $10\text{H}_2/\text{Ca}/\text{ThMoB}_4\text{-C}$ için $5\text{H}_2\text{-Na-H}_3$ ve $10\text{H}_2/\text{Ca}/\text{YCrB}_4\text{-C}$ için $4\text{H}_2\text{-Na-H}_3$ yapısı etrafındaki elektron kayıp ve C atomları üzerindeki elektron kümelenme bölgesi arasında oluşan elektrik alanla etkileştiği görülmektedir. O halde, buradaki etkileşmeler elektrostatik olarak ele alınmalıdır. Bunun dışında, sadece $\text{ThMoB}_4\text{-C}$ ile etkileşen diğer 2 molekülün tabakaya dik uzaklıkları $2,81 \text{ \AA}$ ve $2,89 \text{ \AA}$ iken sadece $\text{YCrB}_4\text{-C}$ ile etkileşen bir molekül için aynı mesafe $2,84 \text{ \AA}$ 'dur.

Bu değerler, H_2 'nin saf grafene fiziksel tutunma (physisorption) uzaklığından ($\sim 3,1 \text{ \AA}$) [158] daha kısadır ve güçlü bir adsorpsiyona işaret etmektedir. Ayrıca, iyonik karakterdeki Ca- H_2 bağlarına elektron katkısının hidrojen moleküllerinden geldiği H_2 'lerin alt kısmındaki elektron kümelenmelerinden rahatlıkla anlaşılabilmektedir. Şekil 5.16(c) ve 5.16(f)'deki ($\rho_{\text{eşyüzey}} = 0.022 \text{ e}/\text{\AA}^3$) Ca atomunu çevreleyen elektron kayıp bölgeleri, Ca-tabaka bağlanmalarında iyonik karakterin ve dolayısıyla yük transferlerinin de rol aldığını betimlerken, daha içte Ca'yı ve bazı Ca-C bağlarını çevreleyen elektron kümelenme bölgesi (mavi renkli) Ca-tabaka etkileşmelerindeki kovalent katkıyı ifade etmektedir.



Şekil 5.16. (a-c) Ca/ThMoB₄-C ve (d-f) Ca/YCrB₄-C sistemlerinde yük yoğunluk farklarının üstten ve yandan (vakum hücresinin (001) ve (010) yüzeylerinden) görünümü (Mavi bölgeler elektron kümelenmesini, sarı bölgeler ise elektron kaybını göstermektedir. Gri atomlar: C; Turuncu atomlar: Ca; Pembe atomlar: H)

Çizelge 5.9. $n\text{H}_2/\text{Ca}/\text{ThMoB}_4\text{-C}$ ve $n\text{H}_2/\text{Ca}/\text{YCrB}_4\text{-C}$ ($n=1-10$) sisteminde tek taraflı depolama için Mulliken atomik yükleri

Sistem	Yükler (e)		
	64 C	Ca	$n\text{H}_2$
$\text{Ca}/\text{ThMoB}_4\text{-C}$	-1,487	1,487	---
$1\text{H}_2/\text{Ca}/\text{ThMoB}_4\text{-C}$	-1,481	1,416	0,066
$2\text{H}_2/\text{Ca}/\text{ThMoB}_4\text{-C}$	-1,405	1,301	0,102
$3\text{H}_2/\text{Ca}/\text{ThMoB}_4\text{-C}$	-1,451	1,218	0,232
$4\text{H}_2/\text{Ca}/\text{ThMoB}_4\text{-C}$	-1,378	1,097	0,281
$5\text{H}_2/\text{Ca}/\text{ThMoB}_4\text{-C}$	-1,370	1,022	0,35
$6\text{H}_2/\text{Ca}/\text{ThMoB}_4\text{-C}$	-1,374	1,085	0,285
$7\text{H}_2/\text{Ca}/\text{ThMoB}_4\text{-C}$	-1,372	1,068	0,303
$8\text{H}_2/\text{Ca}/\text{ThMoB}_4\text{-C}$	-1,370	1,075	0,296
$9\text{H}_2/\text{Ca}/\text{ThMoB}_4\text{-C}$	-1,380	1,082	0,298
$10\text{H}_2/\text{Ca}/\text{ThMoB}_4\text{-C}$	-1,378	1,047	0,332
$\text{Ca}/\text{YCrB}_4\text{-C}$	-1,485	1,484	---
$1\text{H}_2/\text{Ca}/\text{YCrB}_4\text{-C}$	-1,484	1,416	0,066
$2\text{H}_2/\text{Ca}/\text{YCrB}_4\text{-C}$	-1,377	1,282	0,094
$3\text{H}_2/\text{Ca}/\text{YCrB}_4\text{-C}$	-1,373	1,210	0,161
$4\text{H}_2/\text{Ca}/\text{YCrB}_4\text{-C}$	-1,369	1,100	0,269
$5\text{H}_2/\text{Ca}/\text{YCrB}_4\text{-C}$	-1,352	1,025	0,33
$6\text{H}_2/\text{Ca}/\text{YCrB}_4\text{-C}$	-1,368	1,035	0,33
$7\text{H}_2/\text{Ca}/\text{YCrB}_4\text{-C}$	-1,359	1,043	0,318
$8\text{H}_2/\text{Ca}/\text{YCrB}_4\text{-C}$	-1,362	1,082	0,281
$9\text{H}_2/\text{Ca}/\text{YCrB}_4\text{-C}$	-1,378	1,094	0,288
$10\text{H}_2/\text{Ca}/\text{YCrB}_4\text{-C}$	-1,386	1,111	0,282

Böylece her iki karakterin de etkin biçimde bağlanma doğasını belirlediği söylenebilir. Bunun sonuçlarından bir tanesi de dekore edilen atom ile bağ kuran H_2 'ler ile Ca arasında hem kutuplanma mekanizmasının [153, 154] hem de Kubas tipi bağlanmanın [155, 156] ortaya çıkmasıdır. Ek-2 Çizelge 2.1, Ca ile bağ yapan moleküllerin H-H mesafeleri her iki sistemde de herhangi bir bağ kırılması olmadığını göstermektedir. Sonuç olarak, optimizasyon sonrası adsorpsiyon konfigürasyonları EK-2 Şekil 2.2 ve 2.3'te sunulan $n\text{H}_2/\text{Ca}/\text{ThMoB}_4\text{-C}$ ve $n\text{H}_2/\text{Ca}/\text{YCrB}_4\text{-C}$ sistemlerinde tüm etkileşimler benzer biçimde gerçekleşmektedir.

Ca-C arasındaki elektronegatiflik farkına göre, Ca atomu tabakaların bir H3 bölgesine yerleştğinde en yakın komşu karbon atomlarıyla bağlanmasının polar kovalent olması beklenmektedir. Bununla birlikte, Şekil 5.10, 5.11 ve 5.16'dan Ca-tabaka bağlarında iyonik karakterin de etkin olduğu görülmektedir. Çizelge 5.5'teki Mulliken atomik yük dağılımı incelendiğinde, Ca/ThMoB₄-C ve Ca/YCrB₄-C için Ca ve tabaka üzerindeki zıt ve eşit yük dağılımının da bunu doğruladığı görülmektedir. Burada, Ca/ThMoB₄-C ve Ca/YCrB₄-C için Ca sırasıyla 1,487e ve 1,484e yüke sahip bir katyona dönüşmektedir ve tabakaların net negatif yükleri, tüm karbon atomları üzerinde $\pm$ şeklinde dağılım göstermektedir. Böylece tabakalar boyunca indüklenmiş bu dipoller arasında van der Waals etkileşimleri olarak ortaya çıkan London dağılım kuvvetlerinin varlığından söz edilebilir.

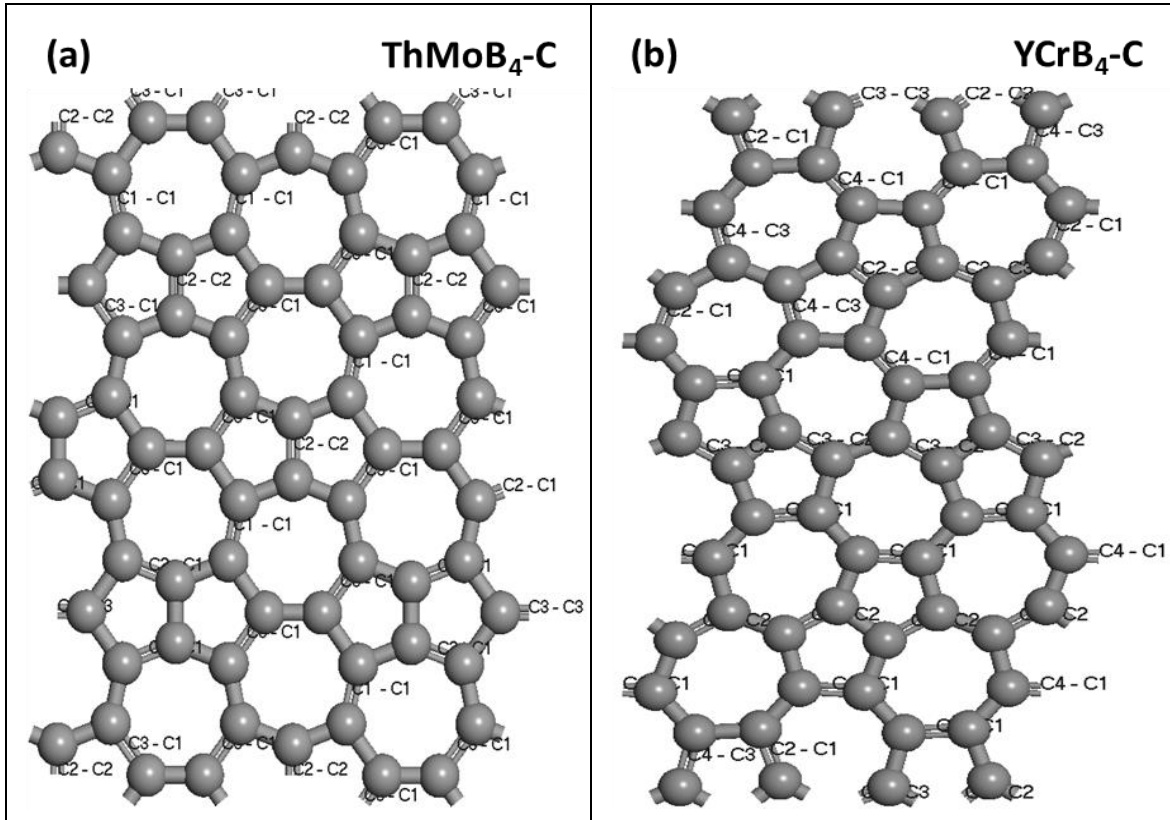
Genel olarak sistemlerdeki H₂ sayısı çoğaldıkça ThMoB₄-C ve YCrB₄-C tabakaları üzerindeki net negatif yük azalırken Ca da daha az pozitif hale gelmektedir. Bu arada hidrojen molekülleri de daha çok pozitifleşmektedir. Diğer taraftan, sistemlerdeki elektrostatik etkileşimlerden kaynaklanan farklı adsorpsiyon geometrileri bu eğilimin değişmesine neden olabilmektedir. Örneğin, nH₂/Ca/ThMoB₄-C ve nH₂/Ca/YCrB₄-C sisteminde n=6 için az önce bahsedilen durum tam tersine dönmektedir; çünkü adsorplanan tüm moleküller Ca ile bağ kurmamakta ve tabaka ile etkileşim de ortaya çıkmaktadır. Her iki sistemde de n=6'ya kadar H₂'lerden ve tabakalardan transfer edilen yük miktarı Ca'nın pozitif yükündeki azalmaya eşittir; dolayısıyla ideal iyonik bağ karakteri gözlenmektedir.

Burada dikkat edilmesi gereken bir nokta, 5.16(b) ve ile (c) ve (f)'de (sol üstte), sistemlerin DOE standartlarına uygun olarak tutabildiği en çok mülkül için Ca ile bağ kuran en fazla H₂ sayısı verilmiştir. 10H₂/Ca/YCrB₄-C için Ca tek başına 4 H₂ tutabiliyorken n=1-10 için bu sayının 5 olduğu görülmektedir (Bkz. EK-2 Şekil 2.3). Bu yüzden yük dağılımındaki değişim 10H₂/Ca/YCrB₄-C için de 6H₂ sisteme dahil olduğunda gözlenmiştir. Bu durum, Na dekore edilmiş sistemlerde olduğu gibi; Ca'nın etrafındaki elektron kayıp bölgesi (sarı renkli) Şekil 5.16(a) ve (d)'deki Ca-tabaka bağlanmalarında Ca'nın elektron verici olarak davrandığını gösterirken Şekil 5.16(b) ve ile (c) ve (f)'de Ca'nın alıcı olarak davranması sonucu sarı bölgenin küçülmesi ile açıklanabilir.

Bir sonraki aşamada Mulliken analizi ile desteklenen yük yoğunluk farkı incelemelerinin ardından çalışılan sistemlerin durum yoğunluklarını ele almak faydalı olacaktır.

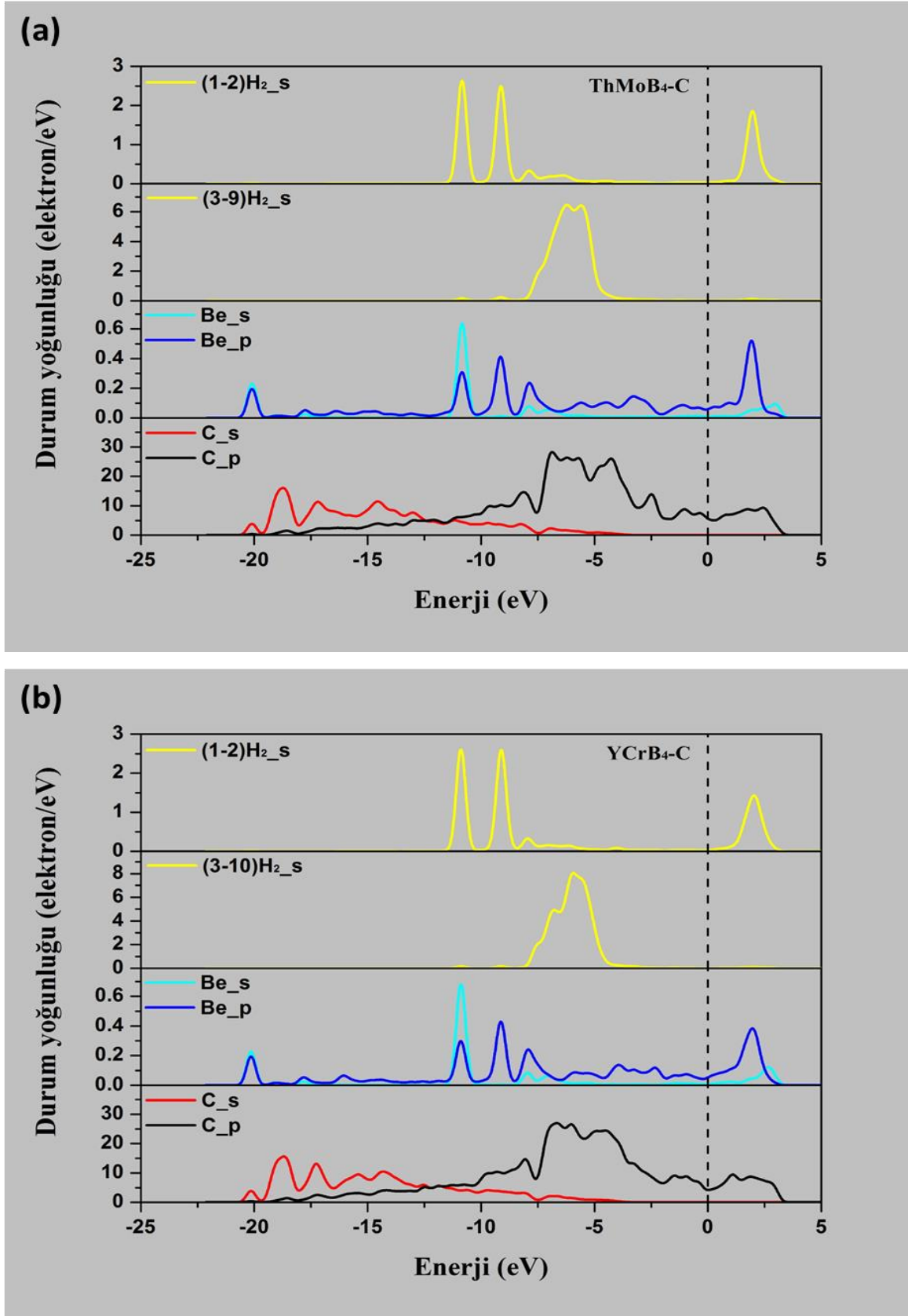
5.6. $nH_2/D_{\text{metal}}/\text{ThMoB}_4\text{-C}$ ve $nH_2/D_{\text{metal}}/\text{YCrB}_4\text{-C}$ Sistemlerinin Durum Yoğunlukları

Bu tezde ele alınan sistemlerin elektronik yapılarını, bağlanma mekanizmalarını ve orbital katkılarını incelemek amacıyla kısmi durum yoğunluğu (partial density of states; PDOS) hesaplamaları gerçekleştirildi. ThMoB_4 ve YCrB_4 bazlı bu yapıların tutabildiği en çok H_2 sayısını içeren sistemler için *Enerji-PDOS* grafikleri çizilerek Şekil 5.18-5.22’de sunuldu.



Şekil 5.17. (a) $\text{ThMoB}_4\text{-C}$ ve (b) $\text{YCrB}_4\text{-C}$ tabakalarında tek ve çift bağ yapan C atomları

Dekore edilen metal atomu (D_{metal} : Be, Mg, Li, Na ve Ca) ile bağ yapan ve yapmayan hidrojen moleküllerinin, D_{metal} ’in ve tabaka orbitallerinin durum yoğunluklarına katkıları ayrı ayrı göz önüne alındı ve böylece etkileşimler daha detaylı biçimde analiz edilebildi. Ca dışındaki D_{metal} ’lerin d orbitallerinden gelen katkılar düşük düzeyde olduğundan ihmal edilmiştir. Fermi seviyesi civarında bant aralığı bulunmaması ve Fermi seviyesinde durum yoğunluğunun sıfırdan farklı olması nedeniyle tüm sistemlerin metalik karakter sergilediği ortaya çıkmaktadır. Bununla birlikte, Fermi civarındaki katkının tabakaları oluşturan C atomlarından geldiği görülmektedir.

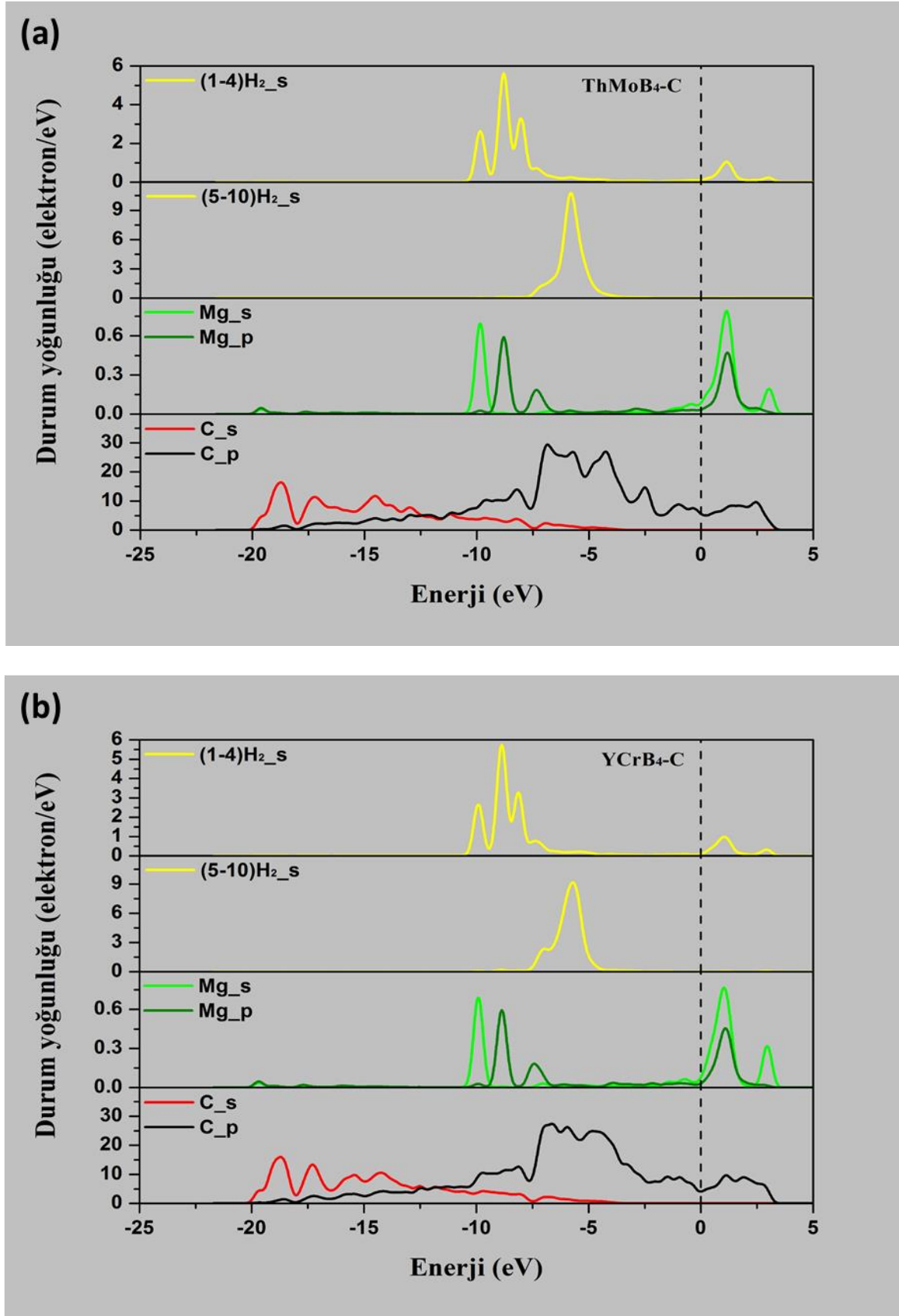


Şekil 5.18. (a) 9H₂/Be/ThMoB₄-C ve (b) 10H₂/Be/YCrB₄-C sistemleri için kısmi durum yoğunlukları

Burada, daha önce bahsedilen Stone-Wales kusurunu içeren $\text{ThMoB}_4\text{-C}$ ve $\text{YCrB}_4\text{-C}$, grafen yüzeyi boyunca sadece bir bağ dönmesi ile elde edildiğinden grafendeki gibi tekrarlayan sp^2 etkileşmelerinin meydana getirdiği kutupsal olmayan (apolar) kovalent bağlı tabakalar olarak kalmaktadır. C atomlarından bazılarının tabaka yüzeyine dik atomik p-orbitalleri üstüste gelerek moleküler π orbitallerini oluştururlar. Şekil 5.17(a) ve (b)'de sırasıyla $\text{ThMoB}_4\text{-C}$ ve $\text{YCrB}_4\text{-C}$ tabakalarında tek bağ (sadece σ) ve çift bağ (bir σ ve bir π) yapan C atomları gösterildi.

Şekil 5.18-5.22'de üstten alta doğru sırasıyla dekore edilen atomla bağ yapan H_2 molekülleri, bağ yapmayan H_2 molekülleri, dekore edilen atom ve tabakalar için durum yoğunlukları verilmiştir. $n\text{H}_2/\text{D}_{\text{metal}}/\text{ThMoB}_4\text{-C}$ ve $n\text{H}_2/\text{D}_{\text{metal}}/\text{YCrB}_4\text{-C}$ sistemleri için ilgili bu grafiklerde sarı renkli ana pikler H_2 σ durumlarına karşılık gelmektedir. Adsorbe edilen hidrojen moleküllerinden dekore edilen atomlarla bağ yapanların sayısı arttıkça, aralarındaki itici $\text{H}_2\text{-H}_2$ etkileşmeleri fazlaştığından H_2 σ -orbital dağılımı çeşitli piklere ayrılmaktadır. Bağ yapmayan moleküllerde ise itici etkileşmeler bu denli baskın olmadığı için aynı durum gözlenmemektedir.

Şekil 5.18'den $9\text{H}_2/\text{Be}/\text{ThMoB}_4\text{-C}$ (a) ve $10\text{H}_2/\text{Be}/\text{YCrB}_4\text{-C}$ (b) sistemlerinin her ikisinde de -20 eV değerinde Be_sp ve C_sp orbitallerinin hibritleştiği görülmektedir ve kovalent bağlanmaya işaret etmektedir. Burada C_s katkısının daha fazla olduğu açıktır. Söz konusu piklerin diğer etkileşmelere göre Fermi seviyesinin en gerisinde olması, pikler arasında bir sözde (pseudo) boşluk bulunması ve Be kısmi durum yoğunluğunun geniş bir enerji aralığında yayılması bu öngörüğü desteklemektedir. Be_sp ve C_sp orbitallerinin Be ile bağ yapan H_s orbitalleriyle hibritleşmesi ilk kez ~ -11 eV'de ortaya çıkarken C_p 'nin de daha etkin duruma geçtiği gözlenmektedir. H_2 σ bağı (e^- katkısı/verici) ve Be_2s orbitali (orbital katkısı/alıcı) koordine bağ kurar (Bkz. Şekil 5.12 sırasıyla mavi ve sarı bölgeler). Bu sırada oluşan Pauli itmesi, kısmi Be hibrit sp orbitalleri tarafından negatif yük yoğunluğunun moleküller arası bölgeden dışarı taşınması ile azalır. Hidrojen molekülleri civarındaki elektron yoğunluk kaybı (Be atomuna yük transferi) nedeniyle ise bu moleküllere ait hidrojen atomlarının her biri farklı pozitif yükler kazanır. Böylece çekirdekler arası Coulomb itmesi artar ve H_2 bağ uzunlukları deneysel değerden büyük olur [166]. Kovalent bağlanmanın baskın olduğu bu enerji bölgesinde kısmen boş olan Be_2s orbitalleri ise tabakalara yük transferleri gerçekleştirmekte; bu sayede H_2 molekülleri ve tabakalar arasında



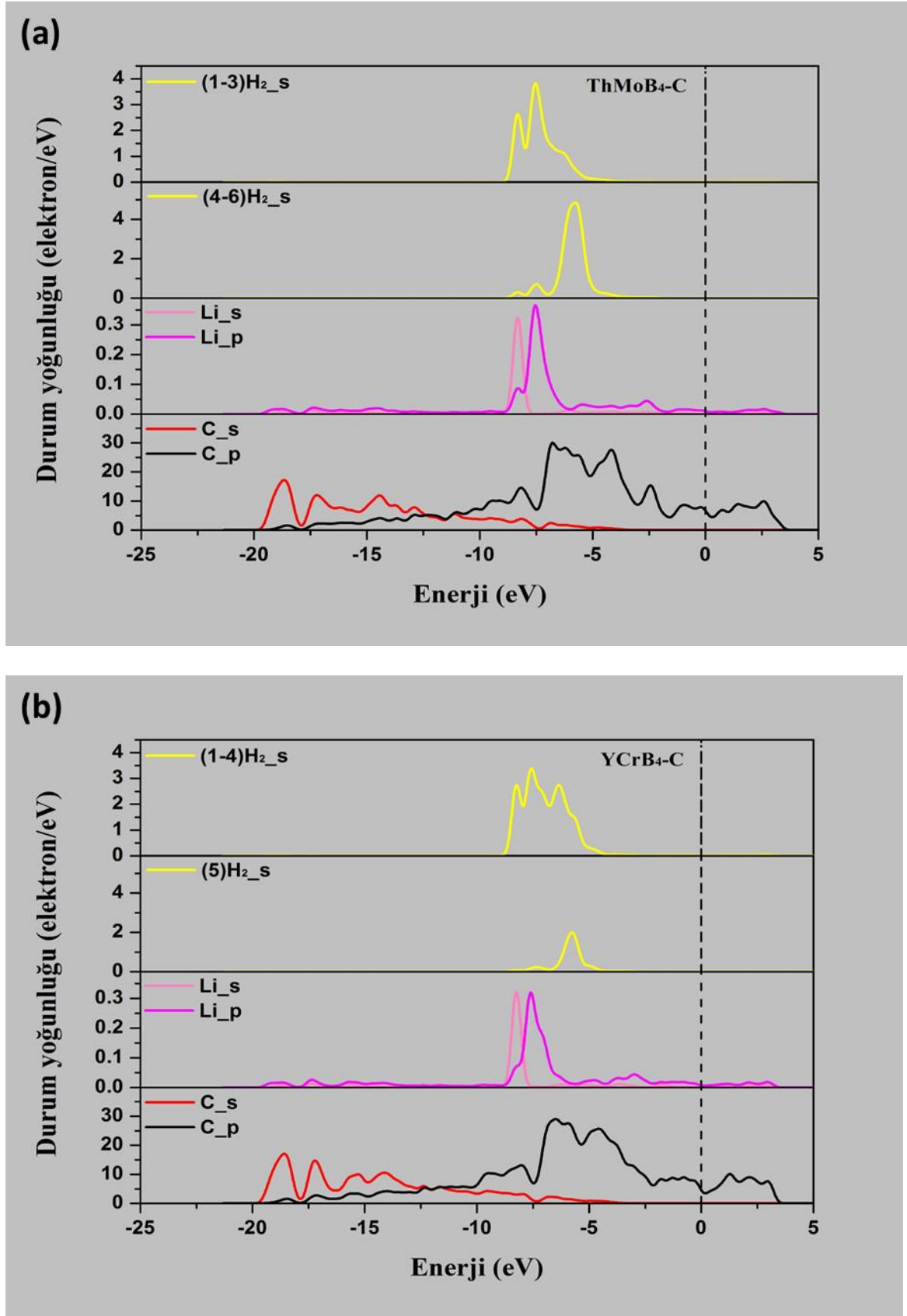
Şekil 5.19. (a) 10H₂/Mg/ThMoB₄-C ve (b) 10H₂/Mg/YCrB₄-C sistemleri için kısmi durum yoğunlukları

hem alıcı hem verici rolü oynayarak bir yük transfer köprüsü gibi davranmaktadır. Bu işleyiş, bir önceki kısımda verilen Mulliken ve yük yoğunluk farkı analizleri ile de uyum göstermektedir. -9 eV civarındaki hibritleşmeye ise Be_2s orbitali katılmamıştır.

Önemli bir nokta $\sim -7,5$ eV değerinde Be_sp ve H_s hibritleşmesinde, atom orbitallerinin durum yoğunluğuna katkı sıralamasının tersine dönmesi ile ortaya çıkmakta ve Kubas-benzeri bir etkileşmenin varlığını ifade etmektedir. Lee ve ark. [164] Kubas tipi etkileşimden farklı olarak, d-orbitali bulunmamasına karşın sp hibrit orbitallerine sahip Be atomunun bir ikili-hidrojen yapı (izole duruma göre uzamış H-H bağı olan hidrojen molekülü) ile kovalent bağ kurabildiğini öne sürmüşlerdir. Dolayısıyla, ele alınan enerji bölgesinde artık dolu haldeki sp_orbitallerinden $H_2 \sigma^*$ anti-bağ orbitallerine geri elektron aktarımı gerçekleşmektedir.

$9H_2/Be/ThMoB_4-C$ ($10H_2/Be/YCrB_4-C$) sisteminde Be ile bağ yapmayan 7 (8) molekülün -8 eV ile -4 eV aralığında çok büyük ölçüde tabaka ile etkileştiği görülmektedir. Hibritleşen anti-bağ orbitalleri ise $\sim +2$ eV'de yer almaktadır. Fermi seviyesinin ötesinde beliren pikler, verici olarak davranan atomlara ait orbitallerin elektron kaybettiğine ve iyonik bağlanmaya işaret eder.

Şekil 5.10 ve 11'deki yük yoğunluğu haritaları baz alınarak Mg/tabaka bağlanmasının kovalent olduğu öngörülse de, Şekil 5.19'dan Mg/ThMoB₄-C (a) ve Mg/YCrB₄-C (b) sistemlerinin her ikisi için de Be dekore edilen durumdaki gibi güçlü bir kovalent bağlanma görülmemektedir. Burada, Mg_s orbitalleri (alıcı) ve tabaka yüzeyine dik C_2p orbitallerinin (verici) koordine kovalent bağ kurması beklenmektedir; fakat durum yoğunluğuna bu katkının ihmal edilebilir düzeyde olduğu söylenebilir. Bağlanma mekanizmasını temelde belirleyen ise bir toprak alkali metal ile bir karbon halkasının π -elektron bulutundan kaynaklanan elektrostatik katyon- π etkileşmesidir [167]. Mg_s ve C_sp orbitallerinin Mg ile bağ yapan H_s orbitalleriyle hibritleşmesi ilk kez ~ -10 eV'de ortaya çıkarken C_p daha etkin davranmaktadır. Bu enerji bölgesinde kısmen boş olan Mg_3s orbitalleri tabakalara yük transferi gerçekleştirmekte, böylece H₂ molekülleri ve tabakalar arasında hem alıcı hem verici rolü oynayarak bir yük transfer köprüsü gibi davranmaktadır. Bu işleyiş, bir önceki kısımda verilen Mulliken ve yük yoğunluk farkı analizleri ile de uyum göstermektedir. Mg_3s orbitali $\sim -8,5$ eV ve $-7,5$ eV civarındaki hibritleşmeye ise katılmamıştır.

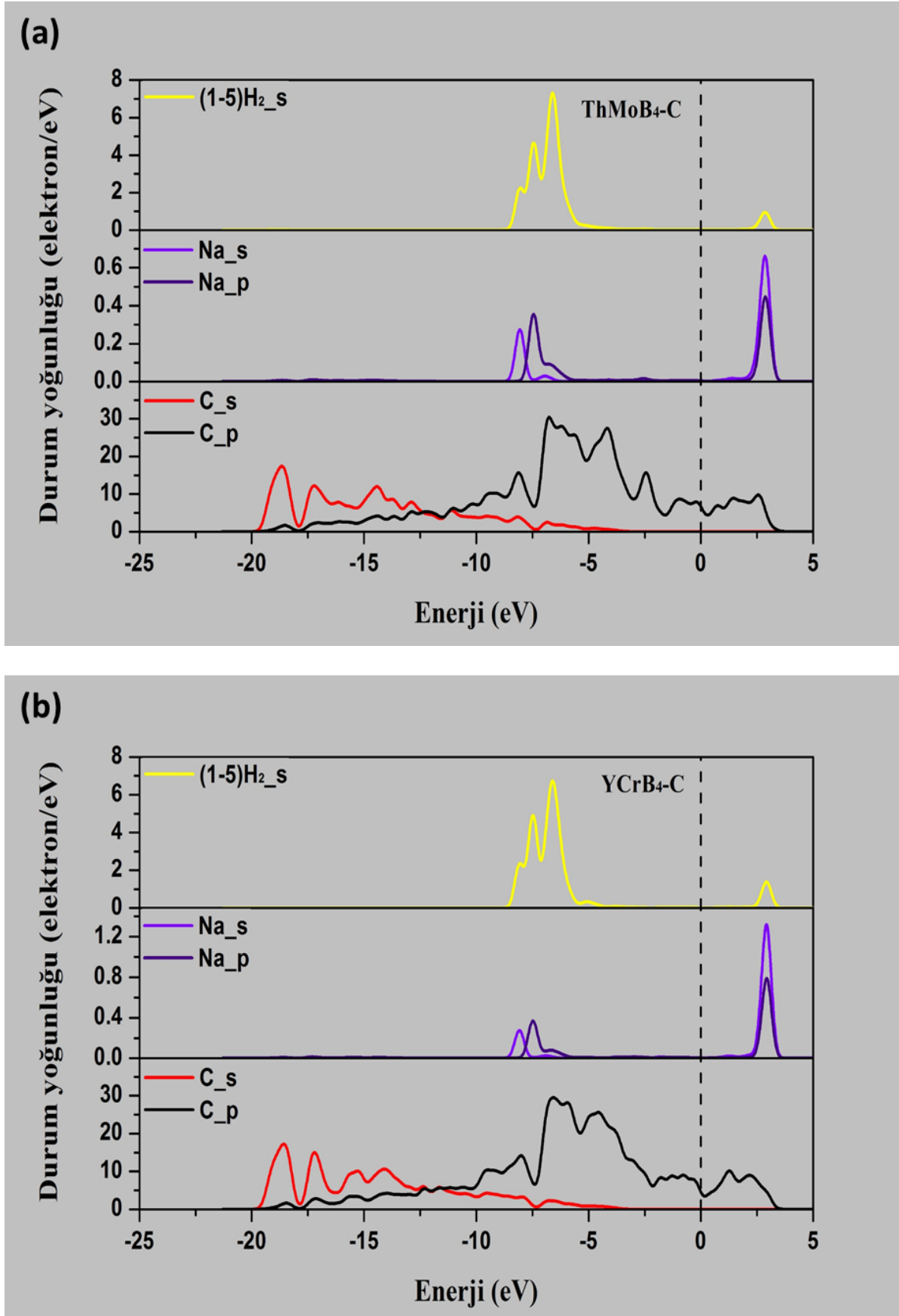


Şekil 5.20. (a) 6H₂/Li/ThMoB₄-C ve (b) 5H₂/Li/YCrB₄-C sistemleri için kısmi durum yoğunlukları

10H₂/Mg/ThMoB₄-C ve 10H₂/Mg/YCrB₄-C sistemlerinde Mg ile bağ yapmayan 6 molekülün -7 eV ile -4 eV aralığında çok büyük ölçüde tabaka ile etkileştiği görülmektedir. Fermi seviyesinin ötesinde beliren pikler, verici olarak davranan atomlara ait orbitallerin elektron kaybettiğine ve iyonik bağlanmaya işaret eder. Hidrojen adsorpsiyon mekanizmasını ise Mg katyonu ile indüklenmiş H₂ dipolleri arasındaki zayıf elektrostatik etkileşimler belirlemektedir.

Li/ThMoB₄-C ve Li/YCrB₄-C sistemlerine gelindiğinde her ikisinde de Li_sp² orbitalleri (alıcı) ve tabaka yüzeyine dik C_2p orbitalleri (verici) koordine kovalent bağ kurmaktadır. Ancak, Mg dekore edildiğindeki gibi bağlanma mekanizmasını temelde belirleyen bu kez bir alkali metal ile bir karbon halkasının π -elektron bulutundan kaynaklanan elektrostatik katyon- π etkileşmesidir [167]. Li_sp² ve C_sp orbitallerinin Li ile bağ yapan H_s orbitalleriyle hibritleşmesi ilk kez ~ -8 eV'de ortaya çıkarken C_p'nin de daha etkin duruma geçtiği gözlenmektedir. H₂ σ bağı (e⁻ katkısı/verici) ve Li_2s orbitali (orbital katkısı/alıcı) koordine bağ kurar (Bkz. Şekil 5.14 sırasıyla mavi ve sarı bölgeler). Bu sırada oluşan Pauli itmesi, kısmi Li hibrit sp² orbitalleri tarafından negatif yük yoğunluğunun moleküller arası bölgeden dışarı taşınması ile azalır.

Hidrojen molekülleri civarındaki elektron yoğunluk kaybı (Li atomuna yük transferi) nedeniyle ise bu moleküllere ait hidrojen atomlarının her biri farklı pozitif yükler kazanır. Böylece çekirdekler arası Coulomb itmesi artar ve H₂ bağ uzunlukları deneysel değerden büyük olur [166]. Bu enerji bölgesinde kısmen boş olan Li_2s orbitalleri ise tabakalara yük transferi gerçekleştirmekte, böylece H₂ molekülleri ve tabakalar arasında hem alıcı hem verici rolü oynayarak bir yük transfer köprüsü gibi davranmaktadır. Bu işleyiş, bir önceki kısımda verilen Mulliken ve yük yoğunluk farkı analizleri ile de uyum göstermektedir. -7,8 eV civarındaki hibritleşmede ise Li_2s orbitalinin yerini Li_2p orbitali almıştır. 6H₂/Li/ThMoB₄-C (5H₂/Li/YCrB₄-C) sisteminde Li ile bağ yapmayan 3 (1) molekülün -9 eV ile -4 eV aralığında çok büyük ölçüde tabaka ile etkileştiği görülmektedir. Tabakaların karşıt π^* orbitalleri dışında pozitif enerji bölgesinde herhangi bir karşıt bağ orbitali bulunmamaktadır. Dolayısı ile Li ve H₂'lerin bağa katılmayan orbitalleri yoktur. Hidrojen adsorpsiyon mekanizmasını ise Li katyonu ile indüklenmiş H₂ dipolleri arasındaki zayıf elektrostatik etkileşimler belirlemektedir.

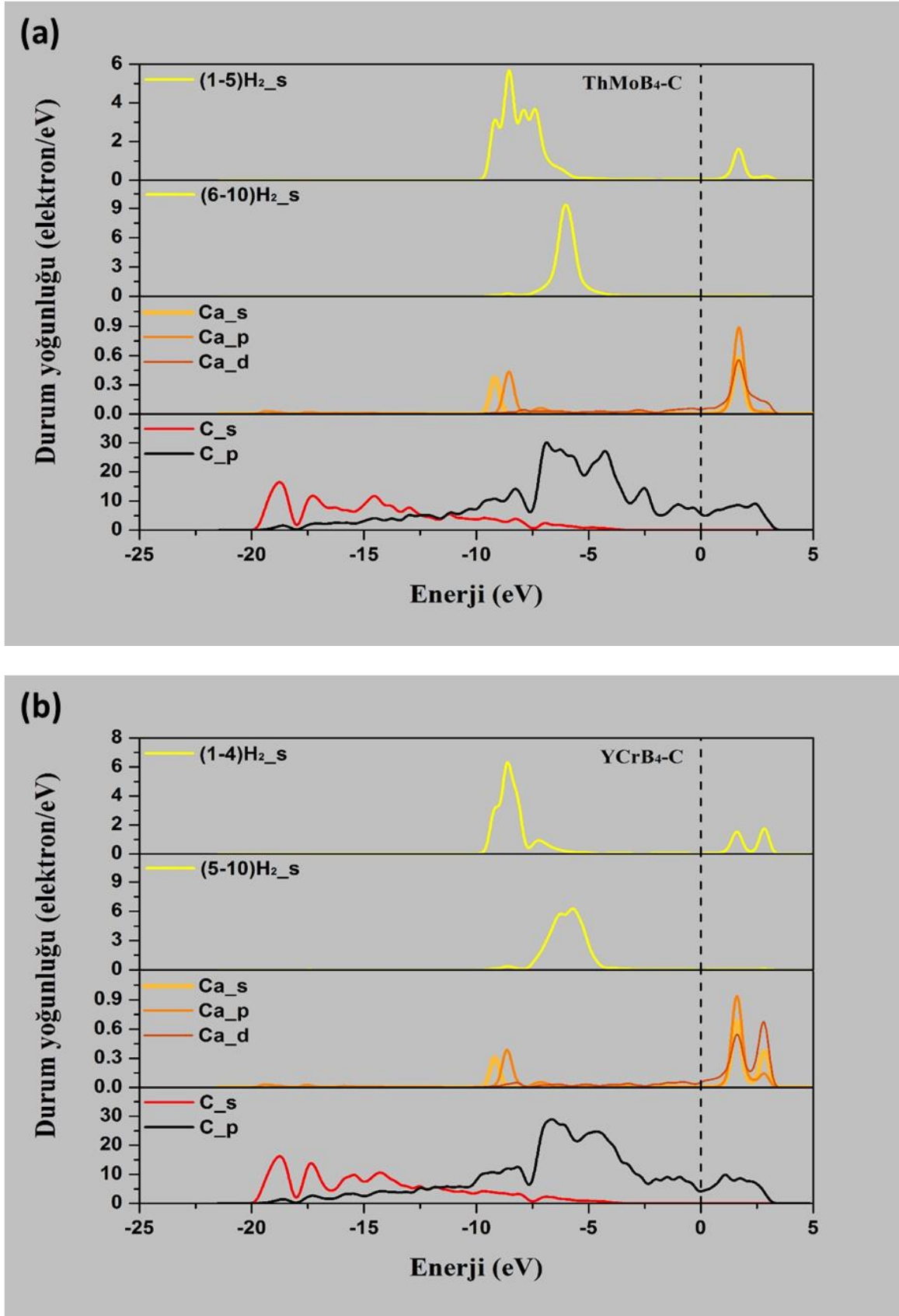


Şekil 5.21. (a) 5H₂/Na/ThMoB₄-C ve (b) 5H₂/Na/YCrB₄-C sistemleri için kısmi durum yoğunlukları

Şekil 5.21'e bakıldığında, $5\text{H}_2/\text{Na}/\text{ThMoB}_4\text{-C}$ (a) ve $5\text{H}_2/\text{Na}/\text{YCrB}_4\text{-C}$ (b) sistemlerinde kovalent bağlanmaya dair bir belirti görülmemiştir. Bağlanma mekanizmasını belirleyen, bir alkali metal ile karbon halkasının π -elektron bulutundan kaynaklanan elektrostatik katyon- π etkileşmesidir [167]. Bununla birlikte, Na_s ve C_{sp} orbitallerinin Na ile bağ yapan H_s orbitalleriyle hibritleşmesi ilk kez ~ -8 eV'de ortaya çıkarken C_p 'nin de daha etkin duruma geçtiği gözlenmektedir. Hidrojen molekülleri civarındaki elektron yoğunluk kaybı (Na atomuna yük transferi) nedeniyle bu moleküllere ait hidrojen atomlarının her biri farklı pozitif yükler kazanır. Böylece çekirdekler arası Coulomb itmesi artar ve H_2 bağ uzunlukları deneysel değerden büyük olur [166]. Bu enerji bölgesinde kısmen boş olan Na_{3s} orbitallerine tabakalardan da yük transferi gerçekleşmektedir. Bu işleyiş, bir önceki kısımda verilen Mulliken ve yük yoğunluk farkı analizleri ile de uyum göstermektedir. -7,5 eV civarındaki hibritleşmeye ise Na_{3s} orbitali katılmamıştır.

$5\text{H}_2/\text{Na}/\text{ThMoB}_4\text{-C}$ ($5\text{H}_2/\text{Na}/\text{YCrB}_4\text{-C}$) sisteminde Na ile bağ yapmayan molekül bulunmamaktadır. Hibritleşen karşıt bağ orbitalleri ise $\sim +3$ eV'de yer almaktadır. Fermi seviyesinin ötesinde beliren pikler, verici olarak davranan atomlara ait orbitallerin elektron kaybettiğine ve iyonik bağlanmaya işaret eder.

Şekil 5.10 ve 11'deki yük yoğunluğu haritaları baz alınarak Ca/tabaka bağlanmasının hem kovalent hem de iyonik karakter sergilediği öngörülse de, Şekil 5.22'den $\text{Ca}/\text{ThMoB}_4\text{-C}$ (a) ve $\text{Ca}/\text{YCrB}_4\text{-C}$ (b) sistemlerinin her ikisi için de bariz bir kovalent bağlanma görülmemektedir. Burada, Ca_{spd} orbitalleri (alıcı) ve tabaka yüzeyine dik C_{2p} orbitallerinin (verici) koordine kovalent bağ kurması beklenmektedir; fakat durum yoğunluğuna bu katkı, çok düşük olması sebebiyle ihmal edilebilir düzeydedir. Bağlanma mekanizmasını belirleyen, yine bir toprak alkali metal ile bir karbon halkasının π -elektron bulutundan kaynaklanan elektrostatik katyon- π etkileşmesidir [167]. Bununla birlikte, Ca_s ve C_{sp} orbitallerinin Ca ile bağ yapan H_s orbitalleriyle hibritleşmesi ilk kez $\sim -9,5$ eV'de ortaya çıkarken C_p 'nin de daha etkin duruma geçtiği gözlenmektedir. Hidrojen molekülleri civarındaki elektron yoğunluk kaybı (Ca atomuna yük transferi) nedeniyle bu moleküllere ait hidrojen atomlarının her biri farklı pozitif yükler kazanır. Böylece çekirdekler arası Coulomb itmesi artar ve H_2 bağ uzunlukları deneysel değerden büyük olur [166]. Bu enerji bölgesinde kısmen boş olan Ca_{3s} orbitallerine tabakalardan da yük transferi gerçekleşmektedir. Bu işleyiş, bir önceki kısımda verilen Mulliken ve yük yoğunluk farkı analizleri ile uyumludur. -8,5 eV civarındaki hibritleşmeye ise Ca_{3s} orbitali katılmamıştır.



Şekil 5.22. (a) 10H₂/Ca/ThMoB₄-C ve (b) 10H₂/Ca/YCrB₄-C sistemleri için kısmi durum yoğunlukları

$10\text{H}_2/\text{Ca}/\text{ThMoB}_4\text{-C}$ ($10\text{H}_2/\text{Ca}/\text{YCrB}_4\text{-C}$) sisteminde Ca ile bağ yapmayan 5 (6) hidrojen molekülü -8 eV ile -4 eV aralığında büyük ölçüde tabaka ile etkileşmektedir. Hibritleşen karşıt bağ orbitalleri ise $\sim +1,7$ eV’de yer almaktadır. $10\text{H}_2/\text{Ca}/\text{YCrB}_4\text{-C}$ sisteminde Ca için +3 eV’de beliren piklerde atom orbitallerinin durum yoğunluğuna katkı sıralamasının tersine dönmesi anti-Kubas tipi bir etkileşmenin varlığını ifade etmektedir ve Ca tabaka ile zayıf bağlandığından H_2 ’lerin de sistemle etkileşmesini zayıflatmaktadır [168]. Fermi seviyesinin ötesinde beliren bu pikler, verici olarak davranan atomlara ait orbitallerin elektron kaybettiğine ve iyonik bağlanmaya da işaret eder.

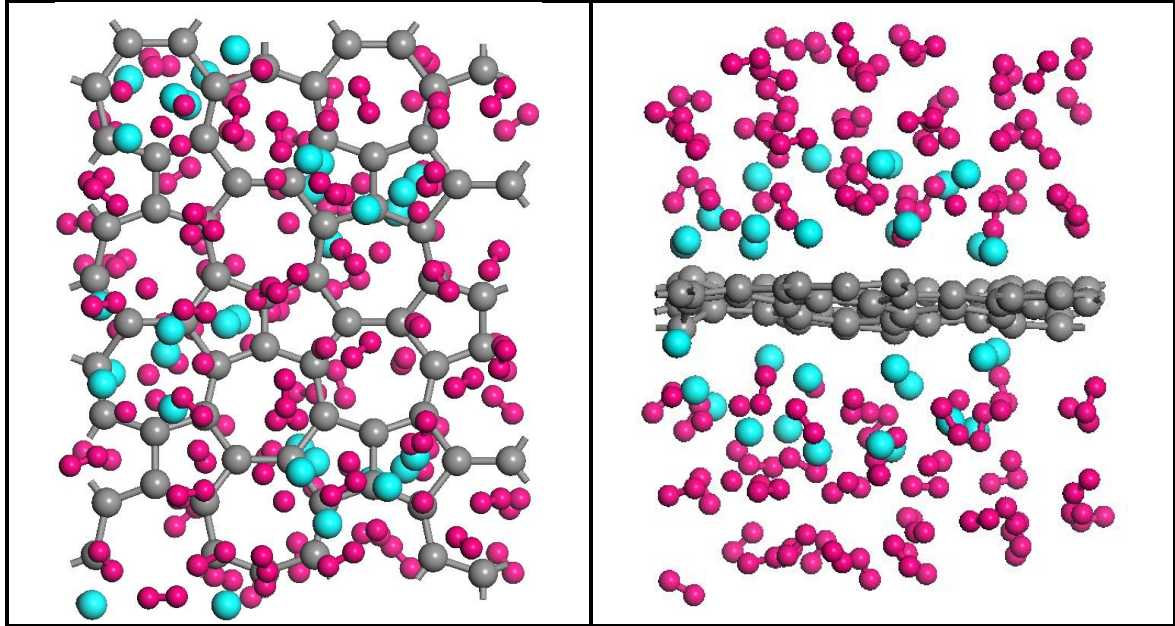
5.7. $\text{D}_{\text{metal}}/\text{ThMoB}_4\text{-C}$ Sistemlerinin Hidrojen Depolama Kapasiteleri

Yapılan hesaplamalar doğrultusunda, $\text{D}_{\text{metal}}/\text{YCrB}_4\text{-C}$ sistemlerinde ($\text{D}_{\text{metal}}=\text{Be, Mg, Li, Na}$ ve Ca) EK-2 Şekil 1.7 ve 1.8’de de görüldüğü gibi dekore edilen atomlar birden çok olduğunda tabaka üzerinde hareketli ya da yığılmaya yatkın davrandığı, birbirleri ile tabakaya göre daha güçlü etkileştikleri gözlenmektedir. Özellikle $\text{Mg}/\text{YCrB}_4\text{-C}$ için DOE standartlarını da sağlayamadığından çift taraflı depolamanın uygun olmadığı öngörüldü; ancak tek taraflı depolamada çok daha iyi performans sergilemektedir. Literatürde, bor veya nitrojen katkısının kümelenme problemini büyük ölçüde çözdüğü birçok çalışmada mevcuttur [49, 51, 55, 58]. Dolayısıyla, $\text{YCrB}_4\text{-C}$ tabakasına bor/nitrojen katkısı çalışılarak söz konusu yapıların hidrojen depolama kapasitelerinin tezden sonraki süreçte incelenmesine karar verildi. Ayrıca, pratikte daha yüksek teknoloji gerektirebilecek çeşitli tasarımlar (örneğin; çift taraflı-farklı hollere veya en kararlı belirli hollere metal atom dekore edilmesi vs.) yapılarak gravimetrik yoğunlukların arttırılması planlanmaktadır.

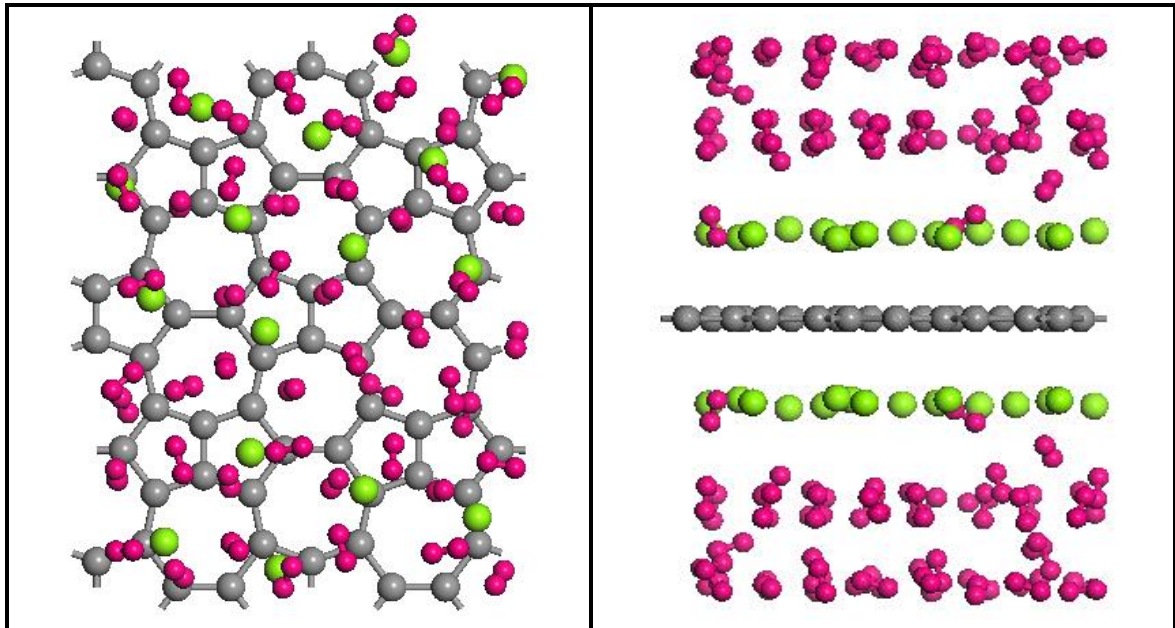
Bununla birlikte, $\text{D}_{\text{metal}}/\text{ThMoB}_4\text{-C}$ sistemlerinin ($\text{D}_{\text{metal}}=\text{Be, Mg, Li, Na}$ ve Ca) olası hidrojen depolama kapasiteleri ele alındı. Çift taraflı toplam 32 D_{metal} ile 96 H_2 molekülü içerecek ve yine kontrollü olarak şapka-modeline göre [146] D_{metal} başına 3 H_2 molekülü düşecek şekilde adsorpsiyon geometrileri oluşturuldu. Optimizasyon işlemi sonucunda elde edilen konfigürasyonlar Şekil 5.23-5.27’de sunuldu.

H_2 moleküllerinin ortalama adsorpsiyon enerjileri $96\text{H}_2/32\text{Mg}/\text{ThMoB}_4\text{-C}$ ve $96\text{H}_2/32\text{Na}/\text{ThMoB}_4\text{-C}$ için 0,14 eV/ H_2 olarak çeşitli uygulamalar açısından tercih edilen 0,1-0,2 eV/ H_2 aralığında [150, 153, 169]; $96\text{H}_2/32\text{Li}/\text{ThMoB}_4\text{-C}$ için 0,30 eV/ H_2 değerinde DOE standartlarını (0,2-0,6 eV/ H_2) sağlayacak şekilde, $96\text{H}_2/32\text{Be}/\text{ThMoB}_4\text{-C}$ için 0,61

eV/H₂ ve $^{96}\text{H}_2/^{32}\text{Ca}/\text{ThMoB}_4\text{-C}$ için ise 0,71 eV/H₂ olarak hesaplandı. Dekore edilen atomlarda herhangi bir kümelenmeye ve $^{96}\text{H}_2/^{32}\text{Be}/\text{ThMoB}_4\text{-C}$ dışında tabakada önemli ölçüde bir bozunmaya rastlanmadı.

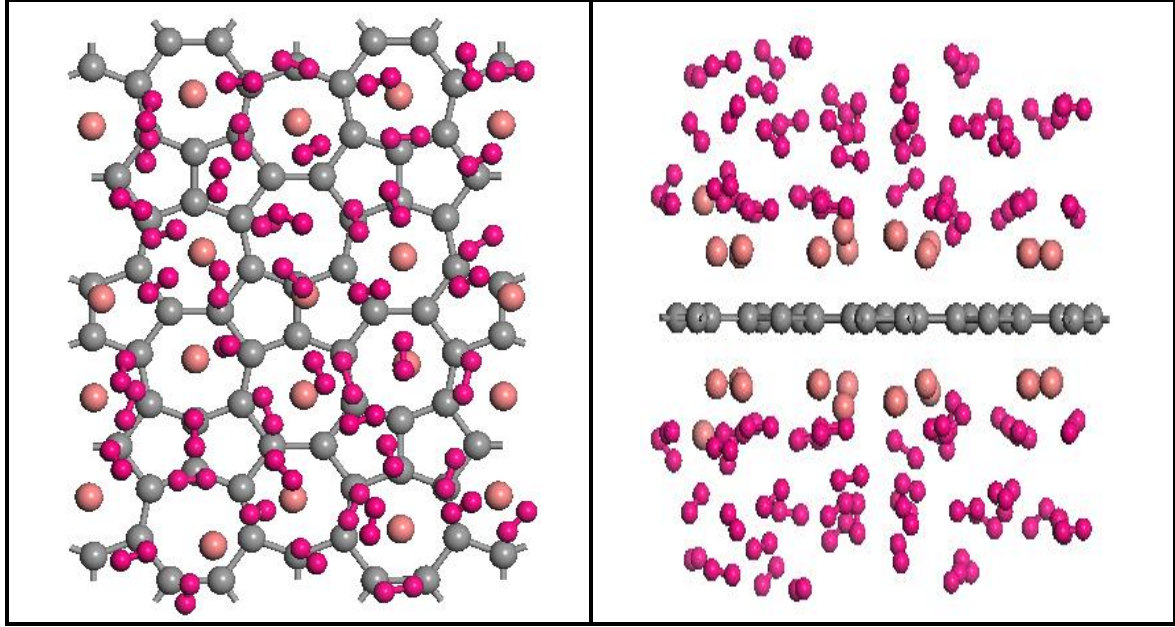


Şekil 5.23. $^{96}\text{H}_2/^{32}\text{Be}/\text{ThMoB}_4\text{-C}$ sisteminin optimizasyon sonrası üstten (sol) ve yandan (sağ) görünüşü (Gri atomlar: C, Turkuaz atomlar: Be, Pembe atomlar: H)

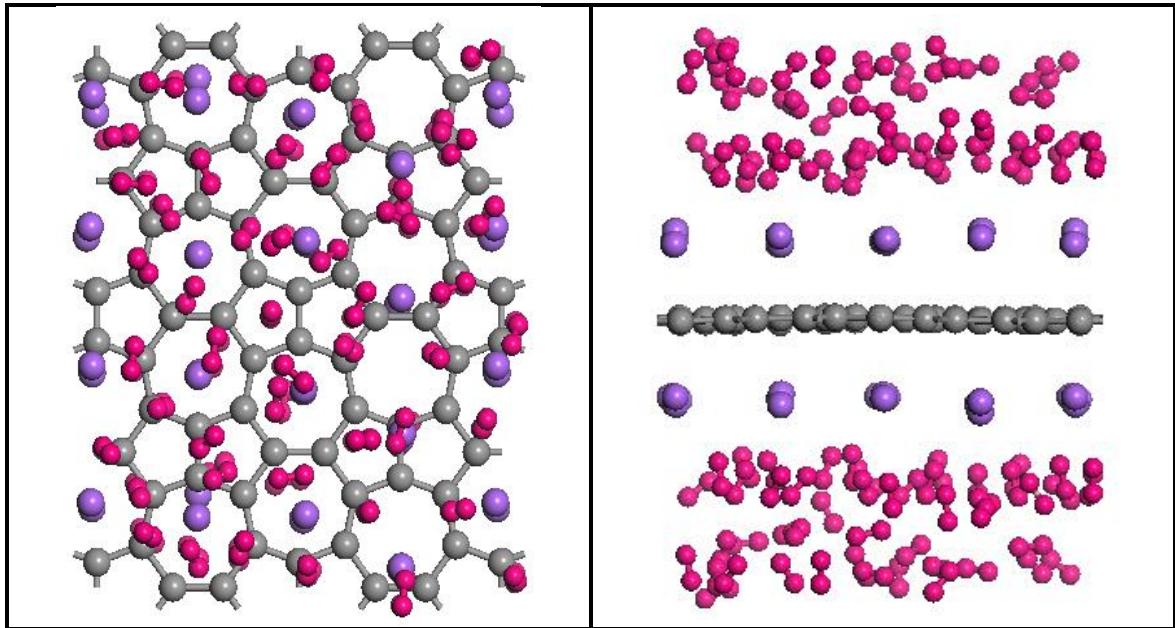


Şekil 5.24. $^{96}\text{H}_2/^{32}\text{Mg}/\text{ThMoB}_4\text{-C}$ sisteminin optimizasyon sonrası üstten (sol) ve yandan (sağ) görünüşü (Gri atomlar: C, Yeşil atomlar: Mg, Pembe atomlar: H)

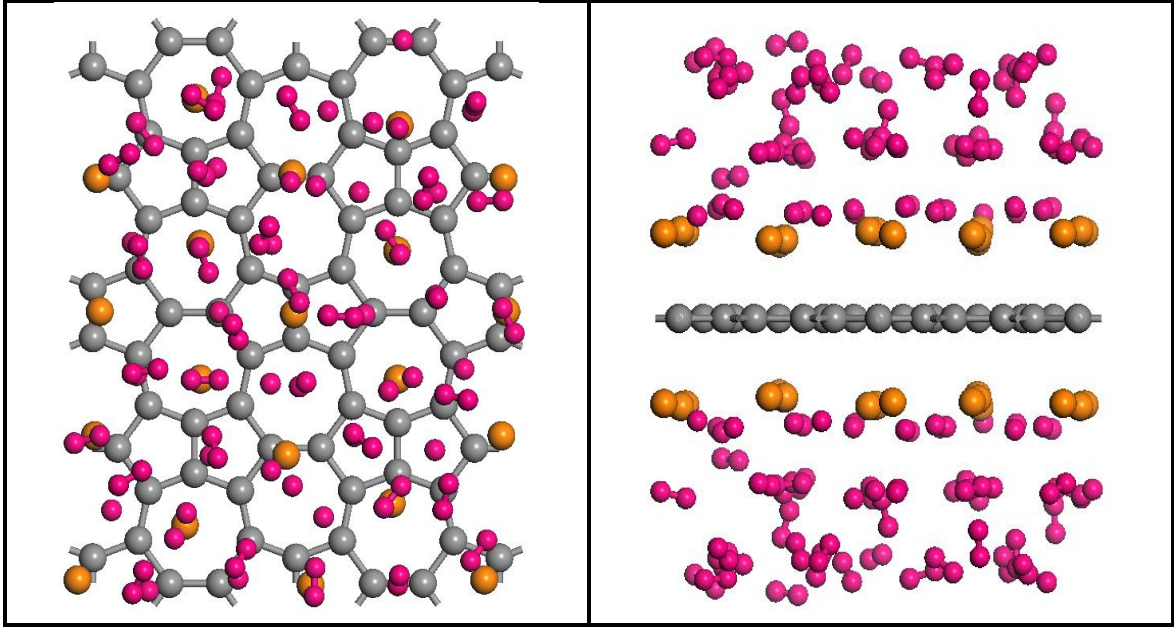
$96\text{H}_2/32\text{Be}/\text{ThMoB}_4\text{-C}$ ve $96\text{H}_2/32\text{Ca}/\text{ThMoB}_4\text{-C}$ 'de Kubas etkileşmelerine bağlı olarak H_2 bağ kırılmaları gözlemlendi. Diğer sistemlerde hidrojenler moleküler düzeyde kaldı. Eğer varsa ayrılan hidrojen atomları da dahil edilerek hidrojen depolama için gravimetrik yüzde hesaplamaları yapıldı.



Şekil 5.25. $96\text{H}_2/32\text{Li}/\text{ThMoB}_4\text{-C}$ sisteminin optimizasyon sonrası üstten (sol) ve yandan (sağ) görünüşü (Gri atomlar: C, Krem rengi atomlar: Li, Pembe atomlar: H)



Şekil 5.26. $96\text{H}_2/32\text{Na}/\text{ThMoB}_4\text{-C}$ sisteminin optimizasyon sonrası üstten (sol) ve yandan (sağ) görünüşü (Gri atomlar: C, Mor atomlar: Na, Pembe atomlar: H)



Şekil 5.27. $96\text{H}_2/32\text{Ca}/\text{ThMoB}_4\text{-C}$ sisteminin optimizasyon sonrası üstten (sol) ve yandan (sağ) görünüşü (Gri atomlar: C, Turuncu atomlar: Ca, Pembe atomlar: H)

Burada, $(m\text{H}_2/M) \times 100$ eşitliğinden yararlanıldı; m, adsorplanan H_2 moleküllerinin kütlesini ve M, $n\text{H}_2/D_{\text{metal}}/\text{tabaka}$ sisteminin kütlesini ifade etmektedir. $D_{\text{metal}}/\text{ThMoB}_4\text{-C}$ sistemlerinin ($D_{\text{metal}}=\text{Be, Mg, Li, Na ve Ca}$) gravimetrik depolama kapasiteleri ise sırasıyla %15,38; %11,05; %16,24; %11,32 ve %8,56 olarak bulundu.

Bu sonuçlar DOE'nin belirlediği %6,5 wt değerinin çok üzerindedir. Aynı zamanda “2. İKİ BOYUTLU KARBON YAPILAR VE HİDROJEN DEPOLAMA” kısmında sunulan ilgili referanslardaki bulguların birçoğundan yüksek ve kalaniyla da kıyaslanabilir düzeydedir [33-39, 46-61]. Dolayısıyla, bu tezde incelenen özellikle $D_{\text{metal}}/\text{ThMoB}_4\text{-C}$ sistemlerinin yüksek performanslı hidrojen depolama ortamları olarak kullanılabileceği öngörülmektedir.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tezde elde edilen sonuçlar şu şekilde özetlenebilir:

- Tam-geometri optimizasyonu sonucunda elde edilen örgü parametrelerinin literatürdeki diğer teorik çalışmaya göre hata yüzdeleri a ve b'nin her ikisi için ThMoB₄-C'de %0,02; YCrB₄-C'de %0,03 olarak bulunmuş ve elde edilen sonuçların iyi uyum içinde olduğu belirlendi.
- ThMoB₄-C ve YCrB₄-C tabakaları dinamik kararlılık göstermektedir ve deneysel olarak elde edilebilmeleri mümkündür.
- ThMoB₄-C ve YCrB₄-C üzerine aynı atomun dekore edilmesi sırasında izlenen yol boyunca oluşan enerji dalgalanma eğilimi Mg atomu dışında benzer biçimdedir.
- İncelenen D_{metal}/tabaka sistemleri içinde en kararlısı Ca/YCrB₄ sistemidir.
- Dekore edilen atomlar arasında her iki tabaka ile en yakın dik uzaklığa sahip Be atomu, en fazla dik uzaklığa ise Mg atomu sahiptir. Bununla birlikte, atomik yarıçaplar ve EK-2 Çizelge 2.1'de verilen d_{Dmetal-C} mesafeleri göz önüne alındığında dekore edilen tek bir Li atomunun diğerlerine kıyasla daha güçlü D_{metal}-tabaka etkileşimi sergilemesi beklenmektedir.
- Birden çok dekore edilen metal atomunun bulunduğu sistemler içinde en güçlü D_{metal}-tabaka etkileşimine Ca/YCrB₄-C sahiptir.
- H₂ moleküllerinin optimizasyon öncesi başlangıç geometrileri CLICH algoritması ile belirlenen şapka-modeli biçiminde kontrollü olarak oluşturuldu.
- TT-depolama yapılan sistemlerin -DOE standartları göz önüne alınarak- tutabildiği en fazla H₂ molekülü sayısı: Be/ThMoB₄-C: 9 (0,25 eV/H₂), Mg/ThMoB₄-C: 10 (0,20 eV/H₂), Li/ThMoB₄-C: 6 (0,20 eV/H₂), Na/ThMoB₄-C: 5 (0,21 eV/H₂) ve Ca/ThMoB₄-C: 10 (0,22 eV/H₂); Be/YCrB₄-C: 10 (0,23 eV/H₂), Mg/YCrB₄-C: 10 (0,20 eV/H₂),

Li/YCrB₄-C: 5 (0,21 eV/H₂), Na/YCrB₄-C: 5 (0,21 eV/H₂) ve Ca/YCrB₄-C: 10 (0,21 eV/H₂) olarak belirlendi.

- ÇT-depolama yapılan sistemlerin -DOE standartları göz önüne alınarak- tutabildiği en fazla H₂ molekülü sayısı: 2Be/ThMoB₄-C: 16 (0,30 eV/H₂), 2Mg/ThMoB₄-C: 8 (0,20 eV/H₂), 2Li/ThMoB₄-C: 14 (0,20 eV/H₂), 2Na/ThMoB₄-C: 12 (0,20 eV/H₂) ve 2Ca/ThMoB₄-C: 20 (0,22 eV/H₂); 2Be/YCrB₄-C: 16 (0,25 eV/H₂), 2Mg/YCrB₄-C: 0 (en yüksek 0,16 eV/H₂), 2Li/YCrB₄-C: 14 (0,20 eV/H₂), 2Na/YCrB₄-C: 14 (0,20 eV/H₂) ve 2Ca/YCrB₄-C: 20 (0,22 eV/H₂) şeklinde değişmektedir.
- İncelenen sistemler içerisinde, TT- ve ÇT-depolamanın her ikisinde de yine her iki tabaka için Ca atomu dekore edilmesinin istenilen şartlar altında hidrojen depolama kapasitesini en yüksek düzeye çıkardığı açıkça görülmektedir.
- Uzun erimli van der Waals (vdW) etkileşimleri ve dağınım (dispersiyon) düzeltmeleri bu tür düzlemsel sistemlerde göz önüne alınmalıdır ve mevcut enerjiye katkıları Grimme formalizminin GGA-PBE fonksiyoneli ile dahil edildiğinde LDA sonuçları ile uyumlu olduğu görüldü.
- TT-depolama için tabakalara dekore edilen atomların tek başına tutabildikleri en fazla H₂ molekülü sayısı: Be/ThMoB₄-C: 2, Mg/ThMoB₄-C: 5, Li/ThMoB₄-C: 4, Na/ThMoB₄-C: 7 ve Ca/ThMoB₄-C: 6; Be/YCrB₄-C: 2, Mg/YCrB₄-C: 5, Li/YCrB₄-C: 4, Na/YCrB₄-C: 6 ve Ca/YCrB₄-C: 6 olmaktadır. ÇT-depolama yapıldığında tabakanın üst ve alt tarafındaki iki atomun tutabildiği toplam H₂ sayısı için bu değerler 2Be/ThMoB₄-C: 4, 2Mg/ThMoB₄-C: 10, 2Li/ThMoB₄-C: 8, 2Na/ThMoB₄-C: 12 ve 2Ca/ThMoB₄-C: 16; 2Be/YCrB₄-C: 4, 2Mg/YCrB₄-C: 10, 2Li/YCrB₄-C: 8, 2Na/YCrB₄-C: 12 ve 2Ca/YCrB₄-C: 12 olarak belirlendi.
- Hidrojen adsorpsiyonu sürecinin yapısal ve geometrik analizi, sistemi oluşturan öğeler arasındaki mesafeler [$d_{D_{metal}}^+$ (Å), $d_{D_{metal}-C}$ (Å), $d_{D_{metal}-H_2}$ (Å) ve d_{H-H} (Å)] ile birlikte daha detaylı ele alınmıştır.
- TT- ve ÇT-depolama süresince hidrojen moleküllerinin optimizasyon sonucunda karşılaşılan çeşitli açılardaki yönelimleri, temelinde D_{metal} -tabaka arasında oluşan

elektrik alandan kaynaklanmaktadır. Elektrik alan çizgileri, tıpkı bir fiskiyeden saçılan su sicimleri gibi düşünülebilir; böylece H_2 molekülleri bulundukları konumdaki elektrik alan ya da üzerlerine etkiyen elektriksel kuvvet doğrultusunda yönelir.

- $ThMoB_4-C$ ve $YCrB_4-C$ tabakalarını tümüyle içine alacak şekilde yayılan elektron yoğunluğu, düzlemsel C-C bağlarının güçlü kovalent yapıda olduğunu göstermektedir. Dekore edilen atomlardan elektron yoğunluğunun atomları tabakayla beraber sardığı Be ve Mg'nin tabakalarla kovalent, beraber sarmadığı Li ve Na'nın iyonik ve her iki özelliği taşıyan Ca'nın ise hem kovalent hem iyonik bağ kurduğu öngörülmektedir.
- Mg, Li, Na ve Ca dekore edilen sistemlerde elektrostatik katyon- π etkileşmesi D_{metal} -tabaka bağlanma mekanizmasının temelini oluşturmaktadır.
- $D_{metal}-H_2$ bağlarının her iki tabakada da Be tarafından tutulan H_2 'ler için kovalent; Mg, Li, Na ve Ca atomlarının tuttuğu H_2 'ler için iyonik karakter sergilediği belirlendi. Adsorplanan diğer tüm H_2 molekülleri de sisteme iyonik bağ ve van der Waals etkileşmeleri ile tutunmuştur.
- Elektronegatiflik farkına göre ise tüm en yakın komşu C atomu ile $D_{metal}-C$ bağlanmalarının polar kovalent olması beklenmektedir.
- Sistemle çeşitli bağlanma mekanizmalarının etkin olduğu görüldü: Kutuplanma, Kubas-benzeri ve anti-Kubas gibi... Tek holde konumlanan D_{metal} üzerine TT- ve ÇT-depolamada Kubas etkileşmesine rastlanmadı; bununla birlikte $96H_2/32D_{metal}/tabaka$ sistemlerinde Be, Ca ve Li için bu etkileşmenin varlığı görüldü.
- Yük yoğunluk farkı ve Mulliken analizleri, $ThMoB_4-C$ ve $YCrB_4-C$ tabakalarının net yüklerinin tüm karbon atomları üzerinde $\pm$ şeklinde dağıtım gösterdiğine ve tabakalar boyunca indüklenmiş bu dipoller arasında van der Waals etkileşmeleri olarak ortaya çıkan London dağıtım kuvvetlerinden bahsedilebileceğine işaret etmektedir.
- Na ve Ca'nın ideal iyonik bağlanma karakterine sahip olduğu ve Be, Li ve Mg'nin hidrojen molekülleri ile tabakalar arasında yük transferinde köprü görevi üstlendiği belirlendi.

- ThMoB₄-C ve YCrB₄-C, grafen yüzeyi boyunca sadece bir bağ dönmesi içerdiğinden grafendeki gibi tekrarlayan sp² etkileşmelerinin meydana getirdiği kutupsal olmayan (apolar) kovalent bağlı tabakalar olarak kalmaktadır.
- nH₂/D_{metal}/ThMoB₄-C ve nH₂/D_{metal}/YCrB₄-C için n:Sistemlerin tutabildiği en çok H₂ sayısı olmak üzere Enerji/PDOS grafikleri çizilerek elektronik yapı ve bağlanma mekanizmaları yorumlandı.
- H₂ σ-orbital dağılımının çeşitli piklere ayrılması, adsorbe edilen H₂ moleküllerinden D_{metal} ile bağ yapanların sayısının çoğalmasıyla aralarındaki itici H₂-H₂ etkileşmelerinin artmasından kaynaklanmaktadır.
- 9H₂/Be/ThMoB₄-C ve 10H₂/Be/YCrB₄-C sistemlerinde Kubas-benzeri etkileşme görülmektedir.
- Mg ve Li dekore edilen sistemlerde hidrojen adsorpsiyonunu, Mg ya da Li katyonu ile indüklenmiş H₂ dipolleri arasındaki zayıf elektrostatik etkileşmeler (kutuplanma mekanizması) belirlemektedir.
- Sadece Li dekore edilen sistemlerde iyonik katkı neredeyse tamamen C_p orbitallerinden gelmektedir.
- Na ve Ca dekore edilen sistemlerde D_{metal}'e H₂ moleküllerinden ve tabakalardan yük transferi gerçekleşmektedir.
- 10H₂/Ca/ThMoB₄-C ve 10H₂/Ca/YCrB₄-C sistemlerinde anti-Kubas tipi bir etkileşme görüldü. Tek hole bir Ca dekore edildiğinde güçlü bir bağlanma enerjisi elde edilirken adsorplanan hidrojen sayısı arttıkça bağlanmanın zayıfladığı belirlendi. Böylece Ca tabakaya daha zayıf bağlandığı için H₂'lerin de sistemle etkileşmesinin azaldığı anlaşılmaktadır.
- Hesaplamalar, makul adsorpsiyon enerjilerine sahip yüksek gravimetrik yoğunluk sonuçları verdi. 96H₂/32D_{metal}/ThMoB₄-C sistemlerinin (D_{metal}=Be, Mg, Li, Na ve Ca)

gravimetrik depolama kapasiteleri ise sırasıyla %15,38; %11,05; %16,24; %11,32 ve %8,56 olarak bulundu. Bu değerler literatürdeki ilgili bulguların çoğundan büyük ölçüde yüksektir. Böylece, tezde çalışılan özellikle $\text{ThMoB}_4\text{-C}$ bazlı sistemlerin umut verici hidrojen depolama araçları olarak göz önüne alınabileceği sonucuna varılmaktadır.

Tezden elde edilen sonuçların değerlendirilmesi ve geliştirilmesi için öneriler:

- Literatürde yer alan çalışmalar göstermektedir ki, iki boyutlu karbon yapıları bor ve nitrojen katkısı hidrojen depolama oranını arttırmaktadır. Bu nedenle, burada incelenen $\text{ThMoB}_4\text{-C}$ ve $\text{YCrB}_4\text{-C}$ tabakalarına metal dekore edilmesine ek olarak B ve N katkılanmasının depolama verimini arttıracakı düşünülmektedir. Daha da ötesinde bu çalışmada ele alınan tabakalar üzerinde hareketli olan ve kümelenme eğilimi gösteren Be ve Mg için bu problemi de büyük oranda çözebileceği yine farklı araştırmalarda ortaya konmuştur.
- Ayrıca, zorlanma (strain) uygulamaları uygulamalarının yine sistemlerde hidrojen depolama kapasitesine olumlu etkide bulunduğu gözlenmiştir. Çalışılan iki sistem için zorlanma etkilerinin verimi yükseltmesi beklenmektedir.

KAYNAKLAR

1. İnternet: Global Primary Energy Consumption 2017. (2018, June). BP Statistical Review of World Energy. *Cipec*.URL: <http://www.webcitation.org/query?url=https%3A%2F%2Fwww.bp.com%2Fen%2Fglobal%2Fcorporate%2Fenergy-economics%2Fstatistical-review-of-world-energy.html&date=2019-05-16>, Son erişim tarihi: 16 Mayıs 2019.
2. İnternet: Smil, V. Energy Transitions: Global and National Perspectives. *Cipec*.URL: <http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fvaclavsmil.com%2F2016%2F12%2F14%2Fenergy-transitions-global-and-national-perspectives-second-expanded-and-updated-edition&date=2019-05-16>, Son erişim tarihi: 16 Mayıs 2019.
3. İnternet: Ritchie, H. and Roser, M. Fossil Fuels. *Our World in Data*. *Cipec*.URL: <http://www.webcitation.org/query?url=https%3A%2F%2Fourworldindata.org%2Ffossil-fuels&date=2019-05-16>, Son erişim tarihi: 16 Mayıs 2019.
4. Winter, C. J. and Nitsch, J. (Editors). (1988). *Hydrogen as an energy carrier: technologies, systems, economy*. Verlag, Berlin: Springer, 1-10.
5. İnternet: Bennaceur, K., Clark, B., Orr Jr., F. M., Ramakrishnan, T. S., Roulet, C., and Stout E. (2005, March). Hydrogen: A Future Energy Carrier. *Oilfield Review Schlumberger*. *Cipec*.URL: <http://www.webcitation.org/query?url=https%3A%2F%2Fpdfs.semanticscholar.org%2F3a43%2F1edc56da50328db89dd9bd8aaa447d7b0d07.pdf+&date=2019-05-16>, Son erişim tarihi: 16 Mayıs 2019.
6. Spyrou, K., Gournis, D., and Rudolf, P. (2013). Hydrogen storage in graphene-based materials: efforts towards enhanced hydrogen absorption. *Electrochemical Society Journal of Solid State Science and Technology*. 2(10), M3160-M3169.
7. İnternet: Thomas, G. Overview of Storage Development DOE Hydrogen Program. *Office of Energy Efficiency and Renewable Energy*. *Cipec*.URL: <http://www.webcitation.org/query?url=https%3A%2F%2Fwww1.eere.energy.gov%2Fhydrogenandfuelcells%2Fpdfs%2Fstorage.pdf&date=2019-05-16>, Son erişim tarihi: 16 Mayıs 2019.
8. İnternet: Annual Energy Outlook 2015 with Projections to 2040. (2015, April). *United States Energy Information Administration*. *Cipec*.URL: <http://www.webcitation.org/query?url=https%3A%2F%2Fwww.eia.gov%2Foutlooks%2Faeo%2Fpdf%2F0383%282015%29.pdf&date=2019-05-16>, Son erişim tarihi: 16 Mayıs 2019.
9. İnternet: Türkiye Cumhuriyeti Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı. Elektrik. *Cipec*.URL: <http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.enerji.gov.tr%2Ftr-TR%2FSayfalar%2FElektrik&date=2019-05-16>, Son erişim tarihi: 16 Mayıs 2019.

10. Audus, H., Kaarstad O., and Kowal, M. (1997). Decarbonisation of fossil fuels: hydrogen as an energy carrier. *Energy Conversion Management*, 4(38), 431-436.
11. Schlapbach, L. and Züttel, A. (2001). Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Nature*, 414(6861), 353-358.
12. Züttel, A. (2004). Hydrogen storage methods. *Naturwissenschaften*, 91(4), 157–172.
13. Veziroğlu, T. N. and Momirlan, M. (2002). Current status of hydrogen energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 6(1-2), 141-179.
14. Burke, K. A. (2003, November). *Fuel cells for space science applications*. Prepared report for the First International Energy Conversion Engineering Conference, 212730, 1-10.
15. Brouwer, J. (2006). Hybrid gas turbine fuel cell systems. In R. A. Dennis (Editor). *The gas turbine handbook*. Morgantown, West Virginia: United States Department of Energy, 127-162.
16. McCormick, J. and Presto, K. (2001). Fuel cells shift into drive. *Popular Science*, 258(2), 60-62.
17. Kallo, J. (2015). DLR leads HY4 project for four-seater fuel cell aircraft. *Fuel Cells Bulletin*, 2015(11), 13.
18. İnternet: Alstom Company. Towards clean and future-oriented mobility. (2018, September). *Cipec*.URL: <http://www.webcitation.org/query?url=https%3A%2F%2Fwww.alstom.com%2Fcoradia-ilint-worlds-1st-hydrogen-powered-train&date=2019-05-16>, Son erişim tarihi: 16 Mayıs 2019.
19. İnternet: Enerji Enstitüsü. İlk Hidrojen Adamız. (2011, Ağustos). *Cipec*.URL: <http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fenerjiensitusu.de%2F2011%2F08%2F02%2Filk-hidrojen-adamiz&date=2019-05-16>, Son erişim tarihi: 16 Mayıs 2019.
20. İnternet: Karatepe, N. *Karbon Yapılı Malzemelerin Hidrojen Depolanmasında Kullanımı*. Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi (Türkiye 10. Enerji Kongresi). *Cipec*.URL: <http://www.webcitation.org/query?url=https%3A%2F%2Fdocplayer.biz.tr%2F16565140-Dunya-enerji-konseyi-turk-milli-komitesi-turkiye-10-enerji-kongresi-turkiye-de-ruzgar-enerjisi-durumu-ve-gelecegi.html&date=2019-05-21>, Son erişim tarihi: 21 Mayıs 2019.
21. İnternet: The image in Das, D., Samal, D.P., and Meikap, B.C. (2015). Preparation of activated carbon from green coconut shell and its characterization. *Journal of Chemical Engineering and Process Technology*, 6(5), 1000248-1 – 1000248-7. *Cipec*.URL: <https://www.omicsonline.org/articles-images/2157-7048-6-248-g010.html>, Son erişim tarihi: 20 Haziran 2019.

22. Novoselov, K. S. *et al.* (2005). Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 102(30), 10451-10453.
23. Arellano, J. S., Molina, L. M., Rubio, A., and Alonso, J. A. (2000). Density functional study of adsorption of molecular hydrogen on graphene layer. *The Journal of Chemical Physics*, 112(18), 8114-8119.
24. Henwood, D. and Carey, J. D. (2007). Ab-initio investigation of molecular hydrogen physisorption on graphene and carbon nanotubes. *Physical Review B*, 75(24), 245413-1 – 245413-10.
25. Shehzad, K., Xu, Y., Gao, C., and Duan, X. (2016). Three-dimensional macro-structures of two-dimensional nanomaterials. *Chemical Society Reviews*, 45(20), 5541-5588.
26. İnternet: Office of Energy Efficiency and Renewable Energy – United States Department of Energy. Department of Energy Technical Targets for Onboard Hydrogen Storage for Light-duty Vehicles. *Cipeç*.URL: <http://www.webcitation.org/query?url=https%3A%2F%2Fenergy.gov%2Fenergy%2Ffuel-cells%2Fdoe-technical-targets-onboard-hydrogen-storage-light-duty-vehicles&date=2019-05-16>, Son erişim tarihi: 16 Mayıs 2019.
27. Kim, Y.- H., Zhao, Y., Williamson, A., Heben, M. J., Zhang, S. B. (2006). Nondissociative adsorption of H₂ molecules in light-element-doped fullerenes. *Physical Review Letters*, 96(10), 016102-1 – 016102-4.
28. Enyashin, A. N. and Ivanovskii, A. L. (2010). Graphene allotropes: stability, structural and electronic properties from DF-TB calculations. *Arxiv Preprint*, 1012(1424), 2-12.
29. Allen, M. J., Tung, V. C., and Kaner, R. B. (2009). Honeycomb carbon: A review of graphene. *Chemical Reviews*, 110(1), 132-145.
30. Boukhvalov, D. W. and Katsnelson, M. I. (2009). Chemical functionalization of graphene. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(34), 344205-1 – 344205-12.
31. Ivanovskii, A. L. (2005). New layered carbon allotropes and related nanostructures: computer simulation of their atomic structure, chemical bonding, and electronic properties. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 50(9), 1408-1422.
32. Pokropivny, V. V. and Ivanovskii, A. L. (2008). New nanoforms of carbon and boron nitride. *Russian Chemical Reviews*, 77(10), 837-873.
33. Carpetis, C. and Peschka, W. (1980). A study on hydrogen storage by use of cryoadsorbents. *International Journal of Hydrogen Energy*, 5(5), 539-554.
34. Chahine, R. and Bose, T. K. (1994). Low-pressure adsorption storage of hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 19(2), 161–164.
35. Chahine, R. and Bose, T. K. (1996, June). *Characterization and optimization of adsorbents for hydrogen storage*. Proceedings of the 11th World Hydrogen Energy Conference, 2, 1259-1263.

36. Ströbel, R. *et al.* J. (1999). Hydrogen adsorption on carbon materials. *Journal of Power Sources*, 84(2), 221–224.
37. Panella, B., Hirscher, M., and Roth, S. (2005). Hydrogen adsorption in different carbon nanostructures. *Carbon*, 43(10), 2209–2214.
38. Thomas, K. M. (2007). Hydrogen adsorption and storage on porous materials. *Catalysis Today*, 120(3-4), 389–398.
39. Srinivas, G., Zhu, Y., Piner, R., Skipper, N., Ellerby, M., and Ruoff, R. (2010). Synthesis of graphene-like nanosheets and their hydrogen adsorption capacity. *Carbon*, 48(3), 630–635.
40. Crespi, V. H., Benedict, L. X., Cohen, M. L., and Louie, S. G. (1996). Prediction of a pure-carbon planar covalent metal. *Physical Review B*, 53(20), R13303–R13305.
41. Stone, A. J. and Wales, D. J. (1986). Theoretical studies of icosahedral C₆₀ and some related structures. *Chemical Physics Letters*, 128(5–6), 501–503.
42. Thrower, P. A. (1969). The study of defects in graphite by transmission electron microscopy. *Chemistry and Physics of Carbon*, 5, 217–320.
43. Deza, M., Fowler, P. W., Shtogrin, M., and Vietze, K. (2000). Pentaheptite modifications of the graphite sheet. *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, 40(6), 1325–1332.
44. Zan, R., Ramasse, Q. M., Bangert, U., and Novoselov, K. S. (2012). Graphene reknits its holes. *Nano Letters*, 12(8), 3936–3940.
45. Meyer, J. C., Kisielowski, C., Erni, R., Rossell, M. D., Crommie, M. F., and Zettl, A. (2008). Direct imaging of lattice atoms and topological defects in graphene membranes. *Nano Letters*, 8(11), 3582–3586.
46. Liu, Y., Ren, L., He, Y., and Cheng, H.-P. (2010). Titanium-decorated graphene for high-capacity hydrogen storage studied by density functional simulations. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 22(44), 445301–1 – 445301–5.
47. Zhou, M., Lu, Y., Zhang, C., and Feng, Y. P. (2010). Strain effects on hydrogen storage capability of metal-decorated graphene: a first principles study. *Applied Physics Letters*, 97(10), 103109–1 – 103109–3.
48. Li, C., Li, J., Wu, F., Li, S.- S., Xia, J.-B., and Wang, L.- W. (2011). High capacity hydrogen storage in Ca decorated graphyne: a first-principles study. *Journal of Physical Chemistry C*, 115(46), 23221–23225.
49. Beheshti, E., Nojeh, A., and Servati, P. (2011). A first-principles study of calcium-decorated, boron-doped graphene for high capacity hydrogen storage. *Carbon*, 49(5), 1561–1567.

50. Zhou, W., Zhou, J., Shen, J., Ouyang, C., and Shi, S. (2012). First-principles study of high-capacity hydrogen storage on graphene with Li atoms. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 73(2), 245–251.
51. Parambath, V. B., Nagar, R., and Ramaprabhu, S. (2012). Effect of nitrogen doping on hydrogen storage capacity of palladium decorated graphene. *Langmuir*, 28(20), 7826–7833.
52. Guo, Y., Jiang, K., Xu, B., Xia, Y., Yin, J., and Liu, Z. (2012). Remarkable hydrogen storage capacity in Li-decorated graphyne: theoretical predication. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(26), 13837–13841.
53. Zhang, H., Zhao, M., Bu, H., He, X., Zhang, M., Zhao, L., and Luo, Y. (2012). Ultra-high hydrogen storage capacity of Li-decorated graphyne: a first-principles prediction. *Journal of Applied Physics*, 112(8), 084305-1 – 084305-5.
54. Hwang, H. J., Kwon, Y., and Lee, H. (2012). Thermodynamically stable calcium-decorated graphyne as a hydrogen storage medium. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(38), 20220–20224.
55. Li, D., Ouyang, Y., Li, J., Sun, Y., and Chena, L. (2012). Hydrogen storage of beryllium adsorbed on graphene doping with boron: first-principles calculations. *Solid State Communications*, 152(5), 422–425.
56. Seenithurai, S., Pandyan, R. K., Kumar, S. V., Saranya, C., and Mahendran, M. (2014). Li-decorated double vacancy graphene for hydrogen storage application: a first principles study. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(21), 11016–11026.
57. Liu, W., Liu, Y., and Wang, R. (2014). Prediction of hydrogen storage on Y-decorated graphene: a density functional theory study. *Applied Surface Science*, 296, 204–208.
58. Liu, Y., Liu, W., Wang, R., Hao, L., and Jiao, W. (2014). Hydrogen storage using Na-decorated graphyne and its boron nitride analog. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(24), 12757–12764.
59. Yadav, S., Tam, J., and Singh, C. V. (2015). A first principles study of hydrogen storage on Lithium decorated two dimensional carbon allotropes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(18), 6128–6136.
60. Li, Y., Mi, Y., and Sun, G. (2015). First principles DFT study of hydrogen storage on graphene with La decoration. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 3(12), 87–94.
61. Baburin, I. A., Klechikov, A., Mercier, G., Talyzin, A., and Seifert, G. (2015). Hydrogen adsorption by perforated graphene. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(20), 6594–6599.
62. Harrison, N. M. (2003). An introduction to density functional theory. In C. R. A. Catlow and E. A. Kotomin (Editors). *Computational materials science / North Atlantic Treaty*

- Organization science series III*. Amsterdam: Impacting the World of Science Press, 45-70.
63. Parr, R. G. and Yang, W. (1989). *Density-functional theory of atoms and molecules*. New York: Oxford University Press, 1-333.
 64. March, N. H. (Editor). (1999). *Electron correlation in the solid state*. London: Imperial College Press, 1-452.
 65. Callaway, J. and March, N. H. (1984). Density functional methods: theory and applications. *Solid State Physics*, 38(1), 135-221.
 66. Szabo, A. and Ostlund, N. S. (1982). *Modern quantum chemistry*. New York: Macmillan, 1-409.
 67. Coleman, J. (1981). Calculation of the first- and second-order density matrices. In B. M. Deb (Editor). *The force concept in chemistry*. New York: Van Nostrand Reinhold, 418-448.
 68. Erdahl, R. and Smith Jr., V. H. (Editors). (1987). *Density matrices and density functionals*. Dordrecht: Reidel Press, 1-716.
 69. Hohenberg, P. and Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136(3B), 864-871.
 70. Levy, M. (1979). Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v-representability problem. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 76(12), 6062-6065.
 71. Foley, M. and Madden, P. A. (1996). Further orbital-free kinetic-energy functionals for ab initio molecular dynamics. *Physical Review B*, 53(16), p. 10589.
 72. Kohn, W., and Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140(4A), A1133-1138.
 73. Fermi, E. (1928). Eine statistische methode zur bestimmung einiger eigenschaften des atoms und ihre anwendung auf die theorie des periodischen systems der elemente. *Zeitschrift für Physik*, 48(1-2), 73-79.
 74. Thomas, L. H. (1927). The calculation of atomic fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 23(5), 542-548.
 75. Dirac, P. A. (1930). Note on exchange phenomena in the Thomas atom. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 26(3), 376-385.
 76. Lieb, E. H. (1997). Thomas-Fermi and related theories of atoms and molecules. In W. Thirring (Editor). *The stability of matter: from atoms to stars*. Berlin, Heidelberg: Springer, 259-297.

77. Ceperley, D. M. and Alder, B. J. (1980). Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical Review Letters*, 45(7), 566-569.
78. Perdew, J. P. (1986). Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Physical Review B*, 33(12), 8822-8824.
79. Von Barth, U. and Hedin, L. (1972). A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 5(13), 1629-1642.
80. Vosko, S. H., Wilk, L., and Nusair, M. (1980). Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of Physics*, 58(8), 1200-1211.
81. Hood, R. Q., Chou, M. Y., Williamson, A. J., Rajagopal, G., Needs, R. J., and Foulkes, W. M. C. (1997). Quantum Monte Carlo investigation of exchange and correlation in silicon. *Physical Review Letters*, 78(17), 3350-3353.
82. Gunnarsson, O., Jonson, M., and Lundqvist, B. I. (1979). Descriptions of exchange and correlation effects in inhomogeneous electron systems. *Physical Review B*, 20(8), 3136-3164.
83. İnternet: The Exact Exchange Potential Can Be Computed Rather Readily for Periodic Materials When a Basis Set Gaussian Type Orbitals is Used as in the CRYSTAL Software: Dovesi, R., Saunders, V. R., Roetti, C., Causà M., Harrison, N. M., Orlando, R., and Zicovich-Wilson, C. M. (1998). CRYSTAL98 User's Manual. Torino: University of Torino. Cipec.URL: <http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.cse.dl.ac.uk%2FActivity%2FCRYSTAL&date=2019-05-16>. Son erişim tarihi: 16 Mayıs 2019.
84. Ashcroft, N. W. and Mermin, N. D. (1976). *Solid state physics* (Second edition). Philadelphia: Holt-Saunders, 329-352.
85. Gross, E. K. U. and Dreizler, R. M. (Editors). (1995). *Density functional theory*. New York: Springer, 3-650.
86. Wang, Y., Perdew, J. P., Chevary, J. A., Macdonald, L. D., and Vosko, S. H. (1990). Exchange potentials in density-functional theory. *Physical Review A*, 41(1), 78-86.
87. Perdew, J. P. (1986). Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Physical Review B*, 33(12), 8822-8824.
88. Perdew, J. P. (1991). Unified theory of exchange and correlation beyond the local density approximation. In P. Ziesche and H. Eschrig (Editors). *Electronic structure of solids '91*. Berlin: Akademie Verlag, 11-20.
89. Langreth, D. C. and Mehl, M. J. (1983). Beyond the local-density approximation in calculations of ground-state electronic properties. *Physical Review B*, 28(4), 1809-1834.
90. Becke, A. D. (1988). Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, 38(6), 3098-3100.

91. Perdew, J. P., Burke, K., and Ernzerhof, M. (1998). Perdew, Burke, and Ernzerhof reply. *Physical Review Letters*, 80(4), 890-891.
92. Peverati, R. and Truhlar, D. G. (2011). Improving the accuracy of hybrid meta-GGA density functionals by range separation. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2(21), 2810-2817.
93. Tschinke, V. and Ziegler, T. (1989). On the shape of spherically averaged Fermi-hole correlation functions in density functional theory: 1. atomic systems. *Canadian Journal of Chemistry*, 67(3), 460-472.
94. Neumann, R. and Handy, N. C. (1997). Higher-order gradient corrections for exchange-correlation functionals. *Chemical Physics Letters*, 266(1-2), 16-22.
95. Perdew, J. P., Kurth, S., Zupan, A., and Blaha, P. (1999). Accurate density functional with correct formal properties: A step beyond the generalized gradient approximation. *Physical Review Letters*, 82(12), 2544-2547.
96. Gunnarsson, O. and Lundqvist, B. I. (1976). Exchange and correlation in atoms, molecules, and solids by the spin-density-functional formalism. *Physical Review B*, 13(10), 4274-4298.
97. Becke, A. D. (1993). Density-functional thermochemistry: III. the role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98(7), 5648-5652.
98. Becke, A. D. (1988). Correlation energy of an inhomogeneous electron gas: a coordinate-space model. *The Journal of Chemical Physics*, 88(2), 1053-1062.
99. Perdew, J. P. and Wang, Y. (1992). Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B*, 45(23), 13244-13249.
100. Lee, C., Yang, W. and Parr, R. G. (1988). Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, 37(2), 785-789.
101. Delley, B. (1990). An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 92(1), 508-517.
102. Delley, B. (2000). From molecules to solids with the DMol³ approach. *The Journal of Chemical Physics*, 113(18), 7756-7764.
103. İnternet: Biovia Dassault Systems. (2014). Cipec.URL: http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fnees.sci.upc.edu.cn%2F_upload%2Farticle%2Ffiles%2F39%2Ff5%2F5460e8894554bd75148145ba414e%2F188a6221-e993-431c-bf9e-28e3051fd772.pdf&date=2019-05-21, Son erişim tarihi: 21 Mayıs 2019.
104. Clark, S. J., Segall, M. D., Pickard, C. J., Hasnip, P. J., Probert, M. J., Refson, K., and Payne, M. C. (2005). First principles methods using CASTEP. *Zeitschrift fuer Kristallographie*, 220(5-6), 567-570.

105. Refson, K. (2009, August). *Vibrational spectroscopy methods*. Paper presented at CASTEP Workshop / Density Functional Methods for Experimental Spectroscopy, Oxford, United Kingdom.
106. Born, M. and von Kármán, Th. (1912). Über schwingungen in raumgittern. *Physikalische Zeitschrift*, 13(8), 297-309.
107. Mulliken, R.S. (1955). Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. *The Journal of Chemical Physics*, 23(10), 1833-1840.
108. Kohn, W. (1999). Nobel Lecture: Electronic structure of matter-wave functions and density functionals. *Reviews of Modern Physics*, 71(5), 1253-1266.
109. Bach, V. and Site, L. D. (Editors). (2016). *Many-electron approaches in physics, chemistry and mathematics: a multidisciplinary view*. Berlin: Springer, 3-417.
110. Guo, Y., Jiang, K., Xu, B., Xia, Y., Yin, J., and Liu, Z. (2012). Remarkable hydrogen storage capacity in Li-decorated graphyne: theoretical predication. *Journal of Physical Chemistry C*, 116(26), 13837-13841.
111. Zhang, H., Zhao, M., Bu, H., He, X., Zhang, M., Zhao, L, and Luo, Y. (2012). Ultrahigh hydrogen storage capacity of Li-decorated graphyne: a first-principles prediction. *Journal of Applied Physics*, 112(8), 084305-1 – 084305-5.
112. Wang, J., Du, Y., and Sun, L. (2016). Ca-decorated novel boron sheet: a potential hydrogen storage medium. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(10), 5276-5283.
113. Ao, Z. M. and Peeters, F. M. (2010). High-capacity hydrogen storage in Al adsorbed graphene. *Physical Review B*, 81(20), 205406-1 – 205406-7.
114. Wang, F. D., Wang, F., Zhang, N. N., Li, Y. H., Tang, S. W., Sun, H., ..., and Wang R. S. (2013). High-capacity hydrogen storage of Na-decorated graphene with boron substitution: first-principles calculations. *Chemical Physics Letters*, 555(1), 212-216.
115. Seenithurai, S., Pandyan, R. K., Kumar, S. V., Saranya, C., and Mahendran, M. (2014). Li-decorated double vacancy graphene for hydrogen storage application: a first principles study. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(21), 11016-11026.
116. Li, M., Li, Y., Zhou, Z., Shen, P., and Chen, Z. (2009). Ca-coated boron fullerenes and nanotubes as superior hydrogen storage materials. *Nano Letters*, 9(5), 1944-1948.
117. Okamoto, Y. and Miyamoto, Y. (2001). Ab initio investigation of physisorption of molecular hydrogen on planar and curved graphenes. *Journal of Physical Chemistry B*, 105(17), 3470-3474.
118. Wang, F., Zhang, T., Hou, X., Zhang, W., Tang, S., Sun, H., and Zhang, J. (2017). Li-decorated porous graphene as a high-performance hydrogen storage material: a first-principles study, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(15), 10099-10108.

119. Ao, Z. M., Jiang, Q., Zhang, R. Q., Tan, T. T., and Li, S. (2009). Al doped graphene: a promising material for hydrogen storage at room temperature. *Journal of Applied Physics*, 105(7), 074307-1– 074307-6.
120. Ataca, C., Aktürk, E., Ciraci, S., and Ustunel, H. (2008). High-capacity hydrogen storage by metallized graphene. *Applied Physics Letters*, 93(4), 043123-043125.
121. International Union of Pure and Applied Chemistry. (1990). *The red book: nomenclature of inorganic chemistry*. (Third Edition). Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1-290.
122. Jensen, W. B. (2006). The origin of the term allotrope. *Journal of Chemical Education*, 83(6), 838-839.
123. Rogl, P. and Nowotny, H. (1974). Ternäre komplexboride mit ThMoB₄-Typ. *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly*, 105(5), 1082-1098.
124. Kuzma, Y. B., Sobolev, A. S., and Furtak, M. P. (1970). The yttrium-chromium-boron system. *Izvestiya Akademii Nauk Soiuza Sovetskikh Sotsialisticheskikh Respublik Neorganicheskie Materialy*, 6(12), 2205-2206.
125. Enyashin, A. N. and Ivanovskii, A. L. (2011). Graphene allotropes. *Physica Status Solidi (b)*, 248(8), 1879-1883.
126. Payne, M. C., Teter, M. P., Allan, D. C., Arias, T. A., and Joannopoulos, A. J. (1992). Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of Modern Physics*, 64(4), 1045-1097.
127. Milman, V., Winkler, B., White, J. A., Pickard, C. J., Payne, M. C., Akhmatkaya, E. V., and Nobes, R. H. (2000). Electronic structure, properties, and phase stability of inorganic crystals: a pseudopotential plane-wave study. *International Journal of Quantum Chemistry*, 77(5), 895-910.
128. Monkhorst, H. J. and Pack, J. D. (1976). Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 13(12), 5188-5192.
129. Kresse, G., Furthmüller, J., and Hafner, J. (1995). Ab initio force constant approach to phonon dispersion relations of diamond and graphite. *Europhysics Letters*, 32(9), 729-734.
130. Parlinski, K., Li, Z. Q., and Kawazoe, Y. (1997). First-principles determination of the soft mode in cubic ZrO₂. *Physical Review Letters*, 78(21), 4063-4066.
131. Zhang, G. X., Reilly, A. M., Tkatchenko, A., and Scheffler, M. (2018). Performance of various density-functional approximations for cohesive properties of 64 bulk solids. *New Journal of Physics*, 20(6), 0630201-06302019.
132. Fuchs, M., Da Silva, J. L. F., Stampfl, C., Neugebauer, J., and Scheffler, M. (2002). Cohesive properties of group-III nitrides: a comparative study of all-electron and

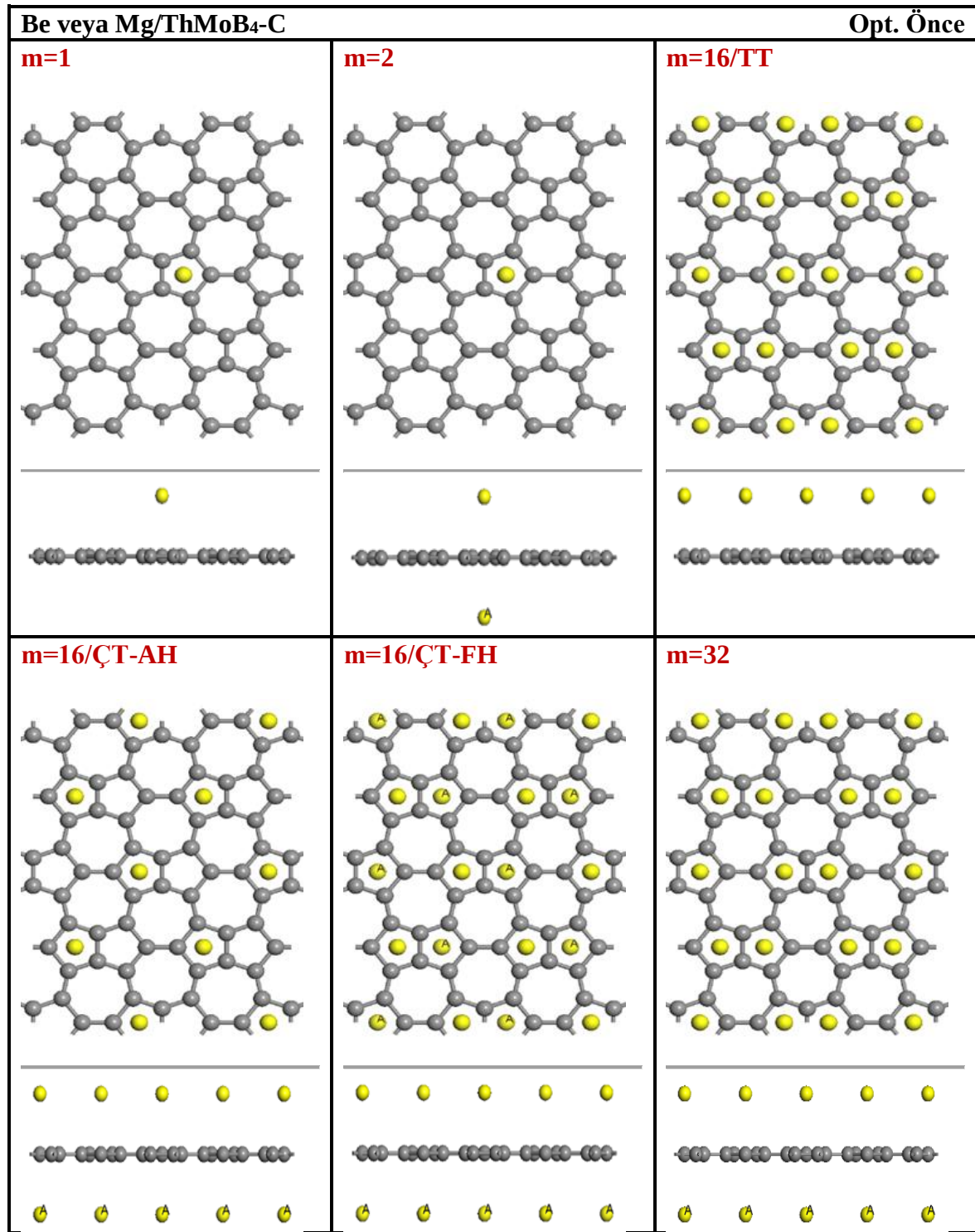
- pseudopotential calculations using the generalized gradient approximation. *Physical Review B*, 65(24), 2452121-24521213.
133. Grossman, J. C., Mitas, L. and Raghavachari, K. (1995). Structure and stability of molecular carbon: importance of electron correlation. *Physical Review Letters*, 75(21), 3870-3873.
 134. Philipsen, P. H. T. and Baerends, E. J. (1996). Cohesive energy of 3d transition metals: density functional theory atomic and bulk calculations. *Physical Review B*, 54(8), 5326-5333.
 135. Nabok, D., Puschnig, P., and Ambrosch-Draxl, C. (2008). Cohesive and surface energies of π -conjugated organic molecular crystals: a first-principles study. *Physical Review B*, 77(24), 2453161-2453164.
 136. Kaxiras, E. (2003). *Atomic and electronic structure of solids*. Cambridge: Cambridge University Press, 198-199.
 137. Kittel, C. (2005). *Introduction to solid state physics*. (Eighth Edition). Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons Incorporation, 50-51.
 138. Amaniseyed, Z. and Tavangar, Z. (2019). Hydrogen storage on uncharged and positively charged Mg-decorated graphene. *International Journal of Hydrogen Energy*. 44(7), 3803-3811.
 139. Zhang, N. C., Ren, J., and Peng, X. J. (2016). Mg/Ca decorated on carbon-doped boron nitride sheet: application for gas adsorption. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 24(5), 298-304.
 140. Alp, I. O., Aydin, S. and Ciftci, Y. O. (2018). First-principles hydrogen adsorption properties of Li-decorated ThMoB₄-type graphene. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(33), 16117-16127.
 141. Liu, X., Wang, C. Z., Yao, Y. X., Lu, W. C., Hupalo, M., Tringides M. C., and Ho, K. M. (2011). Bonding and charge transfer by metal adatom adsorption on graphene. *Physical Review B*, 83(23), 2354111-23541112.
 142. Ma, L., Zhang, J. M., Xu, K. W., and Ji, V. (2014). Hydrogen adsorption and storage of Ca-decorated graphene with topological defects: a first-principles study. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 63(1), 45-51.
 143. Ataca, C., Aktürk, E., and Ciraci, S. (2009). Hydrogen storage of calcium atoms adsorbed on graphene: first-principles plane wave calculations. *Physical Review B*, 79(4), 0414061-0414064.
 144. Liu, W., Liu, Y., Wang, R., Hao, L., Song, D., and Li, Z. (2014). DFT study of hydrogen adsorption on Eu-decorated single-and double-sided graphene. *Physica Status Solidi (b)*, 251(1), 229-234.

145. López-Corral, I., Germán, E., Juan, A., Volpe, M. A., and Brizuela, G. P. (2011). DFT study of hydrogen adsorption on palladium decorated graphene. *Journal of Physical Chemistry C*, 115(10), 4315-4323.
146. Aydin, S. and Şimşek, M. (2019). The enhancement of hydrogen storage capacity in Li, Na and Mg-decorated BC₃ graphene by CLICH and RICH algorithms. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(14), 7354-7370.
147. Petrushenko, I. K. (2017). A DFT study of hydrogen adsorption onto graphene: effect of nitrogen doping. *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 9(3), 030181-030186.
148. Fair, K. M., Cui, X. Y., Li, L., Shieh, C. C., Zheng, R. K., Liu, Z. W., and Delley, B. (2013). Hydrogen adsorption capacity of adatoms on double carbon vacancies of graphene: a trend study from first principles. *Physical Review B*, 87(1), 014102.
149. Björkman, T., Gulans, A., Krashennnikov, A. V., and Nieminen, R. M. (2012). van der Waals bonding in layered compounds from advanced density-functional first-principles calculations. *Physical Review Letters*, 108(23), 235502-1 – 235502-5.
150. Xu, B., Lei, X. L., Liu, G., Wu, M. S., and Ouyang, C. Y. (2014). Li-decorated graphyne as high-capacity hydrogen storage media: first-principles plane wave calculations. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(30), 17104-17111.
151. Grimme, S. (2006). Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *Journal of Computational Chemistry*, 27(15), 1787-1799.
152. Li, J., Zhang, H., and Yang, G. (2015). Ultrahigh-capacity molecular hydrogen storage of a lithium-decorated boron monolayer. *Journal of Physical Chemistry C*, 119(34), 19681-19688.
153. Liu, C. S. and Zeng, Z. (2010). Boron-tuned bonding mechanism of Li-graphene complex for reversible hydrogen storage. *Applied Physics Letters*, 96(12), 123101-1 – 123101-3.
154. Yoon, M., Yang, S., Wang, E., and Zhang, Z. (2007). Charged fullerenes as high-capacity hydrogen storage media. *Nano Letters*, 7(9), 2578-2583.
155. Kubas, G. J. (2001). Metal–dihydrogen and σ -bond coordination: the consummate extension of the Dewar–Chatt–Duncanson model for metal–olefin π bonding. *Journal of Organometallic Chemistry*, 635(1-2), 37-68.
156. Hoang, T. K. and Antonelli, D. M. (2009). Exploiting the Kubas interaction in the design of hydrogen storage materials. *Advanced Materials*, 21(18), 1787-1800.
157. Chen, H. T., Choi, Y. M., Liu, M., and Lin, M. C. (2007). A theoretical study of surface reduction mechanisms of CeO₂ (111) and (110) by H₂. *European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry*, 8(6), 849-855.

158. Wen, Y., Xie, F., Liu, X., Liu, X., Chen, R., Cho, K., and Shan, B. (2017). Tunable H₂ binding on alkaline and alkaline earth metals decorated graphene substrates from first-principles calculations. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(15), 10064-10071.
159. Hu, Q., Wang, H., Wu, Q., Ye, X., Zhou, A., Sun, D., ..., and He, J. (2014). Two-dimensional Sc₂C: a reversible and high-capacity hydrogen storage material predicted by first-principles calculations. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(20), 10606-10612.
160. Yildirim, T. and Ciraci, S. (2005). Titanium-decorated carbon nanotubes as a potential high-capacity hydrogen storage medium. *Physical Review Letters*, 94(17), 175501-1 – 175501-4.
161. Singh, A. K., Sadrzadeh, A., and Yakobson, B. I. (2010). Metallocarboranes: toward promising hydrogen storage metal organic frameworks. *Journal of the American Chemical Society*, 132(40), 14126-14129.
162. Park, N., Choi, K., Hwang, J., Kim, D. W., Kim, D. O., and Ihm, J. (2012). Progress on first-principles-based materials design for hydrogen storage. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 109(49), 19893-19899.
163. Skipper, C. V., Hamaed, A., Antonelli, D. M., and Kaltsoyannis, N. (2012). The Kubas interaction in M (II)(M= Ti, V, Cr) hydrazine-based hydrogen storage materials: a DFT study. *Dalton Transactions*, 41(28), 8515-8523.
164. Lee, H., Huang, B., Duan, W., and Ihm, J. (2010). Beryllium-dihydrogen complexes on nanostructures. *Applied Physics Letters*, 96(14), 143120-1 – 143120-3.
165. Kubas, G. J. (2007). Dihydrogen complexes as prototypes for the coordination chemistry of saturated molecules. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 104(17), 6901-6907.
166. Medeiros, P. V. C., Mota, F. D. B., Mascarenhas, A. J. S., and de Castilho, C. M. C. (2011). Bonding character of lithium atoms adsorbed on a graphene layer. *Solid State Communications*, 151(7), 529-531.
167. An, Y. and Wheeler, S. E. (2015). Cation- π interactions. In T. P. Hanusa (Editor). *The lightest metals: science and technology from lithium to calcium*. Chichester, United Kingdom: Wiley, 173-181.
168. Bhattacharya, S., Bhattacharya, A., and Das, G. P. (2012). Anti-Kubas type interaction in hydrogen storage on a Li decorated BHNH sheet: a first-principles based study. *Journal of Physical Chemistry C*, 116(5), 3840-3844.
169. Zhou, J., Wang, Q., Sun, Q., Jena, P., and Chen, X. S. (2010). Electric field enhanced hydrogen storage on polarizable materials substrates. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 107(7), 2801-2806.

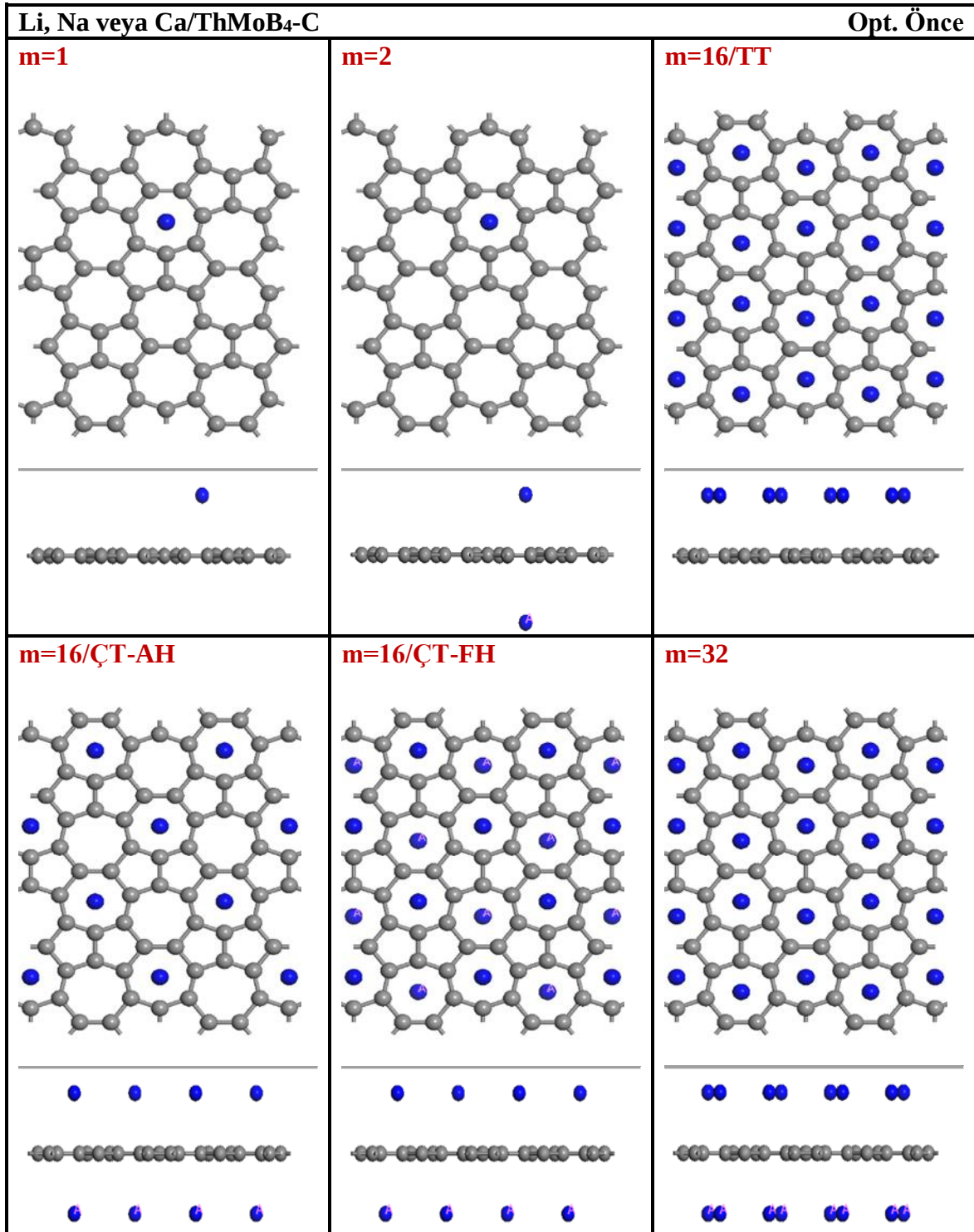
EKLER

EK-1. Tek ve çift taraflı metal atom dekorasyonu mekanizmaları



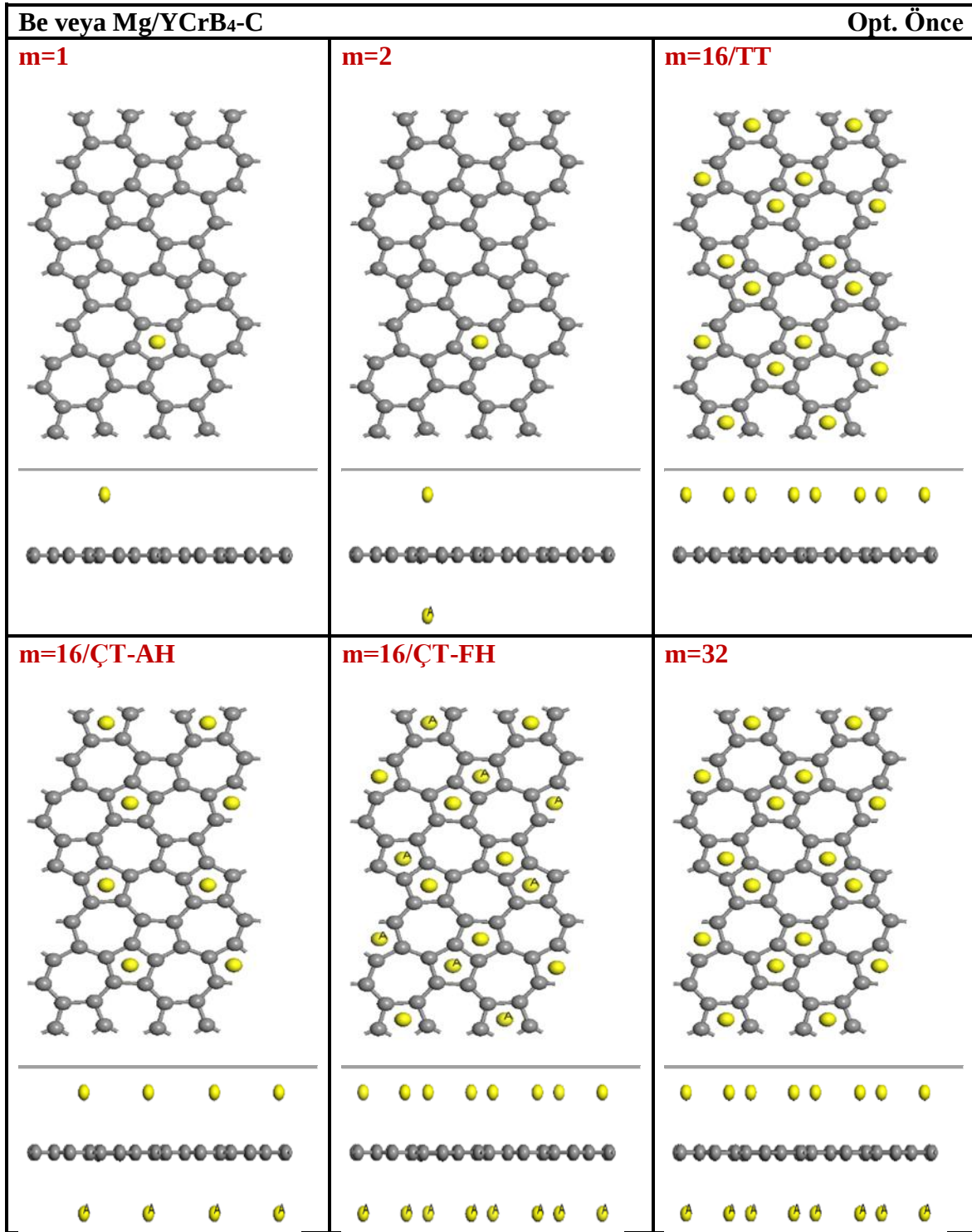
Şekil 1.1. H1 bölgesine metal atomu dekore edilmiş ThMoB₄-C tabakasının optimizasyon öncesinde belirlenen geometrilerinin üstten ve yandan (vakum hücresinin (001) ve (010) yüzeylerinden) görünümü (Sarı atomlar: Be veya Mg; A: Tabakanın altına dekore edilmiş atomlar)

EK-1. (devam) Tek ve çift taraflı metal atom dekorasyonu mekanizmaları



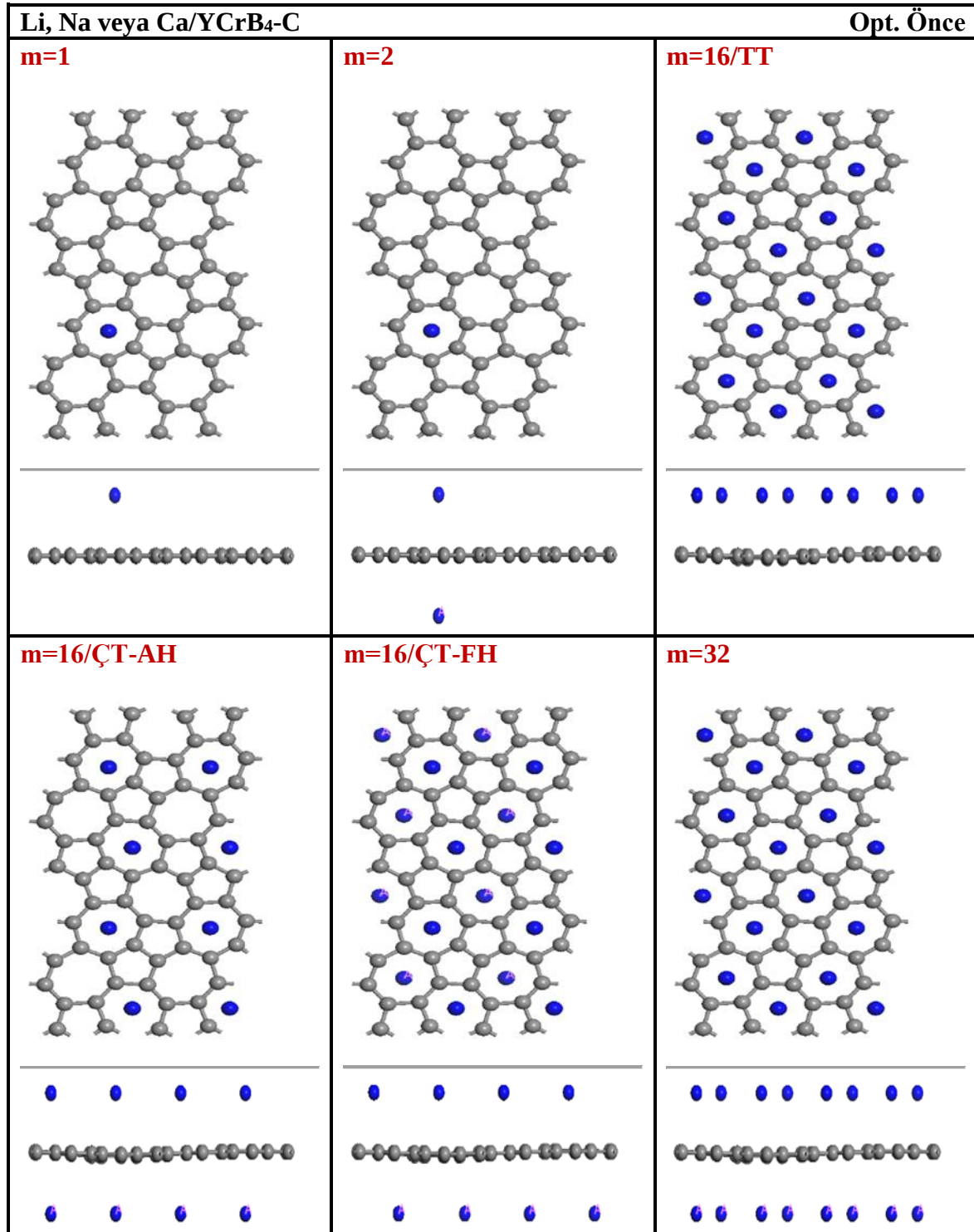
Şekil 1.2. H3 bölgesine metal atomu dekore edilmiş ThMoB₄-C tabakasının optimizasyon öncesinde belirlenen geometrilerinin üstten ve yandan (vakum hücresinin (001) ve (010) yüzeylerinden) görünümü (Lacivert atomlar: Li, Na veya Ca; A: Tabakanın altına dekore edilmiş atomlar)

EK-1. (devam) Tek ve çift taraflı metal atom dekorasyonu mekanizmaları



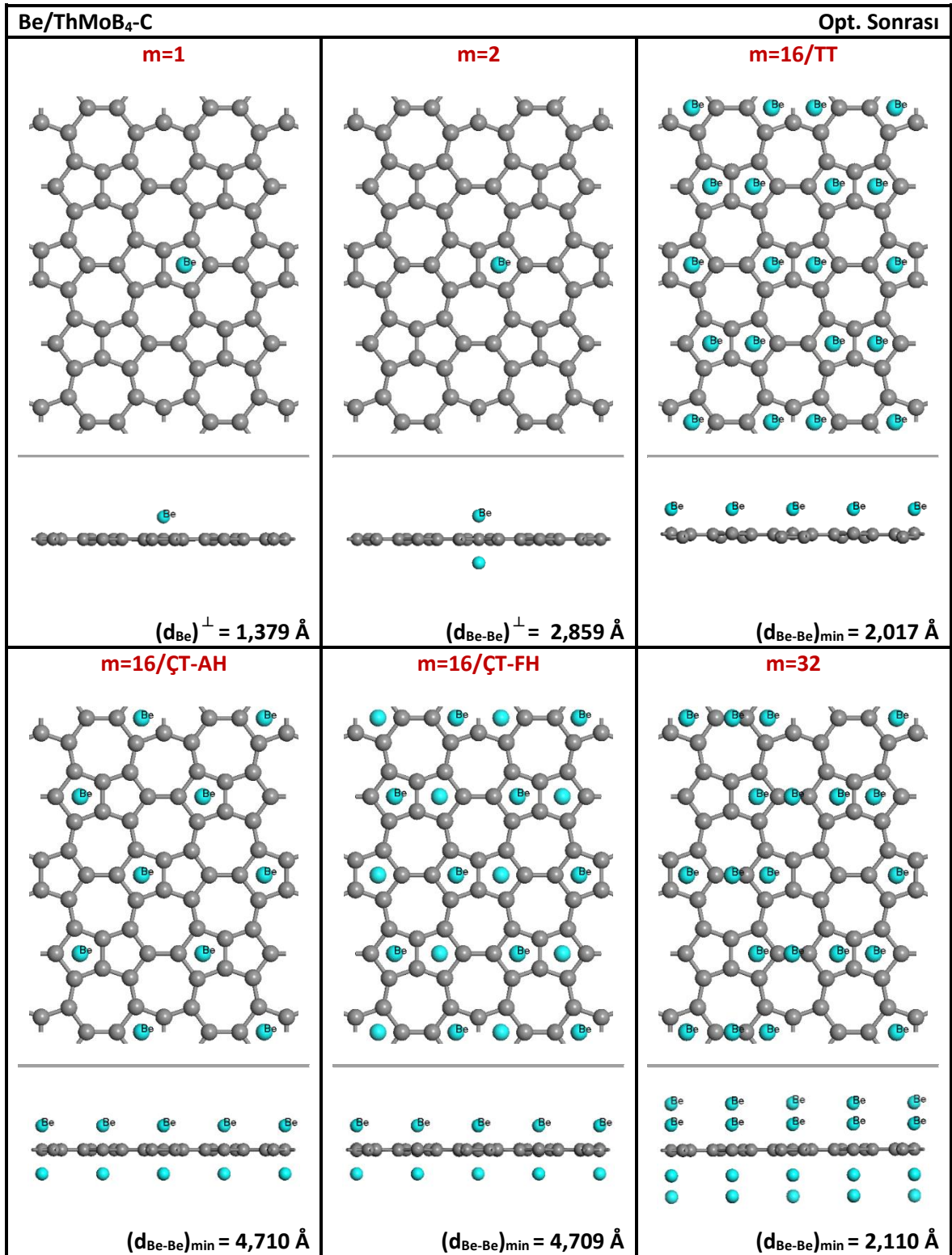
Şekil 1.3. H1 bölgesine metal atomu dekore edilmiş YCrB₄-C tabakasının optimizasyon öncesinde belirlenen geometrilerinin üstten ve yandan (vakum hücresinin (001) ve (010) yüzeylerinden) görünümü (Sarı atomlar: Be veya Mg; A: Tabakanın altına dekore edilmiş atomlar)

EK-1. (devam) tek ve çift taraflı metal atom dekorasyonu mekanizmaları



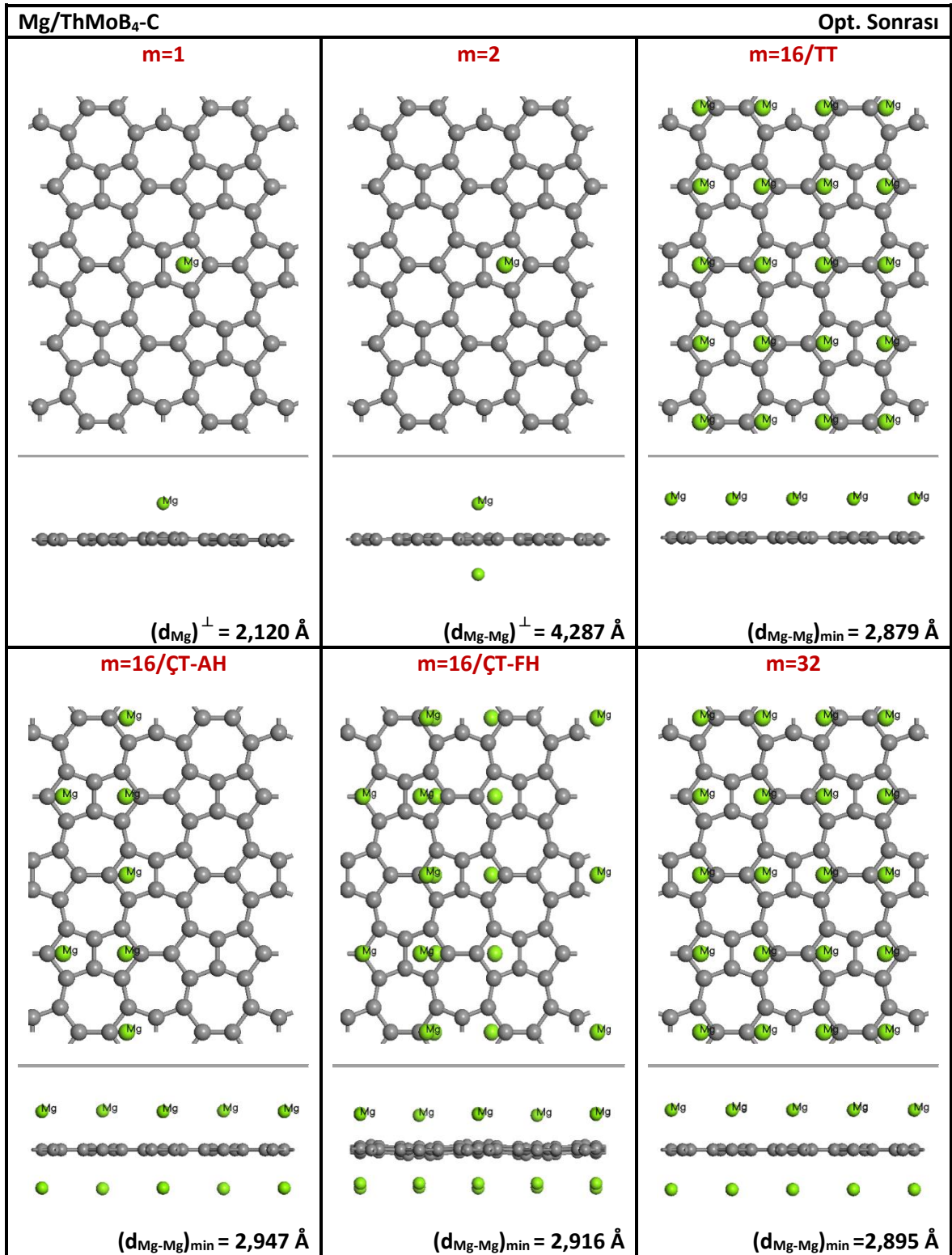
Şekil 1.4. H3 bölgesine metal atomu dekore edilmiş YCrB₄-C tabakasının optimizasyon öncesinde belirlenen geometrilerinin üstten ve yandan (vakum hücresinin (001) ve (010) yüzeylerinden) görünümü (Lacivert atomlar: Li, Na veya Ca; A: Tabakanın altına dekore edilmiş atomlar)

EK-1. (devam) Tek ve çift taraflı metal atom dekorasyonu mekanizmaları



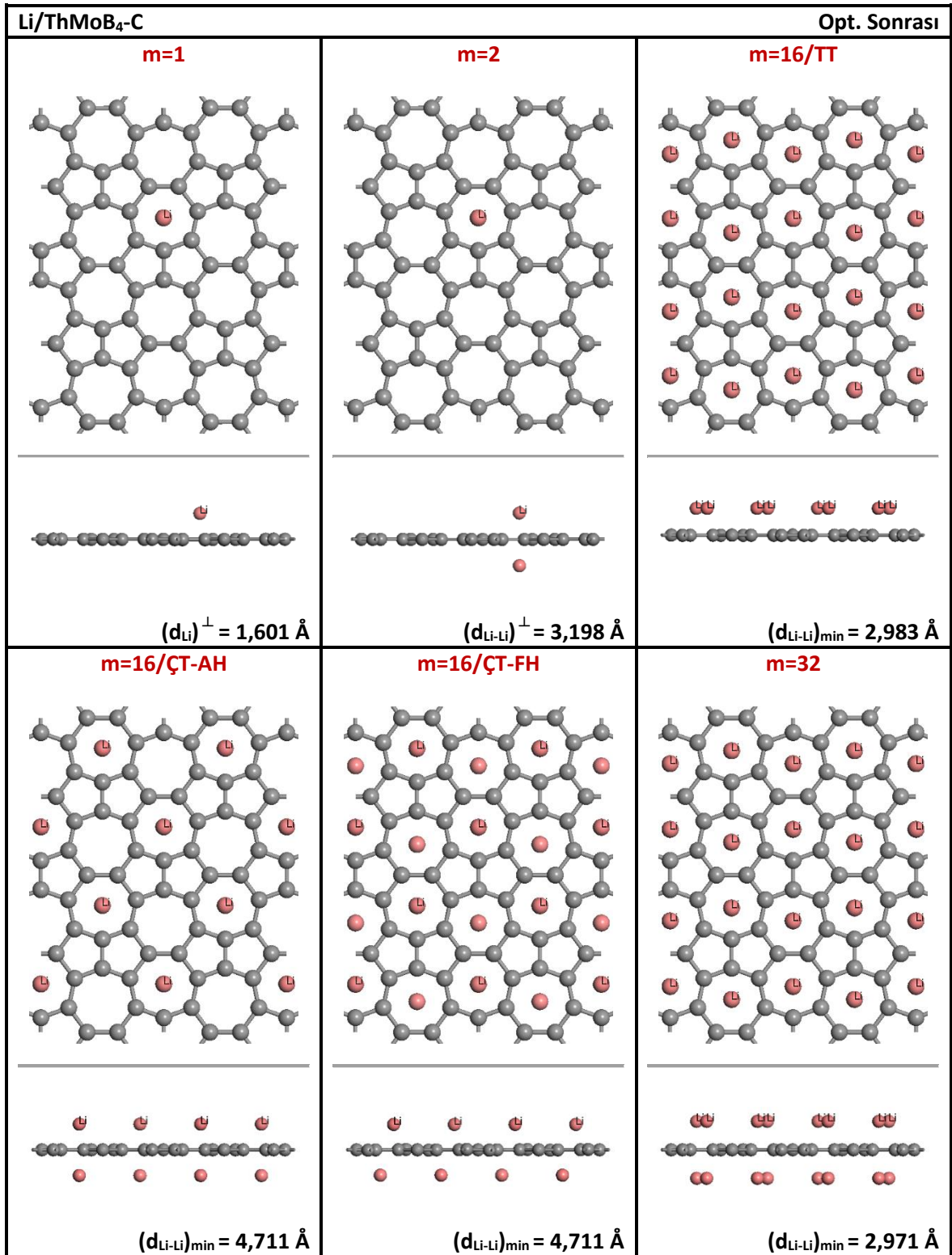
Şekil 1.5. H1 bölgesine metal atomu dekore edilmiş ThMoB₄-C tabakasının optimizasyon sonrası üstten ve yandan (vakum hücresinin (001) ve (010) yüzeylerinden) görünümü (Gri atomlar: C; Turkuaz atomlar: Be; Tabakanın üstüne dekore edilmiş atomlar, element sembolü ile indislenmiştir.)

EK-1. (devam) Tek ve çift taraflı metal atom dekorasyonu mekanizmaları



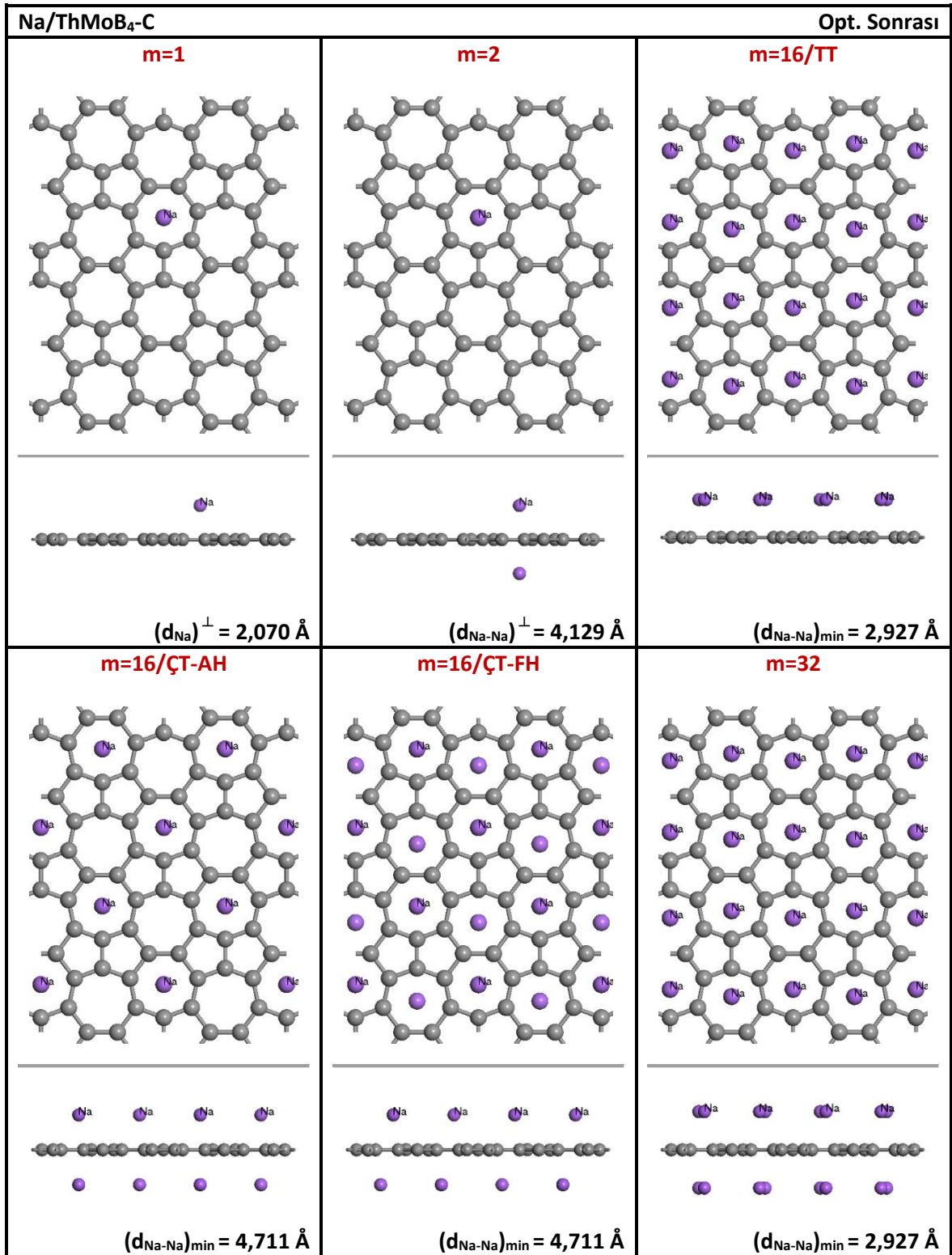
Şekil 1.5. (devam) H1 bölgesine metal atomu dekore edilmiş ThMoB₄-C tabakasının optimizasyon sonrası üstten ve yandan (vakum hücresinin (001) ve (010) yüzeylerinden) görünümü (Gri atomlar: C; Yeşil atomlar: Mg; Tabakanın üstüne dekore edilmiş atomlar, element sembolü ile indislenmiştir.)

EK-1. (devam) Tek ve çift taraflı metal atom dekorasyonu mekanizmaları



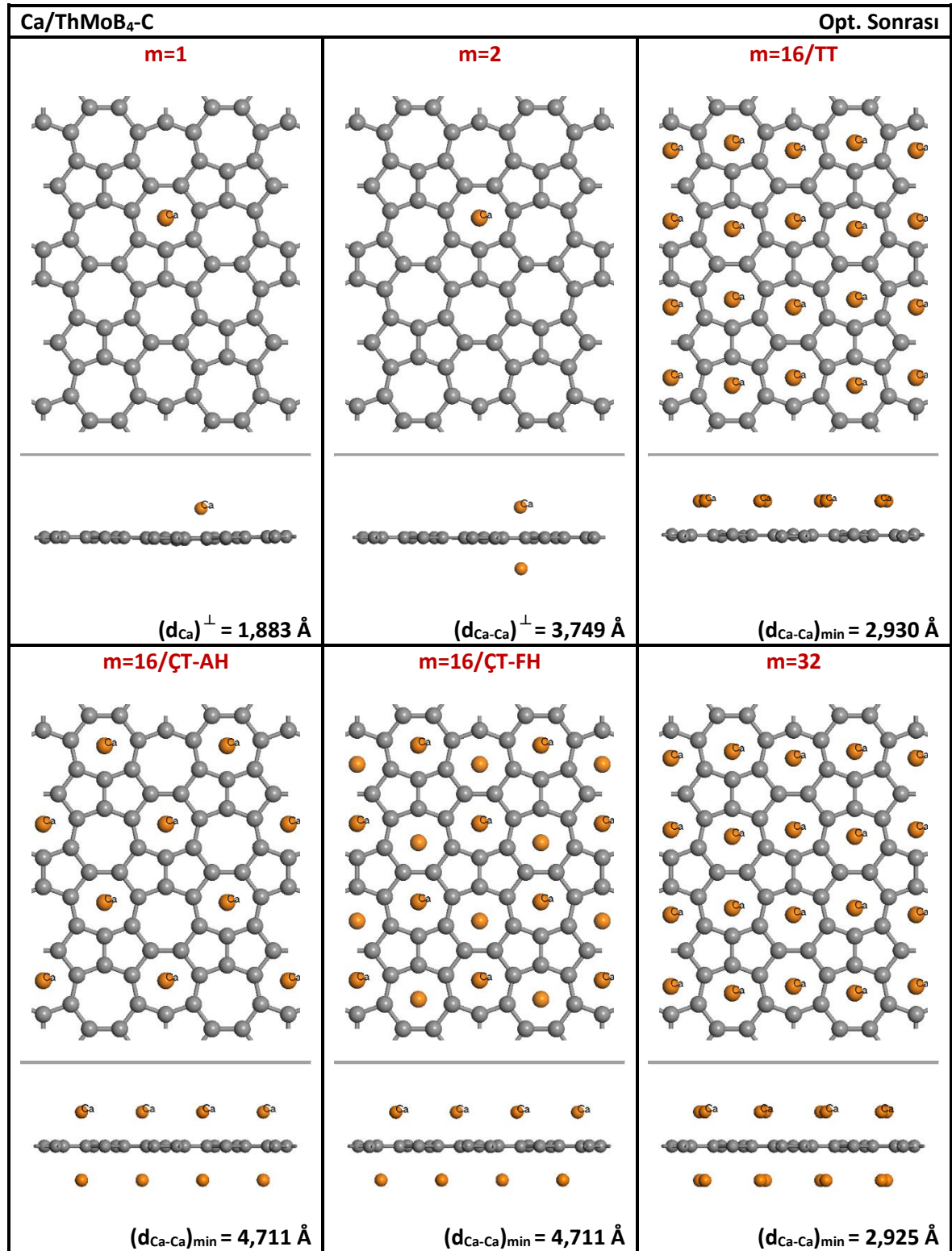
Şekil 1.6. H3 bölgesine metal atomu dekore edilmiş ThMoB₄-C tabakasının optimizasyon sonrası üstten ve yandan (vakum hücresinin (001) ve (010) yüzeylerinden) görünümü (Gri atomlar: C; Krem rengi atomlar: Li; Tabakanın üstüne dekore edilmiş atomlar, element sembolü ile indislenmiştir.)

EK-1. (devam) Tek ve çift taraflı metal atom dekorasyonu mekanizmaları



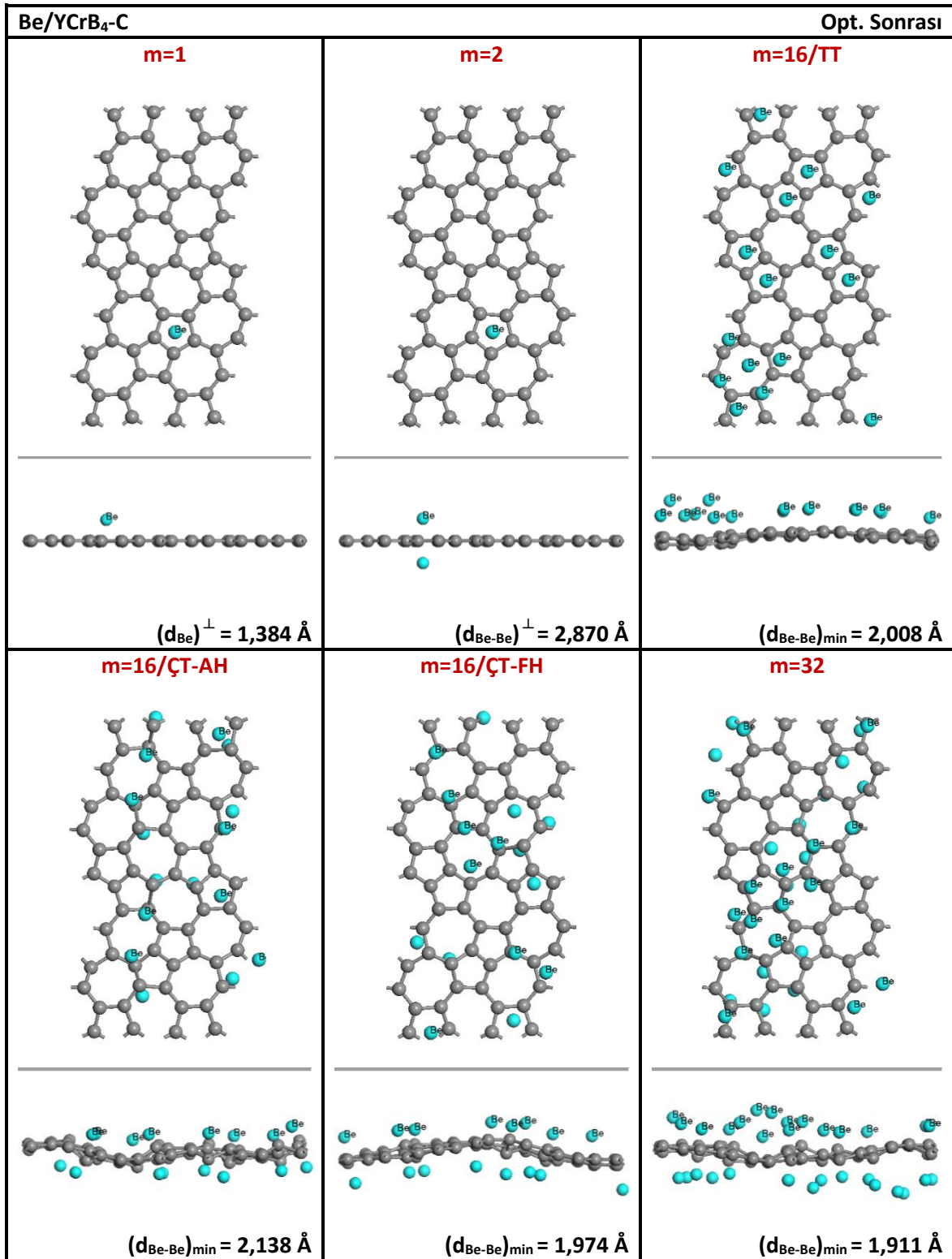
Şekil 1.6. (devam) H3 bölgesine metal atomu dekore edilmiş ThMoB₄-C tabakasının optimizasyon sonrası üstten ve yandan (vakum hücresinin (001) ve (010) yüzeylerinden) görünümü (Gri atomlar: C; Mor atomlar: Na; Tabakanın üstüne dekore edilmiş atomlar, element sembolü ile indislenmiştir.)

EK-1. (devam) Tek ve çift taraflı metal atom dekorasyonu mekanizmaları



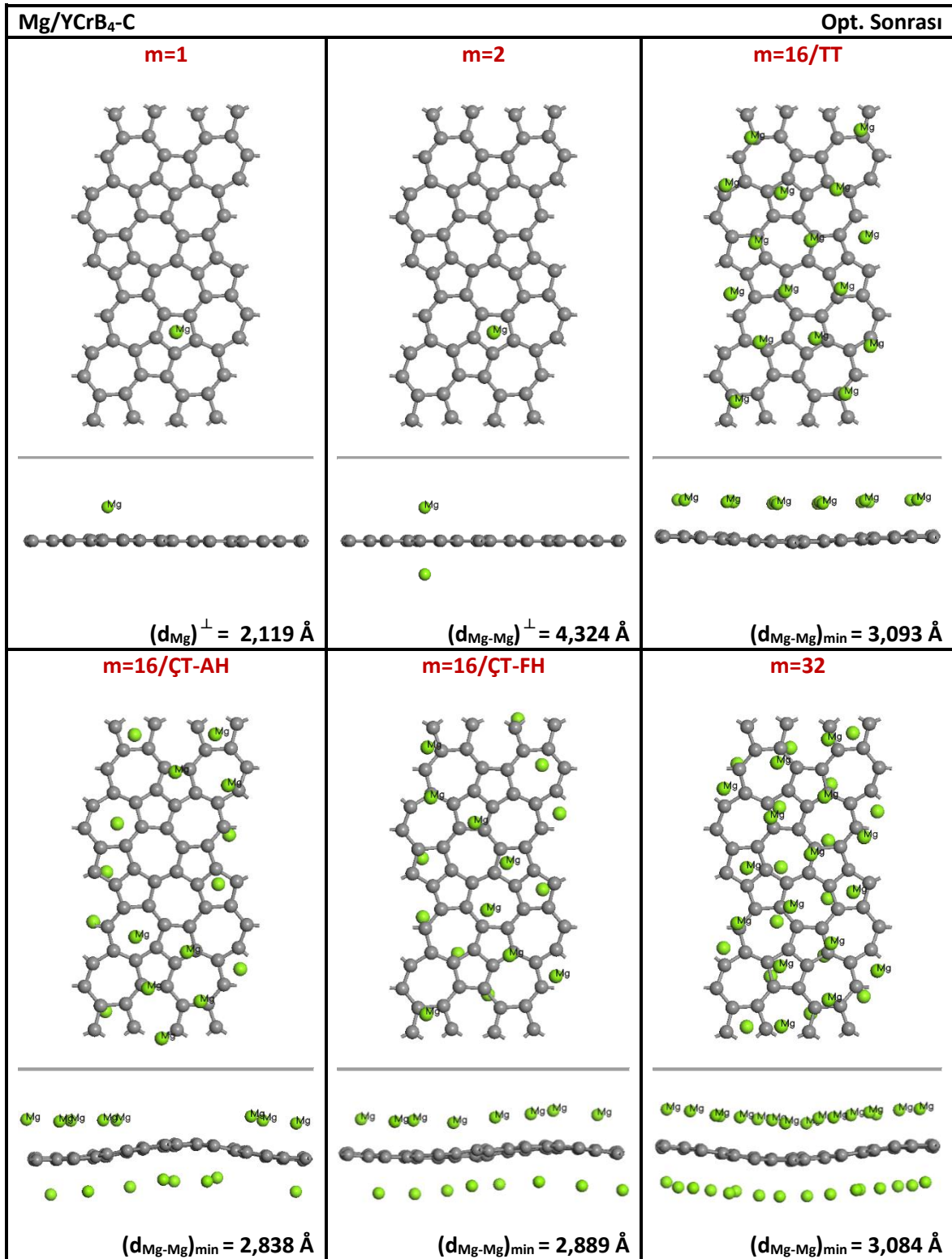
Şekil 1.6. (devam) H3 bölgesine metal atomu dekore edilmiş ThMoB₄-C tabakasının optimizasyon sonrası üstten ve yandan (vakum hücresinin (001) ve (010) yüzeylerinden) görünümü (Gri atomlar: C; Turuncu atomlar: Ca; Tabakanın üstüne dekore edilmiş atomlar, element sembolü ile indislenmiştir.)

EK-1. (devam) Tek ve çift taraflı metal atom dekorasyonu mekanizmaları



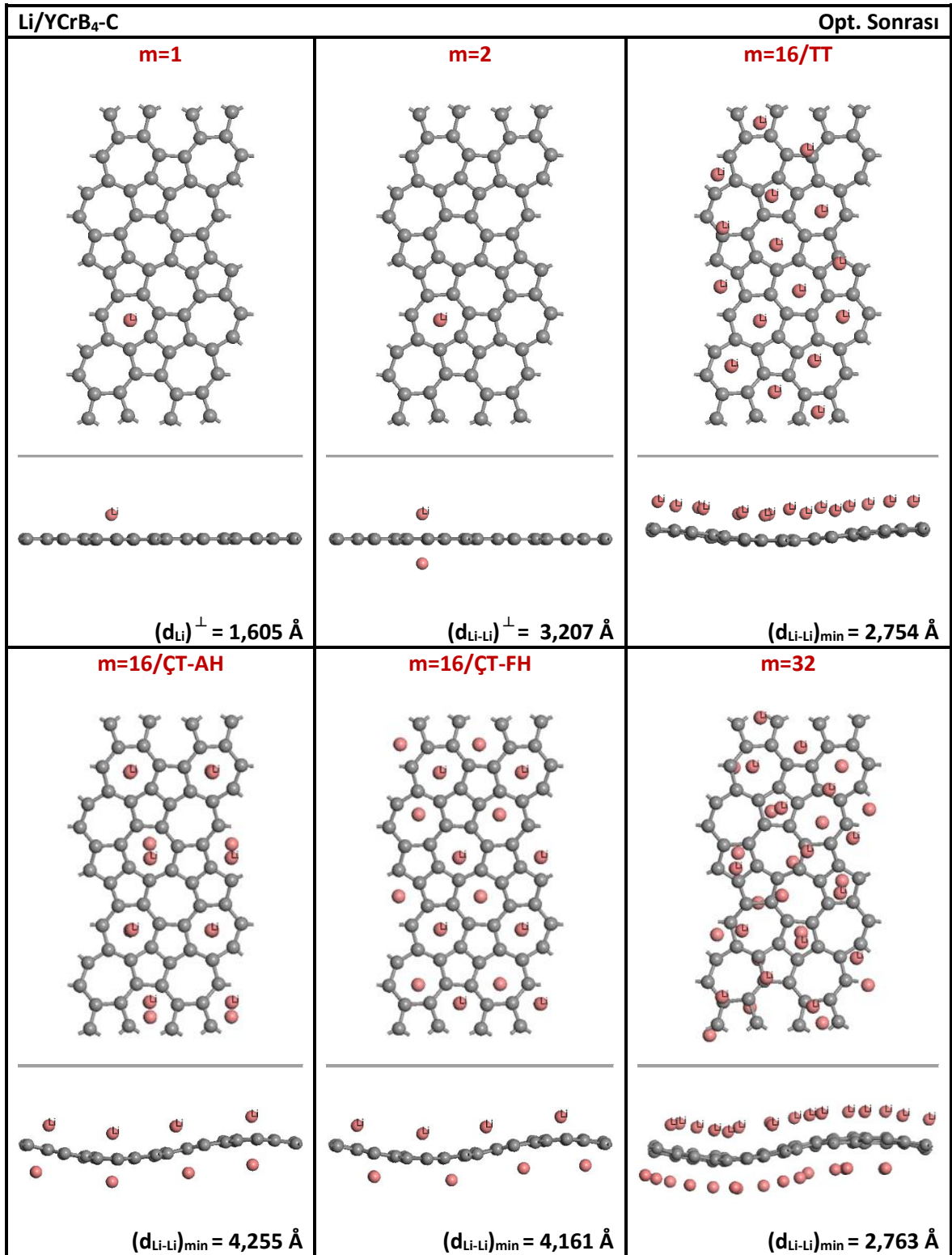
Şekil 1.7. H1 bölgesine metal atomu dekore edilmiş YCrB₄-C tabakasının optimizasyon sonrası üstten ve yandan (vakum hücresinin (001) ve (010) yüzeylerinden) görünümü (Gri atomlar: C; Turkuaz atomlar: Be; Tabakanın üstüne dekore edilmiş atomlar, element sembolü ile indislenmiştir.)

EK-1. (devam) Tek ve çift taraflı metal atom dekorasyonu mekanizmaları



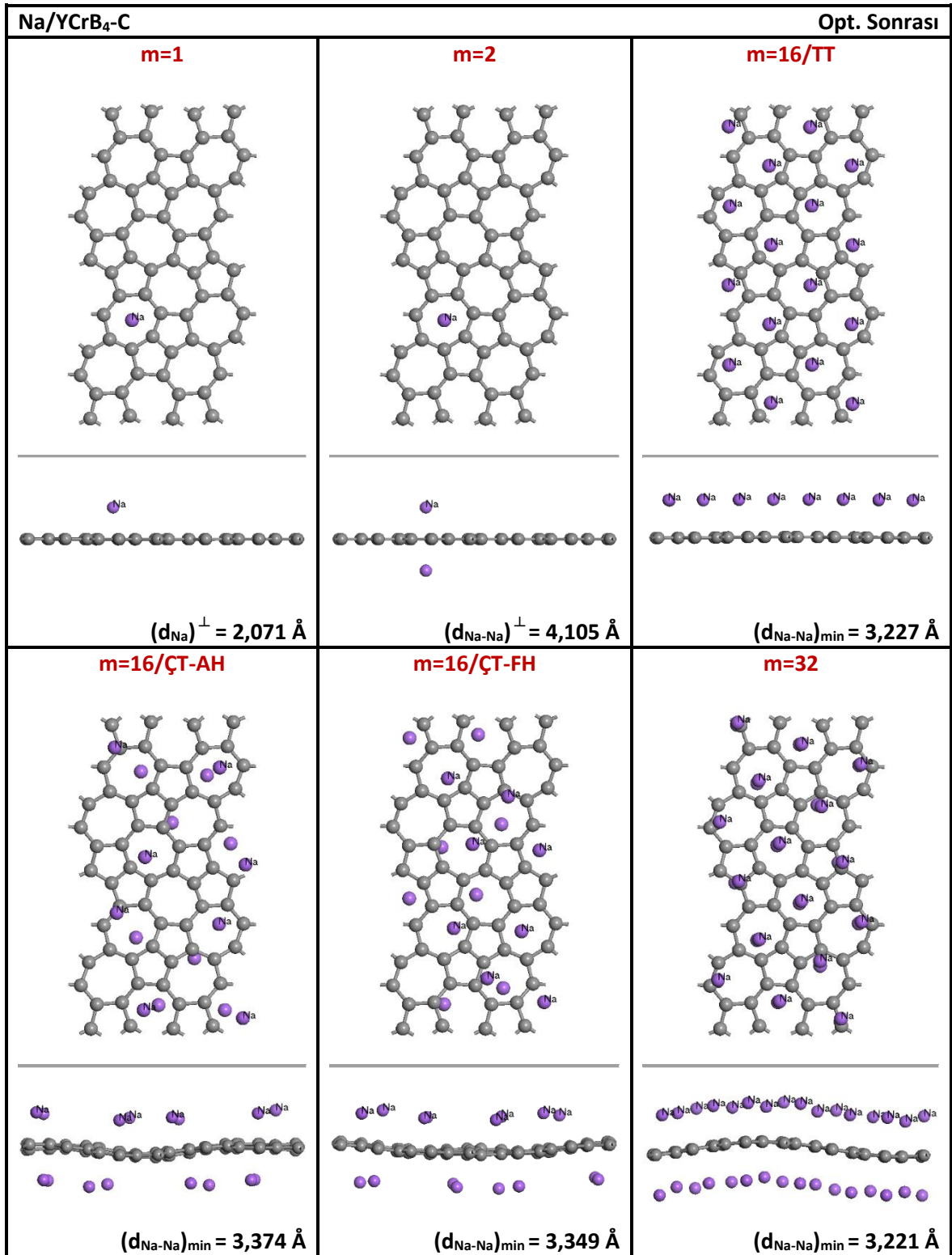
Şekil 1.7. (devam) H1 bölgesine metal atomu dekore edilmiş YCrB₄-C tabakasının optimizasyon sonrası üstten ve yandan (vakum hücresinin (001) ve (010) yüzeylerinden) görünümü (Gri atomlar: C; Yeşil atomlar: Mg; Tabakanın üstüne dekore edilmiş atomlar, element sembolü ile indislenmiştir.)

EK-1. (devam) Tek ve çift taraflı metal atom dekorasyonu mekanizmaları



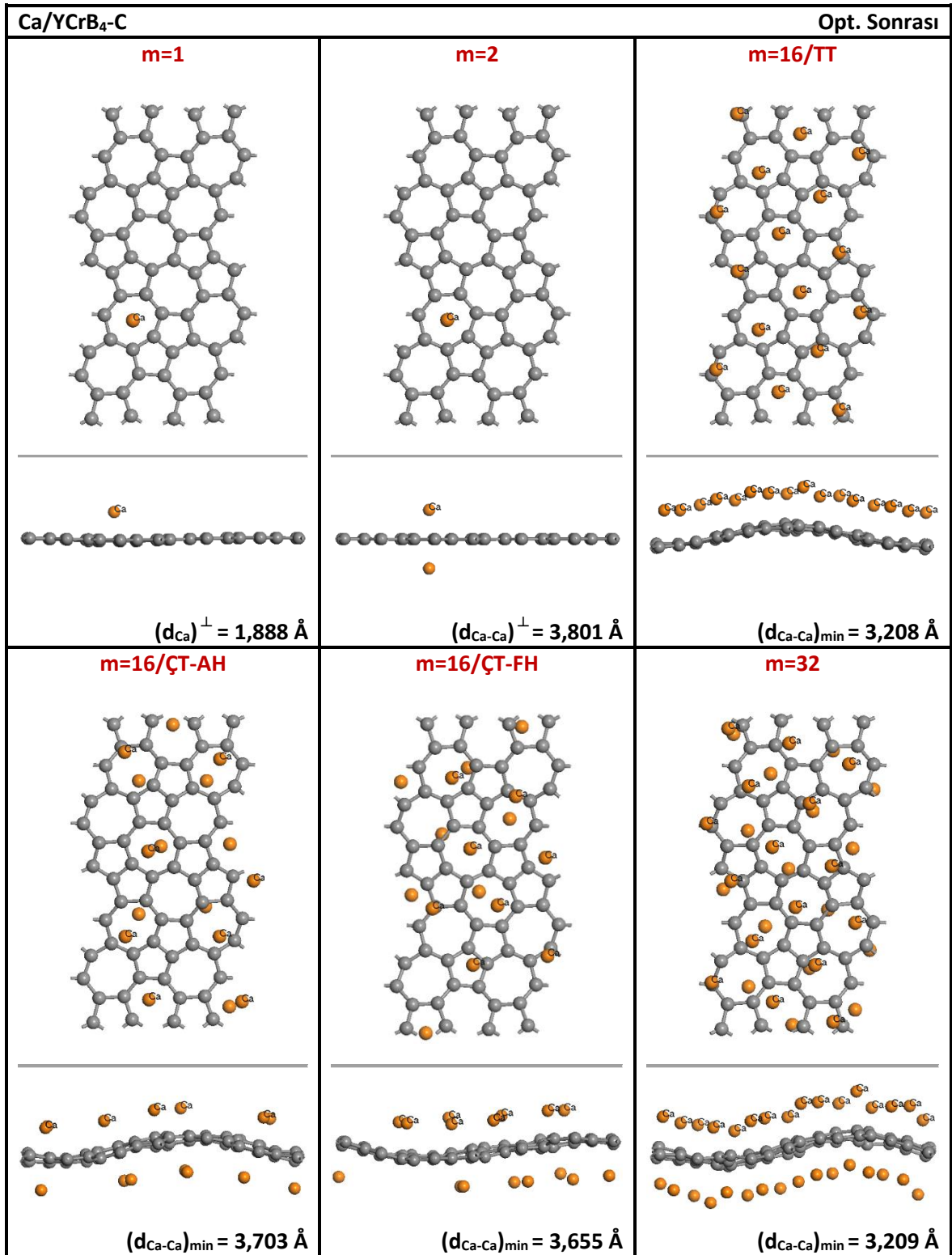
Şekil 1.8. H3 bölgesine metal atomu dekore edilmiş YCrB₄-C tabakasının optimizasyon sonrası üstten ve yandan (vakum hücresinin (001) ve (010) yüzeylerinden) görünümü (Gri atomlar: C; Krem rengi atomlar: Li; Tabakanın üstüne dekore edilmiş atomlar, element sembolü ile indislenmiştir.)

EK-1. (devam) Tek ve çift taraflı metal atom dekorasyonu mekanizmaları



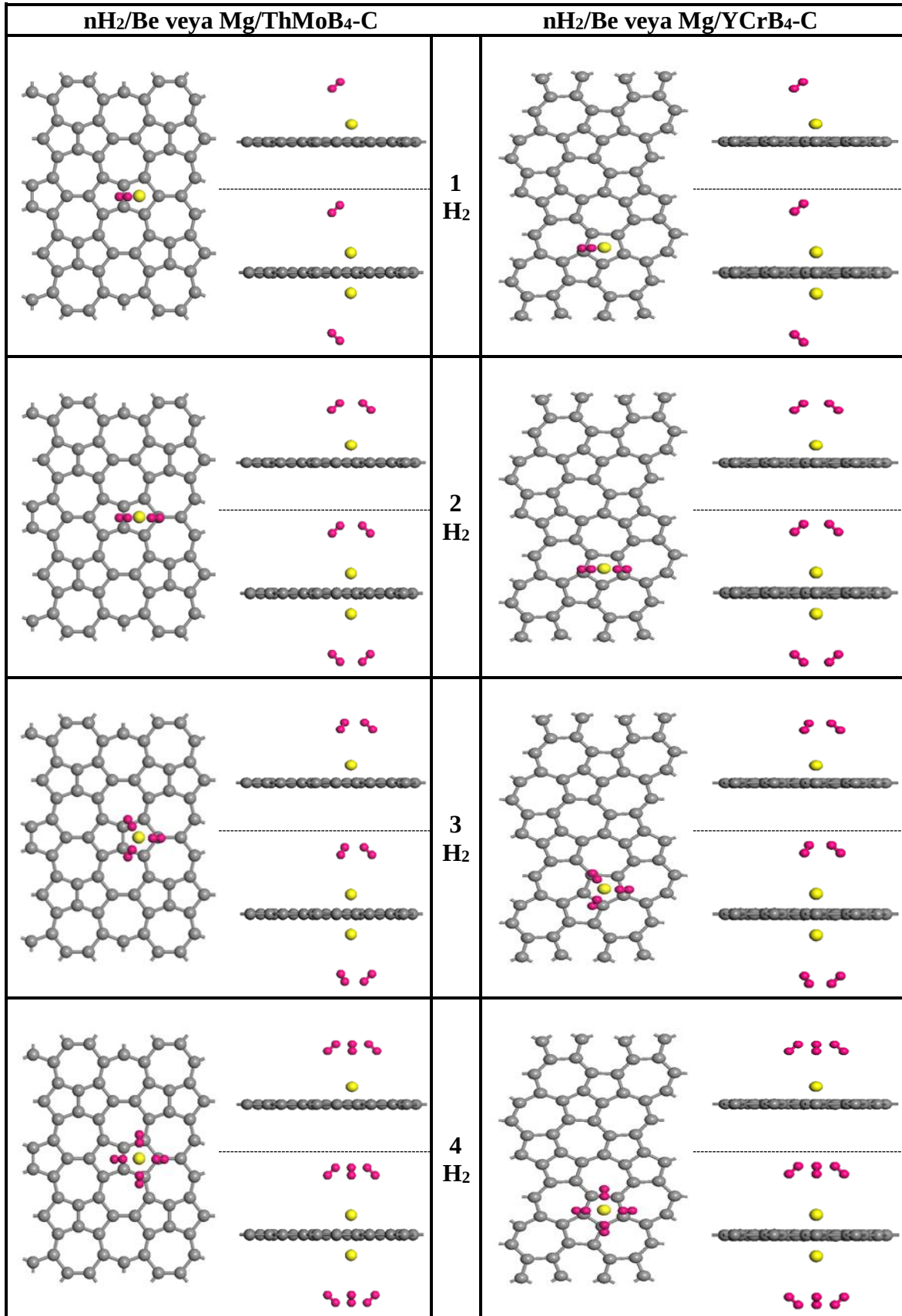
Şekil 1.8. (devam) H3 bölgesine metal atomu dekore edilmiş YCrB₄-C tabakasının optimizasyon sonrası üstten ve yandan (vakum hücresinin (001) ve (010) yüzeylerinden) görünümü (Gri atomlar: C; Mor atomlar: Na; Tabakanın üstüne dekore edilmiş atomlar, element sembolü ile indislenmiştir.)

EK-1. (devam) Tek ve çift taraflı metal atom dekorasyonu mekanizmaları

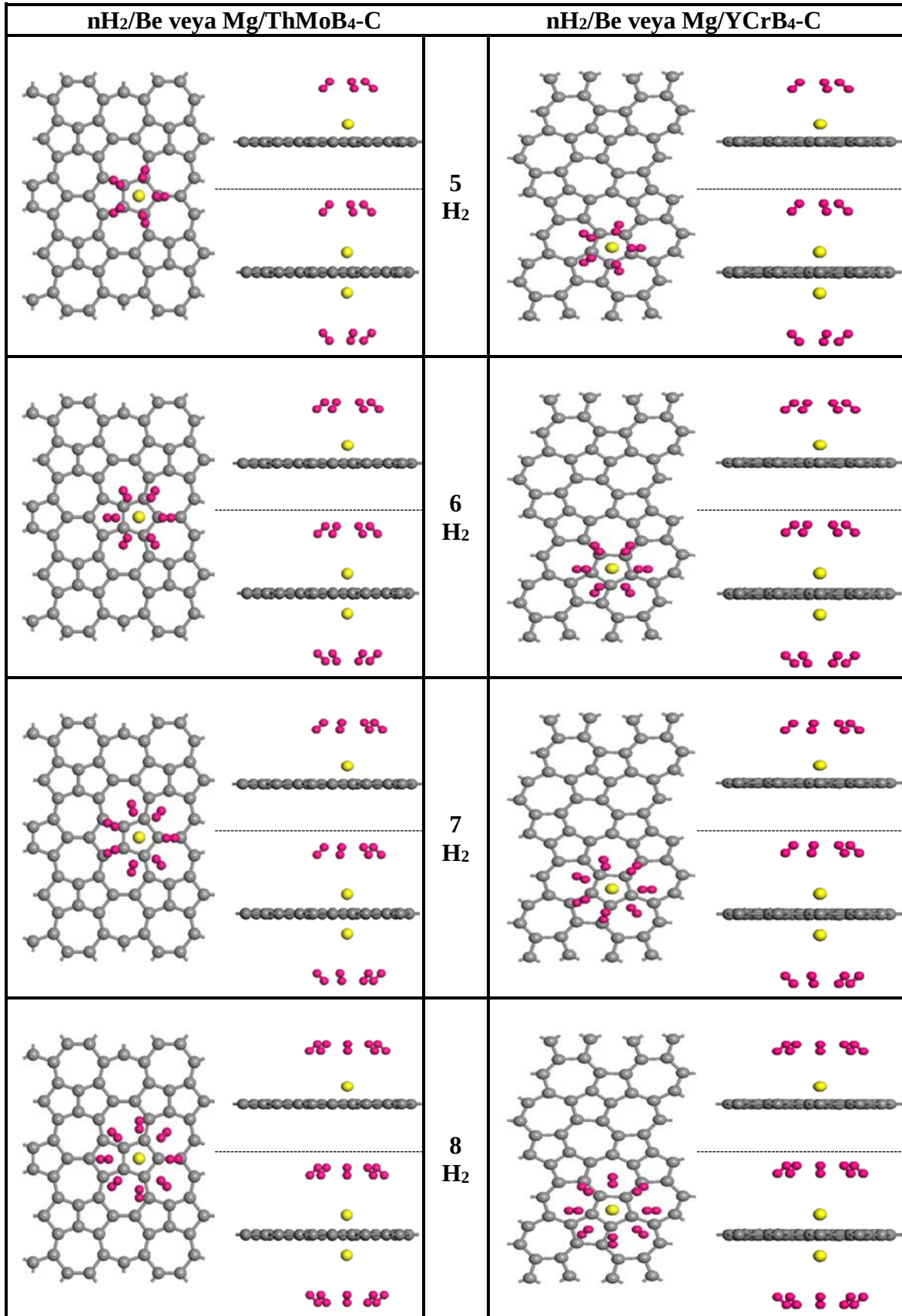


Şekil 1.8. (devam) H3 bölgesine metal atomu dekore edilmiş YCrB₄-C tabakasının optimizasyon sonrası üstten ve yandan (vakum hücresinin (001) ve (010) yüzeylerinden) görünümü (Gri atomlar: C; Turuncu atomlar: Ca; Tabakanın üstüne dekore edilmiş atomlar, element sembolü ile indislenmiştir.)

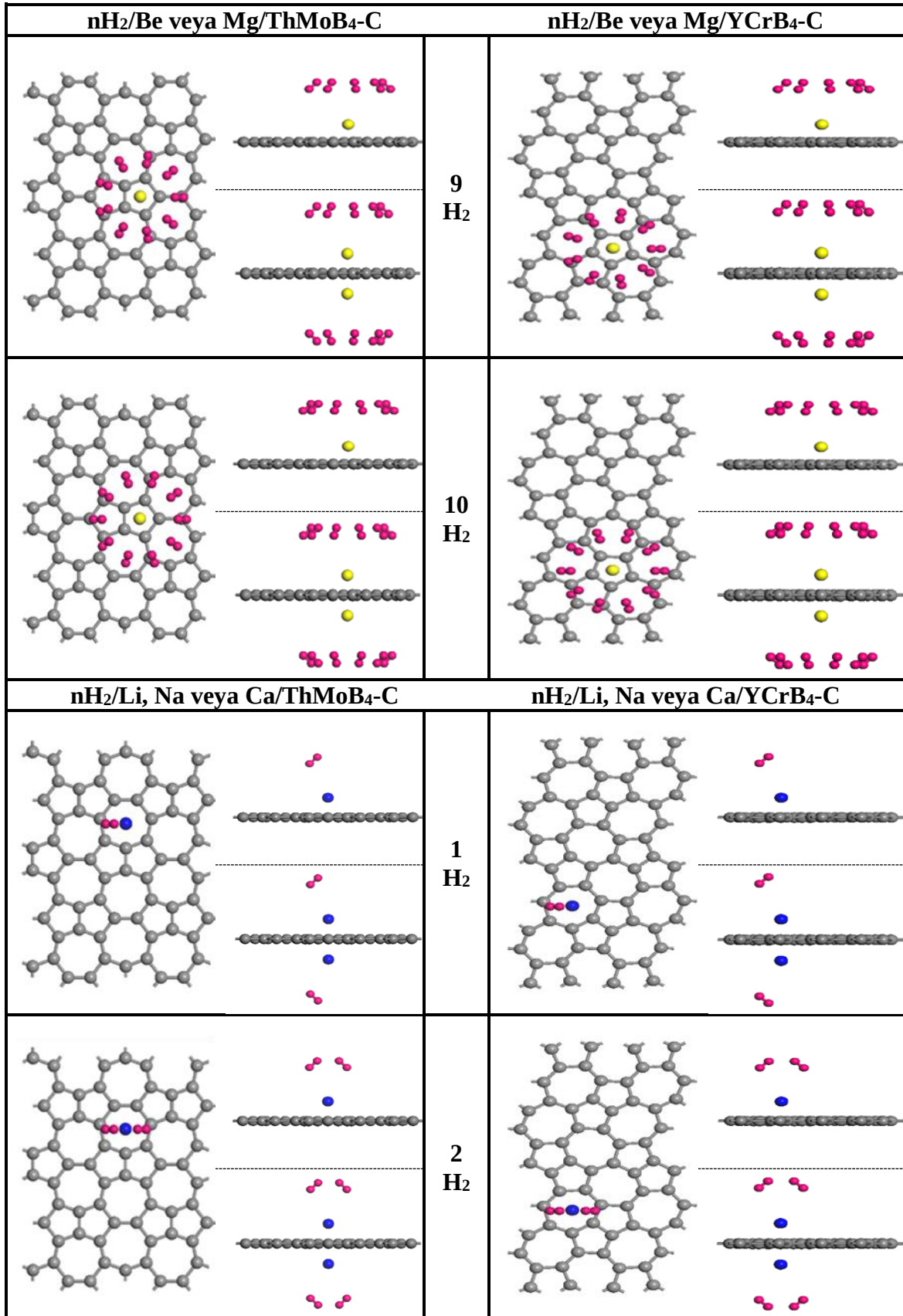
EK-2. Tek ve çift taraflı hidrojen depolama mekanizmaları

Şekil 2.1. $n\text{H}_2/\text{D}_{\text{metal}}/\text{tabaka}$ ($n=1-10$) için opt. öncesi adsorpsiyon geometrileri

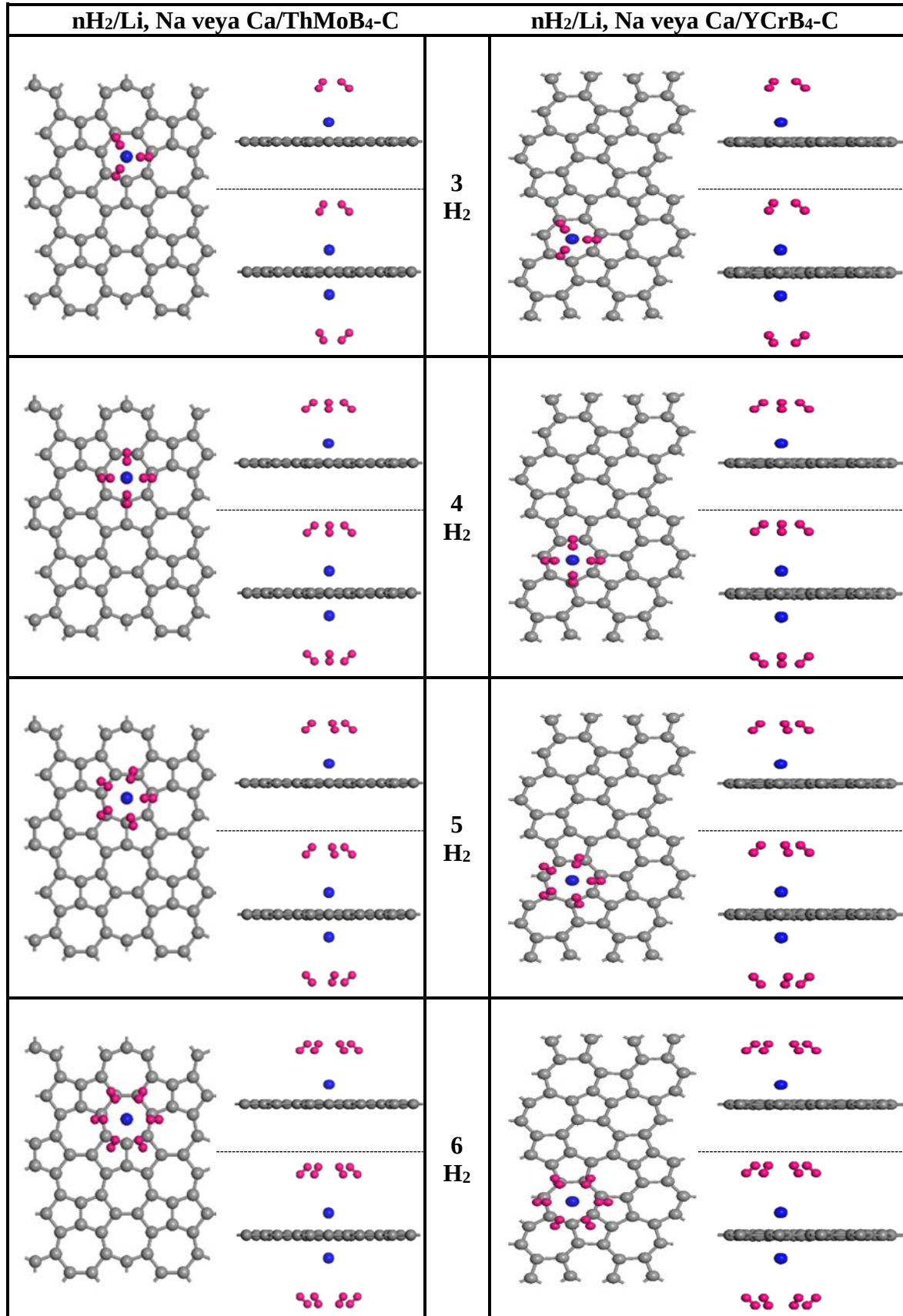
EK-2. (devam) Tek ve çift taraflı hidrojen depolama mekanizmaları

Şekil 2.1. (devam) $n\text{H}_2/\text{D}_{\text{metal}}/\text{tabaka}$ ($n=1-10$) için opt. öncesi adsorpsiyon geometrileri

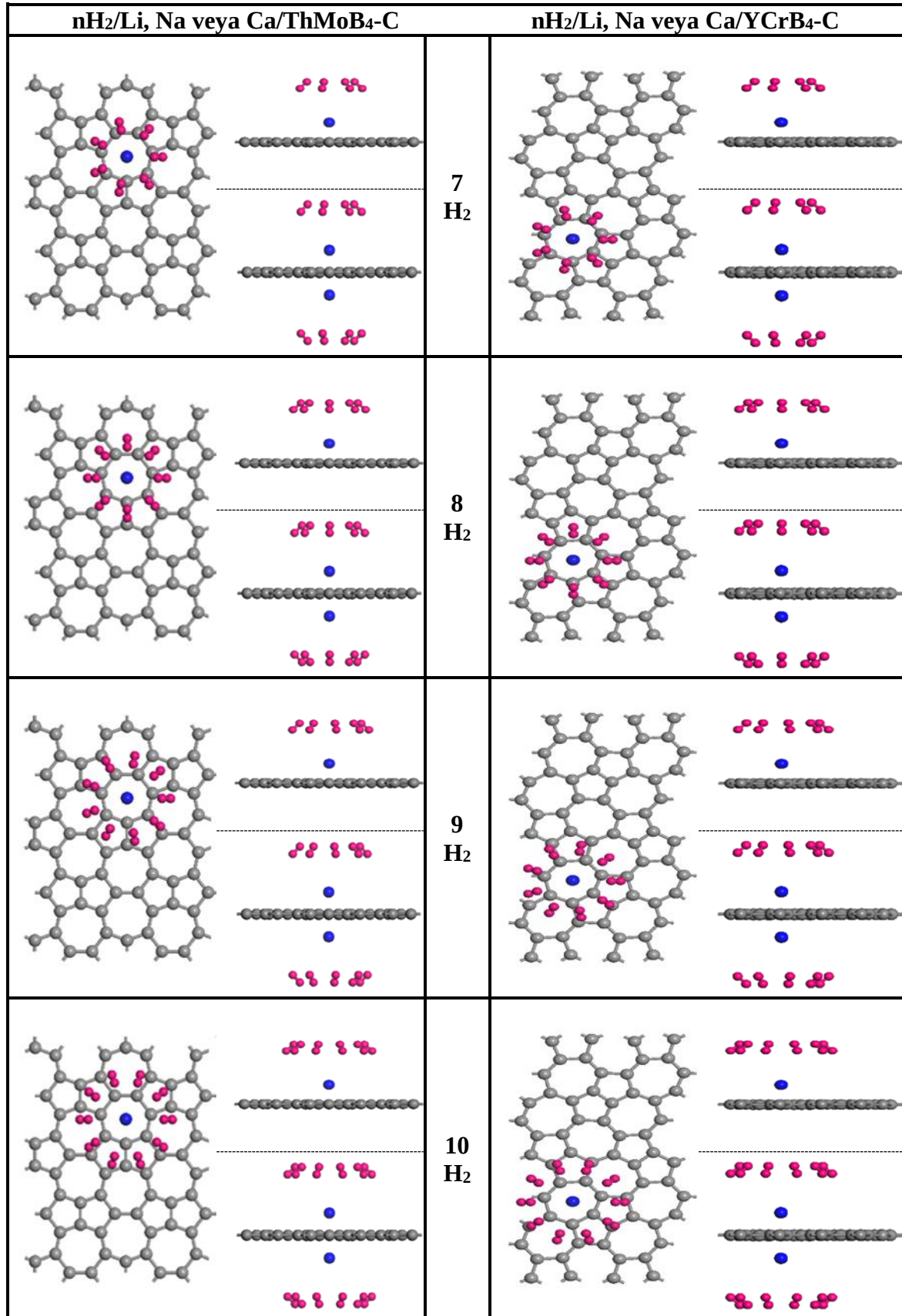
EK-2. (devam) Tek ve çift taraflı hidrojen depolama mekanizmaları

Şekil 2.1. (devam) $n\text{H}_2/\text{D}_{\text{metal}}/\text{tabaka}$ ($n=1-10$) için opt. öncesi adsorpsiyon geometrileri

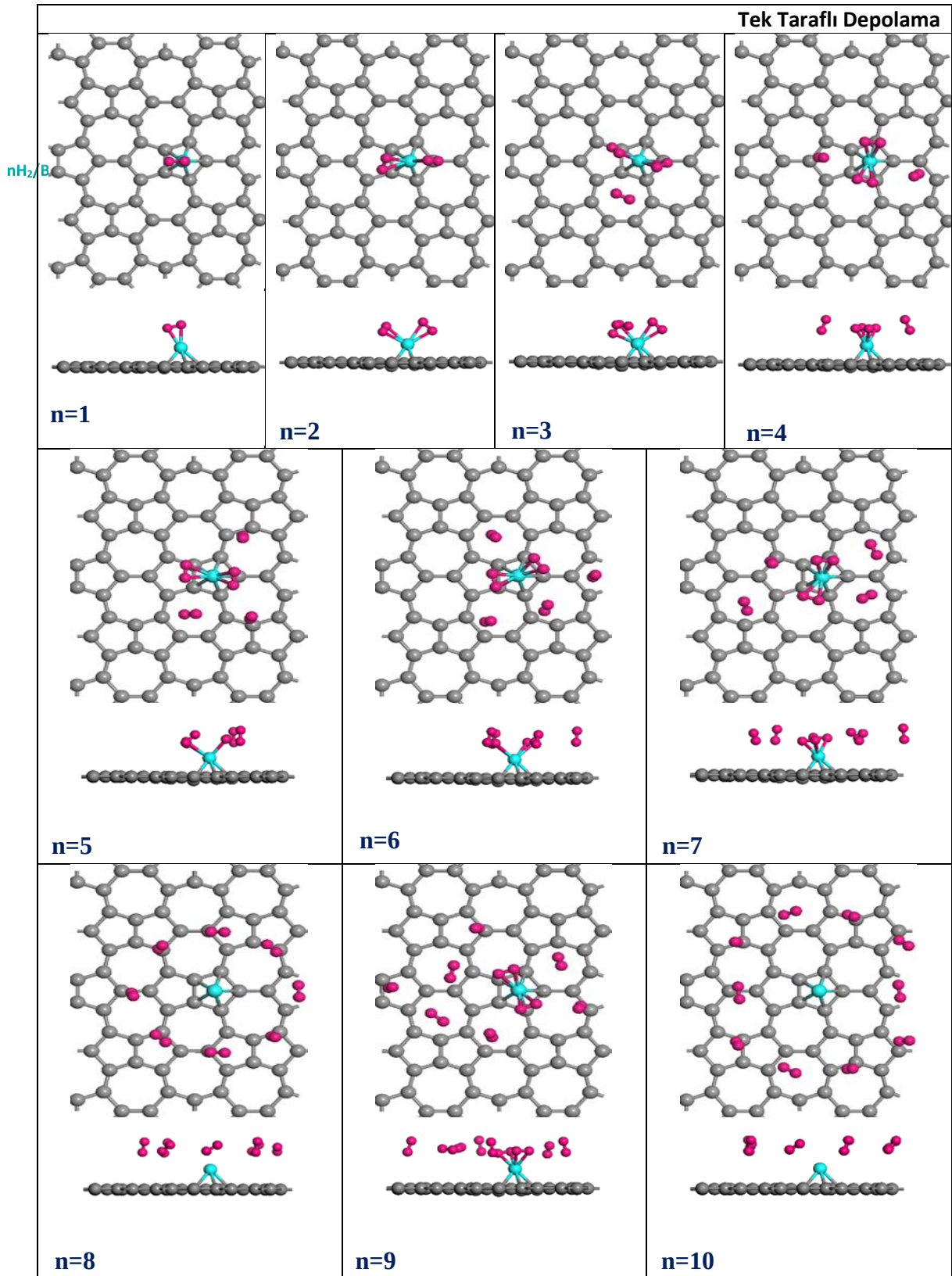
EK-2. (devam) Tek ve çift taraflı hidrojen depolama mekanizmaları

Şekil 2.1. (devam) $n\text{H}_2/\text{D}_{\text{metal}}/\text{tabaka}$ ($n=1-10$) için opt. öncesi adsorpsiyon geometrileri

EK-2. (devam) Tek ve çift taraflı hidrojen depolama mekanizmaları

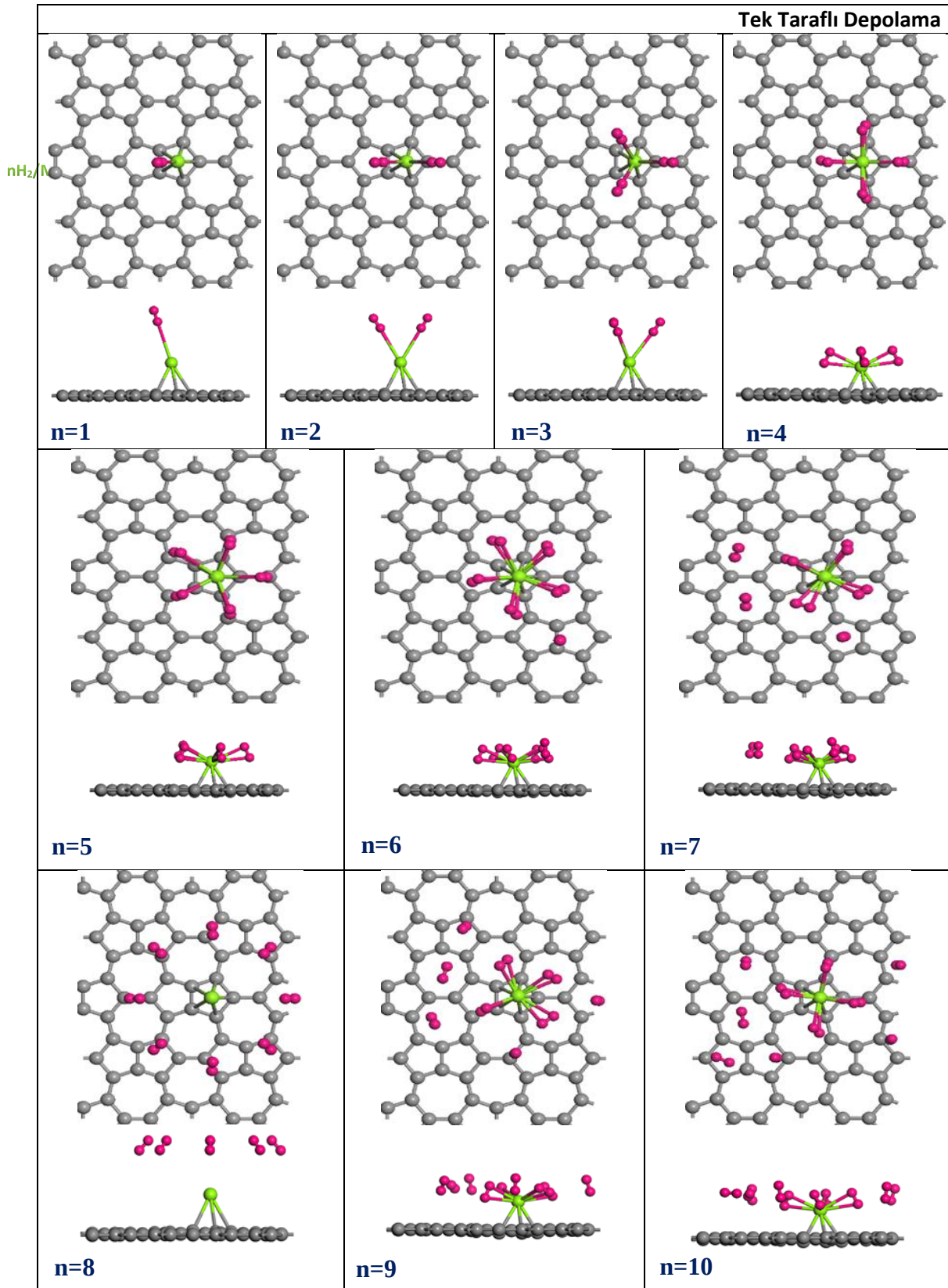
Şekil 2.1. (devam) $n\text{H}_2/\text{D}_{\text{metal}}/\text{tabaka}$ ($n=1-10$) için opt. öncesi adsorpsiyon geometrileri

EK-2. (devam) Tek ve çift taraflı hidrojen depolama mekanizmaları



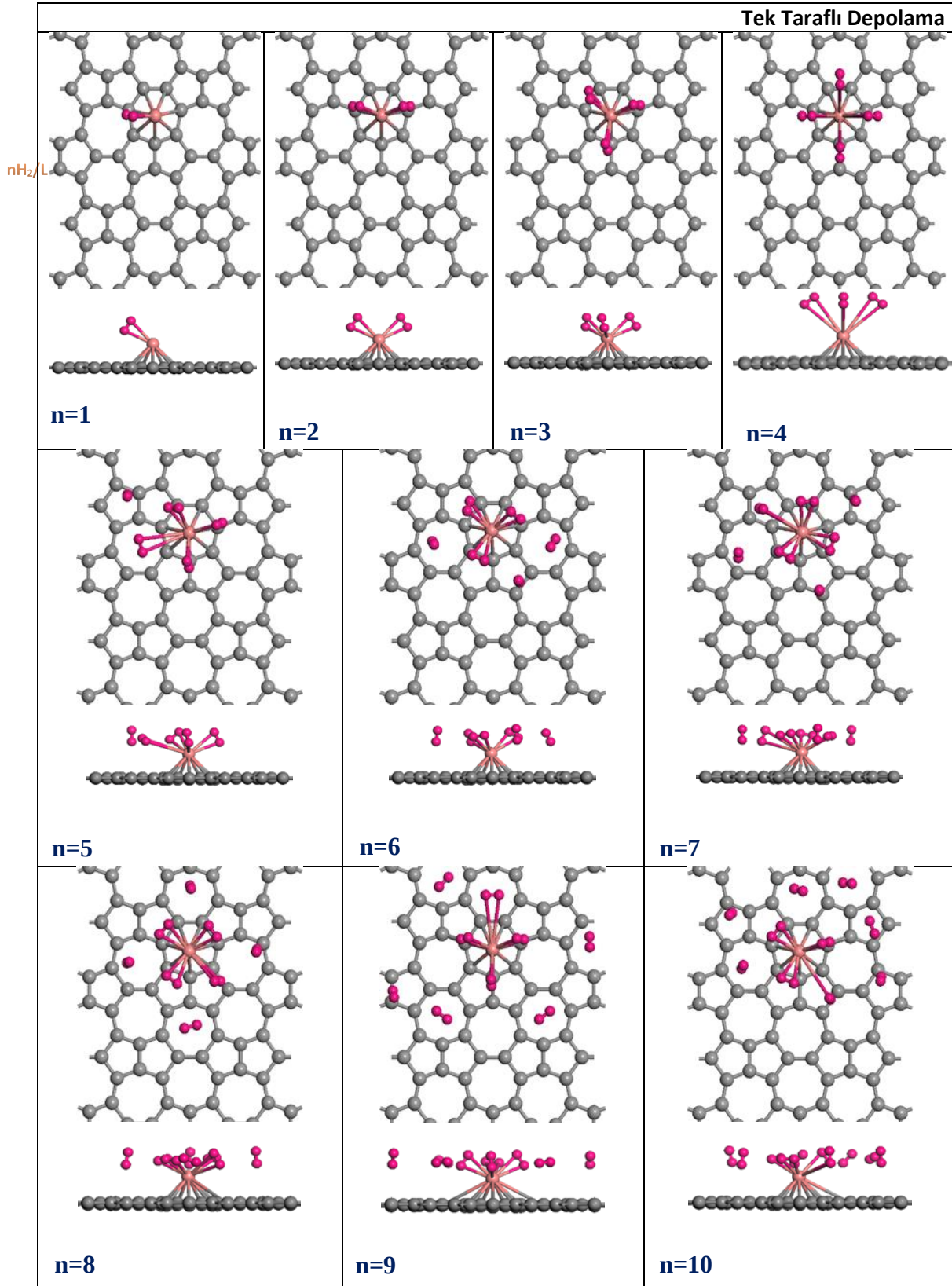
Şekil 2.2. $n\text{H}_2/\text{D}_{\text{metal}}/\text{ThMoB}_4$ ($n=1-10$) sistemlerinin adsorpsiyon geometrilerinin opt. sonrası üstten ve karşıdan (vakum hücresinin (001) ve (100) yüzeylerinden) görünümü (Gri atomlar: C; Turkuaz atomlar: Be; Pembe atomlar: H)

EK-2. (devam) Tek ve çift taraflı hidrojen depolama mekanizmaları



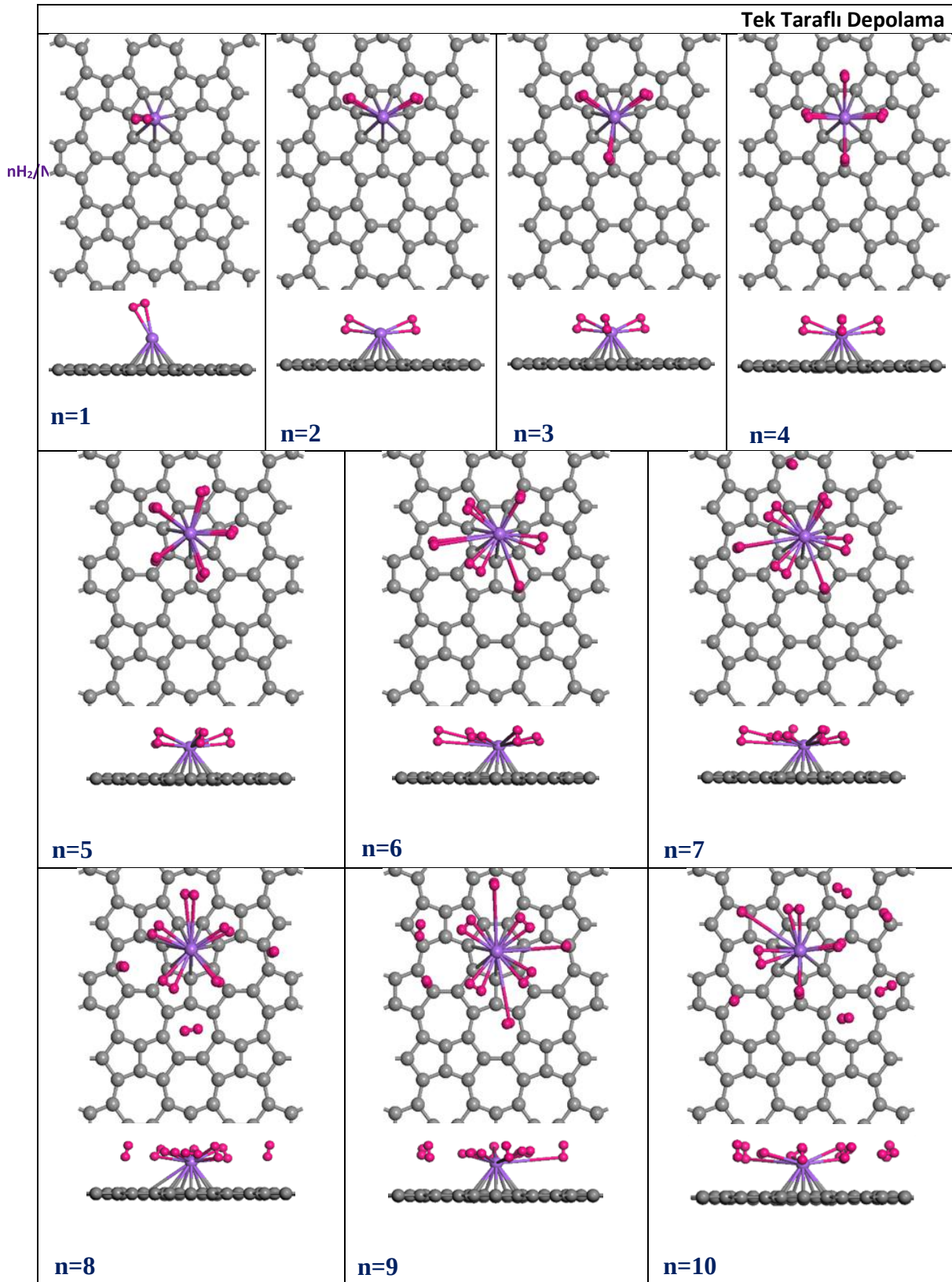
Şekil 2.2. (devam) $nH_2/D_{metal}/ThMoB_4$ ($n=1-10$) sistemlerinin adsorpsiyon geometrilerinin opt. sonrası üstten ve karşıdan (vakum hücresinin (001) ve (100) yüzeylerinden) görünümü (Gri atomlar: C; Yeşil atomlar: Mg; Pembe atomlar: H)

EK-2. (devam) Tek ve çift taraflı hidrojen depolama mekanizmaları



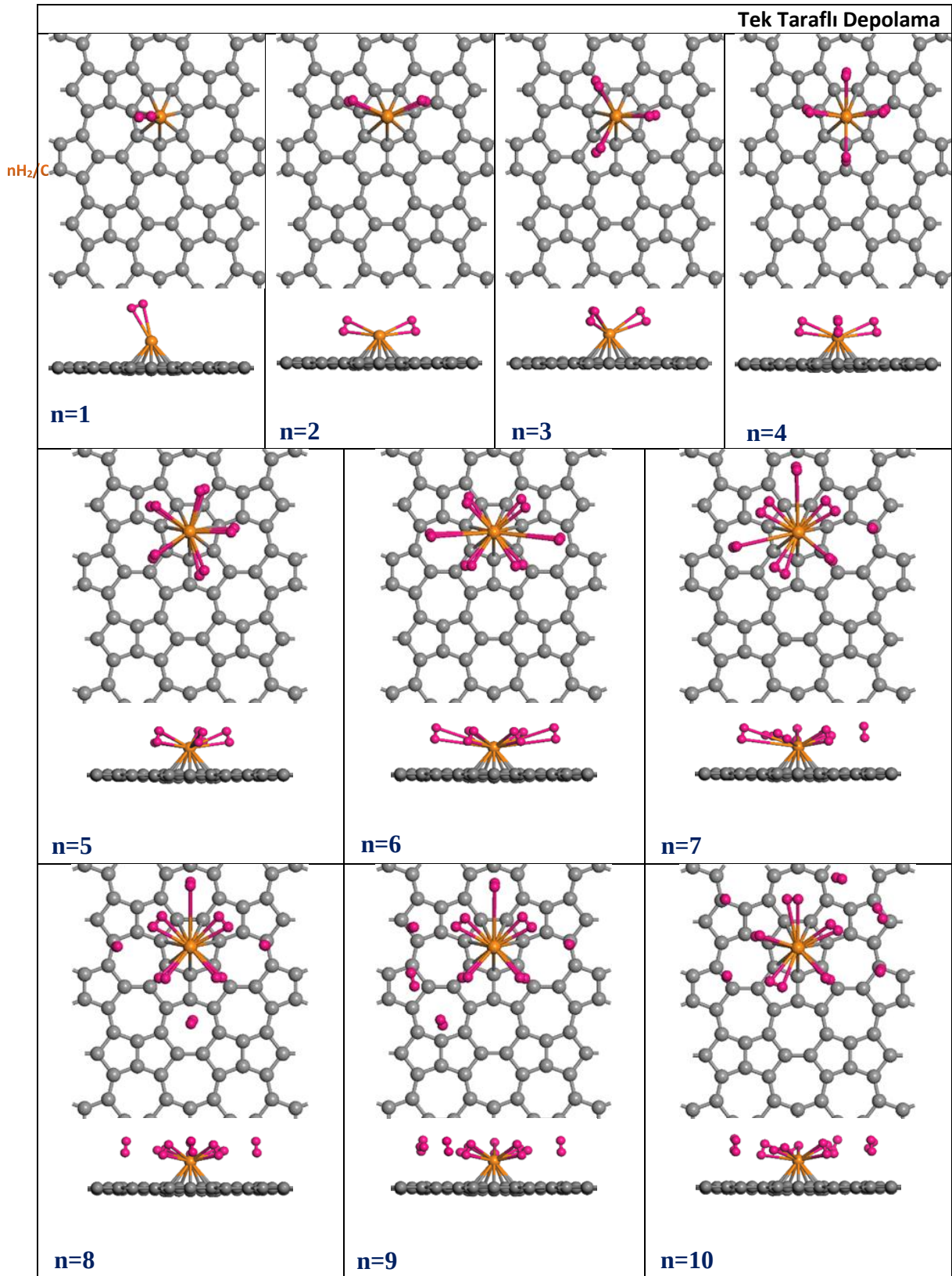
Şekil 2.2. (devam) $nH_2/D_{\text{metal}}/\text{ThMoB}_4$ ($n=1-10$) sistemlerinin adsorpsiyon geometrilerinin opt. sonrası üstten ve karşıdan (vakum hücresinin (001) ve (100) yüzeylerinden) görünümü (Gri atomlar: C; Krem rengi atomlar: Li; Pembe atomlar: H)

EK-2. (devam) Tek ve çift taraflı hidrojen depolama mekanizmaları



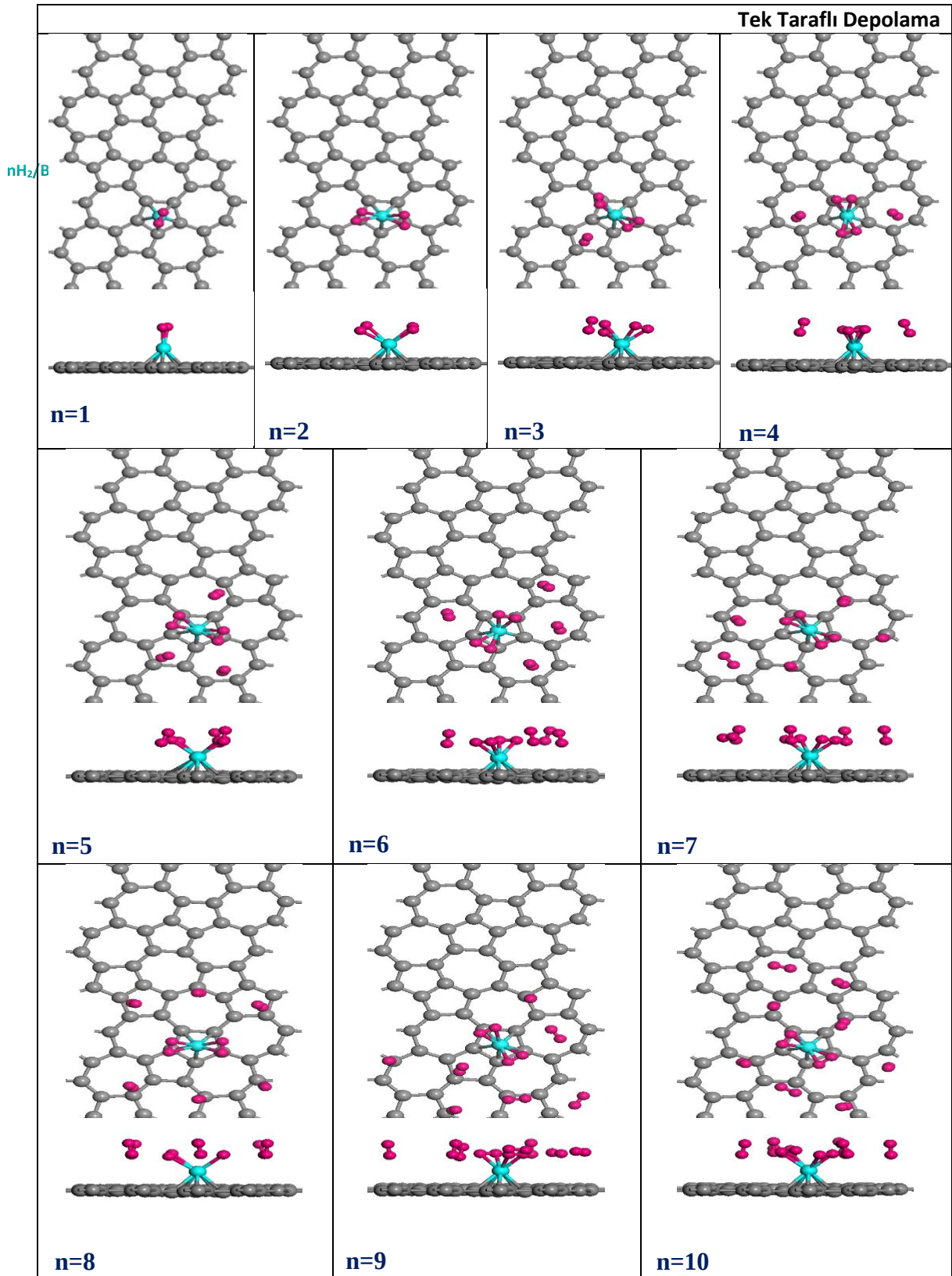
Şekil 2.2. (devam) $nH_2/D_{metal}/ThMoB_4$ ($n=1-10$) sistemlerinin adsorpsiyon geometrilerinin opt. sonrası üstten ve karşıdan (vakum hücresinin (001) ve (100) yüzeylerinden) görünümü (Gri atomlar: C; Mor atomlar: Na; Pembe atomlar: H)

EK-2. (devam) Tek ve çift taraflı hidrojen depolama mekanizmaları



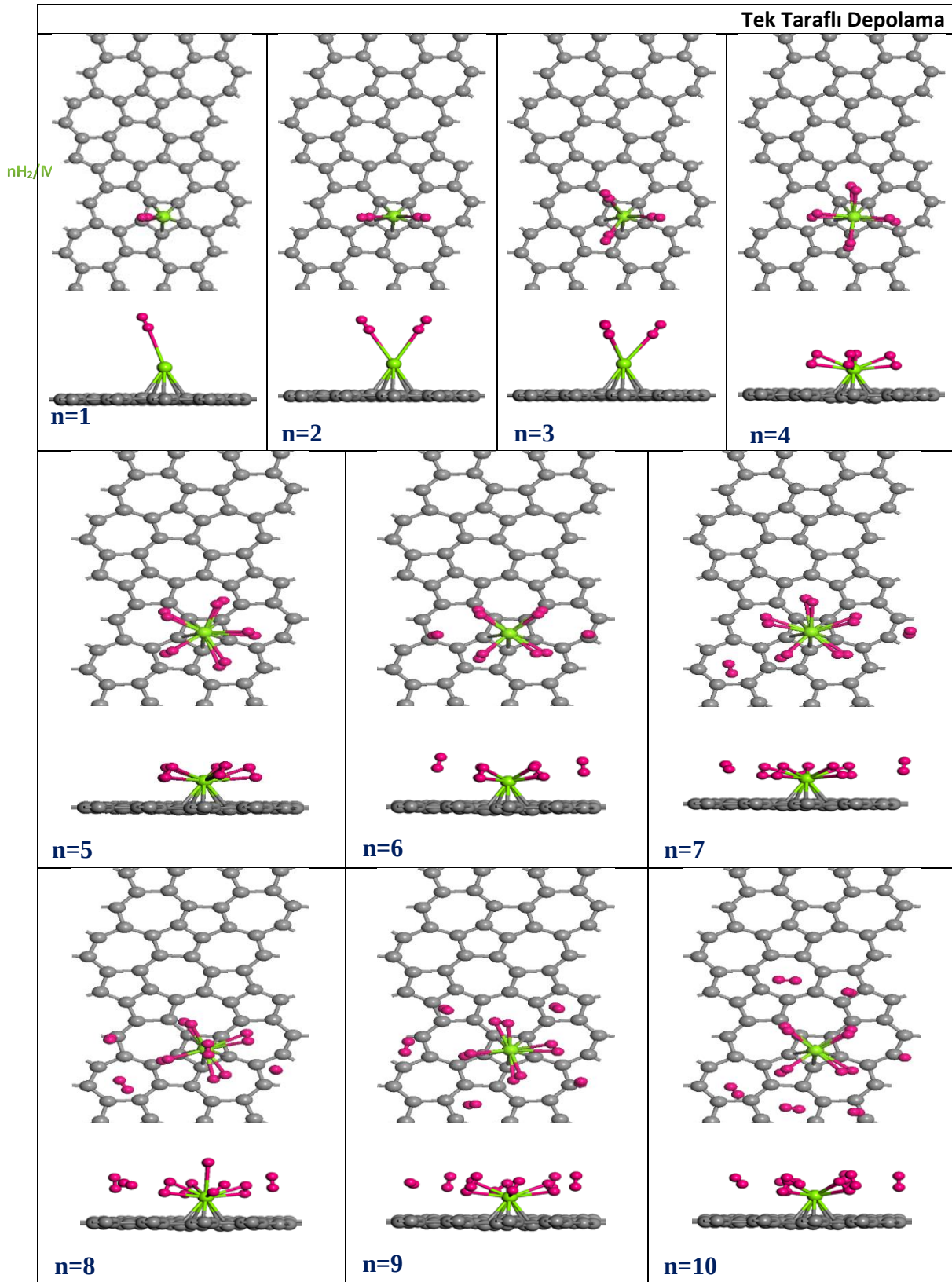
Şekil 2.2. (devam) $nH_2/D_{\text{metal}}/ThMoB_4$ ($n=1-10$) sistemlerinin adsorpsiyon geometrilerinin opt. sonrası üstten ve karşıdan (vakum hücresinin (001) ve (100) yüzeylerinden) görünümü (Gri atomlar: C; Turuncu atomlar: Ca; Pembe atomlar: H)

EK-2. (devam) Tek ve çift taraflı hidrojen depolama mekanizmaları



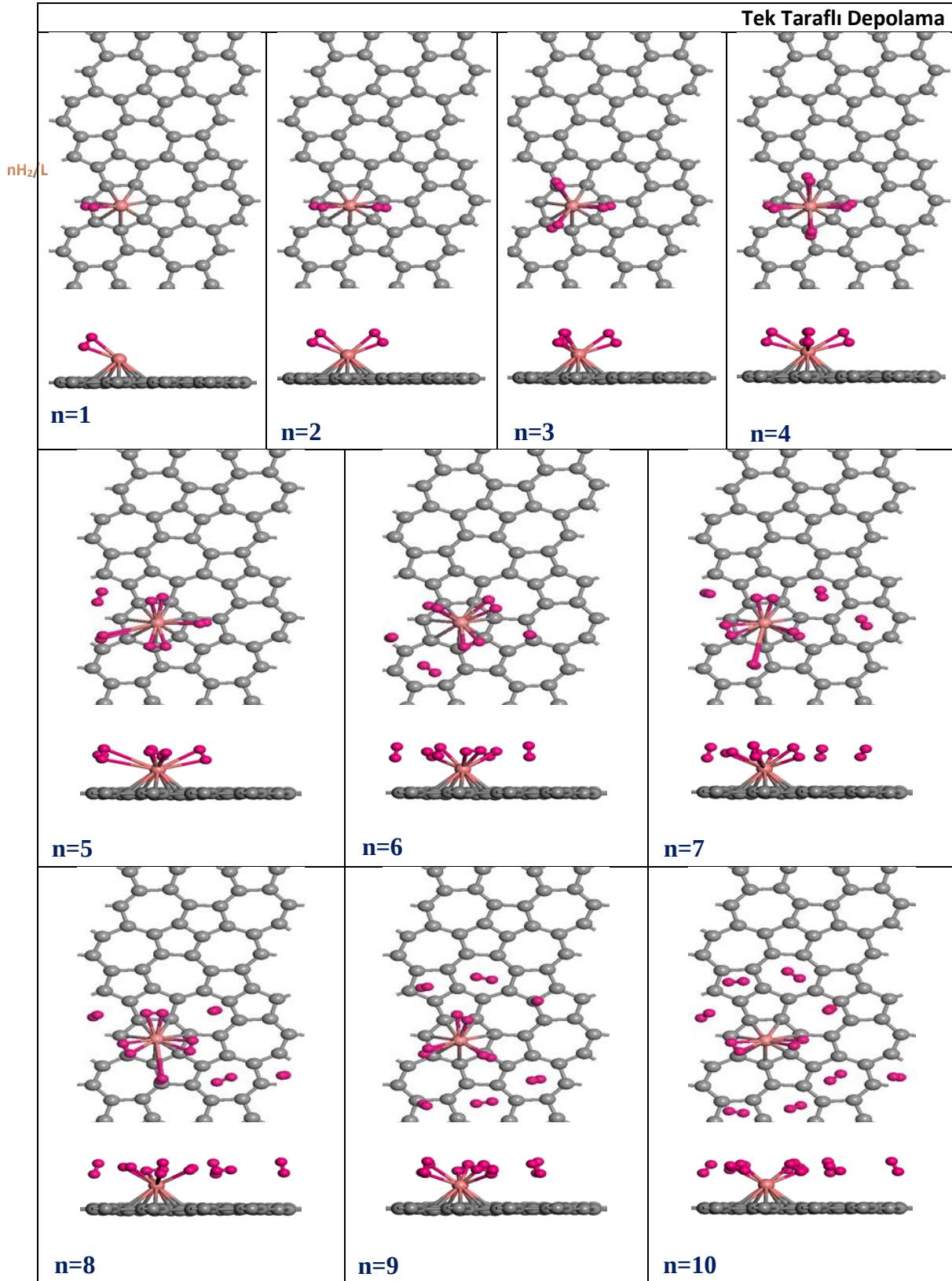
Şekil 2.3. $nH_2/D_{metal}/YCrB_4$ ($n=1-10$) sistemlerinin adsorpsiyon geometrilerinin opt. sonrası üstten ve karşıdan (vakum hücresinin (001) ve (100) yüzeylerinden) görünümü (Gri atomlar: C; Turkuaz atomlar: Be; Pembe atomlar: H)

EK-2. (devam) Tek ve çift taraflı hidrojen depolama mekanizmaları



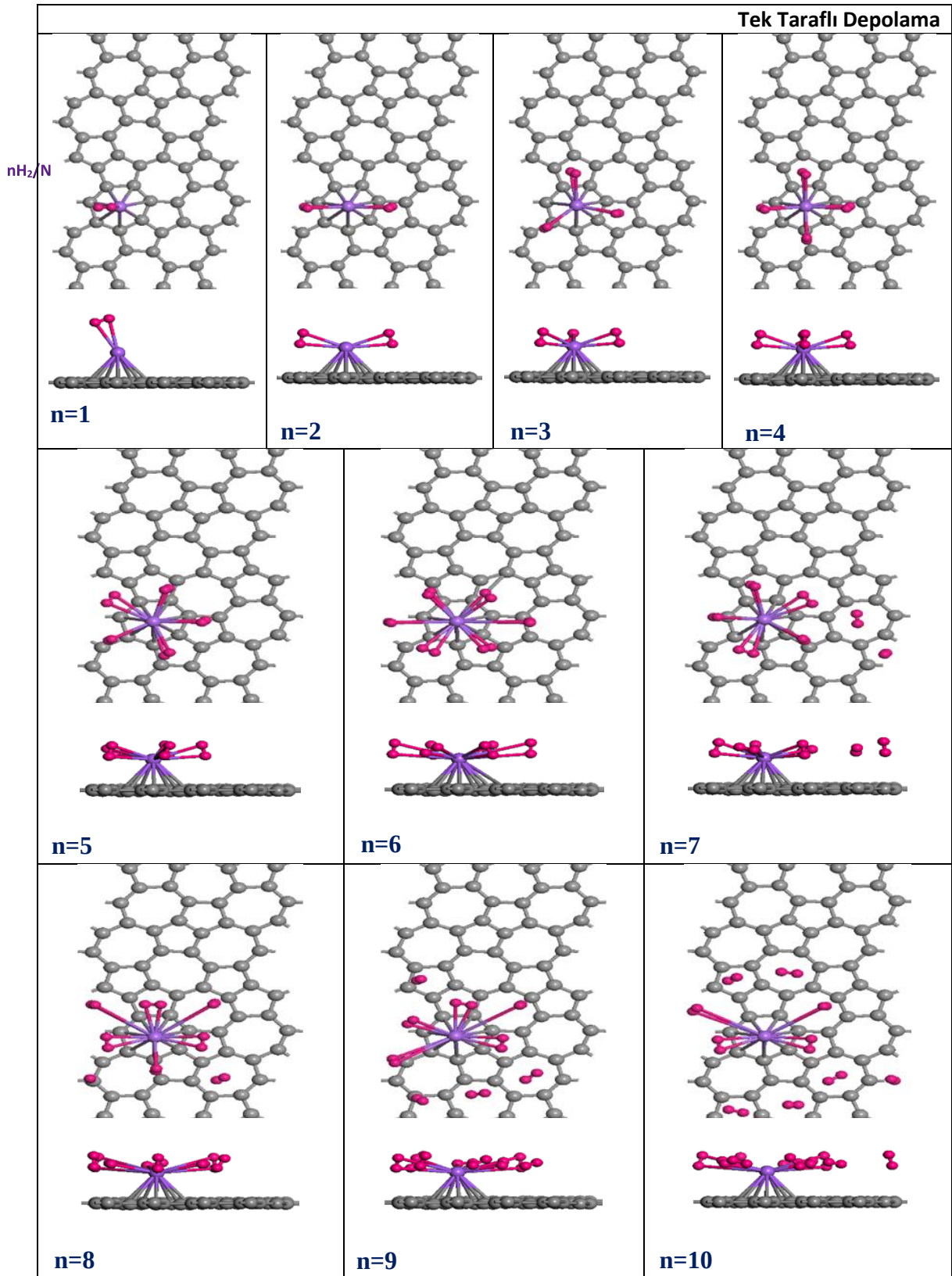
Şekil 2.3. (devam) $nH_2/D_{\text{metal}}/YCrB_4$ ($n=1-10$) sistemlerinin adsorpsiyon geometrilerinin opt. sonrası üstten ve karşıdan (vakum hücresinin (001) ve (100) yüzeylerinden) görünümü (Gri atomlar: C; Yeşil atomlar: Mg; Pembe atomlar: H)

EK-2. (devam) Tek ve çift taraflı hidrojen depolama mekanizmaları



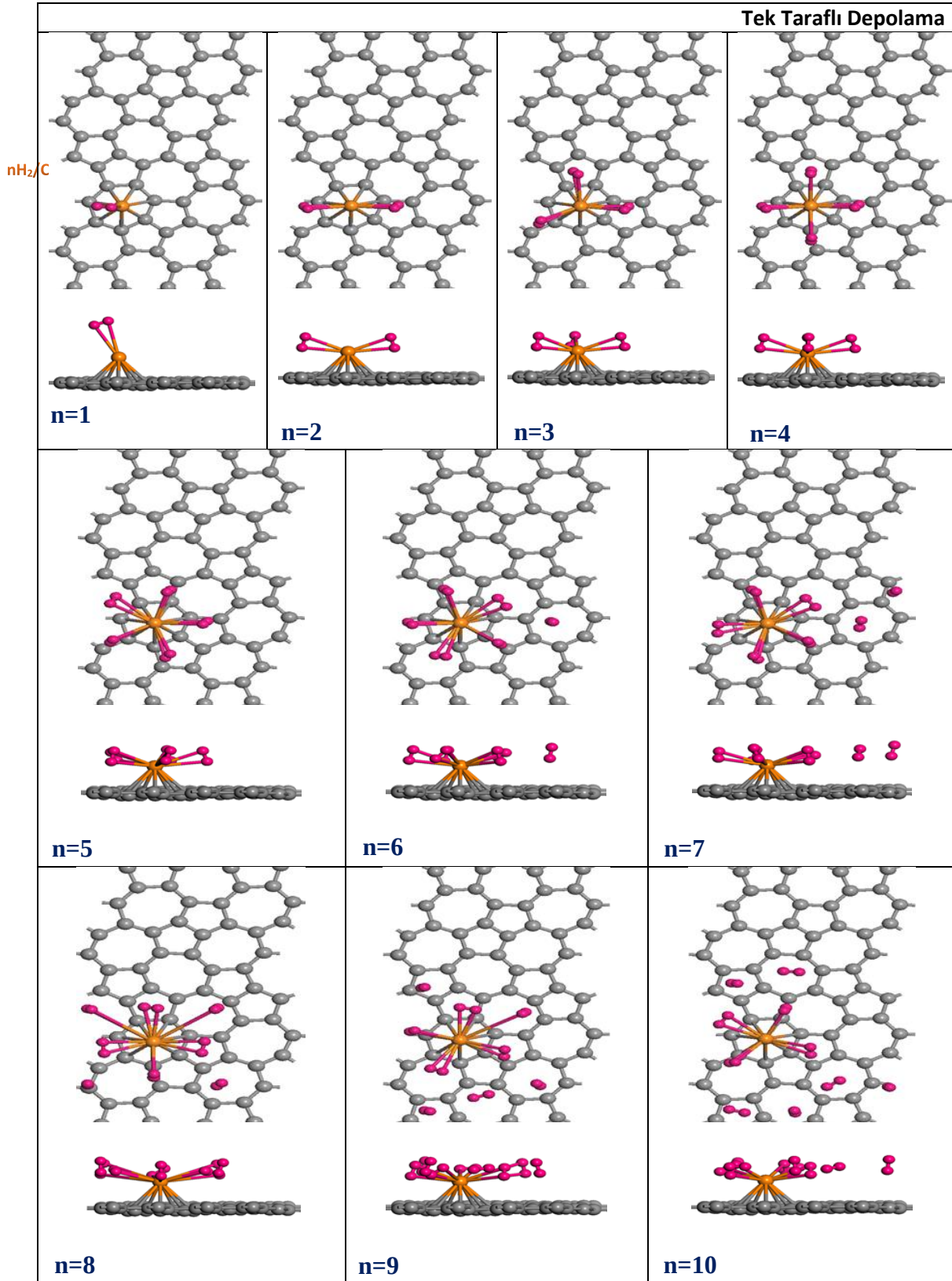
Şekil 2.3. (devam) $nH_2/D_{\text{metal}}/YCrB_4$ ($n=1-10$) sistemlerinin adsorpsiyon geometrilerinin opt. sonrası üstten ve karşıdan (vakum hücresinin (001) ve (100) yüzeylerinden) görünümü (Gri atomlar: C; Krem rengi atomlar: Li; Pembe atomlar: H)

EK-2. (devam) Tek ve çift taraflı hidrojen depolama mekanizmaları



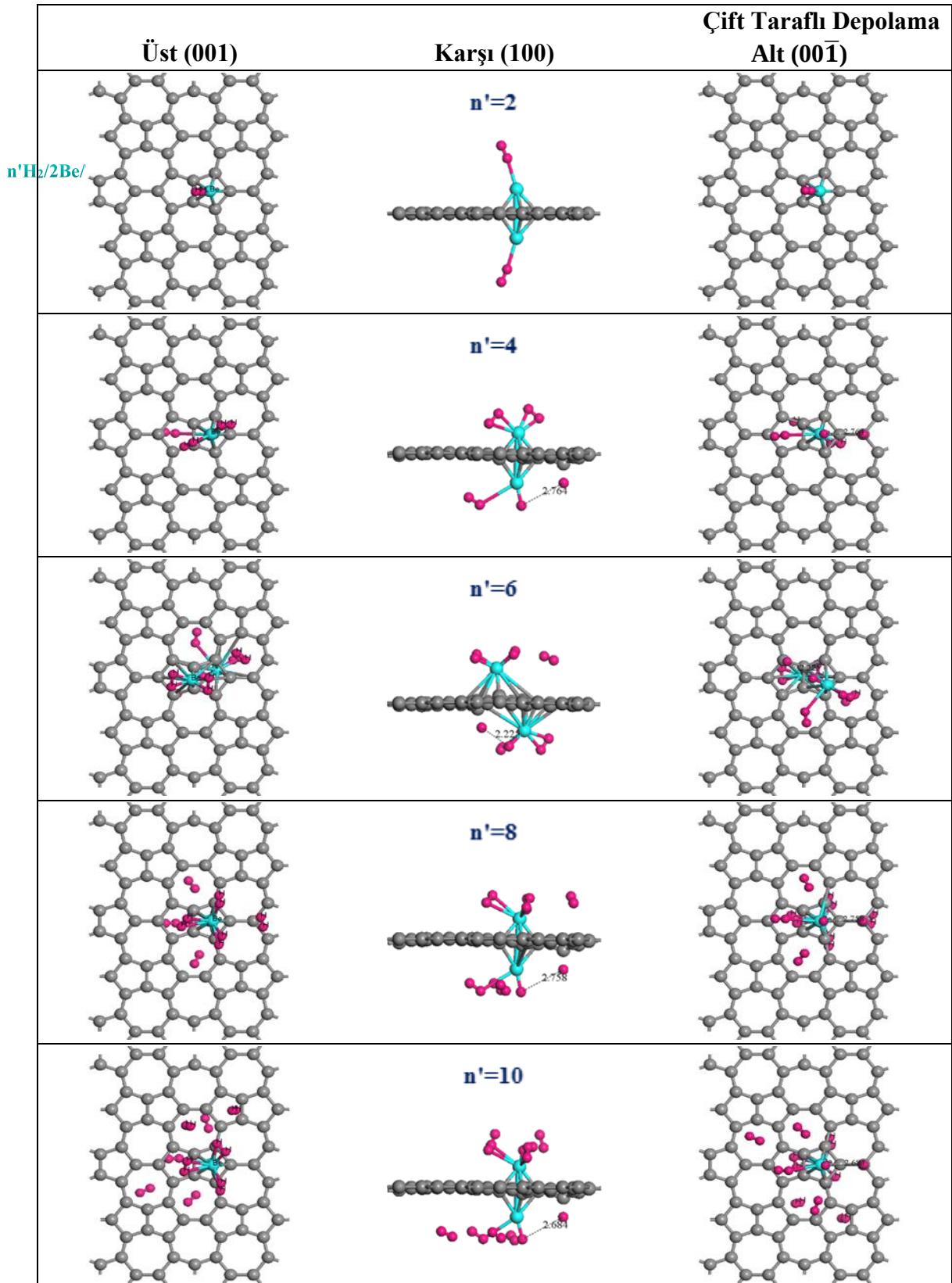
Şekil 2.3. (devam) $nH_2/D_{\text{metal}}/YCrB_4$ ($n=1-10$) sistemlerinin adsorpsiyon geometrilerinin opt. sonrası üstten ve karşıdan (vakum hücresinin (001) ve (100) yüzeylerinden) görünümü (Gri atomlar: C; Mor atomlar: Na; Pembe atomlar: H)

EK-2. (devam) Tek ve çift taraflı hidrojen depolama mekanizmaları



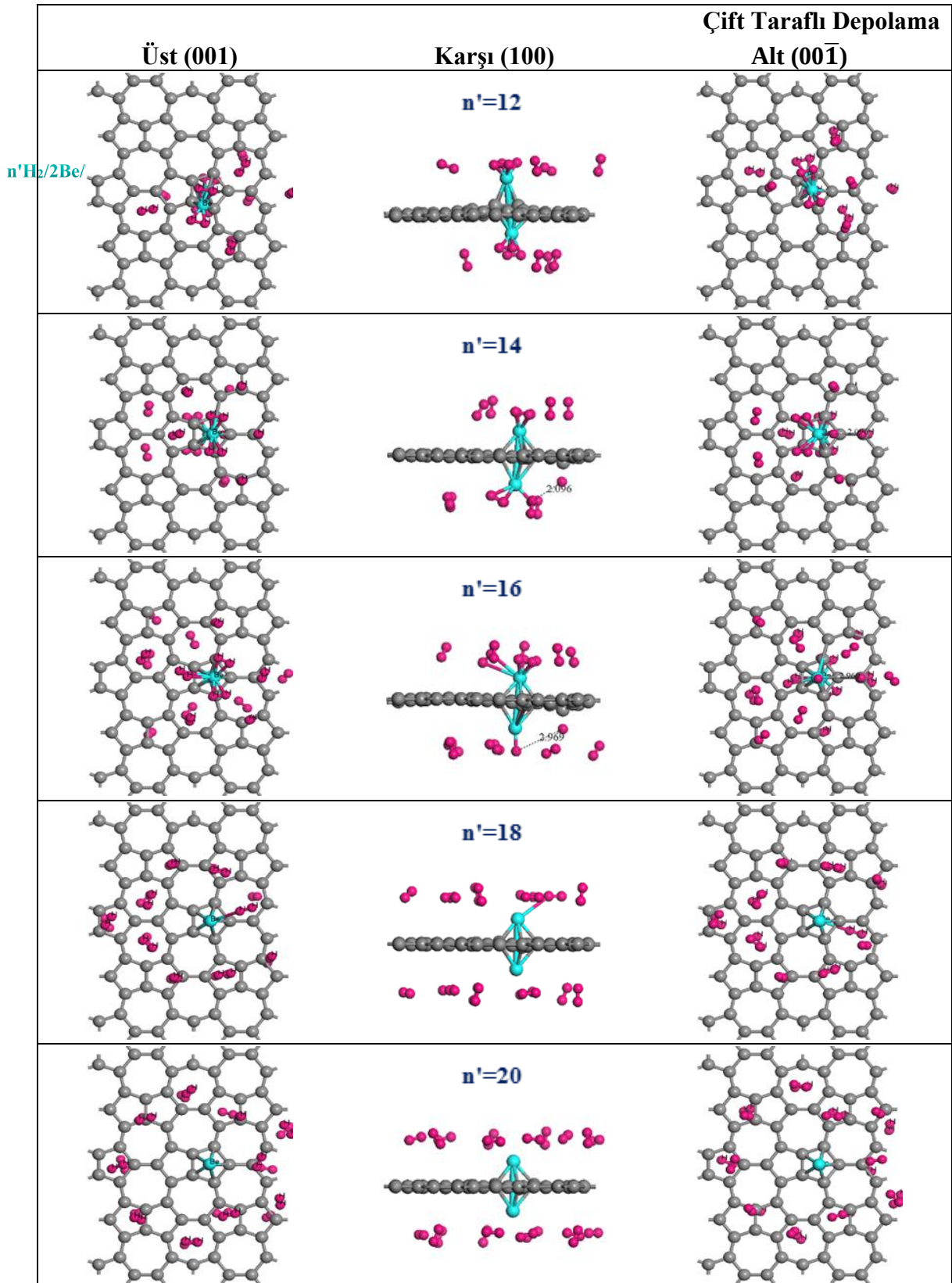
Şekil 2.3. (devam) $nH_2/D_{metal}/YCrB_4$ ($n=1-10$) sistemlerinin adsorpsiyon geometrilerinin opt. sonrası üstten ve karşıdan (vakum hücresinin (001) ve (100) yüzeylerinden) görünümü (Gri atomlar: C; Turuncu atomlar: Ca; Pembe atomlar: H)

EK-2. (devam) Tek ve çift taraflı hidrojen depolama mekanizmaları



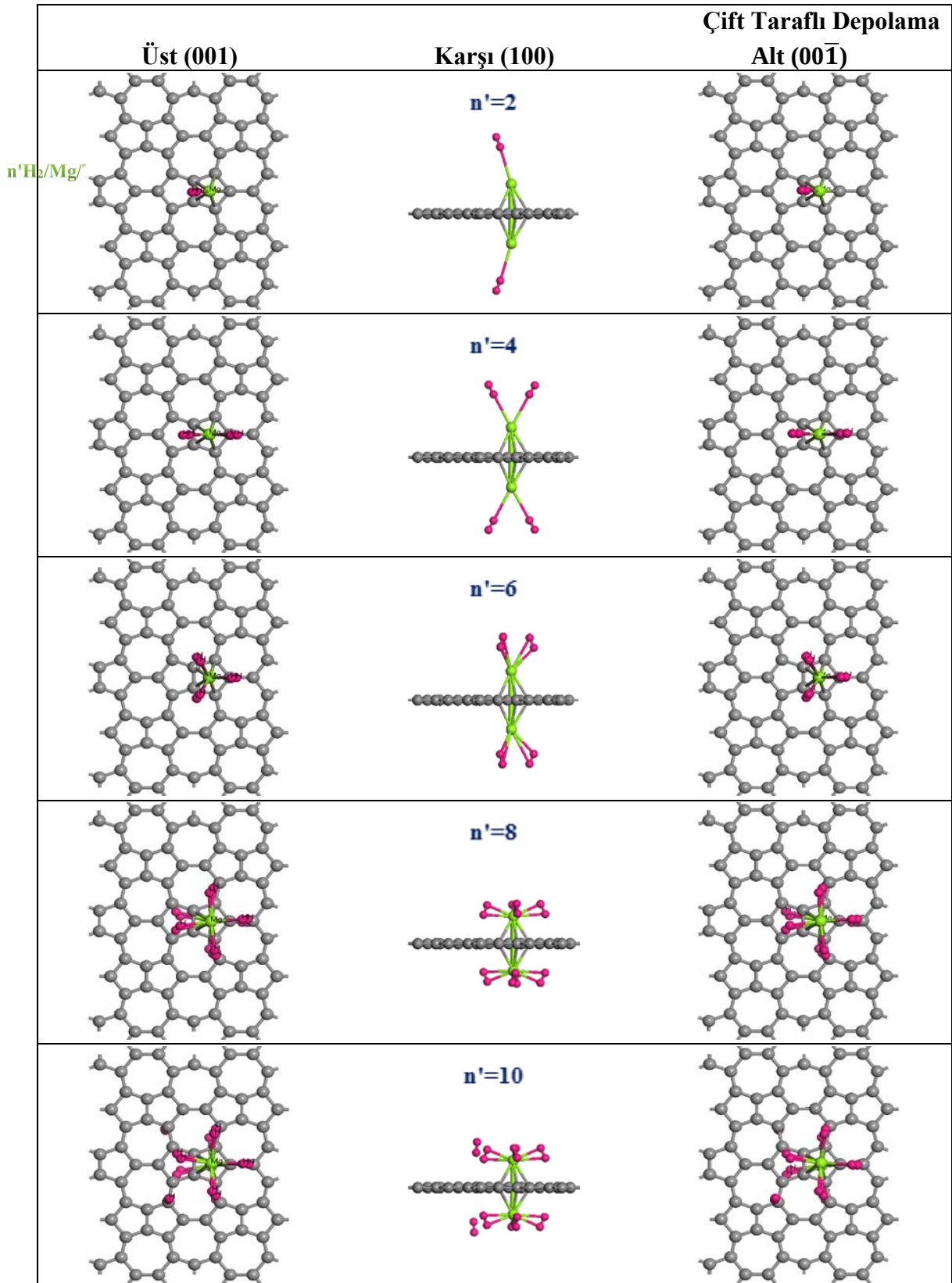
Şekil 2.4. $n'H_2/2D_{\text{metal}}/\text{ThMoB}_4$ ($n'=2n=2-20$) olmak üzere çift taraflı depolama için opt. sonrası adsorpsiyon geometrileri (Gri atomlar: C; Turkuaz atomlar: Be; Pembe atomlar: H)

EK-2. (devam) Tek ve çift taraflı hidrojen depolama mekanizmaları



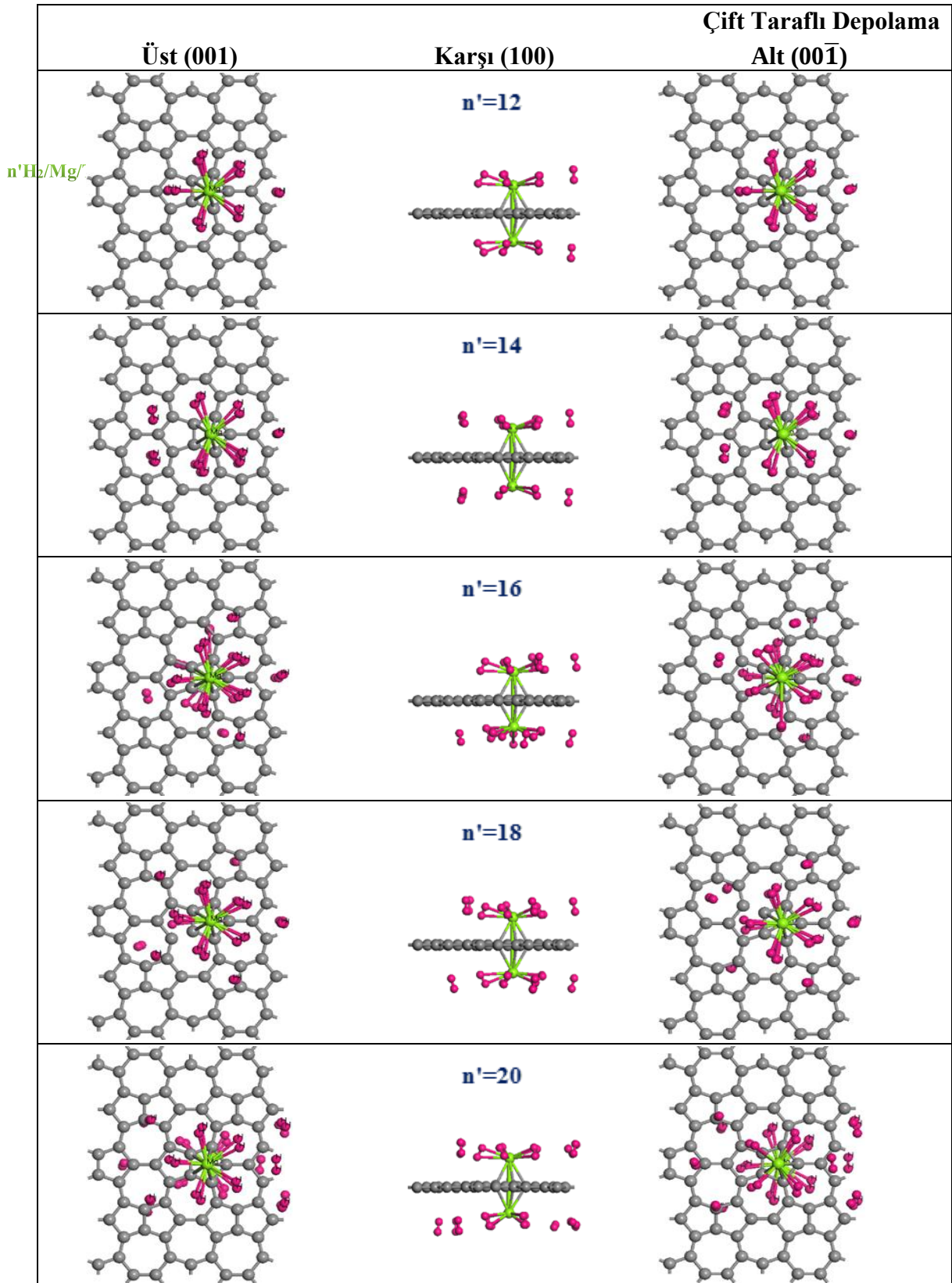
Şekil 2.4. (devam) $n'H_2/2D_{metal}/ThMoB_4$ ($n'=2n=2-20$) olmak üzere çift taraflı depolama için opt. sonrası adsorpsiyon geometrileri (Gri atomlar: C; Turkuaz atomlar: Be; Pembe atomlar: H)

EK-2. (devam) Tek ve çift taraflı hidrojen depolama mekanizmaları



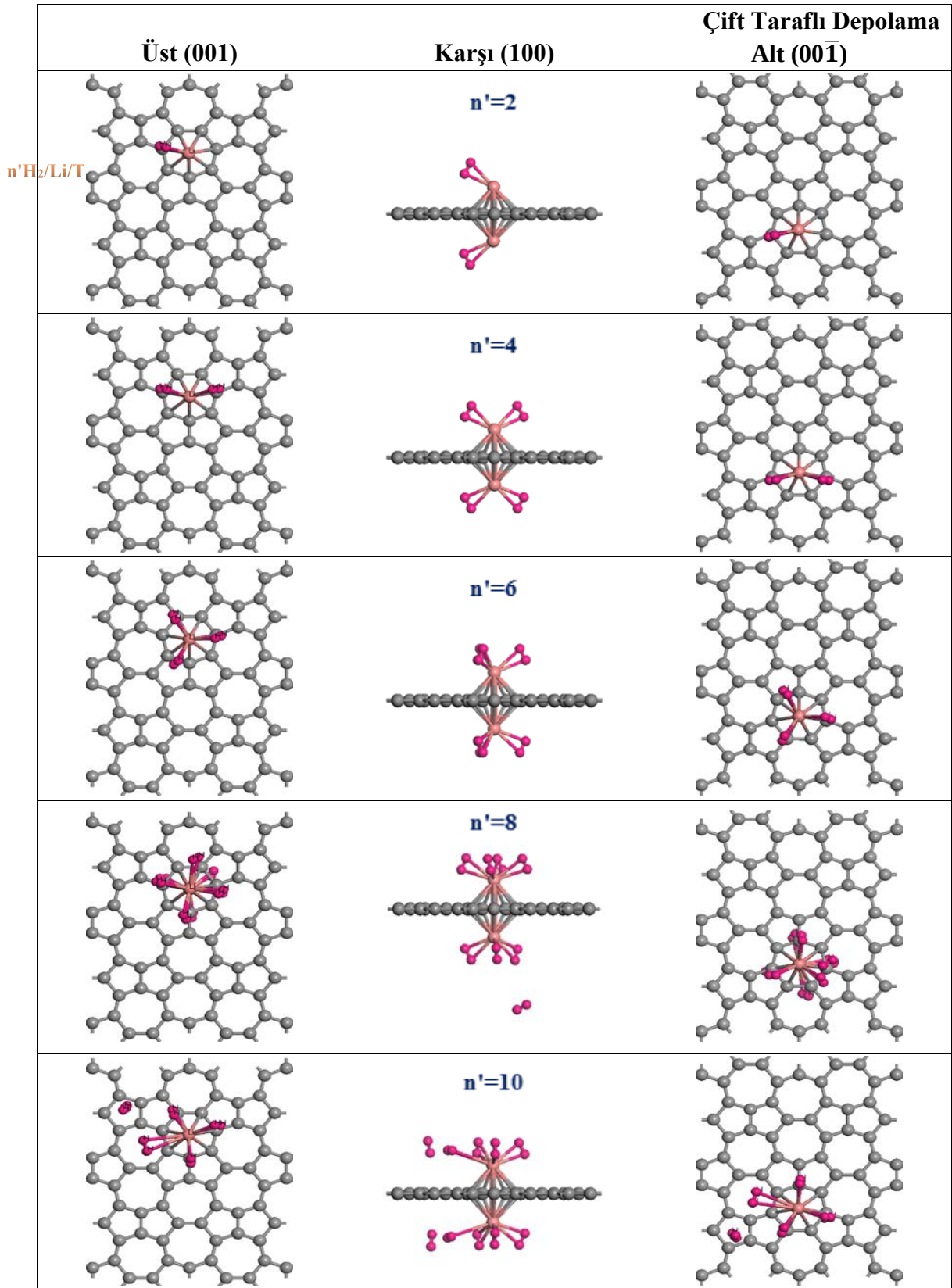
Şekil 2.4. (devam) $n'H_2/2D_{metal}/ThMoB_4$ ($n'=2n=2-20$) olmak üzere çift taraflı depolama için opt. sonrası adsorpsiyon geometrileri (Gri atomlar: C; Yeşil atomlar: Mg; Pembe atomlar: H)

EK-2. (devam) Tek ve çift taraflı hidrojen depolama mekanizmaları



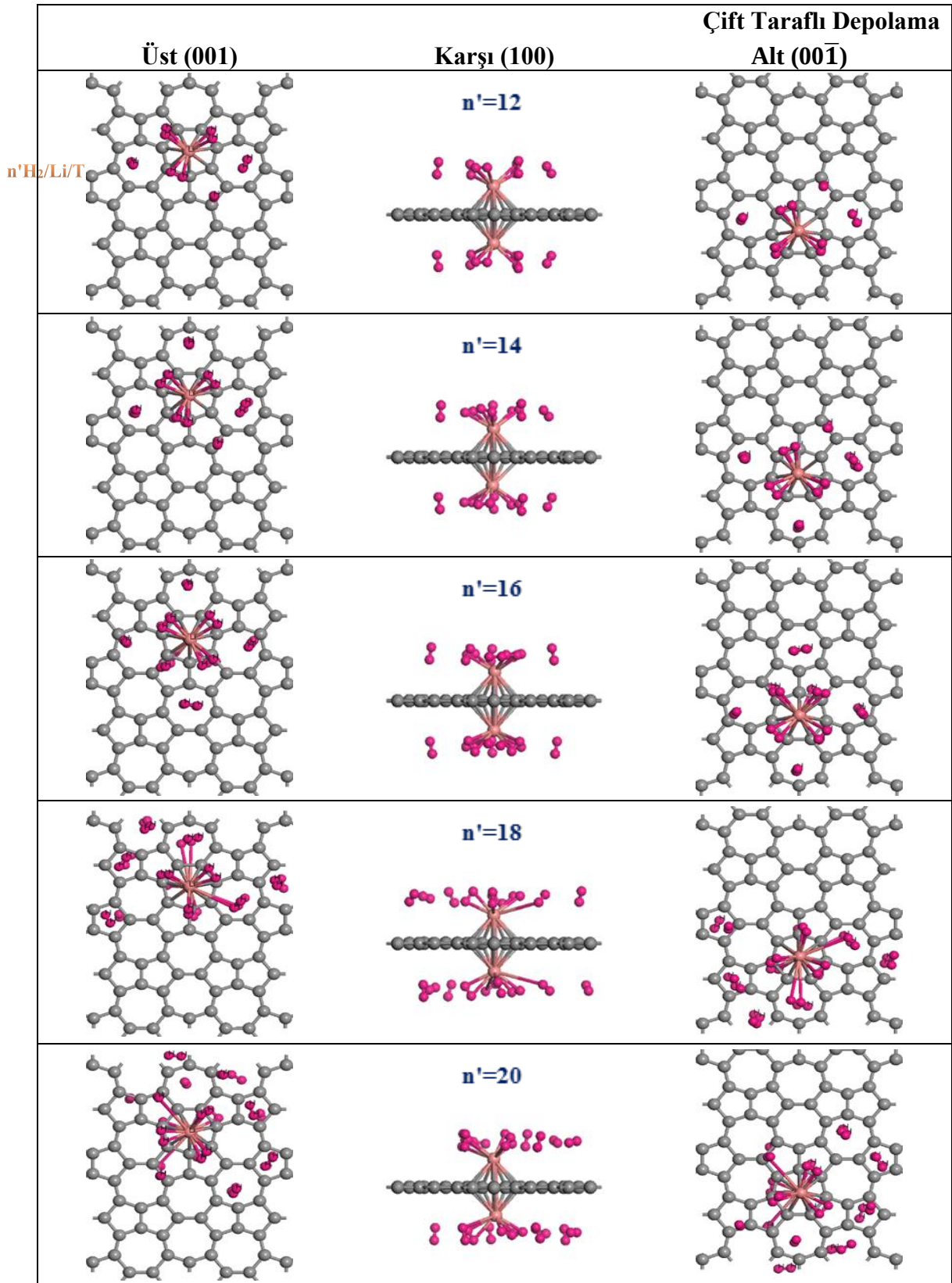
Şekil 2.4. (devam) $n'H_2/2D_{metal}/ThMoB_4$ ($n'=2n=2-20$) olmak üzere çift taraflı depolama için opt. sonrası adsorpsiyon geometrileri (Gri atomlar: C; Yeşil atomlar: Mg; Pembe atomlar: H)

EK-2. (devam) Tek ve çift taraflı hidrojen depolama mekanizmaları



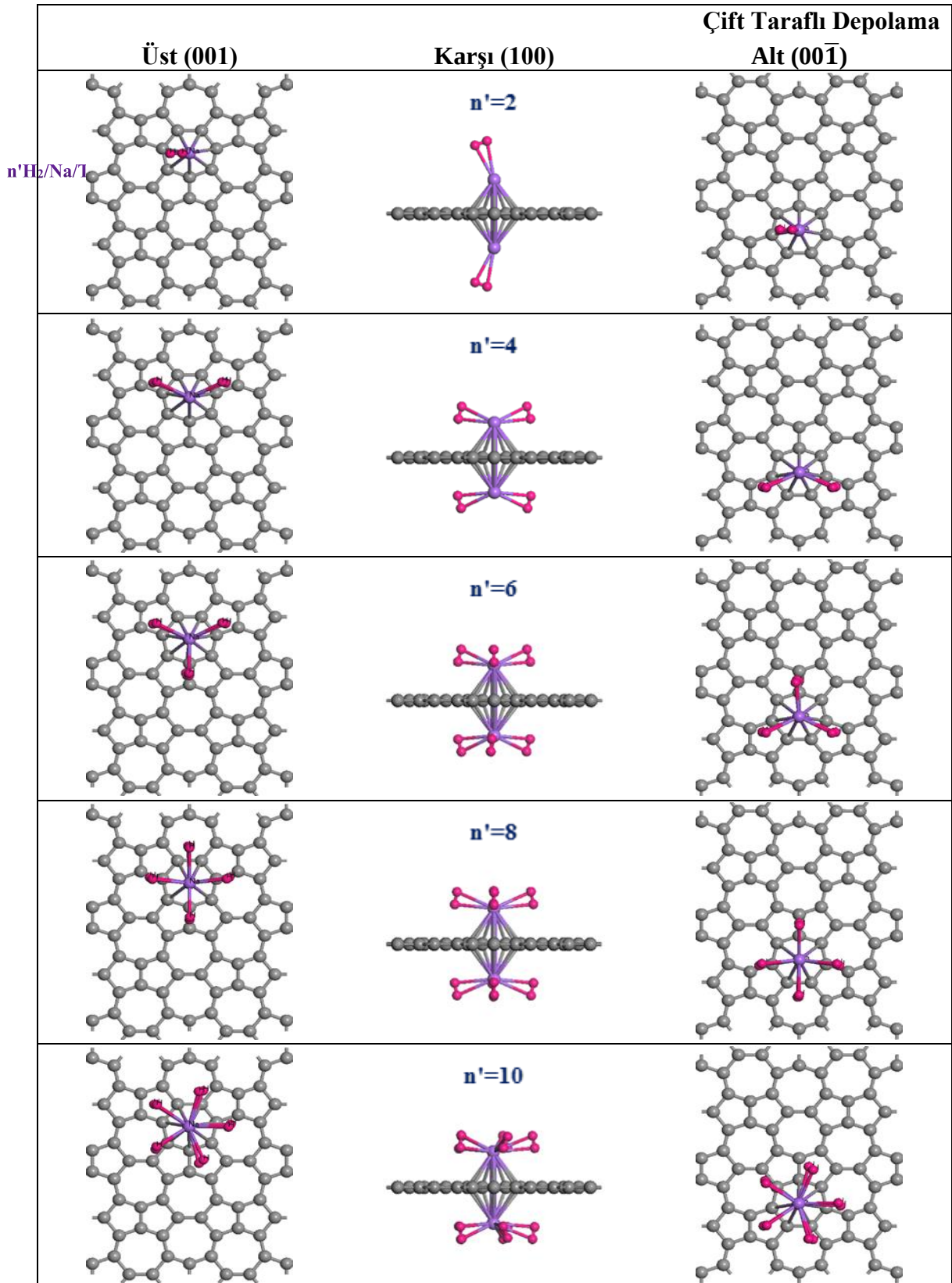
Şekil 2.4. (devam) $n'H_2/2D_{metal}/ThMoB_4$ ($n'=2n=2-20$) olmak üzere çift taraflı depolama için opt. sonrası adsorpsiyon geometrileri (Gri atomlar: C; Krem rengi atomlar: Li; Pembe atomlar: H)

EK-2. (devam) Tek ve çift taraflı hidrojen depolama mekanizmaları

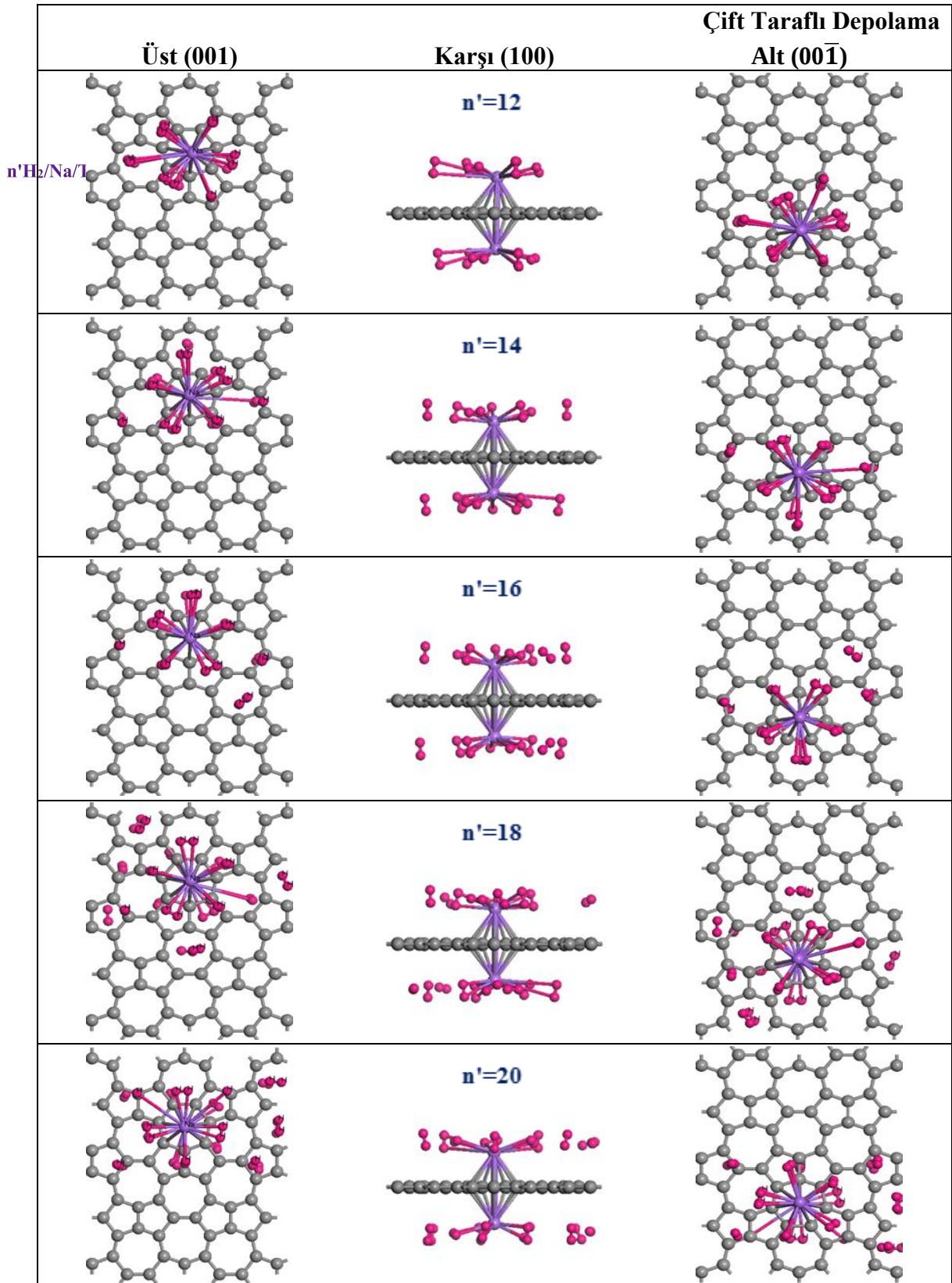


Şekil 2.4. (devam) $n'H_2/2D_{metal}/ThMoB_4$ ($n'=2n=2-20$) olmak üzere çift taraflı depolama için opt. sonrası adsorpsiyon geometrileri (Gri atomlar: C; Krem rengi atomlar: Li; Pembe atomlar: H)

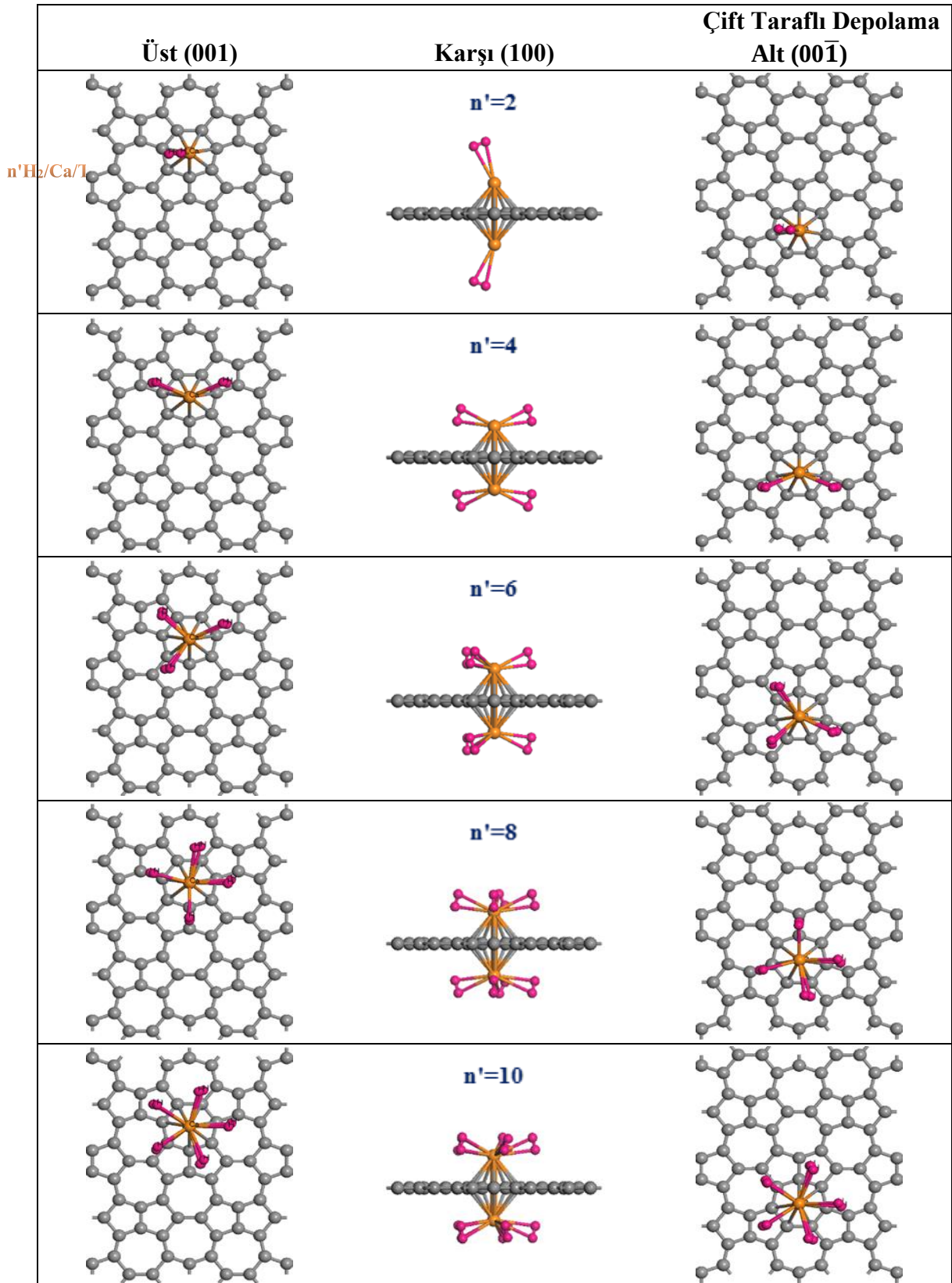
EK-2. (devam) Tek ve çift taraflı hidrojen depolama mekanizmaları

Şekil 2.4. (devam) $n'H_2/2D_{\text{metal}}/\text{ThMoB}_4$ ($n'=2n=2-20$) olmak üzere çift taraflı depolama için opt. sonrası adsorpsiyon geometrileri (Gri atomlar: C; Mor atomlar: Na; Pembe atomlar: H)

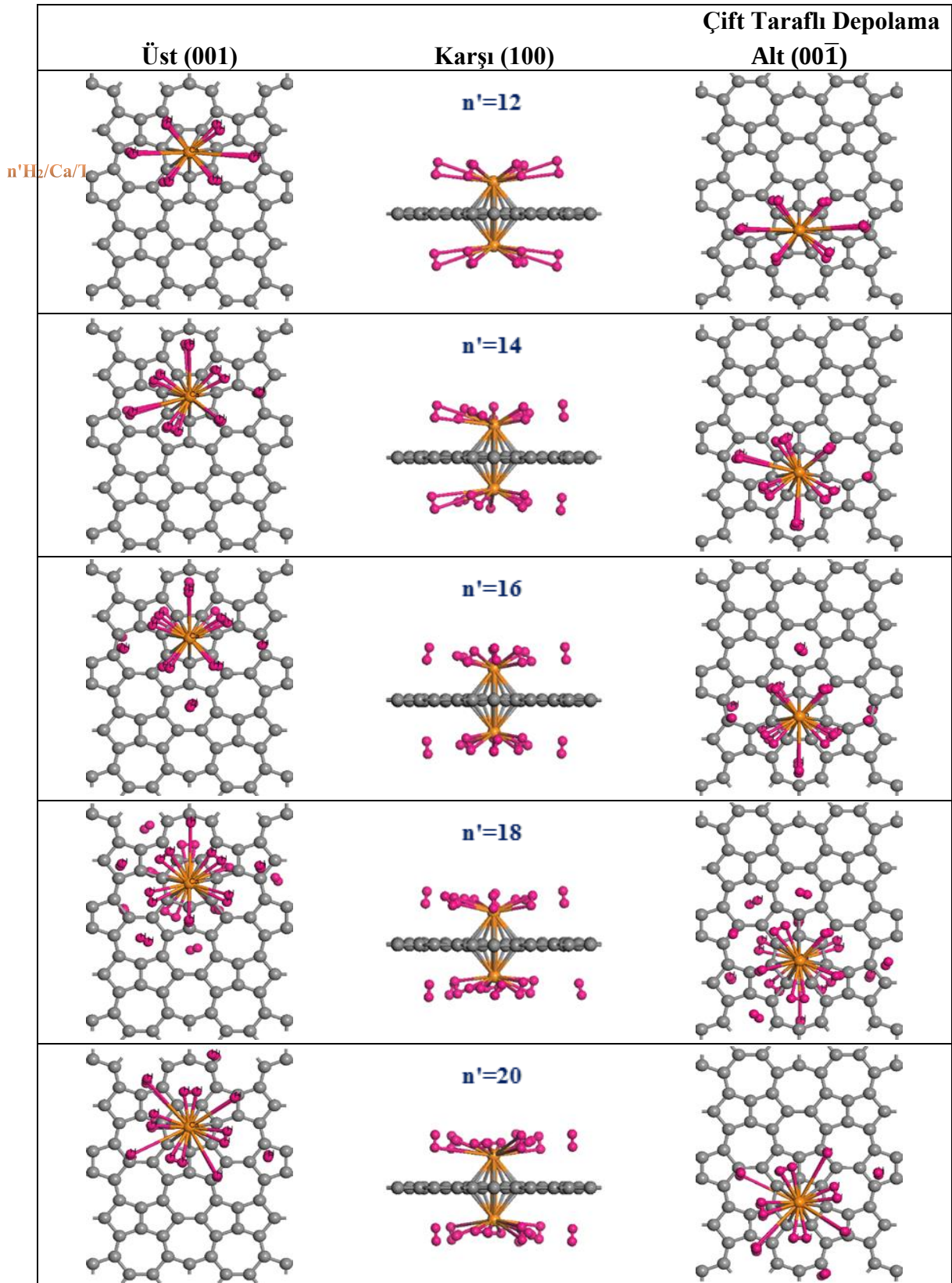
EK-2. (devam) Tek ve çift taraflı hidrojen depolama mekanizmaları

Şekil 2.4. (devam) $n'H_2/2D_{\text{metal}}/\text{ThMoB}_4$ ($n'=2n=2-20$) olmak üzere çift taraflı depolama için opt. sonrası adsorpsiyon geometrileri (Gri atomlar: C; Mor atomlar: Na; Pembe atomlar: H)

EK-2. (devam) Tek ve çift taraflı hidrojen depolama mekanizmaları

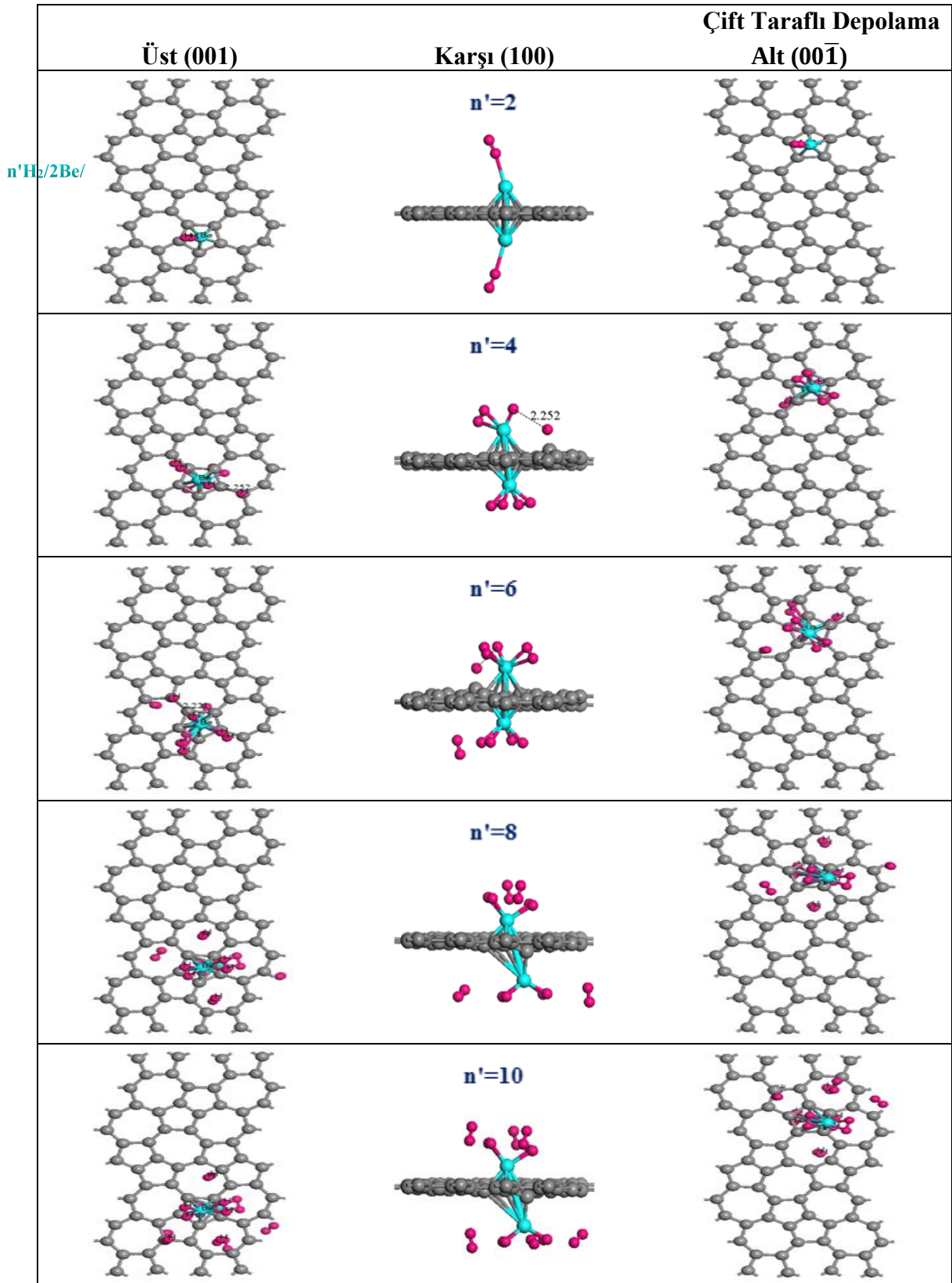
Şekil 2.4. (devam) $n'H_2/2D_{\text{metal}}/\text{ThMoB}_4$ ($n'=2n=2-20$) olmak üzere çift taraflı depolama için opt. sonrası adsorpsiyon geometrileri (Gri atomlar: C; Turuncu atomlar: Ca; Pembe atomlar: H)

EK-2. (devam) Tek ve çift taraflı hidrojen depolama mekanizmaları



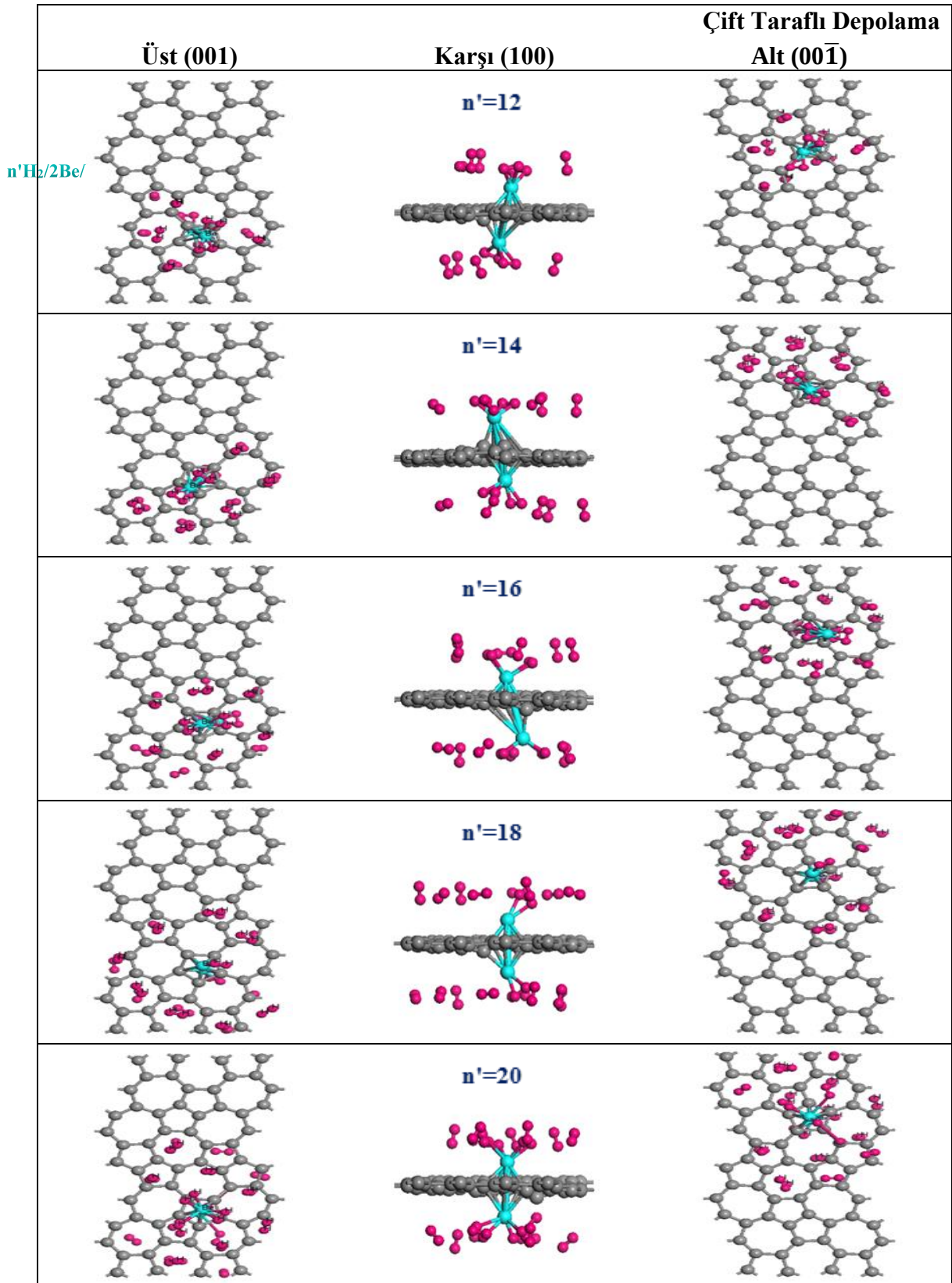
Şekil 2.4. (devam) $n'H_2/2D_{\text{metal}}/\text{ThMoB}_4$ ($n'=2n=2-20$) olmak üzere çift taraflı depolama için opt. sonrası adsorpsiyon geometrileri (Gri atomlar: C; Turuncu atomlar: Ca; Pembe atomlar: H)

EK-2. (devam) Tek ve çift taraflı hidrojen depolama mekanizmaları

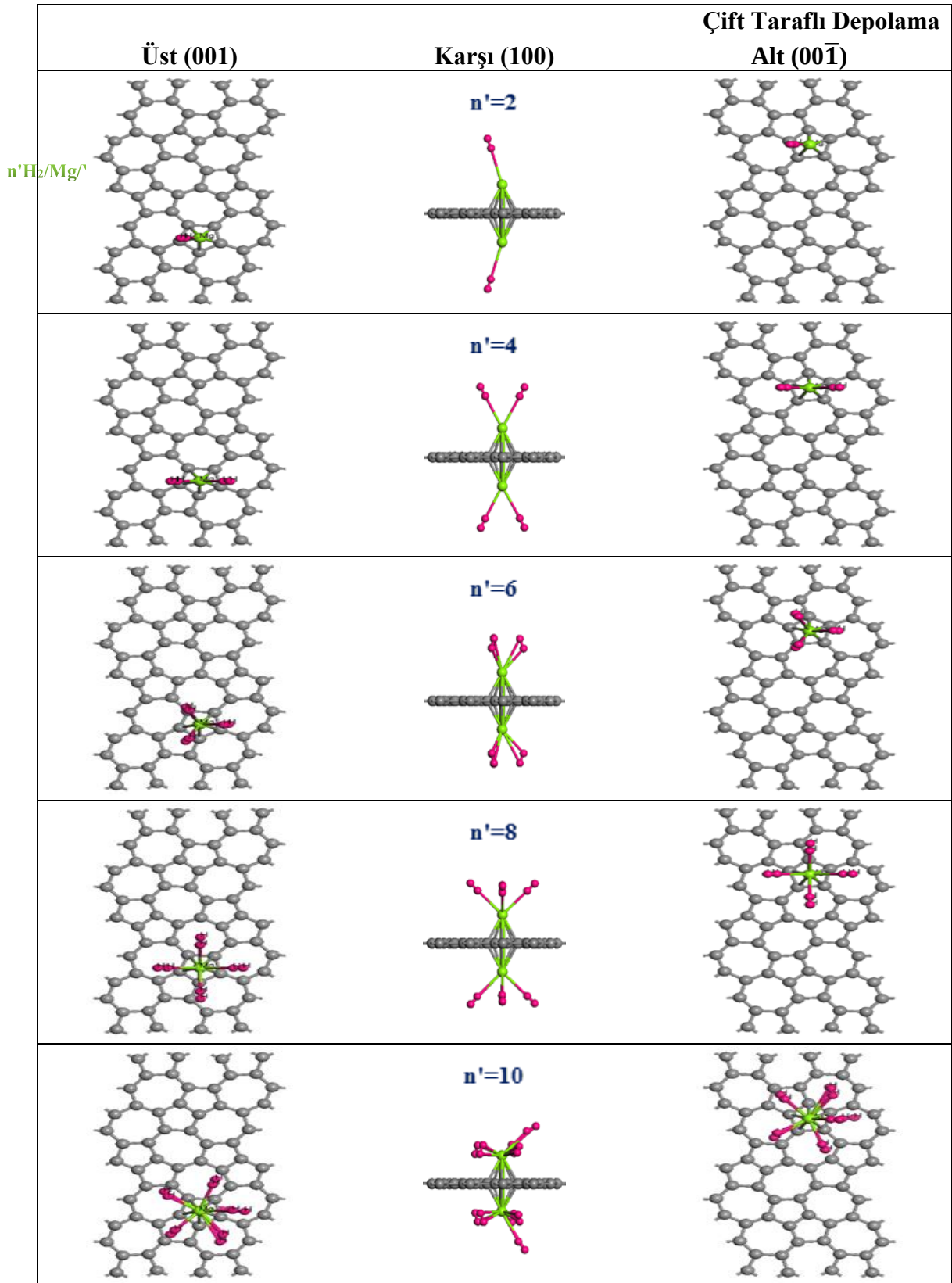


Şekil 2.5. $n'H_2/2D_{\text{metal}}/YCrB_4$ ($n'=2n=2-20$) olmak üzere çift taraflı depolama için opt. sonrası adsorpsiyon geometrileri (Gri atomlar: C; Turkuaz atomlar: Be; Pembe atomlar: H)

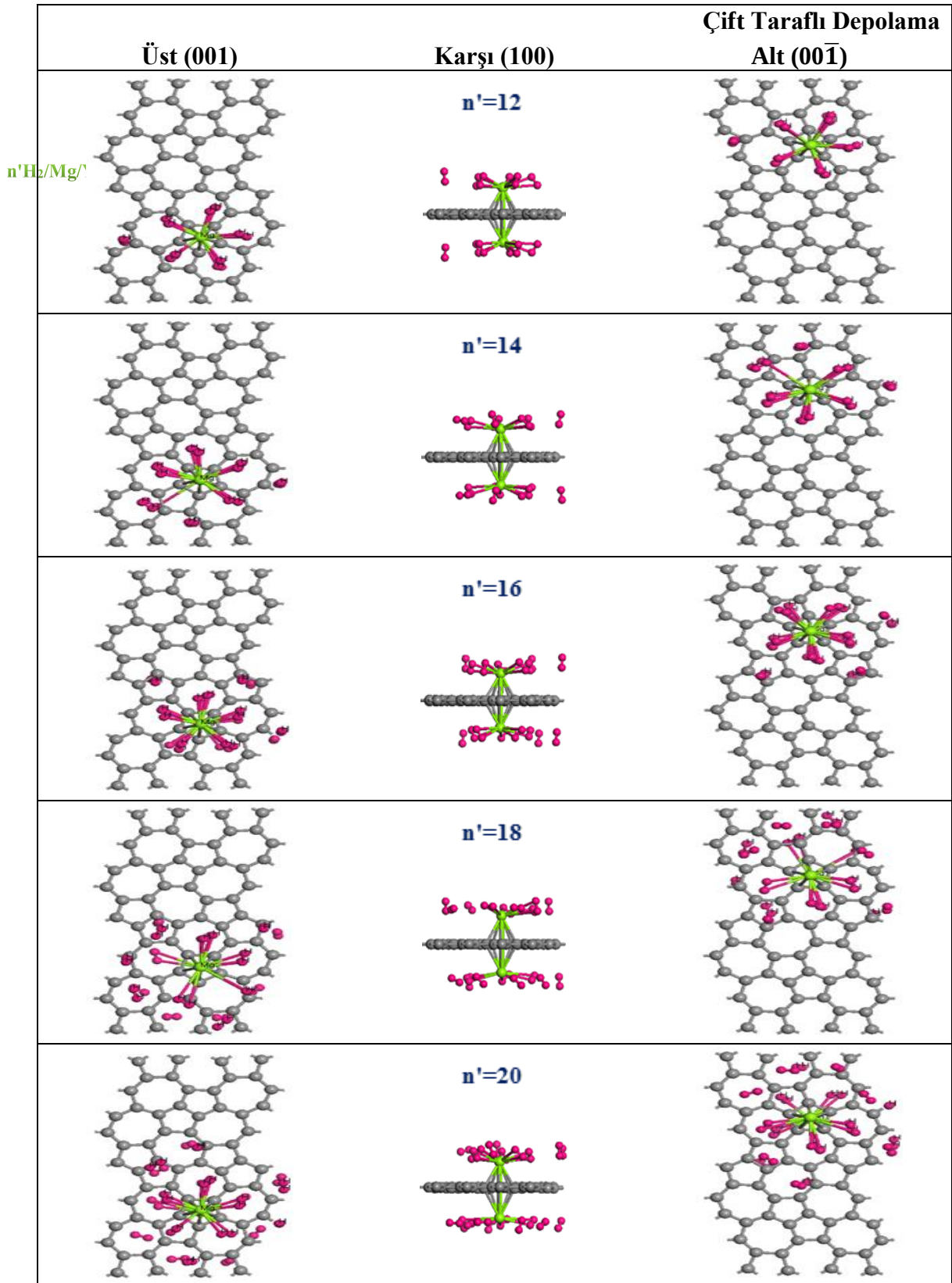
EK-2. (devam) Tek ve çift taraflı hidrojen depolama mekanizmaları

Şekil 2.5. (devam) $n'H_2/2D_{\text{metal}}/YCrB_4$ ($n'=2n=2-20$) olmak üzere çift taraflı depolama için opt. sonrası adsorpsiyon geometrileri (Gri atomlar: C; Turkuaz atomlar: Be; Pembe atomlar: H)

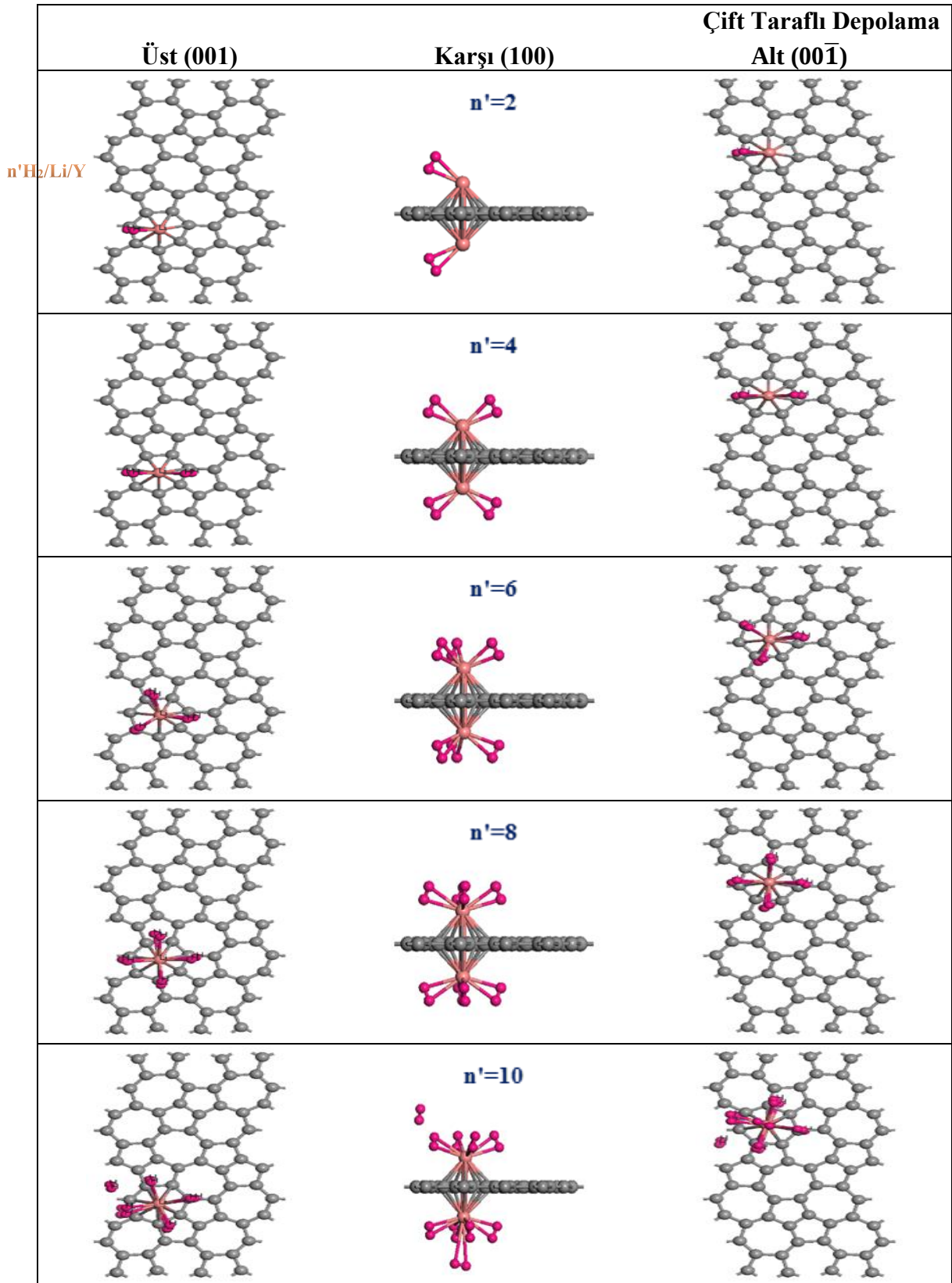
EK-2. (devam) Tek ve çift taraflı hidrojen depolama mekanizmaları

Şekil 2.5. (devam) $n'H_2/2D_{metal}/YCrB_4$ ($n'=2n=2-20$) olmak üzere çift taraflı depolama için opt. sonrası adsorpsiyon geometrileri (Gri atomlar: C; Yeşil atomlar: Mg; Pembe atomlar: H)

EK-2. (devam) Tek ve çift taraflı hidrojen depolama mekanizmaları

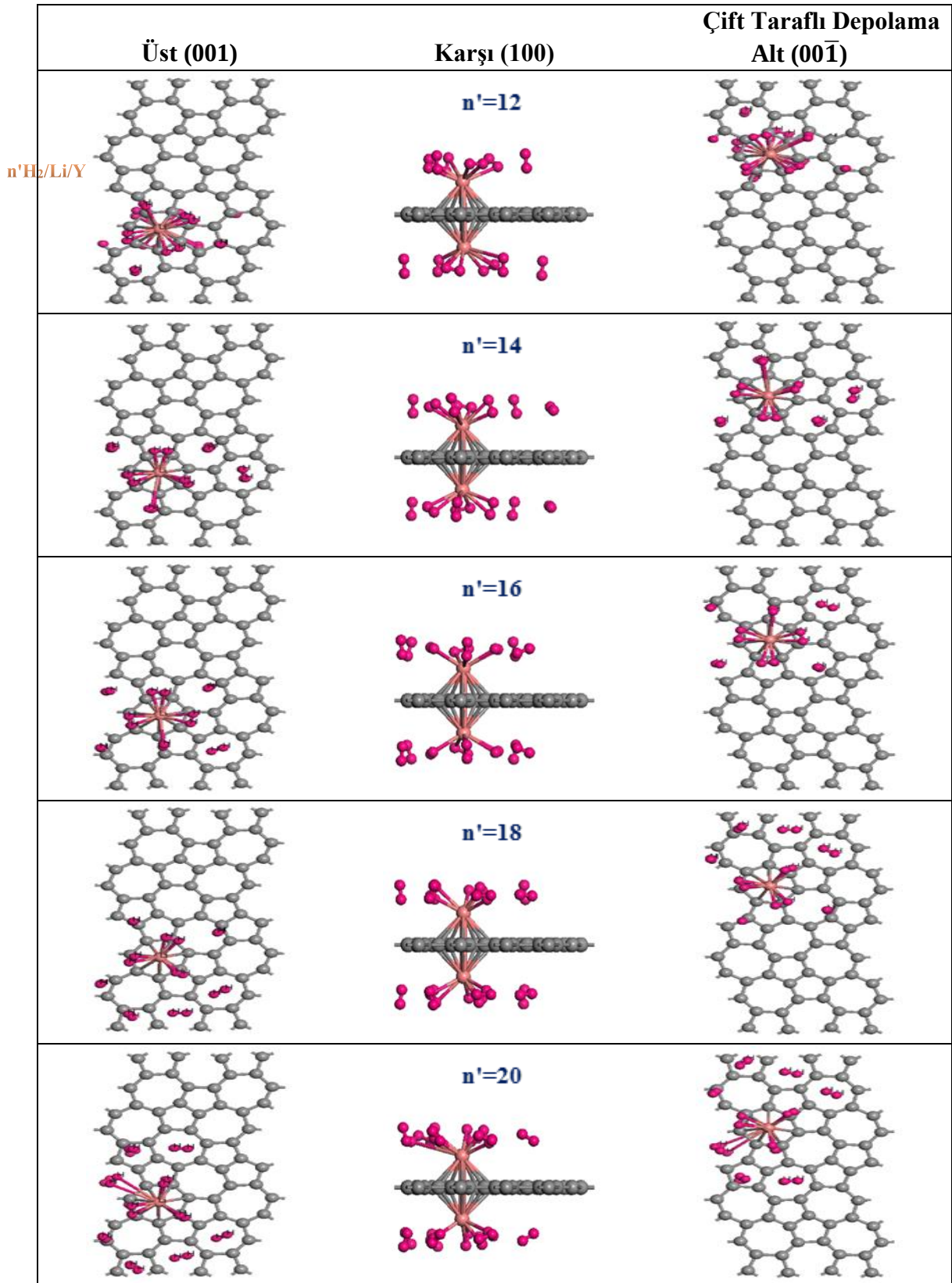
Şekil 2.5. (devam) $n'H_2/2D_{metal}/YCrB_4$ ($n'=2n=2-20$) olmak üzere çift taraflı depolama için opt. sonrası adsorpsiyon geometrileri (Gri atomlar: C; Yeşil atomlar: Mg; Pembe atomlar: H)

EK-2. (devam) Tek ve çift taraflı hidrojen depolama mekanizmaları



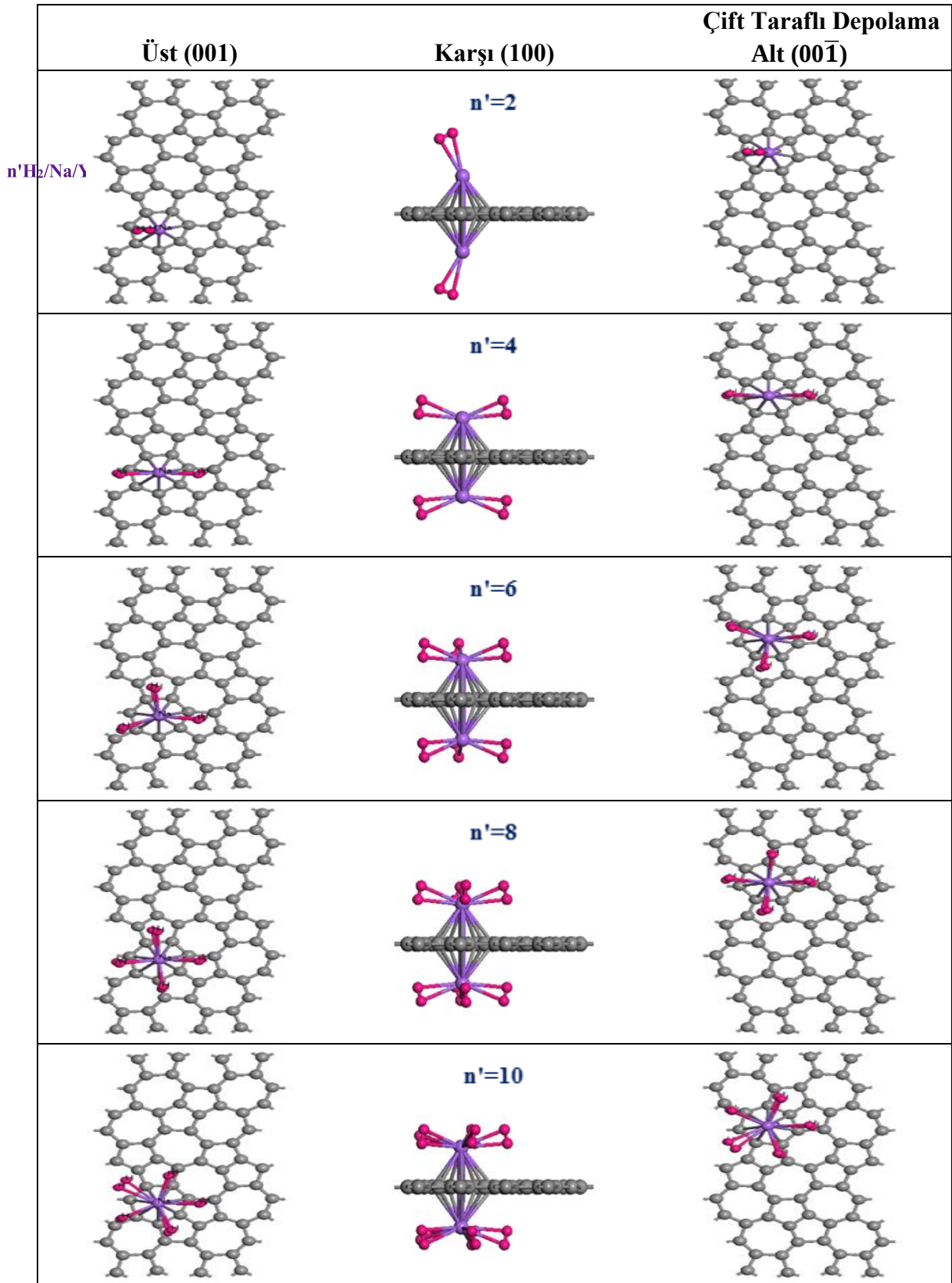
Şekil 2.5. (devam) $n'H_2/2D_{\text{metal}}/YCrB_4$ ($n'=2n=2-20$) olmak üzere çift taraflı depolama için opt. sonrası adsorpsiyon geometrileri (Gri atomlar: C; Krem rengi atomlar: Li; Pembe atomlar: H)

EK-2. (devam) Tek ve çift taraflı hidrojen depolama mekanizmaları

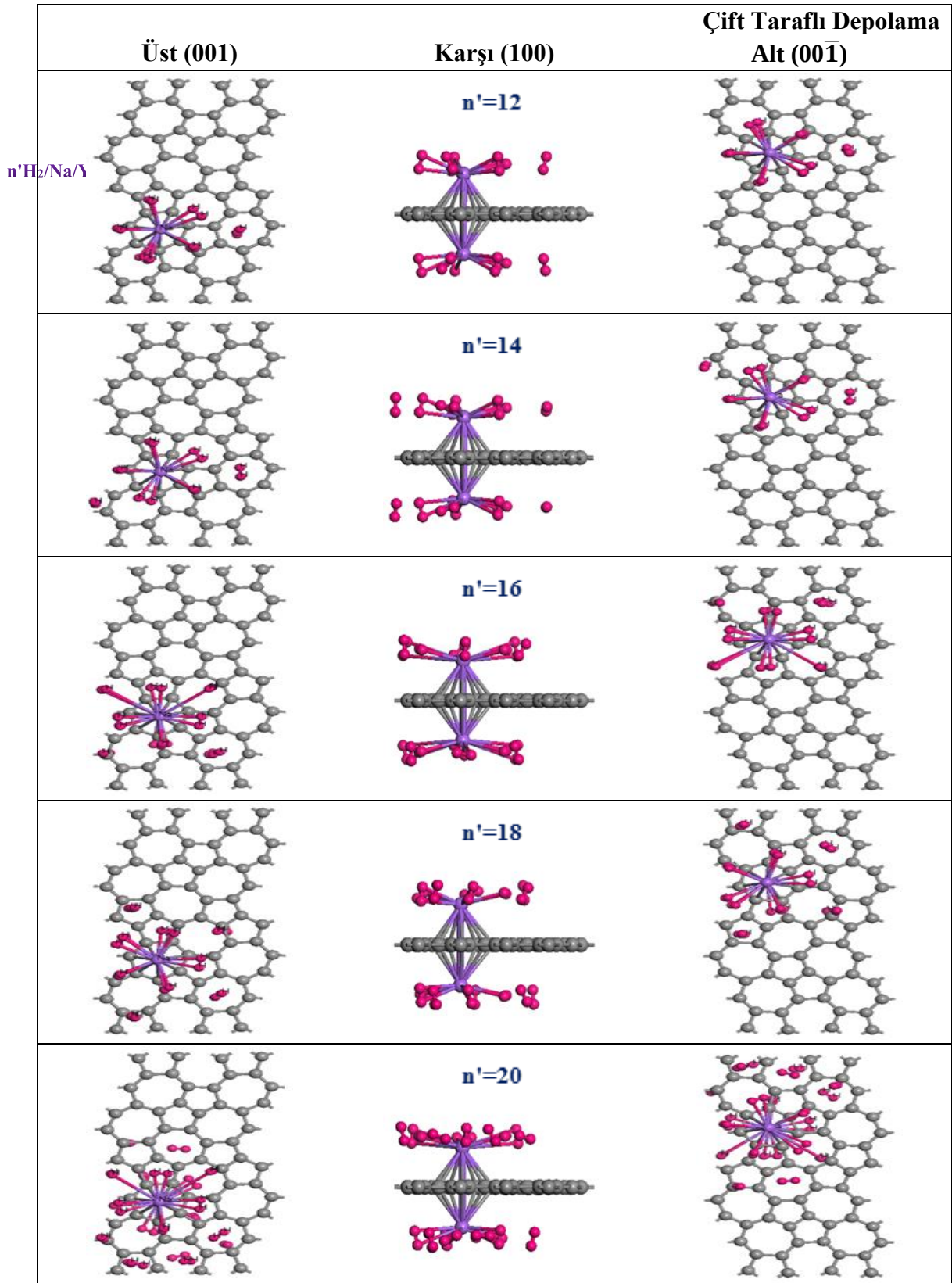


Şekil 2.5. (devam) $n'H_2/2D_{\text{metal}}/YCrB_4$ ($n'=2n=2-20$) olmak üzere çift taraflı depolama için opt. sonrası adsorpsiyon geometrileri (Gri atomlar: C; Krem rengi atomlar: Li; Pembe atomlar: H)

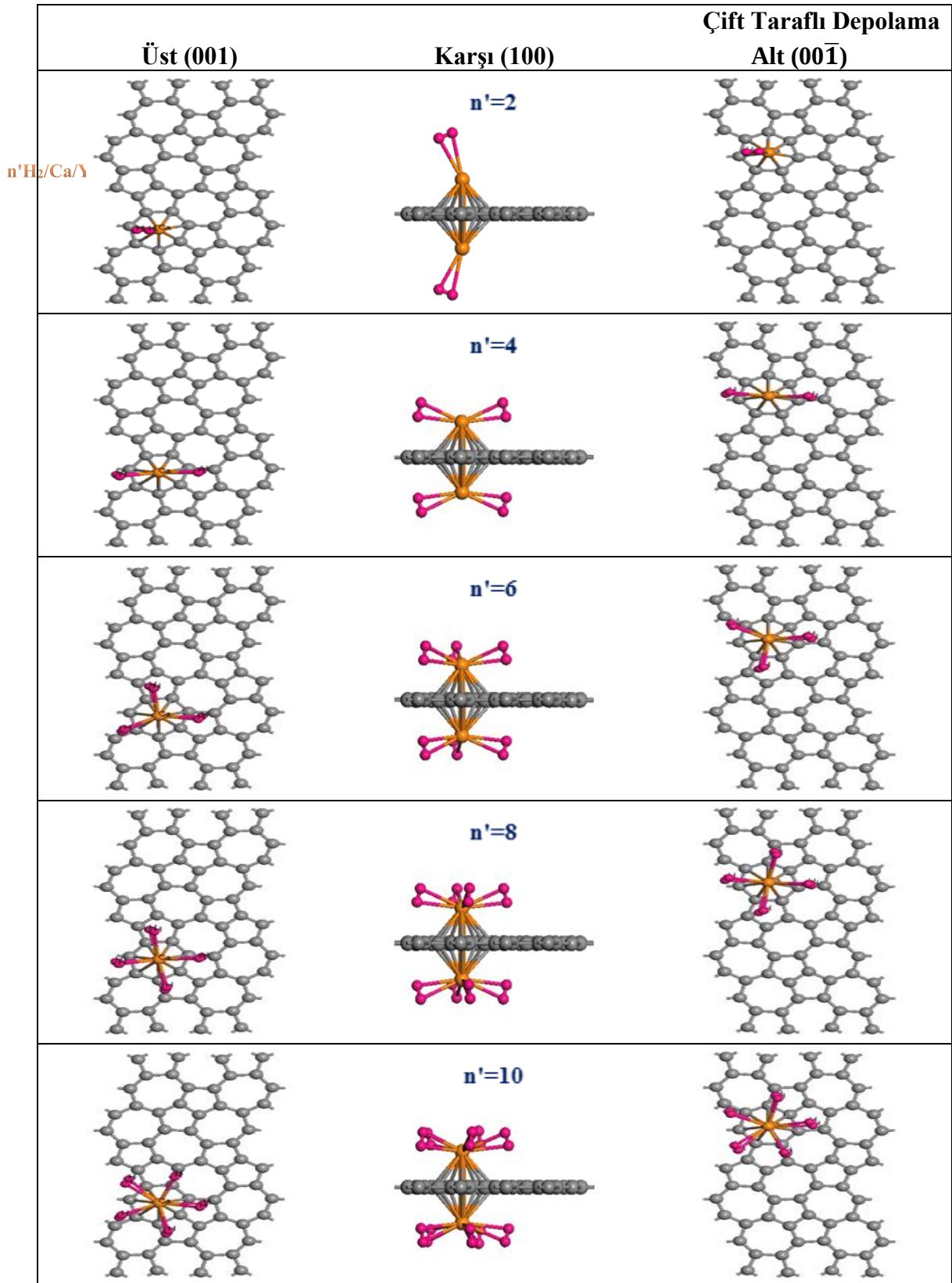
EK-2. (devam) Tek ve çift taraflı hidrojen depolama mekanizmaları

Şekil 2.5. (devam) $n'H_2/2D_{\text{metal}}/YCrB_4$ ($n'=2n=2-20$) olmak üzere çift taraflı depolama için opt. sonrası adsorpsiyon geometrileri (Gri atomlar: C; Mor atomlar: Na; Pembe atomlar: H)

EK-2. (devam) Tek ve çift taraflı hidrojen depolama mekanizmaları

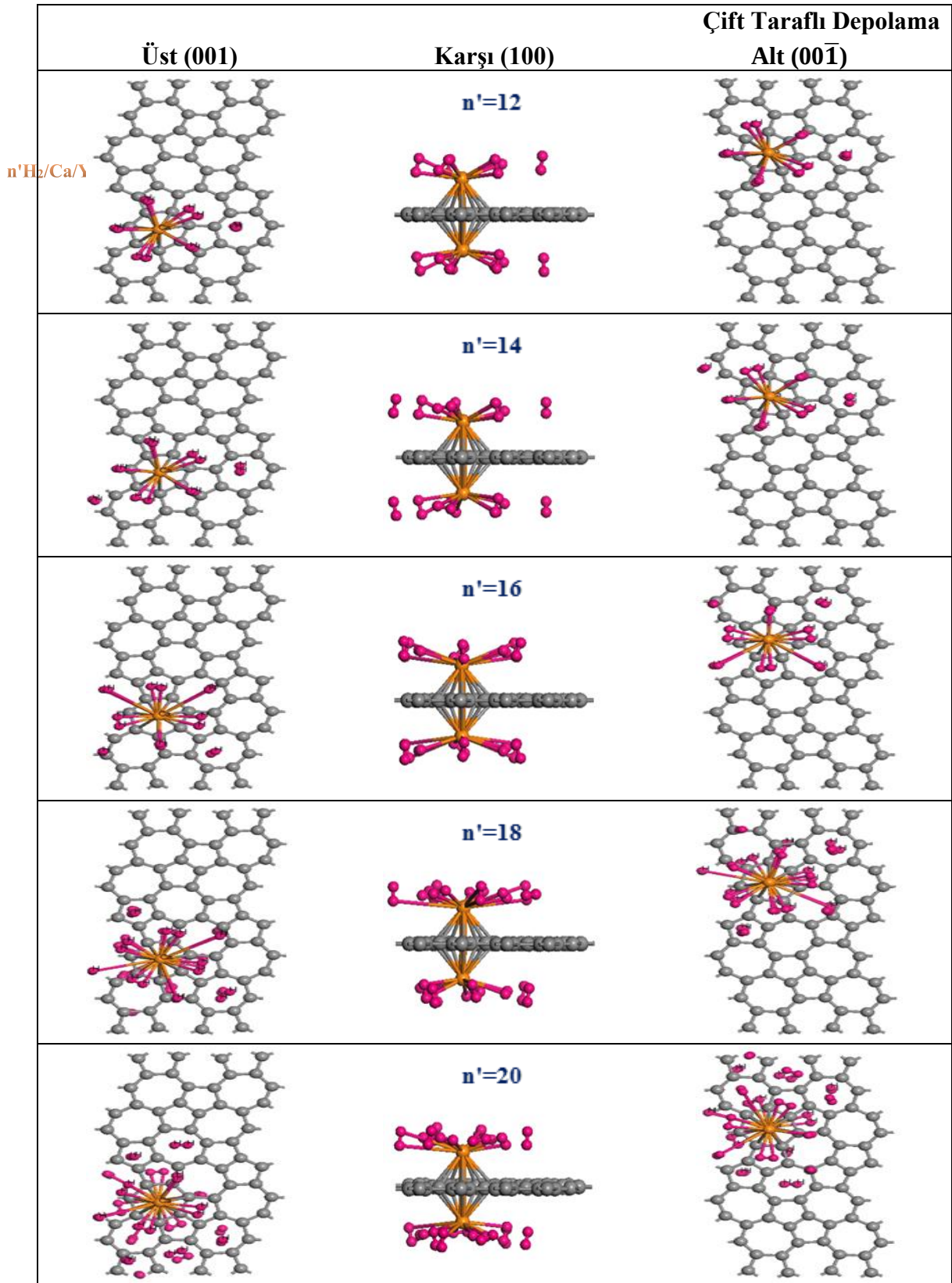
Şekil 2.5. (devam) $n'H_2/2D_{\text{metal}}/YCrB_4$ ($n'=2n=2-20$) olmak üzere çift taraflı depolama için opt. sonrası adsorpsiyon geometrileri (Gri atomlar: C; Mor atomlar: Na; Pembe atomlar: H)

EK-2. (devam) Tek ve çift taraflı hidrojen depolama mekanizmaları



Şekil 2.5. (devam) $n'H_2/2D_{\text{metal}}/YCrB_4$ ($n'=2n=2-20$) olmak üzere çift taraflı depolama için opt. sonrası adsorpsiyon geometrileri (Gri atomlar: C; Turuncu atomlar: Ca; Pembe atomlar: H)

EK-2. (devam) Tek ve çift taraflı hidrojen depolama mekanizmaları



Şekil 2.5. (devam) $n'H_2/2D_{\text{metal}}/YCrB_4$ ($n'=2n=2-20$) olmak üzere çift taraflı depolama için opt. sonrası adsorpsiyon geometrileri (Gri atomlar: C; Turuncu atomlar: Ca; Pembe atomlar: H)

EK-2. (devam) Tek ve çift taraflı hidrojen depolama mekanizmaları

Çizelge 2.1. Tek taraflı depolama için $nH_2/D_{metal}/ThMoB_4-C$ ve $nH_2/D_{metal}/YCrB_4-C$ ($n=1-10$) sistemlerini oluşturan öğelerin aralarındaki mesafeler

Sistem	$d_{D_{metal}}^+(\text{\AA})$	$d_{D_{metal}-C}(\text{\AA})$	$d_{D_{metal}-H_2}(\text{\AA})$	$d_{H-H}(\text{\AA})$
Be/ThMoB ₄ -C	1,379	1,830	---	---
1H ₂ /Be/ThMoB ₄ -C	1,328	1,792	1,467	0,817
2H ₂ /Be/ThMoB ₄ -C	1,387	1,837	1,670	0,796
3H ₂ /Be/ThMoB ₄ -C	1,398	1,838	1,677	0,789
4H ₂ /Be/ThMoB ₄ -C	1,408	1,842	1,637	0,786
5H ₂ /Be/ThMoB ₄ -C	1,410	1,845	1,601	0,783
6H ₂ /Be/ThMoB ₄ -C	1,408	1,837	1,634	0,781
7H ₂ /Be/ThMoB ₄ -C	1,412	1,840	1,596	0,780
8H ₂ /Be/ThMoB ₄ -C	1,380	1,830	3,791	0,770
9H ₂ /Be/ThMoB ₄ -C	1,415	1,841	1,605	0,778
10H ₂ /Be/ThMoB ₄ -C	1,382	1,832	4,164	0,770
Mg/ThMoB ₄ -C	2,120	2,422	---	---
1H ₂ /Mg/ThMoB ₄ -C	2,111	2,403	3,272	0,773
2H ₂ /Mg/ThMoB ₄ -C	2,094	2,398	3,015	0,777
3H ₂ /Mg/ThMoB ₄ -C	2,072	2,386	2,878	0,778
4H ₂ /Mg/ThMoB ₄ -C	1,945	2,288	2,116	0,794
5H ₂ /Mg/ThMoB ₄ -C	1,980	2,307	2,182	0,787
6H ₂ /Mg/ThMoB ₄ -C	1,954	2,299	2,162	0,783
7H ₂ /Mg/ThMoB ₄ -C	1,922	2,263	2,063	0,783
8H ₂ /Mg/ThMoB ₄ -C	2,140	2,442	4,716	0,767
9H ₂ /Mg/ThMoB ₄ -C	1,935	2,229	2,042	0,780
10H ₂ /Mg/ThMoB ₄ -C	1,943	2,283	2,078	0,780
Li/ThMoB ₄ -C	1,601	2,223	---	---
1H ₂ /Li/ThMoB ₄ -C	1,617	2,227	1,970	0,774
2H ₂ /Li/ThMoB ₄ -C	1,638	2,261	1,990	0,775
3H ₂ /Li/ThMoB ₄ -C	1,686	2,296	2,040	0,774
4H ₂ /Li/ThMoB ₄ -C	1,670	2,256	3,089	0,767
5H ₂ /Li/ThMoB ₄ -C	1,705	2,297	2,034	0,772
6H ₂ /Li/ThMoB ₄ -C	1,697	2,301	2,009	0,772
7H ₂ /Li/ThMoB ₄ -C	1,730	2,306	2,012	0,772
8H ₂ /Li/ThMoB ₄ -C	1,757	2,269	2,069	0,772
9H ₂ /Li/ThMoB ₄ -C	1,706	2,289	2,042	0,771
10H ₂ /Li/ThMoB ₄ -C	1,707	2,285	2,013	0,772
Na/ThMoB ₄ -C	2,070	2,580	---	---
1H ₂ /Na/ThMoB ₄ -C	2,089	2,593	2,358	0,767
2H ₂ /Na/ThMoB ₄ -C	2,114	2,624	2,379	0,775
3H ₂ /Na/ThMoB ₄ -C	2,139	2,648	2,369	0,775
4H ₂ /Na/ThMoB ₄ -C	2,156	2,641	2,390	0,774

EK-2. (devam) Tek ve çift taraflı hidrojen depolama mekanizmaları

Çizelge 2.1. (devam) Tek taraflı depolama için $nH_2/D_{metal}/ThMoB_4-C$ ve $nH_2/D_{metal}/YCrB_4-C$ ($n=1-10$) sistemlerini oluşturan öğelerin aralarındaki mesafeler

Sistem	$d_{D_{metal}}^+(\text{\AA})$	$d_{D_{metal}-C}(\text{\AA})$	$d_{D_{metal}-H_2}(\text{\AA})$	$d_{H-H}(\text{\AA})$
5H ₂ /Na/ThMoB ₄ -C	2,180	2,686	2,475	0,773
6H ₂ /Na/ThMoB ₄ -C	2,189	2,627	2,380	0,773
7H ₂ /Na/ThMoB ₄ -C	2,194	2,624	2,384	0,773
8H ₂ /Na/ThMoB ₄ -C	2,173	2,686	2,399	0,772
9H ₂ /Na/ThMoB ₄ -C	2,159	2,633	2,369	0,772
10H ₂ /Na/ThMoB ₄ -C	2,167	2,660	2,390	0,772
Ca/ThMoB ₄ -C	1,883	2,433	---	---
1H ₂ /Ca/ThMoB ₄ -C	1,886	2,442	2,521	0,768
2H ₂ /Ca/ThMoB ₄ -C	1,929	2,473	2,398	0,785
3H ₂ /Ca/ThMoB ₄ -C	1,915	2,469	2,439	0,774
4H ₂ /Ca/ThMoB ₄ -C	1,960	2,499	2,423	0,780
5H ₂ /Ca/ThMoB ₄ -C	1,980	2,519	2,492	0,779
6H ₂ /Ca/ThMoB ₄ -C	1,968	2,502	2,428	0,777
7H ₂ /Ca/ThMoB ₄ -C	1,966	2,491	2,402	0,777
8H ₂ /Ca/ThMoB ₄ -C	1,969	2,496	2,413	0,776
9H ₂ /Ca/ThMoB ₄ -C	1,968	2,498	2,414	0,776
10H ₂ /Ca/ThMoB ₄ -C	1,979	2,513	2,425	0,775
Be/YCrB ₄ -C	1,384	1,828	---	---
1H ₂ /Be/YCrB ₄ -C	1,329	1,792	1,465	0,819
2H ₂ /Be/YCrB ₄ -C	1,400	1,823	1,640	0,795
3H ₂ /Be/YCrB ₄ -C	1,406	1,835	1,629	0,789
4H ₂ /Be/YCrB ₄ -C	1,403	1,829	1,641	0,785
5H ₂ /Be/YCrB ₄ -C	1,419	1,849	1,615	0,783
6H ₂ /Be/YCrB ₄ -C	1,406	1,832	1,628	0,781
7H ₂ /Be/YCrB ₄ -C	1,421	1,848	1,624	0,780
8H ₂ /Be/YCrB ₄ -C	1,402	1,828	1,632	0,764
9H ₂ /Be/YCrB ₄ -C	1,417	1,850	1,617	0,778
10H ₂ /Be/YCrB ₄ -C	1,420	1,842	1,633	0,777
Mg/YCrB ₄ -C	2,119	2,406	---	---
1H ₂ /Mg/YCrB ₄ -C	2,107	2,397	3,248	0,773
2H ₂ /Mg/YCrB ₄ -C	2,106	2,403	3,053	0,777
3H ₂ /Mg/YCrB ₄ -C	2,073	2,375	2,891	0,778
4H ₂ /Mg/YCrB ₄ -C	1,920	2,262	2,110	0,790
5H ₂ /Mg/YCrB ₄ -C	1,963	2,296	2,188	0,787
6H ₂ /Mg/YCrB ₄ -C	1,942	2,269	2,095	0,786
7H ₂ /Mg/YCrB ₄ -C	1,964	2,293	2,189	0,782
8H ₂ /Mg/YCrB ₄ -C	1,943	2,262	2,102	0,781
9H ₂ /Mg/YCrB ₄ -C	1,914	2,249	2,094	0,780

EK-2. (devam) Tek ve çift taraflı hidrojen depolama mekanizmaları

Çizelge 2.1. (devam) Tek taraflı depolama için $nH_2/D_{metal}/ThMoB_4-C$ ve $nH_2/D_{metal}/YCrB_4-C$ ($n=1-10$) sistemlerini oluşturan öğelerin aralarındaki mesafeler

Sistem	$d_{D_{metal}}^+(\text{\AA})$	$d_{D_{metal}-C}(\text{\AA})$	$d_{D_{metal}-H_2}(\text{\AA})$	$d_{H-H}(\text{\AA})$
10H ₂ /Mg/YCrB ₄ -C	1,939	2,272	2,112	0,780
Li/YCrB ₄ -C	1,605	2,203	---	---
1H ₂ /Li/YCrB ₄ -C	1,623	2,216	1,980	0,775
2H ₂ /Li/YCrB ₄ -C	1,640	2,236	1,993	0,774
3H ₂ /Li/YCrB ₄ -C	1,681	2,259	2,034	0,773
4H ₂ /Li/YCrB ₄ -C	1,766	2,307	2,163	0,773
5H ₂ /Li/YCrB ₄ -C	1,717	2,238	2,018	0,772
6H ₂ /Li/YCrB ₄ -C	1,710	2,274	1,993	0,772
7H ₂ /Li/YCrB ₄ -C	1,705	2,305	2,024	0,773
8H ₂ /Li/YCrB ₄ -C	1,711	2,273	1,999	0,772
9H ₂ /Li/YCrB ₄ -C	1,691	2,271	2,028	0,772
10H ₂ /Li/YCrB ₄ -C	1,646	2,236	1,973	0,771
Na/YCrB ₄ -C	2,071	2,559	---	---
1H ₂ /Na/YCrB ₄ -C	2,086	2,582	2,352	0,767
2H ₂ /Na/YCrB ₄ -C	2,128	2,613	2,376	0,775
3H ₂ /Na/YCrB ₄ -C	2,146	2,617	2,372	0,775
4H ₂ /Na/YCrB ₄ -C	2,148	2,627	2,387	0,774
5H ₂ /Na/YCrB ₄ -C	2,185	2,675	2,457	0,774
6H ₂ /Na/YCrB ₄ -C	2,184	2,663	2,441	0,773
7H ₂ /Na/YCrB ₄ -C	2,197	2,657	2,403	0,773
8H ₂ /Na/YCrB ₄ -C	2,163	2,617	2,378	0,773
9H ₂ /Na/YCrB ₄ -C	2,162	2,636	2,381	0,772
10H ₂ /Na/YCrB ₄ -C	2,128	2,609	2,352	0,772
Ca/YCrB ₄ -C	1,888	2,429	---	---
1H ₂ /Ca/YCrB ₄ -C	1,892	2,432	2,518	0,768
2H ₂ /Ca/YCrB ₄ -C	1,938	2,477	2,366	0,787
3H ₂ /Ca/YCrB ₄ -C	1,953	2,484	2,404	0,785
4H ₂ /Ca/YCrB ₄ -C	1,969	2,497	2,431	0,781
5H ₂ /Ca/YCrB ₄ -C	1,988	2,513	2,467	0,780
6H ₂ /Ca/YCrB ₄ -C	1,981	2,515	2,447	0,778
7H ₂ /Ca/YCrB ₄ -C	1,984	2,498	2,460	0,778
8H ₂ /Ca/YCrB ₄ -C	1,972	2,492	2,412	0,777
9H ₂ /Ca/YCrB ₄ -C	1,971	2,498	2,401	0,776
10H ₂ /Ca/YCrB ₄ -C	1,969	2,496	2,404	0,772

EK-2. (devam) Tek ve çift taraflı hidrojen depolama mekanizmaları

Çizelge 2.2. Çift taraflı depolama için $n'H_2/2D_{metal}/ThMoB_4-C$ ve $n'H_2/2D_{metal}/YCrB_4-C$ ($n'=2n=2-20$) sistemlerini oluşturan öğelerin aralarındaki mesafeler

Sistem		$d_{D_{metal}}^+(\text{\AA})$	$d_{D_{metal}-C}(\text{\AA})$	$d_{D_{metal}-H_2}(\text{\AA})$	$d_{H-H}(\text{\AA})$
2Be/ThMoB ₄ -C	Üst	1,429	1,886	---	---
	Alt	1,431	1,888	---	---
2H ₂ /2Be/ThMoB ₄ -C	Üst	1,406	1,869	2,279	0,802
	Alt	1,409	1,874	2,294	0,801
4H ₂ /2Be/ThMoB ₄ -C	Üst	1,404	1,802	1,559	0,821
	Alt	1,457	1,861	2,674	0,772
6H ₂ /2Be/ThMoB ₄ -C	Üst	2,118	1,749	1,389	0,838
	Alt	1,916	1,858	1,602	0,785
8H ₂ /2Be/ThMoB ₄ -C	Üst	1,442	1,782	1,684	0,794
	Alt	1,465	1,868	2,610	0,772
10H ₂ /2Be/ThMoB ₄ -C	Üst	1,445	1,778	1,639	0,788
	Alt	1,467	1,864	2,529	0,772
12H ₂ /2Be/ThMoB ₄ -C	Üst	2,078	1,769	1,378	0,810
	Alt	1,455	1,809	1,548	0,786
14H ₂ /2Be/ThMoB ₄ -C	Üst	1,439	1,743	1,584	0,781
	Alt	1,632	1,985	1,766	0,778
16H ₂ /2Be/ThMoB ₄ -C	Üst	1,460	1,756	1,606	0,781
	Alt	1,452	1,866	2,818	0,771
18H ₂ /2Be/ThMoB ₄ -C	Üst	1,442	1,817	2,650	0,772
	Alt	1,425	1,803	3,538	0,770
20H ₂ /2Be/ThMoB ₄ -C	Üst	1,442	1,803	3,342	0,770
	Alt	1,430	1,796	3,628	0,770
2Mg/ThMoB ₄ -C	Üst	2,144	2,459	---	---
	Alt	2,143	2,459	---	---
2H ₂ /2Mg/ThMoB ₄ -C	Üst	2,149	2,460	3,181	0,774
	Alt	2,150	2,461	3,190	0,774
4H ₂ /2Mg/ThMoB ₄ -C	Üst	2,148	2,460	3,099	0,774
	Alt	2,149	2,459	3,103	0,774
6H ₂ /2Mg/ThMoB ₄ -C	Üst	2,093	2,410	2,525	0,781
	Alt	2,102	2,419	2,582	0,780
8H ₂ /2Mg/ThMoB ₄ -C	Üst	1,964	2,277	2,117	0,798
	Alt	1,966	2,282	2,106	0,797
10H ₂ /2Mg/ThMoB ₄ -C	Üst	1,967	2,278	2,102	0,792
	Alt	1,960	2,280	2,095	0,792
12H ₂ /2Mg/ThMoB ₄ -C	Üst	2,024	2,351	2,345	0,782
	Alt	2,022	2,348	2,350	0,782
14H ₂ /2Mg/ThMoB ₄ -C	Üst	2,066	2,383	2,420	0,778
	Alt	2,068	2,378	2,423	0,778

EK-2. (devam) Tek ve çift taraflı hidrojen depolama mekanizmaları

Çizelge 2.2. (devam) Çift taraflı depolama için $n'H_2/2D_{metal}/ThMoB_4-C$ ve $n'H_2/2D_{metal}/YCrB_4-C$ ($n'=2n=2-20$) sistemlerini oluşturan öğelerin aralarındaki mesafeler

Sistem		$d_{D_{metal}}^+(\text{\AA})$	$d_{D_{metal}-C}(\text{\AA})$	$d_{D_{metal}-H_2}(\text{\AA})$	$d_{H-H}(\text{\AA})$
16H ₂ /2Mg/ThMoB ₄ -C	Üst	2,003	2,284	2,265	0,781
	Alt	1,954	2,251	2,082	0,783
18H ₂ /2Mg/ThMoB ₄ -C	Üst	1,991	2,286	2,194	0,780
	Alt	1,987	2,293	2,226	0,781
20H ₂ /2Mg/ThMoB ₄ -C	Üst	2,015	2,339	2,253	0,778
	Alt	1,964	2,289	2,177	0,780
2Li/ThMoB ₄ -C	Üst	1,602	2,231	---	---
	Alt	1,596	2,229	---	---
2H ₂ /2Li/ThMoB ₄ -C	Üst	1,624	2,256	1,974	0,776
	Alt	1,629	2,256	1,980	0,776
4H ₂ /2Li/ThMoB ₄ -C	Üst	1,651	2,280	1,985	0,775
	Alt	1,651	2,276	1,983	0,776
6H ₂ /2Li/ThMoB ₄ -C	Üst	1,686	2,299	2,027	0,774
	Alt	1,686	2,296	2,025	0,774
8H ₂ /2Li/ThMoB ₄ -C	Üst	1,763	2,375	2,129	0,773
	Alt	1,700	2,307	2,025	0,773
10H ₂ /2Li/ThMoB ₄ -C	Üst	1,727	2,333	2,041	0,773
	Alt	1,732	2,339	2,030	0,773
12H ₂ /2Li/ThMoB ₄ -C	Üst	1,719	2,329	1,997	0,773
	Alt	1,714	2,325	1,999	0,772
14H ₂ /2Li/ThMoB ₄ -C	Üst	1,707	2,337	2,007	0,773
	Alt	1,709	2,305	2,004	0,773
16H ₂ /2Li/ThMoB ₄ -C	Üst	1,744	2,308	2,056	0,773
	Alt	1,773	2,306	2,117	0,772
18H ₂ /2Li/ThMoB ₄ -C	Üst	1,705	2,315	2,003	0,772
	Alt	1,703	2,275	1,994	0,772
20H ₂ /2Li/ThMoB ₄ -C	Üst	1,710	2,257	1,991	0,772
	Alt	1,710	2,307	1,993	0,772
2Na/ThMoB ₄ -C	Üst	2,065	2,588	---	---
	Alt	2,065	2,588	---	---
2H ₂ /2Na/ThMoB ₄ -C	Üst	2,054	2,584	2,350	0,768
	Alt	2,049	2,576	2,353	0,768
4H ₂ /2Na/ThMoB ₄ -C	Üst	2,086	2,606	2,370	0,776
	Alt	2,092	2,620	2,372	0,776
6H ₂ /2Na/ThMoB ₄ -C	Üst	2,109	2,635	2,378	0,776
	Alt	2,114	2,637	2,375	0,776

EK-2. (devam) tek ve çift taraflı hidrojen depolama mekanizmaları

Çizelge 2.2. (devam) Çift taraflı depolama için $n'H_2/2D_{metal}/ThMoB_4-C$ ve $n'H_2/2D_{metal}/YCrB_4-C$ ($n'=2n=2-20$) sistemlerini oluşturan öğelerin aralarındaki mesafeler

Sistem		$d_{D_{metal}}^+(\text{\AA})$	$d_{D_{metal}-C}(\text{\AA})$	$d_{D_{metal}-H_2}(\text{\AA})$	$d_{H-H}(\text{\AA})$
8H ₂ /2Na/ThMoB ₄ -C	Üst	2,126	2,638	2,377	0,774
	Alt	2,131	2,645	2,373	0,774
10H ₂ /2Na/ThMoB ₄ -C	Üst	2,163	2,671	2,476	0,773
	Alt	2,163	2,677	2,476	0,773
12H ₂ /2Na/ThMoB ₄ -C	Üst	2,169	2,623	2,380	0,773
	Alt	2,148	2,637	2,374	0,773
14H ₂ /2Na/ThMoB ₄ -C	Üst	2,161	2,664	2,446	0,773
	Alt	2,141	2,633	2,377	0,773
16H ₂ /2Na/ThMoB ₄ -C	Üst	2,152	2,672	2,427	0,772
	Alt	2,160	2,672	2,438	0,773
18H ₂ /2Na/ThMoB ₄ -C	Üst	2,166	2,670	2,453	0,773
	Alt	2,135	2,624	2,354	0,772
20H ₂ /2Na/ThMoB ₄ -C	Üst	2,141	2,648	2,413	0,773
	Alt	2,169	2,649	2,445	0,772
2Ca/ThMoB ₄ -C	Üst	1,875	2,453	---	---
	Alt	1,875	2,448	---	---
2H ₂ /2Ca/ThMoB ₄ -C	Üst	1,846	2,437	2,534	0,769
	Alt	1,847	2,434	2,528	0,769
4H ₂ /2Ca/ThMoB ₄ -C	Üst	1,877	2,468	2,426	0,784
	Alt	1,881	2,467	2,428	0,784
6H ₂ /2Ca/ThMoB ₄ -C	Üst	1,897	2,485	2,436	0,782
	Alt	1,895	2,480	2,438	0,782
8H ₂ /2Ca/ThMoB ₄ -C	Üst	1,909	2,491	2,452	0,781
	Alt	1,913	2,488	2,451	0,781
10H ₂ /2Ca/ThMoB ₄ -C	Üst	1,926	2,494	2,524	0,779
	Alt	1,926	2,497	2,521	0,779
12H ₂ /2Ca/ThMoB ₄ -C	Üst	1,922	2,486	2,456	0,778
	Alt	1,920	2,486	2,453	0,778
14H ₂ /2Ca/ThMoB ₄ -C	Üst	1,919	2,476	2,434	0,777
	Alt	1,915	2,493	2,430	0,777
16H ₂ /2Ca/ThMoB ₄ -C	Üst	1,922	2,490	2,443	0,776
	Alt	1,919	2,487	2,433	0,777
18H ₂ /2Ca/ThMoB ₄ -C	Üst	1,928	2,500	2,477	0,776
	Alt	1,935	2,486	2,493	0,776
20H ₂ /2Ca/ThMoB ₄ -C	Üst	1,923	2,493	2,431	0,776
	Alt	1,922	2,490	2,426	0,775

EK-2. (devam) Tek ve çift taraflı hidrojen depolama mekanizmaları

Çizelge 2.2. (devam) Çift taraflı depolama için $n'H_2/2D_{metal}/ThMoB_4-C$ ve $n'H_2/2D_{metal}/YCrB_4-C$ ($n'=2n=2-20$) sistemlerini oluşturan öğelerin aralarındaki mesafeler

Sistem		$d_{D_{metal}}^+(\text{\AA})$	$d_{D_{metal}-C}(\text{\AA})$	$d_{D_{metal}-H_2}(\text{\AA})$	$d_{H-H}(\text{\AA})$
2Be/YCrB ₄ -C	Üst	1,435	1,881	---	---
	Alt	1,435	1,884	---	---
2H ₂ /2Be/YCrB ₄ -C	Üst	1,415	1,861	2,304	0,800
	Alt	1,417	1,864	2,330	0,799
4H ₂ /2Be/YCrB ₄ -C	Üst	1,535	1,891	1,830	0,789
	Alt	1,435	1,747	1,541	0,807
6H ₂ /2Be/YCrB ₄ -C	Üst	1,575	1,912	1,771	0,783
	Alt	1,411	1,730	1,574	0,793
8H ₂ /2Be/YCrB ₄ -C	Üst	1,442	1,782	1,555	0,793
	Alt	2,063	1,763	1,374	0,827
10H ₂ /2Be/YCrB ₄ -C	Üst	1,451	1,790	1,548	0,789
	Alt	2,059	1,767	1,376	0,816
12H ₂ /2Be/YCrB ₄ -C	Üst	1,546	1,779	1,507	0,789
	Alt	1,624	1,748	1,517	0,788
14H ₂ /2Be/YCrB ₄ -C	Üst	2,086	1,758	1,393	0,800
	Alt	1,537	1,820	1,504	0,787
16H ₂ /2Be/YCrB ₄ -C	Üst	1,467	1,782	1,546	0,783
	Alt	2,048	1,764	1,383	0,798
18H ₂ /2Be/YCrB ₄ -C	Üst	1,416	1,745	1,505	0,777
	Alt	1,423	1,731	1,515	0,777
20H ₂ /2Be/YCrB ₄ -C	Üst	1,438	1,764	1,598	0,779
	Alt	1,542	1,902	1,844	0,773
2Mg/YCrB ₄ -C	Üst	2,159	2,459	---	---
	Alt	2,165	2,455	---	---
2H ₂ /2Mg/YCrB ₄ -C	Üst	2,153	2,449	3,246	0,774
	Alt	2,163	2,455	3,296	0,773
4H ₂ /2Mg/YCrB ₄ -C	Üst	2,151	2,450	3,106	0,774
	Alt	2,169	2,471	3,130	0,774
6H ₂ /2Mg/YCrB ₄ -C	Üst	2,118	2,420	2,595	0,780
	Alt	2,122	2,418	2,598	0,780
8H ₂ /2Mg/YCrB ₄ -C	Üst	2,133	2,434	2,935	0,776
	Alt	2,127	2,433	2,945	0,775
10H ₂ /2Mg/YCrB ₄ -C	Üst	2,076	2,379	2,376	0,782
	Alt	2,066	2,366	2,355	0,783
12H ₂ /2Mg/YCrB ₄ -C	Üst	2,023	2,349	2,303	0,783
	Alt	2,035	2,349	2,314	0,783

EK-2. (devam) Tek ve çift taraflı hidrojen depolama mekanizmaları

Çizelge 2.2. (devam) Çift taraflı depolama için $n'H_2/2D_{metal}/ThMoB_4-C$ ve $n'H_2/2D_{metal}/YCrB_4-C$ ($n'=2n=2-20$) sistemlerini oluşturan öğelerin aralarındaki mesafeler

Sistem		$d_{D_{metal}}^+(\text{\AA})$	$d_{D_{metal}-C}(\text{\AA})$	$d_{D_{metal}-H_2}(\text{\AA})$	$d_{H-H}(\text{\AA})$
14H ₂ /2Mg/YCrB ₄ -C	Üst	2,103	2,411	2,463	0,777
	Alt	2,102	2,410	2,452	0,777
16H ₂ /2Mg/YCrB ₄ -C	Üst	2,023	2,327	2,287	0,781
	Alt	2,032	2,328	2,323	0,780
18H ₂ /2Mg/YCrB ₄ -C	Üst	2,139	2,452	2,523	0,773
	Alt	2,119	2,418	2,467	0,774
20H ₂ /2Mg/YCrB ₄ -C	Üst	2,014	2,328	2,342	0,777
	Alt	2,208	2,491	2,598	0,774
2Li/YCrB ₄ -C	Üst	1,609	2,216	---	---
	Alt	1,598	2,211	---	---
2H ₂ /2Li/YCrB ₄ -C	Üst	1,636	2,232	1,975	0,776
	Alt	1,636	2,229	1,977	0,776
4H ₂ /2Li/YCrB ₄ -C	Üst	1,646	2,249	1,978	0,776
	Alt	1,647	2,244	1,972	0,776
6H ₂ /2Li/YCrB ₄ -C	Üst	1,714	2,292	2,012	0,774
	Alt	1,713	2,291	2,015	0,774
8H ₂ /2Li/YCrB ₄ -C	Üst	1,767	2,322	2,147	0,773
	Alt	1,773	2,327	2,145	0,773
10H ₂ /2Li/YCrB ₄ -C	Üst	1,771	2,327	2,142	0,772
	Alt	1,808	2,377	2,117	0,773
12H ₂ /2Li/YCrB ₄ -C	Üst	1,772	2,346	2,117	0,773
	Alt	1,751	2,306	2,001	0,773
14H ₂ /2Li/YCrB ₄ -C	Üst	1,717	2,285	2,010	0,773
	Alt	1,722	2,297	2,021	0,773
16H ₂ /2Li/YCrB ₄ -C	Üst	1,745	2,300	2,048	0,773
	Alt	1,750	2,301	2,054	0,773
18H ₂ /2Li/YCrB ₄ -C	Üst	1,711	2,277	2,013	0,772
	Alt	1,708	2,283	2,010	0,772
20H ₂ /2Li/YCrB ₄ -C	Üst	1,710	2,307	2,022	0,772
	Alt	1,707	2,297	2,019	0,772
2Na/YCrB ₄ -C	Üst	2,053	2,557	---	---
	Alt	2,053	2,557	---	---
2H ₂ /2Na/YCrB ₄ -C	Üst	2,032	2,537	2,355	0,768
	Alt	2,035	2,543	2,347	0,768
4H ₂ /2Na/YCrB ₄ -C	Üst	2,092	2,593	2,349	0,777
	Alt	2,090	2,587	2,361	0,776

EK-2. (devam) Tek ve çift taraflı hidrojen depolama mekanizmaları

Çizelge 2.2. (devam) Çift taraflı depolama için $n'H_2/2D_{metal}/ThMoB_4-C$ ve $n'H_2/2D_{metal}/YCrB_4-C$ ($n'=2n=2-20$) sistemlerini oluşturan öğelerin aralarındaki mesafeler

Sistem		$d_{D_{metal}}^+(\text{\AA})$	$d_{D_{metal}-C}(\text{\AA})$	$d_{D_{metal}-H_2}(\text{\AA})$	$d_{H-H}(\text{\AA})$
6H ₂ /2Na/YCrB ₄ -C	Üst	2,123	2,620	2,379	0,776
	Alt	2,118	2,617	2,371	0,775
8H ₂ /2Na/YCrB ₄ -C	Üst	2,130	2,618	2,395	0,774
	Alt	2,132	2,625	2,398	0,775
10H ₂ /2Na/YCrB ₄ -C	Üst	2,160	2,651	2,459	0,774
	Alt	2,160	2,651	2,463	0,774
12H ₂ /2Na/YCrB ₄ -C	Üst	2,160	2,618	2,416	0,773
	Alt	2,166	2,622	2,415	0,774
14H ₂ /2Na/YCrB ₄ -C	Üst	2,171	2,641	2,400	0,773
	Alt	2,173	2,643	2,404	0,773
16H ₂ /2Na/YCrB ₄ -C	Üst	2,145	2,611	2,391	0,773
	Alt	2,140	2,616	2,383	0,773
18H ₂ /2Na/YCrB ₄ -C	Üst	2,168	2,664	2,425	0,773
	Alt	2,171	2,660	2,437	0,773
20H ₂ /2Na/YCrB ₄ -C	Üst	2,143	2,612	2,383	0,773
	Alt	2,163	2,649	2,411	0,772
2Ca/YCrB ₄ -C	Üst	1,900	2,450	---	---
	Alt	1,901	2,448	---	---
2H ₂ /2Ca/YCrB ₄ -C	Üst	1,859	2,421	2,542	0,769
	Alt	1,857	2,419	2,536	0,769
4H ₂ /2Ca/YCrB ₄ -C	Üst	1,890	2,446	2,391	0,786
	Alt	1,888	2,447	2,390	0,786
6H ₂ /2Ca/YCrB ₄ -C	Üst	1,902	2,449	2,414	0,784
	Alt	1,902	2,450	2,419	0,784
8H ₂ /2Ca/YCrB ₄ -C	Üst	1,920	2,472	2,438	0,782
	Alt	1,920	2,470	2,433	0,782
10H ₂ /2Ca/YCrB ₄ -C	Üst	1,932	2,479	2,501	0,780
	Alt	1,931	2,477	2,502	0,780
12H ₂ /2Ca/YCrB ₄ -C	Üst	1,928	2,478	2,481	0,778
	Alt	1,930	2,479	2,484	0,778
14H ₂ /2Ca/YCrB ₄ -C	Üst	1,931	2,480	2,462	0,778
	Alt	1,932	2,477	2,463	0,778
16H ₂ /2Ca/YCrB ₄ -C	Üst	1,921	2,469	2,443	0,777
	Alt	1,920	2,468	2,442	0,777
18H ₂ /2Ca/YCrB ₄ -C	Üst	1,923	2,462	2,408	0,776
	Alt	1,939	2,477	2,477	0,776
20H ₂ /2Ca/YCrB ₄ -C	Üst	1,922	2,469	2,417	0,776
	Alt	1,928	2,453	2,417	0,776

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ALP, İrem
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 22.08.1984, Ankara
 Medeni hali : Evli
 Telefon : 0 (312) 202 15 43
 e-mail : iremoner@gazi.edu.tr



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Doktora	Gazi Üniversitesi / Fizik Bölümü	Devam ediyor
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi / Fizik Bölümü	2012
Lisans	Ankara Üniversitesi / Fizik Bölümü	2008
Lise	Gazi Anadolu Lisesi	2002

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2009-Halen	Gazi Üniversitesi	Araştırma Görevlisi

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

1. Alp, I. O., Aydın, S., and Ciftci, Y. O. (2018). First-principles hydrogen adsorption properties of Li decorated ThMoB₄-type graphene. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(33), 16117-16127.
2. Alp, I. O. and Ciftci, Y. O. (2018). Physical properties of superhard diamond-like BC₅ from a first-principles study. *Journal of Electronic Materials*, 47(1), 272-284.
3. Ciftci, Y. Ö., Özcan, A., and Alp, İ. Ö. (2017). An ab-initio study on UAl for nuclear applications. *European Physical Journal Web of Conferences*, 154, 01021-1 – 01021-3.

4. Alp, İ. and Çiftci, Y. (2018). *Hydrogen storage on Ca decorated rectangular carbon pentaheptite*. Presented at The International Congress on New Trends in Science, Engineering and Technology, Rome (SÖZLÜ-Tam Metin Bildiri).
5. Alp, İ., Aydın, S., and Çiftci, Y. (2016). *Hydrogen adsorption on lithium and beryllium decorated planar ThMoB₄ type graphene allotrope*. Presented at The European Advanced Materials Congress 2016, Stockholm (SÖZLÜ).
6. Alp, İ., Çiftci, Y. ve Aydın, S. (2016). *Ag dekore edilmiş ThMoB₄ tipi grafen allotropunun hidrojen depolama özelliklerinin ilk ilkeler yöntemi ile incelenmesi*. 22. Yoğun Madde Fiziği Ankara Toplantısı sunumu, Ankara (POSTER).

Hobiler

Yüzme, Tenis, Keman



GAZİ GELECEKTİR...