



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



HİDROJEN DEPOLAMA MALZEMESİ
OLARAK KULLANILAN $CAXH_3$ (X= Ni, Pd ve
Pt) BİLEŞİKLERİNİN FİZİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

MERVE SARIYILDIZ TOKER

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KIRŞEHİR

2025



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



HİDROJEN DEPOLAMA MALZEMESİ
OLARAK KULLANILAN $CAXH_3$ ($X= Ni, Pd$ ve
 Pt) BİLEŞİKLERİNİN FİZİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

MERVE SARIYILDIZ TOKER

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DANIŞMAN

Dr. Öğr. Üyesi Ganimet MÜLAZIMOĞLU KIZILIRMAK

KIRŞEHİR

2025

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

Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesini okuduğumu ve anladığımı ve Kırşehir Ahi Evran 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 kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde ve ortaya çıkan sonuçlarda herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Tez olarak sunduğum bu çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda bu konuda hakkımda yapılacak tüm yasal işlemleri ve aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

22/09/2025

Merve SARIYILDIZ TOKER

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa No

İÇİNDEKİLER DİZİNİ	I
TEŞEKKÜR.....	II
ÖZET	III
ABSTRACT.....	IV
TABLolar DİZİNİ	V
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VI
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	VII
1. GİRİŞ	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	5
3. MATERYAL VE METOT	7
3.1. Yoğunluk Fonksiyonel Teori (Density Functional Theory, DFT)	7
3.2. Kuantum Çok Cisim Problemi	8
3.3. Hohenberg-Kohn Teorisi.....	9
3.4. Kahn-Sham Denklemleri	11
3.5. Siesta Metodu	11
3.5.1. Parrinello Rahman Metodu.....	13
3.5.2. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA)	13
3.2.3. Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı (GGA)	14
3.6. Hidrojen Depolama	15
3.7. Kristal Yapılar	16
3.7.1. Kübik perovskit tipi kristal yapılar	20
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	21
4.1. Başlangıç Birim Hücreleri ve Kristal Yapıları	21
4.2. Optimize Edilmiş Yapılarının Birim Hücreleri Ve Kristal Yapıları	23
4.3. Yüksek Basınç Etkisinde Yapısal Faz Geçiş Özellikleri.....	25
4.4. Elektronik Özellikler	34
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	41
KAYNAKLAR	43
ÖZGEÇMİŞ.....	47

TEŞEKKÜR

Değerli danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Ganimet MÜLAZIMOĞLU KIZILIRMAK’a büyük bir içtenlikle teşekkür ederim.

Tezimi, öncelikle asla vazgeçmeyen kendime, desteğini hep hissettiren canım eşim Hurşit ve biricik oğlum Han’a ithaf ederim.

Eylül, 2025

Merve SARIYILDIZ TOKER



ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HİDROJEN DEPOLAMA MALZEMESİ OLARAK KULLANILAN CaXH₃ (X= Ni, Pd ve Pt) BİLEŞİKLERİNİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Merve SARIYIDIZ TOKER

KIRŞEHİR AHI EVRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Ganimet MÜLAZIMOĞLU KIZILIRMAK
Yıl: 2025, Sayfa: 47
Jüri: Dr. Öğr. Üyesi Ganimet MÜLAZIMOĞLU KIZILIRMAK
Prof. Dr. Yusuf ERDOĞDU
Prof. Dr. Hülya ÖZTÜRK

Hidrojen depolama malzemesi olarak günümüz teknolojisinde pek çok alanda kullanılan CaXH₃ (X=Ni, Pd ve Pt) perovskit hidrürlerinin 0 GPa–600 GPa basınç aralığında yapısal faz dönüşüm özellikleri, Siesta kodunda uygulanan yoğunluk fonksiyonel teorisine (DFT) dayalı ab initio hesaplamaları kullanılarak incelenmiştir. Her bir malzemenin başlangıç yapısı, uzay grubu Pm-3m (No.221) ile verilen kübik yapıdır. Başlangıçta her malzeme 0 GPa basınçta optimize edilmiştir. Artan basınç altında yapısal faz değişimini incelemek için 10 GPa’lık artışlarla simülasyonlar yapılmıştır. Basınç, X=Ni için 580 GPa, X=Pd için 400 GPa ve X=Pt için 400 GPa ‘a kadar arttırılmıştır. Kplot programı ile yapılan analizlerde CaNiH₃ bileşiğinin uzay grubu Pm-3m (No.221) ile verilen kübik yapısının kararlı olduğu ve yapısal faz değiştirmediği, CaPdH₃ bileşiğinin başlangıç kübik yapısının 290 GPa basınçta uzay grubu P1(No.1) ile verilen yapıya dönüşüp yapının bozulduğu ve CaPtH₃ bileşiğinin uzay grubu Pm-3m ile verilen kübik yapısının 220 GPa basınçta uzay grubu Pm (No.6) ile verilen monoklinik yapıya dönüştüğü belirlenmiştir. Yapıların kararlılığını incelemek için enerji-hacim ve entalpi hesaplamaları yapılmıştır. Ayrıca bileşiklerinin elektronik bant yapıları, toplam durum yoğunlukları (DOS) ve kısmi durum yoğunlukları (PDOS) hesaplamaları yapılmıştır. Her üç bileşiminde iletkenlik özelliği gösterdiği ve metalik yapıda oldukları tespit edilmiştir. Sonuçlar daha önce yapılan deneysel ve teorik çalışmalar ile uyum içerisindedir.

Anahtar Kelimeler: DFT, Siesta, Hidrojen depolama, Faz Geçişi, Perovskit

ABSTRACT

MASTER'S THESIS

INVESTIGATION OF PHYSICAL PROPERTIES OF CaXH_3 (X= Ni, Pd and Pt) COMPOUNDS USED AS HYDROGEN STORAGE MATERIAL

Merve SARIYILDIZ TOKER

KIRŞEHİR AHI EVRAN UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF PHYSICS

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Ganimet MÜLAZIMOĞLU KIZILIRMAK
Year: 2025, Pages: 47
Juries: Asst. Prof. Dr. Ganimet MÜLAZIMOĞLU KIZILIRMAK
Prof. Dr. Hülya ÖZTÜRK
Prof. Dr. Yusuf ERDOĞDU

The structural phase transition properties of perovskite-type hydrides CaXH_3 (X = Ni, Pd, and Pt), which are widely used as hydrogen storage materials in modern technology, were investigated in the pressure range of 0–600 GPa using ab initio calculations based on density functional theory (DFT) as implemented in the SIESTA code. The initial crystal structure of each compound was the cubic phase with the Pm-3m (No. 221) space group. All structures were first optimized at 0 GPa. To examine the structural phase transitions, simulations were performed with pressure increments of 10 GPa. The applied pressures were increased up to 580 GPa for X = Ni, 400 GPa for X = Pd, and 400 GPa for X = Pt. According to the analyses performed using the Kplot program, the cubic structure of CaNiH_3 Pm-3m(No. 221), remains stable without any structural phase transition. The CaPdH_3 compound transforms from its initial cubic phase to a triclinic structure P1(No. 1), at 290 GPa, while CaPtH_3 undergoes a phase transition from cubic Pm-3m(No. 221), to monoclinic (Pm, No. 6) symmetry at 220 GPa. To evaluate the structural stability, energy–volume and enthalpy calculations were also performed. Additionally, the electronic band structures, total density of states (DOS), and partial density of states (PDOS) were calculated for all compounds. The results reveal that all three hydrides exhibit metallic conductivity, indicating their potential as hydrogen storage materials. The theoretical findings are consistent with previously reported experimental and computational studies.

Key Words: DFT, Siesta, Hydrogen storage, Phase Transition, Perovskite

TABLÖLAR DİZİNİ

	Sayfa No
Tablo 4.1. CaNiH ₃ , CaPdH ₃ ve CaPtH ₃ bileşiklerinin kristal yapı özellikleri.....	21
Tablo 4.2. CaNiH ₃ 'ün 0 GPa basınçta kararlı yapısının örgü parametreleri (a, b, c), enerji (E ₀), hacim (V ₀), bulk modülü ve bulk modülünün basınca göre türevi (B _{0p}).....	27
Tablo 4.3. CaPdH ₃ 'ün 0 GPa basınçta kararlı yapısının örgü parametreleri (a, b, c), enerji (E ₀), hacim (V ₀), bulk modülü ve bulk modülünün basınca göre türevi (B _{0p}).....	29
Tablo 4.4. CaPtH ₃ 'ün 0 GPa basınçta kararlı yapısının örgü parametreleri (a, b, c), enerji (E ₀), hacim (V ₀), bulk modülü ve bulk modülünün basınca göre türevi (B _{0p}).....	32

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa No
Şekil 3.1	Kristal yapı..... 17
Şekil 3.2	Kristalde ilkel birim hücre..... 18
Şekil 3.3	Wigner-Seitz hücresi..... 18
Şekil 3.4	Kristal sistemlerin sınıflandırılması, basit kübik (scc) örgü, cisim merkezli (bcc) örgü ve yüzey merkezli (fcc) örgü..... 19
Şekil 3.5	Kübik perovskit tipi kristal yapıların birim hücresi..... 20
Şekil 4.1	CaNiH ₃ 'ün a) başlangıç birim hücresi b) başlangıç kristal yapısı.... 22
Şekil 4.2	CaPdH ₃ 'ün a) başlangıç birim hücresi b) başlangıç kristal yapısı.... 22
Şekil 4.3	CaPtH ₃ 'ün a) başlangıç birim hücresi b) başlangıç kristal yapısı..... 23
Şekil 4.4	CaNiH ₃ 'ün a) 0 GPa'da optimize edilmiş birim hücresi b) 0 GPa'da optimize edilmiş kristal yapısı..... 24
Şekil 4.5	CaPdH ₃ 'ün a) 0 GPa'da optimize edilmiş birim hücresi b) 0 GPa'da optimize edilmiş kristal yapısı..... 24
Şekil 4.6	CaPtH ₃ 'ün a) 0 GPa'da optimize edilmiş birim hücresi b) 0 GPa'da optimize edilmiş kristal yapısı..... 25
Şekil 4.7	CaNiH ₃ 'ün normalize hacmin (V/V ₀)-basınç değişimi..... 25
Şekil 4.8	CaNiH ₃ 'ün 0 GPa'da enerji hacim değişimi..... 26
Şekil 4.9	CaNiH ₃ 'ün 0 GPa'da entalpi basınç değişimi..... 26
Şekil 4.10	CaPdH ₃ 'ün normalize hacmin (V/V ₀)-basınç değişimi..... 27
Şekil 4.11	CaPdH ₃ 'ün 0 GPa'da enerji hacim değişimi..... 28
Şekil 4.12	CaPdH ₃ 'ün 0 GPa'da entalpi basınç değişimi..... 29
Şekil 4.13	CaPtH ₃ 'ün normalize hacmin (V/V ₀)-basınç değişimi..... 30
Şekil 4.14	CaPtH ₃ 'ün a) 220 GPa'da optimize edilmiş birim hücresi b) 220 GPa'da optimize edilmiş kristal yapısı..... 31
Şekil 4.15	CaPtH ₃ 'ün 220 GPa basınç altında örgü vektör uzunluklarının simülasyon adımı ile değişimi..... 31
Şekil 4.16	CaPtH ₃ 'ün 220 GPa basınç altında örgü vektör açılarının simülasyon adımı ile değişimi 32
Şekil 4.17	CaPtH ₃ 'ün 0 GPa ve 220 GPa'da enerji hacim değişimi 33
Şekil 4.18	CaPtH ₃ 'ün 0 GPa ve 220 GPa'da entalpi basınç değişimi 33
Şekil 4.19	Pm-3m fazı için elde edilen elektronik bant yapıları (a) CaNiH ₃ (b) CaPdH ₃ (c) CaPtH ₃ 35
Şekil 4.20	Pm-3m fazı için elde edilen toplam durum yoğunlukları (DOS) (a)CaNiH ₃ (b)CaPdH ₃ (c)CaPtH ₃ 37
Şekil 4.21	Pm-3m fazı için elde edilen kısmi durum yoğunlukları (PDOS) (a) CaNiH ₃ (b) CaPdH ₃ (c) CaPtH ₃ 38

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
Ca	: Kalsiyum
H	: Hidrojen
Ni	: Nikel
Pd	: Paladyum
$CaNiH_3$	: Kalsiyum Nikel Hidrür
$CaPdH_3$	: Kalsiyum Paladyum Hidrür
$CaPtH_3$	: Kalsiyum Platinyum Hidrür

Kısaltmalar	Açıklama
BO	: Bohr-Oppenheimer
CC	: Eşleşmiş küme
DOS	: Toplan Durum Yoğunluğu
DZ	: Çift-zeta
GGA	: Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı
HEV	: Hibrit elektrikli araç
HF	: Hartree-Fock
KS	: Kahn-Sham
LDA	: Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
MP	: Moller- Plesst
PBE	: Perdew-Burke-Ernzerhof
PDOS	: Kısmi Durum Yoğunluğu
PEV	: Saf elektrikli araç
PW	: Perdew-Wang
PBE	: Perdew-Burke-Ernzerhof

1. GİRİŞ

Kömür, petrol ve doğal gaz gibi yenilenebilir olmayan enerji kaynaklarının hızla tükenmesine rağmen, dünya genelinde birincil enerji tüketimi hâlâ büyük ölçüde bu kaynaklara dayanmaktadır. Sanayileşme ve nüfus artışıyla birlikte küresel enerji talebinin giderek yükselmesi, sürdürülebilir enerji formlarının ve yenilikçi stratejilerin araştırılmasını zorunlu kılmaktadır. Temiz, güvenilir ve ekonomik enerji kaynaklarına duyulan ihtiyaç nedeniyle son yıllarda araştırmalar, yeni ve/veya yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmiştir. Bu bağlamda, hidrojen enerjisi dikkat çeken alternatiflerden biri olarak öne çıkmaktadır. Doğada bol miktarda bulunması, yüksek enerji yoğunluğu ve çevre dostu özellikleri sayesinde hidrojen, gelecek için en umut verici enerji kaynaklarından biri olarak değerlendirilmektedir.

Hidrojenin güvenli ve verimli şekilde depolanması, enerji alanında çözülmesi gereken temel sorunlardan biridir. Doğal gaz ve fosil yakıtların azalmasıyla birlikte enerji depolama, günümüzün kritik araştırma konularından biri haline gelmiştir. Hidrojenin depolanması için çeşitli yöntemler bulunmakta olup, malzemeler aracılığıyla depolama yöntemleri son yıllarda ön plana çıkmıştır. Hidrojen depolama malzemelerinin geliştirilmesi, geleceğin temiz enerji sistemlerinin inşasında kilit bir rol oynamaktadır. Bu bağlamda, Saf Elektrikli Araçlar (PEV) ve Hibrit Elektrikli Araçların (HEV) yaygınlaşması, enerji depolama teknolojilerine olan ilgiyi daha da artırmıştır. Nikel-metal hidrit (Ni/MH) bataryalar; yüksek enerji yoğunluğu, uzun çevrim ömrü, aşırı şarj/deşarj dayanımı ve çevresel açıdan sürdürülebilirliği ile öne çıkan batarya sistemleri arasında yer almaktadır. Bununla birlikte, hidrojen depolama performansını artırmak amacıyla farklı depolama teknikleri üzerine çalışmalar sürdürülmektedir.

Güncel bir depolama tekniği olan katı hal depolama tekniği, düşük maliyetli ve güvenli olması nedeniyle önem kazanmıştır. Karbürler, nitrürler, oksitler, hidrürler ve perovskit tipi bileşikler bu alanda potansiyel malzeme grupları arasında yer almaktadır. Özellikle kompleks metal hidrürler, intermetalik hidrürler ve nano-yapılı hidrürler, hidrojen depolama açısından gelecek vadeden sistemler olarak değerlendirilmektedir.

Son yıllarda, perovskit bileşikleri, ilginç özellikleri ve potansiyel geniş teknolojik uygulama yelpazesi nedeniyle kapsamlı bir şekilde araştırılmaktadır. ABH_3 tipi üçlü perovskit hidrürler yüksek hidrojen depolama kapasiteleri ve şarj edilebilir pil sistemlerindeki potansiyel uygulamaları nedeniyle bilim dünyasında yoğun ilgi görmüştür. Bu bileşiklerde A genellikle alkali veya toprak alkali bir metal, B ise geçiş

metalidir. Bazı ABH_3 bileşikleri perovskit tipi yapıya sahip olup, bu yapılarda hidrojen anyon olarak değerlendirilmekte, A ve B elementleri ise sırasıyla tek ve iki değerlikli kation konumunda bulunmaktadır. Eğer A elementi Ca, Ba veya Sr gibi toprak alkali metallere biri; B elementi ise Fe, Ni veya Co gibi geçiş metallere biri ise, oluşan bileşiklerin kararlı olduğu rapor edilmiştir. Bu kararlılık, özellikle geçiş metallerinin dolu d-bant yapıları ile ilişkilendirilmektedir.

Bu kapsamda, kalsiyum tabanlı perovskit tipi kompleks metal hidrürler ($CaXH_3$) hidrojen depolama açısından dikkat çekmektedir. Bu yapılar ilk olarak kalsiyum titanat ($CaTiO_3$) mineralinde tanımlanmış olup, “perovskit” adı da bu minerale dayanmaktadır (Mitchell, 2002). Bu çalışmada odaklanılan $CaNiH_3$, $CaPdH_3$ ve $CaPtH_3$ bileşikleri; yüksek hidrojen depolama kapasiteleri, uygun termodinamik özellikleri ve nispeten düşük maliyetleri sayesinde önemli araştırma malzemeleri arasında yer almaktadır. Farklı kristal fazlarda kararlılık gösterebilmeleri, bu bileşiklerin hem teorik hem de deneysel açıdan incelenmeye değer olmasına neden olmaktadır.

Malzemelerin depolama özelliklerinin anlaşılması, fiziksel özelliklerinin incelenmesini zorunlu kılar. Malzemelerin özellikleri; mikro yapıları, atomik dizilimleri ve kimyasal bileşimleriyle doğrudan ilişkilidir. Özellikle faz dönüşümlerinin basınç altında incelenmesi, yeni malzemelerin geliştirilmesi açısından kritik öneme sahiptir. Yüksek basınç koşulları, atomlar arası mesafeyi ve etkileşimleri değiştirerek malzemenin yapısal ve elektronik özelliklerini dönüştürmektedir. Bu nedenle, yüksek basınç altında faz geçişleri ve kristal yapılar üzerine yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Kristallerde meydana gelen yapısal değişiklikleri anlamak için teorik çalışmalara yürütülürken, deneysel araştırmalar da kristal sistemlerin çeşitliliğini ortaya koymuştur. Ancak deneysel çalışmalarda atom hareketlerinin planlanandan farklı olması nedeniyle dönüşüm mekanizmalarının tüm özellikleri henüz tam olarak açıklanamamaktadır.

Son yıllarda deneysel yöntemlerin yanında hesaplamalı malzeme bilimi de büyük önem kazanmıştır. Özellikle Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT), kuantum mekaniğine dayalı en güvenilir teorik yöntemlerden biri olarak kabul edilmekte; kristal yapı, enerji, bant yapısı ve durum yoğunluğu gibi parametrelerin hesaplanmasında yaygın şekilde kullanılmaktadır. DFT tabanlı yaklaşımlar; LDA, GGA gibi temel metodların yanı sıra spin-yörünge etkileşimi, hibrit fonksiyoneller ve van der Waals etkileşimleri gibi ileri düzey yöntemlerle de geliştirilebilmektedir.

Bu çalışmada, $CaXH_3$ ($X = Ni, Pd, Pt$) bileşiklerinin yapısal özellikleri, DFT tabanlı SIESTA yazılımı kullanılarak, elektronik özellikler ise Quantum Espresso

yazılımı kullanılarak, GGA yaklaşımı çerçevesinde detaylı biçimde incelenmiştir. Çalışmanın temel amacı, söz konusu bileşiklerin farklı basınç koşullarında gösterdikleri yapısal faz geçişlerini ve elektronik özelliklerini araştırmaktır. Bu doğrultuda enerji-hacim ilişkileri, basınç-entalpi analizleri, bant yapısı ve durum yoğunluğu hesaplamaları yapılmış ve elde edilen bulgular literatürle karşılaştırılarak değerlendirilmiştir.

Elde edilen sonuçların yalnızca akademik açıdan katkı sağlamakla kalmayıp, aynı zamanda CaXH_3 ($X = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$) bileşiklerinin ileri teknoloji uygulamalarındaki potansiyellerine dair ön bilgiler sunması hedeflenmektedir. Ayrıca, bu çalışma benzer malzemelerin yüksek basınç altındaki davranışlarının incelenmesi açısından metodolojik bir örnek teşkil etmektedir.





2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Mevcut tez çalışması ile ilgili olarak literatürde yer alan araştırmalar kapsamlı bir şekilde incelenmiş ve elde edilmiş bulgu ve sonuçların araştırılan konu etrafında yeniden değerlendirilmesi yapılmıştır. İncelenen çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Benlamari ve ark. (2018), perovskit tipi CaMH_3 ($M = \text{Ni, Pd, Pt}$) bileşiklerinin yapısal, elektronik, elastik ve termal özelliklerini yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) kullanarak araştırmıştır. Çalışma, tam potansiyel doğrusalleştirilmiş artırılmış düzlem dalga (FP-LAPW) yöntemi ile yürütülmüş olup, değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi hesaplamalarında Perdew-Wang (PW) yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) ve Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGA) kullanılmıştır (Benlamari ve ark., 2018).

Benzer şekilde Hamioud ve ark. (2018), kübik CaMH_3 ($M = \text{Ni ve Pd}$) bileşiklerinin yapısal, elastik, elektronik ve optik özelliklerini Wien2k kodu ile DFT'ye dayalı ilk prensip hesaplamalarıyla incelemiştir. Bu çalışma, özellikle basınç etkisi altındaki davranışları ortaya koyarak CaNiH_3 ve CaPtH_3 bileşiklerinin metalik karakterde olduğunu göstermiştir (Hamioud ve ark., 2018).

Sato ve ark. (2005), perovskit tipi ABH_3 bileşiklerinin stabilitesi ve elektronik yapısını yoğunluk fonksiyonel hesaplamalarıyla incelemiş ve A ile B elementlerinin atomik yarıçap farkının kararlılık üzerinde belirleyici bir rol oynadığını göstermiştir (Sato ve ark., 2005).

Khan ve ark. (2024), “First-principles analysis of physical properties of the novel CaXH_3 ($X = \text{Cu, Zn}$)” adlı çalışmalarında yeni sentezlenebilir CaCuH_3 ve CaZnH_3 bileşiklerinin yapısal, elektronik ve elastik özelliklerini incelemiş, bu bileşiklerin CaNiH_3 ve CaPdH_3 'e benzer şekilde metalik özellik gösterdiğini raporlamıştır (Khan ve ark., 2024).

Sürücü ve ark. (2020), perovskit tipi CaXH_3 ($X = \text{Mn, Fe, Co}$) bileşiklerinin yapısal, elektronik, elastik ve termodinamik özelliklerini yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) kullanarak incelemiştir. Bu bileşiklerin hidrojen depolama uygulamaları açısından potansiyellerini değerlendirmeyi amaçlamış ve hesaplamalar genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGA) çerçevesinde yürütülmüştür. Elde edilen sonuçlar, Ca-tabanlı perovskit hidrürlerin yüksek kararlılık ve iletkenlik özellikleri sergilediğini, dolayısıyla enerji depolama teknolojilerinde kullanılabilecek uygun aday malzemeler olduğunu göstermiştir (Sürücü ve ark., 2020).

Ayrıca Ikeda ve ark. (2017), ABH_3 tipi hidrürlerde H atomlarının konumlarının kristal simetrisine etkisini deneysel ve teorik yöntemlerle araştırmış, A-site katyonunun (örneğin Ca) hidrür stabilitesi üzerinde önemli etkileri olduğunu ortaya koymuştur (Ikeda ve ark., 2017).

Bu çalışmalar genel olarak $CaXH_3$ tipi perovskit hidrürlerin yüksek basınç ve sıcaklık değişimlerine karşı kararlılıklarını anlamada önemli bir temel oluşturmakta ve mevcut tez kapsamında yürütülen ilk-prensip hesaplamalarına yön vermektedir.



3. MATERYAL VE METOT

Bu bölümde, bu tez çalışması kapsamında kullanılan materyal ve metot açıklanmıştır.

3.1. Yoğunluk Fonksiyonel Teori (Density Functional Theory, DFT)

Yoğunluk fonksiyonel teorisi (YFT veya DFT), karmaşık çok elektronlu sistemlerin kuantum mekaniksel özelliklerini çözümlemede kullanılan en güçlü ve yaygın yöntemlerden biridir. Bu teori, ilk olarak Hohenberg ve Kohn (1964) tarafından ortaya konulan iki temel teorem ve Kohn ve Sham'ın (1965) geliştirdiği denklemler üzerine kuruludur. Hohenberg-Kohn teoremleri, bir sistemin toplam enerjisinin yalnızca elektron yoğunluğuna bağlı bir fonksiyonel olarak ifade edilebileceğini göstermiştir. Bu yaklaşım, çok parçacıklı Schrödinger denklemini doğrudan çözmek yerine, yalnızca üç uzaysal koordinata bağlı bir yoğunluk fonksiyonunu ele alarak hesaplamaları büyük ölçüde sadeleştirmiştir (Parr ve Yang, 1989).

DFT'nin temelinde yatan fikir, elektron yoğunluğunun sistemin temel durum enerjisini belirleyen tek değişken olduğu varsayımdır. Yani, belirli bir sistem için tüm yerleşik özellikler –toplam enerji, potansiyel enerji yüzeyleri, elektron dağılımları ve bağ karakterleri dahil olmak üzere– uygun bir enerji fonksiyoneli aracılığıyla yoğunluktan türetilir. Bu yaklaşım, dalga fonksiyonlarının 3N boyutlu karmaşık uzayında çalışmak yerine yalnızca üç boyutlu yoğunluk uzayında işlem yapılmasını sağlar. Böylece hesaplama maliyetleri ciddi ölçüde azalır (Martin, 2004).

Kohn ve Sham (1965), pratik hesaplamalar yapabilmek amacıyla gerçek etkileşimli elektron sistemini, aynı yoğunluğa sahip hayali bir etkileşimsiz sistemle ilişkilendirmiştir. Bu sistemde, elektronlar birbirleriyle doğrudan etkileşime girmezler ancak “değişim-korelasyon potansiyeli” olarak bilinen etkin bir potansiyel aracılığıyla bu etkileşimlerin etkileri hesaba katılır. Bu yaklaşım, Kohn-Sham denklemleri olarak bilinen özdeğer denklemleriyle ifade edilir. Bu denklemler, tek parçacıklı Schrödinger denklemlerine benzer formdadır ve sayısal yöntemlerle kolaylıkla çözülebilir (Jones, 2015).

DFT'nin başarısı, değişim-korelasyon fonksiyonelinin uygun biçimde seçilmesine bağlıdır. En yaygın kullanılan yaklaşımlar arasında Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (Local Density Approximation, LDA) ve Genel Gradyan Yaklaşımı (Generalized Gradient Approximation, GGA) bulunmaktadır. LDA, homojen elektron gazı modeline dayanarak yoğunluğun yalnızca yerel değerini dikkate alırken; GGA,

yoğunluk gradyanlarını da hesaba katarak daha gerçekçi sonuçlar sunar (Perdew ve ark., 1996). Bu gelişmeler sayesinde DFT, katı hal fiziğinden kimyaya, yüzey biliminden malzeme mühendisliğine kadar geniş bir alanda kullanılabilir hale gelmiştir.

Sonuç olarak, yoğunluk fonksiyonel teorisi, kuantum mekaniksel sistemlerin enerji ve yapı özelliklerinin hesaplanmasında hem doğruluk hem de hesaplama verimliliği bakımından güçlü bir araç olarak kabul edilmektedir. DFT'nin sağlam teorik temeli ve sayısal etkinliği, günümüzde Quantum ESPRESSO, VASP, ABINIT ve SIESTA gibi birçok popüler hesaplama paketinin temelini oluşturmaktadır.

3.2.Kuantum Çok Cisim Problemi

Yoğunluk fonksiyonel teorisi, çok parçacıklı etkileşimli elektronik sistemlerin statik durumlarını, elektron yoğunluğu üzerinden tanımlayan bir yaklaşımdır. Ancak N-elektronlu bir sistemde parçacıklar arasında etkileşim bulunduğunda problem daha karmaşık hale gelir. Bu bağlamda, etkileşimli ve göreceli olmayan elektronlardan oluşan sistemleri incelemek için daha bağımsız Schrödinger denkleminin çözümler bulmak gerekir. Zamandan bağımsız Schrödinger denklemi ifadesi:

$$\hat{H}\psi_j(x_1, \dots, x_N) = E_j \psi_j(x_1, \dots, x_N) \quad (3.1)$$

Burada ψ_j , Hamiltonyen $\hat{H}$ 'nin j-inci N-elektron öz durumunu, E_j ise bu duruma karşılık gelen enerjiyi ifade eder. Elektronların konumsal ve spin koordinatlarını göstermek için $x_j = (r_j, \sigma_j)$ kısa gösterimi kullanılmıştır. Kolaylık sağlamak amacıyla, denklem boyunca dalga fonksiyonunun bağımlı olduğu değişkenler $(x_1, \dots, x_N)$ olarak kabul edilmiştir. Genel olarak, toplam Hamiltonyen operatörü şu şekilde tanımlanır.

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{v}_{ext} + \hat{v}_{ee} \quad (3.2)$$

Burada $\hat{T}$, elektronun konum vektörünün 2. Mertebeden gradyan operatörü ile tanımlanmış kinetik enerji operatörüdür.

$$\hat{T} = \sum_j^N \frac{\nabla_j^2}{2} \quad (3.3)$$

Dış potansiyel operatörü $\hat{v}_{ext}$ ise;

$$\hat{v}_{ext} = \sum_j^N v(r_j) \quad (3.4)$$

Coloumb elektron-elektron itme operatörü $\hat{v}_{ee}$;

$$\hat{v}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_j \neq k^N \frac{1}{|r_j - r_k|} \quad (3.5)$$

olarak verilmektedir.

Elektronların kütleleri, çekirdeklerle kıyaslandığında çok daha küçüktür. Bu nedenle elektronlar, çekirdeklere göre çok daha hızlı hareket eder. BO yaklaşımı, bu hıza dayalı olarak elektronların dalga fonksiyonunu, çekirdeklerin neredeyse sabit kaldığı varsayımı altında çözümlenebilir hale getirir. Aynı zamanda çekirdekler arası etkileşimin de hesaba katılmasıyla, toplam enerjinin daha gerçekçi bir şekilde hesaplanması sağlanır. Sonuç olarak, bu yaklaşım karmaşık bir sistemi, elektronik ve nükleer hareketlerin ayrışabildiği daha basit alt problemlere dönüştürür.

$$\frac{\langle \psi_{deneme} | \hat{H} | \psi_{deneme} \rangle}{\langle \psi_{deneme} | \psi_{deneme} \rangle} \geq E_0 \quad (3.6)$$

Bunun yanında, sistemin temel enerji değerini bulmak için varyasyon prensibinden yararlanılır. Varyasyon yönteminde, deneme dalga fonksiyonu ψ_{trial} , gerçek dalga fonksiyonunun yerine kullanılır ve elde edilen enerji değeri minimize edilmeye çalışılır. Böylece sistemin temel haline karşılık gelen düşük enerji değeri bulunabilir.

Geleneksel kuantum kimyasında Hartree-Fock (HF), Moller-Plesset bozulma teorisi (MP) Eşleşmiş küme (CC) ve Yapılandırma etkileşimi (CL) açılımları gibi yöntemler dalga fonksiyonu için çeşitli yaklaşımlar sunar. Bu yaklaşımlara sıklıkla ‘dalga fonksiyonu yöntemleri’ denir. Birçok elektronik sistemi doğru şekilde tanımlama yetenekleriyle bilinirler. Ancak, sistem boyutu arttıkça, polinomsal veya üstel olarak ölçeklendirdikçe hesaplama açısından pahalı hale gelir. Bu sınırlamalar kuantum kimyasında daha büyük, daha gerçekçi sistemlerin simülasyonunu kısıtlar (Zhou, 2024).

3.3. Hohenberg-Kohn Teorisi

Dalga fonksiyonu yaklaşımıyla kıyaslandığında, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT), çok-elektronlu sistemlerin çözümünü büyük oranda kolaylaştırır. Genel olarak, Hohenberg ve Kohn tarafından kanıtlanan 2 teorem vardır. İlk Hohenberg-Kohn (HK) teoremi şu şekilde ifade edilmiştir.

Birinci Hohenberg-Kohn teoremi: Sonlu, etkileşimli bir N-elektronlu sistemde, verilen bir parçacık-parçacık etkileşimi için dış potansiyel $v(r)$ ile temel

durum yoğunluğu $\rho_0(r)$ arasında birebir ilişki vardır. Başka bir deyişle, dış potansiyel, temel durum yoğunluğunun $\rho_0 n_0$ bir fonksiyoneli olarak tanımlanabilir, bir keyfi sabit katkı dışında. Bu birebir ilişkinin etkisi, Hamiltonyen'in temel durum yoğunluğunun bir fonksiyoneli olduğu bu nedenle tüm öz durumların da yoğunluk fonksiyonelleri olduğu anlamına gelir. Bu ilkeye göre, kuantum çok cisim sistemlerinin gözlemlenebilir tüm büyüklükleri, temel durum yoğunluğu tarafından belirlenir.

Toplam enerji fonksiyoneli şu şekilde tanımlanır;

$$E[\rho] = F[\rho] + \int dr v(r)\rho(r) \quad (3.7)$$

Burada, ayrışmamış bir temel durum dalga fonksiyonu ψ_0 durumunda, evrensel fonksiyonel $F[\rho]$ şu şekilde tanımlanır;

$$F[\rho] = \langle \psi_0 | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \psi_0 \rangle \quad (3.8)$$

Bu ifade, $\rho(r)$ yoğunluğunun kendine özgü bir fonksiyoneli olup dış potansiyelden bağımsızdır. Bu nedenle, $F[\rho]$, belirli sistemden bağımsızdır. Ve bu durum onu 'evrensel fonksiyon' yapar. Hohenberg ve Kohn'un ikinci teoremi temel durum yoğunluğunun belirlenmesi için bir varyasyon ilkesi ortaya koyar ve bu varyasyon, "İkinci Hohenberg-Kohn Teorisi" olarak adlandırılır.

İkinci Hohenberg-Kohn Teoremi: Evrensel bir yoğunluk fonksiyoneli $F[\rho]$ bulunmaktadır.. Böylece herhangi bir N- temsil edilebilir yoğunluk $\rho(r)$ (yani, N- elektronlu bir sistemin dalga fonksiyonundan gelen herhangi bir yoğunluk), belirli bir elektron sayısını sağlayan enerji fonksiyoneli şu şekilde verir;

$$E[\rho] = F[\rho] + \int dr v(r)\rho(r) \geq E_0 \quad (3.9)$$

Burada E_0 temel durum enerjisidir ve eşitlik, yoğunluk $\rho(r)$, dış potansiyel $v(r)$ için muhtemelen dejenerasyona sahip olan temel durum yoğunluğu olduğunda sağlanır. İlk bakışta, bu sonuçlar özellikle çarpıcı görünmeyebilir, ancak çıkarımları derindir. Hohenberg-Kohn (HK) teoremi, bu önemli kuantum mekanik problemde temel bir pragma kaymasını ifade eder. 3N değişkenine bağlı olan çok cisimli dalga fonksiyonu, yalnızca 3 uzaysal değişkenin bir fonksiyonu olan temel durum yoğunluğu ile değişebilir. Sonuç olarak, odak noktası, evrensel fonksiyoneli $F[\rho]$ 'yu tanımlamak için uygun yaklaşım belirlemeye kayar (Zhou,2024).

3.4. Kahn-Sham Denklemleri

HK teoremin ortaya çıkmasından kısa bir süre sonra Kahn ve Sham (KS), etkileşmeyen bir elektron sisteminin yaklaşımını kullanarak pratik DFT hesaplamaları için çerçeve önerdiler (Goren, 1980). KS formalizmi içinde, etkileşimli yoğunluk, etkileşimsiz, tek-parçacıklı orbital setleri $\psi_i(r)$ ile ifade edilebilir.

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \quad (3.10)$$

KS orbital formülasyonun en önemli avantajlarından biri, kinetik enerji fonksiyonelinin ana kısmı için analitik bir ifade sağlanmasıdır.

$$T_s[\rho] = -\sum_{i=1}^N \left\langle \psi_i \left| \frac{\nabla^2}{2} \right| \psi_i \right\rangle \quad (3.11)$$

Burada, $T_s[\rho]$, alt indis s'nin etkileşimsiz elektron yaklaşımına atıfta bulunduğu kinetik enerji fonksiyoneli. HK (Hohenberg-Kohn) teoremi KS durumu için de geçerlidir ve bir KS potansiyeli $v_s(r)$ ile sistemin temel durum yoğunluğu $\rho_0(r)$ arasında birebir bir eşleşmeyi garanti eder. Sistemin temel durum enerjisine karşılık gelen toplam enerji fonksiyoneli şu hale gelir:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int v_{ext}(r) \rho(r) dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (3.12)$$

Burada, ikinci terim dış potansiyel kaynaklı etkileşimi ifade eder ve üçüncü terim elektronların elektrostatik (Hartree) etkileşimidir. Tüm çok-cisim etkileri değişim ve korelasyon enerjisi $E_{XC}[\rho]$ içinde toplanmıştır:

$$E_{XC}[\rho] = E[\rho] - \left(T_s[\rho] + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \right) \quad (3.13)$$

Enerji fonksiyoneli minimize eden temel durum yoğunluğunu bulmak için etkili KS Hamiltonyen özdeğer denklemini çözeriz; bu genellikle KS denklemi olarak adlandırılır:

$$\hat{H}_{KS} \psi_i(r) = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{KS}(r) \right] \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (3.14)$$

3.5. Siesta Metodu

Siesta (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms), moleküllerin ve katıların elektronik yapı hesaplamalarını ve ab-initio moleküler dinamik

simülasyonlarını etkili ve hızlı bir şekilde gerçekleştiren bir yöntemdir. Bu program, yerel yoğunluk yaklaşımı ve genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı gibi Kohn-Sham yoğunluk fonksiyoneli yöntemini temel alır. Hesaplamalar sırasında, norm-korunumlu pseudopotansiyeller ve atomik orbitallerin doğrusal birleşim yöntemlerinden faydalanılır.

Siesta yöntemi; toplam enerji, bant yapısı, kısmi ve toplam durum yoğunluğu, stres, atomik kuvvet, yük yoğunluğu, elektrik dipol momenti, Mulliken popülasyonları gibi birçok parametreyi hesaplama yeteneğine sahiptir. Ayrıca, çalışmamızda kullanılan basınca bağlı moleküler dinamik hesaplamaları da bu yöntemle gerçekleştirilebilir.

Pseudopotansiyeller: Elektron ve iyonlar arasındaki etkileşimler, Kleinman-Bylander formundaki norm-korunumlu pseudopotansiyeller ile modellenir. Siesta'nın kendi paketinde her element için önceden tanımlı atom dosyaları bulunur ve ayrıca kullanıcılar kendi atom dosyalarını oluşturabilir. Bunun yanında, Siesta'nın resmî web sitesinde LDA ve GGA gibi farklı değiş-tokuş ve korelasyon enerji fonksiyonları için önceden hazırlanmış seçenekler de mevcuttur (Kürkçü ve ark., 2024).

Basis Set: Basis setleri, düzlem dalgalarla farklı olarak birbirine dik (ortogonal) olmayan dalga fonksiyonlarından oluşur. Her bir atom için sayısal atomik orbitaller (NAO'lar) kullanılır. Bu orbitaller, Schrödinger denkleminin radyal kısmının çözülmesiyle elde edilir. Tek-Zeta (SZ) ve Çift-Zeta (DZ) olmak üzere iki tür orbital tanımlanabilir. Basis setleri, giriş dosyasına manuel olarak eklenebileceği gibi, program tarafından otomatik olarak da oluşturulabilir. Eğer giriş dosyasına manuel ekleme yapılırsa, hesaplama süresi artabilir, ancak bu yöntemin avantajı kullanılan malzeme için en uygun basis setlerin seçilebilmesidir. Bu sayede daha doğru sonuçlar elde edilebilir. Şimdi çalışmamızda kullanılan başlıca basis setlerini inceleyelim.

XC Fonksiyonları: LDA ve GGA yaklaşımları sıkça kullanılmaktadır. Bu çalışmada hem LDA hem de GGA yaklaşımlarına yer verilmiştir. Bu çalışmada, LDA için CA, GGA için ise PBE yaklaşımı tercih edilmiştir.

Moleküler Dinamik (MD): Yapısal optimizasyonlar için birden fazla seçenek mevcuttur:

- CG: Koordinat optimizasyonu
- ParrinelloRahman: Basınç kontrolü
- NoseParrinelloRahman: Sıcaklık ve basınç kontrolü
- Nose: Sıcaklık kontrolü
- Anneal: Hedeflenen sıcaklık ve basınca ulaşma

3.5.1. Parrinello Rahman Metodu

Parrinello Rahman metoduna göre, bir simülasyon hücresi, şeklini ve hacmini değiştirebilir. Böylece, sistemin iç zor'u, dışarıdan uygulanan zor'a eşit olabilir. Dinamik değişkenler olarak kabul edilen simülasyon hücresinin örgü vektörleri;

$$(\vec{a}, \vec{b} \text{ ve } \vec{c}), \Omega = \det h = \vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c} \quad (3.15)$$

ile verilen simülasyon hücre hacmindekine benzer biçimde tanımlanabilir. Böylelikle parçacıkların konumu, ölçeklenmiş koordinatlar cinsinden aşağıdaki gibi yazılabilir (Kürkçü ve ark., 2024).

3.5.2. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA)

Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) bütünüyle, homojen bir elektron sisteminde bir $\vec{r}$ noktasındaki değiş-tokuş korelasyon enerjisini belirlemek için kullanılır. Homojen olmayan bir sistemde ise, aynı elektron yoğunluğuna sahip homojen sistemin enerjisini referans alır. Bütün sistem boyunca yerel enerji terimlerinin integrali alındığında, toplam değiş-tokuş korelasyon enerjisi elde edilmiş olur.

$$\epsilon_{XC}^{LDA}(n(\vec{r})) = \int n(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{hom}(n(\vec{r})) d\vec{r} \quad (3.16)$$

$\epsilon_{xc}^{hom}(n(\vec{r}))$ terimi, değiş-tokuş ve korelasyon kısımlarının ayrı ayrı toplamıdır.

Değiş-tokuş kısmı Hartree-Fock yaklaşımı tarafından tamamen çözülebilirken, korelasyon kısmı için analitik çözümler genellikle mümkün değildir. Bu nedenle, korelasyonu tahmin etmek için ek yaklaşımlar geliştirilmesi gerekmektedir. LDA yöntemi, korelasyon için çoğunlukla beklenenden düşük sonuçlar verse de değiş-tokuş için kabul edilebilir tahminler sunar. Korelasyon enerjisi için elde edilen ifadeler, genellikle yüksek doğruluklu kuantum Monte Carlo hesaplamaları sonucunda elde edilen sayısal verilere dayanır. Bu veriler parametrik olarak LDA fonksiyonellerine gömülür.

LDA, özellikle metalik sistemler ve yüksek simetriye sahip kristaller gibi elektron yoğunluğunun yavaş değiştiği sistemlerde oldukça başarılıdır. Ancak, yoğunluğun hızlı değiştiği sistemlerde genellikle bağ uzunluklarını olduğundan kısa, bağ enerjilerini ise olduğundan yüksek tahmin eder. Bu nedenle LDA'nın "aşırı bağlayıcı" bir eğilimi vardır.

Spin-polarize sistemler için LDA, Spin-Polarize Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LSDA) olarak genişletilmiştir. Bu durumda toplam yoğunluk, yukarı ve aşağı spinli elektronların yoğunluklarının toplamı olarak ifade edilir:

$$E_{XC}^{LDA} n\uparrow(r\vec{)}, n\downarrow(r\vec{)}) = \int [n\uparrow(r\vec{)} + n\downarrow(r\vec{)}] \epsilon_{XC}^{hom}(n\uparrow(r\vec{)}, n\downarrow(r\vec{)}) dr\vec{ } \quad (3.17)$$

burada $n\downarrow(r\vec{)}$ aşağı yönlü spin elektronlarının yoğunluğudur ve $n\uparrow(r\vec{)}$, yukarı yönlü spin elektronlarının yoğunluğudur.

Sonuç olarak LDA, DFT'nin temel taşlarından biri olup, basitliği ve sağlam teorik temeli nedeniyle hâlen birçok uygulamada başlangıç noktası olarak kullanılmaktadır. Ancak, sistemlerin homojen olmayan doğası nedeniyle LDA'nın sınırlı doğrulukta olduğu durumlarda, GGA ve daha gelişmiş fonksiyonel yaklaşımlar tercih edilmektedir.

3.5.3. Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı (GGA)

Değişim fonksiyoneli için genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGA), korelasyon fonksiyonu için doğru ifadelerle birlikte, yoğunluk fonksiyonel teorisin yapı, bağ enerjileri ve reaksiyon aktivasyon enerjilerini en doğru ab initio hesaplamalarla mükemmel şekilde birçok uygulamaya yol açmıştır.

GGA fonksiyonu şu şekildedir;

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{XC}^{GGA}(\rho(r), |\nabla \rho(r)|, \nabla^2 \rho(r)) dr \quad (3.18)$$

Burada ϵ_{XC}^{GGA} , yerel yoğunluğa ek olarak yoğunluğun gradyanı $|\nabla \rho(r)|$ ve ikinci türevini $\nabla^2 \rho(r)$ de dikkate alan değiş-tokuş-korelasyon enerjisi yoğunluğunu temsil eder. Böylece GGA, yoğunluk değişimlerinin hızlı olduğu bölgelerde sistemin fiziksel davranışını daha doğru tanımlar.

LDA'da görülen aşırı bağlanma eğilimi (overbinding) GGA ile büyük ölçüde giderilmiştir. GGA, bağ enerjileri, atomizasyon enerjileri, yüzey enerjileri ve reaksiyon aktivasyon bariyerlerinin hesaplanmasında deneysel verilere daha yakın sonuçlar üretir. Bu nedenle GGA, katı hâl fiziği, yüzey kimyası ve malzeme bilimi alanlarında en yaygın kullanılan fonksiyonel ailesi hâline gelmiştir. En bilinen GGA fonksiyonelleri arasında Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE), PW91 ve revised PBE (RPBE) fonksiyonelleri yer alır (Perdew ve Wang, 1991). Özellikle PBE, dengeli doğruluk ve hesaplama verimliliği sunması nedeniyle hem moleküler hem de kristal sistemlerde

standart bir tercih hâline gelmiştir. Sonuç olarak GGA, yoğunluk değişimlerinin etkisini hesaba katarak sistemin yerel olmayan doğasını kısmen yansıtır ve bu sayede LDA'ya kıyasla çok daha iyi bir fiziksel temsil sağlar. Bununla birlikte, GGA da tam anlamıyla doğru değildir; çünkü elektron korelasyonlarının uzun menzilli etkilerini tam olarak içermez. Bu nedenle hibrit fonksiyoneller gibi daha gelişmiş yöntemler, GGA'nın sınırlamalarını aşmak üzere geliştirilmiştir.

3.6. Hidrojen Depolama

Hidrojen günümüzde hem sabit enerji santrallerinde hem de yakıt hücreleri ve taşınabilir cihazlar gibi alanlarda önemli bir enerji taşıyıcısı olarak değerlendirilir. Son 30 yılda, özellikle polimer elektrolit ve katı oksit yakıt hücrelerinde hidrojen kullanımına yönelik pek çok araştırma yürütülmüştür. Bu bağlamda, hidrojen depolanması ve taşınması kritik bir öneme sahiptir. Hem sabit hem de taşınabilir uygulamalarda en çok üzerinde durulan konu, hidrojeni kararlı ve güvenli biçimde saklayabilmektir. Dolayısıyla, hidrojenin depolanması konusunda farklı yöntem ve teknolojilerin geliştirilmesi, enerji sistemleri açısından oldukça önem taşır. Hidrojen enerjisinin potansiyelini tam olarak kullanmak için malzemelerin kristal yapıları, hidrojenasyon yetenekleri, elektronik özellikler, elastik özellikler, anizotropik özellikler ve termodinamik özellikler gibi fiziksel özelliklerini iyice incelemek esastır. Örneğin, basınç altında nasıl etki ettiğini simüle ederek malzemenin hidrojen depolama basıncına nasıl tepki vereceğine dair bir fikir edinebiliriz. Geri dönüşümlü hidrojen depolama malzemelerinin kullanılması, hidrojenin nasıl depolandığı ve günlük yaşamda nasıl kullanıldığı konusunda büyük bir fark yaratabilir. Ayrıca, küresel ısınmanın etkilerini azaltan dünya çapında normal sıcaklığı düşürmeye yardımcı olabilir (Liu, 2011)

Ayrıca, Nicholson ve ark. (2014) periyodik tablodaki hafif elementleri taradı ve hidrojen depolama için 149 bileşik önerdi. Önceki çalışmalar, malzemelerin yapılarının anlaşılması sonucu, yeni potansiyel hidrojen depolama malzemelerini rasyonel bir şekilde tasarlamak ve katı hal özelliklerini anlamak için kilit bir nokta oluşturduğunu gösterir. Karmaşık malzemelerin kristal yapılarını ve kararsız fazlarını belirlemeden bazı sınırlar bulunmaktadır. Bu noktada, hesaplama yöntemlerinin, malzemenin katı hal özelliklerine dair önemli bilgiler sağladığı kabul edilmekte ve bu durum çeşitli çalışmalarla desteklenmektedir (Zolliker ve ark., 1986). Hidrojenasyon ve dehidrojenasyon işlemlerinde, yüksek basınç ve basınç altında malzemelerin davranışlarını anlamak oldukça önemlidir. Özellikle yapısal değişimler sonucunda katı

hal hidrojen depolamanın kritik bir aşmaya geldiği bilinmektedir. Bu durumlarda, hidrojenasyon sırasında malzeme basınç altında yapısal değişime uğradığında, dönüşüm sonrası esnekliğini kaybederek kırılğan hale gelebilir. Bu durum, malzemenin işlenmesini zorlaştırabilir ya da pratik kullanım açısından verimli olamayabilir. Hidrojenin depolanması için en uygun yöntemlerden biri, Hidrür formatında saklanmasıdır. Bu yöntemde, belirli alaşımla yüksek miktarda hidrojen emerek depolama işlevi görmektedir. Kullanılan alaşımlar, hidrojen ile birleşerek hidratlar oluşturur ve yapılarında ciddi değişiklikler yaşanmadan, ihtiyaç duyulduğunda hidrojenin serbest bırakılması sağlanır.

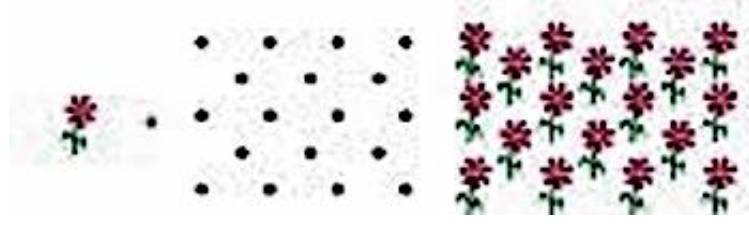
3.7. Kristal Yapılar

Bir kristal kararlı bir ortamda büyümeye başladığında ortaya çıkan yapı, birbirleriyle aynı olan yapı taşlarının bir araya gelmesiyle oluşur. Bu yapı taşları tek atomlar ve atom grupları olabilir. Atom ve atom gruplarının bir düzen içinde bulunduğu bir katı cisme **kristal** denir. Atomların yerleşmesinin geometrisine bağlı olarak değişen birçok kristal yapı tipi vardır. Bazılarından, atomlar rasgele yerleşmiş olabilirler, yani bu katılar kristal yapıya sahip değildir. Bunlara **amorf** cisimler denir. Cam, plastik, odun, ... gibi maddeler buna örnek verilebilir. Böylelikle kristal, atom gruplarından oluşan üç boyutlu bir örgüdür. Bu örgü, çeşitli simetri elemanlarının birine ya da birkaçına sahip olabilir. Ayrıca bir kristalin sahip olduğu simetrisinin onun fiziksel özelliklerini nasıl etkileneceğinin bilinmesi gerekir.

Bir örgü $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ gibi üç temel öteleme vektörü ile tanımlanır. Atomların dizilişi bir $\vec{r}$ konumlu yerde nasıl ise,

$$\vec{r}' = \vec{r} + u_1\vec{a}_1 + u_2\vec{a}_2 + u_3\vec{a}_3 \quad (3.19)$$

olan $\vec{r}'$ konumlu bir yerde de aynıdır. Buradaki (u) her değeri alabilen tamsayıdır. $\vec{r}'$ noktaları kümesine örgü denir. Örgü uzayda periyodik olarak sıralanmış noktalar dizisidir. Örgü bir çeşit matematik soyutlamadır, Şekil 3.1'de görüldüğü gibi, atomlardan oluşan bir baz bu örgünün her düğüm noktasına yerleştiğinde kristal oluşur. Her örgü noktasında atom gruplarından oluşan bir baz vardır ve bu bazın bileşimi, yerleşimi ve yönü vardır (Kittel, 1953). Bu anlatım şöyle bir sonuca bağlanır:



Şekil 3.1. Kristal yapı

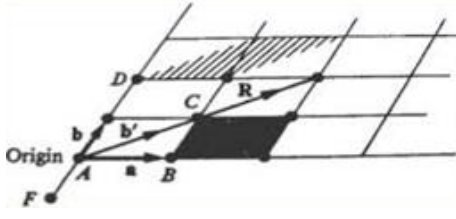
Herhangi bir $\vec{r}$, $\vec{r}'$ noktasından bakıldığında atomların dizilişlerini aynı yapan bir $\{u_1, u_2, u_3\}$ tam sayı üçlüsü her zaman bulunabilirse, $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$, $\vec{a}_3$ vektörlerine **ilkel öteleme vektörleri** denir. Bu ifadeye göre kristalin en küçük yapı taşı bu ilkel öteleme vektörleriyle oluşur. Bir örgü öteleme operasyonu şu şekildedir;

$$\vec{T} = u_1 \vec{a}_1 + u_2 \vec{a}_2 + u_3 \vec{a}_3 \quad (3.20)$$

Bu gösterilen kristal öteleme vektörü olarak tanımlanır. Örgü üzerinde herhangi iki nokta bu tür vektörlerle birbirine ötelenebilir. Bir kristal üzerinde yapılan simetri işlemleri kristali tekrar eski konumuna getirebilir örgü ötelemesi böyle bir işlemdir. Kristaller bu bazların $\vec{a}$, $\vec{b}$, ve $\vec{c}$ vektörleri yardımıyla büyük sayılarda tekrarlanmasıyla oluşur. Belirli bir yerden başlayan bu vektörler paralelyüz oluşturur. Paralelyüz aslında birim hücre ya da ilkel birim hücredir. $\vec{b}$, $\vec{c}$ arasındaki açığı α , $\vec{a}$, $\vec{c}$ arasındaki açığı β , $\vec{a}$, $\vec{b}$ arasındaki açığı γ açısı denir. Bu bilgilerle yola çıkarsak Kristaller yedi grupta toplanırlar ve buna yedi kristal sistem adı verilir. Oluşan yedi paralelyüzün farklı konularda başka noktaların buluşmasıyla 14 çeşit nokta örgü çeşidi ortaya çıkar. Bu örgülere Bravais Örgüsü denir.

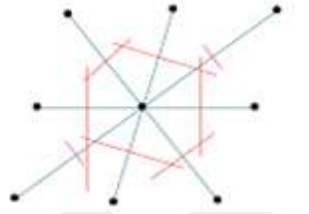
İlkel birim hücre; İlkel birim hücre Şekil 3.2' de görülmektedir ve aşağıda sıralanan özelliklere sahiptir.

- İki- boyutlu bir kristaldeki ilkel birim hücrelerinin tamamı aynı alana sahiptir.
- Bu yüzden, $\vec{a}$ ve $\vec{b}$ $S = |\vec{a} \times \vec{b}|$ alanını; $\vec{a}$ ve $\vec{b}'$ vektörleri ise $S' = |\vec{a} \times \vec{b}'|$ alanını belirler. Bu iki alanın eşit olduğu görülmektedir.
- Kristal örgü için, $\vec{a} \times \vec{b}$ alanına ait birim hücre, kendi köşelerinde bulunan dört örgü noktasına sahiptir ve bu örgü noktalarının her biri komşu dört birim hücre tarafından paylaşılmaktadır. Bu yüzendir ki, birim hücre başına bir örgü düşüyor, $|\vec{a} \times \vec{b}|$ alanı içinde aynı sonuç geçerlidir.



Şekil 3.2. Kristalde ilkel birim hücre

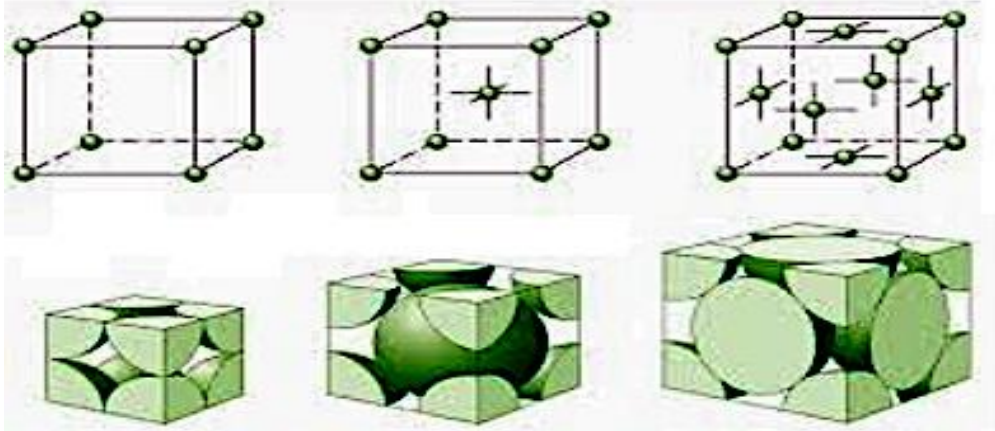
- İki- boyutlu bir kristaldeki ilkel birim hücre, örgü noktaları tarafından oluşturulabilecek en küçük alana sahip paralelkenardır.
- İlkel birim içindeki baza ilkel baz denir. İlkel bazdan daha az sayıda baz olamaz.
- Seçilen ilkel hücre için farklı bir yol da Şekil 3.3'de verilen **Wigner-Seitz hücresi** dir.



Şekil.3.3. Wigner-Seitz hücresi

Kristal örgüleri öteleme ve diğer simetri işlemleri ile kendi üzerlerine dönüştürülebilirler. Tipik bir simetri işlemi bir örgü noktasından geçen eksen etrafında dönme işlemidir. Her biri sırasıyla 2π , $\frac{2\pi}{2}$, $\frac{2\pi}{3}$, $\frac{2\pi}{4}$, $\frac{2\pi}{6}$ radyanlık dönme işlemlerine karşılık gelen 1-,2-,3-,4- ve 6-kat simetriye sahip dönme eksenleri bulunabilir. Ancak $\frac{2\pi}{5}$ veya $\frac{2\pi}{7}$ radyanlık dönme altında simetrik olan örgü bulunamaz. Tek bir molekül istenilen katlılıkta dönme simetrisine sahip olabilir, ama sonsuz bir örgü bu özelliğe sahip olamaz. Örneğin 5- kat simetriye sahip moleküller kullanılarak bir kristal yapabiliriz, ama bu kristalin 5- kat simetri eksenine sahip olması beklenemez. Beşgenlerle tüm uzayı doldurmak istediğimizde aralarında boşluklar kalmakta ve dolayısıyla gerekli öteleme simetrisini bozmaktadır. Bir örgü noktasına uygulandığında bu örgüyü kendi üzerinde geri getiren tüm simetri işlemlerine **örgü noktasal grubu** denir. Üç boyutta noktasal simetri grubu 14 farklı örgü türü gerektirir. En genel örgü türü triklinik, monoklinik, ortorombik, tetragonal, kübik, trigonal ve altıgen olmak üzere 7 farklı hücre türüne dayanan sistemler Şekil 3.4'de görüldüğü gibi sınıflandırılır.

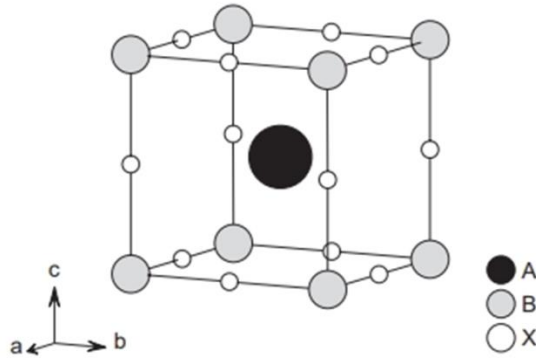
Kristal Sistem	Örgü Parametreleri	14 Bravais Örgüsü
Basit Triklinik	$a \neq b \neq c, \alpha \neq 90^\circ$ $\beta \neq 90^\circ, \gamma \neq 90^\circ$	
Basit Monoklinik	$a \neq b \neq c, \alpha = 90^\circ$ $\beta \neq 90^\circ, \gamma = 90^\circ$	
Taban Merkezli Monoklinik		
Basit Ortotorombik	$a \neq b \neq c,$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Taban Merkezli Ortotorombik		
Hacim Merkezli Ortotorombik		
Yüzey Merkezli Ortotorombik		
Basit Tetragonal	$a = b \neq c,$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Hacim Merkezli Tetragonal		
Trigonal (Rombohedral)	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma$ (basit hücre) $a' = b' \neq c', \alpha' = \beta' = 90^\circ, \gamma' = 120^\circ$ (hegzagonal hücre)	
Basit Hegzagonal	$a = b \neq c,$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	
Basit Kübik	$a = b = c,$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Hacim Merkezli Kübik		
Yüzey Merkezli Kübik		



Şekil 3.4. Kristal sistemlerin sınıflandırılması, basit kübik (scc) örgü, cisim merkezli (bcc) örgü ve yüzey merkezli (fcc) örgü

3.7.1 Kübik Perovskit Tipi Kristal Yapılar

Perovskit tipi yapılar, ABX_3 genel kimyasal formülüne sahip, doğada ve sentezlenmiş birçok bileşikte gözlenen kristal yapılarıdır. Kübik perovskit tipi yapı, yüksek simetriye sahip $Pm-3m$ (No. 221) uzay grubunda kristalleşir. Bu yapı, basit bir kübik örgüde, köşe noktalarında A katyonları ( rneęin Ca), merkezde B katyonu ( rneęin Ni, Pd veya Pt) ve yüz merkezlerinde X anyonları ( rneęin H) olacak şekilde tanımlanabilir (Woodward, 1997).



şekil 3.5. Kübik perovskit tipi kristal yapıların birim h creti.

Bu yapının tipik birim h creti, şekil 3.5’de gösterilmiştir. A katyonu (Ca), küpün köşelerinde yer alır ve 12 koordinasyona sahiptir. B katyonu (Ni, Pd, Pt), küpün merkezinde bulunur ve altı adet X anyonu (H) tarafından oktahedral biçimde  vrelenmiřtir. Hidrojen atomları ise yüz merkezlerinde konumlanarak BX_6 oktahedra yapısını oluşturur. Bu yapı, iyonik bağlanmanın yanında metalik karakter gösterebilen karmaşık bir elektronik yapıya sahiptir. Bu tür hidrür perovskitler ( rneęin $CaNiH_3$, $CaPdH_3$ ve $CaPtH_3$), hidrojen depolama, kataliz ve elektronik uygulamalar açısından önemli araştırma konularıdır. Bu bileşiklerde B geçiş metali atomunun değişmesi, bant yapısı, iletkenlik tipi ve manyetik özellikler üzerinde doğrudan etki yapmaktadır (Skoryna ve ark., 2019). DFT hesaplamaları, bu sistemlerin enerji bant aralıklarının metalik veya yarı metalik karakterde olduğunu ve B atomunun d-orbitallerinin iletim bantı bölgesine güçlü katkı yaptığını göstermektedir (Ishida ve Ohta, 2004).

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışması kapsamında CaNiH_3 , CaPdH_3 ve CaPtH_3 bileşiklerinin artan basınç koşullarında gösterdikleri yapısal faz geçişleri ve elektronik özellikleri incelenmiştir. Bu doğrultuda enerji-hacim ilişkileri, basınç-entalpi analizleri, bant yapısı ve durum yoğunluğu hesaplamaları yapılmış ve elde edilen bulgular literatürle karşılaştırılarak değerlendirilmiştir.

4.1. Başlangıç birim hücreleri ve kristal yapıları

Ortam koşullarında, CaXH_3 ($X = \text{Ni, Pd, Pt}$) bileşikleri uzay grubu Pm-3m (No.221) olan kübik yapıda kristalleşir. Tablo 4.1’de CaNiH_3 , CaPdH_3 ve CaPtH_3 bileşiklerinin kristal yapı özellikleri verilmiştir.

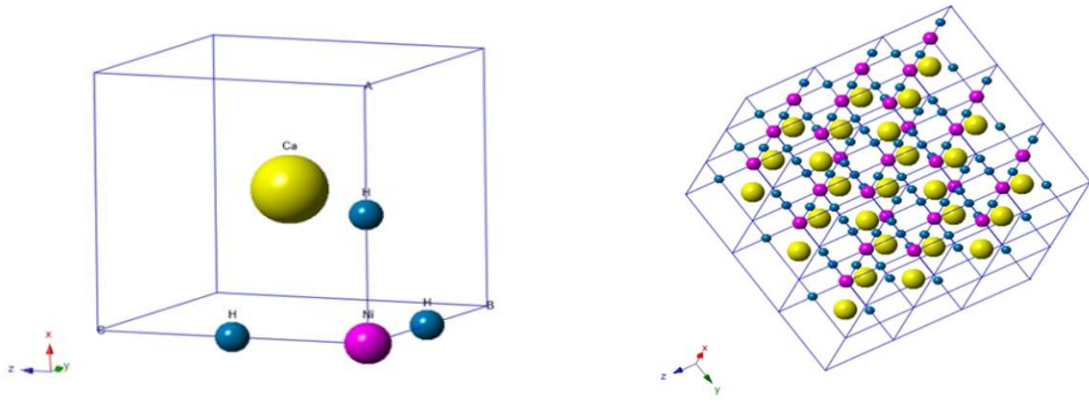
Tablo 4.1. CaNiH_3 , CaPdH_3 ve CaPtH_3 bileşiklerinin kristal yapı özellikleri

Bileşik	Uzay Grubu	Kristal Sistemi	A Katyonu	B Katyonu	X Anyonu	Birim Hücre Tipi
CaNiH_3	Pm-3m (221)	Kübik	Ca	Ni	H	Basit kübik $a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=90,00^\circ$
CaPdH_3	Pm-3m (221)	Kübik	Ca	Pd	H	Basit kübik $a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=90,00^\circ$
CaPtH_3	Pm-3m (221)	Kübik	Ca	Pt	H	Basit kübik $a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=90,00^\circ$

CaXH_3 ($X = \text{Ni, Pd, Pt}$) bileşikleri için $Z=1$ dir (Z : birim hücredeki formül birimi sayısı). Birim hücrede Ca, X ve H atomları bulunmakta ve bu atomlar Ca (0.5, 0.5 0.5), X (0.0, 0.0, 0.0), H (0.5, 0.0, 0.0), H (0.0, 0.5, 0.0), H (0.0, 0.0, 0.5) atomik koordinatlarına yerleşmektedir. Periyodik sınır şartlarına sahip $3 \times 3 \times 3$ süpercell ile 135 atomlu süper hücreler elde edilmiş olup, kristal yapıları temsil ettiği düşünülmektedir. Öncelikle CaXH_3 ($X = \text{Ni, Pd, Pt}$) bileşiklerinin başlangıç örgü parametreleri ve açıları literatür taraması ile belirlenmiştir. Her bir bileşiğin birim hücre ve kristal yapısı CRYSTALMAKER programıyla elde edilmiştir.

➤ **CaNiH_3 ’ün başlangıç örgü parametreleri, açıları, birim hücresi ve kristal yapısı;**

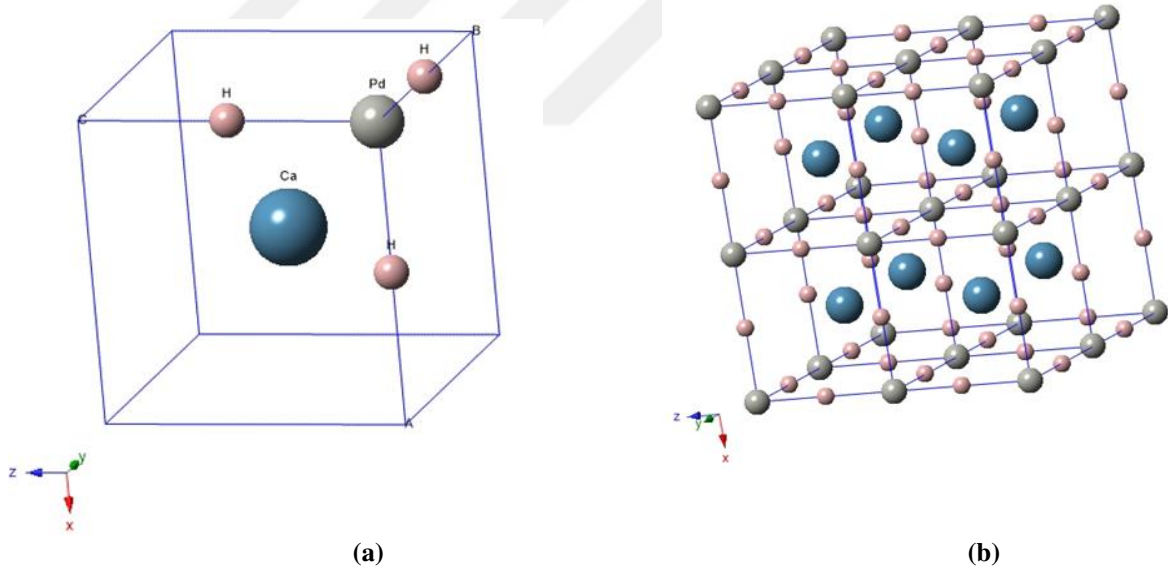
CaNiH_3 ’ün başlangıç örgü parametreleri ve açıları; $a=b=c=3,502 \text{ \AA}$ ve $\alpha=\beta=\gamma=90,00^\circ$ olarak literatür taraması ile tespit edilmiştir. CaNiH_3 ’ün başlangıç birim hücresi ve kristal yapısı Şekil 4.1’de görülmektedir.



(a) (b)
Şekil 4.1. CaNiH_3 'ün a) başlangıç birim hücresi b) başlangıç kristal yapısı

➤ **CaPdH_3 'ün başlangıç örgü parametreleri, açıları, birim hücresi ve kristal yapısı;**

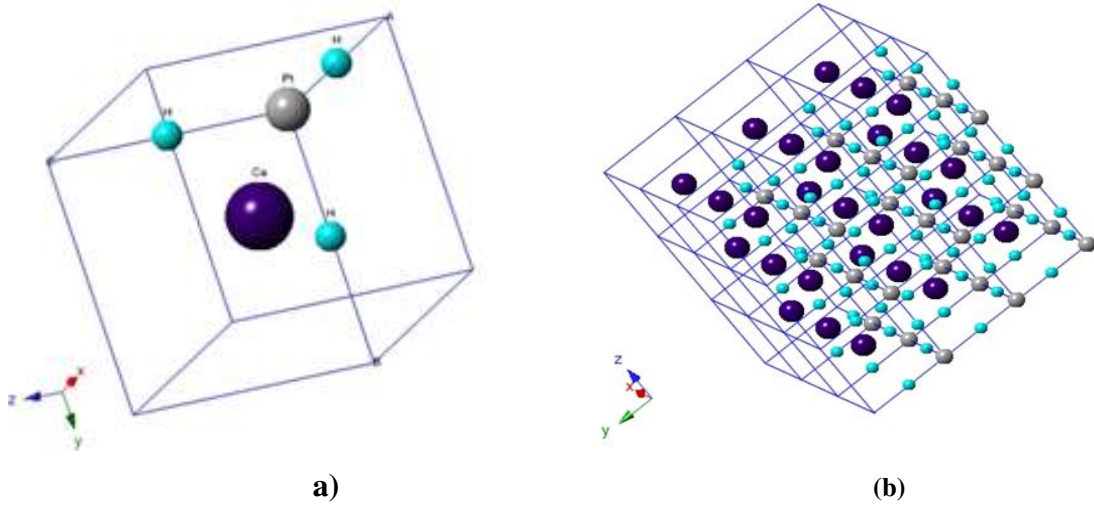
Başlangıç örgü parametreleri ve açıları; $a=b=c=3,694 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=\gamma=90,00^\circ$ olarak literatür taraması ile tespit edilmiştir. Başlangıç birim hücresi ve kristal yapısı Şekil 4.2'de görülmektedir.



(a) (b)
Şekil 4.2. CaPdH_3 'ün a) başlangıç birim hücresi b) başlangıç kristal yapısı

➤ **CaPtH_3 'ün başlangıç örgü parametreleri, açıları, birim hücresi ve kristal yapısı;**

Başlangıç örgü parametreleri ve açıları; $a=b=c=3,721 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=\gamma=90,00^\circ$ olarak literatür taraması ile tespit edilmiştir. Başlangıç birim hücresi ve kristal yapısı Şekil 4.3'de görülmektedir.



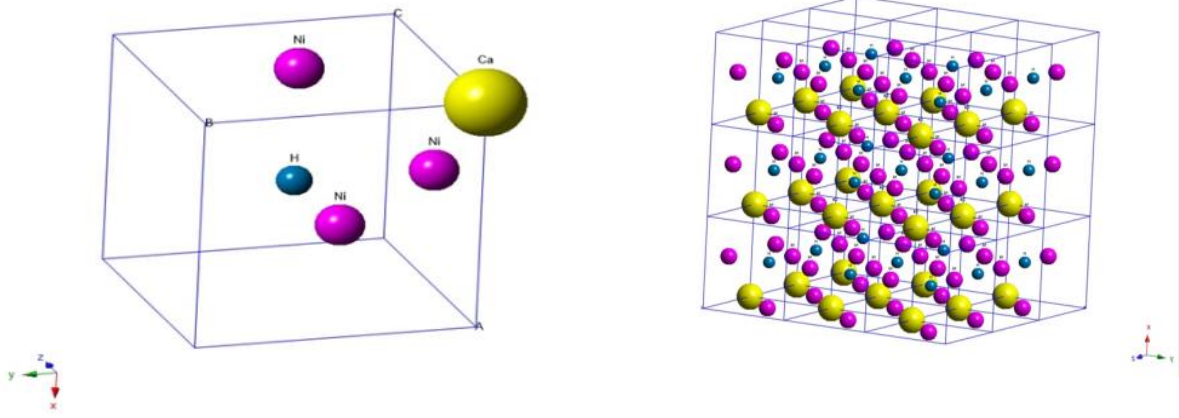
Şekil 4.3. CaPtH₃'ün **a)** başlangıç birim hücresi **b)** başlangıç kristal yapısı

4.2. Optimize Edilmiş Yapılarının Birim Hücreleri Ve Kristal Yapıları

Bu çalışmada yüksek basınç altında CaNiH₃, CaPdH₃ ve CaPtH₃ bileşiklerinin yapısal özellikleri yoğunluk fonksiyonel teorisi kullanılarak Siesta paket programı kullanılarak hesaplandı. $3 \times 3 \times 3$ süper hücresinin oluşturulmasından sonra, her bir bileşiğin yapısal ve elektronik özelliklerini incelemek için geometri optimizasyonu ile dış basıncın etkisi azaltıldı. 0 GPa basınçta optimize edilmiş her bir bileşiğin birim hücresi ve kristal yapısı CRYSTALMAKER programıyla incelenmiş ve aşağıda verilmiştir.

➤ **0 GPa basınçta optimize edilmiş CaNiH₃'ün örgü parametreleri, açıları, birim hücresi ve kristal yapısı;**

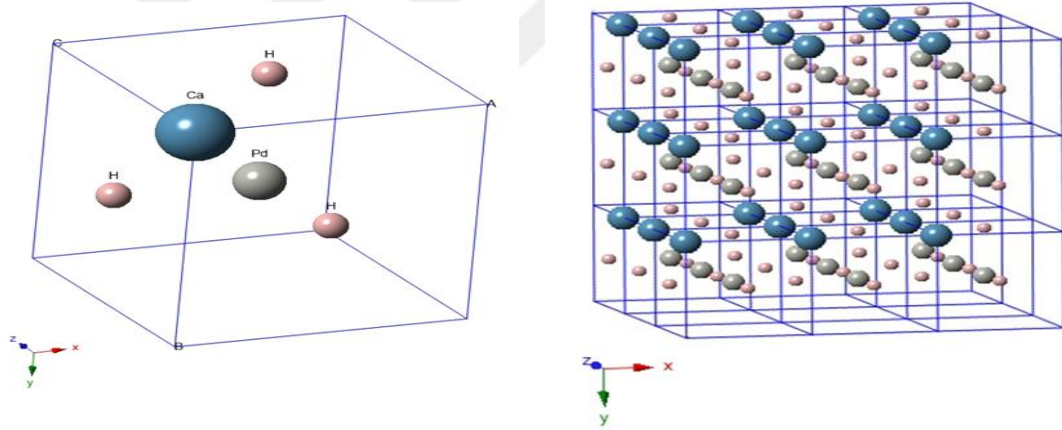
0 GPa 'da optimize edilmiş yapının örgü parametreleri ve açıları; $a=b=c=3,6134$ Å ve $\alpha=\beta=\gamma=90,00^\circ$ olarak hesaplanmıştır. 0 GPa basınçta optimize edilmiş yapının birim hücresi ve kristal yapısı CRYSTALMAKER programıyla incelenmiş ve Şekil 4.4'de verilmiştir.



(a) (b)
Şekil 4.4. CaNiH₃'ün a) 0 GPa'da optimize edilmiş birim hücresi b) 0 GPa'da optimize edilmiş kristal yapısı

➤ **0 GPa basınçta optimize edilmiş CaPdH₃'ün örgü parametreleri, açıları, birim hücresi ve kristal yapısı;**

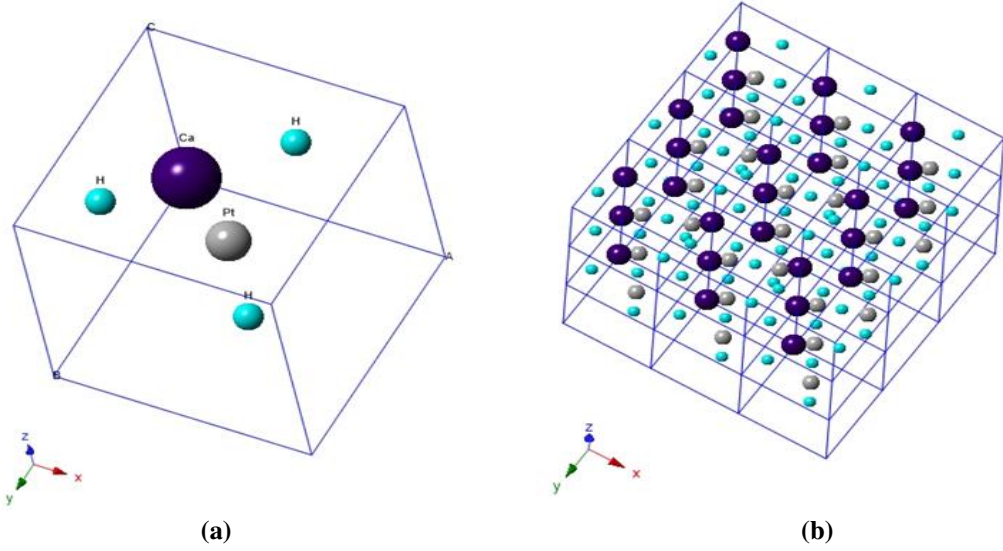
0 GPa basınçta dengelenmiş örgü parametreleri ve açıları; $a = b = c = 3,7778 \text{ Å}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90,00^\circ$ olarak hesaplanmıştır. 0 GPa basınçta optimize edilmiş yapının birim hücresi ve kristal yapısı Şekil 4.5'de verilmiştir.



(a) (b)
Şekil 4.5. CaPdH₃'ün a) 0 GPa 'da optimize edilmiş birim hücresi b) 0 GPa 'da optimize edilmiş kristal yapısı

➤ **0 GPa basınçta optimize edilmiş CaPtH₃'ün örgü parametreleri, açıları, birim hücresi ve kristal yapısı;**

0 GPa basınçta dengelenmiş örgü parametreleri ve açıları; $a = b = c = 3,8646 \text{ Å}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90,00^\circ$ olarak hesaplanmıştır. 0 GPa basınçta optimize edilmiş yapının birim hücresi ve kristal yapısı Şekil 4.6'da verilmiştir.

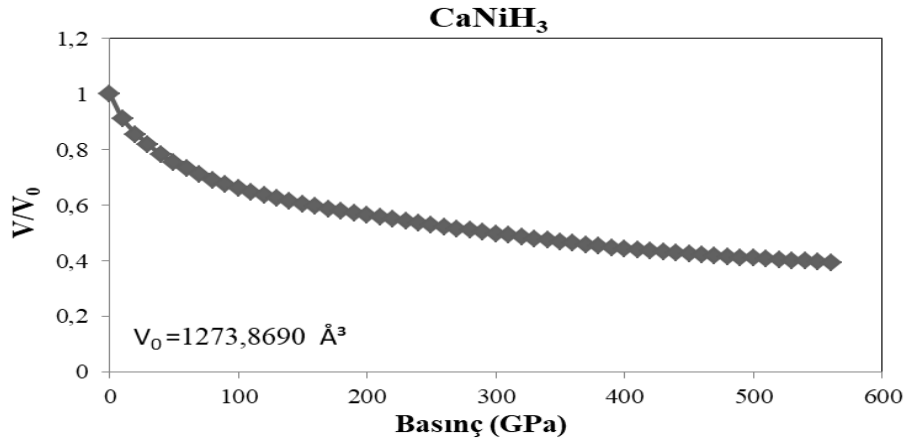


Şekil 4.6. CaPtH₃'ün a) 0 GPa'da optimize edilmiş birim hücresi b) 0 GPa'da optimize edilmiş kristal yapısı

4.3. Yüksek Basınç Etkisinde Yapısal Faz Geçiş Özellikleri

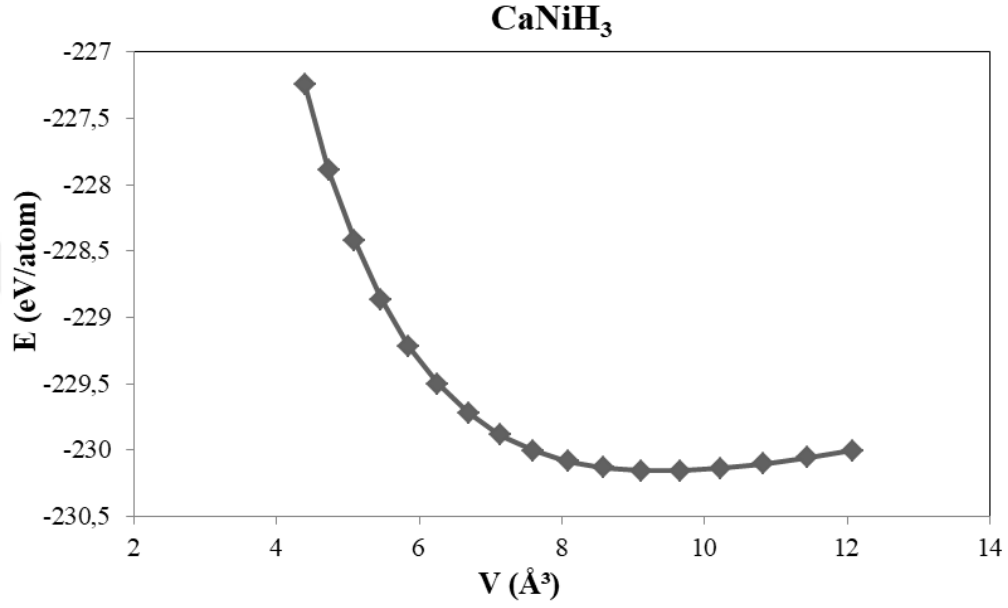
➤ CaNiH₃ (Kalsiyum Nikel Hidrür)

CaNiH₃ ün 0 GPa basınçta optimize edilmiş yapısı üzerine 10 GPa'lık kademeli artışlarla 580 GPa'a kadar basınç uygulanmıştır. Faz değişimini termodinamik olarak inceleyebilmek için, her bir basınç değerinde elde edilen veriler kullanılarak basıncın fonksiyonu olarak normalize hacim değişimi araştırılmıştır. Her bir basınç simülasyonundan elde edilen verilerle çizilen normalize hacim (V/V_0) - basınç grafiği Şekil 4.7' de verilmiştir. Bu grafik incelendiğinde basınç arttıkça normalize hacmin düzgün azalma eğiliminde olduğu görülmektedir. Hiçbir basınç noktasında süreksizlik görülmemektedir. Bu sonuç birinci derece faz geçişi olmadığını göstermektedir. Daha kesin bilgiler için, her bir basınç değerinde elde edilen veriler, KPLOT programıyla analiz edilmiştir.

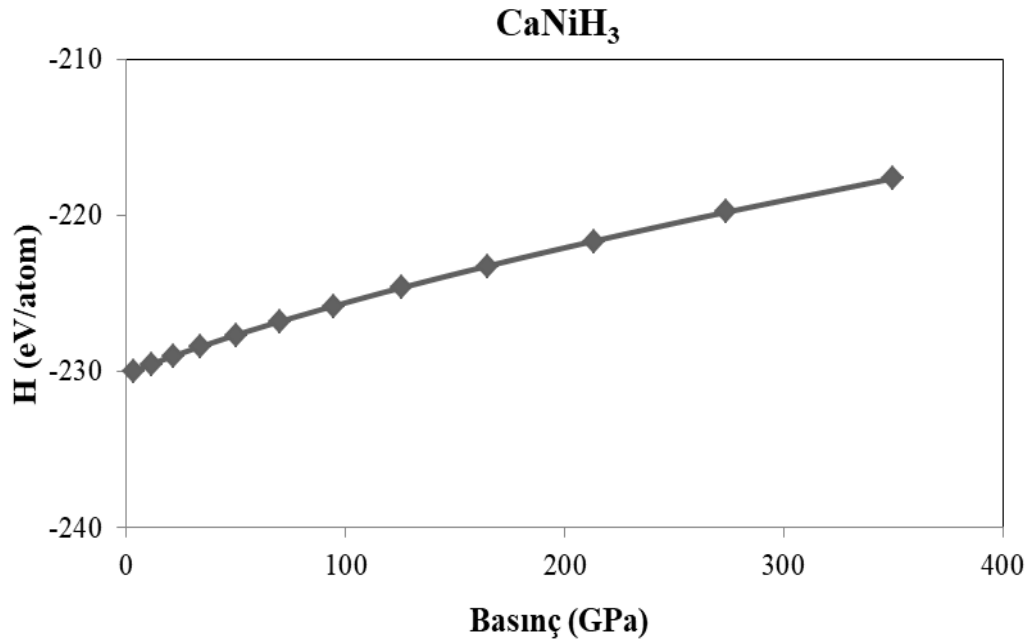


Şekil 4.7. CaNiH₃ 'ün normalize hacim (V/V_0)-basınç ile değişimi.

KPLOT programından elde edilen bulgular incelendiğinde, uygulanan her bir basınç değerinde yapı Pm-3m uzay grubuyla verilen kübik yapıdadır. Böylece yapının faz değiştirmedeği ve kararlı olduğu sonucuna varıldı. Yapıların kararlılığını incelemek için enerji-hacim ve entalpi hesaplamaları yapılmıştır. Yapılan hesaplamalar sonucu elde edilen veriler ile çizilen 0 GPa'da; enerji hacim değişim grafiği Şekil 4.8'de, entalpi basınç değişim grafiği ise Şekil 4.9 ile verilmiştir.



Şekil 4.8. CaNiH₃'ün 0 GPa'da enerji hacim değişimi



Şekil 4.9. CaNiH₃'ün 0 GPa'da entalpi basınç değişimi

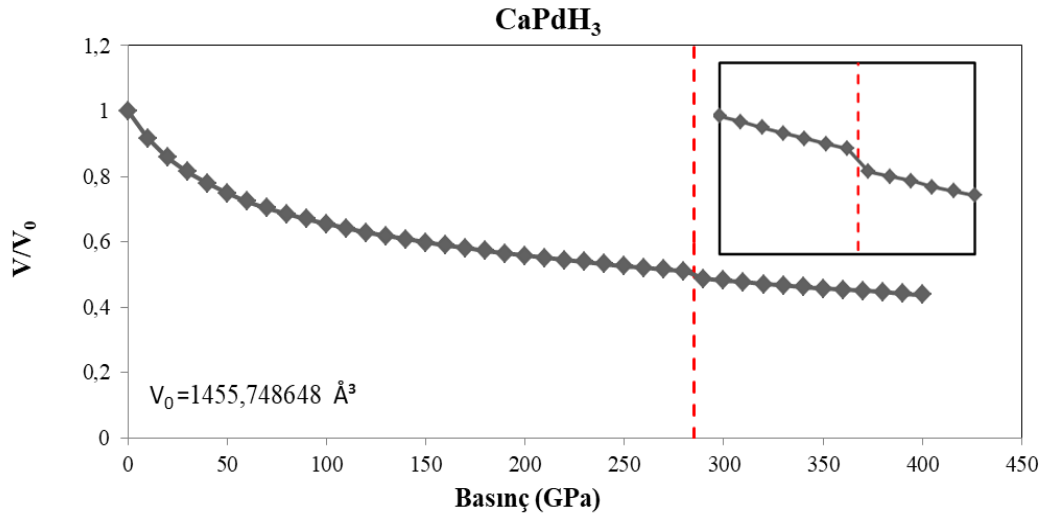
Yapılan hesaplamalar ile CaNiH_3 'ün kararlı yapısının enerji, hacim, bulk modülü ve bulk modülünün basınca göre türevi hesaplanmış ve Tablo 4.2'de verilmiştir.

Tablo 4.2. CaNiH_3 'ün kararlı yapısının örgü parametreleri (a, b, c), enerji (E_0), hacim (V_0), bulk modülü ve bulk modülünün basınca göre türevi (B_{0p})

	Bu çalışma	Önceki çalışmalar
$a = b = c$ (Å)	3,6134	3,5262 (Sato ve ark., 2005) 3,532 (M. Rizwan ve ark., 2025)
E_0 (eV/atom)	-230,1615	----
V_0 (Å ³ /atom)	9,3999	----
B_0 (GPa)	106,0489	93,2 (Sato ve ark., 2005)
B_{0p}	3,8815	----

➤ CaPdH_3 (Kalsiyum Nikel Hidrür)

CaPdH_3 ün 0 GPa basınçta optimize edilmiş yapısı üzerine 10 GPa'lık kademeli artışlarla 400 GPa'a kadar basınç uygulanmıştır. Faz değişimini termodinamik olarak inceleyebilmek için, her bir basınç değerinde elde edilen veriler kullanılarak basıncın fonksiyonu olarak normalize hacim değişimi araştırılmıştır. Her bir basınç simülasyonundan elde edilen verilerle çizilen normalize hacim (V/V_0) - basınç grafiği Şekil 4.10' da verilmiştir.

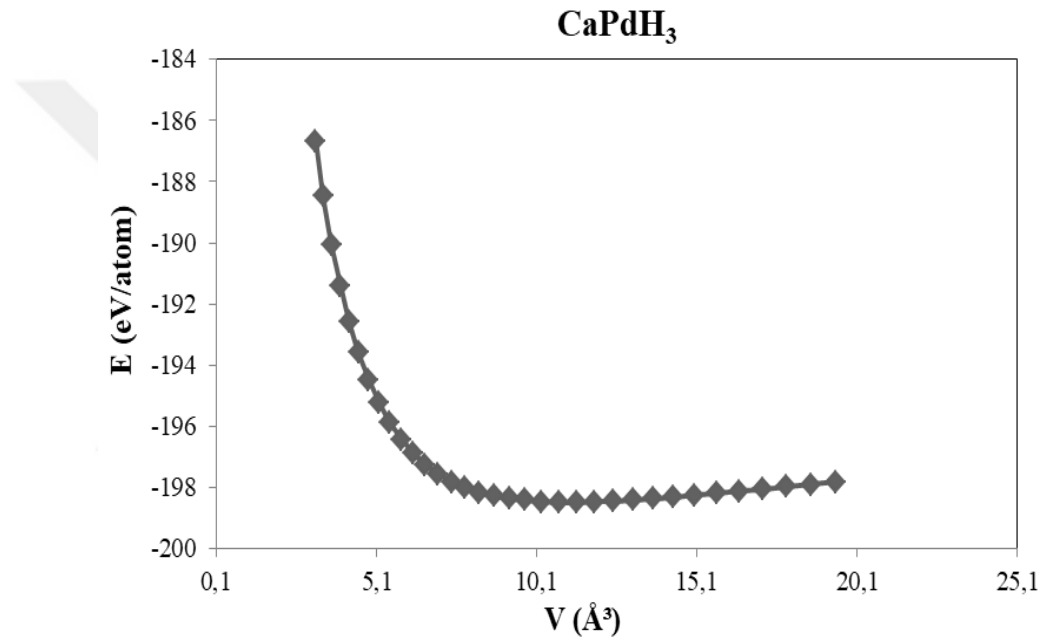


Şekil 4.10. CaPdH_3 'ün normalize hacim (V/V_0)-basınç değişimi.

Normalize Hacim–Basınç grafik incelendiğinde basınç arttıkça normalize hacmin düzgün azalma eğiliminde olduğu görülmektedir. 280 GPa basınç noktasında küçük bir süreksizlik görülmektedir. Bu basınçta yapının faz geçişi yapmış olabileceği öngörülmektedir. Tüm basınç değerinde elde edilen veriler kullanılarak, her bir basınç

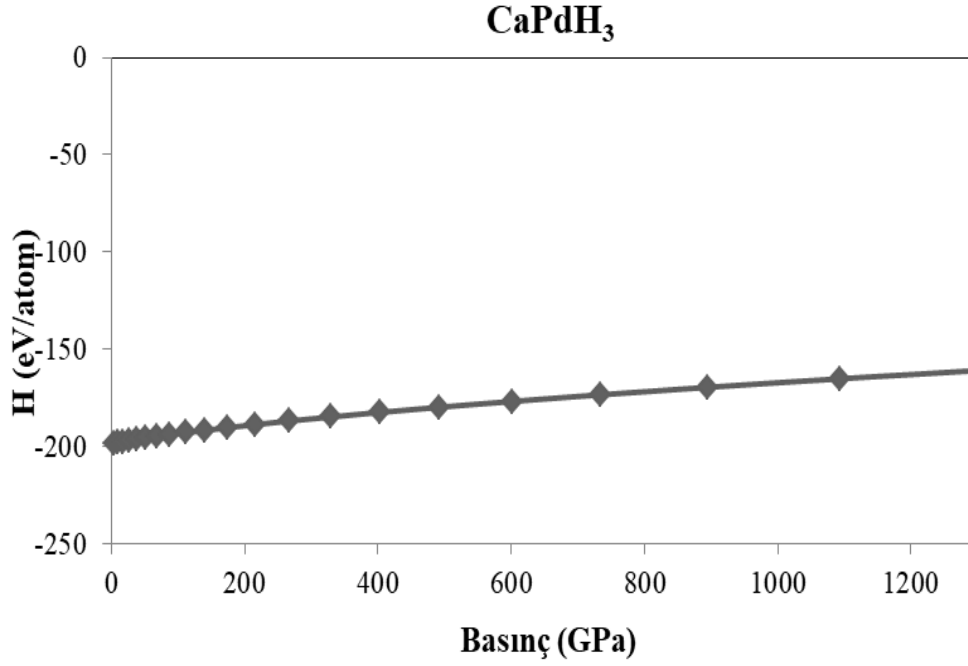
etkisinde yapının uzay grubunu belirlemek için KPLOT programıyla analizler yapılmıştır.

KPLOT programından elde edilen verilere göre; 280 GPa'a kadar her bir basınç değerinde yapı Pm-3m uzay grubuyla verilen kübik yapıdadır. 280 GPa basınçta yapı P1 (No.1) uzay grubu ile verilen yapıya geçiş yapmıştır. 280 GPa'dan 480 GPa' a kadar yapının, uzay grubu P1 (No.1) ile verilen yapıda olduğu belirlenmiştir. Bu veriler değerlendirildiğinde, CaPdH_3 'ün kararlı yapısının 280 GPa basınçta bozulduğu söylenebilir. Yapıların kararlılığını incelemek için 0 Gpa'da enerji-hacim değişimi incelenmiştir. Elde edilen verilerle çizilen grafik Şekil 4.11'de verilmiştir.



Şekil 4.11. CaPdH_3 ' ün 0 Gpa'da enerji-hacim değişimi.

Ayrıca entalpi hesaplamaları yapılmış ve entalpinin basınçla değişim grafiği Şekil 4.12'de verilmiştir.



Şekil 4.12. CaPdH₃’ ün 0 GPa’da entalpi-basınç değişimi.

Yapılan hesaplamalar ile CaNiH₃ ‘ün kararlı yapısının enerji, hacim, bulk modülü ve bulk modülünün basınca göre türevi hesaplanmış ve Tablo 4.3’de verilmiştir.

Tablo 4.3. CaPdH₃ ‘ün kararlı yapısının örgü parametreleri (a, b, c), enerji (E₀), hacim (V₀), bulk modülü ve bulk modülünün basınca göre türevi (B_{0p})

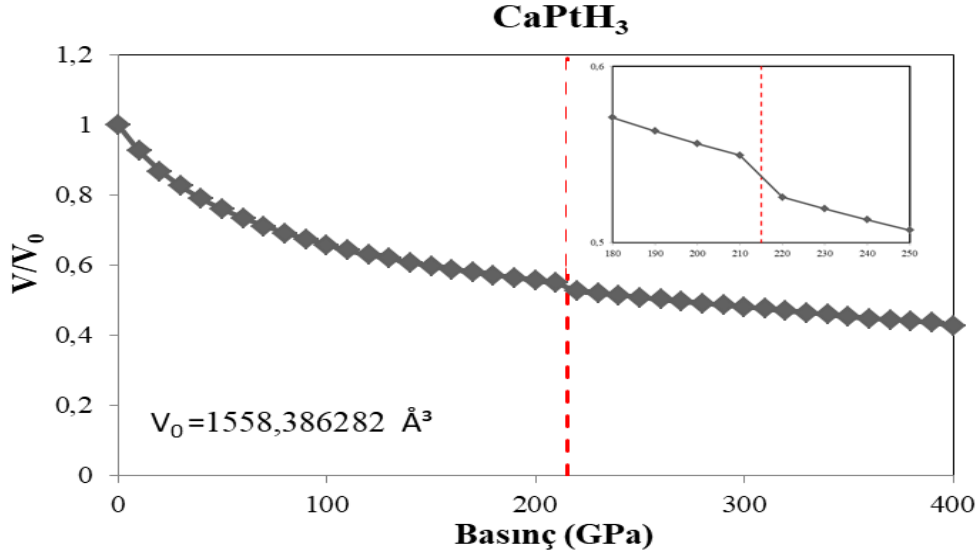
	Bu çalışma	Önceki çalışmalar
a = b = c (Å)	3,7778	3,7273 (Sato ve ark., 2005)
E₀ (eV/atom)	-198,3944	----
V₀ (Å³/atom)	10,3005	----
B₀ (GPa)	144,0483	90,8 (Sato ve ark., 2005)
B_{0p}	3,6740	----

➤ **CaPtH₃ (Kalsiyum Nikel Hidrür)**

CaPtH₃ ün başlangıç kübik yapısı ilk olarak sıfır basınçta optimize edilmiş ve optimize yapı üzerine 10 GPa’lık kademeli artışlarla 400 GPa’ ya kadar basınç uygulanmıştır. Faz değişimini termodinamik olarak inceleyebilmek için, her bir basınç değerinde elde edilen veriler kullanılarak basıncın fonksiyonu olarak normalize hacim değişimi araştırılmıştır. Her bir basınç simülasyonundan elde edilen verilerle çizilen normalize hacim (V/V₀) - basınç grafiği Şekil 4.13’ de verilmiştir.

Normalize hacim–basınç grafiği incelendiğinde basınç arttıkça normalize hacmin düzgün azalma eğiliminde olduğu görülmektedir. 220 GPa basınç noktasında

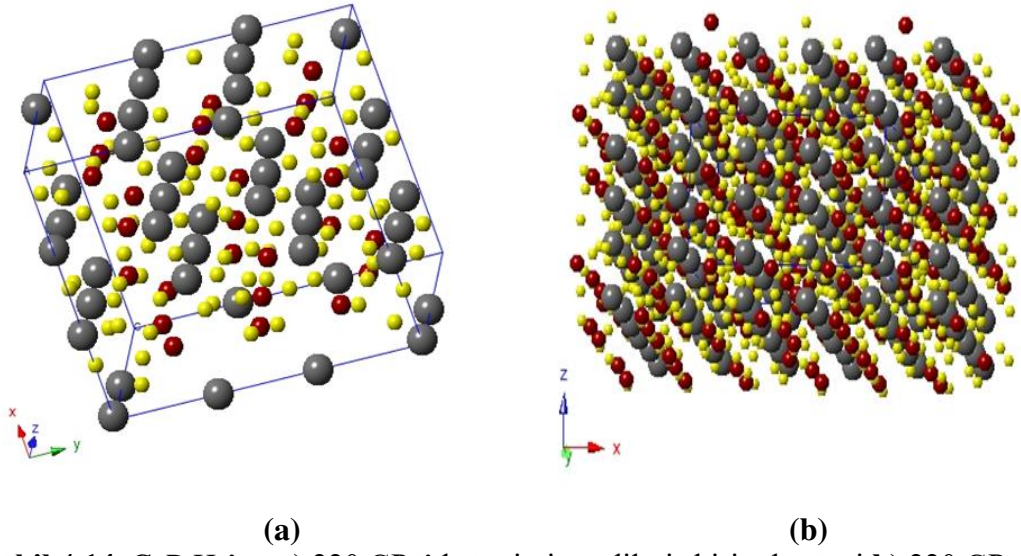
küçük bir süreksizlik görülmektedir. Bu basınçta yapının faz geçişi yapmış olabileceği öngörülmektedir.



Şekil 4.13. CaPtH₃'ün normalize hacim (V/V_0)-basınç değişimi.

Tüm basınç değerinde elde edilen veriler kullanılarak, her bir basınç etkisinde yapının uzay grubunu belirlemek için KPLOT programıyla analizler yapılmıştır. KPLOT programından elde edilen verilere göre; 220 GPa'a kadar her bir basınç değerinde yapı Pm-3m (No.221) uzay grubuyla verilen kübik yapıdadır. 220 GPa basınçta yapı Pm (No.6) uzay grubu ile verilen monoklinik yapıya geçiş yapmıştır. 220 GPa'dan 300 GPa' a kadar yapının, uzay grubu Pm (No.6) ile verilen yapıda olduğu belirlenmiştir.

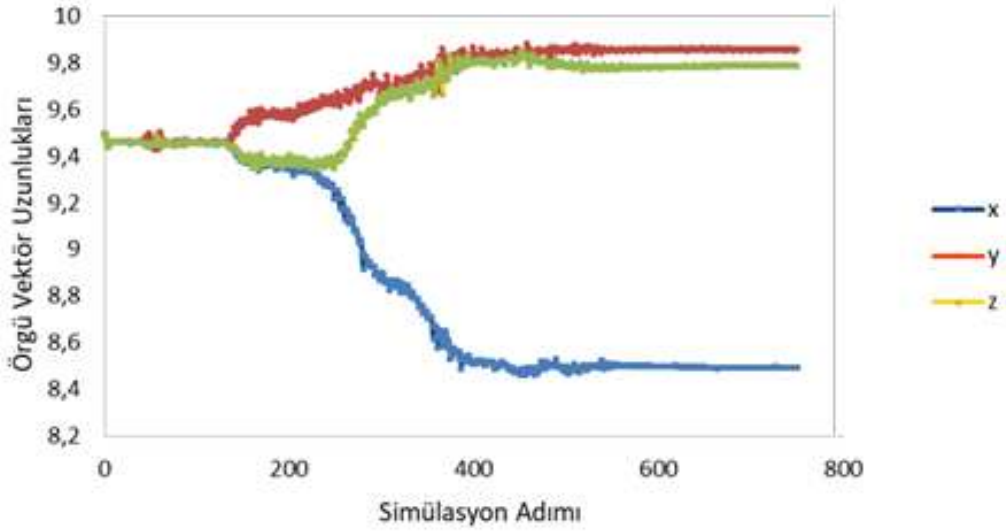
220 GPa'da uzay grubu Pm (No.6) olan monoklinik yapıda örgü parametreleri ve açıları; $a=8,4957\text{Å}$, $b=9,8527\text{Å}$, $c=9,7877\text{Å}$, $\alpha=\gamma=90,00^\circ$ ve $\beta=90,1787^\circ$ olarak tespit edilmiştir. CaPtH₃'ün 220 GPa'da optimize edilmiş birim hücresi ve optimize edilmiş kristal yapısı Şekil 4.14'de verilmiştir.



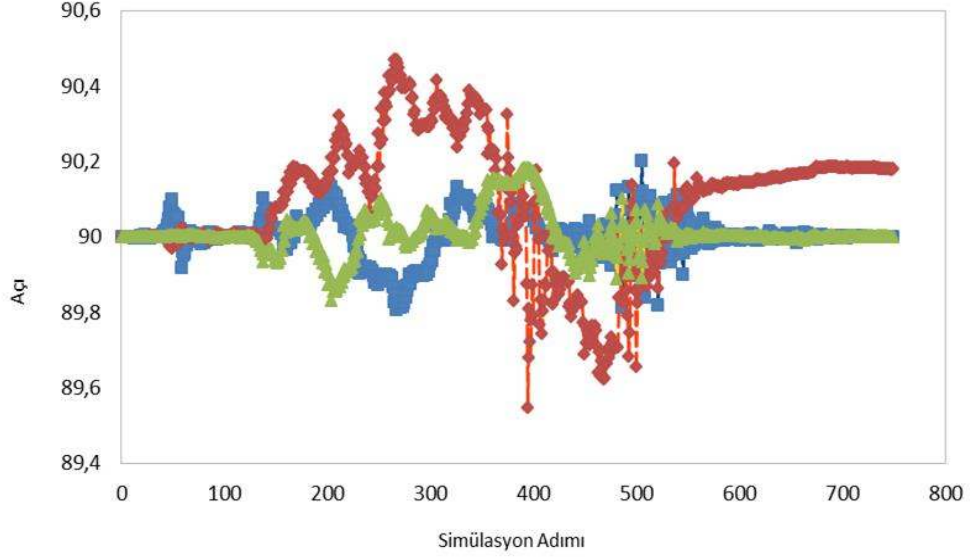
Şekil 4.14. CaPtH₃'ün **a)** 220 GPa'da optimize edilmiş birim hücresi **b)** 220 GPa'da optimize edilmiş kristal yapısı

CaPtH₃ 'ün 220 GPa basınçta, kararlı Pm-3m (No.221) yapısından kararlı Pm (No.6) yapısına faz dönüşümü 747 simülasyon adımında gerçekleşmiştir. Bu dönüşüm esnasında örgü vektör uzunlukları ve açıların her bir simülasyon adımında değişimi Şekil 4.15 ve 4.16'da verilmiştir.

Bu grafikler ara faz olan simülasyon adımlarının belirlenmesinde önemli rol oynamaktadır.



Şekil 4.15. CaPtH₃'ün 220 GPa basınç altında örgü vektör uzunluklarının simülasyon adımı ile değişimi.



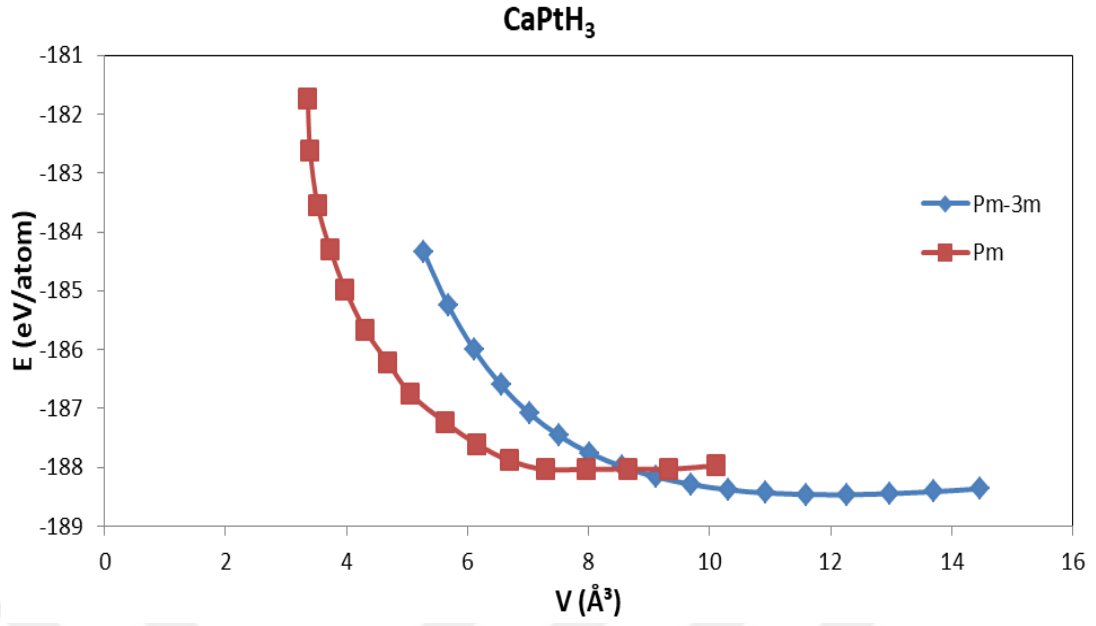
Şekil 4.16. CaPtH₃'ün 220 GPa basınç altında örgü vektör açılarının simülasyon adımı ile değişimi.

Yapıların kararlılığını incelemek için 0 GPa ve 220 GPa basınçta kararlı fazların enerji-hacim ve entalpi hesaplamaları yapılmıştır. Yapılan hesaplamalar ile CaNiH₃ 'ün 0 GPa basınçta kararlı Pm-3m yapısının enerji, hacim, bulk modülü ve bulk modülünün basınca göre türevi hesaplanmış ve Tablo 4.4'de verilmiştir..

Tablo 4.4. CaPtH₃ 'ün 0 GPa basınçta kararlı yapısının örgü parametreleri (a, b, c), enerji (E₀), hacim (V₀), bulk modülü ve bulk modülünün basınca göre türevi (B_{0p})

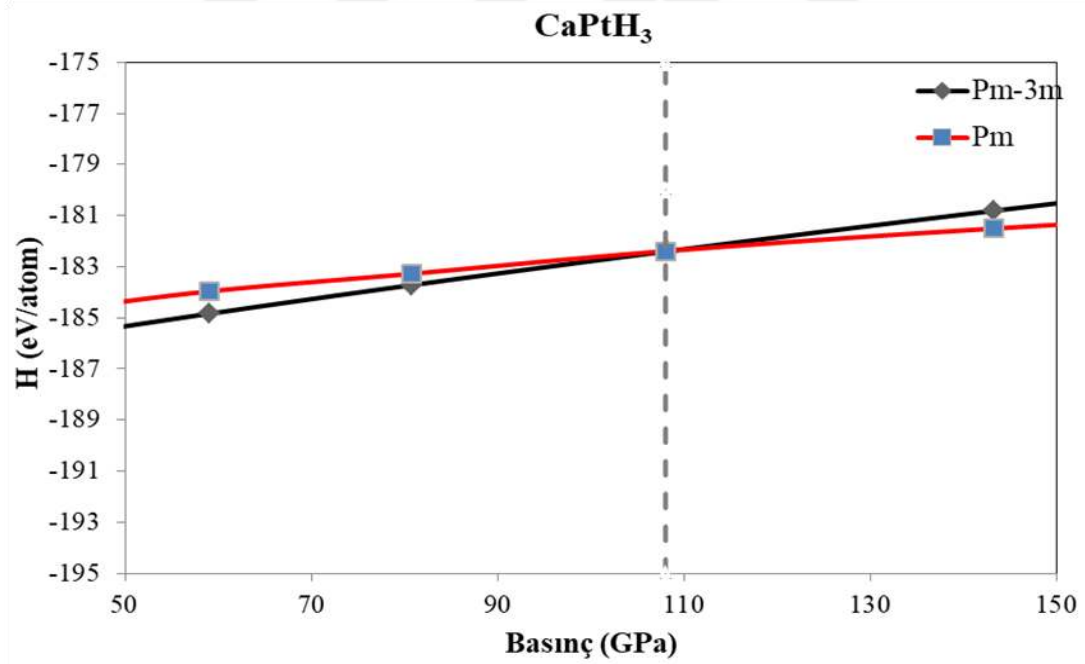
	Bu çalışma	Önceki çalışmalar
a = b = c (Å)	3,8646	----
E₀ (eV/atom)	-188,4651	----
V₀ (Å³/atom)	12,0131	----
B₀ (GPa)	84,6636	----
B_{0p}	4,2208	----

Yapıların kararlılığını incelemek için 0 GPa ve 220 GPa'da enerji-hacim değişimi incelenmiştir. Elde edilen verilerle çizilen grafik Şekil 4.17'de verilmiştir. Şekil 4.17 incelendiğinde, Pm-3m (No.221) yapısının daha düşük enerjiye sahip olup daha kararlı olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.17. CaPtH₃'ün 0 GPa ve 220 GPa'da enerji hacim değişimi

Ayrıca 0 GPa ve 220 GPa basınçlarda kararlı fazların entalpi hesaplamaları yapılmış ve entalpinin basınçla değişim grafiği Şekil 4.18'de verilmiştir.



Şekil 4.18. CaPtH₃'ün 0 GPa ve 220 GPa'da entalpi basınç değişimi.

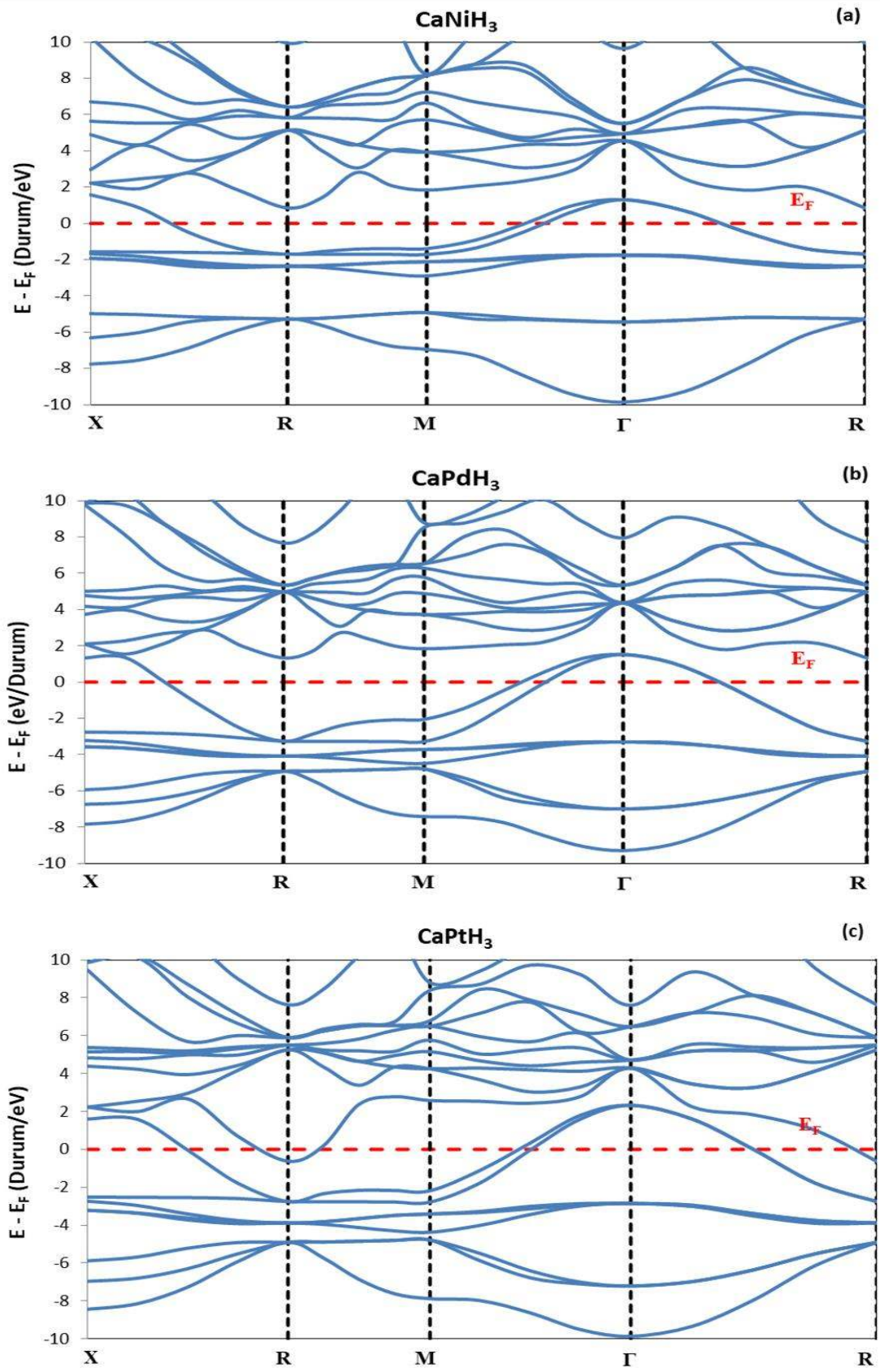
Şekil 4.18 incelendiğinde, iki eğri birbirini 108 GPa basınç noktasında kesmektedir. Bu nokta Pm-3m (No.221) ile verilen yapıdan Pm (No.6) ile verilen yapıya faz geçiş basıncı olarak belirlenmiştir. Entalpi hesabı ile elde edilen faz geçiş basıncı, beklenildiği gibi simülasyon faz geçiş basıncından daha düşüktür.

4.4. Elektronik Özellikler

CaNiH_3 , CaPdH_3 ve CaPtH_3 bileşiklerinin elektronik özellikleri hakkında daha fazla bilgiye sahip olabilmek açısından bu aşamada malzemelerin elektronik bant yapıları, toplam durum yoğunlukları (DOS) ve kısmi durum yoğunlukları (PDOS) hesaplamaları yapılmıştır. Bu bileşikler metal-hidrür ailesi içinde olup ve yüksek simetriye sahip olmaları nedeniyle elektronik yapı hesaplamalarında ideal modellerdir. Ayrıca, Ni, Pd ve Pt atomlarının d-orbitalleri ile H atomlarının 1s orbitalleri arasındaki güçlü hibritleşme, bu bileşiklerin iletkenlik ve manyetik davranışlarını belirleyen temel etkidir (Yamauchi ve ark., 2015). Elektronik özellikler temel olarak malzemenin iletken, yarıiletken ya da yalıtkan özelliklerden hangisine sahip olduğu hakkında bilgi vermektedir.

➤ CaNiH_3 , CaPdH_3 ve CaPtH_3 bileşiklerinin elektronik bant yapıları

Malzemenin elektronik, optik ve diğer bazı fiziksel özelliklerini incelemek için, elektronik bant yapısı katı hal fiziği alanında çok önemli bir kavramdır. Elektronlar tarafından işgal edilen enerji durumlarına enerji bantları denir. Enerji bantlarının hesaplanmasıyla, fermi seviyelerinin geometrisi tam olarak anlaşılabilir. İletim bandı minimumları ile valans bandı maksimumları arasındaki enerji farkına bant aralığı denir. 0 K'de (-273,16 °C) en yüksek işgal edilen enerji seviyesi fermi enerji seviyesini (E_F) göstermektedir. Malzemenin elektronik ve optik özellikleri, fermi enerji seviyesi ve bant yapısı kullanılarak doğrudan incelenebilir. Fermi enerji seviyesinin altında valans bandı bulunmaktadır. Fermi enerji seviyesinin üstünde ise iletim bantları bulunmaktadır. Valans bandı ile iletim band çizgileri çakıştığı takdirde malzeme iletken özelliği sergilemektedir. Valans bandı ile iletim bandı arasında küçük bir bant aralığı varsa (bant aralığı $> 3\text{eV}$) malzeme yarıiletken özelliğe sahiptir. Eğer malzeme yarıiletken ise bu durumda iki farklı durum oluşmaktadır. Eğer valans bandının maksimumu ile iletim bandının minimumu aynı simetri noktasında ise malzeme doğrudan bant geçişli yarıiletkendir. Ancak valans bandının maksimumu ile iletim bandının minimumu farklı simetri noktasında ise bu sefer malzeme dolaylı bant aralığına sahip bir yarıiletkendir denir. Son olarak valans bandı ile iletim bandı arasında geniş bir bant aralığı var ise ($3\text{eV} > \text{bant aralığı}$) bu sefer malzeme yalıtkan özelliğe sahiptir denir.

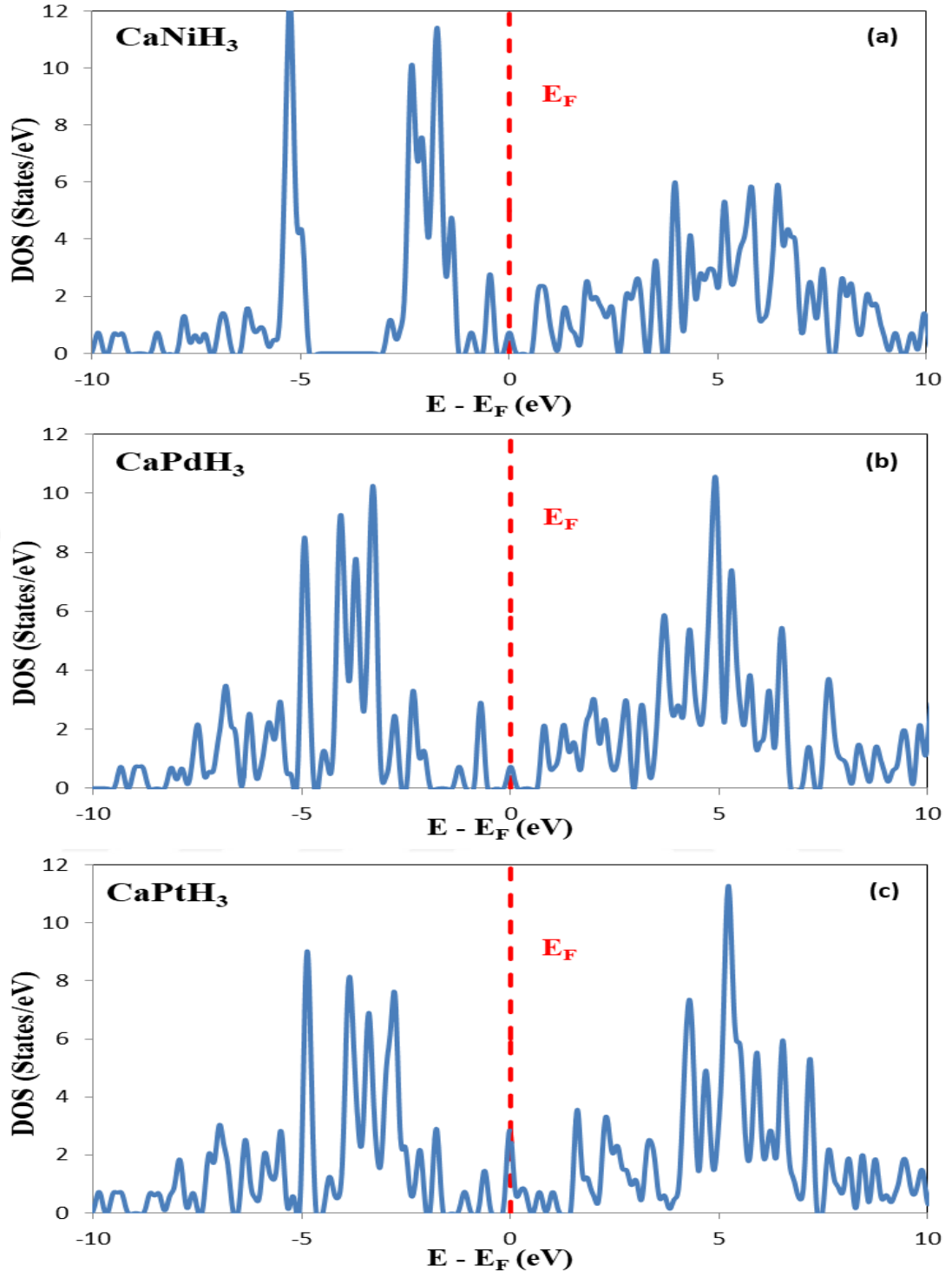


Şekil 4.19. Pm-3m fazı için elde edilen elektronik bant yapıları (a) CaNiH₃ (b) CaPdH₃ (c) CaPtH₃

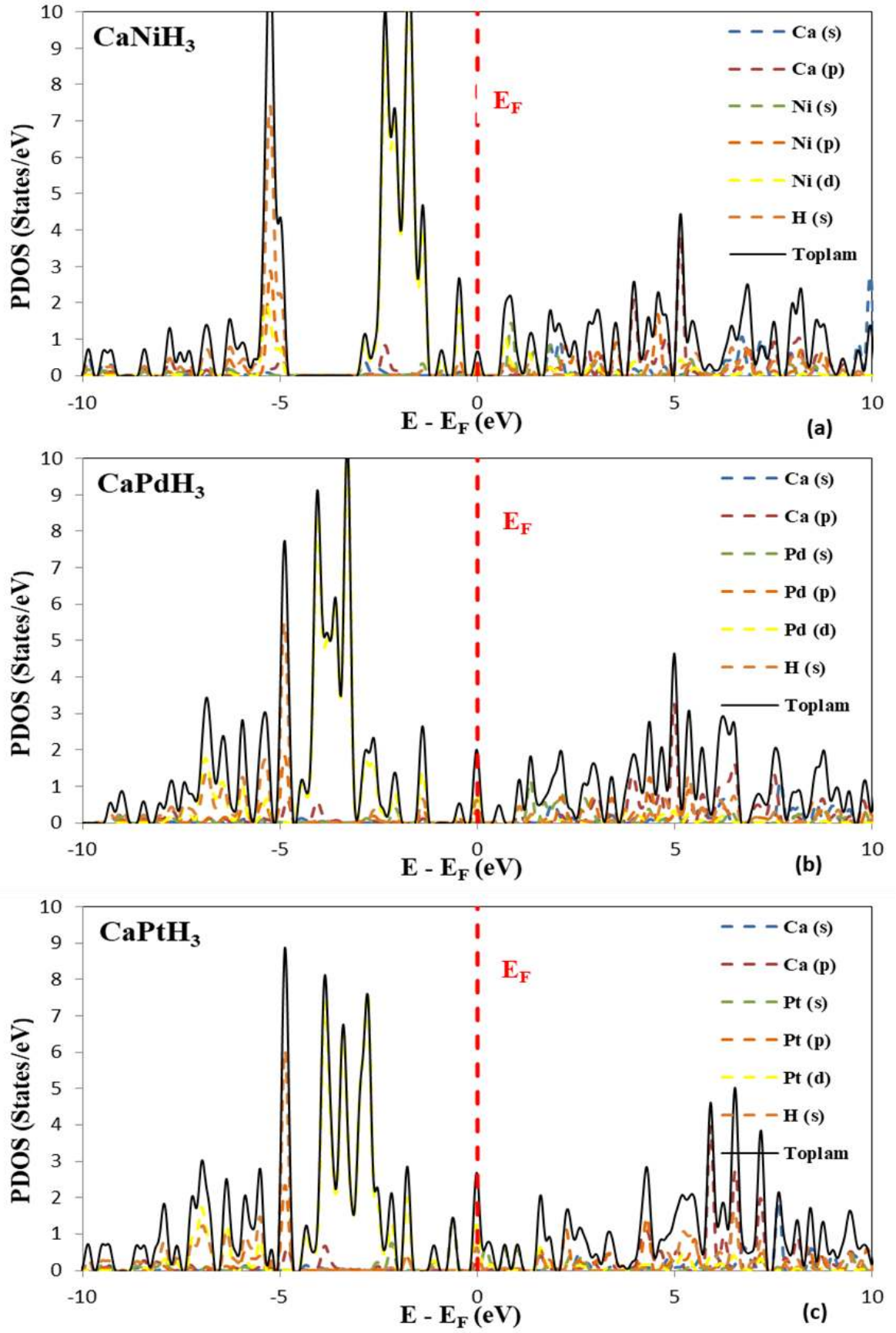
Elektronik bant yapısı, değerlik bandı maksimumlarından iletim bandı minimumlarına farklı elektronik geçişleri incelemek için kullanılır. Çalışmada elektronik dalga fonksiyonlarının genişletilmesi, 480 eV'lik optimize edilmiş kesme enerjisine (E_{cut}) sahip düzlem dalga baz kümesi aracılığıyla gerçekleştirilmiştir ve Brillouin bölgesi entegrasyonu, $8 \times 8 \times 8$ boyutunda bir Monkhorstpack k-nokta ızgarası aracılığıyla gerçekleştirilmiştir. Brillouin bölgesinde [X-R] yüksek simetri noktaları yolu boyunca CaNiH_3 , CaPdH_3 ve CaPtH_3 'ün GGA-PBE kullanılarak hesaplanan bant yapıları Şekil 4.19'da görülmektedir. Yatay kırmızı çizgiler fermi enerji seviyesini (E_F) göstermektedir. Fermi enerji seviyesi tüm hesaplamalarda 0 eV olarak ayarlanmıştır. İletkenlik ve değerlik bantları sırasıyla fermi seviyesinin üstünde ve altında yer almaktadır. Şekillerde görüldüğü gibi, her üç bileşik için değerlik ve iletim bantları iç içe geçmiştir. Dolayısıyla malzeme iletken özellik gösterir. Bu daha önce yapılan çalışmalarda belirtilen davranışla uyumlu olarak malzemelerin metalik davranışını doğrulamaktadır.

➤ **CaNiH_3 , CaPdH_3 ve CaPtH_3 bileşiklerinin toplam ve kısmi durum yoğunlukları**

Bunlara ek olarak her bir bileşiğin 0 GPa'da Pm-3m fazının elektronik yapısı hakkında daha fazla bilgi elde edebilmek için toplam durum yoğunluğu (DOS) ve kısmi durum yoğunluğu (PDOS) analizi yapılarak Şekil 4.20 ve Şekil 4.21 de verilmiştir. Bu analizler, bileşiklerin iletkenlik ve hibritleşme özelliklerini anlamak açısından önemlidir.



Şekil 4.20. Pm-3m fazı için elde edilen toplam durum yoğunlukları (DOS) (a) CaNiH₃ (b) CaPdH₃ (c) CaPtH₃



Şekil 4.21. Pm-3m fazı için elde edilen kısmi durum yoğunlukları (PDOS) (a) CaNiH₃ (b) CaPdH₃ (c) CaPtH₃

Şekil 4.21 (a) incelendiğinde, CaNiH_3 bileşiğinde Ni-d-orbitalleri -6 eV ile 0 eV arasında yoğun bir şekilde konumlanmıştır ve Fermi seviyesine kadar uzanmaktadır. Bu durum, Ni d-elektronlarının iletimde belirleyici rol oynadığını göstermektedir. Fermi seviyesindeki PDOS değeri sıfırdan farklıdır, bu nedenle CaNiH_3 metalik karakter sergiler. Ca-s ve Ca-p orbitalleri düşük katkı yaparak iyonik karakterini korur. H-s orbitalleri ise -7 eV civarında maksimum gösterir ve Ni-H hibritleşmesi açıkça gözlemlenir. Sonuç olarak, CaNiH_3 metaliktir. İletkenlik esas olarak Ni-d ve H-s orbitalleri arasındaki hibritleşmeden kaynaklanmaktadır.

Şekil 4.21 (b) incelendiğinde, CaPdH_3 bileşiğinin Pd-d-orbitallerinin -5 eV ile 0 eV arasında yoğunlaştığı görülmektedir. CaNiH_3 'e kıyasla Fermi seviyesindeki PDOS biraz daha düşüktür. Bu, bileşiğin yarı metalik veya zayıf metalik özellik gösterdiğine işaret eder. Pd-d ve H-s orbitalleri arasında belirgin bir örtüşme vardır;. Bu durum Ni içeren yapıya kıyasla daha güçlü kovalent bağlanma olduğunu düşündürmektedir. Ca katkısı yine oldukça düşüktür ve iyonik davranış sürmektedir. CaPdH_3 bileşiği d-s hibritleşmesinin güçlü olduğu, Fermi seviyesinde düşük fakat sıfır olmayan yoğunluğa sahip metalik bir yapıdadır.

Şekil 4.21 (c) incelendiğinde, CaPtH_3 bileşiğinde) Pt-d-orbitalleri -6 eV ile 0 eV arasında belirgin bir yoğunluk göstermektedir. Fermi seviyesinin hemen altında güçlü bir d-doruğu bulunur ve bu durum elektronik iletkenliğin Pt-d elektronları tarafından belirlendiğini gösterir. Fermi seviyesindeki toplam PDOS, CaPdH_3 'e göre daha yüksek olduğundan bileşik daha metalik karakterdedir. H-s durumları -7 eV civarında Pt-d bantlarıyla örtüşür. Bu durum Pt-H hibritleşmesini göstermektedir. Sonuç olarak, CaPtH_3 bileşiği metaliktir ve Pt-d ile H-s orbitalleri arasındaki güçlü etkileşim yüksek iletkenlik sağlamaktadır.



5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Hidrojen depolama malzemesi olarak günümüz teknolojisinde pek çok alanda kullanılan CaXH_3 ($\text{X}=\text{Ni}$, Pd ve Pt) perovskit hidrürlerinin 0 GPa–580 GPa basınç aralığında yapısal faz dönüşüm özellikleri, Siesta kodunda uygulanan yoğunluk fonksiyonel teorisine (DFT) dayalı ab initio hesaplamaları kullanılarak incelenmiştir. Her bir malzemenin başlangıç yapısı, uzay grubu Pm-3m (No.221) ile verilen kübik yapıdır. Başlangıçta her malzeme 0 GPa basınçta dengelenmiştir. Artan basınç altında yapısal faz değişimini incelemek için 10 GPa’lık artışlarla simülasyonlar yapılmıştır. Basınç, $\text{X}=\text{Ni}$ için 580 GPa, $\text{X}=\text{Pd}$ için 400 GPa ve $\text{X}=\text{Pt}$ için 400 GPa ‘a kadar arttırılmıştır.

KPLOT programı ile yapılan analizlerde CaNiH_3 bileşiğinin uzay grubu Pm-3m (No.221) ile verilen kübik yapısının kararlı olduğu ve yapısal faz değiştirmediği, CaPdH_3 bileşiğinin başlangıç kübik yapısının 290 GPa basınçta uzay grubu P1 (No.1) ile verilen yapıya dönüşüp yapının bozulduğu ve CaPtH_3 bileşiğinin uzay grubu Pm-3m ile verilen kübik yapısının 220 GPa basınçta uzay grubu Pm (No.6) ile verilen monoklinik yapıya dönüştüğü belirlenmiştir. Yapıların kararlılığını incelemek için enerji-hacim ve entalpi hesaplamaları yapılmıştır. CaPtH_3 bileşiğinin iki kararlı fazının entalpi-basınç grafiğinden faz geçiş basıncı 108 GPa olarak belirlenmiştir. Ayrıca tüm bileşiklerin elektronik özellikleri incelenmiş olup, elektronik karakterleri ortaya konmuştur. Her bir bileşiğin band yapısı, DOS ve PDOS hesaplamaları yapılmıştır. Her üç bileşiğinde optimize edilmiş 0 GPa basınçta iletkenlik özelliği gösterip metalik karakterde olduğu belirlenmiştir.

Bu tez çalışması, belirlenen bileşiklerin fiziksel özellikleri arasında bulunan yapısal ve elektronik özellikleri hakkında önemli bilgiler vermektedir.

Çalışmanın devamında malzemelerin mekanik, optik, elektronik özellikleri incelenebilir. Bu çalışma ve devamında yapılacak çalışmalar, bu malzemeler ile ilgili sınırlı sayıda çalışma olmasından dolayı, deneysel ve teorik çalışmalara ışık tutacak niteliktedir.



KAYNAKLAR

- Blomqvist, H., & Noréus, D. (2002). Competing stabilisation mechanisms in Mg_2NiH_4 . *Journal of Alloys and Compounds*, 330(1–2), 268–270.
- Benlamari, S., Bendjeddou, H., Boulechfar, R., Korba, S. A., Meradji, H., Ahmed, R., & Omran, S. B. (2018). Structural, electronic, elastic, and thermal properties of CaNiH_3 perovskite obtained from first-principles calculations. *Chinese Physics B*, 27(3), 037104.
- Cao, Z., Guo, S., Zhang, L., Zhang, Y., & Liu, Y. (2015). Enhanced discharge capacity and cycling properties in high-samarium, praseodymium/neodymium-free, and low-cobalt A_2B_7 electrode materials for nickel–metal hydride battery. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(1), 451–455.
- Gavra, Z., Rudman, P. S., & Bailey, W. E. (1979). Allotropic transitions of magnesium nickel hydride (Mg_2NiH_4). *Inorganic Chemistry*, 18(12), 3595–3597.
- Goren, S., Rudman, P. S., & Wagner, J. (1980). NMR study of hydrogen diffusion and phase determination of the Mg_2NiH_x system. *The Journal of Chemical Physics*, 73(10), 4758–4764.
- Hamioud, K., Benlamari, M., & Boukabrine, F. (2018). First-principles investigation of structural, elastic, and optical properties of CaMH_3 ($\text{M} = \text{Ni, Pd, Pt}$) hydrides, *Computational Condensed Matter*, 17, 00346.
- Hannemann, A., Schönleber, A., & Chapuis, G. (1998). A new algorithm for space-group determination. *Journal of Applied Crystallography*, 31(6), 922–928.
- Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136(38), 864–871.
- Hundt, R., Schön, J. C., & Jansen, M. (1999). Determination of symmetries and idealized cell parameters for simulated structures. *Journal of Applied Crystallography*, 32(3), 413–416.
- Ikeda, K., et al. (2017). Experimental and theoretical studies on hydride perovskites ABH_3 : Effects of A-site cation on structure and stability. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(23), 11500–11508.
- Jones, R. O. (2015). Density functional theory: Its origins, rise to prominence, and future. *Reviews of Modern Physics*, 87(3), 897–923.

- Khan, W., Iqbal, M., Hussain, S., & Ahmad, I. (2024). First-principles analysis of physical properties of the novel CaXH_3 ($X = \text{Cu, Zn}$). *Physics Letters A*, 504, 1–12.
- Kittel, C. (1953). Introduction to solid state physics (8th ed.). *John Wiley & Sons*. ISBN 0-471-41526-8
- Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140(4A), 1133–1138.
- Kürkçü, C., & Yamçıçier, Ç. (2024). *Ab initio* study of the structural, mechanical, optoelectronic and thermo-physical properties of XGaH_5 ($X = \text{Ba, Ca, and Mg}$) compounds for hydrogen storage applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 49(5), 1402–1412. 2023.10.123
- Liu, Y., Yoshida, H., Sakai, T., & Uehara, I. (2011). Advanced hydrogen storage alloys for Ni/MH rechargeable batteries. *Journal of Materials Chemistry*, 21(13), 4743–4755.
- Martin, R. M. (2004). *Electronic structure: Basic theory and practical methods* (1st ed.). Cambridge: Cambridge University Press. ISBN 0-521-78285-6.
- Mitchell, R. H. (2002). Perovskites: Modern and Ancient. *Almaz Press*. ISBN 0-9689411-0
- Nicholson, K. M., & Sholl, D. S. (2014). First-principles prediction of new complex transition metal hydrides for high temperature applications. *Inorganic Chemistry*, 53(22), 11849–11860.
- Noréus, D., & Olsson, L. (1983). The structure and dynamics of hydrogen in Mg_2NiH_4 studied by elastic and inelastic neutron scattering. *The Journal of Chemical Physics*, 78(5), 2419–2427.
- Ordejón, P., Artacho, E., & Soler, J. M. (1996). Self-consistent order-N density-functional calculations for very large systems. *Physical Review B*, 53(16), R10441–R10444.
- Orimo, S.-i., & Fujii, H. (1998). Effects of nanometer-scale structure on hydriding properties of Mg–Ni alloys: A review. *Intermetallics*, 6(3), 185–192.
- Ovshinsky, S. R., Fetcenko, M. A., & Ross, J. (1993). A nickel metal hydride battery for electric vehicles. *Science*, 260(5105), 176–181.
- Parr, R. G., & Yang, W. (1989). Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. *Oxford University Press*.

- Perdew, J. P., & Wang, Y. (1992). Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B*, 45(23), 13244.
- Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77(18), 3865–3868.
- Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1998). Perdew, Burke, and Ernzerhof reply. *Physical Review Letters*, 80(4), 891.
- Rizwan, M., Iqbal, M. M., Yasin, M. W., Hafeez, A., Usman, Z., Rehman, Z., Sikiru, S., Khan, S., & Khan, M. J. (2025). Probing hydrogen storage through cation replacement in CaNiH_3 for clean environment: A computational explanation. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 204, 112778.
- Sato, T., Noréus, D., Takeshita, H., & Häussermann, U. (2005). Hydrides with the perovskite structure: General bonding and stability considerations and the new representative CaNiH_3 . *Journal of Solid State Chemistry*, 178(11), 3381–3388.
- Schlapbach, L., & Züttel, A. (2001). Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Nature*, 414(6861), 353–358.
- Sürücü, G., Gencer, A., Candan, A., Güllü, H. H., & Işık, M. (2020). CaXH_3 (X = Mn, Fe, Co) perovskite-type hydrides for hydrogen storage applications. *International Journal of Energy Research*, 44(3), 2345–2354.
- Tessier, P., & Akiba, E. (2000). Decomposition of nickel-doped magnesium hydride prepared by reactive mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds*, 302(1–2), 215–217.
- Troullier, N., & Martins, J. L. (1991). Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Physical Review B*, 43(3), 1993–2006.
- Woodward, P. M. (1997). Octahedral tilting in perovskites. I. Geometrical considerations. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 53, 32–43.
- Yamauchi, I., Nawa, K., Hiraishi, M., Miyazaki, M., Koda, A., Kojima, K.M., Kadono, R., Nakao, H., Kumai, R., Murakami, Y., et al. (2015). Structural anomalies and short-range magnetic correlations in the orbitally degenerate system Sr_2VO_4 . *Phys. Rev. B*, 92, 064408.
- Zhou, R. (2024). First principles theoretical study of non-equilibrium electron dynamics and electronic excitation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 36(22), 225601.

Zolliker, P., Fischer, P., Hewat, A. W., & Yvon, K. (1986). Structural studies of the hydrogen storage material Mg_2NiH_4 . II. Monoclinic low-temperature structure. *Inorganic Chemistry*, 25(20), 3590–3593.



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER	
Adı Soyadı:	Merve SARIYILDIZ TOKER
Uyruğu:	T.C.
Orcid Numarası:	0009-0006-2198-8427

EĞİTİM BİLGİLERİ	
Lisans	
Üniversite:	Hacettepe Üniversitesi
Fakülte:	Eğitim Fakültesi
Bölümü:	Fizik Öğretmenliği (Almanca)
Mezuniyet Yılı:	2016
Yüksek Lisans	
Üniversite:	Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi
Enstitü:	Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı:	Fizik
Mezuniyet Yılı:	2025

Tezden Üretilen Makaleler ve Bildiriler
Uluslararası Konferans ve Sempozyumlarda Sunulan Bildiriler Toker Sarıyıldız, M. ve Kızılırmak Mülazımoğlu, G. (2025). <i>Hidrojen depolama malzemesi olarak kullanılan $CaXH_3$ ($X= Ni, Pd$ ve Pt) bileşiklerinin fiziksel özelliklerinin incelenmesi</i> 2.Uluslararası Şirvan Şahlar Bilimsel Araştırmalar ve İnovasyon Kongresi, Azerbaycan