



## Hidrojen depolama malzemeleri için $MgH_2$ 'nin yapısal ve elektronik özellikleri

Cihan KÜRKCÜ<sup>1,\*</sup>, Ziya MERDAN<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ahi Evran Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Elektronik ve Otomasyon Bölümü, 40100, Merkez/KIRŞEHİR

<sup>2</sup>Gazi Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, 06500, Teknikokullar/ANKARA

### Öz

Bu çalışmada, ab-initio tekniği kullanılarak  $MgH_2$ 'nin yüksek basınç etkisi altındaki davranışı 40 GPa'ya kadar araştırıldı. Siesta programı ile yürütülen simülasyonlar boyunca  $MgH_2$ 'nin 16 GPa'da bir yüksek basınç fazına rastlandı. Bu faz, *Pnmm* olarak belirlendi. Bu çalışmada elde edilen faz geçişlerinin deneysel sonuçlarla uyumunu araştırmak için toplam enerji ve entalpi hesaplamaları yapıldı. Bu hesaplamalar sonucu faz değişiminin 6 GPa civarında gerçekleştiği sonucuna varıldı. Bu sonucun literatür ile uyum içinde olduğu görüldü. Ayrıca  $MgH_2$ 'nin elektronik özellikleri de incelendi.  $MgH_2$ 'nin elde edilen her iki fazı için de yarı iletken özellikte olduğu görüldü.

### Makale Bilgisi

Başvuru: 26/12/2017

Düzeltilme: 15/03/2018

Kabul: 20/03/2018

### Anahtar Kelimeler

Yapısal Faz Geçişi  
Ab-initio moleküler dinamik  
Hidrojen Depolama

### Keywords

Structural Phase Transition  
Ab-initio molecular dynamic  
Hydrogen Storage

### Structural and electronic properties of $MgH_2$ for hydrogen storage materials

### Abstract

In this study, the behavior of  $MgH_2$  under high pressure effect was investigated using ab-initio technique up to 40 GPa. During the simulations conducted with the Siesta program, a high pressure phase of  $MgH_2$  was found at 16 GPa. This phase was identified as *Pnmm*. Total energy and enthalpy calculations were carried out to investigate the correspondence of the phase transitions obtained in this study with the experimental results. These calculations are the result of a phase change of around 6 GPa. This result was found to be in accordance with the literature. We also studied the electronic properties of  $MgH_2$ . Both phases of  $MgH_2$  were found to be semiconducting.

## 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Magnezyum dihidrit ( $MgH_2$ ), birim kütle başına en fazla miktarda hidrojen (% 7.6 wt) içermesinden ve düşük imalat maliyetinden dolayı hidrojen depolama malzemesi olarak oldukça ilgi çekmektedir. Ancak yüksek hidrojen salınım sıcaklığına sahip olmasından dolayı da pratik kullanıma uygun değildir [1-9]. Bu sıkıntıyı ortadan kaldırabilmek ve hidrojen depolamasının performansını geliştirmek için sıcaklık ve basınç gibi aşırı koşullar altında malzemenin davranışının tam olarak anlaşılması önemlidir.

Malzeme üzerine yüksek basınç uygulanması ile malzemede bağ uzunlukları değişir ve farklı kristal yapılara sahip bazı fazlar meydana gelir. Çevre şartlarında  $MgH_2$ , diğer toprak alkali dihidritlerin (uzay grubu *Pnma* olan kotunit tipi yapı) aksine uzay grubu *P4<sub>2</sub>/mnm* olan rutil tipi ( $\alpha$ - $MgH_2$ ) yapıda kristalleşir [2, 5, 9]. Bu, toprak-alkali dihidritlerde bulunanlara kıyasla magnezyum-hidrojen bağlanmasında daha küçük iyoniklik ve/veya daha küçük bir anyon-kasyon oranına sahip olmasından dolayıdır [5].

Yüksek sıcaklıklarda, artan basınç ile,  $\alpha$ - $MgH_2$ 'nin  $\gamma$  fazına ( $\alpha$ - $PbO_2$  tipi yapı, *Pbcn*, *Z*=4) dönüştüğü bildirilmiştir. Ancak  $\alpha$  fazından  $\gamma$  fazına tam bir dönüşüm asla elde edilemedi [8]. Son zamanlarda, yüksek basınçta,  $MgH_2$ 'nin yapısal faz geçiş mekanizmasını saptamak için, hem Vajeeston ve arkadaşları

\*İletişim yazarı, e-mail: [ckurkc@ahievran.edu.tr](mailto:ckurkc@ahievran.edu.tr)

[8] hem de Moriwaki ve arkadaşları [5] oda sıcaklığında *in-situ* yüksek basınçlı x-ışını kırınımı (XRD) ölçümlerini gerçekleştirdiler.  $\alpha$  fazından  $\gamma$  fazına dönüşümün 5.5 GPa ve 0.9 GPa'da olduğunu gösterdiler.  $\alpha$  fazı ve  $\gamma$  fazı sırası ile 10.36 GPa ve 9 GPa'ya kadar varlıklarını göstermişlerdir. Malzeme üzerine basınç uygulanmaya devam edildiği takdirde sırası ile uzay grupları **Pa3**, Pbc<sub>2</sub>, ve Pnma olan birkaç yüksek basınç fazı daha önerildi [5, 8]. Çok yakın bir zamanda, MgH<sub>2</sub>'nin yarı kararlı bir fazı (I4<sub>1</sub>/amd, Z=4) ilk ilkeler hesaplamaları aracılığıyla önerildi [10]. Cui ve arkadaşları son zamanlarda,  $\alpha$ -MgH<sub>2</sub>'nin P4<sub>2</sub>/mnm fazından ortorombik CaCl<sub>2</sub> (Pnnm) fazına yeni bir basınca bağlı geçişin, ab initio fonon hesaplamaları ile öngörüldüğünü söylemişlerdir [2]. Bu nedenle, MgH<sub>2</sub>'nin yüksek basınç davranışlarını daha iyi anlamak için daha fazla deneysel ve teorik çalışmaya ihtiyaç vardır.

Rutil tipi yapıda bulunan dioksitlerin (SiO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub> ve SnO<sub>2</sub> gibi) pek çoğu için, uzay grubu Pnnm olan CaCl<sub>2</sub> tipi yapının MgH<sub>2</sub>'nin ilk yüksek basınç fazı olduğu gösterildi [11-13]. Buna ek olarak, son zamanlarda, MgF<sub>2</sub> [12, 14], ZnF<sub>2</sub> [15] CoF<sub>2</sub> [16] ve NiF<sub>2</sub> [17] gibi bazı metal florürlerin de basınç altında ilk olarak CaCl<sub>2</sub> tipi yapıya dönüştüğü görülmüştür. Ayrıca Durandurdu [3], MgH<sub>2</sub> için *rutil* → **CaCl<sub>2</sub>** faz dönüşümünün 6 GPa civarında meydana geldiğini önermiştir.

Bu çalışmada,  $\alpha$ -MgH<sub>2</sub>'nin basınca bağlı faz geçişleri, sabit basınç ab initio tekniği kullanılarak gerçekleştirildi ve bu yapının ilk olarak uzay grubu Pnnm olan CaCl<sub>2</sub> tipi yapıya yaklaşık 6 GPa'da dönüştüğü görüldü.

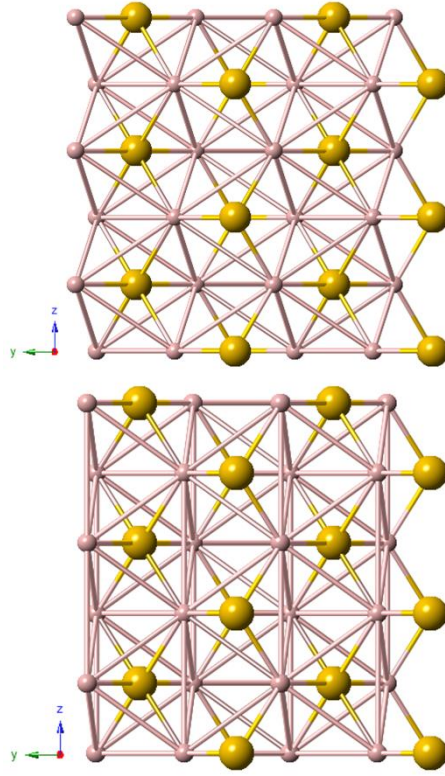
## 2. YÖNTEM (METHOD)

Tetragonal rutil tipi yapıya sahip MgH<sub>2</sub>'nin bazı yapısal ve elektronik özellikleri yoğunluk fonksiyonel teorisindeki (DFT) ab initio metodu ile incelendi. Hesaplamalarda ab initio kod olarak SIESTA [18] kodu kullanıldı. Yaklaşım olarak genelleştirilmiş değişim yaklaşımı (generalized gradient approximation (GGA)) [19] uygulandı ve Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) değiş-tokuş korelasyon fonksiyonu parametreleri "double  $\zeta$  (DZ) basis set" ile hesaba katıldı. Elektronik bant yapıları ve toplam durum yoğunlukları hesabı için Troullier-Martins [20]'in norm-koruyucu pseudo-potansiyeli kullanıldı. Optimizasyon esnasında MgH<sub>2</sub> için mesh-cut off değeri 250 Ry yeterli görüldü. Enerji-hacim arasındaki ilişkiyi hesaplayabilmek için rutil tipi ve CaCl<sub>2</sub> tipi yapıların birim hücresinden faydalanıldı. Brillouin Bölgesi (BZ) entegrasyonu için, tetragonal P4<sub>2</sub>/mnm fazı için 6x6x8 ve ortorombik Pnnm fazı için 6x4x8 Monkhorst-Pack (MP) mesh [21] kullanıldı. Simülasyon hücresi periyodik bağ koşulu ile 72 atomdan meydana gelmektedir. Basınç, ParrinelloRahman [22] tekniği ile sisteme uygulandı ve kademeli olarak 2.0 GPa'lık artışlarla artırıldı. Her bir Moleküler Dinamik (MD) zaman adımını analiz edebilmek için KPLOT [23] programı ve RGS [24] algoritması kullanıldı. Bunlar, analiz edilen bir yapının örgü parametreleri, atom konumları ve uzay grubu hakkında bizlere ayrıntılı bilgi vermektedir. Her bir MD zaman adımı için 1.0 femtosaniye kullanıldı. Ayrıca fazları ve dönüşüm mekanizmasını görselleştirmek için CrystalMaker yazılımı kullanıldı.

## 3. BULGULAR (RESULTS)

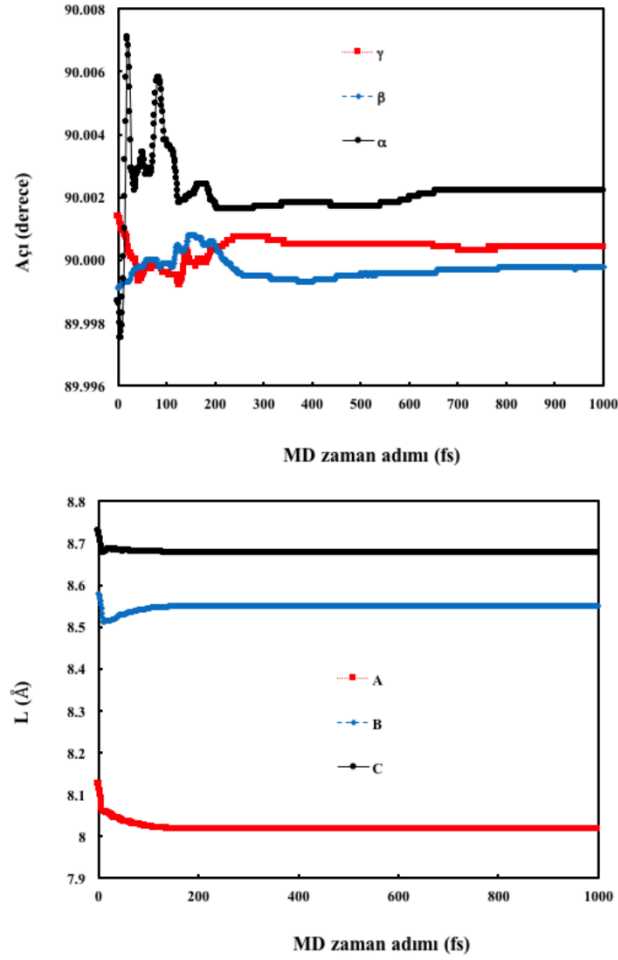
### 3.1 Yapısal Özellikler (Structural Properties)

KPLOT programını kullanarak her bir uygulanan basınç değerinde MgH<sub>2</sub>'nin yapısı analiz edildi ve tetragonal yapısının 16 GPa'ya kadar korunduğu gözlemlendi. 16 GPa'da uzay grubu Pnnm olan ortorombik bir yapının oluştuğu görüldü. Elde edilen bu iki kristal yapı Şekil 1'de gösterildi.



**Şekil 1.**  $MgH_2$ 'nin kristal yapıları: Sıfır basınçta  $P4_2/mnm$  fazı (üst) ve 16 GPa'da  $Pnm$  fazı (alt).

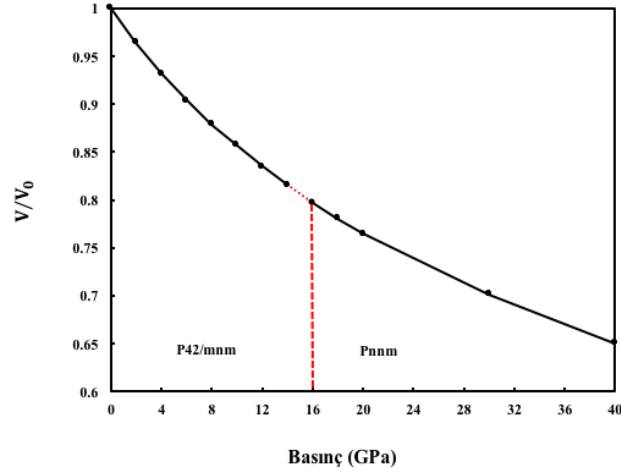
Bu faz geçişlerinin mekanizmasını açıklayabilmek için simülasyon hücresinin örgü vektörlerinin uzunlukları ve bu vektörler arasındaki açıların simülasyon adımlarına göre nasıl değiştikleri incelendi. Bu vektörler, sırasıyla  $[100]$ ,  $[010]$  ve  $[001]$  doğrultuları boyunca  $\vec{A}$ ,  $\vec{B}$  ve  $\vec{C}$  ile gösterildi.  $\vec{A}$  ile  $\vec{B}$  vektörleri arasındaki açı  $\gamma$ ,  $\vec{A}$  ile  $\vec{C}$  vektörleri arasındaki açı  $\beta$  ve  $\vec{B}$  ile  $\vec{C}$  vektörleri arasındaki açı  $\alpha$  ile ifade edildi. Örgü vektörlerinin uzunlukları ve bu vektörler arasındaki açıların simülasyon adımlarına göre değişimi, Şekil 2'de gösterildi. Şekilden de açıkça görülüyor ki, simülasyon hücre uzunluklarında yaklaşık 50 fs'ye kadar çok az bir dalgalanma olmuş sonrasında ise  $\vec{A}$ ,  $\vec{B}$  ve  $\vec{C}$  değerleri tüm zaman adımı boyunca değişmemiştir. Simülasyon hücre açılarında ise  $\gamma$  ve  $\beta$  açıları yaklaşık 200 fs'ye kadar küçük değişimler yapmasına rağmen  $\alpha$  açısı çarpıcı bir şekilde değişmiştir.  $\alpha$  açısı ilk olarak yaklaşık 89.997'e düşmüş sonra 90.007'ye yükselmiş ve sonrasında yaklaşık 200 fs'de 90 derece civarında olmuştur. Bu modifikasyonlar örgü sabiti  $a=3.9975$ ,  $b=4.2865$  ve  $c=2.8900$  Å olan ortorombik  $CaCl_2$ -tipi yapıyı üretir.



**Şekil 2.**  $MgH_2$ 'nin 16 GPa'da örgü vektörü uzunlukları ve bu vektörler arasındaki açılarının değişimi.

$MgH_2$ 'de rutil $\rightarrow$ CaCl<sub>2</sub> faz geçişinin termodinamik doğasını belirleyebilmek için Şekil 3'de basınç-hacim ilişkisi çizildi. 16 GPa'da CaCl<sub>2</sub> tipi yapı karakterize edildi. Bu bulgu, sabit basınç simülasyonunda rutil tipi yapıdan 14 GPa ve 16 GPa arasında CaCl<sub>2</sub> tipi bir yapıya ikinci dereceden bir faz dönüşümü [3, 9] olduğunu göstermektedir.

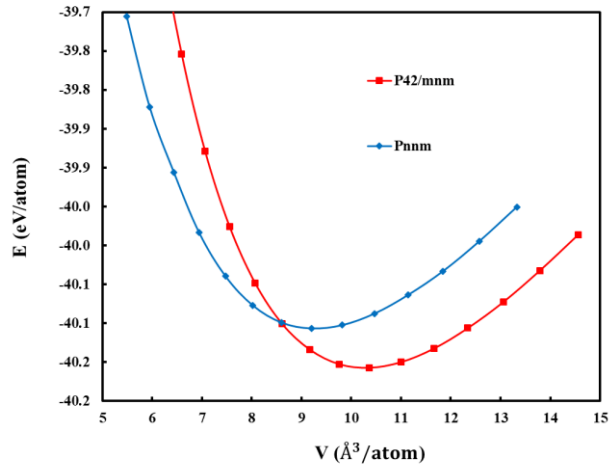
Sonrasında Pnnm fazının uygulanan basınca nasıl tepki vereceğini görebilmek için basınç 40 GPa'ya kadar artırıldı ancak başka faz dönüşümüne rastlanılamadı.



Şekil 3. Basıncın fonksiyonu olarak simülasyon hücre hacminin değişimi grafiği.

Sabit basınç simülasyonlarında öngörülen geçiş basıncı, moleküler-dinamik simülasyonlarında genellikle aşırı tahmin edilmektedir. Bu, bir katı fazdan bir diğerine geçiş için yüksek bir enerji bariyerini işaret eder. Simülasyon hücrelerinin sınırlı boyutu ve simüle edilmiş yapılardaki herhangi bir kusur eksikliği gibi belirli koşullar göz önüne alındığında, bu tür aşırı tahmin edilmiş geçiş basınç değerleri beklenmektedir. Sonuç olarak, sistemlerin bir fazdan diğerine geçmek için önemli bir enerji bariyerini geçmeleri gerekir ve bu nedenle simüle edilen yapılar faz geçişini elde etmek için fazla basınçlandırılmalıdır.

Bir sonraki adımda, MgH<sub>2</sub>'nin yüksek basınç fazlarının kararlılığını incelemek için enerji-hacim hesaplamaları (Şekil 4) ele alındı.



Şekil 4. MgH<sub>2</sub> bileşiğinin oluşan ana yapısal fazlarının enerji-hacim grafiği.

Hesaplamalar sırasında ilgili yapıların birim hücreleri kullanıldı ve hesaplanan toplam enerji ve hacimler,

$$P = 1.5B_0[(V/V_0)^{-7/3} - (V/V_0)^{-5/3}]x\{1 + 0.75(B'_0 - 4)[(V/V_0)^{-2/3} - 1]\} \quad (3.1)$$

ile verilen Birch-Murnaghan durum denkleminde uyarlandı [25, 26]. Eşitlikteki  $P$ , uygulanan basınç,  $V$ , hacim,  $V_0$ ,  $B_0$  ve  $B'_0$  ise sıfır basınçta sırasıyla, hacim, bulk modülü ve bulk modülünün basınca göre türevidir.

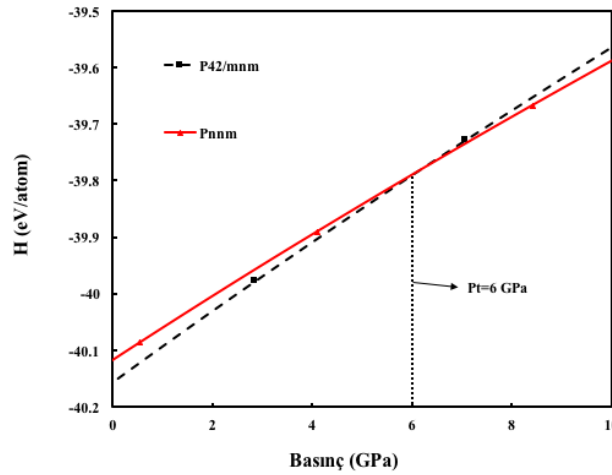
Verilen basınç ve sıcaklık değerinde en termodinamik kararlı fazın hangisi olduğuna karar vermek için Gibbs serbest enerjisi kullanıldı. Gibbs serbest enerjisi Eş. 2'de verildiği gibidir.

$$G = E_{tot} + PV - TS \quad (3.2)$$

Burada  $E$ ,  $P$ ,  $V$  ve  $S$  sırasıyla, toplam enerji, basınç, hacim ve entropidir. Yapmış olduğumuz teorik çalışmalar, 0 K sıcaklıkta başarılıdır. Bu yüzden “ $TS$ ” terimi ihmal edildi. Böylece, Gibbs serbest enerjisi  $G$ , Eş. 3'de verilen entalpiye eşit oldu.

$$H = E_{tot} + PV \quad (3.3)$$

Burada  $P = -\partial E_{tot} / \partial V$ . Entalpi hesaplamaları genellikle, deneysel sonuçlarla uyum halinde olan geçiş basıncı değerlerini verir. İki entalpi eğrisinin kesişimi, bu iki faz arasındaki basınç ihtiva eden faz geçişini gösterir. Geçiş basıncını belirleyebilmek için basıncın fonksiyonu olarak  $MgH_2$ 'nin elde edilen fazları için Şekil 5'de görüldüğü gibi entalpi eğrileri çizildi.



**Şekil 5.** Basıncın fonksiyonu olarak  $MgH_2$ 'nin oluşan kararlı fazları için entalpi grafiği.

Entalpi eğrileri çizilirken enerji-hacim verileri kullanıldı. Şekil 5'den de görüldüğü gibi  $MgH_2$ 'nin uzay grubu  $P4_2/mnm$  olan tetragonal yapısı ile uzay grubu  $Pnm$  olan ortorombik yapısı arasında geçiş basıncı yaklaşık 6 GPa olarak elde edilmiştir.

Tablo 1'de, geçiş basıncı, örgü parametreleri, denge hacim oranları, bulk modülü ve bulk modülünün basınca bağlı türev değerleri mevcut deneysel ve teorik sonuçlarla birlikte özetlendi.

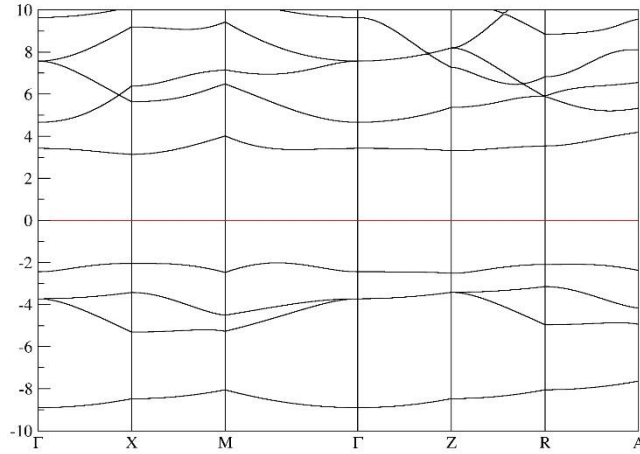
Tablo 1. MgH<sub>2</sub>'nin elde edilen iki fazı için geçiş basıncı, denge örgü parametreleri, denge hacim oranları, bulk modülü ve bulk modülünün basınca bağlı türev değerleri.

Fazlar	P <sub>T</sub> (GPa)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )	B <sub>0</sub> (GPa)	B' <sub>0</sub>	Kaynak
<b>P4<sub>2</sub>/mnm</b>	0	4.519	4.519	3.044	62.1	50	4.1	Bu Çalışma
		4.514	4.514	3.019				[5]
		4.514	4.514	2.992				[2]
		4.517	4.517	3.020	30.8	45	3.35	[8]
		4.499	4.499	3.000		48		[9]
		4.485	4.485	2.999	30.6	51	3.45	[8]
		4.485	4.485	2.999	36.2	54	3.25	[4]
<b>Pnmn</b>	6	3.997	4.286	2.8900	49.5	98	4.65	Bu Çalışma
	6							[3]

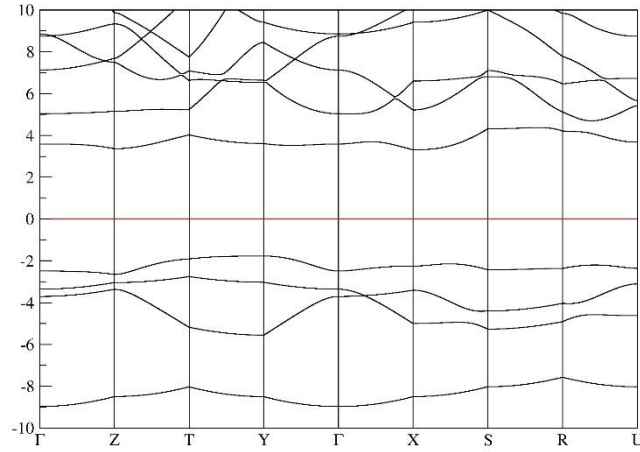
Tablodan görüleceği gibi, mevcut simülasyon tekniği, daha önceden yapılan hesaplamalar ile karşılaştırılabilir sonuçlar üretmektedir.

### 3.2 Elektronik Özellikler (Electronic Properties)

MgH<sub>2</sub>'nin elektronik bant yapısı (0 GPa ve 16 GPa için sırası ile Şekil 6 ve Şekil 7) ve durum yoğunluğu (0 GPa ve 16 GPa için sırası ile Şekil 8 ve Şekil 9) yüksek simetri yönleri boyunca hesaplandı ve enerjinin bir fonksiyonu olarak Fermi enerjisi seviyesinde gösterildi. Fermi enerjisi seviyesi 0 eV olarak ayarlandı. Simetri noktaları P4<sub>2</sub>/mnm fazı için  $\Gamma - X - M - \Gamma - Z - R - A$  ve Pnmn fazı için  $\Gamma - Z - T - Y - \Gamma - X - S - R - U$  olarak seçildi. Elektronik bant yapısı grafiklerinden görüldüğü gibi valans bandı, Fermi Enerjisi seviyesinin altına yerleşmiş iken iletim bandı, Fermi Enerjisi seviyesinin üstüne yerleşmiştir. Sonuçlarımız, MgH<sub>2</sub>'nin 0 GPa'da P4<sub>2</sub>/mnm fazının yaklaşık 5 eV'lik bir bant aralığı ile doğrudan bant geçişine karşılık geldiğini göstermektedir. Çünkü, valans bandının maksimumu ve iletim bandının minimumu aynı simetri noktasındadır (X noktası). 16 GPa'da ise MgH<sub>2</sub>'nin Pnmn fazının, 4.40 eV'lik bir bant aralığı ile dolaylı bant geçişine karşılık geldiği görülür. Bu, Y-noktası (valans bandı maksimumu) ve X-noktası (iletim bandı minimumu) arasında görülür.



**Şekil 6.**  $MgH_2$  bileşiğinin 0 GPa'da rutil-tipi yapısının elektronik bant yapısı.



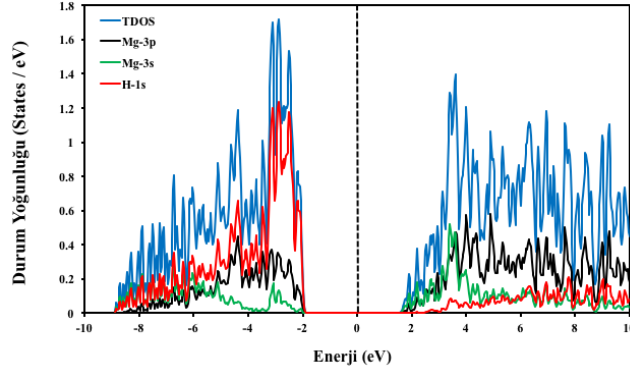
**Şekil 7.**  $MgH_2$  bileşiğinin 16 GPa'da  $CaCl_2$ -tipi yapısının elektronik bant yapısı.

$MgH_2$ 'nin elde edilen her iki fazı için de valans bandı ile iletim bandı arasında bir bant aralığı mevcuttur ki bu, iki yapının da yarıiletken özellik gösterdiği anlamına gelmektedir.

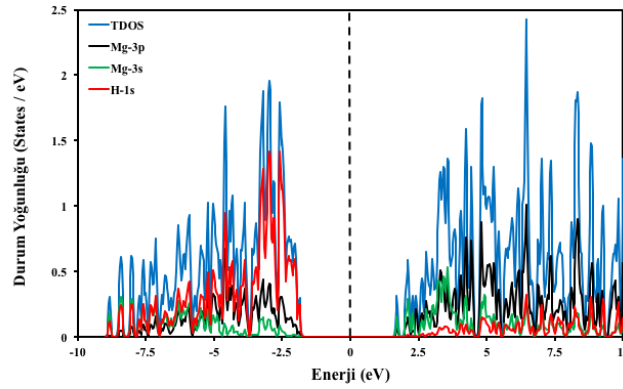
$MgH_2$ 'nin elektronik doğası hakkında daha fazla bilgi elde etmek için kısmi durum yoğunluğu (PDOS) hesaplandı.

Şekil 8 ve 9'dan  $MgH_2$ 'nin elde edilen her iki fazı için de en büyük katkının 0 - (-10) aralığında H-1s, 0 - (+4) aralığında Mg-3s ve 4 - (+10) aralığında Mg-3p den geldiği görüldü.





**Şekil 8.**  $MgH_2$  bileşiğinin 0 GPa'da rutil-tipi yapısının toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrisi.



**Şekil 9.**  $MgH_2$  bileşiğinin 16 GPa'da  $CaCl_2$ -tipi yapısının toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrisi.

#### 4. TARTIŞMA VE DEĞERLENDİRME (DISCUSSION AND ASSESSMENT)

Özetle, 0 K sıcaklıkta 0 ile 40 GPa arasında değişen yüksek hidrostatik basınç altında  $MgH_2$ 'nin yapısal ve elektronik özellikleri moleküler dinamik simülasyonları kullanılarak incelendi. Faz geçiş mekanizması  $P4_2/mnm \rightarrow Pnmm$  olarak elde edildi. Ayrıca,  $MgH_2$ 'nin elektronik özellikleri incelendi ve  $P4_2/mnm$  ve  $Pnmm$  fazları için bant aralıklarını sırasıyla yaklaşık olarak 5 eV ve 4.4 eV olarak elde edildi. Ayrıca, bu çalışmadan elde edilen sonuçlar, deneylerde gözlenen çelişkili sonuçların açıklanması, malzemeyi istenilen faz dönüşümüne uğratan yeni deneysel yöntemlerin geliştirilmesi ve malzemelerin yüksek basınçtaki fizik ve kimyasının anlaşılması bakımından oldukça önemlidir.

#### KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] S. Cheung, W.-Q. Deng, A.C. Van Duin, W.A. Goddard, ReaxFFMgH reactive force field for magnesium hydride systems. The Journal of Physical Chemistry A, 109: (2005) 851-859.
- [2] S. Cui, W. Feng, H. Hu, Z. Feng, Y. Wang, Structural phase transitions in  $MgH_2$  under high pressure. Solid State Communications, 148: (2008) 403-405.
- [3] M. Durandurdu, New high-pressure phase of  $MgH_2$ : An ab initio constant-pressure study. EPL (Europhysics Letters), 105: (2014) 46001.
- [4] S. Kanagaprabha, A.T. Asvinimeenaatci, R. Rajeswarapalanichamy, K. Iyakutti, First principles study of pressure induced structural phase transition in hydrogen storage material  $MgH_2$ . Physica B: Condensed Matter, 407: (2012) 54-59.

- [5] T. Moriwaki, Y. Akahama, H. Kawamura, S. Nakano, K. Takemura, Structural Phase Transition of Rutile-Type  $\text{MgH}_2$  at High Pressures. *Journal of the Physical Society of Japan*, 75: (2006) 074603.
- [6] D. Moser, G. Baldissin, D.J. Bull, D.J. Riley, I. Morrison, D.K. Ross, W.A. Oates, D. Noreus, The pressure-temperature phase diagram of  $\text{MgH}_2$  and isotopic substitution. *J Phys Condens Matter*, 23: (2011) 305403.
- [7] V. Nayak, U.P. Verma, Phase transition and optoelectronic properties of  $\text{MgH}_2$ . *Phase Transitions*, 89: (2015) 437-447.
- [8] P. Vajeeston, P. Ravindran, B.C. Hauback, H. Fjellvåg, A. Kjekshus, S. Furuseth, M. Hanfland, Structural stability and pressure-induced phase transitions in  $\text{MgH}_2$ . *Physical Review B*, 73: (2006).
- [9] L. Zhang, Y. Wang, T. Cui, Y. Li, Y. Li, Z. He, Y. Ma, G. Zou,  $\text{CaCl}_2$ -type high-pressure phase of magnesium hydride predicted by ab initio phonon calculations. *Physical Review B*, 75: (2007).
- [10] Y. Song, Z. Guo, Metastable  $\text{MgH}_2$  phase predicted by first principles calculations. *Applied physics letters*, 89: (2006) 111911.
- [11] A.A. Bolzan, C. Fong, B.J. Kennedy, C.J. Howard, Structural studies of rutile-type metal dioxides. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 53: (1997) 373-380.
- [12] J. Haines, J. Leger, F. Gorelli, D. Klug, J. Tse, Z. Li, X-ray diffraction and theoretical studies of the high-pressure structures and phase transitions in magnesium fluoride. *Physical Review B*, 64: (2001) 134110.
- [13] K.J. Kingma, R.E. Cohen, R.J. Hemley, H.-k. Mao, Transformation of stishovite to a denser phase at lower-mantle pressures. *Nature*, 374: (1995) 243-245.
- [14] H. Öztürk, C. Kürkcü, C. Kürkcü, High-pressure structural phase transitions and intermediate phases of magnesium fluoride. *Journal of Alloys and Compounds*, 597: (2014) 155-160.
- [15] A. Perakis, D. Lampakis, Y.C. Boulmetis, C. Raptis, High-pressure Raman study of the ferroelastic rutile-to- $\text{CaCl}_2$  phase transition in  $\text{ZnF}_2$ . *Physical Review B*, 72: (2005) 144108.
- [16] C. Kürkcü, Z. Merdan, H. Öztürk, Pressure-induced phase transitions and structural properties of  $\text{CoF}_2$ : An ab-initio molecular dynamics study. *Solid State Communications*, 231: (2016) 17-25.
- [17] C. Kürkcü, Z. Merdan, H. Öztürk, Theoretical calculations of high-pressure phases of  $\text{NiF}_2$ : An ab initio constant-pressure study. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 90: (2016) 2550-2555.
- [18] J.M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, D. Sánchez-Portal, The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14: (2002) 2745.
- [19] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77: (1996) 3865.
- [20] N. Troullier, J.L. Martins, Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Physical review B*, 43: (1991) 1993.
- [21] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical review B*, 13: (1976) 5188.
- [22] M. Parrinello, A. Rahman, Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method. *Journal of Applied physics*, 52: (1981) 7182-7190.

- [23] R. Hundt, J.C. Schön, A. Hannemann, M. Jansen, Determination of symmetries and idealized cell parameters for simulated structures. *Journal of applied crystallography*, 32: (1999) 413-416.
- [24] A. Hannemann, R. Hundt, J. Schön, M. Jansen, A new algorithm for space-group determination. *Journal of applied crystallography*, 31: (1998) 922-928.
- [25] F. Birch, Finite elastic strain of cubic crystals. *Physical Review*, 71: (1947) 809.
- [26] F.D. Murnaghan, Finite deformation of an elastic solid. (1967).

### Simgeler ve Kısaltmalar

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

MgH <sub>2</sub>	Magnezyum dihidrit
DFT	Density Functional Theory
XRD	X-Ray Diffraction
SiO <sub>2</sub>	Silisyum dioksit
GeO <sub>2</sub>	Germanyum dioksit
SnO <sub>2</sub>	Kalay dioksit
MgF <sub>2</sub>	Magnezyum Florit
ZnF <sub>2</sub>	Çinko peroksit
CoF <sub>2</sub>	Kobalt florür
NiF <sub>2</sub>	Nikel florür
DZ	Double Zeta
MD	Moleküler Dinamik
P	Basınç
V	Hacim
B <sub>0</sub>	Bulk Modülü
B <sub>0</sub> '	Bulk Modülünün Basınca Göre Türevi
S	Entropi
K	Kelvin
G	Gibbs Serbest Enerjisi
H	Entalpi
T	Sıcaklık