

168432

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BİLGİSAYAR SİMÜLASYON YÖNTEMİ İLE KARBON
NANOTÜPLERİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

ÖNDER EYECİOĞLU

**FBE Fizik Anabilim Dalı Fizik Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Gülay DERELİ

Dr. Gülay Dereli Prof. Dr. Mine YURTSEVER
G. Dereli



Yrd. Doç. Dr. Tuncer Kaya
Tuncer Kaya

İSTANBUL, 2005

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	iii
KISALTMA LİSTESİ	iv
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
ÇİZELGE LİSTESİ	vi
ÖNSÖZ	vii
ÖZ	viii
ABSTRACT	ix
1. GİRİŞ	1
2. TEK DUVARLI KARBON NANOTÜPLER	4
2.1 Tek Duvarlı Karbon Nanotüplerin Yapısı	4
2.2 Tek Duvarlı Karbon Nanotüplerin Sınıflandırılması	4
2.3 Chiral Vektörü ($\vec{C}_h$)	5
2.4 Öteleme Vektörü ($\vec{T}$)	7
2.5 Simetri Vektörü ($\vec{R}$)	8
2.6 Brilluoin Bölgesi	10
2.7 Karbon Nanotüplerin Elektronik Yapısı	12
3. METOD	15
3.1 Kanonik (NVT) Moleküler Dinamik	15
3.2 ‘Velocity Verlet’ Algoritması	16
3.3 Sıkı-Bağ Moleküler Dinamik (SBMD)	17
3.3.1 Sıkı-Bağ Formalizmi	18
3.3.1.1 Atomik Orbitalerin Lineer Kombinasyonu Yaklaşımı (LCAO)	18
3.4 Hellmann-Feynman ve İtici Kuvvetler	21
3.5 N-Mertebe (O(N)) Sıkı-Bağ Moleküler Dinamik Yöntemi	24
4. SONUÇLAR	26
4.1 Chirality’ nin Enerjetiklere Etkisi	26
4.2 Farklı Chirality’ ye Sahip Karbon Nanotüplerin Fiziksel Özellikleri	46
4.3 Farklı Chirality’ lere Sahip KNT lerin Elektronik Özellikleri	50
4.4 YORUM	57
KAYNAKLAR	58
EK I	
At BELİRLENMESİ	60
ÖZGEÇMİŞ	61

SİMGE LİSTESİ

$\vec{C}_h$ Chiral Vektörü

$\vec{T}$ Öteleme Vektörü

$\vec{R}$ Uzay Simetri Vektörü

$\phi(\vec{k}, \vec{r})$ Block Fonksiyonu

H_{top} Elektron ve iyonlardan oluşan sistemin toplam hamiltonyeni

h tek parçacık homiltonyeni

$|\Psi_n\rangle$ sistemin n. durum öz fonksiyonu

ε_n n. durum enerji öz değeri

E_{bs} Bant yapısı enerjisi

U_{rep} İtici potansiyel

$\vec{F}_\alpha$ Atomlar arası kuvvetler

N_{cell} :Alt sistem sayısı

α : Alt sistem indisi

P^i : i. Elektronun izdüşümü

$O^i \equiv f((\varepsilon_i - \mu)/k_b T)$: i. Elektronun yerleşimi (işgal katsayısı)

n : sistemdeki atom sayısı

NN : Etkileşim mesafesi içindeki buffer bölgesindeki atomların sayısı

KISALTMA LİSTESİ

KNT	Karbon Nanotüp
TDKNT	Tek Duvarlı Karbon Nanotüp
PBC	Periodic Boundary Conditions
MD	Moleküler Dinamik
SBMD	Sıkı Bağ Moleküler Dinamik
LCAO	Linear Combination of Atomic Orbital
GSP	Goodwin-Skinner-Pettifor
$O(N)$	Order N
$O(N^3)$	Order N^3
PVM	Parallel Virtual Machine
eDOS	Elektronik Durum Yoğunluğu (Electronic Density of States)



ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 a) Armchair KNT, b) Zig-zag KNT, c) Chiral KNT.....	5
Şekil 2.2 $\vec{C}_h$ (OA) vektörü $\hat{a}_1$ ve $\hat{a}_2$ birim baz vektörleri T; (OB) öteleme vektörü.....	5
Şekil.2.3 Uzay simetri operasyonu.....	8
Şekil 2.4 KNT lerin Brillouin bölgesi.	12
Şekil 2.5 Metalik enerji bandı şartı	13
Şekil 4.1 Arm-Chair TDKNT lerin ‘Buffer Skin Size’ parametresine bağlı olarak $O(N^3)$ - $O(N)$ Toplam Enerji Fark grafikleri.....	27
Şekil 4.2 Zigzag TDKNT lerin ‘Buffer Skin Size’ parametresine bağlı olarak $O(N^3)$ - $O(N)$ Toplam Enerji Fark grafikleri.....	28
Şekil 4.3 5x5,6x0 KNT lerin ‘itici potansiyelinin(Urep)’ MD adımıyla değişimi. Katman sayısı=20, T=300K, elektronik sıcaklık=0.025 eV, MD adım=2000, dt=1fs... 31	
Şekil 4.4 5x5 ve 6x0 KNT lerin ‘bant yapısı enerjisinin(Ebs)’ MD adımıyla değişimi. Katman sayısı=20, T=300K, Elektronik sıcaklık=0.025 eV, MD adım=2000, dt=1fs.. 32	
Şekil 4.5 5x5, 6x0 KNT lerin ‘Kinetik Enerjisinin (Ek)’ MD adımıyla değişimi. Katman sayısı=20, T=300K, Elektronik sıcaklık=0.025 eV, MD adım=2000, dt=1fs.. 33	
Şekil 4.6 2x2,4x4,5x5,6x6,7x7,8x8 Arm-chair KNT lerin ‘Toplam Enerjilerinin (Etot)’ MD adımıyla değişimi. Katman sayısı =20, T=300K, Elektronik sıcaklık=0.025 eV, MD adım=2000, dt=1fs	35
Şekil 4.8 4x0, 5x0, 6x0, 7x0, 8x0, 9x0 Zigzag KNT lerin ‘Toplam Enerjilerinin (Etot)’ MD adımıyla değişimi. Katman =20, T=300K, Elektronik sıcaklık=0.025 eV, MDadım=2000,dt=1fs	37
Şekil 4.9 10x0, 11x0, 12x0, 13x0, 14x0, 15x0 Zigzag KNT lerin ‘Toplam Enerjilerinin (Etot)’ MD adımıyla değişimi. Katman =20, T=300K, Elektronik sıcaklık=0.025 eV, MDadım=2000, dt=1fs	38
Şekil 4.10 17x0, 26x0, 28x0x0, 30x0 Zigzag KNT lerin ‘Toplam Enerjilerinin (Etot)’ MD adımıyla değişimi. Katman =20, T=300K, Elektronik sıcaklık=0.025 eV, MD adım=2000, dt=1fs.....	39
Şekil 4.11 : KNT ’lerin atom başına ortalama enerjilerinin KNT lerin yarıçaplarıyla değişimi Enerjinin değişimi, $(1/r^2)$ ile orantılı olduğu görülmektedir (Şekil 5.11).	42
Şekil 4.12 Toplam enerjinin $1/r^2$ ile değişimi	42
Şekil 4.13 7x0 tüpün nlayer=60 ve nlayer=20 için Toplam Enerji grafikleri.	43
Şekil 4.14 11x0 tüpün nlayer=20 ve nlayer=24 için Toplam Enerji grafikleri.	44
Şekil 4.15 Atom başına düşen toplam enerjinin KNT birim hücresindeki hegzagon sayısına göre değişimi..	45
Şekil 4.16 Sırasıyla 5x5,6x6,7x7 ve 8x8 KNT lerin bağ açısı dağılım fonksiyonları.....	46
Şekil 4.17 Sırasıyla 4x0,5x0,6x0,9x0,15x0 ve 30x0 tüplerin bağ açısı dağılım fonksiyonları.47	
Şekil 4.18 Bağ uzunluğu dağılım fonksiyonu	48
Şekil 4.19 Atomik koordinasyon sayısı grafiği.....	48
Şekil 4.20 Arm-chair ve zigzag KNT’lerin Radyal Dağılım Fonksiyonları	49
Şekil 4.21 11x0 tüp için, Buffer skin size=4.0 MD adım =2000, ‘Buffer skin size’=4.5 MD adım=3000 ve Buffer skin size=4.5, MD adım=5000 çalışmaları için eDOS grafikleri.	51
Şekil 4.22 11x0 tüpün MD adım =2000, dt=1,5 fs çalışmalarının eDOS grafikleri	52
Şekil 4.23 6x6 ve 10x0 KNT lerin eDOS grafikleri.....	53
Şekil 4.24 7x7 ve 12x0 KNT lerin eDOS grafikleri.....	54

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1: n ve m Katsayılarına bağlı olarak değişik KNT ler için bütün yapı parametrelerinin değerleri(R. Saito,G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, 1998)	10
Çizelge 4.1 Chirality'ye göre 'buffer skin size(A)' değerleri	29
Çizelge 4.2 KNT lerin, Chirality, yarıçap, atom sayıları (N), ve Atom başına toplam enerjileri (eV). Katman ≈20, T=300K, Elektronik sıcaklık=0.025 eV, MD adım=2000, dt=1fs Çizelgedeki sıralama çapların küçükten büyüğe sıralanmasına göre yapılmıştır	40
Çizelge 4.3 KNT lerin atom başına toplam enerjilerinin literatür karşılaştırılması	41
Çizelge 4.4 KNT lerin bant aralıkları (E_g (eV)) ve literatür sonuçları karşılaştırması	56

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesinde yüksek lisans tezi olarak hazırlanmıştır. Öncelikle bu tezi hazırlamamda bana rehber ve yardımcı olan Bilgisayar Simülasyon Laboratuvarını kuran tez danışmanı hocam Prof. Dr. Gülay DERELİ başta olmak üzere, Koç Üniversitesinden Prof. Dr. Tekin DERELİ ve Çankaya Üniversitesinden Yrd. Doç. Dr. Cem ÖZDOĞAN'a teşekkürü bir borç bilirim.

Bana çalışma imkânı ve çalışma ortamı sağlayan Yıldız Teknik Üniversitesi Rektörü Prof. Dr. Durul ÖREN, Fen Edebiyat Fakültesi Dekanı Prof. Dr. Metin SUBAŞI, Fizik Bölüm Başkanı Prof. Dr. Emel ÇINGİ, hocalarımıza, ayrıca teşekkür ederim. Çalışmalarında bana yardımcı olan çalışma arkadaşım Banu SÜNGÜ ve benden manevi desteklerini ve sevgilerini hiç esirgemeyen eşim Emine EYECİOĞLU'na, kızım Zehra Nur'a, anneme, babama ve kardeşlerime teşekkürler.



ÖZET

N- Mertebeli paralel Sıkı Bağ Moleküler Dinamik simülasyon ($O(N)$ SBMD) yöntemi kullanılarak, farklı 'chirality'lere sahip tek duvarlı karbon nanotüplerin (TDKNT) fiziksel ve elektronik yapıları incelenmiştir. Klasik Sıkı Bağ yöntemi Schrödinger denklemini Hamilton matrisinin köşegenleştirilmesiyle çözer. Bu da atom sayısının küpü ile orantılı simülasyon zamanı gerektirir. Paralel $O(N)$ algoritmasında, 'Böl ve Kullan (Divide and Conquer)' yaklaşımı kullanılarak, gerekli simülasyon zamanı atom sayısı ile orantılı hale getirilir. $O(N)$ metodu seri ve paralel platformlarda çalıştırılmıştır.

2x2 den başlayarak 30x0 a kadar olan 'Arm- Chair' ve 'Zig-Zag' karbon nanotüplerin, 300K ortam sıcaklığında ve 0.025eV elektronik sıcaklıkta tüplerin denge durumlarında, yarıçap, enerjetik, Fermi enerjisi, Radyal dağılım fonksiyonu gibi fiziksel özellikleri ve bunlar arasındaki ilişkiler incelenmiştir. Ayrıca elektronik sıcaklığın ve ortam sıcaklığının, tüplerin denge durumlarına etkisine de bakılmıştır.

KNT lerin elektronik yapılarının incelenmesi amacıyla benzer yarıçaplı fakat farklı 'chirality'lere sahip tek duvarlı karbon nanotüplerin, , 'elektronik durum yoğunlukları' sonuçları incelenmiştir. ve bu sonuçların literatürdeki teorik sonuçlarla kıyaslaması yapılmıştır. Bu sonuçlara, sıcaklık ve MD adım gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir. Ayrıca bu sonuçlar kullanılarak bu tüplerin 'bant genişliklerinin' tablosu oluşturulmuştur.

Anahtar kelimeler: Karbon nanotüp, N- mertebe, paralel, sıkı bağ, moleküler dinamik simülasyonu, elektronik özellik

ABSTRACT

The Order N ($O(N)$) Tight Binding Molecular Dynamic Simulation method is used to investigate physical and electronic properties of 'Single Wall Carbon Nanotubes' (SWCNT) which have various chiralities, Traditional TB solves the Schrödinger equation by direct matrix diagonalization. So it needs the simulation time in cubic scaling with respect to the number of atom. In parallel Order N method, using 'divide and conquer' approach, simulation time changes as linear with number of atoms. $O(N)$ method has been run in sequential and parallel platforms..

Physical properties (radius, energetics, radial distribution function etc.) of 'Arm-chair' and 'Zigzag' Carbon Nanotubes (CNT) which have chiralities changing 2×2 to 30×0 , at 300K temperature and 0.025 eV electronic temperatures are investigated. Also the effect of temperature and electronic temperature on equilibrium of CNTs is studied.

Electronic density of states of different chirality CNTs are studied. The effect of temperature and MD step on these properties are tested. Also using electronic density of states (eDOS) graphs, band gaps are calculated. Comparisons with literature are given in tables.

Keywords: Carbon nanotube, order N, parallel, tight binding, molecular dynamic simulation, electronic properties.

1. GİRİŞ

Karbon nanotüpler (KNT) ilk kez, 1991 yılında Japonya da NEC laboratuvarlarında Sumio Iijima tarafından keşfedilmiştir. Ark boşalmasıyla elde edilen fulleren yapının elektron mikroskobu görüntüsünde tüp şekilli görüntü gözlemlenmiştir. Eş merkezli biçimde düzenlenmiş iç içe birçok tüpten oluşmuş çok katmanlı yapıdadır. Bunlar Çok Duvarlı Karbon nanotüplerdir (ÇDKNT). Bundan iki yıl sonra, 1993 yılında Iijima ve arkadaşları geçiş metallerinden oluşan katalizörlerle Tek Duvarlı Karbon Nanotüp (TDKNT) ler üretmeyi başardılar. Aynı zamanda, IBM den D. Bethune de TDKNT leri gözlemledi. TDKNT, çapı 1nm (10^{-9} m) boyu birkaç mikrometre (10^{-6} m) olabilen içi boş silindir şeklindeki yapılardır. Grafitin tek bir katmanının yani grafin levhasının bir silindir çevresinde sarılmış hali olarak düşünülebilir. Sıılma simetrisine bağlı olarak metelik veya yarı iletken olabilirler. TDKNT lerin önemi, iyi belirlenmiş ve basit yapısı nedeni ile teorik hesaplar ve önemli anahtar deneyler için kullanılabilir olmalarıdır. Bundan sonra dünya üzerinde birçok araştırmacı ve kurumlar KNT ler hakkında araştırma yapmaya başladılar. Bu araştırmalar, daha efektif sentez yöntemleri ve TDKNT ler kullanılarak, elektronik ve mekanik özelliklerini anlamaya yönelik oldu.

Nanoteknoloji, zamanımızın en önemli ve etkin teknolojik gelişmesi halini almaya başlamıştır. KNT ler, dikkat çekici mekanik özellikleri ile nanoteknoloji içerisinde en önemli rolü oynarlar. Bu önem, KNT lerin, nano boyutta yapısal özelliklerini kapsayan spesifik fiziksel özelliklerinden kaynaklanır. Örnek olarak KNT ler hafif ve kaydedilmiş en yüksek elastiklik modülüne sahip ve şimdiye dek yapılan en güçlü fiberlerdir. Her atomu üç komşusuyla birleştiren grafit düzlemindeki bağ, doğada kurulmuş olan en güçlü bağlardan biridir. Nanotüpler terapascal civarında bir young modülüne sahiptirler aynı zamanda mükemmel derecede rijitdirler. Nanotüpler genellikle çelikten çok daha büyük bir rigidliğe sahiptirler Yüksek sağlamlılığına ters yönde bükülmesi eşlik eder. Tüp eğildiğinde birçok metal gibi kırılmaz fakat içecek kamışı gibi bükülür. Bu önemli mekanik özellikleri ile depreme dayanıklı bina inşasından kurşungeçirmez yeleğe kadar geniş çapta uygulama alanına sahiptir. Bu olağanüstü özellikler, TDKNT lerin standart sentetik grafit fiberlerin yerini alabileceğini ve malzemeler endüstrisini tamamıyla değiştirebileceğini açıkça göstermektedir. Hidrojen depolamaya da olanak sağlayan geniş yüzey alanı KNT fiberleri potansiyel enerji depolama malzemesi aday konumuna getiriyor. TDKNT ler %14, ÇDKNT ler %7,7, içlerine alkali elementler yerleştirilenler ise %20 ağırlık oranına kadar hidrojen depolayabilirler.

Ayrıca KNT ler elektronik özellikleri ile de, en önemli teknolojik gelişmelere açık olduğunu göstermektedir. TDKNT ler grafinin sarma simetrisine bağlı olarak metalik veya yarı iletken olabilirler. KNT cihazların prototipleri, renkli düz ekranlardan, gelişmiş aydınlatma sistemleri, X- ışını makineleri, keskin görüntü veren taramalı mikroskoplara kadar birçok alanda yapıldı ve bu alanlarda çalışmalar devam etmektedir. Japonya'daki Mie Üniversitesindeki Yahachi Saito ve iş arkadaşları son zamanlarda bir prototip KNT lambasını icat ettiler. Bir elektrik alan elektronları filminden söker ve söktüğü elektronları fosfordan yapılmış ekrana doğru hızlandırır, bu şekilde ekran parlak bir biçimde aydınlanır. Bu teknolojinin tercih edilmesinin sebebi; lambanın enerji verimidir. Lambanın enerji verimi yüksektir çünkü lamba ısıtılmış bir flamana ihtiyaç duymaz. Lambanın rengi, fosforun değiştirilmesiyle kolayca ayarlanabilir. Bu lambalar çok hızlı bir biçimde yakılıp kapatılabilirler. KNT lerin kullanılması ile gerçekleştirilen diğer bir cihaz ise renkli düz ekranlardır. Samsung'daki Jongmin Kim ve iş arkadaşları 9 inçlik renkli ekran görüntüsünü bir fonksiyonel gösterimle bulmuşlardır. Birçok güçlüğün saptanmasına rağmen bu proje nerdeyse tamamlanmıştır. KNT lerin kullanımı ile ilgili en önemli ve en umut verici alanlardan biri de geleceğin bilgisayarlarıdır. KNT ler mükemmel moleküler yapıları sayesinde, geleceğin bilgisayar işlemcilerinde kullanılacak transistörler için en önemli aday konumundadır. Şu an en çok üzerinde durulan tasarıma göre tek bir KNT, iki tür transistör oluşturacak şekilde düzenleyip ince bir altı elektrot'un üzerine yerleştirilmesi ile yapılan tasarımdır. Bu şekilde KNT ler kullanılarak yapılacak işlemciler ve bellekler, günümüz işlemcilerinden ve belleklerinden çok daha hızlı ve daha yüksek kapasitelere sahip olacaklardır. Örneğin günümüzde bir bellek 1GByte veri depolayabilirken bu değer KNT belleklerde yüzlerce GByte olabilecek ve ayrıca bu veriler günümüz belleklerinden farklı olarak kalıcı olabileceklerdir (Bilim ve Teknik Dergisi Eylül 2002).

KNT sentezlemek için değişik birçok yöntem kullanılmaktadır. Fakat bu yöntemler içersinde en etkili ve en çok kullanılan üç yöntem vardır. Bunlar; ark – plazma buharlaştırma yöntemi, lazer buharlaştırma yöntemi, kimyasal buhar birikimi yöntemi (CVD). Bu yöntemlerde, "katalizör" kullanılması veya kullanılmamasına göre TDKNT ya da ÇDKNT sentezi gerçekleştirilir. Ark-plazma buharlaştırma yönteminde, yüksek basınç altında yüksek sıcaklıklı ark- plazması ortamında karbon atomlarının buharlaştırılıp KNT oluşturulması esasına dayanır. Bu yöntemle ÇDKNT ve katalizör kullanılarak TDKNT sentezi gerçekleştirilebilir. KNT sentezi için kullanılan ilk metottur. Lazer buharlaştırma yöntemi, bir grafit çubuğun lazerle buharlaştırılıp, bir toplayıcı üzerinde soğutulması esasına dayanmaktadır. Kesin ve dar yarıçap dağılımına sahip TDKNT sentezi için en uygun

yöntemdir. Yüksek verimli bir yöntemdir. kullanılan grafit hedef, % 70 %90 oranında, TDKNT' dönüşür. En eski uygulamalardan biri CVD metodudur. Asetilin (C_2H_2) , benzen (C_6H_6) , metan (CH_4) , gibi hidrokarbon gazlarının sentezlenmesiyle karbon nanotüp oluşur. Bu yöntem, ucuz ve basit tekniğe sahip bir yöntemdir.

Bu teknolojik gelişmeler için aşılması gereken birçok zorluklar vardır. Örneğin henüz yeterli miktarda ve yeterli saflıkta KNT sentez teknikleri geliştirilememiştir. Sentez, şuan için araştırmalarda kullanılabilecek düzeyde ve çok pahalıya yapılabilmektedir. Geleneksel üretim metotlarında nadiren 1mm uzunluğunun üzerinde çok kısa KNT ler üretilir. Yeni metotlarda çeşitli metrelerde veya tercih edilebilen daha uzun KNT lerin üretilmesi ve en azından büyüklük değerlerini artırabilecek gelişmelere ihtiyaç vardır. Diğer bir zorluk ise KNT'lerin yapısının, bazı fiziksel özelliklerinin ve diğer materyallerle etkileşmelerinin tam olarak anlaşılamamış olmasıdır. Birçok kurum ve araştırmacı, deneysel ve teorik olarak bu konularda araştırmalar yapmaktadır. KNT ler hakkında laboratuarda yapılabilen çalışmaların endüstriyel alanda gerçekleştirilebilmesi, teknoloji dünyasını kökten değiştirme potansiyelindedir.

KNT lerin kendileri ve birçok uygulamaları tesadüfen keşfedildi onları inceleyen kimyacıların ve fizikçilerin hayal güçlerini uyandırdı. Buradan KNT lerin bir birçok uygulamada mükemmel derecede önemli olacağına hiç şüphe yoktur. Sorun bunun ne zaman olacağı. Büyük keşifler muhtemelen burada bizim bile değinmediğimiz uygulamalardan gelebilir. Bu alanda daha çok erken zamanlardayız ve bizi daha birçok gelişme ve sürprizler beklemektedir.

Bu tezde, bölüm 2 de KNT lerin yapısal özellikleri, sınıflandırılması ve bunlara ait terminoloji anlatılmıştır. Bölüm 3 de ise bu çalışmada kullanılan Sıkı-Bağ Moleküler Dinamik simülasyon tekniği anlatılmıştır. Ayrıca paralellik, PVM ve O(N) yöntemi hakkında bilgiler verilmektedir. Bölüm 4 da çalışma sonuçları verilmiş olup bu sonuçlarla ilgili yorumlar yapılmıştır. Ek, bir MD simülasyon adımı zamanının hesabını içermektedir.

2. TEK DUVARLI KARBON NANOTÜPLER

2.1 Tek Duvarlı Karbon Nanotüplerin Yapısı

Tek Duvarlı Karbon Nanotüpler (TDKNT), çapı 1nm (10^{-9} m) boyu birkaç mikrometre (10^{-6} m) olabilen içi boş silindir şeklindeki yapılardır. Bu yapı, grafitin tek bir katmanının yani grafin levhasının bir silindir çevresinde sarılmış hali olarak düşünülebilir. Grafin levhası, altı tane karbon atomundan oluşan balpeteği yapılardan meydana gelmiştir. Karbon atomları arasında sp^2 hibritleşmesi ile oluşan kuvvetli σ bağları bulunmaktadır.

Karbon nanotüpler keşfi, 1991 yılında Japonya'nın NEC Labrotuarlarında S.Iijima ve grubu tarafından floren (C_{60}) elde edilmeye çalışılırken iç içe çok duvarlı karbon nanotüplerin elektron mikroskopuyla gözlemlenmesiyle gerçekleşmiştir. Tek Duvarlı Karbon Nanotüpler ise S.Iijima ve T.Ichihashi tarafından ilk kez 1993 yılında sentezlenerek elde edilmiştir.

2.2 Tek Duvarlı Karbon Nanotüplerin Sınıflandırılması

Tek Duvarlı Karbon Nanotüpün (TDKNT) yapısını, yaklaşık 0,7-10,0 nm çapında silindir hale getirilmiş grafin levha şeklinde tanımlayabiliriz. Eğer bu silindirin iki ucu göz önüne alınmazsa, (uzunluk/çap) oranı 10^5 mertebesinde olduğundan bu silindirik yapının tek boyutlu olduğunu düşünebiliriz.

Grafin levhayı oluşturan altı karbonlu bal peteği örgüsünün, tüp eksenini etrafındaki oryantasyonu, TDKNT'nin yapısını ve fiziksel özelliklerini belirlemektedir. Bu oryantasyona göre TDKNT 'ler iki sınıfa ayrılırlar.(Şekil 2.1)

1- Achiral yapı: Simetrik yapıya sahiptir. Ayna görüntüsünün yapısı orijinal yapı ile aynıdır.

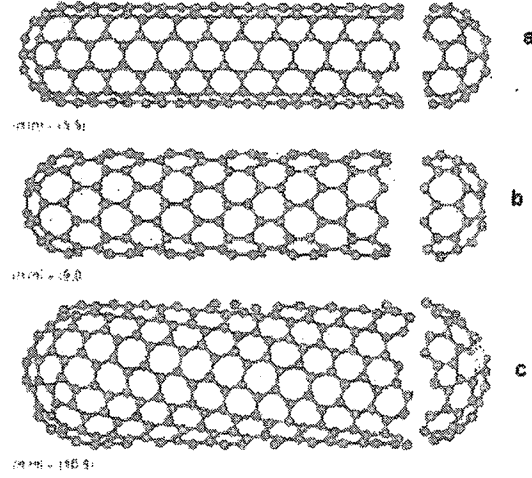
Altıgen örgünün TDKNT eksenini doğrultusundaki görüntüsüne göre

a – armchair

b – zigzag

yapı olarak ikiye ayrılır.

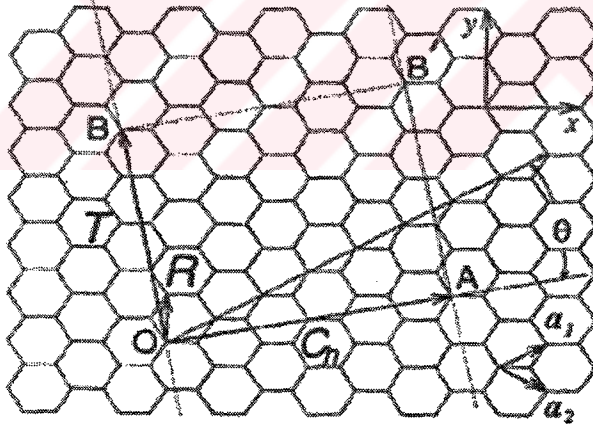
2- Chiral Yapı: Spiral simetriye sahiptir. Ayna görüntüsünün yapısı orijinal yapıyla anti simetrik.



Şekil 2.1 a) Armchair KNT, b) Zig-zag KNT, c) Chiral KNT

2.3 Chiral Vektörü ($\vec{C}_h$)

TDKN'nün yapısal özellikleri, nanotüp eksenine dik doğrultuda yani ekvator düzleminde yer alan Chiral Vektörü ($\vec{C}_h$) tarafından belirlenir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2 $\vec{C}_h$ (OA) vektörü $\vec{a}_1$ ve $\vec{a}_2$ birim baz vektörleri T; (OB) öteleme vektörü

Şekil 2.2 'deki $\vec{a}_1$ ve $\vec{a}_2$ vektörleri, ortogonal olmayan, aralarında 60 derece açı bulunan altıgen gerçek uzay baz vektörleridir.

$$\vec{a}_1 = \frac{\sqrt{3}a}{2}\hat{i} + \frac{a}{2}\hat{j} \equiv \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, \frac{1}{2}a\right), \quad \vec{a}_2 = \frac{\sqrt{3}a}{2}\hat{i} - \frac{a}{2}\hat{j} \equiv \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, -\frac{1}{2}a\right) \quad (2.1)$$

Bu nedenle $\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_1 = \vec{a}_2 \cdot \vec{a}_2 = a^2$ ve $\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 = a^2 / 2$ olur. KNT yapıda karbon atomları

arasındaki bağ uzunluğu 1.44 Å olmak üzere örgü sabiti

$a = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = \sqrt{3} \cdot 1.44 = 2.49 \text{ Å}$ olarak bulunur. $\vec{C}_h$ vektörü, $\vec{a}_1$ ve $\vec{a}_2$ baz vektörlerinin lineer kombinasyonu olmak üzere

$$\vec{C}_h = n \vec{a}_1 + m \vec{a}_2 \Rightarrow (n, m) \quad (n, m: \text{sabit tam sayılar}) \quad (2.2)$$

bağıntısıyla verilir. Burada “n” ve “m” katsayıları sırasıyla $\vec{a}_1$ ve $\vec{a}_2$ baz vektörleri doğrultusundaki sabit sayılardır. $\vec{C}_h$ vektörü, (n, m) veya “ nxm ” notasyonları ile de ifade edilebilir. $\vec{C}_h$ vektörü, n ve m sayılarına bağlı olarak, altıgen Karbon örgülerinin, tüp eksen doğrultusundaki oryantasyonunu belirler. Yani n = m olduğunda, $\vec{C}_h = (n, n)$ vektörü Armchair KNT (örnek: $\vec{C}_h = (5, 5), (10, 10) \dots$) ; m = 0 olduğunda, $\vec{C}_h = (n, 0)$ vektörü Zigzag KNT (örnek: $\vec{C}_h = (5, 0), (17, 0) \dots$) ifade eder. Diğer bütün (n, m) notasyonları Chiral KNT’leri ifade ederler. Bal peteği örgüsünün hegzogonal simetrisinden dolayı ($0 \leq |m| \leq n$) olmalıdır.

TDKNT’ün yarıçapı, n ve m sayılarından faydalanılarak bulunabilir. “L” tüpün çevre uzunluğu olmak üzere, TDKNT’ün çapı (d_t) (

$$d_t = \frac{L}{\pi} \quad (2.3)$$

$$L = |\vec{C}_h| = (\vec{C}_h \cdot \vec{C}_h)^{1/2} = a \sqrt{n^2 + m^2 + nm} \quad (2.4)$$

$$d_t = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} = \frac{a}{\pi} \sqrt{n^2 + m^2 + nm} \quad (2.5)$$

Chiral açısı (θ), $\vec{C}_h$ ile $\vec{a}_1$ arasındaki açıdır. Hegzogonal simetriden dolayı $0^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$ arasında değerler alır. θ , spiral simetriyi belirler.

$$\cos \theta = \frac{\vec{C}_h \cdot \vec{a}_1}{|\vec{C}_h| |\vec{a}_1|} = \frac{(2n + m)}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}} \quad (2.6)$$

Buna göre, $\theta = 0$ ise zigzag KNT, $\theta = 30$ ise armchair KNT, aradaki diğer bütün değerlerde ise Chiral KNT olur. $\vec{C}_h$ ve θ , KNT yapısal özelliklerini belirlerler. Örneğin elektrik iletkenliklerine göre armchair KNT ler iletken, zigzag KNT’ ler yarı iletken özelliktedirler.

2.4 Öteleme Vektörü ($\vec{T}$)

Öteleme vektörü $\vec{T}$, bir boyutlu KNT'nin birim vektörüdür ve nanotüp eksenine paralel, Chiral vektörüne ($\vec{C}_h$) diktir (Şekil 2.2). $\vec{a}_1$ ve $\vec{a}_2$ baz vektörlerinin lineer kombinasyonu olarak

$$\vec{T} = t_1 \vec{a}_1 + t_2 \vec{a}_2 \quad (t_1 \text{ ve } t_2 \text{ tam sayılar}) \quad (2.7)$$

verilir. Öteleme vektörü $\vec{T}$, iki boyutlu grafit levhasının, $\vec{C}_h$ vektörüne dik doğrultudaki birinci örgü noktasına karşılık gelir (Şekil 2). Bu nedenle t_1 ve t_2 nin "1" den başka ortak böleni yoktur. $\vec{T}$ Vektörünün bu özelliğini ve $\vec{T}$ ile $\vec{C}_h$ arasındaki diklik bağıntısını ($\vec{T} \cdot \vec{C}_h = 0$) kullanarak; t_1 ve t_2 nin m ve n cinsinden ifadesi,

$$t_1 = \frac{(2m+n)}{d_r}, \quad t_2 = -\frac{(2n+m)}{d_r} \quad (2.8)$$

olarak bulunur. Burada d_r , $(2m+n)$ ile $(2n+m)$ arasındaki, d ise m ile n arasındaki en büyük ortak bölenidir (EBOB). Eğer n-m değeri 3d nin katı ise $d_r = 3d$; eğer n-m değeri 3d nin katı değil ise $d_r = d$ alınır. Örnek ; $C_h = (4,2)$ olan bir KNT için $d = \text{EBOB}(4,2)=2$, ve $n-m=4-2=2$ dir. Buna göre $d_r=d=2$ alınır. Genelleme yaparsak, armchair KNT için ($\vec{C}_h=(n,n)$), $d_r = 3n$; zigzag KNT için ($C_h=(n,0)$), $d_r = n$ olur. $\vec{T}$ Vektörü armchair KNT için (1,-1); zigzag KNT için (1,-2) olur. Öteleme vektörünün boyu; bir boyutlu KNT birim hücresinin uzunluğunu verir ve

$$T = |\vec{T}| = \frac{\sqrt{3}L}{d_r} \quad (2.9)$$

bağıntısı ile verilir.

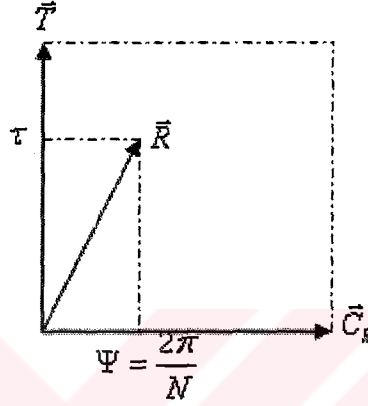
Bir boyutlu karbon nanotübün birim hücresi $\vec{C}_h$ ve $\vec{T}$ vektörlerinin vektörel çarpımı ($|\vec{C}_h \times \vec{T}|$) ile oluşan bölgedir (Şekil 2.2: OAB'B dörtgeni). Karbon atomlarının oluşturduğu hegzağonların alanı ise $\vec{a}_1$ ve $\vec{a}_2$ baz vektörlerinin vektörel çarpımı ile belirlenir $|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|$. Böylece KNT birim hücresi içersinde bulunan hegzağonların sayısı (N);

$$N = \frac{|\vec{C}_h \times \vec{T}|}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} = \frac{2(n^2 + m^2 + nm)}{d_r} = \frac{2L^2}{a^2 d_r} \quad (2.10)$$

bağıntısı ile bulunur. Her bir hegzagonda 2 tane karbon atomu olduğuna göre KNT birim hücresindeki toplam karbon atomu sayısı $2N$ dir.

2.5 Simetri Vektörü ($\vec{R}$)

Karbon atomlarının bir boyutlu nanotüp birim hücresi içersindeki konum vektörlerini, uzay gurup simetri vektörünün ($\vec{R}$) nin 'i' kez çarpımı yani 'i $\vec{R}$ ' ile belirleriz.



Şekil.2.3 Uzay simetri operasyonu

i $\vec{R}$ birim hücre dışına çıktığı zaman periyodik sınır koşullarını kullanarak, $\vec{T}$ veya $\vec{C}_h$ integral sayıları ile tanımlanmış geçiş yönünde, birim hücre içerisinde kalacak şekilde ayarlanır. Uzay Simetri vektörü ($\vec{R}$), karbon atomlarının birim hücre içersindeki konumlarını belirlemek için kullanılır ve $\vec{C}_h$ yönündeki en küçük bileşene sahiptir. $\vec{R}$, $\vec{a}_1$ ve $\vec{a}_2$ birim vektörlerinin lineer kombinasyonu olarak;

$$\vec{R} = p\vec{a}_1 + q\vec{a}_2 \quad (p \text{ ve } q \text{ sabit tam sayılar}) \quad (2.11)$$

bağıntısı ile ifade edilir. $\vec{R}$ Vektörünün, $\vec{C}_h$ yönünde en küçük bileşene sahip olabilmesi için p ve q tam sayılarının 1 den başka ortak böleni yoktur. $\vec{R}$ Vektörünün $\vec{C}_h$ bileşeni yani $\vec{C}_h \cdot \vec{R}$ çarpımı $\vec{T} \times \vec{R}$ ile ya da $\vec{T} \cdot \vec{R}$ çarpımı $\vec{C}_h \times \vec{R}$ ile orantılıdır.

$$\frac{\vec{C}_h \cdot \vec{R}}{L} = \frac{|\vec{R} \times \vec{T}|}{T} \quad \text{Yada} \quad \frac{\vec{T} \cdot \vec{R}}{T} = \frac{|\vec{C}_h \times \vec{R}|}{L} \quad (2.12)$$

$$\vec{T} \times \vec{R} = (t_1 q - t_2 p)(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) \quad (2.13)$$

$\vec{R}$ Vektörünü en küçük konum vektörü yapmak için;

$$t_1.q - t_2.p = 1 \quad (2.14)$$

alınır. $\vec{R}$ Vektörünün bir boyutlu KNT birim hücresi içinde olmasından dolayı

$$0 < mp - nq \leq N \quad (2.15)$$

olmalıdır.

$$0 < \frac{\vec{R} \cdot \vec{T}}{T^2} = \frac{|\vec{C}_h x \vec{R}|}{LT} = \frac{mp - nq}{N} < 1 \quad (2.16)$$

$$0 < \frac{\vec{R} \cdot \vec{C}_h}{L^2} = \frac{|\vec{R} x \vec{T}|}{LT} = \frac{t_1 q - t_2 p}{N} \leq 1 \quad (2.17)$$

Denklem (2.17) den;

$$0 < t_1 q - t_2 p \leq N \quad (2.18)$$

KNT birim hücresinin N konum vektörünü belirlemek için denklem 2.4 de verilen sınır koşulu;

$$i(t_1.q - t_2.p) = i \quad (2.19)$$

olarak alınır. $i \vec{R}$, KNT birim hücresi içersinde N eşdeğerli olmayan yerleşimi belirler.

$\vec{R}$ Vektörünün $\vec{C}_h$ üzerindeki izdüşümü $\frac{L}{d_i}$ ile ölçeklendirilmiş ψ açısını verir. $\vec{R}$ nin $\vec{T}$ üzerindeki izdüşümü ise KNT bir boyutlu uzay gurup simetri operasyonu ötelemesini (τ) verir.

$$\tau = \frac{|\vec{R} x \vec{C}_h|}{L} = \frac{(mp - nq) \vec{a}_1 x \vec{a}_2}{L} = \frac{(mp - nq)T}{N} \quad (2.20)$$

$$\psi = \frac{|\vec{T} x \vec{R}|}{T} \frac{2\pi}{L} = \frac{d_R(t_1 q - t_2 p) \sqrt{3} a^2}{\sqrt{3} L} = \frac{2\pi}{N} \quad (2.21)$$

ψ açısı, KNT eksenı etrafındaki dönmedir. τ , vektörü doğrultusundaki ötelemedir. Grup simetri operasyonu $\vec{R} = (\psi | \tau)^N$ olarak belirlenir. p ve q sayıları, (0,0) konumundaki

atoma simetri operasyonu $\bar{R} = (\psi | \tau)^N$ etkidiği zaman atomun geleceği koordinatları belirler. Yani simetri operatörü, O örgü noktasını, C örgü noktasına taşır.

$$N\bar{R} = \bar{C}_h + M\bar{T} \quad (2.22)$$

Burada M , O noktasından C noktasına ulaşmak için uygulanması gereken $\bar{T}$ vektörü sayısıdır ve

$$M = mp - nq \quad (2.23)$$

olarak ifade edilir.

Çizelge 2.1: n ve m Katsayılarına bağlı olarak değişik KNT ler için bütün yapı parametrelerinin değerleri(R. Saito,G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, 1998)

$\bar{C}_h$	d	$d_r(A)$	$d_l(A)$	$\frac{ L }{a}$	$\bar{T}$	$\frac{ T }{a}$	N	$\bar{R}$	M
(4,2)	2	2	4.15	$\sqrt{28}$	(4,-5)	$\sqrt{21}$	28	(1,-1)	6
(5,5)	5	15	6.78	$\sqrt{75}$	(1,-1)	1	10	(1,0)	5
(9,0)	9	9	7.05	9	(1,-2)	$\sqrt{3}$	18	(1,-1)	9
(6,5)	1	1	7.47	$\sqrt{91}$	(16,-17)	$\sqrt{273}$	182	(1,-1)	11
(7,4)	1	3	7.55	$\sqrt{93}$	(5,-6)	$\sqrt{31}$	62	(1,-1)	11
(8,3)	1	1	7.72	$\sqrt{97}$	(14,-19)	$\sqrt{291}$	194	(3,-4)	41
(10,10)	10	30	13,56	$\sqrt{300}$	(1,-1)	1	20	(1,0)	10
(n,n)	n	$3n$	$\sqrt{3}na/\pi$	$\sqrt{3}n$	(1,-1)	1	$2n$	(1,0)	N
$(n,0)$	n	n	na/π	n	(1,-2)	$\sqrt{3}$	$2n$	(1,-1)	N

2.6 Brilluoin Bölgesi

KNT gerçek uzay birim hücresi $\bar{T}$ ve $\bar{C}_h$ vektörlerinin oluşturduğu bölgedir. Bu birim hücre içerisinde $2N$ tane Karbon atomu bulunduğundan, N tane π bağı ve π^* anki bağı elektronik enerji bandı bulunur. Benzer şekilde, fonon dispersiyon bağıntısı, birim hücre içerisindeki her

bir atomun vektörel yerleşiminin sonucu olarak 6N dallanma içerir.

KNT için $\vec{K}_1$ ve $\vec{K}_2$ ters örgü vektörleri olmak üzere, eksen doğrultusundaki $\vec{K}_2$ ve ekvator düzlemi doğrultusundaki $\vec{K}_1$ ters örgü vektörleri $\vec{R}_i \cdot \vec{K}_j = 2\pi\delta_{ij}$ bağıntısı ile bulunur. KNT bir boyutlu bir yapı olduğundan yalnız $\vec{K}_2$ ters örgü vektörüdür. $\vec{K}_1$, $\vec{C}_h$ doğrultusunda ayrık k dalga sayılarını verir.

$$\vec{C}_h \cdot \vec{K}_1 = 2\pi \quad \vec{T} \cdot \vec{K}_1 = 0 \quad (2.24)$$

$$\vec{C}_h \cdot \vec{K}_2 = 0 \quad \vec{T} \cdot \vec{K}_2 = 2\pi \quad (2.25)$$

Bu bağıntılardan $\vec{K}_1$ ve $\vec{K}_2$ vektörleri

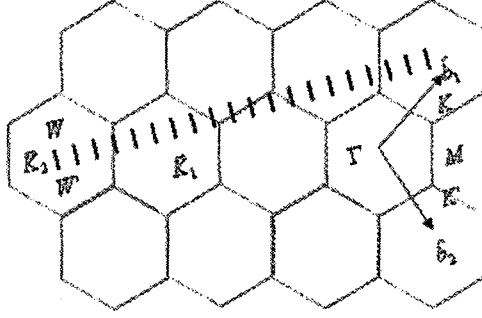
$$\vec{K}_1 = \frac{1}{N}(-t_2\vec{b}_1 + t_1\vec{b}_2), \quad \vec{K}_2 = \frac{1}{N}(m\vec{b}_1 + n\vec{b}_2) \quad (2.26)$$

olarak bulunur. Burada $\vec{b}_1$ ve $\vec{b}_2$, iki boyutlu grafit için ters örgü baz vektörleridir.

$$\begin{aligned} \vec{b}_1 &= \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}\hat{i} + \frac{2\pi}{a}\hat{j} \equiv \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{a}\right), \\ \vec{b}_2 &= -\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}\hat{i} + \frac{2\pi}{a}\hat{j} \equiv \left(-\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{a}\right) \text{ (a; örgü sabiti)} \end{aligned} \quad (2.27)$$

$N\vec{K}_1 = (-t_2\vec{b}_1 + t_1\vec{b}_2)$ iki boyutlu grafit için bir ters örgü vektörüne karşılık geldiğinden $N\vec{K}_1$ ile ayrılan iki dalga vektörü eşdeğerlidir. t_1 ve t_2 1 den başka ortak bölene sahip olmadıklarından, $N-1$ vektörün ($\mu\vec{K}_1$ ($\mu=1,2,3,\dots,N-1$)) hiçbirisi ters örgü vektörü değildir. Yani N dalga vektörü ($\mu\vec{K}_1$ ($\mu=0,1,2,3,\dots,N-1$)) N tane ayrık k dalga vektörü verir. Bu dalga vektörlerinin boyu, *birinci Brillouin bölgesinin* uzunluğu olan $\frac{2\pi}{T}$ dir. Bu N tane k dalga vektörü değeri, N tane bir boyutlu enerji bandı meydana getirir.

$\vec{T}$ Vektörünün geçiş simetrisinden dolayı sonsuz uzunluklu bir KNT için $\vec{K}_2$ vektörü yönünde bir sürekli dalga vektörü elde edilir. Fakat L_i uzunluklu KNT için dalga vektörleri arasındaki fark $\frac{2\pi}{L_i}$ dir. Bu fark deneysel olarak ta gözlenmiştir.



Şekil 2.4 KNT lerin Brillouin bölgesi.

2.7 Karbon Nanotüplerin Elektronik Yapısı

TDKNT lerin dikkat çekici elektronik özellikleri yapıldıkları 2-boyutlu yapılar olan ‘grafinin’ elektronik yapısından kaynaklanır. Grafin, grafirin tek bir tabakası olarak düşünülebilir. TDKNT lerin elektrik iletkenlikleri, Fermi enerjisi civarındaki elektronik doğasından kaynaklanır.

TDKNT lerin elektronik yapıları, 2 boyutlu grafinden elde edilebilir. $\vec{C}_h$ ile tanımlanan çevresel eksen üzerine uygulanan periyodik sınır koşulları uygulanması ile $\vec{C}_h$ doğrultusundaki dalga vektörleri kuantize olurlar. $\vec{T}$ Vektörü yani tüp eksenini doğrultusundaki dalga vektörleri sonsuz tüp için süreklidir. Gerçekte, bir KNT’nin boyu sonlu olduğundan (L), ayrık $\vec{k}$ dalga vektörleri beklenebilir.

$$\Delta k = 2\pi / L \quad (2.28)$$

Böylece enerji bantları, bir 1 boyutlu enerji dispersiyon bağıntıları seti içerir.

bağıntısı ile verilir. Metalik nanotüp şartı $(2n + m)$ veya $(n - m)$ değerinin 3 sayısının katları olmasıdır. Özellikle (n, n) ile verilen armchair KNT ler her zaman metaliktir. $(n, 0)$ ile verilen zigzag KNT ler yalnızca n değerinin 3 sayısının katı olduğu durumlarda metaliktir. Diğer durumlardaki zigzag KNT ler yarı iletken davranış gösterirler (R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, 1998).



3. METOD

Moleküler dinamik (MD) metot, hareket denklemlerini çözerek sistemin statik ve dinamik özelliklerini belirler. MD metodun başlangıç noktası, sistemin mikroskobik özelliklerinin Hamiltonien, Lagrangian veya doğrudan Newton hareket denklemlerinin yada kuantum mekanik sistemlerde, Schrödinger denkleminin kullanılması ile iyi belirlenmesidir. Sistem birkaç parçacık veya çok parçacık sistemi olabilir.

MD metodu, hareket denklemlerini bilgisayarda sayısal olarak çözer. Bunun için uygun yaklaşımlar yapmak gereklidir. Sürekli değişkenli diferansiyel denklemlerden, kesikli değişkenli sonlu fark operatörlerine geçişte belirli bir hata oluşur. Bu hatanın derecesi yapılan yaklaşıma bağlıdır (Verlet Algoritması).

Fiziksel sistemlerin bilgisayar simülasyonlarında, küme ortalamaları, zaman ortalamalarının yerini alır. Bir MD simülasyonunda, parçacık sayısı (N) ve hacim (V) sabittir. Toplam lineer momentum diğer bir korunan büyüklüktür.

3.1 Kanonik (NVT) Moleküler Dinamik

Kavramsal olarak fiziksel sistem bir ısı banyosu ile kaplanırsa, sıcaklığı (T) sabit tutmak için gerekli olan enerji (E) dalgalanmaları sağlanabilir. Uygun istatistiksel küme kanonik kümedir. Burada, parçacık sayısı (N), hacim (V) ve sıcaklık (T) sabit tutulur ve toplam lineer momentum sıfırdır. Sıcaklığı sabit tutmak için, enerji korunumu olmadığından sistem enerji dalgalanmalarını sağlamak üzere tasarlanmalıdır. Fakat burada kinetik enerji, yalnız sıcaklığa bağlı olduğundan (denklem 3.1) bir hareket sabitidir ve sabit kalır (izokinetik MD).

$$\bar{E}_k = \frac{3}{2} k_b T \quad (3.1)$$

Burada herhangi bir yaklaşım, yörünge boyunca hesaplanan özelliklerin ortalamalarının, küme ortalamalarına eşit olmasını sağlamalıdır.

$$\langle A \rangle_{NVT} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t - t_0} \int_{t_0}^t A(r^N(t), p^N(t); V^N(t)) dt \quad (3.2)$$

Sabit sıcaklık için enerji dalgalanmalarını sağlamanın bir yolu hareket denklemlerine bir kısıtlama denklemi eklemektir. Doğal olarak kısıt için kinetik enerji simülasyon seyri boyunca, verilen bir değerde sabitlenir. Bu izokinetik yaklaşımda sadece ortalama sıcaklık sabittir ve;

$$\Lambda = \frac{1}{2} \sum_i m v_i^2 = \text{sabit} \quad (3.3)$$

olarak ifade edilir. Hızların ölçeklendirilmesi için uygun bir ‘ölçeklendirme faktörü’ belirlenmelidir. Sistem 3N serbestlik derecesine sahiptir ve toplam lineer momentum sıfırdır. Sabit kinetik enerji kısıtlaması birçok serbestlik derecesini taşır. Sonuç olarak ölçeklendirme faktörü;

$$\beta = \left[(3N - 4) k_B T_{ref} / \sum_i m v_i^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.4)$$

şeklinde verilir.

NVT Moleküler dinamik algoritması:

- Başlangıç konumları (r_i^1) verilir.
- Başlangıç hızları (V_i^1) verilir.
- ($n + 1$) zaman adımındaki konumlar (r_i^{n+1}) hesaplanır.
- ($n + 1$) zaman adımındaki hızlar (V_i^{n+1}) hesaplanır.
- $\sum_i m (v_i^{n+1})^2$ ve β ölçeklendirme faktörü hesaplanır,
- Tüm hızlar ölçeklenir; $v_i^{n+1} \leftarrow v_i^{n+1} \beta$

($n + 1$) Zaman adımındaki konumları (r_i^{n+1}) ve hızları (V_i^{n+1}), başlangıç konumlarına (r_i^1) ve hızlara (V_i^1) bağlayan bir zaman birleştirme (integration) algoritması kullanılmalıdır (D. W. Heermann, 1990).

3.2 ‘Velocity Verlet’ Algoritması

MD de en çok kullanılan zaman birleştirme (integration) algoritması, verlet algoritmasıdır. Algoritma, zamana bağlı olarak ileri ve geri yönlü konumları üçüncü derece Taylor serisine açmakla başlar.

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{1}{2}a(t)\Delta t^2 + \frac{1}{6}b(t)\Delta t^3 + .. \quad (3.5)$$

$$r(t - \Delta t) = r(t) - v(t)\Delta t + \frac{1}{2}a(t)\Delta t^2 - \frac{1}{6}b(t)\Delta t^3 + .. \quad (3.6)$$

İki eşitliğin toplanması ile

$$r(t + \Delta t) = 2r(t) - r(t - \Delta t) + a(t)\Delta t^2 + O(\Delta t^4) \quad (3.7)$$

bulunur. Bu eşitlik, ‘Verlet algoritmasının’ temel formudur. Konumlar kullanılarak hızlar da türetilir (L. Verlet, 1967; M. P. Allen, D. J. Tildesley 1990).

$$v(t) = \frac{r(t + \Delta t) - r(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (3.8)$$

Fakat burada hata Δt^2 mertebesinde. Bu problemi aşmak için ‘velocity verlet’ algoritması kullanılırsa $(t + \Delta t)$ zamanı için konumlar ve hızlar;

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \Delta t \vec{v}(t) + \frac{1}{2} \Delta t^2 \vec{a}(t) + \quad (3.9)$$

$$\vec{v}(t + \Delta t) = \vec{v}(t) + \frac{1}{2} \Delta t [\vec{a}(t) + \vec{a}(t + \Delta t)] \quad (3.10)$$

$$\vec{a}(t) = \frac{\vec{F}_{tot,i}(t)}{m} \quad (3.11)$$

İvme yardımıyla yeni konumlar bulunur. Bu yeni ivmeleri bulmak için, yeni konumlara uyan atomlara etkiyen kuvvetler tekrar hesaplanır. En son olarak yeni hızlar hesaplanır.

$$\vec{a}_i(t + \Delta t) = \frac{\vec{F}_{tot,i}(t + \Delta t)}{m} \quad (3.12)$$

Bu işlemler her bir MD adımı için gerçekleştirilir. Böylece her bir MD adımın ifade ettiği zaman dilimi için sistem ötelenmiş edilmiş olur (adım zamanı hesaplaması Ek 1 de).

3.3 Sıkı-Bağ Moleküler Dinamik (SBMD)

Bir MD çalışması esnasında, atomları hareket ettiren atomlar arası kuvvetlerin ($\vec{F}_\alpha$) hesaplanması gerekmektedir. Bu kuvvetler SBMD hamiltonienden bulunurlar.

SBMD kovalent sistemlerin dinamik yapısal ve elektronik özelliklerini incelemek için kullanılır. Sonlu sıcaklıklı yarı ampirik SB yaklaşımlı MD simülasyonlarında kullanılır. Sıcaklık basınç gibi değişik koşullardaki (uç termodinamik koşullarda dahil) simülasyonunda kullanılabilir.

Atomlar arası etkileşimler hesaba katılır. Klasik SBMD, Schrödinger denklemini direkt matris diyagonalizasyonu ile çözer ve atom sayısının (N) küpü ile orantılı simülasyon zamanı kullanır [$O(N^3)$].

3.3.1 Sıkı-Bağ Formalizmi

Valans elektronları ve iyonlardan oluşan sistemin toplam hamiltonyeni

$$H_{top} = T_i + T_e + U_{ii} + U_{ee} + U_{ie} \quad (3.13)$$

şeklindedir. Burada T_i iyonların kinetik enerjisi, T_e elektronların kinetik enerjisi, U_{ii}, U_{ee}, U_{ie} iyon-iyon, elektron-elektron ve iyon-elektron etkileşmelerinin potansiyel terimleridir.

Bu çok parçacık hamiltonyeninin kesin çözümünü bulmak oldukça zordur. Bu hamiltonyen terimini başka elektronların ve iyonların oluşturduğu ortalama bir potansiyel alanında hareket eden tek parçacık problemine indirgeyerek çözebiliriz.

$$h|\Psi_n\rangle = \varepsilon_n|\Psi_n\rangle \quad (3.14)$$

$$h = T + U_{ee} + U_{ie} \quad (3.15)$$

h ; tek parçacık hamiltonyeni

$|\Psi_n\rangle$; sistemin n . durum öz fonksiyonu

ε_n ; n . durum enerji öz değeri

bu tek parçacık hamiltonyen denkleminin tam çözümünü bulmak için yaklaşıklıklar yapmak gerekir. Bu yaklaşıklık, $|\Psi_n\rangle$ dalga fonksiyonunun atomik orbitallerin lineer kombinasyonu formunda olmasıdır.

3.3.1.1 Atomik Orbitallerin Lineer Kombinasyonu Yaklaşımı (LCAO)

İki serbest atom birbirlerine bir kristalin örgü sabiti mertebesinde yaklaşırlarsa atom çekirdekleriyle elektronlar arasındaki Cloumb etkileşmesi nedeniyle enerji düzeyleri ayrışır ve enerji bantları oluşur. Belirli kuantum sayılı enerji düzeyleri kristalde ayrı bir enerji bandı oluşturur. Atomların dalga fonksiyonları orbitallerin dalga fonksiyonları olur. SBMD' de dalga fonksiyonları için LCAO yaklaşımı yapılırsa;

$$|\Psi_n\rangle = \sum_{l\alpha} C^n_{l\alpha} |\Phi_{l\alpha}\rangle \quad (3.16)$$

olur. Ayrıca periyodik potansiyeller için (3.16) fonksiyonu;

$$|\Psi_n\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}) |\Phi_{l\alpha}\rangle \quad (3.17)$$

Block fonksiyonu formundadır.

$C^n_{l\alpha}$; α iyonunun n. durumdaki l orbitalinin katsayısı

$\Phi_{l\alpha}$; birbirine dik olmayan atomların orbitalleri olduğundan dik değildir.

$$\langle \Phi_{l'\beta} | \Phi_{l\alpha} \rangle \neq \delta_{ll'} \delta_{\alpha\beta} \quad (3.18)$$

Bu durumda genelleştirilmiş sekular denklem;

$$\sum_{l'\beta} \langle \Phi_{l'\beta} | h | \Phi_{l\alpha} \rangle C^n_{l\alpha} = \sum_{l'\beta} \epsilon_n (\delta_{ll'} \delta_{\alpha\beta} + S_{ll'\alpha\beta}) C^n_{l\alpha} \quad (3.19)$$

olur. Burada $S_{ll'\alpha\beta}$ overlap matrisidir.

$$S_{ll'\alpha\beta} = \langle \Phi_{l'\beta} | \Phi_{l\alpha} \rangle - \delta_{ll'} \delta_{\alpha\beta} \quad (3.20)$$

Sekular denklemden;

$$hC^n = \epsilon_n (S + I)C^n \quad (I: \text{birim matris}) \quad (3.21)$$

çözümü bulunur. S, simülasyon esnasında her MD adımda hesaplanmalıdır. Bu da iş yükünü artırır. Bundan kurtulmak için ortogonal baz seti kullanılmalıdır. Bu baz seti Löwdin orbitalleri olarak adlandırılırlar. Löwdin orbitalleri, ortogonal olmayan baz setinin tüm simetri özelliklerini taşırlar.

$$\langle \varphi_{l'\beta} | \varphi_{l\alpha} \rangle = \delta_{ll'} \delta_{\alpha\beta} \quad (\varphi_{l\alpha}: \text{Löwdin orbitalleri}) \quad (3.22)$$

Löwdin orbitallerinin kullanılmasıyla sekular denklem;

$$\begin{aligned} \sum_{l'\beta} \langle \varphi_{l'\beta} | h | \varphi_{l\alpha} \rangle C^n_{l\alpha} &= \sum_{l'\beta} \epsilon_n \delta_{ll'} \delta_{\alpha\beta} C^n_{l\alpha} \\ \sum_{l'\beta} (\langle \varphi_{l'\beta} | h | \varphi_{l\alpha} \rangle - \epsilon_n \delta_{ll'} \delta_{\alpha\beta}) C^n_{l\alpha} &= 0 \end{aligned} \quad (3.23)$$

haline dönüşür. Buradan elde edilecek çözüm;

$$hb_n = \varepsilon_n b_n \quad (3.24)$$

formundadır. Sekular denklemde çözülmesi gereken önemli kısım hopping integralleri olarak adlandırılan $\langle \varphi_{l'\beta} | h | \varphi_{l\alpha} \rangle$ matris elemanlarıdır. Bunun için bazı yaklaşımlar yapılması gereklidir. Bu yaklaşımlar şunlardır.

- Minimal baz seti seçilir.
- Hopping integrali $\langle \varphi_{l'\beta} | h | \varphi_{l\alpha} \rangle$ atomlar arası mesafeye bağlıdır. Burada belirli bir mesafeye kadar olan etkileşimler alınır. Yani kısa mesafe etkileşimleri alınır.
- Yalnız çiftli etkileşimler hesaba katılır.

Denge durumunda hopping integralleri

$$\langle \varphi_{l'\beta} | h | \varphi_{l\alpha} \rangle = h_{l'l}^0 \quad (3.25)$$

alırsak, bu integral eşitliği;

$$h_{l'l}(\bar{R}_{\alpha\beta}) = h_{l'l}^0 f_{l'l}(\bar{R}_{\alpha\beta}) \quad (3.26)$$

biçiminde genelleştirilebilir. Burada $f_{l'l}(\bar{R}_{\alpha\beta})$, $\bar{R}_\alpha$ ve $\bar{R}_\beta$ konumlarında bulunan atomlardaki l ve l' orbitalleri arasındaki çift merkez SB matris elemanlarının ölçeklendirme “scalling” fonksiyonu olarak bilinirler (L. Colombo 1996; L. Colombo 1998; L.Colombo, M. Rosati 2000). $\bar{R}^{(0)}$ atomların denge durumundaki konumları olmak üzere $f_{l'l}(\bar{R}^{(0)}) = 1$ dir. Bu durumda ölçeklendirme fonksiyonu;

$$f_{l'l}(\bar{R}_{\alpha\beta}) = \left(\frac{\bar{R}^{(0)}}{\bar{R}_{\alpha\beta}} \right)^2 \quad (3.27)$$

olarak bulunur. Seküler denklemin, çözülmesiyle tek parçacık enerjisi bulunmuş olur. Böylece iyonlardan ve valans elektronlarından oluşan toplam sistemin potansiyel enerjisi;

$$E_{tot} = U_{ie} + U_{ii} + U_{ee} = 2 \sum_{k,n} f_{FD}(\varepsilon_n, T) \varepsilon_n + U_{ii} - U_{ee} \quad (3.28)$$

olarak yazılabilir. $f_{FD}(\varepsilon_n, T)$, fermi-dirac dağılım fonksiyonudur. $-U_{ii}$ Terimi, denklemin birinci kısmındaki elektron – elektron etkileşmesinin sonucu olarak gelir. Toplam sembolü

kısım (birinci kısım), band yapısı enerjisidir.

$$E_{hs} = 2 \sum_{k,n} f(\varepsilon_n, T) \varepsilon_n \quad (3.29)$$

Burada ki 2 katsayısı spin dejenerasyonundan kaynaklanmaktadır.

Toplam potansiyel enerji denklemindeki ikinci kısım ise kısa mesafe itici (repulsive) potansiyeldir.

$$U_{rep} = U_{ii} - U_{ee} \quad (3.30)$$

İtici potansiyel iki cisim potansiyellerinin toplamı olarak yazılabilir (L. Colombo 1996; L. Colombo 1998).

$$U_{rep} = U_{ii} - U_{ee} = \sum_{\alpha, \beta > \alpha} \Phi(R_{\alpha\beta}) \quad (3.31)$$

3.4 Hellmann-Feynman ve İtici Kuvvetler

Bir MD çalışması esnasında, atomları hareket ettiren atomlar arası kuvvetlerin ($\vec{F}_\alpha$) hesaplanması gerekmektedir. Bu kuvvetler SBMD hamiltonyenden bulunurlar.

$$H = \sum_{\alpha} \frac{P_{\alpha}^2}{2m_{\alpha}} + 2 \sum_n \varepsilon_n f_{FD}(\varepsilon_n, T) + U_{rep} \quad (3.32)$$

$$\vec{F}_{\alpha} = -\frac{\partial H}{\partial \vec{R}_{\alpha}} = -\frac{\partial}{\partial \vec{R}_{\alpha}} 2 \sum_n \varepsilon_n f(\varepsilon_n, T) - \frac{\partial U_{rep}}{\partial \vec{R}_{\alpha}}$$

$$\vec{F}_{\alpha} = -\sum_n \underbrace{\langle \psi_n | \frac{\partial h}{\partial \vec{R}_{\alpha}} | \psi_n \rangle f(\varepsilon_n, T)}_{\text{çekici kuvvetler}} - \underbrace{\frac{\partial U_{rep}}{\partial \vec{R}_{\alpha}}}_{\text{itici kuvvetler}} \quad (3.33)$$

Çekici (attractive) kuvvet terimi, toplam kuvvetlere ‘Hellmann – Feynman katkısı’ olarak adlandırılırlar. Bu katkının hesaplanması için denge konumlarında bulunmayan atomlar arasındaki SB matris elemanlarının hesaplanması gerekmektedir.

$$\sum_n \langle \psi_n | \frac{\partial h}{\partial \vec{R}_{\alpha}} | \psi_n \rangle f(\varepsilon_n, T) = \sum_n f(\varepsilon_n, T) \sum_{l\alpha} \sum_{l'\beta} C_{l'\beta}^n \frac{\partial h_{ll'\alpha\beta}(\vec{R}_{\alpha\beta})}{\partial \vec{R}_{\alpha}} C_{l\alpha}^n \quad (3.34)$$

Bu matris elemanlarının hesaplanabilmesi için bir ölçeklemeye (scaling) ihtiyaç vardır. Bu

ölçekleme fonksiyonu için kullanılan model GSP (Goodwin – Skinner –Pettifor) modelidir (I. Kwon, vd. 1994).

$$h_{II'}(\bar{R}_{\alpha\beta}) = h_{II'}^0 f_{II'}(\bar{R}_{\alpha\beta})$$

$$f_{II'}(R_{\alpha\beta}) = f_{II'}(R^0) \left(\frac{R^0}{R} \right)^n \exp \left\{ n \left[- \left(\frac{R}{R^c} \right)^{nc} + \left(\frac{R^0}{R^c} \right)^{nc} \right] \right\} \quad (3.35)$$

Burada seçilen minimal baz seti olan sp^3 baz setinin $ss\sigma, sp\sigma, pp\sigma, pp\pi$ etkileşimleri için $R^0 = 1.536329 \text{ \AA}$, $R^c = 2.18 \text{ \AA}$ ve $n = 2, n_c = 6.5$ dir ve sp^3 parametreleri, $f_{ss\sigma} = -5.0 eV$, $f_{sp\sigma} = 4.7 eV$, $f_{pp\sigma} = 5.5 eV$ ve $f_{pp\pi} = -1.55 eV$ dir (C.H. Xu vd.1992).

Karbon atomunun dört valans elektronu vardır. Her elektron komşu atomla 4 tane etkileşmeye girer. Her bir atom için etkileşme bölgesinde n tane atom varsa bir atom için $4 * n$ tane etkileşme olur. Bu şekilde Hamiltonyen matrisi oluşturabiliriz. Simulasyon kutusunda N tane atom varsa, matriste $4*N$ satır vardır. Matristeki kolonlar tüm komşu atomlarla olan etkileşimleri temsil eder. Böylece Hamiltonyen matris;

$$H = \begin{bmatrix} \dots & \text{1. atomun 1.e' nun tüm komşularla etkileşimleri} & \\ & \text{1. atomun 2. e' nun tüm komşularla etkileşimleri} & \\ & \cdot & \\ & \dots & \\ & \text{..4*n. Atomun 4*N. e'nun tüm komşularla etkileşimleri} & \end{bmatrix} \quad (3.36)$$

olarak oluşturulur. Hamiltonyen matrisin diagonalizasyonundan sonra bant yapısı enerjisi hesaplanır. Birinci atom için, ilk dört satır, birinci komşu atomla olan etkileşimleri ifade eder. (Birinci alt indis atomun elektronunu, ikinci alt indis komşu atomun elektronunu ifade eder.).

(J.C. Slater, G.F. Koster, 1954)

$$\begin{bmatrix} h_{11} = f_{ss\sigma} \\ h_{12} = f_{sp\sigma} * xx \\ h_{13} = f_{sp\sigma} * yy \\ h_{14} = f_{sp\sigma} * zz \end{bmatrix}$$

Birinci satırın ilk dört elemanı

$$\begin{bmatrix} h_{21} = -f_{sp\sigma} * xx \\ h_{22} = (f_{pp\sigma} * xx^2 + f_{pp\pi} (1 - xx^2)) \\ h_{23} = (f_{pp\sigma} - f_{pp\pi}) * xx * yy \\ h_{24} = (f_{pp\sigma} - f_{pp\pi}) * xx * zz \end{bmatrix}$$

İkinci satırın dört elemanı

$$\begin{bmatrix} h_{31} = -f_{sp\sigma} * yy \\ h_{32} = (f_{pp\sigma} - f_{pp\pi}) * xx * yy \\ h_{33} = (f_{pp\sigma} * yy^2 + f_{pp\pi} * (1 - yy^2)) \\ h_{34} = (f_{pp\sigma} - f_{pp\pi}) * yy * zz \end{bmatrix}$$

Üçüncü satırın dört elemanı

$$\begin{bmatrix} h_{41} = -f_{sp\sigma} * zz \\ h_{42} = (f_{pp\sigma} - f_{pp\pi}) * xx * zz \\ h_{43} = (f_{pp\sigma} - f_{pp\pi}) * yy * zz \\ h_{44} = (f_{pp\sigma} * zz^2 + f_{pp\pi} * (1 - zz^2)) \end{bmatrix}$$

Dördüncü satırın dört elemanı

Burada xx, yy, zz , $\frac{x_{ij}}{R_{ij}}$, $\frac{y_{ij}}{R_{ij}}$, $\frac{z_{ij}}{R_{ij}}$ olarak tanımlanır. Hamiltonien matris diagonalize edildikten sonra yani ε_n değerleri bulunduğundan sonra, denklem (4.20) kullanılarak SBMD hamiltoniyeni hesaplanır. Bundan sonra, Hellmann-Feynman kuvvetleri hesaplanır. Toplam kuvvetlere Hellmann-Feynman Katkısı, Hamiltoniyen matris elemanlarının türevleri alınarak bulunur.

$$h_{12} = f_{sp\sigma} * xx = (4,7) * scale(ss\sigma) * xx \quad (3.37)$$

$$F_{12}^x = \frac{\partial h_{12}}{\partial x_{12}}$$

$$xx = \frac{x_{12}}{R_{12}}$$

$$x_{12} = x1 - x2$$

$$R_{12} = \sqrt{(x1 - x2)^2 + (y1 - y2)^2 + (z1 - z2)^2}$$

$$\frac{\partial R_{12}}{\partial x_{12}} = xx$$

$$\begin{aligned}
F_{12}^x &= 4,7 * \left[\frac{\partial}{\partial x} \frac{x}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} * scale(sp\sigma) + xx * \frac{\partial scale(sp\sigma)}{\partial R} \frac{\partial R}{\partial x} \right] \\
F_{12}^x &= 4,7 * \left[(1 - xx^2) * \frac{scale(sp\sigma)}{R} + xx * xx * \frac{\partial scale(sp\sigma)}{\partial R} \right] \\
scale(sp\sigma) &= \left(\frac{R^0}{R} \right)^2 \exp \left\{ 2 \left[- \left(\frac{R}{R^c} \right)^{n_c} + \left(\frac{R^0}{d_c} \right)^{n_c} \right] \right\} \\
\frac{\partial scale(sp\sigma)}{\partial R} &= \frac{scale(sp\sigma)}{R} * (-2) * \left[1 + n_c * \left(\frac{R}{R^c} \right)^{n_c} \right]
\end{aligned} \tag{3.38}$$

İtici potansiyelin türevi kullanılarak ise itici kuvvetlerin katkısı hesaplanır (I. Kwon, vd. 1994; C.H. Xu vd.1992)

$$\begin{aligned}
F_x^i &= - \frac{\partial}{\partial x} U_{rep} = - \frac{\partial}{\partial x} \sum_i f \left(\sum_j \Phi(R_{ij}) \right) \\
&= - \frac{\partial}{\partial x} \left[c_1 \sum_j \Phi(R_{ij}) + c_2 \left(\sum_j \Phi(R_{ij}) \right)^2 + c_3 \left(\sum_j \Phi(R_{ij}) \right)^3 + c_4 \left(\sum_j \Phi(R_{ij}) \right)^4 \right]
\end{aligned} \tag{3.39}$$

3.5 N-Mertebe (O(N)) Sıkı-Bağ Moleküler Dinamik Yöntemi

Geleneksel SB teorisi, Schrödinger denklemini Hamilton matrisinin köşegenleştirilmesiyle çözer. Bu da atom sayısı ile kübik orantılı $O(N^3)$ bir çözüm zamanı gerektirir. Diğer yandan $O(N)$ metodu, bant enerjisini reel uzayda çözer ve her atom için bağlanma ve bant enerjisi için yerel etkileşimlerin katılması yaklaşımını yapar. Bu durumda, simülasyon zamanı atom sayısına bağlı olarak lineer orantılı olmaktadır. Tüm $O(N)$ metotları tek-elektron Hamilton denkleminin çözümlerine yaklaşımlar sağlamaktadır. $O(N)$ yaklaşımı, mesaj aktarımı PVM kütüphaneleri kullanılarak etkin bir şekilde paralel hale getirilebilir. Çalışmamızda “Divide and Conquer” (DAC) yöntemi kullanılmaktadır (Varyasyonel metod: yoğunluk matrisi metodu). Bu yöntem, Yang (D W. Yang, 1991; R. Bowler, vd., 1997) tarafından geliştirilmiştir. Bu yöntemle göre, sistem öncelikle birçok alt sistemlere bölünür. Sırayla her bir alt sistemin elektron yoğunluğu hesaplanır ve tüm alt sistemler üzerinden toplam alınır. Her bir alt sistem atomik orbitaller yerine yerel baz fonksiyonları ile ifade edilmektedir. Komşu atomların taban fonksiyonları kullanılarak, bu yöntemin duyarlılığı

güçlendirilmektedir. Bu komşu atomlara “buffer” denilir. Bu “buffer” ın Schrödinger denklemini denklem 4.11 ile aynı formdadır. Her bir alt sisteme ait Hamilton matrisinin köşegenleştirilmesiyle özdeğerler ve özvektörler bulunur (D. R. Bowler, vd. 1992; P. Ordejon, 1998; C. Özdoğan, G. Dereli, T. Çağın,2002; G.Dereli, C. Özdoğan, 2003; G.Dereli, C. Özdoğan, 2003).

Simülasyon için diğer önemli bir parametrede, ‘cuboidal box size’ dir. Burada bu değer, tüpteki katmanlar (layer) arasındaki mesafe kadar alınmıştır. Yani tüp boyunca iki atom arasındaki mesafe kadardır. Bu parametre, her bir alt sistem için aynı sayıda etkileşen komşu atomları (buffer) olmasını sağlar.

z- Ekseni boyunca Periyodik sınır koşulları uygulanmıştır. Mevcut kodun paralel hale getirilmesiyle MD simülasyonları etkin bir şekilde hızlandırılabilirler. Çalışmada paralellik, PVM kütüphanesi kullanılarak sağlanmıştır. PVM kullanılarak, bilgi paketlenir.

```
(call pvmfpack(REAL8,rr2(ii+1:ii+ntask,1:n),n*ntask,1,info))
```

İşlemcilere gönderilir.

```
(call pvmfrecv(tids(i),msgtype,info))
```

Bu bilgiler her bir işlemcide işlenir ve sonuçlar geri alınır.

```
(call pvmfrecv(tids(i),msgtype,info))
```

Sonuçlar açılarak gerekli yerlere konulur.

```
(call pvmfunpack(REAL8,rreri(fatom:latom), ntask,1,info))
```

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada 2x2 den başlayarak 30x0 a kadar olan farklı Chiralitilere sahip ‘Arm- Chair’ ve ‘Zig-Zag’ karbon nanotüplerin, sabit ortam sıcaklığında (300K) ve 0.025 eV elektronik sıcaklıkta enerjetikleri ve bağ uzunluğu dağılım fonksiyonu, radyal dağılım fonksiyonu gibi fiziksel özellikleri $O(N)$ Sıkı Bağ Moleküler Dinamik simülasyon yöntemi kullanılarak incelenmiştir. TDKNT daki atomların toplam enerjilerinin chiralty ile değişimi incelenmiştir. KNT’lerin fiziksel özelliklerini incelemek amacıyla bağ uzunluğu, bağ açısı dağılım fonksiyonlarına, radyal dağılım fonksiyonlarına, karşılıklı etkileşim fonksiyonlarına ve koordinasyon sayısı dağılımlarına bakılmıştır. Elektronik yapının incelenmesi amacıyla KNT lerin elektronik durum yoğunluğu (eDOS) fonksiyonlarının grafikleri oluşturulup incelenmiştir.

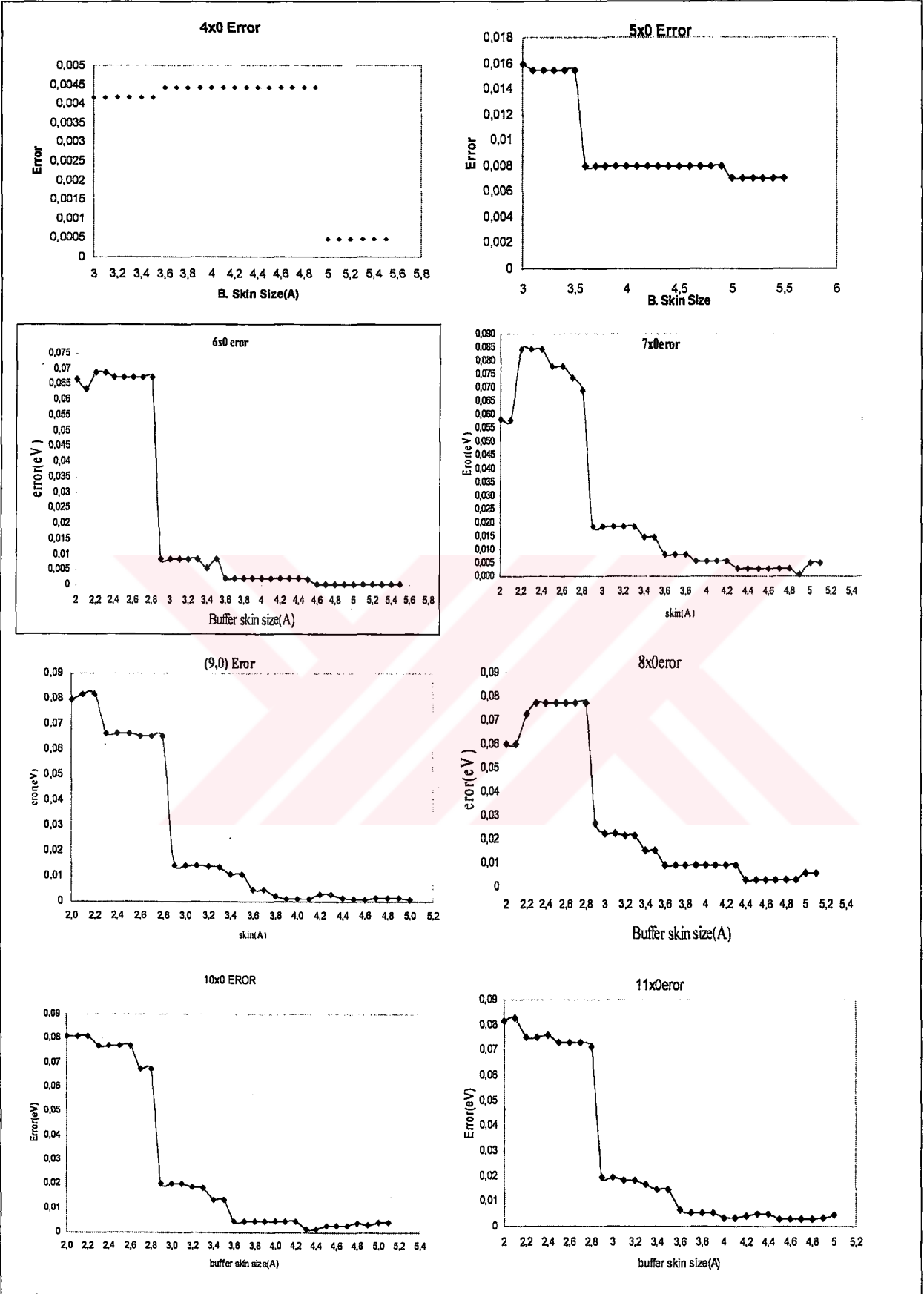
4.1 Chirality’ nin Enerjetiklere Etkisi

Farklı Chirality’lere sahip karbon nanotüplerin, sabit ortam sıcaklığında (300K) ve 0.025 eV elektronik sıcaklıkta enerjetikleri $O(N)$ Sıkı Bağ Moleküler Dinamik simülasyon yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Tüpün boyunu belirleyen katman sayısı (nlayer)* 20 olarak seçilmiştir. Chirality’nin, atom başına düşen toplam enerjiye etkisine bakıldı. $O(N^3)$ yöntemi, Schrödinger denklemini tüm sistemin Hamilton matrisinin köşegenleştirilmesiyle çözer. $O(N)$ metodu, bant enerjisini reel uzayda çözer ve her atom için bağlanma ve bant enerjisi için yerel etkileşimlerin katılması yaklaşımını yapar. D&C yaklaşımı, tüm sistemi alt sistemlere bölerek her bir sistemi, kendi içerisinde çözer. Her alt sistem çözümlerinin toplamıyla tüm sistemin çözümü bulunmuş olur. Burada alt sistemlerin büyüklüğünü ‘buffer skin size’ parametresi belirler. $O(N)$ sonuçlarının, $O(N^3)$ sonuçlarıyla uygunluğunu sağlayabilmek için, çalışılan her tüp için $O(N^3) - O(N)$ hata grafikleri oluşturulmuştur. Bu grafikler tüpün 1 moleküler dinamik (MD) simülasyon adımı için, $O(N^3)$ ortalama atom başına toplam enerji değerleri ile farklı ‘buffer skin size’ değerlerinde $O(N)$ atom başına toplam enerjilerinin farkı alınarak bulunmuştur (Şekil 4.1, Şekil 4.2).

* Bir katman, KNT boyu doğrultusunda iki karbon atomu arasında mesafe kadar olan bölgedir.



Şekil 4.1 Arm-Chair TDKNT lerin ‘Buffer Skin Size’ parametresine bağlı olarak $O(N^3)$ - $O(N)$ Toplam Enerji Fark grafikleri



Şekil 4.2 Zigzag TDKNT lerin 'Buffer Skin Size' parametresine bağlı olarak $O(N^3)$ - $O(N)$ Toplam Enerji Fark grafikleri

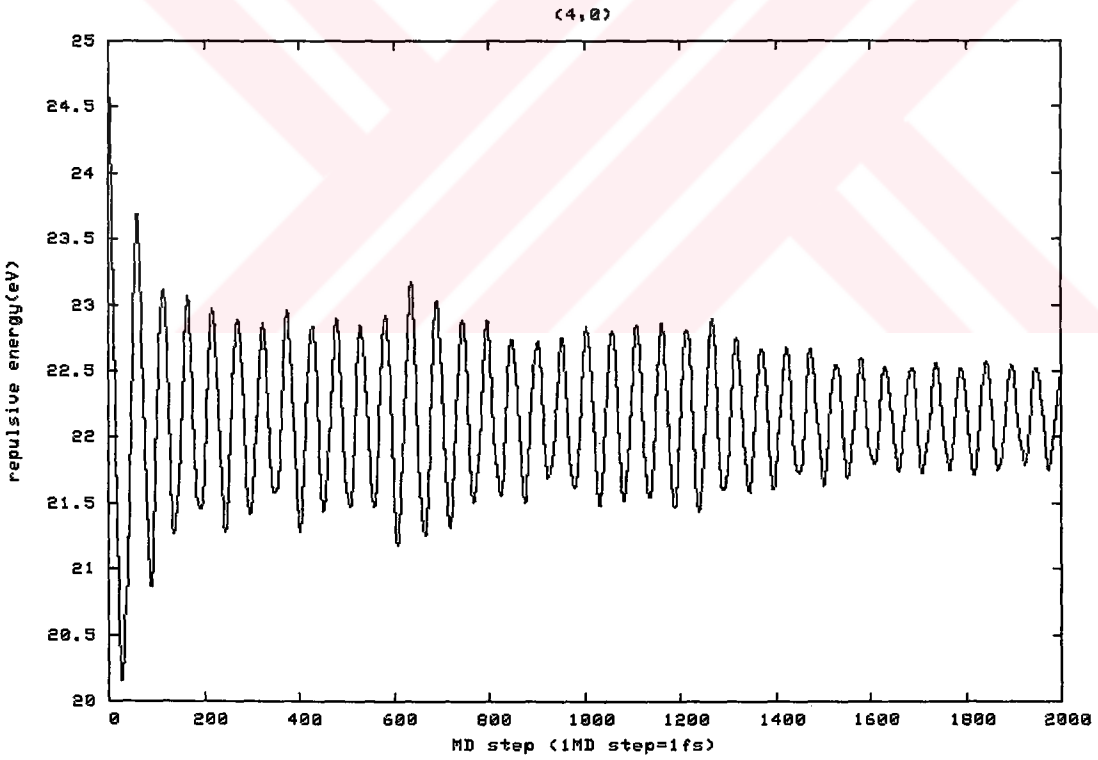
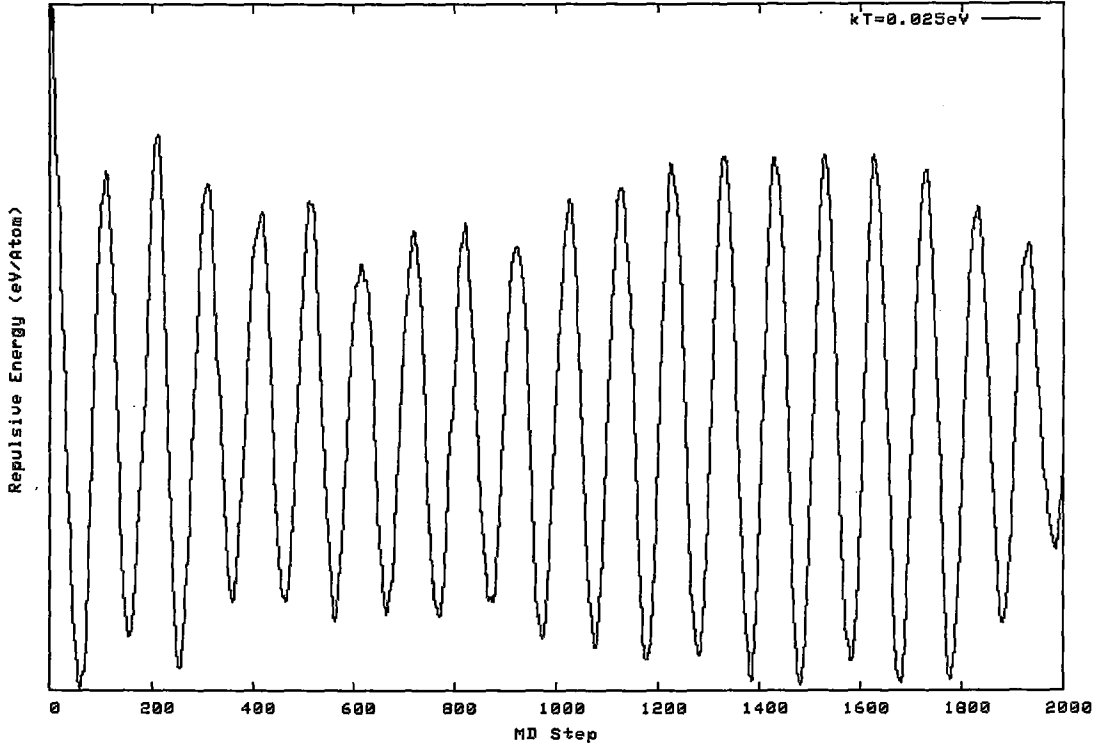
Şekil 4.1 ve Şekil 4.2 ' deki grafiklerden yararlanılarak, uygun 'buffer skin size' parametreleri seçilmiştir. Bu seçim yapılırken enerji farkını minimum yapan değer seçilmiştir. Ayrıca Hamiltonyen matris, 'Buffer' bölgesindeki atomların etkileşimleri ile oluşturulur. Eğer 'buffer skin size' değeri büyük seçilirse simülasyon zamanı artar. Küçük seçilirse doğru enerji ve kuvvet değerleri elde edilemez. Bu nedenle, 'buffer skin size' parametresinin değerlerinin seçiminde, enerji farkını minimum yapan uygun değerler kullanılmıştır (Çizelge 4.1).

Çizelge 4.1 Chirality'ye göre 'buffer skin size(A)' değerleri

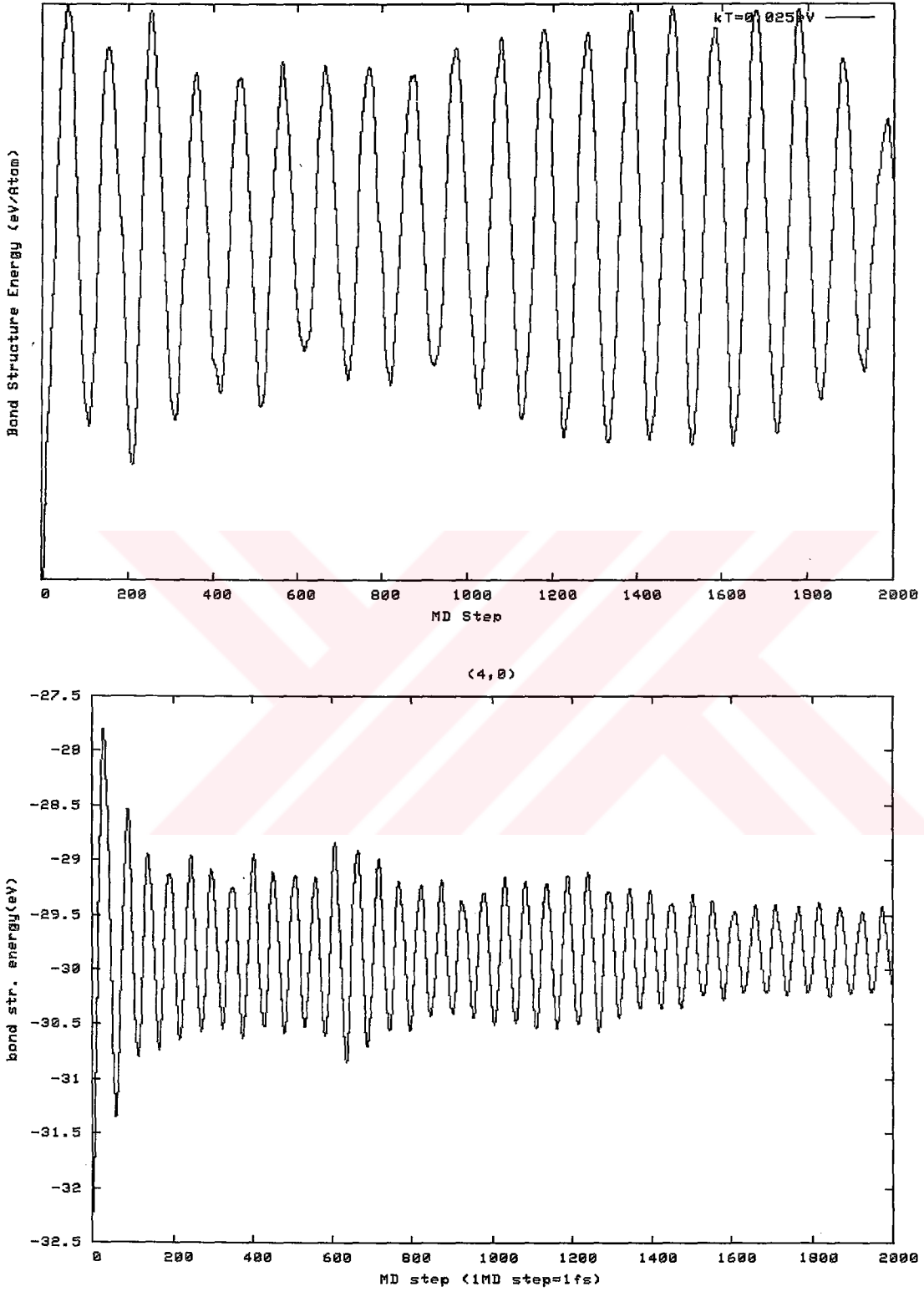
$C_h = (n \times m)$	Buffer Skin Size(A)	$C_h = (n \times m)$	Buffer Skin Size(A)
2x2	4.3	11x11	4.9
3x3	3.8	12x0	4.5
4x0	5.0	12x12	4.9
4x4	4.9	13x0	4.6
5x0	5.0	13x13	4.8
5x5	4.4	14x0	4.5
6x0	4.6	14x14	4.8
6x6	4.6	15x0	4.8
7x0	4.9	15x15	5.2
7x7	4.6	16x0	4.6
8x0	4.4	17x0	4.6
8x8	4.6	22x0	4.7
9x0	4.6	24x0	4.8
9x9	4.6	26x0	4.7
10x0	4.3	28x0	4.8
10x10	4.8	30x0	4.8
11x0	4.5		

'Buffer skin size' parametresi seçildikten sonra program, belirli MD simülasyon adımlarında çalıştırılmıştır. Her bir simülasyon adımı belirli bir zamana karşılık gelmektedir(d_i)(Ek 1). Her bir tüp için sistemi en kısa zamanda dengeye getiren uygun MD adımı tespit edilmiştir (Şekil 4.6-4.10). Çalışmaların sonucunda, tüplerin atom başına itici potansiyel, bant yapısı enerjisi, kinetik enerji, toplam enerji ve fermi enerjisinin moleküler dinamik adımına bağlı grafikleri elde edilmiştir. Bu grafikler kullanılarak, KNT lerin enerjistik davranışlarına bakılmıştır ve 'chirality' ye dolayısıyla KNT 'lerin çaplarına (denklem 2.5) bağlı ilişkileri incelenmiştir.

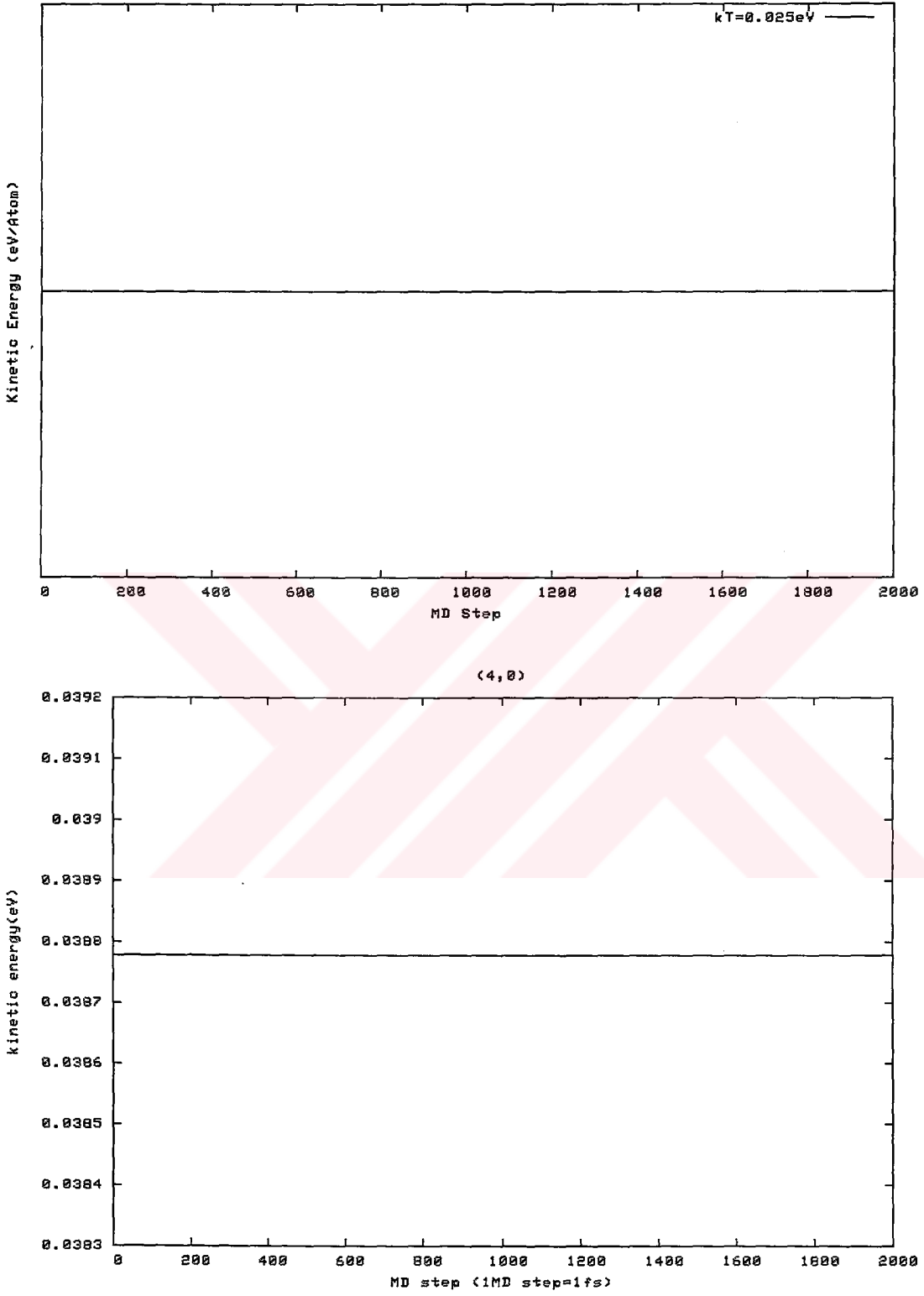




Şekil 4.3 5x5,4x0 KNT lerin 'itici potansiyelinin(Urep)' MD adımıyla değişimi. Katman sayısı=20, $T=300\text{K}$, elektronik sıcaklık=0.025 eV, MD adım=2000, $dt=1\text{fs}$



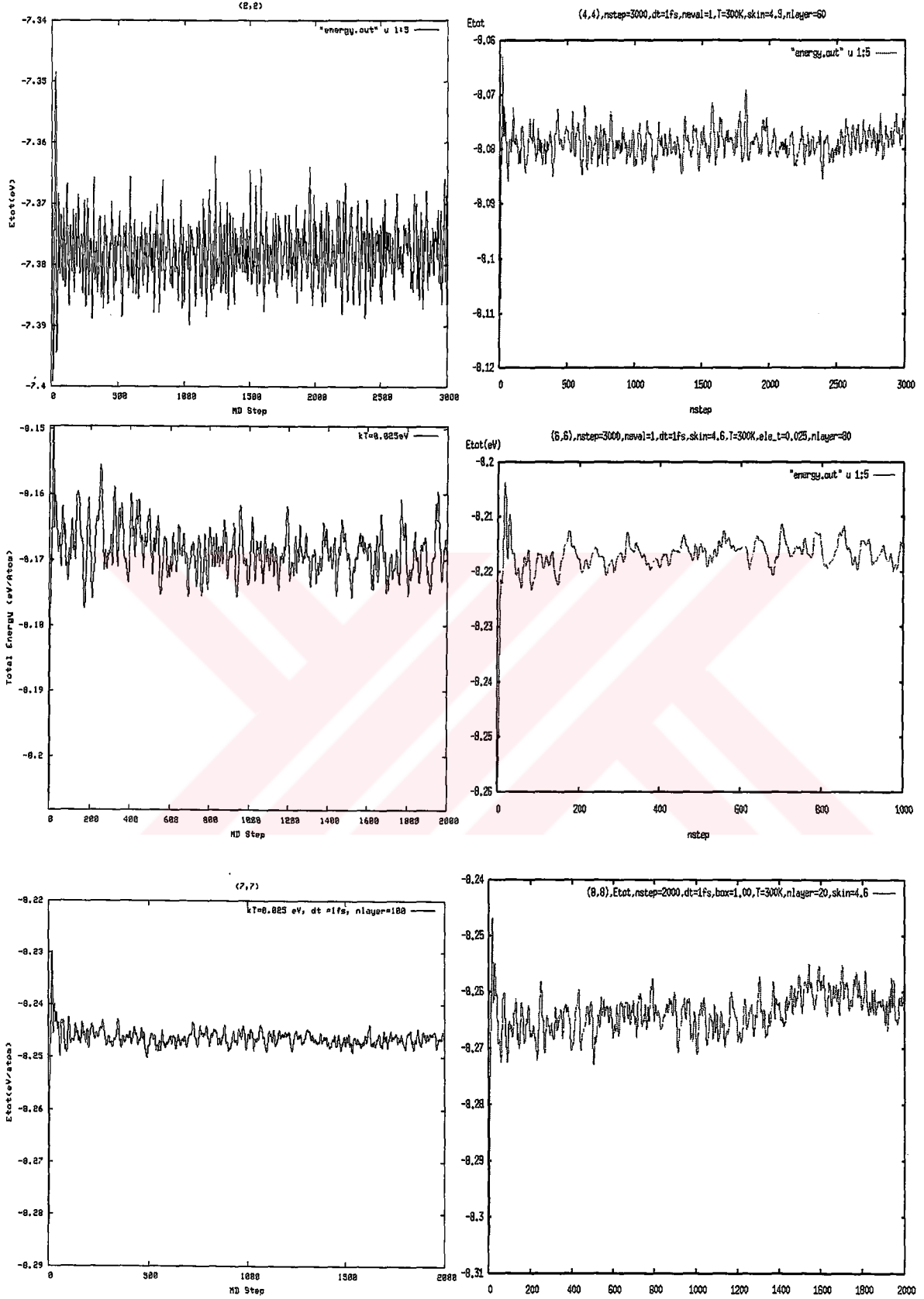
Şekil 4.4 5x5 ve 4x0 KNT lerin 'bant yapısı enerjisinin(Ebs)' MD adımıyla değişimi. Katman sayısı=20, T=300K, Elektronik sıcaklık=0.025 eV, MD adım=2000, dt=1fs



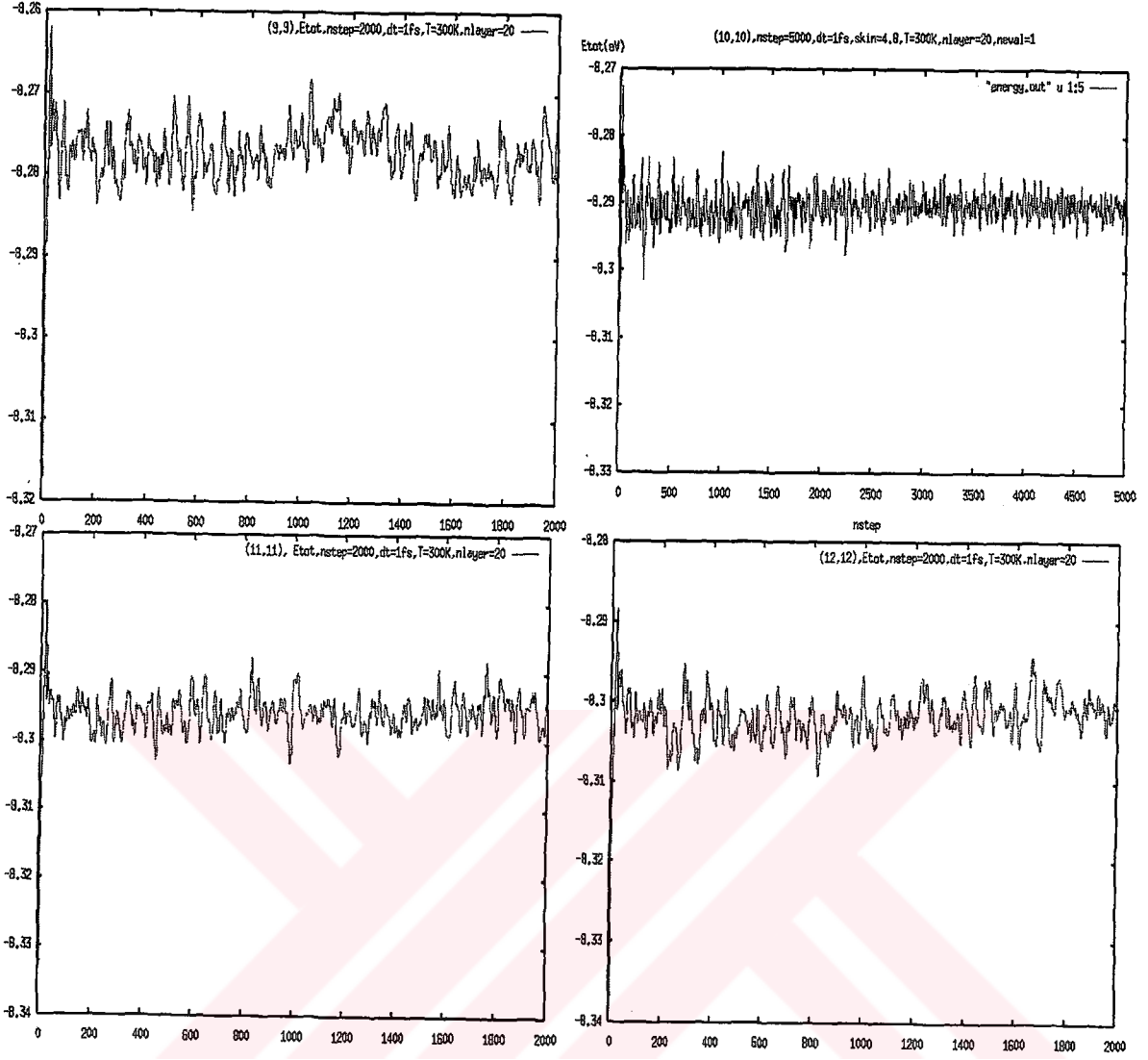
Şekil 4.5 5x5, 4x0 KNT lerin 'Kinetik Enerjisinin (Ek)' MD adımıyla değişimi. Katman sayısı=20, $T=300\text{K}$, Elektronik sıcaklık=0.025 eV, MD adım=2000, $dt=1\text{fs}$

Kinetik enerji, burada kanonik (NVT) istatistiksel topluluğu kullanıldığından, belirli bir sıcaklık değerinde (300K), tüm karbon nanotüpler için, aynı değere sahip olmaktadır. KNT'ün 'chirality'sine bağlı değildir (Şekil 4.5). Bant yapısı enerjisi (E_{bs}) ve İtici potansiyel (U_{rep}) değerleri ise MD adımı ile dengeye ulaştıklarında, belirli bir değer etrafında salındıkları gözlenmiştir. Her bir KNT için, bant yapısı enerjisi, itici potansiyel enerji ve kinetik enerji değerlerinin toplamı bu tüplerin her bir atomunun sahip olduğu toplam enerjiyi (E_{tot}) vermektedir. Şekil 4.6 dan Şekil 4.10 a kadar uygun MD adımlar seçilerek KNT lerin minimum toplam enerji değerleri etrafında yeterli sürede salınımları sağlanmıştır. KNT'lerin atom başına toplam enerjilerinin, MD adımıyla değişimleri incelenmiştir.

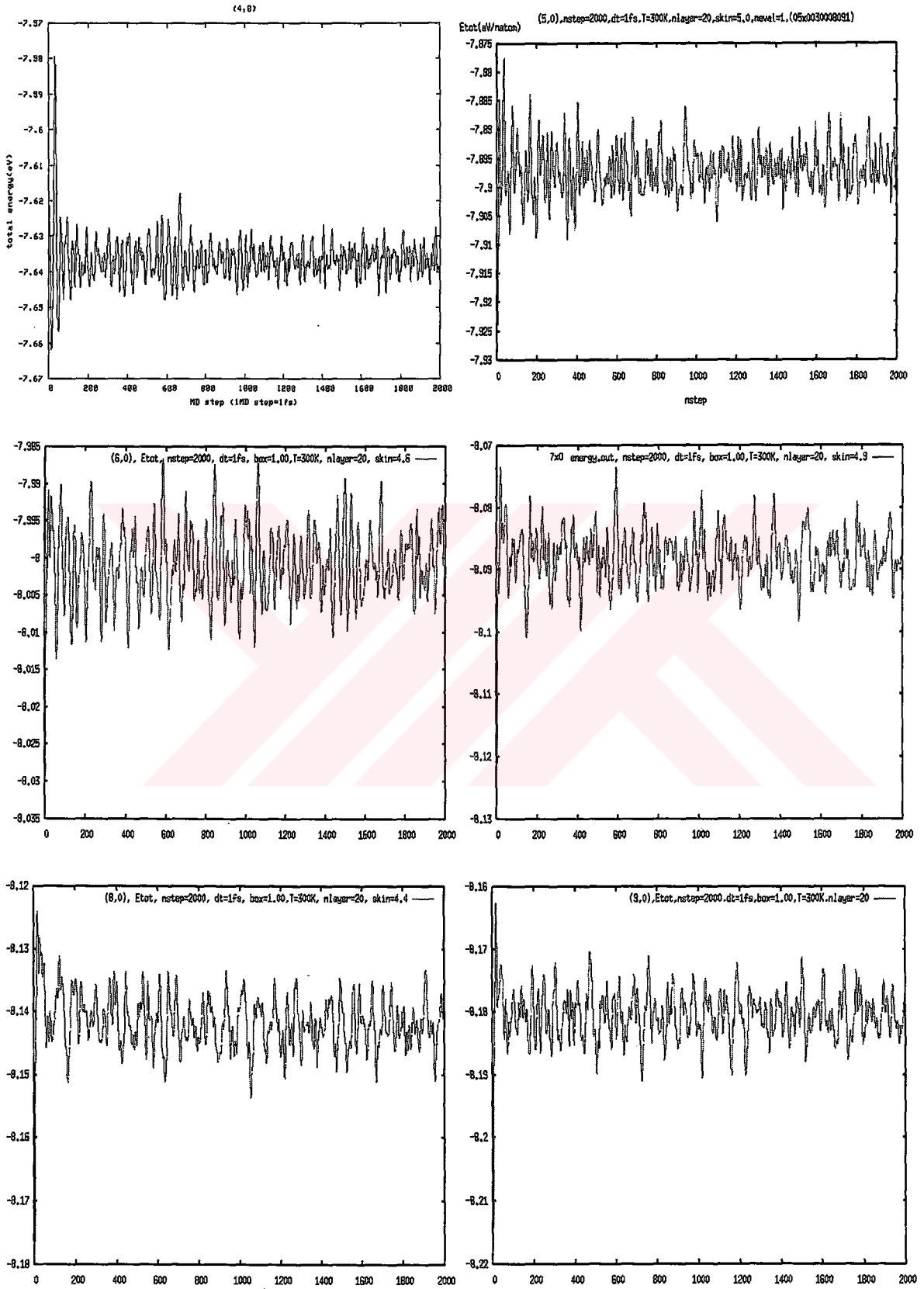




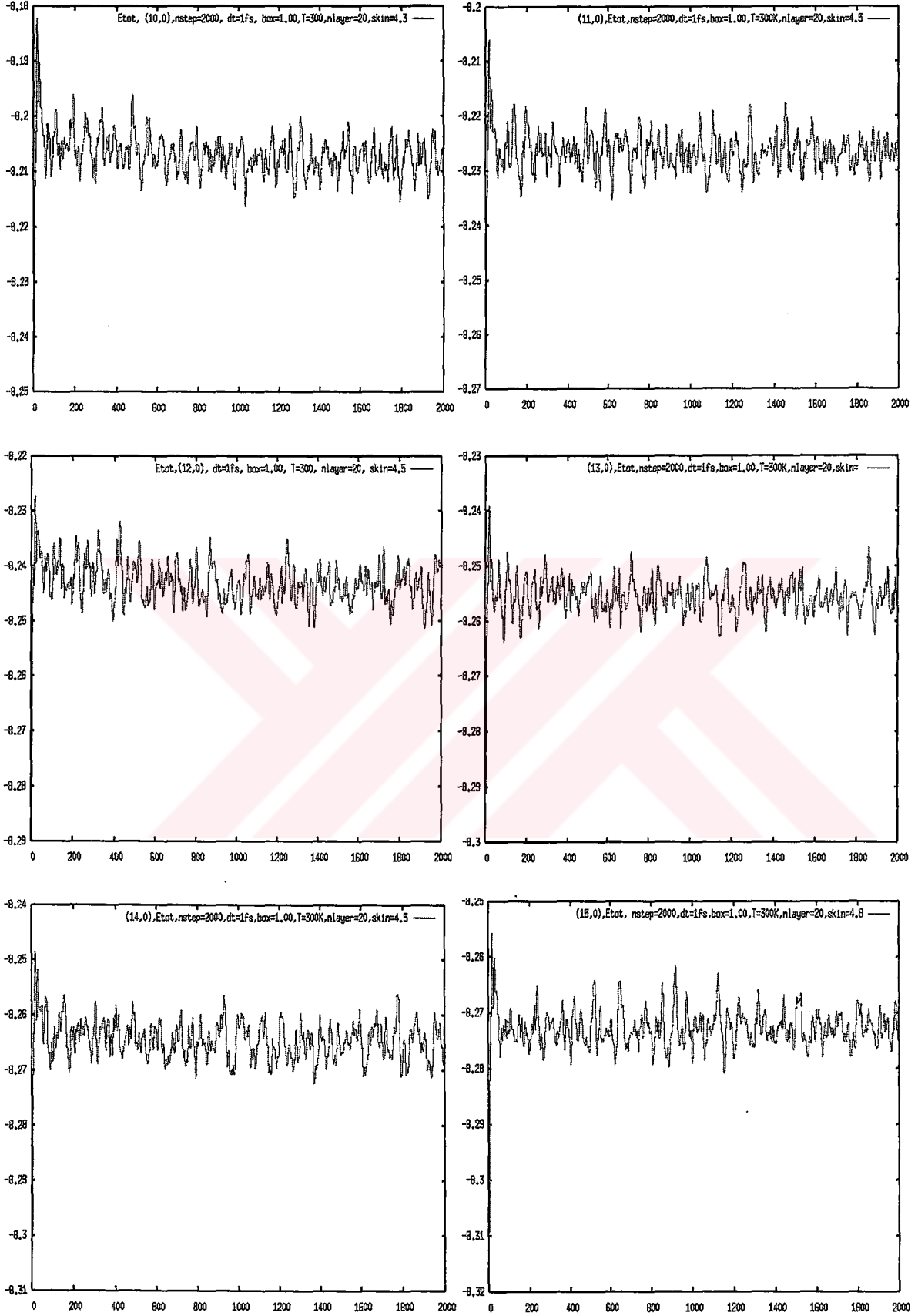
Şekil 4.6 2x2,4x4,5x5,6x6,7x7,8x8 Arm-chair KNT lerin ‘Toplam Enerjilerinin (E_{tot})’ MD adımıyla değişimi. Katman sayısı =20, $T=300K$, Elektronik sıcaklık=0.025 eV, MD adım=2000, $dt=1fs$



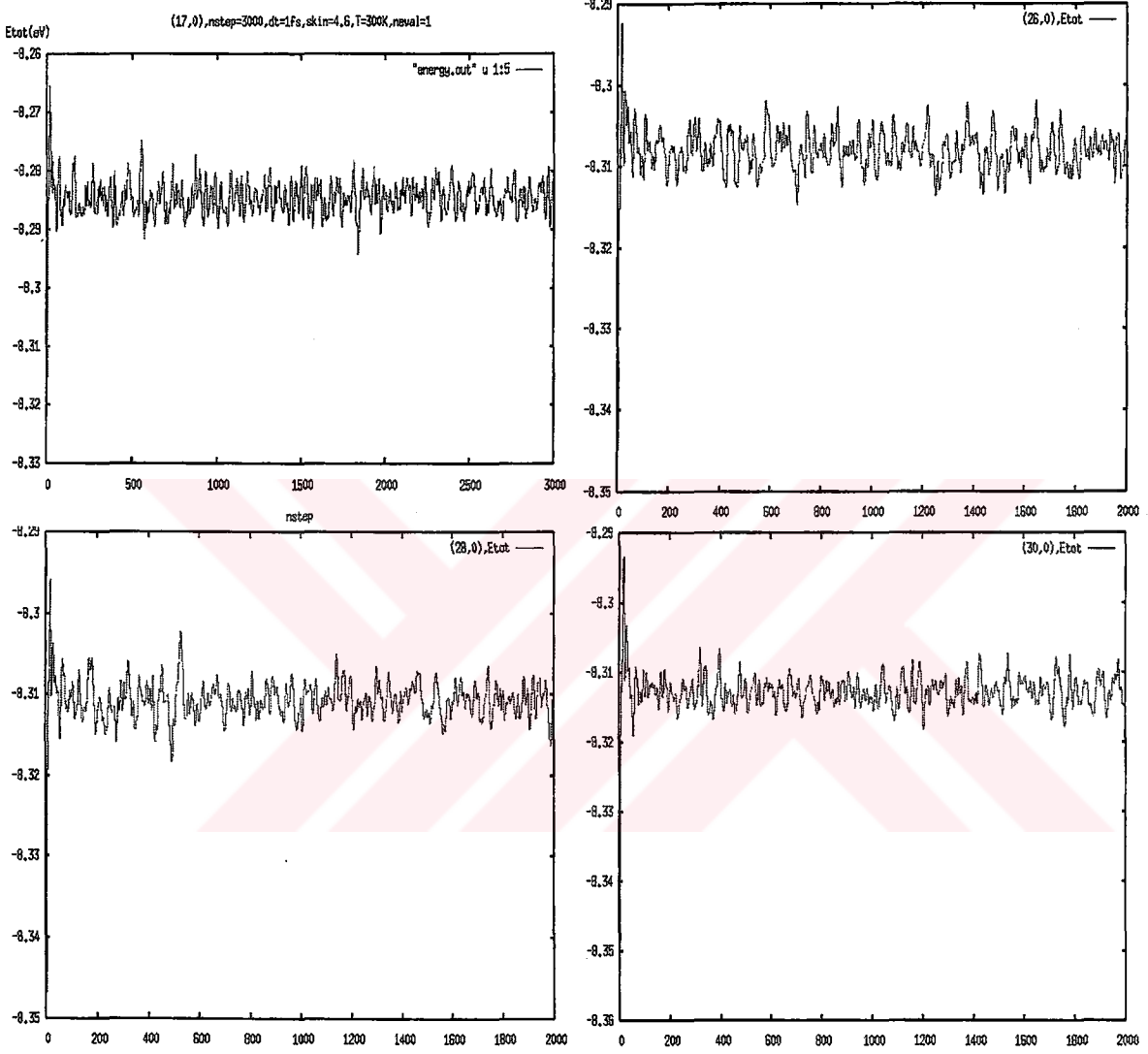
Şekil 4.7 9x9,10x10,11x11,12x12 Arm-chair KNT lerin ‘Toplam Enerjilerinin (E_{tot})’ MD adımıyla değişimi. Katman =20, $T=300K$, Elektronik sıcaklık=0.025 eV, MD adım=2000, $dt=1fs$



Şekil 4.8 4x0, 5x0, 6x0, 7x0, 8x0, 9x0 Zigzag KNT lerin 'Toplam Enerjilerinin (Etot)' MD adımıyla değişimi. Katman =20, T=300K, Elektronik sıcaklık=0.025 eV, MDadım=2000,dt=1 fs



Şekil 4.9 10x0, 11x0, 12x0, 13x0, 14x0, 15x0 Zigzag KNT lerin 'Toplam Enerjilerinin (Etot)' MD adımla değişimi. Katman=20, T=300K, Elektronik sıcaklık=0.025 eV, MDadım=2000, dt=1fs



Şekil 4.10 17x0, 26x0, 28x0x0, 30x0 Zigzag KNT lerin ‘Toplam Enerjilerinin (E_{tot})’ MD adımıyla değişimi. Katman =20, $T=300K$, Elektronik sıcaklık=0.025 eV, MD adım=2000, $dt=1fs$

Çizelge 4.2 KNT lerin, Chirality, yarıçap, atom sayıları (N), ve Atom başına toplam enerjileri (eV). Katman =20, T=300K, Elektronik sıcaklık=0.025 eV, MD adım=2000, dt=1 fs Çizelgedeki sıralama çapların küçükten büyüğe sıralanmasına göre yapılmıştır. (Parantez içindeki yarıçap değerleri teorik değerlerdir.)

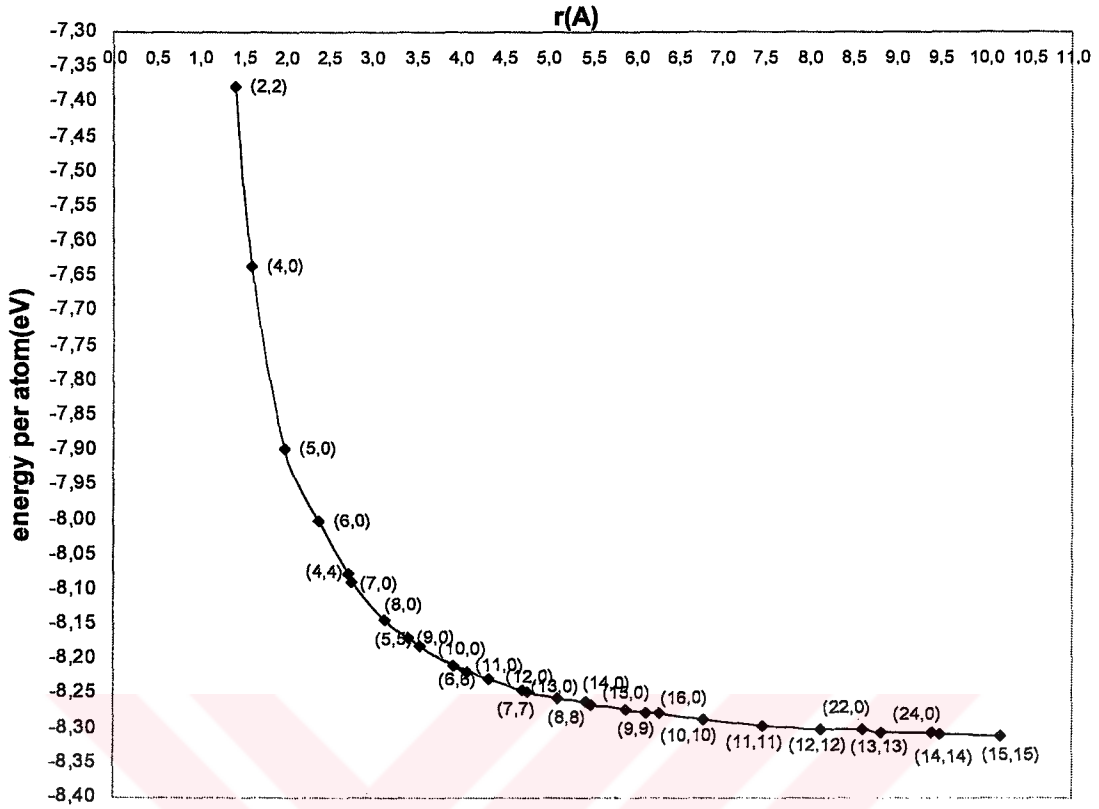
Ch=nxm	r(A)	Natom	Etot(eV)	Ch=nxm	r(A)	Natom	Etot(eV)
2x2	1,40 (1,37)	80	-7,3776	13x0	5,10(5,15)	260	-8,2553
4x0	1,60(1,59)	80	-7,6360	8x8	5,44(5,49)	320	-8,2606
5x0	1,98(1,98)	100	-7,8967	14x0	5,49(5,55)	280	-8,2648
3x3	2,06(2,06)	120	-7,8929	15x0	5,88(5,94)	300	-8,2734
6x0	2,37(2,38)	120	-8,0006	9x9	6,11(6,18)	360	-8,2776
4x4	2,73(2,75)	160	-8,0777	16x0	6,27(6,34)	320	-8,2776
7x0	2,76(2,77)	140	-8,0883	10x10	6,79(6,86)	400	-8,2871
8x0	3,16(3,17)	160	-8,1422	11x11	7,47(7,55)	440	-8,2957
5x5	3,41(3,43)	200	-8,1693	12x12	8,14(8,24)	480	-8,3015
9x0	3,55(3,57)	180	-8,1807	22x0	8,62(8,72)	440	-8,3019
6x6	4,10(4,12)	240	-8,2179	13x13	8,82(8,92)	520	-8,3046
10x0	3,95(3,96)	200	-8,2077	24x0	9,40(9,51)	480	-8,3056
11x0	4,33(4,36)	220	-8,2267	14x14	9,50(8,61)	560	-8,3081
12x0	4,71(4,76)	240	-8,2440	15x15	10,17(10,3)	600	-8,3103
7x7	4,75(4,80)	280	-8,2472				

Bu grafikler kullanılarak KNT lerin, MD dinamik adıma göre ortalamaları alınarak, denge durumunda, atomların sahip olduğu toplam enerji değerleri bulunmuştur (Çizelge 4.2). Çizelgedeki yarıçap değerleri simülasyon sonucu elde edilen atomik koordinatları kullanılarak hesaplanmıştır. (2.5) Eşitliği kullanılarak bulunan teorik değerlerle uyumludur. Şekil 4.11 de Toplam enerjinin chirality'ye dolayısıyla KNT'ün yarıçapıyla ilişkisi incelemiştir. Toplam enerjinin değişiminin ($1/r^2$) ile orantılı olduğu görülmüştür (Şekil 4.12). Bu grafik, H. Robertson vd., (1992)'nin 'yerel -yoğunluk fonksiyonu' ve 'ampirik SB' hesaplamaları ile, D. S-Portal, vd. (1999)'ın 'ab- initio' hesaplamaları ile, L.-M. Peng vd. (2000)'nin TBMD hesaplamaları ile ve L. Shen ve J. Li (2005)'nin 'sade kuvvet -alan temelli atomistik model' hesaplamaları ile buldukları grafiklerle uyumluluk göstermektedir.

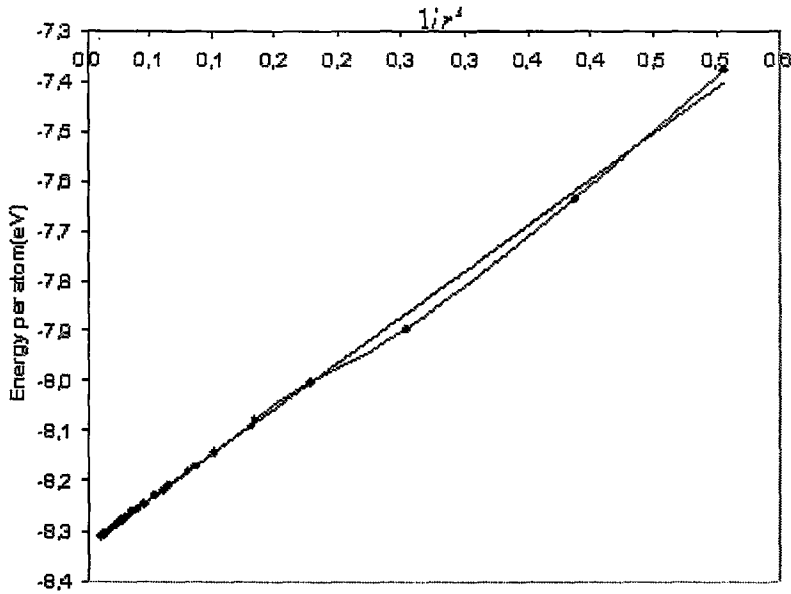
Büyük yarıçapa sahip KNT lerde atom başına düşen toplam enerjinin, grafinin atom başına düşen toplam enerjisine yaklaştığı görülmektedir (-8.32 eV). Elde edilen KNT atom başına düşen ortalama toplam enerji değerleri ve grafinin atom başına düşen toplam enerji değerleri, D. H. Robertson vd, (1992), D-W Oh vd. (2000)'nin SB hesaplamaları ile verdikleri sonuçlarla ve L.-M. Peng vd. (2000) çalışmasında verilen değerlerle Çizelge 4.3 karşılaştırılmıştır. Bu değerler literatürde çalıştığımız tüpler ile ilgili bulabildiğimiz değerlerdir. Farklılıklar çalışma koşullarının aynı olmamasından kaynaklanmaktadır. Örneğin Çizelge 4.3 ün (a) referansında periyodik sınır koşulu nanotüpün torus halinde çalışılması ile sağlanmıştır. (b) referansında ise tüplerin uçlarının kapalı olmasından bahsedilmektedir. Dolayısı ile enerji değerleri farklı olabilmektedir.

Çizelge 4.3 KNT lerin atom başına toplam enerjilerinin literatür karşılaştırılması. (a) D-H. Oh vd. (2000) (b) L-M. Peng vd. (2000) (c) D. H. Robertson vd. (1992)

Ch=nxm	E(eV/atom)	E(eV/atom) (Referanslar a, b, c)
3x3	-7,89	-7,61(a), -6,60(b)
6x0	-8,00	-7,71(a)
4x4	-8,08	-7,81(a)
8x0	-8,14	-7,84(a)
9x0	-8,18	-7,86(a)
5x5	-8,17	-7,89(a), -7,00(b)
10x0	-8,21	-7,90(a)
10x10	-8,29	-8,01(a)
Grafin	-8,32	-8,07(a), -7,40(c)

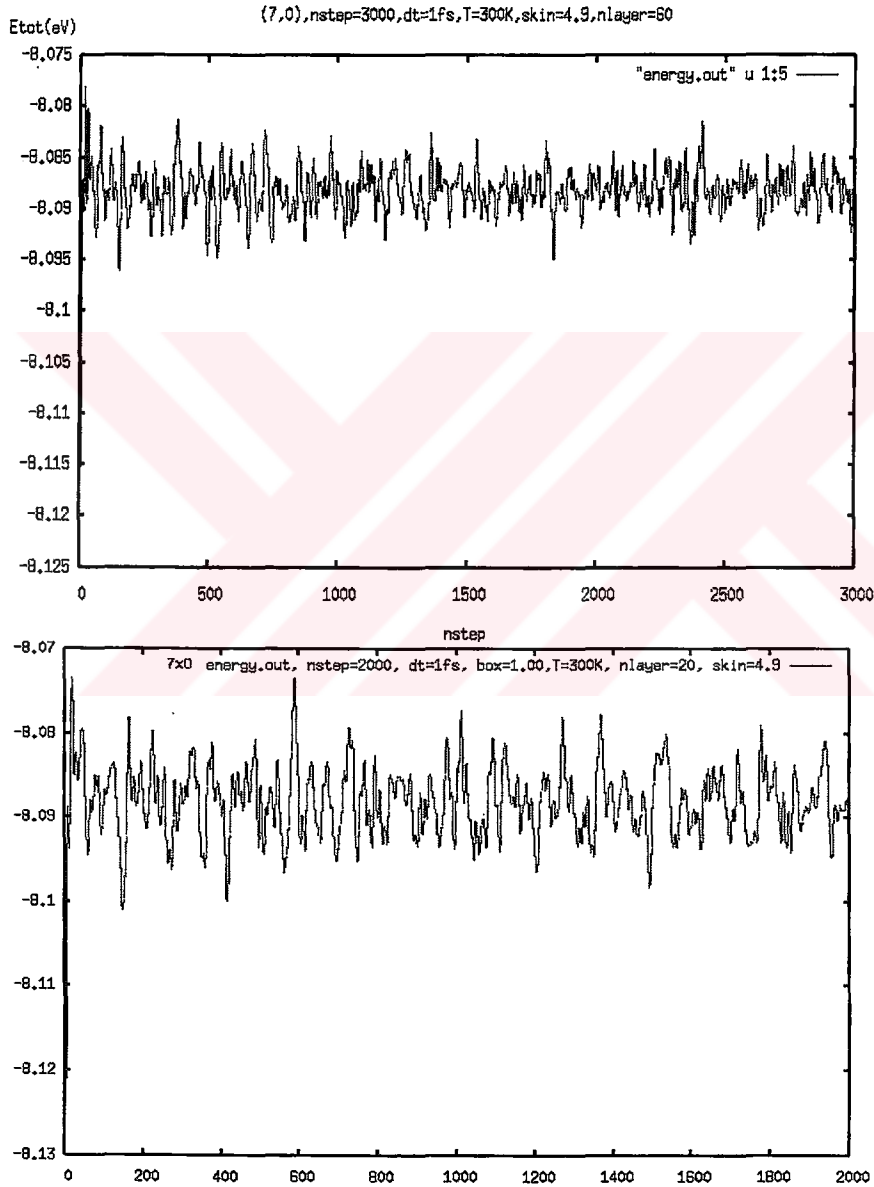


Şekil 4.11 : KNT 'lerin atom başına ortalama enerjilerinin KNT lerin yarıçaplarıyla değişimi
Enerjinin değişimi, $(1/r^2)$ ile orantılı olduğu görülmektedir (Şekil 5.11).

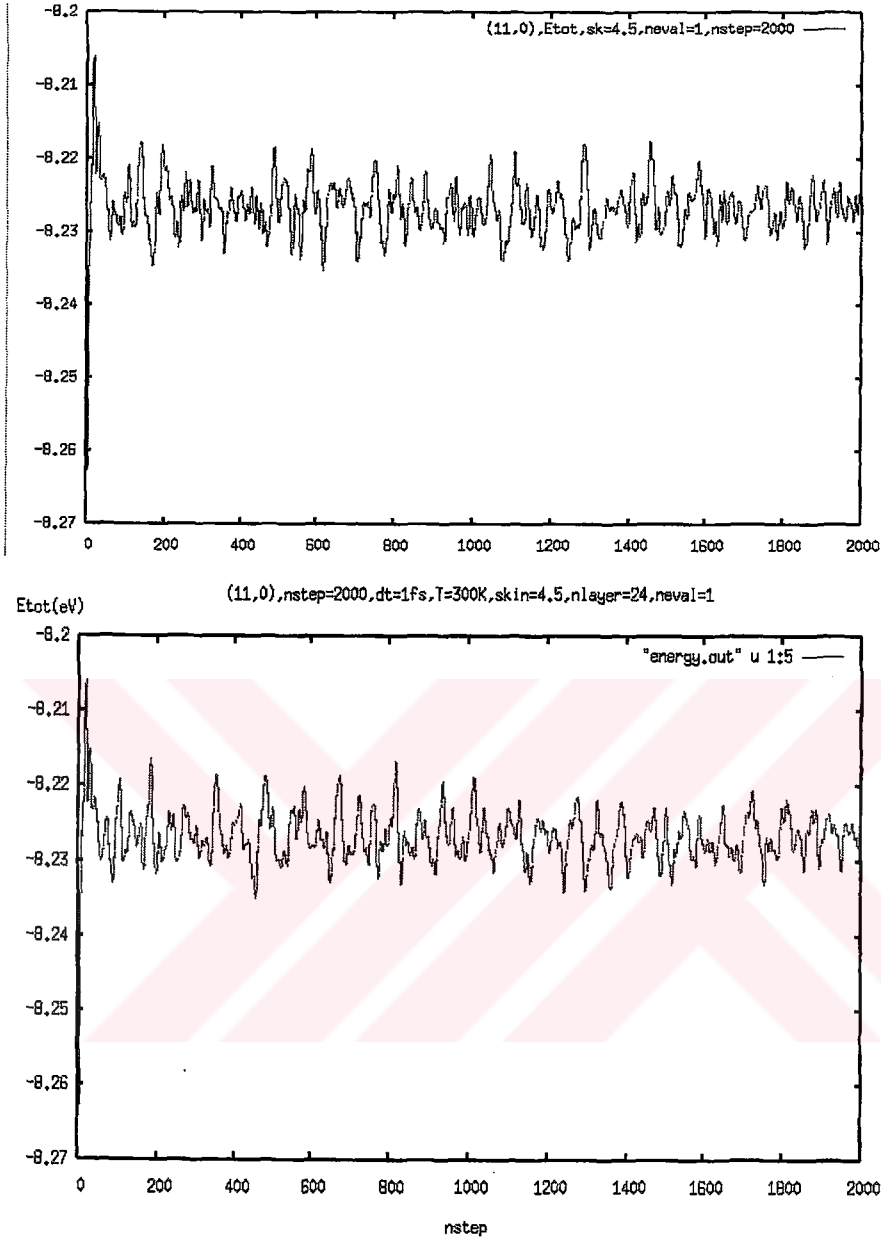


Şekil 4.12 Toplam enerjinin $1/r^2$ ile değişimi

KNT lerde atom sayısını n ve m değerleri ile KNT eksen doğrultusundaki katman sayısı (nlayer) belirlemektedir. Periyodik sınır koşullarının tüp eksen doğrultusunda (z eksen) uygulanır. 'Nlayer' değeri değiştirilse de (tüpün boyu uzatılsa da) atom başına toplam enerji değerleri değişmez. Periyodik sınır koşullarının, kontrolü için 7×0 tüp için nlayer= 20 ve nlayer = 60, ve 11×0 için nlayer=20 ve nlayer =24 sonuçlarına bakılmıştır. Grafiklerde, 'Etot' değeri, farklı katman sayıları için aynı enerji değerlerinde dengelendikleri görülmüştür(Şekil 4.13 ve Şekil 4.14).

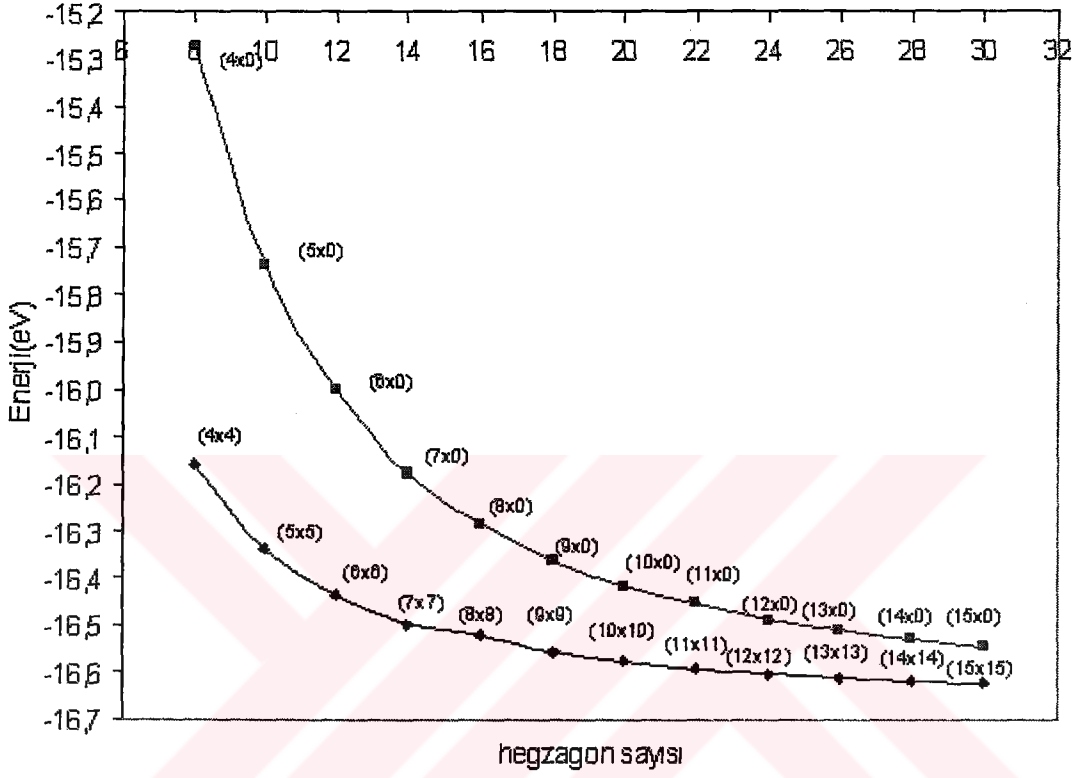


Şekil 4.13 7×0 tüpün nlayer=60 ve nlayer=20 için Toplam Enerji grafikleri.



Şekil 4.14 11x0 tüpün nlayer=20 ve nlayer=24 için Toplam Enerji grafikleri.

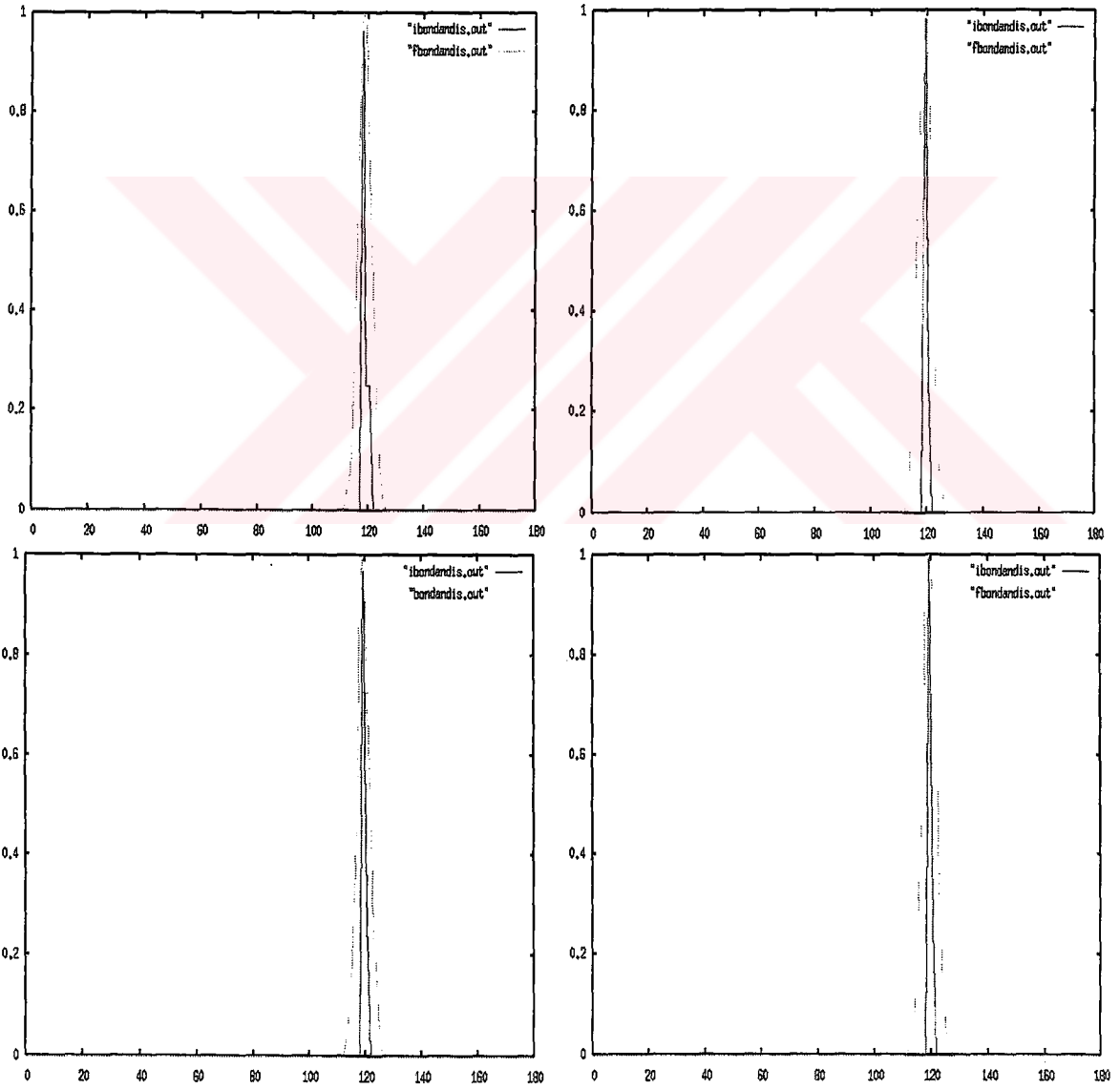
Aynı atom sayılı fakat farklı chirality'ye sahip tüpler farklı enerji değerleri almaktadır. Arm-chair ve Zig-zag tüplerde birim hücredeki hegzagon sayısı farklılık gösterir. Çalışılan tüplerde, enerjinin, birim hücre başına hegzagon sayısına göre değişimi incelenmiştir. Arm-chair ve Zigzag tüplerin enerjilerinin gruplandığı ve ayrıldığı görülmüştür (Şekil 4.15).



Şekil 4.15 Atom başına düşen toplam enerjinin KNT birim hücresindeki hegzagon sayısına göre değişimi. Arm-chair ve zigzag KNT' ler ayrılmışlardır.

4.2 Farklı Chirality'ye Sahip Karbon Nanotüplerin Fiziksel Özellikleri

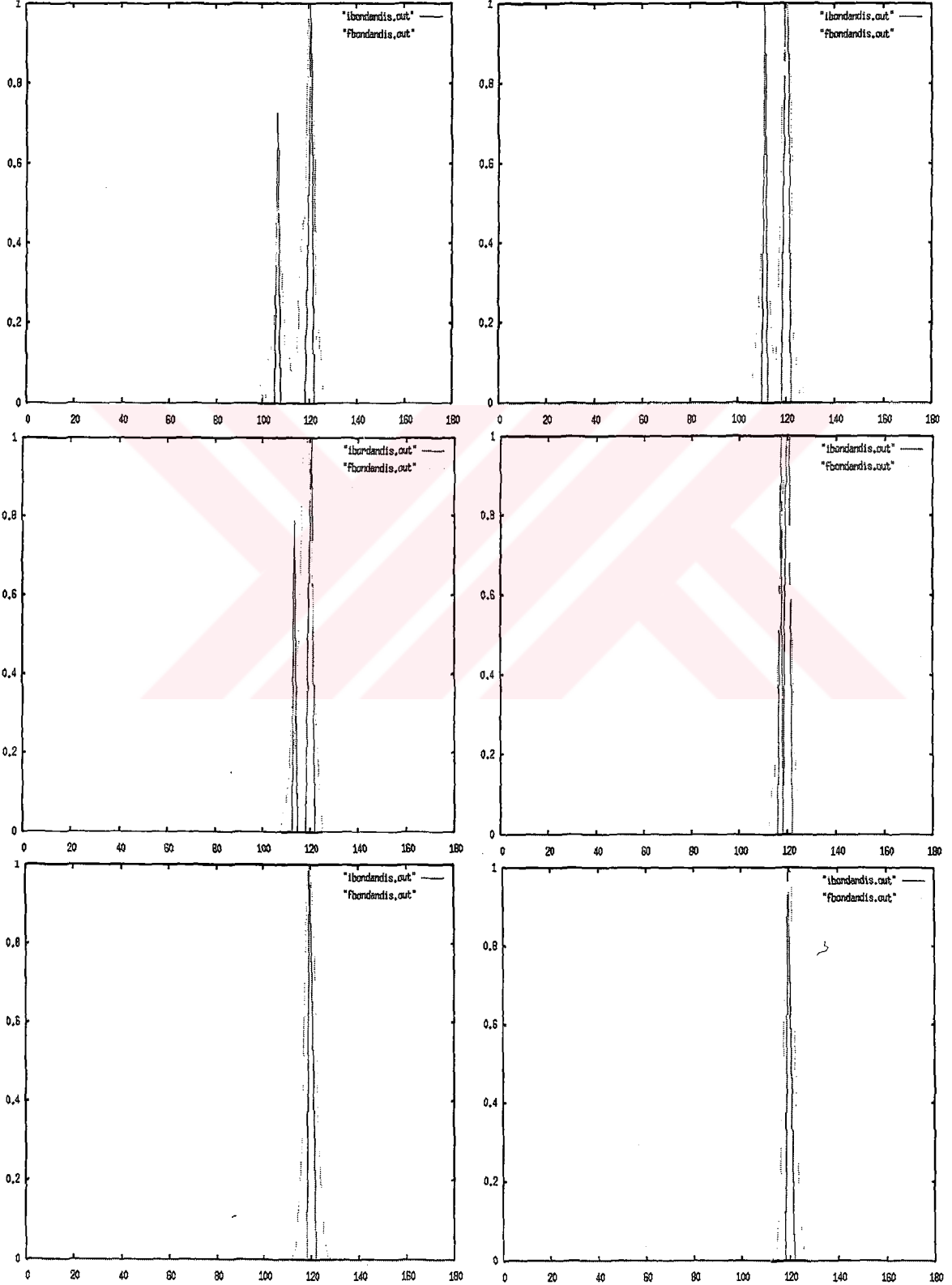
Çalışılan tüplerin, 'atomik koordinasyon sayıları', 'bağ uzunluğu dağılım fonksiyonları', 'bağ açısı dağılım fonksiyonları', 'Radyal dağılım fonksiyonları' ve ' parçacık - parçacık etkileşim fonksiyonları' incelenmiştir. Çalışılan tüm arm - chair tüpler için, Bağ açısı dağılım fonksiyonu, beklendiği gibi 120 derece civarında pik vermiştir (Şekil 4.16). Bu değer, altıgen örgüdeki iki karbon atomu arasındaki açıdır.



Şekil 4.16 Sırasıyla 5x5,6x6,7x7 ve 8x8 KNT lerin bağ açısı dağılım fonksiyonları

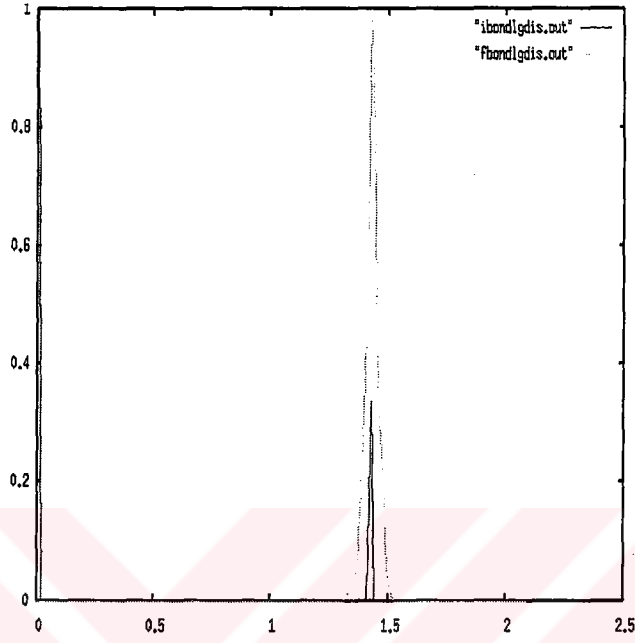
Zig-zag KNT ler için bağ açısı dağılım fonksiyonunda, iki pik oluştuğu gözlenmiştir.. Bu

piklerden birisi 120 derece civarındadır. Diğer pik ise 105 derece civarından 'Chiral vektörünün' n katsayısı arttıkça 120 derece civarındaki pike yaklaşmaktadır.



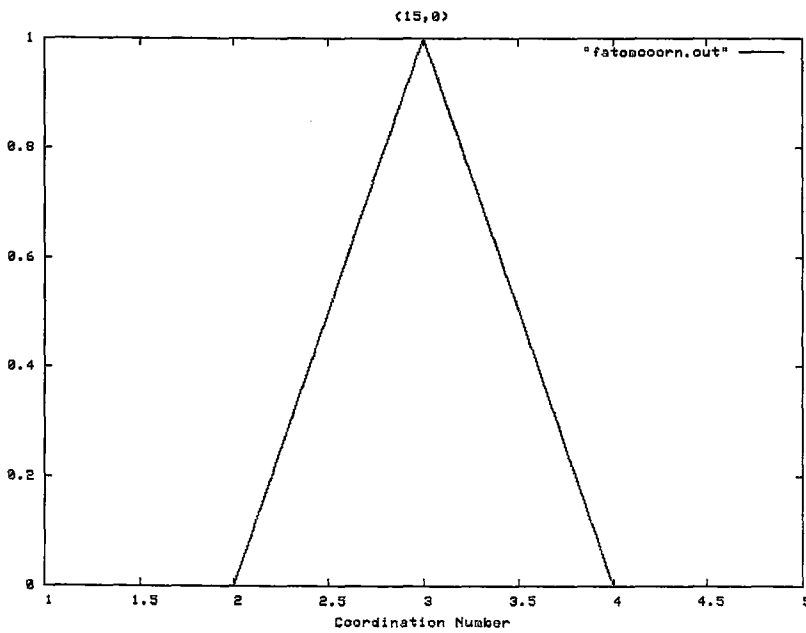
Şekil 4.17 Sırasıyla 4x0,5x0,6x0,9x0,15x0 ve 30x0 tüplerin bağ açısı dağılım fonksiyonları.

Bağ uzunluğu dağılım fonksiyonu, bütün tüpler için 1.44 Å civarında pik vermiştir. Bu sonuç karbon atomları arasındaki bağ uzunluğudur.



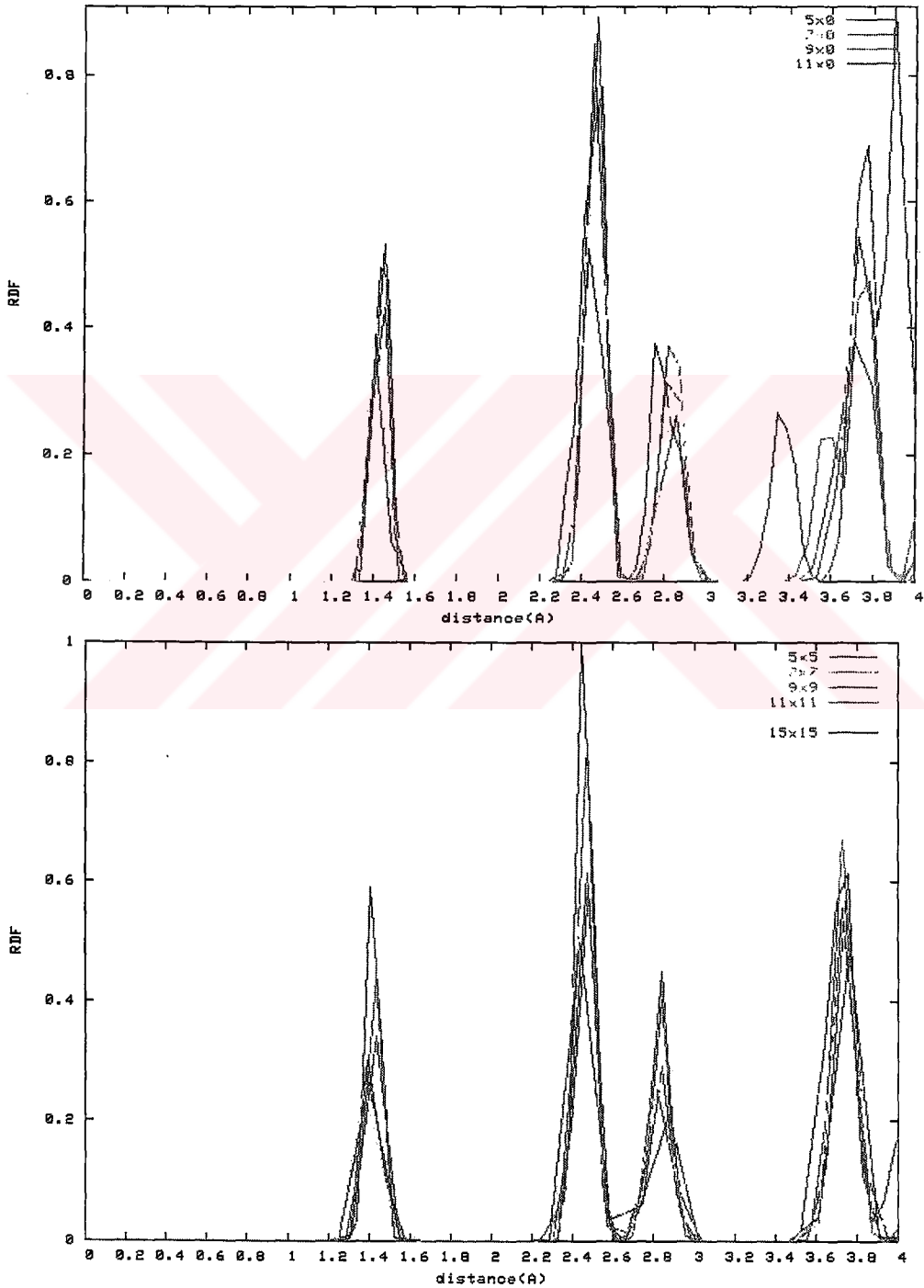
Şekil 4.18 Bağ uzunluğu dağılım fonksiyonu

Atomik koordinasyon sayısı grafikleri, beklendiği gibi 3 sayısı civarında pik vermektedir. Bu da karbon atomlarının 3 bağ yaptığını göstermektedir (Şekil 4.19).



Şekil 4.19 Atomik koordinasyon sayısı grafiği

Radyal dağılım fonksiyonu (RDF), bir referans atomundan belirli bir mesafedeki atom yoğunluğu olarak tanımlanmaktadır. KNT yapısı hakkında bilgi vermektedir. RDF grafikleri, ilk olarak $1.44\text{\AA}^0$ civarında pik vermiştir. Bu değer, KNT için, en yakın komşu Karbon atomunun mesafesidir ($a_{c-c} = 1.44\text{\AA}$). İkinci pik, $2.49\text{\AA}^0$ mesafesindedir ve bu değer $2a_{c-c}$ değeridir (şekil 4.20 Şekil 5.20).

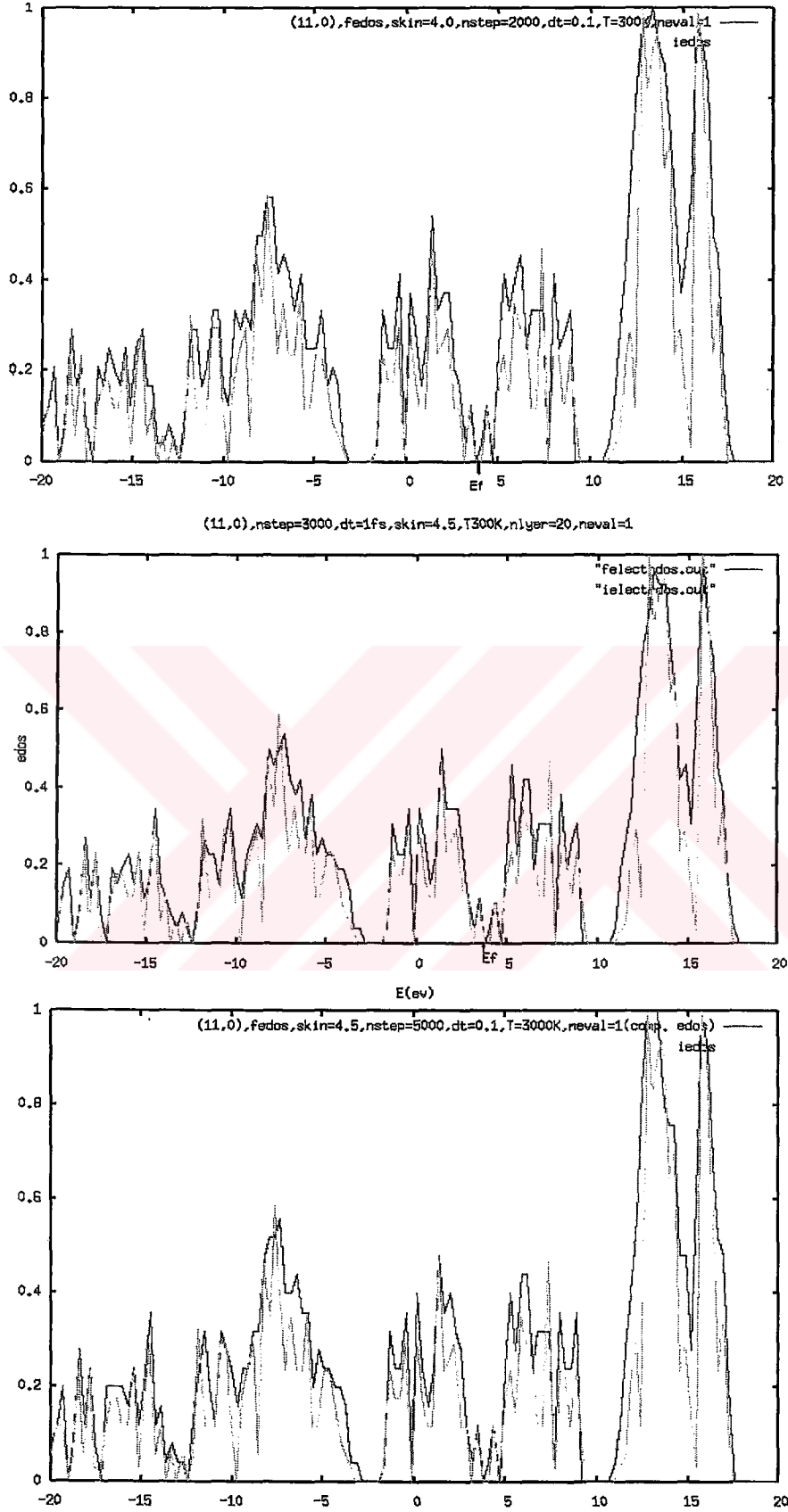


Şekil 4.20 Arm-chair ve zigzag KNT'lerin Radyal Dağılım Fonksiyonları

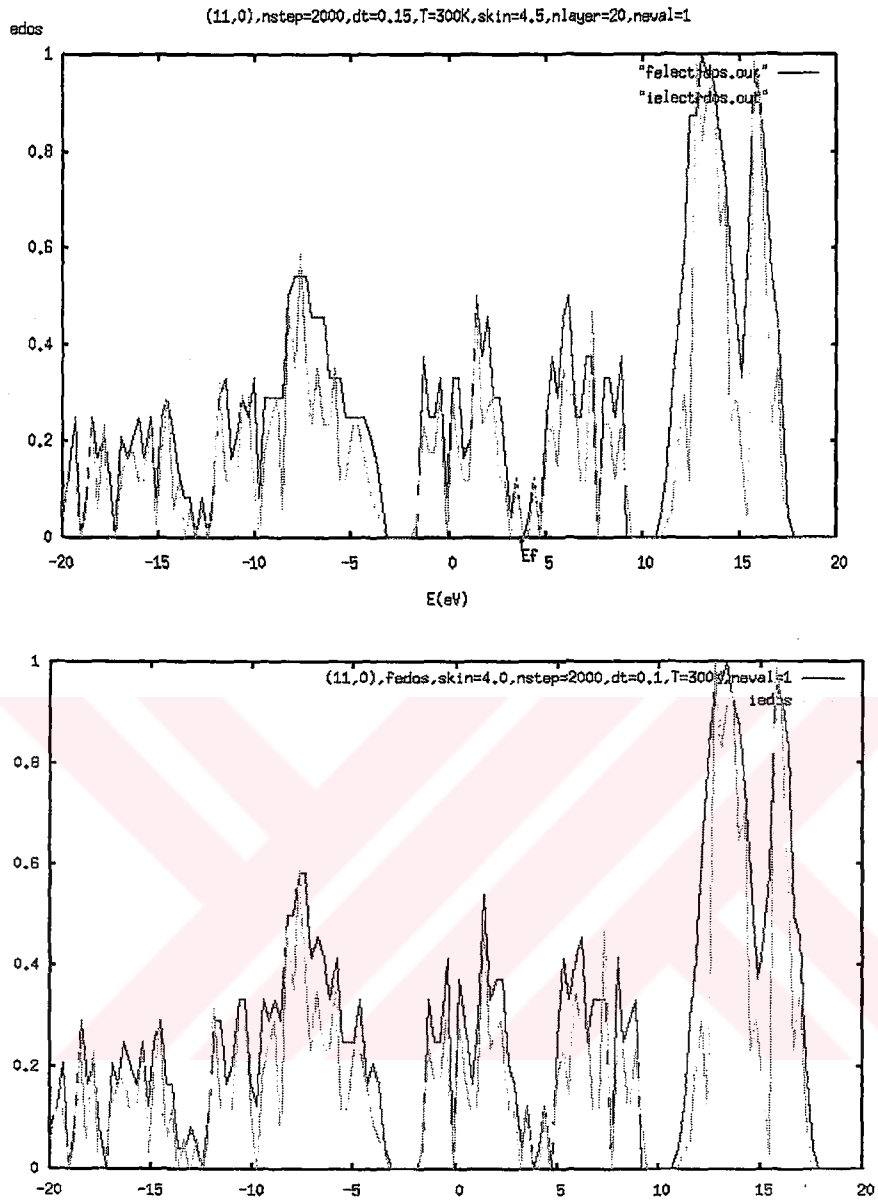
4.3 Farklı Chirality'lere Sahip KNT lerin Elektronik Özellikleri

Elektronik özelliğin chiralty ile ilişkisini incelemek için, benzer yarıçapa sahip arm-chair ve zig-zag karbon nanotüplerin elektronik durum yoğunlukları (eDOS) incelenmiştir. Her tüp için Fermi enerjisi değerleri tespit edilmiştir. Elektronik durum yoğunluğu grafiklerinde Fermi enerjisi civarındaki davranışı, KNT'ün iletken mi yoksa yarı iletken mi olduğunu vermiştir. eDOS, grafiklerinde, Fermi enerjisi civarında elektronik durum gözleniyorsa metalik davranış, gözlenmiyorsa yarı iletken davranış beklenir.

İlkönce 'nstep', 'buffer skin size' ve 'dt'nin, elektronik durum yoğunluğun etkisini incelemek için 11x0 KNT için farklı nstepler ve dt için çalışmalar yapılmıştır. MD adımın ve 'buffer skin size' parametresinin, eDOS grafikleri üzerine etkisinin olmadığı görülmüştür (Şekil 4.21). dt parametresinin değiştirilmesinin de elektronik özelliği etkilemediği görülmüştür. 11x0 KNT tüm grafiklerde, yarıiletken davranış göstermektedir.

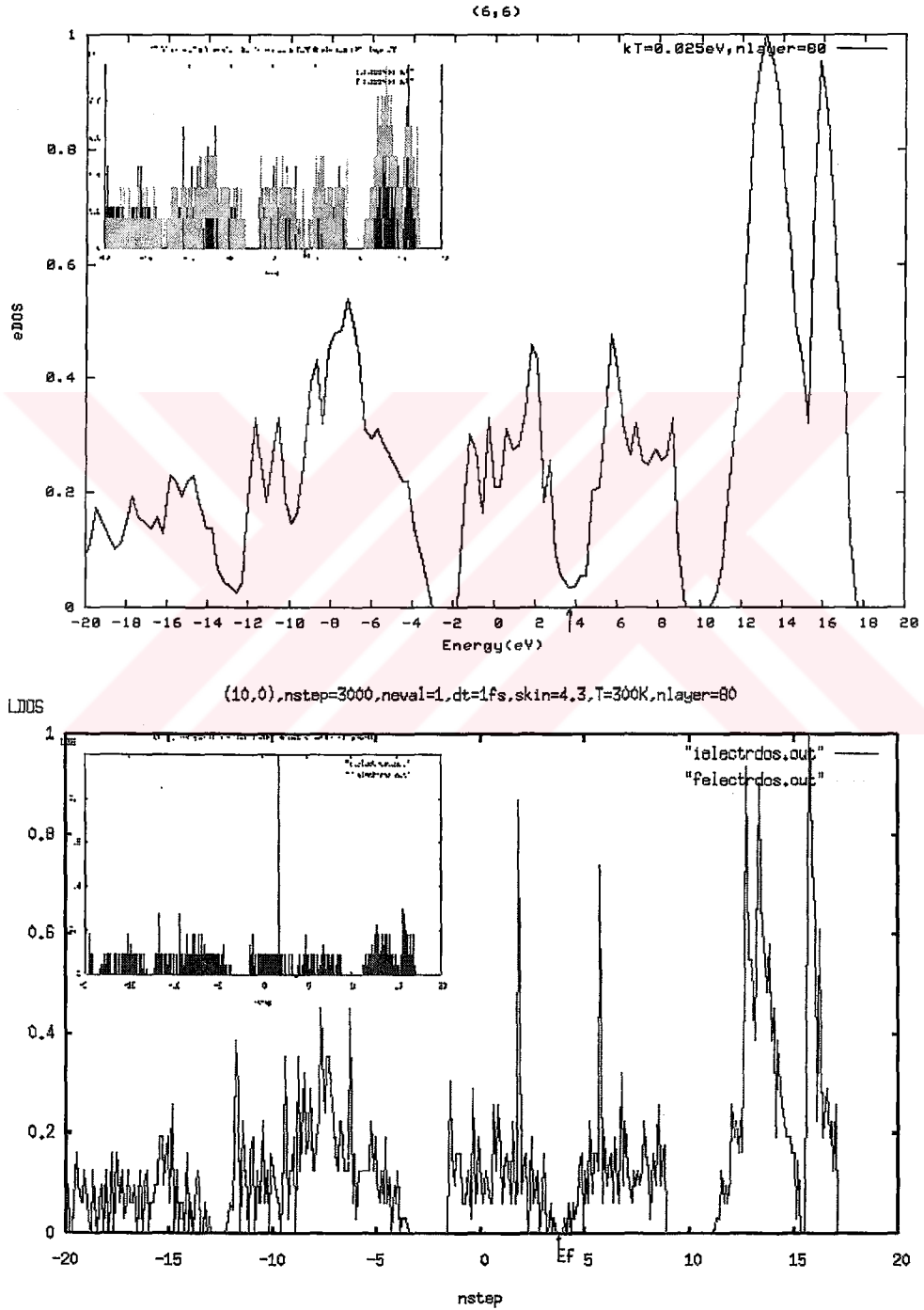


Şekil 4.21 11x0 tüp için, Buffer skin size=4.0 MD adım =2000, 'Buffer skin size'=4.5 MD adım=3000 ve Buffer skin size=4.5, MD adım=5000 çalışmaları için eDOS grafikleri.

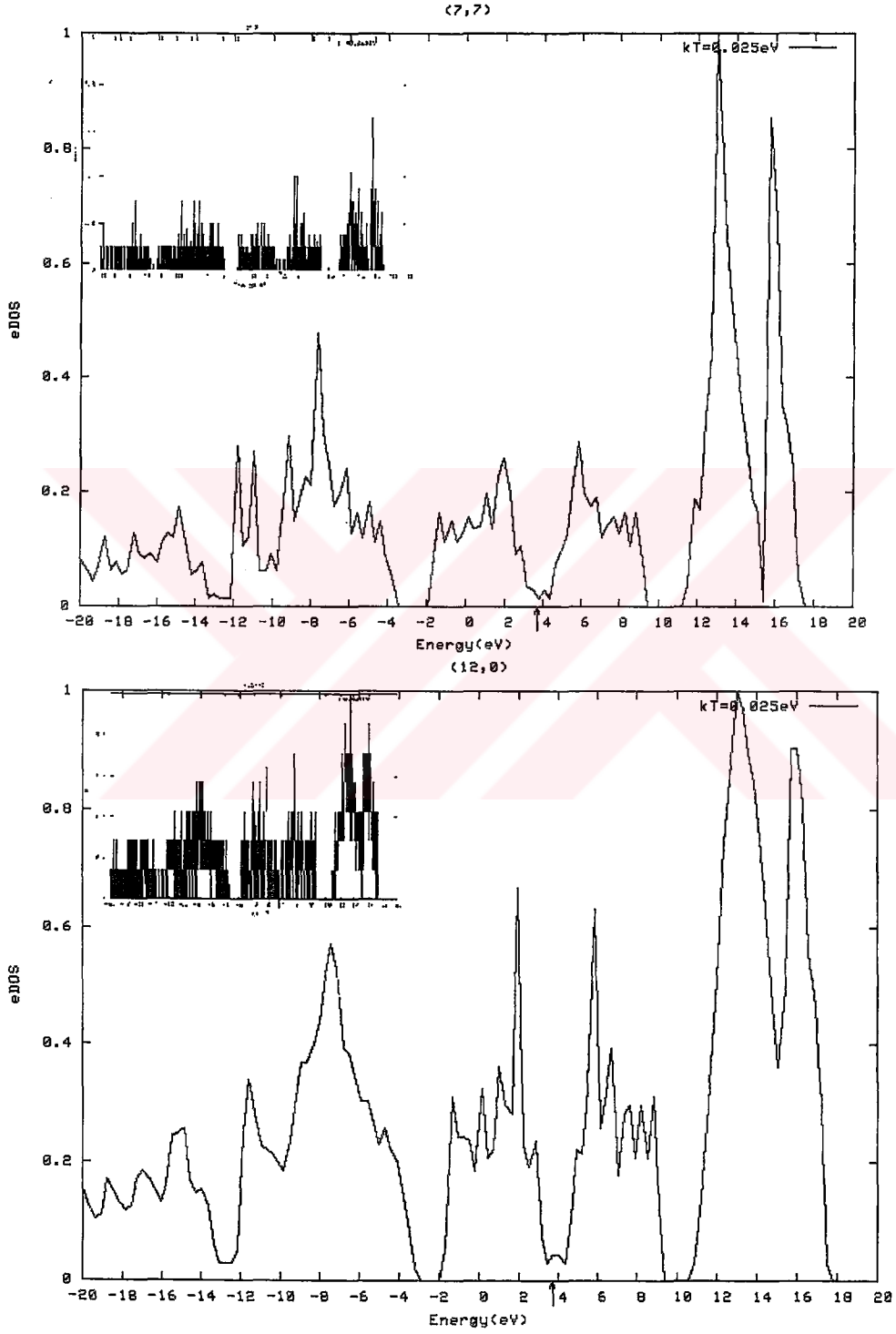


Şekil 4.22 11x0 tüpün MD adım =2000, dt=1,5 fs çalışmalarının eDOS grafikleri

Chirality'nin elektronik özelliğe etkisini incelemek amacıyla benzer yarıçaplı fakat farklı chiralty'ye sahip KNT ler incelenmiştir. Benzer yarıçaplı tüpler olarak, 4x4-7x0, 6x6-10x0, 7x7-12x0, 8x8- 14x0 tüpler seçilmiştir (çizelge 5.2). Bu tüplerin eDOS grafikleri kıyaslanmıştır. Bu kıyaslama yapılırken (boy / çap) oranı 10 dan büyük olacak şekilde seçilmiştir.



Şekil 4.23 6x6 ve 10x0 KNT lerin eDOS grafikleri



Şekil 4.24 7x7 ve 12x0 KNT lerin eDOS grafikleri

(4,4), (7,0), (5,5), (9,0), (6,6), (10,0), (7,7), (12,0), (17,0) KNT lerin ‘eDOS’ grafikleri kullanılarak bant aralığı enerjilerinin (E_g) tablosu oluşturulmuştur (Çizelge 4.4). İletken ve yarı iletken KNT ler grafiklerden ve çizelgeden faydalanılarak belirlenmiştir. İncelenen ‘Arm-Chair’ KNT ler metalik davranış göstermektedirler. Chiral vektörünün ($\vec{C}_h = (n \times m)$), n değeri üçün katı olan 9x0 ve 12x0 ‘Zig-zag’ KNT lerin, E_g değerlerinin 0.13eV ve 0.04eV olduğu tespit edilmiş ve bu KNT lerin metalik davranış gösterdikleri görülmüştür. İncelenen diğer ‘Zig- zag’ KNT lerin (7x0,10x0,17x0), E_g değerlerinin, bu KNT lerin yarı iletken olduklarını gösteren değerlerde oldukları belirlenmiştir. Sonuçların teorik ve literatür sonuçları ile karşılaştırılması yapılmıştır. R. Saito, G. Dresselhaus ve M. Dresselhaus (1998) un vermiş olduğu

$$E_g = \frac{|t|a_{c-c}}{d_t} \quad (4.1)$$

Model denklemi (Burada KNT ler için $|t|=2,5$ eV, $a_{c-c} = 1.42 \text{ \AA}$ ve d_t , KNT çapıdır.) ve Y. I. Prylutsky, vd. (2000) nin verdiği

$$E_g = \beta_\pi \frac{d_o}{R_o} \quad (4.2)$$

Model denklemi ($\beta_\pi = 3.3eV$, $d_o = a_{c-c}$ ve R_o , KNT yarıçapı) kullanılarak yarı iletken KNT için hesaplamalar yapılmış ve bulunan sonuçlarla kıyaslaması Çizelge 4.4 verilmiştir. Ayrıca D.-H. Oh vd. (2000), M. Simeoni vd. (2005) ve B. Shan, K. Cho (2005) in vermiş oldukları E_g değerleri Çizelge 4.4 de belirtilmiştir ve karşılaştırmaları yapılmıştır. Sonuçlar arasında, uygunluk olduğu görülmüştür. Bu çalışma sonuçları ile literatür çalışmalarının sonuçlarının değerleri arasında bazı farklılıklar olmasına rağmen iletkenlik davranışları sonuçları uygunluk göstermektedir. Örneğin 7x0 KNT’ün, tüm çalışmalarda yarı iletken ve 12x0 KNT’ün ise metalik olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.4 KNT lerin bant aralıkları ($E_g (eV)$) ve literatür sonuçları karşılaştırması
 ((1) D. –H. Oh vd., 2000, (2) B. Shan, K. Cho, 2005, (3) M. Simeoni vd., 2005, (4) R. Saito
 vd., 1998, (5) Y. I. Prylutsky vd., 2000)

$\vec{C}_h = nxm$	$r(A)$	$E_g (eV)$	$E_g (eV)$ (Kaynaklar (1),(2),(3),(4) ve (5))
4x4	2,7355	0	0(1)
7x0	2,7632	0,51	0,98(2), 064(4), 1,67(5)
5x5	3,4087	0	0(1)
9x0	3,5409	0,13	0,09(1)
6x6	4,0836	0	
10x0	3,9306	0,55	0,59(1), 0,85 (2), 0,45(4), 1,19(5)
7x7	4,7593	0	
12x0	4,7108	0,04	0(3)
17x0	6,6640	0,46	0,27(4), 0,70(5)

4.4 YORUM

Bu çalışmada, N- mertebeli sıkı bağ moleküller dinamik simülasyon yöntemi kullanılarak, değişik 'chirality' lere sahip 'arm chair' ve 'zig zag' tek duvarlı karbon nanotüplerin fiziksel özellikleri sıkı bağ moleküller dinamik simülasyon yöntemi ile incelenmiştir. Her KNT için, 'buffer skin size' parametresinin değeri saptanmıştır. Bu değerler kullanılarak çalıştırılan simülasyonlarda KNT lerin enerjilikleri belirlenmiştir ve sistemin atom başına düşen toplam enerjisinin (Strain Energy), KNT yarıçapı ile ilişkisi incelenmiştir. Atom başına düşen toplam enerji değerlerinin ($\frac{1}{r}$) (r : KNT yarı çapı) ile orantılı olarak değiştiği görülmüştür ve grafinin atom başına toplam enerjisinin -8.32 eV olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçların literatür sonuçları ile karşılaştırılması yapılmış ve sonuçların uyumlu olduğu görülmüştür. Ayrıca Atom başına düşen toplam enerjinin KNT birim hücresindeki hegzagon sayısına göre değişimi incelenmiştir. Arm-chair ve zigzag KNT' lerin enerjilerinin ayrıldığı görülmüştür.

KNTlerin bağ açısı, bağ uzunluğu dağılım fonksiyonları, radyal dağılım fonksiyonları (RDF) ve atomik koordinasyon sayısı dağılım fonksiyonlarının 'chirality' ile değişimi incelenmiştir. İncelenen tüm KNT ler için, bağ uzunluğu dağılım fonksiyonları grafikleri, karbon atomları arasındaki bağ uzunluğu değeri olan 1.44 Å civarında pik verdiği görülmüştür. Bağ açısı dağılım fonksiyonları grafikleri ise 120° de pik verdiği görülmüştür. RDF grafiklerinde, ilk pik 1.44 Å civarındadır. Bu değer, KNT için, en yakın komşu karbon atomunun mesafesidir ($a_{c-c} = 1.44 \text{ Å}$). İkinci pik, 2.49 Å mesafesindedir ve bu değer $2a_{c-c}$ değeridir. Atomik koordinasyon sayısı dağılımı grafikleri kullanılarak, karbon atomlarının üç bağ yaptıkları belirlenmiştir.

KNT lerin 'eDOS' grafikleri oluşturulmuştur. Bu grafiklerden faydalanılarak KNT lerin band aralığı enerjileri çizelgesi oluşturulmuştur. Grafiklerde ve çizelgede görüldüğü üzere, 'Arm-Chair' KNT ler metalik davranış göstermektedirler. Chiral vektörünün ($\vec{C}_h = (n, x, m)$), n değeri üçün katı olan 9×0 ve 12×0 'Zig-zag' KNT lerin metalik davranış gösterdikleri ve incelenen diğer 'Zig- zag' KNT lerin yarı iletken davranış gösterdikleri görülmüştür. Bu sonuçların literatür karşılaştırmaları yapılmıştır. Sonuçların uygun olduğu görülmüştür.

KAYNAKLAR

- B. Shan, K. Cho, Physical Review Letters 94, 236602 (2005).
- C. H. Xu, C. Z. Wang, C. T. Chan, K. M. Ho, J. Phys.: Cond. Matt. 4 (1992) 6047.
- C. Özdoğan, G. Dereli, T. Çağın, Comp. Phy. Comm., 148, 188, (2002).D. R. Bowler, M Aokit, C. M. Gorgine, A. P. Horsfield and D. G. Pettifor Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 5 (1997) 199-222
- D. W. Heermann, Computer Simulation Methods in Theoretical Physics, Springer-Verlag, Berlin, 1990
- Dong-Hwa Oh, J. M. Park, K. S. Kim, Phys. Rev. B 62, Number 3 (2000)
- D. H. Robertson, D. W. Brenner, J. W. Mintmire, Phys. Rev. B 45, 21 (1992).
- D. Sanchez-Portal, E. Artacho, J. M: Soler, A. Rubio and P. Ordejon, Physical Review B, 59, 19, (1999).
- G. Dereli, C. Özdoğan, Physical Review B 67, 035415 (2003).
- G. Dereli, C. Özdoğan , Physical Review B, 67, 035416, (2003).
- I. Kwon, R. Bismas, C. Z. Wang, K. M. Ho, C. M. Soukous, Physical Review B, 49, 48, (1993).
- J. W. Mintmire, C. T. White, Physical Review Letters, 81, 12 (1998).
- J. C. Slater, G. F. Koster, Physical Review 94, 6, 1498 (1954).
- L. Colombo, Annual Rew. of Comput. Phys.,4, 147, (1996).
- L. Colombo, Comput. Mater. Sci., 12, 278, (1998).
- L. Colombo, M. Rosati, Com. Phys. Comm., 128, 108, (2000).
- L.-M. Peng, Z. L. Zhang, Z. Q. Xue, Q. D. Wu, Z. N. Gu, and D. G. Pettifor, Physical Review Letters, 85, 15 (2000).
- L. Shen ve L. Li, Physical Review B 71, 165427 (2005).
- L. Verlet, Physical Review 159, 98 (1967).
- L. Verlet, Physical Review. 165, 201 (1967).
- M. P. Allen, D. J. Tildesley, Computer Simulation of Liquids, Clarendon Press, Oxford, 1990.
- M. Simeoni, C. D. Luca, S. Picozzi, S. Santucci and B. Delley The Journal of Chemical Physics 122, 214710 (2005).
- P. J. F. Harris, Carbon Nanotubes And Related Structures, Cambridge, 1999.
- P. Ordejon, Comput. Mater. Sci., 12, 157, (1998).
- R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, Appl. Phys. Lett. 60, 18 (1992)

R. Saito, G. Dresselhaus, M. Dresselhaus, Physical Properties of Carbon Nanotubes, Imperial College Press, London, (1998).

W. Yang, Physical Review Letters, 66, 11 (1991).

Y. I. Prylutsky, S. S. Durov, O. V. Ogloblya, E. V. Buzaneva, P. Scharff, Comput. Mater. Sci. 17, 352 (2000).

Y. I. Proylutsky, O.V. Ogloblya, P.C. Eklund, P. Scharff, Synthetic Metals 121 (2001)

İNTERNET KAYNAKLARI

www.netlib.com

http://www.ciri.upc.es/cela_pblade/PVM.htm

<http://cs.boisestate.edu/~amit/teaching/430/CS430.html#sec11>

<http://search.cpan.org/~dleconte/Parallel-Pvm-1.3.0/Pvm.pm>

EK I

 Δt BELİRLENMESİ

$$x = (\Delta t)^2 * a = (\Delta t)^2 * F / m = (\Delta t)^2 * E / (x * m)$$

$$\Delta t = [x^2 * m / E]^{1/2} = ((10^{10} \text{ Å})^2 * (1 \text{ akb} / 1.66 \times 10^{-27}) / (eV / 1,602 \times 10^{-19}))^{1/2} \equiv \text{saniye}$$

$$\text{saniye} \equiv 9.822 \times 10^{13} * \text{birim}$$

$$\text{birim} \equiv 1.01 \times 10^{-14} \text{ saniye}$$



ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi 10.05.1979

Doğum yeri Bolu

Lise 1992-1995 Bolu Atatürk Lisesi

Lisans 1996-2000 Yıldız Üniversitesi Fen Edebiyat Fak.
Fizik Bölümü

Çalıştığı kurum(lar)

2003-Devam ediyor YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Araştırma Görevlisi

