

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NANOTEKNOLOJİDE
KARBON NANOTÜPLERİN
DAYANIKLILIK SİMÜLASYONLARI

Ali Haydar SEVİ

FBE Fizik Anabilim Dalında
Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Gülay DERELİ

İSTANBUL, 2006

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	iii
KISALTMA LİSTESİ.....	iv
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
ÇİZELGE LİSTESİ	vi
ÖNSÖZ	vii
ÖZET	viii
ABSTRACT	ix
1. GİRİŞ	1
2. TEK DUVARLI KARBON NANOTÜPLER.....	4
2.1 Tek Duvarlı Karbon Nanotüplerde Yapı ve Notasyon	4
2.2 Karbon Nanotüplerin Mekanik Özellikleri	9
2.3 Karbon Nanotüplerin Isısal Özellikleri.....	10
2.4 Karbon Nanotüplerin Potansiyel Uygulama Alanları.....	12
3. SIKI-BAĞ MOLEKÜLER DİNAMİK SİMÜLASYONLARI	15
3.1 Moleküler Dinamik.....	15
3.2 Kanonik Küme (NVT-sabit) Moleküler Dinamiği	17
3.3 Toplam Enerji Hesaplamaları İçin Sıkı-Bağ Formalizmi	20
3.4 SBMD Simülasyon Programı.....	22
4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA	26
4.1 Sonuçlar	26
4.2 Yorumlar	39
KAYNAKLAR.....	42
ÖZGEÇMİŞ.....	44

SİMGE LİSTESİ

$\vec{C}_h$	Chiral vektörü
E_{tot}	Toplam enerji
E_{bs}	Bant yapısı enerjisi
E_k	Kinetik enerji
E_f	Fermi enerjisi
ϵ_n	n. durum enerji öz değeri
$\vec{f}_\alpha$	Atomlar arası kuvvetler
H_{top}	Elektron ve iyonlardan oluşan sistemin toplam hamiltonyeni
h	Tek parçacık hamiltonyeni
$\vec{R}$	Uzay simetri vektörü
$\vec{T}$	Öteleme vektörü
U_{rep}	İtme potansiyel enerjisi
Y	Young modülü

KISALTMA LİSTESİ

ÇDKNT	Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
KNT	Karbon Nanotüp
MD	Moleküler Dinamik
O(N)	N mertebeli (Order-N) algoritmalar
O(N ³)	N ³ mertebeli (Order-N ³) algoritmalar
SBMD	Sıkı Bağ Moleküler Dinamik
TDKNT	Tek Duvarlı Karbon Nanotüp
TEP	Isısal Güç

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 (n,m)=(4,2) nanotüp balpeteği örgüsü. (OA); $\vec{C}_h$ vektörü, (OB); $\vec{T}$ öteleme vektörü, $\vec{a}_1$ ve $\vec{a}_2$ birim baz vektörleri.	4
Şekil 2.2 a) Zig-zag KNT, b) Armchair KNT, c) Chiral KNT.....	5
Şekil 2.3 a) Birim hücre, b) Brillouin bölgesi.....	6
Şekil 4.1 Buffer size-hata grafiği.....	26
Şekil 4.2 Toplam enerjinin MD adım sayısına göre değişimi.....	27
Şekil 4.3 (17,0) KNT'nin farklı sıcaklıklardaki görünümü.....	28
Şekil 4.4 (17,0) KNT'nin farklı sıcaklıklardaki görünümü.....	29
Şekil 4.5 Kinetik enerjinin MD adım sayısına göre değişimi	30
Şekil 4.6 Kinetik enerjinin sıcaklığa göre değişimi.....	31
Şekil 4.7 Bant yapısı enerjisinin MD adım sayısına göre değişimi.....	32
Şekil 4.8 Bant yapısı enerjisinin sıcaklığa göre değişimi	32
Şekil 4.9 İtici potansiyel enerjinin MD adım sayısına göre değişimi.....	33
Şekil 4.10 İtici potansiyel enerjinin sıcaklığa göre değişimi	34
Şekil 4.11 Toplam enerjinin sıcaklığa göre değişimi	34
Şekil 4.12 Bağ açısı dağılım fonksiyonunun sıcaklığa göre değişimi	35
Şekil 4.13 Bağ uzunluğu dağılım fonksiyonunun sıcaklığa göre değişimi.....	36
Şekil 4.14 Radyal dağılım fonksiyonunun sıcaklığa göre değişimi	37
Şekil 4.15 Ortalama yarıçapın sıcaklığa göre değişimi	38
Şekil 4.16 Ortalama yarıçapın sıcaklığa bağlı olarak salınımı.....	38
Şekil 4.17 Ortalama yarıçapın 300K de zamana göre değişimi	39

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1 KNT'lerin yapısal parametreleri (M.S. Dresselhaus vd. 1998)	8
Çizelge 2.2 Farklı KNT'leri yapısal parametrelerinin değerleri (M.S. Dresselhaus vd. 1998)..	9

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Fizik Bölümü'nde Karbon Nanotüp Simülasyon Laboratuvarı'nda yüksek lisans tezi olarak hazırlanmıştır. Öncelikle çalışmamın hazırlanması sürecinde bana rehberlik eden tez danışman hocam Prof. Dr. Gülay DERELİ' ye teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca bu süreçte desteklerini esirgemedikleri için Arş. Gör. Banu SÜNGÜ, Arş. Gör. Önder EYECİOĞLU ve arkadaşım Necati VARDAR' a teşekkür ederim.

Bu çalışmayı hazırlayabilmem için gerekli imkânı sağlayan Yıldız Teknik Üniversitesi Rektörü Prof. Dr. Durul ÖREN, Fen Edebiyat Fakültesi Dekanı Prof. Dr. Metin SUBAŞI, Fizik Bölüm Başkanı Prof. Dr. Kubilay KUTLU ve Prof. Dr. Emel Çıngı'ya ayrıca teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca her türlü desteklerinden dolayı aileme ve nişanlım Fatoş Bozca'ya teşekkür ederim.

ÖZET

Bu çalışmada karbon nanotüplerin sıcaklığa karşı dayanıklılığının incelenmesi amacıyla, örnek olarak seçilen yarıiletken (17,0) karbon nanotüp (KNT), simülasyonlarda 0.1K ortam sıcaklığından başlanarak, düzenli aralıklarla artırılmak suretiyle karbon atomunun bağının koptuğu sıcaklığa (3600K) kadar ısıtılıp her artan sıcaklık periyodunda dengelenmiştir. Simülasyonlarda N mertebeli (Order-N) Sıkı-Bağ Moleküler Dinamik (SBMD) programı kullanılmıştır.

Yarı iletken (17,0) karbon nanotüpün toplam enerjisi (E_{tot}) ve bu enerjiyi oluşturan bant yapısı enerjisi (E_{bs}), itici potansiyel enerjisi (U_{rep}) ve kinetik enerjisinin (E_k) sıcaklığa karşı değişimi incelenmiştir.

Karbon nanotüpün fiziksel özelliklerinin sıcaklıkla değişiminin incelenmesi amacıyla, radyal dağılım fonksiyonları (RDF), bağ açısı ve bağ uzunluğu dağılım fonksiyonlarının sıcaklıkla değişimi gösterilmiştir. Ayrıca (17,0) karbon nanotüpün çapının sıcaklıkla değişimi grafiklerle ve tüp resimleri çizilerek gösterilmiştir. Bununla birlikte, hesaplanan değerler kaynaklardan elde edilen verilerle karşılaştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Karbon nanotüp, sıkı-bağ teorisi, moleküler dinamik simülasyon yöntemi, Order-N yöntemi, sıcaklık etkisi, radyal dağılım fonksiyonları, radyal genleşme.

ABSTRACT

In this study, thermal stability of (17,0) Single-Wall Carbon Nanotube (CNT) is studied. The simulations are carried out starting from 0,1K temperature up to 3600K temperature which is the bond breaking temperature. The heat treatment is applied in steps of 300K and at each increasing step the system has been brought to equilibrium in a certain period. Simulations are carried out using Order-N Tight-Binding Molecular Dynamics (O(N)-TBMD) method.

The variations of (17,0) CNT's energetics are investigated as a function of temperature. The kinetic energy (E_k), repulsive potential energy (U_{rep}), band structure energy (E_{bs}) and the total energy (E_{tot}) have been studied.

In the presentation of the work, the physical properties of CNT, the bond angle distribution function, bond length distribution function and radial distribution function of CNT were presented with increasing temperature. The variation of tube radius presented with graphs and figures. Nevertheless the calculated values were compared with results obtained from literature.

Keywords: Carbon nanotube, tight-binding theory, molecular dynamics simulation method, Order-N method, temperature effect, radial distribution functions, radial enlargement.

1. GİRİŞ

Karbon nanoyapılar çok küçük boyutları, özgün fiziksel özellikleri, tek bir kimyasal elementten oluşmaları ve detaylı olarak hesaplanabilen fiziksel özelliklerinin deneyle mukayese edilebilmesinden dolayı nanobilimde önemli bir yere sahiptir. Karbon nanoyapılar, özellikle karbon nanotüpler (KNT) kendilerine özgü özelliklerinden dolayı gerçekleştirilebilir uygulamalara sahiptir ve bunların bazıları 21. yüzyılın önemli çalışmaları olacaktır. Küçük boyutta mümkün olan karmaşık sistemlere yönelik genel kavramlar ve görüşler elde etmek için modeller önemlidir. Hesaplama yöntemlerinin gelişmesi ve ayrıntılı simülasyonların yönetilebilmesi karmaşık sistemlere olan ilginin artmasına neden olmuştur. Nanobilim bilgilerinin sınırlarını genişletmek önümüzdeki yılların önemli bir uğraşı olacaktır. Bu kapsamdaki nanobilim çalışmalarıyla yeni nesil elektronik cihazlar üretmek, inorganik dünya ile canlı sistemler arasında bağ kurmak, artan dünya nüfusuna karşın sürdürülebilir enerjiye katkıda bulunabilecek yeni malzemeler ve teknolojiler üretmek söz konusu olacaktır.

Nanobilimi belirten boyut ölçeği 30 nm den küçük boyutlardır. Bu ölçeğe uygun sistem modellerinde kuantum etkileri baskındır ve sistem küçüldükçe kuantum etkilerinin önemi artar. Bu sistemler teorik tahminlerle, deneyleri yapılmadan örnekler sağlar. Teori ayrıntılı olarak test edilip geliştirildiğinde deneysel sonuçlar için elverişli olur. KNT'ler tipik olarak nanometre çapında, mikrometre uzunluğunda tüp şeklinde yapılardır ve uzunluk/çap oranları 10^4 den büyük olduğundan dolayı tek boyutlu sistemler olarak ele alınırlar. KNT'ler çevresi boyunca az sayıda atom içeren, 0,4 nm kadar küçük yarıçapa sahip ve bir atom kalınlığında sıra dışı yapılardır. Bu yapılar ilk olarak 1991 yılında Japonya'da NEC laboratuvarlarında Sumio Iijima tarafından ark boşalmasıyla elde edilen fulleren yapının elektron mikroskobu görüntüsünde tüp şekilli görüntüsü ile ve Morinubo Endo tarafından gittikçe küçülen çapa sahip karbon fiberlerin buhar büyütme sentezinde keşfedilmiştir. İlk gözlenen yapılar, iç içe dizilmiş eşmerkezli silindirlerden oluşan çok katmanlı görünüme sahiptir. Dolayısıyla bunlara çok duvarlı karbon nanotüpler (ÇDKNT) denilmiş olup, dış yarıçapı 15 nm den küçük olan nanoyapılarla sınırlıdır. ÇDKNT'lerin temel yapı taşı olarak ele alınan, merkez doğrultusunda bir atom kalınlığında olan tek silindir, tek duvarlı karbon nanotüp (TDKNT) olarak adlandırılır. ÇDKNT'ler çok geniş yapısal oranlarda sentezlendiğinden temel yapıtaşlarının özelliklerinin incelenmesi ilgi çekmiştir ki bunlar geometrilerine bağlı olarak metalik veya yarıiletken olabilmektedir. 1993 yılında geçiş metalleri katalizörlüğünde ark-boşalma metodu kullanılarak küçük ($\approx 1\text{nm}$) ve düzenli çaplara sahip TDKNT'ler sentezlenmiştir. İlk çalışmalarda, her ipliği 10 ile 100 civarı, yaklaşık aynı çapa sahip

tüplerden oluşan sıkıca paketlenmiş kristalin TDKNT ipleri sentezlenmiştir. Daha sonraları TDKNT'ler ark-boşalma metodunun yanı sıra lazer kesme ve buhar fazı gibi farklı metodlarla da sentezlenmiştir. Birkaç yılda sentezleme teknolojisinin ilerlediği noktada, temel özellikleri incelenmek üzere yeterli miktarda TDKNT örneği temin edilebilmiştir.

Son yıllarda daha dayanıklı nano ölçekli yapılara olan talepten dolayı nanoteknoloji araştırmalarına olan ilgi artmıştır. Belirlenebilen elektriksel iletkenlikleri, yüksek gerilme kuvvetleri ve cihaz uygulamaları potansiyellerinden dolayı TDKNT'ler bu kapsamda ilk sırada gelen malzemelerdir. TDKNT 'lerin yüksek ısısal dayanıklılığı diğer tek duvarlı nanotüplerle karşılaştırılabilir. Örneğin tek duvarlı alüminyum nitrik nanotüpler (TDAINNT) oda sıcaklığında kararlıyken sıcaklık 600K üzerine çıktığında erimeye başlamaktadır (Zhao vd., 2004). Bu radyal doğrultuda bozulma eğilimi mümkün olan uygulamalar için dezavantajdır. Diğer taraftan altın nanotüplerin yüksek sıcaklıklardaki kararlılıklarını incelemek amacıyla yapılan çalışmalara göre altın nanotüpler atom başına 2.8×10^{-4} eV/K toplam enerji değeriyle 1200K sıcaklığa kadar ancak kararlı kalabilmektedir (Wang, 2002, Bilalbegovic, 2003). KNT'ler ise çaplarına, uzunluklarına ve yapılarına bağlı olarak farklı ısısal davranışlar gösterirler. Örneğin, çapı 4 Å olan bir nanotüp 4000K civarındaki yüksek sıcaklıklarda karbon atomlarının üç bağı arasında bir atomik boşluğa sahip olup silindirik şeklini kaybetmemektedir (Miyamoto vd., 2002). Bununla birlikte Liew vd. (2005) moleküler dinamik (MD) simülasyon metodu kullanarak çeşitli KNT'lerin ısısal özelliklerini incelemiştir ve KNT'lerin ÇDKNT'lerden ısısal olarak daha kararlı olduklarını bulmuştur. Ayrıca sıcaklığın KNT'lerin yapısal özelliklerini ve enerjilerini etkilediğini, kısa KNT'lerin ve büyük çaplı KNT'lerin daha fazla ısısal yüke dayandığını göstermiştir. Terrones vd. (2000) tarafından TEM görüntüleri ile ve Monte Carlo simülasyonları ile TDKNT'lerin birleşmesi incelenmiştir. Argon ve Helyum gazlarının bulunduğu ortamda 2000 °C nin üzerinde TDKNT'lerin birleşmiş TDKNT'lere veya ÇDKNT'lere dönüştüğü gözlenmiştir. Ayrıca Metenier vd.(2002) de Argon gazı akışı altında TDKNT destesine ısısal işlemlerin etkisini incelemiştir. Deneylerin sonucuna göre TDKNT desteleri 1600 °C sıcaklığa kadar etkilenmemekte, 1800–2000 °C de TDKNT'ler birleşmeye başlamaktadır. 2200 °C sıcaklıkta ise TDKNT'lerin ÇDKNT'lere dönüştüğü gözlenmiştir. Benzer sonuçlar Yudasaka vd. (2003) tarafından deneysel çalışmalarda da gözlenmiştir. Bununla birlikte Lopez vd. (2002) tarafından gerçekleştirilen MD simülasyonu sonuçlarına göre TDKNT desteleri 1600 °C ye kadar kararlıyken 2200 °C nin üzerinde kararsız olup ÇDKNT'lere dönüşmektedir

Bu tezde, Bölüm 2 de karbon nanotüplerin terminolojisi, sınıflandırılması, yapısal özellikleri ve uygulama alanları anlatılmıştır. Bölüm 3 de, sıkı-bağ moleküler dinamik hesaplamalarına genel bir giriş yapılmış ve bu çalışmada kullanılan sıkı-bağ moleküler dinamik simülasyon programı anlatılmıştır. Bölüm 4 de karbon nanotüplerin sıcaklığa karşı dayanıklılığının incelendiği toplam enerji simülasyonu sonuçları verilmiş olup bu sonuçlarla ilgili yorumlar yapılmıştır. (17,0) karbon nanotüpün fiziksel özelliklerinin sıcaklıkla değişiminin incelenmesi amacıyla, radyal dağılım fonksiyonları (RDF), bağ açısı ve bağ uzunluğu dağılım fonksiyonlarının sıcaklıkla değişimi gösterilmiştir. Ayrıca (17,0) karbon nanotüpün çapının sıcaklıkla değişimi grafiklerle ve tüp resimleri çizilerek gösterilmiştir.

2. TEK DUVARLI KARBON NANOTÜPLER

2.1 Tek Duvarlı Karbon Nanotüplerde Yapı ve Notasyon

TDKNT, silindir şeklinde ek yeri olmaksızın tüp haline getirilmiş tek grafit tabakası (grafin) olarak düşünülebilir. Tüpün eksenine boyunca uzunluğu mikrometre, çapı ise nanometre boyutunda olup, tek atom kalınlığındadır ve genellikle çevresi boyunca az sayıda (10–40) karbon atomu içerir. Grafin, altı tane karbon atomundan oluşan bal peteği örgülerden oluşur. Karbon atomları arasında sp^2 hibritleşmesi ile oluşan kuvvetli σ bağları bulunmaktadır. Grafin levhayı oluşturan altı karbonlu bal peteği örgüsünün, tüp eksenine etrafındaki yönlendirilme şekli, TDKNT'nin yapısını ve fiziksel özelliklerini belirlemektedir. Dolayısıyla TDKNT'ler bu yönlendirilme şekillerini ifade eden chiral vektörü ($\vec{C}_h$) ile belirtilip iki sınıfa ayrılırlar;

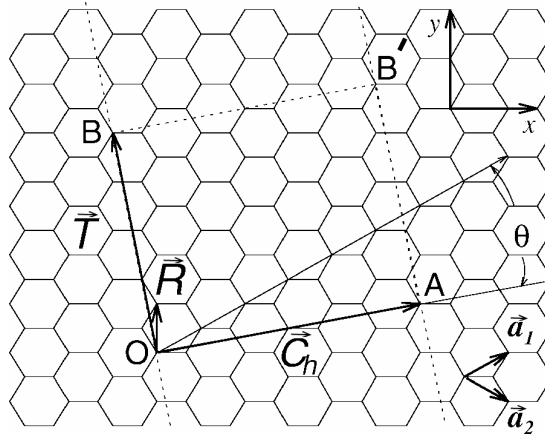
1- Achiral yapı: Armchair KNT ve Zigzag KNT

2- Chiral KNT

Chiral vektörü (n,m) indis çifti ile tanımlanır;

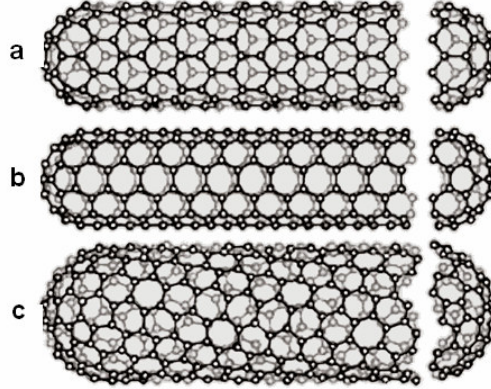
$$\vec{C}_h = n \vec{a}_1 + m \vec{a}_2 \equiv (n,m) \quad (2.1)$$

İndisler altıgen bal peteği örgüde $\vec{C}_h$ vektörünün içerdiği birim vektörlerin ($\vec{a}_1$ ve $\vec{a}_2$) sayısını verir (Şekil 2.1). $\vec{C}_h$ vektörü nanotüp eksenine dik doğrultuda olup kristalografik olarak eşdeğer yerlerde bulunan O ve A noktalarını birleştirir ve büyüklüğü karbon nanotüpün çevre uzunluğunu verir.



Şekil 2.1 (n,m)=(4,2) nanotüp balpeteği örgüsü.
(OA); $\vec{C}_h$ vektörü, (OB); $\vec{T}$ öteleme vektörü, $\vec{a}_1$ ve $\vec{a}_2$ birim baz vektörleri.

Nanotüp, Şekil 2.1 deki grafin tabakasında AB' doğrusunun paralel OB doğrusuyla ek yeri olmaksızın birleştirilmesiyle oluşturulur. $\vec{C}_h$ vektörünün $\vec{a}_1$ doğrultusuyla yaptığı açığa Chiral açısı (θ) denir. Chiral açısı, bal peteği örgünün altıgen simetrisinden dolayı $0^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$ arasında değerler alır. KNT, $\theta = 0^\circ$ ise zigzag nanotüp, $\theta = 30^\circ$ ise armchair nanotüp, $0^\circ < \theta < 30^\circ$ ise chiral nanotüp olarak adlandırılır (Şekil 2.2).



Şekil 2.2 a) Zig-zag KNT, b) Armchair KNT, c) Chiral KNT

Nanotüp çapı (d_t), (n,m) tamsayılarına bağlı olarak;

$$d_t = C_h / \pi = \sqrt{3} a_{C-C} (m^2 + mn + n^2)^{1/2} / \pi \quad (2.2)$$

şeklinde yazılır. Burada a_{C-C} en yakın komşu iki karbon atomu arasındaki mesafe olup grafin için değeri $1.421 \text{ \AA}$ dur ve C_h ise Chiral vektörünün uzunluğudur. Chiral açısı (θ) ise (n,m) tamsayılarına bağlı olarak;

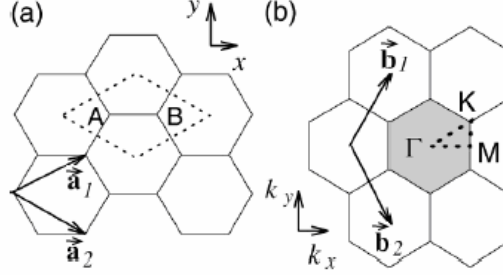
$$\theta = \tan^{-1}[\sqrt{3}m/(m+2n)] \quad (2.3)$$

ile verilir. Böylece bir nanotüp (n,m) indisleriyle veya eşdeğer olarak d_t ve θ ile açıkça belirtilebilir. Ayrıca tek boyutlu nanotüpün Şekil 2.1 de belirtilen OBB'A birim hücresi, $\vec{a}_1$ ve $\vec{a}_2$ vektörleri ile belirtilen iki boyutlu bal peteği örgünün birim hücresi türünden belirtilebilir.

Şekil 2.3 (a) da gerçek uzayda birim hücre ve (b) de iki boyutlu grafinin ters uzayda Brillouin bölgesi sırasıyla kesikli çizilen eşkenar dörtgen ve taralı altıgen ile belirtilmiştir. Burada $\vec{a}_1$ ve $\vec{a}_2$ gerçek uzay baz vektörleri, $\vec{b}_1$ ve $\vec{b}_2$ ise ters örgü baz vektörleridir. x, y koordinatlarında

altıgen örgünün baz vektörleri $\vec{a}_1 = (\sqrt{3}a/2, a/2)$ ve $\vec{a}_2 = (\sqrt{3}a/2, -a/2)$ şeklinde ifade edilir.

Burada $a = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = 1.42 \times \sqrt{3} = 2.46 \text{ \AA}$ iki boyutlu grafin tabakasının örgü sabitidir.



Şekil 2.3 a) Birim hücre, b) Brillouin bölgesi

Benzer olarak ters örgü baz vektörleri $\vec{b}_1 = (2\pi/\sqrt{3}a, 2\pi/a)$ ve $\vec{b}_2 = (2\pi/\sqrt{3}a, -2\pi/a)$ ile verilir. Ters örgü baz vektörleri $\vec{b}_1$ ve $\vec{b}_2$ doğrultuları ile gerçek uzay baz vektörleri $\vec{a}_1$ ve $\vec{a}_2$ doğrultuları arasında sırasıyla 30° açı bulunur.

Bir boyutlu nanotüpün birim hücrelerini belirleyen Şekil 2.1 de belirtilen OB vektörü, nanotüp eksenini boyunca tekrar eden en kısa mesafe olup öteleme vektörü ($\vec{T}$) olarak adlandırılır ve

$$\vec{T} = t_1 \vec{a}_1 + t_2 \vec{a}_2 \equiv (t_1, t_2) \quad (2.4)$$

ile verilir. Buradaki t_1 ve t_2 katsayıları ile (n,m) arasındaki ilişki;

$$t_1 = (2m + n)/d_R, \quad t_2 = -(2n + m)/d_R \quad (2.5)$$

ile verilir. Burada d_R , $(2m + n)$ ile $(2n + m)$ değerlerinin en büyük ortak böleni olup, (n-m) ifadesi $3d$ nin katı ise $d_R = 3d$ alınır, (n-m) ifadesi $3d$ nin katı değilse $d_R = d$ alınır. Buradaki d ise n ile m değerlerinin en büyük ortak bölenidir. Öteleme vektörü $\vec{T}$ nin büyüklüğü $T = |\vec{T}| = \sqrt{3}L/d_R$ ile verilip burada $L = |\vec{C}_h| = \pi d_t$, chiral vektörünün uzunluğunu ifade eder. Nanotüpün birim hücresi $\vec{C}_h$ ve $\vec{T}$ vektörleri ile sınırlanan bölgedir. Böylece nanotüpün birim hücresinde bulunan altıgen örgülerin sayısı ;

$$N = \left| \vec{C}_h \times \vec{T} \right| / \left| \vec{a}_1 \times \vec{a}_2 \right| = 2(m^2 + n^2 + nm)/d_R \quad (2.6)$$

ile belirlenir. Burada $|\vec{C}_h \times \vec{T}|$ ve $|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|$ birim hücrenin ve bir altıgen örgünün alanıdır. Her bir altıgen örgünün yapıya katkısı iki karbon atomuna karşılık geldiğinden karbon nanotüpün birim hücresindeki karbon atomlarının sayısı $2N$ olur.

Şekil 2.1 deki $\vec{R}$ vektörü, simetri vektörü olarak adlandırılır ve KNT içindeki karbon atomlarının koordinatlarını belirlemek için kullanılan konum vektörüdür. $\vec{R}$ vektörü, $\vec{a}_1$ ve $\vec{a}_2$ baz vektörlerine bağlı olarak;

$$\vec{R} = p\vec{a}_1 + q\vec{a}_2 \quad (2.7)$$

ile ifade edilir. Buradaki p ve q tam sayıları aralarında asal sayılardır. Gerçek uzayda KNT birim hücresini belirleyen $\vec{C}_h$ ve $\vec{T}$ vektörleri, ters uzayda ters örgü vektörleri olan ekvator doğrultusundaki $\vec{K}_1$ ve tüp eksen doğrultusundaki $\vec{K}_2$ vektörlerine karşılık gelir. $\vec{K}_1$, $\vec{C}_h$ doğrultusundaki farklı k dalga vektörü sayısını verir. $\vec{K}_1$ ve $\vec{K}_2$ vektörleri $\vec{R}_i \cdot \vec{K}_j = 2\pi\delta_{ij}$ bağıntısıyla belirlenir. Burada $\vec{R}_i$ ve $\vec{K}_j$ sırasıyla gerçek uzay ve ters uzay örgü vektörleridir. $\vec{K}_1$ ve $\vec{K}_2$ vektörleri;

$$\vec{C}_h \cdot \vec{K}_1 = 2\pi \quad \vec{C}_h \cdot \vec{K}_2 = 0 \quad \vec{T} \cdot \vec{K}_1 = 0 \quad \vec{T} \cdot \vec{K}_2 = 2\pi \quad (2.8)$$

ifadelerini sağlar ve bu ifadeler kullanılarak;

$$\begin{aligned} \vec{K}_1 &= 1/N (-t_2\vec{b}_1 + t_1\vec{b}_2) \\ \vec{K}_2 &= 1/N (m\vec{b}_1 + n\vec{b}_2) \end{aligned} \quad (2.9)$$

şeklinde yazılabilir. N dalga vektörü $\mu\vec{K}_1$ ($\mu = 0,1,2,3,\dots,N-1$), chiral vektörü doğrultusundaki N tane ayrık k dalga vektörünü verir. Bu dalga vektörlerinin boyu, birinci Brillouin bölgesinin uzunluğu olan $2\pi/T$ dir. Her μ değerine karşılık bir tane elektronik enerji bandı ortaya çıkar. $\vec{T}$ vektörünün öteleme simetrisinden dolayı sonsuz uzunluktaki KNT için $\vec{K}_2$ vektörü doğrultusunda sürekli dalga vektörleri bulunur. Fakat L_t uzunluğundaki KNT için dalga vektörleri arasındaki aralık $2\pi/L_t$ olup, kuantum etkilerinin sonlu KNT uzunluğu ile ilişkili olduğu deneysel olarak da gözlenmiştir. Çizelge 2.1 de KNT'lerin yapısal parametreleri, Çizelge 2.2 de ise bazı KNT'ler için bu parametrelerin değerleri verilmiştir.

Çizelge 2.1 KNT'lerin yapısal parametreleri (M.S. Dresselhaus vd. 1998)

Sembol	Ad	Formül	Değer (n, n)	Değer ($n, 0$)
a_{c-c}	karbon-karbon mesafesi		1.421 Å (grafin)	1.421 Å (grafin)
a	birim vektör uzunluğu	$\sqrt{3}a_{c-c}$	2.46 Å	2.46 Å
$\vec{a}_1, \vec{a}_2$	birim vektörler	$\vec{a}_1 = (\sqrt{3}a/2, a/2)$ $\vec{a}_2 = (\sqrt{3}a/2, -a/2)$	(x,y koor.)	(x,y koor.)
$\vec{b}_1, \vec{b}_2$	ters örgü vektörleri	$\vec{b}_1 = (2\pi/\sqrt{3}a, 2\pi/a)$ $\vec{b}_2 = (2\pi/\sqrt{3}a, -2\pi/a)$	(x,y koor.)	(x,y koor.)
$\vec{C}_h$	chiral vektörü	$\vec{C}_h = n \vec{a}_1 + m \vec{a}_2 \equiv (n, m)$	(n, n)	($n, 0$)
L	nanotüp çevresi	$L = \vec{C}_h = a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}$	$\sqrt{3}na$	n
d_t	nanotüp çapı	$d_t = L/\pi = a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}/\pi$	$\sqrt{3}na/\pi$	na/π
θ	chiral açısı	$\sin \theta = \sqrt{3}m/2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}$ $\cos \theta = 2n + m/2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}$ $\tan \theta = \sqrt{3}m/2n + m$	$\theta = 30^\circ$	$\theta = 0^\circ$
d_R	EBOB ($2n + m, 2m + n$)	$d_R = d$; n-m, 3d nin katı değilse $d_R = 3d$; n-m, 3d nin katı ise	d ; EBOB (n, m) $3n$	d ; EBOB (n, m) n
$\vec{T}$	öteleme vektörü	$\vec{T} = t_1 \vec{a}_1 + t_2 \vec{a}_2 \equiv (t_1, t_2)$ $T = \sqrt{3}L/d_R$ $t_1 = (2m + n)/d_R$ $t_2 = -(2n + m)/d_R$	t_1, t_2 ; tamsayı (1,-1)	t_1, t_2 ; tamsayı (1,-2)
$\vec{R}$	simetri vektörü	$\vec{R} = p\vec{a}_1 + q\vec{a}_2$	p, q ; tamsayı (1,0)	p, q ; tamsayı (1,-1)
N	birim hücre başına altıgen örgü sayısı	$N = 2(n^2 + m^2 + nm)/d_R$	2n	2n

Çizelge 2.2 Farklı KNT'leri yapısal parametrelerinin değerleri (M.S. Dresselhaus vd. 1998).

$\vec{C}_h$	d	d_r	$d_t(A)$	$\frac{ L }{a}$	$\vec{T}$	$\frac{ T }{a}$	N	$\vec{R}$
(4,2)	2	2	4.15	$\sqrt{28}$	(4,-5)	$\sqrt{21}$	28	(1,-1)
(5,5)	5	15	6.78	$\sqrt{75}$	(1,-1)	1	10	(1,0)
(9,0)	9	9	7.05	9	(1,-2)	$\sqrt{3}$	18	(1,-1)
(6,5)	1	1	7.47	$\sqrt{91}$	(16,-17)	$\sqrt{273}$	182	(1,-1)
(7,4)	1	3	7.55	$\sqrt{93}$	(5,-6)	$\sqrt{31}$	62	(1,-1)
(8,3)	1	1	7.72	$\sqrt{97}$	(14,-19)	$\sqrt{291}$	194	(3,-4)
(10,10)	10	30	13.56	$\sqrt{300}$	(1,-1)	1	20	(1,0)
(n,n)	n	$3n$	$\sqrt{3}na/\pi$	$\sqrt{3}n$	(1,-1)	1	$2n$	(1,0)
$(n,0)$	n	n	na/π	n	(1,-2)	$\sqrt{3}$	$2n$	(1,-1)

2.2 Karbon Nanotüplerin Mekanik Özellikleri

Grafın tabakasındaki karbonlar arası kimyasal bağ doğada bilinen en güçlü bağlardan olduğundan, karbon nanotüplerin çok iyi mekanik özelliklere sahip olması beklenmektedir. Dolayısıyla bileşik malzemelerin güçlendirilmesinde karbon nanotüpler önemli bir potansiyele sahiptir.

KNT'lerin mekanik özelliklerini belirleyen önemli parametreler, esneklik sabiti, Young modülü (Y) ve Poisson oranıdır. Bu parametreler esnek yapıdaki bozulma, germe zoru, eğilme mekanizması, bükülmeye karşı dayanıklılık gibi durumları açıklar. Nanotüplerin Young modüllerinin ilk ölçümlerinde sabitlenmiş nanotüplerin serbest uçlarının ısısal titreşim genlikleri ile sıcaklık ilişkisi incelenmiştir. Hesaplara göre izole edilmiş TDKNT'lerin Young modülleri tüp çapına veya chiral açısına çok fazla bağlı olmayıp, karbon fiberlerin asimptotik limitlerine uygun olarak yaklaşık 1TPa değere sahiptir. Bununla birlikte ÇDKNT'ler için Y,

tüp çapı arttıkça biraz azalmaktadır. Farklı nanotüp örnekleri için gerilmeye dayanıklılığın, farklı türdeki kusur konsantrasyonuna, deneysel esneklik parametrelerine ve sentezleme tekniklerine bağlı olduğu düşünülmektedir. KNT'ler çok yüksek Young modülüne sahip olmalarına rağmen, atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ölçümlerine göre, kırılmaksızın düğüm halinde bükülebilmektedir. Böylece KNT'lerin esnekliği, dayanıklılığı ve geri dönüşümlü şekil değişiklikleri kapasitesi incelenmektedir. Küçük çaplı TDKNT'ler kırılmadan yaklaşık %30 uzatılabilmekte ve kırılma baskısının değeri 55 GPa olarak belirlenmiştir. TDKNT'lerde eksiklikler düzenlenerek büyük gerilmelere uyum sağlanabilir. ÇDKNT'lerle yapılan gerilme kuvveti deneylerine göre en dıştaki tabaka kırılırken iç tabakalar sıyrılarak çıkmaktadır. Bükme kuvveti etkisinde dış tabakalarda bükülme ve iç tabakalarda baskı ile ÇDKNT'ler bükülürler. Çapı 12 nm den küçük olan nanotüpler için etkin bükülme modülü yaklaşık 1 TPa değerinde belirlenmiştir. Bununla birlikte daha büyük çaplardaki ÇDKNT'ler için etkin bükülme modülü yaklaşık olarak 100 GPa değerine kadar düşmektedir.

Deneyler sonucunda, ÇDKNT'lerin eksenleri boyunca uzamasının zor olmasına rağmen, yanal olarak eğilmelerinin kolay olduğu ve büyük yanal şekil değişikliklerine karşı geri dönüşümlü olarak dayanabildikleri ortaya çıkmıştır. Ayrıca atomik hesaplara göre chiral tüpler, zigzag veya armchair tüplere göre daha küçük eğilme zoruna sahiptir. Bununla birlikte simülasyonlarda hesap limitlerinden dolayı, simülasyonlar kırılma deneylerindeki zaman ölçeğini kapsayamayacak kadar kısa sürmektedir. Dolayısıyla simülasyonlarla nanotüplerin gerçek dayanıklılığının belirlenmesi; oldukça değişken ölçeklendirmeler gerektirdiğinden dolayı zahmetli bir iştir.

2.3 Karbon Nanotüplerin Isısal Özellikleri

KNT'lerin özgül ısı, ısısal iletkenlik ve ısısal güç gibi ısısal özelliklerinin oldukça özel olmalarına rağmen, elektronik özellikleri veya mekanik özellikleri kadar geniş olarak incelenmemiş olmasının nedeni kısmen bu çalışmalar için gereken tekniklerin gelişmelerin ilerisinde olmasından kaynaklanmaktadır.

Düşük sıcaklıklarda 2 nm den küçük çaplı TDKNT'ler için fonon kuantizasyon etkisi görülebilirken, yüksek sıcaklıklarda tek bir nanotüpün özgül ısısı sıcaklığa lineer bağlı olarak, iki boyutlu grafininki ile benzerdir. Nanotüplerin gerçek ısısal iletkenliklerinin ve termoelektrik güçlerinin incelenmesi ve ölçümleri tek bir nanotüp düzeyinde yapılmalıdır. Fakat bu tür ölçümler teknik olarak oldukça zor olduklarından dolayı bu alandaki çalışmalar sadece teoride görülmektedir.

Grafinin ısısal özelliklerine genellikle fononlar egemen olmakta ve örnekler küçük kristal boyutuyla sınırlanmaktadır. Nanotüpün uzun sıra kristallığı ile serbest fonon yörüngesinin ilişkisi, kuramsal olarak nanotüplerin boyuna ısısal iletkenliği olan ısı borusu gibi davrandığını öne sürer. Bu durum düzlem grafinin veya doğadaki en yüksek iletkenliğe sahip bakırın ısısal iletkenliğini aşabilir. KNT'lerin çok yüksek ısısal iletkenliğe sahip olmaları çok büyük Young modülüne sahip olmalarıyla ilişkilidir. Tek başına 14 nm çaplı ÇDKNT'ün ısısal iletkenliğinin sıcaklığa bağlı değerlerinin ölçümleri sonucu düzlem grafin ile karşılaştırılabilen 3000 W/mK den büyük değerler ortaya çıkar. Küçük çaplı tüplerin ise grafinden daha büyük ısısal iletkenliğe sahip olduğu düşünülmektedir. Ölçülen 14 nm çaplı ÇDKNT'ler için oda sıcaklığında maksimum ısısal iletkenliğinin değeri önemli fonon-fonon saçılmalarına işaret eder. Ayrıca ısısal iletkenliğinin sıcaklığa bağlı değerlerinin çizimlerinde, düşük sıcaklıkta 14 nm çaplı ÇDKNT'lerin iki boyutlu sistemler gibi davrandığı görülür.

TDKNT'lerin ısısal genleşmeleri X-ışını kırınım teknikleri kullanılarak ölçülmüştür. Bu ölçümlerin sonuçları grafine dayanan tahminlerle uyumlu olup, TDKNT'lerin yüzeyce ısısal genleşme katsayısı son derece küçük iken hacimce genleşme katsayısı büyüktür. Ölçümlere göre tüp eksenini doğrultusunda neredeyse genleşme olmamaktadır ($-0,15 \pm 0,20 \times 10^{-5} / K$), fakat 300–950K sıcaklıklar arasında TDKNT'nin çapı doğrultusunda $0,75 \pm 0,25 \times 10^{-5} / K$ değeri bulunmuştur. Tüpler arası mesafenin sıcaklığa bağlı değişim değeri TDKNT destesi için $4,2 \pm 1,4 \times 10^{-5} / K$ olup, grafinin $2,6 \pm 1,4 \times 10^{-5} / K$ değerinden büyüktür (Dresselhaus vd., 2004). Tüp çapının ısısal genleşme katsayısının çok küçük olması nanotüpteki C-C bağlarının güçlü olmasından kaynaklanır ve grafine göre TDKNT'ler için titreşimsizlik önemli derecede büyüktür.

Nanotüp araştırmalarında ısısal güç (TEP) ölçümleri önemli bir yere sahiptir. TEP ölçümlerinin çoğu rasgele yönelimlere sahip TDKNT desteleri için yapılmış olup, tüpler arası etkileşim olguları tek başına bir TDKNT'nin esas davranışlarından daha baskın olur. Bazı araştırmalarda ise oksijen ve diğer gaz türlerinin ısınlanmasına karşı TEP değerinin değişimi incelenmiştir. Çünkü oksijen soğurulması TDKNT'nin p-tipi olmasına neden olur ve çok büyük TEP değerleri verir. Böylece TEP değerlerinin gaz soğurulmasına karşı yüksek duyarlılığı, TDKNT'lerin gaz alıcısı olarak kullanılma potansiyelini oluşturur. Bununla birlikte TDKNT'lerin TEP değerlerinin sıcaklığa bağlılığının nicel ölçümleri için soğurulmuş gazın yer değiştirmesi önem taşır. Çünkü TEP değeri, nanotüpü karakterize eden Fermi seviyesi değişmesine ve yük transferi etkilerine karşı duyarlıdır.

TDKNT destelerinin ve bir TDKNT'nin TEP ölçümleri hala incelenmektedir ve ısısal özelliklerle ilgili çalışmalarda tek bir nanotüpün ısısal ölçümleri daha büyük bir önem taşır. Yarıiletken TDKNT'lerin TEP değeri, metalik TDKNT'lerinkinden farklıdır. Isısal iletkenlik ve tüpler arası etkilerin TEP değerine katkısının ölçümleri, ısısal işlemlerin tüp çapına bağlılığı, yarıiletken veya metalik nanotüplerin ısısal işlemlerdeki farklı davranışları, optik fononların ısısal işlemlerdeki rolü, soğurulmuş belirli gazların nanotüplerin ısısal özelliklerine etkisi incelenen başlıca çalışmalardır.

2.4 Karbon Nanotüplerin Potansiyel Uygulama Alanları

KNT'lerin yapısal özellikleri ile elektronik özellikleri arasındaki karşılıklı etkileşim yeni fiziksel fenomenlerin ortaya çıkmasına ve nano ölçekli cihaz uygulamalarına olanak sağlar. KNT'lerin yapısal özellikleri ile elektronik özellikleri arasındaki ilişkiyi araştırmak üzere STM (Taramalı Tünelleme Mikroskobu) ve STS (Taramalı Tünelleme Spektroskopu) çalışmaları yapılmıştır. Bu ölçümler sonucunda nanotüpün geometrik yapısı tamamen anlaşılmıştır.

Teorik hesaplamaların sonucuna göre KNT'lerin elektronik özellikleri geometrik yapılarına bağlı olarak değişmektedir. KNT'ler (n,m) indislerine, kıvrılma şekillerine ve çaplarına bağlı olarak belirli durumlarda metalik veya yarıiletken olabilmektedir. Buna göre, (n,n) armchair tüpler simetritlerinden dolayı eğriliklerinden bağımsız olarak daima metalik, (n,m) tüpler j sıfırdan farklı bir tamsayı olmak üzere, $n - m = 3j$ ise küçük enerji aralıklı yarıiletken, $n - m = 3j \pm 1$ ise geniş enerji aralıklı ($d_t \sim 0,7$ nm için $\sim 1,0$ eV) yarıiletkenidir. Tüp çapı d_t arttıkça geniş enerji bandı aralığı $1/d_t$ 'ye bağlı olarak, küçük enerji bandı aralığı $1/d_t^2$ 'ye bağlı olarak azalır. Deneysel olarak en çok gözlenen KNT' ler için eğrilik etkisiyle ortaya çıkan enerji bandı aralığı çok küçüktür. Daha çok pratik amaçlar için, oda sıcaklığında ısısal enerjileri elektron valans bandından iletim bandına uyarmak için yeterli olan tüm $n - m = 3j$ olan küçük enerji aralıklı yarıiletken tüpler metalik olarak göz önüne alınabilir. Bu betimleme sıkı bağ yaklaşımı üzerine kurulu olup büyük çaplı tüpler ($d_t > 1$ nm) için geçerli olur ve deneysel olarak da kanıtlanmıştır.

Çok küçük çaplı TDKNT'ler süper iletkenlik gibi ender özelliklere sahiptir, ancak bunlar deneysel olarak sadece iç çapı yaklaşık 0,73 nm olan hareketsiz $\text{AlPO}_4\cdot 5$ zeolit kanalları içinde sentezlenebilmektedir. Böylece elde edilebilen dar çaplı TDKNT'ler sadece (3,3), (4,2) ve (5,0) olmaktadır.

Nanoelektronik ve bilgisayar teknolojilerinde elektronik araçların nanometre ölçeklerinde elde edilmesiyle halen kullanılan sistemlerinin işlem güçleri ve kapasiteleri bir kaç kat artacaktır. Nanoteknolojinin kullanım alanlarından biri olarak önerilen kuantum bilgisayarların geliştirilmesiyle günümüzün en modern bilgisayarları olan Pentium bilgisayarlar ile kıyaslanamayacak seviyelerde işlem gücü elde etmek mümkün olacaktır. Bununla birlikte, metalik nanotüpler kullanılarak yapılan alan etkili transistörlerin bilgisayar mantık devrelerinde kullanılması gibi birkaç nanotüp temelli cihaz uygulaması gerçekleştirilmiş olmasına rağmen, nanotüp elemanların üretimi ve aygıt yapılarında birleştirilmeleri uğraştırıcı sorunlar ortaya koyar. Bunlara ek olarak elektronik araçlar için geliştirilen sensor, gösterge sistemleri ve sinyal iletimi alanlarında ciddi ilerlemeler kaydedilecektir. KNT'ler geometrik yapılarına bağlı olarak metalik veya yarıiletken olabildiklerinden dolayı metal-yarıiletken, yarıiletken-yarıiletken veya metal-metal kavşakların oluşturulmasında kullanılabilirler. Bu kavşaklar nano boyutlarda olduklarından ve tek bir kimyasal elementten oluştuklarından dolayı uygulamalarda büyük bir potansiyele sahiptirler. Ayrıca yarıiletken ve metalik nanotüpler arasındaki kavşaklar diyot gibi davranmaktadır. Bu tür diyot yapıya örnek; sıkı bağ yaklaşımında 1,2 eV enerji aralığına sahip olan (8,0) yarıiletken ve (7,1) metalik tüp kavşağıdır. Ayrıca iki kesişen nanotüp arasındaki kavşak, alternatif akımı doğru akıma çeviren doğrultucu gibi davranmaktadır.

Malzeme ve imalat sektöründe malzemelerin atomik ve moleküler boyutlardan başlayarak inşa edilmesi, daha sağlam ve hafif maddelerin ortaya çıkmasını sağlayacaktır. Bu malzemeler, daha düşük hata seviyeleri ve eşsiz dayanıklılık özelliklerinden dolayı birçok endüstriyel süreç için yenilikler getirecektir. Benzersiz ve alışılmamış özellikleri ile nanotüpler, elyaflar, lifler ve kaplama malzemeleri imalat yöntem ve tekniklerinin gelişmesine imkân sağlayacaktır.

Tıp ve sağlık sektöründe nanoteknoloji yaşayan sistemlere moleküler seviyelerde müdahale etme imkânı yaratabilir. Yaşayan organizmalar ile etkileşime geçebilecek boyutlarda araçlar üretilmesi ile birçok yeni teşhis ve tedavi yöntemlerinin gelişmesi olasıdır. Sadece hastalığın bulunduğu ve veya yayıldığı bölgelere saldırarak ilaç veren makineler, insan vücudu içinde hareket edilmesine imkân sağlayan teşhis araçları, nanoteknolojinin tıp ve sağlık sektörü üzerindeki potansiyel uygulamaları olarak gösterilebilir.

Havacılık ve uzay araştırmaları çok maliyetli teknolojilerdir. Havacılık ve uzay araçlarının imalatı sırasında kullanılan malzemelerin ağırlığı maliyetlerin yüksekliğinde çok önemli bir yer tutar. Nanoteknoloji bu malzemelerin ağırlığının önemli ölçüde azaltılması ile maliyetlerin

düşürölmesini sağlayabilir. Ayrıca çekme direnci çelikten kat kat yüksek nanotüpler sayesinde dünya yüzeyinden atmosfere kadar yükselebilecek yapılar inşa edilmesi potansiyel uygulama alanları içinde yer alabilir. Böylece uzay araştırma maliyetlerinin büyük bir kısmını meydana getiren fırlatma maliyetleri düşüröllebilir.

Sonuç olarak, tüm bu potansiyel uygulama alanları KNT'lerin fiziksel ve elektronik özelliklerinin belirlenmesi ile mümkün olacaktır. KNT'lerin kullanılabileceğı alanlarda farklı sıcaklıklar söz konusudur. Örneğın uzay araştırmalarında düşük sıcaklıklar veya yüksek sıcaklıklar göz önüne alınmalıdır. Dolayısıyla KNT'lerin fiziksel ve elektronik özelliklerinin sıcaklığa bağılı olarak değışiminin incelenmesi araştırmalarda önemli bir yer tutar.

3. SIKI-BAĞ MOLEKÜLER DİNAMİK SİMÜLASYONLARI

3.1 Moleküler Dinamik

Klasik mekanikte tek boyutlu bir parçacığın $H(q,p)$ hamiltonyeni verilmişse hamilton denklemleri çözülerek $q(t)$ ve $p(t)$ belirlenebilir. Eksenleri p ve q olan iki boyutlu uzaya *faz uzayı* denir. Moleküler dinamik (MD) metodu bireysel olarak klasik hareket kanunlarına uyan moleküller toplamının faz uzayı yörüngelerini hesaplar. Sistemi oluşturan parçacıkların her birinin konum ve momentumlarının verilmesiyle belirlenen her bir farklı duruma mikrodurum denir. Parçacığın bir t anındaki mikrodurumu faz uzayında $p(t)$ ve $q(t)$ değerlerine karşılık gelen bir nokta olacaktır. t zamanı değiştikçe $p(t)$ ve $q(t)$ değişeceğinden dolayı faz uzayında mikrodurumu temsil eden nokta bir yörünge üzerinde hareket eder.

Kolaylık açısından N atomdan oluşan tek atomlu bir sistemi ele alalım. Bu durumda hamiltonyen;

$$H = \frac{1}{2} \sum_i \frac{p_i^2}{m_i} + \sum_{i < j} u(r_{ij}) \quad (3.1)$$

ile verilir. Burada r_{ij} ; i ve j parçacıkları arasındaki mesafedir ve iç enerji;

$$U(r) = \sum_{i < j} u(r_{ij}) \quad (3.2)$$

ifadesi ile verilir.

Yoğunluğu belirlemek için hacmi $V = L^3$ olan bir MD hücresi sunulmalıdır ve yüzey etkilerini azaltmak için periyodik sınır koşulları kabul edilir. Bir A gözlenebilir için periyodik sınır koşulları;

$$A(x) = A(x + nL) \quad \text{ve} \quad n = (n_1, n_2, n_3) \quad (3.3)$$

ile verilir. Eğer i parçacığı r_i de ise $r_i + nL$ konumunda bir imaj parçacıkları seti bulunur. Dolayısıyla periyodik sınır koşullarından dolayı potansiyel enerji;

$$U(r_1, \dots, r_N) = \sum_{i < j} u(r_{ij}) + \sum_n \sum_{i < j} u(|r_i - r_j + nL|) \quad (3.4)$$

şeklinde ifade edilir.

Minimum imaj anlaşmasına göre r_i deki i parçacığı ile r_j deki j parçacığı arasındaki r_{ij}

mesafesi, n 'ler üzerinden $r_{ij} = \min(|r_i - r_j + nL|)$ ile verilir. Bu durumda temel hücredeki bir parçacık sadece temel hücredeki diğer $N-1$ parçacığın her biri veya en yakın imajları ile etkileşir ve potansiyeli $r_c < L/2$ durumunda kesebiliriz.

Hareket denkleminin bilgisayarda çözümü için, hız veya konumlar için tekrarlama bağıntıları türetilir. Bu algoritmalar adım adım gerçekleşir, her adımda konumlar ilk t_1 anında sonra $t_2 > t_1$ anında elde edilir. Dolayısıyla integrasyon zaman yönünde ilerler. En yaygın olarak kullanılan algoritma Verlet algoritmasıdır.

Konum ve hızların belirlenmesi için t civarında Taylor serisi açılımı kullanılırsa;

$$\begin{aligned} r(t + \delta t) &= r(t) + \delta t v(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 a(t) + \frac{1}{6} \delta t^3 b(t) \\ v(t + \delta t) &= v(t) + \delta t a(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 b(t) \\ a(t + \delta t) &= a(t) + \delta t b(t) \\ b(t + \delta t) &= b(t) \end{aligned} \quad (3.5)$$

ve ilerleyen konumların (yörüngelerin) hesabı için;

$$\begin{aligned} r(t + \delta t) &= r(t) + \delta t v(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 a(t) \\ r(t - \delta t) &= r(t) - \delta t v(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 a(t) \end{aligned}$$

ifadeleri kullanılarak;

$$r(t + \delta t) = 2r(t) - r(t - \delta t) + \delta t^2 a(t) \quad (3.6)$$

elde edilir. Kinetik enerjilerin hesabı için gereken hız algoritması ise;

$$v(t) = \frac{r(t + \delta t) - r(t - \delta t)}{2\delta t} \quad (3.7)$$

bulunur. Böylece Verlet hız algoritması;

$$\begin{aligned} r(t + \delta t) &= r(t) + \delta t v(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 a(t) \\ v(t + \delta t) &= v(t) + \frac{1}{2} \delta t [a(t) + a(t + \delta t)] \\ v(t + \frac{1}{2} \delta t) &= v(t) + \frac{1}{2} \delta t a(t) \\ v(t + \delta t) &= v(t + \frac{1}{2} \delta t) + \frac{1}{2} \delta t a(t + \delta t) \end{aligned} \quad (3.8)$$

ile verilir.

3.2 Kanonik Küme (NVT-sabit) Moleküler Dinamiği

Sistem kavramsal açıdan, sıcaklığı sabit tutmak için gerekli olan enerji değişimlerini sağlayan ısı banyosu ile birleştirilmiştir. Böylece uygun küme; N parçacık sayısının, V hacminin ve T sıcaklığının sabit olduğu ve toplam lineer momentumun sıfır olduğu kanonik kümedir. Sabit sıcaklığın sağlanması için toplam enerji korunumu olmadığından dolayı proje toplam enerji (E) dalgalanmalarını ortaya koymak üzerine tasarlanmalıdır. Bununla birlikte ortalama kinetik enerji sıcaklığa $E_k=3/2k_B T$ ifadesine göre bağlı olduğu için bir hareket sabitidir.

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;

$$\Lambda = \frac{1}{2} \sum_i m v_i^2 = \text{sabit} \quad (3.9)$$

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;

$$\beta = \left[(3N - 4) k_B T_{ref} / \sum_i m v_i^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.10)$$

şeklinde verilir.

Ölçeklendirme adımı sonrası;

$$\frac{1}{2} \sum_i m v_i^2 = \frac{1}{2} (3N - 4) k_B T_{ref} \quad (3.11)$$

elde edilir. Genelde 3N-4 yerine 3N ağırlaştırma faktörü olarak kullanılır.

Sonuç olarak NVT Moleküler Dinamik Algoritmasında ; r_i^1 başlangıç konumları ve v_i^1 başlangıç hızları belirtilir. (3.5) eşitliği kullanılarak , $(n+1)$. adımdaki konumlar ve hızlar hesaplanır $[r_i^{n+1} = r_i^n + h v_i^n + h^2 F_i^n / 2m \quad , v_i^{n+1} = v_i^n + h(F_i^{n+1} + F_i^n) / 2m]$. Ölçeklendirme faktörü (β) ve $\sum_i m (v_i^{n+1})^2$ hesaplanıp tüm hızlar ölçeklenir ($v_i^{n+1} \leftarrow v_i^{n+1} \beta$).

Metodun türetilişi incelenmek üzere Lagrangian formülasyonundan başlanırsa;

$$L = \frac{1}{2} \sum_i m \dot{r}_i^2 - U(r) \quad (3.12)$$

olup, Lagrangian hareket denklemleri;

$$\frac{\partial L}{\partial r_i} - \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{r}_i} = 0 \quad (3.13)$$

ile verilir. Bu formda enerji hareket sabitidir. Enerji dalgalanmalarını katmak için bir genelleştirilmiş kuvvet sunularak sistem bir enerji deposu ile birleştirilir. Böylece,

$$\frac{\partial L}{\partial r_i} - \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{r}_i} = -F(r_i, \dot{r}_i) \quad (3.14)$$

olur. Bu durumda iki olasılık söz konusudur; genelleştirilmiş kuvvetler ya genelleştirilmiş potansiyelden türetilmiş olarak ya da sadece verildikleri gibi göz önüne alınabilir.

$V(r, \dot{r})$ genelleştirilmiş potansiyeli belirtmek üzere;

$$F(r_i, \dot{r}_i) = -\frac{\partial V}{\partial r_i} + \frac{d}{dt} \frac{\partial V}{\partial \dot{r}_i} \quad (3.15)$$

ile verilir. Kısıtlanmamış hareket denklemleri ise;

$$\frac{\partial L'}{\partial r_i} - \frac{d}{dt} \frac{\partial L'}{\partial \dot{r}_i} = 0 \quad (3.16)$$

şeklinde yeni Lagrangian $L' = L - V$ cinsinden ifade edilir. V 'nin basit formunun, iki fonksiyonun çarpımı olduğu farz edilirse;

$$V = \xi(r_i, \dot{r}_i) \phi(r_i, \dot{r}_i) \quad (3.17)$$

olur. Burada ϕ 'nin sistem ve depo arasındaki enerji transferini temsil ettiği varsayılır. ξ fonksiyonu ise kısıtlamanın yerine getirilmesini sağlamaktadır. Böylece (3.17)'den hareket denklemleri hesaplanırsa;

$$\begin{aligned} m \dot{r}_i &= p_i + \xi \frac{\partial \phi}{\partial \dot{r}_i} + \phi \frac{\partial \xi}{\partial \dot{r}_i} \\ \dot{p}_i &= -\frac{\partial U}{\partial r_i} - \xi \frac{\partial \phi}{\partial r_i} + \phi \frac{\partial \xi}{\partial r_i} \end{aligned} \quad (3.18)$$

elde edilir. Buradaki $p_i = \partial L' / \partial \dot{r}_i$ dir. Enerji transferi mekanizmasında gelişigüzellik kullanılarak ve ϕ' nin sadece hızların fonksiyonu olup biçimsel olarak sıfır olduğu varsayılarak;

$$\phi = \phi(\dot{r}) = 0 \quad (3.19)$$

olur. Sonuç olarak hareket denklemleri;

$$\begin{aligned} m\dot{r}_i &= p_i + \xi \frac{\partial \phi}{\partial \dot{r}_i} \\ \dot{p}_i &= -\frac{\partial U}{\partial r_i} \end{aligned} \quad (3.20)$$

ifadelerine indirgenir.

ϕ olarak kısıtlamanın kendisi de seçilebilir;

$$\phi = \frac{1}{2} \sum_i m \dot{r}_i^2 - \Lambda = 0 \quad (3.21)$$

Böylece hareket denklemleri;

$$\begin{aligned} m\dot{r}_i &= \frac{p_i}{m} \sqrt{\frac{2m\Lambda}{\sum_j p_j^2}} \\ \dot{p}_i &= -\frac{\partial U}{\partial r_i} \end{aligned} \quad (3.22)$$

olur. Görüldüğü gibi enerji dalgalanmalarının genelleştirilmiş potansiyel kullanılarak sunulması hız ölçeklendirme mekanizmasına kılavuzluk eder. İlginç olarak ikinci olasılık, yani genelleştirilmiş kuvvetlerin göz önüne alınması da ölçeklendirme mekanizmasıyla ilişkilidir. Eğer genelleştirilmiş kuvvet tipi;

$$F = \xi(r, \dot{r}) \phi(r, \dot{r}) \quad (3.23)$$

olarak kabul edilirse ve özel bir seçimle,

$$F = \dot{r}_i^n \quad (3.24)$$

olarak alınırsa,

$$\begin{aligned}
m\dot{r}_i &= p_i \\
\dot{p}_i &= -\frac{\partial U}{\partial r_i} + r_i^n \beta \\
\beta &= U / \sum_i \dot{r}_i r_i^{n+1}
\end{aligned} \tag{3.25}$$

ifadeleri elde edilir. Burada β gerek duyulan sıcaklığa başvurmadiğından dolayı, başlangıç koşullarının kısıta uygun seçilmesi gerektiğine dikkat edilmelidir.

3.3 Toplam Enerji Hesaplamaları İçin Sıkı-Bağ Formalizmi

İyon korları ve valans elektronlarından oluşan bir sistemin hamiltonyeni adiabatik yaklaşımda,

$$H_{tot} = T_i + T_e + U_{ee} + U_{ei} + U_{ii} \tag{3.26}$$

olarak yazılabilir. Buradaki T ; kinetik enerjiyi, U ; etkileşmeleri, i ve e ise; iyon ve elektronu temsil etmektedir. (3.26) ifadesiyle verilen çok-parçacık hamiltonyeni, iyonlardan ve diğer elektronlardan kaynaklanan bir ortalama alanda hareket eden tek-parçacık (elektron) problemine indirgenebilir. Dolayısıyla, H tek-elektronun indirgenmiş hamiltonyeni ve $|\Psi_n\rangle$ bunun n 'inci dalga fonksiyonu olmak üzere;

$$H|\Psi_n\rangle = \varepsilon_n |\Psi_n\rangle \tag{3.27}$$

Buradaki ε_n ; n . tek-parçacık durumunun enerjisidir. Sıkı-Bağ (SB) formülasyonunda tek-parçacık dalga fonksiyonu $|\Psi_n\rangle$, atomik orbitallerin lineer kombinasyonu formunda yazılır;

$$|\Psi_n\rangle = \sum_{\ell\alpha} c_{\ell\alpha}^n |\phi_{\ell\alpha}\rangle \tag{3.28}$$

Buradaki l kuantum sayısı indisidir ve α iyonları etiketler. Genelde $|\phi_{\ell\alpha}\rangle$ baz seti ortogonal değildir ve ortogonal hale getirilmesi yeni bir baz seti ile mümkündür. Bu tür bir işlem Lödwın orbitalleri, $\{\phi_{\ell\alpha}\}$, olarak adlandırılan, yeni bir ortogonal baz seti tanımlar. Böylece tek-parçacık için Schrödinger denklemi (seküler denklem);

$$\sum_{\ell\alpha} (\langle \phi_{\ell\alpha} | H | \phi_{\ell\alpha} \rangle - \varepsilon_n \delta_{\ell\ell} \delta_{\alpha\beta}) c_{\ell\beta}^n = 0 \tag{3.29}$$

olarak elde edilir. Bu seküler denklemin çözülmesiyle elde edilen tek-parçacık enerjileri kullanılarak iyon korları ve valans elektronlarından oluşan sistemin toplam enerjisi yazılabilir;

$$E_{tot} = \sum_n \mathcal{E}_n f(\mathcal{E}_n, T) + U_{ii} - U_{ee} \quad (3.30)$$

Buradaki $f(\mathcal{E}_n, T)$; Fermi-Dirac dağılım fonksiyonudur ve $(-U_{ee})$, katkısı elektron-elektron etkileşiminin ilk terimde iki defa sayılmamasını sağlar. Bu ilk terim, tek-parçacık enerjileri üzerinden toplam, band yapısı enerjisi (E_{bs}) diye adlandırılır. Son iki terim ise, bir etkin itici potansiyel şeklinde yazılıp, uygun iki-parçacık potansiyeli toplamı olarak ifade edilebilir;

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

Buradaki $r_{\alpha\beta}$; α . ve β . atom arasındaki mesafedir.

Bir moleküler dinamik (MD) simülasyonu süresince, denge konumlarında olmayan atomlar arasındaki SB matris elemanları (3.29) ifadesi kullanılarak hesaplanmalıdır. Sürekli olarak, $r_{\alpha\beta}$ ' ye karşı uygun hale getirilmiş $\langle \varphi_{\ell\beta} | H | \varphi_{\ell\alpha} \rangle$ nın değişimi için bir ölçeklendirme yasası “ $g(r_{\alpha\beta})$ ” gereklidir.

Böylece atomları hareket ettirecek kuvvetler, f_α ($\alpha = 1, 2, \dots, N_{at}$), Sıkı-Bağ Moleküler Dinamik (SBMD) hamiltonyenden (H_{SBMD}) bulunabilir.

$$H_{SBMD} = \sum_\alpha \frac{p_\alpha^2}{2m_\alpha} + \sum_n \mathcal{E}_n f(\mathcal{E}_n, T) + U_{rep} \quad (3.32)$$

olmak üzere,

$$\vec{f}_\alpha = \sum_n \langle \Psi_n | \frac{\partial H}{\partial r_\alpha} | \Psi_n \rangle f(\mathcal{E}_n, T) - \frac{\partial U_{rep}}{\partial r_\alpha} \quad (3.33)$$

ile verilir. Denklemin sağ tarafındaki ikinci terimin hesabı önemsizdir ve bilgisayar gerektirmez. Aslında $\Phi(r_{\alpha\beta})$ potansiyeli analitik olarak bilinir ve kısa erimlidir. Diğer taraftan ilk terim, toplam enerjiye Hellmann-Feynman katkılarını içerir ve

$$\sum_n \langle \Psi_n | \frac{\partial H}{\partial r_\alpha} | \Psi_n \rangle f(\mathcal{E}_n, T) = -2 \sum_n f(\mathcal{E}_n, T) \sum_{\ell\gamma} \sum_{\ell'\beta} c_{\ell'\beta}^n \frac{\partial H_{\ell'\beta, \ell\gamma}(r_{\beta\gamma})}{\partial r_\alpha} c_{\ell\gamma}^n \quad (3.34)$$

şeklinde hesaplanır. Burada,

$$H_{\ell'\beta, \ell\gamma}(r_{\beta\gamma}) = g(r_{\beta\gamma}) \langle \varphi_{\ell'\beta} | H | \varphi_{\ell\gamma} \rangle \Big|_{r_{\beta\gamma}=r_0} \quad (3.35)$$

ifadesi kullanılmıştır. (3.30) ve (3.34) ifadelerinden görüleceği gibi; $\{\varepsilon_n\}$ özdeğerlerinin tam spektrumu ve SB hamiltonyen matrisinin $\{c_{\ell\alpha}^n\}$ özvektörleri, E_{bs} ve Hellmann-Feynman kuvvetlerinin hesapları için gereklidir.

Geleneksel SB planlarında E_{bs} , SB matrisi H_{SB} 'nin köşegen hale getirilmesi ve buna uygun olarak en yüksek işgal edilmiş seviyelere kadar enerji özdeğerlerinin toplanması ile hesaplanır. Atom başına Z tane valans elektronu olduğu düşünülerek her elektron için komşu atomlar ile Z tane etkileşim söz konusu olacaktır. Dolayısıyla toplamda elektron başına Z^2 tane etkileşim ve atom başına Z^3 tane etkileşim oluşacaktır. Ayrıca SB matrisinin köşegen hale getirilmesi tüm işyükünü simülasyon kutusundaki N atom sayısına göre yani SB matrisi boyutu ile ölçekleyerek etkiler. Burada SB matrisinin hesaplanması için N' nin üçüncü mertebeden kuvvetiyle ölçeklenen bir hesap gerekir. Dolayısıyla bu metoda Order- N^3 ($O(N^3)$, N^3 mertebeli) metod denilir. Tipik olarak burada adım başına CPU (işlemci) zamanının %95'inde fazlası harcanır. Bu tür uygun olmayan ölçeklemeyi atlamak ve on binlerce atomdan oluşan gerçek ölçekli simülasyonları uygulamak amacıyla farklı N mertebeli (Order-N, $O(N)$) planlar önerilmiştir. En son metodlar sadece yerel çevrenin her atomun bant enerjisine ve bağlanmaya katkısını ele alan yaklaşımlardır. Bunlar baz orbitallerin lokalize karakterlerini kullanırlar ve sadeleştirmelerden fayda sağlarlar. Yük dağılımı, atomlar üzerindeki kuvvetler veya toplam enerji gibi sistem özelliklerinin hesaplandığı MD simülasyonları için uygun bütün Order-N metodlarında etkin tek elektron hamiltonyeni çözümüne muhakkak yaklaşımlar söz konusudur. Bu yaklaşımlar genelde yerellik prensibi ile ilişkili fiziksel varsayımlara dayanır. Buna göre belirli konumdaki çok elektron sistemlerinin yerel durum yoğunluğu, yük dağılımı, yerel manyetik moment, bağlanma enerjileri vb. birçok statik özelliği sadece birkaç komşu kabuk içindeki yerel çevreye bağlıdır. Sistem alt sistemlere bölünerek seçilen belirli bir bölge için sistem boyutundan bağımsız olarak özellikler hesaplanır. Böylece alt sistemlerin sayısı sistem boyutu ile orantılı olacağından tüm sistem için özelliklerin hesabı bir $O(N)$ görev olmaktadır.

3.4 SBMD Simülasyon Programı

Bu çalışmada kullanılan simülasyon programı G. Dereli, C. Özdoğan (2003)(a), G. Dereli, C. Özdoğan (2003)(b), G. Dereli vd. (2002) tarafından geliştirilen $O(N)$ -SBMD simülasyon programıdır. Kullanılan simülasyon programı; ana program, alt programlar (subroutine), fonksiyonlar, içerik (include) dosyaları ve giriş (input) dosyasından oluşmaktadır.

Ana program; giriş (input) verilerini okur ve çıkış bilgilerini yazar. Simülasyonu başlatır ve seçilen sayıda zaman-adımı üzerinden MD döngüsünü gerçekleştirir. Kodlardaki veri akışını kontrol eder. Sabit-sıcaklık MD çalışması (run) içindeki her zaman-adımında atomik hızların yeniden ölçeklendirilmesiyle sıcaklığı seçer.

Çeşitli fonksiyonların hesaplanması için altprogramlar kullanılır. Ayrıca matris köşegen hale getirme işlemi için de bir altprogram (subroutine) gerekmektedir. Bu amaçla kullanılan alt programlardan;

Subroutine bondlength; bağ-uzunluğu dağılım fonksiyonunu hesaplar.

Subroutine correlate; çift korelasyon fonksiyonunu ve radyal dağılım fonksiyonunu hesaplar.

Subroutine crystal; seçilen malzeme için sıkı-bağ, itici potansiyel ve örgü parametrelerini hesaplar.

Subroutine dosenergy; elektronik durum yoğunluğunu hesaplar.

Subroutine feynmann; Hellmann-Feynman kuvvetlerini (3.33 ve 3.35) hesaplar.

Subroutine htb; SB matrisini (3.29) hesaplar ve köşegen hale getirir. Band yapısı enerjisini (E_{bs}) hesaplar

Subroutine init-pos; simülasyon kutusundaki atomların başlangıç konumlarını verir.

Subroutine init-vel; simülasyon kutusundaki atomların başlangıç hızlarını verir.

Subroutine lapack; reel, simetrik matrisin özdeğer ve özvektörlerini hesaplamada kullanılır.

Subroutine material; kullanılan materyali seçer

Subroutine maxwell; Maxwell hız dağılımına göre, belirtilen sıcaklıklarda atomlar için hızları belirler.

Subroutine md; MD döngüsünü gerçekleştirir. Atomik konumlar, hızlar ve ivmeler Verlet hız algoritmasına (3.8) göre güncellenir.

Subroutine meandisp; atomik kare ortalama yer değiştirmeyi hesaplar.

Subroutine nearangle; bağ-açısı dağılım fonksiyonunu ve atomik koordinasyon sayısını hesaplar.

Subroutine pressure; basıncı hesaplar.

Subroutine repuls; itme potansiyel enerjiyi (3.31) ve kuvvetleri (3.33) hesaplar

Subroutine temper; sıcaklığı hesaplar.

Ayrıca RAN1 diye adlandırılan fonksiyon $[0,1[$ aralığında rasgele bir sayı üretir ve bu sayı init-pos ve init-vel altprogramları tarafından çağrılır.

İstenilen simülasyon çalışmasını seçmeye müsaade eden giriş (input) dosyası ise tbmd.inp diye adlandırılmıştır. Bu dosya düzenlenerek simülasyon programında yapılacak olan hesaplar

belirlenir. Böylece tbmd.inp dosyası kullanılarak;

- Sabit-enerji (NVE) veya sabit-sıcaklık (NVT) simülasyonu seçmek
- Yeni bir simülasyon başlangıcı seçmek veya önceki bir simülasyon tarafından oluşturulmuş konfigürasyondan devam etmek
- Simülasyonun zaman-adımı sayısı seçmek
- Atomik konum ve hızları, işleme sonrası korunsun da, seçmek.
- Başlamak için kullanılacak ara konfigürasyonu saklamak için frekans seçmek
- Hesaplanacak olan fiziksel gözlenebilir niceliği seçmek
- Zaman-adımı seçmek
- Kesme (cutoff) seçmek
- Sistemin yoğunluğunu seçmek
- Simülasyonun başlangıç sıcaklığını belirlemek
- Simülasyonun son sıcaklığını belirlemek (NVT için)

gibi işlemler gerçekleştirilebilir. Eğer önceki bir simülasyon tarafından oluşturulmuş konfigürasyondan başlanacaksa, çalışma dizini içerisinde, mevcut SBMD programı tarafından oluşturulmuş olan bir data dosyasının bulunması gerekmektedir. Bu dosya önceki bir simülasyonun son zaman-adımında hesaplanan, simülasyon kutusundaki tüm parçacıkların atomik konum, hız ve ivmelerini kapsar. SBMD çalışmasının çıkış (output) bilgileri ise farklı dosyalarda depolanır. Örneğin energy.out diye adlandırılan çıkış dosyasında toplam enerjisi (E_{tot}), bant yapısı enerjisi (E_{bs}), itici potansiyel enerjisi (U_{rep}) ve kinetik enerjisinin (E_k) gibi değerler depolanır. Benzer olarak her dosya içerdiği niceliklere göre adlandırılır.

Genelde SBMD esnasında, birçok hesaplama işi (3.30) ve (3.34) ifadelerindeki SB hamiltonyeni $\{\epsilon_n\}$ özdeğerlerinin ve $\{c_{\alpha\beta}^n\}$ özvektörlerinin hesaplanmasıdır. SB baz seti atom başına 4 orbitalden oluştuğundan dolayı, prosedür, atom sayısı (N_{at}) 500'den fazla olan bir sistem için oldukça büyük olan, reel simetrik bir matrisin köşegen hale getirilmesini gerektirir.

SBMD simülasyonu yönetiminde (running) gerekli temel bilgi, simülasyon kutusundaki atom sayısının nasıl seçileceğinin yanıtıdır. Bu param.inc include dosyası içinde mümkündür. PARAM.INC dosyası *ncell* ve *nc* parametrelerine değer tahsis eder;

$$\text{parameter}(ncell = 3, n = 8*ncell**3, nn4 = 4*n*n, n4 = 4*n)$$

SBMD kodu derlenmeden ve çalıştırılmadan önce biçimlenmesi gereken tek include dosyası bu dosyadır. Atom sayısı seçimini belirleyen metod, elmas benzeri örgünün genel olan kübik hücrelerine dayanır. *ncell* parametresi değiştirilerek çok daha geniş simülasyon kutuları yaratılabilir. Örneğin *ncell* = 1, 2, 3, 4, 5 sırasıyla 8, 64, 216, 512 ve 1000 sayıda atoma karşılık gelir.

Sonuç olarak, bir simülasyonu organize etmek için yapılması gereken işlemler sırasıyla şunlardır;

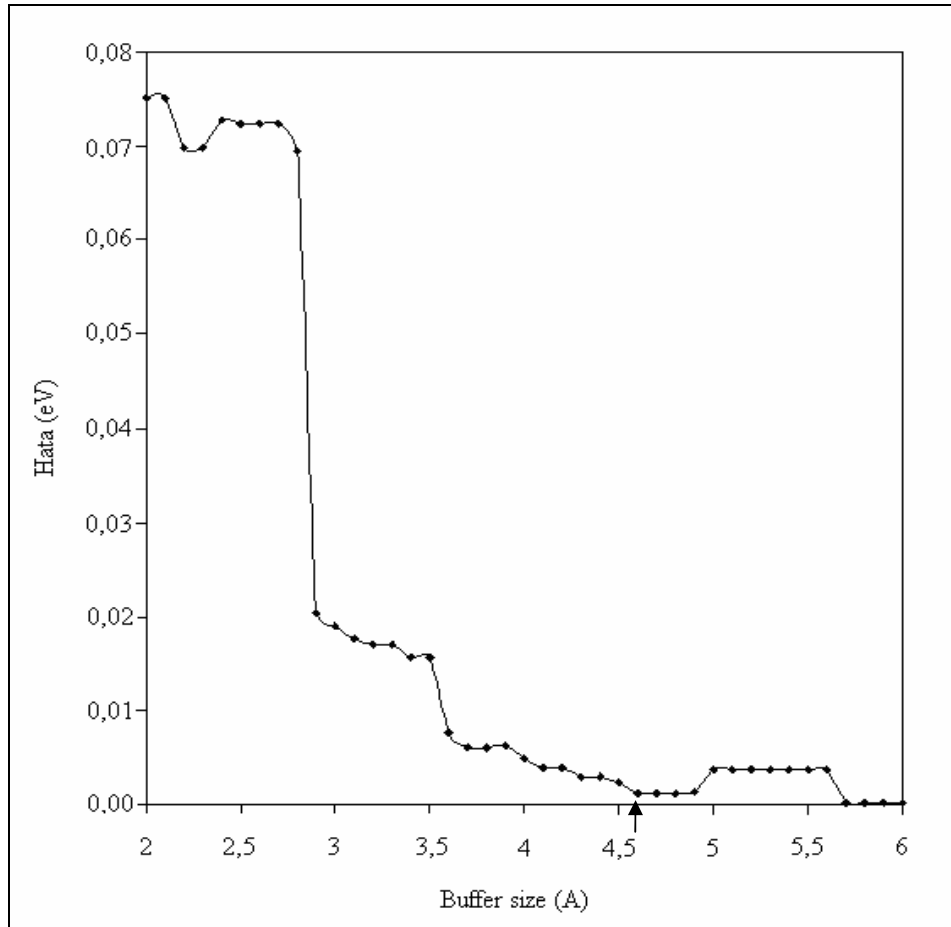
- param.inc dosyası düzenlenerek uygun atom sayısı seçilir.
- Çalıştırılabilir dosyayı üretmek için kaynak kod derlenir.
- tbmd.inp dosyası güncellenir.
- Yürütme yerine getirilir.

SBMD kodu sunumundan görülebileceği gibi, simülasyon kutusu hacim ve şekil bakımından sabittir. Kutu hacmini değiştirmek ancak tbmd.inp dosyası içinde uygun yoğunluk seçimiyle mümkündür. Bu işlem simülasyonun en başında hepsi için bir defa yapılabilir. Ayrıca sabit-sıcaklık (NVT) simülasyonları, simülasyonun her zaman-adımındaki atomik hızları doğrudan yeniden ölçeklendirilmesi yoluyla elde edilir. SBMD çalışma çerçevesinin ve sunulan uygulamanın güvenilirliği birçok sayıda başarılı hesaplama ile kanıtlanmıştır

4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

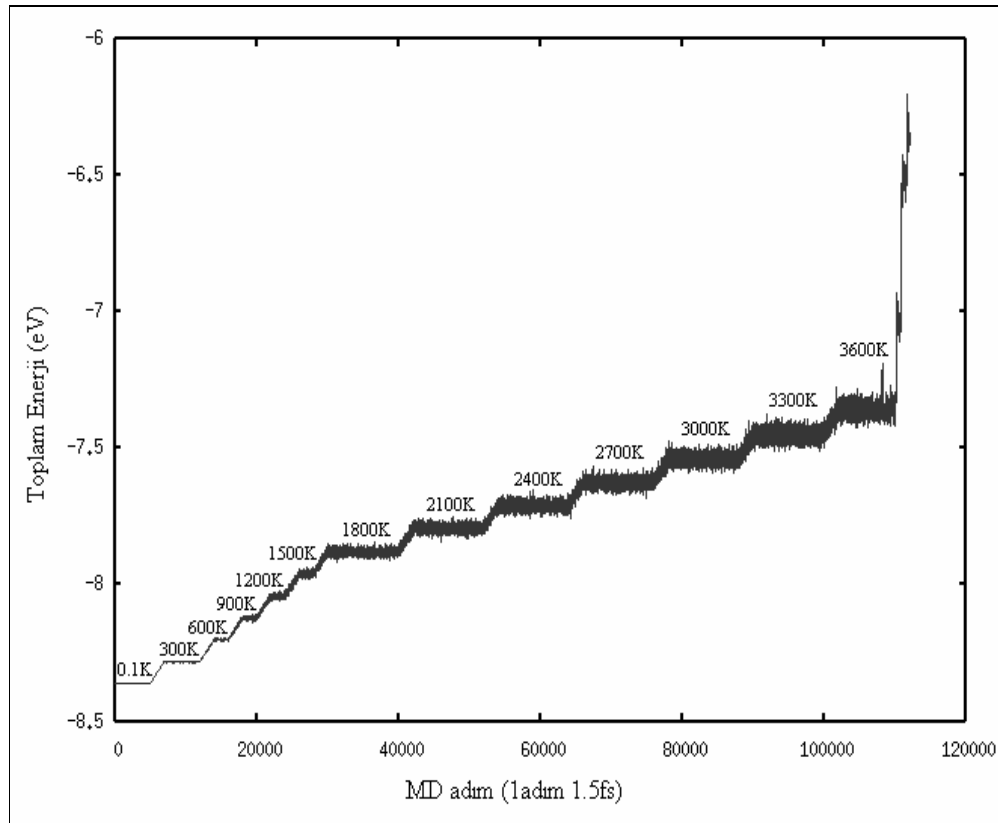
4.1 Sonuçlar

Order-N Sıkı-Bağ Moleküler Dinamik (SBMD) programı kullanılarak 340 atomlu 20 tabakalı (17,0) yarıiletken TDKNT'nin ısısal karakteristikleri incelenmiştir. Kullanılan $O(N)$ metodunda sistem alt sistemlere bölünerek seçilen belirli bir bölge için sistem boyutundan bağımsız olarak özellikler hesaplanır. Bu bölgenin boyutunu belirleyen buffer size parametresinin küçük seçilmesi hatayı arttırırken, büyük seçilmesi simülasyon zamanını arttırmaktadır. Dolayısıyla buffer size $O(N)$ -SBMD sonuçlarını etkileyen önemli bir parametredir. $O(N^3)$ ve $O(N)$ yöntemleri ile ayrı ayrı hesaplanan toplam enerji sonuçları arasındaki fark (hata) farklı buffer size parametrelerine göre incelenerek 20 tabakalı (17,0) KNT için simülasyon zamanını en kısa değerde tutabilmek için hatanın en az olduğu ilk değer olan 4.6 Å buffer size parametresi olarak seçilmiştir (Şekil 4.1).



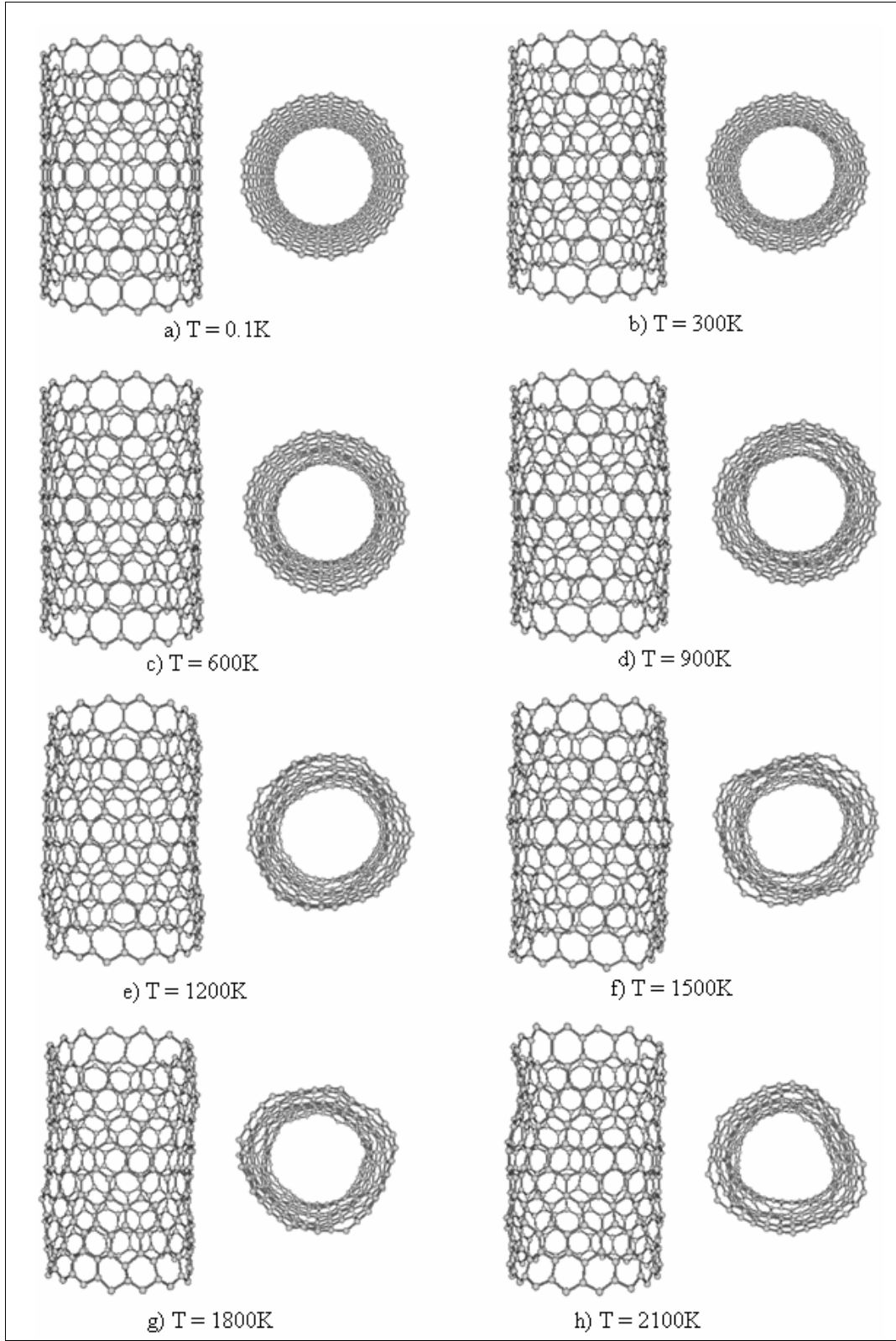
Şekil 4.1 Buffer size-hata grafiği

Sıcaklığın yarıiletken (17,0) karbon nanotüpün fiziksel karakteristikleri, yapısal sağlamlık ve enerjiler üzerindeki etkisi yüksek sıcaklıklara kadar incelenmiştir. Sıcaklığın sistem üzerindeki etkisi yavaş ısıtmaya dayalı olarak, her bir zaman adımı 1.5 fs seçilip sistem 0.1K de 7.5 ps (5000 adım) çalışma boyunca dengede bırakıldıktan sonra simülasyon programı 3 ps simülasyon periyodunda çalıştırılarak sistem 300K sıcaklığa yükselene kadar ısıtılmıştır. Benzer olarak program devam ettirilerek sistemin sıcaklığı 3 ps simülasyon bölümlerinde 300K aralıklarla arttırılmıştır. Her artan aralıkta ise sistem belli periyotlarda dengede bırakılmıştır. Böylece sıcaklık yükseldikçe atom başına toplam enerji (E_{tot}) artarken sistemin daha yüksek enerji seviyesinde dengeye ulaşması sağlanmıştır (Şekil 4.2).

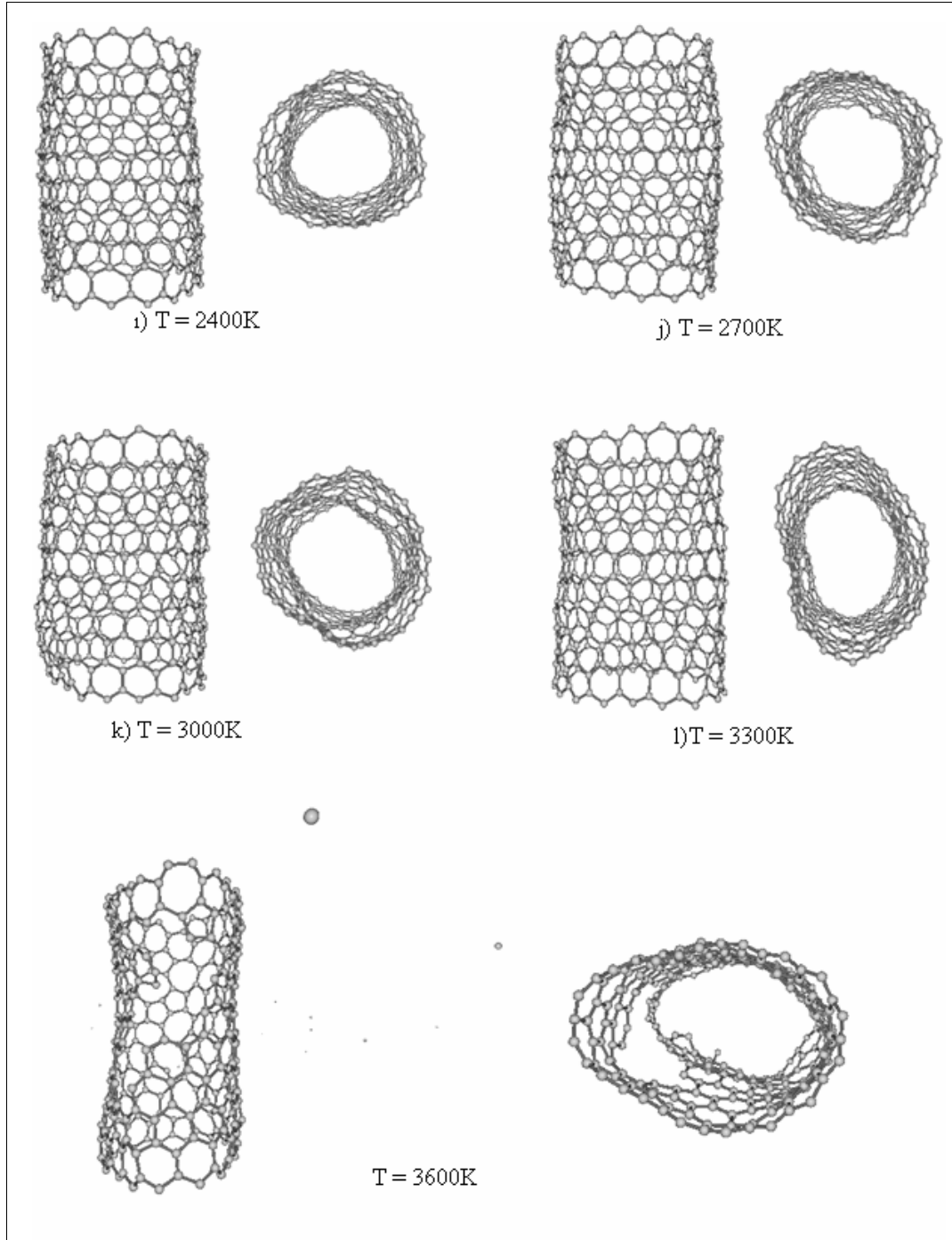


Şekil 4.2 Toplam enerjinin MD adım sayısına göre değişimi

Bu yöntemle sıcaklık 3300K değerine kadar arttırılmıştır. 3300K de 15 ps süreli dengelemeden sonra 3 ps sürede sıcaklık 3600K değerine çıkartılmıştır. 3600K de dengeleme işleminde 9 ps de (6000 adımda) tüpten atomlar ayrılmış olup, parçalanmalar meydana gelmiştir. Sonuç olarak tüpün görüntüsündeki şekil değişiklikleri 600K den itibaren gözlenmekle birlikte (Şekil 4.3), tüpten atomların ayrılması ilk olarak 3600K de gözlenmiştir (Şekil 4.4).

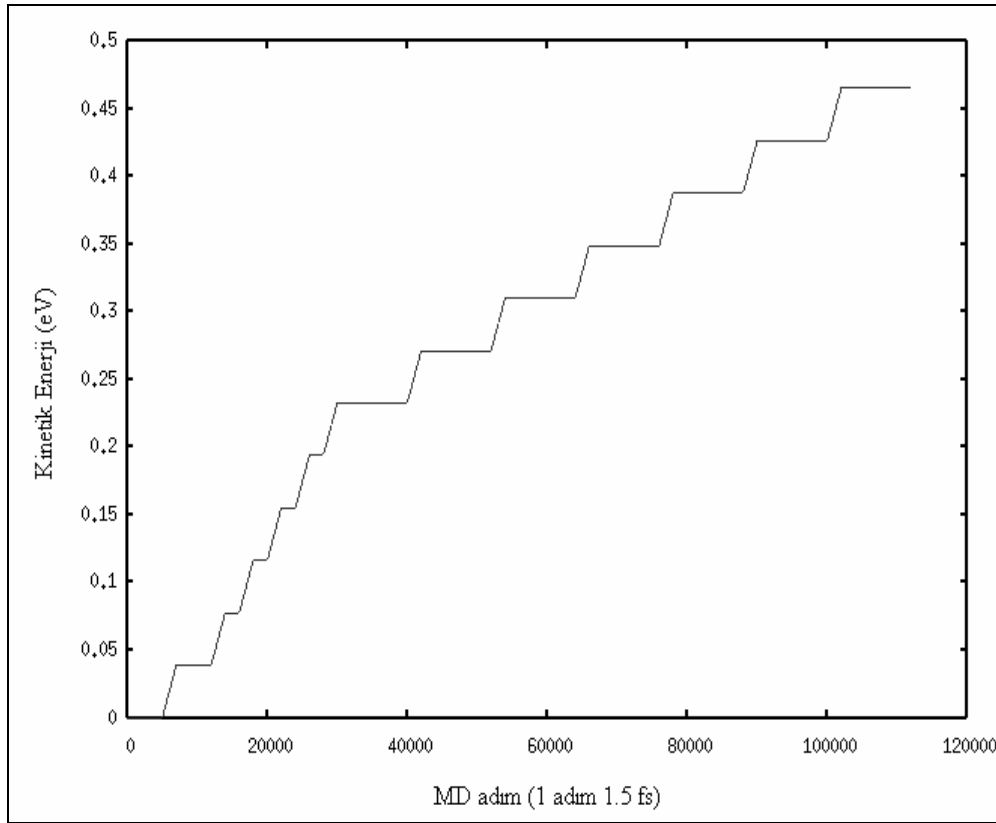


Şekil 4.3 (17,0) KNT'nin farklı sıcaklıklardaki görünümü

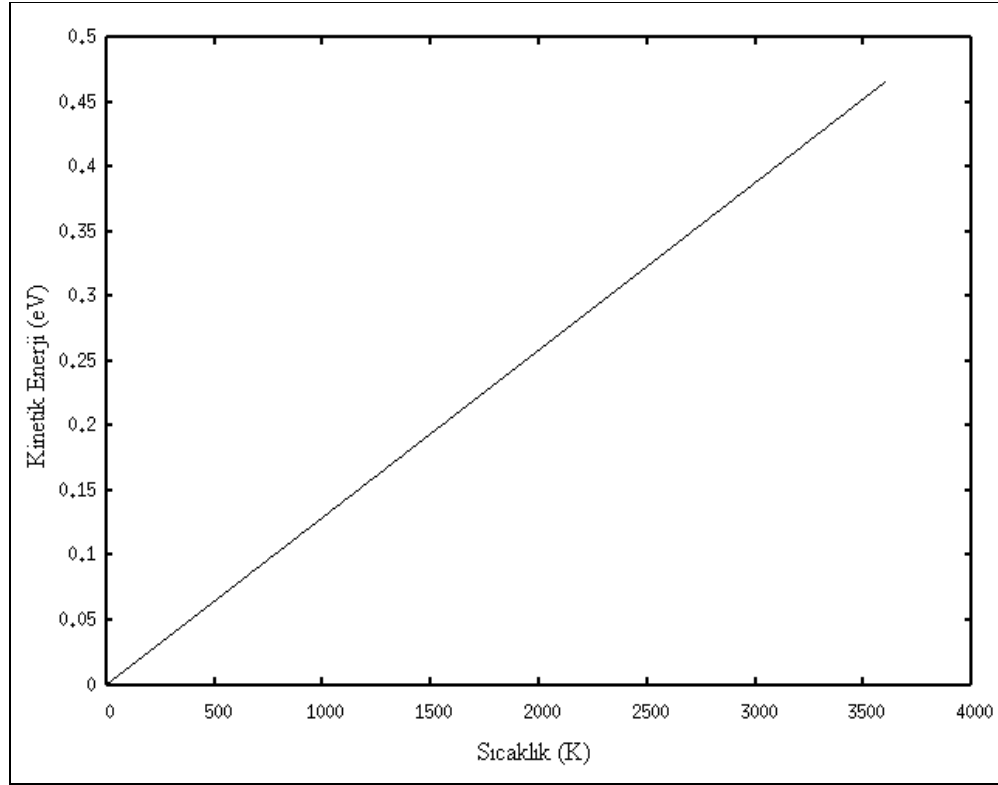


Şekil 4.4 (17,0) KNT'nin farklı sıcaklıklardaki görünümü

SBMD yönteminde toplam enerji; bant yapısı enerjisi (E_{bs}), itici potansiyel enerjisi (U_{rep}) ve kinetik enerjisinin (E_k) toplamından oluşmaktadır. Simülasyon boyunca kinetik enerjinin simülasyon zamanına (adım sayısına) bağlı olarak değişimi Şekil 4.4 de verilmiştir. Sıcaklığın arttığı aralıklarda kinetik enerji eş bölüşüm teoremine göre $\frac{1}{2}mv_i^2 = \frac{3}{2}k_B T_i$ ifadesine bağlı olarak artmakta, sıcaklığın sabit olduğu aralıklarda ise kinetik enerji de sabit kalmaktadır. Sıcaklığın fonksiyonu olarak kinetik enerjinin değişimi (Şekil 4.5) incelendiğinde ise 1.28×10^{-4} eV/K değeri bulunmuştur ve bu değer eş bölüşüm teoremine uygundur.

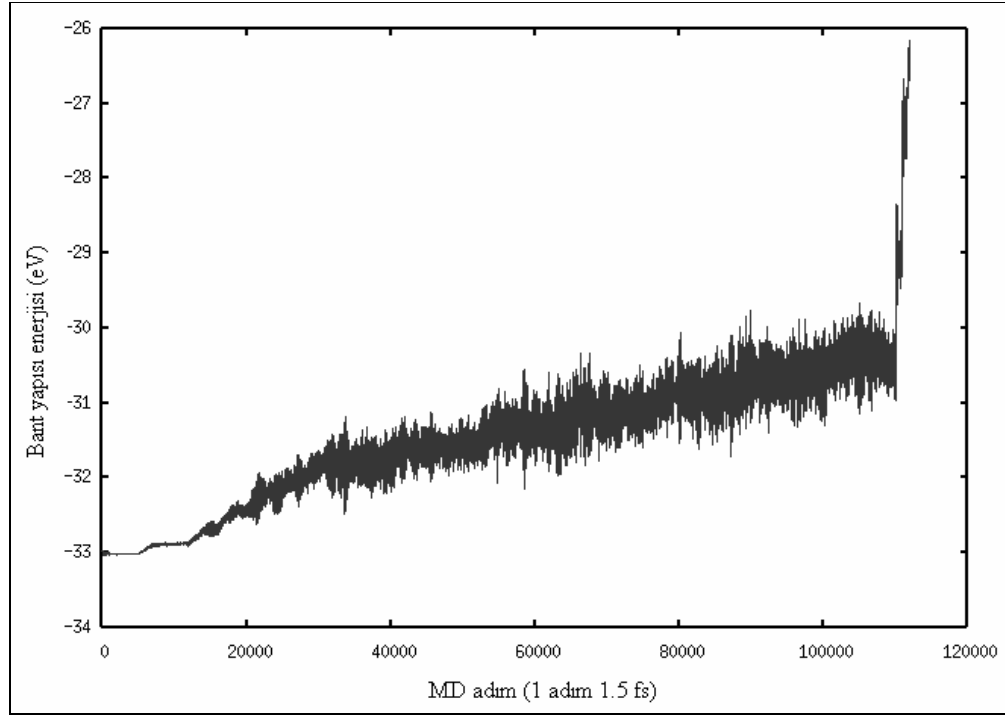


Şekil 4.5 Kinetik enerjinin MD adım sayısına göre değişimi

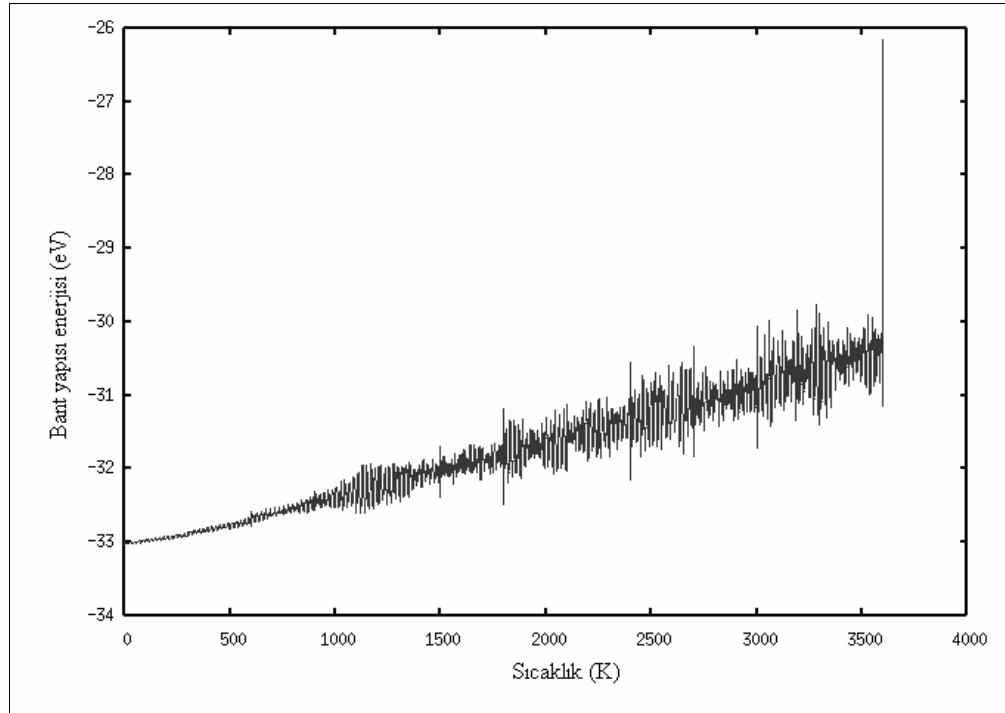


Şekil 4.6 Kinetik enerjinin sıcaklığa göre değişimi

Bant yapısı enerjisinin (E_{bs}) simülasyon zamanına bağlı olarak değişimi Şekil 4.6 da verilmiştir. Simülasyon adımı dolayısıyla sıcaklık arttıkça bant yapısı enerjisi daha çok dalgalanarak artmaktadır. Benzer olarak bant yapısı enerjisinin sıcaklığa bağlı değişimi (Şekil 4.7) incelendiğinde de E_{bs} 'nin sıcaklık arttıkça arttığı görülmektedir. Şekillerde 3600K de görülen dik çizgi tüpten atomun koptuğunu göstermektedir.

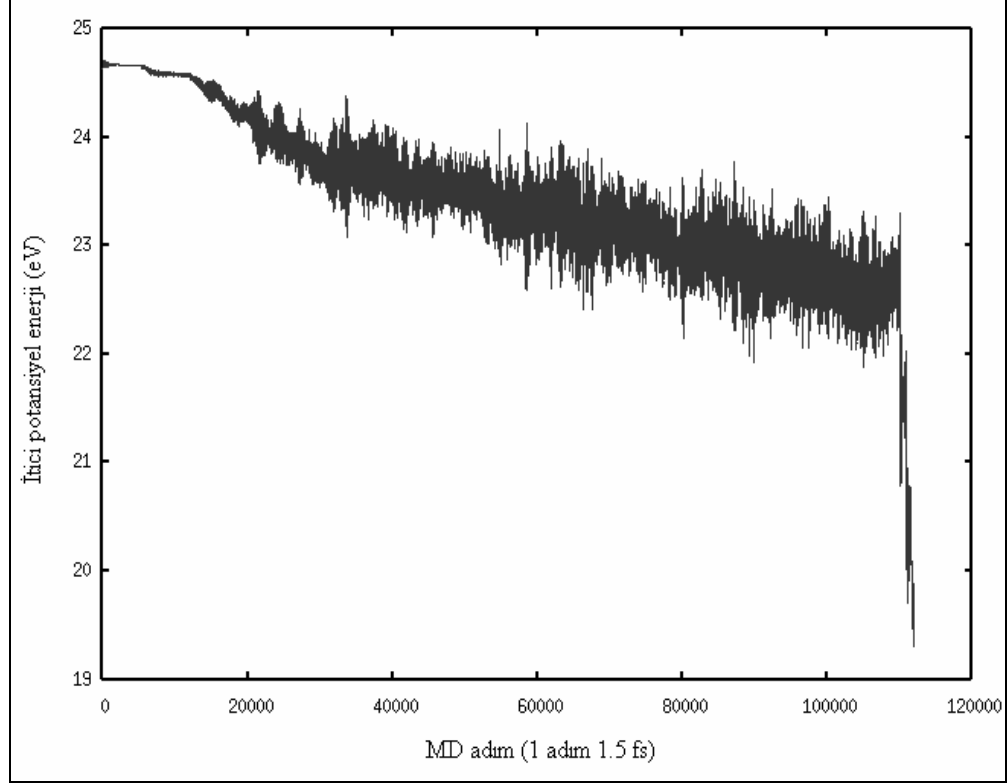


Şekil 4.7 Bant yapısı enerjisinin MD adım sayısına göre değişimi



Şekil 4.8 Bant yapısı enerjisinin sıcaklığa göre değişimi

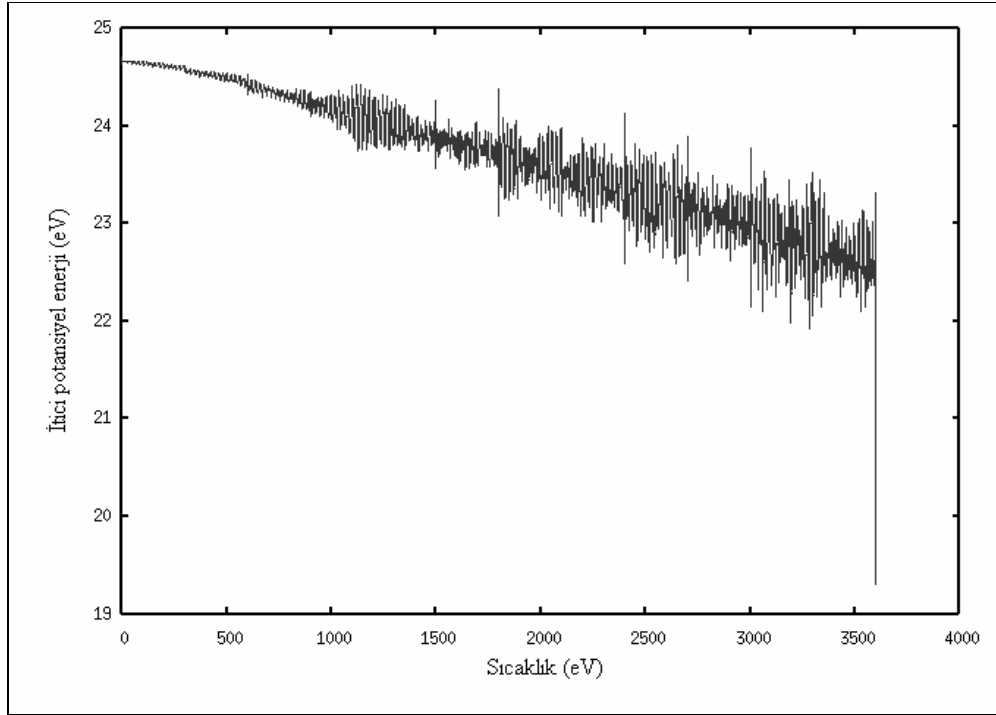
İtici potansiyel enerjinin simülasyon zamanına bağlı olarak değişimi Şekil 4.9 da verilmiştir. Simülasyon adımı arttıkça itici potansiyel enerji gittikçe daha çok dalgalanarak azalmaktadır



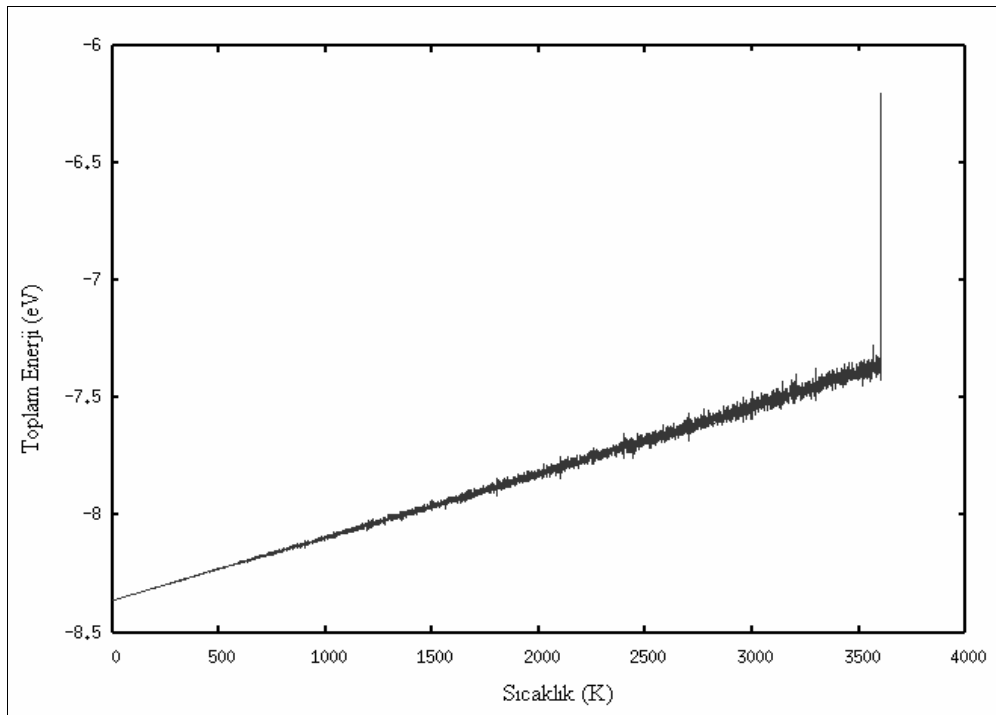
Şekil 4.9 İtici potansiyel enerjinin MD adım sayısına göre değişimi

Böylece itici potansiyel enerjinin sıcaklığa bağlı değişimi Şekil 4.10 daki gibi olup sıcaklığın artmasıyla birlikte yarıçapın genleşmesi itici potansiyel enerjinin azalmasına neden olur.

Sonuç olarak sıcaklık arttıkça bant yapısı enerjisi, itici potansiyel enerjisi ve kinetik enerjisinin toplamından oluşan toplam enerji de artmaktadır ve sıcaklığın fonksiyonu olarak toplam enerjinin değişiminden (Şekil 4.11) sıcaklık başına enerjideki artış 3×10^{-4} eV/K olarak elde edilmiştir.

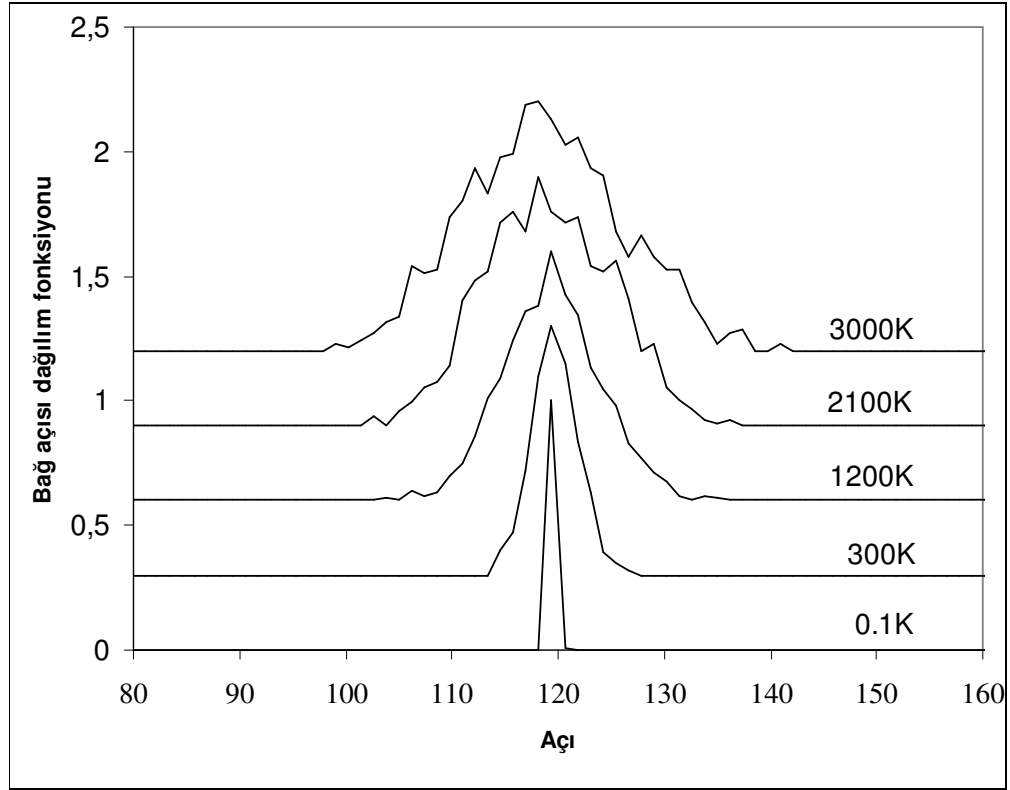


Şekil 4.10 İtici potansiyel enerjinin sıcaklığa göre değişimi



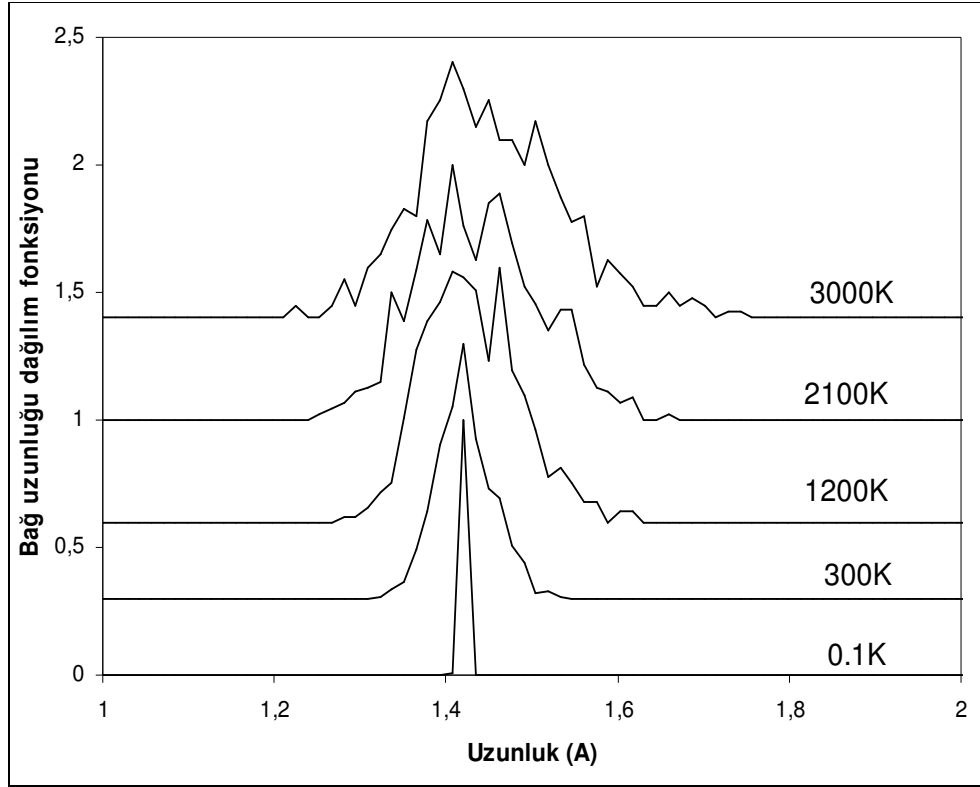
Şekil 4.11 Toplam enerjinin sıcaklığa göre değişimi

Şekil 4.12 (17,0) KNT'nin bağ açısı dağılım fonksiyonunun sıcaklığa bağlılığını göstermektedir. 0.1K ve 300K sıcaklıklarda bağ açısı dağılım fonksiyonu KNT'nin altıgen örgü yapısından dolayı beklenildiği gibi 119.40 derece değerinde pik yapmaktadır. Sıcaklık arttıkça pikte kayma meydana gelip pik genişliği gittikçe artmaktadır. Buna göre sıcaklık arttıkça atom başına ortalama enerji değeri arttığından bağ açısı da değişmektedir. Yüksek sıcaklıklarda tüpte oluşan şekil değişikliklerinden dolayı 119.40 dereceden daha az ve daha çok açılarda bazı keskin pikler gözlenmiştir. Sonuç olarak şekil değişikliklerinden kaynaklanan, atomların konumlarındaki değişimlerden dolayı bazı bağ açıları 119.40 dereceden farklı değerlerde olmaktadır.



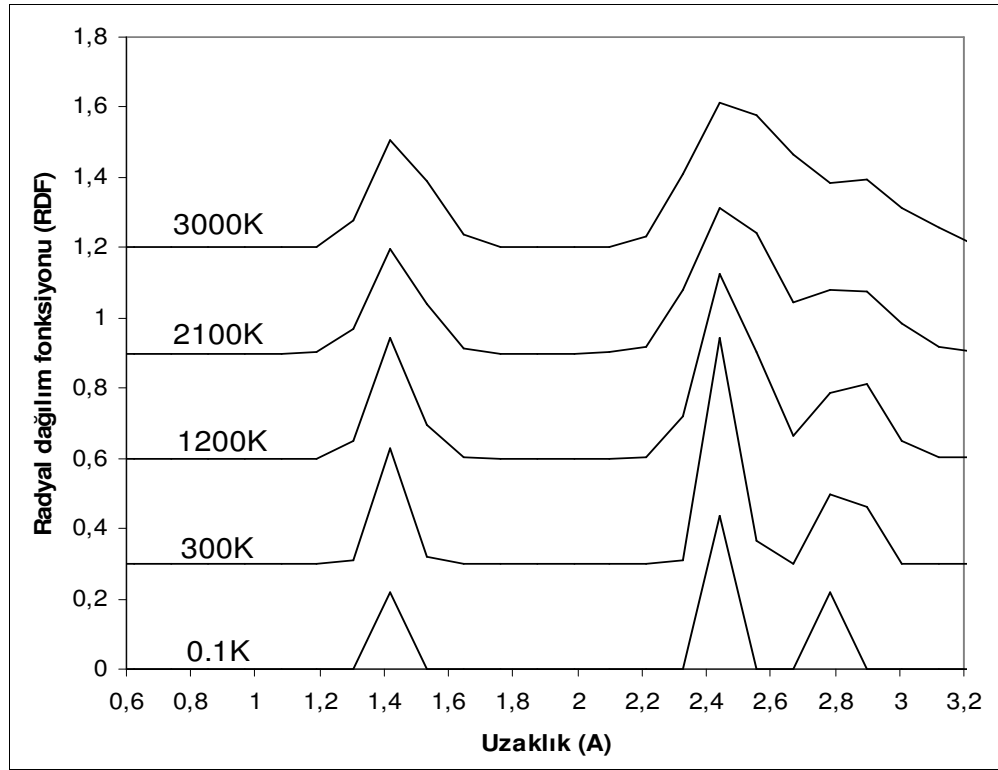
Şekil 4.12 Bağ açısı dağılım fonksiyonunun sıcaklığa göre değişimi

Benzer durum bağ uzunluğu dağılım fonksiyonunda da görülmektedir (Şekil 4.13). 0.1K ve 300K sıcaklıklarda bağ uzunluğu dağılım fonksiyonu 1.42 Å değerinde yüksek bir pik yapmaktadır. Aynı şekilde sıcaklık artarken bu fonksiyonun yaptığı pik de genişlemektedir. Yüksek sıcaklıklarda tüpte oluşan şekil değişikliklerinden dolayı bazı bağların uzunluğu 1.42 Å değerinin üzerinde veya altında bir değerde dağılım fonksiyonunda biçimlenir.



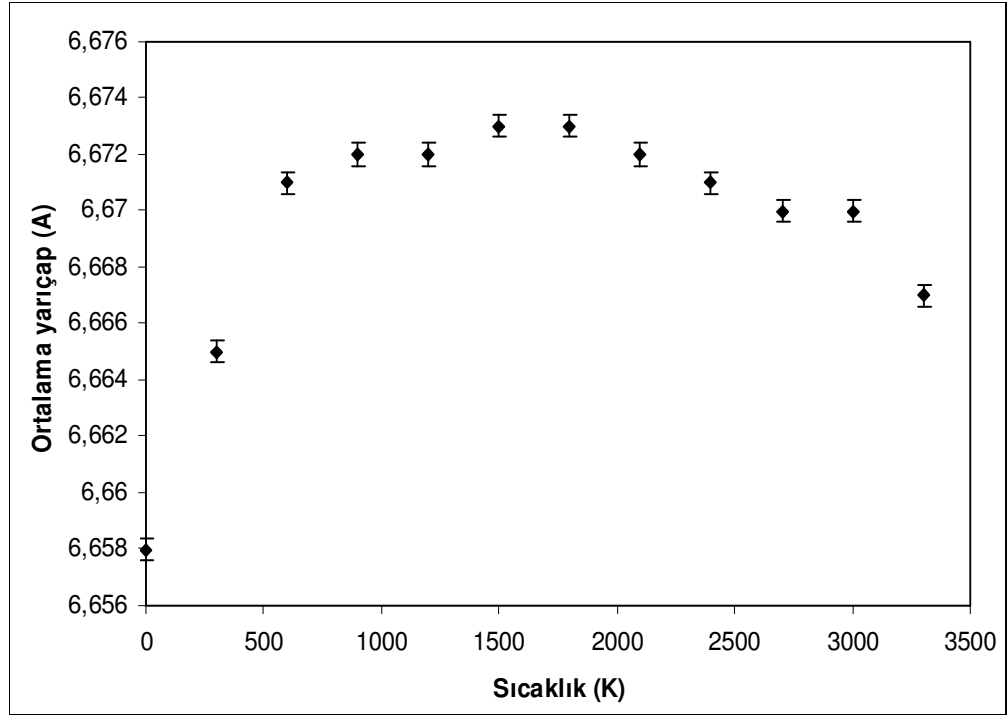
Şekil 4.13 Bağ uzunluğu dağılım fonksiyonunun sıcaklığa göre değişimi

Şekil 4.14 KNT'nin radyal dağılım fonksiyonunun sıcaklığa bağlılığını göstermektedir. (17,0) KNT'ler zig-zag yapıda olduğundan ilk üç komşu atomun referans atomdan 1.42, 2.44 ve 2.78 Å mesafede konumlandığı belirlenmiştir. Sıcaklığın artmasıyla birlikte atomların konumlarındaki değişimlerden dolayı piklerin genişlediği ve yüksekliğinin azaldığı görülmektedir. Sonuç olarak üçüncü yakın komşunun konumunun değişimi radyal doğrultuda tüp genişlemesine işaret eder.

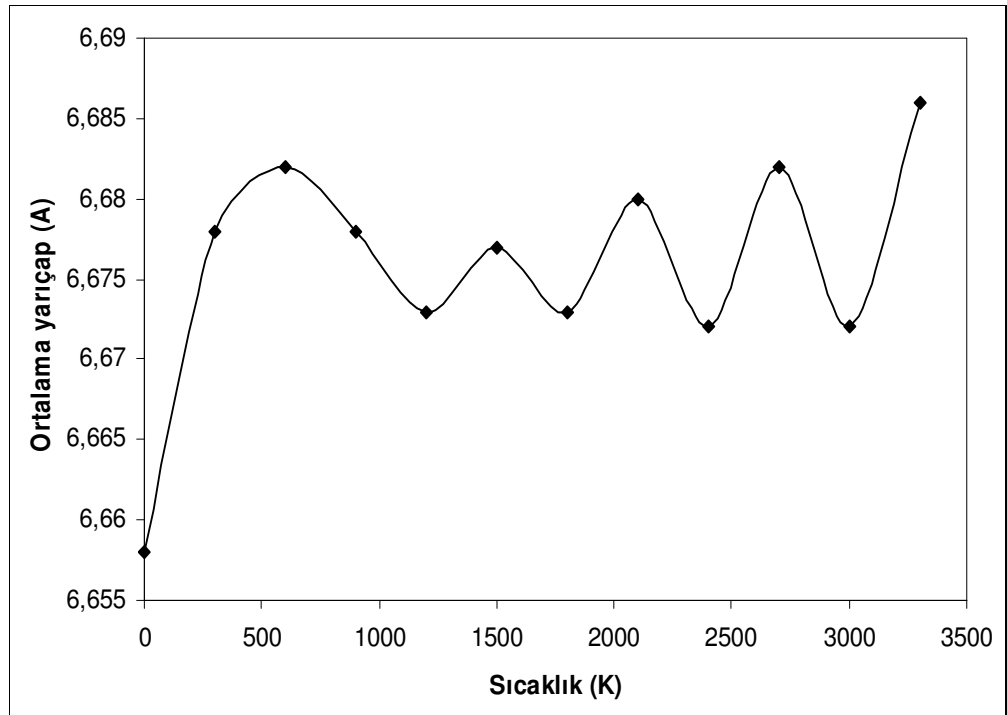


Şekil 4.14 Radyal dağılım fonksiyonunun sıcaklığa göre değişimi

Şekil 4.2 de verilen simülasyon için her dengeleme işleminden sonra tüm sıcaklıklarda simülasyon süresince elde edilen yarıçap değerleri kullanılarak (17,0) KNT'nin ortalama yarıçapları hesaplanmıştır. 0.1K de tüpün ortalama yarıçapı 6.658 Å , 300K de 6.665 Å ve 600K de ise 6.671 Å olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan ortalama yarıçap değerleri kullanılarak elde edilen Şekil 4.15 tüpün ısısal radyal genişlemesini sıcaklığa bağlı olarak göstermektedir ve bu radyal dağılım fonksiyonuna uygundur. KNT'nin ortalama yarıçapı 0.1K den 600K e kadar doğrusal bir artış göstermektedir ve bu aralıkta (17,0) KNT'nin ısısal radyal genişleme katsayısı $0.35 \times 10^{-5} (1/K)$ olarak belirlenmiştir. 600K den 1800K e kadar ortalama yarıçapın artışı yavaşlamakta ve daha yüksek sıcaklıklarda ise azalmaktadır. Farklı sıcaklıklarda, sadece dengeleme işlemleri (3 ps) süresince elde edilen yarıçap değerleri kullanılarak da ortalama yarıçap değerleri hesaplanmıştır. Bu ortalama yarıçap değerleri kullanılarak çizilen Şekil 4.16 da ise sıcaklığın 0.1K den 600K e kadar artmasıyla tüpün ortalama yarıçapının arttığı, daha yüksek sıcaklıklarda azalıp artarak salınım yaptığı gözlenmektedir. Sıcaklığa bağlı olarak ortalama yarıçap $6.672\text{-}6.682 \text{ Å}$ değerleri arasında salınmaktadır.

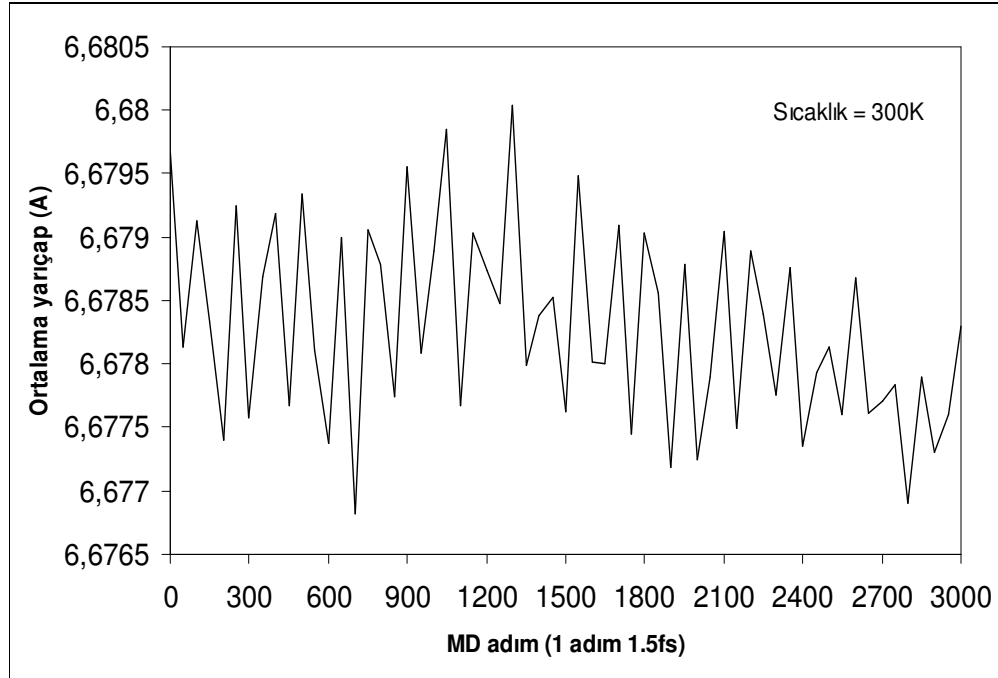


Şekil 4.15 Ortalama yarıçapın sıcaklığa göre değişimi



Şekil 4.16 Ortalama yarıçapın sıcaklığa bağlı olarak salınımı

Şekil 4.17 de 300K de 4.5 ps dengeleme süresince hesaplanan ortalama yarıçap değerlerinin zamana göre değişimi verilmiştir. Bu sıcaklıkta da ortalama yarıçap değerleri salınım göstermektedir. Bu salınımların ortalama değeri Şekil 4.16 da 300K de ortalama yarıçap değeri olarak kullanılmıştır. Şekil 4.16 da belirtilen değişik sıcaklıklardaki ortalama yarıçap değerleri de benzer çalışmayla elde edilmiştir.



Şekil 4.17 Ortalama yarıçapın 300K de zamana göre değişimi

4.2 Yorumlar

Bu çalışmada sıcaklığın yarıiletken (17,0) karbon nanotüpün fiziksel karakteristikleri, yapısal sağlamlığı ve enerjileri üzerindeki etkisi Sıkı-Bağ Moleküler Dinamik (SBMD) simülasyon programı kullanılarak yüksek sıcaklıklara (3600K) kadar incelenmiştir.

Öncelikle $O(N^3)$ ve $O(N)$ yöntemleri ile ayrı ayrı hesaplanan toplam enerji sonuçları arasındaki fark (hata), farklı buffer size değerlerine göre incelenerek kullanılan $O(N)$ metodunda (17,0) KNT için simülasyon zamanını kısa değerde tutabilmek amacıyla hatanın en az olduğu ilk değer olan 4.6 Å buffer size parametresi olarak belirlenmiştir. Ayrıca sistemi en kısa sürede dengeye getiren moleküler dinamik simülasyon adımı çalışması yapılmış ve bu değer 1.5 fs olarak saptanmıştır.

Sıcaklığın sistem üzerindeki etkisi yavaş ısıtmaya dayalı olarak incelenmiş olup 0.1K sıcaklıktan başlanmıştır ve ısıtma işlemi 300K artışlarla uygulanmıştır. Her sıcaklık arttırma işleminden sonra sistem belirli simülasyon adımları süresince aynı sıcaklıkta dengelenmiştir. Sıcaklığın arttırılmasıyla tüpün şeklinde oluşan şekil değişiklikleri ilk olarak 600K de görülüp daha yüksek sıcaklıklarda şekil değişiklikleri daha belirgin bir hal almıştır. Bununla birlikte 3600K civarı yüksek sıcaklıklara kadar tüpün yapısal sağlamlığını devam ettirdiği ve ilk olarak 3600K de tüpten atomların ayrıldığı gözlenmiştir.

Simülasyon programında sıcaklığın KNT'nin kinetik enerjisi, bant yapısı enerjisi, itici potansiyel enerjisi ve sonuç olarak bunların toplamından oluşan toplam enerji üzerindeki etkileri incelendi. Sıcaklık artışıyla birlikte kinetik enerji ve bant yapısı enerjisi artarken itici potansiyel enerji azalmaktadır. Sıcaklığın artmasıyla birlikte yarıçapın genleşmesi itici potansiyel enerjinin azalmasına neden olur. Kinetik enerjinin sıcaklığa bağlı değişimi eş bölüşüm teoremine uygun olarak sıcaklık başına 1.28×10^{-4} eV/K gibi sabit bir değer vermektedir. Sonuç olarak toplam enerji sıcaklığın artmasıyla birlikte artmaktadır ve toplam enerjinin sıcaklığa bağlı değişimi incelendiğinde toplam enerjinin sıcaklığa oranı Kim vd. (1994) nin fulleren çalışmaları sonuçlarına benzer olarak 3×10^{-4} eV/K bulunmuştur. Daha sonra tüpün radyal dağılım fonksiyonu, bağ açısı ve bağ uzunluğu gibi fiziksel özellikleri üzerindeki sıcaklık etkileri incelendi. Bağ açısı ve bağ uzunluğu dağılım fonksiyonlarının sıcaklığa göre değişimi incelendiğinde, grafin tabakasından oluşturulan TDKNT'nin altıgen örgüsüne uygun olarak düşük sıcaklıklarda bağ açısı 119.4 derece, bağ uzunluğu ise 1.42 Å değerinde olmaktadır. Ayrıca tüpün incelenen radyal dağılım fonksiyonuna göre en yakın ilk üç komşu atomun referans atomdan uzaklıkları beklendiği gibi sırasıyla 1.42, 2.44 ve 2.78 Å olarak belirlenmiştir. Sıcaklığın artmasıyla birlikte atomların örgüdeki ısısal hareketlerinden dolayı atom titreşimlerinin bağ açısı, bağ uzunluğu ve radyal dağılım fonksiyonunda değişime yol açtığı gözlemlendi.

Simülasyonda her dengeleme işleminden sonra farklı sıcaklıklarda (17,0) KNT'nin ortalama yarıçapı hesaplanmıştır. 0.1K de tüpün ortalama çapı 1.331 nm olup bu değer Çizelge 2.1 de belirtilen çap değerine uygundur. 300K de ortalama çap 1.333 nm, 600K de ise 1.334 nm olarak hesaplanmıştır. Böylece sıcaklık 0.1K den 600K e kadar artarken KNT'nin ortalama yarıçapı doğrusal bir artış göstermektedir ve bu aralıkta (17,0) KNT'nin ısısal radyal genleşme katsayısı 0.35×10^{-5} (1/K) olarak belirlenmiştir. 600K den 1800K e kadar ortalama yarıçapın artışı yavaşlamakta, daha yüksek sıcaklıklarda ise azalmaktadır. Ayrıca farklı sıcaklıklarda, sadece dengeleme süreçlerinden elde edilen yarıçap değerleri kullanılarak da

ortalama yarıçap değerleri hesaplanmıştır. Bu ortalama yarıçap değerlerine göre de sıcaklığın 0.1K den 600K e kadar artmasıyla tüpün ortalama yarıçapı artmaktadır ancak 600K den sonra ortalama yarıçap azalıp artarak 6.672-6.682 Å değerleri arasında salınımına geçmektedir. Bununla birlikte 300K deki dengeleme sürecinde hesaplanan ortalama yarıçap değerleri de zamana bağlı olarak salınım yapmaktadır. Bu bulgu KNT'lerin sensor olarak kullanılmalarında dikkate alınması gereken bir saptamadır.

KAYNAKLAR

- B. Bhushan (ed.), Springer handbook of nanotechnology, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2004).
- C. H. Xu, C. Z. Wang, C. T. Chan, K. M. Ho, Journal Phys. Condens. Matter. **4**, 6047-6054, (1992).
- C. Özdoğan, G. Dereli, T. Çağın, Computer Physics Communications **148**, 188-205, (2002).
- G. Bilalbegovic, Vacuum, **71**, 165, (2003).
- G. Dereli, C. Özdoğan, Physical Review, B, **67**, 035416 (2003)(b).
- G. Dereli, C. Özdoğan, Physical Review, B **67**, 035415 (2003)(a).
- J.Wang, X.Chen, G.Wang, B. Wang, W.Lu, J.Zhao, Physical Review B, **66**, 085408, (2002).
- J. C. Slater, G. F. Koster, Physical Review, **94**, 1498, (1954).
- K.M.Liew, C.H.Wong, X.Q.He, M.J.Tan, Physical Review B, **71**, 075424, (2005).
- K.Metenier, S.Bonnamy, F.Beguin, C.Journet, P.Bernier, M.Lamy de La Chapelle, O.Chauvet, S.Lefrant, Carbon, **40**, 1765, (2002).
- L. Colombo, Computational Materials Science **12**, 278-287, (1998).
- L. Colombo, M. Rosati, Computer Physics Communications **128**, 108-117, (2000).
- M. Zhao, Y. Xia, Z. Tan, X. Liu, F. Li, B. Huang, Y. Ji, L. Mei, Chemical Physics Letters, **389**, 160, (2004).
- M.J.Lopez, A.Rubio, J.A.Alonso, S.Lefrant, K.Metenier, S.Bonnamy, Physical Review Letters, **89**, 255501, (2002).
- M.P. Allen, D.J. Tildesley, Computer Simulation of Liquids (Clarendon Press, Oxford) (1990).
- M.S Dresselhaus, G. Dresselhaus, A Jorio Annu. Rev. Matter. Res., **34**: 247-78, (2004).
- M.S Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, Phys. Rev. B **45**, 6234, (1992).
- M.Terrones, H.Terrones, F.Banhart, J.-C.Charlier, P.M.Ajayan, Science, **288**, 1226, (2000).
- M.Yudasaka, T.Ichihashi, D.Kasuya, H.Kataura, S.Iijima, Carbon, **41**, 1273, (2003).
- P. Ordejón, Computational Materials Science **12**, 157-191, (1998).
- R. Saito, G. Dresselhaus, M. Dresselhaus, Physical Properties of Carbon Nanotubes, Imperial College Press, London, (1998).
- S.G.Kim, D.Tomanek, Physical Review Letters, **72**, 2418, (1994).
- Y.Miyamoto, S.Berber, M.Yoon, A.Rubio, D.Tomanek, Physica B, **323**, 78, (2002).

İNTERNET KAYNAKLARI

<http://matsci.annualreviews.org>

www.sciencedirect.com

www.yildiz.edu.tr/~gdereli/lab homepage

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi: 04.06.1980

Doğum yeri: Kahramanmaraş

Lise: 1994 -1997 Mersin Dumlupınar Lisesi

Lisans: 1998 -2003 Yıldız Üniversitesi Fen Edebiyat Fak.
Fizik Bölümü

Çalıştığı kurum(lar)

2004 -2005 Yavuzlar Dershanesi

2005 -2006 Fen Bilimleri Merkezi Dershaneleri