

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BURKMANIN KARBON NANOTÜPLERİN FİZİKSEL VE
ELEKTRONİK YAPILARINA ETKİSİ**

Fizikçi İbrahim ARI

**FBE Fizik Anabilim Dalında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Gülay DERELİ

İSTANBUL, 2010

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	iv
KISALTMA LİSTESİ.....	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	viii
ÖNSÖZ.....	ix
ÖZET.....	x
ABSTRACT.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Burkmanın TDKNT'lerin Fiziksel Özelliklerine Etkisi.....	1
1.2 Burkmanın TDKNT'lerin Elektronik Özelliklerine Etkisi.....	2
2. TEK DUVARLI KARBON NANOTÜPLER.....	4
2.1 Tek Duvarlı Karbon Nanotüplerin Keşfi ve Sentezlenmesi.....	4
2.2 Tek Duvarlı Karbon Nanotüplerin Yapısı.....	5
2.3 Tek Duvarlı Karbon Nanotüplerin Sınıflandırılması.....	5
2.4 Chiral Vektörü ($\vec{C}_h$).....	6
2.5 Öteleme Vektörü ($\vec{T}$).....	8
2.6 Simetri Vektörü ($\vec{R}$).....	9
2.7 Brilluoin Bölgesi.....	13
2.8 Karbon Nanotüplerin Elektronik Yapısı ve Özellikleri.....	14
2.9 Karbon Nanotüplerin Mekanik Özellikleri.....	16
3. METOD.....	18
3.1 Moleküler Dinamik Metod.....	18
3.2 Bir Simülasyonun Planlanması.....	19
3.3 Konum ve Hızların Belirlenmesi.....	20
3.4 Kanonik (NVT) Moleküler Dinamik.....	27
3.5 Sıkı-Bağ Moleküler Dinamik (SBMD).....	28
3.6 Sıkı-Bağ Formalizmi.....	28
3.7 Helmann-Feynman ve İtici Kuvvetler.....	29
3.8 N-Mertebe (O(N)) Sıkı-Bağ Moleküler Dinamik Yöntemi.....	33
3.9 SBMD Simülasyon Programı.....	33
3.9.1 SBMD Simülasyon Programının Seri Kod Algoritması.....	37
3.9.2 SBMD Simülasyon Programının Paralel Kod Algoritması.....	38
4. SONUÇLAR.....	40

4.1	Burkmanın (8,0) TDKNT'nin Fiziksel Özelliklerine Etkisi.....	41
4.2	Burkmanın (8,0) TDKNT'nin Elektronik Özelliklerine Etkisi.....	54
5.	YORUM	62
KAYNAKLAR		65
EK I. Δt BELİRLENMESİ		69
ÖZGEÇMİŞ		70

SİMGE LİSTESİ

$\vec{a}_1, \vec{a}_2$	Altıgen gerçek uzay baz vektörleri
$\vec{C}_h$	Chiral Vektörü
d_t	KNT'nin çapı
ϵ_n	n. durum enerji öz değeri
E_{bs}	Bant yapısı enerjisi
E_f	Fermi enerjisi
E_g	Enerji bant aralığı
E_{top}	Toplam enerji
$\vec{F}_\alpha$	Atomlar arası kuvvetler
H_{top}	Elektron ve iyonlardan oluşan sistemin toplam Hamiltoniyeni
H_{SBMD}	Sıkı-Bağ Moleküler Dinamik Hamiltoniyeni
L	KNT'nin çevresi
L_t	KNT'nin uzunluğu
n	Sistemdeki atom sayısı
N	Birim hücre başına altıgen örgü sayısı
NN	Etkileşim mesafesi içindeki buffer bölgesindeki atomların sayısı
N_{cell}	Alt sistem sayısı
$\vec{R}$	Uzay Simetri Vektörü
$\vec{T}$	Öteleme Vektörü
h	Tek parçacık Hamiltoniyeni
$ \Psi_n\rangle$	Sistemin n. durum öz fonksiyonu
U_{rep}	İtici potansiyel
U_{ee}	Elektron-elektron etkileşme potansiyeli
U_{ii}	İyon-iyon etkileşme potansiyeli
U_{ie}	İyon -elektron etkileşme potansiyeli
α	Alt sistem indisi
γ	Burkma oranı
θ	Burkma açısı

KISALTMA LİSTESİ

AOLK	Atomik Orbitallerin Lineer Kombinasyonları
BAD	Bağ Açısı Dağılımı
BUD	Bağ Uzunluğu Dağılımı
ÇDKNT	Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
DAC	Divide and Conquer
eDOS	Elektronik Durum Yoğunluğu (Electronic Density of States)
GSP	Goodwin-Skinner-Pettifor
KNT	Karbon Nanotüp
MD	Moleküler Dinamik
NEMS	Nano Elektromekanik Sistemler
$O(N)$	Order N
$O(N^3)$	Order N^3
PBC	Periodic Boundary Conditions
PVM	Parallel Virtual Machine
RDF	Radyal Dağılım Fonksiyonu
SBMD	Sıkı Bağ Moleküler Dinamik
TDKNT	Tek Duvarlı Karbon Nanotüp

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Sarılımlarına göre KNT türleri : Zig-zag KNT, Armchair KNT, Chiral KNT	6
Şekil 2.2 (n,m) =(4,2) nanotüp balpetegi örgüsü. (OA); $\vec{C}_h$ vektörü , (OB); $\vec{T}$ öteleme vektörü, $\hat{a}_1$ ve $\hat{a}_2$ birim baz vektörleri.	6
Şekil 2.3 Uzay gurup simetri operasyonu $\vec{R} : \Psi$, KNT eksenine etrafındaki dönmenin açısı. τ , $\vec{T}$ vektörü doğrultusundaki geçiş (Saito, Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., 1998).	9
Şekil 2.4 $\vec{C}_h = (4,2)$ Chiral KNT için Simetri Vektörü (Saito, Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., 1998).	11
Şekil 2.5 KNT'lerin Brillouin bölgesi.	14
Şekil 2.6 Metalik enerji bandı şartı: $Y\vec{K}$ vektörünün uzunluğu, $\vec{K}_1$ vektörünün uzunluğunun tam sayı katı ise, metalik enerji bandı elde edilmiş olur.	15
Şekil 3.1: Periyodik sınır şartları için en yakın görüntü modeli.	18
Şekil 4.1 (8,0) TDKNT için 'Buffer Skin Size' parametresine bağlı olarak O(N3)- O(N) Toplam Enerji Fark grafiği.	41
Şekil 4.2 (8,0) TDKNT için, $\gamma = 0$; $\gamma = 2$; $\gamma = 4$; $\gamma = 6$; $\gamma = 7.5$; $\gamma = 10$; $\gamma = 12$; $\gamma = 15$; $\gamma = 18$; $\gamma = 20$ burkma oranları altında toplam enerjisinin (E_{tot}) MD adımla değişimi.	44
Şekil 4.3 (8,0) TDKNT için, toplam enerjisinin burkma oranı ile değişimi.	45
Şekil 4.4 (8,0) TDKNT için, $\gamma = 0$; burkma oranı altında, karbon atomları arasındaki bağ açısı dağılımı (BAD) fonksiyonunun grafiği	46
Şekil 4.5 (8,0) TDKNT için, $\gamma = 4$; burkma oranı altında, karbon atomları arasındaki bağ açısı dağılımı (BAD) fonksiyonunun grafiği	46
Şekil 4.6 (8,0) TDKNT için, $\gamma = 7.5$; burkma oranı altında, karbon atomları arasındaki bağ açısı dağılımı (BAD) fonksiyonunun grafiği	47
Şekil 4.7 (8,0) TDKNT için, $\gamma = 12$; burkma oranı altında, karbon atomları arasındaki bağ açısı dağılımı (BAD) fonksiyonunun grafiği	47
Şekil 4.8 (8,0) TDKNT için, $\gamma = 18$; burkma oranı altında, karbon atomları arasındaki bağ açısı dağılımı (BAD) fonksiyonunun grafiği	48
Şekil 4.9 (8,0) TDKNT için, $\gamma = 20$; burkma oranı altında, karbon atomları arasındaki bağ açısı dağılımı (BAD) fonksiyonunun grafiği	48
Şekil 4.10 (8,0) TDKNT için, $\gamma = 0$; burkma oranı altında, karbon atomları arasındaki bağ uzunluğu dağılımı (BUD) fonksiyonunun grafiği	49
Şekil 4.11 (8,0) TDKNT için, $\gamma = 4$; burkma oranı altında, karbon atomları arasındaki bağ uzunluğu dağılımı (BUD) fonksiyonunun grafiği	50
Şekil 4.12 (8,0) TDKNT için, $\gamma = 7.5$; burkma oranı altında, karbon atomları arasındaki bağ uzunluğu dağılımı (BUD) fonksiyonunun grafiği	50
Şekil 4.13 (8,0) TDKNT için, $\gamma = 12$; burkma oranı altında, karbon atomları arasındaki bağ uzunluğu dağılımı (BUD) fonksiyonunun grafiği	51
Şekil 4.14 (8,0) TDKNT için, $\gamma = 18$; burkma oranı altında, karbon atomları arasındaki bağ uzunluğu dağılımı (BUD) fonksiyonunun grafiği	51
Şekil 4.15 (8,0) TDKNT için, $\gamma = 20$; burkma oranı altında, karbon atomları arasındaki bağ uzunluğu dağılımı (BUD) fonksiyonunun grafiği	52

Şekil 4.16 (8,0) TDKNT için, $\gamma = 0$; $\gamma = 6$; $\gamma = 12$; $\gamma = 18$; burkma oranları altında, karbon atomları arasındaki radyal dağılım fonksiyonu grafiği	53
Şekil 4.17 (8,0) TDKNT için, $\gamma = 0$; $\gamma = 6$; $\gamma = 12$; $\gamma = 18$; burkma oranları altında, karbon atomları arasındaki çiftler korelasyon (Pair Correlation) fonksiyonu (ÇKF) grafiği	54
Şekil 4.18 (8,0) TDKNT için, Fermi enerjisinin (E_f) burkma oranı ile değişimi	55
Şekil 4.19 (8,0) TDKNT için, $\gamma = 0$; burkma oranı altında [-2,2] eV Enerji aralığındaki elektronik durum yoğunluğu (eDOS) grafiği	56
Şekil 4.20 (8,0) TDKNT için, $\gamma = 2$; burkma oranı altında [-2,2] eV Enerji aralığındaki elektronik durum yoğunluğu (eDOS) grafiği	56
Şekil 4.21 (8,0) TDKNT için, $\gamma = 4$; burkma oranı altında [-2,2] eV Enerji aralığındaki elektronik durum yoğunluğu (eDOS) grafiği	57
Şekil 4.22 (8,0) TDKNT için, $\gamma = 6$; burkma oranı altında [-2,2] eV Enerji aralığındaki elektronik durum yoğunluğu (eDOS) grafiği	57
Şekil 4.23 (8,0) TDKNT için, $\gamma = 7.5$; burkma oranı altında [-2,2] eV Enerji aralığındaki elektronik durum yoğunluğu (eDOS) grafiği	58
Şekil 4.24 (8,0) TDKNT için, $\gamma = 10$; burkma oranı altında [-2,2] eV Enerji aralığındaki elektronik durum yoğunluğu (eDOS) grafiği	58
Şekil 4.25 (8,0) TDKNT için, $\gamma = 12$; burkma oranı altında [-2,2] eV Enerji aralığındaki elektronik durum yoğunluğu (eDOS) grafiği	59
Şekil 4.26 (8,0) TDKNT için, $\gamma = 15$; burkma oranı altında [-2,2] eV Enerji aralığındaki elektronik durum yoğunluğu (eDOS) grafiği	59
Şekil 4.27 (8,0) TDKNT için, $\gamma = 18$; burkma oranı altında [-2,2] eV Enerji aralığındaki elektronik durum yoğunluğu (eDOS) grafiği	60
Şekil 4.28 (8,0) TDKNT için, $\gamma = 20$; burkma oranı altında [-2,2] eV Enerji aralığındaki elektronik durum yoğunluğu (eDOS) grafiği	60
Şekil 4.29 (8,0) TDKNT için, enerji bant aralığının (E_g) burkma oranı ile değişimi	61

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1: KNT'lerin yapısal parametreleri (Saito, Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., 1998)	12
Çizelge 2.2: (8,0) KNT için bütün yapı parametreleri.....	13
Çizelge 4.1: (8,0) TDKNT için, burkma oranlarına karşılık gelen açılar ve simülasyon programımızda açıyı kontrol eden 'pitch' parametresinin değerleri	43
Çizelge 4.2: (8,0) TDKNT için, burkma oranlarına karşılık gelen toplam enerjileri (E_{top}), Fermi enerjileri (E_f) ve enerji bant aralıkları (E_g).....	43

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi'nde yüksek lisans tezi olarak hazırlanmış olup, aynı zamanda 29-01-01-YL02 NO'lu YTÜ-YÜLAP Projesinin bitirme raporu olma özelliği taşımaktadır. Bu çalışmanın başından sonuna kadar, karşıma çıkan ve bazen içinden çıkılmaz gibi gözüken sorun ve problemlerde bana rehberlik ederek çıkış yolu gösteren, yoğun iş tempomdan dolayı çalışmalarım aksadığında, bu durumu anlayışla karşılayıp beni tekrar motive ederek çalışmalarımı yoluna koymamı sağlayan değerli hocam, YTÜ Fizik Bölümü Karbon Nanotüp Simulasyon Laboratuvarının kurucusu ve yürütücüsü Prof. Dr. Gülay Dereli'ye teşekkür ederim.

Bu çalışmamın yapılabilmesi için gerekli olan paralel bilgisayar ortamının kurulmasında ve daha sonraki dönemlerde karşılaştığım donanımsal ve yazılımsal sorunları çözülmesindeki yardımlarının önemini bildirerek Arş. Gör. Önder Eyecioğlu'na teşekkür ederim. Tez çalışmalarım süresince, yardıma ihtiyacım olduğunda her zaman yanımda olan ve desteğini sürekli olarak hissettiğim Necati Vardar'a, Arş.Gör. Mehmet Kılıç'a ve Arş.Gör.Dr. Banu Süngü'ye teşekkür ederim. Son olarak da, beni iyi bir şekilde yetiştirerek büyüten başta biricik anneciğime olmak üzere sevgili aileme ve her türlü destekleriyle beni yalnız bırakmayan tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

ÖZET

Tek Duvarlı Karbon Nanotüpler (TDKNT), nano-boyutlu malzemeler arasında sağlamlıkları ve ayarlanabilir elektronik özellikleri nedeni ile en avantajlı malzemelerden biridir. TDKNT'ler çaplarına, boylarına ve simetrilerine bağlı olarak yüksek esneklik ve dayanıklılığa sahip, eksenleri boyunca yüksek gerinimler altında yapısal kararlılıklarını koruyan malzemelerdir. Bu tezde, G. Dereli tarafından burkma deformasyonlarını da içerecek şekilde geliştirilen N-mertebeli Sıkı-bağ Moleküler Dinamik Simülasyon (SBMD) yöntemi kullanılmıştır (Özdoğan, Dereli ve Çağın, 2002; Dereli ve Özdoğan, 2003a, 2003b). Algoritmalar, YÜLAP 29-01-01-YL02 projesi kapsamında oluşturulan 5 PC kasası üzerinde paralelleştirilerek koşulmuştur. Denge konumunda (8,0) TDKNT, sanal ortamda elde edildikten sonra belirlenen açılarda burkma uygulanmıştır. Karbon Nanotüpün burkmadan önce ve sonra toplam enerji değerleri elde edilmiştir. Değişik burkma açıları altında tüpün toplam enerji değerleri hesaplandıktan sonra, atomların radyal dağılım fonksiyonları, bağ uzunluğu dağılım fonksiyonları ve bağ açısı dağılım fonksiyonları çizilerek fiziksel özellikleri elde edilmiştir. Burkmanın TDKNT'lerin elektronik yapısına olan etkisi, Fermi enerji seviyesi etrafındaki elektronik durum yoğunluğu fonksiyonlarının belirli açılarla uygulanan burkma altındaki değişimleri incelenerek tespit edilmiştir. Burkmanın TDKNT'lerin enerji bant aralıklarını dolayısıyla TDKNT'lerin iletkenliklerini nasıl etkilediği araştırılmıştır.

Anahtar kelimeler: Tek Duvarlı Karbon Nanotüp (TDKNT), O(N) Sıkı-Bağ Moleküler Dinamik Yöntemi, Burkma, Burkma Açısı, Bağ Açısı Dağılım Fonksiyonu, Bağ Uzunluğu Dağılım Fonksiyonu, Radyal Dağılım Fonksiyonu, Elektronik Durum Yoğunluğu, Fermi Enerji Seviyesi, Enerji Band Aralığı.

ABSTRACT

Single Wall Carbon Nanotubes (SWCNTs) have attracted wide attention for application in nano-devices due to their high flexibility and strength depending on their chirality, diameter and length. Conductivity of the nanotubes may also change due to uniaxial compressive, tensile or torsion deformations. Such deformations can modify the band gap of the nanotubes, causing metal-semiconductor-metal transitions of the nanotubes.

This thesis was supported with YULAP 29-01-01-YL02 project by Yildiz Technical University. In this thesis, we used the Order N, parallel tight-binding molecular dynamics program which has been improved and written torsion deformation part by Prof.Dr. Gülay Dereli for SWCNT simulations (Özdoğan, Dereli ve Çağın, 2002; Dereli ve Özdoğan, 2003a, 2003b). Using this program we optimized (8,0) SWCNT in equilibrium state. We then applied torsion using different twist angles. Before and after torsion applied, we computed the total energy values. Under different twist angles, we drew carbon atom's radial distribution function, bond-length distribution function and bond-angle distribution function graphs. Then, we obtained physical properties of (8,0) SWCNT from these graphs.

We investigated behaviour of electronic density of states (eDOS) around the Fermi energy level for each twist angle values. From eDOS changings, we determined how torsion deformation effects the band gap energy values and hence conductivity of (8,0) SWCNT.

Keywords: Single Walled Carbon Nanotube (SWCNT), O(N) Tight-Binding Molecular Dynamics Method, Torsion, Twist Angle, Electronic Density of States, Fermi Energy Level, Energy Band Gap, Radial Distribution Function, Bond-Length Distribution , Bond-Angle Distribution.

1. GİRİŞ

Günümüzde nanoteknoloji stratejik bir öneme sahiptir. Tübitak tarafından hazırlanan Vizyon 2023 projesi ile “Nanobilim ve Nanoteknoloji Stratejileri” kapsamında ülkemizde de bu alandaki araştırmalar hız kazanmıştır. Önümüzdeki 10-15 yıl içerisinde silisyum teknolojisinin küçülme sınırlarına dayanması ve mikroelektronik devrelerin yerini nanoelektronik devrelerin alması beklenmektedir. Tasarlanacak nano-aygıtların yapımında Karbon Nanotüpler önemli bir yer tutmaktadır. Nano-boyutlu malzemelerin üretimi, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin laboratuarda incelenmesi zor ve pahalı olduğundan bilgisayar simülasyonu ile tasarımları ve incelenmeleri önemlidir. 2003 yılında Yıldız Teknik Üniversitesi Fizik bölümünde Prof.Dr. Gülay Dereli tarafından kurulan Karbon Nanotüp Simülasyon Laboratuvarı’nda Tek Duvarlı Karbon Nanotüplerin sanal ortamda oluşturulması, termal, mekanik ve elektronik özelliklerinin incelenmesi hedeflenmiştir.

Bu tezde, önemli bir deformasyon nedeni olan burkmanın, (8,0) TDKNT’nin fiziksel ve elektronik özelliklerine etkisi incelenmiştir.

1.1 Burkmanın TDKNT’lerin Fiziksel Özelliklerine Etkisi

Birçok KNT-NEMS uygulamasında, mekanik etkileşimlerin (çiftlenim) olasılığı göz ardı edilmektedir. Örneğin bizim burada odaklanacağımız burkma deformasyonu ile KNT’lerin elektronik, ısısal ve mekanik özellikleri modifiye edilebilir. Bunun öneminin altını çizmek gerekir. Çünkü KNT-NEMS aygıtları, KNT’lerin elektro-, termo-, kimyasal- ve optik-mekanik tepkilerini kullanarak çalışırlar.

Karbon Nanotüpler durağan kimyasal yöntemlerle üretildiklerinden, nanoelektromekanik sistemlerde (NEMS) yüzey pürüzlülüğü ve kusurlar ile sıkıntı yaşatmazlar. Bu nedenle KNT’ler, yüksek Q kalite faktörü potansiyeline sahiptirler (Carr vd., 1999; Lifshitz ve Roukes, 2000). Aynı zamanda KNT’ler, yüksek elektriksel ve ısısal iletkenliklere sahiptirler. Bu özellikler, NEMS’ler için yay yapımında KNT’leri ideal aday yapmaktadır (Papadakis v.d, 2004). Paddle osilatör (Evoy vd., 1999), akımın burkma yayı üzerinden geçmesine izin vererek sapmaların farkına varılmasını sağlar. Bu aygıtlar, bir aygıtın F_0 rezonans frekansının kaymasına sebep olacak bir etki için sensor olarak kullanılabilir ve böylece F_0 ’ı izlemek için elektronik devrelere entegre edilebilir (Craighead, 2000). Diğer bir olası uygulama alanı ise, yüksek frekans elektroniğinde saat (clocks) olarak kullanılmasıdır. Şu anda saatler, overtone (harmonik-ikincil) moda sürülen kuartz-kristal rezonatörler ve ek olarak istenen frekansdaki harmonikleri üreten non-lineer devreler kullanılmaktadır. Nanometre ölçekli bir paddle

osilatör ile bu saat tek bir parçadan oluşan bir aygıt ile yapılabilirdi. TDKNT yayların daha önce sayılan uygulamalar için daha iyi performans vermesi olasıdır (Papadakis vd., 2004). Papadakis vd. makalelerinde değişik yarıçaplı Çok Duvarlı Karbon Nanotüpler (ÇDKNT) için rezonans frekansı, burkma yay sabiti, Shear (kesme-yırtılma) modülü ve Q kalite faktörleri deneysel olarak bulunmuştur. Bu makaledeki sonuçlardan birisi, yaptıkları aygıtların olası en yüksek Q faktörünü yakalayamamalarıdır. Bunun sebepleri olarak da ÇDKNT'leri büyütürken izledikleri yollardan, ölçümleri yaparken izledikleri yöntemler gibi sebeplerin yanı sıra, ÇDKNT'lerdeki duvarlar arası çiftlenimin, kabuklar arasındaki bağların düzensiz bir form oluşturarak Q nun azalmasına sebep olduğunu düşünmektedirler. Fakat TDKNT'lerde bu kayıpların sıkıntısının yaşanmayacağı söylenmektedir (Papadakis v.d, 2004).

Hedeflenen proje kapsamında, burkma açısı parametresi değişken olarak girilerek, (8,0) TDKNT için fiziksel (bağ-açısı dağılım fonksiyonu, bağ-uzunluğu dağılım fonksiyonu, radyal dağılım fonksiyonu) özelliklerindeki değişimler incelenmiştir.

1.2 Burkmanın TDKNT'lerin Elektronik Özelliklerine Etkisi

KNT'lerin mekanik deformasyona karşı verdikleri elektronik tepkiler büyük ilgi konusudur. Elektromekanik ölçümler, bir boyutlu kuasi-sistemlerdeki (quasi-one-dimensional) elektronların kuantum davranışlarına temel bir bakış getirmeye ve aynı zamanda NEMS'lerde komplike uygulamalara imkan sağlar (Fennimore vd., 2003; Papadakis v.d, 2004; Meyer vd., 2005).

TDKNT'ler ve grafin gibi tek katmanlı sistemlerde iletkenlik sadece katman içi (intralayer) özelliklere bağlıdır. ÇDKNT'ler ve grafit gibi çok katmanlı sistemlerde, katmanlar arası etkileşim-çiftlenim (coupling) sahneye ekstra karmaşıklık getirir. Nanotüplerde iletkenlik çalışmasında burkma, duvar-içi ve duvarlar-arası etkilerin göreceli rolünün araştırılması için çok güçlü bir araçtır (Nagapriya vd., 2008). Nagapriya çalışmalarında, burulmuş TDKNT'lerin iletkenliğinin teorik öngörülerle (Yang vd., 2000) uyumlu bir şekilde monoton olduğu rapor edilmiştir, oysa ÇDKNT'lerde burkma altında iletkenlik salınımları (osilasyonları) gözlemlenmiştir (Cohen-Karni, 2006).

Nagapriya vd. makalelerinde, ÇDKNT'lerin burkma altındaki iletkenlik salınımlarının kökeninin tamamen duvar içi etkilerden kaynaklandığı söylenmektedir. Aynı çalışmanın bir sonucu da elektromekanik açıdan, ÇDKNT'lerin birbirinden son derece bağımsız eş eksenli TDKNT'lerin kümesi olarak göz önüne alınabilir olmalarıdır. Çünkü TDKNT'lerde sadece duvar-içi etkiler vardır. Bu çalışmada, O(N) Paralel Moleküler Dinamik Simülasyon yöntemi

kullanılarak (Özdoğan, Dereli ve Çağın, 2002; Dereli ve Özdoğan, 2003a, 2003b), (8,0) TDKNT'nin çeşitli burkma açıları altında enerji bant aralıklarındaki değişimi inceleyerek iletkenliklerini araştırdık.

2. TEK DUVARLI KARBON NANOTÜPLER

2.1 Tek Duvarlı Karbon Nanotüplerin Keşfi ve Sentezlenmesi

Karbon Nanotüpler ilk olarak 1991 yılında Japonya’da NEC laboratuvarlarında Sumio Iijima tarafından ark boşalmasıyla elde edilen fulleren yapının elektron mikroskobu görüntüsünde teşhis edilmişlerdir. İlk gözlenen yapılar, iç içe dizilmiş eşmerkezli silindirlerden oluşan çok katmanlı görünüşe sahiptir. Dolayısıyla bunlara ÇDKNT’ler 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, TDKNT olarak adlandırılır. ÇDKNT’ler çok geniş yapısal oranlarda sentezlendiğinden temel yapıtaşlarının özelliklerinin incelenmesi ilgi çekmiştir. 1993 yılında birbirlerinden bağımsız olarak hem NEC’de hem de Kaliforniya’daki IBM Araştırma Merkezi’nde geçiş metalleri katalizörlüğünde ark-boşalma metodu kullanılarak küçük (≈ 1 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.

KNT sentezlemek için birçok değişik yöntem kullanılmaktadır. Fakat bu yöntemler içerisinde en etkili ve en çok kullanılan üç yöntem vardır. Bunlar; ark – plazma buharlaştırma yöntemi, lazer buharlaştırma yöntemi ve kimyasal buhar birikimi yöntemidir. 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 ve kullanılan grafit hedef, %70 - %90 oranında TDKNT’ye dönüştüğünden yüksek verimli bir yöntemdir. En eski uygulamalardan biri de kimyasal buhar birikimi yöntemidir. Asetilen (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.

2.2 Tek Duvarlı Karbon Nanotüplerin Yapısı

Nanobilimi belirten boyut ölçeği 30 nm'den küçük boyutlardır. Bu ölçeğe uygun sistem modellerinde kuantum etkileri baskındır ve sistem küçüldükçe kuantum etkilerinin önemi artar. 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.

TDKNT, silindir şeklinde ek yeri olmaksızın tüp haline getirilmiş tek grafit tabakası (grafin) olarak düşünülebilir. Tüpün ekseni boyunca uzunluğu mikrometre, çapı ise yaklaşık 0,7-10,0 nm olup, tek atom kalınlığında 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 ekseni etrafındaki yönlendirilme şekli, TDKNT'nin yapısını ve fiziksel özelliklerini belirlemektedir.

2.3 Tek Duvarlı Karbon Nanotüplerin Sınıflandırılması

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

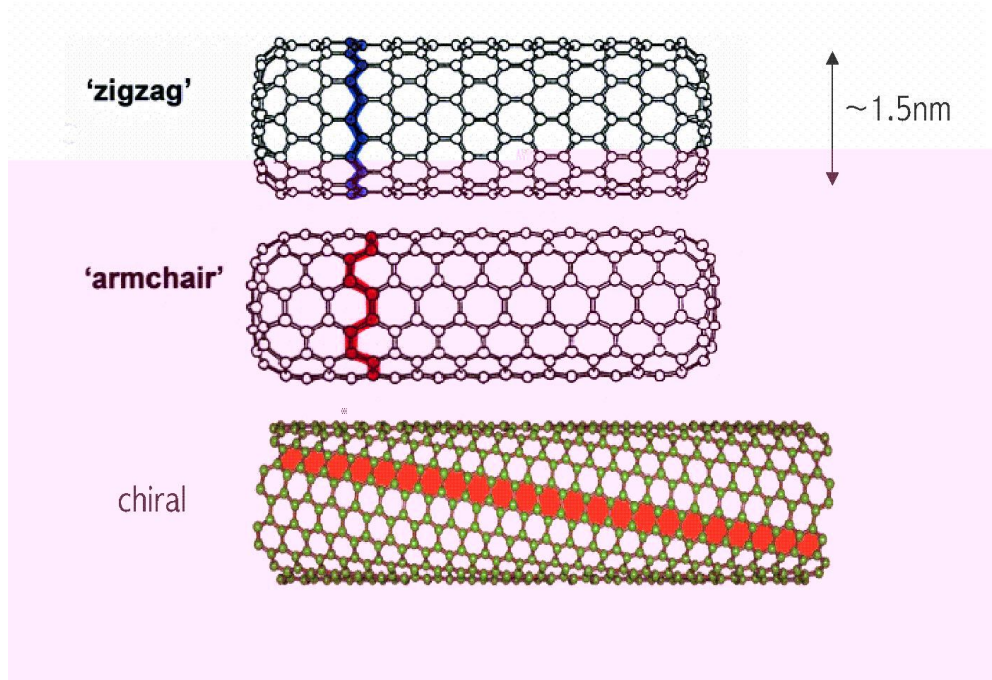
1- Achiral yapı: Simetrik yapıya sahiptir. Ayna görüntüsünün yapısı orijinal yapı ile aynıdır.

Altıgen örgünün TDKNT eksenine dik doğrultusundaki görüntüsüne göre

- a. Armchair
- b. Zigzag

yapı olarak ikiye ayrılır.

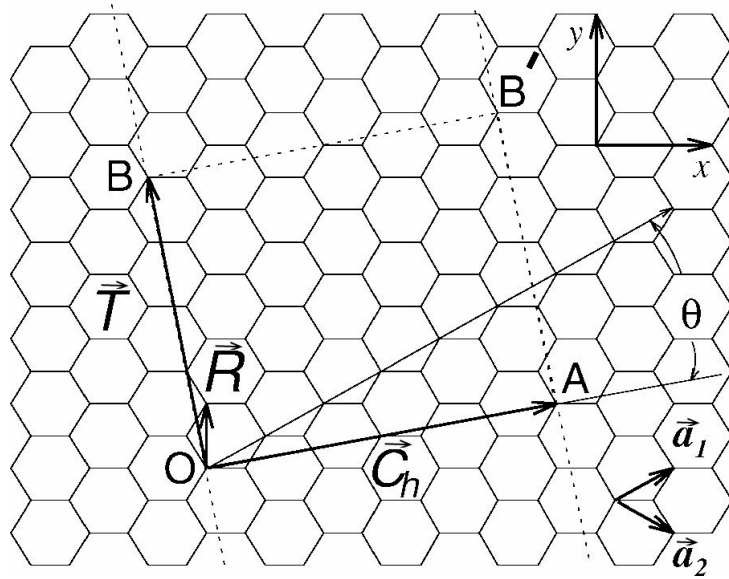
2- Chiral Yapı: Spiral simetriye sahiptir. Ayna görüntüsünün yapısı orijinal yapıyla anti simetrik.



Şekil 2.1 Sarılımlarına göre KNT türleri : Zig-zag KNT, Armchair KNT, Chiral KNT

2.4 Chiral Vektörü ($\vec{C}_h$)

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



Şekil 2.2 (n,m)=(4,2) nanotüp balpetegi örgüsü. (OA); $\vec{C}_h$ vektörü, (OB); $\vec{T}$ öteleme vektörü, $\hat{a}_1$ ve $\hat{a}_2$ birim baz vektörleri.

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

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

Denklem 2.1'den, $\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_1 = \vec{a}_2 \cdot \vec{a}_2 = a^2$ 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,

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

şeklinde ifade edilir. Burada “n” ve “m” katsayıları, sırasıyla $\vec{a}_1$ ve $\vec{a}_2$ baz vektörleri doğrultusundaki sabit tam sayılardır. $\vec{C}_h$ vektörü, (n, m) veya “ nxm ” notasyonları ile ifade edilir. $\vec{C}_h$ vektörü, n ve m sayılarına bağlı olarak, altıgen karbon örgülerinin, tüp eksen doğrultusundaki sarılımını belirler. Birim vektörlerinin katsayıları $n = m$ olduğunda, $\vec{C}_h = (n, n)$ vektörü Armchair KNT (örnek: $\vec{C}_h = (8, 8), (10, 10) \dots$) ; $m = 0$ olduğunda, $\vec{C}_h = (n, 0)$ vektörü Zigzag KNT (örnek: $\vec{C}_h = (8, 0), (17, 0) \dots$) ifade eder. Diğer bütün (n, m) notasyonları Chiral KNT'leri ifade ederler. Bal peteği örgüsünün hegzogonal simetrisinden dolayı, n ve m katsayıları $0 \leq |m| \leq n$ şartını sağlamalıdır.

TDKNT'nin yarıçapı, n ve m sayılarından faydalanılarak bulunabilir. “L” KNT'nin çevre uzunluğu olmak üzere, TDKNT'nin çapı (d_t),

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

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

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

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

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

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.

2.5 Öteleme Vektörü ($\vec{T}$)

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

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

Şeklinde ifade edilir. $\vec{T}$ vektörü, iki boyutlu grafin levhasının, $\vec{C}_h$ vektörüne dik doğrultuda, $\vec{C}_h$ vektörünün başlangıç noktası olan örgü noktasından başlayıp, bu örgü noktasına eşdeğer ilk örgü noktasına kadar olan vektöre karşılık gelir (Şekil 2.2). 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 ; $\vec{C}_h = (8,0)$ olan bir KNT için $d = \text{EBOB}(8,0)=8$, ve $n-m=8-0=8$ 'dir. Buna göre $d_r=d=8$ alınır. Genelleme yaparsak, armchair KNT için ($\vec{C}_h=(n,n)$), $d_r=3n$; zigzag KNT için ($\vec{C}_h=(n,0)$), $d_r=n$ 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 bu uzunluk,

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

Şeklinde ifade edilir.

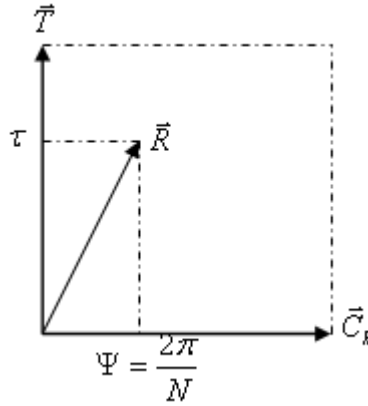
Bir boyutlu KNT'nin birim hücresi $\vec{C}_h$ ve $\vec{T}$ vektörlerinin vektörel çarpımı $|\vec{C}_h \times \vec{T}|$ ile belirlenen alandır (Şekil 2.2: OAB'B dörtgeni). Karbon atomlarının oluşturduğu hegzagonların alanı ise $\vec{a}_1$ ve $\vec{a}_2$ baz vektörlerinin vektörel çarpımı olan $|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|$ ifadesi ile belirlenir. Böylece KNT birim hücresi içerisinde bulunan hegzagonların sayısı,

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

bağıntısı ile bulunur. Her bir hegzagonunda 2 tane karbon atomu olduğuna göre KNT birim hücresindeki toplam karbon atomu sayısı $2N$ 'dir (Eyecioğlu, 2005).

2.6 Simetri Vektörü ($\vec{R}$)

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



Şekil 2.3 Uzay gurup simetri operasyonu $\vec{R}$: Ψ , KNT eksenini etrafındaki dönmenin açısı. τ , $\vec{T}$ vektörü doğrultusundaki geçiş (Saito, Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., 1998).

$i\vec{R}$ 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 içerisindeki 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 ile $\vec{T}x\vec{R}$, ya da $\vec{T} \cdot \vec{R}$ çarpımı $\vec{C}_h x \vec{R}$ ile orantılıdır.

$$\frac{\vec{C}_h \cdot \vec{R}}{L} = \frac{|\vec{R}x\vec{T}|}{T} \quad \text{ya da} \quad \frac{\vec{T} \cdot \vec{R}}{T} = \frac{|\vec{C}_h x \vec{R}|}{L} \quad (2.12)$$

$$\vec{T}x\vec{R} = (t_1q - t_2p)(\vec{a}_1x\vec{a}_2) \quad (2.13)$$

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

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

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

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

olmalıdır.

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

$$0 < \frac{\vec{R} \cdot \vec{C}_h}{L^2} = \frac{|\vec{R}x\vec{T}|}{LT} = \frac{t_1q - t_2p}{N} \leq 1 \quad (2.17)$$

Denklem (2.17) den;

$$0 < t_1q - t_2p \leq N \quad (2.18)$$

KNT birim hücresinin bütün N konum vektörleri $i\vec{R}$ 'yi ($i=1 \dots N$) belirlemek için her "i"

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

olarak alınır ve $i(t_1 \cdot q - t_2 \cdot p)$ ifadesinin maksimum değeri N olur. $i\vec{R}$, KNT birim hücresi içersinde N eşdeğerli olmayan yerleşimi belirler.

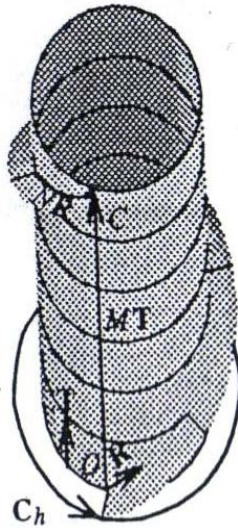
$\vec{R}$ Vektörünün $\vec{C}_h$ üzerindeki izdüşümü $\frac{L}{d_t}$ ile ölçeklendirilmiş ψ açısını verir. $\vec{R}$ 'nin $\vec{T}$

üzerindeki izdüşümü ise KNT bir boyutlu uzay gurup simetri operasyonu ötelemesini (τ) verir.

$$\tau = \frac{|\vec{R}x\vec{C}_h|}{L} = \frac{(mp-nq)|\vec{a}_1x\vec{a}_2|}{L} = \frac{(mp-nq)T}{N} \quad (2.20)$$

$$\psi = \frac{|\vec{T}x\vec{R}|}{T} \frac{2\pi}{L} = \frac{d_R(t_1q-t_2p)}{\sqrt{3}L} \frac{\sqrt{3}a^2}{2} = \frac{2\pi}{N} \quad (2.21)$$

ψ açısı, KNT eksenini etrafındaki dönmedir. τ , $\vec{T}$ vektörü doğrultusundaki ötelemedir. Grup simetri operasyonu $\vec{R} = (\psi | \tau)^N$ olarak belirlenir. (0,0) konumundaki atoma $\vec{R} = (\psi | \tau)^N$ simetri operasyonu etkidiği zaman, atomun geleceği koordinatları p ve q sayıları belirler. Yani simetri operatörü, O örgü noktasını, C örgü noktasına taşır.



Şekil 2.4 $\vec{C}_h = (4,2)$ Chiral KNT için Simetri Vektörü (Saito, Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., 1998)

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

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

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

olarak ifade edilir.

Çizelge 2.1: KNT'lerin yapısal parametreleri (Saito, Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., 1998)

Sembol	İsim	Formül	Değer (n,n)	Değer (n,0)
a_{c-c}	Karbon-karbon mesafesi		1,421 Å	1,421 Å
a	Birim vektör uzunluğu	$\sqrt{3}a_{c-c}$	(grafin)	(grafin)
$\vec{a}_1, \vec{a}_2$	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	$L = \vec{C}_h = a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}$	$\sqrt{3}na$	na
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)	$n - m, 3d$ 'nin katı ise $d_R = 3d$ $n - m, 3d$ 'nin katı değil ise $d_R = d$	$d; EBOB(n, m)$ $3n$	$d; EBOB(n, 0)$ 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: (8,0) KNT için bütün yapı parametreleri

$\vec{C}_h$	d	d_R	$d_t(A^\circ)$	$\frac{ L }{a}$	$\vec{T}$	$\frac{ \vec{T} }{a}$	N	$\vec{R}$	M
(8,0)	8	8	6.27	8	(1,-2)	$\sqrt{3}$	16	(1,-1)	8

2.7 Brilluoin Bölgesi

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

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

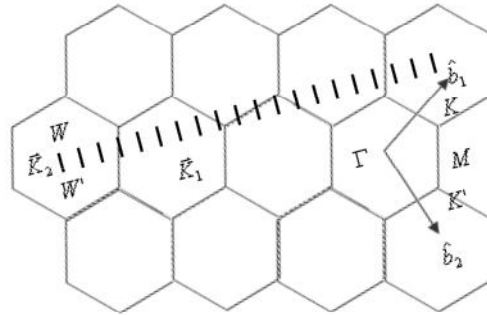
olarak bulunur. Burada $\vec{b}_1$ ve $\vec{b}_2$, iki boyutlu grafit için ters örgü baz vektörleridir.

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}\hat{i} + \frac{2\pi}{a}\hat{j} \equiv \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{a}\right),$$

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

$N\vec{K}_1 = (-t_2\vec{b}_1 + t_1\vec{b}_2)$ iki boyutlu grafin 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 ($\mu\vec{K}_1$ ($\mu=1,2,3,\dots,N-1$)) hiçbiri 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_t uzunluklu KNT için dalga vektörleri arasındaki fark $\frac{2\pi}{L_t}$ dir. Bu fark deneysel olarak ta gözlenmiştir.



Şekil 2.5 KNT'lerin Brillouin bölgesi.

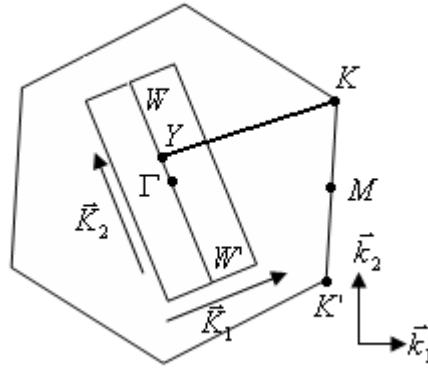
2.8 Karbon Nanotüplerin Elektronik Yapısı ve Özellikleri

TDKNT'lerin dikkat çekici elektronik özellikleri geometrik olarak oluştukları 2-boyutlu 'grafinin' elektronik yapısından kaynaklanır. Grafin, grafitin tek bir tabakası olarak düşünülebilir. TDKNT'lerin elektrik iletkenlikleri, Fermi enerjisi civarındaki elektronik durum yoğunluklarından kaynaklanır.

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

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

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



Şekil 2.6 Metalik enerji bandı şartı: $Y\vec{K}$ vektörünün uzunluğu, $\vec{K}_1$ vektörünün uzunluğunun tam sayı katı ise, metalik enerji bandı elde edilmiş olur.

WW' dan $\mu\vec{K}_1$ ile ayrılan çizgi segmentlerinde bulunan 2 Boyutlu grafinin enerji dispersiyon bağıntıları $E_{g2D}(\vec{k})$, katlanır. Öyle ki $\vec{K}_2$ ye paralel dalga vektörleri, WW' çizgi segmentleri ile aynı yerde olurlar (Şekil 2.6). Böylece TDKNT için, N tane enerji bandına karşılık gelen, denklem 2.29 ile verilen 1 boyutlu enerji dispersiyon bağıntıları oluşur.

$$E_\mu(k) = E_{g2D}\left(k \frac{\vec{K}_2}{|\vec{K}_2|} + \mu\vec{K}_1\right), (\mu = 0, 1, \dots, N-1 \text{ ve } -\frac{\pi}{T} < k < \frac{\pi}{T}) \quad (2.29)$$

Kesikler, $(k\vec{K}_2 / |\vec{K}_2|) + \mu\vec{K}_1$ çizgilerinde oluştuğunda, N Parça enerji dispersiyon eğrileri, 2 boyutlu grafın için 2 boyutlu enerji dispersiyon alanı kesitine denk olur. Belirli bir (n, m) KNT için kesikli çizgiler, 2 boyutlu grafitin π ve π^* enerji bantlarının simetri tarafından yozlaştırıldığı yerde, eğer 2 boyutlu Brillouin bölgesinin K noktasına doğru ilerlerse, 1

boyutlu enerji bantları, sıfır enerji yarıklarına sahip olurlar. Bu KNT'ler için, Fermi enerji düzeyi civarındaki elektronik durum yoğunluğu belirli bir değer alır ve böylece bu KNT'ler metaliktir. Eğer kesikli çizgiler K noktasına doğru ilerlemezlerse, KNT ler, valans ve iletkenlik bantları arasında belirli enerji yarıklarına sahip olurlar ve böylece yarı iletken davranış gösterirler.

Şekil 2.6 deki $Y\vec{K}$ vektörünün uzunluğunun, $\vec{K}_1$ vektörünün uzunluğuna oranı tam sayı ise metalik enerji bandı elde edilmiş olur. Burada $Y\vec{K}$ vektörü

$$Y\vec{K} = \frac{2n+m}{3} \vec{K}_1 \quad (2.30)$$

bağıntısı ile verilir. Metalik KNT olma 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 (Saito, Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., 1998).

2.9 Karbon Nanotüplerin Mekanik Özellikleri

Grafın levhasındaki karbonlar arası kimyasal bağ doğada bilinen en güçlü bağlardan olduğundan, KNT'lerin çok iyi mekanik özelliklere sahip olması beklenmektedir. Dolayısıyla bileşik malzemelerin güçlendirilmesinde KNT'ler 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. 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. Bundan dolayı 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.

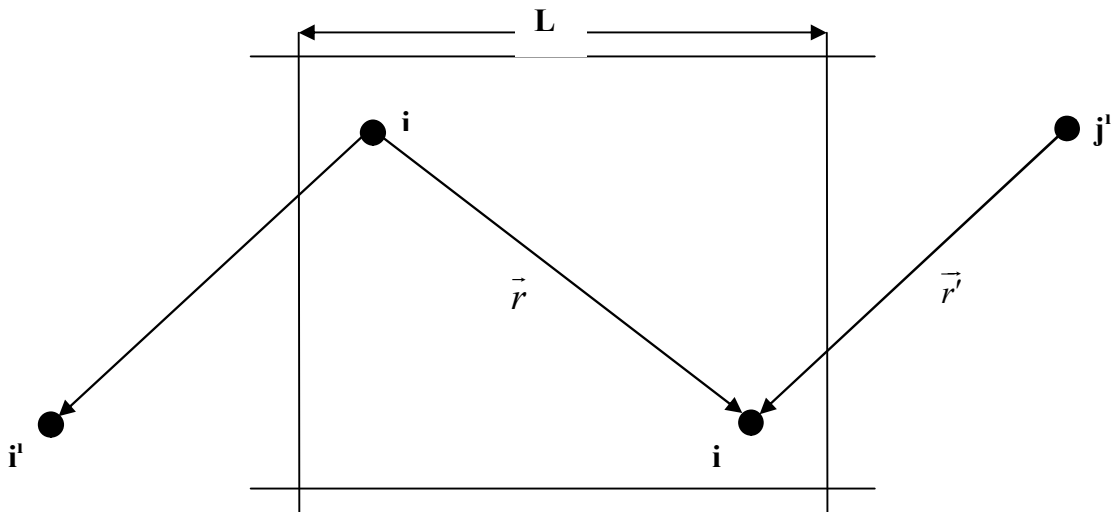
3. METOD

3.1 Moleküler Dinamik Metod

Moleküler dinamik metodun başlangıç noktası, fiziksel bir sistemin mikroskobik yapısının çok iyi bir şekilde tanımlanmasıdır. Sistem birkaç veya çok parçacıklı olabilir. Sistemin tanımlanması, Hamiltoniyen, Langranjiyen veya Newton hareket denklemleriyle doğrudan yapılır. Moleküler dinamik metod, hareketin tüm özelliklerini kullanarak hesap yapar.

Moleküler dinamik metodla yapılan bir simülasyonda, hareket denklemleri bir bilgisayar veya paralel bilgisayar ortamı (cluster) yardımıyla sayısal olarak çözülür. Bunun için denklemler, bilgisayarda sayısal değerlendirmeye uygun denklemlere dönüştürülür. Genel olarak, diferansiyel operatörlere sahip sürekli değişkenlere dayanan bir tanımlamadan, sonlu fark operatörleri ve kesikli değişkenlere dayanan bir tanımlamaya geçilmesinden dolayı karmaşık bir hata meydana gelecektir. Meydana gelecek hatanın büyüklüğü seçilen yaklaşıma bağlıdır.

Sistem, üç Kartezyen koordinat doğrultusunda periyodik sınır şartlarının uygulanması ile yapay olarak sonsuz yapılır. Bu, “en yakın görüntü şartı” ile elde edilir. j parçacığı tarafından i parçacığı üzerine etkiyen kuvveti hesaplariken Şekil 3.1’de görüldüğü gibi i ye en yakın j nin görüntüsü dikkate alınır (Akpınar, 1996).



Şekil 3.1: Periyodik sınır şartları için en yakın görüntü modeli.

Bu işlem aşağıdaki dönüşümlerle sağlanır:

$$r_{ij} = \begin{cases} r_{ij} > \frac{L}{2} \Rightarrow r_{ij} - L \\ r_{ij} < \frac{L}{2} \Rightarrow r_{ij} + L \end{cases} \quad (3.1)$$

3.2 Bir Simülasyonun Planlanması

Moleküler bir sistemin gerçek bilgisayar simülasyonu dört kısma ayrılabilir:

- i. Model kurma,
- ii. Başlangıcı hazırlama,
- iii. Sistemi dengeye getirme,
- iv. İstenen gözlenebilirlerin sonucu.

Bir simülasyonun ilk kısmı, simülasyonu yapılmak istenen fiziksel sistemi belirli yaklaşımlar, kabuller, öngörüler veya salt teorik yapı ile tasvir etmektir. Bu tasvir işlemi, fiziksel sistemdeki parçacıkların hangi kuvvetler veya potansiyeller altında hareket edeceğinin belirlenmesidir. Bu işleme simülasyonu yapılmak istenen fiziksel sistemin modelini kurma denir.

Bir simülasyonun model kurulmasından sonraki kısmı başlangıç şartlarının belirlenmesinden oluşur. Bunun için algoritmaya bağlı olarak farklı ayarlar yapılmalıdır. Bir algoritma, birisi sıfır anında ve diğeri önceki zaman adımında olan iki kordinat takımına ihtiyaç duyar. Algoritmayı başlatmak için daima konumlara ve hızlara ihtiyaç duyulur. Genellikle atomların konumları bir kordinat sisteminde belirtilir ve başlangıç hızları Maxwell-Boltzman hız dağılımından uygun bir sıcaklık değeri için bulunur. Atomların daha sonraki konum ve hızları hareket denklemleri yardımı ile bulunur. Başlangıç şartlarının kesin olarak belirlenmesi önemli değildir. Çünkü, simulasyon başladıktan sonra atomlar başlangıç durumlarından bulunmazlar (Akpınar, 1996).

Üçüncü olarak, sistemin seçilen başlangıç durumu büyük ihtimalle denge durumuna karşılık gelmez. Sistemi dengeye getirmek için denge kurucu bir faza ihtiyaç duyulur. Bu fazda enerji

istenilen değere ulaşınca kadar arttırılabilir veya azaltılabilir. Enerjinin değeri, kinetik enerjinin altına veya üstüne sıçraması ile arttırılır veya azaltılır. Sistem, belirli bir zaman adımı için hareket denklemlerinin çözülmesiyle dengeye doğru gevşer. Eğer sistem, kinetik ve potansiyel enerjilerin ortalama değerlerine ulaşmış ise denge kurulur.

Yukarıdaki adımlarda ortaya çıkan problemler hemen tanımlanabilir. İlk problem sistemin zaman gevşemesi hakkındadır. Temel zaman adımı h , simulasyonun gerçek zamanını belirler. Eğer öz gevşeme zamanı uzun ise sistemin dengeye ulaşması için birçok adım gereklidir. Bazı sistemler için zaman adımının sayısı, bilgisayarların mevcut hızı için büyük bir engel olabilir. Bununlar beraber, değişkenlerin uygun bir ölçeklendirme işlemiyle, bu güçlüğü aşmak bazı durumlarda mümkün olur. İkinci problem, gözönüne alınan sistemin faz uzayının küçük bir bölümünde kurulmuş olmasıdır. Bu problem, farklı başlangıç şartları ve farklı uzunluklar ile çalışan simulasyonlarda ele alınabilir.

Niceliklerin gerçek hesabı simülasyonun üçüncü kısmında yapılır. Son kısım ile ilgili bütün nicelikler, faz uzayındaki sistem yörüngesi boyunca hesaplanmıştır.

3.3 Konum ve Hızların Belirlenmesi

Moleküler dinamik metodda bir sistemin hareketi en genel şekilde,

$$\frac{du(t)}{dt} = K(u(t), t) \quad (3.2)$$

denklemleri ile ifade edilir.

Burada, u bilinmeyen bir değişken (hız, açı veya konum gibi), K ise u ve t ye bağlı bilinen bir operatördür. t değişkeni genellikle zamanı ifade eder ve $u(t)$ de rastgele sayı değişkenidir.

(3.2) denklemi dört farklı şekilde ele alınabilir :

- i. K , tahmini elemanlar bulundurmaz ve başlangıç şartları kesin olarak bilinir,
- ii. K , tahmini elemanlar bulundurmaz fakat başlangıç değerleri rastgele değerlerdir,
- iii. K , rastgele kuvvet fonksiyonları içerir,
- iv. K , rastgele katsayılar içerir.

1 ve 2 durumunda (3.2) denkleminin çözülmesi bir integrasyona indirgenir. 3. durumdaki problemler için özel ön tedbirler alınır ve çözümün özellikleri istatistiksel argümanlar

içerisinde gelişir (Akpınar, 1996).

Tek atomlu sistemlerde atomik etkileşmeler, atomların yönelimlerinden bağımsızdırlar. Genel olarak, i ve j parçacıkları arasındaki uzaklık r_{ij} ve i. parçacığın çizgisel momentumu P_i olmak üzere N parçacıktan oluşmuş bir sistemin Hamiltoniyeni,

$$H = \frac{1}{2} \sum_i \frac{P_i^2}{m_i} + \sum_{i < j} u(r_{ij}) \quad (3.3)$$

ile tanımlanır. Burada denklem (3.3)'ün sağ tarafındaki ikinci terim

$$U = \sum_{i < j} u(r_{ij}) \quad (3.4)$$

sistemin iç enerjisini yani potansiyel enerjisini gösterir (Jellinek, Beck ve Berry, 1986).

Moleküler dinamik metoda sayısal açıdan bakıldığında bir “başlangıç değer problemi” olduğu görülür. Algoritmaların bir çoğu fiziksel problemlerin şartları içerisinde tam olarak uygulanamayan bu problem için geliştirilir. Bu sebepten dolayı, denklem (3.2)'nin sağ tarafının değerlendirilmesi farklı bir şekilde yapılır. Özellikle, denklem (3.2)'den (3.3) Hamiltoniyen denkleminin türetildiğini kabul ederek, hareket denklemlerini

$$m \frac{d\vec{r}_i}{dt} = \vec{P}_i \quad (3.5)$$

$$\frac{d\vec{P}_i}{dt} = \sum_{i < j} \vec{F}(r_{ij}) \quad (3.6)$$

şeklinde yazabiliriz (Andersen, 1980).

Bir bilgisayarla hareket denklemlerini çözmek için mümkün olan en yüksek dereceli diferansiyel denklemlerden sonlu fark denklemleri kurulur. Fark denklemlerinden faydalanarak, konum ve hızların bulunması için yeni denklemler türetilir. Bu algoritmalar adım adım ilerleyerek kurulur. Hız ve konumlar için her bir adımdaki uygulamada, ikinci adımdaki t_2 zamanı birinci adımdaki t_1 zamanından büyük seçilir. Böylece integrasyon zaman doğrultusunda ilerlemiş olur.

Kesikli halde bulunan diferansiyel denklem Taylor açılımından elde edilir. Bu düşünce, diferansiyel operatörün kesikli durumuna dayanan algoritmaya temel oluşturur. u bir değişken olmak üzere, Taylor açılımı,

$$u(t+h) = u(t) + \frac{h}{1!} f'(u) + \frac{h^2}{2!} f''(u) + \dots + \frac{h^{n-1}}{(n-1)!} f^{(n-1)}(u) \quad (3.7)$$

Şeklinde tanımlanır. Denklem (3.7)'yi en genel halde,

$$u(t+h) = u(t) + \sum_{i=1}^{n-1} \frac{h^i}{i!} u^{(i)}(t) + R_n \quad (3.8)$$

şeklinde yazabiliriz. Burada h , zaman adımı ve R_n ise sürekli durumdaki denklemi kesikli duruma getirdiğimiz zaman ortaya çıkan hatayı temsil eder. Kullanılan algoritmaya ve seçilen zaman adımının büyüklüğüne göre bu hata minimum yapılabilir (Toxvaerd, 1982). $n=2$ olmak üzere,

$$u(t+h) = u(t) + h \frac{du}{dt} + R_2 \quad (3.9)$$

ifadesi bulunur.

Eğer $R_2=O(h^2)$ olarak tanımlanırsa,

$$u(t+h) = u(t) + h \frac{du}{dt} + O(h^2) \quad (3.10)$$

eşitliği bulunur. Buradan,

$$\frac{du}{dt} = \frac{[u(t+h) - u(t)]}{h} + \frac{1}{h} O(h^2) \quad (3.11)$$

elde edilir. (3.11) denklemini ileriye doğru fark ve geriye doğru fark denklemleri olmak üzere iki şekilde, sırasıyla aşağıdaki gibi

$$\frac{du(t)}{dt} = \frac{[u(t+h) - u(t)]}{h} + O(h) \quad (3.12)$$

$$\frac{du(t)}{dt} = \frac{[u(t) - u(t-h)]}{h} + O(h) \quad (3.13)$$

yazabiliriz. İleriye doğru fark denklemi (3.12) ve (3.2) denklemi kullanılarak, t başlangıç anındaki $u(t)$ başlangıç değeri hesaplanır.

$n=3$ durumunda ise, Denklem (3.8)'i kullanarak iki adım metodu göz önünde bulundurulur.

$$u(t+h) = u(t) + \frac{h^1}{1!} u^{(1)}(t) + \frac{h^2}{2!} u^{(2)}(t) + R_3 \quad (3.14)$$

Burada, $R_3=O(h^3)$ dır. (3.14) denklemini (3.12) ve (3.13) denklemlerine benzer şekilde

$$u(t+h) = u(t) + h \frac{du(t)}{dt} + \frac{h^2}{2} \frac{d^2u(t)}{dt^2} + R_3 \quad (3.15)$$

$$u(t-h) = u(t) - h \frac{du(t)}{dt} + \frac{h^2}{2!} \frac{d^2u(t)}{dt^2} + R_3^* \quad (3.16)$$

yazabiliriz. Burada, $R_3 \neq R_3^*$ ve (3.16) denklemini (3.15) denkleminde çıkartılırsa,

$$u(t+h) = u(t-h) + 2h \frac{du(t)}{dt} + R_3 - R_3^* \quad (3.17)$$

elde edilir. Burada (3.17) denklemini

$$\frac{du(t)}{dt} = \frac{[u(t+h) - u(t-h)]}{2h} + O(h^2) \quad (3.18)$$

şeklinde yazabiliriz. Eğer, Denklem (3.15) ve Denklem (3.16) toplanırsa

$$\frac{d^2u(t)}{dt^2} = \frac{[u(t+h) - 2u(t) + u(t-h)]}{h^2} + O(h^2) \quad (3.19)$$

elde edilir.

Klasik mekanikte Hamiltoniyen, çeşitli formlarda hareket denklemlerini verir. Seçime bağlı olarak, algoritma denklem çözümü için belirli özelliklere sahip olur. Sürekli ve kesikli hareket denklemleri analitik olarak eşdeğerse de sayısal olarak eşdeğer değildir. Burada

$$\frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \sum_{i < j} \frac{\vec{F}_i(r_{ij})}{m} \quad (3.20)$$

formundaki Newton denklemi kullanılabilir.

Analitik olarak ikinci dereceden diferansiyel denklemlere sahip sistemin çözümü, ilk önce hızları ve sonra konumları verecek şekilde sıfırdan t anına kadar iki kere integral olarak elde edilir. Başlangıç konumları potansiyel enerjinin toplam enerjiye katkısını, hızlar ise kinetik enerjiye olan katkısını belirler. Başlangıç şartlarının belirlenmesiyle sistem faz uzayındaki sabit enerji yolu boyunca hareket eder (Nose, 1984).

Diferansiyel denklemlerin sayısal olarak çözülmesinde (3.20) denkleminin sol tarafındaki ikinci dereceden diferansiyel operatör için (3.19) kesiklilik ifadesi kullanılır.

$$\frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \frac{[\vec{r}_i(t+h) - 2\vec{r}_i(t) + \vec{r}_i(t-h)]}{h^2} = \frac{\vec{F}_i(t)}{m} \quad (3.21)$$

Bu denklem, t anındaki i. parçacık üzerine etkiyen net kuvvet ile, bu parçacığın t-h, t ve t+h anlarındaki konumlarını içerir. Buradan, t+h anındaki i. parçacığın konumu

$$\vec{r}_i(t+h) = 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t-h) + \frac{\vec{F}_i(t)h^2}{m} \quad (3.22)$$

olarak elde edilir (Verlet, 1967).

$$t_n = nh$$

$$r_i = r_i(t_n)$$

$$F_i^n = F_i(t_n)$$

ifadelerini tanımlayarak (3.22) denklemi daha algoritmik bir formda,

$$\vec{r}_i^{n+1} = 2\vec{r}_i^n - \vec{r}_i^{n-1} + \frac{\vec{F}_i^n h^2}{m} \quad (3.23)$$

olarak yazılabilir.

$\vec{r}_i^0$ ve $\vec{r}_i^1$ başlangıç konumları verilirse, daha sonraki zaman adımlarındaki bütün konumlar (3.23) denklemiyle hesaplanabilir. Yani, n+1 zamanındaki bir parçacığın konumu, bu parçacığın daha önceki konumlarından türetilir.

Denklem (3.23) dan yalnız parçacıkların konumları elde edilir. Kinetik enerjinin hesaplanması için hızların bilinmesi gerekir. Denklem (3.18)'i yukarıda belirtilen tanımlarla kullanarak, hızların hesabı için

$$\vec{v}_i^n = \frac{\vec{r}_i^{n+1} - \vec{r}_i^{n-1}}{2h} \quad (3.24)$$

ifadesi elde edilir (Beeman, 1976).

Denklem (3.24)'den n'inci adımdaki hız değeri, (n+1)'inci ve (n-1)'inci adımdaki konum koordinatları aracılığıyla hesaplanabilir. Böylece kinetik enerji hesaplama işlemi potansiyel

enerji işleminden sonraki bir adımda yapılır.

Başlangıç konumlarıyla birlikte (3.23) ve (3.24) denklemlerinden oluşan algoritma “Verlet Algoritması” olarak adlandırılır (Heerman,1986).

Algoritma 1: Moleküler Dinamik

- 1) $\vec{r}_i^0$ ve $\vec{r}_i^1$ konumlarını tanımlanır,
- 2) n. Zaman adımında kuvvetleri hesaplanır: $\vec{F}_i^n$,
- 3) Denklem (3.23)’deki gibi n+1’inci adımda konumları hesaplanır: $\vec{r}_i^{n+1}$,
- 4) Denklem (3.24)’deki gibi n’inci adımda hızları hesaplanır: $\vec{v}_i^n$.

Yukarıdaki algoritmanın bir avantajı zamanla tersinir olma özelliğine sahip olmasıdır. Zaman içerisinde sistemi tersine çalıştırırsak aynı denklemleri elde ederiz. Temel olarak bu düşünce doğrudur. Fakat, Sonlu kesikliğe sahip matematik işlemlerin kaçınılmaz yuvarlatma hatasından dolayı yörüngeler orijinal yollarından ayrılırlar. Ayrıca, yörünge sonlu adım büyüklüğünden dolayı gerçek değerinden ayrılır.

Verlet algoritması başlangıç değerlerini kendi kendine seçen bir metod değildir. Her atomun hem t_0 anındaki hemde t_1 anındaki koordinatlarının verilmiş olması gerekir. Başlangıç şartları olarak parçacıkların konumları ve hızları verilirse t_1 anındaki i’nci parçacığın konumu,

$$\vec{r}_i^1 = \vec{r}_i^0 + h\vec{v}_i^0 + \frac{h^2 \vec{F}_i^0}{2m} \quad (3.25)$$

şeklinde ifade edilebilir.

Verlet Algoritması sayısal olarak daha kararlı bir metod verecek biçimde yeniden düzenlenebilir. Bunun için,

$$\vec{z}_i^n = \frac{\vec{r}_i^{n+1} - \vec{r}_i^n}{h} \quad (3.26)$$

tanımlanır. Buna göre,

$$\vec{r}_i^n = \vec{r}_i^{n-1} + h\vec{z}_i^{n-1} \quad (3.27)$$

$$\vec{z}_i^n = \vec{z}_i^{n-1} + h \frac{\vec{F}_i^n}{m} \quad (3.28)$$

denklemleri matematiksel olarak (3.23) denklemine eşdeğerdir ve “sadeleşmiş denklem” olarak adlandırılır. Daha ileri bir düzenleme Verlet algoritmasının “hız ifadesi” ni verir. Bu ifadeye göre;

Algoritma 2: Moleküler Dinamik hız ifadesi

- 1) $\vec{r}_i^1$ başlangıç konumları tanımlanır,
- 2) $\vec{v}_i^1$ başlangıç hızları tanımlanır,
- 3) $\vec{r}_i^{n+1} = \vec{r}_i^n + h\vec{v}_i^n + \frac{h^2 \vec{F}_i^n}{2m}$ yardımıyla n+1’inci adımda konumlar hesaplanır,
- 4) $\vec{v}_i^{n+1} = \vec{v}_i^n + \frac{h(\vec{F}_i^{n+1} + \vec{F}_i^n)}{2m}$ yardımıyla n+1’inci adımda hızlar hesaplanır.

Yukarıdaki algoritma birçok orijinal yöntemle göre avantajlıdır. Çünkü aynı zaman adımında konumların ve hızların değeri hesaplanabilir. İkinci olarak, sayısal kararlılığı artırır ve bu da çalışması süresinin kısaltılması için önemlidir.

Hareket denklemlerinin sayısal çözümü için türetilen algoritmalarda, boyutsuz bir nicelik olan h temel zaman aralığının seçilmesi önemlidir. h’nin seçimi hesaplanan yörüngenin doğruluğunu belirler. Bu nedenle, h istatistiksel hatadan başka hesaplanan niceliklerin doğruluklarına da etki eder. Fakat h’nin seçimi simülasyon zamanı dikkate alındığında önemli olur. Birçok problemde bu, oldukça uzun bir simülasyon zamanı için istenilen değerdir. Moleküler dinamik adımlarının sayısı ile ilgili olarak, h faz uzayının nasıl örneklediğini belirler. Doğal olarak h değerinin büyük parçaları örneklemeyi mümkün kılacak kadar büyük seçilmesi istenir. Böylece h zaman ölçeğini belirler ve zaman ölçeği sisteminde meydana gelen değişikliklere göre göz önünde bulundurulur. Bazı sistemler için birkaç farklı ölçeklendirmeye sahiptir (Akpınar, 1996).

Moleküler dinamik simülasyon boyunca enerjiyle birlikte lineer ve açısal momentum korunumludur. Korunum sağlanmasında seçilen yollardan birisi de sistemin yapay olarak zorlanmasıdır. Bu bir korunum şartıdır. Hareketin belirlenmesinde kuvvetler yerine potansiyeller kullanılır. Eğer algoritma özel bir formda kurulursa bu yaklaşımda enerjiyle birlikte lineer ve açısal momentum sabit kalır.

Kinetik enerji E_k ve potansiyel enerji U yalıtılmış sistemler için korunumlu olmayan niceliklerdir (Adler ve Wainwright, 1959).

3.4 Kanonik (NVT) Moleküler Dinamik

Teorik olarak fiziksel bir sistem 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 3.29) bir hareket sabitidir ve sabit kalır (izokinetik MD).

$$\overline{E}_k = \frac{3}{2} k_b T \quad (3.29)$$

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

$$\langle A \rangle_{NVT} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t - t_0} \int_{t_0}^t A(r^N(t), p^N(t); V^N(t)) dt \quad (3.30)$$

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

$$\Lambda = \frac{1}{2} \sum_i m v_i^2 = \text{sabit} \quad (3.31)$$

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;

$$\beta = \left[(3N - 4) k_B T_{ref} / \sum_i m v_i^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.32)$$

şeklinde verilir.

3.5 Sıkı-Bağ Moleküler Dinamik (SBMD)

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

SBMD kovalent sistemlerin dinamik olan yapısal ve elektronik özelliklerini incelemek için kullanılır. Sonlu sıcaklıklı yarı ampirik Sıkı-Bağ (SB) yaklaşımli 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 [$O(N^3)$].

3.6 Sıkı-Bağ Formalizmi

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

$$H_{top} = T_i + T_e + U_{ee} + U_{ei} + U_{ii} \quad (3.33)$$

olarak yazılabilir. Buradaki T ; kinetik enerjiyi, U ; etkileşimleri, i ve e ise; iyon ve elektronu temsil etmektedir. (3.33) ifadesiyle verilen çok-parçacık hamiltoniyeni, iyonlardan ve diğer elektronlardan kaynaklanan bir ortalama alanda hareket eden tek-parçacık (elektron) problemine indirgenebilir. Dolayısıyla, H tek- elektronun indirgenmiş hamiltoniyeni ve $|\Psi_n\rangle$ bunun n 'inci dalga fonksiyonu olmak üzere dalga denklemi;

$$H|\Psi_n\rangle = \varepsilon_n |\Psi_n\rangle \quad (3.34)$$

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

$$|\Psi_n\rangle = \sum_{\ell\alpha} c_{\ell\alpha}^n |\phi_{\ell\alpha}\rangle \quad (3.35)$$

şeklinde yazılabilir. 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 için Lödwın orbitalleri, $\{\phi_{\ell\alpha}\}$, olarak adlandırılan, yeni bir

ortogonal baz seti tanımlanır. Böylece tek parçacık için Schrödinger denklemi (seküler denklem);

$$\sum (\langle \phi_{\ell\alpha} | H | \phi_{\ell\alpha} \rangle - \varepsilon_n \delta_{\ell\ell} \delta_{\alpha\beta}) c_{\ell\beta}^n = 0 \quad (3.36)$$

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

$$E_{top} = 2 \sum \varepsilon_n f(\varepsilon_n, T) + U_{ii} - U_{ee} \quad (3.37)$$

buradaki $f(\varepsilon_n, T)$; Fermi-Dirac dağılım fonksiyonudur. $(-U_{ee})$ terimi, elektron-elektron etkileşiminin ilk terimde iki defa sayılmamasını sağlar. Tek-parçacık enerjileri üzerinden toplam olan ilk terim, 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;

$$U_{rep} = U_{ii} - U_{ee} = \sum_{\alpha, \beta > \alpha} \Phi(r_{\alpha\beta}) \quad (3.38)$$

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

Bir MD süresince, denge konumlarında olmayan atomlar arasındaki SB matris elemanları (3.36) ifadesi kullanılarak hesaplanmalıdır. Sürekli olarak, $r_{\alpha\beta}$ 'ye karşı uygun hale getirilmiş $\langle \phi_{\ell\alpha} | H | \phi_{\ell\alpha} \rangle$ 'nın değişimi için ölçeklendirme yasası “ $g(r_{\alpha\beta})$ ” gereklidir.

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

3.7 Helmann-Feynman ve İtici Kuvvetler

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

$$H_{SBMD} = \sum_{\alpha} \frac{P_{\alpha}^2}{2m_{\alpha}} + 2 \sum_n \varepsilon_n f_{FD}(\varepsilon_n, T) + U_{rep} \quad (3.39)$$

$$\vec{F}_{\alpha} = -\frac{\partial H}{\partial \vec{R}_{\alpha}} = -\frac{\partial}{\partial \vec{R}_{\alpha}} 2 \sum_n \varepsilon_n f(\varepsilon_n, T) - \frac{\partial U_{rep}}{\partial \vec{R}_{\alpha}} \quad (3.40)$$

$$\vec{F}_\alpha = - \sum_n \underbrace{\langle \psi_n | \frac{\partial h}{\partial \vec{R}_\alpha} | \psi_n \rangle f(\varepsilon_n, T)}_{\text{çekici kuvvetler}} - \underbrace{\frac{\partial U_{rep}}{\partial \vec{R}_\alpha}}_{\text{itici kuvvetler}} \quad (3.41)$$

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

$$\sum_n \langle \psi_n | \frac{\partial h}{\partial \vec{R}_\alpha} | \psi_n \rangle f(\varepsilon_n, T) = \sum_n f(\varepsilon_n, T) \sum_{l\alpha} \sum_{l'\beta} C_{l'\beta}^n \frac{\partial h_{ll'\alpha\beta}(\vec{R}_{\alpha\beta})}{\partial \vec{R}_\alpha} C_{l\alpha}^n \quad (3.42)$$

Bu matris elemanlarının hesaplanabilmesi için bir ölçeklendirmeye ihtiyaç vardır. Bu ölçeklendirme fonksiyonu için kullanılan model GSP (Goodwin – Skinner – Pettifor) modelidir (Kwon vd., 1993).

$$h_{ll'}(\vec{R}_{\alpha\beta}) = h_{ll'}^0 f_{ll'}(\vec{R}_{\alpha\beta}) \quad (3.43)$$

$$f_{ll'}(R_{\alpha\beta}) = f_{ll'}(R^0) \left(\frac{R^0}{R} \right)^n \exp \left\{ n \left[- \left(\frac{R}{R^c} \right)^{nc} + \left(\frac{R^0}{R^c} \right)^{nc} \right] \right\} \quad (3.44)$$

Burada seçilen minimal baz seti olan sp^3 baz setinin $ss\sigma, sp\sigma, pp\sigma, pp\pi$ etkileşmeleri için gerekli parametreler C.H. Xu vd., (1992) makalesinden alınmıştır.

Karbon atomunun dört valans elektronu vardır. Her elektron komşu atomun elektronlarıyla 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 etkileşmeleri temsil eder. Böylece Hamiltonyen matris;

$$H = \begin{bmatrix} \text{1.atomun 1.e' nun tüm komşularla etkileşmeleri} \\ \text{1.atomun 2.e' nun tüm komşularla etkileşmeleri} \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ \text{N. Atomun 4*N. e'nun tüm komşularla etkileşmeleri} \end{bmatrix} \quad (3.45)$$

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 sırayla merkez olarak seçilen atomun elektronunu, ikinci alt indis komşu atomun elektronunu ifade eder (Slater, 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. Hamiltoniyen matris diagonalize edildikten

sonra yani ε_n değerleri bulunduğundan sonra, denklem (3.39) kullanılarak SBMD Hamiltoniyeni hesaplanır. Bundan sonra, Hellmann-Feynman kuvvetleri hesaplanır. Toplam kuvvetlere Hellmann-Feynman Katkısı, Hamiltoniyen matris elemanlarının türevleri alınarak bulunur.

$$h_{12} = f_{sp\sigma} * xx = (4, 7) * scale(ss\sigma) * xx \quad (3.46)$$

$$F_{12}^x = \frac{\partial h_{12}}{\partial x_{12}} \quad (3.47)$$

$$xx = \frac{x_{12}}{R_{12}} \quad (3.48)$$

$$x_{12} = x1 - x2 \quad (3.49)$$

$$R_{12} = \sqrt{(x1 - x2)^2 + (y1 - y2)^2 + (z1 - z2)^2} \quad (3.50)$$

$$\frac{\partial R_{12}}{\partial x_{12}} = xx \quad (3.51)$$

$$F_{12}^x = 4,7 * \left[\frac{\partial}{\partial x} \frac{x}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} * scale(sp\sigma) + xx * \frac{\partial scale(sp\sigma)}{\partial R} \frac{\partial R}{\partial x} \right] \quad (3.52)$$

$$F_{12}^x = 4,7 * \left[(1 - xx^2) * \frac{scale(sp\sigma)}{R} + xx * xx * \frac{\partial scale(sp\sigma)}{\partial R} \right] \quad (3.53)$$

$$scale(sp\sigma) = \left(\frac{R^0}{R} \right)^2 \exp \left\{ 2 \left[- \left(\frac{R}{R^c} \right)^{n_c} + \left(\frac{R^0}{d_c} \right)^{n_c} \right] \right\} \quad (3.54)$$

$$\frac{\partial scale(sp\sigma)}{\partial R} = \frac{scale(sp\sigma)}{R} * (-2) * \left[1 + n_c * \left(\frac{R}{R^c} \right)^{n_c} \right] \quad (3.55)$$

İtici potansiyelin türevi kullanılarak itici kuvvetlerin katkısı hesaplanır. İtici potansiyel enerji ise aynı modele göre (Xu vd., 1992; Kwon vd., 1993),

$$U_{rep} = \sum_i f \left(\sum_j \phi(R_{ij}) \right) \quad (3.56)$$

şeklinde ifade edilir. Burada R_{ij} i ve j atomları arasındaki çiftli potansiyeli göstermek üzere

$$f(x) = \sum_{n=0}^4 c_n x^n \quad (3.57)$$

ve

$$x = \phi(R) = \left(\frac{R_0}{R} \right)^m \exp \left\{ m \left[- \left(\frac{R}{d_c} \right)^{m_c} + \left(\frac{R_0}{d_c} \right)^{m_c} \right] \right\} \quad (3.58)$$

kullanılarak itici potansiyel enerji bulunur.

(3.56) denkleminin türevi alınarak itici kuvvet hesaplanır.

$$F_x^i = -\frac{\partial}{\partial x} U_{rep} = -\frac{\partial}{\partial x} \sum_i f \left(\sum_j \Phi(R_{ij}) \right) \quad (3.59)$$

$$= -\frac{\partial}{\partial x} \left[c_1 \sum_j \Phi(R_{ij}) + c_2 \left(\sum_j \Phi(R_{ij}) \right)^2 + c_3 \left(\sum_j \Phi(R_{ij}) \right)^3 + c_4 \left(\sum_j \Phi(R_{ij}) \right)^4 \right]$$

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

Geleneksel SB teorisi, Schrödinger denklemini Hamilton matrisinin köşegenleştirilmesiyle çözer. Bu da atom sayısının küpü ile orantılı, N^3 mertebe 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 (Yang, 1991; 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 denklemi denklem 3.36 ile aynı formdadır. Her bir alt sisteme ait Hamilton matrisinin köşegenleştirilmesiyle özdeğerler ve özvektörler bulunur (Bowler, vd. 1997; Ordejon, 1998; Özdoğan, Dereli, Çağın, 2002; Dereli, Özdoğan, 2003a; Dereli, Özdoğan, 2003b).

3.9 SBMD Simülasyon Programı

Bu çalışmada kullanılan simülasyon programı Özdoğan, Dereli, Çağın, (2002); Dereli, Özdoğan, (2003a); Dereli, Özdoğan, (2003b) tarafından geliştirilen O(N)-SBMD simülasyon programıdır. Kullanılan simülasyon programı; ana program, alt programlar (subroutine), fonksiyonlar, içerik (include) dosyaları ve girdi (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 koşullarında her zaman-adımında atomik hızların yeniden ölçeklendirilmesiyle sistemin sıcaklığını sabit tutar.

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

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 denklem (3.35 ve 3.37) hesaplar.

Subroutine htb; SB matrisini denklem (3.36) 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 (Algoritma 2) 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 enerjisi (3.38) ve kuvvetleri (3.41) hesaplar

Subroutine temper; sıcaklığı hesaplar.

Include torsion; eğer burkma uygulanıyorsa, simülasyon kutusundaki atomların, girilen burkma açısı altındaki konumlarını ve bu yeni konumlara göre burkma uygulandıktan sonraki hacmi hesaplar.

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

İstenilen simülasyon çalışmasını seçmeye izin veren 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 (işlem sonrası korunsa da) seçmek,
- Hesaplanacak olan fiziksel gözlenebilir nicelikleri 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 içerir. SBMD çalışmasının çıktı (output) bilgileri ise farklı dosyalarda depolanır. Örneğin energy.out diye adlandırılan çıktı dosyasında toplam enerjisi (E_{tot}), bant yapısı enerjisi (E_{bs}), itici potansiyel enerjisi (U_{rep}) ve kinetik enerjisi (E_k) gibi

değerler depolanır. Benzer olarak her dosya içerdiği niceliklere göre adlandırılır (Sevi, 2006).

Genelde SBMD esnasında, birçok hesaplama işi (3.37) ve (3.42) ifadelerindeki SB hamiltonyeni $\{\varepsilon_n\}$ özdeğerlerinin ve $\{c_{\alpha\beta}''\}$ 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 simülasyonunda gerekli temel bilgi, simülasyon kutusundaki atom sayısının ne kadar olacağıdır. Bu atom sayısı, param.inc include dosyasında belirlenir. PARAM.INC dosyasında ncell ve nc parametrelerine değerleri atanır,

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

SBMD kodu derlenmeden ve çalıştırılmadan önce biçimlenmesi gereken tek include dosyası bu dosyadır. Atom sayısı seçimini belirleyen metod, elmas benzeri örgünün genel olan kübik hücreesine dayanır. ncell parametresi değiştirilerek çok daha geniş simülasyon kutuları yaratılabilir.

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

- param.inc dosyası düzenlenerek simülasyon kutusu için uygun atom sayısı seçilir.
- Çalıştırılabilir dosyayı üretmek için kaynak kod derlenir.
- tbmd.inp dosyası güncellenir.
- Program koşulur.

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 (Dereli vd., 2002, 2003a, 2003b, 2007a, 2007b, 2007c, 2010a, 2010b).

Aşağıda, kullandığımız programın akış şeması seri ve paralel çalışma algoritmalarına göre verilmiştir.

3.9.1 SBMD Simulasyon Programının Seri Kod Algoritması

- Hesaplamaya başlamak için gerekli hazırlıkların yapılması
- DAC kutularının hazırlanması
- eDOS'ların $O(N^3)$ metoduna göre bulunması için Hamiltoniyen Matrisinin köşegenleştirilmesi.
- DAC Şeması:
 - İtici Kuvvet ve Enerjilerin Hesaplanması, U_{rep}
 - $i = 1$ 'den hücre adetine kadar
 - $O(N)$ Hamiltoniyen matrisinin hesaplanması ve köşegenleştirilmesi.
 - Bant yapısı enerjisinin hesaplanması, E_{bs}
 - Tüm sistem için kimyasal potansiyelin hesaplanması
 - $i = 1$ 'den hücre adetine kadar
 - Hellmann-Feynman kuvvetlerinin hesaplanması
- DAC Şemasının Sonu
- Ani sıcaklık ve kinetik enerjiyi hesaplama, sıcaklığı sabit tutmak için atomik hızların tekrar ölçeklenmesi
- Atom başına toplam enerjinin hesaplanması, $E_{tot} = U_{rep} + E_{bs} + E_{kin}$
- MD Döngüsü, MD zaman aralığı $\equiv 1$
 - Yeni konumların hesaplama $r_i(n+1)$
 - DAC Şeması
 - $F_i(n+1)$ yeni kuvvetleri ve $a_i(n+1)$ yeni ivmeleri hesaplama
 - $V_i(n+1)$ yeni hızları hesaplama
 - Ani sıcaklık ve kinetik enerjinin hesaplanması
 - Sıcaklığı sabit tutmak için atomik hızların tekrar ölçeklenmesi
 - Çift ilişkisi fonksiyonunun ve radyal dağılım fonksiyonunun hesaplanması

- Bağ açısı dağılımının atomik koordinasyon sayısının hesaplanması
- Bağ uzunluk dağılımının hesaplanması
- Toplam enerjinin hesaplanması, $E_{\text{tot}} = U_{\text{rep}} + E_{\text{bs}} + E_{\text{kin}}$
- Ara konfigürasyonun kaydedilmesi
- Atomik yapının çizilmesi (PovRay)
- $\text{mds} = \text{mds} + 1$
- MD döndüsünün sonu ($n \equiv \text{MD zaman adımı}; i = 1, \dots, \text{atom sayısı}$)
- $O(N^3)$ şemasına göre Son eDOS'ların bulunması için Hamiltoniyen matrisinin köşegenleştirilmesi (Özdoğan, Dereli, Çağın, 2002).

3.9.2 SBMD Simulasyon Programının Paralel Kod Algoritması

- Ana (Master) düğüm;
 - Gerekli tüm bilgilerin uydulara (slave) gönderilmesi ve uydular arasındaki iletişimin PVM yardımıyla sağlanması
- Uydu Düğümü;
 - DAC Şeması:
 - İtici Kuvvet ve Enerjilerin Hesaplanması, U_{rep}
 - $i = 1$ 'den (Hücre adeti / İşlemci sayısı)'na kadar
 - $O(N)$ Hamiltoniyen matrisinin hesaplanması ve köşegenleştirilmesi.
 - Düğümler arası iletişim; bant yapısı enerjisinin Hesaplanması, E_{bs} .
 - Düğümler arası iletişim; tüm sistem için kimyasal potansiyelin hesaplanması
 - $i = 1$ 'den (Hücre adeti / İşlemci sayısı)'na kadar
 - Hellmann-Feynman kuvvetlerinin kısmen hesaplanması
 - Düğümler arası iletişim; Hellmann-Feynman kuvvetlerinin hesaplanması

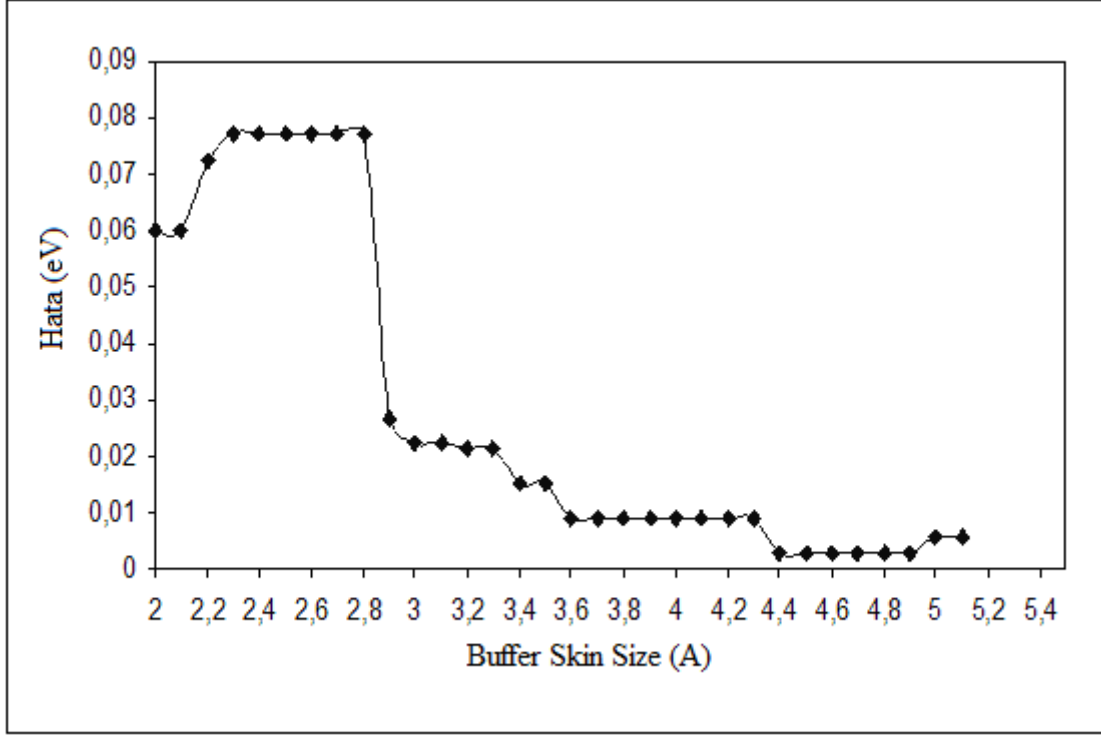
- DAC Şemasının Sonu
- Ani sıcaklık ve kinetik enerjiyi hesaplama, sıcaklığı sabit tutmak için atomik hızların tekrar ölçeklenmesi
- Atom başına toplam enerjinin hesaplanması, $E_{\text{tot}} = U_{\text{rep}} + E_{\text{bs}} + E_{\text{kin}}$
- MD döngüsü, MD zaman aralığı $\equiv 1$
 - Yeni konumların hesapla $r_i(n+1)$
 - Düğümler arası iletişim; her bir düğüm için konumların güncellenmesi
 - DAC Şeması
 - $F_i(n+1)$ yeni kuvvetleri ve $a_i(n+1)$ yeni ivmeleri hesapla
 - $V_i(n+1)$ yeni hızları hesapla
 - Ani sıcaklık ve kinetik enerjinin hesaplanması
 - Sıcaklığı sabit tutmak için atomik hızların tekrar ölçeklenmesi
 - Çift ilişkisi fonksiyonunun ve radyal dağılım fonksiyonunun hesaplanması
 - Bağ açısı dağılımının atomik koordinasyon sayısının hesaplanması
 - Bağ uzunluk dağılımının hesaplanması
 - Toplam enerjinin hesaplanması, $E_{\text{tot}} = U_{\text{rep}} + E_{\text{bs}} + E_{\text{kin}}$
 - Ara konfigürasyonun kaydedilmesi
 - Atomik yapının çizilmesi (PovRay)
 - $\text{mds} = \text{mds} + 1$
- MD döndüsünün sonu ($n \equiv \text{MD zaman adımı}; i = 1, \dots, \text{Atom Sayısı}$)
(Özdoğan, Dereli, Çağın, 2002).

Yukarıda paralel kod algoritması verilen SBMD programının, paralel bilgisayar sistemlerindeki efektifliği birçok çalışma ile test edilmiş ve başarılı bulunmuştur (Dereli vd., 2010c, Dereli vd., 2010d).

4. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında farklı burkma açıları altındaki (8,0) TDKNT için, toplam enerjileri, bağ açısı dağılım fonksiyonları, bağ uzunluğu dağılımı fonksiyonları, radyal dağılım fonksiyonları, çift korelasyon fonksiyonları, Fermi enerjileri, elektronik durum yoğunlukları ve enerji bant aralıkları $O(N)$ Sıkı-Bağ Moleküler Dinamik simülasyon yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Çalışmalarında burkma deformasyonlarını içeren $O(N)$ sıkı-bağ moleküler dinamik simülasyon programı kullanıldı (Özdoğan, Dereli ve Çağın, 2002; Dereli ve Özdoğan, 2003a, 2003b). Bu programda velocity verlet algoritmaları kanonik NVT ortamında kullanıldı. Simülasyon 300 K sıcaklıkta gerçekleştirildi. Simülasyon süresini saptayan moleküler dinamik adımı 1 fs olarak seçildi. Simülasyon programında KNT'nin boyunu belirleyen katman sayısı (n_{layer}^*) 20 olarak seçildi. $O(N^3)$ yöntemi, Schrödinger denklemini tüm sistemin Hamiltoniyen matrisinin köşegenleştirilmesiyle çözer, bu da atom sayısının (N) küpü ile orantılı simülasyon zamanı $O(N^3)$ gerektirmektedir. Order(N) metodu ise, tüm sistemi alt sistemlere böler. Her bir alt sistemin çözümleri bulunarak toplam sistemin çözümü elde edilir. $O(N)$ tekniği her atomun sadece yerel çevresinin bağ yapmaya etkisi olduğu prensibinden hareket eder. Buna göre alt sistemler seçilir. DAC yaklaşımı, tüm sistemi alt sistemlere bölerek her bir sistemi, kendi içerisinde çözer. Her alt sistemin bir buffer bölgesi ve buna göre oluşturulmuş Hamilton matrisi vardır. Tüm sistemin Hamilton matrisinin çözümü yerine oluşturulan küçük Hamilton matrislerinin çözümü yapılır. Küçük Hamilton matrisleri köşegenleştirilerek özdeğerler ve özvektörler elde edilir. Her bir alt sistem köşegenleştirildikten sonra elde edilen bilgiler esas sistemin kimyasal potansiyelini hesaplamada kullanılır. Hesaplanan kimyasal potansiyel bize fermi enerjisinin seviyesini verir. Buradan bant yapısı enerjisi bulunur. Her alt sistem çözümlerinin toplamıyla tüm sistemin çözümü bulunmuş olur. Alt sistemlerin büyüklüğünü “buffer skin size” parametresi belirler. $O(N)$ sonuçlarının, $O(N^3)$ ile uygunluğunu sağlayabilmek için, (8,0) TDKNT için hata olarak tanımlanan $O(N^3)$ - $O(N)$ enerji farkı grafiği oluşturulmuştur (Vardar, 2006). Bu grafik tüpün 1 MD simülasyon adımı için, $O(N^3)$ ortalama atom başına toplam enerji değeri ile $O(N)$ atom başına toplam enerji değerleri arasındaki farklı “buffer skin size” değerlerine göre çizilmesi ile oluşturulmuştur (Şekil 4.1).

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



Şekil 4.1 (8,0) TDKNT için 'Buffer Skin Size' parametresine bağlı olarak O(N3)- O(N) Toplam Enerji Fark grafiği

Şekil 4.1 de enerji farkını sıfıra yakın değerler veren 4.4 Å^0 , 4.5 Å^0 , 4.6 Å^0 , 4.8 Å^0 ve 4.9 Å^0 buffer skin size parametreleri belirlenmiştir. Buffer skin size değeri $O(N^3)$ ortalama atom başına toplam enerji değerleri ile $O(N)$ atom başına toplam enerjilerinin farkını minimum yapan değer baz alınarak bulunmuştur. Buffer skin size parametresinin büyük seçilmesi simülasyon zamanını attırır. Bu nedenle enerji farkını (hatayı) minimum yapan ve buffer skin size parametrelerinden en küçüğü olan 4.4 Å^0 değeri (8,0) TDKNT için buffer skin size parametresi olarak seçilmiştir.

4.1 Burkmanın (8,0) TDKNT'nin Fiziksel Özelliklerine Etkisi

Mekaniksel olarak, belirli bir kesit alana ve sabit duvar kalınlığına sahip silindire uygulanan burulma (T) sonucunda oluşan burkma ifadesi;

$$T = GJ \frac{\theta}{L_t} \quad (4.1)$$

ile verilir. Burada ;

T : uygulanan tork

GJ : Burulma sertliđi

θ : Burkma açısı

L_t : Silindir boyudur.

Silindirin boyu,

$$L_t = 10 \times dlayer1 + 9 \times dlayer2 \quad (4.2)$$

ifadesi ile hesaplanır.

Burkma açısını (θ) ölçeklendirmek için,

$$\gamma = \frac{\theta}{L_t} : (derece / nm) \quad (4.3)$$

‘burkma oranı’ ifadesi kullanılır. Burkma açısı (θ), simülasyon programımızdaki ‘pitch’ parametresi kullanılarak,

$$\theta = \frac{360}{pitch} : (tbmd.inp) \quad (4.4)$$

ifadesi ile belirlenir.

Bu çalışmada, 20 katmandan oluşan (8,0) TDKNT kullanılmıştır. Kullanılan TDKNT’nin boyu, $dlayer1 = 0.714^\circ$ ve $dlayer2 = 1.424^\circ$ olmak üzere Denklem (4.2)’den $204^\circ = 2nm$ olarak bulunur.

(8,0) TDKNT, 3000 MD adımı (1MD adımı=1fs) boyunca simülasyon uygulanarak dengeye getirilmiştir. Dengeye ulaştıktan sonrada 2000 MD adımı boyunca belirli açılarda (θ) burkma uygulanmıştır. Açı değerleri, Denklem (4.3) ile burkma oranı (γ) ile ölçeklendirilmiştir.

Çizelge 4.1’de (8,0) TDKNT için, burkma oranlarına karşılık gelen açılar ve simülasyon programımızda açığı kontrol eden ‘pitch’ parametresinin değerleri verilmiştir. Seçilen değerler bilgisayar alt yapısı ile ilişkilidir. (8,0) TDKNT 4, 8, 12, 15, 20, 24, 30, 36, 40 derecelik açılarda burkulmuştur.

Çizelge 4.2’de (8,0) TDKNT için, burkma oranlarına karşılık gelen toplam enerjileri (E_{top}), Fermi enerjileri (E_f) ve enerji bant aralıkları (E_g) sonuçları verilmiştir.

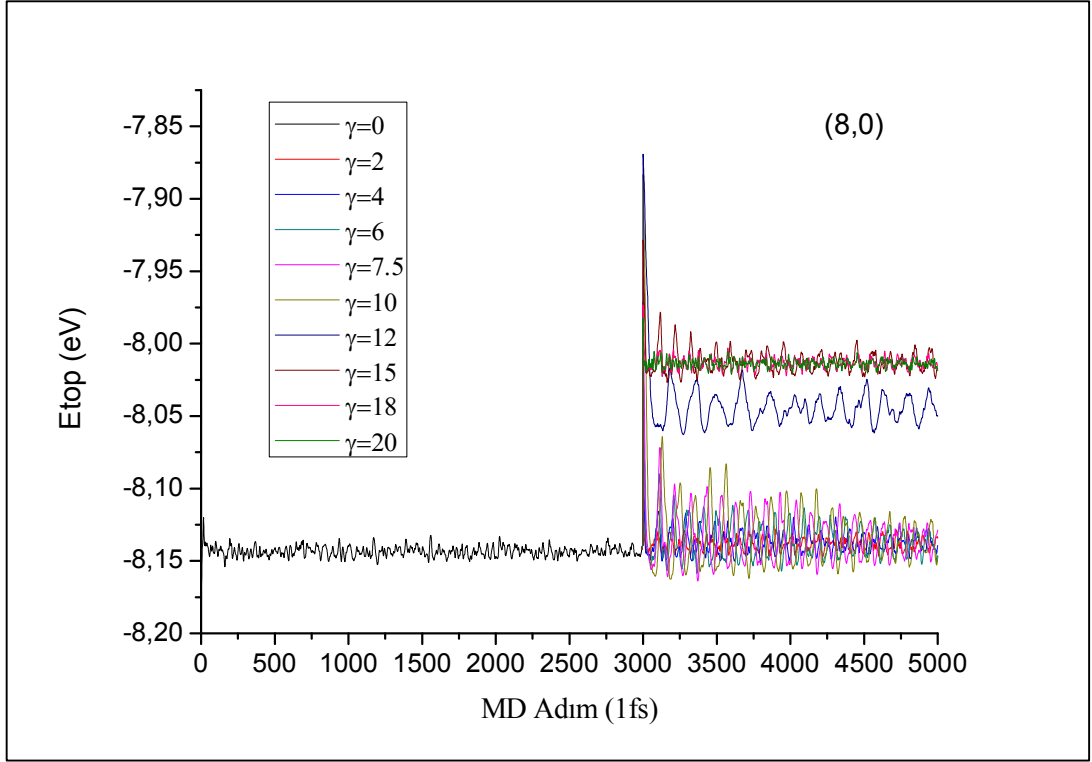
Çizelge 4.1: (8,0) TDKNT için, burkma oranlarına karşılık gelen açılar ve simülasyon programımızda açığı kontrol eden ‘pitch’ parametresinin değerleri

γ (derece/nm)	θ (derece)	pitch
2	4	90
4	8	45
6	12	30
7,5	15	24
10	20	18
12	24	15
15	30	12
18	36	10
20	40	9

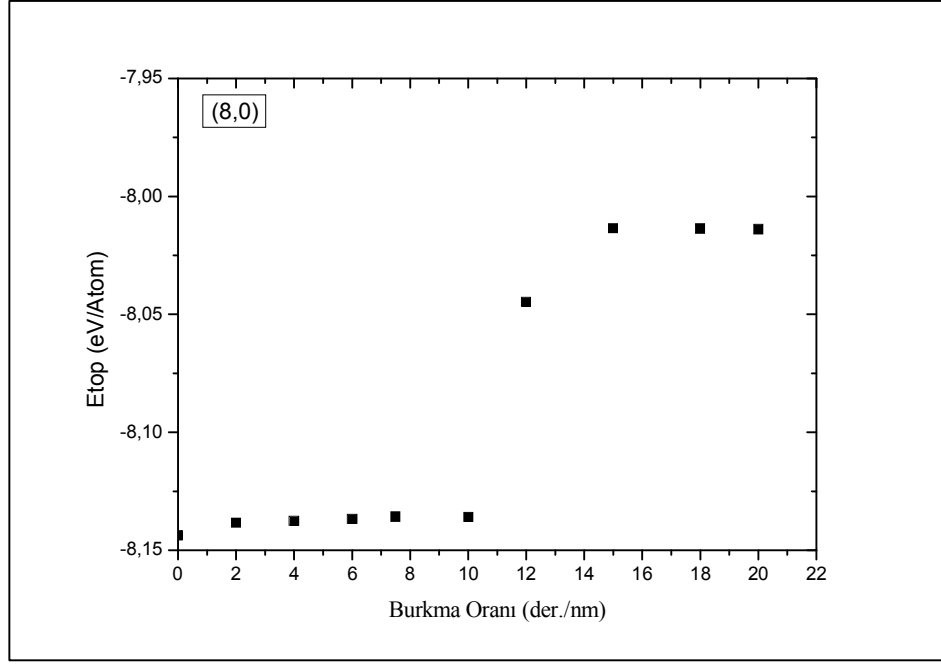
Çizelge 4.2: (8,0) TDKNT için, burkma oranlarına karşılık gelen toplam enerjileri (E_{top}), Fermi enerjileri (E_f) ve enerji bant aralıkları (E_g)

Burkma Oranı γ (Der./nm)	Açı (Der.)	E_{top} (eV/Atom)	E_f (eV)	E_g (eV)
0	0	-8,1435	3,681	0,97
2	4	-8,1382	3,595	0,93
4	8	-8,1374	3,597	0,91
6	12	-8,1367	3,600	0,95
7,5	15	-8,1357	3,597	1,01
10	20	-8,1359	3,609	0,99
12	24	-8,0446	3,534	0,05
15	30	-8,0134	3,654	0,88
18	36	-8,0136	3,628	0,78
20	40	-8,0139	3,642	0,81

Değişik burkma oranlarında, atom başına toplam enerjinin MD adımına bağlı olarak değişimi incelenmiştir (Şekil 4.2). Bu grafiklerden, ortalama toplam enerji değerleri belirlenmiştir. Şekil 4.3’de ortalama toplam enerjinin, burkma oranına bağlı değişimi verilmiştir. $\gamma=12$ derece/nm değerine kadar ortalama toplam enerjide belirgin bir artış görülmemiş, fakat $\gamma=12$ derece/nm değerinde ortalama toplam enerji, -8,1359 eV değerinden -8,0446 eV değerine artmıştır.



Şekil 4.2 (8,0) TDKNT için, $\gamma = 0$; $\gamma = 2$; $\gamma = 4$; $\gamma = 6$; $\gamma = 7.5$; $\gamma = 10$; $\gamma = 12$; $\gamma = 15$; $\gamma = 18$; $\gamma = 20$ burkma oranları altında toplam enerjisinin (E_{tot}) MD adımıyla değişimi.



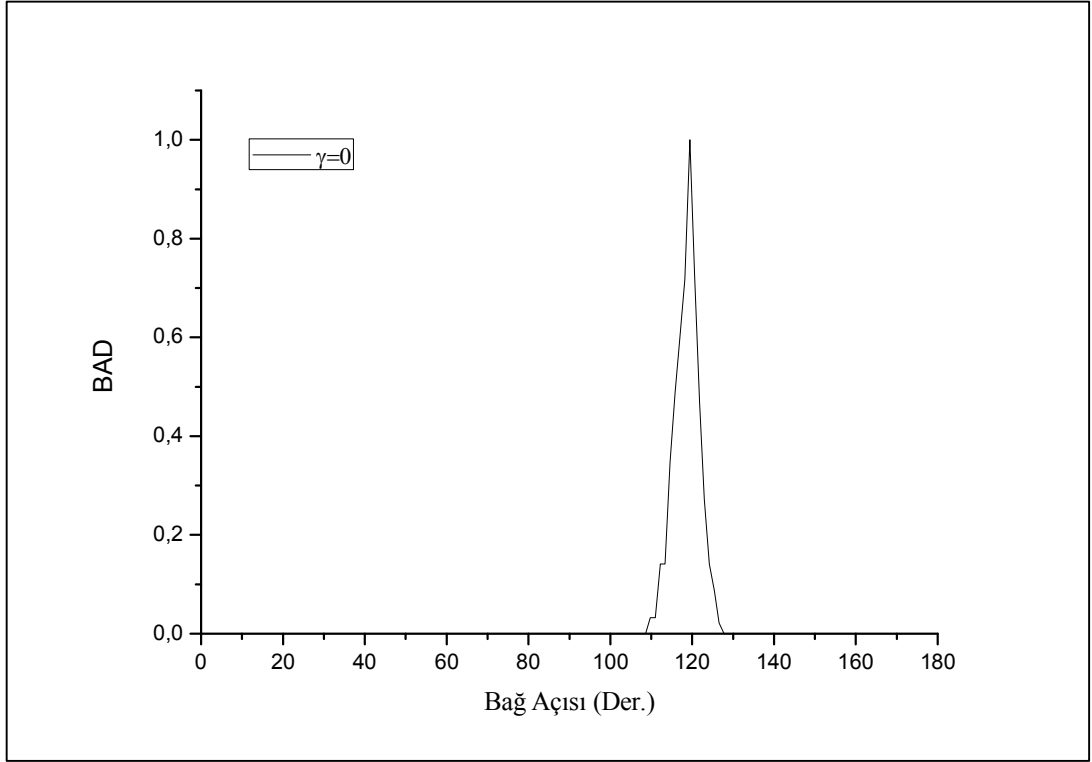
Şekil 4.3 (8,0) TDKNT için, toplam enerjisinin burkma oranı ile değişimi.

(8,0) TDKNT'nin atomlarının bağ uzunluğu ve bağ açısı değerlerindeki değişimler bize bu tüpte burkmanın meydana getirdiği deformasyonlar hakkında önemli bilgiler vermektedir.

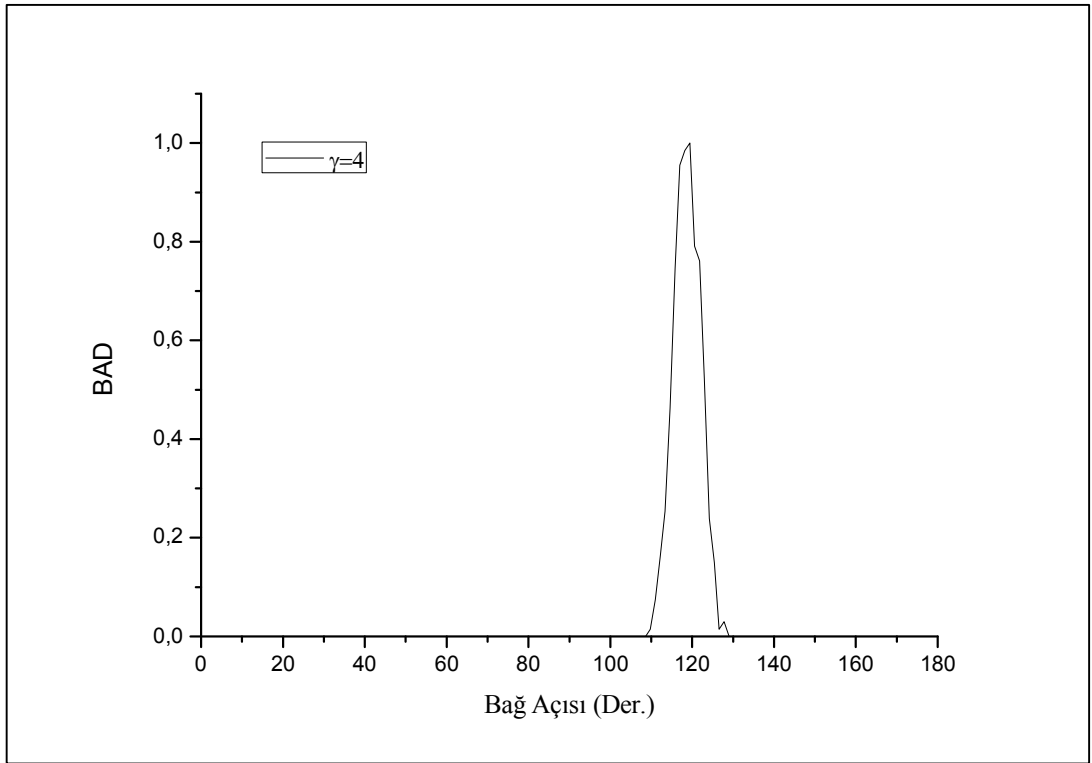
(8,0) TDKNT'nin atomları arasındaki bağ uzunluğu ve bağ açısı atomların (x,y,z) konum koordinatlarından geometrik olarak hesaplanmıştır.

TDKNT'yi meydana getiren grafin levhanın bir altıgen örgüsünde bağlar arasındaki açı 120 derecedir. Şekil 4.4'den Şekil 4.9'a kadar (8,0) TDKNT için, farklı burkma oranları altında, karbon atomları arasındaki 'Bağ Açısı Dağılımı' fonksiyonlarının grafikleri verilmiştir.

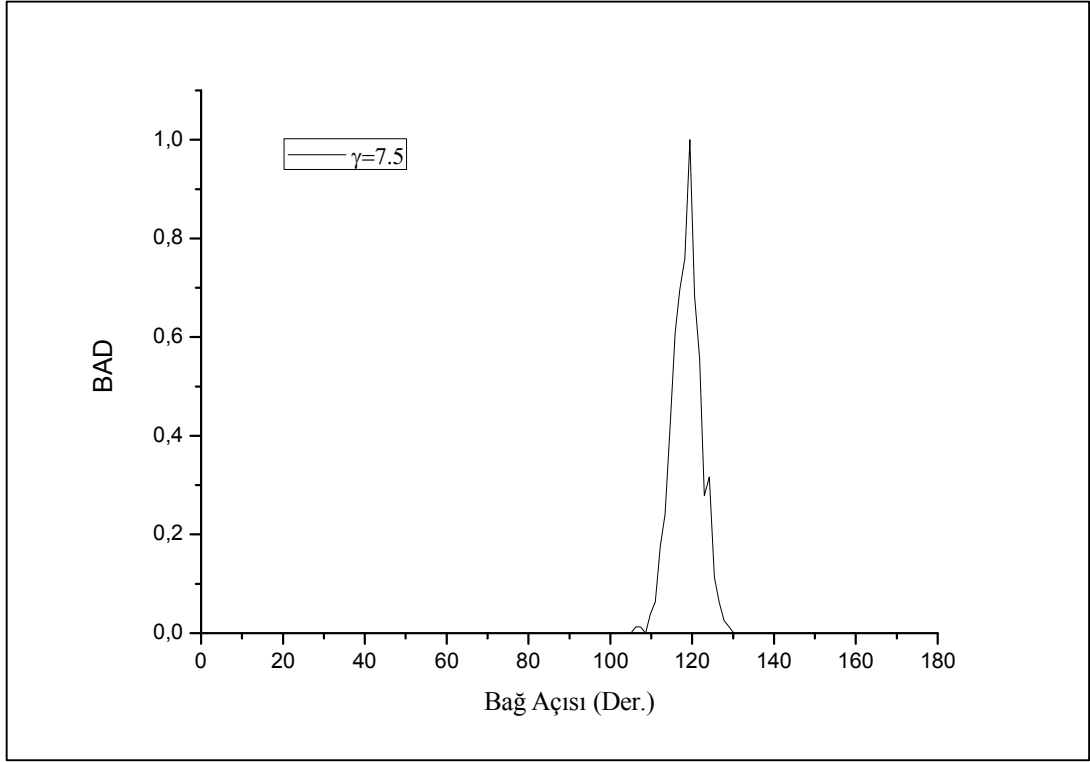
Simulasyonlar 300K de yapıldığından (8,0) TDKNT'nin bağ açısı dağılım fonksiyonu 120 derece de keskin bir çizgi olmayıp 119.48 derece tepe noktası etrafında simetrik dağılım göstermektedirler. Burkma uygulanınca bağ açısı dağılım fonksiyonunda 119.48 derece tepe noktası etrafında gözlenen simetrik dağılım bozulmaktadır. $\gamma = 12$ derece/nm burkma oranından sonra bağ açısı dağılım fonksiyonu iki farklı açı etrafında kümelenmektedir. Bu açılar 113.73 derece ile 126.58 derecedir.



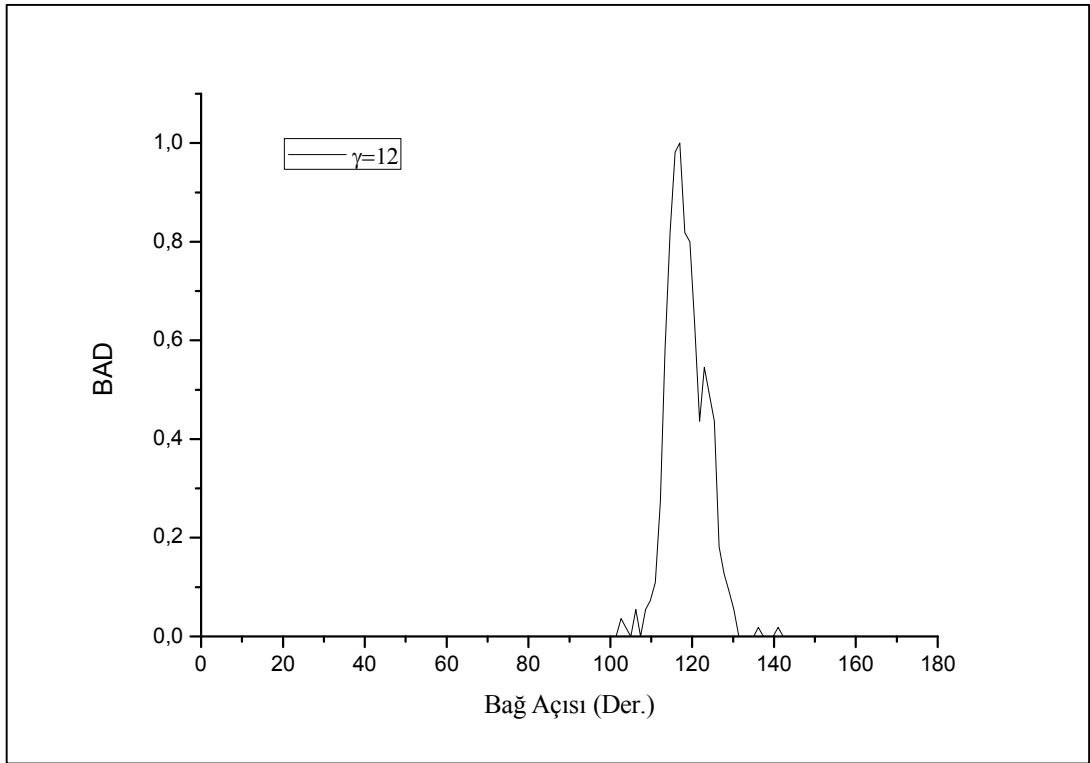
Şekil 4.4 (8,0) TDKNT için, $\gamma = 0$; burkma oranı altında, karbon atomları arasındaki bağ açısı dağılımı (BAD) fonksiyonunun grafiği



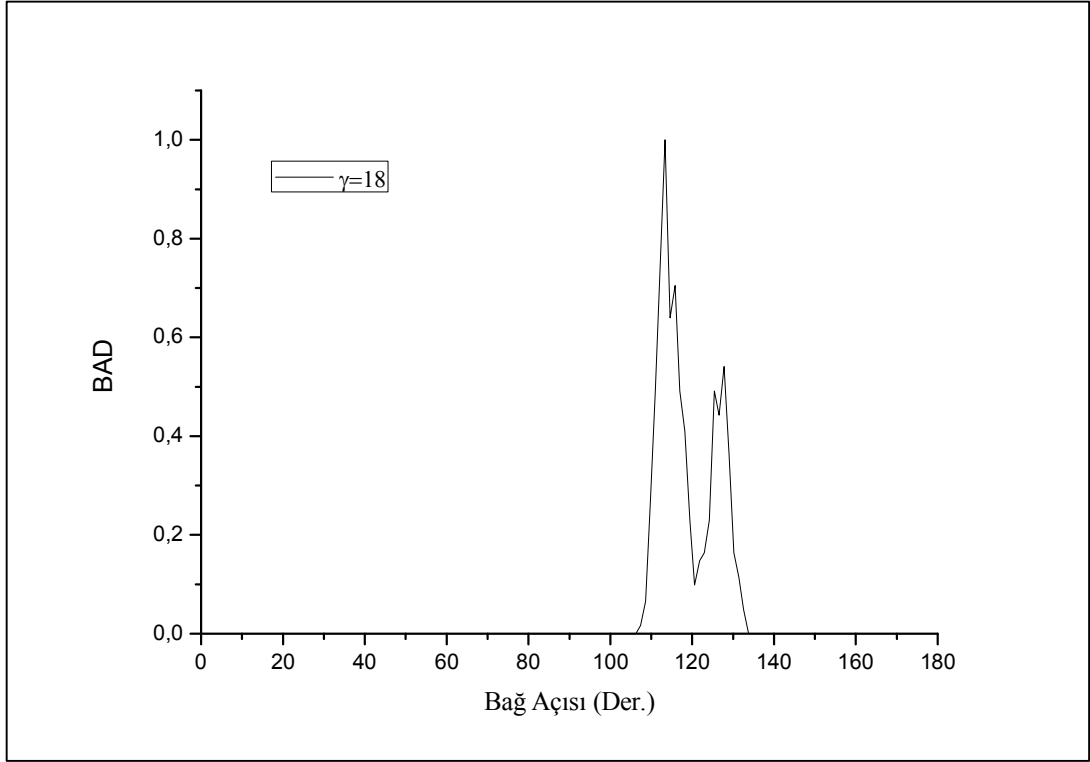
Şekil 4.5 (8,0) TDKNT için, $\gamma = 4$; burkma oranı altında, karbon atomları arasındaki bağ açısı dağılımı (BAD) fonksiyonunun grafiği



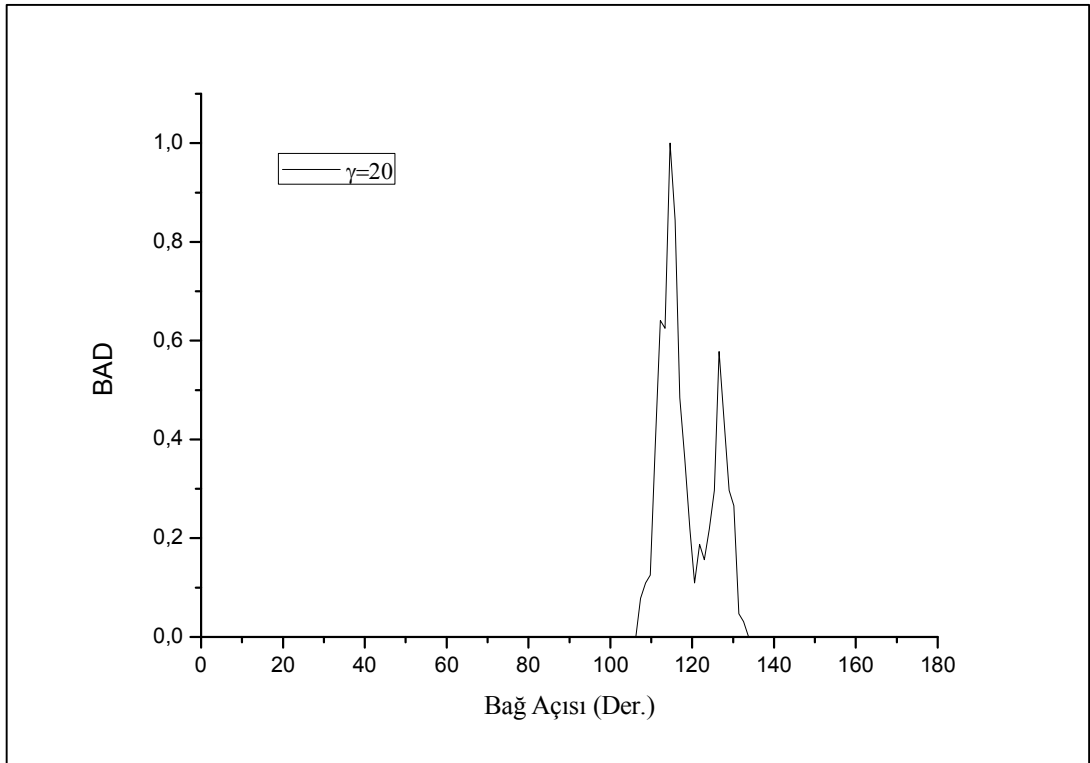
Şekil 4.6 (8,0) TDKNT için, $\gamma = 7.5$; burkma oranı altında, karbon atomları arasındaki bağ açısı dağılımı (BAD) fonksiyonunun grafiği



Şekil 4.7 (8,0) TDKNT için, $\gamma = 12$; burkma oranı altında, karbon atomları arasındaki bağ açısı dağılımı (BAD) fonksiyonunun grafiği



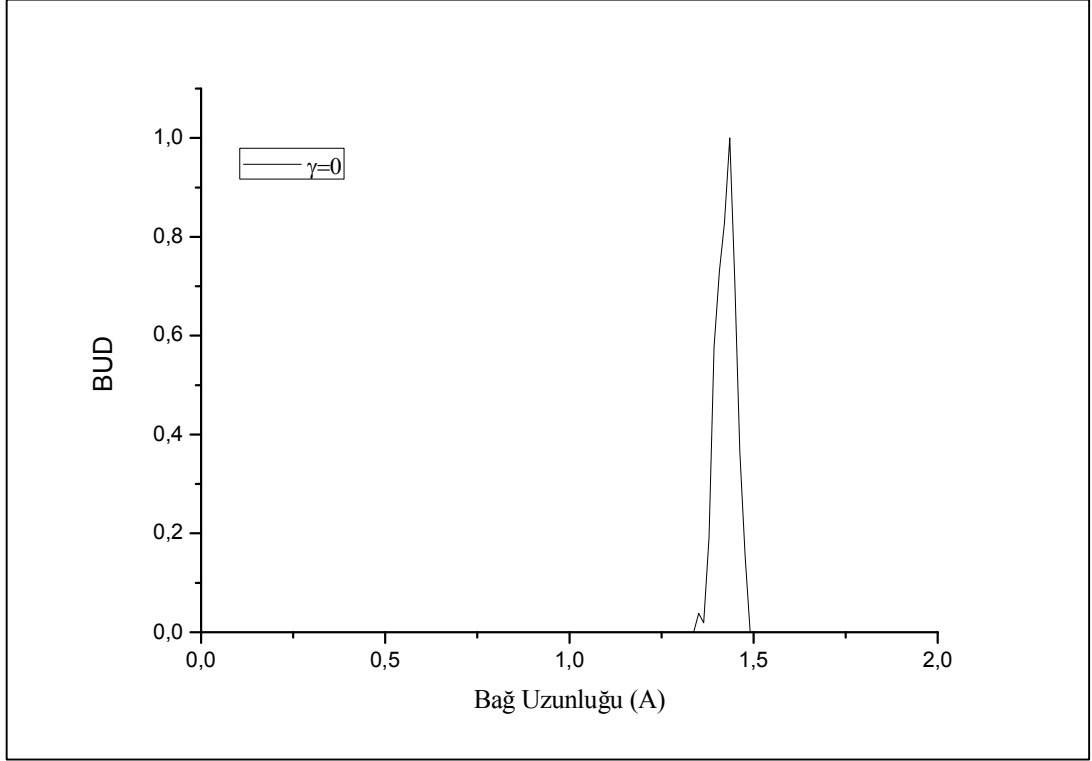
Şekil 4.8 (8,0) TDKNT için, $\gamma = 18$; burkma oranı altında, karbon atomları arasındaki bağ açısı dağılımı (BAD) fonksiyonunun grafiği



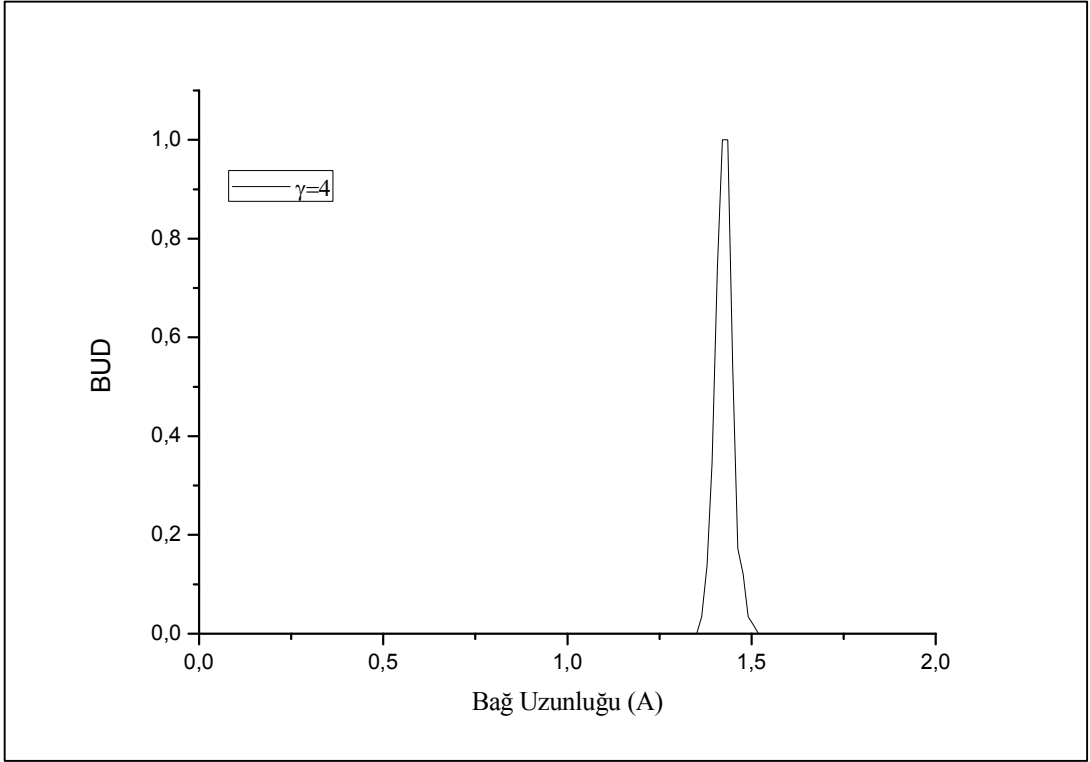
Şekil 4.9 (8,0) TDKNT için, $\gamma = 20$; burkma oranı altında, karbon atomları arasındaki bağ açısı dağılımı (BAD) fonksiyonunun grafiği

Şekil 4.10'den Şekil 4.15'e kadar (8,0) TDKNT için, farklı burkma oranları altında, karbon atomları arasındaki 'Bağ Uzunluğu Dağılımı' fonksiyonlarının grafikleri verilmiştir.

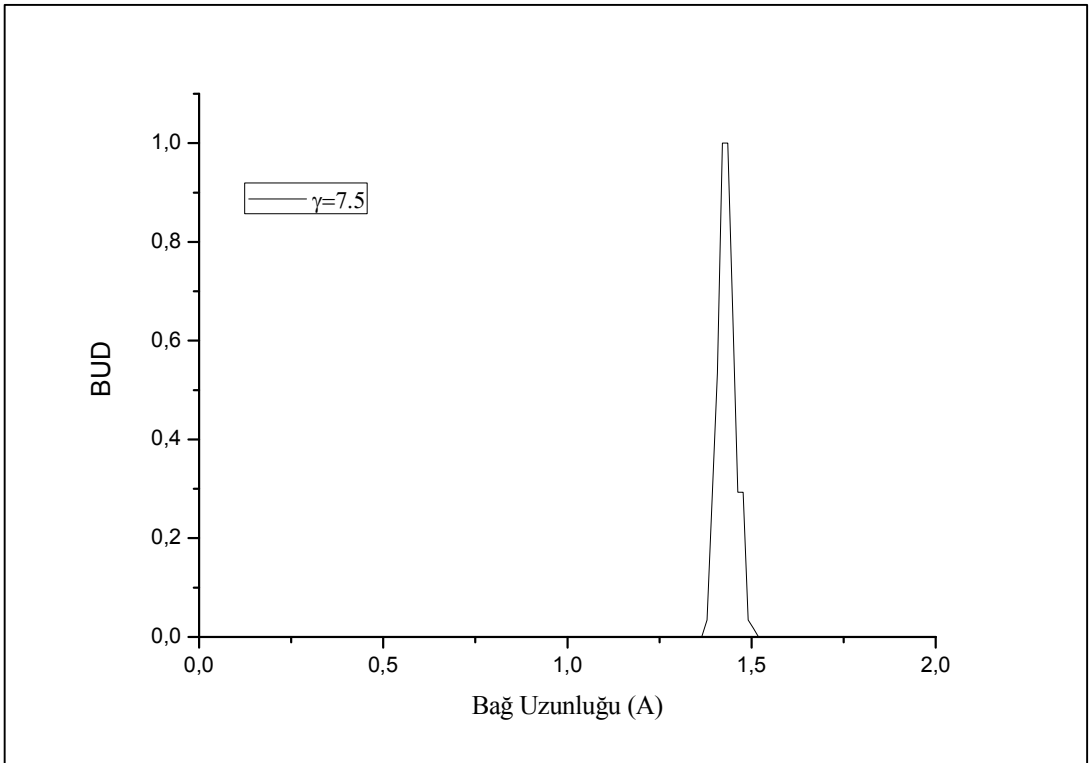
(8,0) TDKNT'nin bağ uzunluğu dağılım fonksiyonu 1.43 Å^0 etrafında simetrik bir dağılım göstermektedir. Burkma uygulanınca gözlenen simetri bozulmaktadır, çatallanmalar gözlenmektedir.



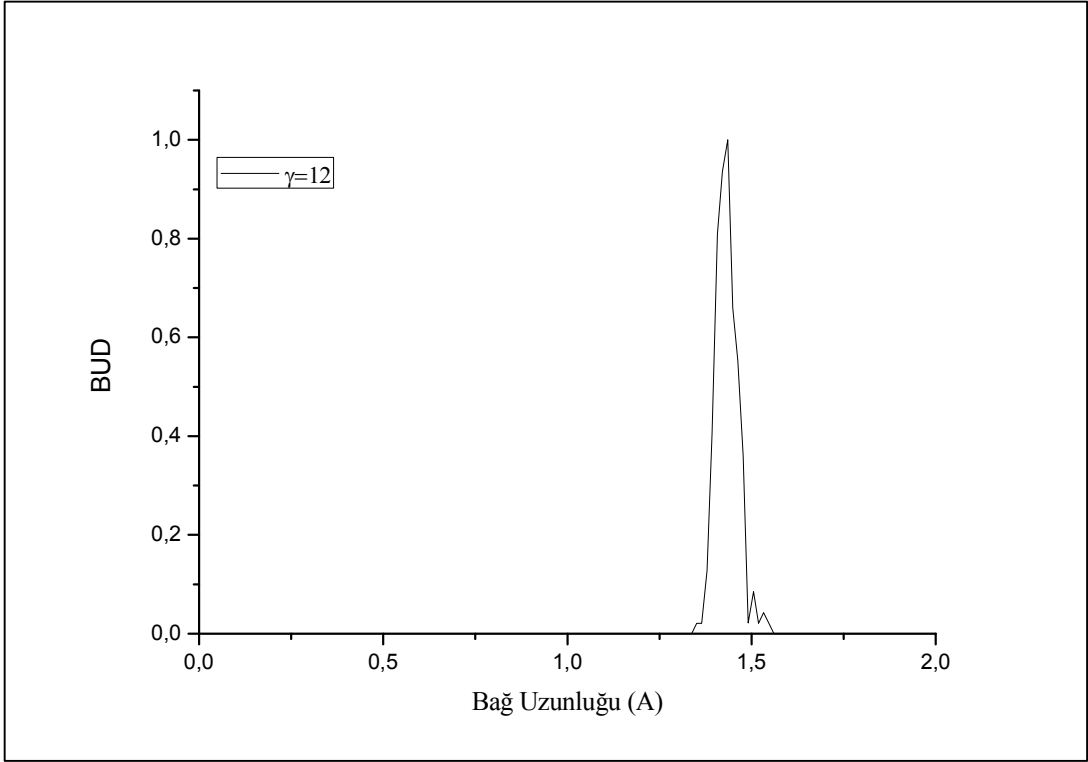
Şekil 4.10 (8,0) TDKNT için, $\gamma = 0$; burkma oranı altında, karbon atomları arasındaki bağ uzunluğu dağılımı (BUD) fonksiyonunun grafiği



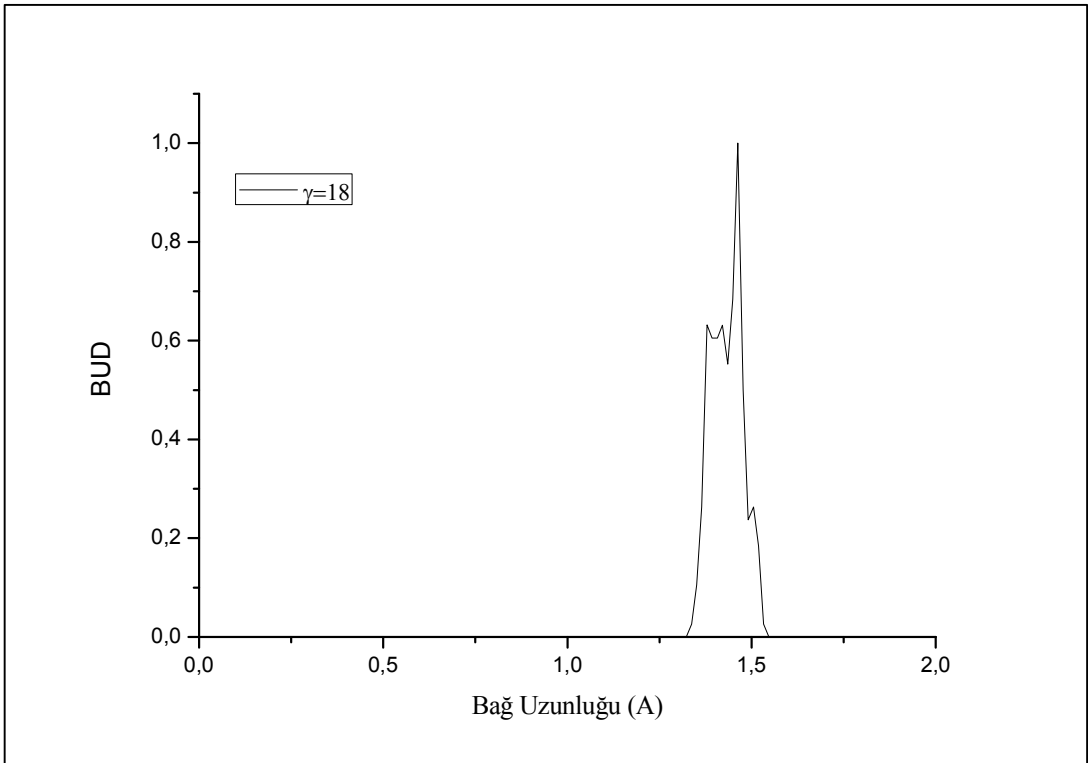
Şekil 4.11 (8,0) TDKNT için, $\gamma = 4$; burkma oranı altında, karbon atomları arasındaki bağ uzunluğu dağılımı (BUD) fonksiyonunun grafiği



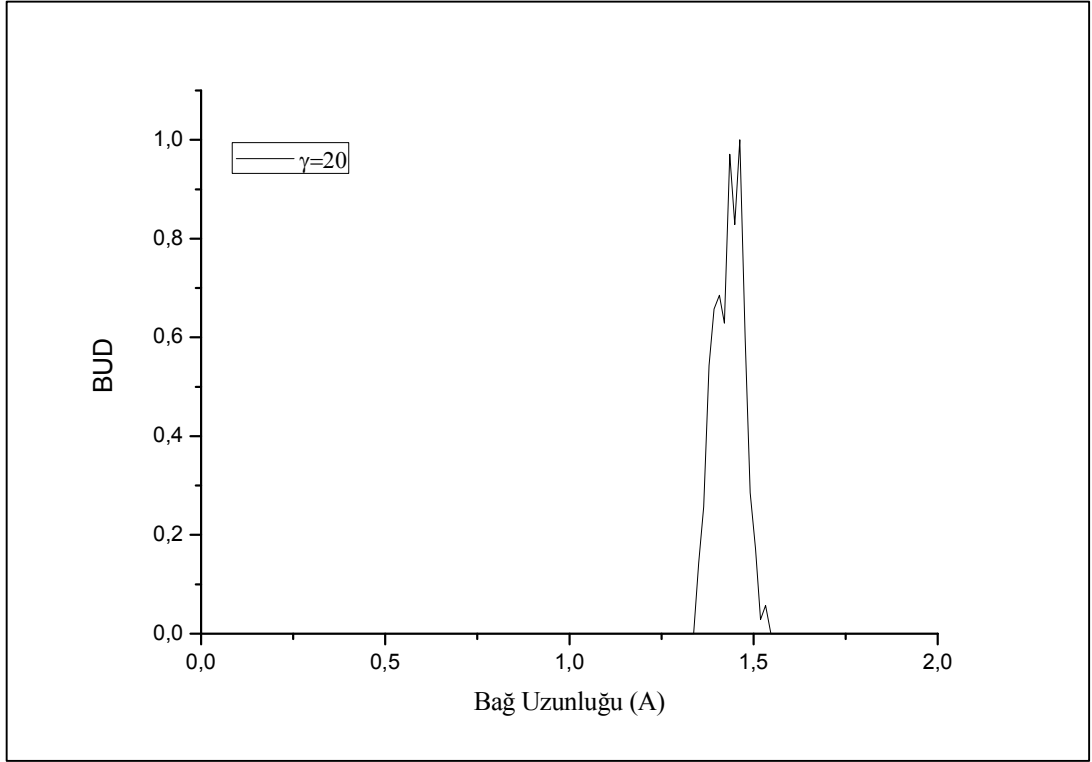
Şekil 4.12 (8,0) TDKNT için, $\gamma = 7.5$; burkma oranı altında, karbon atomları arasındaki bağ uzunluğu dağılımı (BUD) fonksiyonunun grafiği



Şekil 4.13 (8,0) TDKNT için, $\gamma = 12$; burkma oranı altında, karbon atomları arasındaki bağ uzunluğu dağılımı (BUD) fonksiyonunun grafiği



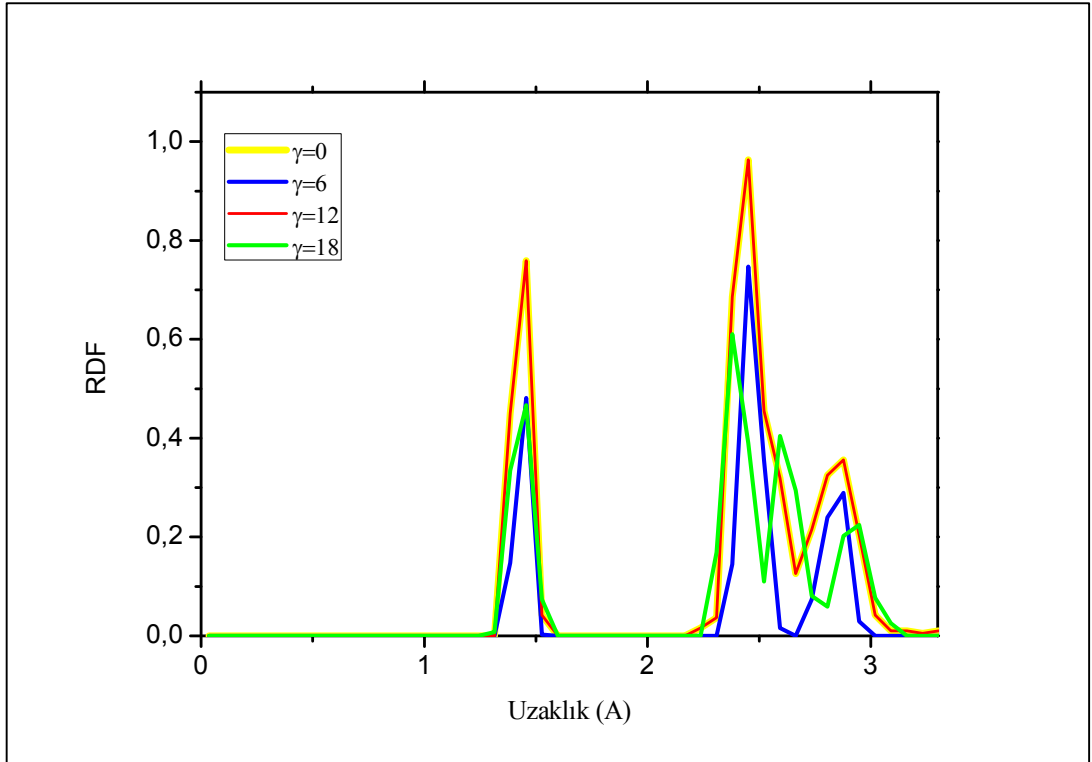
Şekil 4.14 (8,0) TDKNT için, $\gamma = 18$; burkma oranı altında, karbon atomları arasındaki bağ uzunluğu dağılımı (BUD) fonksiyonunun grafiği



Şekil 4.15 (8,0) TDKNT için, $\gamma = 20$; burkma oranı altında, karbon atomları arasındaki bağ uzunluğu dağılımı (BUD) fonksiyonunun grafiği

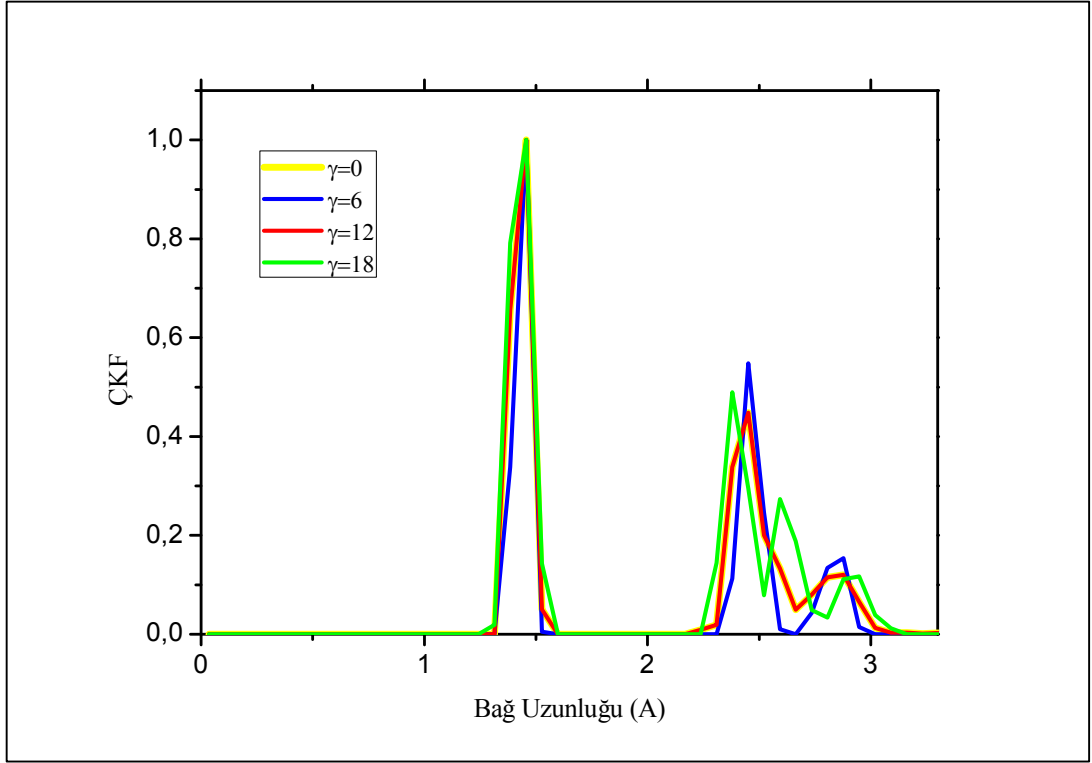
İlgili alt programlar tarafından (8,0) TDKNT'nin radyal dağılım ve çift etkileşmeler dağılım fonksiyonları da hesaplanmıştır.

Radyal dağılım fonksiyonu bize birinci, ikinci ve üçüncü komşuların yeri ve kümedeki atom sayıları hakkında bilgi vermektedir (Özdoğan, Dereli ve Çağın, 2002). Burkma uygulanmadan önce (8,0) TDKNT'de herhangi bir atom referans alındığında birinci komşu grubu 1.45 Å^0 civarında kümelenmektedir. İkinci komşu kümesi 2.45 Å^0 etrafında görülmektedir. Üçüncü komşu kümesi ise 2.88 Å^0 etrafındadır. Eğrilerin altındaki alan ise bize kümedeki atom sayıları hakkında fikir vermektedir (Özdoğan, Dereli ve Çağın, 2002). Şekil 4.16'da (8,0) TDKNT için, farklı burkma oranları altında, (8,0) TDKNT'nin radyal dağılım fonksiyonlarının grafikleri verilmiştir. Bu doğrultuda en çok $\gamma = 12$ derece/nm burkma oranında atomların birbirine yaklaşmakta olduğu gözlenmektedir.



Şekil 4.16 (8,0) TDKNT için, $\gamma = 0$; $\gamma = 6$; $\gamma = 12$; $\gamma = 18$; burkma oranları altında, karbon atomları arasındaki radyal dağılım fonksiyonu grafiği

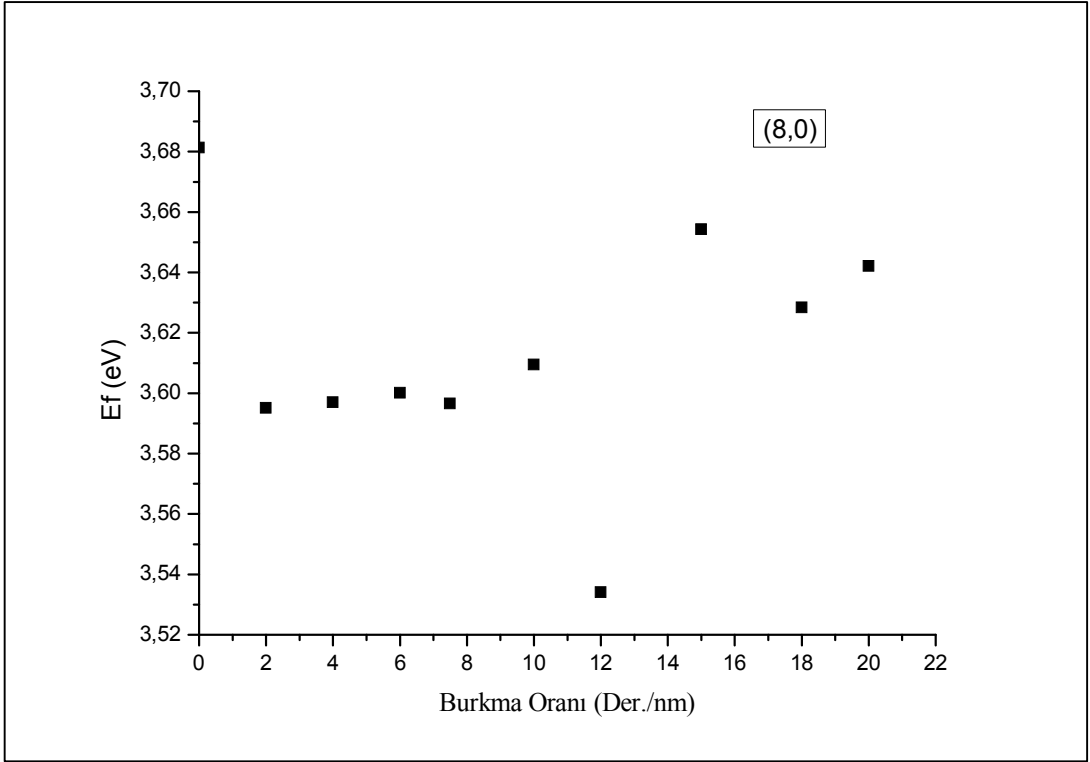
Şekil 4.17’de (8,0) TDKNT için, farklı burkma oranları altında, (8,0) TDKNT’nin çiftler korelasyon fonksiyonlarının grafikleri verilmiştir. Benzer davranış bu fonksiyonlarda da gözlenmektedir. Burkma açısı arttıkça, grafiklerin altında kalan alanın artmasından, komşu olan atom sayılarının artmakta olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4.17 (8,0) TDKNT için, $\gamma = 0$; $\gamma = 6$; $\gamma = 12$; $\gamma = 18$; burkma oranları altında, karbon atomları arasındaki çiftler korelasyon (Pair Correlation) fonksiyonu (ÇKF) grafiği

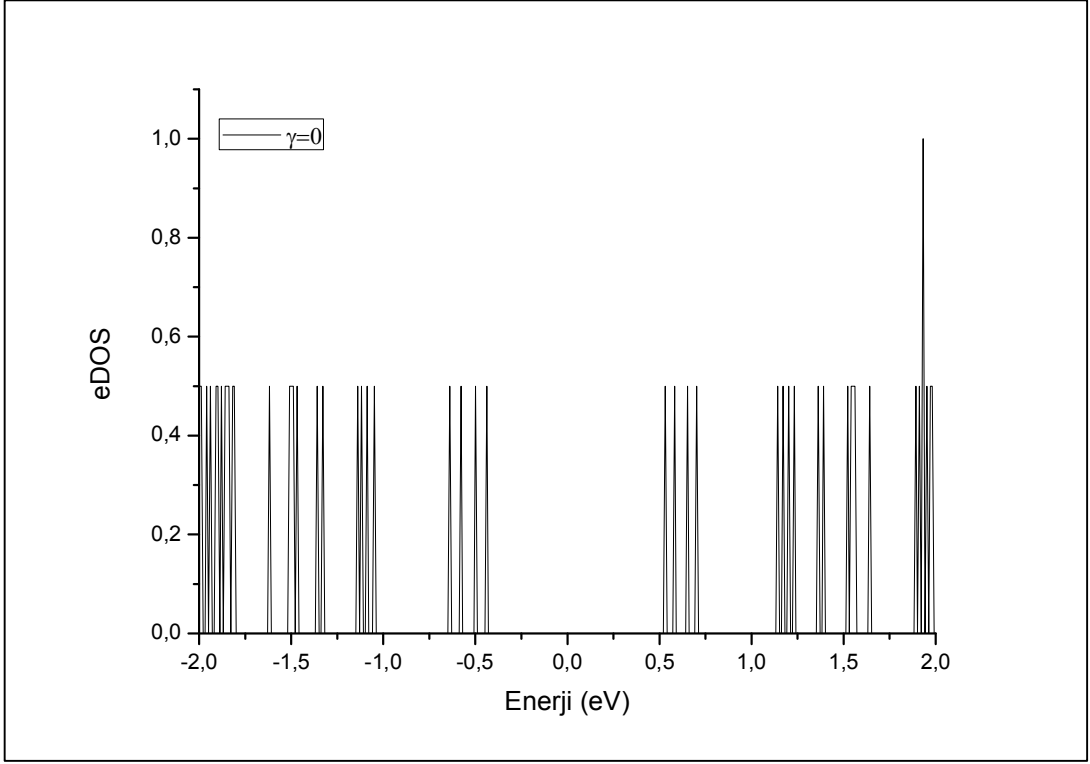
4.2 Burkmanın (8,0) TDKNT’nin Elektronik Özelliklerine Etkisi

Şekil 4.18’de Fermi enerji seviyesinin burkma oranına bağlı olarak değişimi gösterilmiştir. Çizelge 4.2’de görüldüğü üzere Fermi enerji seviyesi burkma uygulanmadan önce 3,681 eV değerinde iken burkma uygulandıktan sonra 3,59eV ile 3,60 eV değerleri arasında salınmaktadır. Burkma oranı $\gamma=12$ derece/nm değerinde, Fermi enerji değeri minimum olan 3,534eV değerini almakta, burkma oranı yükseldikçe 3,64 eV değeri etrafında salınım yapmaktadır.

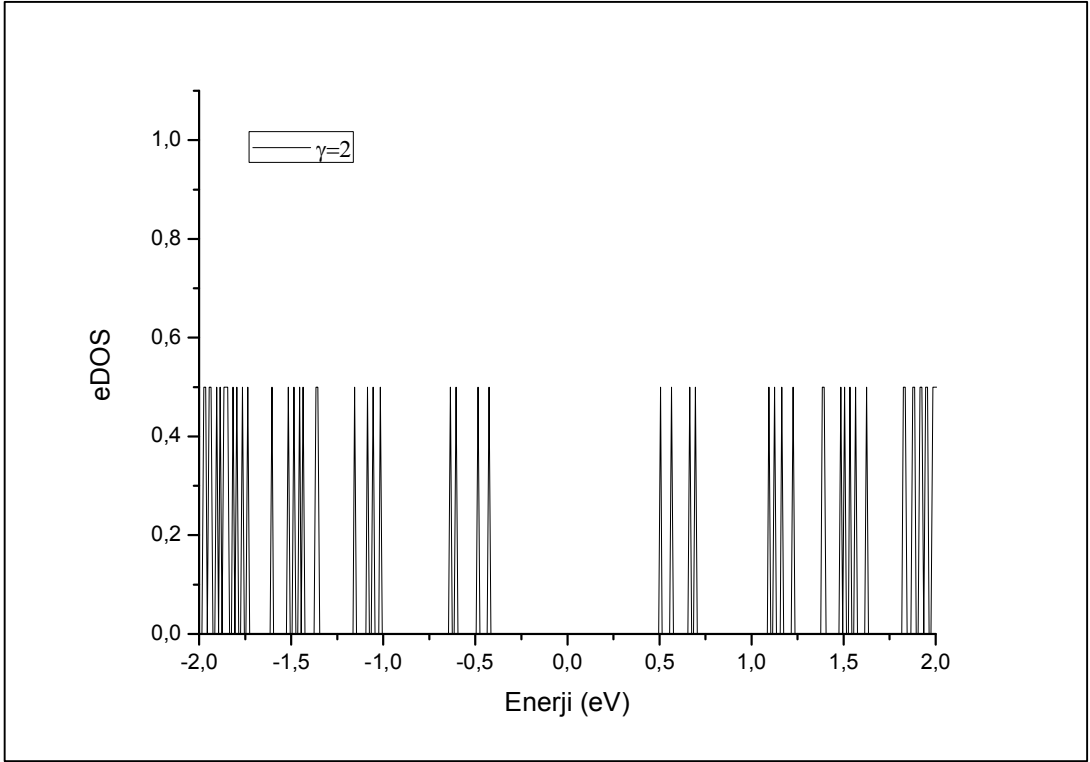


Şekil 4.18 (8,0) TDKNT için, Fermi enerjisinin (E_f) burkma oranı ile değişimi

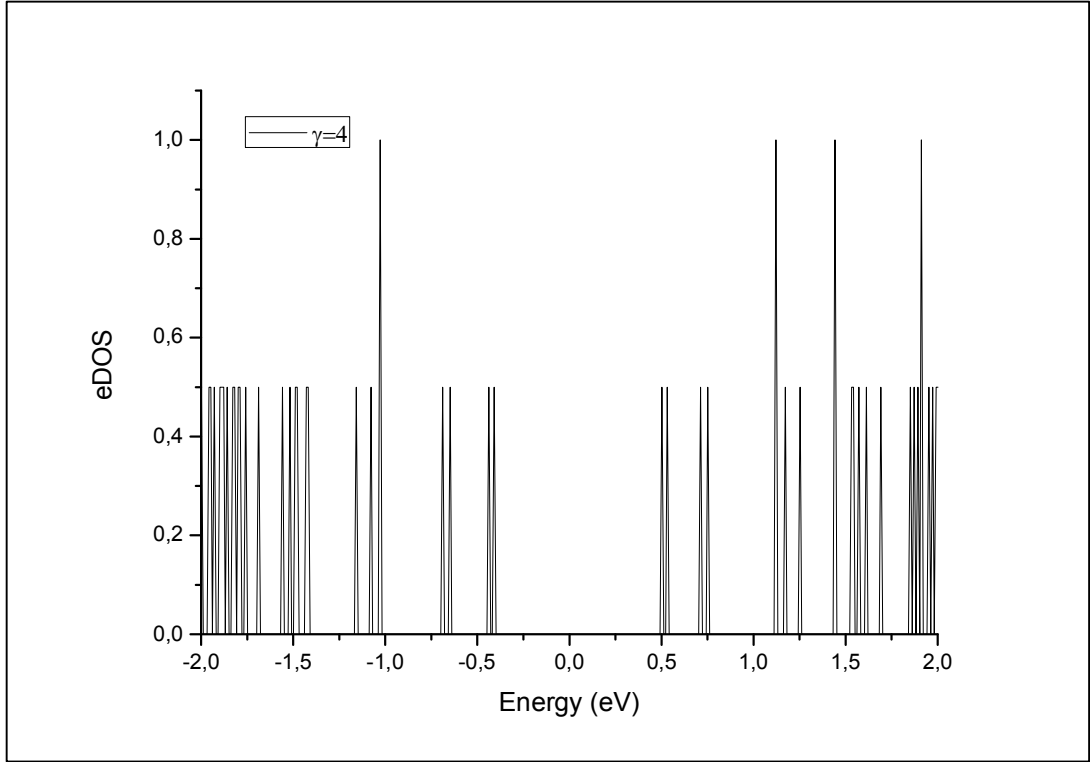
(8,0) TDKNT için Şekil 4.19'dan Şekil 4.28'e kadar farklı burkma oranları altında elektronik durum yoğunluğu grafikleri verilmiştir. Elektronik durum yoğunluğu grafikleri Fermi enerjisi 0.0 noktası ile karşılaştırılarak çizilmiştir. Elektronik durum yoğunluğu grafiklerinden Enerji bant aralığı değerleri hesaplanmıştır. Kusursuz (8,0) TDKNT'nin, enerji bant aralığı 0,97 eV değerindedir ve yarıiletken davranış göstermektedir. Şekil 4.29'da enerji bant aralığının, burkma oranına bağlı olarak değişimi verilmiştir. $\gamma=12$ derece/nm burkma oranı değerine kadar enerji bant aralığı değeri değişmemektedir. Bu burkma oranı değerinde enerji bant aralığı değeri 0,99 eV değerinden 0,05 eV değerine aniden düşmekte, $\gamma=14$ derece/nm burkma oranında ise tekrar 0,8 eV değeri civarında kalmaktadır. Bu değerde de, (8,0) TDKNT yarıiletken davranış göstermektedir.



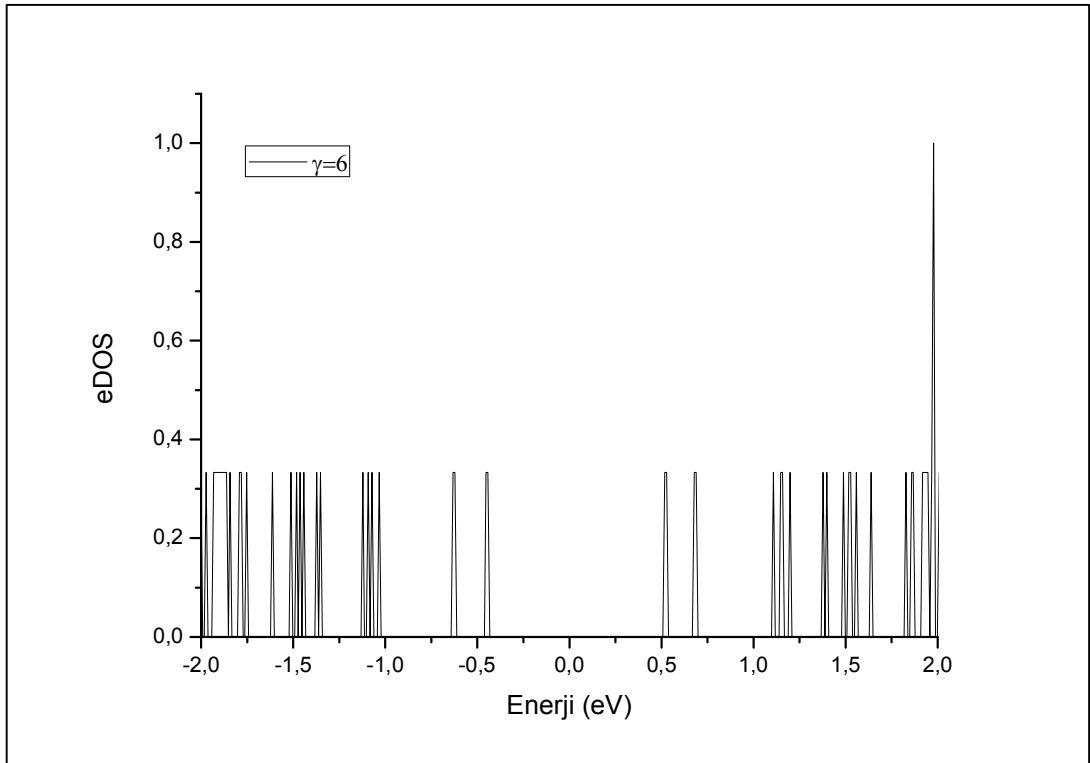
Şekil 4.19 (8,0) TDKNT için, $\gamma = 0$; burkma oranı altında [-2,2] eV Enerji aralığındaki elektronik durum yoğunluğu (eDOS) grafiği



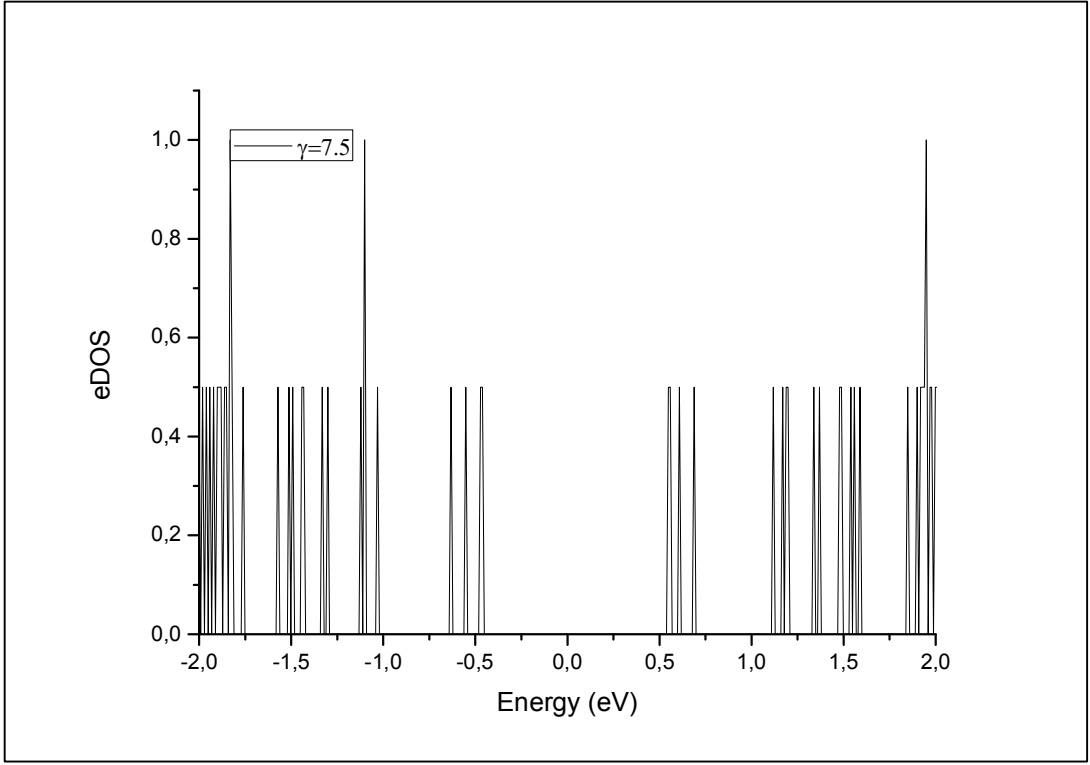
Şekil 4.20 (8,0) TDKNT için, $\gamma = 2$; burkma oranı altında [-2,2] eV Enerji aralığındaki elektronik durum yoğunluğu (eDOS) grafiği



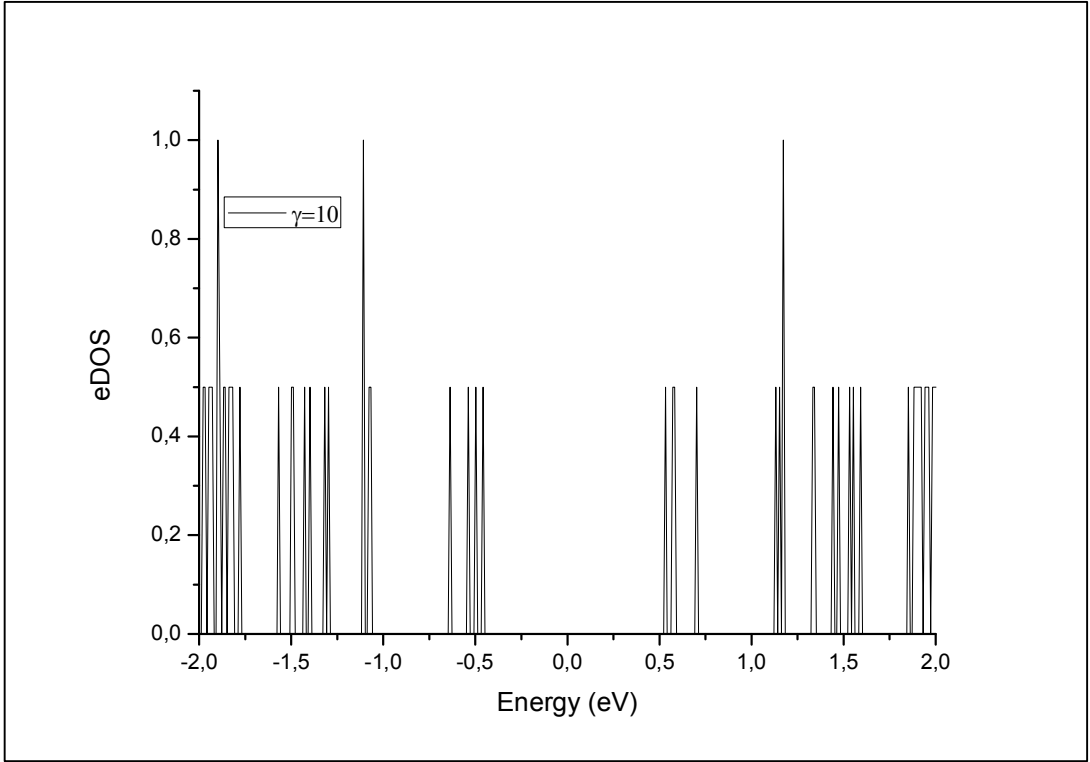
Şekil 4.21 (8,0) TDKNT için, $\gamma = 4$; burkma oranı altında [-2,2] eV Enerji aralığındaki elektronik durum yoğunluğu (eDOS) grafiği



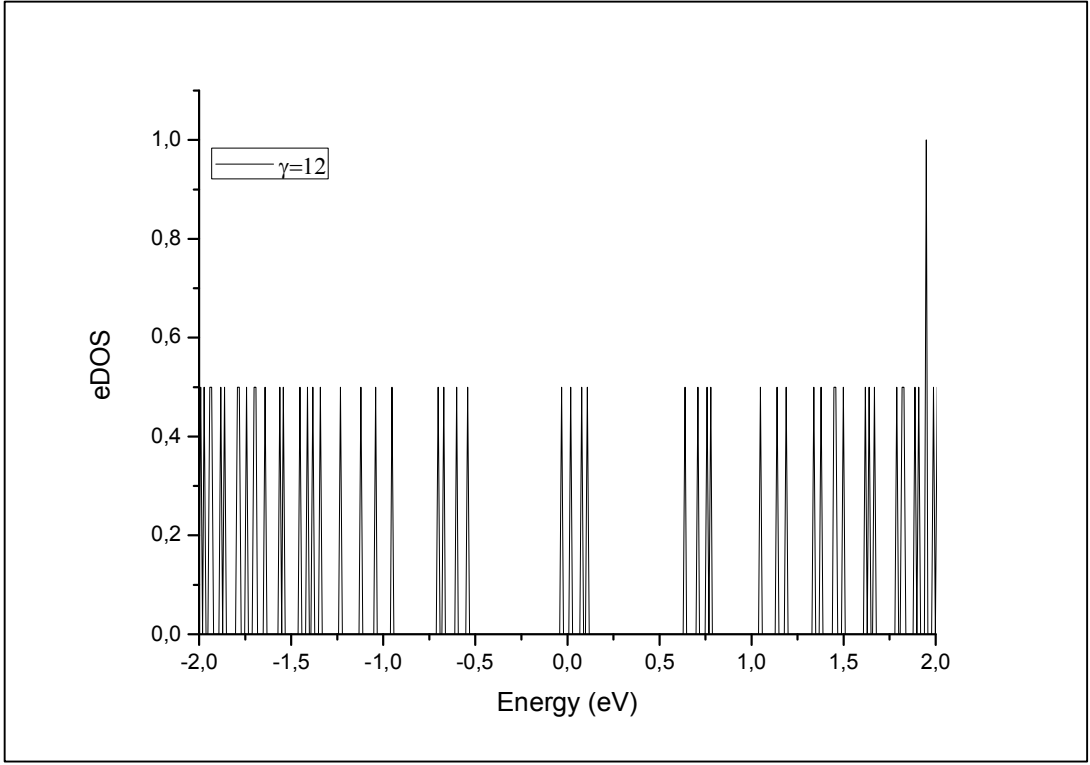
Şekil 4.22 (8,0) TDKNT için, $\gamma = 6$; burkma oranı altında [-2,2] eV Enerji aralığındaki elektronik durum yoğunluğu (eDOS) grafiği



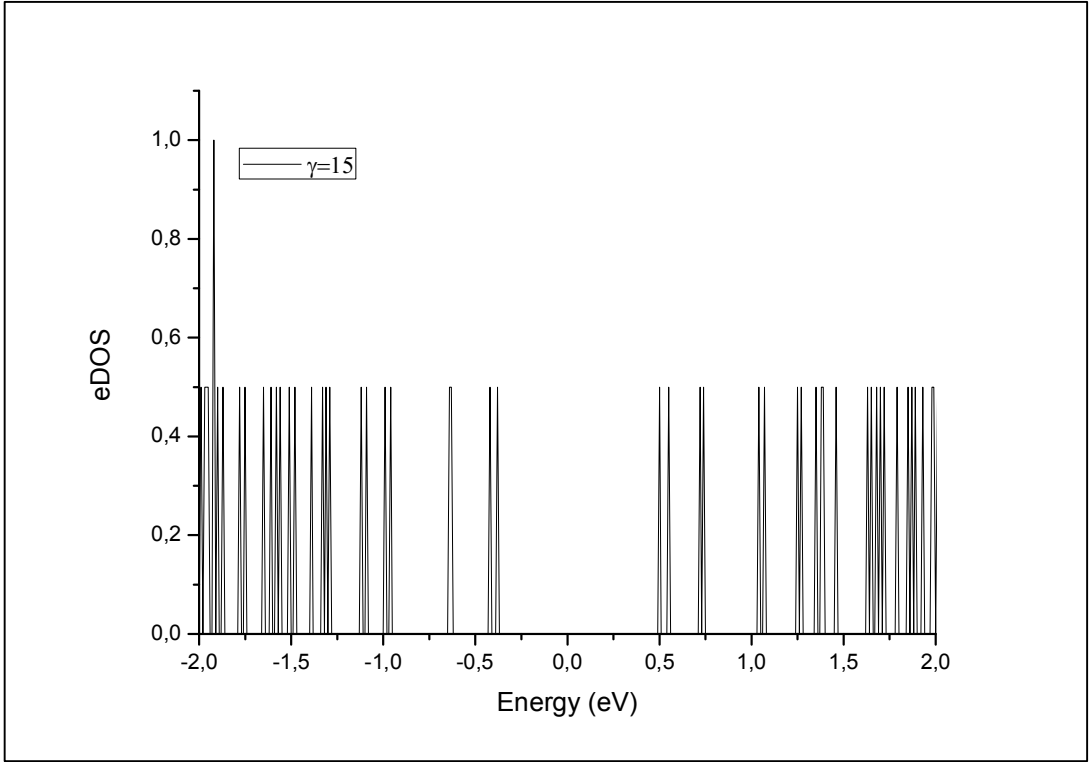
Şekil 4.23 (8,0) TDKNT için, $\gamma = 7.5$; burkma oranı altında $[-2,2]$ eV Enerji aralığındaki elektronik durum yoğunluğu (eDOS) grafiği



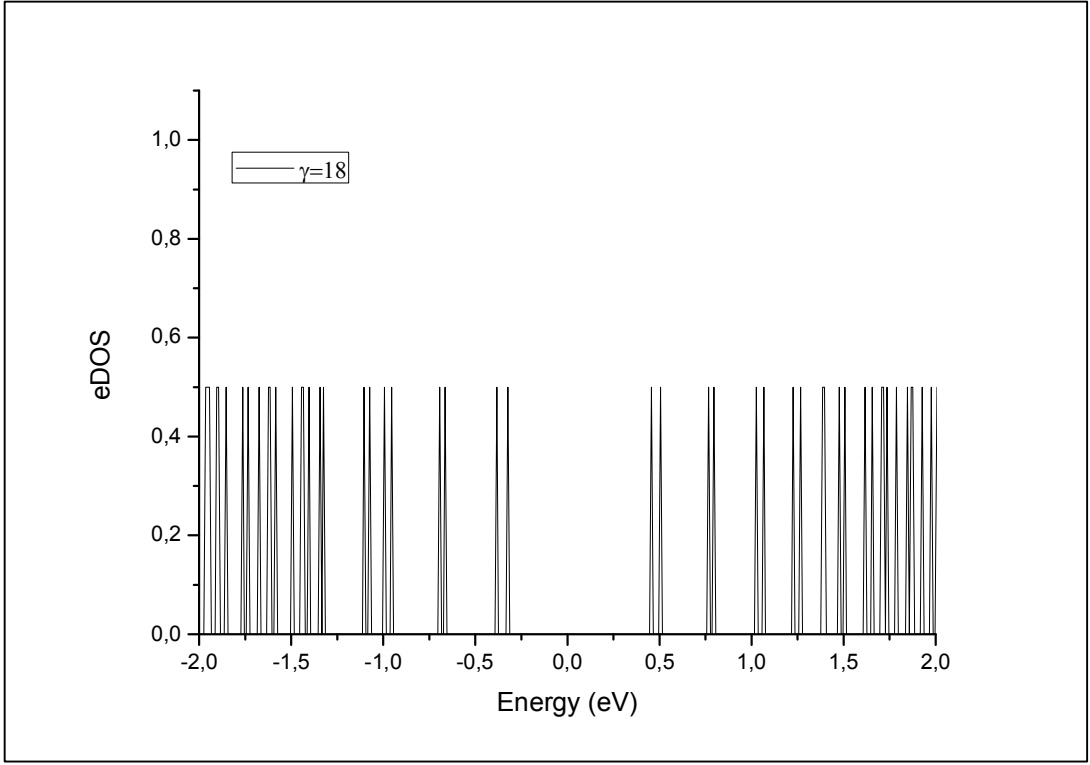
Şekil 4.24 (8,0) TDKNT için, $\gamma = 10$; burkma oranı altında $[-2,2]$ eV Enerji aralığındaki elektronik durum yoğunluğu (eDOS) grafiği



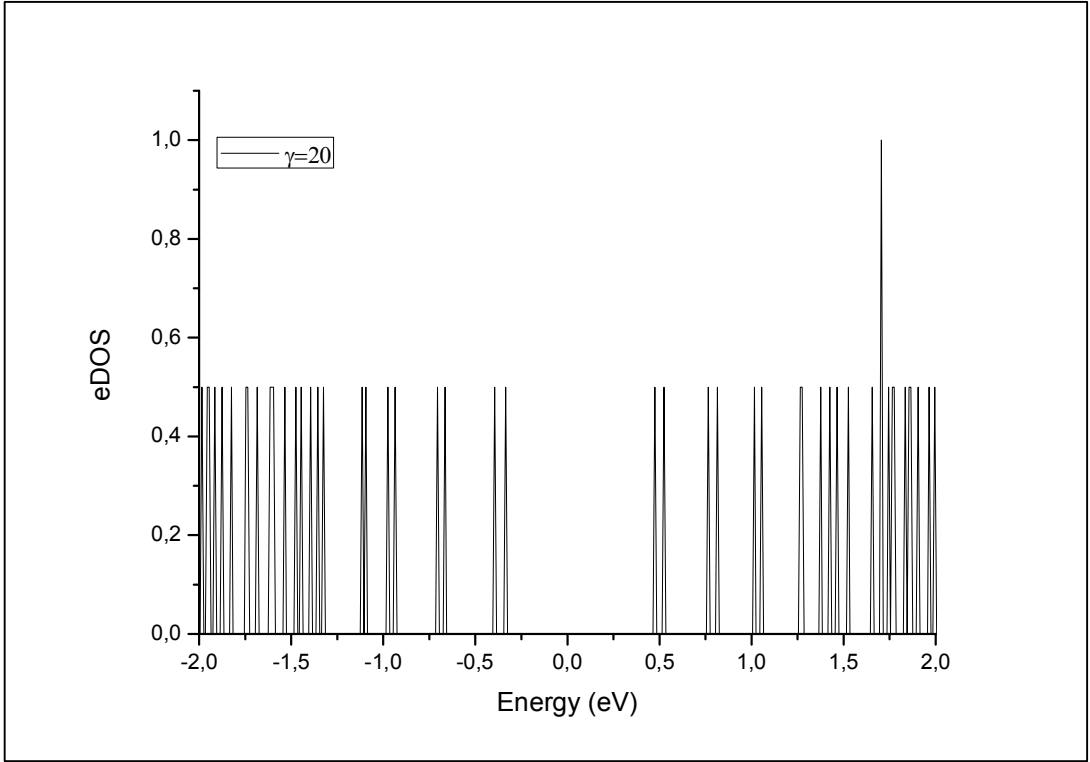
Şekil 4.25 (8,0) TDKNT için, $\gamma = 12$; burkma oranı altında [-2,2] eV Enerji aralığındaki elektronik durum yoğunluğu (eDOS) grafiği



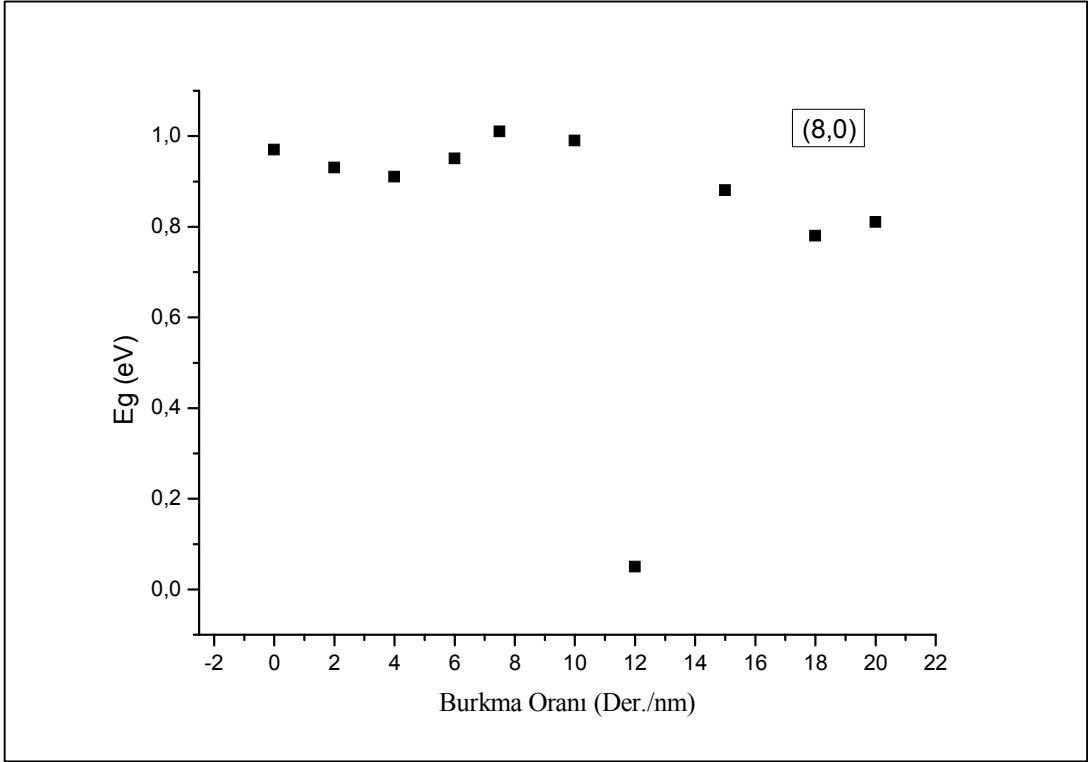
Şekil 4.26 (8,0) TDKNT için, $\gamma = 15$; burkma oranı altında [-2,2] eV Enerji aralığındaki elektronik durum yoğunluğu (eDOS) grafiği



Şekil 4.27 (8,0) TDKNT için, $\gamma = 18$; burkma oranı altında $[-2,2]$ eV Enerji aralığındaki elektronik durum yoğunluğu (eDOS) grafiği



Şekil 4.28 (8,0) TDKNT için, $\gamma = 20$; burkma oranı altında $[-2,2]$ eV Enerji aralığındaki elektronik durum yoğunluğu (eDOS) grafiği



Şekil 4.29 (8,0) TDKNT için, enerji bant aralığının (E_g) burkma oranı ile değişimi

Burkma deformasyonu (8,0) TDKNT'nin yarı iletken özelliğini değiştirmemektedir. Burkma Yarıiletken zig-zag TDKNT'lerin yarıiletken davranışlarını etkilememektedir. Fakat metalik-yarıiletken TDKNT'lerde burkma deformasyonuna bağlı olarak, metal yarı iletken geçişi meydana gelmektedir (Treister, 2008; Zhang, 2009; Wang, 2010).

5. YORUM

TDKNT'ler, nano-boyutlu malzemeler arasında sağlamlıkları ve ayarlanabilir elektronik özellikleri nedeni ile en avantajlı malzemelerden biridir. Nano-boyutlu malzemelerin üretimi, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin laboratuarda incelenmesi zor ve pahalı olduğundan bilgisayar simülasyonu ile tasarımları ve incelenmeleri önemlidir. 2003 yılında YTÜ Fizik bölümünde G. Dereli tarafından kurulan Karbon Nanotüp Simülasyon Laboratuvarı'nda TDKNT'lerin sanal ortamda oluşturulması, termal, mekanik ve elektronik özelliklerinin incelenmesi hedeflenmiştir. Bu tezde önemli bir deformasyon nedeni olan burkmanın TDKNT'lerin fiziksel ve elektronik özelliklerine etkisi incelenmiştir. Tezde, G. Dereli tarafından burkma deformasyonlarını da içerecek şekilde geliştirilen N-mertebeli Sıkı-bağ Moleküler Dinamik Simülasyon (SBMD) yöntemi kullanılmıştır (Özdoğan, Dereli ve Çağın, 2002; Dereli ve Özdoğan, 2003a, 2003b). Algoritmalar, YÜLAP 29-01-01-YL02 projesi kapsamında oluşturulan 5 PC kasası üzerinde paralellleştirilerek koşulmuştur.

Burkma etkisi 20 katmanlı (8,0) TDKNT üzerinde çalışılmıştır. Katman sayısı ve TDKNT seçimi bilgisayar altyapısı ile ilişkilidir. (8,0) TDKNT için, 3000MD adımı (1MD adımı=1fs) boyunca simülasyon uygulanarak dengeye getirilmiştir. Daha sonra 2000MD adımı boyunca belirli açılarda (θ) burkma uygulanmıştır. Açı değerleri, burkma oranı (γ) ile ölçeklendirilmiştir. (8,0) TDKNT'nin değişik burkma oranlarında atom başına toplam enerjisinin MD adımına karşı değişimi incelenmiştir. Burkma uygulanmadan önce -8.1435 eV/Atom olan atom başına toplam enerji değeri $\gamma = 2$, $\gamma = 4$, $\gamma = 6$, $\gamma = 7.5$ ve $\gamma = 10$ derece/nm burkma oranlarında da yaklaşık aynı değerde salınım yapmaktadır. $\gamma = 12$ derece/nm burkma oranında birden -8,0446 eV/Atom değerine yükselmekte daha sonraki $\gamma = 15$, $\gamma = 18$ ve $\gamma = 20$ derece/nm burkma oranlarında -8,0130 eV/Atom değerinde salınım yapmaktadır.

Şekil 4.3'de Toplam Enerji değerlerini burkma oranına göre çizdiğimizde $\gamma = 12$ derece/nm'de ilk etkinin gerçekleştiğini ve (8,0) TDKNT'nin yeni bir toplam enerji değerinde dengelendiğini görmekteyiz.

Tezde burkmanın (8,0) TDKNT'nin fiziksel özelliklerine ve elektronik yapısına etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. Fiziksel özelliklerine etkisi atomlar arası bağ uzunluğu ve bağ açısı dağılım fonksiyonları açısından incelenmiş olup yapıya etkisinin sergilenmesi amacıyla radyal dağılım fonksiyonları ve çiftler dağılım fonksiyonları da çizilmiştir.

(8,0) TDKNT nin atomlarının bağ uzunluğu ve bağ açısı değerlerindeki değişimler bize bu tüpte burkmanın meydana getirdiği deformasyonlar hakkında önemli bilgiler vermektedir.

TDKNT'yi meydana getiren grafin levhanın bir altıgen örgüsünde bağlar arasındaki açı 120 derecedir.

Simulasyonlar 300K'de yapıldığından (8,0) TDKNT'nin bağ açısı dağılım fonksiyonu 120 derece de keskin bir çizgi olmayıp 119.48 derece etrafında simetrik dağılım göstermektedirler. Burkma uygulanınca bağ açısı dağılım fonksiyonunda 119.48 derece etrafında gözlenen simetrik dağılım bozulmaktadır. $\gamma = 12$ derece/nm burkma oranından sonra bağ açısı dağılım fonksiyonu iki farklı açı etrafında kümelenmektedir. Bu açılar 113.73 derece ile 126.58 derecedir.

(8,0) TDKNT'nin bağ uzunluğu dağılım fonksiyonu 1.43 Å etrafında simetrik bir dağılım göstermektedir. Burkma uygulanınca gözlenen simetri bozulmaktadır. Çatallanmalar gözlenmektedir.

Tez de (8,0) TDKNT'nin radyal dağılım ve çift etkileşmeler dağılım fonksiyonları da hesaplanmıştır.

Radyal dağılım fonksiyonu bize birinci, ikinci ve üçüncü komşuların yeri ve kümedeki atom sayıları hakkında bilgi vermektedir (Özdoğan, Dereli ve Çağın, 2002). Burkma uygulanmadan önce (8,0) TDKNT'de herhangi bir atom referans alındığında birinci komşu grubu 1.45 Å^0 civarında kümelenmektedir. İkinci komşu kümesi 2.45 Å^0 etrafında görülmektedir. Üçüncü komşu kümesi ise 2.88 Å^0 etrafındadır. Eğrilerin altındaki alan ise bize kümedeki atom sayıları hakkında fikir vermektedir (Özdoğan, Dereli ve Çağın, 2002). Radyal dağılım fonksiyonları grafiklerinde en çok $\gamma = 12$ derece/nm burkma oranında atomların birbirine yaklaşmakta olduğu gözlenmektedir.

Tezde ayrıca (8,0) TDKNT için, farklı burkma oranları altında, çiftler korelasyon fonksiyonlarının grafikleri de verilmiştir. Bu grafiklerden benzer davranış bu fonksiyonlarda da gözlenmektedir. Grafiklerin altında kalan alanın artmasından, komşu olan atom sayılarının artmakta olduğu anlaşılmaktadır.

Tezde Fermi enerji seviyesinin burkma oranına bağlı olarak değişimi gösterilmiştir. Fermi enerji seviyesi küçük burkmalarda belirli bir değerde salınırken burkma oranı $\gamma=12$ derece/nm değerinde, Fermi enerji değeri minimum olan 3,534eV değerini almakta, burkma oranı yükseldikçe tekrar belirli bir değer etrafında salınım yapmaktadır.

(8,0) TDKNT için farklı burkma oranları altında Elektronik durum yoğunluğu grafikleri hesaplanmıştır. Elektronik durum yoğunluğu grafikleri Fermi seviyesi 0.0 noktası ile çakıştırılarak çizilmiştir. Elektronik durum yoğunluğu grafiklerinden Enerji bant aralığı değerleri hesaplanmıştır. Kusursuz (8,0) TDKNT'nin, enerji bant aralığı 0,97 eV değerindedir ve yarıiletken davranış göstermektedir. $\gamma=12$ derece/nm burkma oranı değerine kadar enerji bant aralığı değeri değişmemektedir. Bu burkma oranı değerinde enerji bant aralığı değeri 0,99 eV değerinden 0,05 eV değerine aniden düşmekte , $\gamma=14$ derece/nm burkma oranında ise tekrar 0,8 eV değeri civarında kalmaktadır. Bu değerde de, (8,0) TDKNT yarıiletken davranış göstermektedir.

Burkma deformasyonu (8,0) TDKNT'nin yarı iletken özelliğini değiştirmemektedir. Burkma Yarıiletken zig-zag TDKNT'lerin yarıiletken davranışlarını etkilememektedir. Fakat metalik-yarıiletken TDKNT'lerde burkma deformasyonuna bağlı olarak, metal yarı iletken geçişi meydana gelmektedir (Treister, 2008; Zhang, 2009; Wang, 2010).

KAYNAKLAR

- Adler, B.J. ve Wainwright, T.E., (1959), "Studies in Molecular Dynamics I. General Method", J.Chem.Phys., 31:459.
- Akpınar, S., (1996), Lityum Mikroklastırlarının Moleküler Dinamik Simülasyon Metodu ile İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üni. Fen Bilimleri Enstitüsü (yayınlanmamış).
- Andersen, H.C., (1980), "Molecular Dynamics Simulation at Constant Pressure and/or Temperature", J.Chem.Phys., 72:2384.
- Beeman, D., (1976), "Some Multistep Methods for Use in Molecular Dynamics Calculations", Journal of Computational Physics, 20:130-139.
- Bowler, D.R., Aoki, M., Goringe, C.M., Horsfield, A.P. ve Pettifor, D.G., (1997), "A Comparison of Linear Scaling Tight-Binding Methods", Modelling Simul. Mater. Sci. Eng., 5:199-222.
- Carr, D.W., Evoy, S., Sekaric, L., Craighead, H.G. ve Parpia, J.M., (1999), "Measurement of mechanical resonance and losses in nanometer scale silicon wires", Appl. Phys. Lett., 75:920.
- Cohen-Karni, T., Segev, L., Srur-Lavi, O., Cohen, S.R. ve Joselevich, E., (2006), "Torsional Electromechanical Quantum Oscillations in Carbon Nanotubes", Nat. Nano., 1:36.
- Craighead, H.G., (2000), "Nanoelectromechanical Systems", Science 290:1532.
- Dereli, G. ve Özdoğan, C. (2003a), "Structural Stability and Energetics of Single-Walled Carbon Nanotubes under Uniaxial Strain", Physical Review B, 67:035416,1-6.
- Dereli, G. ve Özdoğan, C., (2003b), "O(N) Algorithms in Tight-Binding Molecular Dynamics Simulations of the Electronic Structure of Carbon Nanotubes", Physical Review B, 67:035415,1-7.
- Dereli, G., Süngü B., (2007a), "Temperature Dependence of the Tensile Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes: O(N) Tight-Binding Molecular-Dynamics Simulations", Physical Review B 75:184104.
- Dereli, G., Süngü, B., Özdoğan C., (2007b), "Thermal Stability of Metallic Single-Walled Carbon Nanotubes: an O(N) Tight-Binding Molecular Dynamics Simulation Study", Nanotechnology 18:245704.
- Dereli, G., Süngü, B., Eyecioğlu, Ö., Vardar, N., (2007c), "Temperature Effect on the Physical and Electronic Properties of Single Walled Carbon Nanotubes", Sixth International Conference of the Balkan Physical Union, American Institute of Physics Conference Proceedings, 899:381-382.
- Dereli, G., Vardar, N. ve Eyecioğlu, Ö., (2010a), "Effect of Strain on the Energy Band Gaps of (13,0) and (15,0) Carbon Nanotubes", Nanotech Vol. 1, Chapter 2:Carbon Nano Structures & Devices, 292-295.
- Dereli, G., Süngü, B., Eyecioğlu Ö. (2010b), "Vacancy Effect on the Thermal and Tensile Stability of (10,10) Single Walled Carbon Nanotube", Balkan Physics Letters 18:181023.
- Dereli, G., Arı, İ., Vardar N. ve Eyecioğlu Ö., (2010c), "Speed up and efficiency of the

algorithms used in simulations of (7,7) Carbon Nanotubes” (Oral), 2. Ulusal Yüksek Başarımlı ve Grid Hesaplama Konferansı, July 13-15, 2010c, Istanbul Technical University, Istanbul.

Dereli, G., Arı, İ., Eyecioğlu Ö. ve Vardar N., (2010d), “Performance Analysis of parallel algorithms used in Simulation of Single Wall Carbon Nanotubes at two Different Temperatures” (Oral), 27th International Conference of the Turkish Physical Society, September 13-17, 2010d, Istanbul, Turkey.

Evoy, S., Carr, D.W., Sekaric, L., Olkhovets, A., Parpia, J.M. ve Craighead, H.G., (1999), “Nanofabrication and Electrostatic Operation of Single-Crystal Silicon Paddle Oscillators”, Appl. Phys., 86:6072.

Eyecioğlu, Ö., (2005), Bilgisayar Simülasyon Yöntemi İle Karbon Nanotüplerin Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü (yayınlanmamış).

Fennimore, A.M., Yuzvinsky, T.D., Han, W.Q., Fuhrer, M.S., Cumings, J. ve Zettl, A., (2003), “Rotational Actuators Based on Carbon Nanotubes”, Nature, 424:408.

Heerman, D.W., (1986), Computer Simulation Methods in Theoretical Physics, Springer-Verlag, Berlin.

Jellinek, J., Beck, T.L. ve Berry, R.S., (1986), “Solid-Liquid Phase Changes in Simulated Isoergenic Ar₁₃”, J.Chem.Phys., 84:2783.

Kwon, I., Bismas, R., Wang, C.Z., Ho, K.M. ve Soukoulis, C.M., (1994), “Transferable Tight-Binding Models for Silicon”, Physical Review B, 49(11):7242-7250.

Lifshitz, R. ve Roukes, M.L., (2000), “Thermoelastic Damping in Micro- and Nanomechanical Systems”, Phys. Rev. B 61:5600.

Meyer, J.C., Paillet, M. ve Roth S., (2005), “Single-Molecule Torsional Pendulum”, Science 309:1539.

Nagapriya, K.S., Berber, S., Cohen-Karni, T., Segev, L., Srur-Lavi, O., Tománek, D. ve Joselevich, E., (2008), “Origin of Torsion-Induced Conductance Oscillations in Carbon Nanotubes”, Phys. Rev. B, 78:165417.

Nose, S., (1984), “A Unified Formulation of Constant Temperature Molecular Dynamics Methods”, J. Chem.Phys., 81:511.

Ordejon, P., (1998), “Order-N Tight-Binding Methods for Electronic Structure and Molecular Dynamics”, Computational Materials Science, 12:157-191.

Özdoğan, C., Dereli, G. ve Çağın, T., (2002), “O(N) Parallel Tight-Binding Molecular Dynamics Simulation of Carbon Nanotubes”, Computer Physics Communications, 148:188-205.

Papadakis, S.J., Hall, A.R., Williams, P.A., Vicci, L., Falvo, M., Superfine, R. ve Washburn, S., (2004), “Resonant Oscillators with Carbon-Nanotube Torsion Springs”, Phys. Rev. Lett., 93:146101.

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

- Sevi, A.H., (2006), Nanoteknolojide Karbon Nanotüplerin Dayanıklılık Simülasyonu, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü (yayınlanmamış).
- Slater, J.C. ve Koster, G.F., (1954), “Simplified LCAO Method for the Periodic Potential Problem”, Physical Review , 94(6):1498-1524.
- Toxvaerd, S., (1982), “A New Algorithm for Molecular Dynamics Calculations”, Journal of Computational Physics, 47:444-451.
- Vardar, N., (2006), Farklı Simetrik Yapılardaki Karbon Nanotüplerin Durum Yoğunluklarının Simülasyonu, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü (yayınlanmamış).
- Verlet, L., (1967a), “Computer Experiments on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules”, Physical Review 159:98.
- Verlet, L., (1967b) , “Computer Experiments on Classical Fluids. II. Equilibrium Correlation Functions”, Physical Review, 165:201.
- Xu, C.H., Wang, C.Z., Chan, C.T. ve Ho, K.M., (1992), “A Transferable Tight-Binding Potential for Carbon”, J. Phys.: Condens. Matter, 4:6047-6054.
- Yang W., (1991), “Direct Calculation of Electron Density in Density-Functional Theory”, Physical Review Letters, 66:11.
- Yang, L. ve Han, J., (2000), “Electronic Structure of Deformed Carbon Nanotubes”, Phys. Rev. Lett. 85:154.

İNTERNET KAYNAKLARI

<http://homepage.sns.it/dolcini/Topics/JE-SWNT.html>

<http://www2.phys.chemie.uni-muenchen.de/hartschuh/index.php?id=50>

http://www.theochem.unito.it/crystal_tuto/mssc2008_cd/tutorials/nanotube/nanotube.html

<http://www.pnas.org/content/105/19/6797.full>

EK I. Δt BELİRLENMESİ

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

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

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

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

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	01.05.1983	
Doğum yeri	Bursa	
Lise	1997-1999	Bursa Tophane ATL Elektronik Bölümü
Lise	1999-2001	Bursa Erkek Lisesi
Lisans	2001-2006	Yıldız Üniversitesi Fen Edebiyat Fak. Fizik Bölümü
Lisans	2003-2007	Yıldız Üniversitesi Fen Edebiyat Fak. Matematik Bölümü