

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SIKI BAĞ MOLEKÜLER DİNAMİK YÖNTEMİYLE  
KARBON NANOTÜPLERİN  
BİLGİSAYAR SİMÜLASYONU**

Yüksek Fizikçi Banu SÜNGÜ

**F.B.E. Fizik Anabilim Dalı Fizik Programında  
Hazırlanan**

**DOKTORA TEZİ**

**Tez Savunma Tarihi :** 29 Haziran 2006

**Tez Danışmanı :** Prof. Dr. Gülay DERELİ (YTÜ)

**Jüri Üyeleri :** Prof. Dr. Hasan TATLIPINAR (YTÜ)

Prof. Dr. Fatma TEPEHAN (İTÜ)

Doç. Dr. Hikmet YÜKSELİCİ (YTÜ)

Prof. Dr. Mine YURTSEVER (İTÜ)

**İSTANBUL, 2006**

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ .....	iv
KISALTIMA LİSTESİ .....	vi
ŞEKİL LİSTESİ .....	vii
ÇİZELGE LİSTESİ .....	xii
ÖNSÖZ .....	xiii
ÖZET .....	xiv
ABSTRACT .....	xv
1. GİRİŞ .....	1
1.1 Genel Bilgiler .....	3
1.2 Karbon Nanotüp Terminolojisi .....	6
1.2.1 TDKNT lerin Sınıflandırılması .....	6
1.2.2 Chiral Vektörü .....	7
1.2.3 Öteleme Vektörü .....	9
1.3 Karbon Nanotüplerin Yapısal ve Isısal Özellikleri .....	10
1.4 Karbon Nanotüplerin Mekanik Özellikleri .....	15
2. SİMÜLASYON YÖNTEMİ .....	19
2.1 Moleküler Dinamik Simülasyonu .....	19
2.1.1 Periyodik Sınır Koşulları .....	20
2.1.2 Atomik Sistemlerde Hareket Denklemleri .....	21
2.1.3 Verlet Algoritmaları .....	23
2.1.4 Kanonik Moleküler Dinamik .....	25
2.2 Sıkı-Bağ Moleküler Dinamik Yöntemi .....	26
2.2.1 Sıkı-Bağ Formalizmi .....	26
2.2.2 Sıkı-Bağ Moleküler Dinamik Yöntemi .....	29
2.2.3 O(N) Sıkı-Bağ Moleküler Dinamik Yöntemi .....	33
2.2.4 Parametrelerin Belirlenmesi .....	36
3. SİMÜLASYON SONUÇLARI .....	40
3.1 Sıcaklığın (10,10) KNT lerin Kararlılığına Etkisi .....	40
3.1.1 Aşamalı Isıtma Yöntemi .....	40
3.1.1.1 Elektronik Sıcaklık ( $k_B T$ )=0.025 eV için Kararlılığın İncelenmesi .....	40
3.1.1.2 Elektronik Sıcaklık ( $k_B T$ ) $\neq$ 0.025 eV için Kararlılığın İncelenmesi .....	50
3.1.2 Isısal Dengeleme Yöntemi .....	59

3.1.2.1	Elektronik Sıcaklık ( $k_B T$ )=0.025 eV için Kararlılığın İncelenmesi .....	59
3.1.2.2	Elektronik Sıcaklık ( $k_B T$ ) $\neq$ 0.025 eV için Kararlılığın İncelenmesi .....	78
3.2	Eş-eksenel Gerinim Altında Sıcaklığın (10,10) KNT lerin Dayanıklılığına Etkisi	85
4.	TARTIŞMA VE SONUÇLAR .....	99
KAYNAKLAR .....		105
ÖZGEÇMİŞ .....		111

## SİMGE LİSTESİ

$\vec{a}_1, \vec{a}_2$	Altıgen örgü birim vektörleri
$\vec{C}_h$	Chiral vektörü
$C_{l\alpha}^n$	$\alpha$ iyonunun n.durumdaki $l$ yörüngesindeki doluluk katsayısı
$d_t$	Karbon nanotüp çapı
$E_{bs}$	Kuşak yapısı enerjisi
$\vec{F}_\alpha$	Atomlar-arası kuvvet
$f_{ll'}(\vec{R}_{\alpha\beta})$	Ölçeklendirme fonksiyonu
$h$	Tek elektron hamiltoniyeni
$H_{top}$	Sistemin hamiltoniyeni
$L$	Lagrange fonksiyonu
$n$	Sistemdeki atomların sayısı
$N$	Buffer bölgesindeki atomların sayısı
$NN$	Etkileşim mesafesi içindeki buffer bölgesindeki atomların sayısı
$N$	Alt sistemdeki atomların sayısı
$N_{cell}$	Alt sistem sayısı
$O^i$	$i$ . elektronun işgal katsayısı
$P^i$	$i$ . elektronun izdüşümü
$P_k$	Genelleştirilmiş momentum
$S$	Örtüşme matrisi
$\vec{T}$	Öteleme vektörü
$T_e$	Elektronların kinetik enerjisi
$T_i$	İyonların kinetik enerjisi
$U_{ee}$	Elektron elektron etkileşimleri potansiyel enerjisi
$U_{ei}$	Elektron iyon etkileşimleri potansiyel enerjisi
$U_{ii}$	İyon iyon etkileşimleri potansiyel enerjisi
$U_{tot}$	Toplam potansiyel enerji
$U_{rep}$	İtici potansiyel enerji
$q_k$	Genelleştirilmiş koordinatlar
$\alpha$	Alt sistem
$\beta$	Ölçeklendirme fonksiyonu

$\delta R$	Tüp duvar kalınlığı
$\varepsilon$	Eş-eksenel gerinim
$\varepsilon_n$	Sistemin n.durum özdeğeri
$\phi(R_{ij})$	i-j atomları arasındaki çiftli potansiyel
$ \Phi_{l\alpha}\rangle$	Atomik yörüngeler
$\varphi_{l\alpha}$	Löwdin yörüngeleri baz seti
$\mu$	Elektron kimyasal potansiyeli
$\nu$	Poisson oranı
$\rho_\alpha$	Alt sistemin elektron yoğunluğu
$ \Psi_n\rangle$	Sistemin n.durum özfonksiyonu

## KISALTMA LİSTESİ

AINNT	Aliminyum Nitrit Nanotüp
ANT	Altın Nanotüp
ÇDKNT	Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
DAC	Divide and Conquer
GSP	Goodwin-Skinner-Pettifor
KNT	Karbon Nanotüp
LAPACK	Linear Algebra PACKage
MD	Moleküler Dinamik
O(N)	Order (N)
O(N <sup>3</sup> )	Order (N <sup>3</sup> )
PSK	Periyodik Sınır Koşulları
PVM	Paralel Virtual Machine
SB	Sıkı-Bağ
SBMD	Sıkı-Bağ Moleküler Dinamik
TDKNT	Tek Duvarlı Karbon Nanotüp

## ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 1.1 a) Armchair KNT, b) zig-zag KNT, c) chiral KNT.....	6
Şekil 1.2 (4,2) TDKNT altıgen örgüsünün düzleme açılmış gösterimi (Saito vd., 1998).....	7
Şekil 2.1 İki boyutlu periyodik sistem.....	20
Şekil 2.2 O(N) yönteminin farklı buffer büyüklüğü parametresi için hatanın değişimi: kutu büyüklüğü (1) 1.229Å; (2) 2.458Å .....	37
Şekil 2.3 $\Delta t=0.02$ fs için toplam enerjinin MD adıma göre değişimi .....	38
Şekil 2.4 $\Delta t=1$ fs için toplam enerjinin MD adıma göre değişimi (5000 MD adım).....	38
Şekil 2.5 $\Delta t=1$ fs için toplam enerjinin MD adıma göre değişimi (10.000 MD adım).....	39
Şekil 3.1 Simülasyon sürecinde atom başına toplam enerjinin değişimi .....	41
Şekil 3.2 2800K sıcaklıkta dengeleme sürecinde toplam enerji değişimi .....	41
Şekil 3.3 2700K dengeleme sürecine kadar toplam enerjinin değişimi .....	42
Şekil 3.4 2700K sıcaklıkta dengeleme sürecinde toplam enerjinin değişimi.....	42
Şekil 3.5 2400K dengeleme sürecine kadar toplam enerjinin değişimi .....	43
Şekil 3.6 2500K dengeleme sürecine kadar toplam enerjinin değişimi .....	43
Şekil 3.7 2600K dengeleme sürecine kadar toplam enerjinin değişimi .....	44
Şekil 3.8 Kinetik enerjinin sıcaklığa göre değişimi.....	45
Şekil 3.9 Kuşak yapısı enerjisinin sıcaklığa göre değişimi .....	45
Şekil 3.10 İtici potansiyel enerjinin sıcaklığa göre değişimi.....	46
Şekil 3.11 Atom başına toplam enerjinin sıcaklığa göre değişimi .....	46
Şekil 3.12 Fermi enerji seviyesinin sıcaklığa göre değişimi .....	47
Şekil 3.13 Bağ-açısı dağılım fonksiyonunun sıcaklığa göre değişimi.....	48
Şekil 3.14 Bağ-uzunluğu dağılım fonksiyonunun sıcaklığa göre değişimi.....	48
Şekil 3.15 Radyal dağılım fonksiyonunun sıcaklığa göre değişimi .....	49
Şekil 3.16 Atomik koordinasyon sayısının sıcaklığa göre değişimi: (1) 0.1K, 300K, 1200K, 2100K, 2400K; (2) 2500K .....	49
Şekil 3.17 (10,10) KNT ortalama yarıçapının sıcaklığa göre değişimi.....	50
Şekil 3.18 (10,10) KNT ortalama çapının sıcaklığa göre değişimi .....	50
Şekil 3.19 Simülasyon sürecinde atom başına toplam enerjinin değişimi .....	51
Şekil 3.20 2400K sıcaklığa ısıtma sürecinden itibaren toplam enerji değişimi.....	51
Şekil 3.21 2400K dengeleme sürecine kadar toplam enerjinin değişimi .....	52

Şekil 3.22 2100K dengeleme sürecine kadar toplam enerjinin değişimi .....	53
Şekil 3.23 1800K dengeleme sürecine kadar toplam enerjinin değişimi .....	53
Şekil 3.24 Kinetik enerjinin sıcaklığa göre değişimi.....	54
Şekil 3.25 Kuşak yapısı enerjisinin sıcaklığa göre değişimi .....	54
Şekil 3.26 İtici potansiyel enerjinin sıcaklığa göre değişimi.....	55
Şekil 3.27 Atom başına toplam enerjinin sıcaklığa göre değişimi .....	55
Şekil 3.28 Fermi enerji seviyesinin sıcaklığa göre değişimi .....	56
Şekil 3.29 Bağ-açısı dağılım fonksiyonunun sıcaklığa göre değişimi.....	57
Şekil 3.30 Bağ-uzunluğu dağılım fonksiyonunun sıcaklığa göre değişimi.....	57
Şekil 3.31 Radyal dağılım fonksiyonunun sıcaklığa göre değişimi .....	58
Şekil 3.32 Atomik koordinasyon sayısının sıcaklığa göre değişimi: (1) 300K, 1200K, 1800K; (2) 2100K.....	58
Şekil 3.33 Sırasıyla 300K, 600K, 1000K, 2000K sıcaklıklarda KNT resimleri .....	59
Şekil 3.34 Sırasıyla 300K, 600K, 1000K, 2000K sıcaklıklarda karbon atomları arasındaki bağ açısı dağılım fonksiyonları.....	61
Şekil 3.35 Sırasıyla 300K, 600K, 1000K, 2000K sıcaklıklarda karbon atomları arasındaki bağ uzunluğu dağılım fonksiyonları .....	62
Şekil 3.36 Sırasıyla 300K, 600K, 1000K, 2000K sıcaklıklarda karbon atomlarının radyal dağılım fonksiyonları.....	63
Şekil 3.37 Sırasıyla 300K, 600K, 1000K, 2000K sıcaklıklarda karbon atomlarının toplam enerji dağılımları.....	64
Şekil 3.38 Atom başına toplam enerjinin sıcaklığa göre değişimi .....	65
Şekil 3.39 2400K sıcaklıkta tüplerin sırasıyla yandan ve üstten görünüşü .....	66
Şekil 3.40 2400K sıcaklıkta sırasıyla karbon atomları arasındaki bağ-açısı ve bağ-uzunluk dağılım fonksiyonları.....	66
Şekil 3.41 2400K sıcaklıkta karbon atomları arasındaki radyal dağılım fonksiyonu.....	67
Şekil 3.42 2400K sıcaklıkta sırasıyla toplam enerji, atomik koordinasyon sayısı değişimi ....	67
Şekil 3.43 2500K dengeleme sürecinde toplam enerjinin değişimi .....	68
Şekil 3.44 2700K sıcaklıkta toplam enerjinin 20 ps simülasyon sürecinde değişimi.....	68
Şekil 3.45 2700K sıcaklıkta toplam enerjinin 10 ps simülasyon sürecinde değişimi.....	69
Şekil 3.46 2800K sıcaklıkta toplam enerjinin simülasyon sürecinde değişimi .....	69
Şekil 3.47 2800K sıcaklıkta sırasıyla 1300 fs ve simülasyon sonu çizilen KNT resimleri.....	70
Şekil 3.48 4000K sıcaklıkta toplam enerjinin simülasyon sürecinde değişimi .....	70



Şekil 3.49 Sırasıyla 300K, 2400K, 2500K ve 2700K sıcaklıklardaki simülasyon süreçlerinde Fermi enerji seviyesinin değişimi .....	71
Şekil 3.50 2500K ve 2700K sıcaklıkta karbon atomları arasındaki bağ-açısı dağılım fonksiyonları .....	72
Şekil 3.51 2500K ve 2700K sıcaklıkta karbon atomları arasındaki bağ-uzunluk dağılım fonksiyonları .....	72
Şekil 3.52 2500K ve 2700K sıcaklıkta karbon atomları arasındaki radyal dağılım fonksiyonları .....	73
Şekil 3.53 2500K ve 2700K sıcaklıkta atomik koordinasyon sayısı dağılımları.....	73
Şekil 3.54 (10,10) KNT ortalama yarıçapının sıcaklığa göre değişimi .....	74
Şekil 3.55 (10,10) KNT ortalama çapının sıcaklığa göre değişimi .....	74
Şekil 3.56 Sıcaklığa göre ortalama yarıçap değişimlerinin kıyaslanması: (1) aşamalı ısıtma yöntemi; (2) ısısal dengeleme yöntemi .....	75
Şekil 3.57 2400K dengeleme sürecinde toplam enerjinin değişimi .....	76
Şekil 3.58 Kutu büyüklüğü 1.229 Å, buffer büyüklüğü 5.6 Å için 2400K dengeleme sürecinde toplam enerjinin değişimi .....	76
Şekil 3.59 Kutu büyüklüğü 2.458 Å, buffer büyüklüğü 5.6 Å için 2700K dengeleme sürecinde toplam enerjinin değişimi .....	77
Şekil 3.60 Kutu büyüklüğü 2.458 Å, buffer büyüklüğü 5.6 Å için 3000K dengeleme sürecinde toplam enerjinin değişimi .....	77
Şekil 3.61 Kutu büyüklüğü 2.458 Å, buffer büyüklüğü 5.6 Å için 4000K dengeleme sürecinde toplam enerjinin değişimi .....	78
Şekil 3.62 2300K sıcaklıkta simülasyonla elde edilen KNT resmi ve toplam enerjinin simülasyon sürecinde değişimi .....	79
Şekil 3.63 2300K sıcaklıkta sırasıyla karbon atomları arasındaki bağ-açısı ve bağ-uzunluk dağılım fonksiyonları .....	79
Şekil 3.64 2300K sıcaklıkta karbon atomları arasındaki radyal dağılım fonksiyonu ve atomik koordinasyon sayısı dağılımı .....	80
Şekil 3.65 2400K dengeleme sürecinde toplam enerjinin değişimi .....	80
Şekil 3.66 2500K dengeleme sürecinde toplam enerjinin değişimi .....	81
Şekil 3.67 Sırasıyla 2600K ve 2800K dengeleme süreçlerinde toplam enerjinin değişimi .....	81
Şekil 3.67 4000K sıcaklıkta simülasyonla elde edilen KNT resmi .....	82
Şekil 3.68 4000K sıcaklıkta toplam enerjinin simülasyon sürecinde değişimi .....	82

Şekil 3.69 Sırasıyla 2300K, 2400K ve 2500K sıcaklıklardaki simülasyon süreçlerinde Fermi enerji seviyesinin değişimi.....	83
Şekil 3.70 2400K ve 2500K sıcaklıkta karbon atomları arasındaki bağ-açısı dağılım fonksiyonları .....	84
Şekil 3.71 2400K ve 2500K sıcaklıkta karbon atomları arasındaki bağ-uzunluk dağılım fonksiyonları .....	84
Şekil 3.72 2400K ve 2500K sıcaklıkta karbon atomları arasındaki radyal dağılım fonksiyonları .....	85
Şekil 3.73 2400K ve 2500K sıcaklıkta atomik koordinasyon sayısı dağılımları.....	85
Şekil 3.74 Farklı sıcaklıklarda toplam enerjinin gerinime göre değişimi.....	86
Şekil 3.75 300K sıcaklıkta, % 23 ve % -6 gerinimler altında toplam enerjinin MD adıma göre değişimi.....	87
Şekil 3.76 300K sıcaklıkta, % 24 ve % -7 gerinimler altında toplam enerjinin MD adıma göre değişimi.....	88
Şekil 3.77 (1)Germe, (2) sıkıştırma altında, atom kopma geriniminin sıcaklığa göre değişimi.....	88
Şekil 3.78 900K sıcaklıkta, % 14 ve % -6 gerinimler altında toplam enerjinin MD adıma göre değişimi.....	89
Şekil 3.79 900K sıcaklıkta, % 15 ve % -7 gerinimler altında toplam enerjinin MD adıma göre değişimi.....	90
Şekil 3.80 1800K sıcaklıkta, % 8 ve % -3 gerinimler altında toplam enerjinin MD adıma göre değişimi.....	90
Şekil 3.81 1800K sıcaklıkta, % 9 ve % -4 gerinimler altında toplam enerjinin MD adıma göre değişimi.....	91
Şekil 3.82 Farklı sıcaklıklarda gerilim-gerinim eğrileri .....	92
Şekil 3.83 (10,10) KNT yapısı sırasıyla: a) 300K sıcaklıkta; b) 300K sıcaklıkta %24 gerinim altında; c) 1800K sıcaklıkta % 9 gerinim altında.....	93
Şekil 3.84 Eksenel dayanıklılığın sıcaklıkla değişimi .....	94
Şekil 3.85 Young modülünün sıcaklıkla değişimi.....	95
Şekil 3.86 Poisson oranının sıcaklıkla değişimi .....	96
Şekil 3.87 300K sıcaklıkta KNT nin aşamalı germe süreci boyunca toplam enerjinin MD adıma göre değişimi.....	97
Şekil 3.88 300K sıcaklıkta 1000 atomlu KNT için %24 gerinim altında toplam enerjinin MD adıma göre değişimi.....	98

Şekil 3.89 300K sıcaklıkta 1000 atomlu KNT için %25 gerinim altında toplam enerjinin MD adıma göre değişimi.....	98
--	----

## ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 1.1 Çeşitli KNT ler için karakteristik parametreler (Saito vd., 1998).....	10
Çizelge 3.1 (10,10) KNT için sıcaklık-atom başına enerji değerleri.....	65
Çizelge 3.2 (10,10) KNT için çeşitli sıcaklıklardaki mekanik özellikler .....	93

## ÖNSÖZ

Tezimin konusunu belirleyip bana yol gösteren, bilgilerinden ve deneyimlerinden her aşamada faydalandığım, Karbon Nanotüp Simülasyon Laboratuvarımızın kurucusu değerli hocam Sayın Prof.Dr. Gülay DERELİ'ye, değerli bilgilerinden ve desteğinden dolayı Sayın Prof.Dr. Tekin DERELİ hocama; bizlere uygun bir çalışma ortamı sağlayan rektörümüz Sayın Prof.Dr. Durul ÖREN'e, dekanımız Sayın Prof. Dr. Metin SUBAŞI'ya, bölüm başkanımız Sayın Prof.Dr. Kubilay KUTLU'ya ve eski bölüm başkanımız Sayın Prof.Dr. Emel ÇINGI'ya çok teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında bilgileriyle bana yardımcı olan Yrd.Doç.Dr. Cem ÖZDOĞAN'a; laboratuvarımızda gösterdikleri yardımlaşma ve dayanışmadan ötürü Önder EYECİOĞLU'na ve Necati VARDAR'a teşekkür ederim. İyi bir öğrenim görmem için imkanlar sağlayan, bana her zaman güvenen ve destek olan babam Ali SÜNGÜ'ye, annem Gülay SÜNGÜ'ye ve her zaman yanımda olan kardeşim Alihan SÜNGÜ'ye en içten dileklerle teşekkür ederim.

Karbon Nanotüpler için geliştirdikleri O(N) Sıkı Bağ Moleküler Dinamik simülasyon programını kullanmam için bana izin veren Prof.Dr. Gülay DERELİ ve Yrd.Doç.Dr. Cem ÖZDOĞAN'a ayrıca teşekkür ederim.

## ÖZET

Tezin ilk bölümünde O(N) (N merteye) Sıkı Bağ Moleküler Dinamik (SBMD) simülasyon yöntemi kullanılarak (10,10) Tek Duvarlı Karbon Nanotüplerin (TDKNT) sıcaklığa göre yapısal kararlılıklarının, fiziksel özelliklerinin ve enerjilerinin değişimi; yüksek sıcaklıklardaki yapısal bozulmaları incelendi. Sıcaklık arttıkça yapının eksen boyunda şeklinin bozulduğu, ancak yüksek sıcaklıklara kadar kararlılığını koruduğu görüldü. Sıcaklık arttıkça KNT lerde atom başına toplam enerji doğrusal olarak artmakta ve tüp yarıçap yönünde genişlemektedir. 2000K in üzerindeki sıcaklıklarda ise karbon atomları tüpten kopmaya ve KNT nin altıgen yapısı dağılmaya başladı. Isıtma yönteminin ve elektronik sıcaklığın sonuçlara etkileri araştırıldı.

Tezin ikinci bölümünde sıcaklığın, eş-eksenel gerinim altındaki KNT nin dayanıklılığına ve mekanik özelliklerine etkisi araştırıldı. Sıcaklık artışının KNT yi germeye karşı daha duyarlı hale getirdiği ve atom kopmalarının daha düşük gerinim oranlarında gerçekleştiği belirlendi. Ancak sıkıştırmaya karşı KNT nin yüksek dayanıklılığa sahip olmadığı ve sıcaklık artışının sıkıştırma altındaki gerinim oranını değiştirmediği görüldü. KNT nin gerilim-gerinim eğrileri elde edildi. Bu eğrilerden KNT nin elastik limit, Young modülü ve eksenel dayanıklılık değerleri bulundu. Ayrıca Poisson oranı da hesaplanarak sıcaklığın parametrelere etkisi incelendi.

**Anahtar Kelimeler:** Karbon nanotüp, N merteye sıkı-bağ, moleküler dinamik simülasyonu, sıcaklık, kararlılık, dayanıklılık, gerinim, gerilim, mekanik özellikler.

## ABSTRACT

In the first part of the thesis, the variation of the structural stability, physical characteristics and the energetics of the (10,10) Single-Walled Carbon Nanotubes (SWCNT's) with respect to temperature and the structural deformations at high temperatures have been investigated by using O(N) Tight Binding Molecular Dynamics (TBMD) simulation method. As the temperature increases some deformations have been observed along the axis of the tube, while the structure is observed to sustain its stability up to high temperatures. As the temperature increases the total energy per atom increases linearly and the tube expands radially. Above simulation temperatures of around 2000K, carbon atoms are observed to start to detach from the tube and therefore the hexagonal structure started to disintegrate. The effects of the heating method and the electronic temperature on the results have been examined.

In the second part of the thesis, the effect of temperature on the tensile strength and the mechanical properties of CNT's are investigated under uniaxial strain. It is observed that CNT's become more sensitive to tension due to an increase in temperature and the disintegration of atoms from their places is possible at lower strain values with the increasing temperature. However, it is shown that CNT's do not have high strength under compression and the increase of temperature does not affect this strain value. The stress-strain curves of CNT's were determined. The elastic limit, Young's modulus and tensile strength of the tube were calculated from these curves. Poisson ratio was also calculated and the effect of temperature on these parameters has been examined.

**Keywords:** Carbon nanotube, O(N) tight binding, molecular dynamics simulation, temperature, stability, strength, strain, stress, mechanical properties.

## 1. GİRİŞ

Geleceğin yüksek teknolojisi kesinlikle bugünlerden farklı, yeni malzemeler üzerinde yapılacaktır. Enerji verimliliğini öne alan, çevreye duyarlı, çok işlevli “akıllı” malzemeler muhtemelen bilgi işlem sistemleriyle beraber tasarımlanacaklar; “mikro” dan “nano” ya değişen ölçeklerde bulunacaklardır. Günümüzde nano-malzemeler ile yapılan bilimsel araştırmalar metrenin milyarda biri boyutundaki bu yapıların dikkat çekici birçok özellikleri nedeniyle endüstri, elektronik, tıp, uzay vb. çeşitli alanlarda kullanımları açısından ümit verici olduğunu göstermektedir. Bu nedenle nanoteknoloji giderek önem kazanan bir bilim dalı haline gelmiştir.

Karbon sıfır boyuttan üç boyuta kadar izomeri olan periyodik cetveldeki tek elementtir (Saito vd., 1998). Karbon içeren elektronik malzemeler, fuleren sıfır boyutlu kuantum nokta, Karbon nanotüp (KNT) bir boyutlu kuantum tel, grafit iki boyutlu iletken ve elmas üç boyutlu geniş kuşak (band) aralığına sahip yarıiletken şeklinde farklı boyutta örnekleri olan malzemelerdir. KNT, karbon atomunun izomerlerinden biridir ve boy/çap oranı çok büyük olduğundan tek boyutlu bir malzeme olarak kabul edilmektedir. KNT ler sağlamlıkları, önemli mekanik ve elektronik özellikleri nedeniyle nanoteknoloji araştırmalarında ön sıralarda yer almaktadırlar. Bu malzemeler düşük kütleli, eksenleri boyunca çelikten kat kat daha dayanıklı ve radyal yönde yüksek elastik özelliklere sahip yapılardır. Diğer taraftan metal veya çeşitli kuşak aralıklarına sahip yarıiletken özelliği gösterirler. Bu nedenle nanomekanik ve elektronik aletlerde kullanımları açısından birçok avantaja sahiptirler. Ayrıca nanoelektronik bileşenlerde gelecek teknolojinin yarıiletken ve nanotelleri olarak kullanılabilirler. KNT ler kullanıldıkları devrelerde ani olarak yerel sıcaklık artışlarına uğramaktadırlar. Sıcaklık, KNT lerin yapısal kararlılığını, mekanik ve elektronik özelliklerini etkilediğinden nanotüplere dayalı aygıtların performansları açısından kritik bir parametredir. Bu yüzden KNT lerin sıcaklığa karşı ısıl davranışlarının incelenmesi önem kazanmaktadır.

Nano-boyutlu malzemelerin üretimi, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin incelenmesi zor ve pahalı olduğundan bilgisayar simülasyonu ile tasarımları ve incelenmesi büyük önem kazanan problemler arasına girmiştir. Deneysel çalışmalarda gerek KNT lerin büyütülmesi sırasında oluşan yapısal kusurlardan gerekse ölçüm zorluğundan oluşan dezavantajlar simülasyonlarda ortadan kalkmaktadır. Simülasyon bilgisayarda yapılan deney olarak düşünülebilir. Teorik olarak hesaplanması veya deneysel olarak incelenmesi zor olan sistemlerde kolaylık sağlamaktadır. Buna göre teori ile deney arasında köprü görevi görmektedir. Bilimsel araştırmalarda deneysel, teorik ve bilgisayar simülasyonu çalışmalarının birbirlerini



desteklemesi gerekmektedir.

Yeni malzemelerin yapısal, mekanik ve ısıya dayalı özelliklerinin çalışılması iyi parametrize edilmiş deneyden türetilen (empirical) atomlar-arası potansiyeller kullanılan Klasik Moleküler Dinamik (MD) yöntemiyle mümkündür (Özdoğan, 2002). Fakat nano-sistemlerin elektronik yapılarının incelenebilmesi kuantum mekaniksel yöntemler gerektirmektedir. Bilgisayar simülasyonunda kullandığımız Sıkı-Bağ Moleküler Dinamik (SBMD) yöntemi, çalışılan sistemin elektronik yapısını Sıkı-Bağ hamiltoniyeni ile hesaplara katması sebebiyle elverişli bir araçtır. Son yıllarda malzeme bilimi çalışmalarında rağbet görmektedir. Malzeme biliminin gelişmesinde önemli rol oynayan elektronik yapının Sıkı-Bağ (SB) teorisi, Slater ve Koster (1954) ile başladı. SB teorisi atomik ve elektronik yapı, toplam enerji, moleküler sistemler için atomlar-arası kuvvetlerin hesaplanmasında başarıyla uygulanan bir yöntemdir. Bu yöntemin diğer yararları olarak uygulama kolaylığı, hesaplama yükünün az oluşu, sonuçların güvenilirliği sayılabilir. Formalizm, kuantum mekaniksel etkileri en basit biçimde hesaplamakta; fiziksel ve kimyasal bakımdan gayet tutarlı sonuçlar vermektedir. Temel ilkeler (*ab initio*) simülasyonları ile model potansiyeller arasında hem sayısal hem de istenilen hassasiyet açısından bir köprü konumundadır. Ancak klasik SB teorisi Schrödinger denklemini hamilton matrisinin köşegenleştirilmesiyle çözer. Bu da atom sayısı (N) ile kübik orantılı  $O(N^3)$  ( $N^3$  mertebeli) bir çözüm zamanı gerektirir. Diğer yandan  $O(N)$  (N mertebe) metodu, sadece yerel bölgeyi bağa ve bağlanma enerjisi hesaplarına katan bir yaklaşım yapmaktadır ve simülasyon zamanı atom sayısına bağlı olarak doğrusal değişmektedir (Bowler vd., 1997).

Doktora tezimde  $O(N)$  SBMD yöntemi kullanılarak (10,10) Tek Duvarlı Karbon Nanotüp (TDKNT) lerin bilgisayar simülasyonu ile incelenmesi hedeflendi. Simülasyonlar “24-01-01-04” nolu YTÜ-BAPK projesi ile kurulan “Karbon Nanotüp Simülasyon Laboratuvarı”nda yapıldı [1]. Çalışma iki ana kısma ayrılmaktadır. Birinci kısımda çapları 1.356 nm olan bu KNT lerin sıcaklığa göre yapısal kararlılıklarının, fiziksel özelliklerinin ve enerjilerinin değişimi; yüksek sıcaklıktaki yapısal bozulmaları araştırıldı. İkinci kısımda ise, KNT lerin çeşitli sıcaklıklarda eş-eksenel gerinimler altında yapısal dayanıklılığı ve ayrıca sıcaklığın tüplerin mekanik özelliklerine etkisi incelendi. Buna göre tezin birinci bölümünde konuyla ilgili genel bilgiler; KNT terminolojisi; KNT lerin yapısal, ısıl ve mekanik özellikleri verildi. İkinci bölümde MD simülasyonu hakkında bilgi verildi,  $O(N)$  SBMD yöntemi anlatıldı. Üçüncü bölümde çalışmalar anlatıldı, simülasyon sonuçları verildi. Son bölümde sonuçlar tekrar değerlendirildi ve literatürdeki çeşitli çalışmalar ile kıyaslamalar yapıldı.

## 1.1 Genel Bilgiler

Günümüzde birçok ülke için nanoteknoloji stratejik bir öneme sahiptir. Bu doğrultuda ayrılan bütçelerle araştırma ve eğitim programları hazırlanmaktadır. Ülkemizde nanoteknoloji araştırmalarının çoğu kuramsal düzeyde olmasına rağmen son yıllarda özellikle Avrupa Birliği 6.Çerçeve Programı sayesinde öncelikli konular arasına girmiştir. Ayrıca Tübitak tarafından hazırlanan Vizyon 2023 projesi, “Nanobilim ve Nanoteknoloji Stratejileri” kapsamında bu araştırmalara hız katmıştır [2]. Önümüzdeki 10-15 yıl içerisinde silisyum teknolojisinin küçülme sınırlarına dayanması ve mikroelektronik devrelerin yerini nanoelektronik devrelerin alması beklenmektedir.

Nano kelimesi bir metrenin milyarda biri anlamına gelen ölçü birimidir. Bu boyutlara inildiğinde makroskopik ölçekten farklı birçok ilginç fiziksel, kimyasal, biyolojik özellik ortaya çıkmaktadır. Nanoteknoloji fizik, kimya, biyoloji ve mühendislik gibi disiplinler arası bir konuma sahiptir. Nanoteknoloji biliminin amacı, nano-ölçekte maddeyi incelemek; sonuçları analiz etmek; teknolojik yeni nanoaygıtlar ve malzemeler geliştirmek şeklinde genelleştirilebilir. Bilim adamları günümüzde teknolojinin her alanına nanoölçeği sokmakta ve hayalleri zorlayan yepyeni teknolojik ürünler keşfetmektedirler. Nanoteknoloji sayesinde endüstride daha küçük, daha hızlı ve işlevsel optoelektronik aygıtlar, nanoelektromekanik aygıtlar, nanosensör ve nanofiberler; tıpta genetik bozuklukların tedavisinde, kalp, beyin, göz gibi nanocerrahi ameliyatlarında kullanılacak nanorobotlar; tekstilde kir tutmayan, vücudu zararlı ışıklardan koruyan kumaşlar yapılabilecektir. Ayrıca uzay araştırmaları ve havacılıkta yeni roket ve uçaklar tasarlanabilecektir. Bu gelişmeler içerisinde KNT lerin öneminden bahsetmeden önce bu yapıların keşfi ve büyütme yöntemlerinden kısaca bahsetmek faydalı olacaktır.

KNT ler ilk defa 1991 yılında, Japonya’da NEC laboratuvarlarında S.Iijima tarafından tesadüfen ark boşalması yöntemi ile elde edilen fuleren yapının elektron mikroskobu analizinde çok katmandan oluşan yapılar şeklinde gözlemlendi. Bunlar Çok Duvarlı Karbon Nanotüp (ÇDKNT) lerdir. Bu yapılar eş merkezli iç içe birçok tüpten oluşmaktadır. 1993’de S.Iijima ve arkadaşları geçiş metallerinden oluşan katalizörlerle TDKNT ler üretmeyi başardılar. Aynı yıl bu gruptan bağımsız olarak, D.Bethune ve grubu tarafından ABD’de IBM araştırma merkezinde TDKNT ler sentezlendi. KNT lerin sentezlenmesinde bilinen birçok yöntem vardır. Bu yöntemler içerisinde etkili ve sık kullanım açısından üç temel yöntem vardır. Bunlar elektrik ark boşalması yöntemi; lazer buharlaştırma yöntemi ve kimyasal buhar

birikimi yöntemidir. Elektrik ark boşalması yöntemi reaktör içerisinde, yüksek sıcaklık ve yüksek basınç altında, Helyum gazı ortamında iki grafit elektrodun (5-20 mm çaplı) uçlarına dc gerilimi uygulanarak gerçekleştirilir. Grafit elektrotlardan anot, katoda göre daha uzundur ve çapı daha büyüktür. Dc gerilimi altında ark akımı oluşabilmesi için elektrotlar birbirine yaklaştırılır. Yaklaşık 1 mm mesafede ark akımı meydana gelir. Böylece anot tükenmeye başlar. Mesafenin korunması için anot katoda yaklaştırılır. Anot tamamen bittikten sonra güç kesilir ve katot soğutulur. Bu şekilde ÇDKNT ler katotta büyütülür. Bu yöntemle TDKNT lerin sentezlenmesi için demir, nikel, kobalt gibi çeşitli metaller katalizörler olarak kullanılır. Bunlar anodun merkez bölgesindeki boşluğa yerleştirilir. Özellikle küçük çaplı TDKNT lerin sentezinde tercih edilen yöntem ise lazer buharlaştırma yöntemidir. Bu yöntem yaklaşık 1200°C sıcaklığındaki fırın içerisinde %98.8 grafit ve %1.2 Ni/Co alaşımından oluşan hedef Argon gaz ortamında lazer tarafından buharlaştırılarak gerçekleştirilir. Buharlaşan karbon atomları fırın içerisinde yüksek sıcaklık bölgesinden su soğutmalı bakır kolektör üzerine taşınır. Böylece TDKNT ler gaz akışı doğrultusunda bakır kolektör üzerinde oluşur. TDKNT lerin sentezi için bu yöntemde de katalizör kullanılmaktadır. Her iki yöntemde de yaklaşık %30-70 arasında KNT nin yanı sıra amorf karbon ve karbon parçalar oluşmaktadır. Bu nedenle KNT ler sentezlendikten sonra, kullanımdan önce birtakım özel saflaştırma işlemleri yapılmalıdır. Kimyasal buhar yöntemi ise elektrikli tüp şeklinde fırın içerisinde yapılır. Altlık olarak alimüna plaka kullanılır. 900°C sıcaklıktaki fırın içerisine önce argon gazı, sonra sırasıyla hidrokarbon gazı (asetilen, metan, benzen vb.) ve hidrojen gazı uygun akış hızlarında pompalanır. Yüksek basınç altında fırın ısıtılır. Böylece fırın içerisinde pirolitik reaksiyon gerçekleştirilerek KNT ler altlık üzerinde oluşur. Bu yöntemler arasında kıyaslama yapıldığında birbirlerine göre çeşitli avantaj ve dezavantajlara sahiptirler. Elektrik ark boşalması yönteminde çeşitli çapta KNT ler sentezlenmesine karşılık saflaştırma işlemi gerektirmektedir. Diğer taraftan lazer buharlaştırma yöntemi, yüksek verimli ve özellikle TDKNT ler ve küçük çaplı KNT ler için daha etkili bir yöntem olmasına rağmen bu yöntemle büyük miktarda üretimler yapılamamaktadır. Öte yandan kimyasal buharlaştırma yöntemi daha kolay bir sentez yöntemi olmasına rağmen sentezlenen KNT lerin kalitesi daha düşüktür. Günümüzde birçok bilim adamı tarafından bilinen yöntemlerin verimliliğinin artırılmasına ve daha etkin yöntemler geliştirilmesine yönelik araştırmalar devam etmektedir.

KNT ler, keşfinden günümüze kadar geçen zaman sürecinde olağanüstü fiziksel, kimyasal özellikleri nedeniyle nanoteknoloji araştırmalarında ilgi odağı olmuştur. Çelikten 10 kat daha güçlü; 6 kat hafif olmaları nedeniyle köprü, uçak, uzay asansörü, otomobil lastiklerinde kullanılması hedeflenmektedir. Ayrıca geleceğin elektronik teknolojisinde iletken tel,

kapasitör, pil, amplifikatör, elektronik anahtar, alan emisyon düz panel ekran, diyot, transistör vb. çeşitli devre elemanlarında kullanım alanları doğmuştur [3]. Özellikle elektronik devrelerin temel elemanlarının yapımında kullanılan silisyum yarıiletkeni yerine KNT ler kullanılarak günümüz işlemcilerinden ve belleklerinden çok daha hızlı ve daha yüksek kapasitelere sahip bilgisayarların yapımı, nanoteknoloji araştırmalarında ilk sıralarda yer almaktadır. Yüksek boy/çap oranları, aksel dayanıklılıkları, elastik olmaları nedeniyle KNT lerin “atomik kuvvet mikroskopu” gibi cihazlarda nanouçlar olarak kullanımları tasarlandı ve ince film topolojisinde görüntüleme başarı ile sağlandı (Ajayan, 2002). Öte yandan KNT ler hidrojen depolanması için ideal malzemelerdir, bu konuda yapılan demostasyonlar başarılı sonuç vermektedir. Bir başka uygulama alanı olarak, yüksek elektrik iletkenlikleri ( $10^{-6}$  ohm.m) ve yüksek ısıl iletkenlikleri (1750-5800 W/mK) sayesinde polimer bileşenlerde güçlendirici malzemeler olarak kullanılmaları hedeflenmektedir. Bir diğer prototip olarak yapılan aygıt, ortamdaki zehirli gazları algılayabilen KNT ile yapılan gaz dedektörleridir. Diğer taraftan tıp alanında da KNT lerin kullanım alanları doğmuştur. Hücrelerle ve diğer organik maddelerle uyumlu olduğundan gelecek vaat eden bir malzemedir. KNT ile tasarlanan nanorobotlar sayesinde damar tıkanıklığı yapan kolesterol moleküllerinin veya kanser hücrelerinin yok edilmesi; yeni sinir dokuları ile felçli organların iyileştirilmesi amaçlanmaktadır. Bu alanda da birçok aşama sağlanmıştır. Bunlar arasından birkaç heyecan verici örnek verilebilir. Kalifornia üniversitesinde, Prof.Dr. R.Haddon ve grubu tarafından kemiklerin içindeki kalsiyum kristallerini saran kollojen proteinlerin yerine KNT lerin kullanılarak, kırılan ya da çeşitli hastalıklar nedeniyle hasar gören kemiklerin yenilenmesi sağlanmıştır [4]. Northwestern üniversitesinden M.Güler’in çalışmasında KNT lerin boyutları ve mekanik güçleri nedeniyle kemik tedavisinde uygun olduğu, hücelere zarar vermediği ve yan etkilerinin olmadığı gösterilmiştir. M.Güler’in içinde bulunduğu bir başka çalışma doğrultusunda KNT lerin, yarıiletken olma özelliğinin kalp hücreleri arasındaki iletişimi başarıyla sağlaması durumunda, kalp krizlerinden oluşan yaraların tedavisinde kullanılabileceği düşünülmektedir. Tüm bu gelişmeler doğrultusunda elektronikte, tıpta, tekstilde ve biliminin ışığında daha birçok alanda KNT lerin kullanılması hedeflenmektedir. Ancak geleceğin teknolojisinde yeni bir çığır açabilecek tüm bu çalışmalarda ayrıntılarına ayrı ayrı girmesekte, eksik kalan noktalar veya giderilmesi gereken problemler bulunmaktadır. Günümüz nanoteknoloji araştırmaları, bu eksik kalan noktalar ve giderilmesi gereken problemler üzerinde yoğun olarak devam etmektedir.

## 1.2 Karbon Nanotüp Terminolojisi

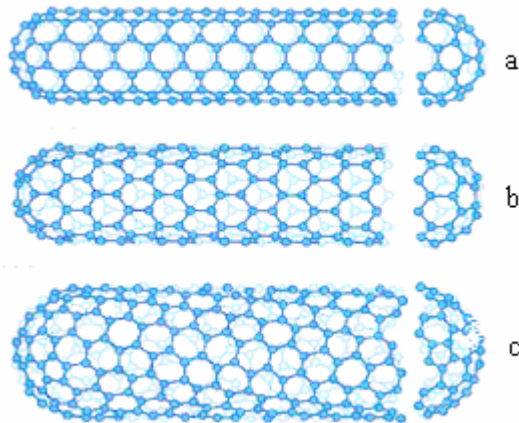
Doktora tezimde (10,10) TDKNT ler çalışılmaktadır. Öncelikle TDKNT lerin yapısı hakkında bilgi verilecektir. TDKNT ler, çapları birkaç nanometre, boyları birkaç mikrometre boyutunda olan içi boş silindir şeklindeki yapılardır. Bu yapı, grafitin tek bir katmanının yani grafit levhasının bir silindir çevresinde sarılmış hali olarak düşünülebilir. Bu silindirin iki ucu göz önüne alınmazsa uzunluk/çap oranları çok yüksek olduğundan, KNT lerin tek boyutlu malzemeler olduğu kabul edilir (Saito vd., 1998). Grafit levhası, altı tane karbon atomundan oluşan altıgen yapılardan meydana gelmiştir. Karbon atomları arasında hibritleşme ile oluşan  $\sigma$  ve  $\pi$  bağları bulunmaktadır.

### 1.2.1 TDKNT lerin Sınıflandırılması

Grafit levhayı oluşturan altı karbon atomlu altıgen örgünün, tüp eksenine etrafındaki yönelimi, KNT yapısını ve fiziksel özelliklerini belirlemektedir. Bu yönetime göre TDKNT ler iki sınıfa ayrılırlar.

1) Achiral yapı: Simetrik yapıya sahiptir. Ayna görüntüsünün yapısı orijinal yapı ile aynıdır. Altıgen örgünün KNT eksenine doğrultusundaki görüntüsüne göre armchair (Şekil 1.1a) ve zigzag (Şekil 1.1b) yapı olarak ikiye ayrılır.

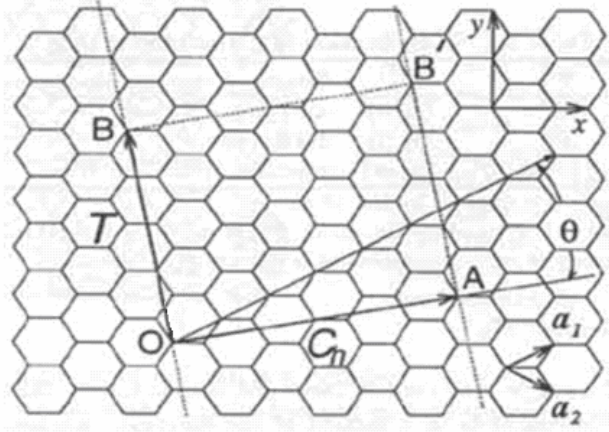
2) Chiral Yapı: Spiral simetriye sahiptir. Ayna görüntüsünün yapısı orijinal yapıyla anti simetriktir (Şekil 1.1c).



Şekil 1.1 a) Armchair KNT, b) zig-zag KNT, c) chiral KNT

### 1.2.2 Chiral Vektörü

TDKNT nin yapısal özellikleri, nanotüp eksenine dik doğrultuda yani ekvator düzleminde yer alan “Chiral vektörü” ( $\vec{C}_h$ ) ile belirlenmektedir. Şekil 1.2’de (4,2) TDKNT nin altıgen örgüsünün düzleme açılmış gösterimi verildi. Şekil 1.2’ye göre  $OA$  vektörü chiral vektörünü yani nanotüp ekvator düzlemini;  $OB$  vektörü tübün eksenini belirlemektedir. Buna göre şekilde verilen tabaka  $O$  noktası  $A$  noktasıyla;  $B$  noktası  $B'$  noktasıyla üst üste gelecek şekilde katlanırsa bir KNT modeli oluşturulabilir.



Şekil 1.2 (4,2) TDKNT altıgen örgüsünün düzleme açılmış gösterimi (Saito vd., 1998)

Chiral vektörü

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \equiv (n, m) \quad (1.1)$$

bağıntısı ile verilir. Burada  $\vec{a}_1$  ve  $\vec{a}_2$  altıgen örgünün gerçek uzay birim vektörleri;  $0 \leq |m| \leq n$  olmak üzere  $n$  ve  $m$  katsayıları ise bu vektörler doğrultusundaki sabit tamsayılardır. Bu vektör,  $n$  ve  $m$  sayılarına bağlı olarak altıgen örgülerin tüp eksenine doğrultusundaki yönelimini belirlemektedir. Buna göre armchair nanotüpler  $n = m$  yani  $\vec{C}_h = (n, n)$ ; zigzag nanotüpler ise  $\vec{C}_h = (n, 0)$  notasyonu ile verilir. Diğer tüm  $\vec{C}_h = (n, m)$  notasyonları ise chiral tüpleri temsil eder. Örgünün altıgen simetrisinden dolayı chiral tüpler için  $0 < |m| < n$  olmalıdır.

Örgünün altıgen yapısı nedeniyle aralarındaki açı  $60^\circ$  olan  $\vec{a}_1$  ve  $\vec{a}_2$  vektörleri kartezyen koordinatlar cinsinden

$$\vec{a}_1 = \frac{\sqrt{3}a}{2}\hat{i} + \frac{a}{2}\hat{j}, \vec{a}_2 = \frac{\sqrt{3}a}{2}\hat{i} - \frac{a}{2}\hat{j} \quad (1.2)$$

olduğundan

$$\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_1 = \vec{a}_2 \cdot \vec{a}_2 = a^2, \vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 = \frac{a^2}{2} \quad (1.3)$$

ifadeleri elde edilebilir. KNT yapıda karbon atomları arasındaki bağ uzunluğu  $1.44 \text{ \AA}$  olmak üzere “ $a$ ” örgü sabiti

$$a = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = 1.44 \times \sqrt{3} = 2.49 \text{ \AA} \quad (1.4)$$

olarak bulunur. Bunlara göre KNT nin çapı “ $d_t$ ”, tübün çevre uzunluğu “ $L$ ” cinsinden

$$L = |\vec{C}_h| = \sqrt{\vec{C}_h \cdot \vec{C}_h} = a\sqrt{n^2 + m^2 + nm} \quad (1.5)$$

$$d_t = \frac{L}{\pi} = \frac{a}{\pi}\sqrt{n^2 + m^2 + nm} \quad (1.6)$$

olarak tanımlanır. Bu denklem yardımıyla örnek olarak (10,10) KNT için çap  $13.56 \text{ \AA}$  olarak hesaplanır.

Chiral açısı “ $\theta$ ”,  $\vec{C}_h$  ile  $\vec{a}_1$  arasındaki açı olarak tanımlanır (Şekil 1.2). Altıgen simetriden dolayı  $0 \leq |m| \leq n$  arasında değerler alır. Bu açı altıgenlerin nanotüp eksenine göre yönelimini gösteren açıdır ve

$$\cos \theta = \frac{\vec{C}_h \cdot \vec{a}_1}{|\vec{C}_h| |\vec{a}_1|} = \frac{(2n + m)}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}} \quad (1.7)$$

bağıntısı ile ifade edilir. Buna göre armchair KNT ler için  $\theta = 30^\circ$ ; zigzag KNT ler için  $\theta = 0^\circ$  dir. Diğer açı değerleri ise chiral tüpleri göstermektedir. Chiral açısı ve vektörü KNT nin özelliklerini belirlemektedir. Örnek olarak,  $(n,n)$  armchair KNT ler metalik;  $(n,0)$  zigzag KNT ler ise  $n$  sayısı 3 sayısının tam katları olduğunda metalik, bunun dışındaki durumlarda yarıiletken özellik gösterirler.

### 1.2.3 Öteleme Vektörü

Öteleme vektörü “ $\vec{T}$ ” bir boyutlu KNT nin birim vektörü olarak tanımlanır. Bu vektör nanotüp eksenine paralel, Chiral vektörüne diktir. Şekil 1.2’de OB vektörü ile verilen öteleme vektörü örgünün birim vektörleri cinsinden

$$\vec{T} = t_1 \vec{a}_1 + t_2 \vec{a}_2 \equiv (t_1, t_2) \quad (1.8)$$

şeklinde ifade edilir. Burada  $t_1$  ve  $t_2$  tam sayılardır. Öteleme vektörü, iki boyutlu grafın tabakasında Chiral vektörüne dik doğrultudaki birinci örgü noktasını belirlemektedir. Bu nedenle  $t_1$  ve  $t_2$  tam sayılarının birden başka ortak böleni bulunmamaktadır. Chiral vektörü öteleme vektörüne dik olduğundan, skaler çarpımlarının sıfır olma özelliği ve (1.1), (1.3), (1.8) denklemleri kullanılarak  $t_1$  ve  $t_2$  tam sayıları için

$$t_1 = \frac{2m+n}{d_R}, t_2 = -\frac{2n+m}{d_R} \quad (1.9)$$

denklemleri elde edilir. Burada “ $d_R$ ”,  $(2m+n)$  ve  $(2n+m)$  arasındaki en büyük ortak bölenidir. Diğer yandan “ $d$ ”,  $n$  ve  $m$  arasındaki en büyük ortak bölen olmak üzere eğer  $(n-m)$ ,  $3d$  nin tam katı ise  $d_R=3d$ ; eğer  $(n-m)$ ,  $3d$  nin tam katı değil ise  $d_R=d$  ifadesi geçerlidir. Öteleme vektörünün uzunluğu

$$T = |\vec{T}| = \frac{\sqrt{3}L}{d_R} \quad (1.10)$$

ile bulunur. Şekil 1.2’den KNT nin birim hücresi yani  $OAB'B$  dikdörtgeni  $|\vec{C}_h \times \vec{T}|$  alanı ile ifade edilen bölgedir. İki boyutlu altıgen örgünün alanı  $|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|$  olduğuna göre birim hücredeki altıgen sayısı “ $N$ ”

$$N = \frac{|\vec{C}_h \times \vec{T}|}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} = \frac{2(m^2 + n^2 + nm)}{d_R} = \frac{2L^2}{a^2 d_R} \quad (1.11)$$

ile ifade edilir. Her altıgende iki karbon atomu bulunduğundan KNT de birim hücre başına  $2N$  tane karbon atomu bulunmaktadır.



Çizelge 1.1'de  $\vec{C}_h = (n, m)$  ile temsil edilen çeşitli KNT lerin karakteristik parametreleri verildi.

Çizelge 1.1 Çeşitli KNT ler için karakteristik parametreler (Saito vd., 1998)

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

### 1.3 Karbon Nanotüplerin Yapısal ve Isısal Özellikleri

KNT ler, nanoboyutlu malzemeler arasında sağlamlıkları ve ayarlanabilir elektronik özellikleri nedeniyle en avantajlı malzemelerden biridir. Örnek olarak, Aliminyum Nitrit Nanotüpler (AlNNT), grafitik tabakadan nanotüp olarak katlamak için gerekli olan enerjileri benzer çaplı KNT ler için harcanan enerjiden daha düşük olduğundan, oda sıcaklığında sağlam olmalarına rağmen, 600K üzerinde tüplerin kesit alanları yumuşamalar (softening) nedeniyle elips olur ve erimeye başlar. Radyal yönde daha kolay bozulmaları kullanımları açısından bir dezavantajdır (Zhao vd., 2004). Bunun yanı sıra Altın Nanotüplerde (ANT) 900K sıcaklıkta, atomların yapıdan kopmadan artan titreşimleri dikkat çekmektedir ancak 1200K sıcaklıktan itibaren kopmalar görülmektedir (Bilalbegovic, 2003). MD simülasyon yöntemiyle yapılan bu çalışmada sıcaklıkla atom başına enerji doğrusal olarak artmaktadır ve eğim  $2.8 \times 10^{-4}$  eV/K lik sabit bir oran göstermektedir. Çok duvarlı ANT lerin ısısal kararlılığı ise Wang vd. (2002) tarafından yine MD simülasyon yöntemiyle incelendi. Sıcaklığa karşı yapılan bu çalışmada önce iç tabakalardaki atomların hareket ederek kusurlar oluşturduğu (300K), sıcaklık arttıkça dış tabakalardaki atomların hareket etmeye başladıkları gözlemlendi, 1100K sıcaklıkta en dış tabakada kopmalar belirlendi. Bu sonuçlara göre ANT ler sıcaklığa karşı dayanıklılıkları düşük olduğundan nanoaygıtlarda kullanımlarında nispeten dezavantaja sahip malzemelerdir.

KNT lerin keşfinden günümüze kadar geçen zamanda yapısal ve ısıl özellikleri birçok araştırmacı tarafından incelendi. Burian vd. (2004) tarafından deneysel olarak büyütülen TD-ÇDKNT lerin radyal dağılım fonksiyonları incelendi ve her iki yapı içinde, atomlar-arası uzaklıklara ait ilk üç tepenin (peak), sırasıyla, 1.41 Å, 2.45 Å, 2.84 Å değerlerinde olduğu görüldü. Oh vd. (2000) tarafından SB ve yarı-deneyden türetilmiş kuantum kimyasal yaklaşım metodları kullanılarak KNT lerin elektronik yapıları ve enerjileri incelendi. (10,10) armchair KNT nin atom başına toplam enerjisi periyodik sınır koşulları kullanılmadan -8,01 eV olarak bulundu. Bir başka çalışmada, yine SB metodu kullanılarak sonsuz uzun (10,0) zigzag yapılı KNT için atom başına toplam enerji -8,291 eV alınarak, boyları 22.567-73.679 Å arasında değişen uçları kapalı (10,0) zigzag tüplerin atom başına toplam enerjilerinin -8.227eV ile -8.267 eV arasında olduğu hesaplandı. (Kasahara vd., 2003). Bu çalışmada enerjinin, tüp boyu ve çapı ile ters orantılı olduğu görüldü. Çapları 6.8394-20.325 Å arasında değişen çeşitli “chiral” ve zigzag “achiral” KNT ler için enerji değerinin -8.2124 eV ile -8.355 eV arasında olduğu belirlendi. Bu değerler oda sıcaklığına göre tespit edildi. Bir diğer çalışmada çeşitli fuleren ve KNT lerin enerjileri incelendi. (10,10) ve (9,9) vb. gibi çapı 13 Å olan tüplerin en sağlam yapılar olduğu belirlendi (Park vd., 2002).

TDKNT lerden oluşan demetlerin yüksek sıcaklıklarda yapısal değişimleri, Terrones vd. (2000) tarafından hem deneysel hem de SBMD ve Monte Carlo (MC) simülasyon teknikleri ile araştırıldı. Argon veya Helyum atmosferinde 2000°C üzerindeki sıcaklıklara ısıtılan KNT demetlerinden ya ÇDKNT lerin ya da tüplerin birleşmesi ile oluşan daha büyük çapa sahip TDKNT lerin meydana geldiği tespit edildi. Ayrıca Metenier vd. (2002) tarafından TEM (Transmission Electron Microscope), “X-ışını kırınım” ve “raman spektroskopisi” yöntemleri ile kullanılarak, arc-discharge yöntemiyle hazırlanan KNT ler argon gazı akışı altında 1600-2800°C aralığında incelendi. 1600°C sıcaklıkta yapının sağlamlığını koruduğu sadece örgü parametrelerinde küçük bir artış olduğu belirlendi. 1800-2000°C aralığında TDKNT ler birleşerek ÇDKNT gözlenmeye başlandı. 2200°C sıcaklıktan itibaren TDKNT ler kayboldu ve tamamen ÇDKNT lerin varlığı tespit edildi. Bir diğer deneysel çalışma Yudasaka vd. (2003) tarafından yapıldı ve TDKNT demetlerin sıcaklığa karşı yapısal değişimlerinde benzer sonuçlar elde edildi. Bir başka çalışma Lopez vd. (2002) tarafından MD simülasyon yöntemi ile gerçekleştirildi. Deneysel çalışmalar ile uyumlu olarak TDKNT demetlerindeki tüplerin 1600°C kadar kararlı olduğu; 2200-2400°C aralığında ise ÇDKNT lerin oluşmaya başladığı belirlendi. Çift duvarlı KNT lerden oluşan demetlerin sıcaklığa karşı yapısal değişimleri ilk kez Kim vd. (2004) tarafından TEM, SEM (Scanning Electron Microscope) ve “raman spektroskopisi” kullanılarak incelendi. Çift duvarlı KNT lerin yapısal olarak 2000°C kadar

kararlı olduğu (iç çapı 0.9 nm den büyük olanlar için), 2100°C üzerinde ise üç farklı yapı oluştuğu gözlemlendi. Birincisi, 2100-2400°C aralığında, daha büyük çaplı Çift duvarlı KNT ler oluştuğu; ikinci ve üçüncü olarak 2500-2800°C sıcaklık aralığında ise ÇDKNT lerin ve diğer çeşit  $sp^2$  hibritleşmiş karbon yapıların varlığı tespit edildi. Ayrıca yazarlar deneysel olarak büyütülen KNT lerde boşluklar, metalik katkılar vb. yapısal kusurların bulunduğunu ve bu kusurların tüplerin mekanik dayanıklılığını azalttığını ve ayrıca elektronik özelliklerini etkilediğini vurgulamışlardır. Buna göre ısısal uygulamaların bu kusurları gidermek için gerekli olduğunu belirtmişlerdir. Çapları 0.4 nm civarında olan “ultra ince” KNT lerin sıcaklığa göre birleşme mekanizmaları Kawai vd. (2002) tarafından yarı-deneyden türetilmiş SBMD simülasyon yöntemi ile incelendi. Bunun için farklı “chirality” lere sahip olan (3,3); (5,0) ve (4,2) KNT ler kullanıldı. 2000°C üzerindeki sıcaklıklarda aynı veya farklı “chirality” lere sahip olan iki KNT nin birleşerek bir başka tüp meydana getirdiği ve oluşan tüp “chiral vektörü” nün orijinal tüp vektörlerinin toplamı olduğu gösterildi.

KNT ler çaplarına, boylarına ve “chirality” lerine bağlı olarak değişen çeşitli ısısal özellikler gösterirler. Ayrıca KNT ler kullandıkları devrelerde anlık yüksek sıcaklıklara uğradıklarından sıcaklığın malzeme üzerindeki etkisi önemlidir. Çapları 4 Å olan ve yapısal örgüde bir atom boşluğu bulunan armchair KNT ler SBMD yöntemine göre 4000K gibi yüksek sıcaklıklara kadar silindirik yapılarını korumaktadırlar (Miyamoto vd., 2002). Liew vd. (2005) tarafından çeşitli boy ve çaptaki TD-ÇDKNT lerin sıcaklığa karşı atomik yapısal değişimleri ve kararlılıkları MD simülasyon yöntemi ile incelendi. Atomlar-arası ve tüpler arası etkileşimler deneyden türetilmiş potansiyeller kullanılarak hesaplandı. Boyu uzun olan KNT ler kısa olanlara göre daha düşük potansiyel enerjiye sahip olduklarından, ısıya maruz bırakıldıklarında kimyasal bağları daha kolay kopar bu nedenle daha düşük sıcaklıklarda kopma görülür. Başka bir deyişle KNT lerin boyu arttıkça ısısal kararlılıkları azalmaktadır. Uçları açık olan KNT ler ise aynı özelliklere sahip kapalı olanlara kıyasla %5 daha dayanıklıdır. Ayrıca KNT ler çapları arttıkça sıcaklığa karşı daha yüksek dayanıklılık göstermektedirler. ÇDKNT ler ise birden fazla tabakaya sahip olduklarından TDKNT ler kadar ısısal olarak kararlı değildirler. ÇDKNT ler ısısal etkiye maruz kaldıklarında, farklı tabakadaki atomlar titreşmeye başlar. Yüksek sıcaklıklarda titreşimler daha büyük olur ve bir tabakadaki atom, komşu tabakadaki atomlarla çarpışır. Bu da ÇDKNT deki kopmaları kolaylaştırır. Bir diğer çalışmada, deneysel olarak büyütülen tüpler, vakum ortamında 1000-2000°C aralığında ısıtıldı (Yudasaka vd., 2001). Raman spektroskopisi ölçümleriyle ilk çaplarının 0.79-1.2 nm arasında değiştiği belirlenen TDKNT lerin sıcaklık etkisiyle çaplarının büyüdüğü; 1800°C sıcaklıkta 1.47 nm ulaşan bir artış olduğu görüldü.

Karbon atomunun diğerk bir izomeri olan fulerenin ( $C_{20}$ ,  $C_{60}$ ,  $C_{240}$ ) MD simülasyon yöntemiyle ısısal özellikleri Kim ve Tomanek (1994) tarafından incelendi. 1000K sıcaklıktan başlayarak 400K lik adımlarla sıcaklık 10000K kadar arttırıldı. Her sıcaklık artışında sistem 400 fs simülasyon sürecinde dengelendi.  $C_{60}$  için toplam enerjinin sıcaklığa göre değişimi 3500K sıcaklığa kadar  $3 \times 10^{-4}$  eV/K lik sabit bir oran vermektedir. Ayrıca sıcaklık ile atom başına ısı sığasının değişim eğrisinden gizil ısı geçişleri ile oluşan çeşitli faz geçişleri tespit edildi. Buna göre 2400K sıcaklığa kadar malzemenin katı fazında olduğu görüldü.

Ayrıca KNT lerin ısısal olarak daralıp-genleşmesi, nanotüplere dayalı yüksek performanslı aygıtların elektriksel ve mekaniksel özelliklerini etkilediğinden, tüplerin ısısal davranışları birçok araştırmacı tarafından incelendi. Maniwa vd. (2001) tarafından TDKNT demetlerinin ısısal genleşmesi “X-ışını kırınım” yöntemi ile deneysel olarak incelendi. TDKNT demetlerinin radyal genleşme katsayısı  $(-0.15 \pm 0.20) \times 10^{-5}$  (1/K) ve örgü sabiti genleşme katsayısı  $(0.75 \pm 0.25) \times 10^{-5}$  (1/K) olarak bulundu. Tüp çapı için ısısal sabitin düşük olması karbon atomları arasındaki bağların grafitle kıyaslanabilir düzeyde güçlü olduğunu göstermektedir. Bu çalışma sonuçları ile uyumlu bir diğerk çalışma hem deneysel hem de MD simülasyon yöntemi ile Raravikar vd. (2002) tarafından gerçekleştirildi. Yazarlar, 300-800K sıcaklık aralığında (5,5) ve (10,10) TDKNT ler için, sırasıyla, radyal ısısal genleşme katsayısı  $0.35 \times 10^{-5}$  (1/K);  $0.08 \times 10^{-5}$  (1/K) ve eksenel ısısal genleşme katsayısı  $0.39 \times 10^{-5}$  (1/K);  $0.24 \times 10^{-5}$  (1/K) olarak hesaplandı. Schelling ve Keblinski (2003) tarafından yine 300-800K aralığında MD simülasyon ve Grüneisen teorileri kullanılarak elmas, grafit ve TDKNT lerin ısısal genleşmeleri incelendi. MD simülasyon yöntemiyle (5,5) ve (10,10) tüplerin radyal ve eksenel ısısal genleşme katsayısı önceki çalışma ile aynı sonuçları verdi. Ancak Grüneisen teorisiyle elde edilen sonuçlarda eksenel ısısal genleşme katsayısı uyum gösterirken; radyal ısısal genleşme katsayısı sonuçları daha düşük hesaplandı.

Kwon vd. (2004) tarafından klasik MD simülasyon yöntemiyle karbon fuleren ve KNT lerin sıcaklık artışına karşı ısısal daralma özellikleri incelendi. Harmonik bölgede orta sıcaklıklarda, bu sistemlerde yapısal ve titreşimsel entropi kazancı daralmaya neden olur. Yüksek sıcaklıklarda, atomlar-arası etkileşimde anharmonik etkiler rol oynar ve genleşme meydana gelir. Düşük sıcaklıkta daralmadan yüksek sıcaklıklarda genleşmeye geçiş düşük boyutlu malzemelerde genel bir özelliktir ve sadece yapıya göre geçiş sıcaklığı değişmektedir. Fuleren için hacimsel ısısal genleşme katsayısının sıcaklığa göre değişimi incelendi. Bu katsayı,  $T=0K$  için sıfır olan ilk değerinden sıcaklıkla azalma gösterdi ve  $T=70K$ de minimum oldu ( $-1 \times 10^{-5}$  (1/K)). Bu değer maksimum hacimsel daralmayı göstermektedir.  $T=150K$

sıcaklıkta hacim değeri minimuma ulaştı, bu sıcaklıktan itibaren sıcaklık arttıkça genişleme görüldü. (10,10) KNT için boyca ısısal genişleme katsayısı 0K de sıfır iken sıcaklık arttıkça azaldı ve maksimum ısısal daralma 400K de  $-1.2 \times 10^{-5}$  (1/K) olarak bulundu. Isısal daralma yaklaşık 800K kadar devam etti, bu sıcaklıktan itibaren boyca uzama belirlendi ve 1300K üzerinde ise KNT uzunluğunun ilk değerinin üzerinde olduğu elde edildi. Benzer şekilde KNT nin hacimsel değişimi sıcaklığa göre incelendiğinde, hacimsel ısısal genişleme katsayısı 0K de sıfır değerinden sıcaklıkla azalma gösterdi ve maksimum hacimsel daralma 400K de  $-7 \times 10^{-5}$  (1/K) olarak bulundu, sıcaklıkla hacimsel daralma 800K kadar devam etti, bu sıcaklıktan itibaren KNT ler hacimsel olarak genişleme gösterdi, yine yaklaşık 1200K itibaren hacim ilk değerinden aşma gösterdi.

Keblinski ve Schelling (2005) tarafından bu çalışmaya yorum içeren bir makale yayınlandı. Bu makalede, Kwon vd. (2004) tarafından incelenen fuleren ve KNT lerin ısısal genişmesinin sıcaklıkla değişiminin deneysel değerlerle uyumlu olması rastlantı olarak değerlendirildi. Çünkü yazarlara göre, yapının Debye sıcaklığının altında fonon kipleri klasik simülasyonla incelenemez. Debye sıcaklığının altında kuantum etkiler Grüneisen teorisi ile açıklanır. Buna göre, malzemenin genişip daralması Grüneisen parametreleri ile fonon kipleri arasındaki dengeye bağlıdır. Ancak Kwon vd. (2005) tarafından cevap içeren bir makale yayınlarken, kullanılan klasik simülasyon yönteminin  $sp^2$  bağlı karbon yapılar için başarısı açıklandı. Kwon vd. (2004) çalışmasıyla ilgili olarak, Cao vd. (2005) tarafından MD simülasyon yöntemi ile TDKNT lerin termomekaniksel davranışları incelendi. Bu çalışma sonucunda en az 800K sıcaklığa kadar dinamik ısısal titreşimlerin hem radyal hem de eksenel yönde ısısal kısılmaya neden olduğunu ileri sürülmektedir.

Bir başka çalışmada, Li ve Chou (2005) tarafından atomistik model tekniği ile TDKNT lerin ısısal genişmesi incelendi. Moleküler yapısal mekanik yaklaşımı uygulanarak, ısısal genişleme sabitleri, entropinin uygulanan basınca göre türevi ile bulundu. Böylece hem radyal hem de eksenel ısısal genişleme sabitlerinin sıcaklık, çap ve chirality göre değişimi incelendi. Önceki sonuçlarla kıyaslama yapılarak, küçük çaplı TDKNT ler için, radyal ısısal genişleme katsayısının eksenel ısısal genişleme katsayısından küçük olduğu büyük çaplı KNT ler için ise bu durumun tersine döndüğü belirlendi. Eksenel ısısal genişleme katsayısının yarıçapa bağlı olmadığı, ancak radyal ısısal genişleme katsayısının çapla doğru orantılı olduğu; yüksek sıcaklıklarda bu artış eğiminin daha da yükseldiği belirlendi. Bunun yanı sıra her iki genişleme katsayısının da sıcaklığın bir fonksiyonu olduğu gösterildi. Maniwa vd. (2001); Raravikar vd. (2002); Schelling ve Keblinski (2003) çalışmalarında ise ısısal genişleme katsayıları sabit bir

değer olarak hesaplandı. Bir diğer sonuç olarak, Kwon vd. (2004) çalışmasından farklı olarak, düşük sıcaklıklarda ısıl genişleme katsayılarının negatif olamayacağı (grafitten farklı olarak) ve her ikisinin de pozitif olup; sıcaklıkla doğru orantılı olduğu elde edildi.

#### 1.4 Karbon Nanotüplerin Mekanik Özellikleri

Karbon nanotüpler mekanik özellikleri nedeniyle nanoaygıtlarda kullanımları bakımından dikkat çekici malzemelerdir. Bu nanoboyutlu malzemeler çaplarına, boylarına ve chirality'lerine bağlı yüksek esneklik ve dayanıklılığa sahip, eksenleri boyunca yüksek gerinimler altında yapısal kararlılıklarını koruyan malzemelerdir. KNT lerin mekanik özellikleri birçok araştırmacı tarafından deneysel ve bilgisayar simülasyon metodları kullanılarak geniş olarak incelendi. ÇDKNT lerin Young modülünün ilk deneysel incelemesi Treacy vd. (1996) tarafından gerçekleştirildi, ısıl titreşim yöntemi kullanılarak tüplerin Young modülü 0.40-4.15 TPa aralığında ölçüldü. Aynı teknik kullanılarak, Krishnan vd. (1998) tarafından TDKNT lerin Young modülünün 0.9-1.9 TPa aralığında olduğu belirlendi. Yu vd. (2000a), SEM içinde yer alan “nano-gerilim” aparatını kullanarak, eksenel germe altında ÇDKNT lerin dayanıklılığını ve kopma mekanizmalarını incelediler. ÇDKNT lerde en dış tabakadan kopmaların başladığı ve bu tabakaların eksenel dayanıklılığının 11-63 GPa arasında değiştiği görüldü. Bu dayanıklılığa karşılık gelen eksenel gerinim (strain) değeri ise % 12 olarak verildi. Ayrıca tüplerin “gerilim-gerinim” (stress-strain) eğrilerinin analizinden en dış tabakaların Young modülü değerlerinin 270-950 GPa aralığında olduğu hesaplandı. Bir diğer çalışmada ise, yine SEM ölçüm yöntemiyle TDKNT yumakları için kopma geriniminin % 5.3 ve daha düşük olduğunu gösterdiler (Yu vd., 2000b). Bu yöntemle malzemelerin Young modülünün ve kopma geriliminin (stress) ortalama değerini sırasıyla 1002 GPa ve 30 GPa olarak hesapladılar. Bozovic vd. (2003) tarafından yapılan TDKNT lerin “atomik kuvvet mikroskobu” ölçümlerinde, tüplerin kopmadan boyca %30 oranında uzatılabildiği gözlemlendi. Bir başka deneysel çalışmada Li vd. (2005) tarafından çift duvarlı KNT lerin mekanik özellikleri ölçüldü. Tüplerin maksimum gerinim, ortalama eksenel dayanıklılık ve Young modülü değerleri sırasıyla %12.2; 1.2 GPa ve 16 GPa olarak hesaplandı. Ayrıca birçok araştırmacı tarafından temel ilkeler, SB ve deneyden türetilmiş potansiyel hesaplamaları kullanılarak tüplerin boyca uzatma ve sıkıştırma şartları altında eksenel özellikleri araştırıldı. Portal vd. (1999) tarafından yapılan temel ilkeler çalışmasında KNT lerin Young modülünün ve Poisson oranının sırasıyla 0.5-1.1 TPa ve 0.11-0.19 olduğu belirlendi. Literatürde KNT lerin mekanik özellikleri ile ilgili iki temel ilkeler çalışması daha bulunmaktadır. Bunlardan birinde armchair KNT lerin Young modülü ve Poisson oranı sırasıyla 0.764 TPa ve 0.32

olarak hesaplandı (Zhou vd., 2001). Diğer çalışmada ise zigzag tüplerin Young modülünün armchair tüplerinkinden daha büyük olduğu belirlendi (Pullen vd., 2005). Buna göre (10,0); (8,4) ve (10,10) tüpler için Young modülü değerleri sırasıyla 1.47 TPa; 1.10 TPa ve 0.726 TPa olarak verildi. Ayrıca Ito vd. (2002) çalışmalarında KNT lerde toplam enerjinin aksenal gerinim ile doğru orantılı olarak arttığını ve elastik davranışa sahip olduğunu gösterdiler. Dumitrica vd. (2003) ise çalışmalarında zigzag tüplerin % 16 gerinimde, armchair tüplerinse % 24 ün üzerindeki gerinimlerde bozulduklarını gösterdiler. Lu (1997) tarafından deneyden türetilmiş bir “force-constant” modeli kullanılarak TDKNT lerin elastik özellikleri incelendi ve Young modülünün 0.971-0.975 TPa; Poisson oranının 0.277-0.280 aralığında olduğu hesaplandı. Bu çalışma tüplerin Young modülünün, elmas (1.063 TPa) ve grafitik tabaka (1.02 TPa) ile kıyaslanabilir ölçüde yüksek olduğunu gösterdi. Diğer bir deneyden türetilmiş yöntemde ise nanotüplerin Young modülü ve Poisson oranı sırasıyla 1.11-1.258 TPa ve 0.132-0.151 aralığında hesaplandı (Gupta vd., 2005). Natsuki ve Endo (2004), “continuum shell” modelini kullanarak simülasyon çalışmalarında TDKNT lerin elastik modülünü 0.94 TPa olarak belirlediler. Bu çalışmada maksimum gerilimi ve kopma gerinimini sırasıyla (17,0) tüpler için 70 GPa, % 11; (10,10) tüpler için 88 GPa, % 15 olarak hesapladılar. Sun ve Zhao (2005), KNT lerin dayanıklılığının 77-101 GPa aralığında olduğunu ve “helicity” ile doğru orantılı olduğunu; Poisson oranının 0.31-0.35 aralığında olduğunu ve tüp çapı ile ters orantılı olduğunu belirlediler. Bu sonuçlarla uyumlu olarak, Xiao vd. (2005) bir analitik model kullanarak armchair tüplerin aksenal dayanıklılığının (126.2 GPa) zigzag tüplerinkinden (94.56 GPa) daha yüksek olduğunu; kopma geriniminin ise armchair tüpler için % 23.1 ve zigzag tüpler için % 15.6-17.5 olarak hesapladılar. Diğer bir analitik modelde, Chang vd. (2005) TDKNT lerin elastik özelliklerini tüp “chirality” ve boyutlarına göre araştırdılar. Buna göre tüp çapı ve “chiral” açısı arttıkça Young modülünün arttığını, Poisson oranının ise azaldığını belirlediler. Ancak bu değişimlerin 2 nm den büyük çaplı tüplerde ihmal edildiğini çünkü her iki elastik sabitinde bu noktadan itibaren grafit için limit değerine ulaştığını gösterdiler. Halicioğlu (1998) ise Brenner fonksiyonunu kullanarak KNT lerin Young modülünü 500 GPa; Poisson oranını ise 0.18 olarak hesapladı. Goze vd. (1999) tarafından SB yöntemi ile çeşitli KNT lerin elastik özellikleri hesaplandı. (10,10) KNT için Poisson oranı 0.256; Young modülü 0.423 TPa olarak belirlendi. Ayrıca literatürdeki diğer birçok MD simülasyon çalışmasında TDKNT lerin aksenal gerinim altında, yapısal kararlılık ve aksenal özellikleri araştırıldı (Ozaki vd., 2000; Ni vd., 2002; Zhou ve Shi, 2002; Dereli ve Özdoğan, 2003a; Ogata ve Shibutani, 2003; Xing vd., 2004). Bu simülasyonlarda TDKNT lerin Young modülü 0.311-1.017 TPa; grafitin ise Young modülü 1.026 TPa olarak

belirlendi. Grafit için bu değer deneysel sonuçlarla uyum gösterdi (1.025 TPa). Bunun yanı sıra (10,10) tüpler için Poisson oranı Dereli ve Özdoğan (2003a) tarafından 0.287 olarak hesaplandı. Bir diğer MD simülasyon çalışmasında Tersoff-Brenner potansiyeli kullanılarak çeşitli çaptaki zigzag KNT ler incelendi ve aksel sıkıştırma altında tüp çapı arttıkça Young modülü ve gerilimin azaldığı belirlendi (Cornwell ve Wille, 1997). İkinci dereceden Brenner potansiyeli kullanılarak MD simülasyon yöntemi ile aksel germe ve sıkıştırma altında KNT lerin mekanik özellikleri Xiao vd. (2002, 2004) tarafından çalışıldı. Bu simülasyonlarda hem aksel germe hem de sıkıştırma altında tüplerin enerji değişimlerinin, uygulanan gerinimle kübik orantılı arttığı; maksimum germe gerinimlerinin zig-zag tüpler için % 15; armchair tüpler için % 17 olduğu belirlendi. Ayrıca maksimum sıkıştırma geriniminin tüp çapı ile ters orantılı olduğu ve (10,10) tüpler için bu değer yaklaşık % 4 olduğu elde edildi. Sonuçlar karşılaştırıldığında, tüplerin aksel germeye karşı yüksek esneklik gösterdiği ancak sıkıştırmaya karşı esnekliğinin çok daha düşük olduğu görüldü. Sammalkorpi vd. (2004, 2005) tarafından MD simülasyon ve “continuum” teorileri ile KNT lerin boşluk vb. gibi kusurlara göre mekanik özelliklerinin değişimi incelendi. Farklı ideal KNT ler için Young modülü, “chirality” ve çaptan bağımsız olarak 0.7 TPa civarında hesaplandı. 10K sıcaklıkta, (5,5) ve (10,10) KNT ler için kritik gerinim, sırasıyla, % 26 ve % 27; aksel dayanıklılık 120 GPa; (9,9) ve (17,0) KNT ler için ise, sırasıyla, % 22, % 21; 110 GPa olarak hesaplandı. Bu değerlerle kıyaslama yapılarak, tüplerin Young modülünün boşluk konsantrasyonu ile çok az değiştiği (% 3); ancak aksel dayanıklılığın boşluklar ile % 60 oranında düştüğü gösterildi. Ayrıca kusurlu tüpler için kritik gerinim değeri ideal olanlara oranla yarı yarıya azalma gösterdi. Wang vd. (2005) tarafından TDKNT lerin sıkıştırma bozulması MD simülasyon yöntemi ile çalışıldı. Atomlar-arası etkileşme için Tersoff-Brenner potansiyeli kullanıldı. Çapları 0.5-1.7 nm ve boyları 7-19 nm arasında değişen KNT ler için Young modülü 1.25-1.48 TPa aralığında hesaplandı. Ayrıca yarıçap arttıkça Young modülünün azaldığı ve teorik hesaplamalarla uyumlu olarak zigzag tüplerinin Young modülünün armchair tüplerinkinden yüksek olduğu gösterildi. Yeak vd. (2005) tarafından TDKNT lerin aksel germe ve sıkıştırma altında mekanik özellikleri MD ve SBMD yöntemleri ile incelendi. Farklı tüpler için gerilim-gerinim eğrileri elde edildi. Sonuçlar tüplerin Young modülünün 0.53 TPa civarında olduğunu; (12,12) ve (7,7) KNT lerin aksel gerinim altında % 20 kadar germeye dayanıklı olduğunu ve ayrıca bu germeler altında tüplerin aksel dayanıklılığının, sırasıyla, 100 GPa ve 90 GPa olduğunu gösterdi.

KNT ler kullanıldıkları elektronik devrelerde ani olarak yerel sıcaklık artışına maruz kalmaktadırlar. Sıcaklık, KNT lerin yapısal kararlılığını ve mekanik özelliklerini etkileyen



önemli bir parametredir. Bazı MD simülasyon çalışmalarında sıcaklığın aksel germe altında KNT lerin mekanik özelliklerine etkileri incelendi (Nardelli vd., 1998; Ravivikar vd., 2002; Wei vd., 2003a; 2003b; Jeng vd., 2004; Melker ve Kornilov, 2005). Nardelli vd. (1998) çalışmalarında, bütün tüplerin düşük sıcaklık ve yüksek gerimde kırılmalı; yüksek sıcaklık düşük gerimde ise armchair tüplerin tamamen veya kısmen esnek, zigzag tüplerde ise  $n < 14$  olanların esnek, geri kalanların kırılmalı olduğunu belirlediler. Ravivikar vd. (2002), 0-800K sıcaklık aralığında, KNT lerin radyal yönde Young modülünün sıcaklıkla ters orantılı olduğunu ve bu oran eğiminin  $-7.5 \times 10^{-5}$  (1/K) olduğunu gösterdiler. Wei vd. (2003a; 2003b) tarafından iki ayrı çalışmada sırasıyla TDKNT ve ÇDKNT lerin, MD simülasyon ve “transition state” modelleri kullanılarak aksel dayanıklılığı sürekli artan aksel gerim altında incelendi. İncelenen (10,0) tüpler için 300-2400K sıcaklık aralığında ve farklı oranlarda gerim artma uygulandığında, tüpün dayanıklı olduğu maksimum gerim değerinin %18 den % 5 azaldığını buldular. (10,10) tüpler içinse 2400K sıcaklıkta gerim artma oranı yavaşlatıldıkça gerim değerinin %12 den % 7 azaldığını gösterdiler. Sonuç olarak tüplerin aksel yönde dayanıklı olduğu maksimum gerim değerinin sıcaklık arttırıldıkça ve bununla beraber gerim artma oranı yavaşlatıldıkça azaldığını gösterdiler. TDKNT lerin aksel dayanıklılık gerimini sıcaklıkla doğrusal, gerim artma oranı ile logaritmik olarak azalır ve fonksiyonun eğimi yüksek sıcaklıklarda daha büyüktür. Ayrıca çift duvarlı (20,0)/(10,0) tüpler içinde dayanıklı olduğu maksimum gerim değerinin, gerim artma oranı yavaşlatıldıkça logaritmik azaldığını gösterdiler. Jeng vd. (2004) tarafından yapılan bir başka MD simülasyon çalışmasında sıcaklığın ve boşluk kusurlarının benzer yarıçaplı (10,0); (8,3); (6,6) tüplerin aksel bozulmasına etkisi incelendi. Bu çalışma sonucunda Young modülünün ve Poisson oranının sırasıyla 0.92-1.03 TPa; 0.36-0.32 aralığında olduğu belirlendi. Bu tüpler arasında aksel germe altında en yüksek dayanıklılık (6,6) tüpte görüldü. Ayrıca artan sıcaklık ve artan boşluk oranıyla mekanik özelliklerin birçoğunda azalma tespit edildi. Ayrıca literatürde KNT lerden oluşan çeşitli karbon yapıların da mekanik özellikleri yer almaktadır. Bu yapılar TD-ÇDKNT lere kıyasla aksel gerim altında daha yüksek dayanıklılık gösterirler. Örnek olarak, (Chen ve Lusk, 2005) tarafından MD simülasyon yöntemi kullanılarak nano-halkalardan oluşan yapıların mekanik özellikleri incelendi. (5,5) KNT lerden elde edilen nano-halkalar kullanılarak “nano-zincir” ve iki boyutlu “nano-maile” yapılar incelendi. Maksimum gerimler nano-zincirler için %39; nano-mailler için %25.2 olduğu ve bu bozulmaların tersinir olduğu gösterildi. Young modülü nano-zincirlerde 19.43-121.94 GPa ve nano-maillerde ise 124.98-1559.96 GPa aralığında bulundu.

## 2. SİMÜLASYON YÖNTEMİ

### 2.1 Moleküler Dinamik Simülasyonu

Moleküler Dinamik (MD) simülasyon yöntemi, çok parçacıklı sistemlerin mikroskobik boyutta dinamik ve makroskobik boyutta statik özelliklerinin istenilen simülasyon süreci boyunca değişimini inceler.

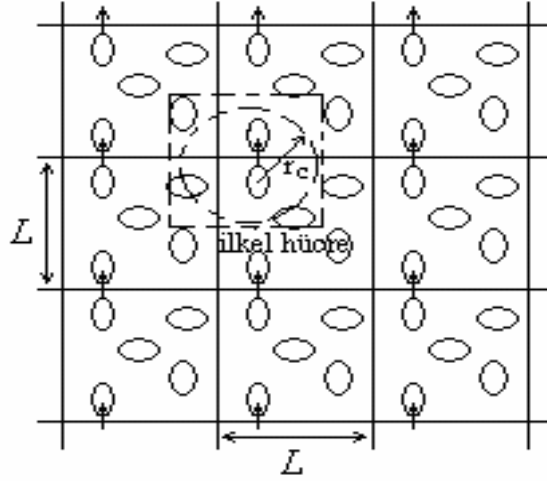
MD simülasyonu bilgisayarda yapılan deney gibi düşünülebilir. Çünkü gerçek deneylerle kıyaslandığında izlenen yol bakımından birçok benzerlikler bulunmaktadır. Bir deney yapacağımız zaman izlediğimiz yol kısaca şudur; öncelikle çalışmak istediğimiz malzemeden bir örnek hazırlarız. Bu örneği kullanacağımız ölçü aletine bağlarız ve belirli bir zaman aralığında incelediğimiz büyüklüğü ölçeriz. Ölçümlerimizi ne kadar çok tekrarlayıp ortalama değerler alırsak o kadar başarılı sonuçlar elde ederiz (Frenkel ve Smit, 1996). MD simülasyonunda da yaklaşık olarak benzer bir yol izlenmektedir. Öncelikle N-parçacıklı bir sistem modeli seçeriz ve bu sistemin Newton hareket denklemlerini, sistemin özellikleri zamanla sabit bir değere ulaşıncaya kadar çözeriz. Yani öncelikle sistemi denge durumuna getiririz. Dengeye ulaştıktan sonra, hedeflediğimiz ölçümü gerçekleştiririz. MD simülasyonda bir büyüklüğü ölçebilmek için öncelikle büyüklüğü, sistemdeki parçacıkların konum ve momentumlarının bir fonksiyonu olarak ifade etmemiz gerekmektedir.

MD simülasyon programlarının içeriği adım adım şöyle özetlenebilir;

- 1) İlk sıcaklık, parçacık sayısı, çalışma süresi, yoğunluk, hacim vb. çalışma ortamı şartları belirlenir.
- 2) Simülasyona başlamak için sistemdeki tüm parçacıkların ilk konum ve hızları belirlenir. Parçacıkların konumları simülasyon için hedeflediğimiz yapıya uygun olarak seçilmelidir. Bunu yaparken parçacıkların molekül veya atom merkezlerinin üst üste gelmemesine dikkat etmek gerekmektedir. Bunun için genellikle parçacıklar kübik örgüye yerleştirilirler.
- 3) Tüm parçacıklar üzerinden kuvvetler hesaplanır. Bu hesaplamalarda periyodik sınır koşulları kullanılır.
- 4) Newton hareket denklemleri çözülür. Bu iki adım simülasyonun çekirdeğini oluşturmaktadır ve istenilen zaman aralığı boyunca sistemin değişimi incelenene kadar bu adımlar tekrarlanır.
- 5) Bu çekirdek döngü bittikten sonra ölçülen büyüklüklerin ortalamaları alınarak program bitirilir.

### 2.1.1 Periyodik Sınır Koşulları

MD simülasyonu atomik veya moleküler sistemlerin makroskobik özelliklerini incelemeyi hedeflemektedir. Birçok simülasyonda genellikle  $100 < N < 10000$  atomlu sistemlerin yapısal ve termodinamik özellikleri incelenmektedir. Ancak küçük sistemlerde yüzey etkileşmeleri (atomların içinde buldukları kutunun duvarlarıyla etkileşmesi) sistemin özelliklerini etkilemektedir.



Şekil 2.1 İki boyutlu periyodik sistem

Hacimsel (bulk) fazda çalışmak istediğimizde bu yüzey etkileşmelerinin etkisini önlemek için,  $N$ -parçacıklı sistemi bir hacim içinde kabul eden sınır koşulları seçilir. Bu ise genellikle “Periyodik Sınır Koşulları” (PSK) ile sağlanır. PSK göre,  $V$  hacmini kaplayan  $N$  tane atomun bulunduğu hücreye “ilkel hücre” denir. Bu hücre hacimsel malzemenin küçük bir bölgesidir. Hacimsel malzeme, ilkel hücre ile bu hücreyi çevreleyen aynı boyut ve geometrik şekle sahip görüntü hücrelerden oluşur (Şekil 2.1). Bu görüntü hücrelerde de  $N$  tane atom bulunmaktadır, bunlara ilkel hücredeki atomların görüntü atomları denir. İlkel hücredeki bir  $i$  parçacığı  $r_i$  konumunda ise  $L$  hücre büyüklüğü ve  $n$  tamsayı olmak üzere,

$$R(r_i) = R(r_i + nL) \quad (2.1)$$

konumlarında görüntü atomları bulunur. Böylece ilkel hücre, tüm doğrultularda görüntülenerek periyodik hale getirilir ve çalışılan sistemin makroskobik bir modeli oluşturulmuş olur (Haile, 1992). Bu periyodiklik, görüntü hücresindeki görüntü atomlarının konum ve momentumlarının periyodik olmasını sağlamaktadır. Hücrelerin kenarları açık olduğundan atomlar ve görüntüleri hücrelere serbestçe girebilir veya çıkabilir. Ancak

hücredeki toplam atom sayısı  $N$  sabit kalır çünkü Şekil 2.1’de de gösterildiği gibi bir atom ilkel hücreden diğer hücreye geçtiği zaman görüntüsü zıt kenardan ilkel hücreye geçmektedir.

PSK kullanarak hücredeki atomlar-arası etkileşmeler hesaplanırken “kısa mesafelerdeki” etkileşmeleri aldığımızı kabul edelim. Bunun anlamı, ilkel hücredeki bir “ $i$ ” atomunun toplam potansiyel enerjisi bir “ $r_c$ ” kesim mesafesinden küçük uzaklıklarda bulunan komşu atomlarla yaptığı etkileşmelerden oluşur. Bu yaklaşımda  $r_c$  mesafesinin belirlenmesi hata payını etkilemektedir. Hata payını düşürmek için  $r_c$  mesafesi en uygun şekilde seçilir. PSK kullanıldığında  $r_c$  nin periyodik hücre boyutunun yarısından küçük olması ( $r_c < L/2$ ) önemlidir. Çünkü, bu durumda “ $i$ ” atomunun en yakın komşularla yaptığı etkileşmeler dikkate alınmaktadır. Kübik olmayan hücrelerde  $r_c$  mesafesi kübik olanlarınkinden bir miktar daha büyük alınabilir.

PSK, korunum yasalarını sağlamalıdır. Sistemin toplam atom sayısı sabit ve görüntü atomlar ilkel hücredeki atomlarla özdeş olduğundan kütle korunmaktadır. Ayrıca görüntü atomlar ilkel hücredeki atomlarla eşit hızlara sahip olduğundan dış kuvvetlerin etkisinde olmayan sistemlerde toplam enerji ve momentum korunumları da geçerli olmaktadır.

Çalışmalarımızda PSK sadece tüp eksenini boyunca ( $z$  eksenini boyunca) uygulandı. Böylece KNT uçlarındaki atomların da içerideki atomlar kadar bağ yapması ve etkileşime girmesi kabul edilmesi sağlandı.

### 2.1.2 Atomik Sistemlerde Hareket Denklemleri

MD yöntemi, çok parçacıklı sistemlerin hareketlerinin zamanla değişimini (yani konum, hız ve ivmenin zamanla değişimini) Newton hareket denklemlerini, Lagrange ve Hamilton formalizmlerini kullanarak inceler.  $N$  atomlu bir sistemin toplam potansiyel enerjisi

$$U = \sum_{i=1}^N u_1(r_i) + \sum_i \sum_{j>i} u_2(r_{ij}) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j>i} u_3(r_{ijk}) \quad (2.2)$$

olmalıdır. Burada  $u_1(r_i)$  sistem üzerine dış kuvvetlerin etkisini,  $u_2(r_{ij})$  atomlar-arası çiftli etkileşmeleri ( $j>i$  notasyonu atom çiftini iki kere hesaplamayı engellemektedir) ve  $u_3(r_{ijk})$  benzer şekilde atomlar-arası üçlü etkileşmeleri göstermektedir (Allen ve Tildesley, 1990).

Sistemin kinetik enerjisi ise

$$K = \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^3 \frac{P_{i\alpha}^2}{2m_i} \quad (2.3)$$

olarak yazılır. Burada  $\alpha = 1,2,3$  olmak üzere kartezyen koordinatlarda serbestlik derecesidir. Sistemin hareket denklemleri birçok formda yazılabilir. En genel ifadelerden birisi olan Lagrange hareket denklemi şöyledir:

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k} \right) - \left( \frac{\partial L}{\partial q_k} \right) = 0 \quad (2.4)$$

Burada ( $L=K-U$ ) Lagrange fonksiyonu,  $L(q_k, \dot{q}_k)$  şeklinde  $q_k$  genelleştirilmiş koordinatlar ve bu koordinatların zamanla değişimine bağlıdır. Eğer sistemdeki atomları kartezyen koordinatlarda ( $r_i$ ) kabul edersek ve (2.2) ve (2.3) denklemleriyle verilen enerji ifadelerini kullanırsak (2.4) denklemi aşağıdaki ifadeye dönüşür:

$$m_i \ddot{r}_i = f_i \quad (2.5)$$

Burada  $m_i$ ,  $i$  atomunun kütlesi ve

$$f_i = \nabla_{r_i} L = -\nabla_{r_i} U \quad (2.6)$$

bu atoma etki eden kuvvettir. Ayrıca bu denklemler bir molekülün kütle merkezinin hareketine de uygulanabilir. Bu durumda  $f_i$ ,  $i$  molekülüne etki eden toplam kuvveti gösterir.

Genelleştirilmiş momentum

$$P_k = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k} \quad (2.7)$$

olmak üzere hamilton formalizminin hareket denklemleri

$$\dot{q}_k = \frac{\partial H}{\partial P_k}, \dot{P}_k = -\frac{\partial H}{\partial q_k} \quad (2.8)$$

olur. Hamilton formalizmi

$$H(p, q) = \sum_k \dot{q}_k P_k - L(q, \dot{q}) = K + U \quad (2.9)$$

Kartezyen koordinatlar için hareket denklemleri

$$\dot{r}_i = \frac{P_i}{m_i}, \dot{P}_i = -\nabla_{r_i} U = f_i \quad (2.10)$$

haline gelir. Bundan sonra kütle merkezinin yörüngesini yani hareketin değişimin incelemek, ya  $3N$  tane ikinci dereceden diferansiyel denklemlerin ((2.5) denklemi) ya da  $6N$  tane birinci dereceden diferansiyel denklemlerin ((2.10) denklemi) çözümünü gerektirir.

### 2.1.3 Verlet Algoritmaları

Parçacıkların hareketlerini ifade eden denklemlerin çözümleri için çeşitli algoritmalar kullanılmaktadır. Bunların temeli, bir “ $t$ ” anında parçacığın bilinen konum, hız ve diğer dinamik bilgilerini kullanarak “ $t+\Delta t$ ” anındaki bilgilerini hesaplamaktır. Bu işlemler adım adım tekrarlanarak sistemdeki parçacıkların hareket dinamiği incelenir.  $\Delta t$  süresi kullanılan algoritmaya uygun olarak seçilmelidir. Ancak genel şart, bu süre bir molekülün kendi uzunluğu kadar yolu alması için geçen süreden daha kısa olmalıdır. MD simülasyon yönteminde sıkça kullanılan algoritmalarından biri Verlet algoritmasıdır. Bu metod konum  $\vec{r}(t)$ , ivme  $\vec{a}(t)$  ve konumun bir önceki adımdan ifadesi  $\vec{r}(t-\Delta t)$  büyüklüklerini kullanmaktadır. Bunun için Taylor seri açılımı yardımıyla

$$\vec{r}(t+\Delta t) = \vec{r}(t) + \Delta t \vec{v}(t) + \frac{\Delta t^2}{2!} \vec{a}(t) + \frac{\Delta t^3}{3!} \vec{\ddot{r}}(t) + \mathcal{O}(\Delta t^4) \quad (2.11)$$

$$\vec{r}(t-\Delta t) = \vec{r}(t) - \Delta t \vec{v}(t) + \frac{\Delta t^2}{2!} \vec{a}(t) - \frac{\Delta t^3}{3!} \vec{\ddot{r}}(t) + \mathcal{O}(\Delta t^4) \quad (2.12)$$

ve bu iki denklemin toplanmasıyla

$$\vec{r}(t+\Delta t) + \vec{r}(t-\Delta t) = 2\vec{r}(t) + \Delta t^2 \vec{a}(t) + \mathcal{O}(\Delta t^4) \quad (2.13)$$

$$\vec{r}(t+\Delta t) \cong 2\vec{r}(t) - \vec{r}(t-\Delta t) + \Delta t^2 \vec{a}(t) + \mathcal{O}(\Delta t^4) \quad (2.14)$$

elde edilir. Yeni konum ifadesi  $\Delta t^4$  dereceden hata payı içermektedir. Burada  $\Delta t$ , MD yönteminde adım zamanıdır. (2.14) denkleminde görüldüğü gibi Verlet algoritması yörünge hesabında hızı kullanmamaktadır. Fakat kinetik enerji ve toplam enerjileri bulabilmek için gerektiğinde hız hesaplanabilmektedir.

(2.11) ve (2.12) denklemleri ile

$$\vec{r}(t + \Delta t) - \vec{r}(t - \Delta t) = 2\Delta t \vec{v}(t) + \mathcal{O}(\Delta t^3) \quad (2.15)$$

$$\vec{v}(t) = \frac{\vec{r}(t + \Delta t) - \vec{r}(t - \Delta t)}{2\Delta t} + \mathcal{O}(\Delta t^2) \quad (2.16)$$

denklemleri elde edilir. (2.11) denklemleri  $\Delta t^4$  mertebesine kadar doğruluk payı içermesine rağmen hız ifadesi  $\Delta t^2$  mertebesine kadar doğruluk sağlamaktadır.

Verlet algoritmasının bir diğer benzeri olan yöntemle konum ve hızlar eşit zamanlara karşılık hesaplanabilir. Buna “velocity-verlet” algoritması denir. Bu aşamada programımızda kullandığımız “velocity-verlet” algoritması hakkında bilgi verilecektir. Eğer sürekli bir yörüngeye sahip çok parçacıklı sistemdeki her bir parçacığın  $t$  anında konum, hız ve ivmesi gibi dinamik özelliklerini biliyorsak  $t + \Delta t$  anındaki özelliklerini yine Taylor seri açılımı yardımıyla aşağıdaki gibi hesaplayabiliriz.

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \Delta t \vec{v}(t) + \frac{\Delta t^2}{2!} \vec{a}(t) \quad (2.17)$$

$$\vec{v}(t + \Delta t) = \vec{v}(t) + \Delta t \vec{a}(t) + \frac{\Delta t^2}{2!} \vec{b}(t) = \vec{v}(t) + \frac{\Delta t}{2} [2\vec{a}(t) + \Delta t \vec{b}(t)] \quad (2.18)$$

$$\vec{a}(t + \Delta t) = \vec{a}(t) + \Delta t \vec{b}(t) \quad (2.19)$$

(2.19) denklemleri, (2.18) de kullanılarak

$$\vec{v}(t + \Delta t) = \vec{v}(t) + \frac{\Delta t}{2} [\vec{a}(t) + \vec{a}(t + \Delta t)] \quad (2.20)$$

bulunur. Her bir atom için toplam kuvvet hesaplandıktan sonra, ivmeler bulunur:

$$\vec{a}_i(t) = \frac{\vec{f}_{top,i}(t)}{m_i} \quad (2.21)$$

Bu ivmelerle (2.17) denklemleri ile yeni konumlar bulunur. Yeni konumlarla tekrar her bir atom için toplam kuvvet hesaplanarak (2.22) denklemleri ile yeni ivmeler elde edilir. Daha sonra (2.20) denklemleri kullanılarak yeni hızlar bulunur.

$$\vec{a}_i(t + \Delta t) = \frac{\vec{f}_{top,i}(t + \Delta t)}{m_i} \quad (2.22)$$

### 2.1.4 Kanonik Moleküler Dinamik

N tane özdeş parçacıktan oluşan sistemlere “istatistiksel topluluklar” denir. MD simülasyonlarında incelenen sistemler genellikle mikrokanonik (sabit-NVE) ve kanonik (sabit-NVT) parçacıklar topluluğu olarak çalışılmaktadır. Bu aşamada simülasyonlarımızda kullandığımız NVT-MD yöntemi hakkında bilgi verilecektir.

Sistem, sıcaklığı sabit tutmak için gerekli olan enerji değişimlerini sağlayan ısı banyosu ile birleştirilmiştir. Böylece uygun küme; N parçacık sayısının, V hacminin ve T sıcaklığının sabit olduğu ve toplam doğrusal momentumun sıfır olduğu kanonik (NVT) kümedir. Sabit sıcaklıkta toplam enerji korunmamaktadır. Bununla birlikte ortalama kinetik enerji sıcaklıkla bağlantılı olduğu için bir hareket sabitidir (Heermann, 1990).

$$\bar{E}_k = \frac{3}{2} Nk_B T \quad (2.23)$$

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

$$\Lambda = \frac{1}{2} \sum_i m v_i^2 = \text{sabit} \quad (2.24)$$

olarak ifade edilir. Hızların ölçeklendirilmesi için uygun bir “ölçeklendirme çarpanı”  $\beta$  belirlenmelidir. Sistem 3N serbestlik derecesine sahiptir. Ancak sistemin toplam doğrusal momentum sıfır olması serbestlik derecesini 3 sayı azaltır, ayrıca sabit kinetik enerji de 1 sayı daha azalma getirir. Sonuç olarak ölçeklendirme çarpanı;

$$\beta = \left[ (3N - 4)k_B T_{ref} / \sum_i m v_i^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.25)$$

şeklinde verilir. Ölçeklendirme adımı sonrası;

$$\frac{1}{2} \sum_i m v_i^2 = \frac{1}{2} (3N - 4)k_B T_{ref} \quad (2.26)$$

elde edilir. Genelde 3N-4 terimi, 3N olarak kullanılır.



Genel olarak NVT-MD algoritması aşağıdaki sıralama ile çalışmaktadır:

- 1)  $(r_i^1)$  başlangıç konumları belirlenir,
- 2)  $(v_i^1)$  başlangıç hızları belirlenir,
- 3)  $n + 1$  adımdaki  $(r_i^{n+1})$  konumlar hesaplanır (denklem (2.17)),
- 4)  $n + 1$  adımdaki  $(v_i^{n+1})$  hızlar hesaplanır (denklem (2.18)),
- 5)  $\sum_i m(v_i^{n+1})^2$  ve  $\beta$  ölçeklendirme çarpanı hesaplanır,
- 6) tüm hızlar ölçeklendirilir:  $v_i^{n+1} \leftarrow v_i^{n+1} \beta$

## 2.2 Sıkı-Bağ Moleküler Dinamik Yöntemi

Bu aşamada KNT simülasyonunda kullandığımız yöntem ile ilgili bilgi verilecektir. Sıkı-Bağ Moleküler Dinamik Yöntemi (SBMD), kovalent malzemelerin yapısal, dinamik ve elektronik özelliklerinin çalışılması için kullanışlı bir yöntemdir. Bu yöntem, sistemlerin elektronik özelliklerini kuantum mekaniksel olarak açıklamakta ve deneyden türetilen potansiyellerle bir köprü oluşturmaktadır.

### 2.2.1 Sıkı-Bağ Formalizmi

Çekirdek iyonlarından ve değerlik elektronlarından oluşan bir sistemin hamiltoniyeni

$$H_{top} = T_i + T_e + U_{ee} + U_{ei} + U_{ii} \quad (2.27)$$

olarak yazılır (Colombo, 1996, 1998, 2000).  $T_i$  iyonların kinetik enerjisi,  $T_e$  elektronların kinetik enerjisi,  $U_{ee}, U_{ei}, U_{ii}$  sırasıyla elektron-elektron, elektron-iyon ve iyon-iyon etkileşmelerinin potansiyel terimleridir. (2.27) denklemi ile verilen çok parçacık hamiltoniyenin çözümü oldukça zordur. Öte yandan katılarda çekirdeklerin kütlesi elektronların kütlesinden daha büyük olduğundan elektronların hızı, çekirdeklerin hızından daha büyüktür. Buna göre ısısalmaz (adiabatic) yaklaşımla, kovalent bir malzemede çekirdeklerin hareketsiz olduğu kabul edilir.

Böylece (2.27) denklemi, iyonların ve diğer değerlik elektronların oluşturduğu potansiyelde hareket eden tek-elektron hamiltoniyenine indirgenerek çözülebilir:

$$h = T_e + U_{ee} + U_{ei} \quad (2.28)$$

Bu hamiltoniyen için  $|\Psi_n\rangle$  n.özfonksiyona karşılık gelen n.özdeğer  $\varepsilon_n$  ise

$$h|\Psi_n\rangle = \varepsilon_n|\Psi_n\rangle \quad (2.29)$$

yazılır. Kristalde, atom çekirdekleri ile elektronlar arasındaki Coulomb etkileşmesi nedeniyle serbest atomların kesikli enerji seviyeleri kuşaklara ayrılır. SB formalizmi, kristal içindeki bir elektronun dalga fonksiyonunu  $|\Psi_n\rangle$ , atomik yörüngelerin  $|\Phi_{l\alpha}\rangle$  doğrusal kombinasyonu cinsinden ifade etmektedir:

$$|\Psi_n\rangle = \sum_{l\alpha} C_{l\alpha}^n |\Phi_{l\alpha}\rangle \quad (2.30)$$

Burada  $l$  yörünge sayısı,  $\alpha$  iyon numarası olmak üzere  $C_{l\alpha}^n$ ,  $\alpha$  iyonunun n. durumdaki  $l$  yörüngesinin doluluk katsayısıdır. Periyodik potansiyele sahip  $N$  atomlu bir kristal için

$$|\Psi_n\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} |\Phi_{l\alpha}\rangle \quad (2.31)$$

Bloch fonksiyonu yapısındadır. Burada  $\vec{R}$ , atomun konumudur.

$|\Phi_{l\alpha}\rangle$  baz seti dik olmadığından

$$\langle \Phi_{l'\beta} | \Phi_{l\alpha} \rangle \neq 0 \quad (2.32)$$

dır. Bu durumda genelleştirilmiş seküler denklem

$$\sum_{l\alpha} \langle \Phi_{l'\beta} | h | \Phi_{l\alpha} \rangle C_{l\alpha}^n = \sum_{l\alpha} \varepsilon_n (\delta_{ll'} \delta_{\alpha\beta} + S_{ll',\alpha\beta}) C_{l\alpha}^n \quad (2.33)$$

olarak yazılır. Burada  $S$  “örtüşme (overlap) matrisi” dir ve

$$S_{ll',\alpha\beta} = \langle \Phi_{l'\beta} | \Phi_{l\alpha} \rangle - \delta_{ll'} \delta_{\alpha\beta} \quad (2.34)$$

olarak tanımlanır. Böylece seküler denklemin çözümü (I birim matris olmak üzere)

$$hC^n = \varepsilon_n (S + I)C^n \quad (2.35)$$

olur. Yüksek mertebeli sistemlerin SBMD simülasyonlarında dik olmayan baz setlerinin kullanılması elverişli değildir. Her adım zamanında örtüşme matrisinin hesaplanması gerektiğinden bilgisayar iş yükü daha da artmaktadır. Bu sorun dik atomik yörüngelerden oluşan  $\varphi_{l\alpha}$  “Löwdin” baz setiyle ortadan kaldırılabilir. Bu durumda seküler denklem ve çözümü sırasıyla

$$\sum_{l\alpha} \left( \langle \varphi_{l\beta} | h | \varphi_{l\alpha} \rangle - \varepsilon_n \delta_{ll'} \delta_{\alpha\beta} \right) b_{l\alpha}^n = 0, \quad h b^n = \varepsilon_n b^n \quad (2.36)$$

halini alır. Burada  $b^n = b_{l\alpha}^n$  doğrusal kombinasyonun yeni baz setinin katsayıları olmak üzere

$$|\Psi_n\rangle = \sum_{l\alpha} b_{l\alpha}^n |\varphi_{l\alpha}\rangle \quad (2.37)$$

$$\langle \varphi_{l'\beta} | \varphi_{l\alpha} \rangle = \delta_{ll'} \delta_{\alpha\beta} \quad (2.38)$$

ile verilir. Löwdin yörüngeleri dik olmayan yörüngelerin tüm simetri özelliklerine sahiptir. Dik SB modelinde en önemli kısım tek-elektron hamiltoniyenin “hopping tümlevleri (integrals)” denilen  $\langle \varphi_{l'\beta} | h | \varphi_{l\alpha} \rangle$  matris elemanlarının çözümüdür. Bu çözümde Slater ve Koster (1954) göre aşağıdaki yaklaşımları yapmak uygundur:

- 1) Minimal bir baz seti seçilir.
- 2) Yalnız çiftli etkileşimler hesaba katılır.
- 3) Hopping tümlevii atomlar-arası mesafeye bağlıdır. Burada belirli bir mesafeye kadar olan etkileşimler alınır.

Denge durumunda hopping tümlevi

$$\langle \varphi_{l'\beta} | h | \varphi_{l\alpha} \rangle = h_{ll'}^{(0)} \quad (2.39)$$

olmak üzere

$$h_{ll'}(\vec{R}_{\alpha\beta}) = h_{ll'}^{(0)} f_{ll'}(\vec{R}_{\alpha\beta}) \quad (2.40)$$

şeklinde bir genelleştirme verilmektedir. Burada  $f_{ll'}(\vec{R}_{\alpha\beta})$ , sırasıyla  $\vec{R}_\alpha$  ve  $\vec{R}_\beta$  konumlarında bulunan atomların,  $l$  ve  $l'$  yörüngeleri arasındaki çift merkezli SB matris elemanlarının ölçeklendirme (scaling) fonksiyonudur.  $\vec{R}^{(0)}$  atomların denge durumundaki konumları olmak

üzere  $f_{II'}(\vec{R}^{(0)}) = 1$  olur. Bu durumda ölçeklendirme fonksiyonu;

$$f_{II'}(\vec{R}_{\alpha\beta}) = \left( \frac{\vec{R}^{(0)}}{\vec{R}_{\alpha\beta}} \right)^2 \quad (2.41)$$

olarak verilir. (2.36) denklemiyle verilen seküler denklemin çözülmesiyle tek parçacık (elektron) enerjisi bulunduktan sonra, iyonlardan ve değerlik elektronlarından oluşan sistemin toplam potansiyel enerjisi;

$$U_{toplam} = U_{ie} + U_{ii} + U_{ee} = 2 \sum_n f_{FD}(\varepsilon_n, T) \varepsilon_n + U_{ii} - U_{ee} \quad (2.42)$$

olarak yazılır.  $f_{FD}(\varepsilon_n, T)$  Fermi-Dirac dağılım fonksiyonudur;  $-U_{ee}$  (2.42) denkleminin ilk kısmında elektron-elektron etkileşmesinin iki kez hesaba katılmasını önlemek için ilave edilmektedir. Dış kabuk elektronları tarafından işgal edilen taban durumu enerjilerinin toplamı olan ilk kısma kuşak yapısı enerjisi denir:

$$E_{ky} = 2 \sum_n f_{FD}(\varepsilon_n, T) \varepsilon_n \quad (2.43)$$

ve “2” katsayısı spin yozluğundan kaynaklanmaktadır. Aynı denklemin diğer iki terimi, iki cisim potansiyellerinin toplamını veren itici potansiyel enerjiyi ifade etmektedir.

$$U_{itici} = U_{ii} - U_{ee} = \sum_{\alpha, \beta > \alpha} \phi(R_{\alpha\beta}) \quad (2.44)$$

### 2.2.2 Sıkı-Bağ Moleküler Dinamik Yöntemi

MD simülasyonlarında, atomları hareket ettiren atomlar-arası kuvvetlerin  $\vec{F}_\alpha$  ( $\alpha = 1, 2, \dots, N_{atom}$ ) hesaplanması ve faz-uzayında sistemin yörüngesinin belirlenmesi gerekmektedir. Bu hesaplamalar için SBMD hamiltoniyeni kullanılmaktadır.

$$H = \sum_\alpha \frac{P_\alpha^2}{2m_\alpha} + 2 \sum_n \varepsilon_n f_{FD}(\varepsilon_n, T) + U_{itici} \quad (2.45)$$

$$\vec{F}_\alpha = -\frac{\partial H}{\partial \vec{R}_\alpha} = -\frac{\partial}{\partial \vec{R}_\alpha} 2 \sum_n \varepsilon_n f(\varepsilon_n, T) - \frac{\partial U_{itici}}{\partial \vec{R}_\alpha} \quad (2.46)$$

$$= -2 \frac{\partial}{\partial \vec{R}_\alpha} \sum_n \langle \psi_n | h | \psi_n \rangle f(\varepsilon_n, T) - \frac{\partial U_{itici}}{\partial \vec{R}_\alpha} \quad (2.47)$$

(2.47) denkleminde ilk kısım çekici kuvvetleri, ikinci kısım ise itici kuvvetleri göstermektedir.  $U_{itici}$  kısa mesafelere kadar olan çiftli etkileşimleri atomlar-arası uzaklığın bir fonksiyonu olarak içeren analitik bir fonksiyon olduğundan, itici kuvvet özel bir yöntem gerekmeden kolayca hesaplanır, sayısal değerlendirilmesi klasik deneyden türetilen potansiyellerle aynıdır. Çekici kuvvet terimi ise, Hellmann-Feynman teoremi ile hesaplanmaktadır. Bu katkının hesaplanması için denge konumlarında bulunmayan atomlar-arasındaki SB matris elemanlarının (hopping tümlevlerinin) hesaplanması gerekmektedir.

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \vec{R}_\alpha} \sum_n \langle \psi_n | h | \psi_n \rangle f(\varepsilon_n, T) &= \frac{\partial}{\partial \vec{R}_\alpha} \sum_n f(\varepsilon_n, T) \sum_{l\gamma} \sum_{l'\beta} b_{l\gamma}^n b_{l'\beta}^n \langle \phi_{l\gamma} | h | \phi_{l'\beta} \rangle \\ &= \frac{\partial}{\partial \vec{R}_\alpha} \sum_n f(\varepsilon_n, T) \sum_{l\gamma} \sum_{l'\beta} b_{l\gamma}^n b_{l'\beta}^n h_{ll'}(\vec{R}_{\gamma\beta}) = \sum_n f(\varepsilon_n, T) \sum_{l\gamma} \sum_{l'\beta} b_{l\gamma}^n b_{l'\beta}^n h_{ll'}^{(0)} \frac{\partial}{\partial \vec{R}_\alpha} f_{ll'}(\vec{R}_{\gamma\beta}) \end{aligned} \quad (2.48)$$

Bu matris elemanlarının hesaplanabilmesi için yani, tüm dolu elektronik öz durumlar üzerinden  $\varepsilon_n$  özdeğerlerin ve bunlara ait özvektörlerin bulunmasında “Goodwin-Skinner-Pettifor modeli” (GSP) kullanılmaktadır (Kwon vd., 1993). Buna modele göre denklem (2.48) için

$$f_{ll'}(\vec{R}_{\gamma\beta}) = f_{ll'}(R^0) \left( \frac{R^0}{R} \right)^n \exp \left\{ n \left[ - \left( \frac{R}{R^c} \right)^{n_c} + \left( \frac{R^0}{R^c} \right)^{n_c} \right] \right\} = f_{ll'}(R^0) \text{ölçek}(ll') \quad (2.49)$$

kullanılmaktadır. Bu modelde kullanılan hopping tümlevlerinin ölçeklendirme (scaling) fonksiyonları karbon atomları için Xu vd. (1992) tarafından geliştirilmiştir ve TB yönteminin karbon atomu için literatürdeki tek parametreleridir. Bu parametreler elmas, grafit gibi çeşitli karbon yapılar için temel ilkeler- yerel yoğunluk yaklaşımı yöntemiyle hesaplanan “enerji-ilk komşu atomlararası mesafe” sonuçları kullanılarak belirlendi. Buna göre (2.49) denklemi, dik  $sp^3$  baz setinin çiftli etkilemelerini gösteren  $ss\sigma, sp\sigma, pp\sigma, pp\pi$  etkileşmelerinin ölçeklendirme fonksiyonlarıdır. Bu fonksiyonları sırasıyla  $f_{ss\sigma}, f_{sp\sigma}, f_{pp\sigma}, f_{pp\pi}$  ile gösterirsek,  $f_{ll'}(R^0)$  için  $f_{ss\sigma}(R^0) = -5.0eV, f_{sp\sigma}(R^0) = 4.7eV, f_{pp\sigma}(R^0) = 5.5eV, f_{pp\pi}(R^0) = -1.55eV$  olarak verilmektedir. Ayrıca  $n=2; n_c = 6,5; R^c = 2,18 \text{ \AA}; R^0 = 1,536329 \text{ \AA}$  olarak alınır.

Bir karbon atomunun dört tane değerlik elektronu vardır ve her elektron komşu atomla 4 tane etkileşme yapar. Her bir atom için etkileşme bölgesinde  $n$  tane atom varsa bir atom için  $4.n$  tane etkileşme olur. Simülasyon kutusunda  $N$  tane atom varsa, hamilton matris  $(4N,4N)$  boyutundadır. Böylece hamiltonyen matris:

$$\left[ \begin{array}{l} \text{1. atomun 1. elektronunun tüm komşularla etkileşmeleri} \\ \text{1. atomun 2. elektronunun tüm komşularla etkileşmeleri} \\ \text{-} \\ \text{-} \\ \text{-} \\ \text{4n. atomun 4N. elektronunun tüm komşularla etkileşmeleri} \end{array} \right] \quad (2.50)$$

şeklinde oluşturulur. İlk dört satır, birinci atomun dört elektronunun etkileşmelerini gösterir. Sütunlar, komşu atomlarla tüm etkileşmeleri içerir. Hamilton matrisin köşegenleştirilmesinden sonra kuşak yapısı enerjisi hesaplanır.

Birinci atom için (matristeki ilk dört satır) bir komşu atomla etkileşmeler, birinci alt indis atomun elektronunu, ikinci alt indis komşu atomun elektronunu temsil edecek şekilde aşağıdaki gibi verilir.

$$\left[ \begin{array}{l} h_{11} = f_{ss\sigma} \\ h_{12} = f_{sp\sigma} * xx \\ h_{13} = f_{sp\sigma} * yy \\ h_{14} = f_{sp\sigma} * zz \end{array} \right] \quad (\text{Birinci satırın ilk dört elemanı})$$

$$\left[ \begin{array}{l} h_{21} = -f_{sp\sigma} * xx \\ h_{22} = (f_{pp\sigma} * xx^2 + f_{pp\pi} (1 - xx^2)) \\ h_{23} = (f_{pp\sigma} - f_{pp\pi}) * xx * yy \\ h_{24} = (f_{pp\sigma} - f_{pp\pi}) * xx * zz \end{array} \right] \quad (\text{İkinci satırın ilk dört elemanı})$$

$$\left[ \begin{array}{l} h_{31} = -f_{sp\sigma} * yy \\ h_{32} = (f_{pp\sigma} - f_{pp\pi}) * xx * yy \\ h_{33} = (f_{pp\sigma} * yy^2 + f_{pp\pi} * (1 - yy^2)) \\ h_{34} = (f_{pp\sigma} - f_{pp\pi}) * yy * zz \end{array} \right] \quad (\text{Üçüncü satırın ilk dört elemanı})$$

$$\left[ \begin{array}{l} h_{41} = -f_{sp\sigma} * zz \\ h_{42} = (f_{pp\sigma} - f_{pp\pi}) * xx * zz \\ h_{43} = (f_{pp\sigma} - f_{pp\pi}) * yy * zz \\ h_{44} = (f_{pp\sigma} * zz^2 + f_{pp\pi} * (1 - zz^2)) \end{array} \right] \quad (\text{Dördüncü satırın ilk dört elemanı}) \quad (2.51)$$

Burada  $xx,yy,zz$  sırasıyla  $\frac{x_{ij}}{R_{ij}}, \frac{y_{ij}}{R_{ij}}, \frac{z_{ij}}{R_{ij}}$  olarak tanımlanır. Hamilton matris “Linear Algebra PACKage” (LAPACK) kullanılarak köşegenleştirildikten sonra yani  $\varepsilon_n$  özdeğerleri bulunduğundan sonra, (2.45) denkleminde verilen SBMD hamiltonyeni elde edilir.

Bundan sonra, Hellmann-Feynman kuvvetleri hesaplanır. Toplam kuvvetlere Hellmann-Feynman katkısı, hamilton matris elemanlarının türevleri alınarak bulunur (denklem (2.48)). Örneğin,  $h_{12}$  elemanının  $x$ 'e göre türevini almak, atomun birinci elektronu ile onun  $x$  yönündeki komşu atomunun ikinci elektronu arasındaki kuvveti ( $F_{12}^x$ ) bulmak demektir. Bunun için (2.49) denklemini de kullanılarak aşağıdaki ifadeler tanımlanır:

$$\begin{aligned}
h_{12} &= f_{sp\sigma} * xx = (4,7) * ölçek(ss\sigma) * xx \\
F_{12}^x &= \frac{\partial h_{12}}{\partial x_{12}} \\
xx &= \frac{x_{12}}{R_{12}} \\
x_{12} &= x_1 - x_2 \\
R_{12} &= \sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2} \\
\frac{\partial R_{12}}{\partial x_{12}} &= xx
\end{aligned} \tag{2.52}$$

Buna göre kuvvet

$$\begin{aligned}
F_{12}^x &= 4,7 * \left[ \frac{\partial}{\partial x} \frac{x}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} * ölçek(sp\sigma) + xx * \frac{\partial ölçek(sp\sigma)}{\partial R} \frac{\partial R}{\partial x} \right] \\
F_{12}^x &= 4,7 * \left[ (1 - xx^2) * \frac{ölçek(sp\sigma)}{R} + xx * xx * \frac{\partial ölçek(sp\sigma)}{\partial R} \right] \\
ölçek(sp\sigma) &= \left( \frac{R^0}{R} \right)^2 \exp \left\{ 2 \left[ - \left( \frac{R}{R^c} \right)^{n_c} + \left( \frac{R^0}{R^c} \right)^{n_c} \right] \right\} \\
\frac{\partial ölçek(sp\sigma)}{\partial R} &= \frac{ölçek(sp\sigma)}{R} * (-2) * \left[ 1 + n_c * \left( \frac{R}{R^c} \right)^{n_c} \right]
\end{aligned} \tag{2.53}$$

İtici potansiyel enerjiyi ise aynı modele göre (Xu vd., 1992; Kwon vd., 1993)

$$U_{itici} = \sum_i f \left( \sum_j \phi(R_{ij}) \right) \tag{2.54}$$

ile ifade edilir. Burada  $\phi(R_{ij})$  i ve j atomları arasındaki çiftli potansiyeli göstermek üzere

$$f(x) = \sum_{n=0}^4 c_n x^n \quad (2.55)$$

ve

$$x = \phi(R) = \left(\frac{R_0}{R}\right)^m \exp\left\{m\left[-\left(\frac{R}{d_c}\right)^{m_c} + \left(\frac{R_0}{d_c}\right)^{m_c}\right]\right\} \quad (2.56)$$

kullanılarak itici potansiyel enerji bulunur.

(2.56) denklemi parametreleri:  $m = 3.30304$  ;  $m_c = 8.6655$  ;  $d_c = 2.1052 \text{ \AA}$  ;  $R_0 = 1.536329 \text{ \AA}$  olarak verilmektedir. Ayrıca denklem (2.55) için katsayılar aşağıda verilmektedir:

$$\begin{aligned} c_0 &= -2.5909765118191eV; \\ c_1 &= 0.5721151498619eV; \\ c_2 &= -1.7896349903996 \times 10^{-3} eV; \\ c_3 &= 2.3539221516757 \times 10^{-5} eV; \\ c_4 &= -1.24251169551587 \times 10^{-7} eV \end{aligned} \quad (2.57)$$

(2.54) denkleminin türevi alınarak itici kuvvet hesaplanır.

$$\begin{aligned} F_x^i &= -\frac{\partial}{\partial x} U_{itici} = -\frac{\partial}{\partial x} \sum_i f\left(\sum_j \phi(R_{ij})\right) \\ &= -\frac{\partial}{\partial x} \left[ c_1 \sum_j \phi(R_{ij}) + c_2 \left(\sum_j \phi(R_{ij})\right)^2 + c_3 \left(\sum_j \phi(R_{ij})\right)^3 + c_4 \left(\sum_j \phi(R_{ij})\right)^4 \right] \end{aligned} \quad (2.58)$$

### 2.2.3 O(N) Sıkı-Bağ Moleküler Dinamik Yöntemi

Klasik SB teorisi Schrödinger denklemini ters uzayda direkt olarak hamilton matrisinin köşegenleştirilmesiyle çözer. Bu da atom sayısı (N) ile kübik orantılı  $O(N^3)$  bir çözüm zamanı gerektirir. Diğer yandan O(N) metodu kuşak enerjisini gerçek uzayda çözer ve her atom için sadece yerel bölgeyi bağa ve böylece kuşak enerjisi hesaplarına katan bir yaklaşım yapar. Bu durumda, simülasyon zamanı atom sayısına bağlı olarak doğrusal orantılı olmaktadır (Bowler vd., 1997). Tüm O(N) metodları tek-elektron hamilton denkleminin çözümlerine yaklaşımlar sağlamaktadır. O(N) yaklaşımı, mesaj aktarımı “Parallel Virtual Machine” (PVM)



kütüphaneleri kullanılarak etkin bir şekilde paralel hale getirilebilir. Çalışmamızda “Divide and Conquer” (DAC) yaklaşımı yöntemi kullanılmaktadır (Ordejon, 1998). Bu yönteme 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 yörüngeler yerine yerel baz fonksiyonları ile ifade edilmektedir. Komşu atomların baz fonksiyonları kullanılarak bu yöntemin duyarlılığı güçlendirilmektedir. Bu komşu atomlara “buffer” denilir. Buffer’a ait Schrödinger denklemi (2.36) denklemi ile aynı yapıdadır. Her bir alt sisteme ait hamilton matrisinin köşegenleştirilmesiyle özdeğerler ve özvektörler bulunur.  $N$  : buffer bölgesindeki atomların sayısı;  $N$  : alt sistemdeki atomların sayısı;  $N_{cell}$  : alt sistem sayısı;  $\alpha$  : alt sistem;  $P^i$  :  $i$ . elektronun izdüşümü;  $O^i$  :  $f((\varepsilon_i - \mu)/k_B T)$ :  $i$ . elektronun işgal katsayısı;  $n$  : sistemdeki atomların sayısı;  $NN$  : etkileşim mesafesi içindeki buffer bölgesindeki atomların sayısı olmak üzere

$$P^i = \sum_{j=1}^{4N} [H(j, i)]^2 \quad (2.59)$$

dir. Burada  $H(j, i)$  : köşegenleştirilmiş  $ji$ . özvektördür.

$$O^i = \frac{2}{1 + f((\varepsilon_i - \mu)/k_B T)} \quad (2.60)$$

$$\rho_\alpha^i = P^i * O^i = \frac{2}{1 + f((\varepsilon_i - \mu)/k_B T)} * \sum_{j=1}^{4N} [H(j, i)]^2 \quad (2.61)$$

ise bir alt sistemin elektron yoğunluğu

$$\rho_\alpha = \sum_{j=1}^{4N} \rho_\alpha^j \quad (2.62)$$

tüm sistem için elektron yoğunluğu

$$iz = \sum_{\alpha=1}^{N_{cell}} \rho_\alpha \quad (2.63)$$

$iz$  değeri, sistemdeki elektron sayısına eşit olmalıdır; hata için

$$hata = iz - 4 * n \quad (2.64)$$

hesaplanır.

(2.60) denkleminde

$$f(x) = \frac{1}{(1 + \exp(x))} \quad (2.65)$$

Fermi-Dirac dağılım fonksiyonudur ve bir T sıcaklığında  $\varepsilon_i$  enerji seviyesinde elektronun bulunma olasılığını verir. Ayrıca  $\mu$  elektronlar için kimyasal potansiyel,  $k_B$  Boltzmann sabiti ve T elektronların sıcaklığıdır. Burada

$$E_f = \mu(T = 0) \quad (2.66)$$

ile ifade edilen Fermi enerji seviyesi tanımlanır. Buna göre Fermi enerji seviyesinin altındaki enerji seviyeleri tümüyle dolu; üstündeki seviyeler ise tümüyle boştur. Sıcaklık arttıkça Fermi enerji seviyesine yakın seviyelerdeki elektronlar az bir enerji kazanarak ( $\sim k_B T$ ) boş olan üst seviyelere geçerler. Böylece sıcaklık arttıkça üst seviyeler dolmaya ve alt seviyeler boşalmaya başlar. Ancak en alt seviyelerdeki elektronların az bir enerjiyle geçebilecekleri üst seviyeler tamamen dolu olduğundan Pauli ilkesine göre buralara geçemezler.

Eğer istenilen sıcaklığa göre *hata* istenilen duyarlılıkta değilse kimyasal potansiyel aşağıdaki şekilde tekrar hesaplanır:

$$\mu_{yeni} = \frac{-hata}{d\rho} + \mu \quad (2.67)$$

Burada

$$d\rho = \sum_{i=1}^{N_{cell}} \sum_{j=1}^{4N} [(O^i * P^i) * (1 - O^i) / k_B T] \quad (2.68)$$

Bu işlem istenilen ölçüde doğruluğa ulaşıncaya kadar tekrar edilir. Kimyasal potansiyelin son değeri sistemin Fermi enerji seviyesidir. Sistemin kuşak yapısı enerjisi

$$E_{ky} = \sum_{\alpha=1}^{N_{cell}} ekytop_{\alpha} \quad (2.69)$$

ile hesaplanır.  $ekytop_{\alpha}$  alt sistemin, sistemin kuşak yapısı enerjisine katkısıdır:

$$ekytop_{\alpha} = \sum_{j=1}^{4N} \left[ \left( \sum_{i=j+1}^{4N} 2 * yogunluk_{\alpha}(i, j) * H(i, j) \right) + yogunluk_{\alpha}(i, i) * H(i, i) \right] \quad (2.70)$$

Burada

$$yogunluk_{\alpha}(k, j) = \sum_{j=1}^{4N} \left[ \left( \sum_{k=j}^{4N} \sum_{i=1}^{4N} H(j, i) * H(k, i) * O^i \right) + \left( \sum_{k=4N+1}^{4N} \sum_{i=1}^{4N} 0,5 * H(j, i) * H(k, i) * O^i \right) \right] \quad (2.71)$$

ve  $H(j, i)$ , alt sistemin hamilton matrisinin  $ji$ . elemanıdır. Bundan sonraki adım her atoma elektronik yapı nedeniyle etkiyen kuvvetleri bulmaktır. x yönünde:

$$f_{x_{j=1, \dots, n}} = \sum_{\alpha=1}^{N_{cell}} \sum_{i=1}^N f_{x_i}^{\alpha} \quad (2.72)$$

Burada

$$f_{x_i}^{\alpha} = \sum_{j=1}^{MN} \sum_{im=1}^4 \sum_{jm=1}^4 yogunluk_{\alpha}(4(i-1) + im, 4(j-1) + jm) * Kuvvet(im, jm) \quad (2.73)$$

ve  $Kuvvet(im, jm)$  Hellmann-Feynmann kuvvetleri ile (denklem (2.53)) aynı yapıdadır.

Sistemin toplam enerjisi

$$E_{toplam} = E_{ky} + U_{itici} \quad (2.74)$$

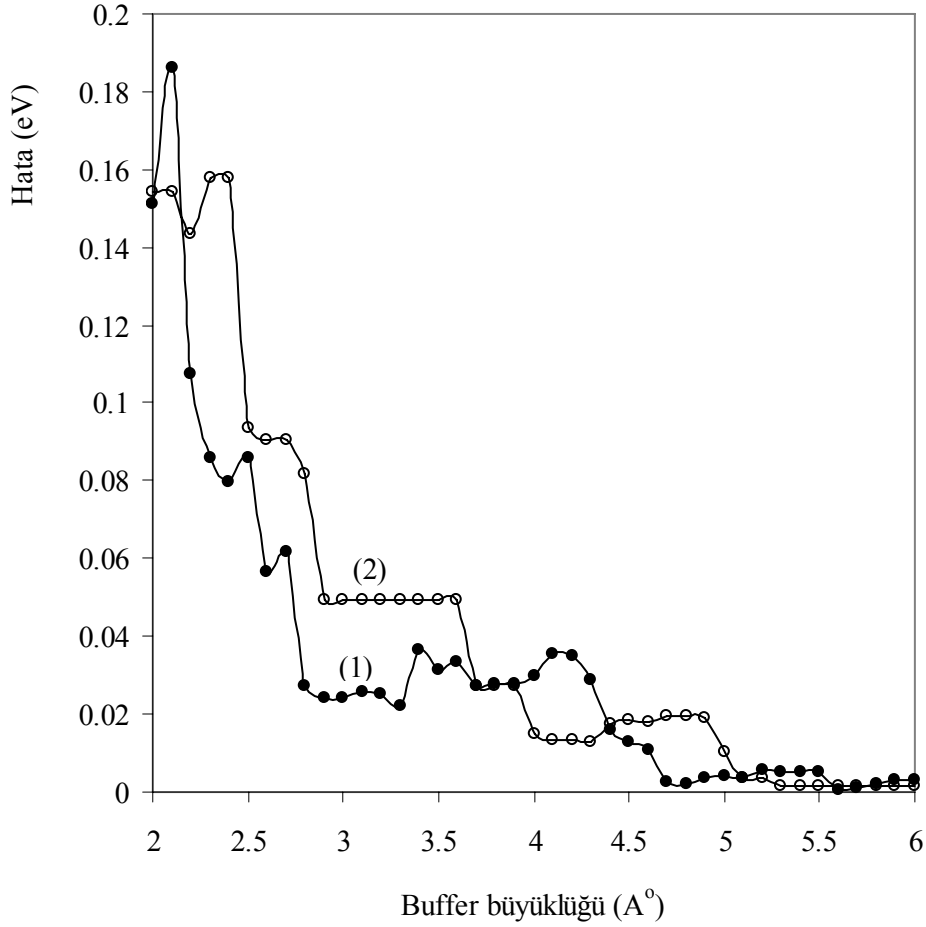
burada  $U_{itici}$  (2.54) denkleminde benzer yapıdadır. Sistemin enerjisi ve kuvvetler hesaplandıktan sonra moleküler dinamik algoritma (velocity-verlet) uygulanır ve bu işlem yapısal kararlılık sağlanıncaya kadar devam eder.

O(N) SBMD yöntemi DAC yaklaşımı kullanılarak, Prof.Dr. Gülay DERELİ tarafından ODTÜ’de Cem ÖZDOĞAN doktora tezi kapsamında KNT lere başarı ile uygulandı ve geliştirildi (Özdoğan vd., 2002; Dereli ve Özdoğan, 2003a; 2003b). Çalışmalarında bu program kullanılarak simülasyonlar gerçekleştirildi. PSK tüp eksenini boyunca uygulandı. Velocity Verlet algoritması, kanonik (NVT) MD ile kullanıldı.

## 2.2.4 Parametrelerin Belirlenmesi

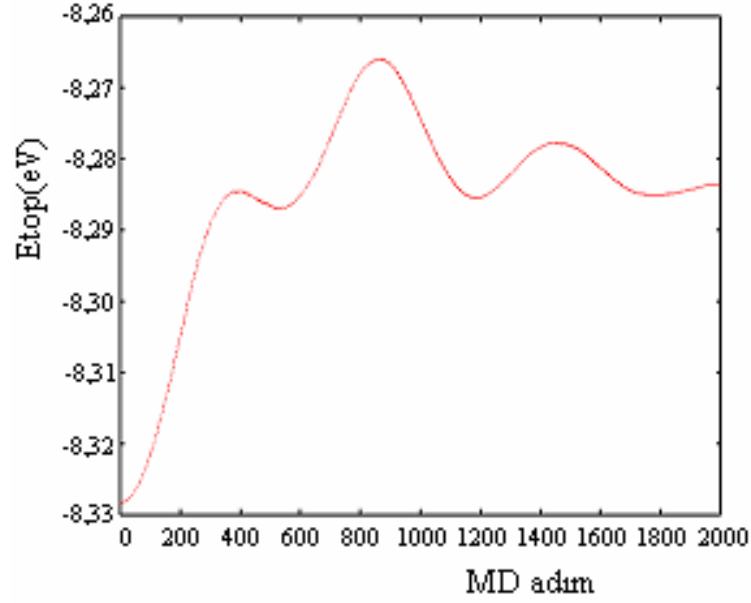
O(N) SBMD yöntemiyle yapılacak çalışmalar için öncelikle programın, 400 atomlu-20 tabakalı (10,10) KNT’ye uygun parametreleri belirlendi. Bunun için sistemi alt sistemlere bölen kutu büyüklüğü parametresi ve buffer büyüklüğü parametresi incelendi. Tübin tabakalar arası mesafesi (yani tüp eksenini boyunca iki karbon atomu arasındaki mesafe) 1.229 Å olduğundan kutu büyüklüğü parametresi için bu değer ve katlarına bakıldı. Buna göre, kutu büyüklüğü 1.229 Å ve 2.458 Å için ayrı ayrı, O(N) yönteminin farklı buffer büyüklüğü

değerlerine karşılık hesaplanan toplam enerjiler,  $O(N^3)$  yöntemi ile hesaplanan toplam enerji ile kıyaslanarak, aralarındaki fark değerleri ile hatanın değişimi belirlendi (Şekil 2.2).  $O(N)$  yöntemi için hatanın en aza indiği değerlere göre, simülasyon çalışma süreleri de dikkate alınarak, kutu büyüklüğü  $1.229 \text{ \AA}$  ve buffer büyüklüğü  $4.8 \text{ \AA}$  olarak belirlendi. Öte yandan kutu büyüklüğü parametresinin KNT tabakaları arasındaki uzaklığa eşit olacak şekilde seçilmesi, hem her hücrenin eşit sayıda atom içermesini hem de her bir alt sistem için aynı sayıda etkileşen komşu atomların (buffer) olmasını sağlamaktadır.

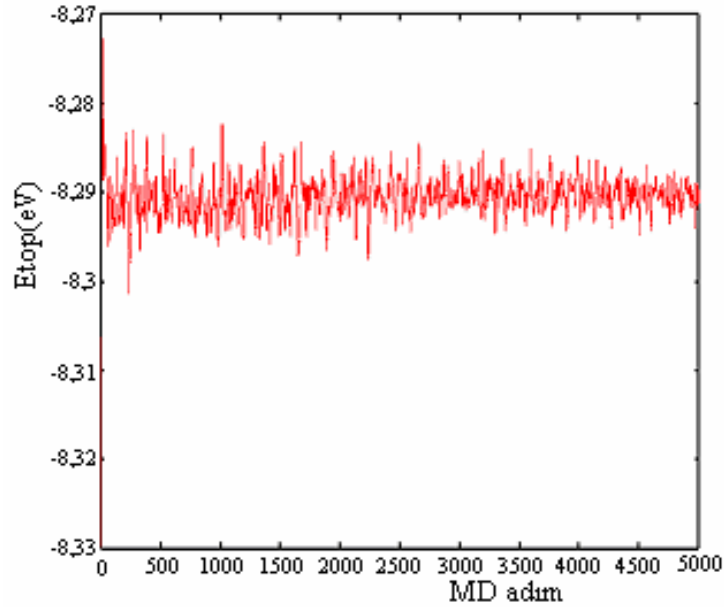


Şekil 2.2  $O(N)$  yönteminin farklı buffer büyüklüğü parametresi için hatanın değişimi: kutu büyüklüğü (1)  $1.229 \text{ \AA}$ ; (2)  $2.458 \text{ \AA}$

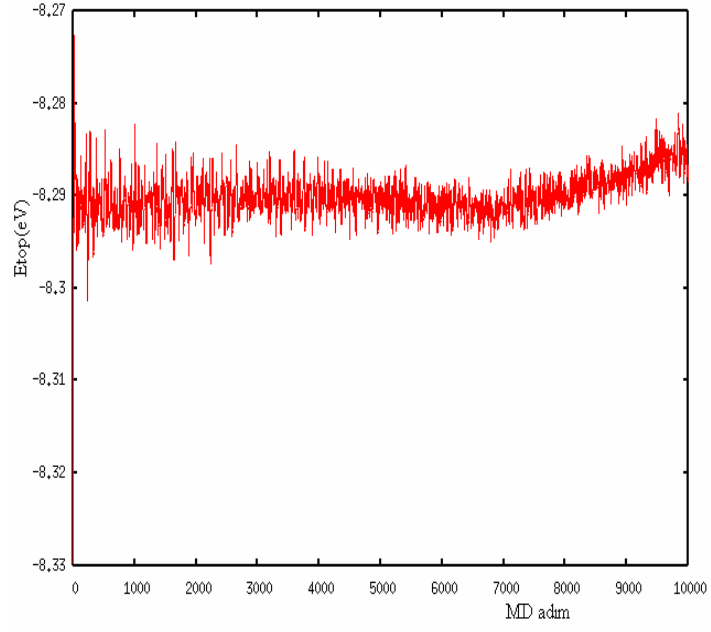
Simülasyonlarda MD adım zamanı ( $\Delta t$ ) nin optimum değerini belirlemek için 300K sıcaklıkta, 0.02-1 fs aralığında çeşitli adım zamanı değerleri ile denemeler yapıldı (Şekil 2.3; Şekil 2.4; Şekil 2.5). Şekil 2.4'den sistemin 1 fs adım zamanı için 2000-5000 MD adımı sürecinde kararlı enerji seviyesine ulaştığı belirlendi.



Şekil 2.3  $\Delta t=0.02$  fs için toplam enerjinin MD adıma göre değişimi



Şekil 2.4  $\Delta t=1$  fs için toplam enerjinin MD adıma göre değişimi (5000 MD adım)



Şekil 2.5  $\Delta t=1$  fs için toplam enerjinin MD adımı göre değişimi (10.000 MD adım)

### 3. SİMÜLASYON SONUÇLARI

#### 3.1 Sıcaklığın (10,10) KNT lerin Kararlılığına Etkisi

Çapları 1.356 nm olan (10,10) “armchair” KNT lerin sıcaklığa göre yapısal kararlılıklarının, fiziksel özelliklerinin ve enerjilerinin değişimi; yüksek sıcaklıktaki yapısal bozulmaları O(N) SBMD simülasyon yöntemi kullanılarak araştırıldı. Ayrıca elektronik sıcaklığın ( $k_B T$ ) elde edilen sonuçlara etkisi incelendi.

Sıcaklık, nanoboyutlu sistemlerde diğer boyutlarda olduğu gibi sistemdeki parçacıkların ortalama enerjilerine bağlıdır. MD simülasyonlarında her adım zamanında sistemdeki her atomun konum  $r_i(t_n)$  ve hızları  $v_i(t_n)$  hesaplanmaktadır. Buradan da  $N$  adım üzerinden zamana göre ortalama kinetik enerjiye geçilir.

$$\langle KE_i \rangle = \frac{m}{2N} \sum_n v_i^2(t_n) = \left\langle \frac{1}{2} m v_i^2 \right\rangle \quad (3.1)$$

Kinetik enerjinin sıcaklıkla ilişkisi

$$\left\langle \frac{1}{2} m v_i^2 \right\rangle = \frac{3}{2} k_B T_i \quad (3.2)$$

bağıntısı ile verilir.

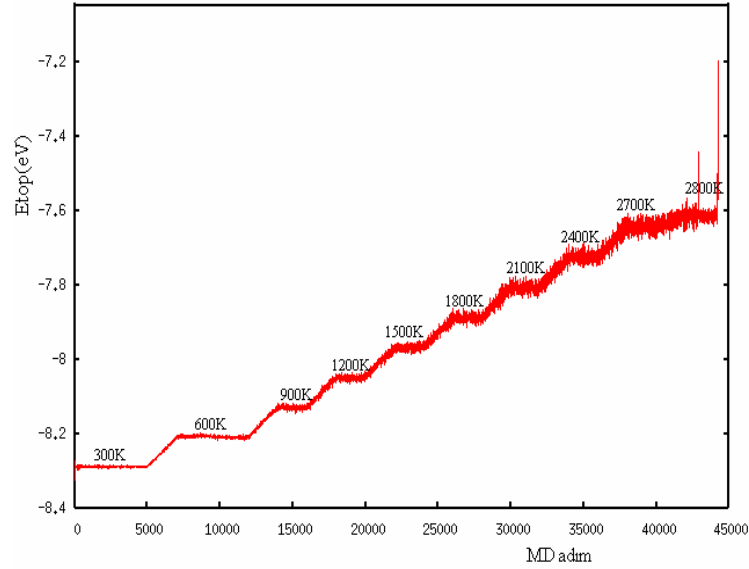
#### 3.1.1 Aşamalı Isıtma Yöntemi

##### 3.1.1.1 Elektronik Sıcaklık ( $k_B T$ )=0.025 eV için Kararlılığın İncelenmesi

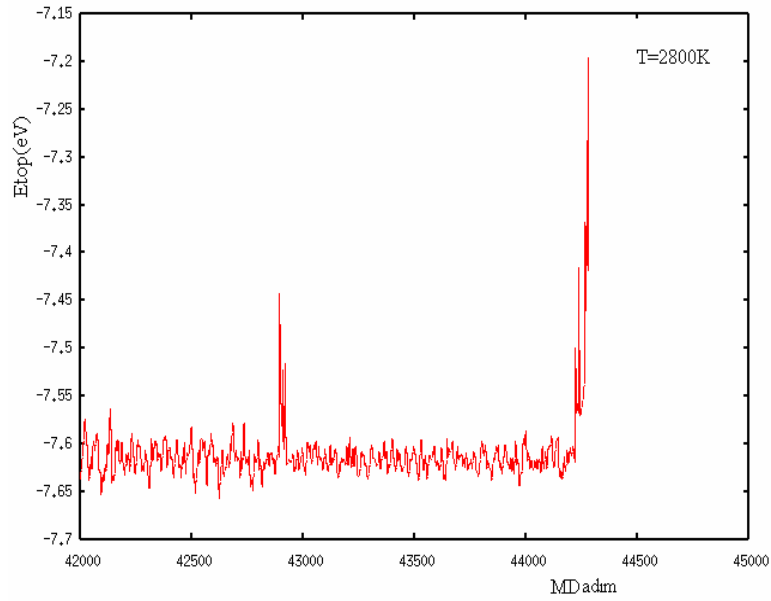
Isı etkisi tüplere iki farklı yöntem kullanılarak uygulandı. Bunlardan birincisi “aşamalı ısıtma” olarak adlandırdığımız yöntemdir. Bu yöntemde, sistem belirlenen bir süreçte hedef sıcaklığa çıkarılmakta, daha sonra bu sıcaklıkta sistemin kendini dengelemesi için bir süre beklenmektedir. Sistem 300K de 5000 fs (5ps) simülasyon sürecinde dengeye getirildi, dengeye getirilen simülasyon çalışması tekrar çalıştırılarak 2 ps simülasyon sürecinde sıcaklık 600K’e arttırıldı. Sistem 600K’de 5 ps lik süreçte dengelendi. Benzer şekilde program kaldığı yerden devam ettirilerek 2 ps lik süreçler boyunca sıcaklık 300K lik adımlarla arttırıldı. Her sıcaklık artışında, sistem belirli bir sürede (2-5 ps) dengeye getirildi. Bu çalışmada, sıcaklık arttıkça atom başına düşen toplam enerji arttı. Böylece yapı daha yüksek bir enerji seviyesinde dengeye ulaştı (Şekil 3.1). Bu yöntemle sıcaklık 2700K’e kadar arttırıldı. Tüp 2700K de dengelendikten sonra sıcaklık 2800K çıkarıldı. 2800K de dengeleme sürecinde

yaklaşık 900 fs de tüpten bir atom koptu. 2800K den sonraki sıcaklık artışında, kopmalar artarak tüpte parçalanmalar oluştu.

Şekil 3.1’de 2800K sıcaklıkta ilk keskin tepe yaklaşık 900 fs civarında yapıdan bir atomun koptuğunu göstermektedir, simülasyon devamında da kopmalar artarak tüpte parçalanmalar oluşmuştur, bu durum enerji grafiğinde de boyları artan keskin tepeler şeklinde görülmektedir. 2800K sıcaklıktaki kopmalar Şekil 3.2’de ayrıca çizildi.



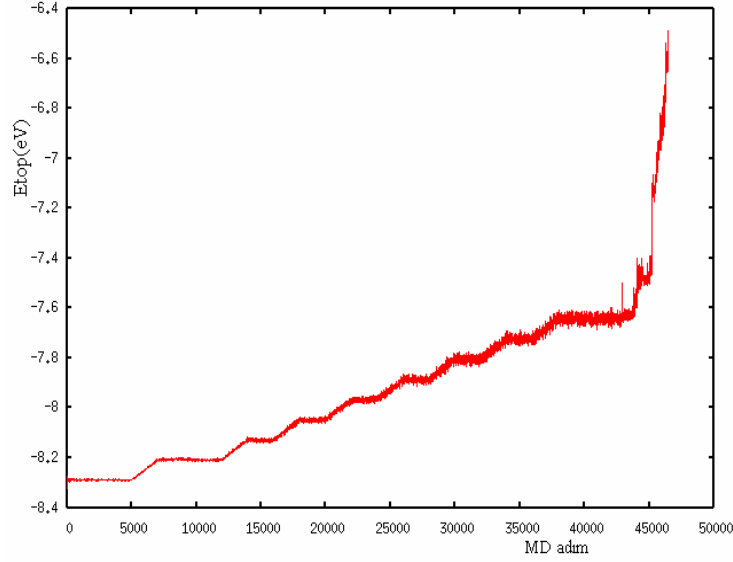
Şekil 3.1 Simülasyon sürecinde atom başına toplam enerjinin değişimi



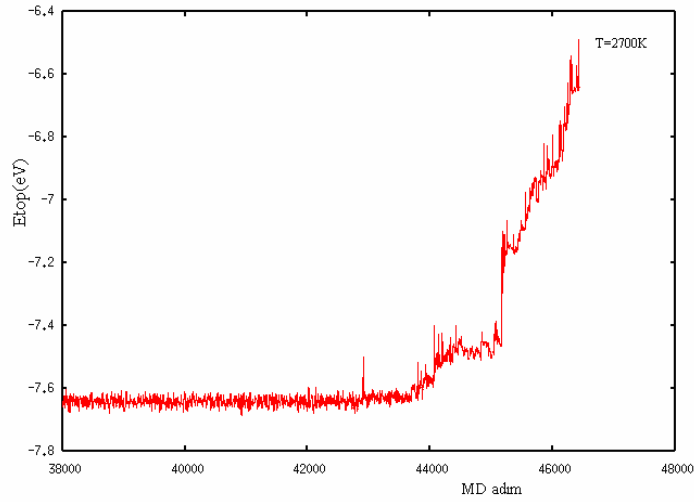
Şekil 3.2 2800K sıcaklıkta dengeleme sürecinde toplam enerji değişimi



Yapıdan atomların kopmaya başladığı ilk sıcaklığı daha ayrıntılı belirlemek için, simülasyon çalışmasında daha düşük sıcaklıklara inilerek çalışmalar daha uzun süre devam ettirildi. Daha önce 2700K de 2000 adım süren çalışma, bu dengeleme sıcaklığında devam ettirildi ve 2700K sıcaklıkta dengeleme sürecinde yaklaşık 5000 fs de tüpten bir atom kopty, simülasyonun devamında da kopmalar artarak tüpte yine parçalanmalar oluştu (Şekil 3.3, 3.4).



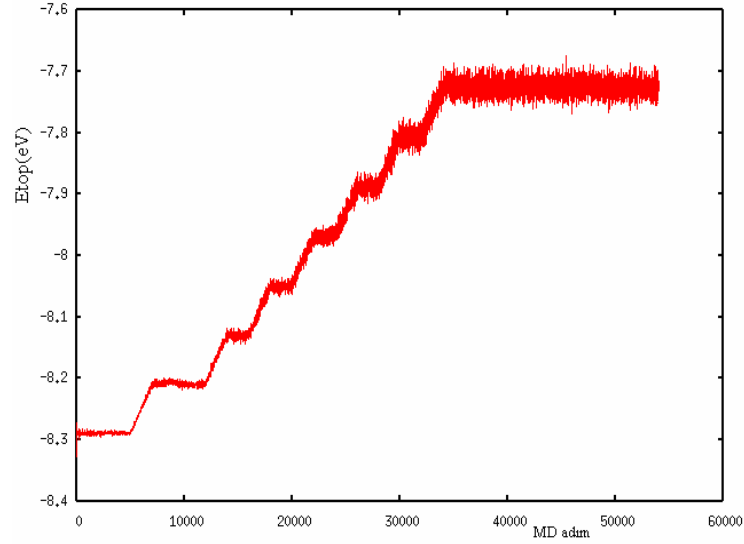
Şekil 3.3 2700K dengeleme sürecine kadar toplam enerjinin değişimi



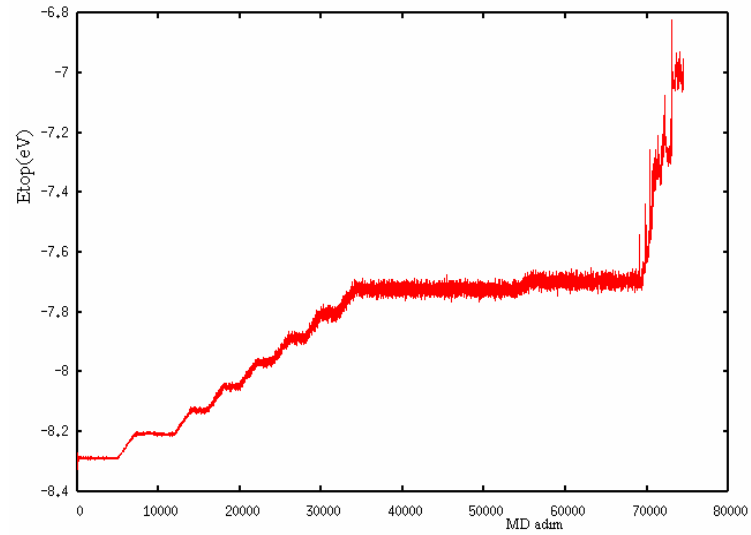
Şekil 3.4 2700K sıcaklıkta dengeleme sürecinde toplam enerjinin değişimi

Benzer şekilde 2400K sıcaklıkta dengeleme süreci 20000 adıma (20 ps) çıkarıldı; yapıdan atomların kopmadığı ve sistemin dengede kaldığı görüldü (Şekil 3.5).

2400K sıcaklıkta 20000 adım dengeleme çalışması 2 ps süreçte 2500K sıcaklığa ısıtıldı, bu sıcaklıkta 10 ps dengelemede yapıdan kopma olmadı. Bunun devamında iki ayrı çalışma yapıldı. Hem 2500K de dengeleme süreci devam ettirildi ve bu sıcaklıkta yaklaşık 13 ps de kopma görüldü (Şekil 3.6), hem de çalışma 2 ps ısıtma sürecinde 2600K çıkarıldı ve 2600K, 1 ps dengeleme süreci sonunda yapıdan kopmalar görüldü (Şekil 3.7).

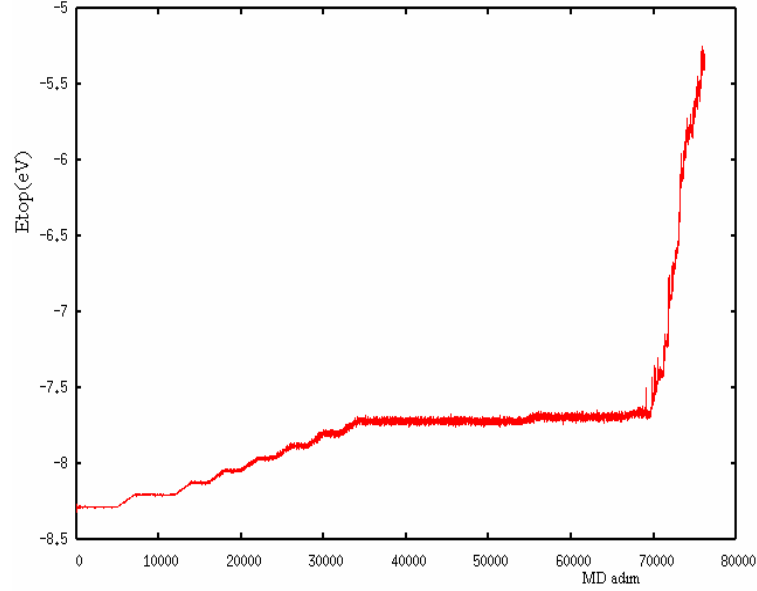


Şekil 3.5 2400K dengeleme sürecine kadar toplam enerjinin değişimi



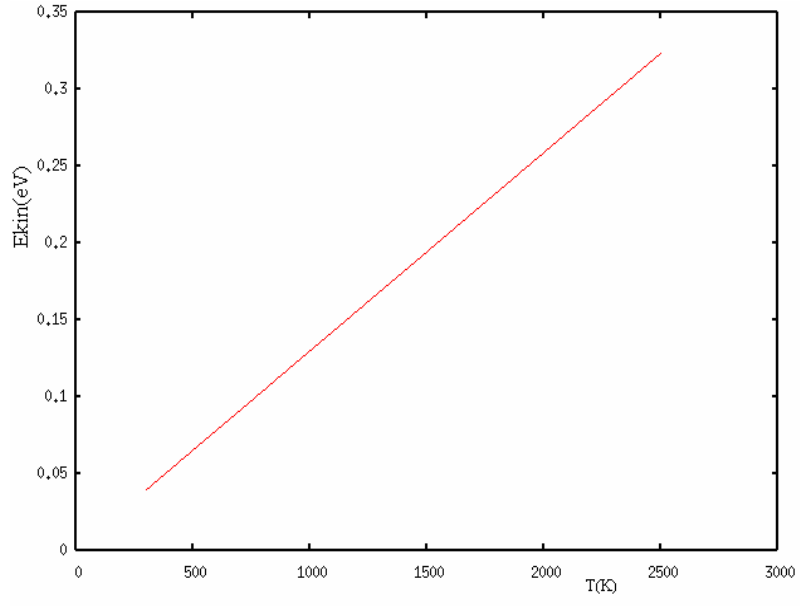
Şekil 3.6 2500K dengeleme sürecine kadar toplam enerjinin değişimi

Buna göre ısıtılan sıcaklıkta sistemi dengeleme süresinin atomların kopmasına etkisi olduğu ve 2500K sıcaklıktan itibaren çeşitli dengeleme süreçlerinde yapıdan atomların koptuğu belirlendi.

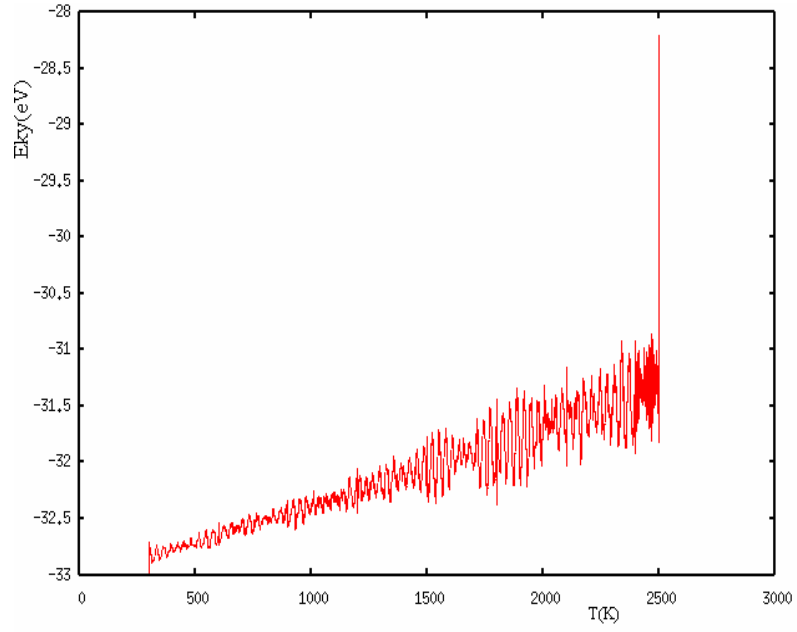


Şekil 3.7 2600K dengeleme sürecine kadar toplam enerjinin değişimi

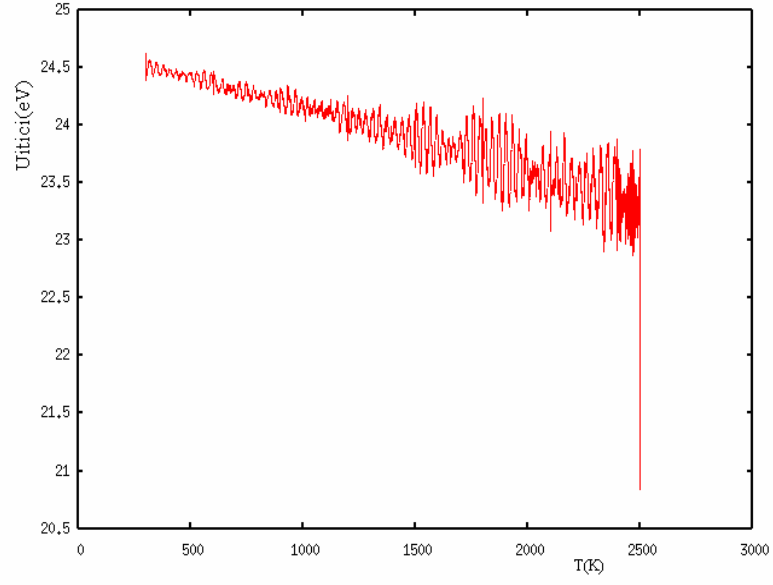
SBMD yöntemine göre toplam enerji: kinetik enerji, kuşak yapısı enerjisi ve itici potansiyel enerji olmak üzere üç kısımdan oluşmaktadır. Sıcaklık arttıkça kinetik enerji ve kuşak yapısı enerjisi arttı, itici potansiyel enerji azaldı (Şekil 3.8, 3.9, 3.10). Kinetik enerjinin sıcaklığa göre değişim oranı  $1.3 \times 10^{-4}$  eV/K olarak bulundu, bu sonuç (3.2) denklemi ile verilen eş bölüşüm teoremi ile uyumludur. Kuşak yapısı enerjisinin sıcaklığa göre artması (2.43) denklemine göre elektronların kazandıkları enerji ile daha üst seviyelere geçmeleri ile açıklanır. Diğer taraftan sıcaklık arttıkça itici potansiyel enerjinin azalması (2.54) ve (2.56) denklemine göre atomlar-arası mesafelerin arttığının göstermektedir. Buna göre sıcaklık arttıkça atom başına toplam enerji artmaktadır (Şekil 3.11). Enerjinin sıcaklığa göre değişimi yaklaşık  $3 \times 10^{-4}$  eV/K lik sabit bir oran göstermektedir. Fuleren içinde atom başına toplam enerji sıcaklıkla doğrusal olarak artmakta ve aynı eğim değerini vermektedir (Kim ve Tomanek, 1994).



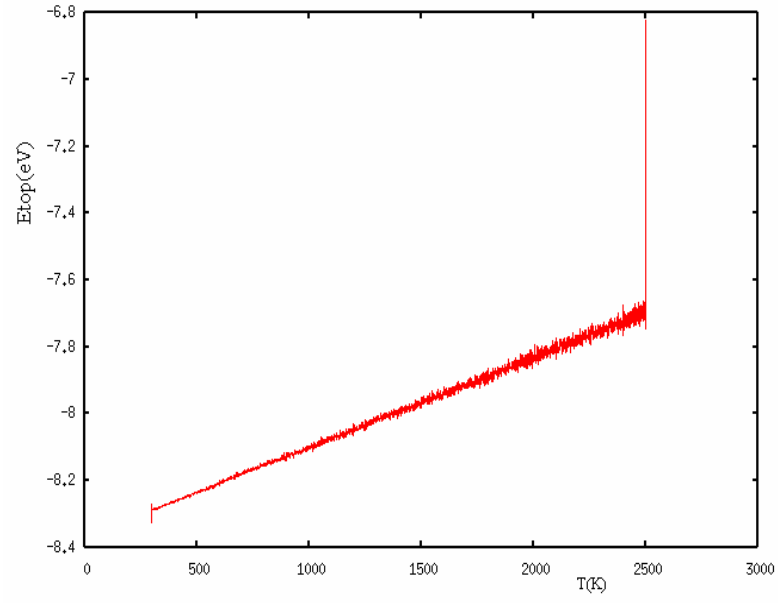
Şekil 3.8 Kinetik enerjinin sıcaklığa göre değişimi



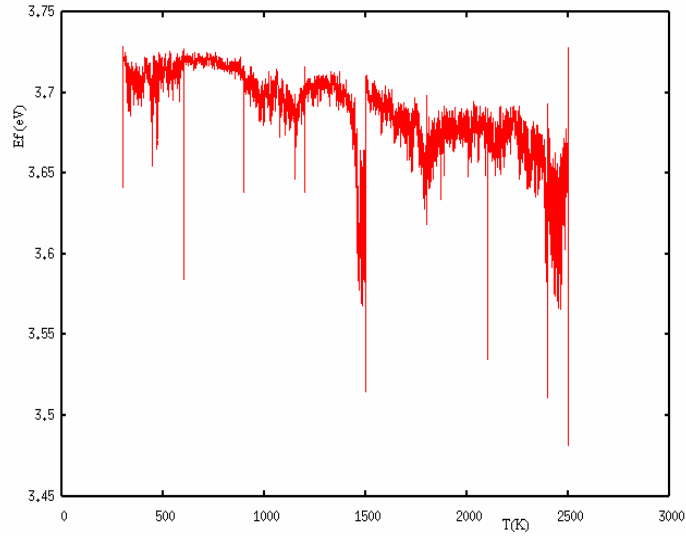
Şekil 3.9 Kuşak yapısı enerjisinin sıcaklığa göre değişimi



Şekil 3.10 İtici potansiyel enerjinin sıcaklığa göre değişimi



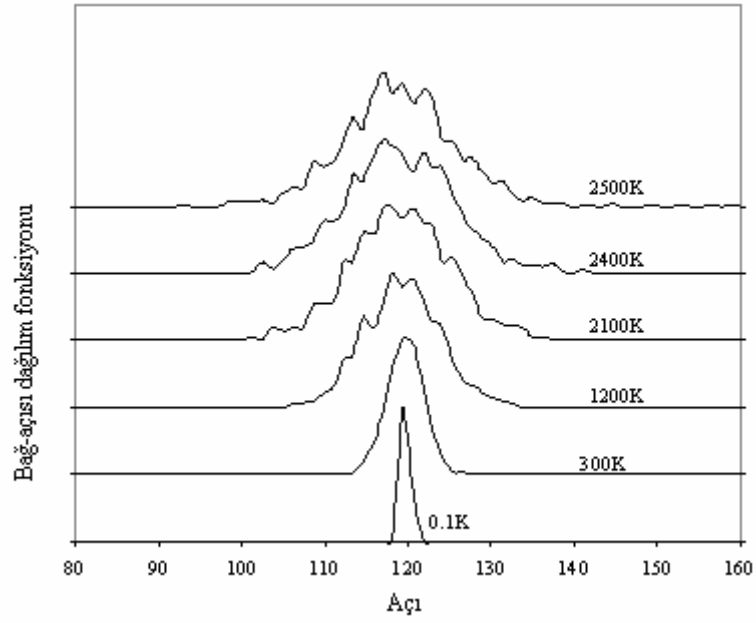
Şekil 3.11 Atom başına toplam enerjinin sıcaklığa göre değişimi



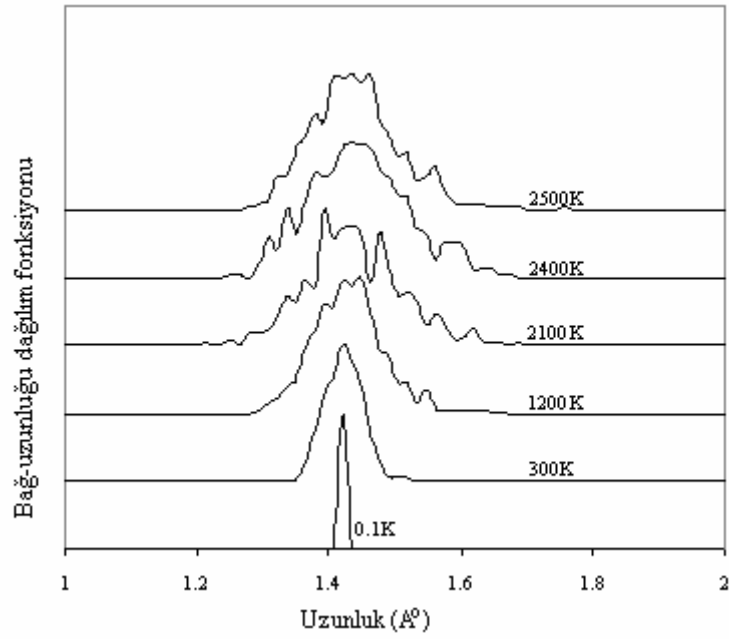
Şekil 3.12 Fermi enerji seviyesinin sıcaklığa göre değişimi

Sıcaklık artışının Fermi enerji seviyesine etkisinin, yaklaşık 3,72 eV dan 3,6 eV'a doğru bir azalma şeklinde olduğu görüldü (Şekil 3.12). Ancak yapıdan atom kopması Fermi seviyesinin 3,67 eV civarına yükselmesine neden oldu. KNT yi meydana getiren grafın levhanın bir altıgen örgüsünde bağlar arasındaki açı  $120^\circ$  dir. 300K sıcaklıkta, altıgen örgüdeki karbon atomlarının bağ-açısı dağılım fonksiyonu  $119.40^\circ$  açıda keskin bir tepe verdi. Sıcaklık arttıkça, tepenin  $119.40^\circ$  değerinden sapmalar ve fonksiyonda genişlemeler gözlemlendi. Bu durum, sıcaklık arttıkça atom başına kinetik enerjinin artmasıyla bağlar arası açılarda meydana gelen değişimlerle açıklanabilir (Şekil 3.13). Benzer durum, altıgen örgüdeki karbon atomları arasındaki bağ-uzunluğu dağılım fonksiyonu içinde geçerlidir. 300K de bağ-uzunluğu dağılım fonksiyonu  $1.42 \text{ \AA}$  da keskin bir tepe verdi ve sıcaklık arttıkça bu fonksiyonda da genişlemeler arttı (Şekil 3.14). Buna göre bağ kopma sıcaklığına kadar altıgen örgüler önemli ölçüde yapısal olarak bozuldu. Radyal dağılım fonksiyonuna göre 300K sıcaklıkta atomlar-arası uzaklıklara ait ilk dört tepenin, sırasıyla,  $1.44 \text{ \AA}$ ,  $2.50 \text{ \AA}$ ,  $2.82 \text{ \AA}$ ,  $3.78 \text{ \AA}$  değerlerinde olduğu görüldü (Şekil 3.15). Bu sonuç (10,10) KNT lerin “armchair” yapısıyla uyumludur. Sıcaklık arttıkça atomların yerleşimlerindeki değişimler nedeniyle tepeler genişledi, 3. komşu atomları temsil eden tepe kaybolmaya başladı. Referans seçilen atoma göre 3. komşu atomların belli bir kısmı radyal yönde bulunmaktadır. 3. tepedeki azalma bu atomların uzaklaştığını yani sıcaklık arttıkça tübün yarıçapının arttığını göstermektedir. Altıgen örgüde her karbon atomu komşu atomlarla üç bağ yapmaktadır. Şekil 3.16'da çizilen atomik koordinasyon sayısının (1) eğrisi bu durumu sağlamaktadır. 2500K sıcaklıktan itibaren

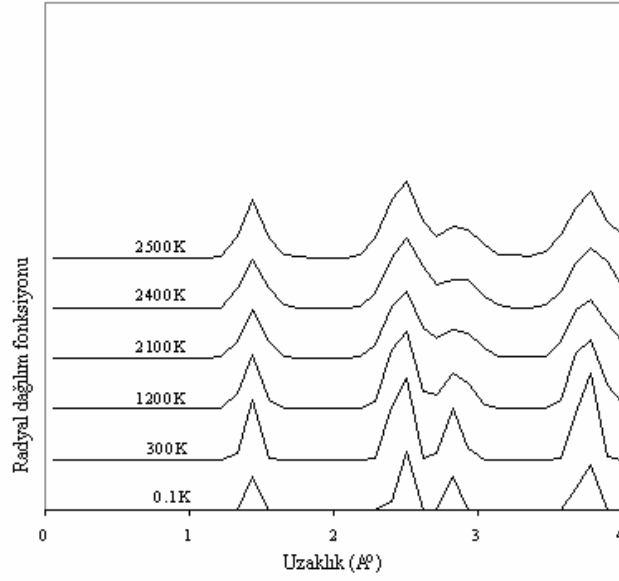
yapıdan atomların kopması nedeniyle bazı atomların iki bağı kaldığı görülmektedir (Şekil 3.16(2)).



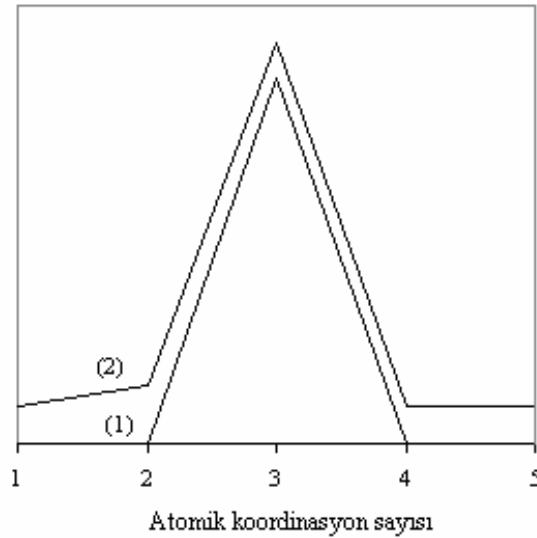
Şekil 3.13 Bağ-açısı dağılım fonksiyonunun sıcaklığa göre değişimi



Şekil 3.14 Bağ-uzunluğu dağılım fonksiyonunun sıcaklığa göre değişimi



Şekil 3.15 Radyal dağılım fonksiyonunun sıcaklığa göre değişimi

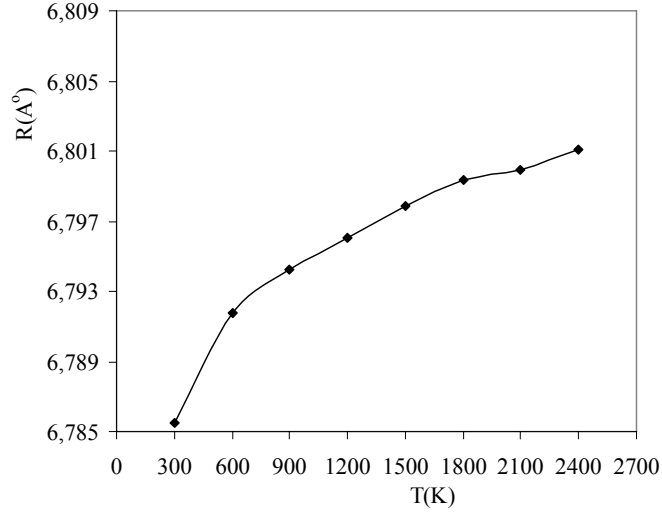


Şekil 3.16 Atomik koordinasyon sayısının sıcaklığa göre değişimi: (1) 0.1K, 300K, 1200K, 2100K, 2400K; (2) 2500K

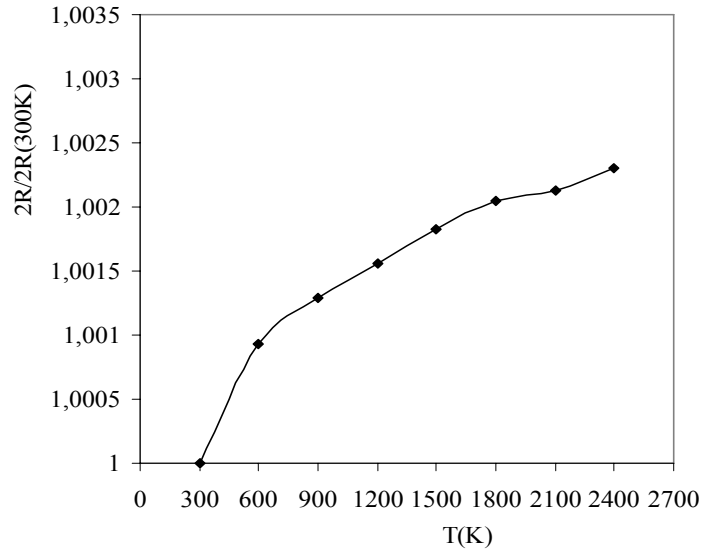
Şekil 3.6'da verilen simülasyon süreci için her ısıtma işlemi ardından dengeleme sonunda tüp ortalama yarıçap değeri hesaplandı (Şekil 3.17). 300K sıcaklıkta tübün yarıçapı literatür ile uyumlu olarak 6.785 Å olarak bulundu. Sıcaklık arttıkça tübün ortalama yarıçapı arttı. KNT nin radyal ısıl genişleme katsayısını bulmak amacıyla Şekil 3.17 değerleri ile Şekil 3.18 elde edildi. Şekil 3.18, aşamalı ısıtma yöntemine göre hesaplanan tüp ortalama çapının, 300K deki



değerine oranının sıcaklıkla değişimini göstermektedir. Bu grafikteki 300-600K arasındaki doğrusal bölgenin eğiminden, radyal ısısal genleşme katsayısı  $0.31 \times 10^{-5}$  (1/K) olarak bulundu.



Şekil 3.17 (10,10) KNT ortalama yarıçapının sıcaklığa göre değişimi

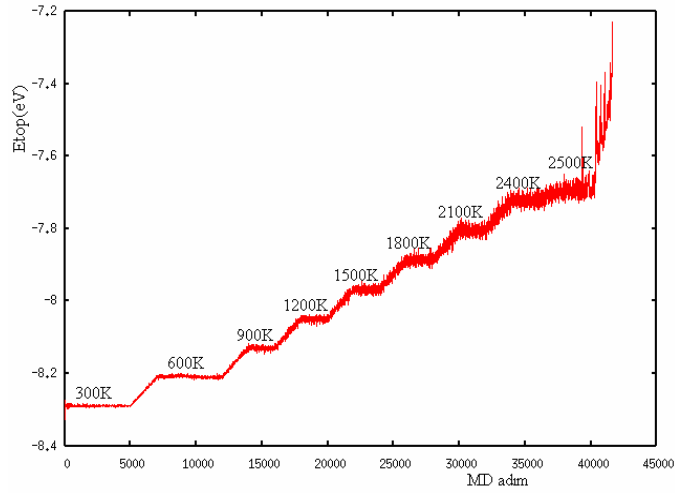


Şekil 3.18 (10,10) KNT ortalama çapının sıcaklığa göre değişimi

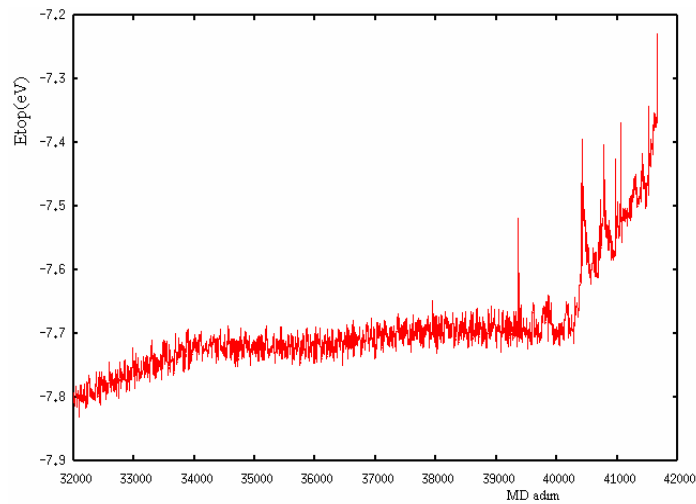
### 3.1.1.2 Elektronik Sıcaklık ( $k_B T$ ) $\neq 0.025$ eV için Kararlılığın İncelenmesi

Aynı yöntem ile sıcaklığa karşı KNT yapısal bozulmasına, “elektronik sıcaklık” ( $k_B T$ ) nin etkisi incelendi. Önceki simülasyonlarda ısıtma süreçlerinde  $k_B T = 0,025$  eV (300K) değerinde

sabit iken; bu aşamada her ısıtma sürecinde hedef sıcaklık değerine göre hesaplanarak kullanıldı. Bu incelemeye önceki çalışmadan 900K sıcaklıkta dengelenen yapı kullanılarak başlandı. Çünkü 300-600-900K gibi düşük sıcaklıklarda elektronik sıcaklık ( $k_B T$ ) nin enerjii etkilemediği bilinmekteydi (Dereli ve Özdoğan, 2003b). Yapı yine 300K lik adımlarla 2400K ( $k_B T = 0.20688$  eV) kadar, 2 ps süreçlerle dengelenerek ısıtıldı. Önceki yöntemde 2500K de kopma belirlendiğinden bu çalışma da 2500K sıcaklığa çıkarıldı. Yapı 2500K’de ( $k_B T = 0.2155$  eV) ısıtılıp dengelenirken yaklaşık 1350 fs civarında kopma gözlemlendi. Çalışmanın devamında kopmalar artarak bozulmalar arttı (Şekil 3.19). Kopmaları gösteren tepeleri daha ayrıntılı görmek amacıyla simülasyonun 2400K ısıtma sürecinden itibaren grafiği ayrıca çizildi (Şekil 2.20).

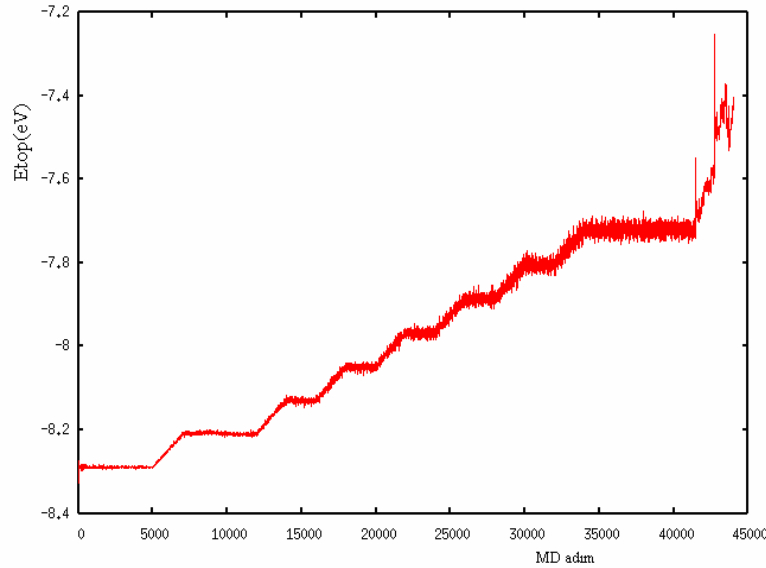


Şekil 3.19 Simülasyon sürecinde atom başına toplam enerjinin değişimi



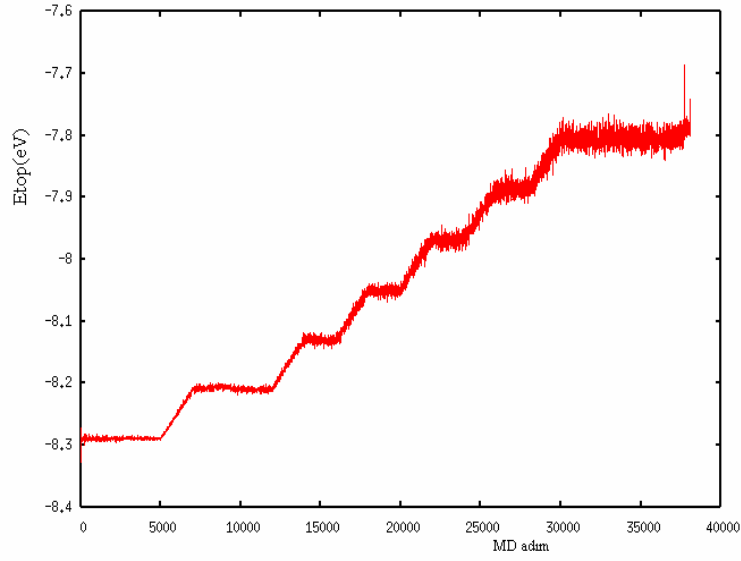
Şekil 3.20 2400K sıcaklığa ısıtma sürecinden itibaren toplam enerji değişimi

Yine yapıdan atomların kopmaya başladığı ilk sıcaklığı daha ayrıntılı belirlemek için, simülasyon çalışmasında daha düşük sıcaklıklara inilerek çalışmalar daha uzun süre devam ettirildi. Daha önce 2400K sıcaklıkta ( $k_B T=0.20688$  eV) 2000 adım süren çalışma bu dengeleme sıcaklığında devam ettirildi ve bu sıcaklıkta dengeleme sürecinde yaklaşık 8 ps de tüpten bir atom koptu, simülasyonun devamında da kopmalar artarak tüpte yine parçalanmalar oluştu (Şekil 3.21).

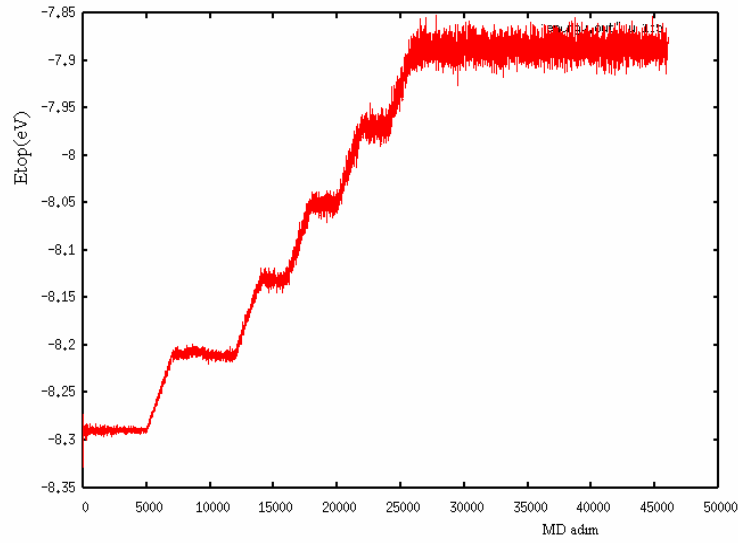


Şekil 3.21 2400K dengeleme sürecine kadar toplam enerjinin değişimi

Çalışmanın bir önceki dengeleme sürecine inilerek, yani 2100K sıcaklıkta ( $k_B T=0.18102$  eV) 2000 adım çalışması devam ettirildiğinde 7700 fs de tüpten atomların koptuğu görüldü (Şekil 3.22). Benzer şekilde 1800K sıcaklığa ( $k_B T=0.15516$  eV) inildiğinde ise 2000 adım çalışması devam ettirildiğinde 20 ps simülasyon süreci boyunca tüpten atomların kopmadığı görüldü (Şekil 3.23). Buna göre aşamalı ısıtma yönteminde, elektronik sıcaklık ( $k_B T$ ) her ısıtma sürecinde değiştirildiği zaman 2100K sıcaklıktan itibaren çeşitli süreçlerde yapıdan atomların koptuğu görüldü. Simülasyonlarda kinetik sıcaklık artışına paralel olarak elektronik sıcaklıkta ( $k_B T$ ) arttırılırsa KNT lerde atomların ilk kopmaya başladığı sıcaklık 2100K'e inmektedir.

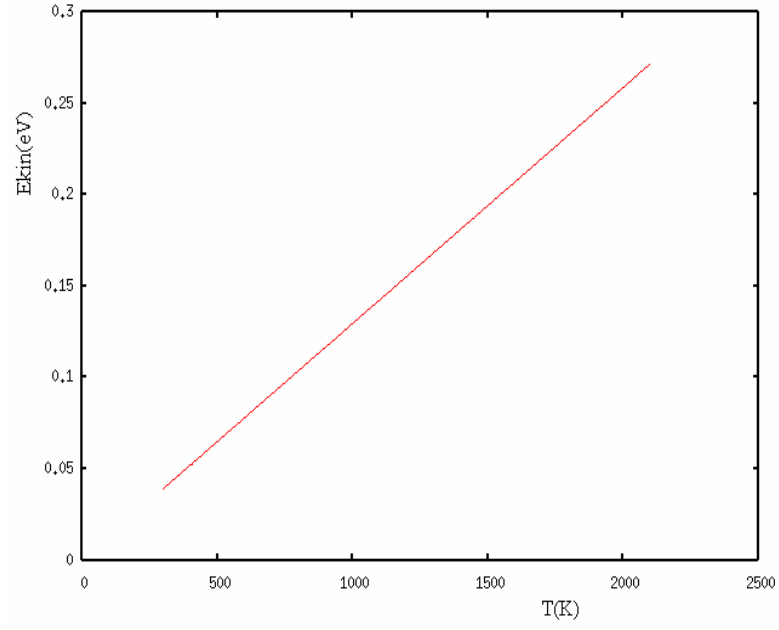


Şekil 3.22 2100K dengeleme sürecine kadar toplam enerjinin değişimi

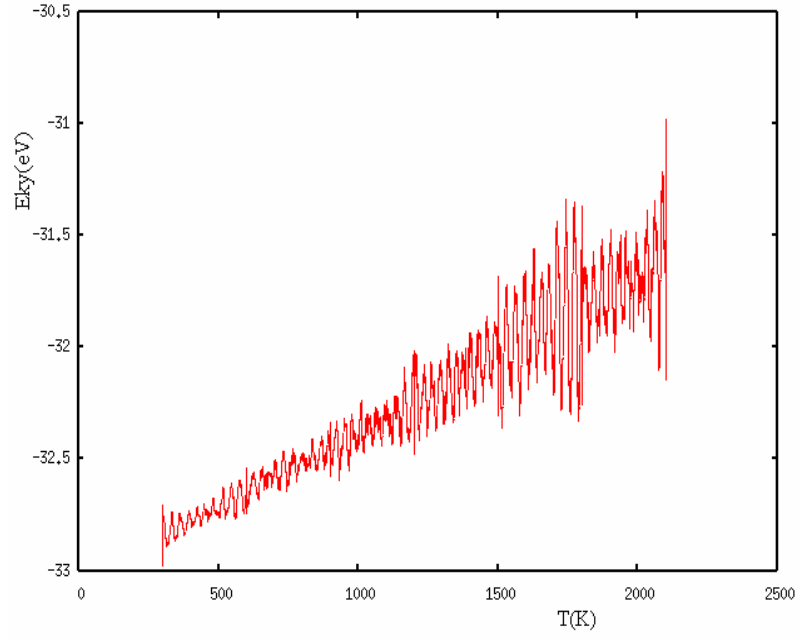


Şekil 3.23 1800K dengeleme sürecine kadar toplam enerjinin değişimi

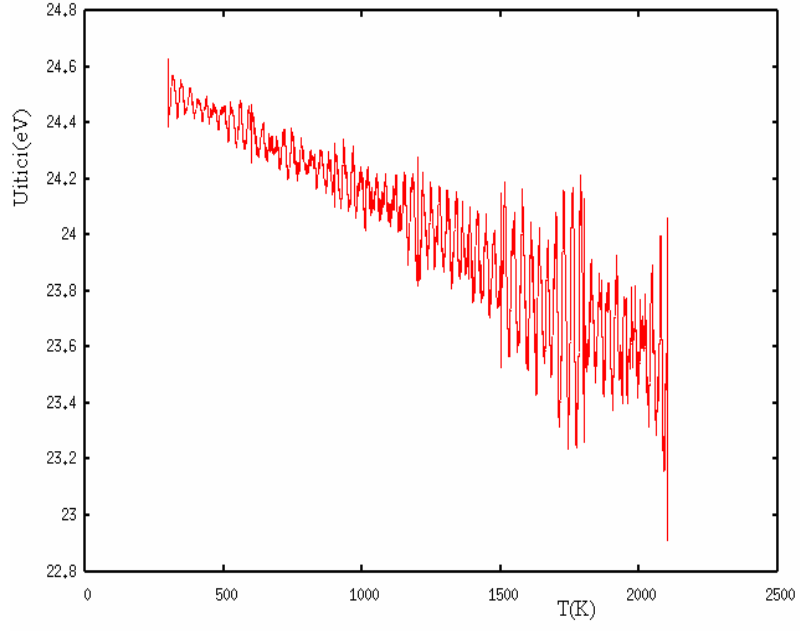
Kinetik enerji, kuşak yapısı enerjisi ve itici potansiyel enerji sıcaklık arttıkça önceki çalışma ile uyumlu değişimler gösterdi (Şekil 3.24, Şekil 3.25, Şekil 3.26). Buna göre kinetik enerjinin sıcaklığa göre değişim oranı aynı sonuç verdi. Atom başına toplam enerji seviyeleri de aynı değerleri gösterdi ve sıcaklığa bağlı oranının tüpte bozulmalar oluşana kadar yine yaklaşık  $3 \times 10^{-4}$  eV/K olduğu belirlendi (Şekil 3.27). Sıcaklık arttıkça Fermi enerji seviyesi yine azalmaktadır. Ancak Şekil 3.28'de görüldüğü gibi elektronik sıcaklık ( $k_B T$ ) artınca 900K'de Fermi seviyesi yaklaşık 0.03-0.04eV civarında azalma göstermektedir.



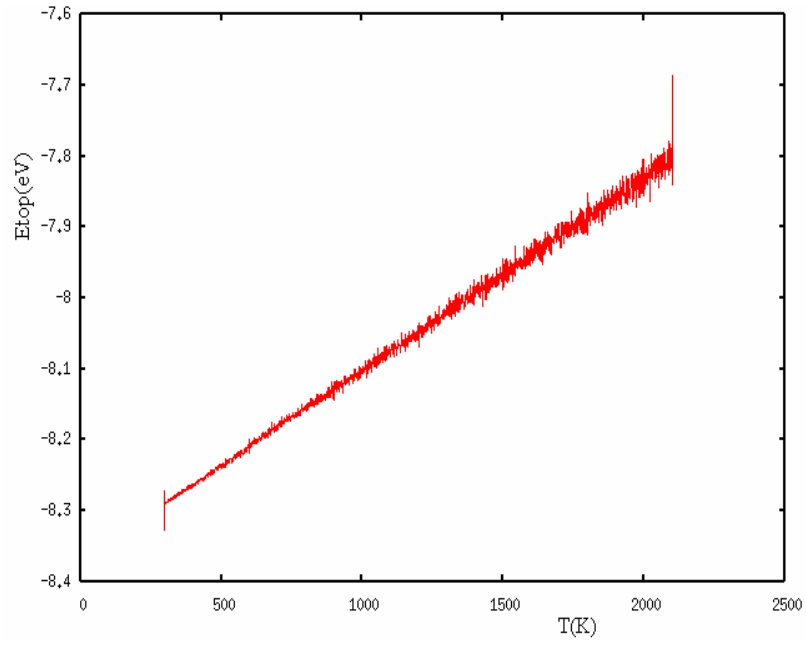
Şekil 3.24 Kinetik enerjinin sıcaklığa göre değişimi



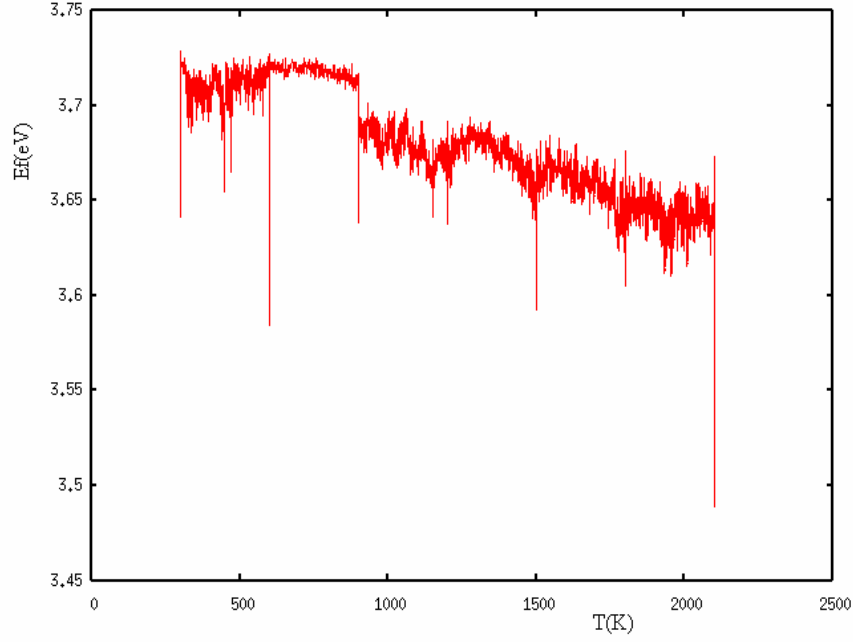
Şekil 3.25 Kuşak yapısı enerjisinin sıcaklığa göre değişimi



Şekil 3.26 İtici potansiyel enerjinin sıcaklığa göre değişimi

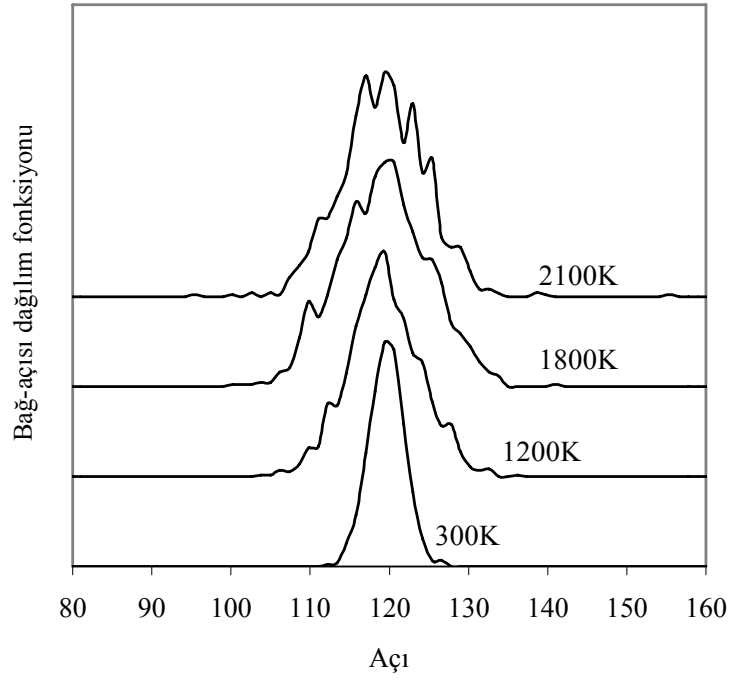


Şekil 3.27 Atom başına toplam enerjinin sıcaklığa göre değişimi

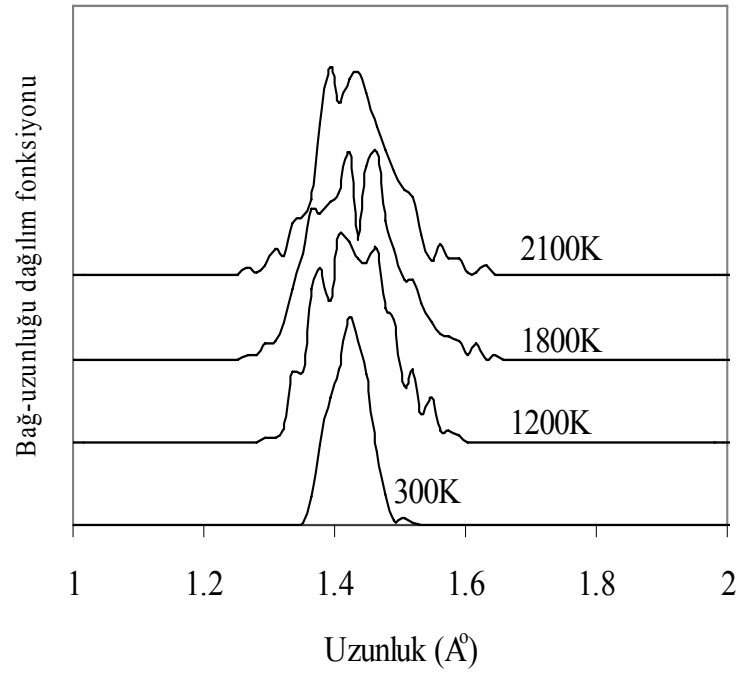


Şekil 3.28 Fermi enerji seviyesinin sıcaklığa göre değişimi

Şekil 3.29, bağ-açısı dağılım fonksiyonlarında sıcaklık arttıkça genişleme ve birden fazla tepe görülmektedir. Bu durum yine sıcaklık etkisiyle KNT atomların hızlarının artmasıyla açıklanır. Şekil 3.13 ile karşılaştırma yaparsak 300K için fonksiyonlar ortaktır, ancak 1200K den itibaren elektronik sıcaklık ( $k_B T$ ) sıcaklığa göre değiştirildiğinde fonksiyonlar daha düzgün dağılımlar göstermektedir. Ayrıca kopma sıcaklıklarında her iki fonksiyonda da yaklaşık dört tane belirgin tepe bulunmaktadır. Aynı kıyaslama bağ-uzunluğu dağılım fonksiyonu içinde geçerlidir (Şekil 3.30). Şekil 3.31 sıcaklığa göre radyal dağılım fonksiyonlarını göstermektedir. Buna göre atomların yerleşimlerinde benzer değişimler ve özellikle 3.tepeden tüpte yarıçap yönünde genişleme görülmektedir. Şekil 3.32’da (1) eğrisi her atomun üç bağ yaptığını; (2) eğrisi ise 2100K kopma sıcaklığında tüpten atomların koptuğunu ve iki bağa sahip atomların bulunduğunu göstermektedir.

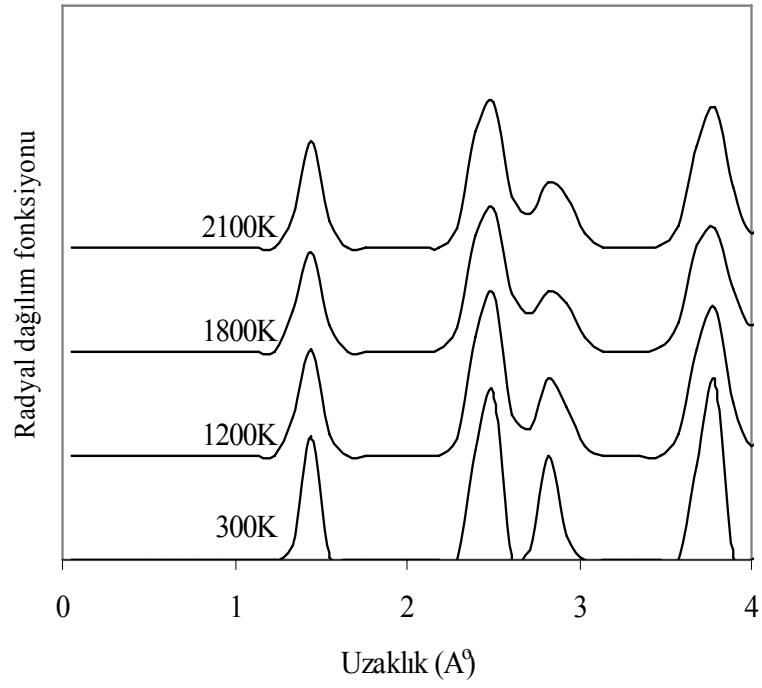


Şekil 3.29 Bağ-açısı dağılım fonksiyonunun sıcaklığa göre değişimi

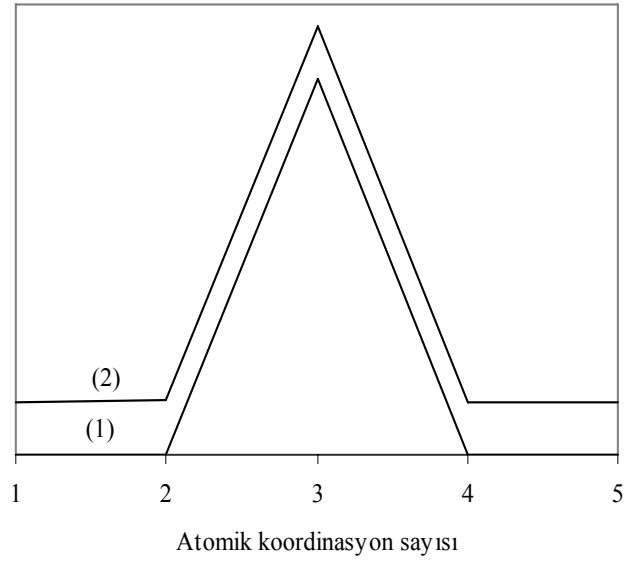


Şekil 3.30 Bağ-uzunluğu dağılım fonksiyonunun sıcaklığa göre değişimi





Şekil 3.31 Radyal dağılım fonksiyonunun sıcaklığa göre değişimi

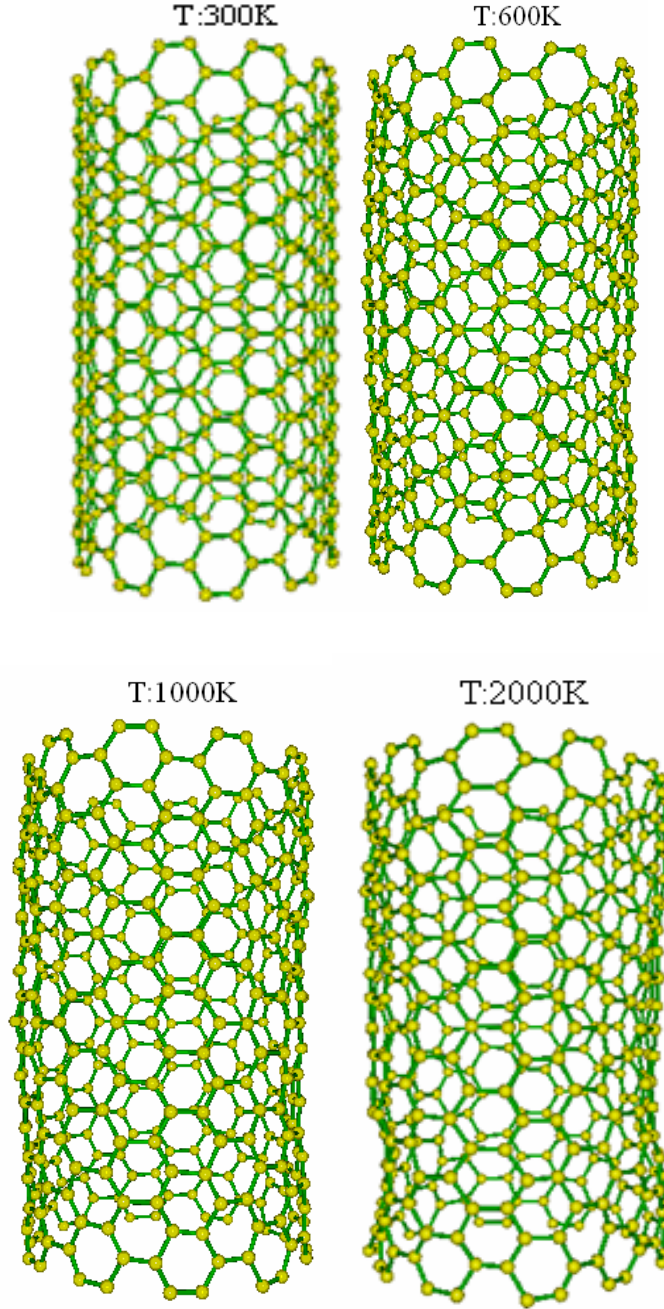


Şekil 3.32 Atomik koordinasyon sayısının sıcaklığa göre değişimi: (1) 300K, 1200K, 1800K; (2) 2100K

### 3.1.2 Isısal Dengeleme Yöntemi

#### 3.1.2.1 Elektronik Sıcaklık ( $k_B T$ )=0.025 eV için Kararlılığın İncelenmesi

İkinci yöntem olan “ısısal dengeleme” olarak adlandırdığımız yöntemde, 1K den başlayarak yüksek sıcaklıklara kadar ısı etkisi araştırıldı. Bu yöntemde her sıcaklık için yeni bir simülasyon çalışması başlatılarak sistem belirli bir sürede (2-5 ps) dengeye getirildi.



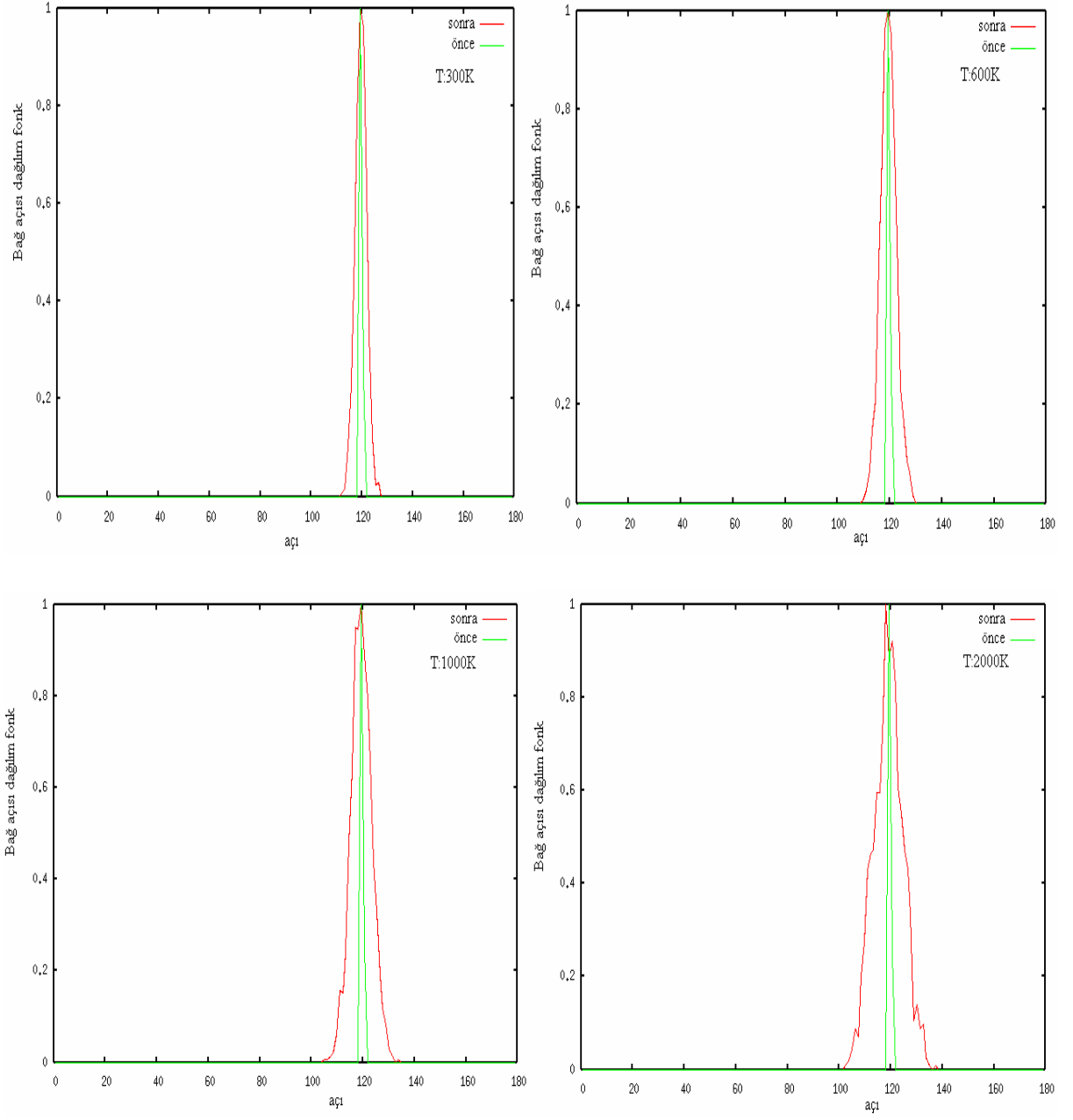
Şekil 3.33 Sırasıyla 300K, 600K, 1000K, 2000K sıcaklıklarda KNT resimleri

Şekil 3.33, çeşitli sıcaklıklarda 2 ps simülasyon süreçleri sonunda elde edilen KNT resimlerini göstermektedir. İlk resme göre 300K sıcaklıkta KNT düzgün altıgen yapıdadır. Sıcaklık arttıkça tütün çapı, ekseni boyunca değişmektedir. Buna göre radyal bozulmalar olmakta ancak altıgen örgü yapısı korunmaktadır.

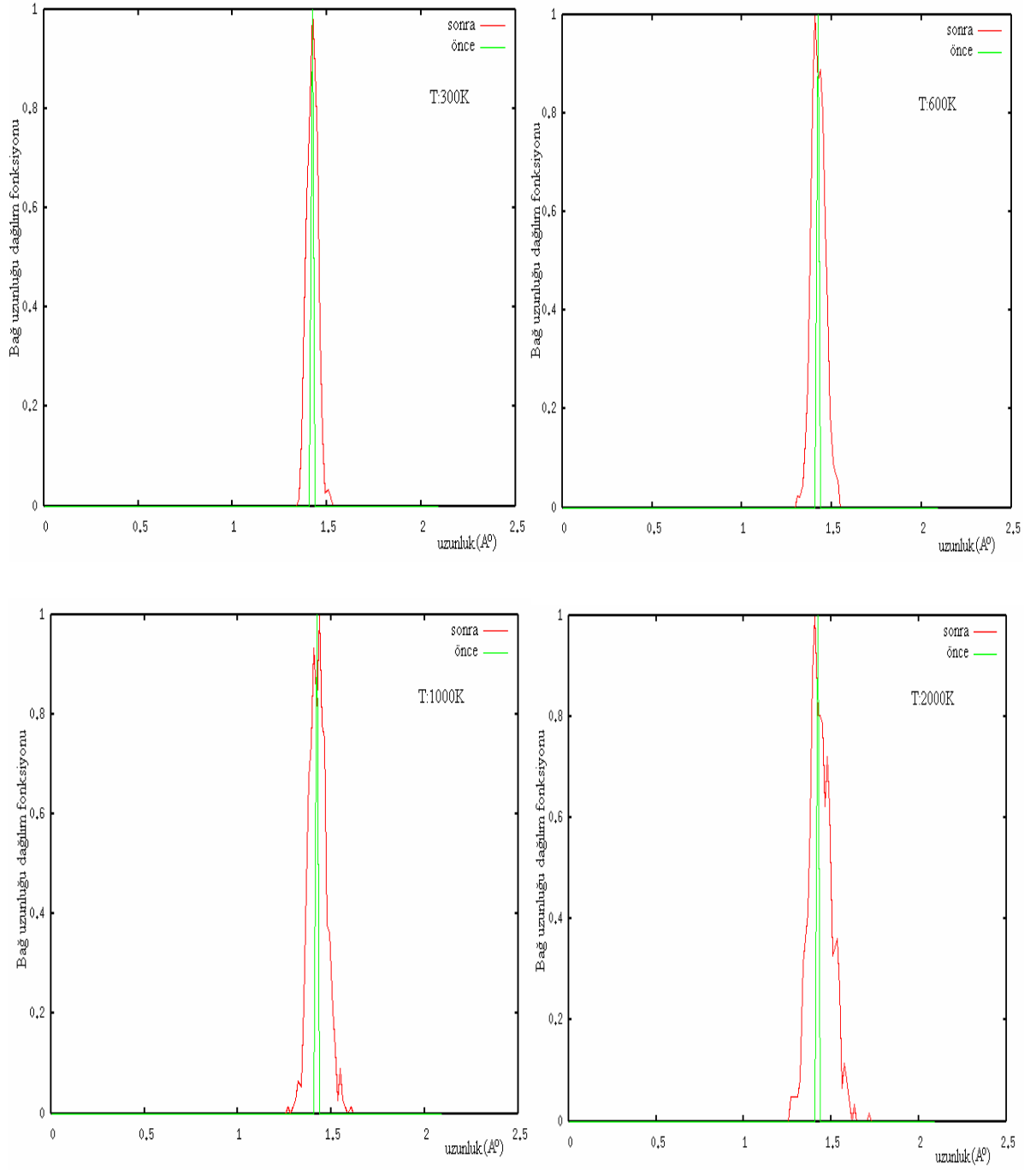
1K sıcaklıkta bağ-açısı dağılım fonksiyonu, simülasyon öncesi ve sonrası için üst üste olacak şekilde  $119,40^\circ$  lik açıda keskin tepe verdi, sıcaklık arttıkça fonksiyonda genişlemeler başladı. Şekil 3.34, çeşitli sıcaklıklarda karbon atomları arasındaki bağ-açısı dağılım fonksiyonlarını göstermektedir. Burada yeşil renkli eğriler simülasyon öncesi; kırmızılar ise simülasyon sonrası çizilen dağılım fonksiyonlarıdır. 300K'de simülasyon sonrası bağlar arasındaki açı  $119,40^\circ$  değerinde düzgün bir dağılım olduğunu göstermektedir. Sıcaklık artışı atom başına kinetik enerjiyi arttırdığından bağlar arasındaki açılar değişir. Buna göre sırasıyla 600K, 1000K ve 2000K sıcaklıklarda tepelerin yeri ilk değerden biraz sapmakta ve fonksiyonlar genişlemektedir.

1K sıcaklıkta simülasyon öncesi ve sonrası için bağ-uzunluğu dağılım fonksiyonlarının üst üste olacak şekilde  $1.42 \text{ \AA}$  değerinde keskin tepe verdiği görüldü. Şekil 3.35 ise, sırasıyla 300K, 600K, 1000K ve 2000K sıcaklıklarda karbon atomları arasındaki bağ-uzunluğu dağılım fonksiyonlarını göstermektedir. 300K için fonksiyon  $1.42 \text{ \AA}$  değerinde düzgün bir dağılım vermektedir. Bağ-açısı dağılım fonksiyonlarında olduğu gibi sıcaklık arttıkça altıgen örgüdeki bozulmalar nedeniyle bağ-uzunluğu dağılım fonksiyonlarının simülasyon sonunda ilk değerden sapma ve genişleme gösterdiği görülmektedir.

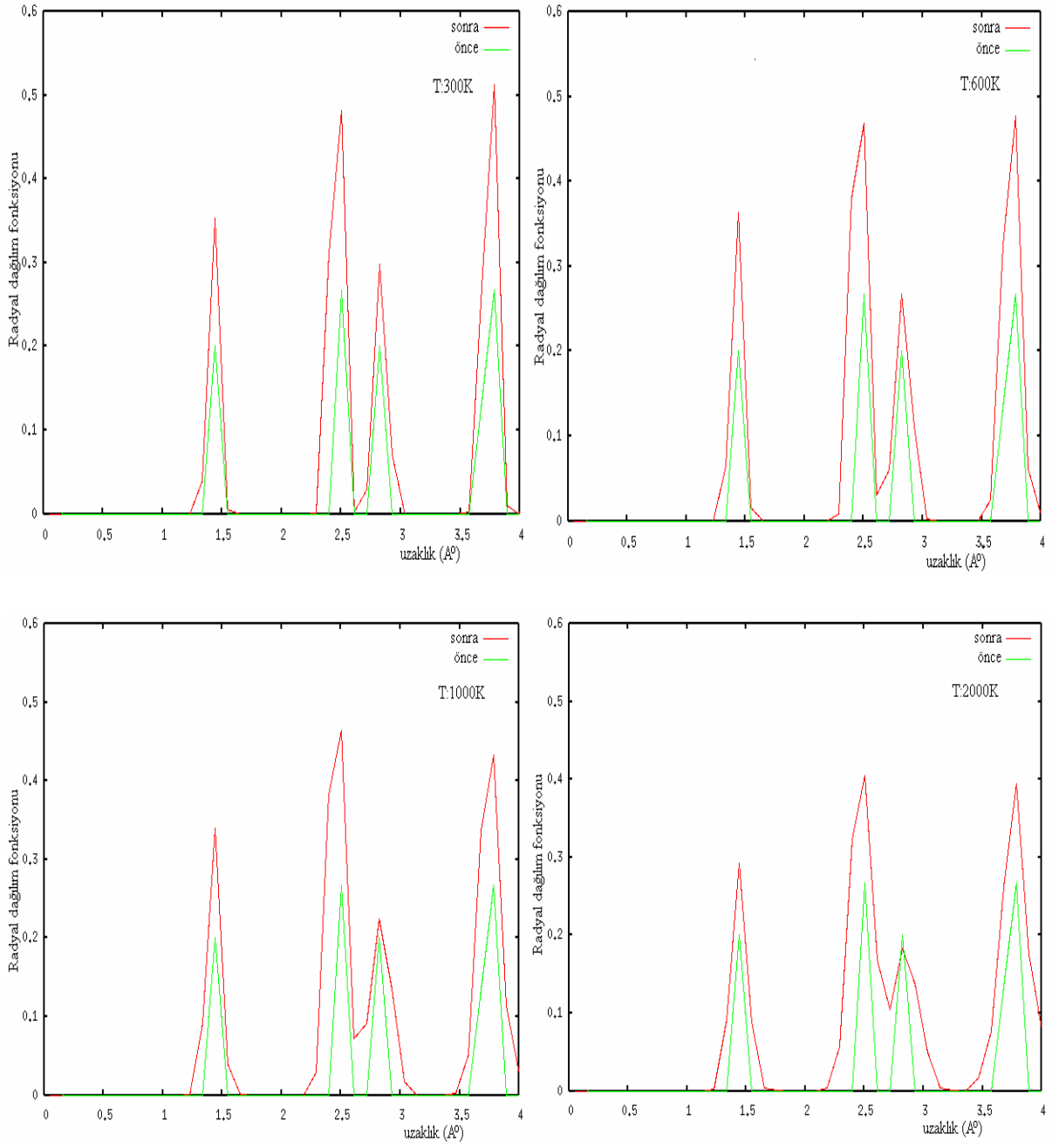
Radyal dağılım fonksiyonu da 1K için yine simülasyon öncesi ve sonrası değerler üst üste sonuçlar verdi. Buna göre ilk dört tepe sırasıyla  $1.44 \text{ \AA}$ ,  $2.50 \text{ \AA}$ ,  $2.82 \text{ \AA}$ ,  $3.78 \text{ \AA}$  değerlerinde görüldü. 300K sıcaklıkta da simülasyon sonunda bu değerlerde düzgün radyal dağılım görüldü. Sıcaklık arttıkça önceki yöntemde olduğu gibi tepelerin şiddeti azaldı ve 3.tepede yine belirgin değişim gözlemlendi (Şekil 3.36). Bu durum yine atomların konumlarının değişimi nedeniyle yapısal bozulmaların göstergesidir.



Şekil 3.34 Sırasıyla 300K, 600K, 1000K, 2000K sıcaklıklarda karbon atomları arasındaki bağ açısı dağılım fonksiyonları

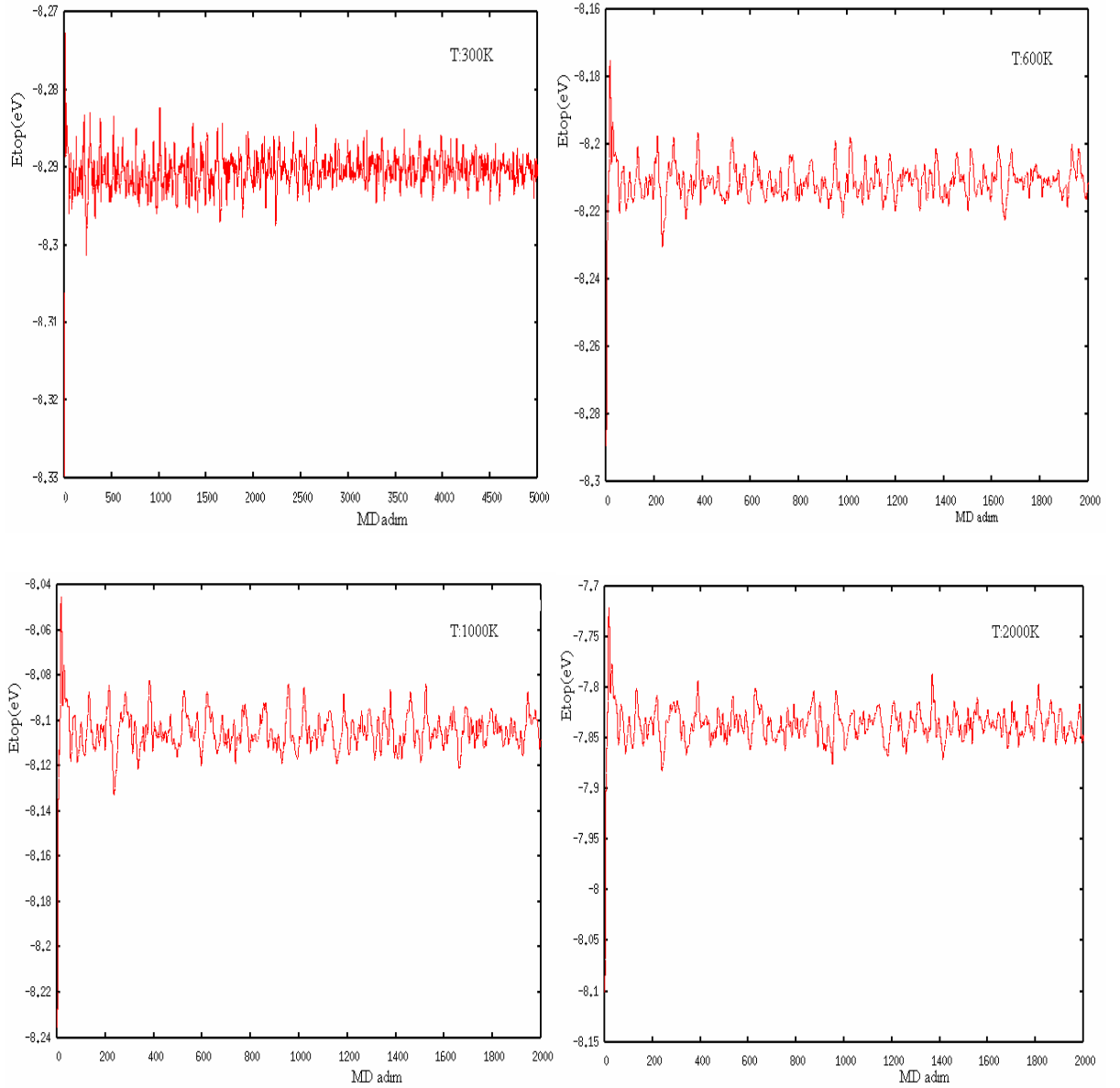


Şekil 3.35 Sırasıyla 300K, 600K, 1000K, 2000K sıcaklıklarda karbon atomları arasındaki bağ uzunluğu dağılım fonksiyonları



Şekil 3.36 Sırasıyla 300K, 600K, 1000K, 2000K sıcaklıklarda karbon atomlarının radyal dağılım fonksiyonları

Şekil 3.37 çeşitli sıcaklıklarda karbon atomlarının toplam enerji dağılımı göstermektedir. 300K sıcaklıkta, 5 ps simülasyon çalışması boyunca sistemin -8,29 eV atom başına toplam enerji değerinde dengeye geldiği tespit edildi. 600K, 1000K ve 2000K sıcaklıklarda sırasıyla -8.21 eV; -8.11 eV; -7.83 eV enerji seviyelerinde 2 ps simülasyon süreçlerinde yapı dengelenmektedir. Benzer şekilde diğer sıcaklıklarda belirlenen enerji değerleri Çizelge 3.1’de verilmektedir.

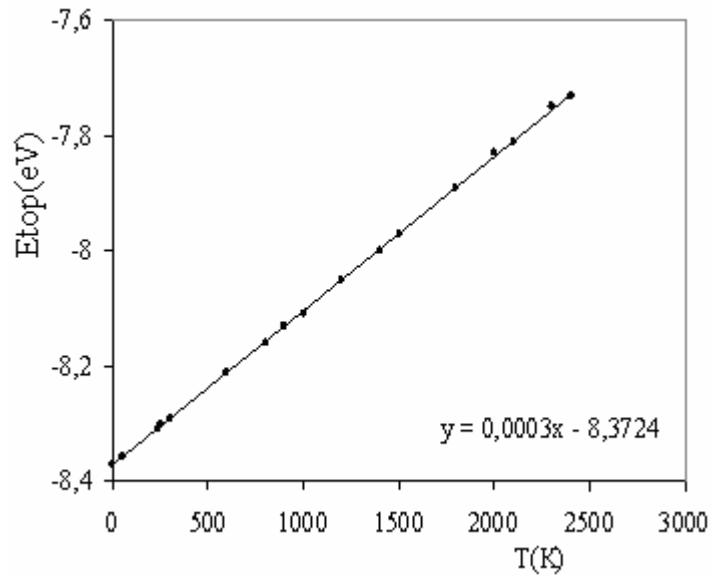


Şekil 3.37 Sırasıyla 300K, 600K, 1000K, 2000K sıcaklıklarda karbon atomlarının toplam enerji dağılımları

Çizelge 3.1’de çalışılan sıcaklıklara karşılık sistemin dengelendiği enerji değerleri verildi. Bu değerler kullanılarak atom başına toplam enerjinin sıcaklığa göre değişimi çizildi ve bu grafikten artma oranı  $3 \times 10^{-4}$  eV/K olarak belirlendi (Şekil 3.38). Bu değer önceki yöntemle hesaplanan değerle uyum göstermektedir.

Çizelge 3.1 (10,10) KNT için sıcaklık-atom başına enerji değerleri

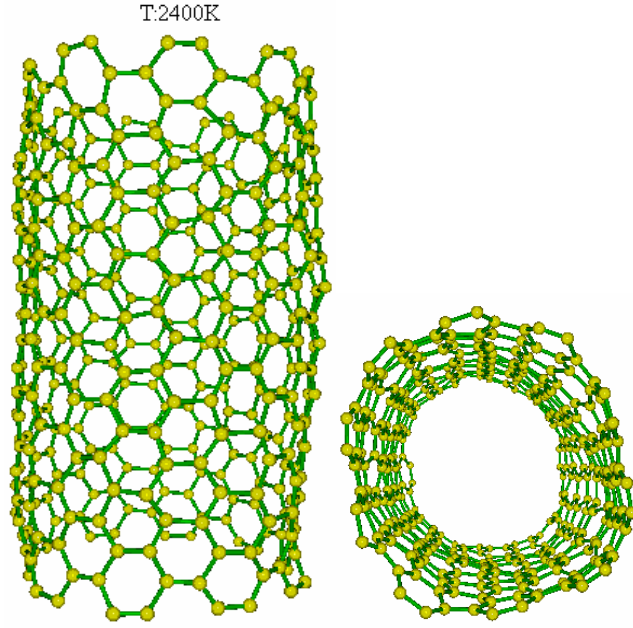
T (K)	Etot (eV)
1	-8,37
60	-8,355
233	-8,31
258	-8,303
300	-8,29
600	-8,21
800	-8,16
900	-8,13
1000	-8,11
1200	-8,05
1400	-8
1500	-7,97
1800	-7,89
2000	-7,83
2100	-7,81
2300	-7,75
2400	-7,73



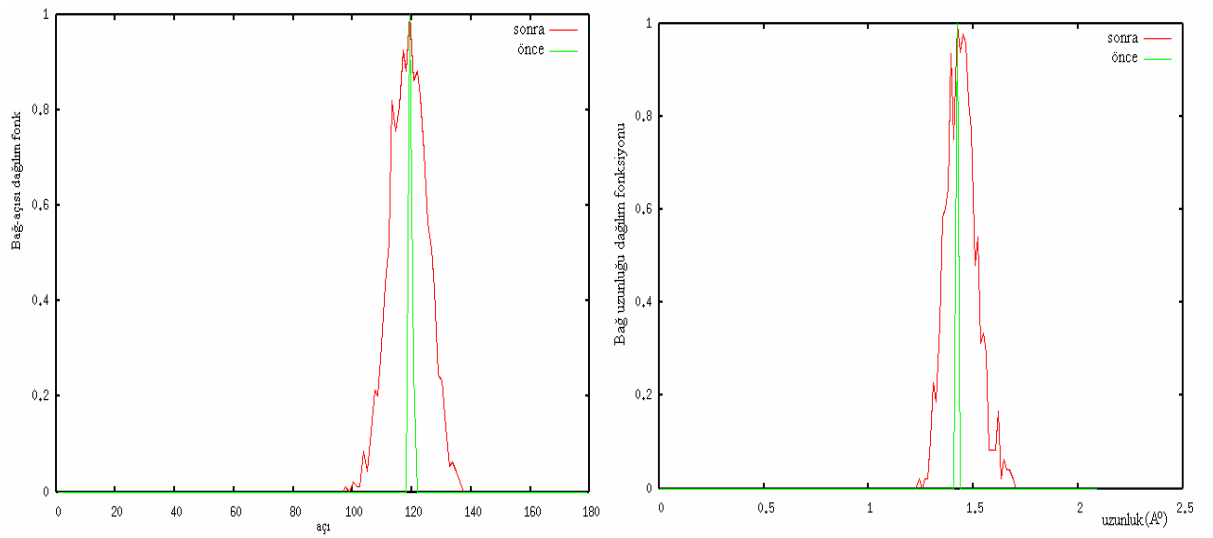
Şekil 3.38 Atom başına toplam enerjinin sıcaklığa göre değişimi



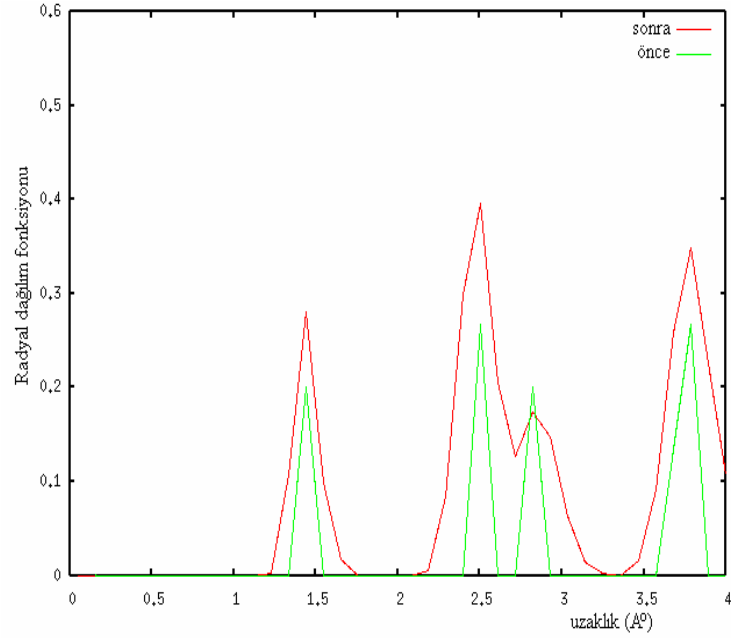
2400K sıcaklıktaki çalışmada 20 ps simülasyon süreci sonunda çizilen resimlerden tüp eksenine boyunca daralmalara ve genişlemelere bağlı olarak yapının şeklinin bozulduğu ancak hala yapıdan atomların kopmadığı görülmektedir (Şekil 3.39). Şekil 3.40, Şekil 3.41 ve Şekil 3.42’de atomların kopmaya başlamadan önceki bu sıcaklıkta tübün fiziksel özellikleri verildi. Şekil 3.40 ve Şekil 3.41 göre 2400K sıcaklıkta simülasyon sonunda altıgen örgü yapısı önemli ölçüde bozulmaktadır. Öte yandan Şekil 3.42 yine yapıdan atomların kopmadığının göstergesidir.



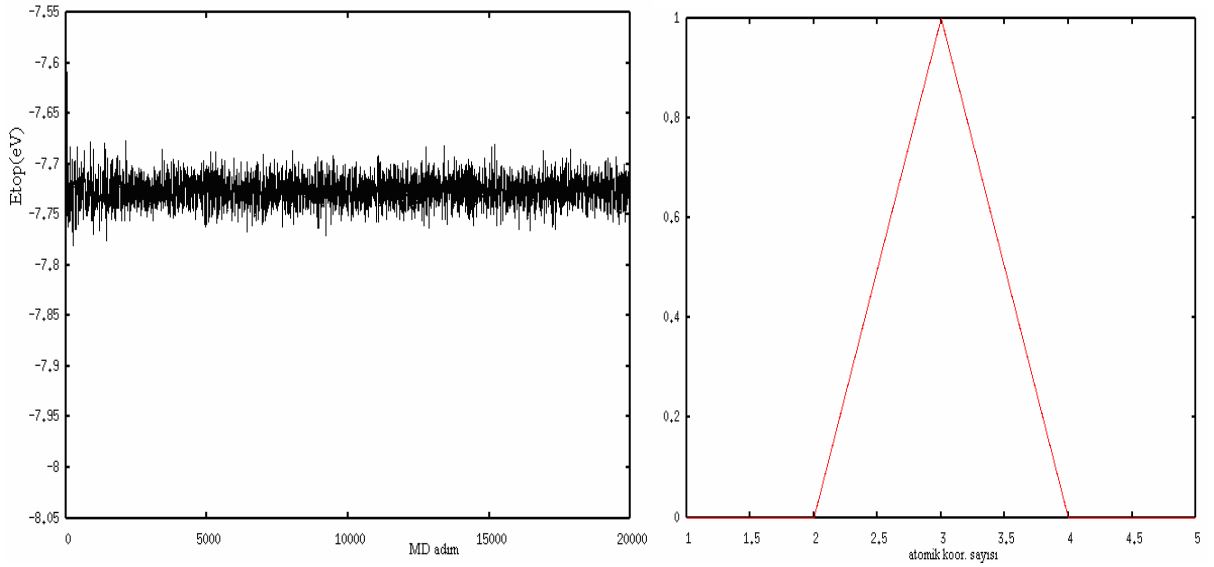
Şekil 3.39 2400K sıcaklıkta tüplerin sırasıyla yandan ve üstten görünüşü



Şekil 3.40 2400K sıcaklıkta sırasıyla karbon atomları arasındaki bağ-açısı ve bağ-uzunluk dağılım fonksiyonları

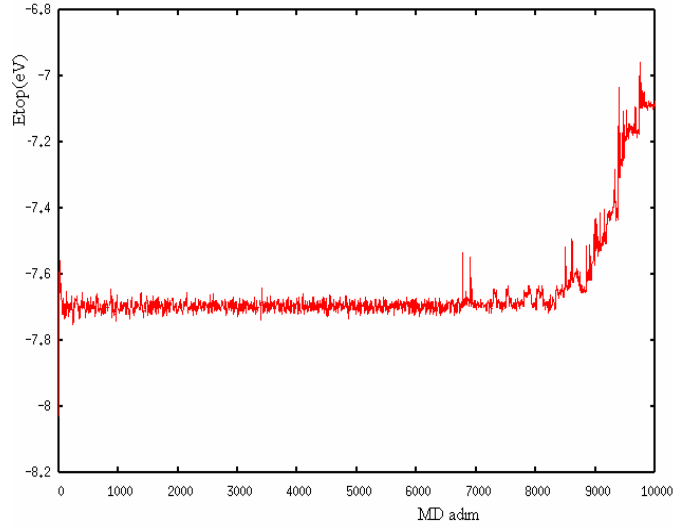


Şekil 3.41 2400K sıcaklıkta karbon atomları arasındaki radyal dağılım fonksiyonu



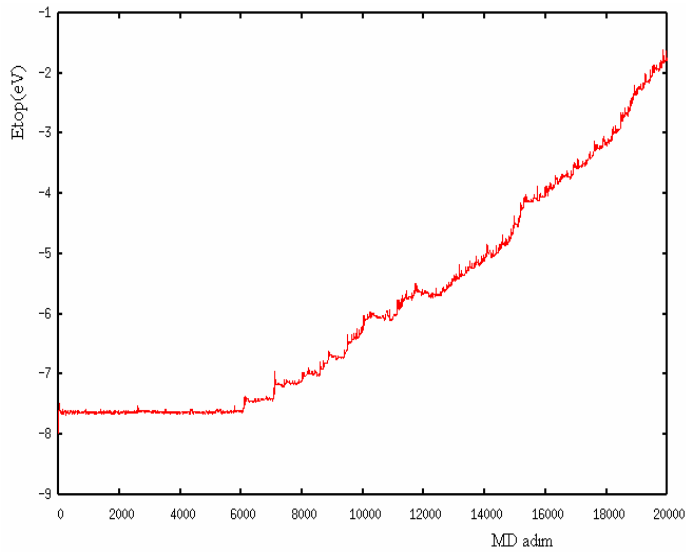
Şekil 3.42 2400K sıcaklıkta sırasıyla toplam enerji, atomik koordinasyon sayısı değişimi

2400K de 20 ps sürecinde kopma gözlenmezken, 2500K çalışmasında yaklaşık 7 ps de tüpte kopmaların başladığı tespit edildi (Şekil 3.43).

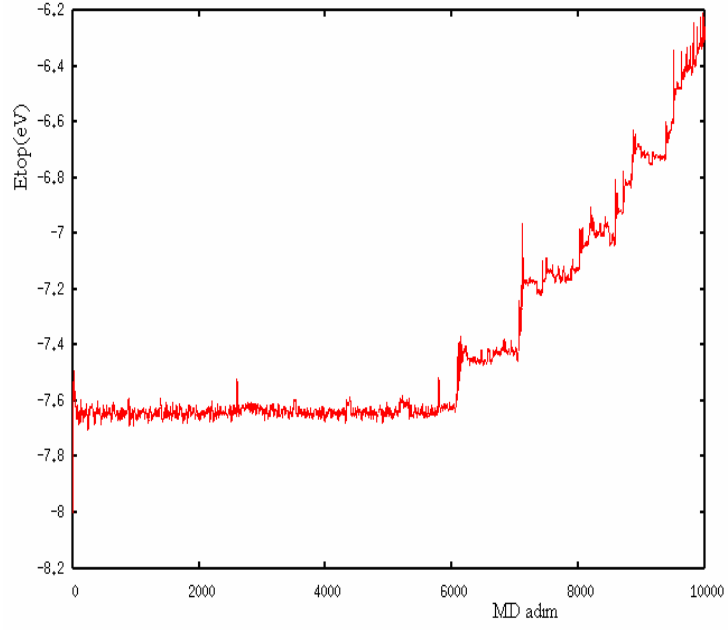


Şekil 3.43 2500K dengeleme sürecinde toplam enerjinin değişimi

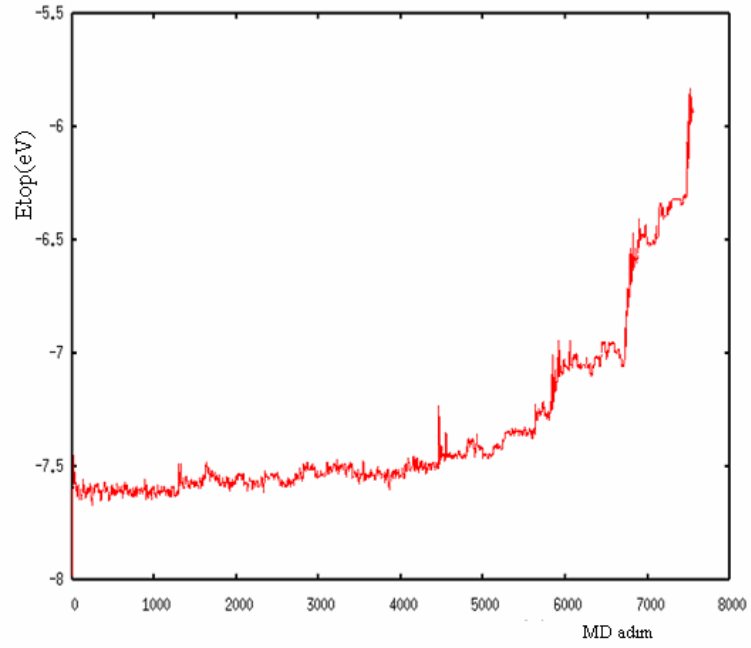
Daha yüksek sıcaklıklardaki simülasyon süreçlerinde atomların yapıdan kopmaları aşağıdaki enerji grafiklerinde verildi. 2700K sıcaklıkta yaklaşık 2600 fs de örgüden bir atom koştı, çalışmanın devamında da kopmalar artarak yapı tamamen dağıldı (Şekil 3.44). Şekil 3.45’de bu sıcaklıktaki ilk kopmayı ayrıntılı görebilmek için çalışmanın ilk 10 ps lik süreci ayrıca çizildi. Bir diğer çalışmada 2800K sıcaklıkta 1300 fs de kopma görüldü (Şekil 3.46). Şekil 3.47 sırasıyla, 2800K sıcaklıkta 1300 fs sonunda yapıdan kopan ilk atom ve simülasyon sonunda parçalanmış KNT görülmektedir.



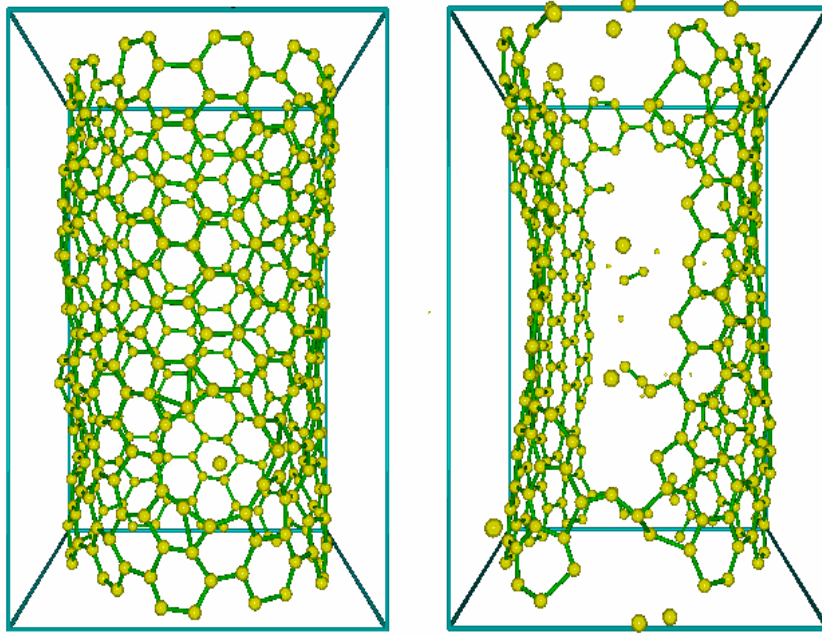
Şekil 3.44 2700K sıcaklıkta toplam enerjinin 20 ps simülasyon sürecinde değişimi



Şekil 3.45 2700K sıcaklıkta toplam enerjinin 10 ps simülasyon sürecinde değişimi

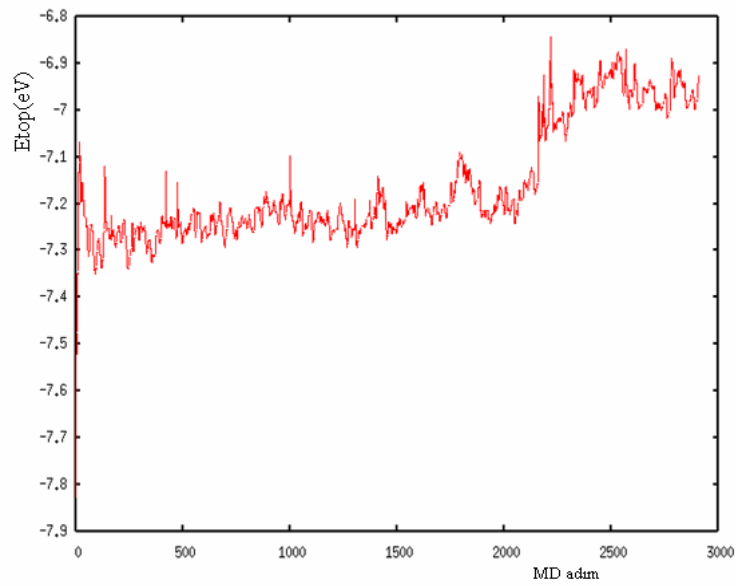


Şekil 3.46 2800K sıcaklıkta toplam enerjinin simülasyon sürecinde değişimi



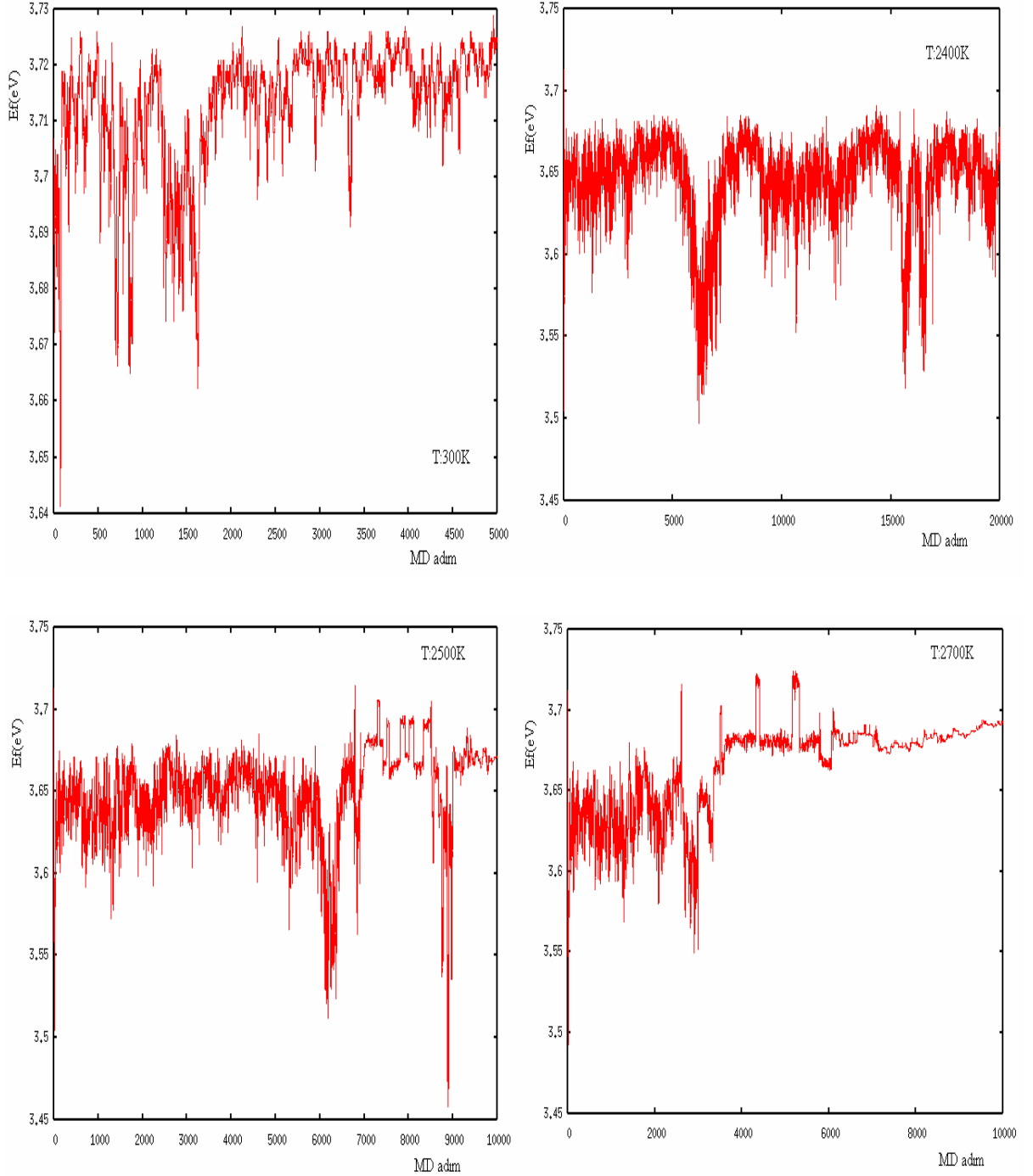
Şekil 3.47 2800K sıcaklıkta sırasıyla 1300 fs ve simülasyon sonu çizilen KNT resimleri

3500K sıcaklığa kadar sistem önce belli bir enerji seviyesinde dengelendikten sonra örgüde kopmalar başladı. 4000-6000K arasında ise sistem dengeye ulaşmadan yaklaşık 100-150 fs süreçlerde yapıdan kopmalar gözlemlendi (Şekil 3.48).



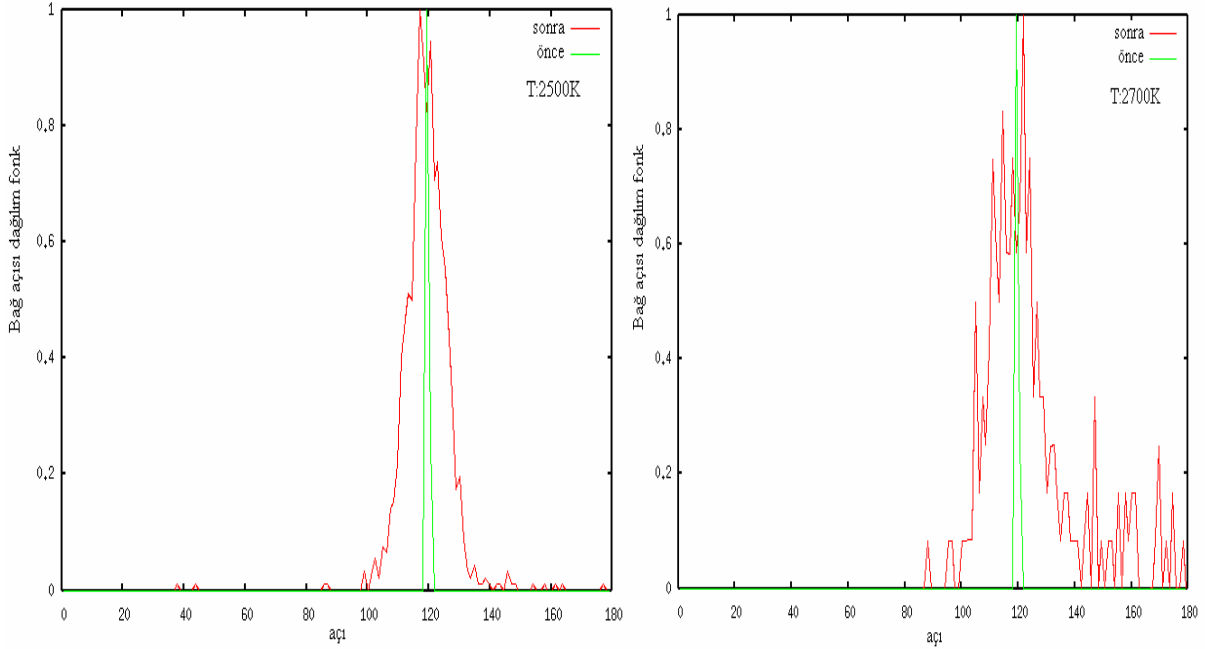
Şekil 3.48 4000K sıcaklıkta toplam enerjinin simülasyon sürecinde değişimi

Fermi enerji seviyesi aşamalı ısıtma yönteminde olduğu gibi sıcaklık artıçça 3,65 eV kadar azalma gösterdi ancak kopma ile küçük bir artış görüldü. Şekil 3.49'da kopma öncesi ve sonrası çeşitli sıcaklıklarda Fermi enerji seviyesinin simülasyonlar sürecinde değişimleri verildi.

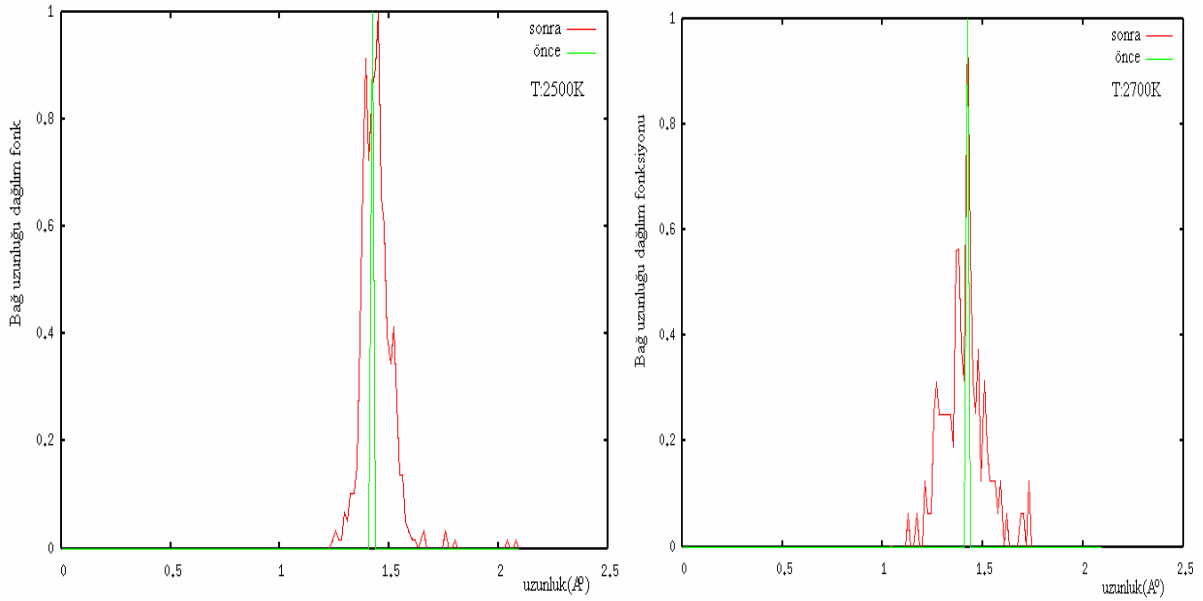


Şekil 3.49 Sırasıyla 300K, 2400K, 2500K ve 2700K sıcaklıklardaki simülasyon süreçlerinde Fermi enerji seviyesinin değişimi

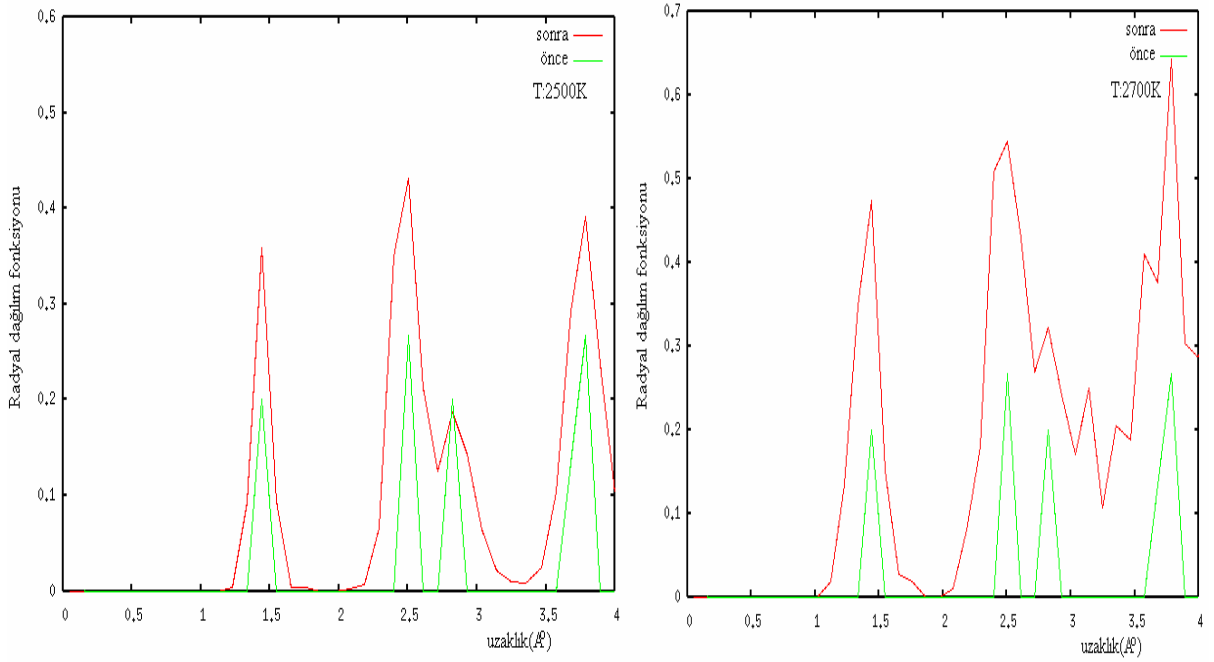
Şekil 3.50, Şekil 3.51, Şekil 3.52 ve Şekil 3.53, 2500K-10ps ve 2700K-20ps simülasyon çalışmaları sonunda karbon atomlarının kopmasıyla parçalanan KNT nin fiziksel özelliklerini göstermektedir. Bu grafiklerden özellikle 2700K sıcaklıkta simülasyon sonunda yapının tamamen dağıldığı dikkat çekmektedir.



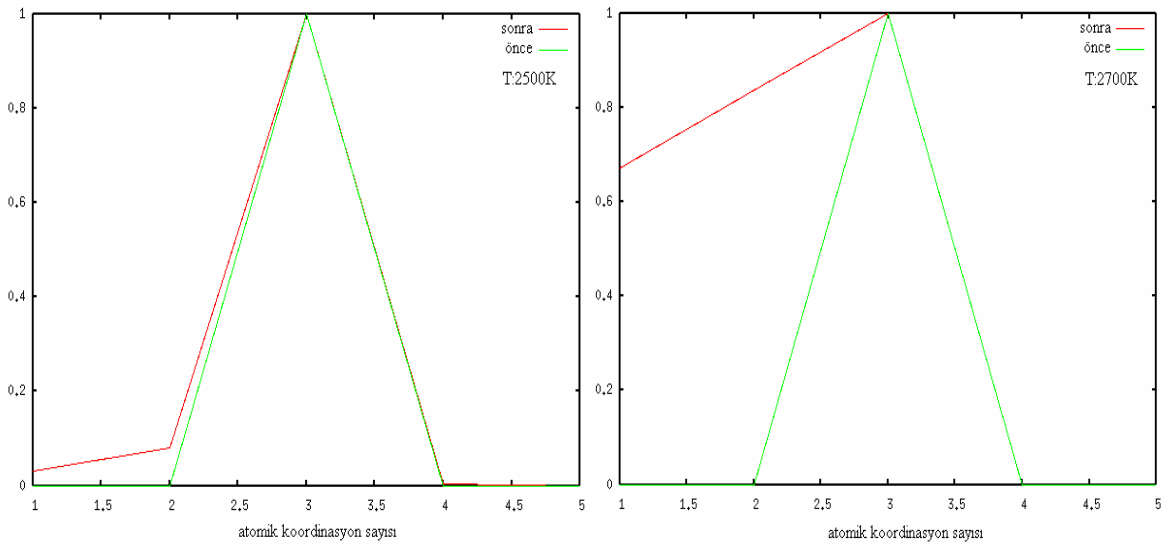
Şekil 3.50 2500K ve 2700K sıcaklıkta karbon atomları arasındaki bağ-açı dağılım fonksiyonları



Şekil 3.51 2500K ve 2700K sıcaklıkta karbon atomları arasındaki bağ-uzunluk dağılım fonksiyonları



Şekil 3.52 2500K ve 2700K sıcaklıkta karbon atomları arasındaki radyal dağılım fonksiyonları

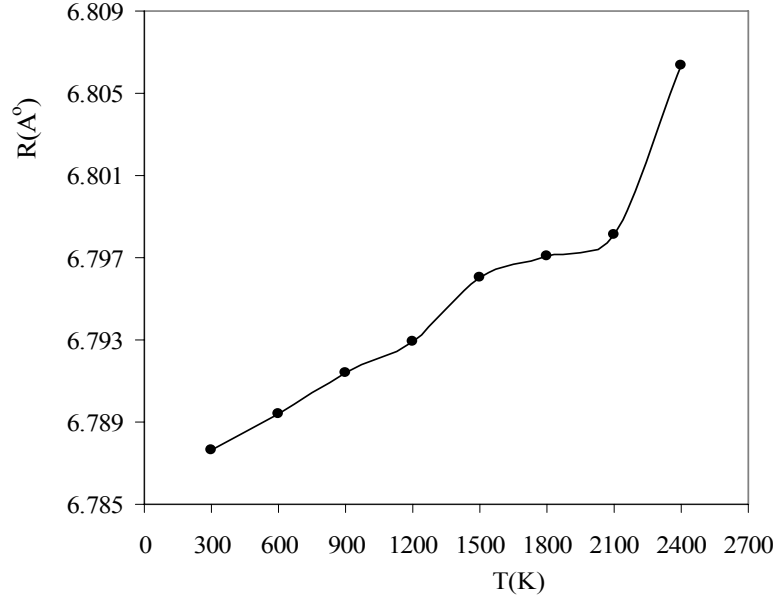


Şekil 3.53 2500K ve 2700K sıcaklıkta atomik koordinasyon sayısı dağılımları

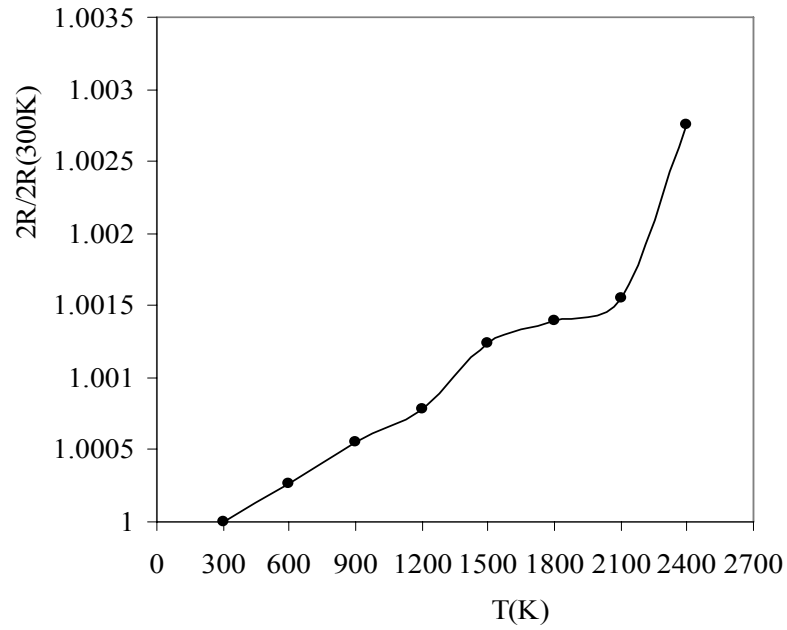
Şekil 3.54’de 300K den başlayarak 2400K sıcaklığa kadar eşit simülasyon süreçleri sonunda hesaplanan tüp ortalama yarıçapının sıcaklığa göre değişimi çizildi. 300K sıcaklıkta tübün ortalama yarıçapı 6.787 Å olarak bulundu ve sıcaklıkla artma gösterdi. Önceki yöntemde



olduğu gibi, KNT nin radyal ısısıl genleşme katsayısını bulmak amacıyla Şekil 3.54 den Şekil 3.55 elde edildi. Şekil 3.55, termal dengeleme yöntemiyle bulunan tüp ortalama çapının, 300K deki değerine oranının sıcaklıkla değişimini göstermektedir. Bu grafikteki 300-600K arası doğrusal bölgenin eğiminden genleşme katsayı  $0.089 \times 10^{-5}$  (1/K) olarak hesaplandı.

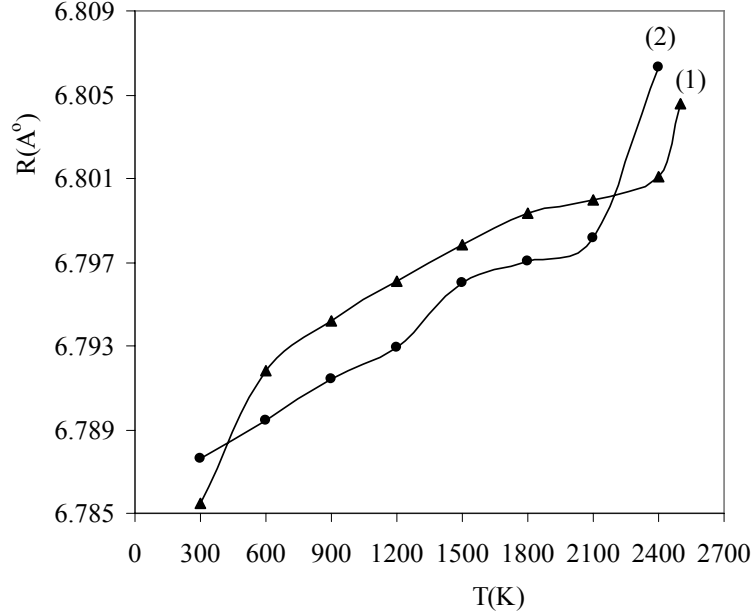


Şekil 3.54 (10,10) KNT ortalama yarıçapının sıcaklığa göre değişimi



Şekil 3.55 (10,10) KNT ortalama çapının sıcaklığa göre değişimi

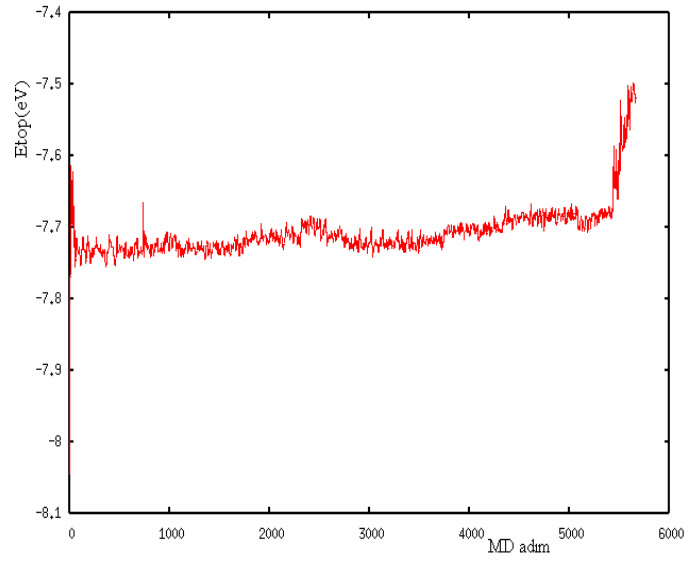
Aşamalı ısıtma ve ısısız dengeleme yöntemleri ile hesaplanan ortalama yarıçapları kıyaslamak amacıyla Şekil 3.56'de değerler beraber verildi. Bu grafikten her iki yöntemle hesaplanan ortalama yarıçapların birbirlerine göre uyumlu olduğu görülmektedir.



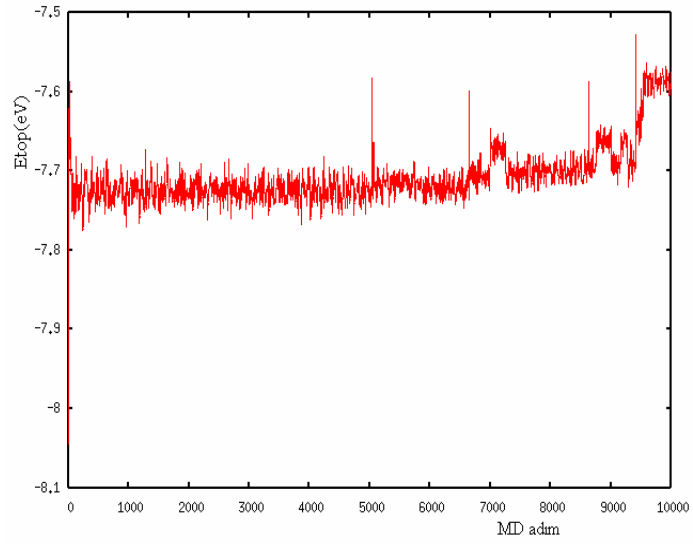
Şekil 3.56 Sıcaklığa göre ortalama yarıçap değişimlerinin kıyaslanması: (1) aşamalı ısıtma yöntemi; (2) ısısız dengeleme yöntemi

Çalışmalarımızda kullandığımız (10,10) tüpler 400 atom yani eksen boyunca 20 tabaka içermekteydi. Atom sayısının belirlediğimiz kopma sıcaklıkları üzerindeki etkisini görmek amacıyla atom sayısı 1000 yani tabaka sayısı 50 olarak arttırıldı. Bu durumda 2400K sıcaklıkta da kopmalar olduğu görüldü (Şekil 3.57). Buna göre sistem başta aynı enerji seviyesinde dengelense de, tüp boyunun sıcaklığa karşı kararlılığa etkisi olduğu tespit edildi.

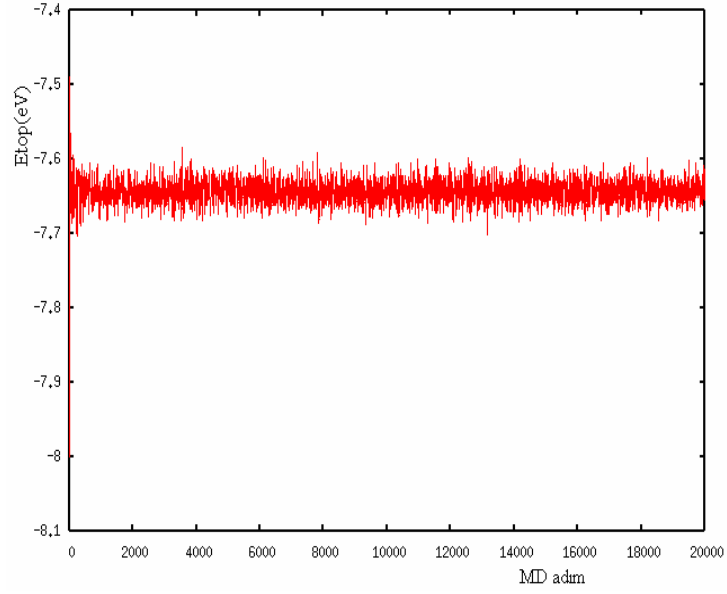
Kullandığımız parametrelerin kopma sıcaklığına etkisini incelemek amacıyla, Şekil 2.2'den kutu büyüklüğü 1.229 Å ve 2.458 Å için buffer büyüklüğü 5.6 Å alınarak yüksek sıcaklıkta ısısız dengeleme yöntemine tekrar bakıldı. 400 atomlu (10,10) tübün kutu büyüklüğü 1.229 Å, buffer büyüklüğü 5.6 Å için 2400K sıcaklıkta ısıtma sürecinde 5 ps de tüpte kopma gözlemlendi (Şekil 3.58). Ancak kutu büyüklüğü 2.458 Å, buffer büyüklüğü 5.6 Å için 2700K, 3000K, 4000K gibi yüksek sıcaklıklarda çeşitli simülasyon süreçlerinde sistemin dengede olduğu, tüpten atomların kopmadığı görüldü (Şekil 3.59, 3.60, 3.61).



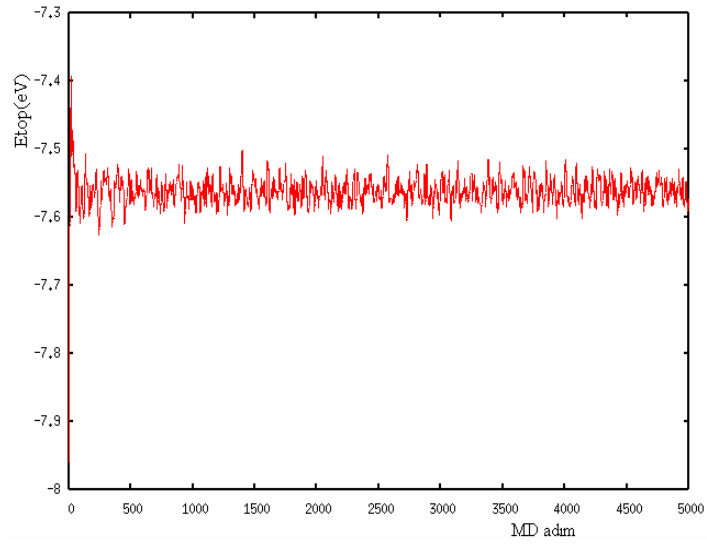
Şekil 3.57 2400K dengeleme sürecinde toplam enerjinin değişimi



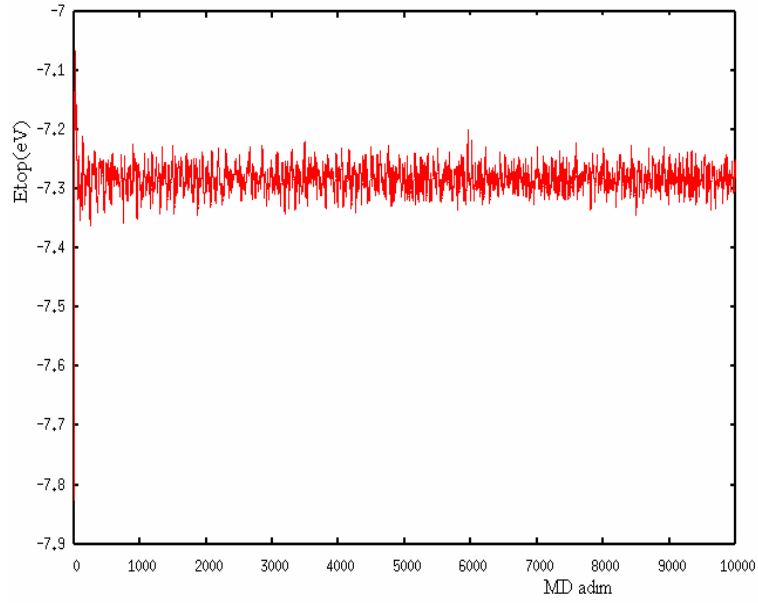
Şekil 3.58 Kutu büyüklüğü 1.229 Å, buffer büyüklüğü 5.6 Å için 2400K dengeleme sürecinde toplam enerjinin değişimi



Şekil 3.59 Kutu büyüklüğü 2.458 Å, buffer büyüklüğü 5.6 Å için 2700K dengeleme sürecinde toplam enerjinin değişimi



Şekil 3.60 Kutu büyüklüğü 2.458 Å, buffer büyüklüğü 5.6 Å için 3000K dengeleme sürecinde toplam enerjinin değişimi

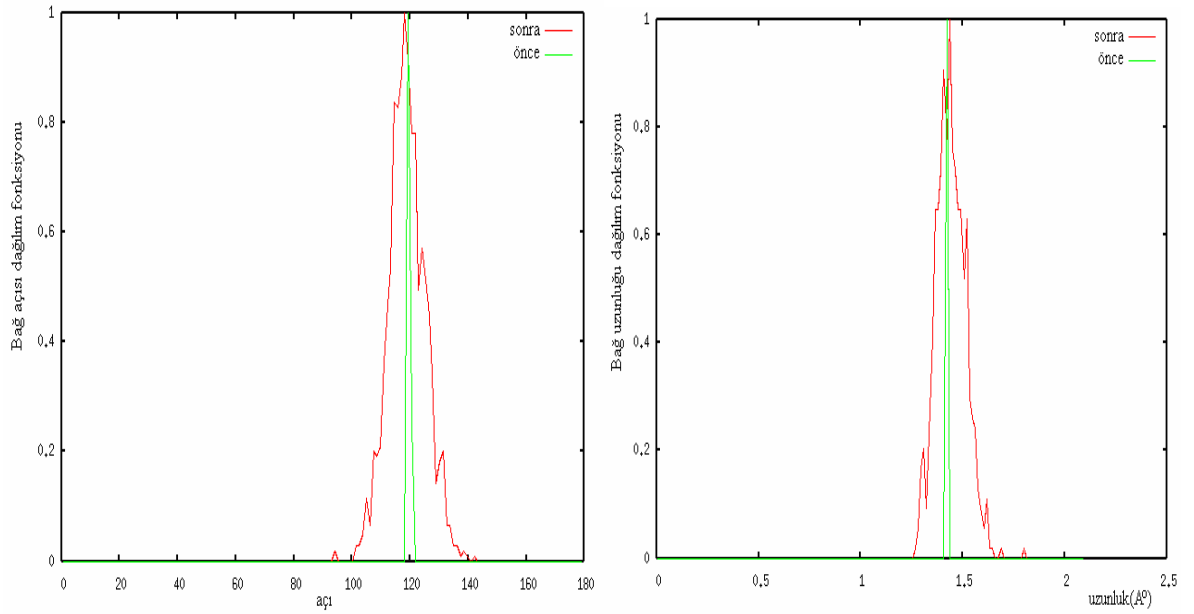
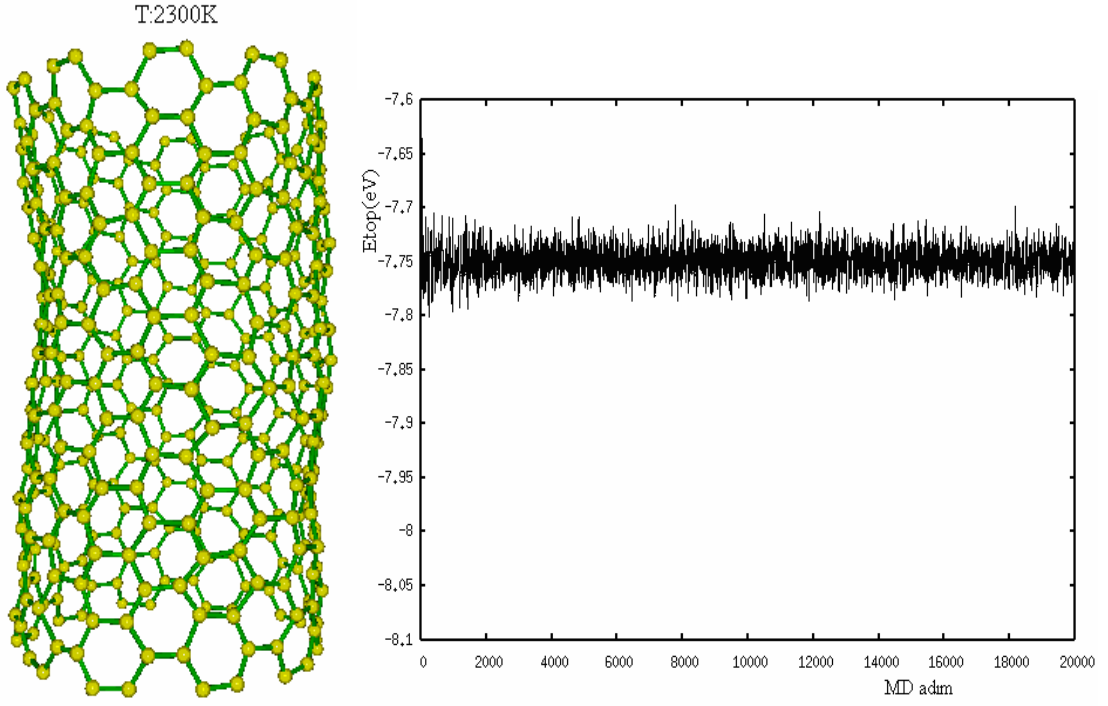


Şekil 3.61 Kutu büyüklüğü 2.458 Å, buffer büyüklüğü 5.6 Å için 4000K dengeleme sürecinde toplam enerjinin değişimi

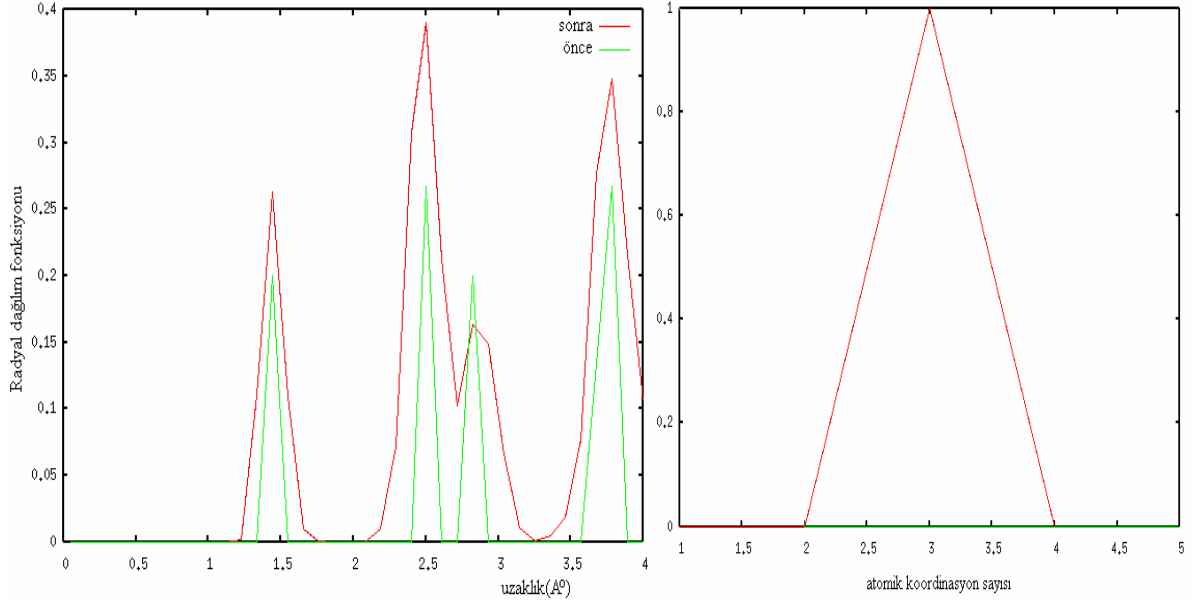
4000K gibi çok yüksek sıcaklıkta dahi tüpten atomlar kopmadığından kutu büyüklüğü parametresinin 2.458 Å alınmasının uygun olmadığı doğrulanmış oldu. Kutu büyüklüğü 1.229 Å için buffer büyüklüğü 5.6 Å alındığında bilgisayar iş süresinin artması dezavantajının yanı sıra ihmal edilebilecek etkileşimlerin hesaplara katılarak kopma sıcaklığının düştüğü görüldü.

### 3.1.2.2 Elektronik Sıcaklık ( $k_B T$ ) ≠ 0.025 eV için Kararlılığın İncelenmesi

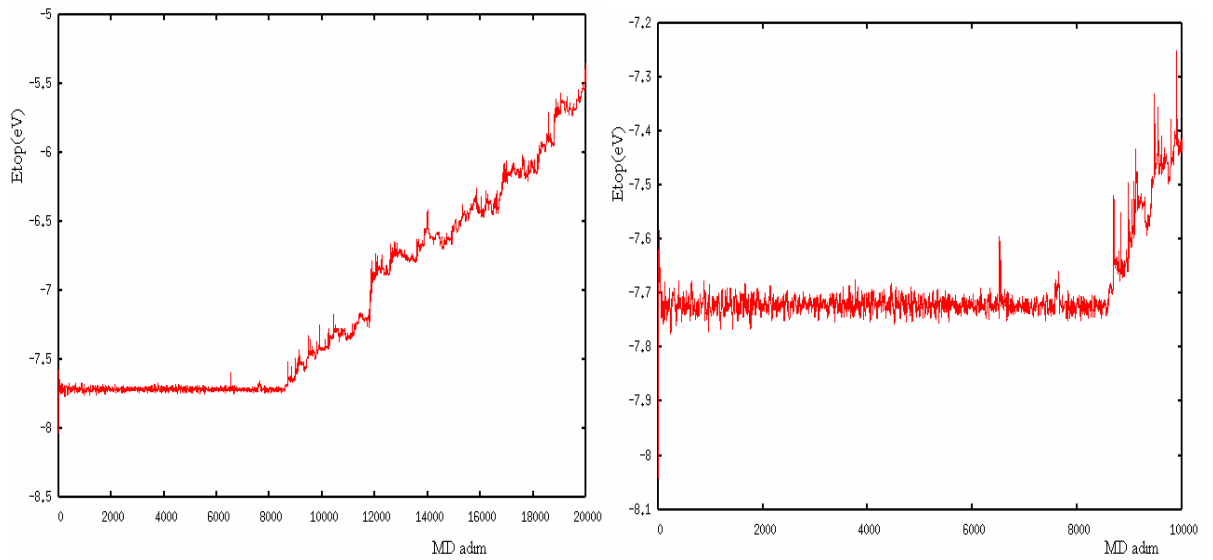
Isısal dengeleme yönteminde de önceki yöntemle benzer olarak elektronik sıcaklık ( $k_B T$ ) değeri çalışılan sıcaklığa göre değiştirildi. Yapıdan atomların kopmaya başladığı sıcaklığı tespit etmek için 2300K sıcaklıktan ( $k_B T = 0.19826$  eV) itibaren çalışılmaya başlandı ve bu sıcaklıkta 20 ps çalışma süreci boyunca yapıdan atomların kopmadığı ve sistemin dengede kaldığı görüldü (Şekil 3.62). Bu sıcaklıkta sistemin dengelendiği enerji seviyesi değişmedi ve -7.75 eV olarak belirlendi. 2300K sıcaklıkta KNT nin fiziksel özellikleri Şekil 3.63 ve Şekil 3.64’de verildi.



Bağ-açısı, bağ-uzunluğu ve radyal dağılım fonksiyonları simülasyon sonunda yapının sıcaklık etkisiyle önemli ölçüde bozulduğunu ancak atomik koordinasyon sayısı grafiği de yapıdan atom kopmadığını göstermektedir.

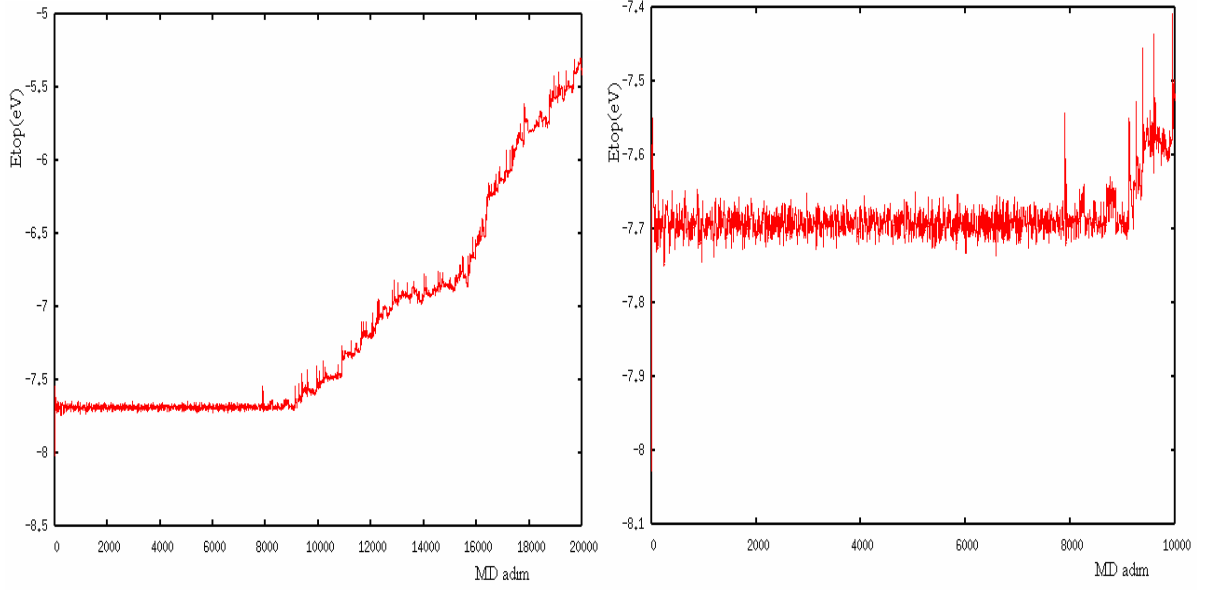


Şekil 3.64 2300K sıcaklıkta karbon atomları arasındaki radyal dağılım fonksiyonu ve atomik koordinasyon sayısı dağılımı

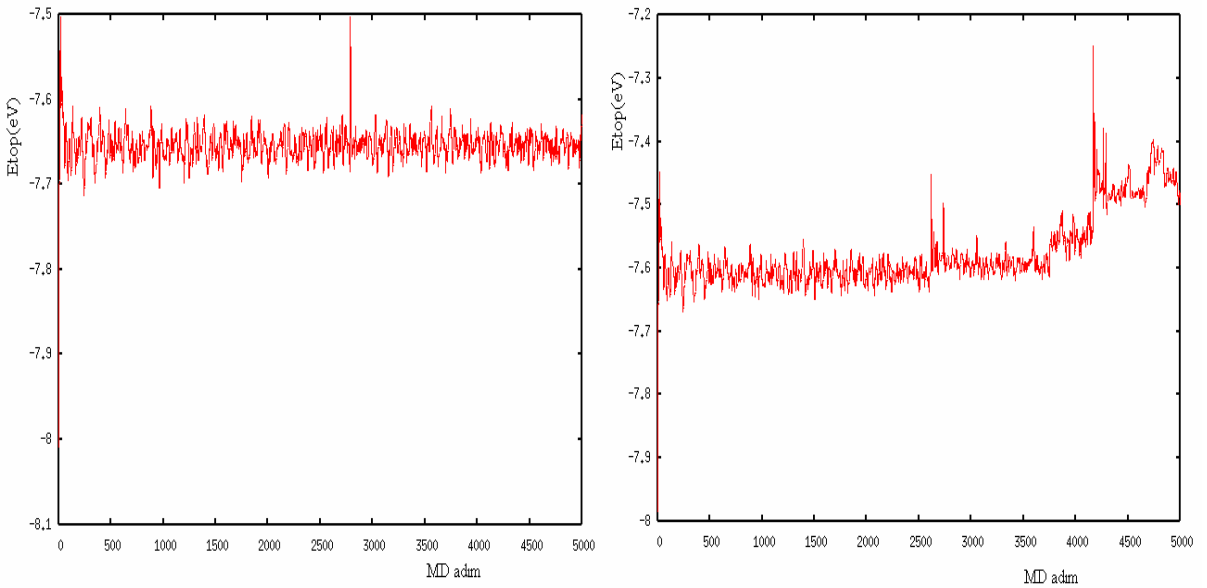


Şekil 3.65 2400K dengeleme sürecinde toplam enerjinin değişimi

2400K sıcaklıkta ( $k_B T=0.20688\text{eV}$ ) ise 6.5 ps de tüpten atom kopmaya başladı ve çalışmanın devamında da kopmalar artarak tüp dağıldı (Şekil 3.65). Bu sıcaklıkta ilk kopma süresini belirlemek amacıyla çalışmanın ilk 10 ps süreci ayrıca çizildi. 2500K sıcaklıkta ( $k_B T=0.2155\text{eV}$ ) çalışmada yaklaşık 7.9 ps'de tüpten atomlar kopmaya başladı (Şekil 3.66). Yine bu sıcaklıkta da çalışmanın ilk 10 ps süreci ayrıca verildi. Daha yüksek sıcaklıklarda ise atomların kopma süreci azaldı. 2600K'de ( $k_B T=0.22412\text{eV}$ ) yaklaşık 2.8 ps'de; 2800K ( $k_B T=0.24136\text{eV}$ ) ise 2.6 ps'de tüpten atomların kopmaya başladığı tespit edildi (Şekil 3.67).



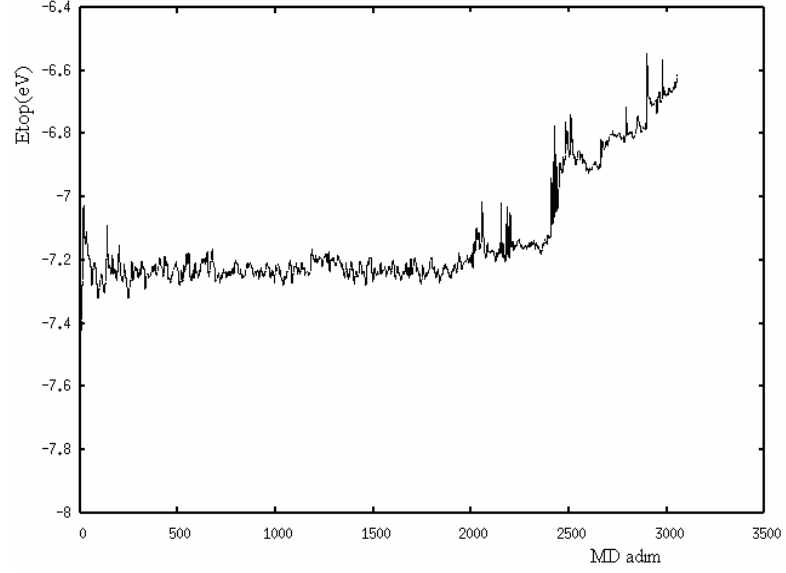
Şekil 3.66 2500K dengeleme sürecinde toplam enerjinin değişimi



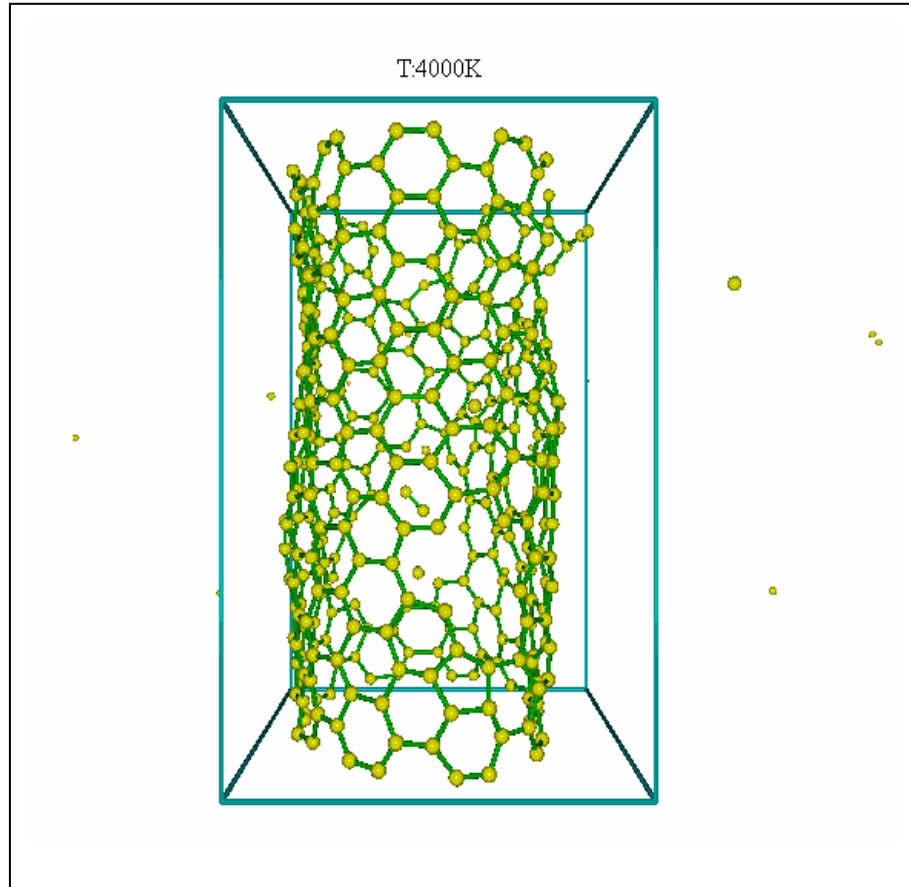
Şekil 3.67 Sırasıyla 2600K ve 2800K dengeleme süreçlerinde toplam enerjinin değişimi



4000K sıcaklıkta ( $k_B T = 0.3448 \text{ eV}$ ) ise önceki sonuçlarla uyumlu olarak yapı dengeye ulaşmadan yaklaşık 100-150 fs sürecinde kopmalar belirlendi (Şekil 3.67). Şekil 3.68 simülasyon sonunda çizilen parçalanmış tüp resmini göstermektedir.

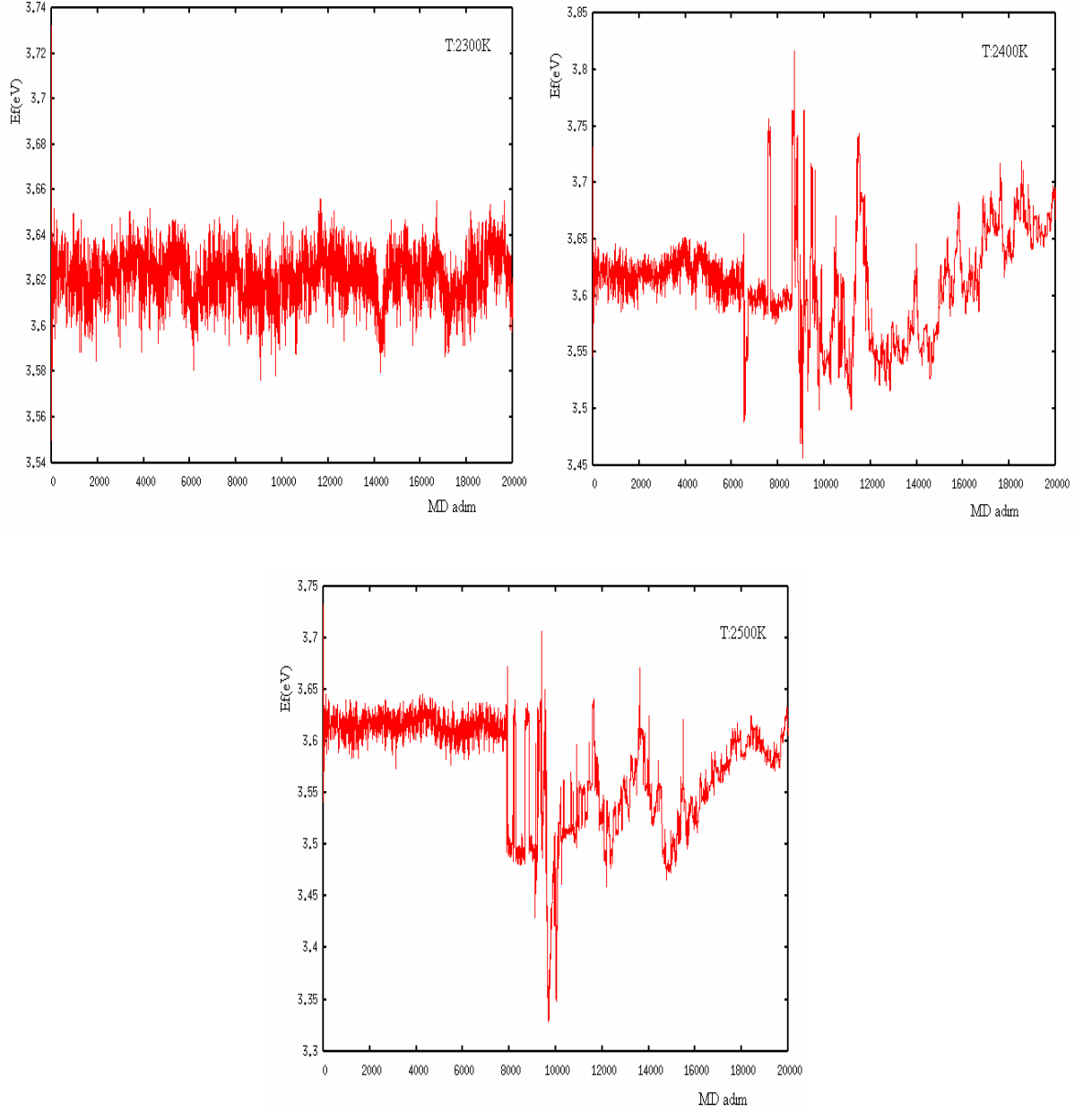


Şekil 3.67 4000K sıcaklıkta simülasyonla elde edilen KNT resmi



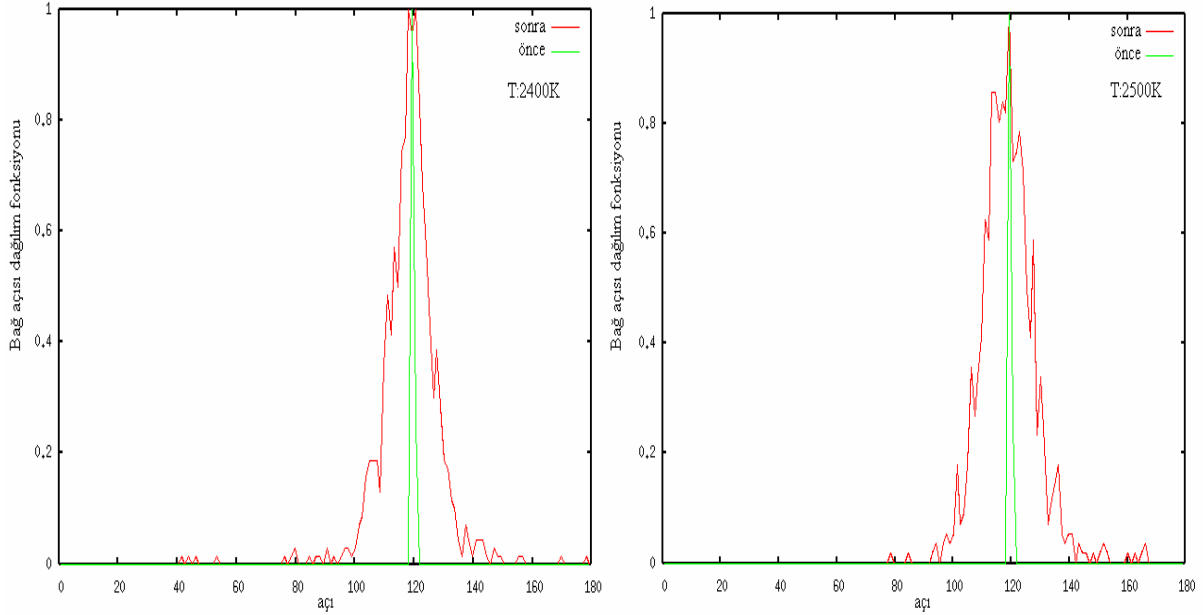
Şekil 3.68 4000K sıcaklıkta toplam enerjinin simülasyon sürecinde değişimi

Fermi enerji seviyesi çalışılan sıcaklıklar için 3,62 eV değerinde tespit edildi ve kopma ile küçük bir artış görüldü. Şekil 3.69'da kopma öncesi ve sonrası çeşitli sıcaklıklarda Fermi enerji seviyesinin simülasyonlar sürecinde değişimleri verildi.

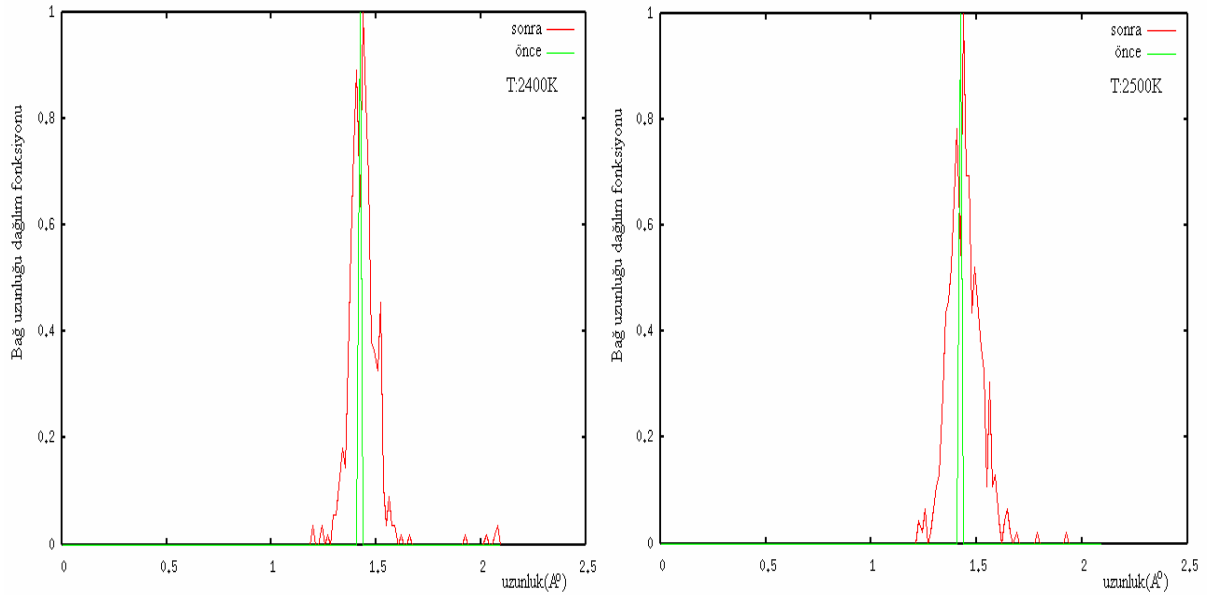


Şekil 3.69 Sırasıyla 2300K, 2400K ve 2500K sıcaklıklardaki simülasyon sreclerinde Fermi enerji seviyesinin değişimi

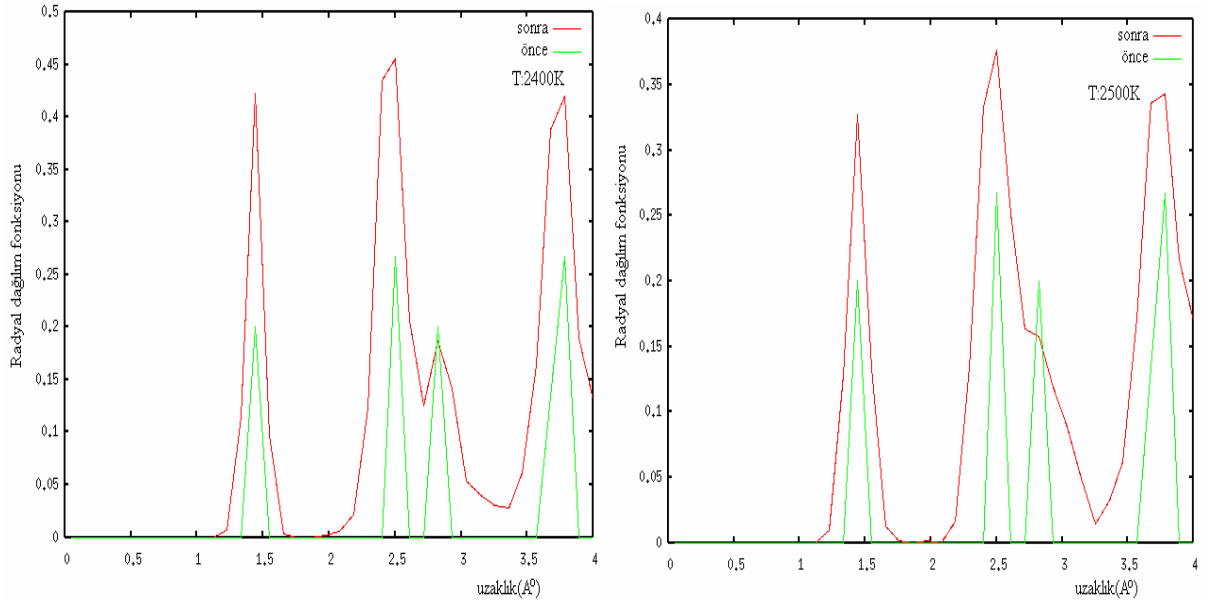
Şekil 3.70, Şekil 3.71, Şekil 3.72 ve Şekil 3.73, 2400K-20ps ve 2500K-20ps simülasyon çalışmaları sonunda karbon atomlarının kopmasıyla parçalanan KNT nin fiziksel özelliklerini göstermektedir.



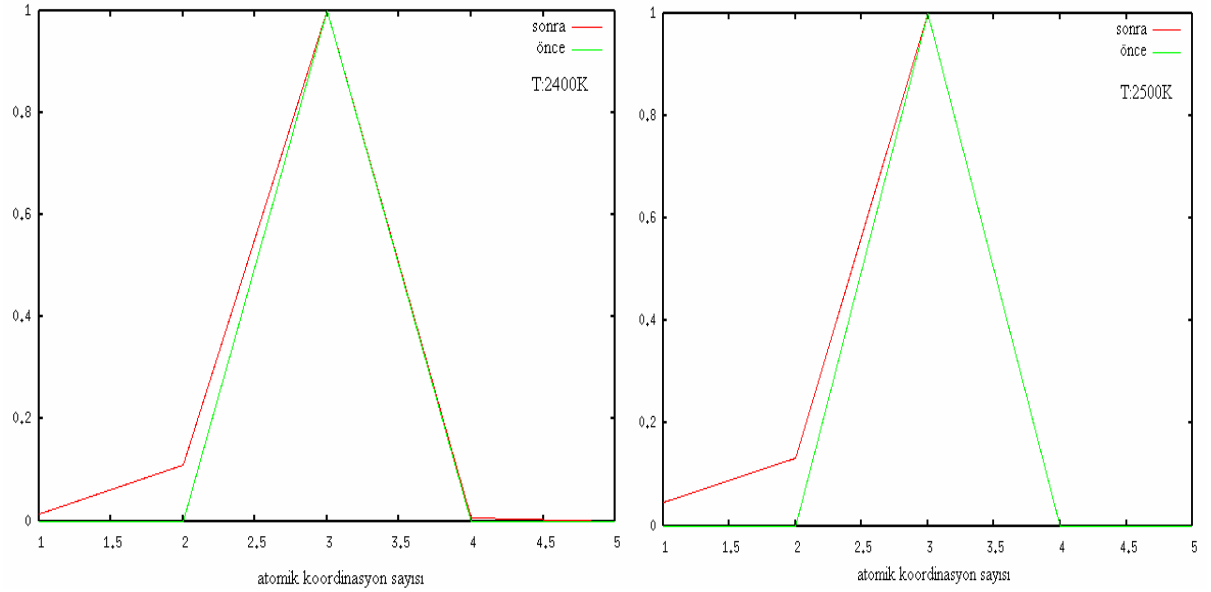
Şekil 3.70 2400K ve 2500K sıcaklıkta karbon atomları arasındaki bağ-açısı dağılım fonksiyonları



Şekil 3.71 2400K ve 2500K sıcaklıkta karbon atomları arasındaki bağ-uzunluk dağılım fonksiyonları



Şekil 3.72 2400K ve 2500K sıcaklıkta karbon atomları arasındaki radyal dağılım fonksiyonları



Şekil 3.73 2400K ve 2500K sıcaklıkta atomik koordinasyon sayısı dağılımları

### 3.2 Eş-eksenel Gerinim Altında Sıcaklığın (10,10) KNT lerin Dayanıklılığına Etkisi

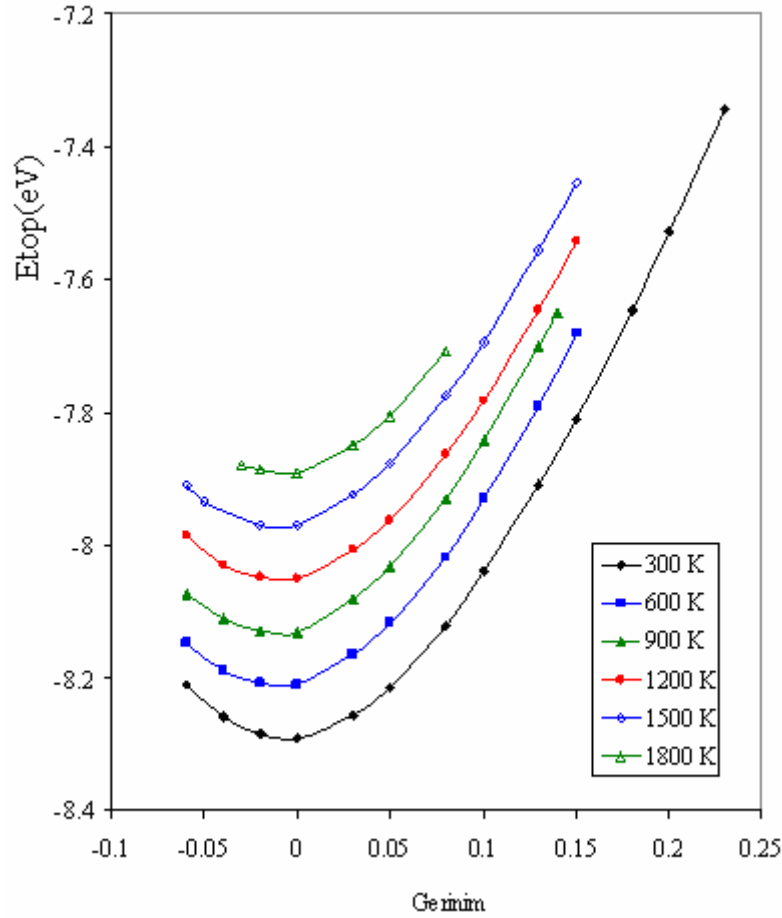
Tezin ikinci bölümünde O(N) SBMD simülasyon yöntemi kullanılarak, sıcaklığın (10,10) “armchair” TDKNT lerin mekanik özelliklerine etkisi araştırıldı. Buna göre eş-eksenel gerinimler (germe-sıkıştırma) altında sıcaklığın KNT nin atom kopma gerinimine, elastik

limitine, eksenel dayanıklılığına, Young modülüne ve Poisson oranına etkisi incelendi. Önceki bölümde 2000K üzerindeki sıcaklıklarda KNT lerden ısı etkisiyle atomların kopmaya başladığı belirlendiği için 300-1800K sıcaklık aralığı kullanıldı.

Eş-eksenel gerinim,  $L_0$  ve  $L$ , sırasıyla, gerinim uygulamadan önce ve sonra KNT nin boyu olmak üzere

$$\varepsilon = \left( \frac{L - L_0}{L_0} \right) \quad (3.3)$$

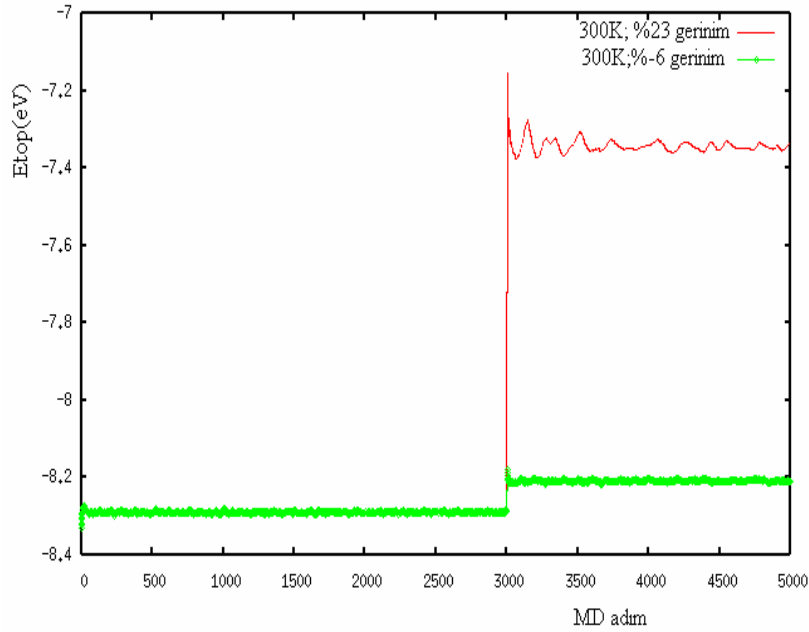
bağıntısıyla verilir. Sistem öncelikle istenilen sıcaklıkta 3000 MD adım simülasyon sürecinde dengelendikten sonra çalışma devam ettirilerek 2000 MD adım sürecinde tüpe eş-eksenel gerinim uygulandı. Her sıcaklık ve bu sıcaklık altında farklı gerinim oranları için yeni bir simülasyon çalışması başlatıldı. Eksenel germe-sıkıştırmalar altında KNT lerin atom başına toplam enerjilerinin, gerilim-gerinim eğrilerinin ve mekanik özelliklerinin değişimleri sıcaklığın fonksiyonu olarak belirlendi.



Şekil 3.74 Farklı sıcaklıklarda toplam enerjinin gerinime göre değişimi

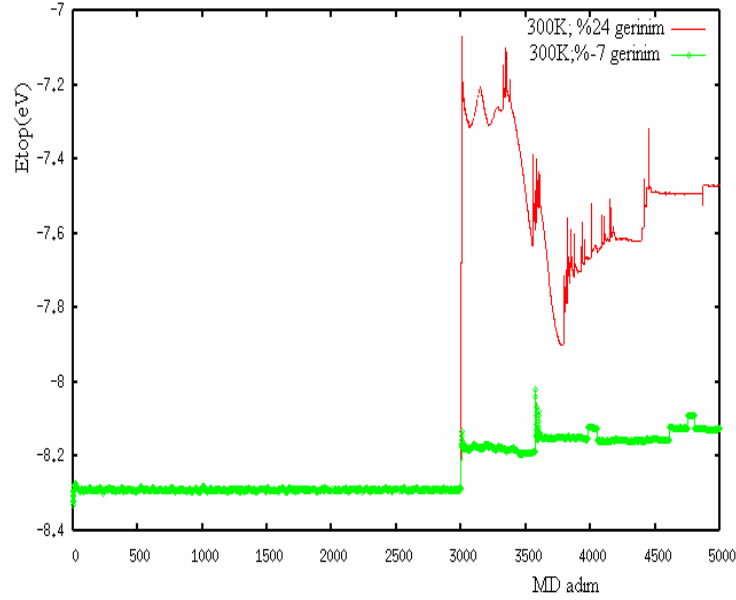
Şekil 3.74'de farklı sıcaklıklarda atom başına toplam enerjinin gerinime göre değişim fonksiyonları verildi. Şekildeki pozitif gerinimler aksenal germeye, negatif gerinimler ise aksenal sıkıştırmaya karşılık gelmektedir. Buna göre eş-aksenal germe ve sıkıştırmalar altında uygulanan gerinim arttıkça atom başına toplam enerji artmaktadır. Ayrıca bu grafikten, önceki bölümde olduğu gibi, sıcaklık arttıkça atom başına toplam enerji seviyelerinin arttığı görülmektedir. Grafiklerde boyca sıkıştırmalar altında itici kuvvetlerin baskın olmasından dolayı asimetrik eğriler elde edildi. Buna göre tüplerin sıkıştırmaya karşı germede olduğu kadar yüksek dayanıklılık göstermediği görüldü.

Şekil 3.75, 300K sıcaklıkta, % 23 germe ve % 6 sıkıştırma altındaki simülasyon süreçlerinde KNT nin toplam enerji değişimlerini göstermektedir. Şekilde ilk 3000 adım gerinimden önce dengeye getirilen sistemin, son 2000 adım ise gerinim altındaki sistemin enerji seviyesine karşılık gelmektedir. Buna göre bu gerinimlere kadar KNT lerde yapısal kararlılığın korunduğu görüldü.

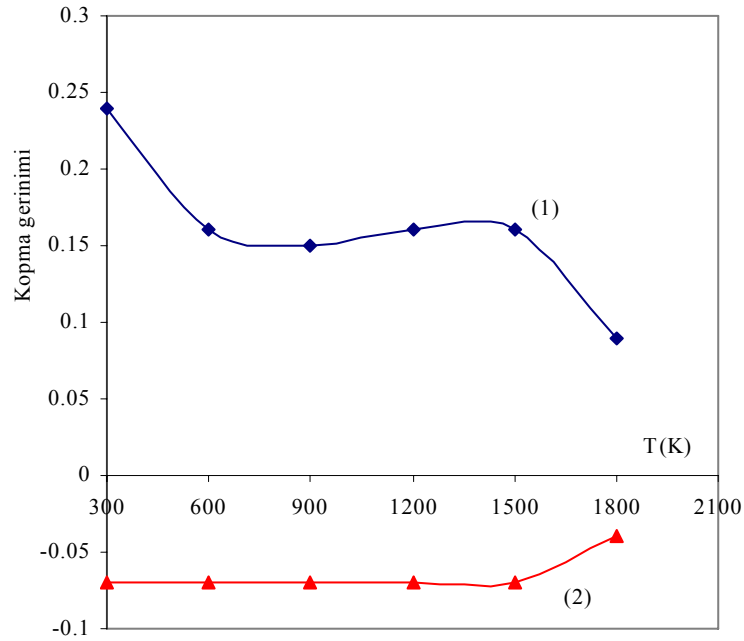


Şekil 3.75 300K sıcaklıkta, % 23 ve % -6 gerinimler altında toplam enerjinin MD adıma göre değişimi

Bu gerinim değerleri arttırıldığında % 24 germe ve % 7 sıkıştırmalar altında KNT karbon atomları arasındaki bağlarda ilk kopmalar belirlendi (Şekil 3.76). Şekilde her tepe KNT den kopan bir atom olduğunu göstermektedir.



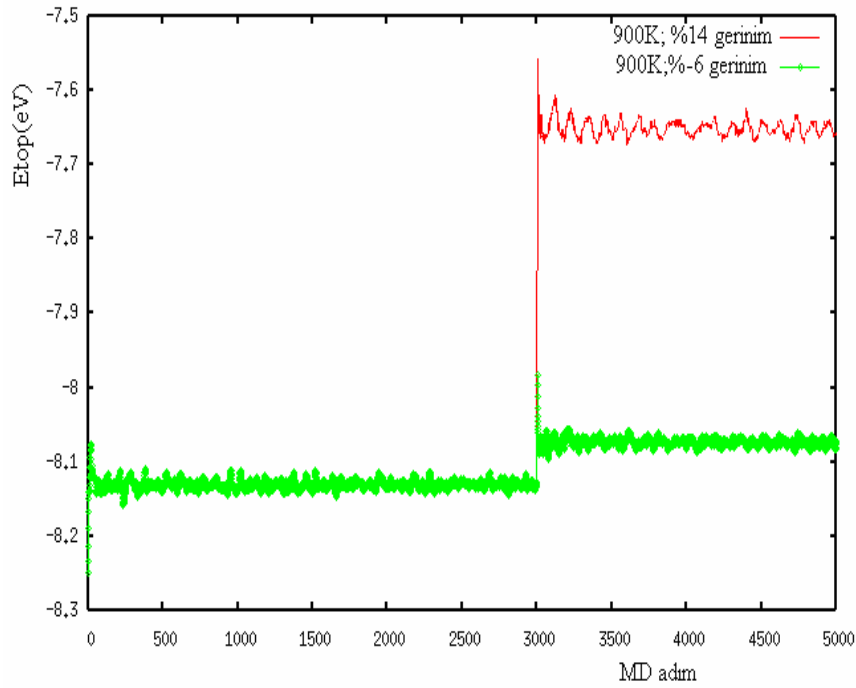
Şekil 3.76 300K sıcaklıkta, % 24 ve % -7 gerinimler altında toplam enerjinin MD adımı göre değişimi



Şekil 3.77 (1)Germe, (2) sıkıştırma altında, atom kopma geriniminin sıcaklığa göre değişimi

KNT nin atom kopma geriniminin artan sıcaklığa göre değişimi belirlendi. Şekil 3.77’de atom kopma gerinimi sıcaklığın fonksiyonu olarak çizildi. Şekil 3.77 (1)’de görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça KNT lerde atom kopmaları daha düşük gerinim oranlarında gerçekleşmektedir. Sıcaklık 1800K kadar arttırıldığında bu oran % 9 kadar azalmaktadır. Buna göre sıcaklık artışı KNT leri germeye karşı daha duyarlı hale getirmektedir. Bu da germeye karşı KNT lerin dayanıklılığını olumsuz yönde etkilemektedir. Şekil 3.77 (2)’de görüldüğü gibi KNT ler sıkıştırmaya karşı fazla dayanıklı değildir ve sıcaklık artışı da bu oranları pek etkilememektedir. Sadece 1800K için atom kopma geriniminin % 4 sıkıştırma altında olduğu belirlendi.

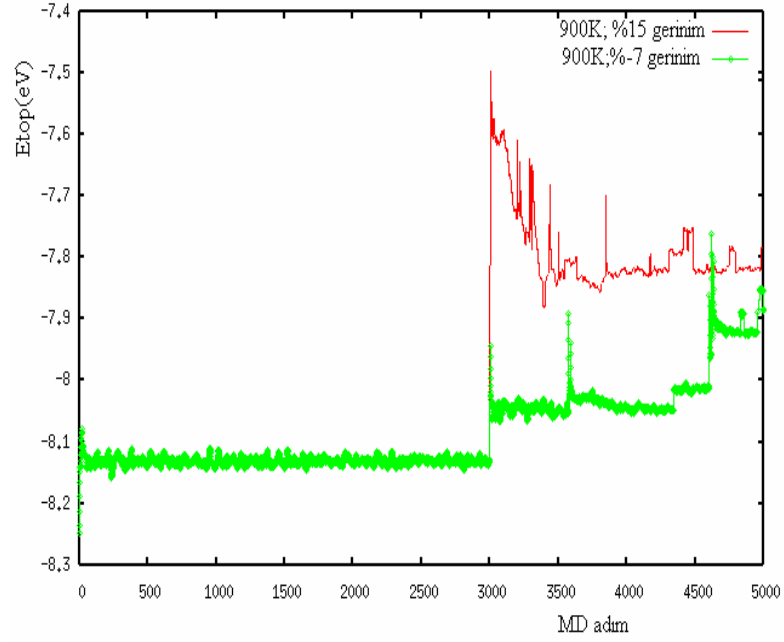
Yüksek sıcaklıklardaki kopma mekanizmalarına örnek olarak, Şekil 3.78-79 ve Şekil 3.80-81’de sırasıyla 900K ve 1800K sıcaklıklardaki simülasyon süreçleri boyunca toplam enerji değişimleri verildi. Şekil 3.78’de 900K sıcaklıkta % 14 germe ve % 6 sıkıştırmalarda tüplerde yapısal kararlılığının korunduğu ancak Şekil 3.79’da %15 germe ve % 7 sıkıştırmalarda tüplerden atomların koptuğu görülmektedir.



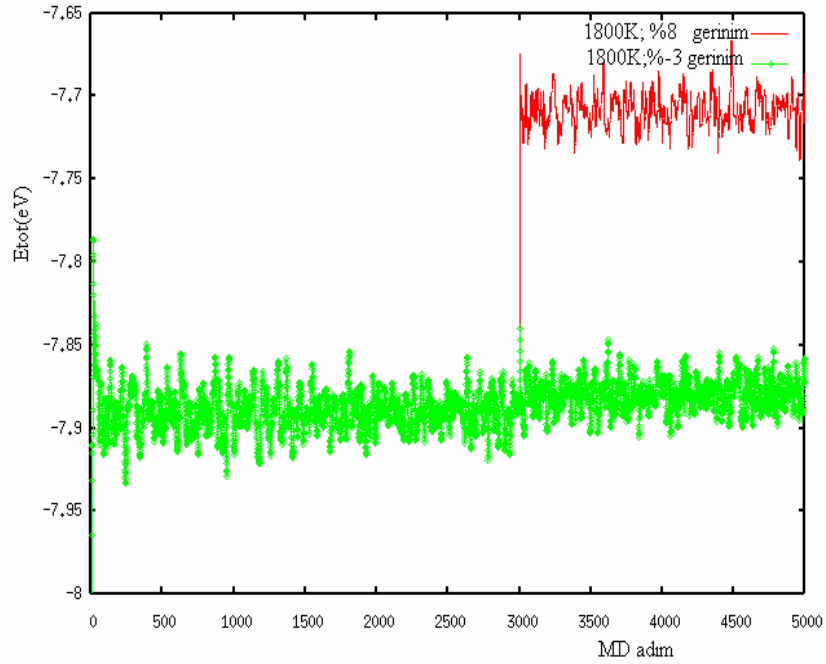
Şekil 3.78 900K sıcaklıkta, % 14 ve % -6 gerinimler altında toplam enerjinin MD adıma göre değişimi



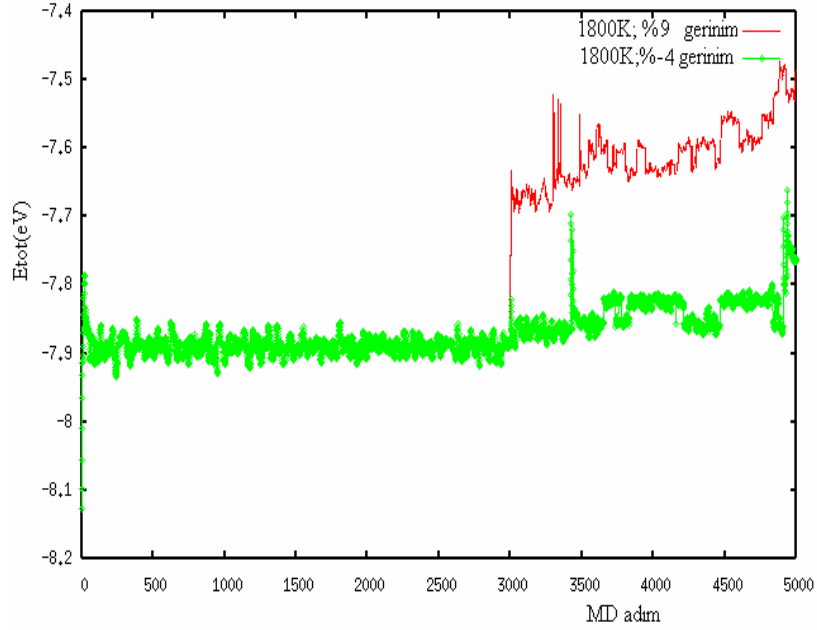
Aynı yöntemle Şekil 3.80’de 1800K sıcaklıkta % 8 germe ve % 3 sıkıştırmalarda tüplerde yapısal kararlılığın korunduğu ancak Şekil 3.81’de % 9 germe ve % 4 sıkıştırmalarda tüplerden atomların koptuğu görülmektedir.



Şekil 3.79 900K sıcaklıkta, % 15 ve % -7 gerinimler altında toplam enerjinin MD adıma göre değişimi



Şekil 3.80 1800K sıcaklıkta, % 8 ve % -3 gerinimler altında toplam enerjinin MD adıma göre değişimi



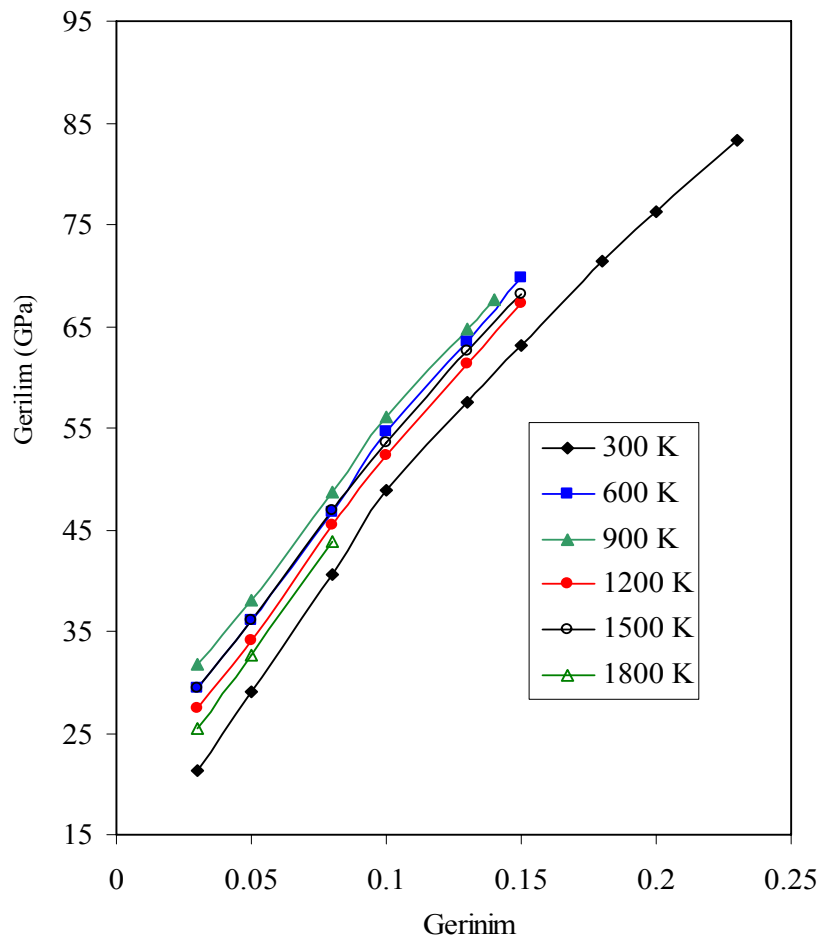
Şekil 3.81 1800K sıcaklıkta, % 9 ve % -4 gerinimler altında toplam enerjinin MD adıma göre değişimi

Gerilim-gerinim (stress-strain) eğrileri, KNT lerin çeşitli mekanik özelliklerini vermektedir. Gerilim-gerinim eğrilerini elde etmek için çalışılan sıcaklıklarda, her gerinim için tüpe etkiyen gerilim değeri hesaplandı. Gerilim, genel olarak malzeme üzerine kesit alan başına etkiyen dış kuvvet şeklinde tanımlanır. KNT için kesit alan

$$S = 2\pi R \delta R \quad (3.4)$$

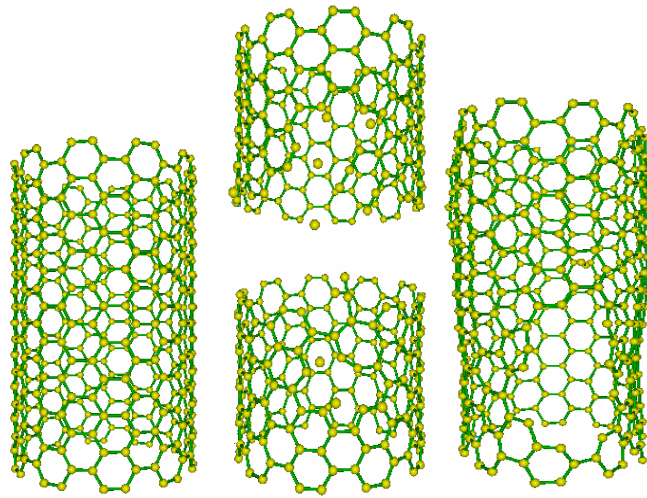
bağıntısı ile verilir. Burada  $R$ ; KNT nin yarıçapını,  $\delta R$  ise tübün duvar kalınlığını göstermektedir. Şekil 3.82’de farklı sıcaklıklarda KNT nin gerilim-gerinim eğrileri verildi. Literatürde tüplerin duvar kalınlıkları için çeşitli değerler kullanılmaktadır. Çalışmalarımızda bu değer  $3.4 \text{ \AA}$  olarak alındı. 300-900K aralığında, sıcaklık arttıkça bu eğrilerde artma görüldü, ancak 1200-1800K aralığında ise sıcaklık artışına karşılık bu eğrilerde azalma olduğu belirlendi. Çünkü düşük sıcaklıklarda atomların ısı ile kazandıkları enerji zayıftır ve KNT nin düzgün altıgen yapısı kısmen korunmaktadır. 300-900K aralığında, her gerinim oranı için, sıcaklık artışına karşılık atomların kazandığı enerji daha fazladır. Ancak 1200-1800K aralığında sıcaklık nedeniyle atomların toplam enerjileri artmakta ve KNT de

yumuşamalar olmaktadır. Bu durumda yine her gerinim oranı için atom başına toplam enerji artmakta, ancak bu artma miktarı sıcaklık artışına karşılık azalmaktadır. Yani yüksek sıcaklıklarda KNT lerin mekanik etkilerle kazandıkları enerji miktarı daha azdır. Sıcaklığın eş-eksenel gerinim altında KNT lere etkisi enerji grafiklerindeki kopma eğrilerinden de görülmektedir. Şekil 3.76 ve Şekil 3.79, 300-900K aralığındaki; Şekil 3.81 de 1200-1800K aralığındaki kopma eğrilerine örnek olarak verildi. Buna göre Şekil 3.81 ile Şekil 3.76 ve Şekil 3.79 kıyaslandığında KNT de sıcaklığa bağlı olarak iki farklı kopma mekanizması vardır. 300-900K aralığında tüpten atomların kopması azalan eğrilerle; 1200-1800K aralığında ise kopmalar artan eğrilerle görülmektedir.



Şekil 3.82 Farklı sıcaklıklarda gerilim-gerinim eğrileri

Ayrıca simülasyonla elde ettiğimiz KNT resimlerinden de iki farklı kopma mekanizması olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar tüplere gerinim uygulamadan önce dengeleme işlemi sırasında sıcaklığın etkisine dayanmaktadır. 300-900K aralığında sıcaklığın KNT lere etkisi zayıf olduğundan tüpler düzgün altıgen yapılarını korur ve gerinim ile meydana gelen atom kopmaları mekanik etki ile olur. Bu durumda KNT ortadan ikiye ayrılmaktadır (Şekil 3.83b). Ancak yüksek sıcaklıklarda yumuşayan tüplere gerinim uygulandığında, KNT ler boyca fermuar şeklinde yırtılma gösterir (Şekil 3.83c). Ayrıca Şekil 3.83a’da karşılaştırma amacıyla KNT nin 300K’deki düzgün yapısı verildi.

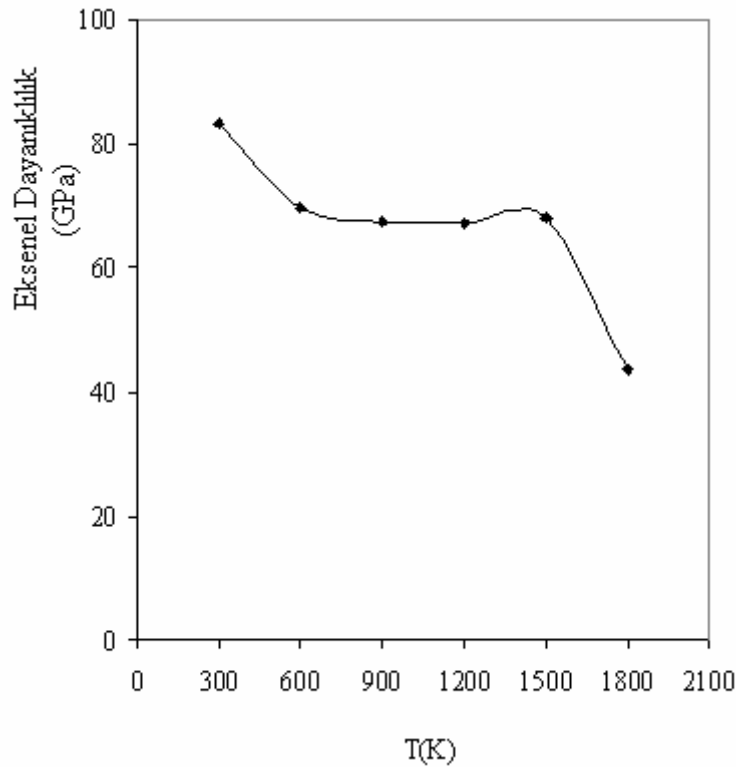


Şekil 3.83 (10,10) KNT yapısı sırasıyla: a) 300K sıcaklıkta; b) 300K sıcaklıkta %24 gerinim altında; c) 1800K sıcaklıkta % 9 gerinim altında

Çizelge 3.2 (10,10) KNT için çeşitli sıcaklıklardaki mekanik özellikler

Sıcaklık	Elastik limit	Eksenel dayanıklılık (GPa)	Young modülü (TPa)	Poisson oranı ( $\nu$ )
300K	0.10	83.23	0.401	0.300
600K	0.10	69.78	0.370	0.332
900K	0.10	67.62	0.352	0.339
1200K	0.09	67.33	0.360	0.315
1500K	0.09	68.14	0.356	0.320
1800K	0.08	43.78	0.365	0.289

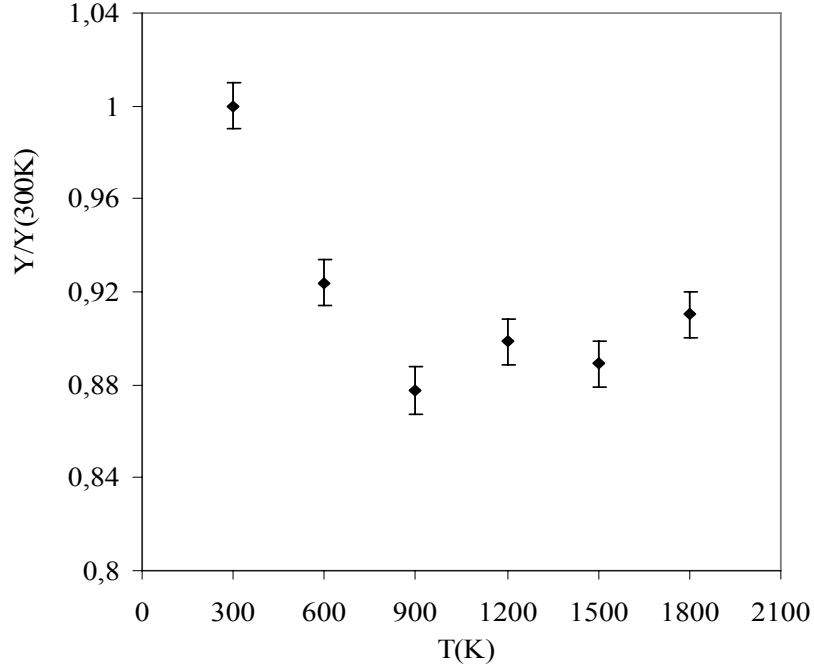
(10,10) KNT nin diğerk mekanik özellikleri ise Çizelge 3.2’de verildi. Tübün çalışılan sıcaklıklardaki elastik limiti, gerilim-gerinim eğrilerinin doğrusal bölgesinin limit geriniminden bulundu. Sıcaklık arttıkça bu değerin 0.10’dan 0.08’a azaldığı belirlendi. Buna göre, elastik limit sıcaklıkla ters orantılı olarak değişmektedir. Eksenel dayanıklılık malzemenin kararlılığını bozmadan uygulanabilecek maksimum gerilimi göstermektedir. Şekil 3.82’den elde edilen eksenel dayanıklılık değerleri, Çizelge 3.2’de verildi. Bu değer 300-1800K aralığı için 83.23 GPa dan 43.78 GPa kadar azaldı. Yani sıcaklık arttıkça KNT nin eksenel dayanıklılığı azalmaktadır. Ayrıca eksenel dayanıklılığın sıcaklıkla değişimi Şekil 3.84’de çizildi. Bu değişimin Şekil 3.77 ile verilen eksenel germe altında atom kopma gerinimi ile benzer olduğu görüldü. Buna göre KNT ye uygulanabilecek maksimum gerinimle maksimum gerilim arasında beklenildiği gibi bir oran vardır.



Şekil 3.84 Eksenel dayanıklılığın sıcaklıkla değişimi

Çalışılan sıcaklıklar için hesaplanan Young modülü değerleri Çizelge 3.2’de verildi. Bu değerler 300K göre normalize edilerek sıcaklıkla değişim gösterildi (Şekil 3.85). Young modülü sabiti, yani malzemenin boyundaki bir değişime karşı direnci, “gerilim/gerinim” oranından hesaplanmaktadır. Gerinim-gerilim eğrilerinin doğrusal bölgesinin eğiminden, 300-900K aralığında düzgün yapıdaki KNT ler için Young modülü sabiti, sıcaklık arttıkça 0.401 TPa’dan 0.352 TPa azaldı. Buna göre düşük sıcaklıklar için, sıcaklık arttıkça tübün boyundaki

değişime karşı direnci yaklaşık %12 lik azalma göstermektedir (Şekil 3.85). Buna karşılık 1200-1800K aralığında ise 0.360 TPa'dan 0.365 TPa kadar artma görüldü. Yani yüksek sıcaklıklarda KNT nin boyundaki değişime karşı direnci ilk bölgeye göre yaklaşık %3.7 artmaktadır. Bu durum yüksek sıcaklıklarda ısı etkisiyle KNT örgüsünde bağ-açısı ve uzunlukların değişimlerinden kaynaklanır. Çünkü, altıgen örgüde tüp eksenine ile arasındaki açı değeri azalan bağlar Young modülünde küçük bir artışına neden olur.



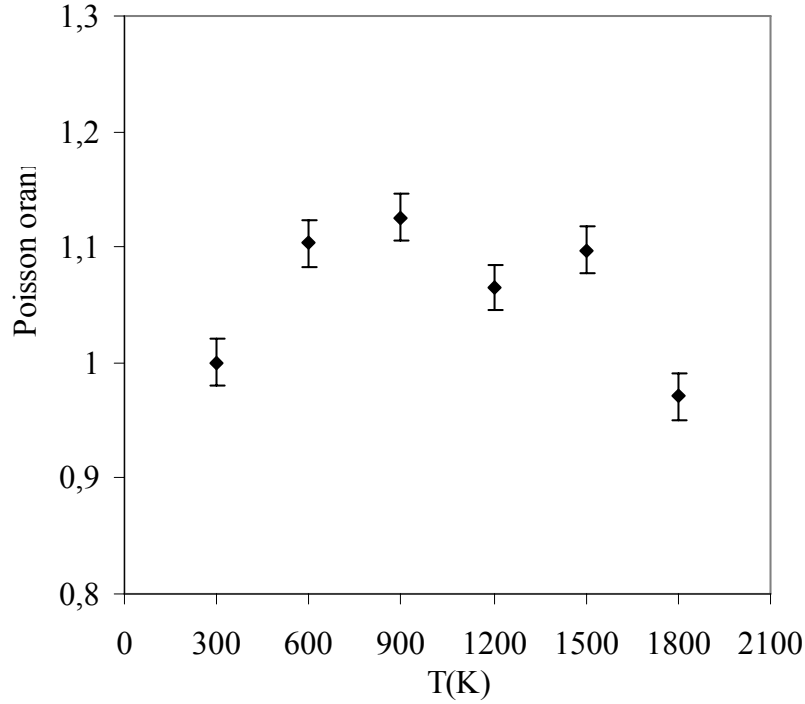
Şekil 3.85 Young modülünün sıcaklıkla değişimi

Poisson oranı " $\nu$ "

$$\nu = -\left(\frac{1}{\varepsilon} \frac{R - R_0}{R_0}\right) \quad (3.5)$$

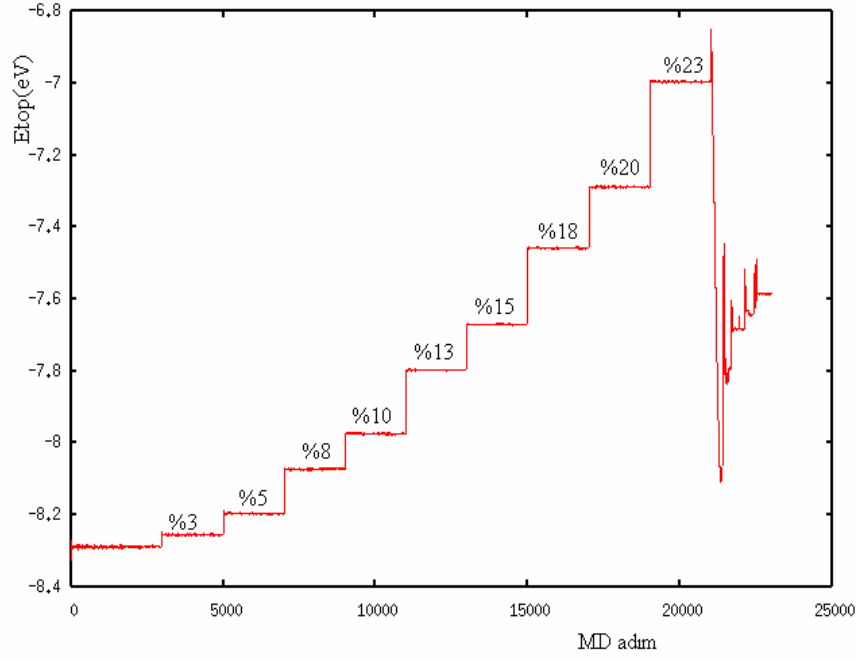
bağıntısıyla tanımlanır. Burada  $R_0$  ve  $R$  sırasıyla, gerimden önce ve sonra KNT lerin yarıçapıdır. Çalışılan sıcaklıklarda Poisson oranları Çizelge 3.2'de verildi. Bu değerler 300K göre normalize edilerek sıcaklıkla değişim gösterildi (Şekil 3.86). Poisson oranı, aksenal gerim altındaki malzemelerin radyal yönde daralıp/genişlemelerinin bir ölçüsüdür. Bu sabit, ilk sıcaklık aralığında 0.300 den 0.339 kadar artma gösterdi. Bu artış yaklaşık %12.5 olarak belirlendi (Şekil 3.86). Buna göre düşük sıcaklıklarda sıcaklık arttıkça KNT çapındaki daralma artar. Çünkü daha önce açıklandığı gibi, bu aralıkta sıcaklığın tübün yapısına etkisi azdır ve mekanik etkiler baskındır. 1200-1800 K aralığında ise Poisson oranı 0.315 den 0.289

kadar azaldı. Bu azalma ilk bölgeye göre yaklaşık %13.7'dir. Buna göre sıcaklık etkisiyle yumuşayan KNT nin gerinim altında çapındaki daralma miktarı azalır. 300-900K aralığında mekanik özelliklerin baskın olması nedeniyle Young modülü ve Poisson oranı parametrelerinin sıcaklıkla göre değişim oranları büyüklük olarak yaklaşık aynıdır. Bu sonuçlara göre, sıcaklık KNT lerin mekaniksel özellikleri üzerinde kritik bir rol oynamaktadır; bu da KNT içeren aletlerin performansları açısından önemlidir.



Şekil 3.86 Poisson oranının sıcaklıkla değişimi

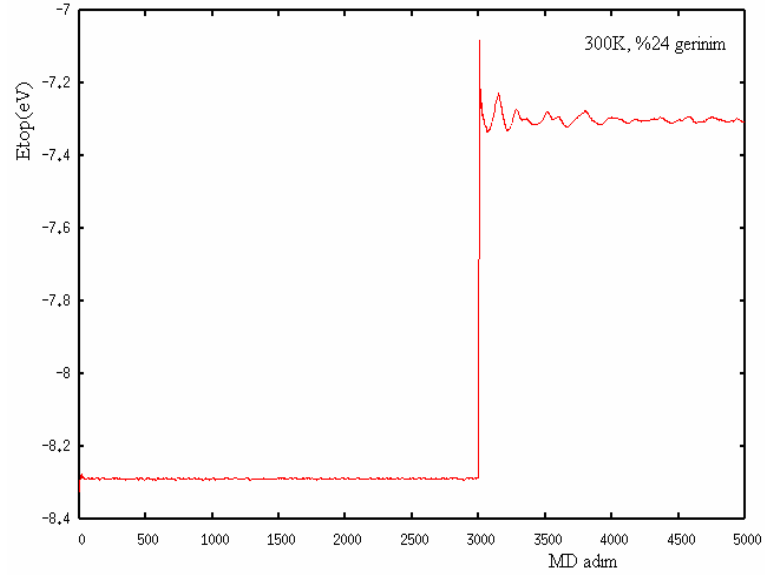
Bağ kopma geriniminin değişip değişmeyeceğini görmek amacıyla, ikinci bir germe yöntemi kullanılarak gerinim oranı aşamalı olarak arttırıldı. Daha önce 300K sıcaklıkta 3000 adım dengelenen ve devamında 2000 adım simülasyon sürecinde %3 gerinim uygulanan çalışma bu sıcaklıkta devam ettirilerek gerinim %2 arttırıldı ve yine sistem 2000 adım dengelendi. Benzer şekilde eksenel gerinim %2-3 şeklinde arttırıldı ve devamında sistem 2000 adım dengelendi. Toplam %24 eksenel germe altında dengeleme sürecinde tüpten atomların koptuğu belirlendi (Şekil 3.87). Buna göre 300K sıcaklıkta ikinci yöntemde de eksenel germe altında bağ kopma gerinimi değişmedi.



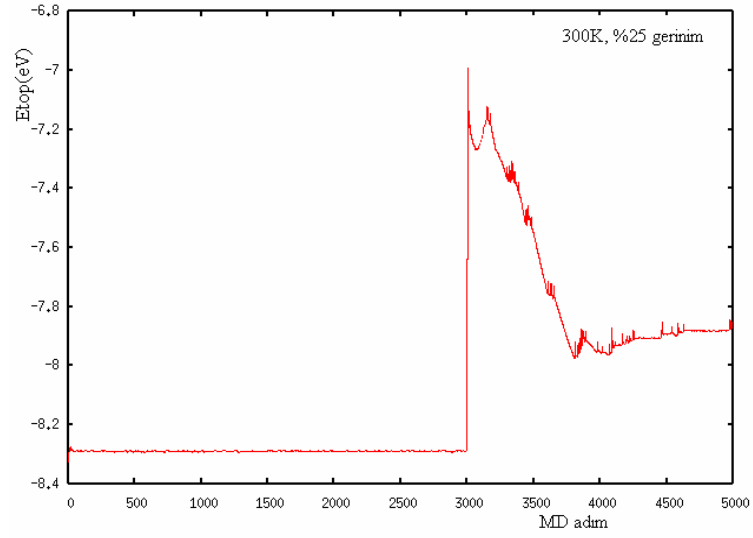
Şekil 3.87 300K sıcaklıkta KNT nin aşamalı germe süreci boyunca toplam enerjinin MD adıma göre değişimi

Bağ kopma geriniminin değişimi ile ilgili diğer bir çalışma KNT boyu yani toplam karbon atom sayısı artırılarak yapıldı. 300K sıcaklıkta KNT nin tabaka sayısı 50 yani atom sayısı 1000 olarak artırıldı. Bu çalışma için yine sistem önce 3000 adım sürecinde dengelendi ve devamında tübe çeşitli oranlarda aksenal gerinimler uygulandı. Her gerinim için yeni bir dengeleme çalışması başlatıldı. 1000 atoma sahip tüp için %24 aksenal germe altında tüpten atomların kopmadığı ve sistemin dengede kaldığı belirlendi (Şekil 3.88). Diğer bir çalışmada ise %25 germe altında tüpten atomların koptuğu tespit edildi (Şekil 3.89). Buna göre bağ kopma geriniminin tüp boyuna göre değişebileceği görüldü. Ancak bu değişim KNT boyunun %50 den fazla artmasına karşılık %1 lik bir artma gösterdi.





Şekil 3.88 300K sıcaklıkta 1000 atomlu KNT için %24 gerinim altında toplam enerjinin MD adıma göre değişimi



Şekil 3.89 300K sıcaklıkta 1000 atomlu KNT için %25 gerinim altında toplam enerjinin MD adıma göre değişimi

#### 4. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Tezin ilk bölümünde O(N) SBMD simülasyon yöntemi kullanılarak (10,10) TDKNT lerin çeşitli sıcaklıklarda fiziksel özelliklerinin (bağ açısı, bağ uzunluğu, radyal dağılım fonksiyonları), yapısal kararlılık ve enerjilerinin değişimleri; yüksek sıcaklıklara çıkıldığında oluşan yapısal bozulma mekanizmaları incelendi. KNT lere sıcaklık etkisi iki farklı yöntemle uygulandı. Her iki yöntemde de KNT lerin yapısı incelendiğinde, sıcaklık arttıkça yapının ekseni boyunca şeklinin bozulduğu ancak yüksek sıcaklıklara kadar yapısal kararlılığını koruduğu görüldü. Dengeleme süresinin atomların kopmasına etkisi olduğu ve elektronik sıcaklık ( $k_B T$ )=0.025eV için her iki yöntemde de 2500K sıcaklıktan itibaren çeşitli dengeleme süreçlerinde yapıdan atomların koptuğu belirlendi. Elektronik sıcaklık ( $k_B T$ ) çalışılan sıcaklığa göre kullanıldığında ise aşamalı ısıtma yönteminde 2100K; ısısal dengeleme yönteminde ise 2400K sıcaklıklarda kopmalar görülmeye başlandı. Ancak tüm çalışmalardaki ortak sonuç, sıcaklık arttıkça daha kısa dengeleme süreçlerinde tüpten atomlar kopmaktadır. Kopmalar 2500K kadar yaklaşık 6-7 ps süreçlerinde; 2500K üzerindeki sıcaklıklarda ise 1-3ps süreçlerinde oldu. Elektronik sıcaklık ( $k_B T$ ), ısıtma sıcaklığına göre kullanıldığında O(N) hesapları daha hassas yapılmaktadır. Bu durumda kopmaların başlama sıcaklığının düştüğü ve yöntemle bağlı olarak değiştiği belirlendi. Buna göre yapıyı aşamalı ısıtıp dengelemekle, doğrudan yüksek sıcaklıkta dengelemek kopma sıcaklığını değiştirmektedir ve aşamalı ısıtma yönteminde sistem yüksek sıcaklığa daha uzun süre maruz kaldığından kopma sıcaklığı daha da düşmektedir. KNT ler kullanıldıkları devrelerde anlık sıcaklık artışlarına maruz kalmaktadır. Bu durumda dengeleme süresinin yani yapının sıcaklığa maruz kalma süresinin sonuçları etkileyen bir parametre olduğu tespit edildi. Diğer taraftan yapının kararlılığı üzerine bir tek kesin sıcaklık değeri vermek doğru olmamaktadır. Buna göre 2000K gibi çok yüksek sıcaklıklara kadar yapının dağılmaması ve kararlılığını koruması, KNT lerin kullanım alanları bakımından son derece olumlu bir sonuç göstermektedir. Kim vd. (2004) tarafından deneysel yöntemlerle Çift duvarlı KNT lerin 2000°C kadar kararlı olduğu gösterildi. Sonuçlarımız TDKNT lerin sıcaklığa karşı kararlılığının Çift duvarlı KNT ler kadar yüksek olduğunu göstermektedir. Literatürdeki çeşitli deneysel ve simülasyon çalışmalarında TDKNT lerden oluşan demetlerin yüksek sıcaklıklardaki yapısal değişimleri yer almaktadır (Terrones vd., 2000; Metenier vd., 2002; Yudasaka vd., 2003; Lopez vd., 2002; Kawai vd., 2002). Bu çalışmalara göre, sonuçlarımızla uyumlu olarak yaklaşık 2000K sıcaklığa kadar TDKNT lerin yapısal kararlılıkları korunmaktadır. Öte yandan atomların yapıdan kopma sıcaklığı AlNNT ler için 600K (Zhao vd., 2004); ANT ler için yaklaşık 1200K (Bilalbegovic, 2003), (Wang vd., 2002) civarındadır. Buna göre KNT ler, nanotüp malzemeler arasında

kullanımları bakımından sıcaklığa karşı daha avantajlı malzemelerdir. Ayrıca karbonun diğer bir izomeri olan fuleren de yaklaşık 2400K kadar katı fazdadır (Kim ve Tomanek, 1994).

Sıcaklığa karşı yapının enerjisi incelendiğinde, sıcaklık arttıkça kinetik enerji ve kuşak yapısı enerjisi arttı, itici potansiyel enerji azaldı. Kinetik enerjinin sıcaklığa göre değişim oranı  $1.3 \times 10^{-4}$  eV/K olarak bulundu, bu sonuç (3.2) denklemi ile verilen eş bölüşüm teoremi ile uyumludur. Buna göre, sıcaklıkla atom başına toplam enerji doğrusal olarak arttı. Bu artışın eğimi her iki yöntemde de yaklaşık  $3 \times 10^{-4}$  eV/K olarak hesaplandı. Fuleren içinde atom başına toplam enerji sıcaklıkla doğrusal artmaktadır ve bu eğim aynı değerdedir (Kim ve Tomanek, 1994). Ayrıca ANT lerde de sıcaklıkla toplam enerji  $2.8 \times 10^{-4}$  eV/K lik artma göstermektedir (Bilalbegovic, 2003).

Sıcaklık KNT lerin fiziksel özelliklerini etkilemektedir. Düşük sıcaklıklarda, grafin tabakasından oluşan TDKNT nin altıgen örgüsünde karbon atomları arasındaki bağ-açısı  $119.40^\circ$ ; bağ-uzunluğu  $1.42 \text{ \AA}$  olarak belirlendi. Radyal dağılım fonksiyonundan atomlar-arası uzaklıklara ait ilk dört tepe, sırasıyla,  $1.44 \text{ \AA}$ ,  $2.50 \text{ \AA}$ ,  $2.82 \text{ \AA}$ ,  $3.78 \text{ \AA}$  değerlerinde bulundu. Bu değerler literatürle uyumludur (Saito, 1998; Burian, 2004). Burian vd. (2004) tarafından deneysel olarak büyütülen TDKNT ve ÇDKNT lerin radyal dağılım fonksiyonlarında da atomlar-arası uzaklıklara ait ilk üç tepe, sırasıyla  $1.41 \text{ \AA}$ ,  $2.45 \text{ \AA}$ ,  $2.84 \text{ \AA}$  değerlerinde bulundu. Sıcaklık arttıkça ısı etkisiyle atomların örgüdeki hızları arttığından bağ-açısı, bağ-uzunluğu ve radyal dağılım fonksiyonları değişme göstermektedir. Ayrıca radyal dağılım fonksiyonunun sıcaklığa göre değişimi özellikle üçüncü komşu atomuna ait tepenin değişimine dikkat çekmektedir. Referans alınan atoma göre üçüncü komşu atomların bir kısmı radyal yönde bulunduğundan, sıcaklık arttıkça tüp yarıçap yönünde genişlemektedir.

Elektronik sıcaklık ( $k_B T$ ), yapının fiziksel özelliklerini ve enerji seviyelerini belirgin olarak değiştirmese de, atomların örgüden kopma sıcaklığının değişmesine, bunun yanında yapının fermi enerji seviyesinin de azalmasına neden olmaktadır. Fermi enerji seviyesi sıcaklık arttıkça  $3.72 \text{ eV}$  dan  $3.6 \text{ eV}$  kadar azalma gösterdi, kopma olduktan sonra bu seviyenin  $3.67 \text{ eV}$  civarına yükseldiği görüldü. Elektronik sıcaklık ( $k_B T$ ) değiştirildiğinde Fermi seviyesinde  $0.03-0.04 \text{ eV}$  kayma gösterdi.

300K sıcaklıkta, 5 ps simülasyon çalışması boyunca sistemin  $-8.29 \text{ eV}$  atom başına toplam enerji değerinde dengeye geldiği tespit edildi. Literatürde, (10,10) armchair KNT nin atom başına toplam enerjisi periyodik sınır koşulları kullanılmadan  $-8.01 \text{ eV}$  olarak bulundu (D.-H.

Oh vd., 2000). Ayrıca çeşitli boy ve çaptaki (10,0) KNT ler içinde toplam enerjiler -8.2124 eV ile -8.355 eV arasında değişmektedir (Y.Kasahara vd., 2003).

300K sıcaklıkta KNT nin çapı 1.357 nm olarak hesaplandı ve deneysel sonuçlarla uyumlu olarak (Yudasaka vd., 2001) sıcaklık arttıkça, artma gösterdi. Radyal ısısal genleşme katsayısı 300-600K sıcaklık aralığında, aşamalı ısıtma yöntemiyle  $0.31 \times 10^{-5}$  (1/K); ısısal dengeleme yöntemi ile  $0.089 \times 10^{-5}$  (1/K) olarak hesaplandı. Aşamalı ısıtma yöntemiyle simülasyonun belli süreçlerinde parçacık konumlarından hesap yapmak bir takım hata payları getirmektedir; bunun yanında ısısal dengeleme ile yapılan sistematik hesaplar radyal değişimi daha doğru vermektedir. Sıcaklıkla KNT lerin ısısal genleşmeleri birçok araştırmacı tarafından incelendi. Radyal ısısal genleşme katsayısı, deneysel olarak X-ışını kırınım yöntemi ile  $(-0.15 \pm 0.20) \times 10^{-5}$  (1/K) (Maniwa vd., 2001); hem deneysel hem MD simülasyon yöntemleri kullanılarak (Raravikar vd., 2002) ve ayrıca hem MD simülasyon hem teorik hesaplarla (Schelling ve Koblinski, 2003)  $0.08 \times 10^{-5}$  (1/K) olarak hesaplandı. Bu sonuçlar 300-800K aralığında hesaplandı. Isısal dengeleme yöntemi ile hesapladığımız radyal ısısal genleşme katsayısı bu sonuçlarla uyumludur.

Liew vd. (2005) tarafından çeşitli boy ve çaptaki TDKNT ve ÇDKNT lerin sıcaklığa karşı kararlılıkları MD simülasyon yöntemi ile incelendi. Boyu uzun olan KNT ler kısa olanlara göre daha düşük potansiyel enerjiye sahip olduklarından daha düşük sıcaklıklarda kopma görüldü. Başka bir deyişle KNT lerin boyu arttıkça ısısal kararlılıkları azalmaktadır. Çalışmalarımızda kullandığımız (10,10) tüplerde boy, 20 tabakadan 50 tabakaya arttırıldığında ısısal dengeleme yönteminde (0.025eV) için, 2400K sıcaklıkta kopmalar olduğu görüldü. Sistem başta aynı enerji seviyesinde dengelense de, tüp boyunun sıcaklığa karşı kararlılığa etkisi olduğu tespit edildi.

Tezin ikinci bölümünde, 300-1800K aralığında eş-eksenel germe-sıkıştırmalar altında sıcaklığın (10,10) armchair TDKNT lerin dayanıklılığına ve mekanik özelliklerine etkisi incelendi. Eş-eksenel germe ve sıkıştırmalar altında her sıcaklık için, tübün atom başına toplam enerjisinin uygulanan gerinime göre arttığı belirlendi. Ancak boyca sıkıştırmalar altında itici kuvvetlerin baskın olmasından dolayı asimetric eğriler elde edildi. Buna göre tüplerin sıkıştırmaya karşı germede olduğu kadar yüksek dayanıklılık göstermediği görüldü. 300K de (10,10) tüp için ekstenel gerinim altında toplam enerji değişimleri Xiao vd. (2002, 2004) nin MD hesapları ile uyum gösterdi. Ayrıca Ito vd. (2002) çalışmalarında (10,0) zigzag tüpler içinde atom başına toplam enerji değişiminin gerinimin fonksiyonu olarak arttığı gösterildi.

300K sıcaklıkta, % 23 germe ve % 6 sıkıştırma gerinimlerine kadar KNT lerin yapısal kararlılıklarını korudukları görüldü. Bu gerinim değerleri arttırıldığında % 24 germe ve % 7 sıkıştırmalar altında KNT den karbon atomlarının koptuğu belirlendi. 300K de aşamalı germe işlemi uygulandığında önceki çalışma ile aynı olarak % 24 eksenel germe altında kopmalar tespit edildi. Buna göre bağ kopma geriniminde yönteme bağlı bir değişim olmadı. Tüplerin boyu 20 tabakadan 50 tabakaya arttırıldığında 300K sıcaklıkta eksenel germe altında kopma gerinimi % 25 olarak bulundu. Buna göre KNT nin boyunun artması yani atom ve bağ sayısının artması sıcaklığa karşı dayanıklılığının artmasına neden olmaktadır. Ancak tüp boyundaki artışa oranla bu gerinimin değişiminin çok az olduğu görüldü.

KNT lerin atom kopma gerinimleri artan sıcaklığa göre incelendi. Sıcaklık 1800K kadar arttırıldığında atom kopma gerinimi % 9 kadar azaldı. Buna göre sıcaklık arttıkça daha düşük gerinim oranlarında KNT den ilk atom kopmaları görüldü. Böylece sıcaklık artışının KNT leri germeye karşı daha duyarlı hale getirdiği belirlendi. Ancak sıkıştırmalar için belirgin bir değişim görülmedi. Buna göre KNT ler eksenel sıkıştırmaya karşı yüksek dayanıklılığa sahip değildir ve bu değer sıcaklık artışı ile belirgin bir değişim göstermemektedir. Wei vd. (2003) çalışmalarında (10,10) tüpler için 2400K sıcaklıkta çeşitli oranlarda eksenel gerinimi arttırdıklarında kopmaların %12-7 gerinim değerleri arasında olduğunu gösterdiler. Literatürde tüp bozulması için çeşitli kritik gerinim değerleri verildi. Deneysel sonuçlar TDKNT lerin kopmadan boylarının %30 oranında uzatılabildiğini gösterdi (Bozovic vd., 2003). Diğer taraftan armchair tüpler için kritik gerinim Dumitrica vd. (2003) tarafından % 24 üzerinde; Xiao vd. (2005) tarafından %23.1; Xiao vd. (2002, 2004) %17; (10,10) tüpler için Natsuki ve Endo (2004) tarafından %15 olarak hesaplandı. Sammalkorpi vd. (2004, 2005) tarafından MD simülasyon ve “continuum” teorileri ile (10,10) KNT nin 10K sıcaklıkta kritik gerinimi %27 olarak bulundu. Ayrıca Xiao ve Xu (2004) tarafından (10,10) KNT için maksimum sıkıştırma gerinimi %4 olarak bulundu.

Gerilim-gerinim (stress-strain) eğrilerini elde etmek için, tüp duvar kalınlığı 3.4 Å alınarak, çalışılan sıcaklıklarda farklı gerinimlerde tüplere etkiyen gerilimler hesaplandı. Sonuçlar sıcaklığın tüplerin gerilim-gerinim eğrilerinde önemli etkisi olduğunu gösterdi. 300-900K sıcaklık aralığında, sıcaklıkla bu eğrilerde artma görüldü, ancak 1200-1800K aralığında ise sıcaklık artışına karşılık bu eğrilerde azalma tespit edildi. Bu durum 300-900K aralığında, her gerinim oranı için sıcaklık arttıkça atomların kazandığı enerji miktarının artması; ancak 1200-1800K aralığında ise azalmasından kaynaklanmaktadır. Bu sonuçlar tüplere gerinim uygulamadan önce dengeleme işlemi sırasında sıcaklığın etkisine dayanmaktadır. 300-900K

aralığında dengelenen tüpler düzgün altıgen yapılarını korumaktadırlar. Gerinim uygulandığında tüp mekanik etki ile ortadan ikiye ayrılır. Ancak 1200-1800K sıcaklık aralığında dengeye getirilen sistemlerde sıcaklık etkisiyle tüplerde yumuşama meydana gelmektedir. Bu durumda gerinim altında KNT ler boyca fermuar şeklinde yırtılma gösterir.

300K sıcaklıkta tübün aksenal dayanıklılığı 83.23 GPa olarak belirlendi. Sonuçlarımızla uyumlu olarak (10,10) tüpler için, Natsuki ve Endo (2004) tarafından maksimum gerilim değeri (aksenal dayanıklılık) 88 GPa; Sun ve Zhao (2005) tarafından yaklaşık 100 GPa olarak belirlendi. Sıcaklık arttıkça KNT nin aksenal dayanıklılığı azaldı ve 1800K için 43.78 GPa olarak bulundu. Bu azalmayı gösteren eğrinin karakteristiği aksenal germe altında atom kopma gerinimi ile aynıdır. Çünkü değerler, gerilim-gerinim eğrilerinden elde edilen maksimum gerilim ve maksimum gerinimlerdir.

KNT lerin elastik limiti, gerilim-gerinim eğrilerinin doğrusal bölgesinden bulundu. Sıcaklık arttıkça bu değerde 0.10 dan 0.08 azalma görüldü. Buna göre, elastik limitin sıcaklıkla ters orantılı değişme gösterdi.

Literatürde KNT ler için çeşitli Young modülü değerleri yer almaktadır. Bunun nedenleri arasında seçilen metodun verimliliği ve farklı tüp duvar kalınlığı değerleri kullanılması sayılabilir. KNT ler için Young modülünün deneysel yöntemlerle 0.9-1.9 TPa aralığında (Krishnan vd., 1998; Yu vd., 2000); temel ilkeler yöntemleri ile 0.5 TPa ile 1.47 TPa aralığında (Portal vd., 1999; Zhou vd., 2001; Pullen vd., 2005); deneyden türetilen hesaplamalar ile 0.971-0.975 TPa (Lu, 1997) ve 1.11-1.258 TPa (Gupta vd., 2005) aralığında; diğer MD simülasyon yöntemleri ile 0.311-1.48 TPa aralığında (Cornwell ve Wille, 1997; Nardelli vd., 1998; Ozaki vd., 2000; Ni vd., 2002; Zhou ve Shi, 2002; Xiao ve Liao, 2002; Raravikar vd., 2002; Dereli ve Özdoğan, 2003a; Ogata ve Shibutani, 2003; Wei vd., 2003a; 2003b; Xing vd., 2004; Xiao ve Xu, 2004; Jeng vd., 2004; Sammalkorpi vd., 2004, 2005; Wang vd., 2005; Yeak vd., 2005) olduğu belirlendi. Bu sonuçlar KNT lerin Young modülünün elmas ve grafitle kıyaslanabilir düzeyde olduğunu göstermektedir. Çalışmalarımızda ise 300K sıcaklıkta (10,10) tüpler için Young modülü 0.401 TPa olarak hesaplandı. Bu değer (10,10) KNT için, Portal vd. (1999) tarafından temel ilkeler yöntemi ile hesaplanan 0.5 TPa, Goze vd. (1999) tarafından SB yöntemi ile hesaplanan 0.423 TPa ve Yeak vd. (2005) tarafından hesaplanan 0.53 TPa ile uyum göstermektedir. Sıcaklık 900K'e kadar arttığında Young modülü 0.352 TPa kadar azaldı. Buna göre bu bölgede tübün boyundaki değişime karşı direnci %12 azaldı. Ancak 1800K sıcaklığa çıkıldığında ise ısı etkisiyle yumuşayan tüpte bağların eksen boyunca yönelimlerinin değişimi Young modülünün

0.365 TPa kadar, %3.7 lik artışına neden olmaktadır.

Poisson oranı ise (10,10) tüp için 300K sıcaklıkta 0.300 olarak hesaplandı. Bu değer literatürdeki temel ilkeler yöntemi ile armchair tüpler için bulunan 0.32 (Zhou vd., 2001); (10,10) tüpler için, deneyden türetilen hesaplamalar ile bulunan sırasıyla 0.278 ve 0.33 değerleri ile (Lu, 1997; Sun ve Zhao, 2005) ve SB yöntemi ile Goze vd. (1999) tarafından bulunan 0.256 değerleri ile uyumludur. Sıcaklığı 900K'e arttırdığımızda Poisson oranı 0.339 kadar, %12.5 artış gösterdi. 300-900K aralığında mekanik etkiler baskın olduğundan Young modülü ile Poisson oranı parametrelerinin sıcaklıkla değişimleri büyüklük olarak yakındır. Bu durum tübün boyundaki artışa karşı direncinin azaldıkça çapındaki daralmanın artması ile açıklanır. 1200-1800K aralığında ise, Poisson oranı 0.289 kadar %13.7 azalma göstermektedir. Bunun nedeni, sıcaklık etkiyle yumuşayan tüplerin gerinim altında çapındaki daralma miktarının azalmasıdır.

Deneysel yöntemlerle sentezlenen TDKNT lerde en çok büyüyen yapılardan biri (10,10) KNT lerdir (Saito vd., 1998; Kwon vd., 2004). Bu çalışma, sıcaklığın KNT lerin kararlılığına; fiziksel ve mekanik özelliklerine etkisini kapsamlı olarak içerdiğinden nanoteknolojide kullanım alanlarına kılavuz olacak niteliktedir. Literatürdeki çeşitli KNT ve demetlerinin deneysel ve simülasyon çalışmalarından farklı olarak, ilk defa bu çalışmada tek bir 400 atomlu (10,10) KNT nin 2000K gibi çok yüksek sıcaklıklara kadar kararlı olduğu gösterildi. Bu kullanım alanları için önemli bir sonuçtur. Ayrıca (10,10) KNT ler eksenleri boyunca yüksek gerinim altında kararlılığını koruyan dayanıklı malzemelerdir. Bu çalışmada ilk defa yüksek sıcaklıklara kadar KNT lerin dayanıklılığı ve mekanik özelliklerinin değişimi incelendi. Sıcaklığın malzeme üzerindeki etkisine göre iki ayrı mekanizma olduğu belirlendi. Düşük sıcaklıklarda, sıcaklık arttıkça KNT eksenel dayanıklılığı, atom kopma gerinimi ve Young modülü azalırken; Poisson oranı artar. Bu bölgede düzgün altıgen yapısını kısmen koruyan KNT mekanik etki nedeniyle ortadan ikiye ayrılır. Yüksek sıcaklıklarda ise, ısısal etkiyle yumuşayan KNT nin eksenel dayanıklılığı, atom kopma gerinimi yine azalırken; Young modülü artar; Poisson oranı azalır. Bu bölgede KNT ler ısısal etkilerle boyca fermuar şeklinde yırtılır. Buna göre KNT nin mekanik özellikleri üzerinde sıcaklık kritik bir rol oynamaktadır. Bu da KNT lerden oluşan nano-aygıtların performansları bakımından dikkat çekmektedir.

**KAYNAKLAR**

- Ajayan, P.M., (2000), Carbon Nanotubes, 329-360, Nanostructured Materials and Nanotechnology, H.S. Nalwa (Derl.), Academic Press.
- Allen, M.P. ve Tildesley, D.J., (1990), Computer Simulation of Liquids, Clarendon Press, Oxford.
- Bilalbegovic, G., (2003), "Gold Nanotube: Structure and Melting", Vacuum, 71:165-169.
- 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.
- Bozovic, D., Bockrath, M., Hafner, J.H., Lieber, C.M., Park, H. ve Tinkham, M., (2003), "Plastic Deformations in Mechanically Strained Single-Walled Carbon Nanotubes", Physical Review B, 67:033407,1-4.
- Burian, A., Koloczek, J., Dore, J.C., Hannon, A.C., Nagy, J.B. ve Fonseca, A., (2004), "Radial Distribution Function Analysis of Spatial Atomic Correlations in Carbon Nanotubes", Diamond and Related Material, 13:1261-1265.
- Cao, G., Chen, X. ve Kysar, J.W., (2005), "Apparent Thermal Contraction of Single-Walled Carbon Nanotubes", Physical Review B, 72:235404,1-6.
- Chang, T., Geng, J. ve Guo, X., (2005), "Chirality and Size Dependent Elastic Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes", Applied Physics Letters, 87:251929,1-3.
- Chen, N., Lusk, T., van Duin, A.C.T. ve Goddard III, W.A., (2005), "Mechanical Properties of Connected Carbon Nanorings via Molecular Dynamics Simulation", Physical Review B, 72:085416,1-9.
- Colombo, L., (1996), "Tight-Binding Molecular Dynamics", Annual Reviews of Computational Physics, IV:147-183.
- Colombo, L., (1998), "Tight-Binding Molecular Dynamics Simulations", Computational Materials Science, 12:278-287.
- Colombo, L. ve Rosati, M., (2000), "Parallel Tight-Binding Molecular Dynamics Simulations on Symmetric Multi-Processing Platforms", Computer Physics Communications, 128:108-117.
- Cornwell, C.F. ve Wille, L.T., (1997), "Elastic Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes in Compression", Solid State Communications, 101(8): 555-558.
- 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.
- Dumitrica, T., Belytschko, T. ve Yakobson, B.I., (2003), "Bond-breaking Bifurcation States in Carbon Nanotube Fracture", Journal of Chemical Physics, 118(21):9485-9488.
- Frenkel, D. ve Smit, B., (1996), Understanding Molecular Simulation, Academic Press, San Diego.



- Timp, G. (Derl.), (1999), Nanotechnology, AIP Press, Springer Verlag New York.
- Goze, C., Vaccarini, L., Henrard, L., Bernier, P., Hernandez, E., Rubio, A., (1999), "Elastic and Mechanical Properties of Carbon Nanotubes", Synthetic Metals, 103: 2500-2501.
- Gupta, S., Dharamvir, K. ve Jindal, V.K., (2005), "Elastic Moduli of Single-Walled Carbon Nanotubes and Their Ropes", Physical Review B, 72:165428,1-16.
- Haile, J.M., (1992), Molecular Dynamics Simulation, John Wiley&Sons, Canada.
- Halicioglu, T., (1998), "Stress Calculations for Carbon Nanotubes", Thin Solid Films, 312:11-14.
- Harris, P.J.F., (1999), Carbon Nanotubes and Related Structures, Cambridge University Press, Cambridge.
- Harrison, W.A., (1980), Electronic Structure and the Properties of Solids, W.H.Freeman and Company, USA.
- Heermann, D.W., (1990), Computer Simulation Methods in Theoretical Physics, Springer-Verlag, Berlin.
- Ito, T., Nishidate, K., Baba ve M. Hasegawa, M., (2002), "First Principles Calculations for Electronic Band Structure of Single-Walled Carbon Nanotube under Uniaxial Strain", Surface Science, 514:222-226.
- Jeng, Y.R., Tsai, P.C. ve Fang, T.H., (2004), "Effects of Temperature and Vacancy Defects on Tensile Deformation of Single-Walled Carbon Nanotubes", Journal of Physics and Chemistry of Solids, 65:1849-1856.
- Kasahara, Y., Tamura, R. ve Tsukada, M., (2003), "Structure and Electronic States of Capped Carbon Nanotubes by a Tight-Binding Approach", Physical Review B, 67:115419,1-14.
- Kawai, T., Miyamoto, Y., Sugino, O. ve Koga, Y., (2002), "General Sum Rule for Chiral Index of Coalescing Ultrathin Nanotubes", Physical Review Letters, 89(8):085901,1-4.
- Kebllinski, P. ve Schelling, P.K., (2005), "Comment on Thermal Contraction of Carbon Fullerenes and Nanotubes", Physical Review Letters, 94:209701,1.
- Kim, Y.A., Muramatsu, H., Hayashi, T., Endo, M., Terrones ve M., Dresselhaus, M.S., (2004), "Thermal Stability and Structural Changes of Double-Walled Carbon Nanotubes by Heat Treatment", Chemical Physics Letters, 398:87-92.
- Kim, S.G. ve Tomanek, D., (1994), "Melting the Fullerenes: A Molecular Dynamics Study", Physical Review Letters, 72(15):2418-2421.
- Krishnan, A., Dujardin, E., Ebbesan, T.W., Yianilos, P.N. ve Treacy, M.M.J., (1998), "Young's Modulus of Single-Walled Nanotubes", Physical Review B, 58(20):14013-14019.
- 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.
- Kwon, Y.K., Berber, S. ve Tomanek, D., (2004), "Thermal Contraction of Carbon Fullerenes and Nanotubes", Physical Review Letters, 92(1):015901,1-4.
- Kwon, Y.K., Berber, S. ve Tomanek, D., (2005), "Reply for Thermal Contraction of Carbon Fullerenes and Nanotubes", Physical Review Letters, 94:209702,1.

- Li, C. ve Chou, T.W., (2005), "Axial and Radial Thermal Expansions of Single-Walled Carbon Nanotubes", *Physical Review B*, 71:235414,1-6.
- Li, Y., Wang, K., Wei, J., Gu, Z., Wang, Z., Luo, J. ve Wu, D., (2005), "Tensile Properties of Long Aligned Double-Walled Carbon Nanotube Strands", *Carbon*, 43:31-35.
- Liew, K.M., Wong, C.H., He, X.Q. ve Tan, M.J., (2005), "Thermal Stability of Single and Multi-Walled Carbon Nanotubes", *Physical Review B*, 71:075424,1-7.
- Lopez, M.J., Rubio, A., Alonso, J.A., Lefrant, S., Méténier ve Bonnamy, S., (2002), "Patching and Tearing Single-Wall Carbon Nanotube Ropes into MultiWall Carbon Nautubes", *Physical Review Letters*, 89(25):255501,1-4.
- Lu, J.P., (1997), "Elastic Properties of Carbon Nanotubes and Nanoropes", *Physical Review Letters*, 79(7):1297-1300.
- Maniwa, Y., Fujiwara, R., Kira, H., Tou, H., Kataura, H., Suzuki, S. ve Achiba, Y., Nishibori, E., Takata, M., Sakata, M., Fujiwara, A. ve Suematsu, H., (2001), "Thermal Expansion of Single-Walled Carbon Nanotube (SWNT) Bundles:X-Ray Diffraction Studies", *Physical Review B*, 64:241402,1-3.
- Melker, A.I. ve Kornilov, D.A., (2005), "Molecular Dynamics Study of the Destruction of Single-Walled Carbon Nanotubes Under Tension", *Physics of the Solid State*, 47(6):1013-1019.
- Méténier, K., Bonnamy, S., Béguin, F., Journet, C., Bernier, P., Lamy de La Chapelle, M., Chauvet, O., Lefrant, S., (2002), "Coalescence of Single-Walled Carbon Nanotubes and Formation of Multi-Walled Carbon Nanotubes Under High-Temperature Treatments", *Carbon*, 40:1765-1773.
- Miyamoto, Y., Berber, S., Yoon, M., Rubio, A. ve Tomanek, D., (2002), "Onset of Nanotube Decay Under Extreme Thermal and Electronic Excitations", *Physica B*, 323:78-85.
- Nardelli, M.B., Yakobson, B.I. ve Bernhole, J., (1998), "Brittle and Ductile Behavior in Carbon Nanotubes", *Physical Review Letters*, 81(21):4656-4659.
- Natsuki, T. ve Endo, M., (2004), "Stress Simulation of Carbon nanotubes in Tension and Compression", *Carbon*, 42:2147-2151.
- Ni, B., Sinnott, S.B., Mikulski, P.T. ve Harrison, J.A., (2002), "Compression of Carbon Nanotubes Filled with C<sub>60</sub>, CH<sub>4</sub>, or Ne: Predictions from Molecular Dynamics Simulations", *Physical Review Letters*, 88(20):205505,1-4.
- Ogata, S. ve Shibutani, Y., (2003), "Ideal Tensile Strength and Band Gap of Single-Walled Carbon Nanotubes", *Physical Review B*, 68:165409,1-4.
- Oh, D.H., Park, J.M. ve Kim, K.S., (2000), "Structures and Electronic Properties of Small Carbon Nanotube Tori", *Physical Review B*, 62(3):1600-1603.
- Ordejon, P., (1998), "Order-N Tight-Binding Methods for Electronic Structure and Molecular Dynamics", *Computational Materials Science*, 12:157-191.
- Ozaki, T., Iwasa, Y. ve Mitani, T., (2000), "Stiffness of Single-Walled Carbon Nanotubes Under Large Strain", *Physical Review Letters*, 84(8):1712-1715.
- 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.

Özdoğan, C., (2002), “O(N) Parallel Tight-Binding Molecular Dynamics Computer Simulation: Application to Carbon Nanotubes”, *Ortadoğu Teknik Üniversitesi, Doktora Tezi*.

Park, N., Lee, K., Han, S., Yu, J., Ihm, J., (2002), “Energetics of Large Carbon Clusters: Crossover from Fullerenes to Nanotubes”, *Physical Review B*, 65:121405,1-4.

Sanchez-Portal, D., Artacho, E. ve Soler, J.M., (1999), “Ab Initio Structural, Elastic and Vibrational Properties of Carbon Nanotubes”, *Physical Review B*, 59(19):12678-12688.

Pullen, A., Zhao, G.L., Bagayoko, D. ve Yang, L., (2005), “Structural, Elastic and Electronic Properties of Deformed Carbon Nanotubes Under Uniaxial Strain”, *Physical Review B*, 71:205410,1-4.

Rapaport, D.C., (1995), *The Art of Molecular Dynamics Simulation*, Cambridge University Press, Cambridge.

Raravikar, N.R., Koblinski, P., Rao, A.M., Dresselhaus, M.S., Schadler, L.S. ve Ajayan, P.M., (2002), “Temperature Dependence of Radial Breathing Mode Raman Frequency of Single-Walled Carbon Nanotubes”, *Physical Review B*, 66:235424,1-9.

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

Sammalkorpi, M., Krasheninnikov, A., Kuronen, A., Nordlund, K. ve Kaski, K., (2004), “Mechanical Properties of Carbon Nanotubes with Vacancies and Related Defects”, *Physical Review B*, 70:245416,1-8.

Sammalkorpi, M., Krasheninnikov, A., Kuronen, A., Nordlund, K. ve Kaski, K., (2005), “Erratum: Mechanical Properties of Carbon Nanotubes with Vacancies and Related Defects”, *Physical Review B*, 71:169906,1.

Schelling, P.K. ve Koblinski, P., (2003), “Thermal Expansion of Carbon Structures”, *Physical Review B*, 68:035425,1-7.

Slater, J.C. ve Koster, G.F., (1954), “Simplified LCAO Method for the Periodic Potential Problem”, *Physical Review*, 94(6):1498-1524.

Sun, X. ve Zhao, W., (2005), “Prediction of Stiffness and Strength of Single-Walled Carbon Nanotubes by Molecular-Mechanics Based Finite Element Approach”, *Materials Science and Engineering A*, 390:366-371.

Terrones, M., Terrones, H., Banhart, F., Charlier, J.-C., Ajayan, P.M., (2000), “Coalescence of Single-Walled Carbon Nanotubes”, *Science*, 288:1226-1229.

Treacy, M.M.J., Ebbesen, T.W. ve Gibson, J.M., (1996), “Exceptionally High Young’s Modulus Observed for Individual Nanotubes”, *Nature*, 381(6584):678-680.

Wang, J., Chen, X., Wang, G., Wang, B., Lu, W. ve Zhao, J., (2002), “Melting Behavior in Ultrathin Metallic Nanowires”, *Physical Review B*, 66:085408,1-5.

Wang, Y., Wang, X., Ni, X. ve Wu, H., (2005), “Simulation of the Elastic Response and the Buckling Modes of Single-Walled Carbon Nanotubes”, *Computational Materials Science*, 32:141-146.

- Wei, C., Cho, K. ve Srivastava, D., (2003a), "Tensile Strength of Carbon Nanotubes Under Realistic Temperature and Strain Rate", *Physical Review B*, 67:115407,1-6.
- Wei, C., Cho, K. ve Srivastava, D., (2003b), "Tensile Yielding of MultiWall Carbon Nanotubes", *Applied Physics Letters*, 82(15): 2512-2514.
- Xiao, T. ve Liao, K., (2002), "Nonlinear Elastic Properties of Carbon Nanotubes Subjected to Large Axial Deformations", *Physical Review B*, 66:153407,1-4.
- Xiao, T., Xu, X. ve Liao, K., (2004), "Characterization of Nonlinear Elasticity and Elastic Instability in Single-Walled Carbon Nanotubes", *Journal of Applied Physics*, 95(12): 8145-8148.
- Xiao, J.R., Gama, B.A. ve Gillespie, Jr., (2005), "An Analytical Molecular Structural Mechanics Model for the Mechanical Properties of Carbon Nanotubes", *International Journal of Solids and Structures*, 42:3075-3092.
- WenXing, B., ChangChun, Z. ve WanZhao, C., (2004), "Simulation of Young's Modulus of Single-Walled Carbon Nanotubes by Molecular Dynamics", *Physica B*, 352:156-163.
- 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.
- Yeak, S.H., Ng, T.Y. ve Liew, K.M., (2005), "Multiscale Modelling of Carbon Nanotubes Under Axial Tension and Compression", *Physical Review B*, 72:165401,1-9.
- Yu, M.F., Lourie, O., Dyer, M.J., Moloni, K., Kelly, T.F. ve Ruoff, R.S., (2000a), "Strength and Breaking Mechanism of MultiWalled Carbon Nanotubes Under Tensile Load", *Science*, 287:637-640.
- Yu, M.F., Files, B.S., Arepalli, S. ve Ruoff, R.S., (2000b), "Tensile Loading of Ropes of Single Wall Carbon Nanotubes and their Mechanical Properties", *Physical Review Letters*, 84(24):5552-5555.
- Yudasaka, M., Kataura, H., Ichihashi, T., Qin, L.C., Kar, S. ve Iijima, S., (2001), "Diameter Enlargement of HiPco Single Wall Carbon Nanotubes by Heat Treatment", *Nano Letters*, 1(9):487-489.
- Yudasaka, M., Ichihashi, T., Kasuya, D., Kataura, H. ve Iijima, S., (2003), "Structure Changes of Single-Wall Carbon Nanotubes and Single-Wall Carbon Nanohorns Caused by Heat Treatment", *Carbon*, 41:1273-1280.
- Zhao, M., Xia, Y., Tan, Z., Liu, X., Li, F., Huang, B., Ji, Y. ve Mei, L., (2004), "Strain Energy and Thermal Stability of Single-Walled Aluminum Nitride Nanotubes from First-Principles Calculations", *Chemical Physics Letters*, 389:160-164.
- Zhou, G., Duan, W. ve Gu, B., (2001), "First-Principles Study on Morphology and Mechanical Properties of Single-Walled Carbon Nanotube", *Chemical Physics Letters*, 333:344-349.
- Zhou, L.G. ve Shi, S.Q., (2002), "Molecular Dynamic Simulations on Tensile Mechanical Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes with and without Hydrogen Storage", *Computational Materials Science*, 23:166-174.

**INTERNET KAYNAKLARI**

- [1] [http://www.yildiz.edu.tr/~gdereli/lab\\_homepage](http://www.yildiz.edu.tr/~gdereli/lab_homepage)
- [2] <http://vizyon2023.tubitak.gov.tr/stratejikteknoloji/>
- [3] <http://www-cape.eng.cam.ac.uk>
- [4] <http://www.aksiyon.com.tr>

**ÖZGEÇMİŞ**

Doğum tarihi	05.07.1975	
Doğum yeri	İstanbul	
Lise	1989-1992	Özel Şişli Terakki Lisesi
Lisans	1993-1997	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fak. Fizik Bölümü
Yüksek Lisans	1997-2000	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Bölümü

**Çalıştığı kurum(lar)**

1997-1998 (Güz Dönemi) Hava Harp Okulu Fizik Lab.

1998-Devam ediyor YTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü  
Araştırma Görevlisi