T.C.

GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ

MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

# P BLOĞU ELEMENTLERİNİ İÇEREN DÜŞÜK BOYUTLU NANOYAPILARIN İLK PRENSİPLERE DAYALI DİZAYNI

Ali ZERENTÜRK

DOKTORA TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

GEBZE

2012

T.C.

GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ

MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

# P BLOĞU ELEMENTLERİNİ İÇEREN DÜŞÜK BOYUTLU NANOYAPILARIN İLK PRENSİPLERE DAYALI DİZAYNI

Ali ZERENTÜRK

DOKTORA TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI

Doç. Dr. Savaş BERBER

GEBZE

2012

## DOKTORA TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 04/01/2013....tarih ve 2013./01. sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 17/01/2013 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Ali ZERENTÜRK'ün tez çalışması FİZİK Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

**JÜRİ**

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Doç. Dr. Savaş BERBER

ÜYE : Prof. Dr. Bekir AKTAŞ

ÜYE :Doç. Dr. Mustafa ÖZDEMİR

ÜYE :Prof. Dr. S. Eren SAN

ÜYE :Doç. Dr. Yusuf YERLİ

**ONAY**

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ...../...../20... tarih ve ...../..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

# ÖZET

**TEZ BAŞLIĞI: P BLOĞU ELEMENTLERİNİ İÇEREN DÜŞÜK BOYUTLU NANOYAPILARIN İLK PRENSİPLERE DAYALI DİZAYNI**

**TEZİN YAZARI: ALİ ZERENTÜRK**

Bu tez, ilk prensiplere dayalı malzeme dizaynı çalışmaları üzerinedir. Laboratuarda sentezlenmeden önce bilgisayarda dizayn edilen malzemelere, yine laboratuarda sentezlenecekleri ana kadar hipotetik malzemeler denilir. Hipotetik malzemeler için en önemli soru kararlı olup olmadıklarıdır. Bu tezde kararlılık, statik ve dinamik kararlılık olarak iki kısımda incelenmiştir. İlk çalışılan problem, statik kararlılığın ilk prensiplere dayalı hesaplamalarda nasıl belirleneceği olmuştur. Bu konuda çalıştığımız problem GaN nanokafesler olmuştur. Altı dörtgenle kapanan GaN nanokafeslerin, kararlılığını anlamak için literatürde hali hazırda kullanılan bağlanma enerjisi, HOMO-LUMO enerji aralığı, bağ uzunlukları, izole dörtgen kuralı gibi bilinen kriterlerin yanında, zorlanmanın yapıya homojen dağılıp dağılmadığı da incelenmiştir. En kararlı yapılarda zorlanmanın en homojen dağılım gösterdiği ve homojen olmayan zorlanma dağılımının yapıları kararsız kıldığı bulunmuştur. Dinamik kararlılık için ise iki problem çalışılmıştır. İlk problemimiz $C_{60}$ fullerenin yer seçici hidrojenlenmesi olmuştur. Yer seçiciliği anlamak için sadece öncü orbitallerin yerleşimine dayalı bir modelin yeterli olmadığı görülmüştür. Fulleren üzerinde hidrojen göç bariyerleri hesap edilmiş ve dış hidrojenlerin göç bariyerlerine etkisi araştırılmıştır. Dinamik kararlılık için seçtiğimiz diğer problem, hipotetik bir malzeme olan silisyum fullerenlerin birleşme reaksiyonu olmuştur. Farklı araştırmacılar tarafından kararlı oldukları öngörülen içten metal katkılı silisyum fullerenlerin, doymamış yüzey bağlarından ötürü bariyersiz bir şekilde birbirlerine yapıştıkları, kendi tipinde moleküllerle etkileşim altında kararsız oldukları gösterilmiştir. Dıştan hidrojenle kaplanmış silisyum fullerenlerin ise, polimerleşme isteğinin bulunmadığı, fakat kararlılıklarının, en kararsız karbon fulleren olan $C_{20}$'den oldukça düşük olduğu gösterilmiştir.

## Anahtar Kelimeler:

Kararlılık, yer seçici hidrojenlenme, fulleren, nanokafes, öncü orbitaller

# SUMMARY

**TITLE OF THESIS: LOW DIMENSIONAL NANOSTRUCTURES OF P BLOCK ELEMENTS WITH FIRST PRINCIPLES DESIGN**

**AUTHOR: ALI ZERENTURK**

This thesis is on first principle materials design. Materials designed on a computer but have not been synthesized on a laboratory yet is called as "Hypothetical materials" until a successful synthesis. The most important question about a hypothetical material is whether they are stable or not. In this thesis, stability is analyzed in terms of static and dynamical stability. The first problem that we studied is the first principles determination of static stability of GaN nanocages. In order to understand the stability of GaN nanocages that are enclosed by six tetragons, we used the homogeneity of strain as a new stability criterion beside the widely used stability criteria such as binding energies, HOMO-LUMO energy gaps, bond lengths, isolated tetragons rule. We observe that the strain distributed the most homogenously, in the most stable structures and any inhomogeneous distribution of strain leads to instabilities even if the structure has isolated tetragons. For the dynamical stability we studied two problems: The first one is about the regioselective hydrogenation of $C_{60}$ fullerene. We first realized that a model based only on the placement of frontier orbitals is not enough for a full understanding of regio-selective hydrogenation process. Therefore, we studied the hydrogen migration barriers on $C_{60}$ fullerene. The effect of external hydrogenating agents are considered and found to decrease the barriers. The other problem we chose for the dynamical stability is the sintering of hypothetical silicon fullerenes. The endohedral metal stabilized silicon fullerenes which are predicted to be stable by various researchers are found to polymerize barierlessly due to unsaturated surface bonds. Therefore they are unstable under the action of molecules of the same kind. Furthermore we found that exohedral hydrogenated silicon fullerenes show no tendency for polymerization but their stability is found to be poorer than the least stable carbon fullerene $C_{20}$.

## Keywords:

Stability, regio-selective hydrogenation, fullerenes, nanocages, frontier orbitals

# TEŞEKKÜR

Bu tezin sonuca ulaşmasında büyük katkıları olan;

Beni öğrenciliğe kabul eden, kendisinin Amerika, Japonya, Güney Kore ve Almanya gibi ülkelerde uzun uğraşlar sonucunda elde ettiği fizik bilgisini, bana ülkemde aktaran, bir bilim adamının en kıymetli hazinesi olan araştırma problemlerini benimle paylaşan, sahip olduğu bilgisayar kaynaklarını sınırsızca kullanmama izin veren ve bana akademik özgürlük tanıyan danışmanım Sayın Doç. Dr. Savaş BERBER'e,

Büyük bir özveriyle, hafta sonları da çalışmamı anlayışla karşılayan; kendilerine ait işleri tezim için erteleyen, maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, eşim Saadet Hanım'a ve oğlum Ahmet Emre'ye,

Doktora eğitimimin ilk üç yılında danışmanlığımı yürüten ve maddi-manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Bekir AKTAŞ'a, verdiği "Katıların Kuantum Teorisi" ve "Fizikte Bilgisayar Uygulamaları" derslerinden çok istifade ettiğim Sayın Doç. Dr. Çetin KILIÇ'a ve çalışmalarımı her zaman destekleyen Sayın Doç. Dr. Mustafa ÖZDEMİR'e,

Çalışma grubumuzun değerli üyeleri Semran İpek KÜSKÜ'ye, Doğan ERBAHAR'a, Kemal ÖZDOĞAN'a, Necmettin KILINC'a, Songül ÜSTÜNDAĞ'a, Ferhat DEMİRAY'a ve Tuba ÇOŞKUN'a,

Doktora eğitimim sırasında kendilerinden ders aldığım, seminerlerini dinlediğim tüm GYTE Fizik Bölümü öğretim üyeleri ve öğrencilerine,

Doktora sırasındaki çalışmalarımı, "BİDEB 2211: Yurt İçi Doktora Burs Programı" kapsamında destekleyen TÜBİTAK'a,

Manevi desteklerinden ötürü anneme, babama ve tüm akrabalarıma

en içten teşekkürlerimi sunarım.

# İÇİNDEKİLER DİZİNİ


| | Sayfa |
|---|---|
| ÖZET | v |
| SUMMARY | vi |
| TEŞEKKÜR | vii |
| İÇİNDEKİLER DİZİNİ | viii |
| SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ | x |
| ŞEKİLLER DİZİNİ | xiii |
| TABLOLAR DİZİNİ | xvii |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 2. FİZİĞİN YENİ BİR DALI OLARAK HESAPLAMALI FİZİK | 7 |
| 3. $C_{60}$'IN YER-SEÇİCİ HİDROJENLENMESİ | 15 |
| 3.1 Özet | 15 |
| 3.2 Giriş | 15 |
| 3.3 Metot | 17 |
| 3.4 $C_{60}$'ın Hidrojenlenme Motifi | 17 |
| 3.5 $C_{60}$ Üzerinde Hidrojen Göçü | 24 |
| 3.5.1 $E_{e\to e}$ Bariyerinin Hesaplanması | 26 |
| 3.5.2. $E_{k\to i}$ Bariyerinin Hesaplanması | 29 |
| 3.5.3. $E_{i\to k}$ Bariyerinin Hesaplanması | 31 |
| 3.6 Dış $H_2$ Kaynaklarının Hidrojen Göçüne Etkileri | 31 |
| 3.7 Sonuç | 33 |
| 4. GaN NANOKAFES YAPILARIN KARARLILIĞI | 34 |
| 4.1 Özet | 34 |

4.2.Giriş 34

4.3.Hesaplama Metodu 36

4.4.Veriler ve Yorumlanması 39

4.5.Sonuç 50

5.SİLİSYUM FULLERENLERİN BİRLEŞME REAKSİYONLARI 52

5.1.Özet 52

5.2.Giriş 52

5.3.Metot 54

5.4.Karbon ve Silisyum Nanoyapıların Seçimi 57

5.5.Sonuçlar 58

5.5.1.Karbon Fullerenlerin Çarpışması 58

5.5.2.Ti@$Si_{16}$ Frank-Kasper Çok Yüzlülerinin Çarpışması 61

5.5.3.Th@$Si_{20}$ Fullerenlerinin Çarpışması 64

5.5.4.$Si_{20}H_{20}$ Fullerenlerinin Çarpışması 65

5.5.5.Sonuçların Karşılaştırılması 67

5. SONUÇLAR 69

KAYNAKLAR 70

ÖZGEÇMİŞ 75

# SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

| | |
|---|---|
| 0B | Sıfır boyutlu |
| 1B | Bir boyutlu |
| 2B | İki boyutlu |
| STM | Taramalı tünelleme mikroskobu |
| HOMO | En yüksek dolu moleküler orbital |
| LUMO | En düşük boş moleküler orbital |
| SDD | Schödinger Dalga Denklemi |
| H | Hamiltonyen |
| $\psi_i(\vec{r},\vec{R})$ | Çok cisim dalga fonksiyonu |
| $E_i$ | Enerji özdeğeri |
| N | Atom sayısı |
| $N_e$ | Elektron sayısı |
| $P_I$ | Çekirdeğin momentumu |
| $M_I$ | Çekirdeğin kütlesi |
| $\mathbf{p}_i$ | Elektronun momentumu |
| m | Elektronun kütlesi |
| e | Elektronun yükü |
| $\vec{r}_i$ | Elekronun konumu |
| $Z_I$ | Çekirdeğin yükü |
| $\vec{R}_I$ | Çekirdeğin konumu |
| F | Kuvvet |

| | |
|---|---|
| a | İvme |
| L | Lagranjiyen |
| T | Kinetik enerji |
| V | Potansiyel enerji |
| APS | American Physical Society |
| DFT | Elektron yoğunluğunun fonksiyonel teorisi |
| LDA | Yerel yoğunluk yaklaşımı |
| XC | Değiş-tokuş ve korelasyon |
| eV | elektronvolt |
| GGA | Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı |
| MD | Moleküler dinamik |
| ΔH | Reaksiyon entalpisi |
| $E_a$ | Aktivasyon enerjisi |
| k | Boltzman sabiti |
| T | Sıcaklık |
| P | İhtimal |
| $E_{e\to e}$ | Eş bağlanma enerjili iki karbon atomu arasındaki göç bariyeri |
| $E_{i\to k}$ | İyi bağlanma enerjili bir yerden, kötü bağlanma enerjili bir yere göç bariyeri |
| $E_{k\to i}$ | Kötü bağlanma enerjili bir yerden, iyi bağlanma enerjili bir yere göç bariyeri |
| $\Delta E$ | Enerji farkları |

| | |
|---|---|
| A° | Angström |
| $d_1$, $d_2$ | Göç olayı sırasında hidrojenin karbon atomlarına uzaklığı |
| revPBE | Revize Perdew-Burke- Ernzerhof fonksiyoneli |
| HSE | Heyd-Scuseria-Ernzerhof hibrit fonksiyoneli |
| PES | Potansiyel enerji yüzeyi |

# ŞEKİLLER DİZİNİ


| Şekil | | Sayfa |
|---|---|---|
| 1.1 | Düşük boyutlu karbon nanomalzemeler. Bu malzemelerin yüzey atomlarının yüzdesi %100'dür. Bütün karbon atomları üç koordinasyona sahiptir. Elde edilen malzemelerin fiziksel özellikleri ise birbirinden oldukça farklıdır. | 4 |
| 2.1 | Bilimin iki araştırma yöntemi, birçok bilimsel problemde birbirini destekleyerek ve güçlendirerek gelişmiştir. | 7 |
| 2.2 | Atomik düzeyde, çok cisim probleminin analitik çözümü olmadığını ve tasarlanan yeni deneylerin yeni teorilere dönüşmediğini dolayısıyla teori ile deney arasındaki etkileşimin kırıldığını gösteren diagram. | 10 |
| 2.3 | Karşımıza çıkan denklemlerin çözülememesinden dolayı analitik metotlarla deneysel metotlar arasında kırılan etkileşim, hesaplamalı metotlar üzerinden yeniden kurulabilir. | 13 |
| 3.1 | $C_{60}$ fullerenin Schlegel diagramı | 18 |
| 3.2 | **a)** $C_{60}H$ molekülünün atomik yapısı. Beyaz küreler karbon atomunu, siyah küre ise hidrojen atomunu temsil etmektedir. $C_{60}H$'ın **b)** net spin polarizasyonu **c)** en yüksek enerjili dolu moleküler orbitali **d)** en düşük enerjili boş moleküler orbitali görülmektedir. | 18 |
| 3.3 | 4 farklı $C_{60}H_2$ izomerinin oluşum enerjileri ve Schlegel diagramı ile gösterimi. Enerji değerleri, en kararlı durumun enerjisi referans alınarak hesaplanmıştır. Mavi noktalar hidrojen atomlarının fullerene bağlandığı noktaları göstermektedir. | 19 |
| 3.4 | $C_{60}H_2$ molekülünün öncü orbitalleri. Sol tarafta hidrojenlerin bağlandığı yerler H harfi ile, sağ tarafta siyah çizgilerle gösterilmiştir. Görüldüğü üzere $H_2$ bağlanan ikili bağın yanındaki ikili bağlarda HOMO orbitalleri yoğunlaşmaktadır. LUMO orbitalleri ise az yogunlukta ve asimetrik bir görünüm arz etmektedir. | 20 |

3.5 **a)**$C_{3v}$ simetrili $C_{60}H_{18}$ ile sonlanan hidrojenlenme motifi. Kırmızı noktalar hidrojen atomlarının bağlandığı yerleri göstermektedir. 22

**b)**Her iki reaksiyon yolu için $C_{60}H_{2n-2} + H_2 \rightarrow C_{60}H_{2n}$ reaksiyonunun entalpisi

**c)**(Solda) $C_{3v}$ simetrili $C_{60}H_{18}$'in (Sağda) $D_{5h}$ simetrili $C_{60}H_{20}$ molekülünün küre-çubuk modeliyle gösterimi. Siyah küreler hidrojen, gri küreler karbon atomlarını göstermektedir.

**d)**$D_{5h}$ simetrili $C_{60}H_{20}$ ile sonlanan hidrojenlenme motifi. Mavi noktalar hidrojen atomlarının bağlandığı yerleri göstermektedir.

3.6 $C_{60}H_{18}$ molekülünün öncü orbitalleri. Siyah küreler hidrojen, açık gri küreler karbon atomlarını temsil etmektedir. 24

3.7 $\mathbf{E_{e\rightarrow e}}$ bariyerinin hesabı için kullanılan etiketlendirmeyi gösteren $C_{60}$ fullerenin küre-çubuk modeli. Hidrojenin B etiketli karbon atomuna bağlandığını düşünürsek A atomuna altıgen-altıgen kenarı üzerinden, C atomuna altıgen-beşgen kenarı üzerinden göç eder. 26

3.8 **a)** Bir hidrojen atomunun altıgen-altıgen kenarı üzerinde göç ederken ilk durumu, geçiş durumu ve son durumu **b)** Optimum göç güzergahının belirlendiği enerji yüzeyini **c)** Beşgen-altıgen kenarı üzerinde gerçekleşen göç olayında atomik yapının ilk durumu, geçiş durumu ve son durumu **d)** LDA ve GGA fonksiyonelleri ile göç altıgen-altıgen kenarı üzerinde gerçekleşen göç olayında enerji değişimi 28

3.9 **a)** Hidrojen atomunun kötü bağlanma enerjili bir karbon atomundan, iyi bağlanma enerjili bir karbon atomuna göçü sırasında ilk, geçiş ve son atomik yapılar **b)** Kısıtlı yapı optimizasyon hesapları ile elde edilen enerji yüzeyi. Oklar optimum göç güzergahını göstermektedir. 30

3.10 **a )**Dış hidrojenlerin yardımıyla, fulleren üzerinde gerçekleşen bir göç olayı. **b)** Bu olay sırasındaki enerji değişimi 32

4.1 CaGe programı kullanılarak elde edilen 6 dörtgenle kapanan $Ga_nN_n$,$(10 \leq n \leq 20)$ nanokafes atomik salkımların küre-çubuk modeliyle gösterimi. Atom salkımlarının isimleri şekil altlarına yazılmıştır. İsimlendirmede, sırasıyla indeks numarası ve parantez içinde atom sayısı, simetri ve ortaklaşılan dörtgen kenar sayısı kullanılmıştır. Galyum atomları kırmızı, azot atomları sarı renk ile gösterilmiştir. 37-38

4.2 6 dörtgenle kapanan $Ga_nN_n$ nanokafes atomik salkımlarının **a)** atom başına düşen bağlanma enerjilerinin **b)** ortalama bağ uzunluğunun ortaklaşılan dörtgen-dörtgen kenar sayısına göre sınıflandırılması. 41

4.3 Nanokafes yapılardaki dörtgenlere ait dihedral açıların **a)** ortalaması ve **b)**standart sapması 44

4.4 6 dörtgenle kapanan $Ga_nN_n$ nanokafes atomik salkımlarının sadece dörtgenler üzerindeki bağlarının ortalamasının ortaklaşılan dörtgen-dörtgen kenar sayısına göre sınıflandırılması. 46

4.5 6 dörtgenle kapanan $Ga_nN_n$ nanokafes atomik salkımlarındaki maksimum ve minimum uzunluklu dörtgen bağları arasındaki farkların ortaklaşılan dörtgen-dörtgen kenar sayısına göre sınıflandırılması. 47

4.6 **a)** 6 dörtgenle kapanan $Ga_nN_n$ nanokafes atomik salkımlarının HOMO-LUMO enerji aralılarının ortaklaşılan dörtgen-dörtgen kenar sayısına göre sınıflandırılması. **b)** 6 ortak kenarlı yapılardan 21 nolu yapının durum yoğunluğu ve HOMO LUMO orbitallerinin 3B'lu gösterimi **c)** 0 ortak kenarlı yapılardan 47 nolu yapının durum yoğunluğu ve HOMO-LUMO orbitallerinin 3B'lu gösterimi 49

4.7 6 dörtgenle kapanan $Ga_nN_n$ nanokafes atomik salkımlarının HOMO-LUMO enerji aralılarının ortaklaşılan dörtgen-dörtgen kenar sayısına göre sınıflandırılması 50

5.1 İki atom kümesinin çarpışması sırasında kinetik enerjideki değişim bir reaksiyon meydana getirmek için aşılması gereken enerji bariyerinden düşük ise esnek çarpışma gerçekleşir ve atomik yapı değişmeden sadece bazı titreşim modları aktif hale gelir. Kinetik enerjideki değişim, enerji bariyerini aşmaya yetiyorsa esnek olmayan çarpışmalar neticesinde bazı reaksiyonlar meydana gelebilir. Bir atomik kümenin kararlı olabilmesi için bu enerji bariyerinin yüksek olması gerekmektedir. 56

5.2 Bu çalışmada incelenen atom kümelerine aynı şiddette, zıt yönde ilk hızlar verilerek kafa kafaya çarpışma olayları incelenmiştir. 57

5.3 Bu çalışmada incelenen Silisyum nano kafes yapıların küre-çubuk modeli. Küre renklerinde sarı silisyum, kırmızı titanyum, mavi toryum, siyah hidrojeni temsil etmektedir. a) $Ti@Si_{16}$ b) $Th@Si_{20}$ c)$Si_{20}H_{20}$ 58

5.4 **a)** İki $C_{20}$ molekülünün farklı başlangıç kinetik enerjileriyle çarpışmaları sırasında kafes yapıların bozulmadığı durumlar için (Potansiyel Enerji – Zaman) grafiği. **b)** : İki $C_{20}$ molekülünün 21,1 eV başlangıç kinetik enerjisiyle çarpışması sırasında (Potansiyel Enerji – Zaman) değişimi 59

5.5 İki $C_{20}$ fullerenin 2.8 eV'lik başlangıç kinetik enerjisiyle çarpışmaları sonrasında oluşan atomik yapı. Görüldüğü üzere polimerleşme bariyeri aşılmış ve iki fulleren yapı bozulmadan polimerleşmişlerdir. 60

5.6 İki $C_{20}$ fullerenin 21.1 eV'lik başlangıç kinetik enerjisiyle çarpışmaları sonrasında oluşan atomik yapı. Görüldüğü üzere iki kafes yapı birleşip tek bir kafes yapı oluşmuştur. Bu da göstermektedir ki kafes yapılar karbon atomları için oldukça tercih edilen bir geometridir. 61

5.7 İki $Ti@Si_{16}$ molekülünün farklı başlangıç kinetik enerjileriyle çarpışmaları sırasında (Potansiyel Enerji – Zaman) değişimi. 62

5.8 İki $Ti@Si_{16}$ çokyüzlüsünün **a)** polimerleşmesi **b)** 2.44 eV'luk ilk kinetik enerjiyle esnek olmayan çarpışmaları sonucunda oluşan atomik yapıların küre-çubuk modeli. (Ti : Kırmızı ,Si :Sarı) 63

5.9 İki $Th@Si_{20}$ molekülünün 0.58 eV'lik başlangıç kinetik enerjisiyle çarpışmaları sırasında (Potansiyel Enerji – Zaman) değişimi. 64

5.10 İki $Th@Si_{20}$ molekülünün 0.58 eV'lik başlangıç kinetik enerjisiyle çarpışmaları sonrasında oluşan atomik yapı. Potansiyel enerji değişim grafiğinden görüldüğü üzere, iki yapı herhangi bir enerji bariyeriyle karşılaşmadan birbirleriyle iki bağ kurmuşlardır. 65

5.11 İki $Si_{20}H_{20}$ molekülünün farklı başlangıç kinetik enerjileriyle çarpışmaları sırasında (Potansiyel Enerji – Zaman) değişimi. 66

5.12 İki $Si_{20}H_{20}$ molekülünün 12.2 eV'luk kinetik enerjiyle çarpışmaları sonunda kafesli yapılar açılmakta, hidrojenlerin bağlandığı silisyum atomları değişikliğe uğramaktadır. 66

5.13 İki $C_{20}$, $Si_{20}H_{20}$, $Ti@Si_{16}$ molekülünün çarpışması sırasında kafes yapıların bozulmaya başladığı durumların Potansiyel Enerji – Zaman grafiklerinin birbiriyle karşılaştırılması. 67

# TABLOLAR DİZİNİ


| Tablo | | Sayfa |
|---|---|---|
| 2.1 | Teorilerin dillere benzetiminin klasik mekaniğe uyarlanması. Klasik Mekaniğin üç farklı formülasyonu, kullandıkları kelimeler ve gramerleri. | 12 |
| 2.2 | 27 Aralık 2012 tarihi itibariyle American Physical Society'nin en çok atıf alan ilk 10 makalesi. Makalelerin hepsinin de hesaplamalı fizik üzerine olması, bu metotların bilim dünyasında geniş bir kabul gördüğünün işaretidir. | 14 |
| 4.1 | 6 dörtgenle kapanan $Ga_nN_n$ nanokafes atomik salkımlarının atom başına bağlanma enerjileri, HOMO-LUMO enerji aralıkları, bütün bağlar üzerinden ve sadece dörtgen bağları üzerinden hesaplanan ortalama bağ uzunlukları, dörtgen bağlarının maksimum ve minimum değerlerini gösteren tablo. | 40 |
| 4.2 | $Ga_nN_n$ nanokafes yapılarda bulunan altışar dörtgenin dihedral açıları | 43 |

# 1.GİRİŞ

Maddenin çok küçük birimlerden (atomlardan) oluştuğu fikri çok eski çağlardan beri tahmin edilmesine rağmen, bu öngörünün laboratuar ortamına alınması ancak kuantum mekaniğin keşfinden sonra olmuştur. Makro boyutta gözlenen fiziksel özelliklerin maddeden maddeye farklılaşmasına, atomik düzeyde bir izah getirilebilmesi kuantum mekaniğin, hayatımıza en büyük katkılarından biridir. Günlük hayatımızda kullandığımız bilgisayardan cep telefonuna hemen hemen her teknolojik cihaz, nihayetinde bu keşifler sayesinde gerçeklik kazanabilmişlerdir. Hatta, yine bu keşifler bilgisayar çağı olarak adlandırabileceğimiz bir teknoloji çağı doğmuştur. 2000'li yılların başından beri ise, yine fizik eksenli yeni bir teknoloji çağının doğuşundan bahsedilmektedir: Nanoteknoloji.

Nano $10^{-9}$ anlamında bir önek olup; nanometre, moleküllerin büyüklük mertebesine tekabül etmektedir. Nanoteknoloji, maddenin sahip olduğu özelliklerin büyük oranda değiştiği 1-100 nanometre mertebesinde, maddenin gösterdiği davranışı anlamak ve bunları kontrol ederek teknolojik uygulamalara dönüştürmektir. Nano boyuttaki malzemeleri modelleme, sentezleme, görüntüleme, fiziksel özelliklerini ölçme ve bu özelliklerini kontrol ederek teknolojik uygulamalar geliştirme çalışmaları nanoteknoloji kapsamındadır.

Nanoboyutların önemi, bu boyutlarda karşımıza çıkan alışılmadık fiziksel özelliklerden kaynaklanmaktadır. Bu boyutlarda, makro boyutlarda önemli olan bazı kuvvetler, tesirini kaybederken, makro boyutlarda önemsiz olan diğer bazıları ise büyük önem kazanırlar. Nanoyapılı malzemelerin fiziğinin oldukça farklı olmasının en önemli iki nedeni kuantum kısıtlama etkileri ve yapıdaki yüzey atomlarının oranının artmasıdır. Makro boyutlarda yüzey atomlarının, bütün atomlara oranı %0 iken, nanoboyutlarda %100'e ulaşabilir. Yine kuantum kısıtlama etkileri, makro boyutlarda gözlenemezken nanoboyutlarda en etkili etkileşimlerden biri olur. Dolayısıyla, alışılmadık bir fizik dünyası karşımıza çıkar. Öyleki makro boyutlarda oldukça inert bir metal olarak bilinen altın bile, nanoboyutlarda iyi bir katalizör haline gelebilir. Optik, mekanik, elektronik vb… maddeye ait bütün özellikler bu değişikliklerden nasibini alır.

Nanoteknolojinin doğuşu Feynman'ın *"There's plenty of room at the bottom"* [1] başlıklı konuşması olarak kabul edilir. Bu konuşmasında, Feynman, üniversite kütüphanesinde müdürlük yapan kişinin, tabandan-tavana bütün rafların kitaplarla dolduğundan ve yeni aldıkları kitapları koyacak yerleri kalmadığı için yeni bir bina inşa etmek zorunda olduklarından yakınmasını anlatarak konuya giriş yapar. Ardından, aşağılarda daha çok boş yerin olduğunu, iyi bir mühendislik ile büyükçe bir toz parçasının üzerine, sadece kendi üniversite kütüphanelerindeki değil, dünyanın en büyük üç kütüphanesindeki toplam 24 milyon cilt kitabın hepsinin yazılabileceğini iddia eder. Her 5x5x5 atom büyüklüğündeki bir kübe bir bitlik bilgi yazılabileceği esasına dayanan bu öngörü nanoteknolojinin doğuşu olarak değerlendirilmiştir. Dolayısıyla, Feynman'ın *"There's plenty of room at the bottom"* sözlerinin altında fizikçilere hitaben söylenmiş *"There's plenty of Physics at the bottom"* sözlerini duymaktayız.

Feynman meşhur konuşmasında prensipte mümkün olan şeylerden bahsetmiştir:

1. Sadece yüzeye değil, 3 boyuta bilgi yazmak.
2. Elektron mikroskobunu 100 kat geliştirip, atomları tek tek görebilmek.
3. Bilgisayarların minyatürleştirilerek, kapasitelerinin artması.
4. Tek domain'den oluşan mıknatıslar (moleküler manyetizma)
5. Makro boyutlardaki muadillerinden farklı dizaynlara sahip minyatür cihazlar, örneğin, kan damarlarında dolaşan, tıkalı damarı bulup gerekli cerrahi müdahaleyi yapan minyatür robotlar
6. Aynı hacimdeki malzeme ile, aynı işlevi gören milyarlarca minyatür cihazlar yapmak.
7. Yukarıdan-aşağıya mühendislikle minyatür cihazlar yapmanın yanında aşağıdan yukarıya mühendislikle atomları tek tek dizerek enteresan özelliklerde yeni malzemeler üretmek.
8. Atomik seviyede yeni bazı kuvvetlerin ve etkilerin baskın hale gelmesi, bazı etkileşimlerin etkisini kaybedip, bazılarının daha çok önem kazanması ve böylece ilginç cihazlar için yeni ihtimallerin ortaya çıkması. Örneğin, enerji seviyeleri kuantize olmuş elektrik devreleri, kuantize spin sistemleri arasındaki etkileşimler.

Yine bu konuşmasında Feynman der ki;

*"...Eğer atomlara gerçekten istediğimiz her hangi bir düzeni verebilseydik, hazırladığımız malzemelerin özellikleri nasıl değişirdi? Bu konunun teorik olarak araştırılması çok ilginç olabilir. Neler olabileceğini tam olarak tahmin edemiyorum, fakat küçük boyutlarda nesnelerin düzenlenmesi üzerine kontrol sahibi*

*olduğumuzda, yapabileceklerimizin ve elde edeceğimiz malzemelerin özelliklerinin oldukça farklı olacağı konusunda hiçbir kuşkum yok."*

Nano boyutta atomları sevk ve kontrol etmek… Nasıl ve hangi yöne?

*"Bilebildiğim kadarıyla, fiziğin prensipleri, nesnelerin atom atom dizaynı konusunda zıt bir şey söylemez. Bu, fizik yasalarını çiğneyen bir girişim değildir. Bu prensipte yapılabilecek fakat pratikte bu iş için çok büyük olduğumuz için şimdiye kadar yapıl[a]mamış bir şeydir."*

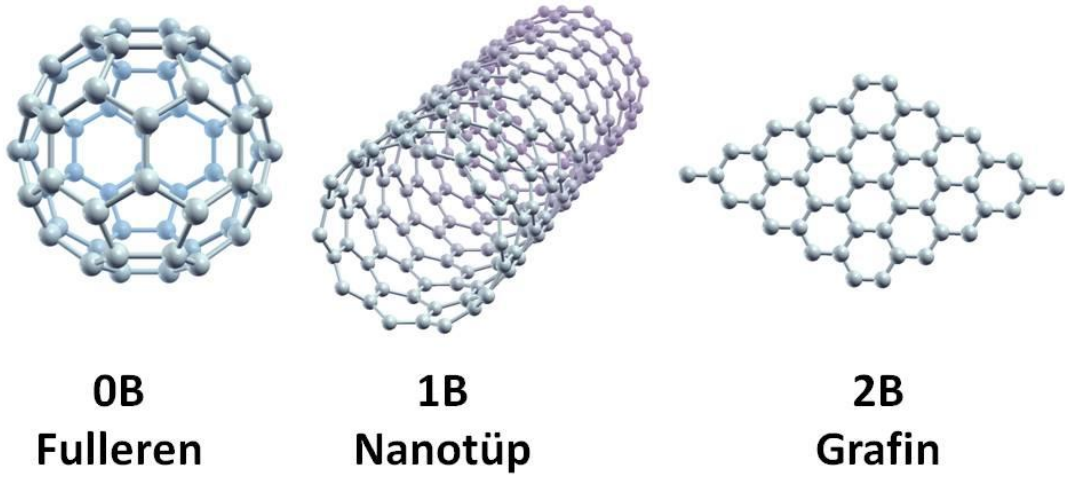
Malzemeleri nasıl sentezleyeceğiz? Feynman bu konuda fizikçilerin metoduyla, kimyacıların metodunun birbirinden farklı olduğu üzerinde durur. Bir gün fizikçilerin, karmaşık kimyasal reaksiyonlar yoluyla değil, bir takım cihazlarla, atomlarının konumlarını bildikleri bütün malzemeleri sentezleyebileceklerini düşünmektedir.

Önümüzdeki yıllarda dünyanın karşılaşacağı en büyük problemlerin enerji ve çevre problemleri olacağı konusunda genel bir kanı hakim. Fosil yakıtları günden güne tükenirken, hangi alternatif enerji kaynakları daha az masraflı olur? Kirlenen atmosferi ve su kaynaklarını nasıl temizleriz? Bu problemlerin çözümünü nerede aramalıyız? Öyle gözüküyor ki çözüm nanoteknoloji içerecektir.

Feynman'ın hayallerinden birisi STM (Scanning Tunneling Microscopy, Taramalı Tünelleme Mikroskobu) 1981'de hayat buldu [2]ve 1986 yılında Nobel Ödülü aldı. Atomları ve molekülleri görmek ve bir yerden bir yere taşımak bu cihaz sayesinde mümkün oldu[3]. Diğer taraftan, minyatür cihazlar hayalinin de büyük oranda gerçekleştiğini ve gün geçtikçe daha minyatür elektronik devre elemanlarının üretildiğini söyleyebiliriz[4]. Günümüzde, yarıiletken teknolojisinin yakalamış olduğu büyüme hızının devamı için, cihaz boyutlarında gün be gün minyatürleşmenin devam etmesi ve entegre devrelerde alan başına düşen transistör sayısının 18 ayda bir iki katına çıkması gerekmektedir. Moore Yasası[5] olarak adlandırılan bu durum 1970'li yıllardan beri başarılı bir şekilde devam etmektedir. Öyleki, 1974'te 6 mikron olan transistör boyutları 2011'de Intel 3-D Tri-Gate transistörlerde 22 nm.'ye düşmüştür[6]. Gelinen bu noktada, geleneksel metotlarla, teknolojideki aynı büyüme hızını korumak mümkün gözükmemektedir[7]. Dolayısıyla, yenilik arayışları uzun yıllardan beri devam etmektedir. Bu arayışların önemli bir kısmını, silisyumun yerini alabilecek nanoboyutlu yeni malzemeler bulma çalışmaları oluşturmaktadır.

Nano boyutta yeni malzeme araştırmaları, çok büyük oranda düşük boyutlu karbon nanomalzemeler (Şekil 1.1) ve bunların analogları üzerine yoğunlaşmıştır. Gerçekten de, düşük boyutlu karbonun sıfır boyutlu (0B) fullerenlerinin[8], bir boyutlu (1B) nanotüplerinin[9] ve iki boyutlu (2B) nanolevhalarının (grafin)[10] sentezlenmiş olması,

diğer yeni malzeme araştırma çalışmaların da dayanağını teşkil etmiştir. 1985'ten önce karbonun düşük boyutlu allotropları bilinmiyor yalnızca üç boyutlu grafit ve elmas formları biliniyordu. Uzaydaki karbon molekülleri araştırılırken $C_{60}$ keşfedildi. Tabakalı bir yapı gösteren grafitin 0 boyutlu analogu olarak görülen karbon fullerenlerin keşfini nanotüp ve grafin izlemiştir. Bu üç malzemenin keşfi 2 tane Nobel ödülü kazanmıştır. Nanoteknolojinin günümüzde kendisine atfedilen önemi kazanmasında, 3 boyutlu bir malzeme olan grafitin biraz çaba ile bütün düşük boyutlu allotroplarının sentezlenmiş olmasının büyük payı vardır.




**Şekil 1.1**: Düşük boyutlu karbon nanomalzemeler. Bu malzemelerin yüzey atomlarının yüzdesi %100'dür. Bütün karbon atomları üç koordinasyona sahiptir. Elde edilen malzemelerin fiziksel özellikleri ise birbirinden oldukça farklıdır.

Bu tezde, karbon nanomalzemeler ekseninde ve onlardan esinlenerek, nanoboyutlarda atomların bir araya gelerek oluşturabilecekleri fonksiyonel malzemeler araştırılmıştır. Araştırmalarımız, periyodik cetvelin P bloğundaki elementleri içeren nanoyapılara kısıtlanmıştır. Diğer taraftan en çok üzerinde durduğumuz konu, herhangi bir şekilde üretilmiş (veya üretilebilecek) nanoyapıların kararlı olup olmadıkları olmuştur.

Bu tezin amacının daha iyi anlaşılması için çok basit bir benzetme yapalım. Baştan uyarmak gerekirse, benzetmenin basitliği, hafife alınmasına sebep olmamalı. İyi bir mimar düşünelim. Mimarımız, bir bina yapacağı zaman önce ihtiyaç tespiti yapacaktır. Dünyanın farklı yerlerinde yaşam koşulları, zemin yapısı, yaşayış tarzı, estetik algısı farklı farklı olduğu için, yapılabilecek evler, bu evlerin yapılacağı

malzemeler, görünüşleri, maliyetleri, sağladıkları konfor ve gördükleri ihtiyaçlar da başka başka olacaktır. Fakat hepsinin sağlaması gereken iki koşul vardır:

i. Evler statik olarak kararlı olmalıdır.
ii. Evler uzun yıllar kullanılabilmeleri için dinamik olarak kararlı olmalıdır.

Statik kararlılıktan, ev ilk inşa edildiği zaman, dengelenmemiş hiçbir yıkıcı kuvvetin olmaması, dinamik kararlılıktan ise, deprem, fırtına, iklim farkları, civardaki yeni inşaatlar ve zamanla aşınma gibi yıkıcı tesirler karşısında sağlam kalmayı kastediyoruz. Bu benzetmede, evler yerine düşük boyutlu atomik yapıları, ihtiyaçlar yerine sensör, elektronik, enerji gibi teknolojik uygulamaları, zemin yerine fiziksel koşulları, malzeme yerine farklı elementleri düşünerek okuduğumuzda bu tezde yapılan çalışmalar daha iyi anlaşılacaktır. Fakat benzetmemiz burada bitmiyor. Çünkü daha mimarımızın hayallerinden hiç bahsetmedik. Mimarımız istiyor ki, yaptığı ev, hem ekvatorda sıcaktan korusun hem de kutuplarda soğuktan. Öyle akıllı bir teknolojiyle donatılsın ki, gündüz depoladığı güneş enerjisini kullanarak gece evi aydınlatsın, yazın depoladığı enerjiyle kışın kendi kendini ısıtsın. Bütün bunların yanında simetri ve estetikten de ödün vermesin. Benzetmemizi tamamlamak için şunu söylemeliyiz: Nano boyuttaki mühendislikle atom atom molekülleri dizayn etmek konusunda bilim adamlarının hayalleri, bizim mimarımızın hayallerinden çok daha ötededir. Tıpkı evler gibi, nanomalzemeleri de üretmek için iki yol vardır:

i. Aşağıdan yukarıya dizayn
ii. Yukarıdan aşağıya dizayn

Bu tezde yalnızca aşağıdan yukarıya dizayn ile elde edilebilecek nanomalzemeler hesaplamalı fizik yöntemleriyle araştırılmıştır. Tezin 2. Bölüm'ünde seçtiğimiz amaç için neden hesaplamalı fizik yöntemlerinin gerektiğinden bahsedildi. Tezin daha sonraki kısımlarını ise araştırdığımız bilimsel problemlere ayırdık. Daha önce de söylediğimiz gibi, en çok üzerinde durduğumuz nokta,

i. Hesaplamalı metotlarla bulunan hipotetik nanoyapıların kararlı olup olmadıkları
ii. Kimyasal reaksiyonlar yoluyla sentezlerinin mümkün olup olmadığının anlaşılması

olmuştur. Belirli şartları sağlayan atom konfigürasyonlarının hangisinin daha kararlı olduğunu anlamak için

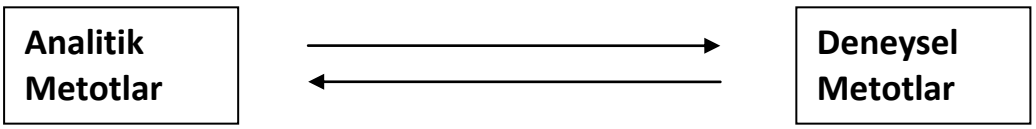
i. Bağlanma enerjisi, HOMO-LUMO enerji aralığı, bağ uzunlukları, dihedral açılar gibi yapısal parametreler üzerinden kararlılığın tayini (GaN nanokafesler)
ii. Öncü orbitallerin yerleşiminin kararlılığa etkisi ($C_{60}H_{2n}$ bileşikleri)
iii. Etkileşim durumunda kararlılık, çarpışma reaksiyonları (Silisyum fullerenler)

problemleri çalışılmıştır.

# 2.FİZİĞİN YENİ BİR DALI OLARAK HESAPLAMALI FİZİK

Doğayı gözlemleyen ve anlamlandırmaya çalışan bir gözlemcinin, eskiden beri kullandığı iki araç olmuştur: Teori ve deney. Birçok bilim gibi fizik de, bu iki araştırma kolu üzerine bina edilmiştir. Fiziğin ilk doğuşunda, doğayı anlamlandırmakta deneyin daha ağırlıklı olarak kullanıldığını görmekteyiz. Bilim adamları, tasarladıkları kontrollü deneylerle, elde edilen fiziksel sonuçlarda hangi parametrenin hangi oranda etkili olduğunu tespit etmeye çalışmışlardır. Bu deney sonuçlarını analiz etmek için, dört işlem matematiği, trigonometrik fonksiyonlar vb. gibi matematiksel araçlar kullanılırdı. Daha sonraları, Newton ve Leibniz'in kalkülüsü keşfi ile teorik fiziğin de gerçek anlamda doğduğunu ve deneye alternatif olarak bilimsel araştırmalarda kendine bir yer bulduğunu söyleyebiliriz. Zamanla, bir şeyi laboratuarda sınamadan önce, bir takım matematiksel denklemler aracılığıyla kâğıt üzerinde sınamak ve sonucu anlaşılamayan deneyleri oldukça ileri matematiksel yöntemler kullanarak açıklamaya çalışmak oldukça cazip bir araştırma sahası haline gelmiştir. Öyle ki, fiziğin kilometre taşı diyebileceğimiz birçok keşifte, çoğunlukla teorik fizikçileri görürüz. Bunlar arasında Einstein, Planck, Heisenberg, Schödinger ve Feynman gibi bilim adamlarını sayabiliriz.

Fiziğin deneysel ve teorik bu iki kolu, birbirini destekleyerek ve güçlendirerek, birlikte gelişmiştir. Teorik çıkarımlarla yeni deneyler tasarlanmış, yeni deney sonuçlarıyla yeni teoriler ortaya konmuştur. Yeni teoriler, elbette eski teorilerin kullanım aralığını sınırlandırmış, bir takım yanlışlarını ortaya çıkarmıştır. Fakat yine de, kuantum mekaniğin gelişmesi sürecinde bile, deney ve teori Şekil 2.1'de gösterildiği gibi sırt sırta, beraber gelişmiştir.




Şekil 2.1: Bilimin iki araştırma yöntemi, birçok bilimsel problemde birbirini destekleyerek ve güçlendirerek gelişmiştir.

Günümüz fiziğinde, deneyin teoriye, teorinin de deneye tam anlamıyla bir desteği olmadığı problemler var mıdır? Bu sorudan ne kastediyoruz? Amacımızı okuyucuya anlatmak için şöyle bir örnek verelim: Bir cerrah, kendisine gelen her hastayı hemen ameliyat etmez. Çünkü her ameliyat, ister istemez hastaya bir miktar zarar verecektir. Dolayısıyla ameliyat, ancak eğer hastaya zararından daha çok yarar sağlayacaksa başvurulabilecek bir tıbbi yöntemdir. Daha da önemlisi, bir ameliyatta başarı ancak hastanın sağlığına kavuşması ile sağlanır. Sadece teşhis için hayati tehlikeler barındıran zor bir ameliyatı hiçbir cerrah göze almaz. Benzer şekilde teorilerde, fiziksel problemlere uygulanan ameliyatlar gibidir. Başarıları ancak, ölçülebilecek, doğru bir sonuç vermeleriyle mümkündür. Yani elimizde bir denklem var ve bu denklem doğada olup biten her şeyi tasvir ediyorsa, fakat siz bu denklemi hiçbir şekilde çözemiyorsanız, bu denklemi kurmak için boşa zaman harcamanıza gerek yok demektir.

İyi bilindiği üzere, kuantum mekanikte tam olarak çözülebilen sadece iki problem vardır: Hidrojen atomu ve basit harmonik salınıcı. Diğer bazı problemler ise tam olarak çözülememekle beraber, bir takım yaklaşıklıklar altında matematiksel olarak çözümünü bulabileceğimiz denklemlere indirgenebilmektedir. Bunlar dışında kalan bir çok problemde ise analitik bir çözüm imkânsızdır. Bu problemlere bir örnek olarak bu tezde üzerinde uğraştığımız problemi verebiliriz:

*Uzayda $d^3$ hacminde, her bir kenarı d uzunlukta olan kübik bir bölge düşünelim. Her bir kenarı n eşit parçaya böldüğümüzü varsayalım. Böylece $(d/n)^3$ hacminde $n^3$ tane küçük odacığımız olur. N tane X elementine ait atomu bu odacıklara nasıl yerleştirelim ki, elde ettiğimiz yapı kararlı bir yapı olsun?*

Oldukça basit bir anlatımla tarif edilebilen bu problemi şu anki fizik bilgimizle **analitik** olarak çözmek imkansızdır. Zira problemimiz atomları içerdiği için kuantum mekanik kullanmamız gerekmektedir. Kuantum mekaniğin ise farklı amaçlar için geliştirilmiş, birbirine eş değer olmakla birlikte, probleme bağlı olarak bazen biri diğerinden daha kolay uygulanan dokuz farklı formülasyonu vardır [11]. Bu metotları,

- Heisenberg Matris formülasyonu
- Schrodinger Dalga fonksiyonu formülasyonu

- Feynman Yol integral formülasyonu
- Wigner Faz uzayı formülasyonu
- Yoğunluk matrisi formülasyonu
- Doluluk sayısı formülasyonu (second quantization)
- Varyasyonel formülasyon (Varyasyon metoduyla karıştırılmamalı)
- de Broglie–Bohm Pilot dalga formülasyonu
- Kuantum Hamilton–Jacobi formülasyonu

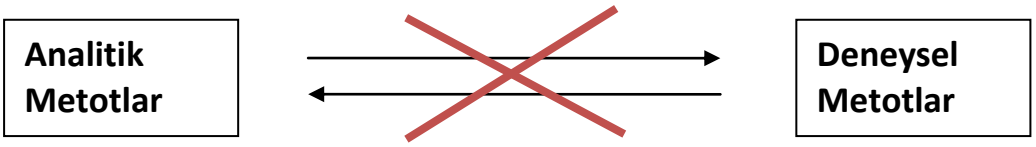
şeklinde sıralayabiliriz. Yukarıda tanımladığımız problem için, kurmamız ve çözmemiz gereken ana denklem Schödinger Dalga Denklemi (SDD)'dir. Sistemimiz çok cisim içerdiğinden ötürü; SDD

$$H\psi_i(\vec{r},\vec{R}) = E_i\psi_i(\vec{r},\vec{R}) \tag{2.1}$$

olmak üzere, çok cisim hamiltonyenimiz

$$H = \sum_{I=1}^{N}\frac{P_I^2}{2M_I} + \sum_{i=1}^{N_e}\frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i>j}\frac{e^2}{|\vec{r}_i-\vec{r}_j|} + \sum_{I>J}\frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I-\vec{R}_J|} - \sum_{i,I}\frac{Z_I e^2}{|\vec{R}_I-\vec{r}_i|} \tag{2.2}$$

şeklinde yazılır. Burada N atom sayısını, $N_e$ elektron sayısını, $\mathbf{r}_i$ i indeksli elektronun konumunu, $\mathbf{R}_I$ I indeksli çekirdeğin konumu göstermektedir. İlk terim çekirdeklerin kinetik enerjisini, ikinci terim elektronların kinetik enerjisini, üçüncü terim elektron-elektron, dördüncü terim çekirdek-çekirdek ve beşinci terim ise elektron-çekirdek arasındaki Coulomb etkileşimlerinden kaynaklanan potansiyel enerji terimlerini temsil etmektedir. Denklem 2.2'yi çözmek için yukarıdaki hangi metodu seçmeliyiz? Bir taraftan N ve $N_e$ sayılarının çok büyük olmaları, diğer taraftan elektronların ve çekirdeklerin zamana bağlı olarak konumlarının bilinememesinden ötürü, yukarıdaki analitik dokuz metodun hiçbirisi Denklem 2.2'yi çözmemize yardımcı olamaz. Dolayısıyla, konu çok cisimli kuantum mekanik problemi olduğunda, özellikle de cisim sayısı birkaç on mertebesinde olduğunda, analitik metotlarımızın deneye katkısı oldukça azalır ve hızla çözülemeyecek formlara dönüşürler. Tasarlanan yeni deneyler ise, mevcut teorilerimizi geliştirmeye/değiştirmeye sebep olacak sonuçlar vermez. Bu durumu aşağıdaki Şekil 2.2 ile ifade edebiliriz.




Şekil 2.2: Atomik düzeyde, çok cisim probleminin analitik çözümü olmadığını ve tasarlanan yeni deneylerin yeni teorilere dönüşmediğini dolayısıyla teori ile deney arasındaki etkileşimin kırıldığını gösteren diagram.

Saniyeden daha kısa bir zaman aralığında gerçekleşen bir fiziksel olayın, teorik olarak çözümlenememesi, ya da çözümü için çok uzun zaman gerekmesi gerçekten enteresandır. Nasıl oluyor da bazı noktalarda teoriler çıkmaza girip, çözülemez denklemlerle sonuçlanıyor? Fiziksel gerçeklik, sözlerle oldukça net ifade edilebilirken, gözlenen durumum teorik ispatı imkansız olabiliyor? Örnek vermek gerekirse, karbon atomları 0B'ta fulleren, 1B'ta nanotüp ve 2B'ta grafin geometrisini tercih eder. Bu deneysel gerçeği, analitik metotlarla (karbon atomunun kuantum mekaniğiyle) ispat etmek ise bildiğimiz kadarıyla imkansızdır. Bu durumu anlayabilmek için teorik fiziğin ne olduğuna bakmamız gerekir. Ülkemizin yetiştirdiği önemli teorik fizikçilerden biri olan Ahmet Yüksel Özemre der ki:

> *"Teorik fizik, biri fiziksel diğeri ise kavramsal olmak üzere birbirlerinden tamamen farklı iki kümeye ait nesneler arasında deneylerden elde ettiğimiz sonuçların akıl ile işlenmesi sonucunda oluşturulan, hayal ve sezgi yeteneklerimizin güçlendirdiği, bir yakıştırma bağıntısıdır" [12]*

ve

> *"Fiziksel dünyayı matematik aracılığıyla tasvir etmek tıpkı 29 harfli latin alfabesiyle ifade edilip yazılabilen Türkçe bir romanı 40000 monogramlık bir alfabeyle ifade edilebilen Çince'ye tercüme etmek gibidir. Böyle bir çeviri sonucunda ortaya çıkabilecek ses, anlam ve kavram kaymalarını romana veya o romanın yazıldığı Türkçe'ye ait kusurlarmış gibi algılamamak, meydana gelen deformasyonlara çevirinin sebep olduğunu teşhis etmek gerekir." [12]*

Bu düşüncelere paralel olarak Şakir Kocabaş ise,

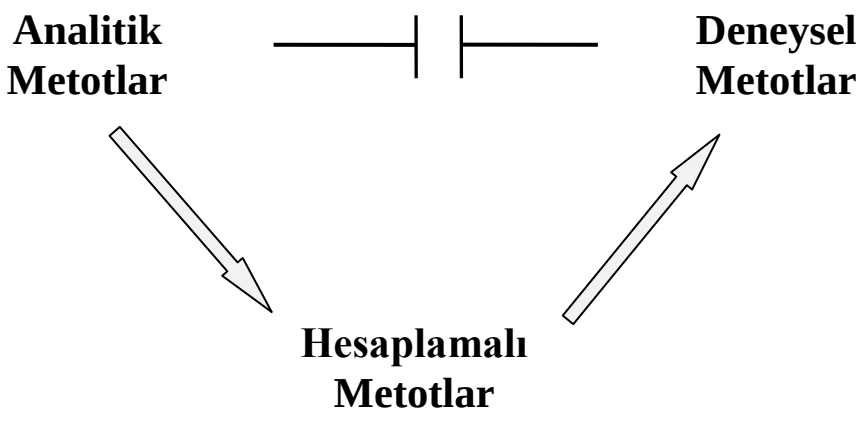
> *"Eşyanın tabiatı üzerine gözlemlerimizi, belirli kelimelerden oluşan bir küme üzerinde tanımlı, kendine özgü grameri olan teori dediğimiz bir dil ile sistematize ederiz.[…] İyi bir teori, problemi tanımlamaya ve çözümü ifade etmeye yeterli, anlamları kesin olarak tanımlanmış zengin bir kelime dağarcığına sahip olmalı. Bu kelimeleri birbirine bağlayabilecek, verdiği sonuçlar (en azından) deneysel verilerle örtüşen bir gramere sahip olmalı ve istisnaları olabildiğince az olmalıdır.[...]Teoriler, yeni problemlere uygulandıkça yeni kelimeler kazanarak zenginleşerek gelişebileceği gibi, gramerin yetersiz kalması gibi sebeplerden dolayı değişerek yeni dillerin doğmasıyla da karşılaşabiliriz. Bu yeni dillerde, kelimeler anlam değişimine uğrayabilir, veya tamamen ortadan kalkabilir." [13]*

der. Yani bir anlamda, teorilere bir dil olarak bakabiliriz. Bu dillerin kelimeleri ve bir grameri olması gerekmektedir. Bu bakış açısını anlamak için Tablo 2.1'i incelememiz gerekmektedir. Bu tabloda, klasik mekaniğin üç farklı formülasyonu görülmektedir. Klasik mekaniğin ilk formülasyonu olan Newton Mekaniğinde temel kelimeler tanımlanmış ve Newton prensipleri olarak bilinen üç prensiple birbirine bağlanmıştır. Bu formülasyon, ağaçtan düşen bir elmanın hareket denklemini bulmak için yeterli iken, bir kürenin iç yüzeyinde hareket eden daha küçük bir kürenin hareket denklemi için yetersiz kalır. Bu noktada Lagrange ve Hamilton formülasyonları devreye girer. Çözüm için daha önce klasik mekanikte tanımlı olmayan birer kelime (Lagranjiyen ve Hamiltonyen) ve yeni gramer kuralları (Hamilton prensibi, Lagrange ve Hamilton hareket denklemleri) tanımlanarak, klasik mekaniğin uygulama sahası genişletilmiştir. Bu örnek ışığında, kuantum mekaniğin çok cisim problemine bakarsak, diyebiliriz ki, kullandığımız dil (kuantum mekanik), sahip olduğu kelimeler (dalga fonksiyonları, belirsizlik, ihtimaller…) ve gramerle (Schödinger Dalga Denklemi) şu ana kadar geliştirilmiş dokuz formülasyonunun hiçbirisinde, çözülebilecek bir forma indirgenememektedir. Anlaşılan o ki, bu problemin çözümü yeni kelimeler ve yeni gramerler gerektirmektedir. Bir başka deyişle deneysel bulgularımızı anlatacak kelimeler ve bu kelimeleri birbirine bağlayacak uygun bir gramer henüz dilimizde bulunmamaktadır.

| Dil | Kelimeler | Gramer |
|---|---|---|
| Newton Formülasyonu | Kütle, momentum, enerji, kuvvet | F=m.a |
| Lagrange Formülasyonu | Lagranjiyen | L=T-V |
| Hamilton Formülasyonu | Hamiltonyen (genelleştirilmiş momentumlar) | H=T+V |

**Tablo 2.1** :Teorilerin dillere benzetiminin klasik mekaniğe uyarlanması. Klasik Mekaniğin üç farklı formülasyonu, kullandıkları kelimeler ve gramerleri.

Fizik biliminin en güzel tarafı, kendi zorluklarına kendi içinden daha basit alternatifler geliştirebilmiş olmasıdır. Kuantum mekanik üzerine bilgimiz, bir taraftan çözülemez denklemlerle sonlanırken, diğer taraftan bize transistörleri keşfetmek için gerekli donanımı ve dolayısıyla süper bilgisayarları sunmaktadır. Eğer bilgisayarlar olmasaydı, teorik hesaplamalarda oldukça kısıtlı bir kullanım sahası bulabilecek olan nümerik analiz metotları, bilgisayarların gelişmesine paralel olarak hızla gelişmiş ve benzetim, modelleme, hesaplamalı metotlar gibi adlarla anılan yeni bir bilim sahası doğmuştur. Teori ile deney arasında kırılan birbirini destekleme ve güçlendirme ilişkisi, Şekil 2.3'te gösterildiği gibi hesaplamalı metotlar üzerinden yeniden kurulmuştur. Elbette ki, bilimin bu yeni metodunun kendine ait bir dili, dağarcığımıza kazandırdığı yeni kelimeleri ve kendine özgü bir grameri olacaktır. Bu yeni dilde, daha önce önemsiz olan bazı kelimeler daha çok önem kazanabilecekken, diğer bazıları da önem kaybedebilecektir.




Şekil 2.3: Karşımıza çıkan denklemlerin çözülememesinden dolayı analitik metotlarla deneysel metotlar arasında kırılan etkileşim, hesaplamalı metotlar üzerinden yeniden kurulabilir.

Kendi problemimiz özelinde konuşursak, çok cisimli SDD'inin analitik metotlarla çözülememesi hesaplamalı metotlar kullanılmasını zorunlu kılar. Hesaplamalı kuantum mekaniğin kullandığı dil, analitik kuantum mekaniğin kullandığı dilden farklıdır. Farklı fiziksel değişkenlere atfedilen önem, bu iki yöntemde birbirinden farklıdır. Örneğin, analitik kuantum mekanik yöntemlerinde, tasvir edilmesi çok zor olduğu için kendisine çok fazla önem atfedilemeyen elektron yoğunluğu, hesaplamalı kuantum mekanikte en önemli değişken olarak karşımıza çıkar. Diğer taraftan dalga fonksiyonları ise önemini bir derece kaybeder ve ikincil sıraya düşerler. Hesaplamalı kuantum mekaniğin grameri de, analitik kuantum mekaniğin gramerinden büyük farklılıklar gösterir. Bu konudaki en başarılı gramer, elektron yoğunluğunun fonksiyonel teorisi[1](DFT) olmuştur. Öyle ki, Tablo 2.2'de de görüleceği üzere, en çok atıf alan ilk 10 APS makalesi, bu konudaki çalışmalarla ilgilidir. Bu durum, hesaplamalı metotların fizik dünyasında geniş bir kabul gördüğünün ve fiziğin yeni bir araştırma metodu olduğunun ispatıdır.

Nanoteknoloji problemlerinde en çok başvurulan hesaplamalı metot DFT olmuştur. Nanoteknolojideki bir çok araştırmanın hâlâ deneme-yanılma metoduyla ilerlediği düşünülürse, bilgisayarda modelleme araştırma zamanını kısaltarak,

[1] Bu teoride de karşımıza çıkan denklemlerin analitik çözümü yoktur. Karşımıza çıkan denklemler, ancak bir bilgisayar ile hesaplamalı metotlar kullanılarak çözülebilecek tarzdadır.

malzeme ve insan gücünden tasarruf sağlamıştır. Başarılı bir modelleme için, ne zaman modellemeye başvurulabileceğini ve ne zaman başvurulamayacağını da bilmemiz gerekmektedir. İlk şart, modellemenin deneyden daha kolay olmasıdır. İkinci olarak, modelleme deneyden daha kısa sürede sonuçlanmalıdır. İstisnai olarak, teorimizi veya modelleme metotlarımızı geliştirmek amacıyla, bu iki şartı sağlamayan durumlarda da modellemeye başvurulabilir.

| | Makale | Künyesi | Atıf Sayısı |
|---|---|---|---|
| 1 | Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density [14] | Chengteh Lee, Weitao Yang, ve Robert G. Parr<br>Phys. Rev. B **37**, 785 (1988) | 22530 |
| 2 | Generalized Gradient Approximation Made Simple [15] | John P. Perdew, Kieron Burke, ve Matthias Ernzerhof<br>Phys. Rev. Lett. **77**, 3865<br>(1996 ) | 21202 |
| 3 | Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects [16] | W. Kohn ve L. J. Sham<br>Phys. Rev. **140**, A1133 (1965) | 17829 |
| 4 | Inhomogeneous Electron Gas [17] | P. Hohenberg ve W. Kohn<br>Phys. Rev. **136**, B864 (1964) | 15128 |
| 5 | Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior [18] | A. D. Becke Phys. Rev. A **38**, 3098 (1988) | 13366 |
| 6 | Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set[19] | G. Kresse ve J. Furthmüller<br>Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996) | 11829 |
| 7 | Special points for Brillouin-zone integrations [20] | Hendrik J. Monkhorst ve James D. Pack Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976) | 11174 |
| 8 | From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method [21] | G. Kresse ve D. Joubert<br>Phys. Rev. B **59**, 1758 (1999) | 8332 |
| 9 | Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems [22] | J. P. Perdew ve Alex Zunger<br>Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981) | 8248 |
| 10 | Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy [23] | John P. Perdew ve Yue Wang<br>Phys. Rev. B **45**, 13244 (1992) | 8202 |

**Tablo 2.2** : 27 Aralık 2012 tarihi itibariyle American Physical Society'nin en çok atıf alan ilk 10 makalesi. Makalelerin hepsinin de hesaplamalı fizik üzerine olması, bu metotların bilim dünyasında geniş bir kabul gördüğünün işaretidir.

# 3. $C_{60}$'IN YER-SEÇİCİ HİDROJENLENMESİ

## 3.1.Özet

Bu çalışma, fullerenlerin yer-seçici hidrojenlenmesinin fiziksel kaynağını araştırır. Bu amaca uygun olarak, ilk önce, $C_{60}H_{2n}$, $(0 \leq n \leq 10)$ yapılarının minimum enerjili atomik yapıları elektron yoğunluğunun fonksiyonel teorisi hesaplarıyla bulunmuştur. İlk önce, yer seçiciliğin, tek başına öncü moleküler orbitallerin yerleşimiyle açıklanamayacağı gösterilmiştir. Daha sonra, yer seçicilik için hidrojenlerin fulleren üzerinde göç ettiği hidrojenlenme mekanizması incelenmiştir. Göç etme bariyerlerinin, hidrojenin ayrıldığı ve göç ettiği karbon atomlarının hidrojen bağlama enerjileriyle alakalı olduğu gösterilmiştir. Eğer iki karbon atomu aynı hidrojen bağlama enerjisine sahip ise bariyerin LDA ile 1.45 eV değerine sahip olduğu bulunmuştur. Göç olayının farklı hidrojen bağlama enerjili karbon atomları arasında gerçekleşmesi durumunda bariyerin LDA ile 0.45 eV (2 eV) 'a kadar düşebileceği (yükselebileceği) gösterilmiştir. Bariyer enerjilerinin XC fonksiyoneline ve dispersiyon kuvvetlerine bağımlılığı ayrıca araştırılmıştır. Son olarak, ortamdaki dış hidrojen kaynaklarının göç etme bariyerlerini değiştirdiği ve LDA hesaplamalarında 0.9 eV'luk bir üst limit teşkil ettiği bulunmuştur.

## 3.2.Giriş

Fulleren [8, 24], karbon nanotüp [9] ve grafin [10, 25] gibi düşük boyutlu karbon nanoyapıların hidrojenlenmesi, vaat ettiği teknolojik uygulamalardan ötürü birçok araştırmacı tarafından çalışılan bir problemdir. Şu ana kadar, karbon nanoyapı araştırmalarında hidrojen, istenilen morfolojiyi elde etmek için [26], fiziksel özellikleri geri dönüşümlü olarak değiştirmek için [27-28] , çözünürlüğü arttırmak için [29], yeni malzemeler üretmek [30-31] ve grafitik yüzeylerde kırılmaları indüklemek [29, 32-34] için kullanılmıştır. $C_{60}$ fulleren için, çeşitli hidrojenasyon teknikleri ve bunlar sonucunda oluşan ürünlerin atomik yapısı oldukça iyi bilinen konulardandır[30-31, 35-37]. Bunlar arasında, uzun zincirli poliaminlerin hidrojen kaynağı olarak kullanılması durumunda, hidrojenasyon reaksiyonunun verimli ve ölçeklenebilir olduğu gözlenmiştir [30-31]. $C_{60}$ fullerenin poliaminlerle ve yüksek

basınçlı hidrojen atmosferinde hidrojenlenmesi yer seçici olarak gerçekleşmektedir. Ayrıca her iki reaksiyonda da elde edilen $C_{60}H_{18}$ molekülünün atomik yapısı aynıdır. Bu deneylerde, milyarlarca izomeri olan bir molekülün sadece bir izomerinin elde edilmesi ve diğerlerinin hiç gözlemlenmemesi dikkat çekicidir. Bu olayın açıklanması sadece fulleren kimyasının anlaşılması ve fullerenin teknolojik uygulamalar için fonksiyonelleştirilebilmesi açısından değil, aynı zamanda nano boyutta dizayn prensiplerinin oluşturulması açısından da önemli görünmektedir.

Hidrojenasyon ürünü $C_{3v}$ simetrili $C_{60}H_{18}$ molekülünün atomik yapısı deneysel [30-31] [35-36] ve teorik olarak [38] araştırılmış olmakla birlikte hidrojenlenme motifinin neden yer seçici karakter gösterdiği tam olarak anlaşılamamıştır. Deneysel bir çalışmada $C_{60}H_{36}$'ın termal işleme tabii tutulması esnasında, neden farklı $C_{60}H_{36}$'ların sadece $C_{3v}$ simetrili tek bir $C_{60}H_{18}$ molekülüne indirgendiklerinin açıklanabilmesi amacıyla, hidrojenlerin fulleren üzerinde bir karbondan diğerine göç ede ede yer değiştirdiği iddia edilmiştir [35].

Öte yandan, $LiAlH_4$'ün hidrojen kaynağı olarak kullanıldığı reaksiyonlarda farklı $C_{60}H_{18}$ izomerleri de elde edilmiştir. Fullerenin hidrojenlenmesi esnasında hangi şartlarda yer seçici reaksiyonların gerçekleştiğini anlayabilmek açısından, hidrojenin fulleren yüzeyinden kopması ile fulleren yüzeyi üzerinde göç etmesi arasındaki rekabeti incelemek çok önemlidir. Eğer göç etme bariyeri, hidrojenin kopma-tekrar bağlanma reaksiyonunun aktivasyon enerjisinden [29, 38] küçükse, yer seçicilikte hidrojen göçünün baskın rol oynadığını söyleyebiliriz. Eğer sonuçlar diğer duruma uyarsa, yer seçiciliğin tekrar tekrar bağlanıp kopma neticesinde gerçekleştiği ortaya çıkacaktır.

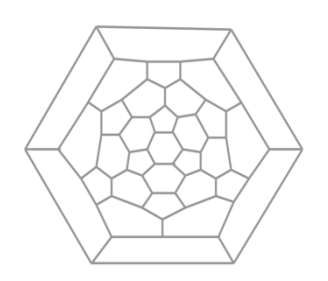
Bu çalışmada, göç bariyerleri, geçiş durumları ve optimum göç yollarını araştırmak için ilk prensiplere dayalı elektron yoğunluğunun fonksiyonel teorisi hesaplarını kullandık. Bu bariyerlerin fulleren üzerine bağlanan hidrojen miktarıyla, oluşan hidrojen motifiyle, dış hidrojen kaynaklarının varlığıyla nasıl değiştiği incelenmiştir. Geçiş durumlarını bulmak için kısıtlı yapı optimizasyonu hesaplamaları yapılmıştır. Göç etme bariyerleri, hidrojenin bağlanma-kopma bariyerleri [29, 38] ile karşılaştırılarak yer seçici hidrojenlenmenin kaynağı ortaya konmuştur.

## 3.3.Metot

Geometri optimizasyonu ve toplam enerji hesaplamaları spin polarize yoğunluk fonksiyoneli teorisini kullanan SIESTA [39] kodu içindeki yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) ve genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA) kullanılarak yapılmıştır. LDA fonksiyoneli için Perdew-Zunger [22] parametrizasyonu ve GGA [40] için revize Perdew-Burke-Ernzerhof [15] yaklaşımı kullanılmıştır. Elektronik dalga fonksiyonları polarize orbitallerle artırılmış çift-zeta baz setine genişletilmiştir. Çekirdek ve valans elektronları arasındaki etkileşimler, Troullier-Martins norm-koruyucu sankipotansiyellerin [41], tam ayrıştırılmış formuyla [42] tasvir edilmiştir. Geometri optimizasyonlarında, her bir atom üzerindeki toplam kuvvet 0.01 eV/A°'dan küçük olana kadar eşlenik-gradyent algoritması uygulanmaya devam edilmiştir. Sonuçlarımızın hassasiyeti ultra-soft sankipotansiyelleri kullanılarak PWSCF [43] düzlem dalga kodunda doğrulanmıştır. Değiş-tokuş fonksiyonellerinin ve ayrıca dispersiyon kuvvetlerinin eklenmesinin sonuçlara etkisi araştırılmıştır. Bunun için SIESTA hesaplamalarından elde edilen ilk yapı, son yapı ve geçiş durumunun enerjisi PWSCF kodu ile tekrar hesap edilmiştir. Bu hesaplarda HSE [44] hibrit fonksiyoneli ve ayrıca dispersiyon katkılı GGA fonksiyonelleri [45] kullanılmıştır. Bunlara ek olarak, hidrojen göçü için önerilen geçiş durumlarının doğruluğu kuvvete dik yöndeki hız bileşenlerinin sıfırlandığı söndürümlü (quenched) moleküler dinamik (MD) simülasyonları ile doğrulanmıştır. MD simülasyonlarında zaman basamağı 0.5 fs olarak kullanılmıştır.

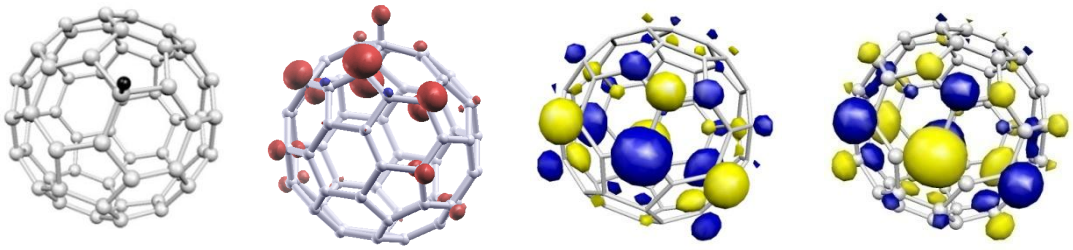
## 3.4.$C_{60}$'ın Hidrojenlenme Motifi

Bu kısımda üzerinde çalıştığımız problemi daha iyi kavrayabilmek açısından, öncelikle $C_{60}$'ın nasıl hidrojenlendiğini incelememiz gerekmektedir. Fulleren yüzeyine bağlanan hidrojenlerin birbirine komşuluğunu ve dolayısıyla oluşturduğu motifi anlaşılabilir bir şekilde resmedebilmek için Şekil 3.1'de gösterilen Schlegel diagramından yararlanacağız. Schlegel diagramı, fulleren üzerindeki beşgen ve altıgenlerin birbirleriyle komşuluklarını kağıda dökebilmek açısından mükemmel bir araçtır. Bu diagramda, çizgiler kimyasal bağları, çizgilerin kesişme noktaları ise atomları göstermektedir.



**Şekil 3.1**: $C_{60}$ fullerenin Schlegel diagramı

Öncelikle bir tek hidrojenin fullerene nasıl bağlanacağını inceleyelim. Tek hidrojenin bağlanma noktası olarak fulleren üzerindeki 60 karbon atomu birbirine eşdeğerdir. Herhangi bir karbon atomuna hidrojen bağladığımızda Şekil 3.2.a'daki yapıyı elde ederiz. Tek hidrojen atomunun eşlenmemiş elektronundan dolayı bu yapı $1\mu_B$ net manyetik momente sahiptir. (Şekil 3.2.b) Yine oluşan yapının öncü orbitallerini (Şekil 3.2 c-d) incelediğimiz zaman hidrojen atomunun bağlandığı karbon atomunun yapmış olduğu ikili bağın[2] açılmasından ötürü, bu bağın karşısındaki karbon atomunun, üzerinde öncü orbitallerin yoğunlaştığını görmekteyiz. Bir molekülün en aktif bölgeleri öncü orbitallerin yoğunlaştığı yerlerdir. Buradan hareketle bir sonra bağlanacak hidrojen için en iyi enerjili bağlanma noktasının, ikili bağın diğer ucundaki karbon atomu olacağını tahmin etmekteyiz.

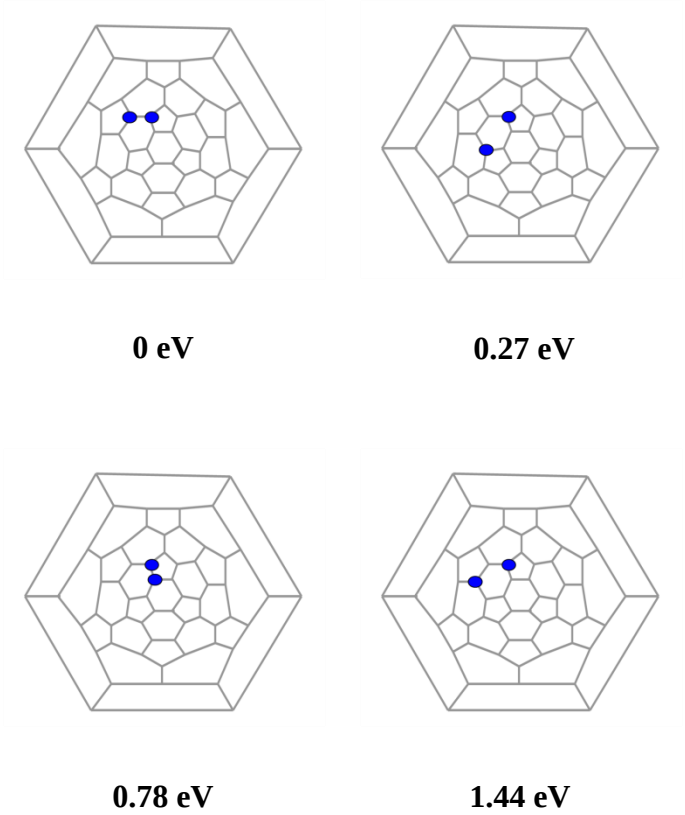


**a)** **b)** **c)** **d)**

**Şekil 3.2**: **a)** $C_{60}H$ molekülünün atomik yapısı. Beyaz küreler karbon atomunu, siyah küre ise hidrojen atomunu temsil etmektedir. $C_{60}H$'ın **b)** net spin polarizasyonu **c)** en yüksek enerjili dolu moleküler orbitali **d)** en düşük enerjili boş moleküler orbitali görülmektedir.

[2] Fulleren üzerinde, iki altıgenin birbirine komşu olduğu noktada kurulan bağlar, ikili bağlardır. C60'da 30 tane ikili bağ vardır.

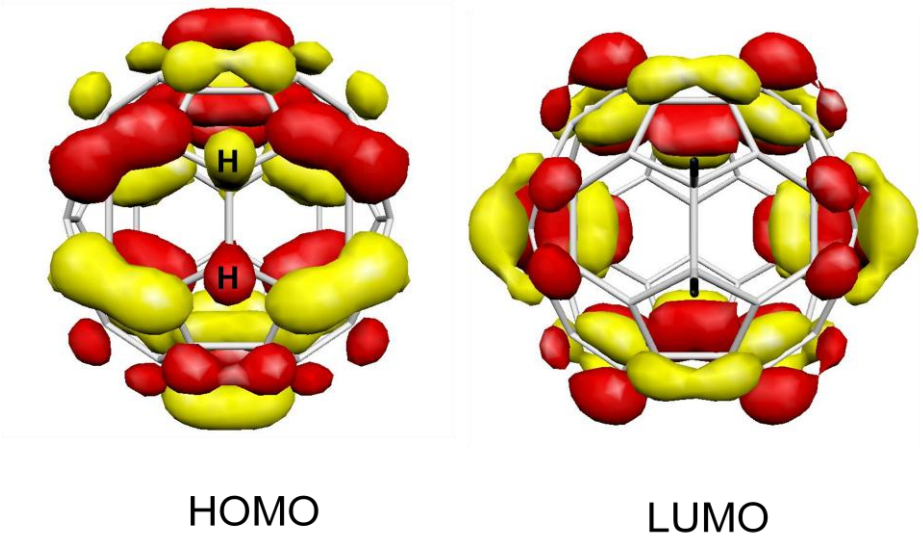
$C_{60}H$ molekülüne, bir hidrojen daha bağlamak için, 59 farklı bağlanma noktası bulunmaktadır. Bu moleküllerin geometri optimizasyonu sonuçları, bize $H_2$ molekülünün fullerene nasıl bağlanacağı konusunda bir fikir verecektir. Hesaplama sonuçları bize göstermiştir ki, fulleren üzerindeki altıgen altıgen komşuluğundaki ikili bağlar, hidrojenlerin bağlanması için en uygun yerlerdir. Şekil 3.3'de mümkün olan toplam 59 tane $C_{60}H_2$ izomerinden hidrojenlerin birbirine yakın olduğu 4 tanesi Schlegel diyagramı ile gösterilmiştir. İkili bağlara $H_2$ bağlanması, enerjetik açısından, en yakın rakibinden 0.27 eV, altıgen-beşgen komşuluğundaki kenara bağlanmasından ise 1.44 eV daha iyidir.




**Şekil 3.3**: 4 farklı $C_{60}H_2$ izomerinin oluşum enerjileri ve Schlegel diagramı ile gösterimi. Enerji değerleri, en kararlı durumun enerjisi referans alınarak hesaplanmıştır. Mavi noktalar hidrojen atomlarının fullerene bağlandığı noktaları göstermektedir.

Buradan anlaşılmaktadır ki, fullerene tek bir hidrojen bağlandığı zaman bir radikal oluşmakta ve hirojenin bağlandığı ikili bağın hidrojensiz karbonu bir sonraki bağlanacak hidrojen için en uygun nokta haline gelmektedir. Benzer durum fulleren

üzerinde hidrojen miktarı arttığı zaman da devam etmektedir. Fullerenin ikili bağlarından herhangi birine iki hidrojen bağlandığı zaman elde edilen yapının öncü orbitalleri Şekil 3.4'de görülmektedir. Dikkat edilirse HOMO orbitallerinin en yoğun olduğu yerler, hidrojen bağlanan ikili bağın komşuluğundaki diğer ikili bağlardır. Bu bağlar üzerindeki LUMO yoğunluğu ise oldukça az ve asimetrik (ikili bağın karbonlarından birinde sıfır, diğerinde ise biraz) yapıdadır. Öncü orbitallerin bu yerleşimi bir sonraki $H_2$ molekülü için en uygun bağlanma noktası olarak komşu ikili bağlar olacağı konusunda bir fikir vermektedir. Diğer taraftan mümkün olan bağlanma noktaları sadece bu kısımlar da olmayacaktır. Zira HOMO orbitallerinin yoğun, LUMO orbitallerinin az olduğu başka bağlanma noktaları da bulunmaktadır. Dolayısıyla minimum enerjili $C_{60}H_{2n}$ moleküllerini bulmak oldukça çok sayıda hesaplama yapmayı gerektirmektedir. Fullerene 2,4,6 ve 8 hidrojen katılması durumlarında yaptığımız yüzlerce hesaplama sonucuna dayanarak, hidrojenlenme motifinin uyduğu bazı kriterleri tespit ettik.




**Şekil 3.4**: $C_{60}H_2$ molekülünün öncü orbitalleri. Sol tarafta hidrojenlerin bağlandığı yerler H harfi ile, sağ tarafta siyah çizgilerle gösterilmiştir. Görüldüğü üzere $H_2$ bağlanan ikili bağın yanındaki ikili bağlarda HOMO orbitalleri yoğunlaşmaktadır. LUMO orbitalleri ise az yogunlukta ve asimetrik bir görünüm arz etmektedir.

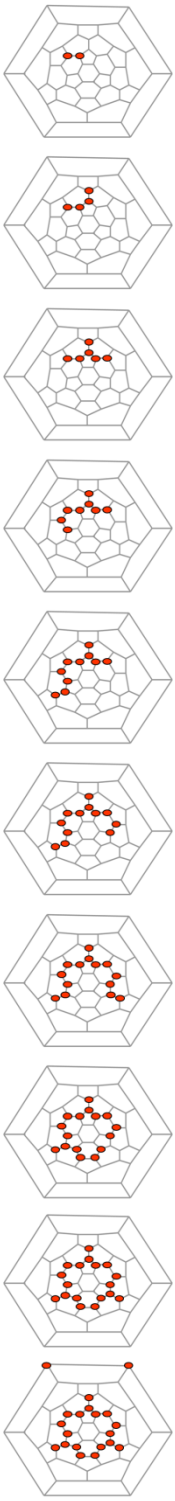
Bu kriterleri şu şekilde sıralayabiliriz:

a. Hidrojenler fullerene tek tek değil, ikişer ikişer bağlanmaktadır.
b. Hidrojenler fullerenin ikili bağlarına bağlanmaktadır.

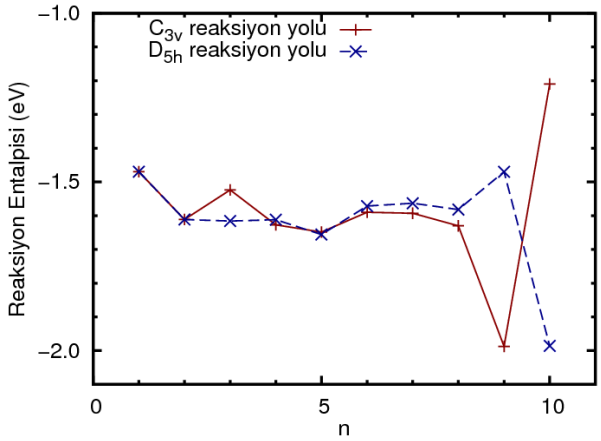
c. Bir ikili bağa hidrojen bağlandıktan sonra, daha sonraki hidrojenler için en iyi bağlanma noktaları komşu ikili bağlar olmaktadır. Daha uzaktaki ikili bağlara hidrojen bağlamak mümkünse de enerjetik açısından dezavantajlıdır.

Yukarıdaki bağlanma kriterlerini kullanarak, nispeten daha az sayıda hesaplamayla $C_{60}H_{2n}$ ($0 \leq n \leq 10$) moleküllerinin en düşük enerjili izomerlerini bulduk. Şaşırtıcı olarak, enerjetik açısından birbirine yakın iki farklı hidrojenlenme yolu olduğunu (Şekil 3.5.b), fakat elde edilen ürünlerin birbirinden tamamen farklı atomik yapıya (Şekil 3.5.c) sahip olduğunu gördük. Hidrojenlenme reaksiyonlarından biri, tıpkı deneysel çalışmalarda olduğu gibi $C_{3v}$ simetrili $C_{60}H_{18}$ ile sonlanırken, diğeri $D_{5h}$ simetrili $C_{60}H_{20}$ ile sonlanmaktadır. Bu noktada üzerinde çalıştığımız problem yeni bir yön kazanmıştır. Asıl motivasyonumuz olan milyarlarca izomer arasında $C_{3v}$ simetrili $C_{60}H_{18}$'in ayrıcalığını anlamanın yanında, enerjetik olarak ona yakın olan $D_{5h}$ simetrili $C_{60}H_{20}$'ın neden hiç elde edilemediği de araştırılmayı hak eden bir konudur. Bu soruların cevabının nanoboyutlarda malzeme dizaynı konusuna önemli katkılar sağlayacağını düşünüyoruz.

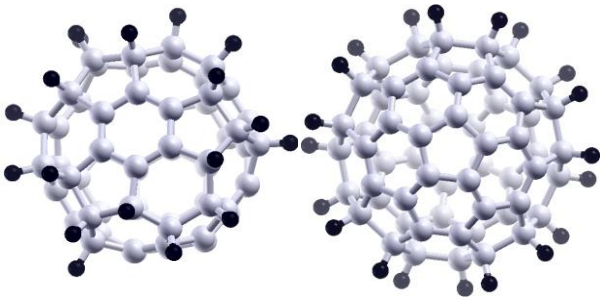
$C_{3v}$-$C_{60}H_{18}$



a)



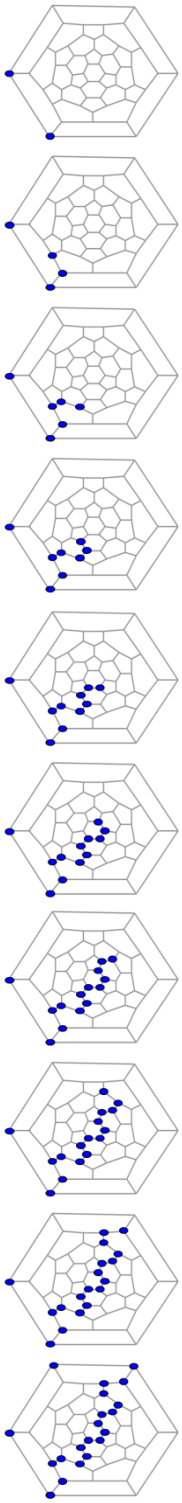

b)



c)

**a)**$C_{3v}$ simetrili $C_{60}H_{18}$ ile sonlanan hidrojenlenme motifi. Kırmızı noktalar hidrojen atomlarının bağlandığı yerleri göstermektedir.
**b)**Her iki reaksiyon yolu için $C_{60}H_{2n-2} + H_2 \rightarrow C_{60}H_{2n}$ reaksiyonunun entalpisi
**c)**(Solda) $C_{3v}$ simetrili $C_{60}H_{18}$'in (Sağda) $D_{5h}$ simetrili $C_{60}H_{20}$ molekülünün küre-çubuk modeliyle gösterimi. Siyah küreler hidrojen, gri küreler karbon atomlarını göstermektedir.
**d)**$D_{5h}$ simetrili $C_{60}H_{20}$ ile sonlanan hidrojenlenme motifi. Mavi noktalar hidrojen atomlarının bağlandığı yerleri göstermektedir.

$D_{5h}$-$C_{60}H_{20}$



d)

**Şekil 3.5**

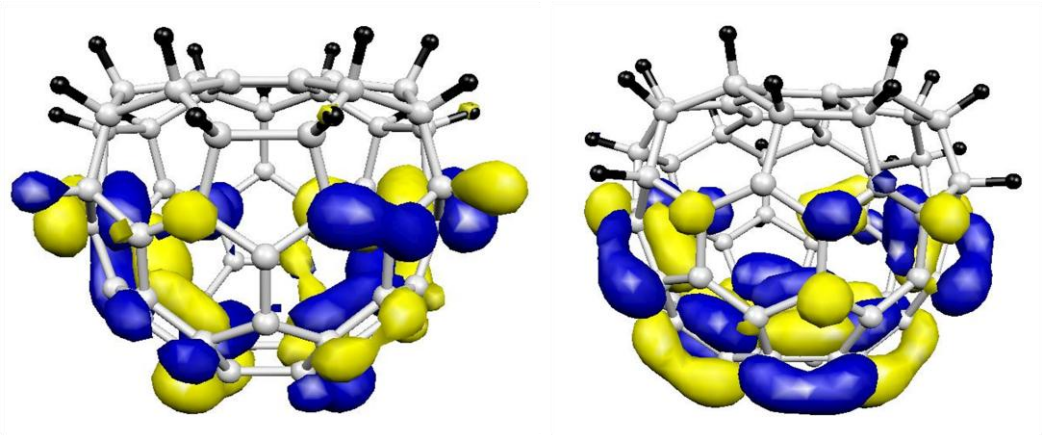
Fullerenin basamaklı hidrojenlenme reaksiyonunu

$$C_{60}H_{2n-2} + H_2 \rightarrow C_{60}H_{2n} \tag{3.1}$$

şeklinde yazabiliriz. Bu reaksiyonun entalpisi, her bir n değeri için ve her iki reaksiyon yolu için

$$\Delta H = H_{C_{60}H_{2n}} - H_{C_{60}H_{2n-2}} - H_{H_2} \tag{3.2}$$

denkleminden hesap edilmiş ve Şekil 3.5.b'de grafik olarak gösterilmiştir. İki reaksiyon yolundan, $C_{3v}$ simetrik $C_{60}H_{18}$ yolunda (Şekil 3.5.a) hidrojenler, üç beşgenin etrafındaki dokuz tane ikili bağa bağlanarak kapalı bir hidrojenlenme kuşağı oluştururken, $D_{5h}$ simetrik $C_{60}H_{20}$ yolunda (Şekil 3.5.d) beş beşgen etrafındaki on tane ikili bağa yine kapalı bir hidrojenlenme kuşağı oluşturacak şekilde bağlanmaktadır. İki yol arasındaki en büyük fark, $C_{3v}$ simetrik $C_{60}H_{18}$ yolunda beşgenlerin etrafındaki ardışık üç ikili bağa hidrojen bağlanırken, diğer yolda beşgenlerin etrafındaki sadece iki ikili bağa hidrojen bağlanmasıdır. Halbuki Şekil 3.4'de görüldüğü üzere, bir ikili bağa hidrojen bağlandığında, onun her iki tarafındaki ikili bağlar üzerinde HOMO orbitalleri yoğunlaşmakta ve bir sonraki hidrojen bağlanması için aktif hale gelmektedir. $C_{3v}$-simetrik $C_{60}H_{18}$'de oluşan kapalı hidrojen kuşağı, üç beşgen etrafındaki bütün ikili bağları hidrojenle kaplayarak, aktif hale gelmiş fakat hidrojenlenmemiş ikili bağ bırakmaz. Bu durum Şekil 3.6'da gösterilen $C_{60}H_{18}$'in HOMO-LUMO orbitallerinde açıkça görülmektedir. Diğer taraftan $D_{5h}$ simetrik $C_{60}H_{20}$ molekülünde ise her $H_2$ bağlanması ile aktifleşen iki ikili bağdan yalnızca bir tanesi hidrojen bağlayarak, açıkta aktifleşmiş fakat hidrojen bağlamamış ikili bağların kalmasına sebep olur. Bu durum, $D_{5h}$ simetrik $C_{60}H_{20}$'nin neden şimdiye kadar sentezlenemediğini konusunda güçlü bir fikir vermektedir.




**Şekil 3.6** : $C_{60}H_{18}$ molekülünün öncü orbitalleri. Siyah küreler hidrojen, açık gri küreler karbon atomlarını temsil etmektedir.

## 3.5.$C_{60}$ Üzerinde Hidrojen Göçü

Bir önceki kısımda hidrojenlerin fullerenin ikili bağlarına çiftler halinde bağlandığını ve hidrojen bağlanan ikili bağların komşuluğundaki ikili bağların daha sonraki hidrojenler için en iyi bağlanma noktaları oluşturduğunu gördük. Diğer taraftan bu noktaların en iyi bağlanma noktaları olmakla birlikte, tek mümkün bağlanma yerleri olmadığını, fullerenin daha başka kısımlarında da, komşu ikili bağlar kadar olmasa da HOMO orbitallerinin yoğunlaştığı yerler olduğunu söylemiştik. Dolayısıyla, çok düşük yüzdelerle olsa bile daha başka izomerlerin de sentezlenmiş olmasını beklerdik. Fakat özellikle de poliaminler kullanarak ve ya yüksek hidrojen basıncı altında yapılan hidrojenasyonlarda %100'e varan $C_{3v}$-$C_{60}H_{18}$ sentezini açıklamak için öncü orbitallerin yerleşiminden başka argümanlara da ihtiyacımız vardır. Bu konuda, iki alternatif model düşünebiliriz.

i. Hidrojenler ikili bağlara rastgele bağlanıyor, daha sonra fullerenden kopmadan, bir karbon atomundan diğerine göç ede ede, en iyi bağlanma noktasını buluyor olabilirler.
ii. Reaksiyon devam ederken, bir takım hidrojenler fullerene bağlanırken, daha önce bağlanmış kimileri fullerenden ayrılıyor, bu şekilde kopma-tekrar

bağlanma reaksiyonlarıyla termodinamik olarak en düşük enerjili (en kararlı) bağlanma durumunu buluyor olabilirler.

Bu iki modelden hangisinin fiziksel duruma karşılık geldiğini bulabilmek için, öncelikle fulleren üzerinde hidrojen göçünün enerji bariyerini hesap etmemiz gerekmektedir. İyi bilindiği üzere sıcaklığın $T$ olduğu bir ortamda, aktivasyon enerjisi $E_a$ olan bir reaksiyonun gerçekleşme ihtimali Arrhenius denklemine göre,

$$P = \exp(-\frac{E_a}{kT}) \tag{3.3}$$

dir. Deneme frekansını, fullerenin titreşim modlarıyla uyumlu olarak $10^{13}$ $s^{-1}$ olarak alırsak, T sıcaklığında $E_a$ enerjili bir bariyerin aşılması için,

$$t \approx 10^{13} \exp(-\frac{E_a}{kT}) \quad (saniye) \tag{3.4}$$

süre gerekmektedir. Hidrojen göçünün, gözlenen yer seçiciliğin altında yatan mekanizma olabilmesi için, kopma-ayrılma bariyerinden düşük bir enerji bariyerine sahip olmanın yanında, saat mertebesinde bir süreye sahip olan deney süresinden çok daha kısa sürelerde gerçekleşmesi gerekmektedir. Dolayısıyla, ≈1 eV'un üzerindeki bariyerler, hidrojen göçünün yer seçicilikte etkin olamayacağı anlamına gelecektir.

Hidrojen göçünü araştırabilmek için basitleştirilmiş bir modele ihtiyacımız bulunmaktadır. Çünkü, sentez sırasında, fulleren üzerinde hidrojenler oldukça karmaşık motifler oluşturabilir. En genel durumda hidrojen göçünün olup olmadığını söyleyebilmek için ortaya çıkabilecek motifleri sınıflandırmamız gerekmektedir. Enerji bariyerleri, göç olayının başladığı ve bittiği noktaların hidrojen bağlama enerjilerine bağlı olacağından dolayı aşağıdaki gibi bir sınıflandırmayı kullandık. Hidrojen göç ederken;

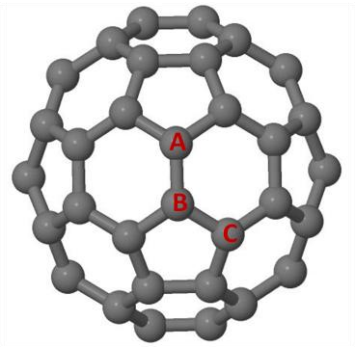
i. Eş bağlanma enerjili iki karbon atomu arasında ( $E_{e\to e}$ )
ii. İyi bağlanma enerjili bir yerden, kötü bağlanma enerjili bir yere ( $E_{i\to k}$ )
iii. Kötü bağlanma enerjili bir yerden, iyi bağlanma enerjili bir yere ( $E_{k\to i}$ )

göç edebilir. Her bir durumdaki göç bariyeri için kullanacağımız semboller parantez içinde gösterilmiştir. Bu üç durumun bariyerinin birbirinden farklı olmasını ve

$E_{k\to i} < E_{e\to e} < E_{i\to k}$ şeklinde sıralanmasını bekliyoruz. Ayrıca, son iki bariyerin, göç edilen iki karbon atomunun, hidrojen bağlama enerjileri arasındaki farka da bağlı olacağı açıktır. En genel olarak, bir plazma ortamında fullerene rastgele olarak bağlanmış hidrojen atomlarının, iyi bağlanma enerjili karbon atomlarını bulabilmek için uzun mesafeler boyunca göç edeceklerse, kimi zaman eş bağlanma enerjili karbon atomları arasında, kimi zaman da iyi bağlanma enerjili bir karbondan, kötü bağlanma enerjili bir karbon atomuna göç etmek zorunda kalacaklarını beklemekteyiz. Dolayısıyla, fulleren üzerinde hidrojenlerin göç edip edemeyecekleri, iyi senaryoya göre $E_{e\to e}$, kötü senaryoya göre ise $E_{i\to k}$ bariyerinin yüksekliğine bağlı olacaktır.

### 3.5.1. $E_{e\to e}$ Bariyerinin Hesaplanması

Hidrojen bağlama açısından birbirine eşdeğer enerjili noktaların seçimi için, en basit olarak, hiç hidrojen bağlanmamış fullereni kullandık. Bir $C_{60}$ fulleren üzerindeki 60 karbon atomu tek bir hidrojeni bağlama açısından birbirine tamamen eşdeğerdir. Şekil 3.7'de A,B ve C harfleriyle etiketlenmiş karbon atomlarından, B etiketli olanına bir hidrojen bağlandığını düşünelim. Bu hidrojen atomu A veya C noktasına bağlansaydı da, eşdeğer bağlanma enerjileri elde edilecekti. B'ye bağlanan hidrojen atomu, buradan A'ya veya C'ye göç ederse, karşılaşakları bariyer, araştırdığımız $E_{e\to e}$ bariyeri olacaktır. Dikkat edilirse, göç olayı, B'den A'ya gidilirken altıgen kenarı üzerinde, B'den C'ye gidilirken beşgen kenarı üzerinde meydana gelmektedir.

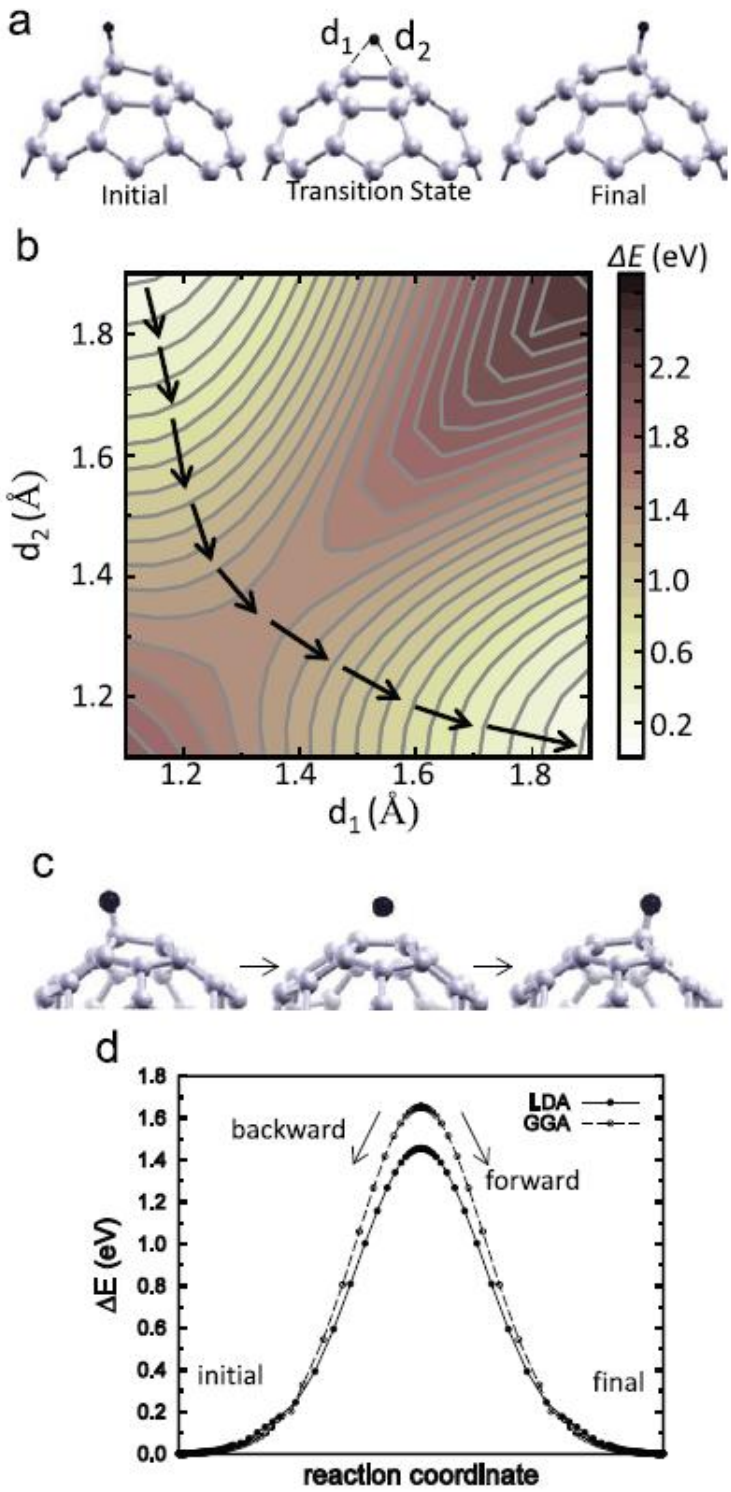



**Şekil 3.7** : $\mathbf{E_{e\to e}}$ bariyerinin hesabı için kullanılan etiketlendirmeyi gösteren $C_{60}$ fullerenin küre-çubuk modeli. Hidrojenin B etiketli karbon atomuna bağlandığını düşünürsek A atomuna altıgen-altıgen kenarı üzerinden, C atomuna altıgen-beşgen

kenarı üzerinden göç eder.

Altıgen-altıgen kenarı üzerinden geçerek, birbirine eşdeğer iki bağlanma noktası arasındaki göç için elde edilen sonuçlar Şekil 3.8'de gösterilmiştir. Göç sırasındaki ilk ve son noktalar küre-çubuk modeli kullanılarak Şekil 3.8.a'da gösterilmiştir. Burada fullerene bağlanan hidrojen atomu koyu renkli küre ile temsil edilmiştir. Hidrojenin ilk önce bağlı olduğu karbon atomuna mesafesi $d_1$ ile, göç sonunda bağlı olacağı karbon atomuna mesafesi ile $d_2$ ile gösterilmiştir. Kısıtlı yapı optimizasyonu hesaplamalarında reaksiyon koordinatı olarak seçilen bu iki mesafe, 1.1 A° ile 1.9 A° arasında 0.1 A°'luk basamaklarla taranarak enerji yüzeyi elde edildi. Sonuçlar eş-enerji eğrisi grafiği olarak Şekil 3.8.b'de verilmiştir. Burada ilk yapının enerjisi referans alınarak, diğer yapıların $\Delta E$ enerji farkları hesap edilmiştir. Düşük enerjili bağlanma durumları açık renklerle, yüksek enerjili bağlanma durumları ise koyu renklerle gösterilmişlerdir. En açık renkli bölgelerden geçen yol, optimum göç güzergahını verecektir. Bu yol, Şekil 3.8.b'de oklarla gösterilmiştir. Dikkat edileceği üzere, geçiş durumunda $d_1$ ve $d_2$ mesafeleri birbirine eşittir. Problemin simetrisinin geçiş durumuna yansımasından ötürü elde edilen geçiş durumunda, hidrojenin her iki karbona eşit mesafede olduğu görülmüştür. Elde edilen geçiş durumunun enerjisinden, iki eş bağlanma enerjili karbon atomu arasındaki göç olayının bariyeri 1.45 eV olarak bulunmuştur.

Eş-enerjili karbon atomları arasındaki bir diğer mümkün güzergah ise altıgen-beşgen kenarı üzerindeki bağdır. Bu göç olayının ilk durumu, geçiş durumu ve son durumu küre-çubuk modeli kullanılarak Şekil 3.8.c'de gösterilmiştir. Geçiş durumunun bulunuşu sırasında problemin simetrisinden faydalanılmış ve enerji bariyeri 1.42 eV olarak bulunmuştur. İki farklı güzergahın enerji bariyerinin neredeyse aynı çıkması, enerji bariyerlerinin güzergahtan daha çok başlangıç ve bitiş bağlanma durumlarının enerjetiğine bağlı olduğunu göstermektedir.




**Şekil 3.8** : **a)** Bir hidrojen atomunun altıgen-altıgen kenarı üzerinde göç ederken ilk durumu, geçiş durumu ve son durumu **b)** Optimum göç güzergahının belirlendiği enerji yüzeyini **c)** Beşgen-altıgen kenarı üzerinde gerçekleşen göç olayında atomik yapının ilk durumu, geçiş durumu ve son durumu **d)** LDA ve GGA fonksiyonelleri ile göç altıgen-altıgen kenarı üzerinde gerçekleşen göç olayında enerji değişimi

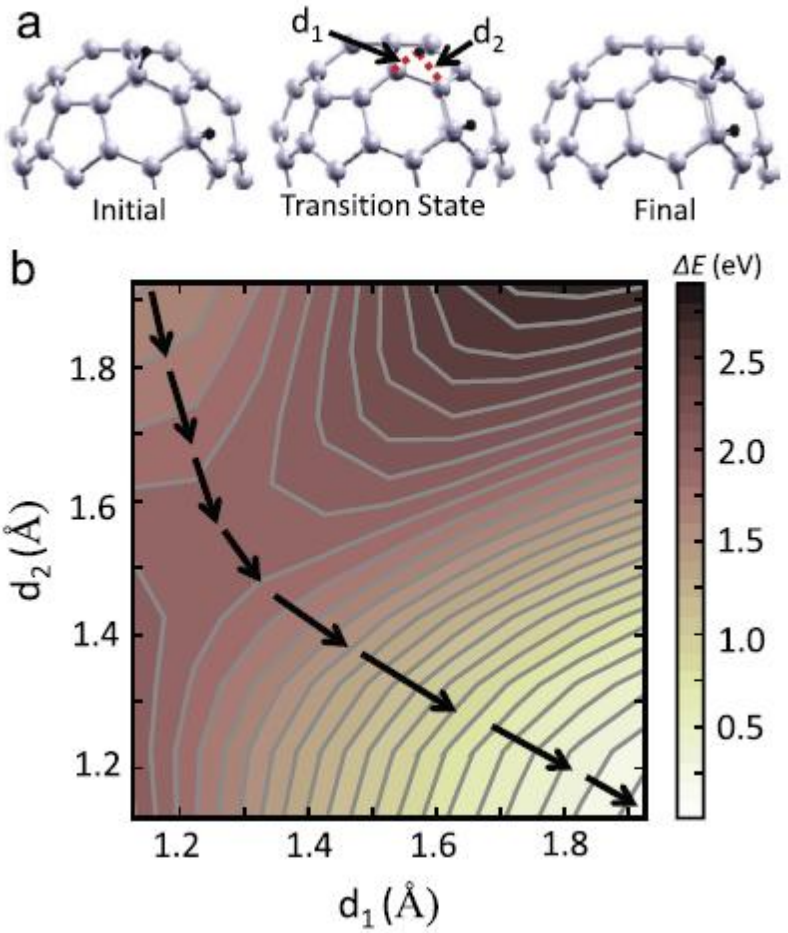
Kısıtlı yapı optimizasyonları ya da simetri argümanlarını kullanarak öngördüğümüz geçiş durumlarının doğruluğunu test etmek için söndürümlü MD simülasyonları yaptık. Söndürümlü MD metodunda, en büyük kuvvete dik yöndeki bütün hız bileşenleri sıfırlanır. Böylece sistem dengeye çok daha kısa bir simülasyon süresinde ulaşır. Geçiş durumunda bulunan sistemi son duruma doğru çok küçük miktarda ötelediğimizde ileri yöndeki reaksiyonun toplam enerji değişimini elde ederiz. Diğer taraftan, eğer geçiş durumundaki sistem ilk duruma doğru ötelenirse geri yöndeki reaksiyonun enerji değişimi elde edilmiş olur. İki reaksiyonun enerji değişimlerini birleştirdiğimizde, optimum güzergah üzerinde gerçekleşen göçün enerji değişimini elde etmiş oluruz. Bu prosedürü, enerji bariyerinin farklı değiş-tokuş fonksiyonellerine göre nasıl değiştiğini bulmak için de kullandık. Elde ettiğimiz sonuçlar Şekil 3.8.d'de gösterilmektedir. GGA fonksiyonelinin farklı versiyonları birbirine çok yakın sonuçlar verdiğinden ötürü, burada sadece revPBE [21] için elde edilen sonuçları gösterdik. Görüldüğü üzere enerji bariyeri GGA hesaplamalarında, LDA hesaplamalarından ~0.2 eV kadar daha yüksek çıkmaktadır. GGA fonksiyoneli enerjetik hesaplamalarında, deneysel verilere daha yakın sonuçlar verdiği için, gerçek enerji bariyerlerinin LDA hesaplamalarında bulunan bariyerlerden daha yüksek olacağı unutulmamalıdır. İhmal ettiğimiz dispersiyon kuvvetlerinin enerji bariyerlerini ne kadar etkilediğini bulmak üzere PWSCF kodunu kullanarak ilk yapı, son yapı ve geçiş durumlarını tekrar hesap ettiğimizde bariyer enerjisinde 21 meV'luk bir düşüş olduğunu görmekteyiz.

### 3.5.2. $E_{k\rightarrow i}$ Bariyerinin Hesaplanması

Hidrojen atomları fulleren üzerinde göç ederken kötü bağlandıkları bir karbon atomundan daha iyi bağlanacakları bir karbon atomuna göç edebilirler. Enerji yüzeyinde yokuş aşağı gidiş olarak tanımlayabileceğimiz bu durumda enerji bariyerinin düşeceği açıktır. Bu göç olayının atomik yapıları ve enerji yüzeyi araştırması Şekil 3.9'da gösterilmiştir. Şekil 3.9.a'da gösterilen son durum, ilk duruma kıyasla 1.5 eV daha iyi bağlanma enerjisine sahip olduğundan ötürü termodinamik olarak daha kararlıdır. Hidrojen atomunun bu yöndeki göçü simetrik bir göç olayı olmayıp, enerji yüzeyi araştırılması yapmayı gerektiren bir durumdur.

Bu reaksiyon için $d_1$ ve $d_2$ koordinatları Şekil 3.9.a'da orta panelde gösterilmiştir. Kısıtlı yapı optimizasyonu hesaplarıyla, enerji yüzeyi Şekil 3.9.b'de

gösterildiği gibi elde edilir. Burada en kararlı durum olan son yapının enerjisi referans alınarak, diğer yapıların enerji farklarından yararlanılarak eş enerji yüzeyleri elde edilmiştir. Daha önce olduğu gibi, daha açık renkli bölgeler birbirine birleştirilerek optimum göç güzergahı oklarla işaretlenmiştir. Sistemin simetrisi daha önce bağlanmış hidrojen atomuyla kırılmış olduğundan ötürü, geçiş durumunda $d_1$'in $d_2$'ye eşit olmadığı görülmüştür. Oklarla gösterilen güzergahın enerji bariyeri ise 0.45 eV olarak bulunmuştur. Hatırlatmak gerekirse bu sonuç, SIESTA kodu kullanılarak, LDA fonksiyoneliyle elde edilmiştir. PWSCF kodunda HSE hibrit fonksiyoneliyle aynı bariyer 0.495 eV olarak bulunmuştur. Dispersiyon kuvvetlerinin dikkate alınması ise bariyeri 14 meV aşağı çekmektedir.




**Şekil 3.9** : **a)** Hidrojen atomunun kötü bağlanma enerjili bir karbon atomundan, iyi bağlanma enerjili bir karbon atomuna göçü sırasında ilk, geçiş ve son atomik yapılar **b)** Kısıtlı yapı optimizasyon hesapları ile elde edilen enerji yüzeyi. Oklar optimum göç güzergahını göstermektedir.

### 3.5.3. $E_{i\rightarrow k}$Bariyerinin Hesaplanması

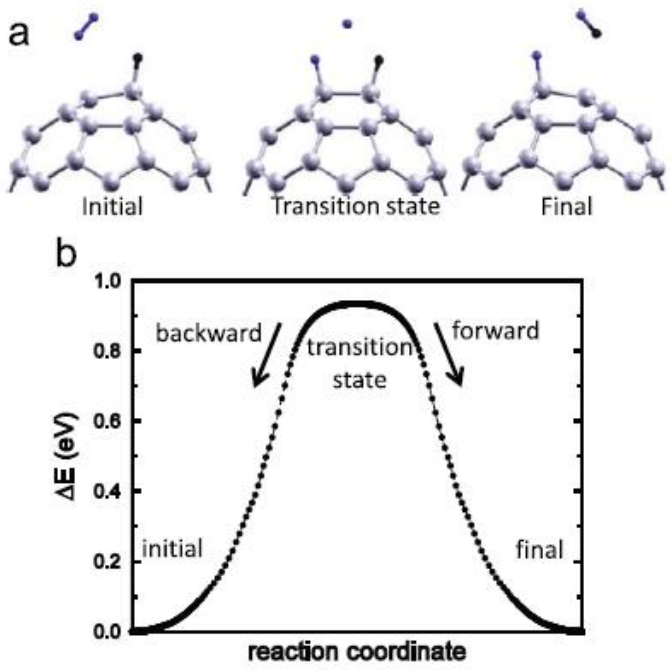
Yukarıdaki kısımda anlatılan durumun zıt reaksiyonu bize iyi bağlanma enerjili bir noktadan, kötü bağlanma enerjili bir noktaya göç olayının enerji bariyerini verir. Bir önceki ilk durum son durum, son durum ise ilk durum haline geldiği zaman bu göç olayını elde ederiz. Geçiş durumu ise değişmez. Enerji bariyeri LDA fonksiyoneli ile 1.95 eV, HSE hibrit fonksiyoneli ile 2.37 eV olarak bulunur. Dispersiyon kuvvetleri dikkate alındığında ise bariyerde 10 meV'luk bir düşüş meydana gelir.

## 3.6. Dış $H_2$ Kaynaklarının Hidrojen Göçüne Etkileri

Şu ana kadar olan incelemelerimizde, fulleren üzerine bağlanmış hidrojenin, sadece termal etkileşimlerin dahil olduğu, diğer bütün dış etkilerin ihmal edildiği bir durumda göç etme bariyerini hesap ettik. Hesapladığımız bariyerlerin oldukça yüksek çıkması, dış etkiler olmadan, sadece ortam sıcaklığından kaynaklanan göç etme olayının yer seçiciliğin asıl mekanizması olamayacağını göstermektedir. Diğer taraftan yer seçici hidrojenlenme görülen sentezlerden birinin, yüksek hidrojen basıncı altında gerçekleşmesi, buna karşılık düşük hidrojen basıncı içeren yer seçici hidrojenlenmenin rapor edilmemesi gerçeğinden hareketle, dış $H_2$ kaynaklarının, yer seçicilikte önemli bir rol üstlendiği açıktır. Bu noktada, göç olayının dış hidrojenlerle çarpışmalar sonucunda ortaya çıkıp çıkamayacağı sorusu önem kazanmaktadır.

Ortamda bulunan yüksek basınçlı $H_2$ molekülleri, hem fullerenle hem de fullerene daha önce bağlanmış olan hidrojen atomlarıyla çarpışacaktır. Bu çarpışmaların göç etme bariyerlerine etkisini araştırmak üzere, yine oldukça basit bir model seçtik. Modelimizde tek bir hidrojen bağlamış fullerene, dış ortamda bulunan $H_2$ molekülünün çarpması olayını ele aldık. Bu olay, Şekil 3.10.a'daki ilk durumda gösterilmiştir. Burada, fullerene gelen hidrojenler mavi, daha önce bağlanmış olan hidrojen ise siyah küreyle gösterilmiştir. Şekil 3.10.a'daki son durumda görüldüğü üzere, çarpışma sonrasında gelen $H_2$ molekülündeki bir hidrojen atomu fullerene bağlanmış, buna karşılık fullerene bağlı olan H atomu ise gelen $H_2$ molekülündeki diğer hidrojenle bağlanarak fullerenden uzaklaşmıştır. İlk ve son durumları karşılaştırdığımızda, her iki durumda da, dış ortamda bir $H_2$ molekülü olduğunu fakat fulleren üzerindeki hidrojenin bağlı olduğu karbon atomunun değiştiğini yani bir

hidrojen atomunun fulleren üzerinde göç ettiğini görürüz. Dış hidrojenler yardımıyla gerçekleşen bu karmaşık göç olayı, aslında içerisinde kopma-tekrar bağlanma reaksiyonlarını da içermektedir. Fakat reaksiyon bir anda gerçekleştiğinden ötürü, net etki açısından hidrojen göçü karakteri daha baskındır. İki eş hidrojen bağlama enerjili karbon atomu arasında gerçekleşen bu olayın geçiş durumu (Şekil 3.10.a orta panel) simetrik bir yapı göstermektedir. Geçiş durumunda, yalnız olan hidrojen atomunun, diğer iki hidrojen atomuna uzaklığı birbirine eşittir. Bu noktadan sonra yalnız kalan hidrojen atomu hangi hidrojen atomuna yaklaşırsa, o hidrojen atomunu fullerenden söküp uzaklaştırmaktadır. Söndürümlü MD simülasyonu ile ileri ve geri yöndeki reaksiyonların enerjetiği SIESTA kodu ve LDA yaklaşımı altında hesap edilerek Şekil 3.10.b'de gösterilmiştir. Dikkat edilirse daha önce 1,45 eV olarak bulduğumuz göç bariyeri, dış hidrojen kaynaklarının yardımıyla 0.9 eV'a düşmüş bulunmaktadır. Buradan hareketle, ortamda dış hidrojen kaynaklarının bulunmasının, göç bariyerlerini ~0.5 eV düşürerek mümkün hale getirdiğini söyleyebiliriz. Dış $H_2$ moleküleriyle olan çarpışmalar, bariyeri 0.9 eV'dan daha büyük olan bütün reaksiyon bariyerlerini etkilemekte ve bu değere çekmektedir.




**Şekil 3.10 : a )**Dış hidrojenlerin yardımıyla, fulleren üzerinde gerçekleşen bir göç olayı. **b)** Bu olay sırasındaki enerji değişimi

## 3.7.Sonuç

Bu çalışmada, $C_{60}$ fullerenlerin poli-aminlerle ve yüksek hidrojen basıncı altında yer seçici hidrojenlenmesinin fiziksel mekanizması araştırılmıştır. Öncü orbitallerin yerleşiminin, yer seçiciliğe avantaj sağladığı fakat %100'e varan $C_{3v}$ simetrik $C_{60}H_{18}$'in sentezini açıklamakta tek başına yeterli olmadığı bulunmuştur. Daha sonra, hidrojenlenme sırasında, hidrojenlerin fulleren üzerinde en iyi bağlanma enerjili karbon atomlarını bulabilmek için göç edip edemeyecekleri araştırılmıştır. Bulunan yüksek enerjili göç etme bariyerleri, salt göç etme mekanizmasının gözlenen yer seçiciliği açıklayamayacağını göstermektedir. Diğer taraftan ortamdaki dış hidrojen kaynaklarının göç etme bariyerlerini düşürdüğü gösterilmiştir. Fakat dış hidrojenler yardımıyla meydana gelen bu olaya kopma tekrar bağlanma olarak da bakılabilir. Dolayısıyla dış hidrojen kaynaklarının, yer seçicilikte birbiriyle rekabet halinde olan kopma-tekrar bağlanma mekanizması ile göç etme mekanizmasının her ikisinin de bariyerini düşüreceği anlaşılmaktadır.

# 4. GaN NANOKAFES YAPILARIN KARARLILIĞI

## 4.1.Özet

Bu çalışma, 6 dörtgenle kapanan $Ga_nN_n$, $10 \leq n \leq 20$, nanokafes yapıların ilk prensiplere dayalı (elektron yoğunluğunun fonksiyonel teorisi) kullanılarak yapılan hesaplamaları üzerinedir. Nanokafeslerin kararlılık sıralaması bağlanma enerjileri, yapısal parametreler, elektronik enerji aralığı kullanılarak belirlenmiştir. Geometri optimizasyonu ile elde edilen atomik yapıların potansiyel enerji yüzeyinde gerçek yerel minimumlar olup olmadığı ilk prensiplere dayalı titreşim spektrumu hesapları ile kontrol edilmiştir. Kararlılığın belirlenmesinde, en önemli kriter, dörtgenlerin izolasyonu olarak karşımıza çıkmakta, fakat tek başına, bütün atomik yapıların kararlılığını anlamakta yeterli olamamaktadır. Bütüncül bir açıklama için, dörtgen izolasyonu kuralına ek olarak, yapıdaki zorlanmanın miktarı ve dağılımının homojen olup olmadığının araştırılmasının gerekli olduğu tespit edilmiştir. Zorlanma miktarını belirleyen parametreler olarak dörtgen bağ uzunluklarının ortalaması ve dörtgen dihedral açıları, homojenlik ölçütü olarak ise dörtgenlerdeki kenar uzunluklarının ve dihedral açıların standart sapması kullanılmıştır. Tüm yapılar içinde, zorlanması en düşük ve homojen dağılmış, izole dörtgenlere sahip yapıların en kararlı atomik yapılar oldukları görülmüştür.

## 4.2.Giriş

Nanokafes yapılar, fullerenleri [8, 24] de içine alan, birkaç yüz atomdan oluşan, içi boş, yüzey atomlarının oranı %100 olan yapılardır. Nanokafesler, merkezdeki boş kısmı, hiç hacim atomu bulundurmaması, ekzohedral ve endohedral [46-47] katkı yapılabilmesi, böylece fiziksel ve kimyasal özelliklerinin ayarlanabilmesi gibi özelliklerinden ötürü nanoteknolojinin en meşhur üç ailesinden birisidir. Anılan zengin özellikler, birçok uygulama için geniş bir kullanım potansiyeli taşır. Kuantum kısıtlama etkileri, sıfır boyutlu (0B) sistemlerin özelliklerinin, diğer boyutlardaki malzemelerden oldukça farklı olmasının yolunu açar. Karbon fullerenlerin keşfinden sonra, karbon dışı nanokafes yapıların sentezlenmesi üzerine oldukça yoğun bilimsel çaba sarf edilmiştir. Bunlar arasında III-V grubu bileşiklerin, geniş uygulama alanı bulmalarından ötürü, yerleri çok

farklıdır. Karbon dışı nanoyapılar arasında en başarılı nanokafes sentezleri, kendileri de bir III-V grubu üyesi olan bor nitrür fullerenimsileri ile gerçekleşmiştir [48].

Optoelektronik uygulamalarda (LED vb.) GaN kristali kullanılmaktadır. Bu cihazların frekans aralığı GaN kuantum nokta yapıları [49] kullanılarak genişletilmiştir. Bu yüzden, GaN'ın farklı nanoyapılarının sentezi güncel uygulamaları geliştireceği gibi, nanoteknolojinin yeni uygulamalarına da öncülük edecektir. GaN nanotüplerin deneysel gerçeklenişi iyi bilinmesine rağmen [50], kafes yapılı GaN moleküllerinin sentezi sınırlı kalmış ve tam anlaşılamamıştır [51].

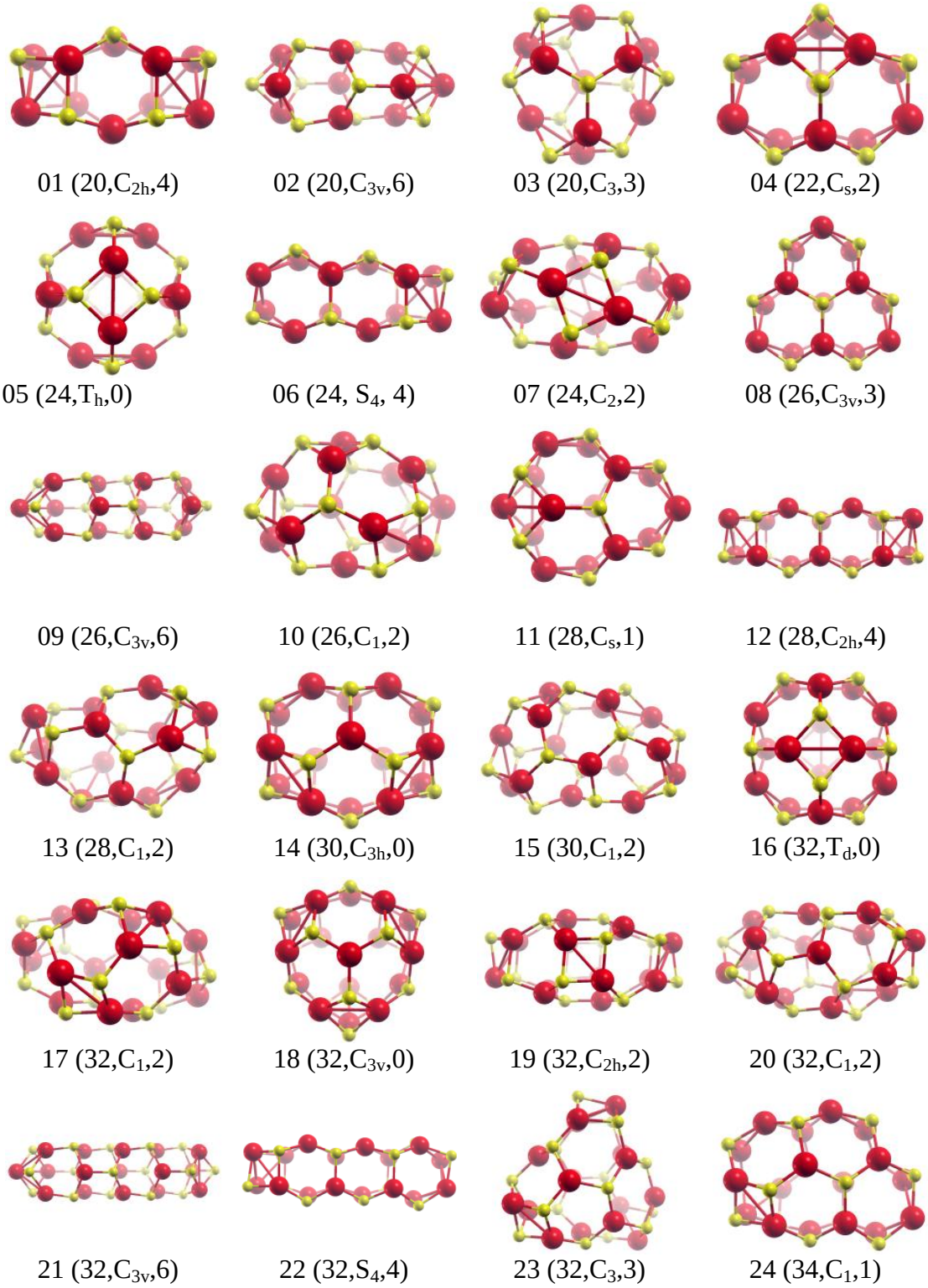
Prensipte, altıgen desenler oluşturan her malzeme, yeterli sayıda beşgen ve/veya dörtgen ilavesi ile Euler kuralına uyacak şekilde kapalı bir yapı oluşturabilir. Eğer yapı sadece beşgenlerle kapatılacaksa, 12 beşgen gerekmektedir ve bu yapılar fulleren ismini almaktadır. Kapalı çokyüzlü elde etmenin bir diğer yolu ise 6 tane dörtgen kullanmaktır. Tanım gereği bu tip nanokafesler fulleren olmamakla birlikte, benzerlikten ötürü fullerenimsi olarak adlandırılmaktadır. İki boyutlu nanolevhaları bal peteği örgüsünde olan bor nitrür [52-53] ve molibdenyum disülfit malzemelerinin fullerenimsi nanokafes yapıları [54] tekrarlanabilir bir şekilde üretilmişlerdir. Diğer III-V grubu elementlerin kafesli yapıları [55], küçük galyum arsenik atom kümeleri [56] ve fullerenleri [57] teorik olarak önerilmişlerdir.

Karbon dışı fulleren kafes yapılar [58] oldukça çok ilgi görmesine rağmen, dörtgenlerle kapanan fullerenimsi yapıların GaN gibi ikili bileşiklerde görülme ihtimali daha çoktur. III-V grubu ikili fulleren yapılar [57] , zorunlu olarak içerdikleri homonükleer bağlardan ötürü, bu bağları içermeyen altı dörtgenli fullerenimsilere [59] göre daha kararsızdırlar. Bir plazma ortamında kurulması ihtimal dâhilinde olan bu fullerenimsi yapıların mümkün olan bütün atomik yapılarını araştıran sistematik bir çalışmaya ihtiyaç vardır. Bu yüzden, bu çalışmada, atom sayısı 20 ile 40 arasında değişen ve altı dörtgenle kapanan GaN nanokafes yapıların mümkün bütün atomik yapıları ve bunların kararlılıkları ilk prensiplere dayalı DFT hesapları ile incelenmiştir. Kararlılıklar derecelendirilirken bağlanma enerjisi, yapısal parametreler, HOMO-LUMO enerji aralığı, bağ uzunlukları ve dihedral açılar kullanılmıştır. Hesaplanan atomik yapıların, potansiyel enerji yüzeyi (PES)'te gerçek yerel minimumları temsil edip etmedikleri titreşim frekansı analizi ile kontrol edilmiştir.

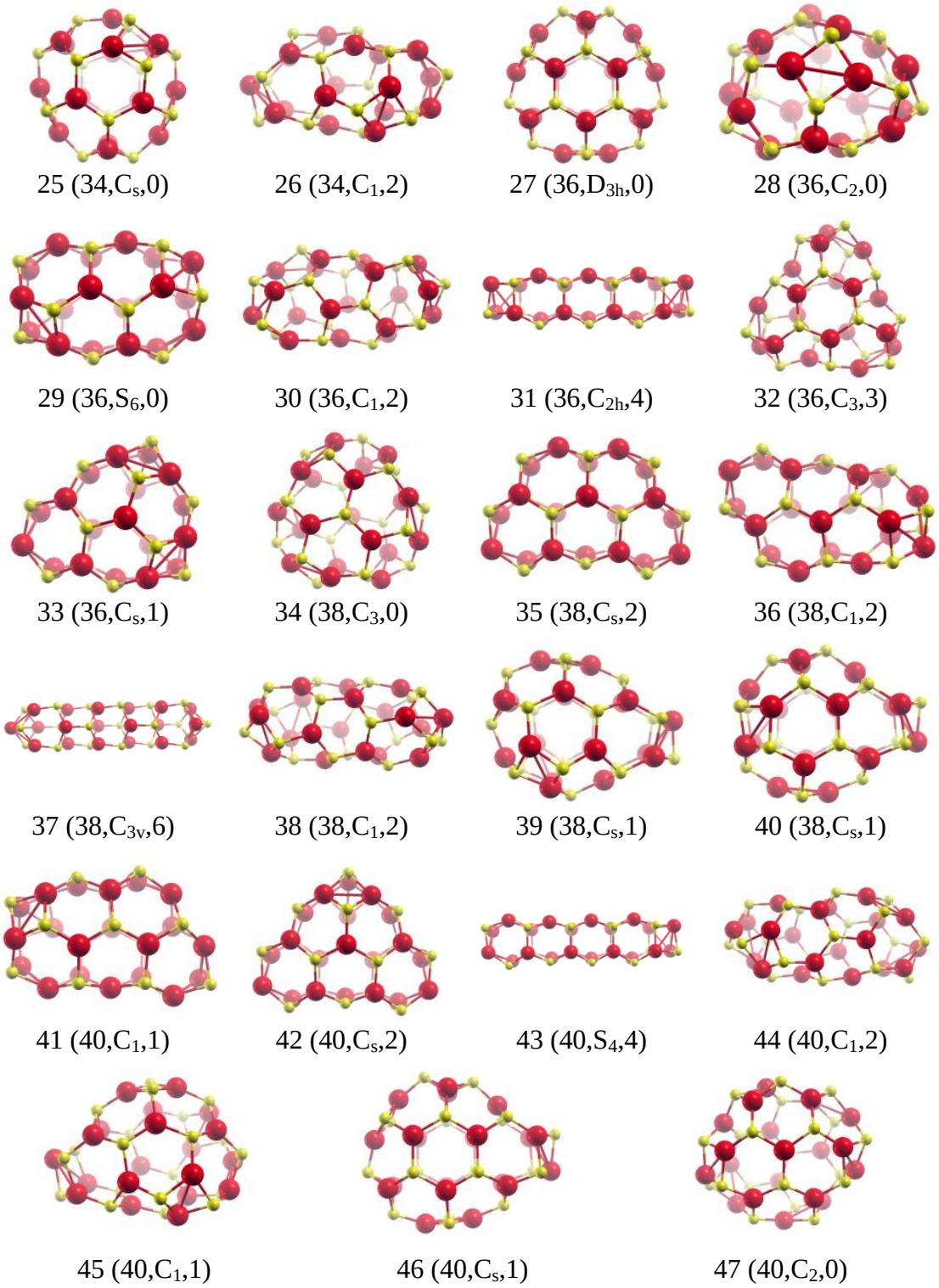
Bu bölümün ilerleyen kısımlarında sırasıyla, hesaplama metodumuz ve simülasyon detayları, veriler, verilerin yorumlanması ve en son olarak ta, sonuç kısmı yer almaktadır.

## 4.3.Hesaplama Metodu

Altı dörtgenle kapanan çokyüzlülerin köşe noktaları CaGe kodu [60] kullanılarak elde edilmiştir. Daha sonra Ga ve N atomları bu noktalara sadece hetero-nükleer bağlar oluşacak şekilde yerleştirilmiştir. Elde edilen bu atomik yapılar hiçbir simetri kısıtlaması olmadan SIESTA koduyla [39] geometri optimizasyonuna tabi tutulmuştur. Geometri optimizasyonu ve toplam enerji hesaplamalarında değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyoneli olarak yerel yoğunluk yaklaşımının (LDA) Perdew-Zunger parametrizasyonu [22] kullanılmıştır. Baz kümesi olarak polarizasyon katkılı çift-$\zeta$ baz fonksiyonu kümesi kullanılmıştır. Değerlik ve çekirdek elektronları arasındaki etkileşimler Troullier-Martins uzunluk koruyucu ve tam ayrıştırılabilir sanki potansiyelleri ile ifade edilmiştir [41-42]. Ga için d orbitalleri değerlik konfigürasyonuna eklenmiştir. Elde edilen sanki-potansiyel GaN kristalinin örgü parametresini %1 yaklaşıklıkla verebilmektedir. Geometri optimizasyonlarında, her bir atom üzerindeki kuvvetler 0.01 eV/A'dan küçük olana kadar eşlenik-gradyent algoritması uygulanmaya devam edilmiştir. Yapı optimizasyonu sonucunda elde edilen kafes yapıların simetrileri SYMMETRY koduyla [61] elde edilmiş ve isimlendirmede kullanılmıştır. Ortalama bağ uzunlukları, hem bütün yapı üzerinden hem de sadece dörtgen bağları kullanılarak iki farklı şekilde hesaplanmıştır. Yapı parametrelerine ek olarak, bağlanma enerjileri ve HOMO-LUMO enerji aralığı, kararlılık sıralamasını elde etmek için kullanılmıştır. Sonlu farklar metodu kullanılarak hesaplanan dinamik matristen, titreşim frekansları elde edilmiştir. Bu sırada sonlu yer değiştirme 0.04 Bohr olarak seçilmiştir. Sonuçları daha rahat ve anlaşılır olarak sunabilmek için, her bir atomik yapıya, isimlendirmede kullanılmak üzere bir yapı indeksi verilmiştir. Ortaklaşılan dörtgen kenarı sayısı kararlılığı belirleyen en önemli faktörlerden birisi olduğu için, bütün veriler, ortaklaşılan dörtgen kenar sayısına göre sınıflandırılmıştır. Bu sınıflandırma ve bu sınıflandırmaya bağlı isimlendirme, bütün çalışma boyunca kullanılmıştır.




Şekil 4.1: Diğer sayfada devam ediyor.




**Şekil 4.1**: CaGe programı kullanılarak elde edilen 6 dörtgenle kapanan $Ga_nN_n$, $(10 \leq n \leq 20)$ nanokafes atomik salkımların küre-çubuk modeliyle gösterimi. Atom salkımlarının isimleri şekil altlarına yazılmıştır. İsimlendirmede, sırasıyla indeks numarası ve parantez içinde atom sayısı, simetri ve ortaklaşılan dörtgen kenar sayısı kullanılmıştır. Galyum atomları kırmızı, azot atomları sarı renk ile gösterilmiştir.

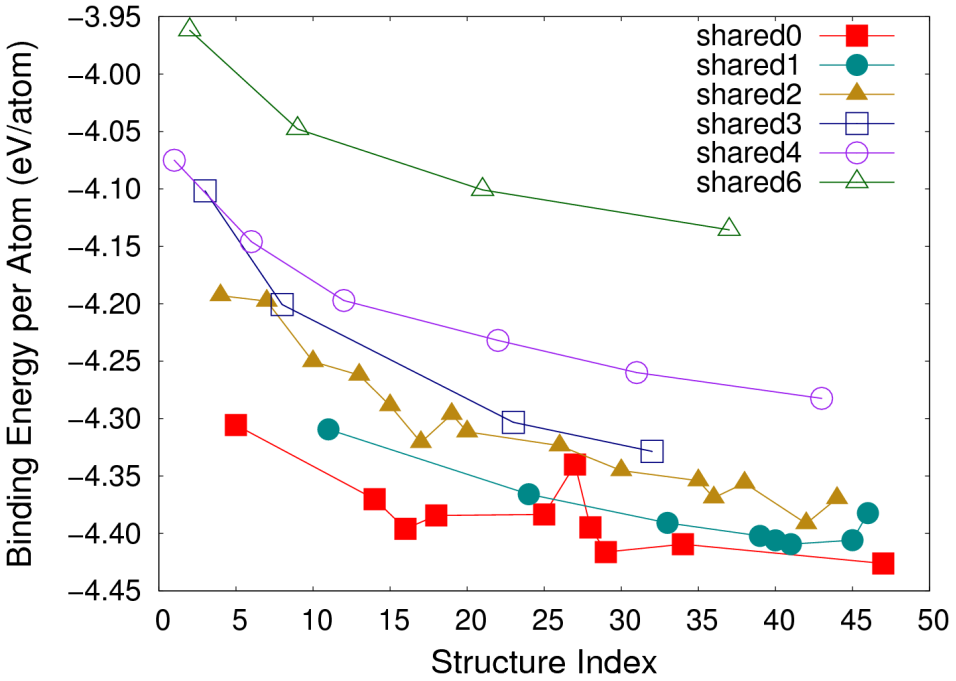
## 4.4.Veriler ve Yorumlanması

Altı dörtgen ve yeteri kadar altıgenle elde edilen 20-40 köşeli çok yüzlüler, CaGe kodu ile elde edilmiştir. Mümkün olan çokyüzlü sayısı 47'dir. Bu çokyüzlülerin köşelerine Ga ve N atomları sadece hetero-nükleer bağlara müsaade edecek şekilde yerleştirildi. Elde edilen $Ga_nN_n$ $(10 \leq n \leq 20)$ atomik yapılarına, eşlenik gradiyent algoritması ile herhangi bir simetri kısıtlaması olmaksızın SIESTA kodu ile geometri optimizasyonu uygulandı. Elde edilen son atomik yapıların simetrileri bulundu [61]. Son yapıların küre-çubuk modeliyle gösterimi Şekil 4.1'de verilmiştir. Burada koyu (kırmızı) küreler Ga atomlarını, açık (sarı) renkli küreler N atomlarını temsil etmektedir. Şekil 4.1' deki bağlar atomlar arası uzaklığa göre yerleştirilmiş olup, arka kısımdaki atomların rengi, daha rahat bir anlayış için soluklaştırılmıştır. Her bir yapı için yapı indeksi, kendi modelinin hemen altında verilmiştir. Parantez içindeki sayılar sırasıyla atom sayısını, simetri grubunu ve ortaklaşılan kenar sayısını göstermektedir. Ortaklaşılan kenar sayısının 0 olması, dörtgenlerin izole olduğu anlamına gelir. Şekil 4.1' deki yapı indeksleri, bütün metin boyunca yapıları tanımlamak için kullanılmıştır. Dikkat edilirse, genel olarak yapı indeksi büyüdükçe atom sayısı ya aynı kalmakta ya da artmaktadır. Yapı indeksi sadece yapıları isimlendirmek için kullanılmış olup, sonuçları ve yorumları hiçbir şekilde etkilememektedir.

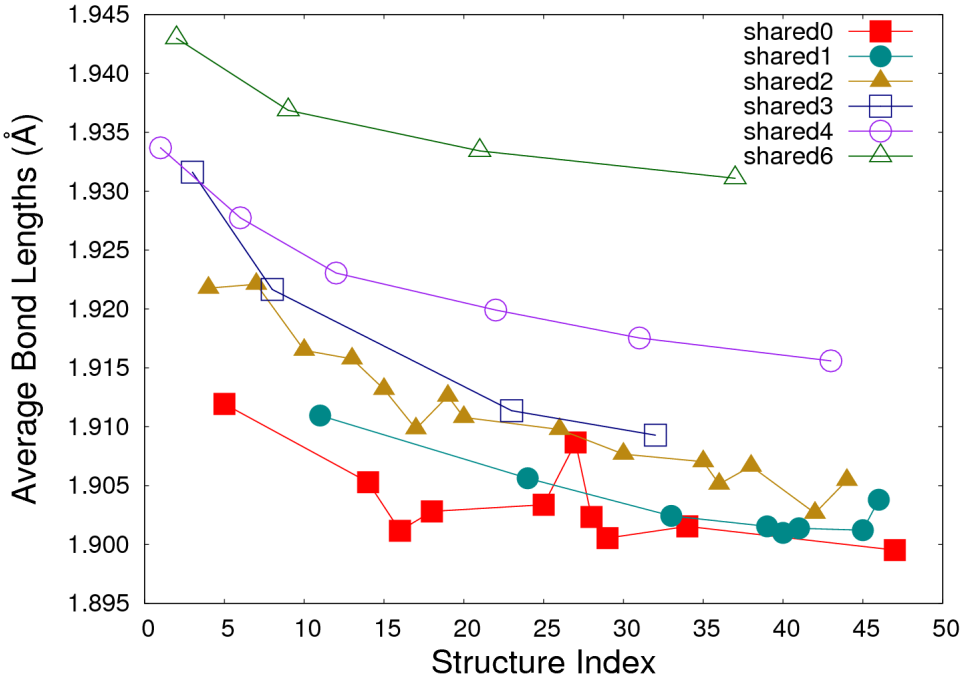
Optimize atomik yapıları daha dikkatlice incelediğimiz zaman, dörtgenlerin zorlaması sonucu, atomik yapılardaki Ga-N bağ açılarının GaN kristalindeki bağ açılarından farklı olduğunu, ayrıca dörtgenler üzerindeki bağların altıgen üzerindeki bağlardan daha uzun olduğunu, dolayısıyla yapıdaki asıl zorlanma kaynağının dörtgenler olduğunu görürüz. Karbon fullerenlerdeki izole beşgenler kuralına [24] benzer şekilde, izole dörtgenlere [62] sahip yapıların -27 nolu yapı hariç- diğer yapılardan daha kararlı olduğunu görmekteyiz. Atom sayısı arttıkça, aynı atom sayısına sahip farklı simetrilerde izole dörtgenli yapılar elde ederiz. Bu yapıların kendi içinde birbiriyle kıyaslanması izole dörtgen kuralı dışında, GaN nanoyapıların kararlılığının hangi argümanlarla anlaşılabileceğini ortaya koyacaktır.

| Yapı Kodu | BEPA (eV/atom) | HOMO-LUMO Aralığı(eV) | Ortalama Bağ Uzunluğu | Dörtgenler Üzerindeki Bağların (Ang) | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Ortalaması | Minimumu | Maksimumu |
| 01(20,$C_{2h}$,4) | -4.075047 | 0.852510 | 1.933680 | 1.963088 | 1.908583 | 2.031806 |
| 02(20,$C_{3v}$,6) | -3.961917 | 0.129970 | 1.942989 | 1.967664 | 1.946774 | 2.004713 |
| 03(20,$C_3$,3) | -4.101732 | 0.832080 | 1.931614 | 1.956054 | 1.915134 | 2.001984 |
| 04(22,$C_s$,2) | -4.192948 | 1.041090 | 1.921763 | 1.946297 | 1.913823 | 1.988670 |
| 05(24,$T_h$,0) | -4.305628 | 1.705320 | 1.911934 | 1.939885 | 1.937282 | 1.942649 |
| 06(24,$S_4$,4) | -4.145927 | 0.951690 | 1.927738 | 1.964368 | 1.909454 | 2.029932 |
| 07(24,$C_2$,2) | -4.197738 | 0.875070 | 1.922098 | 1.947869 | 1.913976 | 1.987042 |
| 08(26,$C_{3v}$,3) | -4.200747 | 0.899190 | 1.921654 | 1.949800 | 1.899920 | 2.014688 |
| 09(26,$C_{3v}$,6) | -4.047839 | 0.087290 | 1.936868 | 1.967609 | 1.948745 | 2.004684 |
| 10(26,$C_1$,2) | -4.250421 | 1.061760 | 1.916489 | 1.942401 | 1.909911 | 1.990820 |
| 11(28,$C_s$,1) | -4.309392 | 1.274570 | 1.910946 | 1.938452 | 1.904482 | 1.998375 |
| 12(28,$C_{2h}$,4) | -4.197193 | 1.004020 | 1.923051 | 1.963012 | 1.911484 | 2.024381 |
| 13(28,$C_1$,2) | -4.262116 | 1.035130 | 1.915755 | 1.945697 | 1.913527 | 1.995676 |
| 14(30,$C_{3h}$,0) | -4.370193 | 1.659110 | 1.905290 | 1.931202 | 1.916831 | 1.951151 |
| 15(30,$C_1$,2) | -4.288687 | 1.060430 | 1.913178 | 1.943337 | 1.904277 | 1.990973 |
| 16(32,$T_d$,0) | -4.396036 | 1.506810 | 1.901167 | 1.919277 | 1.916221 | 1.921057 |
| 17(32,$C_1$,2) | -4.320824 | 1.196910 | 1.909821 | 1.941346 | 1.902356 | 1.999859 |
| 18(32,$C_{3v}$,0) | 4.384427 | 1.418210 | 1.902810 | 1.925451 | 1.917647 | 1.937172 |
| 19(32,$C_{2h}$,2) | -4.296292 | 1.058380 | 1.912594 | 1.940589 | 1.891147 | 2.008096 |
| 20(32,$C_1$,2) | -4.311546 | 1.092850 | 1.910791 | 1.943006 | 1.913958 | 1.989864 |
| 21(32,$C_{3v}$,6) | -4.100891 | 0.099850 | 1.933418 | 1.967888 | 1.949888 | 2.003155 |
| 22(32,$S_4$,4) | -4.231952 | 1.050730 | 1.919904 | 1.962581 | 1.910757 | 2.025114 |
| 23(32,$C_3$,3) | -4.303285 | 1.242620 | 1.911361 | 1.946472 | 1.914081 | 1.990254 |
| 24(34,$C_1$,1) | -4.365884 | 1.324880 | 1.905622 | 1.935859 | 1.899107 | 1.999185 |
| 25(34,$C_s$,0) | -4.383507 | 1.332000 | 1.903372 | 1.927034 | 1.904244 | 1.941579 |
| 26(34,$C_1$,2) | -4.323623 | 1.096200 | 1.909768 | 1.943365 | 1.903524 | 1.987827 |
| 27(36,$D_{3h}$,0) | -4.340030 | 1.047100 | 1.908657 | 1.939334 | 1.931027 | 1.947980 |
| 28(36,$C_2$,0) | -4.394773 | 1.423300 | 1.902336 | 1.929116 | 1.908979 | 1.947779 |
| 29(36,$S_6$,0) | -4.416245 | 1.647380 | 1.900546 | 1.931855 | 1.923113 | 1.947819 |
| 30(36,$C_1$,2) | -4.345300 | 1.124070 | 1.907672 | 1.943093 | 1.911103 | 1.990069 |
| 31(36,$C_{2h}$,4) | -4.259978 | 1.065230 | 1.917533 | 1.963204 | 1.910928 | 2.026278 |
| 32(36,$C_3$,3) | -4.328589 | 1.122770 | 1.909286 | 1.949447 | 1.898303 | 2.000952 |
| 33(36,$C_s$,1) | -4.390868 | 1.380100 | 1.902426 | 1.932809 | 1.906530 | 1.994167 |
| 34(38,$C_3$,0) | -4.409404 | 1.432200 | 1.901539 | 1.927388 | 1.901051 | 1.956727 |
| 35(38,$C_s$,2) | -4.354093 | 1.161700 | 1.907029 | 1.940440 | 1.890795 | 2.004132 |
| 36(38,$C_1$,2) | -4.369033 | 1.246090 | 1.905122 | 1.939909 | 1.901046 | 1.999927 |
| 37(38,$C_{3v}$,6) | -4.135702 | 0.113430 | 1.931093 | 1.967763 | 1.952212 | 1.997238 |
| 38(38,$C_1$,2) | -4.356153 | 1.153880 | 1.906649 | 1.943143 | 1.906751 | 1.987874 |
| 39(38,$C_s$,1) | -4.402213 | 1.433720 | 1.901537 | 1.931040 | 1.908319 | 1.994935 |
| 40(38,$C_s$,1) | -4.406017 | 1.378960 | 1.900988 | 1.928894 | 1.906971 | 1.992905 |
| 41(40,$C_1$,1) | -4.409352 | 1.375540 | 1.901373 | 1.936435 | 1.900340 | 1.999161 |
| 42(40,$C_s$,2) | -4.391446 | 1.272410 | 1.902657 | 1.941163 | 1.905021 | 2.000837 |
| 43(40,$S_4$,4) | -4.282432 | 1.097430 | 1.915590 | 1.962796 | 1.911052 | 2.024772 |
| 44(40,$C_1$,2) | -4.369516 | 1.129280 | 1.905445 | 1.943138 | 1.908603 | 1.987692 |
| 45(40,$C_1$,1) | -4.405906 | 1.398180 | 1.901214 | 1.934120 | 1.904409 | 1.994130 |
| 46(40,$C_s$,1) | -4.382328 | 1.241400 | 1.903801 | 1.938068 | 1.915018 | 1.995132 |
| 47(40,$C_2$,0) | -4.426168 | 1.480340 | 1.899523 | 1.924490 | 1.897689 | 1.951519 |

Tablo 4.1: 6 dörtgenle kapanan $Ga_nN_n$ nanokafes atomik salkımlarının atom başına bağlanma enerjileri, HOMO-LUMO enerji aralıkları, bütün bağlar üzerinden ve sadece dörtgen bağları üzerinden hesaplanan ortalama bağ uzunlukları, dörtgen bağlarının maksimum ve minimum değerlerini gösteren tablo.




**a)**




**b)**

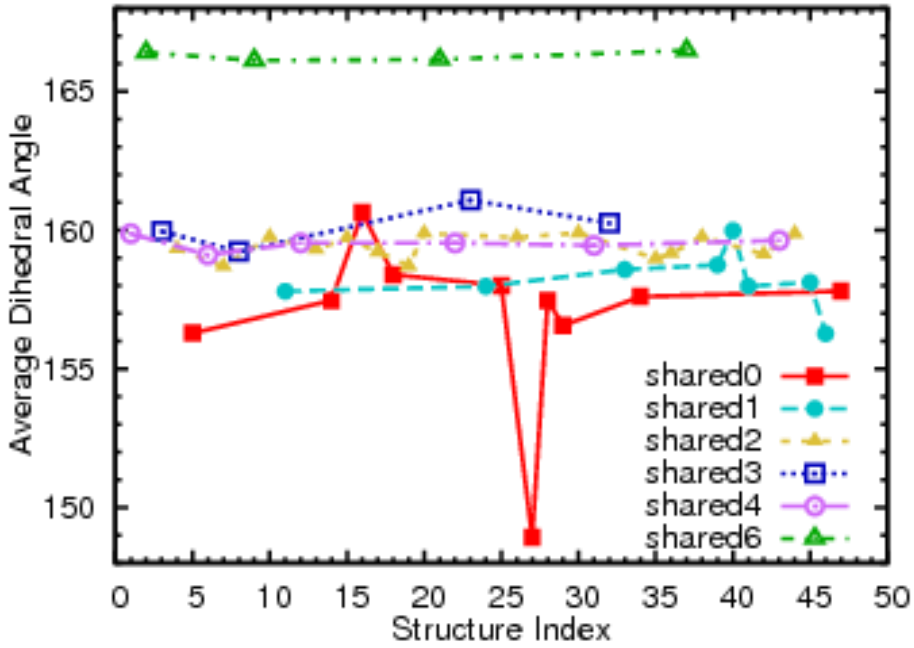
**Şekil 4.2**: 6 dörtgenle kapanan $Ga_nN_n$ nanokafes atomik salkımlarının **a)** atom başına düşen bağlanma enerjilerinin **b)** ortalama bağ uzunluğunun ortaklaşılan dörtgen-dörtgen kenar sayısına göre sınıflandırılması.

Bu çalışmadaki 47 nanokafesin atom başına bağlanma enerjileri Tablo 4.1'de ve Şekil 4.2.a'da gösterilmiştir. Bağlanma enerjisi, nanokafeslerin toplam enerjisinden izole atomların toplam enerjileri çıkartılarak bulunmuştur. İzole atomların referans enerjileri hesap edilirken spin polarizasyonu özellikle dikkate alınmıştır. Bağlanma enerjilerinin daha düşük olması, yapının daha kararlı olduğunun bir göstergesi olarak alınmıştır.

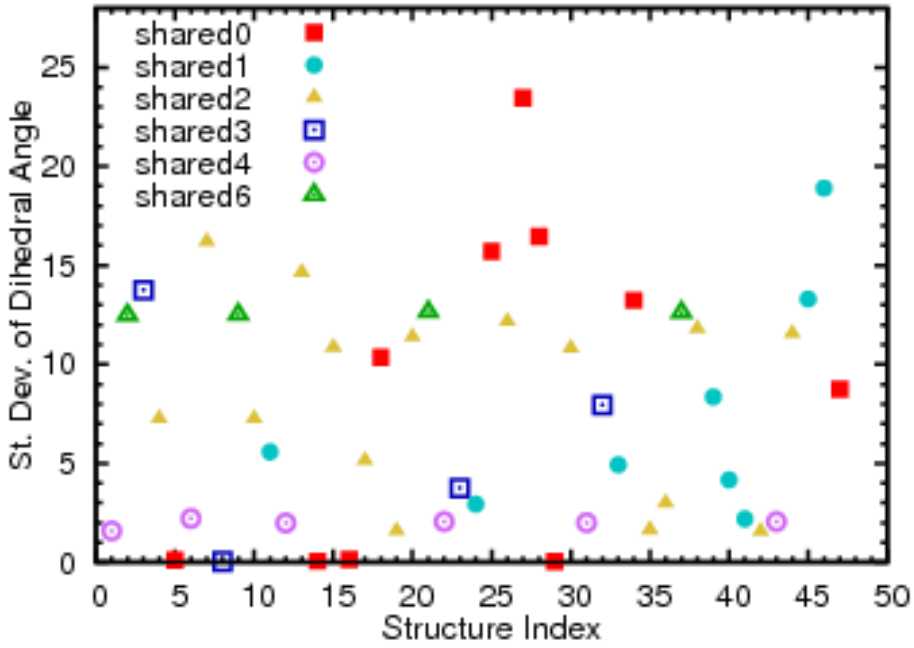
İlk başta, Şekil 4.2.a'da ve Tablo 4.1'de gösterilen bağlanma enerjilerini açıklamak oldukça zor görünmüştü. Değerler -4.31 eV/atom ile -3.9 eV/atom arasında saçılmış gibi duruyordu. Bağlanma enerjilerindeki gidişatı anlamak için simetrilerin yeterli olacağını düşünüyorduk. Fakat, daha sonraki incelemelerimiz, simetrilerden daha çok, ortaklaşılan dörtgen kenarı sayısının verilerimizi gruplandırmakta kullanılabileceğini gösterdi. Genel olarak ortaklaşılan kenar sayısı azaldıkça, atom başına bağlanma enerjisinin daha düşük değerler aldığını ve böylece nanokafes kararlılığının arttığını gördük. Diğer taraftan aynı sayıda ortak kenar içeren yapılar arasında yapı büyüdükçe bağlanma enerjilerinin düştüğünü gördük. Bu durumun tek istisnası 27 nolu yapı olmuştur. Bu yapıda geometri optimizasyonunun başında altı dörtgen olmasına rağmen, optimizasyon bittiği zaman üç tane dörtgenin bükülerek üçgenlere dönüştüğü görülmektedir. Aslında diğer yapılardaki dörtgenlerde de bir miktar bükülme olmasına rağmen, bu bükülmeler göreceli olarak az olduklarından ötürü, yine de dörtgen olarak ayırt edilebilmektedirler. 27 nolu yapıda ise dörtgenlerin aşırı bükülmelerinden ötürü, oluşan yapının iki üçgenden oluştuğunu söylemek daha doğru olmaktadır. Bu durumu daha iyi anlayabilmek için, dörtgenlerin dihedral açılarını inceledik. Bulduğumuz değerler Tablo 4.2'de sıralanmıştır. Dihedral açıların değişiminin, atomik yapıların kararlılığını nasıl etkilediğini bulmak için hem ortalamalarına, hem de standart sapmalarına baktık. Sonuçlar Şekil 4.3'te gösterilmiştir. Bu grafikten görüleceği üzere, en kararlı yapılarda dihedral açıların standart sapması sıfıra yaklaşıp, yapının her yerindeki zorlanma homojen bir dağılıma sahip olmaktadır. 27. nolu yapıda ise Tablo 2'den de görülebileceği üzere, üç tane dörtgende dihedral açılar 125 değerini alırken, diğer üçünde ise $172^{o}$ olmaktadır. Bu yüzden bu yapı, geometri optimizasyonunun başında izole dörtgenlere sahip olmasına rağmen, en son durumda zorlanmanın yapıya homojen olmayan dağılışından ötürü kötü bir bağlanma enerjisiyle sonlanmaktadır.

| Yapı | Dörtgenlere Ait Dihedral Açılar | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 01(20,$C_{2h}$,4) | 158.57 | 158.89 | 158.62 | 158.91 | 162.11 | 162.10 |
| 02(20,$C_{3v}$,6) | 155.25 | 179.86 | 179.81 | 153.32 | 153.30 | 176.78 |
| 03(20,$C_3$,3) | 146.29 | 173.77 | 173.65 | 146.14 | 146.15 | 173.70 |
| 04(22,$C_s$,2) | 145.88 | 159.03 | 160.67 | 160.51 | 159.06 | 170.81 |
| 05(24,$T_h$,0) | 156.26 | 156.17 | 156.43 | 156.42 | 156.14 | 156.26 |
| 06(24,$S_4$,4) | 157.23 | 162.17 | 157.55 | 157.69 | 162.29 | 157.69 |
| 07(24,$C_2$,2) | 132.80 | 171.66 | 148.91 | 171.77 | 178.05 | 148.92 |
| 08(26,$C_{3v}$,3) | 159.25 | 159.19 | 159.29 | 159.19 | 159.25 | 159.14 |
| 09(26,$C_{3v}$,6) | 178.26 | 178.99 | 178.59 | 153.52 | 153.62 | 153.63 |
| 10(26,$C_1$,2) | 148.70 | 165.37 | 156.38 | 168.47 | 165.92 | 153.64 |
| 11(28,$C_s$,1) | 166.18 | 156.61 | 159.86 | 159.93 | 156.61 | 147.54 |
| 12(28,$C_{2h}$,4) | 158.05 | 158.16 | 162.36 | 158.24 | 158.06 | 162.34 |
| 13(28,$C_1$,2) | 134.17 | 153.27 | 168.44 | 179.59 | 152.33 | 168.00 |
| 14(30,$C_{3h}$,0) | 157.38 | 157.57 | 157.44 | 157.52 | 157.46 | 157.43 |
| 15(30,$C_1$,2) | 143.71 | 169.49 | 153.55 | 172.79 | 167.93 | 150.78 |
| 16(32,$T_d$,0) | 160.78 | 160.46 | 160.43 | 160.57 | 160.67 | 160.84 |
| 17(32,$C_1$,2) | 164.22 | 156.71 | 164.66 | 150.38 | 156.57 | 162.74 |
| 18(32,$C_{3v}$,0) | 168.75 | 168.58 | 148.11 | 147.96 | 168.84 | 148.10 |
| 19(32,$C_{2h}$,2) | 156.45 | 159.87 | 159.78 | 156.46 | 159.90 | 159.77 |
| 20(32,$C_1$,2) | 140.80 | 154.98 | 166.71 | 167.48 | 153.72 | 175.57 |
| 21(32,$C_{3v}$,6) | 178.64 | 178.52 | 179.16 | 153.55 | 153.44 | 153.53 |
| 22(32,$S_4$,4) | 158.11 | 158.00 | 162.50 | 157.86 | 158.33 | 162.38 |
| 23(32,$C_3$,3) | 157.29 | 164.87 | 157.22 | 164.86 | 157.46 | 164.76 |
| 24(34,$C_1$,1) | 157.23 | 160.60 | 159.23 | 152.47 | 156.93 | 161.36 |
| 25(34,$C_s$,0) | 179.16 | 132.74 | 144.60 | 172.49 | 159.53 | 159.45 |
| 26(34,$C_1$,2) | 140.88 | 169.57 | 153.22 | 175.33 | 168.35 | 151.02 |
| 27(36,$D_{3h}$,0) | 172.39 | 125.49 | 125.37 | 172.35 | 172.41 | 125.53 |
| 28(36,$C_2$,0) | 177.72 | 144.21 | 144.26 | 171.48 | 171.39 | 135.71 |
| 29(36,$S_6$,0) | 156.53 | 156.55 | 156.60 | 156.60 | 156.51 | 156.55 |
| 30(36,$C_1$,2) | 152.71 | 167.66 | 174.43 | 167.36 | 154.36 | 142.83 |
| 31(36,$C_{2h}$,4) | 157.96 | 158.04 | 162.31 | 158.05 | 158.04 | 162.25 |
| 32(36,$C_3$,3) | 168.22 | 152.11 | 152.41 | 168.22 | 168.17 | 152.35 |
| 33(36,$C_s$,1) | 160.20 | 160.08 | 163.67 | 163.69 | 151.83 | 151.98 |
| 34(38,$C_3$,0) | 144.34 | 170.80 | 144.28 | 144.46 | 170.84 | 170.83 |
| 35(38,$C_s$,2) | 159.83 | 160.47 | 156.66 | 156.64 | 159.87 | 160.32 |
| 36(38,$C_1$,2) | 160.53 | 158.13 | 161.40 | 153.97 | 163.28 | 157.66 |
| 37(38,$C_{3v}$,6) | 179.08 | 179.07 | 179.09 | 154.03 | 153.84 | 153.69 |
| 38(38,$C_1$,2) | 140.67 | 153.82 | 168.16 | 175.40 | 152.47 | 167.96 |
| 39(38,$C_s$,1) | 159.73 | 159.75 | 155.78 | 155.44 | 174.81 | 146.93 |
| 40(38,$C_s$,1) | 160.61 | 160.80 | 152.28 | 166.58 | 159.72 | 159.87 |
| 41(40,$C_1$,1) | 159.89 | 160.59 | 156.77 | 159.35 | 157.01 | 154.22 |
| 42(40,$C_s$,2) | 160.69 | 159.76 | 157.69 | 160.61 | 156.41 | 159.55 |
| 43(40,$S_4$,4) | 158.12 | 158.30 | 162.53 | 158.05 | 158.20 | 162.53 |
| 44(40,$C_1$,2) | 141.73 | 168.84 | 153.80 | 174.79 | 168.14 | 151.91 |
| 45(40,$C_1$,1) | 163.54 | 157.17 | 140.17 | 179.34 | 143.55 | 164.89 |
| 46(40,$C_s$,1) | 160.76 | 160.79 | 178.40 | 133.44 | 129.12 | 175.08 |
| 47(40,$C_2$,0) | 167.37 | 151.57 | 147.97 | 164.46 | 148.01 | 167.40 |

Tablo 4.2: $Ga_nN_n$ nanokafes yapılarda bulunan altışar dörtgenin dihedral açıları




**a)**

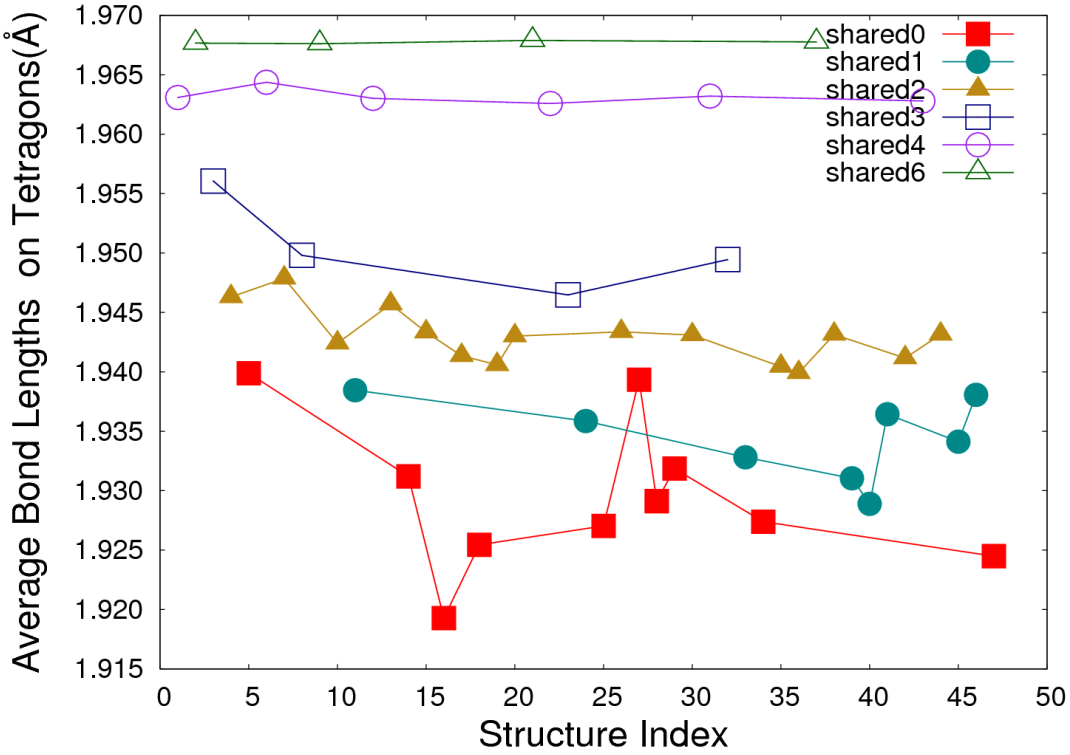



**b)**

**Şekil 4.3**: Nanokafes yapılardaki dörtgenlere ait dihedral açıların **a)** ortalaması ve **b)**standart sapması

İzole dörtgenli yapıların neden daha iyi bağlanma enerjisine sahip olduğu ve daha kararlı yapılar oluşturduğunu anlayabilmek için, yapılardaki bütün bağların ve sadece dörtgenler üzerindeki bağların ortalama uzunluklarını hesap ettik. Yapılardaki bütün bağların ortalamasıyla ilgili sonuçlar Şekil 4.2.b'de gösterilmişti. Bütün bağlar üzerinden hesap edilen ortalama bağ uzunluğu grafiği, atom başına bağlanma enerjisi grafiğiyle tamamen uyumlu bir gidişat sergilemektedir. Genel olarak yapı büyüdükçe, bağ uzunluğu kısalmakta ve GaN kristalindeki değerine yaklaşmaktadır. Bu yüzden, bağlanma enerjilerindeki farkların en önemli sebebi, yapıdaki zorlanmanın azalması olarak görülmektedir. Beklendiği üzere, yapı büyüdükçe, birim yüzey alanı başına düşen zorlanma azalmakta ve bağ uzunlukları ideal değerine daha çok yaklaşmaktadır.

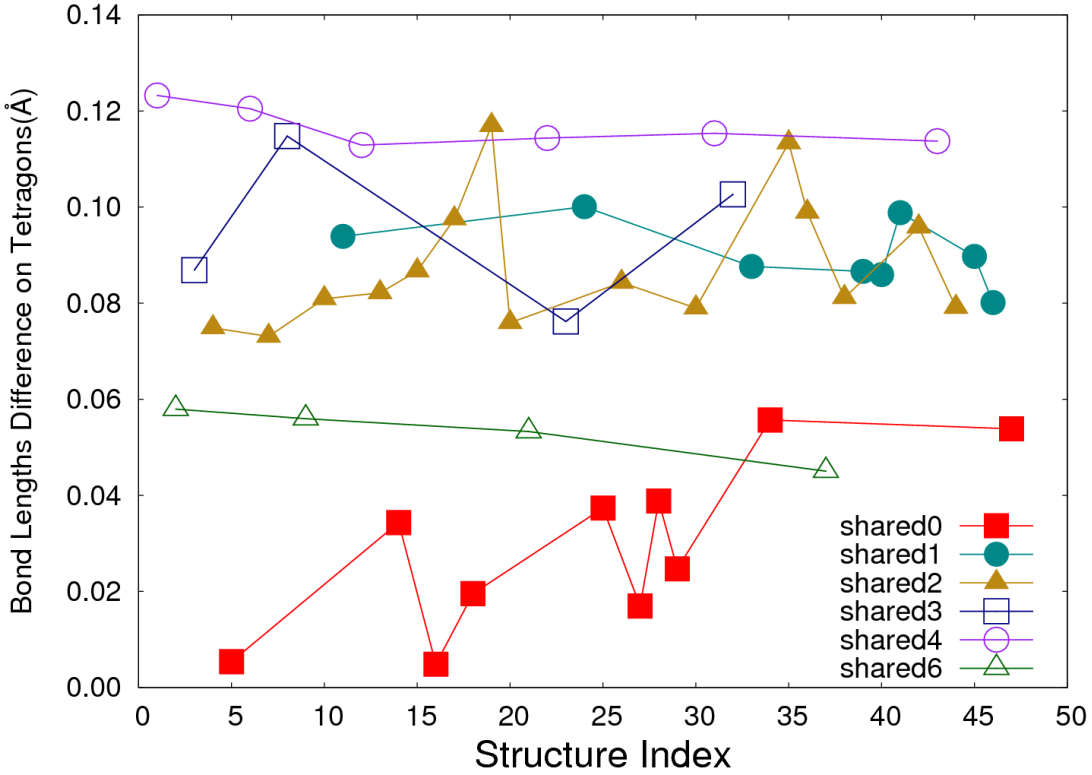
Şekil 4.2.b'de gösterilen ortalama bağ uzunluğu bütün yapı üzerindendir, yani hem altıgen bağları hem de dörtgen bağlarının hepsi ortalamaya dahil edilmiştir. Bağlar arasındaki farkları tayin edebilmek için, sadece dörtgenler üzerindeki bağların uzunluk ortalaması ayrıca hesap edilmiş ve Şekil 4.4'de gösterilmiştir. Şekil 4.2.b'deki bağ uzunluklarıyla Şekil 4.4'deki değerlerin kıyaslanması, dörtgen üzerindeki bağların daha uzun olduğunu ve asıl zorlanma kaynağının dörtgenler olduğunu açıkça ortaya koymaktadır. Diğer verilerde olduğu gibi, burada da dörtgen bağ uzunluklarının ortaklaşılan dörtgen kenar sayısına göre sınıflandırılabileceği ve en kısa bağ uzunluğunun izole dörtgenli yapılarda olduğu, ortaklaşılan dörtgen bağ sayısı arttıkça bağ uzunluklarının da arttığını görmekteyiz. Diğer taraftan dörtgen bağ uzunluklarının 4 ve 6 ortak kenarlı yapılar için neredeyse sabit olduğunu ve nanokafes boyutuyla değişmediğini görmekteyiz.




**Şekil 4.4**: 6 dörtgenle kapanan $Ga_nN_n$ nanokafes atomik salkımlarının sadece dörtgenler üzerindeki bağlarının ortalamasının ortaklaşılan dörtgen-dörtgen kenar sayısına göre sınıflandırılması.

Beklentilerimize uygun şekilde dörtgen-dörtgen komşuluğundaki bağların, dörtgen-altıgen komşuluğundaki bağlardan daha uzun olduğunu gördük. Diğer taraftan, yapıdaki dörtgen bağ uzunlukları ne kadar birbirine yakınsa, yapının farklı yerlerindeki zorlanmaların, yapıya o kadar homojen dağıldığını söyleyebiliriz. Benzer şekilde, yapının farklı yerlerindeki dörtgen bağ uzunlukları birbirinden ne kadar farklıysa, yapının farklı yerlerindeki zorlanmaların da birbirinden farklı olacağı sonucuna varılmaktadır. Daha önce dihedral açılarda yaptığımız gibi, dörtgen bağ uzunluklarında da, zorlanmanın homojen olmayan bir şekilde yapıya dağılımı, kararlılığı azaltan bir gösterge olarak alındı. Dörtgen bağ uzunluklarındaki sapma miktarları Şekil 4.5'de verilmiştir. Doğru bir değerlendirme için Şekil 4.4 ve Şekil 4.5'deki verilerin beraber değerlendirilmesi gerekmektedir. Örneğin 6 ortak kenarlı yapıda dörtgen bağlarındaki sapma az, fakat dörtgen bağ uzunlukları çok olduğu için bu yapıların en kararsız olduğu sonucuna varmaktayız. Tekrar söylemek gerekirse, dörtgen bağ uzunlukları, yapıdaki zorlanmanın ne kadar olduğu üzerine bize bilgi

verirken, dörtgen bağ uzunluklarındaki sapma ise zorlanmanın yapıya ne kadar homojen dağıldığı hakkında bir fikir vermektedir.

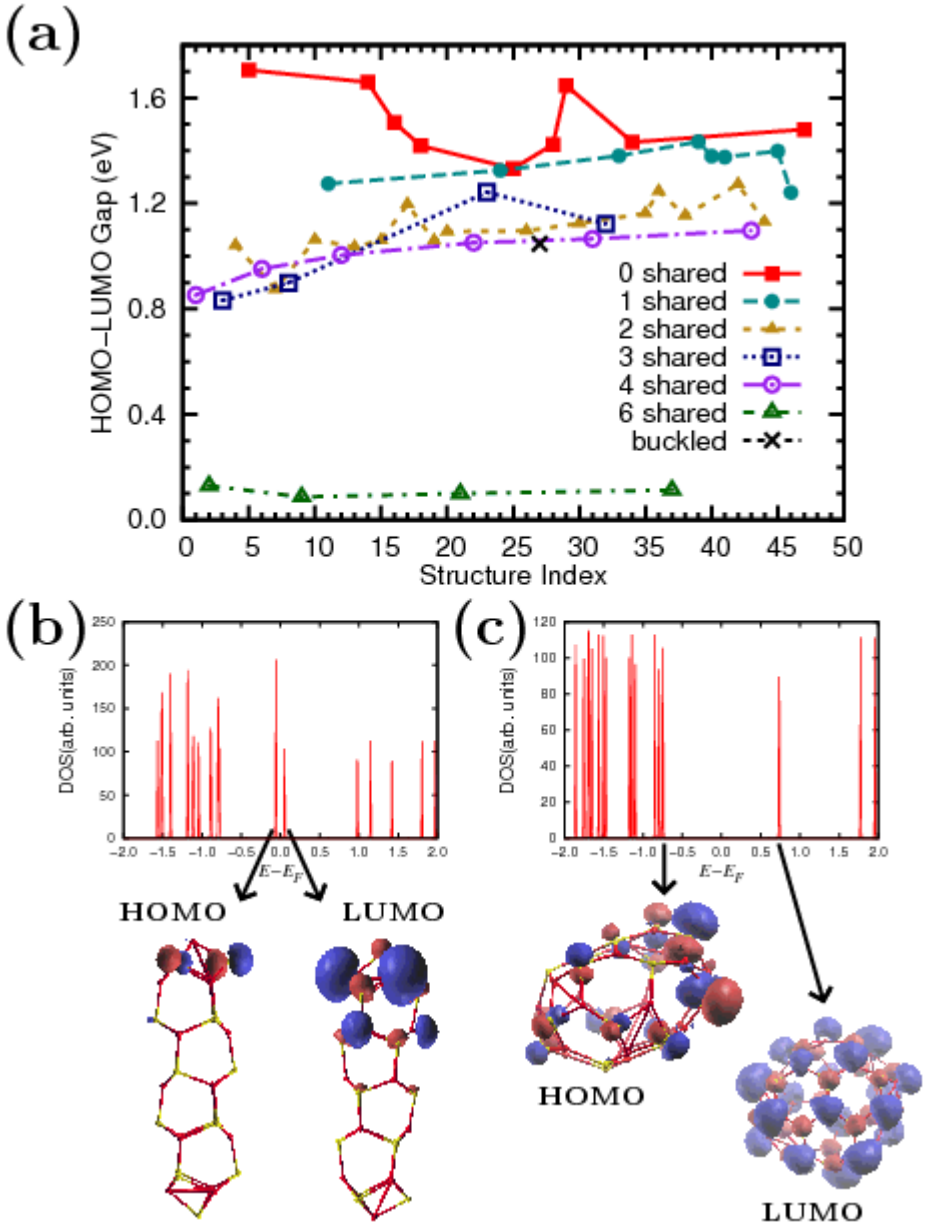



**Şekil 4.5**: 6 dörtgenle kapanan $Ga_nN_n$ nanokafes atomik salkımlarındaki maksimum ve minimum uzunluklu dörtgen bağları arasındaki farkların ortaklaşılan dörtgen-dörtgen kenar sayısına göre sınıflandırılması.

Nano-kafes yapıların kararlılığının bir diğer ölçüsü ise, en yüksek dolu moleküler orbital ile en düşük boş moleküler orbital arasındaki enerji aralığının mümkün olduğunca büyük olmasıdır. Bu çıkarımı yaparken, karbon fullerenlerden bildiğimiz enerji aralığı daha büyük olan yapıların daha kararlı oluşunu ve deneyde daha büyük yüzde ile elde edilmesi bilgisini kullanıyoruz [47]. Buna göre HOMO-LUMO enerji aralığı daha büyük olan GaN nanokafeslerin diğerlerine göre daha kararlı olacaklarını ve daha büyük yüzde ile elde edilebileceklerini öngörüyoruz. GaN nanokafes yapılar için HOMO-LUMO enerji aralığı Şekil 4.6'da gösterilmiştir. Elektronik yapı ile atomik yapı arasında kuvvetli bir bağıntı beklemememize rağmen, diğer grafiklerle uyum açısından verilerimizi ortaklaşılmış dörtgen kenar sayısına göre gruplandırmayı uygun gördük. Şekil 4.6'dan görülen en net bilgi, enerji aralığının sıfır ortak kenarlı yapılarda en büyük, 6 ortak kenarlı yapılarda ise en düşük olduğudur. Sayısal değerlerle konuşmak gerekirse, 0 ortak kenarlı yapılarda 1.71 eV'a kadar çıkan enerji aralığı, 6 ortak kenarlı yapılarda 0.1 eV'a kadar

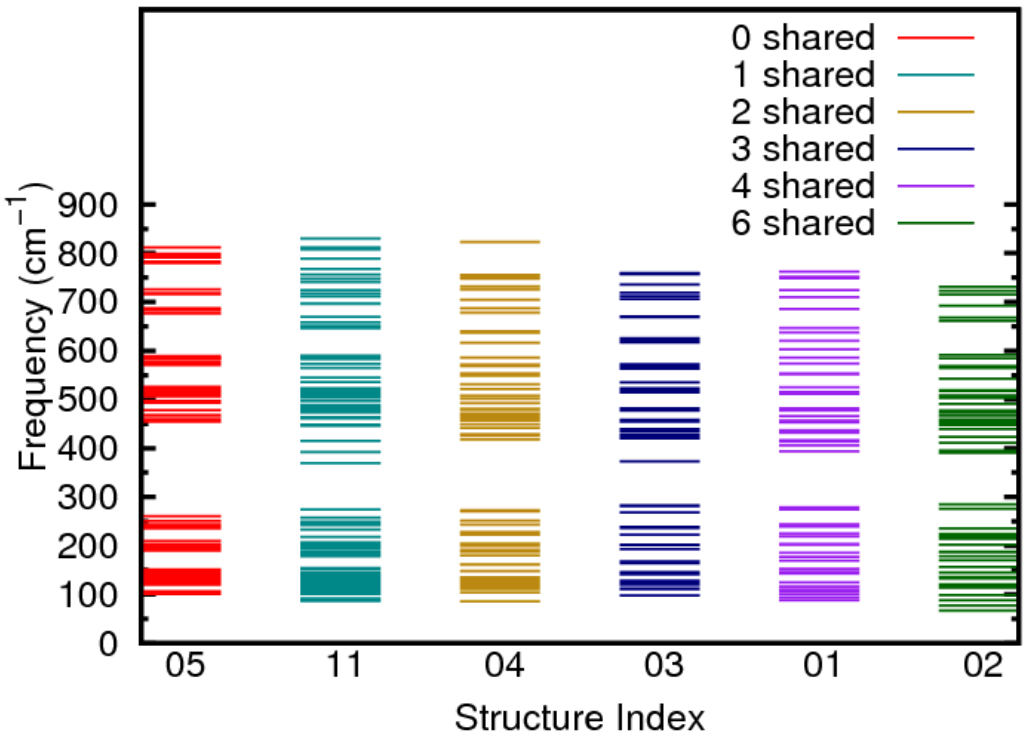
düşmektedir. Diğer nanokafeslerde net bir ayrım yapılamamakla birlikte, aynı atom sayılı yapılar arasında ortaklaşılan kenar sayısı azaldıkça genellikle enerji aralığının arttığını görmekteyiz. Buradan anlaşılmaktadır ki, dörtgenlerin yapı içerisindeki konumu elektronik yapıyı belirlemektedir. Bu etkinin rolünü anlayabilmek için HOMO-LUMO enerji seviyelerinin dalga fonksiyonlarını inceledik. 21 ve 47 nolu yapılar için, 3B izoyüzey grafiği olarak Şekil 4.6.b ve 4.6.c'de gösterdik. 21 nolu yapının elektronik durum yoğunluğu çok küçük bir enerji aralığı göstermektedir. Bu yapının HOMO ve LUMO dalga fonksiyonları dörtgenler üzerinde lokalize olmuştur. Dolayısıyla gözlenen düşük enerji aralığının dörtgen konumlarından kaynaklandığı anlaşılmaktadır. Aslında, 21 nolu yapının HOMO- LUMO enerji seviyeleri dejenere olup, gösterilmeyen dalga fonksiyonu zıt uçtaki dörtgenler üzerinde lokalize olmuştur. 47 nolu yapı için elektronik durum yoğunluğu Şekil 4.6.c'de gösterilmektedir. Bu yapı 1.5 eV'luk enerji aralığına sahiptir. Tıpkı 21 nolu yapıda olduğu gibi bu yapıdaki HOMO orbitallerinin dalga fonksiyonları dörtgenler üzerinde lokalize olmuştur. LUMO dalga fonksiyonları ise bütün yapıya dağılmıştır. İki yapının öncü dalga fonksiyonlarının karşılaştırılması sonucu, ortaklaşılan dörtgen kenarları üzerinde oluşan elektronik seviyelerin HOMO-LUMO enerji aralığını belirlemede en önemli faktör olduğu görülmüştür.

GaN nanokafes yapılardaki bağlanma karakteri hakkında kabaca da olsa bir fikir edinmek için Mulliken popülasyon analizi sonuçlarına baktık. Popülasyon sayıları, yük transferinin bir göstergesi olarak alınabileceğinden ötürü, incelediğimiz yapılarda Ga atomlarından N atomlarına bir yük transferi olduğunu dolayısıyla Ga-N bağının kısmi olarak iyonik olduğunu söyleyebiliriz.




**Şekil 4.6: a)** 6 dörtgenle kapanan $Ga_nN_n$ nanokafes atomik salkımlarının HOMO-LUMO enerji aralılarının ortaklaşılan dörtgen-dörtgen kenar sayısına göre sınıflandırılması. **b)** 6 ortak kenarlı yapılardan 21 nolu yapının durum yoğunluğu ve HOMO LUMO orbitallerinin 3B'lu gösterimi **c)** 0 ortak kenarlı yapılardan 47 nolu yapının durum yoğunluğu ve HOMO-LUMO orbitallerinin 3B'lu gösterimi

Optimize nanokafes yapıların potansiyel enerji yüzeyinde gerçek yerel minimumlar olup olmadığını anlamak için titreşim frekansı spektrumunu hesap ettik. Titreşim spektrumunda sanal frekanslara rastlamadık. Bu yüzden, nanokafes yapıların geometri optimizasyonlarının konfigürasyon uzayında gerçek yerel mimimumlara ulaştığını rahatlıkla söyleyebiliriz. Şekil 4.7'de her bir grubun en küçük nanokafes yapısı için hesaplanan titreşim spektrumu gösterilmektedir. Bulunan değerler 70-875 $cm^{-1}$ arasında olup, kızıl ötesi spektroskopide deneysel olarak gözlenebilecek aralığa düşmektedir.




**Şekil 4.7**: 6 dörtgenle kapanan $Ga_nN_n$ nanokafes atomik salkımlarının HOMO-LUMO enerji aralılarının ortaklaşılan dörtgen-dörtgen kenar sayısına göre sınıflandırılması

## 4.5.Sonuç

Sonuç olarak, $T_h$ simetrili 5 nolu yapı 20-28 atomlu yapılar içinde en kararlı molekül olarak karşımıza çıkmaktadır. 30 atomlu yapılar içinde $C_{3h}$ simetrili nanokafes, 32 atomlu yapılar içinde 16 ve 18 nolu yapılar izole dörtgenleri, kısa bağ uzunlukları, yüksek HOMO-LUMO enerji aralıkları ve tüm yapıya homojen dağılan zorlanmaları ile daha kararlı yapılar olarak diğerlerinden ayrılmaktadır. 25,29,34 ve

47 nolu yapılar, sırasıyla 34, 36, 38 ve 40 atomlu yapılar için en kararlı olan yapılardır.

Kararlılığı belirleyen kriterler:

i. Dörtgenlerin izole olması
ii. Dörtgen bağ uzunluklarının kısa olması
iii. Zorlanmanın bütün yapıya homojen olarak dağılması, bunun içinde dörtgen bağlarının sapmasının küçük olması ve dihedral açıların standart sapmasının küçük olması
iv. HOMO-LUMO enerji aralığının büyük olması

olarak özetlenebilir.

İzole dörtgenli yapıları kendi içinde kıyaslarsak, tetrahedral simetrili 24 atomlu 5 nolu yapı ve 32 atomlu 16 nolu yapı diğerlerine göre daha kararlı gözükmektedir. 5 nolu yapı, bağlanma enerjisi dahil bütün kriterler açısından 20-30 atomlu yapılar arasında öne çıkarken, 16 nolu yapı dörtgen bağ uzunluklarının kısalığı, zorlanmanın bütün yapıya homojen dağılımı ve yüksek HOMO-LUMO enerji aralığı ile 30-40 atomlu yapılar içinde öne çıkmaktadır. Dolayısıyla GaN ikili nanokafes yapılar için tetrahedral simetrinin en ideal simetri olduğu anlaşılmaktadır.

# 5.SİLİSYUM FULLERENLERİN BİRLEŞME REAKSİYONLARI

## 5.1.Özet

Silisyum fullerenler, bazı araştırmacılar tarafından hesaplamalı metotlarla kararlı oldukları önerilen, fakat henüz deneysel olarak sentezlenememiş, dolayısıyla hipotetik kalmış nano kafes yapılardır. Bu çalışmada, silisyum fullerenlerin hipotetik olarak önerilmelerinden bu yana geçmiş uzun zaman zarfında sentezlenememiş olmalarından hareketle, kararlı olup olmadıkları bir kez daha araştırılmıştır. Bu amaç doğrultusunda, silisyum fullerenlerin izole durumda kararlı olsalar dahi, kendi tiplerindeki moleküllerle çarpışmalar neticesinde, kolayca fulleren dışı geometrilere bozunacakları ilk prensiplere dayalı moleküler dinamik hesaplarıyla gösterilmiştir. Kıyaslama yapabilmek için sentezlenebilmiş en kararsız karbon fulleren $C_{20}$ ve sentezlendiği rapor edilen $Ti@Si_{16}$ çokyüzlüsü de aynı metotla incelenmiştir. İlk prensiplere dayalı moleküler dinamik hesaplarında giderek artan hızlarla çarpışan moleküllerin esnek olmayan çarpışmalarının sınırı belirlenmiş, böylece incelenen tüm moleküllerin birleşme reaksiyonları karşısında ne kadar kararlı oldukları araştırılmıştır.

## 5.2.Giriş

Nano-ölçekli silisyum nanoyapıların çalışılmasının en önemli sebeplerinden birisi, silisyum kristalinin endirekt bant yapısıyla kötü bir ışıma kaynağı olmasına rağmen, porlu silisyumun parlak ışıma yaptığının bulunmasıdır[63]. Böylece silisyumun optik malzeme olarak kullanılabilmesi ihtimali doğmuştur. Düşük boyutlu nanomalzemeler, boyut değişimi ile ayarlanabilir ve aynı zamanda alışılmadık fiziksel özelliklerinden ötürü teknolojik açıdan oldukça büyük önem taşırlar. Nanoteknoloji sahasının en önemli düşük boyutlu aktörleri, karbon nanoyapılar [8-10] olmasına karşın, günümüz elektronik teknolojisinin silisyum bazlı malzemelere dayanması, silisyum nanoyapılara [64] olan ilgiyi ve araştırma arzusunu artırmaktadır. Birçok araştırmacı, periyodik cetvelde karbonla aynı grupta yer alan silisyumun düşük boyutlu nanoyapılarının [65-71], karbon nanoyapılar kadar zengin

bir çeşitlilik göstermesini beklemiştir. Silisyum nanoyapıların, kuantum kısıtlama etkilerinden ötürü, optoelektronik davranış, balistik elektron emisyonu, düşük termal iletkenlik ve yüksek kimyasal aktivite gibi özellikler açısından silisyum kristalinden oldukça farklı özelliklere sahip olacakları açıktır. Eğer bu malzemeler üretilebilirse, zaten silisyuma dayalı olan elektronik teknolojisinde, hem kolayca uygulama sahası bulacağı hem de performans artışı ve minyatürleşme sağlayacağı düşünülmektedir.

Halihazırda silisyumun sıfır boyutlu nanoparçacıkları [72], bir boyutlu nanotelleri [73] sentezlenmiştir. Bu malzemelerin atomik yapısı, karbon nanomalzemelerin atomik yapılarından oldukça farklıdır. Yine de, periyodik cetvelde karbonun komşusu olmasından ötürü, bazı araştırmacılar tarafından karbon nanomalzemelerin analogu olan silisyum nanomalzemelerin de kararlı oldukları öngörülmüştür [67-69, 74-87]. Karbon nanotüp benzeri silisyum nanotüpler [66], karbon fulleren benzeri silisyum fullerenler [67, 74, 78-80] ve grafin benzeri tek tabakalı silisyum nanolevha [65], birçok malzeme dizayn araştırmasının konusu olmuştur. Fakat karbon ve silisyumun bağlanma karakterlerinin yanında yapısal ve kimyasal özelliklerinin de birbirinden çok farklı olmasından ötürü [88], karbon nanoyapıların silisyum analoglarının varlığı şu ana dek deneysel olarak gösterilememiş ve sadece hipotetik malzemeler olarak kalmışlardır. Elbette ki şu ana kadar sentezlenememiş olmaları, bu yapıların sentezinin imkânsız olduğu anlamına gelmez; fakat en azından bu sentezin çok zor olacağı kesindir. Bütün bunların yanında, düşük boyutlu karbon nanoyapıların gayet iyi araştırılmış olmalarına karşılık, bilimsel literatürde silisyum nanomalzemeler hakkında oldukça az araştırma yapılmış olduğu da bir gerçektir. Deneysel olarak sentezlendiği rapor edilen çok az silisyum nanoparçacık bulunmaktadır [64]. Silisyum nanolevha konusunda ise üzerinde anlaşılmış bir isimlendirme bile mevcut değildir. Öyle ki atomik yapısı birbirinden oldukça uzak iki yapı, farklı araştırmacılar tarafından aynı isimle isimlendirilmiştir [65, 89]. Benzer karmaşa, nanoparçacık modelleme çalışmalarında da bulunmaktadır. Bu çalışmalarda, tanım gereği fulleren olmayan birçok silisyum nanoparçacığın, fulleren olarak isimlendirildiğini görmekteyiz[77, 79-80]. Literatürdeki karışıklık isimlendirme ile kalmayıp daha derin boyutlara da varmıştır. Örneğin $Si_{20}$ fulleren kafesini Ba, Sr, Ca, Zr ve Pb ile kararlı hale getirdiğini iddia eden yazarın [67] bir sonraki çalışmasında $Si_{20}$ kafesini kararlı hale getirebilecek tek elementin toryum olduğunu iddia etmesi ilginçtir [78]. Dolayısıyla nano-silisyum

üzerine oldukça az şey bildiğimizi söylememiz yanlış olmaz. Öte yandan silisyum tabanlı cihazların boyutlarındaki sürekli minyatürleşme ve porlu silisyumun parlak ışımasının bulunması[63], nanoboyutlarda silisyumun davranışının anlaşılmasını zaruri kılmıştır.

Modelleme araştırmalarında, silisyum fullerenleri kararlı hale getirmek için iki metot önerilmiştir. En çok başvurulan iki metot, endohedral olarak metal atomu katkılamak [67] ve bütün silisyum atomlarını dıştan hidrojen ile katkılamak olmuştur [68]. Her iki metotla elde edilen atomik yapılar hipotetik malzemeler olarak kalmış ve deneysel olarak henüz elde edilememişlerdir. Günümüze kadar sentezlenebilmiş silisyum nanoparçacıklar çoğunlukla 16 atomlu, merkezinde bir geçiş elementi (Sc, Ti veya V) bulunduran çok yüzlü yapılardır [72, 90].

Bu çalışma, silisyum fullerenlerin kararlılığı konusunda deney ile simülasyon arasındaki uyumsuzluğun nedenlerini ortaya çıkarmayı amaçlamaktadır. Bunun için henüz sentezlenmemiş olmakla birlikte, simülasyon çalışmalarında kararlı oldukları rapor edilmiş olan içten metal atomu katkılı silisyum fullerenlerin, dıştan hidrojenle pasifize edilmiş silisyum fullerenlerin, sentezlendiği bildirilen $Ti@Si_{16}$ Frank-Kasper çokyüzlüsünün ve kıyaslama yapabilmek için $C_{20}$ fullereninin kararlılığı araştırılmıştır.

## 5.3. Metot

İyi bilindiği üzere kimyasal tepkimelerin meydana gelebilmesi için moleküllerin en az aktivasyon enerjisi kadar bir kinetik enerjiye sahip olmaları gerekmektedir. Aktivasyon enerjisinden daha düşük enerji içeren çarpışmalar sonucunda moleküller birbirlerinden esnek olarak ayrılırlar. Silisyum fullerenlerin ilk prensiplere dayalı modellemeler sonucunda kararlı olduğu ileri sürülmesine rağmen deneysel olarak gözlenememiş olması, akla ilk olarak, kimyasal olarak çok aktif olabileceklerini ve sentezlenmiş olsalar dahi iç çarpışmalar sonucunda birbirleri ile etkileşime girerek fulleren dışı yapılar oluşturmuş olabileceklerini getirmektedir. Bir örnek ile açıklamak gerekirse, iki bağımsız molekülün birleşerek tek molekül haline gelme reaksiyonu,

$$A + A \rightarrow A_2$$

şeklinde yazılırsa, eğer bu tepkimenin önünde herhangi bir enerji bariyeri yoksa $A$ moleküllerinin her çarpışması $A_2$ ile sonuçlanacaktır. Dolayısıyla serbest halde $A$ molekülünü bulmak imkansız hale gelecektir. Diğer taraftan eğer bariyer yüksek ise bu sefer, ancak sınırlı sayıdaki çarpışma tepkime ile sonuçlanacağından, $A$ molekülünü serbest olarak gözlemek mümkün olabilecektir. Buradaki $A$ molekülü yerine silisyum ve karbon nanoparçacıkların geldiğini düşünelim. Örneğin, iki silisyum fullerenin çarpışmasını temsil eden

$$Si_{Fulleren} + Si_{Fulleren} \rightarrow ?$$

tepkimesi sonucunda ne meydana gelir? Bu reaksiyonun aktivasyon enerjisi ne kadardır? Bu soruların cevabı silisyum fullerenlerin kararlı olup olmadığına karar vermek için oldukça faydalı olacaktır. Daha önceki teorik çalışmalarda, genellikle silisyum fullerenler izole olarak alınıp, bu halde kararlı olup olmadıkları araştırılmış ve birçok çalışmada, *izole* silisyum fullerenler kararlı olarak rapor edilmiştir [67-71, 75-81, 85, 91-93]. Halbuki, bir sentez ortamında, bu yapılar izole durumda olamayacak ve diğer birçok yapıyla, özellikle de kendi tipinde yapılarla etkileşim halinde olacaklardır.

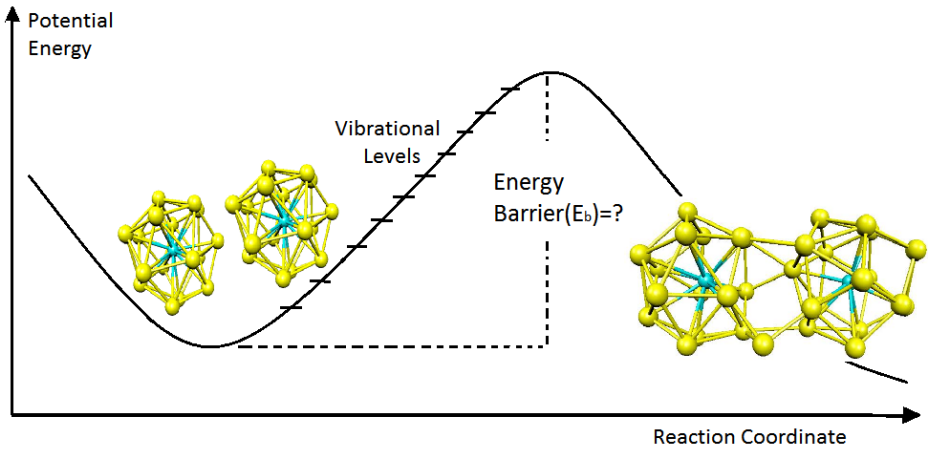
Bu düşüncelerimizi bir de grafikle ifade edelim. Şekil 5.1'de iki tane $Ti@Si_{16}$ Frank-Kasper çok yüzlüsü[3] görülmektedir. Bu iki yapı, aynı ortamı paylaştıkları zaman termal etkiler sonucunda titreşecek ve hatta birbirleriyle çarpışacaklardır. Bu çarpışmaların bir kısmı, esnek olarak gerçekleşecek ve moleküller birbirlerinin atomik yapısını bozmadan ayrılacaklardır. Diğer bir kısım çarpışmalar ise, daha çok enerji içerdiklerinden ötürü, bazı reaksiyonların aktivasyon enerjisi aşılacak ve çok yüzlülerin atomik yapısı bozulmaya başlayacaktır. Belirli bir moleküler geometrinin, bu çarpışmalar gerçekleşirken, kararlı kalıp kalamayacaklarına karar vermekte iki kriter çok önemlidir:

i. Gerçekleşebilecek reaksiyonlara ait aktivasyon enerjisinin, oda sıcaklığı mertebesindeki sıcaklıklarda, termal etkilerle aşılamayacak kadar yüksek olması.

[3] Frank-Kasper çok yüzlüleri her bir atomun 5 veya 6 koordinasyona sahip olduğu geometrik yapıdır. Bu geometrideki atomik yapılar, fullerenlerin beşgen ve altıgenlerinin merkezine birer tane atom daha yerleştirilerek elde edilirler.

ii. Çarpışmalar sonucunda oluşan yeni yapının geometrisi. Bu yapı, rastgele meydana gelen bir çarpışmada hangi tip bağların oluşabileceğini ve atomların kaç koordinasyonu tercih ettiğini bize kısmen de olsa gösterecektir.

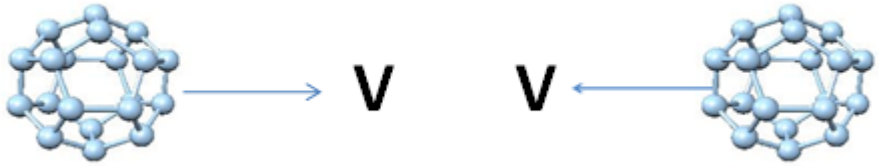
Bu çalışmada, kararlılığa karar verirken ve yapıların kararlılığını birbirleri ile kıyaslarken, tamamen bu iki kriteri kullanacağız.




**Şekil 5.1**: İki atom kümesinin çarpışması sırasında kinetik enerjideki değişim bir reaksiyon meydana getirmek için aşılması gereken enerji bariyerinden düşük ise esnek çarpışma gerçekleşir ve atomik yapı değişmeden sadece bazı titreşim modları aktif hale gelir. Kinetik enerjideki değişim, enerji bariyerini aşmaya yetiyorsa esnek olmayan çarpışmalar neticesinde bazı reaksiyonlar meydana gelebilir. Bir atomik kümenin kararlı olabilmesi için bu enerji bariyerinin yüksek olması gerekmektedir.

Moleküler düzeyde meydana gelen çarpışmaları modellemek için ilk prensiplere dayalı moleküler dinamik hesapları yapmaya imkan veren SIESTA kodunu kullandık [39]. Modellemelerimizde başlangıçta birbirinden oldukça uzak bulunan aynı tip iki molekül, eşit şiddette ve zıt yönlü ilk hızlarla (Şekil 5.2), birbirlerine doğru yönlendirildi. Bir süre sonra çarpışan moleküller birbirlerinden esnek yansıdığı sürece ilk hızlar arttırılarak, çarpışmalar tekrarlandı. Böylece reaksiyona sebep olabilecek, esnek olmayan çarpışmaların önündeki enerji bariyerleri belirlendi. Çarpışma sonucunda oluşan yapılar incelendi. Hesaplamalarımızda, değiş-tokuş ve korelasyon etkilerini yerel yoğunluk yaklaşımının Perdew-Zunger parametrizasyonu [22] ile tasvir ettik. Elektronik dalga fonksiyonları polarize orbitallerle artırılmış çift-zeta baz setine genişletilmiştir.

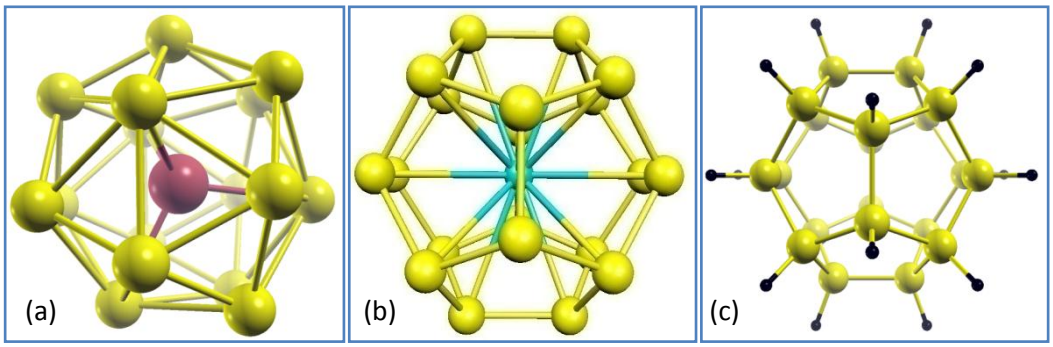
Çekirdek ve valans elektronları arasındaki etkileşimler, Troullier-Martins norm-koruyucu sanki potansiyellerin [41] , tam ayrıştırılmış formuyla [42] tasvir edilmiştir. Moleküler dinamik hesaplamalarında zaman adımı 0.5 fs olarak alınmış ve 12000 adım süresince devam ettirilmiştir.




**Şekil 5.2**: Bu çalışmada incelenen atom kümelerine aynı şiddette, zıt yönde ilk hızlar verilerek kafa kafaya çarpışma olayları incelenmiştir.

## 5.4.Karbon ve Silisyum Nanoyapıların Seçimi

Karbon fullerenlerin çarpışması reaksiyonu için, sentezlenebilmiş olan, fakat bütün karbon fullerenler arasında en kararsız olarak bilinen 20 atomlu $C_{20}$ fullereni seçilmiştir. Bu yapıdaki bağlar $sp^2$ den daha çok $sp^3$ karakterine yakındır. Dolayısıyla bu seçim düşük boyutlu nanoyapılarında $sp^2$ hibritleşmesi gösteren karbon için bir dezavantaj oluşturmaktadır. Diğer taraftan silisyum fullerenler için, literatürde benzerleri arasında daha kararlı oldukları öngörülmüş olan $Th@Si_{20}$ ve $Si_{20}H_{20}$ yapıları seçilmiştir. Özellikle $Si_{20}H_{20}$ yapısı $sp^3$ bağ karakterine oldukça yakındır. Silisyum kristalinin elmas yapıda olduğu düşünülürse bu seçimlerin silisyuma avantaj sağladığı açıktır. Son olarak iyi bir kıyaslama yapabilmek için deneysel olarak sentezlendiği bildirilen $Ti@Si_{16}$ Frank-Kasper çokyüzlüsü de hesaplara dahil edilmiştir. Seçilen silisyum nanoyapılar, Şekil 5.3'de gösterilmiştir.



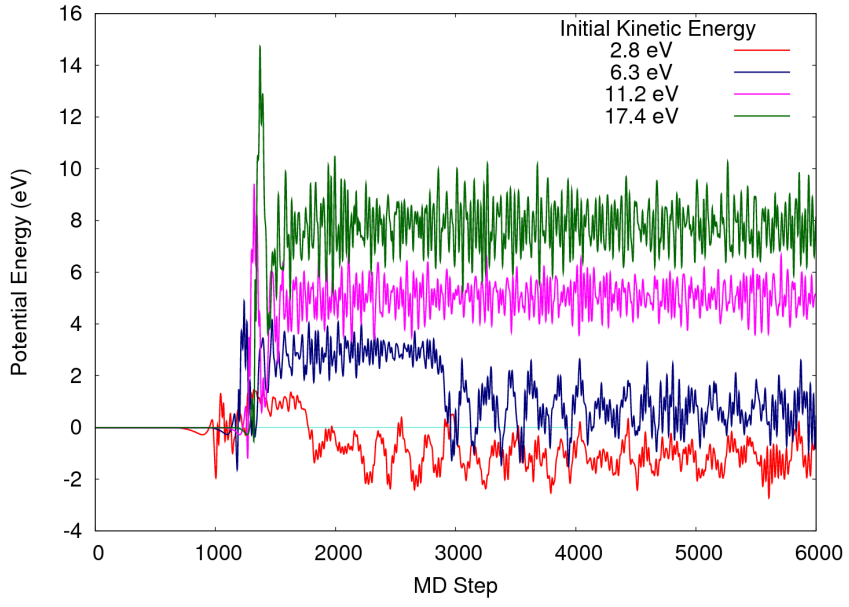

**Şekil 5.3**: Bu çalışmada incelenen Silisyum nano kafes yapıların küre-çubuk modeli. Küre renklerinde sarı silisyum, kırmızı titanyum, mavi toryum, siyah hidrojeni temsil etmektedir. a) $Ti@Si_{16}$ b) $Th@Si_{20}$ c)$Si_{20}H_{20}$

## 5.5.Sonuçlar

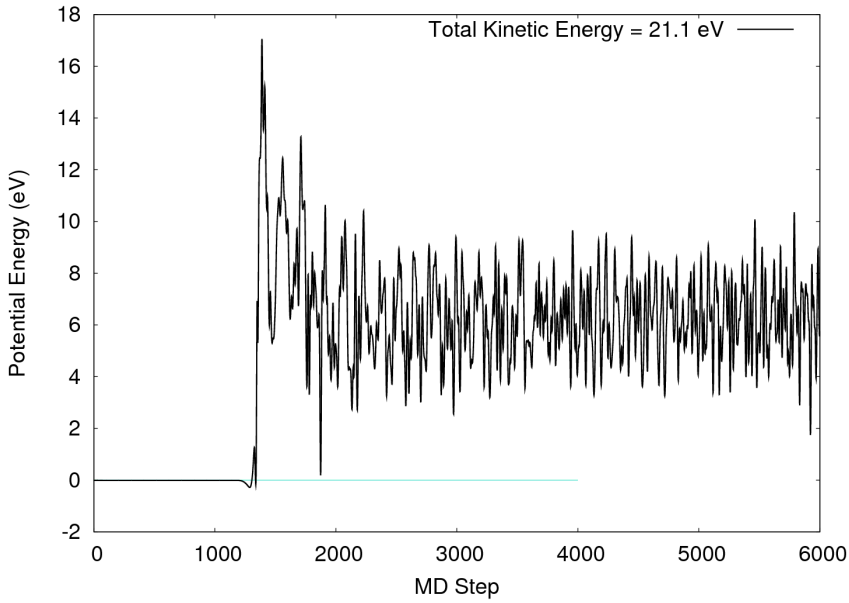
### 5.5.1.Karbon Fullerenlerin Çarpışması

Başlangıçta aralarında etkileşme olamayacak kadar uzakta bulunan iki $C_{20}$ fullereni sırasıyla 2.8 eV, 6.3 eV, 11.2 eV, 17.4 eV ve 21.1 eV'lik toplam kinetik enerjilerle çarpıştırılmıştır. Karbon fullerenlerin çarpışması reaksiyonuna ait potansiyel enerji-zaman grafiği Şekil 5.4 a ve b'de gösterilmiştir.

Şimdi her bir durumu hem atomik yapılar açısından hem de potansiyel enerji grafiğinden elde ettiğimiz bilgilere göre inceleyelim. Çarpışma öncesi durumda fullerenler birbirinden çok uzak oldukları için aralarında fiziksel etkileşim bulunmamaktadır. Bu yüzden birbirlerine belirli bir mesafeye kadar yaklaşmalarına rağmen potansiyel enerjilerinde herhangi bir değişme olmamaktadır. Daha sonra potansiyel enerji azalmaya başlamaktadır ki, bu durum fiziksel soğurulma veya zayıf bağlarla birbirine bağlanma diyebileceğimiz bir durumdur. Potansiyel enerji minimum olduğu zaman iki $C_{20}$ arasındaki mesafe 1.86 A° dır. Fullerenler birbirine bu mesafeden daha fazla yaklaştıklarında potansiyel enerjinin bir miktar arttığını görmekteyiz. İşte bu yükselme iki $C_{20}$'nin birbirinden ayrıştırılabilmesini sağlayan enerji bariyeridir. Fiziksel soğurulma durumundan sonraki enerjideki bu artış ne kadar yüksekse, iki fullereni birbirinden ayrıştırmak o kadar kolay demektir.



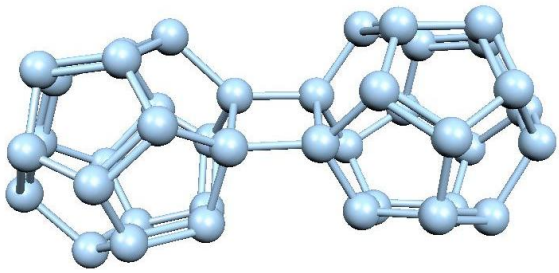

**a)**




**b)**

**Şekil 5.4**: **a)** İki $C_{20}$ molekülünün farklı başlangıç kinetik enerjileriyle çarpışmaları sırasında kafes yapıların bozulmadığı durumlar için (Potansiyel Enerji – Zaman) grafiği. **b)** : İki $C_{20}$ molekülünün 21,1 eV başlangıç kinetik enerjisiyle çarpışması sırasında (Potansiyel Enerji – Zaman) değişimi

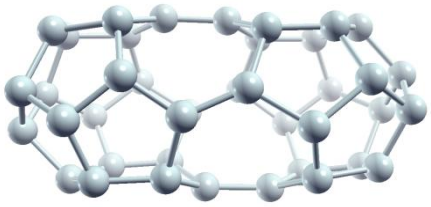
Fullerenlerin 2.8 eV toplam kinetik enerjiyle çarpışmalarından sonraki durumda (Şekil 5.5) fullerenlerin bozulmadan birbirlerine bağlanıp, polimerleştikleri görünmektedir. Bu reaksiyonun önünde yaklaşık 2 eV'luk bir enerji bariyeri bulunmaktadır. Dolayısıyla iki $C_{20}$ fullereni düşük sıcaklıklarda birbirinden ayrıştırmanın mümkün olduğu ortaya çıkmaktadır. Fakat bu bariyer çok düşük olduğu için, iki $C_{20}$'yi birbirinden ayrı olarak bulmanın zor olduğu ve Şekil 5.5'deki gibi kolaylıkla zincir oluşturacakları anlaşılmaktadır.



**Şekil 5.5**: İki $C_{20}$ fullerenin 2.8 eV'lik başlangıç kinetik enerjisiyle çarpışmaları sonrasında oluşan atomik yapı. Görüldüğü üzere polimerleşme bariyeri aşılmış ve iki fulleren yapı bozulmadan polimerleşmişlerdir.

2.8 eV'lik kinetik enerji ile gerçekleşen çarpışmada fulleren yapı bozulmadığı için, moleküllerin hızları basamaklı olarak arttırılarak iki fullerene toplam 6.3, 11.2 ve 17.4 eV'lik ilk kinetik enerjiler vererek çarpışmayı tekrarladık. Bütün bu çarpışmalarda iki fulleren çarpışma sonrası birbirlerinden ayrılmış ve zıt yönlerde uzaklaşmışlardır. Atomik yapılarında da herhangi bir bozulma olmamış, hiçbir bağ kırılmamış, sadece bazı titreşim modları aktif hale gelmiştir. Dolayısıyla bu çarpışmalar tamamen esnek olarak gerçekleşmiştir. Eş bölüşüm teoremine uygun olarak potansiyel enerjide de yaklaşık olarak 3.15, 5.6 ve 8.7 eV'luk artışlar görülmüştür. Geri kalan enerjiler fullerenlerin birbirlerinden uzaklaşma hızlarını belirlemiştir. Esnek olmayan bir çarpışma elde etmek için toplam kinetik enerjiyi biraz daha arttırıp, iki $C_{20}$'yi toplam 21.1 eV'luk kinetik enerji ile çarpıştırınca, sonunda elastik olmayan bazı etkileşimlerin gün yüzüne çıktığını görmekteyiz. Bu çarpışma sonucunda iki $C_{20}$ birleşip, 40 atomlu tek kafesli yeni bir yapı oluşturmaktadır. Bu durumda oluşan yeni yapının yine kafesli bir yapı oluşu dikkat çekicidir. Bu sonuç, her bir atomun üç koordinasyona sahip olduğu kafes yapı

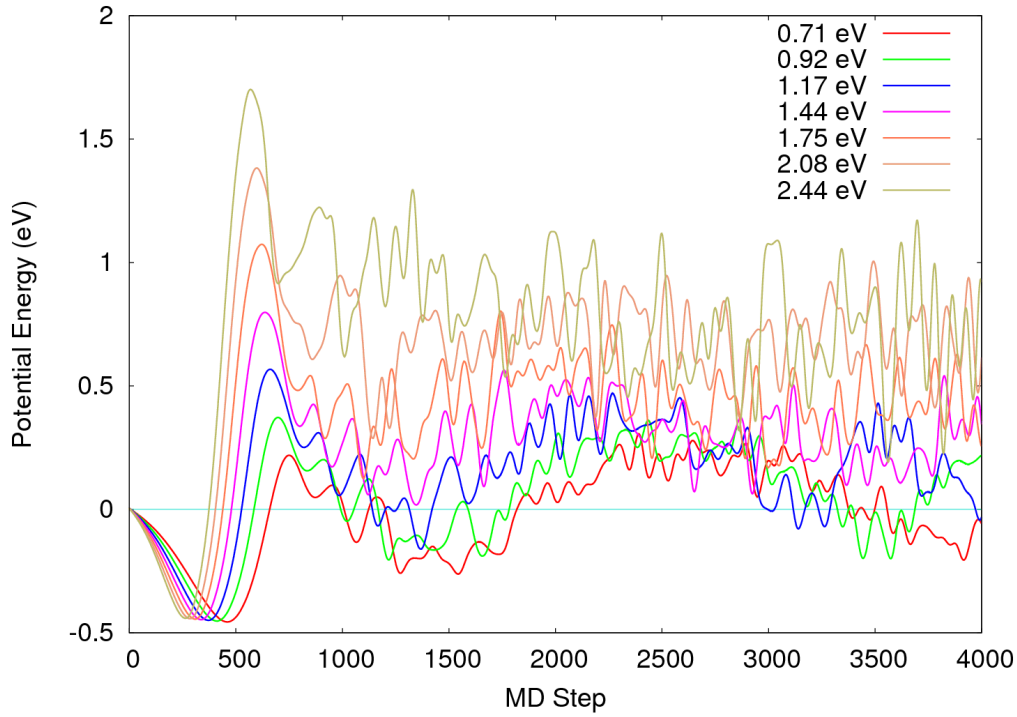
geometrisinin düşük boyutlarda karbon atomları için oldukça tercih edilen bir geometri olduğunu göstermektedir. Potansiyel enerji grafiğine baktığımızda verdiğimiz kinetik enerjinin yaklaşık %80'inin potansiyel enerjiye dönüştüğünü, yani neredeyse bütün atomların durma noktasına geldiğini, sonra yeniden yapılanma ile tek kafesin oluşması sırasında potansiyel enerjinin yaklaşık 10 eV kadar azaldığını, buna karşılık kinetik enerjinin 10 eV kadar yükseldiğini görmekteyiz.



**Şekil 5.6**: İki $C_{20}$ fullerenin 21.1 eV'lik başlangıç kinetik enerjisiyle çarpışmaları sonrasında oluşan atomik yapı. Görüldüğü üzere iki kafes yapı birleşip tek bir kafes yapı oluşmuştur. Bu da göstermektedir ki kafes yapılar karbon atomları için oldukça tercih edilen bir geometridir.

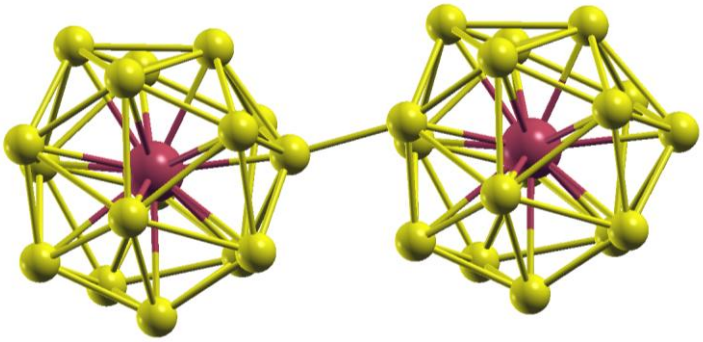
### 5.5.2. Ti@$Si_{16}$ Frank-Kasper Çok Yüzlülerinin Çarpışması

Deneyde varlığı gözlemlenmiş olan Ti@$Si_{16}$ Frank-Kasper çokyüzlüsünün izole olup olmadığını, izole ise polimerleşmesinin önünde ne kadarlık bir bariyer olduğunu anlamak için, daha önce anlatıldığı gibi, iki Ti@$Si_{16}$ çok yüzlüsünü birbiriyle artan hızlarda çarpıştırdık. Bu çarpışmalar sırasındaki potansiyel enerji değişim grafiği Şekil 5.7'de verilmiştir.

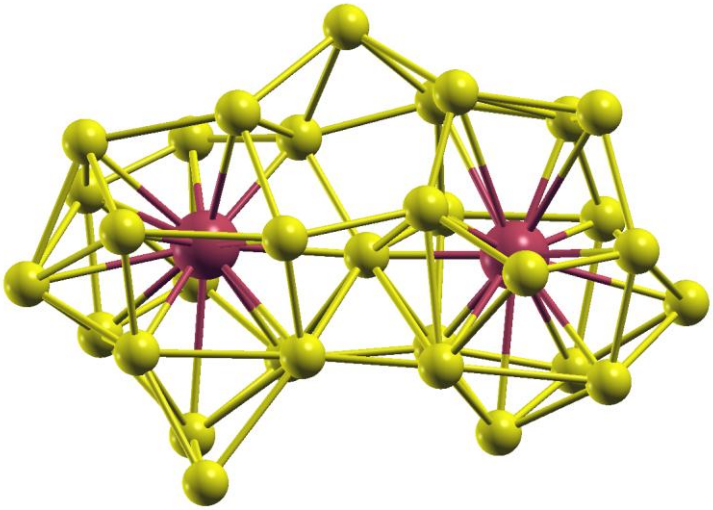



**Şekil 5.7**: İki Ti@$Si_{16}$ molekülünün farklı başlangıç kinetik enerjileriyle çarpışmaları sırasında (Potansiyel Enerji – Zaman) değişimi.

Karbon fullerenlerde de yaptığımız gibi, iki Ti@$Si_{16}$ molekülünü aralarında etkileşme olmayacak kadar uzaktan, birbirlerine doğru zıt hızlar verdik. Moleküller birbirlerine yaklaştıkça potansiyel enerjilerinde 0.4 eV'ye varan bir düşüş meydana geldi. Enerjinin minimum olduğu bu nokta, iki Ti@$Si_{16}$ molekülünün serbest halde nasıl bulunduğunu bize göstermektedir. Bu noktadan sonra enerji tekrar yükselmeye başlayıp, çarpışma gerçekleşmektedir. Başlangıç kinetik enerjisi 0.71 eV olduğu zaman, çarpışma sonunda elde edilen Şekil 5.8.a' da gösterilmiştir. Bu şekilde görüldüğü üzere, iki molekül çarpışma doğrultusunda bulunan silisyum atomları arasında kurulan tek bir bağ ile birbirine bağlanmış bulunmaktadır. Esnek olmayan çarpışmaları görebilmek için ilk kinetik enerjiyi basamaklı olarak 0.92, 1.17, 1.44, 1.75, 2.08 eV'lik değerlere yükselttiğimizde, çokyüzlülerin elastik olarak çarpışarak birbirlerinden geri yansıdıklarını gördük. Bu çarpışmalar sonucunda toplam enerjinin eş bölüşüm teoremine uygun olarak potansiyel ve kinetik enerji arasında eşit olarak bölüşüldüğünü görmekteyiz. Bu noktadan sonra, çokyüzlüleri toplam 2.44 eV'luk bir enerjiyle çarpıştırdığımızda kafes yapıların açıldığını ve bazı atomların koordinasyon sayısının değiştiğini gözlemleriz. Esnek olmayan bu çarpışma sonucunda elde edilen atomik yapı Şekil-5.8.b'de gösterilmiştir.



**a)**

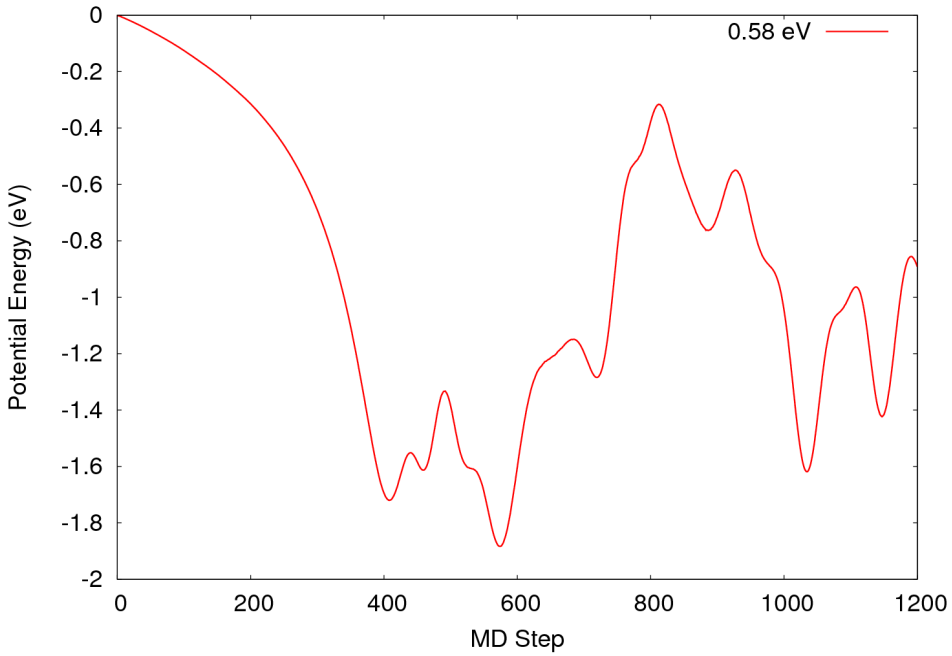


**b)**

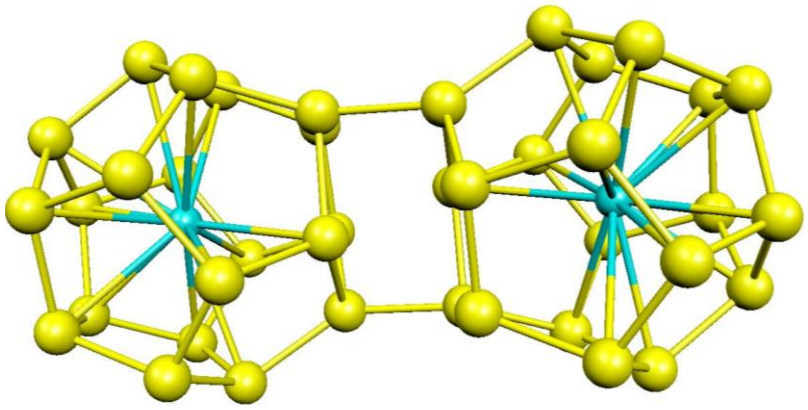
**Şekil 5.8** : İki Ti@$Si_{16}$ çokyüzlüsünün **a)** polimerleşmesi **b)** 2.44 eV'luk ilk kinetik enerjiyle esnek olmayan çarpışmaları sonucunda oluşan atomik yapıların küre-çubuk modeli. (Ti : Kırmızı ,Si :Sarı)

### 5.5.3. Th@$Si_{20}$ Fullerenlerinin Çarpışması

Literatürde, silisyum fullerenleri kararlı hale getirmek için en çok başvurulan yöntemlerden birisi, içten katkılanan bir metal atomu kullanmaktır. Katkı atomu olarak birçok element kullanılmış olmasına rağmen, toryum katkılı yapının en kararlı yapı olduğu rapor edilmiştir. Yapıyı kararlı kılmak için radyoaktif bir element seçmenin tuhaflığını göz ardı edip, bu yapıların izole olup olamayacaklarını yukarıda anlattığımız metotla inceledik. İki Th@$Si_{20}$ molekülü, 0.58 eV'luk toplam kinetik enerji ile birbirlerine doğru yöneldiklerinde, potansiyel enerjinin gittikçe azaldığı ve nihayetinde yaklaşık 1.9 eV düştüğü görülmektedir. Bu çarpışmaya ait potansiyel enerji değişim grafiği Şekil 5.9'da gösterilmektedir. Bu grafikten de anlaşılacağı üzere iki Th@$Si_{20}$ molekülü birbirine yaklaştıkça enerji sürekli düşmekte ve iki yapı birbirine bağlanana dek yükselmemektedir. Dolayısıyla bu moleküllerin polimerleşmesinin önünde hiçbir enerji bariyeri bulunmamaktadır. Rastgele bir yönelimle yaptırdığımız çarpışma sırasında elde edilen, rastgele bir yapının enerjisi bile başlangıçtaki fulleren yapıdan 1.9 eV daha düşüktür. Bütün bu bulgular, Th@$Si_{20}$ yapısının, bariyersiz olarak daha düşük enerjili yapılara geçiş yaptığını ve kimyasal olarak çok aktif olduklarını göstermektedir.



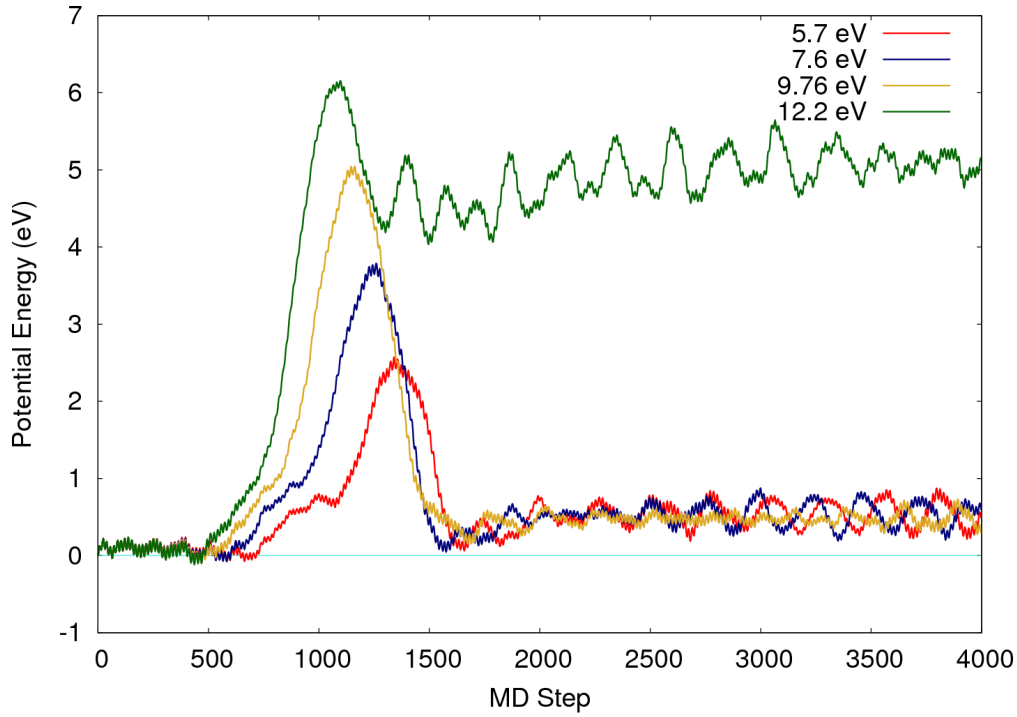

**Şekil 5.9**: İki Th@$Si_{20}$ molekülünün 0.58 eV'lik başlangıç kinetik enerjisiyle çarpışmaları sırasında (Potansiyel Enerji – Zaman) grafiği.



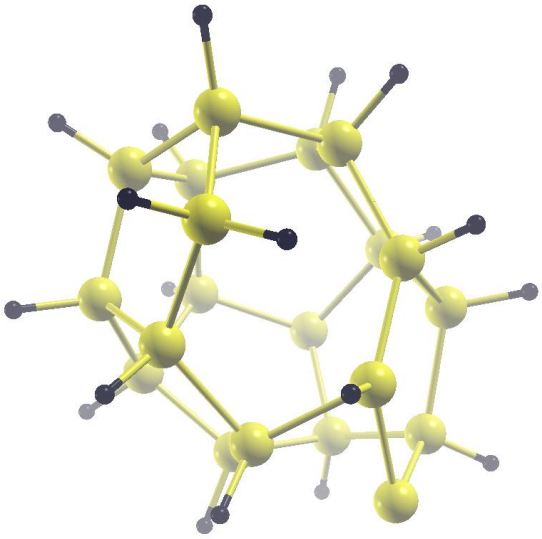
**Şekil 5.10**: İki Th@$Si_{20}$ molekülünün 0.58 eV'lik başlangıç kinetik enerjisiyle çarpışmaları sonrasında oluşan atomik yapı. Potansiyel enerji değişim grafiğinden görüldüğü üzere, iki yapı herhangi bir enerji bariyeriyle karşılaşmadan birbirleriyle iki bağ kurmuşlardır.

### 5.5.4. $Si_{20}H_{20}$ Fullerenlerinin Çarpışması

İki $Si_{20}H_{20}$ fullerenine sırasıyla toplam 5.7, 7.6, 9.76 eV'luk ilk kinetik enerjiler verilerek birbirleriyle çarpıştırıldıkları zaman çarpışmanın esnek olarak gerçekleştiği gözlenmiştir. Bu çarpışmalara ait potansiyel enerji değişim grafiği Şekil 5.11'de gösterilmiştir. Çarpışmanın maksimum olduğu anda, potansiyel enerji verilen enerjilerin yaklaşık olarak yarısı kadar yükselmiş, daha sonra hiçbir bağ kırılmadan, fullerenler birbirlerinden tamamen yansıyarak, ilk hızlarına yakın hızlarla zıt yönde birbirlerinden uzaklaşmışlardır. Çarpışma sonrası yaklaşık 0.5 eV kadarlık bir enerji potansiyel enerjiye dönüşmüş ve bazı titreşim modları aktif hale gelmiştir. Geri kalan enerji kinetik enerjiye dönüşüp, birbirlerinden uzaklaşan moleküllerin hızlarını belirlemiştir. $Si_{20}H_{20}$ moleküllerinde bütün silisyum atomları 4 koordinasyona sahip ve $sp^3$ karakterinde bağlara sahip olduklarından, yapıların birbirlerinden izolasyonlarının mükemmel olduğunu görmekteyiz. İki molekül birbirine yaklaştıkça potansiyel enerji sürekli yükselmekte, adeta $Si_{20}H_{20}$ molekülleri aynı ortamda bulunmak istememektedirler. Hızı arttırmaya devam edip de iki fullereni toplam 12.2 eV'luk ilk kinetik enerjiyle çarpıştırırsak, potansiyel enerji 6.1 eV kadar yükseldikten sonra, artık bazı bağların kırıldığını ve kafes yapıların açıldığını görmekteyiz. Çarpışma sonucunda elde edilen açılmış kafes yapı Şekil 5.12'de gösterilmektedir. Bu yapıda bazı silisyum atomlarının hidrojenlerini kaybettiği, düşük koordinasyonlu bir yapı kazandığı, diğer bazılarının ise hidrojen kazandığını görmekteyiz.



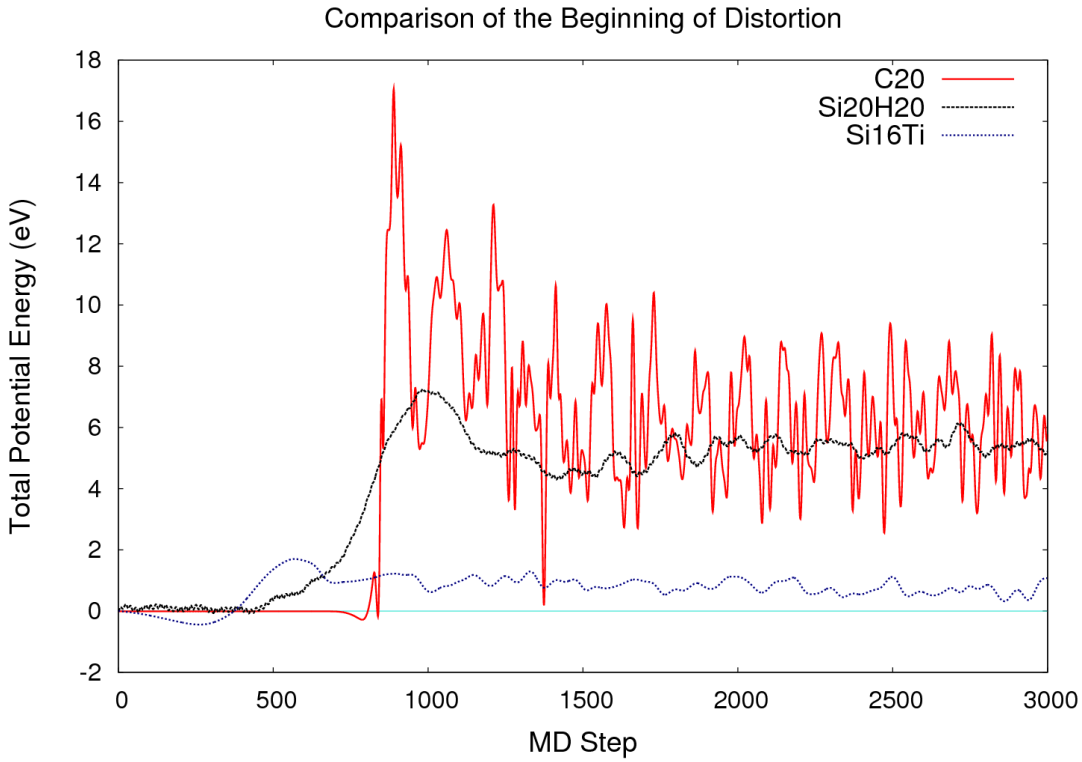

**Şekil 5.11**: İki $Si_{20}H_{20}$ molekülünün farklı başlangıç kinetik enerjileriyle çarpışmaları sırasında (Potansiyel Enerji – Zaman) değişimi.



**Şekil 5.12**: İki $Si_{20}H_{20}$ molekülünün 12.2 eV'luk kinetik enerjiyle çarpışmaları sonunda kafesli yapılar açılmakta, hidrojenlerin bağlandığı silisyum atomları değişikliğe uğramaktadır.

### 5.5.5.Sonuçların Karşılaştırılması:

Karbon fullerenlerin ve silisyum nanokafes yapıların bozuldukları çarpışmalardaki potansiyel enerji değişimlerini bir arada çizersek Şekil 5.13 elde edilmiş olur. Bu grafikte açıkça görüldüğü üzere en kararsız karbon fulleren olan $C_{20}$'nin kendi tipindeki bir fullerenle çarpışarak bozulmasının önünde yaklaşık 17 eV'luk bir enerji bariyeri bulunmaktadır. Aynı bariyerin $Si_{20}H_{20}$ fullereni için 8 eV, $Ti@Si_{16}$ çokyüzlüsü için ise sadece 2 eV olduğu Şekilden görülmektedir. Bu enerji değişimlerinin çarpışan iki molekül için olduğu unutulmamalıdır. Bu bariyerlerin kabaca ne kadar sıcaklığa karşılık geldiğini bulmak istersek, her bir titreşim modunun T sıcaklığında en fazla kT kadar enerji depolayabileceği hatırlamamız gerekir. Diğer taraftan $C_{20}$'nin 60, $Si_{20}H_{20}$'nin 120 ve $Ti@Si_{16}$'nın 51 tane titreşim




**Şekil 5.13**: İki $C_{20}$, $Si_{20}H_{20}$, $Ti@Si_{16}$ molekülünün çarpışması sırasında kafes yapıların bozulmaya başladığı durumların Potansiyel Enerji –Zaman grafiklerinin birbiriyle karşılaştırılması.

modu vardır. Titreşim modlarını uyaran etkileşimler bozonik karakterdedir ve bu modların ne kadar doluluk oranına sahip olacakları Bose-Einstein istatistiği ile bulunabilir. Yeterince yüksek sıcaklıklar için, her bir modun kT kadar enerjiye sahip olduğu yaklaşımını yapabiliriz. Buna göre, aynı sıcaklıkta, daha fazla titreşim moduna sahip olan moleküller, daha az sayıda titreşim frekansına sahip olan

moleküllere göre, ortamdan daha çok enerji soğuracaklardır. Bu yüzden $C_{20}$ ile $Ti@Si_{16}$ molekülleri, titreşim frekans sayıları aynı mertebede olduğu için, herhangi bir sıcaklıkta ortamdan neredeyse eşit miktarda enerji soğururlar. $Si_{20}H_{20}$ ise, titreşim frekansı sayısı $C_{20}$'nin titreşim frekansı sayısının iki katı kadar olduğu için ortamdan soğuracağı enerji miktarı da iki kat olacaktır. Yukarıdaki enerji bariyerlerini yorumlarken bu durumunda göz önünde bulundurulması gerekmektedir.

Bir molekülün kararlı olabilmesi için atomik yapı, yeterince derin bir potansiyel kuyusunun içerisinde bulunmalıdır. Eğer bu kuyu yeterince derin ise, potansiyel enerji yüzeyinde, bu kuyudan daha derin kuyuların olması, molekülün kararlılığı açısından bir problem teşkil etmez ve bu molekül belli bazı koşullar altında sentezlenebilir. Örnek vermek gerekirse $C_{60}$ molekülündeki karbon atomlarının bağlanma enerjisi, grafindeki karbon atomlarının bağlanma enerjisinden ~0.5 eV daha kötü olmasına rağmen, $C_{60}$ molekülleri kendiliğinden grafine dönüşmezler. Bunun sebebi $C_{60}$ fullerenin atomik yapıdaki değişimler açısından derin bir potansiyel kuyu içinde bulunmasıdır. Böylece hiçbir fulleren atomik değişimler sonucu grafine dönüşmez. Dolayısıyla, bu kısımda incelediğimiz atomik yapıların kararlı olup olmadığını anlamak için bakmamız gereken fiziksel nicelik, hesaplamış olduğumuz reaksiyon bariyer enerjileridir. Şekil 5.13'den de açıkça görüldüğü üzere, aktivasyon bariyeri en kararsız karbon fulleren için bile, bu çalışmadaki en kararlı silisyum fullerenden ($Si_{20}H_{20}$) en az iki kat daha fazladır. Titreşim frekansları sayısıyla orantılı olarak ortamdan enerji soğurulması ise $Si_{20}H_{20}$'nin kararlılık açısından dezavantajını artırmaktadır. Yine de, $Si_{20}H_{20}$ için hesaplanan bariyerin, deneyde varlığı gözlenen $Ti@Si_{16}$'a ait bariyerden büyük olmasından ötürü, bu molekülün eğer sentezlenebilirse hemen bozunmayacağını anlamaktayız. İçten metal atomu katkılı silisyum fullerenler ise bariyersiz olarak başka yapılara dönüşmektedir. Bu moleküller doymamış yüzey atomu bağ isteği yüzünden kararsızdırlar.

# 6. SONUÇLAR

Bu tezde, ilk prensiplere dayalı malzeme dizaynının temel konusu olan, statik kararlılık ve dinamik kararlılığın nasıl belirlenebileceği üzerine çalışmalar yapılmıştır. Fulleren ve benzeri nanoyapıların statik kararlılığını belirlemek için literatürde hâlihazırda kullanılan bağlanma enerjisi, HOMO-LUMO enerji aralığı, bağ uzunlukları, izole dörtgen (beşgen) kuralı gibi bilinen kriterlerin yanında, zorlanmanın yapıya homojen dağılıp dağılmadığının da statik kararlılıkta belirleyici olduğu bulunmuştur. GaN nanokafeslerin statik kararlılığı araştırılırken, en kararlı yapılarda zorlanmanın en homojen dağılım gösterdiği ve zorlanmanın homojen olmayan dağılımının yapıları kararsızlaştırdığı bulunmuştur. Dinamik kararlılık araştırmalarında, nanoyapıların kendi tipindeki moleküllerle esnek olmayan çarpışmalarının başladığı enerji bariyerleri tayin edilmiştir. Esnek olmayan çarpışmalar, ne kadar yüksek kinetik enerjilerde ortaya çıkıyorsa yapıların o kadar kararlı olduğu öngörülmüştür. Yine bir dinamik kararlılık problemi olarak, fullerenlerin yer seçici hidrojenlenmesi çalışılmıştır. Sadece öncü orbitallerin yerleşimine dayalı bir modelin, yer seçiciliği açıklayamadığı gösterilmiştir. Hidrojenlerin fulleren üzerinde göç etme bariyerlerinin yüksek olduğu, fakat dış hidrojenlerin etkisiyle bu bariyerlerin düştüğü görülmüştür. Daha ayrıntılı sonuçlar, her bir kısmın sonunda ayrıca verilmiştir.

# KAYNAKLAR


1. Feynman, R.P., *There's Plenty of Room at the Bottom.* Caltech Engineering and Science, 1960. **23**(5): p. 22-36.
2. Binning, G., et al., *SURFACE STUDIES BY SCANNING TUNNELING MICROSCOPY.* Physical Review Letters, 1982. **49**(1): p. 57-61.
3. Eigler, D.M. and E.K. Schweizer, *Positioning single atoms with a scanning tunnelling microscope.* Nature, 1990. **344**(6266): p. 524-526.
4. Peercy, P.S., *The drive to miniaturization.* Nature, 2000. **406**(6799): p. 1023-1026.
5. Moore, G.E., *Cramming more components onto integrated circuits.* Electronics, 1965. **38**(8).
6. Website, I. *Intel Announces New 22nm 3D Tri-gate Transistors*. 2011; Available from: http://www.intel.com.tr/content/www/tr/tr/silicon-innovations/standards-22nm-3d-tri-gate-transistors-presentation.html?wapkw=tri+gate.
7. Lundstrom, M., *Moore's law forever?* Science, 2003. **299**(5604): p. 210-211.
8. Kroto, H.W., et al., *C-60 - BUCKMINSTERFULLERENE.* Nature, 1985. **318**(6042): p. 162-163.
9. Iijima, S., *HELICAL MICROTUBULES OF GRAPHITIC CARBON.* Nature, 1991. **354**(6348): p. 56-58.
10. Geim, A.K. and K.S. Novoselov, *The rise of graphene.* Nature Materials, 2007. **6**(3): p. 183-191.
11. Styer, D.F., et al., *Nine formulations of quantum mechanics.* American Journal of Physics, 2002. **70**(3): p. 288-297.
12. Özemre, A.Y., *Din, İlim, Medeniyet (Düşünceler)*. 2002, İstanbul: Pınar Yayınları.
13. Kocabaş, Ş., *Fizik ve Gerçeklik / Bilim Felsefesine Kavramsal Bir Yaklaşım*. 2001: Küre Yayınları. 119.
14. Lee, C., W. Yang, and R.G. Parr, *Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density.* Physical Review B, 1988. **37**(2): p. 785-789.
15. Perdew, J.P., K. Burke, and M. Ernzerhof, *Generalized gradient approximation made simple.* Physical Review Letters, 1996. **77**(18): p. 3865-3868.
16. Kohn, W. and L.J. Sham, *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects.* Physical Review, 1965. **140**(4A): p. A1133-A1138.
17. Hohenberg, P. and W. Kohn, *Inhomogeneous Electron Gas.* Physical Review, 1964. **136**(3B): p. B864-B871.
18. Becke, A.D., *Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior.* Physical Review A, 1988. **38**(6): p. 3098-3100.
19. Kresse, G. and J. Furthmüller, *Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set.* Physical Review B, 1996. **54**(16): p. 11169-11186.
20. Monkhorst, H.J. and J.D. Pack, *Special points for Brillouin-zone integrations.* Physical Review B, 1976. **13**(12): p. 5188-5192.
21. Kresse, G. and D. Joubert, *From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method.* Physical Review B, 1999. **59**(3): p. 1758-1775.
22. Perdew, J.P. and A. Zunger, *Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems.* Physical Review B, 1981. **23**(10): p. 5048-5079.
23. Perdew, J.P. and Y. Wang, *Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy.* Physical Review B, 1992. **45**(23): p. 13244-13249.
24. Smalley, R.E., *Discovering the fullerenes.* Reviews of Modern Physics, 1997. **69**(3): p. 723-730.

25. Novoselov, K.S., et al., *Electric field effect in atomically thin carbon films.* Science, 2004. **306**(5696): p. 666-669.
26. Li, X., et al., *Chemically derived, ultrasmooth graphene nanoribbon semiconductors.* Science, 2008. **319**(5867): p. 1229-1232.
27. Gulseren, O., T. Yildirim, and S. Ciraci, *Effects of hydrogen adsorption on single-wall carbon nanotubes: Metallic hydrogen decoration.* Physical Review B, 2002. **66**(12).
28. Elias, D.C., et al., *Control of Graphene's Properties by Reversible Hydrogenation: Evidence for Graphane.* Science, 2009. **323**(5914): p. 610-613.
29. Miller, G.P., et al., *Hydrogenation of single-wall carbon nanotubes using polyamine reagents: Combined experimental and theoretical study.* Journal of the American Chemical Society, 2008. **130**(7): p. 2296-2303.
30. Briggs, J.B., et al., *Facile, scalable, regioselective synthesis of C-3v C60H18 using organic polyamines.* Organic Letters, 2005. **7**(25): p. 5553-5555.
31. Kintigh, J., et al., *Fulleranes produced via efficient polyamine hydrogenations of 60 fullerene, 70 fullerene and giant fullerenes.* Journal of Materials Chemistry, 2007. **17**(44): p. 4647-4651.
32. Berber, S. and D. Tomanek, *Hydrogen-induced disintegration of fullerenes and nanotubes: An ab initio study.* Physical Review B, 2009. **80**(7).
33. Lu, G., H. Scudder, and N. Kioussis, *Hydrogen-induced unzipping of single-walled carbon nanotubes.* Physical Review B, 2003. **68**(20).
34. Arellano, J.S., et al., *Interaction of molecular and atomic hydrogen with (5,5) and (6,6) single-wall carbon nanotubes.* Journal of Chemical Physics, 2002. **117**(5): p. 2281-2288.
35. Gakh, A.A., A.Y. Romanovich, and A. Bax, *Thermodynamic Rearrangement Synthesis and NMR Structures of C1, C3, and T Isomers of C60H36.* Journal of the American Chemical Society, 2003. **125**(26): p. 7902-7906.
36. Wagberg, T., et al., *Selective synthesis of the C-3v isomer of C60H18.* Organic Letters, 2005. **7**(25): p. 5557-5560.
37. Talyzin, A., et al., *Hydrogenation Of C-60 at 2 GPa pressure and high temperature.* Chemical Physics, 2006. **325**(2): p. 445-451.
38. Kim, E., et al., *Mechanism of fullerene hydrogenation by polyamines: Ab initio density functional calculations.* Physical Review B, 2008. **78**(11).
39. Soler, J.M., et al., *The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation.* Journal of Physics-Condensed Matter, 2002. **14**(11): p. 2745-2779.
40. Zhang, Y.K. and W.T. Yang, *Comment on "Generalized gradient approximation made simple".* Physical Review Letters, 1998. **80**(4): p. 890-890.
41. Troullier, N. and J.L. Martins, *EFFICIENT PSEUDOPOTENTIALS FOR PLANE-WAVE CALCULATIONS.* Physical Review B, 1991. **43**(3): p. 1993-2006.
42. Kleinman, L. and D.M. Bylander, *EFFICACIOUS FORM FOR MODEL PSEUDOPOTENTIALS.* Physical Review Letters, 1982. **48**(20): p. 1425-1428.
43. Giannozzi, P., et al., *QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials.* Journal of Physics-Condensed Matter, 2009. **21**(39).
44. Heyd, J., G.E. Scuseria, and M. Ernzerhof, *Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential.* Journal of Chemical Physics, 2003. **118**(18): p. 8207-8215.
45. Grimme, S., *Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction.* Journal of Computational Chemistry, 2006. **27**(15): p. 1787-1799.
46. Takata, M., et al., *CONFIRMATION BY X-RAY-DIFFRACTION OF THE ENDOHEDRAL NATURE OF THE METALLOFULLERENE Y-AT-C-82.* Nature, 1995. **377**(6544): p. 46-49.
47. Nishibori, E., et al., *Anomalous endohedral structure of Gd@C-82 metallofullerenes.* Physical Review B, 2004. **69**(11).

48. Zhu, Y.C., et al., *Hollow boron nitride (BN) nanocages and BN-nanocage-encapsulated nanocrystals.* Chemistry-a European Journal, 2004. **10**(15): p. 3667-3672.
49. Arakawa, Y. and S. Kako, *Advances in growth and optical properties of GaN-based quantum dots.* Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science, 2006. **203**(14): p. 3512-3522.
50. Goldberger, J., et al., *Single-crystal gallium nitride nanotubes.* Nature, 2003. **422**(6932): p. 599-602.
51. Sun, X.M. and Y.D. Li, *Ga2O3 and GaN semiconductor hollow spheres.* Angewandte Chemie-International Edition, 2004. **43**(29): p. 3827-3831.
52. Golberg, D., et al., *Octahedral boron nitride fullerenes formed by electron beam irradiation.* Applied Physics Letters, 1998. **73**(17): p. 2441-2443.
53. Bengu, E. and L.D. Marks, *Single-walled BN nanostructures.* Physical Review Letters, 2001. **86**(11): p. 2385-2387.
54. Zak, A., et al., *Growth mechanism of MoS2 fullerene-like nanoparticles by gas-phase synthesis.* Journal of the American Chemical Society, 2000. **122**(45): p. 11108-11116.
55. Tozzini, V., F. Buda, and A. Fasolino, *Spontaneous formation and stability of small GaP fullerenes.* Physical Review Letters, 2000. **85**(21): p. 4554-4557.
56. Zhao, J.J., et al., *Formation of stable fullerenelike GanAsn clusters (6 <= n <= 9): Gradient-corrected density-functional theory and a genetic global optimization approach.* Physical Review B, 2006. **74**(3).
57. Kusku, S.I. and S. Berber, *Stability of GaxAsx +/- 4 gallium arsenide fullerenes.* Physical Review B, 2009. **79**(24).
58. Zhao, J.J., et al., *Fullerene-like cage clusters from non-carbon elements.* Journal of Computational and Theoretical Nanoscience, 2008. **5**(1): p. 7-22.
59. Brena, B. and L. Ojamae, *Surface effects and quantum confinement in nanosized GaN clusters: Theoretical predictions.* Journal of Physical Chemistry C, 2008. **112**(35): p. 13516-13523.
60. Brinkmann, G., et al., *CaGe - a Virtual Environment for Studying Some Special Classes of Plane Graphs - an Update.* Match-Communications in Mathematical and in Computer Chemistry, 2010. **63**(3): p. 533-552.
61. Patchkovskii, S. *Symmetry code*. 2003; Available from: http://www.cobalt.chem.ucalgary.ca/ps/symmetry/.
62. Fowler, P.W., et al., *Boron-nitrogen analogues of the fullerenes: The isolated-square rule.* Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions, 1996. **92**(12): p. 2197-2201.
63. Canham, L.T., *SILICON QUANTUM WIRE ARRAY FABRICATION BY ELECTROCHEMICAL AND CHEMICAL DISSOLUTION OF WAFERS.* Applied Physics Letters, 1990. **57**(10): p. 1046-1048.
64. Kumar, V., *Nanosilicon*. First Edition ed. 2007, Oxford: Elsevier. 368.
65. Topsakal, M. and S. Ciraci, *Elastic and plastic deformation of graphene, silicene, and boron nitride honeycomb nanoribbons under uniaxial tension: A first-principles density-functional theory study.* Physical Review B, 2010. **81**(2).
66. He, T., et al., *First-principles study of Co-doped single-walled silicon nanotubes.* Nanotechnology, 2008. **19**(20).
67. Sun, Q., et al., *First-principles calculations of metal stabilized Si_{20} cages.* Physical Review B, 2002. **65**(23): p. 235417.
68. Kumar, V. and Y. Kawazoe, *Hydrogenated silicon fullerenes: Effects of H on the stability of metal-encapsulated silicon clusters.* Physical Review Letters, 2003. **90**(5).
69. Zdetsis, A.D., *High-symmetry high-stability silicon fullerenes: A first-principles study.* Physical Review B, 2007. **76**(7): p. 075402.

70. Zhang, D.J., C. Ma, and C.B. Liu, *Potential high-capacity hydrogen storage medium: Hydrogenated silicon fullerenes.* Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(45): p. 17099-17103.
71. Barman, S., P. Sen, and G.P. Das, *Ti-Decorated Doped Silicon Fullerene: A Possible Hydrogen-Storage Material.* Journal of Physical Chemistry C, 2008. **112**(50): p. 19963-19968.
72. Koyasu, K., et al., *Selective formation of MSi16 (M = Sc, Ti, and V).* Journal of the American Chemical Society, 2005. **127**(14): p. 4998-4999.
73. Lieber, C.M., *Nanowire Superlattices.* Nano Letters, 2002. **2**(2): p. 81-82.
74. Kumar, V., *Novel caged clusters of silicon: Fullerenes, Frank-Kasper polyhedron and cubic.* Bulletin of Materials Science, 2003. **26**(1): p. 109-114.
75. Kumar, V., T.M. Briere, and Y. Kawazoe, *Ab initio calculations of electronic structures, polarizabilities, Raman and infrared spectra, optical gaps, and absorption spectra of M@Si-16 (M=Ti and Zr) clusters.* Physical Review B, 2003. **68**(15).
76. Yoo, S., et al., *Endohedral silicon fullerenes Si-N (27 <= N <= 39).* Journal of the American Chemical Society, 2004. **126**(42): p. 13845-13849.
77. Gao, Y. and X.C. Zeng, *M-4@Si-28 (M=Al,Ga): Metal-encapsulated tetrahedral silicon fullerene.* Journal of Chemical Physics, 2005. **123**(20).
78. Singh, A.K., V. Kumar, and Y. Kawazoe, *Stabilizing the silicon fullerene Si-20 by thorium encapsulation.* Physical Review B, 2005. **71**(11).
79. Wang, J.L., et al., *Optimally stuffed fullerene structures of silicon nanoclusters.* Physical Review B, 2005. **71**(11).
80. Zhao, J., et al., *Stuffed fullerene structures for medium-sized silicon clusters.* European Physical Journal D, 2005. **34**(1-3): p. 35-37.
81. Kumar, V., A.K. Singh, and Y. Kawazoe, *Charged and magnetic fullerenes of silicon by metal encapsulation: Predictions from ab initio calculations.* Physical Review B, 2006. **74**(12).
82. Ma, L., et al., *Lowest-energy endohedral fullerene structures of Si-N (30 <= N <= 39) clusters by density functional calculations.* Physical Review A, 2006. **73**(6).
83. Wang, L., D. Li, and D. Yang, *Fully exohydrogenated Si-60 fullerene cage.* Molecular Simulation, 2006. **32**(8): p. 663-666.
84. Yoo, S., et al., *Structures and relative stability of medium-sized silicon clusters. V. Low-lying endohedral fullerenelike clusters Si-31-Si-40 and Si-45.* Journal of Chemical Physics, 2006. **124**(16).
85. Zhang, D., G. Guo, and C. Liu, *New route for stabilizing silicon fullerenes.* Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(30): p. 14619-14622.
86. Kumar, V. and Y. Kawazoe, *Hydrogenated caged clusters of Si, Ge, and Sn and their endohedral doping with atoms: Ab initio calculations.* Physical Review B, 2007. **75**(15): p. 155425.
87. Pei, Y., Y. Gao, and X.C. Zeng, *Exohedral silicon fullerenes: SiNPtN/2 (20 <= N <= 60).* Journal of Chemical Physics, 2007. **127**(4).
88. Okamoto, H., Y. Sugiyama, and H. Nakano, *Synthesis and Modification of Silicon Nanosheets and Other Silicon Nanomaterials.* Chemistry – A European Journal, 2011. **17**(36): p. 9864-9887.
89. Kara, A., et al., *Physics of Silicene Stripes.* Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 2009. **22**(3): p. 259-263.
90. Lau, J.T., et al., *X-ray spectroscopy reveals high symmetry and electronic shell structure of transition-metal-doped silicon clusters.* Physical Review A, 2009. **79**(5): p. 053201.
91. Wang, X.Q. and B.L. Wang, *Stabilizing the silicon fullerene Si-24 by La and Gd encapsulation.* Acta Physica Sinica, 2008. **57**(10): p. 6259-6264.

92. Yoo, S., N. Shao, and X.C. Zeng, *Reexamine structures and relative stability of medium-sized silicon clusters: Low-lying endohedral fullerene-like clusters Si-30-Si-38.* Physics Letters A, 2009. **373**(41): p. 3757-3760.
93. Zdetsis, A.D., *Stabilization of large silicon fullerenes and related nanostructures through puckering and poly(oligo)merization.* Physical Review B, 2009. **80**(19): p. 195417.

# ÖZGEÇMİŞ

Ali ZERENTÜRK, 2002 yılında ODTÜ Fizik lisans, 2006'da GYTE Fizik yüksek lisans programından mezun oldu. Evli ve 1 çocuk babasıdır.