

T.C
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ

NANO YAPILARDA KUSURLARIN VE
SAFSIZLIKLARIN HESAPLAMALI
YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ

DOĞAN ERBAHAR
DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

GEBZE

2012

T.C
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ

NANO YAPILARDA KUSURLARIN VE
SAFSIZLIKLARIN HESAPLAMALI
YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ

DOĞAN ERBAHAR
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 15.06.2012 tarih ve 2012/22 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 05.07.2012 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Doğan ERBAHAR'ın tez çalışması Fizik Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

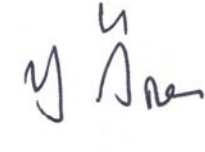
(TEZ DANIŞMANI)

: Doç.Dr. Savaş Berber 

ÜYE

: Prof.Dr. Bekir Aktaş 

ÜYE

: Prof.Dr. Yıldırhan Öner 

ÜYE

: Doç.Dr. M. Hasan Aslan 

ÜYE

: Doç. Dr. Geyik KILIÇ 

ONAY

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

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI: NANO YAPILARDA KUSURLARIN VE SAFSIZLIKLARIN HESAPLAMALI YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ

YAZAR ADI: DOĞAN ERBAHAR

Bu tez çalışmasında seçilmiş karbon tabanlı nanoyapılarda katkı ve kusurlar üzerine yapılmış hesaplamalı çalışmalar yer almaktadır. İlk bölüm karbon nano yapıların hesaplamalı metotlarla incelenmeleri hakkında olup bu metotların teorik alt yapısından ve uygunluğundan bahsedilmiştir. Yine bu bölümde hesaplamalarda lazım olan karbon nanotüplerin atomlarının koordinatlarını bulmak için kullanılabilecek bir algoritma verilmiştir. Bu algoritmanın genelleştirilmiş hali de ek olarak teze dahil edilmiştir

İkinci bölümde klor elementi ile katkılanmış karbon nanotüplerin özellikleri incelenmiştir. İlk prensip yoğunluk fonksiyoneli teorisi kullanılarak klorlanmış nanotüplerin atomik yapıları, enerjietiği, elektronik yapıları ve ayrışma reaksiyonunun enerjietiği araştırılmış, klor atomlarının çiftler olarak soğrulmayı tercih edeceği anlaşıldığından dolayı çift klorlanmış nanotüpler üzerine yoğunlaşmıştır. Klor atomu çifti başına hesapladığımız ayrışma bariyeri karbon nanotüpleri klorlama ile temizlemenin uzaklaştırılabilinen bir kalıntı bırakan daha az zararlı bir alternatif olduğunu göstermektedir.

Bir sonraki bölümde kusurlu nanotüplerin klor ile katkılanılmasına odaklanılmıştır ve ilk soğrulma pozisyonları da dahil olmak üzere en aktif bölge olan kusurların etrafındaki ardışık soğrulmaların enerjietiği ve elektronik yapıya katkısı incelenmiştir. Elektronik yapıdaki kusur durumlarının bazı durumlarda klorla elimine edilebileceği gösterilmiştir.

Son bölüm bor ve azot atomu ile katkılanmış diamondoidler hakkındadır. Katkılanma konumlarının enerjietiği ve elektronik yapıya etkisi incelenmiş ve katkılamanın bu yapıları etkin şekilde işlevselleşirebileceği gözlemlenmiştir.

SUMMARY

THESIS TITLE: COMPUTATIONAL INVESTIGATIONS OF DEFECTS AND IMPURITIES IN VARIOUS NANO STRUCTURES

AUTHOR: DOGAN ERBAHAR

In this thesis I report theoretical results on selected nano structures possessing various kinds of defects and impurities. The first part is about the theoretical foundations and relevancy of computational methods for investigating these kind of structures. I also present the source code of an algorithm devised for calculating the atomic coordinates of nanotubes with its full working principles.

In the following chapter, I investigate single walled carbon nanotubes doped with chlorine atoms. I report *ab initio* density functional theory calculations for chlorinated single-wall carbon nanotubes and investigate the atomic structure, energetics, and electronic structure of the chlorinated nanotubes, as well as the energetics of the desorption reaction. Our calculated desorption barrier per Cl atom pair indicates that the cleansing by chlorination is a less damaging alternative with removable residue.

The next chapter is about the chlorination of defective nanotubes. I mainly focus on mono and divacancy type point defects. I investigate successive adsorption of chlorine atoms around defect region and report energetical results as well as modifications in the electronic structure. In some cases the defect states are observed to be eliminated from the electronic structure.

The last chapter is about boron and nitrogen doped diamondoids. I investigate the energetics of all possible substitution sites and calculate electronic structures of the preferred sites for doping. My results show that properties of diamondoids can be effectively tuned by this kind of substitution.

TEŞEKKÜR

Hocam, üstadım, danışmanım Savaş Berber'e en içten duygularıyla teşekkür ederim. Kaliteli bir bilimsel araştırmanın nasıl yapılacağının yanında, sonuçları en üst düzeyde yayımlama ve sunma adına şimdiye kadar bildiğim hemen hemen herşeyi ondan öğrendim. Bana fiziğin bu dalını sevdirdi, inceliklerini öğretti, her zaman güvendi ve koşulsuz şekilde destekledi. Kendisi ile tanışmış olmak şüphesiz hayatımda ve kariyerimde önemli bir dönüm noktası; aynı zamanda bir şereftir.

Hocam Bekir Aktaş'a hususi olarak teşekkürü bir borç bilirim. Bana fiziği yeniden sevdirdi ve bu mesleği kazandırdı. Fizikçi bakış açısının yanında eğitimciliği, bilim insanı duruşunu ve hayata dair nice şeyi ondan öğrendim.

Tez jürisi hocalarım Yıldırhan Öner, M. Hasan Aslan, Çetin Kılıç ve Yusuf Yerli'ye bana olan güven ve desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Grup arkadaşlarım Semran İpek Küskü ve Ali Zerentürk başta olmak üzere Songül Taş, Ferhat Demiray ve Tuba Coşkun'a teşekkür ederim. Onlarla yaptığımız ve fevkalade istifade ettiğim sayısız bilimsel tartışmaların bakış açımı ve bu tezin şekillenmesine şüphesiz etkisi vardır.

Tezin yazımı aşamasında yayımladığımız uzun makaleyi sabırla Türkçe'ye çevirerek bana yardımcı olan sevgili kızkardeşim Didem Erbahar Eruslu'ya ve varlığı ile dünyamı güzelleştiren sevgili yeğenim Elif Şevval Eruslu'ya özel olarak teşekkür ederim.

Bir babanın ve annenin oğullarına maddi ve manevi verebilecekleri her şeyin kat kat fazlasını bana veren ve vermeye devam eden Erdoğan Erbahar ve Tamay Erbahar'a teşekkür ederim. Onlar olmasa idi hiçbirşey olmazdı.

Eşim, hayat arkadaşım, meslektaşım Dilek Erbahar'a sonsuz teşekkür ederim. Benimle hayatı paylaştığı gibi tezimin her aşamasındaki engel ve zorlukları paylaşarak, maddi ve manevi her türlü desteği verdi.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xvi
1 GİRİŞ	1
2 KARBON NANOYAPILARIN HESAPLAMALI YÖNTEMLERLE MODELLENMESİ	5
2.1 Nanotüp oluşturma algoritması	5
2.2 Yoğunluk fonksiyoneli teorisi	14
3 KARBON NANO TÜPLERİN KLORLANMASI	17
3.1 Giriş	17
3.2 Hesaplama Metodu	18
3.3 Sonuçlar ve Yorumlar	20
3.3.1 Bağ Karakteri	21
3.3.2 Atomik ve Elektronik Yapı	24
3.3.3 İçeriden Soğrulma	31
3.3.4 Ayrışma Reaksiyonunun Enerji Profili	33
3.4 Özet ve Sonuçlar	35
4 KUSURLU KARBON NANOTÜPLERİN KLORLANMASI	37
4.1 Karbon nanotüplerde boşluk kusurları	38

4.2	Tek boşluk kusurlu nanotüplerin klorlanması	41
4.3	Çift boşluk kusurlu karbon nanotüplerin klorlanması	43
4.4	Özet ve sonuçlar	49
5	DİAMONDOİDLERİN BOR VE AZOT İLE İŞLEVSELLEŞTİRİLMESİ	52
5.1	Diamondoidlerin genel özellikleri	52
5.2	Hesaplama Metodu	55
5.3	Katkısız diamondoidler	56
5.3.1	Toplam Enerji Hesaplamaları ve Diamondoidlerin Kararlılığı	57
5.3.2	Diamondoidlerin Yapısal Özellikleri	58
5.3.3	Diamondoidlerin elektronik özellikleri	60
5.4	Katkılanmış diamondoidler	63
5.4.1	Bor ile katkılanmış diamondoidler	65
5.4.2	Azot ile katkılanmış diamondoidler	70
5.5	Özet ve sonuçlar	74
6	SONUÇLAR	76
	KAYNAKLAR	81
	ÖZGEÇMİŞ	85
	EK – I GENELLEŞTİRİLMİŞ NANOTÜP OLUŞTURMA PROGRAMI KAYNAK KODU	86
	EK – II EN KÜÇÜK KARELER YÖNTEMİ İLE ATOM BAŞINA DÜŞEN ENERJİLERİN BULUNMASI	89

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

(m,n) nanotüp	: m, n kiralitesine sahip karbon nanotüp
(m,n) [*]	: m, n kiralitesine sahip tek boşluk kusurlu karbon nanotüp
(m,n) ^{**}	: m, n kiralitesine sahip çift boşluk kusurlu karbon nanotüp
Å	: Angstrom – 10 ⁻¹⁰ m
B	: Bor elementi
C	: Karbon elementi
$\vec{C}$	: Kiralite Vektörü
Cl	: Klor elementi
Cl ₂	: Çift atomlu klor molekülü
ΔE	: Enerji farkı
DOS	: Elektronik durum yoğunluğu
E(sistem)	: Parantez içinde tasvir edilen "Sistem" in toplam enerjisi
E _{ads}	: Soğrulma Enerjisi
E _{enc}	: İçeri alınma enerjisi
E _F	: Fermi Enerjisi Seviyesi
E _{form}	: oluşum enerjisi
eV	: Elektron-Volt cinsinden enerji
eV/atom	: Elektron-Volt cinsinden atom başına düşen enerji
GGA	: Genelleştirilmiş Gradyen Yaklaşımı
$\hat{H}$	: Hamiltonyen Operatörü
H	: Hidrojen elementi
HOMO	: Dolu moleküler orbitallerin en yüksek enerjili olanı
Hz	: Hertz – (1/s)
KNT	: Karbon Nanotüp
LDA	: Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
LSDA	: Yerel Spin Yoğunluk Yaklaşımı
LUMO	: Boş moleküler orbitallerin en düşük enerjili olanı
N	: Azot elementi
nm	: nanometre – 10 ⁻⁹ m
OBEB	: Ortak bölenlerin en büyüğü
ρ	: Yük yoğunluğu

SIESTA	: Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousand of Atoms
STM	: Taramalı tünelleme mikroskobu (Scanning tunnelling microscope)
$\vec{T}$	: Öteleme vektörü

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Çeşitli karbon nanoyapıların grafin ile yapısal ilişkisi. Sırasıyla fulleren karbon nanotüp ve grafit yapılarının oluşumu gösterilmiştir.	5
2.2 Bal peteği örgüsünde $\vec{C}$ kiralite vektörü ve ona karşılık gelen $\vec{T}$ öteleme vektörünün gösterimi. $\vec{a}$ ve $\vec{b}$ örgünün birim vektörleri olup farklı iki tip örgü noktası içi dolu ve boş yuvarlaklarla gösterilmiştir.	6
2.3 (a) Döndürme işlemi sonucunda elde edilen yeni bal peteği örgüsü ve bu hal üzerinden yeniden tanımlanan eksenler (b) Kıvrırma işlemi sonunda $\vec{C}$ vektörünün ve örgü noktalarının nanotüpün çevresinde alacağı konumların keyfi bir kesit üzerinde gösterimi	12
2.4 Anlatılan program ile koordinatları yazdırılmış ve MOLEKEL programı ile görüntülenmiş 4 birim hücreli (5,5) kiralitesine sahip karbon nanotüp.	13
3.1 Periyodik sınır koşulları gerektiren hesaplamalarda kullanılan örgünün şeması.	19
3.2 (a) Cl atomunun bal peteği örgüsündeki soğrulma bölgeleri (b) (5,5) nanotüpü üzerine soğrulan Cl atomunun optimum atomik düzeni tepeden ve yandan görünüş ile gösterilmiştir. Açık renk C atomu, daha koyu renk ise Cl atomu için kullanılmıştır.	20
3.3 Karbon nanotüp eksenine dik bir düzlemde değerlik yük yoğunluğu $\rho(r)$ (a) soğrulmuş tek bir Cl atomu için (b) bitişik 2 C atomu üzerine soğrulmuş bir Cl atomu çifti için (c) soğrulmuş Cl_2 molekülü için gösterilmiştir. Sağ panelde eş değer çizgileri için ölçekler gösterilmiştir. Çizgilerin yer aldığı düzlemler sol tarafta gösterilen top-çubuk modelleri üzerinde kesik çizgiler ile gösterilmiştir. C ve Cl atomları sırası ile açık ve koyu renklerle ifade edilmişlerdir. Mesafe birimleri Å cinsindendir.	22
3.4 (5,5) nanotüpünün bir çift Cl atomunun soğrulması sonucunda fiziksel özelliklerinde gözlemlenen değişimler. (a) Koltuk nanotüpte ikinci Cl atomunun ilk Cl atomununa göre soğrulma konumları için isimlendirmeler. İlk Cl atomu kırmızı (koyu renk) ile gösterilmiştir. (b) saf (5,5) nanotüpünün elektronik yapısı kıyaslama için gösterilmiştir. Klorlanmış (5,5) nanotüpü için elektronik yapı (c) ortho2 düzeninde ve (d) para düzeninde gösterilmiştir. DOS'taki elektronik durumların piklerine karşılık gelen yük yoğunlukları (e) ortho2 ve (f) para durumları için eş değerli yüzeyler olarak gösterilmiştir. Kesikli çizgiler Fermi enerjisi seviyesini ifade etmektedir.	26

Sekil**Sayfa**

3.5 Cl atom çiftlerinin (9,0) nanotüpü üzerine soğrulması. (a) 2 Cl atomunun zig-zag karbon nanotüp üzerinde bağl soğrulma konumları. İlk soğrulan atom 3-B kırmızı bir top olarak gösterilmiştir. (b) saf bir (9,0) nanotüpün hesaplanmış elektronik bant yapısı. (c) ortho1 düzeni ve (d) para2 düzeni için bant yapıları. Fermi enerji seviyesi kesik çizgilerle gösterilmiştir. 28

3.6 Çift klorlanma ile (10,0) zig-zag nanotüpünün elektronik yapısındaki değişimler. (a) saf (10,0) nanotüpün elektronik bant yapısı. (b) ortho1 ve (c) para2 soğrulma düzenleri için (10,0) nanotüpün elektronik yapısında bir safsızlık seviyesi gözlenir. Fermi enerjisi seviyesi kesik çizgilerle gösterilmiştir. 30

3.7 Karbon nanotüplere içeriden soğrulan Cl atomlarının bağ karakterleri. Değerlik yük yoğunlukları $\rho(r)$ eş değer eğri çizimleri ile (a) (5,5) nanotüp (b) (9,0) nanotüp ve (c) (10,0) nanotüp için tüp eksenine dik düzlemlerde gösterilmiştir. Genel değer ölçeği (c)'nin sağ panelinde verilmiştir. Bu çizimlere karşılık gelen atomik yapılar çizimlere gömülü halde gösterilmiştir. Kesikli çizgiler çizimlerin yapıldığı düzlemleri ifade etmektedir. 32

3.8 (a) Reaksiyon koordinatı d'nin soğrulmuş 2 Cl atomunun temsili gösterimi üzerinden tanımı. (b) 2 Cl atomu ayrışıp Cl_2 molekülü oluştururken reaksiyon koordinatına karşı toplam enerji değişimi Cl_2 molekülünün fiziksel olarak soğrulduğu durumda sistemin toplam enerjisi referans olarak alınmıştır. 34

4.1 (a) Tek boşluk kusuruna sahip zig-zag karbon nanotüpte yeniden yapılanma ihtimalleri. (b) Çift boşluk kusuruna sahip zig-zag karbon nanotüpte yeniden yapılanma ihtimalleri. 38

4.2 (a) Zig-zag nanotüplerde tek boşluk kusurunun oluşum enerjisinin nanotüpün çapına bağlılığı. İçi boş yuvarlak ile gösterilen noktalar yapılanmamış tek boşluk kusurlarını ifade ederken diğer noktalar Şekil 4.1(a)'da aynı renk ile gösterilen şekildeki yapılanmaları ifade etmektedir. (b) Zig-zag nanotüplerde çift boşluk kusurunun oluşum enerjisinin nanotüpün çapına bağlılığı. Farklı renklerdeki noktalar Şekil 4.1(b)'de aynı renk ile gösterilen yapılanmaları ifade etmektedir. 39

4.3 (a) Kusursuz (10,0) karbon nanotüpün bant yapısı. (b) Tek boşluk kusurlu (10,0) karbon nanotüpün yeniden yapılanmadan sonraki bant yapısı (c) Çift boşluk kusurlu karbon nanotüpün yeniden yapılanma sonrası bant yapısı. Her iki kusur durumunda da yapısal olarak en düşük oluşum enerjili hal seçilmiştir. 40

Sekil**Sayfa**

4.4 (a) Tek boşluk kusurlu (10,0) karbon nanotüpte doymamış karbona klor bağlanması sonucu dengeye gelen yapının yandan görünümünün top-çubuk modeli. Yeşil toplar karbon atomunu mor top klor atomunu göstermektedir. (b) Klor atomunu ve nanotüp eksenini içine alan düzlemde yük yoğunluğunun eşdeğer eğri grafiği ile gösterimi. 42

4.5 (a) Tek boşluk kusurlu (10,0) karbon nanotüpün bant yapısı. (b) Doymamış karbon atomuna Şekil 4.4'de gösterilen biçimde klor soğrulmuş (10,0) karbon nanotüpün bant yapısı. Kırmızı (düz) çizgiler çoğunluk spinlerine ait elektronik durumları gösterirken yeşil (kesikli) çizgiler azınlık spin durumlarını göstermektedir. 43

4.6 Çift boşluk kusurlu yeniden yapılanmış (5,5) karbon nanotüpün üzerine (a) bir klor atomu (b) iki klor atomu ve (c) dört klor atomunun soğrulma konumlarını gösteren top-çubuk modelleri. Sadece en düşük soğrulma enerjili düzenler gösterilmiş, toplam soğrulma enerjileri ve klor atomu başına düşen soğrulma enerjileri modellerin altında gösterilmiştir. Dört klor atomu soğrulması için soğrulma enerjisi birbirine yakın iki düzen de (c)'de gösterilmiştir. Gri renkli toplar karbon atomlarını, turuncu renkli toplar klor atomlarını ifade etmektedir. 44

4.7 (a) Kusursuz (5,5) karbon nanotüpün ve (b) çift boşluk kusurlu (5,5) karbon nanotüpün elektronik bant yapısı. Çift boşluk kusurlu (5,5) nanotüpe sırası ile Şekil 4.6'da gösterilen (c) tek (d) çift ve (e) dört klor soğrulmuş sistemlerin elektronik bant yapıları. 46

4.8 Çift boşluk kusurlu yeniden yapılanmış (10,0) karbon nanotüpün üzerine (a) bir klor atomu (b) iki klor atomu ve (c) dört klor atomunun soğrulma konumlarını gösteren top-çubuk modelleri. Sadece en düşük soğrulma enerjili düzenler gösterilmiş, toplam soğrulma enerjileri ve klor atomu başına düşen soğrulma enerjileri modellerin altında gösterilmiştir. Gri renkli toplar karbon atomunu, turuncu renkli toplar klor atomunu ifade etmektedir. 47

4.9 Çift boşluk kusurlu (10,0) nanotüpe sırası ile Şekil 4.8'de gösterilen (a) tek (b) çift ve (c) dört klor soğrulmuş sistemlerin elektronik bant yapıları. 48

5.1 Çeşitli diamondoidlerin karbon iskeletlerinin elmas örgüsü ile ilişkisi. Elmas örgüsünden elde edilebilecek en küçük kafes yapının hidrojenle doyurulmuş haline adamantane ismi verilir. Daha büyük diamondoidler bu kafeslerin birbirlerine eklenmesi ve açıkta kalan bağların hidrojen ile doyurulması ile elde edilirler. 53

5.2 Diamondoidlerin optimize olmuş yapılarının top-çubuk modelleri. Sarı (açık) renk karbon atomunu mavi (koyu) renk ise hidrojen atomunu göstermektedir. Tetramantane ve pentamantane'in bütün yapı izomerleri gösterilmiştir. 56

Sekil**Sayfa**

5.3 (a) Adamantane (b) Diamantane ve (c) Triamantane moleküllerinin optimize olmuş yapıları ve seçilmiş kimyasal bağların uzunlukları. Yeşil (koyu) renk karbon atomlarını beyaz (açık) renk hidrojen atomlarını göstermektedir. Bağların yanında yazılı mesafeler Å cinsindendir. 59

5.4 (a) Adamantane (b) diamantane ve (c) triamantane için E_F (Fermi enerji seviyesi) civarında çizilmiş durum yoğunluğu (DOS) grafikleri ve HOMO-LUMO aralıkları. Fermi seviyesi kesikli çizgilerle gösterilmiştir. Diamondoidin boyutları arttıkça bant aralığında azalma gözlemlenmektedir. 61

5.5 Diamondoidlerle HOMO-LUMO aralığının diamondoidin yapısında bulunan kafes sayısına bağıllığını gösteren grafik. Tetramantane ($n = 4$) ve pentamantane ($n = 5$) için tüm yapı izomerleri gösterilmiş olup hexamantane ($n = 6$) için incelenen üç yapı izomeri gösterilmiştir. Kesikli çizgi saf elmas için aynı hesaplamalı yöntemle bulunmuş bant aralığını göstermektedir. 62

5.6 (a) Adamantane (b) diamantane ve (c) triamantane moleküllerinin karbon iskeletleri. Birbirine eşdeğer olmayan karbon atomları rakamlarla işaretlenmiştir. 65

5.7 Enerjik olarak en avantajlı pozisyon olan tertier karbon atomu bor atomu ile yer değiştirmiş olan adamantane molekülünün top-çubuk modeli ile (a) üstten ve (b) yandan görünüşü. Belli bağların Å cinsinden uzunlukları şekil üzerinde gösterilmiştir. Karbon atomları yeşil, hidrojen atomları beyaz, bor atomu ise açık mavi ile gösterilmiştir. 67

5.8 Bor ile katkılanmış adamantane molekülünün elektronik yapısı. Elektronik durum yoğunluğu (a)'da gösterilmiştir. Kesikli çizgi ile gösterilen Fermi seviyesinin üstündeki ilk durum olan LUMO seviyesinin dalga fonksiyonu için tipik bir enerji yüzeyi (b)'de gösterilirken altındaki ilk durum olan HOMO seviyesi için aynı tarz bir çizim (c)'de gösterilmiştir. Dalga fonksiyonundaki farklı renkler farklı fazları göstermektedir. 68

5.9 (a) Adamantane (b) diamantane (c) triamantane ve (d) tetramantane'in en kararlı yapı izomerlerinde en düşük yer değiştirme enerjili pozisyonlara katkılanmış bor atomunun elektronik yapıya etkisi. Saf sistemin HOMO-LUMO aralığında ortaya çıkan yeni elektronik durumlar kırmızı oklarla işaret edilmiştir. 69

5.10 Enerjik olarak en avantajlı pozisyon olan sekonder karbon atomları azot atomu ile yer değiştirmiş olan (a) adamantane ve (b) diamantane moleküllerinin top-çubuk modelleri. Belli bağların Å cinsinden uzunlukları şekil üzerinde gösterilmiştir. Karbon atomları yeşil, hidrojen atomları beyaz, azot atomu ise koyu mavi ile gösterilmiştir. 71

Sekil**Sayfa**

5.11 Azot ile katkılanmış adamantane molekülünün elektronik yapısı. Elektronik durum yoğunluğu (a)'da gösterilmiştir. Kesikli çizgi ile gösterilen Fermi seviyesinin üstündeki ilk durum olan LUMO seviyesinin dalga fonksiyonu için tipik bir enerji yüzeyi (b)'de gösterilirken altındaki ilk durum olan HOMO seviyesi için aynı tarz bir çizim (c)'de gösterilmiştir. Dalga fonksiyonundaki farklı renkler farklı fazları göstermektedir. 73

5.12 (a) Adamantane (b) diamantane (c) triamantane ve (d) tetramantane'in en kararlı yapı izomerlerinde en düşük yer değiştirme enerjili pozisyonlara katkılanmış azot atomunun elektronik yapıya etkisi. Saf sistemin HOMO-LUMO aralığında ortaya çıkan yeni elektronik durumlar kırmızı oklarla işaret edilmiştir. 74

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
5-1 Kafes sayılarına göre ilk diamondoidlerin isimlendirilmesi ve yapı izomeri sayıları	54
5-2 İncelenen 20 diamondoid molekülünün içerdikleri karbon ve hidrojen atom sayıları ile hesaplanan toplam enerjileri	57
5-3 Adamantane, diamantane ve triamantane moleküllerinin Şekil 5.6'da konumları tanımlanmış karbon atomları ile bor atomunun eV cinsinden yer değiştirme enerjileri. * ile işaretlenmemiş olan enerjilerde bir adet hidrojen atomu da sistemden çıkarılmış; işaretlenmiş olanlarda hidrojen atomu sistemde kalmıştır.	66
5-4 Adamantane, diamantane ve triamantane moleküllerinin Şekil 5.6'da konumları tanımlanmış karbon atomları ile azot atomunun eV cinsinden yer değiştirme enerjileri. * ile işaretlenmemiş olan enerjilerde bir adet hidrojen atomu da sistemden çıkarılmış; işaretlenmiş olanlarda hidrojen atomu sistemde kalmıştır.	70

1 GİRİŞ

Yirminci yüzyılın şüphesiz en büyük teknolojik atılımlarından olan transistör, entegre devre, çiplerin keşfi ve üretilmesi, bu cihazların ham maddeleri olan yarı iletkenlerin fiziğinin iyi anlaşılabilmesi sonucunda gerçekleştirilebilmiştir. Yarı iletkenler üzerinde ilk çalışan bilim adamları bu malzemelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin çevresel etkenlere bile hassas bağlılık gösterebildiğini ve bu özelliklerin kontrol altına alınmasının pek kolay olmadığını görmüşlerdir (Bardeen).

Zaman içerisinde anlaşılmıştır ki bu hassasiyetin sebebi yarı iletkenlerin yapılarında bulunan kusur ve safsızlıklardan önemli ölçüde etkilenmeleridir. Giderek daha iyileşen saflaştırma yöntemleri sayesinde katıksız olarak elde edilebilmeye başlanan yarı iletkenler üzerindeki araştırmalar, safsızlık miktarını ve dağılımını ayarlayarak yarı iletkenlerin özelliklerini değiştirebilme ve kontrol altına alabilme üzerine yoğunlaşmıştır. Bu araştırmaların en bilinen ve önemli sonuçlarından birisi 1947 yılında Bells Lab'da keşfedilen çift kutuplu temaslı transistör olmuştur.

Bu buluşun yirminci yüzyıl teknolojisi üzerinde çok büyük bir etkisi olmuş, yaklaşık elli yıldır yerleşik bir teknoloji ile elektrik akımını kontrol etmek için kullanılan vakum tüpleri zaman içerisinde terk edilmiş ve yerini yarı iletken teknolojisine bırakmıştır. Burada fizik biliminin bakış açısı ile vurgulanması gereken yarı iletkenlerde katkı ve kusur fiziğinin anlaşılmasının önemidir.

Transistörün keşfinden sonra sırası ile entegre devreler ve çipler gibi yarı iletken tabanlı cihazlar günümüze gelene kadar boyut olarak giderek daha da küçük olarak üretilmeye başlanmıştır. Fiziksel boyutlardaki bu küçülme sinyal iletim hızında ve dolayısı ile hesaplama gücünde bir artışa karşılık gelmektedir. Moore kanunu (Moore, 1965) diye isimlendirilen ve belli bir süre daha aynı tempoda devam edip edemeyeceği tartışmalı olan bu küçülme eğilimi sonucunda kesin olan şey devre elemanlarının fiziksel boyutlarının giderek moleküler ve atomik boyutlara yaklaşmasıdır.

1981 yılında taramalı tünelleme mikroskopunun (STM) keşfi (Binnig & Rohrer, 1986) nanometre ölçeğindeki araştırmalara büyük bir ivme kazandırmıştır. Bu önemli teknolojik buluş meyvelerini kısa sürede vermeye başlamıştır. 1985 yılında fullerenlerin (Kroto, Heath, O'Brien, Curl, & Smalley, 1985), 1991 yılında karbon nanotüplerin (S.Ijima, 1991) gözlemlenmesi ve bu gibi yapıların incelenip uygulama bulmaya başlaması “nanoteknoloji” olarak isimlendirilen (Drexler, 1986) başlı başına yeni bir araştırma ve uygulama dalının doğmasına yol açmıştır.

Bu konudaki temel bilim araştırmaları pratikteki uygulamaları ile mukayese edildiğinde, henüz emekleme aşamasında olduğu söylenebilecek olan nanoteknolojinin, geleceğin dünyasında daha da önemli bir yere sahip olacağını kestirmek zor değildir. Nitekim günümüzde dünyada bilim ve teknolojiye lider sayılan ülkeler nanoteknolojiye şimdiden büyük ve ciddi yatırımlar yapmaktadırlar.

Nano ölçekteki araştırmaların teknolojiye uygulama bulmasının önündeki en büyük engel şüphesiz ki bu yapıların fiziksel ve kimyasal özelliklerinin kontrol altına alınmasıdır. Bu açıdan bakıldığında nanoteknolojinin doğuşu, gelişimi ve önündeki aşılması gereken engelleri açısından yukarıda bahsettiğimiz yarı iletken teknolojisi ile benzeştiğini düşünmekteyiz. Yarı iletkenlerde olduğu gibi nano yapılarda da katkı, kusur ve safsızlıkların fiziksel ve kimyasal özellikler üzerinde hassas bir etkisi olduğu bu tez çalışmasında incelenen değişik sistemlerde açıkça tespit edilmiştir. Nano yapıların özelliklerinin kontrol altına alınıp uygulama bulmasının en önde gelen şartlarından bir tanesinin kusur ve safsızlıkların bu yapıların özellikleri üzerindeki etkisinin iyi anlaşılması olduğunu düşünmekteyiz.

Nano yapılardaki kusur ve safsızlıklar günümüzde kendine has problemleri giderilememiş olan üretim ve saflaştırma aşamalarında oluşabilmektedir. Bu konudaki araştırmalar daha iyi deneysel metotların bulunması üzerine yoğunlaştığı gibi kusurların giderilmesi ve teorik olarak etkilerinin incelenmesine de yoğunlaşmış durumdadır. Bunun yanında nanoyapılarda kusurlar ve safsızlıkları kontrollü olarak oluşturma üzerine de çalışmalar yapılmaktadır. (Krashennikov & Banhart, 2007) (Krashennikov & Nordlund, 2010)

Karbon tabanlı nanoyapılar nanoteknoloji araştırmalarında ayrı bir öneme sahiptir. Karbon atomuna has çok değişik şekillerde kolayca melezleşebilme özelliği onu canlı yaşam için vazgeçilmez bir element yaptığı gibi karbon tabanlı nano yapıların zenginliği ve esnekliği nanoteknolojideki önemine işaret etmektedir. Bu bağlamda hem fullerenleri hem grafeni deneysel olarak elde eden araştırmacıların ayrı ayrı Nobel ödülü ile ödüllendirilmeleri şaşılacak bir durum değildir.

Bu tez çalışmasında, karbon tabanlı nanoyapılar üzerine çalışmalar yer almaktadır. İlk bölüm karbon nanotüplerin hesaplamalı metotlarla incelenmeleri hakkında olup bu metotların teorik altyapısından ve uygunluğundan bahsedilmiştir. Yine bu bölümde hesaplamalarda lazım olan karbon nanotüplerin atomlarının koordinatlarını bulmak için kullanılabilecek bir algoritma verilmiştir. Bu algoritmanın genelleştirilmiş hali de ek olarak teze dahil edilmiştir.

Bir sonraki bölümde klor elementi ile katkılanmış karbon nanotüplerin özellikleri incelenmiştir. İlk prensip yoğunluk fonksiyoneli teorisi kullanılarak klorlanmış nanotüplerin atomik yapıları, enerjetiği, elektronik yapıları ve ayrışma (desorption) reaksiyonunun enerjetiği araştırılmış, klor atomlarının çiftler olarak soğrulmayı tercih edeceği anlaşıldığından dolayı çift klorlanmış nanotüpler üzerine yoğunlaşmıştır. Arene ikame deseni terminolojisi (Rigaudy & Klesney, 1979) ile ortho ve para düzenlerinin en kararlı hal olduğu hesaplanmıştır. Büyük çaplı nanotüplerde fiziksel soğrulmanın kimyasal soğrilmaya tercih edildiği gözlemlenmiştir. Sistemin elektronik yapısında Fermi enerji seviyesi (E_F) civarında ortaya çıkan safsızlık seviyelerinin elektronik özellikleri önemli ölçüde etkileyebileceği tespit edilmiştir. Nanotüpün dışındaki soğrulmanın bağlanma karakteri genel olarak kovalent iken içeriden etkileşim fiziksel bağlanma olarak tespit edilmiştir. Karbon nanotüpün içindeki çeşitli Cl atomlarının soğrulması yüklü bir klor zincirinin oluşmasına neden olur. Klor atomu çifti başına 1,4 eV'dan daha düşük olarak hesapladığımız ayrışma bariyeri klorlama ile temizlemenin uzaklaştırılabilinen bir kalıntı bırakan daha az zararlı bir alternatif olduğunu göstermektedir.

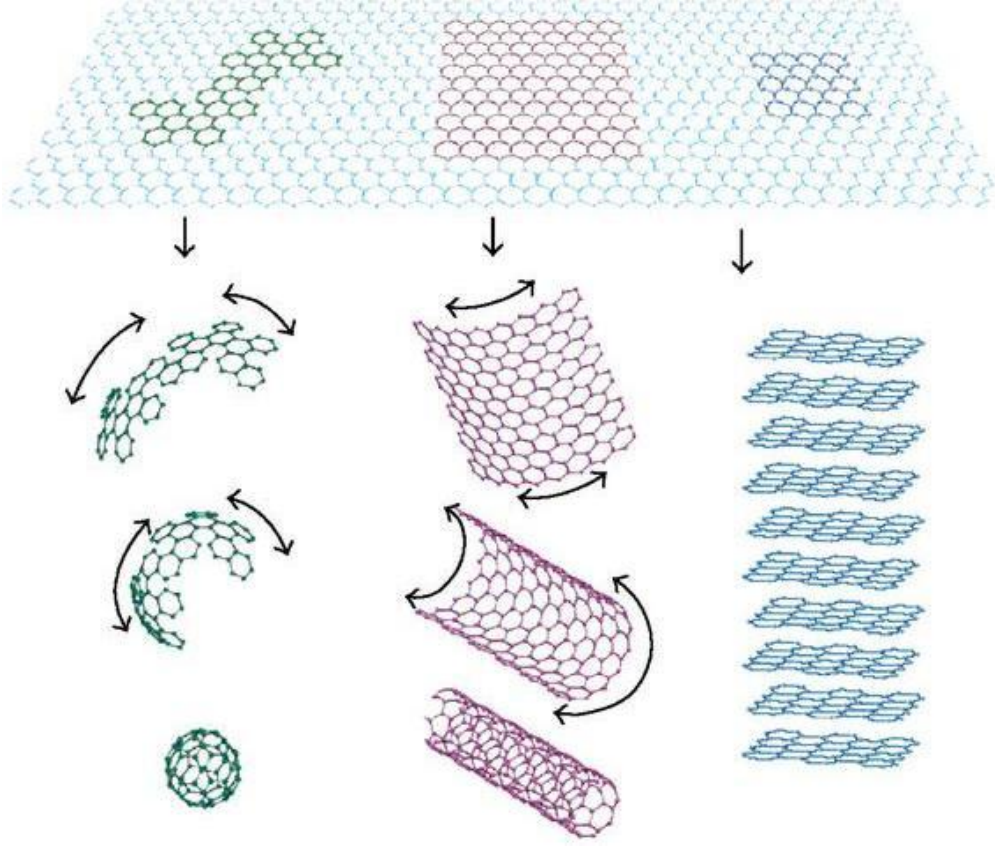
Bunu takip eden bölümde kusurlu karbon nanotüplerden bahsedilmiştir. Bu bölümde boşluk kusuruna (vacancy) sahip karbon nanotüplerin özellikleri gözden

geçirilmiş ve bu yapıların bir ve birden fazla klor atomu ile etkileşimi incelenmiştir. Buradaki sonuçlarımız karbon nanotüplerin üretim aşamasında Cl_2 gazı kullanarak saflaştırmanın nanotüpe az zarar veren bir yöntem olduğunu gösterdiğimiz bir önceki bölümün sonuçlarını tamamlayıcı niteliktedir.

Son bölümde nano elmaslar olarak da isimlendirilen diamondoidlerin enerjik, yapısal ve elektronik özellikleri incelenmiştir. Saf diamondoidlerin kararlılığı geliştirilen bir matematiksel model ile saf elmasın kararlılığı ile mukayese edilmiştir. Saf elmasta olduğu gibi diamondoidlerin de bor ve azot atomları ile katkılanabileceği düşünülmüş ve yapılarındaki karbon atomlarının bor ve azot atomları ile yer değiştirmesi durumu incelenmiştir. Hesaplamalarda tek bir atomla katkılanmış diamondoidlerin üzerinde durulmuş, enerjik ve elektronik özellikleri incelenmiştir. Katkı bölgeleri, bu bölgelerin kararlılıkları, yüzeydeki yapının yeniden düzenlenmesinin yanında elektronik yapıdaki katkı seviyeleri hakkında bulunan sonuçlar katkılanmış diamondoidlerin optik özellikleri hakkında önemli ve kilit sayılabilecek bilgiler ortaya çıkarmıştır.

Tez çalışmasındaki her bölüm ayrı bir makale gibi düzenlenmiş olup her birinin içinde kullanılan metottan ayrıca bahsedilmiş, sonuçlar verildikten sonra yine her bölümün sonuçları bölüm içinde ayrıca özetlenmiştir. Sonuçlar bölümünde her bölümün sonucu derlenerek tezin konusu bağlamındaki önemi belirtilmiştir.

2 KARBON NANOYAPILARIN HESAPLAMALI YÖNTEMLERLE MODELLENMESİ

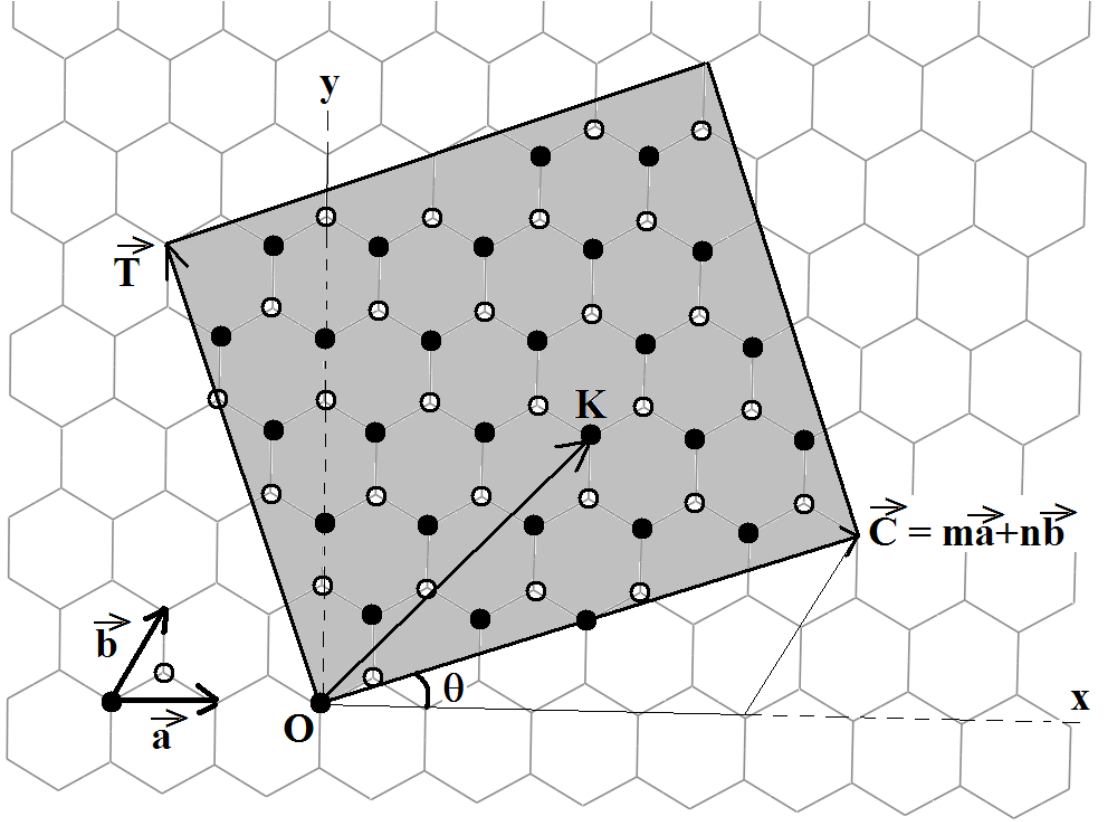


Şekil 2.1 Çeşitli karbon nanoyapıların grafen ile yapısal ilişkisi. Sırasıyla fulleren karbon nanotüp ve grafit yapılarının oluşumu gösterilmiştir.

2.1 Nanotüp oluşturma algoritması

Karbon nanotüplerin yapısı grafen (graphene) denilen iki boyutlu bal peteği örgüsüne sahip karbon tabakalarının Şekil 2.1'in orta kısmında gösterildiği gibi kıvrılıp bir silindir oluşturması şeklinde tasvir edilebilir. Hesaplamalı fizikte ve kimyada bu yapıların incelenmesi için öncelikle atomlarının uzaydaki koordinatlarının bilinmesi gereklidir. Çeşitli yazılımlarda bu işi yapan hazır algoritmalar mevcuttur, fakat bunların tamamına yakınının kaynak koduna erişmek ve ihtiyaca göre yeniden düzenlemek mümkün değildir. Bu bölümde herhangi bir düzlemsel örgüyü kıvrıp silindirik bir tüp elde eden bir algoritma verilmiştir. Algoritmamızın çalışma mantığı karbon nanotüpler üzerinden anlatılacaktır. Kodun genelleştirilmiş hali bölümün sonunda verilmiştir. Sözdiziminin (syntax) kolaylığı ve

komut dizilerine (scripting) yatkınlığı açısından bilgisayar dili olarak python programlama dili seçilmiştir.



Şekil 2.2 Bal peteği örgüsünde $\vec{C}$ kiralite vektörü ve ona karşılık gelen $\vec{T}$ öteleme vektörünün gösterimi. $\vec{a}$ ve $\vec{b}$ örgünün birim vektörleri olup farklı iki tip örgü noktası içi dolu ve boş yuvarlaklarla gösterilmiştir.

Karbon nanotüpler "kiralite" (*chirality*) denen (m,n) gibi bir sayı çifti ile tasvir edilirler. Bu (m,n) sayı çifti grafinin baz vektörleri cinsinden kiralite vektörünü tanımlar. Örneğin Şekil 2.2’de grafinin baz vektörleri $\vec{a}$ ve $\vec{b}$ ile gösterilmiş olup (4,2) kiralitesindeki bir nanotüp için kiralite vektörü ($\vec{C}$) gösterilmiştir. $\vec{a}$ vektörünün 4 katı $\vec{b}$ vektörünün 2 katı ile toplandığı zaman $\vec{C}$ vektörünü verir.

$\vec{C}$ vektörü grafın tabakasının hangi yönde kıvrılıp tüp şekline getirilmesi gerektiğini gösterir; öyle ki vektörün kuyruğundaki ve ucundaki örgü noktaları birbirinin üzerine gelsin. $\vec{C}$ haricinde önemli olan bir vektör de $\vec{T}$ vektörüdür. Bu vektör ismini ötelemeden (translation) alır ve tüpün eksenı boyunca kendini tekrarladığı minimum mesafeyi (birim hücreyi) tanımlar. $\vec{T}$ vektörü $\vec{C}$ vektörüne

diktir. Nanotüpü inşa edebilmek için $\vec{C}$ 'nin yanında $\vec{T}$ 'nin de bilinmesi gerekir. $\vec{T}$ 'yi hesaplamaya $\vec{C}$ 'ye dik olma koşulu yazılarak başlanabilir:

$$\vec{C} \cdot \vec{T} = (m\vec{a} + n\vec{b})(T_a\vec{a} + T_b\vec{b}) = 0$$

olmak zorundadır. Burada T_a ve T_b $\vec{T}$ 'nin $\vec{a}$ ve $\vec{b}$ bazındaki bileşenleridir Parantezleri açıp aralarında 60 derece olan $\vec{a}$ ve $\vec{b}$ 'nin nokta çarpımlarını yaparsak:

$$T_a(2m + n) + T_b(2n + m) = 0$$

olur ve bu da aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$\frac{T_a}{T_b} = -\frac{2n + m}{2m + n}$$

En küçük hücre için T_a ve T_b 'nin en küçük tam sayı değerleri gerekmektedir. O yüzden sağdaki kesri sadeleştirebildiğimiz kadar sadeleştirmemiz lazımdır. Bu şartı bilgisayara kodlayabilmek için önce bunu matematiksel olarak ifade etmek gerekir. Bu da payın ve paydanın ortak bölenlerinin en büyüğünü (OBEB) bulup bölmekle ifade edilebilir. Böylece T_a ve T_b için aşağıdaki eşitlikler elde edilir.

$$T_a = -\frac{(2n+m)}{obeb(2m+n,2n+m)} \quad T_b = \frac{(2m+n)}{obeb(2m+n,2n+m)}$$

Buraya kadarki kısmı bilgisayar kodu olarak ifade edecek olursak:

```
def obeb(A,B):
```

```
    while A:
```

```
        A, B = B%A, A
```

```
    return B
```

```
m = input('Lutfen m\'yi giriniz: ')
n = input('Lutfen n\'yi giriniz: ')

```

hucre = input('Nanotup eksenı boyunca birim hucre sayisi: ')

$$T_a = -1*hucre*(2*n+m)/obeb(2*m+n,2*n+m)$$

$$T_b = hucre*(2*m+n)/obeb(2*m+n,2*n+m)$$

Burada kullanıcının birden fazla birim hücreli bir nanotüp oluşturmak istemesi ihtimalini de göz önüne alıp kaç birim hücre istediği de sorulmuştur. En küçük birim ile çalışılmak isteniyorsa buraya “1” girilmesi gerekmektedir. OBEB için kullanılan küçük fonksiyon ise Öklit algoritması (Leath, 1956) olarak bilinir. Böylece $\vec{T}$ vektörünün bileşenleri hesaplanmış olur.

Kıvrıma işlemi sonucunda koordinatları yazılması gereken bölge Şekil 2.2’de griye boyanmış olan $\vec{C}$ ve $\vec{T}$ ’nin oluşturduğu dikdörtgendir. Bir sonraki aşama bu kısmın içerisinde yer alan örgü noktalarının $\vec{a}$ ve $\vec{b}$ bazındaki bileşenlerinin belirlenmesi olmalıdır. Kiralitede kullanılan notasyona sadık kalınarak bu bileşenler bir sayı çifti ile gösterilmiştir. Örnek olarak şekildeki K noktası (1,3) indislerine sahiptir ($\vec{a} + 3\vec{b}$). Keyfi olarak seçilen bir K noktasının indislerini (k,l) olarak tanımlarsak bir sonraki problemi hangi (k,l) sayı çiftinin gri bölge içerisinde yer alacağı olarak belirleyebiliriz. Bu problem vektörel çarpımlardan elde edilebilecek eşitsizlikler yardımı ile çözülebilir. K noktasının gri bölgenin içerisinde kalması için aşağıdaki eşitsizliklerin hepsinin sağlanması gerekmektedir:

$$(\vec{C} \times \overrightarrow{OK})_z \geq 0$$

$$(\overrightarrow{OK} \times \vec{T})_z \geq 0$$

$$(\vec{C} \times (\overrightarrow{OK} - \vec{T}))_z < 0$$

$$((\overrightarrow{OK} - \vec{C}) \times \vec{T})_z < 0$$

Eşitsizliklerin sol tarafında yer alan bütün vektörler Şekil 2.2’de gösterilen x-y düzleminde yer aldığı için vektörel çarpımların sonuçlarının sıfırdan farklı olabilecek

yegane bileşeni sayfa düzlemine dik olan z eksenine boyuncadır ve eşitsizlikler bu bileşenin pozitif veya negatif olması şartını ifade eder.

Parantezleri açılıp vektörel çarpımlar yapıldığında bu ifade aşağıdaki iki eşitsizlik halinde düzenlenebilir.

$$mT_b - nT_a > ml - nk \geq 0$$

$$mT_b - nT_a > kT_b - lT_a \geq 0$$

Bu kısmın kodunu k'ya ve l'ye belli değerler üzerinden döngü yaptırarak yukarıdaki iki şartı denemek ve şartları sağlayan çiftleri bir listeye kaydederek yazabiliriz. Döngünün üst ve alt sınırları m,n,T_a ve T_b değişkenlerinin toplamı olarak alınırsa yeterince “geniş” bir indis uzayı kapsanmış olur.

```
aralik = m + n + abs(T_a) + abs(T_b) + 2
```

```
kl_listesi = [ ]
```

```
for k in range(-aralik,aralik):
```

```
    for l in range(-aralik,aralik):
```

```
        if (m*l-n*k) >= 0 and (m*T_b-n*T_a) > (m*l-n*k):
```

```
            if (k*T_b-T_a*l) >= 0 and (m*T_b-n*T_a) > (k*T_b-T_a*l):
```

```
                kl = [ ]
```

```
                kl.append(k)
```

```
                kl.append(l)
```

```
                kl_listesi.append(kl)
```

Böylece “kl_listesi” gerekli olan ikililerle doldurulmuş olur.

Bir sonraki aşama “kl_listesi”nde belirlenen örgü noktalarına atomları yerleştirmek olmalıdır. Bundan kasıt atomların x-y koordinatlarının bulunmasıdır. Bunun için ise birim hücrede yer alan atomların önceden bir listeye kaydedilmesi gerekmektedir. Grafın'ın birim hücresinde (bazında) iki karbon atomu bulunur. Bunlar Şekil 2.2'de içi dolu ve boş noktalarla gösterilmiştir. Bu atomların birim

hücre içindeki konumları ayrı bir listeye hazırlandıktan sonra içiçe yazılabilecek bir döngü ile bazdaki her atomu “kl_listesi”ndeki her ikili ile eşleştirip baz vektörleri ile ötelemek ve koordinatları kaydetmek ile bu aşama da gerçekleştirilebilir. Grafinin bazında bulunan atomların koordinatları karbon-karbon rezonans bağı uzunluğu olan 1,42 Å cinsinden yazılabilir.

```
bag_uzunlugu = 1.42
```

```
a_x = bag_uzunlugu*(3**0.5)      #
a_y = 0.0                        # a ve b baz vektorlerinin
b_x = a_x/2                      # x ve y bileşenleri
b_y = b_x*(3**0.5)              #
```

```
baz_atomlari = [[0,0],[b_x,bag_uzunlugu/2]]
```

```
atom_listesi = [ ]
```

```
for i in kl_listesi:
```

```
    for j in baz_atomlari:
```

```
        koordinatlar = [ ]
```

```
        koordinatlar.append(j[0]+i[0]*a_x+i[1]*b_x)
```

```
        koordinatlar.append(j[1]+i[0]*a_y+i[1]*b_y)
```

```
        atom_listesi.append(koordinatlar)
```

Bu noktada artık Şekil 2.2'deki gri dikdörtgenin içinde kalan atomların x-y koordinatları “atom_listesi”ne kaydedilmiş bulunmaktadır. Şekil 2.1 hatırlanacak olursa bu dikdörtgen kıvrılıp nanotüp yapılmak istenmektedir. Bu işi yapan programlar genelde nanotüp eksenini z-ekseni ile çakışık hale getirirler; bu şekilde girdi dosyalarını hazırlamada ve işlemede büyük kolaylıklar sağlanmasının yanında zihinsel olarak sistemi hayal etmesi ve üzerinde düşünmesi de basit hale gelir.

Bunu yapmanın en kolay yolu kıvrıma işlemine geçmeden önce x-y eksenine göre θ açısı kadar “yan duran” dikdörtgeni “düzeltmek”ten geçer. Düzeltme ile kast edilen bir koordinat dönüşümüdür. Dik bir koordinat sistemi orijini etrafında saat

yönünün tersinde θ açısı kadar döndürüldüğünde yeni koordinatlar aşağıdaki matris çarpımı ile verilir.

$$\begin{pmatrix} x_2 \\ y_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \end{pmatrix}$$

Buradaki durumda koordinat sistemi saat yönünde döndürülmek istenmektedir dolayısı ile θ 'nın işareti negatiftir, bu da sadece sinüslerin işaretini ters çevirir. Elbette ki bilgisayarın önce θ açısını hesaplaması gerekir, bunun için de C vektörünün bileşenlerine ihtiyacı vardır. Python dilinin standart math modülünden trigonometrik fonksiyonlar çağrılabilir.

```
C_x = a_x*m + b_x*n
```

```
C_y = a_y*m + b_y*n
```

```
C_boy = (C_x**2 + C_y**2)**0.5
```

```
from math import acos, cos, sin, pi # Trigonometrik fonksiyonlar ve pi cagriliyor
```

```
teta = acos(C_x/C_boy)
```

```
dondurulmus = [ ]
```

```
for i in atom_listesi:
```

```
    koordinatlar = [ ]
```

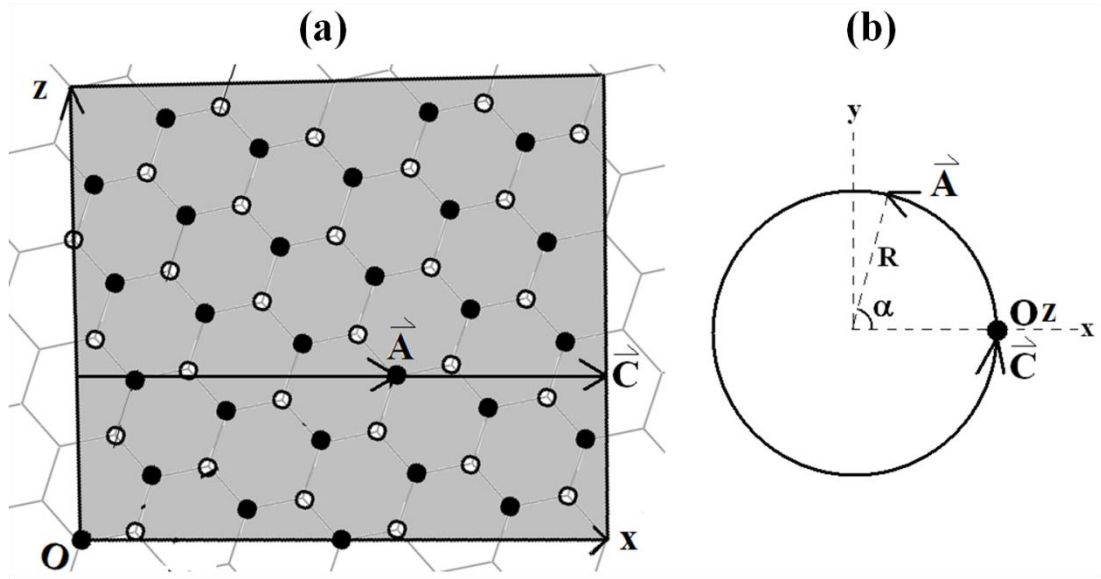
```
    koordinatlar.append(i[0]*cos(teta)+i[1]*sin(teta)) # x koordinati
```

```
    koordinatlar.append(-1*i[0]*sin(teta)+i[1]*cos(teta)) # y koordinati
```

```
    dondurulmus.append(koordinatlar)
```

Bu işlemin sonunda elde edilen yeni koordinatlar “dondurulmus” listesinin içinde saklanmaktadır.

Bu listedeki atomların y-koordinatları kıvrılmadan sonra nanotüpün eksen boyunca olan koordinatı ifade edeceğinden ve nanotüpün eksen yukarıda belirttiğimiz gibi genelde z-ekseni ile çakışık seçildiğinden dolayı son durumda z koordinatı olarak yazılmalıdır. Bu yüzden Şekil 2.3(a)’da gösterildiği gibi dikey eksen z eksen olarak yeniden tanımlanmıştır.



Şekil 2.3 (a) Döndürme işlemi sonucunda elde edilen yeni bal peteği örgüsü ve bu hal üzerinden yeniden tanımlanan eksenler (b) Kıvrırma işlemi sonunda $\vec{C}$ vektörünün ve örgü noktalarının nanotüpün çevresinde alacağı konumların keyfi bir kesit üzerinde gösterimi

Kıvrırma işleminden sonra Şekil 2.3(a)'da gösterilen $\vec{C}$ vektörünün Şekil 2.3(b)'de gösterildiği gibi bir çember etrafında dönerek kendi üzerine kapanan bir eğriye dönüşeceği açıktır. Şekil 2.3(b)'de gösterilen bu çember elbette ki oluşacak nanotüpün simetri eksenine dik bir kesitinden başka bir şey değildir ve $\vec{C}$ vektörünün uzunluğu da bu çemberin çevresine eşit olacaktır. Buradan çemberin yarıçapı da hesaplanabilir. Konumu keyfi bir $\vec{A}$ vektörü ile gösterilen bir atom da “dondurulmuş” listesindeki x-koordinatı ile orantılı olarak Şekil 2.3(b)'de gösterildiği gibi bu çemberin çevresindeki yerini alacaktır.

Bu atomun yeni yerinin Şekil 2.3(b)'de tanımlanan eksenlerdeki koordinatları α açısı bilindiği halde trigonometrik oranlardan kolayca hesaplanabilir. α açısı ise atomun “dondurulmuş” listesinde kayıtlı olan x-koordinatının C'nin boyuna oranı ile bulunabilir. Böylece problemimizin son aşaması da tamamlanmış olur.

$$T_x = a_x * T_a + b_x * T_b$$

$$T_y = a_y * T_a + b_y * T_b$$

$$T_{boy} = (T_x^{**2} + T_y^{**2})^{**0.5}$$

$$R = C_boy/(2*\text{math.pi})$$

```
kivrilmis = [ ]
```

```
for i in dondurulmus:
```

```
    koordinatlar = [ ]
```

```
    alfa = 2*pi*i[0]/C_boy
```

```
    koordinatlar.append(R*cos(alfa))
```

```
    koordinatlar.append(R*sin(alfa))
```

```
    koordinatlar.append(i[1]-T_boy/2)           # orjini z boyunca ortalamak icin
```

```
    kivrilmis.append(koordinatlar)
```

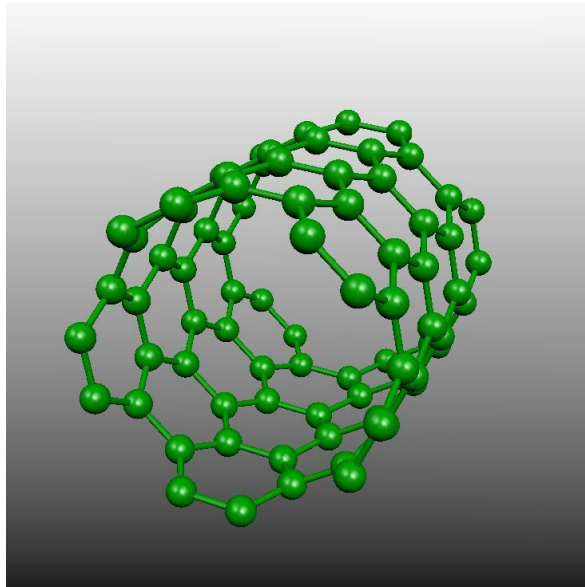
Böylelikle karbon nanotüpün koordinatları “kivrilmis” listesine yazdırılmış olur. Birçok moleküler görüntüleme programının tanıdığı bir dosya formatı olan “xyz” dosyası formatında koordinatları yazdırarak program tamamlanabilir.

```
print len(kivrilmis)
```

```
print
```

```
for i in kivrilmis:
```

```
    print '%s %8f %8f %8f' % ('C',i[0],i[1],i[2])
```



Şekil 2.4 Anlatılan program ile koordinatları yazdırılmış ve MOLEKEL programı ile görüntülenmiş 4 birim hücreli (5,5) kiralitesine sahip karbon nanotüp.

Bu algoritmanın çalışma mantığıyla prensipte sadece grafinden yuvarlanarak yapılan nanotüpler değil her türlü periyodik düzlemsel yapıdan elde edilebilecek nanotüplerin koordinatlarını bulmak mümkündür. Aynı "kiralite" tanımlaması birçok farklı yapıya genelleştirilip kullanılabilir. Yapılması gereken değişiklik baz vektörlerinde ve baz atomlarındadır.

Dikkat edilmesi gereken en önemli hususlardan bir tanesi $\vec{T}$ öteleme vektörünü indisler cinsinden bulunmasıdır zira yukarıda kağıt üzerinde gösterilen matematiksel işlemleri bilgisayara yaptırmaya kalkmak sayısal hassasiyetlerden dolayı risklidir. Dolayısı ile problemin kendine özgü simetrisi dikkate alınmalı ve kodu yazmadan önce matematiğin yukarıda gösterilen metot ile kağıt üzerinde kontrol edilmesi gereklidir. Bir diğer önemli husus $\vec{a}$ ve $\vec{b}$ baz vektörlerinin vektörel çarpımlarının pozitif z bileşenine sahip olacak şekilde seçilmesi gerektiğidir.

Bunlar haricinde nanotüpü eksen boyunca germe, sıkıştırma, eksene dik olarak ölçeklendirme (şişirme veya büzleştirme) veya eksen etrafında burma bazı araştırmalarda istenilen bir esnekliktir ve verdiğimiz kod üzerinde küçük değişikliklerle elde edilebilir. Bu değişikliklerin de eklendiği daha genel bir kod EK I'de verilmiştir.

2.2 Yoğunluk fonksiyoneli teorisi

Yoğunluk fonksiyoneli teorisi birbiri ile etkileşen çok elektronlu sistemlerin kuantum mekaniksel incelenmesinde yaygın olarak kullanılan bir teoridir. Bu teorinin temel prensibi, incelenen çok elektronlu sistemin bütün özelliklerinin taban durum elektron yoğunluğu olan ve pozisyonun skaler bir fonksiyonu olarak yazılan $n_0(\mathbf{r})$ 'nin bir fonksiyoneli olarak yazılabileceği ilkesine dayanmaktadır. Bu ilke Hohenberg ve Kohn tarafından iki ayrı teorem şeklinde ispatlanmıştır (Hohenberg & Kohn, Inhomogeneous electron gas, 1964). Ancak bu ispatta fonksiyonellerin nasıl oluşturulabileceğine dair bir şey söylenmemekte ve birden fazla sayıda elektron içeren sistemler için kesin ve tam bir fonksiyonel bilinmemektedir.

Yoğunluk fonksiyoneli teorisinin günümüzdeki geniş uygulanabilirliği Walter Kohn ve Lu Jeu Sham'ın yaklaşımları sayesinde gerçekleşmiştir (Kohn & Sham, 1965). Bu yaklaşımda çok elektronlu sistemlerde fonksiyonelleri oluşturmak için

verimli ve etkin bir yol gösterilmiştir. Walter Kohn yoğunluk fonksiyoneli teorisine bu katkısından dolayı 1998 yılında kimya dalında Nobel ödülüne layık görülmüştür.

Kohn-Sham'ın yaklaşımında statik bir dış potansiyelde birbirleri ile etkileşen elektronlar problemi, eşdeğer bir potansiyelde etkileşmeyen elektronlar problemine indirgenmeye çalışılır. Bu eşdeğer potansiyel statik dış potansiyelin etkisi haricinde elektronlar arası korrelasyon ve değiş-tokuş etkileşmelerini de kapsayacak şekilde yazılmaya çalışılır. Bu etkileşimleri gerçekçi şekilde yazabilmek teorisinin en çetrefilli kısımlarından birisidir.

Elektronlar arası etkileşimleri yazarken kullanılan en basit yaklaşımlardan bir tanesi yerel yoğunluk yaklaşımıdır (LDA). Bu yaklaşımda etkileşim enerjileri türdeş (uniform) elektron gazının çözümlerinden alınarak kullanılır. Bir diğer yaygın olarak kullanılan yaklaşım olan genelleştirilmiş gradyan yaklaşımında (GGA) yerel yoğunluk haricinde yoğunluğun değişimi (gradyanı) da hesaba katılır. Elektronların katıda delokalize olduğu durumların iyi tasvir ettiği periyodik katıhal sistemlerinde LDA yaklaşımı sıklıkla kullanılmakta ve iyi neticeler elde edilmektedir (Martin, 2004). Bu tez çalışmasında gösterilen sonuçların birçoğunda LDA kullanılmış olup gerektiği yerlerde sonuçlar GGA ile de hesaplanarak karşılaştırılmıştır.

Kohn-Sham denklemlerinde yer alan dalga fonksiyonlarını çeşitli bazlarda yazmak mümkündür. Bu tez çalışmasında Kohn-Sham dalga fonksiyonları (orbitalleri) atomik orbitallerin lineer bileşimi (LCAO) baz fonksiyonları cinsinden açılmıştır. Kullanılan atomik orbitaller önceden hesaplanmış nümerik fonksiyonlardır. Bu yöntem alternatif olarak kullanılan düzlem dalga bazına göre çok daha az sayıda baz fonksiyonu ile iyi sonuçlar verebilmekte dolayısı ile hesapsal olarak daha ucuza mal olmaktadır.

Atomlar arasındaki etkileşimlerde değerlik elektronlarının rol oynadığı göz önüne alındığında çekirdek (core) elektron yoğunluğunu hesaba katmak yerine bu elektronların değerlik elektronları üzerindeki etkisini bir “sözde-potansiyel” (pseudopotential) ile modellemek verimli ve etkin bir yöntemdir. Dolayısı ile hesaplamalarda bu sözde-potansiyel metodu kullanılmıştır. Kullanılan sözde potansiyeller önce atomların en kararlı saf kristal yapıları için test edilmiş ve örgü parametreleri üzerinden optimize edilmiştir.

Yukarıda kaba hatları ile özetlediğimiz yoğunluk fonksiyoneli teorisi tabanlı metodumuzun bu tez çalışmasında incelenen sistemlere uygulanmış parametreleri ve nümerik detayları her bölüm içerisinde “hesaplama metodu” kısımlarında ayrı ayrı verilmiştir.

3 KARBON NANO TÜPLERİN KLORLANMASI

Bu bölümde klorlanmış saf karbon nanotüpler üzerine yayımladığımız (Erbahar & Berber, 2012) sonuçlar verilmiştir.

3.1 Giriş

Karbon nanotüplerin (S.Ijima, 1991) üretim sonrası genelde katalizör ve amorf yüzey kaplamaları içerdiklerinden saf olarak elde edilebilmeleri için birtakım işlemlerden geçirilmeleri gerekmektedir.(Saito, Dresslhaus, & Dresselhaus, 1998) Genellikle ağır kimyasallar ve yüksek sıcaklıklar gerektiren bu işlemler küçük yarıçaplı nanotüplerin yok olmasına neden olabilmektedirler.(Saito, Dresslhaus, & Dresselhaus, 1998)(A.Jorio, Dresselhaus, & Dresselhaus, 2008) Bunun yanında nanotüplerin Cl_2 gibi halojen gazlarla muamele edilmesi (Gajewski, et al., 2003) karbon nanotüplere bu eski yöntemler kadar zarar vermemesi beklenen bir metot olarak öne çıkmaktadır. Bu ön beklentinin doğruluğu, elbette ki klor atomları ve karbon nanotüpün arasındaki ilişkinin tabiatının anlaşılmasına bağlıdır.

Klor atomlarının karbon nanotüpler üzerine fiziksel soğrulmasının nanotüplerin fiziksel özellikleri üzerinde büyük değişiklikler yapması beklenmemektedir. Bununla beraber eğer klor atomları nanotüpe kimyasal soğrulma ile bağlanmışlarsa fiziksel ve özellikle elektronik özelliklerinde -başka halojenlerde gözlemlendiği gibi (Seifert, Kohler, & Frauenheim, 2000)- belirgin değişiklikler olabilir. Bu çalışmamızda nanotüplerin florlama deneylerinde yapıldığı gibi (Touhara & Okino, 2000)(Hamwi, Alvergnat, Bonnamy, & Beguin, 1997) klor kullanılarak da fiziksel özelliklerinin kontrol edilebileceğini öne sürmekteyiz.

Karbon nanotüplerin klorlanması alkil halojenürler ya da doğrudan Cl_2 gazı ile gerçekleştirilebilir (Barthos, et al., 2005) zira nanotüplerin halojenür bileşikleri ayrıştırıldıkları bilinmektedir.(Yamaura, Uchida, & Yamanaka, 2007) Karbon nanotüplerin alkenlerle işlevselleştirilmesinin, nanotüplerin birçok çözücünün içindeki çözünürlüğünü arttırdığı bulunmuştur. (Boul, et al., 1999) Klorlanmış nanotüplerin bağ karakterleri ve elektronik yapıları X-ışını Emilimi ve Taramalı

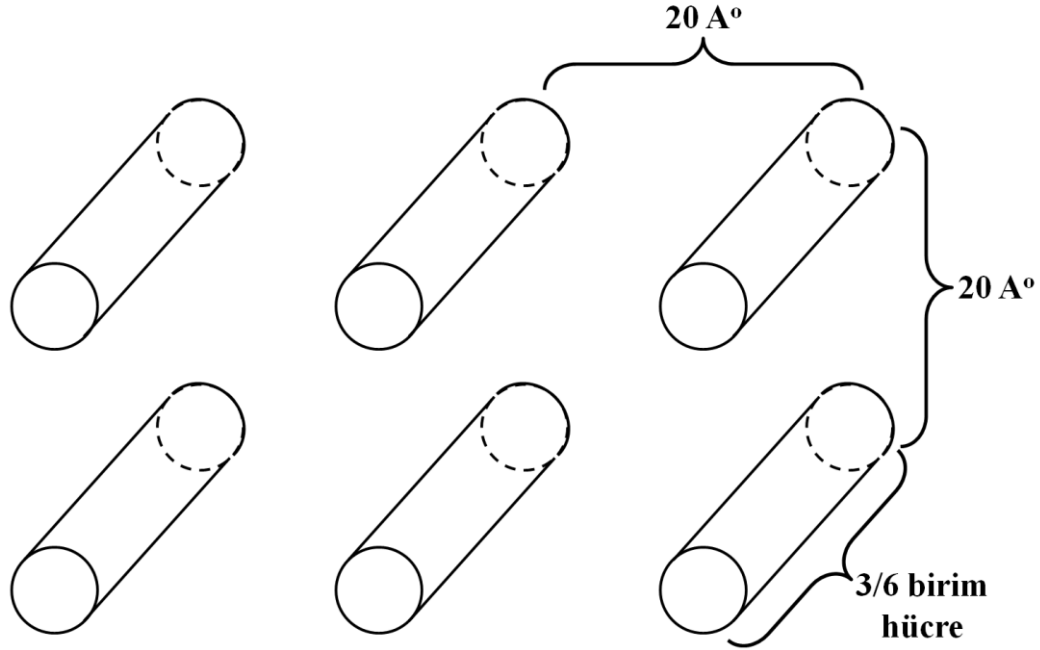
fotoelektron mikroskobu ile araştırılmıştır(Ray, et al., 2007). Ne var ki teorik çalışmalarda tek klor atomunun soğrulması üzerinde durulmuştur (Pan, Feng, & Lin, 2006)(Zhao, Buldum, Han, & Lu, 2002)(Bauschlicher, 2000). Oysa kovalent bağlanan soğrulanların karbon nanotüplere çift olarak soğrulmayı tercih ettikleri iyi bilinmektedir (Miller, Kintigh, Kim, Weck, Berber, & Tomanek, 2008). Fakat daha fazla sayıda klor atomunun soğrulması daha önce çalışılmamıştır. Bu çalışmada ilk soğrulma bölgesine yakın konumlara ikinci bir Cl atomunun soğrulması üzerinde durulmakta ve soğrulanlarda bir kümelenme eğilimi olup olmadığı incelenmektedir. Soğrulma enerjisinin lineer kusur yoğunluğuna bağlılığı da araştırılmış ve ayrıca nanotüpün içerisine ve dışarısına Cl soğrulması mukayese edilmiştir. Bunun yanında Cl_2 molekülü oluşturan iki komşu klor atomunun ayrışması sırasındaki enerji yüzeyi de hesaplanmıştır.

Bu bölümün düzeni şu şekildedir: hesaplama metodumuzun kısa bir açıklaması ve hesaplamalarımızın detayları 3.2 numaralı bölümde, sonuçlarımız 3.3 numaralı bölümde, nanotüple etkileşen klor atomlarının bağlanma karakterleri 3.3.1 numaralı bölümde, klorlanmış (5,5), (9,0) ve (10,0) nanotüplerin atomik ve elektronik yapılarındaki değişimler sırasıyla 3.3.2.1, 3.3.2.2, 3.3.2.3 numaralı bölümlerde, klorun içeriden soğrulma durumu 3.3.3 numaralı bölümde, klorun ayrışma enerjisi ise 3.3.4 numaralı bölümde ve bulgularımızın özeti 3.4 numaralı bölümde yer almaktadır.

3.2 Hesaplama Metodu

Geometri optimizasyonları ve toplam enerji hesaplamaları SIESTA kodunda uygulandığı biçimde (Ordejon, Artacho, & Soler, 1996)(Soler, et al., 2002) yerel yoğunluk yaklaşımlı (LDA) yoğunluk fonksiyonel teorisine (Hohenberg & Kohn, 1964)(Kohn & Sham, 1965) dayanmaktadır. Değiş-tokuş - korelasyon (exchange-correlation) fonksiyonu için Perdew-Zunger parametrizasyonu (Perdew & Zunger, 1981), ve kutuplanmış orbitallerle genişletilmiş çift- ζ baz kümesi kullanılmıştır. Çekirdek ve değerlik elektronları arasındaki etkileşim tam ayrılabilir biçimlerinde (Kleinman & Bylander, 1982) normu-koruyan Troullier- Martins pseudo-potansiyelleriyle (Troullier & Martins, 1991) ele alınmıştır.

Hesaplamalarımızda sırasıyla metalik, küçük aralıklı yarıiletken ve yarı iletken sistemler olan (5,5), (9,0), ve (10,0) nanotüpler kullanılmıştır. Periyodik sınır koşulları altında izole nanotüpleri iyi tasvir edebilmek için nanotüpleri kare kenarları 20 Å olan bir kare prizma örgüsüne yerleştirdik.

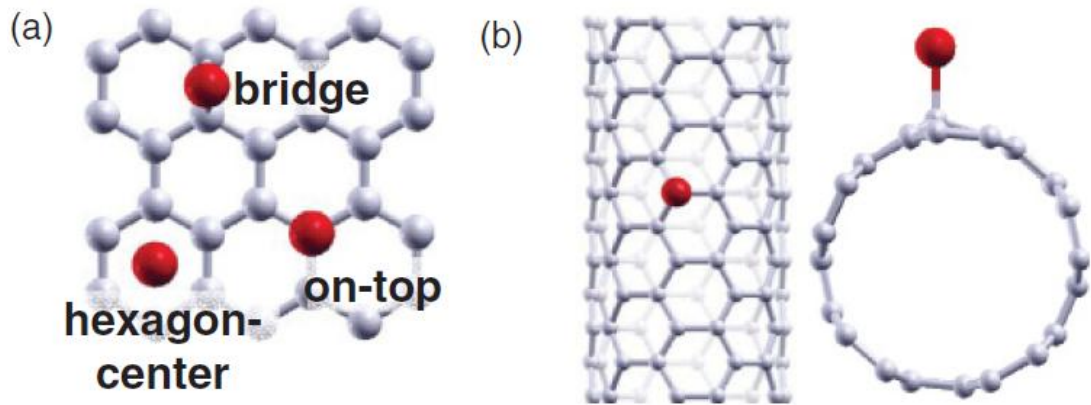


Şekil 3.1 Periyodik sınır koşulları gerektiren hesaplamalarda kullanılan örgünün şeması.

Soğrulanlar arasındaki etkileşimi en aza indirmek için süper hücreleri zig-zag nanotüpler için Şekil 3.1’de gösterildiği gibi 3, koltuk nanotüpler için 6 ilkel hücreden oluşacak şekilde aldık. Bir koltuk nanotüpünün ilkel hücresinin 1 boyutlu Brillouin bölgesindeki 36 k-noktasına eşdeğer bir k-noktası örnekleme kullandık. Yük yoğunluğu ve potansiyeller gerçek uzayda –düzlem dalga için 200 Ry ’ye karşılık gelen– bir kesme enerjisi ile hesaplanmıştır. Optimize geometriler simetri kısıtlamaları olmaksızın her atomun üzerindeki bütün kuvvet bileşenleri $0,01 \text{ eV/Å}$ ’den az olana kadar eşlenik gradyan (conjugate-gradiyent) algoritması ile elde edilmiştir. Yerel spin yoğunluk yaklaşımı (LSDA) kullanılarak muhtemel bir manyetik düzen olasılığı da araştırılmıştır. Ayrışma sonrasında Cl_2 molekülü oluşturacak olan 2 komşu Cl atomunun ayrışma reaksiyonu enerjettiği sınırlandırılmış yapısal optimizasyonlarıyla araştırılmıştır.

3.3 Sonuçlar ve Yorumlar

Ardışık Cl atomlarının soğrulmasının ilk pozisyonlarını iyi belirleyebilmek için ilk önce tek bir Cl atomunun soğrulmasını araştırdık. Şekil 3.2’de gösterildiği üzere bir Cl atomunun; C atomu tepesine (on-top), köprü pozisyonuna (bridge) ve altıgen ortası (hexagon-center) pozisyonuna olmak üzere bal peteği örgüsüne soğrulabilmesi için 3 farklı bölge mevcuttur.



Şekil 3.2 (a) Cl atomunun bal peteği örgüsündeki soğrulma bölgeleri (b) (5,5) nanotüpü üzerine soğrulan Cl atomunun optimum atomik düzeni tepeden ve yandan görünüş ile gösterilmiştir. Açık renk C atomu, daha koyu renk ise Cl atomu için kullanılmıştır.

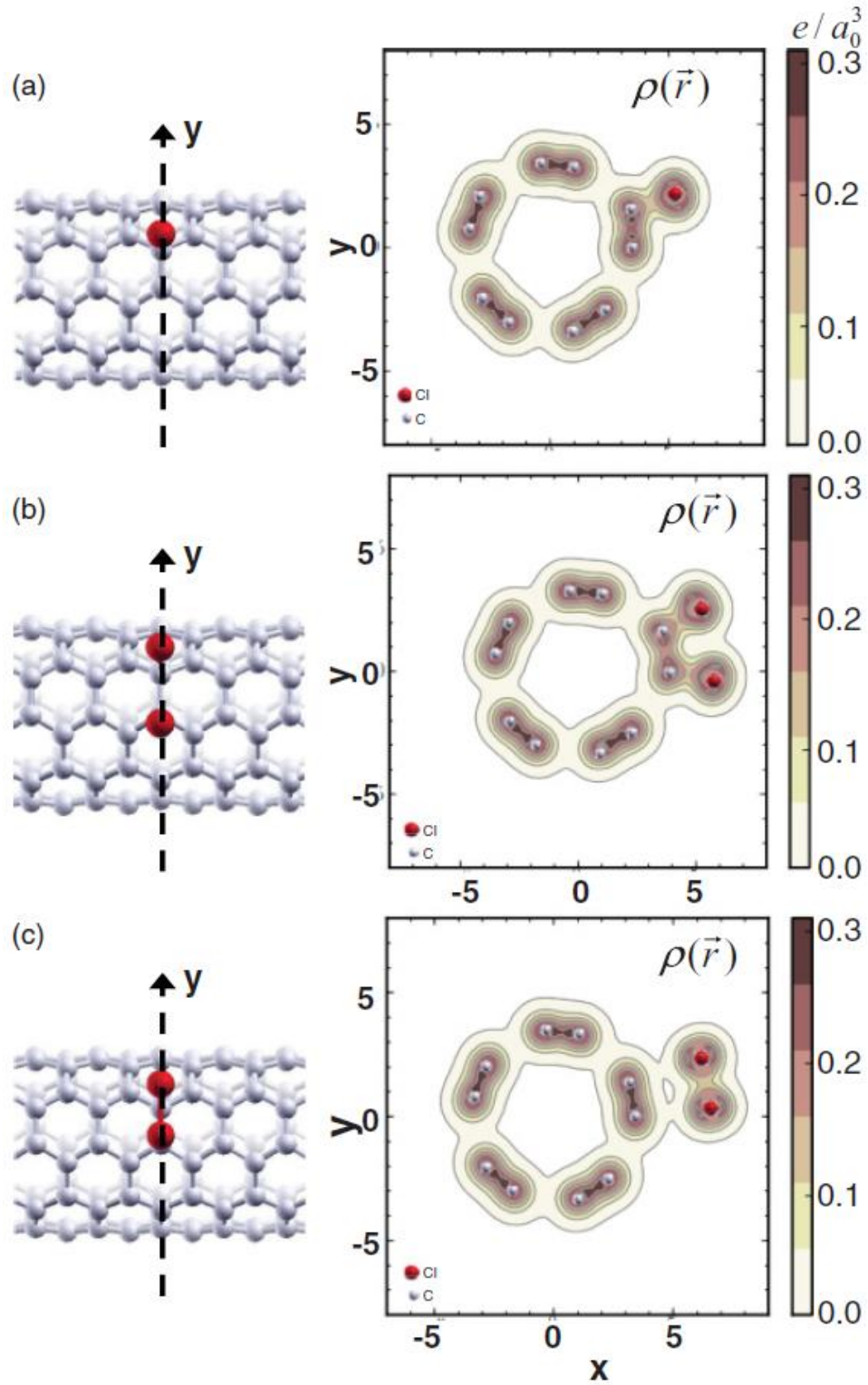
Bütün kararlı ve yarı kararlı soğrulma düzenlerini aydınlığa kavuşturabilmek için yapı optimizasyonlarımız Cl atomunun (5,5) nanotüpüne bu 3 farklı atomik dizilimi ile başlatılmıştır. Dengeye ulaşmış atomik yapı sadece tepeden soğrulma geometrisi göstererek diğer soğrulma bölgelerinin kararsız olduğunu açığa çıkarmıştır. Bu yüzden ilerleyen hesaplamalarımızda sadece tepeden soğrulma pozisyonunu dikkate aldık.

Cl atomu (5,5) karbon nanotüpe soğrulduğu zaman Cl atomuna en yakın C atomu Şekil 3.2(b)’de gösterildiği gibi tüpün dışına doğru yükselir. 4 taraftan komşusu olan bu C atomu sp^3 melezleşmesi kazanır ve kararlı geometri bu atomun etrafında bir “piramidizasyon” ile sonuçlanır. Bu C atomundaki C-C bağ uzunluğu $\sim 1,42 \text{ \AA}$ ‘dan $\sim 1,5 \text{ \AA}$ ’a çıkarken C-Cl bağ uzunluğu $\sim 1,932 \text{ \AA}$ olarak bulunmuştur. Bu artmış C-C bağ uzunluğu sp^3 melezleşmesinin diğer bir göstergesidir.

Bu yeni melezleşme Cl'nin soğrulduğu konumun civarındaki sp^2 bağlarını rahatsız eder ve ilk soğrulma bölgesi yakınındaki C atomlarının daha reaktif olması beklenir. İşte bu beklentiden dolayı araştırmamızda ilave Cl atomlarının soğrulması üzerine yoğunlaşmıştır. Artan aktivite yakın soğrulma bölgelerinin kalabalıklaşma olasılığını arttırmasına rağmen Cl atomları birbirine çok yakın hale gelerek nanotüpün üzerine fiziksel olarak soğrulmuş çift atomlu moleküller de oluşturabilir. Enerjik olarak birbirine rakip olabilecek bu iki olasılık iyi analiz edilmelidir. İlerleyen bölümlerde bu kritik nokta yeterince irdelenmeye çalışılmıştır.

3.3.1 Bağ Karakteri

Şekil 3.3'de tüp eksenine dikey düzlemlerdeki değerlik yük yoğunlukları eşdeğer eğri grafikleri (*contour plot*) ile gösterilmiştir. Bu grafikler klorlanmış karbon nanotüplerdeki bağlanma karakterini saptamamıza ışık tutmaktadır. Grafiklere karşılık gelen atomik yapılar solda gösterilmiştir. Grafiklerin çizildiği düzlem ise bu yapılar üzerinde kesik çizgiler ile belirtilmiştir. Şekil 3.3(a)'da gösterilen (5,5) nanotüpüne soğrulan tek bir Cl atomunun değerlik yük yoğunluğu kovalent bir karakter göstermektedir.



Şekil 3.3 Karbon nanotüp eksenine dik bir düzlemde değerlik yük yoğunluğu $\rho(r)$ (a) soğurulmuş tek bir Cl atomu için (b) bitişik 2 C atomu üzerine soğurulmuş bir Cl atomu çifti için (c) soğurulmuş Cl_2 molekülü için gösterilmiştir. Sağ panelde eş değer çizgileri için ölçekler gösterilmiştir. Çizgilerin yer aldığı düzlemler sol tarafta gösterilen top-çubuk modelleri üzerinde kesik çizgiler ile gösterilmiştir. C ve Cl atomları sırası ile açık ve koyu renklerle ifade edilmişlerdir. Mesafe birimleri Å cinsindendir.

(5,5) karbon nanotüpüne kimyasal bağla bağlanan Cl atomlarının değerlik yük yoğunluğu Şekil 3.3(b)'de gösterilmiştir. Grafiğin çizildiği düzlem Cl atomlarının merkezini de kapsamaktadır. Şekil 3.3(b)'deki yük yoğunluk düzeyi kovalent karakterli bir bağlanmaya işaret etmektedir. C-Cl bağ uzunluğu 1,9-2,0 Å arasındadır ve (5,5) nanotüpüne soğrulan tek Cl atomu değerlerine benzer olduğu için soğrulmanın kimyasal yolla olduğunu göstermektedir. Şekil 3.3(b)'de gösterilen 2 Cl atomu arasındaki bölgede sıfırdan farklı olan elektron yoğunluğu Cl atomları arasında zayıf bir etkileşim olduğuna işaret etmektedir. Bu etkileşim daha yüksek klorla kaplanma oranlarında önemli olabilecek niteliktedir.

Zira Şekil 3.3(b)'de gösterilen kimyasal bağın yüksek Cl kaplama oranlarında elde edilemediği gözlemlenmiştir. Hesaplamalarımızda, daha yüksek kaplama oranları soğrulan yoğunluğunu hem eksen boyunca hem de çevre boyunca arttırılarak modellenmiş ve incelenmiştir. Her iki durumda da soğrulan atomlar arasında yukarıda değindiğimiz “artık” Cl-Cl etkileşimi hem kimyasal hem de fiziksel soğrulmaya karşılık gelen enerjik olarak yozlaşmış soğrulma geometrilerine sebebiyet verebilmektedir.

2,9 Å uzaklığından (5,5) nanotüp fiziksel olarak soğrulan Cl₂ molekülünün yük yoğunluğu grafiği mukayese için Şekil 3.3(c)'de gösterilmiştir. Grafiğin çizildiği düzlem klor atomlarının merkezlerinden geçmektedir.

Karbon nanotüplere içeriden soğrulma durumu da incelenmiş ve iç duvarla kimyasal bağ oluşmasının eğrilikten dolayı engellendiği gözlemlenmiştir. Aşağıdaki şekilde (5,5), (9,0) ve (10,0) nanotüp için gösterilen yük yoğunluğu fiziksel soğrulmuş Cl₂ molekülüne benzerlik göstermektedir.

Mulliken yük analizimiz Cl atomlarından karbon nanotüpüne doğru bir yük transferi olduğunu göstermektedir. Bu nedenle bağlanmanın bir miktar iyonik bir karakter taşıdığı söylenebilir. Bu etkileşim 3.3.3 numaralı “İçeriden Soğrulma” bölümünde daha detaylı olarak incelenmiştir.

3.3.2 Atomik ve Elektronik Yapı

Soğrulanlar arası etkileşimin ihmal edilebilir olduğu en küçük süper hücre büyüklüğü soğrulma geometrileri temel alınarak tahmin edilmiştir. Atomik yapı ve soğrulma enerjisinin ~ 7 Å civarındaki eksensel uzunluk değerinde yakınsamaya başladığı gözlemlenmiştir. Hassasiyeti arttırmak adına burada ~ 14 Å'dan daha uzun süper hücrelerden elde edilen sonuçlar sunulmaktadır. Tek olarak soğrulmuş Cl atomunun yakınına soğrulan ikinci bir Cl atomunun, uzağa soğrulmasından yaklaşık $\sim 0,5$ eV kadar daha düşük bir toplam enerjiye karşılık gelmesi nedeniyle, Cl çiftlerinin soğrulmasına odaklanılmıştır. İncelenen bu halin karbon nanotüp klorlanması deneyleri ile daha gerçekçi bir şekilde ilişkilendirilebileceğine inanmaktayız.

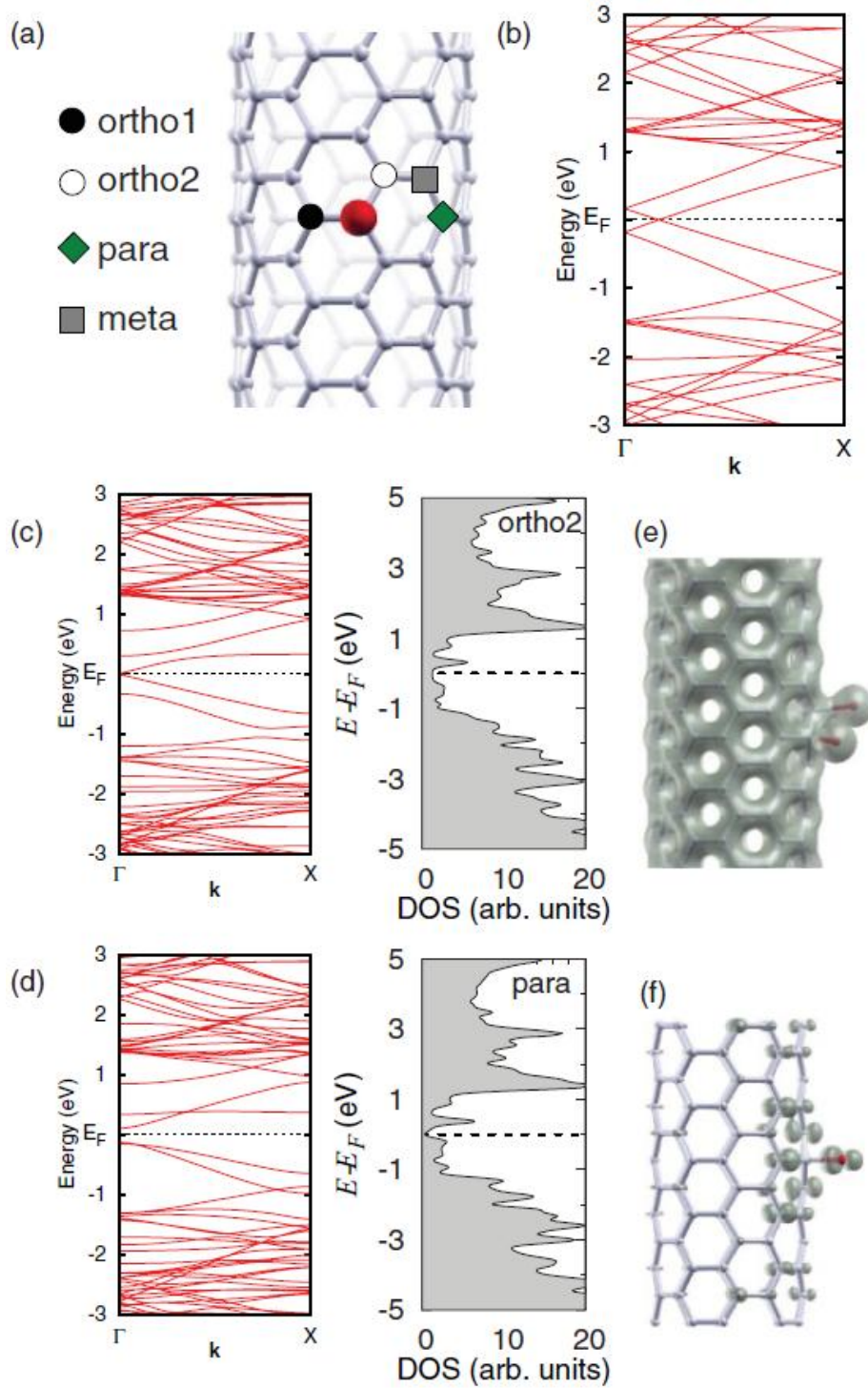
Klor atomu başına düşen soğrulma enerjisi $E_{ads} = \frac{1}{n} \{E(nCl - KNT) - E(KNT) - n \cdot E(Cl_{atom})\}$ formülü ile tanımlanmış olup burada; $E(nCl - KNT)$, üzerine n tane Cl atomu soğrulmuş karbon nanotüpün toplam enerjisini; $E(Cl_{atom})$ izole Cl atomunun toplam enerjisini; $E(KNT)$ ise saf karbon nanotübün toplam enerjisini ifade etmektedir. İzole Cl atomunun toplam enerjisi $E(Cl_{atom})$ spin kutuplanma etkileri de dikkate alınarak hesaplanmıştır.

Cl atomlarının ayrışma sonrası Cl_2 molekülleri olarak fiziksel soğrulması Cl atom çiftlerinin soğrulmaları ile rekabet edebilecek bir işlem olduğu için Cl çiftlerinin farklı kimyasal soğrulma durumları için E_{ads} değerleri fiziksel soğrulma için hesapladığımız E_{ads} değerleri ile karşılaştırılmıştır. Fiziksel soğrulma söz konusu olduğunda, yukarıda tanımlanan Cl atomu başına düşen soğrulma enerjilerinin nanotüpün çapından ve soğrulma yöneliminden bağımsız olarak hemen hemen aynı değeri gösterdiği bulunmuştur. Nanotüp üzerine soğrulan bir Cl_2 molekülü için soğrulma enerjisi değerimiz yaklaşık $\sim 2,08$ eV/atom olarak bulunmuştur. Bu değer in hesabına dispersiyon düzeltmesi (Grimme, 2006)'da tarif edildiği gibi yapılırken baz kümesi üst üste binme hatası düzeltmeleri de dahil edilmiştir.

3.3.2.1 Klorlanmış (5,5) Koltuk Nanotüp

Koltuk nanotüplerinde ilk soğrulan Cl atomunun yakınına gelecek olan ikinci Cl atomu için 4 farklı soğrulma pozisyonu incelenmiştir. Bu pozisyonlar Şekil 3.4(a)'da gösterilmiştir. Kırmızı (koyu) 3-B top ilk soğrulan Cl atomunun konumunu göstermektedir. İlk soğrulma bölgesine nispeten ikinci Cl atomunun pozisyonunu ifade etmek için arene ikame deseni terminolojisi (Rigaudy & Klesney, 1979) kullanılmıştır. Ortho1 ve ortho2 diye isimlendirdiğimiz iki ortho pozisyonu birbirlerinden, tüp eksenine ve Cl atomlarını birleştiren çizginin yaptığı açı dolayısı ile farklılık göstermektedir. Ortho2 ve para pozisyonları için $E_{ads} = -2,30$ eV/atom olarak hesapladığımız atom başına soğrulma enerjileri bunların en uygun soğrulma düzeni olduğunu göstermektedir. Tek Cl atomu için $E_{ads} = -2,07$ eV/atom olduğundan dolayı Cl atomları çiftler halinde soğrulmayı tercih edecektir. Kimyasal soğrulma için E_{ads} fiziksel soğrulmadan Cl atomu başına $-0,22$ eV daha iyidir. Bu nedenle (5,5) nanotüpüne kimyasal soğrulma fiziksel soğrulamaya nispeten daha tercih edilir bir durumdur. Ortho1 düzen için atom başına soğrulma enerjisi E_{ads} , $-2,02$ eV/atom ve meta düzeni için $-1,93$ eV/atom'dur. Meta düzeninin enerjisi fiziksel soğrulmadan daha iyi olmadığı için termodinamik dengede oluşması daha az muhtemeldir.

Tek bir Cl atomu (5,5) nanotüpüne soğrulduğu zaman C-Cl bağ uzunluğunun $1,93$ Å olduğunu hatırlayacak olursak ortho2 ve para düzenleri için dengeye gelmiş soğrulma geometrisinde C-Cl bağ uzunlukları sırasıyla $\sim 1,82$ Å ve $\sim 1,87$ Å olmaktadır. Bu da Cl çifti soğrulmasının daha güçlü bir yapısı olduğunu ima etmektedir. Bunun haricinde sp^3 melezleşmesinden beklenileceği üzere dört-komşulu C atomu etrafındaki C-C bağ uzunlukları $\sim 1,42$ Å değerinden $\sim 1,49$ – $1,56$ Å değerine yükselmektedir.



Şekil 3.4 (5,5) nanotüpünün bir çift Cl atomunun soğrulması sonucunda fiziksel özelliklerinde gözlemlenen değişimler. (a) Koltuk nanotüpte ikinci Cl atomunun ilk Cl atomuna göre soğrulma konumları için isimlendirmeler. İlk Cl atomu kırmızı (koyu renk) ile gösterilmiştir. (b) saf (5,5) nanotüpünün elektronik yapısı kıyaslama için gösterilmiştir. Klorlanmış (5,5) nanotüpü için elektronik yapı (c) ortho2 düzeninde ve (d) para düzeninde gösterilmiştir. DOS'taki elektronik durumların piklerine karşılık gelen yük yoğunlukları (e) ortho2 ve (f) para durumları için eş değerli yüzeyler olarak gösterilmiştir. Kesikli çizgiler Fermi enerjisi ifade etmektedir.

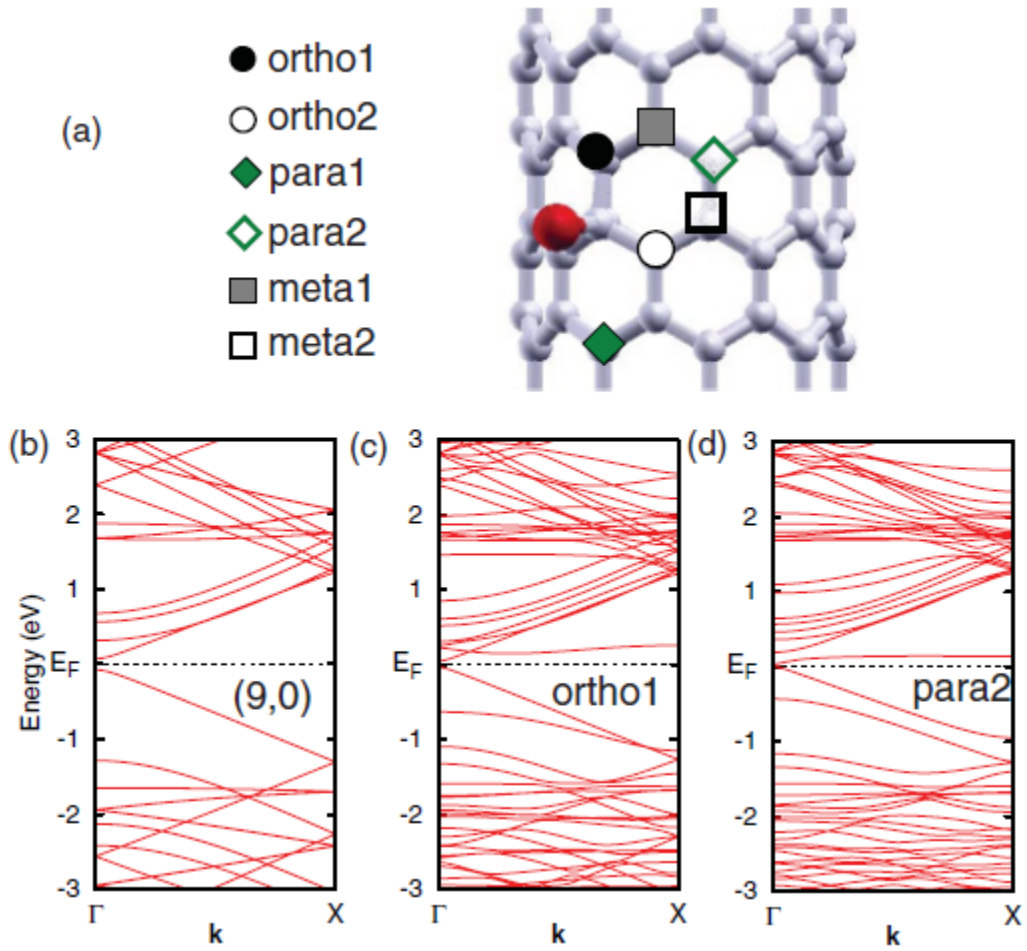
Saf (5,5) karbon nanotüpünün elektronik bant yapısı karşılaştırma için Şekil 3.4(b)'te gösterilmiştir. Şekil 3.4(c)'nin sol kısmında gösterilen ortho2 düzeninin bant yapısı saf (5,5) nanotüpünün metalik yapısını andırmakla beraber detaylar iyi incelendiğinde saf nano tüpününkü ile farklılıkları hemen belirlenebilir. Şekil 3.4(c)'nin sağ kısmında gösterilen elektronik durum yoğunluğu'nun (DOS) yakın bir incelemesi, Fermi seviyesi E_F üzerinde bir kusur durumu oluştuğunu açığa çıkarmaktadır. Fermi seviyesi E_F üstünde kalan bant çizgilerinin saf nanotüpün ve bu kusur durumunun birbirlerine karışması sonucu oluştuğu anlaşılmaktadır. Bu kusur durumunun uzaydaki dağılımını anlamak için DOS pikinin enerjisi civarındaki dar bir enerji aralığında dalga fonksiyonlarının karelerinin toplamından elde ettiğimiz elektron yoğunluğu hesaplanmıştır. Şekil 3.4(e)'de gösterdiğimiz bu yük yoğunluğunun tipik bir eş değer yüzeyi C-Cl bağından kaynaklanan yerel kusur durumunun karbon nanotüp durumu ile tamamen karışmış olduğunu göstermektedir.

(5,5) nanotüpün para pozisyonda çift klorlanması, Şekil 3.4(d)'de gösterildiği üzere elektronik yapıda küçük bir aralık açılmasına sebebiyet vermektedir. Fermi seviyesi E_F üzerindeki safsızlık durumu DOS'ta bir pike neden olmaktadır. Ortho2 düzeninden farklı olarak Şekil 3.4(d)'nin sol tarafında gösterilen bant yapısı kusur durumunun saf nanotüpün uzatılmış π -durumlarıyla karışmadığını göstermektedir. Para pozisyonunda DOS'ta görülen pikin elektronik durumuna karşılık gelen yük yoğunluğunun tipik bir eş değer yüzeyi Şekil 3.4(f)'de gösterilmiştir. Katkı durumunun uzaydaki yerel karakteri açıkça görünmektedir. Bunun yanında Cl atomunun civarındaki p orbitalinden gelen katkı da net olarak seçilebilmektedir.

Ortho2 ve para düzenlerindeki kusur durumlarının kökeni farklı olmalıdır. Ortho2 düzeninde azımsanmayacak bir Cl-Cl etkileşimi bulunmakta iken para düzeninde yeniden melezleşme Cl atomun daha da ayrılmasına izin vermektedir. Bu nedenler ortho2 düzenindeki kusur durumu zayıf Cl-Cl etkileşimiyle ilgilidir ve nanotüpün iki alt örgüsü üzerindeki durumlarla da karışabilir. Para düzeninde bu durum, çiftlenmemiş bir elektronik durumu olarak kalmaktadır.

3.3.2.2 Klorlanmış (9,0) Zig-Zag Nanotüp

Dar aralıklı yarı iletken karbon nanotüplerinin elektronik yapısındaki çift klorlanmanın etkilerini incelemek için (9,0) karbon nanotüpü kullanılmıştır. Cl soğrulan çifti için nispeten 6 pozisyon belirlenmiş ve zig-zag nanotüpler için soğrulma pozisyonlarının isimlendirmesi Şekil 3.5(a)'da tanımlanmıştır. İlk soğrulan Cl atomu kırmızı 3-B top ile ve ikinci Cl atomunun olası soğrulma bölgeleri kırmızı topa nispeten Şekil 3.5(a)'da gösterilmiştir.



Şekil 3.5 Cl atom çiftlerinin (9,0) nanotüpü üzerine soğrulması. (a) 2 Cl atomunun zig-zag karbon nanotüp üzerinde bağlı soğrulma konumları. İlk soğrulan atom 3-B kırmızı bir top olarak gösterilmiştir. (b) saf bir (9,0) nanotüpün hesaplanmış elektronik bant yapısı. (c) ortho1 düzeni ve (d) para2 düzeni için bant yapıları. Fermi enerji seviyesi kesik çizgilerle gösterilmiştir.

Ortho1 ve para2 düzenleri için hesaplanan $E_{ads} = -2,25$ eV/atom ve $-2,21$ eV/atom'luk soğrulma enerjileri neredeyse enerjik olarak yozlaşmış iki soğrulma

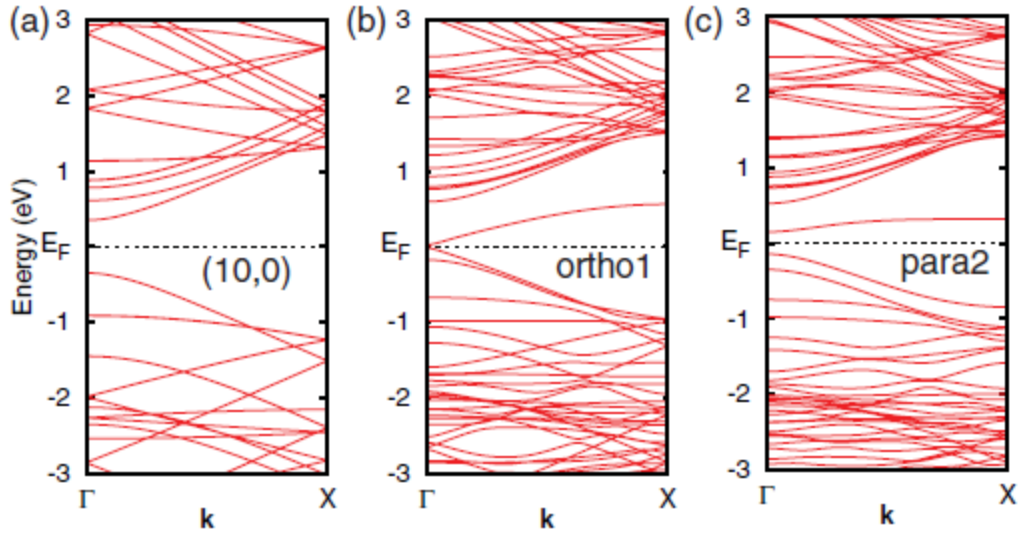
geometrisine işaret etmektedir. Bu pozisyonların enerjisi fiziksel soğrulmadan sırasıyla 0,17 ve 0,13 eV/atom daha iyidir. Tek olarak soğrulmuş bir Cl atomu için -2,00 eV/atom olan E_{ads} küçük aralıklı yarı iletken nanotüplerde de Cl atomlarının çiftler halinde soğrulması gerektiğini göstermektedir. Para1 soğrulma geometrisi -2,13 eV/atom'luk soğrulma enerjisi ile en kararlı soğrulma düzeninden daha az, fiziksel soğrulmadan ise biraz daha fazla uygundur. Meta1 ve meta2 geometrilerinin soğrulma enerjileri $E_{ads} \sim -1,91$ eV/atom olduğu için yarı kararlılardır ve görülmeleri pek muhtemel değildir. Ortho2 düzeni için kararlı kimyasal soğrulma geometrisi bulmak mümkün değildir çünkü bazı karbon atomlarının sp^2 'den sp^3 melezleşmesine dönerken gerilme enerjileri yeni oluşacak bağlar tarafından dengelenememektedir.

Saf (9,0) karbon nanotüpünün bant yapısı Şekil 3.5(b)'de gösterildiği gibidir; dar enerji aralıklı yarıiletken bir karakter gösteren bu yapıda Fermi seviyesi E_F civarındaki durumlar çift katlı yozlaşmışlardır. Ortho1 ve para2 düzenleri için en kararlı soğrulma geometrileri için bant yapıları Şekil 3.5(c) ve Şekil 3.5(d)'de gösterilmiş olup bahsedilen yozlaşmanın klorlandıktan sonra kalktığı görülmektedir. Klorlanmış (5,5) nanotüpün elektronik yapısında olduğu gibi ortho1 ve para2 geometrileri için Fermi seviyesinin E_F üzerinde bir kusur durumu görünmektedir. Kusurlarla ilgili elektron durumlarındaki düşük dağınım (dispersion) bu durumların katkılanmış sistemlerde düşük yük mobilitesi ile sonuçlanması gerektiğini göstermektedir.

3.3.2.3 Klorlanmış (10,0) zig-zag nanotüpü

Çift klorlanmış yarı iletken karbon nanotüpleri incelemek için model olarak (10,0) zig-zag karbon nanotüp kullanılmıştır. Bant yapısı Şekil 3.6(a)'da gösterilen nanotüpün Fermi seviyesi bant aralığının ortası olarak seçilmiştir. Daha önce Şekil 3.5(a)'da tanımlanan soğrulma düzenlerini kullanarak çift klorlanmış (10,0) nanotüpünün optimum yapıları elde edilmiştir. (10,0) nanotüp üzerinde tek bir Cl atomu için hesaplanan soğrulma enerjisi $E_{ads} = -1,73$ eV/atom olarak hesaplanmıştır. Bu değer (5,5) ve (9,0) nanotüpleri için hesaplanandan yaklaşık $\sim 0,30$ eV/atom daha yüksektir. (10,0) nanotüpün reaktifliği çapının büyüklüğü ve yarı iletkenliği nedeniyle elbette ki daha düşüktür. Bu eğilim Cl atom çiftlerinin soğrulması sırasındaki soğrulma enerjisi için de beklenmektedir. Buna rağmen fiziksel

soğrulma enerjisinin, çap artışı veya elektronik yapıdaki varyasyonlardan belirgin olarak etkilenmediği gözlemlenmiştir.



Şekil 3.6 Çift klorlanma ile (10,0) zig-zag nanotüpünün elektronik yapısındaki değişimler. (a) saf (10,0) nanotüpün elektronik bant yapısı. (b) ortho1 ve (c) para2 soğrulma düzenleri için (10,0) nanotüpün elektronik yapısında bir safsızlık seviyesi gözlenir. Fermi enerjisi seviyesi kesik çizgilerle gösterilmiştir.

Ortho1, para1 ve para2 düzenleri için E_{ads} soğrulma enerjileri sırasıyla -2,06 eV/atom -2,03 eV/atom, ve -2,10 eV/atom'dur. Bu enerji değerleri -2,08 eV/atom olan fiziksel soğrulma E_{ads} değerleri ile karşılaştırılabilir olduğu için sadece para2 soğrulma düzeninde klorlanma fiziksel soğrulamaya göre nispeten biraz daha tercih edilebilirdir. Bununla beraber meta düzenlerinde -1,7 eV/atom olan E_{ads} değerleri bu düzende soğrulamayı pek muhtemel kılmamaktadır.

Klorlanmanın enerjisinin nanotüp çapından ve elektronik yapıdaki enerji aralıklarından ciddi oranda etkilendiği gözlemlenmiştir. Buna karşın fiziksel soğrulma enerjisi çap artışı ile çok az değişmiştir. Bu nedenle, büyük çaplı nanotüplerde Cl_2 moleküllerinin fiziksel soğrulmasının Cl atomlarının kimyasal soğrulmasına tercih edilebilmesi kuvvetle muhtemeldir.

Saf ve çift klorlanmış (10,0) nanotüplerinin elektronik yapısı Şekil 3.6'da gösterilmiştir. Bu şekilde sadece en kararlı düzenler olan ortho1 ve para2 seçilmiştir. (10,0) nanotüplerinin elektronik yapısındaki en göze çarpan özellik Şekil 3.6(b) ve

Şekil 3.6(c)'de gösterildiği gibi bant aralığının içinde bir kusur durumunun gözlenmesidir. Bu durum daha önce hidrojenlenmiş nanotüplerde de rapor edilmiştir (Buchs, et al., 2007). Çift klorlanma sonrasında kırılmış öteleme simetrisi nedeniyle bant yapısındaki yozlaşmalar kaybolur. Bant aralığının içinde oluşan kusur durumları elektron kabul eden seviyeler olarak davranabilirler. Bütün hesaplarımızda, spin-kutuplanmış çözüm olasılıkları araştırılmış fakat en uygun düzende çift klorlanmış karbon nanotüplerin spin-kutuplanmış öz uyumlu çözümüne rastlanmamıştır.

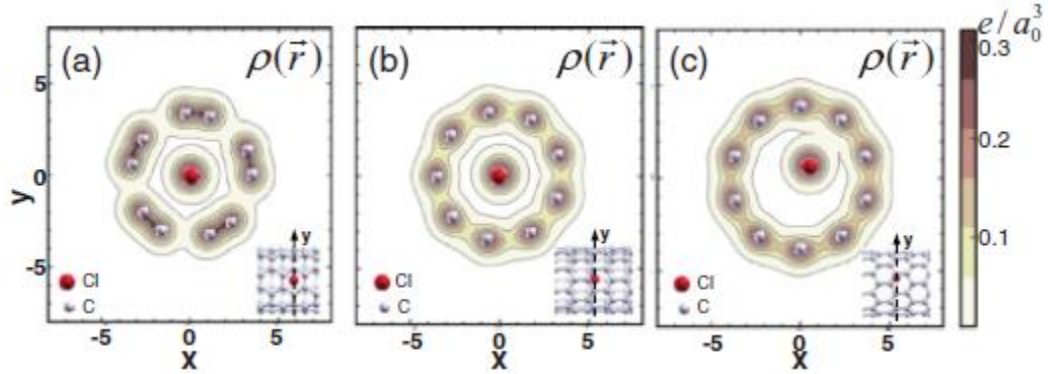
En kararlı düzende Cl atomlarının grafitsele yüzeydeki daima farklı alt örgülere soğrulduğu görülmüştür. Tek bir atom bir nanotüpe soğrulduğu zaman bir sp^2 ağının alt örgülerinden birinde boşluk oluşmaktadır ve Fermi seviyesi yakınlarında diğer alt örgüde paylaşılmayan bir π -seviyesi oluşmaktadır. Eğer bir sonraki atom diğer alt örgünün üzerine soğrulursa bu eşleşmemiş π seviyesi enerjik olarak aşağıya kayar ve toplam enerji azalır.

3.3.3 İçeriden Soğrulma

Bir sonraki adımda, tek atomdan başlayarak karbon nanotüplerin içerisindeki ardışık Cl atomları soğrulması incelenmiştir. Tek bir Cl atomunun bile -eşleşmemiş bir elektronun getirdiği reaktifliğe rağmen- nanotüpün içerisinde kimyasal bağ oluşturamayacağı bulunmuştur. Karbon nanotüpün içinde bulunan Cl atomunun durumlarını göstermek için, değerlik yük yoğunlukları (5,5), (9,0) ve (10,0) karbon nanotüpleri için eş değer çizgi grafiği olarak Şekil 3.7'de gösterilmiştir. Atomik yapının top ve çubuk modelleri grafiklerin içinde küçük olarak gösterilmiş olup grafiğin çizildiği düzlem ise bu modellerin üzerinde kesik çizgilerle gösterilmiştir. Karbon nanotüp duvarı ile Cl atomu arasında gözlemlenen sıfıra yakın yük yoğunlukları buradaki etkileşimde kovalent bir karakterin olmadığına işaret etmektedir. Bu nedenle bir Cl atomunun içeri soğrulması sırasındaki enerji kazanımı, nanotüpten Cl atomuna yük transferi nedeniyle olan fiziksel bağ temellidir.

Şekil 3.7'de gösterildiği üzere Cl atomu (5,5) ve (9,0) karbon nanotüplerinin içinde nanotüpün simetri eksenı üzerinde; (10,0) nanotüpünde ise eksen dışı bir yerleşme göstermektedir. Bunun sebebi (10,0) nanotüpün daha büyük olan çapıdır. Karbon nanotüplerin içinde bulunan tek Cl atomlarının elektronik yapısının yakından

incelenmesi, nanotüpten Cl atomuna bir yük transferi olduğunu ortaya çıkarmaktadır. Bu nedenle nanotüp içerisine soğrulma söz konusu olduğunda etkileşimin iyonik bir karakter taşıdığı söylenebilir.



Şekil 3.7 Karbon nanotüplere içeriden soğrulan Cl atomlarının bağ karakterleri. Değerlik yük yoğunlukları $\rho(r)$ eş değer eğri çizimleri ile (a) (5,5) nanotüp (b) (9,0) nanotüp ve (c) (10,0) nanotüp için tüp eksenine dik düzlemlerde gösterilmiştir. Genel değer ölçeği (c)'nin sağ panelinde verilmiştir. Bu çizimlere karşılık gelen atomik yapılar çizimlere gömülü halde gösterilmiştir. Kesikli çizgiler çizimlerin yapıldığı düzlemleri ifade etmektedir.

Tek bir Cl atomu için içeri alınma (*encapsulation*) enerjisi $E_{enc} = \frac{1}{n} \{E(nCl@KNT) - E(KNT) - n.E(Cl_{atom})\}$ olarak tanımlanmıştır. Burada $E(nCl@KNT)$ içerisinde n tane Cl atomu alınmış karbon nanotüpün toplam enerjisini; $E(KNT)$ saf karbon nanotüpün toplam enerjisini ve $E(Cl_{atom})$ ise tek bir Cl atomunun toplam enerjisini ifade etmektedir.

(5,5), (9,0) ve (10,0) karbon nanotüpleri için tek bir Cl atomunun içeri alınma enerjileri E_{enc} sırasıyla -2,53 eV/atom, -2,40 eV/atom, ve -1,79 eV/atom olarak bulunmuştur. Cl atomunun nanotüpün içine daha “sıkıca oturduğu” (5,5) ve (9,0) nanotüplerinin enerjisi etkileşim alanlarının büyüklüğü nedeniyle daha iyidir. Hesapladığımız içeri alınma enerjileri Cl atomunun nanotüpün içindeki soğrulmasının sadece (5,5) ve (9,0) nanotüplerinde tercih edilebilir olduğunu göstermektedir.

Tek bir Cl atomunun büyük çaplı nanotüplere soğrulması enerjik olarak tercih edilmemesine rağmen küçük kümeler halinde Cl atomları nanotüpün içine soğrulabilirler. Bu nedenle birden fazla sayıda Cl atomunun içeri alınmasını

araştırmaya devam edilmiştir. İkinci bir Cl atomu karbon nanotüpün içine alındığı zaman 2 Cl atomu bir Cl_2 molekülü oluşturup nanotüple fiziksel bir bağ kurar. İçeri alınan Cl_2 molekülünün Cl-Cl bağı uzunluğunun ~ 2 Å'dan (9,0) ve (5,5) nanotüplerinde $\sim 2,3-2,4$ Å'a çıktığını (10,0) nanotüpünde ise sadece $\sim 0,06$ Å'luk bir artış gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Bağ uzunluğundaki bu artışın bahsedilen yük transferinden ötürü yüklü Cl atomlarının birbirini itmesi mekanizması ile gerçekleştiği söylenebilir. Yarı iletken nanotüplerin bant aralığında seviye olmadığı için yarı iletken nanotüptlerdeki yük transferi bastırılmıştır ve elbette ki Cl-Cl bağ uzunluğunda kayda değer bir değişim gözlemlenmez.

Üç veya daha fazla Cl atomu karbon nanotüpün içinde alındığı zaman oluşan durumda da Cl-Cl bağlarının yük transferi ile zayıfladığı gözlemlenmiştir. 2'den fazla sayıda Cl atomu içeri alındığında katkı seviyeleri değerlik bandında yer aldığından dolayı yarı iletken nanotüplerde dahi yük transferi gözlemlenmeye başlanır.

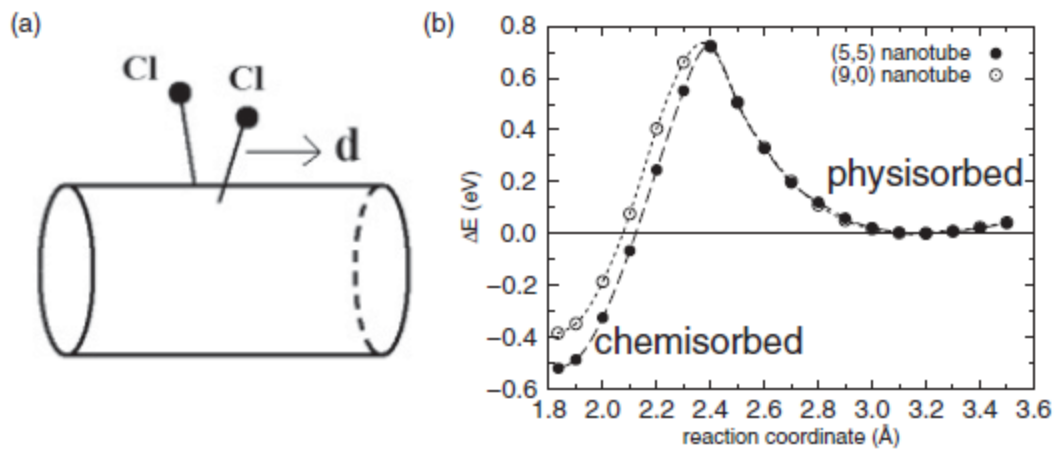
Karbon nanotüpleri içine alınan 3 Cl atomunun atomik yapısı Cl-Cl bağ uzunluğu $2,32$ Å olan homojen lineer bir zincir olarak tespit edilmiştir. 4 Cl atomundan itibaren nanotüple fiziksel olarak etkileşen genişlemiş bir Cl zinciri oluşmaya başlar. Bu zincirin yapısı yüklenmeden kaynaklanan etkiler yüzünden homojen değildir. Örneğin; merkezdeki Cl-Cl bağ uzunluğu sonlardaki bağ uzunluğundan farklılık göstermeye başlar. Daha belirleyici olmak gerekirse (5,5) ve (9,0) nanotüplerinin içine alınmış 4 atomluk Cl zinciri üzerinde duracak olursak sonlardaki Cl-Cl uzunluğu $\sim 2,5-2,6$ Å iken merkezde $\sim 2,3$ Å olduğu bulunmuştur. Daha az yük transferi gösteren (10,0) yarı iletken nanotüpünde sonlardaki Cl-Cl uzunluğu $\sim 2,4$ Å'dur. Bir karbon nanotüpünün içerisine çeşitli sayıda Cl atomlarının soğrulması bu nedenle nanotüple kimyasal yerine fiziksel bağ ile etileşen yüklü bir Cl zincirinin oluşmasına neden olur denebilir. (5,5) ve (9,0) nanotüpleri dar olduğu için bu zincir bu nanotüplerde doğrusaldır. Buna karşın (10,0) nanotüpü gibi daha yüksek çaplı nanotüplerde zigzag bir zincir haline gelmeye başlar.

3.3.4 Ayrışma Reaksiyonunun Enerji Profili

Bu bölümde son olarak, bir klor atom çiftinin ayrışma enerji profili incelenmiştir. Ayrışma sonrasında 2 Cl atomunun Cl_2 molekülü oluşturacağı göz

önüne alınmıştır. Bu reaksiyonda C-Cl bağlarının kırılması ve Cl-Cl bağ oluşumu eş zamanlı olarak gerçekleşmektedir.

Sistemde simetriden dolayı Cl atomu ve ona en yakın C komşusu arasındaki d mesafesi her iki Cl atomu için de reaksiyon sırasında aynı olarak kabul edilebilir. Şematik olarak Şekil 3.8(a)'da gösterdiğimiz üzere bu d mesafesi reaksiyon koordinatı olarak kullanılmıştır. Reaksiyon koordinatı kimyasal soğrulmadaki bağ mesafesinden 0,1 Å'luk adımlarla 3,5 Å'a kadar arttırılmış ve bu bağ şartına tabi olacak şekilde yapı optimizasyonları uygulanmıştır.



Şekil 3.8 (a) Reaksiyon koordinatı d'nin soğrulmuş 2 Cl atomunun temsili gösterimi üzerinden tanımı. (b) 2 Cl atomu ayrışıp Cl₂ molekülü oluştururken reaksiyon koordinatına karşı toplam enerji değişimi Cl₂ molekülünün fiziksel olarak soğrulduğu durumda sistemin toplam enerjisi referans olarak alınmıştır.

Bu işlemler (5,5) ve (9,0) nanotüplerinin bütün soğrulma düzenleri için tekrarlanmıştır. Ancak yarı kararlı başlangıç düzenlerinden başlatılan atomik yapıların daha kararlı düzenlerden birine geçiş yapması buradaki enerji profilini sağlıklı olarak elde etmeye mani olmuştur. Bu nedenle statik soğrulma enerji hesaplamalarında yarı kararlı olarak bulunan geometrilerin deneyde gerçekleşmesi, saf enerjetik nedenlere ek olarak dinamik nedenler yüzünden de pek muhtemel görünmemektedir.

(5,5) ve (9,0) nanotüplerinin reaksiyon enerjetikleri Şekil 3.8(b)'de gösterilmiştir. Fiziksel soğrulmuş Cl₂ moleküllü durum için enerji düzeyleri her iki nanotüpte de aynı olduğundan dolayı bu değer ortak sıfır noktası olarak seçilmiştir.

İçi dolu yuvarlaklar (5,5) nanotüpü için olan değerleri ifade ederken boş yuvarlaklar (9,0) nanotüpü değerlerini ifade etmektedir. Veri değerlerini birleştiren çizgiler ise spline fonksiyonları ile fit yapılarak elde edilmiştir. Çekici bölgede (5,5) ve (9,0) nanotüp için ΔE değerleri farklılık göstermekte olup eyer noktasına reaksiyon koordinatının 2,4 Å değerinde ulaşılmıştır. Cl atom çifti başına ayrışma için bulunan enerji bariyeri ~1,2-1,4 eV civarındadır. Bu hesaplamalar genelleştirilmiş gradient yaklaşımı (GGA)(Perdew, Burke, & Ernzerhof, 1996) kullanılarak da tekrarlanmıştır. Fiziksel soğrulma tarafındaki enerji profili değiş-tokuş korelasyon fonksiyonundan dolayı değişiklik gösterirken kimyasal soğrulma kısmındaki ayrışma bariyeri aynı bulunmuştur. Bu durumun en mantıklı açıklaması LDA'daki farklı yöndeki hataların birbirini götürmesi ile yapılabilir. Bağ şartı altındaki optimizasyonların enerji bariyerlerini olduğundan fazla hesapladığı bilinen bir gerçektir. Bu nedenle yaklaşık ~1.4 eV olarak hesapladığımız değer ayrışma bariyer için bir üst limit olarak düşünülebilir. Daha yüksek çapta nanotüplerde bu değerin daha düşük olması beklenmektedir.

Fonon frekansları tipik olarak 10^{13} Hz mertebesinde dir. Bu değeri Arrhenius formülünde deneme frekansı olarak kullanarak ayrışmanın makul sıcaklıklarda elde edilebileceği sonucu çıkarılabilir. Bu nedenle klor safsızlığının karbon nanotüplerden ayrıştırılmasının nanotüpün kendisine en az ısıtma zararı ile elde edilebileceğini savunmaktayız. Sonuçlarımız büyütülen nanotüplerin klorlama ile temizlenmesinin şu an kullanılan sert metotlara alternatif daha az zarar veren bir yöntem olduğuna işaret etmektedir.

3.4 Özet ve Sonuçlar

Özet olarak çift klorlanmış karbon nanotüplerin atomik yapısı, enerjietiği ve elektronik yapısı yanında ayrışma reaksiyonlarının enerjietiği araştırılmıştır. Cl atomlarının çiftler halinde soğrulmayı tercih ettikleri bulunmuş ve iki Cl atomunun karbon nanotüpe soğrulması üzerine yoğunlaşmıştır. Arene ikame modeli terminolojisi kullanılarak isimlendirilen ortho, meta ve para soğrulma düzenleri belirlenmiştir. Ortho ve para'nın en kararlı düzenler olduğunu bulurken meta düzenlerinin yarı kararlı olduğu bulunmuştur. Kimyasal soğrulma enerjisi karbon nanotüp çapı artırdıkça azalırken fiziksel soğrulma değerlerin belirgin olarak

değişmediği bulunmuştur. Bu nedenle Cl_2 'nin fiziksel soğrulması büyük çaplı nanotüplerde kimyasal soğrulamaya tercih edilmesi beklenir.

Metalik ve küçük aralıklı yarı iletken nanotüplerde klorlamanın nanotüplerin elektronik yapısında Fermi seviyesine yakın safsızlık durumları ortaya çıkardığı gözlenmiştir. Bu katkı durumları elektronik durum yoğunluğunda Fermi seviyesi civarında pikler halinde gözlemlenir. Klorlanma metalik nanotüplerin elektronik yapısında küçük enerji aralıkları açabilmektedir. Yarıiletken nanotüplerdeki safsızlık seviyeleri kendilerini bant aralığında göstermiştir ve elektrik özelliklerinde fark edilebilir değişiklik yapmaları beklenebilir.

Nanotüpün içine alınan Cl atomu fiziksel bağla nanotüpe bağlanır ve arada bir yük geçişi söz konusudur. İçeriye alınan birden fazla sayıda Cl atomu karbon nanotüpün içinde yüklü bir klor zinciri oluşturur. Klor zincirinin üzerindeki yük bağ uzunluklarında değişmelere sebebiyet verir.

Cl atomu çiftleri için hesapladığımız ayrışma enerji bariyerleri 1,4 eV değerinden az olmaktadır. Dolayısı ile klor safsızlığının kaldırılması karbon nanotüplere asgari ısıtma zararı ile elde edilebilir. Elde edilen nanotüplerin klorlanma ile temizlenmesi şu anki sert kimyasal metotlara nispeten daha az zarar veren bir yöntemdir.

4 KUSURLU KARBON NANOTÜPLERİN KLORLANMASI

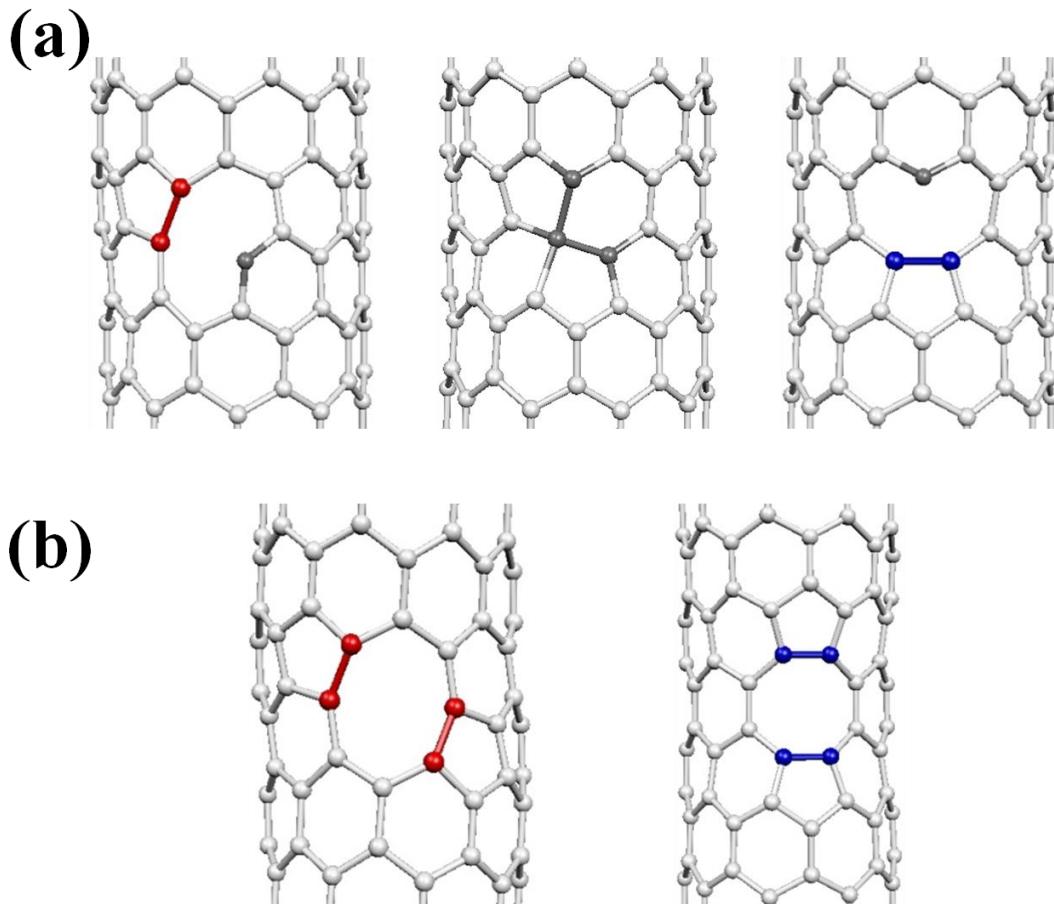
Karbon nanotüplerin yapısında gözlemlenebilecek kusurlar başlıca Stone-Wales kusurları (Stone & Wales, 1986), katkılanmış atomlar (Ewels, Telling, El-Barbary, Heggie, & Briddon, 2003) (Lehtinen, Foster, Ayuela, Krasheninnikov, Nordlund, & Nieminen, 2003) (Nordlund, Keinonen, & Mattila, 1996) ve boşluk kusurları (Amorim, Fazzio, Antonelli, Novales, & da Silva, 2007) (Carlsson & Scheffler, 2006) (El-Barbary, Telling, Ewels, Heggie, & Briddon, 2003) (Krasheninnikov, Lehtinen, Foster, & Nieminen, 2006) (Krasheninnikov & Banhart, 2007) (Krasheninnikov, Nordlund, Salonen, & Keinonen, 2001) (Rocha, Padilha, Fazzio, & da Silva, 2008) (Tang, et al., 1999) (Telling, Ewels, El-Barbary, & Heggie, 2003) (Telling, Lehtinen, Foster, Ayuela, & Nieminen, 2004) (Yamashita, Saito, & Oda, 2006) olarak sıralanabilir.

Boşluk kusurları, oluşum enerjilerinin yüksekliğinden dolayı karbon nanotüplerde oluşması en az muhtemel gibi görünen kusurlar olarak düşünülürken bu kusurlarının doğrudan gözlemlenmesi (Hashimoto, Suenaga, Gloter, Urita, & Iijima, 2004) karbon nanotüplerin yapısının başta düşünüldüğü kadar mükemmel olmayabileceğini ortaya çıkarmıştır. Nanotüp büyütülmesi işlemi sırasında veya ışıma altında oluşması muhtemel görülen boşluk kusurlarının yapı üzerindeki etkisinin incelenmesi bu sistemlerin potansiyel uygulamaları açısından çok önemlidir, çünkü yapıdaki küçük kusurların elektronik özellikler üzerinde büyük etkilere yol açabileceği bilinmektedir (Padilha, Amorim, Rocha, da Silva, & Fazzio, 2011).

Bu bölümde boşluk kusuruna (vacancy) sahip karbon nanotüplerin özellikleri gözden geçirilmiş ve bu yapıların bir ve birden fazla klor atomu ile etkileşimi incelenmiştir. Buradaki sonuçlarımız karbon nanotüplerin üretim aşamasında Cl_2 gazı kullanarak saflaştırmanın nanotüpe az zarar veren bir yöntem olduğunu gösterdiğimiz bir önceki bölümün sonuçlarını tamamlayıcı niteliktedir. Dolayısı ile hesaplamalarda kullanılan parametreler ve metod Bölüm 3.2 de detaylandırıldığı gibidir.

4.1 Karbon nanot pelerde boşluk kusurları

Karbon nanotüpün yapısından bir veya daha fazla atom çıkarıldığı durumda elde edilen durumun enerjik olarak kararsız bir yapı olduğu bilinmektedir (Berber & Oshiyama, 2006) (Berber & Oshiyama, 2008). Bu durumda yeni oluşan yapının enerjik olarak en kararlı hale gelebilmesi için yeniden yapılanması söz konusudur. Yeniden yapılanmanın ne şekilde gerçekleşeceği kusurların ilk konumlarına bağlı olabildiği gibi modelleme söz konusu olduğunda optimizasyonun başlangıç koşullarına da bağlılık gösterebilir. Bu bağlamda tek ve çift boşluk kusurlu nanotüplerin yeniden yapılanma ihtimalleri şekil 4.1’de gösterilmiştir. Yeniden yapılanmış durumların tamamında yeni beşgenlere rastlanmaktadır. Çift kusurlu karbon nanot pelerde peşpeş gelen beşgen-sekizgen-beşgen şeklindeki yapı dikkat çekicidir.

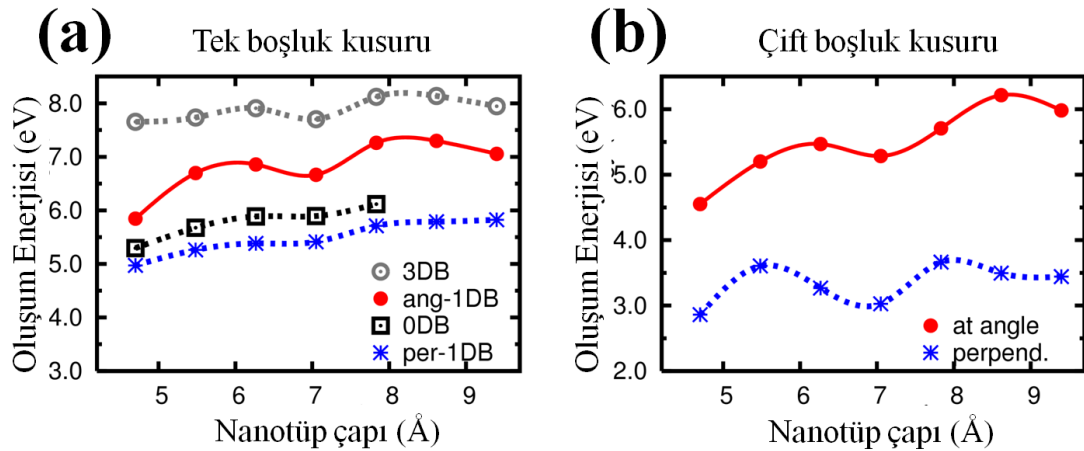


şekil 4.1 (a) Tek boşluk kusuruna sahip zig-zag karbon nanotüpte yeniden yapılanma ihtimalleri. (b)  ift boşluk kusuruna sahip zig-zag karbon nanotüpte yeniden yapılanma ihtimalleri.

Yarı-kararlı olarak düşünülebilecek bu farklı ihtimaller enerjetik olarak da birbirinden farklıdır. Kusurların enerjetik olarak incelenmesi oluşum enerjileri (E_{form}) üzerinden yapılır. Formasyon enerjisi diye de isimlendirilen oluşum enerjisi aşağıdaki formülle hesaplanır.

$$E_{form} = E(N - n) - \frac{E(N)}{N} (N - n)$$

Burada N , ilgili kusursuz nanotüpteki toplam atom sayısını gösterirken n kusurlu nanotüpte *eksik* olan atom sayısını göstermektedir. Örnek olarak tek boşluklu kusurlar içeren sistemlerde $n = 1$ iken çift boşluklu kusur içeren sistemlerde $n = 2$ 'dir. $E(N-n)$ Şekil 4.1'de gösterilen yeniden yapılanmış karbon nanotüplerin toplam enerjisidir. $E(N)$ ise ilgili kusursuz nanotübün toplam enerjisini ifade etmektedir. Kusurların oluşum enerjileri yeniden yapılanma şekline bağlı olabildiği gibi nanotübün çapına da bağlılık gösterir. Bu bağlılık yeniden yapılanma açısından en zengin ihtimalleri barındıran zig-zag nanotüpler üzerinde Şekil 4.2'de gösterilmiştir.

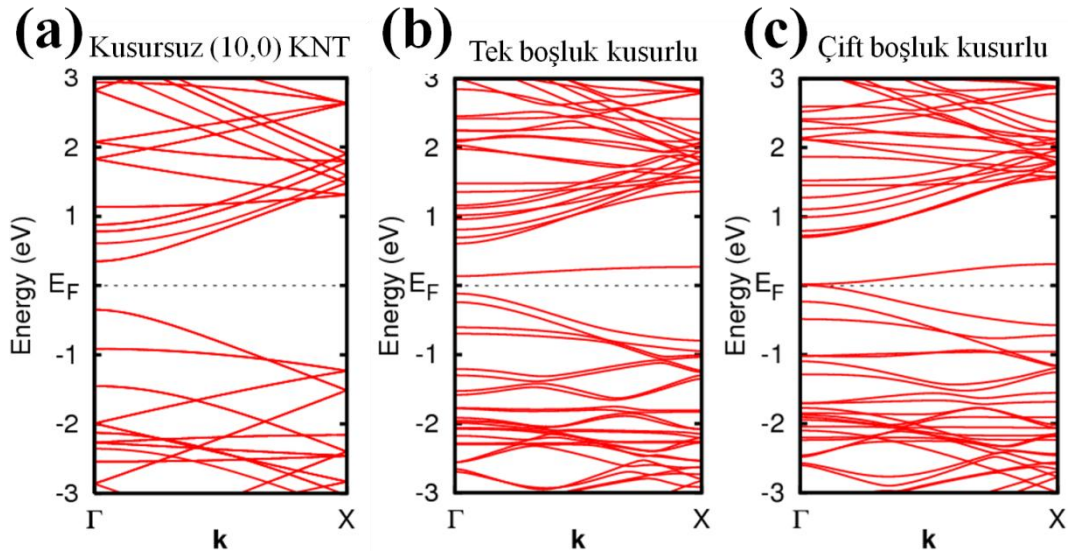


Şekil 4.2 (a) Zig-zag nanotüplerde tek boşluk kusurunun oluşum enerjisinin nanotübün çapına bağlılığı. İçi boş yuvarlak ile gösterilen noktalar yapılanmamış tek boşluk kusurlarını ifade ederken diğer noktalar Şekil 4.1(a)'da aynı renk ile gösterilen şekildeki yapılanmaları ifade etmektedir. (b) Zig-zag nanotüplerde çift boşluk kusurunun oluşum enerjisinin nanotübün çapına bağlılığı. Farklı renklerdeki noktalar Şekil 4.1(b)'de aynı renk ile gösterilen yapılanmaları ifade etmektedir.

Karbon nanotüpten gerekli sayıda karbon atomunu koparmak için verilmesi gereken enerji olarak da düşünülebilecek olan oluşum enerjileri tek ve çift boşluklu kusurlarda mukayese edildiğinde çift boşluklu kusurların oluşum enerjilerinin çok

daha düşük olduğu görülmektedir. Bunun sebebi çift boşluk kusurlu sistemlerin çok daha etkin bir biçimde yeniden yapılanmasında ve doymamış bağ bırakmamasında yatmaktadır. Zira Şekil 4.2(a)'da yıldız şekilli noktalarla gösterilen en kararlı yeniden yapılanma durumunda bile askıda olan bir bağ vardır.

Kusurların yarı-iletken karbon nanotüplerin elektronik yapısı üzerindeki etkisi Şekil 4.3'de gösterilmiştir. Yaklaşık 1 eV'luk bir bant aralığına sahip olan (10,0) karbon nanotüpünde hem tek hem çift kusur durumunda yasak enerji aralığında boş bir kusur seviyesi oluştuğu görülmektedir. Bu seviyenin uzaysal olarak kusur etrafında yerleşmiş bir yapıya sahip olduğu bilinmektedir (Berber & Oshiyama, 2008).



Şekil 4.3 (a) Kusursuz (10,0) karbon nanotüpünün bant yapısı. (b) Tek boşluk kusurlu (10,0) karbon nanotüpünün yeniden yapılanmadan sonraki bant yapısı (c) Çift boşluk kusurlu karbon nanotüpünün yeniden yapılanma sonrası bant yapısı. Her iki kusur durumunda da yapısal olarak en düşük oluşum enerjili hal seçilmiştir.

Hem moleküler orbital teorisi hem de valans bant teorisi kullanılarak yarıiletken karbon nanotüplerin kimyasal olarak en reaktif bölgelerinin kusurlarının etrafı olduğu söylenebilir. Metalik nanotüplerde elektronik yapıda belirgin değişiklikler görülmesine rağmen metalik özellik çok fazla etkilenmemektedir. Kusurlardan kaynaklanan Fermi seviyesi civarındaki elektronik durumlar metalik nanotüplerde de kimyasal olarak reaktif bölgenin kusurlar civarında olduğuna işaret etmektedirler.

4.2 Tek boşluk kusurlu nanotüplerin klorlanması

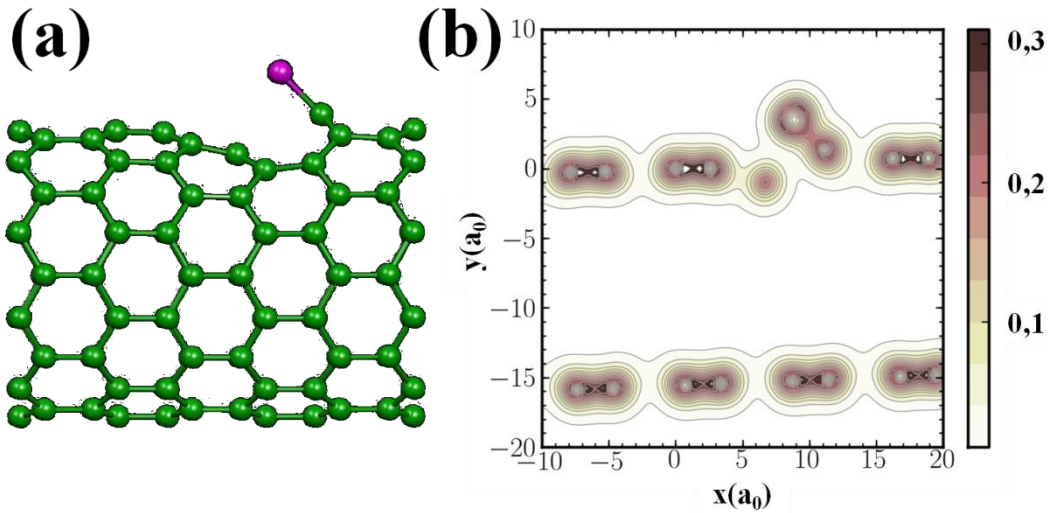
Tek boşluk kusurlu karbon nanotüplerde ilk klor atomunun nereye bağlanacağını bulmak için yeniden yapılanmış kusur bölgesi civarında birbirine eşdeğer olmayan bütün karbon atomları civarına teker teker klor atomu yerleştirilmiş ve dengeye ulaşana kadar eşlenik gradyen (CG) metodu ile yapı optimize edilmiştir. Optimize olan yapılarda klorun soğrulma enerjisi aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$E_{ads} = E(n Cl + KNT^*) - E(KNT^*) - \frac{n}{2} \cdot E(Cl_2)$$

Burada $E(n Cl + KNT^*)$ n tane klor atomu soğrulmuş kusurlu karbon nanotüpün toplam enerjisini ifade etmektedir. $E(KNT^*)$ tek başına kusurlu karbon nanotüpün toplam enerjisini ifade ederken $E(Cl_2)$ iki atomlu klor gazının toplam enerjisini ifade etmektedir. Cl atomu yerine Cl_2 gazının enerjisini kullanmanın klor gazı kullanılan deneylerle daha uyumlu olacağı düşünülmüştür.

Sırası ile metalik, küçük aralıklı yarı iletken ve yarı iletken sistemleri modellemesi için kullanılan (5,5), (9,0), ve (10,0) tek kusurlu karbon nanotüplerde tek klor atomunun diğer pozisyonlara göre büyük bir enerji farkı ile doymamış karbon atomuna bağlanmayı tercih ettiği görülmüştür. Soğrulma enerjileri sırası ile -2,72 eV, -2,15 eV ve -1,96 eV olarak bulunmuştur.

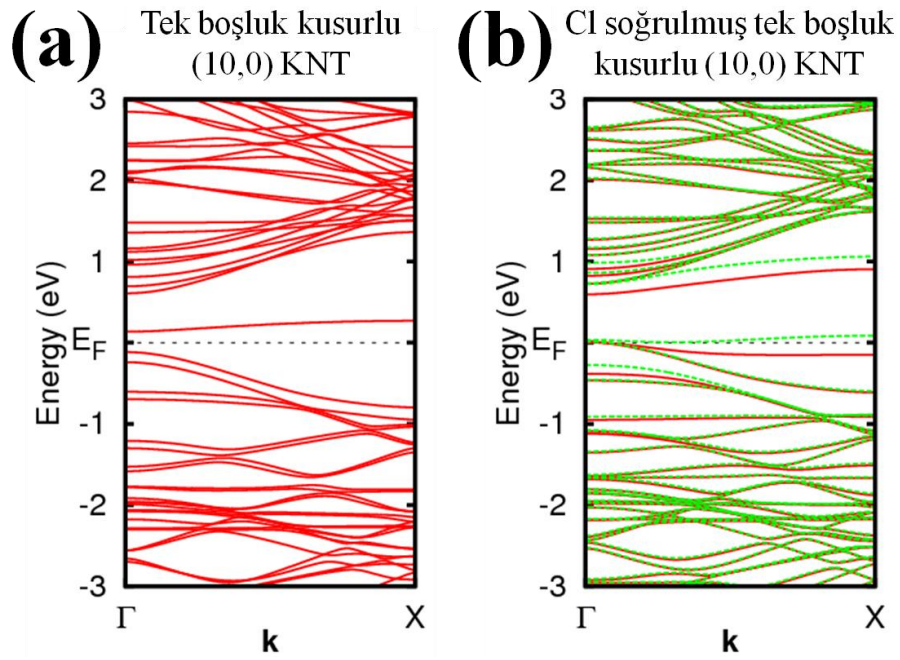
Bu soğrulmanın yapısı ve bağ karakteri tek boşluk kusurlu (10,0) karbon nanotüp üzerinde Şekil 4.4'de gösterilmiştir. Karbon – klor bağ mesafesi 1,71 Å olurken karbon– karbon– klor bağları arasındaki açı 119° olarak bulunmuştur. Buradan klorun bağlandığı karbon atomunun sp^2 melezleşmesini koruduğu anlaşılmaktadır. Şekil 4.4(b)'de gösterilen değerlik elektron yoğunluğu karbon klor arasında kovalent karakterli bir bağ olduğuna işaret etmektedir. Bu yapı (9,0) ve (5,5) karbon nanotüplerde de benzer şekilde bulunmuştur.



Şekil 4.4 (a) Tek boşluk kusurlu (10,0) karbon nanotüpte doymamış karbona klor bağlanması sonucu dengeye gelen yapının yandan görünümünün top-çubuk modeli. Yeşil toplar karbon atomunu mor top klor atomunu göstermektedir. (b) Klor atomunu ve nanotüp eksenini içine alan düzlemde yük yoğunluğunun eşdeğer eğri grafiği ile gösterimi.

Tek boşluk kusurlu karbon nanotüplerin klorlanma ile açıkta kalan bağın doyurulmasının elektronik yapı üzerindeki etkisi Şekil 4.5’de gösterilmiştir. Mukayese için Şekil 4.5(a)’da tekrar gösterilmiş olan tek boşluk kusurlu (10,0) karbon nanotüpün yasak enerji bantı aralığında yer alan kusur seviyesinin Fermi seviyesi üzerine kaydığı görülmüştür. Bu durum değiş-tokuş yarılmasına (exchange splitting) sebebiyet verebileceğinden dolayı hesaplama spin kutuplanmış şekilde tekrarlanmış ve sistemin net spine sahip olduğu görülmüştür. Çoğunluk ve azınlık spin durumları Şekil 4.5(b)’de farklı renklerle çizilmiştir. Değiş-tokuş yarılması beklentisinin doğru olduğu Fermi seviyesi etrafında gözlemlenen yarılardan açıkça görülebilmektedir.

Ardışık klor atomlarının soğrulması daha düşük oluşum enerjisine sahip olduğu bir önceki bölümde gösterilmiş olan çift kusurlu karbon nanotüpler üzerinde incelenmiştir.



Şekil 4.5 (a) Tek boşluk kusurlu (10,0) karbon nanotüpün bant yapısı. (b) Doymamış karbon atomuna Şekil 4.4’de gösterilen biçimde klor soğrulmuş (10,0) karbon nanotüpün bant yapısı. Kırmızı (düz) çizgiler çoğunluk spinlerine ait elektronik durumları gösterirken yeşil (kesikli) çizgiler azınlık spin durumlarını göstermektedir.

4.3 Çift boşluk kusurlu karbon nanotüplerin klorlanması

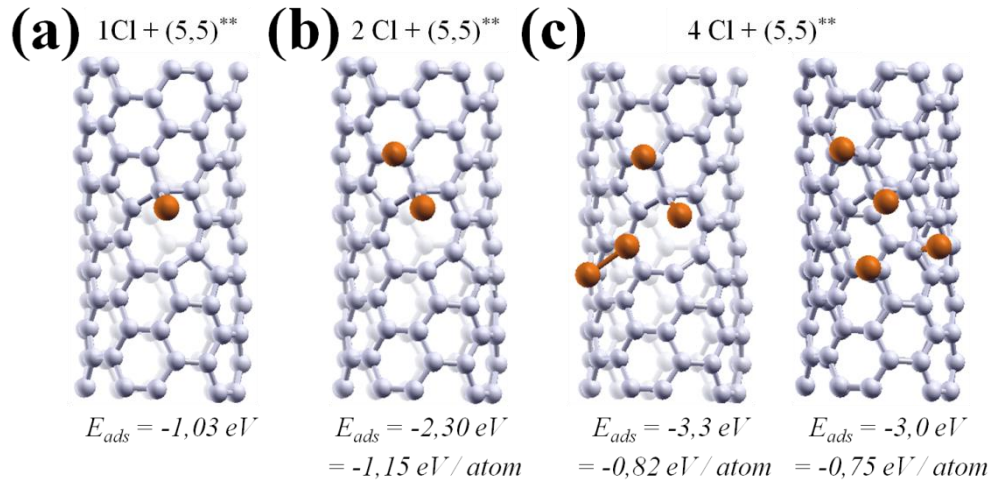
Tek boşluk kusurlu karbon nanotüplerin aksine çift boşluk kusurlu nanotüplerin yapısında doymamış karbon atomu bulunmamaktadır. Bölüm 4.1’in sonunda gösterildiği gibi bu sistemlerin elektronik özellikleri kimyasal olarak reaktif olan bölgenin kusurların yakınında olacağına işaret etmektedir. Ancak bir ve daha fazla sayıda klor atomunun soğrulmasının hangi bölgeden başlayıp hangi sıra ile devam edeceği sorusuna ilk bakışta cevap vermek kolay değildir.

Çift boşluklu kusurlar Bölüm 4.1’de anlatıldığı gibi birbirine ortak kenarı olan ve aynı doğru üzerinde yer alan sırasıyla bir beşgen, bir sekizgen ve diğer bir beşgen oluşturacak şekilde yeniden yapılanırlar. Bu yapının etrafındaki atomlar dengeye gelirken gerilim enerjisini en aza indirmek için nanotüpün içerisine doğru kıvrılır. Sonuçta dengelenen yapıda sekizgen etrafında geometrik eğriliğin arttığı söylenebilir. Fullerene ve karbon nanotüp gibi yapıların özellikle soğrulan atomlar ile etkileşim açısından kimyasal reaktivitesinin eğrilik ile arttığı bilinmektedir (Chen, Thiel, & Hirsch, 2003). Dolayısı ile en yüksek eğrilige sahip sekizgenin etrafındaki

atomların klor soğrulması açısından en uygun olması beklenebilir. Ancak bu beklentinin doğruluğu soğrulma enerjilerinin mukayese edilmesi ile anlaşılabilir. Eğriliğin yanı sıra yeniden yapılanma sırasında gerilmeden dolayı tam olarak güçlü sp^2 bağları yapamayan beşgen ve sekizgen ortak kenarındaki bağlar da reaktivitenin yüksek olmasının beklendiği bölgelerdir.

Bu bağlamda klor atomu sırası ile yeniden yapılanmış çift boşluklu kusur etrafındaki birbirine eşdeğer olmayan karbon atomları üzerine yerleştirilmiş ve yapı optimize edilerek dengeye gelmiş hallerin toplam enerjileri karşılaştırılmıştır. Soğrulma enerjisi açısından en kararlı durum bulunduktan sonra bir sonraki klor atomunun nereye bağlanacağı sorusu ilk klor atomunu soğrulduğu konumda tutarak aynı metot ile araştırılmıştır. Farklı kiraliteye sahip karbon nanotüpleri kapsamı açısından incelemede (5,5) ve (10,0) karbon nanotüpler kullanılmıştır.

Çift boşluk kusurlu (5,5) karbon nanotüp için yapı ve enerji sonuçları Şekil 4.6'da gösterilmiştir. Soğrulma enerjisi E_{ads} için Bölüm 4.1'de verilen tanım kullanılmıştır.



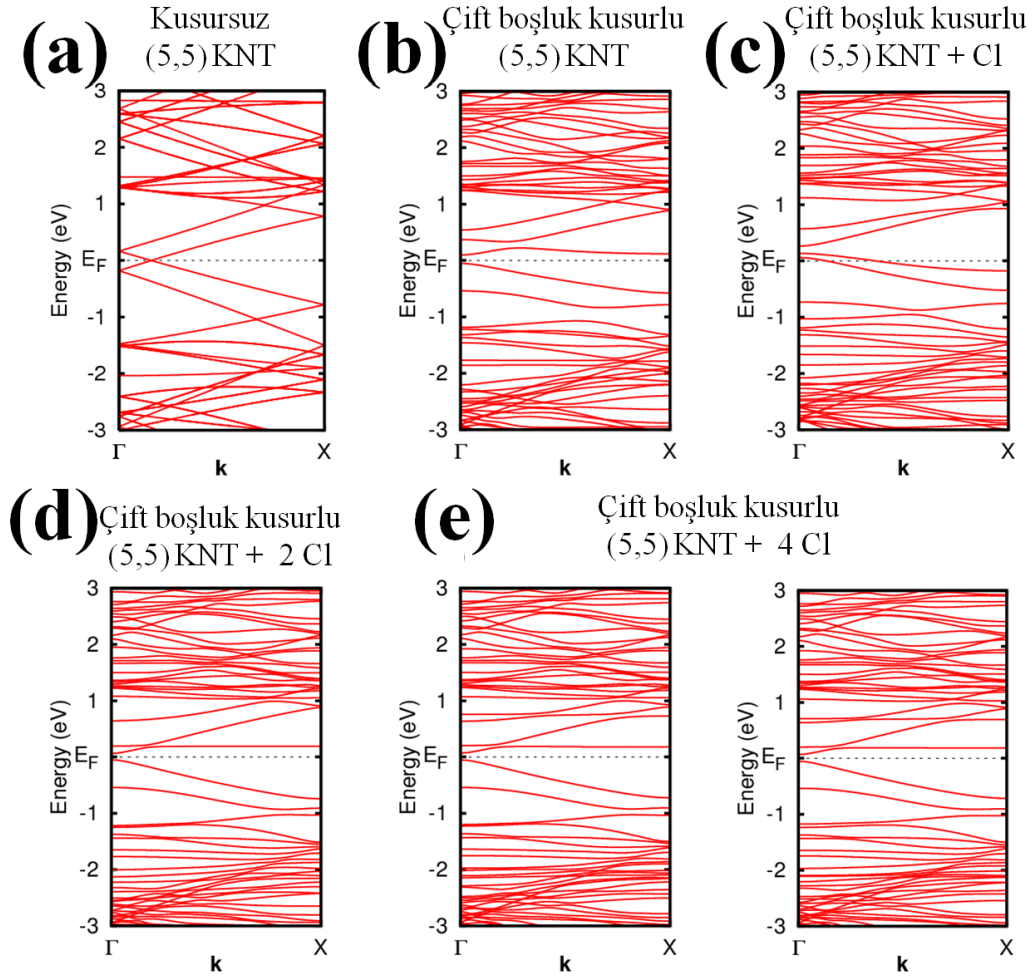
Şekil 4.6 Çift boşluk kusurlu yeniden yapılanmış (5,5) karbon nanotüpün üzerine (a) bir klor atomu (b) iki klor atomu ve (c) dört klor atomunun soğrulma konumlarını gösteren top-çubuk modelleri. Sadece en düşük soğrulma enerjili düzenler gösterilmiş, toplam soğrulma enerjileri ve klor atomu başına düşen soğrulma enerjileri modellerin altında gösterilmiştir. Dört klor atomu soğrulması için soğrulma enerjisi birbirine yakın iki düzen de (c)'de gösterilmiştir. Gri renkli toplar karbon atomlarını, turuncu renkli toplar klor atomlarını ifade etmektedir.

Enerjik olarak klor atomunun ilk soğrulmayı tercih edeceği yerin beşgen ile sekizgenin köşesi olduğu görülmektedir. Şekil 4.6(a)'da gösterilen bu durum yukarıda geometrik eğrilik üzerinden kurduğumuz reaktivite varsayımına da uygundur. Tek klor atomunun Şekil 4.6(a)'da gösterilen en iyi soğrulma durumunda soğrulma enerjisi kusursuz nanotüpe soğrulma enerjisinden $\sim 0,9$ eV daha düşüktür. Bu da klor atomlarının nanotüpün öncelikle kusurlu bölgesine soğrulmayı tercih edeceğini göstermektedir. Şekil 4.6(a)'da gösterilen konuma soğrulmuş bir klor atomuna ardışık bir klor atomunun soğrulması söz konusu olduğunda enerjik olarak en avantajlı pozisyonun ilk klorun soğrulduğu konumun hemen yanında Şekil 4.6(b)'de gösterilen beşgenin diğer köşesi olduğu bulunmuştur. Atom başına soğrulma enerjisi tek klorlu durumdan 0,12 eV kadar daha düşük olması klor atomlarının kusursuz nanotüplerde olduğu gibi çift boşluklu kusur çevresinde de çiftler halinde bağlanmayı tercih ettiğinin göstergesidir.

İkiden fazla sayıda klor atomunun soğrulması söz konusu olduğunda atom başına düşen soğrulma enerjisinde yükselme gözlemlenmiştir. Şekil 4.6(c)'de gösterilen enerjik olarak en iyi iki düzende atom başına düşen enerji iki klorlu duruma göre 0,3 eV'dan daha yüksektir. Bu yükselme kusurun çevresinin kimyasal olarak doymaya başladığının göstergesi olabilir. En düşük soğrulma enerjisine sahip olan durumda yapı optimizasyonunun klor atomlarının birleşerek Cl_2 molekülü oluşturacak şekilde sonlanması bu savı doğrulamaktadır. Bu durumda Cl_2 molekülünün kusur civarına fiziksel olarak soğrulması söz konusudur.

Klor atomlarının kimyasal olarak bağlandıkları karbon atomları ile olan mesafeleri $1,82 \text{ \AA}$ civarında olup bu mesafe Bölüm 3'de detaylıca incelenmiş olan kusursuz nanotüpe kimyasal bağlanma mesafelerinden $0,1 \text{ \AA}$ daha azdır. Bu durum kusur bölgelerin kimyasal olarak aktivitelerinin nanotüpün kusursuz bölgelerinden daha fazla olduğunu gösteren enerjik sonuçları da desteklemektedir. Klorun bağlandığı tüm karbonların çevrelerindeki bağların birbirleriyle yaptığı açı $110^\circ - 112^\circ$ civarında olması bu karbon atomlarının tek boşluk kusurlu nanotüpteki durumun aksine sp^3 melezleşmesine uğradığını göstermektedir. Dengeye ulaşmış yapıda klor atomlarının bağlandığı karbon atomlarının hepsinde dengelenmiş yapı nanotüpün dışına doğru konumlanarak sp^3 melezleşmesine uygun olarak piramitsel bir yapı oluşturmuştur.

Metalik bir nanotüp olan (5,5) karbon nanotüpün elektronik bant yapısı, bu yapıya çift boşluk kusurunun etkisi ile beraber, bu kusura Şekil 4.6’da gösterildiği gibi katkılanmış klor atomlarının etkisi Şekil 4.7’de verilmiştir.

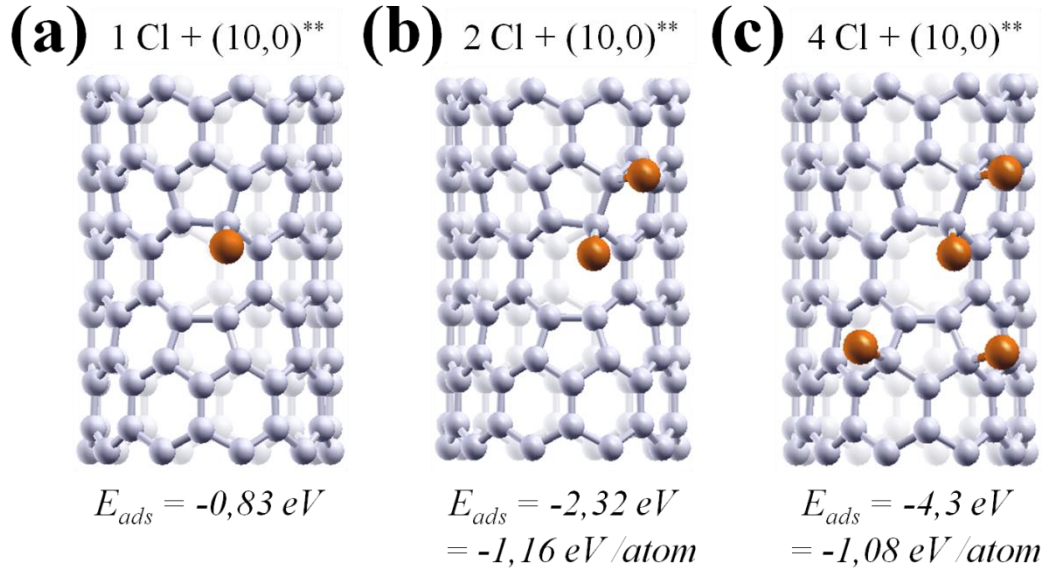


Şekil 4.7 (a) Kusursuz (5,5) karbon nanotüpün ve (b) çift boşluk kusurlu (5,5) karbon nanotüpün elektronik bant yapısı. Çift boşluk kusurlu (5,5) nanotüpe sırası ile Şekil 4.6’da gösterilen (c) tek (d) çift ve (e) dört klor soğrulmuş sistemlerin elektronik bant yapıları.

Çift boşluk kusurunun (5,5) karbon nanotüpünün metalik karakterini değiştirmede Şekil 4.7(b)’de açıkça görülebilmektedir. Tek klor soğrulduğu durumda da bu karakterin değişmediği Şekil 4.7(c)’den anlaşılmakta olup elektronik yapıda küçük değişimler gözlemlenmektedir. İki klor atomunun soğrulduğu durumda Şekil 4.7(d)’de Fermi seviyesi üzerinde gözlemlenen düz bant bunun katkı atomlarından kaynaklanan yerel bir elektronik durum olabileceğine işaret etmektedir.

Daha fazla sayıda klor soğrulması durumunda ise Şekil 4.7(e)'de gösterildiği gibi elektronik yapıda hemen hemen hiçbir değişme olmamaktadır.

Çift boşluk kusurlu (10,0) karbon nanotüplerdeki sonuçlar enerjik ve elektronik olarak (5,5) karbon nanotüpten bazı farklılıklar göstermektedir. Yapı ve enerji sonuçları Şekil 4.8'de özetlenmiştir.

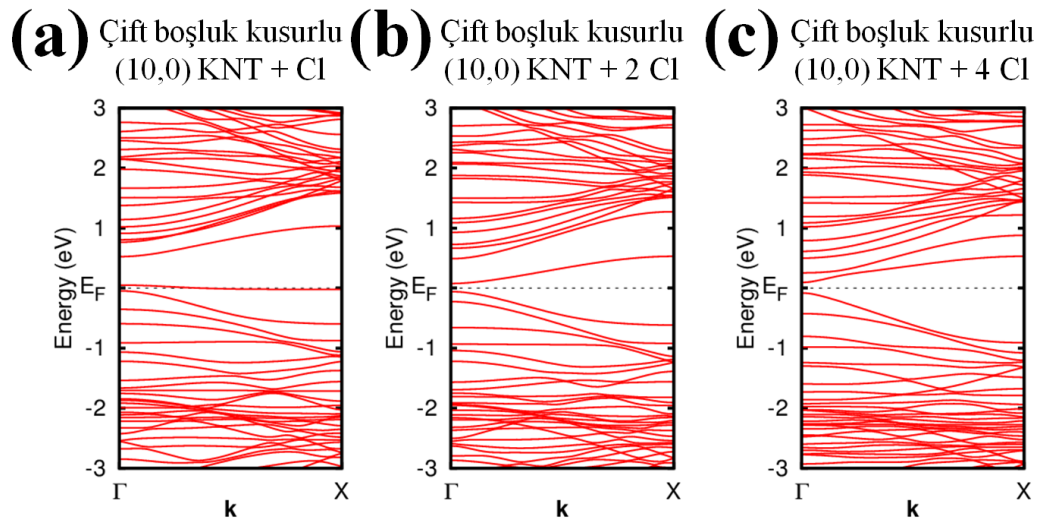


Şekil 4.8 Çift boşluk kusurlu yeniden yapılanmış (10,0) karbon nanotüpün üzerine (a) bir klor atomu (b) iki klor atomu ve (c) dört klor atomunun soğrulma konumlarını gösteren top-çubuk modelleri. Sadece en düşük soğrulma enerjili düzenler gösterilmiş, toplam soğrulma enerjileri ve klor atomu başına düşen soğrulma enerjileri modellerin altında gösterilmiştir. Gri renkli toplar karbon atomunu, turuncu renkli toplar klor atomunu ifade etmektedir.

Tek ve çift klor atomu için enerjik olarak en avantajlı soğrulma konumları (5,5) nanotüpte olduğu gibi sırasıyla beşgenin sekizgenle ortak köşesi ve onun yanındaki sekizgenle ortak olmayan beşgen köşesi olduğu gözlemlenmiştir. Tek klor atomu için soğrulma enerjisi çift boşluk kusurlu (5,5) karbon nanotüpte hesaplanandan 0,2 eV kadar yüksek olmasına rağmen çift klor atomunun soğrulması durumunda atom başına düşen soğrulma enerjisi (5,5) sistemi için gözlemlenenle hemen hemen aynı olmaktadır. Çift kusurlu (10,0) nanotüpe dört klor atomunun soğrulması durumunda atom başına düşen soğrulma enerjisinin (5,5) için olan ve fiziksel soğrulma içeren durumdan 0,25 eV daha düşük olması bu sistemdeki çift boşluk kusurunun etrafının kimyasal aktivite açısından daha zengin olduğunu göstermektedir.

Yapısal özelliklere bakılacak olursa klor atomunun bağlandığı karbon atomlarının dört bağı arasındaki açılar çift boşluk kusurlu (5,5) nanotüpünde olduğu gibi bu karbonların sp^3 hibritleşmesine sahip olduğunu göstermektedir. Ancak klor karbon mesafelerinin klorların ilk soğrulduğu yerlerde $1,80 - 1,81 \text{ \AA}$ 'e kadar düşmesi enerji sonuçlarının işaret ettiği gibi çift boşluk kusurlu (10,0) karbon nanotüpün kusurlarının etrafının (5,5)'e göre kimyasal olarak çok daha aktif olduğunu doğrulamaktadır. Aynı beşgen- sekizgen- beşgen yapısına sahip olan çift boşluk kusurlu (5,5) ve (10,0) karbon nanotüplerinin kusurları civarındaki kimyasal aktivitelerindeki bu farklılığın karbon nanotüplerin yarıçaplarından kaynaklandığı düşünülebilir. Ancak tatmin edici bir inceleme elektronik yapılarının mukayesesi ve klorlama etkisinin bu yapıya etkisi ile anlaşılabilir.

Çift boşluk kusurlu (10,0) karbon nanotüpün kusurlarının etrafına Şekil 4.8'de gösterildiği gibi bir ve birden fazla klor atomunun soğrulması durumunda elektronik yapısında meydana gelen değişimler Şekil 4.9'da gösterilmiştir.



Şekil 4.9 Çift boşluk kusurlu (10,0) nanotüpe sırası ile Şekil 4.8'de gösterilen (a) tek (b) çift ve (c) dört klor soğrulmuş sistemlerin elektronik bant yapıları.

Kusursuz (10,0) karbon nanotüp daha önce bahsedildiği ve Şekil 4.3(a)'da gösterildiği gibi yaklaşık 1 eV'luk yasak enerji aralığına sahip yarı iletken bir yapıya sahiptir. Çift boşluk kusurunun bu yapının elektronik özellikleri üzerinde Şekil 4.3(c)'de gösterildiği gibi büyük bir etkisi olmakta ve kusurlu sistem metalik bir karakter kazanmaktadır. Çift boşluk kusurlu (10,0) karbon nanotüpünün klorlanması

Şekil 4.9(a)'da tek klor atomlu durum için gösterildiği üzere Fermi seviyesine yakın dağınımsız bir katkı seviyesi olarak kendini göstermeye başlar. Ancak esas çarpıcı etkiler daha fazla sayıda klorlanma ile ortaya çıkar. Şekil 4.9(b) ve Şekil 4.9(c)'de iki ve dört klor atomunun nispeten Şekil 4.8(b) ve Şekil 4.8(c)'de gösterilen düzende soğrulmasının etkisi gösterilmiştir. İki halde de Fermi seviyesi civarında gözlemlenen katkı seviyeleri nanotüpün elektronik durumları ile karışmış kuvvetli dağınım gösteren durumlardır. Yine her iki durumda da sistem çift boşluk kusurunun sonucu gelişen metalik karakteri terketmiş ve küçük aralıklı bir yarı iletken özelliği göstermeye başlamıştır.

4.4 Özet ve sonuçlar

Bu bölümde boşluk kusuruna sahip karbon nanotüplerin özellikleri gözden geçirilmiş ve bu yapıların bir ve birden fazla klor atomu ile etkileşimi incelenmiştir.

İncelemeye tek boşluk kusurlu nanotüpler ile başlanmıştır. Sırası ile metalik, küçük aralıklı yarı iletken ve yarı iletken sistemleri modellemesi için kullanılan (5,5), (9,0), ve (10,0) tek kusurlu karbon nanotüplerde tek klor atomunun diğer pozisyonlara göre büyük bir enerji farkı ile doymamış karbon atomuna bağlanmayı tercih ettiği görülmüştür. Cl_2 gazının ayrışması göz önüne alınarak hesaplanan atom başına soğrulma enerjileri sırası ile -2,72 eV, -2,15 eV ve -1,96 eV olarak bulunmuştur. Üç sistemde de klorun bağlandığı karbon atomunun sp^2 melezleşmesini koruduğu görülmüştür.

Ardışık klor atomlarının soğrulması daha düşük oluşum enerjisine sahip olan çift boşluk kusurlu karbon nanotüpler üzerinde incelenmiştir. Çift boşluk kusurlu karbon nanotüplerde klor soğrulması açısından hem enerjik hem elektronik olarak en aktif bölgenin beşgen- sekizgen- beşgen biçiminde yeniden yapılanmış kusur bölgesinin civarı olduğu bulunmuştur.

Çift boşluk kusurlu (5,5) karbon nanotüplerde tek klor atomunun en iyi soğrulma durumunda soğrulma enerjisinin kusursuz nanotüpe soğrulma enerjisinden ~0,9 eV daha düşük olduğu bulunmuştur. Bu da klor atomlarının nanotüpün öncelikle kusurlu bölgesine soğrulmayı tercih edeceğini göstermektedir. Ardışık klor

soğrulmaları söz konusu olduğunda enerjik olarak en avantajlı pozisyonun ilk klorun soğrulduğu konumun hemen yanında kusur bölgesinde olduğu bulunmuştur. Bu da klor atomlarının kusursuz nanotüplerde olduğu gibi çift boşluklu kusur çevresinde de çiftler halinde bağlanmayı tercih ettiğinin göstergesidir.

İkiden fazla sayıda klor atomunun soğrulması söz konusu olduğunda atom başına düşen soğrulma enerjisinde yükselme gözlemlenmiştir. Bu yükselme kusurun çevresinin kimyasal olarak doymaya başladığının göstergesi olabilir. En düşük soğrulma enerjisine sahip olan durumda yapı optimizasyonunun klor atomlarının birleşerek Cl_2 molekülü oluşturacak şekilde sonlanması bu savı doğrulamaktadır. Bu durumda Cl_2 molekülünün kusur civarına fiziksel olarak soğrulması söz konusudur.

Klor atomlarının kimyasal olarak bağlandıkları karbon atomları ile olan mesafeleri $1,82 \text{ \AA}$ civarında olup bu mesafe Bölüm 3’de detaylıca incelenmiş olan kusursuz nanotüpe kimyasal bağlanma mesafelerinden $0,1 \text{ \AA}$ daha azdır. Bu durum kusur bölgelerin kimyasal olarak aktivitelerinin nanotüpün kusursuz bölgelerinden daha fazla olduğunu gösteren enerjik sonuçları da desteklemektedir. Klorun bağlandığı tüm karbonların çevrelerindeki bağların birbirleriyle yaptığı açı $110^\circ - 112^\circ$ civarında olması bu karbon atomlarının tek boşluk kusurlu nanotüpteki durumun aksine sp^3 melezleşmesine uğradığını göstermektedir. Klor atomlarının bağlandığı karbon atomlarının, dengelenmiş yapıların hepsinde nanotüpün dışına doğru konumlanarak sp^3 melezleşmesine uygun olarak piramitsel bir yapı oluşturduğu görülmüştür. Çift boşluk kusurlu (5,5) karbon nanotüplerin metalik karakterlerinin klor soğrulması ile değişmediği gözlemlenmiştir.

Çift boşluk kusurlu (10,0) karbon nanotüplerdeki sonuçlar enerjik ve elektronik olarak (5,5) karbon nanotüpten bazı farklılıklar göstermektedir. İlk farklılık bu sistemlerde kusur çevresinin kimyasal olarak daha aktif oluşudur. Bu durum soğrulma enerjileri ve bağ uzunlukları sonuçları ile doğrulanmaktadır. Bir diğer önemli fark (10,0) sisteminin elektronik olarak karakterini değiştirmesidir. Kusursuz halde yarı iletken olan (10,0) karbon nanotüpler çift boşluk kusurlu halde metalik karakter göstermeye başlarken klorlanmanın neticesinde küçük yasak bant aralığına sahip yarı iletken özelliği göstermeye başlamıştır.

Buradaki gösterilen sonuçlar karbon nanotüplerin üretim aşamasında Cl_2 gazı kullanarak saflaştırmanın nanotüpe az zarar veren bir yöntem olduğunu gösterdiğimiz bir önceki bölümün sonuçlarını tamamlayıcı niteliktedir.

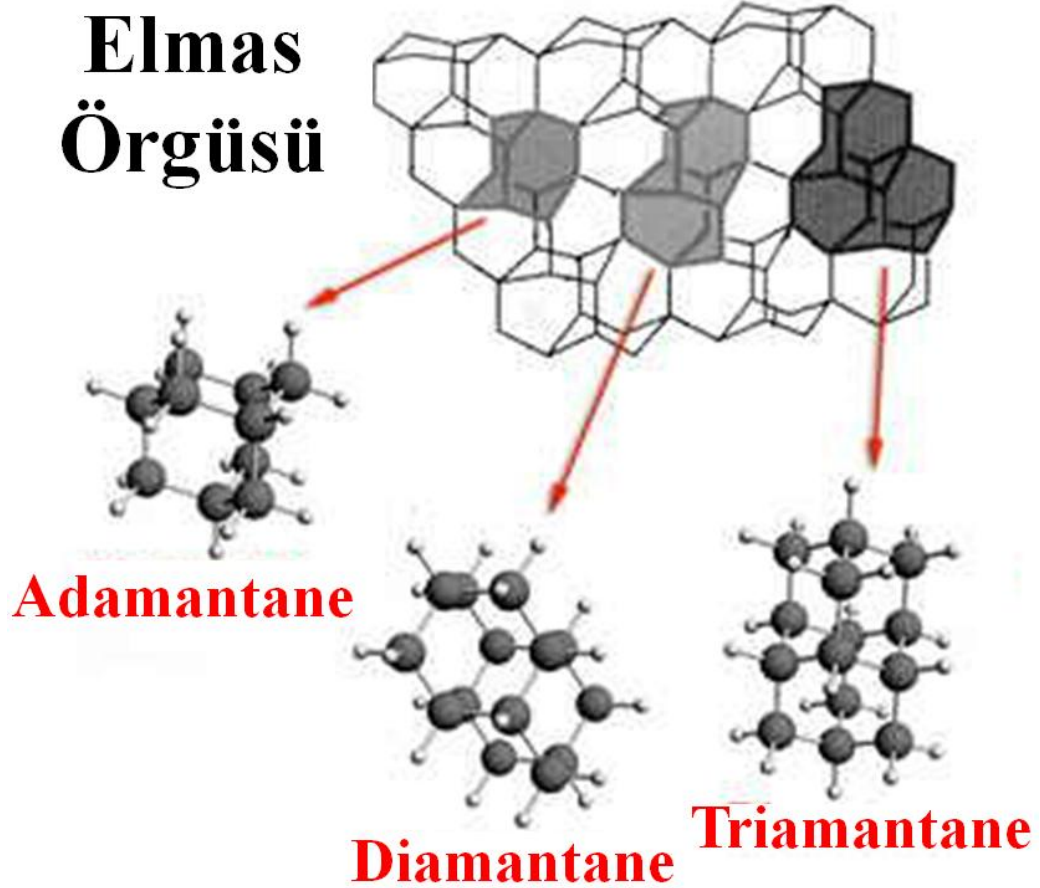
5 DIAMONDÖİDLERİN BOR VE AZOT İLE İŞLEVSELLEŞTİRİLMESİ

Bu bölümde diamondoidlerin enerjik, yapısal ve elektronik özellikleri hesaplamalı yöntemlerle incelenmiştir. Saf diamondoidlerin kararlılığı geliştirilen bir matematiksel model ile saf elmasın kararlılığı ile mukayese edilmiştir. Saf elmasta olduğu gibi diamondoidlerin de bor ve azot atomları ile katkılanabileceği düşünülmüş ve yapılarındaki karbon atomlarının bor ve azot atomları ile yer değiştirmesi durumu incelenmiştir. Hesaplamalarda tek bir atomla katkılanmış diamondoidlerin üzerinde durulmuş, enerjik ve elektronik özellikleri incelenmiştir. Katkı bölgeleri, bu bölgelerin kararlılıkları, yüzeydeki yapının yeniden düzenlenmesinin yanında elektronik yapıdaki katkı seviyeleri hakkında bulunan sonuçlar katkılanmış diamondoidlerin optik özellikleri hakkında önemli ve kilit sayılabilecek bilgiler ortaya çıkarmıştır.

5.1 Diamondoidlerin genel özellikleri

Diamondoidler, Şekil 5.1’de gösterildiği gibi elmas örgüsünden elde edilebilecek en küçük “kafes” yapı olan 10 atomlu karbon iskeletlerinin çeşitli şekillerde birbirleri ile birleşerek oluşturduğu ve hidrojenle doyurulmuş olan moleküllere verilen genel isimdir. Bu şekilde seçilebilecek en küçük molekül adamantane olarak isimlendirilir ve $C_{10}H_{16}$ kimyasal formülü ile gösterilir.

Nano-elmaslar olarak da bilinen diamondoidler yapısında barındırdıkları kafes sayısına göre isimlendirilirler. Örnek olarak Şekil 5.1’de adamantane haricinde gösterilen iki ve üç kafesli yapılar sırasıyla diamantane ve triamantane olarak isimlendirilirler. Benzer şekilde bu isimlendirme daha fazla sayıda kafes içeren yapılar için tetramantane, pentamantane, hexamantane vs. olarak latince ön adlarla devam eder.



Şekil 5.1 Çeşitli diamondoidlerin karbon iskeletlerinin elmas örgüsü ile ilişkisi. Elmas örgüsünden elde edilebilecek en küçük kafes yapının hidrojenle doyurulmuş haline adamantane ismi verilir. Daha büyük diamondoidler bu kafeslerin birbirlerine eklenmesi ve açıkta kalan bağların hidrojen ile doyurulması ile elde edilirler.

Diamondoidler kafeslerin birbirlerine eklenmesi ile oluştuğu için yapılarında barındırdıkları kafes sayıları cinsinden genel bir kimyasal formül bulmak mümkündür. Adamantane'den başlayacak olunursa kafesler birbirlerine 6 karbon atomunu paylaşarak eklendiği için her yeni gelen kafesin yapıya 4 karbon atomu ile 4 hidrojen atomu eklediğini görmek zor değildir (Bu çıkarıma bazı yapı izomerlerinin özel geometrilerinden kaynaklanan istisnalar vardır.) Bu şekilde genel kimyasal formülü $C_{4n+6}H_{4n+12}$ olarak yazılabilir. Burada n yapıdaki kafes sayısıdır. Örnek olarak triamantane molekülünde 3 kafes olduğu için kimyasal formülü $C_{18}H_{24}$ olarak verilir.

Üçten fazla sayıda kafes barındıran diamondoidlerin kimyasal formülleri yukarıdaki genel formülle kesin bir biçimde belli olmasına rağmen kafeslerin

birbirlerine nereden bağlanıp yapıyı nasıl büyüttüklerine bağlı olarak aynı kimyasal formüle sahip farklı yapı izomerleri oluşmaya başlar.

Tablo 5-1 Kafes sayılarına göre ilk diamondoidlerin isimlendirilmesi ve yapı izomeri sayıları

Kafes Sayısı (n)	İsim	Kimyasal Formül	Yapı İzomeri Sayısı
1	Adamantane	$C_{10}H_{16}$	1
2	Diamantane	$C_{14}H_{20}$	1
3	Triamantane	$C_{18}H_{24}$	1
4	Tetramantane	$C_{22}H_{28}$	4
5	Pentamantane	$C_{26}H_{32}$	10
6	Hexamantane	$C_{30}H_{36}$	24

Hexamantane molekülüne kadar olan diamondoidlerin kafes sayıları, isimlendirilmeleri, kimyasal formülleri ve yapı izomeri sayıları Tablo 5-1’de gösterilmiştir.

Diamondoidlerin tabiatta ham petrol tortularında var olduğu belli bir zamandan beri bilinmektedir (Mansoori, 1997)(Gurrola, Escobedo, & Mansoori, 1998). Ancak ham petrolden saflaştırılarak yapısında bir düzineden fazla kafes barındıran “polymantane” moleküllerinin kristalleri halinde ilk defa 2003 yılında elde edilebilmiştirler (Dahl, Liu, & Carlson, 2003). 345° C derecenin üzerinde vakumda damıtma ile başlayan ve 400° – 450°’de gerçekleştirilen piroliz (pyrolysis) gibi kimyasal olarak çok sert basamaklar içeren bu işlem diamondoidlerin termodinamik olarak ne kadar kararlı moleküller olduğunu göstermektedir, zira bu işlem petrol tortusunda diamondoid haricindeki bütün bileşenleri bertaraf etme üzerine kuruludur.

Diamondoidlerin büyük ölçekte elde edilmeye başlanmaları onların nanoteknolojide birçok potansiyel uygulama alanlarını gündeme getirmiştir

(McIntosh, Yoon, Berber, & Tomanek, 2004). Potansiyel uygulamalar arasında elektron emisyon cihazları, kimyasal sensörler, biyo-işaretleyiciler, farmasötikler gibi geniş bir yelpaze saymak mümkündür. Nanoteknolojik uygulamalarda çok fonksiyonlu inşa malzemeleri olarak kullanılabileceği düşünülen diamondoidlerin, fulleren ve karbon nanotüplerden ciddi farklılıkları bulunmasına rağmen kararlılık ve hafiflik açısından bu yapılarla mukayese edilebilecek durumdadırlar.

Hidrojenle doyurulmuş elmas parçaları olarak da tasvir edilebilecek olan diamondoidlerin elmasın sertlik ve yalıtkanlık gibi özelliklerini de paylaşması şaşılabilecek bir durum değildir. Diamondoidleri kimyasal olarak etkin hale getirebilmenin bir yolu yüzeylerindeki bazı karbon ve hidrojen atomlarını diğer atom ve gruplarla değiştirmektir. Bu şekilde belirli şekillerde polimerleşmenin yolu açılabilir gibi elektronik özelliklerdeki olası değişimler kimyasal aktivitelerini etkileyebilir.

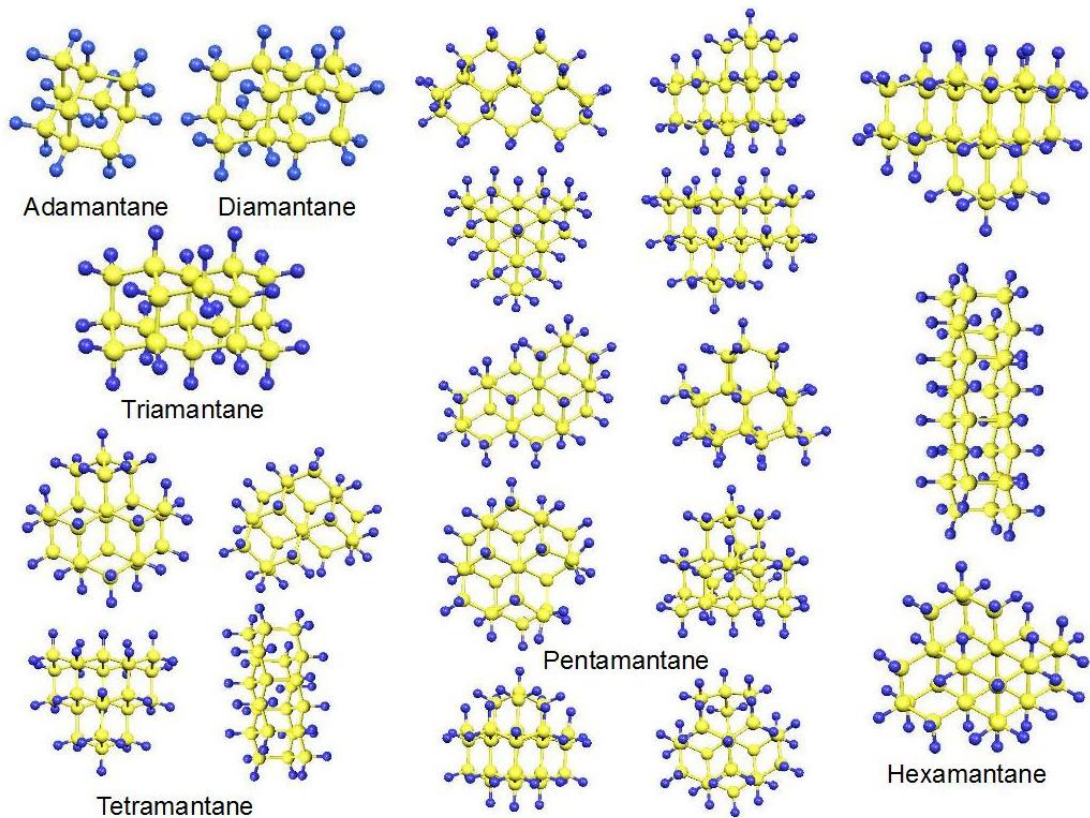
5.2 Hesaplama Metodu

Saf ve katkılı diamondoidleri içeren bütün hesaplamalarımızda geometri optimizasyonları ve toplam enerji hesaplamaları SIESTA kodunda uygulandığı biçimde (Ordejon, Artacho, & Soler, 1996)(Soler, et al., 2002) yerel yoğunluk yaklaşımlı (LDA) yoğunluk fonksiyonel teorisine (Hohenberg & Kohn, 1964)(Kohn & Sham, 1965) dayanmaktadır. Değiş-tokuş - korelasyon (exchange-correlation) fonksiyonu için Perdew-Zunger parametrizasyonu (Perdew & Zunger, 1981), kutuplanmış orbitallerle genişletilmiş çift- ζ baz kümesi kullanılmıştır. Çekirdek ve değerlik elektronları arasındaki etkileşim tam ayrılabilir biçimlerinde(Kleinman & Bylander, 1982) Troullier- Martins norm-koruyan pseudo-potansiyelleriyle (Troullier & Martins, 1991) ele alınmıştır.

Yük yoğunluğu ve potansiyeller gerçek uzayda –düzlem dalga için 200 Ry’ye karşılık gelen– bir kesme enerjisi ile hesaplanmıştır. Optimize geometriler simetri kısıtlamaları olmaksızın her atomun üzerindeki bütün kuvvet bileşenleri 0,04 eV/Å’den az olana kadar eşlenik gradyan (conjugate-gradyent) algoritması ile elde edilmiştir. Yerel spin yoğunluk yaklaşımı (LSDA) kullanılarak muhtemel bir manyetik düzen olasılığı da araştırılmıştır.

5.3 Katkısız diamondoidler

Tablo 5-1’de genel özellikleri verilen 5 kafesli diamondoidlere kadar bütün yapı izomerleri dahil olmak üzere ve 6 kafesli diamondoidlerden seçtiğimiz 3 yapı izomeri üzerinde geometri optimizasyonu yapılmış ve toplam enerjileri hesaplanmıştır. İncelenen saf diamondoidlerin tamamının optimize olmuş geometrileri Şekil 5.2’de gösterilmiştir.



Şekil 5.2 Diamondoidlerin optimize olmuş yapılarının top-çubuk modelleri. Sarı (açık) renk karbon atomunu mavi (koyu) renk ise hidrojen atomunu göstermektedir. Tetramantane ve pentamantane'in bütün yapı izomerleri gösterilmiştir.

5.3.1 Toplam Enerji Hesaplamaları ve Diamondoidlerin Kararlılığı

Diamondoidlerin kararlılığını incelemek için yapılarında bulunan karbon atomu başına düşen toplam enerjiyi hesaplama yoluna gidilmiştir. Bulunan enerji kusursuz elmas örgüdeki karbon atomu başına düşen toplam enerji ile mukayese edilmiştir.

Diamondoidlerin yapısında sadece karbon olmadığı için karbon başına düşen toplam enerjiyi bulmak için istatistiksel bir yöntem kullanılmıştır. Şekil 5.2’de gösterilen yapıların toplam enerjileri Tablo 5-2’de verilmiştir.

Tablo 5-2 İncelenen 20 diamondoid molekülünün içerdikleri karbon ve hidrojen atom sayıları ile hesaplanan toplam enerjileri

İsim	n _C	n _H	E _{top} (eV)
Adamantane	10	16	-1804,96
Diamantane	14	20	-2489,47
Triamantane	18	24	-3174,05
Tetramantane-1	22	28	-3858,63
Tetramantane-2	22	28	-3858,71
Tetramantane-3	22	28	-3858,48
Tetramantane-4	22	28	-3858,21
Pentamantane-1	26	32	-4543,14
Pentamantane-2	26	32	-4543,2
Pentamantane-3	26	32	-4543,46
Pentamantane-4	26	32	-4542,97
Pentamantane-5	26	32	-4543,06
Pentamantane-6	26	32	-4542,69
Pentamantane-7	25	30	-4355,83
Pentamantane-8	26	32	-4541,91
Pentamantane-9	26	32	-4542,82
Pentamantane-10	26	32	-4542,32
Hexamantane-1	30	36	-5227,72
Hexamantane-2	30	36	-5227,77
Hexamantane-3	30	36	-5227,47

Bu veriye en küçük kareler yöntemi kullanılarak bir fit aranmış; toplam enerji aşağıdaki bağıntı önerilmiştir.

$$E_{top} = E_C \cdot n_C + E_H \cdot n_H$$

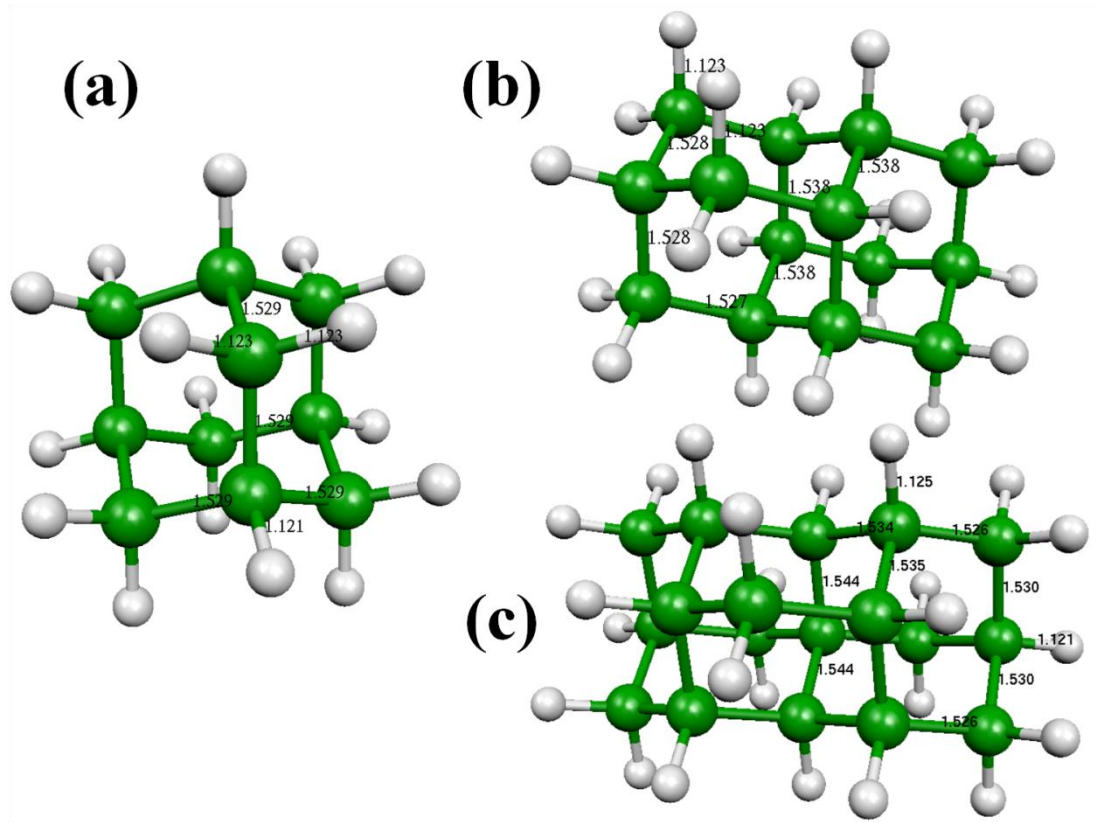
Burada E_{top} hesaplanan toplam enerji iken E_C bulunmak istenen karbon atomu başına düşen toplam enerji E_H ise hidrojen atomu başına düşen toplam enerjidir. n_C ve n_H ise yapıda bulunan karbon ve hidrojen atomu sayısını belirtmektedir. Fit için kullanılan en küçük kareler yönteminin bu probleme uygulanmış hali sayfa 89'deki EK II bölümünde detaylıca gösterilmiştir.

Tablo 5-2'de gösterilen 20 veri noktasında en küçük kareler yöntemi uygulandığında diamondoidlerde karbon atomu başına düşen toplam enerji $E_C = -155,50$ eV olarak bulunmuştur. Diamondoid hesaplarında kullanılan hesapsal yaklaşımın ve bazın aynısı ile hesaplanan elmas kristalinde karbon atomu başına düşen toplam enerji $-155,45$ eV olarak bulunmuştur. Bu enerji değerleri hesaplarda kullanılan pseudopotensiyele ve değiş-tokuş etkileşmesi için seçilen fonksiyonele bağlı olup mutlak değerinde fazla bir fiziksel anlam aranması doğru değildir; burada vurgulanması gereken aynı yöntemle yapılan hesaplarda diamondoiddeki değer elmastaki değerden yaklaşık 50 meV kadar daha düşük çıkmasıdır. Buradan diamondoidin enerjik olarak en az elmas kristali kadar kararlı bir yapıya sahip oldukları söylenebilir.

5.3.2 Diamondoidlerin Yapısal Özellikleri

Şekil 5.1'de gösterildiği gibi yapıları elmas örgüsü ile ilişkilendirilebilecek olan diamondoidlerin karbon iskeletlerinin bağ uzunluğu ve açılarının elmasta gözlemlenen bağ uzunluğuna ve geometrisine benzer çıkacağı beklenebilir. Bu ön beklenti genel olarak hesaplamalarımızda doğrulanmakla birlikte sonlu boyut etkilerinden kaynaklandığı düşünülen bazı farklar gözlemlenmiştir.

İncelenen bütün diamondoidler bölüm 5.2'de bahsedilen metotla atom başına düşen kuvvet $0,04$ eV/Å'dan az olacak şekilde optimize edilmiştir. Adamantane, diamantane ve triamantane moleküllerinin optimize edilmiş yapıları Şekil 5.3'de gösterilmiştir. Her karbon atomunun bütün komşu bağları arasındaki açı küçük farklarla $109,5^\circ$ civarındadır. Sadelik açısından şekil üzerinde gösterilmeyen bu açılar ve şekil üzerinde görülebilecek olan karbon-karbon bağ mesafeleri elmas kristali için olan $109,45^\circ$ ve $1,545$ Å (Lyde, 2010) değerlerine yakın olması bütün karbon atomlarının sp^3 melezleşmesine sahip olduğuna şüphe bırakmamaktadır.



Şekil 5.3 (a) Adamantane (b) Diamantane ve (c) Triamantane moleküllerinin optimize olmuş yapıları ve seçilmiş kimyasal bağların uzunlukları. Yeşil (koyu) renk karbon atomlarını beyaz (açık) renk hidrojen atomlarını göstermektedir. Bağların yanında yazılı mesafeler Å cinsindendir.

Organik kimyada bir karbon komşusu bulunan karbon atomları primer karbon olarak isimlendirilirken sırasıyla iki, üç ve dört karbon komşusu olan karbon atomları, sekonder, tertier ve kuaterner karbon olarak isimlendirilir. Adamantane molekülünde sekonder ve tertier karbon atomları mevcut olmasına rağmen bazıları Şekil 5.3(a)'da gösterilen bütün C-C bağ mesafeleri 1,529 Å olarak hesaplanmıştır. Bu değer elmasın bağ mesafesinden 0,15 Å daha düşüktür.

Şekil 5.3(b)'de gösterilen diamantane molekülü de yine sekonder ve tertier karbonlardan oluşur ancak bu molekülde bağ uzunluklarında küçük değişimler hesaplanmıştır. Genel olarak molekülün merkezindeki karbon atomlarının yaptığı bağlar elmas kristaline daha yakın olan 1,538 Å olarak hesaplanırken molekülün uçlarında adamantanede gözlemlenen 1,528 Å değeri gözlemlenmiştir.

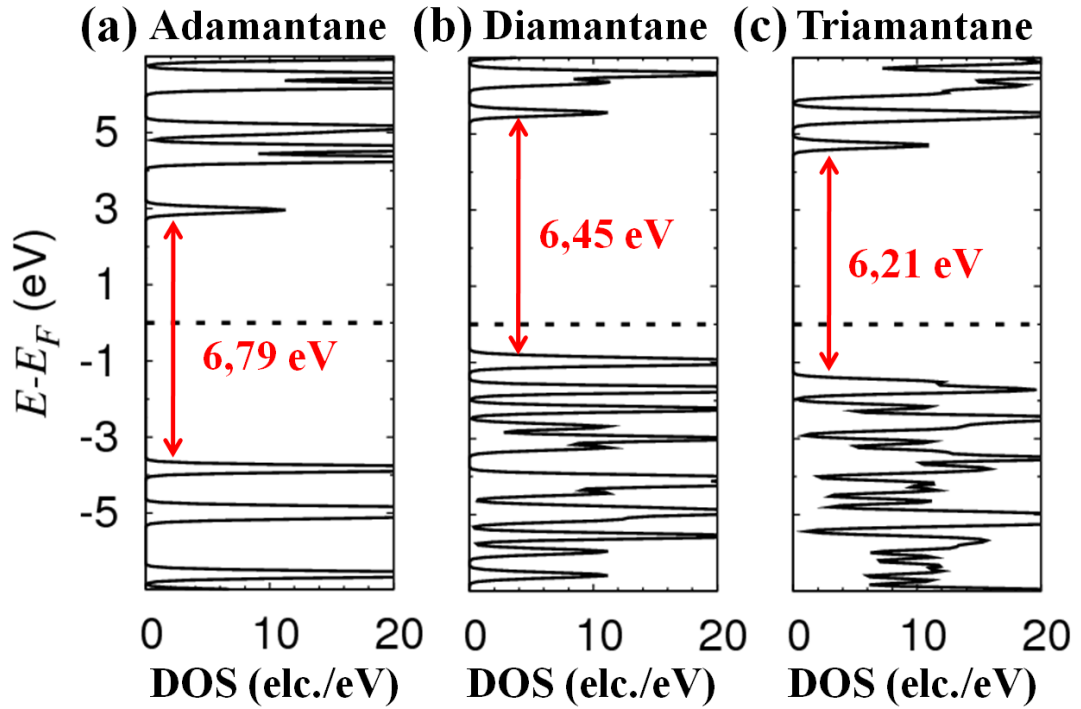
Yapısında kuaterner karbon atomları gözlemlenmeye başlanan ilk diamondoid Şekil 5.3(c)'de gösterilen triamantane molekülüdür. Bu molekülde bağ uzunlukları daha da çeşitlenmeye başlar Molekülün merkezine yakın bir yerde bulunan kuaterner karbonun çevresindeki iki C-C bağı 1,544 Å ile neredeyse elmas değerine ulaşırken hidrojen ile doyurulmuş dış kısımlarda hala 1,530 Å değeri gözlemlenmeye devam etmektedir.

Bu durum incelediğimiz daha yüksek kafes sayılı diamondoidlerde de aynı kalmaktadır. Merkezde yer alan karbonlar kendi aralarında tamamı ile elmasın bağ mesafesini korurlarken hidrojenle doyurulmuş dıştaki karbonlara yaklaşıldığında C-C bağ mesafesi azalarak adamantane için rapor ettiğimiz değere yakınsamaktadır. Öte yandan diamondoidin büyüklüğünden bağımsız olarak C-H bağının uzunluğunun daima $\sim 1,12$ Å civarında küçük dalgalanmalara sahip olduğu görülmektedir.

Bu genel eğilimin yüzey etkisinden kaynaklandığı düşünülebilir zira burada çalışılardan çok daha büyük boyutta diamondoidler üzerine yapılan teorik çalışmalarda (Raty, Galli, Bostedt, van Buuren, & Terminello, 2003) (Raty & Galli, 2003) diamondoidlerin boyutları büyüdükçe yüzeylerinin enerjik olarak hidrojenleri terk ederek tamamı ile farklı şekilde yeniden yapılanmak istediği rapor edilmiştir.

5.3.3 Diamondoidlerin elektronik özellikleri

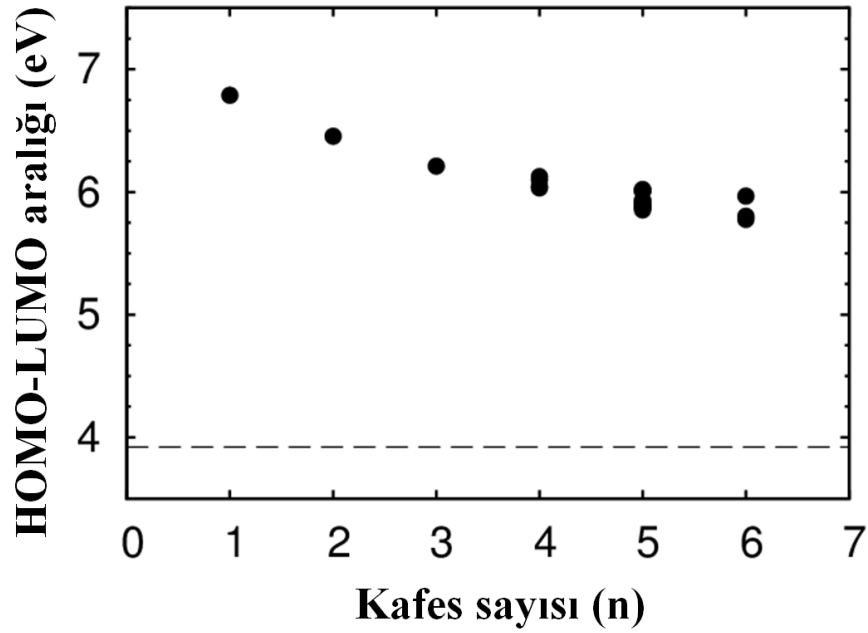
Yapısal özelliklerinin saf elmasla olan benzerliği bir önceki bölümde anlatılan diamondoidlerin elektronik özelliklerinin de saf elmasinkine benzeyeceğini kestirmek zor değildir. Zira diamondoid moleküllerinin yüzeylerindeki karbon atomlarının bütün eşleşmemiş bağları tanım gereği hidrojenle doyurulmuştur ve bu durumun elmasta olduğu gibi yüksek bir HOMO-LUMO aralığı ve nispeten kararlı bir kimyasal yapıya yol açması beklenir.



Şekil 5.4 (a) Adamantane (b) diamantane ve (c) triamantane için E_F (Fermi enerji seviyesi) civarında çizilmiş durum yoğunluğu (DOS) grafikleri ve HOMO-LUMO aralıkları. Fermi seviyesi kesikli çizgilerle gösterilmiştir. Diamondoidin boyutları arttıkça bant aralığında azalma gözlemlenmektedir.

En küçük üç diamondoid için çizilmiş durum yoğunluğu grafikleri Şekil 5.4’de gösterilmiştir. Şekilden de açıkça görülebildiği gibi diamondoidlerin elmasta olduğu büyük bir HOMO-LUMO aralığına sahip olabileceği öngörüsü doğrudur. LDA hesaplamalarının HOMO-LUMO aralığını deneysel değerden daha küçük olarak hesapladığı gerçeğini göz önünde tutarsak diamondoidlerin de saf elmas gibi ışığa karşı şeffaf olduğunu söylenebilir. Bu kestirim farklı boyutlardaki diamondoidlerden oluşmuş moleküler kristallerden elde edilen gözlemlerle de (Dahl, Liu, & Carlson, 2003) uyumludur.

Şekil 5.4’de dikkat edilebilecek bir diğer husus HOMO-LUMO aralığının büyük diamondoidlerde giderek azalmasıdır. Bu durum Şekil 5.5’de daha detaylı olarak gösterilmiştir.



Şekil 5.5 Diamondoidlerle HOMO-LUMO aralığının diamondoidin yapısında bulunan kafes sayısına bağlılığını gösteren grafik. Tetramantane ($n = 4$) ve pentamantane ($n = 5$) için tüm yapı izomerleri gösterilmiş olup hexamantane ($n = 6$) için incelenen üç yapı izomeri gösterilmiştir. Kesikli çizgi saf elmas için aynı hesaplamalı yöntemle bulunmuş bant aralığını göstermektedir.

Diamondoidlerin yapısındaki kafes sayısının sonsuza gittiği durumda yapısal ve elektronik her türlü özelliklerinin teorik olarak saf elmas kristalininkilere yakınsayacağı açıktır. İncelenen bütün yapıların HOMO-LUMO aralıkları Şekil 5.5’de gösterildiği gibi yapılarındaki kafes sayılarının fonksiyonu olarak çizildiğinde belli bir değere yakınsayacak şekilde giderek azalan bir eğilim açıkça gözlemlenmektedir. Teorik olarak yakınsanması beklenen değer olan elmas kristalinin bant aralığı mukayese için şekil üzerinde kesikli çizgilerle gösterilmiştir.

Farklı yapı izomerlerinde HOMO-LUMO aralıklarında gözlemlenen küçük dalgalanmalar ve yapıların kimyasal olarak birbirine benzerliği, aralıklarda gözlemlenen bu genel eğilimin fiziksel olarak kuantum mekaniksel bir kısıtlanma etkisinden kaynaklanabileceğine işaret etmektedir.

Diamondoidlerin elektronik özelliklerinin, boyutlarına gösterilen şekilde hassas ve kestirilebilir bağlılığı; onların moleküler seviyede tasarım ve ince ayar gerektiren nanoteknolojik uygulamalar için büyük bir potansiyel olarak görülmelerinin en büyük sebeplerinden biridir. Öte yandan geniş enerji aralığının yapıya dahil

edilebilecek çeşitli safsızlıklar vasıtasıyla katkı seviyeleri eklenerek zenginleştirilebilme olasılığı bu potansiyellerini daha da belirgin hale getirmektedir.

Elbette ki bu beklentinin gerçekliği katkı ve safsızlıkların geometrik yapıları, enerjik ve elektronik özelliklerinin iyi incelenmesi ve anlaşılmasına bağlıdır. Katkılama için akla gelebilecek en uygun adaylar şüphesiz ki çapları karbon atomunun çapına en yakın ve Periyodik Tablo’de karbonun iki tarafında yer alan bor ve azot elementleridir. Bunun haricinde fulleren ve karbon nanotüplerde bor ve azot atomlarının karbon atomları ile yer değiştirebildiği bilinmektedir(Goldberg, Bando, Han, Kurashima, & Sato, 1999).

Bu bağlamda sonraki bölümlerde karbon atomlarının bor ve azot atomları ile yer değiştirmesi durumu detaylı olarak incelenmiştir.

5.4 Katkılanmış diamondoidler

Diamondoidleri bor ve azot atomları ile katkılayarak işlevselleştirme fikri ile öne sürülen teorik uygulamalar belli şekillerde işlevselleştirilmiş diamondoidlerin karbon nanotüplerin içerisine soğrulabileceğini (McIntosh, Yoon, Berber, & Tomanek, 2004) veya yine belli şekillerde işlevselleştirilmiş diamondoidlerin oda sıcaklığında kendilerine özgü bir boyutlu kristaller oluşturabileceğini öngörmektedir (Garcia, Justo, Machado, & Assali, 2010). Ancak bu önerilerin gerçekliği önce bor ve azot atomlarının diamondoidlerin hangi bölgelerine katkılanmayı tercih edeceklerinin anlaşılmasına bağlıdır.

Bu yüzden bu bölümde öncelikle bor ve azot atomlarının karbon ile yer değiştirme konumları enerjik olarak araştırılmıştır. Bu yer değiştirmede hidrojenin yeni gelen katkı atomunun üzerinde kalıp kalmamayı tercih edeceği de detaylıca araştırılmıştır. En kararlı konumlar bulunduktan sonra elektronik özelliklerdeki değişimler incelenmiştir.

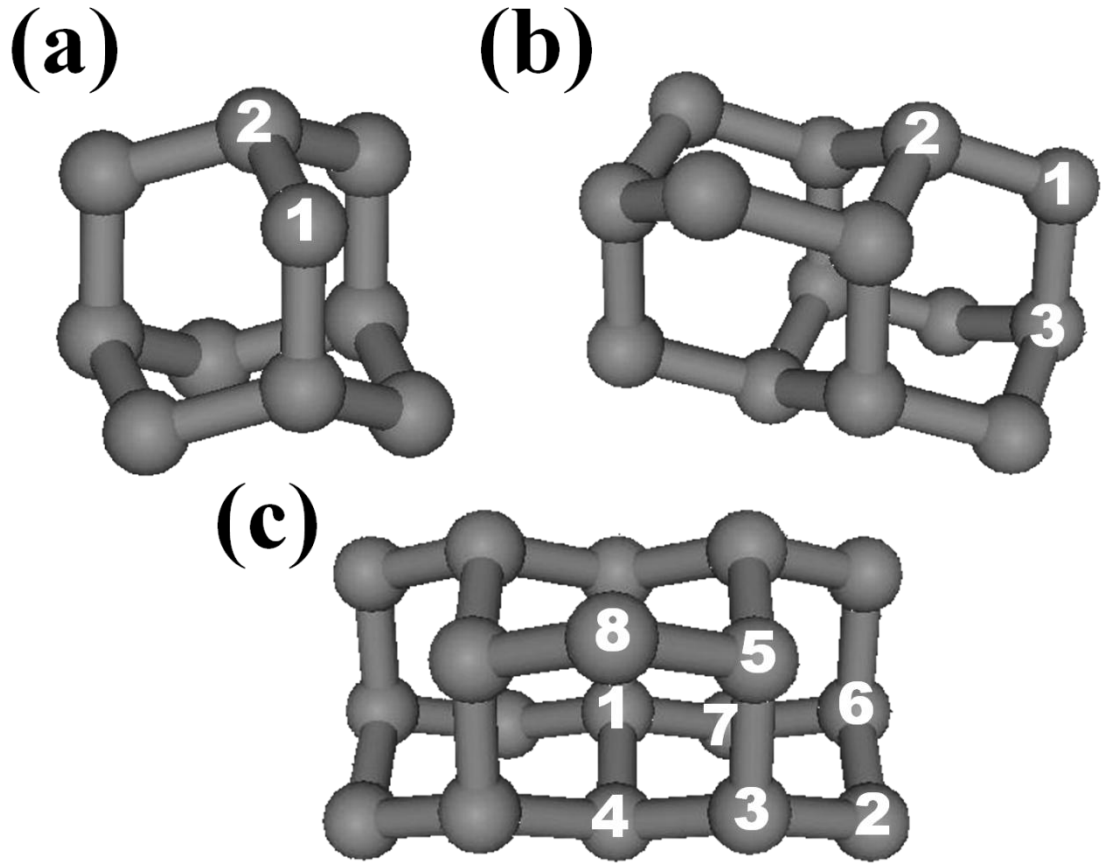
En kararlı konumları bulmak için seçilen belli bir diamondoidde birbirine eşdeğer olmayan bütün karbon atomları belirlenmiştir ve bunlardan her birisi ayrı ayrı katkı atomu ile yer değiştirilmiş ve herhangi bir bağ şartı olmadan geometri

optimizasyonu yapılmıştır. Optimize olmuş geometrilerin toplam enerjileri hesaplanmış ve saf diamondoidin enerjisi ile mukayese edilerek yer değiştirme enerjisi E_{yerd} aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$E_{saf} + \frac{1}{2}E_{(B_2 \text{ veya } N_2)} + E_{yerd} = E_{katkılanmış} + E_{karbon} + \left(\frac{1}{2}E_{H_2}\right)$$

Burada E_{saf} Bölüm 5.3’de anlatıldığı şekli ile belli bir katkısız diamondoidin toplam enerjisidir. Bor ve azot atomlarının toplam enerjilerini kullanmak yerine $E_{(B_2 \text{ veya } N_2)}$ ile gösterilen B_2 veya N_2 gazının toplam enerjisinin yarısı kullanılmıştır zira bunun deneyle daha gerçekçi şekilde bağdaşacağı düşünülmektedir. $E_{katkılanmış}$ ile gösterilen terim karbon atomu ile yer değiştirmiş katkılı sistemin toplam enerjisidir. Diamondoidden ayrılan karbon atomunun da yalnız başına kalmayacağı düşünülmüş ve bölüm 5.3.1’de hesaplanan diamondoidlerdeki ortalama enerjisi kullanılmış ve bu enerji E_{karbon} ile gösterilmiştir. Eğer katkılanmış sistem bir hidrojen atomu kaybediyorsa bu enerji de yine E_{H_2} ile gösterilen hidrojen gazının yarısı alınarak denkleme eklenmiştir. Hesaplamalarımızda hidrojenin çıkıp çıkmadığı iki durum da göz önüne alındığı için bu terim denklemde parantez içerisinde gösterilmiştir.

Pentamantane molekülünün bütün yapı izomerleri dahil olmak üzere çalışılan moleküllerin hepsinin kendine has simetrisi incelenmiş ve birbirine eşdeğer olmayan karbonlar tespit edilip sırası ile bu atomlarla yer değiştirme işlemi yapılmıştır. Adamantane, diamantane ve triamantane molekülleri için birbirine eşdeğer olmayan karbon atomları Şekil 5.6’da gösterilmiş ve numaralandırılmışlardır. Bu şekilde sadelik açısından moleküllerin sadece karbon iskeleti gösterilmiş olup hidrojenler gösterilmemiştir. Her karbon atomunun toplam komşusu dört atom olacak şekilde gerekli sayıda hidrojenle çevrili olduğu düşünülmelidir.



Şekil 5.6 (a) Adamantane (b) diamantane ve (c) triamantane moleküllerinin karbon iskeletleri. Birbirine eşdeğer olmayan karbon atomları rakamlarla işaretlenmiştir.

5.4.1 Bor ile katkılanmış diamondoidler

Bor ile katkılanma durumunun incelenmesinde bir bor atomunun bir karbon ile yer değiştirmesinin yanında sistemin bu haliyle aynı sayıda hidrojen atomuna sahip olmayı tercih edip etmeyeceği de incelemeye dahil edilmiştir. Zira bor atomu üç değerlik elektronuna sahiptir ve üç bağ yapması beklenir dolayısı ile bir karbon atomunu bor ile değiştirmiş sistemin bir hidrojen atomundan vazgeçmesi de kuvvetle muhtemeldir. Bu ihtimalin de dahil edildiği incelemeye Bölüm 5.4’de tanımlanmış olan yer değiştirme enerjileri hesaplanarak başlanmıştır. En küçük üç diamondoid için Şekil 5.6’da gösterilen farklı konumlara bor atomu katkılamanın yer değiştirme enerjileri Tablo 5-3’de verilmiştir. Tablo’nun ilk sütunundaki sayılar Şekil 5.6’da gösterilen ve bor ile yer değiştiren karbon atomlarının numaralarını ifade etmektedirler.

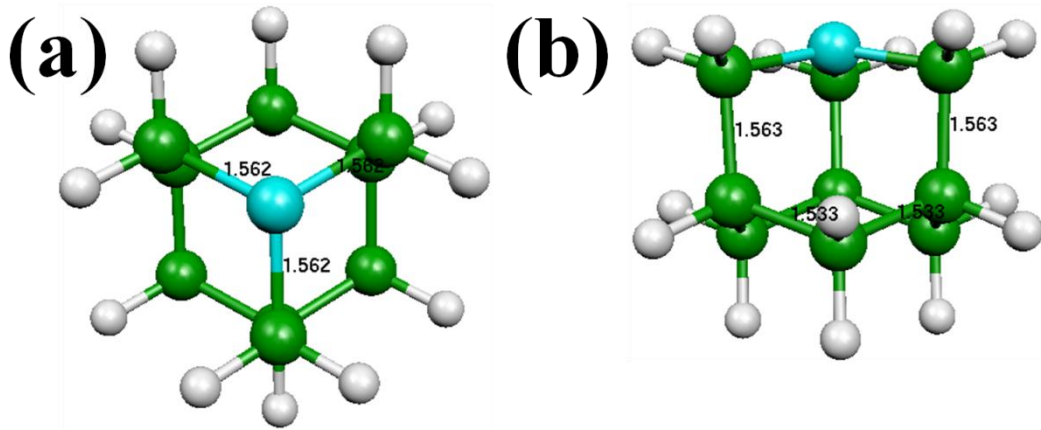
Tablo 5-3 Adamantane, diamantane ve triamantane moleküllerinin Şekil 5.6'da konumları tanımlanmış karbon atomları ile bor atomunun eV cinsinden yer değiştirme enerjileri. * ile işaretlenmemiş olan enerjilerde bir adet hidrojen atomu da sistemden çıkarılmış; işaretlenmiş olanlarda hidrojen atomu sistemde kalmıştır.

	Adamantane	Diamantane	Triamantane
1	-3,60 / -2,78*	-3,54 / -2,75*	-3,28
2	-3,98 / -2,67*	-3,82 / -3,06*	-3,51
3	-	-3,88 / -2,63*	-3,75
4	-	-	-3,51
5	-	-	-3,81
6	-	-	-3,84
7	-	-	-3,58
8	-	-	-3,94

Tablo'da gösterilen enerji değerlerinden “*” ile işaretlenmiş olanlar yer değiştirme işleminde hidrojenin atılmadığı durumlara ait olanlardır. Adamantane ve diamantane sonuçlarından hidrojensiz sistemin hidrojenli sisteme göre enerjik olarak çok daha tercih edilir olduğu açıkça görülmektedir. Baştaki beklentiye de uygun olan bu durumdan dolayı daha büyük diamondoidlerde (kuaterner karbon atomları hariç) bütün yer değiştirme durumlarında sistemden bir hidrojen çıkarılmış ve yapı bu şekilde optimize edilerek hesaplanmıştır.

Adamantane sonuçlarına bakıldığında bor atomunun tertier karbon atomu ile yer değiştirme enerjisinin sekonder karbon ile yer değiştirme enerjisinden 0,38 eV daha iyi olduğu görülür. Aynı durum diamantane'de de geçerli olup enerjik olarak en tercih edilir konum molekülün “köşesindeki” tertier karbon atomudur. Tertier karbon atomlarından yana sergilenen bu genel eğilim triamantane molekülünde en düşük enerjiye sahip Şekil 5.6(c)'de gösterilen 8 numaralı sekonder karbon atomu ile bozuluyor gibi görünse de sadelik açısından Tablo'da gösterilmeyen daha büyük diamondoidlerde yine en iyi enerjiye sahip olan katkılanma konumunun molekülün dış tarafında yer alan tertier karbon atomları olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 5.6(c)'de gösterilen 1 numaralı kuaterner karbon atomunun en yüksek yer değiştirme enerjisine sahip olduğu görülmektedir. Bu durum daha büyük diamondoidlerde de değişmemektedir. Genel bir eğilim olarak diamondoidin merkezinden uzaklaştıkça bor ile katkılanmanın enerjik olarak daha tercih edilebilir bir duruma geldiği söylenebilir. Bunun yanında tertier karbon atomlarının sekonder karbon atomlarına göre yine enerjik olarak daha avantajlı olduğu hesaplama sonuçlarına göre rahatlıkla söylenebilir.

Enerjik olarak en avantajlı olduğu görülen tertier karbon atomu bor ile yer değiştirmiş ve bir hidrojen çıkarılmış olan adamantane molekülünün optimize edilmiş yapısı Şekil 5.7’de gösterilmiştir. Yapıda görülen ilk farklılık olarak bor atomunun karbon atomları ile bağlar arasındaki açının $116,6^\circ$ dereceye çıkması ve bor atomunun molekülün merkezine yaklaşp komşu karbonları dışarı itmesidir. Bor karbon atomları arasındaki bağ mesafesinin de $1,562 \text{ \AA}$ ’e çıktığı görülürken bor’a bağlı karbonların da komşuları arasındaki mesafe $1,562 \text{ \AA}$ ’e yükselmiştir.

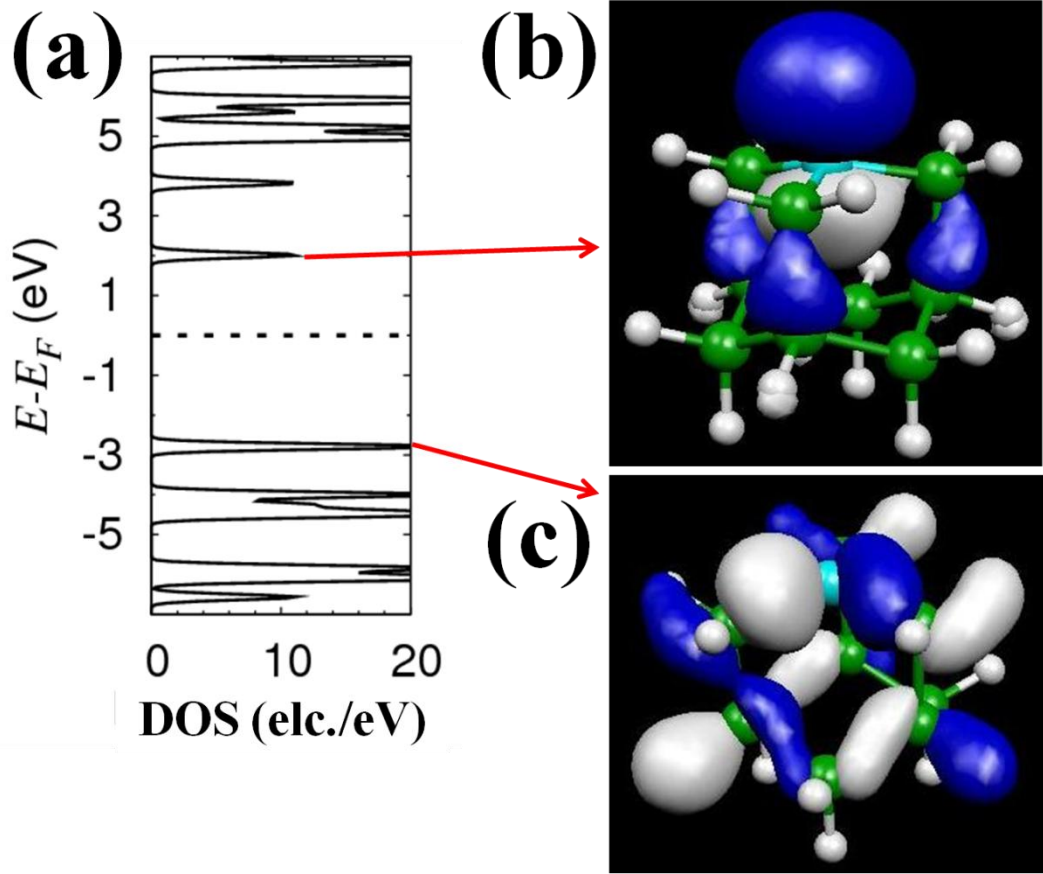


Şekil 5.7 Enerjik olarak en avantajlı pozisyon olan tertier karbon atomu bor atomu ile yer değiştirmiş olan adamantane molekülünün top-çubuk modeli ile (a) üstten ve (b) yandan görünüşü. Belli bağların $\text{\AA}$ cinsinden uzunlukları şekil üzerinde gösterilmiştir. Karbon atomları yeşil, hidrojen atomları beyaz, bor atomu ise açık mavi ile gösterilmiştir.

Neredeyse 120 derece olan bağ açısı bir elektronu eksik olan bor atomunun sp^2 melezleşmesine uğrayarak yapıya uyum sağlamaya çalıştığını ve bağlandığı noktada düzlemsel bir yapı oluşturma yönünde bir eğilimin ortaya çıkmasına yol açmaktadır. Bu eğilim sp^3 yapısını bozmak istemeyen diamondoid iskeleti üzerindeki gerilim ile dengelenmiş ve bu gerilim sonucunda bor’a komşu karbonların kendilerine komşu karbon atomları ile yaptığı mesafe ve açılar da değişmesine yol açmıştır.

Adamantane üzerinden tasvir edilen bu durum yüzeydeki ve merkezden uzaktaki tertier karbon atomları ile yer değiştirmesi enerjik olarak en avantajlı olan daha büyük diamondoidlere bor katılanması durumlarına da rahatlıkla genelleştirilebilir. Adamantane’de gözlemlenen deformasyona benzer şekilde değişen bu yapılar ayrı ayrı gösterilmemiştir.

Kimyasal olarak kararlı yapılar olan saf diamondoidlerin bor katkılanması ile işlevselleştirilmesini araştırmak için bu yapıların elektronik özelliklerindeki değişimlere bakmak gerekmektedir.



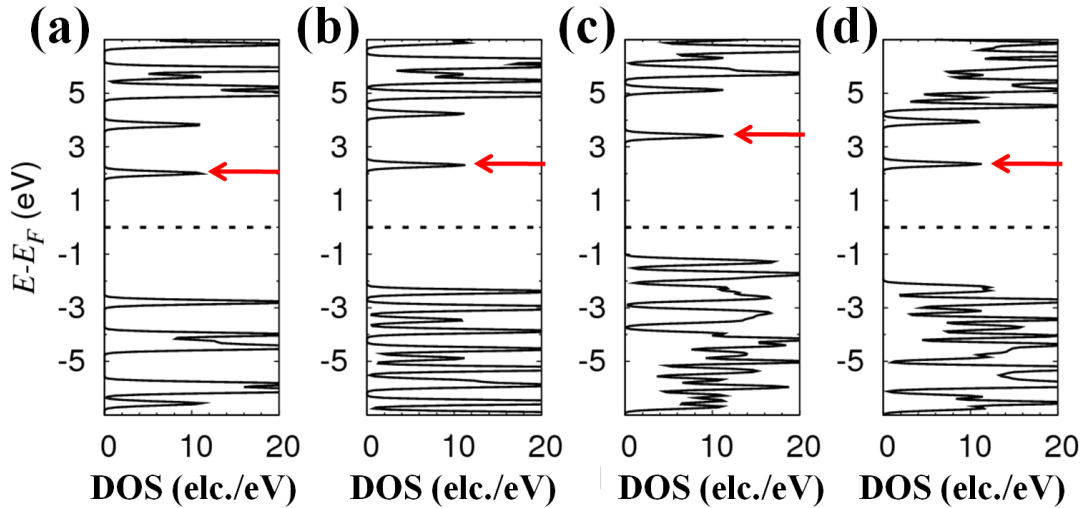
Şekil 5.8 Bor ile katkılanmış adamantane molekülünün elektronik yapısı. Elektronik durum yoğunluğu (a)'da gösterilmiştir. Kesikli çizgi ile gösterilen Fermi seviyesinin üstündeki ilk durum olan LUMO seviyesinin dalga fonksiyonu için tipik bir enerji yüzeyi (b)'de gösterilirken altındaki ilk durum olan HOMO seviyesi için aynı tarz bir çizim (c)'de gösterilmiştir. Dalga fonksiyonundaki farklı renkler farklı fazları göstermektedir.

Tertier karbon atomu bor ile yer değiştirmiş adamantane molekülünün elektronik yapısı Şekil 5.8'de gösterilmiştir. Şekil 5.8(a)'da gösterilen durum yoğunluğu grafiğinde göze çarpan en önemli değişiklik daha önce 6,79 eV olarak hesaplanan HOMO-LUMO enerji aralığında yeni bir elektronik seviyenin ortaya çıkmasıdır. Bu seviye yeni sistemin HOMO-LUMO aralığını yaklaşık 5 eV'a düşürmüştür. Fermi enerji seviyesinin hemen üzerindeki bu yeni elektronik durum katkılanmış sistemin yeni LUMO seviyesi olup bu seviyenin dalga fonksiyonu için tipik bir eşdeğer yüzey Şekil 5.8(b)'de gösterilmiştir. Bor atomu civarında p orbitali

şeklinde kendini gösteren ve diamondoidin karbonları ile fazla karışmamış olan bu elektronik durum bor atomunun boş p orbitalinden kaynaklanmakta olup bor etrafında yerel bir elektronik durum karakteristiği göstermektedir. Şekil 5.8(c)'de gösterilen HOMO seviyesi dalga fonksiyonunun tipik eşdeğer yüzeyi diamondoidin her tarafında kendini göstermektedir. Bu seviyenin bor ile karbon atomları arasındaki güçlü kovalent bağ dolayısı ile karışmış bir elektronik durum olduğu söylenebilir.

Hem moleküler orbital (MO) teorisi hem de değerlik bağı (VB) teorisi kullanılarak bu sistemde kimyasal olarak en aktif bölgenin katkılanmış olan bor atomu olacağı söylenebilir. Buradan bor ile katkılamanın saf adamantane'i etkin bir biçimde işlevselleştirebileceği sonucuna ulaşılabilir.

Daha büyük diamondoidlerde durum adamantane'e benzerdir. Enerjik olarak en tercih edilir konumlara katkılanmış bor atomlarının elektronik yapıya etkisi Şekil 5.9'da gösterilmiş olup adamantane'de detaylı olarak incelendiği gibi saf sistemin HOMO-LUMO aralığına yeni bir katkı durumunun eklendiği görülmüştür. Bu katkı durumu adamantane'de olduğu gibi bor atomunun boş p orbitallerinden ileri gelip yapının reaktifliğini arttırmaktadır.



Şekil 5.9 (a) Adamantane (b) diamantane (c) triamantane ve (d) tetramantane'in en kararlı yapı izomerlerinde en düşük yer değiştirme enerjili pozisyonlara katkılanmış bor atomunun elektronik yapıya etkisi. Saf sistemin HOMO-LUMO aralığında ortaya çıkan yeni elektronik durumlar kırmızı oklarla işaret edilmiştir.

5.4.2 Azot ile katkılanmış diamondoidler

Azot ile katkılanma durumunun incelenmesinde Bölüm 5.4.1’de izlenen yöntemin aynısı kullanılmıştır. Bir azot atomunun bir karbon ile yer değiştirmesi incelenirken sistemin bu haliyle aynı sayıda hidrojen atomuna sahip olmayı tercih edip etmeyeceği de araştırılmıştır. Bor ile katkılamada boş olan bor orbitalleri söz konusu iken azot ile katkılamanın tam tersine bu sefer dolu olan p orbitalinden dolayı sistemin fazladan bir hidrojeni tercih etmeyebileceği düşünülebilir.

Bu ihtimalin de dahil edildiği incelemeye bölüm 5.4’de tanımlanmış olan yer değiştirme enerjileri hesaplanarak başlanmıştır. En küçük üç diamondoid için Şekil 5.6’da gösterilen farklı konumlara azot atomu katkılamanın yer değiştirme enerjileri Tablo 5-4’de verilmiştir. Tablo’nun ilk sütunundaki sayılar Şekil 5.6’da gösterilen ve azot ile yer değiştiren karbon atomlarının numaralarını ifade etmektedirler.

Tablo 5-4 Adamantane, diamantane ve triamantane moleküllerinin Şekil 5.6’da konumları tanımlanmış karbon atomları ile azot atomunun eV cinsinden yer değiştirme enerjileri. * ile işaretlenmemiş olan enerjilerde bir adet hidrojen atomu da sistemden çıkarılmış; işaretlenmiş olanlarda hidrojen atomu sistemde kalmıştır.

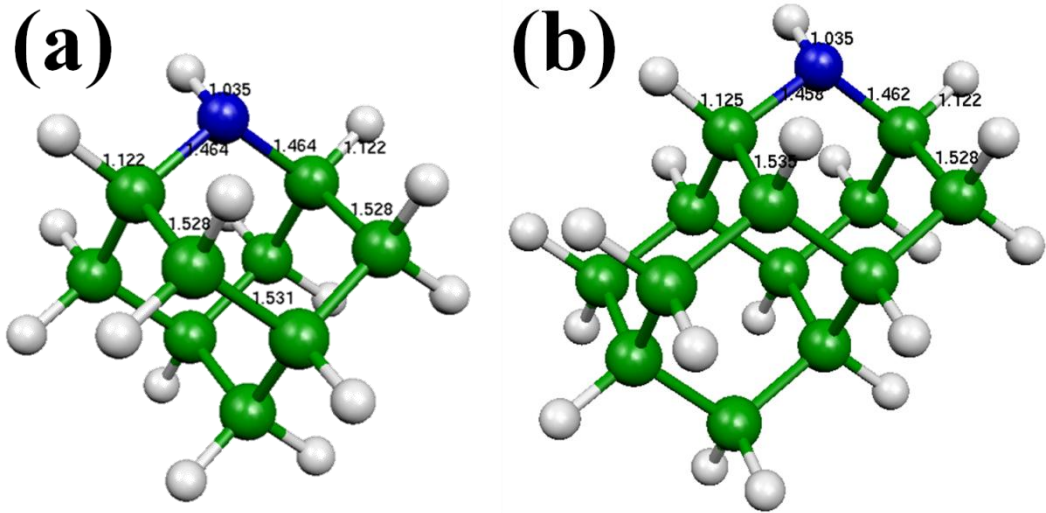
	Adamantane	Diamantane	Triamantane
1	-0,08 / 2,06*	-0,10 / 2,10*	2,90
2	0,19 / 2,16*	0,12 / 2,04*	-0,15
3	-	0,16 / 2,15*	0,07
4	-	-	-0,11
5	-	-	0,10
6	-	-	0,10
7	-	-	-0,09
8	-	-	0,18

Azot ile katkılanmış diamondoidlerin enerji sonuçları Tablo 5-3’de gösterilen bor ile katkılanmış diamondoidlerin enerji sonuçlarından büyük farklılık göstermektedir. Bor ile katkılanma durumunda hidrojenin sistemde kaldığı durumlarda bile genelde negatif olan yer değiştirme enerjisi azot ile katkılanma durumunda pozitif olmakla kalmayıp 2 eV’dan büyük değerler almaktadır. Bu da azot ile katkılanmış sistemlerde hidrojen atomunun pratikte gözlemlenmenin pek mümkün olmadığına işaret etmektedir. Dolayısı ile bor ile katkılama durumunda yapıldığı gibi daha büyük diamondoidlerde (kuaterner karbon atomları hariç) bütün

yer değiştirme durumlarında sistemden bir hidrojen çıkarılmış ve yapı bu şekilde optimize edilerek hesaplanmıştır.

Bor ile katkılama durumundan yine çok farklı olarak azot ile katkılamada bazı konumlarda yer değiştirme enerjisi pozitif değerler alabilmektedir. En iyi katkılanma konumlarında bile sistemin yer değiştirme enerjisinin sıfırdan ancak küçük bir farkla negatif olması diamondoidleri azot ile katkılamanın bor ile katkılamada olduğu kadar enerjik açıdan kazançlı bir durum olmadığını göstermektedir.

Azot ile katkılamada enerjik olarak en iyi konumlar da bor ile katkılamada olandan farklıdır. Bor ile katkılamada enerjik olarak en iyi konum tertier karbon atomları iken azot ile katkılamada sekonder karbon atomları ön plana çıkmaktadır. Tablo 5-4’de adamantane, diamantane ve triamantane molekülleri için enerjik olarak en iyi konumlar sekonder karbon atomlarıdır. Bu durum daha büyük diamondoidlerde de değişmemektedir. Bunun yanında azot ile katkılamada enerjik olarak en avantajlı konumların bor ile katkılamada olduğu gibi molekülün merkezine en uzak konumlar olduğu gözlemlenmiştir.

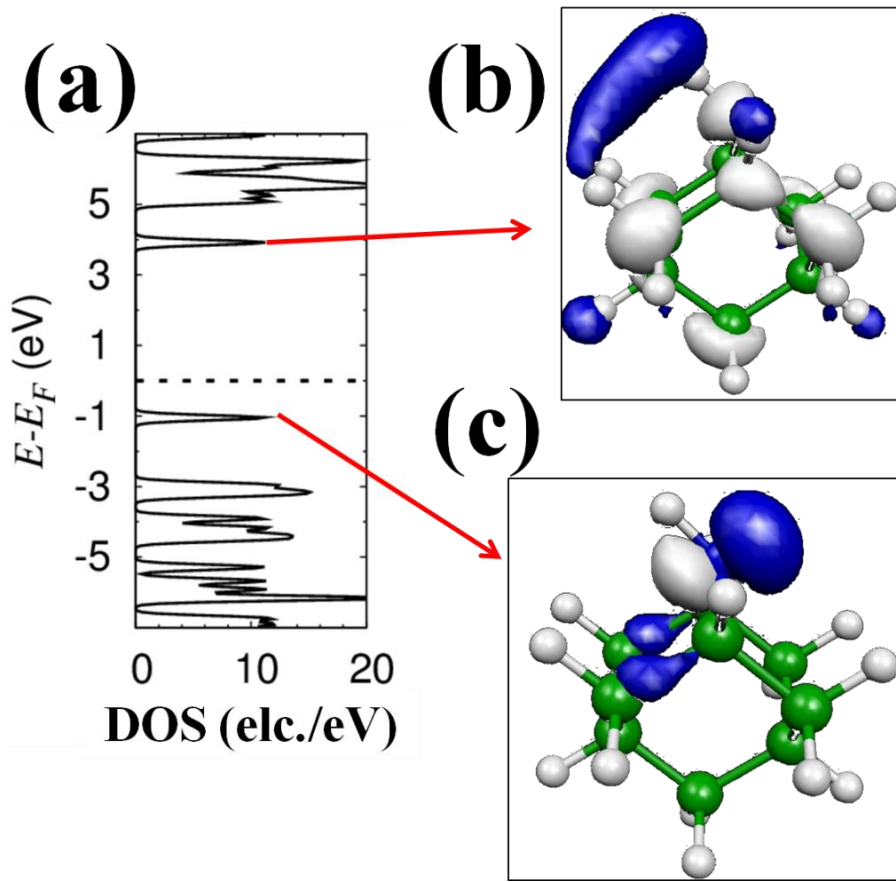


şekil 5.10 Enerjik olarak en avantajlı pozisyon olan sekonder karbon atomları azot atomu ile yer değiştirmiş olan (a) adamantane ve (b) diamantane moleküllerinin topbk modelleri. Belli bağların Å cinsinden uzunlukları şekil üzerinde gösterilmiştir. Karbon atomları yeşil, hidrojen atomları beyaz, azot atomu ise koyu mavi ile gösterilmiştir.

Enerjik olarak en avantajlı olduğu görülen sekonder karbon atomu azot ile yer değiştirmiş ve bir hidrojen çıkarılmış olan adamantane ve diamantane moleküllerinin optimize edilmiş yapıları Şekil 5.10'da top-çubuk modeli olarak gösterilmiştir. Azot atomunun karbon ve hidrojen atomları ile yaptığı bağlar arasındaki açılar 109° ve 111° derece arasında değişmekte olup hidrojen eksiği haricinde katkısız diamondoidlerin yapısından çok da farklı değildir. Azot atomunun yarıçapı karbon atomundan daha küçük olduğundan dolayı optimize olmuş yapılarda azot-karbon mesafelerinin karbon-karbon mesafelerinden yaklaşık $0,1 \text{ \AA}$ kadar daha az olduğu bulunmuştur. Bu durum optimizasyon işlemi yapının azot atomunun etrafına doğru bir miktar büzüşmesine yol açar.

Adamantane ve diamantane üzerinden tasvir edilen bu durum yüzeydeki ve merkezden uzaktaki sekonder karbon atomları ile yer değiştirmesi enerjik olarak en avantajlı olan daha büyük diamondoidlere azot katkılanması durumlarına da rahatlıkla genelleştirilebilir. Adamantane ve diamantane'de gözlemlenen deformasyona benzer şekilde değişen bu yapılar ayrı ayrı gösterilmemiştir.

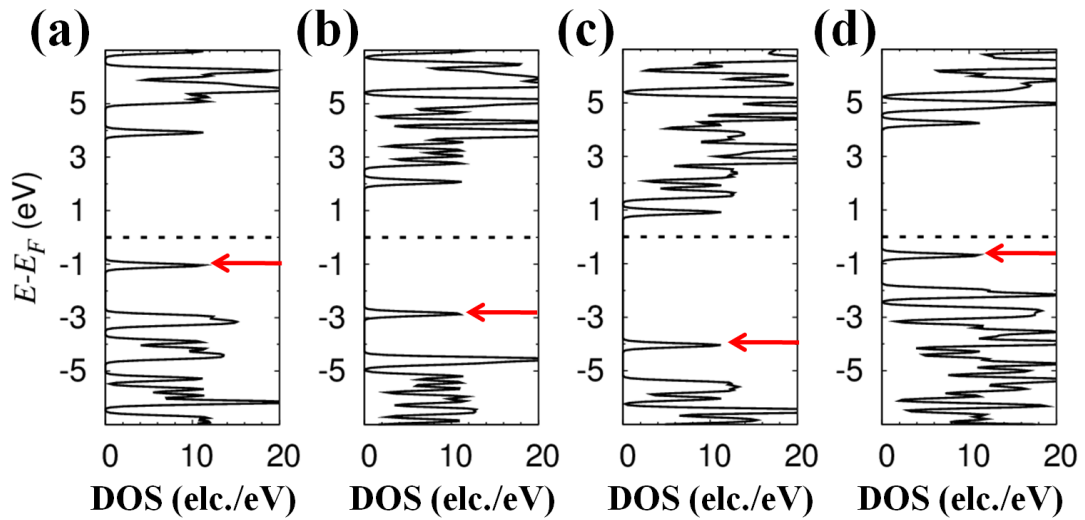
Sekonder karbon atomu azot atomu ile yer değiştirmiş adamantane molekülünün elektronik yapısında meydana gelen değişimler Şekil 5.11'de gösterilmiştir. Şekil 5.11(a)'da gösterilen durum yoğunluğu grafiğinde katkısız adamantane molekülünün HOMO-LUMO yasak enerji aralığında bir katkı seviyesinin gözlemlenmesidir. Bu seviye yeni sistemin HOMO-LUMO aralığını yaklaşık 5 eV 'a düşürmüştür. Fermi enerji seviyesinin hemen altındaki bu yeni elektronik durum katkılanmış sistemin yeni HOMO seviyesi olup bu seviyenin dalga fonksiyonu için tipik bir eşdeğer yüzey Şekil 5.11(c)'de gösterilmiştir. Azot atomu civarında p orbitali şeklinde kendini gösteren ve diamondoidin karbonları ile fazla karışmamış olan bu elektronik durum azot atomunun dolu p orbitalinden kaynaklanmakta olup azot etrafında yerel bir elektronik durum karakteristiği göstermektedir. Şekil 5.11(b)'de gösterilen LUMO seviyesi dalga fonksiyonunun tipik eşdeğer yüzeyi diamondoidin hemen hemen her tarafında kendini göstermektedir. Bu seviyenin karışmış bir elektronik durum olduğu söylenebilir.



Şekil 5.11 Azot ile katkılanmış adamantane molekülünün elektronik yapısı. Elektronik durum yoğunluğu (a)'da gösterilmiştir. Kesikli çizgi ile gösterilen Fermi seviyesinin üstündeki ilk durum olan LUMO seviyesinin dalga fonksiyonu için tipik bir enerji yüzeyi (b)'de gösterilirken altındaki ilk durum olan HOMO seviyesi için aynı tarz bir çizim (c)'de gösterilmiştir. Dalga fonksiyonundaki farklı renkler farklı fazları göstermektedir.

Hem moleküler orbital (MO) teorisi hem de değerlik bağı (VB) teorisi kullanılarak bu sistemde kimyasal olarak en aktif bölgenin katkılanmış olan azot atomu olacağı söylenebilir. Buradan azot ile katkılamanın bor ile katkılamada olduğu gibi saf adamantane'i etkin bir biçimde işlevselleştirebileceği sonucuna ulaşılabilir.

Daha büyük diamondoidlerde durum adamantane'e benzerdir. Enerjik olarak en tercih edilir konumlara katkılanmış bor atomlarının elektronik yapıya etkisi Şekil 5.12'de gösterilmiş olup adamantane'de detaylı olarak incelendiği gibi saf sistemin HOMO-LUMO aralığına yeni bir katkı durumunun eklendiği görülmüştür. Bu katkı durumu adamantane'de olduğu gibi azot atomunun tam dolu p orbitallerinden ileri gelip yapının reaktifliğini arttırmaktadır.



Şekil 5.12 (a) Adamantane (b) diamantane (c) triamantane ve (d) tetramantane'in en kararlı yapı izomerlerinde en düşük yer değiştirme enerjili pozisyonlara katkılanmış azot atomunun elektronik yapıya etkisi. Saf sistemin HOMO-LUMO aralığında ortaya çıkan yeni elektronik durumlar kırmızı oklarla işaret edilmiştir.

5.5 Özet ve sonuçlar

Diamondoidlerin kararlılığını incelemek için yapılarında bulunan karbon atomu başına düşen toplam enerjiyi hesaplama yoluna gidilmiştir. Bulunan enerji kusursuz elmas örgüdeki karbon atomu başına düşen toplam enerji ile mukayese edilmiştir. Diamondoidlerde karbon başına düşen toplam enerjiyi bulmak için istatistiksel bir yöntem kullanılmıştır. Optimize edilen 20 diamondoid izomerinin toplam enerjilerine en küçük kareler yöntemi uygulandığında diamondoidlerde karbon atomu başına düşen toplam enerji değerinin elmastaki değerden yaklaşık *50 meV* kadar daha düşük çıkmıştır. Buradan diamondoidin enerjik olarak en az elmas kristali kadar kararlı bir yapıya sahip oldukları söylenebilir.

Bor ve azot atomlarının karbon ile yer değiştirme konumları enerjik olarak araştırılmıştır. Bu yer değiştirmede hidrojenin yeni gelen katkı atomunun üzerinde kalıp kalmamayı tercih edeceği de detaylıca araştırılmıştır. En kararlı konumlar bulunduktan sonra elektronik özelliklerdeki değişimler incelenmiştir.

Bor ile katkılama bütün diamondoidlerde bor atomunun diamondoidin merkezine uzak tertier karbon atomları ile yer değiştirmesinin enerjik olarak en avantajlı olacağı bulunmuştur. Tertier karbon atomu ile yer değiştiren bor atomu sp^2

melezleşmesine uğrayarak yapıya uyum sağlamaya ve bağlandığı noktada düzlemsel bir yapı oluşturmak istediği hesaplanmıştır.

Tertier karbon atomu bor ile yer değiştirmiş diamondoidlerin elektronik yapısında yeni bir elektronik seviyenin ortaya çıkmakta, Bor atomunun boş orbitalinden kaynaklanan ve Fermi seviyesinin üstünde yer alan bu seviye sistemin HOMO-LUMO aralığını değiştirerek işlevsel hale getirmektedir.

Azot ile katkılanma durumunun incelenmesinde bor ile katkılanma durumu ile aynı yöntem kullanılmış ve sonuçlar bor ile katkılanmış diamondoidlerin sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Genel olarak azot ile katkılama yer değiştirme enerjisi bor ile olandan çok yüksek olup çoğu durumda pozitif değer almaktadır.

Azot ile katkılama enerjisi olarak en iyi konumlar da bor ile katkılama olandan farklı olmakta ve tertier yerine sekonder karbon atomları ön plana çıkmaktadır. Bunun yanında azot ile katkılama enerjisi olarak en avantajlı konumların bor ile katkılama olduğu gibi molekülün merkezine en uzak konumlar olduğu gözlemlenmiştir.

Sekonder karbon atomu azot atomu ile yer değiştirmiş diamondoidlerin elektronik yapısında da HOMO-LUMO yasak enerji aralığında bir katkı seviyeleri gözlemlenmiştir. Bu seviye bor ile katkılanma durumunun tersine Fermi seviyesinin altında yer almakta ve azot atomunun tam dolu orbitallerinden kaynaklanmaktadır.

Hem moleküler orbital (MO) teorisi hem de değerlik bağı (VB) teorisi kullanılarak bu sistemde kimyasal olarak en aktif bölgenin katkılanmış olan bor ve azot atomlarının çevresi olacağı söylenebilir. Buradan azot ve bor ile katkılamanın saf diamondoidleri etkin bir biçimde işlevselleştirebileceği sonucuna ulaşılabilir.

6 SONUÇLAR

Giriş bölümünde detaylandırılıp vurgulandığı gibi kusur ve safsızlıkların nano yapıların üzerindeki etkisinin anlaşılması bu sistemlerin kontrol altına alınması ve cihaz üretilmesi gibi uygulamalar için hayati öneme sahiptir. Bu bağlamda bu tez çalışmasında nanotüpler ve diamondoidler gibi farklı karbon tabanlı nano yapılar incelenmiştir. Bu yapılardaki safsızlık ve kusur türleri katkı atomlarından yerdeğiştirme tepkimelerine ve boşluk kusurlarına kadar geniş bir yelpazede araştırılmıştır.

İlk olarak çift klorlanmış karbon nanotüplerin atomik yapısı, enerjietiği ve elektronik yapısı yanında ayrışma reaksiyonlarının enerjietiği araştırılmıştır. Cl atomlarının çiftler halinde soğrulmayı tercih ettikleri bulunmuş ve iki Cl atomunun karbon nanotüpe soğrulması üzerine yoğunlaşmıştır. Arene ikame modeli terminolojisi kullanılarak isimlendirilen ortho, meta ve para soğrulma düzenleri belirlenmiştir. Ortho ve para'nın en kararlı düzenler olduğunu bulurken meta düzenlerinin yarı kararlı olduğu bulunmuştur. Kimyasal soğrulma enerjisi karbon nanotüp çapı artırdıkça azalırken fiziksel soğrulma değerlerin belirgin olarak değişmediği bulunmuştur. Bu nedenle Cl_2 'nin fiziksel soğrulması büyük çaplı nanotüplerde kimyasal soğrulamaya tercih edilmesi beklenir.

Metalik ve küçük aralıklı yarı iletken nanotüplerde klorlamanın nanotüplerin elektronik yapısında Fermi seviyesine yakın safsızlık durumları ortaya çıkardığı gözlenmiştir. Bu katkı durumları elektronik durum yoğunluğunda Fermi seviyesi civarında pikler halinde gözlemlenir. Klorlanma metalik nanotüplerin elektronik yapısında küçük enerji aralıkları açılmaktadır. Yarıiletken nanotüplerdeki safsızlık seviyeleri kendilerini bant aralığında göstermiştir ve elektrik özelliklerinde fark edilebilir değişiklik yapmaları beklenebilir.

Nanotüpün içine alınan Cl atomu fiziksel bağla nanotüpe bağlanır ve arada bir yük geçişi söz konusudur. İçeriye alınan birden fazla sayıda Cl atomu karbon nanotüpün içinde yüklü bir klor zinciri oluşturur. Klor zincirinin üzerindeki yük bağ uzunluklarında değişmelere sebebiyet verir.

Cl atomu çiftleri için hesapladığımız ayrışma enerji bariyerleri 1,4 eV değerinden az olmaktadır. Dolayısı ile klor safsızlığının kaldırılması karbon nanotüplere asgari ısıtma zararı ile elde edilebilir. Elde edilen nanotüplerin klorlanma ile temizlenmesi şu anki sert kimyasal metotlara nispeten daha az zarar veren bir yöntemdir.

Bir sonraki bölümde boşluk kusuruna sahip karbon nanotüplerin özellikleri gözden geçirilmiş ve bu yapıların bir ve birden fazla klor atomu ile etkileşimi incelenmiştir.

İncelemeye tek boşluk kusurlu nanotüpler ile başlanmıştır. Sırası ile metalik, küçük aralıklı yarı iletken ve yarı iletken sistemleri modellemesi için kullanılan (5,5), (9,0), ve (10,0) tek kusurlu karbon nanotüplerde tek klor atomunun diğer pozisyonlara göre büyük bir enerji farkı ile doymamış karbon atomuna bağlanmayı tercih ettiği görülmüştür. Cl₂ gazının ayrışması göz önüne alınarak hesaplanan atom başına soğrulma enerjileri sırası ile -2,72 eV, -2,15 eV ve -1,96 eV olarak bulunmuştur. Üç sistemde de klorun bağlandığı karbon atomunun sp² melezleşmesini koruduğu görülmüştür.

Ardışık klor atomlarının soğrulması daha düşük oluşum enerjisine sahip olan çift boşluk kusurlu karbon nanotüpler üzerinde incelenmiştir. Çift boşluk kusurlu karbon nanotüplerde klor soğrulması açısından hem enerjik hem elektronik olarak en aktif bölgenin beşgen- sekizgen- beşgen biçiminde yeniden yapılanmış kusur bölgesinin civarı olduğu bulunmuştur.

Çift boşluk kusurlu (5,5) karbon nanotüplerde tek klor atomunun en iyi soğrulma durumunda soğrulma enerjisinin kusursuz nanotüpe soğrulma enerjisinden ~0,9 eV daha düşük olduğu bulunmuştur. Bu da klor atomlarının nanotüpün öncelikle kusurlu bölgesine soğrulmayı tercih edeceğini göstermektedir. Ardışık klor soğrulmaları söz konusu olduğunda enerjik olarak en avantajlı pozisyonun ilk klorun soğrulduğu konumun hemen yanında kusur bölgesinde olduğu bulunmuştur. Bu da klor atomlarının kusursuz nanotüplerde olduğu gibi çift boşluklu kusur çevresinde de çiftler halinde bağlanmayı tercih ettiğinin göstergesidir.

İkiden fazla sayıda klor atomunun soğrulması söz konusu olduğunda atom başına düşen soğrulma enerjisinde yükselme gözlemlenmiştir. Bu yükselme kusurun çevresinin kimyasal olarak doymaya başladığının göstergesi olabilir. En düşük soğrulma enerjisine sahip olan durumda yapı optimizasyonunun klor atomlarının birleşerek Cl_2 molekülü oluşturacak şekilde sonlanması bu savı doğrulamaktadır. Bu durumda Cl_2 molekülünün kusur civarına fiziksel olarak soğrulması söz konusudur.

Klor atomlarının kimyasal olarak bağlandıkları karbon atomları ile olan mesafeleri 1,82 Å civarında olup bu mesafe bir önceki bölümde detaylıca incelenmiş olan kusursuz nanotüpe kimyasal bağlanma mesafelerinden 0,1 Å daha azdır. Bu durum kusur bölgelerin kimyasal olarak aktivitelerinin nanotüpün kusursuz bölgelerinden daha fazla olduğunu gösteren enerjik sonuçları da desteklemektedir. Klorun bağlandığı tüm karbonların çevrelerindeki bağların birbirleriyle yaptığı açı $110^\circ - 112^\circ$ civarında olması bu karbon atomlarının tek boşluk kusurlu nanotüpteki durumun aksine sp^3 melezleşmesine uğradığını göstermektedir. Dengeye ulaşmış yapıda klor atomlarının bağlandığı karbon atomlarının hepsinde dengelenmiş yapı nanotüpün dışına doğru konumlanarak sp^3 melezleşmesine uygun olarak piramitsel bir yapı oluşturmuştur. Çift boşluk kusurlu (5,5) karbon nanotüplerin metalik karakterlerinin klor soğrulması ile değişmediği gözlemlenmiştir.

Çift boşluk kusurlu (10,0) karbon nanotüplerdeki sonuçlar enerjik ve elektronik olarak (5,5) karbon nanotüpten bazı farklılıklar göstermektedir. İlk farklılık bu sistemlerde kusur çevresinin kimyasal olarak daha aktif oluşudur. Bu durum soğrulma enerjileri ve bağ uzunlukları sonuçları ile doğrulanmaktadır. Bir diğer önemli fark (10,0) sisteminin elektronik olarak karakterini değiştirmesidir. Kusursuz halde yarı iletken olan (10,0) karbon nanotüpler çift boşluk kusurlu halde metalik karakter göstermeye başlarken klorlanmanın neticesinde küçük yasak bant aralığına sahip yarı iletken özelliği göstermeye başlamıştır.

Çift boşluk kusurlu nanotüplerdeki sonuçlar karbon nanotüplerin üretim aşamasında Cl_2 gazı kullanarak saflaştırmanın nanotüpe az zarar veren bir yöntem olduğunu gösterdiğimiz bir önceki bölümün sonuçlarını tamamlayıcı niteliktedir.

Son bölümde tamamen farklı bir yapı olan diamondoidler incelenmiştir. Diamondoidlerin kararlılığını incelemek için yapılarında bulunan karbon atomu başına düşen toplam enerjiyi hesaplama yoluna gidilmiştir. Bulunan enerji kusursuz elmas örgüdeki karbon atomu başına düşen toplam enerji ile mukayese edilmiştir. Diamondoidlerde karbon başına düşen toplam enerjiyi bulmak için istatistiksel bir yöntem kullanılmıştır. Optimize edilen yirmi diamondoid izomerinin toplam enerjilerine en küçük karler yöntemi uygulandığında diamondoidlerde karbon atomu başına düşen toplam enerji değerin elmastaki değerden yaklaşık 50 meV kadar daha düşük çıkmıştır. Buradan diamondoidin enerjik olarak en az elmas kristali kadar kararlı bir yapıya sahip oldukları söylenebilir.

Bor ve azot atomlarının karbon ile yer değiştirme konumları enerjik olarak araştırılmıştır. Bu yer değiştirmede hidrojenin yeni gelen katkı atomunun üzerinde kalıp kalmamayı tercih edeceği de detaylıca araştırılmıştır. En kararlı konumlar bulunduktan sonra elektronik özelliklerdeki değişimler incelenmiştir.

Bor ile katkılama bütünü diamondoidlerde bor atomunun diamondoidin merkezine uzak tertier karbon atomları ile yer değiştirmesinin enerjik olarak en avantajlı olacağı bulunmuştur. Tertier karbon atomu ile yer değiştiren bor atomu sp^2 melezleşmesine uğrayarak yapıya uyum sağlamaya ve bağlandığı noktada düzlemsel bir yapı oluşturmak istediği hesaplanmıştır.

Tertier karbon atomu bor ile yer değiştirmiş diamondoidlerin elektronik yapısında yeni bir elektronik seviyenin ortaya çıkmakta, Bor atomunun boş orbitalinden kaynaklanan ve Fermi seviyesinin üstünde yer alan bu seviye sistemin HOMO-LUMO aralığını değiştirerek işlevsel hale getirmektedir.

Azot ile katkılanma durumunun incelenmesinde bor ile katkılanma durumu ile aynı yöntem kullanılmış ve sonuçlar bor ile katkılanmış diamondoidlerin sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Genel olarak azot ile katkılama yer değiştirme enerjisi bor ile olandan çok yüksek olup çoğu durumda pozitif değer almaktadır.

Azot ile katkılama enerjik olarak en iyi konumlar da bor ile katkılama olandan farklı olmakta ve tertier yerine sekonder karbon atomları ön plana

çıkılmaktadır. Bunun yanında azot ile katkılamada enerjik olarak en avantajlı konumların bor ile katkılamada olduğu gibi molekülün merkezine en uzak konumlar olduğu gözlemlenmiştir.

Sekonder karbon atomu azot atomu ile yer değiştirmiş diamondoidlerin elektronik yapısında da HOMO-LUMO yasak enerji aralığında bir katkı seviyeleri gözlemlenmiştir. Bu seviye bor ile katılanma durumunun tersine Fermi seviyesinin altında yer almakta ve azot atomunun tam dolu orbitallerinden kaynaklanmaktadır.

Hem moleküler orbital (MO) teorisi hem de değerlik bağı (VB) teorisi kullanılarak bu sistemde kimyasal olarak en aktif bölgenin katılanmış olan bor ve azot atomlarının çevresi olacağı söylenebilir. Buradan azot ve bor ile katkılamanın saf diamondoidleri etkin bir biçimde işlevselleştirebileceği sonucuna ulaşılabilir.

KAYNAKLAR

1. A.Jorio, Dresselhaus, M. S., & Dresselhaus, G. (2008). *Carbon Nanotubes: Advanced topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications*. Berlin: Springer.
2. Amorim, R. G., Fazzio, A., Antonelli, A., Novales, F. D., & da Silva, A. J. (2007). *Nano Letters* , 7 (8), 2459.
3. Bardeen, J. (tarih yok). *Nobel Lecture: Semiconductor Research Leading to the Point Contact Transistor*. Nobelprize.org:
http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1956/bardeen-lecture.html
adresinden alınmıştır.
4. Barthos, R., Mehn, D., Demortier, A., Pierard, N., Morciaux, Y., Demortier, G., et al. (2005). *Carbon* , 43, 321.
5. Bauschlicher, C. W. (2000). *Chem. Phys. Lett.* , 322, 237.
6. Berber, S., & Oshiyama, A. (2006). *Physica B* , 376-377, 272-275.
7. Berber, S., & Oshiyama, A. (2008). *Phys. Rev. B* , 77, 165405.
8. Binnig, G., & Rohrer, H. (1986). Scanning tunnelling microscopy. *IBM Journal of Research and Development* , 30 (4).
9. Boul, P. J., Liu, J., Mickelson, E. T., Huffman, C. B., Ericson, L. M., Chiang, I. W., et al. (1999). *Chem. Phys. Lett.* , 310, 367.
10. Buchs, G., Krashennnikov, A. V., Ruffieux, P., Groening, P., Foster, A. S., Nieminen, R. M., et al. (2007). *New J. Phys.* , 9, 275.
11. Carlsson, J. M., & Scheffler, M. (2006). *Phys. Rev. Lett.* , 96, 046806.
12. Chen, Z., Thiel, W., & Hirsch, A. (2003). *ChemPhysChem* , 4, 93-97.
13. Dahl, J. E., Liu, S. G., & Carlson, R. M. (2003). Isolation and Structure of Higher Diamondoids, Nanometer-Sized Diamond Molecules. *Science* , 299 (5603), 96-99.
14. Drexler, K. E. (1986). *Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology*. New York: Anchor Books.
15. El-Barbary, A., Telling, R. H., Ewels, C. P., Heggie, M. I., & Briddon, P. R. (2003). *Phys. Rev. B* , 68, 144107.
16. Erbahar, D., & Berber, S. (2012). *Phys. Rev. B* , 85, 085426.

17. Ewels, C. P., Telling, R. H., El-Barbary, A. A., Heggie, M. I., & Briddon, P. R. (2003). *Phys. Rev. Lett.* , 91, 25505.
18. Gajewski, S., Maneck, H., Knoll, U., Neubert, D., Dörfel, I., Mach, R., et al. (2003). *Diam. Relat. Mater.* , 12, 816.
19. Garcia, J. C., Justo, J. F., Machado, W. V., & Assali, L. V. (2010). *Diamond & Related Materials* , 19, 837-840.
20. Goldberg, D., Bando, Y., Han, W., Kurashima, K., & Sato, T. (1999). *Chem. Phys. Lett.* , 308, 337.
21. Grimme, S. (2006). *J. Comput. Chem.* , 27, 1787.
22. Gurrola, D. V., Escobedo, J., & Mansoori, G. A. (1998). Characterization of Crude Oils from Southern Mexican Oil Fields. *EXITEP*. Mexico City.
23. Hamwi, A., Alvergnat, H., Bonnamy, S., & Beguin, F. (1997). *Carbon* , 35, 723.
24. Hashimoto, A., Suenaga, K., Gloter, A., Urita, K., & Iijima, S. (2004). *Nature* , 430, 870.
25. Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). *Phys. Rev* , 136, B864.
26. Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical Review* , 136, B864-B871.
27. Kleinman, L., & Bylander, D. M. (1982). *Phys. Rev. Lett.* , 48, 1425.
28. Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). *Phys. Rev* , 140, A1133.
29. Krasheninnikov, A. V., Lehtinen, P. O., Foster, A. S., & Nieminen, R. M. (2006). *Chem. Phys. Lett.* , 418, 132.
30. Krasheninnikov, A. V., & Banhart, F. (2007). *Nat. Mater.* , 6, 723.
31. Krasheninnikov, A. V., & Nordlund, K. (2010). *J. Appl. Phys. (Applied Physics Reviews)* , 107, 071301.
32. Krasheninnikov, A. V., Nordlund, K., Salonen, M. S., & Keinonen, J. (2001). *Phys. Rev. B.* , 63, 245405.
33. Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F., & Smalley, R. E. (1985). C60: Buckminsterfullerene. *Nature* , 318 (6042), 162-163.
34. Leath, T. L. (1956). *The Thirteen Book of Euclid's Elements*. Dover Publications.

35. Lehtinen, P. O., Foster, A. S., Ayuela, A., Krasheninnikov, A., Nordlund, K., & Nieminen, R. M. (2003). *Phys. Rev. Lett.* , 91, 17202.
36. Lyde, D. R. (Dü.). (2010). *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 90th Edition (CD-ROM Version 2010)*. Boca Rator, FLorida, USA: CRC Press/Taylor and Francis.
37. Mansoori, G. A. (1997). *J. Pet. Sci. Eng* , 17 (101).
38. Martin, R. (2004). *Electronic Structure Basic Theory and Practial Methods*. Cambridge: Cambridge University Press.
39. McIntosh, G. C., Yoon, M., Berber, S., & Tomanek, D. (2004). Diamond fragments as building blocks of functional nanostructures. *Phys. Rev. B.* , 70 (045401).
40. Miller, G., Kintigh, J., Kim, E., Weck, P., Berber, S., & Tomanek, D. (2008). *J. Am. Chem. Soc.* , 130, 2296.
41. Moore, G. (1965). Cramming more components onto integrated circuits. *Electronics* , 38 (8).
42. Nordlund, K., Keinonen, J., & Mattila, T. (1996). *Phys. Rev. Lett.* , 77, 699.
43. Ordejon, P., Artacho, E., & Soler, J. M. (1996). *Phys. Rev. B.* , 53, R10441.
44. Padilha, J. E., Amorim, R. G., Rocha, A. R., da Silva, A. J., & Fazzio, A. (2011). *Solid State Commun.* , 151, 482-486.
45. Pan, H., Feng, Y. P., & Lin, J. Y. (2006). *J. Phys. Condens. Matter* , 18, 5175.
46. Perdew, J. P., & Zunger, A. (1981). *Phys. Rev. B.* , 23, 5048.
47. Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). *Phys. Rev. Lett.* , 77, 3865.
48. Raty, J. Y., & Galli, G. (2003). *Nature Materials* , 2, 792.
49. Raty, J. Y., Galli, G., Bostedt, C., van Buuren, T. W., & Terminello, L. J. (2003). *Phys. Rev. Lett.* , 90, 037401.
50. Ray, S. C., Pao, C. W., Tsai, H. M., Chiou, J. W., Pong, W. F., Chen, C. W., et al. (2007). *Appl. Phys. Lett.* , 90, 192107.
51. Rigaudy, J., & Klesney, S. P. (Dü.). (1979). *Nomenclature of Organic Chemistry*. Oxford: IUPAC/Pergamon Press.
52. Rocha, A. R., Padilha, J. E., Fazzio, A., & da Silva, A. J. (2008). *Phys. Rev. B.* , 77, 153406.

53. S.Ijima. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* , 354, 56-58.
54. Saito, R., Dresslhaus, G., & Dresselhaus, M. S. (1998). *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. London: Imperial College PRes.
55. Seifert, G., Kohler, T., & Frauenheim, T. (2000). *Appl. Phys. Lett.* , 77, 1313.
56. Soler, J. M., Artacho, E., Gale, J. D., Garcia, A., Junquera, J., Ordejon, P., et al. (2002). *J. Phys. Condens. Matter* , 14, 2745.
57. Stone, A. J., & Wales, D. J. (1986). *Chem. Phys. Lett.* , 128, 501.
58. Tang, Z., Hasegawa, M., Shimamura, T., Nagai, Y., Chiba, T., Kawazoe, Y., et al. (1999). *Phys. Rev. Lett.* , 82, 2532.
59. Telling, R. H., Ewels, C. P., El-Barbary, A. A., & Heggie, M. I. (2003). *Nat. Mater.* , 2, 333.
60. Telling, R. H., Lehtinen, C. P., Foster, A. S., Ayuela, A., & Nieminen, R. M. (2004). *Phys. Rev. B* , 69, 73402.
61. Touhara, H., & Okino, F. (2000). *Carbon* , 38, 241.
62. Troullier, N., & Martins, J. L. (1991). *Phys. Rev. B* , 43, 1993.
63. Yamashita, K., Saito, M., & Oda, T. (2006). *Jpn. J. Appl. Phys* , 45, 6534.
64. Yamaura, M., Uchida, S., & Yamanaka, C. (2007). *Chem. Phys. Lett.* , 435, 148.
65. Zhao, J. J., Buldum, A., Han, J., & Lu, J. P. (2002). *Nanotechnology* , 13, 195.

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında İstanbul’da doğan Doğan Erbahar ilk ve orta öğrenimini Moda İlk Okulu ve Özel Moda Lisesi’nde tamamlamıştır. Lise öğrenimini Özel Üsküdar Fen Lisesi’nde tamamladıktan sonra 2003 yılında Boğaziçi Üniversitesi Fizik Bölümünden lisans diplomasını almıştır. Aynı sene Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fizik Bölümünde lisansüstü eğitimine başlamış ve Prof. Dr. Rauf Süleymanov’un danışmanlığını yaptığı “*Katılarda Isıl Genleşmenin İnterferometrik Metotlarla Ölçülmesi*” isimli yüksek lisans tezini 2006 yılında tamamlamıştır.

2006 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü’nde doktora çalışmalarına başladıktan sonra araştırmalarını hesaplamalı fizik ve nano yapılar üzerine yoğunlaştırmıştır. Doç. Dr. Savaş Berber danışmanlığında bu mevzuda doktora tezi çalışmalarına başlayan Doğan Erbahar’ın araştırmaları uluslar arası hakemli dergilerde yayımlanmış, uluslar arası ve ulusal konferanslara davetli konuşma, sözlü sunum ve poster sunumu olarak kabul edilmiştir. Prof. David Tomanek’in davetiyle bir süre Michigan State Üniversitesi’nde araştırmalarına devam etmiş olan Doğan Erbahar 2004 yılından beri Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü’nde araştırma görevlisi olarak görev yapmaktadır.

2004 yılından beri Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fizik Bölümü öğrencilerine Temel Fizik, Elektrik ve Manyetizma, Titreşim ve Dalgalar, Kuantum Mekaniği, Nükleer Fizik gibi dersler vermiştir. Fiziğin değişik dalları ile de zaman zaman ilgilenen Doğan Erbahar’ın bu bağlamda düşüncelerini ve çalışmalarını paylaştığı <http://fizikkaralamalari.blogspot.com> adresli bir de fizik blogu vardır. 2008 yılından beri Dilek Erbahar ile evlidir.

EK – I GENELLEŞTİRİLMİŞ NANOTÜP OLUŞTURMA PROGRAMI KAYNAK KODU

“###” ile işaretlenmiş olarak derleme dışı bırakılmış yerler grafin dışında bir yapı ile çalışılmak isteniyorsa değiştirilmesi ve üzerinde durulması gereken yerlerdir.

```
from math import cos,sin,acos,pi    # Trigononetrik fonksiyonlar ve pi sayısı
def obeb(A,B):                      # Euclid algoritması
    while A:
        A, B = B%A, A
    return B
### bag_uzunlugu = 1.42
### a_x = bag_uzunlugu*(3**0.5)
### a_y = 0.0
### b_x = a_x/2
### b_y = b_x*(3**0.5)
### baz_atomlari = [['C',0,0],['C',b_x,bag_uzunlugu/2]]
print 'Kiralite (m,n) olarak tanımlanıyor'
m = input('m\'yi giriniz: ')
n = input('n\'yi giriniz: ')
hucre = input('Hucre sayisini giriniz: ')
T_olcek = input('Boy olceklendirmesi: ')
C_olcek = input('En olceklendirmesi: ')
burulma = input('Burulma acisi (derece): ')    # Tup boyunca toplam aci
### T_a = -1*hucre*(2*n+m)/obeb(2*m+n,2*n+m)
### T_b = hucre*(2*m+n)/obeb(2*m+n,2*n+m)
aralik = m + n + abs(T_a) + abs(T_b) + 2
kl_listesi = [ ]
for k in range(-aralik,aralik):
    for l in range(-aralik,aralik):
        if (m*l-n*k) >= 0 and (m*T_b-n*T_a) > (m*l-n*k):
            if (k*T_b-T_a*l) >= 0 and (m*T_b-n*T_a) > (k*T_b-T_a*l):
                kl = [ ]
```

```

        kl.append(k)
        kl.append(l)
        kl_listesi.append(kl)

atom_listesi = [ ]
for i in kl_listesi:
    for j in baz_atomlari:
        koordinatlar = [ ]
        koordinatlar.append(j[0])
        koordinatlar.append(j[1]+i[0]*a_x+i[1]*b_x)
        koordinatlar.append(j[2]+i[0]*a_y+i[1]*b_y)
        atom_listesi.append(koordinatlar)

C_x = a_x*m + b_x*n
C_y = a_y*m + b_y*n
C_boy = ((C_x**2 + C_y**2)**0.5)
teta = acos(C_x/C_boy)
dondurulmus = [ ]
for i in atom_listesi:
    koordinatlar = [ ]
    koordinatlar.append(i[0])
    koordinatlar.append(i[1]*cos(teta)+i[2]*sin(teta))
    koordinatlar.append(-1*i[1]*sin(teta)+i[2]*cos(teta))
    dondurulmus.append(koordinatlar)

T_x = a_x*T_a + b_x*T_b
T_y = a_y*T_a + b_y*T_b
T_boy = T_olcek*((T_x**2 + T_y**2)**0.5)
R = C_olcek*C_boy/(2*pi)
kivrilmis = [ ]
for i in dondurulmus:
    koordinatlar = [ ]
    alfa = 2*pi*i[1]/C_boy
    beta = (T_olcek*i[2]*burulma/T_boy)*(pi/180)
    koordinatlar.append(i[0])
    koordinatlar.append(R*cos(alfa+beta))
    koordinatlar.append(R*sin(alfa+beta))

```

```

        koordinatlar.append(T_olcek*i[2]-T_boy/2)
    kivrilmis.append(koordinatlar)
cikti = [ ]
for i in kivrilmis:
    a = '%s %8f %8f %8f\n' % (i[0],i[1],i[2],i[3])
    cikti.append(a)
isim = raw_input('Lutfen cikti dosyasi icin bir isim giriniz: ')
dosya = file(isim,'w')
dosya.write(str(len(atom_listesi)))
dosya.write('\n')
a = '('+str(m)+' ',''+str(n)+'') Nanotup. R = '+str(R)+' Ang. T = '+str(T_boy)+' Ang.\n'
dosya.write(a)
for i in cikti:
    dosya.write(i)

```

EK – II EN KÜÇÜK KARELER YÖNTEMİ İLE ATOM BAŞINA DÜŞEN ENERJİLERİN BULUNMASI

(n_C, n_H, E_{top}) şeklinde verilen sıralı üçlülerden oluşan veri kümesini aşağıdaki formüle en uygun şekilde uyduracak E_C ve E_H parametreleri aranmaktadır:

$$E_{top} = E_C \cdot n_C + E_H \cdot n_H$$

En uygunluk kriteri; veri kümesindeki bütün sıralı üçlülerde atom sayıları önerilen denkleme yerleştirildiğinde elde edilen enerji ile hesaplanan enerji arasındaki farkların karelerinin toplamının en küçük olması olarak seçilmiştir.

S ile isimlendirilen bu toplam aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$S = \sum_{k=1}^N [E_{top_k} - (E_C \cdot n_{C_k} + E_H \cdot n_{H_k})]^2$$

Burada N toplam veri sayısıdır. S 'yi en küçük yapacak E_C ve E_H değerleri aranmaktadır. Bu durumda aşağıdaki eşitliklerin sağlanması gerekmektedir.

$$\frac{\partial S}{\partial E_C} = 0 \quad , \quad \frac{\partial S}{\partial E_H} = 0$$

Bu iki denklem türevler alındıktan sonra açıkça yazacak olursak:

$$\sum_{k=1}^N (2E_C n_{C_k}^2 + 2E_H n_{C_k} n_{H_k} - 2n_{C_k} E_{top_k}) = 0$$

$$\sum_{k=1}^N (2E_H n_{H_k}^2 + 2E_C n_{C_k} n_{H_k} - 2n_{H_k} E_{top_k}) = 0$$

Toplam işaretleri dağıtılıp sadeleştirmeler yapılırsa E_C ve E_H bilinmeyenleri için aşağıdaki lineer denklem sistemini elde etmiş oluruz:

$$\left(\sum_{k=1}^N n_{C_k}^2\right) E_C + \left(\sum_{k=1}^N n_{C_k} n_{H_k}\right) E_H = \left(\sum_{k=1}^N n_{C_k} E_{top_k}\right)$$

$$\left(\sum_{k=1}^N n_{C_k} n_{H_k}\right) E_C + \left(\sum_{k=1}^N n_{H_k}^2\right) E_H = \left(\sum_{k=1}^N n_{H_k} E_{top_k}\right)$$

Cramer Kuralı kullanılarak denklem sistemi çözüldüğünde E_C ve E_H için aşağıdaki ifadeler elde edilmiş olur.

$$E_C = \frac{(\sum_{k=1}^N n_{C_k} E_{top_k})(\sum_{k=1}^N n_{H_k}^2) - (\sum_{k=1}^N n_{C_k} n_{H_k})(\sum_{k=1}^N n_{H_k} E_{top_k})}{(\sum_{k=1}^N n_{C_k}^2)(\sum_{k=1}^N n_{H_k}^2) - (\sum_{k=1}^N n_{C_k} n_{H_k})^2}$$

$$E_H = \frac{(\sum_{k=1}^N n_{H_k} E_{top_k})(\sum_{k=1}^N n_{C_k}^2) - (\sum_{k=1}^N n_{C_k} n_{H_k})(\sum_{k=1}^N n_{C_k} E_{top_k})}{(\sum_{k=1}^N n_{C_k}^2)(\sum_{k=1}^N n_{H_k}^2) - (\sum_{k=1}^N n_{C_k} n_{H_k})^2}$$