

**TEK DUVARLI (8,0) ZİG-ZAG KARBON NANO TÜP' TEN BOR-
NİTRÜR NANO TÜP SENTEZLENMESİ**

Ulvi ÖGE

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HAZİRAN 2006
ANKARA**

Ulvi ÖGE tarafından hazırlanan TEK DUVARLI (8,0) ZİG-ZAG KARBON NANO TÜP' TEN BOR-NİTRÜR NANO TÜP SENTEZLENMESİ adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç.Dr.Bülent KUTLU

Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından Fizik Anabilim Dalında Yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: : _____

Üye : _____

Üye : _____

Üye : _____

Üye : _____

Tarih :/...../.....

Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Ulvi ÖGE

**TEK DUVARLI (8,0) ZİG-ZAG KARBON NANO TÜP' TEN BOR-NİTRÜR
NANO TÜP SENTEZLENMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)**

Ulvi ÖGE

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Haziran 2006**

ÖZET

Bu tezde 64 atomlu (8,0) zig-zag karbon nano tüp' ten bor-nitrür nano tüp sentezlenmesinde olası (8,0) zig-zag $C_{64-(x+y)}B_xN_y$ nano tüp yapılarının; minimum enerji geometrisi, enerji bant yapısı ve elektron durum yoğunluğu gibi özellikleri ve (8,0) zig-zag ve (5,5) sandalye BN nano tüplerin H atomu ile etkileşimleri incelenmiştir. Bütün hesaplamalar CASTEP paket programında 480 eV kesilim enerjisinde Ultrasoft sözde potansiyel kullanılarak GGA-PW91 değiş-tokuş korelasyon fonksiyonu ile ab-initio olarak gerçekleştirilmiştir. Bununla birlikte, KNT' nin iletkenliği (8,0) ve (5,5) nano tüpler için test edilmiştir.

Bilim Kodu : 202.1.147
Anahtar Kelimeler : YFT, Nano Tüp
Sayfa Adedi : 54
Tez Yöneticisi : Doç. Dr. Bülent KUTLU

**SYNTHESIS OF BORON-NITRIDE NANO TUBE FROM SINGLE-WALLED
(8,0) ZİG-ZAG CARBON NANO TUBE**

(M.Sc. Thesis)

Ulvi ÖGE

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

June 2006

ABSTRACT

In this thesis, synthesis of the probable boron-nitrid nano tubes from (8,0) zig-zag $C_{64-(x+y)}B_xN_y$ carbon nano tubes which contains 64 atoms; geometry optimization, band structure, density of states properties and (8,0) zig-zag and (5,5) armchair nano tubes interactions with hydrogen atoms have investigated using ab-initio method by CASTEP program package. In all computations (8,0) zig-zag and (5,5) armchair nano tubes have studied at 480 (eV) cutoff energy for the geometry optimizations, energy band structures and density of states and used Ultrasoft pseudopotential and GGA-PW91 exchange-correlation energy. Nevertheless, CNT's conductivities have been tested for (8,0) and (5,5) carbon nano tubes.

Science Code : 202.1.147

Key Words : DFT, Nano Tube

Page Number: 54

Adviser : Ass. Prof. Bülent KUTLU

TEŞEKKÜR

Başta maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman benden esirgemeyen aileme buradan teşekkür ederim. Çalışmalarım süresince değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren danışmanım Doç. Dr. Bülent KUTLU' ya, CASTEP programının etkin bir şekilde kullanılması için bilgisayar alt yapısının hazırlanmasında emeği geçen Prof. Dr. Ergün KASAP hocama ve Hacı ÖZİŞİK arkadaşıma ve tezime göstermiş olduğu ilgi ve katkıları için Doç. Dr. Mehmet ÇAKMAK hocama teşekkür ederim. Bu tez, DPT 2001K120590 nolu proje tarafından desteklenmiştir. Ayrıca, Proje yürütücüsü Prof. Dr. Süleyman ÖZÇELİK' e proje kapsamında sağladığı destek için teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR	xii
1. GİRİŞ	1
2. YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ	2
2.1. Çok-cisim problemi	3
2.2. Hartree ve Hartree-Fock Yaklaşımı	4
2.3. Born-Oppenheimer Yaklaşımı	6
2.4. Hohenberg-Kohn Teoremi	7
2.5. Kohn-Sham Denklemi	9
2.5.1. Toplam enerji fonksiyoneli	13
2.6. Enerji Fonksiyonelleri	15
2.6.1. Thomas-Fermi teorisi	16
2.6.2. Yerel yoğunluk yaklaşımı ve genelleştirilmiş eğim yaklaşımı	17
2.7. Sözde-Potansiyel Yaklaşımı	18
2.8. Temel Kümeler	20
2.8.1. Düzlem-dalga hesaplamaları	22
2.8.2. Bloch teoremi	24

	Sayfa
3. KARBON NANO TÜPLER	25
3.1. Yapı	25
3.1.1. Grafit ve karbon nano tüpler	25
3.1.2. Chirality	29
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	33
4.1. Zig-zag ve Sandalye Karbon Nano Tüp' ün Enerji Bant Yapısının İncelenmesi	33
4.2. Zig-zag (8,0) Karbon Nano Tüp' ten Bor Nitrür Nano Tüp Sentezlenmesi.....	36
4.3. Zig-zag ve Sandalye Bor Nitrür Nano Tüp' ün Hidrojen ile Etkileşimi	45
KAYNAKLAR	51
ÖZGEÇMİŞ	54

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.1. Zigzag ve sandalye karbon nano tüpün elektronik özellikleri	36
Çizelge 4.2. B KNT' den BNNT' ye geçerken yasak enerji aralığındaki değişim	41
Çizelge 4.3. KNT' den BNNT' ye geçerken toplam enerji değişimi.....	43
Çizelge 4.4. KNT' den BNNT' ye geçerken nano tüp çap ve yüksekliği.....	44
Çizelge 4.5. (5,5) ve (8,0) BNNT' ün Eg yasak enerji aralığı değişimi.....	45
Çizelge 4.6. Hidrojen molekülünün bağlanma enerjisi.....	49
Çizelge 4.7. (5,5) ve (8,0) BNNT için hidrojen' in bağlanma enerjisi gösterimi.....	49

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Ters örgü uzayında FFT ızgarasının gösterimi.	22
Şekil 3.1. Grafit'in tabakalar arası yapısı ve atomlar arası mesafesinin gösterimi.....	25
Şekil 3.2. Graphene yapıda kırmızı ile gösterilen karbon atomları, mavi dikdörtgen alan, temel hücre ve $\vec{a}_1$ ve $\vec{a}_2$ ilkel örgü vektörleridir.....	26
Şekil 3.3. Graphene'nin ters örgüsü gösterimi. 1.Brillouin bölgesi gölgeli olarak verilmiş ve Γ , M , K yüksek simetri noktaları belirtilmiştir	27
Şekil 3.4. sp melezleşmesi gösterimi. Şeklin üst tarafında s- ve p- yörüngemsileri ayrılmış olarak gösterimi, alt tarafında da melezleşmiş sp yörüngemsileri gösterimi	28
Şekil 3.5. Graphene içinde yer alan karbon atomları arasındaki sp ² bağlanması	28
Şekil 3.6. Dürülme vektörüne göre nano tüplerin gösterimi.....	30
Şekil 3.7. $\vec{G}_T$ ve $\vec{G}_C$ ters örgü vektörlerinin gösterimi	31
Şekil 4.1. (8,0) KNT' nin a) x-z düzlemindeki gösterimi b) x-y düzlemindeki elektron yoğunluğu gösterimi c) Enerji bant yapısı ve durum yoğunluğu	34
Şekil 4.2. (5,5) KNT' nin a) x-z düzlemindeki gösterimi b) x-y düzlemindeki elektron yoğunluğu gösterimi c) Enerji bant yapısı ve durum yoğunluğu	35
Şekil 4.3. (8,0) C _{64-(x+y)} B _x N _y nano tüp' ün (x+y) değerleri için geometrik yapı gösterimi.....	37
Şekil 4.4. (8,0) C _{64-(x+y)} B _x N _y nano tüp'ün (x+y) değeri için bant yapısı gösterimi.....	38
Şekil 4.5. (8,0) C _{64-(x+y)} B _x N _y nano tüp'ün (x+y) değerleri için elektron durum yoğunluğu gösterimi.....	39

Şekil	Sayfa
Şekil 4.6. (8,0) $C_{64-(x+y)}B_xN_y$ nano tüp'ün (x+y) değerleri için elektron durum yoğunluğu gösterimi.....	40
Şekil 4.7. (8,0) $C_{1-n}B_xN_y$ nano tüp yapılarında yasak enerji aralığının yapıdaki toplam B ve N konsantrasyonuna ($n = (x+y)/N$) göre değişimi.....	42
Şekil 4.8. KNT' ten BNNT' ye geçerken toplam enerji değişimi.....	43
Şekil 4.9. KNT' den BNNT' ye geçerken n BN konsantrasyonuna bağlı olarak r, nano tüp çapının h, nano tün teki en üst ve en alttaki atomlar arasındaki mesafelerin ölçümleri	44
Şekil 4.10. (5,5) Sandalye nano tüp a) H bağlı durumun b) H bağısız durum	46
Şekil 4.11. (5,5) Sandalye nano tüp yapının H bağlı durumunun a) x-y ve b) x-z düzleminden elektron dağılımı gösterimi.....	46
Şekil 4.12. (8,0) Zig-zag nano tüp a) H bağlı durum b) H bağısız durum	47
Şekil 4.13. (8,0) Zig-zag nano tüp yapının H bağlı durumunun a) x-y ve b) x-z düzleminden elektron dağılımı gösterimi.....	47
Şekil 4.14. a) H_2 molekülü b) İki hidrojen atomunun bağ yapmadan önceki durumu.....	48

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
eV	Elektron volt
Å	Angstrom
C	Karbon
B	Bor
N	Azot
Kısaltmalar	Açıklama
CASTEP	Cambridge Serial Total Energy Package
YFT	Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (Density Functional Theory)
LDA	(Local Density Approximation) Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
GGA	(Generalized Gradient Approximation) Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı
SCF	(Self Consistent Field) Öz-uyumlu Alan
HK	Hohenberg-Kohn
KS	Kohn-Sham
TF	Thomas-Fermi
TFD	Thomas-Fermi-Dirac
PW91	J.P.Perdew - Y.Wang (1991)

Kısaltmalar	Açıklama
PBE	J.P.Perdew, K.Burke, ve M Ernzerhof
RPBE	Revised PBE
BE	Bütün Elektron
SP	Sözde Potansiyel
FFT	Hızlı Fourier Dönüşümü (Fast Fourier Transformation)
KNT	Karbon Nano Tüp
BNNT	Bor Nitrür Nano Tüp
TDKNT	Tek Duvarlı Karbon Nano Tüp
HOMO	En Yüksek Dolu Moleküler Yörüngemsi (Highest Occupied Molecular Orbital)
LUMO	En Düşük Boş Moleküler Yörüngemsi (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)

1. GİRİŞ

Yoğun madde fiziği alanında son yıllarda yapılan teorik çalışmalarda ab-initio hesaplamalar önemli bir yer tutmaktadır. Yoğunluk fonksiyoneli teorisini temel alan bu tarz hesaplamalar yarıiletken ve iletken kristal yapıların bulk ve yüzeylerinin fiziksel özelliklerinin incelenmesinin yanında nano tüp yapıların incelenmesinde de sıkça kullanılmaktadır [1,2]. Hidrojenin yakıt olarak kullanılması ile ilgili son yıllardaki gelişmeler, hidrojen depolamak için uygun malzemenin tespiti ile ilgili araştırmaların hızlanmasına neden olmuştur. Bu çalışmalar çoğunlukla farklı boyut ve yapıdaki karbon nano tüpler üzerine yoğunlaşmıştır. Karbon nano tüp 1991 yılında S. Iijima tarafından keşfedilmiştir [3]. Bu tarz yapıların, büyük yüzey alanlarına sahip olması nedeni ile yüksek derecede hidrojen molekülü depolayabilme kapasitesine sahip olması beklenmektedir. Bu yüzden bu tür yapıların olabilirlik durumlarının belirlenmesi ve fiziksel özelliklerinin tespit edilmesi büyük öneme sahiptir. Karbon nano tüplerin buna ilaveten bor-nitrür nano tüplerin olabilirliği ilk olarak ab-initio hesaplamalar kullanılarak Boustani tarafından gösterilmiştir [4-8]. Deneysel bilgiler ise yakın zamanlarda Cıparu ve arkadaşları tarafından elde edilmiştir [9].

Bu tezde 64 atomlu (8,0) zig-zag karbon nano tüp' ten bor-nitrür nano tüp sentezlenmesinde olası (8,0) zig-zag $C_{64-(x+y)}B_xN_y$ nano tüp yapılarının; minimum enerji geometrisi, enerji bant yapısı ve elektron durum yoğunluğu gibi özellikleri ve (8,0) zig-zag ve (5,5) sandalye BN nano tüplerin H atomu ile etkileşimleri incelenmiştir. Bütün hesaplamalar CASTEP paket programında 480 eV kesilim enerjisinde Ultrasoft sözde potansiyel kullanılarak GGA-PW91 değiş-tokuş korelasyon fonksiyonu ile ab-initio olarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca karbon nano tüplerin tüp geometrileri ile iletkenliği arasındaki ilişki (5,5) ve (8,0) karbon nano tüp yapıları için test edilmiştir.

2. YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ

Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (YFT), atomik ölçekteki sistemler için çok cisim probleminin çözümünde bir standart olarak ortaya çıkmış ve son yıllarda katıların bulk ve yüzey özelliklerinin yanı sıra nano tüplerin fiziksel özelliklerinin incelenmesinde de kullanılmaktadır [11-14]. Born-Oppenheimer yaklaşıklığı ile çekirdeklerin hareketini, elektronların hareketinden ayıran ve Hohenberg-Kohn (HK) teoreminden [11] hareket ile elde edilen YFT, N elektron etkileşim problemini, taban durum parçacık yoğunluğu $\rho(r)$ cinsinden ifade etmektedir. Daha sonra Kohn-Sham (KS) denklem sistemi yani lineer olmayan öz-uyumlu tek parçacık Schrödinger denkleminin çözümleri, $\{\Psi_i\}$ moleküler yörüngesilerin bir kümesi cinsinden tanımlanır ve N elektronların sayısı olmak üzere taban durum parçacık yoğunluğu,

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(r)|^2 \quad (2.1)$$

biçiminde tanımlanır [12]. Toplam enerji fonksiyonelinin minimize edilmesi atomik ölçekte çalışılan sistemlerin iyi tanımlanmış olmasını sağlar. Ne yazık ki toplam enerji E_{XC} gibi tam olarak belirli olmayan bir değiş tokuş korelasyon fonksiyoneline bağlıdır. Bu fonksiyonel hakkında az bir bilgi olmasına rağmen, E_{XC} için iyi düzenlenmiş yaklaşımlar şaşırtıcı derecede başarılı olmuş ve atomik ölçekte çalışılan sistemlerin büyük bir bölümüne uygulanılmıştır. E_{XC} fonksiyonelinin yaygın kullanımı bölüm 2.6' da verilmiştir.

Atomik bir sistemin özellikleri büyük ölçüde, bileşen atomlarının değerlik kabuğundaki elektronları tarafından belirlenir. Tanımlanan sözde-potansiyel yaklaşımı değerlik ve çekirdeğe en yakın dolu yörünge elektronlarının yani kor elektronlarının etkin etkileşmelerini belirtir ve kor elektronlarının çekirdeğin yerine geçmesini tanımlar. Kohn-Sham denklemlerinin sayısal çözümü elektronik dalga fonksiyonlarını temsil eden uygun temelin seçimine dayanır. Bu temeller bölüm 2.8 de gösterilmiştir.

2.1. Çok-Cisim Problemi

Çok-cisim problemini açıklamak için uzaysal ve zamansal olarak değişimi zayıf olan, sert bir küre ele alalım ve bu küre de kendi hareketinden bağımsız çeşitli kuvvet alanlarında hareket edebilsin. Uzayın her noktasında kürenin üzerindeki kuvvet bilinir ise Newton yasalarıyla kürenin yörüngesi hesaplanılabilir. Bu durum dış bir alanda hareket eden parçacığın hareketine benzetilebilir. Uzaysal ve zamansal değişim kürenin konumuna ve hızına bağlı olmadıkça bu problemin çözümü kolaydır. Daha sonra bu probleme ikinci bir sert kürenin daha eklendiğini ve bunun da bir yay aracılığıyla birinci küre ile birleştirildiğini düşündüğümüzde işler biraz daha karışacaktır. Yay doğal uzunluğundayken küreler arasında bir kuvvet olmayacaktır. Fakat yaydaki gerilme ve sıkışma, kürelerin birbirine kuvvet uygulamasına sebep olacaktır. Burada da kürelerin hareketi Newton hareket yasaları ile tanımlanabilir. Ancak birinci ve ikinci kürelerin hareketi birbirine oldukça bağlı olduğundan bu kürelerin yörüngeleri birbirinden bağımsız olarak hesaplanamaz. Probleme daha fazla kürenin ilave edildiğini düşünürsek, problemde Newton yasalarına bağlı olarak küreler arasında ki bağ durumlarının artması nedeni ile çözüm daha da karmaşık bir hale gelecektir. Bu anlatım, çok-cisim probleminin temelini neye dayandığını açıklamaktadır.

Şimdi de kürelerin birbirine yaylarla bağlı olmadığı durumu düşünelim. O zaman, küreler birbiri ile çarpışmaya kadar tek parçacık olarak hareket edecektir. Bu yaklaşım, problemi tekrar çözülmesi kolay bir duruma indirger ve bundan sonra her bir kürenin yörüngesini belirlemek için tek parçacık teorisi kullanılabilir. Bu durumun sağlana bilmesi için kürelerin birbiri ile etkileşmeyecek mesafede hareket etmeleri gerekmektedir. Eğer birbirlerine çok fazla yaklaşacak olurlar ise birbirlerine kuvvet uygulayacaklardır. Parçacıkların yaklaşma oranı çok küçük ise durum tek parçacık problemine indirgenir, yaklaşma oranı çok büyük ise durum çok cisim problemidir.

Katı içerisindeki elektronlar kristal yapısını oluşturan çekirdek korları ve birbirleri ile güçlü bir etkileşim içindedir. Burada çekirdeklerin, elektronların hareket zamanına

göre hareket etmediği düşünülür ise elektron-çekirdek koru etkileşimleri sürekli bir çok-cisim problemi değildir. Başka bir ifade ile elektronların hareket denklemi, elektrostatik etkileşmeler ile birbirine sıkıca bağlıdır. Elektrostatik etkileşmelerin uzun erimli doğası tek parçacık problemi için iyi bir açıklama olmayacaktır. Buna rağmen katı içindeki elektronik yapıyı açıklamak için en başarılı yöntem, tek parçacık yaklaşımı üzerinden kurulmuştur.

2.2. Hartree ve Hartree-Fock Yaklaşımı

Katı içindeki elektronların kuantum mekaniksel davranışını bütünüyle açıklamak için sistemin çok elektronlu dalga fonksiyonunu hesaplamak gerekir. Teorik olarak bu, zamandan bağımsız Schrödinger denkleminde elde edilir. Fakat pratikte potansiyel, katı içindeki diğer elektronların davranışları ile belirlenir. Gerçekte birbirine yakın elektronlar, uzak olan elektronlardan daha güçlü bir etkileşimde bulunur. Bütün elektronların Schrödinger denklemini çözebilmek, aynı anda yaklaşık 10^{23} tane diferansiyel denklemi çözebilmek demektir. Ne yazık ki günümüzde bu tür hesaplamalar için gerekli bilgisayar kapasitesine ulaşılamamıştır.

Problemi çözmek için ilk adım Hartree tarafından atılmıştır [15]. Hartree, çok-cisim dalga fonksiyonlarının biçimi hakkında bir varsayım yapmış ve çok-cisim dalga fonksiyonlarını tek elektron dalga fonksiyonlarının bir kümesi olarak düşünmüştür. Homojen bir sistem içinde bu dalga fonksiyonları basit düzlem dalgalar olarak alınabilir. Bu varsayımın yapılması ile değişim ilkelerini kullanmak mümkün olmaktadır.

Hartree, çok elektronlu sistemin Hamiltonyen denklemini ifade etti [15]. N elektronlu bir sistem için, N tane denklem vardır. N tane tek-elektron dalga fonksiyonlarının her biri çarpım şeklinde çok-elektron dalga fonksiyonunu oluşturur. Bu denklemler zamandan bağımsız Schrödinger denklemine çok benzer. Diğer elektronların hareketi, sistemin elektron dağılımının zaman ortalamasına yakından bağlıdır. Bu önemli faktör her bir elektronu tek parçacık olarak ayırmaya imkan

verir. Dolayısıyla Hartree yaklaşımı, kristal içindeki elektronlar için yaklaşık olarak tek-parçacık dalga fonksiyonlarını hesaplamamıza izin verir.

Fakat Hartree yaklaşımı nötr, homojen bir sistemde katı içindeki elektronları tutan bağlanma enerjilerinin olmayacağını ifade ettiğinden iyi sonuçlar vermez. Aynı zamanda bu ifade elektronları katıdan koparmak için sonlu bir enerji verilmesi gerektiğini ispat eden deneysel bulgulara ters düşer.

Pauli dışarlama ilkesine göre, uzayın aynı noktasında aynı kuantum sayılarına sahip iki elektron bulunamaz. Bu ilke açıkça, aynı kuantum kümelerine sahip özdeş elektron çiftleri arasındaki etkin itmeyi ifade eder. Matematiksel olarak Pauli dışarlama ilkesi, parçacık çiftlerinin değiş-tokuş sırasında simetrik olmayan dalga fonksiyonlarını sağlamak için kullanılır. Elektronların değiş-tokuş işlemi sırasında sadece işaretleri değişir. Hartree dalga fonksiyonları simetrik olmamaktan ziyade simetrik bir özelliktedir. Yani, Hartree yaklaşımı Pauli dışarlama ilkesini ihmal eder.

Hartree-Fock yaklaşımı ise simetrik olmayan dalga fonksiyonlarını kullanarak tek-elektron dalga fonksiyonlarından çok-elektron dalga fonksiyonunu, Hartree teorisinden daha iyi ifade etti. Bu yaklaşımda dalga fonksiyonu, Hartree dalga fonksiyonundan daha karmaşıktır. Ama bu fonksiyon “Slater Determinantı” ile tanımlanabilir. Bu önerinin ortaya atılması ile birlikte değişim ilkesi boyunca sistem için Hamiltonyen denklemini açıklamak tekrar mümkün hale gelmiştir. Burada, bir elektron ile ortalama elektron yoğunluğu arasındaki Coulomb etkileşmesini tanımlayan, Hartree potansiyeli vardır. Simetrik olmayan dalga fonksiyonu kullanan değiş-tokuş potansiyeli doğrudan Pauli dışarlama ilkesi ile ilişkilidir. Bu potansiyel nötr, homojen bir sistemdeki elektronların bağlanma enerjilerine katkıda bulunur. Böylelikle Hartree teorisinin başlıca yetersizliği düzeltilmiş olur. Fakat Hartree-Fock teorisi fiziğin bazı dallarında basit durumların ihmal edildiği zamanlarda, Hartree teorisinden daha kötü sonuçlar verir. Bir yere kadar değiş-tokuş etkisi ihmal edilir ise o zaman Hartree teorisini kullanmak daha uygun sonuçlar verir. Anlatılan iki metot katı içindeki elektronların çok-cisim problemini çözmede başarılı olmasalar da iki önemli fiziksel işlemi, değiş-tokuş ve korelasyonu açıklamışlardır. Hartree-Fock

yaklaşımı aynı zamanda öz uyumlu alan metodu (SCF “Self Consistent Field”) olarak da bilinir [15].

2.3. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Birden fazla elektron içeren büyük bir sistemin Schrödinger denkleminin çözümü için çeşitli yaklaşımlara gereksinim vardır. Born-Oppenheimer yaklaşımı bir veya iki elektronlu sistemlerden daha karmaşık yapılara sahip olan sistemlerin Schrödinger denklemini çözmeye çalışan yaklaşımlardan birisidir [16].

Elektronlar çekirdeğin konumundaki değişimlerden ani olarak etkilenirler. Moleküler bir sistem için tam Hamiltonyen denklemi aşağıdaki gibi verilir:

$$H = T_{elektron}(r) + T_{çekirdek}(R) + V_{ç-e}(R, r) + V_{e-e}(r) + V_{ç-ç}(R) \quad (2.2)$$

Çekirdeklerin kütesinin elektronların kütesinden çok büyük ($M_{çekirdek} \gg M_{elektron}$) olması katı içindeki çekirdeklerin hareketlerinin elektronların hareketlerinden daha yavaş olmasına yol açar. Bu yaklaşımda, çekirdeklerin hareketleri elektronların hareketleri ile karşılaştırıldığında çekirdekler sabit olarak kabul edilir. Elektronlar, çekirdek korları tarafından üretilen ve elektronları atoma bağlayan, $V_{ç-e}(R, r)$ dış potansiyelinde hareket ederler.

$$V_{ç-e}(R, r) = - \sum_j^ç \sum_i^e \left(\frac{Z_j}{|R_j - r_i|} \right) \quad (2.3)$$

Bu dış potansiyel, kor durumları ve klasik olmayan etkileri içerecek şekilde bölüm 2.7’de yeniden düzenlenmiştir. Bu yaklaşımda çekirdekler, $V_{ç-e}(R, r)$ dış potansiyelini üreten sözde-çekirdekler ile değiştirilmiştir. Born-Oppenheimer yaklaşımında toplam enerji, bir sistemdeki elektronların toplam enerjisine karşılık gelir.

2.4. Hohenberg-Kohn Teoremi

YFT, Hohenberg-Kohn teoreminden hareket ile elde edilir [11]. Bu teorem, N elektron etkileşim problemini, taban durum parçacık yoğunluğu $\rho(r)$ cinsinden ifade etmektedir. Dejenere olmayan N elektronlu bir sistemin taban durum enerjisi E_N , tek parçacık yoğunluğu $\rho(r)$ ' nun birim evrensel fonksiyoneli biçiminde aşağıdaki gibidir:

$$E_N = E_N[\rho(r)] \quad (2.4)$$

Bu durumda etkileşen bir sistemin elektronları için elektronik hamiltonyen aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i^e \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) - \sum_j^\zeta \sum_i^e \left(\frac{Z_j}{|R_j - r_i|} \right) + \sum_i^e \sum_{j < i}^e \left(\frac{1}{|r_i - r_j|} \right) + \sum_i^\zeta \sum_{j < i}^\zeta \left(\frac{Z_j Z_i}{|R_i - R_j|} \right) \quad (2.5)$$

$$T = -\frac{1}{2} \sum_i^e \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) \quad (2.6)$$

$$V_{e-e} = \sum_i^e \sum_{j < i}^e \left(\frac{1}{|r_i - r_j|} \right) \quad (2.7)$$

$$V_{\zeta-\zeta} = \sum_i^\zeta \sum_{j < i}^\zeta \left(\frac{Z_j Z_i}{|R_i - R_j|} \right) \quad (2.8)$$

$$V_{\zeta-e}(r) = -\sum_j^{\zeta} \sum_i^e \left(\frac{Z_j}{|R_j - r_i|} \right) \quad (2.9)$$

Burada çekirdeğin kinetik enerjisi ihmal edilir. Bunlar sırasıyla T kinetik enerji operatörü, $V_{elektron-elektron}$ ve $V_{çekirdek-çekirdek}$ etkileşim enerji operatörleri ve $V_{çekirdek-elektron}$ dış potansiyeldir. Dış potansiyel $V_{çekirdek-elektron}(r)$ ve yoğunluk elektronların sayısı N sistem tarafından belirlenir. Yoğunluk elektron sayısı, $N = \int dr \rho(r)$ ile tanımlanır. Böylece sistemin toplam enerjisi E_N , $E_N = E_N[\rho(r)]$ biçiminde $\rho(r)$ 'ya bağlı olarak belirlenir. Aynı $\rho(r)$ taban durum yoğunluğunda, iki farklı $V_{\zeta-e}(r)$ ve $V'_{\zeta-e}(r)$ potansiyeli olduğunu kabul edelim. Bu farklı potansiyeller sırası ile E ve E' enerjileri, H ve H' hamiltonyenleri, ψ ve ψ' dalga fonksiyonları ile ilişkilidirler. ψ 'nin, H 'nin dejenere olmayan taban durum dalga fonksiyonu olduğu gerçeğini kullanarak;

$$\begin{aligned} \langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle &< \langle \Psi | H | \Psi \rangle \\ E' &< \langle \Psi | H | \Psi \rangle + \langle \Psi | V' - V | \Psi \rangle \\ E' &< E + \int dr \rho(r) (V'_{\zeta-e}(r) - V_{\zeta-e}(r)) \end{aligned} \quad (2.10)$$

ifadesini elde ederiz. Benzer olarak,

$$\begin{aligned} \langle \Psi | H | \Psi \rangle &< \langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle \\ E &< \langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | V - V' | \Psi' \rangle \\ E &< E' + \int dr \rho(r) (V_{\zeta-e}(r) - V'_{\zeta-e}(r)) \end{aligned} \quad (2.11)$$

ifadesi elde edilir. Bu iki denklemin taraf tarafa birbirine eklenmesiyle elde edilen $(E + E' < E' + E)$ sonucu tutarsızdır. Böylece, dejenere olmayan taban durumlarında aynı $\rho(r)$ taban durum yoğunluğu için $V_{\zeta-e}(r)$ ve $V'_{\zeta-e}(r)$ olmak üzere iki farklı dış potansiyel olamaz. Yani, $V'_{\zeta-e}(r) - V_{\zeta-e}(r) = \text{sabit}$ bir değer olmadıkça ψ ve ψ' dalga fonksiyonları bir birine eşit olamaz ve bunlar farklı Schrödinger denklemlerini

sağlar. Sonuç olarak $\rho(r)$ sadece $V_{\zeta-e}(r)$ dış potansiyel ve N yoğunluk elektron sayısı olmak üzere sistemin bütün özelliklerini belirler. Her ne kadar bu ispat dejenere olmayan taban durumları için geliştirilmiş olsa da, YFT dejenere taban durumlu sistemlerde dahi Hohenberg-Kohn teoremi yoluyla formüle edilebilir [17].

Bütün özellikler $\rho(r)$ taban durum yoğunluğu tarafından belirlendiğinden herhangi bir sistemin özellikleri, $E[\rho(r)]$ birim evrensel toplam enerji fonksiyonelinin minimize edilmesi ile elde edilebilir. Bundan sonra YFT'nin temel problemi, $E[\rho(r)]$ toplam enerji fonksiyonelinin uygun biçiminin belirlenmesidir. Ne yazık ki gerçek biçimi bilinmiyor ama teorik olarak,

$$E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + \frac{1}{2} \int dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + \int dr \rho(r)(V'_{\zeta-e}(r) - V_{\zeta-e}(r)) + E_{XC}[\rho(r)] \quad (2.12)$$

şeklinde yazılabilir. $T[\rho(r)]$, kinetik enerjidir ve sonraki iki terim sırasıyla etkileşim enerjisinin ortalama alanını ve $V_{\zeta-e}(r)$ dış potansiyeli nedeniyle oluşan enerjiyi temsil eder. Bütün klasik olmayan düzeltmeleri ve çok-cisim etkilerini, $E_{XC}[\rho(r)]$ değiş tokuş-korelasyon fonksiyoneli içermektedir. Bu düzeltmeler hem aynı spinli etkileşimler nedeni ile (X), değiş tokuş etkilerini hem de farklı spinli etkileşimler nedeni ile (C), korelasyon etkilerini içerir. Pratikte değiş tokuş-korelasyon fonksiyoneli, $E_{XC}[\rho(r)]$ ' nin yaklaşık biçimleri arasından seçilir. $E_{XC}[\rho(r)]$ ' nin en yaygın seçimleri bölüm 2.6' da tanımlanmıştır.

2.5. Kohn-Sham Denklemi

YFT uygulamalarının bir çoğu temel olarak Kohn-Sham denklemlerini kullanır. Bu denklemler, Hohenberg-Kohn teoreminden elde edilir. Kohn ve Sham, Hartree-Fock metoduna benzer olarak, $\{\Psi_i\}$ moleküler yörüngemsilerin bir kümesini oluşturulan etkileşmeyen referans yoğunluğunu ortaya koydu [12].

Bu etkileşmeyen referans yoğunluğu:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N (\Psi_i(r))^* \Psi_i(r) \quad (2.13)$$

biçiminde gösterilmektedir. Dalga fonksiyonları için

$$\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (2.14)$$

olmak üzere, Kohn-Sham kinetik enerjisi:

$$T_{KS}[\rho] = \sum_{i=1}^N \langle \Psi_i | \frac{-\nabla_i^2}{2} | \Psi_i \rangle \quad (2.15)$$

olarak verilmiştir.

Sistemin kinetik enerjisi $T[\rho]$ tam olarak Kohn-Sham kinetik enerjisine $T_{KS}[\rho]$ eşit değildir. Bununla birlikte bu kinetik enerjiler arasındaki fark ($T[\rho] - T_{KS}[\rho]$), değiş tokuş-korelasyon fonksiyonelinin yeniden tanımlanması ile $E_{XC}[\rho]$ değiş tokuş-korelasyon fonksiyonelinin içine eklenebilir.

$$E_{XC}[\rho] \equiv (T[\rho] - T_{KS}[\rho]) + E_X[\rho] + E_C[\rho] \quad (2.16)$$

Kohn-Sham denklemlerinin gerisindeki temel fikir, uygulamada toplam enerjinin ($\sim 50\%$) sini oluşturan kinetik enerji ve tahminen toplam enerjinin ($\sim 10\%$)' u olan küçük, klasik olmayan düzeltmelerin içine eklendiği, $E_{XC}[\rho]$ değiş tokuş-korelasyon fonksiyoneli için iyi bir yaklaşım yapılmasıdır. Taban durumunda toplam enerji, $\{\Psi_i(r)\}$ dalga fonksiyonlarının bir kümesine göre değişmezdir.

Bu durum, matematiksel olarak aşağıdaki biçimde ifade edilir:

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \Psi_i(r)} = 0 \quad (2.17)$$

Diklik şartları E_{ij} Lagrange çarpanlarının ortaya koyulmasıyla sağlanır.

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \Psi_i(r)} - E_{ij} \Psi_j = 0 \quad (2.18)$$

bu da,

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + V_{e-e} + V_{\zeta-e}(r) + V_{XC}[\rho(r)] \right) \Psi_i(r) = E_{ij} \Psi_j(r) \quad (2.19)$$

Kohn-Sham denkleminin yazılmasına yol açar. Burada $V_{XC}[\rho(r)]$, değiş tokuş-korelasyon potansiyelidir:

$$V_{XC}[\rho(r)] \equiv \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (2.20)$$

E_{ij} matrisi köşegenleştirilebilir, bu durumda Kohn-Sham denklemi aşağıdaki şekilde yazılabilmektedir:

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + V_{e-e} + V_{\zeta-e}(r) + V_{XC}[\rho(r)] \right) \Psi_i(r) = E_i \Psi_i(r) \quad (2.21)$$

Böylece, N elektron etkileşim problemi, öz-uyumlu tek elektron (ortalama-alan potansiyelinde diğerleri ile etkileşen) Schrödinger benzeri denklemler kümesine indirgenebilmektedir.

Burada $E_{XC}[\rho]$ değiş tokuş-korelasyon fonksiyoneli tam olarak bilinmesi doğru taban durum enerjisinin elde edilmesine imkan vermektedir. Bununla beraber, tam $V_{XC}[\rho]$ değiş tokuş-korelasyon potansiyel fonksiyoneli bilinmediğinden $V_{XC}[\rho]$ fonksiyoneli için yaklaşık bir biçim seçilmelidir. Aynı zamanda Eş. 2.21 deki Kohn-Sham hamiltonyeni yoğunluk fonksiyonu içindeki $\{\Psi_i\}$ çözümlerine bağlıdır. Bu yüzden Kohn-Sham denklemleri, çözümleri için çok fazla çaba harcanması gereken lineer olmayan öz-uyumlu öz değer problemidir. Pratikte Ψ_i molekül yörüngemsileri atomik yörüngemsilerin lineer kombinasyonu olarak verilmektedir.

$$\Psi_i = \sum_{\mu} C_{i\mu} \phi_{\mu} \quad (2.22)$$

Bu ifadedeki ϕ_{μ} atomik yörüngemsiler, atomik temel fonksiyonlar olarak adlandırılır ve $C_{i\mu}$ molekül yörüngemsilerinin açılım katsayısıdır. Atomik yörüngemsiler moleküler yörüngemsiler gibi orthonormal değildir. $H_{\mu\nu}, S_{\mu\nu}$ sırası ile Kohn-Sham operatörü ve çakışma matrisi olmak üzere

$$H_{\mu\nu} = \left\langle \Phi_{\mu}(r) \left| -\frac{\nabla^2}{2} + V_{e-e} + V_{\zeta-e} + V_{XC} \right| \Phi_{\nu}(r) \right\rangle \quad (2.23)$$

ve

$$S_{\mu\nu} = \left\langle \Phi_{\mu}(r) \left| \Phi_{\nu}(r) \right\rangle \quad (2.24)$$

şeklinde tanımlandığında, Eş. 2.21 aşığıdaki şekilde yeniden düzenlenir.

$$H_{\mu\nu} C_{i\mu} = E_i S_{\mu\nu} C_{i\mu} \quad (2.25)$$

Bu temel küme için Gaussian fonksiyonlarını [18], Slater fonksiyonlarını [19], düzlem dalgaları [13,20] ve sayısal yörüngemsileri içeren birkaç seçim yapmak mümkündür. CASTEP' te düzlem dalgalar kullanılmaktadır.

2.5.1. Toplam enerji fonksiyoneli

Taban durum enerjisi,

$$E_{Top} = T_{KS} + \frac{1}{2} \iint dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + \int dr \rho(r) V_{\zeta-e}(r) + E_{\zeta-\zeta}[\{R_I\}] \quad (2.26)$$

olarak yazılabilir. Burada atomik korların etkileşmesi nedeniyle dahil edilen $V_{\zeta-e}$ dış potansiyeline sahibiz. Toplam enerji:

$$E_{Top} = E_{BS} - \delta E_H + \delta U_{XC} + E_{\zeta-\zeta}[\{R_I\}] \quad (2.27)$$

olarak yazılabilir. Eş. 2.27 deki ifadeler sırasıyla aşağıdaki şekilde tanımlanır:

$$E_{BS} = \sum_{i=1}^N E_i \quad (2.28)$$

$$\delta E_H = -\frac{1}{2} \int dr \rho(r) \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} \quad (2.29)$$

$$\delta U_{XC} = \int dr \rho(r) \left(\frac{E_{XC}[\rho(r)]}{\rho(r)} - V_{XC}[\rho(r)] \right) \quad (2.30)$$

$$E_{\zeta-\zeta}[\{R_I\}] = \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} \quad (2.31)$$

ve E_i Kohn-Sham öz değerleri:

$$E_i = \int dr (\Psi_i(r))^* \left\{ -\frac{\nabla^2}{2} + \int dr' \frac{\rho(r')}{|r-r'|} + V_{\zeta-e}(r) + V_{XC}[\rho(r)] \right\} \Psi_i(r) \quad (2.32)$$

biçiminde verilir. KS denklemlerinde iki tane uzun menzilli potansiyel vardır. Bunlar R mesafesinde birbirini yok eder ve Hartree potansiyeli aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$V_H = \int dr' \frac{\rho(r')}{|r-r'|} \sim \frac{N}{R} V_{\zeta-e} \sim -\frac{N}{R} \quad (2.33)$$

Bu potansiyeller, nötr yük yoğunluğu $\int dr \rho^{NA}(r - R_I) = Z_I$ nedeniyle, V_H Hartree potansiyelinin eklenip çıkartılması ile perdelenebilir. Bunlar, perdelenmiş çekirdek-elektron etkileşmeleri veya V^{NA} nötr atom potansiyelinden ayrılır.

Hartree düzeltmesi $V_{\delta H}$:

$$\nabla^2 V_{\delta H} = 4\pi \left[\rho(r) - \sum_I \rho^{NA}(r - R_I) \right] \quad (2.34)$$

$$V^{NA} = \sum_K V^{NA,K}(r - R_K) = \sum_K \left\{ V_{\zeta-e}^K(r - R_K) + \int dr' \frac{\rho^{NA,K}(r - R_K)}{|r-r'|} \right\} \quad (2.35)$$

nötr atom potansiyeli sağlar. Kohn-Sham Hamiltoniyeni şimdi:

$$H = -\frac{\nabla^2}{2} + \sum_K V^{NA,K}(r - R_K) + V_{\delta H}(r) + V_{\zeta-e}(r) + V_{XC}(r) \quad (2.36)$$

biçimindedir. Aynı zamanda δE_H , Hartree düzeltmesi ve $E_{\zeta-\zeta}$, çekirdek-çekirdek etkileşmesi gibi uzun menzilli toplam enerji terimleri vardır. Bu terimlerin sırası ile

$\rho^{NA}(r)$, nötr atom elektron yoğunluğuna eklenip çıkartılması ile toplam enerji şimdi aşağıdaki gibi yazılır [21]. Bu ifade Eş 2.27 ile Eş 2.37 karşılaştırıldığında daha rahat anlaşılır.

$$E_{Top} = E_{BS} + \delta E_{\delta H} + \delta U_{XC} + E_{KM} \quad (2.37)$$

Burada, $\delta E_{\delta H}$ Hartree düzeltmesi:

$$\delta E_{\delta H} \equiv \int dr V_{\delta H}(r) \rho^{NA}(r) - \frac{1}{2} \int dr V_{\delta H} [\rho(r) - \rho^{NA}(r)] \quad (2.38)$$

ve kısa menzilli (KM) çekirdek etkileşme enerjisi E_{KM} :

$$E_{KM} \equiv \sum_I E_{KM}^I + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{KM} (|R_I - R_J|) \quad (2.39)$$

ifadesi ile verilmektedir. Eş. 2.39 deki E_{KM}^I ve V_{KM} enerjileri aşağıdaki şekilde verilmektedir:

$$E_{KM}^I = \frac{1}{2} \iint dr dr' \frac{\rho^{NA,K}(r) \rho^{NA,K}(r')}{|r - r'|} \quad (2.40)$$

$$V_{KM}(|R_I - R_J|) = \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} - \iint dr dr' \frac{\rho^{NA,K}(r - R_I) \rho^{NA,J}(r - R_J)}{|r - r'|} \quad (2.41)$$

2.6. Enerji Fonksiyonelleri

Hohenberg-Kohn teoremi ve Kohn-Sham denklemlerinin en büyük avantajı, N parçacık etkileşim probleminin çözümünü tamamı ile öz uyumlu tek parçacık denklem kümesi olarak ifade etmesidir. Prensip, verilmiş olan $E[\rho]$ toplam enerji

fonksiyoneli için N parçacık etkileşim problemi çözülebilmektedir. Ancak, $E[\rho]$ toplam enerji fonksiyonelinin kesin biçimi bilinmiyor. Bununla birlikte az sayıdaki iyi belirlenmiş yaklaşımlar sistemlerin geniş bir bölümüne başarı ile uygulanmış ve şaşırtıcı derecede doğru sonuçlar veren yoğunluk fonksiyonelleri bulunmuştur.

Daha önce belirtildiği gibi yoğunluk fonksiyoneli teorisinin esas zorluğu, $E[\rho]$ toplam enerji fonksiyoneli belirlemektir. $\rho(r) = \rho_0$, homojen elektron gazının yoğunluğunu esas alan iyi belirlenmiş birkaç yaklaşım vardır.

2.6.1. Thomas-Fermi teorisi

İlk yoğunluk fonksiyoneli teorisi Thomas-Fermi (TF) teorisi, Hohenberg-Kohn (HK) teoremi kanıtlanmadan önce geliştirilmiştir [17]. TF toplam enerji fonksiyoneli, homojen etkileşmeyen elektron gazından elde edilmiştir. Bu ifade Eş. 2.42 gösterildiği gibidir.

$$E_{TF}[\rho] = \frac{3(3\pi^2)^{2/3}}{10} \int dr \rho^{5/3}(r) + \frac{1}{2} \iint dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + \int dr \rho(r)V(r) \quad (2.42)$$

ve daha sonra Thomas-Fermi-Dirac (TFD) teorisi, değiş tokuş etkisi ile bir düzeltme ekler [17]. Bu ifade:

$$E_{TF}[\rho] = \frac{3(3\pi^2)^{2/3}}{10} \int dr \rho^{5/3}(r) + \frac{1}{2} \iint dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} - \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int dr \rho^{1/3}(r) + \int dr \rho(r)V(r) \quad (2.43)$$

biçimde verilmiştir.

2.6.2. Yerel yoğunluk yaklaşımı ve genelleştirilmiş eğim yaklaşımı

Yerel yoğunluk yaklaşımı “Local Density Approximation”, (LDA) çoğunlukla Kohn-Sham denklemlerinin çözümünde kullanılmaktadır. KS denklemlerini çözerken, sadece klasik olmayan

$$E_{XC}[\rho] = T[\rho] - T_{KS}[\rho] + E_X[\rho] + E_C[\rho] \quad (2.44)$$

yaklaşımı yapılmalıdır. Etkileşmeyen Kohn-Sham enerjisi için, tahminen küçük düzeltmeler vardır ve bunlar homojen elektron gazının yüksek ve düşük yoğunluk limitleri için doğru olarak hesaplanabilir ve ρ_0 homojen elektron gazı yoğunluğu olarak eklenebilir [22]. Sonuç, yoğunluk için rasyonel çok terimli olarak eklenilebilir [23]. LDA’ da homojen olmayan elektron gazı enerjisi, aşağıdaki yerel yaklaşımlar kullanılarak hesaplanmaktadır:

$$E_{XC}[\rho(r)] = \int dr \rho(r) \varepsilon_{XC}^{\rho_0}[\rho(r)] \quad (2.45)$$

$$\varepsilon_{XC}^{\rho_0} = \frac{E_{XC}(\rho_0)}{\rho_0} \quad (2.46)$$

Yerel yoğunluk yaklaşımını genişletmek için doğal bir yol, ona safsızlık hakkında bilgi dahil etmektir. $|\nabla \rho(r)|$, yerel eğimin büyüklüğü safsızlığın bir ölçüsüdür ve bu bilgi $E_{XC}(r) = E_{XC}(\rho(r), |\nabla \rho(r)|)$ değiş tokuş-korelasyon fonksiyonelinin içine dahil edilebilir. İlk denklemler, $|\nabla \rho(r)|$ yerel eğimin usulüne göre saf genişlemenin orijinal yerel yoğunluk yaklaşımından daha az doğru olduğu izlenimini bırakmıştır. LDA’ nın başa çıkamadığı durumlarda bazı sınırlamaların çiğnenmesiyle saf eğim genişlemesi ortaya çıkar. Eğim genişlemesinin fiziksel olmayan sistemlere karşılık gelmesi, LDA’nın fiziksel sistemden başka bir yaklaşıklığa karşılık gelmesi ile yorumlanır. Genelleştirilmiş eğim yaklaşımı “Generalized Gradient Approximation” (GGA), ρ_{XC} üzerine bilinen birçok kısıtlamaların zorla toplandığı açıkça

düzenlenmiş bir fonksiyonel tarafından ortaya konulmuştur [24]. LDA ve GGA' daki E_{XC} değiş-tokuş korelasyon fonksiyonelleri sırası ile aşağıdaki biçimde verilebilmektedir:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}^{\rho_0}[\rho(r)] dr \quad (2.47)$$

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}^{GGA}[\rho(r), \nabla \rho(r)] dr \quad (2.48)$$

E_{XC} LDA' da sadece $\rho(r)$ yoğunluk değişkenine bağlı iken GGA' da $\rho(r)$ yoğunluk değişkeni ve onun eğimi $\nabla \rho(r)$ 'ye bağlıdır [25]. Genellikle kullanılan GGA fonksiyonelleri, PW91, PBE ve RPBE dir [24,26,27].

2.7. Sözde-Potansiyel Yaklaşımı

Bir değiş tokuş–korelasyon fonksiyonelinin seçilmiş olmasıyla, sistem bir $V_{\zeta-e}(r)$ dış potansiyeline kadar tanımlanmıştır. Potansiyel, çekirdeğe en yakın yörüngeler yakınında tekildir ve özellikle gerçek-uzay temelleri kullanılırken Kohn-Sham denklemlerinin çözümünde buna dikkat edilmelidir.

Atomlar katıyı oluşturmak için bir araya geldiğinde, her bir atom etrafına yerleşmiş kor elektronları sadece diğer atomların kor elektronları ile zayıfça etkileşecektir. Sözde-potansiyel yaklaşımında, kor elektronları donmuş kabul edilir. Aslında, onlar daha çok bir dış potansiyel üreten çekirdek gibi davranırlar. Orijinal referans veya atomun bütün elektronlarının toplam dış potansiyeli, çekirdek ve kor elektronlarını kapsayacak şekilde düzgün ve tekil olmayan bir potansiyel ile değiştirildikten sonra değerlik elektronlarına etkiyen sözde-potansiyel olarak bilinir.

Kor elektronları çıkarıldığı zaman, toplam enerjinin büyük bir kısmı görmezden gelinilmiş olur. Bu yüzden sadece değerlik yüklerinin yeniden düzenlenmesinden dolayı toplam enerjideki değişimler sözde-potansiyel hesaplamalarında anlamlıdır.

Bu, çekirdeklerin komşu atomlar ile zayıfça etkileştiği ve onların çevresine duyarlı olmadığı sürece kabul edilebilir.

Sözde-potansiyel veya sözde-yörüngemsilerin öz durumları'nın kor elektronlarına dik olması gerekmediği için kor durumları fiilen çıkarılmıştır ve o yüzden kor durumları $r < r_c$ kor bölgesinde düğümsüzdür. Sonuç olarak, sözde-yörüngemsilerin sayısal bir ızgara (grid) üzerinde gösterimi, genellikle atomun orijinal bütün elektronlarının yörüngemsileri gösteriminden daha düzgün ve daha kolaydır. $r > r_c$ kor bölgesinin dışında, sözde-potansiyeller ve sözde-yörüngemsiler bütün elektron potansiyel ve yörüngemsilerine özdeştir.

Ampirik, sözde-potansiyeller bir sistemin hacim (bulk) özelliklerini ayarlamaya dayanır. Sözde-potansiyellerin bulk sistemler için deneysel sonuçlar ile iyi uyuşması şaşırtıcı değildir. Bununla birlikte, bu potansiyeller çok taşınabilir değildir, şöyle ki bu potansiyeller bulk dan farklı kimyasal çevreler ile birlikte sistemleri modellemek için kullanıldığında çalışmayabilir.

Bir atomun bütün elektronları için Kohn-Sham problemini çözmenin ilk adımı, kor durumlarını ve değerlik durumlarını hesaba katmaktır. Bu, bütün elektron dalga fonksiyonu $\{\Psi_{BE}\}$ ve bütün elektron potansiyelini $V_{BE}(r)$ verir. V_{SP} sözde-potansiyel aşağıdaki sınırlamaları gidermek için tasarlanmıştır;

1) Bütün elektron (BE) öz değerleri sözde-potansiyel (SP) öz değerlerine eşittir:

$$E_{BE} = E_{SP} \quad (2.49)$$

2) Kesilim (Cutoff) yarıçapı r_c dışındaki potansiyel bütün elektron potansiyeline özdeştir:

$$V_{SP}(r > r_c) = V_{BE}(r > r_c) \quad (2.50)$$

3) Sözde-yörüngemsiler (sözde-potansiyelin öz durumları) r_c kesilme yarıçapı dışında, bütün elektron öz durumları için özdeştir:

$$\Psi_{SP}(r > r_c) = \Psi_{BE}(r > r_c) \quad (2.51)$$

4) r_c içerisinde sözde-potansiyel ve bütün elektron potansiyeli için yük aynıdır:

$$\int_0^{r_c} dr r^2 |\Psi_{SP}(r)|^2 = \int_0^{r_c} dr r^2 |\Psi_{BE}(r)|^2 \quad (2.52)$$

Birinci sınırlama, sözde-atom ve bütün elektron atomunun değerlik enerjilerinde aynı spektruma sahip olmasını sağlar. İkinci sınırlama, kor bölgesi dışındaki potansiyelin sözde-potansiyel yaklaşımı tarafından değiştirilmediğini sağlar. Üçüncü ve dördüncü sınırlamalar, bütün elektron atom ve sözde-atomun logaritmik türevlerinin r_c kesilme yarıçapı dışında birinci kurala uymasını sağlar. Genelde kesilme yarıçapı r_c küçüldükçe sözde-potansiyel daha taşınabilir. Bununla birlikte, kesilme yarıçapının azaltılmasıyla, sözde-potansiyeli doğru olarak göstermek için daha ince bir grid ve daha fazla düzlem dalga gereklidir, bu anlamda sözde-potansiyel zorlaşır. Bu Kohn-Sham denklemlerini çözmek için gerekli, düzlem dalga yaklaşımları ile ilgili husustur [13].

2.8. Temel Kümeler

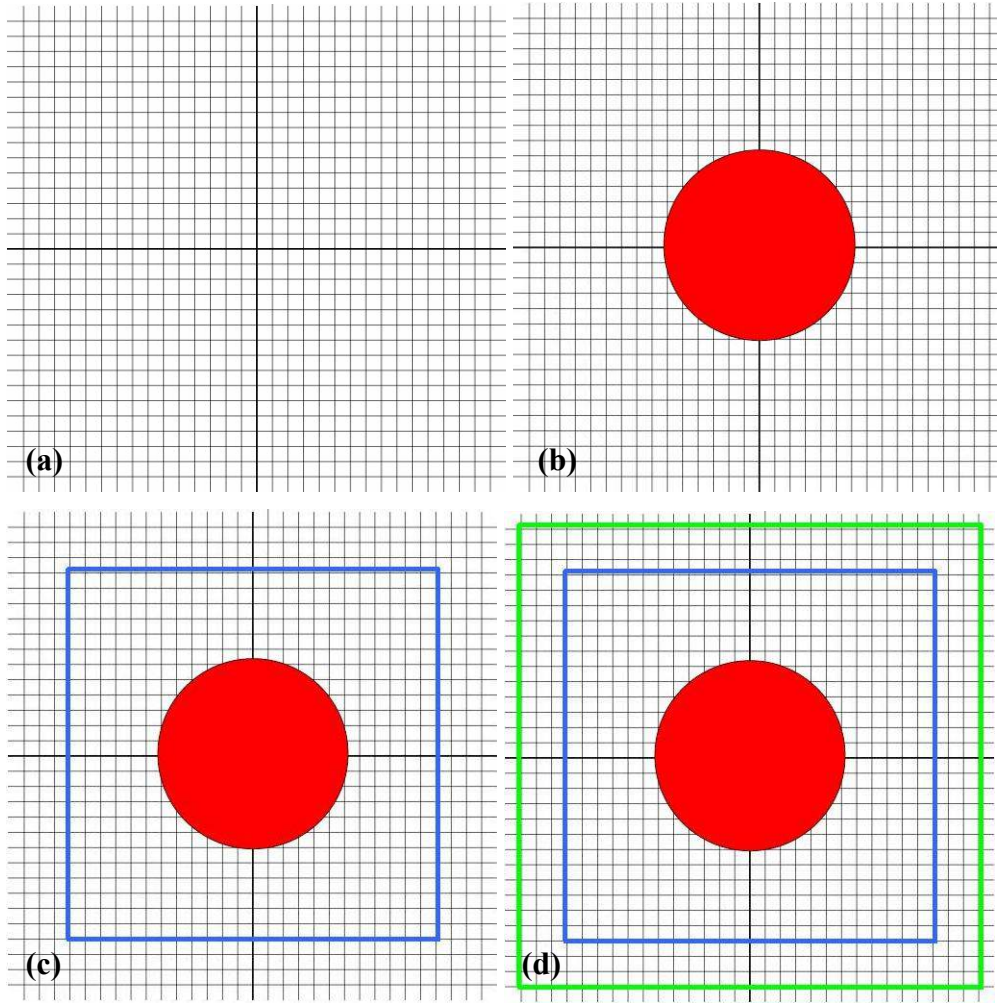
Kohn-Sham denklemlerinin sayısal olarak çözümünde elektronik dalga fonksiyonlarını uygun bir şekilde temsil eden temel fonksiyonların bir kümesi kullanılmalıdır. Düzlem dalga temel setleri genelde ters uzay olarak ta tanımlanan k-uzayında veya gerçek uzayda seçilir. Temel setlerin seçimi sistemin geometrisinin ne olduğunu, hesabın doğruluğunu ve hızını belirler. CASTEP hesaplamalarında temel set olarak düzlem dalga hesaplamaları kullanılmaktadır. Bu hesaplamalarda temel setlerin sınırlandırılması kesilim (cutoff) enerjisi olarak tanımlanan çok önemli bir

parametre ile belirlenir. Düzlem dalga hesaplamaları ters uzayda aşağıdaki şekilde E_{kes} olarak tanımlanan kesilim enerjisine bağlı olarak sınırlanmaktadır.

$$\frac{(G + k)^2}{2} \leq E_{kes} \quad (2.53)$$

Burada G , ters örgü vektörü ve k , 1. Brillouin bölgesindeki simetri etiketidir. CASTEP bir FFT ızgarası (grid) tanımlar. Bu ızgara ters örgü vektörü G ve kesilim enerji E_{kes} tarafından belirlenen dalga fonksiyonlarının, yük yoğunluğunun ve potansiyelin gösteriminde kullanılmıştır.

FFT ızgarası Şekil 2.1.b' de gösterilen ters örgü uzayındaki kürenin çapının iki katı büyüklüğünde, yük yoğunluğu ızgarası da Şekil 2.1.b' de gösterilen ters örgü uzayındaki kürenin çapının iki katından daha büyük bir değerde tanımlanmıştır.



Şekil 2.1. Ters örgü uzayında FFT ızgarasının gösterimi [25] a) ters örgü uzayı olarak tanımlanmıştır. b) ters örgü uzayındaki küre tanımlanmaktadır. c) mavi ile sınırlandırılmış alan FFT ızgarası tanımlamaktadır. d) yeşil ile de yük yoğunluğu ızgarası tanımlanmaktadır.

2.8.1. Düzlem dalga hesaplamaları

Düzlem dalga metotları, gerçek uzay teknikleriyle karşılaştırıldığında gerçek uzay tekniklerine göre uygulanması daha basit ve daha doğru metotlardır. Düzlem dalga hesaplamaları için başlangıç noktası, dalga fonksiyonlarının düzlem dalgaların toplamı cinsinden genişletilmesidir :

$$\Psi^i = \sum_k c_k^i e^{-ik \cdot r} \quad (2.54)$$

Böyle genişletmeler periyodik sınır şartlarıyla çalışan sistemler için idealdir. Çünkü temel fonksiyonlar cinsinden genişlemede sadece $\{ G \}$ ters örgü vektörlerinin dahil olması gerekir [20]. Uygulamada dalga fonksiyonları doğru olarak ifade edilebildiği için $\{ k \}$ dalga vektörleri'nin sonlu bir kümesinin seçilmesi yeterlidir. Bu doğruluk, $\nabla r \approx \frac{\pi}{k_{kesilim}}$ ölçeğinde, salınım elde etmek için belirlenmiş bir (cutoff) kesilim enerjisinden daha düşük, $|k| < k_{kesilim}$ büyüklüğündeki dalga vektörlerinin sınırlandırılması ile kontrollü bir şekilde arttırılabilir. Burada $k_{kesilim}$ olarak tanımlı ifade Şekil 2.1.b' de kırmızı ile gösterilen kürenin yarı çapı olarak tanımlanır. Düzlem dalgaların sayısı genellikle elektronların sayısından daha büyüktür, $N_{dd} \gg N_e$. Literatürde, böyle büyük temel yapılara karşı Khon-Sham denklemlerini çözmek için iyi bilinen ön koşullar ve öteleme teknikleri mevcuttur [13]. SCF “ Öz Uyumlu Alan” yöntemi olarak tanımlan bu yöntem CASTEP paket programında aşağıdaki biçimde tanımlanmıştır.

1. İlk olarak $C_{i\mu}$ moleküler yörüngemsi açılım katsayısı seçilir
2. Moleküler yörüngemsi atomik yörüngemsilerin lineer kombinasyonu şeklinde Eş. 2.22 deki gibi tanımlanır.
3. Eş. 2.1' den $\rho(r)$ yoğunluğu oluşturulur.
4. $\rho(r)$ yoğunluğu kullanılarak V_{e-e} ve V_{XC} oluşturulur.
5. $H_{\mu\nu} = \left\langle \Phi_{\mu}(r) \left| -\frac{\nabla^2}{2} + V_{e-e} + V_{\zeta-e} + V_{XC} \right| \Phi_{\nu}(r) \right\rangle$, Eş. 2.23' ten oluşturulur.
6. Yeni bir $C_{i\mu}$ moleküler yörüngemsi açılım katsayısı için Eş. 2.25 çözülür.
7. Yeni bir Ψ_i ve $\rho(r)$ oluşturulur
8. Eğer $\rho(r)_{yeni} = \rho(r)_{eski}$ ise Eş. 2.24 den E_{Top} elde et ve dur.
9. Eğer 8. adımdaki eşitlik şartı sağlanmadıysa 4. adıma geri dön.

2.8.2. Bloch teoremi

Periyodik bir potansiyelde Schrödinger denklemi çözümlerinin alacağı özel şekil F.Bloch tarafından verilmiştir [28].

$$\Psi_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r}).e^{i\vec{k}.\vec{r}} \quad (2.55)$$

Burada $u_k(\vec{r})$ kristal örgünün periyoduna sahip bir fonksiyondur: $u_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r} + \vec{T})$, bu sonuç Bloch teoremi olarak şöyle ifade edilir. Periyodik bir potansiyelde, dalga denkleminin öz fonksiyonları $e^{i\vec{k}.\vec{r}}$ düzlem dalgası ile kristal örgüsünün periyoduna sahip bir $u_k(\vec{r})$ fonksiyonunun çarpımı şeklinde yazılabilir [28]. Bu yapıdaki tek elektron dalga fonksiyonuna Bloch fonksiyonu denir ve ilerleyen dalgaların toplamı olarak yazılabilir. Bloch fonksiyonları, iyon merkezlerinin oluşturduğu potansiyel alanında serbestçe dolaşan elektronları temsil etmek üzere, yerelleşmiş dalga paketleri şeklinde ifade edilebilir [28].

3. KARBON NANO TÜPLER

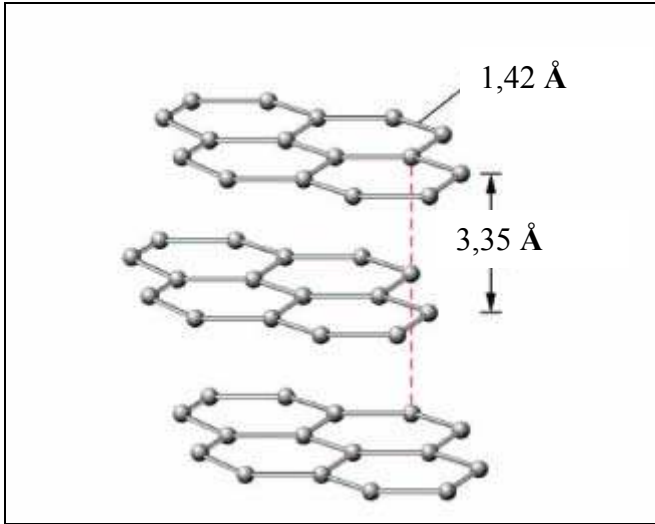
3.1. Yapı

Karbon Nano Tüp (KNT) hegzagonal olarak yerleştirilmiş karbon atomlarından oluşmuş bir tabakanın birkaç nano metre çapında bir tüp oluşturacak şekilde Chirality Vektör, dürülme doğrultusu ve yönünü belirten vektör, doğrultusunda dürülmesiyle oluşturulan yapıdır.

Karbon nano tüpün yapısını incelemeyen önce Grafit'in yapısını inceleyeceğiz, çünkü iki boyutta grafit tabakası ve KNT yapısı arasında bir benzerlik vardır.

3.1.1. Grafit ve karbon nano tüpler

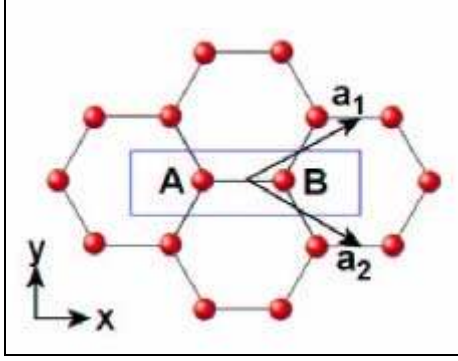
İki boyutlu grafit tabakaları Graphene olarak isimlendirilir. Graphene'nin her bir katmanında karbon atomları bir bal peteği yapısında yerleştirilmiştir.



Şekil 3.1. Grafit'in tabakalar arası yapısı ve atomlar arası mesafesinin gösterimi.

Katmanlar arası mesafe $d_p = 3,35 \text{ Å}$ ve en yakın komşu atomlar arası mesafe $a_0 = 1,42 \text{ Å}$ dir [29]. Oda sıcaklığında bütün katı elementler içinde karbon, en küçük

komşuluk mesafesine sahiptir. Tabakalar arasındaki mesafe geniştir. Bunun anlamı; tabakalar elektriksel, kimyasal ve mekaniksel olarak nerdeyse bağımsızdır.



Şekil 3.2. Graphene yapıda kırmızı ile gösterilen karbon atomları, mavi dikdörtgen alan temel hücre ve $\vec{a}_1$ ve $\vec{a}_2$ ilkel örgü vektörleridir.

Graphene'nin ilkel örgü vektörleri aşağıdaki gibi dir;

$$\vec{a}_1 = (\vec{a}_{1x}, \vec{a}_{1y}) = a_0 \sqrt{3} \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right) \quad (3.1)$$

$$\vec{a}_2 = (\vec{a}_{2x}, \vec{a}_{2y}) = a_0 \sqrt{3} \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2} \right) \quad (3.2)$$

Ters uzayda örgü vektörleri: $\vec{b}_n$ 'ler aşağıdaki bağıntıya uymak durumundadır.

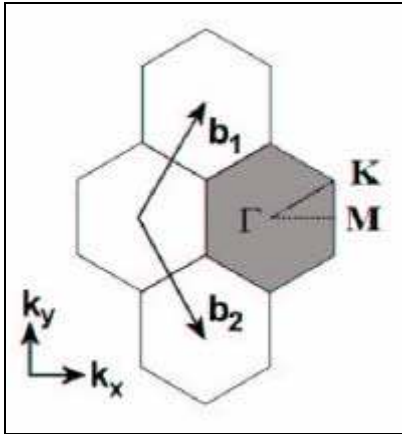
$$\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (3.3)$$

Buradan Graphene'nin ters örgü vektörleri aşağıdaki gibi verilir [29].

$$\vec{b}_1 = (\vec{b}_{1x}, \vec{b}_{1y}) = \frac{2\pi}{a_0 \sqrt{3}} \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, 1 \right) \quad (3.4)$$

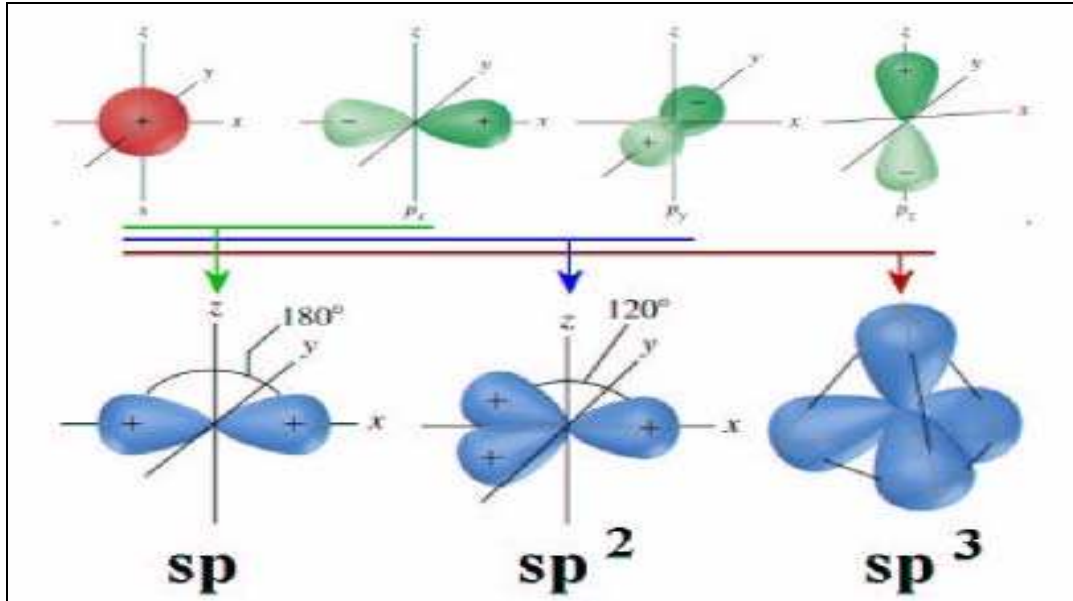
$$\vec{b}_2 = (\vec{b}_{2x}, \vec{b}_{2y}) = \frac{2\pi}{a_0 \sqrt{3}} \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, -1 \right) \quad (3.5)$$

Gerçek uzaydaki hegzagonal örgü, ters uzayda 90° döndürülmüş hegzagonal örgüye dönüşür [29]. Ters örgü vektörleri Şekil 3.3' te ters örgünün bir parçası olarak gösterilmiştir.



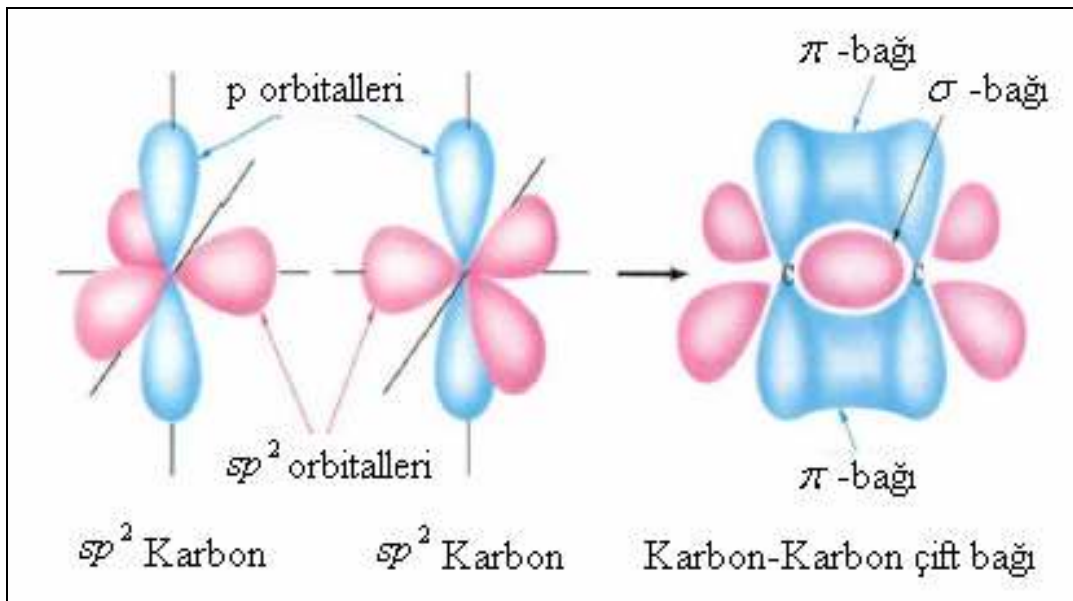
Şekil 3.3. Graphene'nin ters örgüsü gösterimi. 1.Brillouin bölgesi gölgeli olarak verilmiş ve Γ , M , K yüksek simetri noktaları belirtilmiştir.

Karbon atomunun elektronik düzenlenmesi $1s^2 2s^2 2p^2$ dir ve 2s ve 2p yörüngemsilerinin enerjileri çok benzer olduğundan karbon atomları çok sayıda, melezleşmiş sp atomik yörüngemsileri biçiminde olabilir [29,30]. sp , sp^2 ve sp^3 olmak üzere üç farklı sp melezleşmiş atomik yörüngemsi vardır. sp melezleşmesinde bir elektron 2s yörüngemsisinden p yörüngemsisine geçer ve sonra eşit yörüngemsi çiftleri üretmek için üç p yörüngemsisinden (p_x , p_y , p_z) bir elektron soldaki 2s yörüngemsisindeki tek bir elektron ile birleşir. sp^2 melezleşmesinde 2s yörüngemsisinden bir elektron bir p yörüngemsisine geçer ve sonra farklı 2p yörüngemsisindeki iki elektron, üç eşit sp^2 yörüngemsisi üretmek için soldaki 2s yörüngemsisindeki tek elektron ile birleşir.



Şekil 3.4. sp melezleşmesi gösterimi. Şeklin üst tarafında s- ve p- yörüngemsileri ayrılmış olarak gösterimi, alt tarafında da melezleşmiş sp yörüngemsileri gösterimi [31].

Graphene yapıdaki karbon bağları sp^2 melezleşmiştir. Karbon atomları arasındaki sp^2 bağlanması Şekil 3.5' te gösterilmiştir.



Şekil 3.5. Graphene içinde yer alan karbon atomları arasındaki sp^2 bağlanması.

sp^2 melezleşmiş yörüngemsiler karbon atomlarını (sigma) σ -bağıyla kuvvetlice bir birine bağlar. En yakın komşu mesafesi ve kovalent bağ, Graphene'i son derece kararlı yapar ve bu Graphene bütün katılar içinde en yüksek erime noktasını (3823 K) verir [32].

Açıktaki kalan p yörüngemsisi Graphene diktir ve bu yörüngemsideki elektronlar diğer karbon atomlarını zayıf π -bağı doğrultusunda bağlar. Böylece p yörüngemsisindeki elektronlar hemen hemen bağlı ve grafit'in iletkenliğinden sorumludur. Katmanlar arasındaki mesafe en yakın komşu mesafesinden 2,5 kat daha geniştir. Bu yüzden bir Graphene katmanı diğer Graphene tabakalarıyla sadece zayıf Van der Waals kuvvetleri ile bağlıdır. Bu grafit'in oldukça yumuşak doğasını açıklar.

Karbon nano tüpler bir veya daha fazla Graphene tabakasının tüp yapısında dürülmesiyle oluşturulur. Grafit'ten dolayı KNT' nin bağ yapısı yaklaşık olarak belirlidir. KNT' nin eğriliği sp^2 bağlarını biraz sp^3 gibi yapacaktır. Bu da grafit'in iletkenliğinden sorumlu elektronların biraz daha sınırlandırılmasına sebep olacaktır. Başka bir etkide KNT' nin iç kısmında elektron yoğunluğunun dış kısmına göre daha fazla olmasına sebep olacaktır.

3.1.2. Chirality

Karbon nano tüp yapının dürülmesine veya Chirality vektörüne göre sınıflandırılabilir. Chirality vektörü, KNT' nin dürülme açısını ve çevresini tanımlar, aşağıdaki gibi gösterilir:

$$\vec{C} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (3.6)$$

Burada $\vec{a}_1$ ve $\vec{a}_2$ Graphene tabakasının birim hücre vektörleri dir. n ve m arasında $0 \leq |m| \leq n$ şeklinde bir ilişki vardır. Chirality vektörüne göre üç çeşit KNT vardır.

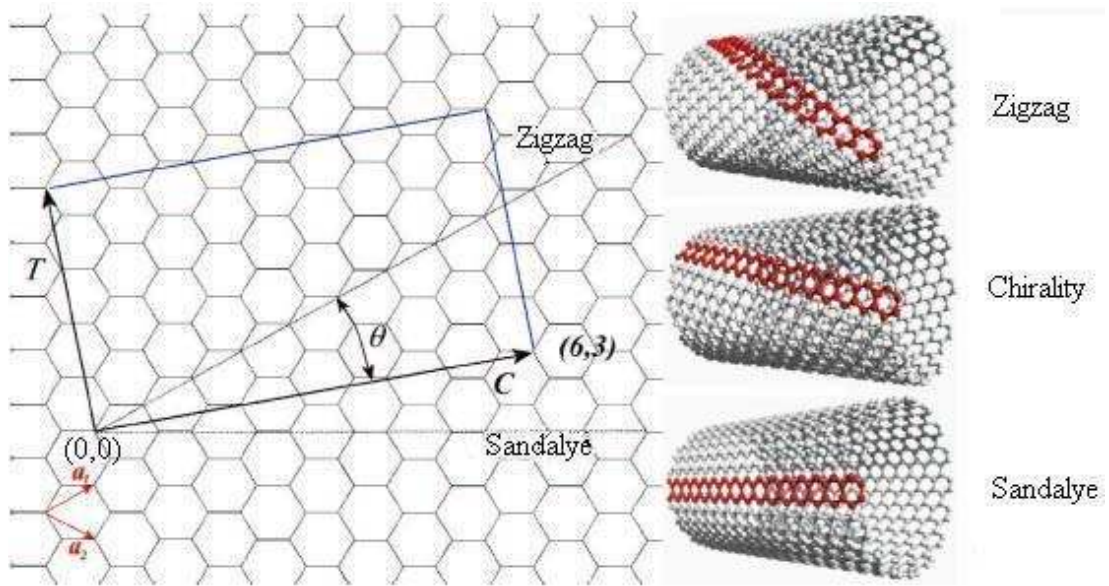
Bunları aşağıdaki gibi tanımlayabiliriz.

Sandalye (m, m)

Chirality $(n, m) \quad 0 \leq |m| \leq n$

Zigzag $(n, 0)$

“Sandalye” ve “Zigzag” olarak isimlendirilen durumlarda Chirality vektörü boyunca karbon bağlarına bakılır. Çap ve dürülme açısı, KNT’ nin karakterize edilmesinde kullanılan başlıca parametrelerdir. KNT’ nin çapı, KNT’ nin çevresi olan Chirality vektörün’ büyüklüğünden bulunabilir.



Şekil 3.6. Dürülme vektörüne göre nano tüplerin gösterimi

Yukarıda kırmızı ile gösterilen $\vec{a}_1$ ve $\vec{a}_2$ Graphene tabakanın birim hücre vektörleri ve $(6,3)$ KNT için $\vec{C}$ Chirality ve $\vec{T}$ öteleme vektörleridir, θ dürülme açısıdır. Chirality vektörüne göre KNT’ nin temsili gösterimi verilmiştir. KNT’ nin birim hücresi mavi çizgi ile gösterilmiştir. Bu gösterimler [10]’dan alınmış ve düzenlenmiştir.

$\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 = \frac{3a_0^2}{2}$, çünkü graphene'nin örgü vektörleri birbirine dik değildir ve $\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_1 = \vec{a}_2 \cdot \vec{a}_2 = 3a_0^2$ dır.

Buradan KNT' nin çapı, d_{KNT} aşağıdaki gibidir.

$$d_{KNT} = \frac{|\vec{C}|}{\pi} = \frac{\sqrt{(n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2) \cdot (n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2)}}{\pi} = \frac{a_0 \sqrt{3}}{\pi} \sqrt{n^2 + nm + m^2} \quad (3.7)$$

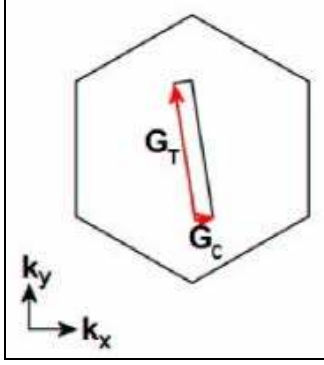
Chirality vektörü $\vec{C}$ ve $\vec{a}_1$ vektörleri arasındaki θ dürülme açısı:

$$\cos(\theta) = \frac{\vec{a}_1 \cdot \vec{C}}{|\vec{a}_1| |\vec{C}|} = \frac{3na_0^2 + 3ma_0^2/2}{\sqrt{3}a_0 \sqrt{3}a_0 \sqrt{n^2 + nm + m^2}} = \frac{n + m/2}{\sqrt{n^2 + nm + m^2}} \quad (3.8)$$

biçiminde verilir. Buradan dürülme açısı θ , $0 \leq \theta \leq 30$ değerlerini alabilir. Tek Duvarlı Karbon Nano Tüp (TDKNT) üzerinde yapılmış teorik çalışmalar, KNT' nin elektronik özelliklerini Chirality vektörüne bağlı olarak tanımlamaktadır.

Hesaplamalar, $\frac{(2m+n)}{3}$ değerinin tamsayı olması halinde KNT' nin metalik aksi takdirde yarı iletken olduğunu göstermektedir [29].

$\vec{T}$ öteleme vektörü doğrultusunda KNT' ye sonsuz gözüyle bakılabilir. Bu yüzden k-uzayındaki izinli durumlar $\vec{G}_T$ ters örü vektörü doğrultusunda süreklidir. Chirality vektörü doğrultusunda KNT, kuantlanmış durumları işaret eden izinli "k" durumlarında $\vec{G}_C$ ters örgü vektörü doğrultusunda sonludur [33].



Şekil 3.7. $\vec{G}_T$ ve $\vec{G}_C$ ters örgü vektörlerinin gösterimi

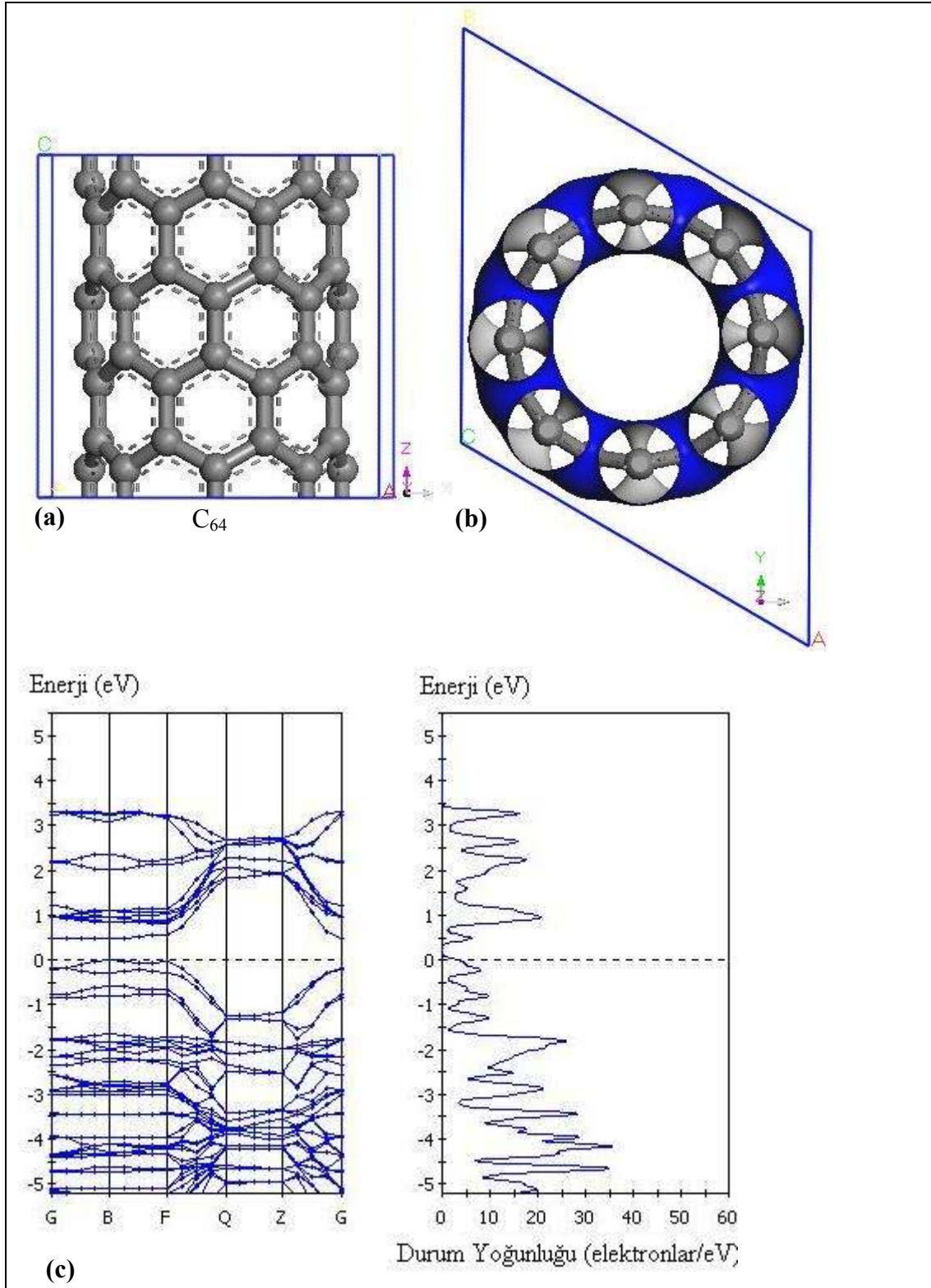
Yukarıdaki şekilde KNT' nin ters örgü vektörleri ile birlikte Graphene'nin ters örgüsünün 1.Brillouin bölgesi gösterilmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

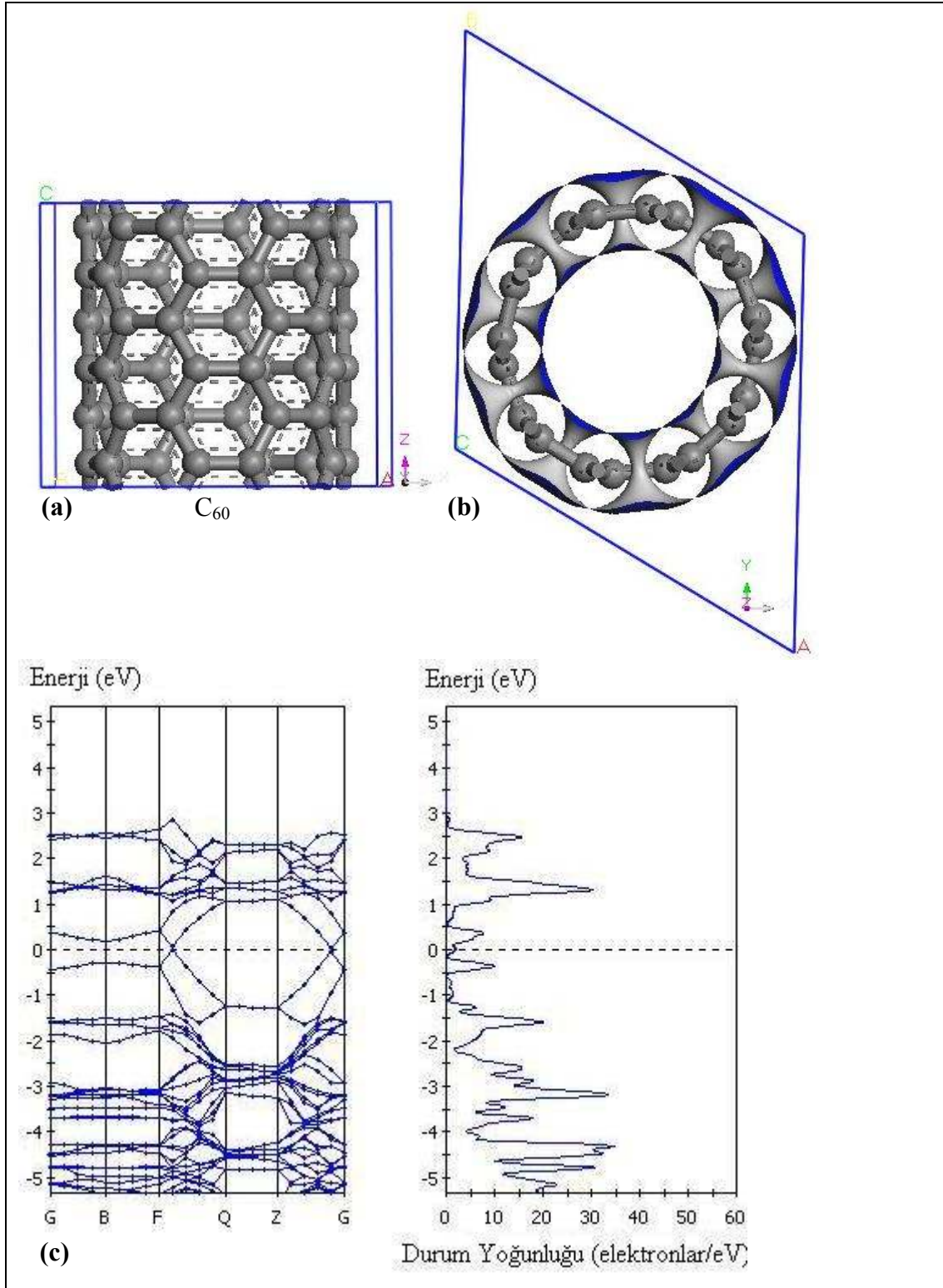
Bu tezde 64 atomlu (8,0) zig-zag karbon nano tüp' ten bor-nitrür nano tüp sentezlenmesinde olası (8,0) zig-zag $C_{64-(x+y)}B_xN_y$ nano tüp yapılarının; minimum enerji geometrisi, enerji bant yapısı ve elektron durum yoğunluğu gibi özellikleri ve (8,0) zig-zag ve (5,5) sandalye BN nano tüplerin H atomu ile etkileşimleri incelenmiştir. Bütün hesaplamalar CASTEP paket programında 480 eV kesilim enerjisinde Ultrasoft sözde potansiyel kullanılarak GGA-PW91 değiş-tokuş korelasyon fonksiyonu ile ab-initio olarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca karbon nano tüplerin tüp geometrileri ile iletkenliği arasındaki ilişki (5,5) ve (8,0) karbon nano tüp yapıları için test edilmiştir.

4.1. Zig-zag ve Sandalye Karbon Nano Tüp' ün Enerji Bant Yapısının İncelenmesi

64 atomlu (8,0) zig-zag karbon nano tüp ve 60 atomlu (5,5) sandalye karbon nano tüp için yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen minimum enerjili nano tüp geometrileri enerji bant yapıları ve elektron durum yoğunlukları sırasıyla Şekil 4.1 ve Şekil 4.2' de gösterilmektedir. Şekil 4.1.c ve Şekil 4.2.c incelendiğinde (8,0) karbon nano tüp' ün yasak enerji aralığı $E_g = 0,4976$ eV olan bir yarıiletken ve (5,5) karbon nano tüp'ün ise bir iletken olduğu gösterilmektedir. Yasak enerji aralığı, en yüksek dolu moleküler yörüngemsi (HOMO) ve en düşük boş moleküler yörüngemsi (LUMO) arasındaki değer olarak tanımlanabilir. Bu tanım, katılal fiziğindeki değerlik bandı ve iletkenlik bandını oluşturan moleküler yörüngemsi ifade etmektedir.



Şekil 4.1. (8,0) KNT' nin a) x-z düzlemindeki gösterimi b) x-y düzlemindeki elektron yoğunluğu gösterimi c) Enerji bant yapısı ve durum yoğunluğu



Şekil 4.2. (5,5) KNT' nin a) x-z düzlemindeki gösterimi b) x-y düzlemindeki elektron yoğunluğu gösterimi c) Enerji bant yapısı ve durum yoğunluğu

Tek Duvarlı Karbon Nano Tüp (TDKNT) üzerinde yapılmış teorik çalışmalar KNT' nin elektronik özelliklerinin Chirality vektörüne bağlı olduğunu göstermektedir [29]. Herhangi bir karbon nano tüp bu çalışmalara göre Chirality vektörü ($\vec{C} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$), n ve m tamsayı olmak üzere, $\frac{(2m+n)}{3}$ ifadesi tamsayı değer alır ise karbon nano tüp metalik aksi durumlarda ise yarıiletken özellik sergilemektedir [29]. Çizelge 4.1 de Chirality vektörünün dürülme doğrultusuna göre elde edilen (8,0) zigzag ve (5,5) sandalye karbon nano tüplerin yasak enerji aralığı değerleri verilmiştir.

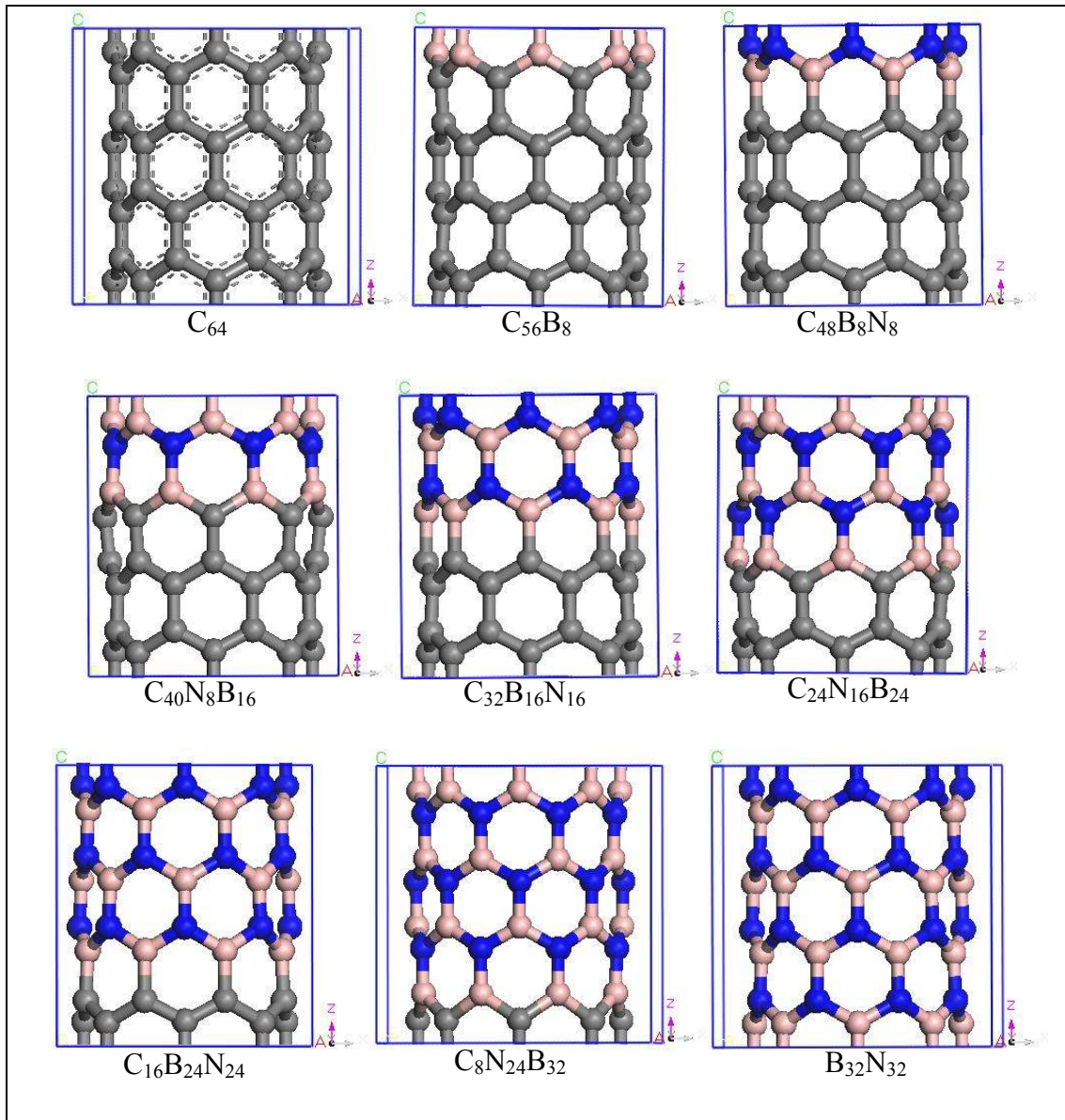
Çizelge 4.1. Zigzag ve sandalye karbon nano tüpün elektronik özellikleri

Nano Tüp	Eg (eV) (Yasak Enerji Aralığı)	$\frac{(2m+n)}{3}$
(8,0) Zig-zag	0,49	16/3 =5,33 (Yarıiletken)
(5,5) Sandalye	0	15/3=5 (Metalik)

Elde edilen sonuçlar karbon nano tüp' ün Chirality vektörünün dürülme doğrultusuna göre iletkenliğinin değiştiğini göstermiştir.

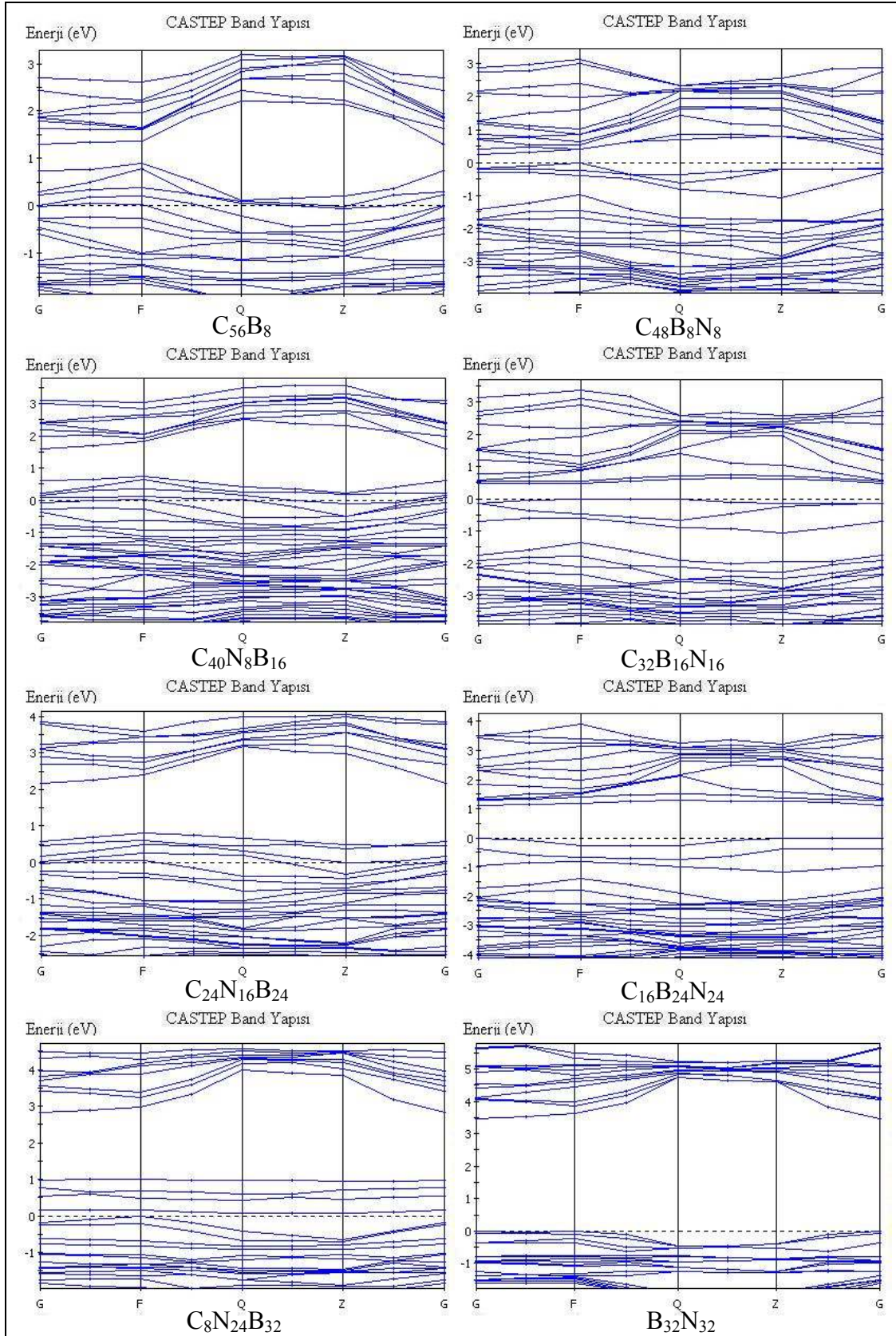
4.2. (8,0) Zig-zag Karbon Nano Tüp' ten Bor Nitrür Nano Tüp Sentezlenmesi

64 atomlu (8,0) zig-zag KNT' den BNNT' nin sentezlenmesi sırasında ortaya çıkabilecek farklı (8,0) $C_{64-(x+y)}B_xN_y$ nano tüp yapıların geometrik ve elektronik özelliklerini belirlemek amacı ile (8,0) zig-zag KNT de karbon sıraları, bor ve nitrür sıraları ile değiştirilerek, sırası ile x ve y yapıdaki B ve N atom sayılarını temsil etmek üzere x ve y değişkenlerine bağlı $C_{64-(x+y)}B_xN_y$ nano tüp yapılar oluşturulmuştur. Bu çalışmada, sekiz karbon sıralı nano tüp' ün en alt sırasındaki karbon atomlarının koordinatları oluşturulan bütün alternatif tüp geometrileri için sabit tutulmuştur ve hesaplamalar 480 eV' luk kesilim enerjisinde gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.3, Şekil 4.4 ve Şekil4.5 de (8,0) zig-zag karbon ve bor nitrür nano tüplerin sırası ile geometrik yapıları, enerji bant yapıları ve elektron durum yoğunlukları verilmektedir.

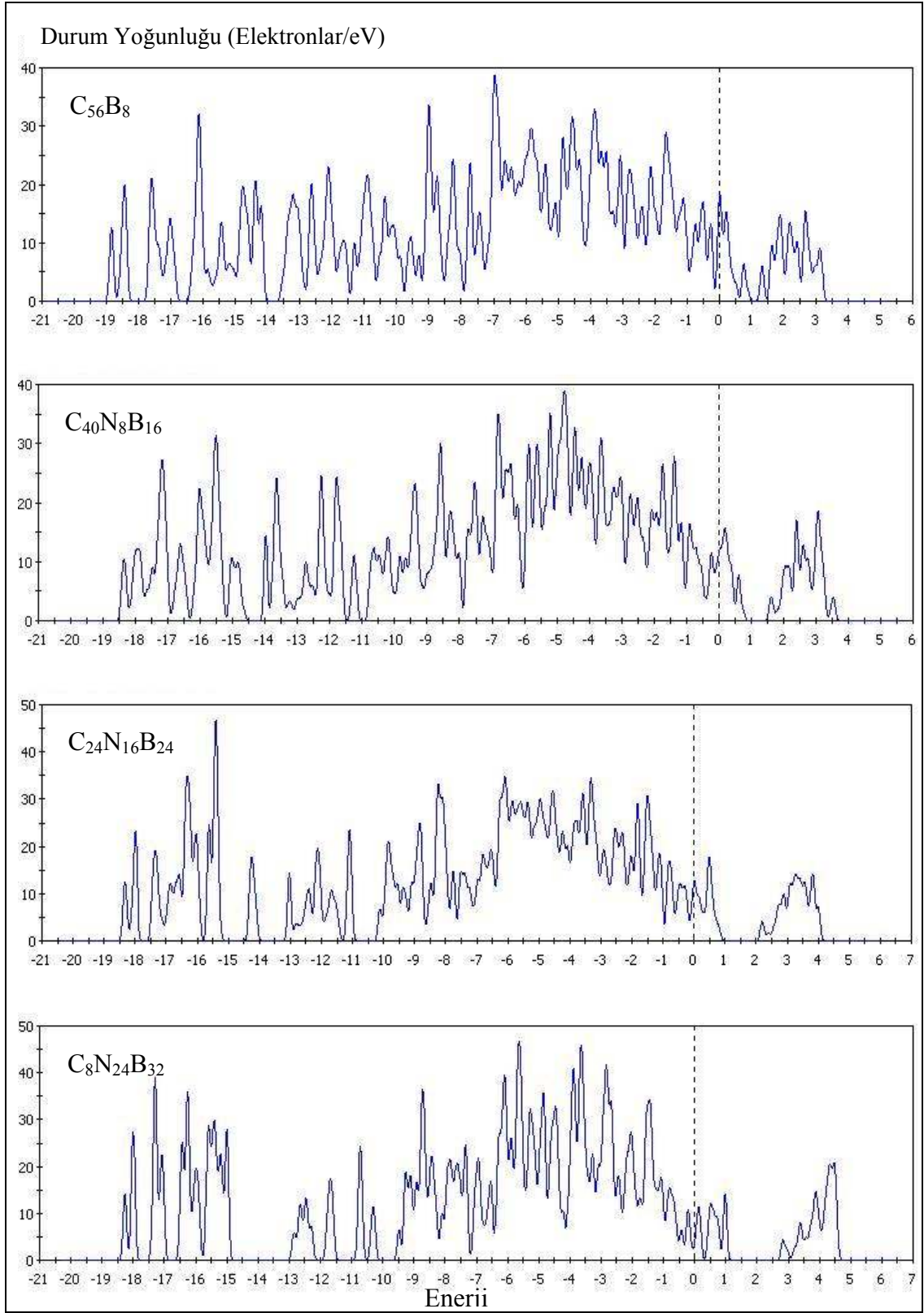


Şekil 4.3. (8,0) $C_{64-(x+y)}B_xN_y$ nano tüp' ün (x+y) değerleri için geometrik yapı gösterimi

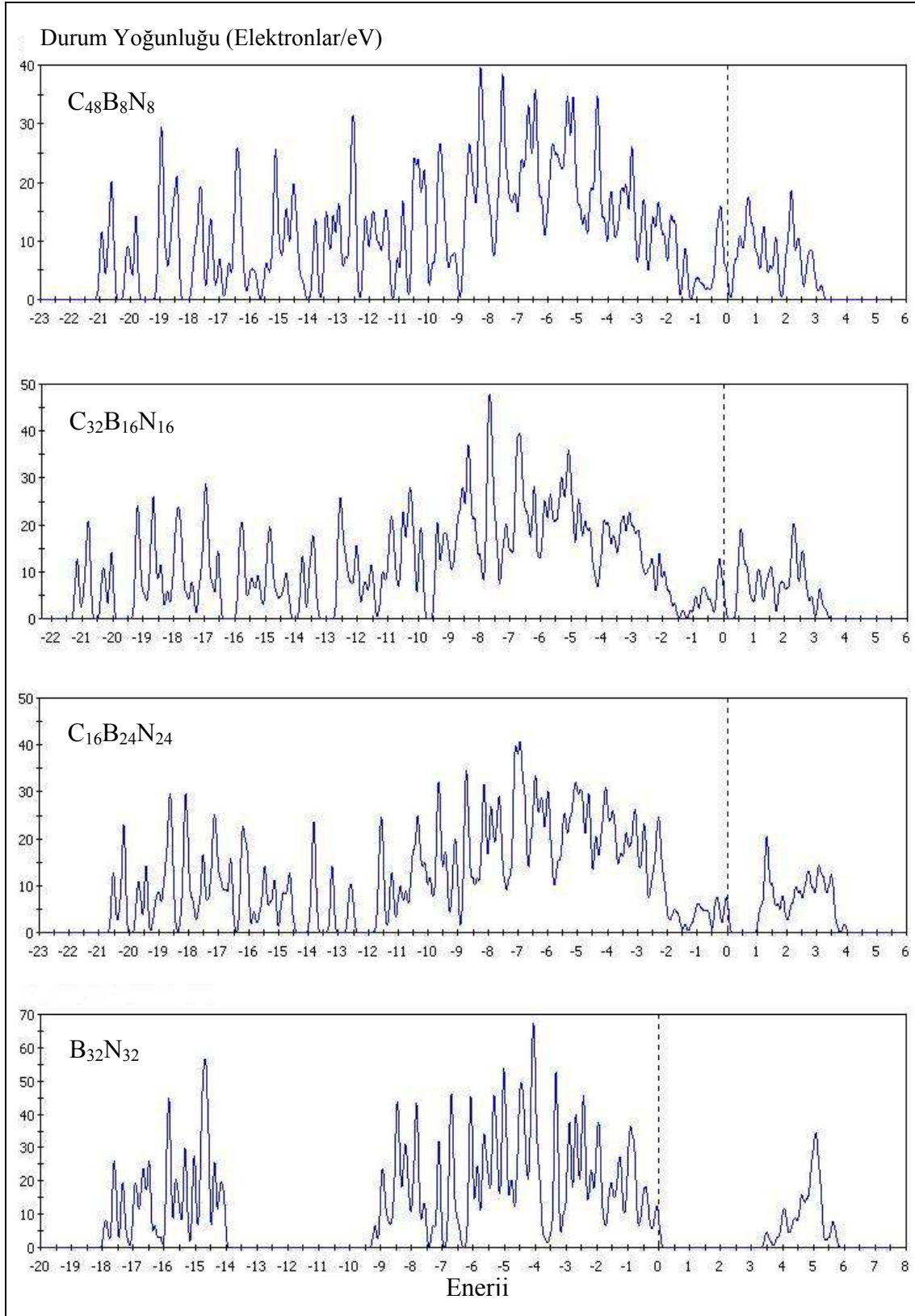
Şekilde, karbon atomları gri renkli, bor atomları pembe renkli, Azot atomları da mavi renkli olarak gösterilmiştir. Şekil 4.4 incelendiğinde bor ve nitrür sıralı durumların üstte olma durumlarına göre bant yapıları solda ve sağda olacak şekilde gruplanmıştır. Burada iki durum içinde C atomu miktarının azalması ile E_g yasak enerji aralığının arttığı görülmektedir. Aynı sonuç Şekil 4.5' te elektron durum yoğunluğu gösterimi ile verilmiştir.



Şekil 4.4. (8,0) $C_{64-(x+y)}B_xN_y$ nano tüp'ün (x+y) değeri için bant yapısı gösterimi



Şekil 4.5. (8,0) $C_{64-(x+y)}B_xN_y$ nano tüp'ün (x+y) değerleri için elektron durum yoğunluğu gösterimi

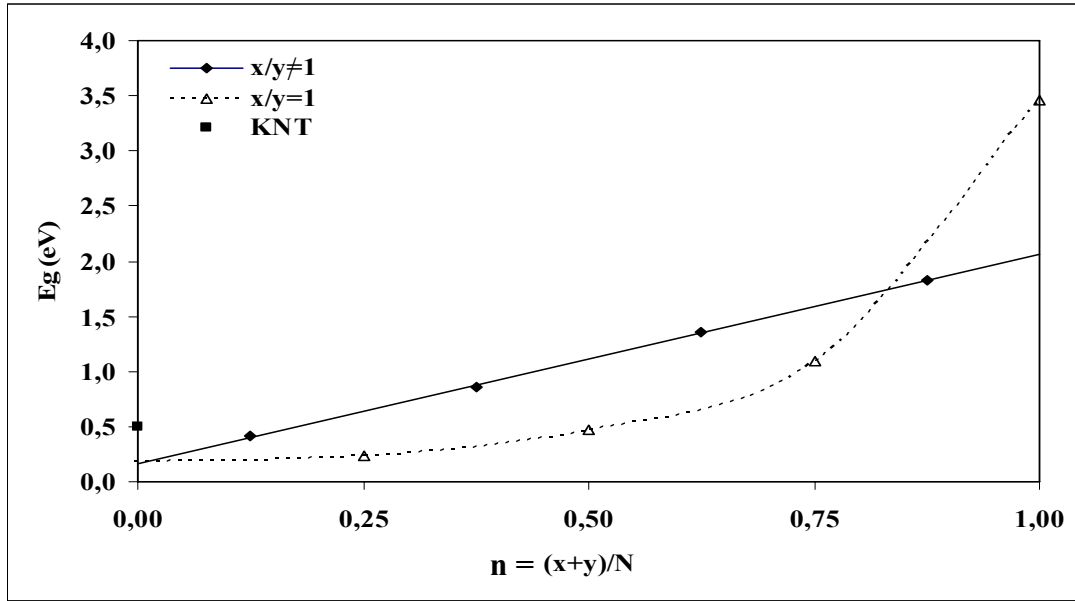


Şekil 4.6. (8,0) $C_{64-(x+y)}B_xN_y$ nano tüp'ün (x+y) değerleri için elektron durum yoğunluğu gösterimi

(8,0) C_{64} ve $B_{32}N_{32}$ nano tüp yapıların yasak enerji aralığı sırası ile $E_g = 0,46$ eV ve $E_g = 3,46$ eV dir. C, B ve N atomlarından oluşan bir tüpün yasak enerji aralığı değerinin bu iki değer arasında olması beklenir. (8,0) $C_{64-(x+y)}B_xN_y$ nano tüplerin B ve N konsantrasyonuna göre yasak enerji aralığı değerleri Çizelge 4.2. de verilmektedir. Şekil 4.6 incelendiğinde E_g ' nin B ve N konsantrasyonuna bağlı olarak iki farklı fonksiyonel davranış sergilediği görülmektedir. Şekildeki doğrusal davranış $x/y \neq 1$ olan nano tüplere, doğrusal olmayanı ise $x/y = 1$ olan nano tüplere karşılık gelmektedir.

Çizelge 4.2. KNT' den BNNT' ye geçerken yasak enerji aralığındaki değişim

(8,0) Nano Tüp $C_{64-(x+y)}B_xN_y$	BN yoğunluğu $n=(x+y)/N$	E_g (eV) Yasak Enerji Aralığı
C_{64}	0,00	0,49
$C_{56}B_8$	0,13	0,41
$C_{48}B_8N_8$	0,25	0,24
$C_{40}N_8B_{16}$	0,38	0,85
$C_{32}B_{16}N_{16}$	0,50	0,47
$C_{24}N_{16}B_{24}$	0,63	1,36
$C_{16}B_{24}N_{24}$	0,75	1,09
$C_8N_{24}B_{32}$	0,88	1,82
$B_{32}N_{32}$	1,00	3,46

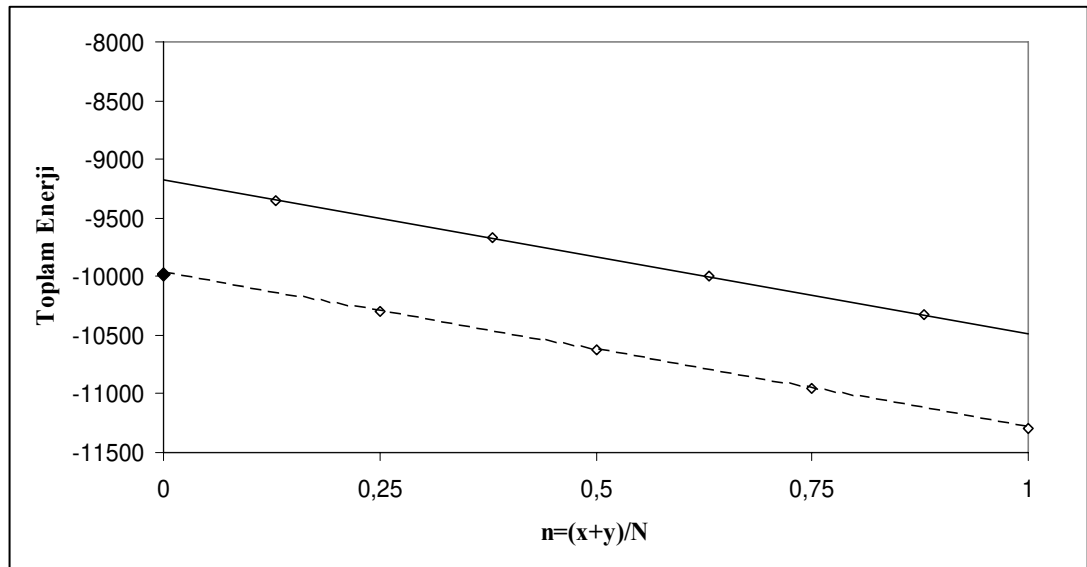


Şekil 4.7. (8,0) $C_{1-(x+y)}B_xN_y$ nano tüp yapılarında yasak enerji aralığının yapıdaki toplam B ve N konsantrasyonuna ($n = (x+y)/N$) göre değişimi

Şekil 4.7’ de verilen yasak enerji aralığının konsantrasyona bağlı değişiminde $C_{1-(x+y)}B_xN_y$ nano tüp yapılarında N atomlarının komşularının ne olduğu oldukça önemlidir. Şekil 4.3 de verilen geometriler incelendiğinde $x/y \neq 1$ olan nano tüplerde N atomlarının bütün en yakın komşuları B atomlarından ibaret iken, $x/y = 1$ olan nano tüplerde üst sırada bulunan N atomlarının en yakın komşularının iki B ve bir C olduğu görülmektedir. Bu durum enerji bant diyagramı, durum yoğunluğu grafiklerinde sistematik bir farklılığa sebep olurken yasak enerji aralığının konsantrasyona bağlı değişiminde iki farklı fonksiyonel davranışın oluşmasına sebep olmaktadır.

Çizelge 4.3. KNT' den BNNT' ye geçerken toplam enerji değişimi

(8,0) Nano Tüp $C_{64-(x+y)}B_xN_y$	BN yoğunluğu $n=(x+y)/N$	Toplam Enerji (eV)
C_{64}	0,00	-9980,62
$C_{56}B_8$	0,13	-9347,43
$C_{48}B_8N_8$	0,25	-10296,56
$C_{40}N_8B_{16}$	0,38	-9673,88
$C_{32}B_{16}N_{16}$	0,50	-10623,40
$C_{24}N_{16}B_{24}$	0,63	-10000,43
$C_{16}B_{24}N_{24}$	0,75	-10952,09
$C_8N_{24}B_{32}$	0,88	-10328,67
$B_{32}N_{32}$	1,00	-11290,00



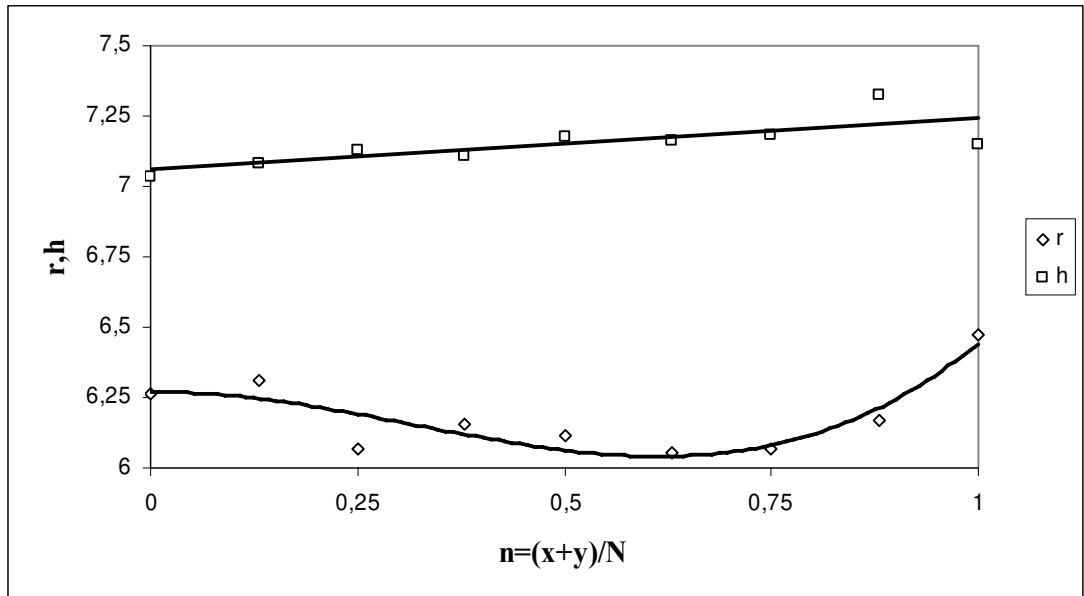
Şekil 4.8. KNT' ten BNNT' ye geçerken toplam enerji değişimi

Şekil 4.8' de $C_{64-(x+y)}B_xN_y$ nano tüp yapılarının sahip olduğu toplam enerji değerlerinin konsantrasyona karşı değişimi gösterilmektedir. En üst sıradaki atomların B veya N olma durumunun toplam enerjinin konsantrasyona bağlı

değişiminde de iki farklı davranışın oluşmasına neden olduğu Şekil 4.8 de açıkça görülmektedir.

Çizelge 4.4. KNT' den BNNT' ye geçerken nano tüp çap ve yüksekliği

(8,0) Nano Tüp $C_{64-(x+y)}B_xN_y$	BN yoğunluğu $n=(x+y)/N$	Nano tüp çapı r (Å)	Nano tüp yüksekliği h (Å)
C_{64}	0,00	6,26	7,03
$C_{56}B_8$	0,13	6,31	7,08
$C_{48}B_8N_8$	0,25	6,07	7,13
$C_{40}N_8B_{16}$	0,38	6,15	7,10
$C_{32}B_{16}N_{16}$	0,50	6,11	7,17
$C_{24}N_{16}B_{24}$	0,63	6,05	7,16
$C_{16}B_{24}N_{24}$	0,75	6,07	7,18
$C_8N_{24}B_{32}$	0,88	6,16	7,32
$B_{32}N_{32}$	1,00	6,47	7,15



Şekil 4.9. KNT' den BNNT' ye geçerken n BN konsantrasyonuna bağlı olarak r nano tüp çapını, h nano tüp teki en üst ve en alttaki atomlar arasındaki mesafelerin ölçümleri

Şekil 4.9 de yapının yüksekliğinin ve çapının C_{64} ve $B_{32}N_{32}$ arasında değişerek arttığı gözlenmektedir. Buradan C_{64} yapısının hacminin $B_{32}N_{32}$ den daha küçük olduğu görülmektedir.

Yasak enerji aralığı 0,5 eV ile 2 eV arasında bulunan yarıiletken malzemeler görünür bölgedeki optik uygulamalar için uygun olduğundan, x ve y değerlerine bağlı yukarıda tanımlanan $C_{64-(x+y)}B_xN_y$ göre sentezlenen nano tüplerden farklı elektronik özelliklerde, fotonik ve elektronik aygıt uygulamalarının yapılması mümkün olabilir.

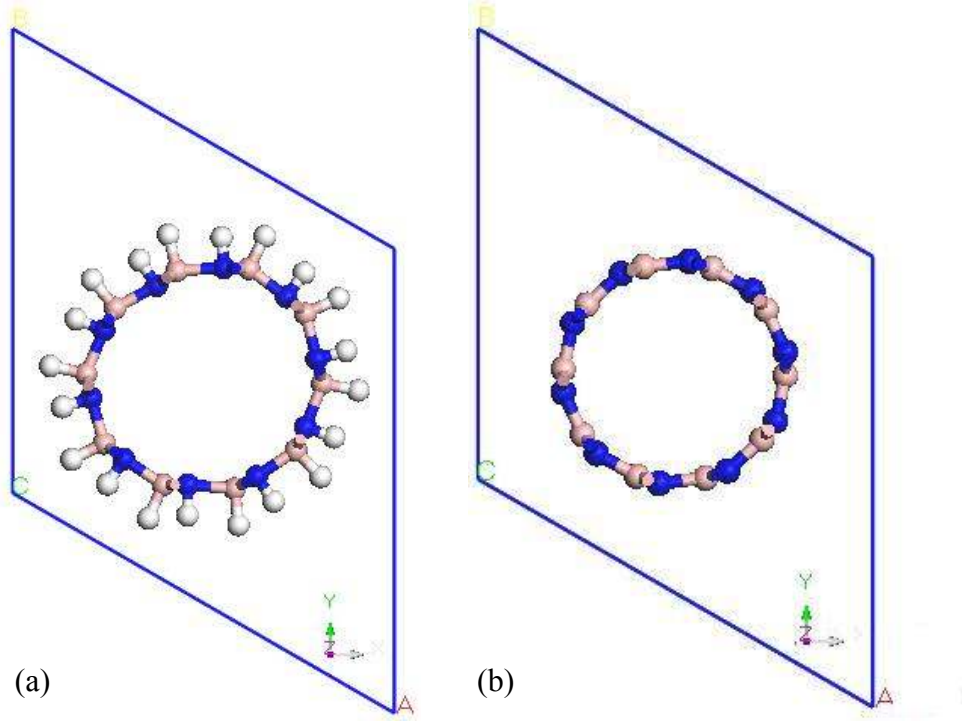
4.3. Zig-zag ve Sandalye Bor Nitrür Nano Tüp' ün Hidrojen ile Etkileşimi

Bu bölümde (5,5) BNNT ve (8,0) BNNT' ün hidrojen ile etkileşiminin olup olmadığı incelenmiş ve iki durum için hidrojenin bağlanma enerjisi hesaplanmıştır. Yapı olarak dört sıralı bir yapı kullanılmıştır. Bu hesaplamalar 280 eV kesilim enerjisinde çalışılmıştır. Sözde-potansiyel olarak Ultrasoft potansiyel, değiş tokuş korelasyon fonksiyoneli olarak da GGA-PW91 kullanılmıştır. Çalışmada (5,5) ve (8,0) BNNT yapıların hidrojenli ve hidrojenli durumlarının minimum enerji geometrileri incelenmiş ve yasak enerji aralığı değerleri hesaplanmıştır.

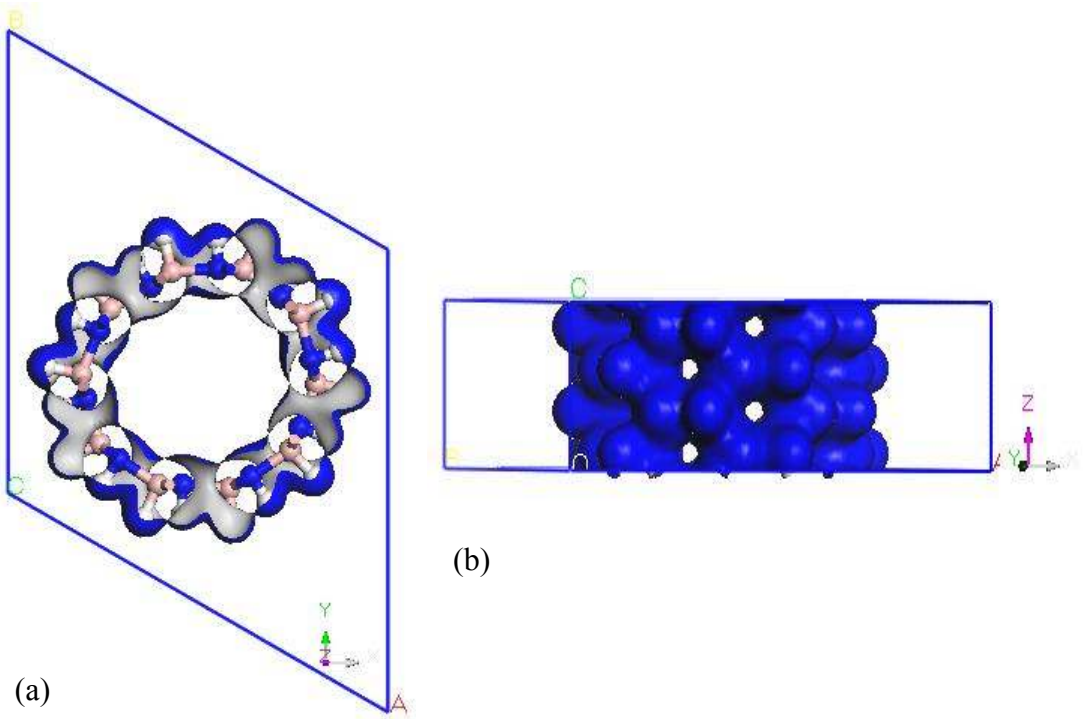
Çizelge 4.5. (5,5) ve (8,0) BNNT' ün Eg yasak enerji aralığı değişimi

BNNT yapılar	Eg (eV) Yasak enerji aralığı	
	PW91	PBE [35]
(5,5) Sandalye (BNNT+nH)	3,85	-
(8,0) Zig-zag (BNNT+nH)	3,97	-
(5,5) Sandalye (BNNT)	4,05	4,40
(8,0) Zig-zag (BNNT)	3,67	3,60

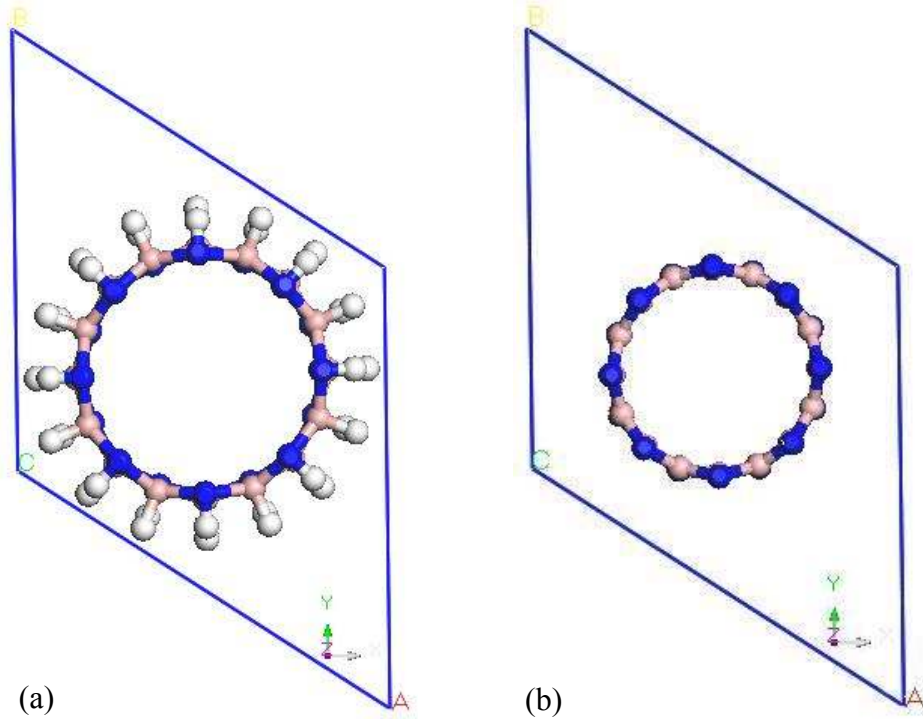
Çizelge 4.5' de hidrojenli ve hidrojenli durumlarda (5,5) ve (8,0) nano tüp yapıların PW91 ve PBE olmak üzere iki farklı değiş tokuş korelasyon enerji fonksiyonelinin kullanıldığı durumlarda elde edilmiş yasak enerji aralığı değerleri gösterilmiştir. Yasak enerji aralığı değerlerinin bu iki durum için uyumlu olduğu söylenebilir.



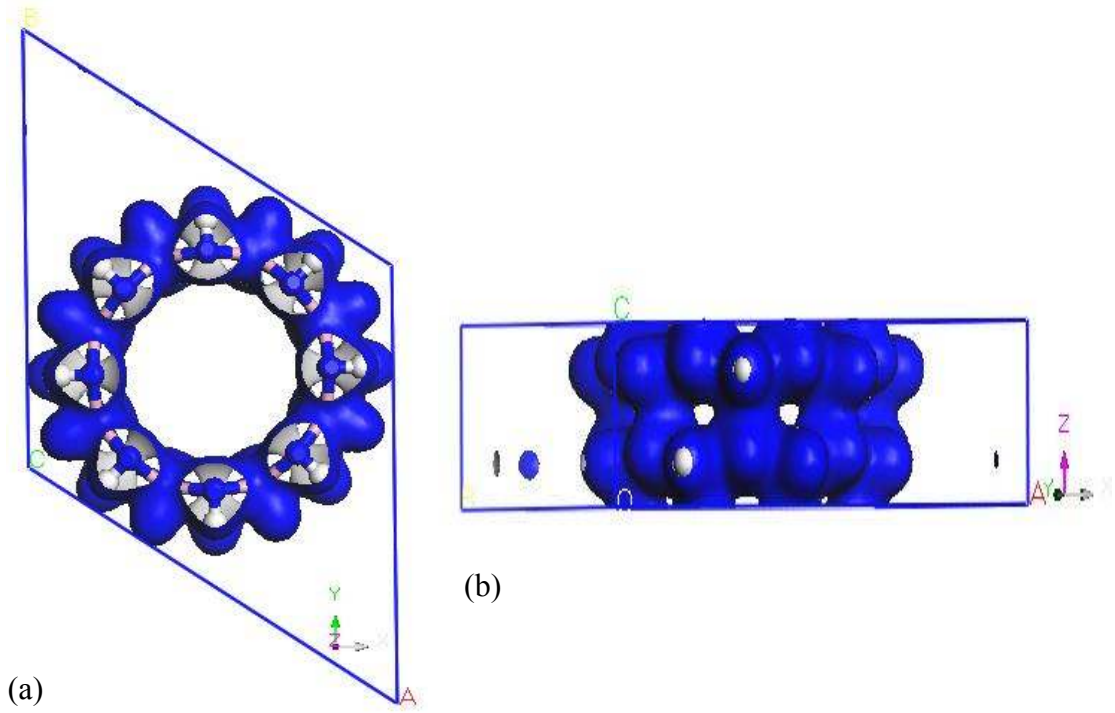
Şekil 4.10. (5,5) Sandalye nano tüp a) H bağlı durumun b) H bağısız durum



Şekil 4.11. (5,5) Sandalye nano tüp yapının H bağlı durumunun a) x-y ve b) x-z düzleminden elektron dağılımı gösterimi



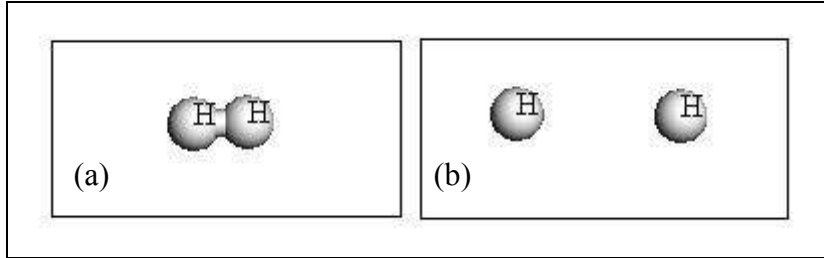
Şekil 4.12. (8,0) Zig-zag nano tüp a) H bağlı durum b) H bağısız durum



Şekil 4.13. (8,0) Zig-zag nano tüp yapının H bağlı durumunun a) x-y ve b) x-z düzleminde elektron dağılımı gösterimi

Şekil 4.10.a ve Şekil 4.12.a' ya bakıldığında her iki yapının da hidrojen ile bağ yapma yeteneğine sahip olduğu görülmektedir. Bunun yanında Şekil 4.10.a ve Şekil 4.12.a karşılaştırıldığında (8,0) zig-zag yapının geometrisinin daha kararlı olduğu söylenilebilir.

Uygulamada hangi yapının daha kararlı olduğunu belirlemenin bir yolu da hidrojenin bağlanma enerjisini hesaplamaktır. Doğada hidrojen en kararlı H_2 molekülü şeklinde bulunduğu için bu yapı diğer hesaplamalarımız için referans değeri olarak kullanılmıştır.



Şekil 4.14 a) H_2 molekülü b) İki hidrojen atomunun bağ yapmadan önceki durumu

H_2 molekülünün bağlanma enerjisi, $\Delta E_{bağ}$ ve hidrojen atomu başına ortalama enerji ΔE_{ort} :

$$\Delta E_{bağ} = E_{top}(H_2) - 2 \times E_{top}(H) \quad (4.1)$$

ve

$$\Delta E_{ort} = \frac{\Delta E_{bağ}}{n} \quad (4.2)$$

eşitlikleri ile hesaplanılabilir. Burada $E_{top}(H_2)$, H_2 molekülünün toplam enerjisi, $E_{top}(H)$, H atomunun toplam enerjisidir.

Çizelge 4.6 Hidrojen molekülünün bağlanma enerjisi

Yapı	$E_{top}(H_2)$ eV	$E_{top}(H)$ eV	$\Delta E_{bağ}$ eV	ΔE_{ort} eV
H ₂	-31,83	-12,61	-6,61	-3,30

Bu ifadeler kullanılarak yapılan hesaplamalarda hidrojen molekülünün bağlanma enerjisi $\Delta E_{bağ} = -6,61 \text{ eV}$ olarak ve atom başına ortalama bağlanma enerjisi ise $\Delta E_{ort} = -3,30 \text{ eV}$ olarak belirlenmiştir. Bu yapıda hidrojen atomu başına ortalama bağlanma enerjisi H atomunun en kararlı durumuna karşılık gelen enerjidir. Yani (5,5) ve (8,0) BNH-NT yapılar için hesaplanan hidrojen atomu başına ortalama bağlanma enerjisi, H₂ molekülündeki hidrojen atomu başına ortalama bağlanma enerjisinden daha düşük olmalıdır. (5,5) ve (8,0) BNH-NT yapılar için hidrojenin bağlanma enerjisi $\Delta E_{bağ}$:

$$\Delta E_{bağ} = E_{top}(BNNT + nH) - E_{top}(BNNT) - n \times E_{top}(H) \quad (4.3)$$

formülü ile hesaplanabilir [34]. Burada sırası ile n toplam hidrojen atomu sayısı, $E_{top}(BNNT+nH)$ yapının hidrojen bağlı durumdaki toplam enerjisini, $E_{top}(BNNT)$ hidrojeniz durumdaki toplam enerjisini ve $E_{top}(H)$ hidrojenin toplam enerjisini ifade etmektedir. Yapılan hesaplamalar sonucunda Çizelge 4.7’ de (5,5) BNNT’ de hidrojen bağlanma enerjisinin (8,0) BNNT’ nin hidrojen bağlanma enerjisinden daha yüksek olduğu görülmektedir. Aynı zamanda bu iki yapı için hidrojen atomu başına ortalama bağlanma enerjilerinin, beklenildiği gibi hidrojen molekülünün hidrojen atomu başına ortalama bağlanma enerjisinden daha büyük olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.7 (5,5) ve (8,0) BNNT için hidrojen’ in bağlanma enerjisi gösterimi

Nano Tüp	n	$E_{top}(BNNT+nH)$ eV	$E_{top}(BNNT)$ eV	$E_{top}(H)$ eV	$\Delta E_{bağ}$ eV	ΔE_{ort} eV
(5,5)BNHNT	40	-7656,97	-7048,02	-12,61	-104,55	-2,61
(8,0)BNHNT	32	-6136,64	-5639,75	-12,61	-93,37	-2,91

(10,0) BNHNT yapı için elde edilmiş hidrojen atomu başına ortalama bağlanma enerjisi $\Delta E_{ort} = -1,99 \text{ eV}$ olarak verilmektedir [34]. Her iki yapının da hidrojen tutma özelliği olduğunu belirtmiştik ancak uygulamada depolanan bu hidrojenlerin tekrar serbest hale gelmesi için gereken enerjinin, iki durum için farklı değerde olduğu görülmektedir. Sonuç olarak hidrojen ile zayıf etkileşimli bir yapı istenilirse (5,5) sandalye BNHNT, daha kuvvetli etkileşimli bir yapı istenilir ise (8,0) zig-zag BNHNT yapı tercih edilebilir.

KAYNAKLAR

1. M D Segall, Philip J D Lindan, M J Probert, C J Pickard, P J Hasnip, S J Clark and M C Payne, "First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code", *J. Phys. Condens. Matter*, 14: 2717–2744 (2002).
2. X. Blase, A. De Vita, J.-C. Charlier, and R. Car, "Frustration Effects and Microscopic Growth Mechanisms for BN Nanotubes", *Phys. Rev. Lett.*, 80: 1666–1669 (1998).
3. S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon", *Nature (London)* 354: 56–58 (1991).
4. Boustani I and Quandt A, "Nanotubules of bare clusters: Ab initio and density functional study", *Europhys. Lett.*, 39: 527 (1997).
5. Boustani I and Quandt A, "Boron in ab initio calculation", *Comput. Mater. Sci.*, 11: 132–137 (1998).
6. Boustani I, Quandt A, Hernández E and Rubio A, "New boron based nanostructured materials", *J. Chem. Phys.*, 110: 3176–3185 (1999).
7. Boustani I, Quandt A and Rubio A, "Boron Quasicrystals and Boron Nanotubes: Ab initio Study of Various B₉₆ Isomers", *J. Solid State Chem.*, 154: 269–274 (2000).
8. Quandt A, Liu A Y and Boustani I, "Density-functional calculations for prototype metal-boron nanotubes", *Phys. Rev. B.*, 64: 125422 (2001).
9. Ciuparu D, Klie R F, Zhu Y and Pfefferle L, "Synthesis of Pure Boron Single-Wall Nanotubes", *J. Phys. Chem. B.*, 108: 3967–3969 (2004).
10. Internet: "www.nanoelectronics.jp" <http://www.nanoelectronics.jp/freestuff.htm> (2006).
11. P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas", *Phys. Rev.*, 136: B864–B871 (1964).
12. W. Kohn and L. J. Sham, "Self-consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects," *Phys. Rev.*, 140: A1133–A1138, (1965).
13. M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos, "Iterative minimization techniques for *ab initio* total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients", *Rev. Mod. Phys.*, 64: 1045–1097 (1992).

14. R. O. Jones and O. Gunnarsson, "The density functional formalism, its applications and prospects", *Rev. Mod. Phys.*, 61 (3): 689–746 (1989).
15. Haug, A., "Theoretical Solid State Physics", *Pergamon, New York*, 20 (1972).
16. Oppenheimer, JR., Born, M., "Zur Quantentheorie der Molekeln", *Ann Phys.*, 84: 457 (1927).
17. R. G. Parr and W. Yang: "Density-Functional Theory of Atoms and Molecules", *Oxford University Press*, 154-159 (1989).
18. Andzelm, J., Wimmer, E.; Salahub, D. R. "Spin density functional approach to the chemistry of transition metal clusters: Gaussian-type yörüngemsi implementation", *ACS Symp. Ser.*, 394-396 (1989).
19. Versluis L., Ziegler T., "The determination of molecular structures by density functional theory. The evaluation of analytical energy gradients by numerical integration", *J. Chem. Phys.*, 88: 322-328 (1988).
20. N. W. Ashcroft and N. D. Mermin: "Solid State Physics", *Holt, Rinehart and Winston*, New York, 123-132 (1976).
21. P. Ordejón, E. Artacho, , and J.M. Soler., "Self-consistent order-N density-functional calculations for very large systems", *Phys. Rev. B.*, 53 (16): R10441–R10444 (1996).
22. D. M. Ceperley and B. J. Alder, "Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method", *Phys. Rev. Lett.*, 45: 566–569 (1980).
23. S. Goedecker, M. Teter, and J. Hutter, "Separable dual-space Gaussian pseudopotentials", *Phys. Rev. B.*, 54 (3): 1703–1710 (1996).
24. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple", *Phys. Rev. Lett.*, 77 (18): 3865–3868 (1996).
25. İnternet: S. Clark, "Gradient corrections, other functionals" Castep Workshop. http://cmt.dur.ac.uk/sjc/Castep_Lectures2/ (2001).
26. John P. Perdew and Yue Wang, "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy", *Phys. Rev. B.*, 45: 13244–13249 (1992).
27. B. Hammer, L. B. Hansen and J. K. Nørskov, "Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals", *Phys. Rev. B.*, 59: 7413–7421 (1999).

28. Charles K.: "Introduction to Solid State Physics", *Güven Kitap Yayın Dağıtım*, İstanbul, 6th edition, 124-125 (1986).
29. R.Saito et al.: "Physical Properties of Carbon Nanotubes", *Imperial College press*, 3th edition and references therein, 145-156 (1998).
30. P.W. Atkins: "The Elements of Physical Chemistry", *Oxford University press*, 2nd edition, 134-145 (1998).
31. R.H. Petrucci et al.: "General Chemistry: Principles and Modern Applications", *Prentice hall*, 8th edition 113-119 (2002).
32. İnternet: "WebElements". <http://www.webelements.com/> (2006).
33. S. R. Eliot: "The Physics and Chemistry of Solids", *Wiley*, 2nd edition 132-136 (1998).
34. S. S. Han, S. H. Lee, J. K. Kang, "High coverage of hydrogen on a (10,0) single-walled boron nitride nanotube", *Phys. Rev. B.*, 72: 113402 (2005).
35. Jian-Feing Jia, Hai-Shun Wu, H. Jiao, "The structure and electronic property of BN nanotube", *Physica B.* 381: 90-95 (2006).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ÖGE, Ulvi
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 21.06.1980 AYDIN/Kuşadası
Medeni hali : Bekar
Telefon : 0 (256) 614 30 98
e-mail : ulvioge@gmail.com.

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Celal Bayar Üniversitesi/ Fizik Bölümü	2002
Lise	Kaya Aldoğan Lisesi	1998

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Ud çalmak, şiir yazmak, zıpkınla balık avı.