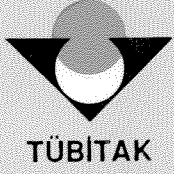


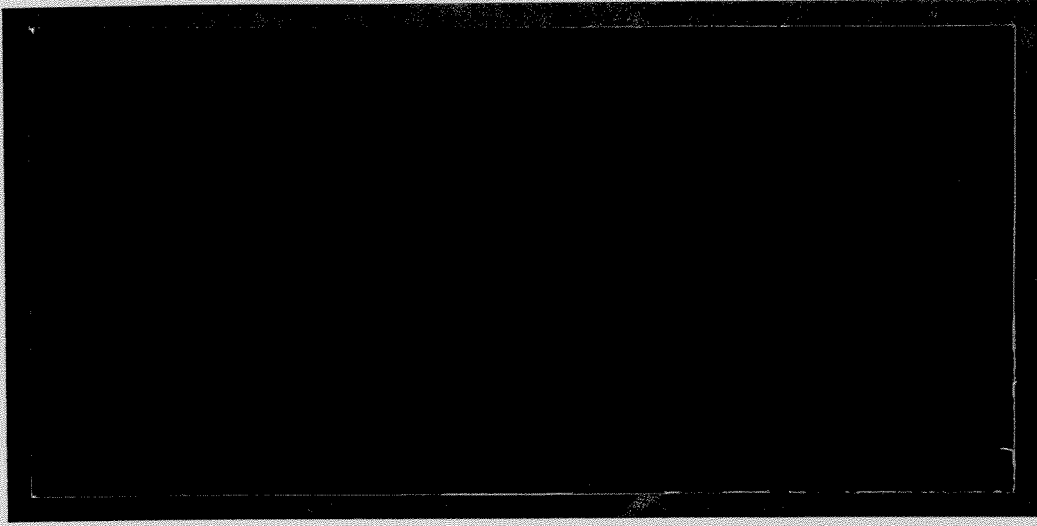
2003-21

D



TÜRKİYE BİLİMSEL VE  
TEKNİK ARAŞTIRMA KURUMU

THE SCIENTIFIC AND TECHNICAL  
RESEARCH COUNCIL OF TURKEY



Temel Bilimler Araştırma Grubu

Basic Sciences Research Grant Committee

**NANOTÜPLERİN ELEKTRONİK YAPISININ VE BUNUN  
TOPOLOJİK KUSURLAR VE GERİLMELER ALTINDAKİ  
DEĞİŞİMİNİN SICAKLIĞA BAĞLI  
BİLGİSAYAR SİMULASYONU**

**PROJE NO : TBAG-1877 (199T106)**

**Doç. Dr. GÜLAY DERELİ  
Yrd. Doç. Dr. CEM ÖZDOĞAN  
Dr. TAHİR ÇAĞIN**

**AĞUSTOS 2001  
ANKARA**

## ÖNSÖZ

Geleceğin yüksek teknolojisi kesinlikle bugünkülerden farklı, yeni malzemeler üzerine yapılacaktır. Enerji verimliliğini öne alan, çevreye duyarlı, çok işlevli "smart" malzemeler muhtemelen bilgi işlem sistemleriyle bütünleşik olarak tasarımlanacaklar; "mega" dan "nano" ya değişen ölçeklerde bulunacaklardır. Bu tür malzemelerin üretimi ve fiziksel/kimyasal özelliklerinin sınanması giderek daha zor ve pahalı olmaktadır. Bu nedenle yeni malzemelerin bilgisayar simülasyonu ile tasarımları ve sınanmaları şimdiden büyük önem kazanan problemler arasına girmiştir.

Bu projede genelde nano-malzemelerin bilgisayar simülasyonu ile fiziksel özelliklerinin araştırılması amaçlanmıştır. Özelde, sıkı-bağ teorisine dayalı bir prototip moleküler dinamik simülasyon programı karbon nanotüplerinin yapısına uyarlanmıştır. Yöntem olarak basit ve ucuz PC'lerden oluşan bir ağ kurularak paralel programlama yoluyla hızlı  $O(N)$  simülasyon teknikleri geliştirmek yoluna gidilmiştir. Programımız, eksen boyunca sınır şartları sağlanan 20 tabakalı karbon nanotüplerinin üzerinde test edilmiştir. Tabaka sayısı kontrollü arttırılarak paralel  $O(N)$  algoritmalarının geçerliliği ve gerekliliği doğrulanmıştır.  $10 \times 10$  ve  $17 \times 0$  tüplerinin yapısal kararlılıkları ve enerji band yapıları germe ve sıkıştırılmalar altında, sıcaklığa bağlı olarak incelenmiştir.

Çalışmalarımızın sonuçları değişik aşamalarda yurt-içinde ve yurt-dışında bilimsel toplantılarda tebliğ olarak sunulmuştur. ODTÜ Fizik Bölümü'nde yapılan bir Doktora Tezi tamamlanmıştır. Uluslararası saygın dergilere yayına yolladığımız üç makaleden birisi basılmış olup diğer ikisi hakemlerdedir.

Sonuçta, TÜBİTAK proje desteğiyle karbon nanotüplerinin elektronik yapılarını ve elastik/plastik özelliklerini incelemek üzere güçlü ve ucuz bir bilgisayar simülasyon yöntemi geliştirilmiş ve ilerisi için değerli bir programlama deneyimi kazanılmış olmaktadır.

## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ  
İÇİNDEKİLER  
TABLO LİSTESİ  
ŞEKİL LİSTESİ  
ÖZ  
ABSTRACT

### I. GİRİŞ

I.A Konu  
I.B Amaç  
I.C Kapsam

### II. YÖNTEM

II.A Sıkı-bağ formalizmi  
II.B Moleküler dinamik algoritması  
II.C Sıkı-bağ moleküler dinamik yaklaşımı  
II.D Paralel  $O(N)$  algoritmaları

### III. SONUÇ

III.A Sonuçlar  
III.B Tartışma  
III. C. Sonuçların Bilime Katkısı  
III. D. İleriye Dönük Öneriler

### KAYNAKLAR

## TABLO LİSTESİ

**Tablo:1**  $10 \times 10$  karbon nanotüpi için artan atom sayısı ve nod sayısına göre hızlanma değerleri.

**Tablo:2**  $10 \times 10$  karbon nanotüpi için artan atom sayısı ve nod sayısına göre verimlilik değerleri.

## ŞEKİL LİSTESİ

- Şekil:1**  $10 \times 10$  karbon nanotüpünün fiziksel özellikleri (  $T = 300K$ , elektronik sıcaklık =  $0.005$  eV, MD adımı =  $1$  fs). Radyal dağılım fonksiyonu, bağ açısı ve bağ uzunluğu dağılım fonksiyonları.
- Şekil:2**  $10 \times 10$  karbon nanotüpünün fiziksel özellikleri (  $T = 300K$ , elektronik sıcaklık =  $0.005$  eV, MD adımı =  $1$  fs). Koordinasyon sayısı, toplam enerji, band yapısı enerjisi, itici enerji.
- Şekil:3**  $O(N^3)$  ve  $O(N)$  algoritmalarının "run time" a göre karşılaştırılmaları.
- Şekil:4**  $O(N)$  algoritmasının seri çalıştırılması ile farklı sayılarda nodlu paralel çalıştırılmalarında "run time" ların karşılaştırılması.
- Şekil:5**  $O(N)$  paralel çalışmada atom sayısı arttıkça sistemdeki nod sayısının "run time" üzerine etkisi.
- Şekil:6** Atom sayısı arttıkça ağdaki bilgisayarlar arası iletişim zamanının değişimi.
- Şekil:7** Atom sayısı arttıkça ağdaki bilgisayarlar arası iletişim zamanının nod sayısına göre değişimi.
- Şekil:8** Atom sayısı arttıkça ağdaki bilgisayarlar arası iletişim ile program paylaşım zamanlarının nod sayısına göre değişimi.
- Şekil:9** Aynı toplam enerji değerinde ( $- 8.35$  eV)  $O(N)$  ve  $O(N^3)$  algoritmalarının aynı sonucu vermeleri için "buffer" büyüklüğünün seçimi (  $18$  ve  $24$  tabakalı  $10 \times 10$  karbon nanotüpü,  $T = 300K$ , elektronik sıcaklık =  $0.005$  eV).
- Şekil:10** Farklı elektronik sıcaklıklarda  $10 \times 10$  karbon nanotüpü için "buffer" büyüklüğünün toplam enerjiye etkisi.
- Şekil:11** Farklı elektronik sıcaklıklarda  $17 \times 0$  karbon nanotüpü için "buffer" büyüklüğünün toplam enerjiye etkisi.

**Şekil:12**  $10 \times 10$  karbon nanotüpü için elektronik sıcaklığın Fermi-Dirac dağılım fonksiyonuna etkisi.

**Şekil:13**  $17 \times 0$  karbon nanotüpü için elektronik sıcaklığın Fermi-Dirac dağılım fonksiyonuna etkisi.

**Şekil:14**  $10 \times 10$  karbon nanotüpü için elektronik sıcaklığın durum yoğunluğu fonksiyonuna etkisi.

**Şekil:15**  $10 \times 10$  karbon nanotüpü için elektronik sıcaklığın durum yoğunluğu fonksiyonuna etkisi.

**Şekil:16**  $17 \times 0$  karbon nanotüpü için elektronik sıcaklığın durum yoğunluğu fonksiyonuna etkisi.

**Şekil:17**  $17 \times 0$  karbon nanotüpü için elektronik sıcaklığın durum yoğunluğu fonksiyonuna etkisi.

**Şekil:18**  $10 \times 10$  karbon nanotüpünün simülasyon sonrası resmi.

**Şekil:19** Germe (artı işaretli) ve sıkıştırmaların (eksi işaretli) toplam enerjiye etkileri.

**Şekil:20**  $10 \times 10$  karbon nanotüpünün (0.22 oranında) germe simülasyonu sonrası deformasyona uğramış resmi.

**Şekil:21**  $10 \times 10$  karbon nanotüpünün (- 0.07 oranında) sıkıştırma simülasyonu sonrası deformasyona uğramış resmi.

**Şekil:22**  $10 \times 10$  karbon nanotüpünün radyal dağılım fonksiyonunun germe (0.22) ve sıkıştırma (-0.07) sonucu değişimi.

**Şekil:23**  $10 \times 10$  karbon nanotüpünün bağ açısı dağılım fonksiyonunun germe (0.22) ve sıkıştırma (-0.07) sonucu değişimi.

**Şekil:24**  $10 \times 10$  karbon nanotüpünün bağ uzunluğu dağılım fonksiyonunun germe (0.22) ve sıkıştırma (-0.07) sonucu değişimi.

**Şekil:25**  $10 \times 10$  karbon nanotüpünün germe (0.23) sonucu deformasyona uğramış resmi.

**Şekil:26**  $10 \times 10$  karbon nanotüpünün sıkıştırma (-0.08) sonucu deformasyona uğramış resmi.

**Şekil:27**  $10 \times 10$  karbon nanotüpü için germe-gerilme grafiği ve tüpün yarıçapının simulasyon sırasındaki değişimi.

**Şekil:28**  $10 \times 10$  karbon nanotüpünün yarıçapının germe (0.22) ve sıkıştırma (-0.07) altında değişimi.



## ÖZ

Karbon nanotüplerin simülasyonlarında kullanılmak üzere  $N$ -mertebeli paralel sıkı-bağ moleküler dinamik bilgisayar simülasyonu yöntemi geliştirilmesi hedeflenmiştir. Geleneksel sıkı-bağ yöntemi Schrödinger denklemini Hamilton matrisinin köşegenleştirilmesi ile çözer. Bu da atom sayısı ile kübik orantılı  $O(N^3)$  olarak bir çözüm zamanıdır.  $O(N^3)$  SBMD yönteminin karbon nanotüplerine uygulanmasıyla, bu yöntemin temel sınırlamasının çalışılan sistemin boyutu ile artan simülasyon zamanı olduğu görülmüştür. Bu da simülasyonları hızlandırmak için çeşitli yöntemler uygulanması gerektiğini gösterir. Hesap zamanını azaltmak için kullanılan bu tekniklerden birisi atom sayısı ile doğru orantılı  $O(N)$  bir çözüm zamanıdır. Bir diğer yöntem ise paralel hesap yöntemidir.  $O(N)$  SBMD yöntemi böl ve kullan (Divide and Conquer) yaklaşımı ile karbon nanotüp simülasyonu programımıza uygulanmış ve daha sonra  $O(N)$  SBMD programı da paralelleştirilmiştir. Sonuçlar paralel hesap tekniğinin uygulanmasının gerekli olduğunu göstermiştir. Hız testleri 8 bilgisayar ve PVM kütüphanesi içeren dağıtık bir sistemde yapılmıştır.

Geliştirdiğimiz  $O(N)$  Paralel SBMD programını  $10 \times 10$  ve  $17 \times 0$  yapısındaki karbon nanotüplerinin elektronik yapılarının çalışılmasında kullandık. Bu tüp yapılarının seçilmesindeki neden farklı kiraliteye sahip olmalarına rağmen çap büyüklüklerinin benzer olmasıdır. Fermi enerji seviyesi değeri ( $\approx 3.7 eV$ ) her iki tüp yapısının değişik kiraliteli fakat aynı yarıçap değerine sahip olmalarından dolayı çok yakın bulunmuştur. Öte yandan durum yoğunlukları sonuçları beklenildiği gibi  $10 \times 10$  tüp için iletken  $17 \times 0$  tüp için yarı-iletken yapı göstermiştir. Daha sonra  $10 \times 10$  ve  $17 \times 0$  tüplerinin yapısal kararlılıkları ve enerjileri incelenmiştir. Elastik özelliklerinin eksen boyunca yapılan germe ve sıkıştırma ile değişmesi oda sıcaklığında çalışılmıştır. Young modülüsü, germe şiddeti, Poisson oranı ve salınım frekansı değerleri hesaplanmıştır. Yüksek germe ve sıkıştırma oranlarında kopmalar gözlemlendi. Bütün bu sonuçlar toplam enerji, radyal dağılım fonksiyonu, bağ-açısı ve bağ-uzunluğu fonksiyonu grafiklerinde görülmektedir. Ayrıca simülasyonlar sonunda elde edilen geometrik yapılar da resimlendirilmiştir.

## ABSTRACT

It is aimed to develop an  $O(N)$  Parallel Tight-Binding Molecular Dynamics (TBMD) algorithm in the simulations of Single Wall Carbon Nanotubes (SWCNT). Traditional TB solves the Schrödinger equation by direct matrix diagonalization, which results in cubic scaling with respect to the number of atoms, namely, Order- $N^3$  ( $O(N^3)$ ) TBMD. The main limitation of this method is the increasing simulation time with system size. It is needed to speed up the simulations by applying some computational techniques. We have applied  $O(N)$  (Divide and Conquer scheme) technique in Carbon nanotube simulation and parallelized our  $O(N)$  TBMD program. We have approved that parallelization technique is beneficial by obtaining speed up and efficiency values for different number of processors. Benchmark tests have been performed on distributed memory system having 8 PCs using Parallel Virtual Machine (PVM) library.

We have applied our developed  $O(N)$  parallel TBMD technique to 10x10 and 17x0 structured CNTs. These tube structures are chosen because they have different chirality but similar diameter. We have found the Fermi energy (around 3.7 eV) very similar for both tube structures since they have the same radii. On the other hand density of states (DOS) results show that 10x10 tube has metallic behavior and 17x0 tube has semiconductor behavior as expected. Next, the structural stability and energetics of 10x10 and 17x0 tubes are investigated. Elastic properties under uniaxial strain are studied at room temperature. The Young's modulus, tensile strength, Poisson ratio and frequency of vibrations are calculated. We have observed disintegrations under large strains. These are shown in graphs of total energy, radial distribution function, bond-length and bond-angle distribution functions. Also geometrical structures after simulations are displayed in figures.

## I. BÖLÜM GİRİŞ

### I.A. Konu

Karbon nanotüpleri ilk defa Iijima tarafından, 1991 yılında fulleren üretmek için kullanılan bir karbon elektrodun yüzeyi incelenirken bulunmuştur (Iijima, 1991). Büyük ölçekli nanotüplerin sentezlenebilmesi bunların geniş bir şekilde çalışılmasına yol açmıştır (Bethune et al, 1993). Yapılarının kiralitesine bağlı olarak yalıtkan, yarı-iletken veya iletken özellikler gösterebilmeleri; elastik/plastik yapı deformasyonları ile elektronik özelliklerinin değiştirilebilmesi nedeniyle, karbon nanotüplerinin geleceğin ileri elektronik uygulamalarında artan bir rol oynaması kaçınılmazdır (Yang et al, 1999),(Yang et al, 2000). Ayrıca nanotüplerin içlerini doldurarak nanotellerin üretimi gibi nanotüplere dayalı bir çok yeni nano-kompozit malzemelerin üretilmesi için büyük çabalar sarf edilmektedir.

Grafit teller ve filamentler son 20 yıldan fazla bir süredir çeşitli önemli uygulamalarda kullanılmaktadırlar. Bu yapılara olan ilgi doğadaki en sağlam bağlardan olduğu bilinen kovalent düzlemsel karbon bağlarından kaynaklanan yapısal sağlamlığındandır (Ebbesen et al, 1997),(Cao et al, 2001). Malzeme çok hafif, elektriksel ve ısıl olarak iletken ve aşınmaya dayanıklıdır. Karbon tellerin bir çok çeşidi denenmiştir ve yenileri de üretilip denenmektedir. Bu araştırmaların temel amacı yapısal açıdan daha mükemmel tek kristal grafit gibi karbon nanotüpleri yapabilmektir. Halihazırdaki bir çok nanotel, başlangıç malzemesine ve grafit olma sıcaklıklarına bağlı olarak büyük miktarlarda yapısal kusurlara sahiptirler. Özellikle elektronik teknolojisinde kullanılan cihazların gün geçtikçe küçülmeleri moleküler tellerin zamanla bu teknolojinin temel kısmı olacağı görüşüne güç kazandırmaktadır. Son yıllarda fullerenler ve nanotüplere sahip oldukları teknolojik (özellikle elektronik) potansiyelden ötürü artan bir ilgi bulunmaktadır. Bu alanda yapılan çalışmalar (Saito et al, 1998) göstermiştir ki çeşitli ölçek, şekil ve boyutlardaki karbon yapıların üretimi mümkündür. Tek boyutlu karbon nanotüpleri nanometre ölçeğinde, kusursuz düzgün ve ideal grafit tellere yakın özellikler taşımaktadırlar. Karbon nanotüplerin özellikleri ve halihazırdaki uygulamaları literatürden izlenebilir.

## I.B. Amaç

Bu projede tek çeperli karbon nanotüplerinin bilgisayar simülasyonunda kullanılmak üzere N-mertebeli paralel, sıkı-bağ moleküler dinamik yöntemi geliştirmek hedeflenmiştir. Proje çalışmalarında kullanmak için bir  $O(N)$  paralel SBMD programı değişik kiralitede karbon nanotüplerinin elektronik ve elastik/plastik özelliklerini inceleyebilecek tarzda tarafımızdan uyarlanmıştır. Durum yoğunluk fonksiyonları elde edilerek karbon nanotüplerin iletken ya da yarı-iletken olup olmadıklarına; eksen boyunca germe veya sıkıştırmalar uygulanarak da elastik parametrelerinin değişimine sıcaklığa da bağlı olarak bakılmıştır.

## I.C. Kapsam

Yeni malzemelerin yapısal, mekanik veya ısıya dayalı özelliklerinin çalışılması; iyi parametrize edilmiş ampirik atomlar-arası potansiyeller kullanan klasik moleküler dinamik yöntemiyle mümkündür. Bu tür çalışmalar tarafımızdan da yapılmıştır (Dereli, 1992),(Dereli et al, 1997),(Çağın et al, 1999). Fakat söz konusu nano-sistemlerin elektronik yapılarının incelenebilmesi kuantum mekaniksel yöntemler gerektirmektedir. Bunun için yaygın kullanılan iki yöntem geliştirilmiştir: yoğunluk fonksiyonu teorisi (density functional theory) ve sıkı-bağ teorisi (tight-binding theory). Bu projede sıkı-bağ teorisine dayalı bir prototip simülasyon programı uyarlanıp test edilmiş; program elektronik yapı ve germe-gerilmelerin yapı üzerindeki etkisini verecek biçimde geliştirilmiştir. Sıcaklığa olan bağımlılık, sıkı-bağ teorisiyle hesaplanan (dolayısıyla ampirik olmayan) kuvvetlerin moleküler dinamik simülasyonunda kullanımı yoluyla incelenmiştir.

Prototip sıkı-bağ moleküler dinamik programları sıkı-bağ Hamiltoniyeni kullanılarak hesaplanan kuantum mekaniksel kuvvetleri  $O(N^3)$  algoritmalarıyla elde etmektedirler. Proje genel çerçevesinde  $O(N)$  algoritmalarını geliştirmek, programlamak ve test etmek mümkün olmuştur. Bunun için

i. *Böl ve kullan* yaklaşımı içeren ( yani lokal etkileşmeleri göz önüne alan) lokal yörünge metodu ile  $O(N^3)$  algoritmaları  $O(N)$ 'e indirgenerek yeniden yazılan program 8 adet PC üzerinde PVM kütüphanesi kullanılarak paralelleştirilmiştir. Bu program eksen boyunca PBC sağlanmış  $10 \times 10 \times 20$  tabakalı karbon nanotüpler üzerinde test edilmiş ve tabaka sayısı giderek artırılarak paralel  $O(N)$  algoritmasının gerekliliği ve yeterli hızlanmanın elde edildiği gösterilmiştir. Bu simülasyonlar sonucunda elde edilen enerjetik ve

yapısal özellikler yayınlanmıştır (Özdoğan et al, 2002).

ii. Geliştirilen  $O(N)$  paralelleştirilmiş sıkı-bağ moleküler dinamik (SBMD) programı,  $10 \times 10$  ve  $17 \times 0$  yapısındaki tek çeperli karbon nanotüplerin elektronik yapısını incelemek üzere kullanılmıştır. Fermi enerji düzeyleri ( $\simeq 3.7eV$ ) her iki tüp yapısı için de , değişik kiraliteleri olmasına karşı aynı yarıçapta seçilmeleri nedeniyle, çok yakın değerlerde bulunmuştur. Öte yandan durum yoğunluk hesapları beklenildiği gibi  $10 \times 10$  tüplerinin iletken,  $17 \times 0$  tüplerinin yarı-iletken yapısını göstermiştir (Dereli et al, 2002a).

iii. Son olarak aynı nanotüplerin elastik/plastik yapıları oda sıcaklığında germeler ve sıkıştırmalar altında incelenmiştir. Young modülüsü, gerilme şiddeti, Poisson oranı ve salınım frekansları hesaplanmıştır. Aşırı gerilmelerde kopmalar gözlenerek resimlenmiştir. Bütün bu sonuçlar toplam enerji, radyal dağılım, bağ açısı ve bağ uzunluğu fonksiyonlarının grafikleri üstünde gösterilmişlerdir. Simulasyonla elde edilen bütün karbon nanotüpleri resimlendirilmişlerdir (Dereli et al, 2002b).

## II. BÖLÜM YÖNTEM

Malzeme biliminin gelişmesinde günümüzde de artarak önemli rol oynayan elektronik yapının sıkı-bağ (SB) teorisi Slater ve Koster ile başlamıştır (Slater et al, 1954). SB teorisi atomik ve elektronik yapı, toplam enerji, difüzyon bariyerleri, büyük boyutlardaki yoğun madde ve moleküler sistemler için atomlar arası kuvvetlerin hesaplanmasında başarıyla uygulanan bir yöntem sunmaktadır. Bu yöntemin diğer yararları olarak uygulama kolaylığı, hesaplama yükünün az oluşu, sonuçların güvenilirliği sayılabilir. Formalizm, kuantum mekaniksel etkileri en basit biçimde hesaba katmasına rağmen fiziksel ve kimyasal bakımdan gayet tutarlı sonuçlar vermektedir. Orijinal Slater-Koster çalışması kristal yapıların elektronik spektrumlarını bulmak üzere geliştirilmişse de zamanla toplam enerji hesaplamalarını yapan genel bir hale ulaşmıştır. Bugün SB yaklaşımı elektronik yapı hesaplamalarında sıkça kullanılmaktadır (Colombo, 1998),(Colombo et al, 2000). *ab initio* simülasyonlar ile model potansiyeller arasında hem sayısal hem de istenilen hassasiyet açısından bir köprü konumunda bulunmaktadır.

Moleküler dinamik (MD) yöntemi malzemelerin çalışılmasında başarılı ve etkin bir yöntemdir. MD ile malzemelerin değişik sıcaklıklarda ve basınçlarda, hatta uç termodinamik koşullarda bile simülasyonları mümkündür (Allen et al, 1993), (Frenkel et al, 1996). Ayrıca malzemedeki atomik düzeyde oluşan kinetik işlemler gibi karmaşık süreçlerin analizi de yapılabilir. Malzemenin en kararlı yapı enerjilerinin, yani atomik koordinatlara göre toplam enerjinin en düşük değerinin, hesaplanması için yaygın kullanım bulan bir yöntemdir. Gerçek malzemenin simülasyonunda bu yöntem için başlıca sorun malzemeyi oluşturan atomlar arasındaki etkin kuvvetlerin ifadelendirilmesidir. Bunlar bir kez elde edilince MD ile malzemenin simülasyonu yapılabilir.

Sıkı-bağ moleküler dinamik (SBMD) yaklaşımı malzeme bilimi çalışmak için son yıllarda rağbet gören ve önemli bir araç olmuştur (Lee et al, 1998), (Bowler et al, 1997). Uygulama alanı yarı-iletkenlerden metallere ve biyolojik sistemlere dek yaygındır. Hacimli sistemlerden yüzeylere ve ara yüzeylere, düzenli yapılardan kusurlu ve düzensiz sistemlere kadar genişletilebilir. Hesaplanabilen fiziksel özellikler oldukça fazla sayıda olup, bunlardan yapısal özellikler, kusur enerjileri, yüzey yapılanmaları, kümelenme özellikleri, difüzyon oranları, elektronik spektrum, ışık ve madde etkileşimleri sayılabilir. SBMD

yönteminde çalışılan sistemin elektronik yapısı SB Hamiltoniyeni ile hesaplara katıldığından, atomlar arası etkileşmelerin kuantum mekaniksel doğası böylece en temel düzeyde hesaplara katılmış olmaktadır.

## II.A. Sıkı-bağ formalizmi

Çok cisimli bir sistemin

$$H_{tot} = T_i + T_e + U_{ee} + U_{ie} + U_{ii}$$

ifadesiyle verilen Hamiltoniyeni, bir elektronun diğer elektronlar ve iyonların oluşturduğu toplam alanın içerisinde olduğu düşünülerek, bir tek-cisim etkin potansiyel problemine indirgenebilir:

$$H|\psi_n \rangle = \mathcal{E}_n|\psi_n \rangle .$$

Burada  $H$  indirgenmiş 1-elektron Hamiltoniyeni,  $|\psi_n \rangle$  n.özdeğer fonksiyonu,  $\mathcal{E}_n$  n.1-elektron enerji özdeğeridir. Sıkı-bağ formalizminde  $|\psi_n \rangle$ ,  $l$  kuantum numarası indisi ve  $\alpha$  atom indisi ile gösterilen  $|\phi_{l\alpha} \rangle$  atomik orbitallerinin lineer kombinasyonlarından oluşmaktadır.  $\{|\phi_{l\alpha} \rangle\}$  atomik orbitaller seti ortogonal değildir. Halbuki ortogonal olmayan temel setlerin kullanımı genellikle sayısal hesaplamalarda tutarlı sonuç vermez.  $\int \phi_{l'\beta}^* \phi_{l\alpha} d\vec{r}$  ifadesiyle tanımlanan çakışma integrallerinin hesabı bilgisayarda uzun hesap süresi gerektirir. Bundan kurtulmak için atomik orbitallerin ortogonal kombinasyonlarını almak mümkündür. Simetri özelliklerini koruyan ve  $\{|\phi_{l\alpha} \rangle\}$  ile göstereceğimiz bu yeni temel sete *Löwdin orbitalleri* denir. Löwdin orbitalleri cinsinden tek parçacık Schrödinger denklemi

$$\sum_{l'\beta} (\langle \phi_{l'\beta} | H | \phi_{l\alpha} \rangle - \mathcal{E}_n \delta_{ll'} \delta_{\alpha\beta}) C_{l'\beta}^m = 0. \quad (1)$$

halini alır. Hamiltoniyen matris elemanları, deneysel sonuçlara veya yaklaşık olmayan hesaplamalardan elde edilen sonuçlara fit edilerek tayin edilir. Genellikle fit işlemi elektronik enerji bandlarında yapılır. Hesaplamalardaki SB parametreleri mümkün olduğunca az olmalıdır. Bunu sağlamak için bazı kabullenmeler gerekebilir:

- En küçük temel set kullanılır. Örneğin silikon ve karbon için  $sp^3$  orbitalleri temel set alınır.

- Sadece iki-merkezli integraller hesaba katılır.
- Kısa mesafe etkileşimleriyle çalışılır.

Seküler determinantın çözümüyle tek-parçacık enerji düzeyleri bulunduğundan sonra, iyon merkezleri ve valans elektronlarından oluşan sistemin  $E_{tot}$  toplam enerjisi

$$E_{tot} = \sum_n \mathcal{E}_n f(\mathcal{E}_n, T) + U_{ii} - U_{ee} \quad (2)$$

ifadesiyle verilir. Burada  $f(\mathcal{E}_n, T)$  Fermi-Dirac dağılım fonksiyonunu göstermektedir;  $U_{ee}$  elektron-elektron etkileşimlerinin ilk terimde tekrarlanan sayım etkisini ortadan kaldırmak üzere konmuştur;  $E_{bs} \equiv E_{tot} - U_{ii} + U_{ee}$  tek-parçacık enerjilerinin toplamı olup band yapısı enerjisi diye adlandırılır; etkin itici potansiyel  $U_{rep} = U_{ii} - U_{ee} = \sum_{\alpha, \beta > \alpha} \Phi(r_{\alpha\beta})$ , ortogonal olmayan temel orbitallerden kaynaklanan çakışma integrallerinin etkisini ve ihtimal dahilindeki yük geçişi etkilerini içine alan uygun bir iki-cisim potansiyeli ile verilebilir.

## II.B. Moleküler Dinamik Algoritması

Her bir molekülün bir  $t$  zamanında konumları, hızları ve diğer dinamik bilgiler biliniyorsa, daha sonraki herhangi bir  $t + \delta t$  zamanındaki konumları ve hızları klasik olarak hesaplanabilir. Eğer  $\delta t$  aralığı sonsuz küçük alınırsa, konum, hız v.b. dinamik vektörler için Taylor açılımlarını yazabiliriz:

$$\vec{r}(t + \delta t) = \vec{r}(t) + \delta t \vec{v}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \vec{a}(t) + \frac{1}{6} \delta t^3 \vec{b}(t) + \dots \quad (3)$$

$$\vec{v}(t + \delta t) = \vec{v}(t) + \delta t \vec{a}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \vec{b}(t) + \dots \quad (4)$$

$$\vec{a}(t + \delta t) = \vec{a}(t) + \delta t \vec{b}(t) + \dots \quad (5)$$

$$\vec{b}(t + \delta t) = \vec{b}(t) + \dots \quad (6)$$

Velocity-Verlet algoritmasında konum ve hızlar

$$\vec{r}(t + \delta t) = \vec{r}(t) + \delta t \vec{v}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \vec{a}(t) \quad (7)$$

$$\vec{v}(t + \delta t) = \vec{v}(t) + \frac{1}{2} \delta t [\vec{a}(t) + \vec{a}(t + \delta t)] \quad (8)$$



ifadeleriyle verilir. Her bir atoma etkiyen kuvvetler hesaplanınca, ivmeler

$$\vec{a}_i(t) = \frac{\vec{f}_{tot,i}(t)}{(mass)}$$

şeklinde bulunur ve bu ifade yeni konumlar ve hızları belirlemek üzere yukarıdaki denklemlerde yerlerine konur. Bulunacak yeni konum ve hızlardan yeni ivmeler bulunur:

$$\vec{a}_i(t + \delta t) = \frac{\vec{f}_{tot,i}(t + \delta t)}{mass}$$

Aynı hesaplar sonraki adımlarda aynen tekrarlanarak dinamik sistemin zaman evrimi simüle edilir. Projedeki moleküler dinamik çalışmalarımızda nanotüplerin hacimleri sabit tutulduğundan, simulasyonlar sabit hacim-sabit sıcaklık (NVT) algoritmalarıyla yapılmıştır. MD adımları 1 fs olarak seçilmiştir.

### II.C. Sıkı-bağ Moleküler Dinamik Yaklaşımı

Atomların hareketlerini veren  $\vec{f}_\alpha(\alpha = 1, \dots, N)$  kuvvetleri SBMD Hamiltoniyenin

$$\mathcal{H}_{TBMD} = \sum_{\alpha} \frac{p_{\alpha}^2}{2m_{\alpha}} + \sum_n \mathcal{E}_n f(\mathcal{E}_n, T) + U_{rep} \quad (9)$$

ifadesinden kolaylıkla aşağıdaki gibi bulunabilir:

$$\vec{f}_{\alpha} = - \sum_n \langle \psi_n | \frac{\partial H}{\partial \vec{r}_{\alpha}} | \psi_n \rangle f(\mathcal{E}_n, T) - \frac{\partial U_{rep}}{\partial \vec{r}_{\alpha}}. \quad (10)$$

Toplam kuvvete Hellmann-Feynman katkısı

$$\sum_n \langle \psi_n | \frac{\partial H}{\partial \vec{r}_{\alpha}} | \psi_n \rangle f(\mathcal{E}_n, T) = -2 \sum_n f(\mathcal{E}_n, T) \sum_{l\gamma} \sum_{l'\beta} C_{l'\beta}^n \frac{\partial H_{l'\beta, l\gamma}(r_{\beta\gamma})}{\partial \vec{r}_{\alpha}} C_{l\gamma}^n \quad (11)$$

şeklindedir. Buradaki matris elemanları

$$H_{l'\beta, l\gamma} = h(r_{\beta\gamma}) \langle \varphi_{l'\beta} | H | \varphi_{l\gamma} \rangle |_{r_{\beta\gamma}=r_0} \quad (12)$$

diye tanımlanmıştır.  $E_{bs}$  ve Hellmann-Feynman kuvvetlerinin hesaplanabilmesi için  $\{\mathcal{E}_n\}$  özdeğer spektrumunu ve  $\{C_{l\alpha}^n\}$  özvektörlerinin tamamını bilmek şarttır. "Hopping" integralleri için oran fonksiyonları (Xu et al, 1992)

$$oran_{1,2,3,4} = h_{\alpha}(r) = h_{\alpha_{1,2,3,4}}(r_0) \left( \frac{r_0}{r} \right)^n *$$

$$\exp \left\{ n \left[ - \left( \frac{r}{r_{c_{1,2,3,4}}} \right)^{n_{c_{1,2,3,4}}} + \left( \frac{r_0}{d_{c_{1,2,3,4}}} \right)^{n_{c_{1,2,3,4}}} \right] \right\} \quad (13)$$

şeklinde verilirler. Bu integraller aşağıdaki tabloda bulunan değerlerden dört adet iki-merkezli integral (  $ss\sigma, sp\sigma, pp\sigma, pp\pi$  etkileşimleri) ve dört oran fonksiyonu karbon için uygun parametreler (  $r_0 = 1.536329 \text{ \AA}$  ,  $n=2$  ) alınarak hesaplanırlar.

$\alpha$	$ss\sigma$	$sp\sigma$	$pp\sigma$	$pp\pi$
$h_\alpha(r_0)$ eV	-5.0	4.7	5.5	-1.55
$n_{c,\alpha}$	6.5	6.5	6.5	6.5
$r_{c,\alpha}$ (Å)	2.18	2.18	2.18	2.18

### Hamiltoniyen matrisi

Silikonun en dış kabuğunda dört valans elektronu bulunur. Bunların her birisi en yakın komşusunun dört elektronuyla etkileşir. Etkileşim mesafesi ( $4.15 \text{ \AA}$ ) içinde toplam 16 komşu atom bulunduğundan her bir elektronun 64, her bir atomun 256 etkileşimi olacaktır. Dolayısıyla, Hamiltoniyen matrisi

$$H = \begin{pmatrix} 1.\text{atomun} & 1.\text{elektronunun} & \text{komsularıyla} & \text{etkilesimi} \\ 1.\text{atomun} & 2.\text{elektronunun} & \text{komsularıyla} & \text{etkilesimi} \\ & & \vdots & \\ & & \vdots & \\ & & \vdots & \\ 64.\text{atomun} & 256.\text{elektronunun} & \text{komsularıyla} & \text{etkilesimi} \end{pmatrix} \quad (14)$$

şeklinde oluşturulur. LAPACK ile köşegenleştirildikten sonra, ki bu tüm  $\mathcal{E}_n$ 'lerin bulunması demektir, bunlar yukarıdaki ifadesinde yerine konarak  $\mathcal{H}_{TBMD}$  bulunur.

### Etkin itici potansiyel

Etkin itici potansiyel (Xu et al, 1992)

$$E_{rep} = \sum_i f \left( \sum_j \phi(r_{ij}) \right) ; f(x) = C_0 + C_1x + C_2x^2 + C_3x^3 + C_4x^4 \quad (15)$$

$$x \equiv \phi(r) = \left(\frac{r_0}{r}\right)^m \exp \left\{ m \left[ -\left(\frac{r}{d_c}\right)^{m_c} + \left(\frac{r_0}{d_c}\right)^{m_c} \right] \right\} \quad (16)$$

şeklinde verilir. Parametre değerleri karbon için

$m = 3.30304$ ,  $m_c = 8.6655$ ,  $d_c = 2.1052\text{Å}$ ,  $C_0 = -2.5909765118191\text{eV}$ ,  $C_1 = 0.5721151498619\text{eV}$ ,  $C_2 = -1.7896349903996\text{E}-3\text{eV}$ ,  $C_3 = 2.3539221516757\text{E}-5\text{eV}$ ,  $C_4 = -1.24251169551587\text{E}-7\text{eV}$ ,  $r_0 = 1.536329\text{Å}$  alınmıştır.

## II. D. Paralel $O(N)$ Algoritmaları

Genelde sıkı-bağ moleküler dinamik simülasyonlarında matris köşegenleştirme ve/veya dalga fonksiyonlarının ortogonalleştirilmesi algoritmalarının karmaşıklığı (complexity),  $N$  sistemdeki atomların sayısı ise,  $N^3$  gibi gider. Bu nedenle, bilgisayar kapasitesi sınırlı olduğu için, incelenen sistemlerin büyüklüğü üstüne ciddi kısıtlamalar gelmektedir. Algoritmaların karmaşıklığını  $N$  mertebesine indirebilmek pratik önemi büyük bir sorun olmakla birlikte  $O(N)$  algoritması olarak genel kabul gören bir yaklaşım henüz bulunmamaktadır. Literatürdeki  $O(N)$  algoritmalarının çoğu band enerjilerini gerçek uzayda çözmekte ve sadece lokal etkileşimlerin her bir atom için bağ yapma ve band enerjisine katkıları olduğu varsayımına dayanmaktadır. Bilinen lineer oranlama yöntemleri (Pettifor, 1989), (Goedecker et al, 1994), (Goringe et al, 1997a), (Goringe et al, 1997b), Goedecker, 1999)

- Yoğunluk matrisi metodları (density matrix methods)
- lokal yörünge metodlarıdır. (localized orbital methods)

Çalışmamızda böl ve kullan yaklaşımını içeren bir lokal yörünge metodu uygulanmıştır (Yang, 1991), (Zhu et al, 1996). Bu yaklaşımın ana stratejisi büyük sistemi çok sayıda alt-sistemlere bölmek ve her alt-sistemin elektron yoğunluğunu bağımsız olarak hesaplamaktır. Hesaplanan bu katkıların toplamı sistemin elektron yoğunluğunu belirler. Her bir alt-sistem için tüm atomik orbitaller seti değil, yerel bir orbital seti kullanılabilir. Yaklaşımın hassasiyetini artırmak için komşu atomların temel fonksiyonlarını kullanmak gerekir. Bir alt-sistemin komşuluğundaki atomlara *buffer* adını vermekteyiz.

- $\mathcal{N}$  : "buffer"daki atomların sayısı
- $N$  : alt-sistemdeki atomların sayısı
- $NCell$  : alt-sistemlerin sayısı
- $\alpha$  : alt-sistem

$P^i$  : i-elektronuna izdüşüm  
 $O^i \equiv f((\mathcal{E}_i - \mu)/k_B T)$  : i-elektronunun okupasyonu  
 $n$  : toplam atom sayısı  
 $\mathcal{N}\mathcal{N}$  : etkileşme uzaklığındaki (cutoff) "buffer"da bulunan atomların sayısı tanımlarından sonra

$$P^i = \sum_{j=1}^{4N} |H(j, i)|^2 \quad (17)$$

alınır ki burada  $H(j, i)$  köşegenleştirmeden sonraki  $ji$ 'ci özvektörü göstermektedir. Yine tanımlardan

$$O^i = \frac{2}{1 + f((\mathcal{E}_i - \mu)/k_B T)} \quad (18)$$

ve

$$\rho_\alpha^i \equiv P^i * O^i = \frac{2}{1 + f((\mathcal{E}_i - \mu)/k_B T)} * \sum_{j=1}^{4N} |H(j, i)|^2 \quad (19)$$

bulunur. Böylece alt-sistemin elektron yoğunluğu

$$\rho_\alpha = \sum_{i=1}^{4N} \rho_\alpha^i \quad (20)$$

ifadesiyle belirlenir.

$$trace = \sum_{i=1}^{N_{Cell}} \rho_\alpha \quad (21)$$

diye iz alınınca sistemdeki toplam elektron sayısı bulunacağı için hata payı

$$error = trace - 4 * n \quad (22)$$

olacaktır. Yukarıdaki bağıntılarda  $f(x) = 1/(1 + \exp(x))$  Fermi fonksiyonunu,  $\mu$  elektronların kimyasal potansiyelini,  $k_B$  Boltzmann sabitini ve  $T$  elektron sıcaklığını göstermektedir. Eğer istenen elektron sıcaklığındaki hata payı yeterli hassasiyette değilse kimyasal potansiyel aşağıdaki gibi yeniden hesaplanmalıdır:

$$\mu_{new} = \frac{-error}{d\rho} + \mu, \quad (23)$$

$$d\rho = \sum_{i=1}^{N_{Cell}} \sum_{j=1}^{4N} \left[ (O^i * P^i) * (1 - O^i)/k_B T \right]. \quad (24)$$

Bu süreç yeterli hassasiyete ulaşılan kadar tekrarlanmalıdır. Kimyasal potansiyelin hesaplanan son değeri sistemin Fermi enerjisine eşittir.

Sistemin band yapı enerjisi şöyle bulunur:

$$E_{bs} = \sum_{\alpha=1}^{NCell} ebstot_{\alpha}. \quad (25)$$

$ebstot_{\alpha}$ ,  $\alpha$  alt-sisteminin band yapı enerjisine katkısıdır:

$$ebstot_{\alpha} = \sum_{j=1}^{4N} \left[ \left( \sum_{j=i+1}^{4N} 2 * density_{\alpha}(i, j) * \mathcal{H}(i, j) \right) + density_{\alpha}(i, i) * \mathcal{H}(i, i) \right], \quad (26)$$

$$density_{\alpha}(k, j) = \sum_{j=1}^{4N} \left[ \left( \sum_{k=j}^{4N} \sum_{i=1}^{4N} H(j, i) * H(k, i) * O^i \right) + \left( \sum_{k=4N+1}^{4N} \sum_{i=1}^{4N} 0.5 * H(j, i) * H(k, i) * O^i \right) \right] \quad (27)$$

ve  $\mathcal{H}(i, j)$ , alt-sistemin Hamiltoniyen matrisinin  $(ji)$  elemanıdır.

Bir sonraki adım, elektronik yapı yardımıyla her bir atom üzerine etkiyen kuvveti bulmaktır. Örneğin x-ekseni boyunca kuvvet bileşeni,

$$f_{x_{j=1\dots n}} = \sum_{\alpha=1}^{NCell} \sum_{i=1}^N f_{x_i}^{\alpha} \quad (28)$$

ifadesinde

$$f_{x_i}^{\alpha} = \sum_{j=1}^{NN} \sum_{im=1}^4 \sum_{jm=1}^4 density_{\alpha}(4(i-1)+im, 4(j-1)+jm) * Force(im, jm) \quad (29)$$

yerine konarak belirlenir. Enerjiler ve kuvvetler bir kez hesaplanınca artık moleküler dinamik algoritmasına sokularak simulasyon süreci başlatılabilir. Süreç yapısal stabilite sağlanıncaya dek tekrarlanır.

Teknik ayrıntılar:

- Program Fortran 77 dilinde yazılmıştır.
- Fonksiyonlar ve altprogramlar modüler yapıdadır.

- Tüm data yapıları için Dinamik Hafıza Kullanımı (Dynamic memory allocation) uygulanmıştır. Böylece atom sayısı için derleme aşamasındaki sınırlamadan kaçınılmıştır.
- Derleme optimizasyonu -O2 seviyesindedir.
- Matris köşegenleştirme LAPACK ile yapılmıştır.
- İşletim sistemi: Linux (Slackware 2.2.13)
- Mesaj iletim kütüphanesi: PVM (Parallel virtual machine)
- Topoloji: Yıldız, ethernet (100 Mb/s)
- Cluster: 8 PC (Celeron 500 MHz, 128 Mb RAM, 128 Kb cache), dağıtık sistem.

### III. BÖLÜM SONUÇ

#### III.A. Sonuçlar

i. *Böl ve kullan* yaklaşımı içeren ( yani lokal etkileşmeleri göz önüne alan) lokal yörünge metodu ile  $O(N^3)$  algoritmaları  $O(N)$ 'e indirgenerek yeniden yazılan program 8 adet PC üzerinde PVM kütüphanesi kullanılarak paralelleştirilmiştir. Bu program ekseni boyunca PBC sağlanmış  $10 \times 10$  yirmi tabakalı karbon nanotüpler üzerinde test edilmiş ve tabaka sayısı giderek artırılarak paralel  $O(N)$  algoritmasının gerekliliği ve yeterli hızlanmanın elde edildiği gösterilmiştir. Bu simülasyonlar sonucunda elde edilen enerjetik ve yapısal özellikler yayınlanmıştır.

Yirmi tabakalı  $10 \times 10$  yapısındaki nanotüpün fiziksel özellikleri ve enerjetik değerleri ile ilgili simülasyon sonuçları Şekil:1 ve Şekil:2 ile verilmiştir. Şekil:1'de radyal dağılım fonksiyonunda gözükten tepe noktaları, karbon nanotüp yapısında bulunan birinci ( $1.44\text{\AA}$ ), ikinci ( $2.49\text{\AA}$ ) ve üçüncü ( $2.88\text{\AA}$ ) komşu uzaklıklarını doğru olarak vermektedir. Parçacık-parçacık korelasyon fonksiyonu da bu bilgiyi desteklemektedir. Bağ açısı dağılım fonksiyonu 120 derecede tepe oluştururken, bağ uzunluğu fonksiyonu da beklendiği gibi birinci komşu uzaklığında tepe yapmaktadır. Şekil:2 ile verilen koordinasyon sayısı beklendiği gibi 3 sayısında tepe oluşturmaktadır. Toplam enerji 250 fs'lik bir zaman zarfında - 8.30 eV değerine erişmekte ve 250 fs'lik bir titreşim zamanı boyunca bu değerde kalmaktadır. Literatürde (Oh et al, 2000) bu yapıdaki karbon nanotüpler için bulunan değer - 8.01 eV olup bunun periyodik sınır şartları kullanmadan elde edilmiş olduğuna dikkat edilmelidir. Şekil:2'de ayrıca toplam enerjiyi oluşturan band yapısı enerjisi ve itici enerji kısımlarının grafikleri verilmektedir. Şekil:3 üzerinde  $O(N)$  ve  $O(N^3)$  algoritmalarının sonuçları karşılaştırılmaktadır. Atom sayısı arttıkça  $O(N^3)$  yönteminin yapısından gelen kısıtlamaların etkisi kendini göstermektedir.  $O(N)$  yönteminin ise çok daha fazla atom sayısına sahip sistemleri çalışmak için elverişli olduğu görülmektedir.  $O(N)$  algoritması, atom sayısı arttıkça simülasyon süresinde giderek artan oranlarda kısalmayı sağlamaktadır. Şekil:4 üzerinde  $O(N)$  algoritmamızın seri ve sekiz nodlu paralel sistemler üstünde çalıştırılmasının sonuçları verilmektedir. Buradan paralelleştirmenin hesaplama zamanını azalttığı açık olarak görülmektedir. Sonuçlar, paralel hesaplama

teknikinin, kullanılan *Böl ve Kullan* yönteminin doğasına uygun olduğunu kanıtlamaktadır. Şekil:5, paralel çalışan ağdaki bilgisayar sayısının artmasının zaman tasarrufu sağladığına dair sonuçları vermektedir. Şekil:6, atom sayısı arttıkça ağdaki bilgisayarlar arasındaki iletişim zamanının nasıl değiştiği bilgisini içermektedir. Şekil:7, atom sayısı arttıkça ağdaki bilgisayarlar arasındaki iletişim zamanının nod sayısına göre nasıl değiştiği bilgisini içermektedir. Şekil:8 ise bilgisayarlar arası iletişim ve program paylaşım zamanları arasındaki ilişkiyi ortaya koymaktadır. Bu teknik çalışma sonuçları, programımızın verimliliği (efficiency) ve hızlanmasını (speed up) belirleyebilmek için gereklidirler. Hızlanma  $S_p = T_1/T_p$  formülüyle tanımlanmaktadır.  $T_1$  programı seri ağda çalıştırma zamanı,  $T_p$  ise  $p$  sayıda bilgisayardan oluşan paralel ağda çalıştırma zamanıdır. Verimlilik ise hızlanmayı ağdaki bilgisayar sayısına bölerek tanımlanmaktadır. Bu çalışmada tesbit edilen hızlanma ve verimlilik değerleri Tablo:1 ve Tablo:2 ile verilmiştir. Yirmi tabakalı  $10 \times 10$  yapıdaki karbon nanotüpler için ulaşılan en iyi hızlanma ve verimlilik değerleri, sırasıyla, 3.71 ve 0.98 bulunmuştur.

ii. Geliştirilen  $O(N)$  paralelleştirilmiş sıkı-bağ moleküler dinamik (SBMD) programını  $10 \times 10$  ve  $17 \times 0$  yapısındaki tek çeperli karbon nanotüplerin elektronik yapısını incelemek üzere kullandık. Bu nanotüp yapılarını eşit yarıçapa sahip oldukları için seçtik. Literatürde (Nardelli, 1999),(Nardelli et al, 1999),(Fattebert et al, 2000) çaptaki değişimlerin elektronik yapıyı etkiledikleri bilinmektedir. Nitekim, çalışmamızda Fermi enerji düzeyleri ( $\simeq 3.7eV$ ) her iki tüp yapısı için de , değişik kiraliteleri olmasına karşı aynı yarıçapta seçilmeleri nedeniyle, çok yakın değerlerde bulunmuştur.  $O(N)$  hesaplamalarına aynı toplam enerji değerinde ( $- 8.35 eV$ ),  $O(N^3)$  ile  $O(N)$  algoritmalarının aynı sonucu verip vermediklerini kontrol ederek başladık. Şekil:9 bu karşılaştırmayı vermektedir. Bu şekilden "buffer" büyüklüğünün seçiminin  $O(N)$  SBMD çalışmalarındaki önemi görülmektedir. Her farklı yapıdaki nanotüp için uygun "buffer" büyüklüğünün tesbiti gerekmektedir. Bu hesaplamalar  $10 \times 10$  nanotüpleri için Şekil:10'da,  $17 \times 0$  nanotüpleri için Şekil:11'de verilmiştir. Doğru "buffer" büyüklüğü tesbit edildikten sonra elektronik sıcaklığın ( $k_B T$ ) Fermi-Dirac dağılımı ve yerel durum yoğunluğu (IDOS) üstüne etkileri araştırılmıştır. Bunun için  $k_B T = 0.01eV (\equiv 120K)$  ve  $k_B T = 0.1eV (\equiv 1200K)$  değerleri kullanıldı.  $10 \times 10$  nanotüpleri için elektronik sıcaklığın Fermi-Dirac dağılımına etkisi Şekil:12'de verilmiştir.  $17 \times 0$  nanotüpleri için aynı sonuçlar ise Şekil:13'de verilmiştir. Her iki hal için de beklenildiği gibi elektronik sıcaklık arttıkça grafiklerde genişleme görülmektedir.



Elektronik sıcaklığın durum yoğunluk grafikleri üstündeki etkisi,  $10 \times 10$  nanotüpleri için Şekil:14 ve Şekil:15'de;  $17 \times 0$  nanotüpleri için ise Şekil:16 ve Şekil:17'de gösterilmişlerdir. Bu grafikler, sırasıyla,  $k_B T = 0.05$  eV ( $\equiv 600K$ ) ve  $k_B T = 0.025$  eV ( $\equiv 300K$ ) değerlerine karşı gelmektedirler. Durum yoğunluğu hesapları beklenildiği gibi  $10 \times 10$  nanotüplerinin iletken,  $17 \times 0$  nanotüplerinin ise yarı-iletken yapısını doğru olarak vermektedir (Liu et al, 2000),(Ozaki et al, 2001).

iii. Son olarak aynı nanotüplerin elastik/plastik yapıları oda sıcaklığında germeler ve sıkıştırmalar altında incelenmiştir. Young modülüsü, gerilme şiddeti, Poisson oranı ve salınım frekansları hesaplanmıştır. Aşırı gerilmelerde kopmalar gözlenerek resimlenmiştir. Bütün bu sonuçlar toplam enerji, radyal dağılım, bağ açısı ve bağ uzunluğu fonksiyonlarının grafikleri üstünde gösterilmişlerdir. Simulasyonla elde edilen bütün karbon nanotüpleri resimlendirilmişlerdir.  $10 \times 10$  nanotüpünün simulasyonla oluşan resmi Şekil:18'de verilmektedir. Şekil:19 ile germe ve sıkıştırmaların yapıya etkileri toplam enerjiye karşı germe  $\epsilon = (\frac{L-L_0}{L_0})$  değerleri çizilerek gösterilmektedir. Artı değerler germeye, eksi değerler sıkıştırmaya karşı gelmektedirler. Nanotüpün boyundaki değişimler radyal yöndeki değişimlerle sağlanmıştır. Bu süreçte tüpün hacmi sabit tutulmuştur. Simulasyonlar oda sıcaklığında gerçekleştirilmiş; aksiyal yönde periyodik sınır şartları sağlanmıştır.  $10 \times 10$  tüplerinde germelerde 0.22 değerinden, sıkıştırmalarda ise 0.07 değerinden sonra deformasyon gözükmektedir. Grafiğin asimetrik olması, nanotüplerin germelere karşı dayanıklı olmalarına rağmen sıkıştırmalara karşı dayanıksız olduklarını göstermektedir. Şekil:20 ve Şekil:21'de nanotüplerin deformasyona uğramış resimleri verilmektedir. Ayrıca Şekil:22, Şekil:23 ve Şekil:24'de bu deformasyonun radyal dağılım fonksiyonu, bağ uzunluğu ve bağ açıları üstündeki etkileri gösterilmektedir. Şekil:25 ve Şekil:26 ile tüplerin deformasyon sonrasındaki resimleri verilmiştir. Şekil:27'de üstteki grafik germe-gerilme (stress-strain) grafiğidir. Bu grafiğin eğiminden Young modülüsünün değeri 0.311 TPa bulunmaktadır. Literatürde bilinen değeri (Xia et al, 2002) 0.200 TPa ile 5.5 Tpa arasında değişmekte olup bizim bulgumuzla uyumludur. Aynı grafiklerden belirlenen diğer fiziksel parametreler olan gerilme şiddeti (tensile strength) ve Poisson oranı için, sırasıyla 4.92 GPa ve 0.287 değerleri bulunmuştur. Bunlar literatür değerleriyle uyumludur (Xia et al, 2002),(Lu, 1997). Şekil:27'de alttaki grafik tüpün titreşim frekanslarıyla ilgili bilgiler verilmektedir. Şekil:28 ise titreşim frekanslarının germe ve sıkıştırmalardan etkilendiğini ortaya koymaktadır.

### III. B. Tartışma

Bu projede sıkı-bağ teorisine dayalı bir prototip moleküler dinamik simülasyon programı karbon nanotüplerinin simülasyonu için uyarlanıp test edilmiştir. Program, eksen boyunca periyodik sınır şartları (PBC) sağlanmış, yirmi tabakalı farklı kiraliteleri olan iki değişik yapıda karbon nanotüpler üzerinde denenmiş ve tabaka sayıları arttırılarak paralel  $O(N)$  algoritmaların yeterliliği ve gerekliliği gösterilmiştir. Sırasıyla , metalik ve yarı-iletken özellikleri olan iki ayrı yapıdaki karbon nanotüplerin Fermi enerji düzeyleri ve durum yoğunluk fonksiyonlarının grafikleri doğru olarak elde edilmiştir. Ayrıca bu nanotüplerin simülasyonla elde edilen elastik özellikleri de literatürde bilinenlerle uyumlu çıkmaktadırlar.

### III. C. Sonuçların Bilime Katkısı

Karbon nanotüplerinin elektronik yapılarını ve elastik/plastik özelliklerini incelemek üzere güçlü ve ucuz bir bilgisayar simülasyon yöntemi geliştirilmiş; ilerisi için değerli bir programlama deneyimi kazanılmıştır.

Proje çalışmalarından çıkan sonuçlar üç makale halinde yazılmış ve uluslararası dergilerde yayına yollanmıştır.

- *O(N) parallel tight binding molecular dynamics simulation of carbon nanotubes*  
C. Özdoğan, G. Dereli, T. Çağın  
Computer Physics Communications, **148**, 188-205 (2002).
- *O(N) algorithms in TBMD simulations of the electronic structure of carbon nanotubes*  
G. Dereli, C. Özdoğan  
Physical Review **B**'de yayına sunuldu. *Phys. Rev. B* **67**, 035415 (2003)
- *The structural stability and energetics of single walled carbon nanotubes under uniaxial strain*  
G. Dereli, C. Özdoğan  
Physical Review **B**'de yayına sunuldu. *Phys. Rev. B* **67**, 035416 (2003)

Ayrıca çalışmalarımızın değişik aşamalarında bulgularımız bilimsel toplantılarda bildiri olarak sunulmuştur.

Yurt-dışı bildirimler:

- *Quantum Simulations of Complex Many Body Systems: From Theory to Algorithms*, March 2002, Amsterdam, Netherlands
- *9th Foresight Conference on Molecular Nanotechnology*, November 2001, Santa Clara, California, USA
- *International Conference on Mathematical Modelling and Scientific Computing*, April 2001, METU, Ankara
- *8th Foresight Conference on Molecular Nanotechnology*, November 2000, Bethesda, Maryland, USA

Yurt-içi bildirimler:

- 8. *İstatistik Fizik Günleri*, Temmuz 2001, İTÜ
- 8. *Yoğun Madde Fiziği Ankara Günleri*, Kasım 2000, Bilkent Üniversitesi
- 7. *İstatistik Fizik Günleri*, Temmuz 2000, İTÜ.

### III. D. İleriye Dönük Öneriler

Karbon nanotüplerinin burulmalar ve bükülmeler altında elektronik yapılarının incelenmesi ve elastik/plastik niteliklerine bakılması aynı yöntemlerle, bu projede geliştirilen teknikler yardımıyla incelenmesi ileriye kalmış problemlerdir. Bu çalışmaların yapılabilmesi için piyasada bulunan daha üst kapasiteli PC'lerle yeni bir bilgisayar ağının kurulması şarttır. Projemiz için isteğimiz dışında, ucuz olmaları nedeniyle temin edilen Celeron işlemcilerin yoğun simülasyon çalışmalarına uygun olmadıkları sık yaşadığımız ve gecikmelere neden olan arızalarla kendini göstermiştir.

## KAYNAKLAR

- Allen M. P., Tildesley D. J., Computer Simulation in Chemical Physics, Kluwer Academic Publishers, Amsterdam, (1993).
- Bethune D. S., Kiang C. H., de Vries M. S., Gorman G., Savoy R., Vazquez J., Beyers R., Nature, 363, 605, (1993).
- Bowler D. R., Aoki M., Goringe C. M., Horsfield A. P., Pettifor D. G., Modelling Simul. Mater Sci. Eng., 5, 199, (1997).
- Cao J. X., Yan X. H., Ding J. W., Wang D. L., J. Phys.: Cond. Mat., 13, L271, (2001).
- Colombo L., Comp. Math. Sci.,12, 278, (1998).
- Colombo L., Rosati M., Comp. Phys. Comm., 128, 108, (2000).
- Çağın T., Dereli G., Uludoğan M., Tomak M., Phys. Rev. B, 59, 3468, (1999).
- Dereli G., Molec. Simul., 8, 351, (1992).
- Dereli G., Çağın T., Uludoğan M., Tomak M., Phil. Mag. Lett., 75, 209, (1997).
- Dereli, G., Özdoğan, C., *O(N) algorithms in TBMD simulations of the electronic structure of carbon nanotubes*  
Physical Review **B**'de yayına sunuldu.
- Dereli, G., Özdoğan C., *The structural stability and energetics of single walled carbon nanotubes under uniaxial strain*  
Physical Review **B**'de yayına sunuldu.
- Ebbesen T. W., Ajayan P. M., Rep. Prog. Phys., 60, 1025, (1997).
- Fattebert J. L., Bernholc J., Phys. Rev. B, 62, 1713, (2000).
- Frenkel D., Smit B., Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications, Academic Press, San Diego, (1996).

- Goedecker S., Colombo L., Phys. Rev. Lett., 73, 73, (1994).
- Goedecker S., Rev. Mod. Phys., 71, 1085, (1999).
- Goringe C. M., Hernández E., Gillan M. J., Bush I. J., Comp. Phys. Comm., 102, 1, (1997).
- Goringe C. M., Bowler D. R., Hernández E., Rep. Prog. Phys., 60, 1447, (1997).
- Iijima S., Nature, 354,56, (1991).
- Lee T., Lewis J. P., Yang W., Comp. Mater. Sci., 12, 259, (1998).
- Liu L., Jayanthi C. S., Tang M., Wu S. Y., Tomblor T. W., Zhou C., Alexseyev L., Kong J., Dai H., Phys. Rev. Lett., 84, 4950, (2000).
- Lu J. P., Phys. Rev. Lett., 79, 1297, (1997).
- Nardelli M., Bernholc J., Phys. Rev. B, 60, 16338, (1999).
- Nardelli M., Phys. Rev. B, 60, 7828, (1999).
- Oh D., Park J. M., Kim K. S., Phys. Rev. B, 62, 1600, (2000).
- Ozaki T., Terakura T., Phys. Rev. B, 64, 195126, (2001).
- Özdoğan C., Dereli G., Çağın T., Comp. Phys. Comm., 148, 188, (2002).
- Pettifor D. G., Phys. Rev. Lett., 63, 2480, (1989).
- Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M., Physical Properties of Carbon Nanotubes, Imperial College Press, London, (1998).
- Slater J. C., Koster G. F., Phys. Rev., 94, 1498, (1954).
- Xia Y., Zhao M., Ma Y., Ying M., Liu X., Nei L., Phys. Rev. B, 65, 155415-1, (2002).
- Xu C. T., Wang C. Z., Chan C. T., Ho K. M., J. Phys. : Cond. Mat., 4, 6047, (1992).

Yang L., Anantram M. P., Han J., Lu J. P., Phys. Rev. B, 60, 13874, (1999).

Yang L., Han J., Phys. Rev. Lett., 85, 154, (2000).

Yang W., Phys. Rev. Lett., 66, 1085, (1991).

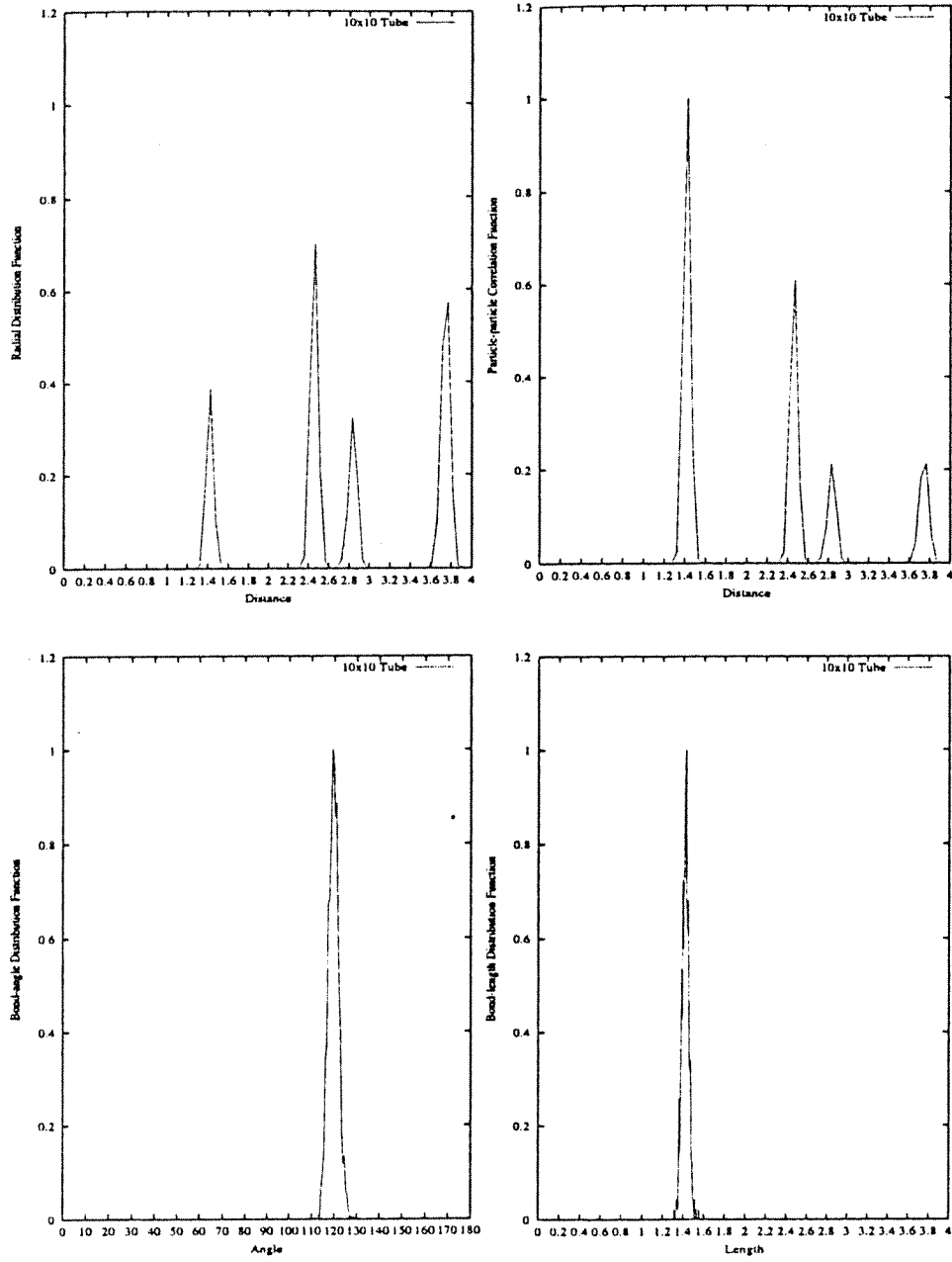
Zhu T., Pan W., Yang W., Phys. Rev. B, 53, 12713, (1996).

Number of Atom	$O(N)$	$O(N)$	$O(N)$	$O(N)$	$O(N)$	$O(N)$	$O(N)$
10x10 Tube	np=2	np=3	np=4	np=5	np=6	np=7	np=8
200	1.85	2.58	3.46	3.53	2.41	2.22	0.78
360	1.92	2.70	3.29	2.88	1.56	1.19	1.28
400	1.96	2.78	3.58	3.71	2.18	1.24	1.05
520	1.95	2.76	3.53	3.27	2.12	1.47	1.21
600	1.89	2.74	3.55	3.28	2.07	1.60	1.50
720	1.86	2.76	3.56	3.54	1.94	1.73	1.56
800	1.83	2.63	3.57	3.02	2.65	1.73	1.48

**Tablo:1**  $10 \times 10$  karbon nanotüpü için artan atom sayısı ve nod sayısına göre hızlanma değerleri.

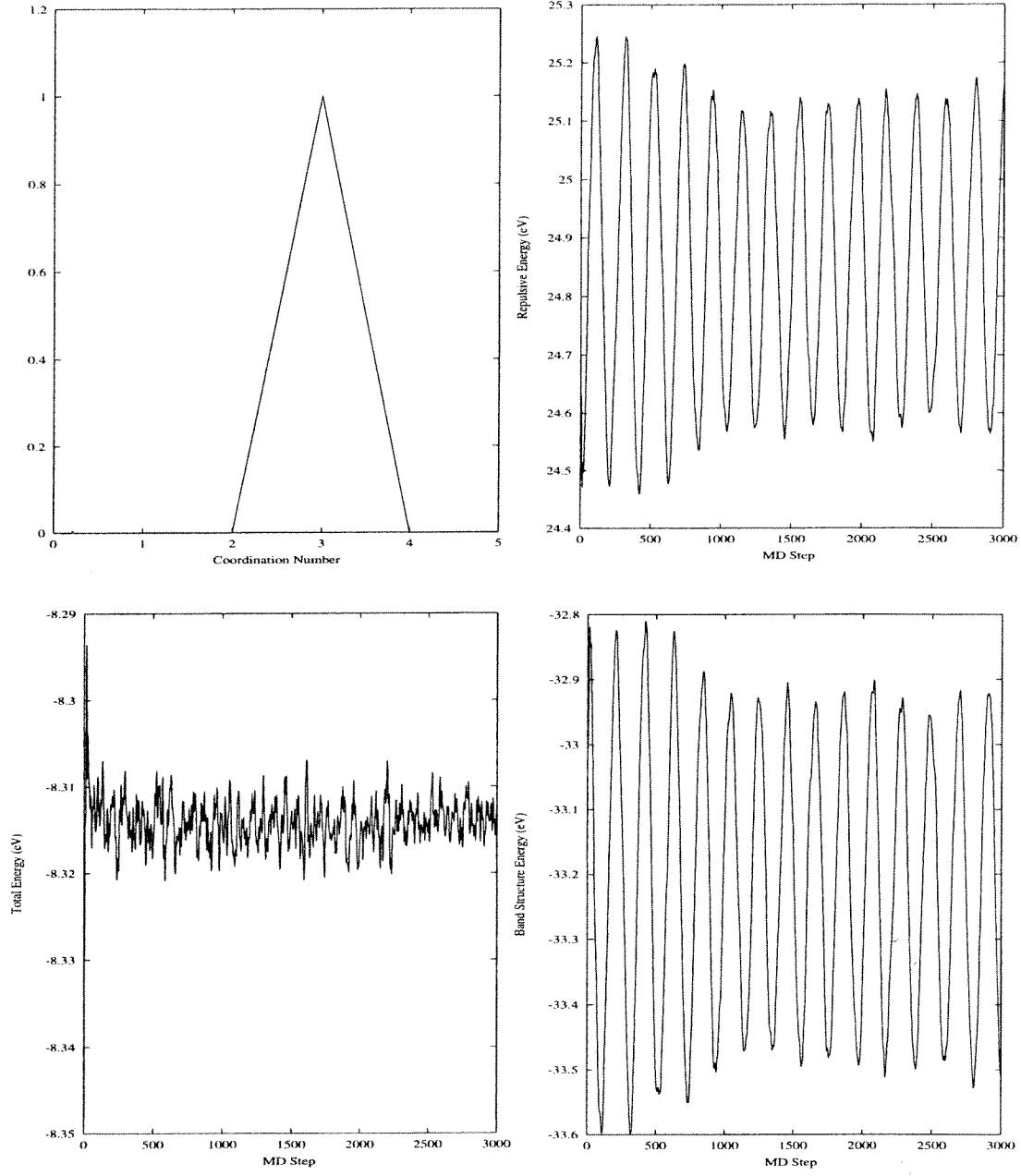
Number of Atom	$O(N)$	$O(N)$	$O(N)$	$O(N)$	$O(N)$	$O(N)$	$O(N)$
10x10 Tube	np=2	np=3	np=4	np=5	np=6	np=7	np=8
200	0.92	0.86	0.86	0.71	0.40	0.32	0.10
360	0.96	0.90	0.82	0.58	0.26	0.17	0.16
400	0.98	0.93	0.89	0.74	0.36	0.18	0.13
520	0.98	0.92	0.88	0.65	0.35	0.21	0.15
600	0.94	0.91	0.89	0.66	0.34	0.23	0.19
720	0.93	0.92	0.89	0.71	0.32	0.25	0.19
800	0.91	0.88	0.89	0.60	0.44	0.25	0.18

**Tablo:2**  $10 \times 10$  karbon nanotüpü için artan atom sayısı ve nod sayısına göre verimlilik değerleri.

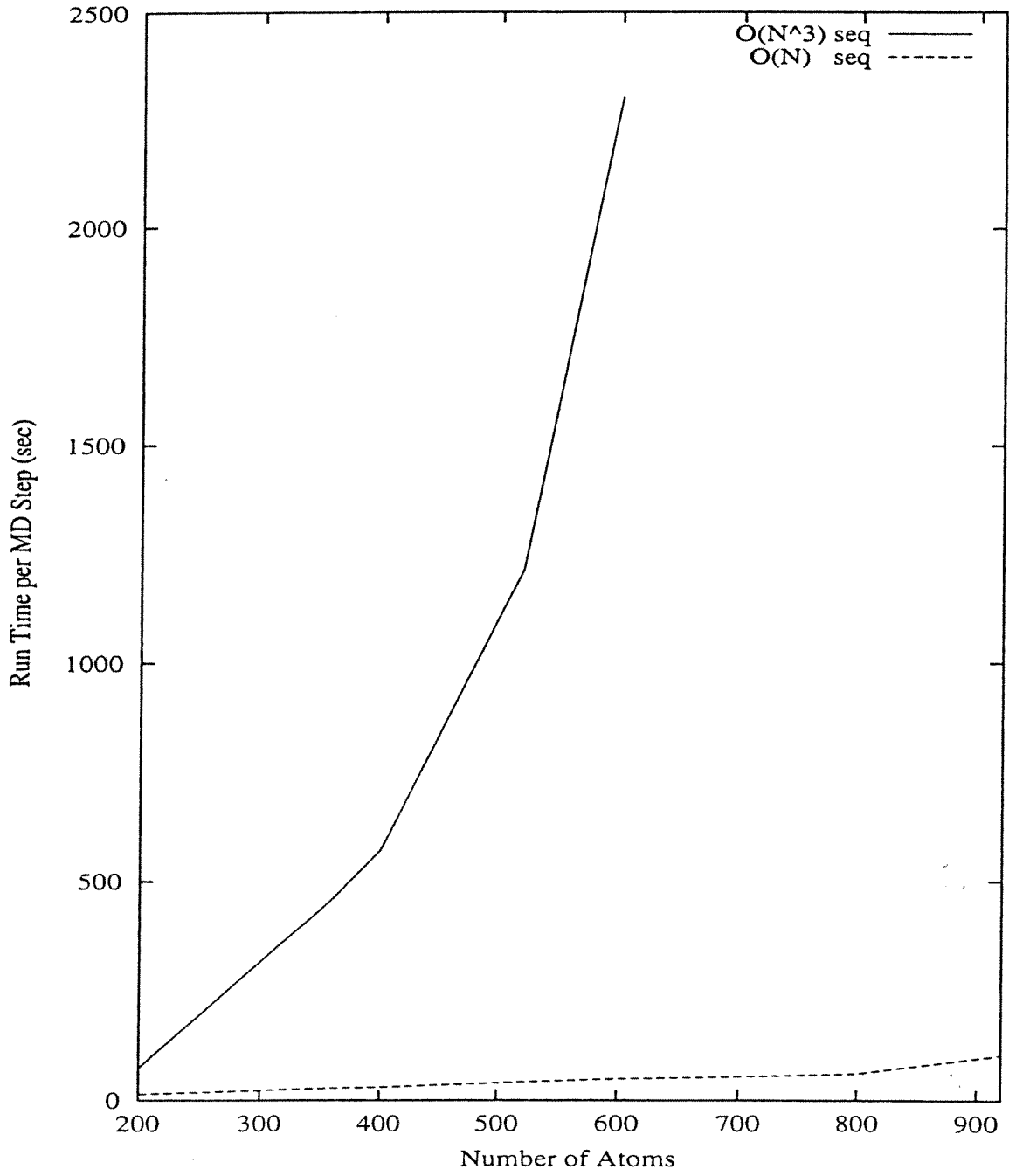


**Şekil:1**  $10 \times 10$  karbon nanotüpünün fiziksel özellikleri (  $T = 300K$ , elektronik sıcaklık =  $0.005$  eV, MD adımı =  $1$  fs). Radyal dağılım fonksiyonu, bağ açısı ve bağ uzunluğu dağılım fonksiyonları.

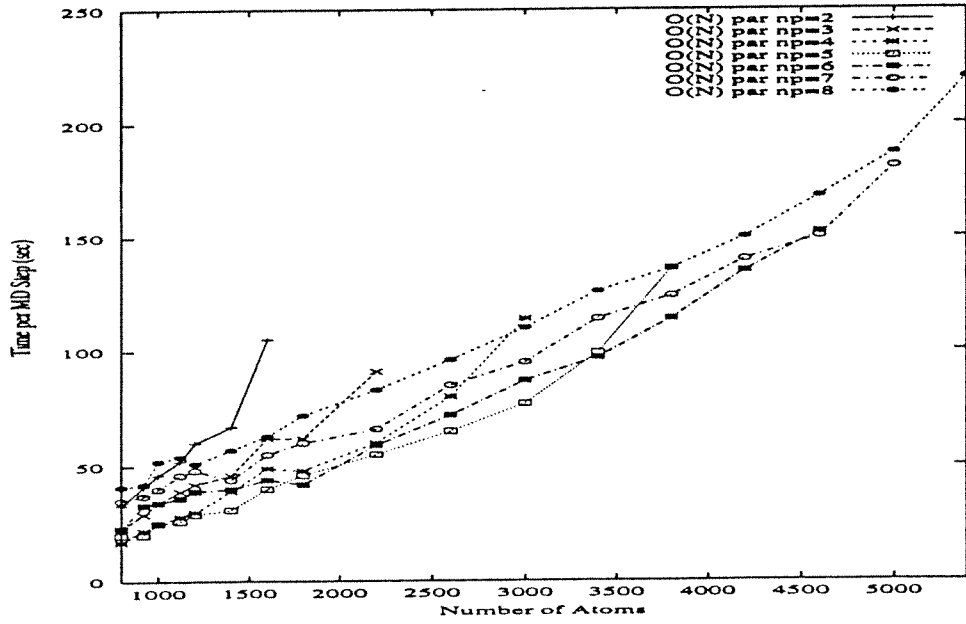
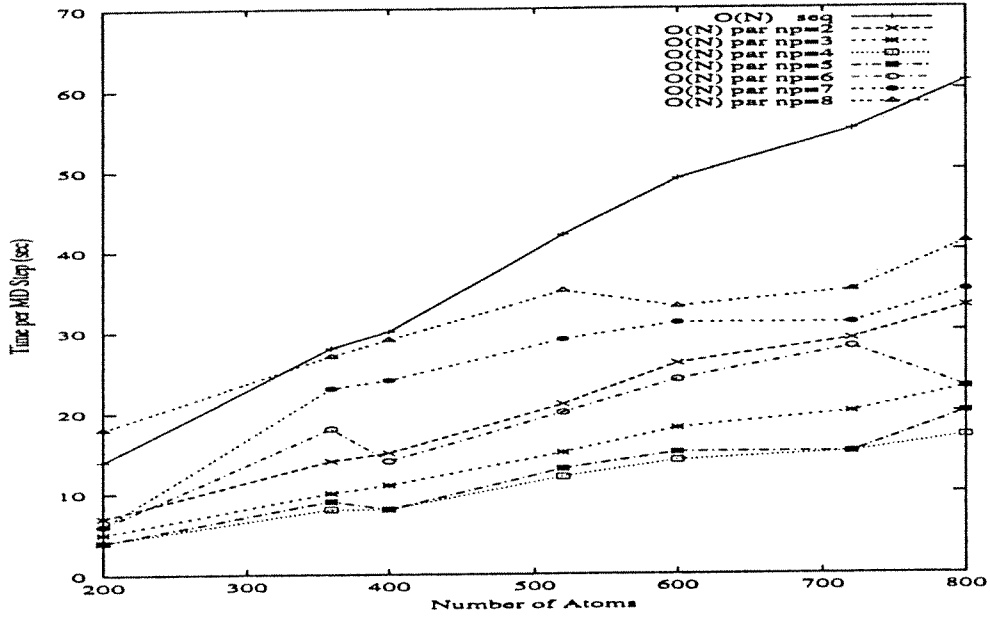




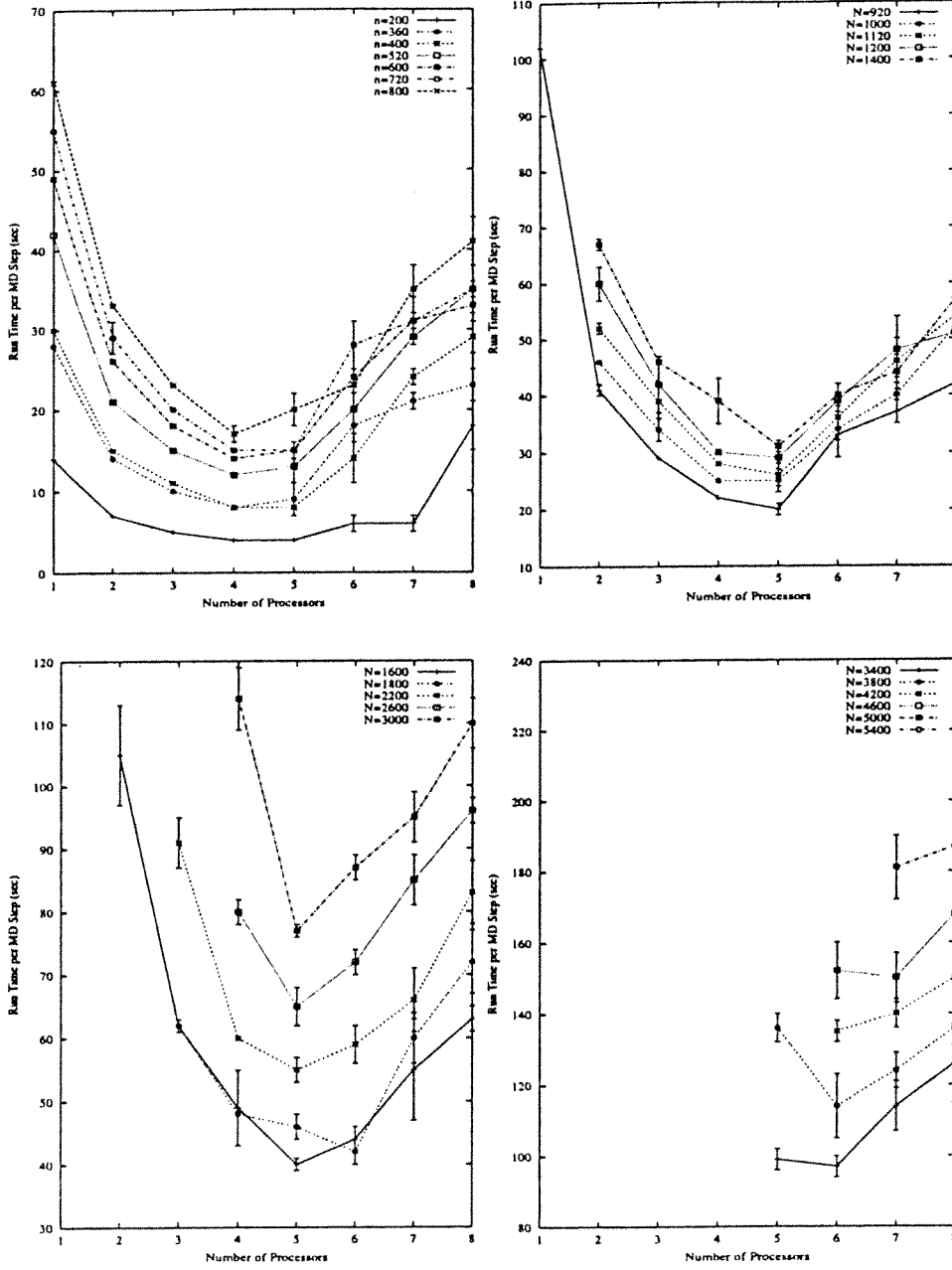
**Şekil:2**  $10 \times 10$  karbon nanotüpünün fiziksel özellikleri ( $T = 300\text{K}$ , elektronik sıcaklık =  $0.005\text{ eV}$ , MD adımı =  $1\text{ fs}$ ). Koordinasyon sayısı, toplam enerji, band yapısı enerjisi, itici enerji.



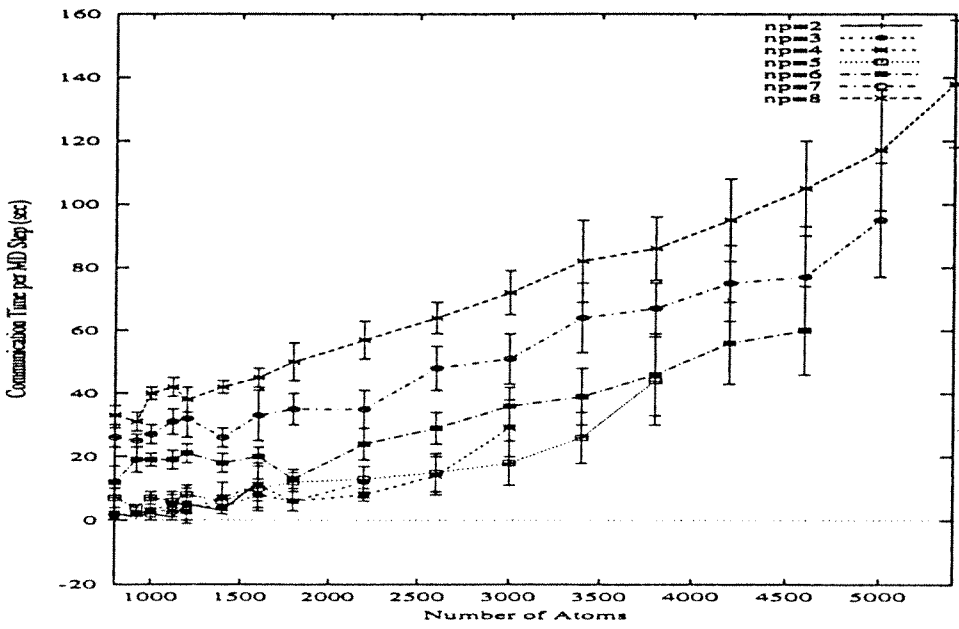
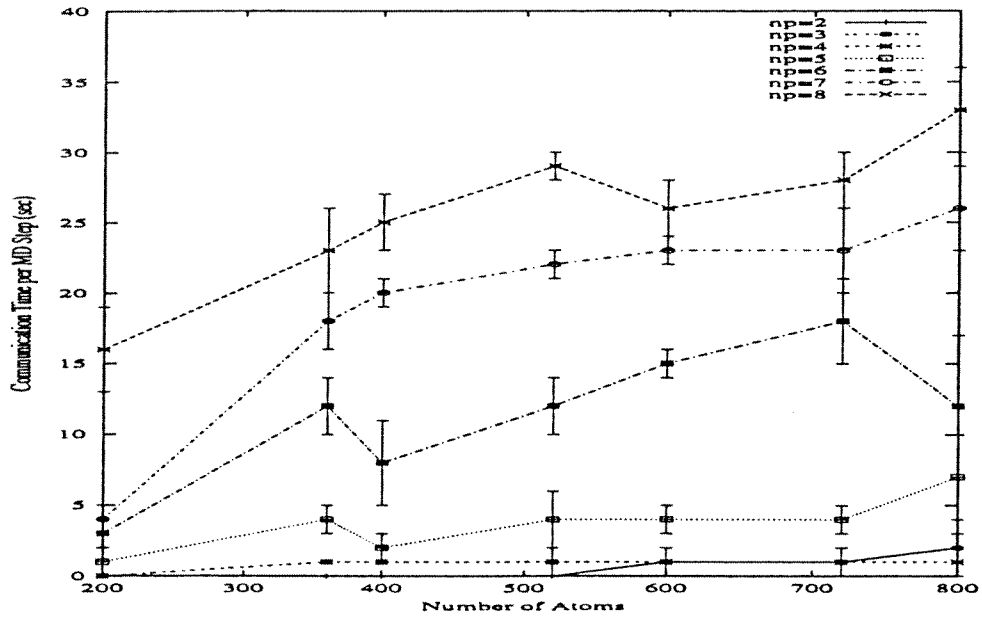
Şekil:3  $O(N^3)$  ve  $O(N)$  algoritmalarının "run time" a göre karşılaştırılmaları.



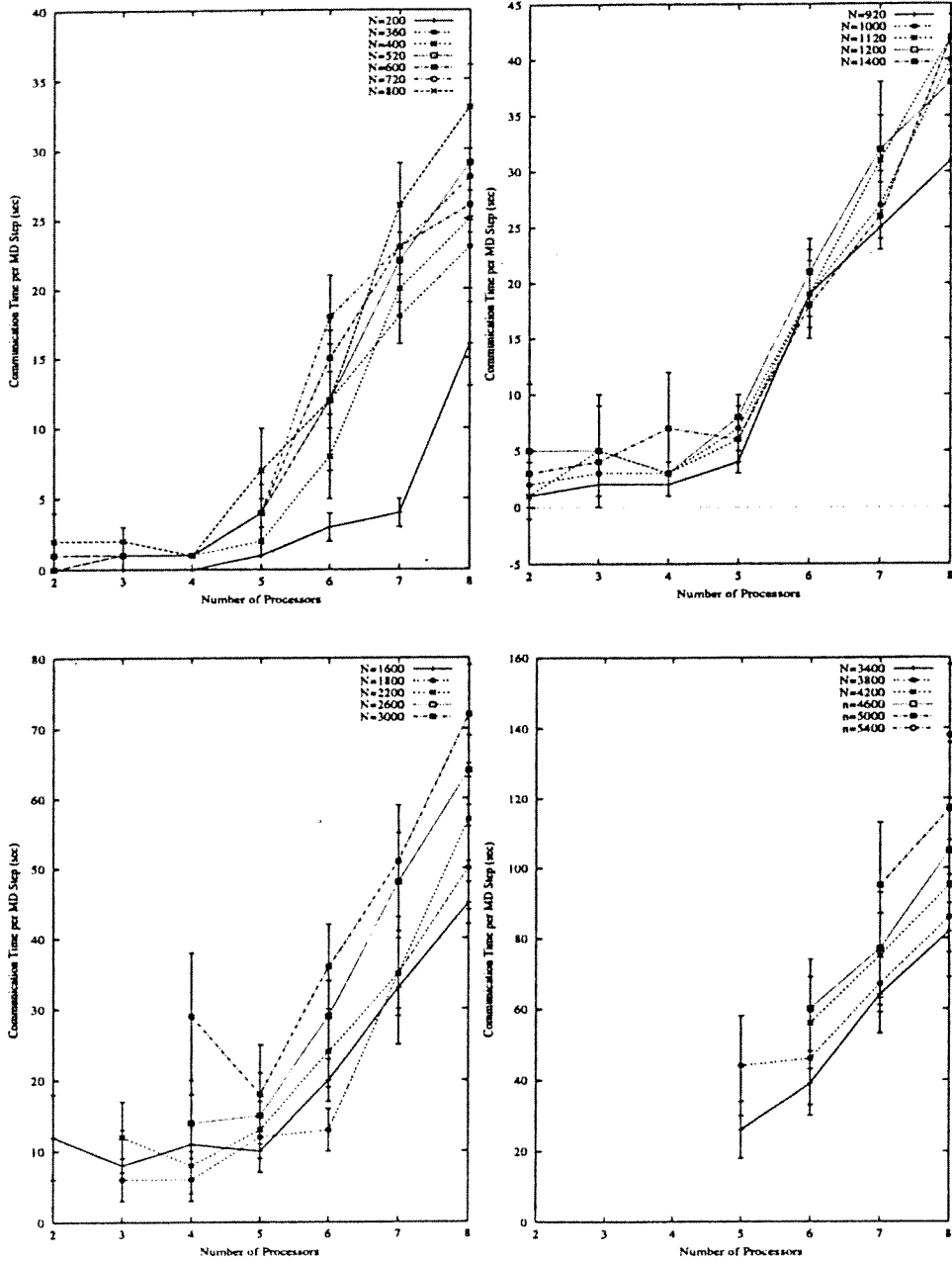
Şekil:4  $O(N)$  algoritmasının seri çalıştırılması ile farklı sayılarda nodlu paralel çalıştırmalarında "run time" ların karşılaştırılması.



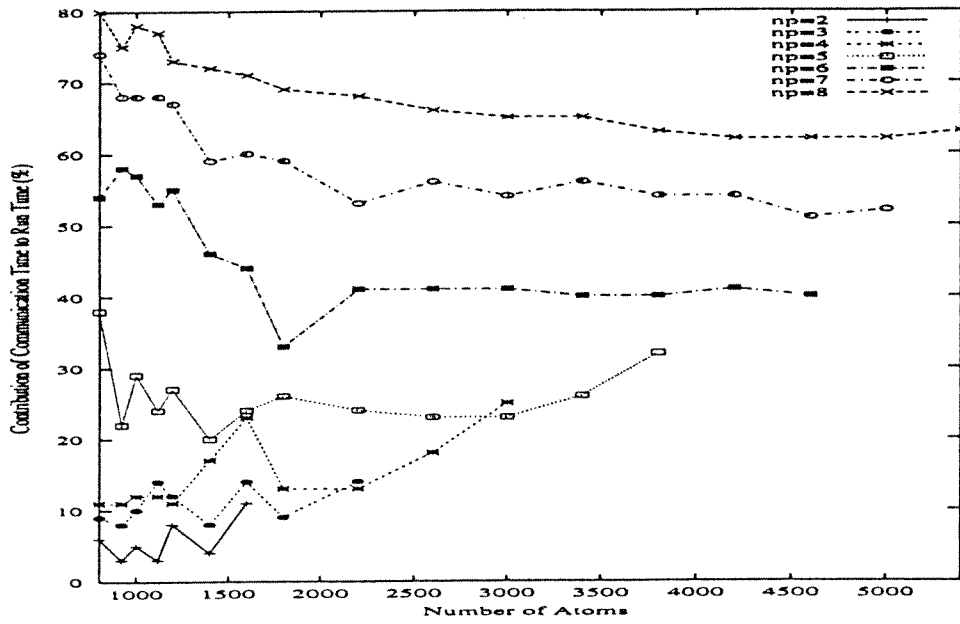
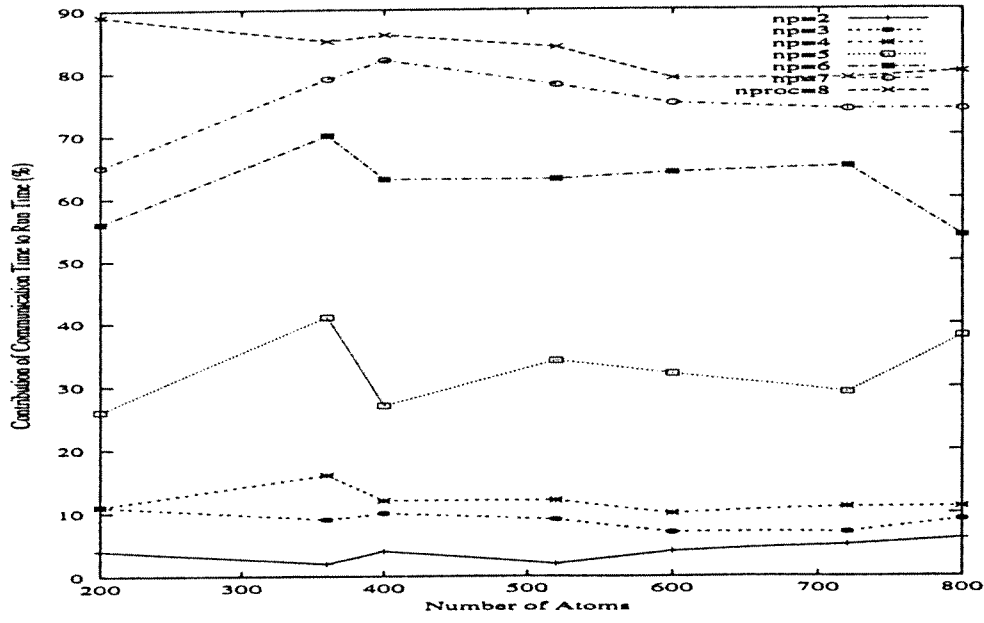
Şekil:5  $O(N)$  paralel çalışmada atom sayısı arttıkça sistemdeki nod sayısının "run time" üzerine etkisi.



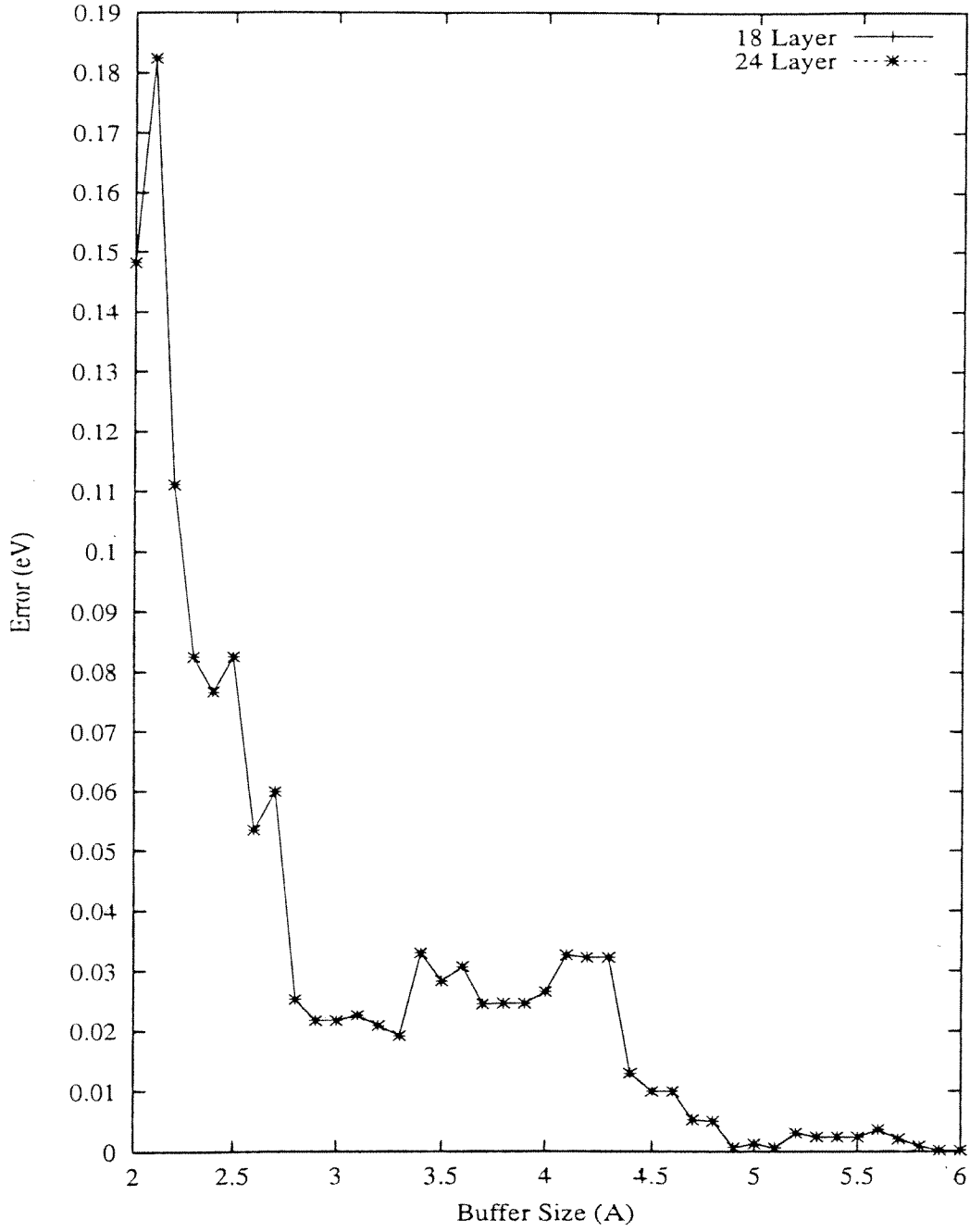
Şekil:6 Atom sayısı arttıkça ağdaki bilgisayarlar arası iletişim zamanının değişimi.



Şekil:7 Atom sayısı arttıkça ağdaki bilgisayarlar arası iletişim zamanının nod sayısına göre değişimi.

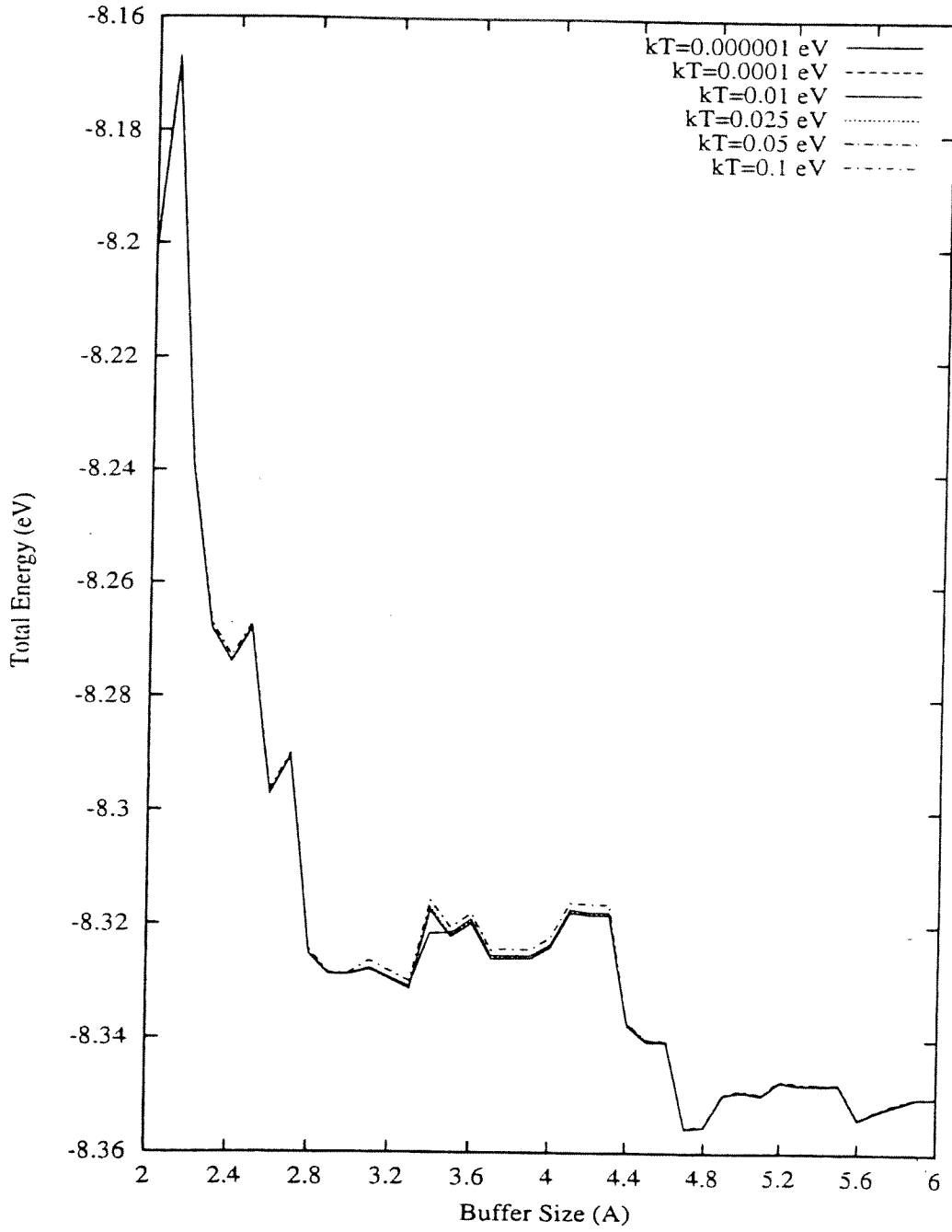


Şekil:8 Atom sayısı arttıkça ağdaki bilgisayarlar arası iletişim ile program paylaşım zamanlarının nod sayısına göre değişimi.

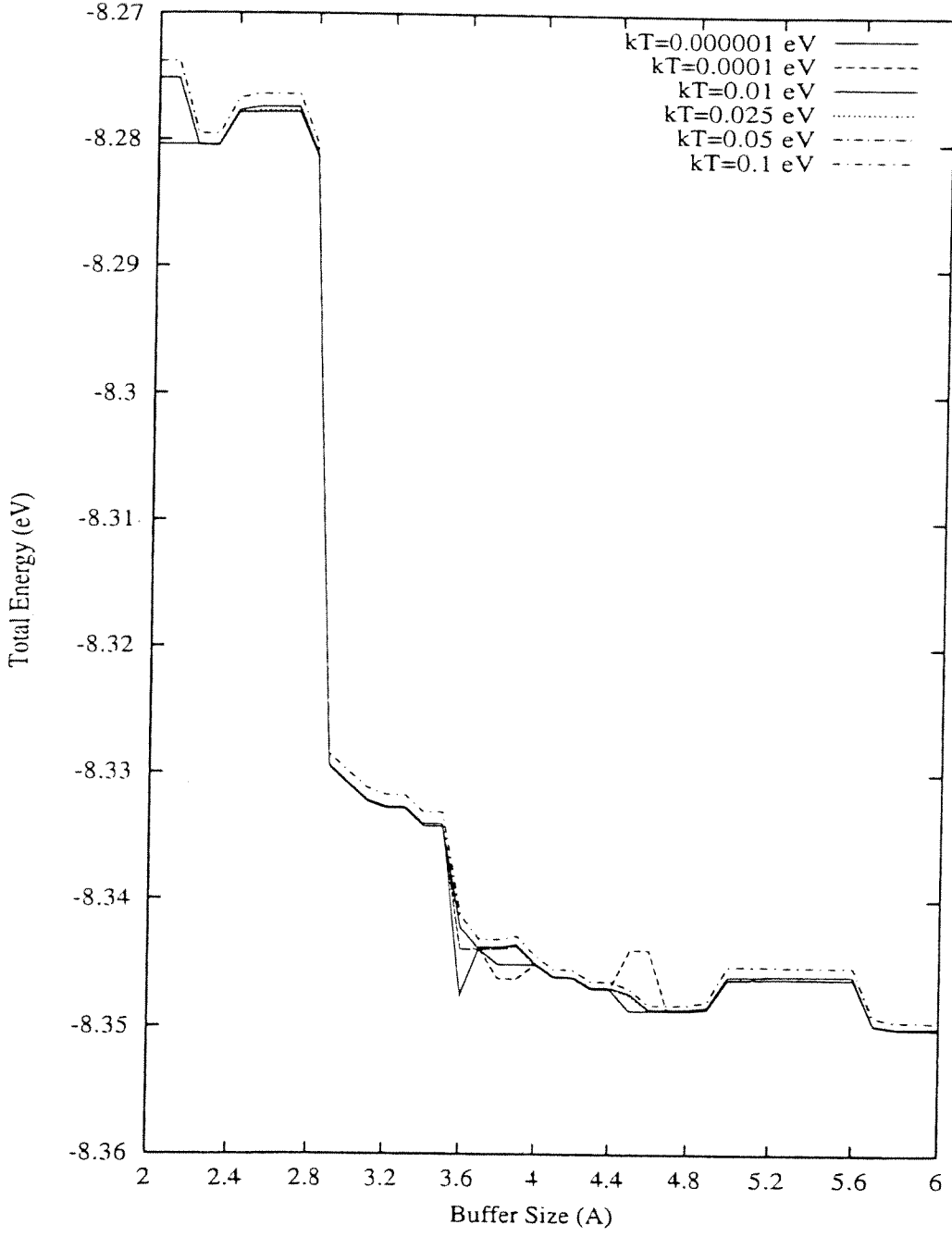


**Şekil:9** Aynı toplam enerji değerinde (- 8.35 eV)  $O(N)$  ve  $O(N^3)$  algoritmalarının aynı sonucu vermeleri için "buffer" büyüklüğünün seçimi ( 18 ve 24 tabakalı  $10 \times 10$  karbon nanotüpü,  $T = 300K$ , elektronik sıcaklık = 0.005 eV).

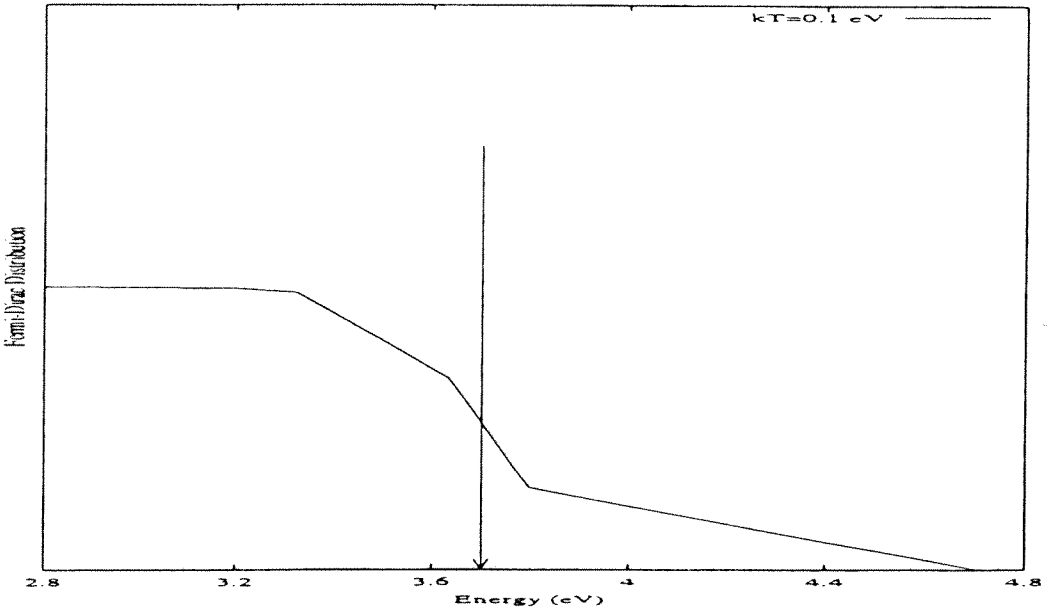
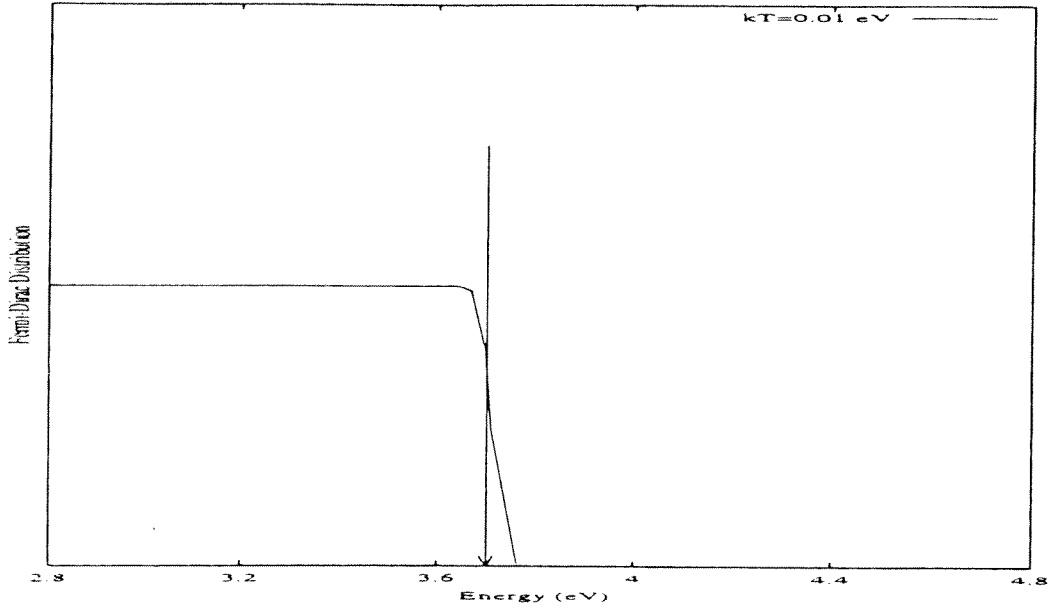




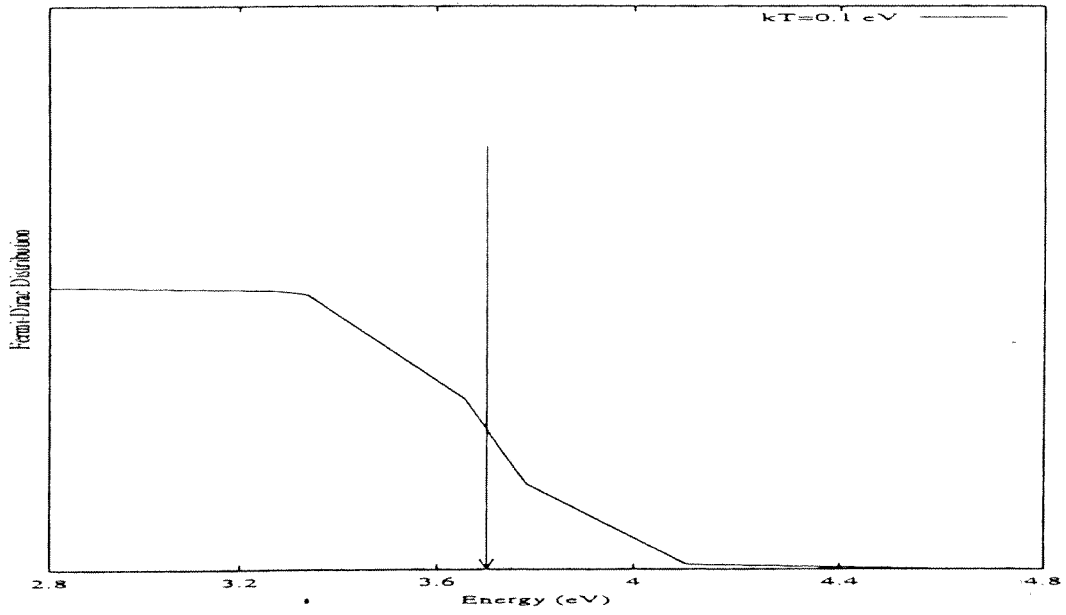
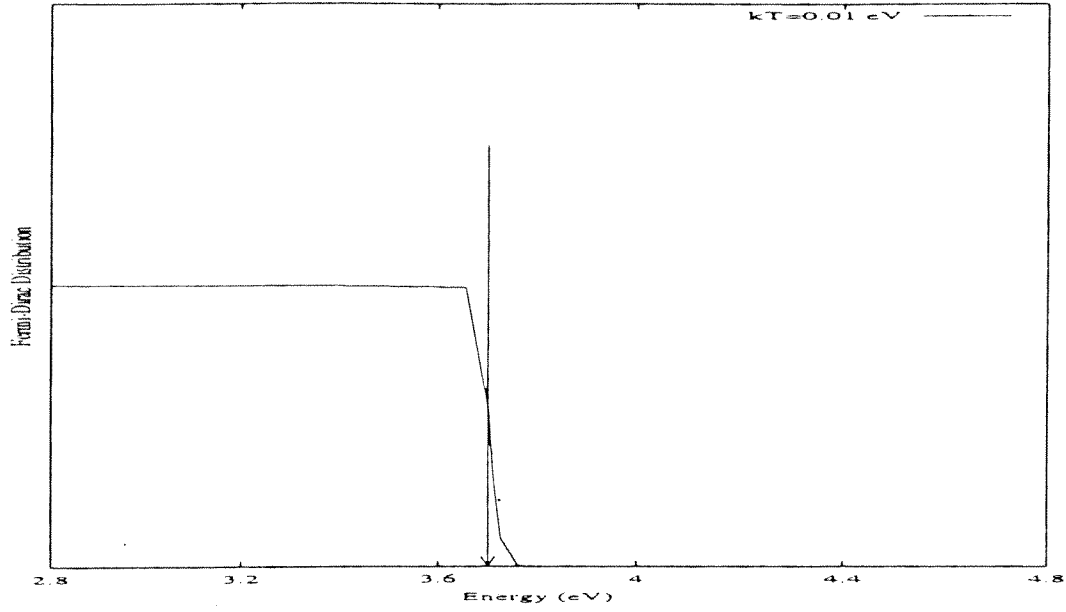
**Şekil:10** Farklı elektronik sıcaklıklarda  $10 \times 10$  karbon nanotüpü için "buffer" büyüklüğünün toplam enerjiye etkisi.



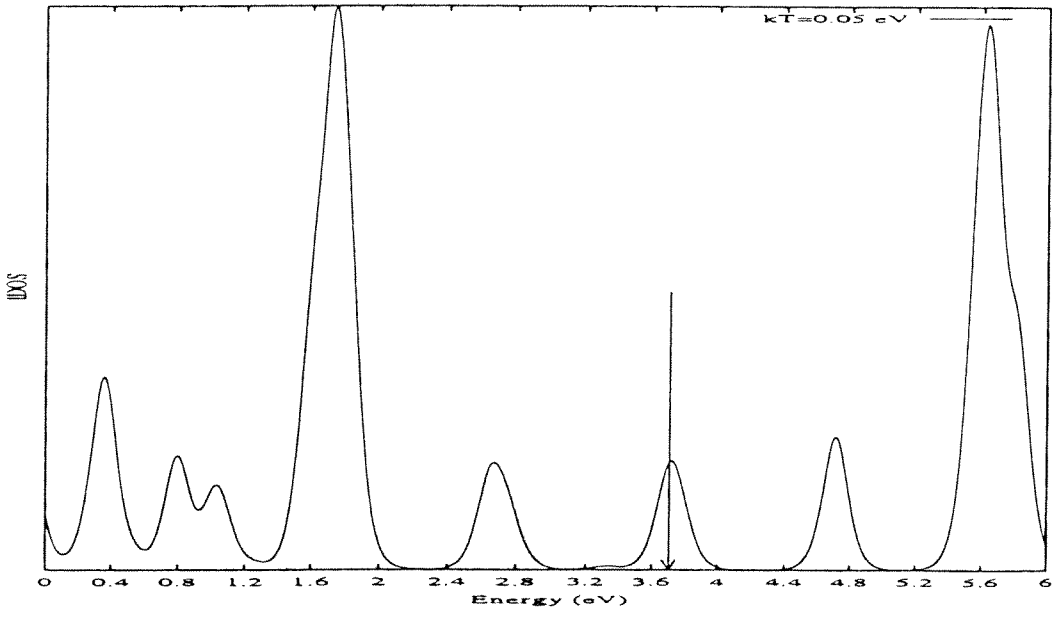
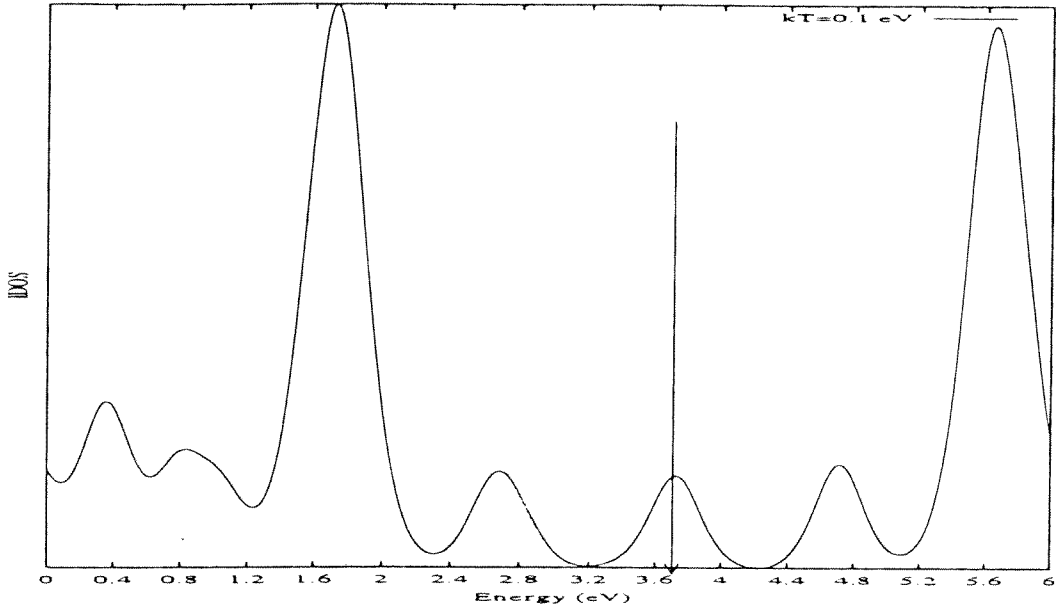
**Şekil:11** Farklı elektronik sıcaklıklarda  $17 \times 0$  karbon nanotüpü için "buffer" büyüklüğünün toplam enerjiye etkisi.



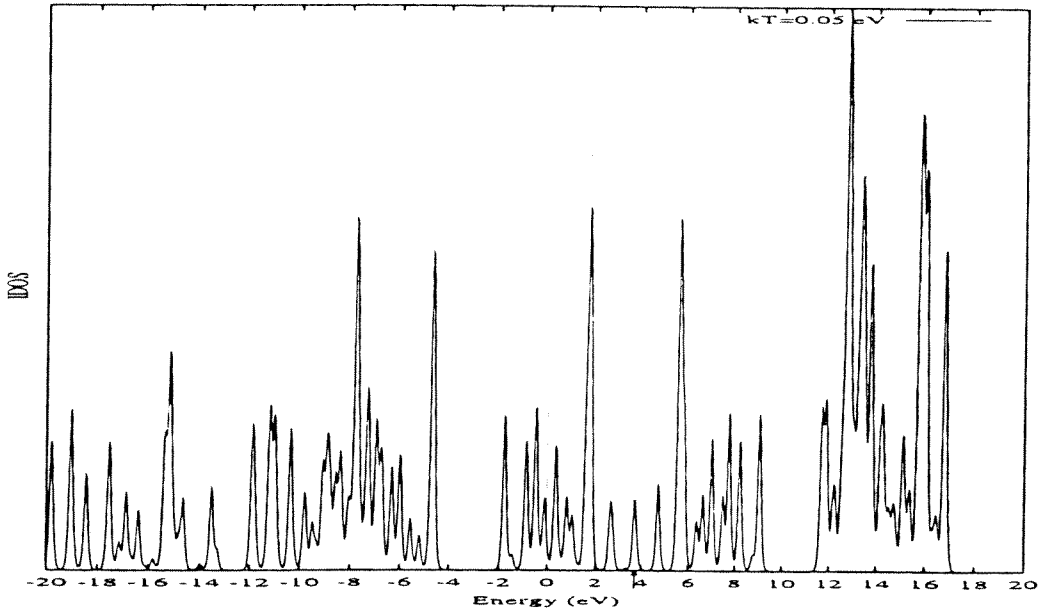
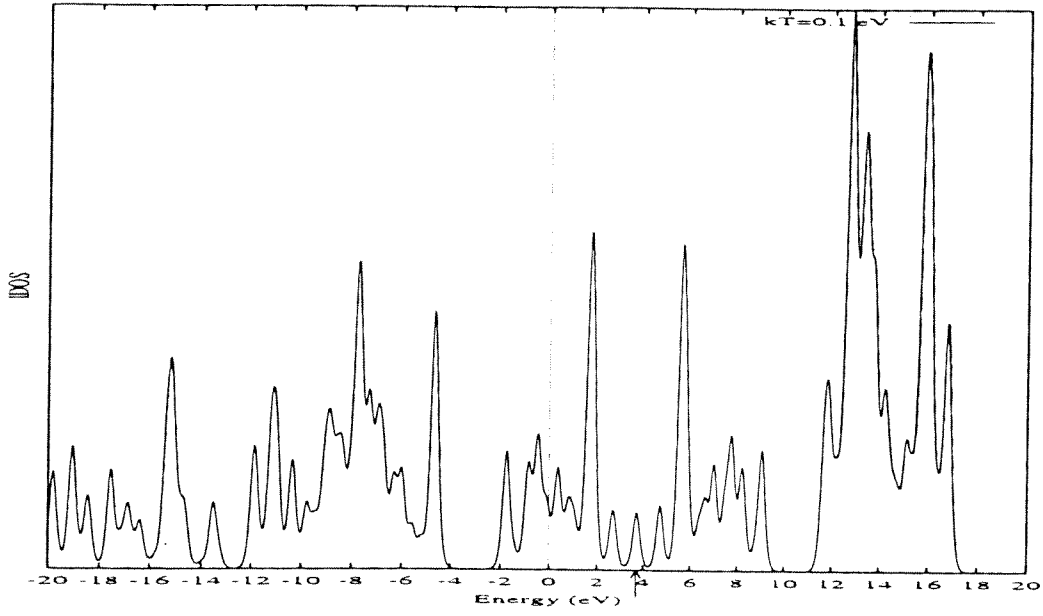
Şekil:12  $10 \times 10$  karbon nanotüpü için elektronik sıcaklığın Fermi-Dirac dağılım fonksiyonuna etkisi.



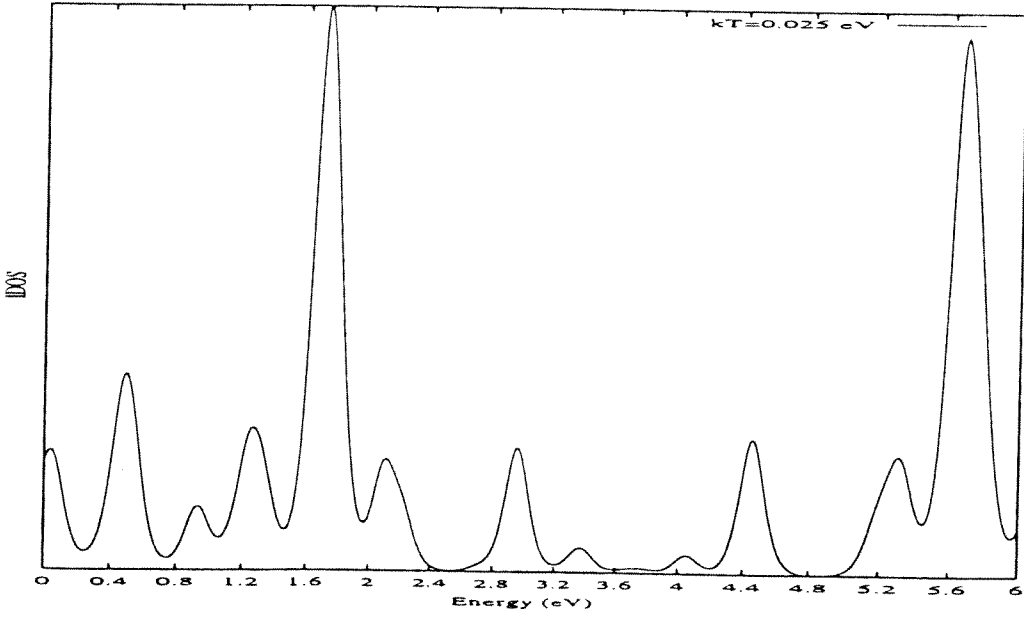
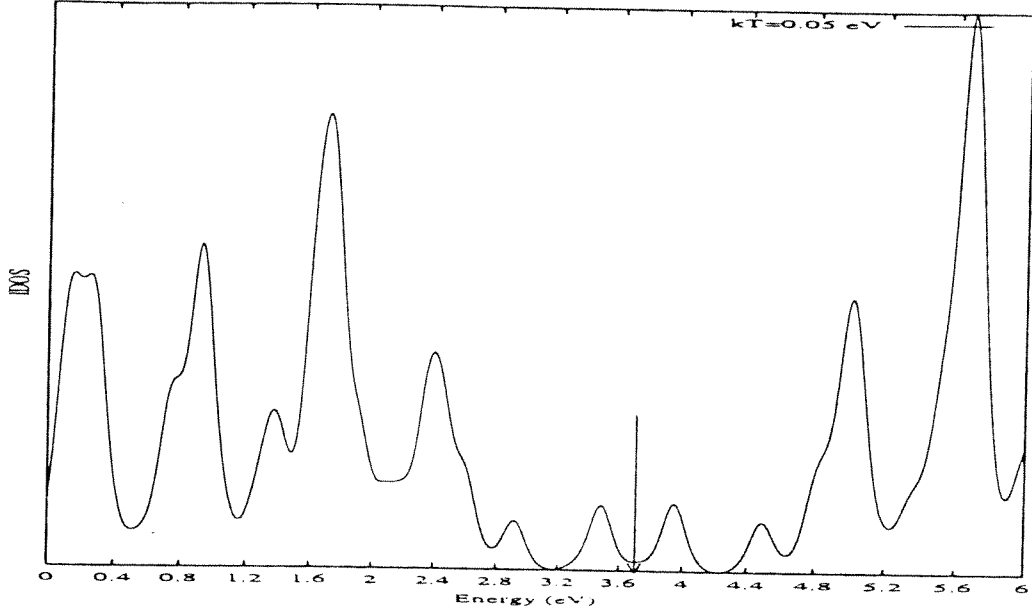
**Şekil:13**  $17 \times 0$  karbon nanotüpü için elektronik sıcaklığın Fermi-Dirac dağılım fonksiyonuna etkisi.



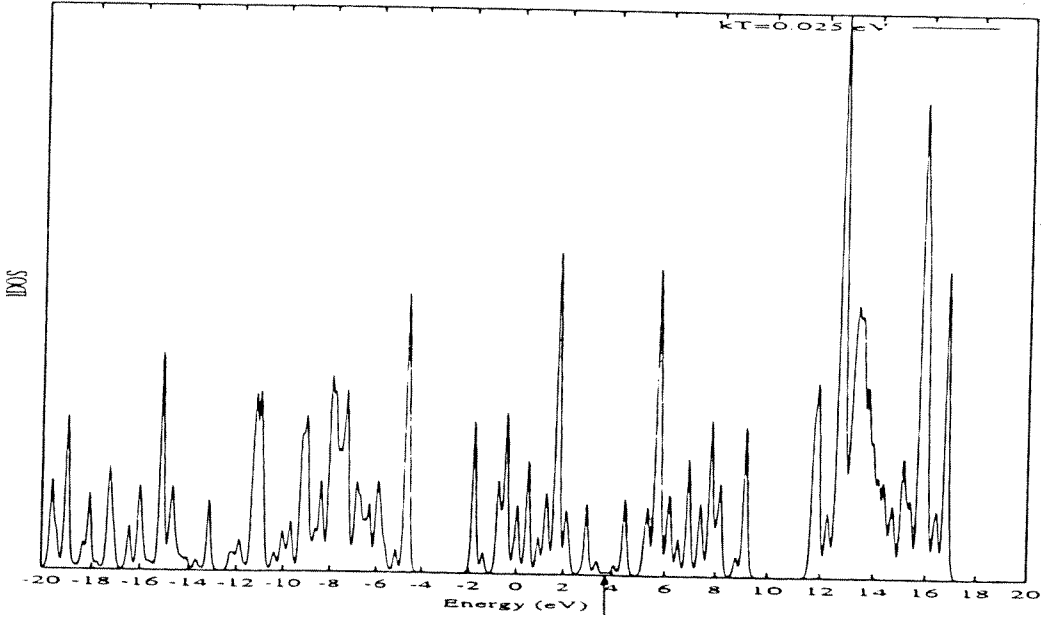
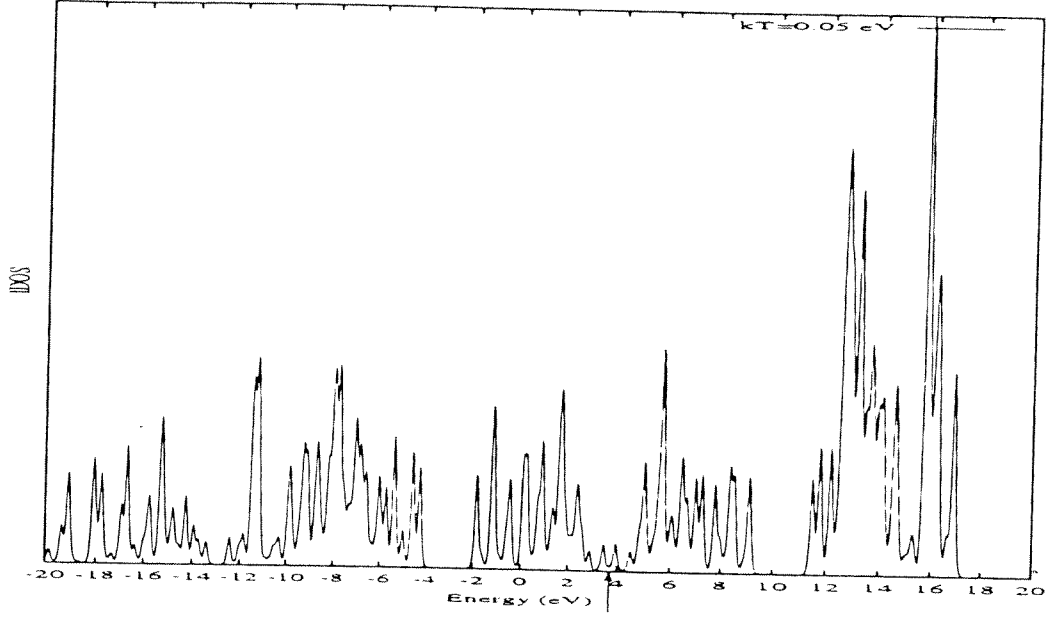
**Şekil:14**  $10 \times 10$  karbon nanotüpü için elektronik sıcaklığın durum yoğunluğu fonksiyonuna etkisi.



Şekil:15  $10 \times 10$  karbon nanotüpü için elektronik sıcaklığın durum yoğunluğu fonksiyonuna etkisi.

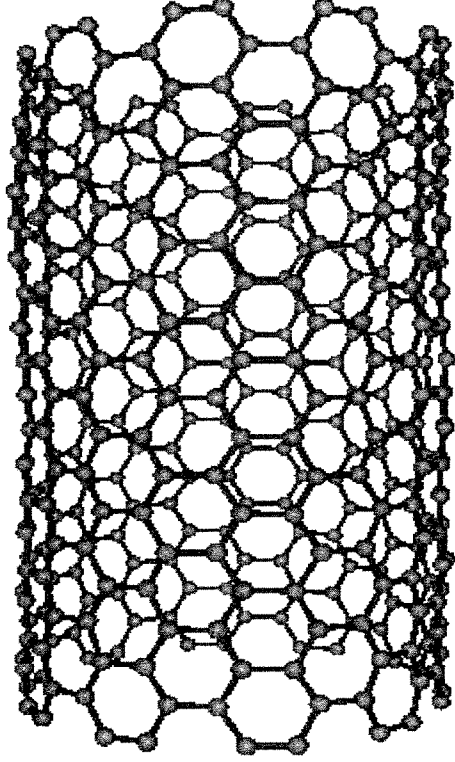


**Şekil:16** 17×0 karbon nanotüpü için elektronik sıcaklığın durum yoğunluğu fonksiyonuna etkisi.

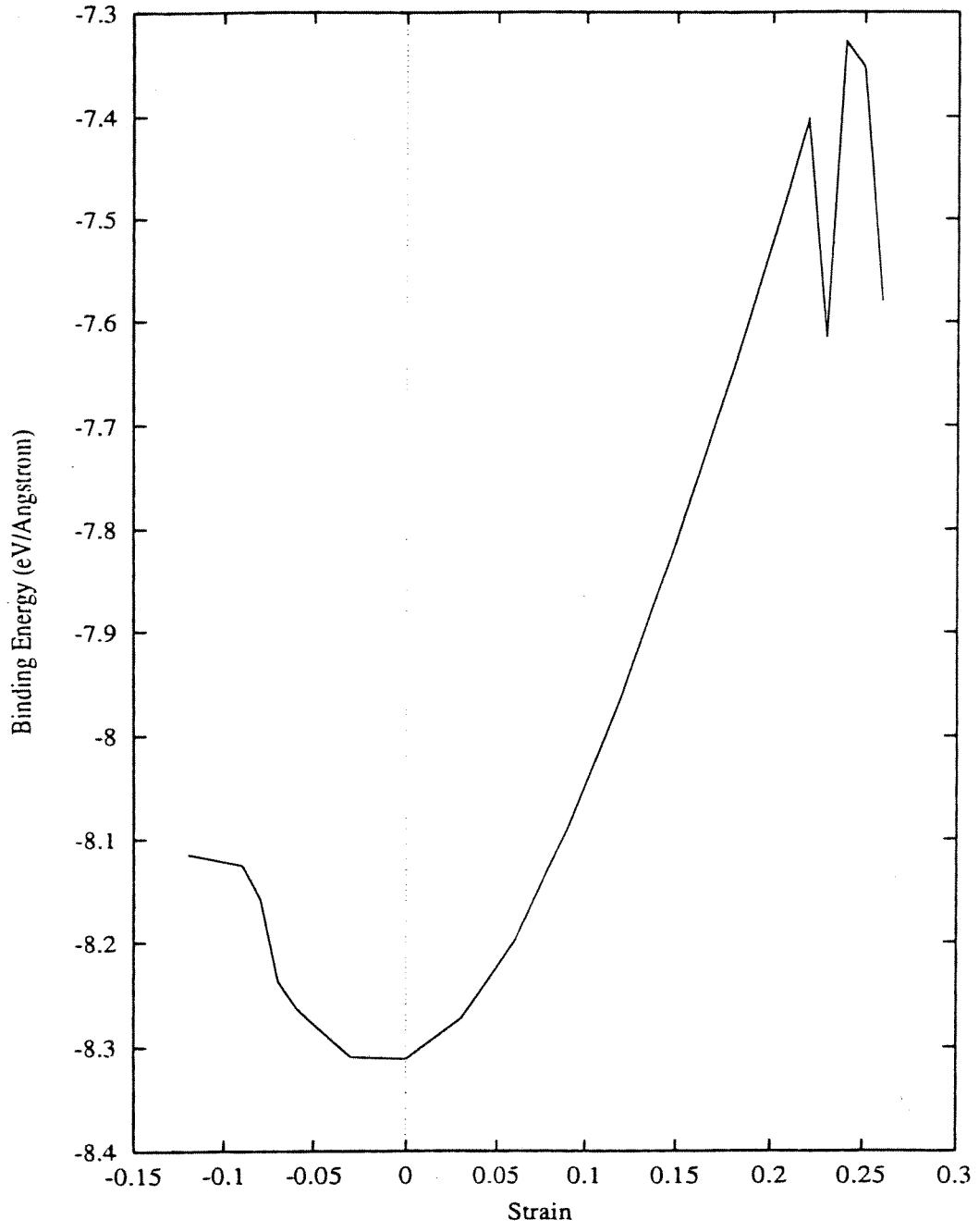


Şekil:17 17×0 karbon nanotüpü için elektronik sıcaklığın durum yoğunluğu fonksiyonuna etkisi.

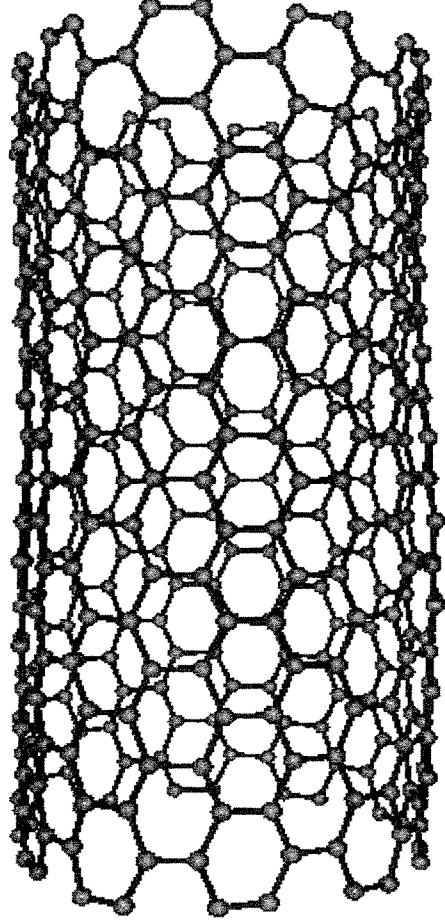




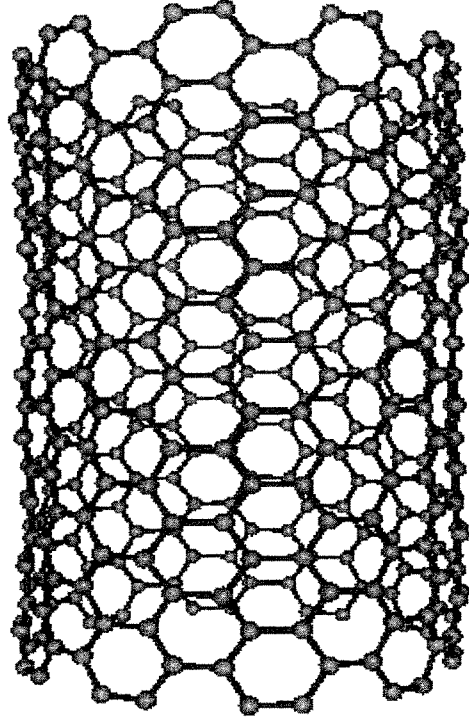
Şekil:18  $10 \times 10$  karbon nanotüpünün simulasyon sonrası resmi.



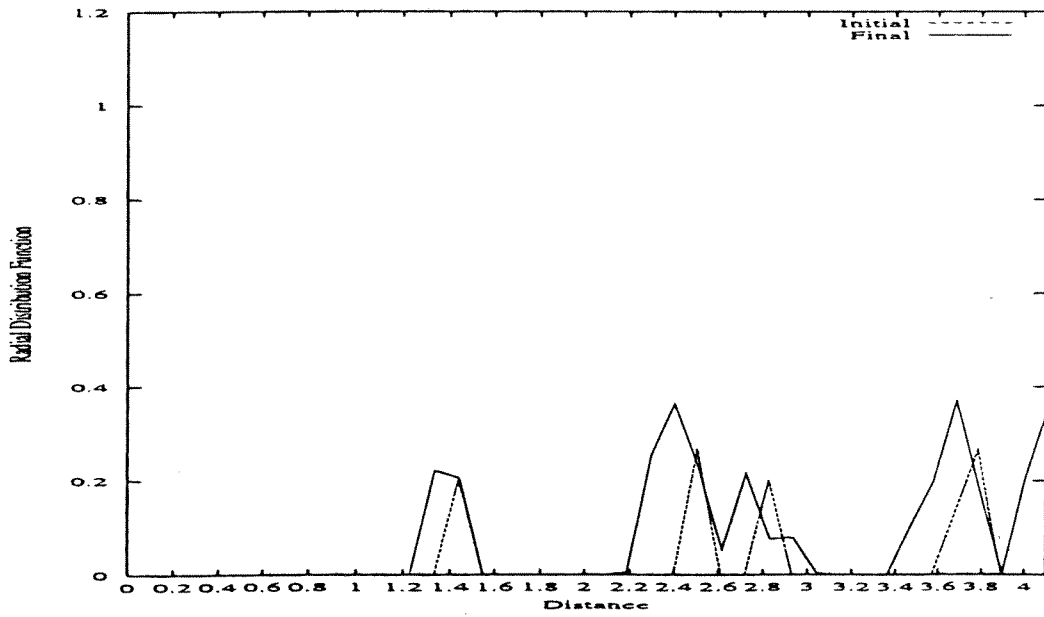
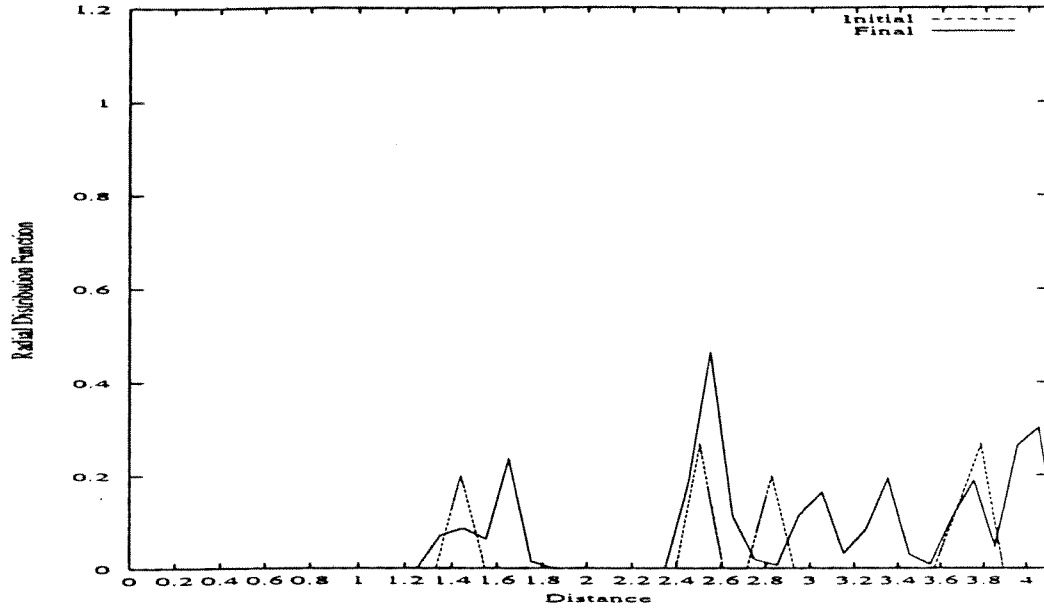
Şekil:19 Germe (artı işaretli) ve sıkıştırmaların (eksi işaretli) toplam enerjiye etkileri.



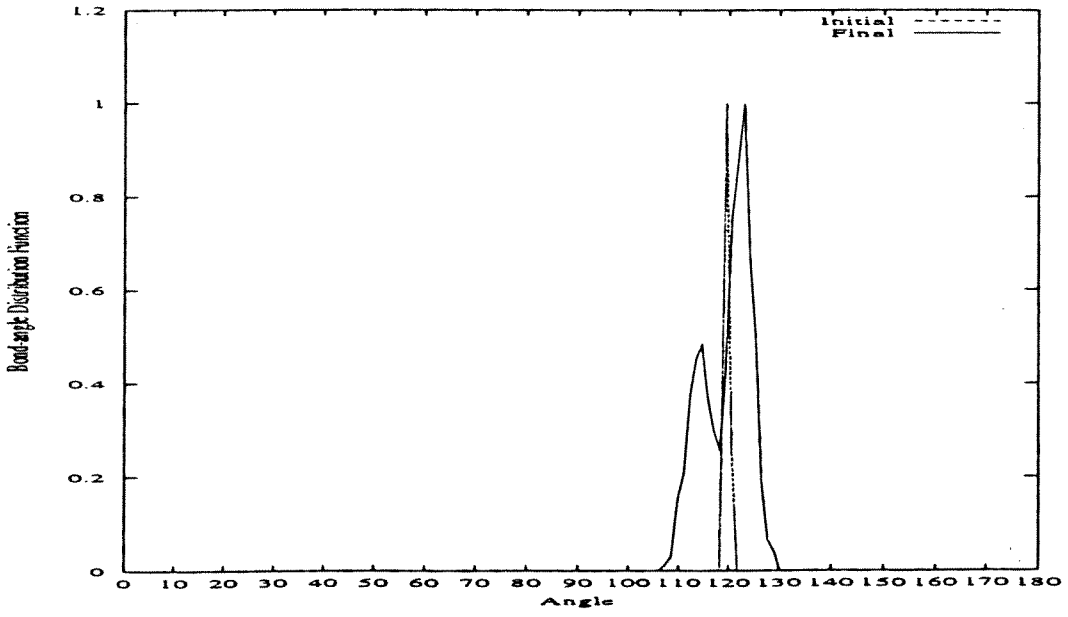
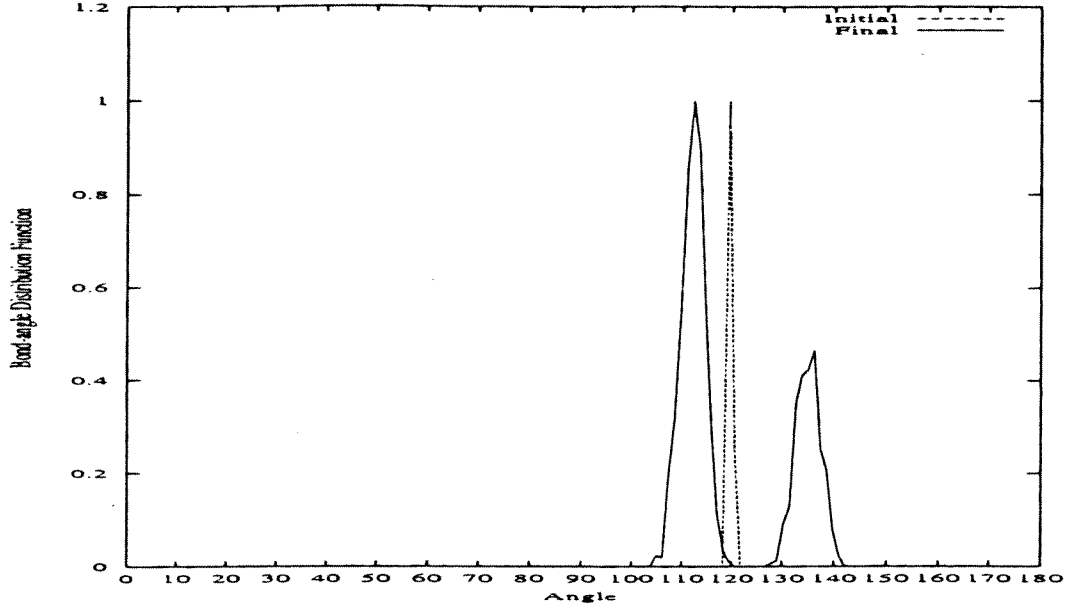
**Şekil:20**  $10 \times 10$  karbon nanotüpünün (0.22 oranında) germe simülasyonu sonrası deformasyona uğramış resmi.



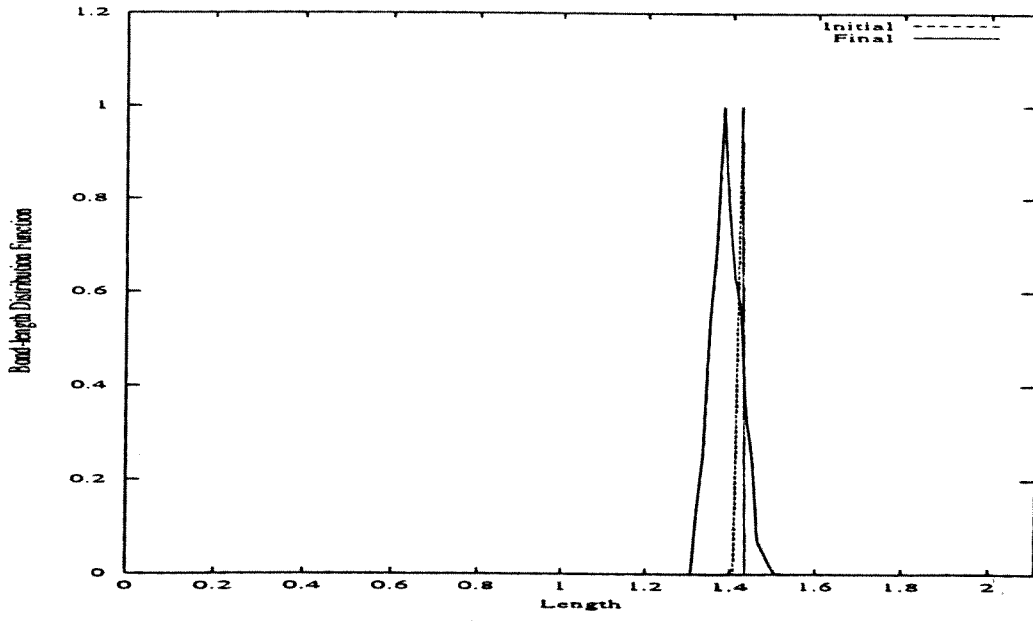
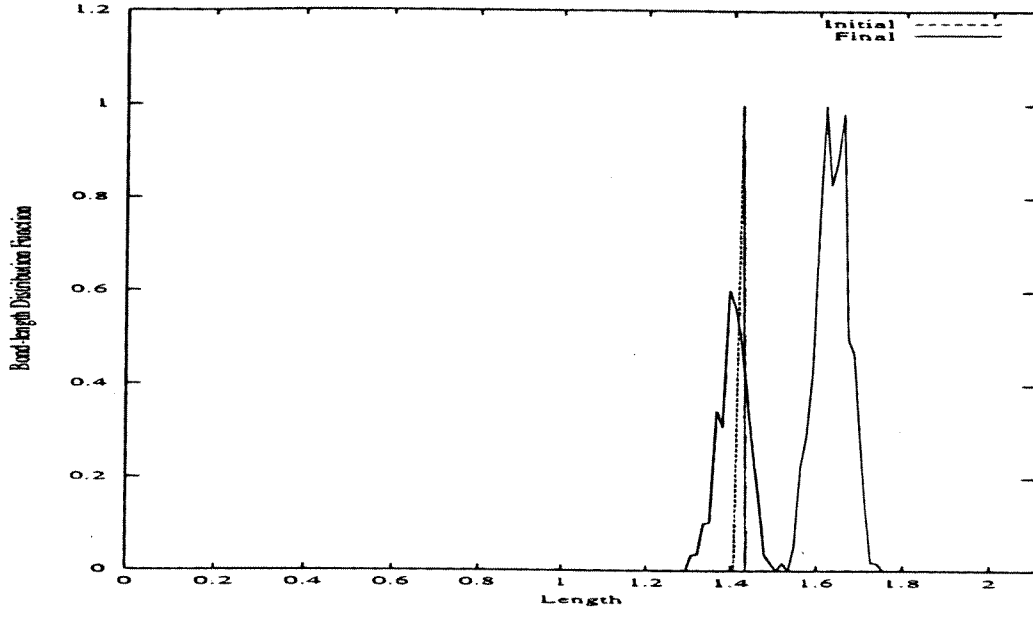
**Şekil:21**  $10 \times 10$  karbon nanotüpünün (- 0.07 oranında) sıkıştırma simülasyonu sonrası deformasyona uğramış resmi.



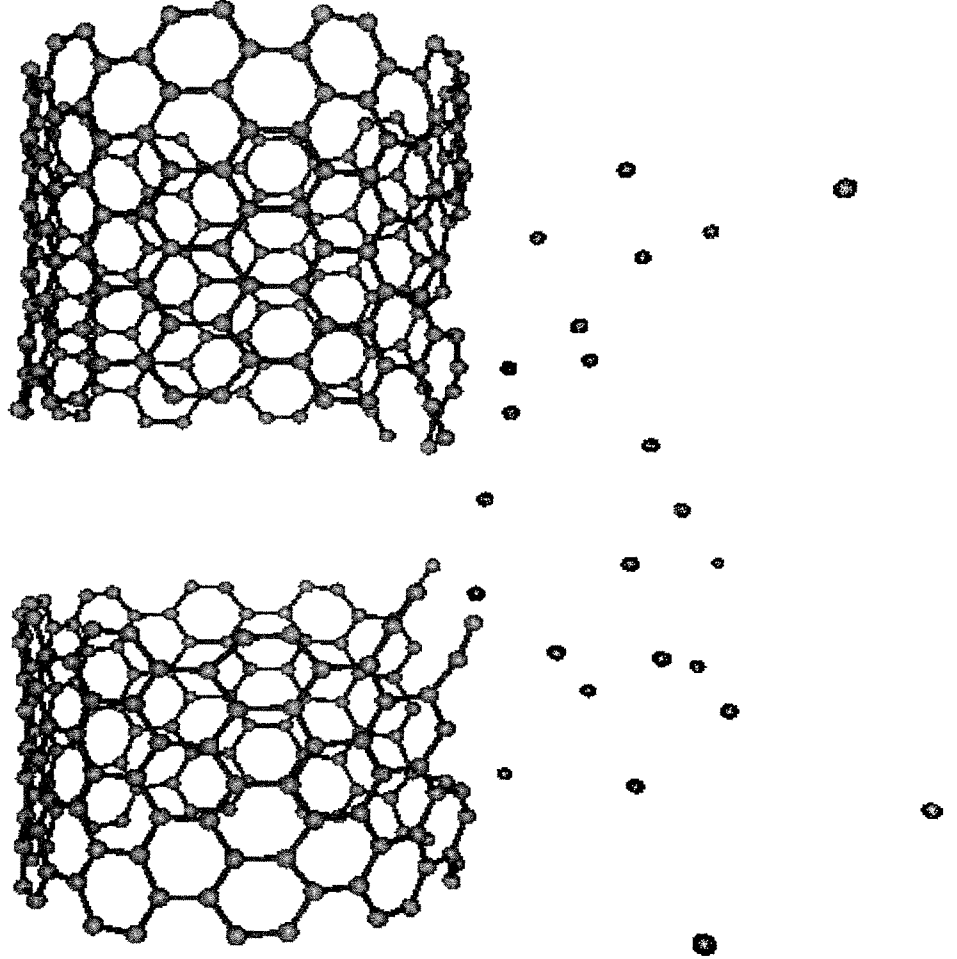
Şekil:22  $10 \times 10$  karbon nanotüpünün radyal dağılım fonksiyonunun germe (0.22) ve sıkıştırma (-0.07) sonucu değişimi.



**Şekil:23**  $10 \times 10$  karbon nanotüpünün bağ açısı dağılım fonksiyonunun germe (0.22) ve sıkıştırma (-0.07) sonucu değişimi.

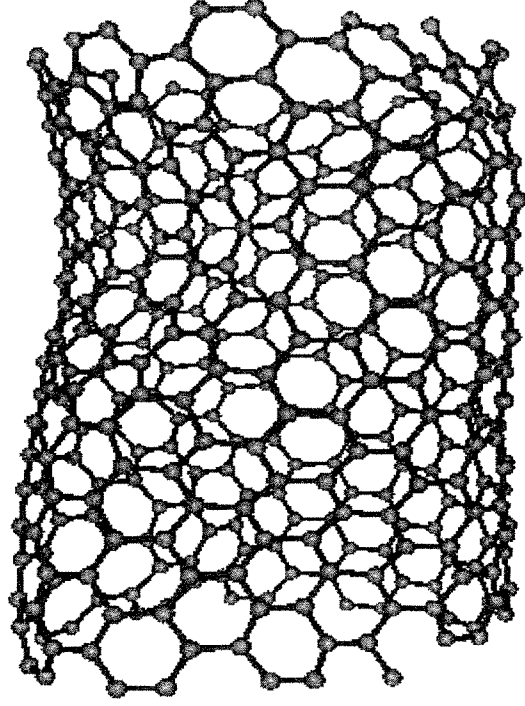


Şekil:24  $10 \times 10$  karbon nanotüpünün bağ uzunluğu dağılım fonksiyonunun germe (0.22) ve sıkıştırma (-0.07) sonucu değişimi.

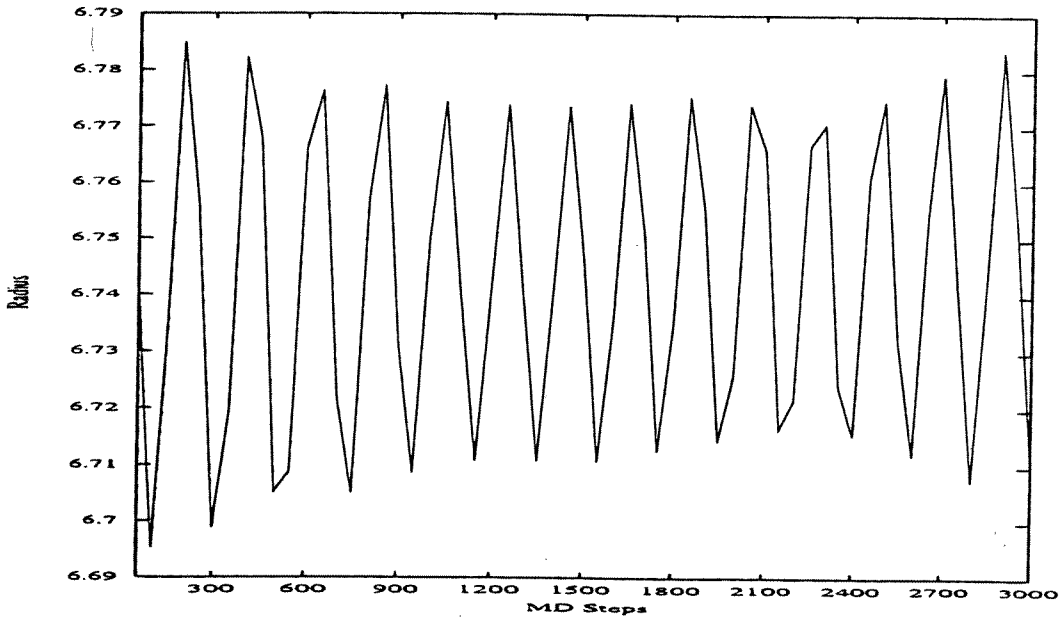
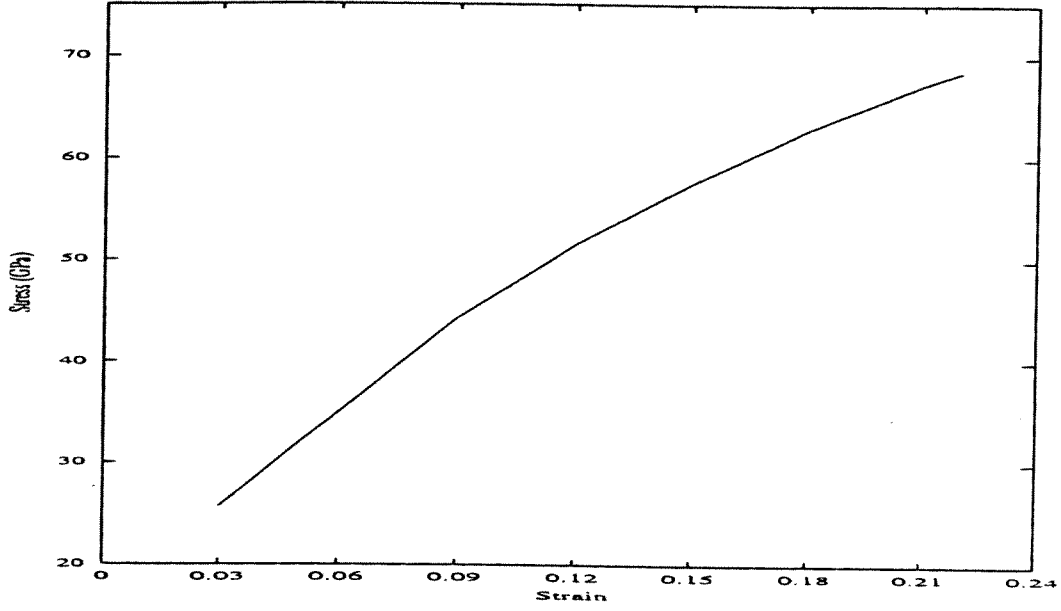


**Şekil:25**  $10 \times 10$  karbon nanotüpünün germe (0.23) sonucu deformasyona uğramış resmi.

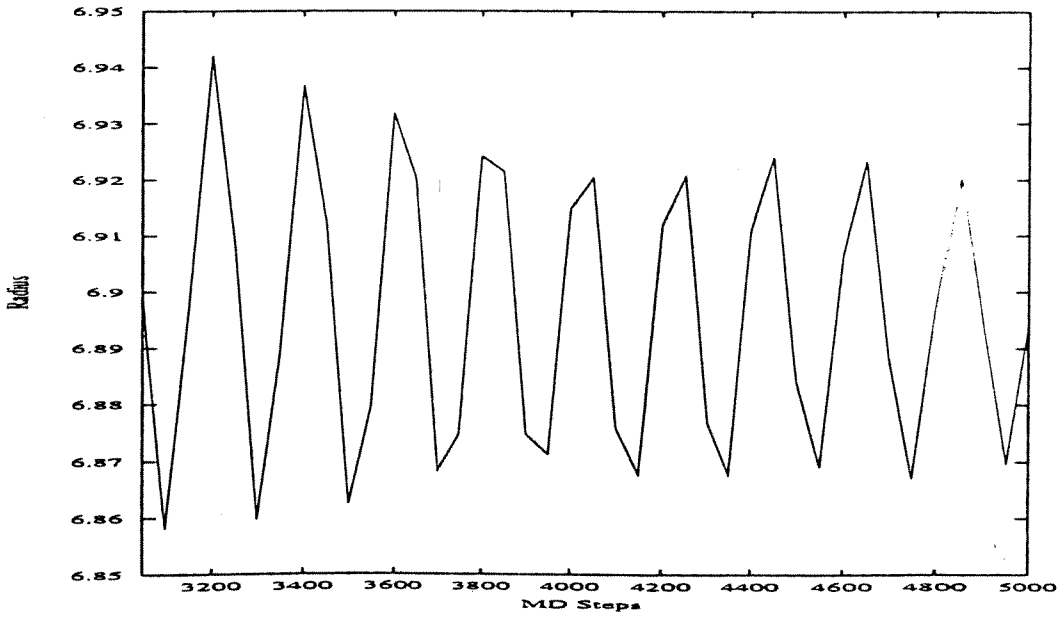
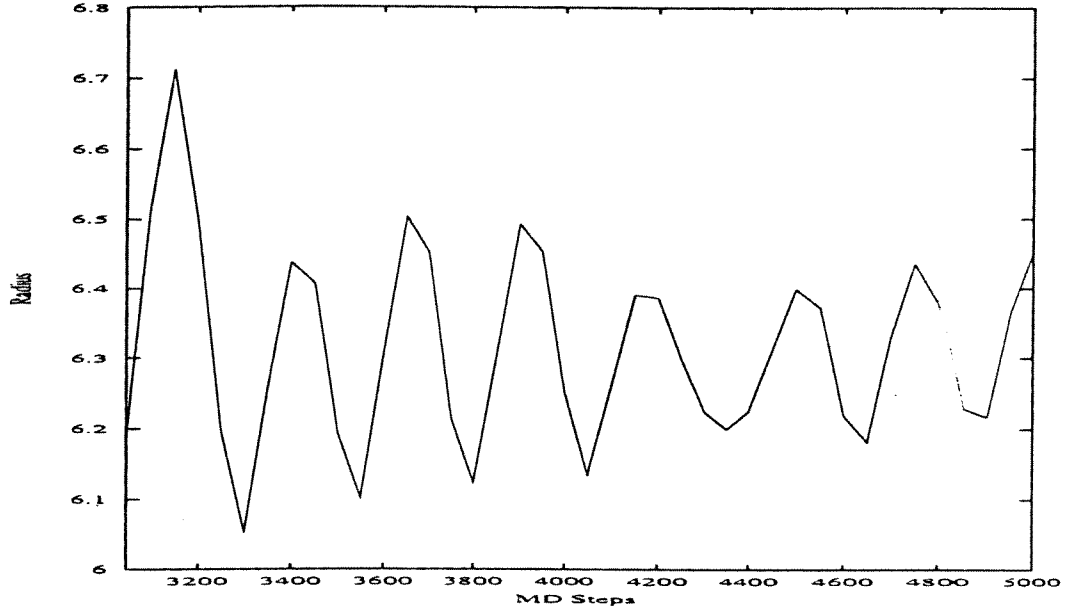




**Şekil:26**  $10 \times 10$  karbon nanotüpünün sıkıştırma (-0.08) sonucu deformasyona uğramış resmi.



Şekil:27  $10 \times 10$  karbon nanotüpü için germe-gerilme grafiği ve tüpün yarıçapının simülasyon sırasındaki değişimi.



Şekil:28 10x10 karbon nanotüpünün yarıçapının germe (0.22) ve sıkıştırma (-0.07) altında değişimi.

## PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Kodu: TBAG-1877(199T106)
Proje Başlığı: Nanotüplerin elektronik yapısı ve bunun topolojik kusurlar ve gerilmeler altındaki değişiminin bilgisayar simülasyonu
Proje Yürütücüsü ve Yardımcı Araştırmacılar: Prof. Dr. Gülây Dereli Y. Doç. Dr. Cem Özdoğan Dr. Tahir Çağın.
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: ODTÜ Fizik Bölümü, Ankara Yıldız Teknik Üniversitesi, Fizik Bölümü, İstanbul
Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi: ODTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 1.2.2000 - 1.8.2001
Öz: (en çok 70 kelime) Karbon nanotüp simülasyonlarında kullanılmak üzere N-mertebeli, paralel hesap tekniği kullanılan sıkı bağ moleküler dinamik simülasyon programı geliştirilmiştir. Geliştirilen algoritma, Comp. Phys. Comm. 148(2002) de basılmıştır. Geliştirilen algoritma kullanılarak oluşturulan değişik geometrilere sahip karbon nanotüplerinin elektronik yapıları ile elastik/plastik yapıları oda sıcaklığında germeler ve sıkıştırmalar altında incelenmiştir. Source: Phys. Rev.
Anahtar Kelimeler: Karbon nanotüp, sıkı-bağ moleküler dinamik simülasyonu, N-mertebe, elektronik yapı, elastik/plastik deformasyon.
Projeden Kaynaklanan Yayınlar: 1. C. Özdoğan, G. Dereli, T. Çağın, Computer Physics Communications, 148, 188-205 (2002) 2. G. Dereli, C. Özdoğan, Physical Review B 67, 035415 (2003) 3. G. Dereli, C. Özdoğan, Physical Review B 67, 035416 (2003) Yurt dışı bildirimler: 1. Quantum Simulations of complex many body systems: From Theory to Algorithms, March 2002, Amsterdam Netherlands 2. 9th Foresight Conf. on molecular nanotechnology, Nov. 2001, Santa Clara, USA 3. 8th Foresight Conf. on molecular " " , Nov. 2000, Maryland USA
Bilim Dalı: Katı hal, Atom ve molekül Fizik Doçentlik B. Dalı Kodu:

Projenizin Kesin Raporunun ulaştırılmasını istediğiniz kurum ve kuruluşları ayrıca belirtiniz.

ODTÜ, İTÜ, Bilkent, Koç, YTÜ (Yıldız)