

**ZİGZAG (6,0) KARBON NANOTÜP'ÜN SENSÖR ÖZELLİKLERİ VE DNA
BAZ MOLEKÜLLERİ İLE ETKİLEŞİMİ: AB-İNİTO HESAPLAMALAR**

Güngör SEZGİN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HAZİRAN 2010
ANKARA**

Güngör SEZGİN tarafından hazırlanan ZİGZAG (6,0) KARBON NANOTÜP'ÜN SENSÖR ÖZELLİKLERİ VE DNA BAZ MOLEKÜLLERİ İLE ETKİLEŞİMİ: AB-İNİTO HESAPLAMALAR adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Bülent KUTLU

.....

Tez Danışmanı

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

Başkan : Prof. Dr. Bora Alkan

.....

Mühendislik Fakültesi, Fizik mühendisliği Bölümü, Ankara Üniversitesi

Danışman Üye : Prof. Dr. Bülent KUTLU

.....

Fen – Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Gazi Üniversitesi

Üye : Doç. Dr. Yasemin ÇİFTÇİ

.....

Fen – Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Gazi Üniversitesi

Tarih : 06 / 07 / 2010

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Bilal TOKLU

.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

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

Güngör SEZGİN

**ZİGZAG (6,0) KARBON NANOTÜP'ÜN SENSÖR ÖZELLİKLERİ VE DNA
BAZ MOLEKÜLLERİ İLE ETKİLEŞİMİ: AB-INITO HESAPLAMALAR**
(Yüksek Lisans Tezi)

Güngör SEZGİN

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Haziran 2010

ÖZET

Bu çalışmada, Yoğunluk fonksiyonu teorisi (YFT) hesaplamaları yapılarak (6,0) zigzag Karbon naotüplerin sensor özellikleri incelenmiştir. Hidrojen adsorbsiyonu ve DNA baz molekül etkileşimleri ile nanotüplerin elektriksel özelliklerindeki değişimler YFT 'yi temel alan CASTEP paket programı kullanılarak belirlenmiştir. Hesaplamalarda Wang ve Perdew tarafından önerilen PW91 değiş-tokuş korelasyon potansiyeli içeren Genelleştirilmiş Eğitim Yaklaşımı (GEY) kullanılmış ve elektron – iyon etkileşimi ultrasoft sözdepotansiyel kullanılarak tanımlanmıştır. Elde edilen sonuçlar karbon nanotüpün yasak enerji aralığının hidrojen adsorbsiyonu ile iletken yarıiletken bir geçiş sergilediğini göstermiştir.

Bilim Kodu : 202.1.018
Anahtar Kelimeler : Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi, Nanotüp, DNA temel molekül
Sayfa Adedi : 74
Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Bülent KUTLU

**SENSOR PROPERTIES OF THE ZIGZAG (6,0) CARBON NANOTUBE AND
INTERACTING WITH THE DNA BASE MOLECULES: ab-INITIO
CALCULATIONS
(Master Thesis)**

Güngör SEZGİN

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
June 2010**

ABSTRACT

In this work, we have been investigated the sensor properties of (6, 0) zigzag Carbon nanotube by first principle density functional theory (DFT) calculations. The variations of electrical properties with DNA molecules interaction and hydrogen adsorption and of nanotubes are performed using the CASTEP program package which is DFT code, operating in a plane-wave basis set. The generalized gradient approximation (GGA) is used with the exchange-correlation potential by Wang and Perdew (PW91). The electron-ion interaction was considered in the ultrasoft pseudopotential. The estimated results shown that band gap modifications occur in C nanotube with hydrogen adsorption by inducing a conductor - semiconductor transition.

Science Code : 202.1.018

Key Words : Density Functional Theory, Nanotube, DNA base molecules

Page Number: 74

Adviser : Prof. Dr. Bülent KUTLU

TEŞEKKÜR

Bu tez de YFT hesaplamaları yapmak için kullanılan CASTEP paket programı DPT 2001K120590'nolu proje ve hesaplamaların yapıldığı CASTEP iş istasyonu "Sodyum Bor hidrür molekülünün metal yüzeylerle etkileşimi: ab-initio hesaplamaları" isimli BAP 05/2008-10'nolu proje tarafından temin edilmiştir. Bu projelerinin finansmanını gerçekleştiren Devlet Planlama Teşkilatı ve Gazi Üniversitesine dolayısıyla da proje yürütücülerine ayrıca çalışmalarımda beni yönlendiren hocam Prof. Dr. Bülent KUTLU'ya, çevirilerde bana yardımcı olan arkadaşlarıma ve bana her zaman destek olan aileme teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	x
RESİMLERİN LİSTESİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xiv
1. GİRİŞ	1
2. KARBON NANOTÜPLERİN ÖZELLİKLERİ	3
2.1. Karbon Nanotüp Nedir	3
2.2. Karbon Nanotüp Tarihçesi	3
2.3. Karbon Nanotüp Tipleri	5
2.4. Karbon Nanotüp Yapılarının Fiziği	9
2.4.1. Yapısal özellikleri	11
2.4.2. Elektronik özellikleri	16
2.5. Yeni Maddeleri Algılamada Karbon Nanotüp	21
2.6. Karbon Nanotüp ve DNA Etkileşimi	21
3. YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ	24
3.1. Temel Teori	24
3.1.1. Toplam enerji bileşenleri	26
3.1.2. Değiş-tokuş korelasyon enerjisi	26
3.1.3. Toplam enerji	28

3.1.4. Periodik temel fonksiyonlar ve kümeler	30
3.2. Sözde-Potansiyel Yaklaşımı	32
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	37
4.1. Hesaplama Şartlarının Belirlenmesi.....	37
4.2. (6,0) Zigzag Karbon Nanotüp'ün Optimizasyonu	40
4.3. (6,0) Zigzag Karbon Nanotüp'ün Enerji Bant Yapısı	44
4.4. (6,0) Zigzag Karbon Nanotüp'ün İzole Geometrisi	46
4.5. Karbon NanoTüp'ün Basınca Bağlı Değişimi	49
4.6. Karbon NanoTüp'ün Sensör Özellikleri	54
4.7. (6,0) Zigzag CNT' nin DNA Baz Molekülleri ile Etkileşimi	59
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	66
KAYNAKLAR	68
ÖZGEÇMİŞ	74

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.1. Castep paket programda elmas yapı için optimum şartların belirlenmesi	38
Çizelge 4.2. Castep paket programda grafit için optimum şartların belirlenmesi	39
Çizelge 4.3. (6,0) Zigzag CNT nin elektronik özellikleri	45
Çizelge 4.4. (6,0) Zigzag İzole CNT'nin geometrik ölçümleri.....	46
Çizelge 4.5. (6,0) Zigzag CNT'nin örgü kenar uzunluğuna karşı toplam enerji değişimi	47
Çizelge 4.6. (6,0) Zigzag CNT'nin parameterlerinde basınç ile görülen değişimi.....	53
Çizelge 4.7. (6,0) Zigzag CNT ve DNA baz moleküllerinin enerjileri	59

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Grafit yüzey ve nanotüp bükülme vektörleri	7
Şekil 2.2. Tek duvarlı nanotüp için (a) genel alan, (b) yüksek çözünürlüklü görünüm	8
Şekil 2.3. Çok duvarlı nanotüp.....	8
Şekil 2.4. Grafit yapısı	9
Şekil 2.5. s- ve p- yörüngemsileri ve karbon atomlarının sp, sp ² , sp ³ bağlama şekilleri	10
Şekil 2.6. Grafitin içinde yer alan karbon atomları arasındaki sp ² bağlanması.....	11
Şekil 2.7. CNT'nin yapısı.....	13
Şekil 2.8.. Koltuk (a), Zigzag (b) ve Chiral (c) Nanotüpler	14
Şekil 2.9. Metal CNT belirli açılarda bükülerek yarıiletken hale getirilmesi	16
Şekil 2.10. Grafinin elektronik yapısı sadece π elektronlarından oluşan sıkı-bağlar modelinde hesaplanması.....	17
Şekil 2.11. İzin verilen dalga vektörler yarı iletken ve metalik CNT'ler önüne gelişinin gösterimi, yarıiletken ve metalik zigzag CNT'lerin bant yapılarının örnekleri	18
Şekil 2.12. Zigzag CNT'ler için yasak enerji aralığına karşılık yarıçap	19
Şekil 2.13. Karbon nanotüp çeşidine göre iletkenlik özellikleri	20
Şekil 3.1. Ters örgü uzayında FFT ızgarasının gösterimi	32
Şekil 3.2. Pseudo-potansiyel ve dalga fonksiyonu.....	33
Şekil 4.1. Elmas yapı.....	37
Şekil 4.2. Grafit yapı	39
Şekil 4.3. (6,0) Zigzag CNT a) üstten görünümü (b) x-y düzlemindeki görünümü	40

Şekil 4.4. (6,0) Zigzag CNT için $a=b$ nin değişen değerlerine karşılık gelen toplam enerji.....	41
Şekil 4.5. (6,0) Zigzag CNT için x' in minimum enerjide sahip örgü parametresi.....	42
Şekil 4.6. (6,0) Zigzag CNT için c' nin değişen değerlerine karşılık gelen toplam enerji.....	43
Şekil 4.7. (6,0) Zigzag CNT için c' nin minimum enerjide sahip örgü parametresi.....	43
Şekil 4.8. (6,0) Zigzag CNT için Enerji Bant Yapısı	44
Şekil 4.9. (6,0) Zigzag CNT için Durum Yoğunluğu	45
Şekil 4.10. (6,0) Zigzag izole CNT' nin geometrik ölçümlerinin sırasıyla x-y ve x-z düzlemlerindeki gösterimi	46
Şekil 4.11. (6,0) Zigzag CNT Tüplerin birbirine olan mesafeleri ve enerji hesabı	48
Şekil 4.12. (6,0) Zigzag CNT (a) $a=b=6.0 \text{ Å}$ ve (b) $a=b=9.5 \text{ Å}$ için optimizasyon sonucu tüp yapıları	50
Şekil 4.13. (6,0) Zigzag CNT' nin basınç hacim değişimi	51
Şekil 4.14. (6,0) Zigzag CNT' nin enerji hacim değişimi.....	51
Şekil 4.15. (6,0) Zigzag CNT' nin tüp çapı ve tüp mesafesinin hacimle beraber incelenmesi.....	52
Şekil 4.16. (6,0) Zigzag CNT üç farklı hidrojen şekillenimi	54
Şekil 4.17. (6,0) Zigzag CNT' ye altı tane Hidrojenin farklı olasılıklarda bağlanması ile oluşan bant yapısı.....	55
Şekil 4.18. (6,0) Zigzag CNT' ye altı tane Hidrojenin farklı olasılıklarda bağlanması ile oluşan durum yoğunluğu.....	55
Şekil 4.19. (6,0) Zigzag CNT'nin (a) $N=0$, (b) $N=6$, (c) $N=24$ tane hidrojenli durumlarının x-y düzlemindeki gösterimi.....	56
Şekil 4.20. (6,0) Zigzag CNT'ye 0, 6, 24 tane hidrojenin bağlanmasıyla değişen bant yapıları	57

Şekil 4.21. (6,0) Zigzag CNT'ye 0, 6, 24 tane hidrojenin bağlanmasıyla değişen durum yoğunluğu	57
Şekil 4.22. (6,0) Zigzag CNT yasak enerji aralıkları	58
Şekil 4.23. (6,0) Zigzag CNT' nin (a) Adenin (b) Timin (c) Guanin ve (d) Sitozin ile etkileşiminin gösterimi.....	59
Şekil 4.24. CNT ile Adenin baz molekülünün etkileşiminin bant yapısı	62
Şekil 4.25. CNT ile Adenin baz molekülünün etkileşiminin durum yoğunluğu	62
Şekil 4.26. CNT ile Timin baz molekülünün etkileşiminin bant yapısı	63
Şekil 4.27. CNT ile Timin baz molekülünün etkileşiminin durum yoğunluğu	63
Şekil 4.28. CNT ile Guanin baz molekülünün etkileşiminin bant yapısı	64
Şekil 4.29. CNT ile Guanin baz molekülünün etkileşiminin durum yoğunluğu	64
Şekil 4.30. CNT ile Sitozin baz molekülünün etkileşiminin bant yapısı	65
Şekil 4.31 . CNT ile Sitozin baz molekülünün etkileşiminin durum yoğunluğu	65

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
eV	Elektron Volt
Å	Angstrom
C	Karbon
nm	Nanometre
Kısaltmalar	Açıklama
CASTEP	Cambridge Serial Total Energy Package
YFT	Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (Density Functional Theory)
LDA	Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (Local Density Approximation)
GGA	Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı (Generalized Gradient Approximation)
SCF	Öz-uyumlu Alan (Self Consistent Field)
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

FFTHızlı Fourier Dönüşümü
(Fast Fourier Transformation)**CNT**Karbon Nanotüp
(Carbon Nanotube)**SWNT**Tek Duvarlı Nanotüp
(Single Wall Carbon Nanotube)**MWCNT**Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
(Multi Wall Carbon Nanotube) **E_{top}**

Toplam Enerji

 E_{kes}

Kesilim Enerjisi

 $E_{bağ}$

Bağlanma Enerjisi

 E_g

Yasak Enerji Aralığı

1. GİRİŞ

Son yıllarda fizik, kimya ve biyoloji alanlarında yapılan deneysel ve teorik çalışmalar nanoteknolojik ürünlerin üretimi ve kullanılmasında yeni sonuçlar ortaya çıkarmıştır. Bu çalışmaların içersinde Karbon Nanotüpler (CNT) nin sensör, elektriksel devre elemanları olarak kullanımı öne çıkmaktadır. Karbon nanotüplerin geometrik ve elektriksel özelliklerin aydınlatılmasında ab-initio hesaplamalar önemli bir yer tutmaktadır. Yoğunluk fonksiyoneli teorisini ilke alan ab-initio hesaplamalar yarıiletken ve iletken kristal yüzey ve bulklarının özelliklerinin fiziksel olarak incelenebilmesini bunun yanı sıra nanotüp, nanotop ve nanotel gibi yapılarının fiziksel ve elektronik özelliklerindeki değişimlerin incelenebilmesinde de sıkça kullanılabilmektedir [1]. Nanotüpler, hidrojen depolama, sensör, transistör, ilaç keşfi gibi fizik, kimya ve biyolojide bir çok uygulama alanına sahiptir[2-5]. Diğer taraftan zehirli madde dedektasyonu veya DNA analizi gibi amaçlarla CNT sensörlerinin üretimi ve kullanılması ile ilgili bir çok teorik ve deneysel çalışma yapılmaktadır [6-14].

Ünlü fizikçi Richard Feynmann'ın 1959 da yaptığı konuşma nanobilim ve nanoteknolojinin başlangıcı olarak kabul edilir [15]. İlk defa 1985 yılında karbon nanotoplar keşfedildi hemen ardından 1991 yılında S. Iijima tarafından ilk defa karbon nanotüp yapıların elde edilmesi nanoteknoloji sürecini başlattı [16]. Karbon nanotüpler sahip olduğu yapısal ve mekanik özellikler açısından nanoteknolojide yaygın olarak kullanılır. Nanobilim veya nanaoteknoloji denildiğinde akla ilk önce karbon nanoyapılar gelmektedir bunun nedeni ise karbonun organik maddelerdeki yaygınlığı ve vazgeçilmezliğinden kaynaklanmaktadır. Sonuçta bütün canlıların karbon esaslı bir hayatları vardır [17]. Karbon nanotüpler (CNT) en çok araştırılan karbon tek boyulu nano yapılarıdandır, temel bilimle ve teknolojik açıdan büyük ilgi çekmiştir. Karbon nanotüpler metalik ve yarı iletken davranışlar gibi ilginç bir elektronik yapı sergilerler. Karbon nanotüplerin ve biyolojik moleküllerin etkileşimi ile ilgili bilgisayar hesaplamaları CNT tabanlı biyolojik nano sistemlerin özelliklerini anlamada oldukça faydalı bilgiler üretmektedir [18]. Karbon nanotüpler

Çevresel değişime çok kuvvetli bir elektronik tepki verdiğinden, nano sensör üretmek için oldukça elverislidir. Karbon nanotüpler yabancı atom ve moleküllerle teması geçtiklerinde iletkenlikleri değismektedir [19].

Bu tezde (6,0) Zigzag karbon nanotüp yapılarının sensör özellikleri, minimum enerjili geometrisi, enerji bant yapısı ve elektron durum yoğunluğu gibi özellikleri incelenmiştir. Bütün hesaplamalar Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisini temel alan CASTEP paket programında 280 eV kesilim enerjisinde ultrasoft sözde potansiyel kullanarak GGA-PW91 değiş-tokuş korelasyon fonksiyonu ile ab-initio olarak gerçekleştirilmiştir. Bu tür hesaplamalarda hesaplama yapılacak yapı için programın başlangıç şartlarını belirlemek oldukça önemlidir. İlk olarak Elmas ve Grafit için optimum hesaplama şartları tespit edilerek karbon nanotüp için uygun hesaplama şartları belirlenmiştir. CNT'nin sensör özelliği ortaya koymak amacıyla tp Hidrojen atomları ile etkileştirildi ve artan Hidrojen sayısına bağlı olarak elektriksel özelliklerdeki değişimler hesaplanmıştır. Son olarak bu iletken bir nanotüp olan (6,0) karbon nanotüp ile DNA baz moleküllerinin etkileşimi sonucunda tüpün elektriksel özelliklerde ortaya çıkan değişimleri tespit edilerek DNA baz moleküllerinin analizinde CNT'lerin kullanılabilirliği tespit edilmiştir.

2. KARBON NANOTÜP'ÜN ÖZELLİKLERİ

2.1. Karbon Nanotüp (CNT) Nedir?

Tek bir grafit yüzeyinin bir grafini oluşturması durumunda güçlü kovalent bağlar üç bölgesel σ bağı, komşu atomları ile sp^2 hibritleri ile bağlanmaktadır. Dik orbitaller yüzeye hibrit olmayan yeri değişebilen π bağları ile yüzeyleri birbirine bağlamaktadır. Böylece grafin gayet kararlı sert ve esnek bir yapı oluşturmaktadır. Karbon nanotüpler (CNT) kaba ifadesiyle birkaç nm çapında grafit düzleminin yuvarlanıp düzleştirilmiş halidir. Ancak karakteristik özellikleri açısından Karbon Nanotüp (CNT)'ler belirli sabit bir çapa sahiptir. Ayrıca grafit temelli materyallerden bağımsız olarak çok özel karakteristiklere sahiptir. CNT'lerin kendi boyutunda materyallerle kıyaslanmayacak biçimde elektronik, fiziksel ve kimyasal özellikleri akademik çevreler ve teknolojik sistemlerde büyük ilgi uyandırmaktadır. Temel özellik olarak metalik ve yarı iletken veya her ikisinin birleşimi olan karakteristiklere sahip olabilirler. Bu durum tamamen üretim koşullarının değiştirilmesi ve ampirik deneyler sonucu kontrol edilebilir. Bu sayede kararlı CNT üretimi ve transistörlerin kullanımı mümkün kılınmış ve teknolojiye kazandırılmıştır. Ayrıca materyalistik özellikleri düşünüldüğünde bilinen en büyük yoğunluk ağırlık oranına sahiptirler. Kimyasal olarak çok kararlı bir yapıya ve fiziksel olarak da çok sağlam yapıya sahiptir. Bu nedenle bir saklama kutusu olarak kullanılabileceği gibi aynı zamanda yüzey bozunumu göstermediğinden rakipsiz bir tek boyutlu elektriksel ve optik iletkenidir [20].

2.2. Karbon Nanotüp Tarihçesi

Karbon atomlarının birbiri ile bağlanma becerisi bir çok kombinasyon göstermektedir. Bu karbon zincir ve halkaları bir çok güncel disiplinin temelini oluşturmaktadır. Bunlardan ikisi doğal olarak oluşmuş allotroplar olan elmas ve grafitir.

Karbon bilimlerindeki devrim isim grafitin lazer buharlaştırma altında yapılan deneyler sırasında ortaya çıkmıştır. Bu deneyler sırasında grafitte göre beklenmedik avantajlara sahip karbon fiberler üretilmiştir. Yalnız elde edilen fiberler enerji seviyeleri çok yüksek deneylerde üretilmesi nedeniyle elde edilen karbon nanotüpler büyük ölçüde çok duvarlı (MWCNT) düzensiz yapıda büyümüştür. Bu nedenle incelenmeleri ve pratik anlamda kullanılmaları yıllar sonra mümkün olmuştur.

1970'lerin sonuna doğru 10 nm'in altında çapa sahip karbon fiber iplikçikleri üretilmiştir. Yalnız yukarıda belirtilen nedenlerden dolayı o günlerde incelenmesi pratik olarak mümkün olmamıştır. İncelenememesinin temel nedeni; MWCNT'lerin metal nano parçacıklar üzerinde çok yoğun elektron soğurucu özellik göstermeleri ve o günlerde kullanılan elektron mikroskoplarının bu tip ve bu yoğunluk da bir soğurucuyu algılayamaması ve fotoğraflarının çok karanlık çıkmasındandır. 1991 yılında NEC laboratuvarlarında Japon Tsukuba ve Iijima ilk kez yüksek çözünürlüklü TEM (geçişsel elektron mikroskobu) kullanarak ilk defa net görüntüler elde etmiştir [21]. Benzer tarihlerde Rus Kosakovskaya ve ekibi CNT ve nanotüp bundle düğümlerinin keşfini açıklamıştır. Ama Iijima'nın araştırmaları çok daha popülerdir ve önemlidir [22]. Akademik çevrelerde CNT' un keşfi Iijima ile anılır. İzole edilmiş beşgen kuralına göre elde edilebilecek en küçük beşgen yapının teorik yarıçapı bugün C_{60} tabanlı üretilen CNT'lerin çapı ile eşittir [12, 17, 20].

1991'de Iijima'nın çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT)'ü ilk defa ortaya çıkarmasından dolayı CNT çalışma alanına birçok bilim adamı hücum etmiştir. İlk başlarda tek boyutlu karbon nanotüp'ün etkileyici kuantum etkileri ve görülmemiş elektronik özellikleri araştırmaların desteklenmesine neden olmuştur. İki yıl sonra tek duvarlı karbon nanotüp (SWCNT)'ler yine NEC laboratuvarındaki aynı grup tarafından keşfedilmiştir. SWCNT'lerin MWCNT'lere göre çok daha az enerji ile elde edilen üstün elektriksel özellikleri ve çok daha kararlı akım voltaj ilişkileri vermesi CNT çalışma alanını günümüze taşımıştır. Özellikle SWCNT'lerin yarıiletken ve metalik özellikleri birlikte göstermesi ve bu oranın dağılımının sadece geometrik özelliklerindeki küçük değişikliklere bağlı olması teorik olarak o

dönemde büyük bir araştırma yoğunluğuna sebep olmuştur. Teorik hesapların ve hayali modellerin bir çok aşırı boyutta duruma çözüm bulacağı tahmini üzerinden deneylerden başarısız olarak bir çok teorik çözümün ortaya çıkması yatırımcılarında büyük ölçüde ilgisini çekmiştir. Yinede 1998’de ilk kararlı SWCNT’nin elektriksel özelliklerinin incelenmesine kadar bilim çevreleri çok büyük bir beklenti havuzu ortaya çıkarmıştır. Ama özellikle 2000’den sonraki çalışmalar CNT’ler için seri üretim aşamasında önemli problemlerin önümüzde bulunduğunu ve teorik olarak modellenen bir çok sistemin üretilmesini günümüzde kullanılan popüler yöntemlerle mümkün olmadığını ortaya koymuştur [30].

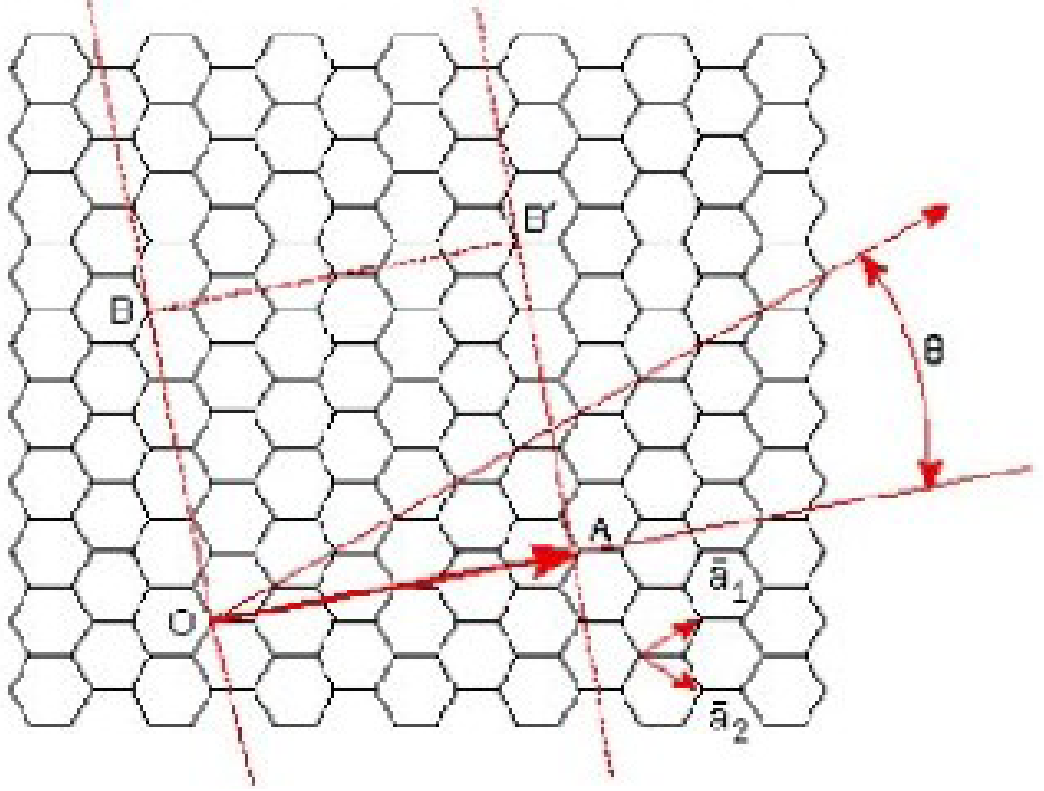
CNT’lerin üretimi için üç temel teknik kullanılmaktadır ve bunlar Karbon arc tekniği, lazer soğurma-indirgeme tekniği, ve kimyasal buhar bozunumu (CVD) tekniğidir. 1991’de Karbon arc tekniği ile Iijima MWCNT’leri üretmiş ve elektron mikroskobu altında gözlemleyerek bir yere kadar inceleyebilmiştir [34]. Gözlemlediği çok ince ama uzun saf karbon tüplerdir. 1993’de IChihashi ve Bethune yakın zamanlarda ayrı olarak SWCNT’leri keşfetmiştir [24, 25, 28, 34]. Bu üretimler sırasında metal tabanlı arc – discarg metodu kullanılmıştır ama elde edilen verim çok düşük kalmıştır. 1996’da Thess lazer soğurma-indirgeme tekniğini kullanarak paralel ve düzenli iplikçikler elde etmiştir [26]. 1994 de CVD yöntemi kullanarak Yacaman ekibi ilk defa katalitik olarak MWCNT üretmiştir. SWCNT üretimleri ise CVD yöntemi kullanılarak 1997’den sonra başlamıştır [27-29, 34].

2.3. Karbon Nanotüp (CNT) Tipleri

CNT’lerin özellikleri temel olarak atom diziliminin chirality çapının uzunluğuna ve morfolojisine göre belirlenir. Temelde CNT’ler Tek Duvarlı Karbon Nanotüp (SWCNT)’ler ve Çok Duvarlı Karbon Nanotüpler (MWCNT)’ler olarak ikiye ayrılır. Hem tek duvarlı hem de çok duvarlılar su (sıvı, havadaki nem ve buhar da olabilir) içinde birbirine karışmaya ve benzer özellikler göstermeye başlar. Bunun doğal sonucu olarak tek duvarlı CNT ve çok duvarlı CNT arasındaki fark kalkar. Yalnız tek başına ayrıştırılmış olarak tek duvarlı ve çift duvarlı CNT’ler farklı ve

baskın özellikler taşır. SWCNT'ler basit şekilde tek bir grafinin bükülerek 0.1 nm ile 5 nm çapında oluşturduğu tüplerdir. Bunun yanda çok duvarlı CNT'ler genelde SWCNT'lerin iç içe girmiş halidir. Temel olarak Van der Waals kuvvetleri etkilidir. MWNT 2'den 100'e kadar tüp içerebilir. İç çapı olarak 1.5 nm ile 10 nm ve dış çapı olarak da 2.5 nm ile 100 nm boyutunda olabilirler. İki tüp çeşidi de birkaç yüz mikrometreye kadar büyütülebilir [23]. Son olarak CNT uzunluğu 1 milimetreye yaklaşmıştır. SWCNT'in saf bir şekilde karışımlarının korunması MWCNT'e göre çok zor ve maliyetlidir. SWCNT bir çok kimyasal ile çok hızlı etkileşime girer. Buda sensör uygulamalarında çok büyük bir pazar payına sahip olması anlamına gelir. MWCNT ise daha çok yüzeyindeki kararlılık nedeniyle geniş yüzeyli elektriksel geçiş kaynağı olarak kullanılır. Yalnız MWCNT ile çok boyutlu iletim kapasitesi direncin düşüklüğünü sağlasa da elde edilen elektrik sinyali bir çok gürültü ile karışık olarak iletilir. Daha çok yüksek hızlı iletken kablo olarak gürültünün çok önemsenmediği alanlarda kullanılır.

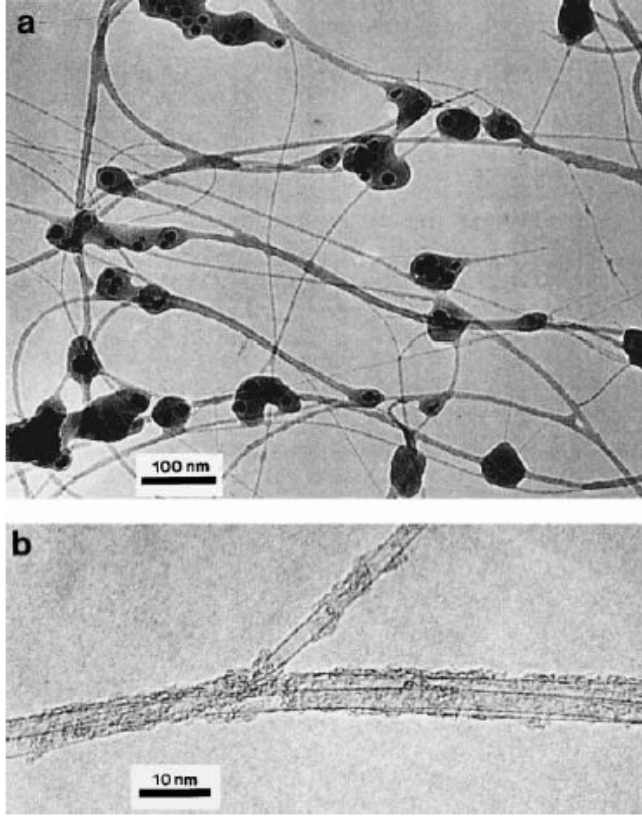
En temel farklardan bir diğeri ise MWCNT'lerin metalik karakteristik göstermesidir (sadece bant aralıkları çok küçük olanlar yarı iletken özellik gösterirler). SWCNT hem metalik hem yarıiletkenlik özellik gösterirler ve bu özelliğini chiral vektörü belirler. Chiral vektörü, grafin yüzeyinin bükümünün üzerine düşen örgü parametresi miktarına göre belirlenir. İki vektör indisi ile ifade edilir (m, n). OA vektörünün kestiği atom dizilimi nanotüp yapımızın temel dizilimini oluşturacağından BB' karşılığıyla eşlenebilir olması gerekir. OA BB' alanı artık nanotüpümüzün yüzey alanı olmuştur. a_1 a_2 örgü vektörleri aracılığıyla grafit düzlemmiş gibi CNT yüzeyini inceleme olanağı verir. Bu hesapta aklımızda bulunması gereken temel açılım chiral açısıdır (Θ).



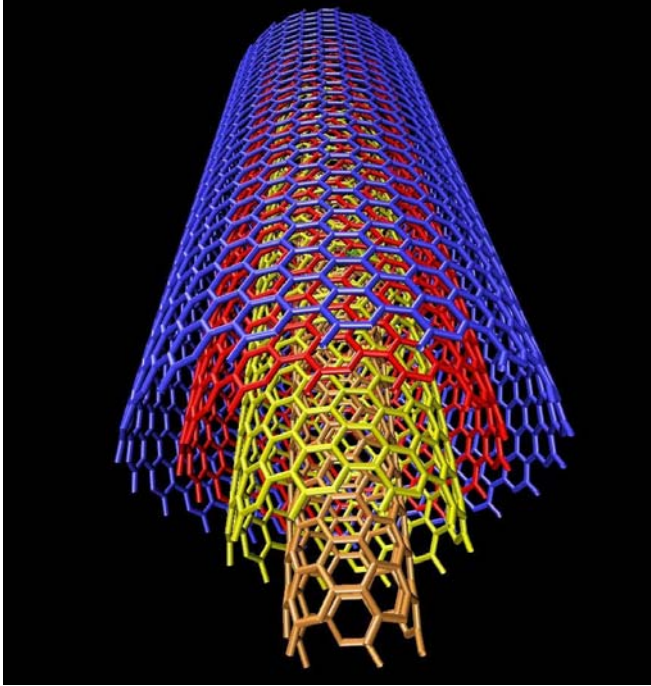
Şekil 2.1. Grafit yüzey ve nanotüp bükülme vektörleri

m ve n indislerinin CNT'nin metalik veya yarıiletken özellik göstermesinin basit bir şekilde ifade etmek gerekirse $n=m$ olduğunda CNT metalik karakteristik gösterir. n m'den büyük olduğu sürece diğer durumlarda CNT yarıiletkenliği baskın karışık özellik gösterir.

Geniş anlamda avantajlara sahip olması ve yapı olarak çok basit olmasına rağmen SWCNT üretmek MWCNT'ye göre çok pahalıdır. Ayrıca üretim süresi açısından MWCNT önemli bir avantaja sahiptir. Bu nedenle yatırımcılar CNT teknolojilerinde MWCNT'yi geniş anlamda kullanım olanakları yaratmaya çalışılmaktadırlar. Bu nedenle çok hassas bir iletim söz konusu değilse piyasa MWCNT'yi tercih etmektedir. Özellikle 2000'li yıllarda MWCNT'yi SWCNT yerine kullanmaya başlayacağımız denemeler, yaygın anlamda bilim camiasında desteklenmektedir. Diğer yandan özellikle 2000'li yılların ikinci yarısında tek duvarlı karbon nanotüp (SWCNT)'lerin maliyetleri büyük ölçüde düşürülmeye başlamıştır. Bu konuda Avrupa, Amerika ve Çin'de seri üretim fabrikaları kurulmaya başlamıştır.



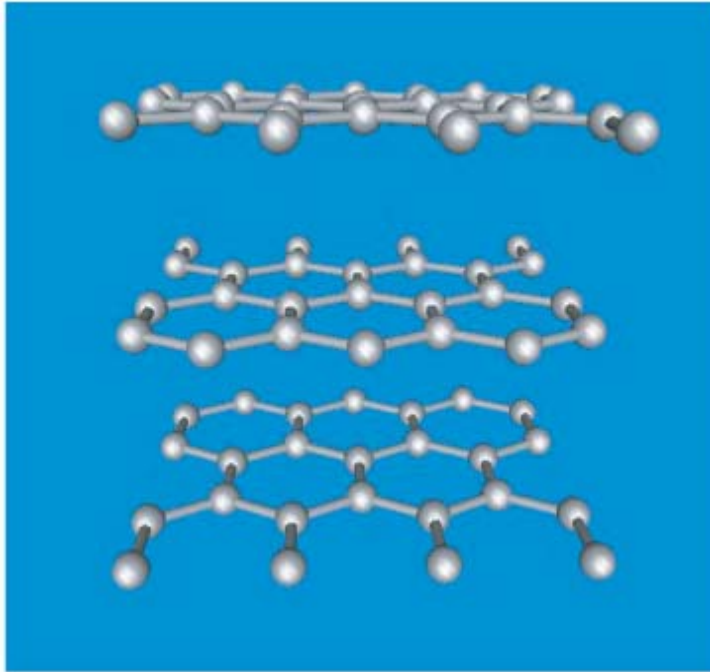
Şekil 2.2. Tek duvarlı nanotüp (a) genel alan, (b) yüksek çözünürlüklü görünüm



Şekil 2.3. Çok duvarlı nanotüp

2.4. Karbon Nanotüp Yapılarının Fiziği

Karbon nanotüplerin elde edilmesinde kullanılan önemli yöntemlerden bir tanesi Grafit yapısını kullanmaktır. İki boyutlu grafit tabakaları Grafin olarak isimlendirilir şekil 2.4. Grafit'in her bir katmanında karbon atomlarının bal peteği yapısında yerleşmiş olduğu görülür. Karbon esaslı bir malzemedir. Grafit tabi olarak bulunduğu laboratuarda da tek kristal olarak üretilebilir, buna “kish” grafit denmektedir [17].



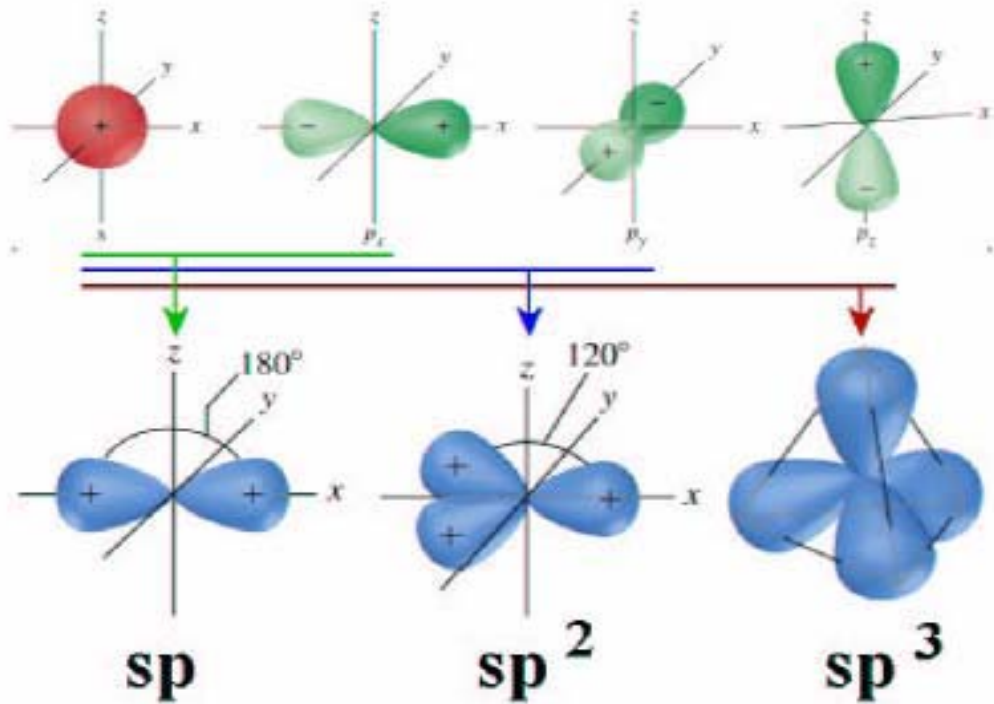
Şekil 2.4. Grafin yapısı

Grafit karbonun çok iyi bilinen başka bir kristal yapısıdır. Grafit yapıda (grafit plakalarda) karbon atomları çeşitli bağlanmalar gösterir.

Karbon atomlarından oluşan malzemeler karbon atomlarının kendi aralarındaki bağlanma geometrisine göre çok farklı fiziksel ve kimyasal özellikler gösterir. Karbon atomunun böyle bir özelliğe sahip olmasının nedeni 6 tane elektronunun olmasıdır. Karbon atomu 6 elektronu ile periyodik tabloda IV. Grup elementlerinin ilk elemanıdır. Karbon atomunun elektronlarından ilk ikisinin bağlanmaya hiç

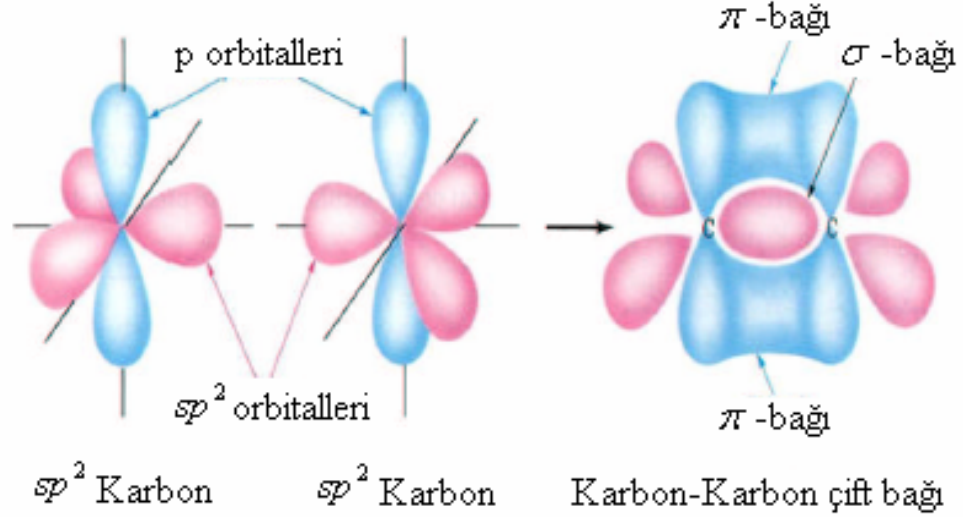
etkisinin olmaması, ayrıca ilk iki elektron ile geri kalan elektronların enerjileri arasındaki farkın da büyük olması karbonun farklı yapılar oluşturabilmesini sağlamaktadır. Bu özelliklerde başka bir elementin olmaması karbonu rakipsiz yapmakta ve belki de dünyada hayatın karbon esaslı olması bu sebebe dayanmaktadır[17].

Karbon atomları kendi aralarında üç farklı bağlanma gösterir; bunlar bağlanmaya dahil olan elektronların karışımına göre sp , sp^2 , sp^3 gösterimi ile ifade edilir (şekil 2.5). Bu gösterimler aynı zamanda bağlanma geometrisini de temsil ederler: sp ile tanımlanan bağlanmada karbon atomları birbirleri ile doğrusal bir geometri oluşturur ve her atomda iki bağ bulunur. sp^2 ile tanımlanan bağlanmada karbon atomları birbirleri ile pramit bir geometri oluşturur ve her atomda dört bağ bulunur, elmas kristalinde olduğu gibi. Buradaki her bir farklı geometrik şekil farklı bir malzeme anlamına gelir. Karbon elementi her üç bağlanma geometrisini gösterebilen tek element olması bakımından istisnai bir özelliğe sahiptir.



Şekil 2.5. s- ve p- yörüngemsileri ve karbon atomlarının sp , sp^2 , sp^3 bağlama şekilleri [35].

Grafit yapıda karbon atomları birbirleri ile sp^2 şeklinde bağlanır. Karbon atomları arasındaki sp^2 bağı aşağıda şekil 2.6’da gösterilmiştir.



Şekil 2.6. Grafitin içinde yer alan karbon atomları arasındaki sp^2 bağlanması.

sp^2 bağı karbon atomlarını σ bağıyla kuvvetlice bir birine bağlar. En yakın komşu mesafesi ve kovalent bağ, Grafit’ i son derece kararlı olmasını sağlar.

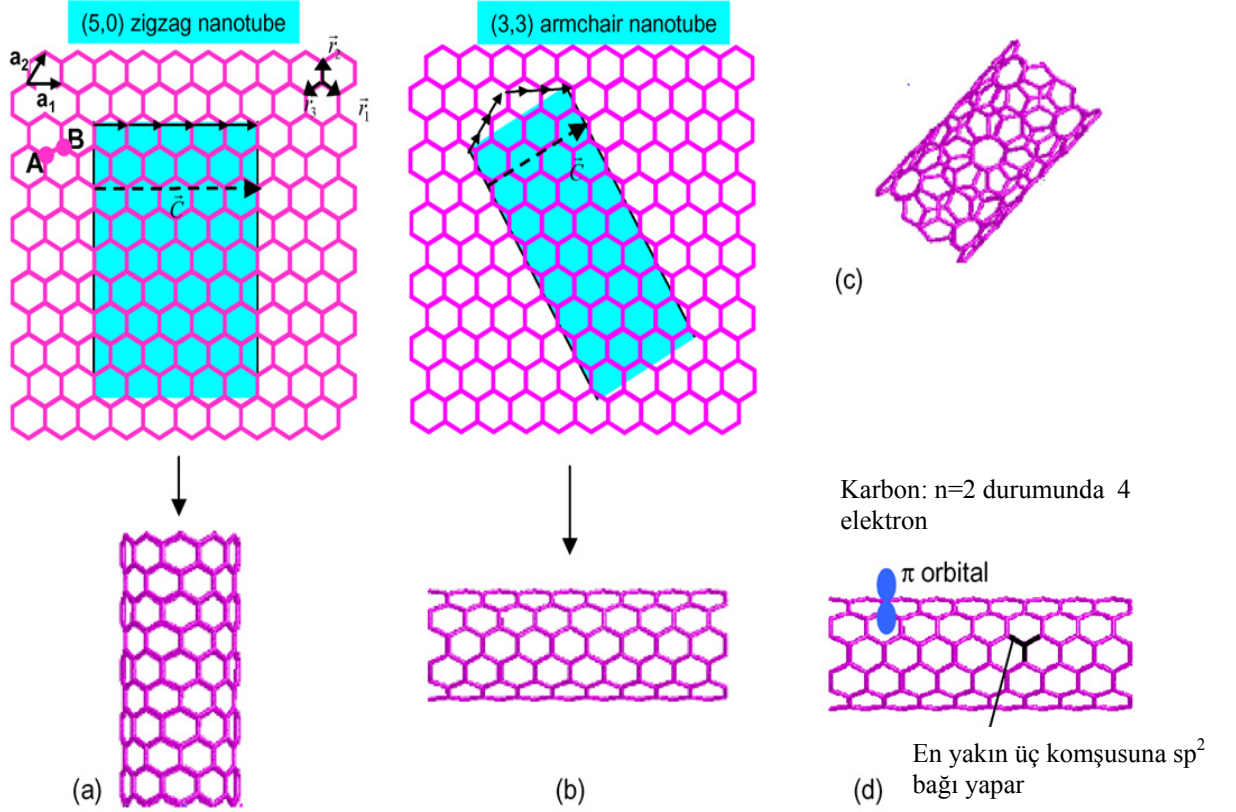
Sonuç olarak Grafitin, bal peteğini andıran bir yapıya sahip Karbon nanotüpler; elektrik iletkenliği, esneklik, saydamlık ve dayanıklılık gibi özellikleri olan mükemmel bir yapıdadır. Karbon nanotüpleri, o kadar küçüktür ki, bunların trilyonlarcası bir araya getirilerek, geniş çelik yüzey veya ip gibi işe yarar bir nesne yapılabilmektedir. Dayanıklılık, esneklik gibi fizikî ve kimyevi özellikleri yanında; dış veya iç cidarlarının, atom veya molekülleri soğuracak özellikler taşıması, Karbon nanotüplerini daha kullanışlı hâle getirmektedir.

2.4.1. Karbon Nanotüplerin Yapısal Özellikleri

Küçük boyutları, kuantum noktaları gibi nano yapıların nano kabloları ve karbon nanotüpleri (CNT) çok özel karakteristikler barındırarak gelecek teknoloji uygulamaları için benzersiz özelliklere sahip önemli bir adaydır. Ama eğer biz nano yapılarının potansiyelini öngörmek istiyorsak bu yapıların temel davranış yollarını

$$d = \frac{a\sqrt{m^2 + mn + n^2}}{\pi}$$

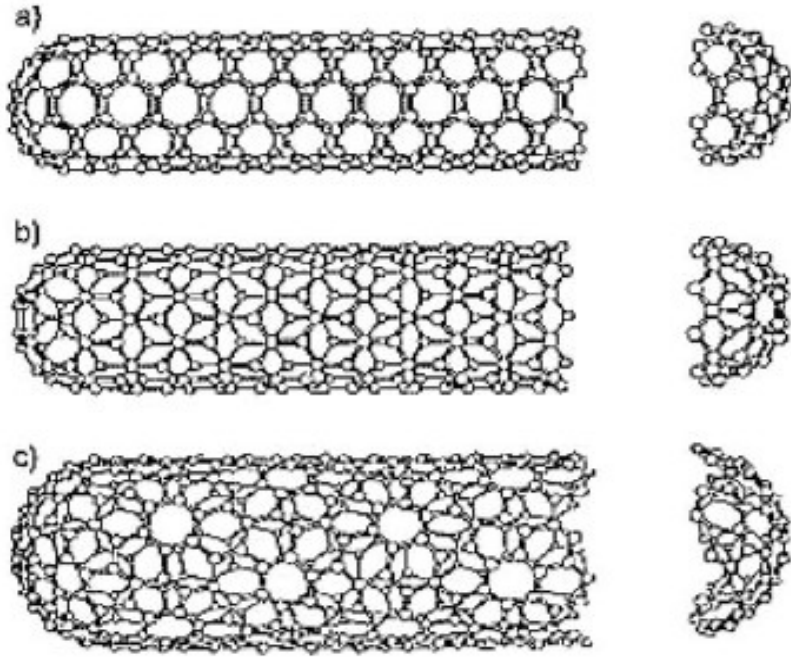
$$\theta = \arctan \left[-\frac{\sqrt{3}n}{2m+n} \right]$$



Şekil 2.7. CNT'nin yapısı (a) a_1 ve a_2 grafen kafes vektörleridir. $|a_1| = |a_2| = \sqrt{3}a$, a karbon-karbon bağ uzunluğudur. A ve B tarafından her ünite hücre için iki atom gösterilmiştir. SWNT'ler grafen katmanlarını (mavi) çubuklar halinde kesmeye ve her karbon atomunun kendisine en yakın üç komşusu ile birleşecek şekilde yuvarlanmasına eşittir. Bir $(n, 0)$ Zigzag nanotüpün yapımı gösterilmiştir. (b) Bir (n,n) koltuk nanotüp'un (armchair nanotube) yapımı gösterilmektedir. (c) Bir (n,m) chrial nanotüp. (d) Nanotüplerin bağlanma yapıları. $n = 2$ kuantum sayısında karbon dört elektrondur. Bu elektronlardan ucu, grafenin tarzına benzer şekilde, en yakın uc komşusuna sp^2 bağlantısı ile bağlıdır. Dördüncü elektron silindirik yüzeye bir π orbital düşeydir.

Üstte belirtildiği gibi n ve m tabanında ifade edilen üç tip karbon nanotüp incelenmektedir.

- i. Koltuk ($n=m$ chiral açıcı $\Theta=30$),
- ii. Zigzag (n yada m den biri sıfır $n=0$ veya $m=0$ chiral açısı $\Theta=0$)
- iii. Belirsiz chiral ($n \neq m$ durumu chiral açısı $\Theta= 0$ ila 30 derece arasında değişir.)



Şekil 2.8. Koltuk (a), Zigzag (b) ve Chiral (c) Nanotüpler

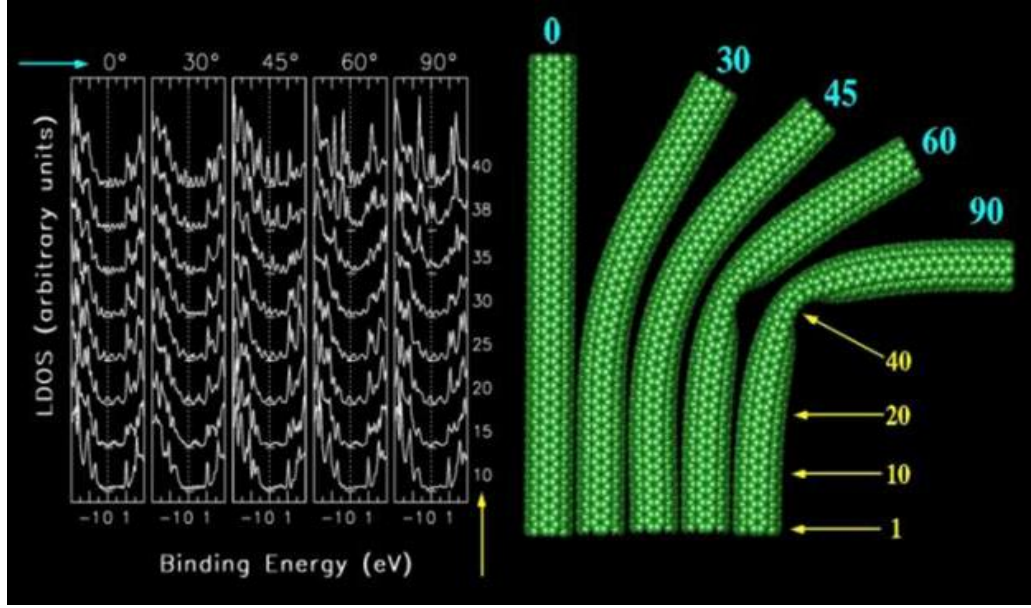
Bütün koltuk nanotüpler karakteristik olarak metaliktir. Eger $n-m= 3 \times I$ ise I sıfırdan farklı bir tamsayı olmak üzere. Bant aralığı sıfıra yakınsar. Buda muhteşem metal anlamına gelir ve direnci çok düşüktür. Diğer her n , m kombinasyonları yarıiletken karbon nanotüp ortaya çıkartır. Bant aralığı nanotübün çapı ile doğru orantılıdır. Çok duvarlı karbon nanotüpler ise iç içe geçmiş tek duvarlılar olarak kabul edilebilir. Diğer yandan bu yapılarda karbon nanotüplere çok ender rastlanmaktadır. Unutmamak gerekir ki grafin veya karbon nanotüp için baskın olan üç karbonlu Van der Waals kuvveti birçok farklı şeklin oluşmasına da olanak sağlamaktadır [20].

Çok duvarlı karbon nanotüpler bunların yanında yüksek akım iletkenliği potansiyelleri üzerinden kullanılabilir. $10^9 - 10^{10}$ A/cm² seviyelerinde akım

geçirirken neredeyse direncinin ve morfolojisinin çok uzun süreler boyunca kayda değer bir değişiklik göstermediği ve çalışma sıcaklığı olarak 250 derecelere kadar kararlı ve dayanıklı olduğu görülmüştür. Çok duvarlı karbon nanotüplerin algılayıcılık özellikleri ısıtma soğutma oranları ve akım değişkenliklerinden bu nedenle bağımsızdır. Bu durum üzerinden küçültülmüş sıcaklık sensörleri için idealdirler. Diğer yandan gaz ve diğer kimyasalların algılanması için neredeyse tepkisizdirler. Bu alanlarda ise tek duvarlı karbon nanotüpler revaçtadır. Tek duvarlı nanotüplerin, yüksek termoelektrik dayanıklılıkları kimyasal biomoleküller ve gazlar için minyatür algılayıcı teknolojilerinden çok kararlı ve güvenilir sensörleri mümkün kılmaktadır.

Temelde karbon nanotüpler elektriksel ve optik özellikleri bükülme ve kıvrılmalardan ve ayrıca en çok nanotüplerin çaprazlaştığı düğümlerden etkilenir. Bu tip çakışmaları ve bükülmeleri metal-metal veya metal-yarıiletken nano anahtarların üretiminde kullanılacağı tahmin edilmektedir. Ama şu ana kadar pratiksel ürettiğimiz ve büküğümüz nanotüplerin bükülme açıları 30 dereceyi geçmemiştir. Fakat nano anahtarlar, için makul teorik hesaplar 45 derecelik bükülme ihtiyacını gerektirmektedir. Pratik uygulamalarda bu seviyelerde oluşan kırılmalar çatlamalar karbon nanotüp iletkenliğini büyük ölçüde değiştirmektedir (şekil 2.9).

Mekanik olarak karbon nanotüpler günümüzde bilinen en güçlü fiber yapılar oluşturmaktadır. Çünkü grafinin karbon bağları doğada bilinen en dayanıklı bağlardır. Buna bağlı olarak karbon nanotüpler elastik özellikler göstermektedir. Young modülü tek duvarlı karbon nanotüp için 2800-3600 GPa ve çok duvarlı karbon nanotüp için 1700-2400 GPa seviyelerine kadar çıkmaktadır [31]. Yüzey gerilimi 100-150 GPa seviyelerindedir [32]. Yüksek sıcaklıklar karbon nanotüp dayanıklılığı açısından önemli rol oynar çünkü yüzey boşlukları termal olarak yer değiştirme eğilimindedir. Ama buna rağmen oda sıcaklığında çok kararlı bir yapı yüksek güç ve dayanıklılık potansiyeli kullanımı açısından esneklik yaratmaktadır [33].



Şekil 2.9. Metal CNT belirli açılarda bükülerek yarıiletken hale getiriliyor.

Yapılan son araştırmalar karbon nanotüpler için buz dağının suyun üstünde kalan kısmını gördüğümüzü ve daha görünmeyen kısmının büyük gelişmelere gebe olduğunu öngörmekteyiz. Yapılan son araştırmalar yüzey kirliliğinin farklı katkılarları, kimyasal çevrenin ve sıcaklık değişimlerinin karbon nanotüpe etkilerini farklı örneklerde incelemiştir. Ama hala araştırılacak çok geniş bir alan durmaktadır.

2.4.2. Karbon nanotüpün elektronik özellikleri

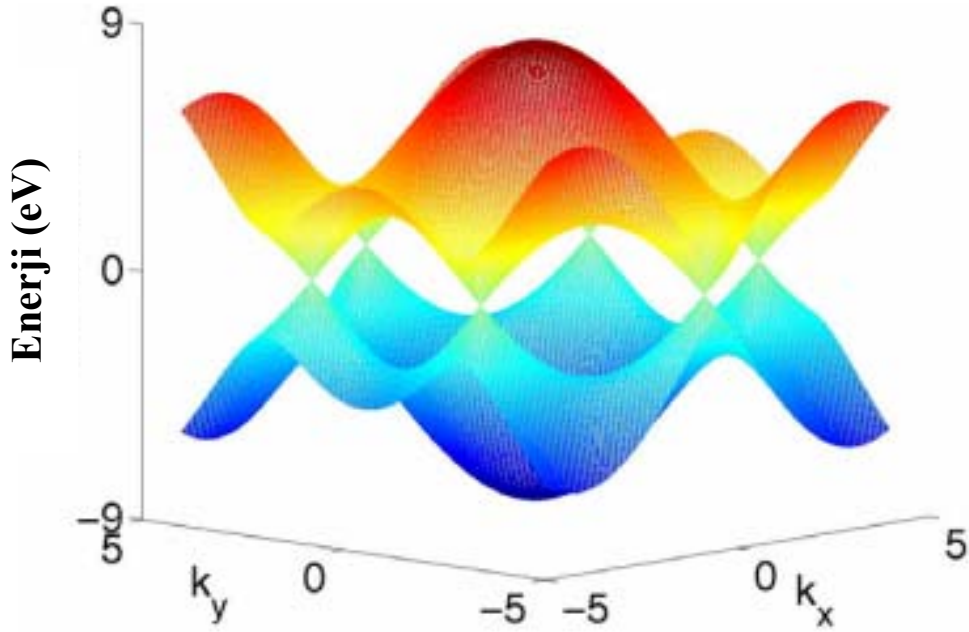
Hekzagonal hücredeki her karbon atomunu 6 elektron gerektirir. Grafit yapısında bulunan karbon atomlarında iki tane 1s elektronu, üç tane $2sp^2$ elektronu ve bir tane 2p elektronu vardır. Üç tane $2sp^2$ elektronlar üç sağlam yüzey bağı oluştururlar. Geri kalan bir tane kararsız π orbitali dışarıda kalır. Bu π orbitali grafin yüzeyine dik olarak nanotüp yüzeyleri arasında π ağı kurar. Yakın bağlanma ifadelerinde orbitaller sadece yakın etkileşim gösteriyorsa hesaba dahil edilir. Matematiksel olarak dirac ifadesi yönünden en yakın vektör bağlarının A ve B alt latticelerinin a vektör bağları açısından en yakın komşularla ilişkilerinde enerji sıfıra

yakınsayacaktır, ideal kayıpsız durumda. (Bkz. Şekil 2.7 (a)) A ve B alt latticelerinin bütün A ve B atomlarının kapsadığı yüzeyleri tanımlayacaktır.

Grafın için bant yapısı şekil 2.10'daki gibi k_x ve k_y 'ye bağlı olarak ifade edilmektedir. Brillouin bölgesinin köşesinde, birleşme değeri ve iletim bantları altı noktada karşılaşır $[(\pm 4\pi / 3\sqrt{3}a, 0); (\pm 2\pi / 3\sqrt{3}a, \pm 2\pi / 3a)]$. Grafit bu nedenle yarı metal olarak ifade edilmektedir. Fermi seviyesi açısından sıfır olmayan bir yoğunluk derecesine sahiptir, ancak Fermi yüzeyi sadece noktalardan oluşmaktadır.

Karbon nanotüplerin elektronik özelliklerini belirlemek için grafinin bant yapısını ve sayısal dalga vektörünü genel olarak incelemek gerekir.

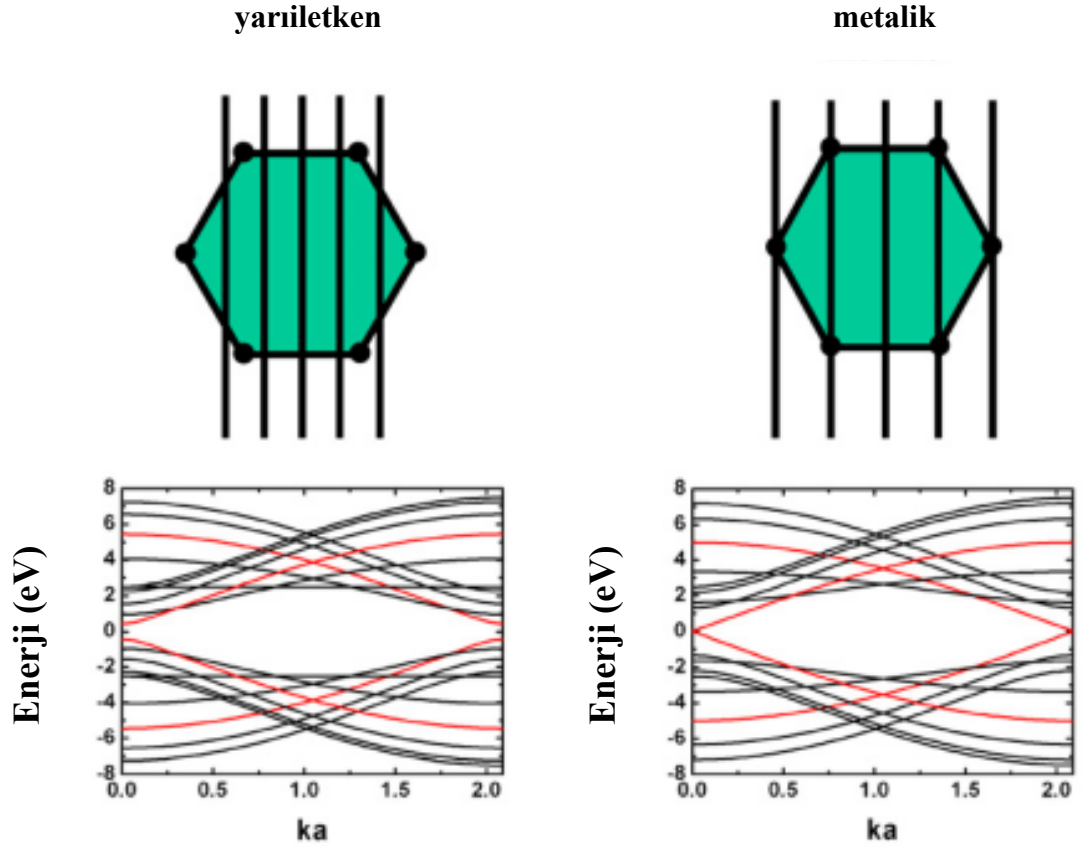
$$k \cdot C = k_x C_x + k_y C_y = 2\pi I \quad (2.7)$$



Şekil 2.10. Grafinin elektronik yapısı sadece π elektronlarından oluşan sıkı-bağlar modelinde hesaplandı

Yalıtkanlarda E_g yasak enerji aralığı ile ayrılmış iki banttan biri elektronlar tarafından doldurulmuştur. Üstteki bant ise tamamen boştur. Fermi enerjisi (E_F)

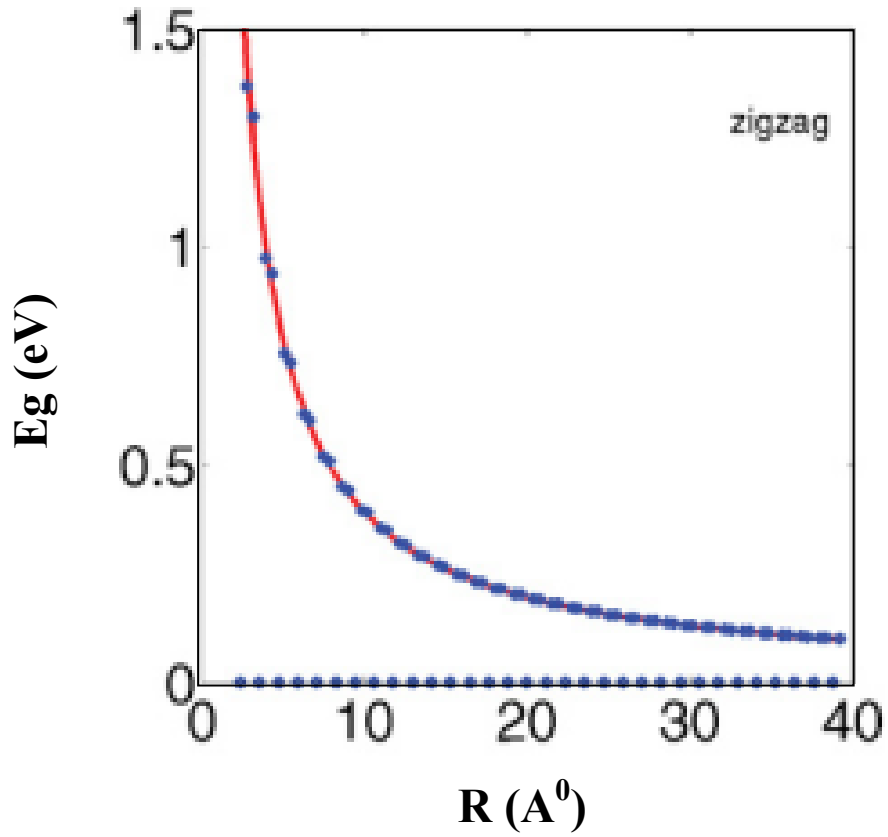
bu aralıkta bulunur. Dolayısıyla bu aralıkta izinli bir enerji düzeyi olmadığından yalıtkanlarda elektrik iletkenliği gözlenmez. Metallerde ise pek çok izinli enerji düzeyi bulunduğu için elektrik iletkenliği gözlenir. Fermi enerjisi de izinli bant içindedir.



Şekil 2.11. İzin verilen dalga vektörler yarı iletken ve metalik CNT'ler önüne gelişinin gösterimi ve yarıiletken ve metalik zigzag CNT'lerin bant yapılarının örnekleri

Şekil 2.7. de gösterilen C ve I tamsayıdır. Eşitlik 2.7 (k_x, k_y) düzlemini belirleyen k_x ve k_y çizgileri arasındaki bağı tanımlar şekil 2.10 da görüldüğü gibi, her çizgi iki boyutlu grafin bant yapısını dilimleyerek tek boyutlu enerji bandı verir. C_x, C_y ve I 'nin belirli değerleri, çizgilerin grafin bant yapısı ile nerede kesişeceğini belirler. Böylece her karbon nanotüp farklı elektronik yapıya sahiptir. Bu yapının en önemli özelliği, grafinin Fermi noktalarından geçip geçmemesine göre karbon nanotüplerin metalik ve yarı iletken olabilmesidir. Bu durum şekil 2.11 de gösterilmiştir. Soldaki panellerde, dalga vektörü çizgileri grafin Fermi noktalarından geçmez ve CNT yarı

iletkenlerdir, yasak enerji aralığını belirleyen iki çizgi Fermi noktalarına yakın gelir. Sağdaki panelde, çizgiler Fermi noktalarından geçer. CNT Fermi seviyesindeki çapraz bantlara ve böylece metalik karaktere yönelir. Karbon nanotüplerin bant yapısını tüp eksenine dikey ve yatay dalga vektörünün bileşenleri olarak tanımlayabilir.



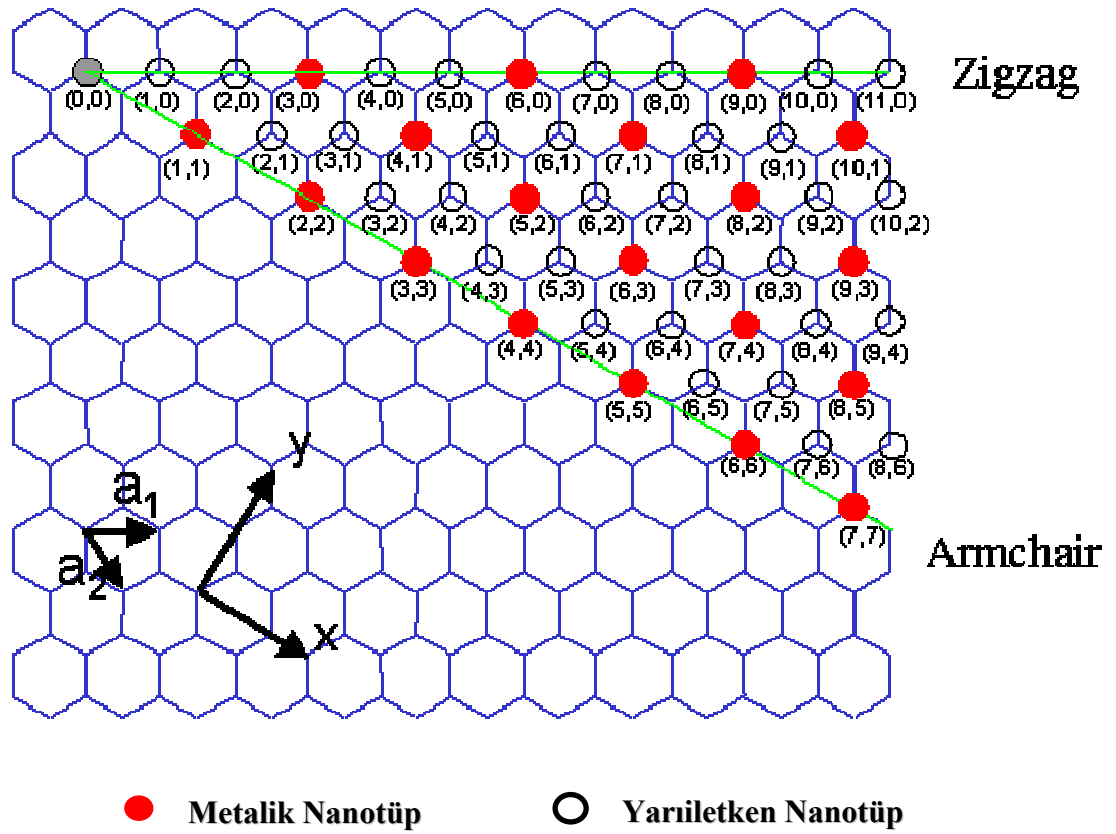
Şekil 2.12. Zigzag CNT'ler için yasak enerji aralığına karşılık yarıçap. Yasak enerji aralığı azalırken tersine çap artar.

k dalga vektörüdür. $C_x = a(\sqrt{3}n + (\sqrt{3}/2)m)$ ve $C_y = a(3/2)m$ şekil 2.11 de yarı iletken ve metalik karbon nanotüplerin açısal momentum açısından bant yapıları çizilmiştir.

Yukarıda belirtildiği gibi, karbon nanotüplerin metalik olması izin verilen çizgilerin $(2\pi I / C_y) - (C_x / C_y) / k_x$ grafindeki bir Fermi noktasını kesmesi koşuluna bağlıdır. Bu I 'nın tam sayı olduğu $n-m = 3 \times I$ koşuluna götürür. Koşula uymayan

nano tüpler yarı iletken özellik gösterir. Dahası, yarı iletken nano tüplerin yasak enerji aralığının azaldığı tersine çapın arttığı şekil 2.12’de gösterilmektedir. Çap ve yasak enerji aralığı arasındaki ilişki Grafin Fermi noktasına en yakın gelen iki çizgiyi bularak gözlenebilir, yasak enerji aralığı $E_g \sim \gamma_a / R$ gibi yada şekil 2.12 deki gibi olduğunu görürüz [30].

Karbon nano tüp çeşitlerine göre metalik ve yarıiletken karakteristik gösterir. Şekil 2.13 de genel gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.13. Karbon nano tüp çeşitlerine göre iletkenlik özellikleri

2.5. Yeni Nesil Algılayıcı (SENSÖR) Olarak Karbon Nano tüpler

Sensörler günlük hayatımızı birçok alanda etkileyen güncel bir teknoloji ürünüdür. Bu doğrultuda yüksek hassasiyetli seçici ve düşük maliyetli algılayıcılar için yoğun bir talep vardır. Bu nedenle araştırmalar sürekli yeni algılayıcı materyaller ve teknolojiler üretmek üzerine yoğunlaşmıştır. CNT'ler bu bağlamda birçok beklentiye karşılayan üstün özelliklere sahip yeni nesil algılayıcıların en önemli temsilcisi olarak görülmektedir [28, 35, 38-46].

Algılayıcılar fiziksel veya kimyasal nicelikleri ölçmemizi sağlayan yapılardır. İyi bir sensör için yüksek algılayıcılık, hızlı tepki vermek, düşük maliyet, yüksek ve geniş üretim olanağı ve yüksek güvenilirlik temel kıstaslardır. Aynı zamanda sensör yüzeyini küçülterek minimize ederek geniş yüzeylerde çok miktarda sensörün konmasına olanak sağlamaktadır. Ayrıca sensörü ne kadar küçültebilirsенiz ağırlığını, enerji tüketimini ve maliyetini o kadar azaltırsınız. Bu bağlamda nanoteknolojinin üzerinde önemli görevler vardır. Son yıllarda nanoteknoloji sensör çalışmalarının organik ve inorganik yarı iletkenler üzerine yoğunlaştığını söylemek gerekir[18, 19, 39-49]. Bunların içinden özellikle SWCNT'lerin fiziksel olarak en küçük boyutlara inebilen durumları yüksek dayanıklılıkta, elektriksel özelliği yüksek, termal ve optik iletkenlik alanında ve ayrıca çok geniş etkin işlem alanına sahip olmaları alanında lider yeni nesil materyal olmasını sağlamıştır [6-14, 50-53].

2.6. Karbon Nanotüp ve DNA etkileşimi

DNA yaşam bloğunda temel taşıdır. Kalıtsal bilgimiz DNA' nın kimyasal dilinde kodlanmıştır ve yaşayan tüm canlı organizmalarda yeniden üretilir. 1953 de Watson ve Crick çift helozonik DNA yapısının ünlü moleküler modelini tamamlamaları, 20. yüzyılın ikinci yarısındaki en önemli bilimsel buluşlardan biri olarak takdir edilir. Bu keşiften beri klasik biyoloji tanıtıcı ve felsefi ilkelerden modern moleküler bilime geçmiştir.

Temel fizik ve kimyaya dayanan materyal bilimi ve bioteknoloji son yıllarda güçlü disiplinler olarak gelişmektedir. Nano ölçeklerdeki materyallerin

karakterizasyonunu ve fabrikasyonunu içeren nano üretim, gelişmiş özellikli minyatür cihazların dizaynı ve uygulanabilirliği açısından materyal bilimi ve mikro mühendisliğin önemli konularından biri haline gelmiştir. Bir gelişme olarak çift helozonik yapılı deoksiriboz nükleid asitin keşfinden sonra biyoloji genişçe tanıtıcı ve felsefi bilimlerden moleküler fizik ve kimya tabanlı modern bilimsel disipline geçmiştir. DNA teknolojisinin yeniden birleştirilmesi bir çok biokimyasal gelişmelerin temel ilkeleri içine girmiştir ve ayrıca modern bioteknolojiye bir kapı aralamıştır. Devrimsel gelişmeler ve gelecek perspektifleri ile ilgili olarak özellikle materyal bilimi ile bioteknolojinin birbiri ile mücadele etmesine olanak tanımıştır [51].

Karbon nanotüplerin ve biomoleküllerin etkileşimi teoriksel ve bilgisayar modellenmesi CNT tabanlı biyolojik nano sistemlerin özelliklerini anlamada bizi başarıya ulaştırır, ayrıca indüklenmiş yeni çıkarılmış olgu nanotüp tabanlı fonksiyonel nano ölçekli cihazlı sistemlerin optimizasyonunu ve dizaynını kolaylaştırma gibi kontrol ve ayarlama konseptlerini kurmada bize yardımcı olur. Son zamanlarda CNT ile etkileşen çoklu nükleotidli DNA'nın moleküler dinamik simülasyonları, çoklu nükleotidli DNA'nın su içerisinde CNT'nin içine anlık olarak kapsüle edildiğini bize kanıtlar. DNA ve nanotüp arasındaki Van der Waals çekimi, bu olguda ana itici kuvvet olarak bulunmuştur. Bu çalışmalar, moleküler küme veya nano parçacıklı su çözelti nano gözenekli materyalleri içeren birçok genel çıkarımlara sahiptir ve bu CNT çoklu nükleotid içeren veya diğer uygulamalar için kullanılan CNT tabanlı biyolojik nano sistemlerden faydalanma ihtimalini ortaya çıkarır. Bu uygulamalar, moleküler elektronik, sensörler, elektronik optik gen sıralaması ve gen nanoteknolojisi/ ilaç dağıtım sistemleri gibi uygulamalardır. DNA-CNT içerikli çalışma, DNA'nın; çeşitli metalik, seramik ve normalde CNT'nin içinde olamayan yarıiletken nano parçacıkları dağıtmada kalıp ve taşıyıcı olarak kullanılma olasılığını ortaya çıkarır.

Kuşatan elektrostatik çevrede, Tek duvarlı nanotüplerin elektronik özellikleri yüzeysel yük transferine ve değişikliklerine karşı çok duyarlıdır. Çeşitli moleküller

ve kompleks moleküllerin eklenmesi sonucu tek duvarlı nanotüplerin fonksiyonelleşmesi, spesifik kimyasal ve biyokimyasal uygulamalar için tek duvarlı nanotüplerin fiziksel ve esas kimyasal özelliklerinin kontrollü bir şekilde yeniden düzenlenmesine imkan verir. Bundan dolayı tek duvarlı nanotüpler gaz fazındaki molekülleri algılaması için kimyasal sensör özelliğini ve çözeltilerdeki biyolojik gelişmeleri takip etmede biosensör özellik gösterirler. Bu yüzden son yıllardaki çalışmalar, biomühendislik ve bionanoteknoloji alanındaki CNT'nin biyolojik moleküllerle etkileşmesi ile yoğunlaşmaktadır [6-14, 54-58].

Bu çalışmalardan bazıları yarı iletken (5,5) ve (8,0) karbon nanotüplerin DNA baz sonucunda enerji bant yapısında ve elektron durum yoğunluğunda ortaya çıkan değişimler yoğunluk fonksiyonel teorisini temel alan bir çalışma ile ortaya konmuştur [52].

Bu tezin temel amaçlarından biriside iletken bir nanotüp ile DNA baz moleküllerinin etkileşimi sonucunda elektriksel özelliklerde ortaya çıkan değişimleri tespit etmektedir.

3. 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 [60,63]. Born-Oppenheimer yaklaşıklığı ile çekirdeklerin hareketini, elektronların hareketinden ayıran ve Hohenberg-Kohn (HK) teoreminden hareket ile elde edilen YFT [59], N elektron etkileşim problemini, taban durum parçacık yoğunluğu $\rho(r)$ cinsinden ifade etmektedir. Toplam enerji fonksiyonelinin minimize edilmesi atomik ölçekte çalışılan sistemlerin iyi tanımlanmış olmasını sağlar. Ancak 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. 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 kümelerin seçimine dayanır.

3.1. Temel Teori

YFT, Hohenberg-Kohn tarafından sunulan bir teoriye dayanır[60,66]. Bu teoride tüm taban durum özellikleri yük yoğunluğunun bir fonksiyonudur. Toplam enerji E_t aşağıdaki gibi yazılmaktadır.

$$E_t[\rho] = T[\rho] + U[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (3.1)$$

$T[\rho]$, ρ yoğunluklu etkileşmeyen parçacıklar sisteminin enerjisidir. $U[\rho]$, coulombik etkileşmeleri içeren klasik elektrostatik enerjidir. $E_{xc}[\rho]$, değiş-tokuş ve korelasyon enerjileri gibi toplam enerjiye tüm çok cisim katkılarını içerir. Yük yoğunluğu bir ψ dalga fonksiyonuna bağlı olarak ifade edilir. Diğer moleköl

yörüngemsi metotlarında [61] olduğu gibi dalga fonksiyonu molekül yörüngemsileri gibi tek parçacık fonksiyonlarının antisimetrikleştirilmiş bir çarpımı (slater determinantı) olarak alınır [64, 66, 68, 71, 73, 74].

$$\psi = A(n) |\phi_1(1)\phi_2(2)...\phi_n(n)| \quad (3.2)$$

Moleküler yörüngemsiler orthonormal bir set oluşturur.

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (3.3)$$

Yük yoğunluğu moleküler yörüngemsilere bağlı basit bir toplamla ifade edilmektedir.

$$\rho(r) = \sum_i |\phi_i(r)|^2 \quad (3.4)$$

burada toplam, tüm dolu ϕ_i molekül yörüngemsileri üzerindendir. Bu ifadeden oluşturulan yoğunluk yük yoğunluğu olarak bilinir. Moleküler yörüngemsiler spin-yukarı (α) elektronlar veya spin-aşağı (β) elektronlar tarafından doldurulabilmektedir. α , β elektronları için aynı Φ_{ij} fonksiyonunu kullanmak sınırlandırılmış spin durumuna karşılık gelmektedir. Sınırlandırılmamış durumda (α molekül yörüngemsileri için bir ve β molekül yörüngemsileri için bir olmak üzere) iki farklı yük yoğunluğu şekli mümkündür. Onların toplamı toplam yük yoğunluğunu ve onların farkı (beta spinleri üzerindeki alfa spinlerinin fazlalığının miktarı) spin yoğunluğunu vermektedir. Bu durum sınırlandırılmış ve sınırlandırılmamış Hartree-Fock hesaplarının bir benzeridir [71].

3.1.1. Toplam enerji bileşenleri

Eş. 3.3'deki dalga fonksiyonları ve Eş. 3.6'daki yük yoğunluklarına bağlı olarak enerji bileşenleri atomik birimlerde; $e^2 = \hbar = m = 1$ için aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$T = \left\langle \sum_i^n \phi_i \left| -\nabla^2 \right| \phi_i \right\rangle \quad (3.5)$$

$$\begin{aligned} U &= \sum_i^n \sum_{\alpha}^N \left\langle \phi_i(r) \left| \frac{-Z}{R_{\alpha} - r} \right| \phi_i(r) \right\rangle \\ &+ \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{\alpha}^N \left\langle \phi_i(r_1) \phi_j(r_2) \frac{1}{r_1 - r_2} \phi_i(r_1) \phi_j(r_2) \right\rangle + \sum_{\alpha}^N \sum_{\beta < \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|} \\ &= - \sum_{\alpha}^N \left\langle \rho(r_1) \frac{Z_{\alpha}}{|R_{\alpha} - r_1|} \right\rangle + \frac{1}{2} \left\langle \rho(r_1) \rho(r_2) \frac{1}{|r_1 - r_2|} \right\rangle + \sum_{\alpha}^N \sum_{\beta < \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|} \\ &\equiv \langle -\rho(r_1) V_N \rangle + \left\langle \rho(r_1) \frac{V_e(r_1)}{2} \right\rangle + V_{NN} \end{aligned} \quad (3.6)$$

Burada tüm enerjiler Hartree (1H= 27.214 eV) ve tüm mesafeler Bohr yarıçapına ($a_0 = 0.529 \text{ \AA}$) göre ifade edilmektedir. Z_{α} , N atomlu sistemin α çekirdeklerindeki yüke karşılık gelir. İlk terim, ρV_N elektron-çekirdek etkileşmesini, ikincisi $\rho V_e/2$, elektron- elektron itmesini ve son terim V_{NN} , çekirdek-çekirdek itmesini temsil eder.

3.1.2. Değiş-tokuş korelasyon enerjisi

Eş. 3.3 deki son terim E_{XC} değiş-tokuş korelasyon enerjisini kolay hesaplayabilmek için bazı yaklaşımlara ihtiyaç duyulmaktadır. En basit ve iyi yaklaşım yerel yoğunluk yaklaşımıdır. Bu yaklaşım homojen elektron gazının bilinen değiş-tokuş korelasyon enerjisini temel alır. Analitik temsiller, birkaç araştırmacı tarafından yapılmıştır. Yerel yoğunluk yaklaşımı, yük yoğunluğu değişimlerinin atomik

skalada az olduğunu kabul eder. Yani bir molekülün her bir bölgesi doğal olarak homojen bir elektron gazına benzemektedir. Toplam değiş-tokuş korelasyon enerjisi homojen elektron gaz sonucunun integrasyonu ile oluşturulabilir.

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}^{\rho_0}[\rho(r)] dr \quad (3.7)$$

Burada $E_{xc}[\rho]$ homojen bir elektron gazındaki parçacık başına değiş-tokuş korelasyon enerjisi, ρ_0 homojen elektron gazı yoğunluğu ve ρ parçacıkların sayısıdır. Değiş-tokuş korelasyon fonksiyonlarının en basit formu ($E_{xc}[\rho] = \rho^{1/3}$) Slater tarafından türetilen ifadedir. Bu yaklaşımda korelasyon göz önüne alınmamaktadır. Perdew ve Wang tarafından ortaya konan daha gelişmiş yaklaşımlarda Vosko ve arkadaşları tarafından türetilen ifadeleri kullanılmaktadır [69].

Yerel spin yoğunluk modelinin iyileştirilmesinde son adım, herhangi bir moleküler sistemde doğal olarak var olan elektron gazının homojensizliğini göz önüne almaktır. Bu durum yoğunluk eğim açılımı ile hesaba katılabilir. Bazen yerel olmayan spin yoğunluk yaklaşımı olarak ifade edilebilir. Son yıllardaki çalışmalarda yerel yoğunluk yaklaşımını genişletmek için ona safsızlıklar hakkında bilgi dahil edilmiştir. $|\nabla \rho(\mathbf{r})|$, yerel eğimin büyüklüğü safsızlığın bir ölçüsüdür ve bu bilgi $E_{xc}(\mathbf{r}) = E_{xc}(\rho(\mathbf{r}), |\nabla \rho(\mathbf{r})|)$, değiş-tokuş korelasyon fonksiyonelinin içine dahil edilebilir. Bu durum genelleştirilmiş eğim yaklaşımı (GGA) olarak adlandırılır [68-74].

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \vec{\nabla} \rho(\vec{r})] dr \quad (3.8)$$

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 [68-74]. Genellikle kullanılan GGA fonksiyonelleri, PW91, PBE ve RPBE dir [69].

3.1.3. Toplam enerji

Toplam enerji aşağıdaki gibi yeniden yazılabilir.

$$E_t[\rho] = \sum_i \left\langle \phi_i + \left| \frac{-\nabla^2}{2} \right| \phi_i \right\rangle + \left\langle \rho(r_i) \left[\varepsilon_{xc}[\rho(r_i)] + \frac{V_e(r_i)}{2} - V_N \right] \right\rangle + V_{NN} \quad (3.9)$$

gerçek enerjiyi tanımlamak için toplam enerji E_t deki değişim miktarı Eş.(2.4) denklemindeki orthonormal sınırlamalara bağlı olarak ρ yoğunluğundaki değişim miktarlarıyla optimize edilebilir.

$$\frac{\delta E_t}{\delta \rho} - \sum_i \sum_j \varepsilon_{ij} \langle \phi_i | \phi_j \rangle = 0 \quad (3.10)$$

Burada ε_{ij} Lagrange çarpanıdır. Bu işlem ilk olarak Kohn ve Sham tarafından molekül yörüngemsiler için birleşik denklemler seti önerilerek gerçekleştirilmiştir.

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + V_n + V_e + \mu_{xc}[\rho] \right) \phi_i = E_i \phi_i \quad (3.11)$$

μ_{xc} terimi, E_{xc} türevine karşılık gelen değiş-tokuş korelasyon enerjisidir. Yerel yoğunluk yaklaşımı için μ_{xc} potansiyeli,

$$\mu_{xc} = \frac{\partial}{\partial \rho} (\rho \varepsilon_{xc}) \text{ dir.} \quad (3.12)$$

Eş.(2.13) denklemindeki özdeğerleri kullanarak enerji ifadesini aşağıdaki şekilde yeniden ifade edilebilir.

$$E_t = \sum_i \varepsilon_i + \left\langle \rho(r_i) \left[\varepsilon_{xc}[\rho] - \mu_{xc}[\rho] - \frac{V_e(r_i)}{2} \right] \right\rangle + V_{NN} \quad (3.13)$$

Pratik olarak, moleküler yörüngemsileri atomik yörüngemsilere göre açmak uygun bir yöntemdir.

$$\phi_i = \sum_{\mu} C_{i\mu} \chi_{\mu} \quad (3.14)$$

Atomik yörüngemsiler χ_{μ} atomik temel fonksiyonlar olarak adlandırılır ve $C_{i\mu}$ moleküler yörüngemsilerin açılım katsayısıdır.

Bu temel setler için Gaussian fonksiyonlar, Slater fonksiyonlar [66], düzlem dalgalar [63,64] ve sayısal yörüngemsilerden birine karşılık gelen bir seçim yapmak mümkündür. CASTEP'te düzlem dalgalar kullanılmaktadır. Moleküler yörüngemsilerden farklı olarak atomik yörüngemsiler orthonormal değildir. Bu Eş. 3.13 ifadesinin aşağıdaki şekilde yeniden yazılmasına neden olur.

$$H_{\mu\nu} C_{i\mu} = E_i S_{\mu\nu} C_{i\mu} \quad (3.15)$$

$$H_{\mu\nu} = \left\langle \chi_{\mu}(r_1) \left| -\frac{\nabla^2}{2} + V_n + V_e + \mu_{xc} \rho(r_1) \right| \chi_{\nu}(r_1) \right\rangle \quad (3.16)$$

ve

$$S_{\mu\nu} = \left\langle \chi_{\mu}(r_1) \left| \chi_{\nu}(r_1) \right\rangle \quad (3.17)$$

H C'ye bağlı olduğundan $H_{\mu\nu} C_{i\mu} = E_i S_{\mu\nu} C_{i\mu}$ denklemini aşağıdaki iteratif teknik kullanılarak çözmek mümkündür.

1. Başlangıç olarak $C_{i\mu}$ moleküler yörüngemsi açılım katsayısı seçilir
2. Moleküler yörüngemsilerin başlangıç setini Eş.3.16' daki gibi oluşturulur.
3. Eş. 3.6 'dan $\rho(r)$ yoğunluğu oluşturulur.
4. $\rho(r)$ yoğunluğu kullanılarak V_{e-e} ve μ_{xc} oluşturulur.

5. $H_{\mu\nu} = \langle \chi_{\mu}(r_1) | -\frac{\nabla^2}{2} + V_n + V_e + \mu_{XC} \rho(r_1) | \chi_{\nu}(r_1) \rangle$ oluşturulur.
6. Yeni bir $C_{i\mu}$ moleküler yörüngemsi açılım katsayısı için Eş.3.17 çözülür.
7. Yeni bir Φ_i ve ρ oluşturulur
8. Eğer $\rho(r)_{\text{yeni}} = \rho(r)_{\text{eski}}$ ise Eş.3.15 den E_t hesaplar ve durur.
9. Eğer 8. adımdaki eşitlik şartı sağlanmadıysa 4. adıma geri döner.

Organik moleküller için ilk on iterasyon $|\rho(r)_{\text{yeni}} - \rho(r)_{\text{eski}}| < 10^{-6}$ miktarda yakınsamanın oluşması için yeterlidir. Ancak metalik sistemler için daha fazla iterasyon gerekir.

3.1.4. Periyodik temel fonksiyonlar ve kümeler

Periyodik bir potansiyelde Schrödinger denklemi çözümlerinin alacağı özel şekil F.Bloch tarafından verilmiştir [68, 71, 73].

$$\Psi_{\mu}(\vec{r}) = \chi_{\mu}(\vec{r}).e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (3.18)$$

Burada $X_{\mu}(\mathbf{r})$ kristal örgünün periyoduna sahip bir fonksiyondur. Örgü vektörü $\mathbf{a}_i$ ($i=1,2,3$) olan bir kristal göz önüne alındığında, örneğin $\mathbf{a}_1=(1,0,0)$ $\mathbf{a}_2 = (0,1,0)$ $\mathbf{a}_3=(0,0,1)$ olan basit kübik hücre için. temel fonksiyonlar kristalin öteleme simetrisine sahip olmalıdır. Bu durumda aşağıdaki ifadeyi yazmak mümkündür.

$$\chi_{\mu}(\vec{r}) = \chi_{\mu}(\vec{r} + \vec{R}) \quad (3.19)$$

Burada $\mathbf{r}$, kristaldeki herhangi bir noktadır. n tamsayı olmak üzere öteleme vektörü $\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$ dir. Periyodik bir potansiyelde, dalga denkleminin öz fonksiyonları $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$ düzlem dalgası ile kristal örgüsünün periyoduna sahip bir $X_{\mu}(\mathbf{r})$ fonksiyonunun çarpımı şeklinde yazılabilir. Bu yapıdaki tek elektron dalga fonksiyonuna Bloch fonksiyonu denir ve ilerleyen dalgaların toplamı olarak yazılabilir. Bloch fonksiyonları, iyon merkezlerinin oluşturduğu potansiyel alanında

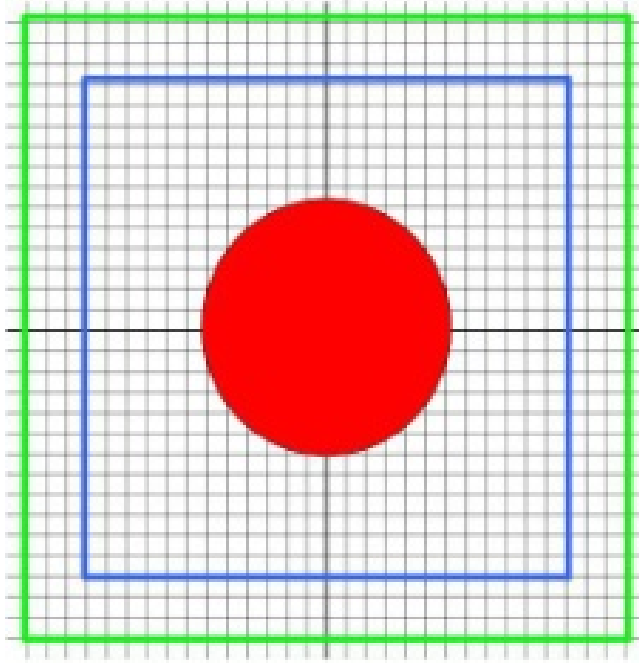
serbestçe dolaşan elektronları temsil etmek üzere, yerelleşmiş dalga paketleri şeklinde ifade edilebilir. Kohn-Sham denklemlerinin sayısal olarak çözümünde elektronik dalga fonksiyonlarını uygun bir şekilde temsil eden temel fonksiyonların bir kümesi kullanılmalıdır. Düzlem dalga temel setleri genelde ters uzay olarak 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 Eş.(2.22) de E_{kes} olarak tanımlanan kesilim enerjisine bağlı olarak sınırlandırılmaktadır.

$$\frac{(G + k)^2}{2} \leq E_{kes} \quad (3.20)$$

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 enerjisi E_{kes} tarafından belirlenen dalga fonksiyonlarının, yük yoğunluğunun ve potansiyelin gösteriminde kullanılmıştır.

Şekil 2.1 de görülen ızgara ters örgü uzayını temsil etmektedir. Bu uzay bir kırmızı küre, mavi ile sınırlandırılmış FFT ızgarası ve yeşil ile sınırlandırılmış yük yoğunluğu ızgarasından oluşmaktadır. FFT ızgarası Şekil 2.1. de gösterilen ters örgü uzayındaki kürenin çapının iki katı büyüklüğünde, yük yoğunluğu ızgarası ise ters örgü uzayındaki kürenin çapının iki katından daha büyük bir değerle tanımlanmıştır.



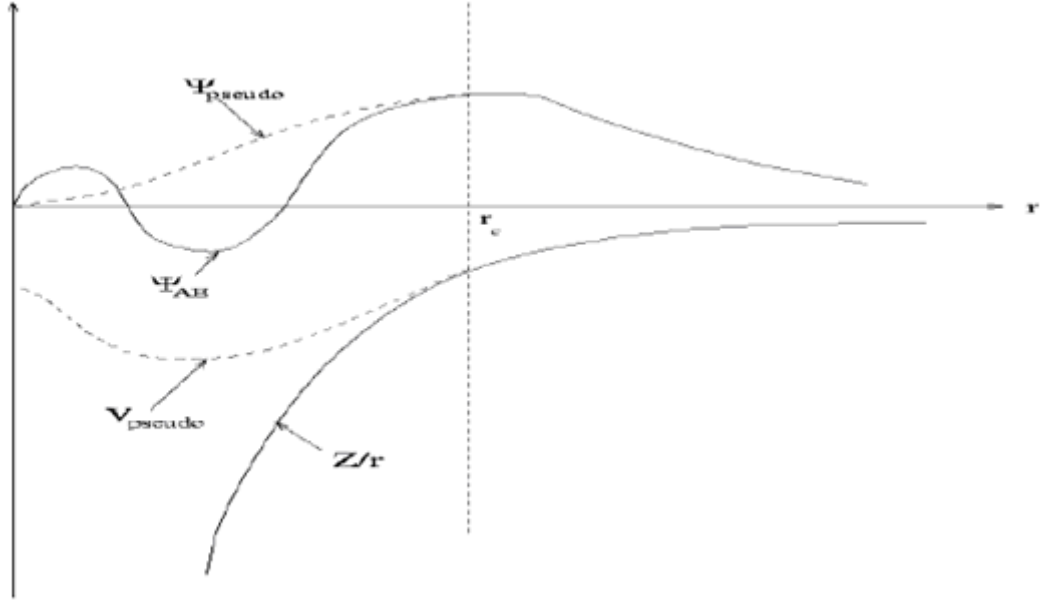
Şekil 3.1. Ters örgü uzayında FFT ızgarasının gösterimi.

3.2. Sözde-Potansiyel Yaklaşımı

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

Bir materyalin özellikleri atomun başına katılan elektronlar tarafından belirlenir. Örneğin; atom numarası 14 olan silisyum atomunun elektron dağılımı $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ dir. Bu dağılımda $1s^2 2s^2 2p^6$ yörüngelerinde bulunan elektronlar kor elektronları, $3s^2 3p^2$ yörüngesinde bulunan elektronlar ise değerlik (valans) elektronlarıdır. Kor elektronları çekirdeğin çevresine yerleşir ve atomun içine lokalize olurken değerlik elektronları başa katılır. Çekirdekle kor elektronlarının oluşturduğu sisteme iyon koru denir. Hesaplamalara kor elektronların dahil edilmesi genellikle düşünülmez. Materyalin özelliklerini belirlemek için iyonik potansiyel ve kor elektronların etkisinin birleşimini temsil eden ve Coloumb iyonik yerine geçen pseudo-potansiyel (sözde potansiyel) kullanılır. Kor elektronları çekirdeğin

potansiyeline dahil edildiğinden dolayı bir kristalin elektronik özelliklerinin belirlenmesinde iyon korlarının hiçbir etkisi yoktur. Bu özelliklerinin belirlenmesinde tamamen değerlik elektronları etkilidir. Bu yaklaşıma da pseudo-potansiyel (sözde potansiyel) yaklaşımı denir [75].



Şekil 3.2. Pseudo-potansiyel ve dalga fonksiyonu.

Şekil 3.2' den de anlaşılacağı gibi çabuk yakınsayan, kısa menzilli potansiyel olan V_{ps} (pseudo-potansiyel) bu özelliğinden dolayı dalga fonksiyonu hesaplamaları için tercih nedenidir. Ayrıca burada r_c kor bölgesinin yarıçapıdır.

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 değişmeler sözde-potansiyel hesaplamalarında anlamlıdır. Bu, çekirdeklerin komşu atomlar ile zayıfça etkileştiği ve onların çevresine duyarlı olmadığı sürece kabul edilebilir.

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 $V_{BB}(r)$ verir. V_{SP} sözde-potansiyel aşığıdaki sınırlamaları gidermek için tasarlanmıştır;

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

$$E_{BE} = E_{SP} \quad (3.21)$$

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

$$V_{SP}(r > r_c) = V_{BE}(r > r_c) \quad (3.22)$$

3) Söзде-yörüngemsiler (söзде-potansiyelin öz durumları) r_c kesilme yarıçapı dışında, bütün elektron öz durumları için özdeşdir:

$$\Psi_{SP}(r \rangle r_c) = \Psi_{BE}(r \rangle r_c) \quad (3.23)$$

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

$$\int_0^{r_c} dr r^2 |\Psi_{SP}(r)|^2 = \int_0^{r_c} dr r^2 |\Psi_{BE}(r)|^2 \quad (3.24)$$

Birinci sınırlama, söзде-atom ve bütün elektron atomunun değerlik enerjilerinde aynı spektruma sahip olmasını sağlar. İkinci sınırlama, kor bölgesi dışındaki potansiyelin söзде-potansiyel yaklaşımı tarafından değiştirilmediğini sağlar. Üçüncü ve dördüncü sınırlamalar, bütün elektron atom ve söзде-atomun logaritmik türevlerinin r_c kesilme yarıçapı dışında birinci kurala uymasını sağlar. Genelde kesilme yarıçapı r_c küçüldükçe söзде-potansiyel daha taşınabilir. Bununla birlikte, kesilme yarıçapının azaltılmasıyla, söзде-potansiyeli doğru olarak göstermek için daha ince bir grid ve daha fazla düzlem dalga gereklidir, bu anlamda söзде-potansiyel zorlaşır. Bu Kohn-Sham denklemlerini çözmek için gerekli, düzlem dalga yaklaşımları ile ilgilidir [68-75].

Söзде potansiyel yöntemlerin temel gereksinimi valans yoğunlukları ile kimyasal bağları birleştirmeyi sağlamaktır. Bu ise, söзде ve tüm elektron dalga fonksiyonlarının çekirdek yarıçapı etrafında benzer özellik göstermesini gerektirir. Söзде dalga fonksiyonlarından ötürü norm-conserving potansiyele ihtiyaç duyulmuştur. Bu potansiyellerin her biri sadece bir elektron taşıyabilir. Dolayısıyla söзде potansiyellerin saçılma özellikleri istenilen şekilde sonuç vermiş olur. Söзде potansiyel oluşturmak için seçilen metot şu şekildedir. Tüm-elektron hesaplamaları seçilen elektronik konfigürasyonda izole atomlar için yapılır. Bu, atomlar için valans elektron dalga fonksiyonun ortaya çıkmasını sağlar. İyonik söзде potansiyel için

parametrize form seçilir. Daha sonra bu parametreler ayarlanır. Tüm-elektron atomlardaki gibi aynı değiş tokuş-korelasyon potansiyeli ile yapılan sözde atom hesaplamaları sözde dalga fonksiyonu Ψ_{ps} yi verir. Bu prosedür sözde dalga fonksiyonu parametrize edildiğinde radyal Kohn-Sham eşitliklerinin doğrudan ters çevrilmesini öngörür. Eğer her bir dalga fonksiyonu, sözde ve tüm-elektron fonksiyonları normalize edilmiş ise norm-conserving kısıtlaması çekirdek yarıçapı dışındaki fonksiyonlar için de uyumlu hale gelir.

Ultrasoft sözde potansiyeller Vandervilt tarafından 1990 yılında tanıtılmıştır. Bu çalışma düzlem dalga temel seti için uygun olabilecek düşük kesilim enerjisi ile hesap yapmayı öngörmüştür. Diğer bir ultrasoft potansiyel yaklaşımı da yüksek kesilim enerjili durumlarda sadece düzlem dalga seti için gereklidir. Bu, sıkı bağlı yörüngemsilerin sahip olduğu atomların kor bölgesi içindeki ağırlıklarının dikkate alındığı durumlar için geçerlidir. Böylesi durumlarda temel seti indirgemek için uygulanan tek yol kor bölgesindeki yörüngemsilerle yük durumunun birleşiminden oluşan durumun norm-conserving potansiyelle uyuşmasıdır. Böylece sözde dalga fonksiyonu, kor içindeki durum kadar kolay elde edilebilir hale gelmiş olur.

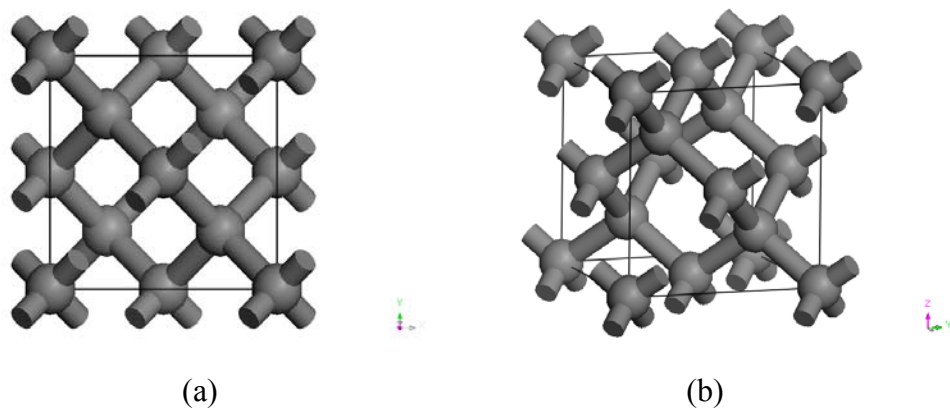
4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Bu çalışmada (6,0) Zigzag Karbon Nanotüp (CNT)'nin sensör özelliğini ortaya koymak amacıyla CNT'nin elektriksel ve yapısal özellikleri yoğunluk fonksiyoneli teorisini (DFT) temel alan CASTEP paket programı kullanılarak belirlenmektedir.

CNT'nin sensör özelliği ortaya koymak amacıyla tüp Hidrojen atomları ile etkileştirilecek ve artan Hidrojen sayısına bağlı olarak elektriksel özelliklerdeki değişimler hesaplanacaktır. Bu tür hesaplamalarda hesaplama yapılacak yapı için programın başlangıç şartlarını belirlemek oldukça önemlidir. Bu amaçla ilk olarak CNT gibi karbon atomlarından oluşan elmas ve grafit için optimum hesaplama şartları belirlenecektir.

4.1. Hesaplama Şartlarının Belirlenmesi

Elmas, karbonun çok iyi bilinen kristal yapısıdır. Atomlar birbirleri ile sp^3 şeklinde bağlanır. Çok sert bir yapıya sahip olması başlıca özelliğidir. sp^3 ile tanımlanan bağlanmada karbon atomları birbirleri ile piramit bir geometri oluşturur ve her atomda dört bağ bulunur (şekil 4.1.(a) ve (b)).



Şekil 4.1. Elmas yapı (a) elmas yapının üstten görünümü (b) elmas yapının x-y düzlemindeki görünümü

Hesaplamaların hangi şartlarında yapılması gerektiğini tespit etmek amacı ile Elmas yapının ilkel hücresi için CASTEP paket programının menüsündeki Coarse, Medium, Fine, Ultrafine seçimleri için ayrı ayrı optimizasyonlar gerçekleştirildi. Bu

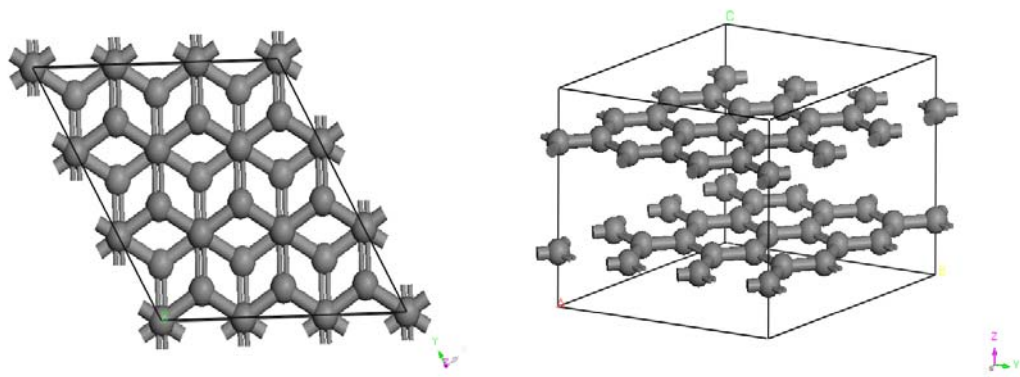
optimizasyonlar sonucunda elde edilen örgü parametresi ve toplam enerji değerleri çizelge 4.1’ de verilmektedir.

Çizelge 4.1 incelendiğinde elde edilen sonuçların fine ve ultrafine seçimleri için birbirine çok yakın olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.1.Castep paket programda elmas yapı için optimum şartların belirlenmesi

CASTEP	Giriş Parametreleri		Hesaplama Sonuçları	
	Kesilim Enerjisi (eV)	k-point	Enerji (eV)	Örgü parametresi (Å°)
Coarse	200	4x4x4	-309,72	2,95
Medium	240	6x6x6	-311,18	2,53
Fine	280	8x8x8	-311.56	2,50
Ultrafine	310	8x8x8	-311.65	2,49

Diğer taraftan Grafit karbonun çok iyi bilinen başka bir kristal yapısıdır. Grafit yapıda (grafit plakalarda) karbon atomları birbirleri ile sp^2 şeklinde bağlanır. sp^2 ile tanımlanan bağlanmada karbon atomları birbirleri ile üçgen bir geometri oluşturur ve her atomda üç bağ bulunur (şekil 4.2. (a) ve (b)). Bu yapıdaki bağlar CNT’lerdeki bağlarla benzeşmektedir.



Şekil 4.2. (a) grafitin üstten görünümü (b) grafitin y-z düzlemindeki görünümü

Grafit yapısı için CASTEP menüsündeki hesaplama seçimleri için elde edilen sonuçlar çizelge 4.2’de verilmektedir. Grafit hesaplamalarında da elmas yapısı için elde edilen sonuçlarında olduğu gibi fine ve ultrafine seçimleri için enerji ve bağ mesafesi değerlerinin değişmediği görülmektedir.

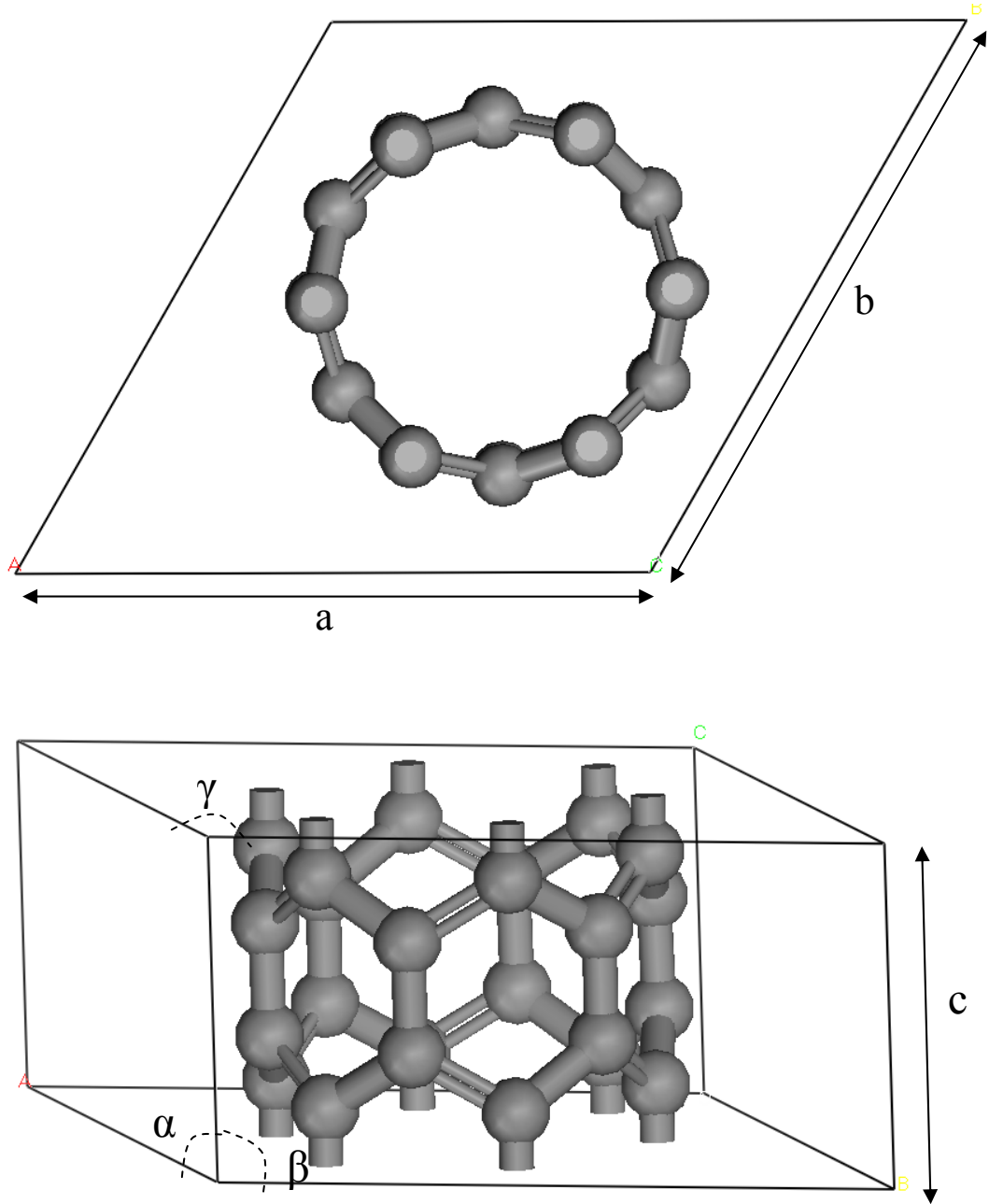
Elmas ve grafit için yapılan bu incelemeler sp^3 ve sp^2 bağlanmaları sergileyen karbon yapıların CASTEP hesaplamalarında FINE seçiminin hassas sonuçlar elde etmek için yeterli olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.2. Castep paket programda grafit için optimum şartların belirlenmesi

CASTEP	Giriş Parametreleri		Hesaplama Sonuçları	
	Kesilim Enerjisi (eV)	k-point	Enerji (eV)	Bağ mesafesi ($\text{\AA}$)
Coarse	200	7x7x4	-309,99	1,41
Medium	240	9x9x5	-311,40	1,42
Fine	280	12x12x6	-311,83	1,41
Ultrafine	310	12x12x6	-311,95	1,41

Bu tezdeki bütün hesaplamalar CASTEP paket programında “FINE” seçimi için Ultrasoft sözde potansiyel kullanılarak GGA-PW91 değiş-tokuş korelasyon fonksiyonu ile ab-initio olarak gerçekleştirilecektir.

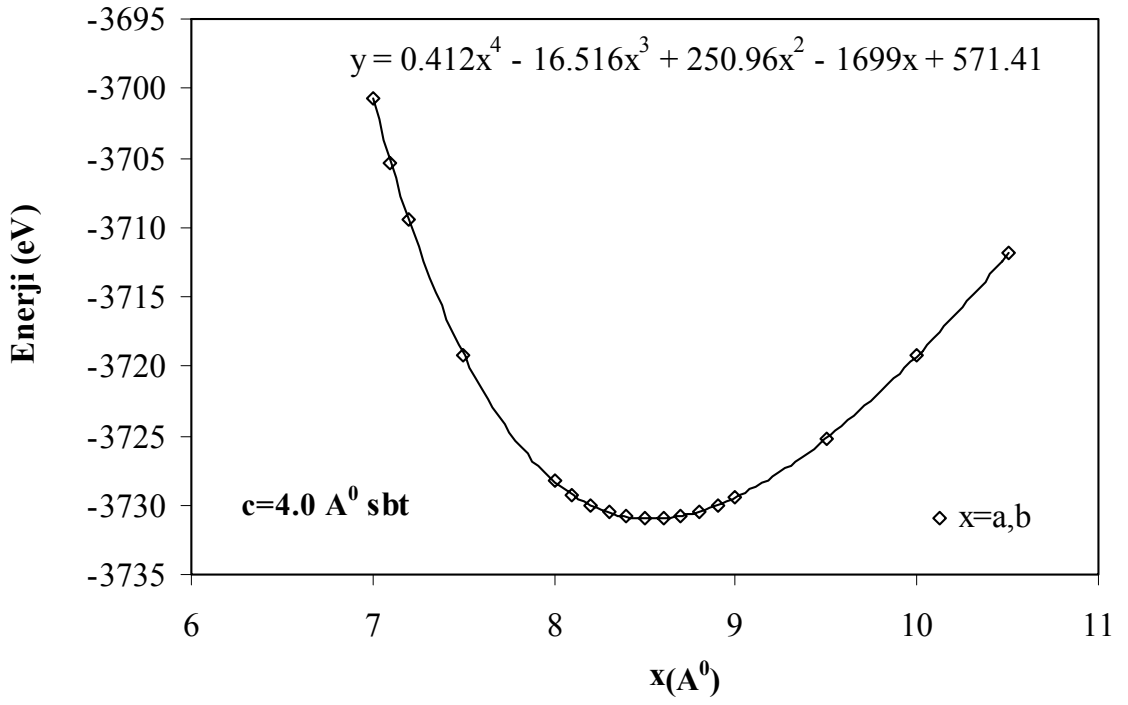
4.2. (6,0) Zigzag Karbon Nanotüp'ün Optimizasyonu



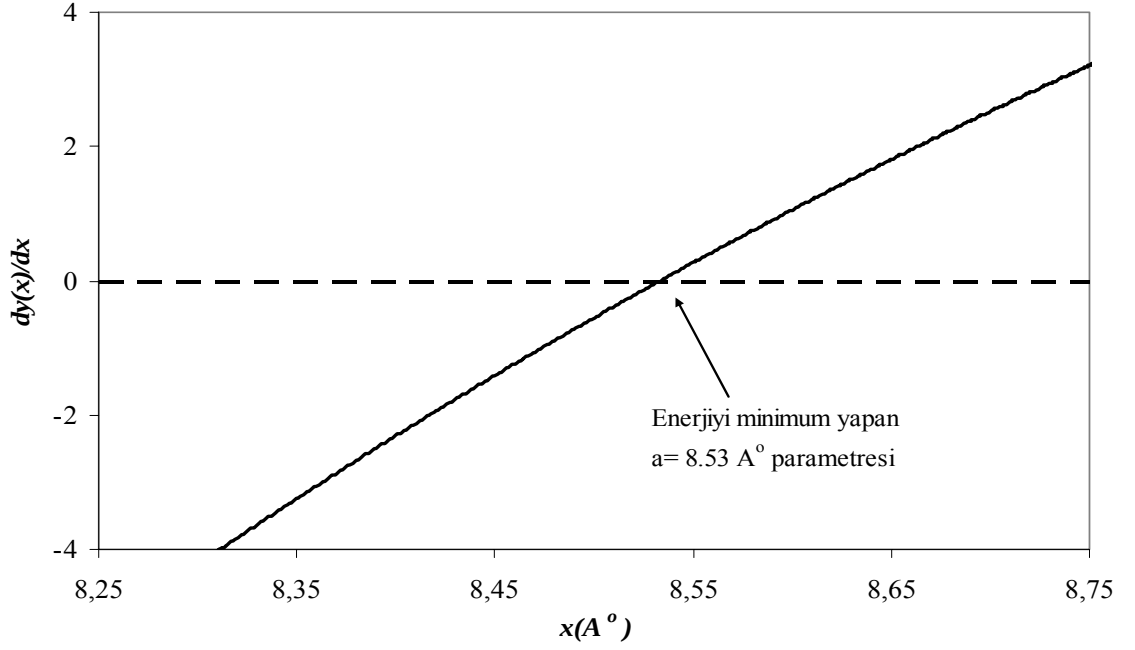
Şekil 4.3. (6,0) Zigzag CNT a) üstten görünümü (b) x-y düzlemindeki görünümü

Bu çalışmada, elmas ve grafit için yapılan hesaplamalardan belirlenen başlangıç şartları kullanılarak, (6,0) zigzag CNT'nin (şekil 4.4) minimum enerjili geometrisi örgü parametrelerine bağlı olarak toplam enerjideki değişimler incelenerek tespit edilmiştir. Bu amaçla ilk olarak CNT $\alpha=90^\circ$, $\beta=90^\circ$ ve $\gamma=120^\circ$ açılarına ve keyfi $a=b$, c kenar uzunluklu bir P1 hücresi içersine yüzeyi c kenarına paralel olacak

şekilde yerleştirilmiştir (Şekil 4.4). Minimum enerjili geometri sabit c parametresi için $a=b$ 'nin değişen değerlerine karşı toplam enerjinin değişim eğrileri oluşturularak belirlemek mümkündür. Şekil 4.3'de enerji hesabı yaparak $c=4.0 \text{ Å}^0$ için elde edilen toplam enerjinin x parametresine bağlı değişimi görülmektedir.



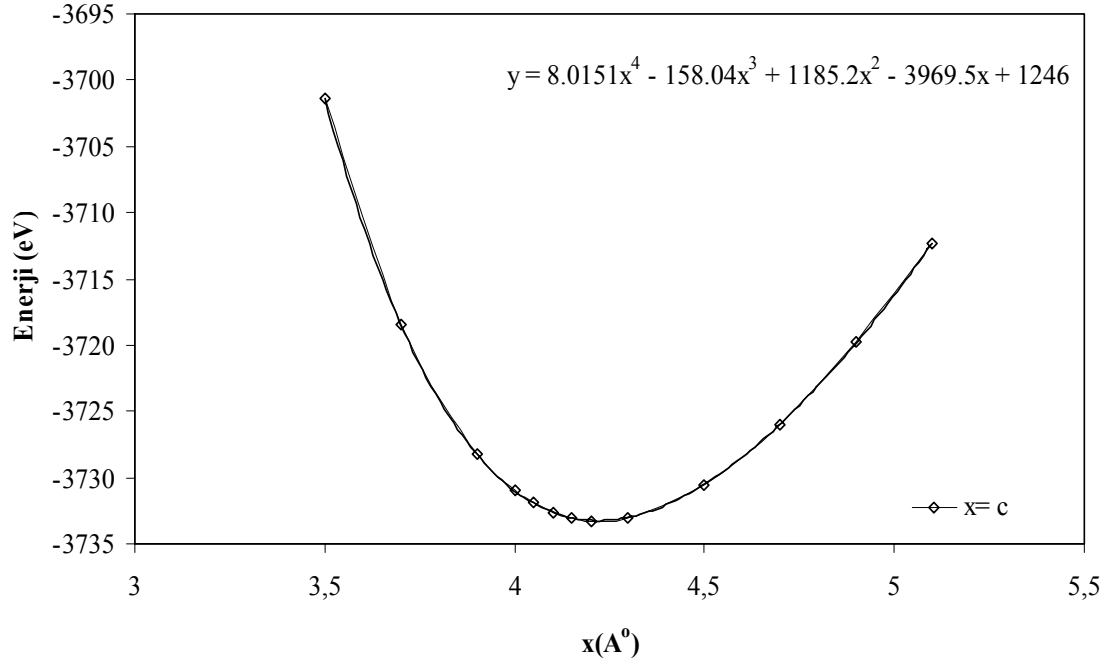
Şekil 4.4. (6,0) Zigzag CNT için $a=b$ nin değişen değerlerine karşılık gelen toplam enerji



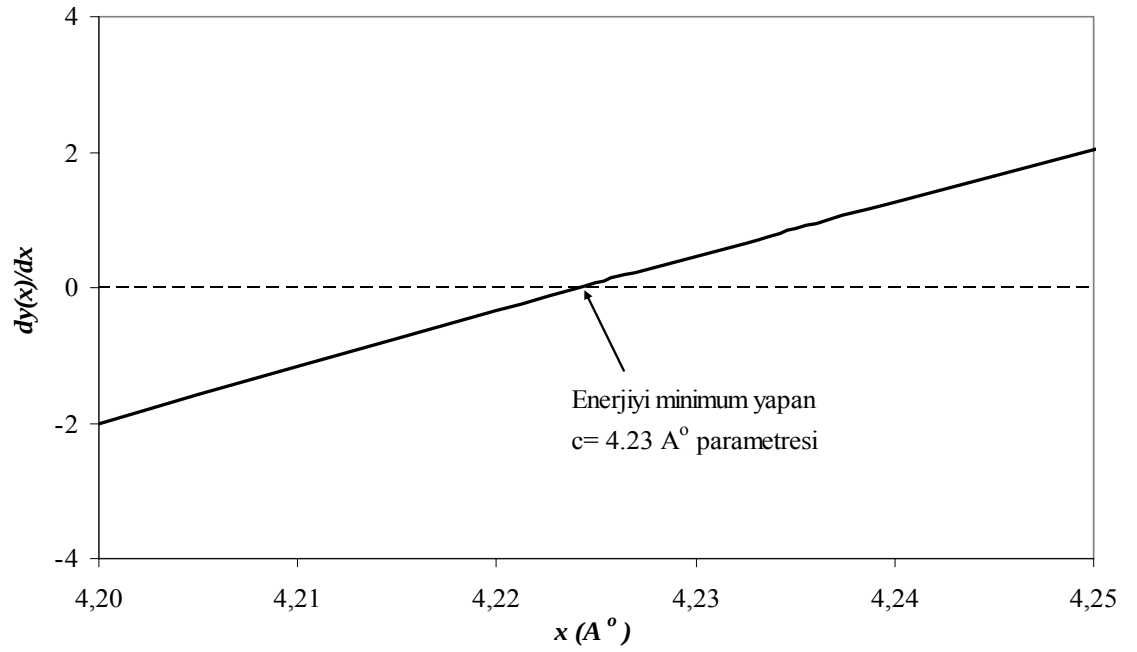
Şekil 4.5. (6,0) Zigzag CNT için x' in minumun enerjiye sahip örgü parametresi

Grafik incelendiğinde eğrinin belirli bir parametre değeri için bir minimuma sahip olduğu görülmektedir. Bu minimuma karşı gelen örgü parametresini belirlemek amacı ile eğriye 4. dereceden bir polinom fit edilmiş ve elde edilen polinomun 1. türevini sıfır yapan parametre değeri $x=8.53 \text{ Å}$ olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.5). Tespit edilen $x=8.53 \text{ Å}$ hücre kenar uzunluğu için tüp çapı $R= 4,795 \text{ Å}$ olarak ölçülmüştür.

Hücrenin $x=a=b= 8,53 \text{ Å}$ ($R= 4,798 \text{ Å}$) kenar uzunlukları sabit alınarak c parametresinin minimum enerji değerine karşılık gelen değeri a ve b parametrelerinin belirlenmesinde takip edilen yöntem kullanılarak $c= 4.23 \text{ Å}$ olarak tespit edilmiştir (Bkz. Şekil 4.6 ve Şekil 4.7).



Şekil 4.6. (6,0) Zigzag CNT için c ' nin değişen değerlerine karşılık gelen toplam enerji

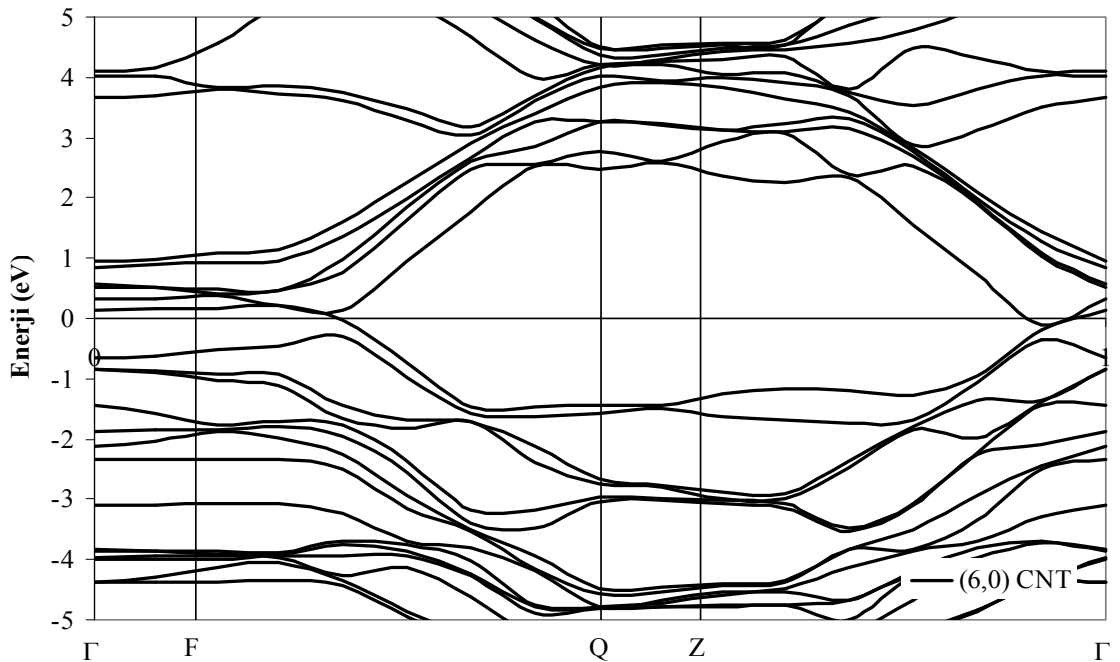


Şekil 4.7. (6,0) Zigzag CNT için c ' nin minimum enerjiye sahip örgü parametresi

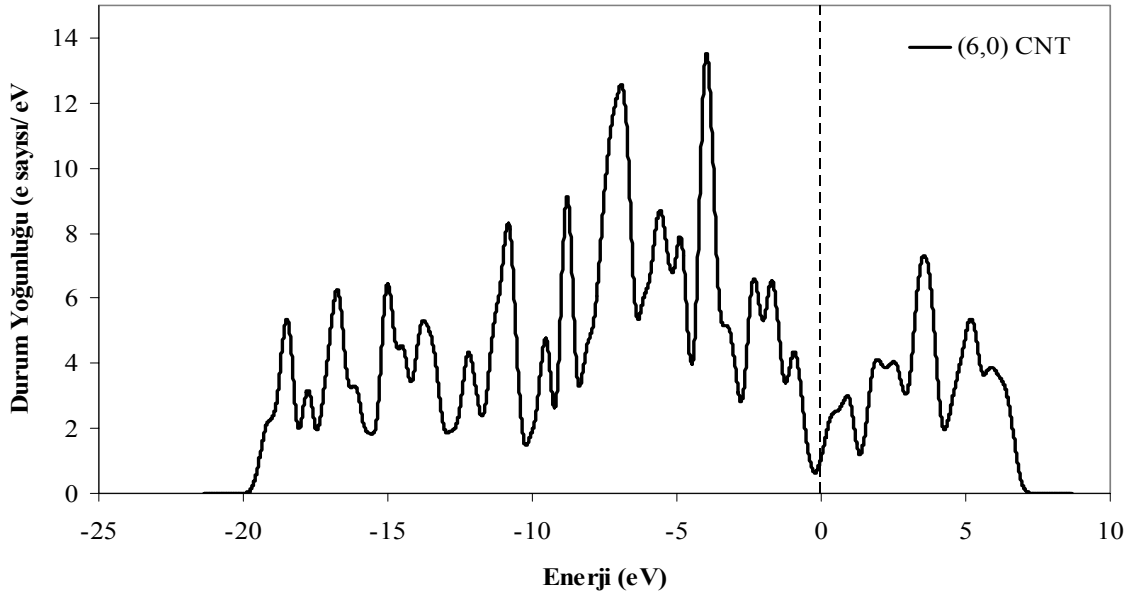
Yapılan bu iki minimizasyon işlemi sonucunda (6,0) zigzag CNT'nin minimum enerjili geometrisinin $a=b= 8,53 \text{ Å}$ ve $c= 4,23 \text{ Å}$ olan hücre içerisinde yüksekliği $h=2,84 \text{ Å}$ ve çapı $R= 4,789 \text{ Å}$ olan bir tüp olduğu tespit edilmiştir (Bkz. Şekil 4.7).

4.3. (6,0) Zigzag Karbon Nanotüp'ün Enerji Bant Yapısı

(6,0) Karbon nanotüp için yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen minumum enerjili nanotüp geometrisi için hesaplanan $a=b= 8,53 \text{ Å}$ ve $c= 4,23 \text{ Å}$ enerji bant yapıları ve durum yoğunlukları Şekil 4.8 ve 4.9'da gösterilmektedir. Şekil 4.8 ve 4.9 incelendiğinde (6,0) karbon nanotüp'ün iletken olduğu görülmektedir. Yasak enerji aralığı, en yüksek dolu moleküler yörüngesi (HOMO) ve en düşük boş moleküler yörüngesi (LUMO) arasındaki değer olarak da tanımlanabilir. Aynı zamanda bu tanım, katıhal fiziğindeki değerlik bandı ve iletkenlik bandını oluşturan moleküler yörüngeleri ifade etmektedir [19].



Şekil 4.8. (6,0) Zigzag CNT' nin Enerji Bant Yapısı



Şekil 4.9. (6,0) Zigzag CNT' nin Durum Yoğunluğu

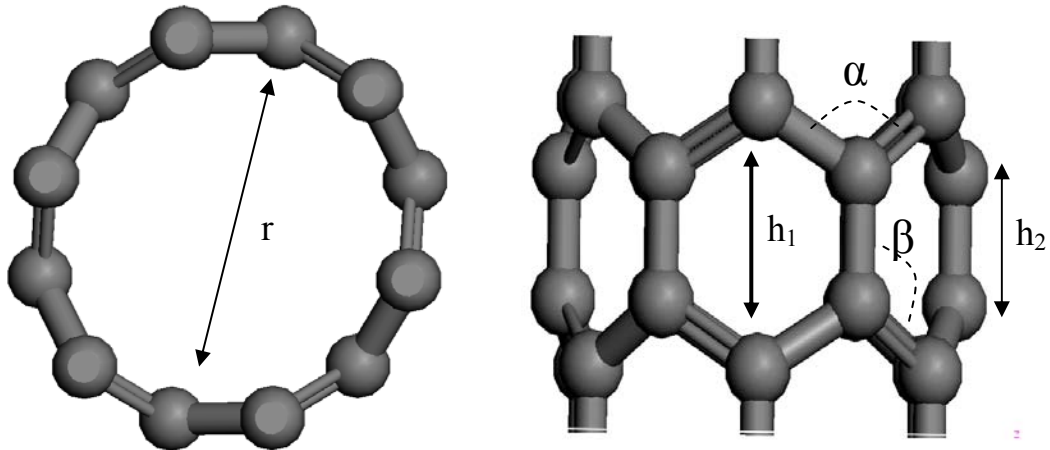
(6,0) Zigzag Karbon nanotüp (CNT) için yapılan teorik hesaplamalar göstermektedir ki CNT'nin elektronik özelliği Chirality vektörüne bağlı olarak değişir [1,20,51]. [Çizelge 4.3. de Chirality vektörünün dürülme doğrultusuna göre elde edilen (6,0) zigzag karbon nanotüpün yasak enerji aralığı değerleri verilmiştir.]

Çizelge 4.3. Zigzag karbon nanotüp (CNT) nin elektronik özellikleri

Nanotüp	Yasak Enerji Aralığı $E_g(\text{eV})$	$(2m+n)/3$
(6,0) Zigzag	0	$12/3=4$ Metalik

4.4. (6,0) Zigzag Karbon Nanotüp'ün İzole Geometrisi

Örgü parametresi $a=22 \text{ Å}$ $b=22 \text{ Å}$ $c=4,230 \text{ Å}$ (şekil 4.9) hücre parametreleri r , h_1 , h_2 , α , β mesafeleri (şekil 4.10) ölçülerek ortalamaları alındı.



Şekil 4.10. (6,0) Zigzag izole CNT' nin geometrik ölçümlerinin sırasıyla x-y ve x-z düzlemlerindeki gösterimi

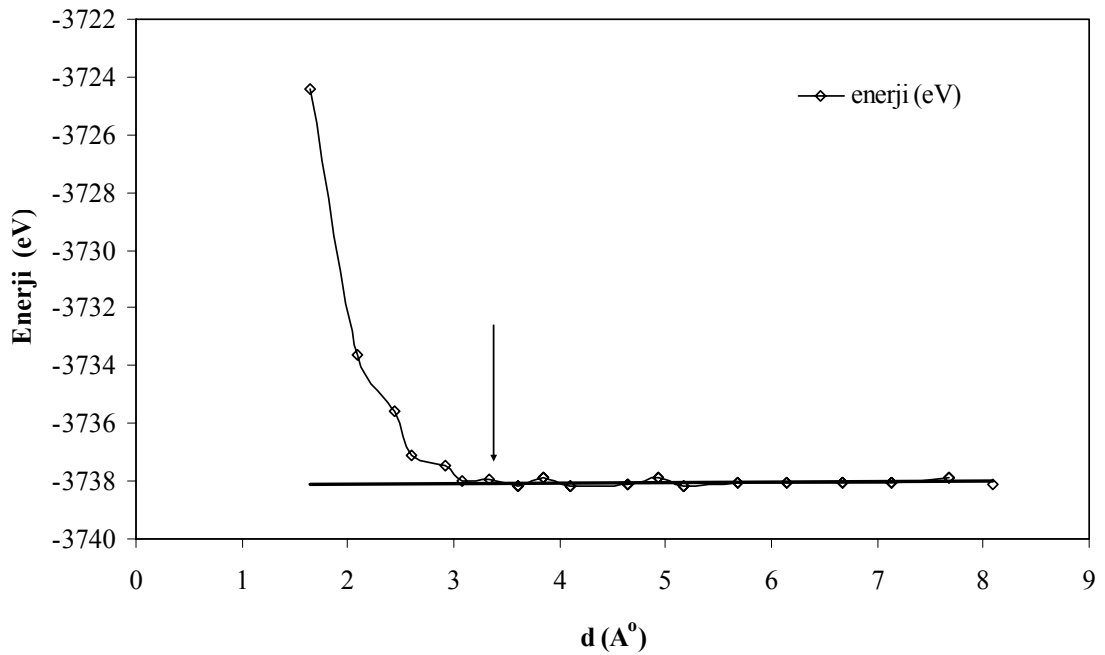
Çizelge 4.4. (6,0) Zigzag İzole CNT'nin geometrik ölçümleri

R (Å^0)	h_1 (Å^0)	h_2 (Å^0)	α (Å^0)	β (Å^0)
4,786	2,832	1,398	120,066	119,963

İzole bir (6,0) CNT elde etmek amacı ile optimize (6,0) Zigzag CNT a ve b kenar uzunlukları $6,5 \text{ Å}^0$ ile $13,0 \text{ Å}^0$ arasında değiştirilerek P1 hücreleri içerisine yerleştirilerek enerji hesabı yapılmıştır. Tüplerin birbirine olan mesafesi ölçüldü ve Enerji hesabı yapıldı. Tüpün komşuna göre potansiyelleri belirlendi. Bu hesaplamalar sonucunda elde edilen toplam enerji değişimi tüpler arası mesafe ve kenar uzunluğuna karşı çizelge 4.5'de verilmiştir.

Çizelge 4.5. (6,0) Zigzag CNT'nin örgü kenar uzunluğuna karşı toplam E değişimi

a=b (Å ⁰)	mesafe (Å ⁰)	enerji (eV)
6,5	1,646	-3724,4220
7	2,088	-3733,6310
7,25	2,438	-3735,5900
7,5	2,609	-3737,1270
7,75	2,927	-3737,4910
8	3,087	-3738,0110
8,25	3,34	-3737,9260
8,5	3,608	-3738,1420
8,75	3,839	-3737,8980
9	4,107	-3738,1620
9,5	4,641	-3738,1240
9,75	4,925	-3737,8760
10	5,175	-3738,1580
10,5	5,675	-3738,0710
11	6,141	-3738,0770
11,5	6,674	-3738,0300
12	7,14	-3738,0640
12,5	7,674	-3737,8920
13	8,085	-3738,0900



Şekil 4.11. (6,0) Zigzag karbon nanotüplerin birbirine olan mesafeleri ve enerji hesabı

Şekil 4.11’de tüpler arası mesafeye bağlı olarak toplam enerjinin değişimi verilmektedir. Bu grafik incelendiğinde, tüpler arası mesafe $d= 3.5 \text{ Å}$ değerini geçtiğinde toplam enerjinin değişmediği görülmektedir. Bu durum $d= 3.5 \text{ Å}$ dan sonra tüplerin birbirleri ile etkileşmediğine işaret etmektedir.

4.5. Karbon Nanotüp’ün Basınca Bağlı Değişimi

Basınç altında katıların elektronik ve kristal yapılarında oluşan değişimler sadece fizikte değil, kimyada, biyolojide ve jeolojide uygulama alanı bulmuştur. Bridgman’ın [35] ilk çalışmasından bu yana katı hal fiziğinde güncelliğini sürdüren bu konudaki teorik araştırmalarda modern yaklaşım, Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisine (DFT) dayanan, enerji bant hesaplamalarıyla gerçekleştirilmektedir. Materyaller, basınca farklı yollardan tepki verirler ve bununla birlikte, basınç etkisiyle faz dönüşümleri, göz önüne alınan yapılar, termodinamiklere göre farklı kategorilerde sınıflandırılırlar. Faz değişiminin, termodinamik sınıflandırması ilk

olarak Ehrenfest tarafından önerilmiştir ve termodinamik sınıflandırma Ehrenfest sınıflandırması olarak bilinir. Serbest enerji G , faz değişimi boyunca sürekli sabit kalır; fakat hacim(V), entropi (S), ısı kapasitesi (C_p), sıkıştırılabilirlik (k) ve termal genleşme (α) süreksiz değişim içerirler.

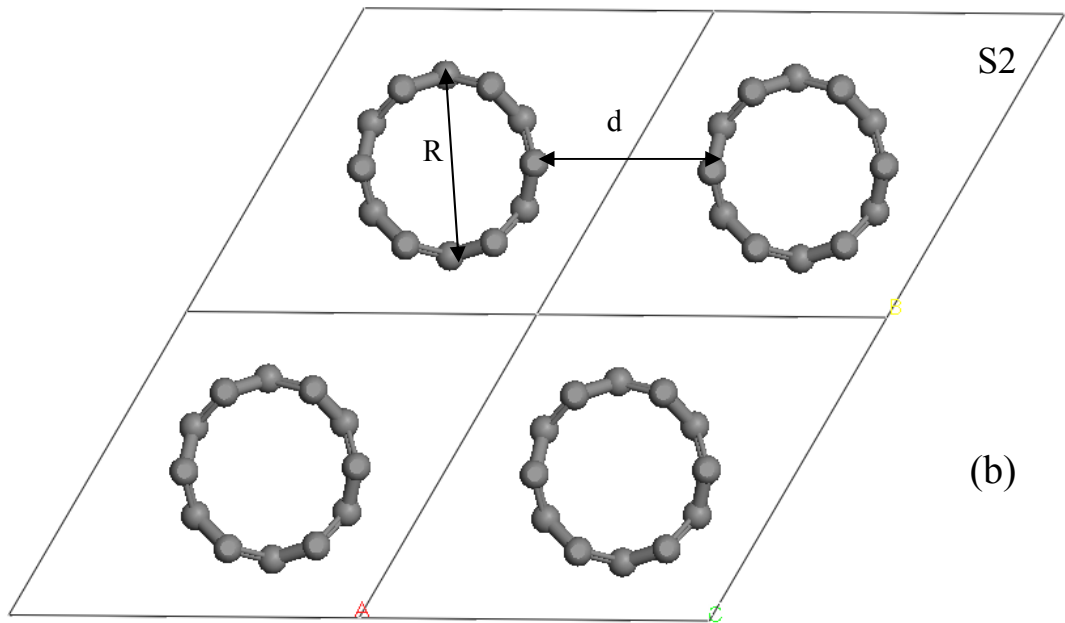
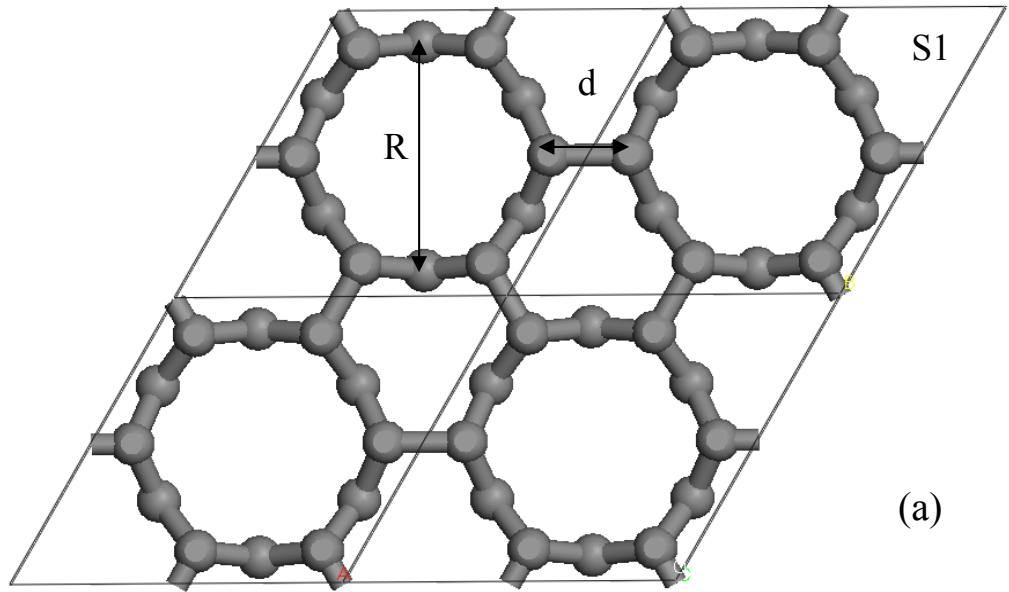
Ehrenfest, süreksizlik gösteren termodinamik değişkenlerin fonksiyonu olarak, faz geçişlerini sınıflandırmıştır.

Faz geçişleri kinetik açıdan iki kategoride tanımlanır:

- (i) Yer değişimli (displesive)
- (ii) Yeniden yapılandırılabilir (reconsractive)

Displesive faz geçişleri, bağların küçük deformasyonları ile oluşur. Reconsructive geçişlerde ise, dönüşüm içinde, geniş yapısal değişimler gözlenir ve birincil ya da ikincil bağların kırılmasıyla bağlar yeniden oluşur.

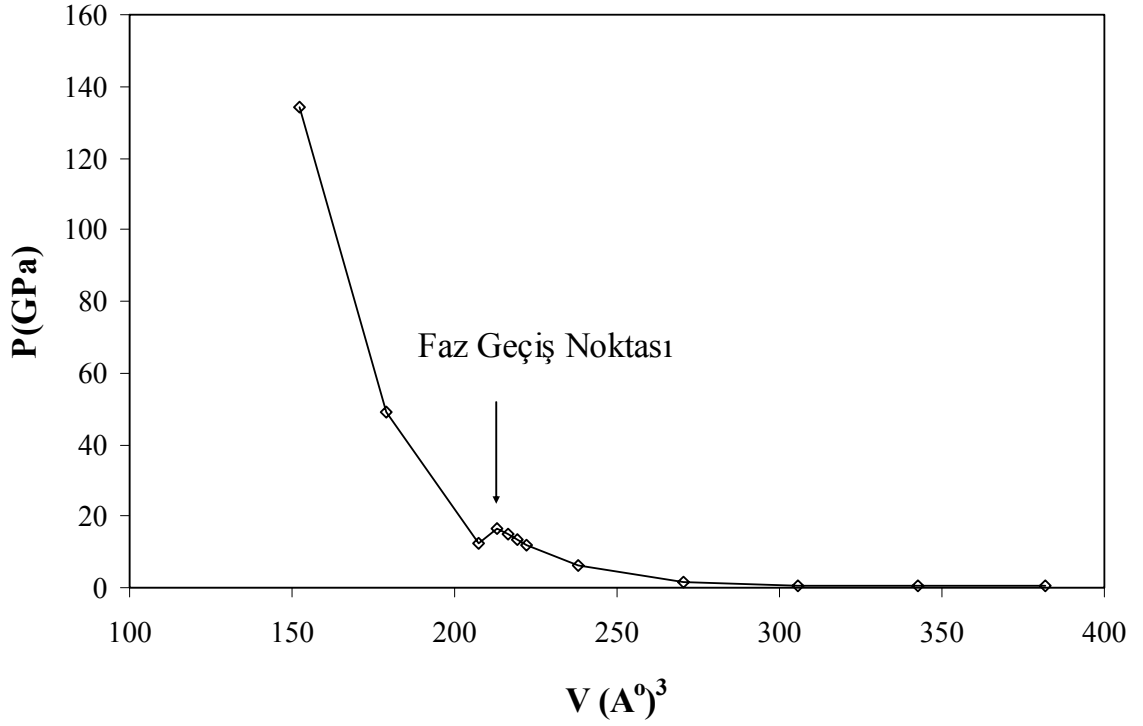
Basıncın artmasıyla, yapıdaki simetri bozularak faz geçişine uğrarlar. Faz geçişi sonunda karbon nanotüpün elektronik yapısı ve optik özellikleri değişime uğrayacaktır.



Şekil 4.12. (6,0) Zigzag CNT (a) $a=b=6.0 \text{ Å}$ ve (b) $a=b=9.5 \text{ Å}$ için optimizasyon sonucu tüp yapıları

(6,0) Zigzag CNT'nin basınç altında davranışını incelemek amacı ile hücre hacmi değiştirilerek basınç ve optimizasyon hesaplamaları yapılmıştır. Hacim değişimi hücre parametrelerindeki c = sabit a ve b birlikte değiştirilerek oluşturulmuştur.

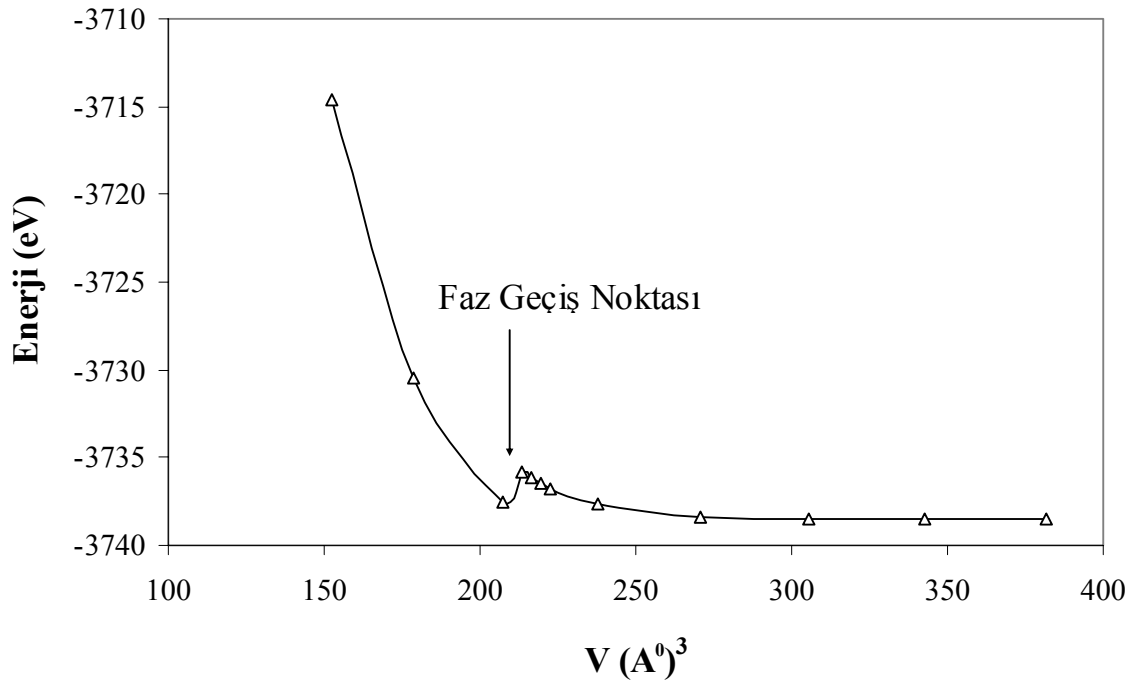
Her bir hacim değeri için enerji, stres basınç, enerji bant yapısı ve hal yoğunluğu hesaplamaları GGA-PW91 korelasyon fonksiyonu ve sözde potansiyel kullanılarak yapılmış ve elde edilen sonuçlar analiz edilmiştir.



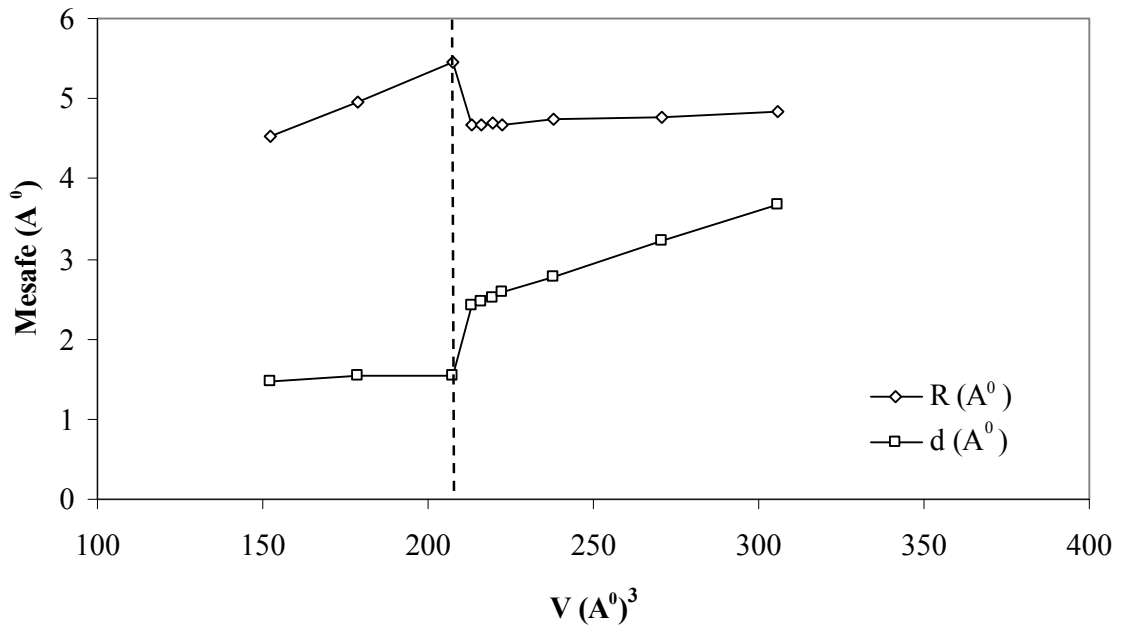
Şekil 4.13. (6,0) Zigzag CNT' nin basınç hacim değişimi

Bu çalışma göstermiştir ki, (6,0) Karbon Nanotüp , basınç altında yeniden yapılandırılabilir faz geçişi sergilenmektedir. Burada dış basınç uygulamasının yerine örgü parametresi küçültülerek tüpe basınç uygulanmıştır. Şekil 4.13 incelendiğinde $P_c = 16$ GPa da bir faz geçişinin meydana geldiği görülmektedir. Tüpler bağlı durumda iken basıncın azalmasıyla faz geçişi oluşur ve tüpler bağımsız duruma geçmektedir. V-P değişimini iki farklı eğri sergilemektedir. Kritik bir V_c hacmin altındaki V-P değişimi tüplerin bağlı olduğu S1 durumuna karşılık gelirken V_c 'nin üzerindeki hacimlerde tüpler artık birbirinden bağımsız S2 durumundadır.

Bu durum şekil 4.14'de çizilen hacim toplam enerji değişiminde de kendisini göstermektedir.



Şekil 4.14. (6,0) Zigzag CNT' nin enerji hacim değişimi



Şekil 4.15. (6,0) Zigzag CNT' nin tüp çapı ve tüp mesafesinin hacimle beraber incelenmesi

Diğer taraftan tüp çapı ve tüpler arası mesafesi hacme bağlı değişimleri incelendiğinde basınç altında oluşan faz geçişi açık olarak kendini göstermektedir.

Şekil 4.15 incelendiğinde $100 \text{ Å}^0 < V < 200 \text{ Å}^0$ aralığında hacim değişiminde (d) tüpler arasındaki mesafe çizgisi sabit bir eğri olarak görülmektedir. Hacim artarken tüpler arası mesafe (d)'nin değişmemesi bize tüplerin birbirleri ile bağ yaptığını gösterir. $210 \text{ (Å}^0)^3$ sonra hacim ve tüpler arasındaki mesafe belirgin olarak artmaktadır. Bu değişim tüpler arasındaki bağın koptuğunu ve artık tüplerin birbirleri ile bağ yapmadığını gösterir.

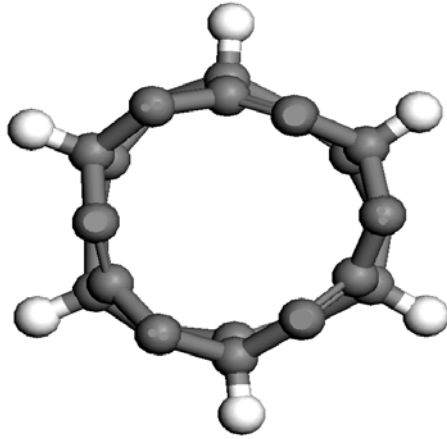
Bu iki sonuç birleştirildiğinde açıkça $210 \text{ (Å}^0)^3$ hacim değerinin altında tüpler birbirleriyle sıkı bir etkileşim içinde olduğu ve kristal yapı oluştururken $210 \text{ (Å}^0)^3$ un üstündeki hacimlerde bağımsız hale geçtiği söylenebilir.

Çizelge 4.6. (6,0) Zigzag CNT'nin geometrik parametrelerinin basınç altında değişim

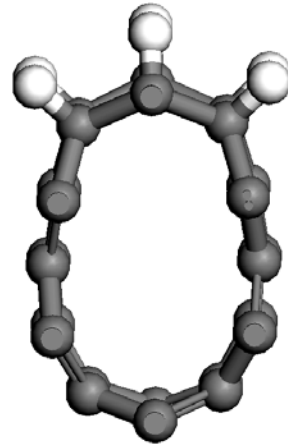
$c(\text{Å}^0)$	$a=b(\text{Å}^0)$	enerji(eV)	stress pressure(GPa)	çap R (Å^0)	Bag mesafesi h (Å^0)
4,23	6	-3714,61885	134,3504	4,53	1,466
4,23	6,5	-3730,43125	48,8228	4,951	1,549
4,23	7	-3737,5845	12,4057	5,454	1,541
4,23	7,1	-3735,8502	16,7127	4,683	2,417
4,23	7,15	-3736,18226	14,9578	4,682	2,468
4,23	7,2	-3736,49108	13,3015	4,69	2,51
4,23	7,25	-3736,74503	12,0371	4,682	2,575
4,23	7,5	-3737,67955	6,2323	4,735	2,772
4,23	8	-3738,40758	1,5745	4,773	3,227
4,23	8,5	-3738,45372	0,4994	4,833	3,673
4,23	9	-3738,50567	0,4675	4,638	4,363
4,23	9,5	-3738,48133	0,2824	4,825	4,678

4. 6. Karbon Nanotüp'ün Sensör Özellikleri

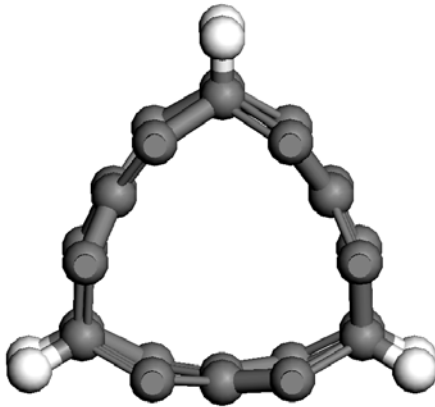
CNT'nin sensör özelliklerini ortaya koymanın en temel yollarından bir tanesi yabancı atomlarla tüpün etkileşerek elektriksel özelliklerindeki değişimleri ortaya çıkarmaktır. Böyle bir incelemede yabancı atom oranları için tüple etkileşme şekillenimlerinin etkisinin belirlenmesi oldukça önemlidir. Bu amaçla % 25 Hidrojen adsorblanmış CNT için üç farklı hidrojen şekillenimi oluşturulmuş ve geometrik optimizasyonlar gerçekleştirilmiştir. Optimizasyon sonucunda elde edilen geometriler şekil 4.16' de verilmektedir.



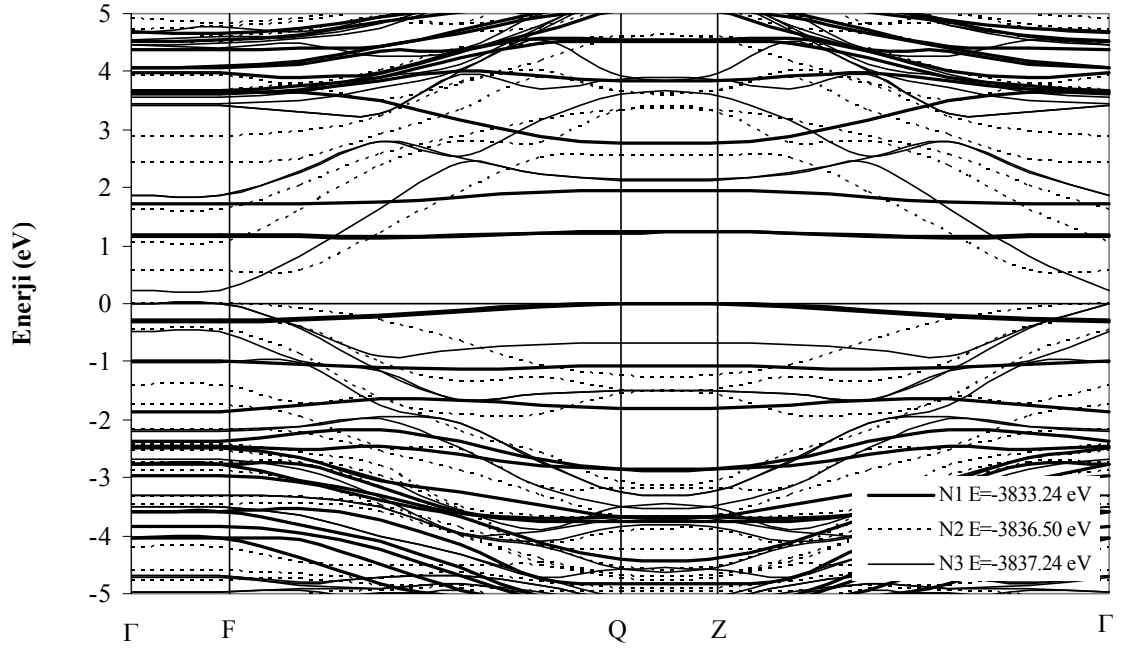
(a) N1 E=-3833,24 eV



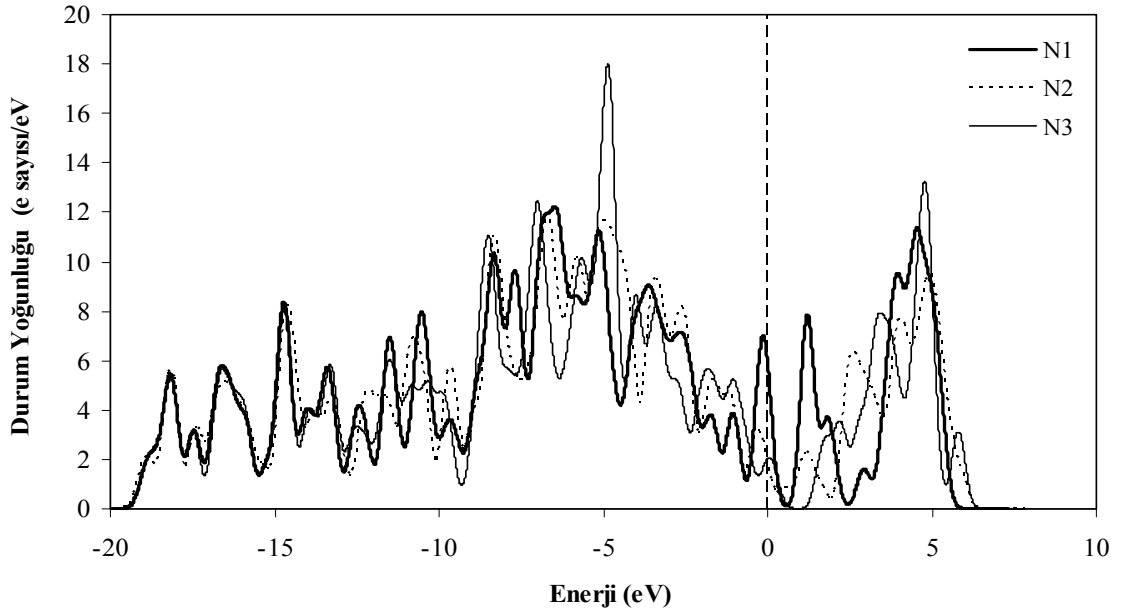
(b) N2 E=-3836,50 eV



Şekil 4.16. (6,0) Zigzag CNT' ye üç farklı Hidrojen şekillenimi



Şekil 4.17. (6,0) Zigzag CNT' ye altı tane Hidrojenin farklı olasılıklarda bağlanması ile oluşan bant yapısı

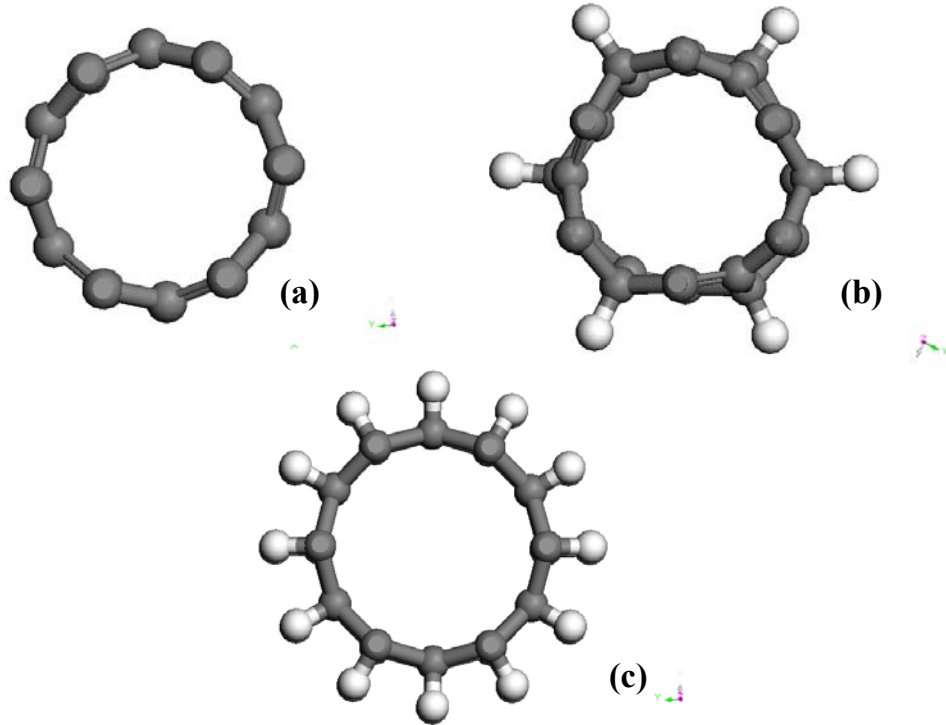


Şekil 4.18. (6,0) Zigzag CNT' ye altı tane Hidrojenin farklı olasılıklarda bağlanması ile oluşan durum yoğunluğu

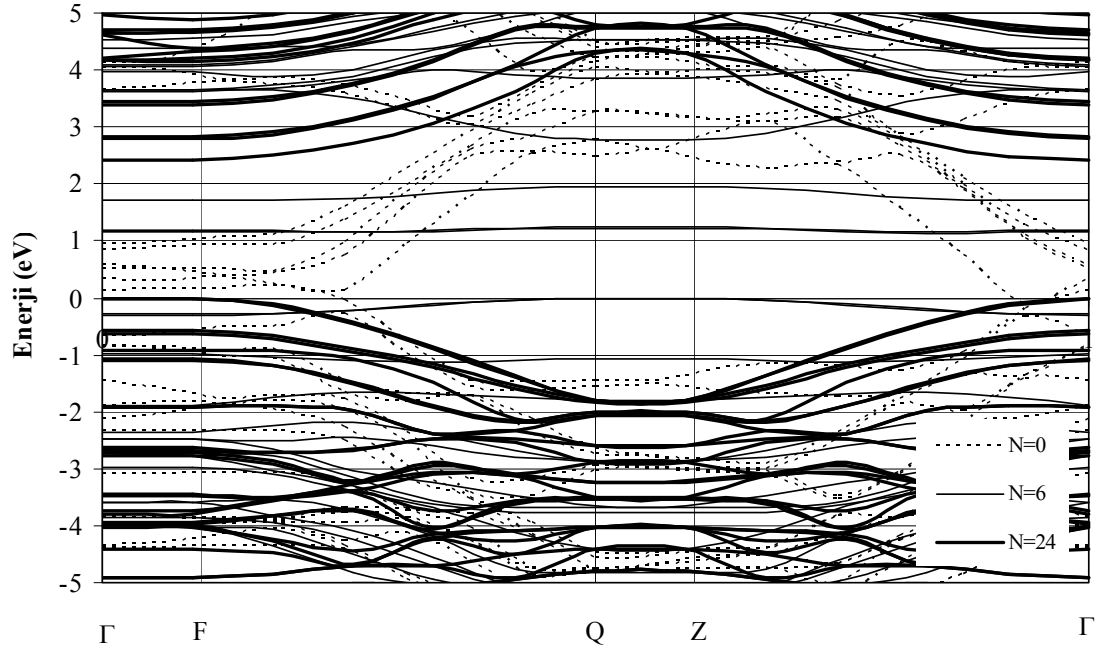
Hesaplamalar seçilen üç farklı N1, N2 ve N3 şekillenimleri için ulaşılan geometrik yapıların ve toplam enerjilerin birbirinden oldukça farklı olduğunu göstermektedir.

N1, N2 ve N3 şekillenimi için yapılan enerji bant yapısı ve elektron durum yoğunluğu hesaplamaları şekil 4.17 ve 4.18 da kıyas yapmak amacıyla üst üste çizilmiştir. Bu grafikler incelendiğinde toplam enerji ve geometrik yapıdaki değişimin paralel olarak enerji bant yapısı ve elektron durum yoğunluğu dağılımları da değişmektedir. Gerçek bir sistemde bu durumların hepsi bir arada ortaya çıkabileceğinden sistemin enerji bant yapısı ve elektron durum yoğunluğu dağılımı bu şekillenimlerden elde edilen dağılımın ortalaması olarak hesaplanabilir.

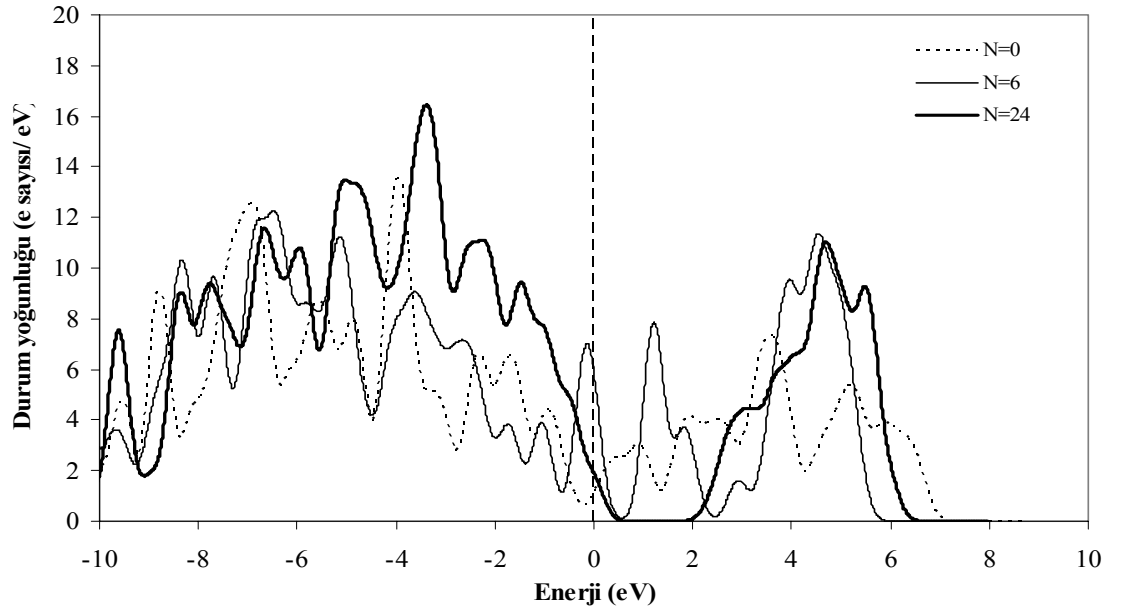
(6,0) Zigzag CNT'nin hidrojen adsorbsiyon oranına bağlı olarak elektriksel ve yapısal özelliklerindeki değişimi görmek amacı ile farklı Hidrojen oranları 0, 1/24, 2/24, 4/24, 6/24, 8/24, 9/24, 10/24, 11/24, 12/24, 16/24 ve 24/24 için geometrik optimizasyonlar yapılarak incelemesinden enerji bant yapısı ve elektron durum yoğunluğu hesaplamaları yapılmıştır. Hesaplamalar sonucunda elde edilen geometrik yapıları N= 0, 6/24, 24/24 için şekil 4.19 de verilmektedir.



Şekil 4.19. (6,0) Zigzag CNT'nin (a) N=0, (b) N=6/24 ve (c) N=24/24 hidrojenli durumlarının x-y düzlemindeki gösterimi



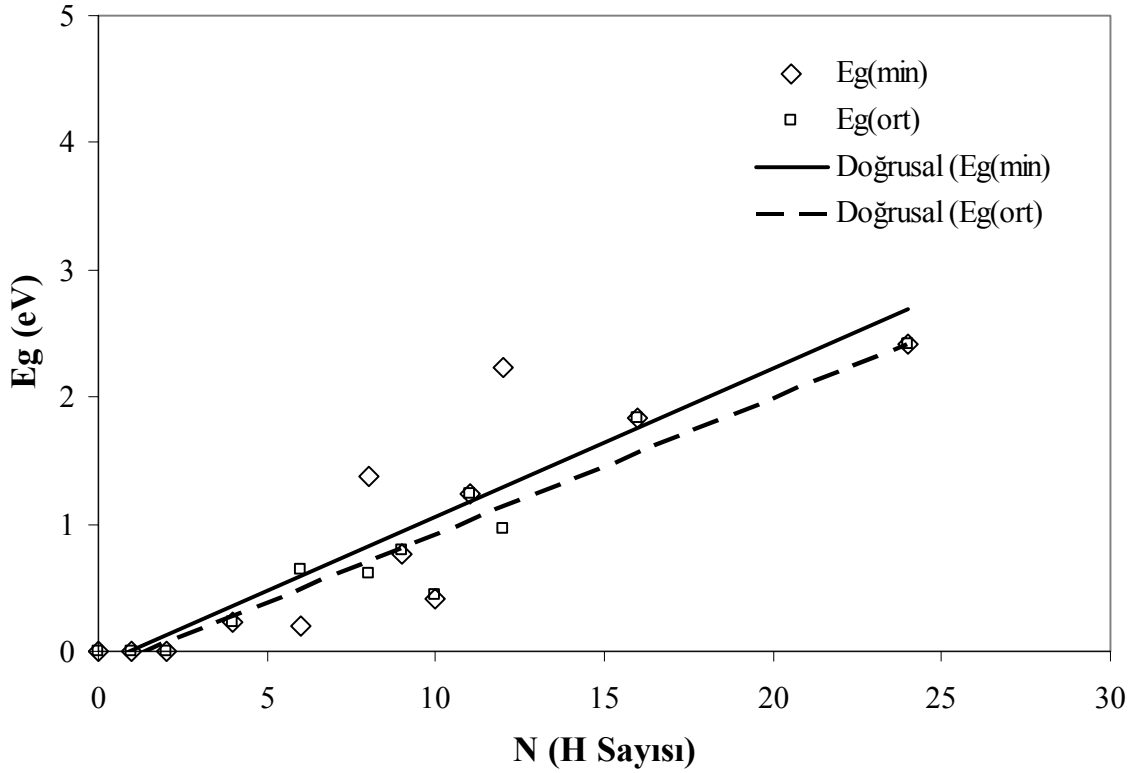
Şekil 4.20. (6,0) Zigzag CNT'ye 0, 6, 24 tane hidrojenin bağlanmasıyla değişen bant yapıları



Şekil 4.21. (6,0) Zigzag CNT'ye 0, 6, 24 tane hidrojenin bağlanmasıyla değişen durum yoğunluğu

Hidrojen adsorbsiyonu ile CNT'nin elektriksel özelliklerindeki değişimleri görmek amacıyla ulaşılan bu geometriler için enerji bant yapısı ve elektron durum yoğunlukları şekil 4.20 ve 4.21' de çizilmiştir. Elde edilen bu şekiller incelendiğinde iletken (6,0) zigzag CNT'nin hidrojen adsorpladıkça yarı iletken bir yapıya dönüştüğü görülmektedir.

Farklı Hidrojen adsorblama olayları için yapılan enerji bant hesaplamalarından tespit edilen yasak enerji aralığı değerlerinin hidrojen sayısına karşı değişimi şekil 4.22 de verilmektedir. Bu grafikteki eğrilerden düz çizgi olanı farklı şekillenimler için yapılan hesaplamalardan minimum enerjili olanları için elde edilen E_g 'lerin değişimini kesikli çizgi ise ortalama E_g 'lerin değişimini göstermektedir. Her iki değişim Hidrojen adsorbsiyonu ile iletken yarı iletkene doğru bir değişime işaret etmektedir.



Şekil 4.22. (6,0) Zigzag CNT yasak enerji aralıkları

4. 7. (6,0) Zigzag CNT' nin DNA Baz Molekülleri ile Etkileşimi

DNA baz molekülleri ile CNT'nin etkileşimini belirlemek amacı ile Adenin, Timin, Guanin ve Sitozin molekülleri ve CNT kenar uzunlukları $a=b=22 \text{ Å}$ ve $c=4,23 \text{ Å}$ olan bir hücre içerisine yerleştirilmiş ve her molekülün iki farklı şekillenimi için geometrik optimizasyonlar yapılmıştır. Yapılan optimizasyonlar sonucunda ulaşılan geometrik yapılar şekil 4.23 de gösterilmektedir. Optimizasyonlar tüp ile moleküller arasında belirgin bir bağın oluşumunu göstermektedir. Bununla birlikte yapılan hesaplamalar tüp ile moleküller arasında -2 eV civarında bir bağlanma enerjisinin varlığını göstermektedir. Çizelge 4.7' de DNA baz moleküllerinin iki farklı ucu ile etkileşen CNT için

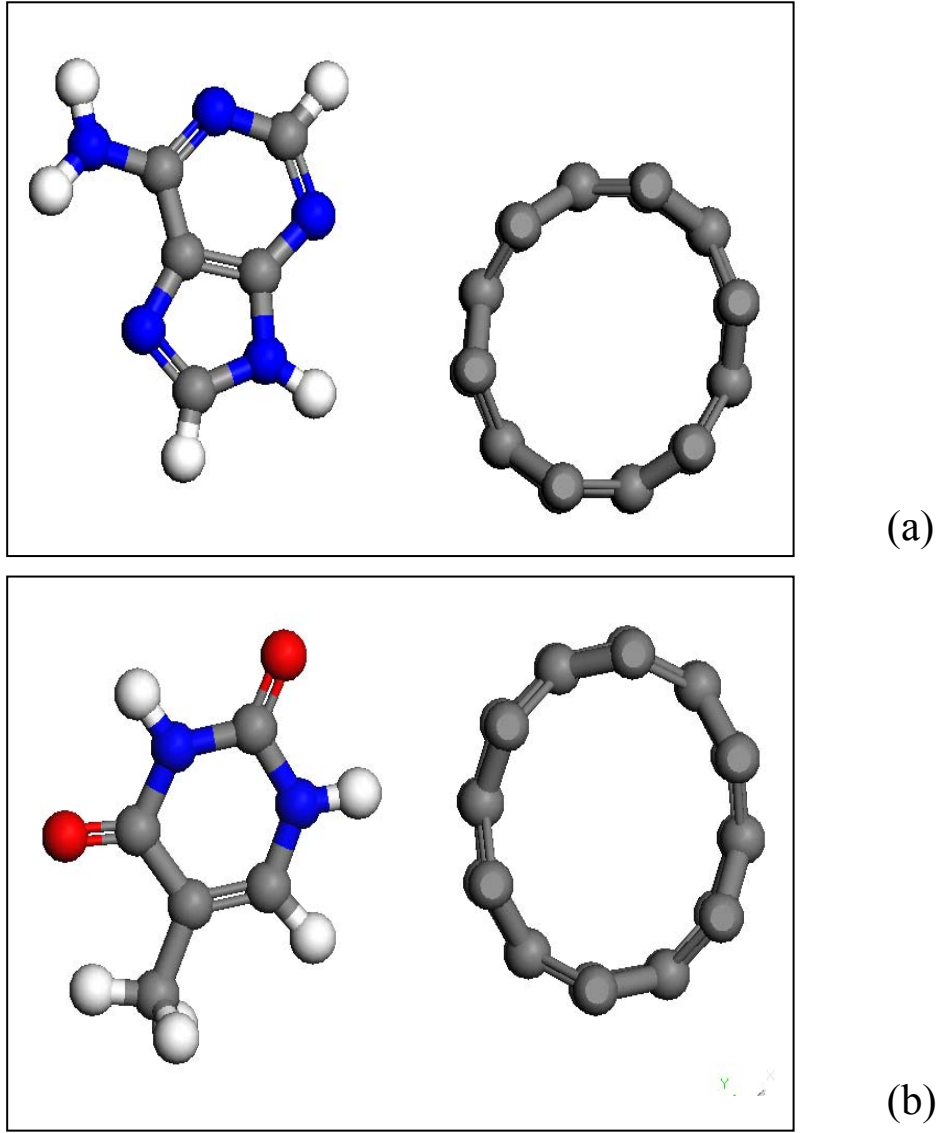
$$E_{\text{bağ}} = E(M + \text{CNT}) - (E(M) + E(\text{CNT}))$$

Yukarıdaki eşitlik kullanılarak elde edilen etkileşme enerjileri çizelge 4.7 de belirtilmiştir. Çizelge 4.7' deki sonuçlar seçilen molekül yönelimleri için etkileşme enerjilerinin yaklaşık eşit olduğunu ancak DNA baz molekülleri için farklı olduğunu göstermektedir. CNT ile DNA baz moleküllerinin etkileşmeleri derecelendirilmek istenirse etkileşmeleri Adenin, Thymine, Guanin ve Cytosine diye sıralamak mümkündür.

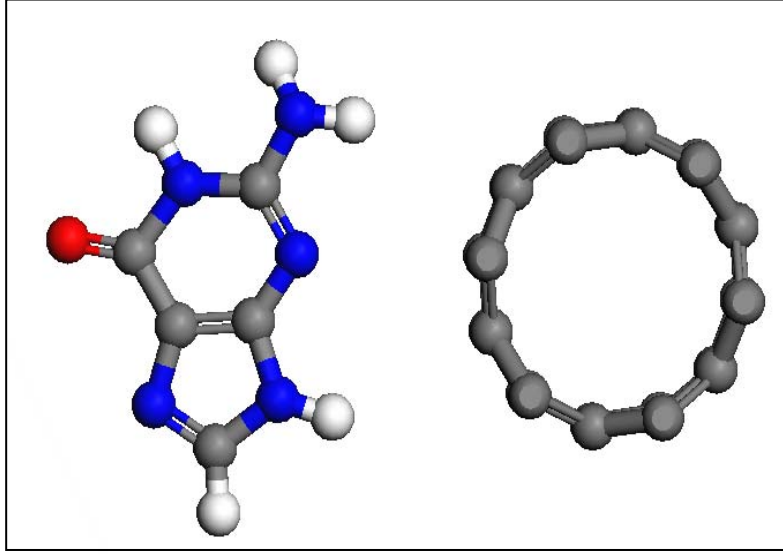
Çizelge 4.7. (6,0) Zigzag CNT ve DNA baz moleküllerin enerjileri

	Molekül	M+CNT H ucundan	M+CNT N ucundan	E_H	E_N
Thymine	-2298.80	-6039.25	-	-2.04	-
Cytosine	-1960.42	-5700.61	-5700.77	-1.77	-1.94
Adenin	-2220.44	-5960.88	-5960.97	-2.11	-2.11
Guanin	-2661.22	-6401.32	-6401.57	-1.93	-1.93

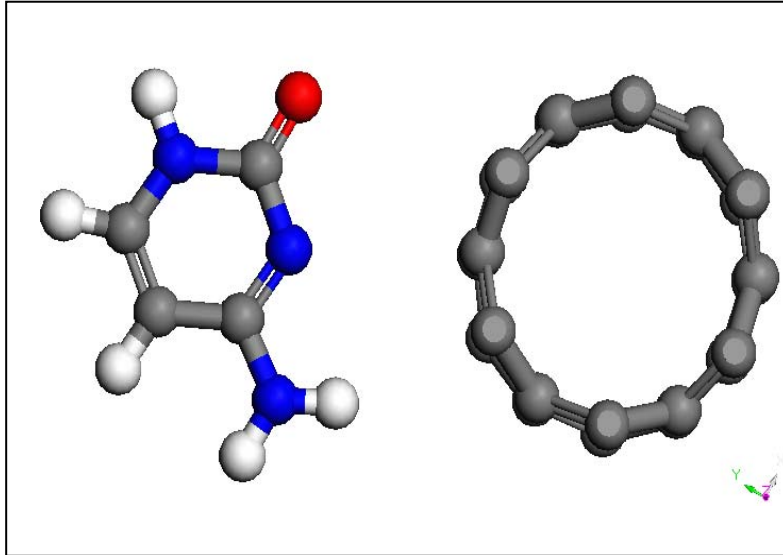
Diğer taraftan bu optimizasyonlar için yasak enerji bant hesaplamalarının sonuçları elektriksel özelliklerdeki değişimleri görmek amacı ile CNT+A (şekil 4.24), CNT+T (şekil 4.26), CNT+G (şekil 4.28), CNT+C (şekil 4.30) de çizilmiştir. Bu enerji bant grafikleri incelendiğinde tüpün enerji bant yapısının Adenin, Thymine, Guanin ve Cytosine ile etkileştiğinde değiştiği görülmektedir. Bu sonuçlar CNT baz molekülleri etkileştiğinde elektriksel özelliklerden çıkan bir sinyal değişimi sergileyeceğine işaret etmektedir.



Şekil 4.23. (6,0) Zigzag CNT' nin (a) Adenin (b) Timin (c) Guanin ve (d) Sitozin ile etkileşiminin gösterimi



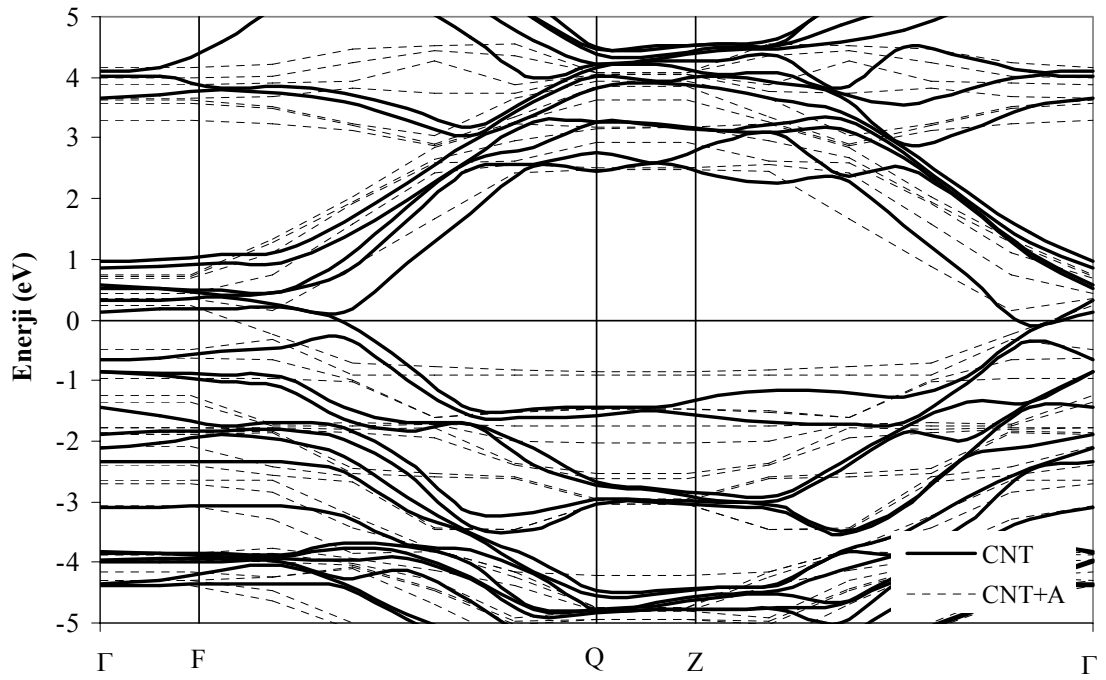
(c)



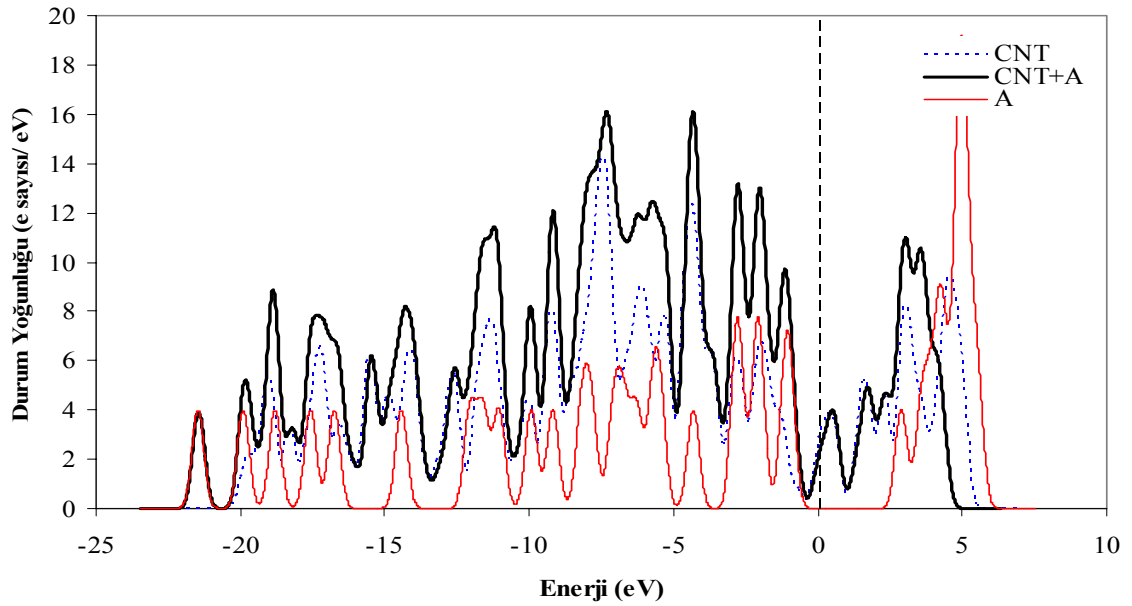
(d)

Şekil 4.23. Devam (6,0) Zigzag CNT' nin (a) Adenin (b) Timin (c) Guanin ve (d) Sitozin ile etkileşiminin gösterimi

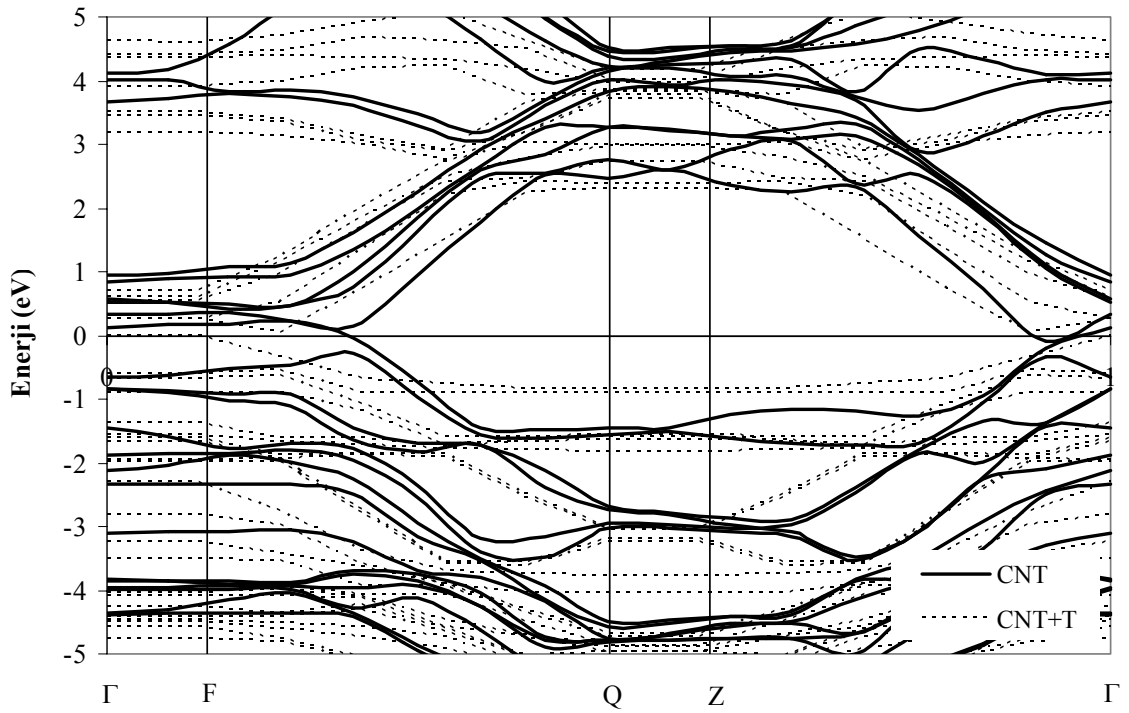
Karbon nanotüp ile DNA baz moleküllerinin elektron durum yoğunluğu CNT+A (şekil 4.25), CNT+T (şekil 4.27), CNT+G (şekil 4.29), CNT+C (şekil 4.31) verilmiştir. Elektron durum yoğunluğu grafikleri incelendiğinde valans bandında ve iletimde bandında değişimler olduğunu gözledik. Bu CNT ile DNA baz moleküllerinin elektronları arasında etkileşim olduğunu göstermektedir.



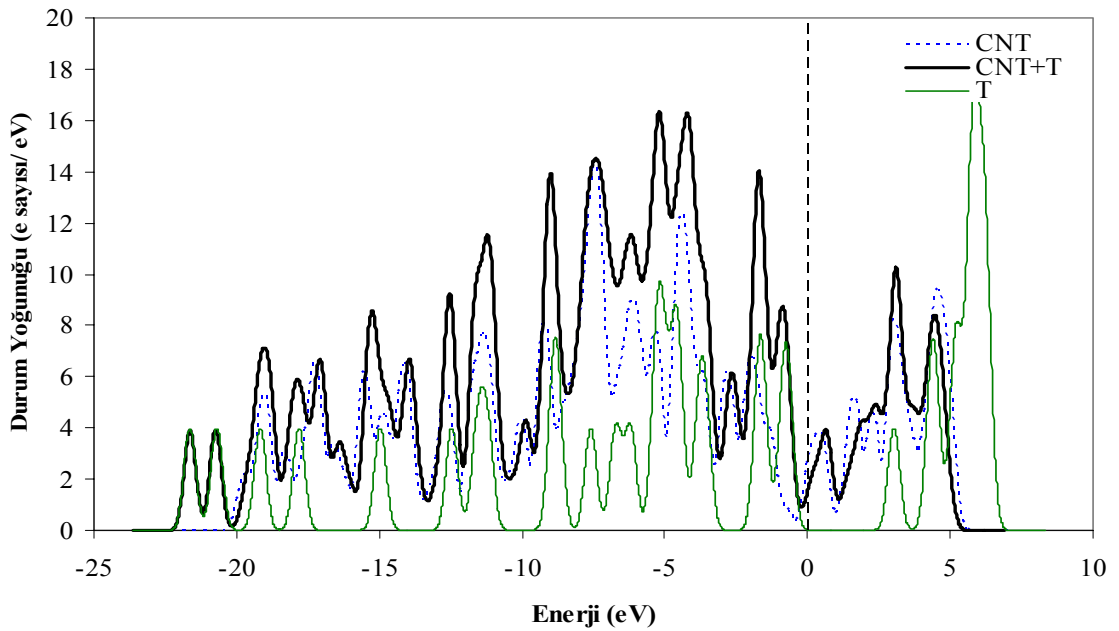
Şekil 4.24. CNT ile Adenin baz molekülünün etkileşiminin bant yapısı



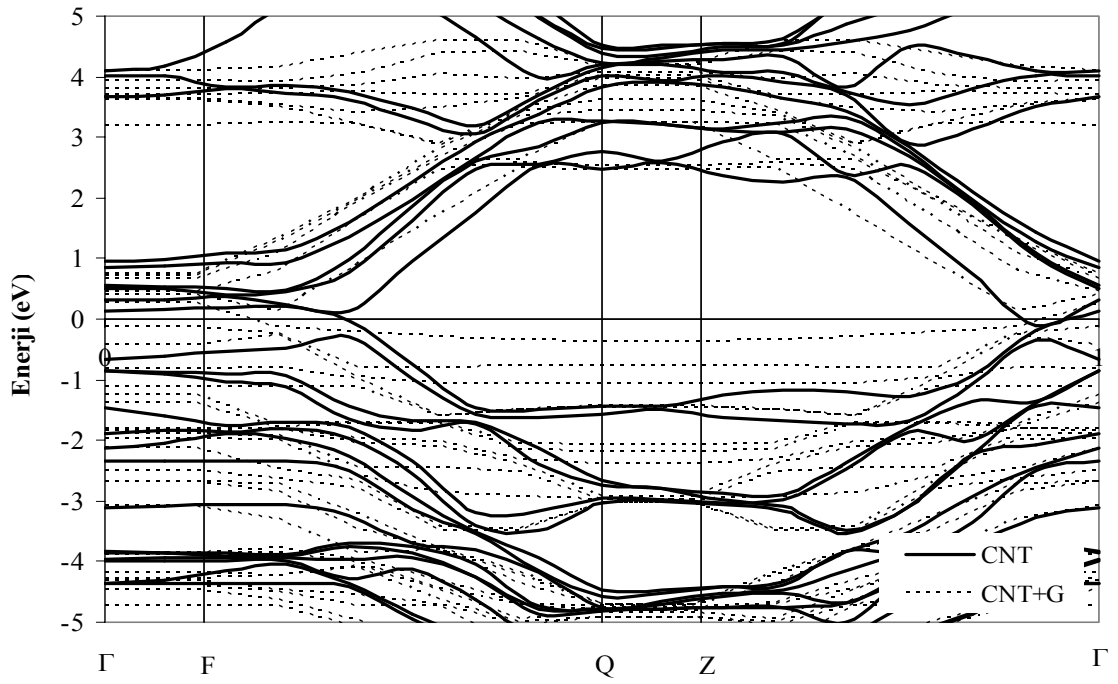
Şekil 4.25. CNT ile Adenin baz molekülünün etkileşiminin durum yoğunluğu



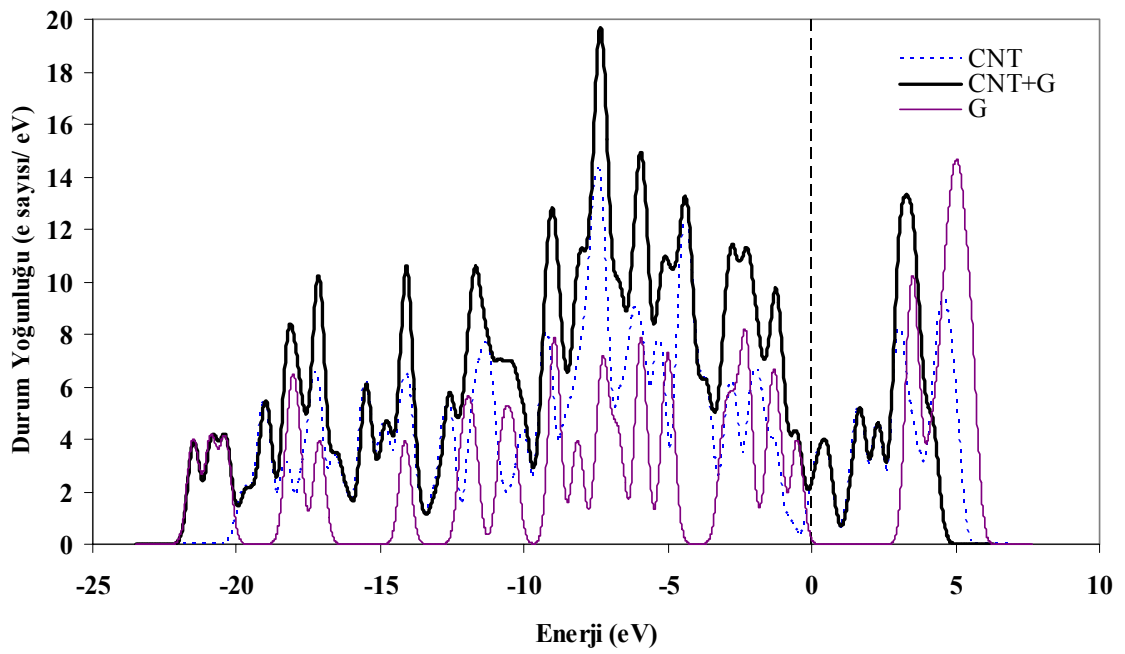
Şekil 4.26. CNT ile Timin baz molekülünün etkileşiminin bant yapısı



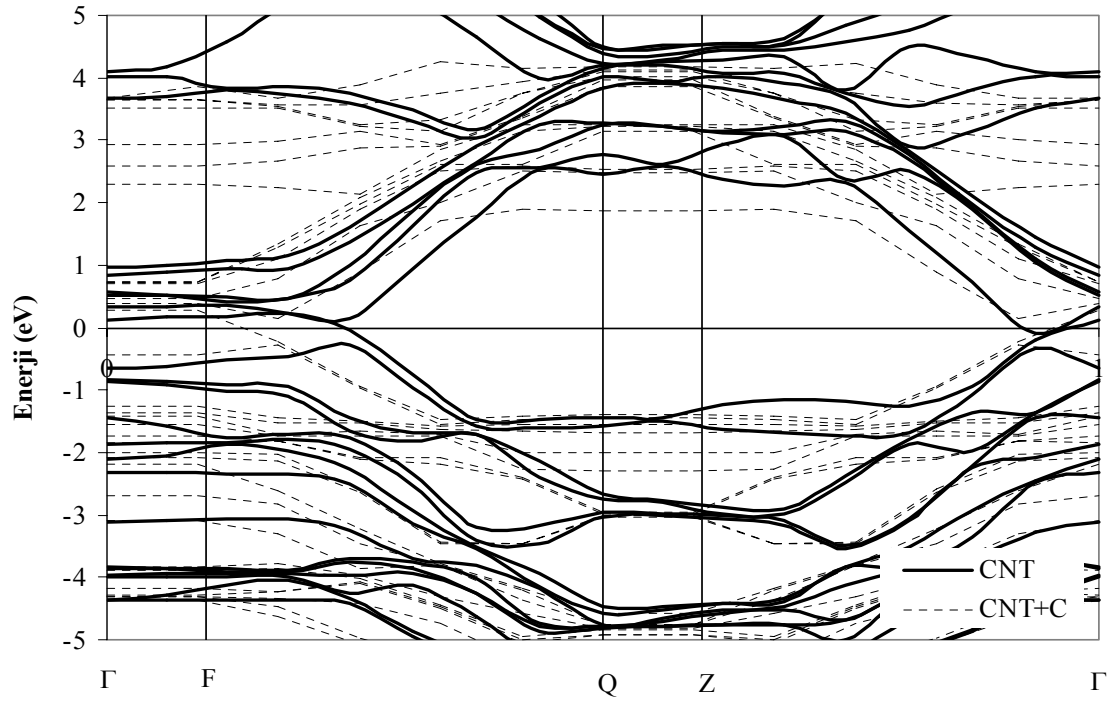
Şekil 4.27. CNT ile Timin baz molekülünün etkileşiminin durum yoğunluğu



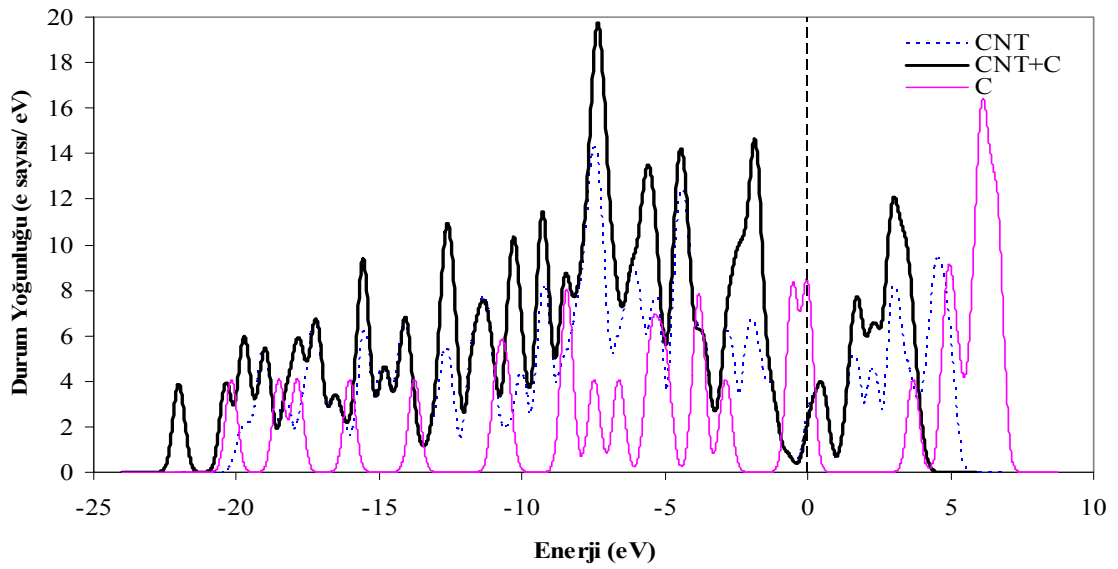
Şekil 4.28. CNT ile Guanin baz molekülünün etkileşiminin bant yapısı



Şekil 4.29. CNT ile Guanin baz molekülünün etkileşiminin durum yoğunluğu



Şekil 4.30. CNT ile Sitozin baz molekülünün etkileşiminin bant yapısı



Şekil 4.31. CNT ile Sitozin baz molekülünün etkileşiminin durum yoğunluğu

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yaşamla ilgili tüm bilgi DNA'dadır. Bu bilgi farklı şekillerde proteinler başta olmak üzere çeşitli biyolojik moleküllere dönüştürülmekte ve bu çok sayıda farklı ve özel fonksiyonları olan biyolojik moleküller de yaşamla ilgili birçok fonksiyonu yerine getirmektedir. DNA da zamanla gelebilecek değişiklikler (mutasyon), yanlış ürün (biyolojik molekül) üretimi nedeniyle biyolojik fonksiyonların bozulmasına ve dolayısıyla çeşitli ve çok önemli hastalıklara yol açabilir. Genetik değişikliklerin ve oluşan biyolojik moleküllerin izlenmesi ile oluşan veya oluşacak hastalıkların izlenmesi, erken tanı ve hastalıkların başlangıçta müdahale ile etkin tedavisinde çok önemlidir. Bu analizlerin doğru ve hızlı olarak yapılması birçok bilinmeyenin de çözümü demektir ki bu hastalıktan korunmayı hem de doğru tedaviyi sağlar. Biyolojik moleküllerin tanısında kullanılabilecek en duyarlı ve spesifik yaklaşım, tanıyıcı olarak bu DNA moleküllerin eşleniklerinin kullanıldığı bioçipler, biosensörler sistemlerinin uygulanmasıdır.

Genetik bozukluklara dayanan hastalıkların tedavisinde en doğru çözümlerden biri de eksik veya yanlış çalışan genetik bilginin düzeltilmesidir, bunun için özellikle son yıllarda uygulanmaya başlanan gen terapisinin geleceğin en önemli tedavi yöntemi olacağı düşünülmektedir. Genetik bilginin (DNA yapılarının) doğru olarak tanımı, saf olarak üretimi ve doğru olarak aktarılması gerekir. Nano-biyoteknoloji alanında Türkiye, sağlık uygulamaları başta olmak üzere uluslararası düzeyde biyolojik moleküllerin (DNA vb.) ölçümüne olanak verecek, nanoteknoloji yeteneklerini kullanan, hızlı, çok sayıda örneği aynı anda değerlendiren, çok düşük konsantrasyonlarda ölçüme olanak veren sistemlerin geliştirilmesini sağlamalıdır.

Nonobiyoteknoloji alanında Türkiye'nin başlıca hedefleri; Sağlık alanında hızlı, yüksek kapasiteli ve hassas protein ve DNA tanı sistemlerinin nanoteknoloji kullanılarak geliştirilmesi, biyoteknoloji ve gen teknolojisinin geliştirilerek yeni ilaç etken maddelerinin tanımlanmasında kullanılmak üzere hızlı tarama yöntemlerinin nanoteknoloji kullanılarak geliştirilmesidir.

DNA baz molekülleri ile CNT etkileşimleri sonucunda elde edilen enerji bant ve elektron durum yoğunluğu grafikleri sistemin elektriksel özelliklerinin izole CNT'ye ve baz moleküllerine göre değiştiğini göstermektedir.

Bu tez kapsamında (6,0) Zigzag CNT'nin sensör özelliğini ortaya çıkarmak amacı ile yapılan hidrojen adsorbsiyon ve DNA baz molekülleri ile etkileşme hesaplamaları CNT' nin elektriksel özelliklerinin yabancı atom ve moleküllerle etkileştiğinde belirgin bir değişime uğradığını göstermektedir. İzole halde iletken yapıda atom (6,0) CNT hidrojen adsorbladıkça yarı iletken bir yapıya dönüşmektedir.

Bu sonuç (6,0) Zigzag CNT temelli bir dedektörün yabancı atom ve moleküllerle etkileştiğinde belirgin bir sinyal değişimi ortaya çıkaracağına işaret etmektedir.

KAYNAKLAR

1. Segall, M. D., Lindan, P. J. D., Probert, M. J., Pickard, C. J., Hasnip, P. J., Clark S. J. and Payne, M. C., "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. Atkinson K., Roth S., Hirscher M., Grünwald W., "Carbon Nanostructures: An efficient Hydrogen Storage Medium for Fuel Cells", *Fuel Cells Bulletin*, 4 (38): 9-12, (2001).
4. Darkrim F.L., Malbrunot P., Tartaglia G.P., "Review of Hydrogen Storage by Adsorption in Carbon Nanotubes", *International Journal of Hydrogen Energy*, 27 (2): 193-202, (2002).
5. Güvendiren, M., Öztürk, T., "Enerji Kaynağı Olarak Hidrojen ve Hidrojen Depolama", *Mühendis ve Makine*, 1-15 (2003).
6. Bianco, A., Raquel, S., Li, S., Dumortier, H., Lacerda, L., Kostarelos K., Giordani, S. and Prato, M., "Biomedical Applications of Functionalised Carbon Nanotubes", Medicinal Chemistry and Pharmacological Potential of Fullerenes and Carbon Nanotubes, *Springer Science + Business Media*, 23-50 (2008).
7. Abdullin, T.L., Nikitina, I.L., Ishmukhametova, D.G., Budnikov G. K., Konovalova O.A. and Salakhov M. Kh., "Carbon Nanotube-Modified Electrodes for Electrochemical DNA- Sensors", *Journal of Analytical Chemistry* , 62 (6): 599–603 (2007).
8. Skylaris C.-K., Haynes, P.D., Mostofi, A. A. and Payne, M. C., "Using ONETEP for accurate and efficient O(N) density functional calculations", *J. Phys. Condens Matter*, 17: 5757-5769 (2005).
9. Cai, H., Cao, X., Jiang, Y., He, P., Fang, Y., "Carbon nanotube-enhanced electrochemical DNA biosensor for DNA hybridization detection", *Anal Bioanal Chem.*, 375 : 287–293 (2003).
10. Meng, S., Wang, W. L., Maragakis P. and Kaxiras, E., "Determination of DNA-Base Orientation on Carbon Nanotubes through Directional Optical Absorbance", *Nano Letters*, 7 (8): 2312-2316 (2007).
11. Meng, S., Maragakis P., Papaloukas, C. and Kaxiras, E., "DNA Nucleoside Interaction and Identification with Carbon Nanotubes", *Nano Letters*, 7(1): 45-50 (2007).

12. Terronesa, M., Jorib, A., Endoc, M., Raod, A. M., Kimc, Y. A., Hayashic, T., Terronesa, H., Charliere, J.-C., Dresselhausf, G. and Dresselhaus, M. S., “ New Direction in Nanotube Science”, **Review Feature**, 30-45 (2004).
13. Gowtham, S., Scheicher, R.H., Ahuja, R., Pandey, R. and Karna, S. P., “Physisorption of nucleobases on graphene: Density-functional calculations”, **Physical Review B**, 76 (033401), (2007).
14. Feynman R., “There’s Plenty of Room at the Bottom: An Invitation to Enter a New Field of Physics”, Handbook of Nanoscience, **Engineering and Science** (1960).
15. Kwon, Y. K., Tomanek, D. and Iijima, S., “Synthetic Approach and Molecular Dynamics Simulations”, **Phys. Rev. Lett.**, 82, 1470 (1999).
16. Erkoç, Ş., “Nanobilim ve Nanoteknoloji”, **ODTÜ Yayıncılık**, 1-107 (2007).
17. Bogue R. B., “Nanotekhnology: what are the propects fot sensors?”, **Sensor Review**, 24 (3): 253-260 (2004).
18. Lu, G., Maragakis, P. and Kaxiras E., “Carbon Nanotube Interaction with DNA”, **Nano Letters**, 5 (5): 897-900 (2005).
19. Johnson, R.R., Charlie Johnson, A. T. and Klein M. L., “Probing the Structure of DNA-Carbon Nanotube Hybrids with Molecular Dynamics”, **Nano Letters**, 8 (1): 69-75 (2007).
20. Dresselhaus, M. S. and Avouris, P., “Introduction to Carbon Materials Research, Topics in Applied Physics” , **Springer Publications**, 80 (2001).
21. Iijima, S., “Helical microtubules of graphitic carbon”, **Nature** (London), 354, 56 (1991).
22. Kosakovskaya, Z. Y., Chernozatonskii, L. A. and Fedorov, E. A., “Nanofilament carbon structure”, **Jetp Lett.**, 56 (26), (1992).
23. Saltiel, C., Manickavasagam, S., Menguc, M. P. and Andrews, R., “Light-Scattering and Dispersion Behavior of Multiwalled Carbon Nanotubes”, **J. Opt. Soc. Am. A.**, 22 (8), (2005).
24. Ijima, S. and Ichihashi, T., “Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter”, **Nature**, 363 (603), (1993).
25. Bethune D.S., Kiang C.H., de Vries M.S., Gorman G., Savoy R., Vazquez J. And Beyers R., “Cobalt-Catalysed growth of carbon nanotubes single-atomic-layer walls”, **Nature**, 363 (305), (1993).

26. Thess, A., Lee, R., Nikolaev, P., Dai, H.J., Petit, P., Robert, J., Xu, C.H., Lee, Y.H., Kim, S.G., Rinzler, A.G., Colbert, D.T., Scuseria, G.E., Tomanek, D., Fischer, J.E. and Smalley, R.E., "Low-Frequency Raman Scattering and the Fast Relaxation Process in Glycerol", **Science**, 273 (483), (1996).
27. Yacaman, M.J., Yoshida, M.M., Rendon, L. and Santiesteban, J.G., "Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure", **Applied Physics Letters**, 62 (202), (1993).
28. Sinha S., Ma J., Yeow J. T. W., "Carbon Nanotube Based Sensors", **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, 6: 573-590 (2006).
29. Rinzler, A.G., Liu, J., Dai, H., Nikolaev, P., Huffman, C.B., Rodriguez-Macais, F.J., Boul, P.J., Lu, A.H., Heymann, D., Colbert, D.T., Lee, R.S., Fischer, J.E., Rao, A.M., Eklund, P.C. and Smalley, R.E., "Defunctionalization of Functionalized Carbon Nanotubes", **Applied Physics A**, 67 (29), (1998).
30. Anantram, M. P., Leonard, F., "Physics of Carbon Nanotube Electronic Devices", **Report on Progress in Physics (IOP)**, 69: 507-561, (2006).
31. Lourie, O., and Wagner, H.D., "Focus Issue on Carbon Nanotubes", **Journal of Materials Research**, 13: 2418 (1998).
32. Lourie, O., Cox, D.M. and Wagner, H.D., "Buckling and Collapse of Embedded Carbon Nanotubes", **Physics Review Letters**, 81: 1638 (1998).
33. Salvétat, J.P., Bonard, J.M., Thomson, N.H., Kulik, A.J., Forro, L., Benoit, W., and Zuppiroli, L., "Mechanical properties of carbon nanotubes", **Applied Physics A**, 69: 255 (1999).
34. Merkoci, A., "Carbon Nanotubes in Analytical Sciences", **Microchimica Acta**, 152: 152-174 (2006).
35. R.H. Petrucci et al.: "General Chemistry: Principles and Modern Applications", **Prentice hall**, 8th edition 113-119 (2002).
36. Rushfeldt, S. I., "Sensor Applications of Carbon Nanotubes", Master of Engineering in Materials Science, **Engineering at the Massachusetts Institute of Technology**, (2005).
37. Snow, E. S., "Chemical Detection with a Single Walled Carbon Nanotube Capacitor", **Science**, 307: 1942 (2005).
38. Zheng, M., Jagota, A., Sekme, E. D., Diner, B. A., Mclean, R. S., Lustig, S. R., Richardson, R. E., Tassi, N. G., "DNA-Assisted Dispersion and Separation of Carbon Nanotubes", **Nature Materials**, 2, (2003).

39. Lu, S., Panchpakesan, B., “Optically Driven Nanotube Actuators”, *Nanotechnology*, 16: 2548-2554, (2005).
40. Ghosh S., Sood A. K., Ramaswamy S., Kumar N., “Flow-induced voltage and current generation in carbon nanotubes”, *Physical Review B*, 70 (205423), (2004).
41. Liu J. and Dai H., [Online].A available: <http://www.nnf.cornell.edu/2002reu/Liu.pdf>, (2002).
42. Kong, J., Franklin, N.R., Zhou, C., Chapline, M.G., Peng, S., Cho, K. and Dai, H., “Nanotube Molecular Wires as Chemical Sensors”, *Science*, 287(622), (2000).
43. Someya, T., Small, J., Kim, P., Nuckolls, C. and Yardley, J.T ., “Alcohol Vapor Sensors Based on Single-Walled Carbon Nanotube Field Effect Transistors”, *Nano Letters*, 3 (877), (2003).
44. Pikhtin, A.N., Tarasov, S.A., Orlova, T.A., Kloth, B., “Selective and broadband GaP UV photodetectors”, *IWRFRI*, Russia, (2000).
45. Chen, R. J., Franklin, N. R., Kong, J., Cao, J., Tombler, T. W., Zhang, Y. and Dai H., “Molecular Photodosorption from Singlewalled Carbon Nanotubes”, *Appl. Phys. Lett.*, 79 (2258), (2001).
46. Wei, J., Sun, J. L., Zhu, J. L., Wang, K., Wang, Z., Luo, J., Wu, D. and Cao, A., “Carbon Nanotube Macrobundles for Light Sensing”, *Small*, 2 (8-9): 988 – 993 (2006).
47. Stewart, D. A. and Leonard, F., “Photocurrents in Nanotube Junctions”, *Physical Review Letters*, 93 (10), (2004).
48. Fujiwara, A., Matsuoka, Y., Suematsu, H., Ogawa, N., Miyano, K., Kataura, H., Maniwa, Y., Suzuki, S. and Achiba, Y., “Photoconductivity in Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 40 (11B): L 1229–L 1231 Part 2 (2001).
49. Wang, Y., Kim, M.J., Shan, H., Kittrell, C., Fan, H., Ericson, L.M., Hwang, W.F., Arepalli, S., Hague, R.H. and Smalley, R.E., “Continued Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes”, *Nano Letters*, 5: 997, (2005).
50. Smart, S.K., Cassady, A.I., Lu, G.Q. and Martin, D.J., “The Biocompatibility of Carbon Nanotubes”, *Carbon*, 44: 1034-1047 (2006).
51. Gao, H. and Kong, Y., “Simulation of DNA-Nanotube Interactions”, *Annu. Rev. Mater. Res.*, 34: 123-150 (2004).

52. Song, C., Xia, Y., Zhao, M., Liu, X., Li, F., Huang, B., "Ab Initio Study of Base-Functionalized Single Walled Carbon Nanotubes", **Chemical Physics Letters**, 415: 183–187 (2005).
53. Das, A., Sood, A. K., "Binding of Nucleobases with Single-Walled Carbon Nanotubes", **cond- mat.mtrl-sciense**, 709(307): 1-7 (2007).
54. Law, M., Goldberger, J. and Yang, P., "Semiconductor Nanowires and Nanotubes", **Annu. Rev. Mater. Res.**, 34:83–122 (2004).
55. Lustig, S. R., Jagota, A., Khripin, C. and Zheng M., "Theory of Structure-Based Carbon Nanotube Separations by Ion-Exchange Chromatography of DNA/CNT Hybrids", **J. Phys. Chem. B** 2005, (109): 2559-2566 (2004).
56. Saito, R., et al.: "Physical Properties of Carbon Nanotubes", **Imperial Collegepress**, 145-156 (1998).
57. Drickmer, H. G. ve Frank, C. W., "Electronic Transitions and High Pressure", Chemistry and Physics of Solids, **Chapman and Hall**, London, Chap. 6 ,72 (1973).
58. Bridgman, C.F. ve Eldred, E., "Hypothesis for a Pressure-Sensitive Mechanism in Muscle Spindles", **Science** ,143 (31): 481-482 (1964).
59. Oppenheimer, JR., Born, M., "Zur Quantentheorie der Molekeln", **Ann Phys.**, Leipzig, 84 (20): 457 (1927).
60. Hohenberg, P., and W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas," **Phys. Rev. B**, 136: 864-871 (1964).
61. Roothaan, C. C. J. "New developments in molecular orbital theory", **Rev. Mod. Phys.**, 23, 69-89 (1951).
62. Bloch, F., **Z. Phys.** 52, 555 (1928)
63. Hartree, D. R., "The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods", **Proc. Cambridge Philos. Soc.**, 24, 89 (1928).
64. Fock, V., **Z. Phys.** 61, 126. (1930)
65. Levy, M. "Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v-representability problem", **Proc. Natl. Acad. Sci. USA**, 76: 6062-6065 (1979).
66. E. Ising Beitrag zur Theorie des Ferromagnetismus, **Zeitschrift für Physik**, 31: 253-258 (1925).

67. Metropolis, N., Rosenbluth, A. W., Rosenbluth, M. N., Teller, A. H. and Teller, E., "Equation of State Calculations by Fast Computing Machines", **J. Chem. Phys.**, 21: 1087 (1953).
68. Koch, W., Holthausen, M. C., "A Chemist's Guide to Density Functional Theory", **Wiley-VCH Verlag GmbH**, Germany, 3-74 (2001).
69. Perdew, J. P., Kurth S., "Density Functionals for Non-relativistic Coulomb Systems in the New Century", **Springer-Verlag**, Berlin, 1-253 (2003).
70. Dreizler, R. M., Gross, E. K. U., "Density Functional Theory An Approach to the Quantum Many-Body Problem", **Springer-Verlag**, New York, 4-58 (1990).
71. Parr, R. G., Yang, W., "Density Functional Theory of Atoms and Molecules", **Oxford University Press**, New York, 7-159 (1989).
72. Mueller, M., "Fundamentals of Quantum Chemistry", **Kluwer Academic Publishers**, New York, 3-255 (2002).
73. Hinchliffe, A., "Modelling Molecular Structures", **Jhon Wiley & Sons Ltd.**, New York, 97-223 (2000).
74. Eschrig, H., "The Fundamentals of Density Functional Theory", **B. G. Teubner Verlagsgesellschaft Stuttgart**, Leipzig, 74-143 (1996).
75. Cohen, M. L. and Chelikowsky, J. R., "Electronic Structure and Optical Properties of Semiconductors", **Springer-Verlag**, 264 (1988).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : SEZGİN, GÜNGÖR
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 14.12.1985 Ankara
Medeni hali : Bekar
Telefon : 0 (506) 367 98 66
e-mail : gngmsezgim@hotmail.com

Eğitim Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi/ Fizik Bölümü	2009
Lisans	Gazi Üniversitesi / Fizik Bölümü	2007
Lise	Etimesgut Lisesi	2002

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Gezi, Yüzme, Dans, Kitap okuma, Spor Aktiviteleri