

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DOKTORA TEZİ**

**KARBON NANOTÜPLERDE ELEKTRON-FONON ETKİLEŞMESİ**

**Melek KESKİN**

**FİZİK ANABİLİM DALI**

**ANKARA**  
**2009**

**Her hakkı saklıdır**

**Annem Ülkü KESKİN'e ve  
Babam Sabri KESKİN'e**

## TEZ ONAYI

Melek KESKİN tarafından hazırlanan “**Karbon Nanotüplerde Elektron-Fonon Etkileşmesi**” adlı tez çalışması 30/06/2009 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı’nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

**Danışman** : Prof. Dr. Bekir Sıtkı KANDEMİR  
Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik A.B.D

### Jüri Üyeleri:

**Başkan:** Prof. Dr. Şinasi ELLİALTIOĞLU  
Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fizik A.B.D

**Üye** : Prof. Dr. Basri ÜNAL  
Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fizik Mühendisliği A.B.D

**Üye** : Prof. Dr. Tacettin ALTANHAN  
Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik A.B.D

**Üye** : Prof. Dr. Abdullah VERÇİN  
Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik A.B.D

**Üye** : Prof. Dr. Bekir Sıtkı KANDEMİR  
Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik A.B.D

**Yukarıdaki sonucu onaylarım.**

**Prof.Dr.Orhan ATAKOL**

**Enstitü Müdürü**

## ÖZET

Doktora Tezi

### KARBON NANOTÜPLERDE ELEKTRON-FONON ETKİLEŞMESİ

Melek KESKİN

Ankara Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Bekir Sıtkı KANDEMİR

Bu tez çalışmasında, tek duvarlı zikzak karbon nanotüplerin fonon dağılım bağıntılarının ve bunlarla ilintili elektron- fonon etkileşme Hamiltoniyeninin tam ve analitik ifadesi elde edilmiş ve ayrıntılı biçimde incelenmiştir. Koltuk ve zikzak karbon nanotüplerin arasındaki temel fark geometrilerinden kaynaklanır. Bu geometriyi göz önünde bulundurarak, ilk olarak kütle-yay modeli ile birinci yakın komşuluk, ikinci yakın komşuluk ve radyal bağ bükümü etkileşim potansiyellerini içeren örgü titreşimleri elde edilmiştir. Bunun için bölge katlama yönteminden farklı olarak, tüp yüzeyi üzerindeki bir karbon atomuna göre diğer karbon atomlarının konumu belirlenmiştir. Bu yöntemin kullanılmasının nedeni bölge katlama yönteminin tüm fonon kiplerini doğru olarak vermemesidir. İkinci olarak, bu şekilde elde edilen örgü titreşimleri kuantumlanmış ve bulunan fonon Hamiltoniyeni uygun kanonik dönüşümlerle köşegenleştirilmiştir. Fonon frekanslarının analitik biçimi için resolvent formalizmi kullanılmıştır ve fonon kipleri  $1600\text{ cm}^{-1}$  deki Raman kipine göre normalize edilmiştir.

Fonon modüle hoplama etkileşmesi ile incelenmiş olan elektron-fonon etkileşmeleri fonon kısmı ile uyumlu olarak aynı üniter dönüşümler kullanılmıştır. Birinci yakın komşuluk ve radyal bağ bükümü etkileşmelerini içeren elektron-fonon çiftlenim genliği, band içi ve bandlar arası bütün fonon kipleri için  $\vec{q}$  dalga vektörünü ve geometriden kaynaklanan diğer parametreleri içerecek şekilde tam olarak elde edilmiştir. Son olarak, farklı yaklaşımla köşegenleştirilmiş sıkı bağ Hamiltoniyeninden oluşan elektronik kısım, elektron-fonon etkileşme kısmına uygun olarak yeniden yazılmıştır

**Haziran 2009, 88 Sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** tek duvarlı koltuk nanotüp, tek duvarlı zikzak nanotüp, elektron-fonon etkileşmesi

## ABSTRACT

Ph.D Thesis

### ELECTRON-PHONON INTERACTION IN CARBON NANOTUBES

Melek KESKİN

Ankara University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics

Supervisor: Prof. Dr. Bekir Sıtkı KANDEMİR

In this thesis, the exact analytical phonon dispersion relations for single-walled zigzag nanotubes and the form of electron-phonon interaction Hamiltonian associated with them are obtained and studied in detail. The main difference between armchair and zigzag carbon nanotubes arises from their geometry. By considering this geometry, firstly, within the framework of mass-spring model, the lattice vibrations of zigzag carbon nanotubes are obtained by just including potentials of the nearest, next nearest neighbor and bond bending interactions. To do this, apart from the zone folding method, relative coordinates of carbon atoms in a unit cell with respect to other carbon atoms are written on the surface of tube. The reason why we use such a method is that the zone folding method does not predict all phonon modes in these structures. Secondly, the classical lattice vibrations obtained in such a way is quantized to obtain phonon Hamiltonian and this Hamiltonian is diagonalized in terms of proper unitary transformations. To obtain analytical phonon frequencies the resolvent formalism is used and all frequencies are normalized with respect to Raman mode at  $1600\text{ cm}^{-1}$ .

The associated electron-phonon interactions are investigated by the phonon modulation of the hopping interaction, where the same unitary transformations are used in accordance with the phonon part. For all phonon modes, electron-phonon coupling strengths for both intraband- and interband- scatterings for all modes within nearest neighbor and radial bond bending interactions are found exactly as such in terms of the  $\bar{q}$  wave vectors and other geometrical parameters. Finally, the tight-binding Hamiltonian of the electronic part, which has been diagonalized by a different approach, is rewritten in accordance with the electron-phonon interaction part.

**June 2009, 88 pages**

**Key Words:** single-walled armchair nanotubes, single-walled zigzag nanotubes, electron-phonon interaction

## TEŐEKKÖR

Çalıőmalarım süresince bana araştırma olanağı sağlayan, bilimsel katkı ve önerileriyle her konuda beni yönlendiren Sayın danışman hocam Prof. Dr. Bekir Sıtkı Kandemir'e ve değerli bilimsel tecrübeleriyle çok büyük katkı ve destekte bulunan Sayın hocam Prof. Dr. Tacettin Altanhan'a teőekkürlerimi sunarım. Her koőulda bana güvenen ve yüreklendiren canım anneme, babama, Birsen Keskin ve Kevser Keskin'e yanımda oldukları için teşekkür ederim.

Melek KESKİN

Ankara, Haziran 2009

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER DİZİNİ .....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xi
1.GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	4
2.1 Tek Duvarlı Karbon Nanotüplerin Yapısı .....	4
2.1.1 Tek duvarlı karbon nanotüplerin sınıflandırılması .....	4
2.1.2 Kiral vektör: $\vec{C}_h$ .....	5
2.1.3 Öteleme vektörü: $\vec{T}$ .....	7
2.1.4 Simetri vektörü: $\vec{R}$ .....	8
2.1.5 Birim hücre ve Brillouin bölgesi.....	10
2.2 Tek Duvarlı Karbon Nanotüplerin Elektronik Yapısı.....	11
2.2.1 Bölge katlanması yöntemiyle enerji dağılım bağıntılarının elde edilmesi.....	11
2.2.2 Zikzak ve koltuk nanotüplerin enerji dağılım bağıntıları.....	14
2.2.3 Durumların yoğunluğu ve enerji aralığı.....	18
2.3 Karbon Nanotüplerin Fonon Kipleri.....	19
2.3.1 Fonon dağılım bağıntıları için dinamik matris.....	19
2.3.2 Grafen için fonon dağılım bağıntıları.....	22
2.3.3 Bölge katlama yöntemiyle karbon nanotüpler için fonon dağılım bağıntıları.....	27
2.3.4 Bir karbon nanotüpün kuvvet sabiti tensörü.....	29
3. MATERYAL .....	33
3.1 Koltuk Nanotüpler.....	33
3.1.1 Koltuk nanotüplerde örgü koordinatları.....	33
3.1.2 Koltuk nanotüpler için örgü titreşimleri.....	37
3.2 Zikzak Nanotüpler.....	42
3.2.1 Zikzak nanotüplerde örgü koordinatları.....	42

3.2.2 Zikzak karbon nanotüpler için örgü titreşimleri.....	45
4.YÖNTEM.....	47
4.1 Kütle Merkezi Koordinatları.....	47
4.2 Örgü Titreşimlerinin Kuantumlanması.....	48
4.3 Birinci Köşegenleştirme.....	49
4.4 İkinci Köşegenleştirme.....	51
4.5 Resolvent Formalizmi.....	53
4.6 Elektron-Fonon Etkileşmesi.....	55
4.6.1 Birinci yakın komşuluk etkileşmeleri.....	55
4.6.2 Radyal bağ bükümü.....	57
4.6.3 Elektron-fonon etkileşim Hamiltoniyeninde fonon kısımlarının köşegenleştirilmesi.....	59
4.7 Sıkı Bağ Hamiltoniyeninin Köşegenleştirilmesi.....	62
5. SONUÇLAR.....	64
KAYNAKLAR.....	70
EKLER.....	72
ÖZGEÇMİŞ.....	88

## SİMGELER DİZİNİ

KNT	Karbon Nanotüp
TDKNT	Tek Duvarlı Karbon Nanotüp
$\vec{C}_h$	kiral vektör
$\vec{a}_1, \vec{a}_2$	altıgen örgünün birim vektörleri
$\vec{T}$	öteleme vektörü
$\vec{R}$	simetri vektörü
$\vec{R}_{A,ml}$	Grafenin birim hücresindeki A atomunun konum vektörü
$\vec{R}_{B,ml}$	Grafenin birim hücresindeki B atomunun konum vektörü
$Q_{A\beta,j}$	Grafenin birim hücresindeki A atomunun örgü titreşimleri
$Q_{B\beta,j}$	Grafenin birim hücresindeki B atomunun örgü titreşimleri
$V_1$	en yakın komşuluklar arası etkileşme potansiyeli
$V_2$	ikinci yakın komşuluklar arası etkileşme potansiyeli
$V_3$	radyal bağ bükümü potansiyeli
$H_{lat}$	klasik örgü Hamiltoniyeni
$Q_\beta, q_\beta$	kütle merkezi ve bağıl koordinatlar
$A_{ij}^{(k)}$	etkileşme potansiyelleri matris elemanları
$a_{q\beta} (a_{q\beta}^\dagger)$	fononlar için yok edici (yaratıcı) operatörler
$H_{ph}$	fonon Hamiltoniyeni
$U_1, U_2$	kanonik dönüşümler
$\tilde{\omega}_i(\vec{q})$	i. Fonon dalı için fonon dağılımı
$\tilde{H}_{ph}$	birinci köşegenleştirmeden elde edilen fonon Hamiltoniyeni
$\omega_i^{(0)}(\vec{q}),$	
$\omega_{ij}^{(0)}(\vec{q})$	birinci köşegenleştirmeden elde edilen fonon dağılım bağıntıları
$\bar{H}'_i$	ikinci köşegenleştirmeden elde edilen fonon Hamiltoniyeni

$\tilde{\omega}_i$	köşegen terimlerin ikinci köşegenleştirmeden elde edilen fonon dağınım bağıntıları
$C_{A(B),j}^\dagger$	
$C_{B(A),j+\delta}$	$A$ ve $B$ durumlarında elektron yaratma-yok etme operatörleri
$H_{el-ph}^I$	birinci yakın komşuluk elektron-fonon etkileşme Hamiltoniyeni
$M_i^{I(l)}(\vec{q}, \vec{k})$	birinci yakın komşuluk elektron-fonon etkileşme genliği
$H_{el-ph}^{BB}$	radyal bağ bükümü etkileşme Hamiltoniyeni
$M_i^{BB(l)}(\vec{q}, \vec{k})$	radyal bağ bükümü elektron-fonon etkileşme genliği
$H_{el-ph}^{tot}$	toplam elektron-fonon etkileşme Hamiltoniyeni
$H$	toplam Hamiltoniyen

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Çeşitli boyutta karbon yapılar.....	1
Şekil 1.2 Ark buharlaşma düzeneği.....	2
Şekil 2.1 KNT'lerin sınıflandırılması.....	4
Şekil 2.2 $\bar{C}_h = (4,2)$ için yuvarlanmamış petek örgü.....	5
Şekil 2-3 Uzay grubu simetri işlemi $R = (\psi   \tau)$ .....	8
Şekil 2.4 Silindirik yüzeyde simetri operatörü .....	10
Şekil 2.5 KNT'ün birinci Brillouin Bölgesi.....	11
Şekil 2.6 KNT'ün katlama koşulu.....	13
Şekil 2.7 Metalik ve yarıiletken karbon KNT'ler.....	14
Şekil 2.8 (a)Koltuk ve (b) Zikzak KNT için katlama yönleri.....	15
Şekil 2.9 (a) (5,5)'lik koltuk, (b) (9,0)lık zikzak, (c) (10,0) lık zikzak KNT ler için enerji dağılımları .....	17
Şekil 2.10 Enerji aralığı .....	19
Şekil 2.11 A ve B atomlarının en yakın dört komşulukları .....	23
Şekil 2.12 A ve $B_1$ atomları arasında kuvvet sabitleri.....	24
Şekil 2.13 Dört atom için bükülme hareketi.....	25
Şekil 2.14 (a) Grafen için fonon dağılımları (b) durumlar yoğunluğu.....	26
Şekil 2.15 Grafen tabakasından elde edilen KNT fonon kiplerine örnek.....	29
Şekil 2.16 $A_1$ ve komşu atomların ( $B_1$ , $B_i$ ve $B_j$ ) geometrileri.....	30
Şekil 2.17 (a)(10,10) nanotüp için fonon dispersiyonu (b) fonon durumlar yoğunluğu.....	31
Şekil 2.18 (10,10) luk nanotüpün $\Gamma$ noktası civarında fonon dağılımı.....	32
Şekil 3.1 Koltuk nanotüp karbon atomlarının örgü koordinatları.....	34
Şekil 3.2 Birinci yakın komşuluklar arasındaki açılar.....	35
Şekil 3.3 (10,10) luk koltuk nanotüp.....	35
Şekil 3.4 Zikzak nanotüp için örgü koordinatları.....	42
Şekil 3.5 (10,0) lık zikzak karbon nanotüp.....	43

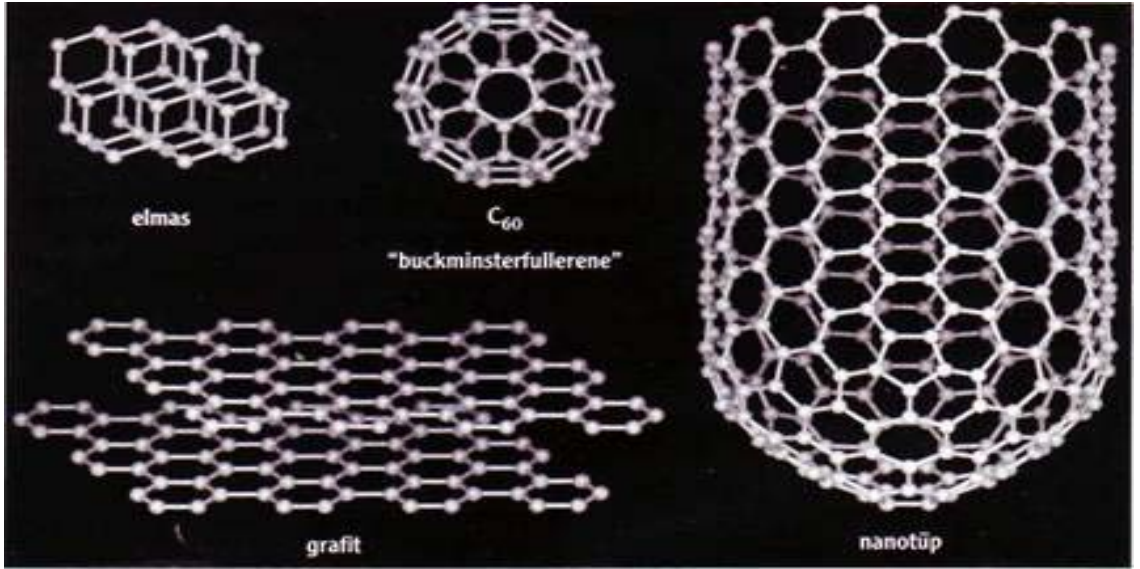
Şekil 5.1 $\alpha = 0$ için birinci köşegenleştirme (sol panel), ikinci köşegenleştirme (sağ panel) sonuçları.....	65
Şekil5.2(a) $\alpha = 0, \pm 1, \dots, \pm 5$ için fonon dağılımları (b) $\alpha = \pm 6, \dots, \pm 9, 10$ için fonon dağılımları ve bunların aynı düzlemde ifadesi.	66
Şekil5.3 (10,0) zikzak KNT de $\alpha = 0$ için fonon dağılım bağıntıları.....	67
Şekil 5.4 (10,0) zikzak KNT de $\alpha = 0, 1, \dots, 10$ için fonon kipleri.....	68

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 KNT'lerin sınıflandırılması.....	7
Çizelge2.2 Kuvvet sabiti parametreleri.....	26

## 1. GİRİŞ

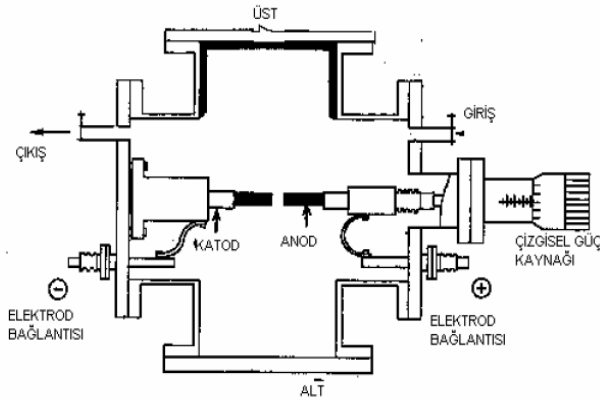
Karbon, gezegendeki yaşam için temel element (*prima materia*) olarak kabul edilir. Karbon materyaller grafit, elmas (3-boyutlu), grafen (2-boyutumsu), karbon fiberler, karbon nanotüpler (1-boyutumsu) ve fullerenler (0-boyutumsu) gibi çeşitli formlarda bulunurlar. Şekil 1.1 de bunlara örnekler verilmiştir. Yapısal formlarının bu kadar çeşitli olmasının nedeni, karbon atomları orbitlerinin hibritleşmesinden ötürü birkaç çeşit değerlik bandı oluşturabilmesidir (Saito et al. 1998). Bir karbon nanotüp  $sp^2$  hibritleşmesi yapar, üç elektron karbon atomunun  $\sigma$  orbitlerini ve bir elektron ise  $\pi$ -orbitlerini oluşturur. Elektronik yapı elde edilirken  $\pi$ -elektronları göz önüne alınır, bunun nedeni elmas dışındaki karbon bazlı materyallerde  $\pi$ -elektronlarının değerlik elektronları olması ve  $\sigma$ -bağlarının görece olarak zayıf olmasından kaynaklanır.



Şekil 1.1 Çeşitli boyutta karbon yapılar

İlk olarak Iijima 1991 yılında ark-buharlaştırma tekniğiyle fullerenler üzerinde çalışırken, yüksek çözünürlüklü geçirmeli elektron mikroskobu ile grafenin yuvarlanarak tüp halini aldığı karbon nanotüplerin varlığını tesadüfen gözlemledi (Iijima 1991). Şekil 1.2 de bir fikir vermesi açısından ark-buharlaştırma tekniği mekanizması şematik olarak gösterilmiştir. Buna göre anod ve katod iki saf grafit çubuktan oluşur, aralarındaki uzaklığın sabit tutulabilmesi için anod ucu dışarıdan kontrol edilebilir olmalıdır.

Genelde 20V gerilim ve esasen grafit çapına, elektrodlar arası uzaklığa ve gaz basıncına göre değişen ancak 50-100A civarında bir akım uygulanır. Anod ark olayı gerçekleşinceye kadar katoda yaklaştırılır anodtan kopan parçacıklar katod üzerinde birikir, katod su ile soğutma düzeneğine sahiptir. Burada düşük boyutta karbon bazlı materyaller gözlenir. Bu keşiften ve bunu takip eden karbon nanotüp (KNT) sentezlerinden (Iijima et al. 1993, Bethune et al. 1993) sonra bu materyallerin fiziksel özellikleri üzerine deneysel ve teorik çalışmalar başlamıştır.



Şekil 1.2 Ark buharlaşma düzeneği

Tek duvarlı KNT'ler ilk olarak 1993 yılında elde edilmesinden sonra 1996'da Rice üniversitesi araştırma grubu  $1200^{\circ}\text{C}$  fırında karbonun lazer buharlaştırılmasıyla tek duvarlı KNT'leri daha etkin bir biçimde elde etmeyi başarmışlardır. Bunun için kobalt-nikel katalizörü kullanılmış ve böylelikle nanotüplerin kıvrılarak uçlarının birleşmesi engellenmiştir. Bu yöntemle KNT'lerin %70-80 oranla tek duvarlı olarak elde edilmesi sağlanmıştır. KNT'leri görüntülemeye yarayan taramalı elektron mikroskopu bunları karbon ip yaygıları gibi gösterir. Geçirmeli elektron mikroskopu TDKNT'lerin seçilebileceği görüntüyü verir. KNT'lerden devre elde edilmesi için tüpün konumu ve yönelimi atomik kuvvet mikroskopuyla değiştirilebilir.

Bu tezde kiralitenin belirlediği biçimde çeşitlenen KNT'lerden tek duvarlı koltuk ve zikzak KNT'ler üzerinde durulacaktır. Bir KNT kiralite adı verilen çembersel yöndeki vektörle tanımlanır ve bu vektörün alacağı değerlere göre metalik ya da yarı-iletken özellik gösterir. Bunlardan yarı iletken olanlarda birçok mikro elektronik nano aygıt yapılabilmektedir, moleküler teller (Kong et al. 2000), diyodlar (Collins et al. 1997),

elektrik alan etkili transistörler (Bonard et al. 2001), tek elektron transistörleri (Postma et al. 2001), elektronik hafızalar (Cui et al. 2002) ve nano cımbızlar (Kim et al. 1999) bunlara örnek olarak verilebilir. Metalik özellikte KNT'ler 1-boyutlu (1B) transport için model oluşturur.

Fononların dağılımları transport özelliklerinde, Raman spektroskopisinde (Lazzeri et al. 2006) ve elektron-fonon etkileşmesinden dolayı süperiletkenlikte (Tang et al. 2001) önemli rol oynarlar.

Kuramsal temeller bölümünde KNT'lerin geometrik yapıları ele alınıp sınıflandırılmaları yapılmıştır ve birim hücreyi oluşturan vektörler tanımlanıp birim hücredeki karbon sayısı hesaplanmıştır. Grafende elektron için sıkı bağ hesabından yola çıkarak bölge katlama yöntemiyle KNT'ler için elektronik enerji dağılımları verilmiştir. Buna benzer olarak grafen tabakası üzerinde kuvvet sabiti modeli kullanılarak ve bölge katlamasıyla KNT'ler için fonon kiplerinin elde edilmesi üzerinde durulmuştur ve bu modele getirilmesi gereken düzeltmeler tartışılmıştır.

Bu tezde zikzak KNT'ler için kütle yay modelinden elde edilen örgü titreşimleri bulunarak, bunlar kuantize edilecek ve gerekli köşegenleştirmeler yapılarak fonon Hamiltoniyeni ve analitik fonon frekansları elde edilecektir. Fonon Hamiltoniyeni hazırlanırken birinci yakın komşuluk ve ikinci yakın komşuluk karbon etkileşmeleri potansiyeli ve radyal bağ bükümü potansiyeli dikkate alınacaktır.

Fonon Hamiltoniyenine ek olarak elektron-fonon etkileşme Hamiltoniyeni yazılacak ve fonon Hamiltoniyeni için yapılan köşegenleştirmeler etkileşme Hamiltoniyenine de uygulanacaktır. Uygulanan yöntem bölge katlama yönteminden farklı olarak, tüp üzerinde bir karbon atomunun koordinatları ve buna uygun komşu atomların koordinatlarını yazmaktan oluşur.

## 2. KURAMSAL TEMELLER

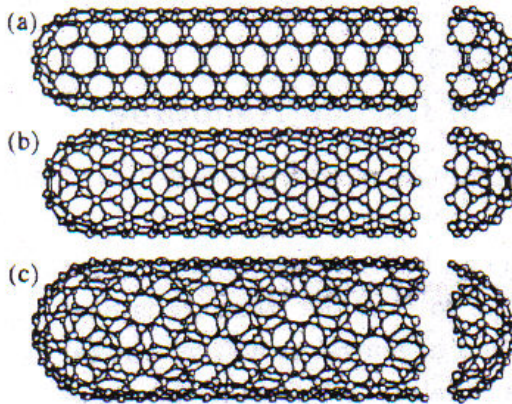
### 2.1 Tek Duvarlı Karbon Nanotüplerin Yapısı

Tek duvarlı karbon nanotüpler (TDKNT) grafen tabakasının silindir biçiminde yuvarlanmasıyla elde edilir, böylelikle eksensel simetrisi olan 1B'lu yapı ve kiralite adı verilen spiral biçim oluşturulur. Bu bölümde TDKNT in sınıflandırılması ve bunların birim hücrelerini tanımlayan kiral vektör, öteleme vektörü, simetri vektörü üzerinde durulacaktır.

#### 2.1.1 Tek duvarlı karbon nanotüplerin sınıflandırılması

TDKNT  $0.7-10.0nm$  çaplı silindire yuvarlanmış grafen tabakası olarak tanımlanmalarına rağmen genellikle  $2nm$ 'den küçük çaplı olarak gözlenirler. TDKNT in son iki ucu ihmal edildiğinde silindirin uzunluğunun çapına oranı çok büyük olduğundan ( $uzunluk/çap > 10^4 - 10^5$ ) 1B'lu yapılar olarak ele alınırlar.

TDKNT de ilginç ve esas olan petek örgü yapısındaki altı elemanlı karbon halkasının nanotüp eksenine göre yönelimidir. Şekil 2.1 de TDKNT üç örneği verilmiştir. Bu örneklerden altıgenlerin yönelimlerinin keyfi olduğu ve KNT'ün eğriliğine bürünmesi dışında biçimlerinin bozulmadığı görülmektedir.



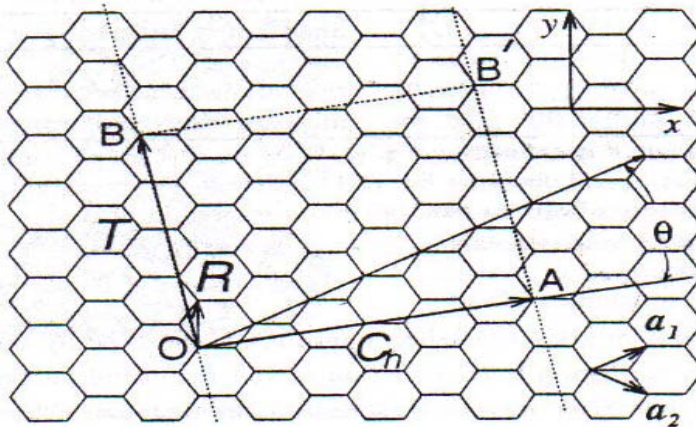
Şekil 2.1 KNT'lerin sınıflandırılması

Şekil 2.1’de sırasıyla koltuk, zikzak ve kiral KNT lere örnek verilmiştir. Üç KNT’ün son kısımları fulleren yarı kürelerinden oluşur ve fulleren yarı kürelerinin her biri silindirin boyuyla mükemmel biçimde uyuşacak biçimde altı adet pentagon, uygun sayıda ve yerde hegzagon içerir. Bu fulleren yarı kürelerine başlık adı verilir. Bu bölümde KNT eksenı boyunca silindirik yapı üzerine odaklanılacaktır.

En basit simetri sınıflandırılması akiral (symmorphic) ve kiral (non-symmorphic) olarak yapılır. Akiral KNT’lerin ayna simetrleri kendilerine özdeştir, koltuk ve zikzak KNT olmak üzere iki çeşit vardır. Kiral KNT’ler, spiral simetriye sahip olup ayna simetrleri orjinalleriyle üstüste çakışmaz. Bunların kiral KNT olarak isimlendirilmelerinin nedeni kimya literatüründe eksensel kiral yapıda olmalarından kaynaklanır ve eksensel kiralite genellikle optiksel etkinlikle ilişkilendirilir. Çap, kiralite ve başlık yapılarının değışmesi KNT’lerin geometrilerinin çeşitlenmesine neden olur.

### 2.1.2 Kiral vektör: $\vec{C}_h$

Kiral vektör, nanotüpün türünü belirler ve tüp eksenine diktir. Şekil 2.2’de TDKNT’e yuvarlanmamış petek örgü yapısı görölmektedir.  $\vec{OB}$  nanotüp ekseninin yönünü ve  $\vec{OA}$  nanotüpün üzerine kıvrılacağı ekvatorial yönü belirler.  $O, A, B, B'$  kristalografik olarak özdeştir ve grafen silindire yuvarlandığında  $O$  ile  $A$  ve  $B$  ile  $B'$  üstüste çakışır.  $\vec{OA}$  ve  $\vec{OB}$  sırasıyla kiral vektör ( $\vec{C}_h$ ) ve öteleme vektörü ( $\vec{T}$ ) olarak tanımlanır.



Şekil 2.2  $\vec{C}_h = (4, 2)$  için yuvarlanmamış petek örgü

Kiral vektör, Şekil 2.2’de gösterilen  $\vec{a}_1$  ve  $\vec{a}_2$  altıgen örgünün birim vektörleri cinsinden

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \equiv (n, m), \quad (n, m \text{ tamsayı}, 0 \leq |m| \leq n) \quad (2.1)$$

şeklinde yazılır.  $n = m$  durumunda koltuk KNT elde edilir ve  $\vec{C}_h = (n, n)$  durumuna karşılık gelir.  $m = 0$  olduğunda  $\vec{C}_h = (n, 0)$  ile verilen zikzak KNT tanımlanır. Diğer tüm  $(n, m)$  tipi kiral vektöre sahip olan KNT’ler kiral KNT’lerle ilişkilidir ve hegzagonal simetriden ötürü  $0 < |m| < n$  koşulunu sağlarlar. Açıkça görülebilir ki bir KNT’ün çevresi kiral vektörün büyüklüğüyle verilir ve  $L = |\vec{C}_h|$  dir. Bu durumda KNT’ün çapı  $d_t = L/\pi$  olacaktır, burada

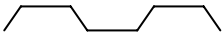
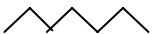
$$L = |\vec{C}_h| = \sqrt{C_h C_h} = a\sqrt{n^2 + m^2 + nm} \quad (2.2)$$

ile verilir. Denklem 2.2’de  $a = 1.42 \times \sqrt{3} \text{ \AA}$  olup, hegzagonun birim vektörünün büyüklüğüdür. İki karbon atomu arasındaki mesafe ise  $a_{C-C} = 1.42 \text{ \AA}$  ’dur. Kiral açısı  $\theta$ , hegzagon örgünün  $\vec{a}_1$  örgü vektörü ile  $\vec{C}_h$  kiral vektörü arasındaki açıdır ve hegzagonun simetrisinden ötürü  $0 \leq |\theta| \leq 30^\circ$  arasında değişir. Kiral vektör ve kiral açuya göre KNT’lerin sınıflandırılması Çizelge 2.1’de verilmiştir. Bu çizelgedeki  $\theta$  açısı ise

$$\cos \theta = \frac{\vec{C}_h \cdot \vec{a}_1}{|\vec{C}_h| |\vec{a}_1|} = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}} \quad (2.3)$$

ile verilir.

Çizelge 2.1 KNT'lerin sınıflandırılması

Çeşit	$\theta$	$C_h$	Kesitin Şekli	Simetri
koltuk	$30^\circ$	$(n,n)$		$D_n \otimes C_i$
zikzak	$0^\circ$	$(n,0)$		$D_n \otimes C_i$
kiral	$0^\circ <  \theta  < 30^\circ$	$(n,m)$	İkisinin karışımı	$C_d \otimes C_N / d$

### 2.1.3 Öteleme vektörü: $\vec{T}$

$\vec{T}$  öteleme vektörü nanotüp eksenine paralel ve yuvarlanmamış petek örgüde  $\vec{C}_h$  kiral vektörüne diktir. Şekil 2.2'de görüldüğü gibi bu iki vektörden meydana gelen paralelkenar 1B'lu KNT için birim hücreyi oluşturur. Şekil 2.2' de  $\vec{OB}$  vektörü öteleme vektörüne karşılık gelir,  $\vec{a}_1$  ve  $\vec{a}_2$  baz vektörleri cinsinden

$$\vec{T} = t_1 \vec{a}_1 + t_2 \vec{a}_2 \equiv (t_1, t_2), \quad (t_1 \text{ ve } t_2 \text{ tamsayı}) \quad (2.4)$$

şeklinden ifade edilir. Denklem 2.4'te  $t_1$  ve  $t_2$  tamsayılarının 1'den farklı ortak böleni olamaz (aralarında asaldır) çünkü  $\vec{T}$  öteleme vektörü 2B'lu grafenin ilk örgü noktasına karşılık gelir.  $d_R$ ,  $(2m+n)$  ve  $(2n+m)$ 'in en büyük ortak böleni olmak üzere,  $\vec{C}_h \cdot \vec{T} = 0$  diklik şartını kullandığımızda  $t_1$  ve  $t_2$  tamsayıları aşağıdaki gibi verilir:

$$t_1 = \frac{2m+n}{d_R}, \quad t_2 = -\frac{2n+m}{d_R} \quad (2.5)$$

$d$ ,  $n$  ve  $m$  tamsayılarının en büyük ortak böleni ise, bu durumda  $d_R$

$$d_R = \begin{cases} d & n-m, 3d \text{ 'nin bir katı değil ise} \\ 3d & n-m, 3d \text{ 'nin bir katı ise} \end{cases} \quad (2.6)$$

şeklinde bulunur.

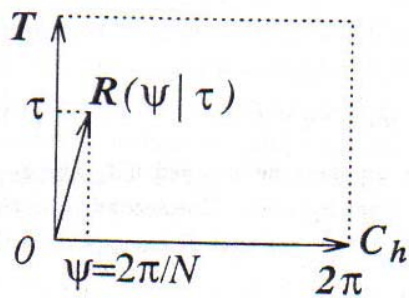
Öteleme vektörünün büyüklüğü  $|\vec{T}| = \sqrt{3}L/d_R$  kadardır. 1B'lu KNT'nün birim hücresi, kiral ve öteleme vektörleriyle tanımlanan Şekil 2.2'deki  $OABB'$  paralelkenarıdır. KNT birim hücresinin alanı  $|\vec{C}_h \times \vec{T}|$  ve bir altıgenin alanı  $|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|$  olmak üzere birim hücredeki altıgenlerin sayısı  $N$  aşağıdaki gibi bulunur:

$$N = \frac{|\vec{C}_h \times \vec{T}|}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} = \frac{2(n^2 + m^2 + nm)}{d_R} = \frac{2L^2}{a^2 d_R} \quad (2.7)$$

Her altıgen iki tane karbon atomu içereceğinden KNT'nün birim hücresinde  $2N$  tane karbon atomu bulunur.

#### 2.1.4 Simetri vektörü: $\vec{R}$

Karbon atomlarının konum vektörleri KNT birim hücresi içerisinde  $i = 1, 2, \dots, N$  olmak üzere,  $i$  defa  $\vec{R}$  vektörü ile belirleyebiliriz.  $i\vec{R}$  birim hücre dışına çıktığında periyodik sınır koşulları kullanılarak birim hücre içerisine kaydırılır. Şekil 2.3'te gösterildiği gibi  $\vec{R}$  simetri vektörünün  $\vec{C}_h$  ve  $\vec{T}$  vektörlerine izdüşümlerini ifade etmek uygun olur.



Şekil 2.3 Uzay grubu simetri işlemi  $R = (\psi | \tau)$

$\psi$  nanotüp eksenine etrafında dönme açısını ( $N\psi = 2\pi$ ) ve  $\tau$  nanotüp eksenine doğrultusunda ötelemeyi ( $N\tau = M|\vec{T}|$ ) tanımlar.  $\vec{R}$  vektörü altıgenin birim vektörleri cinsinden yazılabilir.

$$\vec{R} = p\vec{a}_1 + q\vec{a}_2 \equiv (p, q), \quad (p \text{ ve } q \text{ tamsayı}) \quad (2.8)$$

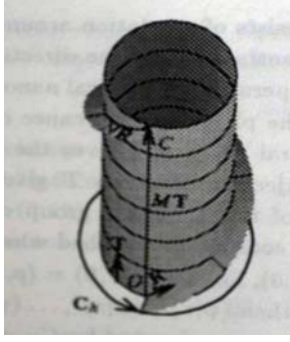
$p$  ve  $q$  tamsayılarının 1'den farklı ortak böleni yoktur ve  $i=1$  iken en küçük durum vektörü oluşacaktır.  $\vec{R}$  için,  $p$  ve  $q$  tamsayı değerlerinin seçim koşulu  $t_1q - t_2p = 1$ , ( $0 < mp - nq \leq N$ ) olur ve  $i=N$  için birim hücre en fazla  $N$  tane altıgen içerdiğinden  $0 < t_1q - t_2p \leq N$  koşuluna geçerlidir.

Fiziksel açıdan,  $\vec{R}$  vektörü  $\vec{T}$  yönünde  $\tau$  ötemelerinden ve KNT eksenine çevresinde  $\psi$  açılı dönmelerden meydana gelir. Şekil 2.3'te bu işlem,  $R = (\psi|\tau)$  ile gösterilir ve kiral KNT için uzay grubu simetri operatörüdür. Simetri vektörünün fiziksel önemi  $\vec{C}_h$  kiral vektörü üzerindeki izdüşümü olan  $\psi$  açısını  $L/d_i$  skalasında verilmesidir.  $\vec{R}$  Simetri vektörünün  $\vec{T}$  öteleme vektörü üzerindeki izdüşümü  $\tau$  ötelemesini verir ve bu KNT'nin uzay grubunun simetri operatörüdür. Simetri işlemi  $\langle \psi|\tau \rangle$ ,  $(0,0)$  da bulunan atom üzerine etki ederek,  $(p, q)$  tamsayıları ile varılan koordinatı belirtir,  $\langle \psi|\tau \rangle(0,0) = (p, q)$ . Eğer  $\langle \psi|\tau \rangle$  KNT için bir simetri işlemi ise o zaman  $\langle \psi|\tau \rangle^2, \langle \psi|\tau \rangle^3, \dots, \langle \psi|\tau \rangle^N = E$  elemanlarıyla tanımlı  $C_N$  abelyen grubunu verir.  $\tau$  ötelemelerinin ve  $\psi$  dönmelerinin değerleri ise

$$\tau = \frac{|\vec{R} \times \vec{C}_h|}{L} = \frac{(mp - nq)|a_1 \times a_2|}{L} = \frac{(mp - nq)T}{N} \quad (2.9)$$

$$\psi = \frac{|\vec{R} \times \vec{T}|}{T} \frac{2\pi}{L} = \frac{d_R(t_1q - t_2p)}{\sqrt{3}L} \frac{\sqrt{3}a^2}{2} \frac{2\pi}{L} = \frac{2\pi}{N}$$

şeklinde bulunur.



Şekil 2.4 Silindirik yüzeyde simetri operatörü

Şekil 2.4'te silindirik yüzeye simetri operatörünün uygulaması gösterilmiştir.  $\langle \psi | \tau \rangle^N = E$  uygulandığı için, Şekil 2.3'te bulunan  $O$  örgü noktası ile Şekil 2.4'teki  $C$  örgü noktası özdeştir ve  $N\vec{R} = \vec{C}_n + M\vec{T}$  olacaktır. Burada  $M$  tamsayısı,  $M \equiv mp - nq$  olarak tanımlıdır ve  $O$  örgü noktasından  $N\vec{R}$  kadar uzaklaşıldığında uygulanan  $\vec{T}$  ötelemelerinin sayısıdır.

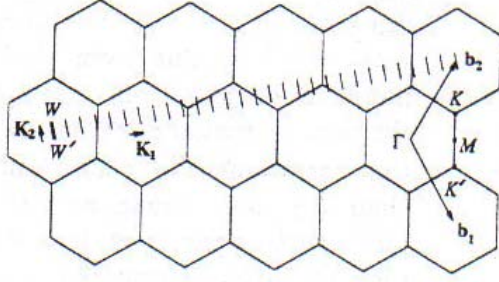
### 2.1.5 Birim hücre ve Brillouin bölgesi

Gerçek uzayda bir KNT için birim hücre Şekil 2.2'de gösterilen kiral vektör  $\vec{C}_n$  ve öteleme vektörü  $\vec{T}$  ile üretilen  $OAB'B$  dörtgeniyle verilir. Birim hücrede  $2N$  tane karbon atomu olduğundan  $N$  çift  $\pi$ -bonding ve  $\pi^*$ -anti-bonding elektronik enerji bandları bulunur. Fonon dağılım bağıntısı ise  $6N$  fonon dalı içerir.

$\vec{R}_i$  reel uzayda örgü vektörü ve  $\vec{K}_j$  ters uzayda örgü vektörü olmak üzere, nanotüp eksenini boyunca olan ters örgü vektörü  $\vec{K}_2$  ve çembersel yöndeki ters örgü vektörü  $\vec{K}_1$  ifadeleri  $\vec{R}_i \cdot \vec{K}_j = 2\pi\delta_{ij}$  bağıntısından

$$\vec{K}_1 = \frac{1}{N}(-t_2\vec{b}_1 + t_1\vec{b}_2), \quad \vec{K}_2 = \frac{1}{N}(m\vec{b}_1 - n\vec{b}_2) \quad (2.10)$$

şeklinde elde edilir. Denklem 2.10'daki  $\vec{b}_1$  ve  $\vec{b}_2$  vektörleri altıgen örgünün ters örgü vektörleridir. Şekil 2.5'te  $C_h = (4,2)$  lük kiral nanotüp için ters örgü vektörleri gösterilmiştir. Birinci Brillouin bölgesi  $WW'$  doğru parçasından oluşur.



Şekil 2.5 KNT'ün birinci Brillouin Bölgesi

$N\vec{K}_1 = (-t_2\vec{b}_1 + t_1\vec{b}_2)$  grafenin ters örgü vektörüdür ve  $N\vec{K}_1$  kadar fark eden iki dalga vektörü özdeşdir.  $t_1$  ve  $t_2$ 'nin birden başka ortak böleni olmadığından  $(N-1)$ tane  $\mu\vec{K}_1$  ( $\mu=1, \dots, N-1$ ) vektörlerinden hiçbirisi grafenin ters örgü vektörü olamaz. Bu nedenle ( $\mu=0, \dots, N-1$ )  $N$  tane vektör,  $\vec{C}_h$  üzerindeki periyodik sınır koşulları ile ilişkili kuantize edilmiş dalga vektörlerinden kaynaklanan  $N$  tane  $\vec{k}$  vektöründen ortaya çıkar. Şekil 2.5'te,  $\vec{C}_h = (4,2)$  için  $\vec{k}$  vektörleri  $N=28$  paralel çizgi parçalarıyla gösterilmiştir. Paralel doğruların hepsinin uzunluğu bir boyutlu birinci Brillouin bölgesinin uzunluğuna eşittir ve birinci Brillouin bölgesinin uzunluğu  $2\pi/T$  kadardır.  $\vec{k}$ 'nin  $N$  kesikli değeri için  $N$  adet 1B'lu enerji bandı oluşur. Sonsuz uzunlukta bir KNT için nanotüp boyunca  $\vec{T}$ 'deki öteleme simetrisinden ötürü  $\vec{K}_2$  yönündeki dalda vektörleri süreklidir. Ancak numunenin sonlu bir  $L_t$  boyu olduğunda dalga vektörleri arasındaki aralık  $2\pi/L_t$  olacaktır. Bu sonuç deneysel gözlemlerle uygundur (Tans et al. 1997).

## 2.2 Tek Duvarlı Karbon Nanotüplerin Elektronik Yapısı

Karbon atomunun  $\pi$ -elektronları için sıkı-bağ hesabı ile KNT'lerin elektronik yapıları elde edilir. Elektronik yapılarından hareketle önceden metalik ya da yarı-iletken olarak sınıflandırılan KNT'lerin bu özellikleri çaplarına ve kiralitelerine bağlı olarak değişmektedir. 1B'lu metal Peierls kararsızlığı altında kararlıdır. Yarıiletken nanotüp için yasak enerji aralığı KNT'in çapıyla ters orantılı olarak değişmektedir ve bu taramalı tünelleme mikroskopuyla yapılan deneylerde gözlenmiştir (Saito et al. 2003).

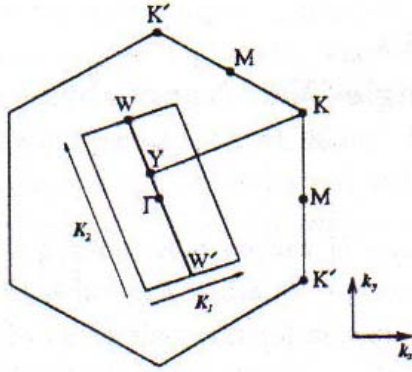
### 2.2.1 Bölge katlanması yöntemiyle enerji dağılımı bağıntılarının elde edilmesi

TDKNT için elektronik yapı grafenden kolaylıkla elde edilebilir. Grafenin birim hücrelerinde atomların bağ yönelimlerindeki farklılıktan kaynaklanan iki tip karbon atomu bulunur ve bu karbon atomları  $sp^2$  hibritleşmesi yaparak  $xy$ -düzleminde  $\sigma$  bağlarını ve bunlara dik  $z$ -yönünde  $\pi$  bağını oluştururlar. Elmas dışında karbon materyallerde  $\pi$  elektronları valence elektronlardır ve katı özelliklerini bu elektronlar belirlerler. Sıkı bağ hesabı ile, grafit ya da grafit ile ilişkili materyaller için elektronik enerji elde edilir.

Grafende tanımlanan  $\vec{C}_h$  kiral vektörü üzerinde çembersel yönde periyodik sınır koşulu tanımlandığında, sonsuz uzunluktaki nanotüp için  $\vec{T}$  öteleme vektörü yönünde bulunan dalga vektörü aynı kalırken  $\vec{C}_h$  yönüyle ilişkili dalga vektörü kuantize olur. Böylelikle KNT için enerji dağılımı bağıntıları grafen için elde edilen dağılım bağıntısının kesitlerinden oluşacaktır. Şekil 2.5'teki ters örgüde görüldüğü gibi grafenin sıkı bağ yöntemiyle elde edilen enerji dağılımı bağıntıları  $(E_{g2D}(\vec{k}))$ ,  $WW'$  den  $\mu\vec{K}_1$  ( $\mu = 0, 1, \dots, N-1$ )'e kadar yuvarlanır, dalga vektörleri  $WW'$  ve  $\vec{K}_2$ 'e paralel olur. Böylelikle KNT için  $N$  çift 1-boyutlu enerji dağılımı bağıntıları  $(E_\mu(\vec{k}))$  elde edilir.

$$E_{\mu}(k) = E_{g2D} \left( k \frac{\vec{K}_2}{|\vec{K}_2|} + \mu \vec{K}_1 \right), \left( \mu = 0, 1, \dots, N-1 \text{ ve } -\frac{\pi}{T} < k < \frac{\pi}{T} \right) \quad (2.11)$$

KNT için bu enerji dağılımı bağıntıları, grafen  $k\vec{K}_2/|\vec{K}_2| + \mu\vec{K}_1$  noktalarından kesildiği sürece grafenin enerji dispersiyonu yüzeyinin kesiti ile uyumludur.

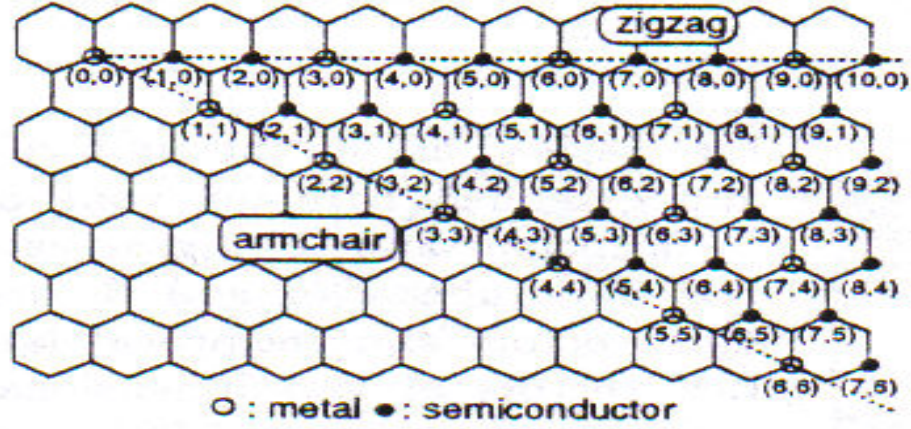


Şekil 2.6 KNT'ün katlanma koşulu

Kiral KNT elde etmek için Şekil 2.6'da görülen ters örgü üzerinde bulunan bir  $\vec{YK}$  vektörü üzerinden katlama yapılır ve katlama koşulları aşağıda verildiği gibi bulunur:

$$\vec{YK} = \frac{2n+m}{3} \vec{K}_1. \quad (2.12)$$

Metalik KNT için katlama  $K$  noktası üzerinden olacağından koşul  $(2n+m)/3$ 'ün ya da  $(n-m)/3$ 'ün tamsayı olmasıdır ve yarıiletken tüp için ise  $n-m=3q\pm 1$  ( $q$  tamsayı) koşulu sağlanmalıdır.



Şekil 2.7 Metalik ve yarıiletken KNT'ler

$(n, n)$  koltuk KNT'lerin hepsi metaliktir,  $(n, 0)$  zikzak KNT'ler  $n$  sayısı 3'ün tam katı ise metaliktir, diğer durumlarda yarıiletkendir.  $(n, m)$  kiral KNT'lerin metalik olma koşulu  $n - m$ 'in tamsayı olmasını gerektirir. Şekil 2.7'de metalik tüpler boş noktalarla ve yarı-iletken tüpler dolu noktalarla gösterilmiştir, KNT'lerin yaklaşık olarak  $2/3$  ü yarıiletken  $1/3$  ü metaliktir.

### 2.2.2 Zikzak ve koltuk nanotüplerin enerji dağılım bağıntıları

Sıkı bağ hesabı ile grafen için elektronik enerji dağılım bağıntıları aşağıdaki gibi bulunur (saito et al. 1998):

$$E_{g2D}(k_x, k_y) = \pm t \left\{ 1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right) \right\}^{1/2} \quad (2.13)$$

Burada (+) işareti bonding  $\pi$ -enerji bandını ve (-) işareti antibonding  $\pi^*$ -enerji bandını ifade eder. Grafen için ilginç olan, bu dağılımın  $K$  simetri noktalarında seriye açıldığında lineer özellik göstermesidir, bundan dolayı, bu simetri noktalarında grafen için Dirac denklemi kullanılır ve bu nedenle de bu noktalar Dirac noktaları olarak adlandırılırlar. Grafen özdeğer denkleminde KNT için enerji dağılım bağıntıları elde

edileceğinden katlama yönünde (çembersel yön)  $\vec{k}$  dalga vektörüne periyodik sınır koşulu eklenir.

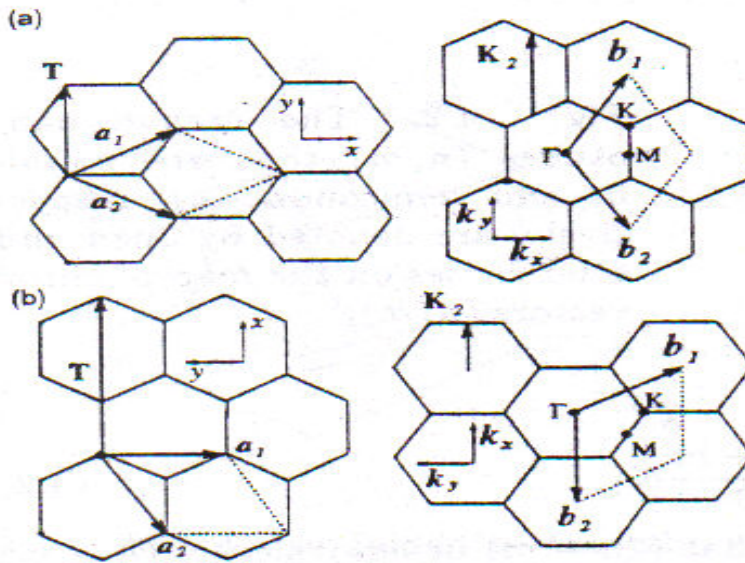
$(n, n)$  tipi koltuk KNT için bu koşul kiral vektörün büyüklüğünden elde edilir ve  $k_{x,q}$  dairesel yöndeki dalga vektörleri olmak üzere periyodik sınır koşulu

$$n\sqrt{3}k_{x,q}a = 2\pi q, (q = 1, \dots, 2n)$$

şeklinde elde edilir, bu koşul Denklem 2.13'te yerine konulduğunda aşağıdaki enerji dağılımı bağıntısını bulunur:

$$E_q^a(k) = \pm t \left\{ 1 \pm 4 \cos\left(\frac{q\pi}{n}\right) \cos\left(\frac{ka}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{ka}{2}\right) \right\}^{1/2}, (-\pi < ka < \pi \text{ ve } q = 1, \dots, 2n) \quad (2.14)$$

$\vec{k}$  dalga vektörü  $\vec{K}_2 = \vec{b}_1 - \vec{b}_2/2$  yönünde 1B'lu bir vektördür ve  $q$  tamsayısı tüpün çevresi doğrultusunda alınan kesikli değerlerdir.  $\vec{K}_2$  doğrultusu koltuk ve zikzak KNT için Şekil 2.8'de verilmiştir.



Şekil 2.8 (a) Koltuk ve (b) Zikzak KNT'ler için katlama yönleri

$(n, 0)$  zikzak KNT için yine  $\vec{k}_{y,q}$  çembersel yöndeki dalga vektörü olmak üzere

$$nk_{y,q}a = 2\pi q, (q = 1, \dots, 2n),$$

periyodik sınır koşulu grafenin enerji dağınım bağıntısında kullanıldığında zikzak KNT için aşağıdaki enerji dispersiyon bağıntısı elde edilir:

$$E_q^z(k) = \pm t \left\{ 1 \pm 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}ka}{2}\right) \cos\left(\frac{q\pi}{n}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{q\pi}{n}\right) \right\}^{1/2}, \left(-\frac{\pi}{\sqrt{3}} < ka < \frac{\pi}{\sqrt{3}} \text{ ve } q = 1, \dots, 2n\right) \quad (2.15)$$

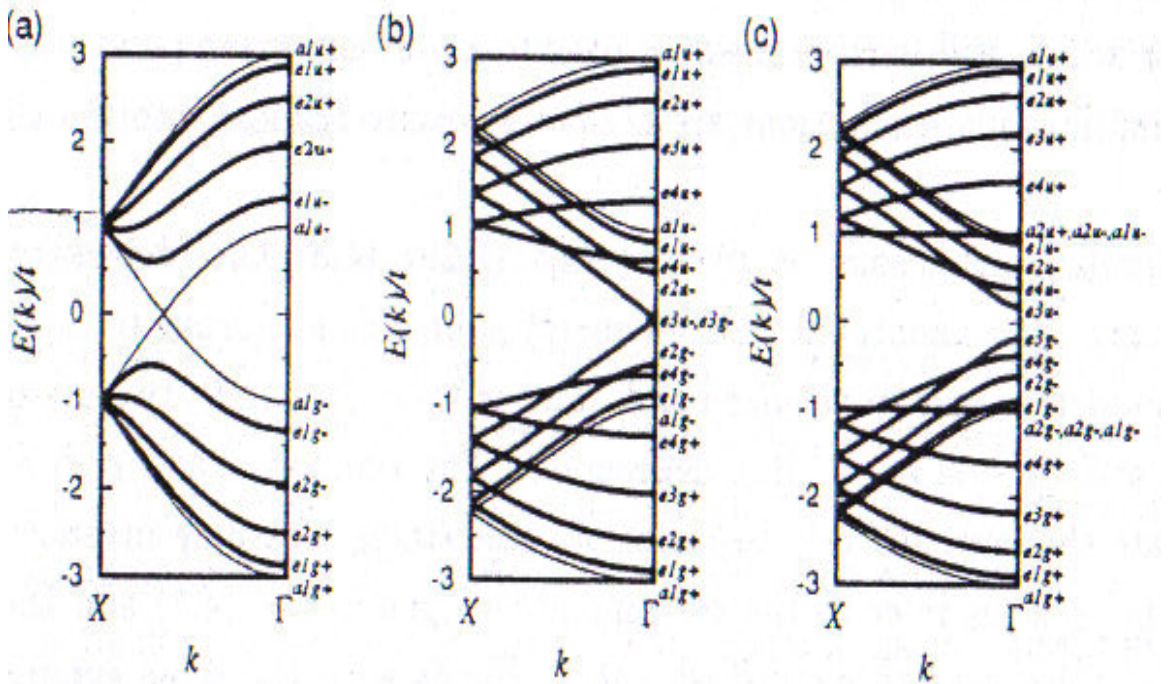
(5,5) koltuk KNT için 1B'lu dispersiyon bağıntıları  $E_q^a(k)$  nın hesaplanmış sonuçları Şekil 2.9.a'da verilmiştir, burada iletim bantları için altı tane dağınım bağıntısı ve valans bantları için altı tane dağınım bağıntısı vardır. Şekil 2.9'da görülen dallarda  $a$  ile sınıflandırılanlar dejenere değildir ve  $e$  ile sınıflandırılanlar çift kat dejenere dir.

Bütün koltuk KNT'ler için enerji bantları sınır bölgelerinde yani  $ka = \pi$  de yüksek derecede dejenere dir. Bu değer  $E_{g2D}(k_x, k_y)$  grafen dağınım bağıntısında, Denklem 2.13'te, yerine konulduğunda  $n$  sayısından bağımsız olarak

$$E_{g2D}(k_{x,q}, \pi/a) = \pm t \quad (2.16)$$

koşulu elde edilir. Koltuk KNTler için Şekil 2.9.a da valans ve iletim bantları  $k = 0$  dan  $k = \pi/a$  bölge sınırına olan mesafenin  $2/3$  ü olan bir  $k$  noktasında çakışır lar. Bu çakışma Fermi enerjisinde meydana gelir ve  $\pm k$  değerlerinde enerji bantları simetriktir. Band çakışmalarında iletim ve valans bantları arasındaki dejenere syon noktası nedeniyle (5,5) koltuk KNT sonlu sıcaklıkta metalik iletkenlik gösterecek olan band aralığı sıfır olan bir yarıiletken şeklindedir; çünkü, iletim bandındaki taşıyıcıları uyarmak için yalnızca sonsuz küçük uyarımlara ihtiyaç duyulur.

Genel olarak koltuk KNT için  $2n$  iletim ve  $2n$  değerlik bandı vardır ve bu  $2n$  bandların iki tanesi non-dejenerer ( $n-1$ ) tanesi çift katlı dejeneredir. Şekil 2.9.a'daki  $u$  ve  $g$  sembolleri simetrik terslenme ile ilgili bu durumların çift ( $g$ ) ve tek ( $u$ ) davranışını gösterir,  $\pm$  işaretler Denklem 2.14'deki işaretlere karşı gelir ve tam sayılar (1,2,...) aynı simetriye sahip enerji bantlarını belirtir. Bütün  $(n,n)$  koltuk KNT'ler Fermi enerjisinde bandların çakıştığı  $k = \pm 2\pi/3a$  da en yüksek valans ve en düşük iletim bandları arasında bir band dejenerasyonuna sahiptir. Bu yüzden, koltuk KNT'ler grafene benzer şekilde metalik yapıda bulunurlar.



Şekil 2.9 (a) (5,5)'lik koltuk, (b) (9,0) lık zikzak, (c) (10,0) lık zikzak KNT ler için enerji dağılımları

(9,0) ve (10,0) zikzak KNT'ler enerji dağılımları sırasıyla Şekil 2.9b ve Şekil 2.9c de görülmektedir (Saito et al. 1998). (9,0) zikzak KNT için  $k = 0$  da enerji aralığı yok iken, (10,0) zikzak KNT için  $k = 0$  da enerji aralığı vardır. Özellikle, (10,0) zikzak KNT'de tekil bir durumlar yoğunluğu veren  $E/t = \pm 1$  de bir dağılımsız enerji bandı görülmektedir.

Dağınımsız enerji bandları  $E(\pi/a) = \pm t$ 'yi veren Denklem 2.15'deki  $q/n = 1/2$  de oluşur. Genel bir  $(n,0)$  zikzak KNT'ler için  $n$  için katı ise  $k = 0$  da enerji aralığı sıfırdır ve metaliktirler, ancak  $n$  için katı değilse,  $k = 0$  da bir enerji aralığı oluşur ve yarıiletken özellik gösterirler. Ayrıca  $n$  çift olduğunda dağınımsız enerji bandları bulunur iken  $n$  tek olduğunda bunlar oluşmaz.

### 2.2.3 Durumların yoğunluğu ve enerji aralığı

Metalik KNT'ler için Fermi düzeyi civarında tüp eksenine birim uzunluk başına durumlar yoğunluğu çap ve kiraliteye bağlı değildir ve aşağıdaki gibi bir sabit ile verilir (Saito et al. 1998):

$$N(E_F) = \frac{8}{\sqrt{3}\pi a |t|} \quad (2.17)$$

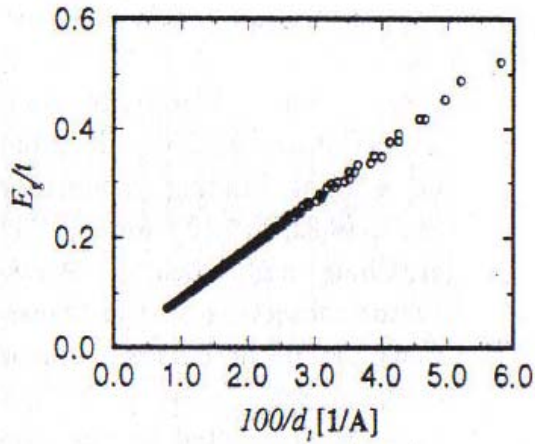
Burada  $a$ , grafen tabakanın örgü sabiti ve  $|t|$ , sıkı bağ hesabında en yakın karbon atomları arasındaki üst üste binme enerjisidir. Yarıiletken KNT'lerin enerji aralığı nanotüp çapı  $d_t$  ile ters orantılıdır (Saito et al. 1998):

$$E_g = \frac{|t| a_{c-c}}{d_t} \quad (2.18)$$

Burada  $a_{c-c}$  en yakın karbon atomları arasındaki uzaklıktır. Şekil 2.10 da  $|t| = 3,13 eV$  için enerji aralığı çizilmiştir. Elde edilen sonuçlar 1B'lu nanotüp yapısını test etmek için önemlidir ve kiral açıdan bağımsız olarak sadece nanotüp çapıyla orantılı yarıiletken nanotüpler üzerinde ölçümlere olanak sağlar.

$|t| = 2,5 eV$  değeri kullanıldığında band aralığı, nanotüp çapı  $d_t \leq 140 \text{Å}$  için oda sıcaklığında termal enerjinin üzerindedir (Mintmire et al. 1995). Durumların

yoğunluğunun tarama tünelleme spektroskopisi STS yöntemi ile ölçülmesi karbon nanotüplerinin elektronik yapısını incelemek için etkili bir araç sağlar. Bu ölçüm sonuçlarından nanotüplerin üçte bir oranında iletken ve üçte iki oranında yarıiletken olduğu doğrulanmıştır. Yarıiletken nanotüpler üzerindeki ölçümler, Şekil 2.10 da görüldüğü gibi, band aralığının  $1/d$ , ile orantılı olduğunu göstermiştir (Olk, Heremans, 1994 ve Wildöer et al. 1998).



Şekil 2.10 Enerji aralığı

### 2.3 Karbon Nanotüplerin Fonon Kipleri

Fonon dağılım bağıntıları bir çok teknikle elde edilebilir. Bunlardan ilki, 2B'lu grafen tabakasının fonon dağılım bağıntısından bölge katlama tekniği kullanılarak 1B'lu KNT için fonon kiplerinin bulunması yöntemidir ki burada grafenden nanotüpün elektronik enerjisini elde etmek için yapılanlara benzer bir yol izlenir. Burada, öncelikle bu teknik üzerinde durulup eksikleri üzerinde tartışılacaktır.

#### 2.3.1 Fonon dağılım bağıntıları için dinamik matris

Fonon dağılım bağıntılarını kuvvet sabiti modeli kullanılarak bulmak için iç atomik kuvvetlerin yay sabitleriyle temsil edildiği yaklaşıklık kullanılır. Bu modelde kuvvet sabitleri sayısı ne kadar çok ise deneysel sonuçlara o ölçüde yaklaşılr. Birim hücredeki

$N$  atomdan  $i$ 'inci atomun yerdeğişmesi  $u_i = (x_i, y_i, z_i)$  olarak alındığında hareket denklemleri

$$M_i \ddot{u}_i = \sum_j K^{(ij)} (u_j - u_i), \quad (i=1, \dots, N) \quad (2.19)$$

olur, burada  $M_i$ ,  $i$ . atomun kütleini ve  $K^{(ij)}$ ,  $i$ . ve  $j$ . atomlar arasındaki  $3 \times 3$  kuvvet sabit tensörünü temsil eder. Denklem 2.19'un  $j$  üzerinden toplamı  $i$ . grupla ilişkili bir kaç komşu mesafesi üzerinden alınır. Grafen için genelde 4. en yakın komşu etkileşmesine kadar almak uygun olur (Jishi et al. 1993). Periyodik bir sistemde, normal kip yerdeğıştirmeleri  $u_k^{(i)}$  leri elde etmek için dalga sayısı  $k'$  olan  $i$ . atomun yerdeğıştirmesinin Fourier dönüşümü yapılmalıdır:

$$u_i = \frac{1}{\sqrt{N_\Omega}} \sum_{k'} e^{-i(k'R_i - \omega t)} u_{k'}^{(i)}, \quad (2.20)$$

$$u_{k'}^{(i)} = \frac{1}{\sqrt{N_\Omega}} \sum_{R_i} e^{i(k'R_i - \omega t)} u_i,$$

Toplam, birinci Brillouin bölgesinde dalga vektörleri  $\vec{k}'$  üzerinden alınır ve  $R_i$ ,  $i$ . atomun konumunu gösterir. Bütün  $u_i$  lerin aynı  $\omega$  özfrekansına sahip olduğu düşünülürse, yani  $\ddot{u}_i = -\omega^2 u_i$  hareket denklemini sağlarsa, Denklem 2.19

$$\left( \sum_j K^{(ij)} - M_i \omega^2 \right) \sum_{k'} e^{-ik'R_i} u_{k'}^{(i)} = \sum_j K^{(ij)} \sum_{k'} e^{-ik'R_j} u_{k'}^{(j)} \quad (2.21)$$

denkleminde dönüşür. Bu denklemin her iki tarafı  $e^{ik'R_i}$  ile çarpılıp  $R_i$  üzerinden toplam alındığında ve sürekli  $k$  uzayında aşağıdaki diklik koşulu

$$\sum_{R_i} e^{i(k-k')R_i} = N_{\Omega} \delta_{k,k'} \quad (2.22)$$

kullanıldığında  $i$ . atomun hareket denklemi  $j$ . atomun yerdeğiştirmesine bağlı olarak

$$\left( \sum_j K^{(ij)} - M_i \omega^2(k) I \right) u_k^{(i)} - \sum_j K^{(ij)} \sum_{k'} e^{-ik \cdot \Delta R_{ij}} u_k^{(j)} = 0, \quad (i=1, \dots, N) \quad (2.23)$$

şeklinde bulunur. Burada,  $I$ ,  $3 \times 3$  lük birim matris ve  $\Delta R_{ij} = R_i - R_j$ ,  $j$ . atomuna göre  $i$ . atomun bağıl koordinatıdır.  $K^{(ij)}$  kuvvet sabiti tensörü nedeniyle  $i$ . atomun titreşimi ile  $j$ . atomun titreşimi bağlıdır.

Denklem 2.19'da  $i$ . atom birim hücre sınırlarına yakın olduğunda  $j$ . atom komşu birim hücre içerisinde bir örgü noktası olabilir. Denklem 2.23'de bütün  $j$  komşuluklarının ilk olarak ele alınan ( $i$ . atomun bulunduğu) birim hücreye kaydırılabileceği görülmektedir.  $j$  ve  $j'$  noktaları birbirine özdeş ise  $\vec{R}_j - \vec{R}_{j'}$  farkının örgü vektörü kadar farklı olduğunda, Denklem 2.20'deki  $u_k^{(j)}$  nin tanımından,  $u_k^{(j)} = u_k^{(j')}$  olduğunu açıkça görülür. Bu yüzden Denklem 2.23, sadece ilk ele alınan birim hücredeki  $u_k^{(j)}$  yerdeğiştirmeleri içerir.  $j$  durumları  $j'$  durumlarına özdeş olduğu  $K^{(ij)}$  ile verilen katkılar,  $K^{(ij)}$  ye  $e^{ik \cdot \Delta R_{ij'}}$  faz faktörüyle eklenir. Bir  $k$  vektörü için, üç serbestlik derecesi ve birim hücredeki  $N$  atom sayısından ötürü bilinmeyen  $3N$  tane değişken  $u_k^t \equiv (u_k^1, u_k^2, \dots, u_k^N)$  bulunur ve Denklem 2.23'de eşzamanlı denklemler elde ederiz. O zaman Denklem 2.23,  $3N \times 3N$  lük dinamik matris  $D(k)$  tanımıyla formal olarak

$$D(k)u_k = 0 \quad (2.24)$$

şeklinde yazılabilir.  $D(k)$  matrisine ve aşikar olmayan özvektörlere ( $u_k \neq 0$ ) ait  $\omega^2(k)$  özdeğerlerini elde etmek için  $\det D(k) = 0$  denklemin çözülür.  $D(k)$  dinamik matrisini

$3 \times 3$  lük alt matrislere bölmek uygundur, burada bunlar  $D(k)$ ,  $\{D^{(ij)}(k)\}$  ile tanımlanır. Denklem 2.23'den  $D^{(ij)}(k)$  için

$$D^{(ij)}(k) = \left( \sum_{j''} K^{(ij'')} - M_i \omega^2(k) \mathbf{I} \right) \delta_{ij} - \sum_{j'} K^{(ij')} e^{ik\Delta R_{ij'}} \quad (2.25)$$

ifadesi elde edilir. Burada  $j''$  üzerinden toplam  $K^{(ij'')} \neq 0$  ile  $i$ . atomdan komşu bütün noktalar için alınır ve  $j'$  den toplam  $j$ . atoma özdeş noktalar için alınır. İlk iki terimi yalnızca  $i = j$  olduğunda sıfırdan farklı değerlere sahiptir, bunlar dinamik matrisin köşegen bloğu üzerindeki terimlerinden oluşur. Son terim ise yalnızca  $j$ . atom  $K^{(ij)} \neq 0$  da  $i$ . atomla çift oluşturduğunda ortaya çıkar ve dinamik matrisin köşegen olmayan terimlerini içerir.

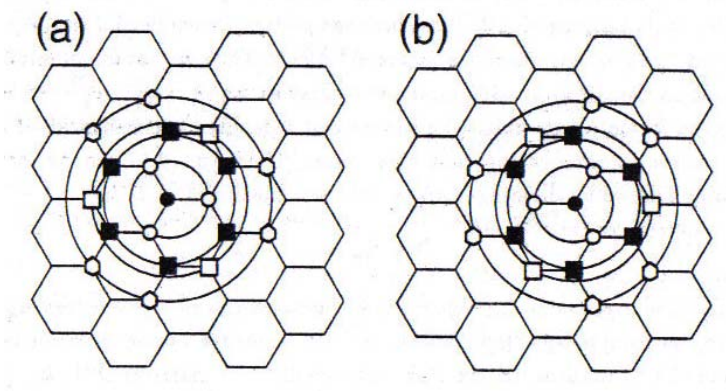
Periyodik sistemde dinamik matris elemanları,  $K^{(ij)}$  kuvvet sabiti tensörü ile  $e^{ik\Delta R_{ij}}$  faz farkı tensörünün çarpımıyla verilir. Bu durum matris elemanlarının faz farkı faktörü ve atomik matris elemanlarının çarpımıyla verildiği elektronik yapı için sıkı bağ hesaplarının durumuna benzerdir.

### 2.3.2 Grafen için fonon dağılım bağıntıları

Sonraki bölümlerde bir-boyutlu nanotüpün fonon dağılım bağıntıları grafenden bölge katlama yöntemiyle elde edileceğinden burada grafen tabakası için fonon dağılım bağıntılarını elde etmek uygun olacaktır.

Grafenin birim hücresinde  $A$  ve  $B$  olarak isimlendirilen bağ yönelimleri farklı iki tip karbon atomu bulunur. Bu durumda Denklem 2.24'ün çözümü için altı tane  $u_k$  özvektörü olmalıdır ve Denklem 2.24'te  $6 \times 6$  'lık  $D$  dinamik matrisi söz konusudur. Grafenin dinamik  $D$  matrisi birim hücredeki  $A$  ve  $B$  atomları için  $3 \times 3$  lük  $D^{AA}$ ,  $D^{AB}$ ,  $D^{BA}$  ve  $D^{BB}$  cinsinden yazılır.

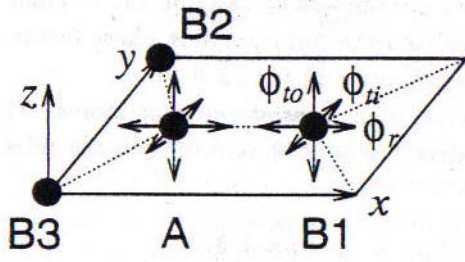
$$D = \begin{pmatrix} D^{AA} & D^{AB} \\ D^{BA} & D^{BB} \end{pmatrix} \quad (2.26)$$



Şekil 2.11 A ve B atomlarının en yakın dört komşulukları

Şekil 2.11 yardımıyla Denklem 2.26'daki alt matrislerin içerikleri bulunabilir. Merkez atomu A tipi karbon atomu olan (a) şekli için  $B_1$ ,  $B_2$  ve  $B_3$  ile indislenen üç en yakın komşuluk vardır ve bu atomlarla etkileşmeyi  $D^{AB}$  alt matrisi içerir. İçi dolu kareler ile gösterilen altı tane ikinci yakın komşuluk atomları A tipindedir ve etkileşim matrisine  $D^{AA}$  alt matrisiyle katkıda bulunurlar. Şekilde en yakın dört komşuluk verilmiştir ve A tipi merkez atomu için 3. ve 4. komşuluklar B tipindedir ve etkileşimden gelecek katkıları  $D^{AB}$  alt matrisi içerisindedir. Bu  $n$ . yakın komşuluğa kadar genişletilebilir ancak etkileşimden gelecek katkılar uzaktaki komşuluklarda oldukça küçülecektir.

$K_{ij}$  kuvvet sabiti tensörü Şekil 2.12'de verilen kuvvet sabiti parametreleriyle ifade edilir. Burada, A atomunun en yakın komşuluğunda bulunan  $B_1$  atomu arasında radyal  $\phi_r$  (bağ esnemesi), düzlem dışı teğetsel yönde  $\phi_{to}$  (bağ bükülmesi), düzlem içi teğetsel yönde  $\phi_{ti}$  kuvvet sabiti parametreleri verilmiştir.



Şekil 2.12 A ve  $B_1$  atomları arasında kuvvet sabitleri

A ile  $B_1$  atomları arasındaki kuvvet sabiti tensörü

$$K^{(A,B_1)} = \begin{pmatrix} \phi_r^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & \phi_{ti}^{(1)} & 0 \\ 0 & 0 & \phi_{t0}^{(1)} \end{pmatrix} \quad (2.27)$$

şeklinde yazılır. Burada, üst indis kaçınıcı komşuluk olduğunu ifade etmektedir. Grafen düzlemi içinde radyal yön  $\sigma$  bağlarına karşılık gelir ve iki teğetsel yön radyal yöne dik olarak alınır. Grafen, anizotropik bir materyal olduğundan düzlem-içi ( $y$ ) ve düzlem-dışı ( $z$ ) teğetsel kipleri tanımlamak için iki parametre tanıtırız ve bunlara karşı gelen faz faktörü  $e^{ik \cdot \Delta R_{ij}^i}$ ,  $(a/\sqrt{3}, 0, 0)$  da bulunan  $B_1$  atomu için  $\exp(-ik_x a/\sqrt{3})$  olur. Diğer iki en yakın komşu atom  $B_2$  ve  $B_3$  için kuvvet sabiti matrisleri, ikinci-rank tensörü

$$K^{(A,B_m)} = U_m^{-1} K^{(A,B_1)} U_m, \quad (m = 2, 3) \quad (2.28)$$

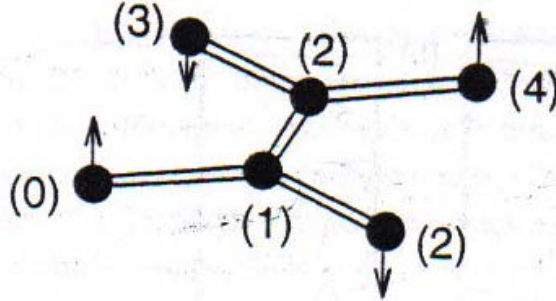
için kurallara uygun olarak Denklem 2.27'deki matrisin dönmesiyle elde edilir. Burada üniter matris  $U_m$ ,  $B_m$  atomunu  $B_1$  e götüren Şekil.2.12 de  $z$ -ekseni etrafında bir dönme matrisiyle tanımlanır ve

$$U_m = \begin{pmatrix} \cos \theta_m & \sin \theta_m & 0 \\ -\sin \theta_m & \cos \theta_m & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.29)$$

formuna sahiptir.  $(-a/(2\sqrt{3}), a/2, 0)$  da bulunan  $B_2$  atomu için kuvvet sabiti matrisi bulunmak istenirse dönme açısı  $\theta_2 = 2\pi/3$  alınması gerektiği Şekil 2.12 den görülür  $U_2$  ve üniter dönüşümden sonra kuvvet sabiti matrisi

$$K^{(A,B_2)} = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} \phi_r^{(1)} + 3\phi_{ii}^{(1)} & \sqrt{3}(\phi_{ii}^{(1)} - \phi_r^{(1)}) & 0 \\ \sqrt{3}(\phi_{ii}^{(1)} - \phi_r^{(1)}) & 3\phi_r^{(1)} + \phi_{ii}^{(1)} & 0 \\ 0 & 0 & \phi_{i0}^{(1)} \end{pmatrix} \quad (2.30)$$

ve karşı gelen faz faktörü  $\exp(-ik_x a/(2\sqrt{3}) + ik_y a/2)$  ile verilir.



Şekil 2.13 Dört atom için bükülme hareketi

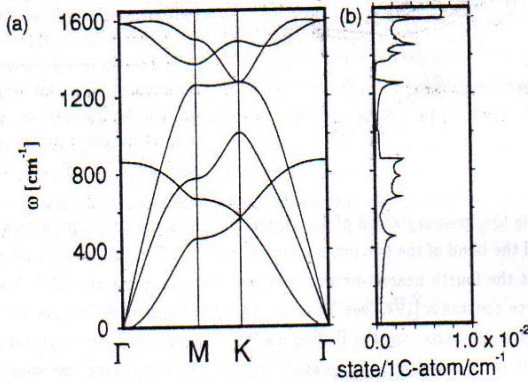
Grafen için fonon dispersiyon bağıntıları hesaplarında sadece en yakın komşulukta bulunan atomlar arasındaki etkileşmeyi almak deneysel sonuçlarla uyuma açısından yeterli değildir ve uzun-mesafe etkileşimlerden,  $(n = 1, 2, 3, 4, \dots)$   $n$ . komşu atomdan gelen katkılar da dahil edilmelidir. Dört atomun bükülme hareketini yani Şekil 2.13 de olduğu gibi iki iç atomun bağları etrafında iki dış atomun titreşimi tanımlamak için dördüncü en yakın komşu etkileşmelerinden gelen katkılar gereklidir. Kuvvet sabitleri

için değerler deneysel olarak belirlendiği gibi Brillouin bölgesi üzerinde 2B'lu fonon dispersiyon bağıntılarının uygulanmasıyla elde edilir (Jishi et al. 1993).

Çizelge 2.2 Kuvvet sabiti parametreleri

Radyal	Teğetsel	
$\phi_r^1 = 36.50$	$\phi_{ii}^{(1)} = 24.50$	$\phi_{to}^{(1)} = 9.82$
$\phi_r^2 = 8.80$	$\phi_{ii}^{(2)} = -3.23$	$\phi_{to}^{(2)} = -0.40$
$\phi_r^3 = 3.00$	$\phi_{ii}^{(3)} = -5.25$	$\phi_{to}^{(3)} = 0.15$
$\phi_r^4 = -1.92$	$\phi_{ii}^{(4)} = 2.29$	$\phi_{to}^{(4)} = -0.58$

Yukarıda verilen kuvvet sabiti parametreleri kullanılarak grafen tabakası için elde edilen fonon dağılımları Şekil 2.14.a da verilmiştir. Buna karşı gelen durumlar yoğunluğunun  $cm^{-1}$  ve C atomu başına Şekil 2.14.b de gösterilmiştir. Şekil 2.14.a'nın hesaplanmış fonon dispersiyon eğrileri elektron enerji kaybı spektroskopisi ile elde edilen deneysel noktaları ile uyumludur. Bu yüzden dördüncü komşu etkileşmesini katılımı grafenin fonon dispersiyon bağıntılarını elde etmek için yeterlidir.



Şekil 2.14 (a) Grafen için fonon dağılımları (b) durumlar yoğunluğu

Şekil 2.14.a da Brillouin bölgesinin  $\Gamma$  noktasından meydana gelen akustik kiplere karşı üç fonon dalı oluşur, bunlar sırasıyla bir düzlem-dışı kip, bir düzlem-içi teğetsel kip ve düzlem-içi radyal kiptir. Optik kiplere karşı gelen üç dal: bir düzlem dışı ve iki düzlem içi kipten oluşur. Diğer iki düzlem-içi akustik dal akustik kiplerde normalde görüldüğü gibi bir lineer  $k$  bağılılığı göstermesine rağmen düzlem-dışı (enine) akustik dal

$\Gamma$  noktası etrafında bir  $k^2$  enerji dispersiyon bağıntısı gösterir. Düzlem-dışı kip için kuadratik değişim olmasının nedeni bu dal iki-boyutlu fonon kipe uygundur ve çünkü grafen üç-kat dönme simetrisine sahiptir.

Denklem 2.29'da grafen durumunda bütün  $U$  dönmelerinin  $x, y$  düzlemi içinde olduğu açıktır. Bu yüzden kuvvet sabiti matrisi  $x, y$  bileşenlerinin bir  $2 \times 2$  lik ve  $z$  bileşeni  $1 \times 1$  lik matrislerine ayrıştırılabilir.  $n$ . komşu atomlar için  $1 \times 1$  lik kuvvet sabiti tensörü  $K_{zz}^{(ij)}$  koordinatlara bağlı değildir ve  $\omega(k)$  Denklem 2.25 ile verilen  $e^{ik \cdot \Delta R_{ij}}$  diferansiyel faz faktörünün toplamından elde edilen  $k$  nın bir çift fonksiyonu olur. Eğer yalnızca üç en yakın komşu atomu düşünürsek diferansiyel faz faktörlerinin toplamı

$$f(k) = \exp\left(\frac{ik_x a}{\sqrt{3}}\right) + 2 \exp\left(\frac{-ik_x a}{2\sqrt{3}}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right)$$

ile verilir(Saito et al 2003). Bu yüzden enerji dispersiyon bağıntısı  $\Gamma$  noktası etrafında  $k$  nın bir çift fonksiyonu olarak elde edilir. Optik düzlem-dışı enine dal aynı neden için bir  $k^2$  bağıllığı gösterir.  $\Gamma$  noktasında titreşimlerin  $z$  -bileşeni için bir faz hızı veya bir grup hızı yoktur ve fonon durumlar yoğunluğu iki boyutlu bir van-Hove tekilliği olarak bilinen bir basamak fonksiyonu gösterir.

### 2.3.3 Bölge katlama yöntemiyle karbon nanotüpler için fonon dağılım bağıntıları

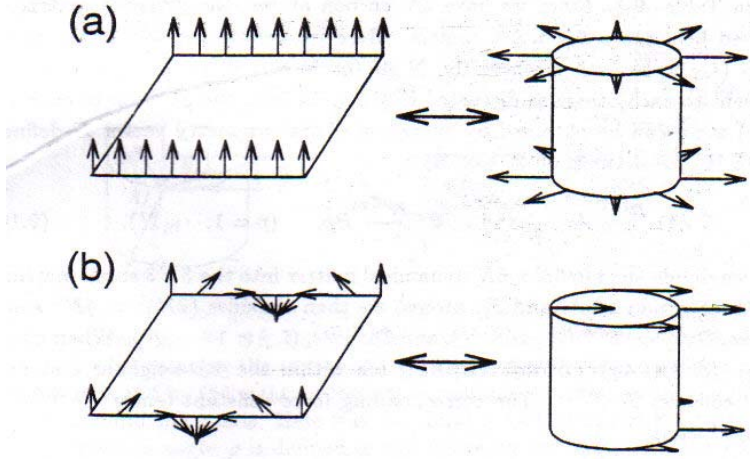
Daha önce elektronik enerji hesabında yapıldığı gibi burada da grafenin katlanmasıyla KNT'ler için fonon dispersiyonları elde edilecektir. Grafen katlandığında  $\vec{K}_2$  ters örgüsü boyunca birim hücrede bulunan  $2N$  karbon atomu bulunan KNT'ün üç-boyutlu titreşimleri için  $6N$  fonon dalı elde edilir. Katlama yine  $\vec{K}_1$  çembersel yön boyunca yapılacaktır ve kiral vektörün periyodik sınır koşullarına uygun olarak her kesikli  $\vec{K}_1$  için fonon dalga vektörü farklı olacağından KNT'ün fonon dağılım bağıntıları kiraliteye  $(n, m)$  ve KNT'ün çapına  $d_t$  bağlı olacaktır. KNT için fonon dağılım bağıntılarının  $\omega_{1D}^{m\mu}$  grafenin fonon dağılım bağıntılarıyla ilişkisi

$$\omega_{1D}^{m\mu}(k) = \omega_{2D}^m \left( k \frac{K_2}{|K_2|} + \mu K_1 \right), \quad \left( m = 1, \dots, 6, \mu = 0, \dots, N-1 \text{ ve } -\frac{\pi}{T} < k \leq \frac{\pi}{T} \right) \quad (2.31)$$

şeklinindedir. Üst indisler  $6N$  fonon kipine işaret eder ve bölge katlamada 0. ve  $N$ . atomlar üst üste çakıştığı için  $\mu$  tamsayısının değeri  $N-1$ 'de kesilecektir.  $T$ , daha önce birim hücrede tanımlanan öteleme vektörünün büyüklüğüdür.

Bölge katlama tekniği KNT'ün hemen hemen tüm fonon kiplerine uygulanabilir ancak özellikle düşük frekans bölgelerinde sadece bölge katlama yapmak dağınım bağıntılarını doğru olarak her zaman vermez. Bunun için bazı ek fiziksel kavramlara ihtiyaç vardır (Jishi, Venkataraman et al. 1993). Şekil 2.15.a da grafenin düzlem-dışı teğet akustik kiplerinden sağda KNT üzerinde gösterildiği halde  $\Gamma$  noktasında sıfır enerji katkısı vermez.  $k=0$  da KNT'ün bütün karbon atomları bir düzlem-dışı radyal akustik titreşimde radyal olarak hareket eder, bu Şekil 2.15.a'nın sağında görüleceği gibi sıfırdan farklı frekanslı bir nefes alıp-verme kipine uygundur. Nefes alıp-verme kipi, sadece düzlem-içi kuvvet sabitleri  $\phi_r$  ve  $\phi_{ii}^*$  ile ilişkili çembersel yöndeki titreşimlerden oluşur ve  $\Gamma$  noktasında sonlu bir frekans verir.

3B'lu olarak bir karbon nanotüpün titreşimlerini ele alındığında, genelde  $x, y$  ve  $z$  yönlerinde titreşim hareketlerine uygun üç akustik kipin oluşması beklenir, ancak nanotüp eksenine dik iki yön grafenin herhangi bir fonon kipine karşı gelmez. Bir grafen tabakada düzlem-içi ve düzlem-dışı kipler birbirinden ayrılmıştır fakat Şekil 2.15.b'nin sol kısmında görüldüğü gibi grafen, bir nanotüpe sarılınca sağda gözüken nanotüpün akustik formunda grafitten türemiş düzlem-içi ve düzlem-dışı kipler birbiriyle bağlanır.



Şekil 2.15 Grafen tabakasından elde edilen KNT fonon kiplerine örnek

### 2.3.4 Bir karbon nanotüpün kuvvet sabiti tensörü

Çizelge 2.2’de verilen kuvvet sabiti parametreleri kullanılarak  $2N$  karbon atomu için oluşacak  $6N \times 6N$  lik dinamik matris çözülmelidir.  $2N$  tane atomu  $A_i$  ve  $B_j$  ( $i, j = 1, \dots, N$ ) olarak tanımlanır ve herhangi bir  $A_p$  (veya  $B_p$ ) atomunun konumu,  $A_1(B_1)$  üzerine  $p-1$  kere Denklem 2.8 de tanımlanan  $\vec{R}$  simetri vektörünün uygulanmasıyla elde edilir.

$$A_1 \xrightarrow{R^{p-1}} A_p \quad \text{ve} \quad B_1 \xrightarrow{R^{p-1}} B_p \quad (p = 1, 2, \dots, N) \quad (2.32)$$

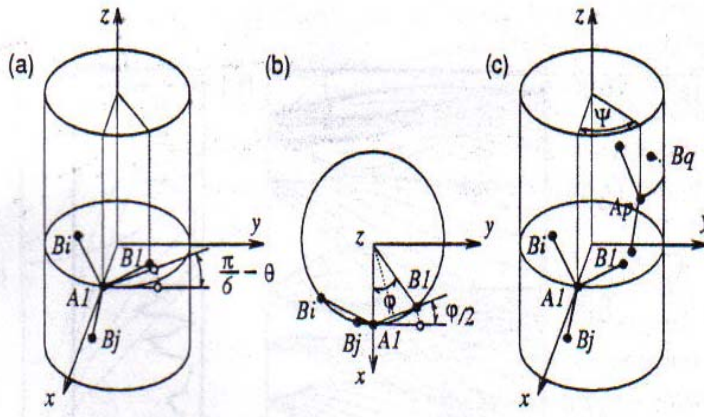
$6N \times 6N$  lik dinamik matris  $A_i$  ve  $B_j$  atomlarından oluşabilecek tüm çift etkileşimlerini içeren  $3 \times 3$  lük  $D^{(A_i B_j)}$  alt matrislere bölüldüğünde, bunlar  $D^{(A_i A_j)}$ ,  $D^{(A_i B_j)}$ ,  $D^{(B_i A_j)}$  ve  $D^{(B_i B_j)}$ , ( $i, j = 1, \dots, N$ ) olmak üzere  $(2N)^2 = 4N^2$  tane alt matris ile ilgilenmek gerekir. Dördüncü yakın komşulukta bulunan  $(A_p B_q)$  (ya da  $(A_p A_q), (B_p A_q), (B_p B_q)$ ) çiftinin titreşimleri  $D^{(A_p B_q)}$  matrisi içerisinde ve  $K^{(A_p B_q)}$  kuvvet sabiti tensörü ile ilişkilidir:

$$K^{(A_p B_q)} = (U^{-1})^{p-1} K^{(A_1 B_{q-p+1})} U^{p-1} \quad (2.33)$$

$(q-p-1)$  indisi negatif ya da sıfır ise bunun yerine  $(N+q-p+1)$  kullanılır, bütün kuvvet sabiti tensörlerini  $A_1$  ya da  $B_1$ 'e bağlı sıfırdan farklı tensörden yukarıdaki gibi üretilir.  $U$  üniter dönüşümü aşağıdaki gibi, nanotüp eksenini  $z$ -ekseninde alınmak üzere,  $z$ -ekseni etrafında  $\psi = 2\pi/N$  dönmelerini ifade etmek üzere aşağıdaki gibidir.

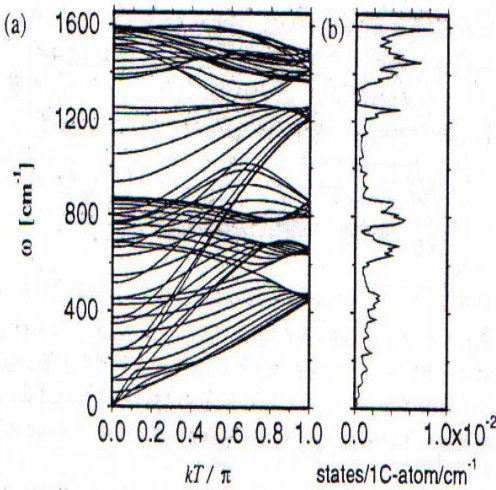
$$U^{p-1} = \begin{pmatrix} \cos(p-1)\psi & \sin(p-1)\psi & 0 \\ -\sin(p-1)\psi & \cos(p-1)\psi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.34)$$

KNT'nün eğriliğinin katkısı,  $K^{(A_1 B_p)}$  ya da  $K^{(B_1 B_p)}$  kuvvet sabiti tensörleri düşünüldüğünde hesaba katılmış olur. Şekil 2.16 daki gibi  $A_1$  atomu  $x$ -ekseni üzerinde seçilmiş olsun, bu durumda  $K^{(A_1 B_1)}$  şu şekilde elde edilir: (a) Denklem 2.28'deki tensör  $x$ -ekseni etrafında  $(\pi/6)-\theta$  açısıyla döndürülür (b) yeni tensör  $z$ -ekseni etrafında  $\varphi/2$  açısıyla döndürülür (c) son olarak  $\psi$  açısıyla  $z$  eksenini etrafında döndürülür. Şekil 2.16.a da görülen  $\theta$ , Denklem 2.3'de tanımlanmış kiral açıdır, Şekil 2.16.b de  $\varphi$  açısı,  $z$ -ekseni etrafında  $A_1$  ve  $B_1$  arasındaki açıdır ve Denklem 2.4'de  $2(p-1)\pi/N$  ile tanımlanan  $\psi$ ,  $z$ -ekseni etrafında  $A_1$  ve  $A_p$  arasındaki açıdır ve Şekil 2.16.c de gösterilmiştir.



Şekil 2.16  $A_1$  ve komşu atomların ( $B_1$ ,  $B_i$  ve  $B_j$ ) geometrileri

Bu yolla elde edilen kuvvet sabiti tensörünün,  $\Delta z_{ij}$  KNT eksenine veya  $z$ -ekseni boyunca  $\Delta R_{ij}$  nin bileşeni olmak üzere,  $\exp i\vec{k}\Delta z_{ij}$  ile çarpılmasıyla  $\vec{k}$  vektörü için dinamik matris elde edilir. Fonon dağılım bağıntıları da bu dinamik matrisin çözülmesinden elde edilir. Şekil 2.17.a da  $\vec{T}$  tüp eksenine boyunca birim vektörün büyüklüğünü olmak üzere (10,10) luk koltuk KNT için fonon dağılımı verilmiştir. (10,10) KNT için, KNT'ün çeperi başına  $2N = 40$  karbon atomu için 120 titreşim serbestliği bulunur, fakat kip dejenereliklerinden dolayı yalnızca 66 farklı fonon dalı görülmektedir. Bu 66 dalda 12 kip dejenere değil iken 54 kip çift kat dejenere dir. Farklı fonon dallarının sayısı birim hücrede atomlar için nokta grup teorisiyle elde edilebilir.

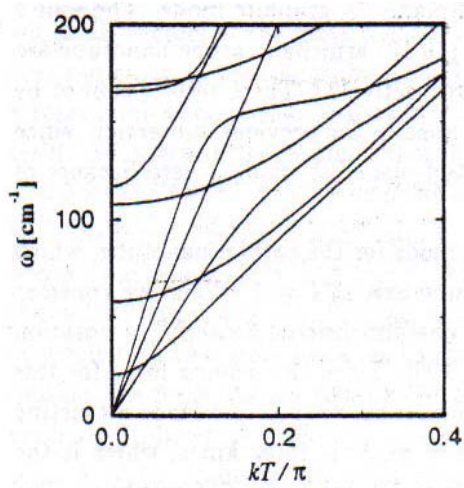


Şekil 2.17 (a) (10,10) KNT için fonon dağılımı  
(b) fonon durumlar yoğunluğu

Şekil 2.17.b de  $cm^{-1}$  ve karbon atomu başına (10,10) nanotüp için fonon durumların yoğunluğunu verilmiştir. (10,10) nanotüp için fonon durumlar yoğunluğu grafen için olana yakındır, çünkü; prensipte fonon dispersiyon bağıntısı grafenin bölge katlaması ile verilir. (10,10) nanotüp ve grafen arasındaki fark  $\omega = 0 cm^{-1}$  de fonon durum yoğunluğuyla ilişkilidir. Grafende düzlem-dışı TA kipte  $k^2$  bağıllığından dolayı,  $\omega = 0$  da sonlu bir durum yoğunluğu elde edilir, bu band uçlarında iki boyutlu van-Hove tekilliği olarak bilinir. Ancak (10,10) koltuk nanotüpün bütün akustik kipleri bir

$k$  bağılılığına sahip olduğundan, Şekil2.17.b de görüldüğü gibi  $\omega = 0$  da fonon durum yoğunluğu sıfırdır.

Şekil2.18’de görülen karbon atomunun akustik kipler incelendiğinde endüşük kipler enine akustik kiplerdir bunlar çift-kat dejeneredir ve  $x$ - ve  $y$ -eksenlerinde titreşimlere sahiptirler. En yüksek enerji kipi nanotüp eksen yönünde boyuna akustik (LA) kipi dir. Grafende düzlem-dışı enine akustik(TA) kipin dağılımının  $k^2$  bağımlılığından dolayı fonon durumlarının yoğunluğu sabit iken, buna karşı gelen nanotüplerdeki fonon durumlarının yoğunluğu enerjiyle orantılıdır çünkü burada  $k$  bağımlılığı gözlenir. Bir (10,10) koltuk karbon nanotüp için TA fonon için  $9.43\text{km/s}$  ve LA fonon için  $20.35\text{km/s}$  ses hızları vardır. Karbon nanotüp için bir dördüncü akustik kip bulunur ve bu kip  $k = 0$  da nanotüp eksen etrafında dönmeyle ilişkilidir. Sonsuz bir boyutlu materyal olarak bir tek karbon nanotüp düşündüğümüzde nanotüp eksen etrafında dönme mümkündür (Rao et al. 1997 ve Charlier 1994). Nanotüpün bükülmesiyle meydana geldiğinden bu kip bükülme kipi(TW) olarak adlandırılır. TW kipinin ses hızı  $15.00\text{km/s}$  dir, bu grafen için düzlemde TA kipinin hesaplanmış hızıyla aynıdır.



Şekil 2.18 (10,10) luk KNT’ün  $\Gamma$  noktası civarında fonon dağılımını

### 3. MATERYAL

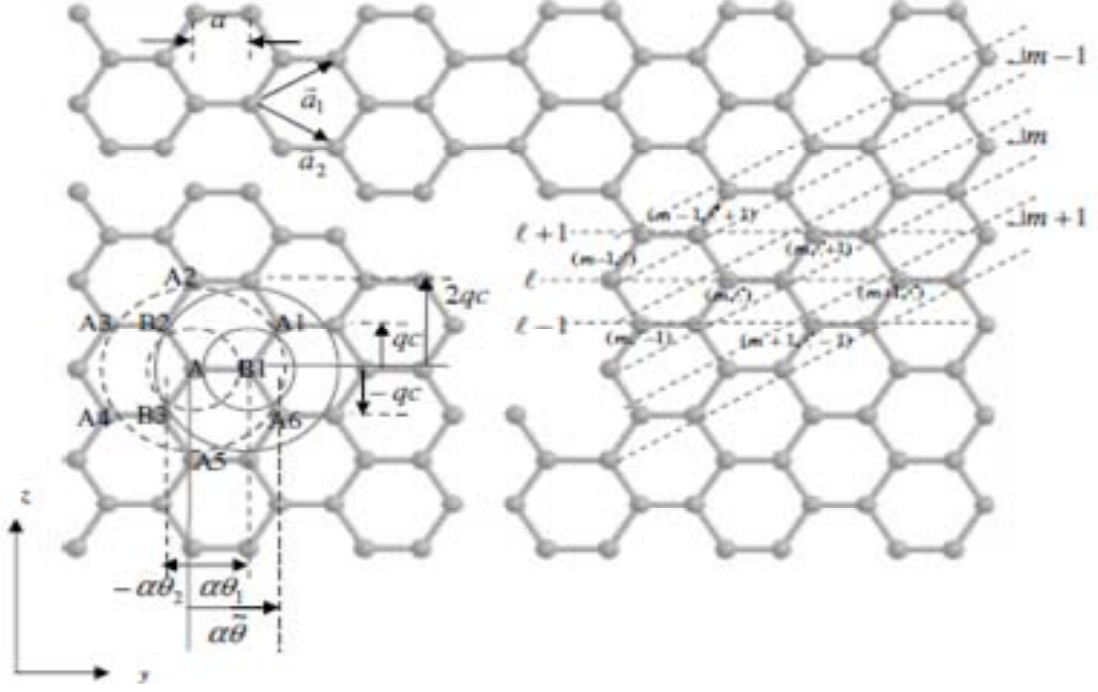
Bu bölümde tek duvarlı koltuk ve zikzak KNT'ler için örgü titreşimleri Hamiltoniyeni bulunacaktır (Mahan 2003, Jeon et al. 2005). Bilinen bölge katlama metodlarından farklı olarak silindirik tüp üzerinde atomların koordinatları kullanılarak hesaplamalar yapılacaktır çünkü bölge katlama yöntemi elektron için uygun olduğu halde fononlar için uygun değildir. Bölge katlama tekniği ile birçok çalışma yapılmıştır (Jishi et al. 1993, Dresselhaus et al. 2000, Woods et al. 2000) ancak bu çalışmalarda fononlar için grup teorisinin öngördüğü fonon kiplerinin bir kısmı elde edilememiştir (Mahan 2002, Suzuura et al. 2002) ve yukarıda anlatıldığı gibi bir çok düzeltme gerektirmektedir. Bölge katlama yöntemi elektronlar için tam olarak çalışırken fonon durumları için geçerli olmamasının nedeni, elektron durumları skaler dalga denkleminin çözümü iken fonon durumları vektörel dalga denkleminin çözümü olmasıdır.

#### 3.1 Koltuk Nanotüpler

##### 3.1.1 Koltuk nanotüplerde örgü koordinatları

KNT üzerindeki bir karbon atomunun en yakın komşuluklarının sayısı üçtür ve bağ yönelimleri farklı olduğundan merkez karbon atomu  $A$  tipinde ise en yakın koşu atomlar  $B$  tipi karbon atomları olarak adlandırılır. En yakın komşuluk arası uzaklık  $a$  ( $a = a_{C-C} = 1.42 \text{ \AA}$ ) ve tüpün yarıçapı  $R$  olarak tanımlanır. Şekil 3.1'de atomların yerlerinin daha iyi belirlenebilmesi için grafen üzerinde indislemenin nasıl yapıldığı gösterilmiştir. 2B'lu grafen üzerinde örgü koordinatları,  $\vec{a}_1 = \sqrt{3}a(\sqrt{3}/2, 1/2)$  ve  $\vec{a}_2 = \sqrt{3}a(\sqrt{3}/2, -1/2)$  petek örgünün baz vektörleri olmak üzere  $\vec{R}_j = i\vec{a}_1 + j\vec{a}_2$  şeklinde verilir. Burada  $i, j$  tamsayılarıdır. Bu düzlem, bir  $(n, n)$  tipinde koltuk KNT'e yuvarlandığında ise örgü koordinatları  $\vec{R}_{lm} = l\vec{a}_1 + m(\vec{a}_1 + \vec{a}_2)$  olacaktır.  $l$  tamsayısı,  $z$ -ekseni yani KNT eksenine boyunca değerler alır ve atomik tabakaların sayısı kadardır,  $l = 0, 1, \dots, N$ . KNT çevresi boyunca karbon atomlarının yerleri  $m$  tamsayısı ile

gösterilir ve  $m = 0, 1, \dots, n-1$  değerlerini alır. Bir  $(n, n)$  koltuk KNT'nin çevresi boyunca  $n$  tane  $A$  ve  $n$  tane  $B$  atomu vardır.



Şekil 3.1 Koltuk KNT karbon atomlarının örgü koordinatları

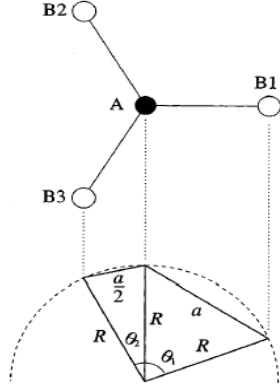
Şekil 3.1 de merkez atom  $A$  olmak üzere en yakın üç komşuluk ( $B_p$ ,  $p=1,2,3$ ) ve ikinci yakın altı komşuluk ( $A_q$ ,  $q=1,\dots,6$ ) gösterilmiştir.  $\theta_1$  açısı, birinci yakın komşuluktaki  $A$  ve  $B$  atomları arasında nanotüp çevresi boyunca oluşan yaydır.

$$1 - \cos(\theta_1) = \frac{a^2}{2R^2} \quad \theta_1 \approx \frac{a}{R} \quad (3.1)$$

İkinci ifade büyük çaplı tüpler için geçerlidir. Diğer bir  $\theta_2$  açısı,  $z$ -ekseninde yerleşmiş birinci yakın komşu  $B$  atomlarıyla  $A$  atomu arasındaki yayın nanotüp çevresine izdüşümüdür, Şekil 3.2 de bu iki açı gösterilmiştir. Her iki açı yeterince küçük ise  $\theta_2 \approx \theta_1/2$  olarak alınabilir ve aralarındaki geometrik ilişki

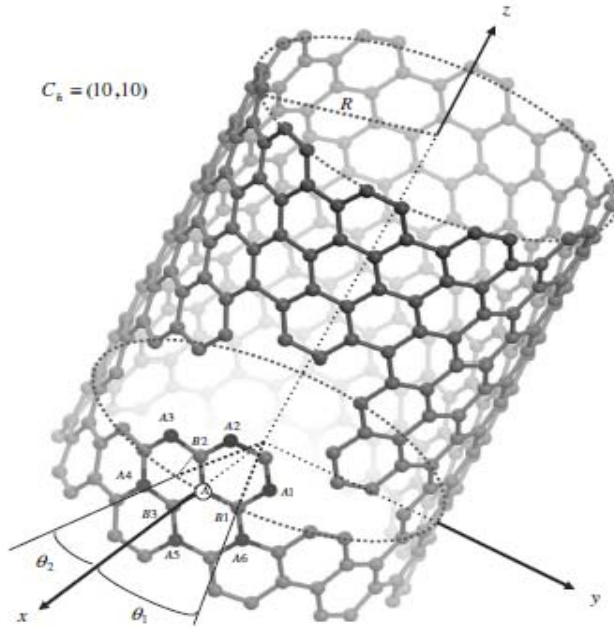
$$1 - \cos(\theta_2) = \frac{a^2}{8R^2}, \quad \frac{a}{R} = 4 \sin\left(\frac{\theta_2}{2}\right) = 2 \sin\left(\frac{\theta_1}{2}\right) \quad (3.2)$$

ile verilir.



Şekil 3.2 Birinci yakın komşuluklar arasındaki açılar

Şekil 3.1 deki grafen tabakası  $z$ -ekseni etrafında bir silindire yuvarlandığında Şekil 3.3 de görülen  $(n,n)$  lik koltuk nanotüp elde edilir. Burada birinci ve ikinci yakın komşuluklar ile  $\theta_1$  ve  $\theta_2$  açıları da gösterilmiştir.



Şekil 3.3 (10,10) luk koltuk KNT

Tüp üzerinde bir  $A$  tipi karbon atomunu merkez atom olarak  $\theta_{ml} = (2m+l)(\theta_1 + \theta_2)$  ve  $c = \sqrt{3}a/2$  olmak üzere, merkezde bulunan atomun  $(x, y, z)$  koordinatı

$$\vec{R}_{A,ml} = [R \cos(\theta_{ml}), R \sin(\theta_{ml}), cl] \quad (3.3)$$

ile verilir (Mahan 2003). Birinci yakın komşuluktaki üç  $B$  tipi karbon atomunun koordinatları ise benzer şekilde,

$$\begin{aligned} \vec{R}_{B,ml} &= [R \cos(\theta_{ml} + \theta_1), R \sin(\theta_{ml} + \theta_1), cl] \\ \vec{R}_{B,m-1,l+1} &= [R \cos(\theta_{ml} - \theta_2), R \sin(\theta_{ml} - \theta_2), c(l+1)] \\ \vec{R}_{B,m,l-1} &= [R \cos(\theta_{ml} - \theta_2), R \sin(\theta_{ml} - \theta_2), c(l-1)] \end{aligned} \quad (3.4)$$

olarak yazılabilir.  $\tilde{\theta} = \theta_1 + \theta_2$  olarak tanımlandığında ikinci yakın komşuluktaki altı adet  $A$  tipi karbon atomu için koordinatlar da

$$\begin{aligned} \vec{R}_{A,m,l\mp 1} &= [R \cos(\theta_{ml} \mp \tilde{\theta}), R \sin(\theta_{ml} \mp \tilde{\theta}), c(l \mp 1)] \\ \vec{R}_{A,m\pm 1,l\mp 2} &= [R \cos(\theta_{ml}), R \sin(\theta_{ml}), c(l \mp 2)] \\ \vec{R}_{A,m\pm 1,l\mp 1} &= [R \cos(\theta_{ml} \pm \tilde{\theta}), R \sin(\theta_{ml} \pm \tilde{\theta}), c(l \mp 1)] \end{aligned} \quad (3.5)$$

olarak yazılabilir. Karbon-karbon arası bağlardaki birim vektörleri de bulmak uygun olur.  $A$  atomu ile birinci yakın komşuluktaki  $B$  atomları arasındaki birim vektörler

$\hat{\delta}_i = [\vec{R}_{B,ml}^{(i)} - \vec{R}_{A,ml}] / a$  tanımı ile

$$\begin{aligned} \hat{\delta}_1 &= \left[ -\sin\left(\theta_{ml} + \frac{\theta_1}{2}\right), \cos\left(\theta_{ml} + \frac{\theta_1}{2}\right), 0 \right] \\ \hat{\delta}_2 &= \frac{1}{2} \left[ \sin\left(\theta_{ml} - \frac{\theta_1}{4}\right), -\cos\left(\theta_{ml} - \frac{\theta_1}{4}\right), \sqrt{3} \right] \end{aligned} \quad (3.6)$$

$$\hat{\delta}_3 = \frac{1}{2} \left[ \sin\left(\theta_{ml} - \frac{\theta_1}{4}\right), -\cos\left(\theta_{ml} - \frac{\theta_1}{4}\right), -\sqrt{3} \right]$$

şeklinde elde edilir. İkinci yakın komşulukta bulunan altı adet  $A$  atomu ile merkezdeki  $A$  atomu arasındaki birim vektörler benzer şekilde  $\hat{\delta}_i = \left[ \vec{R}_{A,ml}^{(i)} - \vec{R}_{A,ml} \right] / \sqrt{3}a$  ile bulunur.  $\sqrt{3}a$  ikinci yakın komşuluk uzaklığıdır ve bu birim vektörler de Ek1'de verilmiştir.

### 3.1.2 Koltuk nanotüpler için örgü titreşimleri

Örgü titreşimleri Hamiltoniyeni, ilk terim örgü titreşimlerinin kinetik enerjisi,  $V_1$  birinci yakın komşuluktaki karbon atomlarıyla etkileşme potansiyeli,  $V_2$  ikinci yakın komşuluktaki karbon atomlarıyla etkileşme potansiyeli ve  $V_3$  radyal bağ bükümü kuvvetinden kaynaklanan potansiyel olmak üzere aşağıdaki gibi yazılır.

$$H_{lat} = \sum_j \frac{\vec{P}_j^2}{2M} + \sum_{ij} \left[ V_1(\vec{Q}_i, \vec{Q}_i) + V_2(\vec{Q}_i, \vec{Q}_i) \right] + \sum_{ijk} V_3(\vec{Q}_i, \vec{Q}_i, \vec{Q}_k) \quad (3.7)$$

Örgü titreşimlerini elde etmek için öncelikle KNT üzerinde karbon atomlarının radyal, açısalsal ve  $z$  - yönünde yerdeğiştirmeleri bulunmalıdır. Bunlar  $A$  tipi karbon atomu için  $(Q_{A\rho}, Q_{A\theta}, Q_{Az})$  ile gösterilir.  $j \equiv ml$  konum indislerinin kısaltmasını göstermek üzere, merkezdeki  $A$  tipi karbon atomu için örgü titreşimi

$$Q_{A\beta,j} = \frac{1}{\sqrt{nN}} \sum_{\vec{q}} Q_{A\beta}(\vec{q}) \exp \left[ i(qcl + \alpha\theta_j) \right] \quad (3.8)$$

ile verilir, burada  $\beta \equiv (\rho, \theta, z)$  silindirik koordinatlarda üç bileşeni gösterir iken  $\vec{q} \equiv (q, \alpha)$  ile tanımlanır.  $\vec{q}$  dalga vektörü KNT eksenine doğrudur ve sonlu KNT için kuazi süreklidir ve  $\alpha$  kuantum sayısı KNT çevresi boyunca

$\alpha = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm(n-1), n$  değerlerini alır. En yakın üç komşuluk için örgü titreşimlerinin yerdeğiştirmeleri bir faz çarpanı kadar fark edecektir. Birinci yakın komşuluk yerdeğiştirmeleri

$$Q_{B\beta, j+\delta_i} = \frac{1}{\sqrt{nN}} \sum_{\bar{q}} Q_{B\beta}^{(i)}(\bar{q}) \exp \left[ i(qcl + \alpha\theta_j + \phi_i^0) \right] \quad (3.9)$$

şeklinde yazılabilir.  $i = 1, 2, 3$  olmak üzere  $\phi_i^0$  birinci yakın komşuluk için,  $A$  ve en yakın komşuluktaki  $B$  atomları arasındaki faz farkıdır ve ikinci yakın komşuluk için örgü titreşimleri  $\vec{Q}_{A\beta, j+\delta_i}$  örgü titreşimleri bulunurken kullanılması gereken faz farkları  $\phi_i$ , altı tanedir ve Ek1'de verilmiştir.

$$\phi_i^0 = \begin{cases} +\alpha\theta_1 & i = 1 \\ -\alpha\theta_2 + qc & i = 2 \\ -\alpha\theta_2 - qc & i = 3 \end{cases} \quad (3.10)$$

Örgü titreşimleri Hamiltoniyeni Denklem 3.4'te,  $V_1$  ile ifade edilen birinci yakın komşuluk etkileşme potansiyeli

$$V_1 = \frac{K_1}{2} \sum_{i,j} \left[ \hat{\delta}_i^1 \cdot (\vec{Q}_{B, j+\delta_i} - \vec{Q}_{A, j}) \right]^2 \quad (3.11)$$

ile verilir.  $K_1$ , en yakın komşuluklarda bulunan karbon atomları arasındaki merkezciil kuvveti karakterize eden yay sabitidir.  $V_1$  potansiyeli hesaplanırken koordinatlara  $z$ -ekseni etrafında saat yönünün tersine  $\theta_j$  açısı kadar dönmeyi sağlayacak bir dönüşüm matrisi uygulandığında kartezyen koordinatlardan silindirik koordinatlara geçilmiş olur:

$$\vec{Q}_{A, ml} = e^{i(qcl + \alpha\theta_{ml})} \left\{ Q_{A\rho} [\cos(\theta_{ml}), \sin(\theta_{ml}), 0] + Q_{A\theta} [-\sin(\theta_{ml}), \cos(\theta_{ml}), 0] + Q_{Az} [0, 0, 1] \right\} \quad (3.12)$$

Artık örgü titreşimlerinin bileşenleri  $\hat{e}_i^\dagger = (\hat{\rho}, \hat{\theta}, \hat{z})$  birim vektörünün bileşenleri yönündedir. Birinci yakın komşuluktaki  $B$  atomlarının örgü titreşimleri de aynı yolla elde edilir:

$$\vec{Q}_{B,ml} = e^{i(qcl + \alpha\theta_{ml})} \left\{ Q_{B\rho} \left[ \cos(\theta_{ml} + \theta_{\kappa_i}), \sin(\theta_{ml} + \theta_{\kappa_i}), 0 \right] + Q_{B\theta} \left[ -\sin(\theta_{ml} + \theta_{\kappa_i}), \cos(\theta_{ml} + \theta_{\kappa_i}), 0 \right] + Q_{Bz} [0, 0, 1] \right\} \quad (3.13)$$

En yakın komşuluk için  $\theta_{\kappa_i}$  açıları,  $\theta_{\kappa_1} = \theta_1$  ve  $\theta_{\kappa_2} = \theta_{\kappa_3} = -\theta_2$  değerlerini alır. Dönme operatörü ikinci yakın komşuluktaki örgü titreşimlerine etki ederse silindirik koordinatlarda örgü titreşimlerinin

$$\vec{Q}_{A,ml} = e^{i(qcl + \alpha\theta_{ml})} \left\{ Q_{A\rho} \left[ \cos(\theta_{ml} + \theta_{\varepsilon_i}), \sin(\theta_{ml} + \theta_{\varepsilon_i}), 0 \right] + Q_{A\theta} \left[ -\sin(\theta_{ml} + \theta_{\varepsilon_i}), \cos(\theta_{ml} + \theta_{\varepsilon_i}), 0 \right] + Q_{Az} [0, 0, 1] \right\} \quad (3.14)$$

şeklinde olacağı açıktır.  $i = 1, \dots, 6$  için sırasıyla  $\theta_{\varepsilon_i}$  açılarının alacağı değerler;  $\tilde{\theta}, 0, -\tilde{\theta}, -\tilde{\theta}, 0, \tilde{\theta}$  dır. Bu yer değiştirmeler ve birim vektörler kullanılarak

$$\chi_{\vec{q},j}^{(i)} = \hat{\delta}_i \cdot (\vec{Q}_B^{(i)} - \vec{Q}_A) = e^{i(qcl + \alpha\theta_j)} \tilde{\chi}^{(i)} \quad (3.15)$$

niceliğini tanımlamak uygun olur. Böylelikle merkezdeki  $A$  tipi karbon atomunun birinci yakın komşuluklarıyla etkileşmesi

$$V_1 = \frac{1}{2} K_1 \sum_{j=(ml)}^3 \sum_{i=1}^3 \left| \chi_{\vec{q},i}^{(i)} (|\vec{Q}_A|, |\vec{Q}_B|) \right|^2 \quad (3.16)$$

ile ifade edilir. İkinci yakın komşuluklar için de benzer şekilde etkileşme potansiyeli

$$V_2 = \frac{1}{2} K_2 \sum_{j=(ml)}^3 \sum_{i=1}^3 \left| \chi_{\vec{q},i}^{(i)} (|\vec{Q}_A|) \right|^2 \quad (3.17)$$

olarak yazılabilir, ikinci yakın komşuluk etkileşmelerinde aynı tip iki karbon atomu etkileşmesinden söz edildiği için altı tane  $A$  tipi karbon atomunun merkez atomuna göre bağlı örgü titreşiminin aradaki birim vektör üzerine izdüşümü  $\chi_{q,j}^{(i)}$  1 oluşturur.

$$\chi_{q,j}^{(i)} = \hat{\delta}_i \cdot (\vec{Q}_A^{(i)} - \vec{Q}_A) = e^{i(qc_l + a\theta_j)} \tilde{\chi}^{(i)} \quad (3.18)$$

şeklinde oluşur. Birinci ve ikinci yakın komşuluklar için  $\tilde{\chi}_i$  ler Ek2’de verilmiştir.

$j=1,2$ ,  $i=A,B$  ve  $\beta=(\rho,\theta,z)$  olmak üzere  $\partial V_j / \partial Q_{i,\beta}^*$  ifadesi kullanılarak  $V_1$  potansiyeli  $6 \times 6$ ’lık matris şeklinde yazılabilir.

$$V_1 = \frac{1}{2} K_1 \sum_{i,j=1}^6 \mathbf{Q}_i^\dagger \mathbf{A}_{ij}^{(1)} \mathbf{Q}_j \quad (3.19)$$

$\mathbf{Q}$ ,  $(6 \times 1)$ lik sütun matrisidir ve hermitik eşleniği  $\mathbf{Q}^\dagger = (\mathcal{Q}_{A\rho}^* \mathcal{Q}_{A\theta}^* \mathcal{Q}_{Az}^* \mathcal{Q}_{B\rho}^* \mathcal{Q}_{B\theta}^* \mathcal{Q}_{Bz}^*)$  ile verilir.  $\mathbf{A}_{ij}^{(1)}$  sıfırdan farklı matris elemanları Ek3’te verilmiştir. İkinci yakın komşuluk etkileşimi potansiyeli benzer biçimde

$$V_2 = \frac{1}{2} K_2 \sum_{i,j=1}^6 \mathbf{Q}_i^\dagger \mathbf{A}_{ij}^{(2)} \mathbf{Q}_j \quad (3.20)$$

şeklinde yazılır ve  $\mathbf{A}_{ij}^{(2)}$  matris elemanları Ek3’te verilmiştir.

Karbon atomları arasındaki bağlar karbon nanotüpte bir eğrilik oluşturur bu yüzden örgü titreşimlerine bağ bükümü potansiyeli eklenmelidir.  $\hat{n}$  normal vektörü, en yakın komşuluktaki  $A$  ve  $B$  atomları arasındaki birim vektör  $\hat{\delta}$  ya ve  $z$ -eksenine diktir,  $\hat{n} = \hat{\delta} \times \hat{z}$  ile bulunur ve bu iki atom arasındaki bağın orta noktasında radyal doğrultudadır. Radyal bağ bükülmesinden oluşan potansiyel enerji

$$V_3 = \frac{1}{2} K_3 \sum_k |\Delta_k|^2 \quad (3.21)$$

şeklinde yazılır.  $k=1,2$  sırasıyla  $A$  ve  $B$  yi göstermek üzere  $\Delta_{B(A)}$  en yakın komşu atomların örgü titreşimleri arasındaki farkın normal vektöre izdüşümü olarak

$$\Delta_{B(A)} = \sum_{i=1}^3 \hat{n}_i \cdot (\vec{Q}_{A(B)}^{(i)} - \vec{Q}_{B(A)}^{(0)}) \quad (3.22)$$

şeklinde tanımlanır. Normal vektörler hesaplanır ve daha önce verilmiş olan örgü titreşimleri vektörleri yerine konulursa aşağıdaki ifadeleri

$$\begin{aligned} \Delta_A &= e^{i\alpha\theta_1} [D_1^* Q_{B\rho} - D_2^* Q_{B\theta}] - D_3 Q_{A\rho} \\ \Delta_B &= D_1 Q_{A\rho} + D_2 Q_{A\theta} - e^{i\alpha\theta_1} D_3 Q_{B\rho} \end{aligned} \quad (3.23)$$

kolayca bulunur.  $i=1,2,3$  olmak üzere  $D_i$  katsayıları Ek4'te verilmiştir. Birinci ve ikinci yakın komşuluk etkileşmelerinde yapıldığı gibi radyal bağ bükümü potansiyel enerjisi matris formu

$$V_3 = \frac{K_3}{2} \sum_{i,j=1}^6 Q_i^\dagger A_{ij}^{(3)} Q_j \quad (3.24)$$

olarak yazılabilir. Sıfırdan farklı  $A_{ij}^{(3)}$  matris elemanları da Ek4'te verilmiştir. Elde edilen üç potansiyel enerji fonksiyonu yay sabitlerinin  $K_1$  yayına  $K_k = r_k K_1$  şeklinde bağlanmasıyla

$$V = \sum_{i,j} \left[ \frac{1}{2} K_1 Q_i^\dagger A_{ij}^{(1)} Q_j + \frac{1}{2} K_2 Q_i^\dagger A_{ij}^{(2)} Q_j + \frac{1}{2} K_3 Q_i^\dagger A_{ij}^{(3)} Q_j \right] = \frac{1}{2} K_1 \sum_{i,j} \sum_{k=1}^3 r_k Q_i^\dagger A_{ij}^{(k)} Q_j \quad (3.25)$$

olarak yazılabilir. Sonuç olarak örgü titreşimi klasik Hamiltoniyenini

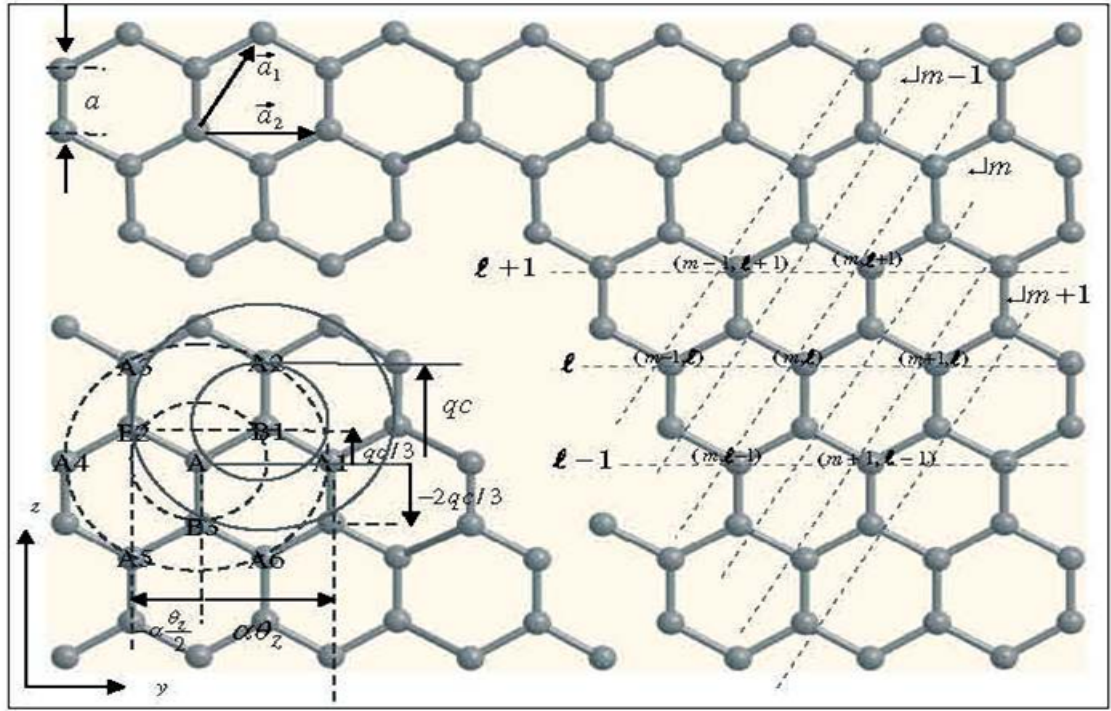
$$H_{lat} = \frac{1}{2} M \sum_{\vec{q}=(q,\alpha)} \sum_{i=1}^6 \dot{Q}_i^\dagger \dot{Q}_i + \frac{1}{2} K_1 \sum_{\vec{q}=(q,\alpha)} \sum_{i,j} \sum_{k=1}^3 r_k Q_i^\dagger A_{ij}^{(k)} Q_j \quad (3.26)$$

şeklinde yazmak mümkündür (Kandemir and Altanhan 2008)

## 3.2 Zikzak Nanotüpler

### 3.2.1 Zikzak nanotüplerde örgü koordinatları

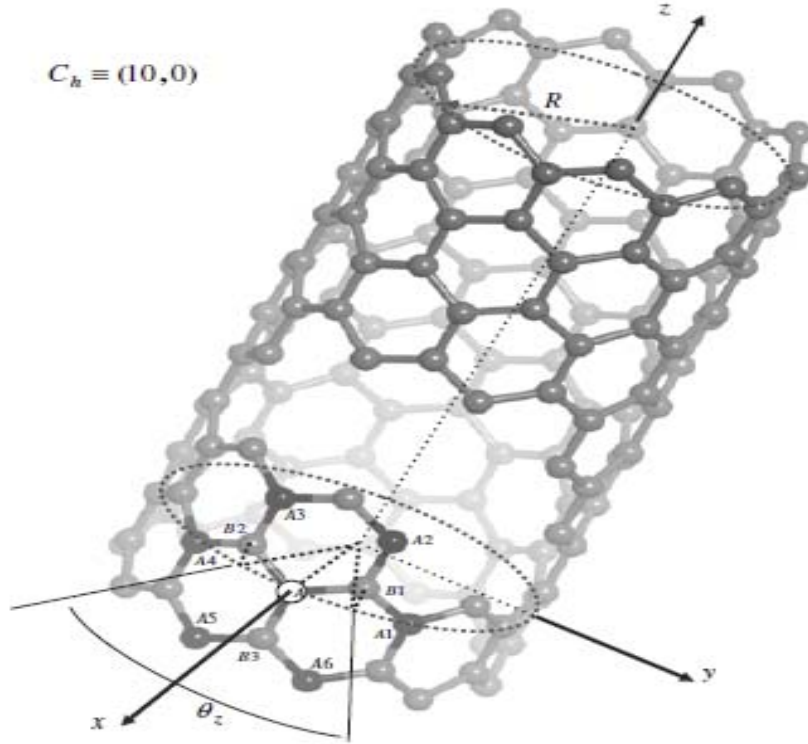
Zikzak ve koltuk KNT'ler, grafen tabakası katlanırken oluşan kiral açısının meydana getirdiği geometrik yapılardan ötürü birbirinden farklıdır. Burada zikzak KNT ün geometrik yapısı incelenecektir.



Şekil 3.4 Zikzak KNT için örgü koordinatları

Şekil 3.4'te zikzak KNT için örgü koordinatları görülmektedir. İndisleme daha önce koltuk KNT'lerde olduğu gibi şu şekilde yapılır;  $l = 0, 1, \dots, N$  z-ekseni boyunca konumları gösterir, burada  $N$  tamsayısı z-ekseni boyunca atomik tabakaların sayısıdır ve  $m$ , KNT çevresi boyunca karbon atomlarını indisler,  $m = 0, 1, \dots, n-1$  değerlerini alır (Mahan 2003, White et al. 1993, White et al. 1998) ve KNT çevresince  $n$  tane karbon atomu bulunur. Şekil 3.4 te görülen grafen tabakası  $z$ -ekseni etrafında katlandığında

aşağıda görülen tek duvarlı zikzak KNT elde edilir.  $(n,0)$ 'lık zikzak KNT üzerinden koordinatları belirtmek için  $\vec{R}_m = l\vec{a}_1 + m(\vec{a}_1 + \vec{a}_2)$  vektörü kullanılır. Burada  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  vektörleri altıgen örgünün baz vektörleri olduğu için koltuk nanotüpte verilen ile aynı olacaktır,  $\vec{a}_1 = \sqrt{3}a(1, \sqrt{3})/2$  ve  $\vec{a}_2 = \sqrt{3}a(1, 0)$  dir.



Şekil 3.5  $(10,0)$  lık zikzak KNT

En yakın ve aynı tip iki karbon atomu arasındaki açı  $\theta_z$  açısıyla verilir ve bu açının

$$\sin\left(\frac{\theta_z}{2}\right) = \frac{\sqrt{3}}{2}aR, \theta_z \approx a\sqrt{3}/R \quad (3.27)$$

olduğu kolaylıkla görülebilir, Denklem 3.27'deki ikinci denklem büyük çapa sahip zikzak KNT için geçerlidir. Merkezde bulunan A tipi karbon atomu için örgü koordinatları

$$\vec{R}_{A,ml} = [R \cos(\theta_{ml}), R \sin(\theta_{ml}), cl] \quad (3.28)$$

ile tanımlanır. Merkezdeki atomun en yakın üç komşuluğu  $B$  tipi karbon atomudur ve koordinatları ise benzer şekilde

$$\begin{aligned} \vec{R}_{B,ml} &= \left[ R \cos\left(\theta_{ml} + \frac{\theta_z}{2}\right), R \sin\left(\theta_{ml} + \frac{\theta_z}{2}\right), cl + \frac{a}{2} \right] \\ \vec{R}_{B,m-1,l} &= \left[ R \cos\left(\theta_{ml} - \frac{\theta_z}{2}\right), R \sin\left(\theta_{ml} - \frac{\theta_z}{2}\right), cl + \frac{a}{2} \right] \\ \vec{R}_{B,m,l-1} &= [R \cos(\theta_{ml}), R \sin(\theta_{ml}), cl - a] \end{aligned} \quad (3.29)$$

ile verilir. İkinci en yakın komşuluklar ise altı tanedir ve  $A$  tipi karbon atomlarından oluşurlar, koordinatlar için

$$\begin{aligned} \vec{R}_{A,m,l\mp 1} &= \left[ R \cos\left(\theta_{ml} \mp \frac{\theta_z}{2}\right), R \sin\left(\theta_{ml} \mp \frac{\theta_z}{2}\right), c(l \mp 1) \right] \\ \vec{R}_{A,m\pm 1,l\mp 1} &= \left[ R \cos\left(\theta_{ml} \pm \frac{\theta_z}{2}\right), R \sin\left(\theta_{ml} \pm \frac{\theta_z}{2}\right), c(l \mp 1) \right] \\ \vec{R}_{A,m\pm 1,l} &= [R \cos(\theta_{ml} \pm \theta_z), R \sin(\theta_{ml} \pm \theta_z), cl] \end{aligned} \quad (3.30)$$

ifadeleri geçerlidir. KNT çevresince  $n$  tane aynı tip karbon atomu olduğundan  $\theta_z = 2\pi/n$  olacaktır. Burada  $\theta_{ml} = \theta_z(m+l/2)$  ve  $c = 3a/2$  olduğu Şekil 3.4'ten de görülebilir.  $A$  atomunun en yakın üç komşuluğu olan  $B$  atomları arasındaki birim vektörler  $\hat{\delta}_i^1 = [\vec{R}_{B,ml}^i - \vec{R}_{A,ml}] / a$  ifadesi kullanılarak bulunur ve  $A$  atomu ile altı tane ikinci yakın komşulukta bulunan  $A$  atomları arasındaki birim vektörler ise  $\hat{\delta}_i^2 = [\vec{R}_{A,ml}^i - \vec{R}_{A,ml}] / \sqrt{3}a$  ile elde edilir. Birinci yakın komşulukta bulunan  $B$  tipi karbon atomları ile merkezdeki  $A$  tipi karbon atomları arasındaki birim vektörler ise

$$\hat{\delta}_1 = \frac{\sqrt{3}}{2} \left[ -\sin\left(\theta_{ml} + \frac{\theta_z}{4}\right), \cos\left(\theta_{ml} + \frac{\theta_z}{4}\right), \frac{1}{\sqrt{3}} \right]$$

$$\hat{\delta}_2 = \frac{\sqrt{3}}{2} \left[ \sin\left(\theta_{ml} - \frac{\theta_z}{4}\right), -\cos\left(\theta_{ml} - \frac{\theta_z}{4}\right), \frac{1}{\sqrt{3}} \right] \quad (3.31)$$

$$\hat{\delta}_3 = [0, 0, 1]$$

olarak yazılabilirler. İkinci yakın komşuluklardaki  $A$  tipi karbon atomlarıyla merkez karbon atomu arasındaki birim vektörler ise Ek5'te verilmiştir.

### 3.2.2 Zikzak karbon nanotüpler için örgü titreşimleri

Örgü titreşimi Hamiltoniyeni Denklem 3.7'de verildiği gibi birinci ve ikinci yakın komşuluk karbon atomlarıyla etkileşme potansiyelini ve radyal bağ bükümü potansiyelini içerir. Hamiltoniyen formal olarak Denklem 3.7 ile aynıdır.

Merkezdeki  $A$  tipi karbon atomu ve en yakın ( $B$  tipi) ve ikinci yakın komşuluk ( $A$  tipi) atomların örgü titreşimleri için koordinatların tanımı Denklem 3.8 ve Denklem 3.9 da koltuk KNT için verilen ile aynı olacaktır. Tek farklılık faz çarpanlarından kaynaklanır, birinci yakın komşuluk için geçerli faz faktörleri burada

$$\phi_i^0 = \begin{cases} +q\alpha/2 + \alpha\theta_z/2, & i=1 \\ +q\alpha/2 - \alpha\theta_z/2, & i=2 \\ -qa, & i=3 \end{cases} \quad (3.32)$$

ile verilir. Burada  $q$  dalga vektörü KNT eksenine doğrultusundadır ve sonlu KNT için kuazi sürekli,  $n$  sayısının çift değerleri için  $\alpha = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, n/2$  olur, tek değerleri için son terim  $(n-1)/2$  olacaktır ve  $\alpha$  KNT çevresi boyunca  $n$  tane kesikli değer alan kuantum sayısıdır.

Benzer şekilde ikinci yakın komşuluktaki  $A$  tipi karbon atomları için örgü titreşimlerinin yer değiştirmeleri

$$Q_{A\beta, j+\delta_i} = \frac{1}{\sqrt{nN}} \sum_{\vec{q}} Q_{A\beta}^{(i)}(\vec{q}) \exp\left[i(qcl + \alpha\theta_j + \phi_i)\right] \quad (3.33)$$

şeklinde yazılabilir.  $\phi_i$  ikinci yakın komşuluktaki atomlarla faz çarpanlarını ifade eder ve Şekil 3.1'den yararlanılarak bunlar,  $\phi_1 = -\phi_4 = \alpha\theta_z$ ,  $\phi_2 = -\phi_5 = 3qa/2 + \alpha\theta_z/2$ ,  $\phi_3 = -\phi_6 = 3qa/2 - \alpha\theta_z/2$  biçiminde elde edilir.

Örgü koordinatlarını silindirik koordinatlarda ifade etmek için  $z$ -ekseni etrafında saat yönünün tersi yönde  $\theta_j$  açısı kadar bir dönme etkisi yapacak üniter matris dönüşümü uygulanır. Bu durumda merkez atom için örgü titreşimi Denklem 3.12'de verildiği gibi olur. En yakın komşuluk için örgü titreşimleri Denklem 3.13'teki gibidir fakat  $\theta_{\kappa_i}$  açıları koltuk KNT'ten farklı olarak  $i=1,2,3$  için sırasıyla  $\theta_z/2$ ,  $-\theta_z/2$  ve 0 değerlerini alacaktır. İkinci yakın komşuluk örgü titreşimleri  $\theta_{\varepsilon_1} = -\theta_{\varepsilon_4} = \theta_z$ ,  $\theta_{\varepsilon_2} = \theta_{\varepsilon_6} = -\theta_{\varepsilon_3} = -\theta_{\varepsilon_5} = \theta_z/2$  olmak üzere Denklem 3.14'ü sağlar.

Zikzak KNT'ler için de potansiyeller, koltuk KNT'deki tanımlandığı gibi kurgulanır. Koltuk KNT'lerden farklı olarak birinci ve ikinci komşuluk için  $\chi_{\vec{q},j}^{(i)} = \hat{\delta}_i \cdot (\vec{Q}_B^{(i)} - \vec{Q}_A) = e^{i(qc1 + \alpha\theta_j)} \tilde{\chi}^{(i)}$  ile elde edilen  $\tilde{\chi}_i$  terimleri Ek5'te verilmiştir. Birinci yakın komşuluk ve ikinci yakın komşuluk etkileşme potansiyelleri ve radyal bağ bükümü potansiyeli matris formlara dönüştürüldüklerinde Denklem 3.25 elde edilir. Kolayca görüleceği gibi burada tek fark  $A_{ij}^{(k)}$  matrislerindedir. Birinci ve ikinci yakın komşuluk etkileşmeleri ve radyal bağ bükümü için bu matrisler Ek6'da verilmiştir.

## 4.YÖNTEM

Son zamanlara kadar yapılmış çalışmalarda klasik Hamiltoniyenden örgü titreşimleri elde edilmiştir ancak kuantizasyonları yapıp fonon kipleri elde edilmemiştir. Burada ilk olarak koltuk KNT'ler için geliştirilmiş (B. S. Kandemir and T. Altanhan 2008) kuantizasyon yöntemi kullanılarak zikzak KNT için geçerli örgü titreşimlerini içeren Denlem 3.26 Hamiltoniyeni kütle merkezi koordinatlarında yazılacak ve elde edilen Hamiltoniyende ikinci kuantumlama yapılarak fononlar için Hamiltoniyen elde edilecektir. Hamiltoniyen için gerekli köşegenleştirmelerden sonra fonon frekansları bulunacaktır. Elektron-fonon etkileşme Hamiltoniyeni elektron ve fonon terimlerini içeren Hamiltoniyene eklenip bunun için de gerekli köşegenleştirmeler yapılacaktır. Bu çalışma ilk olarak koltuk KNT'ler için (B. S. Kandemir and T. Altanhan 2008) ve zikzak KNT'ler için (B. S. Kandemir and M. Keskin 2008) yapılmıştır. Burada her iki tip KNT birlikte ele alınacak ve farklılıklar belirtilecektir.

### 4.1 Kütle Merkezi Koordinatları

Denklem(3.26) ile verilen örgü titreşimleri Hamiltoniyenini kütle merkezi koordinatlarında yazmak için

$$Q_{A\beta} = Q_{\beta} + \frac{1}{2}q_{\beta}, \quad Q_{B\beta} = Q_{\beta} - \frac{1}{2}q_{\beta} \quad (4.1)$$

dönüşümleri uygulanır. Burada,  $Q_{\beta}$  kütle merkezi koordinatları ve  $q_{\beta}$  bağıl koordinatlarıdır.  $\beta$  alt indisi  $\beta = 1, 2, 3$  için sırasıyla koordinatların  $(\rho, \theta, z)$  bileşenlerini verir. Bu dönüşüm yapıldıktan sonra Hamiltoniyen

$$H_{lat} = \frac{1}{2}M \sum_{\vec{q}=(q,\alpha)} \dot{\bar{Q}}^{\dagger} C^{\dagger} C \dot{\bar{Q}} + \frac{1}{2}K_1 \sum_{\vec{q}=(q,\alpha)} \bar{Q}^{\dagger} D \bar{Q} \quad (4.2)$$

matris formuna ulaşır.  $\mathbf{C}$  matrisi, yeni tanımlanmış bir matristir ve bağıl dönüşümlerden sonra elde edilecek olan  $\mathbf{Q}^T = (Q_\rho, Q_\theta, Q_z, q_\rho, q_\theta, q_z)$  satır matrisinin hermitsel eşleniğidir,

$$\mathbf{C} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 2I & I \\ 2I & -I \end{pmatrix}$$

olmak üzere aralarında  $\mathbf{Q} = \mathbf{C}\bar{\mathbf{Q}}$  bağıntısı geçerlidir.  $\mathbf{C}$ ,  $I$  ile tanımlanan  $(3 \times 3)$  lük birim matrislerden meydana gelen  $(6 \times 6)$  lük bir matristir.  $\mathbf{D} = \mathbf{C}^\dagger \bar{\mathbf{A}} \mathbf{C} = \sum_{k=1}^3 r_k \mathbf{C}^\dagger \mathbf{A}^k \mathbf{C}$  biçimindedir ve  $\bar{\mathbf{A}}_{ij} = \sum_{k=1}^3 r_k \mathbf{A}_{ij}^k$  toplamı ile elde edilir.  $\mathbf{D}_{ij}$  matrisi;  $i(j) = 1, 2, 3(1, 2, 3)$  için  $\mathbf{D}_{ij} = \tilde{\mathbf{A}}_{ij}$ ,  $i(j) = 1, 2, 3(4, 5, 6)$  ve  $i(j) = 4, 5, 6(1, 2, 3)$  için  $\mathbf{D}_{ij} = \tilde{\mathbf{A}}_{ij} / 2$ ,  $i(j) = 4, 5, 6(4, 5, 6)$  için  $\mathbf{D}_{ij} = \tilde{\mathbf{A}}_{ij} / 4$  değerlerini alır.

Toplam kütle  $M_0 = 2M$  ve indirgenmiş kütle  $\mu_0 = M/2$  olmak üzere, kanonik momentumu  $\mathbf{P}^T = (P_\rho, P_\theta, P_z, p_\rho, p_\theta, p_z)$  kullanarak örgü titreşimleri için toplam klasik Hamiltoniyeni

$$H_{lat}^T = \sum_{\vec{q}=(q,\alpha)} \left[ \frac{1}{2M_0} (|P_\rho|^2 + |P_\theta|^2 + |P_z|^2) + \frac{1}{2\mu_0} (|p_\rho|^2 + |p_\theta|^2 + |p_z|^2) \right] + \frac{1}{2} K_1 \sum_{\vec{q}=(q,\alpha)} \bar{\mathbf{Q}}^\dagger \mathbf{D} \bar{\mathbf{Q}} \quad (4.3)$$

şeklinde yazmak mümkündür.

## 4.2 Örgü Titreşimlerinin Kuantumlanması

Yukarıda elde edilen klasik örgü titreşimleri Hamiltoniyende konum ve momentum ifadeleri yaratıcı ve yok edici operatörler cinsinden aşağıdaki dönüşümler kullanılarak

$$Q_\beta^k(\vec{q}) = \left[ \frac{\hbar}{2M_k \omega_\beta(\vec{q})} \right]^{1/2} (a_{q\beta} + a_{q\beta}^\dagger)$$

$$P_{\beta}^k(\vec{q}) = \frac{1}{i} \left[ \frac{M_k \omega_{\beta}(\vec{q}) \hbar}{2} \right]^{1/2} (a_{q\beta} - a_{q\beta}^{\dagger}) \quad (4.4)$$

şeklinde yazılır. Burada,  $\beta$ ,  $k=1$  için  $\beta=(1,2,3)$  ve  $k=2$  için  $\beta=(4,5,6)$  değerlerini sırasıyla kütle merkezi ve bağıl koordinatları temsil edecek biçimde alır.  $a_{q\beta}(a_{q\beta}^{\dagger})$  fonon yok edici(yaratıcı) operatörleridir. Bunlar kullanılarak ikinci kuantulamada Hamiltoniyen

$$H_{ph} = \sum_{\vec{q}=(q,\alpha)} \sum_{i=1}^6 [\hbar\omega_i^+(\vec{q})(a_{qi}^{\dagger}a_{qi} + a_{qi}a_{qi}^{\dagger}) + \hbar\omega_i^-(\vec{q})(a_{qi}^2 + a_{qi}^{\dagger 2}) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \hbar\omega_{ij}(\vec{q})(a_{qi}^{\dagger}a_{qj} + a_{qi}a_{qj} + h.c.)] \quad (4.5)$$

biçiminde elde edilir. Burada tanımlanan frekanslar

$$\omega_i^{\mp}(\vec{q}) = \frac{1}{4} \left[ \mp\omega_i(\vec{q}) + \frac{K_1}{2M} \frac{\tilde{A}_{ii}}{\omega_i(\vec{q})} \right]$$

$$\omega_{ij}(\vec{q}) = \frac{K_1}{8M} \frac{\tilde{A}_{ij} + \tilde{A}_{ij}^*}{[\omega_i(\vec{q})\omega_j(\vec{q})]^{1/2}} \quad (4.6)$$

şeklinindedir.  $\tilde{A}_{ij}$  matris elemanları koltuk ve zikzak KNT'ler için Ek7'de verilmiştir. Hamiltoniyenin birinci terimi diagonal olduğu halde ikinci ve üçüncü terimler bilineer operatörler ve kuadratik operatörler içermektedir, son terim kütle merkezi ve bağıl kiplerin karışımını içermektedir. Köşegenleştirme yapılarak çizgisel olmayan terimlerin katkısı hesaplanmalıdır.

### 4.3 Birinci Köşegenleştirme

Denklem 4.5'te verilen Hamiltoniyenin ikinci terimini köşegenleştirmek için

$$S_1(\vec{q}) = \sum_k \lambda_k (a_{qk}^2 - a_{qk}^{\dagger 2}) / 2 \quad (4.7)$$

olmak üzere  $U_1 = \exp[S_1(\vec{q})]$  üniter dönüşümü kullanılır (Wagner 1986), bu dönüşüm altında yok edici operatörler

$$\tilde{a}_{qi} = a_{qi} \cosh \lambda_i - a_{qi}^\dagger \sinh \lambda_i \quad (4.8)$$

şeklinde dönüşürler. Üniter dönüşümden sonra Hamiltoniyen  $\tilde{H}_{ph} = \sum_{\vec{q}} \sum_{i=1}^6 (\tilde{H}_i + \tilde{H}_{ij})$  şeklini alır ve toplamdaki terimler

$$\begin{aligned} \tilde{H}_i = & [\hbar \omega_i^+(\vec{q}) \cosh 2\lambda_i - \hbar \omega_i^-(\vec{q}) \sinh 2\lambda_i] (a_{qi}^\dagger a_{qi} + a_{qi} a_{qi}^\dagger) \\ & + [\hbar \omega_i^-(\vec{q}) \cosh 2\lambda_i - \hbar \omega_i^+(\vec{q}) \sinh 2\lambda_i] (a_{qi}^2 + a_{qi}^{\dagger 2}) \end{aligned} \quad (4.9)$$

$$\tilde{H}_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{j(\neq i)} \hbar \omega_{ij}(\vec{q}) \exp[-(\lambda_i + \lambda_j)] (a_{qi} a_{qj}^\dagger + a_{qi}^\dagger a_{qj} + h.c.) \quad (4.10)$$

ile verilir.  $\tanh 2\lambda_i = \omega_i^- / \omega_i^+$  alındığında Denklem 4.9'un ikinci terimi sıfır olacaktır ve böylelikle bu Hamiltoniyen köşegenleştirilmiş olacaktır. Bu aslında, ilk Hamiltoniyen fonon vakum durumu altında hesaplanıp ortaya çıkan enerji  $\partial \langle \tilde{H}_i \rangle_0 / \partial \lambda$  şeklinde minimum yapılırsa, aynıyla  $\tanh 2\lambda_i = \omega_i^- / \omega_i^+$  koşuluna karşı gelir. Böylece  $\sinh 2\lambda_i = \omega_i^- / [\omega_i^{+2}(\vec{q}) - \omega_i^{-2}(\vec{q})]^{1/2}$ ,  $\cosh 2\lambda_i = \omega_i^+ / [\omega_i^{+2}(\vec{q}) - \omega_i^{-2}(\vec{q})]^{1/2}$  çözümleri iki Hamiltoniyende de yerine konulursa

$$\tilde{H}_i = \hbar [\omega_i^{+2}(\vec{q}) - \omega_i^{-2}(\vec{q})]^{1/2} (a_{qi}^\dagger a_{qi} + a_{qi} a_{qi}^\dagger) = \frac{\hbar}{2} \left( \frac{K_1}{2M} \right)^{1/2} (a_{qi}^\dagger a_{qi} + a_{qi} a_{qi}^\dagger) \quad (4.11)$$

$$\begin{aligned} \tilde{H}_{ij} = & \frac{1}{2} \sum_{j(\neq i)} \hbar \omega_{ij}(\vec{q}) \left\{ \frac{\omega_i^+(\vec{q}) - \omega_i^-(\vec{q})}{[\omega_i^{+2}(\vec{q}) - \omega_i^{-2}(\vec{q})]^{1/2}} \right\}^{1/2} \left\{ \frac{\omega_j^+(\vec{q}) - \omega_j^-(\vec{q})}{[\omega_j^{+2}(\vec{q}) - \omega_j^{-2}(\vec{q})]^{1/2}} \right\}^{1/2} (a_{qi} a_{qj}^\dagger + a_{qi}^\dagger a_{qj} + h.c.) \\ = & \frac{1}{2} \sum_{j(\neq i)} \frac{\hbar}{4} \left( \frac{K_1}{2M} \right)^{1/2} \frac{\tilde{A}_{ij} + \tilde{A}_{ij}^*}{[\omega_i(\vec{q}) \omega_j(\vec{q})]^{1/2}} (a_{qi} a_{qj}^\dagger + a_{qi}^\dagger a_{qj} + h.c.) \end{aligned} \quad (4.12)$$

elde edilir. Birinci köşegenleştirmeden sonra toplam fonon Hamiltoniyeni

$$\tilde{H}_{ph} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{q}=(q,\alpha)} \sum_{i=1}^6 \left[ \hbar \omega_i^{(0)}(\vec{q}) (a_{qi}^\dagger a_{qi} + a_{qi} a_{qi}^\dagger) + \sum_{j(\neq i)} \hbar \omega_{ij}^{(0)}(\vec{q}) (a_{qi}^\dagger a_{qj} + a_{qi}^\dagger a_{qj}^\dagger + h.c) \right] \quad (4.13)$$

biçimini alır. Burada,  $\omega_{ij}^{(0)}(\vec{q}) = (K_1/2M)^{1/2} (\tilde{A}_{ij} + \tilde{A}_{ij}^*) / [4(\tilde{A}_{ii} \tilde{A}_{jj})^{1/4}]$  ve  $\omega_i^{(0)}(\vec{q}) = (K_1 \tilde{A}_{ii} / 2M)^{1/2}$  olarak elde edilir. Denklem 4.13 Hamiltoniyenini boyutsuz hale getirmek için  $\omega_0 = 1600 \text{cm}^{-1}$  Raman frekansı olmak üzere  $K_1/M = \omega_0^2/3$  kullanılır. Yeni Hamiltoniyen ve frekanslar  $\bar{H} = \tilde{H}/\hbar\omega_0$ ,  $\bar{\omega}_i^{(0)}(\vec{q}) = \omega_i^{(0)}(\vec{q})/\omega_0$  ve  $\bar{\omega}_{ij}^{(0)}(\vec{q}) = \omega_{ij}^{(0)}(\vec{q})/\omega_0$  bağıntılarından bulunur ve boyutsuz frekanslar

$$\bar{\omega}_i^{(0)}(\vec{q}) = \left( \frac{\tilde{A}_{ii}}{6} \right)^{1/2}, \quad \bar{\omega}_{ij}^{(0)}(\vec{q}) = \frac{1}{2\sqrt{6}} \frac{\text{Re} \tilde{A}_{ij}}{(\tilde{A}_{ii} \tilde{A}_{jj})^{1/4}} \quad (4.14)$$

olmak üzere boyutsuz Hamiltoniyenin  $i$ 'inci bileşeni için

$$\begin{aligned} \bar{H}_i = & \frac{1}{2} \sum_{\vec{q}=(q,\alpha)} [\bar{\omega}_i^{(0)}(\vec{q}) (a_{qi}^\dagger a_{qi} + a_{qi} a_{qi}^\dagger) + \sum_{j(\neq i)} \bar{\omega}_j^{(0)}(\vec{q}) (a_{qj}^\dagger a_{qj} + a_{qj} a_{qj}^\dagger)] \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\vec{q}=(q,\alpha)} \sum_{j(\neq i)} [\bar{\omega}_{ij}^{(0)}(\vec{q}) (a_{qi}^\dagger a_{qj} + a_{qi}^\dagger a_{qj}^\dagger + h.c) + \sum_{k \neq j} \bar{\omega}_{jk}^{(0)}(\vec{q}) (a_{qj}^\dagger a_{qk} + a_{qj}^\dagger a_{qk}^\dagger + h.c)] \end{aligned} \quad (4.15)$$

ifadesini Denklem 4.13'ten yazmak mümkündür.

#### 4.4 İkinci Köşegenleştirme

Birinci köşegenleştirme sonuçlarında  $\omega_i^{(0)}(\vec{q})$  frekansının  $\alpha = 0$  için Brillouin bölgesinin  $\Gamma$  noktası civarında klasik Hamiltoniyenden elde edilen sonuçlar (Mahan 2003) ile uyumlu olduğunu ancak  $\Gamma$  noktasından uzaklaşıldığında  $q \neq 0$  için fonon dağılımlarının klasik sonuçlar ile çalışmadığı görülmüştür ve bu durumda,

Denklem 4.15 ile verilen fonon Hamiltoniyenine çizgisel olmayan kısımların katkısı eklenmelidir. Bunun için

$$S_2(\vec{q}) = \sum_{i \neq j} \lambda_j (a_{qi} a_{qj}^\dagger - a_{qi}^\dagger a_{qj})$$

olmak üzere  $U_2 = \exp[S_2(\vec{q})]$  üniter dönüşümü kullanılır. Dönüşüm altında yaratıcı ve yok edici operatörler

$$\tilde{a}_{qi} = a_{qi} \cos \Lambda - \sum_j \bar{\lambda}_j (\sin \Lambda) a_{qj}$$

$$\tilde{a}_{qj} = a_{qi} \bar{\lambda}_j \sin \Lambda + \sum_k a_{qk} [\delta_{jk} - (1 - \cos \Lambda) \bar{\lambda}_j \bar{\lambda}_k] \quad (4.16)$$

şeklinde dönüşürler.  $\Lambda^2 = \sum_{i \neq j} \lambda_j^2$  ya da  $1 = \sum_{i \neq j} \bar{\lambda}_j^2$  dönüşüm parametreleri ise normalizasyon koşuludur. Son olarak,  $U_2$  üniter dönüşümü ile tekrar köşegenleştirilen Hamiltoniyen

$$\begin{aligned} \bar{H}'_i = & \frac{1}{2} \sum_{\vec{q} \equiv (q, \alpha)} [\tilde{\omega}_i (a_{qi}^\dagger a_{qi} + a_{qi} a_{qi}^\dagger) + \tilde{\omega}_i^+ (a_{qi}^{\dagger 2} + a_{qi}^2) + \sum_{j \neq i} \tilde{\omega}_j (a_{qj}^\dagger a_{qj} + a_{qj} a_{qj}^\dagger) \\ & + \sum_{j \neq i} \tilde{\omega}_{ij} (a_{qi}^\dagger a_{qj} + a_{qi} a_{qj}^\dagger) + \sum_{j(\neq i)} \tilde{\omega}_{ij}^+ (a_{qi}^\dagger a_{qj}^\dagger + a_{qi} a_{qj}) \\ & + \sum_{j(\neq i)} \sum_{k \neq j} \tilde{\omega}_{jk} (a_{qj}^\dagger a_{qk} + a_{qj} a_{qk}^\dagger) + \sum_{j(\neq i)} \sum_{k \neq j} \tilde{\omega}_{jk}^+ (a_{qj}^\dagger a_{qk}^\dagger + a_{qj} a_{qk})] \end{aligned} \quad (4.17)$$

şeklinde yazılır. Hamiltoniyenin köşegen kısmı için geçerli  $\tilde{\omega}_i$  frekansları

$$\tilde{\omega}_i = \bar{\omega}_i^{(0)} \cos^2 \Lambda + \sum_{i \neq j} [\bar{\omega}_j^{(0)} \bar{\lambda}_j^2 \sin^2 \Lambda + \bar{\omega}_{ij}^{(0)} \bar{\lambda}_j \sin \Lambda \cos \Lambda + \sum_{k \neq j} \bar{\omega}_{jk}^{(0)} \bar{\lambda}_j \bar{\lambda}_k \sin^2 \Lambda] \quad (4.18)$$

şeklinde elde edilir ve diğer katsayılar Ek 8'de verilmiştir. Denklem 4.17'de  $\tilde{\omega}_{ij}$  katsayılarını sıfır alırsak

$$\tan 2\Lambda = \frac{\Gamma}{\bar{\omega}_i^{(0)} - \Pi - L} \quad \bar{\lambda}_j = -\frac{\Delta_j + [\bar{\omega}_{ij}^{(0)}(\cot \Lambda)/2]}{\bar{\omega}_j^{(0)} - (\Pi + L) - [\Gamma(\cot \Lambda)/2]} \quad (4.19)$$

elde ederiz. Burada  $\Gamma = \sum_{k \neq i} \bar{\omega}_{ik}^{(0)}(\vec{q})\lambda_k / \Lambda$ ,  $\Pi = \sum_{k \neq i} \bar{\omega}_k^{(0)}(\vec{q})\lambda_k^2 / \Lambda^2$ ,  $\Delta_j = \sum_{k \neq i \neq j} \bar{\omega}_{kj}^{(0)}(\vec{q})\lambda_k / \Lambda$  ve  $L = \sum_j \Delta_j \lambda_j / \Lambda$  olarak tanımlanmıştır. Bunları denklem (4.18)'de yerine koyduğumuzda yeni frekans

$$\tilde{\omega}_i = \frac{1}{2} \left[ (\bar{\omega}_i^{(0)} + \Pi + L) + \sqrt{(\bar{\omega}_i^{(0)} - \Pi - L)^2 + \Gamma^2} \right] \quad (4.20)$$

olarak bulunur.

#### 4.5 Resolvent Formalizmi

Denklem(3.31) ile verilen Hamiltoniyenin bilinear kısmında yaratıcı-yokedici operatörler yerine durum vektörleri kullanıldığında Schrödinger denklemi

$$\left[ \bar{H}'_{0i} - \frac{1}{2} \tilde{\omega}_i(\vec{q}) \right] |\varphi_i\rangle = -V |\varphi_i\rangle \quad (4.21)$$

olur ve burada  $\bar{H}'_{0i}$  ve  $V$

$$\begin{aligned} \bar{H}'_{0i} &= \frac{1}{2} \sum_q \left[ \tilde{\omega}_i(\vec{q})(2\Lambda_i + 1) + \sum_{j \neq i} \tilde{\omega}_j(\vec{q})(2\Lambda_j + 1) \right] \\ V &= \frac{1}{2} \sum_q \left[ \sum_{j \neq i} \tilde{\omega}_{ij}(\vec{q})(\Lambda_{ij} + \Lambda_{ji}) + \sum_{j(\neq i)} \sum_{k \neq j} \tilde{\omega}_{ik}(\vec{q})(\Lambda_{jk} + \Lambda_{kj}) \right] \end{aligned} \quad (4.22)$$

şeklinde elde edilir.  $\Lambda_{ij} = |\varphi_i\rangle \langle \varphi_j|$  projeksiyon operatörüdür.  $[\bar{H}'_{0i} - \tilde{\omega}_i(\vec{q})/2] |\varphi_i\rangle = 0$  bağıntısını sağlayan  $|\varphi_i\rangle$  ler fonon durumlarıdır. Denklem(4.21)'i  $[\bar{H}'_{0i} - \tilde{\omega}_i(\vec{q})/2]^{-1}$  resolvent ya da Green fonksiyonlarıyla çarparsak (Wagner 1986),

$$\frac{1}{(\bar{H}'_{0i} - \tilde{\omega}_i(\vec{q})/2)} \equiv \frac{1}{(\bar{\omega}_i^{(0)} - \tilde{\omega}_i(\vec{q}))} (2\Lambda_i + 1) + \sum_{j \neq i} \frac{1}{(\bar{\omega}_j^{(0)} - \tilde{\omega}_i(\vec{q}))} (2\Lambda_j + 1) \quad (4.23)$$

özdeşliği kullanılarak fonon durumları

$$\begin{aligned} |\varphi_i\rangle = & -\frac{1}{\bar{\omega}_i^{(0)}(\vec{q}) - \tilde{\omega}_i(\vec{q})} \sum_{j \neq i} \frac{\tilde{\omega}_{ij}^{(0)}(\vec{q})}{2} \Lambda_{ij} |\varphi_j\rangle - \sum_{j \neq i} \frac{\tilde{\omega}_{ij}^{(0)}(\vec{q})/2}{\bar{\omega}_j^{(0)}(\vec{q}) - \tilde{\omega}_i(\vec{q})} \Lambda_{ij} |\varphi_j\rangle \\ & - \sum_{j(\neq i)} \sum_{k \neq j} \frac{\tilde{\omega}_{jk}^{(0)}(\vec{q})/2}{\bar{\omega}_j^{(0)}(\vec{q}) - \tilde{\omega}_i(\vec{q})} \Lambda_{jk} |\varphi_j\rangle \end{aligned} \quad (4.24)$$

şeklinde bulunur. Denklem 4.24,  $\langle \varphi_i |$  ve  $\langle \varphi_j |$  ile çarpıldığında

$$\cos \Lambda = -\frac{1}{\bar{\omega}_i^{(0)}(\vec{q}) - \tilde{\omega}_i(\vec{q})} \frac{\Gamma}{2} \sin \Lambda \quad (4.25)$$

$$\bar{\lambda}_j \sin \Lambda = -\frac{1}{\bar{\omega}_i^{(0)}(\vec{q}) - \tilde{\omega}_i(\vec{q})} \left[ \frac{1}{2} \tilde{\omega}_{ij}^{(0)}(\vec{q}) \cos \Lambda + \Delta_j \sin \Lambda \right]$$

bağıntıları elde edilir.  $\Gamma, \Lambda$  ve  $\Delta_j$  ifadeleri Denklem 4.20 için daha önce tanımlanmıştır. Basitlik için  $i$ . bileşenin köşegenleştirilmesinden gelecek terimler başat ve kalan diğer köşegen dışı terimler sıfır alınır ve bu Fano problemi olarak bilinir (Fano 1961, Fano et al. 1968). Burada  $i$ . bileşenin sadece  $j = l (\neq i)$  kipleriyle etkileştiği ve  $l$ 'nin diğer kiplerle etkileşmediği durum ele alınır.  $i$ . bileşen ile ilgilenip  $\Delta_j = 0$  alındığında  $\tilde{\omega}_i(\vec{q})$  frekansının hesaplanacağı

$$\tilde{\omega}_i(\vec{q}) - \tilde{\omega}_i^{(0)}(\vec{q}) = \sum_{j \neq i}^6 \frac{1}{\tilde{\omega}_i(\vec{q}) - \tilde{\omega}_j^{(0)}(\vec{q})} \left[ \frac{\tilde{\omega}_{ij}^{(0)}(\vec{q})}{2} \right]^2 \quad (4.26)$$

denklem elde edilir. Koltuk KNT için  $\bar{\omega}_{12}, \bar{\omega}_{13}, \bar{\omega}_{14}, \bar{\omega}_{25}, \bar{\omega}_{26}, \bar{\omega}_{35}, \bar{\omega}_{36}, \bar{\omega}_{45}, \bar{\omega}_{46}$  frekansları sıfırdır ve zikzak KNT'ler için de aynı durum söz konusudur.

#### 4.6 Elektron-Fonon Etkileşmesi

Elektron-fonon etkileşmesi karbon atomları arasında hoplama etkileşmesiyle bulunur.  $\delta\bar{Q}$  komşu karbon atomların görelî yer değiştirmeleri olmak üzere  $J_0(\delta\bar{Q}) = J_1\hat{\delta}\cdot\delta\bar{Q} + J_0$  şeklindedir. Burada, birinci yakın komşuluk ve radyal bağ bükümü etkileşmeleri dikkate alınacaktır.

##### 4.6.1 Birinci yakın komşuluk etkileşmeleri

$j$  durumunda  $A$  tipi karbon atomu ile en yakın komşuluğundaki üç  $B$  tipi karbon atomu arasındaki etkileşme aşağıdaki Hamiltoniyen ile ifade edilir.

$$H_{el-ph}^I = J_1 \sum_{j\delta} \left[ \hat{\delta} \cdot (\bar{Q}_{B,j+\delta} - \bar{Q}_{A,j}) \right] (C_{A,j}^\dagger C_{B,j+\delta} + C_{B,j+\delta}^\dagger C_{A,j}) \quad (4.27)$$

$C^\dagger(C)$ , elektron yaratıcı(yok edici) operatörleridir,  $C_{A(B),j}^\dagger C_{B(A),j+\delta}$  terimi  $B(A)$  durumundaki bir elektronun yok edilip  $A(B)$  durumunda oluşmasına karşılık gelir. Durum temsilinden dalga vektörü sistemine geçmek için

$$C_{B,j+\delta_i} = \frac{1}{\sqrt{nN}} \sum_{\vec{k} \equiv (k,\gamma)} e^{i(kc_l + \gamma\theta_j)} C_{B,k} e^{i\beta_i^0(k,\gamma)} \quad (4.28)$$

dönüşümü kullanılır.  $N$  birim hücredeki altıgen örgülerin sayısıdır ve koltuk ve zikzak KNT'ler için  $\beta_i^0(k,\gamma)$  faz faktörleri Ek9 da verilmiştir.  $\vec{k}$  nanotüp ekseni boyunca elektron için dalga vektörüdür ve  $\gamma$ , nanotüp çevresi boyunca elektron için kuantum sayısı olup fonon için tanımlana  $\alpha$  kuantum sayısının değerlerini alır. Daha önce

tanımlanan örgü titreşimleri ve elektron yaratıcı-yok edici operatörler Denklem 4.27 de yerine konulursa Hamiltoniyen

$$H_{el-ph}^I = \frac{J_1}{\sqrt{Nn}} \sum_i \sum_{\vec{q}=(q,\alpha)} \sum_{\vec{k}=(k,\gamma)} \left[ C_{A,k+q,\gamma+\alpha}^\dagger C_{B,k\gamma} e^{i\beta_i^0(k,\gamma)} + C_{B,k+q,\gamma+\alpha}^\dagger C_{A,k\gamma} e^{-i\beta_i^0(k+q,\gamma+\alpha)} \right] \tilde{\chi}_q^{(i)} \quad (4.29)$$

şeklini alır. Burada da,  $\tilde{\chi}_q^{(i)} = \hat{\delta}_i \cdot [\bar{Q}_B^{(i)}(\vec{q}) - \bar{Q}_A(\vec{q})]$  tanımlıdır. Faz farkları  $\beta_i^0(k+q,\gamma+\alpha) = \beta_i^0(k,\gamma) + \phi_i^0(q,\alpha)$  özelliğini sağlarlar, bu Denklem 4.29'da kullanılırsa etkileşme Hamiltoniyeni

$$H_{el-ph}^I = \frac{J_1}{\sqrt{Nn}} \sum_i \sum_{\vec{q}=(q,\alpha)} \sum_{\vec{k}=(k,\gamma)} \underline{\chi}_q^{(i)} [C_{A,k+q,\gamma+\alpha}^\dagger C_{B,k\gamma} (\cos \zeta_i + i \sin \zeta_i) + C_{B,k+q,\gamma+\alpha}^\dagger C_{A,k\gamma} (\cos \zeta_i - i \sin \zeta_i)] \quad (4.30)$$

olarak elde edilir. Burada,  $\zeta_i = \beta_i^0(k,\gamma) + \phi_i^0(k,\gamma)/2$  şeklinde tanımlıdır. Örgü titreşimleri kütle merkezi ve bağıl koordinatlar kullanılarak yazıldığında Hamiltoniyen

$$H_{el-ph}^I = \frac{J_1}{\sqrt{Nn}} \sum_{\vec{q}=(q,\alpha)} \sum_{\vec{k}=(k,\gamma)} [(C_{A,k+q,\gamma+\alpha}^\dagger C_{B,k\gamma} + C_{B,k+q,\gamma+\alpha}^\dagger C_{A,k\gamma}) \sum_{i=1}^6 \underline{\chi}_q^{(i)} \cos \zeta_i + (C_{A,k+q,\gamma+\alpha}^\dagger C_{B,k\gamma} - C_{B,k+q,\gamma+\alpha}^\dagger C_{A,k\gamma}) \sum_{i=1}^6 i \underline{\chi}_q^{(i)} \sin \zeta_i] \quad (4.31)$$

biçimini alır.  $\underline{\chi}_q^{(i)} = \exp[-i\phi_i^0(q,\alpha)] \tilde{\chi}_q^{(i)}$  formunda olup,  $\tilde{\chi}_q^{(i)}$  bileşenleri,  $i=1,2,3$  için  $Q_\rho, Q_\theta, Q_z$  ve  $i=4,5,6$  için  $q_\rho, q_\theta, q_z$  olur.  $Q_i$  koordinatları daha önce Denklem(4.4) te verildiği gibi kuantize edilirse Denklem 4.31

$$H_{el-ph}^I = \sum_{\vec{q}=(q,\alpha)} \sum_{\vec{k}=(k,\gamma)} \sum_{i=1}^6 \sum_{l=0}^1 M_i^{(l)}(\vec{q}, \vec{k}) \left[ C_{A,k+q,\gamma+\alpha}^\dagger C_{B,k\gamma} + (-1)^l C_{B,k+q,\gamma+\alpha}^\dagger C_{A,k\gamma} \right] (a_{qi}^\dagger + a_{qi}) \quad (4.32)$$

biçimini alır.  $M_i^{(l)}(\vec{q}, \vec{k})$ , elektron-fonon etkileşme şiddeti olup,  $l=0$  için üst indis +,  $l=1$  için üst indis - olur ve aşağıdaki gibi tanımlıdır,  $A_i^\pm$  katsayıları ise Ek9'da verilmiştir.

$$M_i^\pm(\vec{q}, \vec{k}) = J_1 \left( \frac{\hbar}{nNM} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{A_i^\pm}{2} \frac{1}{\sqrt{\omega_i(\vec{q})}} \quad (4.33)$$

#### 4.6.2 Radyal bağ bükümü

Birinci yakın komşuluk için yazıldığı gibi toplama etkileşmesiyle Hamiltoniyen yazılır, fonon kiplerinde olduğu gibi merkezdeki  $A$  tipi karbon atomu ve en yakın komşuluktaki üç  $B$  tipi karbon atomu etkileşmesi ve merkezdeki  $B$  tipi karbon atomu ve en yakın komşuluktaki üç  $A$  tipi karbon atomu etkileşmesi göz önüne alınır. Bağ bükümü için elektron-fonon etkileşme Hamiltoniyeni

$$H_{el-ph}^{BB} = J_1 \sum_{j\delta} [\hat{n}^I \cdot (\vec{Q}_{Bj+\delta} - \vec{Q}_{Aj}) (C_{A,j}^\dagger C_{B,j+\delta} + C_{B,j+\delta}^\dagger C_{A,j}) + \hat{n}^{II} \cdot (\vec{Q}_{Aj+\delta} - \vec{Q}_{Bj}) (C_{B,j}^\dagger C_{A,j+\delta} + C_{A,j+\delta}^\dagger C_{B,j})] \quad (4.34)$$

şeklinde yazılır. Bağlı örgü titreşimlerinin normal vektörler üzerine iz düşümlerini

$$\begin{aligned} \hat{n}^{I(II)} \cdot (\vec{Q}_{B(A)j+\delta} - \vec{Q}_{A(B)j}) &= \frac{1}{\sqrt{nN}} \sum_{\vec{q}=(q,\alpha)} \hat{n}^{I(II)} \cdot (\vec{Q}_{B(A)j+\delta} e^{i\phi_0^0(q,\alpha)} - \vec{Q}_{A(B)j}) e^{i(qcl + \alpha\theta_j)} \\ &= \frac{1}{\sqrt{nN}} \sum_{\vec{q}=(q,\alpha)} \tilde{\chi}_{I(II)}^{(i)} \exp[i(qcl + \alpha\theta_j)] \end{aligned} \quad (4.35)$$

şeklinde yazmak mümkündür. Denklem 4.34 Hamiltoniyenini  $H_{el-ph}^{BB} = H_A + H_B$  şeklinde iki terimden oluşacak biçimde yazılabilir, bunun için yeni  $\varepsilon_i, \varepsilon'_i, \varepsilon_i''$  ve  $\tilde{\chi}_{I(II)}^{(i)}$  ler tanımlanır. Böylelikle,  $H_{el-ph}^{BB}$

$$H_A = \frac{J_1}{\sqrt{Nn}} \sum_i \sum_{\vec{q}=(q,\alpha)} \sum_{\vec{k}=(k,\gamma)} \tilde{\chi}_I^{(i)} [C_{Ak+q,\gamma+\alpha}^\dagger C_{Bk\gamma} e^{i\varepsilon_i(k,\gamma)} + C_{Bk+q,\gamma+\alpha}^\dagger C_{Ak\gamma} e^{-i\varepsilon_i(k+q,\gamma+\alpha)}] \quad (4.36)$$

$$H_B = \frac{J_1}{\sqrt{Nn}} \sum_i \sum_{\vec{q}=(q,\alpha)} \sum_{\vec{k}=(k,\gamma)} \tilde{\chi}_{II}^{(i)} [C_{Bk+q,\gamma+\alpha}^\dagger C_{Ak\gamma} e^{-i\varepsilon'_i(k+q,\gamma+\alpha)} e^{i\varepsilon''_i(k,\gamma)} + C_{Ak+q,\gamma+\alpha}^\dagger C_{Bk\gamma} e^{-i\varepsilon'_i(k,\gamma)} e^{-i\varepsilon''_i(k+q,\gamma+\alpha)}]$$

biçimini alır.  $\varepsilon_i(k, \gamma)$ , merkezdeki  $A$  tipi karbon atom ile en yakın komşuluktaki  $B$  tipi karbon atomları arasındaki faz çarpanıdır.  $\varepsilon'_i(k, \gamma)$  faz çarpanı merkezdeki  $A$  atomu ile birinci yakın komşuluktaki  $B_1$  karbon atomu arasındadır.  $\varepsilon''_i(k, \gamma)$ , merkezdeki  $A$  tipi atom ile  $B_1$  tipi karbon atomunun birinci yakın komşulukları arasındaki faz farklarıdır.  $\varepsilon_i(k+q, \gamma+\alpha) = \varepsilon_i(k, \gamma) + \phi_i^0(q, \alpha)$  bağıntısı geçerlidir. Denklem(4.36) iki Hamiltoniyenin  $\tilde{\chi}_I^{(i)}$  ve  $\tilde{\chi}_{II}^{(i)}$  kısımları üzerinde işlem yapılırsa

$$H_A = \frac{J_1}{\sqrt{Nn}} \sum_{\vec{q}=(q,\alpha)} \sum_{\vec{k}=(k,\gamma)} \left\{ [C_{Ak+q,\gamma+\alpha}^\dagger C_{Bk\gamma} + C_{Bk+q,\gamma+\alpha}^\dagger C_{Ak\gamma}] \sum_{i=1}^6 \chi_I^{(i)} \cos(\zeta_i) \right. \\ \left. + [C_{Ak+q,\gamma+\alpha}^\dagger C_{Bk\gamma} - C_{Bk+q,\gamma+\alpha}^\dagger C_{Ak\gamma}] \sum_{i=1}^6 i \chi_I^{(i)} \sin(\zeta_i) \right\} \quad (4.37)$$

$$H_B = \frac{J_1}{\sqrt{Nn}} \sum_{\vec{q}=(q,\alpha)} \sum_{\vec{k}=(k,\gamma)} \left\{ [C_{Ak+q,\gamma+\alpha}^\dagger C_{Bk\gamma} + C_{Bk+q,\gamma+\alpha}^\dagger C_{Ak\gamma}] \sum_{i=1}^6 \chi_{II}^{(i)} \cos(\xi_i) \right. \\ \left. + [C_{Ak+q,\gamma+\alpha}^\dagger C_{Bk\gamma} - C_{Bk+q,\gamma+\alpha}^\dagger C_{Ak\gamma}] \sum_{i=1}^6 i \chi_{II}^{(i)} \sin(\xi_i) \right\}$$

Hamiltoniyenleri elde edilir. Koltuk KNT için  $\xi_i = \gamma\theta_1 + (\alpha\theta_1/2) - \varepsilon'_i(k, \gamma) - \varepsilon''_i(q, \alpha)/2$  ve zikzak KNT için  $\xi_i = [k + (q/2)](a/2) + [\gamma + (\alpha/2)](\theta_z/2) - \varepsilon'_i(k, \gamma) - \varepsilon''_i(q, \alpha)/2$  ifadeleri geçerlidir.  $i=1,2$  için  $Q_\rho, Q_\theta$ ,  $i=4,5$  için  $q_\rho, q_\theta$  ve  $i=3,6$  için  $Q_z, q_z$  bileşenlerinden bahsedilir. Toplam bağ bükümü için elektron-fonon etkileşme Hamiltoniyeni

$$H_{el-ph}^{BB} = \frac{J_1}{\sqrt{Nn}} \sum_{\vec{q}=(q,\alpha)} \sum_{\vec{k}=(k,\gamma)} \left\{ [C_{Ak+q,\gamma+\alpha}^\dagger C_{Bk\gamma} + C_{Bk+q,\gamma+\alpha}^\dagger C_{Ak\gamma}] \sum_{i=1}^6 [\underline{\chi}_I^{(i)} \cos(\zeta_i) + \underline{\chi}_{II}^{(i)} \cos(\xi_i)] \right. \\ \left. + [C_{Ak+q,\gamma+\alpha}^\dagger C_{Bk\gamma} - C_{Bk+q,\gamma+\alpha}^\dagger C_{Ak\gamma}] \sum_{i=1}^6 i [\underline{\chi}_I^{(i)} \sin(\zeta_i) + \underline{\chi}_{II}^{(i)} \sin(\xi_i)] \right\}$$

şeklinde yazılır. Burada,  $\underline{\chi}_{II}^{(1)} = -\underline{\chi}_I^{(1)} \exp[-\phi_1^0(q, \alpha)/2]$ ,  $\underline{\chi}_{II}^{(2)} = -\underline{\chi}_I^{(3)}$  ve  $\underline{\chi}_{II}^{(3)} = -\underline{\chi}_I^{(2)}$  bağıntıları geçerlidir. Örgü titreşimleri Fonon yaratıcı-yok edici operatörleri cinsinden ifade edildiğinde Hamiltoniyen

$$H_{el-ph}^{BB} = \sum_{\vec{q}=(q,\alpha)} \sum_{\vec{k}=(k,\gamma)} \sum_i \sum_{l=0}^1 M_i^{BB(l)}(\vec{q}, \vec{k}) \left[ C_{A,k+q,\alpha+\gamma}^\dagger C_{B,k\gamma} \right. \\ \left. + (-1)^l C_{B,k+q,\alpha+\gamma}^\dagger C_{A,k\gamma} \right] (a_{qi}^\dagger + a_{qi}) \quad (4.38)$$

formuna dönüşecektir. Koltuk ve zikzak KNT'ler için  $D_i^\pm$  elemanları Ek9'da tanımlanmak üzere  $M_i^{BB(l)}(\vec{q}, \vec{k})$  etkileşme genliği

$$M_i^{BB(l)}(\vec{q}, \vec{k}) = J_1 \left( \frac{\hbar}{nNM} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{D_i^\pm}{2} \frac{1}{\sqrt{\omega_i(\vec{q})}} \quad (4.39)$$

olarak bulunur.

#### 4.6.3 Elektron-fonon etkileşim Hamiltoniyeninde fonon kısımlarının köşegenleştirilmesi

Toplam Hamiltoniyen ile uyumlu olması için daha önce fonon Hamiltoniyenini köşegenleştirmek için kullanılan üniter dönüşümler, elektron-fonon etkileşmesindeki fonon yaratıcı-yokedici operatörlerine de uygulanmalıdır.

İlk üniter dönüşüm  $U_1$  uygulandıktan sonra etkileşimin fonon kısımları

$$a_{qi}^\dagger + a_{qi} \rightarrow \tilde{a}_{qi}^\dagger + \tilde{a}_{qi} = (\cosh 2\lambda_i - \sinh 2\lambda_i)^{1/2} (a_{qi}^\dagger + a_{qi}) \quad (4.40)$$

şeklinde dönüşür. Burada  $(\cosh 2\lambda_i - \sinh 2\lambda_i)^{1/2} = [\omega_i(\vec{q}) / \omega_i^{(0)}(q)]^{1/2}$  değerini alır ve bu etkileşimde yerine konduğunda  $M_i^{BB(l)}(\vec{q}, \vec{k})$ 'in içerdiği  $\omega_i(\vec{q})$  frekansı ortadan kalkmış olur. Raman frekansı  $\hbar\omega_0$  ile Hamiltoniyen boyutsuz hale getirildiğinde etkileşme Hamiltoniyenin  $i$ . bileşeni için

$$\begin{aligned} H_{el-ph,i}^{tot} = & \sum_{\vec{q} \equiv (q, \alpha)} \sum_{\vec{k} \equiv (k, \gamma)} \sum_{l=0}^1 \bar{M}_i^{T(l)}(\vec{q}, \vec{k}) \left[ C_{A,k+q, \gamma+\alpha}^\dagger C_{B,k\gamma} + (-1)^l C_{B,k+q, \gamma+\alpha}^\dagger C_{A,k\gamma} \right] (a_{qi}^\dagger + a_{qi}) \\ & + \sum_{j(\neq i)} \sum_{\vec{q} \equiv (q, \alpha)} \sum_{\vec{k} \equiv (k, \gamma)} \sum_{l=0}^1 \bar{M}_j^{T(l)}(\vec{q}, \vec{k}) \left[ C_{A,k+q, \gamma+\alpha}^\dagger C_{B,k\gamma} + (-1)^l C_{B,k+q, \gamma+\alpha}^\dagger C_{A,k\gamma} \right] (a_{qj}^\dagger + a_{qj}) \end{aligned} \quad (4.41)$$

ifadesi bulunur. Bu durumda etkileşme genliği

$$\bar{M}_n^{T(l)}(\vec{q}, \vec{k}) = \frac{J_1}{\hbar\omega_0} \left( \frac{\hbar}{nNM} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{2} (A_n^\pm + D_n^\pm) \frac{1}{\sqrt{\omega_n(\vec{q})}} \quad (4.42)$$

biçimini alır. Etkileşim Hamiltoniyenin ikinci teriminde sadece  $i \neq 3,6$  teriminden sıfırdan farklı terimler elde edilir. İkinci üniter dönüşüm bu Hamiltoniyenin fonon yaratıcı-yokedici parçalarına uygulanırsa

$$a_{qi}^\dagger + a_{qi} \rightarrow \tilde{a}_{qi}^\dagger + \tilde{a}_{qi} = \cos \Lambda (a_{qi}^\dagger + a_{qi}) - \sum_{j \neq i} \bar{\lambda}_j \sin \Lambda (a_{qj}^\dagger + a_{qj}) \quad (4.43)$$

$$a_{qj}^\dagger + a_{qj} \rightarrow \tilde{a}_{qj}^\dagger + \tilde{a}_{qj} = (a_{qj}^\dagger + a_{qj}) + \bar{\lambda}_j \sin \Lambda (a_{qi}^\dagger + a_{qi}) - \bar{\lambda}_j (1 - \cos \Lambda) \sum_{k(\neq j)} \bar{\lambda}_k (a_{qk}^\dagger + a_{qk})$$

bulunur. Etkileşimin  $i$ . kipi için etkileşme genlikleri

$$\mathfrak{M}_i^{T(l)}(\vec{q}, \vec{k}) = \cos \Lambda \bar{M}_i^{T(l)}(\vec{q}, \vec{k}) + \sum_{j(\neq i)} \bar{\lambda}_j \sin \Lambda \bar{M}_j^{T(l)}$$

$$\mathfrak{M}_j^{T(l)}(\vec{q}, \vec{k}) = \bar{M}_j^{T(l)}(\vec{q}, \vec{k}) - \bar{\lambda}_j \sin \Lambda \bar{M}_k^{T(l)}(\vec{q}, \vec{k}) - \sum_{k(\neq i, j)} \bar{\lambda}_j \bar{\lambda}_k (1 - \cos \Lambda) \bar{M}_k^{T(l)} \quad (4.44)$$

şeklindedir.  $F$ ,

$$F = \sum_{j \neq i}^6 \frac{1}{[\tilde{\omega}_i(\vec{q}) - \bar{\omega}_j^{(0)}(\vec{q})]^2} \left[ \frac{\tilde{\omega}_{ij}^{(0)}(\vec{q})}{2} \right]^2 \quad (4.45)$$

olmak üzere  $\sin \Lambda = \pm \sqrt{F/(1+F)}$  ve  $\cos \Lambda = \pm 1/\sqrt{1+F}$  biçimindedir. Etkileşme genliklerinde geçen  $\bar{\lambda}_j \sin \Lambda$  ifadesi ise

$$\bar{\lambda}_j \sin \Lambda = \frac{1}{\tilde{\omega}_i(\vec{q}) - \bar{\omega}_j^{(0)}(\vec{q})} \left[ \frac{\bar{\omega}_{ij}^{(0)}(\vec{q})}{2} \cos \Lambda + \Delta_j \sin \Lambda \right] \quad (4.46)$$

bağıntısından bulunur. Sonuç olarak birinci yakın komşuluk, ikinci yakın komşuluk ve radyal bağ bükümü etkileşmelerini içeren fonon Hamiltoniyeni ve birinci yakın komşuluk ve radyal bağ bükümü etkileşmelerini içeren elektron-fonon etkileşme Hamiltoniyeni ile oluşan Fröhlich tipi Hamiltoniyen

$$H = J_0 \sum_{j=(ml)} \sum_{\delta_i} \left[ C_{B,j+\delta_i}^\dagger C_{A,j} + C_{A,j}^\dagger C_{B,j+\delta_i} \right] + \sum_i H_i \quad (4.47)$$

şeklinde elde edilmiş olur. Etkileşme Hamiltoniyeninin  $i$ . bileşeni olan  $H_i$ ,

$$\begin{aligned} H_i = & \sum_{\vec{q}=(q,\alpha)} \hbar \tilde{\omega}_i(\vec{q}) \left( a_{qi}^\dagger a_{qi} + \frac{1}{2} \right) \\ & + \sum_{\vec{q}=(q,\alpha)} \sum_{\vec{k}=(k,\gamma)} \sum_{l=0}^1 \mathfrak{M}_i^{T(l)}(\vec{q}, \vec{k}) \left[ C_{A,k+q,\alpha+\gamma}^\dagger C_{B,k\gamma} + (-1)^l C_{B,k+q,\alpha+\gamma}^\dagger C_{A,k\gamma} \right] (a_{qi}^\dagger + a_{qi}) \\ & + \sum_{j \neq i} \sum_{\vec{q}=(q,\alpha)} \sum_{\vec{k}=(k,\gamma)} \sum_{l=0}^1 \mathfrak{M}_j^{T(l)}(\vec{q}, \vec{k}) \left[ C_{A,k+q,\alpha+\gamma}^\dagger C_{B,k\gamma} + (-1)^l C_{B,k+q,\alpha+\gamma}^\dagger C_{A,k\gamma} \right] (a_{qj}^\dagger + a_{qj}) \end{aligned} \quad (4.48)$$

biçimine sahiptir ve son  $j \neq i$  satırı köşegen terim değildir.

#### 4.7 Sıkı Bağ Hamiltoniyenin Köşegenleştirilmesi

Elektronik kısmın Hamiltoniyeni sıkı bağ hesabı ile

$$H_{el} = J_0 \sum_{\vec{k}=(k,\gamma)} \left[ C_{A,k,\gamma}^\dagger C_{B,k,\gamma} \Theta(\vec{k}) + \Theta^*(\vec{k}) C_{B,k,\gamma}^\dagger C_{A,k,\gamma} \right] \quad (4.49)$$

şeklinde yazılır. (Kandemir and Altanhan 2008). Burada  $\Theta(\vec{k})$  en yakın komşuluktaki üç atomun faz farkları toplamı olup

$$\Theta(\vec{k}) = \sum_{i=1}^3 e^{i\beta_i(\vec{k})} = |\Theta(\vec{k})| e^{i\zeta}, \quad |\Theta(\vec{k})| = \sqrt{1 + 4 \cos^2(kc) + 4 \cos(kc) \cos(\gamma\theta)} \quad (4.50)$$

ile verilir. Denklem 4.38'deki Hamiltoniyende fermiyon operatörleri içeren terimleri köşegenleştirmek için  $U_3 = \exp[S_3(\vec{k})]$  ve  $S_3(\vec{k}) = \lambda C_{A,k}^\dagger C_{B,k} - \lambda^* C_{B,k}^\dagger C_{A,k}$  olmak üzere üçüncü bir üniter dönüşüm yapılır. Fermiyon operatörleri dönüşüm altında  $\lambda = |\lambda| \exp(i\zeta)$  olmak üzere

$$\begin{aligned} \tilde{C}_{A,k} &= C_{A,k} \cos \sqrt{\lambda\lambda^*} + C_{B,k} \frac{\lambda}{\sqrt{\lambda\lambda^*}} \sin \sqrt{\lambda\lambda^*} = C_{A,k} \cos |\lambda| + C_{B,k} \exp(+i\zeta) \sin |\lambda| \\ \tilde{C}_{B,k} &= C_{B,k} \cos \sqrt{\lambda\lambda^*} - C_{A,k} \frac{\lambda}{\sqrt{\lambda\lambda^*}} \sin \sqrt{\lambda\lambda^*} = C_{B,k} \cos |\lambda| - C_{A,k} \exp(-i\zeta) \sin |\lambda| \end{aligned} \quad (4.51)$$

şeklinde dönüşürler. Elektronik kısımda bunlar yerine koyulursa

$$\begin{aligned} \tilde{H}_{el} &= J_0 \sum_{\vec{k}=(k,\gamma)} \left\{ C_{A,k,\gamma}^\dagger C_{B,k,\gamma} \exp(+i\zeta) \left[ \Theta_\gamma(\vec{k}) \exp(-i\zeta) \cos^2 |\lambda| - \Theta_\gamma^*(\vec{k}) \exp(+i\zeta) \sin^2 |\lambda| \right] \right. \\ &\quad + C_{B,k,\gamma}^\dagger C_{A,k,\gamma} \exp(-i\zeta) \left[ \Theta_\gamma^*(\vec{k}) \exp(+i\zeta) \cos^2 |\lambda| - \Theta_\gamma(\vec{k}) \exp(-i\zeta) \sin^2 |\lambda| \right] \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \sin 2|\lambda| \left[ \Theta_\gamma(\vec{k}) \exp(-i\zeta) + \Theta_\gamma^*(\vec{k}) \exp(+i\zeta) \right] \left[ -C_{A,k,\gamma}^\dagger C_{A,k,\gamma} + C_{B,k,\gamma}^\dagger C_{B,k,\gamma} \right] \right\} \end{aligned} \quad (4.52)$$

elde edilir.  $|\lambda| = \pi/4$  ve  $\zeta = \xi$  alınırsa  $\tilde{H}_{el}$  daki ilk iki terim sıfır olur ve Hamiltoniyen  $E^{(\pm)} = \pm J_0 \left| \Theta(\vec{k}) \right|$  enerjisine sahip olarak köşegenleşmiş olur. Kullanılan parametreler Bogoliubov dönüşümleriyle ilişkilidir ve elektronik kısmın taban durumu  $|\lambda|$  ve  $\zeta$  parametrelerine göre minimum yapılırsa köşegenleştirme için aynı koşul elde edilir. Bu durumda Denklem(4.52) deki Hamiltoniyen

$$H_{el} = \sum_{\vec{k}=(k,\gamma)} \left[ E^{(-)} C_{A,k,\gamma}^\dagger C_{A,k,\gamma} + E^{(+)} C_{B,k,\gamma}^\dagger C_{B,k,\gamma} \right] \quad (4.53)$$

şeklini alır. Aynı üniter dönüşüm elektron-fonon etkileşme Hamiltoniyenine uygulandığında  $l$  toplamı ortadan kalkar ve etkileşme Hamiltoniyeni

$$H_{el-ph}^{tot} = \sum_{\vec{q}} \sum_{\vec{k}} \left[ D_i(\vec{k}, \vec{q}) (a_{qi}^\dagger + a_{qi}) + \sum_{j(\neq i)} D_j(\vec{k}, \vec{q}) (a_{qj}^\dagger + a_{qj}) \right] \quad (4.54)$$

biçimini alır. Burada,  $D_l(\vec{k}, \vec{q})$  operatörü

$$D_l(\vec{k}, \vec{q}) = [L_l^{(-)} C_{B,k+q}^\dagger C_{B,k} - L_l^{(+)} C_{A,k+q}^\dagger C_{A,k}] + \exp(+i\xi) [L_l^{(+)} C_{A,k+q}^\dagger C_{B,k} + \exp(-i\xi) L_l^{(-)} C_{B,k+q}^\dagger C_{A,k}] \quad (4.55)$$

olarak tanımlanmıştır. Burada,  $L_l^{(\pm)}$  ve  $\Psi_\pm$  ise,  $L_l^{(\pm)} = \mathfrak{M}_l^{T(+)} \Psi_\pm^* \pm \mathfrak{M}_l^{T(-)} \Psi_\pm^*$  ve  $\Psi_\pm = \left\{ \exp[-i\xi(\vec{k})] \pm \exp[+i\xi(\vec{k} + \vec{q})] \right\} / 2$  şeklinde tanımlıdır. Elektron durumlarında  $\gamma = 0$  alınırsa  $\exp[-i\xi(\vec{k})] = 1$  ve  $\Psi_- = 0$ ,  $\Psi_+ = 1$  olur ki, son olarak bu durum için toplam Hamiltoniyeni

$$H = \sum_{\vec{k}} \left[ E^{(+)} C_{A,k}^\dagger C_{A,k} + E^{(-)} C_{B,k}^\dagger C_{B,k} \right] + \sum_i \sum_{\vec{q}} \left\{ \hbar \tilde{\omega}_i(\vec{q}) \left( a_{qi}^\dagger a_{qi} + \frac{1}{2} \right) + \sum_{\vec{k}} \left[ D_i(\vec{k}, \vec{q}) (a_{qi}^\dagger + a_{qi}) + \sum_{j(\neq i)} D_j(\vec{k}, \vec{q}) (a_{qj}^\dagger + a_{qj}) \right] \right\} \quad (4.56)$$

şeklinde yazmak mümkündür.

## 5. SONUÇLAR

Öncelikle, bu tezde zikzak KNT'ler için birinci yakın komşuluk etkileşme potansiyeli, ikinci yakın komşuluk etkileşme potansiyeli ve radyal bağ bükümü potansiyelini içeren klasik örgü titreşimleri Hamiltoniyeni elde edilmiş ve bu örgü titreşimleri Hamiltoniyeni kuantumlanarak fonon Hamiltoniyeni elde edilmiştir. Hamiltoniyen gerekli köşegenleştirmeler yapılarak  $\bar{H}_{ph} = \sum_{\vec{q}=(q,\alpha)} \sum_{i=1}^6 \tilde{\omega}_i(\vec{q})(a_i^\dagger a_i + a_i a_i^\dagger)$  olacak şekilde yazılmıştır ve  $\tilde{\omega}_i$  frekansları analitik olarak hesaplanmıştır. Bir KNT'ün birim hücresinde  $N = 2n$  karbon atomu bulunur ve fonon dallarının sayısı  $6N$  olmalıdır. Fonon kiplerinin belirlenebilmesi için KNT'lerin simetrilerinin bilinmesi gerekir (Damjanovi *c'* et al 1982, Damjanovi *c'* et al 1999, Milošević' et al 1997). Bir KNT  $\mathcal{G}[n]$  çizgi grubuna (çubuk grubu) aittir ve bunun  $D_{2nh}$  gruba izomorf  $\mathcal{G}[n]$  nokta grubu vardır.  $\Gamma$  noktasındaki indirgenemez temsilleri ise

$$\Gamma_{6N} = \Gamma_\alpha \otimes \Gamma_\nu$$

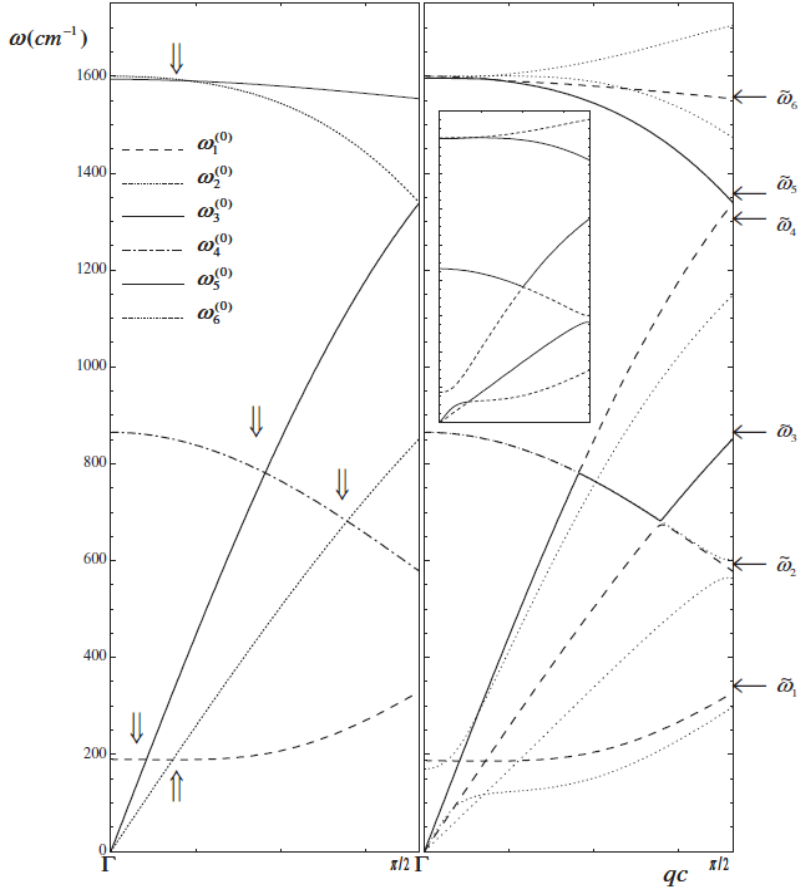
$$\Gamma_\alpha = A_{1g} \oplus A_{2g} \oplus B_{1u} \oplus B_{2u} + 2 \sum_{j=2,4,6}^{n-1} E_{jg} \oplus \sum_{j=1,3,5}^{n-1} E_{ju}$$

$$\Gamma_\nu = A_{2u} \oplus E_{1u}$$

ile verilir (Alon 2001).  $6N$  fonon kipi dönüşümleri bu  $D_{2nh}$  grubun indirgenemez temsillerine uyarlar ve bu kiplerden 8 Raman-aktif kip  $\Gamma_R = 2A_{1g} \oplus 2E_{1g} \oplus 4E_{2g}$  ve 3 infrared-aktif kip  $\Gamma_{IR} = 3E_{1u}$  ile temsil edilir (Rao et al 1997).

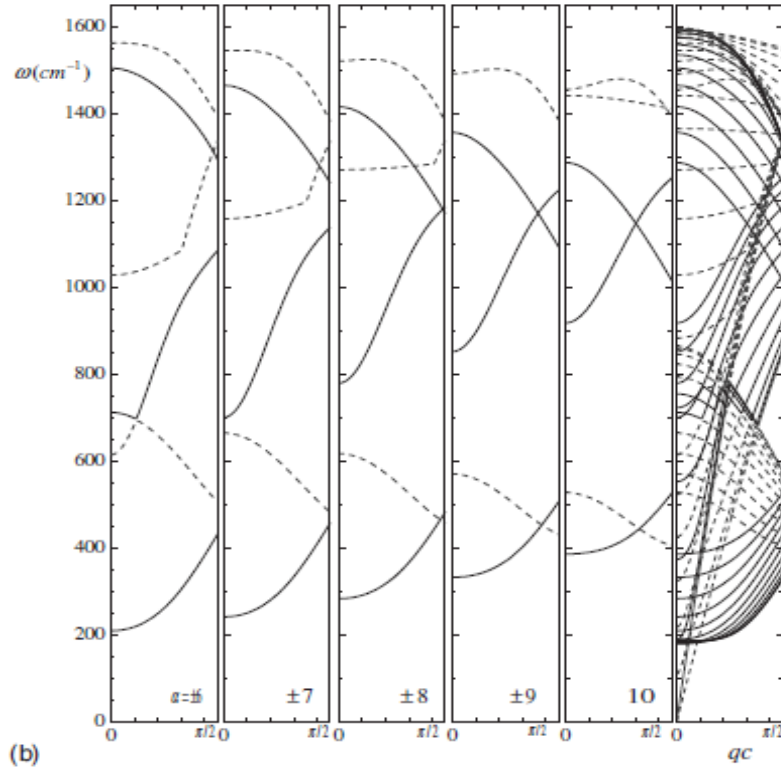
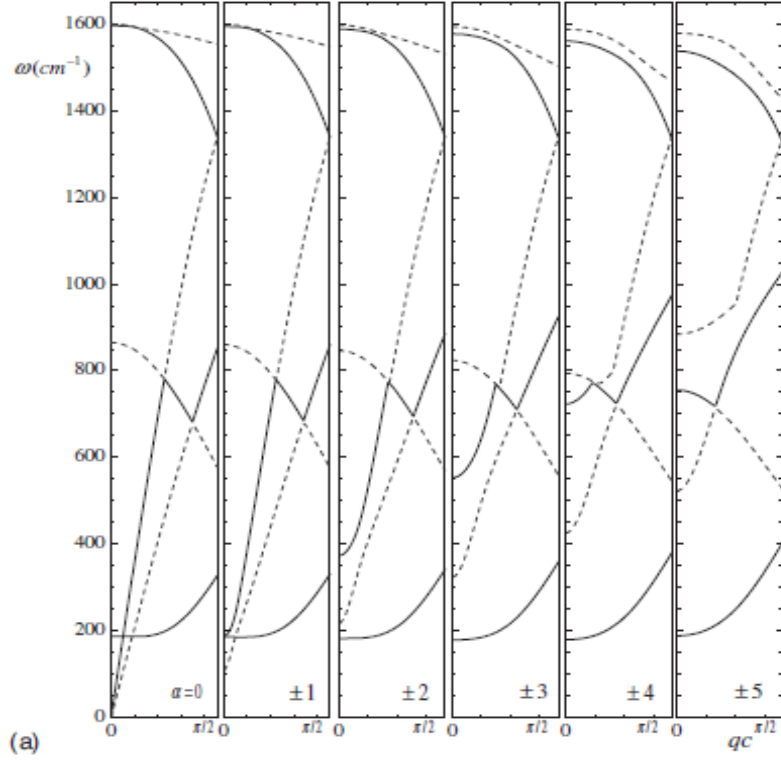
(10,10) luk koltuk tipi KNT ün fonon spektrumunda 66 kesikli dal görülür, bunlardan 12 kip non-dejenere ve 54 kip çift katlı dejenere olmak üzere 120 fonon dalı mevcuttur (Kandemir and Altanhan 2008). Şekil5.1 de (10,10) luk KNT için  $\alpha = 0$  durumunda fonon dağılımları verilmiştir. Burada iki akustik ve 4 optik dal olmak üzere toplam 6 tane dejenere olmayan fonon kipi görülmektedir. Şeklin sol panelinde birinci köşegenleştirmeden elde edilen dağılımlar verilmiştir, burada fonon dallarındaki kesişmeler yüzünden, Landau kesişmeme ilkesine göre ikinci bir köşegenleştirmeye

ihtiyaç olduğu görülmektedir. İkinci köşegenleştirme yapıldıktan sonra sağ paneldeki Fano problemine uyan sonuçlar elde edilmiştir, burada hala lineer olmayan terimler vardır ve birkaç fonon dalı hala kesişmektedir, bunun için de ek bir dönüşüm yapılabilir. Sol paneldeki sonuçlar klasik sonuçlarla (Mahan 2002) uyumludur.



Şekil 5.1  $\alpha = 0$  için birinci köşegenleştirme (sol panel),  
ikinci köşegenleştirme (sağ panel) sonuçları

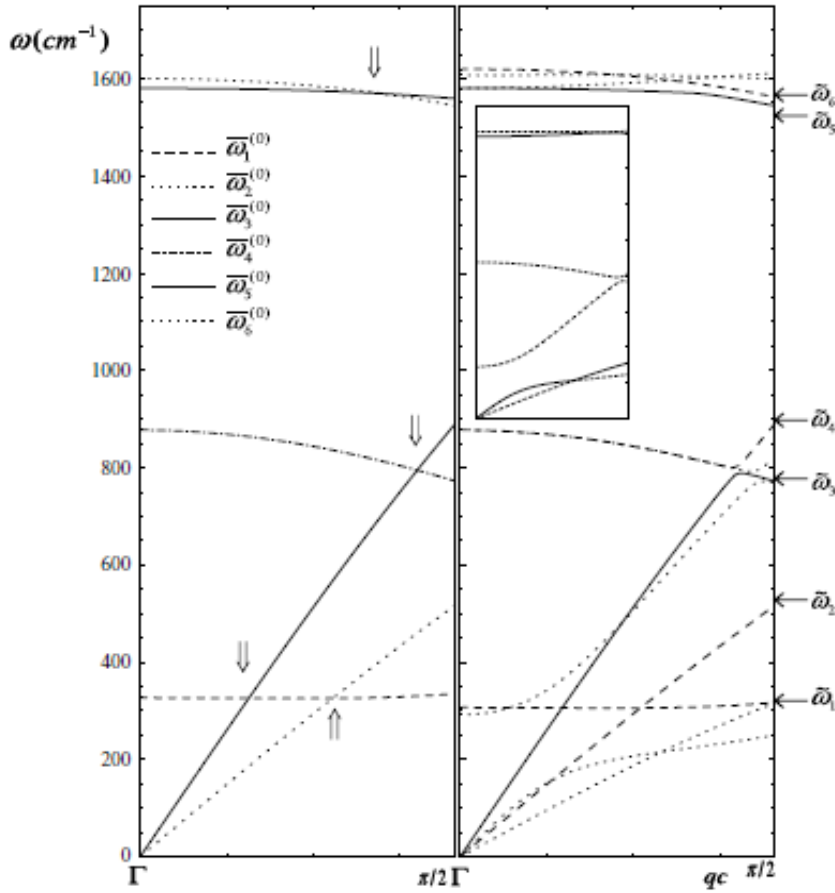
Şekil 5.2 de (10,10) luk KNT'de tüp çevresi boyunca  $\alpha = 0, \pm 1, \dots, \pm 10$  değerleri için fonon dağılımları çizilmiştir.



Şekil 5.2(a)  $\alpha = 0, \pm 1, \dots, \pm 5$  için fonon dağılımları

(b)  $\alpha = \pm 6, \dots, \pm 9, 10$  için fonon dağılımları ve bunların aynı düzlemde ifadesi

(10,10) luk KNT için  $\alpha = 0$  durumunda  $Q_z$  kuantizasyonundan kaynaklı boyuna akustik  $\tilde{\omega}_3$  ve  $Q_\theta$  kuantizasyonundan oluşan  $\tilde{\omega}_2$  burulma kipi enine akustiktir, bunlar  $q = 0$  da  $v_3 = 20.3 \text{ km/s}$  ve  $v_2 = 11.6 \text{ km/s}$  hızlara sahiptirler. Kalan dört optik kipten iki tanesi Raman aktif kiptir,  $q_\theta$  ve  $q_z$  bağıl koordinatlarından meydana gelirler ve  $\Gamma$  noktasında  $\tilde{\omega}_5 = 1600 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\tilde{\omega}_6 = 1593 \text{ cm}^{-1}$  frekanslara sahiptirler.  $\tilde{\omega}_1$  ve  $\tilde{\omega}_4$  optik kipleri sırasıyla  $Q_\rho$  ve  $q_\rho$  koordinatlarına sahiptir ve  $\bar{q} = 0$  civarında  $\tilde{\omega}_1 = 190 \text{ cm}^{-1}$  ve  $\tilde{\omega}_4 = 865 \text{ cm}^{-1}$  değerlerinde olurlar.

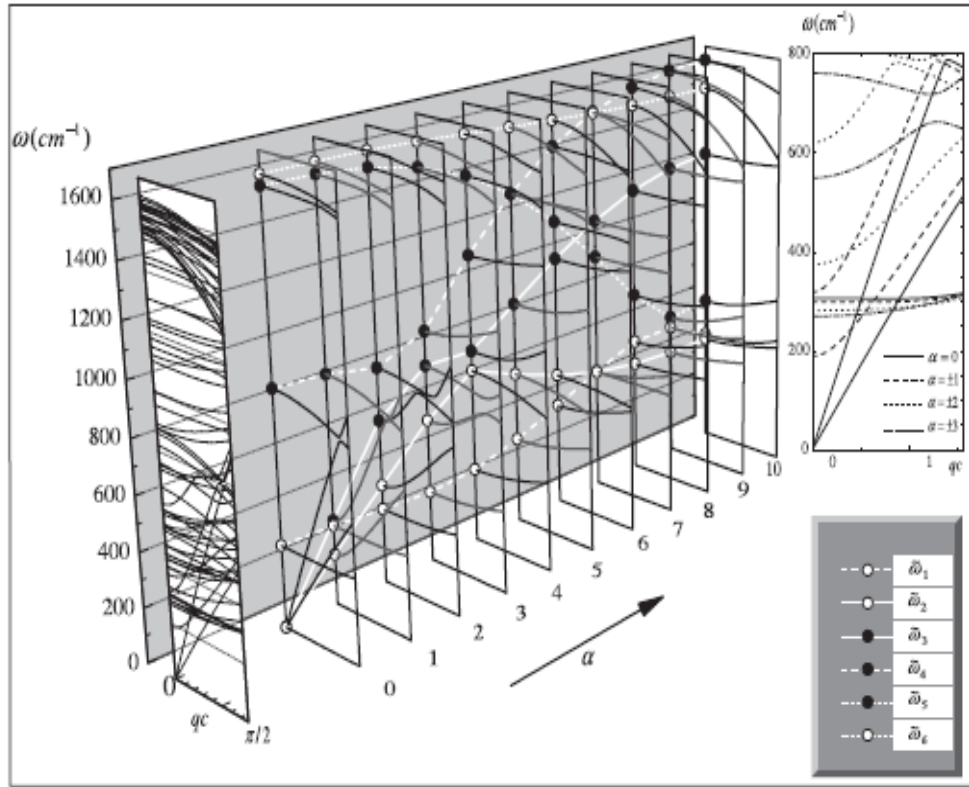


Şekil 5.3 (10,0) zikzak KNT de  $\alpha = 0$  için fonon dağılımı bağıntıları

Şekil 5.3'te zikzak (10,0) lık KNT de  $\alpha = 0$  için fonon dağılımları verilmiştir. (10,0) zikzak KNT için, Şekil 5.3'ün sol paneli birinci köşegenleştirme sonuçlarından elde

edilmiştir ve klasik Hamiltoniyenden (Mahan 2002) elde edilen sonuçlarla tutarlıdır. Ancak dağılımlara bakıldığında yine fonon dallarının kesiştiği görülmektedir. Landau kesişmeme teoremine göre bunların olmaması gerekir ve bu nedenle ikinci bir kanonik dönüşüme ihtiyaç duyulur. İkinci dönüşümden elde edilen sonuçlar sağ panelde verilmiştir ve fonon dallarının birbirinden ayrıldığı görülür.

Şekil 5.4 de (10,0) KNT de  $\alpha = 0,1,\dots,10$  için fonon kipleri verilmiştir.  $\alpha$  tüp çevresince kesikli değerler alır,  $\alpha = 0$  ve  $\alpha = 10$  dejenere değil iken  $\alpha = 1,2,\dots,9$  çift katlı dejenere dir ve buradan da toplam 120 fonon dalı olduğu görülür. Literatürde fonon dağılım bağıntıları, bütün dağılımların  $\alpha = 0$  'a izdüşümleri olarak çizilir. İlk tabaka bunu ifade etmektedir.



Şekil 5.4 (10,0) zikzak KNT de  $\alpha = 0,1,\dots,10$  için fonon kipleri

$\alpha = 0$  için altı tane dejenere olmayan kip vardır ve bunların ikisi akustik diğer dört tanesi optik kiptir. Akustik kiplerden biri  $\tilde{\omega}_3$  tür ve  $Q_z$  bileşeninin kuantizasyonundan

meydana gelir, boyuna akustiktir ve  $q=0$  civarında hızı  $v=22.35\text{km/s}$  dir.  $Q_\theta$  kuantizasyonundan oluşan  $\tilde{\omega}_2$  burulma kipi enine akustiktir ve  $q=0$ 'da hızı  $v=12.74\text{km/s}$  dir.  $\omega_5$  ve  $\omega_6$ ,  $q_\theta$  ve  $q_z$  bileşenlerinin kuantizasyonundan ortaya çıkar ki sırasıyla  $q=0$ 'da  $1600\text{cm}^{-1}$  ve  $1580.30\text{cm}^{-1}$  değerlerinde Raman aktif kiplerdir.  $\tilde{\omega}_1$  optik kiptir,  $Q_\rho$  kuantizasyonundan kaynaklanır, nefes alıp-verme kipi olarak adlandırılır  $q=0$ 'da  $326.76\text{cm}^{-1}$  değerindedir.  $\tilde{\omega}_4$  optik kiptir,  $q=0$ 'da  $877.13\text{cm}^{-1}$  değerindedir.

Fonon Hamiltoniyeninde yapılan ilk köşegenleştirme ile  $a_{qi}^2$  ve  $a_{qi}^{\dagger 2}$  içeren terimlerin  $i$ .kipin fonon frekansına katkısı hesaplanmıştır. İkinci köşegenleştirme ile  $i \neq j \neq k$  durumlarında  $a_{qj}^\dagger a_{qj}$ ,  $a_{qi}^\dagger a_{qj}$ ,  $a_{qj}^\dagger a_{qk}$  terimlerinin ve bunların eşleniklerinin  $\tilde{\omega}_i^{(0)}$ 'a getireceği düzeltmeler hesaplanmıştır.

Koltuk ve zikzak KNT için elektron-fonon etkileşmeleri yazılarak köşegenleştirilmeleri yapıldıktan sonra fonon Hamiltoniyenine eklenmiştir ve Fröhlich tipi Hamiltoniyen elde edilmiştir. Elektron fonon etkileşmeleri birinci yakın komşuluk ve radyal bağ bükülmesi etkileşmeleri ele alınarak yazılmıştır. Son olarak elektronik kısmın kuantizasyonu yapılarak Denklem 4.56'da verilen nanotüpler için Hamiltoniyen elde edilmiştir.

## KAYNAKLAR

- Alon, O. E., 2001 Phys. Rev B 63, 201403 (R)
- Bethune, D. S., Klang, C. H., Viries, M. S., Gorman, G., Savoy, R., Vazquez, L., and Beyers 1993 Nature (London) 365, 605
- Bonard, J. M., Kind, H., Stokli, T. and Nilsson, L. O.2001 Solid State Electronics 45893
- Charlier, J. C., Gonze, X., Michenaud, J. P., 1994 Carbon, 32, 289
- Collis, G. P., Zettl, A., Bando, H., Thess, A., Smalley, R. E. 1997 Science 278 100
- Cui, J. B., Sordan, R., Burghard, M. and Kern, K., 2002 Appl. Phys. Lett 81, 3260
- Damnjanović, M., and Vujičić, M. 1982 Phys. Rev B 25,6987
- Damnjanović, M., Millošević, I., Vuković, T. and Sredanović, R. 1999 Phys. Rev B 60,2728
- Dresselhaus, M. S. and Eklund, P., C. 2000 Adv. Phys. 49, 705
- Fano, U. 1961 Phys. Rev. 124,1866
- Fano, U. and Cooper, J. W. 1968 Rev. Mod. Phys. 40, 441
- Iijima, S. (1991) Nature (London) 354, 56
- Iijima, S. and Ichihashi, T. 1993 Nature (London) 363, 603
- Jeon, G. S., Mahan, G. D. 2005 Phys Rev B 72, 155415
- Jishi, R. A., Venkataraman, L., Dresselhaus, M. S. and Dresselhaus, G. 1993 Chem. Phys.Lett. 209, 77
- Jishi, R. A., Dresselhaus, M. S. and Dresselhaus, G. 1993 Phys Rev B 48, 11385
- Kandemir, B. S. and Altanhan, T. 2008 Phys Rev B 77, 045426
- Kandemir, B. S. and Keskin, M. 2008 J.Phys.: Cond. Matt. 20, 325222
- Kim, P., Lieber, C. M. 1999 Science 286, 2148
- Kong, J., Franklin, N. R., Zhou, C., Chapline, M. G., Peng, S., Cho, K. and Dai, H. 2000 Science287, 622
- Lazeri, M., Piscanec, S., Mauri, F., Ferrari, A.C. and Robertson, J. 2006 Phys Rev B 73, 155426
- Li, G. D., Wang, C. T. and Sheng, P. 2001 Science 292, 2462
- Mahan, G. D. 2002 Phys Rev B 65, 235402
- Mahan, G. D. 2003 Phys Rev B 68, 125409
- Millošević, I., Živanović, R. and Damnjanović, M. 1997 Polymer 38, 4445

- Olk, C. H. and Heremans, J. P. *J. Mater. Res.* 1994 **9**,259
- Postma, H. W., Teepen, T. F., Yao, Z., Grifoni, M. and Dekker, C. 2001 *Science* **293**,76
- Rao, A. M., Richter, E., Bandow, S., Chase, B., Eklund, P. C., Williams, K. W, Menon, M,Subbaswamy K R, Thess A, Smalley R E, Dresselhaus G, Dresselhaus M S  
1997 *Science* **275**,187
- Saito, R., Dresselhaus, G., Dresselhaus M. S., 1998 *Physical Properties of Carbon (Nanotubes Imperial College Press, London)*
- Saito, R., Gruneis, A., Samsonidze, G., Brar, V. W., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M. S., Jorio A, Cancado L C, Fantini C, Pimenta M A 2003 *New J Phys* **5**, 157
- Suzuura, H. and Ando, T. 2002 *Phys Rev B* **60**, 2728
- Tang, Z. K., Zhang, L., Wang, N., Zhang, X. X., Wen, G. H., Li, G. D., Wang, J. N., Chan, C. T. and Sheng, P. 2001 *Science* **292**, 2462
- Tans, S. J., Devoret, M. H., Dai, H., Thess, A., Smalley, R. E., Geerlings, L. J., and Dekker, C. 1997 *Nature (London)* **386**, 474
- Wagner, R. 1986 *Unitary Transformations in Condensed Matter Physics (Elsevier Science, Amsterdam)*
- White, C. T., Robertson, D. H. and Mintmire, J. W. 1993 *Phys. Rev B* **47**, 5485
- White, C. T. and Todorov, T. N. 1998 *Nature (London)* **323**, 240
- Wildöer, J. W. G., Venema, L. C., Rinzler, A. G., Smalley, R. E. and Dekker, C. 1998 *Nature(London)* **391**, 59
- Woods, L. M., Mahan, G. D. 2000 *Phys. Rev. B* **61**, 10651

## EKLER

<b>Ek1:Koltuk Nanotüpler İçin İkinci Yakın Komşuluk Birim Vektörleri ve Faz Farkları.....</b>	<b>73</b>
<b>Ek2:Koltuk Nanotüpte Birinci ve İkinci Yakın Komşuluklar İçin <math>\tilde{\chi}_i</math> ' ler ve Matris Elemanları.....</b>	<b>74</b>
<b>Ek3:Koltuk Nanotüp İçin Etkileşim Potansiyellerinin Matris Elemanları.....</b>	<b>75</b>
<b>Ek4 : Radyal Bağ Bükümü Potansiyelinin Matris Elemanları.....</b>	<b>77</b>
<b>Ek5: Zikzak Karbon Nanotüpler İçin İkinci Komşuluk Birim Vektörleri ve İlk İki Yakın Komşuluk İçin <math>\tilde{\chi}_i</math> İfadeleri.....</b>	<b>78</b>
<b>Ek6: Zikzak Karbon Nanotüpler İçin Potansiyel Fonksiyonlarının Matris Elemanları.....</b>	<b>80</b>
<b>Ek7: Koltuk ve Zikzak Nanotüp İçin Fonon Frekanslarındaki <math>\tilde{A}_{ij}</math> Matris Elemanları.....</b>	<b>82</b>
<b>Ek8:İkinci Köşegenleştirmeden Sonra Köşegen Dışı Terimlerin Katsayıları.....</b>	<b>85</b>
<b>Ek9: Koltuk ve Zikzak KNT'ler için Elektron-Fonon etkileşmesi Matris Elemanları.....</b>	<b>87</b>

## Ek1: Koltuk Nanotüpler İçin İkinci Yakın Komşuluk Birim Vektörleri ve Faz Farkları

İkinci yakın komşuluktaki altı tane  $A$  tipi karbon atomu ile merkezdeki  $A$  tipi karbon atomu arasındaki birim vektörler  $\hat{\delta}_i = [\vec{R}_{A,ml}^{(i)} - \vec{R}_{A,ml}] / \sqrt{3}a$  denklemiyle bulunur:

$$\begin{aligned}
 \hat{\delta}_1 &= \frac{\sqrt{3}}{2} \left[ -\sin\left(\theta_{ml} + \frac{\tilde{\theta}}{2}\right), \cos\left(\theta_{ml} + \frac{\tilde{\theta}}{2}\right), \frac{1}{\sqrt{3}} \right] \\
 \hat{\delta}_2 &= (0, 0, 1), \quad \hat{\delta}_5 = (0, 0, -1) \\
 \hat{\delta}_3 &= \frac{\sqrt{3}}{2} \left[ \sin\left(\theta_{ml} - \frac{\tilde{\theta}}{2}\right), \cos\left(\theta_{ml} - \frac{\tilde{\theta}}{2}\right), \frac{1}{\sqrt{3}} \right] \\
 \hat{\delta}_4 &= \frac{\sqrt{3}}{2} \left[ \sin\left(\theta_{ml} - \frac{\tilde{\theta}}{2}\right), -\cos\left(\theta_{ml} - \frac{\tilde{\theta}}{2}\right), -\frac{1}{\sqrt{3}} \right] \\
 \hat{\delta}_6 &= \frac{\sqrt{3}}{2} \left[ -\sin\left(\theta_{ml} + \frac{\tilde{\theta}}{2}\right), \cos\left(\theta_{ml} + \frac{\tilde{\theta}}{2}\right), -\frac{1}{\sqrt{3}} \right]
 \end{aligned} \tag{E1.1}$$

İkinci yakın komşuluk örgü titreşimleri

$$Q_{A\beta, j+\delta_i} = \sum_{\vec{q}} Q_{A\beta}^{(i)}(\vec{q}) \exp[i(qcl + \alpha\theta_j + \phi_i)] / \sqrt{Nn}$$

olmak üzere faz farkları Şekil3.1 yardımıyla

$$\phi_i = \begin{cases} \alpha\tilde{\theta} + qc, & i=1 \text{ ve } -\alpha\tilde{\theta} - qc, & i=4 \\ 2qc, & i=2 \text{ ve } -2qc, & i=5 \\ -\alpha\tilde{\theta} + qc, & i=3 \text{ ve } \alpha\tilde{\theta} - qc, & i=6 \end{cases} \tag{E1.2}$$

olarak bulunur.

## Ek2:Koltuk Nanotüpte Birinci ve İkinci Yakın Komşuluklar için $\tilde{\chi}_i$ ler ve Matris Elemanları

Birinci yakın komşuluklar için  $\chi_{\hat{q},j}^{(i)} = \hat{\delta}_i \cdot (\vec{Q}_B^{(i)} - \vec{Q}_A) = e^{i(qcl+\alpha\theta_j)} \tilde{\chi}^{(i)}$  tanımında (E1.1) de verilen birim vektörler ve (3.12)-(3.13) örgü titreşimleri kullanılarak aşağıdaki ifadeler bulunur. Örnek olarak birinci yakın komşuluktaki  $B_1$  atomu için aşağıdaki gibi bulunur:

$$\begin{aligned} \tilde{\chi}^{(1)} = & [-\text{Sin}(\theta_{ml} + \theta_1 / 2), \text{Cos}(\theta_{ml} + \theta_1 / 2), 0] \\ & \cdot \{ [\mathcal{Q}_{B\rho} \text{Cos}(\theta_{ml} + \theta_1) - \mathcal{Q}_{B\theta} \text{Sin}(\theta_{ml} + \theta_1)] e^{i\phi^0} - [\mathcal{Q}_{A\rho} \text{Cos}(\theta_{ml}) - \mathcal{Q}_{A\theta} \text{Sin}(\theta_{ml})], \\ & [\mathcal{Q}_{B\rho} \text{Sin}(\theta_{ml} + \theta_1) - \mathcal{Q}_{B\theta} \text{Cos}(\theta_{ml} + \theta_1)] e^{i\phi^0} - [\mathcal{Q}_{A\rho} \text{Sin}(\theta_{ml}) - \mathcal{Q}_{A\theta} \text{Cos}(\theta_{ml})], \mathcal{Q}_{Bz} e^{i\phi^0} - \mathcal{Q}_{Az} \} \end{aligned}$$

Bu ifade düzenlenirse

$$\tilde{\chi}^{(1)} = e^{i\phi^0} (s_1^0 \mathcal{Q}_{B\rho} + c_1^0 \mathcal{Q}_{B\theta}) + (s_1^0 \mathcal{Q}_{A\rho} + c_1^0 \mathcal{Q}_{A\theta}) \quad (\text{E2.1})$$

şeklinde yazmak mümkündür. Burada,  $j=1,2$  için  $s_j^0 = \sin(\theta_j / 2)$ ,  $c_j^0 = \cos(\theta_j / 2)$  olarak tanımlanmıştır. Benzer şekilde birinci yakın komşuluk  $B_2$  ve  $B_3$  atomları için geçerli ifadeler

$$\begin{aligned} \tilde{\chi}^{(2)} = & \frac{1}{2} \left[ e^{i\phi_2^0} (s_2^0 \mathcal{Q}_{B\rho} - c_2^0 \mathcal{Q}_{B\theta} + \sqrt{3} \mathcal{Q}_{Bz}) + (s_2^0 \mathcal{Q}_{A\rho} + c_2^0 \mathcal{Q}_{A\theta} - \sqrt{3} \mathcal{Q}_{Az}) \right] \\ \tilde{\chi}^{(3)} = & \frac{1}{2} \left[ e^{i\phi_3^0} (s_2^0 \mathcal{Q}_{B\rho} - c_2^0 \mathcal{Q}_{B\theta} - \sqrt{3} \mathcal{Q}_{Bz}) + (s_2^0 \mathcal{Q}_{A\rho} + c_2^0 \mathcal{Q}_{A\theta} + \sqrt{3} \mathcal{Q}_{Az}) \right] \end{aligned} \quad (\text{E2.2})$$

olarak elde edilir. İkinci yakın komşuluktaki altı A tipi atom için,  $\chi_{\hat{q},j}^{(i)} = \hat{\delta}_i \cdot (\vec{Q}_A^{(i)} - \vec{Q}_A) = e^{i(qcl+\alpha\theta_j)} \tilde{\chi}^{(i)}$  tanımı kullanılır. (E1.1) den birim vektörler ve (3.12)-(3.14) ten örgü titreşimleri tanımda yerine konulursa ikinci komşuluk için ifadeler

$$\begin{aligned}
\tilde{\chi}^{(1)} &= \sqrt{3}e^{i\phi_1/2}(\tilde{s}^0 C_1 Q_{A\rho} + i\tilde{c}^0 S_1 Q_{A\theta} + \frac{1}{\sqrt{3}}iS_1 Q_{Az}) \\
\tilde{\chi}^{(2)} &= 2iS_2 e^{i\phi_2/2} Q_{Az} \\
\tilde{\chi}^{(3)} &= \sqrt{3}e^{i\phi_3/2}(\tilde{s}^0 C_3 Q_{A\rho} - i\tilde{c}^0 S_3 Q_{A\theta} + \frac{1}{\sqrt{3}}iS_3 Q_{Az}) \\
\tilde{\chi}^{(4)} &= \sqrt{3}e^{i\phi_4/2}(\tilde{s}^0 C_4 Q_{A\rho} - i\tilde{c}^0 S_4 Q_{A\theta} - \frac{1}{\sqrt{3}}iS_4 Q_{Az}) \\
\tilde{\chi}^{(5)} &= -2iS_5 e^{i\phi_5/2} Q_{Az} \\
\tilde{\chi}^{(6)} &= \sqrt{3}e^{i\phi_6/2}(\tilde{s}^0 C_6 Q_{A\rho} + i\tilde{c}^0 S_6 Q_{A\theta} - \frac{1}{\sqrt{3}}iS_6 Q_{Az})
\end{aligned} \tag{E2.3}$$

olarak bulunur. Burada,  $j=1,2,\dots,6$  için  $S_j = \sin(\phi_j/2)$ ,  $C_j = \cos(\phi_j/2)$  ve  $\tilde{s}^0 = \sin(\tilde{\theta}/2)$ ,  $\tilde{c}^0 = \cos(\tilde{\theta}/2)$  olarak tanımlanmıştır.

### Ek3:Koltuk Nanotüp İçin Etkileşim Potansiyellerinin Matris Elemanları

$m\omega^2 / K_1 = \Omega^2$ ,  $i = A, B$  ve  $\beta = (\rho, \theta, z)$  olmak üzere (3.19) da verilen  $V_1$  potansiyelinin matris elemanları  $\partial V_1 / \partial Q_{i\beta}^*$  ile hesaplanır. Köşegen matris elemanları

$$\begin{aligned} A_{11}^{(1)} &= A_{44}^{(1)} = (s_1^0)^2 + \frac{1}{2}(s_2^0)^2 \\ A_{22}^{(1)} &= A_{55}^{(1)} = (c_1^0)^2 + \frac{1}{2}(c_2^0)^2 \\ A_{33}^{(1)} &= A_{55}^{(1)} = \frac{3}{2} \end{aligned} \quad (E3.1)$$

şeklinde bulunur ve köşegen dışında bulunan sıfırdan farklı matris elemanları ise

$$\begin{aligned} A_{12}^{(1)} &= A_{45}^{(1)} = s_1^0 c_1^0 + s_2^0 c_2^0 \\ A_{14}^{(1)} &= (s_1^0)^2 e^{i\alpha\theta_1} + \frac{1}{2}(s_2^0)^2 e^{-i\alpha\theta_2} c_q^0 \\ A_{15}^{(1)} &= -A_{24}^{(1)} = s_1^0 c_1^0 e^{i\alpha\theta_1} - \frac{1}{2}s_2^0 c_2^0 e^{-i\alpha\theta_1} c_q^0 \\ A_{16}^{(1)} &= -A_{34}^{(1)} = i \frac{\sqrt{3}}{2} s_2^0 e^{-i\alpha\theta_2} s_q^0 \\ A_{25}^{(1)} &= -(c_1^0)^2 e^{i\alpha\theta_1} - \frac{1}{2}(c_2^0)^2 e^{-i\alpha\theta_2} c_q^0 \\ A_{26}^{(1)} &= A_{35}^{(1)} = i \frac{\sqrt{3}}{2} c_2^0 e^{-i\alpha\theta_2} s_q^0 \\ A_{36}^{(1)} &= -\frac{3}{2} e^{-i\alpha\theta_2} c_q^0 \end{aligned} \quad (E3.2)$$

biçimindedir. Burada,  $s_1^0 = \sin(\theta_1 / 2)$ ,  $c_1^0 = \cos(\theta_1 / 2)$ ,  $s_2^0 = \sin(\theta_2 / 2)$ ,  $c_2^0 = \cos(\theta_2 / 2)$ ,  $s_q^0 = \sin qc$  ve  $c_q^0 = \cos qc$  olarak tanımlanmıştır.

$V_2$  ikinci yakın komşuluk etkileşim potansiyeli elemanları benzer biçimde  $m\omega^2 / K_2 = \Omega^2$ ,  $i = A, B$  ve  $\beta = (\rho, \theta, z)$  olmak üzere  $\partial V_2 / \partial Q_{i\beta}^*$  ile hesaplanır ve sıfırdan farklı matris elemanları aşağıdaki gibi bulunur:

$$\begin{aligned}
A_{11}^{(2)} &= A_{44}^{(2)} = 6(\tilde{s}^0)^2 (1 + c_q^0 \tilde{c}_\alpha^0) \\
A_{22}^{(2)} &= A_{55}^{(2)} = 6(\tilde{c}^0)^2 (1 - c_q^0 \tilde{c}_\alpha^0) \\
A_{33}^{(2)} &= A_{66}^{(2)} = 2(1 - c_q^0 \tilde{c}_\alpha^0 + 4(s_q^0)^2) \\
A_{12}^{(2)} &= A_{45}^{(2)} = 6i\tilde{s}^0 \tilde{c}^0 \tilde{s}_\alpha^0 c_q^0 \\
A_{13}^{(2)} &= A_{46}^{(2)} = 2i\sqrt{3}\tilde{s}^0 \tilde{c}_\alpha^0 s_q^0 \\
A_{23}^{(2)} &= A_{56}^{(2)} = 2\sqrt{3}\tilde{c}^0 s_\alpha^0 s_q^0
\end{aligned} \tag{E3.3}$$

Burada,  $\tilde{c}_\alpha = \cos(\alpha\tilde{\theta})$  ve  $\tilde{s}_\alpha = \sin(\alpha\tilde{\theta})$  ile tanımlıdır.

#### Ek4 : Radyal Bağ Bükümü Potansiyelinin Matris Elemanları

Radyal bağ bükümü potansiyel fonksiyonu için elde edilen sıfırdan farklı matris elemanları

$$\begin{aligned}
 A_{11}^{(3)} &= A_{44}^{(3)} = |D_1|^2 + |D_3|^2 = 2(c_1^0)^2 + 4(c_2^0)^2 \left(1 + (c_q^0)^2\right) + 4c_1^0 c_2^0 (1 + \tilde{c}_\alpha^0 c_q^0) \\
 A_{22}^{(3)} &= A_{55}^{(3)} = |D_2|^2 = (s_1^0)^2 \left(1 - 2\tilde{c}_\alpha^0 c_q^0 + (c_q^0)^2\right) \\
 A_{12}^{(3)} &= -A_{45}^{(3)*} = D_1^* D_2 = s_1^0 \left[ c_1^0 (1 - \tilde{c}_\alpha^0 c_q^0) - i c_q^0 \tilde{s}_\alpha^0 (c_1^0 + 2c_2^0) - 2c_2^0 (c_q^0)^2 + 2c_2^0 c_q^0 \tilde{c}_\alpha^0 \right] \quad (E4.1) \\
 A_{14}^{(3)} &= -D_1^* (D_3 + D_3^*) e^{i\alpha\theta_1} = -2(c_1^0 + 2c_2^0) (c_1^0 e^{i\alpha\theta_1} + 2c_2^0 c_q^0 e^{-i\alpha\theta_2}) \\
 A_{15}^{(3)} &= -A_{24}^{(3)} = D_2^* D_3^* e^{i\alpha\theta_1} = s_1^0 (c_1^0 + 2c_2^0) (e^{i\alpha\theta_1} - c_q^0 e^{-i\alpha\theta_2})
 \end{aligned}$$

olarak kolaylıkla bulunur. Yeni tanımlanan  $D_i$  'ler ise  $i = 1, 2, 3$  olmak üzere

$$\begin{aligned}
 D_1 &= c_1^0 + 2c_2^0 c_q^0 e^{i\alpha\tilde{\theta}} \\
 D_2 &= s_2^0 \left[ 1 - c_q^0 e^{i\alpha\tilde{\theta}} \right] \\
 D_3 &= c_1^0 + 2c_2^0
 \end{aligned} \quad (4.2)$$

şeklindedirler.

**Ek5: Zikzak Karbon Nanotüpler İçin İkinci Komşuluk Birim Vektörleri ve İlk İki Yakın Komşuluk İçin  $\tilde{\chi}_i$  İfadeleri**

Zikzak KNT'ler için ikinci yakın komşuluk birim vektörleri

$$\begin{aligned}
 \hat{\delta}_1 &= \left[ -\sin\left(\theta_{ml} + \frac{\theta_z}{2}\right), \cos\left(\theta_{ml} + \frac{\theta_z}{2}\right), 0 \right] \\
 \hat{\delta}_2 &= \frac{1}{2} \left[ -\sin\left(\theta_{ml} + \frac{\theta_z}{4}\right), \cos\left(\theta_{ml} + \frac{\theta_z}{4}\right), \sqrt{3} \right] \\
 \hat{\delta}_3 &= \frac{1}{2} \left[ \sin\left(\theta_{ml} - \frac{\theta_z}{4}\right), -\cos\left(\theta_{ml} - \frac{\theta_z}{4}\right), \sqrt{3} \right] \\
 \hat{\delta}_4 &= \left[ \sin\left(\theta_{ml} - \frac{\theta_z}{2}\right), -\cos\left(\theta_{ml} - \frac{\theta_z}{2}\right), 0 \right] \\
 \hat{\delta}_5 &= \frac{1}{2} \left[ \sin\left(\theta_{ml} - \frac{\theta_z}{4}\right), -\cos\left(\theta_{ml} - \frac{\theta_z}{4}\right), -\sqrt{3} \right] \\
 \hat{\delta}_6 &= \frac{1}{2} \left[ -\sin\left(\theta_{ml} + \frac{\theta_z}{4}\right), \cos\left(\theta_{ml} + \frac{\theta_z}{4}\right), -\sqrt{3} \right]
 \end{aligned} \tag{E5.1}$$

şeklinde elde edilir. Birinci yakın komşuluk için Denklem 3.15'ten bulunan ifadeler

$$\begin{aligned}
 \tilde{\chi}^{(1)} &= \frac{\sqrt{3}}{2} \left\{ e^{i\phi_1^0} \left[ s_z \mathcal{Q}_{B\rho} + c_z \mathcal{Q}_{B\theta} + \frac{1}{\sqrt{3}} \mathcal{Q}_{Bz} \right] + s_z \mathcal{Q}_{A\rho} - c_z \mathcal{Q}_{A\theta} - \frac{1}{\sqrt{3}} \mathcal{Q}_{Az} \right\} \\
 \tilde{\chi}^{(2)} &= \frac{\sqrt{3}}{2} \left\{ e^{i\phi_2^0} \left[ s_z \mathcal{Q}_{B\rho} - c_z \mathcal{Q}_{B\theta} + \frac{1}{\sqrt{3}} \mathcal{Q}_{Bz} \right] + s_z \mathcal{Q}_{A\rho} + c_z \mathcal{Q}_{A\theta} - \frac{1}{\sqrt{3}} \mathcal{Q}_{Az} \right\} \\
 \tilde{\chi}^{(3)} &= - \left[ e^{i\phi_3^0} \mathcal{Q}_{Bz} - \mathcal{Q}_{Az} \right]
 \end{aligned} \tag{E.5.2}$$

biçiminde olacaktır. Bu denklemlerde  $\phi_i^0$  faz çarpanları birinci yakın komşuluk için tanımlıdır. Burada,  $s_z = \sin(\theta_z/4)$  ve  $c_z = \cos(\theta_z/4)$  şeklinde tanımlıdır.

İkinci yakın komşuluk için ise

$$\begin{aligned}
\tilde{\chi}^{(1)} &= 2e^{i\frac{\phi}{2}} \left[ \tilde{s}_z C_1 Q_{A\rho} + i\tilde{c}_z S_1 Q_{A\theta} \right] \\
\tilde{\chi}^{(2)} &= e^{i\frac{\phi_2}{2}} \left[ s_z C_2 Q_{A\rho} + iS_2 (c_z Q_{A\theta} + \sqrt{3} Q_{Az}) \right] \\
\tilde{\chi}^{(2)} &= e^{i\frac{\phi_2}{2}} \left[ s_z C_2 Q_{A\rho} + iS_2 (c_z Q_{A\theta} + \sqrt{3} Q_{Az}) \right] \\
\tilde{\chi}^{(4)} &= 2e^{i\frac{\phi_4}{2}} \left[ \tilde{s}_z C_4 Q_{A\rho} - i\tilde{c}_z S_4 Q_{A\theta} \right] \\
\tilde{\chi}^{(5)} &= e^{i\frac{\phi_5}{2}} \left[ s_z C_5 Q_{A\rho} - iS_5 (c_z Q_{A\theta} + \sqrt{3} Q_{Az}) \right] \\
\tilde{\chi}^{(6)} &= e^{i\frac{\phi_6}{2}} \left[ s_z C_6 Q_{A\rho} + iS_6 (c_z Q_{A\theta} - \sqrt{3} Q_{Az}) \right]
\end{aligned} \tag{E5.3}$$

ifadeleri geçerlidir,  $S_i = \sin(\phi_i/2)$ ,  $C_i = \cos(\phi_i/2)$ ,  $\tilde{s}_z = \sin(\theta_z/2)$ ,  $\tilde{c}_z = \cos(\theta_z/2)$ 'dir.  
 $\phi_i$ 'ler ikinci yakın komşuluk için verilen faz faktörleridir

## Ek6: Zikzak Karbon Nanotüpler için Potansiyel Fonksiyonlarının Matris Elemanları

Birinci yakın komşuluk için köşegen matris elemanları

$$\begin{aligned}
 A_{11}^{(1)} &= A_{44}^{(1)} = 3(s_z)^2 / 2 \\
 A_{22}^{(1)} &= A_{55}^{(1)} = 3(c_z)^2 / 2 \\
 A_{33}^{(1)} &= A_{66}^{(1)} = 3 / 2
 \end{aligned} \tag{E6.1}$$

olur. Birinci yakın komşulukta sıfırdan farklı köşegen dışı matris elemanları ise benzer şekilde

$$\begin{aligned}
 A_{13}^{(1)} &= -A_{46}^{(1)} = -\sqrt{3}s_z / 2 & A_{14}^{(1)} &= 3(e^{i\phi_1^0} + e^{i\phi_2^0})(s_z)^2 / 4 \\
 A_{15}^{(1)} &= -A_{24}^{(1)} = 3(e^{i\phi_1^0} - e^{i\phi_2^0})s_z c_z / 4 & A_{16}^{(1)} &= -A_{34}^{(1)} = \sqrt{3}(e^{i\phi_1^0} + e^{i\phi_2^0})s_z / 4 \\
 A_{25}^{(1)} &= -3(e^{i\phi_1^0} + e^{i\phi_2^0})(c_z)^2 / 4 & A_{26}^{(1)} &= A_{35}^{(1)} = -\sqrt{3}(e^{i\phi_1^0} - e^{i\phi_2^0})c_z / 4 \\
 A_{36}^{(1)} &= -(e^{i\phi_1^0} + e^{i\phi_2^0} + 4e^{i\phi_3^0}) / 4
 \end{aligned} \tag{E6.2}$$

olarak yazılabilir. Aynı şekilde  $V_2$ , ikinci yakın komşuluklar için etkileşme potansiyelinin matris elemanları

$$\begin{aligned}
 A_{11}^{(2)} &= A_{44}^{(2)} = 2\left[4(\tilde{s}_z)^2 C_1^2 + (s_z)^2 (C_2^2 + C_3^2)\right] \\
 A_{22}^{(2)} &= A_{55}^{(2)} = 2\left[4(\tilde{c}_z)^2 S_1^2 + (c_z)^2 (S_2^2 + S_3^2)\right] \\
 A_{33}^{(2)} &= A_{66}^{(2)} = 6(S_2^2 + S_3^2) \\
 A_{12}^{(2)} &= A_{45}^{(2)} = 2i\left[4\tilde{s}_z \tilde{c}_z S_1 C_1 + s_z c_z (S_2 C_2 - S_3 C_3)\right] \\
 A_{13}^{(2)} &= A_{46}^{(2)} = 2i\sqrt{3}s_z (S_2 C_2 + S_3 C_3) \\
 A_{23}^{(2)} &= A_{56}^{(2)} = 2\sqrt{3}c_z (S_2^2 - S_3^2)
 \end{aligned} \tag{E6.3}$$

olarak elde edilmiştir. Radyal bağ bükümü için sıfırdan farklı matris elemanları, yeni katsayılar  $E_1 = 1 + 2\tilde{c}_\alpha c_z e^{iqc}$ ,  $E_2 = 1 + 2c_z$  ve  $W = 2s_z \tilde{s}_\alpha e^{iqa/2}$  olmak üzere,

$$\begin{aligned}
A_{11}^{(3)} &= A_{44}^{(3)} = |E_1|^2 + E_3^2 = 2 + 4c_z (\tilde{c}_\alpha \cos(qc) + 1) + 4c_z^2 (\tilde{c}_\alpha^2 + 1) \\
A_{22}^{(3)} &= A_{55}^{(3)} = |W|^2 = 4s_z^2 \tilde{s}_\alpha^2 \\
A_{12}^{(3)} &= -ie^{-iqa} E_1 W^* = -2is_z \tilde{s}_\alpha (e^{-iqc} + 2\tilde{c}_\alpha c_z) \\
A_{14}^{(3)} &= -2e^{-iqa} E_1 E_3 = -2[e^{-iqa} (1 + 2c_z) + 2\tilde{c}_\alpha c_z e^{iqa/2} (1 + 2c_z)] \\
A_{15}^{(3)} &= -A_{24}^{(3)} = iE_3 W = 2is_z \tilde{s}_\alpha e^{iqa/2} (1 + 2c_z) \\
A_{45}^{(3)} &= -ie^{iqa} E_1^* W = -2is_z \tilde{s}_\alpha (e^{iqc} + 2\tilde{c}_\alpha c_z)
\end{aligned} \tag{E6.4}$$

olarak bulunur. Burada,  $\tilde{s}_\alpha = \sin(\alpha\theta_z/2)$  ve  $\tilde{c}_\alpha = \cos(\alpha\theta_z/2)$  biçiminde tanımlıdır.

**Ek7: Koltuk ve Zikzak Nanotüp İçin Fonon Frekanslarındaki  $\tilde{A}_{ij}$  Matris Elemanları**

Koltuk KNT için köşegen matris elemanları  $\tilde{A}_{ii}$  ler

$$\begin{aligned}
\tilde{A}_{11} &= r_1 \left[ 2(s_1^0)^2 (1 + \tilde{c}_{1\alpha}^0) + (s_2^0)^2 (1 + \tilde{c}_{2\alpha}^0 c_q^0) \right] + 12r_2 (\tilde{s}_\alpha^0)^2 (1 + \tilde{c}_\alpha^0 c_q^0) \\
&\quad + 2r_3 \left[ 2(c_1^0)^2 (1 - \tilde{c}_{1\alpha}^0) + 4(c_2^0)^2 \left( 1 + (c_q^0)^2 - 2\tilde{c}_{2\alpha}^0 c_q^0 \right) + 4c_1^0 c_2^0 (1 + \tilde{c}_\alpha^0 c_q^0 - \tilde{c}_{2\alpha}^0 c_q^0 - \tilde{c}_{1\alpha}^0) \right] \\
\tilde{A}_{22} &= r_1 \left[ 2(c_1^0)^2 (1 - \tilde{c}_{1\alpha}^0) + (c_2^0)^2 (1 - \tilde{c}_{2\alpha}^0 c_q^0) \right] + 12r_2 (\tilde{c}_\alpha^0)^2 (1 - \tilde{c}_\alpha^0 c_q^0) \\
&\quad + 2r_3 (s_1^0)^2 \left[ 1 + (c_q^0)^2 - 2\tilde{c}_{2\alpha}^0 c_q^0 \right] \\
\tilde{A}_{33} &= 3r_1 (1 - \tilde{c}_{2\alpha}^0 c_q^0) + 4r_2 \left[ 1 + 4(s_q^0)^2 - \tilde{c}_\alpha^0 c_q^0 \right] \tag{E7.1} \\
\tilde{A}_{44} &= r_1 \left[ 2(s_1^0)^2 (1 - \tilde{c}_{1\alpha}^0) + (s_2^0)^2 (1 - \tilde{c}_{2\alpha}^0 c_q^0) \right] + 12r_2 (\tilde{s}_\alpha^0)^2 (1 + \tilde{c}_\alpha^0 c_q^0) \\
&\quad + 2r_3 \left[ 2(c_1^0)^2 (1 + \tilde{c}_{1\alpha}^0) + 4(c_2^0)^2 \left( 1 + (c_q^0)^2 + 2\tilde{c}_{2\alpha}^0 c_q^0 \right) + 4c_1^0 c_2^0 (1 + \tilde{c}_\alpha^0 c_q^0 + \tilde{c}_{2\alpha}^0 c_q^0 + \tilde{c}_{1\alpha}^0) \right] \\
\tilde{A}_{55} &= r_1 \left[ 2(c_1^0)^2 (1 + \tilde{c}_{1\alpha}^0) + (c_2^0)^2 (1 + \tilde{c}_{2\alpha}^0 c_q^0) \right] + 12r_2 (\tilde{c}_\alpha^0)^2 (1 - \tilde{c}_\alpha^0 c_q^0) \\
&\quad + 2r_3 (s_1^0)^2 \left[ 1 + (c_q^0)^2 - 2\tilde{c}_{2\alpha}^0 c_q^0 \right] \\
\tilde{A}_{66} &= 3r_1 (1 + \tilde{c}_{2\alpha}^0 c_q^0) + 4r_2 \left[ 1 + 4(s_q^0)^2 - \tilde{c}_\alpha^0 c_q^0 \right]
\end{aligned}$$

olarak bulunur. Dağılım bağıntılarında köşegen dışı elemanların reel kısımları kullanılır, bunların sıfırdan farklı olanları ise

$$\begin{aligned}
\text{Re } \tilde{A}_{15} &= r_1 \left[ -2s_1^0 c_1^0 (1 + \tilde{c}_{1\alpha}^0) + s_2^0 c_2^0 (1 + \tilde{c}_{2\alpha}^0 c_q^0) \right] \\
&\quad + 2r_3 s_1^0 \left[ c_1^0 (1 - \tilde{c}_\alpha^0 c_q^0) - 2c_2^0 (c_q^0)^2 - (c_1^0 + 2c_2^0) (\tilde{c}_{1\alpha}^0 - \tilde{c}_{2\alpha}^0 c_q^0) + 2c_2^0 c_q^0 \tilde{c}_\alpha^0 \right] \\
\text{Re } \tilde{A}_{16} &= -\text{Re } \tilde{A}_{34} = -\sqrt{3} r_1 s_2^0 s_q^0 \tilde{s}_{2\alpha}^0 \tag{E7.2} \\
\text{Re } \tilde{A}_{24} &= r_1 \left[ -2s_1^0 c_1^0 (1 + \tilde{c}_{1\alpha}^0) + s_2^0 c_2^0 (1 - \tilde{c}_{2\alpha}^0 c_q^0) \right] \\
&\quad + 2r_3 s_1^0 \left[ c_1^0 (1 - \tilde{c}_\alpha^0 c_q^0) - 2c_2^0 (c_q^0)^2 + (c_1^0 + 2c_2^0) (\tilde{c}_{1\alpha}^0 - \tilde{c}_{2\alpha}^0 c_q^0) + 2c_2^0 c_q^0 \tilde{c}_\alpha^0 \right]
\end{aligned}$$

$$\operatorname{Re} \tilde{A}_{23} = \sqrt{3}r_1c_2^0s_1^0\tilde{s}_{2\alpha}^0 + 4\sqrt{3}r_2\tilde{c}_\alpha^0\tilde{s}_\alpha^0s_q^0$$

$$\operatorname{Re} \tilde{A}_{56} = -\sqrt{3}r_1c_2^0s_1^0\tilde{s}_{2\alpha}^0 + 4\sqrt{3}r_2\tilde{c}_\alpha^0\tilde{s}_\alpha^0s_q^0$$

ile verilir. Burada,  $i=1,2$  olmak üzere  $\tilde{c}_{i\alpha}^0 = \cos(\alpha\theta_i)$  ve  $\tilde{s}_{i\alpha}^0 = \sin(\alpha\theta_i)$  şeklinde tanımlanmışlardır. Zikzak KNT'ler için  $\tilde{A}_{ii}$  elemanları ise

$$\begin{aligned} \tilde{A}_{11} &= r_1[3s_z^2(1 + \operatorname{Re}(t)\tilde{c}_\alpha)] + r_2[2\tilde{s}_z^2\tilde{c}_\alpha^2 + s_z^2(1 + 2(\operatorname{Im}(t^{3/2}))^2s_\alpha^2 + (\operatorname{Im}(t^{3/2}))^2 - s_\alpha^2)] \\ &\quad + r_3[4[1 + 2c_z(\tilde{c}_\alpha \operatorname{Re}(t^3) + 1) + 2c_z^2(\tilde{c}_\alpha^2 + 1) - (1 + 2c_z)(\operatorname{Re}(t^2) + 2\tilde{c}_\alpha c_z \operatorname{Re}(t))] \\ \tilde{A}_{22} &= r_1[3c_z^2(1 - \operatorname{Re}(t)\tilde{c}_\alpha)] + r_2[2\tilde{c}_z^2\tilde{s}_\alpha^2 + c_z^2(1 + 2(\operatorname{Re}(t^{3/2}))^2s_\alpha^2 + (\operatorname{Re}(t^{3/2}))^2 - s_\alpha^2)] \\ &\quad + r_3[8s_z^2\tilde{s}_\alpha^2] \\ \tilde{A}_{33} &= r_1[3 - \operatorname{Re}(t)\tilde{c}_\alpha - 2\operatorname{Re}(t^2)] + r_2[24[1 + 2(\operatorname{Re}(t^{3/2}))^2s_\alpha^2 - (\operatorname{Re}(t^{3/2}))^2 - s_\alpha^2]] \quad (\text{E7.3}) \\ \tilde{A}_{44} &= r_1[3s_z^2(1 - \operatorname{Re}(t)\tilde{c}_\alpha)] + r_2[2\tilde{s}_z^2\tilde{c}_\alpha^2 + s_z^2(1 + 2(\operatorname{Im}(t^{3/2}))^2s_\alpha^2 - (\operatorname{Im}(t^{3/2}))^2 - s_\alpha^2)] \\ &\quad + r_3[4[1 + 2c_z(\tilde{c}_\alpha \operatorname{Re}(t^3) + 1) + 2c_z^2(\tilde{c}_\alpha^2 + 1) + (1 + 2c_z)(\operatorname{Re}(t^2) + 2\tilde{c}_\alpha c_z \operatorname{Re}(t))] \\ \tilde{A}_{55} &= r_1[3c_z^2(1 + \operatorname{Re}(t)\tilde{c}_\alpha)] + r_2[2\tilde{c}_z^2\tilde{s}_\alpha^2 + c_z^2(1 + 2(\operatorname{Re}(t^{3/2}))^2s_\alpha^2 - (\operatorname{Re}(t^{3/2}))^2 - s_\alpha^2)] \\ &\quad + r_3[8s_z^2\tilde{s}_\alpha^2] \\ \tilde{A}_{66} &= r_1[3 + \operatorname{Re}(t)\tilde{c}_\alpha + 2\operatorname{Re}(t^2)] + r_2[24[1 + 2(\operatorname{Re}(t^{3/2}))^2s_\alpha^2 - (\operatorname{Re}(t^{3/2}))^2 - s_\alpha^2]] \end{aligned}$$

biçiminde yazılabilir. Köşegen dışı elemanların reel parçaları ise

$$\operatorname{Re} \tilde{A}_{15} = 3r_1s_zc_z \operatorname{Im}(t)\tilde{s}_\alpha + 4r_3s_z\tilde{s}_\alpha[\operatorname{Im}(t)(1 + 2c_z) - \operatorname{Im}(t^3)]$$

$$\operatorname{Re} \tilde{A}_{16} = -\sqrt{3}r_1s_z(1 + \operatorname{Re}(t)\tilde{c}_\alpha)$$

$$\operatorname{Re} \tilde{A}_{23} = \sqrt{3}r_1c_z \operatorname{Im}(t)\tilde{s}_\alpha + 2\sqrt{3}r_2c_z \operatorname{Im}(t^3)\tilde{s}_\alpha$$

$$\operatorname{Re} \tilde{A}_{24} = -3r_1s_zc_z \operatorname{Im}(t)\tilde{s}_\alpha - 4r_3s_z\tilde{s}_\alpha[\operatorname{Im}(t)(1 + 2c_z) + \operatorname{Im}(t^3)]$$

$$\operatorname{Re} \tilde{A}_{34} = \sqrt{3}r_1s_z(\operatorname{Re}(t)\tilde{c}_\alpha - 1)$$

$$\operatorname{Re} \tilde{A}_{56} = -\sqrt{3}r_1c_z \operatorname{Im}(t)\tilde{s}_\alpha + 2\sqrt{3}r_2c_z \operatorname{Im}(t^3)\tilde{s}_\alpha$$

şeklinde bulunur.  $s_\alpha = \sin \alpha\theta_z / 4$ ,  $c_\alpha = \cos \alpha\theta_z / 2$  ve  $t = e^{iqa/2}$  biçiminde tanımlanmışlardır.

## Ek8: İkinci Köşegenleştirmeden Sonra Köşegen Dışı Terimlerin Katsayıları

Denklem 4.17 ile verilen Hamiltoniyende köşegen dışı terimlerin katsayıları

$$\begin{aligned}
 \tilde{\omega}_{ij} &= -2\bar{\omega}_i^{(0)}\bar{\lambda}_j \sin \Lambda \cos \Lambda + 2\bar{\omega}_j^{(0)}\bar{\lambda}_j \sin \Lambda + \bar{\omega}_{ij}^{(0)} \cos \Lambda \\
 &\quad + 2\sum_{k \neq j} \left[ \bar{\omega}_{jk}^{(0)}\bar{\lambda}_k \sin \Lambda - \bar{\omega}_k^{(0)}(1 - \cos \Lambda) \sin \Lambda \bar{\lambda}_k^2 \bar{\lambda}_j \right] \\
 &\quad - \sum_{k \neq j} \left[ \bar{\omega}_{ik}^{(0)}(1 - \cos \Lambda) \cos \Lambda \bar{\lambda}_k \bar{\lambda}_j + \bar{\omega}_{ik}^{(0)}\bar{\lambda}_j \bar{\lambda}_k \sin^2 \Lambda + 2\sum_{l \neq j} \bar{\omega}_{lk}^{(0)}(1 - \cos \Lambda) \sin \Lambda \bar{\lambda}_l \bar{\lambda}_k \bar{\lambda}_j \right] \\
 \tilde{\omega}_i^+ &= \sum_{j(\neq i)} \left[ \bar{\omega}_{ij}^0 \bar{\lambda}_j \sin \Lambda \cos \Lambda + \sum_{k \neq j} \bar{\omega}_{jk}^0 \bar{\lambda}_j \bar{\lambda}_k \sin^2 \Lambda \right] \tag{E8.1}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \tilde{\omega}_{jk} &= \bar{\omega}_i^{(0)}\bar{\lambda}_j \bar{\lambda}_k \sin^2 \Lambda - 2\bar{\omega}_j^{(0)}(1 - \cos \Lambda) \bar{\lambda}_j \bar{\lambda}_k - \bar{\omega}_{ij}^{(0)}\bar{\lambda}_k \sin \Lambda + \bar{\omega}_{jk}^{(0)} \\
 &\quad + \sum_{l \neq j} \left[ \bar{\omega}_l^{(0)}(1 - \cos \Lambda)^2 \bar{\lambda}_l^2 \bar{\lambda}_k \bar{\lambda}_j + \bar{\omega}_{il}^{(0)}(1 - \cos \Lambda) \sin \Lambda \bar{\lambda}_l \bar{\lambda}_k \bar{\lambda}_j - \bar{\omega}_{lk}^{(0)}(1 - \cos \Lambda) \bar{\lambda}_l \bar{\lambda}_j \right]
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \tilde{\omega}_{jk}^+ &= -\bar{\omega}_{ij}^0 \bar{\lambda}_k \sin \Lambda + \bar{\omega}_{jk}^0 - \sum_{l \neq j} \left[ \bar{\omega}_{jl}^{(0)}(1 - \cos \Lambda) \bar{\lambda}_l \bar{\lambda}_k - \bar{\omega}_{il}^{(0)}\bar{\lambda}_l \bar{\lambda}_k \bar{\lambda}_j + \bar{\omega}_{lk}^{(0)}(1 - \cos \Lambda) \bar{\lambda}_l \bar{\lambda}_j \right] \\
 &\quad + \sum_{l \neq j} \sum_{m \neq j} \bar{\omega}_{lm}^{(0)}(1 - \cos \Lambda)^2 \bar{\lambda}_l \bar{\lambda}_m \bar{\lambda}_k \bar{\lambda}_j
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \tilde{\omega}_{ij}^+ &= \bar{\omega}_{ij}^0 \cos \Lambda + -\sum_{k \neq j} \left[ \bar{\omega}_{ij}^{(0)}\bar{\lambda}_l \bar{\lambda}_k \sin^2 \Lambda - \bar{\omega}_{jk}^{(0)}\bar{\lambda}_k \sin \Lambda + \bar{\omega}_{ij}^{(0)}(1 - \cos \Lambda) \cos \Lambda \bar{\lambda}_j \bar{\lambda}_k \right] \\
 &\quad + \sum_{k \neq j} \left[ 2\bar{\omega}_{ij}^{(0)}(1 - \cos \Lambda) \sin \Lambda \bar{\lambda}_l \bar{\lambda}_k \bar{\lambda}_j - \bar{\omega}_{jk}^{(0)}\bar{\lambda}_k \sin \Lambda \right]
 \end{aligned}$$

biçiminde elde edilir.

## Ek9 Koltuk ve Zikzak KNT'ler için Elektron-Fonon etkileşmesi Matris Elemanları

Koltuk KNT için birinci yakın komşuluk elektron-fonon etkileşmesi matris elemanları

$$\begin{aligned}
 \begin{pmatrix} \mathbf{A}_{1(4)}^{+(-)} \\ \mathbf{A}_{5(2)}^{+(-)} \end{pmatrix} &= \mathbf{C}_1^{+(-)} \begin{pmatrix} +s_1^0 \\ -c_1^0 \end{pmatrix} + \mathbf{C}_2^{+(-)} \begin{pmatrix} s_2^0 \\ c_2^0 \end{pmatrix} \\
 \begin{pmatrix} \mathbf{A}_{1(4)}^{-(+)} \\ \mathbf{A}_{5(2)}^{-(+)} \end{pmatrix} &= i\mathbf{S}_1^{+(-)} \begin{pmatrix} +s_1^0 \\ -c_1^0 \end{pmatrix} - i\mathbf{S}_2^{+(-)} \begin{pmatrix} s_2^0 \\ c_2^0 \end{pmatrix} \\
 \begin{pmatrix} -i\mathbf{A}_6^- \\ +\mathbf{A}_6^- \end{pmatrix} &= -s_k^0 \begin{pmatrix} \tilde{c}_{2\gamma}^0 \\ \tilde{s}_{2\gamma}^0 \end{pmatrix} + s_{kq}^0 \begin{pmatrix} \tilde{c}_{2\alpha\gamma}^0 \\ \tilde{s}_{2\alpha\gamma}^0 \end{pmatrix}
 \end{aligned} \tag{E9.1}$$

olarak bulunabilirler. Burada,  $\mathbf{C}_1^\pm = \tilde{c}_{1\gamma}^0 \pm \tilde{c}_{1\alpha\gamma}^0$ ,  $\mathbf{C}_2^\pm = c_k^0 \tilde{c}_{2\gamma}^0 \pm c_{kq}^0 \tilde{c}_{2\alpha\gamma}^0$ ,  $\mathbf{S}_1^\pm = \tilde{s}_{1\gamma}^0 \pm \tilde{s}_{1\alpha\gamma}^0$ ,  $\mathbf{S}_2^\pm = c_k^0 \tilde{s}_{2\gamma}^0 \pm c_{kq}^0 \tilde{s}_{2\alpha\gamma}^0$  kısaltmaları yapılmıştır.

Zikzak KNT için birinci yakın komşuluk elektron-fonon etkileşmesi matris elemanları ise

$$\begin{aligned}
 \begin{pmatrix} \mathbf{A}_1^+ \\ \mathbf{A}_1^- \end{pmatrix} &= \sqrt{3}s_z \begin{pmatrix} \mathbf{C}_1^+ \\ \mathbf{C}_2^+ \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \mathbf{A}_2^+ \\ \mathbf{A}_2^- \end{pmatrix} &= \sqrt{3}c_z \begin{pmatrix} \mathbf{S}_2^- \\ \mathbf{C}_2^- \end{pmatrix} \\
 \begin{pmatrix} \mathbf{A}_4^+ \\ \mathbf{A}_4^- \end{pmatrix} &= -\frac{\sqrt{3}}{2}s_z \begin{pmatrix} \mathbf{S}_1^+ \\ \mathbf{C}_1^- \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \mathbf{A}_3^+ \\ \mathbf{A}_3^- \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} (\mathbf{C}_2^- - \mathbf{S}_3^+) \\ (\mathbf{C}_1^- + \mathbf{C}_3^-) \end{pmatrix} \\
 \begin{pmatrix} \mathbf{A}_5^+ \\ \mathbf{A}_5^- \end{pmatrix} &= \frac{\sqrt{3}}{2}c_z \begin{pmatrix} \mathbf{C}_2^+ \\ \mathbf{S}_2^- \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \mathbf{A}_6^+ \\ \mathbf{A}_6^- \end{pmatrix} &= -\frac{1}{2} \begin{pmatrix} (\mathbf{C}_1^+ + \mathbf{C}_3^+) \\ (\mathbf{S}_1^- + \mathbf{S}_3^-) \end{pmatrix}
 \end{aligned} \tag{E9.2}$$

ile verilir. Burada,  $\mathbf{C}_1^\pm = \pm(c_{kq}^0 \tilde{c}_{\alpha\gamma} \pm c_k^0 c_\gamma)$ ,  $\mathbf{C}_2^\pm = \pm(s_{kq}^0 \tilde{s}_{\alpha\gamma} \pm c_k^0 s_\gamma)$ ,  $\mathbf{S}_1^\pm = \mp(s_{kq}^0 \tilde{c}_{\alpha\gamma} \mp s_k^0 c_\gamma)$ ,  $\mathbf{C}_2^\pm = \pm(c_{kq}^0 \tilde{s}_{\alpha\gamma} \mp c_k^0 s_\gamma)$ ,  $\mathbf{C}_3^\pm = c_{2k}^0 \pm c_{2kq}^0$  ve  $\mathbf{S}_3^\pm = s_{2k}^0 \mp s_{2kq}^0$  kısaltmaları yapılmıştır.

Ek olarak,  $t = 1, 2$  için  $s_{tkq}^0 = \sin[(k+q)ta/2]$ ,  $c_{tkq}^0 = \cos[(k+q)ta/2]$  ve  $\tilde{s}_{\alpha\gamma} = \sin[(\alpha+\gamma)\theta_z/2]$ ,  $\tilde{c}_{\alpha\gamma} = \cos[(\alpha+\gamma)\theta_z/2]$  olarak tanımlanmıştır.

Koltuk KNT ler için radyal bağ bükümü elektron-fonon etkileşme terimleri

$$\begin{aligned}
D_1^+ / c_1^0 &= D_5^+ / s_1^0 = i(-\tilde{s}_{1\alpha}^0 - \tilde{s}_{1\gamma}^0 + \tilde{s}_{1\alpha\gamma}^0) - (1 - \tilde{c}_{1\alpha}^0) \\
D_2^+ / s_1^0 &= D_4^+ / c_1^0 = -i\tilde{s}_{1\alpha}^0 + (1 + \tilde{c}_{1\alpha}^0 - \tilde{c}_{1\gamma}^0 - \tilde{c}_{1\alpha\gamma}^0) \\
D_1^- / c_1^0 &= D_5^- / s_1^0 = -(\tilde{c}_{1\gamma}^0 - \tilde{c}_{1\alpha\gamma}^0) \\
D_2^- / s_1^0 &= D_4^- / c_1^0 = -i(\tilde{s}_{1\gamma}^0 + \tilde{s}_{1\alpha\gamma}^0)
\end{aligned} \tag{E9.4}$$

şeklinde olup, Zikzak KNT için elde edilen radyal bağ bükümü elektron-fonon etkileşme matris elemanları ise

$$\begin{aligned}
D_1^+ / c_z &= D_5^+ / s_z = \tilde{c}_\alpha c_q^0 - \tilde{s}_\alpha s_q^0 - 1 + i(s_{kq}^0 \tilde{c}_{\alpha\gamma} + c_{kq}^0 \tilde{c}_{\alpha\gamma} - s_k^0 c_\gamma - c_k^0 s_\gamma - \tilde{c}_\alpha s_q^0 - \tilde{s}_\alpha c_q^0) \\
D_2^+ / s_z &= D_4^+ / c_z = \tilde{c}_\alpha c_q^0 - \tilde{s}_\alpha s_q^0 + 1 + s_{kq}^0 \tilde{s}_{\alpha\gamma} + c_{kq}^0 \tilde{c}_{\alpha\gamma} - c_k^0 c_\gamma + s_k^0 s_\gamma - i(\tilde{c}_\alpha s_q^0 + \tilde{s}_\alpha c_q^0) \\
D_1^- / c_z &= D_5^- / s_z = c_{kq}^0 \tilde{c}_{\alpha\gamma} - s_{kq}^0 \tilde{s}_{\alpha\gamma} - i(s_k^0 c_\gamma - c_k^0 s_\gamma) \\
D_2^- / s_z &= D_4^- / c_z = -i(s_{kq}^0 \tilde{c}_{\alpha\gamma} + c_{kq}^0 \tilde{s}_{\alpha\gamma}) - (c_\gamma c_k^0 - s_\gamma s_k^0)
\end{aligned} \tag{E9.5}$$

şeklindedirler.

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Melek Keskin

Doğum Yeri: Almanya

Doğum Tarihi: 02.03.1976

Medeni Hali: Bekar

Yabancı Dili: İngilizce

Eğitim Durumu:

Lise : Denizli Lisesi 1993

Lisans : Hacettepe Üniversitesi Fizik Öğretmenliği 2000

Yüksek Lisans: Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim  
Dalı 2004

Yayınlar:

Analytical approach to phonons and electron–phonon interactions in single-walled zigzag carbon nanotubes

B.S. Kandemir and M. Keskin

J.Phys. Cond. Matt 20 (2008) 325222