



TÜBİTAK

**Moleküler Fononik:
Moleküler Eklemlerde Fonon İletiminin Kontrol
Yöntemlerinin Kuantum Mekaniksel Olarak
Araştırılması**

Program Kodu: 1001

Proje No: 115F445

Proje Yürütücüsü:
Doç. Dr. Hâldun Sevinçli

NİSAN 2019
ANKARA

Kısaca "moleküler fononik" olarak adlandırdığımız bu proje, motivasyonunu malzemelerin nano-boyutta işlevselleştirilebilmesindeki gelişmeler, moleküler elektronik araştırmalarının açmış olduğu yol ve genişleyerek ilerlemekte olan fononik alanınından almıştır. Projenin iş paketlerinin hepsi ele alınmış, hedeflendiği gibi önemli bilimsel sonuçlar elde edilmiştir. Proje kapsamında özgün bilimsel yayınlar (3 adet SCI makale), konferans bildirileri (4 adet) yayınlanmıştır; projenin birinci ve üçüncü iş paketlerine dair yayınlar hazırlık aşamasındadır. Proje süresince yüksek lisans, doktora öğrencilerine ve bir doktoralı araştırmacıya burs imkânı sağlanmıştır.

Proje süresince proje ekibinin şu yayınları hazırlanmıştır:

- *"First-Principle-Based Phonon Transport Properties of Nanoscale Graphene Grain Boundaries"*
L.M. Sandonas, H. Sevinçli, R. Gutierrez, G. Cuniberti
Advanced Science, 1700365 (2017)
- *"Tuning thermal transport in graphene via combinations of molecular antiresonances"*
K. Sevim, H. Sevinçli
Carbon 140, 603 (2018)
- *"Green function, quasi-classical Langevin and Kubo–Greenwood methods in quantum thermal transport"*
H Sevinçli, S Roche, G Cuniberti, M Brandbyge, R Gutierrez and L Medrano Sandonas
J. Phys.: Condens. Matter 31, 273003 (2019)

Proje süresince proje ekibinin şu bildiriler sunulmuştur:

- *"Numerical experiments on quantum transport at different scales"*
H. Sevinçli, 22.02.2017, Davetli konuşma, Bilkent Üniversitesi Fizik Bölümü
- *"Electron and phonon transport in two-dimensional nano-structured materials"*
H. Sevinçli, 18.8.2016, Davetli konuşma, Dresden Teknik Üniversitesi, Malzeme Bilimi Enstitüsü, Nanoteknoloji kürsüsü
- *"Reversible Thermal Switch Based on Photoisomerism"*
Gizem Kurt ve Hâldun Sevinçli, 13-15.07.2016
Graphene & Related Materials Conference (GRM-2016), Ankara, Turkey.
- *"Effect of disorder on transport through graphene antidot lattice"*
M. Neşet Çınar ve Hâldun Sevinçli, 13-15.07.2016
Graphene & Related Materials Conference (GRM-2016), Ankara, Turkey.



Proje kapsamında desteklenen aşağıdaki bursiyer, lisansüstü eğitimini proje yürütücüsünün danışmanlığında yapmıştır.

- Mustafa Neşet Çınar, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Yüksek Lisans, Temmuz 2018.

“Moleküler Fotonik: Moleküler Eklemlerde Fonon İletiminin Kontrol Yöntemlerinin Kuantum Mekaniği Olarak Araştırılması” başlıklı ve 115F445 numaralı projeye katkılarında dolayı TÜBİTAK’a teşekkür ederim.

Dr. Hâldun Sevinçli

İzmir, Mayıs 2019

İçindekiler

ÖNSÖZ	i
ÖZET	x
ABSTRACT	xi
1. GİRİŞ	1
1.1. Yeni Bir Araştırma Alanı Olarak Fonon Mühendisliği ve Fononik	1
1.2. Proje Önerisi: Moleküler Fononik	1
1.3. Projenin Amaç, Hedef ve Sonuçlarına Dair	2
2. YÖNTEMLER	3
2.1. DFT ve DFTB Yöntemleri	3
2.2. Atomistik Green Fonksiyonları	4
3. İŞ PAKETLERİ VE SONUÇLAR	7
3.1. Moleküler eklem yapısal özelliklerinin fonon iletimi üzerindeki etkilerinin araştırılması (İP-1)	7
3.1.1. İzomerik etki ile ısı iletiminin kontrolü (İP-1a)	7
3.1.2. Bağ gruplarının ve yan grupların ısı iletime etkileri (İP-1b)	16
3.1.3. Çok Terminal Konfigürasyonları (İP-1c)	24
3.2. Denge Dışı Etkiler (İP-2)	30
3.2.1. Formalizm	30
3.2.2. Model Sistem	34
3.2.3. Kodlama ile İlgili Detaylar	39
3.2.4. Nümerik Sonuçlar	46
3.3. Moleküler Fononik Cihaz Tasarımı (İP-3)	54
3.3.1. Örnek sistem	56
3.3.2. Model Sistemlerin İncelenmesi	58
3.3.3. Gerçekçi Bir Sistemde Isıl Doğrultma Hesaplamaları	72
4. ÖZET VE SONUÇ	74
5. REFERANSLAR	75

Şekil Listesi

1	Çalışılan moleküllerin <i>trans</i> - ve <i>cis</i> - konfigürasyonları.	8
2	Azobenzen molekülünün <i>trans</i> - ve <i>cis</i> - izomerlerinin armchiar (A) ve zigzag (ZZ) KNT'lere bağlanmış halleri.	9
3	Eklem uzunluklarının toplam enerji minimizasyonu yoluyla optimizasyonu.	10
4	İki rezervuarlı moleküler eklemde partiyon şeması.	11
5	A-KNT ve ZZ-KNT'ye bağlı azobenzenin farklı izomerik konfigürasyonlardaki fonon iletim spektrumları.	12
6	Azobenzen eklemeleri için sıcaklığa bağlı ısı iletkenlik değerleri.	12
7	Azobifenil molekülünün A-KNT ve ZZ-KNT ile eklem oluşturduğu yapılardaki fonon iletim spektrumları.	13
8	Azobifenil molekülüyle kurulmuş eklemelerde ısı iletkenlik değerleri.	13
9	Azotrifenil molekülünün A-KNT ve ZZ-KNT ile eklem oluşturduğu yapılardaki fonon iletim spektrumları.	14
10	Azotrifenil molekülüyle kurulmuş eklemelerde ısı iletkenlik değerleri.	14
11	Azobenzenin farklı bağ grupları ile KNT'lere bağlanması.	16
12	Farklı bağ grupları kullanıldığında elde edilen iletim spektrumları.	16
13	Farklı bağ grupları kullanıldığında elde edilen ısı iletkenlikler.	17
14	Sistem kurgusu. Grafen üzerine bağlanmış farklı moleküler gruplar olarak Karbon zincirleri ve benzen halkaları kullanılmıştır. [<i>Şekil, proje çıktılarından olan şu makaleden alınmıştır: Carbon 140, 603 (2018)</i>]	19
15	Moleküllerin yan grup olarak bağlandığı fonksiyonelleştirilmiş grafen tabakalarının fonon iletim spektrumları ve durum yoğunlukları (DOS). İlk beş yapıda birden beşe kadar Karbon atomu içeren atomik zincirler; son üç yapıda bir, iki ve üç adet benzen halkası içeren moleküller grafene bağlanmıştır. Yan gruptaki atom sayısı arttıkça DOS'daki rezonans ve iletimdeki anti-rezonans sayıları da artmaktadır.	20
16	Trifenil molekülü için mod katılım oranları ve mod lokalizasyon değerleri.	21
17	Farklı moleküller bağlanmış grafen için iletim spektrumları (sol) ve sıcaklığa bağlı ısı iletkenlikler (sağ). İletim spektrumları oldukça farklı olmakla birlikte ısı iletkenlikleri birbirine çok yakın değerler çıkmaktadır. [<i>Şekil, proje çıktılarından olan şu makaleden alınmıştır: Carbon 140, 603 (2018)</i>]	22

18	Aynı sayıda saçıcının ($N = 100$) farklı sayıda tür ($N_{sp} = 1..8$) kullanılarak bir araya getirildiği kümelerde termal iletkenliğin sıcaklık ve tür sayısına göre değişimi. [<i>Şekil, proje çıktılarından olan şu makaleden alınmıştır: Carbon 140, 603 (2018)</i>]	23
19	Çoklu terminalli sistemin şematik gösterimi. Sol ve sağ (L ve R) rezervuarların direkt olarak bağlı olduğu kısım merkez bölge olarak; merkez bölgeye bağlı olan atom zincirleri ise terminal olarak adlandırılmıştır.	24
20	Geliştirilen iletim katsayısı, durum yoğunluğu ve ısıl iletkenlik kodunun akış şeması	25
21	10 adet terminal eklenmiş 20 atomlu sistemin iletim grafiği. Terminal-merkez bölge arasındaki yay sabitleri diğerlerinin $1/10$ 'u kadar alınmıştır.	26
22	10 adet terminal eklenmiş 20 atomlu sistemin iletim grafiği. Terminal-merkez bölge arasındaki yay sabitleri diğerlerinin $1/2$ 'si kadar alınmıştır.	27
23	10 adet terminal eklenmiş 20 atomlu sistemin ısıl iletkenlik grafiği. Terminal-merkez bölge arasındaki yay sabitleri diğerlerinin a) $1/10$ 'u b) $1/2$ 'si kadar alınmıştır.	28
24	10 adet terminal eklenmiş 20 atomlu sistemin sıcaklığa bağlı toplam ısıl iletkenlik grafiği. Terminal-merkez bölge arasındaki yay sabitleri diğerlerinin $1/10$ 'u ve $1/2$ 'si kadar alınmıştır.	29
25	Soldan sağa, analitik formül kullanılarak elde edilen yüzey Green fonksiyonu, durum yoğunluğu ve iletim fonksiyonu. Soldaki grafikte yüzey Green fonksiyonunun gerçel kısmı mavi, sanal kısmı kırmızı çizgi ile gösterilmiştir.	41
26	Soldan sağa, rekürsif yöntem kullanılarak elde edilen yüzey Green fonksiyonu, durum yoğunluğu ve iletim fonksiyonu. Soldaki grafikte yüzey Green fonksiyonunun gerçel kısmı mavi, sanal kısmı kırmızı çizgi ile gösterilmiştir.	42
27	Harmonik zincir problemi için soldan sağa, genişleme fonksiyonu, lesser öze-nerji ve lesser Green fonksiyonu. Yukarıdan aşağı, $k = 1 \text{ s}^{-2}$ ve $k = 10^5 \text{ s}^{-2}$. $\omega \in [-2\sqrt{k}, 2\sqrt{k}]$ aralığında 501 noktada yüzey Green fonksiyonları için analitik formül kullanılarak hesaplanmıştır.	43
28	Harmonik zincir problemi için soldan sağa, genişleme fonksiyonu, lesser öze-nerji ve lesser Green fonksiyonu. Yukarıdan aşağı, $k = 1 \text{ s}^{-2}$ ve $k = 10^5 \text{ s}^{-2}$. $\omega \in [-2\sqrt{k}, 2\sqrt{k}]$ aralığında 503 noktada yüzey Green fonksiyonları için özyineli yöntem [1] kullanılarak yakınsama parametresi $\eta = 10^{-5}$, eşik değeri 10^{-8} , en fazla 100 iterasyon şeklinde belirlenerek hesaplanmıştır.	44
29	Kübik anharmonik onsite model için soldan sağa, lesser özenerji, lesser Green fonksiyonu ve lesser anharmonik özenerji. Mavi çizgiler gerçel kısmı, kırmızı çizgiler sanal kısmı göstermektedir.	46

- 30 Kübik anharmonik onsite model için soldan sağa, retarded anharmonik özenerji, durum yoğunluğu ve iletim fonksiyonu. Soldaki grafikte mavi çizgiler gerçel kısmı, kırmızı çizgiler sanal kısmı göstermektedir. Ortadaki ve sağdaki grafikte mavi çizgiler denge hâlindeki sistemin, kırmızı çizgiler ise anharmonik etkiler eklendiğindeki durum yoğunluğu ve iletim fonksiyonunu göstermektedir. 47
- 31 $h(x) = \int_a^b f(x')g(x - x')dx$ biçimindeki fonksiyonun aynı x örgüsü üzerinde nümerik hesabı. Soldaki grafikte $f(x) = x^2$ ve $g(x) = x$, sağdaki grafikte $f(x) = g(x) = \exp(-x^2)$. Mavi çizgi kesin çözümü gösterirken, kırmızı noktalar nümerik hesabı göstermektedir. 47
- 32 Retarded anharmonik özenerjinin gerçel kısmı. Soldaki (sağdaki) $2N+1$ ($2N$) noktada hilbert dönüşümü ile elde edilmiştir. 48
- 33 Bir atomdan oluşan orta kısım üzerindeki onsite potansiyel etkisinin onsite terime göre değişimi. Soldaki grafik iletim fonksiyonunun frekansa göre değişimini altı farklı anharmonik potansiyel V değeri için gösterirken, sağdaki grafik denge hâli iletkenliğinin ($T = 300$ K) anharmonik potansiyele göre değişimini göstermektedir. $V = 5 \times 10^7$ eV \cdot $^{-3}$ için $\omega = \omega_0 = 2\sqrt{k}$ yakınındaki doruk noktası bir tür nümerik kararsızlığa karşılık gelmekte ve δ_2 parametresini değiştirerek düzelebilmektedir. 49
- 34 Bir atomdan oluşan orta kısım üzerindeki onsite potansiyel etkisinin sıcaklığa göre değişimi. Soldaki grafik iletim fonksiyonunun frekansa göre değişimini beş farklı sıcaklık eğrisi ile gösterirken, sağdaki grafik iletkenliğin bu sıcaklıklara göre değişimini göstermektedir. $\omega = 0$ Hz etrafındaki $\omega = \omega_0 = 2\sqrt{k}$ yakınındaki doruk noktaları nümerik kararsızlığa karşılık gelmekte, δ_1 ve δ_2 parametresini değiştirerek düzelebilmektedir. 49
- 35 Isıl eğim altında beş atom. En soldaki atomun sıcaklığı T_L , en sağdaki atomun sıcaklığı ise T_R , ve $T_L > T_R$ 50
- 36 Beş atomdan oluşan orta kısım üzerindeki onsite potansiyel etkisinin sıcaklık farkına göre değişimi. 51
- 37 10 atomluk zincir üzerinde bir ısıl eğimin etkisinde durum yoğunluğu (soldaki) ve iletim fonksiyonu (sağdaki). Siyah çizgiler $T_1 = T_2 = 300$ K olduğu durumu, kırmızı çizgiler $T_1 = 400, T_2 = 200$ olduğu durumu ve mavi çizgiler $T_1 = 600, T_2 = 0$ K olduğu durumu göstermektedir. 51
- 38 İmajiner kısmın Hilbert dönüşümünün negatifi ile elde edilen gerçel kısım, ve asıl fonksiyon. Mavi çizgi asıl fonksiyonu, kırmızı çizgi ise Hilbert dönüşümünü göstermektedir. 53
- 39 Model sistemin şematik gösterimi. 54

- 40 (a) Atom zincirinden oluşturulmuş üç terminalli örnek sistemin şematik gösterimi. (b) Üç terminalli örnek sistemin iletim tayfı. (c) İleri ve geri süreçlere ait toplam ısı akılarının sol ve sağ rezervuarların sıcaklıklarının farkına göre durumu (d) Probe sıcaklığının 0.11 olduğu durumda doğrultma oranının sol ve sağ rezervuarların sıcaklık farkına göre değişimi. (e) ve (f) Sol ve sağ rezervuarlara atanan sıcakların ileri ve geri yönlü süreçte sol-sağ arası iletme göre değişimi (örnek sistem). 57
- 41 a) Atom zincirinden oluşturulmuş üç terminalli sistemin şematik gösterimi b) Üç terminalli örnek sistemin iletim tayfı c) İleri ve geri süreçlere ait toplam ısı akılarının sol ve sağ rezervuarların sıcaklıklarının farkına göre durumu d) Probe sıcaklığının 0.01 olduğu durumda doğrultma oranının sol ve sağ rezervuarların sıcaklık farkına göre değişimi e) ve f) Sol ve sağ rezervuarlara atanan sıcakların ileri ve geri yönlü süreçte sol-sağ arası iletme göre değişimi (1 numaralı sistem) 59
- 42 a) Atom zincirinden oluşturulmuş üç terminalli sistemin şematik gösterimi b) Üç terminalli örnek sistemin iletim tayfı c) İleri ve geri süreçlere ait toplam ısı akılarının sol ve sağ rezervuarların sıcaklıklarının farkına göre durumu d) Probe sıcaklığının 0.09 olduğu durumda doğrultma oranının sol ve sağ rezervuarların sıcaklık farkına göre değişimi e) ve f) Sol ve sağ rezervuarlara atanan sıcakların ileri ve geri yönlü süreçte sol-sağ arası iletme göre değişimi (2 numaralı sistem) 61
- 43 a) Atom zincirinden oluşturulmuş üç terminalli sistemin şematik gösterimi b) Üç terminalli örnek sistemin iletim tayfı c) İleri ve geri süreçlere ait toplam ısı akılarının sol ve sağ rezervuarların sıcaklıklarının farkına göre durumu d) Probe sıcaklığının 0.01 olduğu durumda doğrultma oranının sol ve sağ rezervuarların sıcaklık farkına göre değişimi e) ve f) Sol ve sağ rezervuarlara atanan sıcakların ileri ve geri yönlü süreçte sol-sağ arası iletme göre değişimi (3 numaralı sistem) 62
- 44 a) Atom zincirinden oluşturulmuş üç terminalli sistemin şematik gösterimi b) Üç terminalli örnek sistemin iletim tayfı c) İleri ve geri süreçlere ait toplam ısı akılarının sol ve sağ rezervuarların sıcaklıklarının farkına göre durumu d) Probe sıcaklığının 0.1 olduğu durumda doğrultma oranının sol ve sağ rezervuarların sıcaklık farkına göre değişimi e) ve f) Sol ve sağ rezervuarlara atanan sıcakların ileri ve geri yönlü süreçte sol-sağ arası iletme göre değişimi (4 numaralı sistem) 64
- 45 a) Atom zincirinden oluşturulmuş üç terminalli sistemin şematik gösterimi b) Üç terminalli örnek sistemin iletim tayfı c) İleri ve geri süreçlere ait toplam ısı akılarının sol ve sağ rezervuarların sıcaklıklarının farkına göre durumu d) Probe sıcaklığının 0.08 olduğu durumda doğrultma oranının sol ve sağ rezervuarların sıcaklık farkına göre değişimi e) ve f) Sol ve sağ rezervuarlara atanan sıcakların ileri ve geri yönlü süreçte sol-sağ arası iletme göre değişimi (5 numaralı sistem) 66



- 46 a) Atom zincirinden oluşturulmuş üç terminalli sistemin şematik gösterimi b) Üç terminalli örnek sistemin iletim tayfı c) İleri ve geri süreçlere ait toplam ısı akı- larının sol ve sağ rezervuarların sıcaklıklarının farkına göre durumu d) Probe sıcaklığının 0.09 olduğu durumda doğrultma oranının sol ve sağ rezervuarların sıcaklık farkına göre değişimi e) ve f) Sol ve sağ rezervuarlara atanan sıcakların ileri ve geri yönlü süreçte sol-sağ arası iletme göre değişimi (6 numaralı sistem) 68
- 47 a) Atom zincirinden oluşturulmuş üç terminalli sistemin şematik gösterimi b) Üç terminalli örnek sistemin iletim tayfı c) İleri ve geri süreçlere ait toplam ısı akı- larının sol ve sağ rezervuarların sıcaklıklarının farkına göre durumu d) Probe sıcaklığının 0.1 olduğu durumda doğrultma oranının sol ve sağ rezervuarların sıcaklık farkına göre değişimi e) ve f) Sol ve sağ rezervuarlara atanan sıcakların ileri ve geri yönlü süreçte sol-sağ arası iletme göre değişimi (7 numaralı sistem) 71
- 48 Poliasetilen molekülünün şematik gösterimi ve tekrar eden birim hücresi. 72
- 49 Poliasetilen molekülünden oluşturulmuş 3 terminalli gerçekçi sistem. Asetilen moleülleri arasındaki bağlar referans olması için işaretlenmiştir. 72

Tablo Listesi

1	Örnek sistem için probe sıcaklıklarına göre doğrultma oranları (%)	56
2	1 numaralı sistem için probe sıcaklıklarına göre doğrultma oranları (%)	58
3	2 numaralı sistem için probe sıcaklıklarına göre doğrultma oranları (%)	60
4	3 numaralı sistem için probe sıcaklıklarına göre doğrultma oranları (%)	63
5	4 numaralı sistem için probe sıcaklıklarına göre doğrultma oranları (%)	65
6	5 numaralı sistem için probe sıcaklıklarına göre doğrultma oranları (%)	67
7	6 numaralı sistem için probe sıcaklıklarına göre doğrultma oranları (%)	69
8	7 numaralı sistem için probe sıcaklıklarına göre doğrultma oranları (%)	70
9	Kuvvet sabitlerinde değişiklik yapılmış sistemin farklı sıcaklıklardaki doğrultma oranları (%)	73

Fononlar, maddeyi oluşturan atomların denge konumları etrafındaki titreşimlerinin kuantumlanmış halidirler. Malzemelerin ısı iletkenliğinde, elektronik ve optik cihazların performanslarında, termoelektrik enerji çevriminde kritik roller oynarlar. Fononik araştırmaları, fonon spektrumunu, iletimini, etkileşimlerini inceler ve malzemelerin fononik özelliklerinin amaca uygun olarak modifikasyon olanaklarını araştırır. Günümüzde malzemelerin nano boyutta üretim ve işleme olanaklarının gelişmesiyle birlikte fononik alanında da yeni imkanlar ortaya çıkmıştır. Yığık (bulk) malzemelerde Fourier yasasıyla tarif edilen fononik ısı iletimi nano boyutta geçerliliğini kaybetmektedir. Dahası, sıcaklığın ve sıcaklık gradyeninin nano ölçekteki tanımları sorunlu hale gelmektedir. Öte yandan deneysel tekniklerdeki gelişmelerle nano ölçekteki ısı iletiminin hassas ölçümleri mümkün hale gelmiştir. Bu projede yığık ısı iletimi kavramlarının geçerli olmadığı nano ölçekli moleküler eklemlerde ısı iletiminin kontrol mekanizmaları kuantum mekaniksel yöntemlerle araştırılmıştır. Moleküler eklemlerin, elektronik uygulamalar açısından vaat ettiği hassasiyet ve zengin kontrol imkanlarıyla fononik uygulamalar açısından da önemli olduğu görülmüştür. Bu noktadan hareketle, moleküler eklemlerin yapısal özelliklerinin fononik özellikler üzerindeki etkileri incelenip yapısal modifikasyonlarla eklemlerin ısı iletim özelliklerinin amaca uygun hale getirilmesi; anharmonik proseslerin nano-boyutta ısı dirence katkıları ve çok-terminalli moleküler eklemler incelenmiştir. Bu bilgiler ışığında, gerçekçi bir moleküler ısı doğrultucunun çalışma prensibi çalışılmıştır.

Anahtar kelimeler: fononik, fonon mühendisliği, kuantum ısı iletimi, moleküler aygıtlar, çok parçacık fiziği, denge dışı etkiler, termoelektrik, thermal rectifier



ABSTRACT

Phonons are the quantized forms of vibrations around the equilibrium positions of atoms that constitute the material. They play critical roles in the thermal conductivity of materials, performance of electronic and optical devices, and thermoelectric energy conversion. Phononics research investigates the phononic spectrum, transport, interactions and the tailoring possibilities of phononic properties of materials. Today, with the advances in the nano-scale production and processing of materials, new opportunities have been possible. Fourier's law of phononic heat conduction, which is valid in bulk materials, is not applicable at the nano-scale any more. Moreover, the definitions of temperature and temperature gradient become problematic at this scale. On the other hand, it has become possible to measure nano-scale heat transport, thanks to the new experimental techniques. In this project, the control mechanisms for phonon transport across molecular junctions, where the traditional bulk thermal transport concepts are not valid any more, are investigated. We observe that molecular junctions, which were proven to be useful for electronics applications with the precision and richness of control possibilities they provide, to be important for phononic applications as well. The possibilities for tailoring thermal transport properties of molecular junctions with modifying their structural properties; the role of anharmonic processes in generating thermal resistance at the nano-scale and multi-terminal molecular junctions are investigated. Using these information, working principle of a realistic molecular thermal rectifier has been studied.

Keywords: phononics, phonon engineering, quantum thermal transport, molecular devices, many particle physics, nonequilibrium phenomena, thermoelectrics, thermal rectifier



1. GİRİŞ

1.1. Yeni Bir Araştırma Alanı Olarak Fonon Mühendisliği ve Fononik

Fononlar, madde içerisindeki atomik titreşimlerin kuantumlanmış halidirler. Günlük hayatta tecrübe ettiğimiz ısı ve ses iletiminin başlıca sorumlusu fononlardır. Dolayısıyla malzemelerin fononik özellikleri, ısı yalıtımından elektronik cihazların performansına, akustikten termoelektrik enerji üretimine bir çok alanda kilit roller oynamaktadır. Isı yalıtımı ve termoelektrik çeviriciler için düşük ısı iletimi gerekli iken mikro-elektronik cihazlar için malzemelerin yüksek ısı iletim özelliklerine sahip olması gerekmektedir. Kısacası farklı uygulamalar farklı fononik iletim performanslarına ihtiyaç duyarlar. Fononlar, elektronlar gibi yüke veya gerçek bir kütleyle sahip değildirler. Dolayısıyla fonon iletiminin fiziği elektriksel yük iletimi veya madde taşınımından oldukça farklıdır ve fononların bozonik doğası gereği iletimin kontrolü zordur. Son yıllarda malzemelerin nano ölçekte manipülasyon ve üretiminin mümkün olmasıyla fonon iletiminin kontrolü için de yeni imkanlar ortaya çıkmıştır. [2, 3]

Fonon mühendisliği kavramı ilk kez 1998 yılında yarı iletken kuantum kuyu yapılarında akustik fonon modlarının modifikasyonu ve bu sayede ısı özelliklerinin kontrolü olgusunu ifade etmek için kullanılmıştır [4]; kısa süre içerisinde kavram fonon modlarının, taşınımının ve etkileşimlerinin kontrollü olarak modifikasyonlarını kapsayacak şekilde genişlemiştir. [5, 6, 7] Benzer anlamı karşılayan bir başka terim de fononik sözcüğüdür. Fononik ve fonon mühendisliği terimlerinin kimi zaman birbirinin yerine kullanıldığı görülmekle birlikte fonon mühendisliğinden farklı olarak fononik terimi, elektronik ve fotonik sözcüklerinin elektronlar ve fotonlar için karşıladığı anlamı fononlar için karşılamak üzere de kullanılmaktadır. Fononik başlığı altındaki araştırmalarda cihazların ısı yönetimi (“thermal management”), ısı yalıtım gibi geleneksel uygulamaların yanı sıra, elektronik devrelerde yapılan işlemlerin fononik analoglarının geliştirilmesi hedefi de son zamanlarda ilgi görmeye başlamıştır. Bu tip devrelerin elemanları olarak ısı akımını rektifiye eden fononik diyotların, ısı akışını açıp kapayan fononik transistörlerin ve fononik hafıza birimlerinin geliştirilmesi öngörülmektedir. [8] Fonon mühendisliği ve fononik kavramlarına paralel olarak nano-fononik, kuantum fononik gibi kavramlara da son zamanlarda sıkça rastlanmaktadır. [5] Fononik ve fonon mühendisliğinin temel amacı, yapısal özelliklerin değiştirilmesi ve/veya dış etkenler kullanarak fonon spektrumu ve iletiminin kontrolü olarak özetlenebilir.

1.2. Proje Önerisi: Moleküler Fononik

Moleküler eklemler, moleküler elektroniğin temel bileşeni olarak son senelerin “sıcak konu”larından biri olagelmış; moleküler eklemlerin özellikleri, elektronik devrelerin birer bileşeni olarak, elekt-



ron ve spin taşınımı açısından detaylı olarak çalışılmış ve halen de çalışılmaktadır [9, 10]. Moleküler eklemler, bahsi geçen elektronik odaklı çalışmalarda derinlemesine incelenmiş olmakla birlikte bu eklemlerin fononik özellikleri bazı kısıtlı durumlar haricinde çalışılmamıştır. Moleküler eklemlerin, tıpkı moleküler elektronikte olduğu gibi, zengin çeşitlilik, hassas kontrol ve kolay modifiye edilebilme özellikleriyle fononik için de geniş uygulama alanı bulması mümkün görünmektedir. Bu yüzden moleküler eklemlerin fononik özellikleri hem fononik alanının temelleri açısından hem de gelecekteki olası uygulama olanakları açısından önem taşımaktadır.

Bu projede, moleküler eklemlerde fonon spektrumu ve iletiminin kontrolü yanında, moleküler elektronikte olduğu gibi, fononik devre elemanlarının tasarlanması da amaçlandığından moleküler fononik başlığı seçilmiştir.

1.3. Projenin Amaç, Hedef ve Sonuçlarına Dair

Proje önerisinde amaç ve hedefler şöyle sıralanmıştır.

Amaç. Bu projenin amacı, moleküler eklemlerde fononik ısı iletiminin amaca yönelik kontrol imkanlarını kuantum mekaniksel yöntemlerle ve gerçekçi modellemelerle araştırmak; Green fonksiyonlarını, çok parçacık fiziği tekniklerini ve denge dışı formülasyonları kullanarak nano boyuttaki sıcaklık gradyanını ve negatif diferansiyel ısı direnci oluşumunu incelemek; bunlardan edinilen bilgiler ışığında moleküler bir ısı transistörünü gerçekçi bir şekilde tasarlamaktır.

Hedefler. Projenin hedefleri, (i) moleküler konformasyonlar arası transformasyonla ısı iletiminin kontrolü; (ii) kuantum girişim etkileri ve lokalizasyon etkilerini kullanarak ısı iletimini kontrol etmek; (iii) üç terminal geometrisini gerçekçi moleküler eklemlerde araştırmak; (iv) moleküler aygıtlarda ısı iletimi minimize ederek termoelektrik faydanın maksimizasyonunu sağlamak ve (v) gerçekçi bir moleküler fononik transistör tasarımı yapmaktır.

Sonuçlara Dair. Proje süresince iş paketlerinin tümü öngörüldüğü gibi ele alınmıştır. Green fonksiyonları, ihtiyaca göre denge ve denge-dışı formülasyonlarıyla kullanılmış, hesaplamalar için kodlar geliştirilmiştir. Isı gradyanının oluşması için nano-metreden çok daha uzun sistemler ve çok güçlü anharmonik etkileşimlere ihtiyaç olduğu görülmüştür. Negatif diferansiyel ısı direnci ve termal transistör için de benzer şekilde güçlü çizgisel olmayan etkiler gerektiği ortaya çıkmıştır. Bu yüzden moleküler ısı cihaz tasarımı hedefi transistör yerine "moleküler ısı doğrultucu (rectifier)" olarak güncellenerek hesaplamalara devam edilmiştir.



2. YÖNTEMLER

Moleküler titreşim modlarının enerjileri oda sıcaklığından daha yüksek olabilmektedir. Dolayısıyla moleküler eklemlerde kuantum mekaniksel etkilerin önemli olduğu durumlar ortaya çıkmaktadır. Klasik olarak her titreşim modu ortalama olarak $k_B T$ kadar enerji taşır. Ancak bu değer kuantum mekaniksel değer olan $\hbar\omega / (e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)$ ifadesinden fark edilir oranda yüksek olabileceğinden öz ısı ve ısı iletkenlik değerleri klasik simülasyonlarda gerçeğinden fazla çıkar. Bunun yanında, incelediğimiz sistemlerde beklenen etkileri gerçekleştirmek için farklı sıcaklık değerlerinin taranması zorunludur. Bu sebeplerden ötürü, proje süresince kuantum mekaniksel yöntemler kullanılmıştır.

Projede ısı iletim değerleri atomistik Green fonksiyonu (AGF) ve denge dışı Green fonksiyonu (NEGF) yöntemleri ile hesaplanmış; bu yöntemler için gerekli dinamik matrisler ise yoğunluk fonksiyoneli teorisi (density functional theory, DFT) ve/veya yoğunluk fonksiyoneli tabanlı sıkı bağlanma yöntemi (density functional tight binding, DFTB) ile sonlu yer değiştirme (finite displacement) yöntemi ile elde edilmiştir. Bahsi geçen yöntemler hakkında detaylar aşağıda özetlenmiştir.

2.1. DFT ve DFTB Yöntemleri

DFT yöntemi, ışık hızı, Planck sabiti, elektron yükü, atomik ve elektronik kütleler gibi doğal sabitler dışında ampirik parametrizasyonlara ihtiyaç duyulmadan malzemelerin elektronik özelliklerini hesaplamaya olanak verdiği için ilk prensip yöntemler arasında sayılır. Bu sayede, daha önce hiç hesaplanmamış sistemlerin özellikleri, çok iyi bilinen sistemlerinkiyle aynı hassasiyette hesaplanabilmektedir. DFT yöntemi, bir sistemin taban durumunun çok parçacık dalga fonksiyonu yerine bir yoğunluk fonksiyoneli ile de betimlenebileceğini gösteren Hohenberg-Kohn teoremi [11] ve bu teoremin öz tutarlı (self consistent) çözüm yolunu gösteren Kohn-Sham varsayımına dayanır [12]. DFT yöntemi, günümüzde atomların, moleküllerin, sıvıların, katıların, plazmaların elektronik yapısını hesaplamak için kullanılmakta olan en popüler yöntemdir [13]. DFT yöntemini detaylarıyla anlatan çok sayıda nitelikli kaynak mevcuttur (örneğin Ref. [14]). Bu proje kapsamında DFT yöntemine dayanan yazılımlar arasından VASP [15] ve SIESTA [16] kullanılmıştır.

DFTB yöntemi, temel prensiplere dayanan yoğunluk fonksiyoneli teorisi gibi teorilerle hesaplanması zor olan büyük sistemlerin simülasyonunda başvurulan bir yöntemdir [17]. Avantajı, ilk prensip yöntemlere göre çok daha hızlı olmasıdır. Dezavantajı ise ilk prensip yöntemlerin aksine temel fiziksel sabitler haricinde parametrelere de bağlı olmasıdır. DFTB'de bu parametreler ilk prensip yöntemlerle elde edildiğinden, DFTB, standart sıkı-bağlanma parametrizasyonlarına kıyasla çok daha doğru sonuçlar verebilmektedir. Ek bir avantaj olarak, yöntem parametrizasyon-



Yona dayandığından, yoğunluk fonksiyoneli teorisinde içsel olarak içerilmeyen van der Waals tipi fiziksel kuvvetler DFTB'de içsel olarak hesaba katılabilmektedir. DFTB yöntemi, moleküler dinamik simülasyonlarında kullanılagelen kuvvet alanlarına göre de daha doğru sonuç vermektedir [18]. DFTB yöntemi çeşitli yazılım paketlerinde hazır olarak dağıtılmaktadır. Bu çalışmada, son yıllarda kullanageldiğimiz DFTB+ kodunu kullanılmıştır [19].

Sonlu yer değiştirmeler, DFT ve DFTB yöntemleri ile yapılacak elektronik yapı hesapları sonrası Hellmann-Feynman teoremi ve sonlu yer değiştirmeler yöntemi kullanılarak sistemlerin kuvvet sabiti matrisleri elde edilmiştir. Bu amaçla PHONOPY yazılımı kullanılmıştır [20].

2.2. Atomistik Green Fonksiyonları

Atomistik Green fonksiyonları (AGF) yöntemi, arayüzlerde, sınırlarda ve düzensizlik içeren sistemlerde fonon taşıyım özelliklerini hesaplamak için çok güçlü bir yöntemdir. [21] Özellikle düşük boyutlu sistemlerde hesaplamasal açıdan son derece verimli bir yöntemdir. AGF yönteminde sistem, sağ, sol ve merkez olmak üzere üç parça halinde ele alınır. Bunlardan sol ve sağ parçalardan biri sıcak, diğeri soğuk rezervuarları temsil eder ve bu parçalar yarı sonsuzdurlar. Rezervuarlar bir birim hücrenin sağa/sola sürekli tekrarlanmasıyla elde edildiklerinden safsızlık, düzensizlik, arayüz vs içermezler, kusursuzdurlar. Temel amaç merkez sistemin taşıyım özelliklerini hesaplamaktır. Bu yüzden rezervuarlarda her türlü parçacık saçılımı ihmal edilir. Bu iki koşulun sağlanması sayesinde "mükemmel rezervuar" elde edilmiş olur. Sağ ve sol rezervuarlar arasında yer alan merkez bölge ise hesaplamamızın esas ilgi odağı olan bölgeyi içerir. Sağ ve sol rezervuarlarla bağlantı yaptığı noktalarda da rezervuarlarınkilere özdeş birim hücreler kullanılır. Böylece merkezin rezervuarlara bağlantıları da "mükemmel"dir. Dolayısıyla bütün saçılımlar merkez bölgenin içerisinde vuku bulur.

Sistemin Hamiltoniyeni

$$H = H_L + H_R + H_C + H_{LC} + H_{RC} \quad (1)$$

şeklinde parçalar halinde yazılabilir. Burada H_L , H_R ve H_C sırasıyla sol rezervuar, sağ rezervuar ve merkez bölgenin Hamiltonyenleri; H_{LC} ve H_{RC} ise merkezin sol ve sağ rezervuarlarla etkileşim terimleridir. Rezervuarlar yarı sonsuz sistemlerdir ve kusursuz kabul edilirler. Dolayısıyla Hamiltonyenleri harmonik yaklaşımda aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$H_{L/R} = \sum_{i \in L/R, \alpha} \frac{p_{i, \alpha}^2}{2m_i} + \frac{1}{2} \sum_{i, j, \alpha, \beta} k_{ij\alpha\beta} x_{i\alpha} x_{j\beta} \quad (2)$$

Burada i ve j atom indeksi olup $\alpha, \beta \in \{x, y, z\}$ 'dir. $p_{i\alpha}$, i atomunun α yönündeki momentum bileşeni; $x_{j\beta}$, j atomunun β yönünde denge konumuna göre yer deęiřtirmesi, m_i kütle, $k_{ij\alpha\beta} =$



$\partial^2 U / \partial x_{i\alpha} \partial x_{j\beta}$ ise harmonik kuvvet sabitleridir. Merkez ile rezervuarlar arasındaki etkileşim

$$H_{LC/RC} = \sum_{\substack{i, \alpha \in L/R \\ j, \beta \in C}} k_{ij\alpha\beta} x_{i\alpha} x_{j\beta} \quad (3)$$

şeklinde yazılabilir. Molekülün Hamiltonyenini

$$H_C = \sum_{i, \alpha} \frac{p_{i\alpha}^2}{2m_i} + \frac{1}{2} \sum_{ij, \alpha\beta} k_{ij\alpha\beta} x_{i\alpha} x_{j\beta} + \frac{1}{3!} \sum_{ijk, \alpha\beta\gamma} \phi_{ijk\alpha\beta\gamma} x_{i\alpha} x_{j\beta} x_{k\gamma} \quad (4)$$

şeklinde yazılabilir. Burada ϕ üçüncü mertebeye kuvvet sabitlerini temsil eder ve potansiyel enerjinin atomik yer değiştirmelere göre türevleriyle elde edilir, $\phi_{ijk, \alpha\beta\gamma} = \partial^3 U / \partial x_{i\alpha} \partial x_{j\beta} \partial x_{k\gamma}$. Burada dört ve daha yüksek mertebeden terimler gösterilmemiştir. Fonon modlarını hesaplamak ve Green fonksiyonlarını tanımlamak için gerekli dinamik matrisler

$$D_{ij, \alpha\beta} = \frac{k_{ij, \alpha\beta}}{\sqrt{m_i m_j}} \quad (5)$$

şeklinde yazılır.

Sistemin Green fonksiyonu,

$$G(\omega) = [(\omega^2 + i\delta)\mathbb{1} - D]^{-1} \quad (6)$$

şeklinde tanımlanır. Burada ω frekans, D sistemin dinamik matrisi, δ infinitezimal bir pozitif sayı, $\mathbb{1}$ birim matris ve $i = \sqrt{-1}$ 'dir. Dinamik matris parçalar halinde yazıldığında Green fonksiyonu parçalar halinde hesaplanabilir:

$$\begin{pmatrix} G_{LL} & G_{LC} & G_{LR} \\ G_{CL} & G_{CC} & G_{CR} \\ G_{RL} & G_{RC} & G_{RR} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} (\omega^2 + i\delta)\mathbb{1} - D_{LL} & -D_{LC} & 0 \\ -D_{CL} & (\omega^2 + i\delta)\mathbb{1} - D_{CC} & -D_{CR} \\ 0 & -D_{RC} & (\omega^2 + i\delta)\mathbb{1} - D_{RR} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbb{1} & 0 & 0 \\ 0 & \mathbb{1} & 0 \\ 0 & 0 & \mathbb{1} \end{pmatrix} \quad (7)$$

Burada da L , C ve R sırasıyla sol, merkez ve sağ rezervuarlar için kullanılan indekslerdir. Sağ ve sol rezervuar direkt etkileşmediklerinden dinamik matriste D_{LR} ve D_{RL} elemanları sıfırdır. Merkez bölgenin Green fonksiyonu

$$G_{CC} = [(\omega^2 + i\delta)\mathbb{1} - D_{CC} - \Sigma_L - \Sigma_R]^{-1} \quad (8)$$

şeklinde ifade edilebilir ki burada $\Sigma_{L/R}$ sol ve sağ rezervuarlarla etkileşimden kaynaklanan öz enerjileri temsil etmektedir. Bu öz enerjilerin yol açtığı mod genişmeleri $\Gamma_{L/R} = -2 \text{Im} \Sigma_{L/R}$ 'dir.



İletim spektrumu ise

$$\zeta(\omega) = \text{Iz} \left[\Gamma_L G_{CC} \Gamma_R G_{CC}^\dagger \right] \quad (9)$$

ifadesiyle hesaplanır. Sıcaklığa bağlı termal iletkenlik,

$$\kappa(T) = \int \frac{d\omega}{2\pi} \hbar\omega \frac{\partial f_B(\omega, T)}{\partial T} \zeta(\omega) \quad (10)$$

şeklinde hesaplanır [21, 22].



3. İŞ PAKETLERİ VE SONUÇLAR

Hesaplamalar üç ana iş paketi halinde aşağıdaki gibi sürdürülmüştür.

- İP-1** Moleküler eklem yapısal özelliklerinin fonon iletimi üzerindeki etkilerinin araştırılması. Bu iş paketinde gerek molekülün, gerekse molekülle rezervuar arasındaki bağların molekülün fonon modları ve molekül üzerinden fonon akışına etkileri incelenmiştir.
- İP-2** Denge dışı etkiler ve anharmonik proseslerin rolü incelenmiştir.
- İP-3** Bu iş paketinde birinci ve ikinci paketteki aşamaların sonuçları girdi olarak kullanılarak gerçekçi bir moleküler fononik cihaz tasarımı hedeflenmiştir.

Elde edilen sonuçlar aşağıda iş paketleri halinde sunulmuştur.

3.1. Moleküler eklem yapısal özelliklerinin fonon iletimi üzerindeki etkilerinin araştırılması (İP-1)

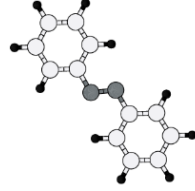
Bu iş paketinde gerek molekülün, gerekse molekülle rezervuar arasındaki bağların molekülün fonon modları ve molekül üzerinden fonon akışına etkileri incelen; elde edilen verilerle fonon akışının kontrol olanakları araştırılacaktır. İş paketinin alt başlıkları aşağıdaki gibidir.

- İP-1a. Azobenzen ($C_{12}H_{10}N_2$) ve benzer moleküllerin izomerik konfigürasyonlarının modellenmesi.
- İP-1b. Bağ gruplarının fonon iletimi üzerindeki etkilerinin belirlenmesi çok sayıda molekül üzerinde farklı bağ grupları ve bağlanma geometrileri denenerek fonon spektrumu ve iletiminin hesaplanması.
- İP-1c. Moleküllerin üç terminal konfigürasyonlarının incelenmesi.

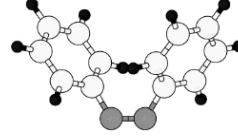
3.1.1. İzomerik etki ile ısı iletiminin kontrolü (İP-1a)

Azobenzen, trans ve cis olmak üzere iki stabil izomerik konfigürasyona sahiptir. Bu iki konfigürasyon arasındaki enerji farkı kızıkötesi bölgeye denk gelir, dolayısıyla kızılötesi ışımaya yoluyla konfigürasyonlar arasındaki geçiş kontrol edilebilmektedir. Trans izomerinde iki benzen halkası arasındaki N-N bağıyla düzlemsel bir geometriye sahipken, cis izomeri arasındaki N-N bağının katlanması sonucu V şeklinde bir geometriye sahip olur. (bkz Figür-1)

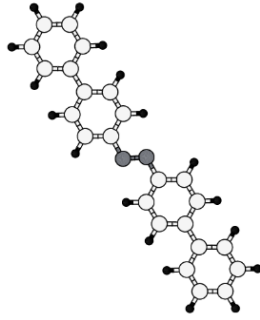
Azobenzenin iki ucundan karbon nanotüplere (KNT) bağlanması ile moleküler eklemler kurulması daha önce elektronik uygulamalar için önerilmiştir [23]. Projemizin ilk iş paketinde (İP-1a) azobenzen ve benzer yapıya sahip moleküller kullanılarak izomerik etki ile ısı iletiminin kontrolü amacıyla fonksiyonelleştirilmelerine çalışılmıştır.



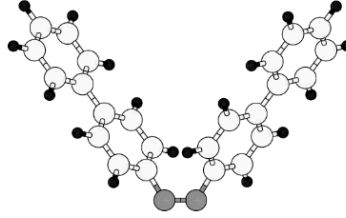
**trans-Azobenzene
(E)-1,2-diphenyldiazene**



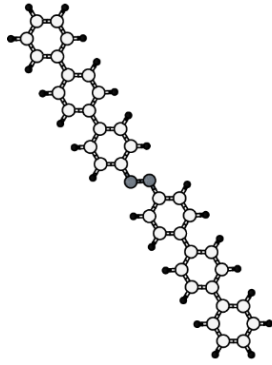
**cis-Azobenzene
(Z)-1,2-diphenyldiazene**



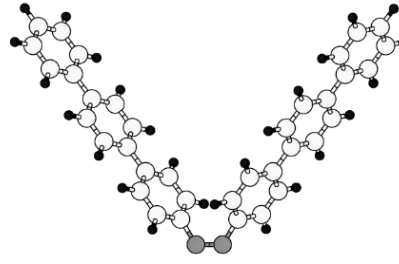
**trans-Azobiphenly
(E)-1,2-di([1,1'-biphenyl]-4-yl)diazene**



**cis-Azobiphenly
(Z)-1,2-di([1,1'-biphenyl]-4-yl)diazene**



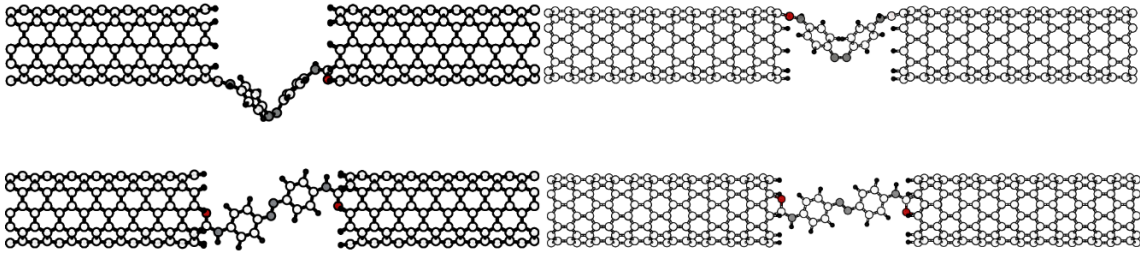
**trans-Azotriphenly
(E)-1,2-di([1,1':4',1''-terphenyl]-4-yl)diazene**



**cis-Azotriphenly
(Z)-1,2-di([1,1':4',1''-terphenyl]-4-yl)diazene**

Şekil 1: Çalışılan moleküllerin *trans*- ve *cis*- konfigürasyonları.

Yapıların optimizasyonunda yoğunluk fonksiyoneli teorisi temelli sıkı bağlanma metodu (DFTB) kullanılmıştır. DFTB kuantum mekaniksel bir modelleme metodu olup bu amaçla DFTB+ yazılım paketi [19] ve mio-1.1. parametre seti kullanılmıştır. Yapıların geometrileri eşlenik gradyan ("conjugate gradient") algoritması kullanılarak optimize edilmiştir. Optimizasyon, tüm kuvvet değerleri 0.02 eV/Å altına düşünceye kadar devam etmiştir. Örgü parametreleri en düşük enerji



Şekil 2: Azobenzen molekülünün *trans*- ve *cis*- izomerlerinin armchair (A) ve zigzag (ZZ) KNT'lere bağlanmış halleri.

konfigurasyonu elde edilecek şekilde optimize edilmiştir. DFTB hamiltoniyeni öz uyumlu potansiyel hesabı ile çözülmüştür. Öz uyumlu potansiyel hesabı toleransı 10⁻⁷ Hartree olarak belirlenmiştir. DFTB+ kodu periyodik sınır koşulları kullanabildiği gibi serbest moleküller için boş uzayda çalışma imkanı da tanımaktadır. Hesaplamalarımızda periyodik sınır koşulları kullanıldığında (KNT rezervuarlar için yapılan hesaplamalar ile KNT-molekül-KNT eklemleri) periyodik olan yönde yeterli miktarda k-noktası kullanılmış; periyodik olmayan yönlerde ise yapılar arasında en az 10 Å vakum olacak şekilde örgü parametreleri seçilmiştir.

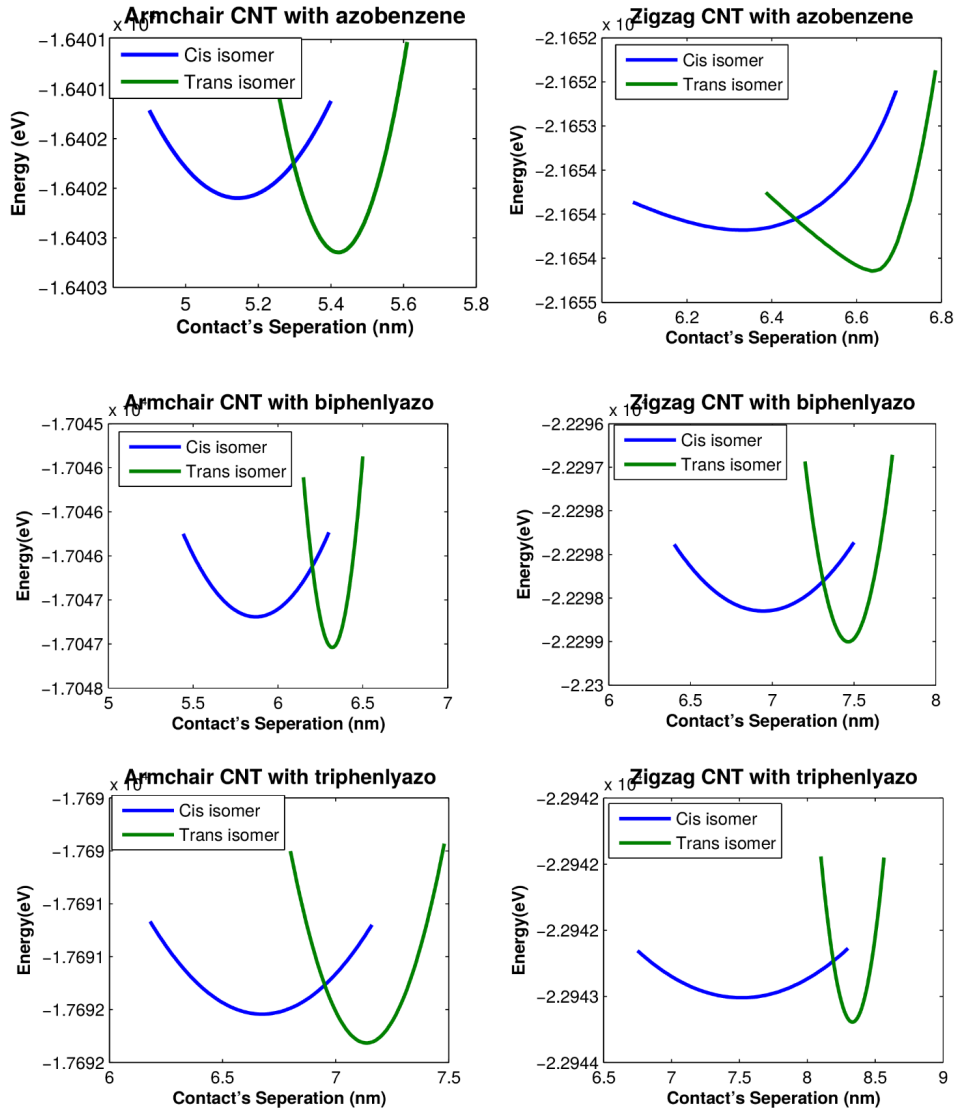
A- ve ZZ-KNT ile *trans*- ve *cis*-azobenzen moleküler eklemleri

Moleküler eklemlerin yapısal özellikleri

Figür 1'de izomerik etkiyi çalışmak için kullanılan moleküller *trans*- ve *cis*- konfigürasyonlarıyla gösterilmişlerdir. Azobenzende benzen grupları arasındaki dihedral açı değişerek *trans*- ve *cis*- arasında geçişler mümkündür (Figür 1'de üst sıradaki moleküller) ve iki izomer arasındaki enerji farkı kızılötesi ışıkla tetiklenebilmektedir. Azobenzen molekülündeki katlanma etkisi benzen halkalarının sayısı arttığında da devam etmektedir ve DFTB hesaplamaları izomerler arasındaki enerji farklarının azobenzeninkine yakın olduğunu göstermektedir. Daha uzun molekül kullanıldığında, katlanma açısı aynı kalması durumunda dahi, *trans*- ve *cis*- izomerleri arasındaki iletim farklılaşmasının artmasını öngörmüştük.

Taşıyım hesaplamalarında tek azobenzen molekülü aynı eksenli iki yarı-sonsuz karbon nanotübün arasına yerleştirilmiştir. Yapı oluşturulurken beş birim hücre (yaklaşık 1.25 nm) (5,5)A-KNT ve beş birim hücre (yaklaşık 1.98 nm) (9,0) ZZ-KNT alınarak süper hücreler oluşturulmuştur. Bu süper hücreler tek molekülün sağına ve soluna bağlanmıştır. Moleküllerin benzenlerinin *para*(-p) pozisyonlarındaki hidrojenleri çıkartılarak yerlerine CONH grubu bağlayıcı olarak kullanılmıştır. Bağlayıcıların karbon ve oksijen atomları A-KNT'de altıgeni, ZZKNT'de beşgenini tamamlar. KNT'lerin eklem tarafındaki eksik bağları hidrojenlerle tamamlanmıştır.

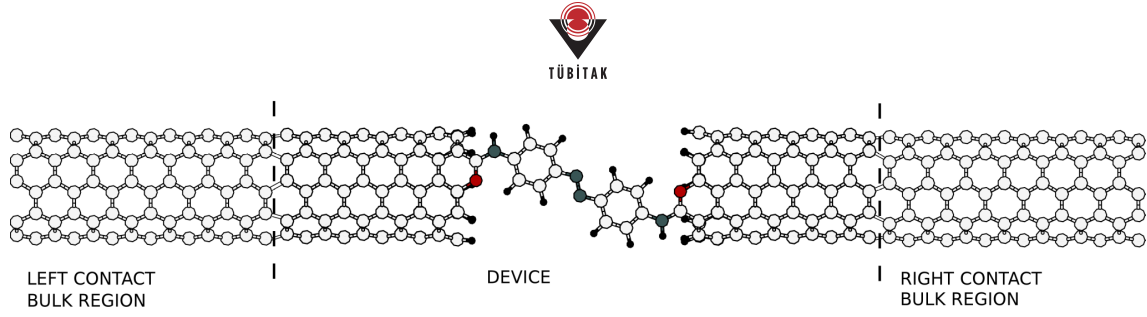
Bağlar kurulduktan sonra eklem uzunlukları en düşük enerji konfigürasyonunu verecek şekilde optimize edilmiştir. Figure 3'te bu optimizasyon hesaplamaları gösterilmektedir. Minimum enerji konfigürasyonları bu testler ile belirlenmiştir. Azobenzen molekülü ve türevlerinin bazı geometrik



Şekil 3: Eklem uzunluklarının toplam enerji minimizasyonu yoluyla optimizasyonu.

özellikleri KNT ile bağlar kurulduktan sonra değişmiştir. Bu özellikler minimum enerji konfigürasyonlarına göre belirlenmiştir. Cis-azobenzen, cis-azobifenil, cis-azotrifenil bağımsız moleküllerinin dihedral açıları sırasıyla 13.943, 13.419, 13.496 derecedir. Bu açılar A-KNT ile bağlandığında 26.268, 18.559, 17.881 dereceye; ZZ-KNT ile bağlandığında 18.413, 15.167, 13.546 dereceye kaymıştır.

Moleküller bağlandıktan sonra cis ve trans isomerleri arasındaki enerji farkları da kaymıştır. Bağımsız azobenzen molekülleri arasındaki enerji farkı 0.18 eV; azobifenil için 0.202 eV ve azotrifenilin için ise 0.203 eV olarak ölçülmüştür. A-KNT ile bağlandığında en çok değişim azobenzen molekülünde görülmüştür. Bu değişim yaklaşık olarak 0.1 eV olarak hesaplanmıştır. En çok değişimin bu bağlantıda gerçekleşmesinin sebebi ise azobenzen molekülünün kendi türevlerine göre daha kısa olmasından kaynaklı bağlantı noktalarında oluşan gerilimdir. Molekülün boyu



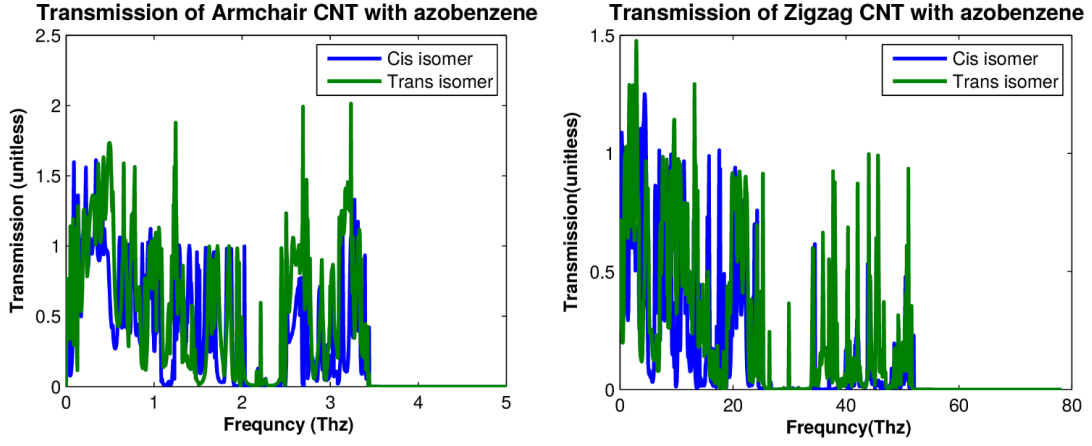
Şekil 4: İki rezervuarlı moleküler eklemde partiyon şeması.

uzadıkça bağlantı noktalarında oluşan gerilim de azalmakta ve fark ortadan kaybolmaktadır.

Moleküler eklemelerde ısı iletimin hesaplanması

İletim hesaplamalarında kurulan yapılar üç bölgeden oluşmaktadır: Sol kontakt, sağ kontakt ve cihaz. Cihaz, bağımsız tek molekülün sağına ve soluna beşer birim hücreden oluşturduğumuz KNT süper hücreleri eklenerek oluşturulmaktadır. Sağ ve sol kontakt ise yarı-sonsuz karbon nanotüplerdir. Kontakları (rezervuarlar) oluşturan KNT'lerin geometrileri kusursuz KNT'lerinkiyle aynıdır (Şekil 4). Cihaz kısmındaki KNT parçaları ise eklem geometrik optimizasyonu sürecinde serbest bırakılmışlardır. Bağlanmanın moleküle olan etkisini görebilmek amacı ile KNT süper hücreleri cihaza dahil edilmiştir. Bu yapılarda taşınımı kontrol eden bölge molekülün olduğu bölgedir. Bir köprü görevinde olduğu için taşınım azami değerlerini belirler. İletim ve iletkenlik özellikleri DFTB methodu ile Green fonksiyonları formülasyonu kullanılarak hesaplanmıştır. DFTB ve Green fonksiyonu metoduna ek olarak sonlu farklar yöntemi kuvvetleri hesaplamak için kullanılmıştır. Sonlu farklar yöntemi PHONOPY [20] yazılım paketi ve DFTB methodu birlikte kullanılarak uygulanmıştır. PHONOPY, sistem simetrilerine göre bazı atomları yerinden oynatarak yeni geometri dosyaları oluşturur. Bu geometri dosyalarının her birinde tek bir atom yerinden biraz kaydırılmıştır. Bu geometri dosyaları ile kuvvetler hesaplanır. Kuvvet hesapları DFTB methodu ile yapılır. Bu kuvvetlerden kuvvet sabiti matrisleri kurulur. Bu adımdan sonra Green fonksiyonu yöntemi uygulanır.

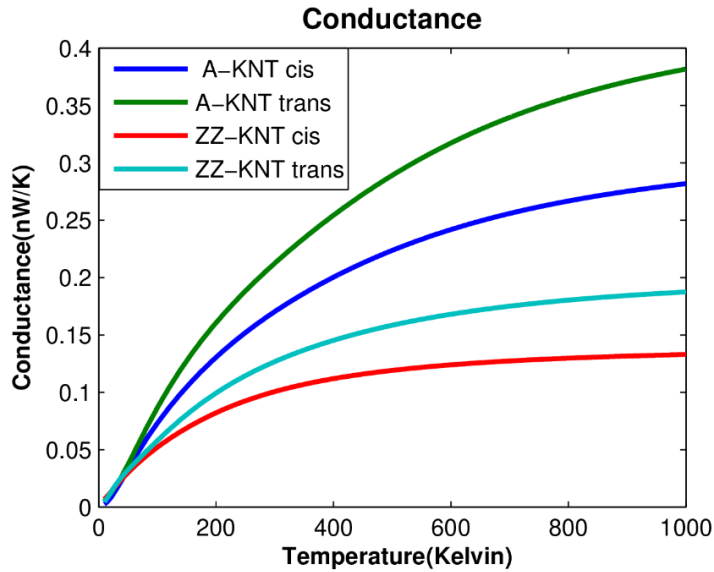
Isı iletiminde izomerik etki: KNT-azobenzen eklemleri



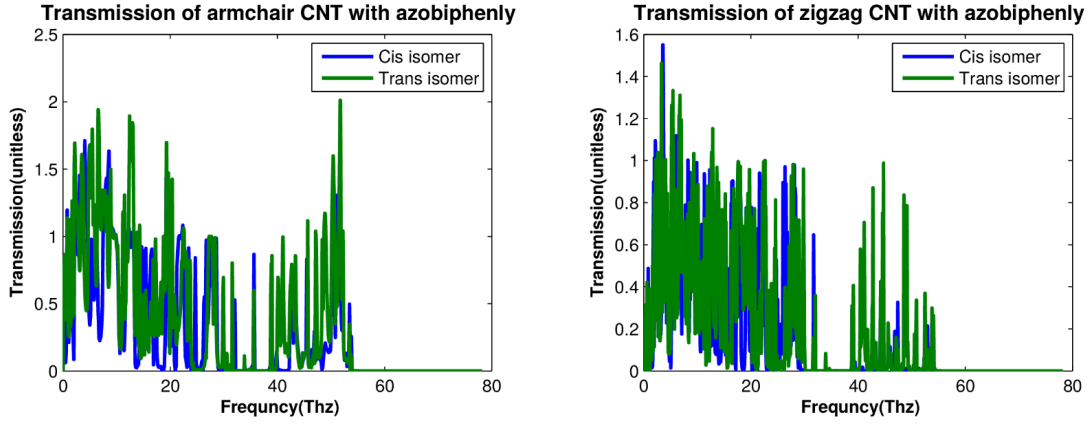
Şekil 5: A-KNT ve ZZ-KNT'ye bağlı azobenzenin farklı izomerik konfigürasyonlardaki fonon iletim spektrumları.

Şekil 5'te azobenzenin fonon iletim spektrumları verilmiştir. Solda A-KNT'ye bağlı azobenzen molekülünün iletim spektrumlarını görüyoruz. Cis izomer mavi çizgi ile trans izomer ise yeşil çizgi ile gösterilmektedir. Sağda ise ZZ-KNT'ye bağlı azobenzen molekülünün iletim spektrumlarını görüyoruz. Cis izomer mavi ve trans izomer yeşil çizgi ile temsil edilmektedir.

İletim spektrumlarını kullanarak iletkenlik değerleri sıcaklığa bağlı olarak hesaplanarak sonuçlar Şekil 6'da verilmiştir. A-KNT ile bağlı cis-azobenzen durumunu yeşil, A-KNT trans-azobenzen durumunu mavi, ZZ-KNT cis-azobenzen durumunu turkuaz ve ZZ-KNT trans-izomer durumunu



Şekil 6: Azobenzen eklemleri için sıcaklığa bağlı ısı iletkenlik değerleri.

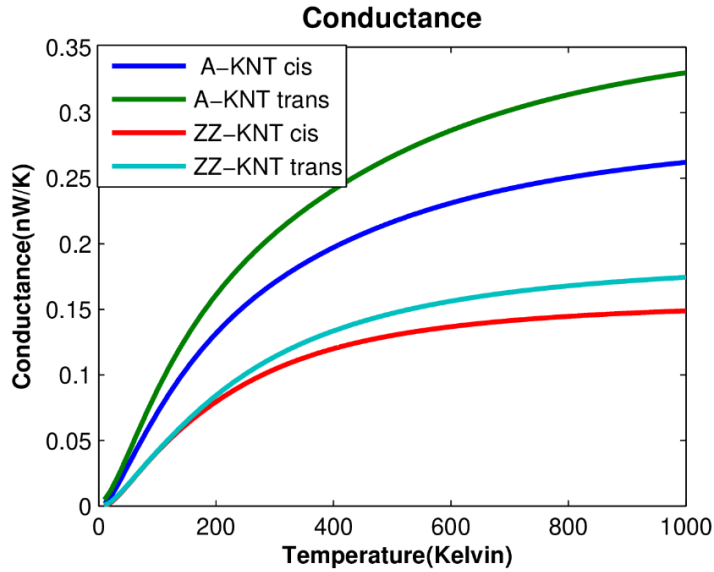


Şekil 7: Azobifenil molekülünün A-KNT ve ZZ-KNT ile eklem oluşturduğu yapılarıdaki fonon iletim spektrumları.

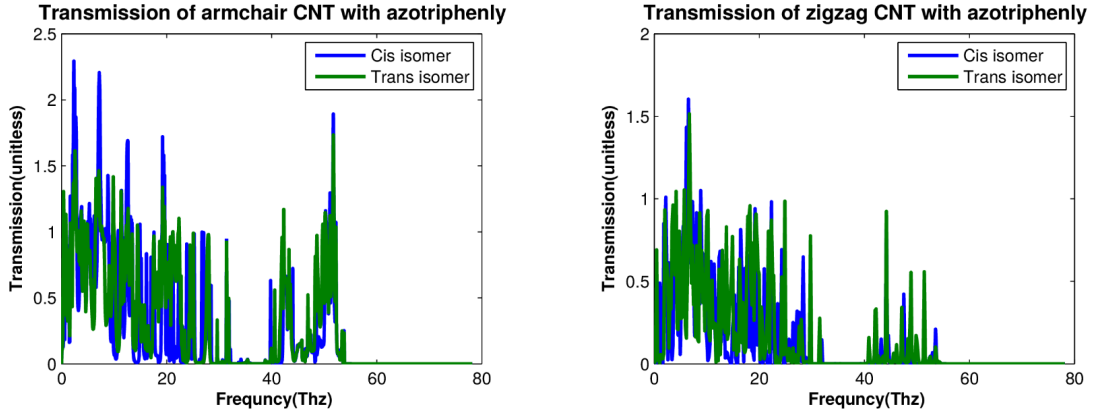
kırmızı çizgi temsil etmektedir. “Anahtar etkisi” (switching) olarak tanımlanırsa 300 K sıcaklıkta anahtar etkisi A-KNT için %19.81 iken, ZZ-KNT durumunda %20.58 olarak hesaplanmıştır. ZZ-KNT ile bağlı olan izomerler A-KNT ile bağlı olandan daha az iletken bulunmuştur. *Cis* izomer her iki durumda da *trans* izomerden daha az iletkendir. Katlanma etkisinin fonon iletimini düşürdüğü gözlenmektedir.

Isı iletiminde izomerik etki: AzoBifenil ve AzoTrifenil

Şekil 7’de azobifenil için iletim spektrumları verilmiştir. Solda A-KNT’ye bağlı azobifenil molekülünün iletim spektrumlarını görüyoruz. *Cis* izomer mavi çizgi ile *trans* izomer ise yeşil çizgi ile gösterilmektedir. Sağda ise ZZ-KNT’ye bağlı azobifenil molekülünün iletim spektrumlarını görüyoruz. *Cis* izomer mavi ve *trans* izomer yeşil çizgi ile temsil edilmektedir.



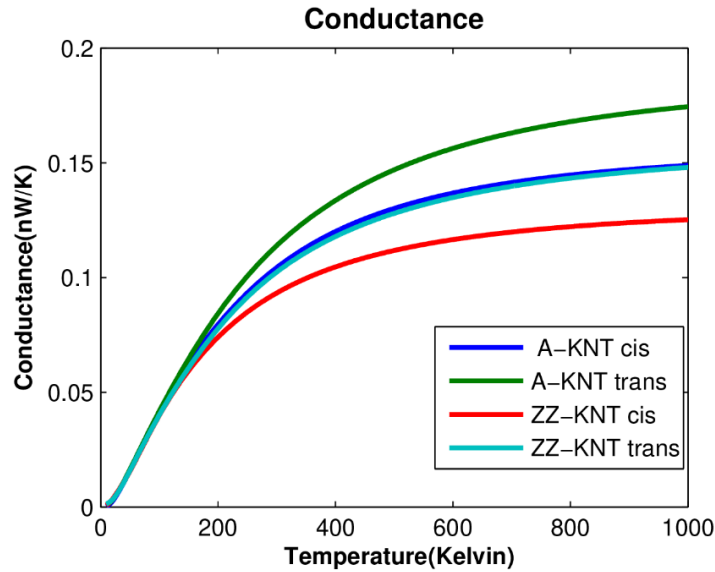
Şekil 8: Azobifenil molekülüyle kurulmuş eklemlerde ısı iletkenlik değerleri.



Şekil 9: Azotriphenil molekülünün A-KNT ve ZZ-KNT ile eklem oluşturduğu yapılardaki fonon iletim spektrumları.

Şekil 7'de ZZ-KNT ve A-KNT ile bağlı olan azobifenil izomerlerinin iletkenlik grafiğini görüyoruz. A-KNT ile bağlı cis-azobifenil durumunu yeşil, A-KNT trans-azobifenil durumunu mavi, ZZ-KNT cis-azobifenil durumunu turkuaz ve ZZ-KNT trans-azobifenil durumunu kırmızı çizgi temsil etmektedir. 300K sıcaklıkta anahtar etkisi A-KNT için %17.90 iken, ZZ-KNT durumunda %9.53 olarak hesaplanmıştır. ZZ-KNT ile bağlı olan izomerler A-KNT ile bağlı olandan daha az iletken bulunmuştur. Cis izomer her iki durumda da trans izomerden daha az iletkenidir. Katlanma etkisinin fonon iletimini düşürdüğü gözlenmektedir.

Şekil 9'da sağda A-KNT'ye bağlı azotriphenil molekülünün iletim spektrumlarını, solda ise ZZ-KNT'ye bağlı azotriphenil molekülünün iletim spektrumlarını görüyoruz. Şekil 10'da ısı iletkenlik grafikleri verilmiştir. 300K sıcaklıkta anahtar etkisi A-KNT için %8.74 iken, ZZ-KNT durumunda



Şekil 10: Azotriphenil molekülüyle kurulmuş eklemlerde ısı iletkenlik değerleri.

%8.11 olarak hesaplanmıştır. ZZ-KNT ile bağlı olan izomerler A-KNT ile bağlı olandan daha az iletken bulunmuştur. *Cis*- izomer her iki durumda da *trans* izomerden daha az iletken dir. Katlanma etkisinin fonon iletimini düşürdüğü gözlenmektedir.

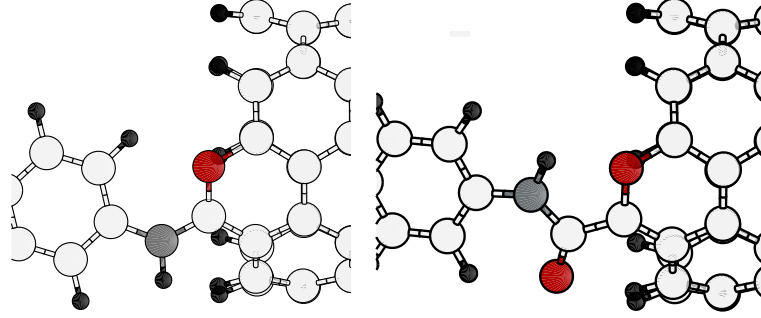
İzomerik etki: Tartışma

İzomerik transformasyon moleküllerin titreşimsel durum yoğunlukları üzerinde ciddi bir değişiklik yaratmamakla birlikte iletim spektrumlarını ciddi ölçüde değiştirdiği gözlenmiştir. Yapılan sistematik hesaplamalar sonucunda,

- (i) Ele alınan bütün moleküllerde, bağlantı grubundan ve rezervuar seçiminden bağımsız olarak *trans*- konfigürasyonlarının ısı iletkenliklerinin *cis*- konfigürasyonuna göre daha yüksek olduğu görülmüştür.
- (ii) A-KNT ve ZZ-KNT rezervuar tercihinin eklem geometrisini etkilediği görülmüştür. Örneğin, A-KNT bağlı *cis*-izomerlerinin dihedral açıları 18° ile 26° arasında gerçekleşirken, ZZ-KNT'ye bağlandıklarında 14° - 18° arasındadır. Serbest haldeyken moleküllerin *cis*- izomerlerinin dihedral açıları 13° ile 14° arasında bulunmuştur.
- (iii) A-KNT'lerin kullanıldığı eklemelerin iletkenlikleri ZZ-KNT'lere göre daha yüksek bulunmuştur. Bunun altında yatan sebeplerden biri yukarıda bahsi geçen geometrik etki, diğeri ise A-KNT'nin ısı iletkenliğinin ZZ-KNT'den yüksek olmasıdır.
- (iv) Azobenzenden azotriphenil doğru moleküller büyüdükçe anahtar etkisi ilk beklentinin aksine azalmaktadır. Bunun sebeplerinden birinin rezervuarlara bağlanmadan kaynaklanan geometrik deformasyonlar olduğu düşünülmektedir. Diğer bir etken ise molekül büyüdükçe azalan ısı iletkenlikle ilgili olabilir. Bu konunun açıklığa kavuşturulması için serbest moleküllerin jenerik rezervuarlara bağlandığı sistemler üzerinde çalışılmaktadır.
- (v) Azotriphenildeki rezervuara bağlanmamdan kaynaklanan deformasyonların *trans* ve *cis* geometrileri üzerinde çok etkili oldukları görülmüştür. Öyle ki *trans* ve *cis* izomerleri arasındaki geometrik farkları ortadan kaldırmaya yakın bir etkisi olmuştur. Nitekim bunun bir sonucu olarak anahtar etkisi de %8'e kadar düşmüştür.

3.1.2. Bağ gruplarının ve yan grupların ısı iletme etkileri (İP-1b)

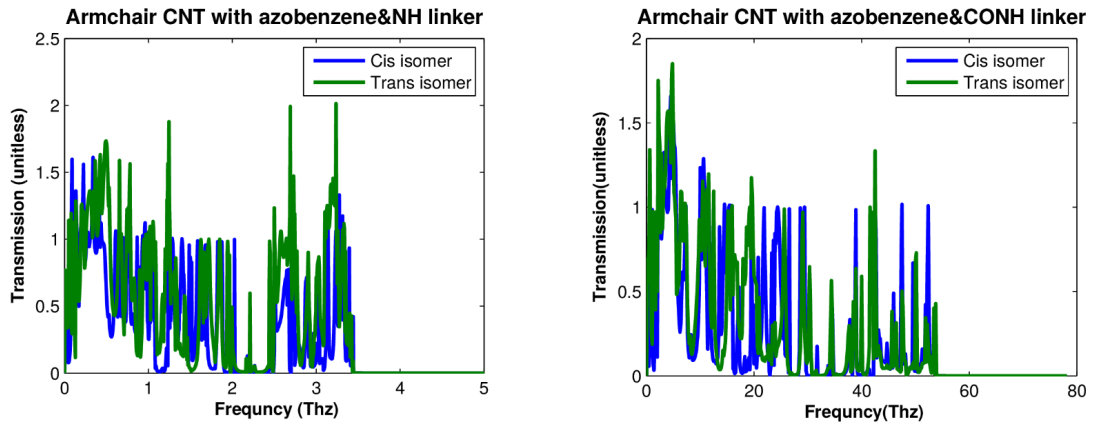
Bağ Grupları



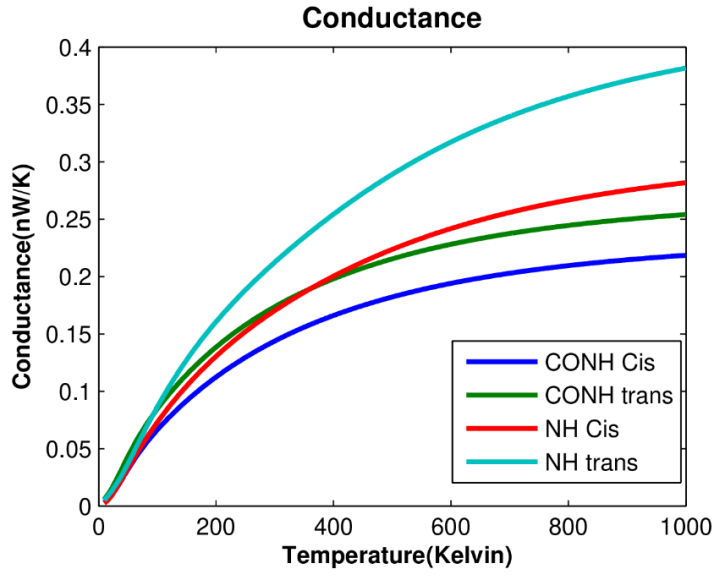
Şekil 11: Azobenzenin farklı bağ grupları ile KNT'lere bağlanması.

Molekülün KNT'ye bağlanmasında molekül ile KNT arasında köprü görevi gören bağ grupları, yapının stabilitesi ve geometrisi üzerinde de anahtar role sahiptir. Elektronik taşıyım açısından oynadıkları rol çeşitli yayınlarda tartışılmış olup fononik taşıyımındaki etkileri sistematik olarak incelenmiş değildir. Bu iş paketinde öncelikle azobenzenin farklı bağ grupları (-CONH ve -NOH) ile bağlandığında iletimlerinin nasıl değiştiği incelenmiştir.

Şekil 12'de bağlayıcı grupların iletim spektrumları verilmiştir. Şekil 13'de ise bunlara karşılık gelen ısı iletkenlikler verilmiştir. Bağlayıcı olarak NH grubu yerine CONH grubu kullanıldığında iki izomerin de iletkenliği düşmüştür ve buna ek olarak anahtar etkisi de %19.81 den %17.20ye düşmüştür. Burada Karbon ve ona bağlı Oksijen atomunun gelen fonona bir bariyer gibi davranabileceği gözlenmiştir. Buna ek olarak cis izomerin dihedral açısı NH bağlayıcı grubu ile



Şekil 12: Farklı bağ grupları kullanıldığında elde edilen iletim spektrumları.



Şekil 13: Farklı bağ grupları kullanıldığında elde edilen ısı iletkenlikler.

bağlandığında 26.268 derece iken CONH bağlayıcı 19.311 dereceye düşmüş ve serbest molekülüne yaklaşmıştır. Bu durumda bağlayıcı grubun üzerindeki stres azaldığında anahtar etkisinin de azaldığı gözlenmektedir.

Sonuç olarak, NH bağ grubu kullanıldığında iletkenlikler düşmüş olmakla birlikte anahtar etkisinde %10 mertebesinde bir değişiklik gözlenmiştir. Farklı moleküller veya rezervuarlar kullanıldığında sonuçların buradakinden farklı çıkma ihtimali olmakla birlikte, ele alınan yapılarıdaki sonuçlar bağ gruplarının anahtar etkisinde belirleyici rolü olduğuna dair bir sonuç vermemiştir.

Yan Grupların Isıl İletime Etkileri

Yan gruplar, iki rezervuarı birbirine bağlayan “omurga”ya bağlanmış moleküler gruplarıdır. Bu moleküllerin etkisini anlayabilmek için daha önce kurduğumuz basit model (bkz. Proje Önerisi, sayfa 4) ışığında düşünüldüğünde molekülün içsel titreşim modlarının yol açacağı anti-rezonanslar sayesinde ısı iletiminin kontrol edilebileceği düşünülmüştü. Basit model genel olarak geçerli olmakla birlikte, yan grupların etkisinin ölçülebilir seviyelerde olabilmesi için sağ ve sol rezervuarlara uçlarından bağlanmış bir moleküler omurga kurgusunun yeterli olmadığı ortaya çıkmıştır. Bunun temel sebebi, moleküler eklinin iletim spektrumunun, yan grubun yokluğunda da bir çok tepe ve çukurdan oluşmasıdır. Yan gruptan kaynaklanan anti-rezonansların etkili olabilmesi için anti-rezonansın iletim spektrumundaki bir tepesyle üst üste gelmesi gereklidir -ki böyle bir üst üste gelme durumu sayısal hesaplamalarda sağlanabilse bile gerçek sistemlerde gerçekleşmesi düşük bir olasılıktır.

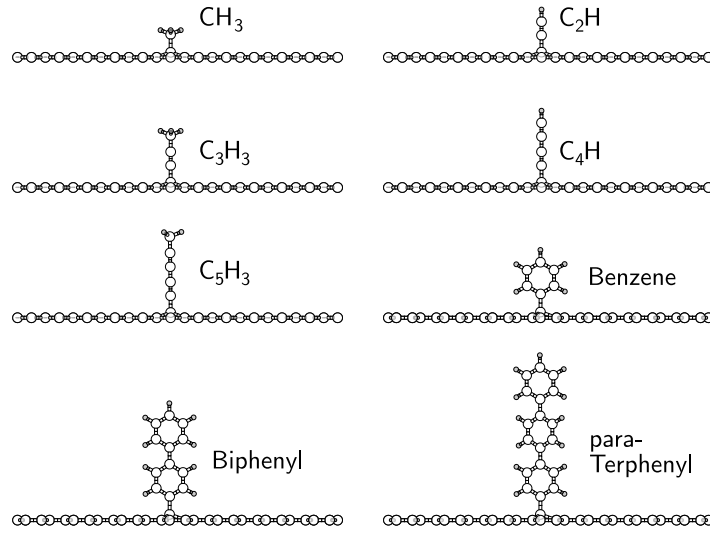
Bunun yanında, basit modelde kurgulamış olduğumuz anti-rezonans senaryosu moleküler ölçekte hâlâ gerçekleştirilebilir bir senaryodur. Bunun yolu ise, rezervuarlar ve omurgayı farklı yapılar olarak düşünmek yerine bunların aynı malzemenin farklı kısımları olarak kurgulamaktan geçmektedir. Tıpkı basit modelimizdeki kurguda rezervuarları ve merkezi bölgeyi bir atomik zincirin kısımları olarak ele aldığımız gibi, sistemi grafenin kısımları olarak ele alırsak yan grupların iletme etkilerini net bir şekilde görebilmeliyiz. Burada grafenin seçilmesinin sebebi, etkinin iki-boyutlu sistemlerde nano-tel gibi yapılara göre daha güçlü olması ve hesaplamaların diğer sistemlere göre daha kolay olmasıdır.

Proje önerisindeki yapının birebir aynısı olmamakla birlikte, fonon iletiminin moleküler seviyede kontrolü amacıyla örtüşen ve başlangıç noktamız olan basit modele çok benzer bir yapı üzerinde çalışmalar yapılmıştır.

Sistem Kurgusu

Yan gruplarının etkisini hesaplamak üzere grafen üzerinde sekiz farklı molekül bağlanmıştır. Bunlar, birden beşe kadar Karbon atomu içeren Karbon zincirleri (açık uçtaki Karbon atomları hibridizasyona göre bir veya üç Hidrojen atomu ile doyurulmuştur) ve birden üçe kadar benzen halkası içeren moleküller olarak seçilmiştir. Farklı büyüklüklerde molekül seçilmesinin sebebi, moleküllerin içsel titreşim modlarındaki farklılıkların iletim spektrumundaki etkilerini ayırtmak içindir.

Tıpkı basit modelde olduğu gibi, sonsuz iki boyutlu grafen tabakası sağ, sol ve merkez olmak üzere üç farazi kısma ayrılmış; dinamik matris ve Green fonksiyonları da buna uygun olarak bölünmüştür. Taşınım yönüne dik yönde periyodik sınır koşulları (PSK) uygulanmıştır. PSK uygulanırken sistemin bu yöndeki uzunluğu yeterince büyük alınarak molekül-molekül etkileşimleri engellenmiştir. PSK ile birlikte bu yönde 10 k-noktası kullanılarak iletim hesaplamaları



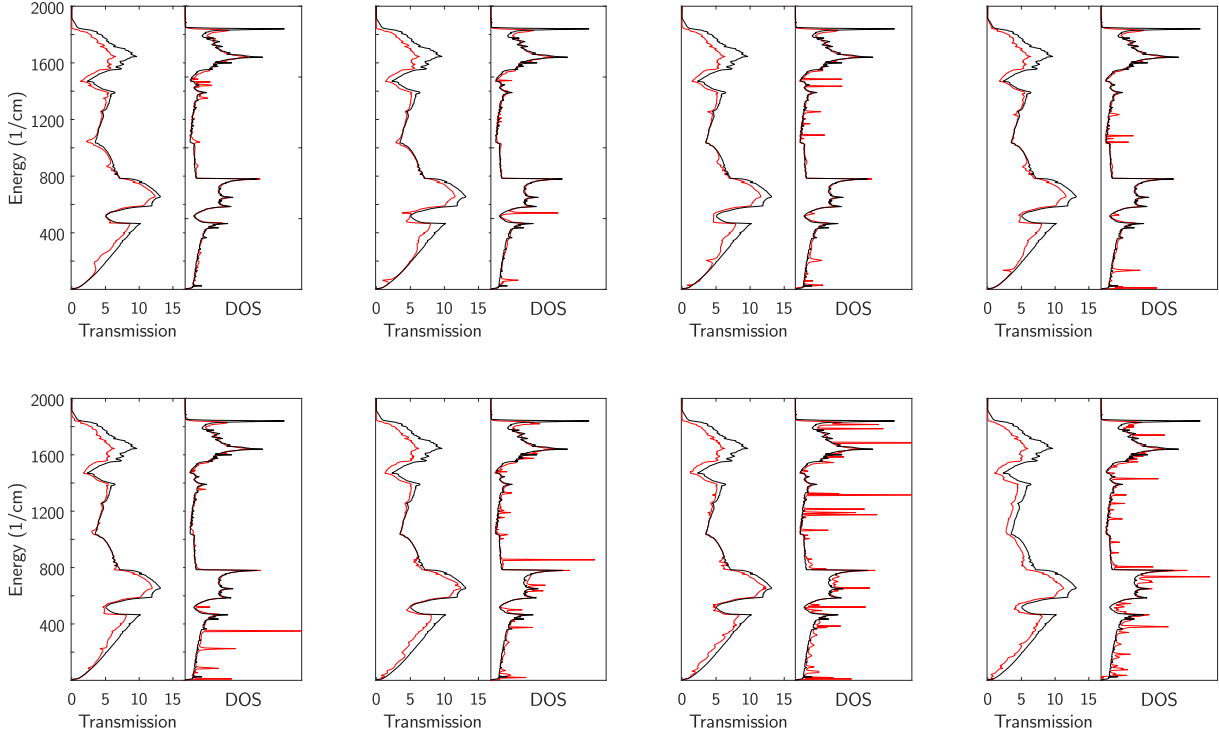
Şekil 14: Sistem kurgusu. Grafen üzerine bağlanmış farklı moleküler gruplar olarak Karbon zincirleri ve benzen halkaları kullanılmıştır. [Şekil, proje çıktılarından olan şu makaleden alınmıştır: *Carbon* 140, 603 (2018)]

yapılmıştır.

Kuvvet sabitlerinin hesaplanmasında DFTB+ kodu ve Slater-Koster parametreleri için mio-1.1 parametrizasyonu kullanılmıştır. Sistem geometrisi atomik kuvvet bileşenleri 10^{-4} eV/Ång altında olacak şekilde “conjugate gradient” algoritması ile optimize edilmiştir. Optimizasyon sırasında, molekülden kaynaklanan etkilerin perdelenmesini engellemek adına grafene ait atomlardan sadece bağ yapan atomun pozisyonu serbest bırakılmıştır. Bu seçim, diğer Karbon atomları üzerine ekstra bir sınırlama getirmiş olmakla birlikte ikincil etkilerin elenmesi anlamında etkili bir yöntemdir. Bunun ötesinde, grafenin bir alttaş üzerinde olduğu durumlarda grafen tabakasının alttaş ile Van der Waals etkileşimleri sayesinde yüksekliğinin sabitlenmesi etkisinin de bu sayede mimik etmektedir. Dolayısıyla uygulanan kısıt fizikseldir.

İletim Spektrumları

Bahsi geçen sistemlerde, iletim spektrumları atomistik Green fonksiyonları (AGF) yöntemiyle hesaplanmıştır. Sonuçlar Şekil-15’de özetlenmiştir. Şekilde farklı yan grupların “omurga”ya bağlandığı durumda (her figürde bir tek molekülün etkisi vardır) fonon durum yoğunlukları (DOS) ve iletim spektrumları (transmission) gösterilmektedir. Siyah eğriler moleküllerin olmadığı, kusursuz grafen yapısının DOS ve iletim spektrumlarını, kırmızı eğriler ise moleküller bağlandıktan sonraki DOS ve iletim değerlerin göstermektedir. Bu grafiklerdeki can alıcı nokta, DOS’ta moleküllerden gelen rezonant modlar ve iletimde bu modların yol açtığı anti-res-zonanaslardır. Örneğin C₂H molekülünün bağlandığı durumda (Şekil-15b) DOS’ta 75 cm^{-1} civarında ortaya



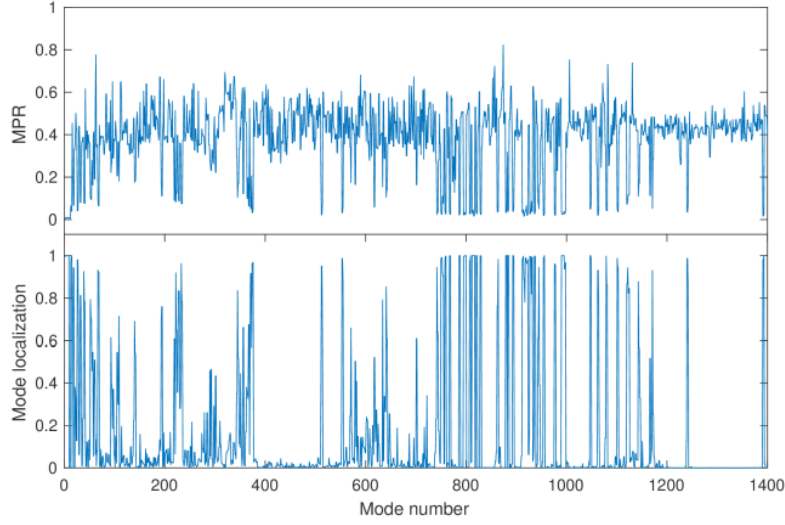
Şekil 15: Moleküllerin yan grup olarak bağlandığı fonksiyonelleştirilmiş grafen tabakalarının fonon iletim spektrumları ve durum yoğunlukları (DOS). İlk beş yapıda birden beşe kadar Karbon atomu içeren atomik zincirler; son üç yapıda bir, iki ve üç adet benzen halkası içeren moleküller grafene bağlanmıştır. Yan gruptaki atom sayısı artışına koşut olarak DOS'daki rezonans ve iletimdeki anti-rezonans sayıları da artmaktadır.

çıkın rezonans, iletimde aynı frekanstaki anti-rezonansın kaynağıdır. Benzer anti-rezonanslar bu molekülün farklı frekanslarında ve farklı moleküllerde çeşitli frekanslarda mevcut olup, iletimin belli frekanslarda baskılanması olarak özetlenebilecek bu mekanizma basit modeldeki anti-rezonans senaryosunu doğrular niteliktedir.

Anti-rezonans davranışının analizi için mod-katılım-oranları (MPR, “mode-participation-ratio”) ve mod lokalizasyonları (“mode localization”) hesaplanmıştır. Burada

$$MPR^{-1} = N \sum_i \left(\sum_{\alpha} \epsilon_{i\alpha\lambda}^* \epsilon_{i\alpha\lambda} \right)^2 \quad (11)$$

ile tanımlanır ve MPR'nin küçük olması, ele alınan moduna az sayıda atomun katılıyor olması anlamında gelir. Diğer bir deyişle, küçük MPR değerleri yüksek lokalizasyona işaret etmektedir. Sözü geçen lokalizasyonun molekül üzerinde olup olmadığını kontrol etmek amacıyla moleküller lokalizasyon değerleri hesaplanmıştır. Bu analizde de görüldüğü gibi, DOS'taki rezonanslar molekül üzerinde lokalize olmuş modlara aittir. Dolayısıyla yan gruplara ait rezonansların iletimde anti-rezonanslara yol açtığı, basit modelde kurgulanan senaryonun gerçek sistemlerde de ge-



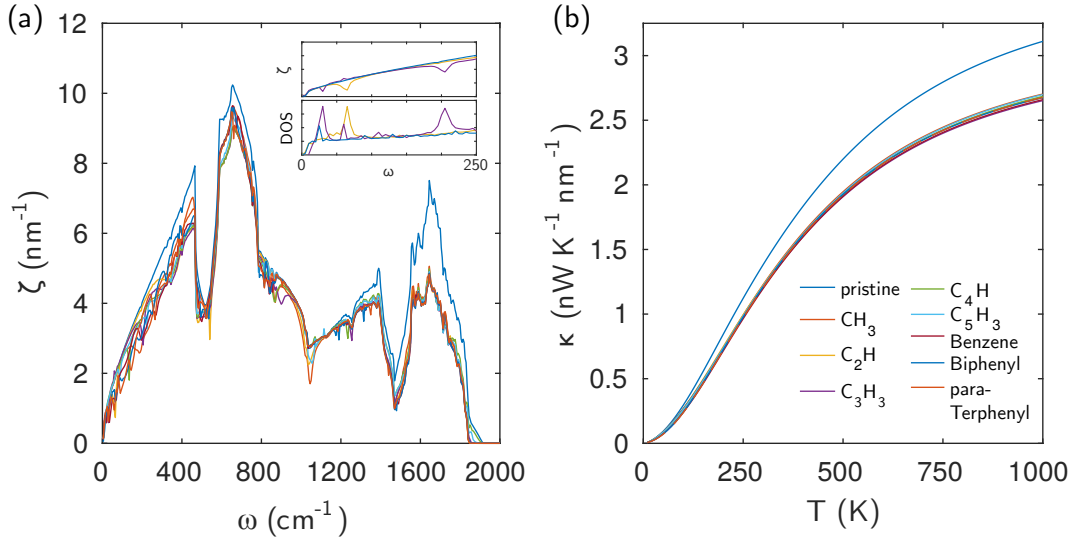
Şekil 16: Trifenil molekülü için mod katılım oranları ve mod lokalizasyon değerleri.

çerli olduğu gösterilmiştir. Bu sayede, “extended” sistemlerde fonon iletiminin yüzeye bağlanan molekülün içsel serbestlik derecelerinden faydalanılarak “dizayn edilebileceği” gösterilmiştir.

Isıl iletkenlik

Fonon iletim spektrumlarını elde ettikten sonra, termal iletkenlik Denklem-10'daki tanım kullanılarak hesaplanabilir. Figür 17'de farklı moleküller bağlanmış grafenin ısıl iletkenliği gösterilmiştir. Bu figürde en çok dikkat çeken nokta, ısı iletkenliklerin, dolayısıyla farklı moleküllerden kaynaklanan ısıl dirençlerin birbirine çok yakın değerlerde gerçekleşiyor olmasıdır. Figür 15'de hesaplanmış olan fonon iletim spektrumları birbirlerinden önemli farklar içerirken direncin aynı çıkıyor olmasının sebebi fononik iletimin, elektronların aksine, bütün spektrumda katkı veriyor olmasıdır. Dolayısıyla spektrumun değişik bölgelerindeki anti-rezonansların toplam etkileri birbirine eşit veya yakın enerji iletimi sonucunu verebilmektedir. Elektron iletimi sadece Fermi seviyesi civarında gerçekleştiğinden spektrumun sadece bu bölgesindeki değişiklikler ilettime yansımaktadır.

Bununla birlikte, farklı moleküllerin iletim spektrumundaki etkilerinin farklı olması, çok sayıda molekülün varlığında önemli sonuçlara yol açmaktadır. Moleküllerle etkileşim sonucu oluşan fonon saçılmalarının birbirinden bağımsız olduğu varsayılırsa, N saçıcının olduğu bir sistemde



Şekil 17: Farklı moleküller bağlanmış grafen için iletim spektrumları (sol) ve sıcaklığa bağlı ısı iletkenlikleri (sağ). İletim spektrumları oldukça farklı olmakla birlikte ısı iletkenlikleri birbirine çok yakın değerler çıkmaktadır. [Şekil, proje çıktılarından olan şu makaleden alınmıştır: *Carbon* 140, 603 (2018)]

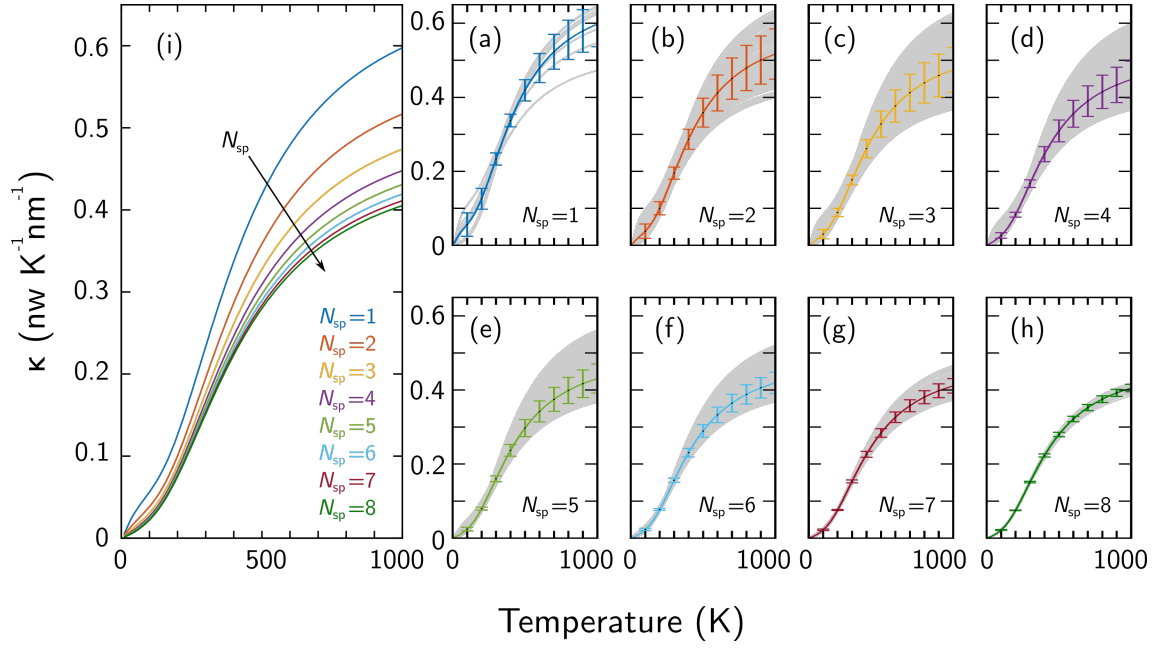
iletim,

$$\frac{1}{\zeta} = \frac{1}{\zeta_o} + \sum_{i=1}^N n_i \left(\frac{1}{\zeta_i} - \frac{1}{\zeta_o} \right) \quad (12)$$

şeklinde hesaplanabilir. Burada ζ_i , i tipi moleküllerden bir tane bulunan sistemdeki iletimi, n_i bu moleküllerin sayısını, ζ_o kusursuz iletimi temsil eder. Termal iletkenlik formülü (Denklem-10) ile birlikte ele alındığında, bir birinden çok uzakta bile olsa iki saçıcının ürettiği toplam ısıl direncin tek tek dirençlerinin toplamına eşit olmayacağı açıktır. Tek tek saçıcıların iletim spektrumları bir birinden ne kadar farklı ise toplam direnç de tek tek dirençlerin toplamında o kadar farklı olacaktır. Bu bilgi ışığında, belli bir sayıda saçıcıyı ($N = 100$) farklı çeşitte moleküllerden bir araya getirerek kurulan kümelerde (ensemble) ısıl iletkenlik hesaplanıp saçıcı çeşidinin ve dağılımının iletkenlik üzerindeki etkisi incelenmiştir. Kullanılan saçıcı (molekül) çeşidinin sayısı (N_{sp}) için 1'den 8'e kadar farklı değerler kullanılmıştır. Toplam molekül sayısı 100'de sabitlenmiş, moleküller 10'luk öbekler halinde eklenmiş veya çıkarılmıştır.

$N_{sp} = 1$ olduğunda, termal iletkenlik 8 farklı eğri izler (Şekil-18a'da gri eğriler). Şekildeki gri eğriler farklı konfigürasyonları, renkli eğri ortalamayı, hata çubukları standart sapmayı göstermektedir. Kullanılabilecek tür sayısı $N_{sp} = 2$ olduğunda, çok daha fazla sayıda konfigürasyon mümkün olmaktadır; bunun yanında ortama iletkenlik de farkedilir biçimde düşmektedir. N_{sp} daha da arttıkça ortalama iletkenlik sürekli düşerken standart sapma da daralmaktadır.

Sonuç olarak, tek tek aynı termal dirence sahip yan grupların farklı kombinasyonlarla bir araya



Şekil 18: Aynı sayıda saçıcının ($N = 100$) farklı sayıda tür ($N_{sp} = 1..8$) kullanılarak bir araya getirildiği kümelerde termal iletkenliğin sıcaklık ve tür sayısına göre değişimi. [Şekil, proje çıktılarından olan şu makaleden alınmıştır: *Carbon 140, 603 (2018)*]

getirilerek termal iletkenliklerinin belirlenebileceğine dair genel bir şema elde edilmiştir.

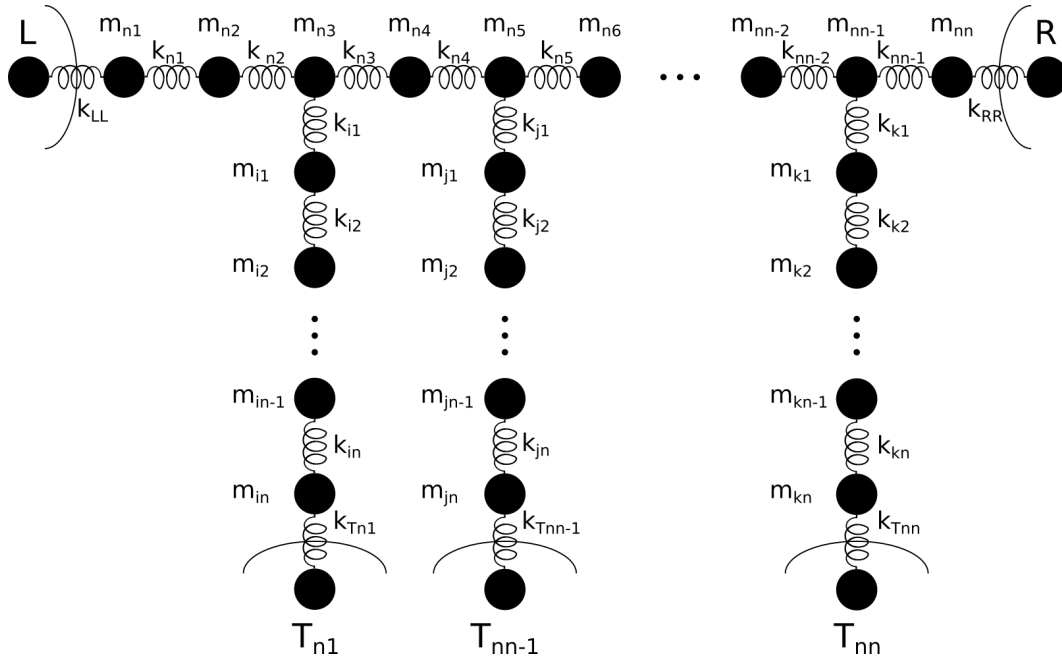
3.1.3. Çok Terminal Konfigürasyonları (İP-1c)

Elektronik uygulamaların yanında ısı alanda da transistör ve diyot benzeri sistemler çalışılmaya başlanmıştır. Elektronik transistörlerde olduğu gibi ısı enerjisi de rektifikasyona, yani doğrultmaya uğratarak sistemin ısı iletiminin tek yönlü olarak sağlanması amaçlanır.

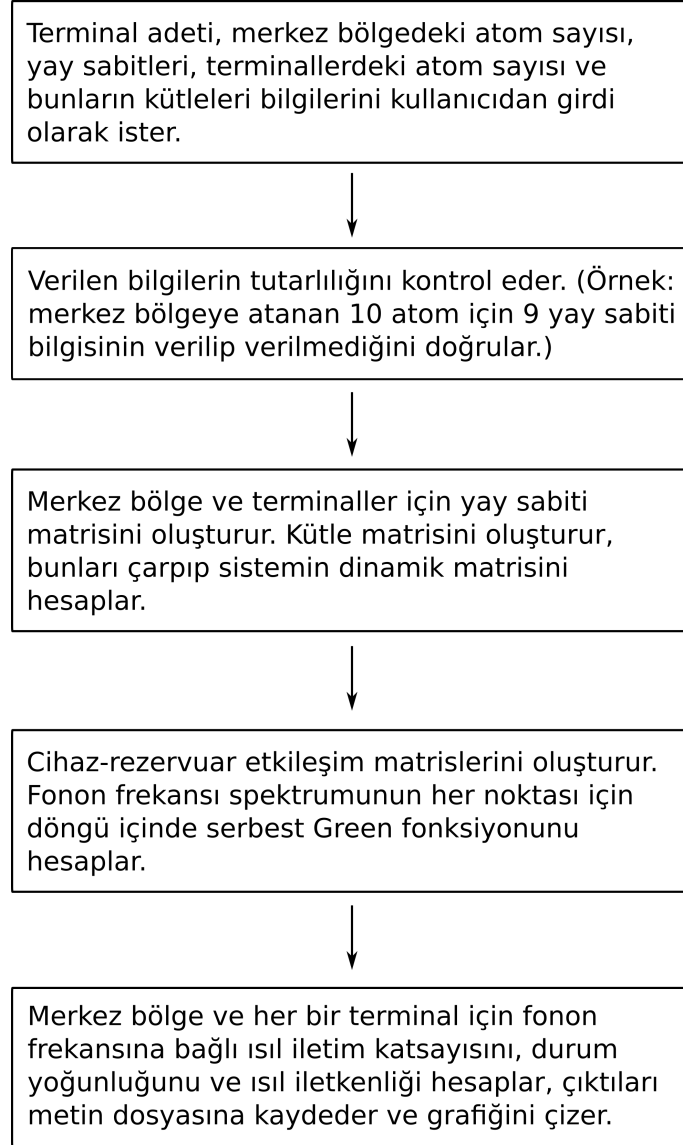
Doğrultma etkisini oluşturan en önemli önkoşul, sistemin simetrisinin kırılması gerekliliğidir. Karbon ve boron nitrit nanotüplerin kullanıldığı deneysel bir çalışmada iki ısı rezervuarından biri sistemin kütle simetrisini kırması amacıyla Pt gibi ağır metali bir molekül ile kaplanmıştır. Böylece simetrik nanotüpler ideal durumlarından uzaklaştırılmış, kütlece ağır taraftan hafif tarafa olan oda sıcaklığındaki ısı iletimin aksi yöndekine oranla %2 ila %7 artış gösterdiği görülmüştür. [24]

Yapılan literatür araştırmaları sonucunda ısı doğrultma uygulamasının (thermal rectification); T, Y, H, ve Ψ gibi çeşitli geometrilerde oluşturulmuş sistemler üzerinde de farklı gruplar tarafından yoğun olarak çalışıldığı görülmüştür. [25, 26, 27] Burada amaç rezervuar sayısını artırarak ısı sistemi tıpkı bir transistör gibi davranmaya itmektir. Yayınlarda, bu uygulamanın ısı transistörlerin, ısı mantık kapılarının ve ısı hafızaların üretiminin üzerindeki önemine dikkat çekilmektedir. [28]

Doğrultma etkisini tetikleyen etmenlerin ve bu etmenlerin kontrolünün derinlemesine araştırıl-



Şekil 19: Çoklu terminalli sistemin şematik gösterimi. Sol ve sağ (L ve R) rezervuarların direkt olarak bağlı olduğu kısım merkez bölge olarak; merkez bölgeye bağlı olan atom zincirleri ise terminal olarak adlandırılmıştır.

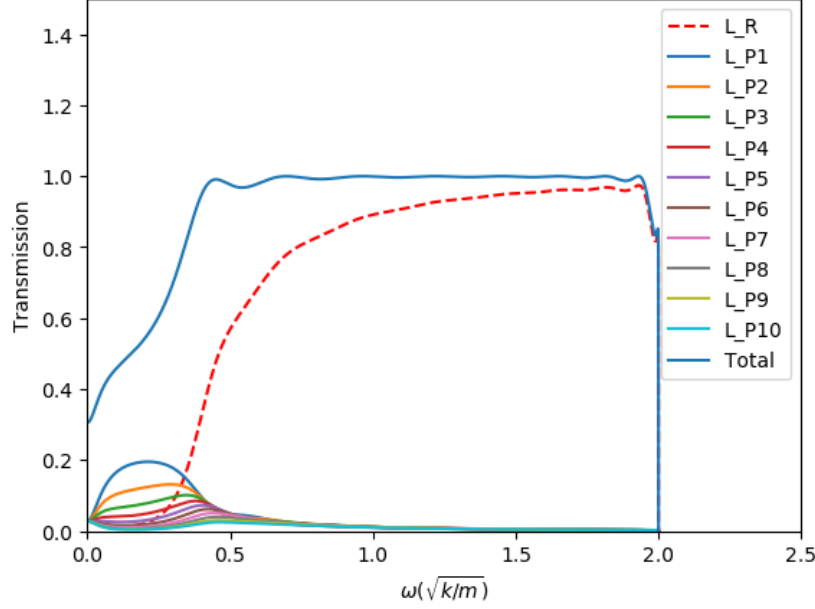


Şekil 20: Geliştirilen iletim katsayısı, durum yoğunluğu ve ısı iletkenlik kodunun akış şeması

ması gerektiğinden üç terminalli kurguyu da kapsayan ve atom zincirinden oluşturulmuş merkez bölgeye istenilen sayıda terminal bağlamaya ve sistemdeki tüm terminallere akan iletimi hesaplamaya olanak tanıyan bir Python kodu geliştirilmiştir. Planlanan çoklu terminal sisteminin şematik gösterimi Şekil-19'de, kodun akış şeması ise Şekil-20'da verilmiştir. Özgün olarak geliştirilmiş bu kod sayesinde merkez bölgedeki atom zincirinin eleman sayısını, merkez bölgeye bağlamak istenen terminal sayısını ve konumunu, bu terminallerin atom zincirlerinin eleman sayısını, atomların kütlelerini, atomlar arasındaki yay sabitlerini ve ayrıca atom-rezervuar etkileşimini kontrol etmek için bu ikililerin yay sabitlerini belirleyebilmek mümkündür.

Böylece, yukarıda bahsedilen akustik fonon filtreleme uygulamasının, kütle-yay sabiti çiftlerini manipüle ederek çoklu terminal konfigürasyonu ile gerçekleştirilebilir olduğu görülmüştür. Mer-

num_m_device: 20
num_probe: 10
m_probe: [1. 1. 1. 1. 1.]
k_probe: [0.1 1. 1. 1. 1.]



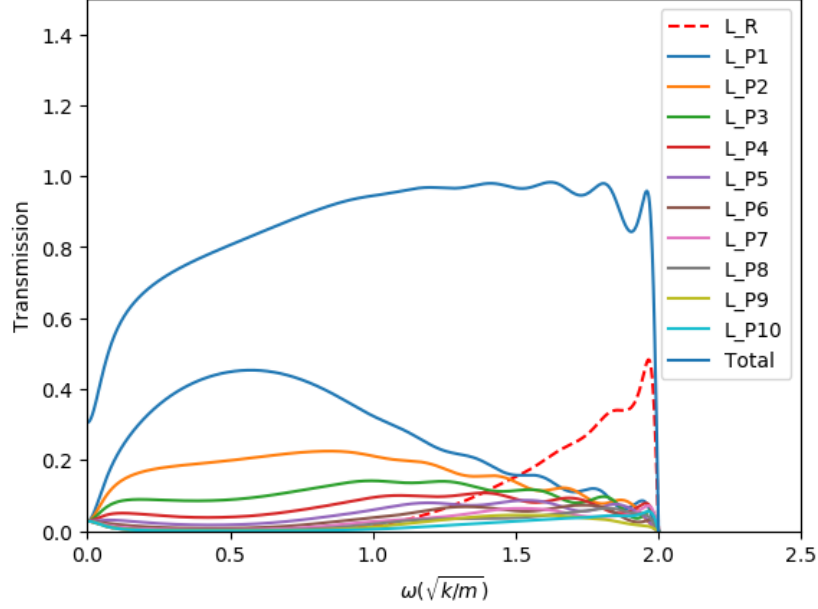
Şekil 21: 10 adet terminal eklenmiş 20 atomlu sistemin iletim grafiği. Terminal-merkez bölge arasındaki yay sabitleri diğerlerinin 1/10'u kadar alınmıştır.

kez bölgede 20 atom bulunduran 10 terminalli bir sistemin fonon frekansı-iletim grafiği Şekil-21'de verilmiştir.

Sadece merkez bölge ve terminaller arasındaki yay sabitlerini diğer atomlar arasındaki yay sabitlerinin 1/10'u olarak belirlediği bu örnekte düşük frekanslı akustik fononları baskılayarak sol ve sağ rezervuar arasındaki ısı iletimi kontrol altında tutmak mümkündür. Şekil-22'de ise aynı sistemin bahsedilen yay sabitleri değiştirilerek birbirlerinin yarısı kadarı alınmıştır. İki figür karşılaştırıldığında kırmızı kesik çizgiyle verilen sol-sağ rezervuar arası iletimin ilk örnekteki nazaran azaldığı, düşük sadece frekanslı fononların iletiminin ise arttığı görülmektedir. Böylece kütle, yay sabiti gibi parametreleri değiştirerek ve dolayısıyla merkez bölge-terminal etkileşimini güçlüden zayıfa çekerek sol ve sağ rezervuarlar arasındaki iletimi manipüle etmenin mümkün olduğu sonucuna varılmıştır. Aynı şekilde bir etki ısı iletkenlikte de görülmektedir. Şekil-23(a) ve (b)'de yay sabitlerinin sırasıyla 1/10 ve 1/2 olarak alındığı sistemlerin sıcaklığa bağlı ısı iletkenlik grafikleri verilmiştir. Merkez bölge-terminaller arasındaki yay sabitlerini değiştirerek sol ve sağ rezervuarlar arasındaki ısı iletkenliği 10 katına çıkarmanın mümkün olduğu görülmüştür. Ayrıca terminallere akan ısının da bu yöntemle kontrol edilebilirliği doğrulanmıştır. Sol rezervuardan çıkan toplam ısı aşağıdaki figürlerde noktalı çizgiyle verilmiştir.

Merkez bölge-terminal arası yay sabitlerinin diğerlerinin 1/10'u kadar alındığı sistemde (Şekil-

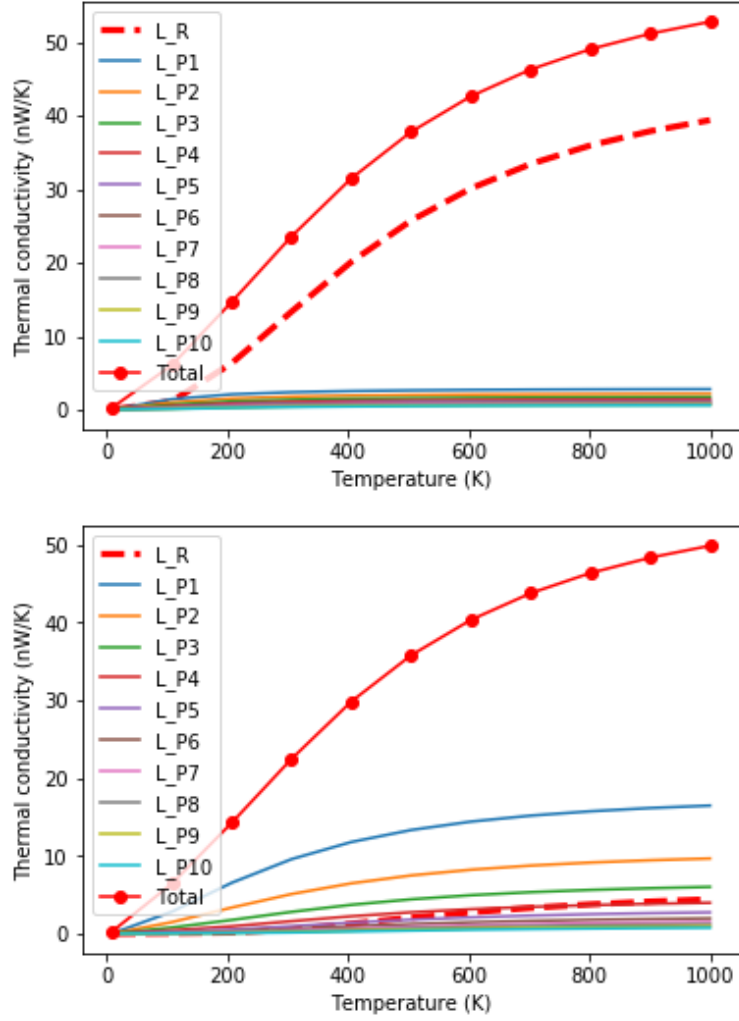
num_m_device: 20
num_probe: 10
m_probe: [1. 1. 1. 1. 1.]
k_probe: [0.5 1. 1. 1. 1.]



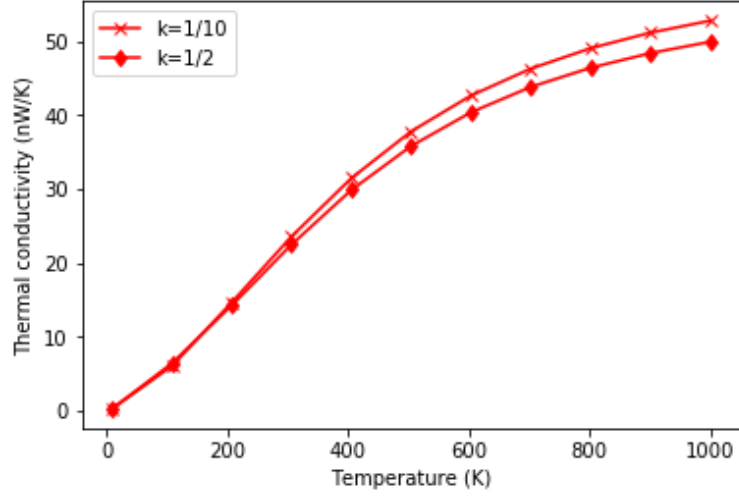
Şekil 22: 10 adet terminal eklenmiş 20 atomlu sistemin iletim grafiği. Terminal-merkez bölge arasındaki yay sabitleri diğerlerinin 1/2'si kadar alınmıştır.

23(a)) toplam ısı iletkenlik 52.77 nW/K iken 1/2 olarak alınan sistemde (Şekil-23(b)) bu 49.91 nW/K olmaktadır. Dolayısıyla sol-sağ rezervuarlar arası ısı iletkenliğinin, merkez bölgenin üzerine bağlanan terminallerin sistemle etkileşme düzeylerini değiştirerek kontrol edilebildiği de doğrulanmıştır. Sol rezervuardan çıkan toplam ısı Şekil-10'da iki sistem için de ayrı olarak gösterilmiştir.

Çok terminalli kurgunun, başta üç terminal olmak üzere, fonon iletiminde ek bir kontrol imkanı sağladığı bu hesaplamalar sonucunda görülmektedir. Kullanılan model sistem görece basit olmakla birlikte terminal serbestlik dereceleri ile iletim arasındaki ilişkilerin incelenmesi açısından gerekli fiziksel içeriği sağlamaktadır. Bu model üzerinde çalışmalara ve eldeki kodun geliştirilmesine devam edilmiş ve olası senaryolar sistematik olarak incelenerek ısı doğrultma olasılıkları çalışılmıştır.



Şekil 23: 10 adet terminal eklenmiş 20 atomlu sistemin ısı iletkenlik grafiği. Terminal-merkez bölge arasındaki yay sabitleri değeri lerinin a) 1/10'u b) 1/2'si kadar alınmış tır.



Şekil 24: 10 adet terminal eklenmiş 20 atomlu sistemin sıcaklığa bağlı toplam ısı iletkenlik grafiği. Terminal-merkez bölge arasındaki yay sabitleri diğerlerinin 1/10'u ve 1/2'si kadar alınmıştır.

3.2. Denge Dışı Etkiler (İP-2)

Denge dışı Green Fonksiyonları yöntemi ve Landauer yöntemi, nano ölçekteki elektronik eklemelerin taşınım özelliklerini incelemeye sıklıkla kullanılmakta ve moleküler elektroninin gelişmesinde büyük rol oynamaktadır. [29] Denge dışı sistemler için Atomistik Green Fonksiyonları yöntemi, zayıf elektron-fonon etkileşimi gibi elastik olmayan etkileşimlerin elektronik sistemlerin taşımına etkisini perturbatif olarak kullanılmakta ve son zamanlarda bu yöntem bir ısı eğimi (thermal gradient) altında anharmonik fonon taşınımını açıklamak için kullanılmaya başlanmıştır [30, 1, 31, 32].

3.2.1. Formalizm

Denge Hâli Green Fonksiyonları

Denge hâli Green fonksiyonları, denge dışı Green fonksiyonlarının özel hâlidir. Denge durumunda, atomistik Green fonksiyonları, sistemi rezervuarlara bağlayarak, rezervuarların etkisini perturbatif olarak hesaplamamızı sağlar. Genel olarak lesser ve greater Green fonksiyonları, aşağıdaki şekilde tanımlanır [32],

$$g^>(t, t') = -\frac{i}{\hbar} \langle \hat{u}(t) \hat{u}(t') \rangle,$$

$$g^<(t, t') = -\frac{i}{\hbar} \langle \hat{u}(t') \hat{u}(t) \rangle = g^>(t', t).$$

Zaman sıralı Green fonksiyonu ise şöyledir,

$$g^t(t, t') = -\frac{i}{\hbar} \langle \hat{T} \hat{u}(t) \hat{u}(t') \rangle.$$

Burada \hat{T} , kendisinden sonra gelen operatörleri zaman değişkenleri (t, t') küçükten büyüğe doğru olacak şekilde sıralayan zaman sıralama operatörü, $\theta(t)$ ise değeri $t < 0$ için sıfır ve $t \geq 0$ için bir olan Heaviside fonksiyonudur. Bu yüzden $g^t(t, t')$ lesser ve greater Green fonksiyonları cinsinden de ifade edilebilir,

$$g^t(t, t') = \theta(t - t') g^>(t, t') + \theta(t' - t) g^<(t, t').$$

Ayrıca ters zaman sıralı Green fonksiyonları (anti-time ordered Green functions),

$$\bar{g}^t(t, t') = -\frac{i}{\hbar} \langle \hat{T} \hat{u}(t) \hat{u}(t') \rangle,$$

$$\bar{g}^t(t, t') = \theta(t' - t) g^>(t, t') + \theta(t - t') g^<(t, t'),$$

şeklinde tanımlanır. Burada ters-zaman sıralama operatörü (anti-time ordering operator) \widehat{T} , operatörleri zaman değişkenleri büyükten küçüğe olmak üzere sıralayan operatördür.

Bunlar dışında iki Green fonksiyonu daha mevcuttur, retarded Green fonksiyonu ve advanced Green fonksiyonu. Bu Green fonksiyonlarının önemi, duyarlılık fonksiyonu (susceptibility) ve durum yoğunluğu (density of states) gibi sistem hakkında önemli bilgiler elde etmemizi sağlayan fonksiyonları kolayca elde etmemizi sağlamalarıdır. Sırasıyla retarded ve advanced Green fonksiyonları,

$$g^r(t, t') = -\frac{i}{\hbar}\theta(t - t') \langle [u(t), u(t')] \rangle,$$

$$g^a(t, t') = -\frac{i}{\hbar}\theta(t' - t) \langle [u(t), u(t')] \rangle,$$

şeklinde verilir. Taşınım hesaplarında genellikle durağan hâldeki (steady-state) özellikler ile ilgilendiğimiz için, zaman yerine frekans uzayında Green fonksiyonlarını tanımlamak için Fourier dönüşümlerini kullanabiliriz.

$$g^r(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} g^r(t) e^{i\omega t} dt,$$

$$g^r(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} g^r(\omega) e^{-i\omega t} d\omega.$$

Bu altı Green fonksiyonları arasındaki ilişkiler ise şöyle verilmiştir:

$$g^t + g^{\bar{t}} = g^> + g^< ,$$

$$g^r - g^a = g^> - g^< ,$$

$$g^r + g^a = g^t - g^{\bar{t}} ,$$

ve $g^r(\omega) = (g^a(\omega))^{\dagger}$. Bu eşitlikler hem frekans uzayında hem de zaman uzayında geçerlidir.

Keldysh Konturu, Kontur Zamanı ve Kontur Zamanlı Green Fonksiyonları

Denge hâli Green Fonksiyonları, denge durumundaki rezervuarları bir ısı gradient (thermal gradient) olan fononik veya öngerilim (bias voltage) maruz kalmayan elektronik sistemlerde taşınım özelliklerini hesaplamada kullanılmaktadır. Rezervuarlar, zaman eksi sonsuzdan bir referans zamanına $t = t_0$ ilerledikçe adyabatik bir şekilde sisteme bağlanmakta ve artı sonsuza doğru ilerledikçe aynı şekilde sistemden ayrılmaktadır, Öyle ki eksi sonsuzdaki ve artı sonsuzdaki

sistem hâlleri bir faz çarpanı hariç aynı varsayılmaktadır. Bu da bize Green fonksiyonlarını hesaplamada gerekli olan integralleri eksi sonsuz ile artı sonsuz arasında hesaplamamıza olanak vermektedir [33].

Bir öngerilim veya bir ısı eğim uygulandığında ise, eksi sonsuzdaki sistem hâli, artı sonsuzdaki sistem hâli ile fiziksel olarak farklı olmaktadır. Bu durumda integraller, Keldysh konturu adı verilen ve $t = t_0$ referans zamanında başlayıp sonlanan bir kontur üzerinde karmaşık zamanda hesap edilmektedir [1].

Kontur yukarı kol (upper branch) adı verilen pozitif sanal ekseninde başlamakta ve aşağı kol (lower branch) adı verilen negatif sanal ekseninde bitmektedir. Böylece kontur üzerindeki her zaman değeri τ , bir kol indisine (branch index) sahip gerçek zaman değerine karşılık gelmektedir $\tau \rightarrow t^\sigma$ [32]. Bu durumda, operatörleri gerçek zamanlarına göre sıralamada kullanılan zaman sıralama operatörü (time ordering operator) \hat{T} yerine kontur üzerinde kontur yönündeki yerlerine göre sıralayan kontur zamanı sıralama operatörü (contour time ordering operator) \widehat{T}_c kullanılmaktadır.

Kontur zamanlı Green fonksiyonları, gerçek zamanlı Green fonksiyonları ile aynı şekilde tanımlanmakta fakat gerçek zaman değerleri kontur zamanlarıyla ve zaman sıralama operatörü kontur zamanı sıralama operatörüyle yer değiştirmektedir. Kontur zamanlı Green fonksiyonları aşağıdaki gibi tanımlanmaktadır [32],

$$g^>(\tau, \tau') = -\frac{i}{\hbar} \langle \hat{u}(\tau) \hat{u}(\tau') \rangle, \quad (13)$$

$$g^<(\tau, \tau') = -\frac{i}{\hbar} \langle \hat{u}(\tau') \hat{u}(\tau) \rangle = g^>(\tau', \tau), \quad (14)$$

$$g^t(\tau, \tau') = -\frac{i}{\hbar} \langle \widehat{T}_c \hat{u}(\tau) \hat{u}(\tau') \rangle, \quad (15)$$

$$g^{\bar{t}}(\tau, \tau') = -\frac{i}{\hbar} \langle \widehat{T}_c \hat{u}(\tau) \hat{u}(\tau') \rangle. \quad (16)$$

Denge hâli Green fonksiyonları arasında tanımlı eşitlikler denge dışı Green fonksiyonları için de geçerlidir.

Dyson Denklemleri

Dyson denklemleri, bir sistemin zamana göre değişimini belirten zaman evrimi operatörüne (time evolution operator) bir etkileşim potansiyeline (interaction potential) göre özyineli bir şekilde hesaplamayı sağlayan bir eşitliktir [33].

Bir etkileşim potansiyeli $V(t)$ altında sistemin zaman evrimi operatörü şu şekilde tanımlanmak-

tadır,

$$\hat{U}(t) = 1 - \frac{i}{\hbar} \int \hat{V}(t_1) dt_1 + \frac{1}{2} \left(-\frac{i}{\hbar} \right)^2 \int dt_1 \int dt_2 \hat{V}(t_1) \hat{V}(t_2) + \dots$$

Bu ifadenin daha genel bir biçimi şudur,

$$\hat{U}(t) = -\frac{i}{\hbar} \int \hat{T} \hat{V}(t_1) dt_1.$$

Burada \hat{T} daha önce karşılaştığımız zaman sıralama operatörüdür. Bu ifade bizim yukarıdaki Green fonksiyonlarını tanımlamamıza olanak sağlamaktadır. Denge dışı Green fonksiyonları için Dyson eşitliği ise Mahan tarafından [33] detaylı bir şekilde anlatılmaktadır. Bunun için Green fonksiyonlarını aşağıdaki gibi 2×2 matris biçiminde gösterebiliriz,

$$\tilde{G} = \begin{bmatrix} G^t & -G^< \\ G^> & G^{\bar{t}} \end{bmatrix},$$

sistemin özenerji matrisi ise,

$$\tilde{\Sigma} = \begin{bmatrix} \Sigma^t & -\Sigma^< \\ \Sigma^> & \Sigma^{\bar{t}} \end{bmatrix}.$$

Böylece 2×2 matris biçimindeki Green fonksiyonları için Dyson eşitliği şöyle tanımlanır,

$$\tilde{G} = \tilde{g} \tilde{\Sigma} \tilde{G}.$$

Burada \tilde{G} sistemin Green fonksiyonu, \tilde{g} pertürbasyon olmadığı durumdaki Green fonksiyonu ve $\tilde{\Sigma}$ pertürbasyona bağlı özenerjidir. Bu pertürbasyon denge dışı durumda elastik olmayan parçacık etkileşimlerine, ve/veya denge durumunda rezervuar bağlarına karşılık gelmektedir. Wang tarafından bu yukarıdaki ifadenin başka bir biçimi verilmektedir [32].

Yukarıdaki Dyson denklemi, bize aşağıdaki eşitlikleri sağlamaktadır.

$$\begin{aligned} G^r &= g^r (1 + \Sigma^r G^r), \\ G^a &= g^a (1 + \Sigma^a G^a), \\ G^> &= (1 + G^r \Sigma^r) g^> (1 + G^a \Sigma^a) + G^r \Sigma^> G^a, \\ G^< &= (1 + G^r \Sigma^r) g^< (1 + G^a \Sigma^a) + G^r \Sigma^< G^a. \end{aligned}$$

3.2.2. Model Sistem

Sistem sol, orta ve sağ olmak üzere üç kısımdan oluşmaktadır. Sol ve sağ kısımlar denge hâlinde yarı-sonsuz ve kendini tekrar eden birim hücrelerden oluşan rezervuar kısımlarıdır. Orta kısım ise anharmonik etkilerin dahil edildiği ve taşınım özelliklerinin hesap edildiği kısımdır.

Anharmonik kısmı ihmal edersek, hamiltonyeni aşağıdaki gibi ifade edilebiliriz,

$$\hat{H} = \frac{1}{2}\hat{p}^T\hat{p} + \frac{1}{2}\hat{u}^TK\hat{u}$$

burada \hat{H} hamiltonyen, \hat{u} yer değiştirme operatörü, \hat{p} momentum operatörü, K sistemin dinamik matrisi ve T üstündisi transpoze anlamına gelmektedir. Sol ve sağ rezervuar arasında etkileşim olmadığını varsayarak, dinamik matrisi 3×3 matris şeklinde ifade edebiliriz [32],

$$\begin{aligned} K &= \begin{bmatrix} K^L & V^{LC} & 0 \\ V^{CL} & K^C & V^{CR} \\ 0 & V^{RC} & K^R \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} K^L & 0 & 0 \\ 0 & K^C & 0 \\ 0 & 0 & K^R \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 & V^{LC} & 0 \\ V^{CL} & 0 & V^{CR} \\ 0 & V^{RC} & 0 \end{bmatrix} \\ &= D + \mathcal{V} \end{aligned}$$

buradaki $(V^{LC})^\dagger = V^{CL}$, her kısmın hamiltonyeni

$$\hat{H}_j = \frac{1}{2}\hat{p}_j^T\hat{p}_j + \frac{1}{2}\hat{u}_j^TK\hat{u}_j, \quad j \in \{L, C, R\}$$

olmak üzere, sistem hamiltonyeni aşağıdaki gibi ifade edilebilir,

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{H}_0 + \hat{u}^T\mathcal{V}\hat{u} \\ &= \hat{H}_L + \hat{H}_C + \hat{H}_R + \hat{u}^T\mathcal{V}\hat{u} \end{aligned}$$

Eğer rezervuarların orta kısım ile bağlantısını göz ardı edecek olursak, kuadratik hamiltonyenin retarded fonon Green fonksiyonu şöyle ifade edilir,

$$G^r(\omega) = ((\omega + i\eta)^2 - D)^{-1}$$

Sistemin rezervuarlar ile bağlantısına karşılık gelen \mathcal{V} , kuadratik hamiltonyene adyabatik bir pertürbasyon olduğundan ötürü, orta kısım için Dyson denklemini kullanmak gerekirse,

$$\begin{aligned}
G_{CC}^r &= g_{CC}^r(1 + \Sigma^r G_{CC}^r) \\
(g_{CC}^r)^{-1} G_{CC}^r &= 1 + \Sigma^r G_{CC}^r \\
G_{CC}^r &= ((g_{CC}^r)^{-1} - \Sigma^r)^{-1} \\
G_{CC}^r &= ((\omega + i\eta)^2 - D - \Sigma^r)^{-1}
\end{aligned}$$

buradaki $\Sigma^r = \Sigma_L^r + \Sigma_R^r$, rezervuarların etkisine karşılık gelen özenerjidir, şöyle tanımlanır [32],

$$\begin{aligned}
\Sigma_L &= V^{CL} g_L V^{LC} \\
\Sigma_R &= V^{CR} g_R V^{RC}
\end{aligned}$$

Anharmonik terimler hamiltonyende yer değiştirme vektörleri cinsinden, aşağıdaki biçimde ifade edilir [31],

$$\hat{H}_{anh} = \sum_{n=3,\dots} \frac{1}{n!} \sum_{j_1, j_2, \dots, j_n} \Phi_{j_1 j_2 \dots j_n} u_{j_1} u_{j_2} \dots u_{j_n}$$

$$\Phi_{j_1 j_2 \dots j_n} = \left. \frac{\partial^n}{\partial u_{j_1} \partial u_{j_2} \dots \partial u_{j_n}} \right|_{u_{j_1}=0, u_{j_2}=0, \dots, u_{j_n}=0}$$

Daha önce başka araştırmalarla da gösterildiği üzere [32],[1],[30],[34] rezervuar etkisindeki sistemi pertürbasyona uğramamış kabul ederek anharmonik potansiyeli bir pertürbasyon olarak kabul edip denge dışı Green fonksiyonlarını hesaplamak mümkündür. Bu da, sistemin Green fonksiyonunu hesap ederken rezervuarlara ek olarak anharmonik etkilerden kaynaklı olan bir retarded özenerji Σ_{anh}^r ekleyerek yapılabilir,

$$G_{CC}^r = ((\omega + i\eta)^2 - D - \Sigma^r - \Sigma_{anh}^r)^{-1}$$

Landauer Formülü ile Akım Hesabı

Isı akımı, iki rezervuardan birindeki enerji değişimine karşılık gelmektedir [32],

$$\begin{aligned}
I_L(t) &= - \left\langle \frac{dH_L(t)}{dt} \right\rangle = \langle \dot{u}_L(t)^T V^{LC} u_C(t) \rangle, \\
&= i\hbar \frac{\partial}{\partial t'} \text{Tr} [G_{CL}^{<,>}(t, t') V^{LC}] \Big|_{t'=t}.
\end{aligned}$$

Burada L, C ve R sistemin sırasıyla sol, orta ve sağ kısımlarına karşılık gelen indisler, G sistemin Green fonksiyonu ve V rezervuarlara olan bağ potansiyellerini göstermektedir. Dyson denklemi $G = g + GVg$ dolayısıyla [32], G_{CL} için aşağıdaki ifadeyi yazabiliriz.

$$G_{CL}(\tau, \tau') = \int_C G_{CC}(\tau, \tau'') V^{CL} g_L(\tau'', \tau') d\tau''.$$

G_{CL} ifadesinin lesser kısmı ise Langreth teoremi yardımıyla hesaplanabilir. İki farklı matris biçimindeki Green fonksiyonu olan A ve B çarpımının lesser (greater) kısmı için Langreth teoremi şöyle verilir [35],

$$(AB)^{<(>)} = A^r B^{<(>)} + A^{>(<)} B^a.$$

Buna göre G_{CL} ifadesi,

$$\begin{aligned} G_{CL}^< &= (G_{CC} V^{CL} g_L)^< \\ &= G_{CC}^r (V^{CL} g_L)^< + G_{CC}^< (V^{CL} g_L)^a \\ G_{CL}^< V^{LC} &= G_{CC}^r \Sigma_L^< + G_{CC}^< \Sigma_L^a \end{aligned}$$

olur. Böylece akımı şöyle ifade edebiliriz,

$$I_L = i\hbar \int_{t_0}^t \text{Tr} \left[G_{CC}^r(t, t'') \frac{\partial}{\partial t'} \Sigma_L^<(t'', t') \Big|_{t'=t} + G_{CC}^<(t, t'') \frac{\partial}{\partial t'} \Sigma_L^a(t'', t') \Big|_{t'=t} \right]$$

bu ifade frekans uzayında şöyle gösterilebilir,

$$I_L = - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \hbar\omega \text{Tr} [G_{CC}^r(\omega) \Sigma_L^<(\omega) + G_{CC}^<(\omega) \Sigma_L^a(\omega)]$$

Akım gerçel bir fonksiyon olmalıdır, fakat Green fonksiyonları karmaşık uzayda tanımlıdır. Bu yüzden akımı şu şekilde tanımlayabiliriz,

$$I = \frac{1}{2}(I_L + I_L^\dagger).$$

Rezervuardaki akımın eşleniği aşağıdaki gibi yazılabilir,

$$I_L^\dagger = - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \hbar\omega \text{Tr} [(\Sigma_L^<(\omega))^\dagger G_{CC}^a(\omega) + \Sigma_L^r(\omega) (G_{CC}^<(\omega))^\dagger]$$

ve Green fonksiyonlarının tanımından dolayı,

$$\begin{aligned} (\Sigma_L^<(\omega))^\dagger &= -\Sigma_L^<(\omega) \\ (G_{CC}^<(\omega))^\dagger &= -G_{CC}^<(\omega) \end{aligned}$$

akım aşağıdaki gibi hesaplanır,

$$\begin{aligned}
I &= - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \hbar\omega \text{Tr}[(G^r(\omega) - G^a(\omega))\Sigma_L^< - G^<(\omega)(\Sigma_L^r(\omega) - \Sigma_L^a(\omega))] \\
&= - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \hbar\omega \text{Tr}[(G^>(\omega) - G^<(\omega))\Sigma_L^< - G^<(\omega)(\Sigma_L^>(\omega) - \Sigma_L^<(\omega))] \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{4\pi} \hbar\omega \text{Tr}[G^<(\omega)\Sigma_L^>(\omega) - G^>(\omega)\Sigma_L^<(\omega)]
\end{aligned}$$

Lesser ve greater özenerji şu şekilde tanımlıdır [33],

$$\begin{aligned}
\Sigma_L^<(\omega) &= -if_L(\omega)\Gamma_L(\omega), \\
\Sigma_L^>(\omega) &= -i(1 + f_L(\omega))\Gamma_L(\omega).
\end{aligned}$$

Burada $f_j(\omega)$ j rezervuarı sıcaklığındaki Bose-Einstein dağılımıdır, $\Gamma_j(\omega)$ ise j rezervuarının genişleme fonksiyonudur. Eğer sistemde elastik olmayan etkileşim mevcut değilse, lesser ve greater özenerji için yukarıdaki tanımlar ile birlikte $\Sigma^{<,>}(\omega) = \Sigma_L^{<,>}(\omega) + \Sigma_R^{<,>}(\omega)$, lesser Green fonksiyonu için Dyson eşitliklerini $G^{<,>} = G^r\Sigma^{<,>}G^a$ ve matris izi (trace) işlemleri özelliklerini kullanarak, $\text{Tr}[\dots]$ ifadesini aşağıdaki haliyle elde edebiliriz,

$$\text{Tr}[G^<(\omega)\Sigma_L^>(\omega) - G^>(\omega)\Sigma_L^<(\omega)] = (f_L - f_R)\text{Tr}[G^r\Gamma_L G^a\Gamma_R] = (f_L - f_R)\zeta(\omega).$$

Burada $\zeta(\omega)$ iletim fonksiyonudur. Bu eşitlik, veya daha genel haliyle [32],

$$I = \int_0^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} (f_L(\omega) - f_R(\omega)) \hbar\omega \zeta(\omega)$$

eşitliğine Landauer formülü adı verilir ve iletkenliğin kuantizasyonunu baz alan bu eşitlik elektronik taşınımında sıklıkla kullanılır.

Küçük Anharmonik özenerji

Anharmonik self enerjiyi hesaplamak için, Wang ve grubu tarafından daha önce gösterilen [1], anharmonik fonon taşınımı için diyagramsal pertürbasyon teorisi kullanılmaktadır. Feynman kurallarını takip ederek, en düşük dereceli etkiyi veren üç fonon etkileşimi ifade eden kabarcık (bubble) diyagrama karşılık gelen terim şu şekilde yazılır,

$$\begin{aligned}
i\Sigma_{j_1,j_2}(\tau_1, \tau_2) &= \sum_{j_3,j_4,j_5,j_6} \int d\tau_3 d\tau_4 d\tau_5 d\tau_6 T_{j_1,j_3,j_5}(\tau_1, \tau_3, \tau_5) T_{j_2,j_4,j_6}(\tau_2, \tau_4, \tau_6) \\
&\quad \times G_{j_3,j_4}(\tau_3, \tau_4) G_{j_5,j_6}(\tau_5, \tau_6).
\end{aligned}$$

Burada G_{ij} terimleri pertürbasyona uğramamış sistemin Green fonksiyonunun ij elemanına

karşılık gelirken, T_{ijk} terimleri üç fonon etkileşim potansiyeline karşılık gelmektedir. Kontur zamanlarını içeren delta fonksiyonları yazıldığında ve kol indislerine geçildiğinde $G(\tau, \tau') \rightarrow G^{\sigma_1, \sigma_2}(t, t')$, aşağıdaki eşitliği elde ederiz.

$$i \sum_{j_1, j_2}^{\sigma_1, \sigma_2}(t_1 - t_2) = \sum_{j_3, j_4, j_5, j_6} T_{j_1, j_3, j_5} T_{j_2, j_4, j_6} G_{j_3, j_4}^{\sigma_1, \sigma_2}(t_1 - t_2) G_{j_5, j_6}^{\sigma_1, \sigma_2}(t_1 - t_2).$$

Burada σ_j , + ve - değerlerine sahip olabilen kol indisleridir. Durum yoğunluğu (density of states) $\mathcal{D}(\omega)$ ve iletim (transmission) fonksiyonu $\zeta(\omega)$ hesap etmek için retarded anharmonik özenerji hesaplanmalıdır. Burada edilen yol, daha önce Mingo [30] tarafından da gösterildiği gibi aşağıdaki eşitlikten faydalanmaktır,

$$G^r - G^a = G^> - G^<.$$

Wang ve grubunun makalesinde [32], kol indisli gerçek zamanlar ve kontur zamanları arasındaki ilişkiden bahsedilmiştir. Green fonksiyonunun iki farklı kontur zamanı τ_1 ve τ_2 aynı kolda olduğunda, Green fonksiyonu zaman sıralı (time ordered) (++) veya ters zaman sıralı (anti-time ordered) (--), farklı kollarda olduğunda ise kontur zamanlarının kontur üzerindeki sırasına bağlı olarak lesser Green fonksiyonu (-+) veya greater Green fonksiyonuna (+-) karşılık gelmektedir. Aynı zamanda bu ilişki matris biçiminde de gösterilir,

$$\begin{bmatrix} G^{++} & G^{+-} \\ G^{-+} & G^{--} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} G^t & G^< \\ G^> & G^{\bar{t}} \end{bmatrix}. \quad (17)$$

Lesser Green fonksiyonunun $G^<(\omega)$, greater Green fonksiyonuyla $G^>(\omega)$ ilişkisi ise şöyle ifade edilmektedir,

$$G^<(\omega) = G^>(-\omega).$$

Zira kontur üzerindeki integrasyon yönünü tersine çevirdiğimizde Green fonksiyonlarının tanımları gereği karşılıklı olarak > işareti < ile yer değiştirmektedir. Bu nedenle $G^<(t) = G^>(-t)$ olmaktadır ve Fourier dönüşümleri bize yukarıdaki eşitliği sağlamaktadır.

Ayrıca, Green fonksiyonlarının gerçel ve sanal kısımları birbirine Hilbert dönüşümü (Ek: 3.2.4.) ile vermektedir [30]],

$$\begin{aligned} \text{Re}[G^r(\omega)] &= \mathcal{H}\{\text{Im}[G^r(\omega)]\}, \\ &= \mathcal{H}\left\{\frac{1}{2}(G^r(\omega) - G^a(\omega))\right\}, \\ &= \mathcal{H}\left\{\frac{1}{2}(G^>(\omega) - G^<(\omega))\right\}. \end{aligned}$$

Dolayısıyla, eğer $\Sigma^<(\omega)$ veya $\Sigma^>(\omega)$ ifadelerini hesaplayabilirsek, retarded özenerjiyi $\Sigma^r(\omega)$ ko-

laylıkla hesaplayabiliriz. Üç fonon etkileşimi için lesser özenerji aşağıdaki gibi ifade edilebilir,

$$i\Sigma_{j_1,j_2}^<(t_1 - t_2) = \sum_{j_3,j_4,j_5,j_6} T_{j_1,j_3,j_5} T_{j_2,j_4,j_6} G_{j_3,j_4}^<(t_1 - t_2) G_{j_5,j_6}^<(t_1 - t_2).$$

Her iki tarafın Fourier dönüşümü hesaplanarak $\Sigma^<(\omega)$ elde edilebilir,

$$i \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \Sigma_{j_1,j_2}^<(\omega) \exp(-i\omega t) = \sum_{j_3,j_4,j_5,j_6} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega_1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega_2}{2\pi} T_{j_1,j_3,j_5} T_{j_2,j_4,j_6} G_{j_3,j_4}^<(\omega_1) G_{j_5,j_6}^<(\omega_2) \exp(-i(\omega_1 + \omega_2)t)$$

Eğer $\omega = \omega_1 + \omega_2$ olarak kabul edersek, $d\omega = d\omega_1 + d\omega_2$ olur ve eşitliği aşağıdaki gibi ifade edebiliriz.

$$2i \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega_1}{2\pi} \Sigma_{j_1,j_2}^<(\omega) \exp(-i\omega t) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega_1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega_2}{2\pi} \sum_{j_3,j_4,j_5,j_6} T_{j_1,j_3,j_5} T_{j_2,j_4,j_6} G_{j_3,j_4}^<(\omega_1) G_{j_5,j_6}^<(\omega_2) \exp(-i\omega t)$$

Burada $\omega' = \omega_2 = \omega - \omega_1$ olarak tanımlayarak lesser özenerji şöyle ifade edilebilir,

$$i\Sigma_{j_1,j_2}^<(\omega) = \sum_{j_3,j_4,j_5,j_6} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{4\pi} T_{j_1,j_3,j_5} T_{j_2,j_4,j_6} G_{j_3,j_4}^<(\omega - \omega') G_{j_5,j_6}^<(\omega')$$

Buradaki sonuç Mingo tarafından gösterilen sonuç [30] ile bir çarpan hariç aynıdır.

3.2.3. Kodlama ile İlgili Detaylar

Harmonik Doğrusal Zincir İçin Analitik Taşınım Hesabı

Yarı-sonsuz doğrusal zincir için elektronik sıkı bağlanma (tight-binding) modeli ile yüzey green fonksiyonları Müller tarafından [36] analitik olarak elde edilmiştir. Dinamik matris terimleri, sıkı bağlanma modeli ile benzerlik gösterdiği için bu çözümü baz alarak fonon yüzey Green fonksiyonunu aşağıdaki gibi ifade edebiliriz.

$$G^s = -\frac{1}{k} \exp(i\theta), \quad \theta = \cos^{-1} \left(1 - \frac{(\omega + i\eta)^2}{2k} \right).$$

Burada k , harmonik kuvvet sabitine, ω frekansa, η ise sonsuz küçüklükte (nümerik olarak küçük olması tercih edilen) yakınsama parametresine karşılık gelmektedir. Orta kısımda bir atom



bulunduğunu varsayacak olursak, retarded özenerji ise şöyle ifade edilebilir,

$$\begin{aligned}\Sigma^{s,r} &= K_{CL}G^sK_{LC} \\ &= -k \exp(i\theta).\end{aligned}$$

Sağ ve sol rezervuardan iki ayrı özenerji terimi eklenir bu nedenle sistemin retarded Green fonksiyonu aşağıdaki gibidir.

$$\begin{aligned}G^r(\omega) &= (\omega^2 - 2k - 2\Sigma^{s,r})^{-1} \\ &= (\omega^2 - 2k + 2k \exp(i\theta))^{-1}.\end{aligned}$$

Durum yoğunluğu $\mathcal{D}(\omega)$ ise retarded Green fonksiyonunun sanal kısmıyla orantılıdır,

$$\begin{aligned}\mathcal{D}(\omega) &= -\frac{1}{\pi} \text{Im} \{ \text{Tr} [G^r] \}, \\ &= -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left[(\omega^2 - 2k + 2k \exp(i\theta))^{-1} \right].\end{aligned}$$

Denge hâli iletim fonksiyonu ise şöyle ifade edilir,

$$\zeta(\omega) = \text{Tr} [\Gamma G^r \Gamma G^a].$$

Burada Γ rezervuarların genişleme (broadening) fonksiyonlarıdır,

$$\Gamma = i(\Sigma^{s,r} - \Sigma^{s,a}).$$

Bu problem için analitik bir şekilde de hesap edilebilir,

$$\Gamma = 2k \text{Re} [\sin(\theta)].$$

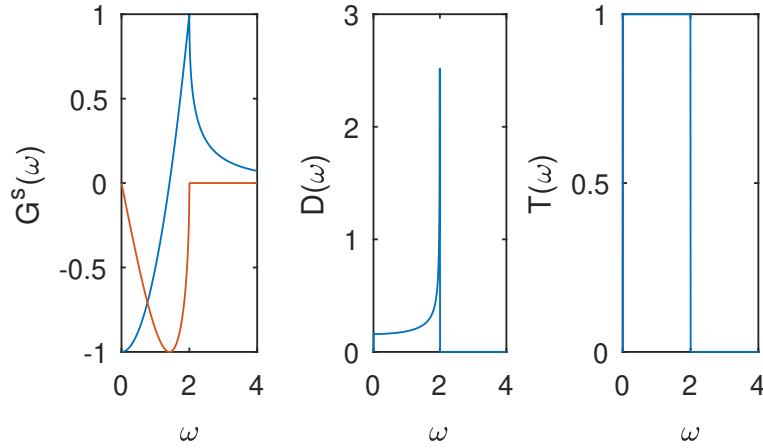
Yalnızca gerçel kısmını almamızın sebebi, aslında genişleme fonksiyonunun reel olması, fakat analitik ifadede θ değerinin spektrum dışında sanal sayılar içermesidir.

Böylece iletim fonksiyonu,

$$\zeta(\omega) = 4k^2 \text{Re} [\sin^2(\theta)] \left| (\omega^2 - 2k + 2k \exp(i\theta))^{-1} \right|^2$$

olur.

Bu formülasyona göre G^s , $\mathcal{D}(\omega)$ ve $\zeta(\omega)$, kuvvet sabiti $k = 1 \text{ s}^{-2}$ ve yakınsama parametresi $\eta = 10^{-5}$ için $\omega \in [0, 4]$ aralığında 500 noktada hesaplanmıştır (Şekil 25).



Şekil 25: Soldan sağa, analitik formül kullanılarak elde edilen yüzey Green fonksiyonu, durum yoğunluğu ve iletim fonksiyonu. Soldaki grafikte yüzey Green fonksiyonununun gerçel kısmı mavi, sanal kısmı kırmızı çizgi ile gösterilmiştir.

Harmonik Doğrusal Zincir için Nümerik Taşınım Hesabı

Yarı-sonsuz sistemlerin yüzey Green fonksiyonu için genellikle Rubio-Sancho tekniği olarak anılan rekürsif yöntemler kullanılır [cite], çünkü birçok gerçel sistem için analitik bir çözüm elde edilememektedir.

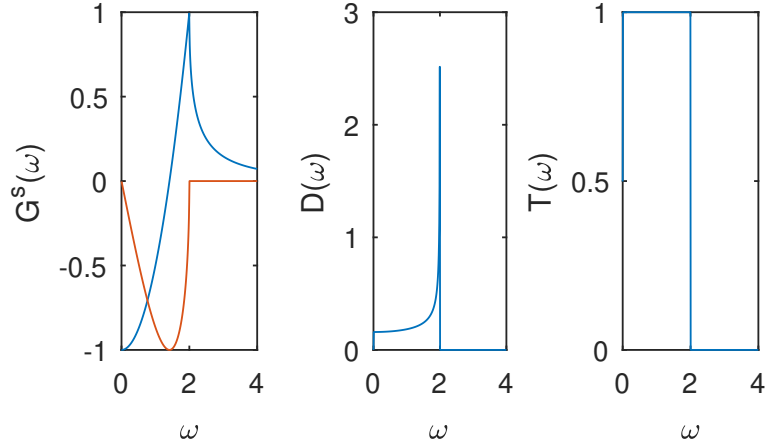
Rubio-Sancho tekniği, sistemin belirli bir yerden başlayarak sonsuza dek kendini tekrar eden birim hücrelerden faydalanarak Green fonksiyonunu rekürsif bir şekilde çözmeyi sağlar. Öyle ki, her iterasyonda Green fonksiyonu hesap edilen sistemin boyutunu iki katına çıkarır. Sonsuz büyüklüğe erişmek hesapsal olarak mümkün değildir, bu yüzden sonlu bir hesap yapabilmek için belirli bir iterasyon limiti ve ardışık iki iterasyonda elde edilen Green fonksiyonlarındaki farkın alabileceği minimum eşik değeri gerekmektedir. Bu teknik aynı zamanda bir decimation tekniği olmakta ve nümerik hesabın sonuçlanabilmesi için, gerçel frekansa ilaveten sanal bir yakınsama parametresine η ihtiyaç duymaktadır.

Önceki kısımda analitik olarak yapılan hesap bu kez rekürsif yöntem kullanılarak, yakınsama parametresi $\eta = 10^{-5}$, eşik değeri 10^{-8} , en fazla 100 iterasyon kullanılarak diğer parametreler önceki ile aynı olmak üzere tekrar edilmiştir (Şekil 26).

Burada, analitik yöntemden farklı olarak yüzey Green fonksiyonunun gerçel kısmı ω ile orantılı olarak sonsuza gitmek yerine sifıra yaklaşmaktadır. Fakat bu ω değerlerinde durum yoğunluğu sıfır olduğu için iletim hesaplarımızı etkilememektedir.

Harmonik Doğrusal Zincir için Lesser ve Greater Green Fonksiyonları

Anharmonik özenerji hesabı için, öncelikle rezervuarlara bağlı olan denge hâli lesser Green



Şekil 26: Soldan sağa, rekürsif yöntem kullanılarak elde edilen yüzey Green fonksiyonu, durum yoğunluğu ve iletim fonksiyonu. Soldaki grafikte yüzey Green fonksiyonununun gerçel kısmı mavi, sanal kısmı kırmızı çizgi ile gösterilmiştir.

fonksiyonunu $G^<(\omega)$ hesaplamak gerekmektedir. $G^<(\omega)$ şöyle tanımlanır,

$$\begin{aligned} G^<(\omega) &= G^r(\omega) \Sigma^<(\omega) G^a(\omega), \\ &= G^r(\omega) (\Sigma_L^<(\omega) + \Sigma_R^<(\omega)) G^a(\omega). \end{aligned}$$

$\Sigma_L^<(\omega)$ ise aşağıdaki gibi ifade edilebilir,

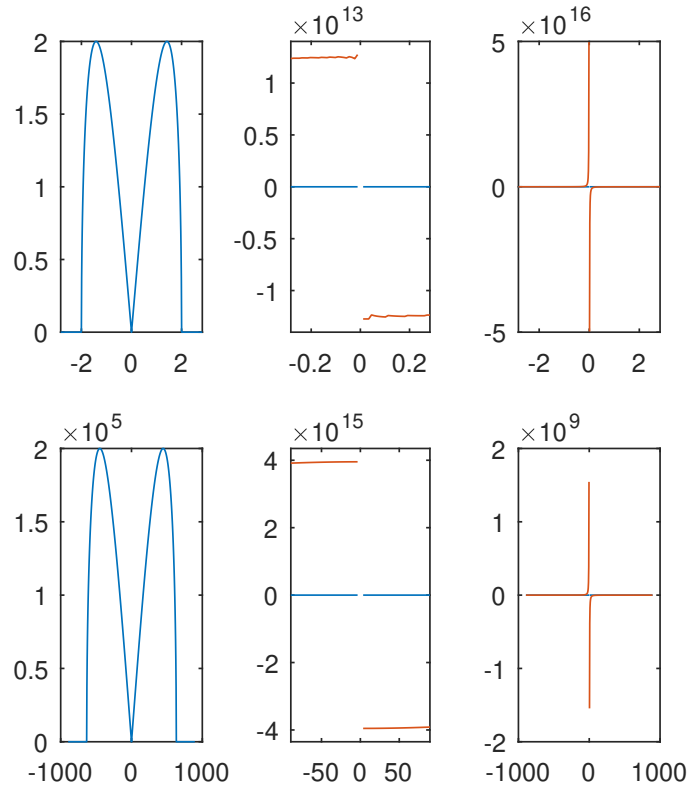
$$\begin{aligned} \Sigma_{L/R}^<(\omega) &= f_{BE}(\omega, T_{L/R}) \left(\Sigma_{L/R}^r(\omega) - \Sigma_{L/R}^a(\omega) \right), \\ &= -i f_{BE}(\omega, T_{L/R}) \Gamma_{L/R}(\omega). \end{aligned}$$

Harmonik zincir modelinde, bir atomluk orta kısmın rezervuarlar ile dengede olduğunu varsayacak olursak, $T_L = T_R$ olacak ve her iki rezervuarın yüzey Green fonksiyonlarının aynı olacağından ötürü,

$$G^<(\omega) = 2G^r(\omega) \Sigma_L^<(\omega) G^a(\omega)$$

olur.

Burada dikkat edilmesi gereken şey, lesser özenerji hesabında Bose-Einstein dağılımının çok küçük x değerleri için nümerik hatalara yol açmasıdır. Örneğin oda sıcaklığında $T \approx 300$ K, indirgenmiş Planck sabiti $\hbar = 4.345 \times 10^{-15}$ eV · s, Boltzmann sabiti $k_B = 8.617 \times 10^{-5}$ eV · K olmak üzere $x = \hbar\omega/(k_B T) = 1.6 \times 10^{-13}$ olur ki $\omega \approx 10^{-3}$ Hz için bu değer bilgisayarın hassasiyet eşik değerine (yaklaşık 2.2204×10^{-16}) yakın olmaktadır. Bose-Einstein dağılımını yüksek frekanslarda hesap ederek bu problemi ortadan kaldırabiliriz. Bunu yapabilmek için de kuvvet sabitini arttırmamız gerekir, çünkü denge hâli durum yoğunluğunun sıfırdan farklı olduğu en büyük ω değeri kuvvet sabiti k değerine $2\sqrt{k}$ ifadesiyle bağlıdır. Yüzey Green fonksiyonu



Şekil 27: Harmonik zincir problemi için soldan sağa, genişleme fonksiyonu, lesser özenerji ve lesser Green fonksiyonu. Yukarıdan aşağıya, $k = 1 \text{ s}^{-2}$ ve $k = 10^5 \text{ s}^{-2}$. $\omega \in [-2\sqrt{k}, 2\sqrt{k}]$ aralığında 501 noktada yüzey Green fonksiyonları için analitik formül kullanılarak hesaplanmıştır.

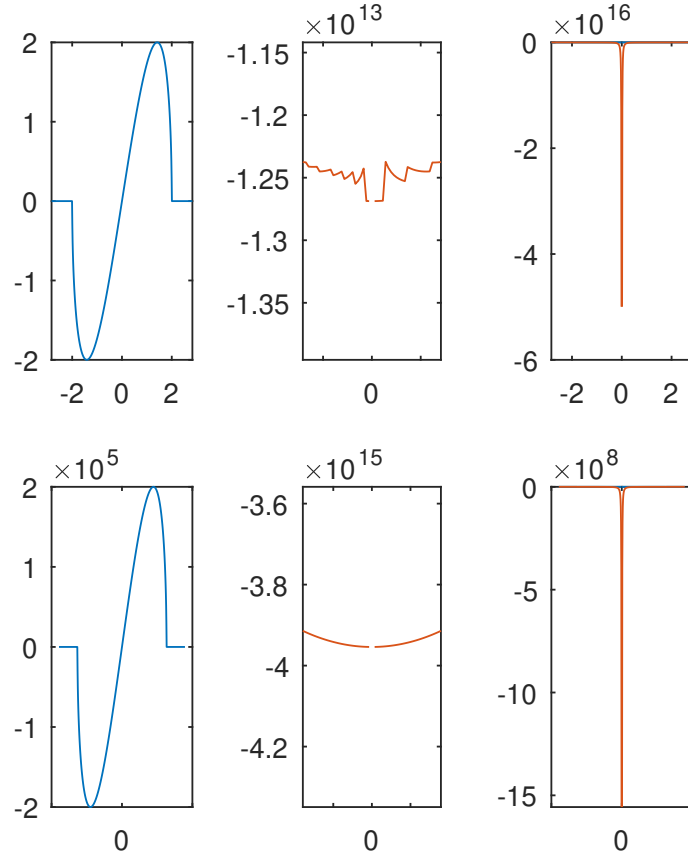
Müller formülü ve nümerik çözüm ile elde edilen harmonik zincir için genişleme fonksiyonu, lesser özenerji ve lesser Green fonksiyonu şekil 27 ve 28 ile gösterilmiştir.

Şekil 27 ve 28'deki kuvvet sabiti $k = 1 \text{ s}^{-2}$ için lesser özenerjilerde sıfır civarında bir bozulma söz konusudur. Bu da bir sonraki kısımda anlatılacağı gibi anharmonik özenerji hesabında problemlere yol açacaktır. Ayrıca nümerik hesapta 503 nokta alınmasının sebebi, $\omega = \pm 2\sqrt{k}$ değerlerindeki tekilliklerden kaçınmak içindir.

Anharmonik özenerji ve Green Fonksiyonu Hesabı için Algoritma

Taşıyım hesaplamalarında rezervuarlar kendi içlerinde denge durumunda varsayılmakta, fononlar arası etkileşim yalnızca orta kısımda yer almaktadır. Fonon-fonon etkileşimlerine bağlı bir retarded anharmonik özenerji elde edilerek sistemin Green fonksiyonu hesap edilebilir. Dolayısıyla bu özenerjiye bağlı bir etkin iletim fonksiyonu ve durum yoğunluğu elde edilebilir.

Daha önce Bölüm 3.2.2.'de en düşük dereceli etkileşim olan üç fonon etkileşimi için bir eşitlik elde etmiştik. Bu eşitliği kullanarak üç fonon etkileşimi için retarded özenerjiyi elde edebiliriz.



Şekil 28: Harmonik zincir problemi için soldan sağa, genişleme fonksiyonu, lesser özenerji ve lesser Green fonksiyonu. Yukarıdan aşağı, $k = 1 \text{ s}^{-2}$ ve $k = 10^5 \text{ s}^{-2}$. $\omega \in [-2\sqrt{k}, 2\sqrt{k}]$ aralığında 503 noktada yüzey Green fonksiyonları için özyineli yöntem [1] kullanılarak yakınsama parametresi $\eta = 10^{-5}$, eşik değeri 10^{-8} , en fazla 100 iterasyon şeklinde belirlenerek hesaplanmıştır.



Fakat burada önemli bir noktaya değinmek gerekir. Lesser anharmonik özenerji sistemin lesser Green fonksiyonuna bağlıdır ve bu fonksiyon da aslında lesser anharmonik özenerjiye bağlıdır. Dolayısıyla, bu problem rekürsif bir şekilde çözümlenerek sistemin lesser anharmonik Green fonksiyonu yakınsanır. Daha önce böyle bir yöntem Mingo tarafından gösterilmiştir [30]. Biz de aynı yöntemi kübik anharmonik özenerji hesabı için uygulamaktayız.

Uyguladığımız hesaplama algoritması aşağıdaki gibi özetlenebilir.

1. Rezervuarların retarded özenerjilerinin $\Sigma_{L/R}(\omega)$, genişleme fonksiyonlarının $\Gamma_{L/R}(\omega)$ ve lesser özenerjilerinin $\Sigma_{L/R}^<(\omega) = -if_{L/R}(\omega)\Gamma_{L/R}(\omega)$ hesaplanması.
2. Elde edilen rezervuar lesser özenerjileri kullanılarak sistemin lesser Green fonksiyonunun hesaplanması, $G_C^<(\omega) = \sum_{i \in \{L,R\}} G_C^r(\omega)\Sigma_j^<(\omega)G_C^a(\omega)$.
3. Elde edilen retarded self enerjiler ile sistemin Green fonksiyonunun hesaplanması, $G_C^r(\omega) = (\omega^2 I - D_0 - \Sigma_L^r(\omega) - \Sigma_R^r(\omega))^{-1}$.
4. Her rekürsif iterasyon için,
 - Orta kısma ait lesser ve greater Green fonksiyonlarını kullanarak $G_C^<(\omega) = G_C^>(-\omega)$, lesser anharmonik özenerjinin hesaplanması, $\Sigma_C^<(\omega)$.
 - $\Sigma_C^r(\omega) - \Sigma_C^a(\omega) = \Sigma_C^> - \Sigma_C^<$ eşitliğinden orta bölümün retarded Green fonksiyonunun sanal kısmının hesaplanması, sanal kısmın Hilbert dönüşümünü hesaplayarak gerçel kısmın elde edilmesi. $\text{Re}[\Sigma_C^r] = \mathcal{H}(\text{Im}[\Sigma_C^r])$.
 - Elde edilen retarded özenerji Σ_C^r ile sistemin retarded Green fonksiyonunun hesaplanması, $G_C^r(\omega) = (\omega^2 I - D_0 - \Sigma_L^r(\omega) - \Sigma_R^r(\omega) - \Sigma_C^r)^{-1}$.
 - Anharmonik özenerjiyi kullanarak sistemin lesser ve greater Green fonksiyonunu hesaplanması, $G_C^<(\omega) = \sum_{i \in \{L,R,C\}} G_j^r(\omega)\Sigma_j^<(\omega)G_j^a(\omega) = G_C^>(-\omega)$,
5. Retarded Green fonksiyonu yakınsandıktan sonra, durum yoğunluğu retarded Green fonksiyonunun sanal kısmından $G_C^r(\omega)$, etkin iletim fonksiyonunu ise Caroli formülü ile elde edilir.

$$\mathcal{D}(\omega) = -\frac{\omega}{\pi} \text{Im}[G_C^r(\omega)],$$
$$\tilde{\zeta}(\omega) = \text{Tr}[\Gamma_L(\omega)G_C^r(\omega)\Gamma_R(\omega)G_C^a(\omega)].$$

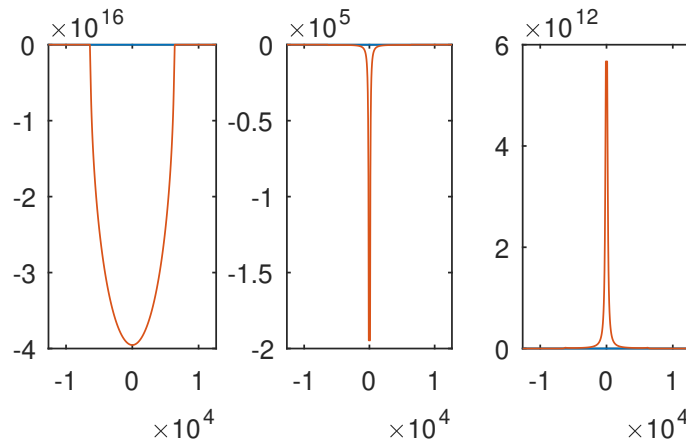
3.2.4. Nümerik Sonuçlar

Doğrusal zincir üzerinde kübik anharmonik onsite potansiyel

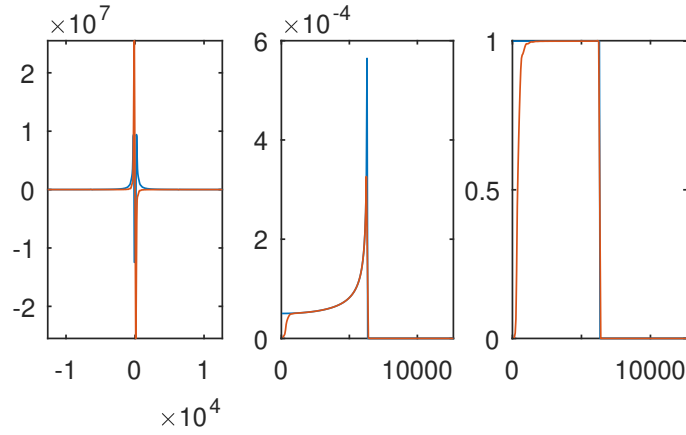
Orta kısımdaki tek bir atoma kübik potansiyel eklediğimizde buna bağlı bir anharmonik özenerji elde ederiz. Bu anharmonik retarded özenerji ile hesapladığımız lesser özenerji, lesser Green fonksiyonu ve lesser anharmonik özenerji Şekil 29 ile gösterilmektedir. Buradan elde ettiğimiz retarded anharmonik özenerji, ve buna bağlı olarak durum yoğunluğu ile iletim fonksiyonu ise Şekil 30'de gösterilmektedir. Bu hesaplarda, $k = 10^7 \text{ s}^{-2}$, kübik potansiyel ise $V = 10^7 \text{ eV} \cdot -^3$, $\omega_{\max} = 4\sqrt{k}$ olmak üzere $\omega \in [-\omega_{\max}, \omega_{\max}]$ alınarak 503 noktada 300 Kelvin sıcaklığında yüzey Green fonksiyonları nümerik özyineli formül ile elde edilmiştir.

Burada lesser Green fonksiyonları $\omega = 0 \text{ Hz}$ 'de tanımlı olmadığı için, fonksiyonun bu noktadaki değeri ω , lesser anharmonik özenerji integralinin yakınsaması amacıyla kübik interpolasyon yapılarak elde edilmiştir. Daha basitçe tercih edilebilecek bir yol, ω örgüsünü çift sayıda noktaya sahip olacak şekilde oluşturmak olacaktır. Fakat bu durumda anharmonik özenerji integralinin hesabı sırasında lesser Green fonksiyonun $(\omega - \omega')$ değeri örgü içinde bulunmayacaktır. En yakın noktaları göz önünde bulundurup integral hesabını yaklaşık olarak doğru sonuçlandırsak bile, yalnızca lesser Green fonksiyonunu hesaplayarak $G^<(\omega) = G^>(-\omega)$ ifadesinden greater Green fonksiyonunu doğru elde edemeyeceğimiz için greater Green fonksiyonunu da ayrıca hesaplamamız gerekecektir.

Yukarıdaki $h(x) = \int_a^b f(x')g(x - x')dx$ biçimindeki lesser özenerji fonksiyonunu belirli bir ω örgüsü üzerinde hesaplayabilmemiz ise fonksiyonun seçtiğimiz ω örgüsünün uçlarında sifıra gitmesine bağlıdır. Bunun için bir örnek şekil 31 ile gösterilmiştir. Burada, soldaki grafikte $f(x) = x^2$ ve $g(x) = x$ seçilirken, sağdaki grafikte $f(x) = g(x) = \exp(-x^2)$ olarak Gaussian dağılımı



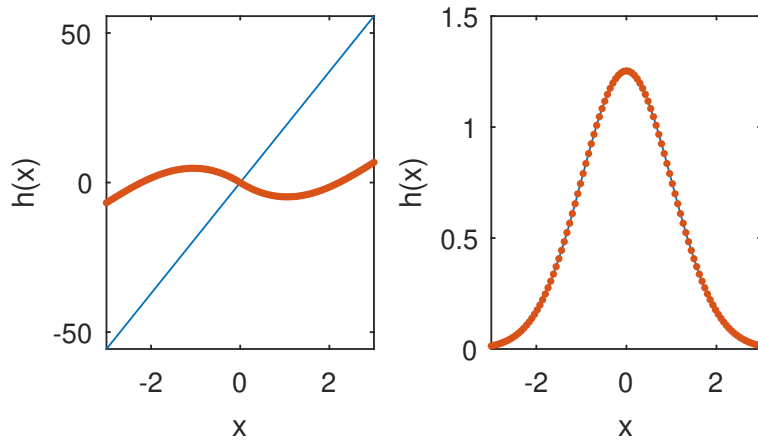
Şekil 29: Kübik anharmonik onsite model için soldan sağa, lesser özenerji, lesser Green fonksiyonu ve lesser anharmonik özenerji. Mavi çizgiler gerçel kısmı, kırmızı çizgiler sanal kısmı göstermektedir.



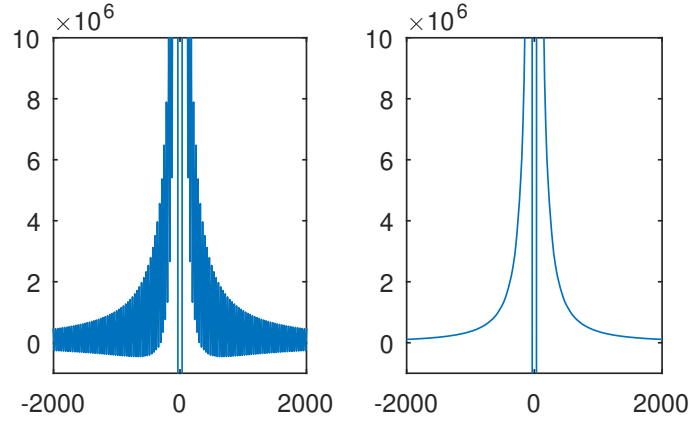
Şekil 30: Kübik anharmonik onsite model için soldan sağa, retarded anharmonik özenerji, durum yoğunluğu ve iletim fonksiyonu. Soldaki grafikte mavi çizgiler gerçel kısmı, kırmızı çizgiler sanal kısmı göstermektedir. Ortadaki ve sağdaki grafikte mavi çizgiler denge hâlindeki sistemin, kırmızı çizgiler ise anharmonik etkiler eklendiğindeki durum yoğunluğu ve iletim fonksiyonunu göstermektedir.

seçilmiştir. Görüldüğü gibi $|x|$ arttıkça sifıra gitmeyen f ve g fonksiyonları için h fonksiyonu yanlış hesaplanmaktadır. Bizim durumumuzda ise lesser Green fonksiyonu sadece durum yoğunluğunun sıfır olmadığı en büyük $|\omega|$ değerinden büyük bir $|\omega|$ değerini içeren örgü seçmemiz yeterli olacaktır.

Buna ek olarak, belirli bir anharmonik potansiyele göre hâlâ küçük ω değerleri için ve Van-Hove tekilliği etrafındaki noktalar fiziksel olmayan sonuçlar (negatif durum yoğunluğu, mod sayısından fazla iletim fonksiyonu gibi) ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle belirli bir omega eşik değeri seçip mutlak değeri bu değerden küçük frekansları örgüden çıkarmamız gerekir. Yukarıdaki an-



Şekil 31: $h(x) = \int_a^b f(x')g(x-x')dx$ biçimindeki fonksiyonun aynı x örgüsü üzerinde nümerik hesabı. Soldaki grafikte $f(x) = x^2$ ve $g(x) = x$, sağdaki grafikte $f(x) = g(x) = \exp(-x^2)$. Mavi çizgi kesin çözümü gösterirken, kırmızı noktalar nümerik hesabı göstermektedir.



Şekil 32: Retarded anharmonik özenerjinin gerçel kısmı. Soldaki (sağdaki) $2N+1$ ($2N$) noktada hilbert dönüşümü ile elde edilmiştir.

harmonik taşınım örneğinde $\omega_0 = 2\sqrt{k} \delta_1 = 0.01$ olmak üzere $|\omega| < \delta_1\omega_0$ ve $\delta_2 = 0.01$ olmak üzere $|\omega \pm \omega_0| < \delta_2\omega_0$ şartını sağlayan frekanslar ihmal edilmiştir.

Ayrıca, Hilbert dönüşümünün nümerik hesabı sırasında tek sayıda elemanı olan bir veri seti kullanıldığında oldukça fazla gürültü (noise) ortaya çıkmaktadır. Bu problemi, kübik interpolasyon ile başta $-\omega_{\max}$ ile ω_{\max} arasında $2N+1$ noktaya sahip ω örgüsünde hesap edilmiş anharmonik özenerjiyi, $2N$ noktaya sahip aynı aralıktaki bir ω örgüsüne interpolasyon yapabiliriz. Bu durumda daha yumuşak bir eğri elde edebilmemiz mümkün olmaktadır (Şekil 32).

Bir atomdan oluşan rezervuarlarla denge hâlinde olan sistemin anharmonik onsite potansiyel etkisi altında iletim fonksiyonu ve ısı iletkenliği (thermal conductance) Şekil 33 ile farklı anharmonik potansiyeller $V = 0, 5 \times 10^5, 10^6, 5 \times 10^6, 10^7$ eV \cdot $^{-3}$ için gösterilmiştir. Bu hesapta $k = 10^7$ s $^{-2}$, $\delta_1 = \delta_2 = 0.01$ alınırken, diğer yakınsama parametreleri $\eta = 10^{-5}$, yüzey Green fonksiyonları için eşik değeri 10^{-8} ve en fazla 100 iterasyon çalışması belirlenmiştir.

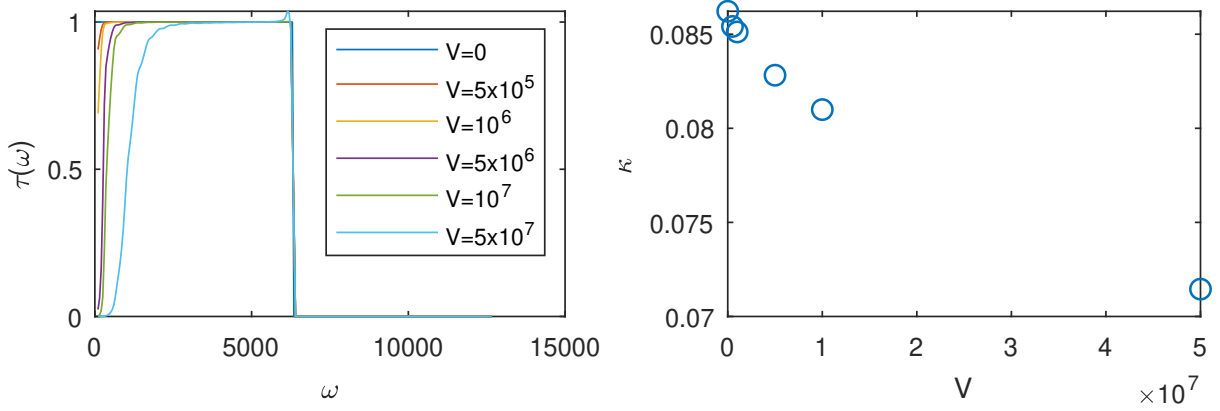
Denge durumunda ısı iletkenlik şöyle verilir [34].

$$\kappa = \frac{1}{2\pi} \int_{\omega_{\min}}^{\omega_{\max}} d\omega \hbar\omega \zeta(\omega) \frac{df(\omega, T)}{dT}.$$

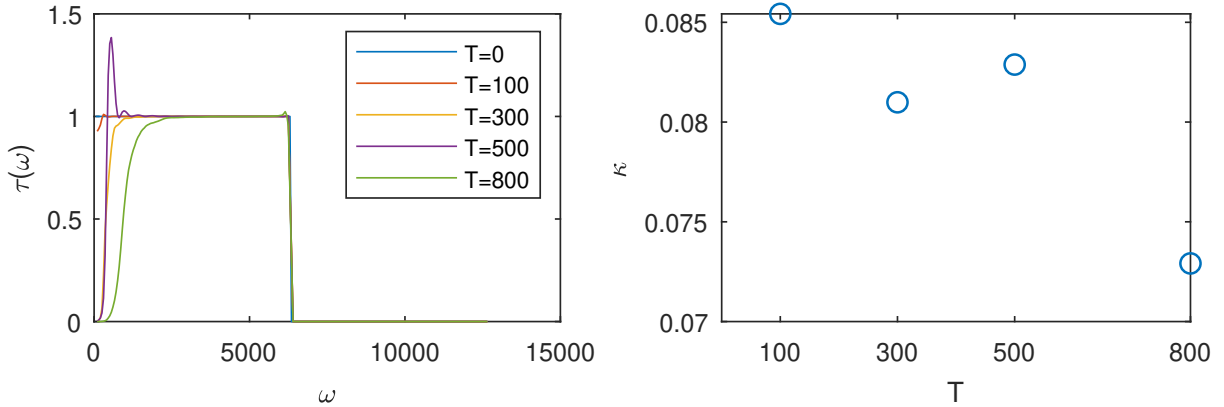
Bu ifadeyi $x = x(\omega) = \hbar\omega/k_B T$ tanımıyla düzenlersek,

$$\begin{aligned} \kappa &= \frac{1}{2\pi} \int_{x(\omega_{\min})}^{x(\omega_{\max})} \left(\frac{k_B T}{\hbar} dx \right) k_B T x \zeta(x) \left(-\frac{x}{T} \right) \left(-\frac{\exp(x)}{(\exp(x) - 1)^2} \right), \\ &= \frac{k_B^2 T}{2\pi \hbar} \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} \frac{x^2 \exp(x)}{(\exp(x) - 1)^2} \zeta(x). \end{aligned}$$

Şekil 33 ve 34 ile görüldüğü üzere anharmonik etkiyi gerek anharmonik potansiyeli V değiştirerek gerekse sıcaklığı T değiştirerek artırıp azaltmak nümerik kararsızlığa ve fiziksel olmayan



Şekil 33: Bir atomdan oluşan orta kısım üzerindeki onsite potansiyel etkisinin onsite terime göre değişimi. Soldaki grafik iletim fonksiyonunun frekansa göre değişimini altı farklı anharmonik potansiyel V değeri için gösterirken, sağdaki grafik denge hâli iletkenliğinin ($T = 300$ K) anharmonik potansiyele göre değişimini göstermektedir. $V = 5 \times 10^7 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-3}$ için $\omega = \omega_0 = 2\sqrt{k}$ yakınındaki doruk noktası bir tür nümerik kararsızlığa karşılık gelmekte ve δ_2 parametresini değiştirerek düzelebilmektedir.



Şekil 34: Bir atomdan oluşan orta kısım üzerindeki onsite potansiyel etkisinin sıcaklığa göre değişimi. Soldaki grafik iletim fonksiyonunun frekansa göre değişimini beş farklı sıcaklık eğrisi ile gösterirken, sağdaki grafik iletkenliğin bu sıcaklıklara göre değişimini göstermektedir. $\omega = 0 \text{ Hz}$ etrafındaki $\omega = \omega_0 = 2\sqrt{k}$ yakınındaki doruk noktaları nümerik kararsızlığa karşılık gelmekte, δ_1 ve δ_2 parametresini değiştirerek düzelebilmektedir.



Şekil 35: Isıl eğim altında beş atom. En soldaki atomun sıcaklığı T_L , en sağdaki atomun sıcaklığı ise T_R , ve $T_L > T_R$

iletim fonksiyonu değerlerine yol açmaktadır. Bunu gidermek için $\delta_{1,2}$ parametrelerini değiştirilebilir. Fakat bu parametreleri fazla büyük almak $\omega = 0$ Hz veya $\omega = \omega_0$ etrafında hesaplamamıza engel olmaktadır ve integrale bu noktaların da etki edeceğinden ötürü anharmonik etkinin düşmesine sebep olmaktadır.

Isıl eğim varlığında kübik anharmonik potansiyel

Birden fazla atom içeren yapı için her bir atomun sıcaklığını doğrusal bir ısı eğim oluşturacak şekilde belirleyebiliriz (Şekil 35. Bu varsayım sıcaklığın linner değiştiği Fourier Yasası'na tekabül etmektedir. Bunu, Bose-Einstein dağılımını bir diyagonal matris olarak her bir atomun sıcaklığı farklı olacak şekilde yazarak sağlayabiliriz.

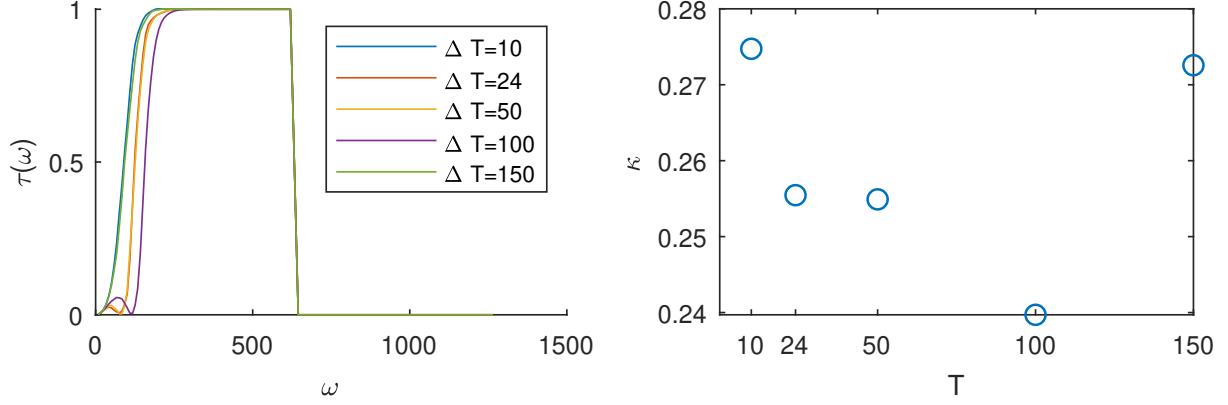
Beş atomdan oluşan orta kısımda $T = 300$ Kelvin etrafında sol ve sağ rezervuarlar arasında $T_L - T_R = \Delta T$ büyüklüğünde bir ısı eğim etkisinde iletim fonksiyonu ve ısı iletkenlik hesaplanmış, $\Delta T = 10, 24, 50, 100, 150$ K olmak üzere şekil 36 ile gösterilmiştir. Bu hesaplarda $k = 10^5 \text{ s}^{-2}, V = 50 \text{ eV} \cdot \text{Å}^{-3}, \delta_1 = \delta_2 = 0.01, \omega_0 = 2\sqrt{k}$ ve $\omega_{\max} = 4\sqrt{k}$ olarak kabul edilmiş, ve yakınsama parametreleri önceki hesaplarla aynı olmak üzere $\eta = 10^{-5}$ ve nümerik rezervuar Green fonksiyonları hesabı için eşik parametresi 10^{-8} en fazla 100 iterasyon çalışması belirlenmiştir.

Isıl eğim altındaki iletkenlik hesabı aşağıdaki formül yardımıyla, türevi bir fark denklemi (difference equation) ile değiştirerek hesaplanmıştır,

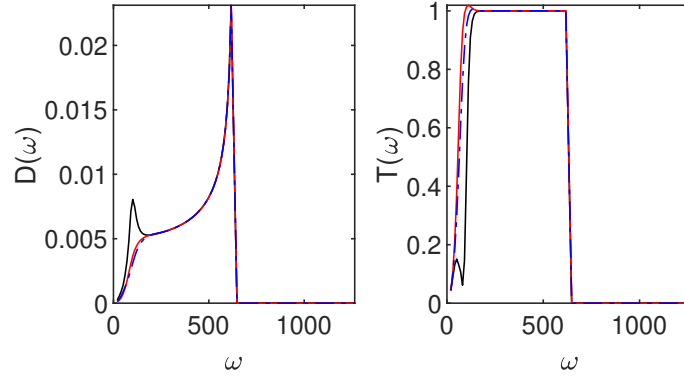
$$\kappa = \frac{1}{2\pi} \int_{\omega_{\min}}^{\omega_{\max}} d\omega \hbar\omega \zeta(\omega) \frac{f_L(\omega) - f_R(\omega)}{T_L - T_R}$$

Şekil-36'da görüldüğü gibi ΔT arttıkça iletim farkedilir şekilde değişmektedir. Buna rağmen iletkenlik değerlerindeki değişim $\pm\%6$ mertebesindedir.

On atomluk zincir üzerinde bir ısı eğim olduğu düşünülerek en soldaki atomun sıcaklığı T_1 , en sağdakinin ise T_2 olduğu varsayılarak durum yoğunluğu ve iletim fonksiyonu $T_1 = 300, T_2 = 300$ K, $T_1 = 400, T_2 = 200$ K ve $T_1 = 600, T_2 = 0$ K olacak şekilde hesaplanmıştır (Şekil 37). Rezervuarların Green fonksiyonu hesabı için özyineli teknik kullanılmıştır. Durum yoğunluğundaki Van-Hove tekilliğinin fiziksel olmayan etkilerinden dolayı bu nokta etrafında ($\omega = 2\sqrt{k}$) belirli bir kısım $\delta_2 = 0.01\omega_{\max}$, ω örgüsünden çıkarılmıştır. Ayrıca, $\omega = 0$ etrafında belirli bir kısım $\delta_1 = 0.02\omega_{\max}$, fiziksel sonuçlar vermediği için örgüden çıkarılmıştır.



Şekil 36: Beş atomdan oluşan orta kısım üzerindeki onsite potansiyel etkisinin sıcaklık farkına göre değişimi.



Şekil 37: 10 atomluk zincir üzerinde bir ısıl eğimin etkisinde durum yoğunluğu (soldaki) ve iletim fonksiyonu (sağdaki). Siyah çizgiler $T_1 = T_2 = 300$ K olduğu durumu, kırmızı çizgiler $T_1 = 400, T_2 = 200$ olduğu durumu ve mavi çizgiler $T_1 = 600, T_2 = 0$ K olduğu durumu göstermektedir.



Burada $k = 10^5 \text{ s}^{-2}$ alınırken, $V = 10 \text{ eV} \cdot \text{Å}^{-3}$ alınmış, ve ω örgüsü $[-4\sqrt{k}, 4\sqrt{k}]$ aralığında 251 nokta içerecek şekilde, $\eta = 10^{-5}$, özyineli hesap için eşik değeri 10^{-8} ve en fazla 100 iterasyon çalışması belirlenmiştir.

Isıl eğiminin iletkenlik üzerindeki etkileri üzerine hesaplarımız devam etmektedir.

Ek: Hilbert Dönüşümü

Green fonksiyonlarının gerçel ve sanal kısımları nedensellik (causality) özelliğinden ötürü, Kramers-Kronig eşitlikleriyle birbirine bağlıdır. Buna bir diğer örnek ise dielektrik geçirgenlik fonksiyonudur ve aşağıdaki gibi ifade edilir,

$$\epsilon(\omega)/\epsilon_0 = \frac{1}{\pi i} \text{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\epsilon(\omega')/\epsilon_0 - 1}{\omega' - \omega} d\omega'$$

bu fonksiyonun gerçel ve sanal kısımları ise birbirine Kramers-Kronig eşitlikleri ile birbirine bağlıdır,

$$\begin{aligned} \text{Re}[\epsilon(\omega)/\epsilon_0] &= 1 + \frac{1}{\pi} \text{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\text{Im}[\epsilon(\omega')/\epsilon_0]}{\omega - \omega'} d\omega' \\ \text{Im}[\epsilon(\omega)/\epsilon_0] &= -\frac{1}{\pi} \text{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\text{Re}[\epsilon(\omega')/\epsilon_0 - 1]}{\omega - \omega'} d\omega' \end{aligned}$$

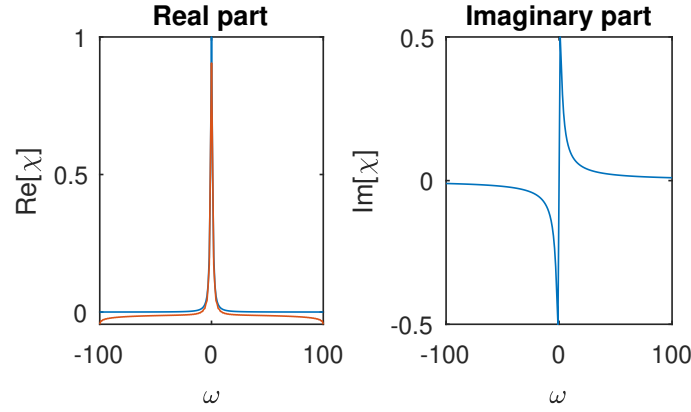
burada ϵ sistemin dielektrik fonksiyonu ve P, integralin principal kısmıdır. Hilbert dönüşümü ise şöyle tanımlıdır [37],

$$\mathcal{H}(f(t)) = \frac{1}{\pi} \text{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(x)}{x - x'} dx'$$

Böylece gerçel ve sanal parçalar arasındaki ilişkiyi şöyle ifade edebiliriz,

$$\begin{aligned} \text{Re}[\epsilon(\omega)/\epsilon_0] &= 1 + \mathcal{H}(\text{Im}[\epsilon(\omega')/\epsilon_0]) \\ \text{Im}[\epsilon(\omega)/\epsilon_0] &= -\mathcal{H}(\text{Re}[\epsilon(\omega')/\epsilon_0 - 1]) \end{aligned}$$

Dielektrik fonksiyonu ve dielektrik duyarlılık fonksiyonu $\chi(\omega)$ arasındaki ilişki şu ifade ile gösterilebilir,



Şekil 38: İmajiner kısmın Hilbert dönüşümünün negatifi ile elde edilen gerçel kısım, ve asıl fonksiyon. Mavi çizgi asıl fonksiyonu, kırmızı çizgi ise Hilbert dönüşümünü göstermektedir.

$$\epsilon(\omega)/\epsilon_0 - 1 = \chi(\omega) \quad (18)$$

Duyarlılık (susceptibility) fonksiyonu ise bir tepki fonksiyonuna (response function) Fourier dönüşümü ile bağlıdır [38],

$$\chi(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} G(\tau) \exp(i\omega\tau) d\tau \quad (19)$$

burada $G(\tau)$ tepki fonksiyonudur (response function). Bir örnek olarak $G(\tau) = \theta(\tau) \exp(-\alpha\tau)$ seçersek, duyarlılık fonksiyonu aşağıdaki gibi olur,

$$\chi(\omega) = \frac{1}{\alpha - i\omega}$$

MATLAB'da tanımlı Fourier dönüşümü, bizim tanımladığımız ters Fourier dönüşümüne karşılık gelmektedir, bu nedenle gerçel kısmın negatifi hesaplamamız gerekmektedir. Yukarıdaki fonksiyon için sanal kısmın Hilbert dönüşümü ve fonksiyon değeri Şekil-38 ile gösterilmiştir.

3.3. Moleküler Fononik Cihaz Tasarımı (İP-3)

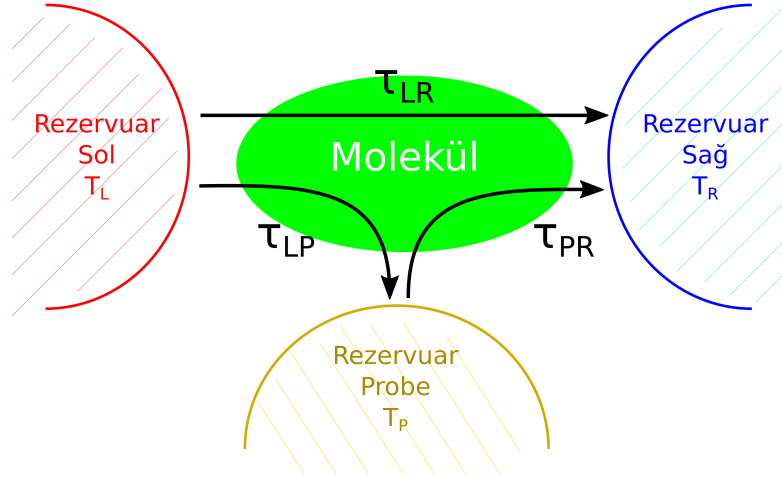
İstenilen sistemin iletim tayfını hesaplayan Python kodunda yapısal iyileştirmeler yapıldıktan sonra ısııl doğrultmaya uygun olabileceği düşünölen, ikisi sol ve sağ rezervuar olmak üzere toplam üç kontaklı örneğ bir sistem oluşturulmuştur. Bu yapının şematik gösterimi Şekil 39'de verilmiştir.

Isı akısının hesaplanabilmesi için sistemin kontaklarına ait rezervuarlara (sol, sağ ve terminal) atanan sıcaklıklar sırasıyla T_L , T_R , T_P olarak verilmiştir. Isı akısı Denklem 20'de verildiği gibi hesaplanır.

$$J_{\alpha\beta} = \frac{1}{2\pi} \int \zeta_{\alpha\beta}(\omega) \Delta f_{BE}(\omega, T) \omega d\omega \quad (20)$$

Burada $\zeta_{\alpha\beta}$ ($\alpha, \beta = L, R, P$), ısı akısı hesaplanması istenen kontaklar arası iletimi, f_{BE} ise Bose-Einstein dağılımını göstermektedir.

Isı akısı hesabından sonra doğrultma etkisinin oranının bulunabilmesi içinse sistemin iki ayrı sürece tabi tutulması gerekmektedir. İlki, sol rezervuarın sıcaklığının sağ rezervuarından yüksek olduğu ileri yönlü süreç (forward process) ($J_+ = J_{LR} + J_{PR}$); diğeri ise sıcaklık kabullerinin tam tersinin uygulandığı geri yönlü süreçtir (reverse process) ($J_- = J_{RL} + J_{PL}$). Bu iki sürecin formüle edilmiş hali Denklem 20'de ve yerine sağ, sol ve probe arası iletimlerle bunlara denk gelen sıcaklıklar koyularak oluşturulmuş Denklem 21 ve Denklem 22'te verilmiştir.



Şekil 39: Model sistemin şematik gösterimi.

$$J_+ = \frac{1}{2\pi} \left\{ \int \zeta_{LR}[f_{BE}(\omega, T_L) - f_{BE}(\omega, T_R)]\omega d\omega + \int \zeta_{PR}[f_{BE}(\omega, T_P) - f_{BE}(\omega, T_R)]\omega d\omega \right\} \quad (21)$$

$$J_- = \frac{1}{2\pi} \left\{ \int \zeta_{RL}[f_{BE}(\omega, T_R) - f_{BE}(\omega, T_L)]\omega d\omega + \int \zeta_{PL}[f_{BE}(\omega, T_P) - f_{BE}(\omega, T_L)]\omega d\omega \right\} \quad (22)$$

Aynı zamanda da sistemin durağan durumda (steady state) olması amacıyla J_P 'nin sıfır olduğu, yani soldan terminale, terminalden de sağa akan ısı akısının birbirine eşit olduğu durumun sağlanması gerekir. Bu koşul Denklem 23'te ifade edilmiştir.

$$J_P = J_{LP}(T_L, T_P) - J_{PR}(T_P, T_R) = 0 \quad (23)$$

Elde edilen iletim tayfı ve merkeze bağlanan terminal sıcaklığı bilgisini girdi olarak kabul edip sol ve sağ rezervuarlara akan ısı akısını hesaplayan ayrı bir kod geliştirilmiştir. Belirli bir terminal sıcaklığı için, 23 numaralı denklemde verilen koşulu sağlayan T_L ve T_R sıcaklık çiftleri ve bu sıcaklıklardaki ileri ve geri yönlü süreçlere ait olan ısı akıları Denklem 21 ve Denklem 22'e göre bu kodla hesaplanmış ve sıcaklık farklarına göre grafikleştirilerek Şekil 40(c)'de verilmiştir.

Rektifikasyon (doğrultma) oranı ise

$$R = \frac{(J_+ - J_-)}{\min(J_+, J_-)} \quad (24)$$

şeklinde verilir. [27]

Isıl doğrultma işlemi için gereken koşulları ve bunların optimizasyonunu araştırmak amacıyla öncelikle bir basit model üzerinde çalışılmıştır. Bu modelde molekül, bir atom zinciri olarak ele alınmıştır. Dinamik matris elemanlarını belirleyen iki unsurdan biri olan kütleler eşit varsayılmış ($m = 1$), harmonik yay sabitleri ise farklı sistemlerde ihtiyaca göre seçilmiştir. Hesaplarımızda $\hbar = k_B = 1$ alınmıştır. Fonon frekansı ω ise $\sqrt{k/m}$ cinsinden maksimum 2 değerini alacak şekilde hesaba katılmıştır.

Aşağıda, olası durumları ve optimizasyon koşullarını belirlemek için sistematik olarak tasarlanmış yedi farklı sistem için yapılmış hesaplamalar ve bunların çözümlenmeleri sunulmuştur.

3.3.1. Örnek sistem

Soldan sağa ve soldan terminale akan ısı akılarının hesaplanabilmesi için önce sistemin iletim tayfını hesaplamak gerekmektedir. Merkez bölgesinde beş atom bulunan, terminalinin ise merkezin 2. atomuna 0.8 yay sabitiyle bağlanmış olan bu örnek sistemin şematik gösterimi ve fonon iletim tayfı sırasıyla Şekil 40(a) ve (b)'de gösterilmiştir. Bahsi geçen rezervuarlardan akan ısı akılarının olabildiğince farklı olabilmesi için ilgili iletimin de farklılaşması sağlanmalıdır. Bunun için sistemde bir asimetrinin oluşturulması amacıyla merkez bölgeye bağlanan terminalin yay sabiti diğerlerinin 0.8 katı kadar alınmıştır (bkz. Şekil 40(a)). Buna ilaveten terminalin bağlandığı merkez bölgedeki atom ile sağ rezervuara doğru olan atomlardan ikisinin arasındaki yay sabiti de 0.1 olarak belirlenmiştir. Bu işlemlerin sonucunda sistemin iletim grafiği Şekil 40(b)'deki gibi olmuştur.

Denklem 21 ve 22'e göre hesaplanan J_+ ve J_- her bir sol ve sağ sıcaklık çifti için 24 numaralı denklemde yerine konduğunda Şekil 2(d)'deki gibi bir sıcaklık farkı-doğrultma grafiği elde edilmiştir. Verilen bu grafik, en yüksek değer elde edilen bir probe sıcaklığı olan 0.11 kullanılarak oluşturulmuş ve örnek olması açısından verilmiştir. Çalışılan bütün probe sıcaklıklarında benzer grafikler oluşturmak mümkündür.

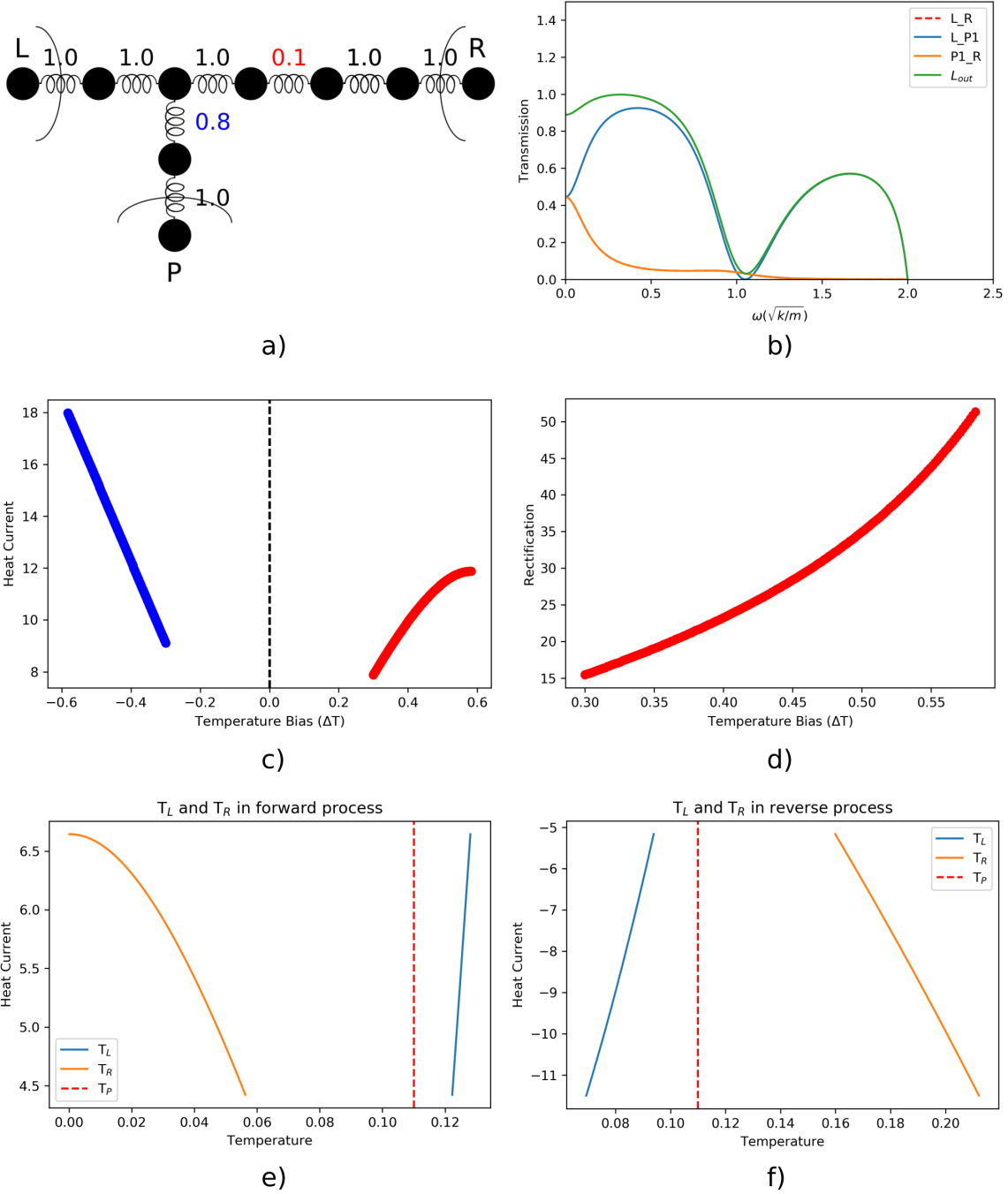
Yukarıda verilen örnek sistem için çeşitli probe sıcaklıklarındaki doğrultma oranları yüzde (%) olarak Tablo 1'de verilmiştir. Şekil 40(d)'deki grafik en yüksek doğrultmanın elde edildiği probe sıcaklığı $T_P = 0.11$ içindir. Bahsedilen probe sıcaklığının azalma eğilimi gösterdiği değerlerde doğrultma oranı aşırı bir değişkenlik göstermezken daha sıcak değerlerde doğrultma oranı keskin bir biçimde azalma göstermiştir. Örnek olarak, bu durum $T_P = 0.13$ ve $T_P = 0.12$ sıcaklıklarında gözlenmiştir. $T_P = 5.0$ ve $T_P = 10.0$ gibi çok yüksek sıcaklıklarda da hesaplamalar yapılmış, ve doğrultma oranı tahmin edildiği üzere sırasıyla % 0.28 ve % 0.12 gibi çok düşük değerlerde bulunmuştur. Bu değerlere tabloda yer verme gereği duyulmamıştır.

Şekil 40(e) ve (f)'de $T_P = 0.11$ için sol ve sağ rezervuarlara atanan sıcaklıkların değişiminin ısı akıları üzerindeki etkisi görülmektedir. Doğrultma etkisini yaratan olgu Şekil 40(f)'de görüldüğü üzere sol rezervuara ait olan sıcaklığın Denklem 23'teki koşulu karşılayabilmesi için doğrusallıktan uzaklaşmasıdır. Bu sayede ileri ve geri yönlü süreçte probe'dan rezervuarlara akan ısı akısında farklılaşma meydana gelmekte; J_{PR} ve J_{PL} ve dolayısıyla J_+ ve J_- birbirlerine göre doğrusal olarak artmamakta, bunun sonucunda da doğrultma fenomeni ortaya çıkmaktadır. Sıcaklığın düşük tutulmasıysa bu fenomenin etkisinin artmasına neden olmaktadır. Hesaplarımızda kullandığımız sıcaklığın birimi olmamasına rağmen, karbon-karbon titreşim frekansının

Tablo 1: Örnek sistem için probe sıcaklıklarına göre doğrultma oranları (%)

Sıcaklık	0.13	0.12	0.11	0.10	0.09	0.08	0.07	0.06	0.05
Doğrultma oranı	32.46	50.99	51.34	51.27	50.43	49.63	48.31	45.63	41.62

1600 cm⁻¹ ve maksimum fonon frekansının $\omega_{max} = \sqrt{k/m} = 2$ alındığı düşünülürse 10 K'ye tekabül ettiği söylenebilir.



Şekil 40: (a) Atom zincirinden oluşturulmuş üç terminalli örnek sistemin şematik gösterimi. (b) Üç terminalli örnek sistemin iletim tayfı. (c) İleri ve geri süreçlere ait toplam ısı akılarının sol ve sağ rezervuarların sıcaklıklarının farkına göre durumu (d) Probe sıcaklığının 0.11 olduğu durumda doğrultma oranının sol ve sağ rezervuarların sıcaklık farkına göre değişimi. (e) ve (f) Sol ve sağ rezervuarlara atanan sıcaklıkların ileri ve geri yönlü süreçte sol-sağ arası iletme göre değişimi (örnek sistem).

3.3.2. Model Sistemlerin İncelenmesi

1 Numaralı Sistem

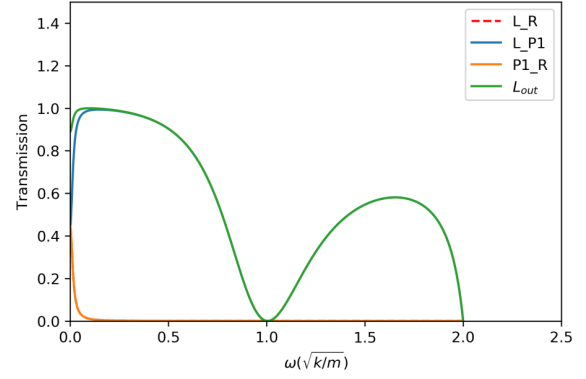
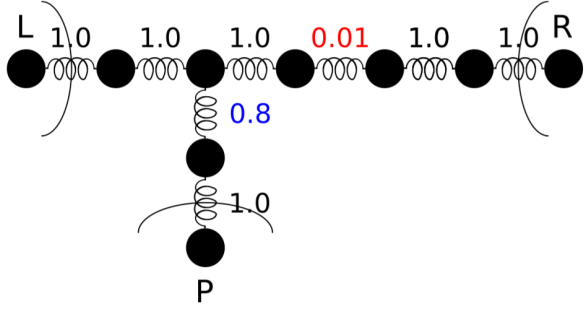
Örnek sistem üzerinden yapılan hesaplar ile bir temel oluşturulduktan sonra doğrultma etkisini mümkün olan en büyük değere eriştirmek için sistematik bir arayışa girilmiştir. Burada dikkat edilmesi gereken en önemli nokta, soldan ve sağdan probe'a doğru akan ısı akılarının olabil-diğince farklı olması hususudur. Bunun için, örnek sisteme benzeyen, ancak probe eklenmiş olan atomun sonrasındaki 0.1 yay sabitli kısım 0.01 olarak alındığı başka bir sistem oluşturulmuş ve buna 1 numaralı sistem adı verilmiştir. Bunun neticesinde $\sqrt{k/m} \simeq 1$ civarındaki dip formasyonu örnek sisteminkine nazaran çok fazla yer değiştirmemiş; L-P arası iletim ise düşük frekansta yükselme; buna ters olacak şekilde L-R ve P-R arası iletim ise düşük frekanslarda azalma eğilimi göstermiştir. Sözkonusu sistemin şematik gösterimi ve iletim tayfı grafiğ-i sırasıyla Şekil 41(a) ve (b)'de verilmiştir.

Tablo 2: 1 numaralı sistem için probe sıcaklıklarına göre doğrultma oranları (%)

Sıcaklık	0.09	0.08	0.07	0.06	0.05	0.04	0.03	0.02	0.01
Doğrultma oranı	15.36	16.03	18.37	20.39	23.07	26.84	30.82	39.36	50.75

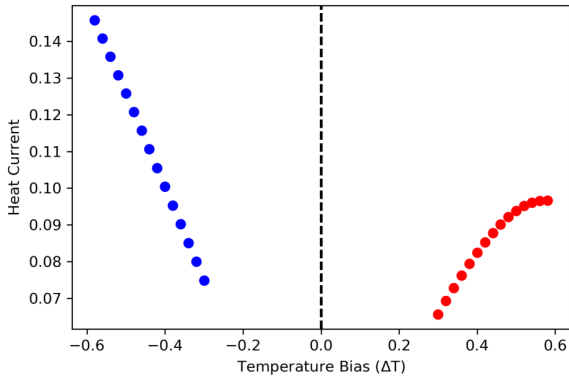
Şekil 41(c) ve (d)'de benzer olarak sırasıyla ileri ve geri süreçteki toplam ısı akılarının sıcaklık farklarına göre değişimi, ve $T_P = 0.01$ iken doğrultma oranının sol ve sağ rezervuarların sıcaklık farkına göre değişimi verilmiştir. 1 numaralı sistemin çeşitli probe sıcaklıklarındaki doğrultma oranları ise Tablo 2'de verilmektedir. Bu sistemin en yüksek doğrultma oranı $T_P = 0.01$ iken elde edilmiştir.

Bu sonuç, sistemin morfolojisi üzerinde yapılan ufak bir değişikliğin iletim spektrumundaki etkilerine, ve bunun sonucunda da yüksek doğrultma elde etmek için sistemin rezervuarlarının bulundurulması gereken sıcaklık üzerindeki etkisinin önemini kavratmaktadır. Bu bilgi, benzer sistemlerin oda sıcaklığında ve dahi daha yüksek sıcaklıklarda, yüksek doğrultma oranlarıyla çalışabilme potansiyeli olduğu gerçeğini ortaya koymaktadır. Yine benzer şekilde sol ve sağ rezervuarlara atanan sıcaklıkların değişimi örnek sisteminkiyle aynı davranış göstermektedir; bahsedilen grafikler Şekil 41(e) ve (f)'de verilmiştir.

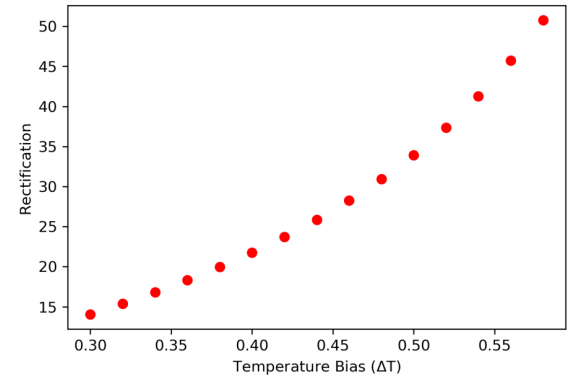


a)

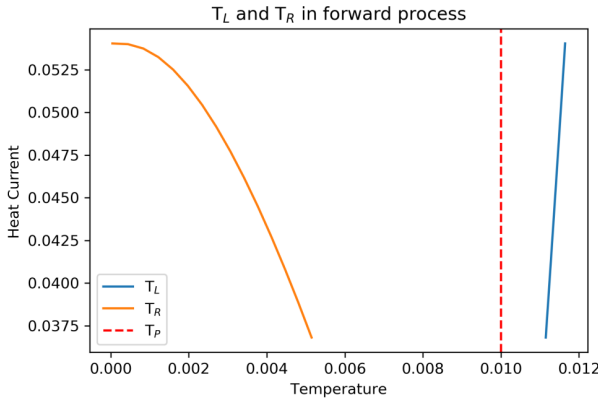
b)



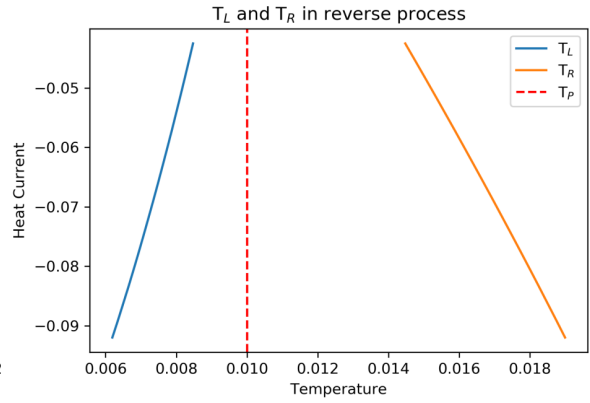
c)



d)



e)



f)

Şekil 41: a) Atom zincirinden oluşturulmuş üç terminalli sistemin şematik gösterimi b) Üç terminalli örnek sistemin iletim tayfı c) İleri ve geri süreçlere ait toplam ısı akılarının sol ve sağ rezervuarların sıcaklıklarının farkına göre durumu d) Probe sıcaklığının 0.01 olduğu durumda doğrultma oranının sol ve sağ rezervuarların sıcaklık farkına göre değişimi e) ve f) Sol ve sağ rezervuarlara atanan sıcakların ileri ve geri yönlü süreçte sol-sağ arası iletme göre değişimi (1 numaralı sistem)

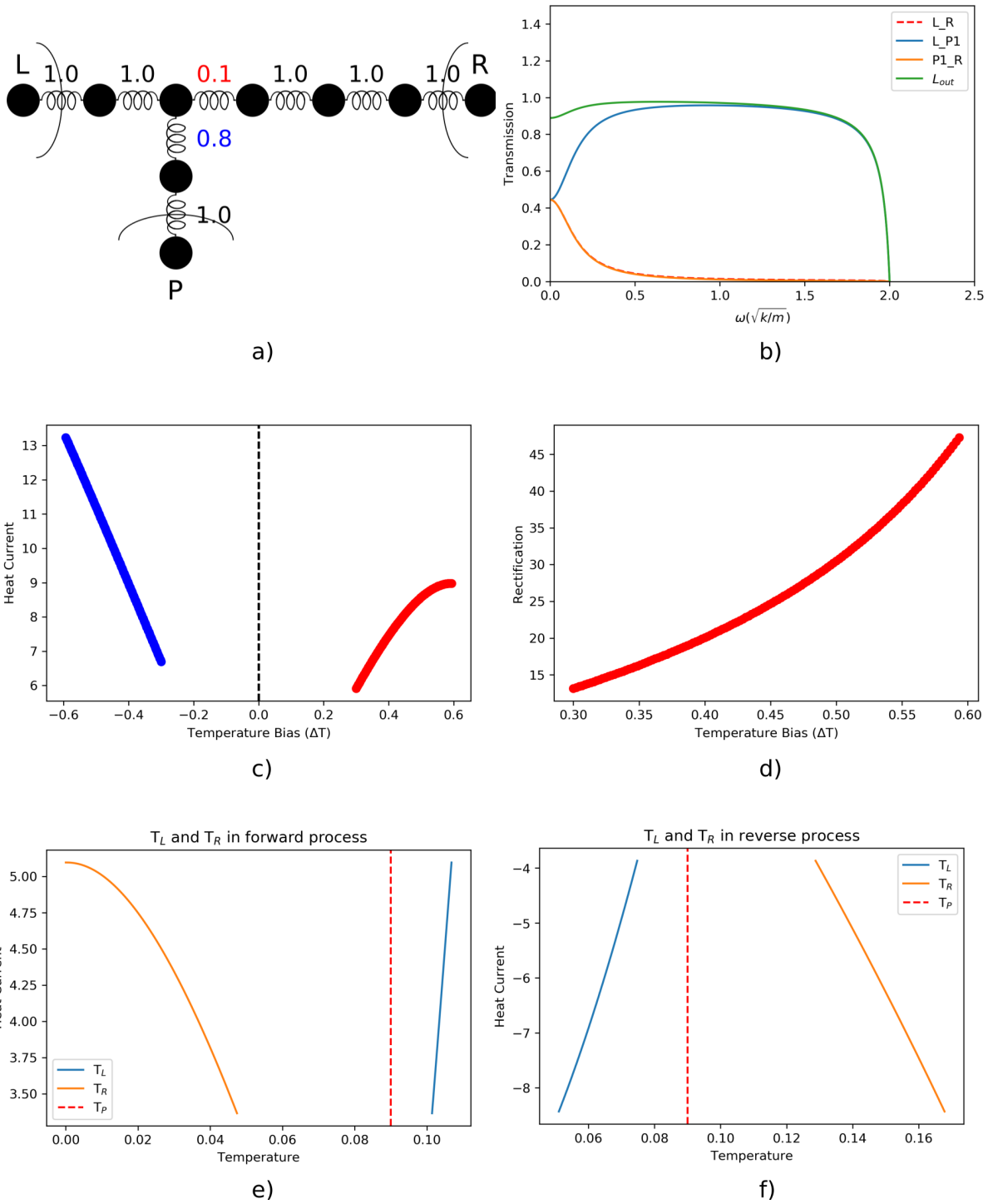
2 numaralı sistem

Çalışılan 2 numaralı sistem yine örnek sisteme temelde benzer şekilde oluşturulmuş, yalnızca 0.1 yay sabitli olan bağlantı probe'a doğru bir adım sola alınmıştır. Böylelikle sistemin iletim tayfındaki dip ortadan kaldırılmıştır. Şematik gösterim ve iletim spektrumu sırasıyla Şekil 42(a) ve (b)'de verilmiştir.

En yüksek doğrultmanın 0.09 sıcaklığında gerçekleştiği; fakat örnek sistemle karşılaştırıldığında bu oranın aynı sıcaklıktaki doğrultmadan %6.26 daha az olduğu görülmektedir. Oranlar ve sıcaklıklar arasındaki bu farklılık, sistemin tabi tutulduğu sıcaklık skalası üzerinde etkilidir. Şekil 42(c) ve (d)'de sırasıyla toplam ısı akılarının sıcaklık farklarına göre değişimini ve 0.09 sıcaklıkta doğrultma oranının sıcaklık farkıyla ilişkisini vermektedir.

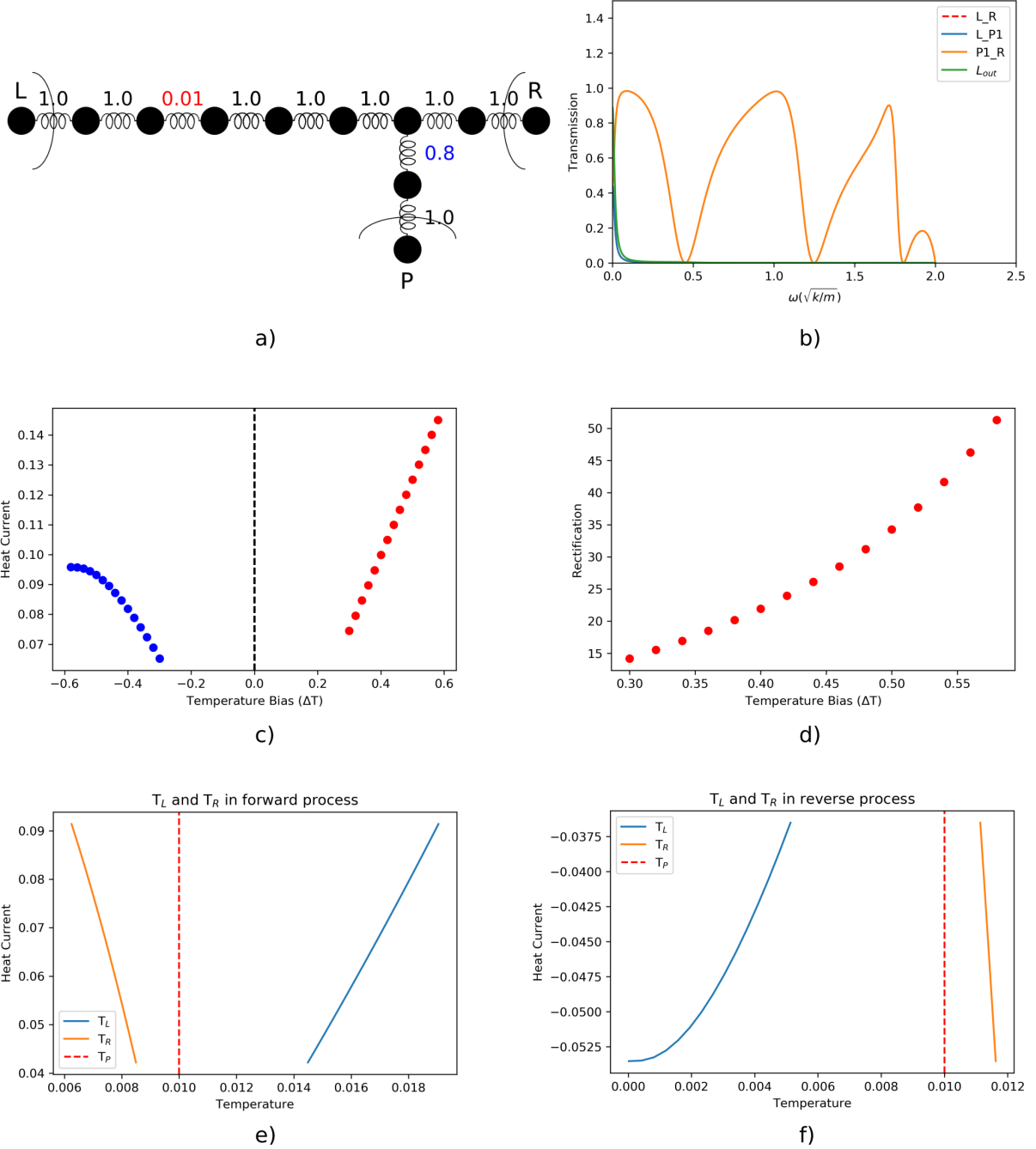
Tablo 3: 2 numaralı sistem için probe sıcaklıklarına göre doğrultma oranları (%)

Sıcaklık	0.1	0.09	0.08	0.07	0.06
Doğrultma oranı	46.94	47.27	46.84	45.17	43.20



Şekil 42: a) Atom zincirinden oluşturulmuş üç terminalli sistemin şematik gösterimi b) Üç terminalli örnek sistemin iletim tayfı c) İleri ve geri süreçlere ait toplam ısı akılarının sol ve sağ rezervuarların sıcaklıklarının farkına göre durumu d) Probe sıcaklığının 0.09 olduğu durumda doğrultma oranının sol ve sağ rezervuarların sıcaklık farkına göre değişimi e) ve f) Sol ve sağ rezervuarlara atanan sıcaklıkların ileri ve geri yönlü süreçte sol-sağ arası iletme göre değişimi (2 numaralı sistem)

3 numaralı sistem



Şekil 43: a) Atom zincirinden oluşturulmuş üç terminalli sistemin şematik gösterimi b) Üç terminalli örnek sistemin iletim tayfı c) İleri ve geri süreçlere ait toplam ısı akılarının sol ve sağ rezervuarların sıcaklıklarının farkına göre durumu d) Probe sıcaklığının 0.01 olduğu durumda doğrultma oranının sol ve sağ rezervuarların sıcaklık farkına göre değişimi e) ve f) Sol ve sağ rezervuarlara atanan sıcakların ileri ve geri yönlü süreçte sol-sağ arası iletme göre değişimi (3 numaralı sistem)

3 numaralı sistem örnek sistemden çok 1 numaralı sistemle temel benzerlikleri olacak şekilde

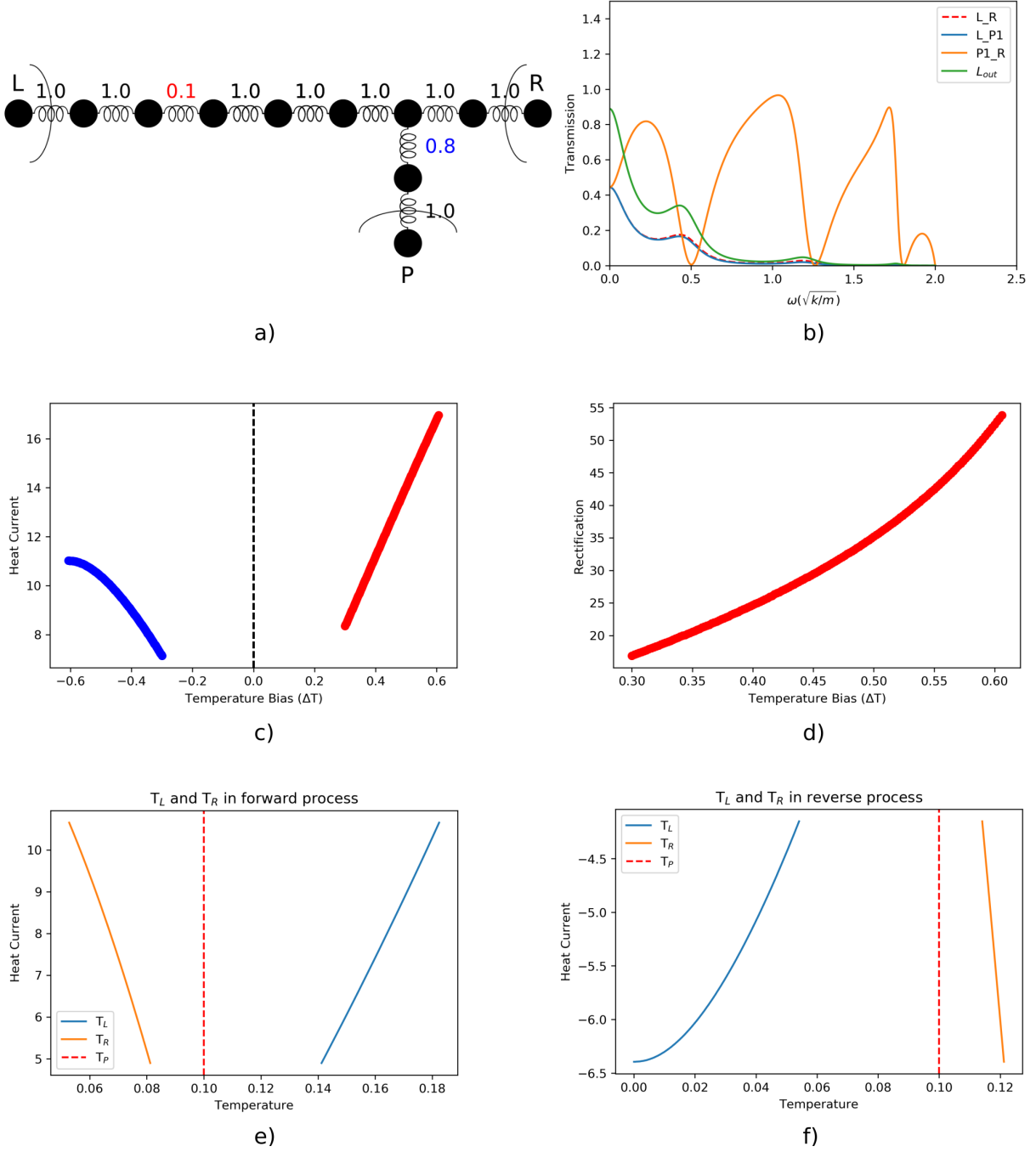
Tablo 4: 3 numaralı sistem için probe sıcaklıklarına göre doğrultma oranları (%)

Sıcaklık	0.1	0.09	0.08	0.07	0.06	0.05
Doğrultma oranı	16.63	17.27	19.40	20.43	22.55	24.31
Sıcaklık	0.04	0.03	0.02	0.01	0.009	0.005
Doğrultma oranı	27.82	31.54	39.78	51.30	47.30	44.78

oluşturulmuştur. Şekil 43(a)'da görüldüğü gibi 0.01 yay sabitli bağlantı, 1 numaralı sistemin aksine probe'un bağlandığı atomla sol rezervuar arasına alınmıştır. Bunun sonucunda Şekil 43(b)'de görüleceği üzere diğer sistemin aksine P-R arası iletim artırılmış, L-P arası iletim ise oldukça azaltılmıştır. Aynı zamanda merkez bölgedeki atom sayısı da beşten yediye çıkartılmıştır. P-R arası iletimin birden fazla dip oluşumu gerçekleştirdiği de görülmektedir. Tablo 4'e bakılacak olursa doğrultma oranlarının bu oluşumdan pek fazla etkilenmediği, iki sistemin de maksimum rektifikasyon oranına 0.01 sıcaklıkta eriştiğini, 3 numaralı sistemin doğrultmasının bu sıcaklıkta diğer sistemden sadece %1.08 fazla olduğunu görmek mümkündür.

3 numaralı sistemin çıktıların şimdikiye kadar çalışılan diğer sistemlerle temel farklarından biri de ileri ve geri yönlü süreçlerdeki toplam ısı akısı grafiğinde (Şekil 43(c)) ve rezervuar sıcaklıkları-ısı akısı grafiğinde (Şekil 43(e) ve (f)) görülmektedir. Örnek sistemden bu yana çalışılmış olan düşük P-R, yüksek L-P arası iletimler sonucu 23 numaralı denklemdeki koşulu sağlamak için doğrusallığını kaybeden taraf ileri yönlü süreç olurken; 3 numaralı sistem itibarıyla benimsenen yüksek P-R, düşük L-P arası iletim sonucu bu olgu geri yönlü süreçte meydana gelmiştir.

4 numaralı sistem



Şekil 44: a) Atom zincirinden oluşturulmuş üç terminalli sistemin şematik gösterimi b) Üç terminalli örnek sistemin iletim tayfı c) İleri ve geri süreçlere ait toplam ısı akılarının sol ve sağ rezervuarların sıcaklıklarının farkına göre durumu d) Probe sıcaklığının 0.1 olduğu durumda doğrultma oranının sol ve sağ rezervuarların sıcaklık farkına göre değişimi e) ve f) Sol ve sağ rezervuarlara atanan sıcakların ileri ve geri yönlü süreçte sol-sağ arası iletme göre değişimi (4 numaralı sistem)



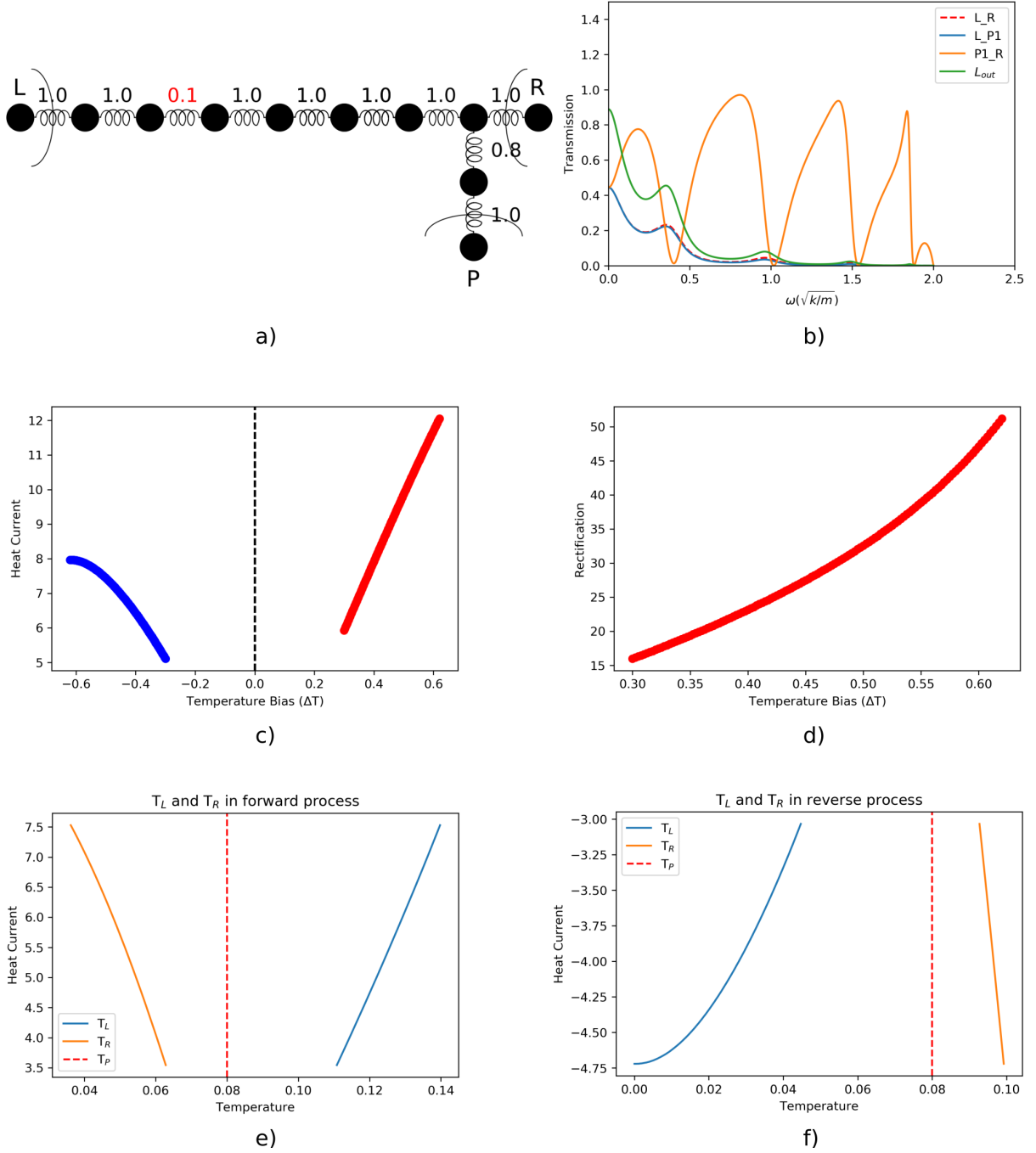
Tablo 5: 4 numaralı sistem için probe sıcaklıklarına göre doğrultma oranları (%)

Sıcaklık	0.11	0.1	0.09	0.08	0.07	0.06	0.05	0.04
Doğrultma oranı	53.21	53.82	53.66	53.46	51.84	49.60	45.08	39.30

4 numaralı sistemde de 3. sistemdeki 0.01 yay sabitli olan bağlantı 10 katına çıkarılacak 0.1 yapılmıştır. (Şekil 44(a)) Hesaplama sonucu iletim tayfı Şekil 44(b)'deki gibi olmuştur.

Diğer sistemlerde de karşılaşıldığı gibi adı geçen bağlantının yay sabitinin değiştirilmesi, probe sıcaklığı seçimi üzerinde önemli etkilere sebep olmuştur. Örneğin 0.1 sıcaklıkta 3 numaralı sistemin doğrultma oranı Tablo 4'ten de görüleceği üzere sadece %16.63 iken bu oran 4 numaralı sistemde %53.82'ye çıkmaktadır (Bkz. Tablo 5). Yay sabitine yapılan ufak bir müdahale sonucu bu oranın %300'den fazla artış göstermesi iletim tayfı-sıcaklık ilişkisine vurgu yapmaktadır.

5 numaralı sistem



Şekil 45: a) Atom zincirinden oluşturulmuş üç terminalli sistemin şematik gösterimi b) Üç terminalli örnek sistemin iletim tayfı c) İleri ve geri süreçlere ait toplam ısı akılarının sol ve sağ rezervuarların sıcaklıklarının farkına göre durumu d) Probe sıcaklığının 0.08 olduğu durumda doğrultma oranının sol ve sağ rezervuarların sıcaklık farkına göre değişimi e) ve f) Sol ve sağ rezervuarlara atanan sıcaklıkların ileri ve geri yönlü süreçte sol-sağ arası iletme göre değişimi (5 numaralı sistem)

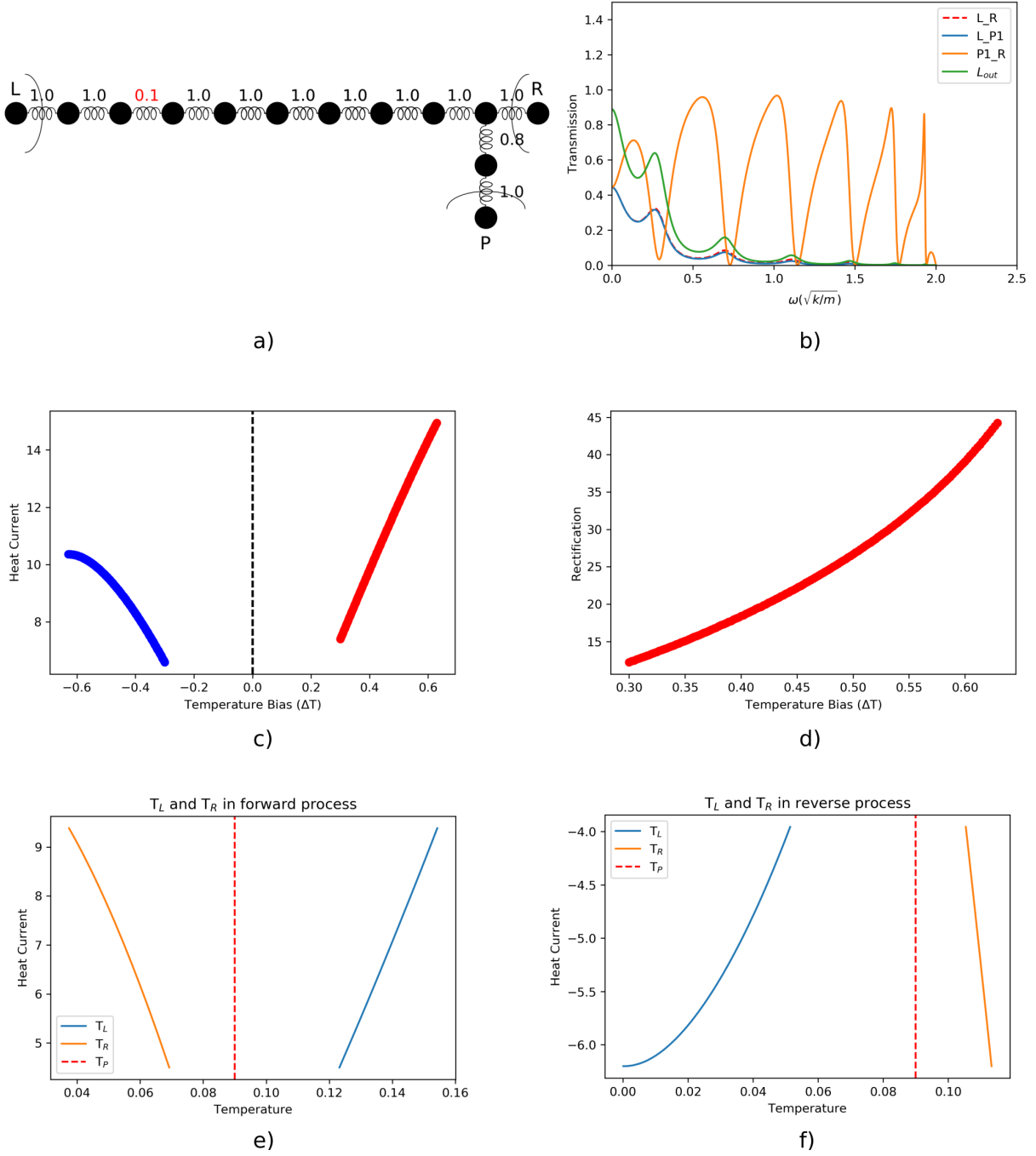


Tablo 6: 5 numaralı sistem için probe sıcaklıklarına göre doğrultma oranları (%)

Sıcaklık	0.12	0.11	0.1	0.09	0.08	0.07	0.06	0.05
Doğrultma oranı	49.06	49.73	50.42	51.15	51.17	50.07	48.60	42.15

4 numaralı sistemde merkez bölgeye bağlanmış olan probe'u sağ rezervuara doğru 1 birim kaydırarak 5 numaralı sistem oluşturulmuştur. (Şekil 45 (a)) İletim tayfları karşılaştırıldığında bir önceki sisteminkine göre dip sayısında artış gözlenmiştir (Şekil 45 (b)). Bu da önceki sistemlerde olduğu gibi doğrultma oranının en yüksek değer verdiği sıcaklığı isteğe göre değiştirme imkanı sunmaktadır. Tablo 6'da görüldüğü üzere doğrultma oranı 0.08 sıcaklıkta %51.17 ile en yüksek değerine ulaşmaktadır. Bir önceki sistemle karşılaştırıldığında 0.1 sıcaklıkta %53.82 olan doğrultma bu sistemde %1.46 düşüş göstererek %50.42 olmaktadır. Benzer doğrultma oranlarının 4 ve 5 numaralı sistemler için farklı probe sıcaklıklarında gerçekleşmesi, sıcaklık kontrolüyle sistem morfolojisinin bağlantısını göstermektedir.

6 numaralı sistem



Şekil 46: a) Atom zincirinden oluşturulmuş üç terminalli sistemin şematik gösterimi b) Üç terminalli örnek sistemin iletim tayfı c) İleri ve geri süreçlere ait toplam ısı akılarının sol ve sağ rezervuarların sıcaklıklarının farkına göre durumu d) Probe sıcaklığının 0.09 olduğu durumda doğrultma oranının sol ve sağ rezervuarların sıcaklık farkına göre değişimi e) ve f) Sol ve sağ rezervuarlara atanan sıcakların ileri ve geri yönlü süreçte sol-sağ arası iletme göre değişimi (6 numaralı sistem)



Tablo 7: 6 numaralı sistem için probe sıcaklıklarına göre doğrultma oranları (%)

Sıcaklık	0.14	0.13	0.12	0.11	0.1	0.09	0.08	0.07	0.06	0.05	0.04
Doğrultma oranı	43.56	43.94	43.94	44.01	44.08	44.24	44.07	43.94	43.22	41.34	37.89

5 numaralı sistemdeki 0.1 yay sabitli bağlantıyı ve merkez bölgeye bağlanmış olan probe'un göreceli konumunu değiştirmeden merkez bölgeye 2 atom daha eklenerek oluşturulan sisteme 6 numara verilmiştir. Şekil 46 (a)'da sözkonusu şematik gösterim verilmiştir. Bir önceki sistem gibi 6 numaralı sistemin de iletim spektrumundaki dip sayısı artmış, ve benzer şekilde kıyaslanabilir sıcaklıklardaki doğrultma oranı düşme eğilimi göstermiştir. 5 numaralı sistem 0.09 sıcaklıkta %51.15 doğrultma gösterirken merkez bölgeye sadece 2 atom eklenmiş haliyle oluşturulan sistemde %13.5 oranında azalarak %44.24'ü göstermektedir.

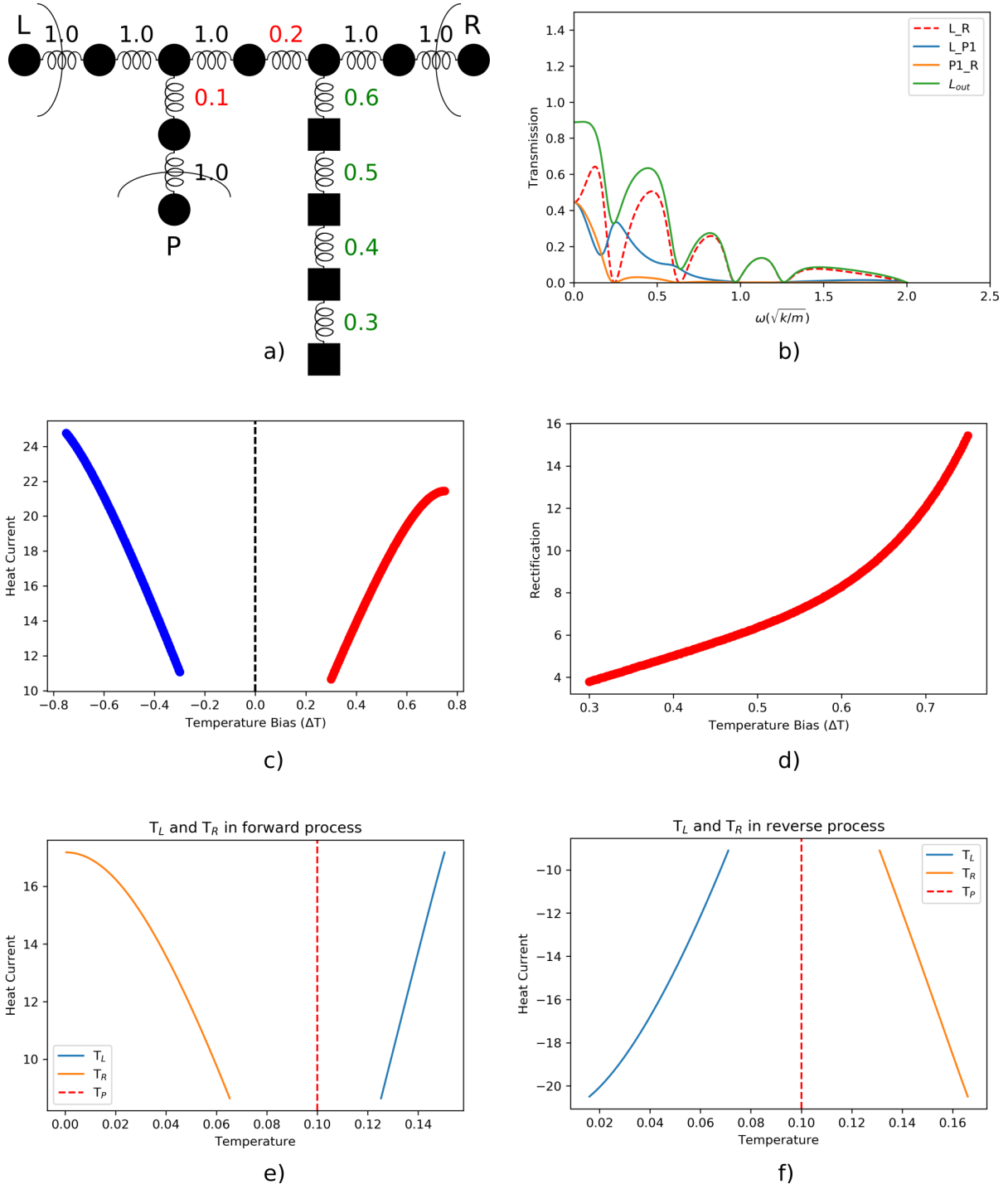
7 numaralı sistem

Son olarak ise belirli fonon frekanslarını baskılamak amacıyla merkez atom zincirine, sonuna rezervuar bağlanmamış, 4 atomdan oluşan ayrı bir atom zinciri ilave edilmiştir. İlave edilen zincirin yay sabitleri ise baştan uca sırasıyla 0.6, 0.5, 0.4, 0.3 olarak seçilmiştir. Bu sistemin şematik gösterimi Şekil 47(a)'da verilmiştir. Bu sistemin iletim grafiği ise Şekil 47(b)'deki gibi olmuştur. Benzer şekilde çeşitli probe sıcaklıkları için doğrultma oranları Tablo 8'de verilmiştir. Yalnız ilk etapta bu sistemin her ne kadar yüksek değerler vereceği düşünülse de hesaplama sonucunda beklentileri karşılamadığı görülmüştür. Örnek sistemin %48.31 doğrultma oranına sahip olduğu 0.07 sıcaklıkta bu sistem %3.35 doğrultma göstermiştir. Benzer olarak 0.1 sıcaklıkta karşılaştırıldıklarında oranların sırasıyla %51.27 ve %15.43 olduğu görülmektedir.

Şekil 47(c) ve (d)'de ise sırasıyla 7 numaralı sistemin ileri ve geri süreçlere ait toplam ısı akılarının sol ve sağ rezervuarların sıcaklıklarının farkına göre durumu ve probe sıcaklığının 0.1 olduğu durumda doğrultma oranının sol ve sağ rezervuarların sıcaklık farkına göre değişimi gösterilmektedir.

Tablo 8: 7 numaralı sistem için probe sıcaklıklarına göre doğrultma oranları (%)

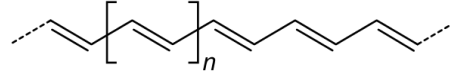
Sıcaklık	0.11	0.1	0.09	0.08	0.07	0.06
Doğrultma oranı	10.57	15.43	9.35	8.97	3.35	0.16



Şekil 47: a) Atom zincirinden oluşturulmuş üç terminalli sistemin şematik gösterimi b) Üç terminalli örnek sistemin iletim tayfı c) İleri ve geri süreçlere ait toplam ısı akılarının sol ve sağ rezervuarların sıcaklıklarının farkına göre durumu d) Probe sıcaklığının 0.1 olduğu durumda doğrultma oranının sol ve sağ rezervuarların sıcaklık farkına göre değişimi e) ve f) Sol ve sağ rezervuarlara atanan sıcaklıkların ileri ve geri yönlü süreçte sol-sağ arası iletme göre değişimi (7 numaralı sistem)

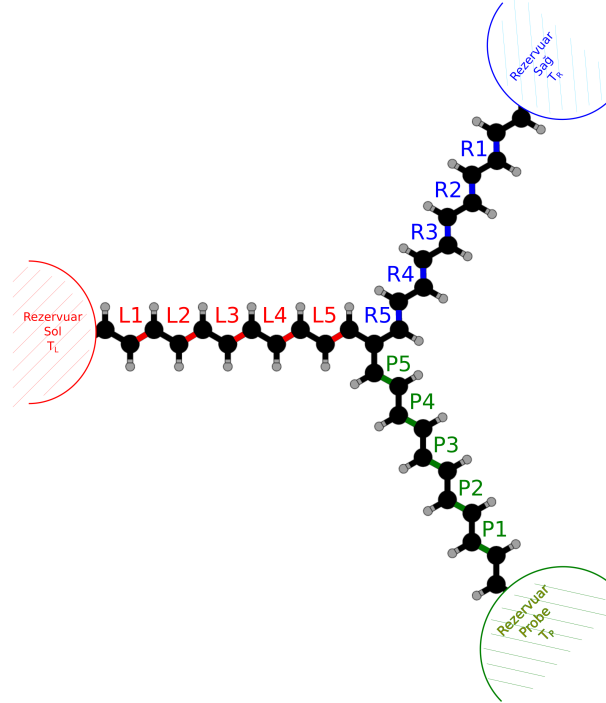
3.3.3. Gerçekçi Bir Sistemde Isıl Doğrultma Hesaplamaları

Model sistemlerle yapılan bu sistematik çalışmaların ardından, deneysel olarak sentezlenebilir gerçekçi bir sistem ele alınmıştır. Söz konusu sistem, en basit doğrusal polimerlerden biri olan poliasetilen molekülünden oluşturulmuştur. Bu polimer zincirinin birim hücresi ve şematik gösterimi Şekil 48'da verilmiştir. $(C_2H_2)_n$ şeklinde yinelenen kimyasal formüle sahip bu polimerin sentezinin kolay oluşu, bağ değişim sırasına göre (cis veya trans) elektronik olarak iletken veya yarıiletken oluşu, gerçekleştirilebilir yapı olarak seçilmesinin sebepleri arasındadır.



Şekil 48: Poliasetilen molekülünün şematik gösterimi ve tekrar eden birim hücresi.

Çalışmaya konu edilen gerçekçi yapı, Şekil 49'de verildiği üzere örnek sistemin yapısına uygun olarak 3 terminalli olacak şekilde oluşturulmuştur. Bahsi geçen yapı 34'ü karbon, 36'sı hidrojen olmak üzere toplam 70 atomdan oluşmakta, rezervuarlara giden kollar arasındaki açı 120 derece olarak ölçülmektedir. Geometri optimizasyonu öncesi uçlardaki karbon atomları hidrojenlerle doyurularak sallanan bağlardan (dangling bonds) kaynaklanabilecek etkilerin yok edilmesi amaçlanmıştır. Terminallere jenerik rezervuarlar bağlanarak yapılan atomistik Green



Şekil 49: Poliasetilen molekülünden oluşturulmuş 3 terminalli gerçekçi sistem. Asetilen molekülleri arasındaki bağlar referans olması için işaretlenmiştir.

fonksiyonu hesapları sonucu model sistemlerdekine benzer doğrultma oranları elde edilmiştir. Model sistemlerde olduğu gibi atomların arasındaki etkileşimler üzerindeki değişiklikler atomların arasındaki kuvvet sabitlerinin belirli oranlarda azaltılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Şekil 49'de görüleceği gibi asetilen molekülleri arasındaki bağlar referans açısından işaretlenmiştir. Tablo 9'da ilk kolonda verilen L3-P3 0.1-0.8 ikilisi, L3 olarak işaretlenmiş olan bağın kuvvet sabitinin ilk durumuna göre %10'una indirildiğini, P3 bağınıninkininse %80'ine indirildiğini göstermektedir.

Burada, kuvvet sabitinin 10 kat zayıflaması, kovalent bağın kopması, yani zincirin ayrılması ve sistemin geri kalanıyla van der Waals tipi zayıf bir etkileşim kurması ile gerçekleşebilir. Kuvvet sabitinin %80 oranına inmesi ise, kimyasal bağların değişimi yerine kütlelerdeki değişimle, yani farklı izotoplar kullanılması ile taklit edilebilir.

Tablo 9: Kuvvet sabitlerinde değişiklik yapılmış sistemin farklı sıcaklıklardaki doğrultma oranları (%)

Sıcaklık	0.1	0.05	0.03	0.02	0.01	0.009
L3 P3						
0.1 0.8	32.76	36.32	27.98	17.92	-	-
0.01 0.8	35.27	37.75	28.50	18.34	-	-
R3 P3						
0.1 0.8	0.35	1.86	3.75	7.22	16.32	13.31
0.01 0.8	0.30	1.44	3.42	6.75	17.68	15.02
R2 P3						
0.1 0.8	0.66	1.42	2.24	2.42	2.18	-
0.01 0.8	0.78	1.72	2.66	2.92	2.69	-
R4 P3						
0.1 0.8	1.36	2.60	2.97	5.72	4.86	-
0.01 0.8	1.86	3.36	3.66	6.75	6.60	-



4. ÖZET VE SONUÇ

Moleküler Fotonik projesinin hedefi, moleküler eklemlerde elektronik benzeri işlemlerin fononlarla gerçekleştirilmesinin olanaklarının araştırılması olmuştur. Bu hedefle, fononik anahtar ve fononik transistör gibi "devre elemanlarının" teorik olarak ve bilgisayar ortamında tasarlanması planlanmıştır.

Birinci iş paketinde moleküler eklem yapısının özellikleri ile fonon iletim özelliklerinin kontrolü ele alınmış; izomerik etki, yan gruplar ve bağ gruplarının etkileri ile çok terminalli eklemler ele alınmıştır. Bu çalışmalar, izomerik etkinin fononik anahtar rolüne uygun olabileceği görülmüş; açık/kapalı oranının %10 mertebesinde olacağı hesaplanmıştır. İkinci iş paketinde ele alınan denge dışı ve çizgisel olmayan etkilerin moleküler düzeyde önemini görece düşük olacağı hesaplanmıştır. Buradan hareketle, fononik transistör yapmak için ihtiyaç duyulan anharmonik etkilerin projede ele alınanlardan çok daha büyük sistemlerde gerçekleştirilebileceği görülmüş, cihaz tasarımı aşaması transistör yerine çok terminalli bir fononik doğrultucu (rectifier) olarak güncellenmiştir. Üçüncü iş paketinde üç terminalli bir moleküler eklemde fononik ısı doğrultucunun çalışma prensibi ele alınmış; anti-rezonans ve iletim tayfının farklılaştırılmasına dayanan bir yöntem üzerinde durulmuş ve böyle bir cihaz için optimum çalışma koşulları model sistemler vasıtasıyla araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar ışığında üç terminalli bir polimer yapı ile fononik doğrultucu yapılabileceği gösterilmiştir.



5. REFERANSLAR

Kaynaklar

- [1] Jian-Sheng Wang, Nan Zeng, Jian Wang, and Chee Kwan Gan. Nonequilibrium green's function method for thermal transport in junctions. *Phys. Rev. E*, 75:061128, Jun 2007.
- [2] David G. Cahill, Wayne K. Ford, Kenneth E. Goodson, Gerald D. Mahan, Arun Majumdar, Humphrey J. Maris, Roberto Merlin, and Simon R. Phillpot. Nanoscale thermal transport. *Journal of Applied Physics*, 93(2):793–818, January 2003.
- [3] David G. Cahill, Paul V. Braun, Gang Chen, David R. Clarke, Shanhui Fan, Kenneth E. Goodson, Pawel Keblinski, William P. King, Gerald D. Mahan, Arun Majumdar, Humphrey J. Maris, Simon R. Phillpot, Eric Pop, and Li Shi. Nanoscale thermal transport. II. 2003–2012. *Applied Physics Reviews*, 1(1):011305, January 2014.
- [4] Alexander Balandin and Kang L. Wang. Significant decrease of the lattice thermal conductivity due to phonon confinement in a free-standing semiconductor quantum well. *Physical Review B*, 58(3):1544, 1998.
- [5] Alexander A. Balandin. Nanophononics: Phonon Engineering in Nanostructures and Nanodevices. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 5(7):1015–1022, 2005.
- [6] Alexander A. Balandin and Denis L. Nika. Phononics in low-dimensional materials. *Materials Today*, 15(6):266–275, June 2012.
- [7] Cem Sevik, Hâldun Sevinçli, Gianaurelio Cuniberti, and Tahir Çağın. Phonon Engineering in Carbon Nanotubes by Controlling Defect Concentration. *Nano Letters*, 11(11):4971–4977, November 2011.
- [8] Nianbei Li, Jie Ren, Lei Wang, Gang Zhang, Peter Hänggi, and Baowen Li. Colloquium: Phononics: Manipulating heat flow with electronic analogs and beyond. *Reviews of Modern Physics*, 84(3):1045–1066, July 2012.
- [9] M.C. Petty, M.R. Bryce, and D. Bloor. *An introduction to molecular electronics*. Oxford University Press, 1995.
- [10] Gianaurelio Cuniberti, Giorgos Fagas, and Klaus Richter. Introducing Molecular Electronics: A Brief Overview. In Gianaurelio Cuniberti, Klaus Richter, and Giorgos Fagas, editors, *Introducing Molecular Electronics*, number 680 in Lecture Notes in Physics, pages 1–10. Springer Berlin Heidelberg, 2006.



- [11] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136(3):864–871, 1964.
- [12] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140(4):A1133–A1138, 1965.
- [13] Andrew Zangwill. A half century of density functional theory. *Physics Today*, 68(7):34–39, July 2015.
- [14] Richard M. Martin. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, April 2004.
- [15] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B*, 54(16):11169–11186, October 1996.
- [16] Pablo Ordejón, Emilio Artacho, and José M. Soler. Self-consistent order- N^3 density-functional calculations for very large systems. *Physical Review B*, 53(16):R10441–R10444, April 1996.
- [17] Marcus Elstner, Dirk Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk, Th Frauenheim, Sandor Suhai, and Gotthard Seifert. Self-consistent-charge density-functional tight-binding method for simulations of complex materials properties. *Physical Review B*, 58(11):7260, 1998.
- [18] Hâldun Sevinçli, Cem Sevik, Tahir Çağın, and Gianaurelio Cuniberti. A bottom-up route to enhance thermoelectric figures of merit in graphene nanoribbons. *Scientific Reports*, 3(1), December 2013.
- [19] B. Aradi, B. Hourahine, and Th. Frauenheim. DFTB+, a Sparse Matrix-Based Implementation of the DFTB Method†. *The Journal of Physical Chemistry A*, 111(26):5678–5684, July 2007.
- [20] Atsushi Togo and Isao Tanaka. First principles phonon calculations in materials science. *Scripta Materialia*, 108:1–5, November 2015.
- [21] H. Sevinçli, S. Roche, G. Cuniberti, M. Brandbyge, R. Gutierrez, and L. Medrano Sandoñas. Green function, quasi-classical Langevin and Kubo–Greenwood methods in quantum thermal transport. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 31(27):273003, April 2019.
- [22] Natalio Mingo. Green’s Function Methods for Phonon Transport Through Nano-Contacts. In Sebastian Volz, editor, *Thermal Nanosystems and Nanomaterials*, number 118 in Topics in Applied Physics, pages 63–94. Springer Berlin Heidelberg, 2009.



- [23] Miriam del Valle, Rafael Gutiérrez, Carlos Tejedor, and Gianaurelio Cuniberti. Tuning the conductance of a molecular switch. *Nature Nanotechnology*, 2(3):176–179, March 2007.
- [24] C. W. Chang, D. Okawa, A. Majumdar, and A. Zettl. Solid-State Thermal Rectifier. *Science*, 314(5802):1121–1124, November 2006.
- [25] Wei-Qing Huang, Dan-Qing Yi, Bai-Yun Huang, Ming-Pu Wang, Gui-Fang Huang, and Ling-Ling Wang. Selective transport of ballistic phonon modes by an acoustic nanocavity in a ψ -shaped semiconductor nanowire. *Journal of Applied Physics*, 104(5):054309, September 2008.
- [26] Ke-Min Li, Ling-Ling Wang, Wei-Qing Huang, Bing-Suo Zou, and Qing Wan. Acoustic phonon transport in a four-channel quantum structure. *Journal of Applied Physics*, 105(10):104515, May 2009.
- [27] Tao Ouyang, Yuanping Chen, Yuee Xie, X. L. Wei, Kaike Yang, Ping Yang, and Jianxin Zhong. Ballistic thermal rectification in asymmetric three-terminal graphene nanojunctions. *Physical Review B*, 82(24), December 2010.
- [28] Zhong-Xiao Man, Nguyen Ba An, and Yun-Jie Xia. Controlling heat flows among three reservoirs asymmetrically coupled to two two-level systems. *Physical Review E*, 94(4), October 2016.
- [29] Justin P. Bergfield and Mark A Ratner. Forty years of molecular electronics: Non-equilibrium heat and charge transport at the nanoscale. *Physica Status Solidi (B): Basic Research*, 250(11):2249–2266, 11 2013.
- [30] N. Mingo. Anharmonic phonon flow through molecular-sized junctions. *Phys. Rev. B*, 74:125402, Sep 2006.
- [31] Yong Xu, Jian-Sheng Wang, Wenhui Duan, Bing-Lin Gu, and Baowen Li. Nonequilibrium green's function method for phonon-phonon interactions and ballistic-diffusive thermal transport. *Phys. Rev. B*, 78:224303, Dec 2008.
- [32] Jian-Sheng Wang, Bijay Kumar Agarwalla, Huanan Li, and Juzar Thingna. Nonequilibrium green's function method for quantum thermal transport. *Frontiers of Physics*, 9(6):673–697, Dec 2014.
- [33] Gerald Mahan. *Many-Particle Physics*. Springer US, Boston, MA, 2000.
- [34] J.-S. Wang, J. Wang, and J. T. Lü. Quantum thermal transport in nanostructures. *The European Physical Journal B*, 62(4):381–404, Apr 2008.
- [35] J. T. Devreese. *Linear and nonlinear electron transport in solids : [lectures presented at the NATO Advanced Study Institute on Linear and Nonlinear Electronic Transport in Solids*



held at the State University of Antwerp (RUCA), Antwerp, Belgium, July 21-August 2, 1975.
Plenum Press, New York, 1976.

- [36] Müller, W., Schiller, R., and Nolting, W. Understanding of surface states in a correlated electron system. *Eur. Phys. J. B*, 16(4):705–718, 2000.
- [37] Ronald Bracewell. *The Fourier transform and its applications*. McGraw-Hill, New York, 1978.
- [38] Charles Brau. *Modern problems in classical electrodynamics*. Oxford University Press, New York, 2004.

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Doç. Dr. HALDUN SEVİNÇLİ
Proje No:	115F445
Proje Başlığı:	Moleküler Fononik: Moleküler Eklemlerde Fonon İletiminin Kontrol Yöntemlerinin Kuantum Mekaniksel Olarak Araştırılması
Proje Türü:	1001 - Araştırma
Proje Süresi:	36
Araştırmacılar:	
Danışmanlar:	
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	İZMİR YÜKSEK TEKNOLOJİ ENS. MÜHENDİSLİK F. MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ B
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	01/04/2016 - 01/04/2019
Onaylanan Bütçe:	507735.0
Harcanan Bütçe:	336869.3
Öz:	<p>Fononlar, maddeyi oluşturan atomların denge konumları etrafındaki titreşimlerinin kuantumlanmış halidirler. Malzemelerin ısı iletkenliğinde, elektronik ve optik cihazların performanslarında, termoelektrik enerji çevriminde kritik roller oynarlar. Fononik araştırmaları, fonon spektrumunu, iletimini, etkileşimlerini inceler ve malzemelerin fononik özelliklerinin amaca uygun olarak modifikasyon olanaklarını araştırır. Günümüzde malzemelerin nano boyutta üretim ve işleme olanaklarının gelişmesiyle birlikte fononik alanında da yeni imkanlar ortaya çıkmıştır. Yığık (bulk) malzemelerde Fourier yasasıyla tarif edilen fononik ısı iletimi nano boyutta geçerliliğini kaybetmektedir. Dahası, sıcaklığın ve sıcaklık gradyanının nano ölçekteki tanımları sorunlu hale gelmektedir. Öte yandan deneysel tekniklerdeki gelişmelerle nano ölçekteki ısı iletiminin hassas ölçümleri mümkün hale gelmiştir. Bu projede yığık ısı iletimi kavramlarının geçerli olmadığı nano ölçekli moleküler eklemlerde ısı iletiminin kontrol mekanizmaları kuantum mekaniksel yöntemlerle araştırılmıştır. Moleküler eklemlerin, elektronik uygulamalar açısından vaat ettiği hassasiyet ve zengin kontrol imkanlarıyla fononik uygulamalar açısından da önemli olduğu görülmüştür. Bu noktadan hareketle, moleküler eklemlerin yapısal özelliklerinin fononik özellikler üzerindeki etkileri incelenip yapısal modifikasyonlarla eklemlerin ısı iletim özelliklerinin amaca uygun hale getirilmesi; anharmonik proseslerin nano-boyutta ısı dirence katkıları ve çok-terminalli moleküler eklemler incelenmiştir. Bu bilgiler ışığında, gerçekçi bir moleküler ısı doğrultucunun çalışma prensibi çalışılmıştır.</p>
Anahtar Kelimeler:	fononik, fonon mühendisliği, kuantum ısı iletimi, moleküler aygıtlar, ısı doğrultucu
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır
Projeden Yapılan Yayınlar:	<ol style="list-style-type: none">1- First-Principle-Based Phonon Transport Properties of Nanoscale Graphene Grain Boundaries (Makale - Diğer Hakemli Makale),2- Reversible Thermal Switch Based on Photoisomerism (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum),3- Effect of disorder on transport through graphene antidot lattice (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum),4- Electron and phonon transport in two-dimensional nano-structured materials (Bildiri - Uluslararası Konferans - Davetli Konuşmacı),5- Numerical experiments on quantum transport at different scales (Bildiri - Ulusal Konferans - Davetli Konuşmacı),