



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**ORGANİK YARI İLETKENLERİN
POLARON-BAĞLANMA VE
REORGANİZASYON ENERJİLERİNİN
YÜKSEK DUYARLILIKLA TAHMİN
EDİLMESİ**

CİHAT GÜLERYÜZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

Fizik Programı

DANIŞMAN

Doç. Dr. İlhan YAVUZ

İSTANBUL, 2017



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**ORGANİK YARI İLETKENLERİN
POLARON-BAĞLANMA VE
REORGANİZASYON ENERJİLERİNİN
YÜKSEK DUYARLILIKLA TAHMİN
EDİLMESİ**

CİHAT GÜLERYÜZ
(520312018)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

Fizik Programı

DANIŞMAN

Doç. Dr. İlhan YAVUZ

İSTANBUL, 2017

MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Cihat GÜLERYÜZ'ün
"Organik Yarıiletkenlerin Polaron Bağlanma ve Reorganizasyon Enerjilerinin
Yüksek Duyarlılıkla Tahmin Edilmesi" başlıklı tez çalışması, 28 Kasım 2017 tarihinde
savunulmuş ve jüri üyeleri tarafından başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri

Doç.Dr. İlhan YAVUZ

(Danışman)

Marmara Üniversitesi

Prof.Dr. Zikri ALTUN

(Üye)

Marmara Üniversitesi

Doç.Dr. Fikret YILDIZ

(Üye)

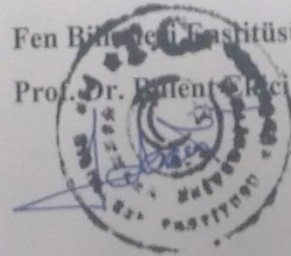
Gebze Teknik Üniversitesi

ONAY

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 04.12.2017 tarih
ve 2017/26-02 sayılı kararı ile Cihat GÜLERYÜZ'ün Fizik Anabilim Dalı Fizik
Programında Yüksek Lisans derecesi alması onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. Emel Çelebi



TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca fikirleri ve önerileriyle beni yönlendiren, desteğini her zaman hissettiğim, her sıkıntıda ilgisini ve yardımlarını esirgemeyen, çalışmamı tamamlamada büyük katkıları olan danışmanım ve değerli hocam Doç. Dr. İlhan YAVUZ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Yüksek lisans eğitimim süresince kendisinden çok faydalandığım, emek ve zamanını harcayarak destekleyen, değerli hocam Prof. Dr. Zikri ALTUN'a ve hesaplamalarımda zemin ve imkan sağlayan değerli hocam Prof. Dr. Uğur YAHŞİ'ye, yine tecrübeleriyle ışık tutan görüş ve önerileriyle tez çalışmama katkı sağlayan değerli SIMULAB ekibine ve bu alanda yetişmemde emeği olan, ilk aşamadan itibaren görüş ve önerileriyle çalışmama değerli katkılarda bulunan bölümdeki değerli hocalarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Hayatım boyunca yanımda olan, sevgisini, şefkatini ve desteğini esirgemeyen, hayatımın en zor dönemlerinde hep yanımda olan Annem, Babam ve Kardeşlerime sonsuz teşekkürlerimi bir borç biliyorum. Ayrıca, evlendiğimiz ilk günden beridir yüksek lisans sürecini tamamladığım güne kadar hep yanımda olan, beni hep en iyisini yapmak için motive eden ve bu tez sürecinde en az benim kadar yorulan canım eşim Fadime GÜLERYÜZ'e sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum. İyi ki varsınız....

Kasım 2017

CİHAT GÜLERYÜZ

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
SEMBOL LİSTESİ	v
KISALTMALAR	vii
ŞEKİLLER	ix
TABLolar	x
BÖLÜM-1	1
GİRİŞ ve AMAÇ	1
1.1.ORGANİK YARI İLETKENLER	3
1.2.YÜK TRANSFERİ.....	5
BÖLÜM 2	12
MATERYAL VE YÖNTEM	12
2.2.YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ.....	15
2.2.1.Born-Oppenheimer Yaklaşımı.....	16
2.2.2.Hartree Yaklaşımı.....	16
2.2.3.Elektron Yoğunluğunun Fonksiyoneli Teorisi	18
2.2.3.1.Hohenberg-Kohn Formulasyonu	18
2.2.3.2.Kohn-Sham Denklemleri	18
2.2.3.3.Değiş-Tokuş Korelasyon Enerjisi.....	19
2.2.3.4.Yerel Yoğunluk Yaklaşımı	20
2.2.3.5.Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı	21
2.2.4.FONKSİYONEL ÇEŞİTLERİ	21

2.2.4.1.DFT Fonksiyonelleri.....	22
2.2.4.2.Hybrid Fonksiyoneller	23
2.2.4.2.Minnesota Fonksiyoneller	24
BÖLÜM-3	25
BULGULAR VE TARTIŞMALAR.....	25
3.1.Organik Moleküllerin Geometrik Optimizasyonu.....	25
3.2 Yöntem	26
3.3.Sonuçlar	27
KAYNAKLAR.....	48
ÖZGEÇMİŞ.....	54

ÖZET

ORGANİK YARI İLETKENLERİN POLARON-BAĞLANMA VE REORGANİZASYON ENERJİLERİNİN YÜKSEK DUYARLILIKLA TAHMİN EDİLMESİ

Son yıllarda inorganik yarı iletkenlerin aksine, organik yarıiletkenler, esneklik, çeşitlilik özelliklerinden dolayı, araştırmaların yoğun ilgi odağı haline gelen alternatif teknoloji kaynağı haline gelmiştir. Organik elektronik cihazların çalışma prensiplerine bakıldığında, yük-transfer mekanizmasını anlamak için organik moleküllerin yük transferi, mobilite, polaron bağlama ve reorganizasyon enerjisi gibi parametreleri anlamamız gereklidir. Yakın zamanda 20 organik malzemenin yük transferlerinin polaron-bağlanma enerjilerine ait deneysel verileri ve bu malzemelerin performansları rapor edilmiştir. Biz de bu imkandan faydalanarak çeşitli DFT yöntemlerinin polaron bağlanma ve reorganizasyon enerjilerini hesaplamadaki becerilerini araştırdık. Pure DFT fonksiyonellerden başlayarak daha gelişmiş hybrid fonksiyonelleri uygulayıp, Jacob's Ladder'i tırmandık ve meta-hybrid olan Minnesota fonksiyonellerini uyguladık. Böylelikle bazı DFT fonksiyonlarının doğruluk / yanlışlıklarının kökenini aydınlatmış olduk. Beklentilerimizin gelecekteki rasyonel organik materyal dizayn kullanımı için bir referans ve bir ölçüt olarak kullanılmasını bekliyoruz.

Keywords: Organik Yarıiletkenler, Yük-Transferi, Polaron-bağlanma enerjisi, Reorganizasyon enerjisi, DFT, Hibrit Fonksiyoneller, Minnesota.

ABSTRACT

ACCURATE PREDICTION OF POLARON-BINDING AND REORGANIZATION ENERGIES OF ORGANIC SEMICONDUCTORS

In recent years, in contrary to inorganic semiconductors, organic semiconductors have become more and more the focus of researches, due to be flexibility, diversity and charge-transport properties. Looking at the operation principles of organic electronic devices, we understand that, charge-transport parameters such mobility, polaron-binding and reorganization energies can be used in order to understand the mechanism of charge transfer. Recently, polaron-binding energies and reorganization energies of charge-transport of 20 organic materials, whose experimental values are reported recently, are predicted by DFT methodologies. This enabled us to understand the performances of several DFT methodologies in predicting polaron-binding and reorganization energies. We climb the Jacob's ladder; starting from pure functionals we employ hybrid, range-separated, meta-hybrid and Minnesota functionals. We elucidate the origin of accuracies / inaccuracies of certain DFT functionals. We expect that our predictions are used as benchmark for future rational organic materials design protocols.

Keywords: Organic Semiconductors, Charge-transport, Polaron-binding Energy, Reorganization Energy, DFT, Hybrid Functional, Minnesota.

SEMBOL LİSTESİ

π - : Pi Bağları

σ - : Sigma Bağları

λ : Reorganizasyon Enerjisi

E_{Pol} : Polaron Bağlanma Enerjisi

Δq : Atomik Koordinat

e : Elektronun yükü

v : Elektronun hızı

T : Sıcaklık

k_B : Boltzmann sabiti

E_{ba} : Bant Aralığı Enerjisi

eV : Elektron-Volt

μ : Mobilité

Δt : Zaman Değişimi

$\vec{F}$: Elektriksel Alan Kuvveti

J : İmpuls

Δp : Momentum

τ : iki Noktada meydana gelen saçılma olayları arasında geçen ortalama zaman

m^* : Etkin Kütle

J : Elektron-Fonon coupling

$\hbar$: Plank sabiti

q : Yük

k : Marcus Teorisine göre Yük-transfer sabiti

m: kütle

$\rho(r)$: Elektron yoğunluğu

E_{xc} : Değiş-Tokuş Korelasyon Enerjisi

V_H : Hartree Potansiyeli

n: Elektronun seviyesi

V_{xc} : Değiş-Tokuş Korelasyon potansiyeli

V_{xc}^{LDA} :Yerel Yoğunluk Yaklaşımı Değiş-Tokuş Korelasyon potansiyeli

$\nabla\rho$: Elektron yoğunluğunun Gradyenti

∇^2 : Laplasyen

ψ_i : Dalga fonksiyonu

H: Hamiltoniyen

E_{xc}^{GGA} : Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı değiş-tokuş Korelasyon Enerjisi

T : Kinetik Enerji

$\Psi(\vec{r}, t)$: Zamana bağlı dalga fonksiyonu

R^2 : Bir grafikte verilerin yoğunlaştığı yerde verilere göre uygun eğrinin çizilmesi korelasyonudur. (Least Squares Fitting)

KISALTMALAR

DFT: Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (Density Functional Theory)

Si: Silisyum

Ge: germanyum

OFET: Organic Field-Effect Transistor

OLED: Organic Light Emmision Diode

DB: Değerlik Bandı (Valans Bandı)

İB: İletim Bandı

HOMO: High Occupied Molecular Orbital

LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital

C₆₀: Fullerene

D: Donor

A: Acceptor

SDD: Schrödinger Dalga Denklemi

KS: Kohn-Sham denklemleri

C₆₀: Fullerene

D: Donor

A: Acceptor

KM: Kuantum Mekaniği

LDA: Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (Localized Density Approximation)

GGA: Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı (Generalized Gradient Approximation)

PBE: Perdew-Bulke-Ernzerhof fonksiyoneli

PW91: Perdew-Wang 91 fonksiyoneli

TPSS: Tao-Perdew-Staroverov-Scuseria fonksiyoneli

B3LYP: Becke 3-parametrelili Lee-Yang-Parr fonksiyoneli

a.u.: Atomik birim

HF : Hartree-Fock



ŞEKİLLER

Şekil-1.1. Taban ve yüklenmiş durumlara ait temsili potansiyel enerji eğrileri. E^n , yüklenmiş veya nötr (taban durumuna) karşı gelen enerjiyi q^n ise yüklenmiş duruma ait gevşemiş atomik koordinatı temsil eder.....	2
Şekil-1.2. Bant seviyeleri arasındaki enerji farkına göre (a)İletken, (b) Yarı iletken, (c)Yalıtkan.....	4
Şekil-1.3. İki tane sp^2 hibritleşmiş karbon atomların bağ ve orbitalleri.....	5
Şekil-1.4. Hole veya elektronların katı malzeme içindeki hareketi.....	6
Şekil 1.5. Hole (deşik) transferin hopping (zıplama) transferin gösterimi.....	8
Şekil 1.6. g-parametresinin durumuna bağlı transport şekline göre mobilitenin değerini göstermektedir.....	9
Şekil 1.7. (sol) Mobilitenin sıcaklık ile değişim sonucu belirlenebilecek transport çeşidi, (sağ) tipik bir deneysel sıcaklık-mobilite değişimi.....	9
Şekil 1.8. Bir elektronun malzeme içinde geçerken yüklerle olan etkileşimi.....	10
Şekil-2.1.Yük transferinde organik kristallerin taban ve yüklenmiş durumlara ait potansiyel enerji eğrileri.....	13
Şekil-2.2. 20 tane organik kristallerin Polaron-bağlanma enerjisi.....	13
Şekil-2.3. Jacob's Ladder: Yakup peygamberin dünya ve cennet arasında basamak basamak yükselen merdivenini Perdew'in DFT fonksiyonellerini sınıflandırdığı şematik gösterimi.....	22
Şekil-3.1. Acene Grubu.....	27
Şekil-3.2. Acene grubunun deneysel verilerine karşılık farklı fonksiyonellerine göre reorganizasyon enerjilerinin karşılaştırılarak gösterilmektedir.....	30
Şekil-3.3. Moleküllerin D(donor) ve A(acceptor) yük-transferi sonucunda reorganizasyon enerjilerinin donörün λ_D^{cal} değeri ile λ_{DA}^{exp} deneysel değerini PBE pure-fonksiyoneli yönteminin sonucunu gösterilmektedir.....	32

Şekil-3.4. Yük-transferi sonucunda reorganizasyon enerjilerinin donörün λ_D^{cal} değeri ile λ_{DA}^{exp} deneysel değerini B3LYP hibrit-fonksiyoneli yönteminin sonucunu gösterilmektedir.....	33
Şekil-3.5. Moleküllerin D(donor) ve A(acceptor) yük-transferi sonucunda reorganizasyon enerjilerinin donörün λ_D^{cal} değeri ile λ_{DA}^{exp} deneysel değerini LC-wPBE meta-fonksiyoneli yönteminin sonucunu gösterilmektedir.....	34
Şekil-3.6. Moleküllerin D(donor) ve A(acceptor) yük-transferi sonucunda reorganizasyon enerjilerinin donörün λ_D^{cal} değeri ile λ_{DA}^{exp} deneysel değerini B98 hibrit fonksiyoneli yönteminin sonucunu gösterilmektedir.....	35
Şekil 3.7. Moleküllerin D(donor) ve A(acceptor) yük-transferi sonucunda farklı fonksiyonellere karşılık reorganizasyon enerji değerlerinin (a) korelasyon (R^2) ve (b) Δ değerleri.....	36
Şekil-3.8. Rubrene molekülün atomik yapısı.....	37
Şekil-3.9. Spiro-OMe-TPD molekülün atomik yapısı	38
Şekil-3.10. BDTA-DTP molekülün atomik yapısı	38
Şekil-3.11. Rubrene kristalinin taban ve yüklenmiş durumlarını göstermektedir.....	40
Şekil-3.12. Spiro-OMe-TPD kristalinin taban ve yüklenmiş durumlarının geometrik optimizelerini göstermektedir.....	40
Şekil-3.13. BDTA-DTP kristalinin taban ve yüklenmiş durumlarının geometrik optimizelerini göstermektedir.....	41
Şekil-3.14. 20 tane organik kristalin PBE fonksiyoneli ile λ_1/λ_2 oranı göstermektedir..	42
Şekil-3.15. 20 tane organik kristalin B3LYP fonksiyoneli ile λ_2/λ_1 oranı göstermektedir.....	43
Şekil-3.16. 20 tane organik kristalin MPW1PW91 fonksiyoneli ile λ_2/λ_1 oranı göstermektedir.....	43
Şekil-3.17. 20 tane organik kristalin B98 fonksiyoneli ile λ_2/λ_1 oranı göstermektedir.....	44

Şekil 3.18. 20 tane organik kristalin tüm fonksiyonellere uygulayarak λ_2/λ_1 oranı göstermektedir.....45

Şekil 3.19. BLYP/6-31G(d) yöntemi kullanılarak antracene molekülünün reogranizasyon enerjisinin bu fonksiyonele çeşitli oranlarda katkılanan gerçek HF exchange terimine göre değişimi.....47



TABLolar

Tablo 3.1. Acene grubunun tabloda da görüldüğü gibi her bir sistem için λ_1 ve λ_2 değerlerini 10 tane fonksiyonellerle sistematik bir şekilde değerlerini bulduk. λ_{Exp} değeri acene grubunun deneysel değerlerini göstermektedir.....28

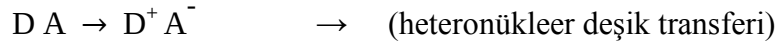
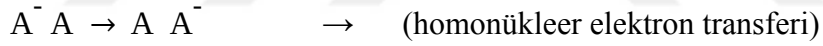
Tablo 3.2. RMSD: Organik kristallerin taban durumlarının geometrik optimizeleri ile yüklenmiş durumların geometrik optimizeleri arasındaki kök ortalama kare sapmasını ifade etmektedir. $(\lambda_D)(meV)$ de kristallerin polaron-bağlanma enerjilerini göstermektedir.....41



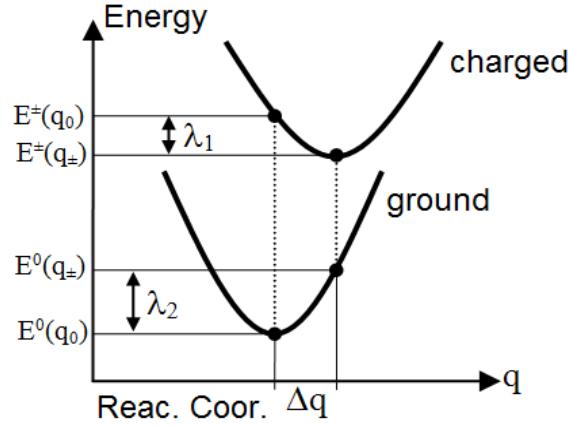
BÖLÜM-1

GİRİŞ VE AMAÇ

Anorganik yarıiletkenler ile karşılaştırıldığında, düşük maliyetli, kolay işlenebilir ve geniş uygulama alanlarından dolayı organik yarıiletkenler üzerine son yıllarda yoğun bir ilgi olmuştur[1-3]. Bu ilginin artışı organik malzemelerdeki foton soğurma ve yük-transferi gibi elektronik süreçlerin nasıl işlediğinin anlaşılması üzerine çalışmaları da tetiklemiştir. Son yıllarda yapılan çalışmalar nispeten düzensiz morfolojilere sahip organik yarıiletkenlerde yük transferinin moleküller arası atlama-benzeri (hopping) yük-taşıma süreçleri ile gerçekleştiğini göstermiştir[4]. Bunun en önemli sebebi moleküller arası etkileşmelerin (anorganik malzemelere göre) zayıf olması ve yük-transferi reaksiyonu süresince elektronların (veya deşiklerin) bir moleküle lokalize olacak sürede beklemesinden dolayıdır. Dolayısıyla, bir yükün (elektron veya deşik) taşınması esnasında bir molekülden kurtulması için geçen süre ile malzemenin yük-taşıma verimi arasında doğrudan ilişki vardır[4, 5].



şeklinde örneklendirebileceğimiz intermoleküler yük transferleri için, taşınan bir yükün bir molekülde ne ölçüde lokalize olduğu polaron-bağlanma enerjisi (E_{pol}) ve reorganizasyon (λ) enerjisi ile ölçeklendirilmektedir[4]. Bu parametrelerin teorik olarak hesaplanması, malzemenin performansının anlaşılması açısından kritik öneme sahiptir. E_{pol} ve λ parametreleri, bir yük bir molekülden diğerine transfer edilirken nükleer koordinatlardaki değişim ile ilgilidir ve teorik olarak adyabatik enerji yüzeylerinden belirlenebilir (Şekil 1.1).



Şekil 1.1. Taban ve yüklenmiş durumlara ait temsili potansiyel enerji eğrileri. E^n , yüklenmiş veya nötr (taban durumuna) karşı gelen enerjiyi q^n ise yüklenmiş duruma ait gevşemiş atomik koordinatı temsil eder.

Tezin amacı nispeten küçük boyutlu oligomer organik yarı iletkenlerin yük-taşıma verimlerinin anlaşılması için kritik öneme sahip olan polaron bağlanma enerjilerinin ve reorganizasyon enerjilerinin yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) kullanarak yüksek duyarlılıkla tahmin edilmesini sağlayacak fonksiyoneller geliştirmek ve önermektir. DFT yönteminin geliştirilmeye başlamasından itibaren, yıllar boyunca literatürde sayısız miktarda fonksiyoneller geliştirilmiştir. Bu fonksiyonellerden bazıları belirli bir amaç için kullanışlı iken başka diğer amaçlar için oldukça hatalı sonuçlar verdiği sıkça görülmüştür[6]. Örneğin organik moleküllerin reorganizasyon enerjilerinin tahmin edilmesi için, neden doğru sonuçlar verdiği veya daha iyi yöntemlerin olup olmadıkları ne bilinmemektedir ne de araştırılmıştır. Bunun en önemli sebebi reorganizasyon enerjisi veya polaron bağlanma enerjileri üzerine oldukça kısıtlı sayıda deneysel çalışmaların olması, dolayısıyla ele alınan yöntemin geçerli olup olmadığının test edilmesinin olanaksız olmasıydı. Ancak, çok yakın zamanda Vandewal vd. organik yarı iletkenlerin polaron bağlanma enerjilerini sistematik bir şekilde 20 molekül için deneysel olarak belirlemeyi başarmıştır[7].

1.1.ORGANİK YARI İLETKENLER

Maddenin en küçük yapı taşı olan atomun incelenmesiyle birlikte, maddenin özelliklerinde bir takım ayırt edici özellikler belirgin hale gelmektedir. Bu özelliklerden bir tanesi de iletkenlik özelliğidir. Elektronların ve iyonların hareketi ile birlikte iletkenlik olayı anlaşılabilir. İletkenlik özellikleri sayesinde maddeleri sınıflandırmak mümkün olmaktadır. Bu sayede iletken maddelerle birlikte yalıtkan ve yarı iletken maddeler olarak sınıflandırılması kaçınılmaz olmuştur (Şekil 1.2). Yarı iletkenlerin tipik bant aralığı 1-2eV civarındadır.

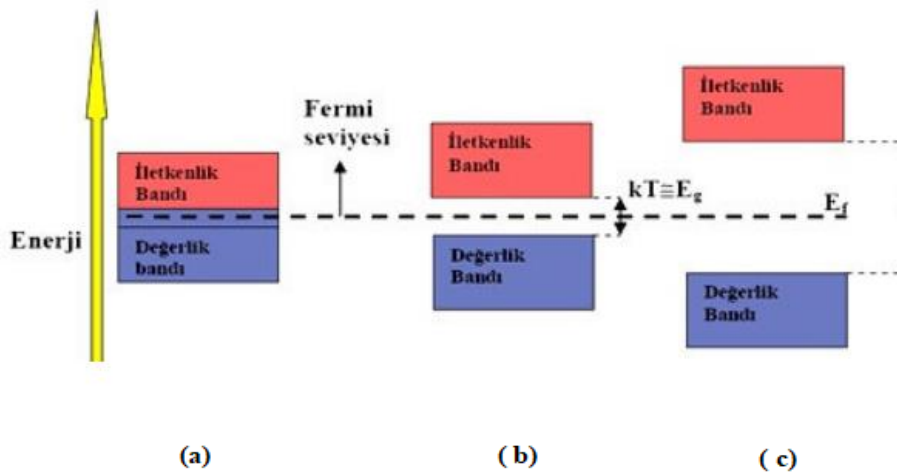
Teknolojik gereksinimlerin artması ile yarı iletken maddeler odaklı çalışmalar da yön kazanmıştır. Özellikle Si ve Ge tabanlı malzemeler 1950’li yıllardan itibaren çarpıcı bir şekilde bilimde yeni bir araştırma yolunu çizmiştir. Bunun yanında yarı iletken maddeler sahip oldukları büyüleyici teknolojik özellikleri ile hem bilime hem de uygulama sahası olan teknolojiye katkıları sayısız derecededir. Peki, *“bilim ve teknoloji bununla yetinebilir mi?”* sorusu elbette ki araştırmalara ışık tutmuştur.

Daha önce de bahsettiğimiz gibi, 21.yüzyılın son çeyreğinde transistör teknolojisinin kullanılması ile, inorganik yapılı malzemeler olan Si ve Ge materyaller üzerinde odaklanma meydana gelmiştir. Fakat, bu tip inorganik malzemelerin yüksek maliyetli oluşu, toksik özellikli ve esnek olmayan yapıları itibariyle bilim insanının adeta çalışma yönünü alternatif özellikli malzemelere yönlendirmiştir. Bununla birlikte 21.yüzyılın başlarında yarı iletken malzemelerin ötesinde çalışma alanı değiştirecek ve yeni karakteristik özellikler meydana getirecek olan bir çalışma alanı ortaya sunulmuştur. Elbette ki bahsettiğimiz malzeme alanı *“Organik yarı iletkenler”* dir.

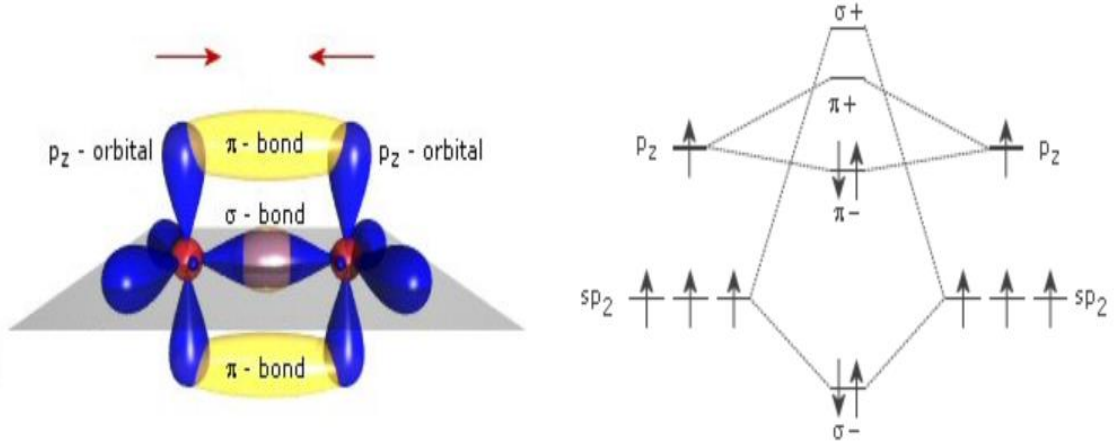
Ancak, organik yarı iletkenlerin kullanımı yeniye dayanmamaktadır. 20.yüzyılın başlarında Anthrecene denilen organik kristal yapılı molekül ile fotoelektrik olayı ile kullanılan ilk organik malzeme haline gelmiştir[8]. Daha sonra elektrolüminesans deneylerle optik uyarma ve yük taşıyıcı iletim olayları gözlemlenmiştir[9]. 1960’larda organik moleküllerin elektriksel davranışları ile ilgili çalışmalar başlamıştır. Ancak, organik yarı iletkenler üzerine 1980’lerde “polimerlerin iletkenliği” üzerinde durulmuştur. Organik yarı iletkenlerin kritik basamağı 2000 yılında Alan J. Heeger, Alan G. Mac Diarmid ve Hideki Shirakawa’nın *“İletken polimerlerin iletkenliklerin keşfi ve geliştirilmesi”* ile ilgili yaptıkları çalışmalar sonucunda Nobel Kimya Ödülü’nü

almayı hak kazanması olmuştur[8, 10]. 2000’li yıllardaki bu başarı ödülü bilim insanın karbon yapılı yarı iletken maddeye ilgiyi ciddi manada artırmıştır. Si ve Ge anorganik yapılı yarı iletkenler mikroelettronığın temelini oluşturmaktaydı. Ancak, bunun işlenmesi ve kullanımı her ne kadar büyük bir potansiyele sahip olsa da, bu inorganik malzemelerin yüksek maliyetinin aksine, geniş hacimde ve düşük maliyete sahip olan organik karakterli, ve alternatif, yarı iletken malzemeye yönelim olmuştur. Si ve Ge gibi inorganik malzemeler birbirleriyle güçlü kovalent bağları, enerji bantları ve değerlik bandına sahip iken organik kökenli malzemeler zayıf Vander Waals bağları ve London kuvvetleri ile bağlıdır[11]. Dolayısıyla, inorganik malzemelerde gerçekleşen temel mekanizma ile organik malzemelerde gerçekleşen mekanizma arasında ciddi farklılıklar ortaya çıkmaktadır.

Organik yarı iletkenler kimyasal becerileri ve mekaniksel esneklikleri sayesinde organik alan etkili transistörler (OFET), OLED teknolojisi, fotovoltaiik piller, termoelektrik, optoelektronik, elektronik kaplamalar, kimyasal ve mekaniksel sensörler gibi uygulama alanları oluşturmıştır[12-15]. Yapılan araştırmalar şunu göstermiştir ki, iyi bir organik malzeme elde etmek için konjuge yapılı bir malzeme olması, katı yapısında en fazla eşleşen π -elektron bulutuna sahip olması, iyi ince film özellikli olması, kimyasal saflık ve malzeme stabilitesi özelliklerine sahip olması gereklidir [10].



Şekil-1.2. Bant seviyeleri arasındaki enerji farkına göre (a)İletken,(b) Yarı iletken, (c) Yalıtkan



Şekil-1.3. İki tane sp^2 hibritleşmiş karbon atomların bağ ve orbitalleri

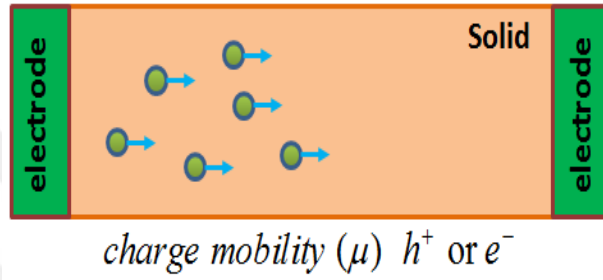
Organik yarı iletkenleri iki grupta incelemek mümkündür. Monomerleri tekrarlanmayan küçük yapılar, yani oligomerler, ve molekül ağırlıkları açısından büyük olan polimerler. Bilindiği gibi, karbon yapıları malzemeler σ ve π -bağlarından meydana gelmektedir (Şekil 1.3). Bunların molekül yapısı sp^2 ve sp^3 *hibritleşmesi*'ne sahiptirler. Bunun yanında karbon bağları σ bağları $2s$, $2p_x$, $2p_y$ orbitalleriyle hibritleşerek komşu atomlara bağlanmaktadır. $2p_z$ orbitalinde de π -bağların yapısı mevcuttur. π -bağları ortak konjuge özelliğine sahiptir. İlerleyen konumuzda organik yarı iletkenlerde konjuge π -bağların elektron yük taşınması için oldukça kritik öneme sahip olduğuna değineceğiz. Konjuge π yapıları malzemelerin fizik, kimya ve malzeme bilimindeki gelişiminin hızlı bir şekilde yayılması, akademi ve endüstri sayesinde olduğunu göz ardı edilmemekle birlikte, organik elektronik alanında konjuge π yapıları malzemeler yeni bir konsept oluşturmuştur[4].

1.2.YÜK TRANSFERİ

Organik malzemelerde elektron/hole (deşik) transport çalışmaları yaklaşık olarak 60 yıla kadar dayanmaktadır. Organik kristallerin yarı iletkenliği, onların fotoiletkenlik özellikleri ve elektron/hole mobilite çalışmaları ilk olarak 1960'larda Chicago grubu ve LeBlanc tarafından yapılmıştır[4, 16].

Organik yarı iletken yapıları malzemelerin çalışma mekanizmasında büyük rol oynayan *Yük transferi* ile ilgili son zamanlarda oldukça fazla çalışmalar yapılmaktadır[17]. Bu malzemelerin yapılarına göz attığımızda, özellikle elektron yük transferlerinin yapıldığı yerler, π -konjuge bağlarında meydana gelmektedir. π -bağları σ -bağlarından daha zayıf

olduğu için yük transferi zayıf bağlar arasında olmaktadır. π -konjuge sistemlerinde elektronik yapı ile geometrisi arasında transport özelliklerini kontrol eden güçlü bir kuplaj (coupling) vardır[18, 19]. Yukarıda da değindiğimiz gibi karbon-karbon bağları arasında sp^2 ve sp^3 hibritleşmesi sonucu iki atom arasında mesafe azalacaktır. Bu sayede elektron geçişleri için gerekli olan enerji seviyesi azalacaktır. Organik yarı iletken kristallerin molekül yapılarında transfer, en yüksek enerjili molekül orbitalinde (HOMO) var olan elektronlar, en düşük enerjili molekül orbitale (LUMO) transferleri sayesinde olmaktadır.



Şekil 1.4. Hole veya elektronların katı malzeme içindeki hareketi.

Peki yük transferine etki eden faktörler nedir? Bir organik kristale dışarıdan herhangi bir etki (uyarılma, potansiyel enerji veya termal bir aktive) ile orbitallerde bulunan yük, elektronlar ya da boşluklar (hole) hareketlilik kazanmaktadır. Yük transferine ait *Mobilite* (mobility) burada önem kazanmaktadır. Mobilitiyi yüklerin malzeme içindeki hareket kabiliyetleri olarak tanımlayabiliriz (Şekil 1.4). Parçacık, organik kristal içinde diğer komşu moleküllerle etkileşerek sistem içinde birim zamanda aldığı yol yani hızı (hareket) artmış olacaktır. Yük transferin ölçümü genellikle yük taşıyıcı mobilitate tarafından belirlenmektedir. Bununla birlikte mobilitate adeta teorik ve deneysel uygulamalar arasında bir köprü görevi üstlenmesi ile birlikte, elektronik cihazların performanslarına doğrudan etkili bir biçimde rol oynamaktadır[20]. Mobilitate μ ile gösterilmektedir ve şu şekilde ifade edilebilir:

$$\mu = \frac{\langle v \rangle}{F} \quad (1.1)$$

Burada v yük taşıyıcısının hızı, F harici elektrik alanıdır.

Yüklü parçacıklar malzeme içinde skotastik bir şekilde hareket etmektedir. F elektrik alan bir impuls uyguladığı zaman diğer moleküllerle etkileşerek saçılma meydana

gelecektir. Burada uygulanan etki(impuls) J olarak gösterilmektedir. $J=qF\Delta t$ ifadesinde q yük, F uygulanan elektriksel alan ve Δt ise zaman farkıdır. Burada t , saçılma olayında ortalama geçen zaman olarak alırsak, $t_{ort}=\tau$, m elektronun efektif kütlesi olarak aldığımızda klasik mekanikte bildiğimiz üzere, Impuls-Momentum teoreminden,

$$J = q\Delta p \quad (1.2)$$

$$qF\tau = m\Delta v \quad (1.3)$$

yukardaki μ ifadesini yerine koyduğumuzda,

$$\mu = \frac{q \cdot \tau}{m} \quad (1.4)$$

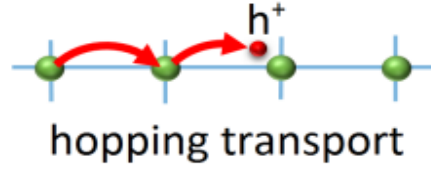
ifadesi çıkar. Ancak gerçekte, kuantum dünyasında elektronların yer değiştirmesinin dalga hareketi sergilediği bilinmektedir. Ardışık olarak dizilmiş, yani periyodik bir yapıya sahip katı malzeme içinde bir yükün hareketini enerji bantları ile tanımlamak mümkündür. Ancak sıcaklık arttıkça bu periyodik yapı ortadan kalktığı için bant yapısından bahsedemeyiz. Dolayısıyla, yüksek sıcaklıklarda yeni bir dinamik transport türü tanımlamak gerekir. Yapılan çalışmalar şunu göstermiştir: düşük veya yüksek sıcaklıklarda mobilitenin dinamik kaynağı iki farklı şekilde olmalıdır: Bant transport ve hopping(zıplama) transport.

Bant transport, organik kristallerde elektron-fonon kuplajının zayıf olduğu ve yük taşıyıcıların birkaç molekül üzerinde delokalize olduğu zaman gözlenir. Bant transport ilk olarak inorganik kristaller için ileri sürülmüştür ancak daha sonra organik kristallere de uygulanmıştır [20]. Bu durumda,

$$\mu = \frac{q \cdot \tau}{m^*} \quad (1.5)$$

yukardaki ifadede görüldüğü gibi yük taşıyıcının mobilitesi etkin kütleye bağlıdır. Yukarda ifade ettiğimiz gibi elektronun kuantum dünyasında dalgasal olarak hareketi sayesinde enerji bantları arasındaki hareketi bakımından bir yavaşlama ya da hızlanma söz konusu olacaktır ki bu etkin kütleye oldukça bağlıdır. Etkin kütlenin küçük olması durumu bant benzeri transportu önermektedir. τ değeri ise atomik örgülere arasında iki saçılma olayı arasında geçen ortalama zamandır. Dolayısıyla τ değeri ne kadar büyükse

mobilité değeri orantılı bir şekilde büyümektedir. Diğer taraftan elektron hareketi enerji seviyelerine ne kadar uzun sürede uğrarsa mobilitesi de o oranda artacaktır[20].

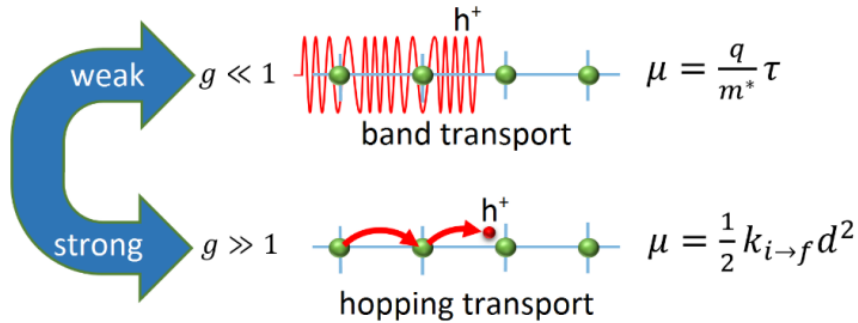


Şekil 1.5. Hole (deşik) transferin hopping (zıplama) transferin gösterimi[20].

Hopping transport ise moleküler arası kuplaj (etkileşim) zayıf olması ile birlikte, yük transfer zaman değeri çok küçük olması elektronların bir noktada temel durumda lokalize olması anlamında gelir[20, 21]. Bu durumda yarı-klasik limitlerde (başka bir deyişle moleküler titreşimler klasik harmonik osilatörler gibi davranması) Marcus transfer oranı kullanılabilir [20, 22]

$$k = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{J^2}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} e^{-\frac{\lambda}{4k_B T}} \quad (1.6)$$

Burada J , elektronik coupling dediğimiz elektronik kuplajı veya transfer integrali, λ reorganizasyon enerjisi, k_B Boltzman sabiti ve T de sıcaklıktır. Bu durumda yük transferi iki faktöre bağlıdır: Reorganizasyon enerjisi ve komşu moleküller arasında etkin elektronik-kuplajı J (effective electronic-coupling) [23].



Şekil 1.6. g-parametresinin durumuna bağlı transport şekline göre mobilitenin değerini göstermektedir[20].

Bir dizi molekül boyunca hareket eden yük taşıyıcı düşünüldüğünde, (1.1) denklemi uygulandığında $\mu = q \langle v \rangle \tau / nk_B T$, $m^* \langle v^2 \rangle = nk_B T$ Boltzmann Eşdeğerliği

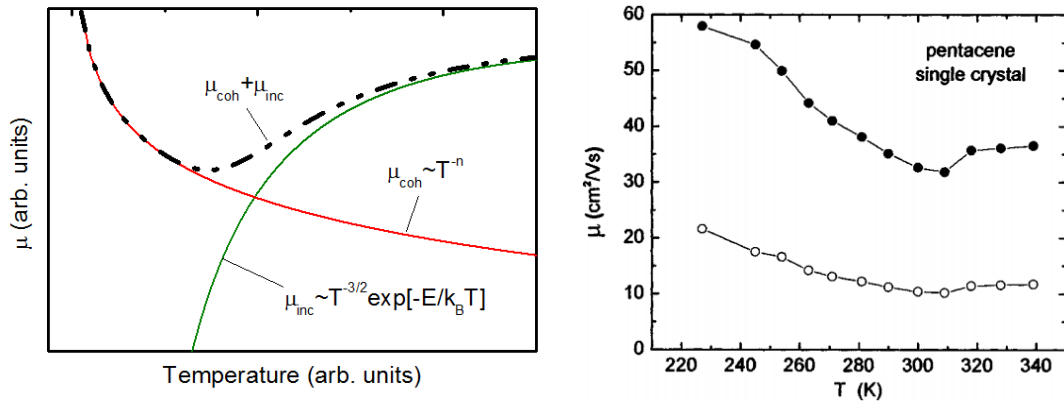
teoremi ile lokalize hopping transport, yük taşıyıcının ortalama serbest yer değiştirmeyi (mean free-displacement) oluşturur[20]. Dolayısıyla bir başka deyişle bu yer değiştirme moleküller arası boşluğu oluşturmaktadır ($\langle x^2 \rangle \approx d^2$). Bu ifadeyi de yerine yazdığımızda $\langle v^2 \rangle \tau \approx kd^2/2$ olup k hopping transport oranı ve ($k \sim \tau^{-1}$), $\frac{1}{2}$ değeri de bir yük taşıyıcı, belirli bir moleküler alanda ileri geri hareket edeceğinden dolayı bu katsayı bu durumu tanımlamaktadır. O halde mobilite,

$$\mu = \frac{q}{k_B T} \frac{kd^2}{2} \quad (1.7)$$

şeklinde olup genel hopping transportun genel bir ifadesi olarak gösterilmektedir.

$$\mu = \frac{q}{k_B T} \frac{1}{2n} \sum_j p_j k_j d_j^2 \quad (1.8)$$

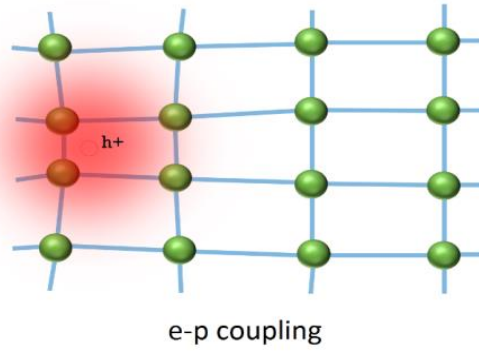
O halde hangi transport çeşidi neye göre belirlenir? Bu soruya birkaç yoldan cevaplamak mümkündür. Ancak, Band transport ile hopping transportu ayırt etmede en önemli faktör *sıcaklık* (T) parametresidir. Basitçe, yukarda bahsettiğimiz elektronik-kuplaj (J) ve reorganizasyon enerjisi (λ) arasındaki ilişki kullanılabilir. Bu iki değer ile ilgili olarak yük transferinde $J \gg \lambda$ ise coherent (lokalize olmayan) başka bir deyişle bant transport, $J \ll \lambda$ ise incoherent (lokalize) başka bir deyişle hopping (zıplama) transport baskındır [5, 24].



Şekil 1.7. (sol) Mobilitenin sıcaklık ile değişim sonucu belirlenebilecek transport çeşidi, (sağ) tipik bir deneysel sıcaklık-mobilite değişimi[20, 25].

Biz tezimizde yük-transfer oranına ait polaron bağlanma enerjisi ve reorganizasyon enerjisi ile ilgilendiğimiz bu iki parametreyi aşağıda tanıtmaya gereği duyduk:

Reorganizasyon Enerjisi (λ): Bir sistemde moleküler arası elektron alış-verişinde meydana gelen yük transferinden sonra hem yüklenen hem de nötr hale gelen molekülün kendini yeniden düzenlemesi enerjisidir. Buradaki düzenleme, yük transferiyle yapısal ve titreşimsel olarak yeniden düzenlemedir. Diğer taraftan yapısal olarak iç ve dış reorganizasyon enerjisi mevcuttur. Marcus teorisine göre reorganizasyon enerjisi, yük transfer oranına etkileyen en önemli faktördür[26, 27]. Katı halde, cihazlar için dış reorganizasyon enerjisi, nispeten dışı sert bir yapıya sahip olduğu için ihmal edilmekte olup iç reorganizasyon enerjisi yük transferi için bir üst sınır olarak kabul edilebilir[28]. Reorganizasyon enerjisi (λ) moleküler arası etkileşimde yük transferinde moleküler geometride modifikasyon meydana gelmektedir. İşte bu değişim sayesinde reorganizasyon enerjisi oluşmaktadır[23].



Şekil 1.8. Bir elektronun malzeme içinde geçerken ortamla olan etkileşimi.

Polaron Bağlanma Enerjisi (E_p): Organik yapıli malzemelerde yük transferi sırasında yerel değışiklikler meydana gelmektedir. Bu değışiklikler foto-kimyasal ya da elektro-kimyasal katkılanma ile HOMO ya da LUMO seviyelerinde fazlalık olarak yük oluşabilmektedir. İşte konjuge molekül yapısında meydana gelen lokal fazlalık yük çiftine *polaron* adı verilir[29]. Bununla birlikte hopping transport'un mobilitesi için önemli bir parametre vardır ki bu da polaron bağlanma enerjisi (E^{pol}) başka bir değışle nötr ya da iyonize bir molekülün relaksasyon (durulma) enerjisidir[30]. (Şekil 1.8)'te de görüldüğü gibi, hole malzeme içinde geçtiğı zaman yükler deforme olur. Kısacası,

yüklü bir parçacık malzeme içinde hareket ederken malzeme içindeki moleküllerin yük dengesini bozmaktadır. Başka bir ifadeyle yüklerde bir polarlama söz konusu olmaktadır. Bu durumda malzeme içinde parçacığın geçmesi için malzemenin yüke karşı oluşturduğu bu enerjiye de polaron-bağlanma enerjisi demek mümkündür.

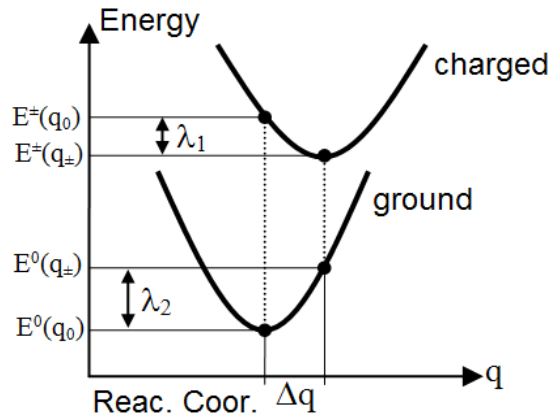


2.BÖLÜM

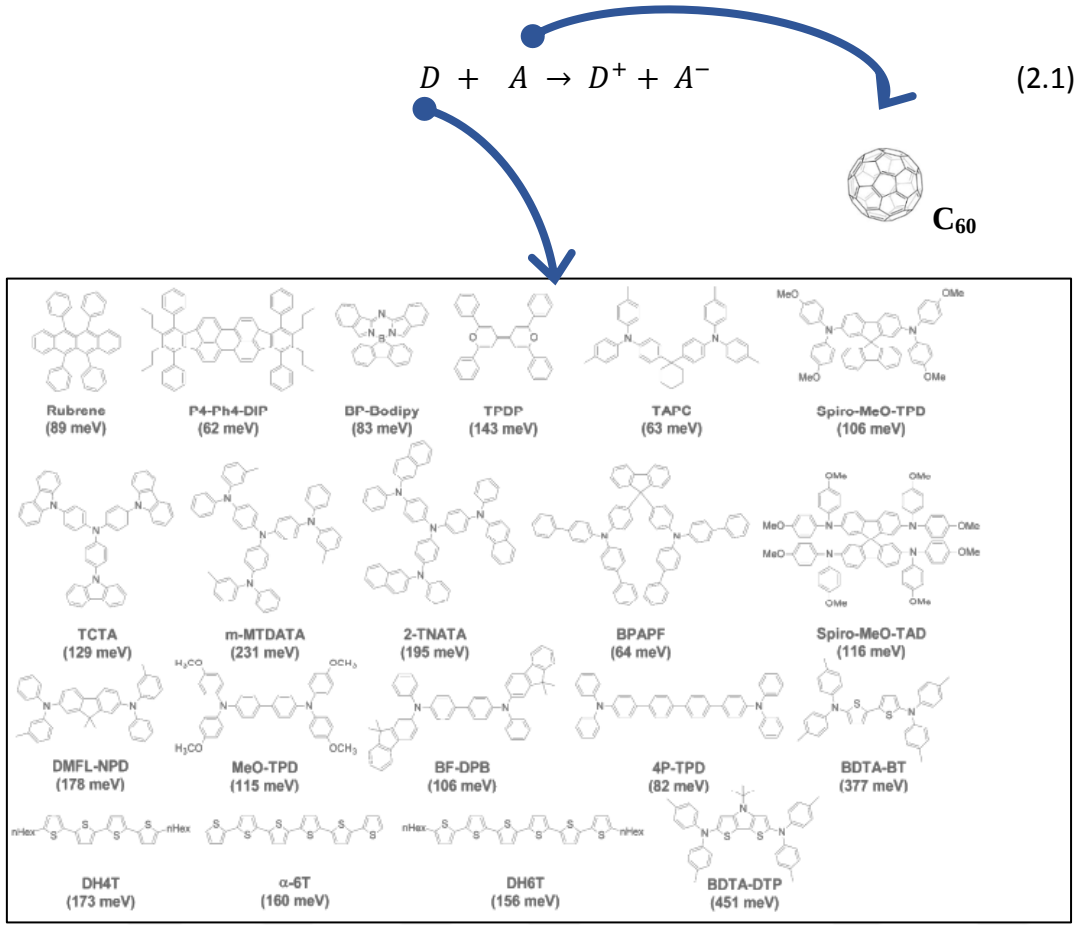
MATERYAL VE YÖNTEM

Yakın zamanda yapılan teorik çalışmalarda kullanılan yöntemler itibariyle, Yoğunluk Fonksiyoneli teorisi (DFT-Density Functional Theory) elektronik yapı teorisinde kimyasal hesaplamalar moleküler dizayn gibi uygulamalarda en popüler yöntemlerdendir. Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT), malzemelerin ve moleküllerin modern kuantum-kimyasal modellemesinde vazgeçilmez hale gelmiştir[31].

Organik yarı iletken malzemelerin yapısal özelliklerini tanımlamada büyük bir öneme sahip olan yük transfer reaksiyonu, malzemenin fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirlemede DFT yöntemi sıkça kullanılmaktadır. Yük transfer reaksiyonun sonucunda moleküllerin yapısal geometrilerindeki değişimleri nitel ve nicel olarak incelemek mümkündür. Bu incelemeyi hesapsal kimya (Computational Chemistry) sayesinde moleküllerin simülasyonunu da görmek mümkün olmaktadır. Organik yarı iletken fiziği ile ilgili bir araştırma konusu olarak bir tez konusunu ele alınması itibariyle (Şekil-2.2)'de 20 tane organik kristallerin polaron-bağlanma ve reorganizasyon enerjilerinin (λ) deneysel verileri mevcuttur. Bu kristallerin reorganizasyon ve polaron-bağlanma enerjilerini DFT yöntemlerin kullanılması teorik hesaplamalarla hassas tahminlerde önem rol oynar. Aşağıdaki tabloda 20 tane organik kristallerin seyreltik bir karışımda C_{60} (fullerene) molekülü ile reaksiyona girmesi ile organik kristalleri-Donor(D) ve C_{60} -Acceptor(A) arasındaki yük transferleri gözlenir.



Şekil 2.1.Yük transferinde organik kristallerin taban ve yüklenmiş durumlara ait potansiyel enerji eğrileri.



Şekil 2.2. 20 tane organik kristallerin Polaron-bağlanma enerjisi[7]. Sayılar relaksasyon enerjisini göstermektedir.

Şekil-1’de görüldüğü gibi hem D hem de A moleküllerin temel durumlarından yüklenmiş hallerine geçiş sürecinde enerji ve momentum uzayındaki geometri durumlarını göstermektedir. Moleküllerin enerji yüzeylerinden elektron/hole transport için E^{pol} ve λ parametreleri için,

$$E^{pol} = E^0(q_{\pm}) - E^0(q_0) \quad (2.2)$$

$$E^{pol} = E^{\pm}(q_{\pm}) - E^{\pm}(q_0) \quad (2.3)$$

şeklindeki ifadeye *four point* adı verilmektedir.

Yük-transfer olayında moleküllerin tasarımı (design) için λ parametresi çok büyük öneme sahiptir. λ parametresinin değerinin ayarlanması (azaltılıp-arttırılması) kimyasal sistemlerde rasyonel moleküler dizayn ile temel ilgi odağı haline gelmiştir[32].

$$\lambda = \lambda_1 + \lambda_2 \quad (2.4)$$

$$\lambda = \left[E^{\pm}(q_{\pm}) - E^{\pm}(q_{\pm}) \right] + \left[E^0(q_{\pm}) - E^0(q_{\pm}) \right] \quad (2.5)$$

şeklinde hesaplanmaktadır. Burada λ_1 ve λ_2 değerleri (2.2)'deki denklemleri ile aynı ifadeye eşit olmaktadır. Bu durumu *Harmonic Approximation* yaklaşımı ile açıklık getirilmiştir[4].

$$\epsilon_m(Q) = \epsilon_m^{(0)} + \sum_j V_m(j)Q_m(j) + \frac{1}{2} \sum_j M_j \omega_j^2 Q_m^2(j) \quad (2.6)$$

şeklindeki harmonik yaklaşım şekil 2.1'deki yüklü moleküllerin adiyabatik potansiyel enerji yüzeylerini göstermektedir. Dolayısıyla, moleküllerin hem taban durum hem de yüklü durumların polaron bağlanma enerjisi E^{pol} (Relaxation Energy),

$$E^{pol} = \lambda_{Relaxation} = \frac{1}{2} \sum_j M_j \omega_j^2 \Delta Q_j^2 \quad (2.7)$$

ifadesinde ΔQ taban durum ile yüklü durum geometrisi arasındaki yer değiştirmeyi vermektedir. Bununla birlikte teoriye göre moleküllerin reorganizasyon enerjisi λ_{Reorg} değeri, (2.5) 'deki ifade ile

$$\lambda_{Reorg} = \lambda_{rel}^1 + \lambda_{rel}^2 \quad (2.8)$$

sonucunda polaron-bağlanma enerjisi de,

$$E^{pol} = \frac{\lambda_{Reorg}}{2} \quad (2.9)$$

ifadesiyle de $\lambda_1 = \lambda_2$ eşit olmaktadır. O halde (2.4)'deki eşitlik de sağlanmış olmaktadır.

Bir sonraki kısımda E^{pol} ve λ parametrelerinin hesabı için gerekli olan DFT yöntemlerini tanıtacağız.

2.2.YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ (DFT)

Fizikte ve kuantum kimyasında kullanılmasıyla büyük bir beğeni kazanan DFT, teorik ve deneysel çalışmalara büyük bir aydınlatma yaparak bilim insanlarına önemli ölçüde yol göstermekle birlikte atomların, moleküllerin ve katıların elektronik yapıların hesaplamalarında günümüzde geniş bir yer almıştır[33, 34].

Bir molekülün sahip olduğu toplam enerji, meşhur Schrödinger denklemi (zamandan bağımsız, rölativistik olmayan) ile belirlenebilmektedir. Bu eşitlik kuantum kimyasının temelini oluşturmaktadır:

$$H\psi_i(\vec{r}, \vec{R}) = E_i\psi_i(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.10)$$

burada r elektronların, R atom çekirdeklerinin konum vektörünü temsil etmektedir. Hamiltoniyeni ise,

$$H = \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right\} = T + V \quad (2.11)$$

Bu denklemde H -Hamiltonyen operatörü, T sistemin kinetik enerjisi, V potansiyel enerjisidir. Bu durumda,

$$H = T + V \quad (2.12a)$$

$$H = \sum_{I=1}^N \frac{P_I^2}{2 M_I} + \sum_{i=1}^{N_e} \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i>j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{I>J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} \quad (2.12b)$$

şeklini alır. Dikkat edileceği üzere burada $3N_e+3N$ tane serbestlik derecesi bulunmaktadır. Bu haliyle bu denklemin bir çözümünü bulmak, bir iki basit sistemin dışında pratik amaçlar açısından imkansızdır. Yukarıda verilen çok parçacıklı sisteme ait çözümleri yaklaşık yöntemlerle elde etmek mümkündür. Bunlardan en meşhuru Born-Oppenheimer yaklaşımı ve bunun üzerine kurulmuş Hartree-Fock teorisidir. HF teorisi uzun yıllar yegane yöntem olarak kullanılmış olsa bir müddet sonra çeşitli problemlere uygulamada yetersiz olduğu görülmüştür. İşte böyle karmaşık ve kısmen yetersiz bir modele alternatif olarak yoğunluk fonksiyonel teorisi DFT devreye girmektedir. DFT, N -elektronlu bir sistemi tek cisim problemine dönüştürerek daha

sade bir şekilde ifade etme yaklaşımı vardır. Dolayısıyla, DFT çok-elektronlu bir dalga fonksiyonun yerine, elektron yoğunluğuna dayalı elektronik yapıların teorisidir[35]. Bir sonraki kısımda BO, HF ve daha sonra DFT yaklaşımları tanıtılmıştır.

2.2.1. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Elektronlar, çekirdeğe göre çok hızlı hareket ettiği için, çekirdeğin konumundaki değişikliklere anında tepki verirler. Çekirdek-elektron sisteminin kütle merkezi (KM) çekirdeğin üzerinde gibi düşünebiliriz. KM etrafında hareketi düşündüğümüzde çekirdeği hareketsiz olarak düşünebileceğimiz ortaya çıkar. Sabit konumlu olan çekirdekler için ve elektron hareketini tanımlayan dalga fonksiyonu yazmak mümkün olmaktadır.

$$\psi(\vec{R}, \vec{r}, t) = \Phi(\vec{R}, \vec{r})\varphi(\vec{R}, t) \quad (2.13)$$

$\Phi(R, r)$ elektron dalga fonksiyonu zamandan bağımsız bir fonksiyonu, $\varphi(R, t)$ çekirdek dalga fonksiyonu olup zamana bağlı Schrödinger denklemin çözüm fonksiyonudur.

2.2.2. Hartree ve Hartree-Fock Yaklaşımları

Hartree yaklaşımı, çok-cisimli elektronik dalga fonksiyonu, tek-elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı şeklinde yazılabileceğini söyler.

$$\Phi(\vec{R}, \vec{r}) = \Pi_i \varphi(\vec{r}_i) \quad (2.14)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}^i(\vec{R}, \vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (2.15)$$

$$V_{eff}^i(\vec{R}, \vec{r}) = V_n(\vec{R}, \vec{r}) + \int \frac{\sum_{j \neq i}^N \rho_j(\vec{r}') d^3 \vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2.16)$$

$$\rho_j(\vec{r}) = e |\phi_j(\vec{r})|^2 \quad (2.17)$$

etkin potansiyel, kendi-etkileşimleri önlemek için, yük yoğunluğu $\rho(r)$ üzerinden toplama yaparken $i \neq j$ şartı altında hesaplanır. Burada, $V_{eff}^i(R, r)$ potansiyeli i elektronu üzerine çekirdeklerin ve diğer elektronların ortalama etkisini temsil eder.

Hartree enerjisi,

$$E_{Hartree} = \sum_i^N \varepsilon_n + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' \quad (2.18)$$

ile verilir.

Buradaki 1/2 çarpanı elektron-elektron etkileşimlerini iki kez saymamızdan ötürü gelir.

Yük yoğunluğu ise,

$$\rho(\vec{r}) = e \sum_j^{occ} \rho_j(\vec{r}) \quad (2.19)$$

ile verilir.

Denklem (2.17)'deki birbirine bağlı diferansiyel denklemler, bir başlangıç dalga fonksiyonu ve bir takım varyasyon parametreleri üzerinden enerjinin minimizasyonu prensibi ile çözülebilirler. Buradan bulunan sonuç (2.18)'de yerine yazılarak SDD tekrar çözülür. Kendi-içinde tutarlı (öz-uyumlu) Hartree yaklaşımı olarak adlandırılan bu metot ile belirlenmiş bir limit dahilinde kendiyle-tutarlı (self-Consistent) bir dalga fonksiyonu elde edilebilir.

Hartree yaklaşımını iyileştirmek için elektronların bir fermiyon olduğu ve Pauli dışarlama ilkesine uyduğu göz önünde bulundurulur. Pauli dışarlama ilkesine göre, bir kuantum durumunda yalnız bir elektron bulunabilir. Bu nedenle, toplam dalga fonksiyonu antisimetrik Slater determinantı yapısında olur.

$$\Phi(R, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \phi_1(\vec{r}_1) & \cdots & \phi_1(\vec{r}_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(\vec{r}_1) & \cdots & \phi_N(\vec{r}_N) \end{bmatrix} \quad (2.20)$$

Hartree-Fock-Slater yaklaşımı olarak adlandırılan bu yaklaşımın en büyük eksikliği zıt spinli elektronların korelasyonunu içermemesidir[36]. Bu yaklaşım sayesinde elektronun dalga fonksiyonunun enerjisini taban durum enerjisine getirmektir. Dolayısıyla bunun için varyasyon yöntemi ile enerji minimize edilir.

2.2.3. Elektron Yoğunluğunun Fonksiyonel Teorisi (DFT)

DFT temelini iki makale teşkil etmektedir. Birincisi Hohenberg-Kohn tarafından 1964 yılında yazılan makale, ikincisi Kohn-Sham tarafından 1965 yılında yazılan makaledir. Daha önce de vurgulandığı üzere Schrödinger'in Dalga Mekaniği formülasyonu ancak hidrojen atomu veya serbest elektron gazı gibi basit sistemlerde tam olarak çözülebilirken, daha başka birçok kompleks durumda çözülmesi zor bir hal almaktadır. İşte DFT, elektron yoğunluğunu temel değişken kabul ederek, sistemin bütün fiziksel özelliklerini temel durum elektron yoğunluğundan hesap etmeye çalışarak, çok cisimli Schrödinger Denkleminde çözülebilir bir alternatif sunmaktadır.

2.2.3.1 Hohenberg-Kohn Formülasyonu

Hohenberg-Kohn formülasyonu iki teoreme dayanır:

Teorem I: Dış potansiyel, bir toplam sabiti dışında elektron yoğunluğu tarafından tamamen belirlenir. $\rho(r)$, $V(r)$ 'yi ve dolayısıyla temel durum dalga fonksiyonunu ve elektronik sistemin tüm Hamiltonyenini belirler. Diğer bir deyişle, $\rho(r)$ elektronik Hamiltonyen'den belirlenebilecek bütün fiziksel özellikleri içerir[37, 38].

Teorem II: Dalga fonksiyonları yerine temel durum yük yoğunluğu kullanılabilir. Dejenere olmayan temel durum için, minimum enerjiyi veren yük yoğunluğu, tekrarlı çözüm metodu uygulanarak bulunur. Bulunan yük yoğunluğu bize doğru temel durum yük yoğunluğunu verir[37, 38].

2.2.3.2 Kohn-Sham Denklemleri

Kinetik enerji terimini elektron yoğunluğu cinsinden yazmaya kalktığımızda karşımıza bir problem çıkar. Kinetik enerji operatörünün yerel olmayan karakterini, yerel yük yoğunluğu cinsinden ifade etmek problemlere sebep olmaktadır. Kohn ve Sham, birbiriyle etkileşen elektron sisteminin kinetik enerjisini, bu sisteme eşdeğer fakat etkileşmeyen elektron sisteminin kinetik enerjisi ile temsil etmişlerdir[38, 39]. Bu yaklaşım sonucunda,

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{s=1}^2 \sum_{i=1}^{N_s} |\varphi_{i,s}(\vec{r})|^2 \quad (2.21)$$

$$T[\rho] = \sum_{s=1}^2 \sum_{i=1}^{N_s} \left\langle \varphi_{i,s} \left| -\frac{\nabla^2}{2} \right| \varphi_{i,s} \right\rangle \quad (2.22)$$

Burada $\varphi_{i,s}$ 'ler tek elektron orbitalleri olup, etkileşimsiz sistem Hamiltonyen'inin en düşük mertebeli özfonksiyonlarıdır. Yani

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + v(\vec{r}) \right) \varphi_{i,s}(\vec{r}) = \varepsilon_{i,s} \varphi_{i,s}(\vec{r}) \quad (2.23)$$

denklemini yazılabilir.

Kinetik enerjinin yeni formu kullanılarak, yoğunluk fonksiyoneli

$$F[\rho] = T[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' + E_{xc}[\rho] \quad (2.24)$$

şeklinde yazılabilir. Bu ifade değiş-tokuş ve korelasyon etkileşimlerini yoğunluğun şimdilik yapısı bilinmeyen bir fonksiyoneli olarak alır. Böylece toplam enerji fonksiyoneli (Kohn-Sham fonksiyoneli),

$$E_{KS}[\rho] = T[\rho] + \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' + E_{xc}[\rho] \quad (2.25)$$

şeklinde ifade edilir. Bu şekilde yoğunluk fonksiyoneli Kohn-Sham orbitalleri cinsinden ifade etmiş oluruz. Kohn-Sham orbitalleri sabit bir yoğunluk bağ şartı altında kinetik enerjiyi minimum yapan orbitallerdir. Bu orbitaller problemin matematiğini basitleştirirler, fakat fiziksel olarak bir anlamları yoktur.

2.2.3.3. Değiş-tokuş ve Korelasyon Terimleri

Kohn-Sham denklemlerinde karşımıza çıkan $E_{xc}[\rho]$ terimi klasik hiçbir karşılığı olmayan *Değiş-Tokuş ve Korelasyon Enerjisi*'ni temsil etmektedir. Aynı zamanda değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyoneli olarak da tanımlanmaktadır[38]. Ancak, bu terimi tanımlamak gerçekten zor bir durumdur. Dolayısıyla yukarıda da bahsettiğimiz gibi Kohn ve Sham elektron yoğunluğunun denklemi şeklinde değil de tek-elektron

denklemleriyle oluşan denklem seti şeklinde çözülmesi gerekir. Daha basit bir ifade ile Kohn-Sham denklemleri,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = \epsilon_i \psi(\vec{r}) \quad (2.26)$$

şeklindedir. Burada bilindiği üzere ilk terim elektronların kinetik enerjilerini, $V(r)$ elektron-elektron arasındaki etkileşimden kaynaklanan potansiyeli, $V_H(r)$ terimi Hartree potansiyeli olup Kohn-Sham denklemlerinde hem elektron yoğunluğunun ifadesinde hem de tek-elektronun bir parçası olarak geçmektedir. Dolayısıyla kendisiyle-etkileşme hatası olarak tanımlanmaktadır[36, 38]. Bu hata fiziksel değil, matematiksel olup Kohn-Sham denklemlerinde bulunan $V_{XC}(r)$ ile düzeltilmektedir. $V_{XC}(r)$ terimi de tek-elektron denkleminde değiş-tokuş korelasyon enerjisinin fonksiyonel türevi olarak tanımlanmaktadır.

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}(\vec{r})}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (2.27)$$

Değiş tokuş (exchange) elektron-elektron etkileşmesinde kuantum mekaniksel dalga fonksiyonunun antisimetrikliğinden kaynaklanan enerjidir.

$$E_{XC} = E_X + E_C \quad (2.28)$$

Hartree-Fock yaklaşımı, elektronik dalga fonksiyonunu bir tek determinant ile verdiği için tam olarak bir teori değildir. Çünkü tek bir determinant, elektronların sistemi için dalga fonksiyonlarının ancak bir alt setini oluşturabilir. Bunun olabilmesi için ancak etkileşmeyen elektronlar sisteminde mümkündür. Gerçek sistemlerde elektronların hareketleri, öz-uyumlu alanın tanımladığı ortalama alanındakinden daha uyumlu olduğu için Hartree-Fock yaklaşımında bulunmayan etkileşim enerji korelasyon enerjisi olarak adlandırılır[40]. Korelasyon enerjisi,

$$E_C = E_0 - E_{HF} \quad (2.29)$$

şeklinde ifade edilir. Burada E_{HF} Hartree-Fock enerjisi, E_0 (exact) taban durum enerjisidir. Hartree-Fock varyasyonel metotla hesaplandığından her zaman $E_{HF} \geq E_0$ eşitsizliği geçerlidir. Bundan dolayı korelasyon enerjisi negatif alınır.

2.2.3.4. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA)

LDA katı hal fiziğinde kullanımı yaygındır[41]. Kohn-Sham denklemlerinde $E_{XC}[\rho(r)]$ terimi bilinmediğinden dolayı yaklaşımlarla ifade edilmeye çalışılmıştır. Her bir konumda bulunan değiş-tokuş korelasyon potansiyelini belirli bir noktada bulunan elektron gazının potansiyeli olarak tanımlamaktadır[38, 42]. Bu yaklaşım, değiş-tokuş enerjinin fonksiyoneli olan $E_{XC}[\rho(r)]$ yi tanımlamak amacıyla kullanılır. Bu yaklaşıma Yerel yoğunluk yaklaşımı diye adlandırılır. Bu yaklaşım Kohn-Sham denklemlerini tam vermekte olup, Schrödinger Dalga Denklemleri'nde (SDD) gerçek (exact) diğer bir deyişle tam değiş-tokuş korelasyonu kullanmadığımız için SDD yi tam olarak çözememektedir.

$$V_{XC}^{LDA}(\vec{r}) = V_{XC}^{elektron\ gazı}[\rho(\vec{r})] \quad (2.30)$$

LDA yaklaşımının hesaplamalardaki kolaylığı ve doğru sonuçlar vermesi önemli ölçüde kullanım açısından yaygın hale gelmiştir. Bunun nedeni de, temel durum özellikleri (örgü sabiti, hacim modülü vb.) açıklamak için son derece kullanışlı bir yaklaşımdır. Ancak, atom molekül hesaplamalarında temel durum özelliklerin saptanmasındaki kullanım kadar aktif değildir. LDA katı malzemelerde uygulanması idealdir. Çünkü katılarda değerlik elektron serbest bir şekilde değişmektedir. Ancak, atom ve moleküllerde elektron yoğunluğu genellikle yavaş değişmemektedir. Bu yüzden LDA atom ve moleküllerde özelliklerin hassas tahmini konusunda yetersizdir[38].

LDA'nın bir takım eksiklikleri de vardır: DFT, temel durum seviyelerini ele aldığından dolayı uyarılmış enerji durumları yalıtkan ve yarıiletkenlerde yasak bant aralıkları mevcut gerçek değerinin altındadır. Örgü sabitleri gerçek değerinin altında oluyorken, kohesif (yapışık) enerjiler gerçek değerinin üzerinde bir sonuç vermektedir.

2.2.3.5. Genelleştirilmiş Gradyen Yaklaşımı (GGA)

Yerel yoğunluk yaklaşımının (LDA) başarısı ve geliştirilmesi sonucu Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı'nın(GGA) oluşmasına imkan sağlamıştır. 1990'larda kuantum-kimyasal yöntem olarak benimsenmiştir[43, 44]. Bu yaklaşımda yavaş değişen elektron yoğunlukları için ele almıştır. Dolayısıyla elektron yoğunluğu lokalize olmayıp daha genel bir uzaysal değişim gösterir. Bu yüzden her noktada mevcut olan elektron

yoğunluğunu ρ , aynı zamanda elektron yoğunluğunun gradyenti $|\nabla \rho|$ ifadesi de hesaplamada dahil edilmesi gerektiği fikrini temel almaktadır[38, 44]. O halde denklem,

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho, |\nabla \rho|] dr \quad (2.31)$$

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] \cong \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] F[\rho(\vec{r}), |\nabla \rho|] dr \quad (2.32)$$

ifadesinde $\varepsilon_{xc}[\rho]$ terimi homojen bir sistem için değiş-tokuş korrelasyon enerjisidir. $F_{xc}[\rho]$ ifadesi de elektron yük yoğunluğu yanında aynı zamanda gradyentin fonksiyoneliidir. Aynı zamanda bir düzeltme fonksiyonudur. Farklı şekillerde düzeltme fonksiyonlar tanımlanmıştır. Özellikle, Perdew, Burke, Emerhof'un birlikte çalışıp geliştirdikleri PBE kullanılmıştır. Bu yaklaşım yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak, bir takım eksiklikleri de vardır. Moleküllerin bağ uzunluklarını ve toplam enerjiyi yerinde tahmin etse de birçok sistemde GGA, LDA'dan daha iyi sonuç vermez.

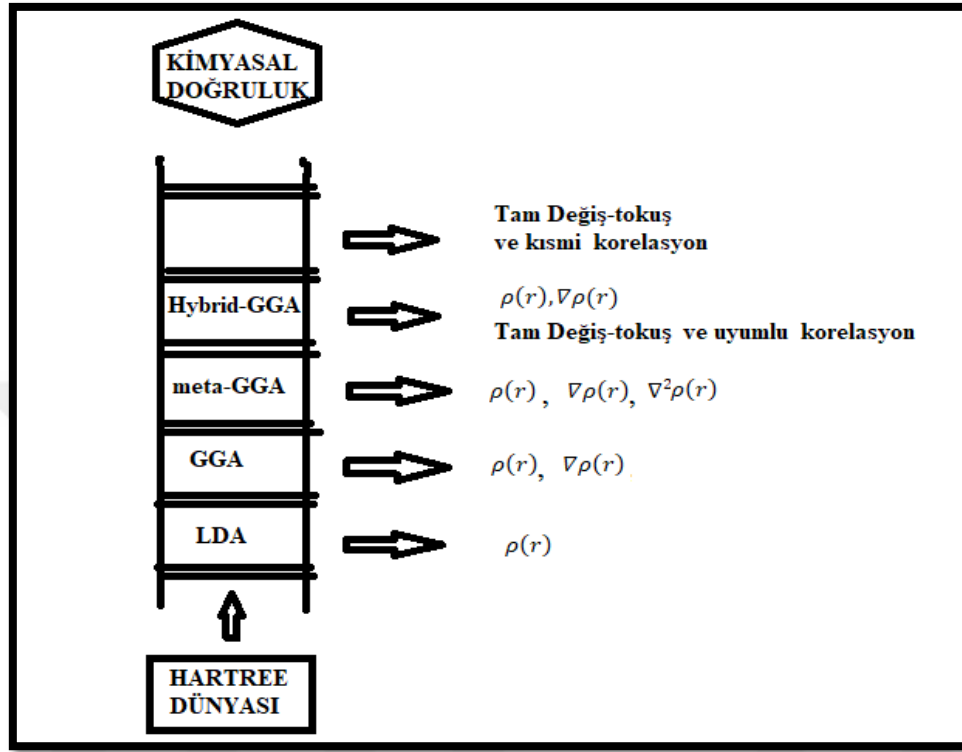
2.2.4.FONKSİYONEL ÇEŞİTLERİ

Kohn-Sham (KS) denklemlerini çözmek için bir takım yaklaşımlar yapılmıştır. Hartree-Fock teorisinde görülen ve KS denkleminde var olan $E_{xc}[\rho]$, özellikle bu enerjiyi iyileştirmek için çeşitli yaklaşımlar öne sürülmüştür[45]. Bu yaklaşımlar (LDA, GGA vb.) bazı sistemlerde uygun olup bazı sistemlerde de başarısız olmuştur. Yaklaşımlardan yola çıkarak ele aldıkları malzemelerin özelliklerine göre değiş-tokuş korelasyon enerjisini SDD çözümü için çeşitli fonksiyoneller geliştirilmiştir. Bu gelişmelerin öncüsü B3 parametresine sahip Becke' dir[46].

2.2.4.1. DFT Fonksiyonelleri

GGA yaklaşımı üzerinde çalışmalar devam etmiştir. Perdew, Burke, Emerhof birlikte çalışarak geliştirdikleri PBE, LDA'da kullanılan parametrelerin dışında başka parametreler olmayıp hatta daha gelişmiş halidir. Bunun yanında Perdew ve Wang'ın geliştirdiği Perdew-Wang 91 (PW91) fonksiyoneli ve PBE fonksiyoneli değiş-tokuş korelasyon özelliklerini TAM olarak sağladığı için saf (pure) fonksiyonellerdir[38, 43, 44, 47].

Ancak, yine de GGA yaklaşımının bazı özellikler itibariyle eksikleri vardır. Perdew DFT fonksiyonellerini adım adım değiş-tokuş korelasyonun uyumlu hale gelmesi için (Şekil 2.3)'deki Jacob's Ladder benzetmesiyle devam etmiştir.



Şekil 2.3. Jacob's Ladder: Yakup peygamberin dünya ve cennet arasında basamak basamak yükselen merdivenini Perdew'in DFT fonksiyonellerini sınıflandırdığı şematik gösterimi[38, 43, 48].

DFT fonksiyonel merdiveninde üçüncü basamakta yer alan $\rho(r), \nabla\rho(r)$ ve $\nabla^2\rho(r)$ ifadelerden elde edilen meta-GGA fonksiyonelleri ile tanımlanmaktadır. Halbuki KS orbitallerin kinetik enerji yoğunluğu,

$$\tau(r) = \frac{1}{2} \sum_{\text{dolu durumlar}} |\nabla\varphi(\vec{r})|^2 \quad (2.33)$$

şeklinde ifade edilmektedir. $\tau(r)$, elektron yoğunluğunun laplasyeni gibi aynı fiziksel özellikleri içermektedir. Oldukça avantajlı durumdadır. Dolayısıyla meta-GGA fonksiyonellerinde $\nabla^2\rho(\vec{r})$ yerine $\tau(\vec{r})$ de kullanılabilir[38]. Buradan şu anlaşılıyor ki, elektron yoğunluğunun yanında etkileşmeyen kinetik enerji yoğunluğu da

işin içine girmektedir. Tao-Perdew-Staroverov-Scuseria (TPSS) fonksiyoneli de teorik bir meta-GGA fonksiyoneli örneğidir.

2.2.4.2. Hybrid Fonksiyoneller

Bilindiği üzere DFT, termokimyasal kinetik enerjiler ve termokimya için oldukça geniş bir kullanıma sahiptir. Bununla birlikte hybrid-DFT ise lokal olmayan Hartree-Fock'un değiş-tokuş korelasyon enerjilerinin tek-elektronlu hamiltonyende yoğunluk fonksiyonellerle birleşmesiyle DFT metotların alt kümesini oluşturan karma fonksiyonellerdir[49]. Bu fonksiyonelin en önemli özelliği lokal olmamasıdır. Elektron yoğunluğunun belirli bir konumda bulunmamasıdır. Dolayısıyla, KS denklemlerin çözümü için elbette nümerik anlamda zorluk teşkil etmektedir.

$$E^{değiş-tokuş}(\vec{r}) = -\frac{1}{2\rho(\vec{r})} \int d^3 \vec{r}' \frac{|\sum_{dolu durumlar} \varphi_i^*(\vec{r}') \varphi_i^*(\vec{r})|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2.34)$$

Yukardaki denklemin özelliği yerel olmamasıdır.

Bir GGA fonksiyonelleriyle birlikte tam değiş-tokuş enerjisinden gelen katkıları içeren fonksiyoneller hybrid fonksiyoneller olarak sınıflandırılmaktadır. Bu sınıflandırmanın en yaygın ve popüler olanı da B3LYP fonksiyoneli. Bu fonksiyoneli şu şekilde yazmak uygun olacaktır.

$$V_{XC}^{B3LYP} = V_{XC}^{LDA} + \alpha_1 (E^{değiş-tokuş} - V_X^{LDA}) + \alpha_2 (V_X^{GGA} - V_X^{LDA}) + \alpha_3 (V_C^{GGA} - V_C^{LDA}) \quad (2.35)$$

Burada V_X^{GGA} , Becke 88 değiş-tokuş fonksiyoneli olup, Axel D. Becke tarafından 1988 yılında fonksiyoneli geliştirmiştir[50, 51]. V_C^{GGA} Lee-Yang-Parr korelasyon fonksiyoneli. Bunun yanında α_1, α_2 ve α_3 nümerik parametreler olup bağ uzunluğu, oluşum enerjisi gibi moleküler özellikler için fonksiyonelin performansını optimize etmek amacıyla ampirik değerlerdir[52].

B3LYP fonksiyoneli oldukça kullanışlı bir fonksiyoneldir. Özellikle, küçük moleküllerin özelliklerini tahmin etmede son derece güzel sonuçlar vermektedir. Ancak, katı malzemelerde B3LYP düzgün yoğunluk limitini sağlayamamaktadır. Bu yüzden B3LYP fonksiyonelinin özellikle katı metaller için iyi tahminler yapması beklenemez.

Ayrıca lokal olmayan fonksiyoneller hybrid-GGA, hybrid-meta GGA ve aynı zamanda çift hybrid fonksiyonellerde içermektedir[53].

2.2.4.3.Minnesota Fonksiyonelleri

Meta-GGA fonksiyonelleri elbette ki GGA fonksiyonellerin eksiklerini tamamlama ve hatalarını düzeltme yönünde yapılan bir çalışmanın ürünüdür. Özellikle “Öz Etkileşim Hatası (Self interection Error)” gibi[34, 54]

Minnesota fonksiyonelleri 2005 yılında Minnesota’da D. Thrular ve çalışma arkadaşları tarafından geliştirilmiştir[45]. Mxy ifadesinde xy harfleri 20xy anlamına gelmektedir. M harfi de Minnesota ya da meta’ dan gelmektedir. Minnesota fonksiyoneller 1 tane meta-GGA (M06-L), 2 tane NGA (M11-L ve MN12-L), 7 tane hybrid-meta GGA (M05, M05-2X, M06-HF, M06, M06-2X, M08-HX VE M08-SO) fonksiyonellerden oluşmaktadır[55]. Bu fonksiyonellerin geliştirilmesi kimyasal verilere göre düzenlenmiş ve ona göre parametrelendirilmiştir[45]. Dolayısıyla, her bir fonksiyonelin malzeme özelliğine göre kullanılması uygundur.

i.M05, metal içeren moleküllerdeki kimyasal reaksiyon bariyer yükseklikleri ve bağ enerjileri için daha hassas sonuçlar elde edildiği gösterilmiştir. M05-2X fonksiyoneli, M05’in HF değiş-tokuş değiş-tokuş X yüzdesi hemen hemen 2 katı yüksekliğindedir. Enerjistik özellikler açısından geçiş metalleri içeren birçok sistem için M05-2X fonksiyoneli M05’ten daha kötü performans göstermektedir. Sebebi de elbette ki X’in artmasıyla birlikte geometriyi ve titreşimi daha kötü hale getirmesinden kaynaklanmaktadır.

ii. M06 fonksiyonel ailesi de içerdiği HF değişim yüzdesine göre farklı performanslar sergilemektedir. M06-L fonksiyoneli lokal fonksiyonel olduğu için HF değişimi yoktur. M06, HF değişiminin %27’sine sahip Hybrid-meta GGA fonksiyoneli olup termokimyasal, termokimya ve reaksiyon kinetiği de dahil olmak üzere kimyada güzel sonuç vermektedir. Ancak, geçiş metalleri içeren sistemlerinde M06’dan daha iyi performans gösteren ve %54 lük HF değişim yüzdeliği olan M06-2X hybrid-meta GGA fonksiyoneli. Bunun yanında M06-HF fonksiyoneli de %100 HF değişimli olup meta-GGA fonksiyoneli. Bu 4 fonksiyonel yük transfer geçişlerinde kendiliğinden

etkileşim hatasının ortadan kaldırılması büyük önem taşımaktadır. Bu yüzden spektroskopik özellikleri hesaplamak için uygundur[56]. Bunun yanında meta-GGA fonksiyonellerin de bir takım yetersiz olduğu durumlar vardır. Meta-GGA fonksiyonelleri, numerik performansları açısından GGA'ların performansına henüz ulaşamamıştır[34, 57].



3-BÖLÜM

BULGULAR VE TARTIŞMA

Gerek malzeme gerekse elektronik dünyasında fiziksel ve kimyasal yapılarının mekanizması elektronların/yüklerin hareketi ile oluşmaktadır. Aynı şekilde organik malzemelerin çalışma mekanizmasında da elektron/hole transferi sayesinde meydana geldiği bilinmektedir. Yük transferi boyunca malzeme içinde hareket eden elektron/hole, komşu elektronlarla etkileşimi ile bir takım kuantum kimyasal değişimler söz konusudur. İşte bu yük transferi sayesinde organik moleküllerin polaron bağlanma enerjileri ve reorganizasyon enerjilerinde de değişim olmaktadır.

$$D^+D \rightarrow D D^+ \quad (3.1)$$

Yukarda bir molekülün hole(deşik) transferini gösteren reaksiyonunu temsil etmektedir. Bu reaksiyonda 4 durum mevcuttur. Yükün hareketi sonucunda etrafındaki komşu nötr molekülle etkileşimi sonucu kendisinin nötr duruma ve etkileştiği molekülün de yüklü duruma geçmesi reaksiyonudur. Dolayısıyla,

$$E^{pol} = E^0(q_{\pm}) - E^0(q_0) \quad (3.2)$$

$$E^{pol} = E^{\pm}(q_{\pm}) - E^{\pm}(q_0) \quad (3.3)$$

şeklindeki ifadeye *four point* demiştik. Her bir molekülün nötr ve yüklü bu 4 durumunun enerjilerini öğrenmek için güzel bir yöntemdir.

3.1.Organik Moleküllerin Geometrik Optimizasyonu

Optimizasyon kelime anlamı olarak yabancı olmadığımız bir tanımdır. Bir sistemi en ideal duruma getirmek demektir. Geometrik optimizasyon ise herhangi bir kristalin ya da molekülün en kararlı duruma geçmesi başka bir deyişle taban durumuna (ground state) geçmesi için moleküler yapının geometrisini bulmak anlamına gelir.

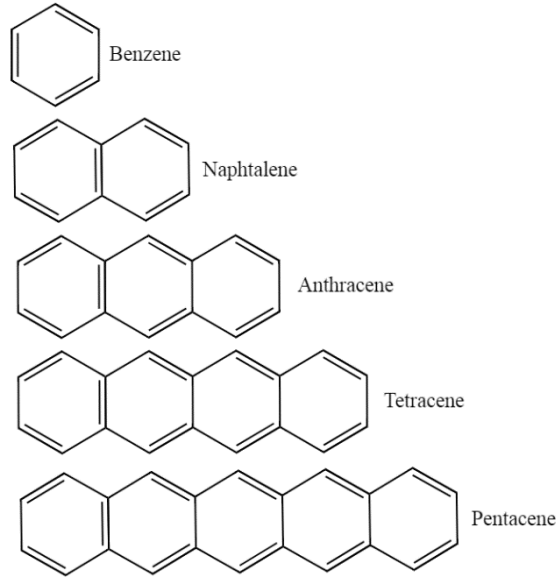
3.2.Yöntem

Yakın zamanda *Vandewal vd.* organik yarı iletkenlerin polaron bağlanma enerjilerini sistematik bir şekilde 20 molekül (Şekil 2.2) için deneysel olarak belirlemeyi başarmıştır[7]. Bu deneysel verileri elde etmek için hesaplamada kullandıkları DFT

metodu olan B3LYP hibrit fonksiyoneli ve 6-311G(d,p) baz seti yöntemine karşılık biz de hassas tahminleri elde etmek için şu şekilde yöntem kullandık. Öncelikle, *i.*DFT metoduna dayalı pure (saf)-fonksiyonellerinden başlayarak, *ii.* Adeta Jacob's Ladder'i tırmanarak hibrit fonksiyonelleri uygulayıp, *iii.* Devamında meta-hibrit fonksiyonelleri kullanarak, Minnesota fonksiyonelleri olan DFT metodların performanslarını tespit ettik. Bu DFT metodolojisini başlangıçta basit sistemler (Şekil-3.1) olan polyacenes grubuna uyguladık.

3.3.Sonuçlar

Bu çalışmada öncelikli olarak amacımız, 20 molekülün sistematik bir şekilde elde edilen polaron-bağlanma ve reorganizasyon enerjilerinin deneysel verileri ışığında, farklı DFT fonksiyonelleri uygulayarak organik moleküllerin relaksiyon ve reorganizasyon enerjilerini hassas bir şekilde tahmin etmektir.



Şekil 3.1. Acene Grubu

Acene grubu (Şekil 3.1)'de karbon yapılı moleküller olan acene grubunda (Tablo 3.1) gösterilen değerler ışığında şu şekilde bir açıklama yapmak yerinde olacaktır. Bu sistemlerin reorganizasyon enerjilerin deneysel değerlerine karşılık sistematik bir şekilde DFT metodlarını uyguladık. Devamında hesaplamalar sonucunda sistemlerin polaron-bağlanma enerjilerini elde ettik. Değerlere bakıldığında özellikle pure-DFT fonksiyonellerin sonuçları deneysel verilere kıyasla beklenin çok altında çıkmıştır

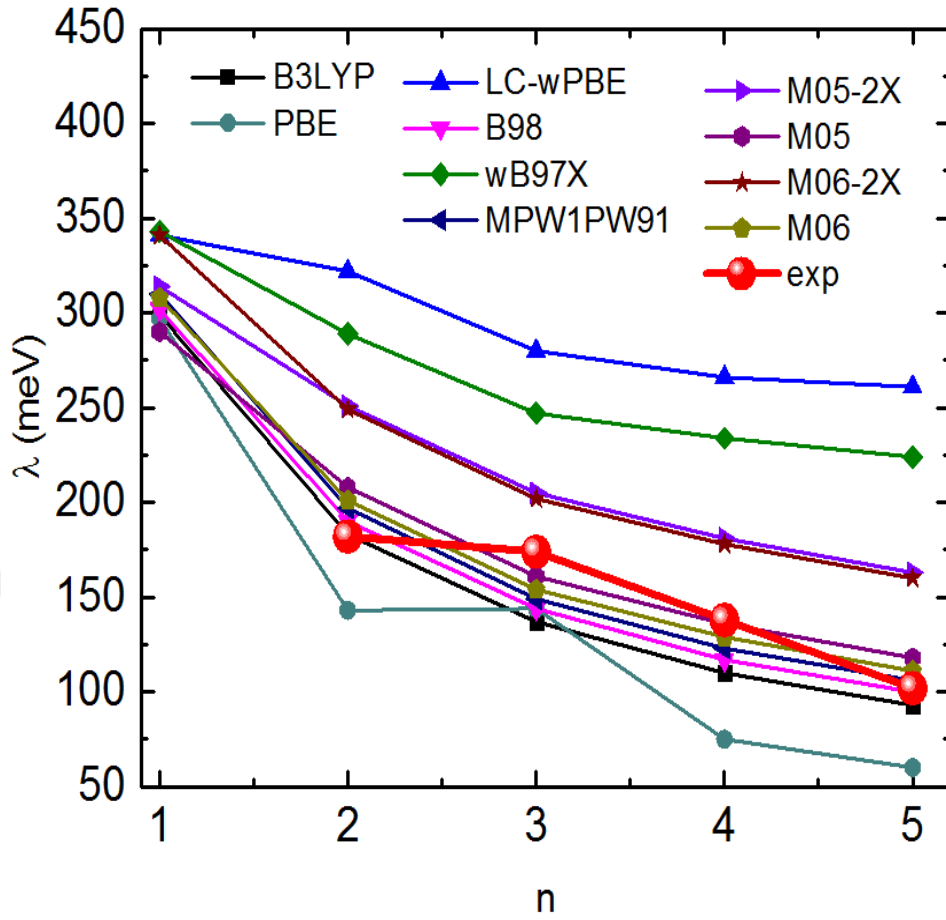
SİSTEMLER	λ_{Exp}	Epol (meV)	B3LYP	PBE	LC-wPBE	B98	wB97X	MPW1PW91	M05-2X	M05	M06-2X	M06
BENZENE	-	λ_1	149	70	172	151	171	155	159	144	172	152
		λ_2	149	71	169	151	172	155	155	146	169	156
NAPHTALENE	182	λ_1	93	56	160	94	142	98	124	103	123	100
		λ_2	94	58	162	96	147	99	127	105	126	101
ANTRACENE	174	λ_1	70	48	139	71	122	74	101	80	100	77
		λ_2	71	49	141	73	125	75	104	81	102	77
TETRACENE	138	λ_1	56	37	131	58	114	61	89	67	88	64
		λ_2	58	38	135	59	120	62	92	69	90	65
PENTHACENE	102	λ_1	48	29	128	49	110	52	80	58	79	55
		λ_2	49	31	133	51	114	54	83	60	81	56

Tablo 3.1. Acene grubunun tabloda da görüldüğü gibi her bir sistem için λ_1 ve λ_2 relaksiyon enerji değerlerini 10 tane fonksiyonellerle sistematik bir şekilde değerlerini bulduk. λ_{Exp} değeri acene grubunun deneysel değerlerini göstermektedir.

Yine Tablo 3.1’de görüldüğü gibi özellikle B3LYP, MPW1PW91 gibi hybrid-GGA fonksiyonellerin değerleri deneysel verilerle uyumlu olduğunu görmek memnun edicidir. Bununla beraber LC-wPBE ve wB97X fonksiyonellerin değerleri deneysel değerlerin çok çok üstünde sonuçlar elde ettik. Bunun sebebi de bu tip fonksiyoneller özellikle kompleks moleküllerde daha uyumlu sonuçlar vermektedir. Çünkü, yapısında bulunan “w” uzun-mesafeli düzeltme (long-range corrected) parametresinden dolayı beklenin üstünde değerler sergilenmiştir. Bu fonksiyonellerin Spiro-OMe-TAD gibi büyük moleküllerin hole transport mekanizmasında önemli bir rol aldığı ile ilgili yakın zamanda Brédas vd. çalışmalarında rapor etmiştir[58].

Minnesota fonksiyonellerinde de polaron-bağlanma enerjileri beklenenin çok üzerinde değerler çıkmıştır. Bu veriler ışığında (şekil 3.2) grafiğinde görsel anlamda fonksiyonellerin n-halka sayısının artmasına bağlı olarak deneysel değerlere göre değişimleri gösterilmektedir.



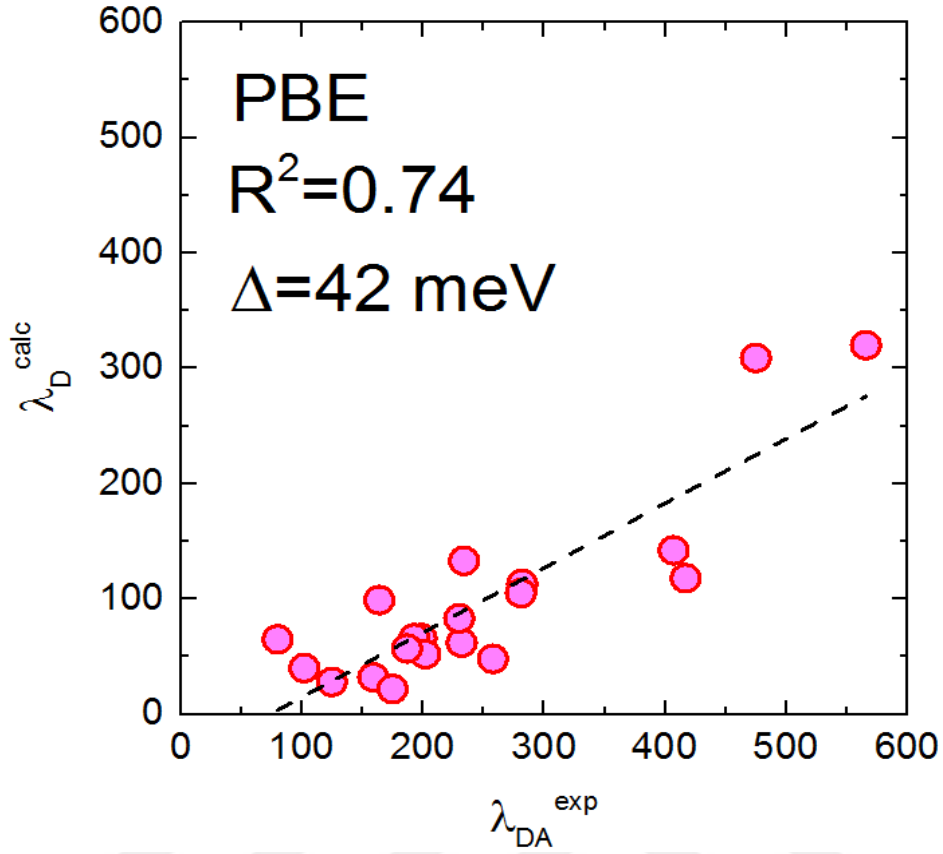


Şekil 3.2. Acene grubunun deneysel verilerine karşılık farklı fonksiyonellerine göre reorganizasyon enerjilerinin karşılaştırılarak gösterilmektedir.

Acene grubunun halkalarının artmasıyla birlikte (Şekil 3.1) görüldüğü gibi molekül yapısında halka sayılarına bağlı olarak bağ sayılarının artmasına neden olmaktadır. (Şekil 3.2)'deki grafikte de görüldüğü gibi halka sayılarının artışı ile birlikte reorganizasyon enerjisinin düştüğünü görmekteyiz. Bunun yanında grafikte fonksiyonellerin davranışlarını gözlemlediğimiz zaman pure-fonksiyonellerin (PBE vb) reorganizasyon enerji (λ) değerleri deneysel verilerin altında görülmektedir.. Hibrit-fonksiyoneller pure fonksiyonellere nazaran daha iyi sonuçlar göstermektedir. Özellikle B3LYP fonksiyoneli bu kristaller için oldukça ideal bir fonksiyoneldir. Bunun sebebi elbette hibrit-GGA yaklaşımı sayesinde Kohn-Sham denkleminde uygulanan tam (exact) değiş-tokuş ve öz-uyumlu korelasyondan dolayı sonuçlar da oldukça elverişlidir. Fakat, LC-wPBE (long-range-corrected, w-separation parameter) ve wB97X hibrit

fonksiyonellerin sonuçları beklenenin çok üzerinde çıkmıştır. Bu fonksiyoneller genellikle π -konjuge moleküllerin zincir-bağ uzunluklarına bağlı olarak % 100 HF (Hartree-Fock) değiş-tokuş enerjisini içermektedir[59]. Ayrıca, meta-GGA yaklaşımı ile D.Thrular ve çalışma arkadaşları [49] Minnesota fonksiyonelleri dediğimiz M06-2X ve M05-2X fonksiyonellerin grafik üzerindeki değeri dramatik bir şekilde yüksek çıkmıştır. Fonksiyonellerin HF değişimi yüzdeliklerindeki X payından dolayı geometri ve titreşiminde bu farklılıkları daha fazla sergilemiştir. Hibrit-fonksiyonellerde elektronlar lokal olmamasıyla birlikte meta-hibrit-GGA fonksiyonellerin lokal olmayan elektron yoğunluğunun yanında lokal etkileşmeyen (noninteracting) kinetik enerji yoğunluğunu da içermektedir.

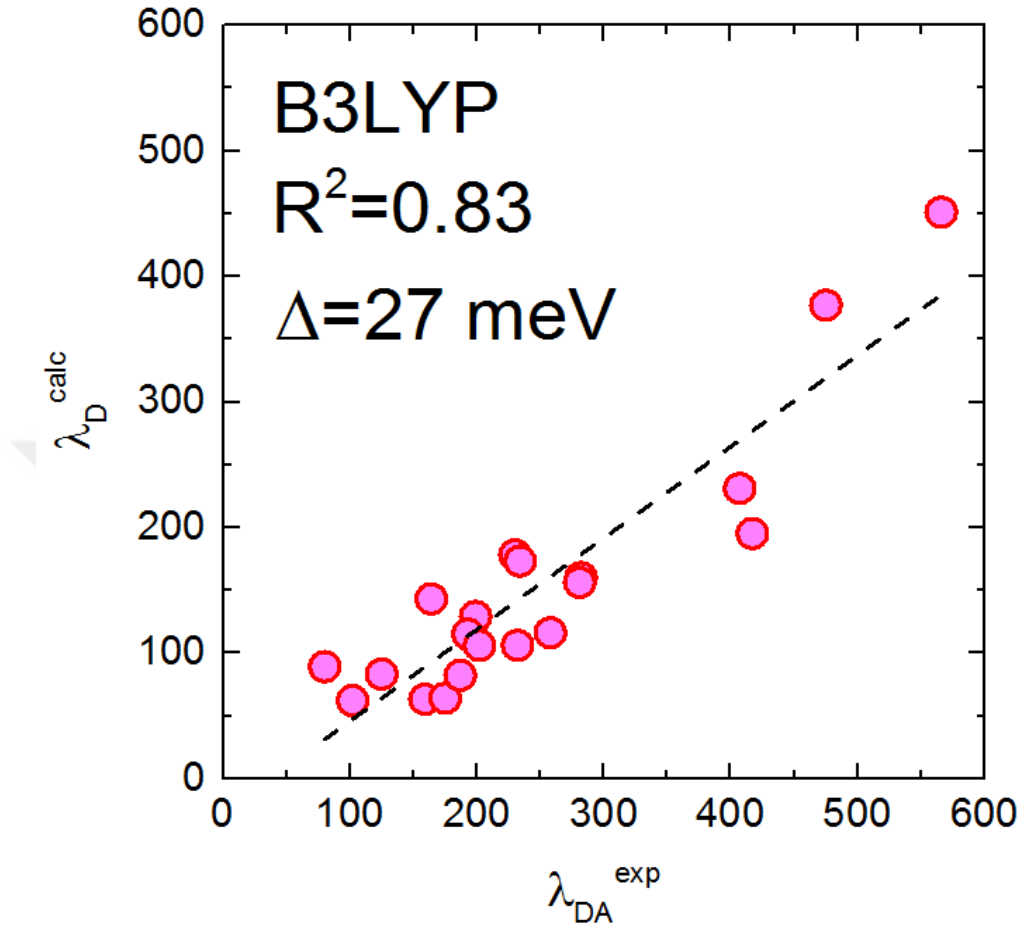
Basit sistemler için elde ettiğimiz sonuçlar son derece ilgi çekicidir. Aynı yöntemle daha kompleks yapılar için uyguladık. Her bir molekülü pure, hibrit meta-hibrit olan Minnesota fonksiyonelleri için uyguladık. Grafiklerde Δ ve R^2 değerleri mevcuttur. ($\Delta = \lambda_{DA}^{exp} - \lambda_D^{cal}$) olup, λ_D^{cal} bizim kendi hesaplamalar sonucunda bulduğumuz değerlerdir. λ_{DA}^{exp} değeri de deneysel verilerdir. Burada, R^2 istatistiksel matematikte belirlilik katsayısı olarak bilinir ve elde edilen verilere uydurulacak bir doğrunun ne kadar güvenilir olduğunu, yani elde ettiğimiz sonuçlar için, deneysel veriler ile teorik hesaplamaların arasındaki “korelasyonu” belirler. $R^2=0$ durumu deneye teori arasında hiçbir ilişki olmadığını $R^2 \sim 1$ durumunun ise deneye teori arasında çok sistematik bir ilişki olduğunu gösterir.



Şekil 3.3. Moleküllerin D(donor) ve A(acceptor) yük-transferi sonucunda reorganizasyon enerjilerinin donörün λ_D^{calc} değeri ile $\lambda_{DA}^{\text{exp}}$ deneysel değerini PBE pure-fonksiyoneli yönteminin sonucunu gösterilmektedir.

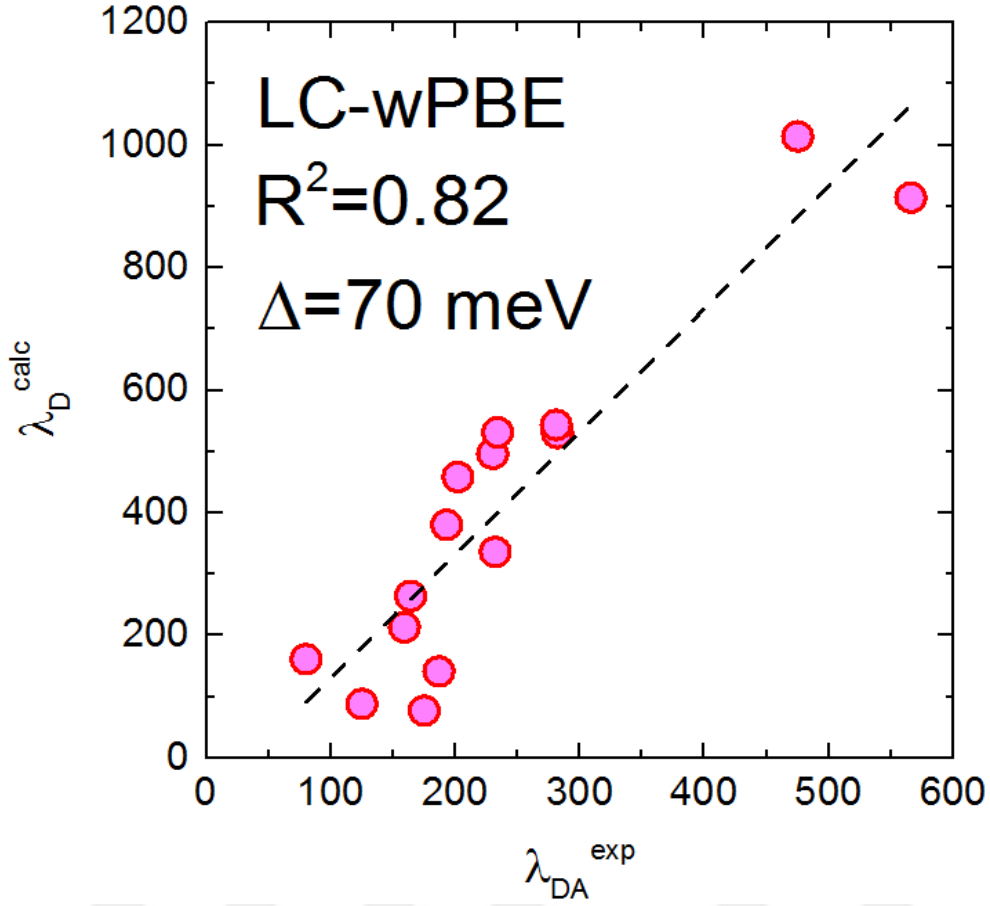
Önce, PBE fonksiyoneli kullanarak λ_D değerlerinin hesaplayıp deneysel olarak belirlenen λ_{DA} değerleri ile karşılaştırdık. Sonuçlar Şekil 3.3’de gösterilmektedir. Burada, Δ değeri verilere uydurulan doğrunun yatay ekseni kestiği noktaya karşı gelmektedir. Grafikte de görüldüğü gibi λ_D değerleri yaklaşık 30meV ile 350meV arasında değişmektedir. Bu değerler farklı moleküllere karşı gelen farklı λ_D değerleridir. Örneğin, Rubrene molekülünün PBE ile tahmin edilen λ_D değeri 66 iken, spiro-OMe-TPD molekülünün değeri 106meV’dir. Diğer taraftan, BDTA-DTP molekülünün λ_D değeri 464meV olarak tahmin edilmiştir. Buradan da, λ_D değerinin molekülden moleküle çok fark ettiğini görmekteyiz. PBE fonksiyoneli için $R^2 = 0,74$ değerindedir ve bu Tablo 3.1’te verilen değerlere benzer şekilde uyumlu sonuçlar vermektedir.

Buradan şu anlaşılıyor ki, PBE pure fonksiyoneli basit sistemlerde olduğu gibi kompleks sistemlerde de beklenenin altında sonuç vermektedir.



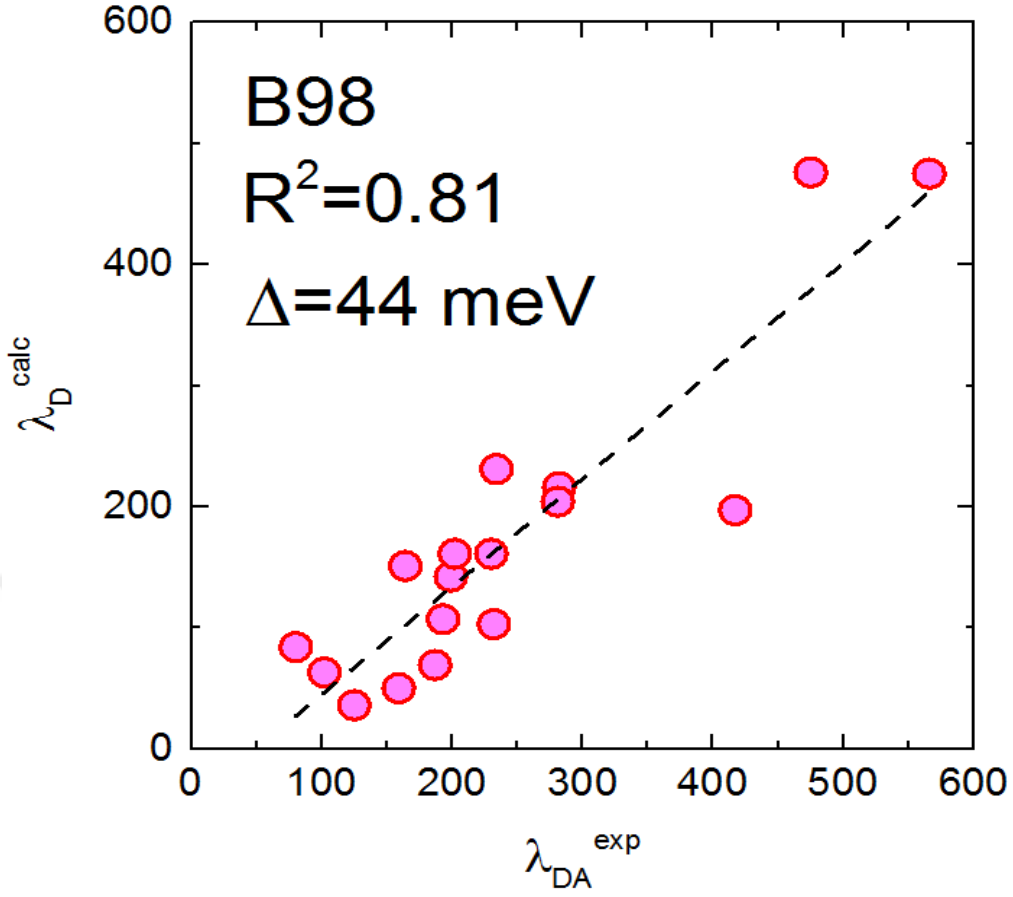
Şekil 3.4. Yük-transferi sonucunda reorganizasyon enerjilerinin donörün λ_D^{cal} değeri ile λ_{DA}^{exp} deneysel değerini B3LYP hibrit-fonksiyoneli yönteminin sonucunu gösterilmektedir.

Şekil 3.4 görüldüğü gibi B3LYP hybrid-GGA fonksiyoneli hem küçük moleküllerde hem de kompleks sistemlerde pure DFT fonksiyoneli olan PBE ile karşılaştırıldığında daha uyumlu sonuçlar vermiştir. Grafikten de anlayacağımız üzere R^2 'nin değeri diğer yöntemlere itibarla deneysel verilere yakın sonuçlar elde edilmiştir. Dahası, Δ değerine baktığımız zaman PBE fonksiyoneline göre daha düşüktür ki bu da Δ deneysel değere yakınlığını, bir yönden de hata oranının, düşük olduğunu göstermektedir.



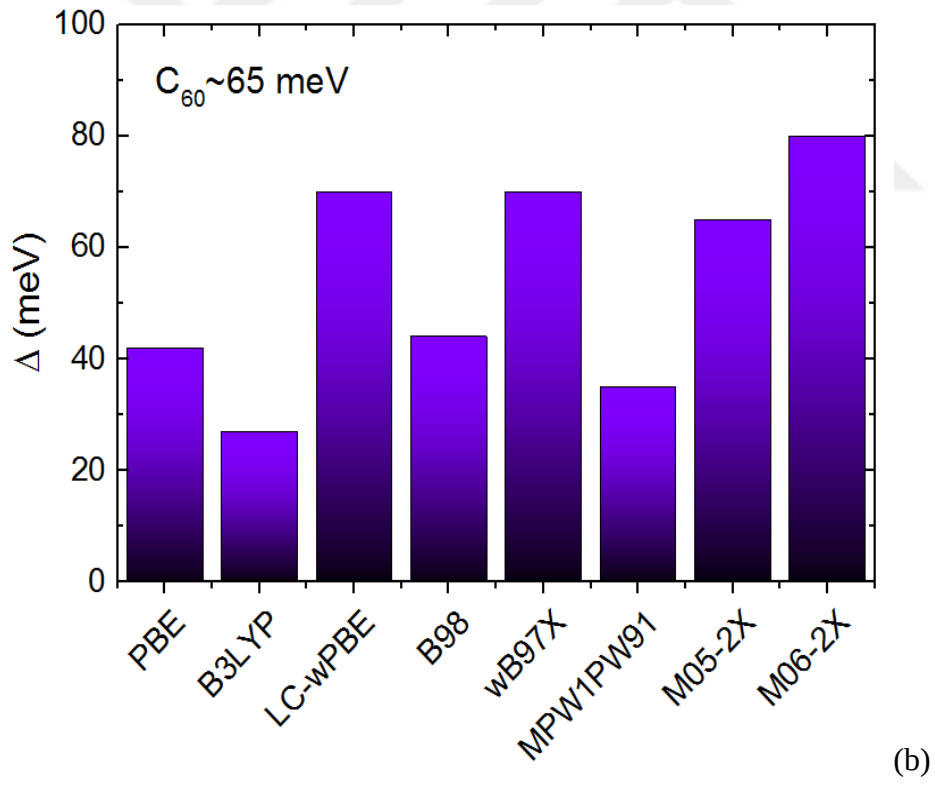
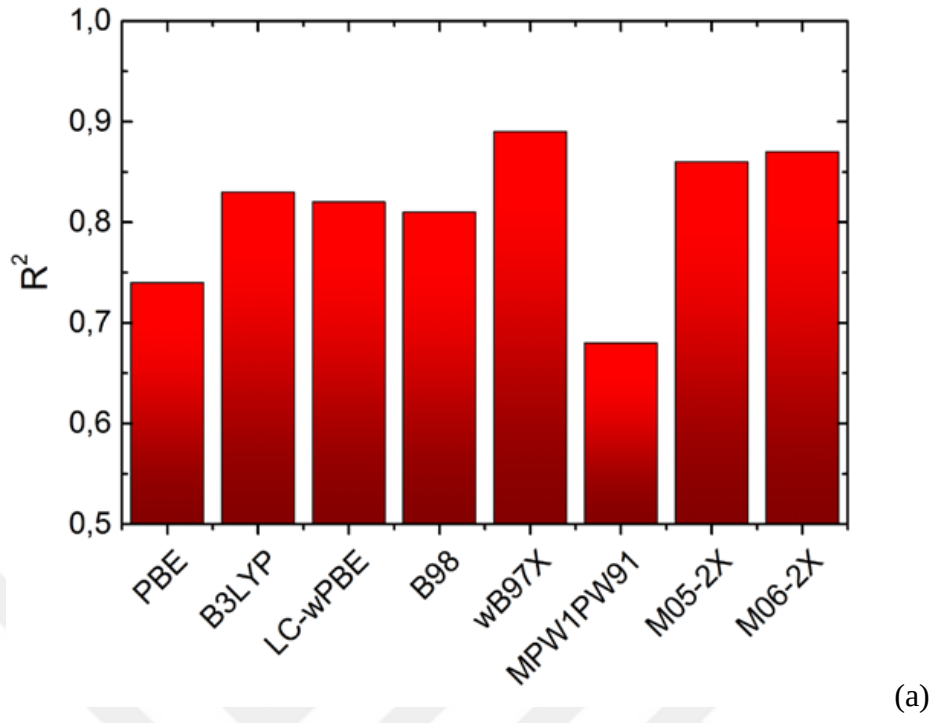
Şekil 3.5. Moleküllerin D(donor) ve A(acceptor) yük-transferi sonucunda reorganizasyon enerjilerinin donörün λ_D^{cal} değeri ile λ_{DA}^{exp} deneysel değerini LC-wPBE hibrid-fonksiyoneli yönteminin sonucunu gösterilmektedir.

Lc-wPBE fonksiyoneli (Şekil 3.5) B3LYP yöntemine göre daha geliştirilmiş bir hibrid fonksiyoneli olup literatürde “Long-Range Corrected” diye geçmektedir. Yarı deneysel bir fonksiyonel özelliğine sahiptir[60]. Gerek küçük sistemler için gerek kompleks sistemler için de dramatik bir şekilde reorganizasyon enerji değerlerinin çok üstünde sonuçlar tahmin etmiştir.



Şekil 3.6. Moleküllerin D(donor) ve A(acceptor) yük-transferi sonucunda reorganizasyon enerjilerinin donörün λ_D^{calc} değeri ile λ_{DA}^{exp} deneysel değerini B98 hybrid-fonksiyoneli yönteminin sonucunu gösterilmektedir.

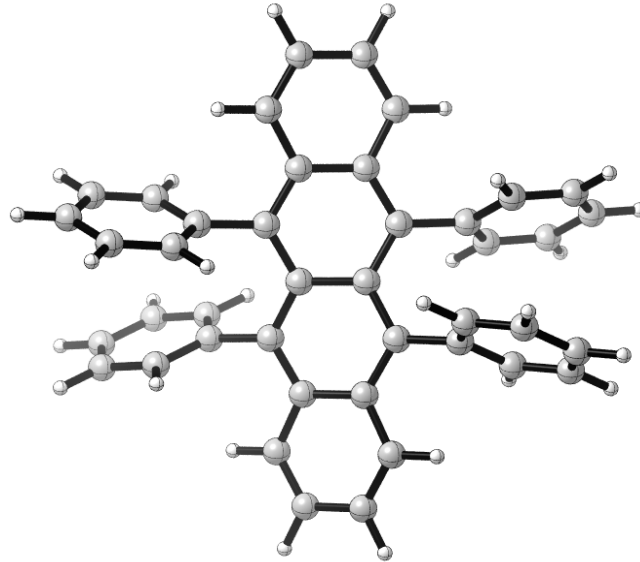
Becke'nin 1998 yılında tanımladığı [61] tek-parametrelili hybrid fonksiyonellerinden biridir. (Şekil 3.6)'da görüldüğü gibi hybrid-fonksiyoneli olup R^2 değeri diğer pure fonksiyonellere nazaran daha iyi sonuç vermiştir. ($\Delta = \lambda_{DA}^{exp} - \lambda_D^{calc}$) sonucu da B3LYP hybrid-fonksiyonele benzer bir sonuç sergilemiştir. Şekil 3.7'de, ele aldığımız diğer fonksiyonelleri de ekleyerek, Δ ve R^2 'nin farklı fonksiyonellere karşı gelen değerlerini bir araya getirdik.



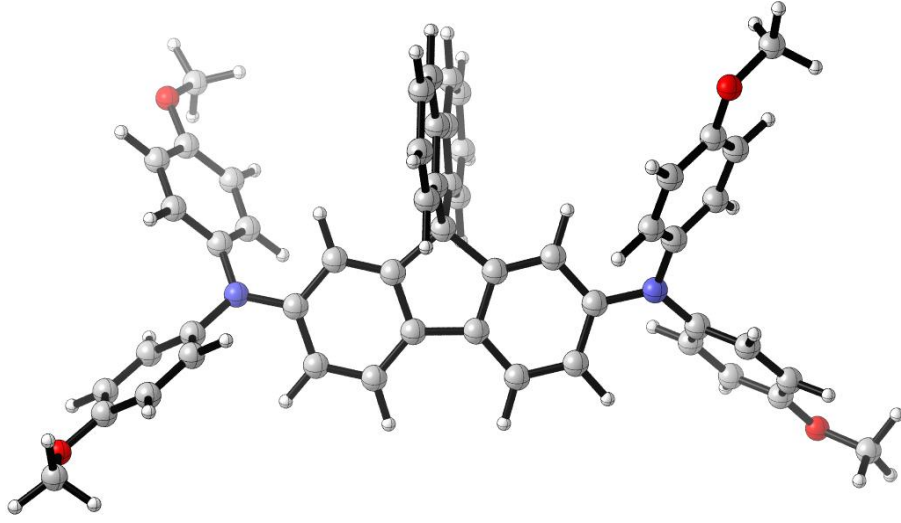
Şekil 3.7. Moleküllerin D(donor) ve A(acceptor) yük-transferi sonucunda farklı fonksiyonellere karşılık reorganizasyon enerji değerlerinin (a) korelasyon (R^2) ve (b) Δ değerleri.

Şekil 3.7’de Δ değerleri pure-GGA olarak PBE fonksiyoneli, hybrid-GGA B3LYP, LC-wPBE, B98, wB97X ve MPW1PW91 fonksiyonelleri ve hibrit meta-GGA Minnesota fonksiyonelleri olan M05-2X ve M06-2X fonksiyonellerini hibrit fonksiyonelleri göstermektedir. Şekil 3.7’de de görüldüğü gibi Minnesota fonksiyonelleri 50meV üzerinde Δ değeri tahmin etmektedir. Yine hibrit fonksiyoneller olup yapılarında uzun menzilli düzeltme içeren fonksiyoneller olan LC-wPBE ve wB97X benzer şekilde 50meV üzerinde Δ değeri tahmin etmektedir. Diğer taraftan PBE, B3LYP, B98, MPW1PW91 fonksiyonelleri ise 50meV değerinin altında kalmışlardır. Buradan, ileri seviyede ve tarihsel olarak yeni geliştirilmiş olan LC-wPBE, wB97X, M05-2X M06-2X fonksiyonellerinin sistematik bir şekilde nispeten yüksek Δ değerleri tahmin ettiğini görüyoruz.

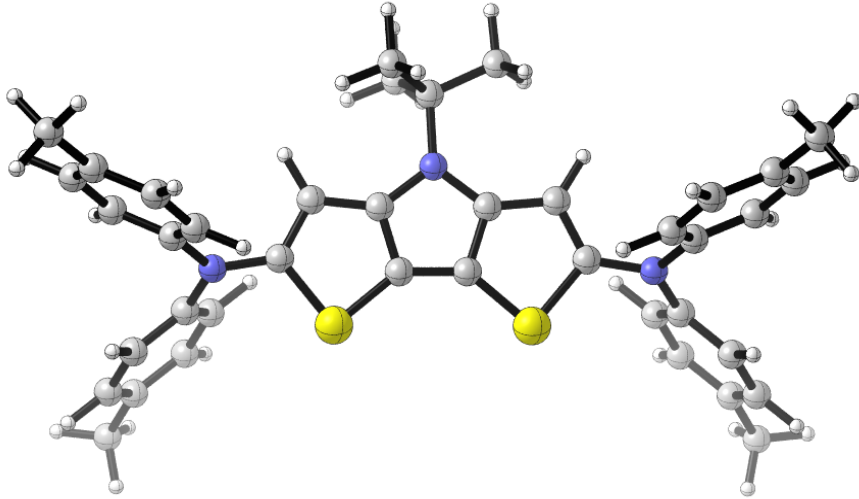
Elde ettiğimiz bu sonuçların yanında, şu soruyu da ayrıca sormamız gerekir. Moleküllerin λ_D değerlerinin büyük veya küçük olmalarının sebepleri nelerdir? Diğer bir deyişle büyükse neden büyüktür, küçükse neden küçüktür?. Bunu anlamak için 20 molekül içinden 3 tanesini seçerek ayrıntılı olarak inceledik. Bu moleküller Şekil 3.8, 3.9 ve 3.10’da gösterilmiştir.



Şekil 3.8. Rubrene molekülünün atomik yapısı



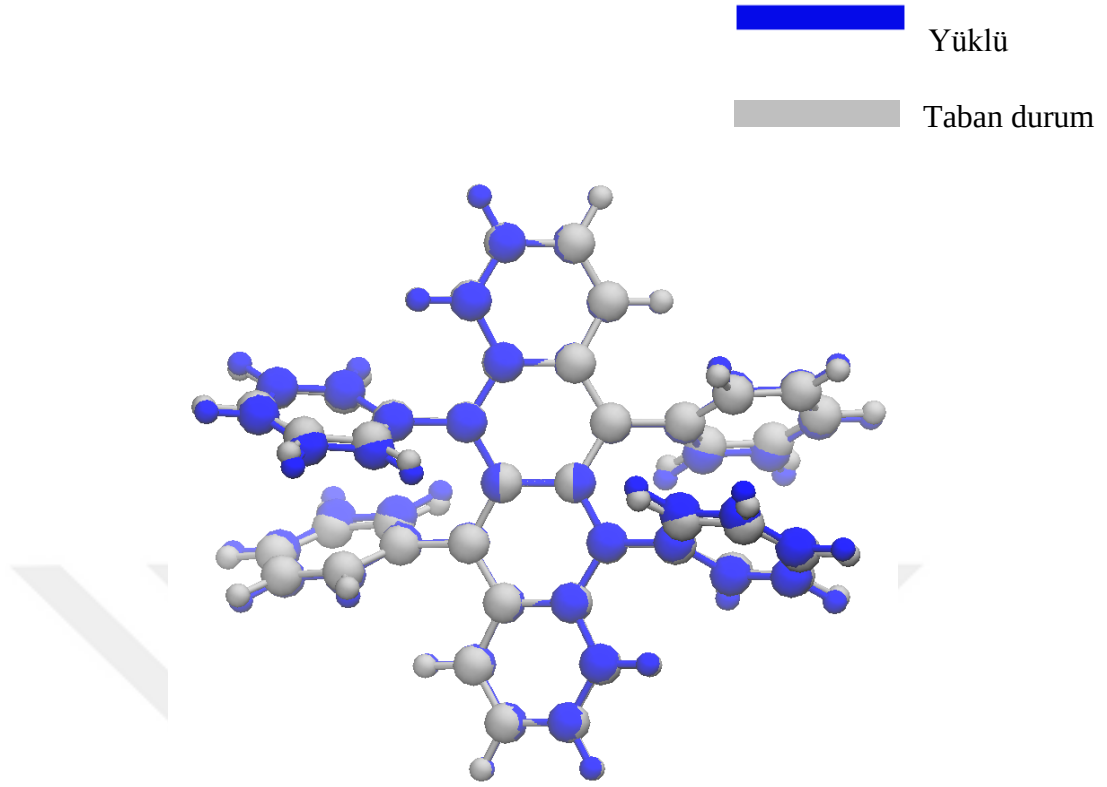
Şekil 3.9. Spiro-OMe-TPD molekülünün atomik yapısı



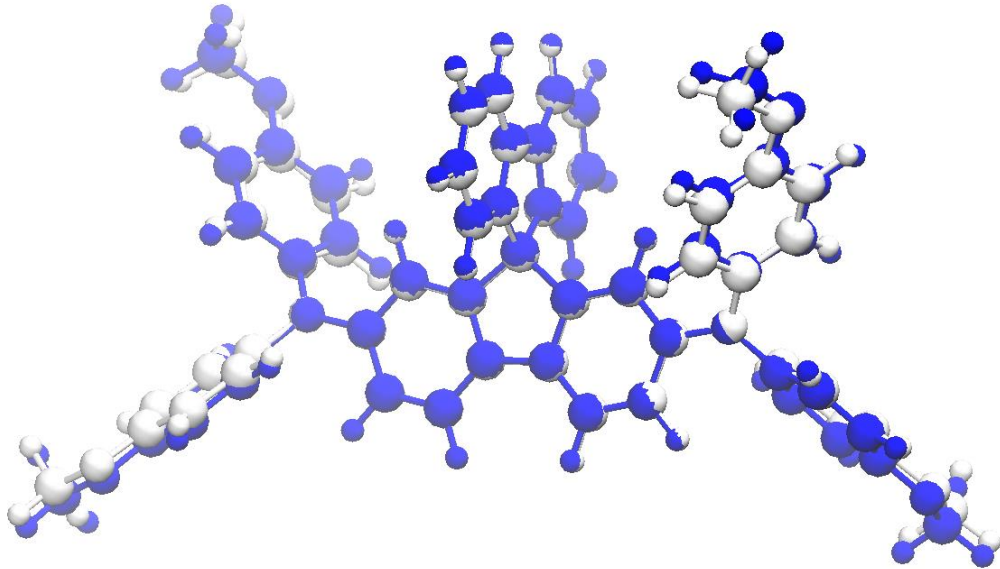
Şekil 3.10. BDTA-DTP molekülünün atomik yapısı

Yukarıdaki şekillerde üç tane organik molekülün Cylview görüntüleme programı sayesinde gösterilen bağ yapıları görülmektedir. Bunun yanında, Şekil 3.11, 3.12 ve 3.13’de, moleküllerin taban durum ve yüklü durumlarına ait optimize edilmiş geometrileri görmek mümkündür. Mavi renkli kısımlar yüklü durum ve beyaz renkler taban durumdur. Üç sistemi de incelediğimiz zaman taban ve yüklü durumların geometrileri arasında farklılık oldukları görülmektedir. Ancak sistemleri detaylı bir

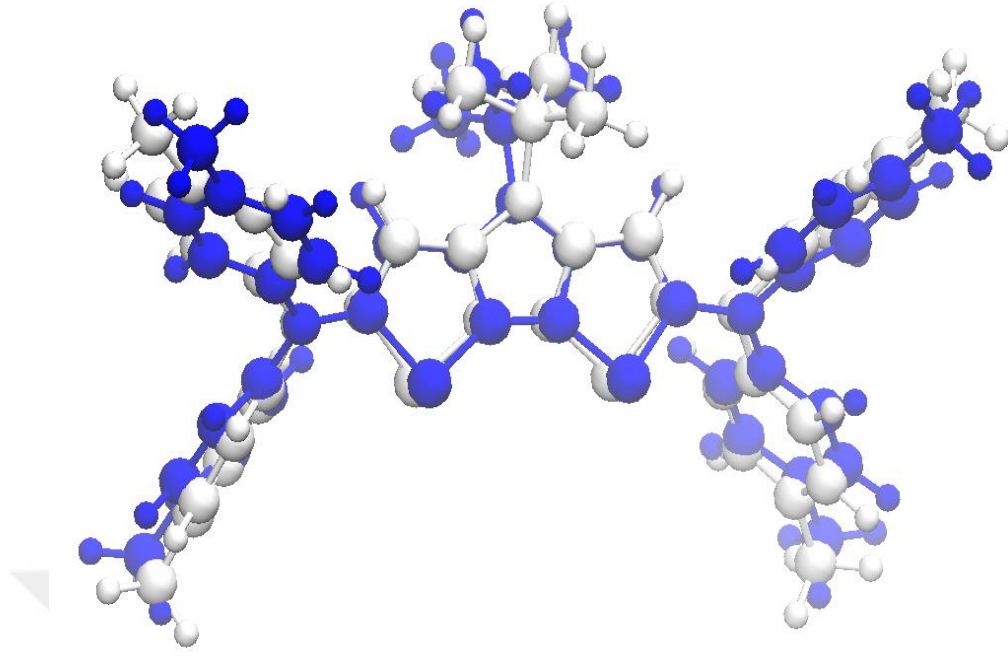
şekilde incelediğimiz zaman üçünün de yüklendikleri zaman farklı derecelerde geometrik değişikliklere uğradıkları görülebilir. Rubrene ve spiro-OMeTPD molekülünde bu değişim oldukça küçük iken, BDTA-DTP molekülünde belirgin değişiklik gözlenebilir. Diğer taraftan, sistemlerin yüklenmesi ile oluşan değişikliklerin omurgalarında değiş sübstitüentlerinde oldukları görülebilir. Bunun sebebi sübstitüentlerin omurgaya tek bağ ile bağlanmasından, yani bağ esnekliğinden, kaynaklanmaktadır. Bu moleküllerin yüklü hale gelmeleri ile geometrilerindeki değişimi sayısallaştırmak için taban durum ve yüklü duruma ait geometriler arasındaki RMSD'yi (Root Mean Squared Deviation) kullanabiliriz. VMD arayüz programı kullanarak bu hesapları gerçekleştirdik. Yaptığımız hesaplar sonucunda, Tablo 3.2'de görüldüğü gibi, Rubrene ve Spiro-OMe-TPD moleküllerin RMSD'lerini beklediği gibi küçük ve 0,3 Å değerinde olup BDTA-DTP molekülü için bu değer nispeten yüksek ve 1.29 Å kadardır. BDTA-DTP molekülü için bu değer yüksek olmasının en büyük sebebi, molekülün oldukça fazla tek bağlı substitüentlerden oluşmuş olmasıdır. Bunun sonucu olarak da Rubrene ve Spiro-OMe-TPD moleküllerinin reorganizasyon enerjileri ve polaron-bağlanma enerjileri, sırasıyla, 200meV ve 100meV civarlarında iken BDTA-DTP molekülü için bu değerler 881meV ve 464 meV'dir. Buradan da RMSD'nin artmasının yani molekülün yüklü hale geçmesiyle oluşan geometrik değişiklik ile uyumlu olarak polaron-bağlanma enerjileri ve reorganizasyon enerjileri belirgin şekilde artmaktadır. Bu da farklı moleküllere karşı gelen farklı enerjilerin olmasının en önemli sebeplerinden biridir.



Şekil 3.11. Rubrene kristalinin taban ve yüklenmiş durumlarını göstermektedir.



Şekil 3.12. Spiro-OMe-TPD kristalinin taban ve yüklenmiş durumlarının geometrik optimizelerini göstermektedir.



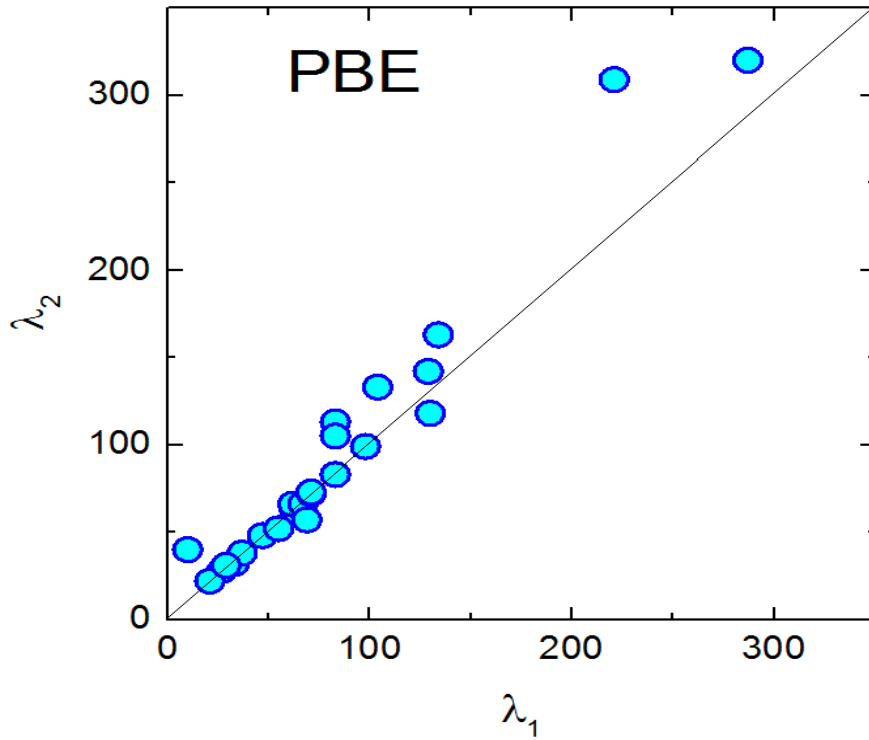
Şekil 3.13. BDTA-DTP kristalinin taban ve yüklenmiş durumlarının geometrik optimizelerini göstermektedir.

	Rubrene	Spiro-OMe-TPD	BDTA-DTP
RMSD (Å)	0,32	0,25	1,29
λ_D (meV)	87	106	464
λ	173	208	881

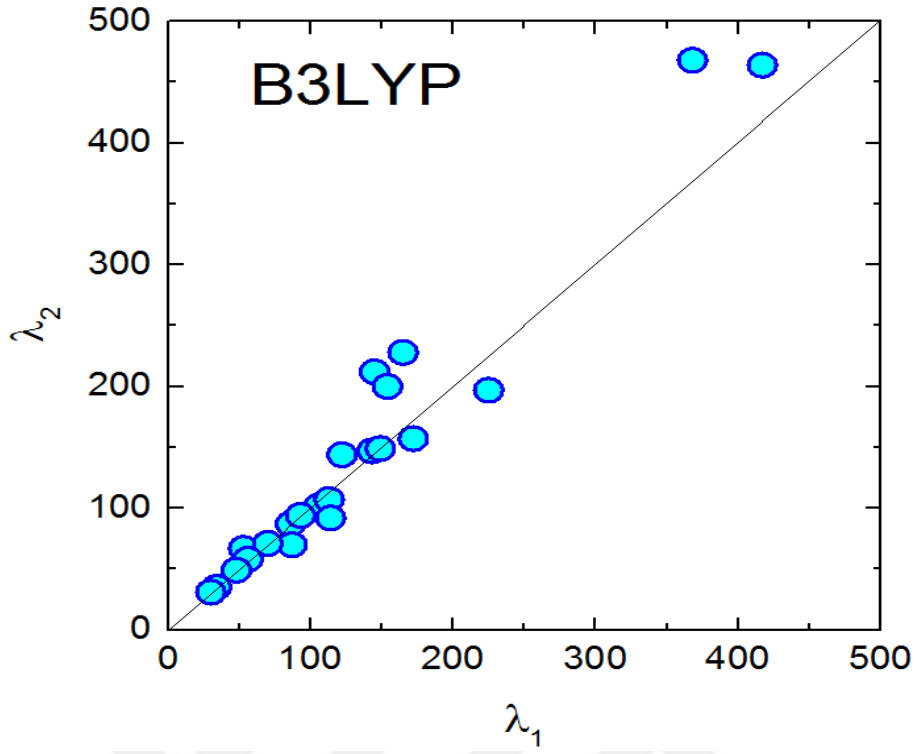
Tablo 3.2. RMSD: Organik kristallerin taban durumlarının geometrik optimizeleri ile yüklenmiş durumların geometrik optimizeleri arasındaki kök ortalama kare sapmasını ifade etmektedir. $(\lambda_D)(meV)$ 'de kristallerin polaron-bağlanma enerjilerini λ ise reorganizasyon enerjilerini göstermektedir.

Bir malzemede hareket eden yükün çevresiyle yapmış olduğu etkileşim sonucunda oluşturduğu polaron-bağlanma (Relaxation) enerjisini (2,6)'daki yaklaşım ile bulduk[4]. Bu teori sayesinde (2,8)'deki ifadeyi elde ettik. Bu durumda $E^{pol} = \lambda_1 = \lambda_2$ değerleri eşit olmakla reorganizasyon enerji değeri de $E^{pol} = \frac{\lambda_{Reorg}}{2}$ ya da $\lambda_{Reorg} = 2 \cdot \lambda_1$ şeklinde olmaktadır. Burada λ_1 moleküllerin yüklenmesi ile geometrilerinde oluşan gevşeme (Relaxation) enerjilerini, λ_2 ise yüklü durumdan taban duruma geçişe karşı gelen durulma enerjilerini göstermektedir. Dolayısıyla daha önce de bahsettiğimiz gibi Harmonik yaklaşıma göre $\lambda_1 = \lambda_2$ şeklinde olmalıdır.

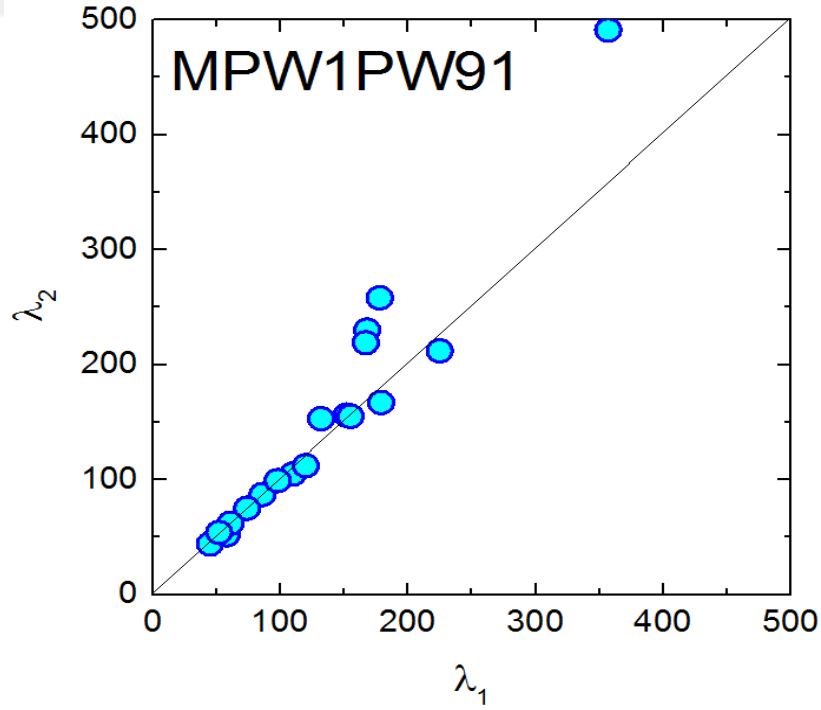
Bu kısımda farklı DFT yöntemleriyle Şekil 2.4'te verilen moleküller için λ_1 ve λ_2 değerlerini ayrı ayrı hesapladık. Elde ettiğimiz sonuçları λ_1 'e karşılık λ_2 grafikleri şeklinde aşağıda göstermekteyiz.



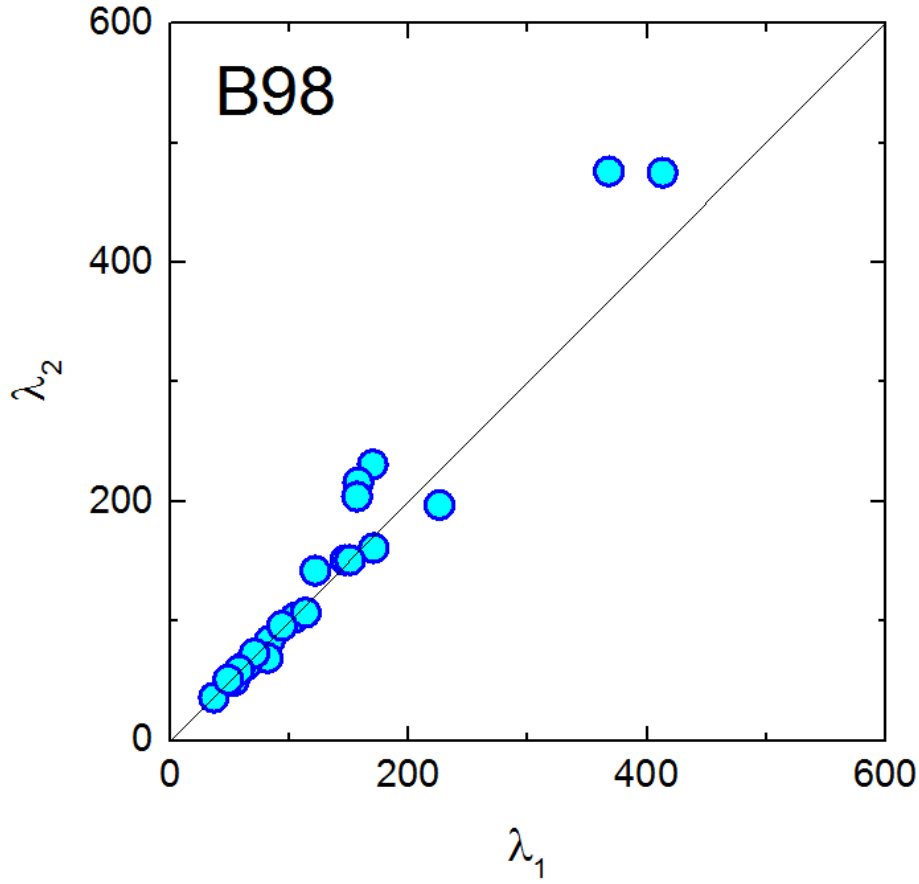
Şekil 3.14. 20 tane organik kristalin PBE fonksiyoneli ile λ_2/λ_1 oranı göstermektedir.



Şekil 3.15. 20 tane organik kristalin B3LYP fonksiyoneli ile λ_2/λ_1 oranı göstermektedir.



Şekil 3.16. 20 tane organik kristalin MPW1PW91 fonksiyoneli ile λ_2/λ_1 oranı göstermektedir.

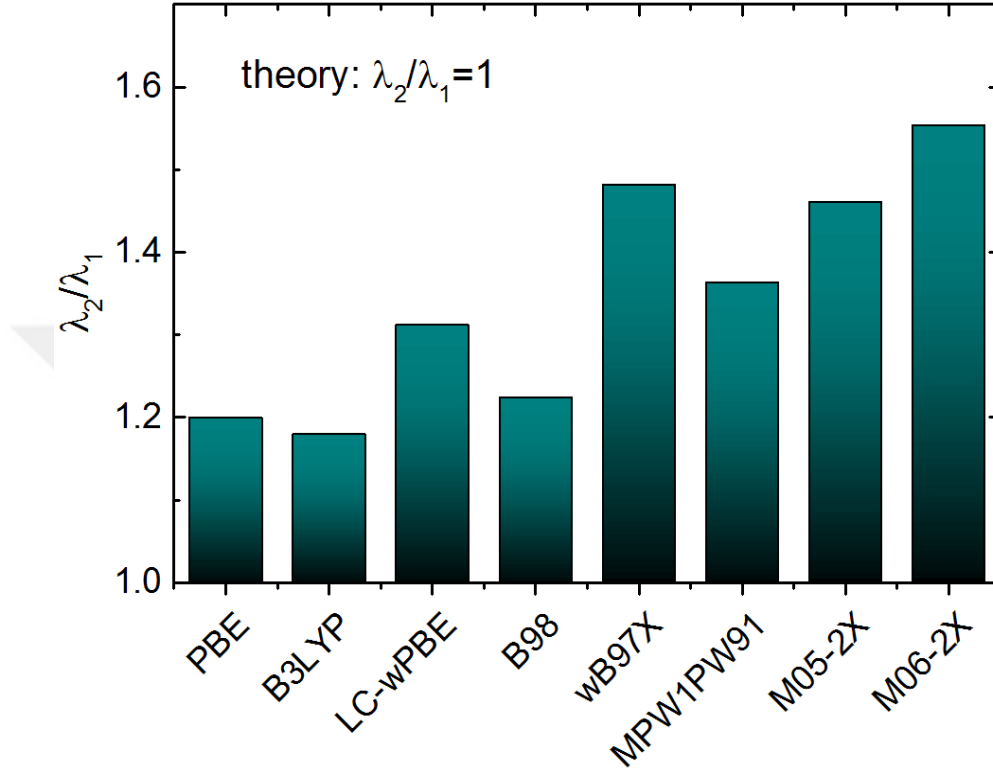


Şekil 3.17. 20 tane organik kristalin B98 fonksiyoneli ile λ_2/λ_1 oranı göstermektedir.

Yukardaki grafikleri yakından incelediğimiz zaman verilerin $\lambda_1 = \lambda_2$ doğrusu civarında saçıldıkları görülür. Bu grafiklerin hepsinde λ_1, λ_2 değerlerinin küçük olduğu durumlarda (100meV civarında) $\lambda_1 = \lambda_2$ eşitliğine çok yakın ancak büyüdükçe ciddi şekilde farklılıklar olduğu görülebilir. Bu farklılığın oluşmasının iki temel sebebi olabilir. (i) Harmonik yaklaşımın λ 'nın büyük değerlerinde geçersiz olması (ii) Kullanılan DFT yönteminin bu değerleri tahmin etmekteki kusuru.

Şekil 3.18, ele aldığımız farklı DFT yöntemlerine karşılık λ_1 vs. λ_2 grafiklerine fit edilen doğruların eğimlerini göstermektedir. Yaptığımız hesaplamalarla doğrularının eğrileri kestiği noktalar tam “0” olmasa bile 10meV civarında olduklarını gördük ki bu değer ihmal edilecek kadar küçüktür. Harmonik yaklaşıma göre bu doğruların eğiminin 1 olması beklenmektedir. Pure-DFT yöntemi olan PBE ve hibrit-DFT yöntemi olan

B3LYP ve B98 yöntemleri için bu eğim 1,2 civarındadır. Ancak diğer yöntemler oldukça yüksek değerlere sahiptir. Bir meta-hibrit DFT yöntemi olan M06-2X ise en yüksek sonucu vermiştir. Buradan genel olarak DFT yöntemleri geliştikçe λ_2/λ_1 oranını arttığı görülmektedir.

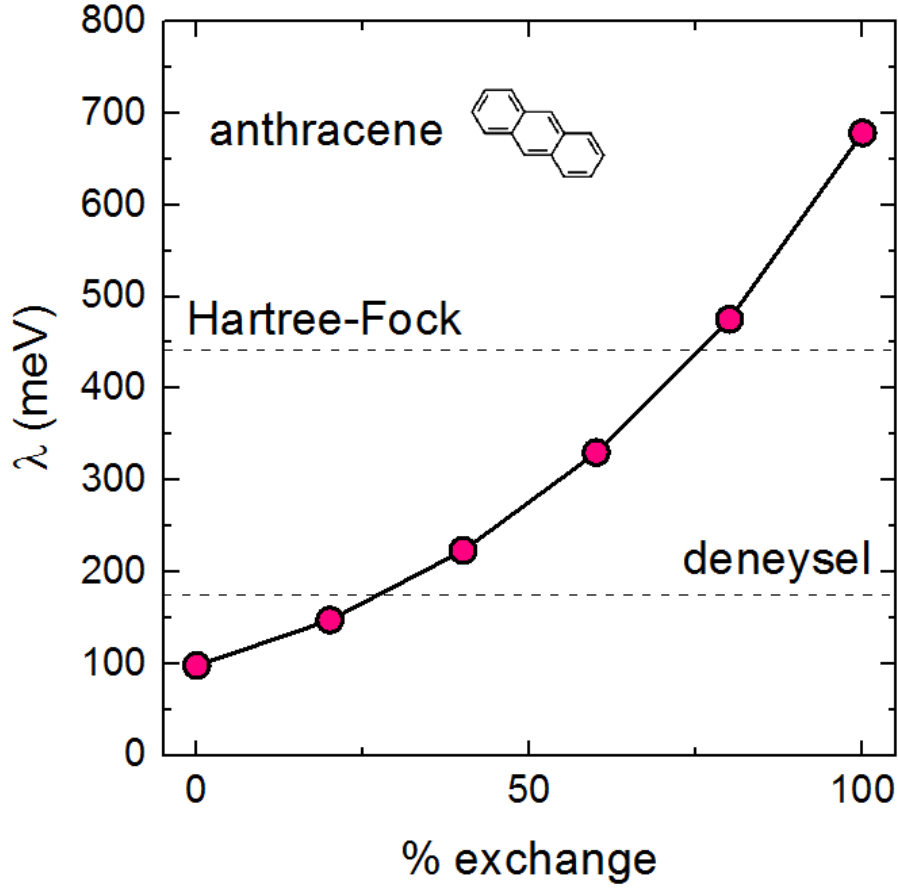


Şekil 3.18. 20 tane organik kristalin tüm fonksiyonellere uygulayarak λ_2/λ_1 oranı göstermektedir.

Yukardaki sonuçlara baktığımız zaman genel olarak pure-DFT yönteminin deneysel değerlerin altında, hibrit-DFT yöntemlerinin deneysel değerlerin civarında, meta hibrit-DFT yöntemleri ise deneysel değerlerin belirgin şekilde üstünde oldukları görülmektedir. Daha öncede belirttiğimiz gibi bunun birçok etkeni olabilir. Bu etkenlerden biri de her bir DFT yönteminde farklı oranlarda gerçek HF exchange teriminin kullanılmasıdır. Gerçek exchange teriminin reorganizasyon enerjisine etkisini daha iyi kavrayabilmek için BLYP fonksiyoneli alıp bu fonksiyonele çeşitli oranlarda

$$E_{DFT} = \alpha E_X^{HF} + E_X^{Slater} + \Delta E_X^{Becke} + E_C^{VWN} + E_C^{non-local} \quad (3.1)$$

ifadesinde verilen şekilde sistematik olarak HF exchange ekledik. Burada $\alpha=0$ olduğunda yukarıda verilen DFT yönteminin BLYP karşılık geldiğine dikkat ediniz. Farklı α değerlerine karşılık elde ettiğimiz sonuçlar Şekil 3.19’de görülmektedir.



Şekil 3.19. BLYP/6-31G(d) yöntemi kullanılarak antracene molekülünün reorganizasyon enerjisinin bu fonksiyonele çeşitli oranlarda katkılanan gerçek HF exchange terimine göre değişimi.

Bilindiği gibi pure-DFT yöntemlerinde her zaman $\alpha=0$ ’dır ve hibrit yöntemlerinde çeşitli oranlarda α mevcuttur. Örneğin, B3LYP yönteminde $\alpha = 0,2$ ile $0,25$ değerleri arasındadır[62]. M06-2X yönteminde bu değer $0,54$ ’tür[45]. Şekil 3.19’de reorganizasyon enerjisinin α arttıkça parabolik olarak arttığı görülmektedir. Şekil 3.19’den de görüldüğü üzere pure-DFT yöntemi reorganizasyon enerjisinin deneysel

değeri belirgin şekilde altında, α 'nın %20-30 olduğu durumlarda deneyle uyumlu α 'nın daha büyük değerlerinde deneysel sonuçlardan oldukça uzaklaştığı görülmektedir. Burada sistematik olarak elde ettiğimiz sonuçların daha önce çeşitli DFT yöntemleri kullanılarak elde ettiğimiz deneyle-karşılaştırılmalı sonuçlarla oldukça uyumlu olduğu görülmektedir.



KAYNAKLAR

1. Murphy, A.R. and J.M. Fréchet, *Organic semiconducting oligomers for use in thin film transistors*. Chemical reviews, 2007. **107**(4): p. 1066-1096.
2. Dong, H., C. Wang, and W. Hu, *High performance organic semiconductors for field-effect transistors*. Chemical Communications, 2010. **46**(29): p. 5211-5222.
3. Mei, J., Y. Diao, A.L. Appleton, L. Fang, and Z. Bao, *Integrated materials design of organic semiconductors for field-effect transistors*. Journal of the American Chemical Society, 2013. **135**(18): p. 6724-6746.
4. Coropceanu, V., J. Cornil, D.A. da Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey, and J.-L. Brédas, *Charge transport in organic semiconductors*. Chemical reviews, 2007. **107**(4): p. 926-952.
5. Yavuz, I., B.N. Martin, J. Park, and K. Houk, *Theoretical study of the molecular ordering, paracrystallinity, and charge mobilities of oligomers in different crystalline phases*. Journal of the American Chemical Society, 2015. **137**(8): p. 2856-2866.
6. Cohen, A.J., P. Mori-Sánchez, and W. Yang, *Challenges for density functional theory*. Chemical Reviews, 2011. **112**(1): p. 289-320.
7. Vandewal, K., J. Benduhn, K.S. Schellhammer, T. Vangerven, J.E. Rückert, F. Piersimoni, R. Scholz, O. Zeika, Y. Fan, and S. Barlow, *Absorption Tails of Donor: C60 Blends Provide Insight into Thermally Activated Charge-Transfer Processes and Polaron Relaxation*. Journal of the American Chemical Society, 2017. **139**(4): p. 1699-1704.
8. Brütting, W., *Physics of Organic Semiconductors*. physica status solidi (a), 2004. **201**(6): p. 1035-1035.
9. Nalçacıgil, Z., *Perylene türevi organik yarıiletken İnce filmlerin optik özelliklerinin İncelenmesi*, in *phycis department*. 2011, Selçuk university: Konya.
10. Stella, M., *Study of organic semiconductors for device applications*. 2010, Universitat de Barcelona.
11. TOZLU, C., *Yeni Perilen Ve Naftalen Türevi Organik Yarıiletkenlerin Alan Etkili Transistör Uygulamalarında Karakteristik Özelliklerinin Analizi*, in *Güneş Enerjisi ABD*. 2010, Ege Üniversitesi: İzmir.

12. Li, Z.Z., F. Liang, M.P. Zhuo, Y.L. Shi, X.D. Wang, and L.S. Liao, *White-Emissive Self-Assembled Organic Microcrystals*. *Small*, 2017. **13**(19).
13. Zhang, F., G. Qu, E. Mohammadi, J. Mei, and Y. Diao, *Solution-Processed Nanoporous Organic Semiconductor Thin Films: Toward Health and Environmental Monitoring of Volatile Markers*. *Advanced Functional Materials*, 2017. **27**(23): p. 1701117.
14. Anthony, J.E., *The larger acenes: versatile organic semiconductors*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008. **47**(3): p. 452-483.
15. Ren, L., H. Fan, D. Huang, D. Yuan, C.a. Di, and X. Zhu, *Dithienoindophenines: p-Type Semiconductors Designed by Quinoid Stabilization for Solar- Cell Applications*. *Chemistry-A European Journal*, 2016. **22**(48): p. 17136-17140.
16. LeBlanc Jr, O.H., *Hole and electron drift mobilities in anthracene*. *The Journal of Chemical Physics*, 1960. **33**(2): p. 626-626.
17. Jiang, Y., H. Geng, W. Shi, Q. Peng, X. Zheng, and Z. Shuai, *Theoretical prediction of isotope effects on charge transport in organic semiconductors*. *The journal of physical chemistry letters*, 2014. **5**(13): p. 2267-2273.
18. Su, W.P., J. Schrieffer, and A.J. Heeger, *Solitons in polyacetylene*. *Physical Review Letters*, 1979. **42**(25): p. 1698.
19. Gruhn, N.E., D.A. da Silva Filho, T.G. Bill, M. Malagoli, V. Coropceanu, A. Kahn, and J.-L. Brédas, *The vibrational reorganization energy in pentacene: molecular influences on charge transport*. *Journal of the American Chemical Society*, 2002. **124**(27): p. 7918-7919.
20. Yavuz, I., *Dichotomy between the band and hopping transport in organic crystals: insights from the experiments*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017.
21. Oberhofer, H., K. Reuter, and J. Blumberger, *Charge Transport in Molecular Materials: An Assessment of Computational Methods*. *Chemical Reviews*, 2017. **117**(15): p. 10319-10357.
22. Marcus, R.A. and N. Sutin, *Electron transfers in chemistry and biology*. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Reviews on Bioenergetics*, 1985. **811**(3): p. 265-322.

23. Zade, S.S. and M. Bendikov, *Study of hopping transport in long oligothiophenes and oligoselenophenes: dependence of reorganization energy on chain length*. Chemistry, 2008. **14**(22): p. 6734-41.
24. Atahan-Evrenk, Ş. and A. Aspuru-Guzik, *Prediction and Theoretical Characterization of p-Type Organic Semiconductor Crystals for Field-Effect Transistor Applications*, in *Prediction and Calculation of Crystal Structures*. 2014, Springer. p. 95-138.
25. Jurchescu, O.D., J. Baas, and T.T. Palstra, *Effect of impurities on the mobility of single crystal pentacene*. Applied Physics Letters, 2004. **84**(16): p. 3061-3063.
26. Senevirathna, W., C.M. Daddario, and G. Sauvé, *Density functional theory study predicts low reorganization energies for azadipyrromethene-based metal complexes*. The journal of physical chemistry letters, 2014. **5**(5): p. 935-941.
27. Marcus, R.A., *Electron transfer reactions in chemistry. Theory and experiment*. Reviews of Modern Physics, 1993. **65**(3): p. 599.
28. Chang, Y.-C. and I. Chao, *An important key to design molecules with small internal reorganization energy: Strong nonbonding character in frontier orbitals*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2009. **1**(1): p. 116-121.
29. Christoph J. Brabec, V.D., J. Parisi and Niyazi Serdar Sariciftci, *Organic Photovoltaics Concepts and Realization*, . 2003: Springer Verlag, Berlin.
30. Duhm, S., Q. Xin, S. Hosoumi, H. Fukagawa, K. Sato, N. Ueno, and S. Kera, *Charge reorganization energy and small polaron binding energy of rubrene thin films by ultraviolet photoelectron spectroscopy*. Advanced Materials, 2012. **24**(7): p. 901-905.
31. Medvedev, M.G., I.S. Bushmarinov, J. Sun, J.P. Perdew, and K.A. Lyssenko, *Density functional theory is straying from the path toward the exact functional*. Science, 2017. **355**(6320): p. 49-52.
32. Chen, H.Y. and I. Chao, *Toward the rational design of functionalized pentacenes: reduction of the impact of functionalization on the reorganization energy*. ChemPhysChem, 2006. **7**(9): p. 2003-2007.
33. Yanai, T., D.P. Tew, and N.C. Handy, *A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP)*. Chemical Physics Letters, 2004. **393**(1): p. 51-57.

34. Toulouse, J. and C. Adamo, *A new hybrid functional including a meta-GGA approach*. Chemical physics letters, 2002. **362**(1): p. 72-78.
35. Kohn, W., A.D. Becke, and R.G. Parr, *Density functional theory of electronic structure*. The Journal of Physical Chemistry, 1996. **100**(31): p. 12974-12980.
36. Koch, W. and M.C. Holthausen, *A chemist's guide to density functional theory*. 2015: John Wiley & Sons.
37. Hohenberg, P. and W. Kohn, *Inhomogeneous electron gas*. Physical review, 1964. **136**(3B): p. B864.
38. Sholl, D. and J.A. Steckel, *Density functional theory: a practical introduction*. 2011: John Wiley & Sons.
39. Kohn, W. and L.J. Sham, *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*. Physical review, 1965. **140**(4A): p. A1133.
40. Löwdin, P.-O., *Scaling problem, virial theorem, and connected relations in quantum mechanics*. Journal of Molecular Spectroscopy, 1959. **3**(1-6): p. 46-66.
41. Heyd, J., G.E. Scuseria, and M. Ernzerhof, *Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential*. The Journal of Chemical Physics, 2003. **118**(18): p. 8207-8215.
42. Peverati, R. and D.G. Truhlar, *Improving the accuracy of hybrid meta-GGA density functionals by range separation*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2011. **2**(21): p. 2810-2817.
43. Perdew, J.P. and K. Schmidt. *Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy*. in *AIP Conference Proceedings*. 2001. AIP.
44. Goerigk, L. and S. Grimme, *A thorough benchmark of density functional methods for general main group thermochemistry, kinetics, and noncovalent interactions*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2011. **13**(14): p. 6670-6688.
45. Peverati, R. and D.G. Truhlar, *Quest for a universal density functional: the accuracy of density functionals across a broad spectrum of databases in chemistry and physics*. Phil. Trans. R. Soc. A, 2014. **372**(2011): p. 20120476.
46. Corà*, F., *The performance of hybrid density functionals in solid state chemistry: the case of BaTiO₃*. Molecular Physics, 2005. **103**(18): p. 2483-2496.

47. Xu, X. and W.A. Goddard III, *The extended Perdew-Burke-Ernzerhof functional with improved accuracy for thermodynamic and electronic properties of molecular systems*. The Journal of chemical physics, 2004. **121**(9): p. 4068-4082.
48. Tao, J., J.P. Perdew, V.N. Staroverov, and G.E. Scuseria, *Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids*. Physical Review Letters, 2003. **91**(14): p. 146401.
49. Zhao, Y., B.J. Lynch, and D.G. Truhlar, *Multi-coefficient extrapolated density functional theory for thermochemistry and thermochemical kinetics*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2005. **7**(1): p. 43-52.
50. Becke, A.D., *A multicenter numerical integration scheme for polyatomic molecules*. The Journal of chemical physics, 1988. **88**(4): p. 2547-2553.
51. Becke, A.D., *Correlation energy of an inhomogeneous electron gas: A coordinate-space model*. The Journal of chemical physics, 1988. **88**(2): p. 1053-1062.
52. Perdew, J.P., A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, *Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces*. Physical Review Letters, 2008. **100**(13): p. 136406.
53. Zhao, Y. and D.G. Truhlar, *Applications and validations of the Minnesota density functionals*. Chemical Physics Letters, 2011. **502**(1): p. 1-13.
54. Kurth, S., J.P. Perdew, and P. Blaha, *Molecular and solid-state tests of density functional approximations: LSD, GGAs, and meta-GGAs*. International journal of quantum chemistry, 1999. **75**(4-5): p. 889-909.
55. Peverati, R. and D.G. Truhlar, *Performance of the M11-L density functional for bandgaps and lattice constants of unary and binary semiconductors*. The Journal of chemical physics, 2012. **136**(13): p. 134704.
56. Peverati, R. and D.G. Truhlar, *Communication: A global hybrid generalized gradient approximation to the exchange-correlation functional that satisfies the second-order density-gradient constraint and has broad applicability in chemistry*. 2011, AIP.

57. Tao, J., *An accurate MGGA-based hybrid exchange-correlation functional*. The Journal of chemical physics, 2002. **116**(6): p. 2335-2337.
58. Li, Y., H. Li, C. Zhong, G. Sini, and J.-L. Brédas, *Characterization of intrinsic hole transport in single-crystal spiro-OMeTAD*. npj Flexible Electronics, 2017. **1**(1): p. 2.
59. Salzner, U. and A. Aydin, *Improved prediction of properties of π -conjugated oligomers with range-separated hybrid density functionals*. Journal of chemical theory and computation, 2011. **7**(8): p. 2568-2583.
60. Tsuneda, T. and K. Hirao, *Long- range correction for density functional theory*. Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science, 2014. **4**(4): p. 375-390.
61. Becke, A.D., *Density- functional thermochemistry. IV. A new dynamical correlation functional and implications for exact- exchange mixing*. The Journal of chemical physics, 1996. **104**(3): p. 1040-1046.
62. Gerber, I.C. and J.G. Angyán, *Hybrid functional with separated range*. Chemical physics letters, 2005. **415**(1): p. 100-105.

ÖZGEÇMİŞ

Cihat GÜLERYÜZ

1984 yılında Muş-Malazgirt ilçesinde doğdu. İlkokulu Malazgirt ilçesinde okudu. Liseyi Muş merkezde Anadolu Lisesi'nde tamamladı. Lisansı Antalya Akdeniz Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik bölümünde bitirdi. Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik programına kabul edildi. Doç. Dr. İlhan YAVUZ ile birlikte çalışarak bu tezi hazırladı. Şuan itibariyle özel bir kurumda çalışıyor.

