

65987

**KATKILANMIŞ POLİASETİLENDE e-e ETKİLEŞMELERİNİN YASAK
ENERJİ ARALIĞI VE DÜZEN PARAMETRESİNE OLAN ETKİSİ**

SALİH DEĞİRMENCİ

FİZİK ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**EYLÜL-1997
TOKAT**

GAZİOSMANPAŞA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KATKILANMIŞ POLİASETİLENDE e-e ETKİLEŞMELERİNİN YASAK ENERJİ
ARALIĞI VE DÜZEN PARAMETRESİNE OLAN ETKİSİ

Salih DEĞİRMENCİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

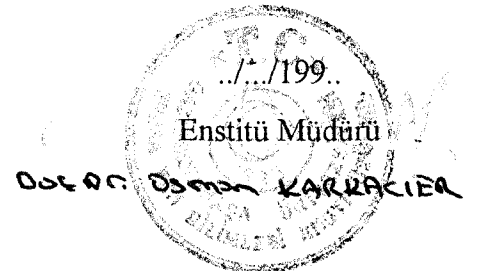
Bu tez 17/9/1997 tarihinde aşağıda belirtilen Jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Ünvanı, Adı ve Soyadı

Başkan:	Prof. Dr. Mustafa KORKMAZ	İmza
Üye:	Yrd. Doç. Dr. Naci SÜNEL	Naci Sünel
Üye:	Yrd. Doç. Dr. Cafer TOPAÇLI	C. Topaçlı

ONAY

Bu tez 17/9/1997 tarih ve 19 sayılı Enstitü Yönetim Kurulu tarafından belirlenen Jüri Üyelerince kabul edilmiştir.



ÖZET**KATKILANMIŞ POLİASETİLENDE e-e ETKİLEŞMELERİNİN YASAK
ENERJİ ARALIĞI VE DÜZEN PARAMETRESİNE OLAN ETKİSİ**

Salih DEĞİRMENCİ

Gaziosmanpaşa Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

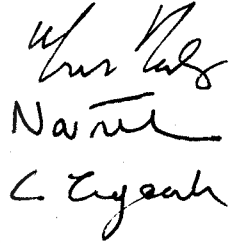
1997, 102 sayfa

Danışman : Yrd.Doç.Dr. Naci SÜNEL

Jüri : Prof. Dr. Mustafa KORKMAZ

: Yrd. Doç. Dr. Naci SÜNEL

: Yrd. Doç. Dr. Cafer TOPAÇLI



100-104 (CH) birimine sahip poliasetilen zincirleri için katkılanmış ve katkılanmamış durumda spin-polarize metoda göre SSH Hamiltoniyeni ve daha sonra buna eklenen on-site Hubbard ile, genişletilmiş Hubbard Hamiltoniyenleri özuyumlu olarak çözüldü. Bütün zincirler için uç etkilerinin çok önemli olduğu görüldü. Uç etkileri dikkate alınmadığı durumda π -bandı genişliğinin daha büyük olduğu ve soliton ile polarona karşılık gelen özdeğerlerin valans ve iletkenlik bandı kıyılarına daha yakın olduğu, örgüde ise bozulmanın belirsiz olduğu görüldü. Uç etkilerin katılması durumunda örgüde soliton ve polaron bozulmasının belirgin olduğu, yasak enerji aralığındaki

durumların valans ve iletkenlik band kıyısından daha uzakta ve yerelliğinin daha büyük olduğu gözlemlendi. Hubbard etkileşme terimi U_H 'ın artması durumunda e-e etkileşmelerinin arttığı, bu nedenle $U_{II}=3.0$ eV, 4.2 eV değerlerinde soliton ve polaron uyarılmalarının ortadan kalktığı gözlemlendi. Hesaplamalarda e-e etkileşmelerinin alınması durumunda U_H 'ın 3.0 eV değerinden daha küçük bir değer alması gerektiği bulundu. Polaron oluşum enerjileri hesaplanırken de bu sonuç desteklenmiştir.

Zincir uzunluğu tek sayıda (CH) biriminden meydana gelmiş ise nötral soliton, bu zincire tek elektron katılanması durumunda ise yüklü soliton meydana geldiği spin yoğunluklarından gözlemlenmiştir. Zincir çift sayıda (CH) biriminden meydana gelmiş ise hiç bir kusurun olmadığı ve tek bir elektronun eklenmesi durumunda ise polaron uyarılmasının meydana geldiği IPR, düzen parametresi ve dalga fonksiyonlarından gözlemlendi.

Uç etkilerinin öneminin görülmesi nedeniyle 100 (CH) birimine sahip katılanmamış bir zincirde C' parametresinin iki farklı değerinde σ -bağı enerjisi kesiklilik göstermiştir. C' nin bu iki değeri arasında homojen zincirde aniden soliton tipi bir kusur oluşmaktadır. Daha küçük C' değerleri için yasak enerji aralığında kapanmaktadır. Bu sonuç uç etkilerine bağlı bir faz geçişi modelinin önerilmesine neden olmuştur.

Anahtar Kelimeler: İletken Polimerler, Poliasetilen, Soliton, Polaron, Bipolaron,

Hubbard Etkileşmesi.

ABSTRACT

**THE EFFECT OF e-e INTERACTIONS ON THE BANNED ENERGY
GAP AND ORDER PARAMETER IN DOPED POLYACETYLENE**

Salih DEĞİRMENÇİ

Gaziosmanpaşa University
Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Physics Science

Masters Thesis

1997, 102 page

Supervisor : Asist.Prof.Dr. Naci SÜNEL

Jury : Prof. Dr. Mustafa KORKMAZ

: Asist. Prof. Dr. Naci SÜNEL

: Asist. Prof. Dr. Cafer TOPAÇLI



The SSH Hamiltonian of the doped and undoped polyacetylene chains with 100-104 (CH) was solved according to the spin-polarized method by using the self consistent. Then the on-site Hubbard and extended Hubbard terms were added to this Hamiltonian and solved with the same method. It was observed that end effects were very important for all used chains in calculations. When the end effects were not taken into account, it was seen that the width of the π -band was larger and the corresponding eigen values of the soliton and polaron were nearer to the valance and conductivity band edges. It was

also seen that there was an uncertainty in the lattice deformation . When the end effects were taken into consideration, it was obtained that the deformation of polaron and soliton in the lattice becomes very clear. Their positions in energy gap were further away from the valance and conductivity band edges and localization was higher. When Hubbard interaction term, U_H , was increased, the e-e interaction was also increased so soliton and polaron excitations were disappeared at $U_H = 3.0$ eV, 4.2 eV values. When e-e interaction was used in calculations, U_H should be taken smaller than 3.0 eV value. This result was also supported by the calculation of polaron occurrence energies.

It was obtained from the spin density calculations, neutral soliton was occurred when the chain length was odd. When a single electron was doped to this chain, charged soliton was seen. There was no defect, when the chain length was even. If a single electron was added, polaron like defect was observed from the IPR, order parameter and wave functions

Because of the importance of the end effects, σ -bond energy was shown a discontinuity between two different values of C' , in a 100 (CH) unit undoped chain. It is found that between these two C' values, a defect was suddenly occurred in the homogenous chain. The banned energy gap was disappeared for smaller C' values. According to this result, a phase transport model depends on end effects was proposed.

Key Words: Conducting Polymers, Polyacetylene, Soliton, Polaron, bipolaron, Hubbard Interaction.

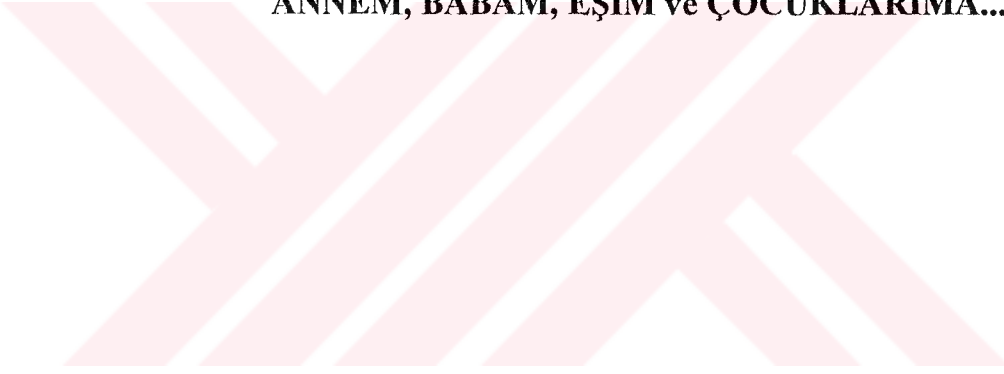
TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca bilgi ve deneyimleriyle beni aydınlatan, karşılaşılan güçlüklerin aşılmasında yol gösteren tez danışmanım Yrd.Doç.Dr. Naci Sünel'e içtenlikle teşekkür ederim.

Yüksek Lisans çalışması sırasında yardımlarını esirgemeyen Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi eski Dekanı, Sayın Prof.Dr.Mustafa Keskin'e, Amasya Eğitim Fakültesi Dekanı Sayın Prof.Dr. Ali Engin'e, Dekan Yardımcısı Sayın Yrd.Doç.Dr. Ahmet Semerci'ye, Dekan Yardımcısı Sayın Yrd.Doç.Dr. Fergan Karaer'e ve Fen Bilimleri Bölüm Başkanı Sayın Yrd.Doç.Dr.Mehmet Toy'a teşekkür ederim.

Tezin hazırlanmasında ve yazımında yardımcı olan; Doç.Dr.Bahtiyar Mehmetoğlu'na, Yrd.Doç.Dr.Feda Öner'e Öğretim Görevlileri, Resul Köseoğlu ve Rasim Ahıska'ya, Uzman Sinan Meral'e, Araştırma Görevlileri, Uğur Kölemen'e, Metin Orbay'a, Mehmet Kara'ya, Orhan Karamustafaoğlu'na ve Fakültemiz Personeli Recep Öztürk'e teşekkür ederim.

ANNEM, BABAM, EŐİM ve ÇOCUKLARIMA...



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	ix
ÇİZELGELER LİSTESİ.....	xv
KISALTMALAR LİSTESİ.....	xvi
1. GİRİŞ.....	1
2. TEMEL KAVRAMLAR.....	6
2.1. Giriş.....	6
2.2. İletken Polimerler.....	6
2.2.1. Polimerlerde Bağlanma.....	6
2.2.2. Bazı İletken Polimerler.....	7
2.3. Model Hamiltoniyen	9
2.4. Soliton, Polaron ve Bipolaron.....	13
2.5. Poliasetilende Yalıtkan-İletken Faz Geçişi.....	25
3. KULLANILAN MODEL.....	28
3.1. Giriş.....	28
3.2. Öz Uyumlu Hartree-Fock Metodu.....	29
3.3. Yazılan Bilgisayar Programının Çalışması	37
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI.....	40
4.1. Uç etkilerinin Zincir Uzunluğuna Göre Değişimi.....	40
4.2. Zincirde Uç Etkileri ve Yeni Bir Yalıtkan-İletken Faz Geçişi Modeli.....	41
4.3. Zincir Uzunluğuna Göre Kusurların Sınıflandırılması.....	44
4.4. Homojen (Kusursuz) Zincir.....	52
4.5. Nötral Solitonlar.....	55
4.6. Yüklü Solitonlar.....	60

4.7. Polaronlar.....	68
4.8. Yük ve Spin Yoğunlukları.....	71
5. TARTIşMA ve ÖNERİLER.....	89
KAYNAKLAR.....	95
ZGEMİř	



ŞEKİLLER LİSTESİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Poliasetilenin İzomerleri.a)trans-transoid, b)cis-transoid, c)trans-cisoid, d)cis-cisoid	8
2.2. Bazı iletken polimerlerin kimyasal yapıları	8
2.3. PA in idealleştirilmiş izdüşümü: a) a mesafesi ile ayrılmış birimlerin tekdüze zinciri, b) dimerize olmuş zincir, c)tekdüze ve dimerize olmuş zincirlerin idealleştirilmiş kütle-yay sistemleri	10
2.4. Konfigürasyon koordinatları farkına bağlı olarak en yakın komşular arasındaki atlama integralinin değişimi	11
2.5. a), b)Tekdüze durum için; c), d)Dimerize durum için enerji-dalgavektörü ile enerji durum yoğunluğu değişimleri	13
2.6. Tekrar eden birim başına toplam enerjinin, dimerizasyon parametresi z' ye bağlı olarak değişimi	14
2.7. Düzen parametresinin zincir boyunca değişimi. Kesikli çizgiler ideal dimerize durumu göstermektedir.	15
2.8. Merkezi $n_0 = 0$ da alınması durumunda yasak enerji aralığının ortasında bulunan solitonun, iki değişik genişlik için olasılık yoğunluğunun zincir boyunca değişimi	16
2.9. Trans PA da; a) nötral soliton, b) pozitif yüklü soliton (p tipi katkılama), c) negatif yüklü soliton (n tipi katkılama)	17
2.10. (CH) birimi başına düşen toplam enerjinin konfigürasyon koordinatı u 'ya göre değişimi	20
2.11. Polaron için düzen parametresinin zincir boyunca değişimi	21
2.12. Polaron için elektronik yerleşim durumları a) yerel hole, b) yerel elektron	22

2.13. Bipolaronlar için düzen parametresinin zincir boyunca değişimi	24
2.14. Bipolaronların enerji bandındaki yerleşimleri	24
2.15. İletkenlik ve alınganlığın katkılama yüzdesi y' ye göre değişimleri	26
3.1. Fortran 77 dilinde yazılan öz uyumlu spin polarize Hartree-Fock Bilgisayar Programının iş-akış Şeması	
a) Ana program , b)KFIG Subroutine'nin akış diyagramı	39
4.1. C' değerinin zincir uzunluğuna göre değişimi	40
a) Dimerize zincir 1 çift sayıda 2 tek sayıda (CH) birimine sahip zincirler,b) Dimerize olmamış zincir	
4.2. 100 (CH) birimlik katkılanmamış poliasetilen zincirinde C' ye göre	
a) elektron-fonon etkileşim enerjisi, b) toplam enerji c) π - bandı genişliği, d) σ -bağı enerjisi, e) Yasak Enerji aralığı'nın değişimi	42
4.3. C' sabitine göre a) IPR , b) düzen parametresinin değişimi	
C' değerleri grafikler üzerinde gösterilmiştir.	45
4.4. Düzen parametresinin kusursuz bir zincir, yüklü soliton ve polaron için değişim grafikleri . a) $C'=0$, b) $C'\neq 0$. Soldaki sütun kusursuz zincir, ortadaki sütun soliton, sağdaki sütun ise polaron için verilmiştir. Grafiklerdeki şekiller denklem sırasına göre verilmiştir	50
4.5. Kusursuz bir zincir için IPR ve düzen parametresinin C' terimine bağlılığı . a) $C'=0$, b) $C'\neq 0$	53
4.6. Kusursuz bir zincirde on-site Hubbard etkileşme enerjisi dikkate alındığında IPR ve düzen parametresinin uç etkilerine bağlılığı .	
a) $C'=0$, b) $C'\neq 0$	54

- 4.7. Kusursuz bir zincirde $C'=0$ için Hubbard etkileşme terimine göre IPR ve düzen parametresinin değişimi . 56
- a) $U_H = 0.6$ eV, b) $U_H = 1.8$ eV, c) $U_H = 3.0$ eV, d) $U_H = 4.2$ eV
- 4.8. Kusursuz bir zincirde $C' \neq 0$ için Hubbard etkileşme terimine göre IPR ve düzen parametresinin değişimi . 57
- a) $U_H = 0.6$ eV, b) $U_H = 1.8$ eV, c) $U_H = 3.0$ eV, d) $U_H = 4.2$ eV
- 4.9. Katkılanmamış bir zincirde SSH Hamiltoniyeni için IPR ve düzen parametresinin uç etkisine bağlılığı ; a) $C'=0$, b) $C' \neq 0$ 58
- 4.10. Tek sayıda (CH) biriminden oluşmuş katkılanmamış bir zincir için on-site Hubbard etkileşmeleri dikkate alındığı durumda IPR ve düzen parametresinin uç etkilerine bağlılığı : a) $C'=0$, b) $C' \neq 0$ 59
- 4.11. Tek sayıda (CH) biriminden oluşmuş katkılanmamış bir zincirde $C'=0$ için IPR ve düzen parametresinin Hubbard etkileşim terimi U_H 'a göre değişimleri 61
- a) $U_H = 0.6$ eV, b) $U_H = 1.8$ eV, c) $U_H = 3.0$ eV, d) $U_H = 4.2$ eV
- 4.12. Tek sayıda (CH) biriminden oluşmuş katkılanmamış bir zincirde $C' \neq 0$ için IPR ve düzen parametresinin Hubbard etkileşim terimi U_H 'a göre değişimleri 62
- $U_H = 0.6$ eV, b) $U_H = 1.8$ eV, c) $U_H = 3.0$ eV, d) $U_H = 4.2$ eV
- 4.13. Bir elektronun katkılандığı tek sayıda (CH) biriminden oluşmuş bir zincirde $C'=0$ için on-site Hubbard etkileşim enerjisi hesaplara katıldığında IPR ve düzen parametresi grafikleri 63
- 4.14. Bir elektronun katkılандığı tek sayıda (CH) biriminden oluşmuş bir zincirde $C' \neq 0$ için IPR ve düzen parametresi on-site Hubbard etkileşim terimine göre değişimleri a) $U_H = 0.6$ eV, b) $U_H = 1.8$ eV, c) $U_H = 3.0$ eV, d) $U_H = 4.2$ eV, e) Düzen parametresi 64

- 4.15. Bir elektronun katkılандığı tek sayıda (CH) biriminden oluşmuş bir zincirde $C'=0$ için IPR ve düzen parametresinin genişletilmiş Hubbard etkileşim terimine göre değişimleri
a) $U_H=0.6$ eV, b) $U_H=1.8$ eV, c) $U_H=3.0$ eV, d) $U_H=4.2$ eV 65
- 4.16. 103 (CH) birimlik zincir için düzen parametresinin uç etkisine göre değişimi a) $C'=0$, b) $C'\neq 0$ 66
- 4.17. Bir elektron katkılı tek sayıda (CH) biriminden oluşmuş bir zincirde $C'\neq 0$ için IPR ve düzen parametresinin genişletilmiş Hubbard etkileşim terimine göre değişimleri
a) $U_H=0.6$ eV, b) $U_H=1.8$ eV, c) $U_H=3.0$ eV, d) $U_H=4.2$ eV 67
- 4.18. Bir elektronun katkılандığı, çift sayıda (CH) biriminden oluşmuş bir zincirde on-site Hubbard etkileşim terimi dikkate alındığında, IPR ve düzen parametresinin uç etkilerine bağıllığı; a) $C'=0$, b) $C'\neq 0$ 69
- 4.19. Bir elektronun katkılандığı, çift sayıda (CH) biriminden oluşmuş bir zincirde $C'=0$ için IPR ve düzen parametresinin genişletilmiş Hubbard etkileşim terimine göre değişimleri
a) $U_H=0.6$ eV, b) $U_H=1.8$ eV, c) $U_H=3.0$ eV, d) $U_H=4.2$ eV 70
- 4.20. Bir elektronun katkılандığı, çift sayıda (CH) biriminden oluşmuş bir zincirde $C'\neq 0$ için IPR ve düzen parametresinin genişletilmiş Hubbard etkileşim terimine göre değişimleri a) $U_H=0.6$ eV, b) $U_H=1.8$ eV, c) $U_H=3.0$ eV, d) $U_H=4.2$ eV 72
- 4.21. Nötral Soliton için SSH Hamiltoniyenine göre a)Yük yoğunluğu b)Soliton dalga fonksiyonu ve c) Spin yoğunluğu'nun zincir boyunca değişimi Yük yoğunluğu grafiğinde en alttaki valans, en üstteki iletkenlik bandı yük yoğunluklarını göstermektedir. 76

- 4.22. Nötral soliton için yük yoğunluğunun genişletilmiş Hubbard Hamiltoniyenine göre değişimi
 a) $U_H = 0.6$ eV, b) $U_H = 1.8$ eV, c) $U_H = 3.0$ eV, d) $U_H = 4.2$ eV
 Yük yoğunluğu grafiğinde en alttaki valans, en üstteki iletkenlik bandı yük yoğunluklarını göstermektedir. 77
- 4.23. Nötral soliton için spin yoğunluğu ve soliton dalga fonksiyonunun genişletilmiş Hubbard Hamiltoniyenine göre değişimleri
 a) $U_H = 0.6$ eV, b) $U_H = 1.8$ eV, c) $U_H = 3.0$ eV, d) $U_H = 4.2$ eV 79
- 4.24. Yüklü soliton için a) Yük yoğunluğu, b) Spin yoğunluğu ve c) Soliton dalga fonksiyonlarının zincir boyunca on-site Hubbard Hamiltoniyenine göre değişimi. Üstteki spin-aşağı, alttaki spin-yukarı duruma karşılık gelen dalga fonksiyonlarıdır. Yük yoğunluğu grafiğinde en alttaki valans, en üstteki iletkenlik bandı yük yoğunluklarını göstermektedir. 80
- 4.25. Yüklü soliton için yük yoğunluğunun genişletilmiş Hubbard Hamiltoniyenine göre değişimi
 a) $U_H = 0.6$ eV, b) $U_H = 1.8$ eV, c) $U_H = 3.0$ eV, d) $U_H = 4.2$ eV
 Yük yoğunluğu grafiğinde en alttaki valans, en üstteki iletkenlik bandı yük yoğunluklarını göstermektedir. 82
- 4.26. Yüklü soliton için spin yoğunluğu ve soliton dalga fonksiyonunun genişletilmiş Hubbard Hamiltoniyenine göre değişimleri
 a) $U_H = 0.6$ eV, b) $U_H = 1.8$ eV, c) $U_H = 3.0$ eV, d) $U_H = 4.2$ eV
 Soliton dalga fonksiyonlarında soldaki spin-yukarı, sağdaki spin-aşağı duruma karşılık gelmektedir. 83
- 4.27. $U_H = 0.6$ eV olduğunda polaron için a) Yük yoğunluğu, b) Polaron dalga fonksiyonu ve c) Spin yoğunluğunun zincir boyunca değişimleri 84

4.28. Polaron için yük yoğunluğunun genişletilmiş Hubbard Hamiltoniyenine göre değişimi

a) $U_H = 0.6$ eV, b) $U_H = 1.8$ eV, c) $U_H = 3.0$ eV, d) $U_H = 4.2$ eV

Her sütünde en alttaki valans en üstteki iletkenlik bandı yük yoğunluğunu göstermektedir.

85

4.29. Polaron için dalga fonksiyonunun genişletilmiş Hubbard Hamiltoniyenine göre değişimi

a) $U_H = 0.6$ eV, b) $U_H = 1.8$ eV, c) $U_H = 3.0$ eV, d) $U_H = 4.2$ eV

Her sütünde en üst ilk iki değer 50. en alt iki değer ise 51. spin-yukarı ve spin-aşağı yerellikleri göstermektedir.

87

4.30 Polaron için spin yoğunluğunun genişletilmiş Hubbard Hamiltoniyenine göre değişimi

a) $U_H = 0.6$ eV, b) $U_H = 1.8$ eV, c) $U_H = 3.0$ eV, d) $U_H = 4.2$ eV

88

ÇİZELGELER LİSTESİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Bir PA zincirinde bulunan iki soliton için yük ve spin konfigürasyonu ve bunlara karşılık gelen etkileşim enerjileri.	19
4.1. Katılanmamış tek sayıda (CH) biriminden oluşmuş bir zincirde yük, örgü ve kusur (Nötral Soliton) özellikleri	47
4.2. Tek elektronun katkılандığı tek sayıda (CH) biriminden oluşmuş bir zincirde yük, örgü ve kusur (Yüklü Soliton) özellikleri	47
4.3. Katılanmamış çift sayıda (CH) biriminden oluşmuş bir zincirde yük, örgü ve kusur özellikleri	48
4.4. Tek elektronun katkılандığı , çift sayıda (CH) biriminden oluşmuş bir zincirde yük, örgü ve kusur (Polaron) özellikleri	48
4.5. Zincir uzunluğuna ve eklenen elektron sayısına göre C' ve C değerleri	49
4.6. Farklı (CH) birimlerine sahip zincir uzunlukları için On-site ve genişletilmiş Hubbard modellerinden elde edilen polaron oluşum enerjileri	52
4.7. Nötral ve yüklü soliton için benzetişim eğrilerinden bulunan dimerizasyon sabiti, soliton yerleşim merkezi ve soliton yarı eğri genişlikleri	73

KISALTMALAR LİSTESİ

BOW	Bağ Mertebesi Dalgalanması
CDW	Yük Yoğunluk Dalgası
CGS	Yük Konjugasyon Simetrisi
IPR	Ters Katılım Oranı
PPP	Pariser-Parr-Pople
SDW	Spin Yoğunluk Dalgası
SSH	Su, Schreiffer, Heeger



1.GİRİŞ

Polimerler, yaklaşık yüz yıldan beridir bütün endüstri dallarında kullanılmaktadır. Polimerleri avantajlı duruma getiren özellikleri arasında; ucuz maliyet, hafiflik, imalat kolaylığı, çürüme ve eskimeye karşı dayanıklılık, çok pahalı malzemelere benzeyebilme ve mekanik özellikleri sayılabilir.

Düşük elektriksel iletkenlik göstermeleri nedeniyle, son yıllara kadar polimerlerden sadece yalıtkan malzeme olarak faydalanılmaktaydı. İlk olarak 1970 li yılların başlarında lineer zincirli, sonlarında ise halkalı yapıya sahip polimerlerin elektriksel iletkenliğinin bulunmasıyla , polimerlerin 1990 lardan sonra akademik amaçlı elektronik devrelerde kullanılmasına başlanmıştır.

En basit iletken polimer, vinil monomerleri sınıfının bir üyesi olan poliasetilendir. Asetilen monomerinin kendisi, kaynak yapmada kullanılan gaz olarak bilinir. Doymamış karbon-karbon ($\text{CH}\equiv\text{CH}$) bağına sahiptir. 1958 de Natta, Mozzani ve Corradini ilk olarak $\text{Ti}(\text{OBu})_4/\text{AlEt}_3$ katalizini kullanarak, doymamış bağı açıp monomeri polimere dönüştürmüşlerdir (Natta et al.,1958). Poliasetilen genellikle $(\text{CH})_x$ notasyonu ile ya da PA ile temsil edilir. Katkılanmamış $(\text{CH})_x$ son derece düşük elektriksel iletkenliğe sahiptir. 1971 yılında Japonya’da Hideka Shirekawa adlı bir yüksek lisans öğrencisi, tesadüfen $(\text{CH})_x$ filmlerini iyod ile katkıladığında metalik ve yarı iletken özellik gösterdiğini bulmuştur (Shirekawa and Ikeda, 1971).

Katkılanmamış poliasetilen de oda sıcaklığında cis- $(\text{CH})_x$ ve trans- $(\text{CH})_x$ izomerleri için iletkenlik sırasıyla $1,7 \cdot 10^{-9}$ ve $4,4 \cdot 10^{-5} \text{ (ohm.cm)}^{-1}$ dir. $(\text{CH})_x$ katkılandığında ise iletkenliği $10^3 \text{ (ohm.cm)}^{-1}$ değerine çıkmaktadır. Bu ise iletkenliğin 10^{12} mertebesinde artması demektir (Ferraro and Williams, 1987). Bundan dolayı ilk zamanlar bu malzemelere yüksek iletken polimerler denilmiştir. Bu malzemelere bugüne kadar farklı gruplar tarafından; yüksek iletken polimerler, konjuge polimerler, π - elektron sistemleri gibi farklı isimler takılmıştır.

Poliasetilen konusundaki en büyük gelişme, 1987 de Naarman ve Theophilou'nun geliştirdikleri metodla iletkenliğin $5 \cdot 10^5 \text{ (ohm.cm)}^{-1}$ e kadar çıkarılması ile sağlanmıştır. Bu iletkenlik değeri bakırla aynı mertebededir (Naarman and Theophilou, 1987). Bu metodla yapılan filmlerin yoğunluğu $0.85\text{-}0.9 \text{ gr/cm}^3$ civarında ve zincir uzunluklarının da daha önce sentez edilenlere göre daha uzun olduğu belirlenmiştir (Chen and Deng, 1994). 1979 yılında Diaz ve grubu pirolün elektro yükseltgenmesiyle iletkenliği yüksek polipirol elde etmişlerdir (Diaz et al, 1979; Kanazawa et al., 1979). Böylece lineer yapıya sahip poliasetilenden sonra halkalı yapıya sahip polipirol (PPy), polianilin (PAN), politiyofen(PTh), poliparafenilen (PPP)... vs. gibi iletken polimerler sentez edilmesi aşamasına gelinmiştir (Robolt et al., 1980; Chance at al, 1980). Halkalı yapıya sahip polimerlerin iletkenliği $10\text{-}1000 \text{ (ohm.cm)}^{-1}$ arasında olması nedeniyle bu polimerlerin iletkenlikleri düşüktür.

İletken polimerler, şarjlı pillerde ve akülerde elektrod olarak kullanılabilir. Hem akülerin ağırlığı azalmakta hem de zehirli olmadığı için çevreye zarar vermemektedir. Uçaktaki metal antenlerin ve algılama cihazlarının yerine bu polimerlerin kullanılması düşünülmektedir. Böylece jet uçakları ile ticari uçakların maliyetleri ve ağırlıkları azalacak, hem de aynı yakıtla daha uzun mesafelere gidilebilecektir. Uydularda hassas cihazlara zarar veren radyasyonun önüne geçilerek daha hafif ve ucuz olmaları sağlanabilecektir. İletken polimerlerin metallerde bulunmayan bir başka özelliği de, bu malzemelere düşük bir gerilim uygulanarak istenildiğinde yalıtkan veya iletken hale getirilebilmesidir. Bu olgunun temelinde, moleküler zincirlerin gerilmesi ya da sentez sırasında moleküler zincirlerin düzgün ve paralel dizilmeleri olduğu söylenebilir. İletken polimerlerde uygulamaya yönelik geline son aşama, ise Cao ve arkadaşları tarafından geliştirilen çözülebilir ve işlenebilir polimerlerin elde edilmesi olmuştur (Cao et al., 1992; Gormen et al., 1993). Günümüzde amaca uygun yeni iletken polimerler sentez edilmeye çalışılmaktadır. Polimerlere C_{60} gibi süperiletken moleküller katkılanarak ilginç sonuçlar bulunmaya çalışılmaktadır (Yoshino at al., 1994; Lee et al., 1994). İletken polimerlerde ilk teorik çalışmalar 1979 yılında, poliasetilende soliton kavramını ortaya atan model Hamiltoniye'nle başlamıştır (Su et al., 1979; 1980). Bu model Hamiltoniye'ye SSH

Hamiltoniyeni denir. Bu teoriye göre, poliasetilen bağ alternasyonuna sahip olması nedeniyle valans bandı ile iletkenlik bandı arasında 1.4 eV'lik bir yasak enerji aralığı ortaya çıkmaktadır. Katkılama yada bağ kusurları sonunda ortaya çıkan solitonların sahip oldukları enerji ise yasak enerji aralığının tam ortasına düşmektedir. Kesikli model için öngörülen bu Hamiltoniyen aynı zamanda sürekli modelde de ifade edilmektedir. Buna TLM Hamiltoniyeni denir (Takayama et al., 1980). Daha sonra da TLM Hamiltoniyen'den hareketle bir zincir üzerinde iki solitonun etkileşmesi incelenmiş ve soliton örgüsü çözülmüştür (Lin-liu and Maki, 1980). Soliton örgüsü problemi iki boyutlu Sine-Gordon denkleminde indirgenerek Horowitz tarafından tam bir çözüm elde edilmiştir (Horowitz, 1981). Bir zincir üzerindeki elektronik uyarılmalar gözönüne alınarak, Brazovskii tarafından soliton, polaron ve bipolaran çözümleri incelenmiştir (Brazovskii, 1978;1980).

İletken polimerler konusunda yapılan teorik çalışmaların büyük bir kısmı sayısal hesaplamalardır. Bu hesaplamaların çoğunu, öz uyumlu (self-consistent) hesaplamalar oluşturmaktadır. Solitonların ve polaronların kendi aralarında ve birbirleriyle olan etkileşmeleri, polaronların hangi koşullarda solitona ya da bipolarona dönüştüğü ve bunların birbirleri içerisinde nasıl geçtikleri yine nümerik hesaplamalarla bulunmuştur (Albert and Jouanin, 1982; Onodera and Okuna, 1983). Solitonların, polaronların ve zincirin dinamik özellikleri nümerik olarak incelenmiş (Su and Schrieffer, 1980; Guinea, 1984) ve özellikle bu uyarımların dimerizasyonu (bağ alternasyonunu) ve yasak enerji aralığını azaltıcı ya da arttırıcı etkisinin olup olmadığına bakılmıştır (Liu et al., 1992). Bu alanda araştırmaların yoğunlaştığı diğer bir konu ise, π -elektron sistemlerine elektron-elektron (e-e) etkileşmelerinin dahil edildiği çalışmalar olmuştur. Bu konuda çok sayıda yayın yapılmıştır. Kuantum örgü dalgalanmaları veya e-e etkileşmeleri SSH Hamiltoniyenine eklendikten sonra çok farklı yöntemlerle problem çözülmüştür. e-e etkileşmelerini de dikkate alan çözümler, önce Hubbard ve genişletilmiş Hubbard Hamiltoniyenleri dikkate alınarak çalışılmış daha sonra ise genel Hamiltoniyen olan PPP (Pariser-Parr-Pople) Hamiltoniyeni dikkate alınarak yapılmıştır.

İletken polimerlerin gündeme geldiği yıllardan itibaren ortalama alan teori (Subbaswamy and Grabowski, 1981; Kivelson and Heim 1982; Fredrikson and Stafström, 1991; Baughman et al., 1992), Varyasyon metodu, Monte Carlo metodu (Hirsch, 1983), Valans bağ hesaplamaları (Dixit and Mazumdar, 1984), Pertürbasyon metodu (Kivelson and Heim, 1982; Kivelson and Wu, 1985; Wu and Kivelson, 1986) ve başka metodlar kullanılarak poliasetilenin taban durumu, bağ alternasyonu ya da yasak enerji aralığı, solitonların oluşum enerjisi ve solitonların yarı genişlikleri, üç boyutlu yapı ve düzensizlik, e-e etkileşmesi açısından incelenmiştir.

Polimerlerle ilgili olarak elde edilen iletkenlik ölçümlerinin sonuçları (Park et al., 1980; Chung et al., 1984), amorf yarı iletkenlerde olduğu gibi, değişken erimli hoplama iletimiyle VRH (Variable-Range Hopping) açıklamaya çalışılmaktadır. (Nogomi et al., 1990; Wang and Li, 1991; Nguyen et al., 1993; Kellicutt et al., 1993; Pinto et al., 1994; Spatz et al., 1994).

Poliasetilen de katkılamayla birlikte yalıtkan-iletken faz geçişi ortaya çıkmaktadır. Bu faz geçişi birinci mertebeden faz geçişidir (Chen et al., 1985). Poliasetilendeki yalıtkan-iletken faz geçişi farklı katkılama maddeleri için farklı konsantrasyonlarda ortaya çıkmaktadır. PA'deki faz geçişi hakkında ilk ciddi çalışma Mele ve Rice (1981)'nin düzensizlik teorisi ile yapılmıştır. Kivelson ve Heeger (1985) yalıtkan-iletken faz geçişini açıklamak için, katkılamanın artması ile soliton bandının polaron bandına geçtiğini ileri sürmüşlerdir.

İletken polimerler çok yeni bir alan olması nedeniyle ülkemizde bu konuda çok sınırlı çalışmalar yapılmıştır. Poliasetilen üzerine teorik (Sünel, 1995) ve polipirol, polianilin ve politiyofen'in sentez edilmesi ve özelliklerinin araştırılması üzerine deneysel (Arca, 1986; Pekmez, 1992; Can, 1997) çalışmalar yapılmıştır. Bunların yanısıra Schottky diyodu, iletken kopolimerler ve polimer zinciri üzerindeki yük yoğunlukları ve moleküler orbitaller üzerine deneysel ve teorik çalışmalar yayınlanmıştır (Türüt and Köleli, 1992; Dogan et al., 1992; Kılıç et al., 1995).

Bu tez çalışmasında Stafström'un önerdiği modelden hareketle PA için SSH Hamiltoniyesine e-e etkileşmelerini de katarak spin polarize Hartree-Fock tekniği ile öz uyumlu olarak incelemeye çalıştık. Bunun için; verilmiş bir zincir uzunluğu, katkılama oranı, t_0 atlama integrali, α elektron-fonon bağlaşım sabiti ve U_{ij} off-site Hubbard potansiyeli için, bir Na^+ safsızlık iyonunun örgüde sistemin enerjisini minimum yapacak şekilde nerede oturması gerektiğini, burada ortaya çıkan bozulmanın enerjisinin ve özelliklerinin ne olduğu doğrultusunda hesaplamalar yapıldı. Bu hesaplamalar, 100-104 (CH) birimi uzunluğundaki, katkılamanın olmadığı homojen zincir ve sadece tek bir elektronun katkılандığı zincirler için yapılmıştır.

Bu hesaplamalar örgü titreşim Hamiltoniyesine hem uç etkileri katılarak, hem de katılmaksızın yapılmıştır. Uç etkileri katıldığında iterasyon farkı $\Delta E=10^{-6}$ alındığında U_0 on-site Hubbard etkileşme sabitine de bağlı olarak tek bir noktadaki iterasyon sayısı 120-180 civarında olmaktadır. Bu 100 (CH) birimi için bir tane sodyum katkılama durumunda 1200-1800 civarında iterasyona gitmektedir. Ana işlemcisi Pentium-100 olan bir bilgisayarla yaptığımız programın çalışması 20-28 saat sürmektedir. Böyle bir hesaplamayı %2 katkılama için düşündüğümüzde 4950 noktada 120-180 iterasyon yapması demektir. Bu ise bizim imkanlarımızı aşması nedeniyle %1'den büyük katkılamaya gitmemizi engelledi. Faz geçişi üzerinde çalışmak için %6 civarında katkılama yapılması gerekir.

Bu çalışmanın 1. ve 2. bölümlerinde polimerler hakkında temel kavramlar verildi ve şimdiye kadar yapılan çalışmaların değerlendirmesi yapıldı. 3. bölümde kullanılan model anlatıldı. 4. bölümde hesaplanan sonuçlar verildi. 5. bölümde ise bu sonuçlar üzerinde yorumlar yapıldı.

2.TEMEL KAVRAMLAR

2.1.Giriş

Polimer; tanım olarak küçük ve basit tekrarlayan birimlerden oluşmuş büyük bir moleküldür. Polimer içinde tekrarlayan bu kimyasal birime tekrarlayan birim, polimeri elde etmek için başlangıçta kullanılan küçük moleküllü birimlere de monomer denir.

Makromolekülerin uç kısımlarında reaksiyona girerek molekülün büyümesini sağlayan reaktif bir veya birkaç fonksiyonel grup vardır. İki'den fazla fonksiyonel grubu bulunan moleküllerin bir araya gelmesi ile dallanmış polimerler ve ağlar oluşur. Monomer çeşitlerine göre polimerler iki kısma ayrılır. Polimer, tek monomerden oluşursa homopolimer iki veya daha fazla monomerden meydana gelirse kopolimer olarak adlandırılır. Polimer, kendini oluşturan monomerin isminin önüne "Poli" sözcüğü getirilerek isimlendirilir. Kopolimerler; A ve B iki ayrı tür monomeri göstermek üzere, gelişigüzel (ABAABABBBBA), ardarda (ABABAB), blok (AAAABBBBAAAA) ve üç boyutlu ağ yapıları şeklinde polimerleşirler.

2.2.İletken Polimerler

2.2.1.Polimerlerde Bağlanma

Polimerlerin molekül yapılarını anlamak için bağ teorilerini, σ ve π -bağlarının ne olduğunu bilmek gerekir. Hibrid orbitlerinin şekilleri, s ve p orbitallerinin şekillerinden farklıdır. Elektron taşıdıkları için birbirini iterler, bundan dolayı birbirlerinden oldukça uzak dururlar. Bunun sonucu olarak sp hibrid orbitalleri birbiriyle 180° açı yaparlar yani molekül lineer yapıdadır. Diğer bir σ -bağda sp^2 hibridleşmesi sonucunda oluşur. sp^2 hibritleşmesine uğramış bir atomun bağ açıları 120° dir ve molekül düzlemseldir, buna trigonal σ -bağ hibridleşmesi denir. Tetragonol σ -bağ hibridleşmesi ise s, p_x , p_y ve p_z atomik orbitallerinin yardımı ile oluşur. Bu sp^3 hibrid orbitalleri bir düzgün dört yüzlünün

köşelerine doğru yönelirler. Karbon bileşikler tetragonal, trigonal veya lineer yapıda bağ yapabilirler. sp^3 hibridi içeren tetragonal σ bağında, karbonun bütün elektronları dört hibrid orbitaline yerleşmişlerdir. Doymuş karbon bileşiklerinde görülen bu yapıda C-C bağında yerleşen elektronları uyarmak oldukça yüksek enerji gerektirir (7-10 eV). Bu bakımdan bu bileşikler geniş yasak enerji aralığına sahip yalıtkanlardır (Arca, 1986; Blor and Movegher, 1983).

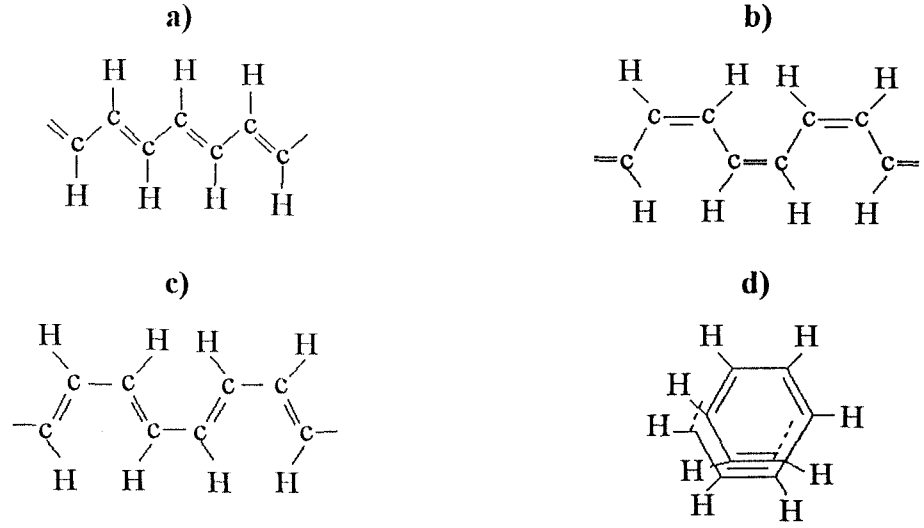
Trigonal sp^2 ve lineer sp hibridi içeren bileşiklerde hibrid orbitellerinin dışında elektron içeren p_z orbitali vardır. Bu atomik orbitallerin örtüşmesi ile π -bağları meydana gelir. Buna konjugasyon, dimerizasyon ya da bağ alternasyonu denir. π -elektronları metalik davranışa sebep olurlar. Bu nedenle konjuge polimerler yasak enerji aralığı bakımından yarı iletken özellik gösterirler. Bu polimerler bazı molekül ya da atomlarla katkılama yapılarak iletkenlikleri değiştirilebilir.

Poliasetilen en basit lineer konjuge polimerlerden biridir. Bir karbon atomu, sp^2 hibridleşmesi yaparak aynı düzlem içinde bir hidrojen ve iki komşu karbon atomuyla σ -bağı yapar. Bu bağların ortalama uzunluğu 1.4 Å iken bağ açısı 120° dir. π -elektronları band içinde delokalizedir. Bu yüzden iletkenliğe katkıda bulunurlar.

2.2.2.Bazı İletken Polimerler

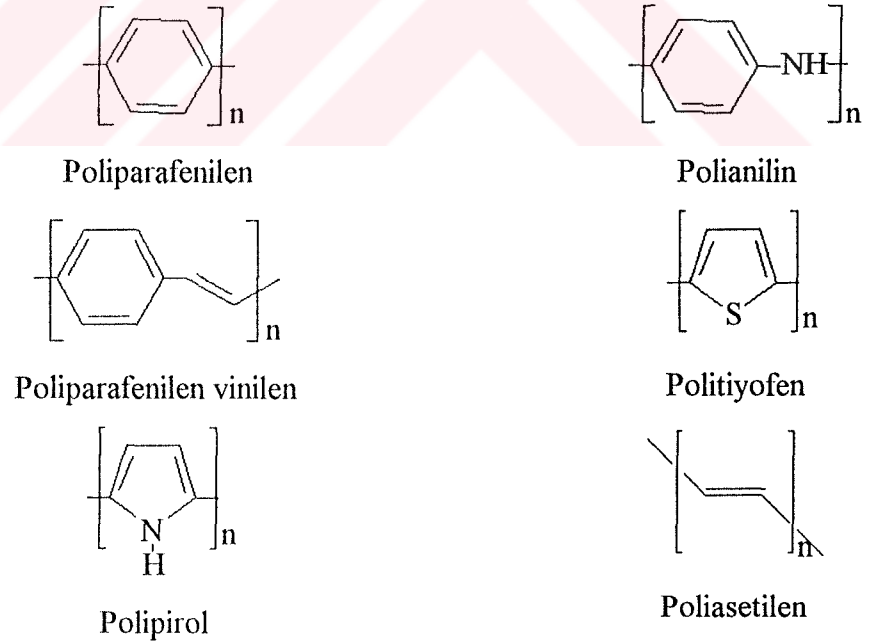
Poliasetilenin dört mümkün geometrik izomeri vardır. Bunlar Şekil 2.1’de görülen trans-transoid, cis-transoid, trans-cisoid ve geometrik sınırlamalardan dolayı gerçekleşmeyen cis-cisoid konfigürasyonlarıdır.

Kimyasal olarak yapılan katkılamalarda katkı maddesinin PA içine difüzyonu yavaştır. PA’nın elektrokimyasal olarak katkılanabileceğinin bulunması ile bu konuda önemli bir gelişme sağlanmıştır. Katkılama PA’nın iletkenliğini artırırken, termal kararlılığını azaltır (Arca, 1986). Cis-izomeri katkılama yapılarak yada belli sıcaklıkta belirli bir süre bekletilerek trans-izomeri haline dönüşür. Bunlara sırasıyla katkılama ve termal izomerizasyon denir (Park et al.,1980). Poliparafenilen vinilen, polianilin,



Şekil 2.1. Poliasetilenin İzomerleri a)trans-transoid, b)cis-transoid, c)trans-cisoid, d)cis-cisoid

poliparafenilen, polipirol ve politiyofen halkalı yapıya sahip iletken polimerlerdir. Bu iletken polimerlerin kimyasal yapıları Şekil 2.2' de gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Bazı iletken polimerlerin kimyasal yapıları

2.3.Model Hamiltoniyen

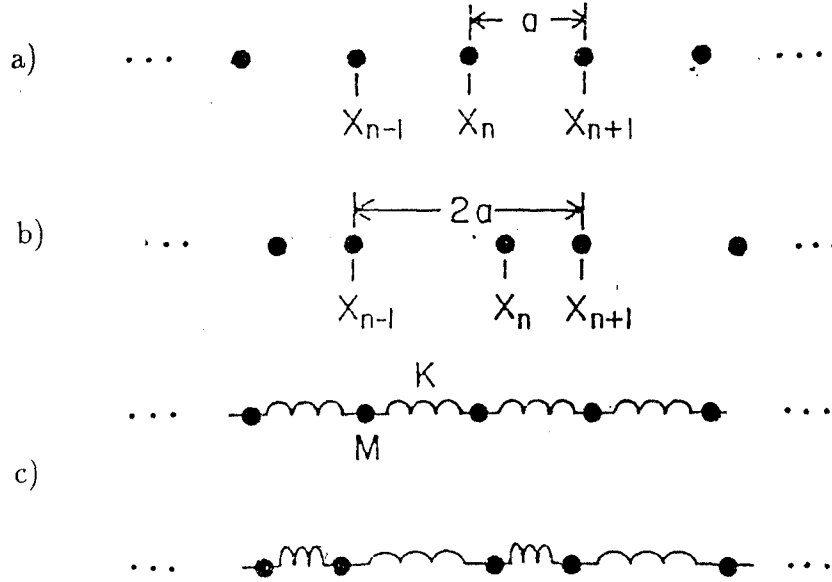
Tek boyutlu yük yoğunluk dalgası (CDW) sistemlerinde, fonon spektrumu ve elektriksel özellikleri araştıran Schulz (1978) tarafından kullanılan Hamiltoniyen, Su ve arkadaşları tarafından (1979;1980) PA' e başarılı bir şekilde uygulanmıştır. PA'e uygulanan bu Hamiltoniyen'e literatürde daha sonra bu isimlerin baş harfleri alınarak SSH Hamiltoniyen'i ismi verilmiştir. SSH Hamiltoniyenin oluşturulmasında şu kabuller yapılmıştır.

- a) Zincirler arası etkileşme ihmal edilip PA tek boyutlu bir sistem gibi kabul edilir.
(Enine band genişliği $W_{\perp}=0.1$ eV ve boyuna band genişliği $W_{\parallel}=10$ eV alınır).
- b) σ -bağı ve anti σ -bağı arasındaki enerji farkı (~ 10 eV), fonon ve soliton enerjileriyle ($\sim 0.1 - 1$ eV) karşılaştırıldığında daha büyük olduğundan, σ -elektronları adyabatik yaklaşım içerisinde değerlendirilir.
- c) (CH) grubunun sadece zincir doğrultusundaki ötelenmesi dikkate alınır.
- d) π -elektronları arasındaki etkileşme sadece ortalama alan yaklaşımında hesaplanır (Yani korelasyon etkisi hesaba katılmaz).
- e) Sıkı bağ (Huckel) yaklaşımı kabul edilir. π -elektronları için en yakın komşular hariç olmak üzere, bütün matris elemanları ihmal edilir.

n. (CH) grubunda spini ($\pm 1/2$) olan bir π -elektronu oluşturulmasını $C_{n,s}^+$ ve yok edilmesini $C_{n,s}$ operatörleri ile gösterirsek; elektronik ve örgü enerjilerinin toplamı bize, adına SSH Hamiltoniyeni'de denilen model Hamiltoniyeni verir.

$$\hat{H} = - \sum t_{n+1,n} (C_{n+1,s}^+ C_{n,s} + C_{n+1,s} C_{n,s}^+) + \frac{1}{2} \sum M \dot{u}_n^2 + \frac{1}{2} \sum K (u_{n+1} - u_n)^2 \quad (2.1)$$

Problemin çözümüne Şekil 2.3a'daki gibi a mesafesiyle birbirinden ayrılmış N tane (CH) biriminin izdüşümünü idealleştirerek başlayalım. C-C bağ uzunluğunun $1.4 \text{ \AA}$ olduğu varsayılırsa iki izdüşüm arasındaki mesafe $1.4 \cos 30^\circ = 1.22 \text{ \AA}$ olur. Her (CH) grubu p_z elektronuna sahiptir. u_n , n.(CH) grubunun x-moleküler eksenini boyunca yer değiştirmesini



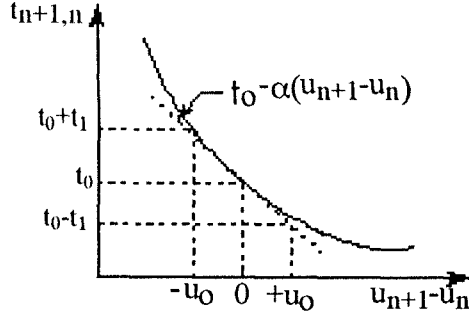
Şekil 2.3. PA in idealleştirilmiş izdüşümü: a) a mesafesi ile ayrılmış birimlerin tekdüze zinciri, b) dimerize olmuş zincir, c) tekdüze ve dimerize olmuş zincirlerin idealleştirilmiş kütle-yay sistemleri

temsil eden bir konfigürasyon koordinatı olsun. Görüldüğü gibi Şekil 2.3a'de $u_n=0$ dır ve bu zincir konjuge değildir. $u_n \neq 0$ olması durumunda, Şekil 2.3b'de de görüldüğü gibi zincir konjuge dir. Konjugasyondan kaynaklanan zincir uzunluğundaki değişimin, NMR deneylerinden, $0.08 \text{ \AA}$ mertebesinde olduğu bulunmuştur (Yannoni and Clarke, 1982).

Elektronlar, bir (CH) grubundan komşu (CH) grubuna atlar. Komşu (CH) grupları arasındaki bu atlama, adına hopping (atlama) transfer ya da β integrali de denilen bir integralle temsil edilir ve sabit bir değere ($t_{n+1,n} = t_0$) sahiptir. Dimerize edilmiş durumdaki (Şekil 2.3b) u_n , çok küçük olduğundan $t_{n+1,n}$ dimerize olmamış durum etrafında birinci mertebeden seri açılımı ile ifade edilir. Başka bir deyimle

$$t_{n+1,n} = t_0 - \alpha(u_{n+1} - u_n) \quad (2.2)$$

şeklinde yazılabilir. Burada α , elektron-fonon etkileşim sabitidir. Bağ uzunluğundaki değişim çok küçük olduğundan bu lineer yaklaşım geçerlidir. Şekil 2.4'de $t_{n+1,n}$ nin konfigürasyon koordinatları farkına bağlı olarak değişimi görülmektedir.



Şekil 2.4. Konfigürasyon koordinatları farkına bağlı olarak en yakın komşular arasındaki atlama integralinin değişimi

Bu şekilde, $u_{n+1} - u_n = 0$ dimerize olmamış duruma karşılık gelir. PA için bu fark $2u_0$ olduğunda tek bağa karşılık gelmekte, tersine bu farkın $-2u_0$ 'a eşit olması da çift bağa karşılık gelmektedir.

Dimerize olmamış durumda elektronik enerji hesaplanırsa; $u_n = 0$ olduğu için, SSH Hamiltoniyeni

$$\hat{H}^0 = - \sum_{n,s} t_0 (C_{n+1,s}^+ C_{n,s} + C_{n+1,s} C_{n,s}^+) = -t_0 \sum_{n,s} (e^{ika} + e^{-ika}) C_{n,s}^+ C_{n,s} \quad (2.3)$$

olur. Bu Hamiltoniyen diyagonal olduğundan özdeğerleri kolayca bulunabilir. Bu özdeğerler,

$$\varepsilon_k^0 = \langle k' | \hat{H} / k \rangle = \pm 2t_0 \cos(ka) \quad (2.4)$$

şeklinde verilebilir. + durumu ε_k^{0c} iletkenlik bandını, - durumu ε_k^{0v} valans bandını göstermektedir. İletkenlik bandı ile valans bandı arasında herhangi bir yasak enerji aralığı yoktur. Her (CH) biriminden tek bir p_z elektronu katkı getirdiğinden π -bandı yarı

doludur. Bundan dolayı trans-PA'nın metalik özellik göstermesi gerekir. Halbuki yarı iletken özelliği göstermektedir. Bunun nedeni dimerizasyondur. Dimerizasyon ile, valans bandı ile iletkenlik bandı arasında bir Peierls yasak enerji aralığı oluşur (Kittel,1996). Şekil 2.3b'deki gibi komşu birimlerin birbirine göre zıt yönde hareket ettiği dimerize durum için Hamiltoniyen diyagonalize edilirse özenerjiler için

$$E_k = (\varepsilon_k^{02} + \Delta_k^2)^{1/2} = [4t_o^2 \cos^2(ka) + \Delta_0^2 \sin^2(ka)]^{1/2} \quad (2.5)$$

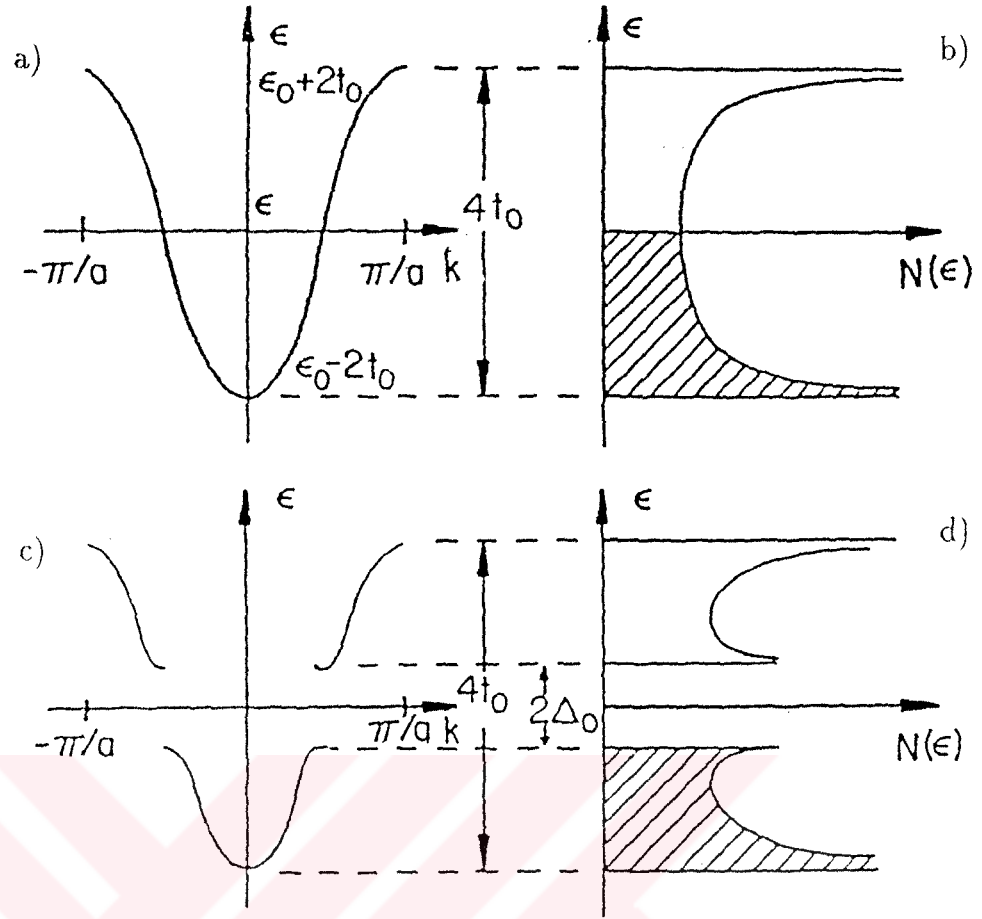
$$\Delta_0 = 4\alpha u_0 \quad (2.6)$$

ifadesi elde edilir. Burada Δ_0 yasak enerji aralığı parametresidir ve (2.6) eşitliği ile verilir. Durum yoğunluğu, $N(E) = (dE/dk)^{-1}$ ile hesaplanabilir. Δ_0 ve $N(E)$ ifadeleri kullanılarak dimerize olmamış ve dimerize olmuş durumlar için hesaplanan birim enerji başına durum sayısı ve enerji-dalga vektörü değişimleri Şekil 2.5'de verilmiştir (Ferraro and Williams, 1987).

SSH model Hamiltoniyeni, zincirler arası etkileşimlerin, düzensizliğin, Coulomb etkileşmelerinin, kuantum örgü dalgalanmalarının vb. gibi etkileşimlerinin dikkate alınmadığı basit bir modele dayanır. Buna rağmen bu modelin sonuçları deneylerle iyi uyumaktadır. Bunun nedeni de zincirdeki kusurlarının oluşumu ve yapılanmasında π -elektronların büyük rolü olmasıdır. Ekranlanmış Coulomb etkileşmesi V , enine band genişliğini $W_{\perp}$, optik fonon frekansı w_0 ve sıcaklığında T ile temsil edersek, PA için aşağıdaki eşitsizlikler yazılabilir.

$$W \gg V \quad \Delta_0 \gg W_{\perp} \quad \hbar w_0 \gg kT \quad (2.7)$$

ilk eşitsizlik Coulomb etkileşmelerinin Hamiltoniyene pertürbasyon olarak eklenebileceğini, ikinci eşitsizlik sistemin tek boyutlu olduğunu ve son eşitsizlik ise problemin çözümünde adyabatik yaklaşım yapılabileceğini göstermektedir.



Şekil 2.5. a), b) Tekdüze durum için; c), d) Dimerize durum için enerji-dalgavektörü ile enerji durum yoğunluğu değişimleri

2.4. Soliton, Polaron ve Bipolaron

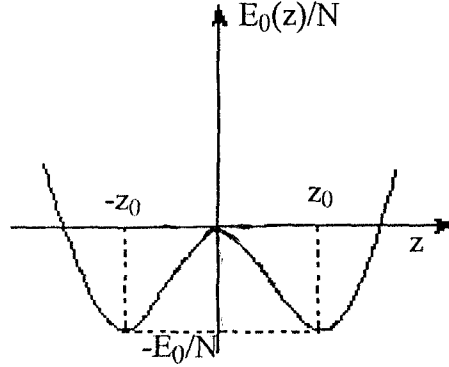
Trans-PA'ın taban durum enerjisi, dimerize örgünün birinci Brillouin bölgesi üzerinden π -elektronları ile σ -bağı (örgü) enerjisinin toplamına eşittir. Yani,

$$E_0 = -2 \sum E_k + \sum E_\sigma = -\frac{4t_0}{\pi} \left[1 + \frac{z^2}{2} \left(\frac{\ln 4}{|z|} - \frac{1}{\lambda} - \frac{1}{2} \right) \right] \quad (2.8)$$

bağıntısı ile ifade edilebilir (Su et al., 1980). Burada λ ve z

$$\lambda = \frac{4\alpha^2}{\pi K t_0} \quad ; \quad z = \frac{t_1}{t_0} = \frac{2\alpha u}{t_0} = \frac{\Delta_0}{2t_0} \quad (2.9)$$

dır. Adyabatik $E_0(z)$ potansiyeli Şekil 2.6 da verilmiştir.



Şekil 2.6. Tekrar eden birim başına toplam enerjinin, dimerizasyon parametresi z 'ye bağlı olarak değişimi

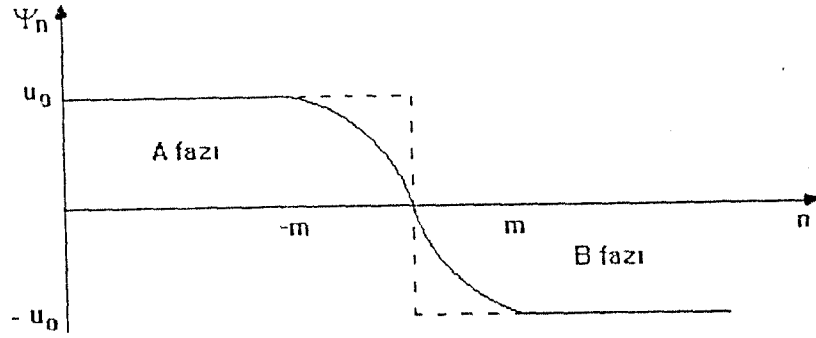
π -elektronik enerjisi σ -bağı enerjisinden her zaman daha negatif olduğundan ve $E_0(z)$ 'nin $z = 0$ 'da bir yerel maksimumu olduğundan $z = 0$ kararsız bir noktadır ve Peierls (1955) teoreminin gereği olarak sistem $z = \pm z_0$ daki minimum enerjide kalmayı tercih ederek dimerize olur.

Şekil 2.6'nın iki minimumu, aynı enerjili fakat farklı konfigürasyona karşılık gelir. Bunlara A ve B fazları denir. A fazındaki dimerizasyon oluşumu, çift numaralı birimleri sola ve tek numaralı birimlerin de sağa kaymaları sonucunda ortaya çıkar. B fazında ise bunun tersi gerçekleşir. A fazı yansımayla B fazına, B fazı da yansımayla A fazına taşınabilir. Bu olaya "simetri kırılması" denir. A ve B fazlarının taban durumu aynı enerjiye karşılık gelmektedir. Bu nedenle trans-PA taban durumu dejenere bir polimerdir.

Bu iki faz bir araya geldiğinde, periyodikliği devam ettirmeyen yani simetriyi bozan, bir kusur oluşur. Bu kusura kıvrım anlamına gelen "kink" denir. Bazı durumlarda, aşağıdaki biçimde tanımlanmış ψ_n gibi bir "düzen parametresi" yardımı ile örgünün periyodikliğini tanımlamak yararlıdır.

$$\psi_n = (-1)^n u_n \quad (2.10)$$

Bu parametrenin u_n 'e göre değişimi Şekil 2.7'de görülmektedir.



Şekil 2.7. Düzen parametresinin zincir boyunca değişimi. Kesikli çizgiler ideal dimerize durumu göstermektedir.

Şekilde kesikli çizgiyle gösterilen durum ideal dimerize duruma karşılık gelmektedir. Geçiş bölgesinde dimerizasyonun azalması yoğunlaşma enerjisini etkileyeceğinden, düzen parametresinin keskin değişimi aranan bir durumdur. Ancak çok güçlü bir yerellik, belirsizlik prensibinden dolayı, kinetik enerjinin artmasını gerektirir. Bu iki faktörün dengelenmesi sonucu düzen parametresinin değişimi belirli bir bölgeye yayılır. Şekil 2.7'de sürekli çizgiyle gösterilen düzen parametresi ψ_n 'in değişiminden de anlaşılacağı gibi, zincirin $-m$ 'den daha aşağıdaki bölgesinde A fazı, $-m$ ile m arasında "kink" bölgesi, m 'in üstündeki bölgede ise B fazı mevcuttur. Örgü bozulması ve oluşan kink'in dalga fonksiyonu ,

$$u_n = u_0 \tanh\left[\frac{(n - n_0).a}{\xi_0}\right] \cos n\pi \quad (2.11)$$

$$\phi_0 = \frac{a}{\xi_0} \operatorname{sech}\left[\frac{(n - n_0).a}{\xi_0}\right] \cos\left[\frac{n\pi}{\xi_0}\right] \quad (2.12)$$

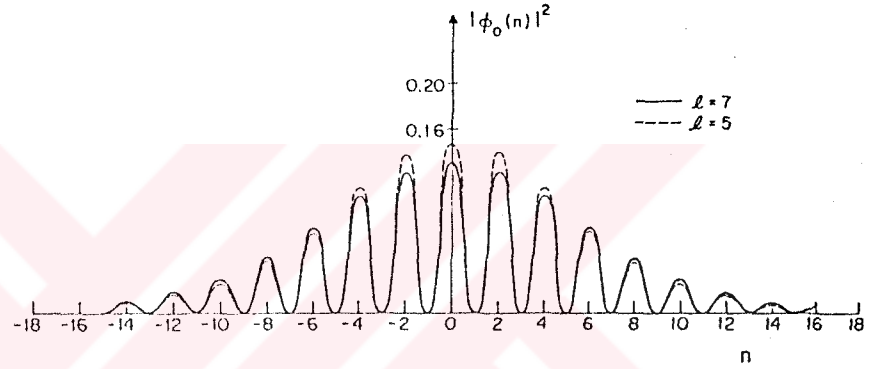
ile verilebilir (Su, 1980). Bu ifadedeki n_0 kink merkezini göstermektedir. Bu biçimde tanımlanan ϕ_0 dalga fonksiyonuna karşılık gelen enerji, enerji bandının tam ortasına yerleşir.

Şekil 2.8’de bir PA zincirinde ortası sıfıra ($n_0=0$) yerleşmiş tek bir soliton için (2.12) eşitliğine göre hesaplanmış olasılık yoğunluğu görülmektedir. Uzayın tamlığı, yük ve spin dağılımları için kullanılırsa, toplam yük ve spin için

$$Q=e(N_++N_-1) \quad (2.13)$$

$$S=1/2(N_+-N_-) \quad (2.14)$$

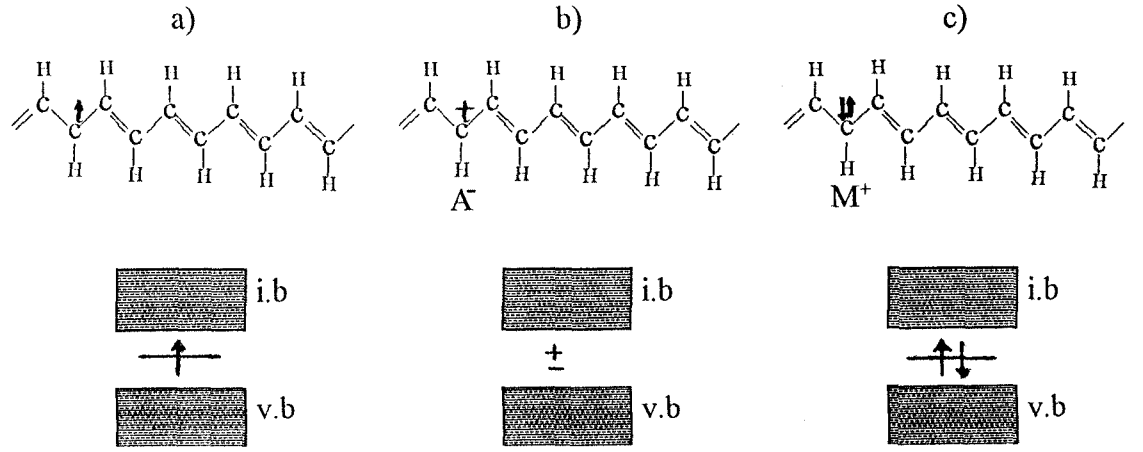
bağıntıları elde edilir (Lu, 1988). Burada N_+ ve N_- sırasıyla spin-yukarı ve spin-aşağı durumları işgal eden elektronların sayısını göstermektedir. Kusurun varolduğu durumda



Şekil 2.8. Merkezi $n_0 = 0$ da alınması durumunda yasak enerji aralığının ortasında bulunan solitonun, iki değişik genişlik için olasılık yoğunluğunun zincir boyunca değişimi

zincir nötraldir. Kusur, enerji band yapısında spini $\frac{1}{2}$ ve yükü sıfır olacak şekilde tam ortada bulunur. Zincirde kusurdan bahsederken “kink” deyimi kullanırken, band yapısındaki aynı kusura “soliton” adı verilir. Eğer bu kink bölgesinden bir elektron uzaklaştırılır ya da bir elektron eklenirse spin sıfır olur, fakat yük $\pm e$ olur. Başka deyimle, (2.13) ve (2.14) eşitliklerinden de görüldüğü gibi, yük ile spin arasında ters bir ilişki vardır. Buna göre bağlı durumlar bir defa işgal edilmişse yani $N_+=1$ ve $N_-=0$ (veya $N_+=0$ ve $N_-=1$) ise solitonun yükü $Q = 0$ ve spini $= \pm 1/2$ olur. Eğer bağlı durum iki defa işgal edilmişse yani $N_+=N_-=1$ ise, solitonun yükü $Q = 1$ ve spini 0 olur. Spini olup yükü olmayan solitona nötral soliton, spini sıfır olup yükü olan solitona yüklü soliton denir.

Şekil 2.9’da nötral ve yüklü solitonların band yapısındaki yerleşim biçimleri görülmektedir.



Şekil 2.9. Trans PA da; a) nötral soliton, b) pozitif yüklü soliton (p tipi katkılama), c) negatif yüklü soliton (n tipi katkılama)

Valans bandı durum yoğunluğundaki değişikliğin aynısı, SSH Hamiltoniyeninde ki simetriden dolayı, iletkenlik bandında da ortaya çıkar. Nötral soliton durumunda valans bandından eksilen elektron, dalga fonksiyonu (2.12) ile verilen yasak enerji aralığının ortasına oturur.

Soliton’un oluşum enerjisi, üç enerjinin toplamı ile elde edilir. Bu enerjilerden birincisi, valans bandın Δ_0 kadar yukarısında sıfır enerjisinde bulunan bağlı durum enerjisi, yani

$$E_B = \Delta_0 \quad (2.15)$$

dir. İkincisi solitonun varlığı nedeniyle valans bandında ortaya çıkan değişimden kaynaklanan ΔE_v , üçüncüsü örgü enerjisindeki değişimi veren ΔE_L enerjisidir. Bu enerjiler dikkate alınarak, PA zincirinde bir solitonun oluşum enerjisinin

$$E_s = E_B + E_v + \Delta E_L = \frac{2}{\pi} \Delta_o \quad (2.16)$$

olduğu bulunur. İki solitonun etkileşmesini ilk olarak Lin-Liu ve Maki(1980) hesaplamışlardır. Albert ve Jouanin (1982) ise Green fonksiyonlarından faydalanarak sayısal hesaplar yapmışlardır. İki soliton çözümü,

$$\Delta(x) = \Delta_o \tanh\left(\frac{x-d/2}{\xi_0}\right) \tanh\left(\frac{x+d/2}{\xi_0}\right) \quad (2.17)$$

şeklinde verilebilir. Burada d iki soliton arasındaki mesafe ve ξ_0 soliton genişliğidir. Bir soliton olduğu durumda bu soliton, enerji bandında $\epsilon_0=0$ enerjisine sahip düzeyde bulunur. İki solitonun olduğu durumda ise solitonlar enerji bandında

$$\epsilon_{0\pm} = \pm 2\Delta_o \exp(-d/\xi) \quad (2.18)$$

düzeylerinde bulunurlar. Ortalama olan yaklaşımı çerçevesinde iki solitonlu sistemin toplam enerjisi

$$E_{MF}(\Delta(x)) - E_{MF}(\Delta_o) = 2E_s + \frac{8}{\pi} \Delta_o \exp\left(\frac{-2d}{\xi}\right) + \sum_b \epsilon_B \quad (2.19)$$

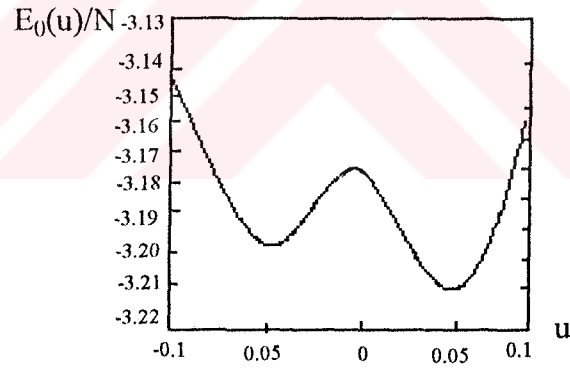
ifadesi ile verilir. Burada E_s , solitonun oluşum enerjisidir ve son terim işgal edilmiş bağlı durumlar üzerinden toplamayı göstermektedir.

Bağlı durum enerjisi, $\pm 2\Delta_o \exp(-2d/\xi_0)$ ile verildiğinden, ikinci $\frac{8}{\pi} \Delta_o \exp(-2d/\xi_0)$ teriminden daha büyüktür ve etkileşim enerjisine daha fazla katkı getirir. En düşük enerji, $\epsilon_B = -2\Delta_o e^{-d/\xi_0}$ durumuna iki elektron yerleştirmekle elde edilir. Eğer bu düzeye zıt spinli iki nötral soliton ya da zıt yüklü iki soliton yerleştirilirse bağlanma enerjisi $-4\Delta_o e^{-d/\xi_0}$ olur. Bu ise iki durumda da solitonların birbirini çektiğini gösterir. Eğer bu düzeylere bir tane nötral, bir tanede yüklü soliton yerleştirilirse,

SSH Hamiltoniyeni iki katlı dejenere taban duruma sahip trans-PA'in özelliklerini açıklamak için önerilmiştir. Halbuki Cis-PA, polipirol, politiyofen, poliparefenilen ve polianilin gibi iletken polimerler dejenereliğe sahip değildirler. Bununla birlikte SSH model Hamiltoniyeni literatürde dejenere olmayan iletken polimerler arasında en basit yapıya sahip olan cis-PA'e de genişletilmiştir. Trans-transoid izomerinden farkı bağ simetrisinin kırılmasıdır. Bu bağlardan birisi zincir doğrultusuna paraleldir, diğeri zincir doğrultusuna göre kabaca 60° lik açı yapar. Simetri kırılmasından dolayı π -elektronları dışında σ -elektronlarından da dimerizasyona katkı gelir. Bundan dolayı SSH Hamiltoniyenindeki t_0 , α ve K parametreleri zincir doğrultusuna eğik ve paralel bağlar için farklı değerler alır. Buna göre cis-PA için, taban durum enerjisi;

$$\frac{E_0(u)}{N} = -\frac{4(t' + \Delta\alpha u)}{\pi} \left[1 + \frac{z^2}{2} \ln\left(\frac{4}{|z|}\right) - \frac{z^2}{4} \right] + 2Ku^2 \quad (2.20)$$

şeklinde verilir (Wang, 1986). $E_0(u)$ 'nin u 'ya göre değişimi Şekil (2.10) da verilmiştir.

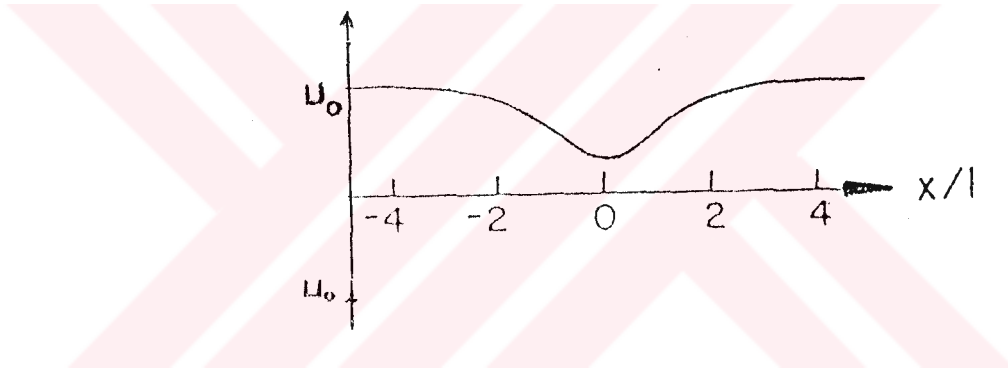


**Şekil 2.10. (CH) birimi başına düşen toplam enerjinin
konfigürasyon koordinatı u 'ya göre değişimi**

Şekil 2.10' da görüldüğü gibi $E_0(u)$ 'nin $u = 0.054 \text{ \AA}$ ve $u' = 0.049 \text{ \AA}$ değerlerinde iki minimumu vardır. Düşük minimum değeri cis-transoid-PA'e karşılık gelirken, diğerine göre daha yüksek enerjili taban durumuna sahip konfigürasyon trans-cisoid PA'e karşılık gelmektedir. Bu iki minimuma karşılık gelen enerji değerleri birbirine çok yakın

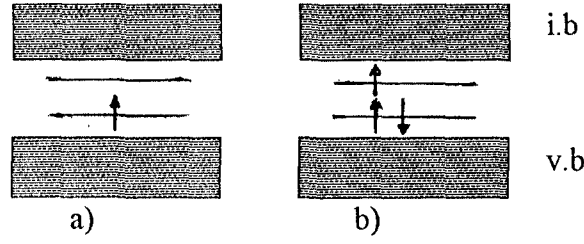
olduğu için böyle sistemler “hemen-hemen dejenere” sistemler olarak adlandırılırlar (Wang et al.,1986).

Daha düşük enerjili cis-trans-PA zincirinden daha yüksek enerjili trans-cis-PA zincirine geçilirken geçiş bölgesinde bir domen duvarı meydana gelir. Trans-cis-PA dan cis-trans-PA ya geçerken de domen duvarı meydana gelir. Bu iki domen duvarı soliton-antisoliton çiftini meydana getirir. Bu soliton-antisoliton arasındaki trans-cis PA zincir parçası yüksek enerjiye sahip olduğundan cis-trans PA izomerine dönüşüp ortadan kalkmayacağı gibi, bu zincir parçasının uzunluğunun izomerizasyon dönüşümüyle artması da mümkün değildir. Böylece bu iki domen duvarı arasındaki uzunluk sabit kalır ve soliton-antisoliton bağlı şekli olan polaron meydana gelir. Polaron için düzen parametresinin zincir boyunca değişimi Şekil 2.11 de görülmektedir.



Şekil 2.11. Polaron için düzen parametresinin zincir boyunca değişimi

Campbell ve Bishop (1981) hesaplamaları sonunda, yasak enerji aralığında $\varepsilon_{\pm} = \pm\omega_0$ düzeylerine simetrik olarak yerleşmiş iki durumda tek bir polaron spektrumu elde ettiler. Bu durumlar ya valans bandın üzerinde ε_{+} enerji düzeyine yerleşmiş çiftlenmemiş yerel “elektron polaron” durumu ya da ε_{-} enerji düzeyine yerleşmiş tek bir elektronun işgal ettiği yerel “hole polaron” durumudur. Bu durumlar Şekil 2.12’de gösterilmiştir.



Şekil 2.12. Polaron için elektronik yerleşim durumları
a) yerel hole, b) yerel elektron

Polaronun oluşum enerjisi, solitonun oluşum enerjisinin hesaplanmasında izlenen yöntem kullanılarak hesaplanabilir (Brazovski and Kirova, 1981). Bu hesaplamalara göre polaron'un oluşum enerjisi

$$E_p = \frac{4}{\pi} \Delta'_0 \left\{ \left[\frac{\pi}{2} - \theta + \frac{4}{\pi} (n_+ - n_-) \right] \cos \theta + \sin \theta + \gamma [\tanh^{-1}(\sin \theta) - \sin \theta] \right\} \quad (2.21)$$

dir. Burada θ , $\sin \theta = \frac{\kappa_0}{\Delta'}$ biçiminde tanımlanmıştır. n_+ ve n_- pozitif ve negatif bağlı durumlarda bulunan elektron sayılarıdır. Denklem (2.21) θ' ya göre minimum yapılırsa,

$$\sin \theta \left[-\theta + \frac{\pi}{4} (n_+ - n_- + 2) + \gamma (\tan \theta) \right] = 0 \quad (2.22)$$

ifadesi elde edilir. Taban durumu dejenere polimerlerde, yasak enerji aralığı Δ_0 iki katkının toplamından oluşur. Bunlardan birincisi π -elektronlarının kararsızlığı nedeniyle ortaya çıkan içsel (intrinsic) Peierls yasak enerji aralığı Δ_0 ikincisi ise σ -elektronlarından dolayı polimer iskeletinden kaynaklanan Δ_e dış katkısıdır. Bu durumda, dejenere olmayan cis-PA için yasak enerji aralığı,

$$\Delta'_0 = \Delta_e + \Delta_i \quad (2.23)$$

ifadesi ile verilir. Trans-PA'yi için $\Delta_e = 0$ ya da $\gamma = 0$ olması nedeniyle (2.22) ifadesi,

$$\sin \theta \left[-\theta + \frac{\pi}{4} (n_+ - n_- + 2) \right] = 0 \quad (2.24)$$

ifadesine dönüşür. Bu son eşitliğin üç ayrı çözümü vardır.

a) $\theta = 0$ hiçbir kusun olmadığı homojen trans PA durumuna karşılık gelir.

b) $\theta = \frac{\pi}{2}$ olması durumunda, $\kappa_0 \rightarrow \Delta_0$ ve $x_0 \rightarrow \infty$ ya da $w_0 \rightarrow 0$ olur. Bu durum birbirinden sonsuz uzakta bulunan soliton ve antisoliton durumuna karşılık gelir. Bu da $n_+ - n_- = 0$ olmasını gerektirir.

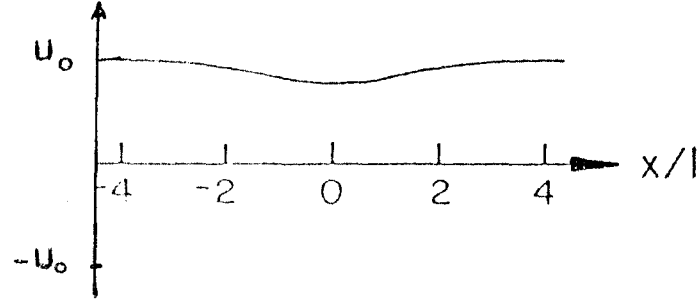
c) $\theta = \frac{\pi}{4}$ olduğunda ise ξ_0 yarı genişliği temsil etmek üzere $\kappa_0 = \frac{\Delta_0 \sqrt{2}}{2} = w_0$ olur. Bu sonuç ise soliton ve antisoliton bağlı şekili olan iki domen duvarına sahip polaronun var olduğunu gösterir. $\theta = \frac{\pi}{4}$ için polaron oluşum enerjisi

$$E_p = \frac{2\sqrt{2}}{\pi} \Delta_0 \approx 0.9 \Delta_0 \quad (2.25)$$

bağıntısı elde edilir.

Buradan polaron oluşum enerjisinin soliton oluşum enerjisinden daha büyük olduğu sonucuna varılır. Buna karşılık, bir elektron ya da hole polaron uyarılma enerjisi, Δ_0 'dan daha küçük olması nedeniyle, iletkenlik bandına bir elektron eklemek ya da valans bandında bir hole meydana getirmeye göre daha kararlı bir uyarımadır. Bu değerlendirmelerden de anlaşılacağı gibi, γ 'nın sıfır olduğu hemen hemen dejenere sistemlerde dahi polaron ortaya çıkabilmektedir.

Bipolaronlar halkalı yapıya sahip dejenere olmayan polimerlerde ortaya çıkmaktadır. Bu polimerlerde $\gamma \neq 0$ olması nedeniyle sadece polaronlar vardır ve katılanmanın artmasıyla da bu polaronlar birbirleriyle bağlanarak bipolaronları meydana getirmektedir. İletkenlik bipolaronların meydana geldiği katılama oranından sonra hızla artmaktadır (Lu, 1987). Bipolaronlar için düzen parametresinin zincir boyunca değişimi Şekil 2.13' de görülmektedir.

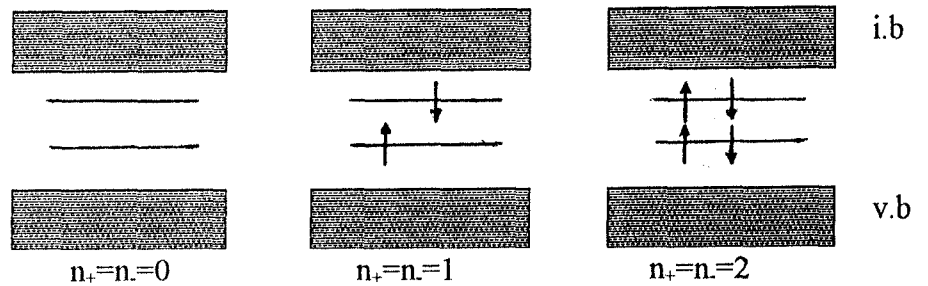


Şekil 2.13. Bipolaronlar için düzen parametresinin zincir boyunca değişimi

Taban durumu dejenere ve hemen hemen dejenere ($\gamma=0$) sistemler için polaron çözümleri incelendiğinde, denklem (2.24)' den

$$\Delta n = 2 + n_+ - n_- = n_e + n_h \quad (2.26)$$

bağıntısı elde edilir. Burada n_e (n_+) elektron sayısını ve n_h ($2-n_-$)'de hole sayısını göstermektedir. (2.22) denklemini Δn 'in 0,1,2 olduğu durumlar için çözülmüştür. $\Delta n = 0$ durumu, $n_+ = 0$ ve $n_- = 2$ yada $n_e = 0$ ve $n_h = 0$ olması ile elde edilir. Bu ise uyarılmış parçacığın olmadığı taban durumuna karşılık gelir. $\Delta n = 1$ çözümü polarona karşılık gelmektedir ve bu durumda elektronların enerji bandındaki yerleşimleri Şekil 2.12'de verilmiştir. $\Delta n = 2$ çözümü, $n_+ = n_-$ olması haline karşılık gelmektedir. Bu ise iki elektronun olduğu, hole'ün olmadığı ya da iki hole'ün olduğu elektronun olmadığı veya bir hole ve bir elektronun olduğu bipolaron durumuna karşılık gelmektedir. Bipolaronların enerji bandındaki yerleşimi Şekil 2.14'de gösterilmiştir.



Şekil 2.14. Bipolaronların enerji bandındaki yerleşimleri

$\Delta n = 0, 1, 2$ durumları için oluşum enerjileri, kinkler arasındaki d uzaklığına bağlı olarak değişir. $\Delta n = 0$ olması durumunda d 'nin azalarak sıfıra yaklaşmasıyla soliton ve antisoliton birbirlerini yok ederek valans ve iletkenlik bandına gömülür ve bunun sonucunda kusursuz bir zincir oluşur. Polaron durumuna karşılık gelen $\Delta n = 1$ halinde, d sıfırdan başlayarak arttırıldığında, oluşum enerjisi belirli bir d değerinde minimumdan geçer. Polaronların kararlı durumu bu uzaklık için elde edilir. d uzaklığı dahada arttırılırsa oluşum enerjisi $2E_s$ 'ye gider. Bu da biri nötral diğeri yüklü iki soliton durumuna karşılık gelir. $\Delta n = 2$ durumu ise bipolarona karşılık gelir. Bunlar kararlı değildir ve d mesafesi arttırıldığında önce iki polarona daha sonra da iki solitona ayrışırlar. Bu da singlet durumundaki nötral soliton çiftinin oluşumunu gündeme getirir. Soliton oluşum enerjisi ($2E_s = 1,2\Delta_0$) polaron oluşum enerjisinden ($2E_s = 1,8\Delta_0$) daha küçük olduğundan dejenere sistemlerde bipolaron durumu kink-antikink ayrışmasına karşı kararsızdır.

γ nın sıfır olması nedeniyle dejenere ve hemen hemen dejenere sistemlerde polaron oluşum enerjisini hesap ederken γ ile çarpım durumunda olan terimi dikkate almaya gerek yoktur. Ancak halkalı polimerlere ($\gamma \neq 0$) gidildiğinde polaron oluşum enerjisini hesap ederken, polaronları birarada tuttuğu bilinen hapsolma terimini de dikkate almak gerekir. Bu hapsolma enerjisi, polaron merkezleri arasındaki d uzaklığına bağlı olarak

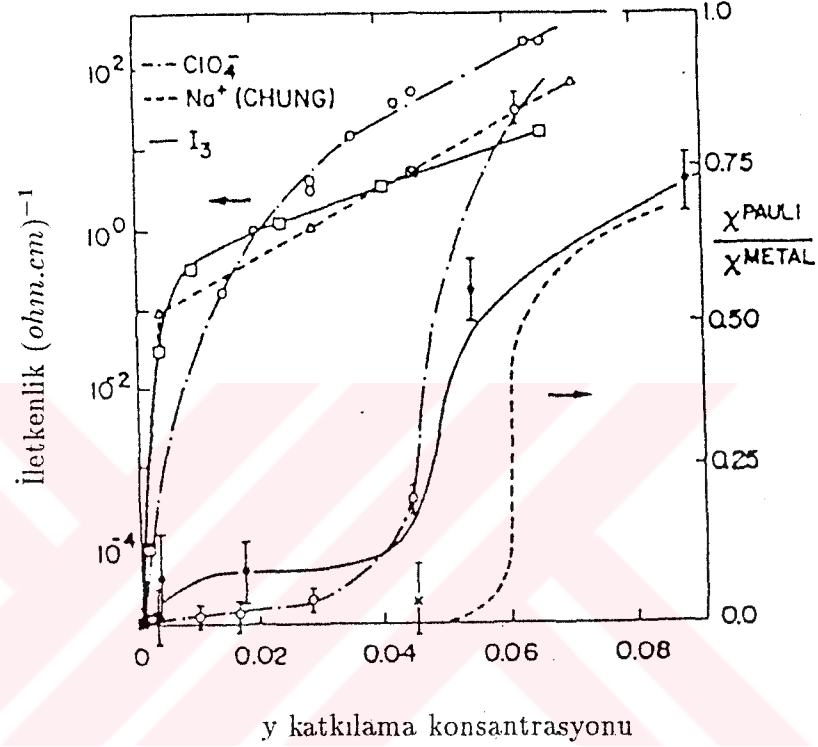
$$E_H = 2\gamma E_s [d/\xi_0 - \tan(d/\xi_0)] \quad (2.27)$$

ile verilir (Brazovskii and Kirova, 1981). İki duvar arasındaki faz, diğerlerine göre daha yüksek enerjiye sahiptir. Hapsolma nedeniyle polaron merkezleri arasındaki mesafe, belirli bir değer üzerinde, daha arttırılamaz. E_H terimi sistemin enerjisine katıldığında, bipolaronların yapısının kararlı olduğu bulunur.

2.5. Poliasetilenle Yalıtkan-İletken Faz Geçişi

Son yıllarda geliştirilen yeni sentez yöntemleri ile oda sıcaklığındaki iletkenliği 10^5 [ohm.cm]⁻¹ olan PA örnekleri hazırlanmıştır (Naarman and Theophilou, 1987). PA

örneklerine %4'e kadar olan katkılar yapıldığında iletkenliğin sürekli arttığı, katkılama oranı %6'nın üzerine çıktığında ise PA'nın iletken hale geldiği gözlenmiştir. %4-%6 arasındaki bölge yalıtkan-iletken geçişinin olduğu bölgedir. ClO_4^- , Na^+ ve I_3^- gibi değişik iyonlarla katkılanmış poliasetilenin iletkenlik ve Pauli alınganlığının katkılama oranına bağlı değişimi Şekil 2.15'de verilmiştir (Epstein et al, 1985).



Şekil 2.15. İletkenlik ve alınganlığın katkılama yüzdesi y ' ye göre değişimleri

PA için katkılama yüzdesi küçük tutulursa, zincirde birbirinden oldukça uzakta solitonlar oluşur ve iki soliton arasında düzenli bir A ya da B fazı görülür. Durum yoğunluğu açısından değerlendirildiğinde, düşük katkılama oranları için yasak enerji aralığının ortasında kesikli soliton durumlarının olduğu görülür. Safsızlık oranı arttırılırsa solitonlar arasındaki mesafe kritik bir değerin altına düşer ve bir solitondan herhangi bir A ya da B fazına geçilmeden, diğer solitona ulaşılır. Bu durumda yasak enerji aralığında N tipi katkılama için tamamen dolu, P tipi katkılama için tamamen boş bir soliton bandı meydana gelir.

Yalıtkan-iletken faz geçişi ilk olarak Mele ve Rice tarafından açıklanmaya çalışılmıştır. Mele ve Rice izole edilmiş tek bir zincir üzerinde %(1.5-14.1) arasında homojen katkılama yapmışlardır. Bu katkılama bölgesinde yasak enerji aralığının kapanmadığını gözlemişlerdir. Daha sonra katkılamayı, rastgele sayı üreticisi vasıtasıyla, poliasetilen üzerine rastgele yerleştirdiklerinde, %10.9 ve daha üst seviyelerdeki katkılama oranları için yasak enerji aralığının kapandığını görmüşlerdir (Mele and Rice, 1981). 1988 den sonra düzenli katılanmış PA filmleri yapılmaya başlanmıştır. Düzensizlik minimum düzeye indirilmeye çalışılmıştır. Bu durumda belli bir konsantrasyonda yine yalıtkan-iletken faz geçişi görülmüştür. Bu nedenle, düzensizlik teorisinin faz geçişini açıklamakta yeterli olmadığı sonucuna varılmıştır.

Kivelson ve Heeger yalıtkan-iletken faz geçişini açıklamak için bir başka teori ortaya atmışlardır. Bir zincirde bir solitonun meydana gelmesi için gerekli enerji, bir polaronun meydana gelmesi için gereken enerjiden daha düşüktür. Bu nedenle soliton kararlı bir uyarımadır. Bu teoriye göre, katkılama artırıldıkça, solitonlar birbirleriyle etkileşmeye başlayacaklar ve bunun sonucu olarak soliton oluşum enerjisi artacak ve belli bir konsantrasyon değerinden sonra soliton meydana getirmek polaronu meydana getirmekten daha büyük enerji gerektirecektir. Bu durumda yapıdaki soliton örgüsü, polaron örgüsüne dönüşecektir (Kivelson and Heeger, 1985). Bu, polaron bandının yarı dolu bir band olması nedeniyle iletkenliği daha iyi açıklayabileceği düşüncesinden kaynaklanmıştır. Poliasetileni %18'e kadar potasyum ile katkılayıp kızılötesi aktif titreşimlerine (IRAV) ve elektron enerji kaybı spektroskopisinde bakıldığında (EELS) polaron bandı bulunamamıştır (Tanner et al., 1987).

3. KULLANILAN MODEL

3.1. Giriş

Çok elektronlu atom ve moleküllerin dalga fonksiyonlarını belirlemek ve bununla da atom ya da molekülün yapısını incelemek için değişik yaklaşım metodları kullanılmaktadır. Bunların en önemlilerinden biri öz uyumlu Hartree-Fock metodudur. Bu hesaplamalar yapılırken, tek merkezli, iki merkezli, üç merkezli ve dört merkezli çakışma integralleri hesaplanır. Daha sonra da dalga fonksiyonları ve matris elemanları üzerine değişmez (invariant) kalacak şekilde uygun dönüşümler kullanılarak özenerji ve dalga fonksiyonları bulunur (Pople and Beveridge, 1970).

İletken polimerlerle ilgili yapılan çalışmaların çoğunda kesikli model Hamiltoniyen olan SSH Hamiltoniyeni kullanılmaktadır. Bu model Hamiltoniyen, yoketme ($C_{i,\sigma}$) ve yaratma ($C_{i,\sigma}^+$) operatörleri kullanılarak yazılmaktadır. İkinci kuantizasyona göre yazılmış (second quantization representation-occupation number representation) Hamiltoniyen ile çakışma integrallerinin hesaplanmasına gerek duyulmaz. Dalga fonksiyonu hep aynı şekilde alındığından sadece dalga fonksiyonlarının katsayıları değişebilir. Bu nedenle Hamiltoniyen'de ki $C_{i+1,\sigma}C_{i,\sigma}$ terimi bize Hamiltoniyen matrisindeki elektron-fonon etkileşme niceliğinin önemini belirler.

Sadece SSH Hamiltoniyeni alınarak yapılan hesaplamalara, tek elektron modeli denilmektedir. Çünkü, diğer bütün elektronların ortalama alanında tek bir elektronun hareketi incelenir. SSH Hamiltoniyeni içine e-e etkileşmelerini kattığımızda, artık tek elektron değil, çok elektron modeline geçilmiş olur. Bu tez kapsamı içerisinde Hubbard Hamiltoniyenini SSH Hamiltoniyenine ekleyip, e-e etkileşmelerini inceledik. Hubbard Hamiltoniyeni, hem tek bir (CH) birimi üzerindeki e-e etkileşmelerinin olduğu on-site Hubbard, hem de farklı (CH) birimleri üzerlerinde e-e etkileşmelerini içeren off-site Hubbard terimlerini içerir. Hem on-site hem de off-site terimlerinin birlikte verilmesine, genişletilmiş Hubbard Hamiltoniyeni denir. Bu Hamiltoniyende,

$C_{i,\sigma}^+ C_{i,\sigma} C_{j,\sigma}^+ C_{j,\sigma}$ terimini hesaplarken zincirin tamamında değişik (CH) birimleri üzerinde spin- yukarı ve spin-aşağı ayrı ayrı olmak üzere yine ortalama alan yaklaşımı yapılmaktadır. Böylece SSH Hamiltoniyeninden elde edilen, zincirin tamamı üzerindeki ortalama alan yaklaşımı nedeniyle, taban durum enerjisi e-e etkileşmelerinin katılmasıyla daha doğru bir değere yaklaşır. Tek elektron modelinde ki taban durum enerjisi, çok elektron modelindeki taban durum enerjisinden daha düşüktür.

Öz uyumlu Hartree-Fock metodu iki farklı şekilde ele alınır. Bunlardan birisinde tek bir enerji düzeyine spin-yukarı ve spin-aşağı olacak şekilde iki elektron yerleştiği, kısıtlanmış (restricted) modeldir. Bu modelde elektronların enerji seviyeleri dejeneredir. Aynı enerji düzeyine yerleşmiş hem spin-yukarı, hem de spin-aşağı olan elektronların dalga fonksiyonları birbirine özdeştir. Spin-yukarı ve spin-aşağı duruma yerleşmiş elektronların enerjilerinin birbirine özdeş olmadığı durumu veren kısıtlanmamış (unrestricted) modelde ise, spin-yukarı ve spin-aşağı olmak üzere Schrödinger denklemi ayrı ayrı çözülür. Spin- yukarı ve spin-aşağı elektronları için özdeğerler birbirinden çok az farklıdır. Buna bağlı olarak dalga fonksiyonları da özdeş değildir. Bu metoda bazen literatürde spin-polarize metod denir. Bu çalışmada, Schrödinger denklemi spin-polarize metoda göre çözüldü.

3.2. Öz Uyumlu Hartree-Fock Metodu

Bu çalışmamızda SSH modeline ilaveten, e-e etkileşmelerini de kattık. Böylece toplam Hamiltoniyenimiz,

$$H = H_0 + H_{e-e} \quad (3.1)$$

şeklinde verilmektedir. Burada H_0 ,

$$H_0 = - \sum_{i,\sigma} (t_0 + \alpha(u_i - u_{i+1}))(C_{i+1,\sigma}^+ C_{i,\sigma} + C_{i,\sigma}^+ C_{i+1,\sigma}) + \frac{K}{2} \sum_i (u_i - u_{i+1} - C)^2 \quad (3.2)$$

ile verilen SSH Hamiltoniyeni ve H_{e-e} ,

$$H_{e-e} = \frac{U_0}{2} \sum_{i,\sigma} n_{i,\sigma} n_{i,-\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{i,j,\sigma,\sigma'} U_{i,j} n_{i,\sigma} n_{j,\sigma'} \quad (3.3)$$

şeklinde verilen Hubbard Hamiltoniyenidir. Bu ifadede $n_{i,\sigma}$,

$$n_{i,\sigma} = C_{i,\sigma}^\dagger C_{i,\sigma} \quad (3.4)$$

ile verilmektedir. U_0 ve $U_{i,j}$ ise sırasıyla on-site ve off-site e-e etkileşme büyüklüklerini verir. İkinci toplama üzerindeki " ' " i ve j lerin birbirine eşit olamayacağı durumu göstermektedir.

(3.3) eşitliğinde, $n_{i,\sigma} n_{i,-\sigma}$ ve $n_{i,\sigma} n_{j,\sigma'}$ terimleri olduğu için, matris elemanlarını bulmakta güçlük çekilir. Bu nedenle e-e etkileşmelerini incelerken, her bir site üzerinde spin-yukarı ve spin-aşağı için, ortalama alan yaklaşımı kullanılır. Yani i. site üzerinde spin-yukarı ve spin-aşağı elektronların yük yoğunlukları, bulunan dalga fonksiyonlarından hareket ederek hesaplanır ve j. site'deki elektrona etkisi $U_{i,j}$ terimi hesaplanarak bulunur. (3.3) eşitliğinin ilk teriminde on-site Hubbard etkileşmesinde i. site üzerindeki spin-yukarı elektronların yoğunlukları hesaplanır ve spin aşağı elektron ile olan etkileşmesine bakılır. Spin-yukarı içinde aynı işlemler yapılır. Aynı site de aynı spin durumundaki elektronun kendi kendisiyle olan etkileşmesi hesaba katılmaz. (3.3) eşitliğindeki ikinci terimde, ise farklı i. site'de hem spin-yukarı, hem de spin-aşağı yük yoğunlukları hesaplanıp $U_{i,j}$ büyüklüğü ile çarpılarak j. (CH) birimindeki elektrona etkileşme enerjisi elde edilir. Görüldüğü gibi (3.3) eşitliğinin ilk terimi, matris elemanlarının köşegenlerinde bulunurken ikinci terimi, köşegen olmayan elemanlarında simetrik olarak bulunmaktadır.

On-site Hubbard etkileşmesini, off-site Hubbard etkileşmesi içine atarak, bu Hamiltoniyen daha kısa bir şekilde yazılabilir:

$$H_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i,j,\sigma,\sigma'} U_{i,j} C_{i,\sigma}^+ C_{i,\sigma} C_{i,\sigma'}^+ C_{j,\sigma'} \quad (3.5)$$

Yalnız bu Hamiltoniyende aynı site de bulunulduğu zaman, kendi kendine olan etkileşmeyi hesaba katmamak için σ, σ' spinlerin zıt olanları dikkate alınmalıdır. e-e etkileşmelerine yukarıda ifade edilen tarzda ortalama alan yaklaşımı kullanılırsa (3.5) eşitliği

$$H_{e-e}^{\sigma} = \frac{1}{2} \sum_{i,j,\sigma'} U_{i,j} P_{i,j}^{\sigma'} (C_{j,\sigma'}^+ C_{j,\sigma'} - C_{j,\sigma}^+ C_{j,\sigma} \delta_{ij} \delta_{\sigma\sigma'}) \quad (3.6)$$

şekline dönüşür. Burada $P_{i,j}^{\sigma'}$, i. ve j. (CH) birimleri arasındaki σ' spinli elektronların yük yoğunluğunu göstermektedir. Toplam i, j ve σ' üzerinden serbest olarak alınır ve kendi kendine olan etkileşme, ikinci terimde çıkarılır. Böylece spin-yukarı ve spin-aşağı elektronik Hamiltoniyenleri ayrı ayrı yazılır. (3.6) eşitliğinden görüleceği gibi hem on-site hem de off-site etkileşmeleri matris elemanlarının köşegen kısımlarında bulunmaktadır.

(3.6) bağıntısındaki $U_{i,j}$ ifadesi, literatürde birkaç şekilde verilmektedir. U_0 , on-site Hubbard e-e etkileşme sabiti olmak üzere, Stafström ve Chao tarafından,

$$U_{i,j} = U_0 \exp(-|r_{ij}|) \quad (3.7)$$

şeklinde verilmektedir (Stafström and Chao, 1984). Ohno tarafından ise,

$$U_{i,j} = \frac{U_0 e^{-\gamma |r_{ij}|}}{(1 + 0,6117 r_{ij}^2)^{1/2}} \quad (3.8)$$

şeklinde verilmektedir. Buradaki γ üstel ekranlanma sabitidir (Fukutome and Sasai.,1983). (3.7) ve (3.8) ifadelerinde verilen r_{ij} , i. site deki (CH) birimi ile j. site deki (CH) birimi arasındaki zincir boyunca olan ($r_{ij} = r_i - r_j$) izdüşüm mesafesidir. r_i ise, dimerize olmamış PA zinciri için iki (CH) birimi arasındaki mesafenin zincir boyunca olan izdüşümü R_0 olmak üzere, $r_i = iR_0 + u_i$ bağıntısı ile verilen orjin ile i. (CH) birimi

arasındaki uzunluğun zincir boyunca olan izdüşüm mesafesidir. Çalışmada e-e etkileşme büyüklükleri için (3.7) bağıntısı kullanıldı.

Hesaplamalarımızda kolaylık olması bakımından,

$$v_i = \alpha (u_i - u_{i+1}) \quad (3.9)$$

$$\gamma = \alpha^2/K \quad (3.10)$$

değişkenleri kullanıldığında, toplam Hamiltoniyen,

$$\begin{aligned} H^\sigma = & - \sum_{i,\sigma} (t_0 + v_i)(C_{i+1,\sigma}^+ C_{i,\sigma} + C_{i,\sigma}^+ C_{i+1,\sigma}) + \frac{1}{2\gamma} \sum_i (v_i - \alpha C)^2 \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i,j,\sigma'} U_{i,j} P_{i,i}^{\sigma'} (C_{j,\sigma'}^+ C_{j,\sigma'} - C_{j,\sigma}^+ C_{j,\sigma} \delta_{ij} \delta_{\sigma\sigma'}) \end{aligned} \quad (3.11)$$

şeklini alır. Ayrıca U_{ij} teriminin bütün matris elemanlarının hesaplanması, sonuçların elde edilmesinde zamanı uzatacağı için ve $|n-m| > 3$ olduğunda çok küçük olması nedeniyle ihmal edildi. Böylece $k=0,1,2,3$ olmak üzere sadece $U_{i,i+k}$ terimleri hesaplanarak diğer terimler sıfır alındı. (3.9) eşitliği (3.7) denkleminde yerine yazıldığında daha kullanışlı olan,

$$U_{i,i+k} = U_0 \exp[-|\sum_{j=1}^k v_{i+j-1} / \alpha - kR_0|] \quad (3.12)$$

denklemine dönüşür.

Daha önce yapılan çalışmalarda sisteme bir elektron eklendiğinde, elektronun nerede yerleşeceği ve zincirin o bölgesinde meydana gelen kusurun şekli (2.10) bağıntısına göre belirleniyordu. Böylece sisteme elektron ilave edildiğinde elektronun nerede yerleşeceğine karar veriliyor ve zincir durulması da dikkate alınmıyordu. Bir elektron zincire girdirildiğinde, öz uyumlu Hartree-Fock hesaplamalarında elektronun nereye yerleşeceği ve elektronun yerleştiği bölgedeki bozulmanın nasıl bir

şekil alacağı, sistemdeki etkileşmelere bırakılarak hesaplanır. Böylece, zincir durulmasında dikkate alacak şekilde v_i parametresi elde edilir. Sistemin j . dalga fonksiyonu,

$$\psi_j^\sigma = \sum_j C_{j,\sigma}^+ B_{i,j}^\sigma \quad (3.13)$$

şeklinde alınırsa, (3.11) toplam Hamiltoniyeni için Schrödinger denklemi,

$$H^\sigma [\sum_i C_{i,\sigma}^+ B_{i,j}^\sigma] = \epsilon_j^\sigma [\sum_i C_{i,\sigma}^+ B_{i,j}^\sigma] \quad (3.14)$$

şeklinde yazılır. Burada; $\epsilon_j^\sigma, \psi_j^\sigma$ fonksiyonuna karşılık gelen özenerjiyi $B_{i,j}^\sigma$ ise özvektörü göstermektedir. Bu Hamiltoniyenin beklenen değeri hesaplanır ve bütün (CH) birimleri üzerinden toplanırsa verilen bir katkılama durumu için sistemin toplam enerjisi,

$$\begin{aligned} E_T = & - \sum_{i,\sigma} (t_o + v_i) \sum_j' (B_{i+1,j}^{*\sigma} B_{i,j}^\sigma + B_{i,j}^{*\sigma} B_{i+1,j}^\sigma) + \frac{1}{2\gamma} \sum (v_i - \alpha C)^2 \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i,j,\sigma,\sigma'} U_{i,j} [\sum_k' \sum_l' (|B_{k,i}^\sigma|^2 |B_{l,j}^{\sigma'}|^2 - |B_{k,i}^\sigma|^2 |B_{l,j}^{\sigma'}|^2 \delta_{i,j} \delta_{\sigma,\sigma'})] \end{aligned} \quad (3.15)$$

şeklinde elde edilmiş olur. (3.15) bağıntısında toplamalar üzerindeki üs işaretleri, sadece σ yada σ' spinlerinin dolu olan durumları üzerinden alınacağını gösterir.

Hamiltoniyen matrisi reel olduğu için elde edilen özvektörler de reeldir. Bu nedenle $B_{i,j}^{*\sigma} = B_{i,j}^\sigma$ olarak alınabilir. Schrödinger denkleminde elde edilen $B_{i,j}^\sigma$ özvektörleri $\mathbf{B}^\sigma$ matrisi şeklinde alınır ve her bir sütun, bir özvektöre karşılık gelmektedir. Ayrıca özvektörleri kullanarak,

$$P_{i,j}^\sigma = \sum_n' B_{i,n}^\sigma B_{j,n}^\sigma \quad (3.16)$$

şeklinde verilen yoğunluk matrisleri tanımlanır. (3.15) bağıntısına göre $P_{i,j}^\sigma$ matrislerinin köşegen elemanları her bir (CH) birimindeki yük yoğunluk miktarını, köşegen elemanlarının birinci komşulukları olan $P_{i,i+1}^\sigma$ terimleri de bağ yük yoğunluklarını göstermektedir. (3.16) ile verilen yük yoğunluğu, (3.15) denkleminde yerine yazılırsa toplam enerji için,

$$E_T = \sum_{i,\sigma} -[t_0 + v_i] 2P_{i,i+1}^\sigma + \frac{1}{2\gamma} \sum_i (v_i - \alpha C)^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j,\sigma,\sigma'} U_{i,j} (P_{i,j}^\sigma P_{j,j}^{\sigma'} - P_{i,i}^\sigma P_{j,j}^{\sigma'} \delta_{i,j} \delta_{\sigma,\sigma'}) \quad (3.17)$$

eşitliği elde edilir. Toplam enerjiyi minimum yapmak için, en uygun v_i parametre setini hesaplayıp (3.17) denkleminde yerine yazılması gerekir. Bu nedenle toplam enerjinin v_i 'ye göre değişimi sıfıra eşitlenirse, örgünün serbestce durulmasını veren v_i parametre seti için,

$$v_i = \gamma \left[\frac{CK}{\alpha} + \sum_{\sigma} \sum_j (B_{i+1,j}^{*\sigma} B_{i,j}^\sigma + B_{i,j}^\sigma B_{i+1,j}^{*\sigma}) + Z \right] \quad (3.18)$$

denklemini elde edilir. Burada Z ,

$$Z = \sum_{k,\sigma} (t_0 + v_k) \sum_j \left[\frac{\partial}{\partial v_i} (B_{k+1,j}^{*\sigma} B_{k,j}^\sigma + B_{k,j}^\sigma B_{k+1,j}^{*\sigma}) - \frac{U}{2} \sum_{p,\sigma} \sum_k \sum_i \left[\frac{\partial}{\partial v_i} (|B_{k,p}|^2 |B_{l,p}|^2) - \frac{1}{2} \sum_{p,j,\sigma,\sigma'} \sum_k \sum_i \left[\frac{\partial}{\partial v_i} (U_{p,j} |B_{k,p}|^2 |B_{l,p}|^2) \right] \right] \right] \quad (3.19)$$

şeklinde verilmektedir. Böylece öz uyumlu denklem sistemleri elde edilmiş olur. Bu (3.14), (3.17), (3.18) denklemleri ile verilen sistem iterasyon ile çözülmektedir.

(3.18) denklem sistemi iterasyonla çözülürken Z terimini hesaplamak çok uzun zaman almakta buna karşılık iterasyon sayısı azalmaktadır. Hamiltoniyen, öz vektörler, toplam enerji ve örgü durulması v_i hesaplanırken, ister dimerize olmuş durumda isterse dimerize olmayan durumda başlatılsın, sistem öz uyumlu olarak denge durumuna gelmektedir. Denge durumuna vardığında ise $Z = 0$ olmaktadır. Bu nedenle (3.18) denklemi hesaplanırken $Z = 0$ alınarak hesap yapıldığında iterasyon sayısının artmasından başka değişen bir şey olmamaktadır (Stafström and Chao,1984 a;b). $C' = CK / \alpha$ değişkeni ve (3.16) eşitliği ile verilen yük yoğunluğu (3.18) denkleminde yerine yazılırsa,

$$v_i = \gamma \left[C' + \sum_{\sigma} (P_{i+1,i}^{\sigma} + P_{i,i+1}^{\sigma}) \right] = \gamma \left[C' + 2 \sum_{\sigma} P_{i,i+1}^{\sigma} \right] \quad (3.20)$$

bağıntısını elde ederiz.

(3.14) , (3.17) ve (3.20) denklem sisteminin iterasyonla çözümü sırasıyla şu şekilde yapıldı. İlk önce dimerize olmamış bir zincir alındı. Bu zincir üzerine katkılama oranına bağlı olarak elektronlar ilave edildi. Böylece başlangıç için v_i ' lerin hepsi sıfır alındı sonra Hamiltoniyende $v_i^{(0)}$ yerine yazılarak $H_{i,j}^{(0)}$ Hamiltoniyen matrisi elde edildi. Bu matristen özdeğerler ($\epsilon_i^{(0)}$) ve özvektörler ($B_{i,j}^{\sigma(0)}$) bulundu. Bulunan özvektörler (3.17) ve (3.20) denkleminde yerine yazılarak sıfırıncı adımda $E_T^{(0)}$ toplam enerji ve $v_i^{(1)}$ parametreleri elde edildi. Daha sonra bulunan $v_i^{(1)}$ parametreleri yeniden (3.11) denkleminde yazılarak $H_{i,j}^{(1)}$ Hamiltoniyen matrisi elde edildi. Bu matrisin özdeğer ve özvektörleri, ($\epsilon_i^{(1)}$) ve ($B_{i,j}^{\sigma(1)}$) bulundu. Bunlar (3.17) ve (3.20) denklemlerinde yerine yazılarak birinci adımdaki $E_T^{(1)}$ toplam enerji ve $v_i^{(2)}$ parametreleri bulundu. Bu işlemler bu sırayı takip edecek şekilde sürekli olarak tekrarlandı. Hesaplamalar, iki adım arasındaki toplam enerji farkı $\Delta E = E_T^{(n+1)} - E_T^{(n)} = 10^{-6}$ olacak şekilde devam ettirildi. n. iterasyonda toplam enerji arasındaki fark 10^{-6} dan küçük olduğunda iterasyon

durduruldu. Artık n . iterasyon sonunda öz uyumlu olarak $B_{i,j}^{\sigma}$ özvektörleri bulunmuş oldu. Bu minimum enerji kaydedildikten sonra, katkılama elektronlarının farklı bir yerleşimi için yine aynı işlemler yapılır. İşlemler zincir üzerindeki elektronların bütün kombinasyon yerleşimleri için yapıldıktan sonra, hangi kombinasyon yerleşiminde sistemin minimum enerjiye sahip olduğu bulunarak, sistemin öz uyumlu $H_{i,j}^{\sigma}$ matris elemanları, $B_{i,j}^{\sigma}$ özvektörleri, ϵ_i^{σ} özdeğerleri ve v_i parametre seti elde edilir.

(3.2) denklemindeki, SSH Hamiltoniyenin örgü enerji terimindeki, C sabiti, zincirdeki uç etkilerini dikkate almak için katılmalıdır. Orjinal SSH Hamiltoniyeninde ve bir çok hesaplamalarda C sabiti bulunmamasına rağmen (Su et.al, 1980; Mele and Rice, 1981; Conwell and Mizes, 1992; Dong et al.,1993; Rossi, 1994) bir çok araştırmacı tarafından bu terim sıfırdan farklı olarak alınmıştır (Stafström and Chao,1984 b; Springborg, 1990; Stafström, 1991). Bu çalışmada hem $C = 0$ hem de $C \neq 0$ alınarak sonuçlar elde edilmiştir. C sabiti, dimerize olmamış zincir alınıp (bütün v_i ler sıfır) ve e-e etkileşmeleride ihmal edilerek (bütün i ve j ler için $U_{ij} = 0$) öz uyumlu olarak bulundu. Bu durumda (3. 20) denkleminden hareket ederek C' sabitini,

$$C' = -2 \sum_{\sigma} P_{i,i+1}^{\sigma} \quad (3.21)$$

şeklinde buluruz. (3.21) bağıntısından her bir $P_{i,i+1}^{\sigma}$ için farklı bir C' değeri bulunduğu için, bütün bağlar için C' değerlerini toplayarak sonrada N zincir uzunluğu (CH) sayısı olmak üzere, ortalaması alınarak

$$C' = -\frac{2}{N-1} \sum_{i,\sigma}^{N-1} P_{i,i+1}^{\sigma} \quad (3.22)$$

şeklinde elde edildi. C' değeri bulunduktan sonra C değeri elde edilebilir.

Öz durumların yerelliğini çalışmak için ilk olarak Bell ve arkadaşları tarafından ters katılım oranları (TKO yada IPR- Inverse Participation Ratio) tanımlanmıştır (Bell et

al.,1970). Ters katılım oranı, bir band içine yerleşmiş olan elektron yerelliğinin bir göstergesidir. Bir elektron, bütün zincir üzerinde bulunabileceği gibi zincirin belirli bir bölgesinde de yerleşmiş olabilir. Bütün zincir üzerine dağılmış bir elektron için, IPR değeri sıfıra giderken, belirli bölgelerde yerleşmiş elektron için IPR değeri bire doğru gider. Enerji bandı içerisinde bulunan elektronlar, bütün zincire ait olduğu için IPR değerleri küçüktür. Band kıyılarındaki elektronların ise IPR değerleri büyüktür. Yasak enerji aralığının ortasındaki soliton ve polaronların IPR değerleri ise, band içindeki elektronların IPR değerlerinden oldukça büyüktür. Bu ise, yasak enerji aralığı içerisinde oturan soliton ve polaronların oldukça yerleşmiş olduğunun bir göstergesidir. Öz uyumlu olarak çözülen bir zincir için özvektörler elde edildiğinde herhangi bir özvektör için ters katılım oranı (IPR),

$$L_i^\sigma = \frac{\left[\sum_j |B_{j,i}^\sigma|^4 \right]}{\left[\sum_j |B_{j,i}^\sigma| \right]^2} \quad (3.23)$$

şeklinde tanımlanır (Visseher, 1972).

3.3. Yazılan Bilgisayar Programının Çalışması

Gerçekleştirilen bu çalışmada, önce SSH parametre seti alındı. Bu parametre seti COMMON blokları şeklinde diğer subroutine'lerde kullanıldı. Bunlar dimerizasyon sabiti $u_0 = 0.04 \text{ \AA}$, yay sabiti $K = 21 \text{ eV/\AA}^2$, elektron-fonon etkileşim sabiti $\alpha = 4.1 \text{ eV/\AA}$, bağ uzunluğunun zincir boyunca olan izdüşümü $R_0 = 1.22 \text{ \AA}$ ve atlama integrali $t_0 = 2.5 \text{ eV}$ dir. Poliasetilen zincirinin z doğrultusu boyunca olan uzunluğu NZ olarak ana programda parametre olarak verildi. Ana programda ilk olarak e-e etkileşmelerinin katılıp katılmayacağı ve zincir üzerine yerleştirilecek elektron sayısı (EY) girilmektedir. Daha sonra e-e etkileşmelerinin katılması durumunda on-site Hubbard yada genişletilmiş Hubbard Hamiltoniyeninden hangisinin hesaplamalara dahil edileceği girilir. Son olarak

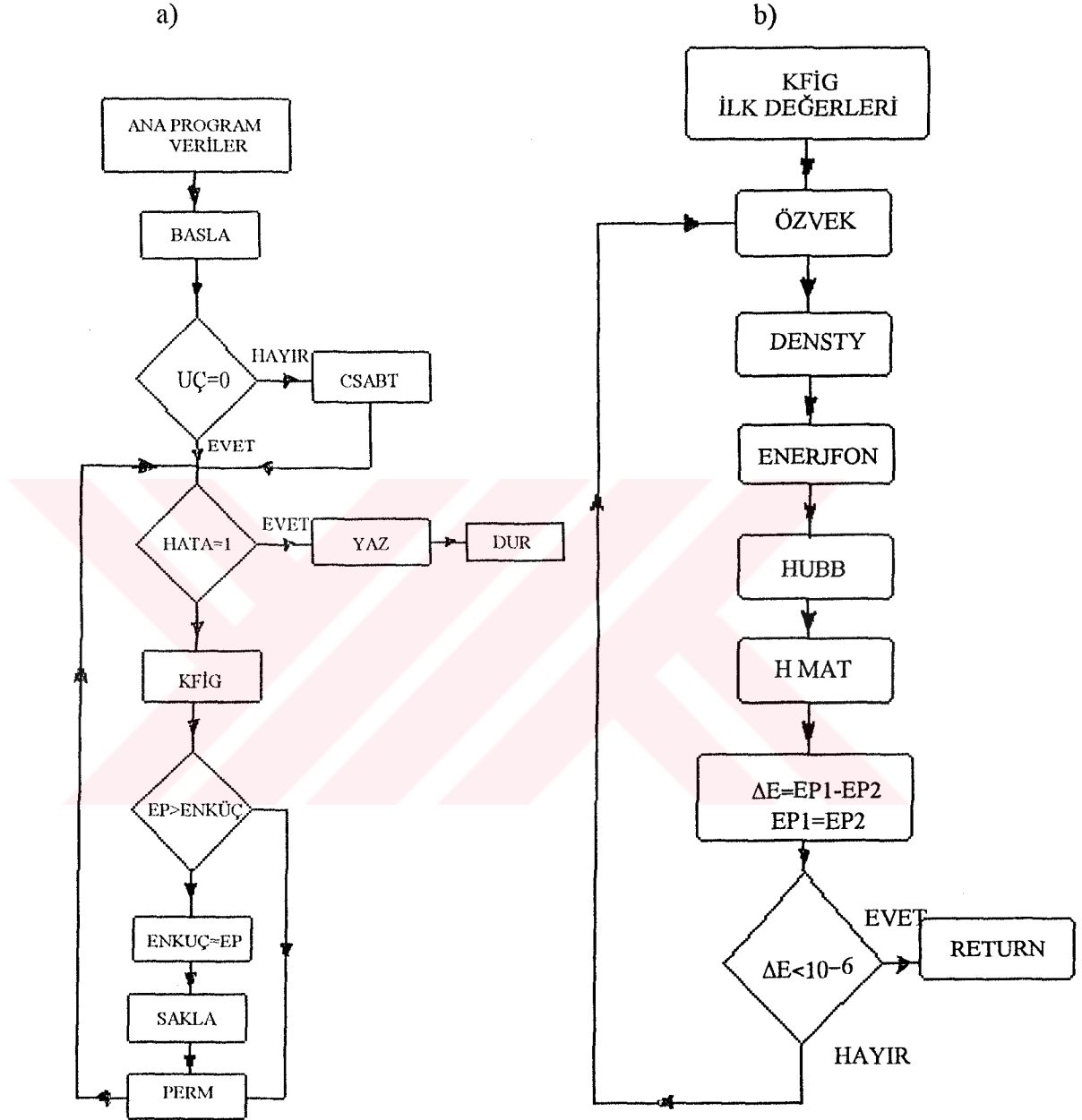
C' sabiti (3.22) bağıntısına göre hesaplanması isteniyorsa CSABT subroutine'nden elde edilmekte yada başka bir değer girilmektedir.

Ana programın çalışmasından sonra, ilk olarak BASLA subroutine'ne gidilir. Burada verilen EY tane elektronun, NZ tane (CH) biriminden meydana gelmiş zincir üzerine yerleşimi yapılır. Bu yerleşim için spin-yukarı ve spin-aşağı durumdaki elektronların sayısı bulunup, öz uyumlu olarak özenerji ve özvektörleri verecek olan KFIG subroutine'nde iterasyona başlanır.

KFIG subroutine'nde dimerize olmamış zincir için spin-yukarı ve spin-aşağı Hamiltoniyen matrisleri elde edildikten sonra OZVEK subroutine'ne giderek özvektör ve özdeğerler hesaplanır. Bulunan özvektörler DENSTY subroutine'nde, (3.16) bağıntısında yerlerine yazılarak, yoğunluk matrisleri hesaplanır. Yoğunluk matrisleri, ENERJFON subroutine'nde kullanılarak (3.17) ve (3.20) bağıntılarından E_T ve v_i ler hesaplanır. Bulunan toplam enerji değeri saklandıktan sonra HUBB subroutine'ne gidilir ve (3.12) bağıntısına göre U_{ij} matrisleri elde edilir. Bulunan durulma parametre seti v_i ile U_{ij} ve P_{ij} matrisleri (3.11) denkleminde yerine yazılarak Hamiltoniyen matrisi HMAT subroutine'nde elde edilir. Tekrar OZVEK subroutine'ne gidilerek aynı işlemler tekrarlanır. Ardışık iki iterasyon arasındaki enerji farkı $\Delta E = 10^{-6}$ dan küçük olduğunda ana programa dönülür.

Herhangi bir yerleşim durumu için bulunan toplam enerji, bir önceki durum için elde edilen toplam enerjiden küçük ise SAKLA subroutine'ne gidilerek spin-yukarı ve spin-aşağı Hamiltoniyen matrisi, özvektör matrisi ve v_i değerleri saklanır. Buradan PERM subroutine'ne gidilir ve bir başka yerleşim için tekrar iterasyona başlanır. Eğer bu yerleşim durumunun toplam enerjisi, bir önceki yerleşim durumunun toplam enerjisinden büyük ise SAKLA subroutine'ne gidilmeden PERM subroutine'ne gidilerek yine iterasyona geçilir. PERM subroutine bütün yerleşimleri tamamladıktan sonra en düşük enerjili yerleşim durumunun saklandığı SAKLA subroutine'nde ki bütün değerler YAZ subroutine kullanılarak yazılır. YAZ subroutine'nde özvektörler kullanılarak (3.23)

bağıntısına göre ters katılım oranları hesaplanır. Bilgisayar programının iş-akış şeması Şekil 3.1’de görülmektedir.



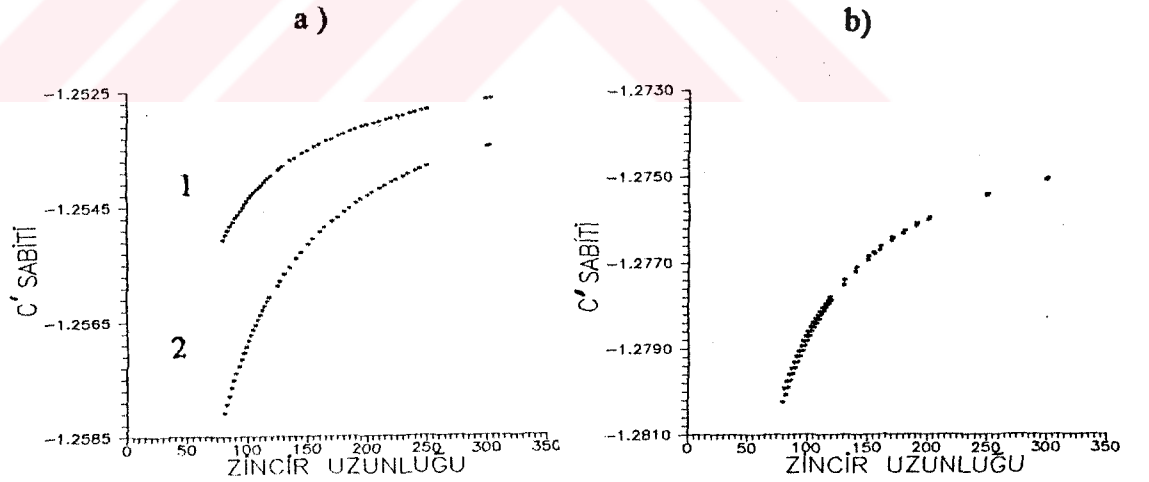
Şekil 3.1. Fortran 77 dilinde yazılan öz uyumlu spin polarize Hartree-Fock Bilgisayar Programının iş-akış Şeması a) Ana program b)KFİG Subroutine'nin akış diyagramı

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI

4.1. Uç etkilerinin Zincir Uzunluğuna Göre Değişimi

Uç etkilerine sebep olan C sabitinin aldığı değerler farklı (CH) uzunluğundaki zincirler için bulundu. Bu hesaplamalar yapılırken (3.22) bağıntısı kullanılarak C' 'nin ortalama değeri 80-300 (CH) birimine sahip zincirler için elde edildi. Hesaplamalarda her bir zincir için dimerize olmamış yani bütün v_i 'lerin sıfır olduğu konjuge olmayan zincirler için, daha sonrada konjuge olmuş yani bütün v_i lerin $\pm u_0$ olduğu durum için başlangıç şartı seçilerek C' değerleri ayrı ayrı elde edildi. Dimerize olmuş zincir ile dimerize olmamış zincirden elde edilen C' değerlerinin farklı olduğu gözlemlendi.

Dimerize olmuş bir zincir için farklı uzunlukta zincirlerden elde edilen C' değerleri, zincirin tek sayıda yada çift sayıda (CH) biriminden meydana gelmesine bağlı olarak, birbirlerinden farklı değerler vermektedir. Şekil 4.1'de tek sayıda (CH) biriminden oluşan zincirler için elde edilen C' değerleri, çift sayıdaki (CH) birimlerinden elde edilen C' değerlerinden küçük kaldığı görülmektedir.



Şekil 4.1. C' değerinin zincir uzunluğuna göre değişimi

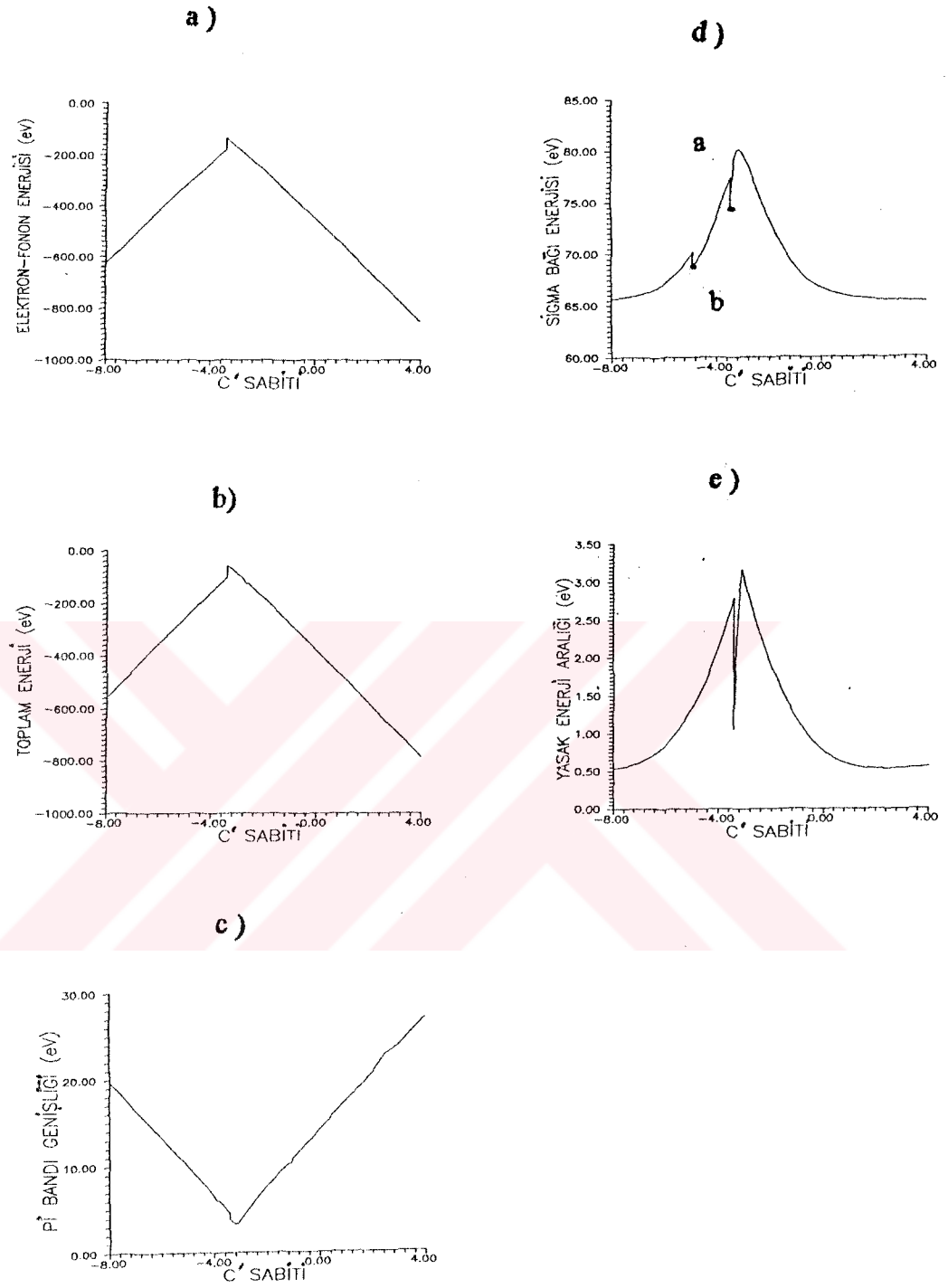
a) Dimerize zincir 1 çift sayıda 2 tek sayıda (CH) birimine sahip zincirler b) Dimerize olmamış zincir

Şekil 4.1.a. da (1) eğrisi çift sayıda (CH) biriminden meydana gelmiş zincirler için (2) eğrisi ise tek sayıda (CH) birimlerinden meydana gelen zincirler için C' değerlerini göstermektedir. Şekilden bu iki eğrinin çok büyük bir zincir uzunluğu için aynı değere ulaşacağı beklenilmesine rağmen, yapılan hesaplamalarda 400 (CH) birimli zincirler için bile C' değerlerinin aynı olmadığı görüldü. Bu da bize tek sayıda (CH) birimine sahip zincirlerin çift sayıda (CH) birimine sahip zincirlerden oldukça farklı özellikler göstereceğini ifade etmektedir. Her iki eğri de zincir uzunluğu arttıkça ayrı ayrı sabit bir değere yaklaşmaktadır. Bu iki sabit değer arasındaki fark 10^{-3} mertebesinde.

Şekil 4.1.b. de dimerize olmamış bir zincir için C' sabitleri görülmektedir. Bu şekilde tek sayıda (CH) birimine sahip zincirler ile, çift sayıda (CH) birimine sahip zincirlerin, küçük uzunluklara sahip zincirler için çok az farklı olmak üzere, hemen hemen aynı C' değerlerini vermektedir. Bu da bize tek sayıda (CH) birimlerine sahip bir zincirin, çift sayıda (CH) birimlerine sahip bir zincirden farklı olmadığını gösterir. Halbuki literatürde yapılan çalışmalarda tek sayıda (CH) birimlerine sahip zincirler ile çift sayıda (CH) birimlerine sahip zincirlerde oluşan kusurların topolojisi birbirinden tamamen farklıdır. Bu sonuç bize dimerize olmamış bir zincirden elde edilen C' değerlerinin hesaplamalarda kullanılması durumunda doğru sonuçları vermeyeceğini gösterir. Stafström ve arkadaşlarının yaptığı bütün çalışmalarda dimerize olmamış zincir için elde edilen C' değerleri hesaplamalarda kullanılmıştır (Stafström and Chao, 1984; Stafström, 1991). Biz bu çalışmada dimerize olmuş zincirler için elde edilen C' değerlerini kullandık.

4.2. Zincirde Uç Etkileri ve Yeni Bir Yalıtkan-İletken Faz Geçiş Modeli

100 (CH) birimlik katılanmamış bir zincir için (3.11)'de verilen toplam Hamiltoniyenine göre öz-uyumlu olarak yasak enerji aralığı, π -bandı genişliği, σ -bağı enerjisi, elektron-fonon etkileşim enerjisi ve toplam enerji elde edildi. Yapılan hesaplamalarda (3.11) denklemindeki çeşitli C' değerleri verilerek yukardaki enerjiler hesaplandı. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.2.'de görülmektedir. $C'=CK/\alpha$ şeklinde verildiği



Şekil 4.2. 100 (CH) birimlik katkılanmamış poliasetilen zincirinde C' 'ye göre

a) elektron-fonon etkileşim enerjisi, b) toplam enerji

c) π - bandı genişliği, d) σ -bağı enerjisi, e) Yasak Enerji aralığı'nın değişimi

için birimsiz bir niceliktir. Şekil 4.2'de C' değerleri +4 ile -8 değerleri arasında değiştirildi. Elde edilen her bir değerde IPR ve düzen parametresi grafiklerine bakılarak elektronik yapısı ve örgüdeki değişimleri gözlendi. Şekil 4.2 (a) ve (b) den de görüleceği gibi elektron-fonon etkileşim enerjisi ve toplam enerji $C'=4$ ile $C' \cong -3.40659$ arasında lineer olarak artmakta, $C' \cong -3.4066$ ile $C'=-8$ arasında ise lineer olarak azalmaktadır. Toplam enerji ve elektron-fonon etkileşim enerjisinin en büyük değerlerindeki ani düşüşün nedeni, bu noktada C' nin -3.40659 değerinden sonra yasak enerji aralığında meydana gelen yerelliktir. $C'=4$ ile $C'=-3.40659$ aralığında iken π -bandı genişliğinin lineer olarak azaldığı, $C'=-3.4066$ değerinden itibaren ani bir artış gösterdikten sonra lineer olarak arttığı Şekil 4.2.c. de görülmektedir. σ - bağı enerjisinin (örgü potansiyel enerjisi) ve yasak enerji aralığının C' 'ye göre değişimi Şekil 4.2 (d) ve (e) de görülmektedir. σ - bağı enerjisi $C'=4$ civarında sabit, yaklaşık $C'=0$ ile $C'=-3,1$ arasında hızla artmakta, yaklaşık -3.13 değerinden sonra azalmaya başlamaktadır. -3.4 civarında σ - bağı enerjisi a noktasında ani olarak artmakta ve bu değerden sonra -4.8 değerine kadar yavaş yavaş azalmakta, b noktasında da ikinci bir ani artış göstermektedir. b noktasından sonra tekrar C' 'yi azaltığımızda σ - bağı enerjisi azalmakta, -8 civarında sabit kalmaktadır. a ve b noktaları arasında yasak enerji aralığında $E=0$ 'da yaklaşık olarak çakışık iki lokalize durumun olduğu görüldü. Bu iki nokta arasında kalan C' değerlerinin dışındaki noktalarda ise yasak enerji aralığında lokalize durum görülmemekte hatta yasak enerji aralığı gittikçe kapanmaktadır.

C' terimi $C' = 4, 3.5, 3.0, \dots 0$ değerlerini aldığı yasak enerji aralığı yavaş yavaş genişlemekte, $C'=0, \dots, -3.1$ aralığında ise yasak enerji aralığı hızla genişlemektedir. $C' \cong -3.12$ değerinde yasak enerji aralığının ($E_{\text{gap}} = 3.163 \text{ eV}$) max değerine ulaştığı gözlendi. Bu değerden sonra C' değerini azaltmaya devam ettiğimizde yasak enerji aralığıda azalmakta ve $C' \cong -3.40659$ da $E_{\text{gap}} \cong 1.079 \text{ eV}$ değerine düşmektedir. Bu kritik C' değerini yaklaşık 5.10^{-6} kadar değiştirdiğimizde yasak enerji aralığının genişlediği ve enerji bandı içinde sıfır enerji düzeyinde ($E=0$) çakışık iki yerleşmiş durumun olduğu gözlendi. Yasak enerji aralığında lokalize durumun oluşmasına karşılık zincirin uçlarında soliton-antisoliton çifti oluştu. C' 'yi yavaş yavaş azalttığımızda, yasak enerji aralığı da

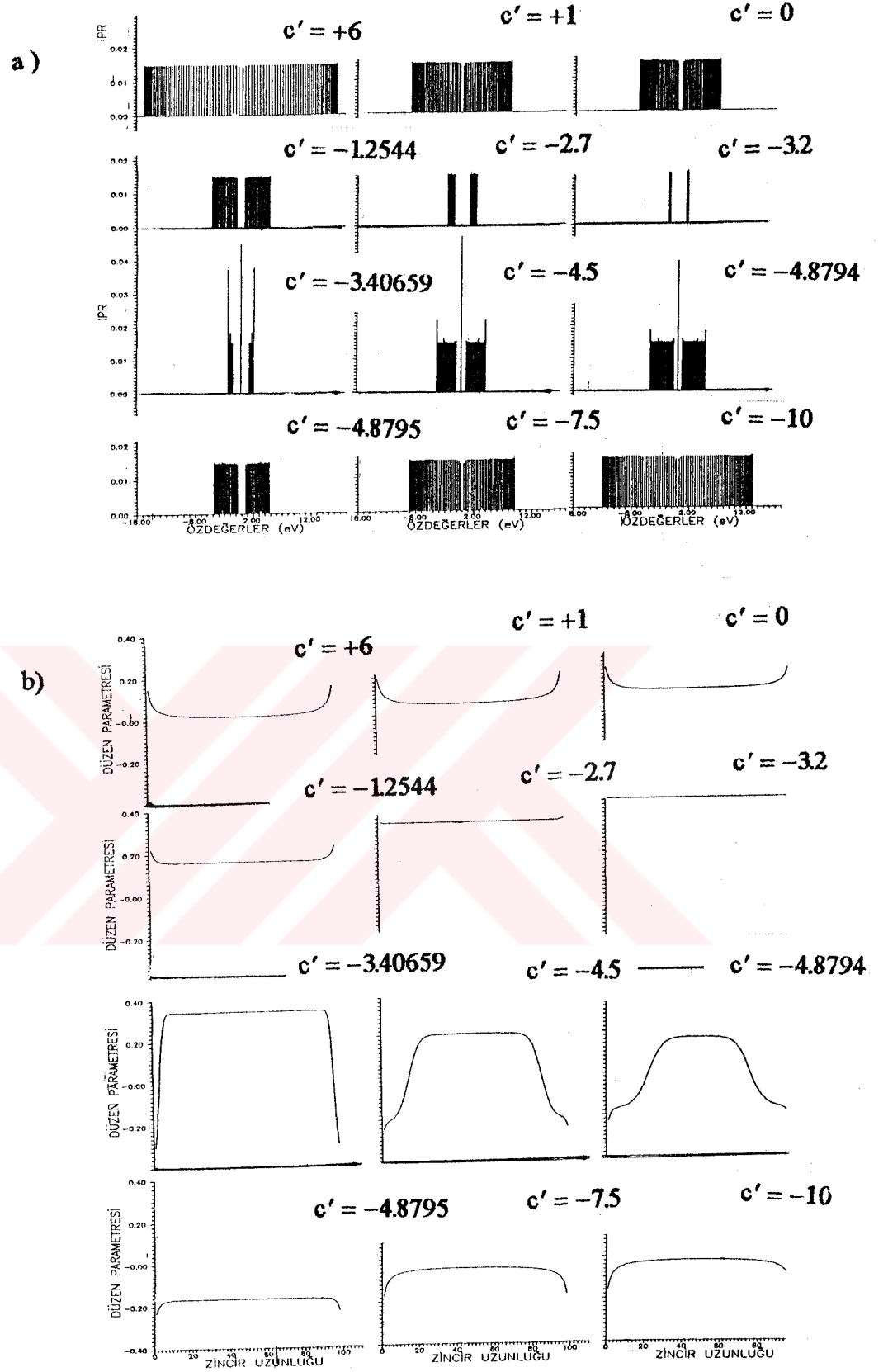
yavaş yavaş azalmakta ve yasak enerji aralığındaki yerleşmiş çakışık durumlar birbirinden uzaklaşmaktadır. Bu arada zincir uçlarındaki soliton-antisoliton çifti birbirine yaklaşmaktadır. Belirli bir değerden sonra yasak enerji aralığındaki değişimin çok küçük olduğu, belli bir değerden sonra ise yasak enerji aralığının diğer özdeğerler arasındaki farka eşit olduğu görüldü.

σ -bağı enerjisinin C' sabitine göre değişiminin Gausiyen şekilde olmasının nedeni $(u_i - u_{i+1} - C)$ nin karesi ile değişim göstermesidir. Elektron-fonon etkileşim enerji ve toplam enerjinin lineer olması ise, bu büyüklüklerin $(u_i - u_{i+1} - C)$ ile doğru orantılı değişim göstermesindendir.

Şekil 4.3 (a) ve b) de C' sabitine göre IPR ve düzen parametresinin değişimi görülmektedir. Farklı C' değerlerinde elde edilen Şekil 4.2.d. deki a noktasından önce sistemin düzen parametresi zincirinin A fazında olduğunu gösterirken, b noktasından sonra zincirin B fazına geçtiğini göstermektedir. $C' \cong -10$ ve $+6$ civarında zincirin faz durumu ortadan kaybolmakta ve düzen parametresi sıfıra yaklaşmaktadır. Zincir üzerinde her yerde düzen parametresinin sıfıra gitmesi konjugasyonun ortadan kalktığını yani Peierls kararsızlığının (yasak enerji aralığının) ortadan kalktığını göstermektedir. Bu sonuç yalıtkan-iletken faz geçişi için uç etkilerine bağlı bir model oluşturabileceğini göstermektedir.

4.3. Zincir Uzunluğuna Göre Kusurların Sınıflandırılması

SSH Hamiltoniyeni yük konjugasyon simetrisine (CGS) sahip olduğundan bu Hamiltoniyen matrisinin özdeğerleri simetriktir. Eğer zincir uzunluğu tek sayıda ise, özdeğerlerden en az biri yasak enerji aralığının içerisinde $E=0$ olmak üzere sıfır civarında simetrik olarak yerleşecektir. Zincir uzunluğu çift sayıda olduğunda ise, özdeğerler $E=0$ 'a göre simetriktir.



Şekil 4.3. C' sabitine göre a) IPR b) düzen parametresinin değişimi
 C' değerleri grafikler üzerinde gösterilmiştir.

Zincir uzunluğu tek sayıda (CH) biriminden oluşursa, zincirin bir ucunda tek (uzun), diğeri ucunda çift (kısa) bağ olmaktadır. Molekül simetrisini yakalamak için uçtaki uzun olan tek bağ çökmeye (kısalmaya) başlayacaktır. Buna örgü çökmesi denir. Bundan dolayı tek sayıda (CH) biriminden oluşan zincirin bu bölgesinde bir tane lokalize durum ortaya çıkar, buna yüksüz soliton denir. Bu uçlarda üretilen soliton kararsız olduğundan dolayı iç bölge solitonuna bozulur ve SSH modelinin öngördüğü solitona denktir. Zincire bir tane elektron eklendiğinde veya çıkartıldığında yukarıda bahsedilen örgü çökmesinin yanında zincir elektronik olarak yüklenmiş olur. Böyle meydana gelen kusura ise yüklü soliton denir.

Zincir uzunluğu çift sayıda (CH) biriminden oluşursa, zincir tek bağ ile başlarsa tek bağ ile, çift bağ ile başlarsa çift bağ ile biteceğinden, molekül simetriye sahiptir. Bu yüzden zincir üzerinde örgü çökmesi meydana gelmez. Bu sisteme tek elektron eklendiğinde veya çıkartıldığında örgü çökmesi oluşacak ve iki adet lokalize durum meydana gelecektir. Bu lokalize durumlar soliton-antisoliton çifti olarak adlandırılır.

SSH Hamiltoniyeni CGS'ye (elektron-hole) simetrisine sahip olması nedeniyle, yasak enerji aralığında bir soliton varsa bu, hem valans hem de iletkenlik bandından spin başına yarım durum katkısı gelerek olmaktadır. Spin-polarize metoda göre e-e etkileşmeleri de SSH Hamiltoniyenine katılıp hesaplamalar yapılırsa, tek sayıda (CH) birimli zincir için, hiç katkılama yapılmadığı zaman, daha önce yasak enerji aralığında var olan nötral solitona karşılık gelen enerji düzeyi yarılr ve birbirinden oldukça uzakta durur. Tek elektron eklendiğinde yada çıkartıldığında ise, bunlar iki iç soliton durumuna ayrışırlar. Bu iki soliton e-e etkileşmesi nedeniyle birbirlerini iterek valans ve iletkenlik bandı içerisine gömülmeye çalışırlar. Bu durumda örgü, e-e itme enerjisinden kaynaklanan bir bozulmaya (durulmaya) uğrar. Bu nedenle solitonlar valans ve iletkenlik bandı içerisine gömülmeyp fazla enerjilerini örgüye verdikleri için yasak enerji aralığının içerisinde birbirlerinden oldukça uzakta kalırlar.

Çalışmalarımızda 100, 101, 102, 103 ve 104 (CH) birimlik zincir uzunlukları için, katkılama yapılmadan ve tek elektronla katkılama yapıldığında Çizelge 4.1.-

4.4’de gösterilen durumların ortaya çıktığı tesbit edildi. 100-104 (CH) birimli zincirler almamızın nedeni, poliasetilen için N, bir tam sayı olmak üzer $4N$ formülünün geçerliliğini incelemektir.

Çizelge 4.1. Katılanmamış tek sayıda (CH) biriminden oluşmuş bir zincirde yük, örgü ve kusur (Nötral Soliton) özellikleri

Zincir uzunluğu	Eklenen elektron	Örgü çökmesi	Yük	Kusur
101	0	Var	Yok	Soliton
103	0	Var	Yok	Soliton

Çizelge 4.2. Tek elektronun katkılандığı tek sayıda (CH) biriminden oluşmuş bir zincirde yük, örgü ve kusur (Yüklü Soliton) özellikleri

Zincir uzunluğu	Eklenen elektron	Örgü çökmesi	Yük	Kusur
101	1	Var	Negatif	Soliton
103	1	Var	Negatif	Soliton

Bilgisayar programımızda, hesaplamalar yapılırken, ilk (CH) birimine yerleştirilen elektron spin-yukarı olarak seçildi. Daha sonra ilk (CH) birimine yerleştirilen elektron spin-aşağı olarak seçildiğinde ise, π -bandı genişliği, yasak enerji aralığı, elektron-fonon etkileşim enerjisi, örgü potansiyel enerjisi e-e etkileşim enerjisi ve toplam enerjinin değişmediği; katılama yapıldığında spin-yukarı ve spin-aşağı elektron sayısı ile bunların özdeğerlerinin yer değiştirdiği tesbit edildi. Bu nedenle ilk (CH) birimine yerleştirilen elektronun spin-yukarı olarak alındığı hesaplama sonuçları kullanılacaktır.

Çizelge 4.3. Katkılanmamış çift sayıda (CH) biriminden oluşmuş bir zincirde yük, örgü ve kusur özellikleri

Zincir uzunluğu	Eklenen elektron	Örgü çökmesi	Yük	Kusur
100	0	Yok	Yok	Yok
102	0	Yok	Yok	Yok
104	0	Yok	Yok	Yok

Çizelge 4.4. Tek elektronun katkılандığı , çift sayıda (CH) biriminden oluşmuş bir zincirde yük, örgü ve kusur (Polaron) özellikleri

Zincir uzunluğu	Eklenen elektron	Örgü çökmesi	Yük	Kusur
100	1	Var	Negatif	Polaron
102	1	Var	Negatif	Polaron
104	1	Var	Negatif	Polaron

Literatürlerde düzen parametreleri için farklı ifadeler kullanılmıştır. Denklem (3.9) da $v_i = \alpha(u_i - u_{i+1})$ ile verilen düzen parametresi için bazı çalışmalarda (3.20) bağıntısı kullanılarak,

$$y_i = v_i / \alpha \quad (4.1)$$

şeklinde verilmekte (Rossi, G., 1991), bazı çalışmalarda ise

$$y_i = (-1)^i v_i / \alpha \quad (4.2)$$

şeklinde verilmektedir (Stafström, S., 1991). Düzen parametresinin diğer bir ifade tarzıda,

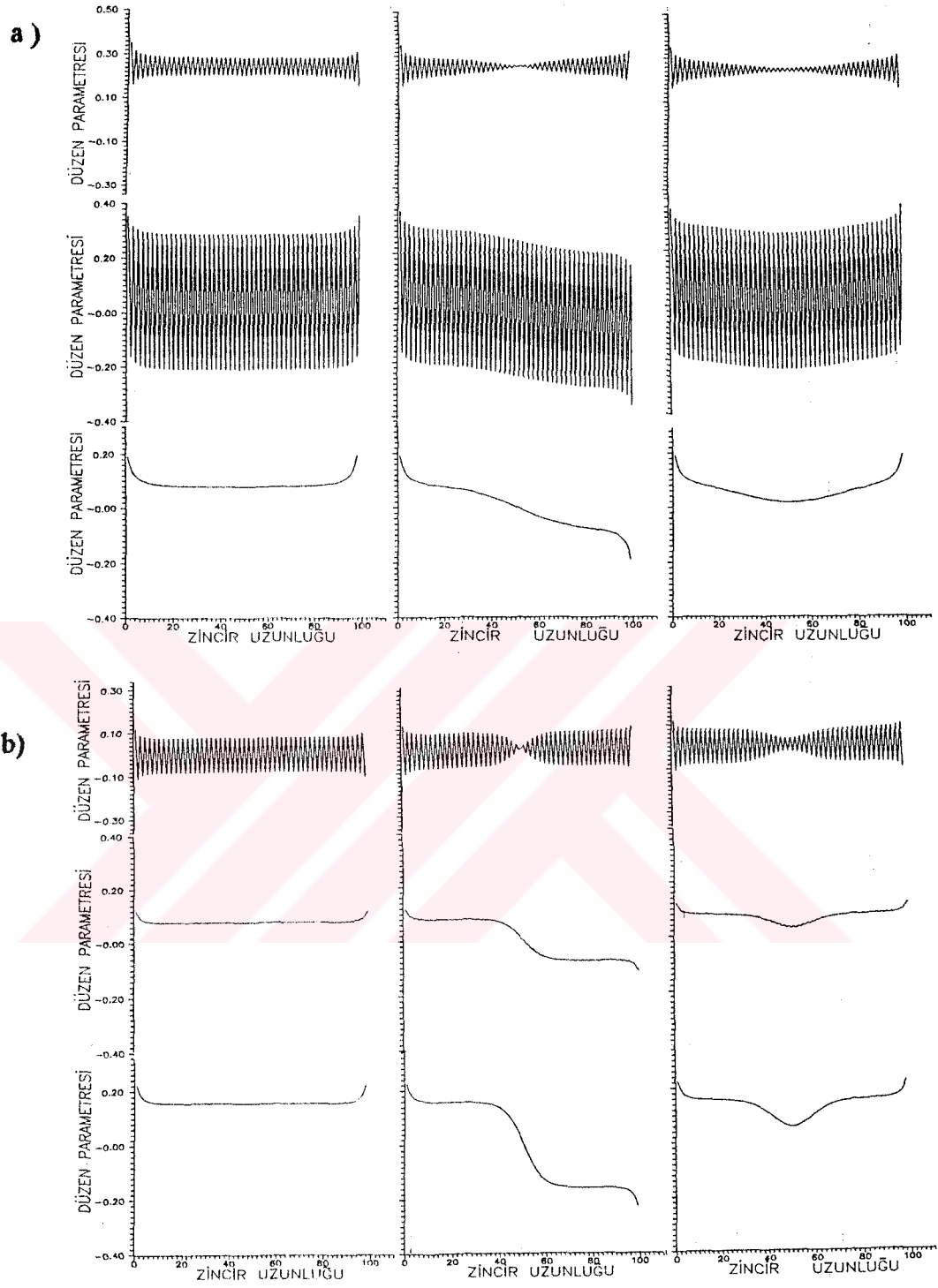
$$y_i = (-1)^i (v_i - v_{i+1}) / \alpha \quad (4.3)$$

şeklindedir (Harigaya et al., 1991). Biz çalışmalarımızda denklem (4.3)'ü kullanarak düzen parametresi grafiklerini çizdik. Bunu seçmemizin nedeni, diğerlerinin C' sabitine duyarlı olmasıdır. Bunu karşılaştırabilmek için kusursuz bir zincir, yüklü soliton ve polaron durumuna karşılık gelen kusurlar için denklem (4.1)-(4.3)'de $C'=0$ ve $C' \neq 0$ alındığında elde edilen grafikler için Şekil 4.4.'e bakmak yeterlidir.

Zincir uzunluğuna göre uç etkileri (C sabiti) bulunurken, denklem (3.22) kullanıldı. Elde edilen C ve C' değerleri Çizelge 4.5'de görülmektedir.

Çizelge 4.5 Zincir uzunluğuna ve eklenen elektron sayısına göre C' ve C değerleri

Zincir Uzunluğu	Eklenen Elektron Sayısı	C'	C (Å)
100	0	-1.25440	-0.24491
101	0	-1.25683	-0.24538
102	0	-1.25435	-0.24490
103	0	-1.25673	-0.24536
104	0	-1.25430	-0.24489
100	1	-1.25428	-0.24488
101	1	-1.25683	-0.24538
102	1	-1.25424	-0.24487
103	1	-1.25673	-0.24536
104	1	-1.25420	-0.24487



Şekil 4.4. Düzen parametresinin kusursuz bir zincir, yüklü soliton ve polaron için değişim grafikleri. a) $C'=0$, b) $C' \neq 0$. Soldaki sütun kusursuz zincir, ortadaki sütun soliton, sağdaki sütun ise polaron için verilmiştir. Grafikteki şekiller denklem sırasına göre verilmiştir

Çizelge 4.5 den de görüleceği gibi C' terimi tek sayıda (CH) biriminden oluşmuş dimerize bir zincir için katkılama yapılmadığında veya tek elektron katkılандığında aynı değeri almaktadır. Bunun nedeni şu şekilde ifade edilebilir. Tek sayıda (CH) biriminden oluşmuş bir zincir katkılanmadan önce kusurlu bir yapıya sahiptir. Elektron eklendiğinde yine aynı kusurlu yapı korunduğundan dolayı C' terimi sabit kalır. Çift sayıda (CH) biriminden oluşmuş dimerize olmuş katkılanmamış bir zincirde kusur yoktur. Katkılандığında kusur oluşur, kusurun oluşması C' terimini artırdığı yine çizelgeden görülmektedir.

Solitonun oluşum enerjisi, zincirde soliton yokken sistemin toplam enerjisinden, zincirde soliton bulunduğundaki sistemin toplam enerjisi çıkartılarak elde edilir. Hesaplamalarımızda 101 ve 103 (CH) birimine sahip zincirlerde solitonsuz homojen bir zincir görülmediği için bu metod kullanılarak solitonun oluşum enerjisi elde edilmedi. Polaron'un oluşum enerjisi ise kusursuz zincirin, toplam enerjisinden polaronlu zincirin toplam enerjisi çıkartılarak bulunur. Buna göre Çizelge 4.4. de tek elektronun eklendiğinde polaronun meydana geldiği zincirler için bulunan toplam enerjiden, Çizelge 4.3'de katkılanmamış çift (CH) birimine sahip kusursuz zincirler için bulunan toplam enerji farkı alınarak polaronun oluşum enerjisi elde edildi. Elde edilen değerler Çizelge 4.6'da görülmektedir.

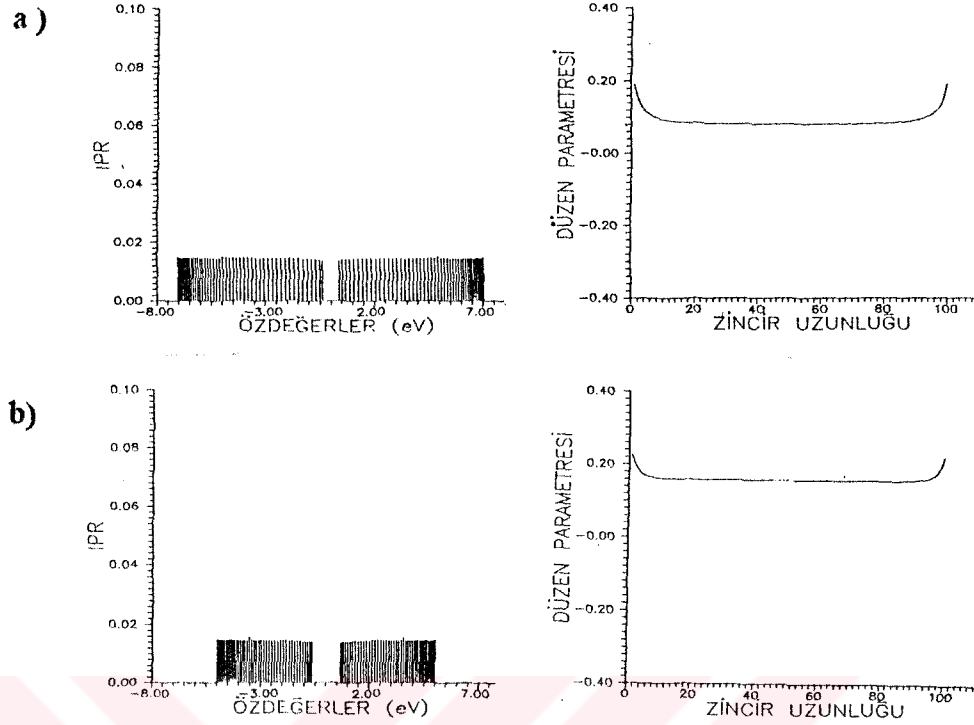
Çizelgeden görüleceği gibi zincir uzunluğu farklı alınmasına rağmen $C'=0$ ve $C'\neq 0$ için polaronun oluşum enerjisi hemen hemen sabit kalmaktadır. SSH Hamiltoniyenine on-site Hubbard etkileşim terimi katıldığında polaronun oluşum enerjisi, literatürde verilen oluşum enerjisinden daha küçüktür. Polaronun oluşum enerjisinin literatürde verilen değerlerle uyumlu olabilmesi için SSH Hamiltoniyenine on-site ve off-site Hubbard etkileşim terimlerini içeren genişletilmiş Hubbard teriminin katılması gerektiği çizelgeden görülmektedir. Hubbard etkileşim teriminin 0.6 eV ve 1.8 eV alınmasının nedeni, bu değerlerden sonra polaron bozulmasının yapısının değişmesidir. C' teriminin hesaplamalarda kullanılması gerektiği polaronun oluşum enerjisinde de görüldü.

Çizelge 4.6. Farklı (CH) birimlerine sahip zincir uzunlukları için On-site ve genişletilmiş Hubbard modellerinden elde edilen polaron oluşum enerjileri

Zincir Uzunluğu	Model	U_H	$C'=0$ için polaron oluşum enerjisi	$C'\neq 0$ için polaron oluşum enerjisi
100	SSH+ on-site Hubbard	0.6	0.465	0.720
		1.8	0.778	1.033
	SSH + ext. Hubbard	0.6	1.245	1.340
		1.8	3.056	2.874
102	SSH+ on-site Hubbard	0.6	0.467	0.720
		1.8	0.777	1.033
	SSH + ext. Hubbard	0.6	1.244	1.341
		1.8	0.054	2.874
104	SSH+ on-site Hubbard	0.6	0.465	0.724
		1.8	0.775	1.034
	SSH + ext. Hubbard	0.6	1.244	1.341
		1.8	3.053	2.875

4.4.Homojen (Kusursuz) Zincir

Çift sayıda (CH) biriminden meydana gelmiş katılanmamış zincirlerde hem yasak enerji aralığı içinde lokalize bir duruma hemde örgüde bir bozulmaya rastlanmadı. Bu zincirlerde e-e etkileşmelerini dikkate almadığımız, yalnızca SSH Hamiltoniyenini dikkate aldığımızda $C'=0$ ve $C'\neq 0$ değerleri için hesaplamalar yapıldı. Elde edilen sonuçlardan IPR'nin özdeğerlere, düzen parametresinin zincir uzunluğuna göre değişim grafikleri Şekil 4.5'de gösterilmiştir.

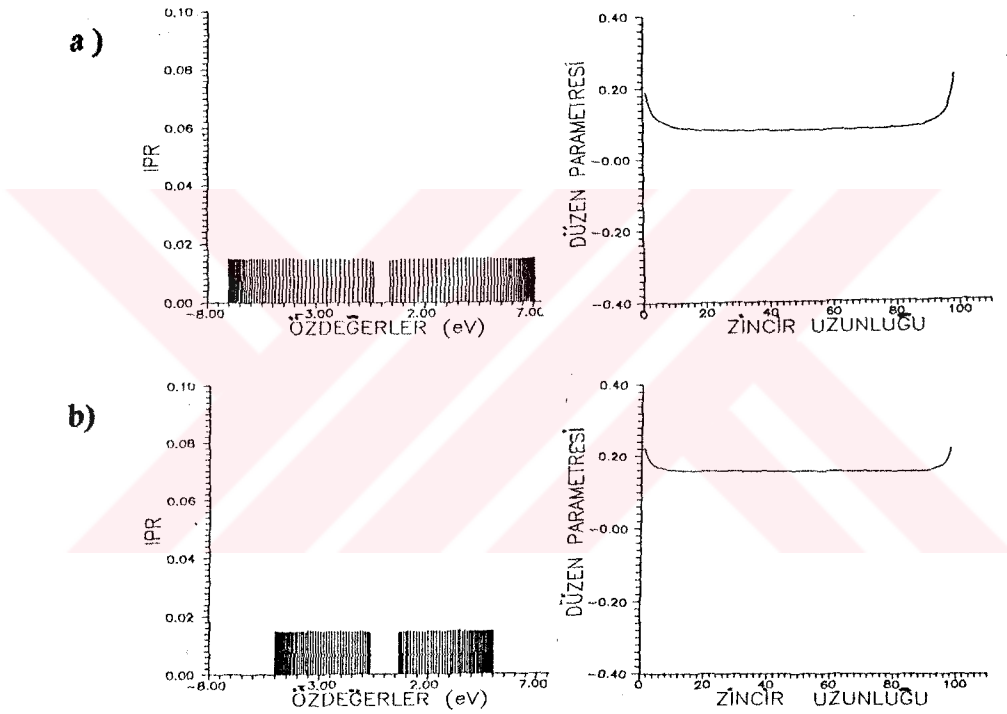


Şekil 4.5. Kusursuz bir zincir için IPR ve düzen parametresinin C' terimine bağılılığı : a) $C'=0$, b) $C' \neq 0$

Şekil 4.5.'de $C'=0$ için π -bandı genişliği $W_{\pi} \cong 14.056$ eV, yasak enerji aralığı $E_{\text{gap}} \cong 1.255$ eV'dir. Uç etkileri dikkate alındığında ($C' \neq 0$) sistemin band genişliği daralırken, yasak enerji aralığı genişlemektedir. Örgü potansiyel enerjisinin $C'=0$ da zincirin uçlarına doğru arttığı, $C' \neq 0$ da zincirin her bölgesinde yaklaşık sabit olduğu düzen parametresi grafiklerinden tesbit edildi. Zincir uzunluğunu artırdığımızda, C' değiştiğinden, π -bandı genişliği ve yasak enerji aralığında çok az bir değişim gözlemlendi. SSH Hamiltoniyenin CGS'ye sahip olduğu IPR grafiklerinden görülmektedir. Çünkü her iki grafikte de $E=0$ enerjisine göre valans ve iletkenlik bandları simetrik olarak yerleşmişlerdir.

SSH Hamiltoniyenine on-site Hubbard etkileşim terimini kattığımızda, on-site e-e etkileşim enerjisi sistemin yapısını fazla etkilemediğinden, sistemin yük konjugasyon simetrisi değişmez kaldı. On-site Hubbard e-e etkileşme enerjisi büyüklüğü $U_H = 0.6$,

3.0 ve 4.2 eV alınmasına rağmen, sistemin π -bandı genişliği, yasak enerji aralığı, elektron-fonon etkileşim enerjisi ve örgü potansiyel enerjisinin değişmediği görüldü. Bu durum bütün çift sayıda (CH) birimine sahip zincirler için geçerli olmaktadır. Bu nedenle Şekil 4.6 da sadece $U_H = 1.8$ eV ve 100 (CH) birimlik zincir için elde edilen sonuçlar gösterildi. Şekil 4.6 da kusursuz bir zincir için $C'=0$ ve $C'\neq 0$ için IPR ve düzen parametresinin grafikleri görülmektedir. IPR grafiklerinden π -bandı ve yasak enerji aralığının $E=0$ noktasına göre simetrik olduğu görülmektedir. Bu bize SSH'e on-site Hubbard etkileşme terimi katıldığında elde edilen Hamiltoniyen matrisinin özdeğerlerinin simetrikliğini bozulmadığını gösterir.



Şekil 4.6. Kusursuz bir zincirde on-site Hubbard etkileşme enerjisi dikkate alındığında IPR ve düzen parametresinin uç etkilerine bağlılığı
a) $C'=0$ b) $C'\neq 0$

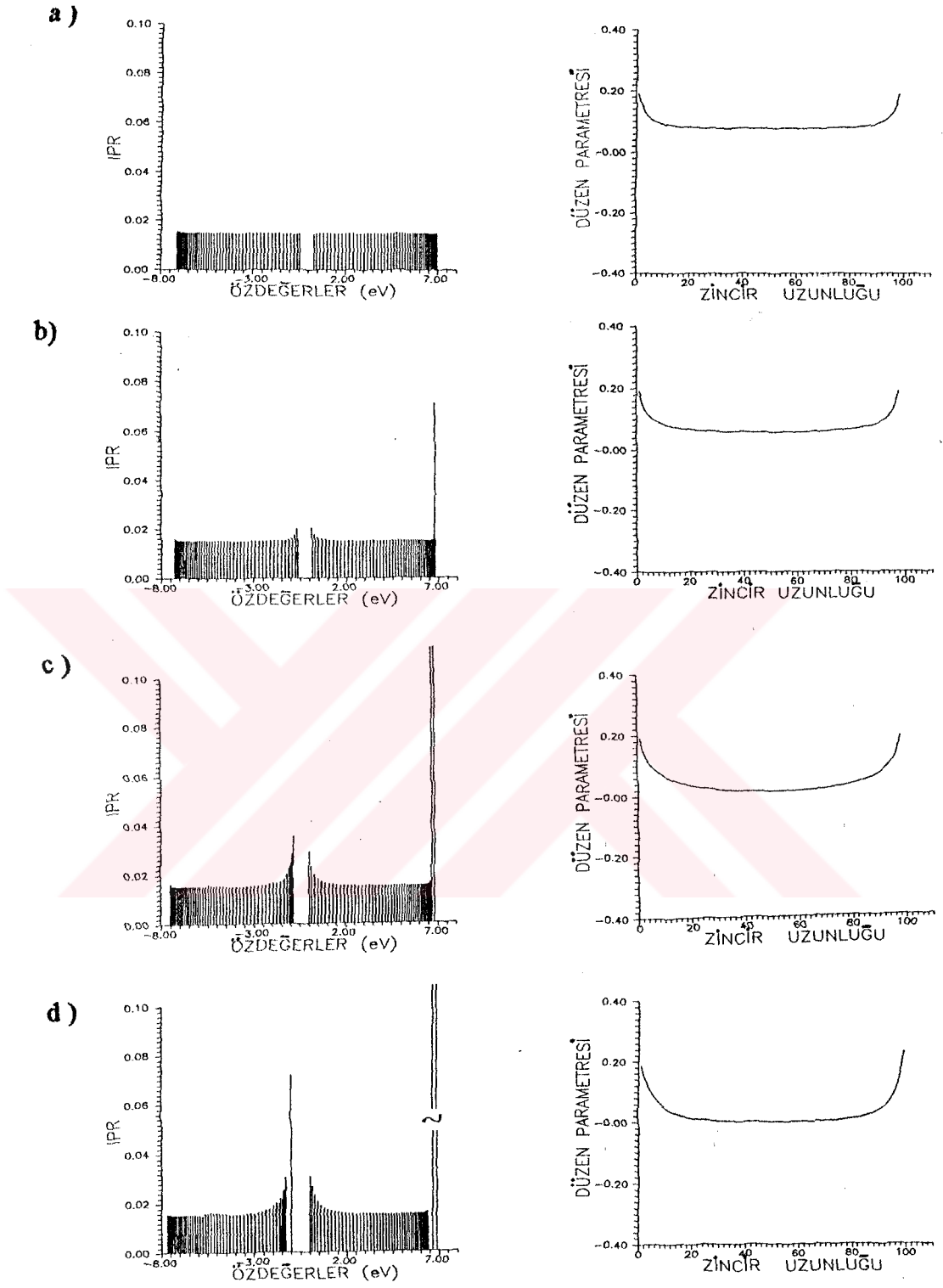
SSH Hamiltoniyenine on-site ve off-site Hubbard e-e etkileşmelerini içeren genişletilmiş Hubbard e-e etkileşim terimi katıldığında, U_H etkileşim terimi arttığında e-e etkileşim enerjisi büyük değerler aldığı ve böylece sistemin yapısını değiştirdiği gözlemlendi.

Buna bağılı olarak n. spin-yukarı ve n. spin-aşağı özdeğerleri farklı değerler aldığı yani enerji seviyelerindeki dejenerelik ortadan kalktığı gözlemlendi. U_H teriminin artmasıyla dejenereliğin dahada azaldığı, grafikten görülmemesine karşın elde edilen verilerde gözlemlendi. Bunun sonucu olarak özdeğerlerin $E=0$ civarındaki simetrisi bozulmuştur. Kusursuz bir zincirde $C'=0$ için, genişletilmiş Hubbard etkileşim enerjisine göre IPR ve düzen parametresi grafikleri Şekil 4.7 de gösterilmiştir. Grafiklerden görüldüğü gibi U_H artarken, π -bandı ve yasak enerji aralığındaki özdeğerler daha negatif değerlere kayacak şekilde genişlemektedir. $U_H=4.2$ değerini aldığında IPR grafiğinden, yasak enerji aralığında 100 (CH) için 50., 102 (CH) için 51. ve 104 (CH) için 52. spin-yukarı özdeğerinin valans bandı kıyısından ayrılarak yasak enerji aralığında yerleştiği 100 (CH) için 100., 102 (CH) için 102. ve 104 (CH) için 104. spin-yukarı ve spin-aşağı özdeğerlerinin iletkenlik bandının üst kıyısından ayrılarak daha büyük özdeğerli enerji seviyesinde yerleştiği görüldü. Düzen parametresi ise U_H artarken, sıfıra doğru çekilmekte, örgü potansiyel enerjisi 66.609 eV den 63.093 eV'ye azalmakta, elektron-fonon etkileşim enerjisi ise -448.585 eV den -439.540 eV ye yükselmektedir. Örgü potansiyel enerjisi ve elektron-fonon etkileşim enerjisinde verilen değerler 100 (CH) birimli zincir için verilmiştir.

Kusursuz bir zincir için $C'\neq 0$ alındığında genişletilmiş Hubbard etkileşim enerjisine göre IPR ve düzen parametresi grafikleri Şekil 4.8'de gösterilmiştir. Grafiklerdende görüleceği gibi katılanmamış bir zincir için Hubbard etkileşim teriminin büyüklüğüne bağılı olarak $C'=0$ da gözlenilen özelliklerin aynısı $C'\neq 0$ 'da da gözlenmiştir. Tek fark $U_H=4.2$ için $C'=0$ da düzen parametresi yaklaşık sıfır olurken, $C'\neq 0$ da sıfırdan farklıdır.

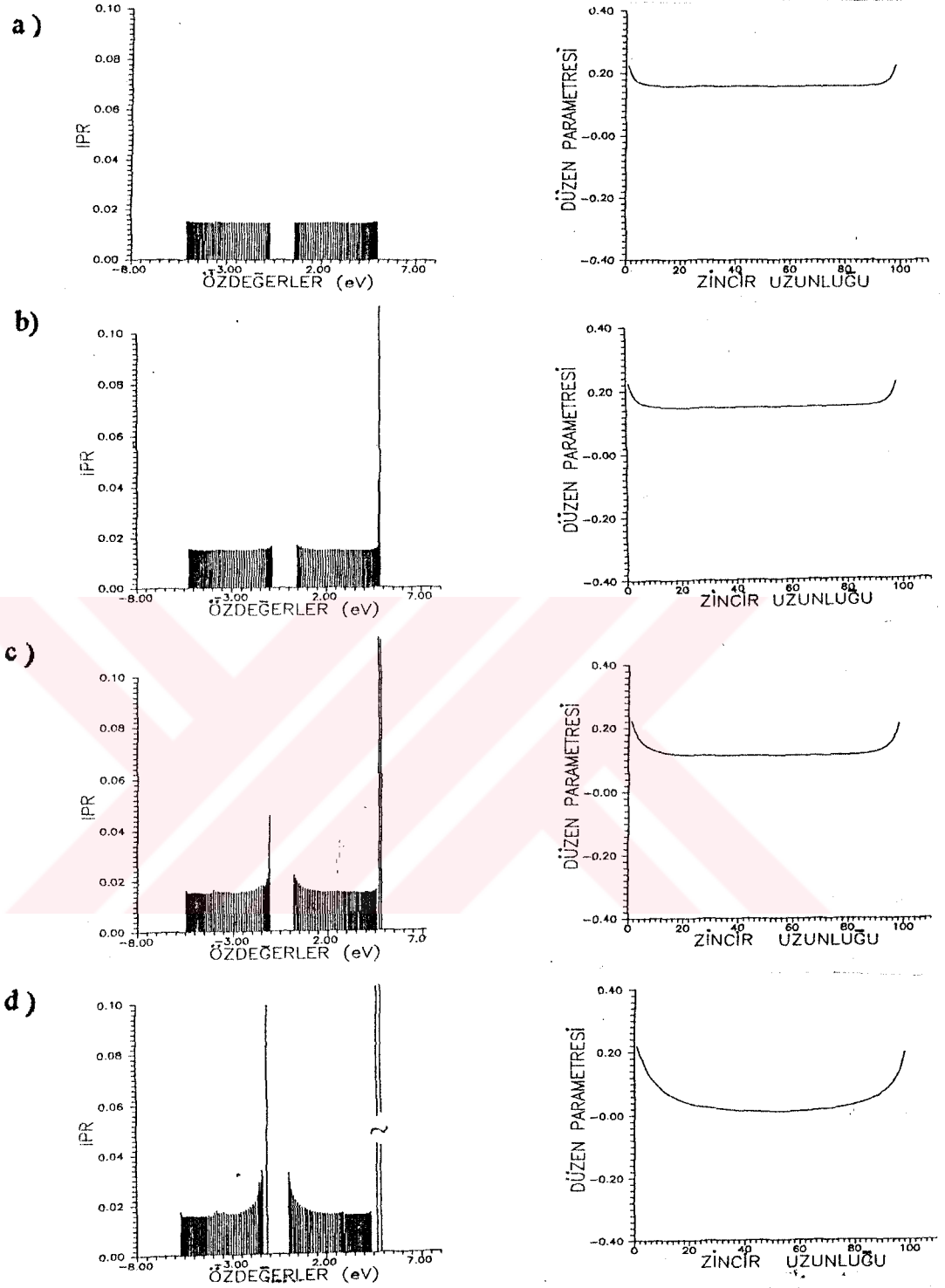
4.5. Nötral Solitonlar

Tek sayıda (CH) biriminden oluşmuş katılanmamış bir zincirde zincirin bir ucunda örgü çökmesi meydana gelir. Bu bozulma kararlı kalabilmek için zincirin ortasına doğru kayarak bir kusur oluşturur. Bu kusur nötral soliton olarak isimlendirilir. Nötral



Şekil 4.7. Kusursuz bir zincirde $C'=0$ için Hubbard etkileşme terimine göre IPR ve düzen parametresinin değişimi

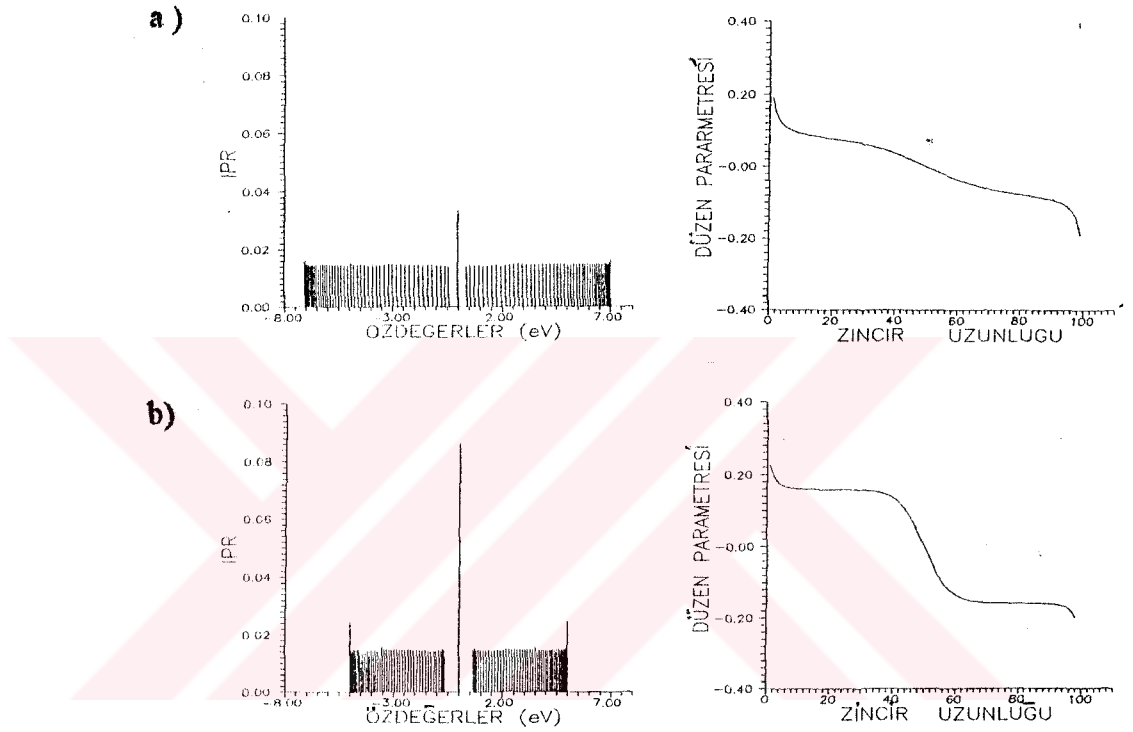
a) $U_H = 0.6$ eV b) $U_H = 1.8$ eV c) $U_H = 3.0$ eV d) $U_H = 4.2$ eV



Şekil 4.8. Kusursuz bir zincirde $C' \neq 0$ için Hubbard etkileşme terimine göre IPR ve düzen parametresinin değişimi

a) $U_H = 0.6$ eV b) $U_H = 1.8$ eV c) $U_H = 3.0$ eV d) $U_H = 4.2$ eV

soliton yaklaşık $E \approx 0$ civarında lokalize olur. 101 (CH) ve 103 (CH) birimlik katkılanmamış zincir için e-e etkileşmelerinin dikkate alınmadığı durumda, $C'=0$ ve $C' \neq 0$ için IPR ve düzen parametresi grafikleri Şekil 4.9 da gösterilmiştir. 101 (CH) ve 103 (CH) birimlik zincirler için elde edilen sonuçlar aynı olduğu için sadece 101 (CH) birimlik zincirlerin sonuçları verildi.

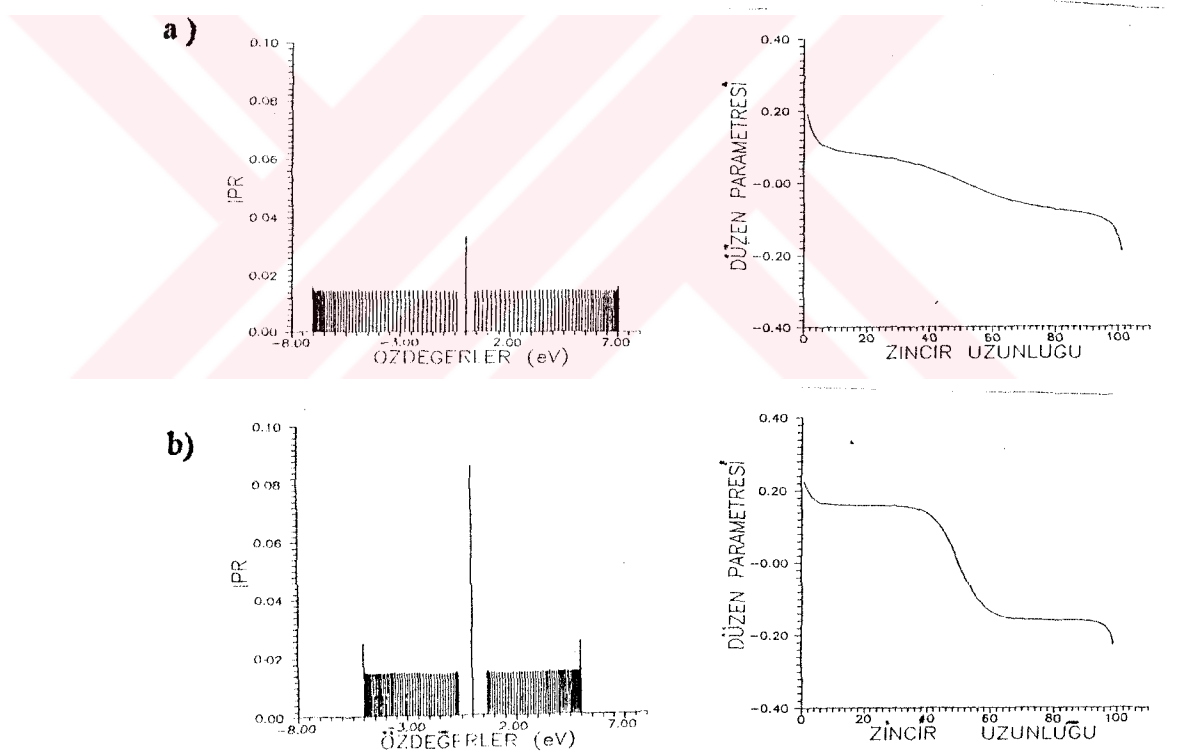


Şekil 4.9 Katkılanmamış bir zincirde SSH Hamiltoniyeni için IPR ve düzen parametresinin uç etkisine bağlılığı. a) $C'=0$, b) $C' \neq 0$

$C'=0$ da π -bandı genişliği $W_{\pi} \approx 14.064$ eV, yasak enerji aralığı $E_{\text{gap}} \approx 0.815$ eV, $C' \neq 0$ da ise; $W_{\pi} \approx 10.000$ eV, $E_{\text{gap}} \approx 1.334$ eV dir. $C' \neq 0$ için elde edilen W_{π} ve E_{gap} değerlerinin deneysel sonuçlarla uyumlu olduğu görüldü. Uç etkileri hesaplamalara katıldığında π -bandı daralırken yasak enerji aralığı genişlemektedir. IPR grafiklerinde nötral solitonlu zincirler için SSH Hamiltoniyenin CGS'ye sahip oldukları görülmektedir. Düzen parametresi grafiklerinden $C'=0$ da kusur tüm zincir üzerinde geniş bir bölgeye yayılırken, $C' \neq 0$ da ise kusur zincirin ortasında sınırlı bir bölgede yerleştiği tesbit edildi. $C'=0$ için elde

edilen örgü potansiyel enerjisi, elektron-fonon etkileşim enerjisi ve toplam enerji $C' \neq 0$ olduğundaki değerden daha küçüktür. Ayrıca uç etkileri katıldığında IPR grafiğinden uçlardaki ve yasak enerji aralığındaki nötröl solitonun yerelliğinin arttığı görüldü.

SSH Hamiltoniyenine on-site Hubbard etkileşim terimini kattığımızda, $C'=0$ ve $C' \neq 0$ olması, sistemin yük konjugasyon simetrisini bozacak etkiyi göstermediği tesbit edildi. Burada her spin-yukarı ve spin-aşağı özdeğerlerlerin dejenere olduğu görüldü. U_H arttığında, örgü potansiyel enerjisi ve toplam enerji (10^{-3} eV) artarken, elektron-fonon etkileşim enerjisi aynı mertebede azaldı. Ayrıca π - bandı genişliği neredeyse sabit kalırken, yasak enerji aralığı aynı mertebede arttı. On-site Hubbard etkileşimleri hesaba katıldığında, $C'=0$ ve $C' \neq 0$ için IPR ve düzen parametresinin değişim grafikleri Şekil 4.10'da gösterilmiştir.



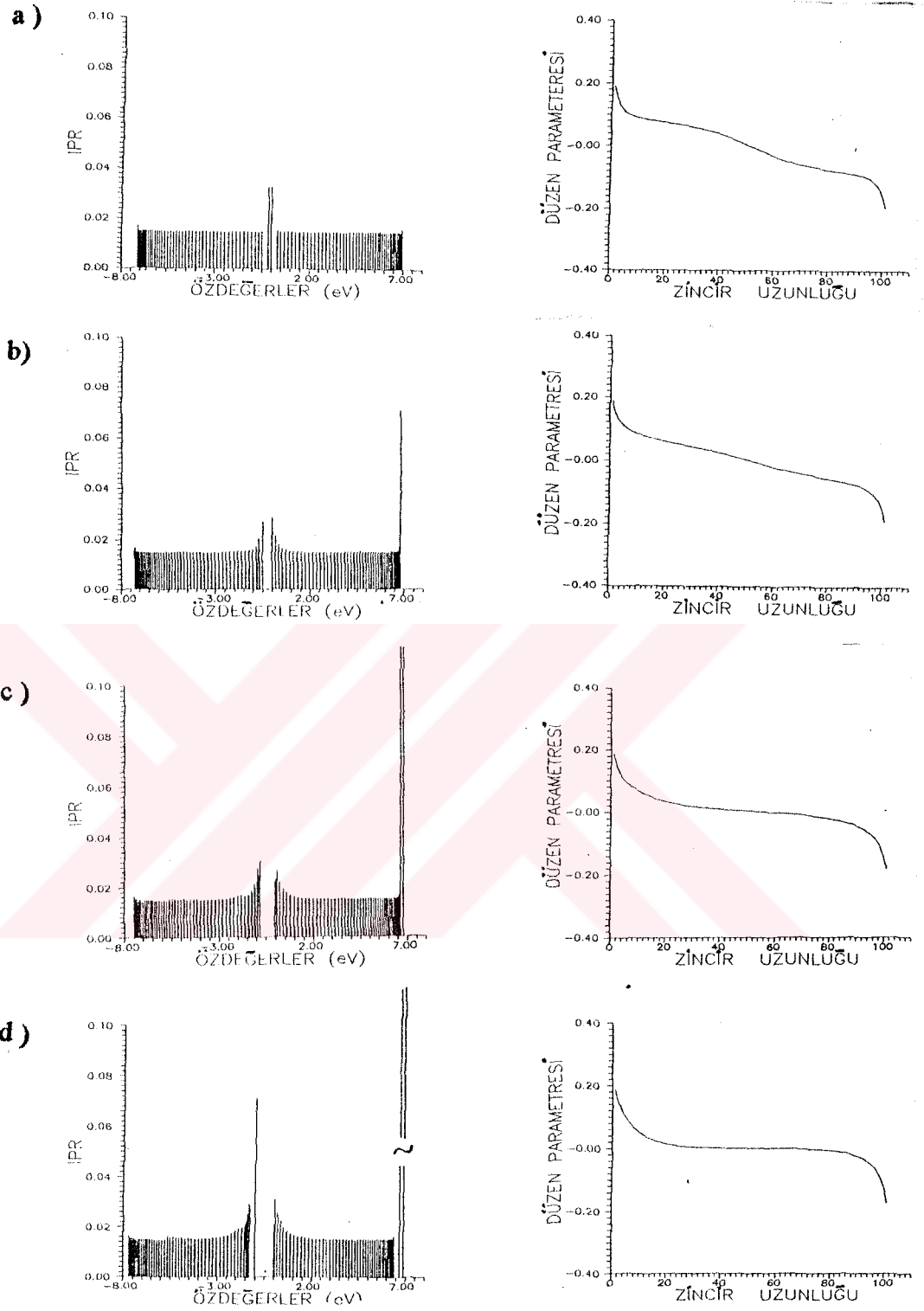
Şekil 4.10 Tek sayıda (CH) biriminden oluşmuş katılanmamış bir zincir için on-site Hubbard etkileşimleri dikkate alındığı durumda IPR ve düzen parametresinin uç etkilerine bağlılığı. a) $C'=0$, b) $C' \neq 0$

Katkılanmamış tek sayıda (CH) birimine sahip bir zincirde SSH Hamiltoniyenine genişletilmiş Hubbard etkileşme terimi katıldığında; $C'=0$ için U_H 'a göre IPR ve düzen parametresinin değişim grafikleri Şekil 4.11 de gösterilmiştir. Genişletilmiş Hubbard etkileşme terimi hesaplamalara katıldığında, sistemin yük konjugasyon simetrisinin bozulduğu ve bütün spin-yukarı ve spin-aşağı özdeğerlerinde görülen dejenereliğin ortadan kalktığı, yani enerji seviyelerinin yarıldığı tesbit edildi. U_H artarken IPR grafiğinde yasak enerji aralığında yerleşen 51. spin-yukarı özdeğeri daha negatif değer almıştır. 51. spin-aşağı özdeğer ise U_H dan bağımsız olarak sabit kalmıştır. Bunun yanısıra iletkenlik bandı U_H ın artması ile 51. spin-aşağı duruma doğru yaklaşp birleşmiştir. Böylece yasak enerji aralığının içerisinde valans bandı kıyısına yakın bir bölgede 51. spin-yukarı durum lokalize olarak kalmıştır. U_H 3.0 eV değerinden sonra ise 101 yada 103. spin-yukarı ve spin-aşağı özdeğerlerinin iletkenlik bandından ayrılarak lokalize olduğu görüldü. U_H artarken yasak enerji aralığındaki yerellikler birbirinden uzaklaşmasının nedeni e-e itmelerinden kaynaklanmaktadır. Yukarıda iletkenlik bandı ile birleşen 51. spin-aşağı durumunda elektron bulunmazken, valans bandı kıyısında kalan 51. spin-yukarı durumu doludur.

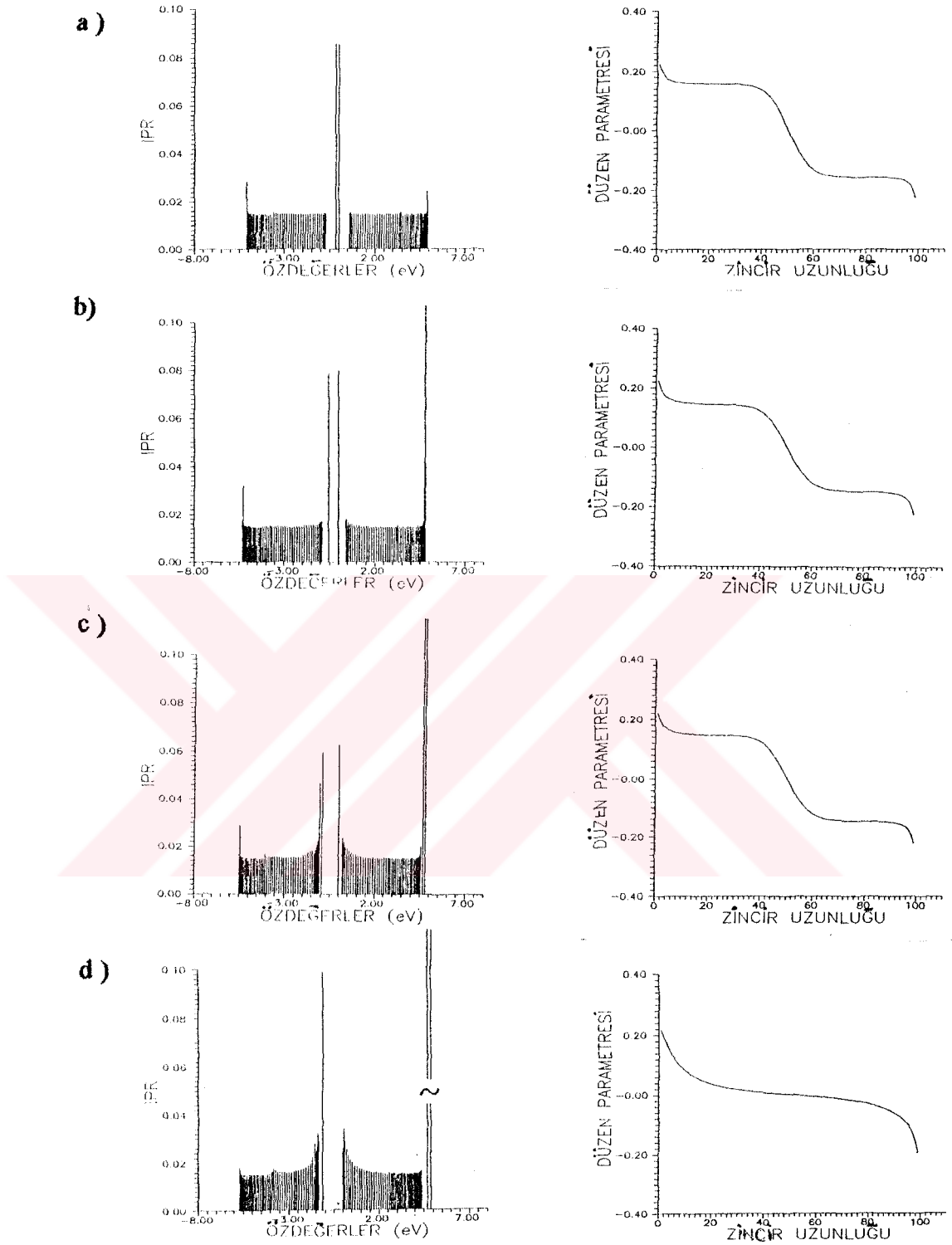
$C' \neq 0$ durumunda genişletilmiş Hubbard etkileşme enerjisine bağlı olarak IPR ve düzen parametresindeki değişim Şekil 4.12 de gösterilmiştir. Burada $C'=0$ halinden farklı olarak şu durumlar görülmüştür. IPR grafiklerinde yasak enerji seviyesindeki özdeğerler daha yerel olduğundan, düzen parametresinde görülen soliton zincirin ortasında daha küçük bir bölgede bulunmaktadır. U_H arttığında soliton zincir boyunca yayılmaya başlamış fakat bu geçiş $C'=0$ durumuna göre daha geç olmuştur. Hesaplamalarda uç etkilerinin kullanılması zincirde doğacak değişikliklere karşı sistemin direncini artırdığını göstermektedir.

4.6. Yüklü Solitonlar

Tek sayıda (CH) biriminden meydana gelmiş katkılanmış bir zincirde ortaya çıkan solitonlara yüklü soliton denir. Bir elektronun katkılандığı tek sayıda (CH) biriminden

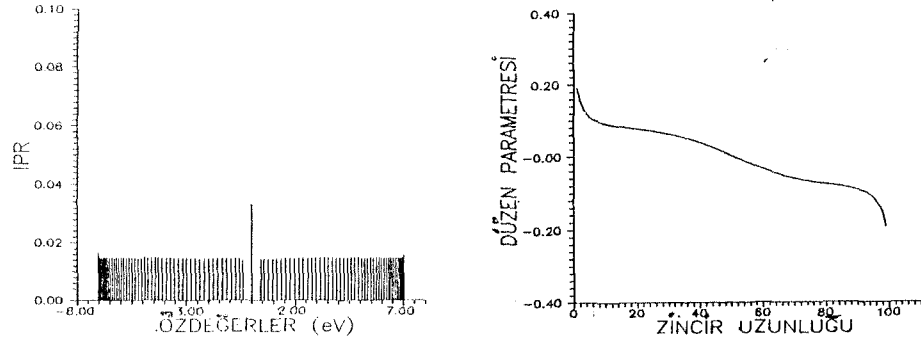


Şekil 4.11. Tek sayıda (CH) biriminden oluşmuş katkılanmamış bir zincirde $C'=0$ için Hubbard etkileşim terimi U_H 'a göre IPR ve düzen parametresinin değişimi a) $U_H = 0.6$ eV b) $U_H = 1.8$ eV c) $U_H = 3.0$ eV d) $U_H = 4.2$ eV



Şekil 4.12. Tek sayıda (CH) biriminden oluşmuş katılanmamış bir zincirde $C' \neq 0$ için IPR ve düzen parametresinin Hubbard etkileşim terimi U_H 'a göre değişimleri. a) $U_H = 0.6$ eV, b) $U_H = 1.8$ eV, c) $U_H = 3.0$ eV, d) $U_H = 4.2$ eV

meydana gelen bir zincirde $C'=0$ için, on-site Hubbard etkileşim terimine göre IPR ve düzen parametresinin değişimini Şekil 4.13'de gösterilmiştir. U_H artarken, hem 101 (CH) hem de 103 (CH) birimine sahip zincirler için IPR ve düzen parametresinin grafikleri aynıdır. Bu nedenle sadece 101 (CH) birimine sahip zincirde $U_H=0.6$ eV olan hesaplamaların sonuçları verilmiştir.



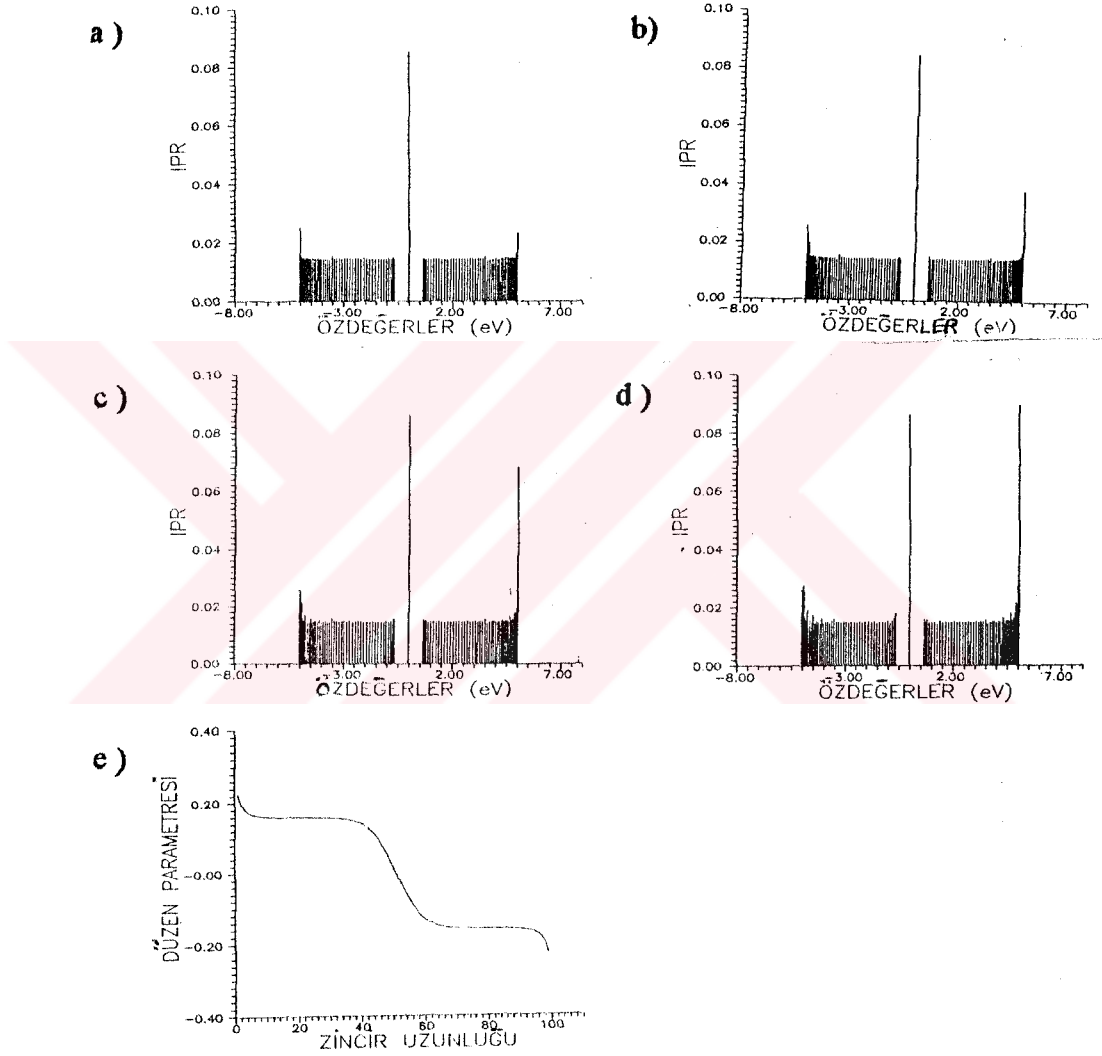
Şekil 4.13. Bir elektronun katkılındığı tek sayıda (CH) biriminden oluşmuş bir zincirde $C'=0$ için on-site Hubbard etkileşim enerjisi hesaplara katıldığında IPR ve düzen parametresi grafikleri

Düzen parametresinden yüklü solitonun zincir üzerinde geniş bir bölgeye yayıldığı görülmektedir. U_H artarken zincir üzerindeki soliton yarı eğri genişliğinin çok az arttığı belirlendi. Özdeğerlerin hemen hemen çakışık olduğu ve $E=0$ da olan simetri merkezinin $+0.001$ eV kadar kaydığı gözlemlendi.

$C' \neq 0$ alındığında IPR grafiğinden yüklü solitonun yasak enerji aralığında daha yerleşmiş olduğu, düzen parametresi grafiğinden solitonun zincirin ortasında daha dar bir bölgeye yerleştiği Şekil 4.14 de görülmektedir. U_H artarken iletkenlik bandının üst kıyısındaki özdeğerin gittikçe yerleştiği görülmektedir.

Bir elektronun katkılındığı, tek (CH) biriminden oluşmuş bir zincirde $C'=0$ için genişletilmiş Hubbard etkileşim terimine göre IPR ve düzen parametresinin değişimi Şekil 4.15'de gösterilmiştir. Burada elde edilen sonuçlar yüksüz zincirlerden (Şekil 4.11) elde

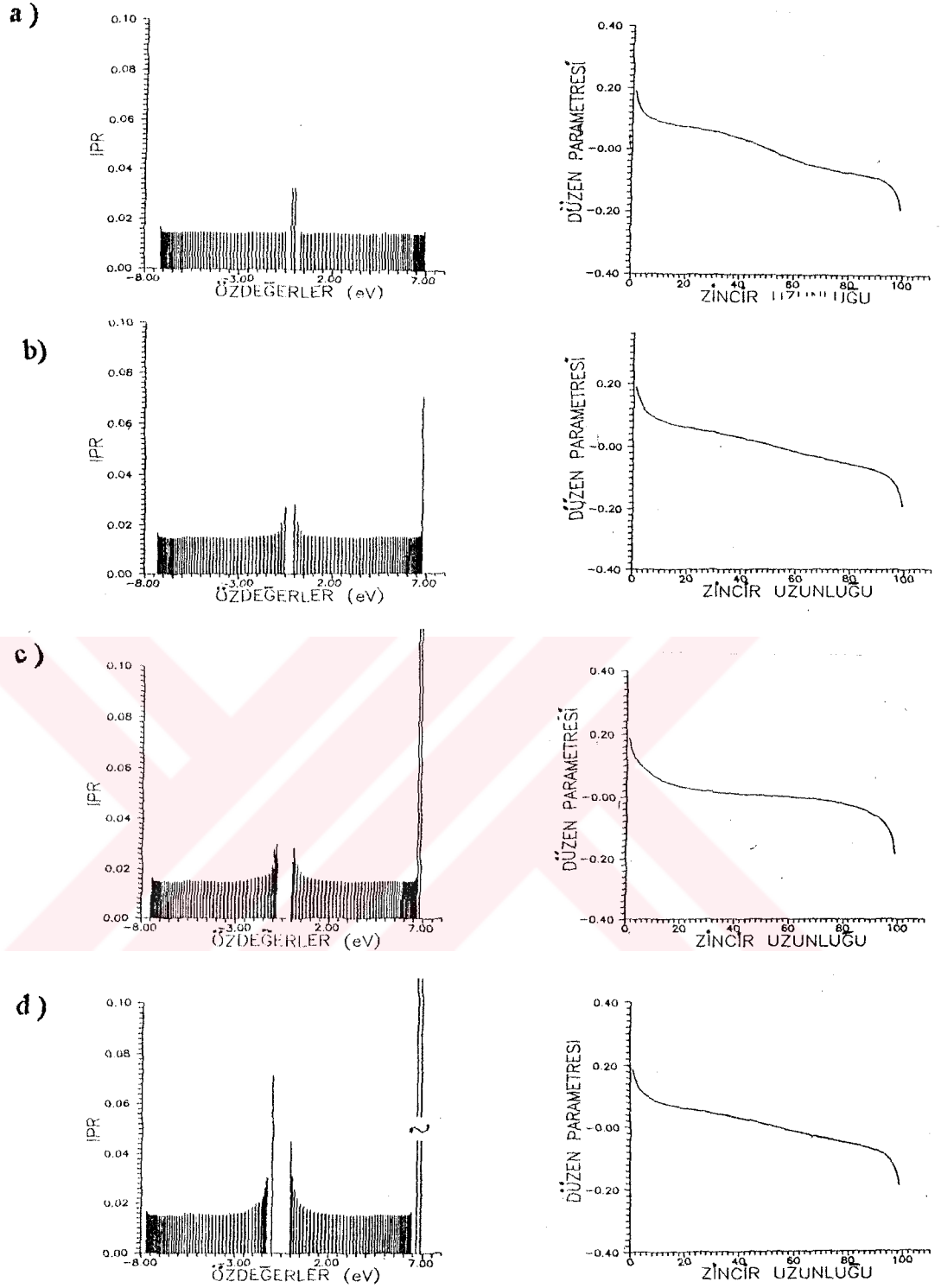
edilen sonuçlara benzemektedir. U_H terimi artırıldığında valans ve yasak enerji aralığındaki özdeğerler daha negatif değerlere doğru kaymaktadır. İletkenlik bandı $E \approx 0$ seviyesine doğru yaklaşmakta ve üst kıyısındaki yerelliği artan özdeğerler iletkenlik bandından ayrılmaktadır. Yüklü ve yüksüz zincirler arasındaki tek fark daha önce iletkenlik bandı ile birleşen 51. spin-yukarı durum boş iken şimdi dolu olmasıdır. Böylece iletkenlik bandında



Şekil 4.14. Bir elektronun katkılındığı tek sayıda (CH) biriminden oluşmuş bir zincirde $C' \neq 0$ için IPR ve düzen parametresinin on-site Hubbard etkileşim terimine göre değişimleri

a) $U_H = 0.6$ eV, b) $U_H = 1.8$ eV, c) $U_H = 3.0$ eV, d) $U_H = 4.2$ eV,

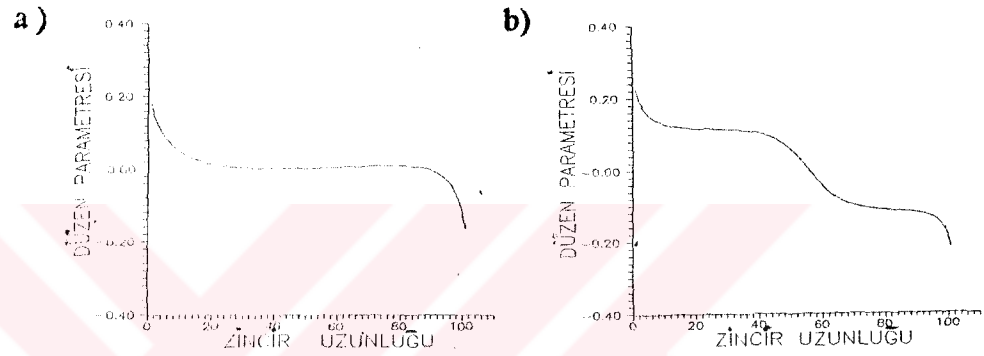
e) Düzen parametresi



Şekil 4.15. Bir elektronun katkılındığı tek sayıda (CH) biriminden oluşmuş bir zincirde $C' \approx 0$ için IPR ve düzen parametresinin genişletilmiş Hubbard etkileşim terimine göre değişimleri

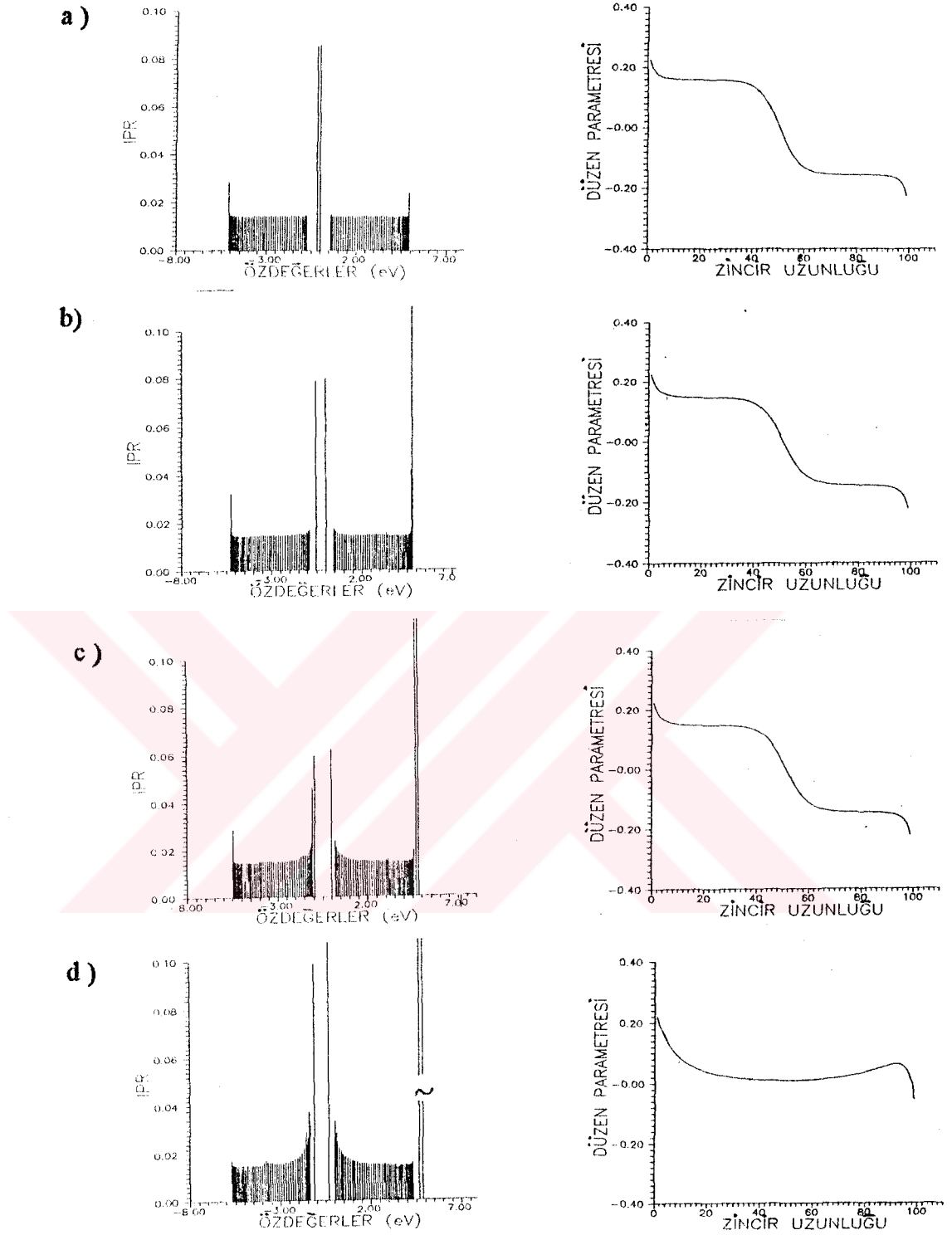
a) $U_H = 0.6$ eV, b) $U_H = 1.8$ eV, c) $U_H = 3.0$ eV, d) $U_H = 4.2$ eV

bir tane serbest elektron bulunmaktadır. Düzen parametresi grafiklerinden solitonun zincirde geniş bir bölgeye yayılmış olduğu U_H arttığında ise zincirin uçlarına doğru itilmiş olduğu görüldü. $U_H=4.2$ eV olduğu durumda düzen parametresi, 101 ve 103 (CH) birimli zincirler için farklı davranışlar göstermektedir. Şekil 4.15’de 101 (CH) birimli zincir için sonuçlar verilmiştir. Düzen parametresindeki bu farklılık nedeniyle 103 (CH) birimli zincirde $U_H=4.2$ eV olduğu durum için Şekil 4.16.a’da düzen parametresi grafiği verilmiştir. Farklı zincir uzunlukları için U_H ’ın büyük değerlerinde, örgü farklı davranış göstermektedir.



Şekil 4.16. 103 (CH) birimlik zincir için düzen parametresinin uç etkisine göre değişimi: a) $C'=0$, b) $C' \neq 0$

Bir elektron katkılı olduğu, tek sayıda (CH) biriminden oluşmuş bir zincirde $C' \neq 0$ için genişletilmiş Hubbard etkileşim terimine göre IPR ve düzen parametresinin değişimi Şekil 4.17’de gösterilmiştir. Burada elde edilen sonuçlar yüksüz zincirlerden (Şekil 4.12) elde edilen sonuçlardan her iki zincir uzunluğu içinde bir hayli farklıdır. IPR grafiklerinden görüldüğü gibi, U_H terimi arttırıldıkça valans ve yasak enerji aralığındaki özdeğerler daha negatif değerler almaktadır. İletkenlik bandı $E \approx 0$ seviyesine doğru yaklaşmakta ve bandın üst kısmındaki yerelliği artan özdeğerler iletkenlik bandından ayrılmaktadır. İletkenlik bandının alt kısmı, $E \approx 0$ olduğunda, daha önce yasak enerji aralığında $E \approx 0$ ’de bulunan 51. spin-aşağı dolu olan durum $U_H=4.2$ eV olduğunda yasak enerji aralığı içine itilmektedir. Daha önce bu durum iletkenlik bandı içine girmekteydi. Böylece yasak enerji aralığı içerisinde 51. spin-yukarı ve spin-aşağı özdeğere karşılık gelen iki tane dolu durum



Şekil 4.17. Bir elektron katkılı tek sayıda (CH) biriminden oluşmuş bir zincirde $C' \neq 0$ için göre IPR ve düzen parametresinin genişletilmiş Hubbard etkileşim terimine göre değişimleri
a) $U_H = 0.6$ eV, b) $U_H = 1.8$ eV, c) $U_H = 3.0$ eV, d) $U_H = 4.2$ eV

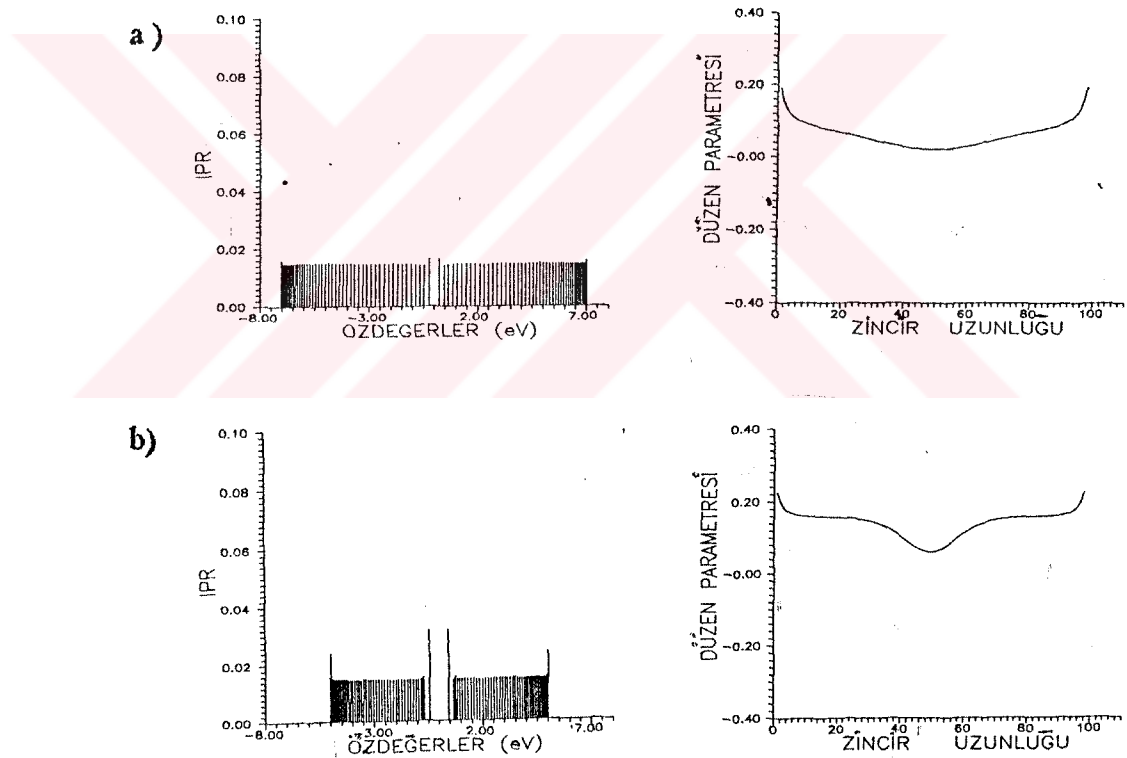
vardır. Düzen parametresi grafiklerinden solitonun zincirin ortasında yerleşik olduğu U_H arttığında ise zincirin uçlarına doğru itilmiş olduğu görüldü. 103 (CH) birimlik zincirde $U_H = 4.2$ olduğunda düzen parametresi farklı bir davranış göstermektedir. Bu Şekil 4.16.b.'de verilmiştir.

4.7. Polaronlar

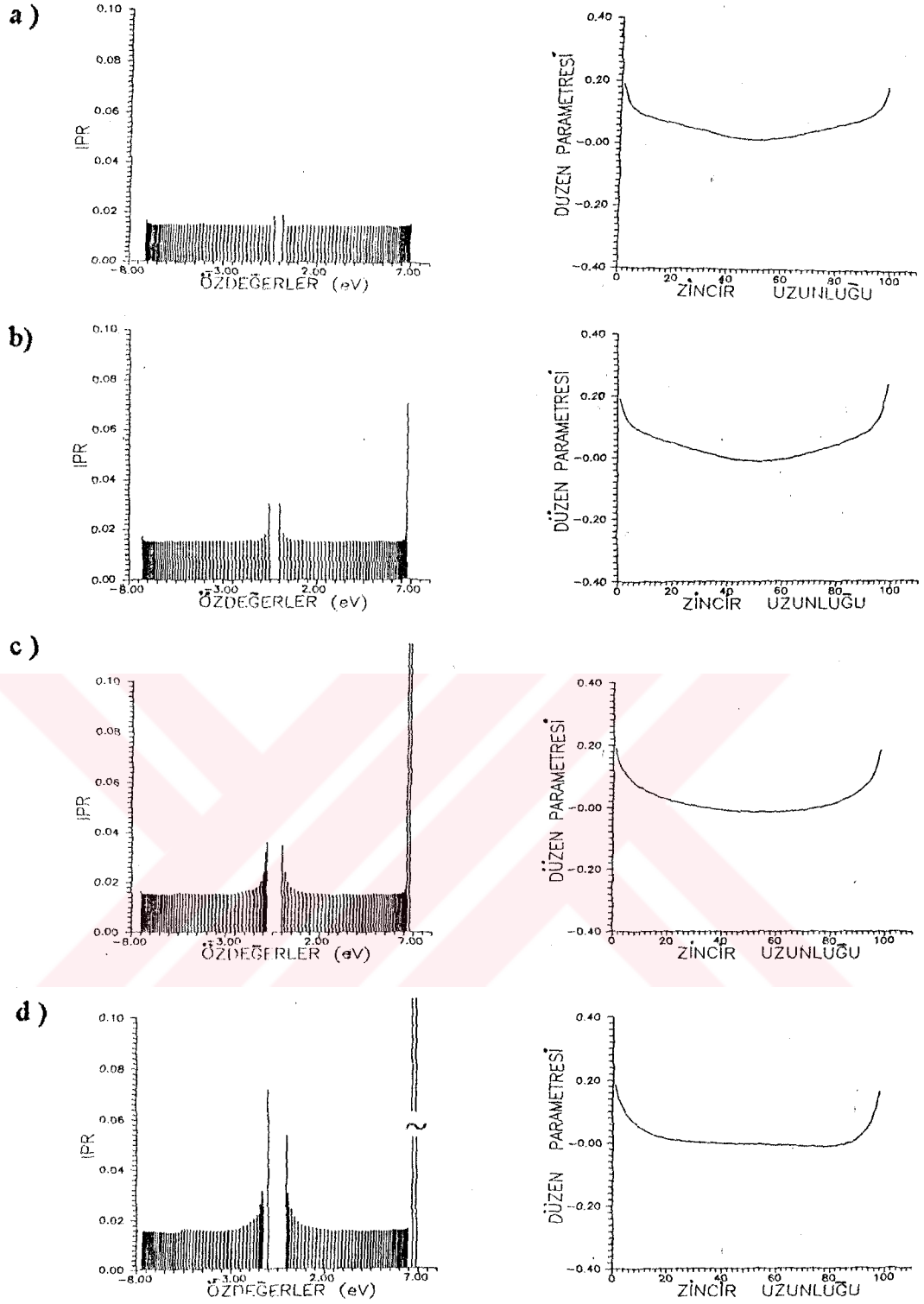
Çift sayıda (CH) biriminden oluşmuş, bir elektronun katkılандığı zincir üzerinde oluşan kusur polaron olarak adlandırılır. Sistemin IPR grafiklerinde yasak enerji aralığında görülen yerleşmiş iki durum soliton-antisoliton çifti (polaron) olarak isimlendirilir. Bir elektronun katkılандığı çift sayıda (CH) biriminden oluşmuş bir zincirde $C'=0$ ve $C'\neq 0$ için on-site Hubbard etkileşim teriminin IPR ve düzen parametresine etkisi incelendiğinde Şekil 4.18 de gösterilen grafikler elde edilmiştir. Burada U_H terimi artarken π -bandı ve yasak enerji aralığı yaklaşık 10^{-5} eV değerinde genişlemektedir. Bu nedenle U_H ile değişim grafiği alınmayıp U_H 'ın 0.6 eV olduğu durumdaki grafikler verilmiştir. IPR grafiğinden yasak enerji aralığındaki soliton-antisoliton çiftinin yerelliği valans ve iletkenlik bandlarının yerelliğine yakın olduğu için, zincir üzerindeki polaron tüm zincir boyunca yayılmış olduğu düzen parametresi grafiğinden görüldü. Burada on-site etkileşme enerjisi Hamiltoniyen matrisinin simetrikliğini azda olsa bozmaktadır. $C'\neq 0$ alındığında ise yasak enerji aralığındaki ve uçlardaki özdeğerlerin yerelliği artmış buna bağlı olarak polaron zincirin ortasında yerleşmiştir.

Bir elektronun katkılандığı, çift sayıda (CH) biriminden oluşmuş bir zincirde $C'=0$ için, genişletilmiş Hubbard etkileşme terimine bağlı olarak IPR ve düzen parametresinin değişimi Şekil 4.19'da gösterilmiştir. U_H artırıldığında spin-yukarı ve spin-aşağı özdeğerleri arasındaki fark on-site Hubbard etkileşmesine göre artmaktadır. Yasak enerji aralığında iki tane yerel durum gözükmemektedir. Bu yerel durumlar 50. ve 51. özdeğerlere karşılık gelmektedir. 50. ve 51. özdeğerlerdeki spin-aşağı ve spin-yukarı durumlar grafikte çakışık gibi gözükmesine rağmen aralarında 0.001 eV lik enerji farkı vardır. Böylece yasak enerji aralığında dört tane durum bulunmaktadır. Bunlardan 50. spin-yukarı ve spin-aşağı durumlar dolu, 51. spin-yukarı durum dolu iken spin-aşağı durum

boştur. Bu sonuç polaron oluşum teorisine uygundur. IPR grafiklerinden sistemin özdeğerlerinin daha negatif değer aldığı, yasak enerji aralığındaki soliton-antisoliton çiftinin daha yerleşerek birbirinden uzaklaştığı buna bağlı olarak zincir üzerinde büyük bir bölgeye yayılmış kusurun uçlara doğru itildiği görülmektedir. e-e etkileşim enerjisinin büyümesi, elektronların birbirine uygulandığı itme kuvvetini artıracığından, π -bandı ve yasak enerji aralığında genişletmiştir. $U_H=3.0$ eV olduğunda 50. durum valans bandı ile 51. durum ise iletkenlik bandı ile birleşmektedir. $U_H=4.2$ eV alındığında ise dolu olan 50. spin-yukarı ve spin-aşağı durumlar yasak enerji alanının içine itildiği görülmektedir. U_H 'ın bu değerinde zincirde görülen polaron şeklindeki kusurun tamamen kaybolduğu ve düzen parametresinin sıfıra gittiği görülmektedir. Bu da e-e itme teriminin çok büyük olması nedeniyle zincirde konjugasyonun ortadan kalktığını göstermektedir.



Şekil 4.18. Bir elektronun katkılандığı, çift sayıda (CH) biriminden oluşmuş bir zincirde on-site Hubbard etkileşim terimi dikkate alındığında, IPR ve düzen parametresinin uç etkilerine bağlılığı a) $C'=0$ b) $C' \neq 0$



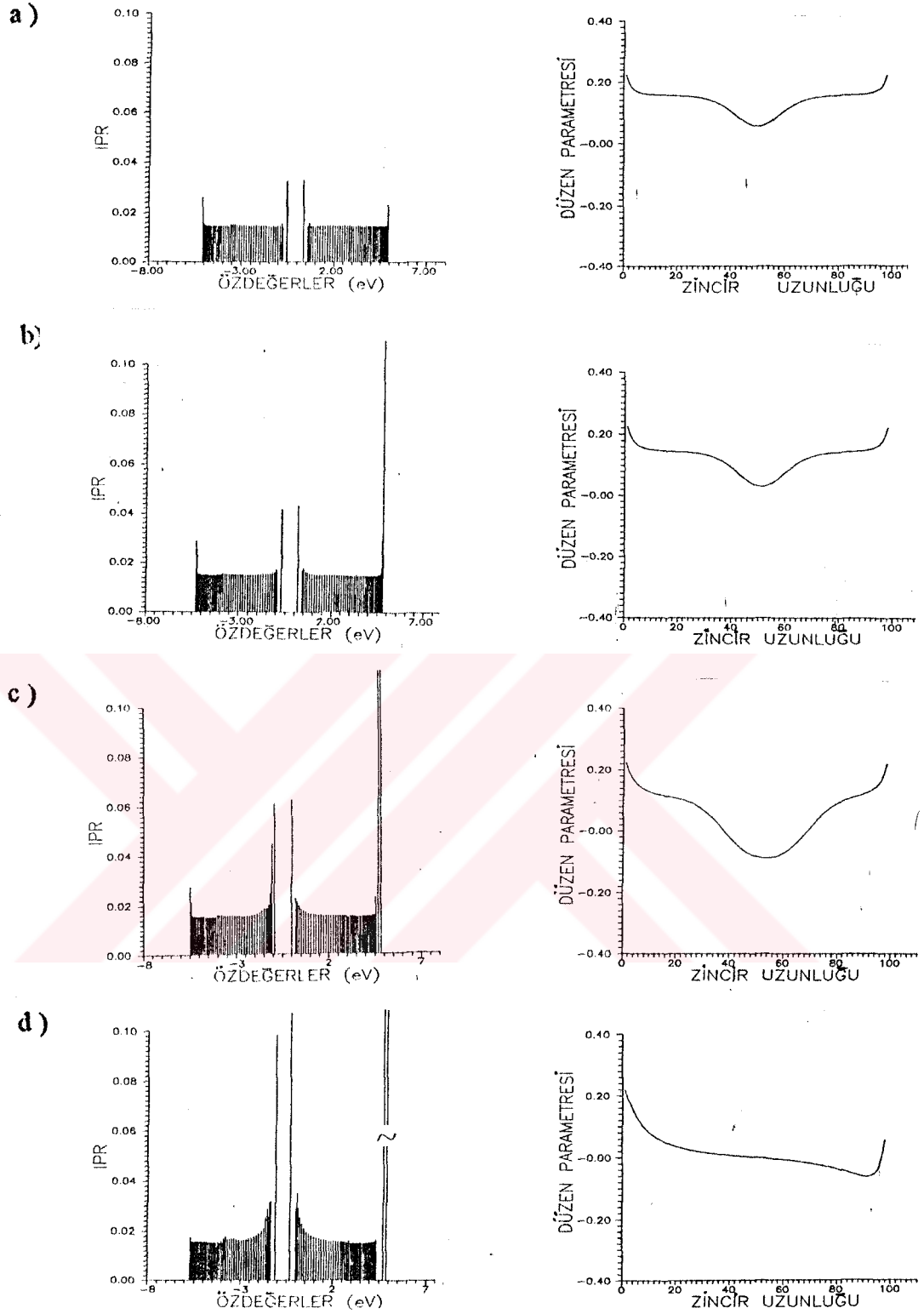
Şekil 4.19. Bir elektronun katkılındığı, çift sayıda (CH) biriminden oluşmuş bir zincirde $C'=0$ için IPR ve düzen parametresinin genişletilmiş Hubbard etkileşim terimine göre değişimleri
a) $U_H = 0.6$ eV, b) $U_H = 1.8$ eV, c) $U_H = 3.0$ eV, d) $U_H = 4.2$ eV

$C' \neq 0$ alındığında genişletilmiş Hubbard e-e etkileşim terimine bağlı olarak IPR ve düzen parametresinin değişimi Şekil 4.20'de gösterilmiştir. Burada U_H arttığında, özdeğerler yine daha negatif değer almakta ve soliton-antisoliton çiftinin yerelliği birbirinden uzaklaşarak artmaktadır. $U_H=0.6$ eV ve $U_H=1.8$ eV alındığında düzen parametresi A fazından B fazına geçmemesine rağmen, $U_H=3.0$ eV alındığında soliton-antisoliton arasındaki uzaklık artmış ve zincir orta bölgesinde A fazından B fazına geçmiş durumdadır. $U_H=4.2$ eV'de ise 100. spin-yukarı ve spin-aşağı özdeğerleri iletkenlik bandından ayrılmıştır. Bu durumda e-e itmelerinin çok kuvvetli olması nedeniyle örgüde polaran bozulması tamamen ortadan kalkmıştır.

4.8. Yük ve Spin Yoğunlukları

Nötral ve yüklü soliton için özuyumlu olarak elde edilen düzen parametresi verileri, (2.11) eşitliğinde verilen örgü bozulmasına en küçük kareler yöntemine göre benzetilme incelendi. Bu benzetmeden dimerizasyon (konjugasyon) sabiti u_0 , solitonun yerleştiği (CH) birimini gösteren n_0 ve solitonun yarı eğri genişliği ξ elde edilmiştir. Burada örgü parametresi a 'nın değeri $1.22 \text{ \AA}$ olarak alınmıştır. Bu benzetişim yalnızca uç etkilerinin dikkate alındığı zincirlerdeki hesaplamalar için yapılmıştır. 101 (CH) birimine sahip zincirler için elde edilen sonuçlar Çizelge 4.7 de görülmektedir.

Bu çizelgeden görüleceği gibi nötral soliton için on-site Hubbard etkileşim terimi hesaplamalara katıldığında, SSH Hamiltoniyeni için elde edilen düzen parametresi ve soliton yerleşim merkezi değişmemektedir. Soliton yarı eğri genişliği e-e etkileşmesinin artmasıyla 0.01 mertebesinde değişim göstermektedir. SSH Hamiltoniyenine genişletilmiş Hubbard etkileşim terimi katıldığında yine yaklaşık aynı değerler bulunmuştur. Burada elde edilen u_0 ve n_0 değerleri beklenildiği gibidir. 103 (CH) biriminden meydana gelmiş bir zincir için soliton yerleşim merkezinin 51.5 olacağı açıktır. Soliton yerleşim merkezinin dışında başka bir değişiklik olmadığından dolayı, 103 (CH) biriminden oluşan zincir için hesaplama sonuçları çizelgede verilmemiştir. Yüklü soliton için elde edilen değerler incelendiğinde ise, on-site Hubbard etkileşim terimi arttığında,



Şekil 4.20. Bir elektronun katkılındığı, çift sayıda (CH) biriminden oluşmuş bir zincirde $C' \neq 0$ için IPR ve düzen parametresinin genişletilmiş Hubbard etkileşim terimine göre değişimleri

a) $U_H = 0.6$ eV, b) $U_H = 1.8$ eV, c) $U_H = 3.0$ eV, d) $U_H = 4.2$ eV

Çizelge 4.7. Nötral ve yüklü soliton için benzetişim eğrilerinden bulunan dimerizasyon sabiti, soliton yerleşim merkezi ve soliton yarı eğri genişlikleri.

	NZ Zincir Uzunluğu	Model	U_H	u_0	n_0	ξ
Nötral Soliton	101	SSH	0	0.041	50.500	10.356
		SSH+	0.6	0.041	50.500	10.352
		on-site	1.8	0.041	50.500	10.344
		Hubbard	3.0	0.041	50.500	10.344
			4.2	0.041	50.500	10.344
		SSH+	0.6	0.041	50.500	10.344
		extended	1.8	0.039	50.874	11.537
		Hubbard	3.0	0.041	50.500	10.345
			4.2	0.041	50.500	10.344
Yüklü Soliton	101	SSH+	0.6	0.041	50.500	10.344
		on-site	1.8	0.041	52.795	10.662
		Hubbard	3.0	0.041	46.732	10.316
			4.2	0.041	55.360	10.282
		SSH+	0.6	0.041	50.929	10.452
		extended	1.8	0.039	51.962	11.566
		Hubbard	3.0	0.034	55.347	19.954
			4.2	0.009	80.000	20.000

soliton yerleşim merkezi değişmekte, dimerizasyon sabiti değişmemektedir. Solitonun yarı eğri genişliği U_H artarken azalmaktadır. Buradan yüklü solitonun e-e itme teriminden etkilendiği ve zincir üzerinde çok azda olsa daha dar bir bölgeye kapatıldığı görülmektedir. Genişletilmiş Hubbard etkileşim terimi için elde edilen hesaplama sonuçlarından ise U_H terimi arttığında soliton zincirin bir ucuna doğru itilmekte ve yarı eğri genişliği ise artmaktadır.

Dışarıdan u_0 ve yasak enerji aralığı değerleri verilmeden yapılan öz uyumlu hesaplama sonuçları u_0 ve yasak enerji aralığının yaklaşık olarak sırasıyla 0.04 Å ve 1.30 eV

değerleri civarında bulunması, bu sonuçların deneylerden elde edilen sonuçlarla uyum içinde olduğunu göstermektedir.

Yük yoğunlukları ve dalga fonksiyonlarından hareket ederek zincir üzerinde kusurların davranışları incelenmeye çalışıldı. B_{ij} j. özdeğere karşılık gelen özvektör olmak üzere valans bandı için yük yoğunluğu; 1. özdeğerden valans bandının en üstündeki spin-yukarı ve spin-aşağı dolu olan duruma kadar olan özdeğerlerin karelerinin toplamı şeklinde

$$\rho_{i,vb}^{\sigma} = \sum_{j=1}^{vb} |B_{ij}^{\sigma}|^2 \quad (4.4)$$

ifade edilir. İletkenlik bandı için yük yoğunluğu bandın alt kısmındaki en alt düzeyden zincir uzunluğunu veren (CH) birimi NZ değerine kadarki özdeğerlerin spin-yukarı ve spin-aşağı durumları için ayrı ayrı olmak üzere, karelerinin toplamı şeklinde;

$$\rho_{i,cb}^{\sigma} = \sum_{j=cb}^{NZ} |B_{ij}^{\sigma}|^2 \quad (4.5)$$

verilir. Yasak enerji aralığı içerisindeki j. yerel (soliton ve polaron) durum için yük yoğunluğu

$$\rho_{i,y}^{\sigma} = |B_{ij}^{\sigma}|^2 \quad (4.6)$$

şeklinde verilir. Valans ve iletkenlik bandı için toplam yük yoğunlukları spin-yukarı ve spin-aşağı durumlardan elde edilen yük yoğunluklarının toplamına eşittir ve sırasıyla (4.7) ve (4.8) ifadeleri ile verilmiştir.

$$\rho_{i,vb} = \rho_{i,vb}^{\uparrow} + \rho_{i,vb}^{\downarrow} \quad (4.7)$$

$$\rho_{i,cb} = \rho_{i,cb}^{\uparrow} + \rho_{i,cb}^{\downarrow} \quad (4.8)$$

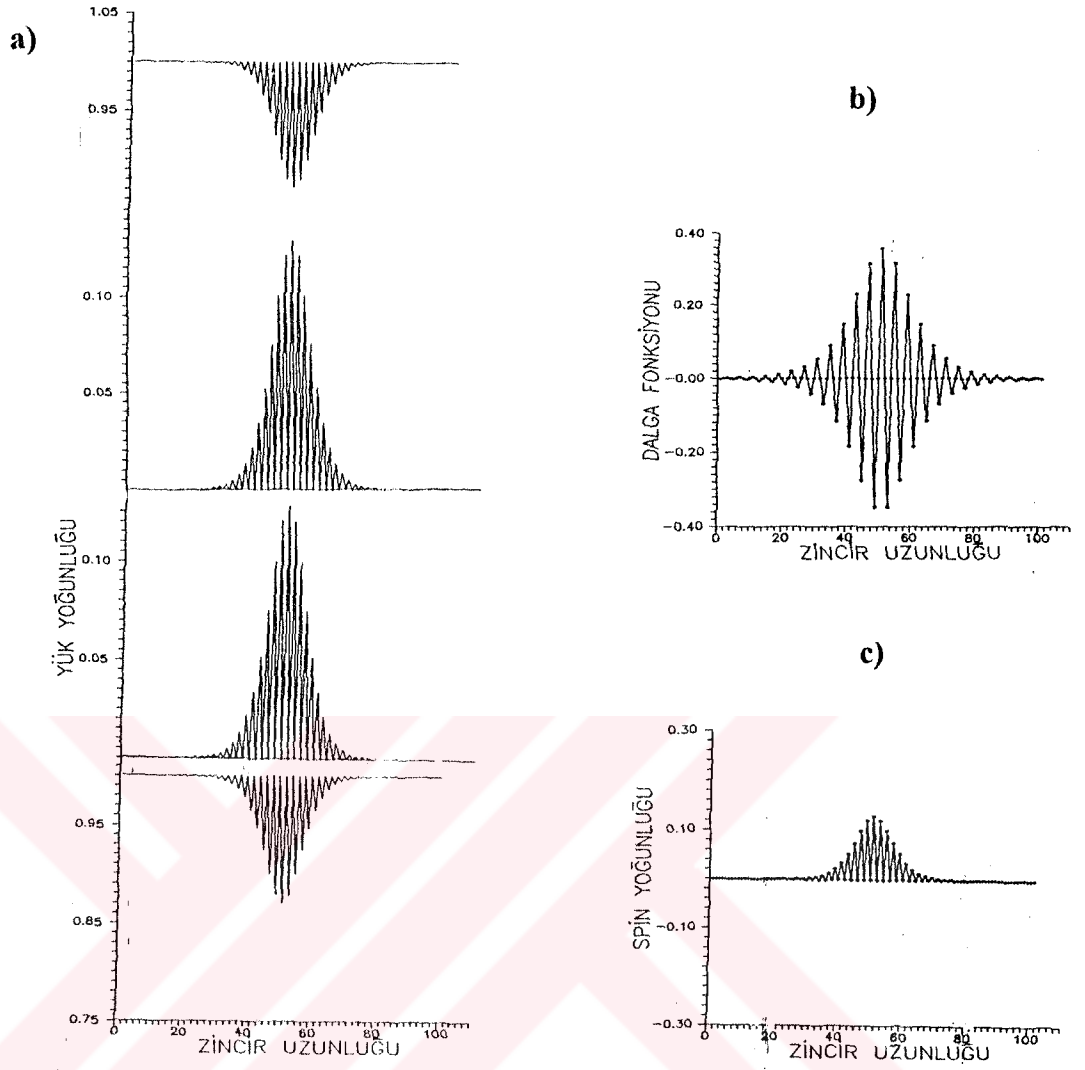
Yerel durumlar için yük yoğunlukları toplam yük yoğunluğu olarak verilmeyip, her durum için ayrı ayrı verildi.

Spin yoğunlukları bulunurken, özvektörler kullanılarak denklem (3.16)'dan elde edilen yoğunluk matrislerinin köşegen olan terimleri alınmıştır. Yoğunluk matrislerinin $P_{i,j}^{\sigma}$ köşegen elemanları (CH) birimleri üzerindeki yük yoğunluklarını göstermektedir. Spin yoğunlukları (CH) birimleri üzerindeki spin-yukarı yük yoğunluklarından, spin-aşağı durumdaki yük yoğunluğu çıkarılarak

$$S_i = P_{i,i}^{\uparrow} - P_{i,i}^{\downarrow} \quad (4.9)$$

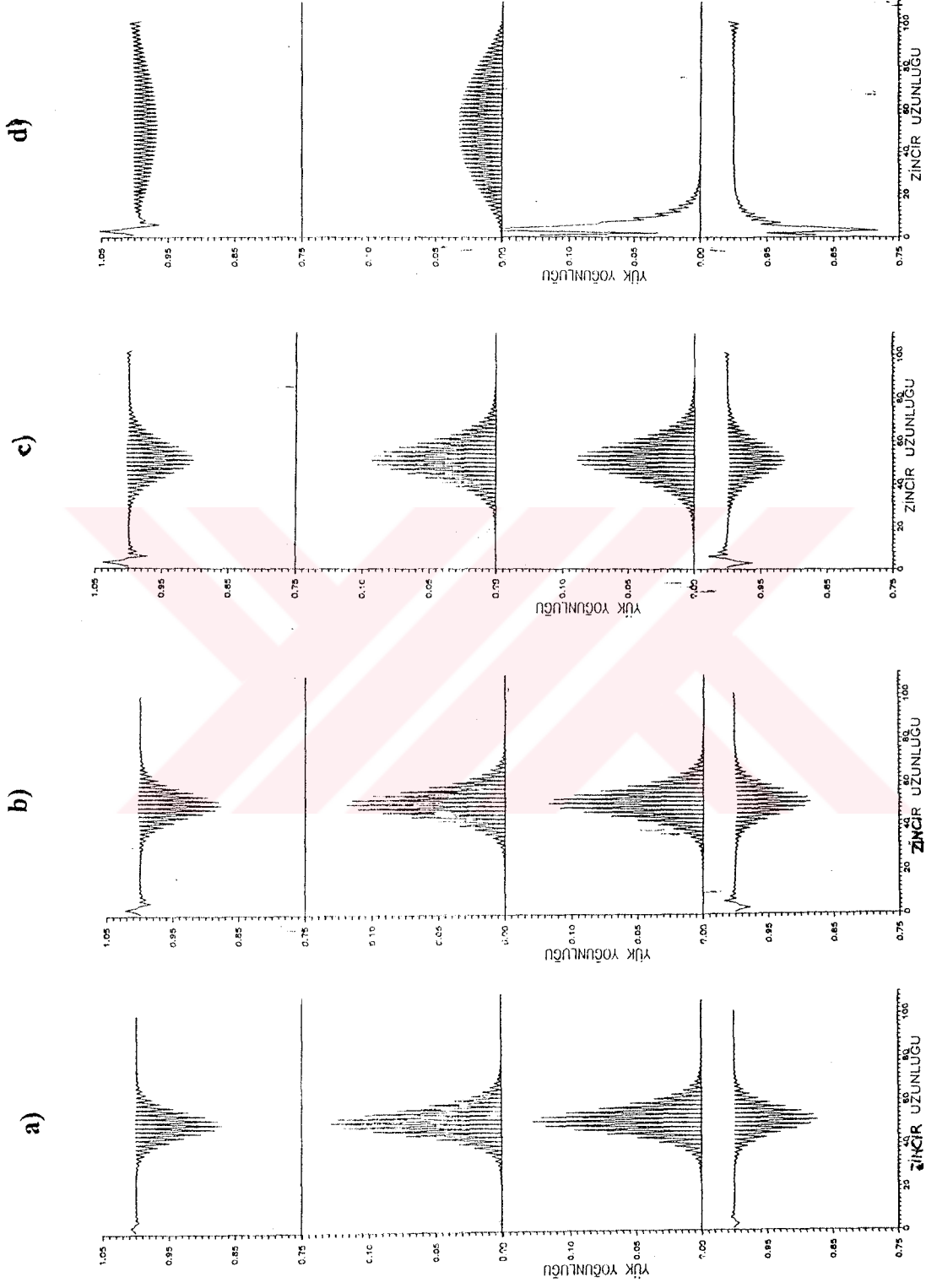
şeklinde ifade edilir.

101 ve 103 (CH) biriminden oluşmuş bir zincirde SSH Hamiltoniyeni, on-site Hubbard ve genişletilmiş Hubbard etkileşim terimi için sonuçların benzerliğinden dolayı sadece 101 (CH), biriminden meydana gelen zincir için elde edilen grafikler kullanıldı. 101 (CH) biriminden oluşmuş bir zincirde, SSH Hamiltoniyeni için $C' \neq 0$ alındığında sistemin yük ve spin yoğunluğunun zincir boyunca değişimi ile solitonun dalga fonksiyonunun zincir boyunca değişimi Şekil 4.21'de verilmiştir. Şekil 4.21.a'dan görüldüğü gibi valans ve iletkenlik bandına ait yük yoğunluğu, bandın ortasında azalmaktadır. Kusur üzerindeki yük yoğunluklarının valans bandından yarım durum katkısı, iletkenlik bandından da yarım durum katkısı yardımıyla sağlanması daha önce ifade edilen bilgileri doğrular. Şekil 4.21.b'den görüldüğü gibi zincir üzerindeki spin yoğunlukları zincirin ortasında artmakta, diğer bölgelerde sıfır olmaktadır. Spin yoğunluklarının sıfır olduğu bölgede spin-yukarı ve spin-aşağı özdeğerleri çakışık yani enerji düzeyi dejenere, sıfırdan farklı olduğu durumlarda ise dejenereliğin ortadan kalktığı görülmektedir. Hatırlanacağı gibi soliton, tek sayıda (CH) biriminden oluşmuş zincirlerde meydana gelmekteydi. Elde edilen sonuç bu ifadeyle uyumludur. Şekil 4.21.c'den kusurun dalga fonksiyonuna katkının sadece tek numaralı (CH) birimlerinden geldiği görülmektedir.



Şekil 4.21 Nötral Soliton için SSH Hamiltoniyenine göre : a)Yük yoğunluğu, b)Soliton dalga fonksiyonu ve c) Spin yoğunluğu'nun zincir boyunca değişimi Yük yoğunluğu grafiğinde en alttaki valans, en üstteki iletkenlik bandı yük yoğunluklarını göstermektedir.

SSH Hamiltoniyenine on-site Hubbard etkileşim terimi katılarak hesaplamalar yapıldığında elde edilen yük ve spin yoğunluğu ile dalga fonksiyonu grafikleri, SSH Hamiltoniyeni için elde edilen grafiklerle aynı olduğu gözlemlendi. Bu nedenle on-site Hubbard terimi eklenmesi ile elde edilen grafikler burada verilmemiştir. SSH Hamiltoniyenine genişletilmiş Hubbard etkileşim terimi eklenerek elde edilen yük yoğunlukları Şekil 4.22'de görülmektedir. U_H terimi arttığında

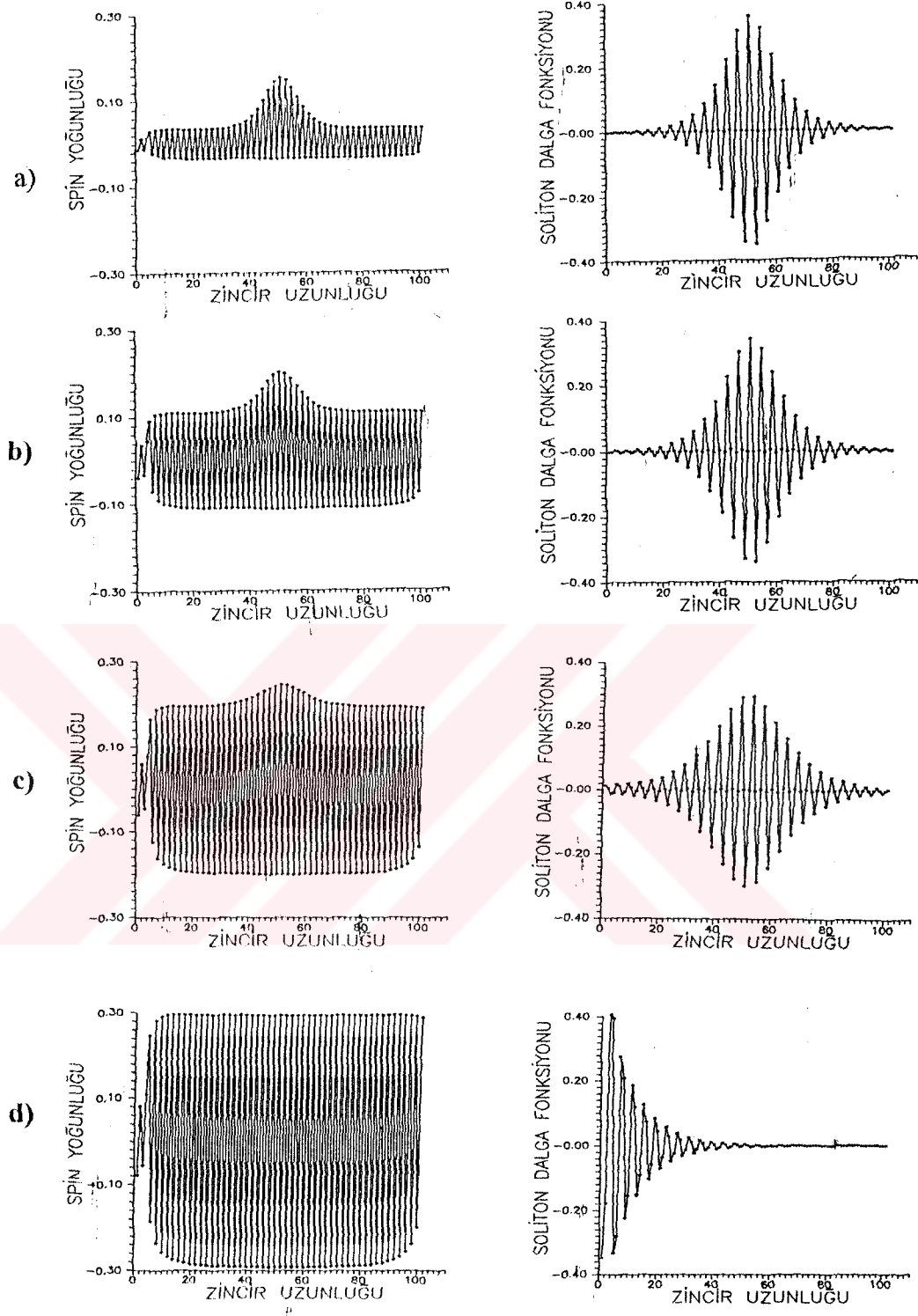


Şekil. 4.22. Nötral soliton için yük yoğunluğunun genişletilmiş Hubbard Hamiltoniyenine göre değişimi ; a) $U_H = 0.6$ eV,

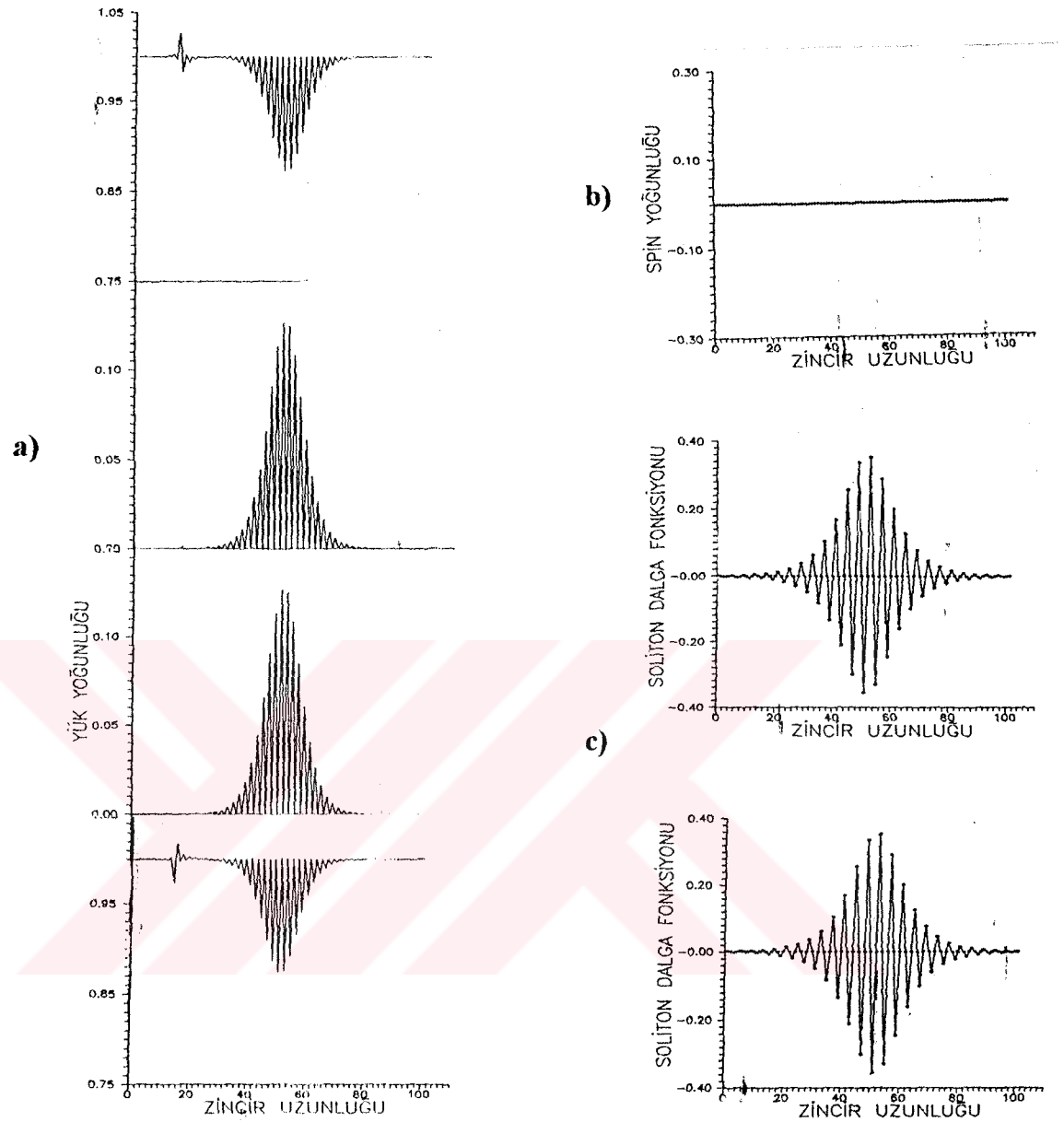
b) $U_H = 1.8$ eV, c) $U_H = 3.0$ eV, d) $U_H = 4.2$ eV Yük yoğunluğu grafiğinde en alttaki valans, en üstteki iletkenlik bandı yük yoğunluklarını göstermektedir.

valans ve iletkenlik bandından gelen katkılar azalmakta, buna bağılı olarak kusurun yük yoğunluğu da azalmaktadır. Kusurun bulunduğu bölge ise genişlemektedir. Solitona karşılık gelen özenerji, e-e itme teriminin büyüklüğüne bağılı olarak yarılmaya başlamış, dolu olan enerji düzeyi valans bandına doğru ilerlerken, boş olan durum iletkenlik bandı ile birleşmiştir. Şekil 4.22.d'de ilk kusurun yük yoğunluğunun valans bandından ikinci kusurun yük yoğunluğunun ise iletkenlik bandından karşılandığı görülmektedir. Şekil 4.23'de U_H 'e göre spin yoğunluğu ve soliton dalga fonksiyonu verilmiştir. Spin yoğunluğu grafiğinden spin-yukarı ve spin-aşağı yoğunluk farkının e-e etkileşim terimi arttığında, büyüdüğü görülmektedir. Zincirin ortasında spin-yukarı yoğunluğunun diğer bölgelere göre daha büyük olmasının nedeni zincirde ilk yerleşimin spin-yukarı olarak seçilmesidir. $U_H=4.2$ eV alındığında spin yoğunluğu, spin-yukarı ve spin-aşağı için zincir uçları hariç olmak üzere diğer bölgelerde aynıdır. $U_H=0.6$ eV ve $U_H=3.0$ eV için, soliton dalga fonksiyonları ise yasak enerji aralığındaki spin-yukarı ve spin-aşağı durumlarına karşılık gelen dalga fonksiyonları birbirine benzediğinden sadece spin-yukarı durumuna karşılık gelen dalga fonksiyonu grafiği verilmiştir. Bu grafiklerden U_H arttığında, spin-yukarı ve spin-aşağı durumlarının birbirinden uzaklaştığı ve zincir boyunca yayılmaya başladığı görülmektedir. $U_H=4.2$ eV olduğunda spin-yukarı durumuna katkı valans bandından gelmekte ve bu yerel durum, zincirin sol ucuna yerleşmektedir. Boş olan spin-aşağı durum iletkenlik bandı ile birleştiğinden, zincir üzerinde geniş bir bölgeye yayılmaktadır.

101 (CH) birimli tek elektron katkılanmış bir zincirde, $C' \neq 0$ için on-site Hubbard etkileşim terimine bağılı olarak, yük ve spin yoğunlukları ile dalga fonksiyonları incelendiğinde, bu niceliklerin U_H 'dan etkilenmediği görülmüş ve bu nedenle $U_H=0.6$ eV için elde edilen grafikler Şekil 4.24'de verilmiştir. Yüklü soliton için, yük yoğunluğu grafiğinde nötral soliton için verilen grafikten farklı olarak göze çarpan nokta, 15. CH birimi civarında görülen piklerdir. Bu pik katkı, elektronunun zincir üzerinde yerleştiği noktayı göstermektedir. Solitona ait olan spin-yukarı ve spin-aşağı dalga fonksiyonları için, dalga fonksiyonlarının ayrı ayrı verilmesinin nedeni katkılama ile yasak enerji aralığındaki spin-aşağı durumun dolu olmasındandır. Dalga fonksiyonu grafiklerinden solitonun dejenere olan spin-yukarı ve spin-aşağı durumunun yarılarak iki farklı özenerji



Şekil 4.23. Nötral soliton için spin yoğunluğu ve soliton dalga fonksiyonunun genişletilmiş Hubbard Hamiltoniyenine göre değişimleri
a) $U_H = 0.6$ eV, b) $U_H = 1.8$ eV, c) $U_H = 3.0$ eV, d) $U_H = 4.2$ eV

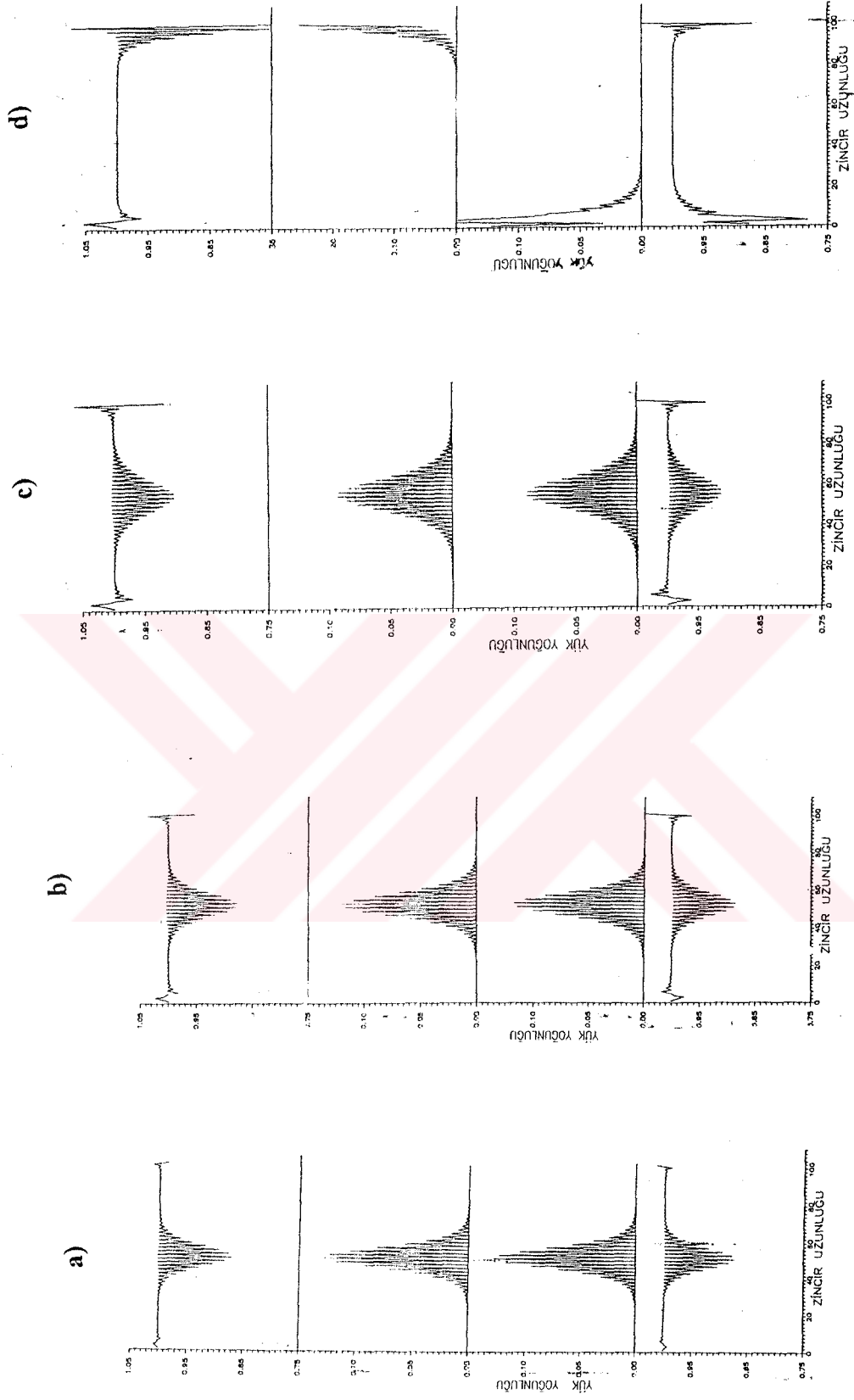


Şekil 4.24. Yüklü soliton için a)Yük yoğunluğu,b)Spin yoğunluğu ve c)Soliton dalga fonksiyonlarının zincir boyunca on-site Hubbard Hamiltoniyenine göre değişimleri Üsteki spin- aşağı, alttaki spin-yukarı duruma karşılık gelen dalga fonksiyonlarıdır. Yük yoğunluğu grafiğinde en alttaki valans, en üstteki iletkenlik bandı yük yoğunluklarını göstermektedir.

değeri aldığı görüldü. Spin yoğunluğu grafiğine bakıldığında solitonun spinsiz olduğu görülmektedir. Bu sonuç, yüklü solitonların spinsiz olduğunu belirten literatürdeki sonuçlarla uyumluluk göstermektedir.

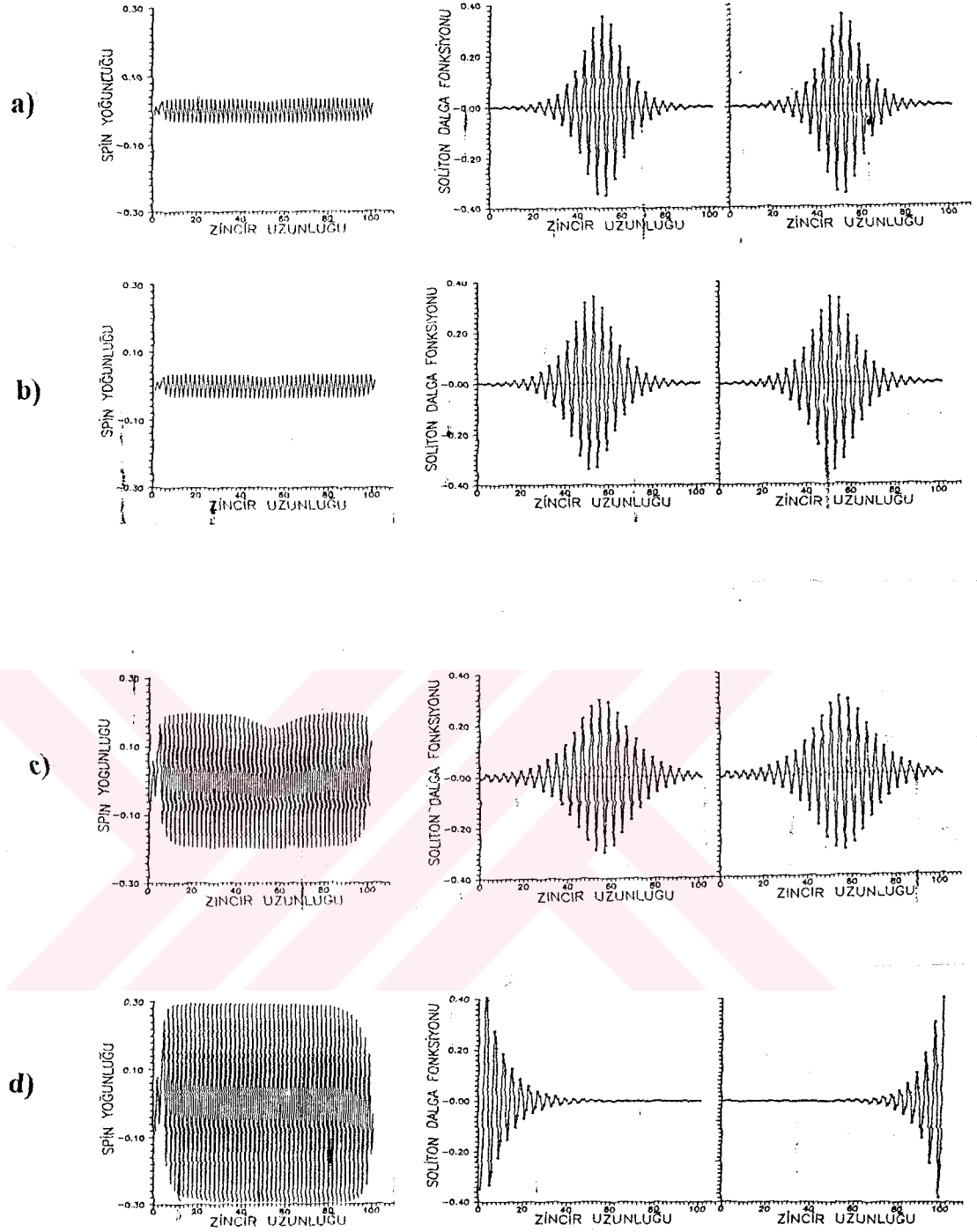
Genişletilmiş Hubbard terimi kullanıldığında, $C' \neq 0$ için U_H 'a bağlı olarak yük yoğunluklarının değişimleri Şekil 4.25'de gösterilmiştir. U_H arttığında, yerleşmiş spin-yukarı ve spin-aşağı durumlarına, zincirin orta kısımlarında, valans ve iletkenlik bandından gelen katkı azalmakta ve spin-yukarı ve spin-aşağı kusur durumlarına karşılık gelen yük yoğunluklarının zincir üzerinde daha geniş bir bölgeye yayıldığı görülmektedir. $U_H=4.2$ eV alındığında, spin-yukarı kusur durumuna gelen katkı valans bandından, spin-aşağı kusur durumuna gelen katkı ise iletkenlik bandından gelmek üzere, zincirin uçlarından karşılanmıştır. Böylece kusurlar zincirin ortasından ayrılıp, birbirinden uzaklaşarak uçlara yerleşmektedir. Yüklü solitonun, spin yoğunluğu ve dalga fonksiyonlarının U_H 'a bağlı olarak değişimleri Şekil 4.26'da gösterilmiştir. Dalga fonksiyonu grafiklerinden soldaki spin yukarı duruma ve sağdaki spin aşağı duruma karşılık gelen elektronun dalga fonksiyonunu göstermektedir. U_H arttığında spin-yukarı ve spin-aşağı durumlar için spin yoğunluklarının artmaya başladığı ayrıca zincirin ortasında spin aşağı yoğunluğun katkılama elektronunun spin aşağı olmasından dolayı çukurlaştığı görülmektedir. U_H değerinin artmasıyla bu çukurluğun zincirin sağ ucuna ilerlediği, 4.2 eV değerinde spin yoğunluğunun zincirin uçlarında düzensiz olduğu tespit edildi. Bu değerde spin-yukarı ve spin-aşağı durumuna yerleşen elektronların zincir uçlarına gittiği dalga fonksiyonu grafiklerinden görülmektedir.

Polaron için yük ve spin yoğunluğu ile dalga fonksiyonu grafikleri, 100 (CH), 102 (CH) ve 104 (CH) birimli zincirler için aynı olduğundan, bu kısımda sadece 100 (CH) birimlik poliasetilen zinciri için elde edilen sonuçlara ait grafikler verildi. Tek elektron katkılı 100 (CH) biriminden oluşmuş poliasetilen zinciri için $C' \neq 0$ alındığında on-site Hubbard terimine bağlı olarak yük yoğunluğu, spin yoğunluğu ve polaron dalga fonksiyonları grafikleri Şekil 4.27'de gösterilmiştir. Yükyoğunluğu grafiğinde valans ve iletkenlik yük yoğunlukları arasında kalan ortadaki yük yoğunluğu, spin-yukarı ve spin-aşağı durumun dejenere olduğu dört adet polaron durumundan bir tanesine aittir. Diğer



Şekil 4.25. Yüklü soliton için yük yoğunluğunun genişletilmiş Hubbard Hamiltoniyenine göre değişimi ;

a) $U_H = 0.6$ eV, b) $U_H = 1.8$ eV, c) $U_H = 3.0$ eV, d) $U_H = 4.2$ eV Yük yoğunluğu grafiğinde en alttaki valans, en üstteki iletkenlik bandı yük yoğunluklarını göstermektedir.

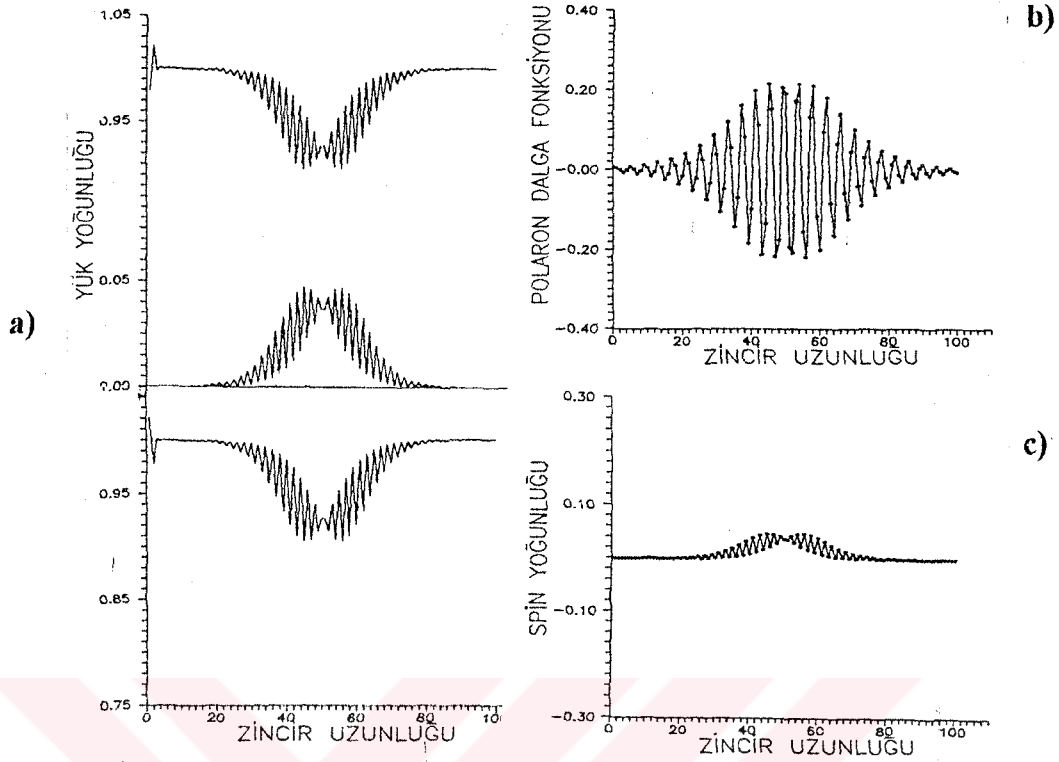


Şekil 4.26 Yüklü soliton için spin yoğunluğu ve soliton dalga fonksiyonunun

genişletilmiş Hubbard Hamiltoniyenine göre değişimleri ;

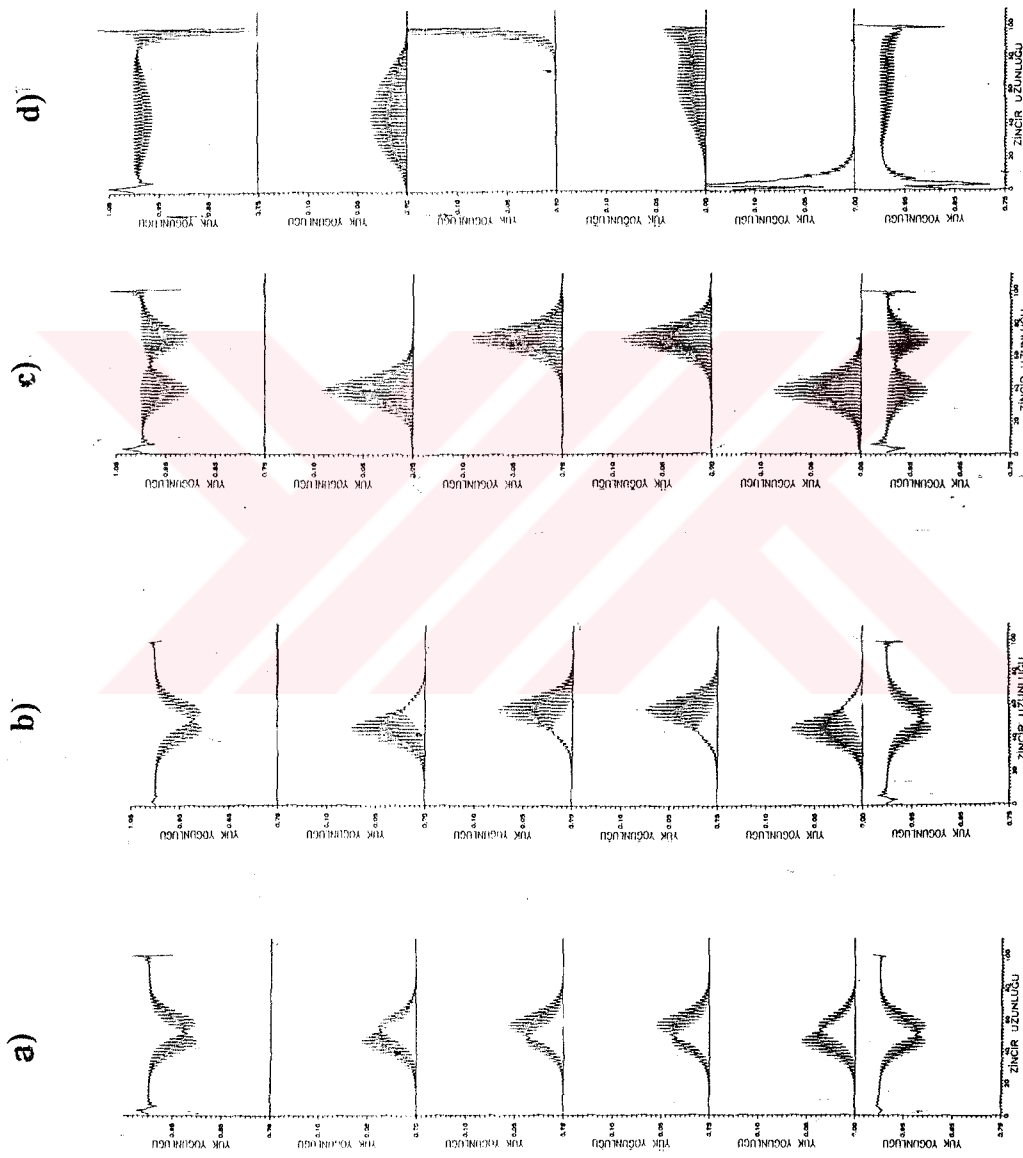
a) $U_H = 0.6$ eV, b) $U_H = 1.8$ eV, c) $U_H = 3.0$ eV, d) $U_H = 4.2$ eV

Soliton dalga fonksiyonlarında soldaki spin-yukarı, sağdaki spin-aşağı duruma karşılık gelmektedir.



Şekil 4.27. $U_H = 0.6$ eV olduğunda polaron için a)Yük yoğunluğu, b)Polaron dalga fonksiyonu ve c)Spin yoğunluğunun zincir boyunca değişimleri

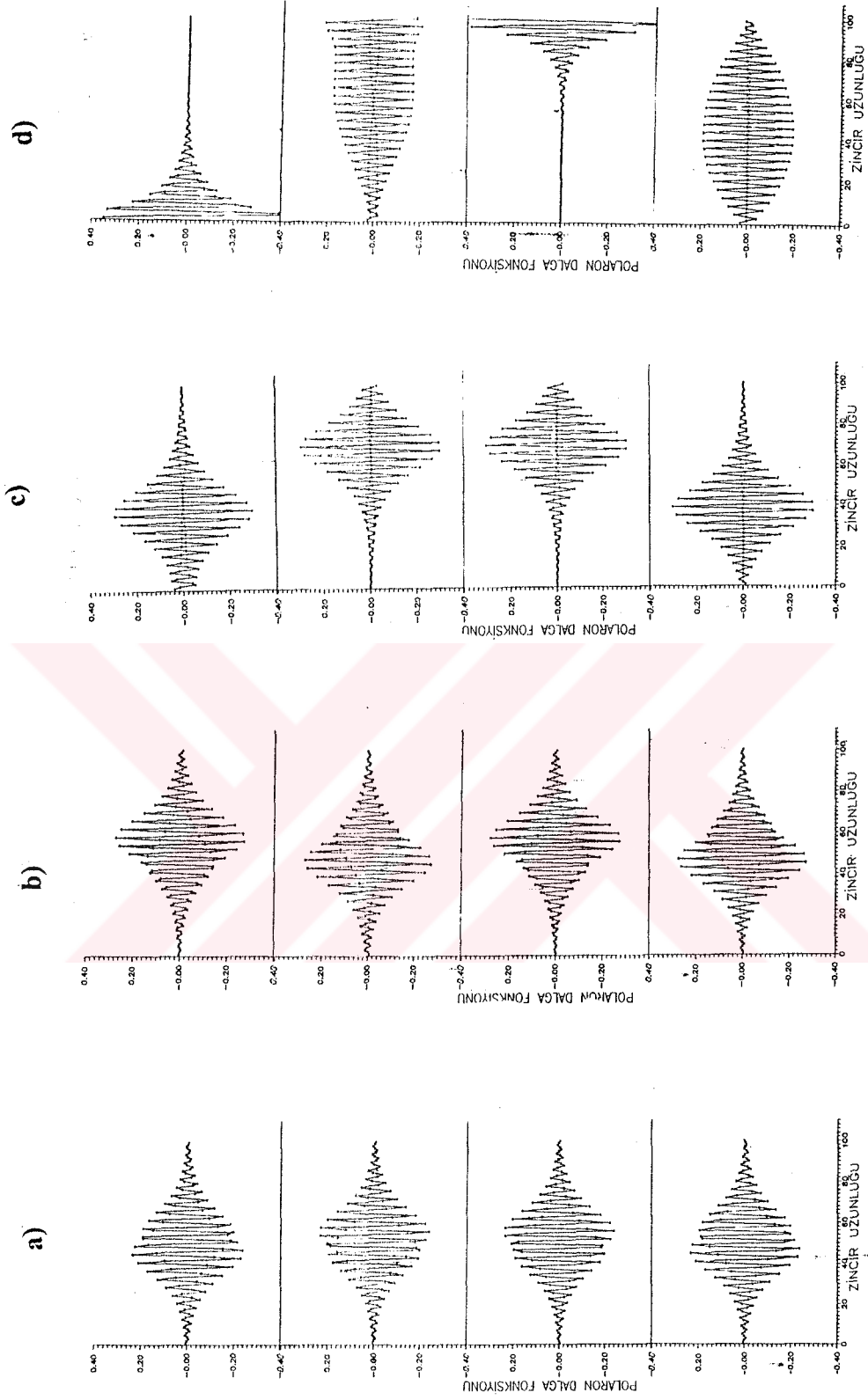
üç tanesi verilen yük yoğunluğunun benzeri olduğu için verilmemiştir. Aynı şekilde polaron dalga fonksiyonlarının dördü benzer olduğu için sadece spin-yukarı duruma karşılık gelen durum gösterilmiştir. Ayrıca on-site e-e etkileşmeleri yük ve spin yoğunluklarını değiştirmediğinden U_H 'ın sadece 0.6 eV olan değerinde elde edilen sonuçlar verilmiştir. Grafiklerde soliton-antisoliton çifti net olarak görülmektedir. Şekil 4.27.a' da valans ve iletkenlik bandının yeniden düzenlenmesi sonucunda soliton-antisoliton çiftine karşılık gelen polaron, yasak enerji aralığında ortaya çıkar. Genişletilmiş Hubbard teriminde ise yasak enerji aralığındaki polaron yük yoğunlukları birbirinden farklı olduğundan bu durum Şekil 4.28'de gösterilmiştir. Yük yoğunluğu grafiklerinde en üstteki grafik iletkenlik bandının yük yoğunluğunu, en alttaki grafik valans bandının yük yoğunluğunu ve ortadaki dört adet yük yoğunluğu grafiği ise yerel durumların yük yoğunluğunu göstermektedir. Yük durumları aşağıdan yukarıya



Şekil 4.28. Polaron için yük yoğunluğunun genişletilmiş Hubbard Hamiltoniyenine göre değişimi :

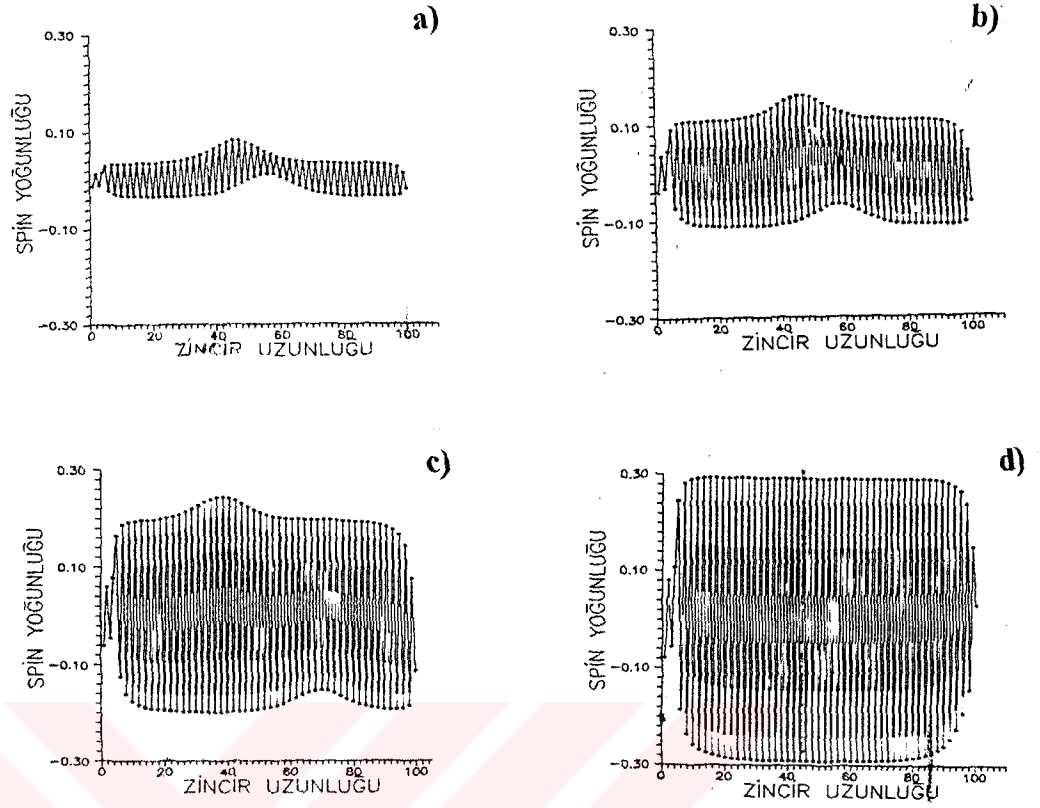
a) $U_H = 0.6$ eV, b) $U_H = 1.8$ eV, c) $U_H = 3.0$ eV, d) $U_H = 4.2$ eV Her sütunda en alttaki valans en üstteki iletkenlik bandı yük yoğunluğunu göstermektedir.

doğru, en küçük özdeğere karşılık gelen durumdan başlamak üzere sıralanmıştır. En alttaki 50. Özdeğere karşılık gelen spin-yukarı yerel durumun yük yoğunluğunu, ikincisi 50. Özdeğere karşılık gelen spin-aşağı yerel durumun yük yoğunluğunu, üçüncü ve dördüncü ise 51. Özdeğere karşılık gelen sırasıyla spin-yukarı ve spin-aşağı yerel durumların yük yoğunluklarını göstermektedir. Şekil 4.28 a'da $U_H=0.6$ eV, b'de $U_H=1.8$ eV, c'de $U_H=3.0$ eV ve d'de $U_H=4.2$ eV dir. U_H artarken soliton-antisoliton birbirinden ayrılmaya başlamış, polaron yük yoğunlukları ise bu bölgede artmaya başlamıştır. 100 (CH)'lık zincirde yasak enerji aralığında 50. ve 51. spin-yukarı ve spin-aşağı durumları bulunmakta, bunlardan 50. özdeğerler dolu 51. özdeğer ise yarı doludur. Yük yoğunluklarından 50. ile 51. spin-yukarı elektronlarının birbirini ittiğini görmekteyiz. $U_H=4.2$ eV değerinde bu iki durum, zincirin uçlarında lokalize olmaktadır. Spin-aşağı özdeğerlerden bir tanesi boş olduğundan, bunlar $U_H=3.0$ eV değerinden sonra zincir üzerine yerelliği azalacak şekilde yayılmaktadır. Boş olan dördüncü durum bütün zincir üzerine yayılırken, dolu olan durum zincirin sağ tarafına daha yerel olacak şekilde yayılmıştır. Polaron dalga fonksiyonlarında yine e-e itme terimi artıkça 50. özdeğere karşılık gelen dalga fonksiyonlarından, bu yerelliklerin birbirinden uzaklaştığı Şekil 4.29'da görülmektedir. Şekil 4.29 da her sütun U_H 'ın 0.6 eV, 1.8 eV, 3.0 eV ve 4.2 eV değerlerine karşılık gelmektedir. Her sütünde yerel durumlar yukarıdan aşağıya doğru düşük enerjili durumdan yüksek enerjili duruma gitmektedir. Yukarıdan ilk iki grafik sırasıyla 50. özdeğere karşılık gelen spin-yukarı ve spin-aşağı durumlar iken son iki grafik sırasıyla 51. özdeğere karşılık gelen spin-yukarı ve spin-aşağı durumları göstermektedir. Şekil 4.30'da U_H 'a göre spin yoğunluklarının zincir boyunca olan değişimleri gösterildi. 50. ve 51. özdeğerlerdeki spin-yukarı elektronların birbirlerini ittiği ve birbirlerinden uzaklaştıkları görülmektedir. Tüm grafiklerde çift sayılı (CH) birimleri spin-aşağı duruma katkı getirirken, tek sayılı (CH) birimleri spin-yukarı duruma katkı getirmektedir. U_H 'ın artmasıyla spin yoğunluğu artmakta 4.2 eV değerinde ± 0.3 değerine ulaşmaktadır. Hem Şekil 4.28 deki yük yoğunluklarında hem de Şekil 4.30'daki spin yoğunluklarında bir dalgalanma gözlenmektedir. Bu sonuç bu zincirde yük yoğunluk dalgasının mı (CDW), yoksa spin yoğunluk dalgasının mı (SDW) taban durumda baskın olduğunu gündeme



Şekil 4.29. Polaron için dalga fonksiyonunun genişletilmiş Hubbard Hamiltoniyenine göre değişimi :

a) $U_H = 0.6$ eV, b) $U_H = 1.8$ eV, c) $U_H = 3.0$ eV, d) $U_H = 4.2$ eV Her sütünde en üst ilk iki değer 50. en alt iki değer ise 51. spin-yukarı ve spin-aşağı yerellikleri göstermektedir.



Şekil 4.30. Polaron için spin yoğunluğunun genişletilmiş Hubbard

Hamiltoniyenine göre değişimi : a) $U_H = 0.6$ eV, b) $U_H = 1.8$ eV, c) $U_H = 3.0$ eV, d) $U_H = 4.2$ eV

getirebilir. Literatürde poliasetilen için taban durumunda yük yoğunluk dalgasının (CDW) daha baskın olduğu ve bu nedenle bağ düzen parametresi alternasyonunun (BOW) yada konjugasyonun ortaya çıkmasına sebep olduğu iddia edilmektedir.

5. TARTIŞMA ve ÖNERİLER

100-104 (CH) birimine sahip poliasetilen zincirleri için katkılanmış ve katkılanmamış durumda e-e etkileşmeleri spin-polarize metoda göre özuyumlu olarak çözüldü. Hem uç etkilerinin katıldığı, hem de uç etkilerinin katılmadığı durumda e-e etkileşme niceliğinin değeri 0.6 eV, 1.8 eV, 3.0 eV ve 4.2 eV alınarak sistemin özvektörleri ve düzen parametresi elde edildi. Özvektörlerden hareket ederek enerji bandı ve IPR, iletkenlik ve valans bandının yük yoğunlukları, yerel durumların yük yoğunlukları ve dalga fonksiyonları ve zincir üzerindeki spin yoğunluğu dağılımları bulundu. Elde edilen bu veriler kullanılarak polaron oluşum enerjisi bulundu ve düzen parametresi verilerinin enterpolasyonundan da soliton yarı eğri genişlikleri elde edildi.

Model içersinde uç etkilerini hesaba katmak için C' değerini öz uyumlu olarak hesaplarken, bu işlemin dimerize olmuş zincirden başlatılması gerektiğini bulduk. Dimerize olmamış zincirden C' değerinin elde edilmesi sırasında, tek sayıda (CH) birimine sahip zincirler ile çift sayıda (CH) birimine sahip zincirlerin birbirinden farklı davranış sergilemediğini gördük. Dimerize olmuş bir zincirde, özuyumlu olarak elde edilen C' değerleri, zincir uzunluğunun tek yada çift sayıda (CH) biriminden meydana gelmesine bağlı olarak birbirlerinden bağımsız değerler almaktadır. Böylece zincirin tek veya çift sayıda (CH) biriminden meydana gelmesine bağlı olarak, farklı davranışlar sergilemesine imkan sağlanmaktadır. C' değerinin dimerizasyona bağlı olarak elde edilen davranışı literatürde rastlanmayan bir çalışmadır.

100 (CH) birimlik katkılanmamış bir zincir için çeşitli C' değerleri dikkate alınarak yasak enerji aralığı, π -bandı genişliği, σ -bağı enerjisi, elektron-fonon etkileşim enerjisi ve toplam enerji hesaplandı. C' , +4 ile -8 değerleri arasında değiştirildiğinde, yasak enerji aralığı ve σ -bağı enerjisinde ani değişimlerin olduğu noktalar gözlemlendi. C' 'nin -3.4059 civarındaki değeri için yasak enerji aralığı 3.0 eV den 1 eV'ye düşmekte ve C' 'nin -3.4066 olmasıyla tekrar 2.7 eV civarına yükselmektedir. Benzer davranış σ -bağı enerjisi hesaplanırken de iki farklı yerde gözlemlendi. Bu bölgelerde ne olduğunu anlayabilmek için

on iki farklı C' değerinde, elektronik band yapısı ve örgüdeki düzen parametresi incelendi.

C' 'nin sıfırdan büyük değerleri için π -bandı genişlemekte, yasak enerji aralığı azalarak, diğer özenerjiler arasındaki farka eşit olmaktadır. Buna karşılık düzen parametresi homojen zincirin düzen parametresine benzemektedir. C' değeri sıfır olduğunda ve daha küçük değerlere gittiğinde, π -bandı genişliği azalmakta, yasak enerji aralığı gittikçe artmaktadır. Buna karşılık örgüde dimerizasyon sabiti artmakta, yani zincirin kısa ve uzun bağı arasındaki fark büyümektedir. Ayrıca daha önce zincir uçlarında gözükken bağ alternasyon farkının artışı kaybolmaktadır. Elektronların dar bir band içerisinde kalması nedeniyle e-e etkileşimleri artmaktadır. Buna karşılık, örgüde dimerizasyon sabitinin artması sonucunda örgü potansiyel enerjisi artmaktadır. $C'=3.40699$ değerine sahip olduğunda elektronlar daha fazla band içinde hapsolacağından ve buna karşılık örgü potansiyel enerjisi de fazla artırılamadığından zincirin her iki ucuna yakın bölgede kink tipi bir bozulma olmaktadır. Bunun sonucunda zincirin dimerizasyon sabiti azalmakta ve bu iki kusura elektronlar yerleştiği için yasak enerji aralığının tam ortasında iki tane düzey dejenere olarak bulunmaktadır. Elektronik ve örgü enerjisindeki azalma, kusurun meydana gelmesini karşılamaktadır. C' , -3.40659 değerinden -4.8795 değerine düştüğünde π -bandı genişliği artmakta yasak enerji aralığı azalmaktadır. Buna karşılık, zincir uçlarında ortaya çıkan kusurlar birbirlerine doğru yaklaşarak zincirin ortasına doğru gelmektedirler. Kusurlar arasındaki bölge A fazında iken, kusurlardan zincir uçlarına doğru olan bölge B fazına geçmektedir. $C'=-4.8795$ olduğunda yasak enerji aralığındaki kusurlar aniden yok olmakta, zincirin A fazından tamamen B fazına geçtiği görülmektedir. B fazında bulunan zincirde hiçbir örgü bozulması bulunmamaktadır. C' 'nin -10 değerine doğru azalması durumunda π -bandı genişliğinin arttığı yasak enerji aralığının azaldığı, örgüde dimerizasyon sabitinin sıfıra gittiği gözlenmiştir.

Dimerizasyon sabitinin sıfıra gitmesi nedeniyle, zincirdeki konjugasyonun yani bağ alternasyonun ortadan kalktığı görüldü. Bunun sonucunda Peierls yasak enerji aralığının

kapandığı tesbit edildi. Bu bulgular uç etkilerine bağlı bir faz geçişi modelini ortaya atmamıza neden olmuştur. Faz geçişinin ortaya çıkmasına sebep olan C' değerlerinin katkılama ile değiştiği sanılmaktadır. Bu Çizelge 4.5'den de açıkça görülebilir. Elektronun katkılандığı ve katkılanmadığı çift (CH) birimlerine sahip zincirlerde, C' değerlerinin değiştiğini gözledik. Bu bize C' değerlerinin katkılama oranı ile arasında bir ilişkinin olduğunu göstermektedir. Çizelge 4.5'de tek sayıda (CH) birimlerine sahip zincirlerde katkılanmış ve katkılanmamış durum için C' değeri ayrı bulunmuştur. Bu yukarıda söylenen ifadeye bir tezat teşkil etmemektedir. Çünkü tek sayıda (CH) birimlerine sahip bir zincirde nötral soliton meydana gelmekte iken, katkılanmış zincirde yüklü soliton meydana gelmektedir. Katkılanan bu elektron örgü üzerinde başka bir deformasyon oluşturmada daha önce nötral solitonun yarattığı deformasyona giderek oturmaktadır. Bu nedenle de C' değeri değişmemektedir. Eğer tek sayıda (CH) birimlerinden meydana gelmiş zincire iki ve daha fazla elektron katkılanmış olsaydı C' değerinin değiştiği görülebilecekti.

Önerilen faz geçişi modelinin doğruluğunun ispatlanabilmesi için katkılama ve C' değerleri arasında bir ilişkinin ortaya konması gereklidir. Daha sonrada katkılamanın faz geçişi bölgesi olan % 6-8 değerine getirildiğinde C' değeri bulunmalıdır. Bu değer, eğer yasak enerji aralığının kapandığı değerlere karşılık geliyorsa modelin iyi sonuç verdiği tests edilmiş olur.

Hesaplamalar sonucunda C' 'nin -1.2544 alınması durumunda yapılan özuyumlu hesaplamalar sonucu yasak enerji aralığının 1.4 eV ve π -bandı genişliğinde 10 eV civarında olduğu gözlemlendi. Uç etkilerinin dikkate alınmadığı durumda bu değerler sırası ile 1.25 eV ve 14.056 eV dir. Deneysel sonuçların $C'=-1.2544$ olduğunda elde edilen sonuçlarla uyumlu olduğu görüldü. Böylece hesaplamalara uç etkilerinin katılması gerektiği ortaya çıkmıştır.

SSH Hamiltoniyeni yük konjugasyon simetrisine sahip olduğundan özdeğerleri simetriktir. Eğer zincir uzunluğu tek sayıda (CH) biriminden meydana gelmiş ise özdeğerlerden en az biri yasak enerji aralığının içerisinde $E=0$ olmak üzere sıfır civarında

simetrik. Zincir uzunluğu çift sayıda (CH) biriminden meydana gelmiş ise, yasak enerji aralığında bir yerellik olmadan özdeğerlerin $E=0$ 'a göre simetrik olarak yerleştiği IPR grafiklerinden gözlenmiştir. 101 ve 103 (CH) birimine sahip katılanmamış bir zincirde uçların çift bağ ile başlarken tek bağ ile bitmesi yada tek bağ ile başlarken çift bağ ile bitmesi nedeniyle, örgü kendiliğinden deformasyona uğrayarak, uçtaki tek bağ çöküp çift bağ karakteri kazanmakta ve zincir ucunda ortaya çıkan bu bozulma zincirin ortasına giderek yerleşmektedir. Böylece nötral solitonların ortaya çıkmakta olduğu IPR ve düzen parametresi grafiklerinden gözlemlendi.

101 ve 103 (CH) birimlerine sahip bir zincire bir elektronun eklenmesi durumunda, eklenen elektron zincir üzerinde başka bir deformasyona sebep olmadan hazır olan deformasyona yerleşmekte ve yasak enerji aralığında spin-yukarı ve spin-aşağı olarak bulunan durumlardan boş olanını işgal etmektedir. Spin yoğunluğu grafiğinden zincirin negatif yüklü olmasına karşılık spinin sıfır olduğu bulundu. Böylece tek katılama durumunun yüklü soliton olduğu gözlemlendi.

100, 102 ve 104 (CH) birimine sahip katılanmamış bir zincirde deformasyonun olmadığı ve yasak enerji aralığında yerel durumların bulunmadığı IPR grafiklerinden elde edildi. Bu zincirlere bir tane elektronun eklenmesi durumunda, örgüde polaron tipi bozulma gözükmemekte ve yasak enerji aralığı içinde $E=0$ 'a göre simetrik olarak yerleşmiş spin-yukarı ve spin-aşağı durumun dejenere olduğu dört durum IPR, düzen parametresi, yük yoğunluğu ve dalga fonksiyonu grafiklerinden elde edildi. Kusursuz bir zincirde U_H değerinin 0.6 eV'den 3.0 eV değerine artmasıyla valans ve iletkenlik bandı kıyısındaki yerellikler artmakta ve düzen parametresinin değeri azalmaktadır. 4.2 eV değerinde ise valans bandının en üstündeki dolu olan düzey, yasak enerji aralığına geçmekte ve düzen parametresi değeri zincirin uçları dışında sıfır olmaktadır. Bu zincir ortalarında konjugasyonun ortadan kalktığını göstermektedir. $C'=0$ ve $C'\neq 0$ için aynı sonuçlar elde edilmiştir.

Tek sayıda (CH) birimine sahip zincirde, SSH Hamiltoniyeni için $C'\neq 0$ değerinde yasak enerji aralığının ortasında oldukça yerel spin-yukarı ve spin-aşağı durum dejenere

olarak bulunmakta ve zincirin ortasında yarı eğri genişliği 10 (CH) birimine yayılmış bir soliton tipi kusuru göstermekte iken $C'=0$ için yasak enerji aralığı içerisindeki durumların yerelliği daha küçük ve düzen parametresi değerleri, zincirdeki soliton tipi kusurun daha geniş bir bölgeye yayıldığını göstermektedir. On-site Hubbard etkileşimleri dikkate alındığında aynı sonuçlar bulundu. Genişletilmiş Hubbard Hamiltoniyeni alındığında yasak enerji aralığının ortasındaki değerlere karşılık gelen spin-yukarı ve spin-aşağı durumun birbirlerinden ayrıldığı gözlemlendi. U_H değeri 3.0 eV'ye geldiğinde dolu olan spin-yukarı durum valans bandına gömülürken, boş olan spin-aşağı durum iletkenlik bandına gömüldü. Düzen parametresinden zincir üzerindeki bozulmanın, zincir boyuncu yayıldığı görüldü. $U_H=4.2$ eV değerinde valans bandındaki dolu olan durum tekrar yasak enerji aralığının içerisine atıldı. Bu zincirlere bir elektronun katılanması durumunda yukarıda elde edilen sonuçların benzeri elde edilmiştir.

Çift sayıda (CH) birimine sahip zincirlere tek elektronun katılanması durumunda polaron durumunun ortaya çıktığı IPR ve düzen parametresi grafiklerinden gözlemlendi. Genişletilmiş Hubbard Hamiltoniyeni alındığında, $U_H=3.0$ eV değerinde e-e itmelerinden dolayı, polaron durumuna karşılık gelen özdeğerler valans ve iletkenlik bandına gömüldüğü gözlemlendi. Ayrıca polaronların oluşum enerjileri U_H 'ın çeşitli değerleri için elde edildi. Burada U_H 'ın 1.8 eV'den büyük değerinde polaron oluşum enerjisi, iletkenlik bandına bir elektronun yerleştirilmesine karşılık gelen enerjiden büyük çıktığı gözlemlendi. Bu ise deneylerle tezat teşkil etmektedir. Polaron oluşum enerjisinin artması nedeniyle, sistemde bir elektronu iletkenlik bandına atmak, polaron yaratmaktan daha tercihli duruma gelmektedir. Halbuki katılama sonucunda polaron tercih edilir olduğunu biliyoruz. Bu nedenle hesaplamalarda U_H 'ın 1.8 eV'den daha büyük değerlerde alınmaması gerektiği ortaya çıkmıştır.

Bu yapılan hesaplamalarda, tek bir zincir alınarak, SSH Hamiltoniyeni ve Hubbard Hamiltoniyenleri özuyumlu olarak çözülmüştür. Katılama atomlarından kaynaklanan Coulomb potansiyeli ve zincirlerin oluşturduğu üç boyutlu yapı gözönüne alınmamıştır. Bundan sonraki çalışmalarda, katılama oranına bağlı olarak değişen üç

boyutlu yapı göz önüne alınarak katkılama atomlarının ve komşu zincirlerde ortaya çıkan yüklü solitonlardan kaynaklanan Coulomb potansiyelinin hesaplamalara katılması durumunda, deneysel değerlere daha yakın sonuçlar elde edileceği açıktır.

Son olarak, poliasetilende taban durumda CDW'nin baskın olduğu bilinmesine rağmen, U_H değerinin artmasıyla, SDW durumunun da ortaya çıktığını, spin yoğunluğu grafiklerinden görmekteyiz. Özellikle $U_H=4.2$ eV değerinde SDW artmaktadır. Hesaplamalarımızda U_H 'ın 3.0 eV ve 4.2 eV değerlerinde sistemin taban durumunun CDW ya da SDW olduğunu anlamamız mümkün olmadı. Bu nedenle bu sistemlerde CDW'den SDW'ye faz geçişinin U_H 'ın hangi değerlerinde olduğunu bulmak için t_0 atlama integralinin, U_H 'a karşı çizildiği faz geçişi grafiklerinin incelenmesi gereklidir.



KAYNAKLAR

ALBERT, J.P. and JOUANİN, C., 1982. Soliton Excitations and Polarons in Polyacetylene, Phys. Rev. B 26, 955-959.

ARCA, M., 1986. Polipirol Yapısının Elektrokimyasal ve Spektroskopik Yöntemlerle İncelenmesi ve Polipirole Gamma Işınlının Etkisi, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Kimya Bölümü, Beytepe, Ankara.

BAUGHMAN, R.H., MURTHY, N.S. and ECKHARDT, H., 1992. Charge oscillations and Structure for alkali-metal-doped polyacetylene, Phys. Rev. B 46, 10515-10539.

BELL, R.J., DEAN, P. and HİBBİNS-BUTLER, D.C., 1970. J. Phys. C.3, 211.

BLOR, D. And. MOVAGHER, B., 1983. IEE, 30,225.

BRAZOVSKİİ, S.A., 1978. Electronic Excitations in the Peierls-Fröchlich State, Sov. Phys. JETP. Lett. 28, 606-610.

BRAZOVSKİİ, S.A., 1980. Self-Localized Excitations in the Peierls-Frochlich State, Sov.Phys. JETP. 51, 342-353.

BRAZOVSKİİ, S.A. and KİROVA, N., 1981. Excitations, Polarons an Bipolarons in conducting polymers, Sov.Phys. JETP Lett. 33, 4-8.

CAMPELL, D.K, and BİSHOP, A.R., 1981. Solitons in Polyacetylene and relativistic-field theory models, Phys.Rev. B 24, 4859-4862.

CAN, M., 1997. İletken Politiyofen Filminin Susuz Ortamda Elektropolimerizasyon ile eldesi ve Özelliklerinin Elektrokimyasal ve Spektroskopik Yöntemlerle İncelenmesi, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü, Beytepe Ankara

CAO, Y., SMITH, P. and HEEGER, A.J., 1992. Appl. Phys. Lett. 60, 2711.

CHANCE, R.R., SHACKLETTE, L.W., MILLER, G.G., IVORY, D.M., SOVRA, J.M., ELSENBAUMER, R.L., and BAUGHMAN, R.H., 1980. Highly Conducting Charge transfer complexes of a Processible Polymers; Poly (p-phenylene Sulfide) J.C.S. Chem. Comm., 348-349.

CHEN, J., CHUNG, T.C., MOREAS, F. and HEEGER, A.J., 1985. Soliton Lattice to metal: A First order Phase Transition, Solid State Commun 53, 757-763.

CHEN, X., and DENG, W.G., 1994. Carrier Transport in polyacetylene with intermediate doping, Phys. Rev. B 49, 1355.

CHUNG, T.C., KAUFMAN, J.H., HEEGER, A.J. and WUDLL, F., 1984. Charge Storage in Doped Poly (thiophene): Optical and ElectroChemical Studies, Phys. Rev. B 30, 702-710.

CONWELL, E.M. and MİZES, H.A., 1992. Random Solitons in Polyacetylene and the insulator-metal transition, Synt. Metals, 53, 85-93.

DIAZ, A.F., KANAZAWA, K.K. and GARDINI, G.P., 1979. ElektroChemical Polymerization of Pyrrole, J.C.S. Chem. Comm, 635-636.

DIXIT, S.N. and MAZUMDAR, S., 1984. Electron-electron interaction effects on Peierls dimerization in a half filled band, Phys. Rev. B 29, 1824-1839.

- DOGAN, S., AKBULUT, U. And TOPPARE 1., 1992. Conducting polymers of analine, *Synthetic Metals* 53, 29-35.
- DONG, J.M., JIA, R.Y., and XING, D.Y., 1993. Effects of the impurity potential on the band Structure of doped trans-polyacetylene, *J.Phys. Condens. Motter* 5, 3351-3358.
- EPSTEIN, A.J., BIGELOW, R.W. ROMMELMAN, H., GIBSON, H.W., WEAGLEY, R.J., COMER, R., ROBİN, P. and POUGET, J.P., POUXVIEL, J.C., COMES, R.ROBİN, P. and KIVELSON, S.,1985. Densty of States and Hopping Conductivity in Nearly Metallic Polhyacetylene, *Mol. Cryst.Lig. Cryst.* 117, 147-154.
- FERRARO, J.R., and WILLIAMS, J.M., 1987. Introduction to Synthetic Electrical Conductors, *Academis Prees, Inc., Orlando, Florida*, p 93.
- FREDRIKSON, C. and STAFSTRÖM, S., 1991. Ab initio Calculations of trans-polyacetylene clusters including sodium counterions, *Synt. Met.* 44, 65-74.
- FUKOTOME, H., and SASAI, M. 1983. *Prog.Thear. Phys.* 69, 373.
- GORMEN,C.B., GINSBURG, E.J. and GRUBBS, R.H., 1993. Soluable, Highly Conjugated Derivatives of Polyacetylene from the Ring-Opening Metathesis Polymerization of Monosubstited Cycloactatetraenes: Synthesis and the Relationship between polymer Structure and Physical Properties, *J. Ame. Chem.Soc.* 115, 1397-1409.
- GUINEA, F., 1984. Dynamics of Polyacetylene Chains, *Phys. Rev. B* 30, 1884-1890.
- HARİGAYA, K., TERAİ, A., WADA, Y. And FESSER, K., 1991. Electronic states in doped conducting polymers: Numerical simulation of discordered systems. *Phys.Rev. B* 43, 4141-4151

- HIRSCH, J.E., 1983, Effect of Coulomb Interactions on the Peierls Instability, *Phy Rev. Lett* , 269-299.
- HOROWITZ, B., 1981. Soliton lattice in Polyacetylene, Spin-Peierls System and Two Dimensional Sine-Gordon System, *Phys. Rev. Lett.* 46, 742-745.
- KANAZAWA, K.K., DIAZ, A.F., GEISS, R.H., GILL, W.D., KWAK, J.F., LOGAN, J.A., ROBERT, J.F. and STREET, G.B., 1979. "Organic Metals", Polypyrrole, a Stable Synthetic "Metallic" Polymers, *J.C.S. Chem. Commun.*, 854-855.
- KELLCUT, M.J., SUZUKI, I.S., BURR, C.R., SUZUKI, M., OHASHI, M. and WHITTINGHAM, S., 1993. Variable-range hopping conduction and Poole-Frenkel effect in a copper polyaniline vermiculite intercalation compound, *Phys. Rev. B* 47, 13664-13673.
- KILIÇ, G.B., TOPPARE, L., YURTSEVER, E., 1996. Structural Studies of Polythiophenes, *Synthetic Metals* 78, 19-25.
- KITTEL, C. 1996. Katılmal fiziğine giriş, 6. Basımdan Çeviren: Bekir Karaoğlu, Bilgi Tek. Yayıncılık, İstanbul, s.214-216
- KIVELSON, S. and WU, W.K., 1985. Effect of elektron-electron interaction in conducting polymers, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 118, 9-18.
- KIVELSON, S. and HEEGER, A.J., 1985. First-order transitions to a metallic State in Polyacetylene: A Strong-Coupling Polaronic Metal, *Phys. Rev. Lett.* 55, 308-311.
- KIVELSON, S. and HEIM, D.E., 1982. Hubbard versus Peierls and Su-Schrieffer-Heeger model of polyacetylene, *Phys. Rev. B* 26, 4278-4292.
- LEE, K., JANSSEN, R.A.J., SARICIFTCI, N.S. and HEEGER, A.J., 1994.. Direct evidence of Photoinduced electron in Conducting polymer-C₆₀ composites by infrared Photoexcitation Spectroscopy, *Phys. Rev. B* 49, 5781-5784.

- LIN-LIU, Y.R. and MAKI, K., 1980. Two-soliton intereaction energy and the soliton lattice in polyacetylene, Phys. Rev B 22, 5758-5784.
- LIU, J.N., SUN, X., FU, R.T. and NASU, K., 1992. Effect of electron Interaction on the two-dimensional Peierls instability, Phys. Rev. B 46, 1710-1714.
- LU, Y., 1988. Solitons and polarons in conducting polymers. World Scientific Pub. Co. Pte. Ltd., Singopure.
- MELE, E.J. and RICE, M.J., 1981. Semicanductor-metal transtion in doped Polyacetylene, Phys. Rev. B 23, 5397-5412.
- NAARMAN, H. and THEOPHILOU, N., 1987. Synth. Met. 22, 1
- NATTA, G., MOZZANI, G. and CORRADINI, P., 1958. Alti Acad. Naz. Lincei Rend. Sci. Fis. Mat. Nat. 25, 2.
- NGUYEN, T.P., TRAN, V.H. and MASSARDIAR, V. 1993. Electrical Conducting in Poly (Phenylene Viniylene) Thin Films, J. Phys: Condens. Matter 5, 6243-6252.
- NOGOMI, Y., KANEKO, H., ISHIGURO, T., TAKAHASHI, A., TSUKAMATO, J. and HOSOITO, N., 1990. On the Metallic States in Highly Conducsing Iodine-Doped Polyacetylene, Solid State Commun. 76, 583-586.
- ONODERA, Y. and OKUNA, S., 1983. Two Polaron Soliton and its Stabilitiy in the Continuum model polyacetylene, J. Phys. Soc. Of Japon 52, 2478-2484.
- PARK, Y.W., HEEGER, A.J., DRUY, M.A. and MACDIARMID, A.G., 1980. Electrical Transport in Doped Polyacetylene, J. Chem, Phys. 73, 946957
- PEIERLS, R. E., 1955. Quantum Theory of Solids, Oxford Univeersitty Press, London

- PEKMEZ, N., 1992. İletken polianilin filminin susuz ortamda elektrokimyasal olarak eldesi; Elektrokimyasal ve Spektroskopik yöntemlerle incelenmesi, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi ,Kimya Bölümü, Beytepe Ankara.
- PINTO, N.J., KAHOL, P.K., MCCORMICK, B.J., DALAL, N.S. and WON, H., 1994. CHarge Transport and Electron Localization in Polyaniline Derivatives, Phys. Rev. B 49, 13983-13986.
- POPLE, J.A., BEVERIDGE, D.L., 1970. Approximate Molecular Orbital Theory, McGraw-Hill, Newyork.
- ROBOLT, J.F., CLERKE, T.C., KANAZAWA, K.K., REYNOLDS, J.R. and STREET, G.B., 1980. Organic Metals: Poly(p-phenylene Sulfide) Hexa fluoroarsenate, J.C.S., Chem. Comm., 347-348.
- ROSSI, G., 1991. Minimum total-Energy Calculations for conjugated polymer Chains, J.Chem. Phys. 94(5), 4031-4041
- ROSSI, G., 1994. Electron-lattice and elektron-electron coupling in conjugated polymers: Minimum total-Energy Calculations on the Hubbard-Peierls Hamiltonian, Phys. Rev. B 50, 1268-1271.
- SCHULZ, H.J., 1978. Lattice Dynamics and Electric Properties of Commensurate one-dimensional CHarge-Density wave system, Phys. Rev.B 18,5756.
- SHIRAKAWA, H., IKEDA S., 1971. Infrared Spectra of PA, Polymer J. 2,231.
- SPATZ, J.P., LORENZ, B., WEISHAUPT, K., HOCHHEIMER, H.D., MENON, V., PARTHASARATHY, R., MARTÍN, C.R., BECHTOLD, J. and HOR, P.H., 1994. Observation of crossover from three-to dimensional variable-range hopping in template-synthesized polypyrrole and polyaniline, Phys. Rev. B 50, 14888-14892.

- SPRİNGBORG, M., 1990. Anharmonic model for Polyyne, Phys. Rev. B 41, 11954-11966.
- STAFSTRÖM, S., 1991. Soliton Lattice İn highly doped trans-polyacetylene, Phys. Rev. B 43, 9158-9170.
- STAFSTRÖM, S. and CHAO, K.A., 1984 a. Soliton states in Polyacetylene, Phys. Rev. B 29, 2255-2266.
- STAFSTRÖM, S. and CHAO, K.A., 1984 b. Polaron-bipolaron-Soliton doping in Polyacetylene, Phys. Rev. B 30, 2098-2103
- SU, W.P. and SCHRİEFFER, J.R., 1980. Soliton dynamics in Polyacetylene, Proc. Natl. Acad. Sci. 77, 5626-5629.
- SU, W.P., SCHRİEFFER, J.R. and HEEGER, A.J., 1980. Soliton excitations in Polyacetylene, Phys. Rev. B 22, 2099-2111.
- SU, W.P., SCHRİEFFER, J.R. and HEEGER, A.J., 1979., Solitons in Polyacetylene, Phys.Rev. Lett. 42, 1689-1701.
- SUBBASWAMY, K.R. and GRABOWSKI, M., 1981., Bond alternation, on-site Coulomb correlations and solitons in polyacetylene, Phys. Rev. B 24, 2168-2173.
- SÜNEL, N.1995. Bazı İletken Polimerlerin Fiziksel özelliklerinin Hesaplanması, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fizik Mühendisliği Bölümü, Beytepe, Ankara.
- TAKAYAMA, H., LIN-LIU, Y.R. and MAKI, K. 1980. Continuum model for solitons in polyacetylene, Phys. Rev. B 21, 2388-2393.

- TANNER, D.B., DOLL, G., RAO, K., YANG, M.H., EKLUND, C., ARBUCKLE, G. and MAC DIARMID, A.G., 1987. Bull. Am. Phys. Soc. 32, 422.
- TÜRÜT, A. and KÖLELİ, F., 1992. Semiconductive Polymer-based Schottky diode, J. Appl. Phys. 72, 818 - 819.
- VISSEHER, W.M., 1972. J. Non-Cryst. Solids, 8-10, 477.
- WANG, Z. H. and LI, C., 1991. Three Dimensionality of metallic States in Conducting Polymers: Polyaniline, Phys. Rev. Lett. 66, 1745-1748.
- WANG, C.L., SU, Z.B. and MARTINO, F., 1986. Bipolaron dynamics in nearly degenerate quasi-one-dimensional polymers, Phys. Rev. B 33, 1512-1515.
- WU, W.K. and KIVELSON, S., 1986. Theory of Conducting Polymers with weak electron-electron interactions, Phys. Rev. B 33, 8546-8557.
- YANNONI, C.S., CLARKE, T.C., 1983. Molecular Geometry of Cis-and Trans-CH_x by Nutation NMR Spectroscopy, Phys. Rev. Lett. 51, 1191.
- YOSHINO, K., AKASHI, A., YOSHIMATO, K., MORITA, S., SUGIMATO, R. and ZAKHIDOV, A.A., 1994. Photoconductivity in C₆₀ doped Polyacetylene derivative, Solid State Com. 90, 41-45.

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı :Salih Değirmenci
Baba Adı :Mustafa
Ana Adı :Sabire
Doğum Yeri :Amasya
Doğum Tarihi :01.02.1963

İlk, Orta ve Lise öğrenimini Amasya'da yaptı. 1982 yılında Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği bölümüne kayıt yaptırdı, 1986 yılında mezun oldu. 1987-1994 yılları arasında Milli Eğitim Bakanlığı'na bağlı orta öğretim kurumlarında Fizik öğretmeni olarak görev yaptı. Askerlik hizmetini Yedek Subay olarak tamamladı. Evli ve üç çocuk babası olan Salih Değirmenci, 1994 yılından buyana Ondokuz Mayıs Üniversitesi Amasya Eğitim Fakültesinde öğretim görevlisi olarak görev yapmaktadır.