

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ORGANİK PİL ELEKTRODU TASARIMI
İÇİN ELEKTRONİK YAPI TEORİSİ

Enis YAZICI
YÜKSEK LİSANS
FİZİK ANABİLİM DALI

GEBZE
2011

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ORGANİK PİL ELEKTRODU TASARIMI
İÇİN ELEKTRONİK YAPI TEORİSİ

Enis YAZICI
YÜKSEK LİSANS
FİZİK ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
DOÇ. DR. ÇETİN KILIÇ

GEBZE
2011



YÜKSEK LİSANS TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 10.01.2011 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Enis Yazıcı'nın tez çalışması Fizik Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Doç. Dr. Çetin Kılıç

ÜYE

: Doç. Dr. Sait Eren San

ÜYE

: Yrd. Doç. Dr. Burak Esat

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../20... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI: ORGANİK PİL ELEKTRODU TASARIMI İÇİN ELEKTRONİK YAPI TEORİSİ

YAZAR ADI: ENİS YAZICI

Radikal taşıyan organik polimerler nispeten düşük özkütleleri, ucuza üretilibilmeleri ve çevre dostu malzemeler olmaları sebebiyle pil elektrodu olarak kullanılmaktadırlar. Fakat pratikteki yetersiz elektrik iletkenlikleri ve düşük enerji yoğunlukları, ticarî üretime geçilmesinde büyük bir problem teşkil etmektedir.

Bu tezde, organik radikal polimer piller için elektrot tasarımı amacıyla, yarıiletken polimer yapılar ve radikal grubu içeren polimer zincirler modellenmiştir. Literatürde en çok karşılaşılan yarıiletken polimerler olan poliasetilen, polianilin, poli(p-fenilen), polipirol ve politiofen ile yalıtkan olan polietilen ele alınmıştır. Elektronik yapılarının incelenmesi amacıyla önce VASP ve MOPAC yazılımları kullanarak geometri optimizasyonları, bant yapıları, durum ve yük yoğunlukları hesaplanılmıştır.

Mevcut organik radikal pillerin iletkenlik probleminin çözümüne yardımcı bilgiler elde edebilmek amacıyla, literatürde geçen adıyla PTMA polimerinde, yani TEMPO radikali taşıyan ve yalıtkan olan polimer zincirinde, yalıtkan bir polimer yerine yarıiletken bir polimer kullanılarak oluşturulan elektrodun elektronik yapısı incelenmiştir.

Hesaplamalar sonucunda, yarıiletken polimer zinciri oluşturan konjüge bağ yapısı ve polietilen zincirdeki sp^3 hibridleşmesi incelenmiştir. Polietilen ve poliasetilen zincirlere TEMPO organik radikali bağlanarak elde edilen radikal polimerin elektronik yapısı hesaplanarak HOMO ve LUMO seviyeleri arasında kalan yarı dolu orbitale katkının radikaldeki NO grubundan geldiği sonucu bulunmuştur. Böylece, radikal polimerlerde polimer zincir olarak poliasetilenin de kullanılabileceği sonucuna varılmıştır. Poliasetilen ve polietilen zincirler üzerine olabildiğince sık TEMPO radikali dizilmek istenildiğinde poliasetilen zincirin daha fazla deforme olduğu görülmüştür. Bu poliasetilen-tabanlı elektrodun polietilen-tabanlı elektroda nazaran uzun vadede daha kararsız olacağı anlamına gelmektedir.

SUMMARY

THESIS SUBJECT: ELECTRONIC STRUCTURE THEORY FOR ORGANIC BATTERY ELECTRODE DESIGN

AUTHOR NAME: ENİS YAZICI

Organic polymers bearing radical pendant groups have been used as battery electrodes because of their relatively low weight, low cost and of being environment-friendly materials. But practically their insufficient electrical conductivities and low energy densities pose an obstacle terms of commercialization.

In this thesis, in order to design organic radical battery electrodes, semiconductive polymer structures and radical group-involving polymer chains have been modeled. Polyacetylene, polyaniline, poly(p-phenylene), polypyrrole and polythiophene which are most common semiconducting polymers in literature and an insulative polymer polyethylene are handled. In order to analyse their electronic structures, first geometric structures are optimized by using VASP and MOPAC softwares, and then band stuctures, densities of states and charge densities are calculated.

In order to overcome insufficient conductivity problem of existing organic polymer batteries, electronic structure of TEMPO radical carrying semiconductive polymer electrode is studied, instead of insulating organic radical polymer named PTMA in the literature.

With the aid of calculations, conjugated double bonds of semiconducting polymers and sp^3 hybridization of polyethylene is investigated. Electronic structure of the organic radical polymer which has semiconducting polymer backbone instead of insulating polymer backbone is calculated and it is found that the contribution to singly occupied molecular orbital between HOMO and LUMO levels comes from NO group of TEMPO radical. Consequently, it is concluded that in the organic radical polymers, polyacetylene can be used as polymer backbone instead of polyethylene. Polyacetylene backbone is highly deformed relative to polyethylene if TEMPO radicals are set densely. This implies that polyacetylene-based electrode would be more unstable than polyethylene-based electrode in the long term.

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının planlanması, yürütülmesi ve yazımı boyunca sabrını ve yardımlarını hiç esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Çetin Kılıç'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez TBAG-EVRENA-108T596 no'lu araştırma projesi kapsamında TÜBİTAK tarafından desteklenilmiştir. Proje kapsamında beraber çalıştığımız ve tez jüri üyeliğini yapan kıymetli hocam Yrd. Doç. Dr. Burak Esat'a ve diğer jüri üyesi olan bölüm hocalarımızdan Doç. Dr. Sait Eren San'a değerli tavsiyeleri için teşekkürlerimi sunarım.

Sevgili aileme her sıkıntıda maddi manevi hiçbir yardımı esirgemedi yanımda oldukları için tüm kalbimle teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
2. ORGANİK RADİKAL PİLLER	4
2.1. Pil Elektrokimyası	4
2.1.1. Şarj Edilebilir Piller	4
2.2. Polimer Elektrotlar	6
2.2.1. İletken Polimerler	7
2.3. Polimerlerin Pilde Kullanımı	8
2.3.1. Redoks Merkezli Polimerler	11
2.3.2. Organik Radikal Polimerler	13
2.4. Elektron Transferi	15
2.5. Organik Radikal Pillerin Avantajları	15
3. HESAPLAMALI MALZEME MODELLEME	17
3.1. Çok Parçacıklı Sistemler	17
3.1.1. Genel Denklemler	17
3.1.1.1. Born-Oppenheimer Yaklaşımı	18
3.1.2. İlk Prensiplere Dayalı Elektronik Yapı Metotları	20
3.1.2.1. Hartree Metodu	20
3.1.2.2. Varyasyonel Prensibi	23
3.1.2.3. Hartree-Fock Metodu	24
3.1.3. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT)	26
3.1.3.1. Thomas-Fermi-Dirac Yaklaşımı	26
3.1.3.2. Hohenberg-Kohn Teoremleri	28
3.1.3.3. Kohn-Sham Metodu	31

3.1.3.4. Değiş tokuş-Korelasyon Fonksiyonelleri	33
3.1.3.4. Bant Yapısı ve Brillouin Bölgesi Örnekleme	34
3.1.4. Yarıampirik Metotlar	36
3.1.4.1. Yöntem	36
3.1.4.2. Uygulama	38
3.2. Kullanılan Yazılımlar	38
3.2.1. MOPAC	38
3.2.2. VASP	39
3.3. Organik Radikal Pillerin Modellenmesi	40
4. BULGULAR	42
4.1. Geometrik Yapı Hesapları	42
4.1.1. Poliasetilen	42
4.1.2. Polianilin	44
4.1.3. Poli(p-fenilen)	44
4.1.4. Polipirol	45
4.1.5. Politiofen	45
4.2. Bant Yapıları, Durum ve Yük Yoğunlukları	46
4.2.1. Yarıiletken Polimerler ve Polietilen	48
4.3. Radikal Polimerler	54
4.3.1. TEMPO	54
4.3.2. Polimer + TEMPO	55
4.4. Radikal Polimerlerin Bant Yapıları, Durum ve Yük Yoğunlukları	57
5. SONUÇ	63
KAYNAKLAR DİZİNİ	65

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

LUMO	Highest Unoccupied Molecular Orbital
HOMO	Lowest Occupied Molecular Orbital
SOMO	Single Occupied Molecular Orbital
MOPAC	Molecular Orbital Package
VASP	Vienna Ab-initio Simulation Package
DOS	Density of States
V	Elektik potansiyel
E _G	Yasak Bant Aralığı
eV	elektronVolt
Ah	Ampere x saat
NO	Nitroksit
$\hat{H}$	Hamiltonyen
$\hbar$	Planck sabiti / $2\pi = 1.055 \times 10^{-34}$ J.s
M	Atom çekirdeği kütlesi
m	Elektron kütlesi = 9.11×10^{-31} kg
Z	Atom çekirdeğinin elektriksel yükü
e	Elektron yükü = 1.602×10^{-19} Coulomb
R	Nükleer koordinat
r	Elektronik koordinat
Ψ, φ	Dalga fonksiyonları
x	konum-spin koordinatı
ω	Açısal frekans
L	Açısal momentum
HF	Hartree-Fock
E _{HF}	Hartree-Fock enerjisi

E_{xc}	Değiş tokuş-korelasyon enerjisi
DFT	Density Functional Theory
ρ	Elektriksel yük yoğunluğu
ε	Enerji yoğunluğu
LDA	Local Density Approximation
GGA	Generalized Gradient Approximation
T	Kinetik enerji
μ_{xc}	Değiş tokuş-korelasyon potansiyeli
SCF	Self-Consistent Field
PA	Poliasetilen
PAn	Polianilin
PPP	Poli(p-fenilen)
PPy	Polipirol
PTh	Politiofen
PE	Polietilen

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Pildeki elektrotlar arasında elektron akış döngüsü	4
2.2. Bir pilin elektrot ve elektroliti arasındaki iyon trafiği	5
2.3. Li-İyon pil modeli	5
2.4. Poliasetilenle konjüge bağ yapısı	7
2.5. Yasak bant aralığının polimer zincirin uzunluğuna bağımlılığı	8
2.6. Polimer elektrot ile üretilebilecek pil modelleri	9
2.7. Polimer filminden üretilmiş pil modeli	10
2.8. Redoks merkezli polimer elektrotlar	12
2.9. NO radikalının rezonans yapısı	13
2.10. NO radikalının tersinir redoks özelliği	14
2.11. Sıkça kullanılan stabil organik radikaller	14
2.12. Üretilen ilk radikal polimer pilin modeli	15
2.13. İnce film halinde polimer elektrot	16
3.1. Kohn-Sham yaklaşımının temsili	32
3.2. Organik Radikal Pil Modeli	41
4.1. Literatürde polimer elektrot olarak en çok sınıanan iletken polimerler	42
4.2. Poliasetilen yapısı	42
4.3. Soldan sağa sırayla VASP ve MOPAC ile hesaplanmış PAN yapıları	44
4.4. Soldan sağa sırayla VASP ve MOPAC ile hesaplanmış PPP yapıları	44
4.5. Soldan sağa sırayla VASP ve MOPAC ile hesaplanmış PPy yapıları	45
4.6. Soldan sağa sırayla VASP ve MOPAC ile hesaplanmış PTh yapıları	45
4.7. PA için toplam enerji – latis parametresi değişim grafiği	46
4.8. PA için bant yapısı, Durum ve yük yoğunluğu	48
4.9. PAN için bant yapısı, Durum ve yük yoğunluğu	49
4.10. PPP için bant yapısı, Durum ve yük yoğunluğu	50

4.11. PPy için bant yapısı, Durum ve yük yoğunluğu	51
4.12. PPy için bant yapısı, Durum ve yük yoğunluğu	52
4.13. PE için bant yapısı, Durum ve yük yoğunluğu	53
4.14. Bazı n-tipi ve p-tipi radikal polimerler ve redoks potansiyelleri	54
4.15. TEMPO radikali	55
4.16. PE+TEMPO ve PA+TEMPO Modelleri	56
4.17. PE+TEMPO için bant yapısı, Durum ve yük yoğunluğu	58
4.18. PA+TEMPO için bant yapısı, Durum ve yük yoğunluğu	59
4.19. PA+TEMPO için kısmî yük yoğunlukları	60
4.20. PA+ sık dizili TEMPO	61
4.21. PE + sık dizili TEMPO	62

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
4.1. PA için hesaplanan VASP-MOPAC geometrileri ve deneysel veriler	43
4.2. Farklı parametrizasyonlar için hesaplanmış PA geometrileri	43
4.3. Polimerlerin yasak bant aralıkları	47
4.4. VASP'ta hesaplanan ve deneysel yasak bant aralıkları kıyaslaması	47

1. GİRİŞ

Günümüzde mobil enerji kaynakları olarak kullanılan pillerle ilgili pek çok sorun mevcuttur. Bunların arasında, zehirli metaller içerdikleri için çevreye olan zararları, ağır metaller içerdikleri için taşınabilirlik problemleri, patlayıcı olabilmeleri, uzun şarj edilme süreleri, kapasitelerinin tekrar tekrar şarj edildikçe azalması ve kısıtlı ham-madde problemleri dikkati çekmektedir.

Organik malzemelerle pil elektrodu üretimi bu sorunlara çözüm olabilecek alternatifler sunmaktadır. Organik malzemeler arasında iyon transferi yerine elektron transferi ile çalışan nitroksit ve benzeri kararlı radikallerden oluşan polimerler ön plana çıkmaktadır. İyon transferi yerine elektron transferi ile çalışan elektrotlar özellikle hızlı şarj / deşarj olma ve enerji yoğunluklarını uzun süre koruma avantajlarını sağlamaktadırlar. Ne var ki, organik radikal polimer elektrotların elektrik iletkenlikleri düşük bir seviyede kalmaktadır. Dolayısıyla, bu elektrotların grafit gibi iletkenlerle karıştırılması zaruri olmakta ve enerji yoğunluklarını azalmaktadır. Bu açıdan organik radikal pillerin ticari platformda yaygınlaşması, kendi elektrik iletkenliklerinin artırılmasına bağlıdır.

Polimerlerin iletkenliğinin ise HOMO (dolu olan en yüksek moleküler orbital) ve LUMO (boş olan en düşük moleküler orbital) enerji seviyelerine ve HOMO-LUMO bant aralığına bağlı olduğu bilinmektedir. Polimerlere eklemlenen organik radikaller, doğaları gereği redoks tepkimelerine sahiptirler ve pillerde elektrot olarak kullanılabilirler. Organik radikallerin reaktifliklerinin yüksek olmasını sağlayan eşlenmemiş bir elektrondur ve bu elektronun bulunduğu orbitale SOMO (yarı dolu moleküler orbital) adı verilir. Bazı radikaller SOMO'daki elektronu verme eğilimindeyken, bazıları dışarıdan elektron alarak yarı dolu orbitallerini doldurma eğilimindedirler. Organik radikal polimerlerin elektron iletim eğilimleri, radikal grubun SOMO enerji seviyesi ile polimerin HOMO veya LUMO seviyelerinin birbirlerine göre konumlarına ve aralarındaki etkileşmeye bağlıdır. SOMO seviyesi LUMO seviyesine yakın ise elektron verme eğilimi (yani elektrofilik davranış) söz konusudur. Polimerlerin iletkenliği, yani, kolay elektron vermeleri / almaları, SOMO enerji seviyesinin vakuma göre konumuna bağlıdır. Biri elektrofilik, diğeri

elektrofilik olmayan iki tür radikal polimer malzeme, pil içinde anot ve katot olarak kullanılabilir.

Bu tez tümüyle organik pil tasarımını sağlayacak elektronik yapı teorisi üzerinde durmaktadır. Hesaplamalı yöntemlerle uygun elektronik yapıyı tasarlamak suretiyle organik radikallerdeki iletkenlik problemi irdelenmiş ve organik radikal polimer sentezi için kılavuz prensipler aranmıştır. Mevcut uygulamalarda organik radikal polimerler grafit katkılanarak yalnızca katot olarak kullanılmaktayken, bu tezde, yeterli iletkenliğe sahip organik radikal polimerlerin elde edilmesi için elektronik yapı özellikleri üzerinde çalışılmıştır.

Peki, maddenin tüm bu gözlemlenebilir elektronik özellikleri nasıl öngörülebilir? Katıhal fiziği ve moleküler kuantum teorisi göstermiştir ki hemen bütün fiziksel özellikler bir sistemin toplam enerjisiyle veya toplam enerjiler arasındaki farkla bağlantılıdır. Meselâ, bir kristaldeki örgü sabiti, toplam enerjiyi minimum yapacak değerlere sahiptir. Katılarda yüzey veya kusurlar, minimum toplam enerjiye sahip geometride konumlanırlar. Faz geçişleri, kristal hücre yapıları ve bazı fiziksel sabitler de örnek olarak sayılabilir [Payne,1992]. Eğer toplam enerji veya toplam enerjilerdeki fark hesap edilirse, sistemin tüm fiziksel özellikleri - deneylerden bağımsız olarak- öngörülebilir. Tabii ki, sistemde çok sayıda ve birbiriyle etkileşen parçacıklar varsa, toplam enerji hesabı için birçok basitleştirme ve yaklaşıklıklar kullanılır. Moleküler ve periyodik yapılarda bu tür hesaplar “ilk prensipler” veya “ab-initio” olarak adlandırılan ve kuantum mekaniğinin temel postülalarının kullanıldığı yöntemlerle veya deneysel veriler de dâhil edilerek oluşturulan “yarıampirik” yöntemlerle yapılır. Bu yöntemlerle yapılan hesaplar sayesinde laboratuardaki iş yükünü hafifletmek mümkün olmakta ve deneysel çalışma yapanlara kılavuz olabilecek veriler elde edilebilmektedir. Bu amaçla tezde ilk prensiplere dayalı bir yöntem olan yoğunluk fonksiyoneli teorisini kullanan VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) ve Hartree-Fock formalizmine dayalı yarıampirik yöntemi kullanan MOPAC (Molecular Orbital PACkage) yazılımları kullanılarak malzemelerin geometrik yapıları, bant yapıları ve durum yoğunlukları (DOS) gibi özellikleri hesaplandı.

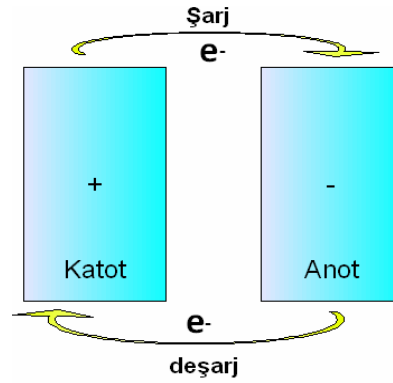
Tezde öncelikle pillerle ilgili temel kavramlar anlatılmış ve organik radikal piller tanıtılmıştır. Pil elektrokimyası, polimerlerin elektrot olarak nasıl kullanılabileceği, yarıiletken polimerlerin ve radikal polimerlerin redoks özelliği ve bugüne kadar bu konuda yapılan çalışmalar önümüzdeki bölümün içeriğini oluşturur.

Daha sonraki bölümde, hesaplamalı malzeme tasarımı hakkında temel bilgiler verilmiştir. Çok parçacıklı sistemlerde kullanılan yaklaşımlar, Born-Oppenheimer yaklaşımı, ilk prensiplere dayalı elektronik yapı hesap metotları, yoğunluk fonksiyoneli teorisi ve yarıampirik metotlar kısaca anlatılmıştır. Daha sonra bu çalışmada kullanılan MOPAC ve VASP yazılımları tanıtılmıştır. Son olarak, bu çalışma sonucunda elde edilen hesaplar ve elde edilen bulgular verilmiştir.

2. ORGANİK RADİKAL PİLLER

2.1. Pil Elektrokimyası

Kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine çeviren ürünlere pil denir. Piller iki elektrotta gerçekleşen redoks tepkimelerinden kaynaklanan kimyasal potansiyel farkın elektrik enerjisi kaynağı olarak kullanılması ilkesine dayanır. Pilin ürettiği potansiyel fark, teorik olarak yükseltgenme ve indirgenme potansiyellerinin toplamına eşittir. Piller, genel olarak anot ve katot olarak adlandırılan elektrotlardan ve bu ikisi arasındaki iyon transferini dengeleyen geçiş bölgesi olan elektrolitten oluşur. Şekil 2.1’de görüldüğü gibi elektron kaybı (yükseltgenme-oksidasyon) olan elektrotta anot, elektron kazancı (indirgenme-redüksiyon) olan elektrotta katot denir. Ancak, bu terminoloji deşarj sürecine ait bir isimlendirmedir.

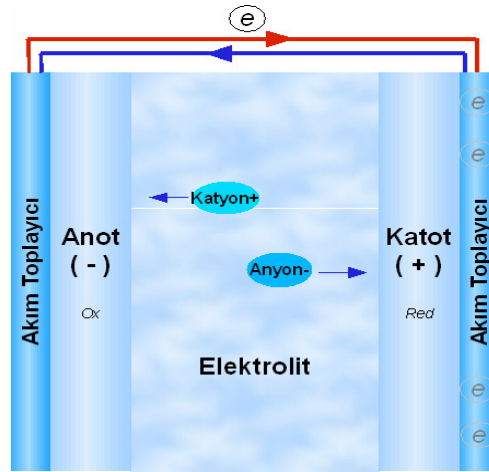


Şekil 2.1: Pildeki elektrotlar arasında elektron akış döngüsü.

2.1.1. Şarj Edilebilir Piller

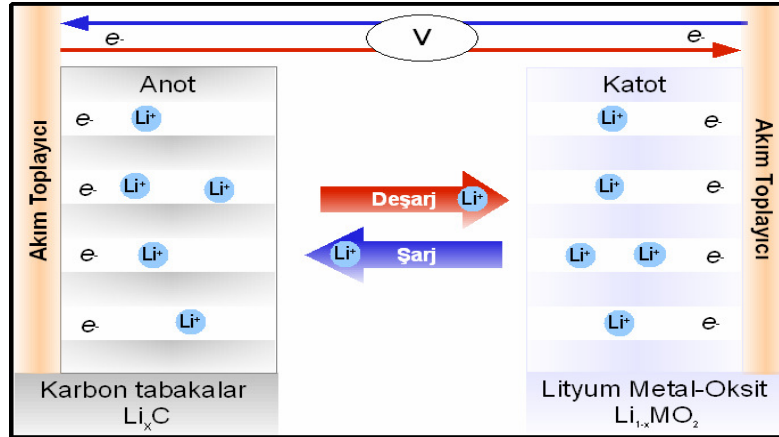
Klasik bir şarj edilebilir pilde şarj esnasında katottan kopartılan elektron anota iletilir. Elektronötraliyetin sağlanması için + yüklü iyonlar olan katyonlar anota, - yüklü iyonlar olan anyonlar katota yönelir (Şekil 2.2). Bunun için iyon deposu durumunda bulunan iyon-iletken ve elektron-yalıtkan bir elektrolit malzeme kullanılır. Şarj sonunda oluşan potansiyel farktan dolayı bu işlem tersinir bir şekilde deşarj olur. Elektrolitler, elektrotlara karşı kimyasal olarak kararlı yapıdadırlar.

Elektrotlar, iyi elektron ileten malzemeler olmalıdırlar. Ayrıca, çok miktarda yük üretebilmeli ve kimyasal olarak kararlı yapıda olmalıdırlar.



Şekil 2.2: Bir pilin elektrot ve elektroliti arasındaki iyon trafiği görünmektedir. Mavi ok şarj, kırmızı ok deşarj sürecini ifade eder.

Daha somut bir örnek olarak, piyasada en çok kullanılan yeniden şarj edilebilir pil türü olan Li-iyon pili şematik olarak Şekil 2.3'te gösterilmiştir.



Şekil 2.3: Li-İyon pil modeli.

Li-iyon pillerde anot olarak genelde grafit, katot olarak ağır metal-oksitler kullanılır. Pil kullanımı esnasında Li^+ iyonlarının interkalasyonu söz konusudur. Li/Li^+ çifti, bilinen en yüksek negatif potansiyel değerine sahiptir (-3.05 V). Ayrıca

Li düşük özkütleli bir element olduğu için hafif ve yüksek potansiyelli pil yapımında en ideal elementtir. Li-iyon pillerinin, enerji yoğunluğunun yüksek olması, deşarj esnasında voltajının sabit ve yüksek bir değerde kalması gibi avantajları vardır.

Yukarıda bahsedilen Li-iyon pilleri, ideal bir pil için göz önünde bulundurulması gereken elektrik potansiyel, enerji yoğunluğu, hafiflik vb. gibi bazı özellikler hakkında da fikir vermektedir. Üretilecek bir pilin kullanıma yönelik bu tür özelliklerinin yanında, çevreye ne ölçüde zarar verdiği, kullanılan malzemenin ekonomik yükü gibi konular da gün geçtikçe ağırlık kazanmaktadır. Meselâ, klasik Li-iyon pillerinde katot olarak kullanılan ağır metaller büyük bir dezavantajdır.

Görülmektedir ki elektrot yapımında malzeme seçimi pil imalatında çok önemli bir yer tutar. Uzun yıllardır redoks tepkimesi özelliği gösteren sayısız malzeme elektrot olarak sınanmıştır. Yalnızca polimerlerin elektrot olarak sınanıldığı çalışmaların derlendiği bir makalede bile binlerce alternatif arayışını görmekteyiz [Novak et al, 1997].

Yarıiletken polimerlerin katılanması esnasında gerçekleşen redoks tepkimeleri, bilim adamlarına polimer malzemelerden de şarj edilebilir piller için elektrot üretilebileceği fikrini verdi. Uygulamada yaşanan bazı sıkıntılar olsa da, organik polimer pil fikrinin cazibesi araştırmacıları polimer elektrot üretiminde farklı yöntemler aramaya itti. İlerleyen yıllarda sadece yarıiletken polimerlerin değil, radikal içeren polimerlerin de redoks özelliği kullanılmak istendi.

Bu çalışmada üzerinde durulan konu da, polimerlerin elektrot olarak kullanılabilirliğinin araştırılması ve radikal polimerlerin bu konudaki potansiyelinin incelenmesidir.

2.2. Polimer Elektrotlar

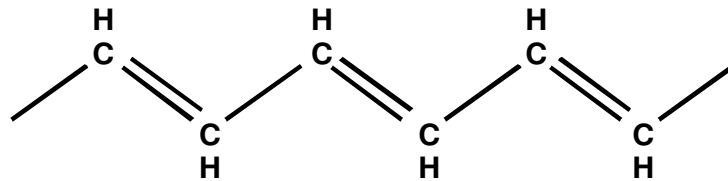
Polimerler esnek ve hafif malzemelerdir ve ince yüzeyler halinde üretilbilirler. Organik yapıda olduklarından, çevreye zararları da bilinen birçok endüstriyel ürüne göre çok daha azdır. Bu özellikleri sebebiyle, ağır metallerden üretilen elektrotların yerine polimer kullanmak çok daha avantajlı görünmektedir. Zehirli metaller

içerdikleri için çevreye olan zararları, ağır metaller içerdikleri için taşınabilirlik problemleri, patlayıcı olabilmeleri, uzun şarj edilme süreleri, kapasitelerinin tekrar tekrar şarj edildikçe azalması ve kısıtlı ham-madde problemleri gibi pillerle ilgili pek çok sorun, polimer elektrotları daha önemli kılmaktadır.

Polimerlerin pil elektrodu olarak nasıl kullanıldığına geçmeden önce, aşağıda yarıiletken ve iletken polimerler hakkında bazı temel bilgiler verilmiştir.

2.2.1. İletken Polimerler

1974'e kadar poliasetilen siyah toz haliyle bilinirken, Hideki Shirakawa isimli bilim adamı Tokyo Teknoloji Enstitüsü'nde asetilen monomerlerinden gümüş renkli bir film üretmeyi başardı. Bu ürün, metalik rengine rağmen iletken değildi. 1977'de Alan Graham MacDiarmid, Alan Heeger ve Hideki Shirakawa poliasetilen filmin klor, brom veya iyot buharıyla oksidize edilince iletkenliğinin 10^9 kat arttığını keşfettiler [Shirakawa et al,1977]. Böylece, iletken polimer alanı açılmış oldu. Bu çalışma, ekibe 2000 yılında kimya dalında Nobel Ödülü kazandırdı.

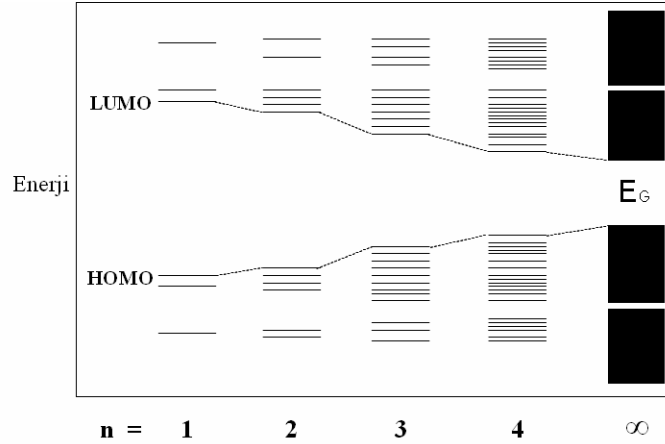


Şekil 2.4: Poliasetilende konjüge bağ yapısı.

İletken polimerlerdeki kilit özellik, polimer iskeletindeki karbon zincirinin konjüge yapısıdır. Şekil 2.4'te gösterildiği gibi, konjüge zincirde karbon atomları arasında sırayla tek ve çift bağlar bulunur. Her iki atom arasında lokalize bir σ bağı bulunurken, her çift bağda bir delokalize ve nispeten zayıf π bağları bulunur.

Şekil 2.5'te polimer zinciri oluşturan monomer sayısına bağlı olarak, elektron enerji seviyelerindeki değişim gösterilmiştir. Zincirdeki monomer sayısı (n) arttıkça en yüksek enerjili dolu orbital (HOMO) ile en düşük enerjili boş orbital (LUMO)

arasındaki fark azalmakta; yani, konjüge zincir uzadıkça kristallerdekine benzer bir bant yapısı ortaya çıkmaktadır. Dolayısıyla, konjüge yapıdaki polimer, yarıiletken özelliği göstermektedir. HOMO-LUMO enerji farkını yasak bant aralığı (E_G) olarak algılamak mümkündür.



Şekil 2.5: Yasak bant aralığının polimer zincirin uzunluğuna bağımlılığı.

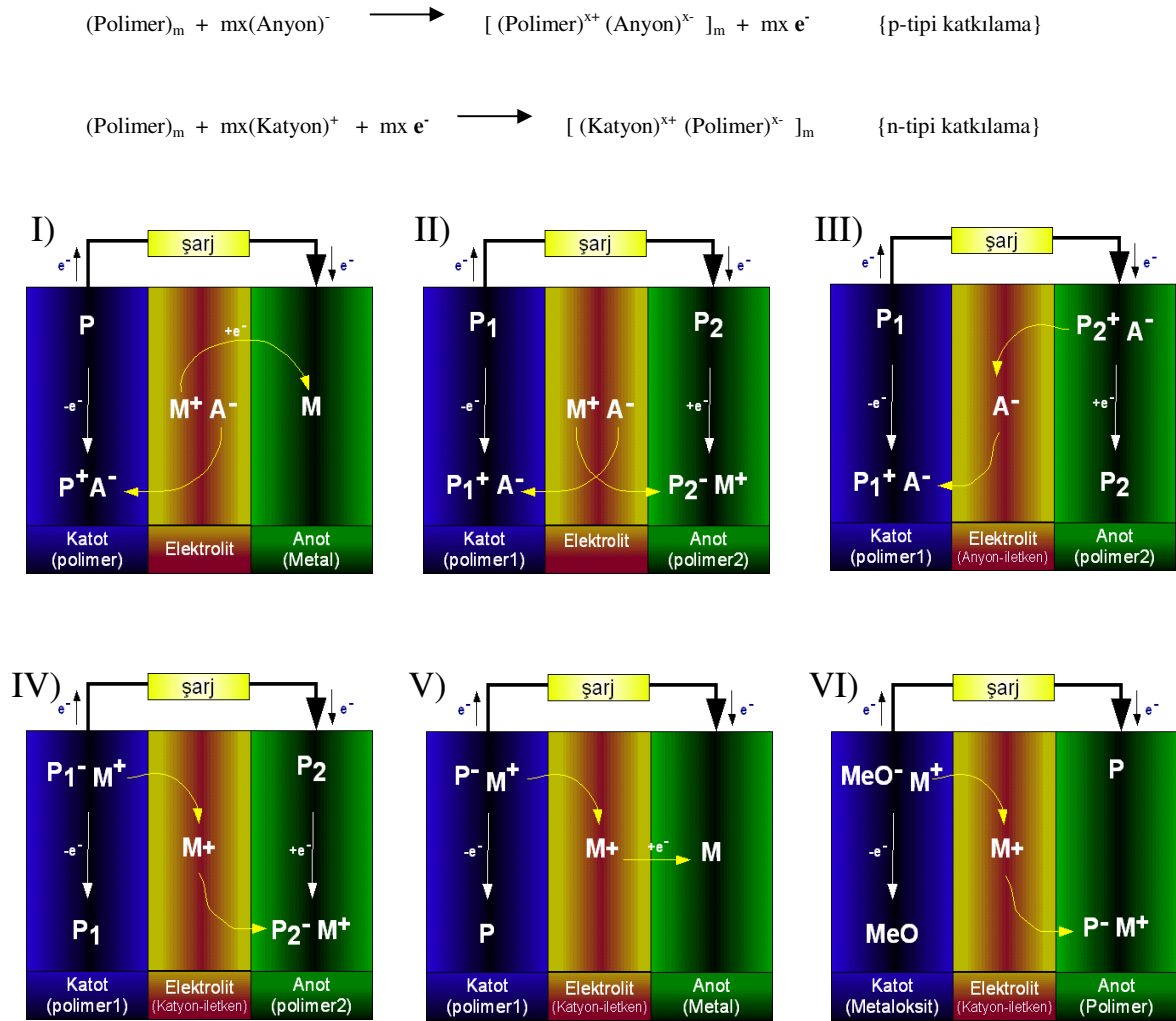
Bununla birlikte, iletkenlik için konjüge zincir yeterli değildir. Çünkü katkılanmamış polimerde HOMO - LUMO enerji seviyeleri arasındaki enerji farkı 1.5-2 eV mertebesinde dir. Metaller seviyesinde iletkenlik elde etmek için ekstra elektronlar veya holler bulunmalıdır. Yani, polimer yükseltgenerek veya indirgenerek katkılanmalıdır. Bu da, yarıiletken polimerlerin redoks özelliğine sahip kimyasal yapıları sayesinde gerçekleşir.

İletken polimerler ilk keşfedildiklerinden bu yana, tersinir redoks tepkimelerine girebilme özellikleri yüzünden pil yapımında elektrot olarak kullanılabilecekleri düşünüldü. Literatüre bu konuda yüzlerce çalışma eklenmiştir [Novak et al,1997]. Elektrotta şarj ve deşarj süreçlerinde gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar, redoks tepkimelerinden başka bir şey değildir. Bu yüzden, katkılanmış iletken polimerler elektrot olarak kullanılmak istenmiştir.

2.3. Polimerlerin Pilde Kullanımı

Polimer elektrotların metal-oksit elektrotlara göre sağlayacağı bazı avantajlar vardır: Polimerler ağır metallerin aksine, hafiftir. Esnek olmaları, esnek elektronik cihazlar üretilmesine kapı açar. Çok ince film şeklinde üretilbilirler. Çevreye zararlı atıklara sebep olmazlar, kaynak sıkıntısı yoktur ve ucuzdurlar.

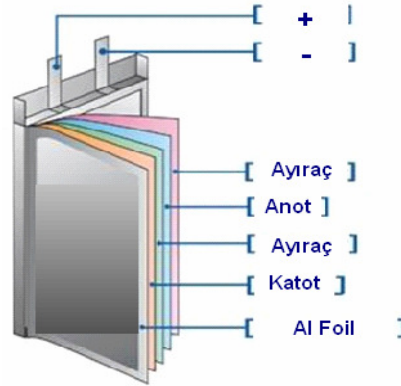
Şekil 2.6’da n tipi (P^+M^+) ve p tipi (P^+A^-) katkılama yapılarak elde edilebilecek 6 farklı polimer pil modeli gösterilmiştir [Novak et al,1997].



Şekil 2.6: Polimer elektrot ile üretilbilecek pil modelleri.

I. modelde katot olarak, şarj esnasında p-tipi katkılamaya maruz kalacak bir polimer öngörülüyor. II. modelde ilk modelden farklı olarak, metal yerine n-tipi katkılamaya maruz kalacak bir polimer öngörülmüştür. Elektrolitte ve katotta ise bir

değişiklik yoktur. Bu iki modelde pil şarj edilmemişken anyon ve katyonlar elektrolit içinde depolanmış olarak bulunacakları için, pilde kayda değer bir elektrolit ve solvent hacmi söz konusudur. Belirtmek gerekir ki, bu modellerde pil boşken polimerler katılanmamış durumdadırlar ve iletkenlik düşüktür. Bu problemi aşmak için polimerler grafit gibi iletken maddelerle kaplanmalıdırlar. III. modelde, iki p-tipi katılanmış polimer kullanılmıştır. Şu farkla ki, katot şarj esnasında katılanıyor, anot deşarjda katılanıyor. Bu modelin avantajı ise, elektrolit sadece anyon gerektiriyor ve anyon konsantrasyonu elektrolitte hiç değişmiyor. Dolayısıyla, makroskobik olarak değişken olmayan bir elektrolit kullanılır. İyon-transferli pil tasarımında (son 4 model), elektrolitteki tuz konsantrasyonu değişmeyeceği için elektrolit hacimleri minimize edilebilir ve pil içinde çok düşük bir oranda tutulabilmesi sağlanır. Böylece, daha yüksek enerji yoğunluklarına ulaşılabilir. Dolayısıyla, IV, V ve VI. pil modelleri de III. modeldeki gibi rezervuar elektrolit yerine anyon (veya katyon) ileten elektrolit içerirler. Şekil 2.7’de bu şekilde üretilecek bir polimer pilin ince filmlı yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2.7: Polimer filmden üretilmiş pil modeli [Suga and Nishide, 2005].

İletken polimerlerin hemen hepsi, şarj-deşarj süreçlerinde anyon alıp verirler [Novak et al,1997]. Yani, n-tipi katkılama çok sık görülen bir durum değildir. Bu yüzden, elektrolitteki tuz konsantrasyonu her devirde değişir. Deşarjda negatif elektrottan gelen katyonlar ve pozitif elektrottan gelen anyonlar tarafından tuz oluşur ve elektrolitte yeterli miktarda solvent bulunmalıdır ki bu tuzlar çözünmüş halde kalsın.

Ticarî üretime geçilebilmesi için, bazı asgari şartların sağlanabiliyor olması da gerekir. Potansiyel bir polimer elektrot için aşağıda belirtilen değerler yaklaşık olarak sağlanıyor olmalıdır [Novak et al, 1997]:

- 1- Yük Kapasitesi > 200 Ah/kg
- 2- Voltaj Farkı ~ 2V
- 3- Coulombik Verim ~ %100 (Şarj esnasında elektrotta giren yük / deşarjda çıkan yük)
- 4- Voltaj Verimi > %80 (deneysel değer / teorik değer)
- 5- Tekrar Şarj Edilebilirlik > 500
- 6- Kendiliğinden deşarj Olma < %1/gün
- 7- Kimyasal kararlılık (Raf Ömrü) > 1 yıl

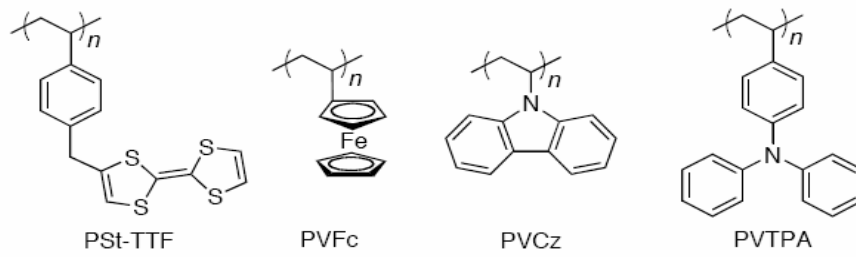
İyi bir elektrot için, polimerin yüksek miktarda katkılanmış olması gerekir. Bu, redoks tepkime sayısını, dolayısıyla pilin yük kapasitesini doğrudan ilgilendirir. Ayrıca, katkılanmadan sonra bu dopant, polimerden kolay ayrılabilmelidir ki tekrar şarj edilebilme sayısı yüksek olsun. Katkı difüzyonu hızlı gerçekleşmeli, uzun ömürlü pil için kimyasal olarak kararlı olmalı ve tabii ki iyi bir iletken olmalıdır.

Oysa yapılan sayısız araştırma neticesinde, elektrot olarak düşünülen iletken polimer yapılarda bazı temel problemlerle karşılaşıldı ve bu sıkıntılar, ticarî üretime geçilmesini engelledi [Novak et al,1997]. Düşük katkılanma oranı (düşük enerji yoğunluğu), yavaş elektrokimyasal hareketlilik (katkı iyonların polimer içinde ağır hareketi), pil voltajının çok değişken olması (katkılanma oranına bağlı olması), kimyasal olarak kararsızlık (tekrar şarj edilebilme sayısının yetersiz olması), kendiliğinden deşarj olma, düşük Coulombik verim, vb. durumlar, temel problemler olarak sayılabilir.

2.3.1. Redoks Merkezli Polimerler

İletken polimerlerde konjüge zincirin katkılanması esnasında karşılaşılan kararsız yapılardan dolayı pil üretiminde yeterli verim alınamamıştı. Ancak, polimer elektrot fikrinin cazibesi bilim adamlarını başka arayışlara yöneltti. Yeni yaklaşımların biri de, iletken polimer yerine yalıtkan polimer zincire eklemlenmiş redoks merkezi içeren yapıların elektrot olarak kullanılmasıydı. Şekil 2.8’de bazı

örnekleri görülmektedir. Bu malzemelerde, redoks tepkimesi polimer zincir üzerinde değil, redoks merkezi olarak ifade edilen kısımlar üzerinde gerçekleşir. Bu redoks merkezleri polimer zincir üzerinde ne kadar sık olarak dizilmiş ise iletkenlik o kadar artar. Çünkü elektrik alan uygulandığında, redoks merkezleri arasında yük alış-verişi olur. Redoks merkezleri arasında elektronların atlamasına “electron hopping mechanism” denir ve iletkenlik bu şekilde elde edilir. Yine de var olan örneklerde iletkenlik istenen düzeyde elde edilemediği için, karbon katkılama yapılmıştır. Yük toplayıcı olarak da karbon fiber tabaka, polimer film üzerine eklenir.



Şekil 2.8: Redoks merkezli polimer elektrotlar [Novak et al,1997].

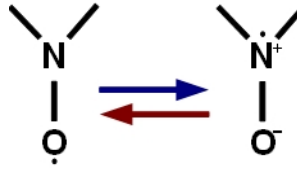
Fakat redoks merkezli polimer elektrotlarla üretilen pillerde kendiliğinden deşarj olma, az sayıda tekrar şarj edilebilme ve düşük iletkenlik gibi problemler gözlemlenmiştir [Tromifov et al, 2002].

İletken polimerlerle redoks merkezli yapıların birleştirilmesiyle kompozit bir malzeme oluşturmak akla gelen diğer çözüm yollarından biridir. Bu durumda ise, iletken polimerde nitelikli bir katkılama yapılması, polimer zincirde daha seyrek bir redoks merkezi dizilişine sebep olur. Bu da, pil için daha az yük ve enerji yoğunluğu anlamına gelir [Oyama et al, 1995].

Polimer pil üretiminde üçüncü bir alternatif de redoks tepkimesine girebilen radikal yapılardan yararlanma fikrinden doğmuştur. Eşlenmemiş elektron içeren kararlı radikaller, polimerlere eklemlenerek radikal polimerler üretilir.

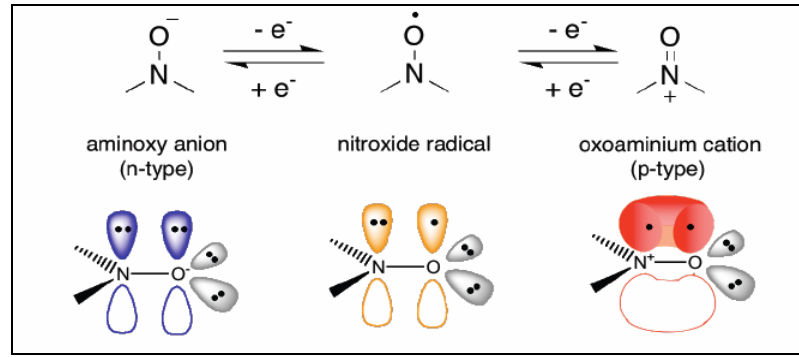
2.3.2. Organik Radikal Polimerler

Radikaller, eşlenmemiş bir elektron içeren kimyasal olarak kararsız ve gayet aktif moleküler yapılardır. İçerdikleri eşlenmemiş elektron sayesinde kolayca yükseltgenebilirler veya indirgenebilirler. Son derece aktif olmaları, onları zararlı ve tehlikeli kimyasallar sınıfına dâhil eder. Ancak, normal şartlar altında kararlılığını koruyan radikaller de mevcuttur. Bu da iki şekilde olur: Ya eşlenmemiş elektron, moleküler yapının iç kısımlarında kalır ve dıştaki moleküllerle reaksiyon için gerekli etkileşime giremez. Ya da, eşlenmemiş elektronun bulunduğu orbital, birden fazla atom üzerinde delokalize durumdadır. Elektron yoğunluğu birden fazla atom etrafında dağılır ve moleküle kararlı bir karakter sağlar. Bu durumdaki radikallere rezonans yapılı denir [Likhtenstein et al, 2008]. Nitroksit molekülünde N ve O atomları üzerinde bu tür bir delokalize yarı dolu orbital vardır. Nitroksit içeren pek çok kararlı radikal, biyoloji ve malzeme bilimlerinde kullanılmaktadır. Şekil 2.9'da NO'nun rezonans yapısı gösterilmiştir.

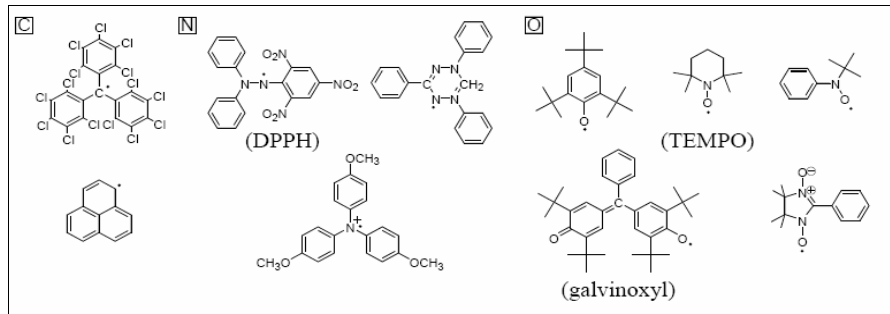


Şekil 2.9: NO radikalının rezonans yapısı [Likhtenstein et al, 2008].

Birçok özelliği yanında, NO radikalının bu çalışmanın ilgi alanına giren özelliği, redoks tepkimelerine girebilmesidir. Bu da, NO içeren yapıları potansiyel elektrot adayları yapar. Şekil 2.10'da NO radikalının yükseltgenme ve indirgenme süreçlerindeki yapısal değişimi gösterilmiştir. Şekil 2.11'de ise bazı kararlı organik radikaller görülmektedir.



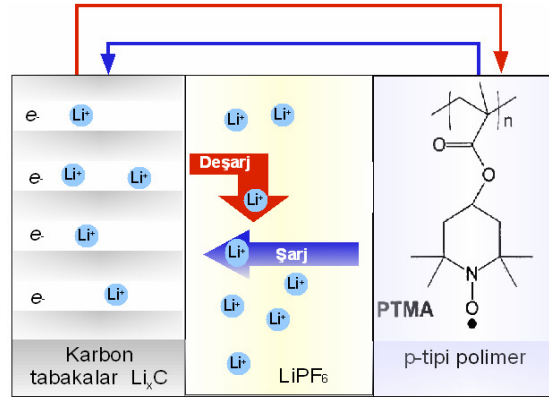
Şekil 2.10: NO radikalının tersinir redoks özelliği [Suga and Nishide, 2005].



Şekil 2.11: Sıkça kullanılan kararlı organik radikaller [Suga and Nishide, 2005].

Nakahara ve meslektaşları, 2002 yılında kararlı nitroksit radikal içeren bir polimerik yapıyı şarj edilebilir pil içinde katot olarak kullandıklarını belirten bir çalışma yayımladı [Nakahara et al, 2002]. Nitroksit içeren TEMPO radikali, polietilen bir zincir üzerine eklenerek “poly(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy-4-yl methacrylate)” (PTMA) radikal polimeri oluşturuldu ve bu polimer zincir sayesinde radikal yoğunluğunu, dolayısıyla pildeki yük yoğunluğunu artırmak amaçlandı. Şekil 2.12’de modeli gösterilen radikal pil örneği yüksek sıcaklığa dayanıklı, çok yüksek radikal/monomer oranına sahipti [Nakahara et al, 2002]. Polimerin ince film haline getirilebilmesi, ince, esnek ve hafif bir pil üretilmesine kapı açtı. TEMPO radikalının kararlı yapısı, üretilen pilin uzun ömürlü olmasını ve çok sayıda tekrar şarj edilebilmesini sağladı. Ayrıca, iyon alışverişi yerine elektron

transferi söz konusu olduğundan, pilin şarj edilmesi dakika mertebesinde hızlı gerçekleşti.



Şekil 2.12: Üretilen ilk radikal polimer pilin modeli.

2.4. Elektron Transferi

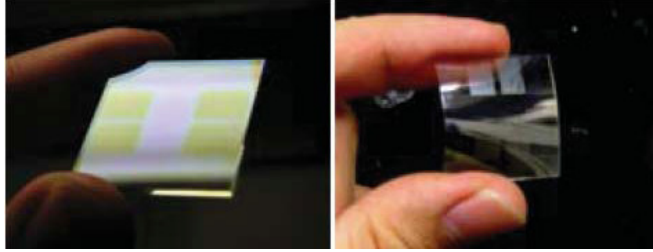
Elektron transferi, dolu ve boş olan iki kuantum durumu arasında gerçekleşir. Bir elektron, herhangi bir atomdan çok daha hafif bir parçacık olduğu için, elektron transferi de atomik hareketlerden çok daha hızlı olur. Elektron transferi esnasında herhangi yeni bir kimyasal bağ oluşmaz veya var olan bir bağ kopmaz. Bu da, elektron transferi işleminin, iyon transferinden çok daha hızlı olmasının bir sebebidir. Hatırlanacağı üzere, klasik Li-iyon pillerde redoks işlemi Li^+ iyonunun grafit ve metal-oksit tabakalar içine interkalasyonu şeklinde gerçekleşir.

2.5. Organik Radikal Pillerin Avantajları

Radikal polimer elektrotlar, ince film şeklinde üretilebilirler. Böylece, düşük hacimli ve daha önemlisi, potansiyel olarak birçok uygulama alanı olan esnek piller üretilebilecektir.

Kullanılan şarj edilebilir pillerde redoks tepkimeleri iyon alışverişine dayanmaktadır. Organik radikal polimerlerde ise bu işlem elektron transferi ile gerçekleşir. Bu da şarj edilme süresini çok azaltır.

Polimer zincir üzerine radikaller yoğun bir şekilde eklenebilmektedir. Yükseltgenme – indirgenme işlemi de çok hızlı olduğundan, organik radikal pillerde yüksek güç yoğunluklarına ulaşılır.



Şekil 2.13: İnce film halinde polimer elektrot [Suga et al, 2007].

Kararlı radikallerin kimyasal kararlılığı, radikal polimerin amorf yapısı ve iyon yerine elektron transferi reaksiyonu gibi özellikler, organik radikal elektrotun kapasitesini uzun süre korumasına sebep olur ve uzun raf ömrü sağlar. Li-iyon pillerde Li^+ katyonunun grafit tabakalar arasına interkalasyonu, bir süre sonra elektrotun periyodik yapısının (geometrik yapının) deforme olmasına sebep oluyordu. Oysa radikal polimerin böyle bir sorunu yoktur ve radikal polimer pilin uzun ömürlü olmasına başka bir katkı da budur.

Organik yapıları olmaları, dolayısıyla çok farklı moleküler yapılarla çalışmanın mümkün olması, redoks potansiyelinin (pil voltajının) ayarlanabilir özellikte olmasını da sağlayabilir [Suga et al, 2007].

Yapısında ağır metallerin bulunmayışı organik radikal polimerlere çevreci bir özellik kazandırır. Bu sayede zehirsizdirler ve doğayı tahrip edici kirliliğe neden olmazlar. Bunun yanında, hafif olmaları da mobil uygulamalar açısından çok avantajlıdır. Tüm bu özellikler, Şekil 2.13'te görüldüğü gibi, film haline getirilmiş organik radikal polimer elektrotlar üzerinde yoğun bir şekilde çalışılmasına teşvik edicidir.

3. HESAPLAMALI MALZEME MODELLEME

Elektrotların elektronik yapısındaki değişikliklerin bir pilin özelliklerini ve performansını doğrudan etkilediği bilinmektedir. Elektronik yapıyı ise atomik yapı belirlemektedir. Dolayısıyla atomik yapının optimizasyonu kaçınılmaz bir ilk adım mesabesindedir.

İlk prensiplere dayalı yöntemler kullanarak atomik yapının belirlenmesi ve buna bağlı olarak malzemelerin elektronik özelliklerinin öngörülmesi, hesaplamalı malzeme biliminin en önde gelen amaçlarındandır. Bu yönde yapılan teorik çalışmalar tarihsel gelişim de dikkate alınarak bu bölümde özetlenmiştir.

3.1. Çok Parçacıklı Sistemler

3.1.1. Genel Denklemler

Kuantum mekaniğinin temel postülalarından olan Schrödinger denklemi (1926) yayınlandıktan hemen sonra birden fazla elektron ve çekirdek içeren sistemlere de uygulanmaya başlandı. Çok parçacıklı sistemler, elektrostatik etkileşim içerisinde olan çekirdek ve elektronlardan oluşur ve sistemin Hamiltoniyeni şu şekilde ifade edilir.

$$\hat{H} = -\sum_{I=1}^P \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{2} \sum_{I \neq J}^P \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - e^2 \sum_{I=1}^P \sum_{i=1}^N \frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} \quad (3.1)$$

Burada sırasıyla iyonların ve elektronların kinetik enerjileri, iyonlar arası etkileşim, elektronlar arası etkileşim ve iyon-elektron etkileşimleri gösterilmektedir. Zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin çözümü ile sistemi ifade eden dalga fonksiyonu $\Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{x})$, dolayısıyla, sistemin bütün fiziksel özellikleri çıkartılabilir:

$$\hat{H} \Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{x}) = E_n \Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{x}) \quad , \quad \mathbf{x} \equiv (\mathbf{r}, s) \quad (3.2)$$

$$[T_N + T_e + V_{ee}(r) + V_{NN}(R) + V_{Ne}(R, r)]\Psi_n(x, R) = E_n \Psi_n(x, R) \quad (3.3)$$

E_n , n . mertebede uyarılmış sistemin toplam enerjisidir. $\mathbf{R}$ ve $\mathbf{r}$ nükleer ve elektronik koordinatları temsil ederler. Diğer bir ifadeyle, $\Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{x})$ hem iyonların, hem de elektronların bir fonksiyonudur ve bu da çözümü son derece zorlaştırır. Aslında, çok parçacıklı sistemlerin kuantum mekaniksel tam bir çözümünü elde etmek pek çok durumda imkânsızdır. Sadece, hidrojenik (tek elektronlu) atomların ve H_2^+ molekülünün analitik çözümleri mevcuttur [Kohanoff, 2006]. Ancak, dalga fonksiyonunu daha basit alt fonksiyonlara ayırmanın bir yolu bulunursa bu zorluk bir ölçüde aşılmış olunur. Ancak, Coulomb kuvvetinin karşılıklı etkileşimli doğası bu ayırmayı engeller.

Bütün bu zorluklara rağmen, atomun yapısı bazı yaklaşımlar yaparak sistemi basitleştirmeye izin verir. Meselâ, çekirdeğin elektrona göre çok daha ağır olması, elektronla aynı elektrostatik kuvvete maruz kalan çekirdeğin hareketinin ihmal edilebilmesini sağlar. Kuantum fiziğinin kurucularından Born ve Oppenheimer bu durumu kullanarak çok parçacıklı sistemlerin durum dalga fonksiyonunu çekirdeğin ve elektronların fonksiyonlarının çarpımı olacak şekilde yeniden düzenlediler.

3.1.1.1. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Bilindiği gibi, atom çekirdekleri elektronlardan 10^3 mertebesinde daha ağırdır, fakat proton ve elektronların bu muazzam kütle farkına rağmen oluşturdukları elektromanyetik etki aynıdır. Bu bilgi, çekirdeklerin elektromanyetik kuvvet altında gösterecekleri tepkinin elektronlarla kıyaslanamayacak kadar yavaş olmasını gerektirir.

Moleküler bir sistemde elektronik, nükleer titreşim ve nükleer rotasyon olmak üzere, temelde üç hareket vardır. Birinci olarak, elektronik enerji skalası iki elektronik öz durum arasındaki fark kadardır ki bu da temel durumun enerji

mertebesinde: $E_e \propto \frac{\hbar^2}{m a^2}$. Diğer hareket olan nükleer titreşimin enerji skalası ise,

kuantum harmonik salıncı yaklaşımında $E_n \propto \hbar \omega$ ile verilir. Klasik yaklaşımla bu

enerji $M\omega^2 a^2$ 'ye eşittir. Elektronik ve titreşim enerjileri kıyaslandığında $E_h = \omega^2 \hbar^2 \sqrt{m/M} E_e$ elde edilir. En zayıf enerji katkısı nükleer rotasyondan gelir ve açısal momentum cinsinden $E_r = \frac{L^2}{I}$ olarak yazılır (eylemsizlik momenti: $I=Ma^2$). Açısal momentumun seviyelerinin $\hbar$ mertebesinde kuantize olduğu kabulüyle $E_r = \frac{m}{M} E_e$ sonucu çıkar. Özetle, enerji mertebeleri arasında şu ifade geçerlidir [Born and Oppenheimer, 1927]:

$$E_r = \sqrt{\frac{m}{M}} E_h = \frac{m}{M} E_e \quad (3.4)$$

Burada m/M oranının her zaman 10^{-3} 'ten çok küçük olduğu düşünüldüğünde, sistemin pozisyonları sabitlenmiş iyonlar etrafında hareket eden elektronlardan oluştuğu, dolayısıyla elektron ve iyon dalga fonksiyonlarının toplam dalga fonksiyonu içinde ayrıştırılabileceği kabul edilir [Born and Oppenheimer, 1927].

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{x}) = \Phi(\mathbf{x}; \mathbf{R}) \Theta(\mathbf{R}) \quad (3.5)$$

Denklem 3.5'te $\Theta(\mathbf{R})$ nükleer dalga fonksiyonunu, $\Phi(\mathbf{x})$ ise $\mathbf{R}$ konumundaki iyonlara ve $\mathbf{x}$ konfigürasyonundaki elektronlara sahip bir sistemin elektronik dalga fonksiyonunu simgeler. Her $\mathbf{R}$ değerler kümesine denk gelen farklı bir elektronik Schrödinger denklemi mevcuttur. Diğer bir ifadeyle, $\Phi(\mathbf{x})$, $\mathbf{R}$ 'nin parametrik bir fonksiyonudur. Özetle, nükleer dalga fonksiyonu çok daha lokalize olduğundan, elektronların sabit iyonlar tarafından oluşturulan potansiyel içinde hareket ettiği kabul edilir. Hareketsiz kabul edilen iyonların kinetik enerjisi $T_N=0$ alınır. Konumları da sabit olduğundan, uygun bir seçimle $V_{NN}(\mathbf{R})=0$ alınabilir. Sistemin Hamiltoniyeni şöyle tanımlanır:

$$\hat{H} = T_e + V_{ee}(\mathbf{r}) + V_{Ne}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (3.6)$$

3.1.2. İlk Prensiplere Dayalı Elektronik Yapı Metotları

İlk prensiplere dayalı metotlar, teorik prensiplerden elde edilen denklemler vasıtasıyla moleküler ve katı yapıların fiziksel özelliklerini tanımlayan yöntemlerdir. “İlk prensiplere dayalı” veya “ab initio” tabirleri, çok parçacıklı sistemler için Schrödinger denklemi çözülürken deneysel verilere başvurulmadığını vurgulamak için kullanılır.

3.1.2.1. Hartree Metodu

Born-Oppenheimer yaklaşımıyla çözüme bir adım atılmış olsa da problem hâlâ yeterince basitleştirilmiş değildir. Yukarıda ifade edildiği gibi, N elektrondan birinin durumu diğer $N-1$ elektronla etkileşimlidir ve bu, bir parçacığın diğerlerinden soyutlanamayacağını gösterir. Yapılacak şey, tam bir çözümünden vazgeçip, yaklaşık bir sonucu veren yöntemler aramaktır.

Birden fazla elektron içeren sistemlerin kuantum mekaniksel problemi için ilk çözüm önerisi 1928’de Hartree’den geldi [Kohanoff, 2006]. Hartree’nin temel yaklaşımı, birden çok elektron içeren sistemlerin dalga fonksiyonunun $\Phi(r)$, tek-elektron dalga fonksiyonlarının $\varphi_i(r_i)$ çarpımı şeklinde yazılabileceği idi.

$$\Phi(r) = \prod_{i=1}^N \varphi_i(r_i) \quad (3.7)$$

Burada kullanılan $\varphi_i(r_i)$ fonksiyonlarına “baz dalga fonksiyonları seti” denir. Hartree yaklaşımı, bir elektronun kendinden başka $N-1$ elektronun oluşturduğu ortalama bir potansiyel içinde, hareket ettiğini varsayar. Böylece, bütün elektron-elektron etkileşimleri, sabit, ortalama bir potansiyel içinde hapsedilmiş olur. Kısaca, bir elektrona etki eden bütün etkileşimler, etkin potansiyel adında bir terim altında toplanır.

$$V_{eff}(\mathbf{R}, \mathbf{r}_i) = V_{ext}(\mathbf{R}, \mathbf{r}_i) + \int \sum_{j \neq i}^N \frac{|\varphi_j(\mathbf{r}_j)|^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} d^3 \mathbf{r}_j \quad (3.8)$$

Denklemden V_{ext} iyonlar ve -varsa- diğer dış elektrik alan kaynaklarının elektronlar üzerindeki etkisini, ikinci terim ise elektron-elektron etkileşimini temsil eder. Böylece, i. elektronun Hamiltonyeni şu şekilde tanımlanır.

$$\hat{h}_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{eff}^{(i)}(\mathbf{R}, \mathbf{r}_i) \quad (3.9)$$

Bu noktada, tekrar Schrödinger denklemi (denklem 3.2) çözümüne dönebiliriz. Hamiltonyen (denklem 3.1) her elektrona ait kinetik enerji ve etkin potansiyel operatörleri toplamı olarak yazılır. Sistemin dalga fonksiyonu tek-elektron dalga fonksiyonları çarpımı şeklinde (denklem 3.7) yazılır ve Schrödinger denkleminin özdeğeri sistemin enerjisini verir.

$$\begin{aligned} \hat{H}\Phi &= \hat{H}\varphi_1\varphi_2\ldots\varphi_N = \sum_i^N \hat{h}_i\varphi_1\varphi_2\ldots\varphi_N \\ &= (\hat{h}_1\varphi_1)\varphi_2\ldots\varphi_N + \varphi_1(\hat{h}_2\varphi_2)\ldots\varphi_N + \ldots + \varphi_1\varphi_2\ldots(\hat{h}_N\varphi_N) \\ &= (\varepsilon_1\varphi_1)\varphi_2\ldots\varphi_N + (\varepsilon_2\varphi_2)\varphi_1\ldots\varphi_N + \ldots + \varphi_1\varphi_2\ldots(\varepsilon_N\varphi_N) \\ &= \sum_i^N \varepsilon_i(\varphi_1\varphi_2\ldots\varphi_N) = \sum_i^N \varepsilon_i\Phi = E\Phi \end{aligned} \quad (3.10)$$

Böylece, çok parçacıklı sistem problemi, “Öz-uyumlu Alan” (SCF: Self-Consistent Field) adında bir ortalama alan kullanılarak tek parçacık problemine dönüştürülür. Denklem 3.8’in sağ tarafındaki ikinci ifade, i. elektrona etkiyen, diğer elektronların yük dağılımı tarafından oluşan klasik elektrostatik potansiyeldir ve sadece diğer elektronlara değil, dolaylı olarak elektronun kendi konumuna da bağlıdır. Çünkü diğer elektronların hareketi, i. elektronun hareketinden de etkilenmektedir. Bu yüzden “self-consistent” (öz-uyumlu) ismi seçilmiştir. $|\varphi_j(\mathbf{r}_j)|^2$ ifadesi j. elektronun uzaydaki konumuna bağlı olasılık yoğunluğudur.

Bilindiği gibi, kuantum mekaniğinde dalga fonksiyonu $\varphi(r)$ tek başına fiziksel bir anlam ifade etmez; ancak, dalga fonksiyonunun karesi $\varphi^* \varphi = |\varphi(r)|^2$ parçacığın $\mathbf{r}$ konumunda bulunma olasılığını ifade eder. Bütün uzay üzerinden integral alındığında da bir elektronun toplam yükü elde edilir. Kısaca, $|\varphi_j(\mathbf{r}_j)|^2$ ifadesine olasılık yoğunluğu $\{\rho_i(\mathbf{r}) = \varphi^*(\mathbf{r})\varphi(\mathbf{r})\}$ denebilir. N elektron sayısı olmak üzere:

$$N = \sum_i \int \rho_i d^3 r \quad (3.11)$$

şeklinde ifade edilir. Dolayısıyla, denklem 3.8'in sağ tarafındaki elektron-elektron potansiyeli, elektronlar arası potansiyel enerji ($q_i q_j / |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$) değerini verir. Denklem 3.10 her bir elektronun zamandan bağımsız Schrödinger denklemini ifade eder ve her elektron için ayrı bir denklem çözümü sonucunda elektronlara ait ε_i enerji özdeğerleri hesaplanır.

$$\varepsilon_i = \langle \varphi_i(\mathbf{r}_i) | \hat{h}_i | \varphi_i(\mathbf{r}_i) \rangle \quad (3.12)$$

Fakat burada karşılıklı olan elektron-elektron etkileşimlerini hesaplarırken aynı etkiler ikişer kez sayılmış oldu. Tekrarlar çıkarıldıktan sonra Hartree enerjisi olarak tanımlanan ifade elde edilir.

$$E_{Hartree} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \left[\sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \int \frac{|\varphi_j(\mathbf{r}_j)|^2 |\varphi_i(\mathbf{r}_i)|^2}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|} d^3 r_i d^3 r_j \right] \quad (3.13)$$

Toplam enerjideki -1/2'li terim, etkin potansiyel yazılırken iki kez sayılan değerleri çıkarmak içindir.

Toplam enerjii bulmak için **varyasyonel prensibi** kullanılır. Varyasyonel prensibine göre, herhangi bir normalize dalga fonksiyonu kümesi (baz seti) seçilerek denklem 3.8'deki etkin potansiyel hesaplanır. Daha sonra, hesaplanan etkin potansiyel denklem 3.12'de kullanılarak enerji özdeğerleri hesaplanır. Bu

özdeşlere denk gelen özvektörler, yeni dalga fonksiyonları olarak etkin potansiyelin tekrar hesaplanmasında kullanılır. Bu işlem, her bir adımda kullanılan ilk dalga fonksiyonu ile sonuçta elde edilen dalga fonksiyonları belli bir hata payı içinde yakınsayana kadar devam eder. Kuantum mekaniğinin bir prensibi olarak, kuantize enerji seviyelerinin alabileceği bir minimum değerin varlığı, hesaplar sonucunda bu minimuma, yani E_0 temel durum enerjisine yakınsamayı gerektirir. Sonuçta, bulunan her enerji özdeğeri, temel durum enerjisinden büyük veya ona eşit olacaktır.

3.1.2.2. Varyasyonel Prensibi

Herhangi normalize bir dalga fonksiyonuna karşılık gelen enerjinin beklenen değeri şu şekilde ifade edilir:

$$E = \langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle \quad (3.14)$$

Keyfi olarak seçilen bir dalga fonksiyonuna ait enerji değeri her zaman için temel seviye enerji değerinden büyüktür.

$$\langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle - \langle \varphi | \hat{H}_0 | \varphi \rangle = E - E_0 \geq 0 \quad (3.15)$$

Yukarıda bahsedilen iterasyon sonucunda E_0 değerine maksimum yakınsayan değer Hartree Enerjisidir.

$$E_{Hartree} = \langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle \geq E_0 \quad (3.16)$$

Hartree metodu tek elektronlu atomlar ve bozonlar için oldukça iyi sonuçlar verir ama elektronlar Pauli dışarlama ilkesiyle sınırlandırıldıkları için $\Phi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ fonksiyonunun antisimetrik olması gerekir. Fakat denklem 3.7'de $\varphi_i(r_i)$ çarpanlarının yerleri değiştiğinde toplam elektronik dalga fonksiyonunda bir değişimin olmadığı görülüyor. Bu da Hartree'nin dalga fonksiyonu tanımlarken yaptığı kabulün eksik olduğunu gösterir.

3.1.2.3. Hartree-Fock Metodu

Fermiyonların doğası gereği, iki elektron yer değiştirdiğinde sistemin dalga fonksiyonunun işareti değişir. Bu durumda $\Phi(\mathbf{r})$ 'yi Pauli prensibini içerecek şekilde yeniden tanımlamak gerekir.

$$\Phi(\mathbf{x}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{bmatrix} \varphi_1(x_1) & \varphi_2(x_1) & \dots & \varphi_N(x_1) \\ \varphi_1(x_2) & \varphi_2(x_2) & \dots & \varphi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(x_N) & \varphi_2(x_N) & \dots & \varphi_N(x_N) \end{bmatrix} \quad (3.17)$$

Burada unutulmaması gereken önemli bir nokta da, bütün $\varphi_i(x_i)$ fonksiyonlarının lineer bağımsız, ortonormal spin orbitaller setini oluşturduğudur.

$$\langle \varphi_i(x_i) | \varphi_j(x_j) \rangle = \delta_{ij} \quad (3.18)$$

Görüldüğü gibi bu denklemde spin koordinatlarını da içeren $\mathbf{x}=(\mathbf{r},s)$ değişkeni kullanılmıştır. N elektronun N! permütasyonu olduğundan, Slater determinanı [Slater, 1950] olarak adlandırılan bu ifade, içinde N! tane toplam içerecektir. $1/\sqrt{N!}$ terimi normalizasyonu sağlamak için eklenmiştir. Slater determinantının özellikleri şunlardır: Her elektronun her bir orbitalde gözlemlenebileceği farz edilmiştir ki bu durum kuantum fiziğinde parçacıkların ayırt edilemezlik ilkesiyle ilgilidir. Ayrıca, konumların değiş-tokuşu söz konusu olduğunda dikkate alınması gereken durumdur: Slater determinanı içinde herhangi iki elemanın koordinatları yer değiştirdiğinde determinantın işareti de değişmiş olacaktır (antisimetri özelliği).

Hartree metodunda olduğu gibi, işlemler takip edilirse sistemin toplam enerjisi şu şekilde elde edilir:

$$E_{HF} = E_H - \frac{\varphi_i^*(x_i) \varphi_j^*(x_j) \varphi_i(x_j) \varphi_j(x_i)}{|x_j - x_i|} \quad (3.19)$$

Son terim değiş-tokuş enerjisi (E_x) olarak adlandırılır; i. ve j. elektronların spinleri farklı ise $E_x=0$, spinler aynı ise $E_x > 0$ 'dır. Özetle, spinleri aynı olan iki elektronun, Pauli ilkesi gereği, konumları birbirinden farklı olacak ve bu da elektronik sistemin Coulomb enerjisinde bir azalmaya sebep olacaktır [Payne, 1992].

$$E_{HF} = E_H - E_x \quad (3.20)$$

Gerçek dalga fonksiyonu iki orbitalin çarpımından ibaret değildir, daha çok bu iki değişkenin eşzamanlı etkileşiminin karmaşık bir fonksiyonudur [Burke, 2007]. Hartree-Fock metodu temel durum enerjisini (E_0) genellikle % 0.5 hata payıyla verir [Dahl, 2001]. Gerçek sistemlerde elektronların hareketi, HF yönteminde tanımlanan etkin potansiyeldeki ortalama alandan daha karmaşık etkileşimlidir. Bu yüzden E_0 ile Hartree-Fock enerjisi arasındaki farka korelasyon enerjisi (E_C) denir.

$$E_C = E_0 - E_{HF} \quad (3.21)$$

HF yöntemiyle yapılan kristal yapı hesapları çok geniş bant aralığı, çok dar bant genişliği verir [Cramer, 2004]. Ayrıca, değiş-tokuş potansiyeli lokalize olmadığından HF yöntemiyle problem çözümleri hem çok uzun sürmekte, hem de elektronlar arasındaki korelasyon ihmal edilmektedir. Çünkü HF dalga fonksiyonu tek-elektron dalga fonksiyonlarıyla elde edilebilecek en iyi determinanı verdiğiinden, korelasyon enerjisini işin içine dâhil etmek için birden fazla Slater determinanı veya antisimetrik dalga fonksiyonu kullanmak gerekecektir [Kohanoff, 2006]. Doğal olarak, sonuca ulaşmak daha uzun sürecektir. Örnek vermek gerekirse, sadece bir CO_2 molekülü için elektronik dalga fonksiyonu 72 uzay koordinatı ve 24 spin koordinatına bağlıdır. HF yönteminin, korelasyonu da göz önünde bulunduran geliştirilmiş versiyonları bulunsa da, hesap zamanındaki olağanüstü artış bu yöntemi kullanışsız yapar. Bu yüzden, elektronik yapı hesaplamalarında sıklıkla “Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (Density Functional Theory, DFT)” tercih edilmektedir.

3.1.3. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT)

Yoğunluk fonksiyoneli teorisinde, çok parçacıklı sistemlerin temel değişkeni olarak elektron yoğunluğu kullanılır. DFT yöntemi, herhangi bir etkileşimli sistem problemine -HF yöntemlerinde olduğu gibi- çözümü çok daha kolay olan etkileşimsiz sistem yaklaşımı getirir. Farklı olarak, sistemin elektronik özellikleri, bir fonksiyonun fonksiyonu olarak ifade edilen fonksiyoneller ile tanımlanır. Konuma bağlı yoğunluk fonksiyonu, sistemi tanımlayan fonksiyonelin bir değişkenidir.

$$E = E [\rho(r)] \quad (3.22)$$

3.1.3.1. Thomas-Fermi-Dirac Yaklaşımı

Hartree-Fock yöntemlerinin geliştirildiği aynı yıllarda Thomas (1927) ve Fermi (1928) birbirlerinden bağımsız olarak farklı bir yöntem geliştirdiler [Kohanoff, 2006]. Eğer sistemdeki elektron sayısı çok fazlaysa -ki pratikte hep öyledir- sistemi istatistiksel argümanlarla betimlemenin daha uygun olacağını düşündüler [Springborg, 2000]. Elektron yoğunluğu ρ 'yu, birim hacme düşen elektron sayısı olarak tanımlayıp, $N \gg 1$ için ρ 'yu konumun bir fonksiyonu $\rho = \rho(r)$, olarak elde etmek mümkündür. Elektronların klasik parçacıklar gibi uzaysal koordinatlara sahip olduğu varsayılarak yoğunluk tanımı yapıldığı için bahsedilen tanımlamaya yarı-klasik yaklaşım da denir. Fakat sistemin enerjisini elektronun yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak tanımlamak gerektiğinde, bu yarı klasik yaklaşım en kestirme yoldur [Cramer, 2004].

Elektron yoğunluğu ile noktasal yük olarak ele alınan çekirdekler arasındaki potansiyel enerji:

$$V_{ne}[\rho(r)] = \sum_{I=1}^P \int \frac{Z_I}{|r - r_I|} \rho(r) d^3(r) \quad (3.23)$$

ve iki farklı noktadaki elektron yoğunlukları arasındaki potansiyel enerji:

$$V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d^3(\mathbf{r}_1) d^3(\mathbf{r}_2) \quad (3.24)$$

olarak yazılır. Denklem 3.23 ve 3.24 sadece Coulomb etkileşimlerini ifade etmektedir. Kinetik ve değiştokuş-korelasyon enerjilerini oluşturmak için Thomas ve Fermi problem çözerken homojen elektron gazı çözümünden faydalandılar. Çünkü o günlerde homojen elektron gazı için Schrödinger denklemleri oldukça iyi biliniyordu. Homojen olmayan sistemler için E_α şöyle tanımlandı:

$$E_\alpha[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_\alpha[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (3.25)$$

Burada α (kinetik, değiştokuş, korelasyon) katkılarının lokal ϵ_α enerji yoğunluğunun tüm uzay üzerinden integrali alınmaktadır. Köşeli parantezler, enerjinin ve enerji yoğunluğunun, elektron yoğunluğu fonksiyonuna bağlı birer fonksiyonel olduğunu gösterir.

Böylece, yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) ilk defa kullanılmış oldu. LDA yöntemi, tıpkı homojen elektron dağılımında olduğu gibi, katı yapılarda da her noktada aynı elektron yoğunluğu olduğu varsayımına dayanır. Bu yöntemden daha sonra ayrıntılı bahsedilecektir.

Kinetik enerji ifadesi, homojen elektron gazı için Thomas – Fermi tarafından şöyle elde edildi [Kohanoff, 2006]:

$$T = \frac{3}{5} \rho \epsilon_F \quad (3.26)$$

Elektron yoğunluğu da Fermi seviyesine bağlı olarak çıkmaktadır [Kittel, 2005]:

$$\rho = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \epsilon_F^{3/2} \quad (3.27)$$

Sonuçta, kinetik enerji elektron yoğunluğunun bir fonksiyoneli olarak hesaplanır [Cramer, 2004]:

$$T[\rho(r)] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho(r)^{5/3} d^3(r) \quad (3.28)$$

Böylece, sistemin Hamiltonyeninin kinetik ve potansiyel enerji kısımları tamamlanmış oldu. Dirac (1930) ve Slater (1951) eksik kalan değiş-tokuş potansiyelini [Cramer, 2004], Wigner de (1938) korelasyonu ekleyerek [Kohanoff, 2006] enerji fonksiyoneli tamamladılar.

$$E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] + V_{ne}[\rho(r)] + E_x[\rho(r)] + E_c[\rho(r)] \quad (3.29)$$

Enerji fonksiyoneli tamamlandıktan sonra, yine varyasyonel prensibiyle enerjiyi minimum yapan yoğunluk değeri bulunur. Enerji bir fonksiyona bağlı olduğu için, minimum enerjiyi sağlayan yoğunluğun herhangi bir varyasyonu çözümü verir. Dolayısıyla, homojen bir elektron dağılımı kullanarak çözüme gitmek çok daha kolay olur. Minimizasyon yapılırken gerekli şart, yoğunluğun tüm uzayda alınan integralinin toplam yükü vermesi gerektiğidir.

$$N = \int_{r=0}^{\infty} \rho(r) d^3(r) \quad (3.30)$$

Her şeye rağmen, enerjiyi bir tek değişken cinsinden yazma fikri o zamanlar için sezgisel bir yaklaşım olarak vardı. Problemin sağlam matematiksel kaideler üzerine inşa edilmesi için yaklaşık 30 yıl beklemek gerekti.

3.1.3.2. Hohenberg-Kohn Teoremleri

Hohenberg ve Kohn, 1964'te yayınladıkları çalışmalarıyla önceki fikirleri formüle ederek iki teorem geliştirdiler. Bilindiği gibi bir elektronik sistemin Hamiltonyeni, elektronların kinetik enerjilerine, elektronlar arası etkileşime ve dış potansiyele bağlıdır.

Birinci teoreme göre, temel durumu tanımlayan tek bir dış potansiyel $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ vardır. Bu potansiyel, elektron yoğunluğu $\rho(\mathbf{r})$ 'nin bir fonksiyoneliidir. Dolayısıyla, $\rho(\mathbf{r})$, $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ 'yi tanımlarken aynı zamanda $\Phi(\mathbf{r})$ 'yi de tanımlar.

İkinci teorem ise temel duruma ait $\rho_0(\mathbf{r})$ 'ın nasıl bulunacağını söyler. Belli bir $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ için hesaplanan toplam enerji $E[\rho]$ 'yi minimize eden yoğunluk değeri, $\rho_0[\mathbf{r}]$ 'dir.

Birinci teoremin ispatı için, aynı elektron yoğunluğuna ait iki farklı dış potansiyel olduğu varsayalım. Bu durumda iki Hamiltonyen ve bunlara ait iki farklı temel durum enerji ve dalga fonksiyonları bulunur.

$$\hat{H}^{(1)} = T + V_{ee} + V_{\text{ext}}^{(1)} \quad E_0^{(1)} = \langle \Phi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Phi^{(1)} \rangle \quad (3.31)$$

$$\hat{H}^{(2)} = T + V_{ee} + V_{\text{ext}}^{(2)} \quad E_0^{(2)} = \langle \Phi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \Phi^{(2)} \rangle \quad (3.32)$$

Farklı temel durumlara ait dalga fonksiyonlarının da farklı olması gerekir: $\Phi^{(1)} \neq \Phi^{(2)}$. Bir Hamiltonyen için minimum enerjiyi veren dalga fonksiyonundan başka bir fonksiyon kullanılırsa bulunan sonuç, minimum enerjiden mutlaka büyük olacaktır.

$$\begin{aligned} E_0^{(2)} &< \langle \Phi^{(1)} | \hat{H}^{(2)} | \Phi^{(1)} \rangle = \langle \Phi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Phi^{(1)} \rangle + \langle \Phi^{(1)} | \hat{H}^{(2)} - \hat{H}^{(1)} | \Phi^{(1)} \rangle \\ &= E_0^{(1)} + \int (V_{\text{ext}}^{(2)} - V_{\text{ext}}^{(1)}) \rho(r) d(r) \end{aligned} \quad (3.33)$$

$$\begin{aligned} E_0^{(1)} &< \langle \Phi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Phi^{(2)} \rangle = \langle \Phi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \Phi^{(2)} \rangle + \langle \Phi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} - \hat{H}^{(2)} | \Phi^{(2)} \rangle \\ &= E_0^{(2)} + \int (V_{\text{ext}}^{(1)} - V_{\text{ext}}^{(2)}) \rho(r) d(r) \\ &= E_0^{(2)} - \int (V_{\text{ext}}^{(2)} - V_{\text{ext}}^{(1)}) \rho(r) d(r) \end{aligned} \quad (3.34)$$

Denklem 3.33 ve 3.34 toplandığında elde edilen ifade anlamsızdır. Denklem 3.35 elde edilir ki geçerliliği olmayan bir eşitsizliktir. Dolayısıyla, aynı yoğunluğu temsil eden iki farklı potansiyel bulunamaz.

$$E_0^{(1)} + E_0^{(2)} < E_0^{(1)} + E_0^{(2)} \quad (3.35)$$

İkinci teorem ise, minimum enerjiye tekabül eden yoğunluk fonksiyonelinin varyasyonel yöntemle bulunabileceğini gösterir. Yoğunluk fonksiyonunun varyasyonlarına göre enerjinin sahip olduğu minimum değer, temel seviyedeki yoğunluk varyasyonuna aittir.

$$\begin{aligned} E[\rho(\mathbf{r})] &= \langle \Phi | T + V_{ee} | \Phi \rangle + \int \rho(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \\ E_0 &= E_0[\rho_0(\mathbf{r})] = \min\{E[\rho(\mathbf{r})]\} \\ E[\rho(\mathbf{r})] &> E_0[\rho_0(\mathbf{r})] \\ \left. \frac{\partial E[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \right|_{\rho_0(\mathbf{r})} &= 0 \end{aligned} \quad (3.36)$$

Bütün bu bilgilere ek olarak, temel enerji seviyesinin çok hassas bir şekilde hesaplanması gerektiğinden de bahsetmek gerekir. Çünkü DFT yöntemiyle hesaplanan enerji değerleri kullanılarak atomlar üzerine etki eden kuvvetler elde edilir. Bir atomun üzerindeki net kuvvet sıfır oluncaya, yani sistem kararlı hale gelinceye kadar iterasyon devam eder. Atomlar üzerindeki net elektronik kuvvet (Hellmann-Feynman kuvvetleri) ise, sistemin temel seviye Hamiltonyeninin gradyanıyla bulunur.

$$\begin{aligned} \vec{F} &= \nabla E_0(\mathbf{R}) = \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \langle \Phi_0(\mathbf{R}) | H(\mathbf{R}) | \Phi_0(\mathbf{R}) \rangle \\ &= \langle \Phi_0 | \nabla H(\mathbf{R}) | \Phi_0 \rangle \end{aligned} \quad (3.37)$$

Bu noktada, temel enerji seviyesinin çok iyi tanımlanması gerektiği ortaya çıkıyor. Çünkü toplam enerji hesabında küçük bir hata, kuvvet hesabında daha büyük hatalara yol açmaktadır.

3.1.3.3. Kohn-Sham Metodu

Yukarıda anlatılan bütün teorik bilgiler ve ispatlar cesaret verici olmalarına rağmen, hâlâ bir yoğunluk fonksiyonelinin pratikte nasıl oluşturulacağını göstermemektedirler. Başka bir ifadeyle, genel bir fonksiyonel yaklaşımının nasıl olacağı pratikte belirsizdi. Kohn-Sham teoremi, daha önce de bahsi geçen Thomas-Fermi metodundaki kinetik enerjinin nasıl tanımlanacağını anlatır [Koch and Holthausen, 2001]. Toplam enerji fonksiyoneli tekrar ele alalım:

$$E[\rho] = T[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int V(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \quad (3.38)$$

Denklemdaki Hartree terimi olarak adlandırılan $E_H[\rho]$, klasik elektron-elektron etkileşimi, $V(\mathbf{r})$ de dış potansiyeldir ve tam olarak hesaplanabilir. Kinetik enerji $T[\rho]$ ve değiş tokuş-korelasyon enerjisi $E_{xc}[\rho]$ ise bilinmemektedir. LDA yaklaşımında bu fonksiyoneller, sistemin elektron yoğunluğuna eşdeğer bir yoğunluğa sahip homojen bir elektron gazının fonksiyonelleri gibi kabul edilir. Etkileşimsiz tek-elektron orbitalleri ile yoğunluk fonksiyoneli aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (3.39)$$

Daha sonra, kinetik enerji terimi, bu etkileşimsiz tek-elektron orbitalleri cinsinden tanımlanır:

$$T[\rho] = \sum_i \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \phi_i(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (3.40)$$

Varyasyonel yöntem kullanılarak optimum tek-elektron orbitalleri de tanımlanır:

$$\frac{\partial E[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \phi_i(\mathbf{r})} = 0 \quad (3.41)$$

$E_{xc}[\rho]$ ise $\rho(\mathbf{r})$ yoğunluklu homojen elektron gazındaki bir elektronun değiş tokuş-korelasyon enerjisi olan $\epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ cinsinden tanımlanır [Koch and Holthausen,2001]

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r} \quad (3.42)$$

Schrödinger denklemini yazarken kullanılacak potansiyeli de tanımlamak gerekir:

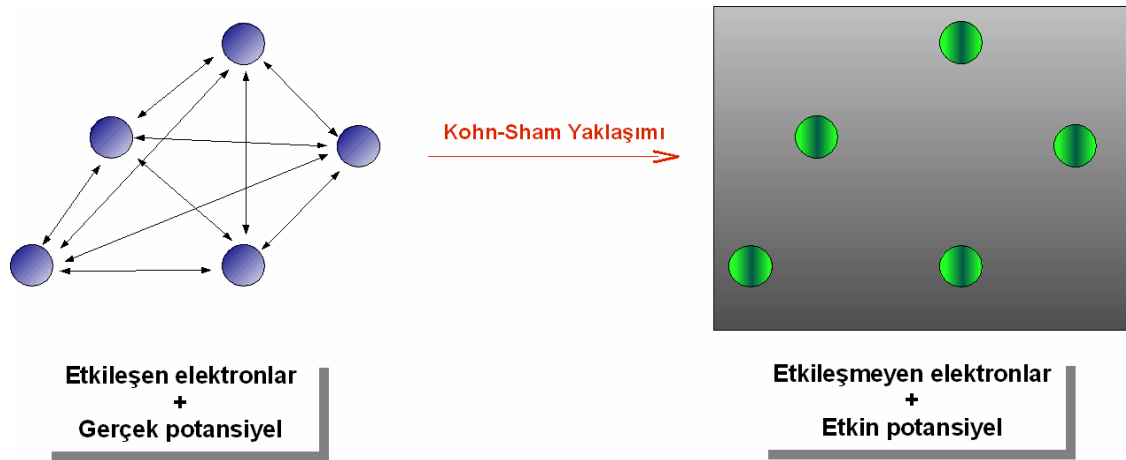
$$\mu_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})} = \frac{\partial \{\rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]\}}{\partial \rho(\mathbf{r})} \quad (3.43)$$

Böylece, Kohn-Sham denklemleri oluşturulur:

$$\left\{ \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' + \mu_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \right\} \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (3.44)$$

$V_{eff}(\mathbf{r})$

Denklem 3.39, 3.43 ve 3.44 Kohn-Sham denklemleri olarak bilinir. Şekil 3.1 etkin potansiyelin nasıl oluşturulduğuna dair bir fikir vermektedir.



Şekil 3.1: Kohn-Sham yaklaşımında, etkileşim halindeki elektronların oluşturduğu gerçek potansiyele eşdeğer olan etkin potansiyel ve birbirinden bağımsız elektronlar vardır.

Pratikte, Kon-Sham denklemleri seçilmiş baz setlerinden oluşan orbital fonksiyonlarının iterasyon yoluyla minimum enerjiyi verecek değere yakınsaması şeklinde çözülür. Baz setlerinin seçilme tarzı değişiklik gösterir ve halen geliştirilmeye devam eden bir araştırma alanıdır. Atomun çekirdeğini, çekirdeğe çok yakın elektronların ve çekirdeğin bir bütünü gibi kabul eden pseudopotansiyeller kullanıldığı gibi, bütün elektronları hesaba katan potansiyeller de baz setleri oluştururken kullanılabilir [Hafner, 2007].

3.1.3.4. Değiş tokuş – Korelasyon Fonksiyonelleri

Değiş tokuş-korelasyon fonksiyoneli, DFT yaklaşımının başarısında kilit rol oynar. Değiş tokuş-korelasyon fonksiyoneli, denklem 3.43'te gösterildiği gibi, değiş tokuş-korelasyon enerjisinin, elektron yoğunluğuna göre fonksiyonel türevidir. Fonksiyonel türev işlemlerinin tipik özelliğinden kaynaklanan bir durum vardır. O da, potansiyelin elektron yoğunluğunun sadece değerine değil, aynı zamanda gradyanına da bağlı olduğudur.

Özetle, potansiyelin değeri, $\mathbf{r}$ noktasındaki yoğunluğun değerine ve $\mathbf{r}$ noktası etrafındaki yoğunluk değişimine bağlıdır.

$$\mu_{xc} \sim \rho[\mathbf{r}] , \nabla\rho[\mathbf{r}] , \nabla(\nabla\rho[\mathbf{r}]) , \quad (3.45)$$

Pratikte, kullanılan fonksiyoneller sadece yerel yoğunluğa bağlı olarak alınabildiği gibi, gradyanta bağlı olarak da hesaplanan fonksiyoneller vardır.

Perdew, değiş tokuş-korelasyon fonksiyonelleri için bir hiyerarşik adlandırma önerdi [Perdew et al, 2001]. Bu basamağın en altında, “Lokal Yoğunluk Yaklaşımı” (LDA) vardır. LDA’de konuma bağlı değiş tokuş-korelasyon enerjisi ($E_{xc}[n(\mathbf{r})]$) homojen elektron gazıyla aynı yoğunluğa sahip kabul edilir.

$$E_{xc}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \epsilon_{xc}[n(\vec{r})] d^3r \quad (3.46)$$

LDA yöntemi homojen elektron dağılımı için tam olarak doğru olduğu için, elektron yoğunluğunun çok hızlı değişmediği sistemlerde (katılar, özellikle metaller gibi) iyi sonuçlar verir.

LDA yönteminin bir adım ötesinde “Genelleştirilmiş Gradyant Yaklaşımı” (GGA) bulunur. Burada E_{xc} yazılırken fonksiyonel’in, elektron yoğunluğunun lokal gradyantına $|\nabla n(\vec{r})|$, bağıllığı eklenir.

$$E_{xc}[n(\vec{r})] = \int f[n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})] d^3r \quad (3.47)$$

Literatürde pek çok farklı GGA formu geliştirilmiştir. Bilinen bazı sabitler kullanarak parametresiz fonksiyoneller geliştirildiği gibi, ampirik parametrizasyonlar kullanarak geliştirilen fonksiyoneller de vardır. Değiş tokuş enerjisinin kesin olarak alındığı HF yöntemiyle DFT yönteminin karıştırılıp DFT için korelasyon fonksiyonelinin tanımlandığı hibrit fonksiyoneller de sıkça kullanılmaktadır [Hafner, 2007].

3.1.3.5. Bant Yapısı ve Brillouin Bölgesi Örnekleme

Gerçekte bir maddedeki atom sayısı Avogadro sayısı mertebesindedir. Modelleme yapmak imkansız gibi görünse de, fizikte incelenen sistemlerin pek çoğu (örneğin yüzeyler veya kristaller) periyodik yapıdadırlar. Bu tür maddelerin karakterizasyonu için minimum periyodik yapıyı incelemek yeterli olmaktadır. Polimerler de süperhücre hesaplamaları sayesinde aynı şekilde incelenebilmektedir. Periyodik yapılar ve süperhücreler birim hücrenin boyutlarını ve tekrarlayanın yönlerini belirten örgü vektörleri ($\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$) ile tanımlanmaktadır.

Periyodik bir yapıdaki elektronu temsil eden dalga fonksiyonu, periyodik bir potansiyel içinde ve öteleme simetrisine sahip bir formda yazılmalıdır. Bloch Teoremine göre dalga fonksiyonu:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (3.48)$$

şeklinde yazılır. Potansiyelin periyodik olma koşulu da:

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{a}_i) \quad (3.49)$$

denklemleriyle sağlanır. Örgü vektörü kadar ötelendiğinde dalga fonksiyonu şu şekli alır:

$$\begin{aligned} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{a}_i) &= e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{a}_i)} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{a}_i) \\ &= e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \\ &= e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (3.50)$$

Böylece imajiner kısım yok olacağından, dalga fonksiyonunun ötelenmesi sonucunda olasılık yoğunluğu değişmeyecektir.

$$|\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 = |\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{a}_i)|^2 \quad (3.51)$$

Denklemleriye bakıldığında zaman $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i} = 1$ şartını sağlayan bir $\mathbf{k}$ vektör kümesi olduğu görülür. Gerçek uzayda $\mathbf{a}_i$ vektörlerine benzer şekilde $(\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3,)$ vektörleri ters örgüde birim hücrelerini tanımlar.

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (3.52)$$

Ters örgü denmesinin sebebi, $\mathbf{b}_i$ vektörlerinin biriminin reel uzay vektörlerinininkinin tersi olmasıdır.

$$\mathbf{k} = x_1 \mathbf{b}_1 + x_2 \mathbf{b}_2 + x_3 \mathbf{b}_3 \quad (3.53)$$

Brillouin bölgesi, $\mathbf{b}_i$ vektörlerinin tanımladığı bölgeye denir ve $\mathbf{k}$ uzayında kapladığı hacim şu şekilde verilir:

$$\Omega = \mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3) \quad (3.54)$$

Bloch dalga fonksiyonları için Schrödinger dalga denklemi çözüldüğünde Brillouin bölgesinde farklı $\mathbf{k}$ değerleri için farklı enerji seviyelerinin mümkün olduğu elde edilir. Brillouin bölgesindeki bütün $\mathbf{k}$ noktalarına denk gelen $E_{\mathbf{k}}$ enerji değerlerini grafik haline getirdiğimizde materyalin bant yapısını elde ederiz. Brillouin bölgesinde sonsuz sayıda $\mathbf{k}$ noktası mevcuttur ve pratikte böyle bir hesap yapmak olanaksızdır. Fakat $\mathbf{k}$ noktalarının taşıdığı bilgi birbirlerine çok yakındır [Kohanoff, 2006] ve Brillouin bölgesinde belli sayıda $\mathbf{k}$ noktasının enerji değerlerine bakıldığında bant yapısı elde edilebilir.

Bu tezde minimum enerjiyi veren geometrik yapının elde edilmesi için tek bir $\mathbf{k}$ noktasını ele alarak *a)* örgü sabitleri ve *b)* monomerlerin süperhücre içinde bağlanma açıları gibi parametreleri taramak yeterli oldu. Ancak, bant yapıları 40 $\mathbf{k}$ noktası içeren bir ızgara üzerinden elde edildi. Bu şekilde, enerji değerlerini elde etmek için belli bir sayıda $\mathbf{k}$ noktası alma işlemine “Brillouin bölgesi örnekleme” denmektedir.

3.1.4. Yarıampirik Metotlar

Yarıampirik yöntemler, Hartree-Fock formalizmine dayanır. Ancak, birçok deneysel veriden istifade edilir. Bazı yakınlaştırmalar kullanılmadan Hartree-Fock yöntemiyle çok atomlu bir sistemi çözmek oldukça zordur. Bununla birlikte, deneysel verileri kullanmak, elektron korelasyonunun katkılarını da sisteme dâhil etmiş olmak gibi bir fayda sağladığı için hesabı kolaylaştırır [Springborg, 2000].

Hartree-Fock Yöntemi özünde, bazı etkileşimler, yaklaşımlar yapılarak hesap edildiği için gerçek değerlerden uzaklaşılır. Bu kaybı telafi etmek için yarıampirik yöntemler parametrize edilir. Bu da, formasyon enerjisi, dipol momentler, iyonizasyon potansiyelleri ve geometrik değerler gibi deneysel verilere hesaptan elde edilen sonucun fit edilmesiyle olur [Cramer, 2004].

3.1.4.1. Yöntem

Yarıampirik metotlar, Hartree-Fock yönteminde kullanılan hesaplamalar yapılırken hesap zamanını azaltmak için bazı işlemlerin sonucunu doğrudan girilen verilerden alır. Parametreler olarak bilinen bu veriler, deneysel veya ilk prensiplere dayalı hesaplamalardan elde edilmiştir. Farklı yarıampirik yöntemler farklı sayıda ve nitelikte parametreler kullanır ki bu da hesabın kalitesini etkiler.

Hartree-Fock metodunda iki elektron arasındaki J_{ij} Coulomb etkileşimi ve K_{ij} değiş-tokuş etkileşimi integralleri ayrı ayrı çözülür.

$$\begin{aligned} J_{ij} &= \left\langle \phi_i(1)\phi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_i(1)\phi_j(2) \right\rangle \\ K_{ij} &= \left\langle \phi_i(1)\phi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_i(2)\phi_j(1) \right\rangle \end{aligned} \quad (3.55)$$

Yarıampirik yöntemlerde bu integraller ya ihmal edilir, ya da parametrize edilir ve sadece değerlik elektronları dikkate alınır. Bu durumda Hamiltonyen operatörü şu şekli alır:

$$\hat{H}_{val} = \sum_{i=1}^{N_v} \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V(i) \right) + \sum_{i=1}^{N_v-1} \sum_{j=i+1}^{N_v} \frac{1}{r_{ij}} = \sum_{i=1}^{N_v} \hat{H}_{val}^{core}(i) + \sum_{i=1}^{N_v-1} \sum_{j=i+1}^{N_v} \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.56)$$

N_v toplam değerlik elektron sayısı, $V(i)$ çekirdek ve iç kabuk elektronlarının elektrik alanı içindeki i . elektronun potansiyelidir. Baz seti fonksiyonları olarak, Slater tipi orbitaller kullanılır:

$$f(r, \theta, \phi) = N r^{n-1} e^{-\xi r} Y_l^m(\theta, \phi) \quad (3.57)$$

Denklem 3.57'nin radyal kısmında N normalizasyon sabiti, n temel kuantum sayısı, r elektron ile çekirdek arasındaki mesafe, ξ çekirdeğin etkin yükü (çekirdek+içkabuk elektronları) ile ilgili sabittir. Aşağıdaki yaklaşım kullanılır:

$$\iint \frac{f_z^*(1)f_y(1)f_m^*(2)f_n(2)}{r_{12}} d^3r_1 d^3r_2 = \delta_{zy} \delta_{mn} (zy | mn) \quad (3.58)$$

Burada f_z ve f_y aynı atomda ise veya $z=y$ ise, $\delta_{zy}=1$ 'dir. Bunun dışındaki durumlarda ise $\delta_{zy}=0$ 'dır. Aynı şartlar δ_{mn} için de geçerlidir. $(zy|mn)$ notasyonu, iki elektron etkileşim integraline eşittir:

$$(zy|mn) = \iint \frac{f_z^*(1)f_y(1)f_m^*(2)f_n(2)}{r_{12}} d^3r_1 d^3r_2 \quad (3.59)$$

Kullanılan orbitallerdeki atomik parametrelerin optimize edilmiş olması gerekir. İşte bu noktada, deneysel veriler işin içine girmektedir.

3.1.4.2. Uygulama

Yarıampirik yöntemler özellikle organik moleküllerin yapısı ve reaksiyonlarını öngörmeye faydalıdır. Bu sebeple genelde yarıampirik metotlar, organik kimya hedef alınarak geliştirilir. İlk prensiplere dayalı yöntemlere nispeten molekül yapısını ve moleküler orbitalleri çok daha hızlı elde etmesi, çok fazla sayıda atom içeren organik yapılarda daha avantajlıdır. Bununla birlikte, parametrize edilmemiş atomlar içeren moleküller üzerinde bu yöntemle çalışılmaz.

Yarıampirik hesaplar ilk prensiplere dayalı hesaplardan çok daha hızlı gerçekleşir. Ama hesaplanan moleküler yapı veritabanındaki moleküllerle yeterince benzerlik taşııyorsa çıkan sonuç deneysel değerlerden büyük sapmalar gösterebilir.

3.2. Kullanılan Yazılımlar

3.2.1 MOPAC

Molecular Orbital Package (MOPAC) programı, deneysel verilerin parametre olarak kullanıldığı yarıampirik bir hesaplama yöntemine sahiptir. 1981 yılında Dewar ve Thiel'in MNDO (Modified Neglect of Differential Overlap) yöntemine dayanarak geliştirilmeye başlandı [Stewart, 2007].

MOPAC'ta da olduğu gibi, öz-uyumlu alan (SCF) teorisine dayanan yöntemler elektron korelasyon düzeltmesi içermediği için HOMO – LUMO aralığı gerçek değerlerden daha geniş çıkmaktadır [Yang et al, 2004].

Bu çalışmada Parametrik Metod 6 (PM6) olarak adlandırılan parametrizasyon kullanılmıştır [Stewart, 2007]. Bu yöntem 9000'den fazla deneysel ve ilk prensiplere dayalı hesaplardan elde edilmiş olan veri içermektedir. Veri tabanı oldukça geniş olduğundan moleküler yapıların gerçeğe çok yakın sonuçlarını vermektedir [Stewart, 2007]. Polimerler tek boyutlu kristaller olarak düşünülebileceği için, MOPAC yazılımında input dosyasına tek boyutlu periyodik sınır koşulu, “Translation Vector (öteleme vektörü)” kullanılarak eklenmiştir. Bu komut, polimerin uzandığı yönde birim hücre içindeki atomların belirtilen vektör miktarınca ötelenmesini sağlar.

Bu tezde MOPAC hesaplarında input dosyasına “PM6; CHARGE=0; GRAPHF” komutları, polimeri oluşturan monomerin atomlarının Kartezyen koordinatları ve öteleme vektörü yazıldı [Dewar and Rzepa, 1978], [Stewart,2008].

3.2.2. VASP

Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) DFT yöntemine dayanan özellikle periyodik sınır koşullarına sahip süperhücre hesaplamaları için kullanılan bir programdır. Çok elektronlu sistemlerin karmaşık Schrödinger denklemini, sadece elektron yoğunluğuna bağlı değiş tokuş-korelasyon fonksiyoneli ile tanımlanan etkin tek-elektron denklemine başarıyla indirgeyen Kohn ve meslektaşları, kuantum mekaniğinde büyük bir adım atmıştı. 1998 yılında Nobel ödülü DFT'nin temellerini geliştirdiği için Kohn'a verildi. Bu ödülü, karmaşık moleküler sistemler için DFT metoduyla hesap yapan GAUSSIAN programının geliştiricisi John Pople ile paylaştı. Bu ilk DFT tabanlı programın devamı niteliğinde olan pek çok program mevcuttur ve Georg Kresse ve meslektaşları tarafından geliştirilmekte olan VASP onlardan biridir [Kresse and Furthmüller, 1996], [Kresse and Joubert, 1999]. Bu programlar, değiş tokuş-korelasyon fonksiyonelinin tam olarak ifade edilememesinden dolayı daha önce bahsedilen LDA, GGA gibi yaklaşımlar kullanılarak oluşturulmuş fonksiyoneller kullanmaktadırlar.

Bu çalışmada yapılan VASP hesaplamalarında, moleküllerin geometrileri Genelleştirilmiş Gradyant Yaklaşımı (GGA) ile optimize edilmiştir ve Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) fonksiyonelleri kullanılmıştır [Perdew et al, 1996]. Sadece poliasetilen için, lokal yoğunluk yaklaşımı (LDA) fonksiyoneli ile GGA'yla oluşturulan PW91 [Burke et al, 1998] ve PBE fonksiyonelleri kıyaslanmıştır.

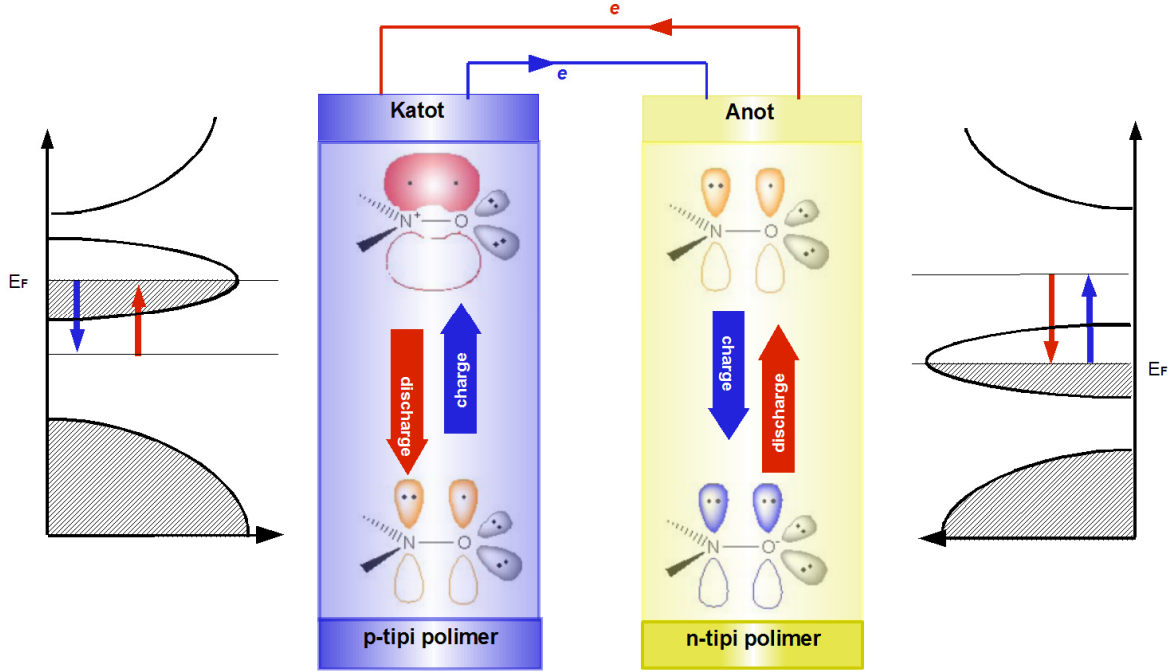
Brillouin bölgesinde polimer yapılarda tek bir k noktası (Γ -point) kullanıldı. Süperhücre olarak, polimerin uzandığı doğrultuda 4 birim hücre girildi (4x1x1 supercell). Sadece poliasetilen için, literatürdeki parametrizasyonlarla karşılaştırma yapmak amacıyla ve ideal parametrizasyonun bulunması amacıyla süperhücrede kullanılan monomer sayısı ve k noktaları sayısı değiştirilerek iyonik konumların optimizasyonları gerçekleştirildi ve bir çizelge oluşturuldu (Çizelge 4.2). Bu optimizasyon, atomların üzerindeki net kuvvetin sıfır olduğu uzaysal koordinatların bulunması amacıyla her iterasyonda atomların koordinatlarının değiştirilmesi ve istenilen yakınsama şartlarına ulaşana kadar bu işlemin devam ettirilmesidir.

Polimerlerin geometrileri elde edildikten sonra, ikinci adım olarak bant yapısını görmek için 40 k noktası ile statik hesap yapıldı. Statik hesap, atomların pozisyonlarının değiştirilmediği hesaplardır ve geometri optimizasyonu yapıldıktan sonra, bant yapısı ve durum yoğunlukları elde etmek için uygulanır.

3.3. Organik Radikal Pillerin Modellenmesi

Elektrotların elektronik yapısındaki değişikliklerin bir pilin özelliklerini ve performansını doğrudan etkilediği bilinmektedir. Organik radikal polimer elektrotların elektronik yapılarını bir sistem dahilinde incelemek amacıyla Şekil 3.2'de verilen bir model kullanılacaktır. Şekil 3.2 hem katot hem de anotun organik radikal polimerden oluştuğu durumu göstermektedir. Bu model tümüyle organik piller için elektrot tasarımına imkan sağlayacak bir çerçeve çizmektedir. Polimerlerin p-çeşit veya n-çeşit katkılamak suretiyle katot veya anot olarak kullanılması düşünülmektedir. p- ve n-çeşit radikal polimerlerin elektron durum yoğunlukları (DOS) sıra ile Şekil 3.2'nin sol ve sağ kısımlarında, şematik olarak çizilmiştir. Organik radikal pilin dolma ve boşalma süreçleri DOS grafiklerinde nitroksit

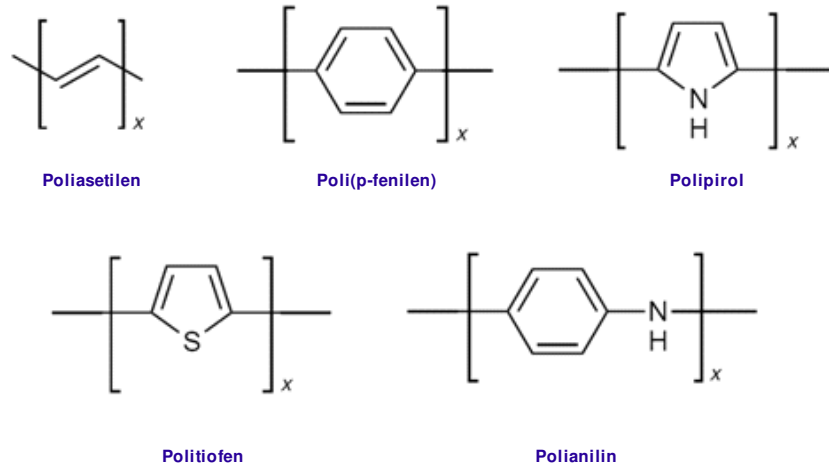
radikalinin eşlenmemiş elektronunun doldurduğu SOMO seviyesinin dolması ve boşalması olarak izah edilebilmektedir. Şarj (desarj) esnasında katot tarafındaki SOMO durumu elektron verirken (alırken) anot tarafındaki SOMO durumu elektron almaktadır (vermektedir). Bu model vasıtasıyla bu tez kapsamında hesaplanılan DOS grafikleri karşılaştırılacak ve yeni elektrot arayışlarına yön verilecektir.



Şekil 3.2: Organik Radikal Pil Modeli

4. BULGULAR

Bu tezde, literatürde en sık karşılaşılan elektrot polimerler olan (Şekil 4.1) poliasetilen (PA), polianilin (PAn), polip-fenilen (PPP), polipirol (PPy) ve politiofen (PTh)'in elektronik yapı hesapları MOPAC ve VASP programları ile gerçekleştirildi. Daha sonra, bu polimerler, radikal polimer elektrot için backbone (iskelet) polimer olarak tasarlandı ve hesaplar yapıldı.

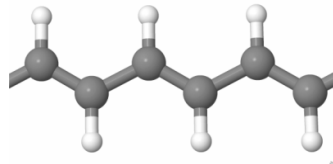


Şekil 4.1: Literatürde polimer elektrot olarak en çok sınıanan iletken polimerler.

4.1. Geometrik Yapı Hesapları

Bu bölümde PA, PAn, PPP, PPy ve PTh polimerleri için MOPAC ve VASP programları ile hesaplanan bağ uzunlukları gösterilmektedir. PA için literatürdeki hesapların da bulunduğu bir karşılaştırma tablosuna yer verilmiştir.

4.1.1. Poliasetilen



Şekil 4.2: Poliasetilen yapısı.

İlk olarak, poliasetilenin MOPAC ve VASP programları ile geometrik optimizasyonu gerçekleştirildi. Çizelge 4.1’de VASP ile yapılmış hesaplar, MOPAC’ta PM6 yöntemi ile yapılan hesap ve deneysel veriler [Sun et al, 2003] karşılaştırılmaktadır. VASP hesabı yapılırken 4x1x1 süperhücre, Brillouin bölgesi için bir k noktası (Γ -point) ve değiş tokuş korelasyon potansiyeli için PAW-PBE parametrisasyonu kullanıldı.

Poliasetilen		MOPAC	VASP	Deneysel [Sun et al, 2003]
Bağ Uzunluğu (Angstrom)	C-C	1.461	1.469	1.450
	C=C	1.347	1.344	1.360
	C-H	1.093	1.099	
Açılar (derece)	H-C=C	121.1	119	
	H-C-C	116.1	116.4	
	C-C=C	122.8	124.7	122.0

Çizelge 4.1: PA için hesaplanan VASP-MOPAC geometrileri ve deneysel veriler.

Çizelge 4.2’nin son iki sütununda, literatürde daha önce PA için VASP programında farklı parametrisasyonlar için hesaplanmış poliasetilen bağ uzunlukları ve açıları gösterilmiştir [Sun et al, 2003]. Diğer sütunlarda ise bu çalışma boyunca farklı parametrisasyonlar ve farklı sayılarda k noktalarının kullanıldığı ızgaralar için bulunan sonuçlar yer almaktadır.

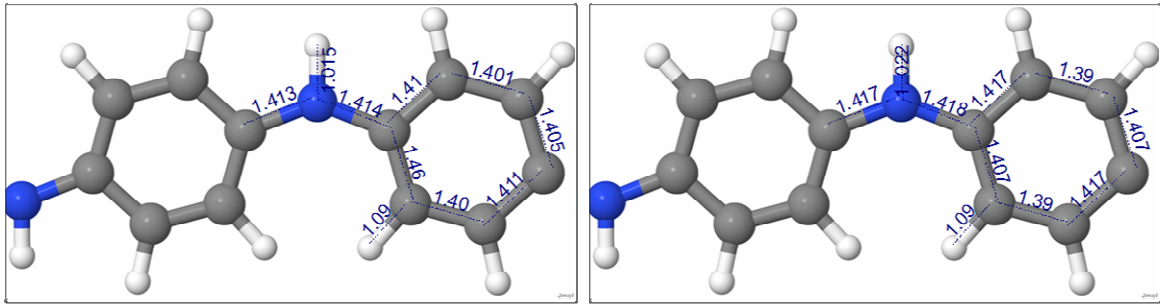
Poliasetilen		PBE (3 k noktası)	PBE (30 k noktası)	PW91 (30 k noktası)	PBE (16 K noktası)	LDA (16 k noktası)	PW91 (16 k noktası)	LDA (30 k noktası)	PW91 [Sun et al, 2003]	LDA [Sun et al, 2003]
Bağ Uzunluğu (Angstrom)	C-C	1.469	1.369	1.365	1.412	1.394	1.409	1.355	1.407	1.390
	C=C	1.345	1.366	1.364	1.383	1.368	1.379	1.355	1.378	1.365
	C-H	1.098	1.098	1.089	1.096	1.094	1.088	1.097	1.094	1.101
Açılar (derece)	H-C=C	118.9	119.3	119.3	118.0	118.0	118.0	121.5	118.0	118.2
	H-C-C	116.4	119.3	119.3	117.4	117.5	117.4	119.2	117.4	117.7
	C-C=C	124.7	121.3	121.4	124.6	124.4	124.6	121.5	124.6	124.1

Çizelge 4.2: Farklı parametrisasyonlar için hesaplanmış PA geometrileri.

Tüm bu hesaplamalar sonucunda, polimer yapı hesabında deneysel verilere en yakın geometrik yapıyı elde etmek için, örgü parametresinin uzun tutularak birden fazla birim hücrelerini süperhücreye dâhil etmek gerektiği ortaya çıktı. Bu tezde bundan sonraki hesaplarda, geometri optimizasyonu, süperhücrede 4 birim hücresi ve tek bir k noktası (Γ point) ve PBE parametrizasyonu kullanılarak yapılmıştır.

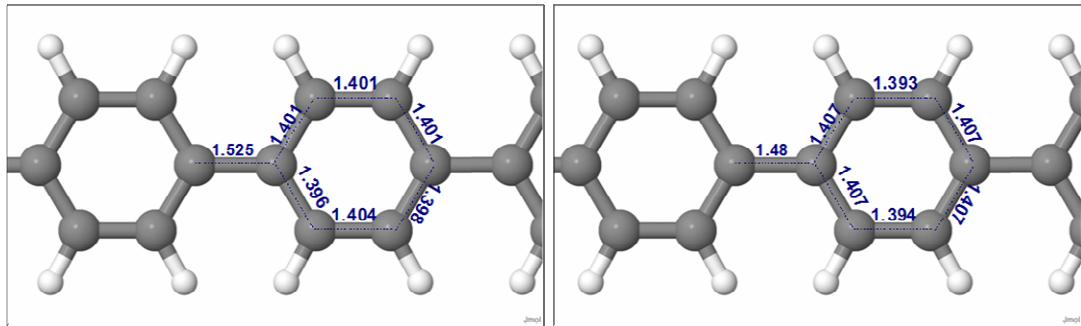
4.1.2. Polianilin

PAn için MOPAC'la hesaplanan bağ uzunlukları VASP'a göre $0.01 \text{ \AA}$ mertebesinde daha fazla olmakla birlikte, iki programın sonuçları birbirlerine çok yakındırlar. Bu örnekte, yarıampirik yöntem ile ilk prensiplere dayalı yöntemle yapı hesabının uyumu görülmektedir.



Şekil 4.3: Soldan sağa sırayla VASP ve MOPAC ile hesaplanmış PAN yapıları.

4.1.3. Poli(p-fenilen)

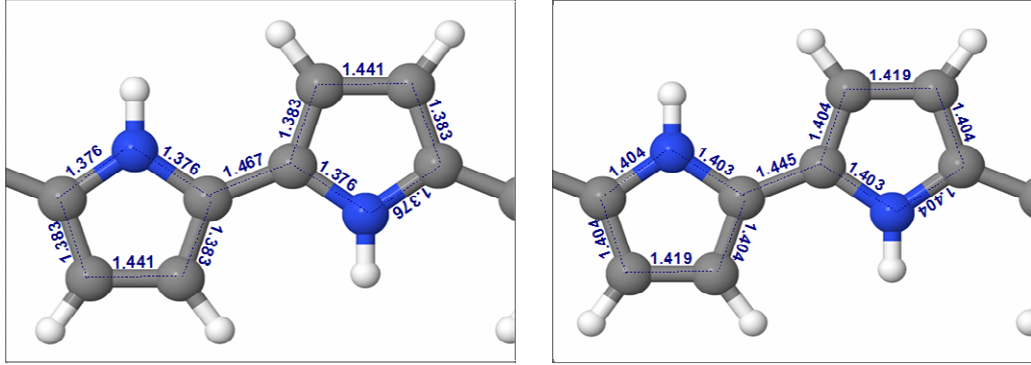


Şekil 4.4: Soldan sağa sırayla VASP ve MOPAC ile hesaplanmış PPP yapıları.

Şekil 4.4'te, özellikle VASP hesabında konjüge bağ yapısı bağ uzunluklarından da anlaşılmaktadır.

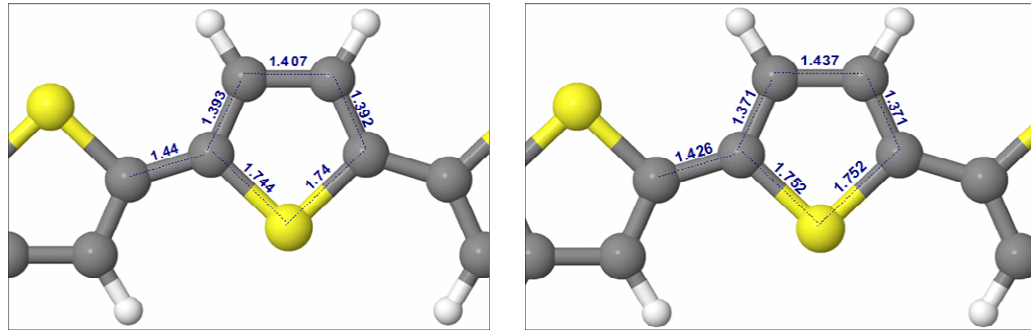
4.1.4. Polipirol

Şekil 4.5'e göre her iki hesapta da konjüge bağ yapısı görülmektedir.



Şekil 4.5: Soldan sağa sırayla VASP ve MOPAC ile hesaplanmış PPy yapıları.

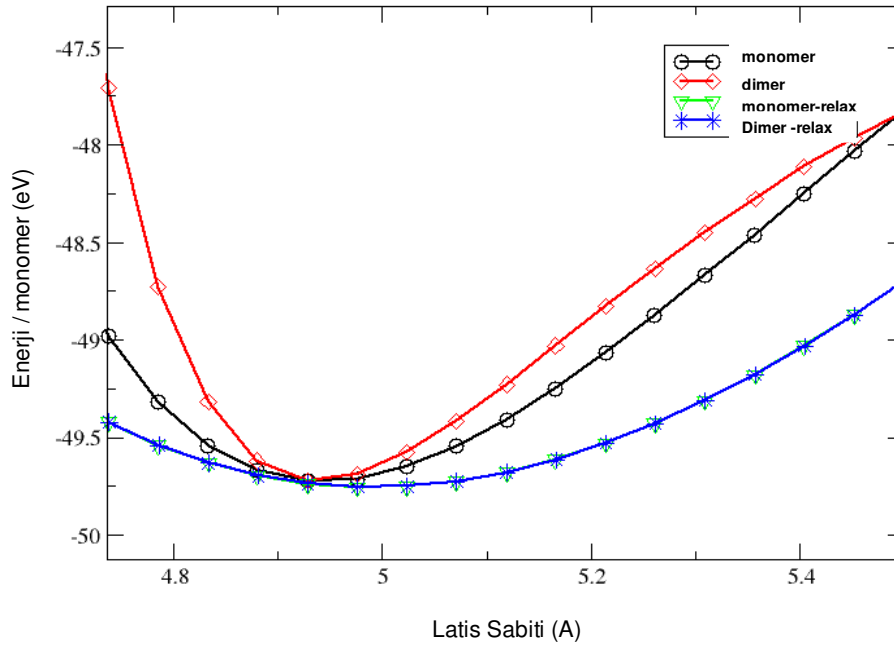
4.1.5. Politiofen



Şekil 4.6: Soldan sağa sırayla VASP ve MOPAC ile hesaplanmış PTh yapıları.

Yukarıdaki VASP hesapları yapılırken, önce birim hücre için örgü sabitleri şu şekilde optimize edildi: Farklı örgü sabiti değerleri için birim hücrenin serbest enerjileri hesaplandı ve minimum enerjiye denk gelen örgü sabiti için geçerli olan geometrik yapı kullanıldı. Ayrıca, monomerler birbirlerine bağlanırken en düşük enerjiyi veren bağlanma açısı kullanıldı (Örnek için: Şekil 4.7).

Poliasetilen Enerji Minimizasyonu



Şekil 4.7: PA için toplam enerji – latis parametresi değişim grafiği.

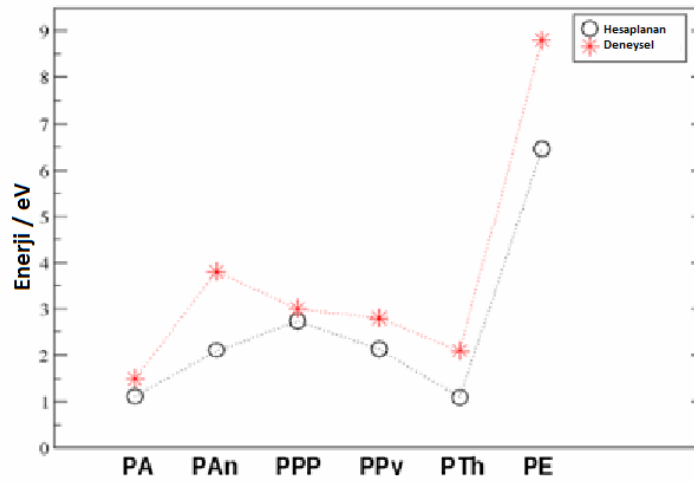
Dolayısıyla, hem birim hücrenin boyu, hem de monomerlerin bağlanma açıları taranarak minimum enerjiye sahip olan en uygun geometriler elde edildi.

4.2. Bant Yapıları, Durum ve Yük Yoğunlukları

Yoğunluk fonksiyoneli hesaplamaları gerçekleştirilerek bulunan denge yapıları kullanılarak ilgili polimerlerin bant yapıları, elektronik durum yoğunlukları ve elektronik yük yoğunlukları da, yoğunluk fonksiyoneli teorisi çerçevesinde hesaplandı ve literatürdeki hesaplarla [Yang et al, 2004] kıyaslanan bir tablo oluşturuldu.

	Hesaplanan (eV)	Hesaplanan (eV) [Yang et al, 2004]	Deneysel (eV) [Yang et al, 2004]	Deneysel (eV)
PA	1.12	0.21	1.5	1.35 [Yamabe et al, 1979]
PAn	2.09			3.8 [Kwon et al, 2000]
PPP	2.73	1.86	3.0	3.5 [Yu et al, 1995]
PPy	2.13	1.70	2.8	3.0 [Seino et al, 2002]
PTh	1.09	1.04	2.1	
PE	6.45			8.8 [Miao et al, 1996]

Çizelge 4.3: Polimerlerin yasak bant aralıkları.



Çizelge 4.4: VASP'ta hesaplanan ve deneysel yasak bant aralıkları kıyaslaması.

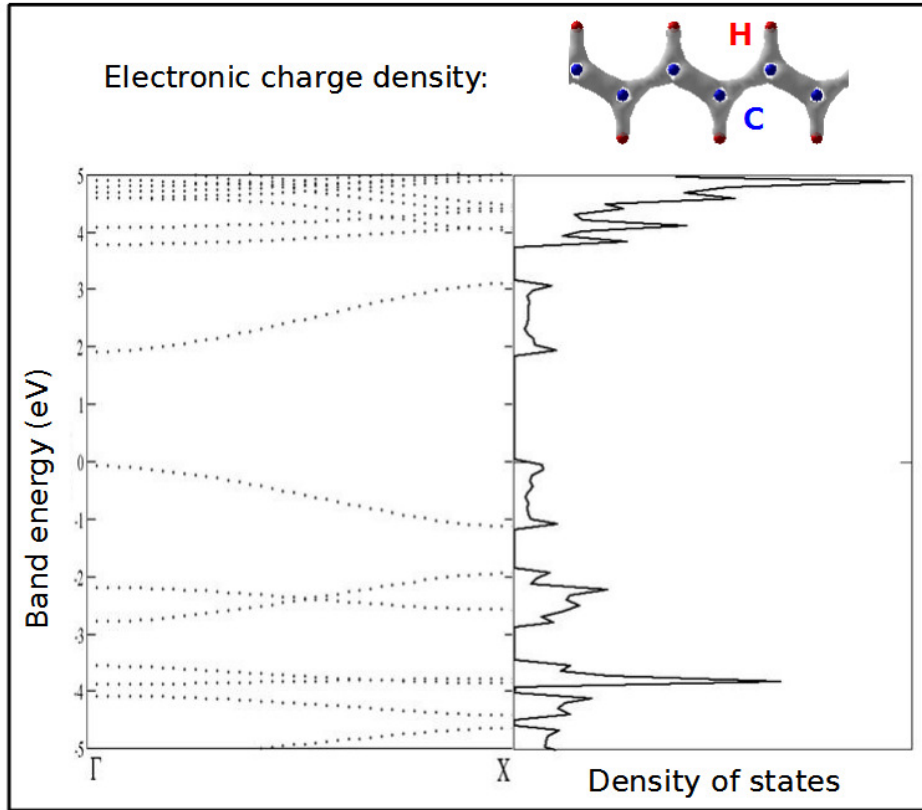
İlk prensiplere dayalı metotlarla yapılan hesaplarda yasak bant aralıkları gerçek değerden hep daha az çıkmaktadır. Bu çalışmada da açıkça aynı türde sonuçlar elde edildi. Ancak, çizelge 4.3'te görüldüğü gibi, başka ilk prensiplere dayalı hesaplamaların sonucu elde edilen yasak bant aralıkları bu çalışmada elde edilenlerden çok daha düşük değerlidir. Bunun sebebi, geometri optimizasyonu yapılırken kullanılan parametrelerin aynı olmaması sonucu oluşan bağ uzunluklarının farklılığıdır. "Peierls Distortion" olarak da bilinen, konjüge bağ yapısındaki polimer zincirde tek ve çift bağ uzunlukları arasındaki fark, yasak bant aralığını doğrudan etkilemektedir. Konjüge yapıli karbon zincirlerde tek bağ ile çift bağ arasındaki uzunluk farkı ne kadar büyük olursa, yasak bant aralığı da o kadar çok olur.

Şekiller 4.8 - 4.12’de her polimer için sırayla elektronik bant yapıları, enerji seviyelerine göre durum yoğunluğu (DOS) grafikleri ve yük yoğunlukları gösterilmiştir. DOS, belli bir enerji seviyesinde elektronların bulunabileceği durumların ne yoğunlukta olduğunu bir ölçüsüdür.

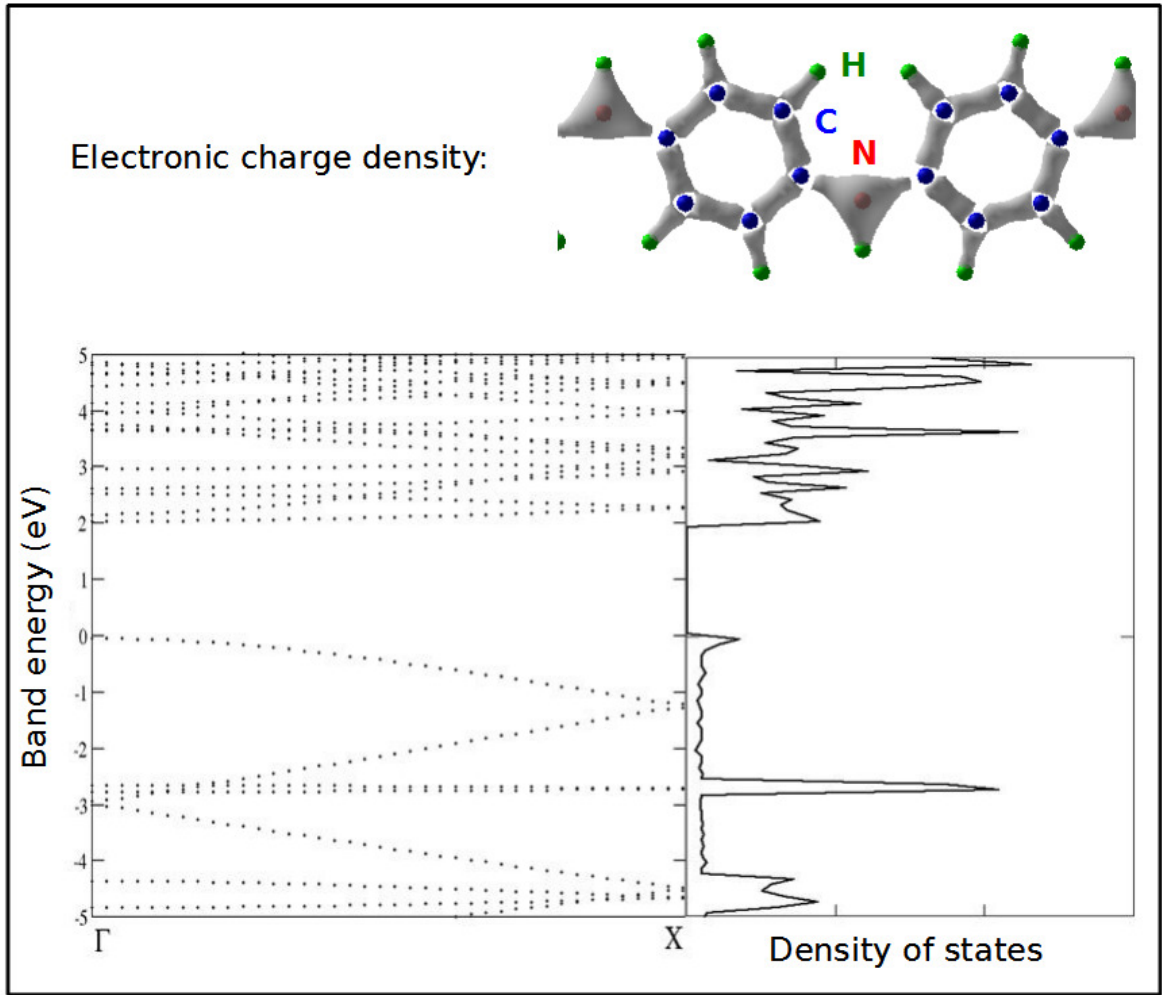
$$\rho(\epsilon) = \sum_n \langle \psi_n | \psi_n \rangle \delta(\epsilon - \epsilon_n) \quad (4.1)$$

ϵ_n burada, ψ_n durumuna denk gelen enerji özdeğeridir. Bir enerji seviyesinde yüksek DOS değeri, o enerjiye sahip çok sayıda elektron bulunmasına sistemin izin verdiğini ifade eder. Sıfır DOS değeri ise, o enerji seviyesinde hiçbir elektronun bulunamayacağı anlamına gelir.

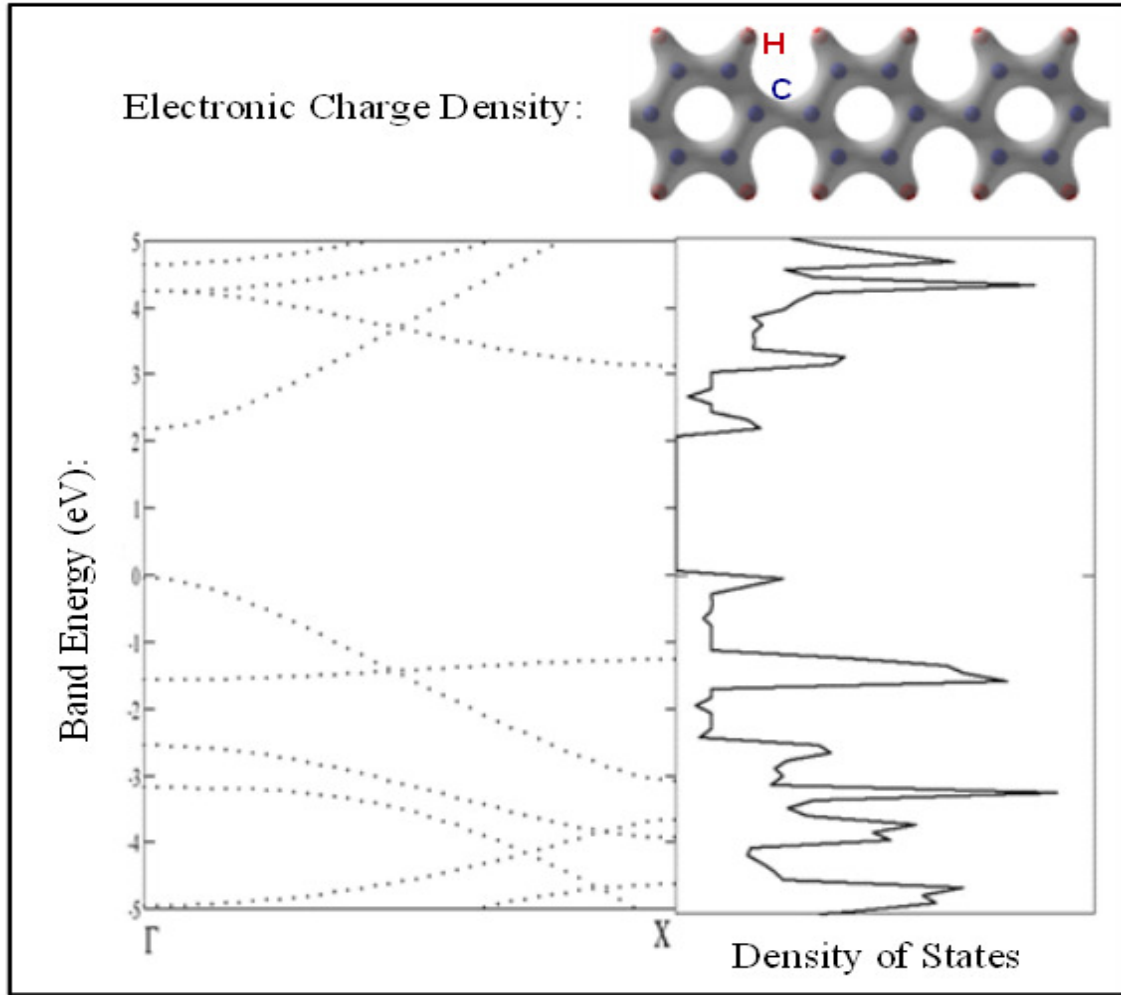
4.2.1. Yarıiletken Polimerler ve Polietilen



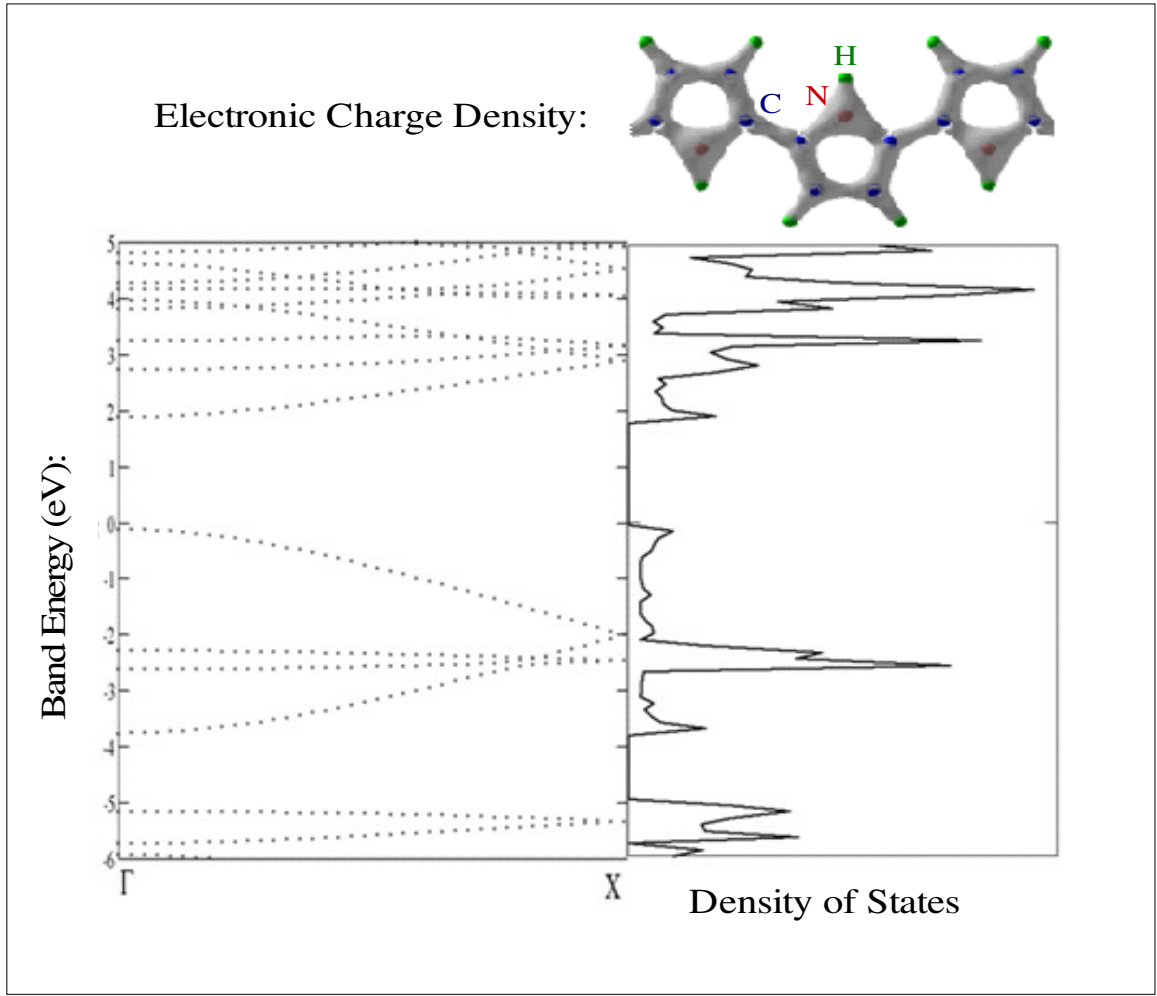
Şekil 4.8: Poliasetilen için bant yapısı, elektronik durum yoğunluğu ve elektronik yük yoğunluğu.



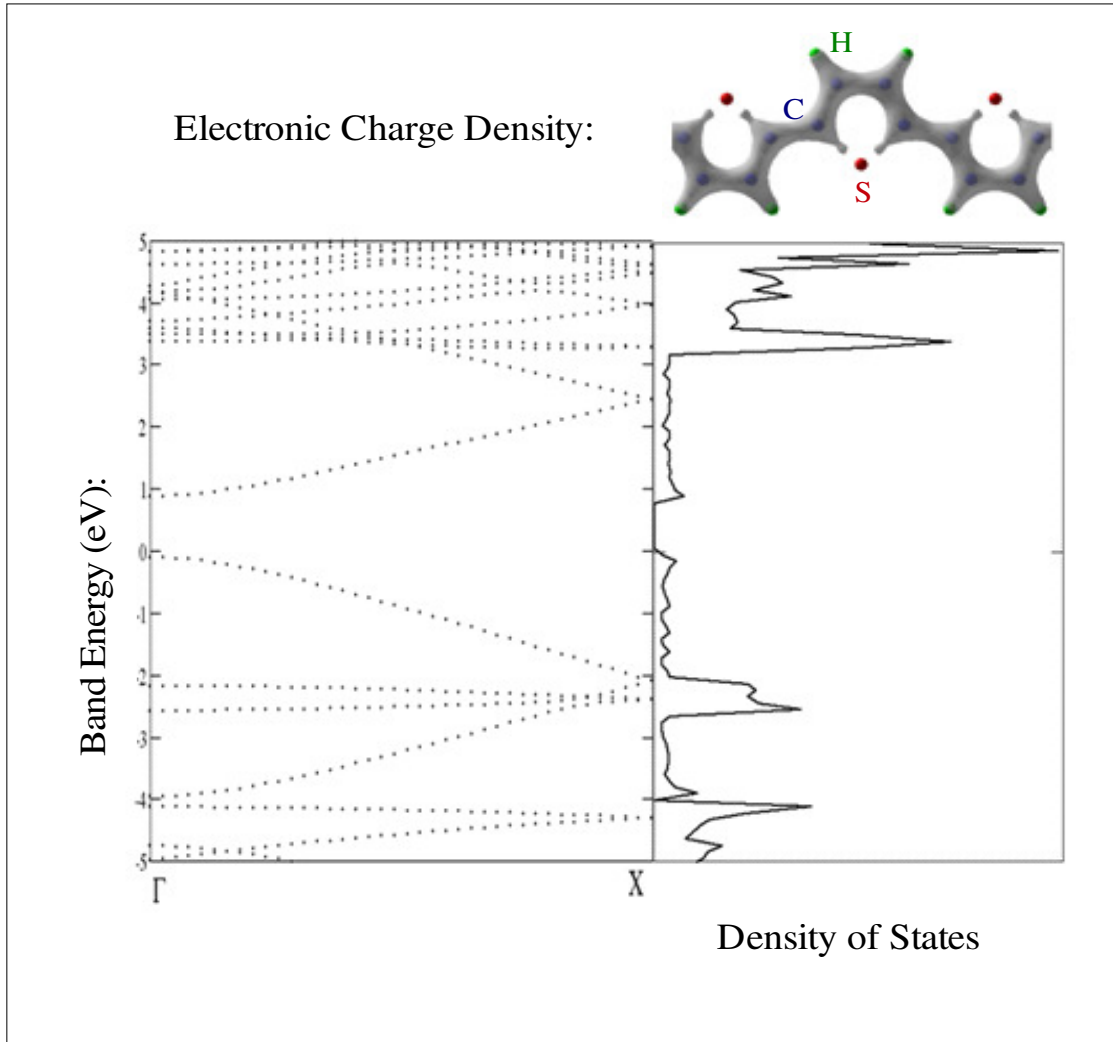
Şekil 4.9: Polianilin için bant yapısı, elektronik durum yoğunluğu ve elektronik yük yoğunluğu.



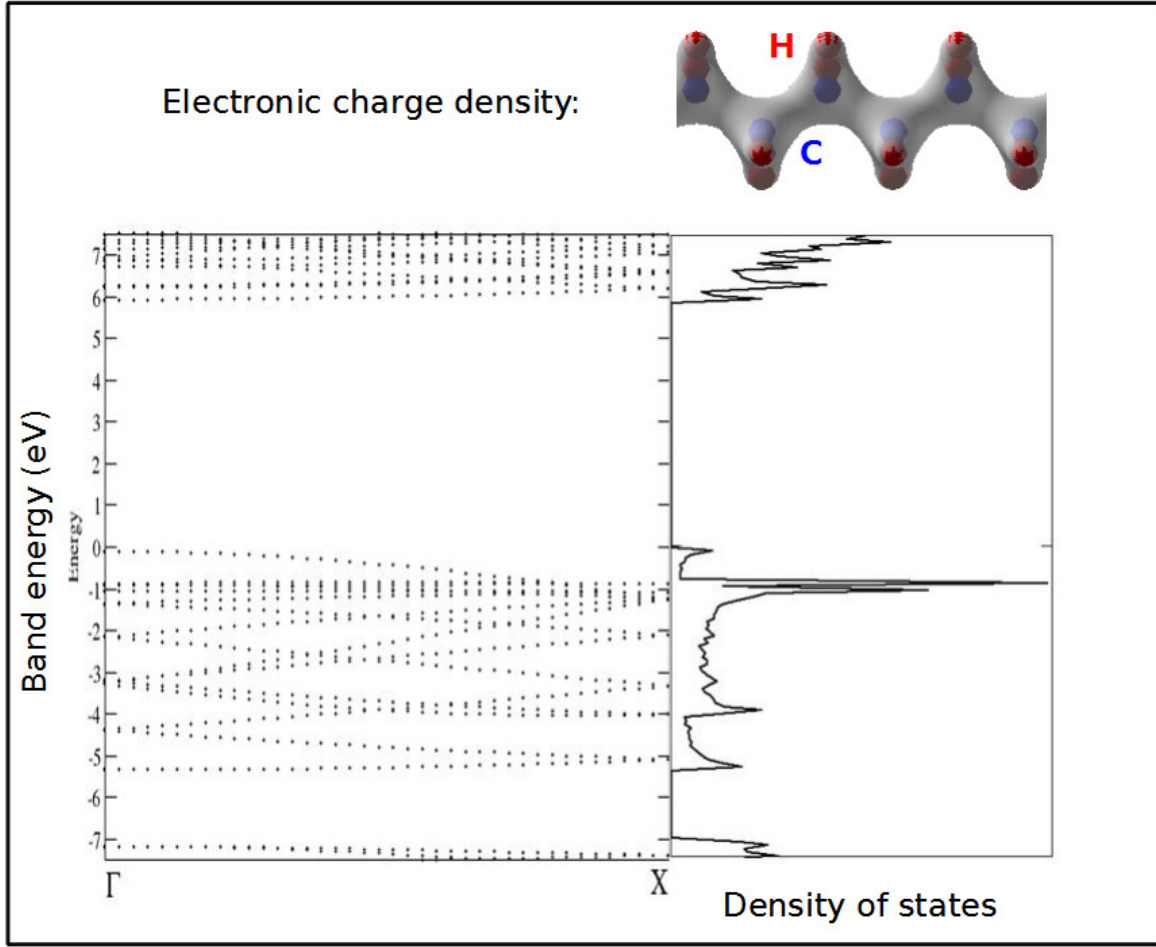
Şekil 4.10: Poli(p-fenilen) için bant yapısı, elektronik durum yoğunluğu ve elektronik yük yoğunluğu.



Şekil 4.11: Polipirol için bant yapısı, elektronik durum yoğunluğu ve elektronik yük yoğunluğu.



Şekil 4.12: Politiöfen için bant yapısı, elektronik durum yoğunluğu ve elektronik yük yoğunluğu.

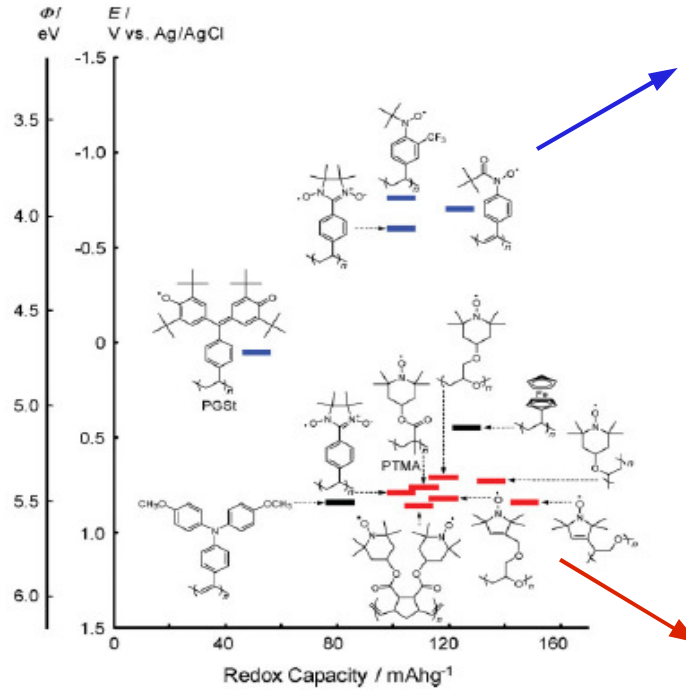


Şekil 4.13: Polietilen için bant yapısı, elektronik durum yoğunluğu ve elektronik yük yoğunluğu.

Şekil 4.8 ve şekil 4.13'teki elektronik yük yoğunlukları karşılaştırılırsa poliasetilendeki tek bağ-çift bağ dizisine karşılık polietilenin sp^3 tarzında hibridleşmesi görülebilmektedir. Bant yapıları karşılaştırıldığı takdirde ise, örneğin, polianilin ve polietilenin poliasetilenen daha büyük bir bant aralığına sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca bu polimerlerin iletkenlik bant minimumlarının da nisbeten değişimsiz, düz bir bant olduğu dikkati çekmektedir. Bunun anlamı bu polimerlerde elektron etkin kütlesinin polietilenden daha büyük olacağıdır. Dolayısıyla aynı dozlarda katkılандıklarında bu polimerler poliasetilenen daha düşük elektriksel iletkenlik göstereceklerdir.

4.3. Radikal polimerler

Radikal polimerlerin elektrot olarak kullanılması için yapılan çalışmalar, daha yüksek pil potansiyeli, daha fazla enerji ve yük yoğunluğu üzerine yoğunlaşmış durumdadır. Şekil 4.14'te anot ve katot olarak öngörülen bazı radikal polimer yapıları gösterilmiştir [Suga et al, 2009].



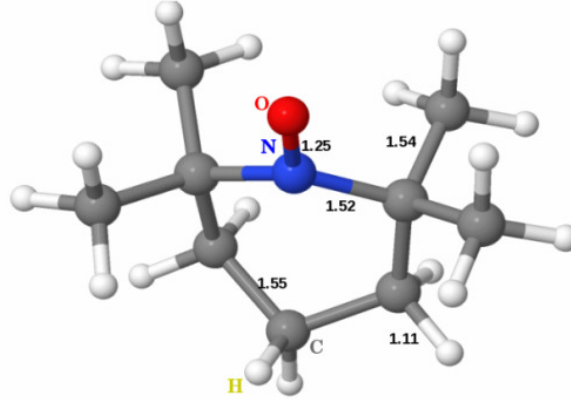
Şekil 4.14: Bazı n-tipi ve p-tipi radikal polimerler ve redoks potansiyelleri.

Daha önce değinildiği gibi, polietilen zincir üzerine TEMPO radikali eklenerek PTMA yapısı oluşturulmuş ve bu yapı Li-iyon pilde katot olarak kullanılmıştır.

4.3.1. TEMPO

Organik radikal elektrotlarda en çok, Nitroksit içeren TEMPO radikali (2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl-N-oxy) kullanılmıştır. Düşük kütlesi, kimyasal ve elektrokimyasal olarak kararlı oluşu ve polimer zincir üzerinde sık bir şekilde dizilebilmesi TEMPO radikalini önemli hale getirmiştir. Şekil 4.15'te MOPAC ile

yapılan geometri optimizasyonu sonucu TEMPO molekülünün bağ uzunlukları verilmiştir.

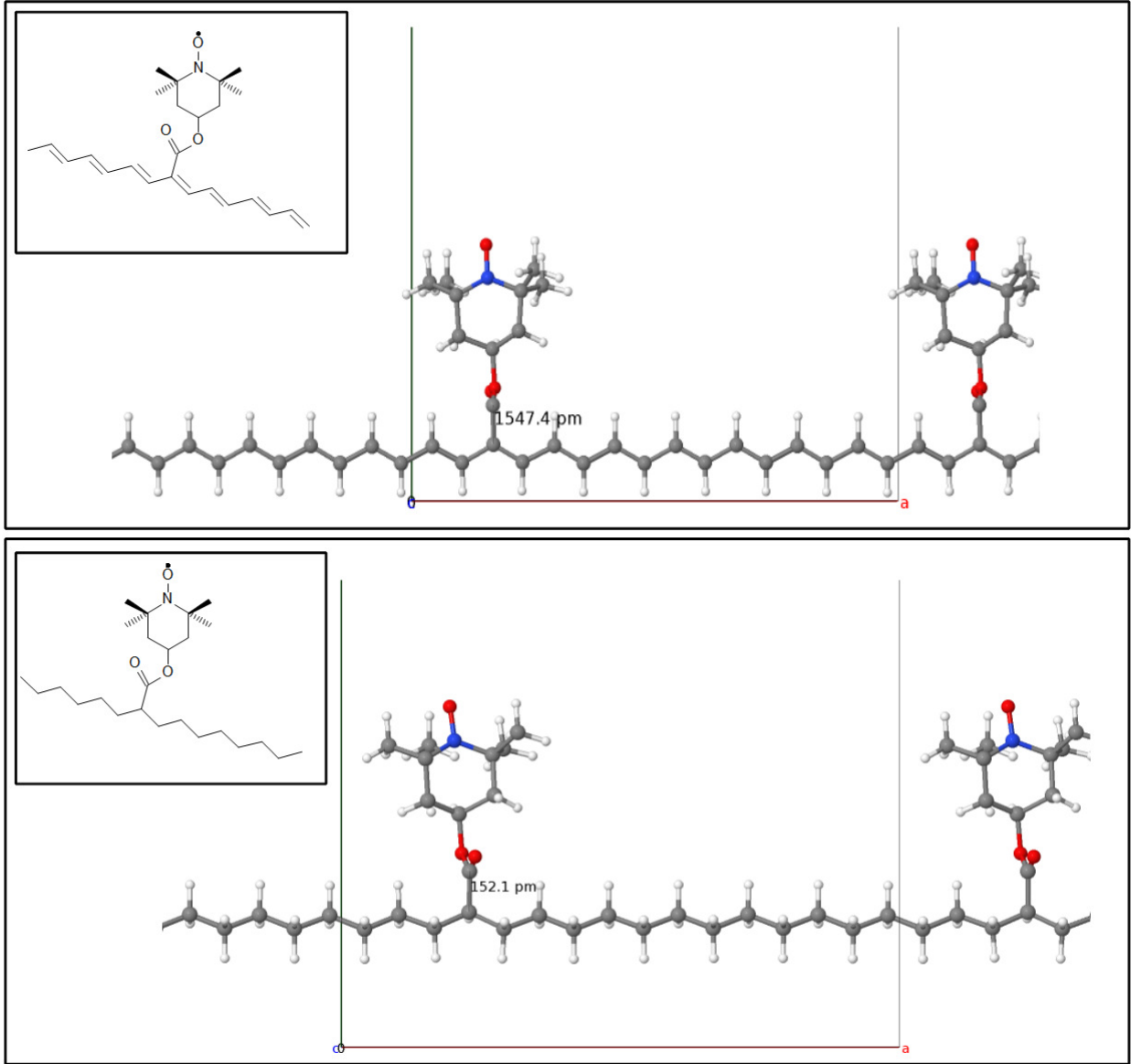


Şekil 4.15: TEMPO radikali.

4.3.2. Polimer + TEMPO

Yukarıda incelenen polimer elektronik yapıları aslında radikal bağlanmış polimer konfigürasyonlarının yorumlanmasında kullanılmak üzere derlenmiştir. Organik radikal bağlanmış polimer konfigürasyonları için TEMPO radikali, ayrı ayrı, hem poliasetilene hem de polietilene bağlanmıştır. Yoğunluk foksiyoneli hesaplamaları ile optimize edilen yapılar Sekil 4.16'da verilmektedir. TEMPO ile polimer arasına C=O grubu ayırıcı olarak konularak geometrik optimizasyonlar gerçekleştirilmiştir. Bu optimizasyonlarda her bir atomun üzerindeki kuantum-mekaniksel (Hellmann-Feynman) kuvvetler hesaplanılarak her bir atomun üzerindeki toplam kuvvet sıfır oluncaya kadar atomlar yer değiştirilmiştir.

VASP programı periyodik sınır koşullarını 3 boyutta da dikkate aldığı için, polimer zinciri oluşturan boyut dışındaki diğer iki boyutta örgü parametreleri 10-15 Angstrom olarak alınmıştır. Böylece, tek boyutta sürekliliği ve diğer iki boyutta etkileşimsizliği sağlamak mümkün olmuştur.

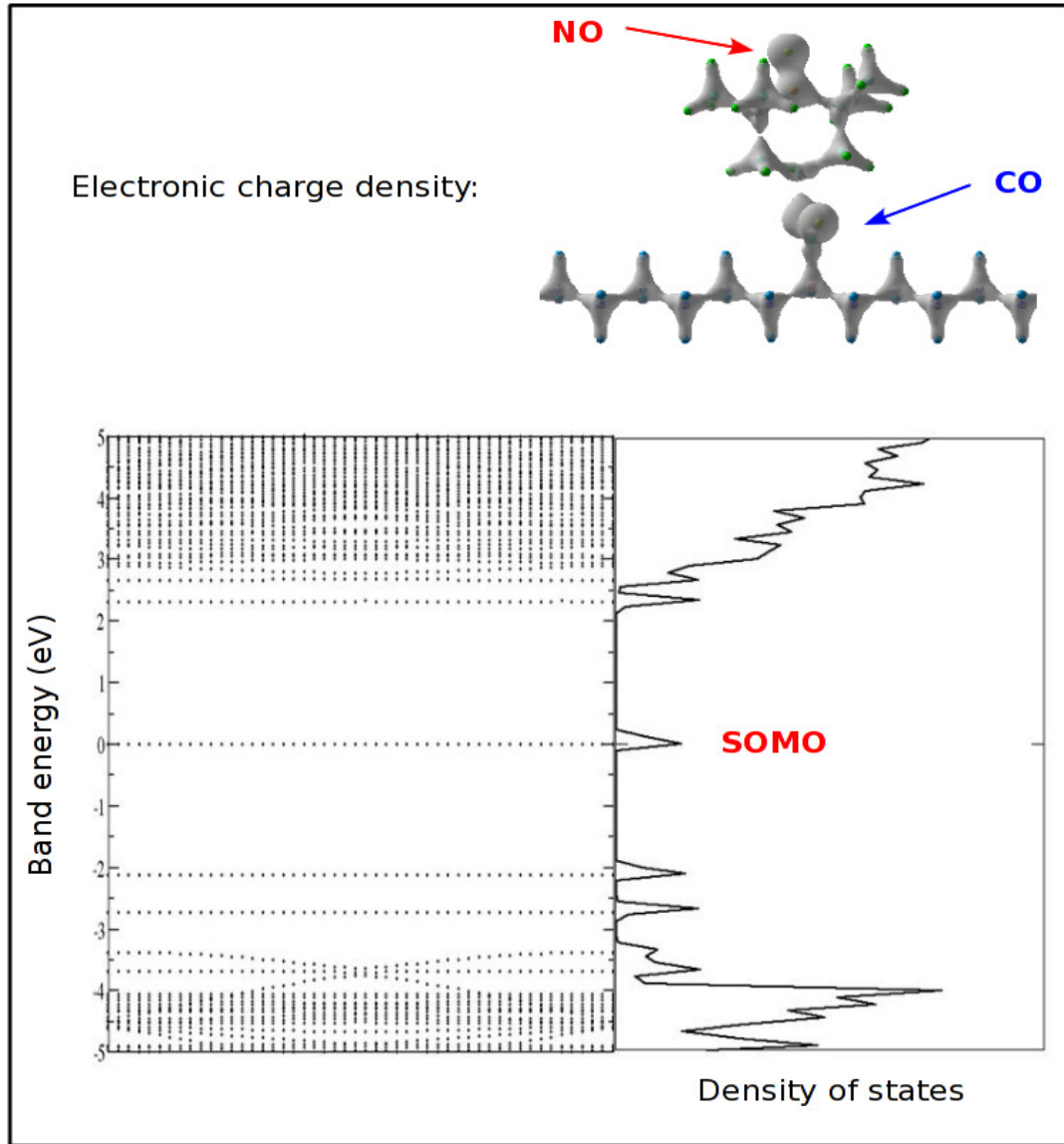


Şekil 4.16: Üst Panel'de TEMPO-poliasetilen sisteminin enerji minimumuna karşılık gelen atomistik yapı; Alt Panel'de ise TEMPO-polietilen sisteminin enerji minimumuna karşılık gelen atomistik yapı verilmektedir.

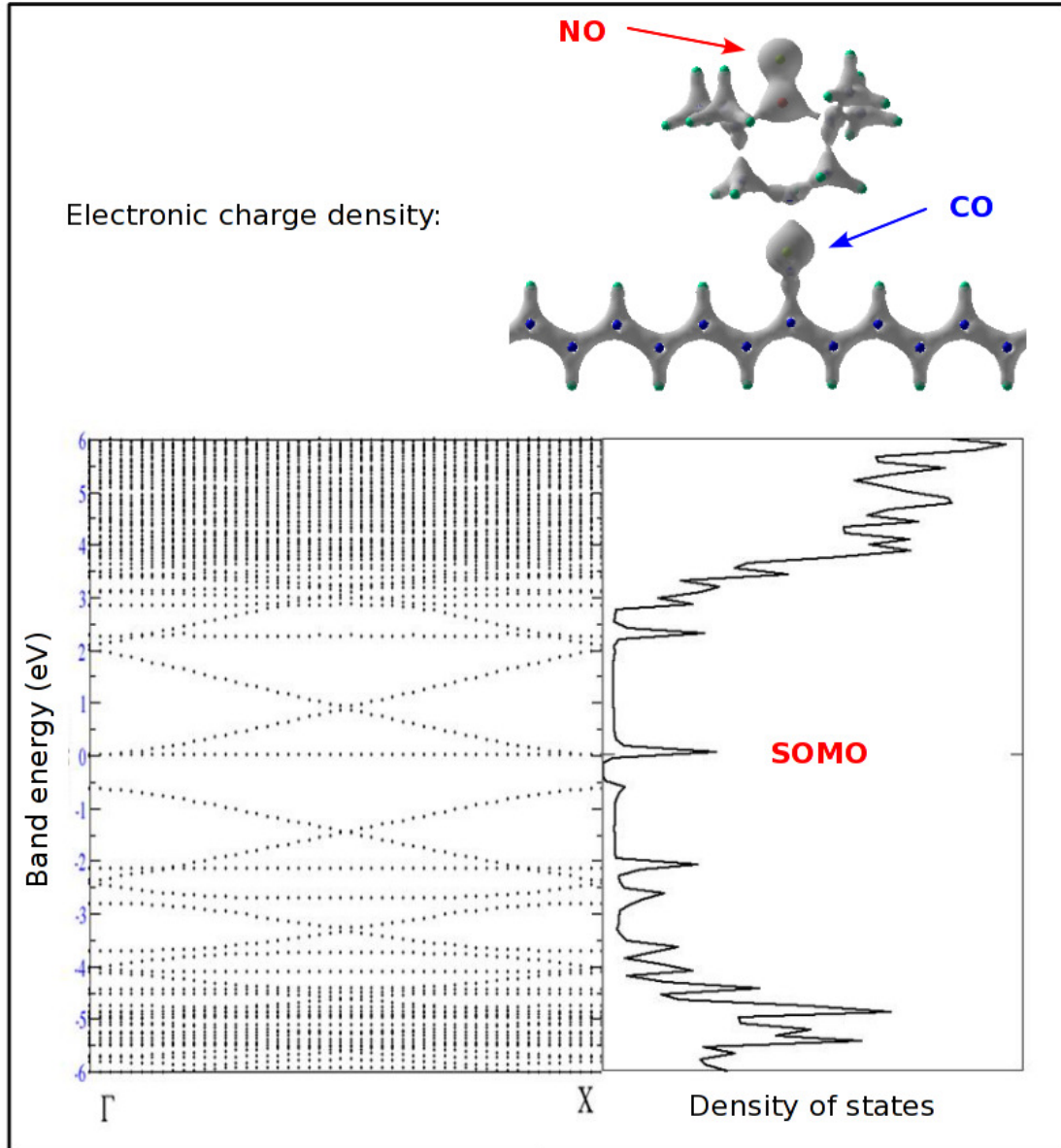
Sekil 4.16'da gösterilenlerden başka atomistik konfigürasyonlar da hesaplanmıştır ama enerji minimumuna karşılık gelen konfigürasyonlar olarak bunlar bulunabilmiştir.

4.4. Radikal Polimerlerin Bant yapıları, Durum ve Yük yoğunlukları

Şekil 4.17 ve şekil 4.18 radikal polimerler için bant yapıları, elektronik durum yoğunlukları ve elektronik yük yoğunluklarını göstermektedir. Şekil 4.17 ile Şekil 4.13 ve Şekil 4.8 ile Şekil 4.18 kendi aralarında karşılaştırıldığında her iki durumda da TEMPO molekülünün SOMO (tek dolu moleküler orbital) seviyesi sıra ile poliasetilen ve polietilen bant aralığında çıktığı gözlemlenmektedir. Bu durum şekillerin sağ panellerinde verilen elektronik durum yoğunluğunda daha net görülmektedir.



Şekil 4.17: TEMPO-polietilen sistemi için bant yapısı, elektronik durum yoğunluğu ve elektronik yük yoğunluğu.

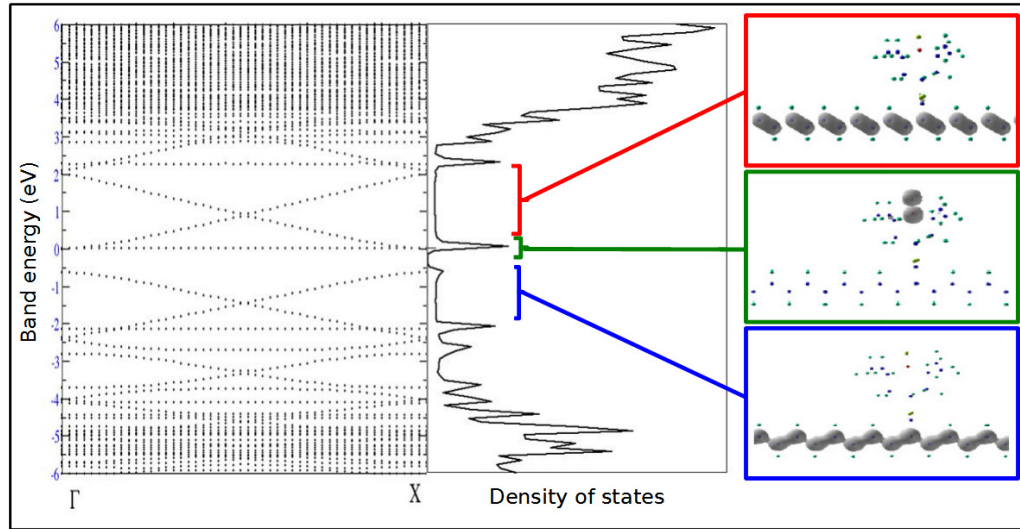


Şekil 4.18: TEMPO-poliasetilen sistemi için bant yapısı, elektronik durum yoğunluğu ve elektronik yük yoğunluğu.

PE'nin yasak bantı 6eV mertebesinde iken, Şekil 4.17'de PTMA'nın yasak bantında PE'ye göre bir daralma görülüyor. Ancak, bu daralma polimerin elektronik iletkenliğinde ciddi bir etkiye sahip değildir. HOMO-SOMO arasında 2 eV'tan daha büyük bir aralık vardır. DFT hesaplarının normalden daha küçük yasak bantlar verdiği de düşünülürse, PE ile radikalın etkileşimsiz olduğu söylenebilir.

PA için yasak bant 1 eV mertebesindeydi. Radikal PA'ya eklenince Şekil 4.18'de bu aralığın yarı yarıya azaldığı görüldü. Bu daralmanın olduğu enerji seviyelerine denk gelen durum yoğunluğu ise düşüktür. Ancak, PA+TEMPO yapısında Fermi seviyesi etrafında görülen durum yoğunluğuna katkının, radikal polimerin hangi kısmından geldiğini anlamak gerekmektedir.

Şekil 4.18'de SOMO olarak işaretlenen elektronik seviyenin gerçekten de TEMPO molekülündeki NO radikal grubundan geldiğini tesbit etmek üzere kısmi yük yoğunlukları hesaplanılmıştır. Bu amaçla Şekil 4.19'da gösterildiği gibi bant enerjisi ekseninde birbirine komşu olan üç enerji aralığı düşünülmüştür. Kısmi yük yoğunluğu, her bir enerji aralığı için, sadece enerjileri o aralığa denk düşen bantlardan toplam elektron yük yoğunluğuna gelen katkı olarak tanımlanmaktadır. Her bir enerji aralığına karşılık gelen kısmi yük yoğunluğu Şekil 4.19'da sağdaki panellerde verilmiştir. Bunlardan orta paneldeki eşyüzey NO grubu civarında lokalize olmuştur. Yani SOMO olarak etiketlenen seviye gerçekten de NO radikal grubundan gelmektedir. Alt ve üst panellerde ise eşyüzeyler polimerde lokalize olmuşlardır. Yani SOMO seviyesi civarındaki elektron yoğunluğu tamamen polimerden gelmektedir.

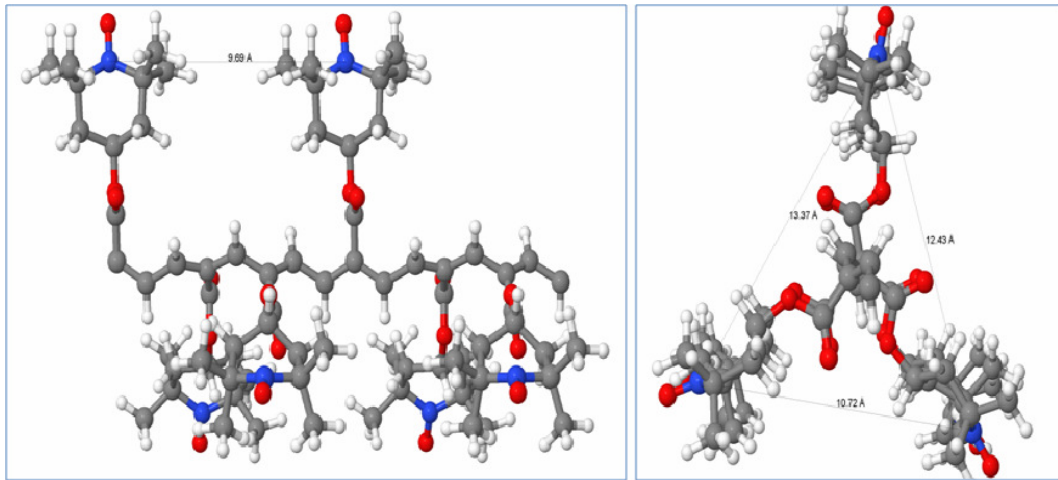


Şekil 4.19: TEMPO-poliasetilen sistemi için bant yapısı, elektronik durum yoğunluğu ve işaretlenen bant enerjisi aralıklarına karşılık gelen kısmi elektronik yük yoğunlukları.

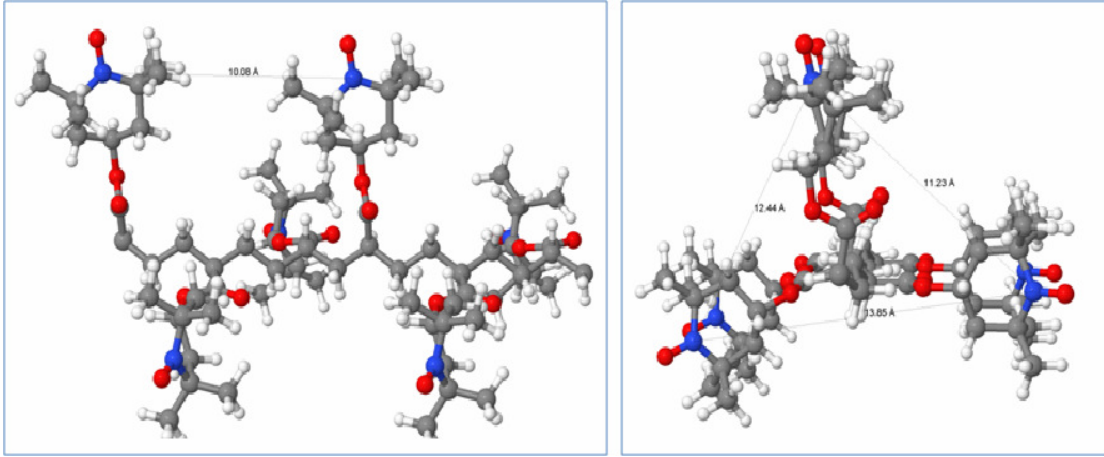
Şekil 4.19’da görüldüğü gibi, iletkenliği artıran ve yasak bant aralığının küçülmesine sebep olan durum yoğunluğuna katkıya poliasetilen zincir sebep olmuştur. Bu sonuca göre, radikal bağlanan yarıiletken polimer zincirin iletkenliğinin artabileceği iddia edilebilir. SOMO seviyesine olan katkı ise tamamen NO radikalinden gelmektedir.

Organik radikal bağlanmış polimer konfigürasyonlarının elektronik yapıları hakkındaki bulgularımız bizi şu değerlendirmeye götürmektedir: Poliasetilen de (aynı polietilen gibi) TEMPO bağlanmak suretiyle organik radikal pillerde elektrot olarak kullanılabilir. Çünkü poliasetilen-TEMPO sisteminde de (aynı polietilen-TEMPO sisteminde olduğu gibi) indigenme/yükseltgenme reaksiyonları (SOMO seviyesinin pil şarj olurken boşalması ve pil deşarj olurken dolması suretiyle) NO radikal grubunda husule gelecektir.

Yukarıdaki örneklerde polimer zincire bağlanan radikaller arasındaki etkileşimi devre dışı bırakmak için ve sadece radikal ile polimer zincir arasındaki etkileşimi görmek için, radikaller arasına 20 Angstrom mesafe konuldu. Sentezlenen radikal polimerlere daha yakın bir modelleme için Şekil 4.20 ve 4.21’de polimere daha sık bir şekilde dizilmiş radikallerin bulunduğu yapılar MOPAC programı kullanılarak oluşturuldu. Radikaller ne kadar sık dizilirse, polimer zincirin o kadar deforme olduğu görüldü.



Şekil 4.20: PA+ sık dizili TEMPO.



Şekil 4.21: PE + sık dizili TEMPO.

MOPAC programında, PA zincir üzerine PE'den daha seyrek bir şekilde radikal dizilebildiği görüldü. Daha sık dizilen radikaller, PA zincirin kırılmasına sebep oldu.

5. SONUÇ

Günümüzde elektrot olarak kullanılabilecek polimerik yapılar üzerinde birçok çalışma yapılmaktadır. Çünkü organik polimer malzemeler hem hafiflikleri, hem de düşük maliyetleri sebebiyle pil yapımında avantajlı durumdadırlar. Üstelik pillerde kullanılan ağır metallerin aksine, genelde çevreye duyarlı malzemelerdir. Fakat pratikteki yetersiz iletkenlikleri ve düşük enerji yoğunlukları, aşılması gereken problemlerdendir. Son on yılda, kimyasal kararlılıklarından dolayı uzun raf ömürleri, iyon transferi yerine elektron transferi ile redoks tepkimesine girmeleri ve daha hızlı şarj olmaları gibi sebeplerle organik radikal polimerler üzerine yoğunlaşılmıştır. Bu amaçla, bu çalışmada ilk radikal polimer katot olarak üretilen PTMA'den yola çıkılarak tamamen organik radikal pil modeli geliştirildi (Şekil 3.1). Bu modele göre, pil şarj olurken katottaki eşlenmemiş elektron kopartılarak anoda iletiliyor ve anottaki SOMO seviyesi dolduruluyor. Deşarj sürecinde ise anot ve katot kararlı duruma geri dönmek için bahsedilen sürecin tersi gerçekleşiyor. Pilin voltajının bu enerji seviyelerine bağlı olması, enerji yoğunluğunun da moleküler geometriye bağlı olması, elektrot adayı malzemelerin geometrik ve elektronik yapılarının incelenmesini gerektirmektedir.

Modellemede amaç, pil elektrotlarının elektriksel iletkenlikleri ve enerji yoğunluğu üzerinde durmaktır. Elektronik yapıyı elde etmek için öncelikle malzemelerin geometrik yapısı elde edildi. Polimer olarak poliasetilen, polianilin, polipirol, politiofen, poli(p-fenilen) ve polietilen ele alındı. Polietilen dışındakiler, literatürde polimer elektrot olarak en çok sınıanan polimerlerdir. İlk organik radikal polimer olarak ise, yalıtkan polimer üzerine radikal grubun eklenmesiyle elde edilen PTMA polimeri kullanılmıştır.

Geometrik yapının elde edilmesi amacıyla ilk olarak, yukarıda adı geçen polimerlerin yarıampirik bir yöntemle dayanan MOPAC ve ilk prensiplere dayalı yöntemleri kullanan VASP programlarıyla geometri optimizasyonları yapıldı. İki yazılımdan elde edilen geometrik yapıların uyumlu olduğu sonucuna varıldı.

Geometrik yapılar elde edildikten sonra bant yapısı, durum yoğunlukları ve yük yoğunlukları gibi elektronik yapıyı oluşturan özellikler VASP programı kullanılarak incelendi. Literatürdeki değerler ile bu çalışmada elde edilen değerlerin aynı parametrisasyon şartlarında aynı sonuçları verdiği görüldü. Daha sonra, kullanılan parametrisasyon (değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyonelleri, k noktaları seçimi) değiştirilerek, sistemin minimum enerjisini veren optimum değerler belirlendi.

Hesaplamalar sonucunda elektronik yük yoğunlukları karşılaştırıldığında, yarıiletken polimerlerdeki konjüge bağ dizisine karşılık, polietilenin sp^3 hibridleşmesi görülebilmektedir.

Bant yapıları karşılaştırıldığında ise, polietilenin diğer polimerlerden çok daha büyük bir yasak bant aralığına sahip olduğu görülmektedir. İletkenlik bant minimumları karşılaştırıldığında polietilenin ve polianilin diğer polimerlere göre daha düz bir banta sahip oldukları görülmektedir. Bu da, elektron etkin kütesinin polietilen ve polianilinde daha düşük olacağını gösterir. Dolayısıyla, poliasetilen, polipirol, politiofen ve özellikle poli(p-fenilen) aynı dozlarda katkılандıklarında daha yüksek elektriksel iletkenlik sağlayacaklardır.

Üretilen ilk radikal polimer elektrot olan PTMA polimerinin de geometrik ve elektronik yapıları elde edildi. Organik radikal pillerdeki yetersiz iletkenlik problemine bir çözüm olabileceği düşüncesiyle yalıtkan polimer zincir yerine poliasetilen zincir konularak oluşturulan yapı PTMA ile kıyaslandı. TEMPO molekülüne ait SOMO seviyesi, poliasetilen ve polietilen'in yasak bant aralığı içinde çıktı. Bu SOMO seviyesinin polimerin hangi kısmından geldiğini tespit etmek üzere PA+TEMPO'da kısmî yük yoğunlukları hesaplandı. SOMO seviyesinin tamamen NO radikal grubundan geldiği görüldü. Dolayısıyla, redoks tepkimelerinin NO radikal grubunda gerçekleşeceği kanıtlanmış oldu.

Polimer zincirler üzerindeki radikaller arasında $20 \text{ \AA}$ mertebesinde uzaklık bırakılarak radikal-radikal etkileşimi ihmal edilebilir seviyeye getirilip sadece radikal-polimer etkileşimi incelendi. Fakat ideal bir elektrot için yüksek enerji yoğunluğuna ulaşılması gerekmektedir. Bunun için de, radikaller polimer zincire

olabildiğince sık dizilebilmelidir. Bu amaçla, MOPAC programı ile radikal dizilişi sıklaştırılarak maksimum radikal yoğunluğuna ulaşılmaya çalışıldı. Yarıiletken poliasetilen zincire, yalıtkan polietilen zincirden daha seyrek olarak TEMPO radikali dizilebildiği, çok yoğun radikal dizilen zincirin deforme olduğu görüldü. Bu da, poliasetilen zincire sahip radikal polimer elektrotun raf ömrünün düşük olabileceği sonucunu verir. Seyrek dizilen radikaller de düşük enerji yoğunluğu anlamına gelir.

Organik radikal grubu bağlanan polimerlerin elektronik yapıları hakkında elde edilen sonuçlara bakılırsa, poliasetilen de PTMA'de olduğu gibi TEMPO bağlanarak organik radikal pillerde elektrot olarak kullanılabilir. Çünkü bu yapıda da redoks tepkimeleri NO radikali üzerinde gerçekleşmektedir. Ancak kararlılık açısından polietilenin daha uzun ömürlü bir elektrot oluşturacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

1. M Payne, "Ab initio Iterative Minimization Techniques, *Rev. Mod. Phys.* **64** 4,1046-1058" (1992).
2. P Novak, K Müller, K Santhanam, O Haas, "Electrochemically Active Polymers for Rechargeable Batteries, *Chem. Rev.* **97**, 207" (1997).
3. H Shirakawa, E J Louis, A G MacDiarmid, C K Chiang, A J Heeger, " *J . Chem Soc. Chem. Commun.*" (1977).
4. Trofimov, Korzhova, Sokolyanskaya, " *Russian Jour. Electrochem.*, **38**, 2" (2002).
5. Oyama, Tatsuma, Sato, Sotomura, "*T. Nature*, **373**, 598" (1995).
6. G Likhtenstein, J Yamauchi, S Nakatsuji, A Smirnov, R Tamura, "Nitroxides: Applications in Chemistry, Biomedicine and Material Sciences", *Wiley-VCH, Weinheim*" (2008).
7. T Suga, H Nishide, "Organic Radical Battery, *Electrochem. Soc. Int. Winter*, 32-36" (2005).
8. K Nakahara, S Iwasa, M Satoh, Y Morioka, J Iriyama, M Suguro, E Hasegawa, "Rechargeable batteries with organic radical cathodes, *Chem. Phys. Lett.* **359**, 351" (2002).
9. T Suga, H Konishi, H Nishide, "Photocrosslinked nitroxide polymer cathode-active materials for application in an organic-based paper battery. *Chem. Commun* 1730-1732" (2007).
10. Kohanoff, "Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules: Theory and Computational Methods, *Cambridge University Pres, Cambridge*" (2006).

11. M Born, J Oppenheimer, "On the Quantum Theory of Molecules, *Ann d Physik* **84**, 457-484" (1927).
12. J Slater, "A Simplification of the Hartree-Fock Method, *Phys. Rev.* **81** 3,385-390" (1950).
13. C Kittel, "Introduction to Solid State Physics, 8th Ed., *John Wiley&Sons Ltd.*, Hoboken NJ" (2005).
14. K Burke, "The ABC of DFT, <http://chem.ps.uci.edu/~kieron/dft/book>" (2007).
15. J Dahl, "The Quantum World of Atoms and Molecules, *World Scientific Publishing*, London" (2001).
16. C Cramer, "Essentials of Computational Chemistry, *John Wiley&Sons Ltd.*, West Sussex" (2004).
17. M Springborg, "Methods of Electronic Structure Calculations, *John Wiley&Sons Ltd.*, West Sussex" (2000).
18. W Koch, M C Holthausen, "A Chemist's Guide to Density Functional Theory, *Wiley-VCH*, Weinheim" (2001).
19. J Hafner, "Materials simulations using VASP—a quantum perspective to materials science, *Comp Phys Com* **177**, 6" (2007).
20. JP Perdew, K Schmidt, in: V. van Doren, et al. (Eds.), "Density Functional Theory and its Application to Materials, *American Institute of Physics*, Melville, NY" (2001).
21. J J P Stewart, "Optimization of Parameters for Semiempirical Methods V: Modification of NDDO Approximations and Application to 70 Elements, *J. Mol. Mod.*, **13**, 1173-1213" (2007).

22. Shujiang Yang, Pavel Olishevski, Miklos Kertesz , “Bandgap calculations for conjugated polymers, *Synthetic Metals* **141**, 171–177” (2004).
23. M. J. S. Dewar and H. S. Rzepa, "Ground States of Molecules. 39. MNDO Results for Molecules Containing Beryllium" *J. Am. Chem. Soc* **100**, 777-784 (1978)
24. MOPAC2009, James J. P. Stewart, Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA, [HTTP://OpenMOPAC.net](http://OpenMOPAC.net) (2008).
25. G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B*, **54**, 11169 (1996).
26. G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B*, **59**, 1758 (1999).
27. Perdew, J. P., Burke, K. and Ernzenhof M., “Generalized Gradient Approximation Made Simple”, *Phys. Rev. Lett.*, 77: 3865-3868 (1996).
28. K. Burke, J.P. Perdew, Y. Wang, in: J.F. Dobson, G. Vignale, M.P. Das (Eds.), *Electronic Density Functional Theory: Recent Progress and New Directions*, *Plenum Press*, New York (1998).
29. G Sun, J Kurti, P Rajczy, M Kertesz, J Hafner, G Kresse, “Performance of the Vienna ab-initio simulation package (VASP) on chemical applications, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **624**, 37-45” (2003).
30. Yamabe, Tanaka, Terama, Fukui, Imamura, Shirakawa, Ikeda, “Electronic Properties of Pure and Doped Polyacetylenes, *J. Phys. C* **12**” (1979).
31. O Kwon, L. McKee, “*J. Phys. Chem. B* **104**” (2000).
32. Z G Yu, R T Fu, C Q Wu X Sun, K Nasu, “*Phys. Rev B* **52** 7” (1995).
33. K Seino, W G Schmidt, J Furthmuller, F Bechstedt, “*Phys. Rev B* **66**, 23” (2002).

34. S Miao, E Van Camp, V Van Doren, “*Phys. Rev B* **54** 15” (1996).
35. Takeo Suga, Hiroki Ohshiro, Shuhei Sugita, Kenichi Oyaizu, Hiroyuki Nishide, “Emerging n-Type Redox-Active Radical Polymer for a Totally Organic Polymer-Based Rechargeable Battery, *Adv. Mater.* **21**, 1627–1630” (2009).

ÖZGEÇMİŞ

Enis Yazıcı 1982’de Yozgat’ta doğdu ve ilköğrenimini Yozgat’ta tamamladı. Ortaöğrenimini İstanbul Atatürk Fen Lisesi’nde bitirdikten sonra İstanbul Teknik Üniversitesi Fizik Mühendisliği bölümünden mezun oldu. 2008 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü’nde yüksek lisans eğitimine başladı. Hâlen Kocaeli Üniversitesi Fizik Bölümü’nde araştırma görevlisi olarak görev yapmaktadır. Evli ve iki çocuk babasıdır.