

**YARI İLETKEN POLİMERLERİN BANT ARALIKLARININ  
VE OSİLATÖR GÜÇLERİNİN KUANTUM MEKANİKSEL  
YÖNTEMLERLE ARAŞTIRILMASI**

**INVESTIGATION OF BAND GAPS AND OSCILLATOR  
STRENGTHS OF SEMICONDUCTING POLYMERS WITH  
QUANTUM MECHANICAL TECHNIQUES**

**AHMAD RAMAZANLI**

**DOÇ. DR. UĞUR BOZKAYA**

**Tez Danışmanı**

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim - Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Polimer Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı için Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2020

Dünyaya gelecek olan oğluma,

## ÖZET

# YARI İLETKEN POLİMERLERİN BANT ARALIKLARININ VE OSİLATÖR GÜÇLERİNİN KUANTUM MEKANİKSEL YÖNTEMLERLE ARAŞTIRILMASI

**Ahmad RAMAZANLI**

**Yüksek Lisans, Polimer Bilimi ve Teknolojisi Ana Bilim Dalı**

**Tez Danışmanı: Doç. Dr. Uğur Bozkaya**

**Ocak 2020, 57 Sayfa**

Son yıllarda iletkenliklerinin keşfedilmesiyle beraber polimerler birçok uygulamada metallerin yerini almaya başlamıştır. Polimerlerin kolay hazırlanmaları, düşük maliyetleri, korozyona karşı dayanıklı olmaları ve hafif olmaları, onları metaller üzerinde avantajlı kılar. Polimerlerin kendisinin doğrudan herhangi bir metal ile birleştirilmeden de iletken olabileceği ilk kez 1950li yıllarda ortaya çıkmıştır ve o zamandan bugüne yapılan çalışmalar polimerlerin iletkenliğini artırmayı hedeflemektedir. İletken polimerlerin kullanım alanlarına örnek olarak organik güneş pilleri, elektronik devreler, organik ışık yayan diyotları, aktüatörler, kimyasal ve biyo-sensörler gösterilebilir. Polimerlerde iletkenlik bant aralığı teorisi yardımıyla

açıklanır. Eğer enerji düzeyinde valans bandı ile iletkenlik bandı arasında 9 eV veya daha fazla potansiyel farkı varsa bu polimer yalıtıcıdır. Bu potansiyel farkı 0,1 ile 4 eV arasında değişiyorsa bu polimerin yarı iletken olduğunun işaretidir. İletken polimerlerde ise valans bandı ile iletkenlik bandı iç içe geçmiş durumdadır. Polimerlerin iletkenlik özellikleri hem deneysel hem de teorik yollarla çalışılabilmektedir. Deneysel tekniklerde güvenilir sonuçlar elde edilmesine karşın, laboratuvar ortamında yapılan sentezleme ve ayrıştırma işlemleri sebebiyle zamana ihtiyaç duyulmaktadır, fakat teorik çalışmalarla bu işlemlere gerek kalmadan yalnızca bilgisayarlar ve gelişmiş yazılımlar sayesinde polimerlerle ilgili birçok bilgi kolaylıkla elde edilebilmektedir. Teorik çalışmaların önemli bir kolu olan kuantum mekaniksel yöntemler Yarı deneysel (Semi-Empirical), Ab Initio ve Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT) olarak sıralanabilir. Bu çalışmada poliasetilen (trans ve cis yapılı), politiyofen, poli(p-fenilen) ve poli(p-fenilen vinilen)'in Ab Initio tekniklerinden olan tekli uyarılmış konfigürasyon etkileşimi yöntemi (CIS) yoğunluk fit edilmesi tekniği (DF) kullanılarak bant aralıkları ve osilatör güçleri değerleri hesaplanmıştır. Aynı polimerlerin bu değerleri bir de TD-DFT (zamana bağlı yoğunluk fonksiyonel teorisi) tekniğiyle elde edildikten sonra her iki yöntem hem birbiriyle hem de literatürdeki deneysel verilerle kıyaslanmıştır. Elde edilen sonuçlar göstermektedir ki, TD-DFT tekniğiyle elde edilen bant aralığı değerleri deneysel verilere çok yakınken, CIS metodu ile hesaplanan değerler hem TD-DFT değerlerinden hem de deneysel sonuçlardan belirli bir miktar yüksektir.

**Anahtar Kelimeler:** Yarı İletken Polimerler, Teorik Kimya, Kuantum Mekaniksel Teknikler, Tekli Uyarılmış Konfigürasyon Etkileşimi (CIS), Yoğunluk Fit Edilmesi (DF), Zamana Bağlı Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (TD-DFT), Bant Aralığı, Uyarılma Enerjisi, Osilatör Gücü

## **ABSTRACT**

# **INVESTIGATION OF BAND GAPS AND OSCILLATOR STRENGTHS OF SEMICONDUCTING POLYMERS WITH QUANTUM MECHANICAL TECHNIQUES**

**Ahmad RAMAZANLI**

**Master of Science, Department of Polymer Science and Technology**

**Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Uğur Bozkaya**

**January 2020, 57 Pages**

In recent years, polymers have started to replace metals in many applications with the discovery of their conductivity. Easy preparation, low costs, corrosion resistance and light weight of polymers make them advantageous over metals. It was first discovered in the 1950s that the polymers themselves could be conductive without being directly coupled to any metal, and since then, studies focused to improve the conductivity of the polymers. Applications of conductive polymers include organic solar cells, electronic circuits, organic light emitting diodes, actuators, chemical and bio-sensors. Conductivity in polymers is explained with the help of band gap theory. If there is an energy difference of 9 eV or more between the valence band and the conductivity band, this polymer is insulating. If this energy difference ranges from 0.1 to 4 eV, it is a sign that the polymer is a semiconductor. In conductive polymers, the valence band and the conductivity band are overlapped. Conductivity properties of polymers can be studied both experimentally and theoretically. Although reliable results are obtained in experimental techniques, the synthesis and separation processes carried out in the laboratory take long time. However, with the help of

computers and advanced softwares, a lot of information about polymers can be easily obtained by theoretical studies. Quantum mechanical methods which are an important branch of theoretical studies may be classified as Semi-Empirical, Ab Initio and Density Functional Theory (DFT). In this study, band gaps and oscillator strengths were calculated for polyacetylene (trans and cis structured), polythiophene, poly(p-phenylene) and poly(p-phenylene vinylene) by using configuration interaction singles (CIS) method with density fitting technique (DF). These values of the polymers considered were obtained by TD-DFT (time-dependent density functional theory) technique and both methods were compared with each other and with the experimental data in the literature. The results show that while the TD-DFT technique is very close to the experimental data, the values calculated by CIS method are slightly higher than both TD-DFT values and experimental results.

**Keywords:** Semiconducting Polymers, Theoretical Chemistry, Quantum Mechanical Techniques, Configuration Interaction Singles (CIS), Density Fitting (DF), Time-dependent Density Functional Theory (TD-DFT), Band gap, Excitation Energy, Oscillatory Strength

## TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım boyunca bilgi ve birikimini benimle paylaşan, hayata bakış açımı genişleten değerli hocam Doç. Dr. Uğur Bozkaya'ya

Bugüne kadar aldığım eğitimde her zaman desteğini üzerimden asla eksik etmeyen annem Dr. Zekiye Penahova ve babam Prof. Dr. Mehemmedeli Ramazanov'a,

Yüksek Lisansa başlamamda bana yol gösteren ve bu yolda sık-sık desteğini aldığım değerli hocalarım Prof. Dr. Olgun Güven, Prof. Dr. Orhan Yıldırım'a,

Zor zamanlarımda manevi destek olan arkadaşlarım Revan Ahmedov, İlker Cengiz, Sadullah Polat, Ersin Kuşçu, Aslı Ünal, Sisem Ektirici, Büşra Hamarat, Hilal Medetalibeyoğlu, Nicat Süleymanov ve Adil Adilli'ye

Benim için hayatta motivasyon kaynağı olan kardeşim İlqar Ramazanlı ve dayım Dr. Penah Penahov'a

Çalışmalarım boyunca karşılaştığım sorunlarla tek-tek ilgilenen, yardımlarını asla esirgemeyen arkadaşım Emine Soydaş'a,

Hayatıma girdiğinden beri zorluklarla benimle birlikte mücadele eden, her an yanımda olan eşim Burcu Ramazanlı'ya, derin minnettarlığımı ve teşekkürlerimi bildiririm.

Ahmad Ramazanlı

Ocak 2020, Ankara

# İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	xi
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Polimerlerde İletkenlik .....	1
1.2. Bant Aralığı Teorisi.....	2
1.3. Hesaplamalı Kimyada Kullanılan Yöntemler .....	3
1.4. Çalışmanın Amacı .....	4
2. LİTERATÜR ÖZETİ .....	6
2.1. Trans- ve Cis-poliasetilen.....	7
2.2. Poli(p-fenilen vinilen) .....	8
2.3. Poli(p-fenilen) .....	9
2.4. Politiyofen.....	10
2.5. Kuantum Kimyasal Yöntemler ve Yarı İletken Polimerlere Uygulanması	11
3. HESAPLAMALI ÇALIŞMALAR .....	17
3.1. Konfigurasyon Etkileşimi Yöntemi (CI method) .....	18
3.2. Density-Fitting Yaklaşımı.....	20
3.3. Davidson Metodu .....	22
3.4. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT) .....	24
3.5. Baz Setleri.....	25
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....	26
4.1. Trans-poliasetilen .....	26
4.2. Cis-poliasetilen .....	31
4.3. Politiyofen.....	35



4.4. Poli(p-fenilen) .....	39
4.5. Poli(p-fenilen vinilen) .....	43
5. YORUMLAR .....	47
6. KAYNAKLAR .....	49
ÖZGEÇMİŞ .....	57

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1-1. Bant Aralığı Teorisi .....	2
Şekil 2-1. $\pi$ - konjüge edilmiş polimerler için şematik bant diyagramı [34] .....	6
Şekil 2-2. a) Trans-poliasetilenin ve b) Cis-poliasetilenin Molekül Yapıları [33].....	7
Şekil 2-3. Poli(p-fenilen vinilen)'in Molekül Yapısı [33] .....	9
Şekil 2-4. Poli(p-fenilen)'in Molekül Yapısı [33] .....	10
Şekil 2-5. Politiyofenin Molekül Yapısı [33].....	10
Şekil 4.1. UFF ile Optimize Edilmiş Trans-poliasetilen (n=10).....	26
Şekil 4.2. CIS/6-31G* ile Hesaplanmış Uyarılma Enerjileri.....	27
Şekil 4.3. TD-DFT/6-31G*(B3LYP) ile Hesaplanmış Uyarılma Enerjileri .....	28
Şekil 4.4. CIS/6-31G* (n=80) ile Hesaplanmış Osilatör Gücü Grafiği .....	30
Şekil 4.5. TD-DFT/6-31G*(B3LYP) (n=80) ile Hesaplanmış Osilatör Gücü Grafiği	30
Şekil 4.6. UFF ile Optimize Edilmiş Cis-poliasetilen (n=5).....	31
Şekil 4.7. CIS/6-31G* ile Hesaplanmış Uyarılma Enerjileri.....	32
Şekil 4.8. TD-DFT/6-31G*(B3LYP) ile Hesaplanmış Uyarılma Enerjileri .....	33
Şekil 4.9. CIS/6-31G* (n=40) ile Hesaplanmış Osilatör Gücü Grafiği .....	34
Şekil 4.10. TD-DFT/6-31G*(B3LYP) (n=40) ile Hesaplanmış Osilatör Gücü Grafiği .....	34
Şekil 4.11. UFF ile Optimize Edilmiş Politiyofen (n = 2).....	35
Şekil 4.12. CIS/6-31G* ile Hesaplanmış Uyarılma Enerjileri.....	36
Şekil 4.13. TD-DFT/6-31G*(B3LYP) ile Hesaplanmış Uyarılma Enerjileri .....	37
Şekil 4.14. CIS/6-31G* (n = 16) ile Hesaplanmış Osilatör Gücü Grafiği .....	38
Şekil 4.15. TD-DFT/6-31G*(B3LYP) (n = 16) ile Hesaplanmış Osilatör Gücü Grafiği .....	38
Şekil 4.16. UFF ile Optimize Edilmiş Poli(p-fenilen) (n=2).....	39
Şekil 4.17. CIS/6-31G* ile Hesaplanmış Uyarılma Enerjileri.....	40
Şekil 4.18. TD-DFT/6-31G*(B3LYP) ile Hesaplanmış Uyarılma Enerjileri .....	41
Şekil 4.19. CIS/6-31G* (n=12) ile Hesaplanmış Osilatör Gücü Grafiği .....	42
Şekil 4.20. TD-DFT/6-31G*(B3LYP) (n=12) ile Hesaplanmış Osilatör Gücü Grafiği .....	42
Şekil 4.21. UFF ile Optimize Edilmiş Poli(p-fenilen vinilen) (n=2).....	43
Şekil 4.22. CIS/6-31G* ile Hesaplanmış Uyarılma Enerjileri.....	44

Şekil 4.23. TD-DFT/6-31G*(B3LYP) ile Hesaplanmış Uyarılma Enerjileri .....	44
Şekil 4.24. CIS/6-31G* (n=20) ile Hesaplanmış Osilatör Gücü Grafiği .....	45
Şekil 4.25. TD-DFT/6-31G*(B3LYP) (n=20) ile hesaplanmış Osilatör Gücü Grafiği .....	46

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2-1. Literatürdeki çeşitli deneysel ve teorik çalışmalardan elde edilen bant aralığı değerleri [33] .....	14
Çizelge 2-2. STO-3G ve 3-21G baz setleriyle birlikte CIS ve TDHF yöntemleri kullanılarak hesaplanan polietilenin en düşük ekşi durumlarına geçiş enerjisi değerleri [74].....	16
Çizelge 4.1. CIS ve TD-DFT ile Trans-poliasetilen için Hesaplanan Uyarılma Enerjileri.....	27
Çizelge 4.2. Osilatör Gücü (CIS).....	28
Çizelge 4.3. Osilatör Gücü (TD-DFT) .....	28
Çizelge 4.4. CIS/6-31G* ve TD-DFT/6-31G*(B3LYP) ile Hesaplanan Uyarılma Enerjileri.....	32
Çizelge 4.5. Osilatör Gücü (CIS).....	33
Çizelge 4.6. Osilatör Gücü (TD-DFT) .....	33
Çizelge 4.7. CIS/6-31G* ve TD-DFT/6-31G*/B3LYP ile Hesaplanan Uyarılma Enerjileri.....	36
Çizelge 4.8. Osilatör Gücü (CIS).....	37
Çizelge 4.9. Osilatör Gücü (TD-DFT) .....	37
Çizelge 4.10. CIS/6-31G* ve TD-DFT/6-31G*/B3LYP ile Hesaplanan Uyarılma Enerjileri .....	40
Çizelge 4.11. Osilatör Gücü (CIS).....	41
Çizelge 4.12. Osilatör Gücü (TD-DFT) .....	41
Çizelge 4.13. CIS/6-31G* ve TD-DFT/6-31G*(B3LYP) ile Hesaplanan Uyarılma Enerjileri .....	43
Çizelge 4.14. Osilatör Gücü (CIS).....	45
Çizelge 4.15. Osilatör Gücü (TD-DFT) .....	45
Çizelge 5.1. CIS ve TD-DFT Yöntemleriyle Hesaplanmış Bant Aralığı Değerleri	47
Çizelge 5.2. CIS ve TD-DFT hesaplamalarının deneysel verilerle kıyaslanması .	47

## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Simgeler

$\Psi$	Dalgafonksiyonu
$N$	Elektron Sayısı
$c_I$	Konfigürasyon Etkileşimi Katsayısı
$\hat{H}$	Hamiltonian Operatörü
$\hat{P}$	$(-1)^P$ İşaretleli Elektron Koordinatı Permutasyonu
$A$	Antisimmetrize Edici Fonksiyon
$C_{\mu}^i$	SCF Katsayısı
$\chi_{\mu}(x_1)$	Atomic Orbital
$\mu, \nu, \lambda, \sigma, x_{\mu}$	Birincil Baz Fonksiyonu
$N_{aux}, P, Q, \varphi_P$	Yardımcı Baz Fonksiyonu
<b>J</b>	Fitting Metrik
$c^k$	k'ncı Hamiltonian Özvektörü
$x^k$	$c^k$ -nın Güncel İterasyonu Tahmini
$\alpha_i^k$	Açılım Katsayıları
$b_i$	i'ci Açılım Vektörü
<b>G</b>	Alt Uzay Matrisi
$\rho^k$	G Matrisinin Özvektörleri
$\lambda^k$	CI Hamiltonian Matrisi
$\mathbf{b}_i$	Davidson Genleşme Vektörleri
$\mathbf{c}^k$	Tam Özvektörü

$\delta^k$	Düzeltilme Vektörü
$\mathbf{x}^k$	Yaklaşık Vektör
$\mathbf{r}^k$	Kalıntı Vektörü
$\rho$	Toplam Elektron Yoğunluğunu
H	Potansiyel Enerjileri Terimleri
P	Yoğunluk Matrisi
J	Elektronların Birbirlerini İtmelerinden Kaynaklanan Potansiyel Enerji
$E_x(\rho)$	Değişim Terimi
$E_k(\rho)$	Korelasyon Terimi
V	Çekirdeklerin Birbirlerini İtmesinden Kaynaklanan Potansiyel Enerji
$f$	Osilatör Gücü
$\omega$	Uyarılma Enerjisi
$\mu^{01}$	Geçiş Dipolü İntegrali

### **Kısaltmalar**

CIS	Tekli Uyarılmış Konfigürasyon Etkileşimi
df	Yoğunluk Fit edilmesi
DFT	Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi
TD-DFT	Zamana bağımlı Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi
HF	Hartree Fock
UV	Morötesi
TDHF	Zamana bağımlı Hartree Fock
UFF	Evrensel Güç Alanı

# 1. GİRİŞ

Üretim teknolojilerinde kullanılan malzemelerin özellikleri yıllar içerisinde sürekli olarak gelişim göstermektedir. Eski yıllarda sıklıkla kullanılan metalik malzemeler, günümüzde yerini bilimsel tekniklerle geliştirilmiş yeni malzemelere bırakmaktadır. Kompozitler ve polimerler bunlara başlıca örnekler olarak gösterilebilir. Polimerlerin kolay hazırlanmaları, hafif olmaları, düşük maliyetleri ve korozyona karşı dayanıklı olmaları, onları metaller üzerinde avantajlı kılar [1]. Bunların yanı sıra, malzemelerin iletkenlik özellikleri diğer teknolojilerin gelişiminde belirleyici faktör olmuştur. Örneğin metallerin iletkenlikleri çok yüksektir. Bu sebepten ötürü polimerlerin de iletkenlik bazında geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır.

Organik moleküller kendi aralarında veya başka moleküllerle birleşerek polimerleri oluştururlar ve bu yapının tekrarlanabilir en küçük yapı taşına monomer denir. Polimerleşme sırasında monomerlerin aktif merkezleri bloke olur ve bu durum onları yalıtkanlaştırır. Ancak bu durum tüm polimerler için geçerli değildir. Bazı polimerlerin elektronik olarak çok yüksek iletkenliğe sahip olduğu anlaşılmıştır. Metallere göre olan avantajları sayesinde bu polimerler birçok uygulamada tercih edilir hale gelmiştir. İletken polimerler üzerinde yapılan geliştirme çalışmaları böylece hızlanmaya başlamıştır.

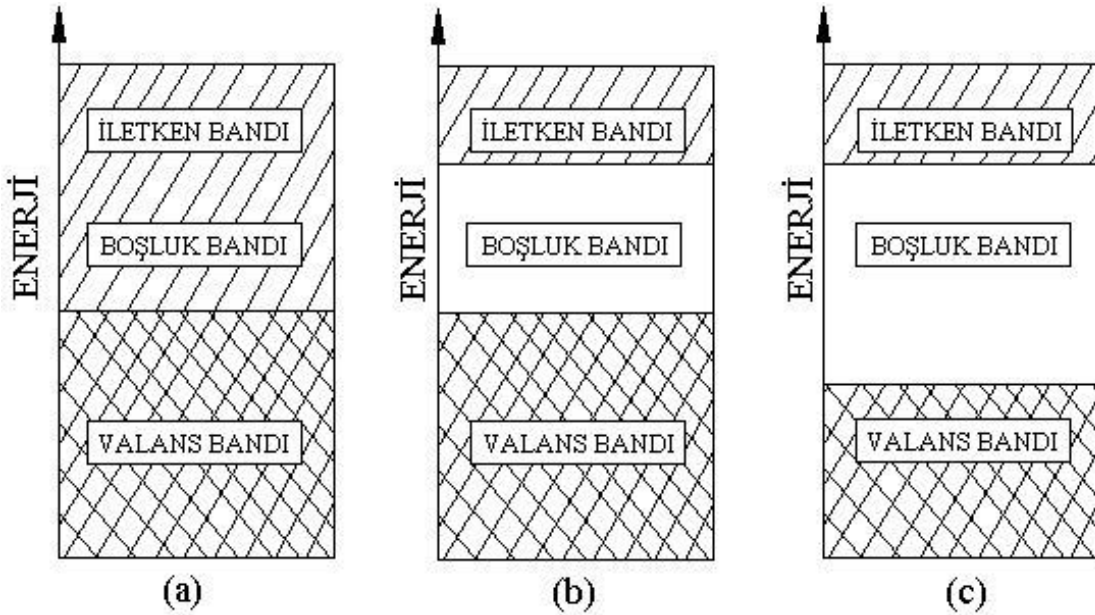
## 1.1. Polimerlerde İletkenlik

Polimerlerin kendisinin doğrudan herhangi bir metal ile birleştirilmeden de iletken olabileceği ilk kez 1950li yıllarda ortaya çıkmıştır. 1977 yılında ise Shirakawa, MacDiarmid ve Heeger tarafından poliasetilen üzerine yapılan çalışmalarda iletkenlik  $10^8$ - $10^9$  katına çıkartılmıştır. Hazırlanan metalik görüntüde ve yeteri kadar iletken olmayan poliasetilen filmlerinin klor, flor ya da iyot buharı ile dop etme tekniğini kullanarak iletkenliğinin  $10^5$  S/m seviyesine çıktığı görülmüştür. Bu seviye gümüş ve bakır gibi metallerin iletkenlik seviyesine yakındır. Politiyofen, polipirol, polianilin gibi birçok polimerin iletken olduğu günümüzde bilinmektedir. Son yıllarda polimerler üzerine yapılan çalışmalar, polimerlerin iletkenliklerinin, çözünebilirliklerinin, mekanik özelliklerinin ve kimyasal özelliklerinin geliştirilmesini hedeflemektedir. İletken polimerlerin kullanım alanlarına örnek olarak organik güneş

pillerini, elektronik devreleri, organik ışık yayan diyotlarını, aktüatörleri, kimyasal ve biyosensörleri gösterebiliriz [2].

## 1.2. Bant Aralığı Teorisi

Polimerlerde iletkenlik bant aralığı teorisi yardımıyla açıklanır. İletkenlik olabilmesi için elektronların hareket etmesi gerekir ve elektronlar belirli enerji düzeylerinde hareket ederler. Şekil 1.1'de iletken, yarı iletken ve yalıtkan polimerler için bant aralıkları gösterilmektedir. Eğer enerji düzeyinde valans bandı ile iletkenlik bandı arasında 9 eV veya daha fazla potansiyel farkı varsa bu polimer yalıtandır. Bu potansiyel farkı 0,1 ile 4 eV arasında değişiyorsa bu polimerin yarı iletken olduğunun işaretidir. İletken polimerlerde ise valans bandı ile iletkenlik bandı iç içe geçmiş durumdadır.



Şekil 1-1. Bant Aralığı Teorisi

Yarı iletken polimerler, elektriği iletme bakımından yalıtkanlar ve iletkenler arasında yer alırlar ve iletkenlikleri  $10^{-9}$ - $10^2$  S  $\text{cm}^{-1}$  değerleri arasında değişir [3]. Son zamanlarda yapılan araştırmalarda, yeni yarı iletken polimerler üretilmeye çalışılmaktadır. Çalışmalar polimerlerin elektron taşıma kapasitesini artırıp onları olabildiğince iletkenleştirebilmeyi hedeflemektedir. Bu noktada en sıklıkla kullanılan yöntem polimere yan grup eklemektir. Yan grup olarak eklenen alkil, karboksil ve



benzeri zincirler sayesinde iletkenlik özelliği gözle görülür biçimde artmaktadır. Fakat iletkenlikte belirgin bir artış gözlemek için eklenecek yan grupların büyüklüğü önem arz etmektedir [4-22].

### 1.3. Hesaplamalı Kimyada Kullanılan Yöntemler

Hesaplamaya dayalı kimya, bilgisayar yardımıyla moleküler modellemeye yardımcı olan ve onların özelliklerini ve yapılarını araştırmaya imkan sağlayan bir araçtır. Deneysel kimyanın tersine hesaplamaya dayalı kimyada ayrıştırma, sentezleme veya fiziksel ölçüm olmaksızın çeşitli bilgisayar programlarıyla birçok kimyasal bilgi elde edilebilmektedir. Kolay, ucuz, tehlikesiz oluşu ve her tür moleküle uygulanabilirliği avantaj sağlasa da, doğru yöntem seçilmeden elde edilen sonuçlar güvenilir olmayabilir. Hesapsal yöntemler moleküler mekanik ve kuantum mekaniği olarak temelde ikiye ayrılır. Moleküler mekanik klasik yöntemleri baz alarak, molekülleri elastik bağlarla birbirine bağlanmış atomlar olarak kabul eder. Öte yandan kuantum mekaniği çok daha karmaşık olan Schrödinger denklemini kullanarak elektronik yapıyı tespit etmeye çalışır. Schrödinger denklemi hidrojen atomu için kesin olarak çözülebilmektedir. Fakat bu denklem çok elektronlu atomlar için çeşitli yaklaşımlar olmaksızın çözülemez. Bu yaklaşımlar Yarı deneysel (Semi-Empirical) , Ab Initio ve Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT) olarak sıralanabilir. Yarı deneysel yöntemler büyük moleküllerin hesaplanması güç olan integrallerinin bazılarını ihmal eder ya da yakınlaştırmalar uygular. İntegrallere ait parametreleri belirlemek için deneysel verileri kullanır. Hem deneysel hem de teorik verileri kullandığı için Yarı Deneysel olarak adlandırılır. Ab initio yönteminde genellikle karmaşık bir fonksiyonun daha basit fonksiyonlara indirgenmesi gibi matematiksel yaklaşımlar uygulanır. Bunlardan en yaygın olanı Hartree-Fock modelidir. Hartree-Fock modeli de üç farklı yaklaşımla kullanılmaktadır. Birinci yaklaşımda çekirdeğin hareketini elektronların hareketleri yanında çok az olduğundan ihmal eder. Bu yaklaşıma "Born-Oppenheimer" yaklaşımı denir. İkinci yaklaşımda elektron hareketleri ayrıştırılır. Üçüncü yaklaşımda ise tüm moleküler orbitaller atomik orbitallerin lineer kombinasyonu olarak kabul edilir. Fakat elektronlar arasındaki etkileşim HF teorisi ile tam ifade edilememektedir. Bu yüzden HF teorisinin de ötesine geçecek dalga fonksiyonlarına ihtiyaç vardır. Eklenen her konfigürasyon dalga fonksiyonu ile elektronlar arası etkileşimin daha iyi ifade edilebilmesi

hedeflenmektedir. Tüm dalga fonksiyonları denkleme eklenirse buna "Tam Konfigürasyon Etkileşimi" denir. DFT çok parçacıklı sistemlerin, özellikle de atomların, moleküllerin ve yoğun fazların elektronik yapısını araştırmak için kullanılır. Bu teoriyle, çok elektronlu bir sistemin özellikleri fonksiyoneller, yani uzaysal olarak bağımlı elektron yoğunluğu olan başka bir fonksiyonun fonksiyonları kullanılarak belirlenir. DFT geleneksel yöntemlerin aksine, enerjiyi moleküler dalga fonksiyonundan ziyade doğrudan elektron olasılık yoğunluğundan çıkarır, böylece problemin boyutsallığını büyük ölçüde azaltır [23, 24].

#### 1.4. Çalışmanın Amacı

Teorik ve hesaplamalı kimyanın temel amacı, moleküllerin enerji ve diğer özelliklerinin hesaplanmasıdır. Enerji ve diğer hesaplarda kullanılan bir çok yöntem vardır. Bu yöntemlerden birisi konfigürasyon etkileşimi (CI) yöntemidir. CI bir çok şekilde göz önünde bulundurulabilir. Bu çalışmada tekli uyarılmış konfigürasyon etkileşimi baz alınacaktır (CIS). Uyarılmış hallerde CIS oldukça yaygın kullanılır ve oldukça başarılı bir yöntemdir.

Bu yöntemi yoğunluk fit edilmesi (Density fitting) tekniğiyle kullanmak makromoleküler sistemlere uygulayabilmek amacıyla. Bu teknik de bilgisayar hafızası korunumu için önemli iyileştirmelere sahiptir. Bu teknikte 4-indisli iki elektron integralleri yerine 3-indisli iki elektron integrali kullanımı sağlanır ve bu da hızlı I/O (input/output) yapılmasına olanak sağlar. Bunlardan kaynaklı olarak bu teknik diğer tekniklere göre daha ucuz bir tekniktir.

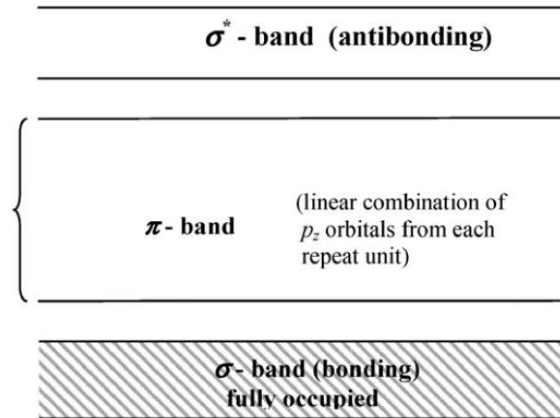
Bu çalışmada, yarı iletken özellik gösteren poliasetilen (trans ve cis yapılı), politiyofen, poli(p-fenilen), poli(p-fenilen vinilen) polimerlerinin Hartree-Fock ötesi yöntemlerden olan yoğunluk fit edilmesi tekniğiyle geliştirilmiş tekli uyarılmış konfigürasyon etkileşimi yöntemi ile hesaplanması hedeflenmektedir. Aynı polimerlerin bant aralığı ve osilatör gücü değerleri bir de TD-DFT (zamana bağlı yoğunluk fonksiyonel teorisi) tekniğiyle elde edildikten sonra her iki yöntem bir biriyle kıyaslanmıştır. Bant aralığı iletkenlikle ilgili bilgi verirken osilatör gücü atomun veya molekülün düşük enerji halinden yüksek enerji haline geçişidir.

Bu tezin ikinci kısmında literatürde yapılan çalışmalar özetlenmektedir. Üçüncü kısımda hesaplamalarda kullanılan tüm teknikler detaylıca anlatılmaktadır. Dördüncü kısımda elde edilen sonuçlar deneysel verilerle kıyaslanarak yorumlanmaktadır. Son kısımda bulgular özetlenmektedir.

## 2. LİTERATÜR ÖZETİ

Geçmiş yıllarda polimerler geleneksel olarak kimyagerler ve fizikçiler tarafındanyalıtım malzemeleri olarak kabul edilmekteydi. Polimerlerin geleneksel bir uygulaması, metalik iletkenlerin güvenli bir şekilde izole edilmesidir. Bununla birlikte, yüksek iletkenliğe sahip poliasetilenin tesadüfi keşfi, yeni bir alanın doğuşuna işaret etmiştir. Bu yeni bileşik sınıfının çalışmasına genellikle “moleküler elektronik” denir ve alanın doğası gereği disiplinler arası olduğu kanıtlanmıştır. Son yıllarda kimyacılar, fizikçiler ve teorisyenler sürekli olarak yeni materyaller araştırmaya ve yeni teknolojiler geliştirmeye devam etmektedir.

Genel olarak  $\pi$ -konjüğe edilmiş polimerlerin elektronik yapısı, tekrar birimindeki karbon atomlarının  $sp^2p_z$  hibridize dalga fonksiyonlarından kaynaklanır [25-27]. Yarı iletken polimerler, bitişik karbon atomları ( $sp^2$  dalga fonksiyonlarından oluşan) ve  $p_z$  dalga fonksiyonlarından kaynaklanan dik  $\pi$ - bağları arasındaki  $\sigma$ - bağları ile ilişkili bağlanma seviyelerinden kaynaklanan enerji bantları olarak tarif edilir.  $\sigma$ - bağları yapıyı bir arada tutar, ancak  $\pi$  - bağları konjüğe edilmiş polimerleri yarı iletken olarak karakterize eden özelliklerin kaynağıdır.  $\pi$  - konjüğe edilmiş polimerler için şematik bir bant diyagramı Şekil 2.1'de gösterilmektedir.  $\pi$  - bantlarının dalga fonksiyonları, her tekrar birimindeki karbon atomlarından  $p_z$  orbitallerinin doğrusal kombinasyonlarıdır. Tek elektron yaklaşımında (yani elektron-elektron Coulomb etkileşimini ihmal etmek), alt- $\pi$ -bantlarının sayısı polimerin tekrar birimindeki karbon atomlarının sayısı ile belirlenir.

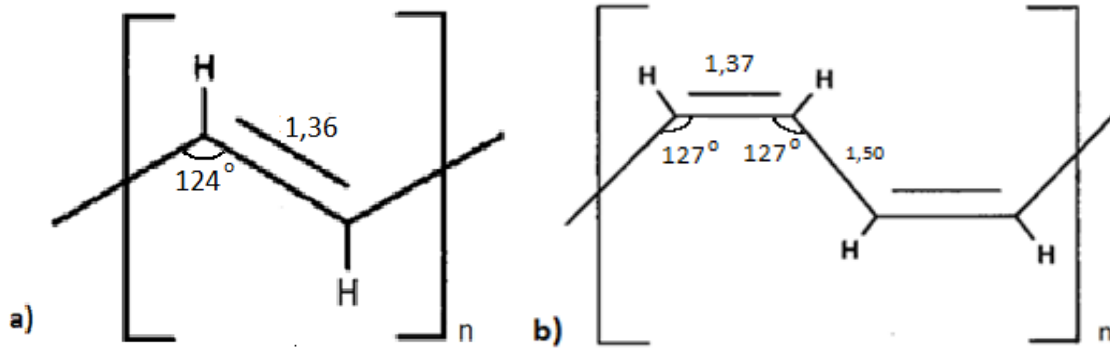


Şekil 2-1.  $\pi$  - konjüğe edilmiş polimerler için şematik bant diyagramı [34]

Bu çalışmada yarı iletken polimerlerin en temel örneklerinden olan trans ve cis-poliasetilen, poli(p-fenilen vinilen), poli(p-fenilen) ve politiyofenin uyarılma enerjileri ve osilatör güçleri kuantum kimyasal tekniklerle hesaplanmıştır. Bu kısımda bahsi geçen yarı iletken polimerler detaylı incelenecek ve literatürdeki çalışmalarını özetlenecektir. Sonrasında, kuantum kimyasal tekniklerin literatürde kullanımı ve bazı yarı iletken polimerler üzerine yapılmış hesaplamalı kimya çalışmaları özetlenecektir.

## 2.1. Trans- ve Cis-poliasetilen

Yarı iletken bir polimerin ilk ve klasik örneği poliasetilendir. Trans- ve cis-poliasetilen olmak üzere iki farklı türü mevcuttur [25]. Trans- ve cis-poliasetilenin moleküler yapısı Şekil 2.2'de gösterilmektedir.



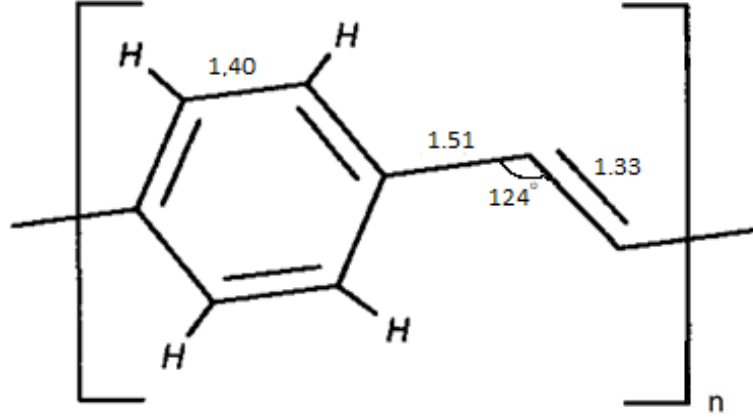
Şekil 2-2. a) Trans-poliasetilenin ve b) Cis-poliasetilenin Molekül Yapıları [33]

Trans-poliasetilen içindeki  $\pi$  -bandı iki alt banda ( $\pi$  - ve  $\pi^*$ -bantları) ayrılır;  $\pi$  -bandı tamamen dolu iken,  $\pi^*$ -bandı boştur. Cis-poliasetilen içindeki  $\pi$  -bandı ise, aralarında enerji boşlukları olan dört alt banda bölünür; iki düşük enerjili  $\pi$  -bandı doludur ve iki yüksek enerjili  $\pi^*$ -bandı boştur. En yüksek moleküler orbitalin (HOMO) enerjisi, en yüksek enerji  $\pi$  -bandının tepesine karşılık gelir ve en düşük boş orbitalin (LUMO) enerjisi, en düşük enerji  $\pi^*$  bandının altına karşılık gelir. En yüksek enerji bandı ile en düşük işgal edilmemiş enerji bandı arasındaki enerji boşluğunda yarı iletken özellikler dominedir.

Cis- ve trans-poliasetilen, Birinci Nesil yarı iletken polimerlerdir. Her ne kadar Shirakawa sentezinde kullanılan Ziegler-Natta katalizörü tarafından polimerizasyon sırasında cis-poliasetilen oluşturulsa da, trans hali kararlı formdur; cis-poliasetilen, termal olarak trans-poliasetilene dönüştürülebilir [28].

## 2.2. Poli(p-fenilen vinilen)

Poli-arilen vinilen, iletken polimerlerin önemli bir sınıfını oluşturur. Bu malzeme sınıfının en önemli örneklerinden biri olan poli(p-fenilen vinilen) burada ayrıntılı olarak tartışılacaktır. Poli(p-fenilen vinilen) (PPV), politiyenilen vinilen (PTV) ve bunların türevleri vardır. Polimerler kavramsal olarak benzerdir; PTV, PPV'nin heterosiklik bir analogu olarak düşünülebilir, ancak oldukça düşük bir bant boşluğuna sahiptir ve hem katkılı hem de katkısız durumlarında daha yüksek iletkenlik gösterir. PPV'nin yarı iletken özelliklerinin, elektrolüminesan cihazların üretiminde faydalı olduğu gösterilmiştir. Poli(p-fenilen vinilen)'in moleküler yapısı Şekil 2.3'te gösterilmektedir. Elektrolüminesan ilk olarak 1990'da Cambridge'de konjüge edilmiş polimerler (örn. PPV 1) için gösterilmiştir [29]. PPV, alternatif benzen ve vinilen birimlerinden oluşan en ucuz ve en basit poli-arilen vinilen'dir. Malzeme oldukça floresandır ve parlak sarı renktedir. Emisyon maksimumları, görünür spektrumun sarı-yeşil bölgesindedir ve iki farklı emisyon tepe noktası kolaylıkla tanımlanabilir: 551 nm'de (2.25 eV) ve 520 nm'de (2.4 eV). PPV sentezi ilk olarak 1960'larda tanımlanmıştır, ancak elde edilen son malzeme çözünmez ve işlenmesi zordur. Konjüge edilmiş polimerlerin yüksek kristalinitesinin güçlü zincirler arası istifleme etkileşimlerinden kaynaklandığına inanılmaktadır. Çözelti işleme, malzemenin ucuz kaplanmasına ve elektrolüminesan cihazlarına dahil edilmesine izin verdiği için oldukça arzu edilen bir özelliktir; PPV, çözültiden veya spin kaplama üzerine döküldüğünde mükemmel şeffaf filmler oluşturur. Çeşitli çözümler öncülerden PPV'ye termal dönüşüme izin vermek için sentetik yollar geliştirilmiştir [30].

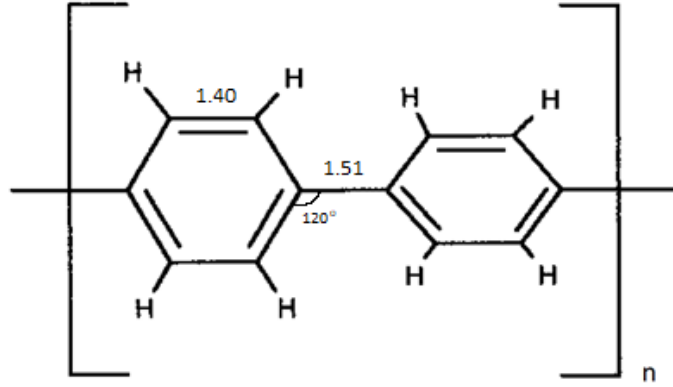


Şekil 2-3. Poli(p-fenilen vinilen)'in Molekül Yapısı [33]

En basit polimer esaslı elektrolüminesan cihazı, biri şeffaf olması gereken iki elektrot arasına sıkıştırılmış tek bir yarı iletken floresan polimer tabakası, örneğin PPV'den oluşur. Malzemeye bir voltaj veya bias uygulandığında, yayılan tabakaya yüklü taşıyıcılar (elektronlar ve delikler) enjekte edilir ve bu taşıyıcılar yüksek ( $> 10^5$  V cm<sup>-1</sup>) elektrik alanının etkisi altında hareketlidir.

### 2.3. Poli(p-fenilen)

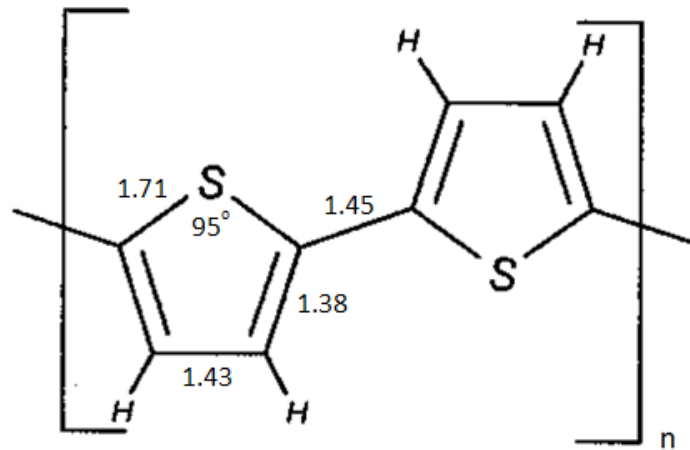
Organik ve makromoleküler kimyanın büyük bir kısmı benzenin kimyasal işlevselleşmesiyle başlar ve benzen üniteleri önemli polimerler için yapı taşları görevi görür. Doğal olarak, benzen bazlı aromatik malzemeler de pi-konjüge edilmiş mimarilerin önemli bir alt sınıfını temsil eder. Yapısal olarak iyi tanımlanmış oligo ve polien üretimi ile ilgili bazı sentetik zorluklara rağmen, hem akademik hem de endüstriyel araştırmacılar fenilen tipi malzemelere sürekli ilgi duymaktadır. Poli(p-fenilen)'ler (PPP) sert çubuk polimerlerin prototipini oluşturur ve şu anda yoğun bir şekilde araştırılmaktadır [31]. Poli(p-fenilen)'in moleküler yapısı Şekil 2.4'te gösterilmektedir. PPP'lerin temel rolü, kavramsal olarak basit ve çekici moleküler yapılarından, kimyasal stabilitelelerinden ve üstün fiziksel özelliklerinden kaynaklanmaktadır [32]. Buna karşılık, bu aromatik kimyada son birkaç yılda kaydedilen önemli ilerlemelerin sonucudur.



Şekil 2-4. Poli(p-fenilen)'in Molekül Yapısı [33]

## 2.4. Politiyofen

Politiyofen ve türevleri, katkısız durumlarının yüksek stabilitesi, yapısal modifikasyon kolaylığı ve çözelti işlenebilirliği nedeniyle cihaz uygulamalarında büyük ilgi görmektedir [36]. Bu nedenle, politiyofen teorik ve deneysel yaklaşımlar kullanılarak kapsamlı bir şekilde incelenmiştir [61-66]. Politiyofenin moleküler yapısı Şekil 2.5'te gösterilmektedir. Yan zincir gruplarının rolünü açıklamak için tiyofenlerin elektronik yapıları üzerine yapılan çalışmalar ve dopantların, bant boşluğunun dopant seviyesine göre 3 ila 1 eV arasında değiştirilebildiği gözlemlenmiştir [67, 68]. Ayrıca oligomer zincirlerinin morfolojisini ve böylece geometrisini değiştirerek, politiyofen bazlı filmlerin bant boşluğu ve optik özellikleri büyük ölçüde değiştirilebilir [69, 70].



Şekil 2-5. Politiyofenin Molekül Yapısı [33]



Çeşitli deneysel sınırlamalar nedeniyle,  $\pi$  - konjüge oligomerlerin veya polimerlerin sentezi ve yapısal özellikleri anlaşılması güçtür. Bu aynı zamanda, DFT için basitleştirilmiş bir modelin seçimi de dahil olmak üzere çeşitli yönlerden dolayı teorik hesaplamalar için de geçerlidir. Dopantların elektronik özellikler üzerinde, özellikle deneysel bulgularda gösterilen  $\pi$  - konjüge polimerlerde polaron veya bipolaron oluşumu üzerinde büyük bir etkiye sahip olabileceği önerilmiştir [71]. Son zamanlarda, poli-tiyofenin yapısal ve elektronik özellikleri, 10'dan fazla tiyofen halkası gibi birim hücrelerin çeşitli uzunlukları için kapsamlı bir şekilde analiz edilmiştir [72]. Ayrıca, poli-tiyofenin genel olarak  $\pi$  - konjüge edilmiş polimerler için bir model olarak kullanılabilirliği önerilmiştir. Periyodik veya oligomer formlarında çeşitli istifleme geometrilerinde poli-tiyofenin yapısal ve elektronik özellikleri üzerindeki Li veya Cl dopinginin etkisi son zamanlarda DFT bazlı model hesaplamaları çerçevesinde incelenmiştir. Özellikle periyodik bozulmamış tek tabakalı poli-tiyofen, normal istiflemeli ve 180° döndürülmüş iki tabakalı politiofen ve Li ve Cl arakatmanın yapısal ve elektronik özellikleri araştırılmıştır [73]. Elde edilen sonuca göre poli-tiyofenin elektronik yapısı araya ekleme veya toplu veya iki tabakalı istifleme yöntemleri kullanılarak kolayca ayarlanabileceğini ve çoklu tabakalar oluşturarak kontrol edilebilir.

## **2.5. Kuantum Kimyasal Yöntemler ve Yarı İletken Polimerlere Uygulanması**

Tez kapsamında halihazırda DF tekniğiyle geliştirilmiş ve etkin programlanmış CIS ve ek olarak DFT yöntemleri kullanılarak yaygın yarı iletken polimerlerin bant aralıkları ve osilatör güçleri hesaplanmıştır. CIS yöntemi UV spektrumunda uyarılmış hallerde hızlı sonuç verdiği için diğer HF yöntemlerine göre tercih edilir. Ek olarak, DF yaklaşımıyla makromoleküler sistemlere bu yöntem uygulanarak önemli boyutta hafıza korunumu yapılabildiğinden ve buna bağlı olarak I/O yapılmasının hızlanmasından dolayı bu yaklaşım da bu çalışmada kullanılmıştır. Tüm sonuçlar DFT yöntemi kullanılarak tekrar elde edilmiş ve kıyaslanmıştır.

CIS yöntemiyle uyarılma enerjisi ve osilatör gücü hesaplanması tüm sistemlerde yapılabilmektedir. Bu çalışmada uyarılmış makromoleküler sistemler baz

alınacaktır. DF yaklaştırmasıyla hesaplamalar makromoleküler sistemlere uygulanabilir hale gelmiştir. Uyarılmış hallerde en çok tercih edilen yöntem CIS yöntemidir ve hesaplamalarda oldukça doğru sonuçlar elde edilmektedir.

Tekli konfigurasyon etkileşimi (CIS) yönteminin diğer yöntemlerle kıyaslandığında önemli avantajları vardır. rnek olarak, oldukça hızlı sonuç veren bir yöntem olduğu söylenebilir. Bundan başka, kolay türevlenebilir olması, büyük sistemlere uygulanabilir olması, kıyaslanabilir elektron hal çözümlerini sağlaması gibi önemli avantajlara sahiptir. Bu yöntemle uyarılma hallerinin geometri optimizasyonları analitik gradyentler etkin programlanıp kullanılarak yapılabilir. Bu sayede, adyabatik uyarılma enerjileri ve dikey uyarılma enerjileri hesaplanabilir. Titreşim frekansları ve yük yoğunlukları da hesaplama kapasitesi alanındadır. Tekli ve ul spin hallerini de sunabilir.

Bu yönteme DF uygulanmasıyla 4-indisli iki elektron integralleri yerine 3-indisli iki elektron integrali kullanımı sağlanır. Başka bir integral faktörizasyon yöntemi de 4 indisli integral tensörünün Cholesky dekompozisyonu (CD) yöntemidir [35-40]. Her iki yöntem integral transformasyonlarının hesaplama maliyetini ve bellek gereksinimlerini düşürmek konusunda oldukça başarılıdır. CD yaklaştırmasında 3 indis tensörleri doğrudan temel baz setinden sağlanırken, DF yaklaştırmasında temel baz seti önceden belirlenmiş yardımcı baz seti türünden yazılır.

Polimerlerin uyarılma enerjilerini ve osilatör güçlerini hesaplayabilen bir dizi ab initio hesaplaması vardır. Çizelge 2.1'de bazı polimerler için deneysel ve teorik hesaplamalardan elde edilen bant aralığı değerleri verilmiştir. Karpfen ve Petkov, bir Hartree-Fock hesaplamasının poli-asetilenin doğru zemin durumu dimerizasyonunu verdiğini, ancak çok büyük bir bant boşluğu verdiğini gösterdi [41-43]. Diğer yandan, katı hal uygulamalarında çok kullanılan bir hesaplama yöntemi olan yerel yoğunluk yaklaşımındaki yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT), poli-asetilende çok küçük olan dimerizasyonu ve bant boşluğunu tahmin etme eğilimindedir [44-46]. Literatürde DFT metodunu HF ile birleştiren yöntemler de

mevcuttur, bunlar değişim-korelasyon potansiyelinin fonksiyonel biçimini değiştirir ve daha sonra bant boşlukları oligimerler üzerindeki hesaplamalardan çıkartır [47]. Son olarak, Konig ve Stollhoff, HF metodunun poli-asetilende dimerizasyonun kökenini açıkladığını gösterdi [48]. Bununla birlikte, hesaplamalı olarak pahalı olan bu ab initio teorileri, yarı iletken polimerlerde bant boşluklarının ve yapıların eşzamanlı tahmini için pratik bir araç haline henüz gelememiştir.

Çizelge 2-1. Literatürdeki çeşitli deneysel ve teorik çalışmalardan elde edilen bant aralığı değerleri [33]

Polimer	Teorik			Deneysel		
	Yoder'in Çalışması	VEH	MEH	ECPS	OA Spektr (anlık)	OA Spektr (pik)
trans-poliasetilen (PA)	1.78	1.40	1.64	-	-	-
cis0-PA	2.33	1.50	1.68	-	1.50	2.20
cis1-PA	1.54	1.30	-	-	-	-
alt0-PA	2.09	-	-	-	-	-
alt1-PA	1.60	-	-	-	-	-
Poli(p-fenilen) (PPP)	3.33	2,90-3,50	3.44	2.84	2.80	3.40
Poli(p-fenilen vinilen) (PPV)	2.57	2,21-2,50	2.83	2.40	2.40	2.90
Polipirol (PPY)	3.05	2.99	3.18	-	2.50	3.10
Politiyofen (PT)	2.39	1,60-2,20	2.51	2.24	2.00	2.60
Poli(tiyofen vinilen) (PTV)	1.99	1.61	2.12	-	1.70	2.30
Poli(p-fenilen sulfide) (PPS)	3.68	-	-	-	3.30	4.00
Emeraldin (EM)	1.60	0.80	-	-	1.50	2.00
Luekoemeraldin (LEM)	3.65	3,60-4,50	-	-	3.10	3.80
Pernigranilin (PNG)	2.26	0,70-2,10	-	-	1.80	2.30
Poli(tertiyenilpirol) (SSN)	2.47	-	-	-	2.40	-
Poli(isotiyanafalen) (PITN)	0.54	0.54	2.77	-	1.00	1.40
Poli(perinaftalen) (PPN)	0.98	0.44	-	-	-	-

Moleküler sistemlerde kuantum metotlarının yaygın kullanımının aksine, polimerik sistemler için nispeten az sayıda çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalar CIS [49-51] ve zamana bağlı HF (TDHF) [52-54] teorisini polimerlere uyarlamışlardır. Suhai tarafından benimsenen Green'in işlev yaklaşımına göre, TDHF yönteminde Hartree – Fock orbitalleri referans orbitaller olarak kullanıldığında genişletilmiş sistemlere genelleştirilirse Tamm-Dancoff yaklaşımı çağrıldığında CIS yöntemine resmi olarak eşdeğerdir [55-59]. Bir çalışmada, STO-3G ve 3-21G baz setleriyle birlikte CIS ve TDHF yöntemleriyle polietilenin en düşük eksi durumlarına geçiş enerjilerini hesaplandı. Bu yöntemlerle hesaplanan en düşük eksilasyon durumlarına yönelik uyarım enerjileri, HF temel bant boşluğunun hesaplanan değerlerinden sistematik olarak daha küçüktür ve yine de büyük ölçüde fazla tahmin edilmelerine rağmen, ölçülen optik emme bandı kenarına oldukça yakındır. Suhai tarafından, dinamik korelasyon etkilerinin, kanonik HF orbital enerjileri yerine ikinci dereceden birçok kişi pertürbasyon hesaplamalarından üretilen kuazi parçacık enerjileri kullanılarak hesaplanan uyarım enerjilerine uygun şekilde dahil edilebileceği gösterilmiştir. Son zamanlarda, Rohlfing ve Louie, iki parçacık Green'in işlevi için Bethe-Salpeter denklemini çözerek yarı iletken [49] ve yalıtkan [50] polimerlerin eksi spektrumlarını hesapladılar. Literatürde bahsi geçen teorik yöntemleri kullanan bu makalelerin sonuçları Çizelge 2.2'de gösterilmiştir

Çizelge 2-2. STO-3G ve 3-21G baz setleriyle birlikte CIS ve TDHF yöntemleri kullanılarak hesaplanan polietilenin en düşük ekşi durumlarına geçiş enerjisi değerleri [74]

Teori	E (hartree)	$-\epsilon$ (eV)	Eg (eV)	TDA (eV)	TDDFT (eV)
HF/STO-3G	-77.159644	9.72	23.80	15.89	15.84
HF/3-21G	-77.637596	10.85	17.85	12.53	12.51
HF/6-31G	-78.036449	10.84	16.88	11.70	11.68
HF/6-31G*	-78.068975	10.92	17.02	11.77	11.75
HF/6-31G**	-78.075058	10.90	17.00	11.75	...
SVWN/STO-3G	-76.948513	5.09	12.25	12.25	12.25
SVWN/3-21G	-77.462437	6.66	8.81	8.82	8.82
SVWN/6-31G	-77.862181	6.58	8.07	8.08	8.08
SVWN/6-31G*	-77.881935	6.51	8.01	8.01	8.01
SVWN/6-31G**	-77.886817	6.55	8.03	8.03	...
BLYP/STO-3G	-77.629772	5.15	12.18	12.18	12.18
BLYP/3-21G	-78.146333	6.36	8.81	8.82	8.82
BLYP/6-31G	-78.554066	6.27	8.09	8.09	8.09
BLYP/6-31G*	-78.571183	6.20	8.03	8.04	8.04
BLYP/6-31G**	-78.576883	6.24	8.06	8.06	...
B3LYP/STO-3G	-77.636834	6.30	14.49	13.52	13.52
B3LYP/3-21G	-78.144078	7.51	10.67	9.95	9.94
B3LYP/6-31G	-78.549646	7.43	9.90	9.19	9.18
B3LYP/6-31G*	-78.568977	7.36	9.86	9.14	9.14
B3LYP/6-31G**	-78.574563	7.39	9.88	9.16	...
Deneyssel	...	8.80	...	7.60	7.60

### 3. HESAPLAMALI ÇALIŞMALAR

Bu tezde yapılan hesaplamalar Doç. Dr. Uğur Bozkaya'nın bilgisayar kümesi sisteminde gerçekleştirilmiştir. Sistem Linux işletim sistemi tabanlı olup, Gaussian, Qchem ve Psi4 gibi teorik kimya uygulamalarını yapılabilmektedir. Bu tezin çalışmalarında Gaussian ve Psi4 uygun olarak TD-DFT ve CIS algoritmaları için kullanılmıştır. Bu bilgisayarların farklı kapasitelerde RAM hafızası ve çekirdek sayıları vardır. CIS hesaplamalarının önemli bir kısmı bu bilgisayarlardan en büyük kapasiteye (500GB RAM, 28 CPU) sahip olanı ile yapılmıştır.

Hesapların yapılabilmesi için öncelikle molekül geometrisi optimizasyonu ve titreşim frekansı değerlerinin elde edilmesi zaruridir. Bu hesaplamalarda Gaussian yazılımı kullanılmıştır. Hesaplamalarda kullanılan polimerler için monomerlerin lineer eklenmesi beklenildiğinden optimizasyon sırasında bu lineerliğin dikkate alınacak kadar bozulmaması önemsenmiştir.

Optimizasyon hesaplamalarında Yarı deneysel ve HF yöntemleri daha doğru sonuçlar vermektedir, ancak süre limitleri düşünüldüğünde bu hesaplamalar için mekanik bir yöntem olan Evrensel Güç Alanı (UFF) yöntemi kullanılması daha uygun bulunmuştur. Burada kuvvet alanı parametreleri elemente, yani onun hibridizasyonuna ve bağlanabilirliğine dayalı olarak tahmin edilmektedir [75]. Bunun sonucunda elde edilen optimize geometriler TD-DFT ve CIS hesaplarının girdilerinin oluşturulmasında kullanılmıştır.

Bant aralığı ve osilatör gücü hesaplamalarının ilk kısmında tekli uyarılmış konfigürasyon etkileşimi (CIS) yöntemi yoğunluk fit edilmesi tekniğiyle Davidson metodu, ikinci kısmında ise Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT) yöntemi uygulanmıştır. Bu hesaplamalarda baz seti olarak 6-31G(d) kullanılmıştır. DFT yönteminde yoğunluk fonksiyoneli olarak B3LYP uygulanmıştır.

### 3.1. Konfigurasyon Etkileşimi Yöntemi (CI method)

Zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin  $\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$  Born-Openheimer yaklaşımla konsept olarak en basit yöntemle çözümü CI iledir. Elektronik dalgafonksiyonu  $|\Psi\rangle$ , N-elektron (N sistemdeki elektron sayısıdır) baz fonksiyonlarının lineer açılımıyla tahmin edilir [76, 77].

$$|\Psi\rangle = \sum_I c_I |\Phi_I\rangle \quad (3.1.1)$$

Lineer açılım katsayısı  $c_I$  konfigürasyon etkileşimi katsayısıdır ve Elektronik Schrödinger denkleminde yerleştirilerek hesaplamak için daha uygun matrix formu eşitlik elde edilir.

$$\mathbf{Hc} = E\mathbf{c} \quad (3.1.2)$$

Burada Hamiltonian operatörü  $\hat{H}$   $\mathbf{H}$  matrisi ile, CI dalgafonksiyonu  $|\Psi\rangle$  ise  $\mathbf{c}$  katsayısı kolon vektörü ile yer değiştirilmiştir. Aslında bu form gerçek Elektronik Schrödinger denkleminde eşittir ve bu yüzden CI yönteminin gerçek teoriyi oluşturduğu söylenir. Buna rağmen, uygulamalara bakıldığında matris denklemleri kesin değildir çünkü denklemindeki açılım sonlu sayıda terimde kesilmelidir. Hamiltonian'ın matris elemanları  $H_{IJ} = \langle \Phi_I | \hat{H} | \Phi_J \rangle$  ile verilir.  $\mathbf{H}$  hermitian matrisi olduğu için, ortogonal özvektörleri sayısı matrisin boyutuna eşittir. En düşük enerji çözümü elektronik taban halini, en yüksek enerji çözümleri ise uyarılmış elektron halini temsil eder.

$\Phi$  aşağıdaki Slater determinantı ile ifade edilebilir.



$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_i(x_1)\phi_j(x_1)\dots\phi_k(x_1) \\ \phi_i(x_2)\phi_j(x_2)\dots\phi_k(x_2) \\ \dots \\ \phi_i(x_N)\phi_j(x_N)\dots\phi_k(x_N) \end{vmatrix} \quad (3.1.3)$$

Özet olarak  $|\phi_i\phi_j\dots\phi_k\rangle$  yazılabilir, aynı zamanda kısa olarak  $|ij\dots k\rangle$  şeklinde de kullanılır. Bu determinant formülüne edilerek aşağıdaki gibi de gösterilebilir.

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P \hat{P} \phi_i(x_1)\phi_i(x_2)\dots\phi_k(x_N) \quad (3.1.4)$$

Burada  $\hat{P}$ ,  $(-1)^P$  işareti olan elektron koordinatının permutasyonudur. Denklemden  $\phi_i(x_1)$ 'e kadar olan kısmı antisimetrike edici olarak tanımlamak denklemin kullanışlı hale getirir.

$$A = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P \hat{P} \quad (3.1.5)$$

Eğer (3.1.1)'deki açılım, tek elektron fonksiyonlarının tamamlanmış setlerinden oluşmuş tüm mümkün Slater determinantlarını içeriyorsa buna tamamlanmış konfigürasyon etkileşimi (*complete CI*) denir, ancak tamamen tamamlanmış set sonsuz olacağından complete CI mümkün değildir. Eğer tek-elektron baz seti kesilirse, o zaman sonlu sayıda Slater determinantları oluşturulabilir. Açılımda bu determinantları kullanılarak dolu konfigürasyon etkileşimi oluşturulur (*full CI*), bunun sonucunda özfonksiyonları ve özdeğerleri tek-elektron baz setiyle dağıtılmış uzayda kesin sonuç verirler. Tamamlanmamış tek-elektron baz setiyle de dolu CI hesabı fazla sayıda N-elektron baz fonksiyonları gereksiniminden dolayı kolay değildir. Bu yüzden CI uzayı, dalgafonksiyonları ve enerji değerleri gerçeğine oldukça yakın tutularak azaltılmalıdır ve bunun için en yaygın yöntem de Hartree-Fock yöntemidir.

Bu yöntem dalgafonksiyonuna en iyi tekli-konfigürasyon tahminini verir. Bu da atomik orbitallerin lineer kombinasyonu olan moleküler orbitalleri üretir.

$$\phi_i(x_1) = \sum_{\mu} C_{\mu}^i \chi_{\mu}(x_1) \quad (3.1.6)$$

Burada  $C_{\mu}^i$  SCF katsayısı,  $\chi_{\mu}(x_1)$  atomic orbitalidir. CI uzayı, SCF “referans” determinantına ait olan uyarılma seviyelerine göre genişletilebilir. Böylece,

$$|\Psi\rangle = c_0|\Phi_0\rangle + \sum_{ia} c_i^a |\Phi_i^a\rangle + \sum_{a<b, i<j} c_{ij}^{ab} |\Phi_{ij}^{ab}\rangle + \sum_{a<b<c, i<j<k} c_{ijk}^{abc} |\Phi_{ijk}^{abc}\rangle + \dots \quad (3.1.7)$$

Burada  $|\Phi_i^a\rangle$ ,  $|\Phi_0\rangle$ 'in içinden  $i$  spin orbitalinin  $a$  spin orbitali ile değiştirilmesi ile oluşturulur.

Bu çalışmada konfigürasyon etkileşimi tekileri (CIS) baz alınacaktır. Bu yüzden formül şu hale gelir,

$$|\Psi\rangle = c_0|\Phi_0\rangle + \sum_{ia} c_i^a |\Phi_i^a\rangle \quad (3.1.8)$$

### 3.2. Density-Fitting Yaklaşımı

Geleneksel iki elektron integrallerini yaklaştırmak için Density-fitting (DF) yöntemi aşağıdaki gibi formülize edilir [78-83].

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \int \int x_{\mu}(r_1)x_{\nu}(r_1) \frac{1}{r_{12}} x_{\lambda}(r_2)x_{\sigma}(r_2) dr_1 dr_2 \quad (3.2.1)$$

Eşitlikte  $x_\mu$  atomik orbitaldir.  $(\mu\nu|\lambda\sigma)$  ise atomik orbital iki elektron integralidir ( $\mu, \nu, \lambda, \sigma$  birincil baz fonksiyonuna (*primary basis set*) ait indislerdir) ve DF yaklaştırmasıyla aşağıdaki şekilde gösterilebilir.

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \sum_{P,Q}^{N_{aux}} (\mu\nu|P)[J^{-1}]_{PQ} (Q|\lambda\sigma) \quad (3.2.2)$$

Denklemden  $N_{aux}$  yardımcı baz fonksiyonu (*auxiliary basis set*) sayısını gösterir,  $(Q|\lambda\sigma)$  üç indisli iki elektron integrali (P, Q: yardımcı baz fonksiyonu) ve  $J$  fitting metriktir.

$$J_{PQ} = \iint \varphi_P(r_1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_Q(r_2) dr_1 dr_2 \quad (3.2.3)$$

$$(\mu\nu|P) = \iint x_\mu(r_1) x_\nu(r_1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_P(r_2) dr_1 dr_2 \quad (3.2.4)$$

$\varphi_P$  ve  $x_\mu$  sırasıyla yardımcı ve birincil baz fonksiyonlarıdır. İki elektron integralleri aşağıdaki şekilde de gösterilebilir.

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \sum_Q^{N_{aux}} b_{\mu\nu}^Q b_{\lambda\sigma}^Q \quad (3.2.5)$$

$$b_{\mu\nu}^Q = \sum_P^{N_{aux}} (\mu\nu|P)[J^{-1/2}]_{PQ} \quad (3.2.6)$$

İki elektron integrallerinin moleküler orbitallerle ifadesi de aşağıdaki gibidir.

$$(pq|rs) = \sum_Q^{Naux} b_{pq}^Q b_{rs}^Q \quad (3.2.7)$$

Bu işlemlerle 4-indisli iki elektron integralleri yerine 3-indisli iki elektron integralleri kullanımı sağlanmasıyla bilgisayar belleğinde önemli bir yer korunmuş olur.

### 3.3. Davidson Metodu

Davidson algoritması, iterasyon işlemi sırasında değiştirilmiş kalıntı vektörleriyle alt uzaya eklenmiş bir alt uzay iterasyonlu diagonalizasyon yöntemidir. Doç. Dr. Uğur Bozkaya uygulanmış olan bu çalışmada Davidson algoritmasını programlamış ve bilgisayar kümesi sistemine ekleyerek, CIS hesaplamalarında kullanılmasını sağlamıştır. Teorik olarak Davidson Algoritması aşağıdaki gibi ifade edilebilmektedir.

İlgili özvektörler doğrusal bir ortonormal vektör uzayı ile açılır.

$$x^k = \sum_i^L \alpha_i^k b_i \quad (3.3.1)$$

Burada  $\alpha_i^k$  açılım katsayıları,  $b_i$   $i$ ci açılım vektörü,  $x^k$  ise  $k$ 'nci Hamiltonian özvektörü olan  $c^k$ -nin güncel iterasyonunun tahminidir.

$$G_{ij} = (\mathbf{b}_i, \mathbf{H}\mathbf{b}_j) = (\mathbf{b}_i, \boldsymbol{\sigma}_j), \quad 1 \leq i, j \leq L \quad (3.3.2)$$

Burada  $\boldsymbol{\sigma}_j = H\mathbf{b}_j$  ve açılım katsayıları  $G$ 'nin özvektörleri olarak belirlenir:

$$\mathbf{G}\boldsymbol{\alpha}^k = \rho^k \boldsymbol{\alpha}^k \quad (3.3.3)$$

Alt uzay matrisi  $\mathbf{G}$  standart yöntemlerle kolaylıkla diagonalize edilir, çünkü açılım vektörlerinin ölçüsü CI Hamiltonian matrislerinden oldukça küçüktür. Açılım vektörlerinin sayısı arttıkça denklem (3.3.1)'deki CI özvektörü tahmini kesin özvektörü değerine yakınsayacak ve küçük alt uzay  $\mathbf{G}$  matrisinin özvektörleri ( $\rho^k$ ) CI Hamiltonian matrisine yakınsayacak ( $\lambda^k$ ). Bu yöntem, küçük bir altuzay özdeğer problemine standart diagonalizasyon yöntemlerinin uygulanması yoluyla büyük ölçekli matrislerin iterasyonlu diagonalizasyonunu mümkün kılar.

Davidson genişleme vektörleri ( $\mathbf{b}_i$ ) için bir ifade, tam özvektörün ( $\mathbf{c}^k$ ) bir düzeltme vektörü ( $\boldsymbol{\delta}^k$ ) yoluyla yaklaşık vektörle ( $\mathbf{x}^k$ ) ilişkilendirilmesiyle oluşturulur [84, 86].

$$\mathbf{c}^k = \mathbf{x}^k + \boldsymbol{\delta}^k \quad (3.3.4)$$

Burada  $\boldsymbol{\delta}^k$  aşağıdaki denklemle ifade edilebilir.

$$(\mathbf{H} - \lambda^k)\boldsymbol{\delta}^k = -(\mathbf{H} - \lambda^k)\mathbf{x}^k = -\mathbf{r}^k \quad (3.3.5)$$

$\mathbf{r}^k$  kalıntı vektörüdür. Eğer  $\lambda^k$  için k'cı kök güncel iterasyonun tahmini ( $\rho^k$ ) ile değiştirilirse,  $\mathbf{H} - \lambda^k$  artık tekil değildir ve denklem (3.3.5) rasgele seçilmiş başlangıç tahmininden  $\boldsymbol{\delta}^k$  hesaplamak için geleneksel, ters iterasyon yaklaşımına dönüşmüştür.  $\rho^k$ 'nin değiştirilmesi ile denklem (3.3.5), özvektörleri Rayleigh katsayısının durağan noktaları olarak bulmak için kalıntı vektör terimleri  $\rho$ 'nun Hessian'ı içinde ihmal edildiği sürece- Newton-Raphson güncellemesine dönüşür.

$$\rho = \frac{\mathbf{x}^T \mathbf{H} \mathbf{x}}{\mathbf{x}^T \mathbf{x}} \quad (3.3.6)$$

Ne yazık ki, denklem (3.3.5) her bir iterasyon ve istenen her kök için CI özdeğer problemiyle aynı boyutta bir doğrusal denklem sisteminin çözülmesini içerir. Bu zorluk, CI Hamiltonian matrisinin seyrini kullanarak ve denklem (3.3.5)'nin sol tarafında, ters çevrilebilir Hamiltonian  $\mathbf{H}_0$ 'ın  $\mathbf{H}$ 'ye yaklaşmasıyla atlatılır. Kısacası, düzeltme vektörü, mevcut kalıntı vektöre ön koşullandırıcı matris  $(\mathbf{H}_0 - \rho^k)^{-1}$  uygulanarak elde edilir. Bu durumda kalıntı vektör  $\delta^k = -(\mathbf{H}_0 - \rho^k)^{-1} \mathbf{r}^k$  olur. CI matrisinin diyagonal baskınlığı,  $\mathbf{H}_0$ 'ı  $\mathbf{H}$  matrisinin diyagonal kısmı olan  $\mathbf{D}$ 'ye eşitlemeyi gerektirebilir:

$$\delta^k = -(\mathbf{D} - \rho^k)^{-1}(\mathbf{H} - \rho^k)\mathbf{x}^k = -(\mathbf{D} - \rho^k)^{-1}\mathbf{r}^k \quad (3.3.7)$$

Elde edilen  $\delta^k$  vektörü, önceki açılım vektörleri listesine göre ortonormalize edilir ve açılım boşluğuna eklenir. İterasyonlu işlem,  $10^{-\eta}$  eşik değerine ulaşıldığında yakınsamış kabul edilir; burada  $\eta$ , enerji için tipik olarak 6-10 veya kalıntı vektörün normu için 3-6'dır. Kalıntı vektör, her iterasyonu denklem (3.3.5)'ya göre hesapladığından, önceki tüm  $\mathbf{b}$  ve  $\sigma$  vektörlerinin muhafaza edilmesi gerekir.

$$\mathbf{r}^k = \sum_i^L \alpha_i^k (\sigma_i - \rho^k \mathbf{b}_i) \quad (3.3.8)$$

Uyarılmış durumların hesaplanmasında, orijinal Davidson yöntemi daha yüksek kökler için sırayla çözülür. I / O işlemlerinin miktarını azaltmak için Liu, tüm ilgili kökler için aynı anda çözmeyi önermiştir.

### 3.4. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT)

DFT metodu ab initio yöntemindeki enerji terimini bir miktar değiştirerek HF metodunun eksik yönlerini gidermeyi hedefler. Bunu yapmak için kullandığı yeni fonksiyonlar, toplam elektron yoğunluğunu ( $\rho$ ) sembolize eder ve yoğunluk fonksiyonelleri olarak adlandırılırlar. DFT yöntemi temelde toplam elektron

yoğunluğu ile elektronik enerji arasında bir korelasyon olduğunu savunur. 1964 yılında Kohn ve Hodenberg'e göre enerji,  $E$ , elektron yoğunluğunun,  $\rho$ , bir fonksiyoneldir:

$$E_{\text{DFT}} = \sum P_{\mu\nu} H_{\mu\nu} + \sum P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} J_{\mu\nu\lambda\sigma} + E_x(\rho) + E_k(\rho) + V \quad (3.4.1)$$

Burada  $H$  elektronların kinetik ve çekim gücünden kaynaklanan potansiyel enerjileri ile ilgili terimleri,  $P$  yoğunluk matrisini,  $J$  elektronların birbirlerini itmelerinden kaynaklanan potansiyel enerjiyi,  $E_x(\rho)$  değişim terimini,  $E_k(\rho)$  korelasyon terimini ve  $V$  çekirdeklerin birbirlerini itmesinden kaynaklanan potansiyel enerjiyi simgeler.

DFT metodundaki yoğunluk fonksiyonelleri ile ab initio tekniğindeki temel fonksiyonlar birbirlerine benzerler ve kullanılan programlarda BLYP, B3LYP gibi temel fonksiyoneller tanımlı olarak bulunur. DFT yöntemi ile HF hesapları önemli miktarda hassaslaştırılır. Daha az CPU kullanımı ve büyük moleküllere uygulanabilirliği gibi avantajları sayesinde DFT, birçok ab initio metoduna göre çok daha popülerdir.

### 3.5. Baz Setleri

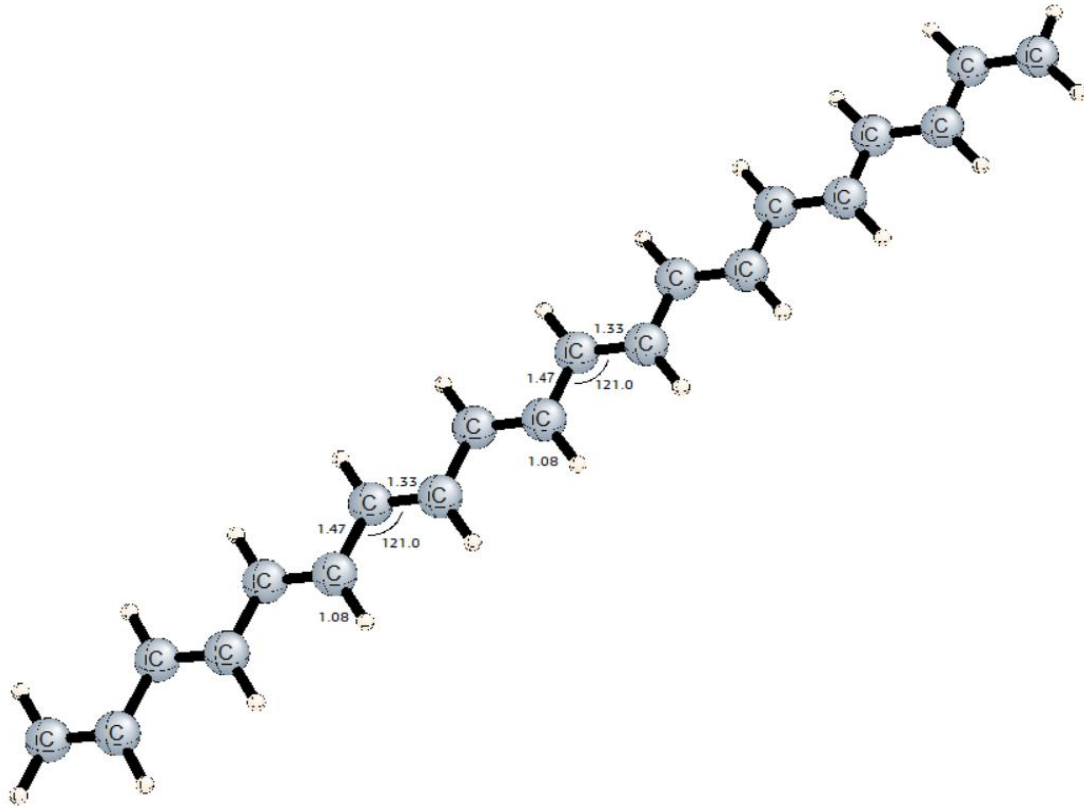
İki çeşit baz küme literatürde sıklıkla kullanılmaktadır. Bunlardan biri Slater tipi baz kümeler iken, diğeri Gaussian tipi baz kümelerdir. Gaussian tipi ile integral hesaplamaları daha kısa sürdüğü için diğere göre daha sıklıkla kullanılır. Baz setlerinde kullanılan temel seviyeler şu şekilde sıralanabilir: Minimal Baz Seti (STO-nG), Split Valens Baz Seti (3-21G, 6-31G), Polarizasyon Baz Seti (6-31G\*, 6-31G\*\*), Difüzyon Fonksiyonları (6-31+G\*, 6-31+G\*\*) ve cc-pVDZ, cc-pVTZ, cc-pVQZ Baz Setleri. Bu çalışmada Polarizasyon baz setlerinden 6-31G\* kullanılmıştır. 6-31G\* oluşturulurken hidrojen haricindeki tüm atomlara d ve f orbitalleri eklenir ve p orbitalleri ile birleştirilir. Bu sebepten ötürü bir polarizasyon meydana gelir ve şekilde görüldüğü gibi oluşan yeni orbital farklı bir tarafa yönelir. 6-31G\* 6 adet d fonksiyonundan oluşur.

## 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada trans ve cis yapıları poliasetilenin, politiyofenin, poli(p-fenilen)'in, poli(p-fenilen vinilin)'in bant aralıkları ve osilatör güçleri teorik hesaplama yöntemleri olan yoğunluk fit edilmiş CIS ve TD-DFT araştırılmış ve sonuçlar deneysel sonuçlarla kıyaslanmıştır. Hesaplarda tekrarlanabilir n birimi sayısı karbon sayısı referans alınarak yapılmıştır. Yani hesaplanabilen en büyük karbon sayısı (160C) monomerdeki karbon sayısına bölünerek elde edilen değere kadar hesaplamaların yapılabileceği sonucuna varılmıştır. Burada S, N gibi atomlar da hesaplamaları etkileyeceğinden karbon sayılarına eklenmiştir. Optimize edilmiş geometrileri kullanılarak 6-31G\* baz setli girdiler hazırlanmıştır. TD-DFT için B3LYP fonksiyoneli kullanılmıştır.

### 4.1. Trans-poliasetilen

Trans-poliasetileni için örnek UFF ile optimize edilmiş geometri aşağıdaki gibidir.



Şekil 4.1. UFF ile Optimize Edilmiş Trans-poliasetilen (n=10)

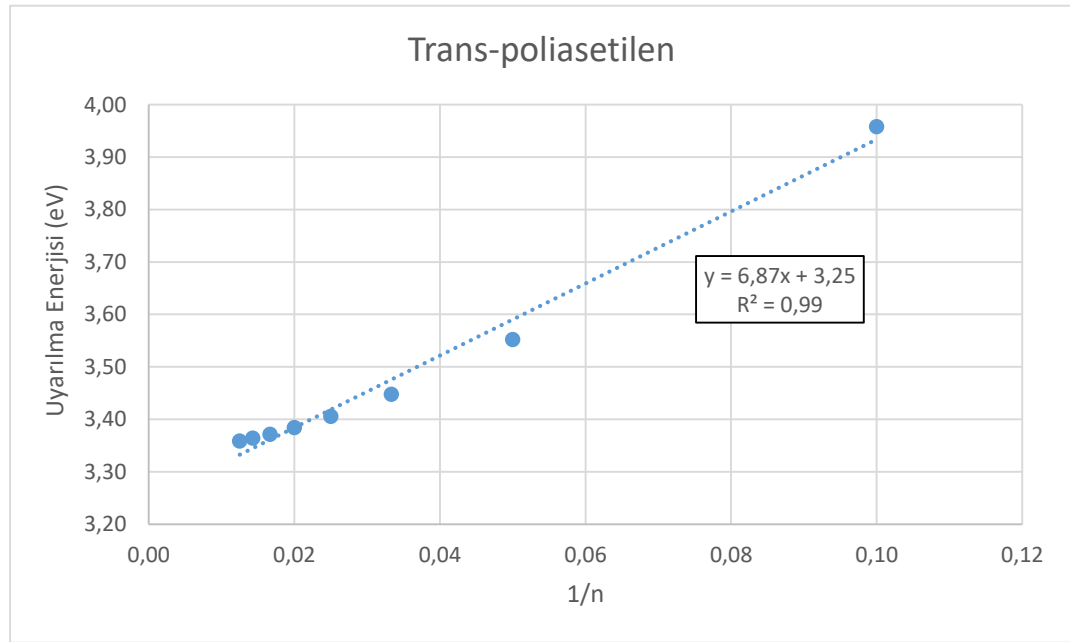


Monomerinde 2 karbon vardır. Tekrarlanabilir birim sayısı  $n=10$  için çizim Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Trans-poliasetilen için farklı  $n$  sayılarında CIS ve TD-DFT ile hesaplanan uyarılma enerjisi verileri aşağıdaki çizelgelerdeki gibidir.

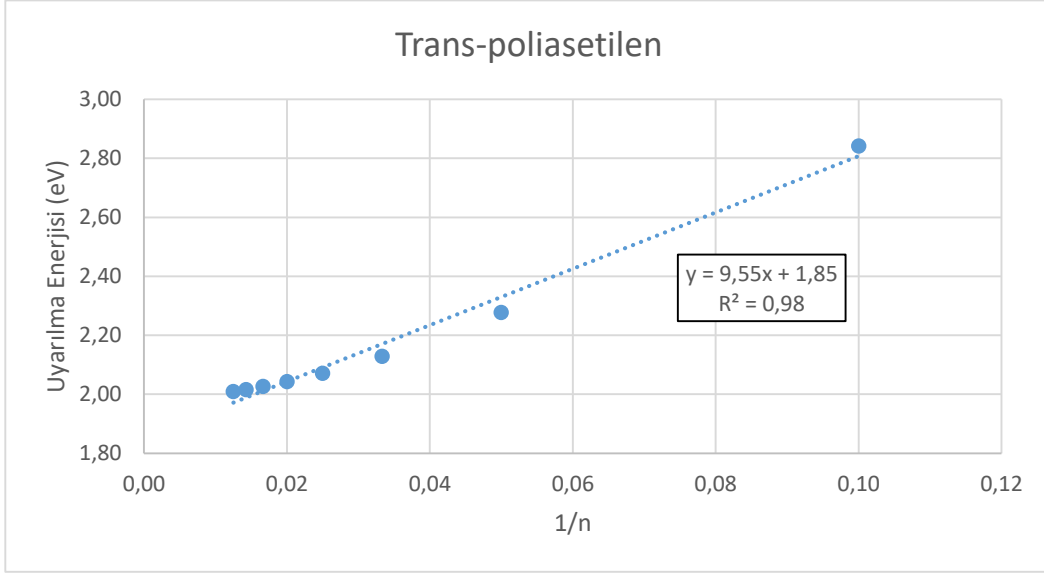
Çizelge 4.1. CIS ve TD-DFT ile Trans-poliasetilen için Hesaplanan Uyarılma Enerjileri

1/n	CIS-Uyarılma Enerjisi (eV)	TD-DFT-Uyarılma Enerjisi (eV)
0,1000	3,96	2,84
0,0500	3,55	2,28
0,0333	3,45	2,13
0,0250	3,41	2,07
0,0200	3,38	2,04
0,0167	3,37	2,03
0,0143	3,36	2,02
0,0125	3,36	2,01

Bu çizelgeler baz alınarak trans-poliasetilen için elde edilen uyarılma enerjisi grafikleri şunlardır.



Şekil 4.2. CIS/6-31G\* ile Hesaplanmış Uyarılma Enerjileri



Şekil 4.3. TD-DFT/6-31G\*(B3LYP) ile Hesaplanmış Uyarılma Enerjileri

Bu grafiklerin y eksenini uyarılma enerjisi, x eksenini ise n sayısının tersidir. n sayısı 10'dan 80'e kadar dikkate alınarak uygun uyarılma enerjileriyle yerleştirilmiştir. Uyarılma enerjileri eV cinsinden çizilmiştir. Bu verilere göre en uygun lineer denklemi Excel yardımıyla çıkarmak mümkündür. Denklemi  $ax+b$  şeklinde göz önünde bulundurduğumuzda burada b değeri y eksenini kesen veya  $x=0$  noktasıdır. Bu kesim noktası bant aralığını vermektedir. b değeri CIS metodu ile 3.25 eV, TD-DFT ile ise 1.85 eV'a eşittir. Deneysel veri ise 1.80 eV'dur.

Osilatör gücü verileri Çizelge 4.2 ve Çizelge 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.2. Osilatör Gücü (CIS)

Dalgaboyu (nm)	Osilatör Gücü
369	46,049
363	0,000
355	4,637
346	0,009
336	1,640

Çizelge 4.3. Osilatör Gücü (TD-DFT)

Dalgaboyu (nm)	Osilatör Gücü
617	23,243
598	0,001
574	2,334
549	0,000
544	0,000

Osilatör gücü hesaplamaları aşağıdaki denklemlerle ifade edilmektedir.

$$f = \frac{2}{3} \omega |\mu^{OI}|^2 \quad (4.1.1)$$

$$\mu^{OI} = \int \psi_0^* \hat{\mu} \psi_I d\tau \quad (4.1.2)$$

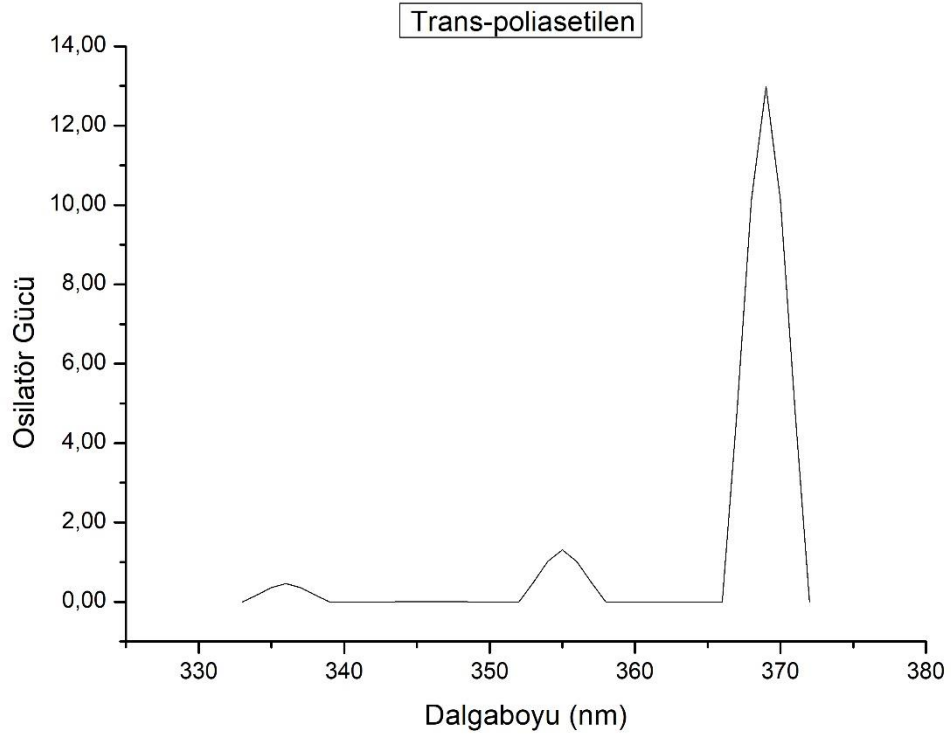
$$\hat{\mu} = \sum_A Z_A R_A - \sum_i \hat{r}_i \quad (4.1.3)$$

Burada  $f$  osilatör gücünü,  $\omega$  uyarılma enerjisini,  $\mu^{OI}$  geçiş dipolü integralini göstermektedir. Osilatör güçlerinin dalgaboylarıyla gösterimi Gaussian yöntemiyle gösterilmiştir. Gaussian yöntemi formülasyonları aşağıdaki gibidir.

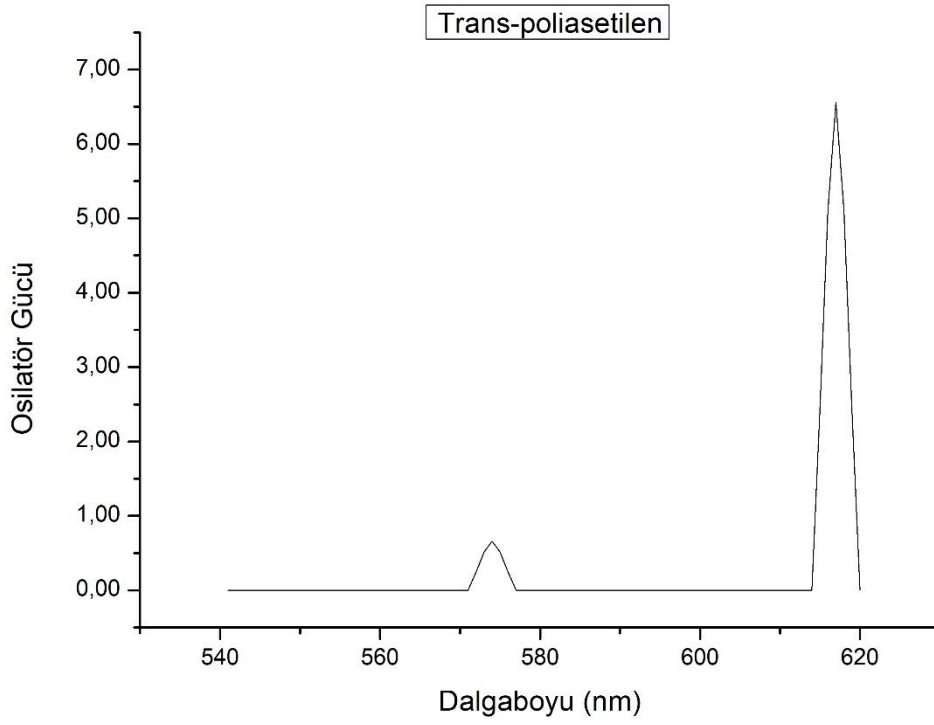
$$g(\lambda) = \frac{f^*}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\lambda - \lambda^*)^2}{2\sigma^2}} \quad (4.1.4)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_i (\lambda - \lambda^*)^2}{N}} \quad (4.1.5)$$

Bu denklemlere göre hesaplanan osilatör gücü grafiği aşağıdaki gibidir. Burada y eksenini osilatör gücünü, x eksenini ise dalgaboyunu göstermektedir.



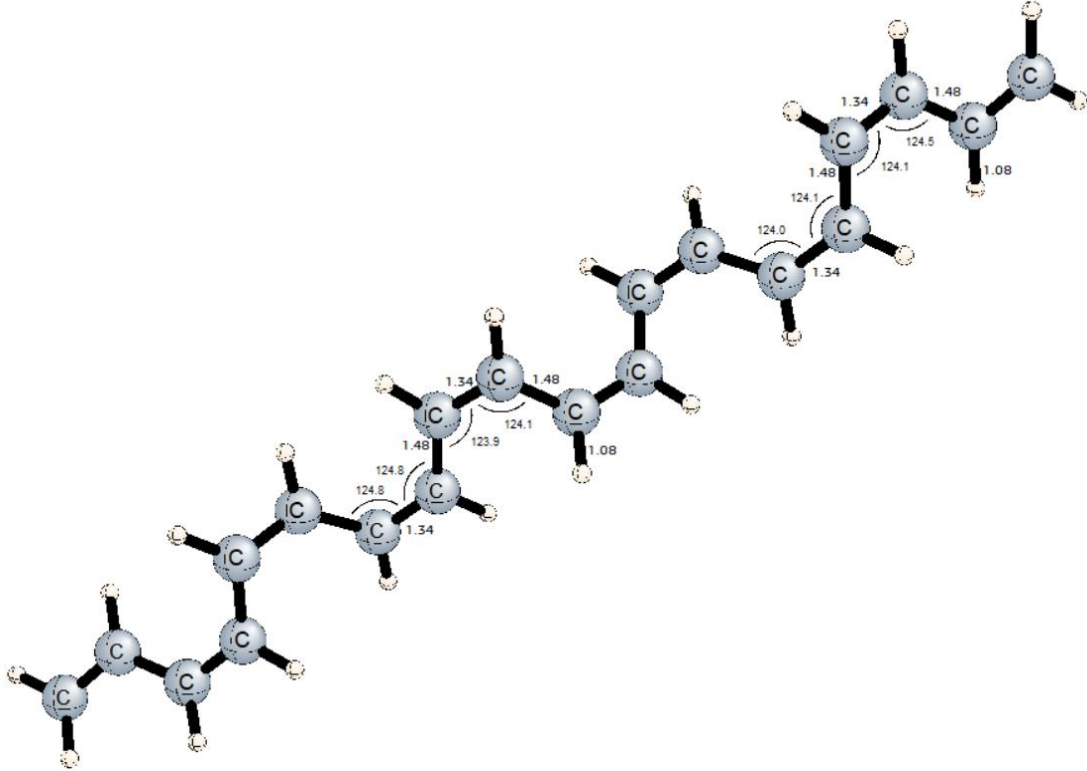
Şekil 4.4. CIS/6-31G\* (n=80) ile Hesaplanmış Osilatör Gücü Grafiği



Şekil 4.5. TD-DFT/6-31G\*(B3LYP) (n=80) ile Hesaplanmış Osilatör Gücü Grafiği

## 4.2. Cis-poliasetilen

Cis-poliasetilen için  $n = 5$  için optimize edilmiş geometri aşağıdaki gibidir. Monomer eklenme yerlerini daha açık göstermek için burada trans-poliasetilenden farklı olarak birim moleküldeki karbon sayısı 4 olarak baz alınmıştır. Bunun sonucunda cis-poliasetilen için  $n=40$  en yüksek hesaplanabilen sayı olmuştur.



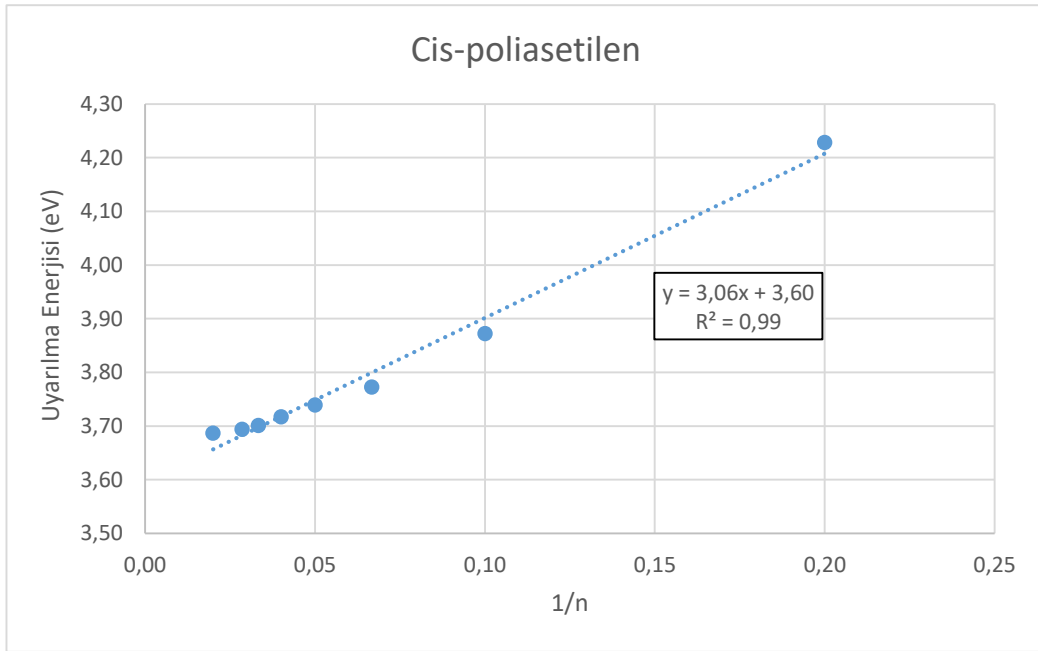
Şekil 4.6. UFF ile Optimize Edilmiş Cis-poliasetilen ( $n=5$ )

Cis-poliasetilen için CIS ve TD-DFT ile hesaplanan bant aralığı verileri aşağıdaki çizelgelerdeki gibidir.

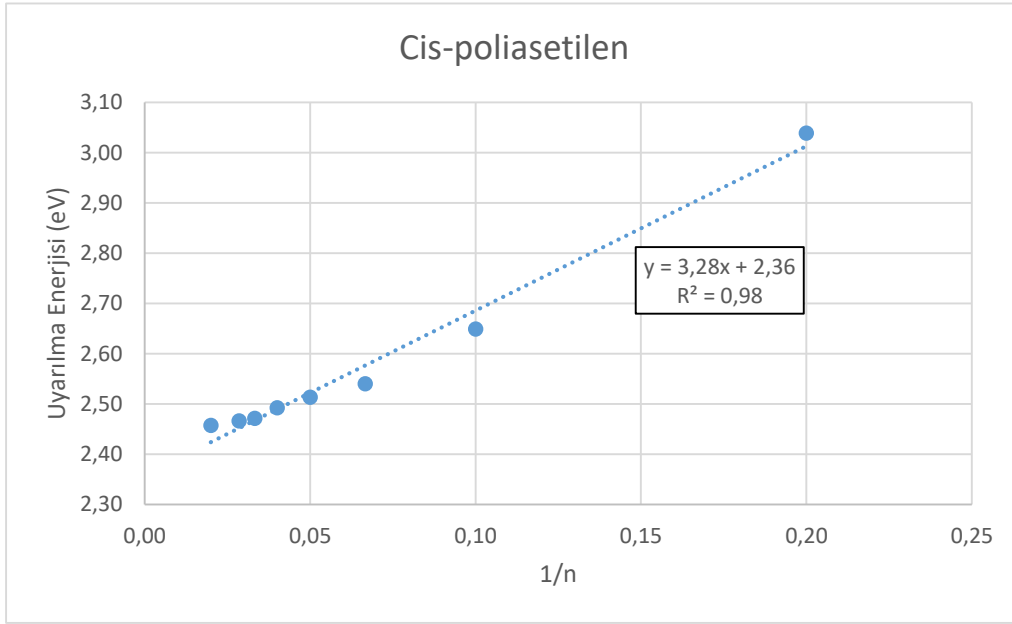
Çizelge 4.4. CIS/6-31G\* ve TD-DFT/6-31G\*(B3LYP) ile Hesaplanan Uyarılma Enerjileri

1/n	CIS-Uyarılma Enerjisi (eV)	TD-DFT-Uyarılma Enerjisi (eV)
0,2000	4,23	3,04
0,1000	3,87	2,65
0,0667	3,77	2,54
0,0500	3,74	2,51
0,0400	3,72	2,49
0,0333	3,70	2,47
0,0286	3,69	2,47
0,0200	3,69	2,46

Bu çizelgelere esasen bant aralığı grafikleri elde edilir.



Şekil 4.7. CIS/6-31G\* ile Hesaplanmış Uyarılma Enerjileri



Şekil 4.8. TD-DFT/6-31G\*(B3LYP) ile Hesaplanmış Uyarılma Enerjileri

Grafikten görüldüğü gibi CIS metoduyla elde edilen bant aralığı değeri 3.60 eV, TD-DFT metoduyla elde edilen değeri 2.36 eV-e eşittir. Deneysel veri ise 2.10 eV.

Osilatör gücü verileri Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.6'de verilmiştir.

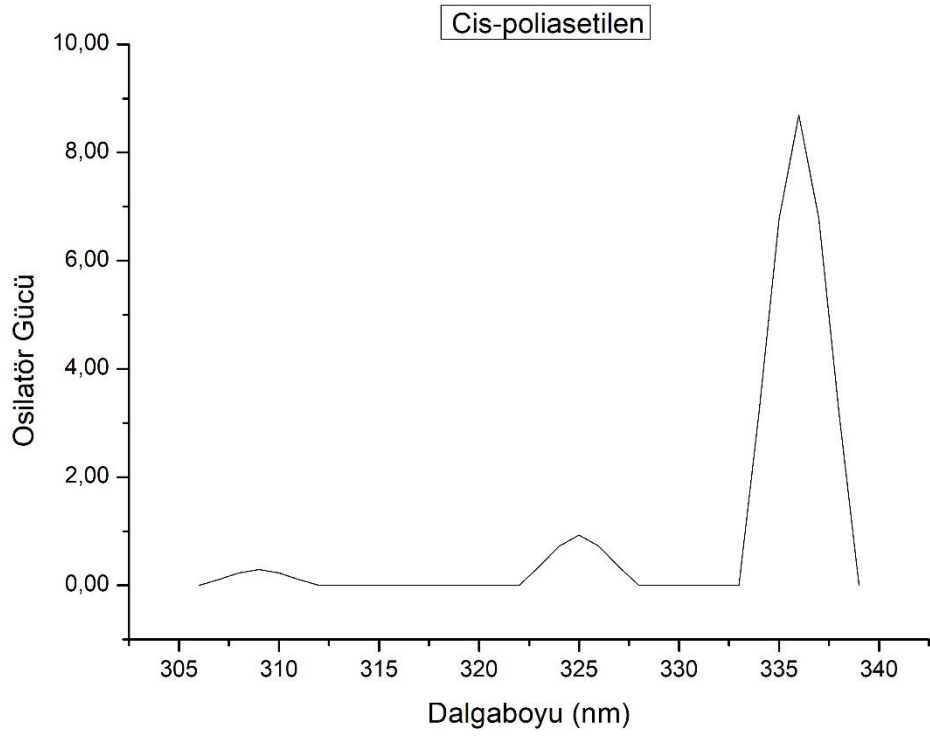
Çizelge 4.5. Osilatör Gücü (CIS)

Dalgaboyu (nm)	Osilatör Gücü
336	30,830
331	0,014
325	3,298
317	0,000
309	1,047

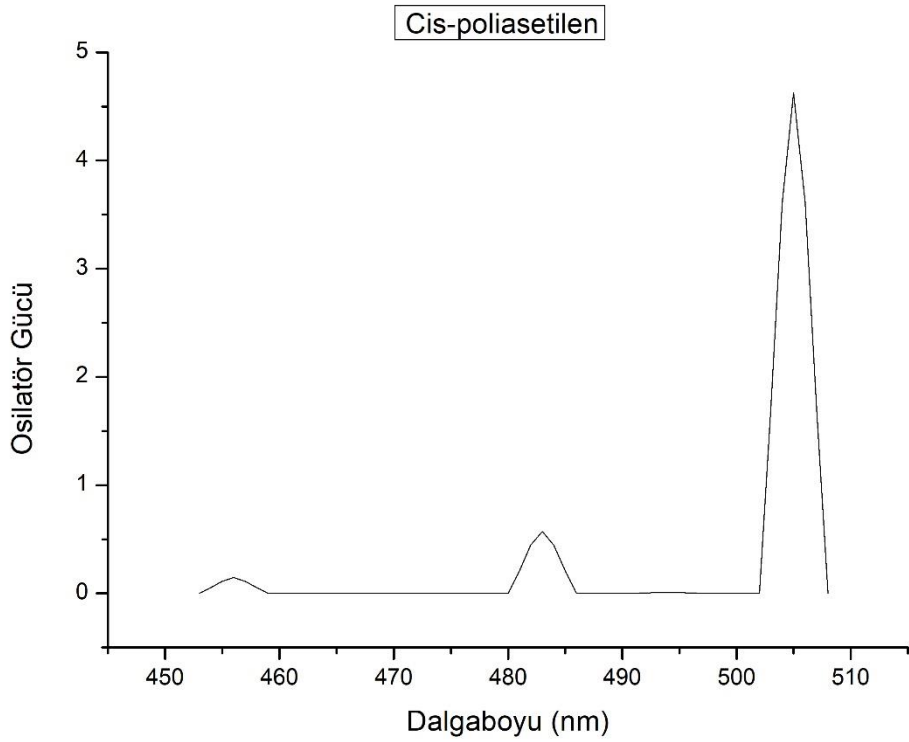
Çizelge 4.6. Osilatör Gücü (TD-DFT)

Dalgaboyu (nm)	Osilatör Gücü
505	16,402
494	0,028
483	2,027
468	0,001
456	0,515

Yukarıdaki denklemlere göre  $n = 40$  için osilatör gücü grafikleri aşağıdaki gibidir.



Şekil 4.9. CIS/6-31G\* (n=40) ile Hesaplanmış Osilatör Gücü Grafiği

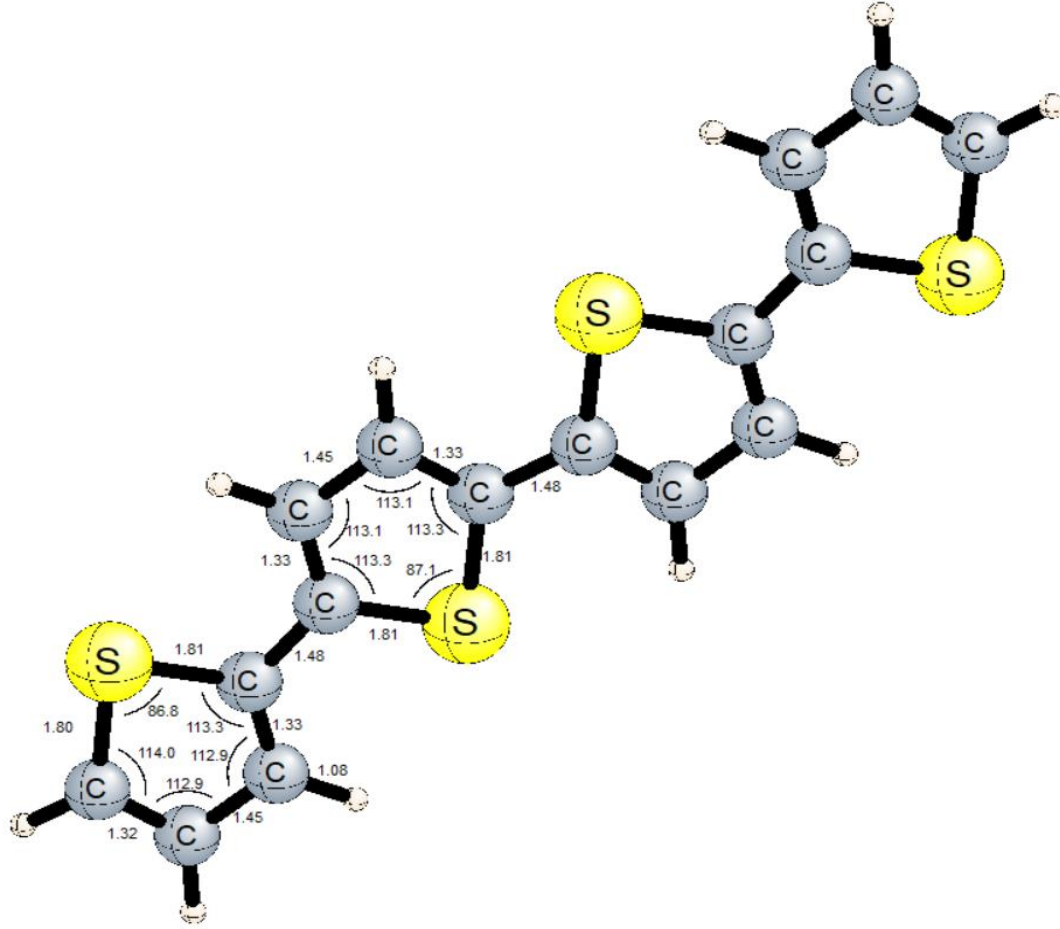


Şekil 4.10. TD-DFT/6-31G\*(B3LYP) (n=40) ile Hesaplanmış Osilatör Gücü Grafiği



### 4.3. Politiyofen

Politiyofen için  $n=2$  için optimize edilmiş geometri aşağıdaki gibidir. Monomerde 10 etkili atom (8C, 2S) olduğu bilindiğinden, burada en büyük  $n$  sayısı 16'a eşittir.



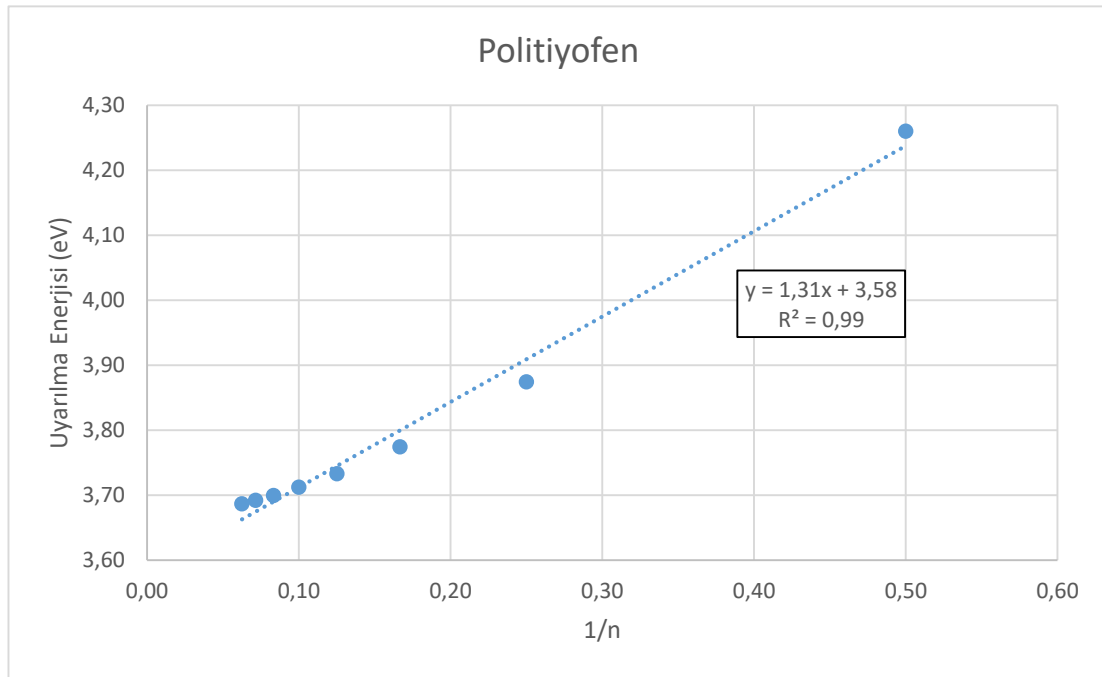
Şekil 4.11. UFF ile Optimize Edilmiş Politiyofen ( $n = 2$ )

Politiyofen için CIS ve TD-DFT ile hesaplanan bant aralığı verileri aşağıdaki çizelgelerdeki gibidir.

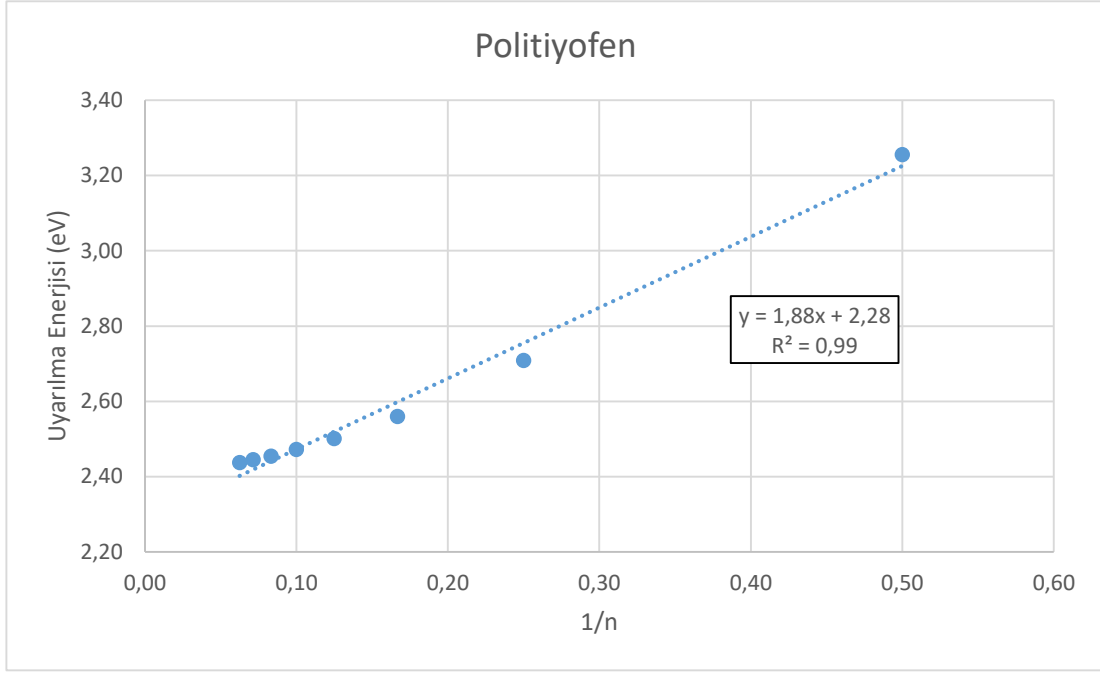
Çizelge 4.7. CIS/6-31G\* ve TD-DFT/6-31G\*/B3LYP ile Hesaplanan Uyarılma Enerjileri

1/n	CIS-Uyarılma Enerjisi (eV)	TD-DFT-Uyarılma Enerjisi (eV)
0,5000	4,26	3,26
0,2500	3,87	2,71
0,1667	3,77	2,56
0,1250	3,73	2,50
0,1000	3,71	2,47
0,0833	3,70	2,45
0,0714	3,69	2,44
0,0625	3,69	2,44

Bu verilerle bant aralığı grafiği aşağıdaki gibidir.



Şekil 4.12. CIS/6-31G\* ile Hesaplanmış Uyarılma Enerjileri



Şekil 4.13. TD-DFT/6-31G\*(B3LYP) ile Hesaplanmış Uyarılma Enerjileri

Grafikten anlaşıldığı gibi CIS metoduyla elde edilen bant aralığı değeri 3.58 eV, TD-DFT metoduyla elde edilen değeri 2.28 eV-a eşittir. Deneysel veri ise 2.30 eV-dur. Osilatör gücü verileri Çizelge 4.8 ve Çizelge 4.9'de verilmiştir.

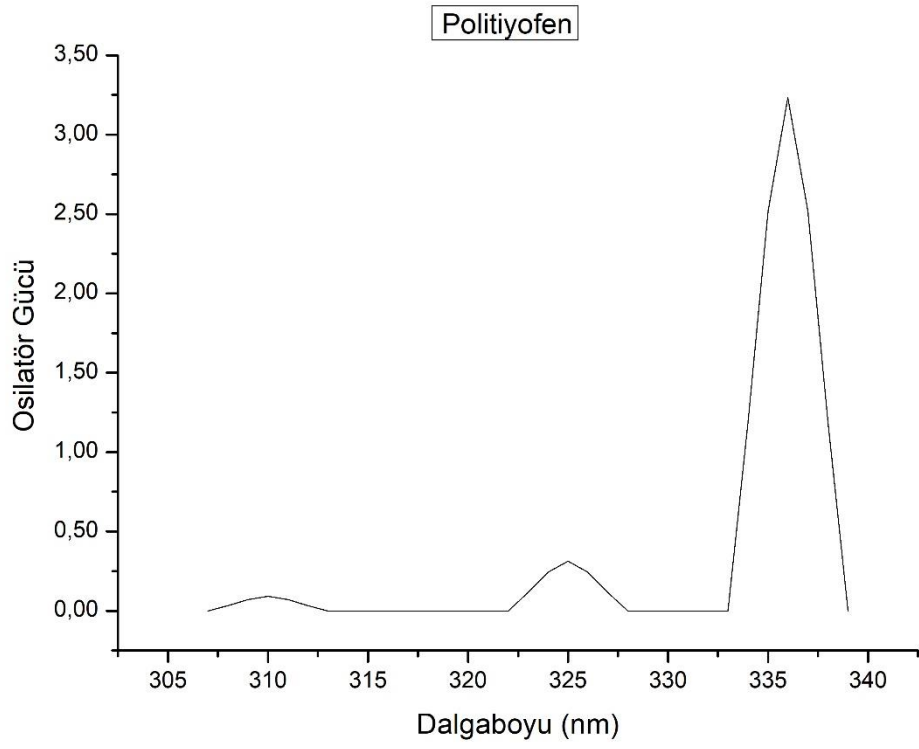
Çizelge 4.8. Osilatör Gücü (CIS)

Dalgaboyu (nm)	Osilatör Gücü
336	11,464
331	0,000
325	1,112
318	0,000
310	0,325

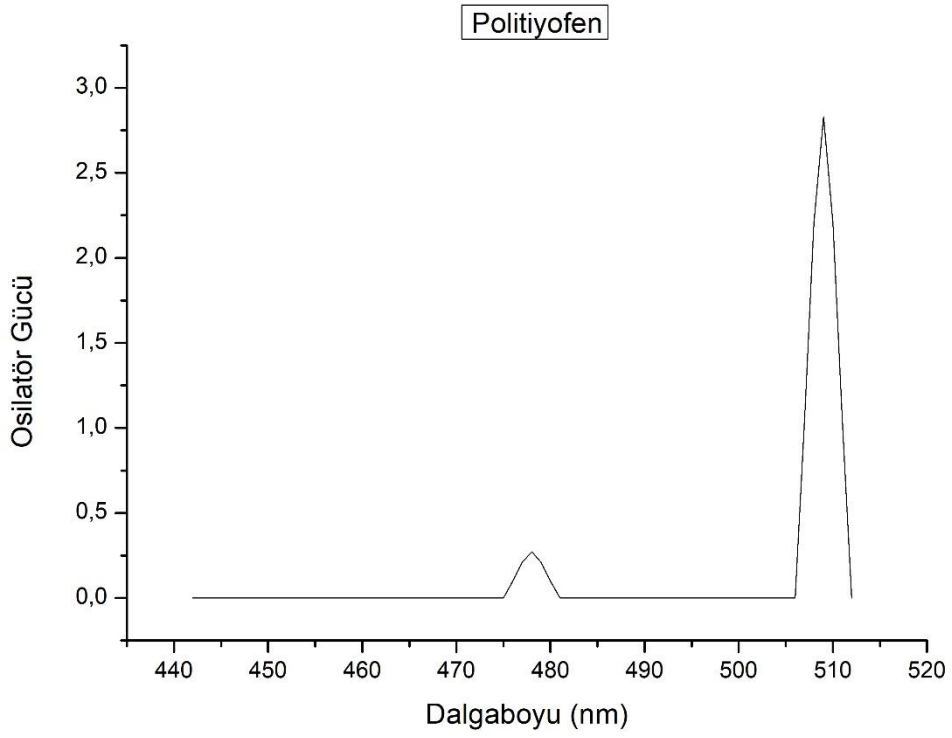
Çizelge 4.9. Osilatör Gücü (TD-DFT)

Dalgaboyu (nm)	Osilatör Gücü
509	10,035
495	0,000
478	0,959
460	0,000
445	0,000

Yukarıdaki denklemlere göre politiyofen n = 16'nın CIS ve TD-DFT ile hesaplanmış osilatör gücü grafikleri aşağıdaki gibidir.



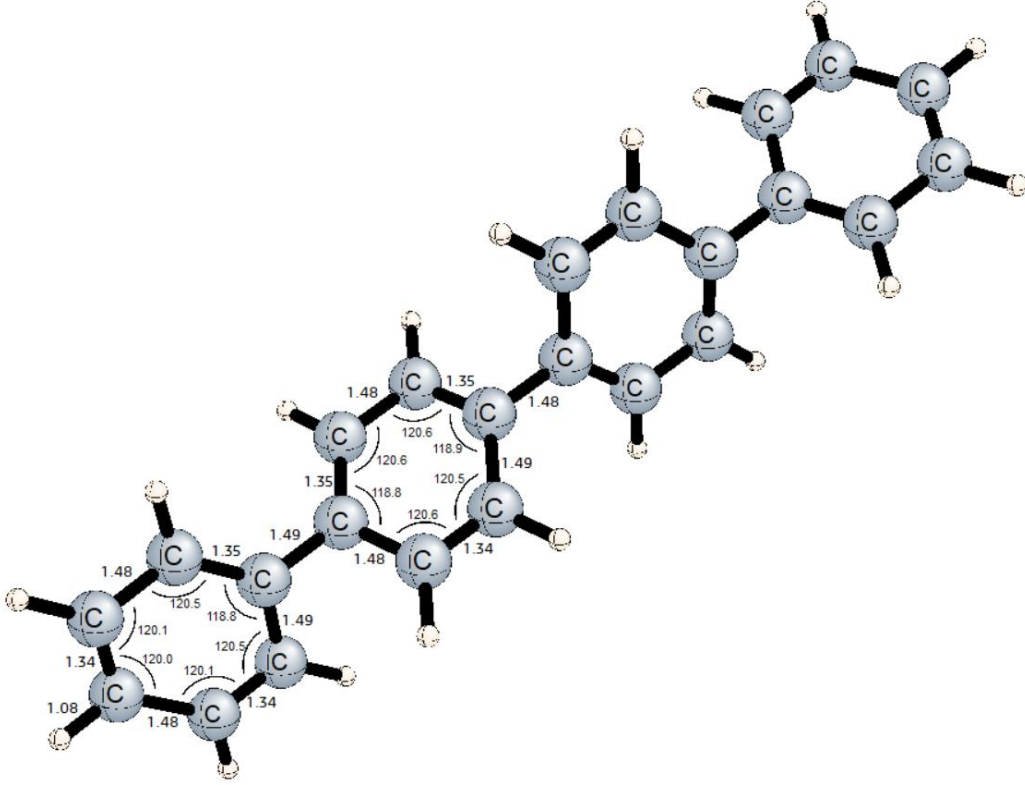
Şekil 4.14. CIS/6-31G\* (n = 16) ile Hesaplanmış Osilatör Gücü Grafiği



Şekil 4.15. TD-DFT/6-31G\*(B3LYP) (n = 16) ile Hesaplanmış Osilatör Gücü Grafiği

#### 4.4. Poli(p-fenilen)

Poli(p-fenilen) için hesaplamalarda en büyük optimize edilmiş geometri aşağıdaki gibidir. Diğer polimerlerden farklı olarak poli(p-fenilen) planar yapılı değildir. İki benzen halkası arasında açı vardır. Monomerinde 12 karbon olduğu bilindiğinden, burada en büyük hesaplanan n sayısı 12 olmuştur (2'şer aralıkla veri alındığından).



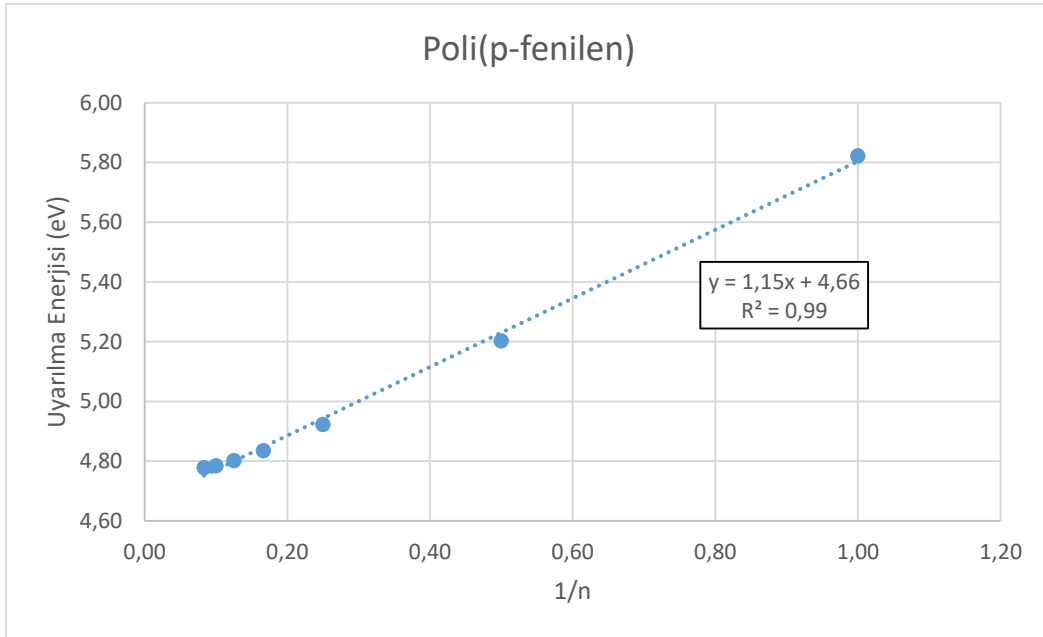
Şekil 4.16. UFF ile Optimize Edilmiş Poli(p-fenilen) (n=2)

Poli(p-fenilen) için CIS ve TD-DFT ile hesaplanan bant aralığı verileri aşağıdaki çizelgelerdeki gibidir.

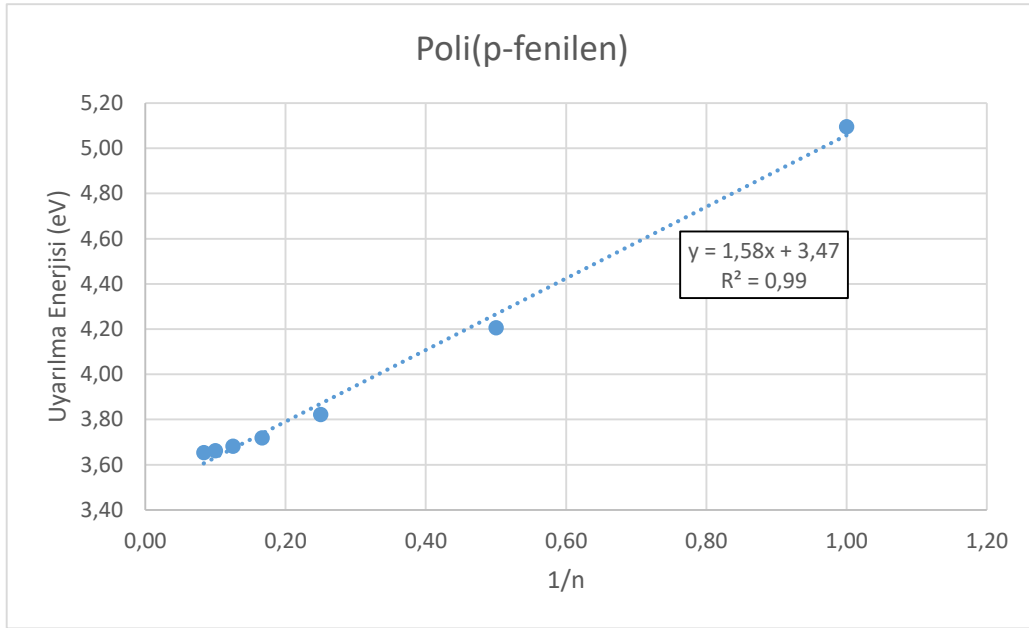
Çizelge 4.10. CIS/6-31G\* ve TD-DFT/6-31G\*/B3LYP ile Hesaplanan Uyarılma Enerjileri

1/n	CIS-Uyarılma Enerjisi (eV)	TD-DFT-Uyarılma Enerjisi (eV)
1,0000	5,82	5,09
0,5000	5,20	4,20
0,2500	4,92	3,82
0,1667	4,83	3,72
0,1250	4,80	3,68
0,1000	4,78	3,66
0,0833	4,78	3,65

Bu verilerle bant aralığı grafikleri aşağıdaki gibidir.



Şekil 4.17. CIS/6-31G\* ile Hesaplanmış Uyarılma Enerjileri



Şekil 4.18. TD-DFT/6-31G\*(B3LYP) ile Hesaplanmış Uyarılma Enerjileri

Grafikten anlaşıldığı gibi CIS metoduyla elde edilen bant aralığı değeri 4.66 eV, TD-DFT metoduyla elde edilen değeri 3.47 eV-a eşittir. Deneysel veri ise 3.40 eV-dur.

Osilatör gücü verileri Çizelge 4.11 ve Çizelge 4.12'da verilmiştir.

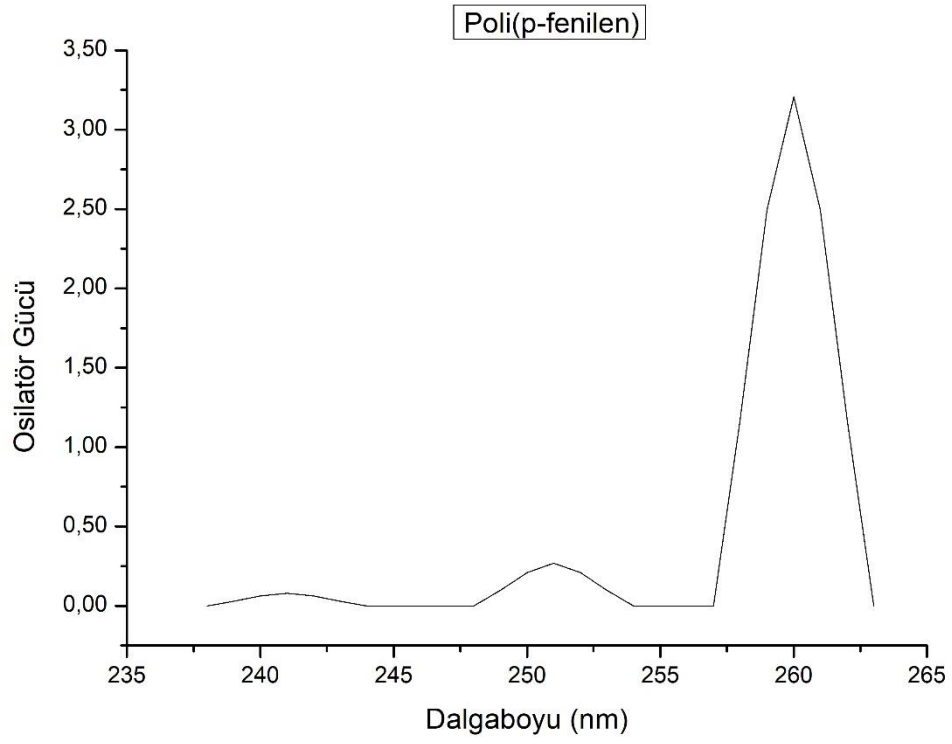
Çizelge 4.11. Osilatör Gücü (CIS)

Dalgaboyu (nm)	Osilatör Gücü
260	11,369
256	0,000
251	0,951
246	0,000
241	0,282

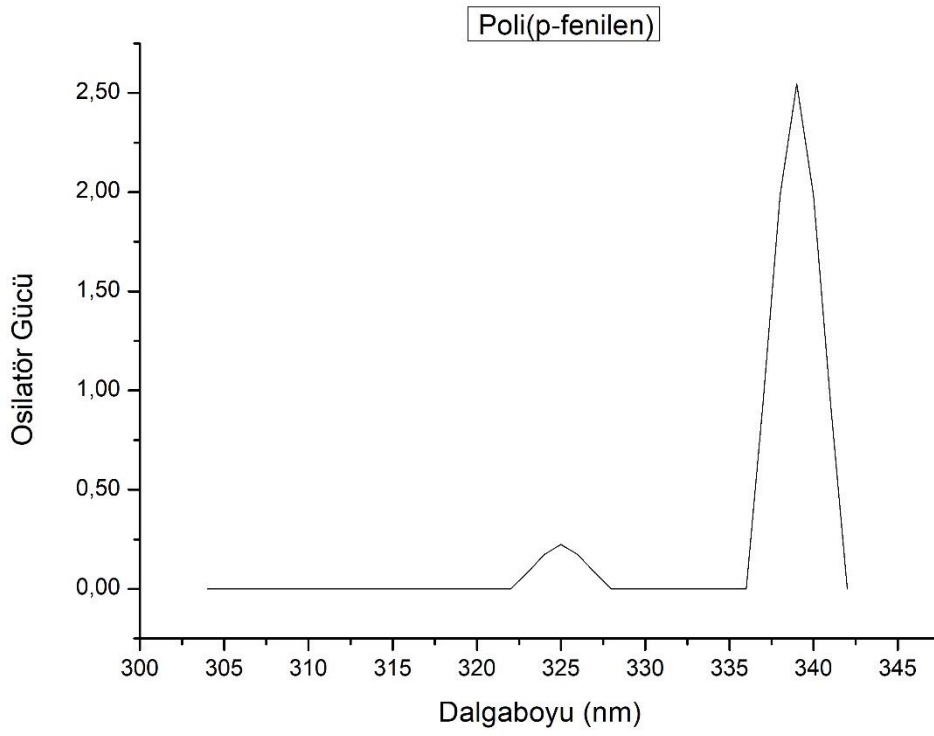
Çizelge 4.12. Osilatör Gücü (TD-DFT)

Dalgaboyu (nm)	Osilatör Gücü
339	9,025
333	0,000
325	0,792
317	0,000
307	0,000

Yukarıdaki denklemlere göre osilatör gücü grafiği aşağıdaki gibidir.



Şekil 4.19. CIS/6-31G\* (n=12) ile Hesaplanmış Osilatör Gücü Grafiği

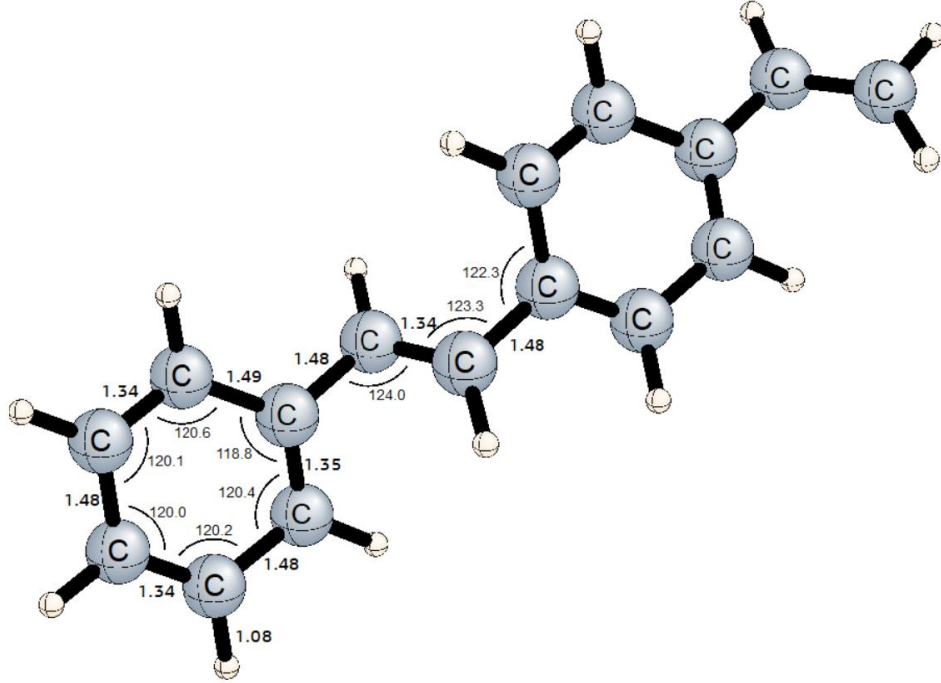


Şekil 4.20. TD-DFT/6-31G\*(B3LYP) (n=12) ile Hesaplanmış Osilatör Gücü Grafiği



#### 4.5. Poli(p-fenilen vinilen)

Poli(p-fenilen vinilen) için hesaplamalarda en büyük optimize edilmiş geometri aşağıdaki gibidir. Monomerinde 8 karbon vardır (n=20).



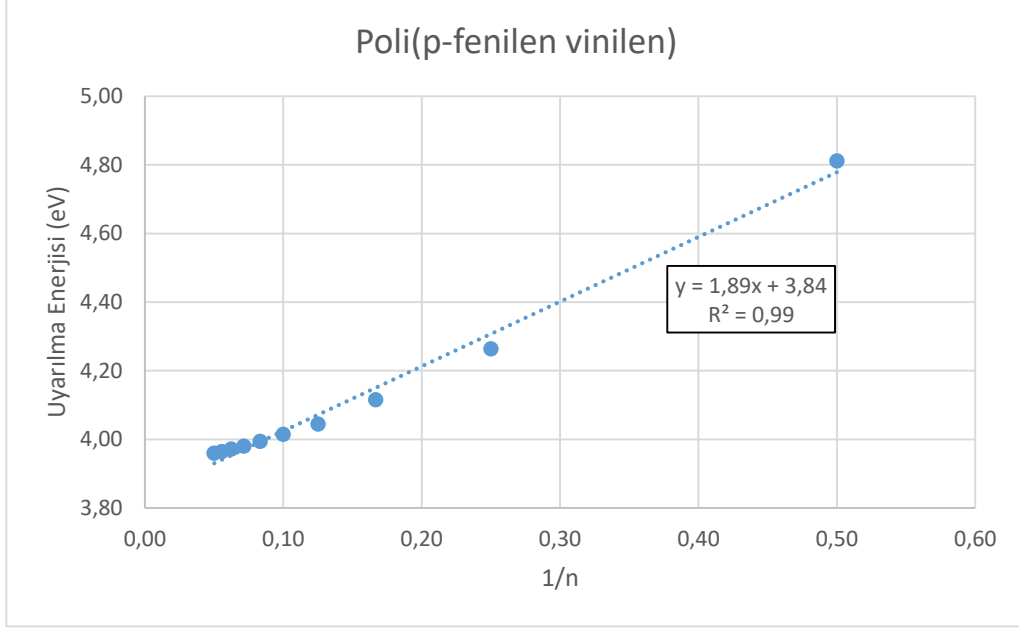
Şekil 4.21. UFF ile Optimize Edilmiş Poli(p-fenilen vinilen) (n=2)

Poli(p-fenilen vinilen) için CIS ve TD-DFT ile hesaplanan bant aralığı verileri aşağıdaki çizelgelerdeki gibidir.

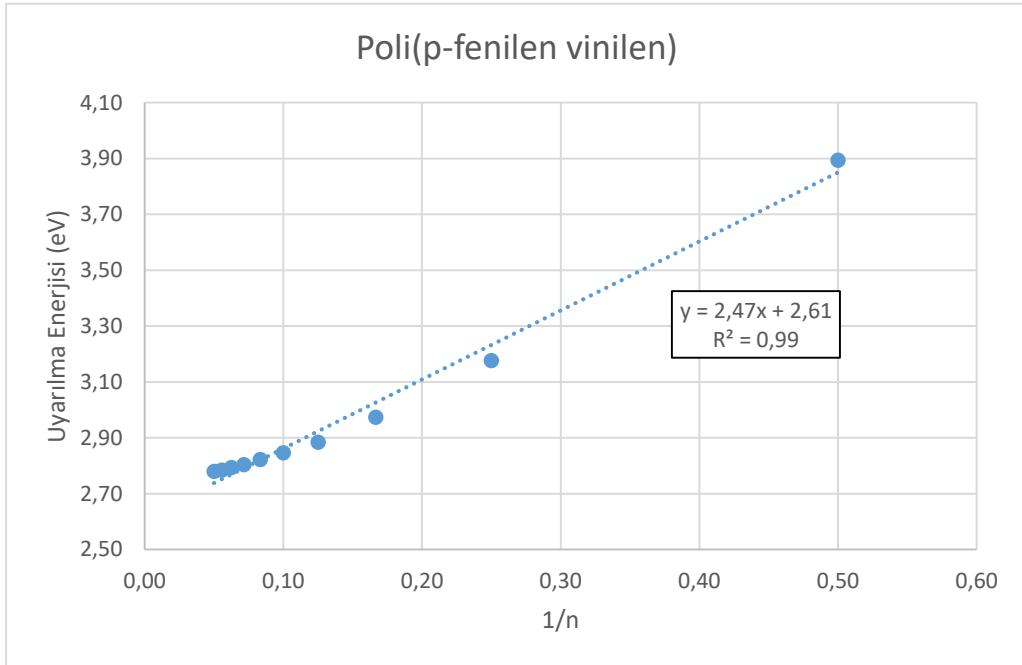
Çizelge 4.13. CIS/6-31G\* ve TD-DFT/6-31G\*(B3LYP) ile Hesaplanan Uyarılma Enerjileri

1/n	CIS-Uyarılma Enerjisi (eV)	TD-DFT-Uyarılma Enerjisi (eV)
0,5000	4,81	3,89
0,2500	4,26	3,18
0,1667	4,11	2,97
0,1250	4,04	2,88
0,1000	4,01	2,85
0,0833	3,99	2,82
0,0714	3,98	2,80
0,0625	3,97	2,79
0,0555	3,96	2,78
0,0500	3,96	2,78

Bu verilerle bant aralığı grafiği aşağıdaki gibidir.



Şekil 4.22. CIS/6-31G\* ile Hesaplanmış Uyarılma Enerjileri



Şekil 4.23. TD-DFT/6-31G\*(B3LYP) ile Hesaplanmış Uyarılma Enerjileri

Grafikten anlaşıldığı gibi CIS metoduyla elde edilen bant aralığı değeri 3.84 eV, TD-DFT metoduyla elde edilen değeri 2,61 eV-e eşittir. Deneysel veri ise 2,90 eV-dur.

Osilatör gücü verileri Çizelge 4.19 ve Çizelge 4.20'de verilmiştir.

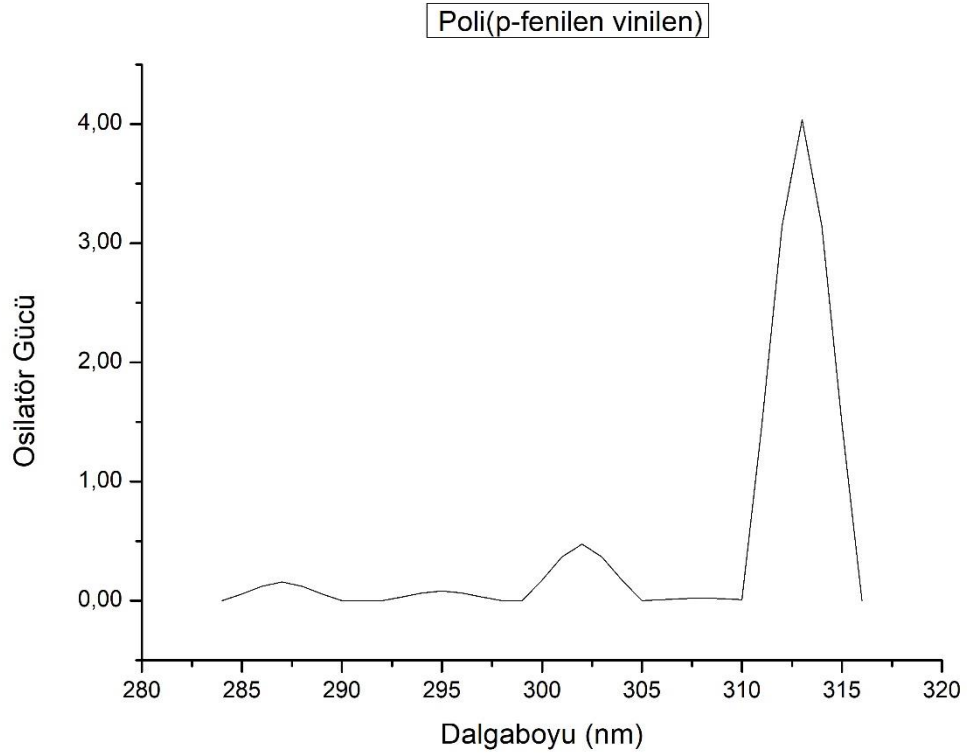
Çizelge 4.14. Osilatör Gücü (CIS)

Dalgaboyu (nm)	Osilatör Gücü
313	14,309
308	0,079
302	1,680
295	0,294
287	0,555

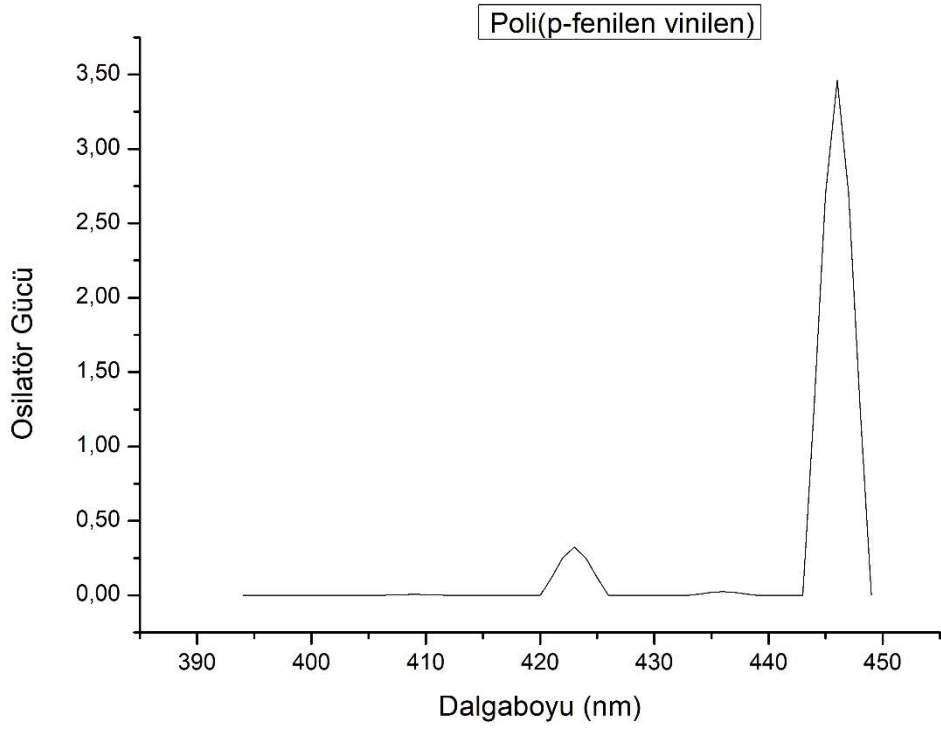
Çizelge 4.15. Osilatör Gücü (TD-DFT)

Dalgaboyu (nm)	Osilatör Gücü
446	12,278
436	0,091
423	1,145
409	0,024
397	0,002

Yukarıdaki denklemlere göre osilatör gücü grafiği aşağıdaki gibidir.



Şekil 4.24. CIS/6-31G\* (n=20) ile Hesaplanmış Osilatör Gücü Grafiği



Şekil 4.25 TD-DFT/6-31G\*(B3LYP) (n=20) ile hesaplanmış Osilatör Gücü Grafiği

## 5. YORUMLAR

Yapılmış olan bant aralığı hesaplamaları aşağıdaki çizelgede verilmiştir. Bu çizelgede polimerler üzerinde yapılan çalışmalar deneysel verilerle kıyaslanmıştır.

Çizelge 5.1. CIS ve TD-DFT Yöntemleriyle Hesaplanmış Bant Aralığı Değerleri

Bant Aralığı (eV)	Trans-poliasetilen	Cis-poliasetilen	Politiyofen	Poli(p-fenilen)	Poli(p-fenilen vinilen)
CIS	3.25	3.60	3.58	4.66	3.84
TD-DFT	1.85	2.36	2.28	3.47	2.61
deneysel	1.80	2.10	2.30	3.40	2.90

Çalışmalarının sapma payları aşağıdaki eşitlikle hesaplanmış ve son çizelgede bu değerler yerleştirilmiştir.

$$\text{sapma \%} = \frac{|\text{yöntem sonucu} - \text{deneysel sonuç}|}{\text{deneysel sonuç}} * 100\% \quad (5.1)$$

Çizelge 5.2. CIS ve TD-DFT hesaplamalarının deneysel verilerle kıyaslanması

sapma % (CIS)	80.56	71.43	55.65	37.06	32.41
sapma % (TD-DFT)	2.78	12.38	0.87	2.06	10

Çizelge 5-1'den de görüldüğü gibi, bant aralığı değerleri hem CIS hem TD-DFT ile hesaplanmış ve deneysel sonuçlarla kıyaslanmıştır. Her iki teknikte elde edilen değerler de deneysel verilerden farklı olmakla beraber, TD-DFT metodundan hesaplanan bant aralığı değerleri deneysel sonuçlara oldukça yakındır. Öte yandan, CIS tekniği tüm polimerler için hem deneysel verilerden, hem de TD-DFT'den gelen sonuçlardan daha yüksek bant aralığı değerleri vermektedir. Çizelge 5-2'de CIS ve TD-DFT metodlarının deneysel sonuçlardan sapma yüzdesi değerleri tablolandırılmıştır. Bu çizelgeden de görüldüğü gibi CIS metoduyla yapılan

hesaplamlarda sapma payı, TD-DFT metoduyla elde edilen sonuçlardaki sapma paylarından yüksektir. Bu değerlerin poli(p-fenilen vinilen) için daha az iken (32.41%) poliasetilen için daha yüksek olduğu görülmektedir (80.56%). Hesaplamlarda 6-31G\* baz seti olarak kullanılmıştır. Fakat CIS metodu HF yöntemidir, TD-DFT ise HF ötesi yöntemdir. İkincisinde fonksiyonel olarak B3LYP uygulanmıştır. Bu sonuç literatürdeki çalışmayla da uyumludur [74]. Çizelge 2-2'den de görülebileceği üzere, HF yöntemiyle yapılan çalışmalarda uyarılma enerjileri değerleri deneysel verilere göre birkaç eV yüksek çıkabilmektedir.

## 6. KAYNAKLAR

- [1] M. Erbil, İletken polimerler yardimiyla korozyonun önlenmesi. (1970).
- [2] U. Lange, N. V. Roznyatovskaya and V. M. Mirsky, Conducting polymers in chemical sensors and arrays. *Anal. Chim. Acta* 614, 1–26 (2008).
- [3] F. B. Stasey, 2008, A. Nilsson, G. M. L. Pettersson, J. K. Norskov (Eds), Chemical bonding at surfaces and interfaces, Chapter 5, Elsevier, USA.
- [4] Z. H. Guo, et al. A side-chain engineering approach to solvent-resistant semiconducting polymer thin films. *Polym. Chem.* 7, 648–655 (2016).
- [5] I. Osaka and K. Takimiya, Backbone orientation in semiconducting polymers. *Polymer (Guildf)*. 59, A1–A15 (2015).
- [6] J. H. Kim, et al. Benzotriazole-based donor-acceptor type semiconducting polymers with different alkyl side chains for photovoltaic devices. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 108, 113–125 (2013).
- [7] J. Lee, et al. Boosting the ambipolar performance of solution-processable polymer semiconductors via hybrid side-chain engineering. *J. Am. Chem. Soc.* 135, 9540–9547 (2013).
- [8] J. H. Carpenter, et al. Competition between Exceptionally Long-Range Alkyl Sidechain Ordering and Backbone Ordering in Semiconducting Polymers and Its Impact on Electronic and Optoelectronic Properties. *Adv. Funct. Mater.* 29, 1–13 (2019).
- [9] J. W. Park, et al. Conformationally twisted semiconducting polythiophene derivatives with alkylthiophene side chain: High solubility and air stability. *Macromolecules* 43, 2118–2123 (2010).
- [10] Y. Yang, et al. Conjugated Semiconducting Polymer with Thymine Groups in the Side Chains: Charge Mobility Enhancement and Application for Selective Field-Effect Transistor Sensors toward CO and H<sub>2</sub>S. *Chem. Mater.* 31, 1800–1807 (2019).
- [11] S. Chen, Y. Meng, Y. Li, B. Qu and D. Zhuo, Effect of the length and branching point of alkyl side chains on DPP-thieno[3,2-b]thiophene copolymers for organic thin-film transistors. *Opt. Mater. (Amst)*. 88, 500–507 (2019).
- [12] N. C. Miller, et al. Factors governing intercalation of fullerenes and other small molecules between the side chains of semiconducting polymers used in solar cells. *Adv. Energy Mater.* 2, 1208–1217 (2012).

- [13] R. Q. Png, et al. High-performance polymer semiconducting heterostructure devices by nitrene-mediated photocrosslinking of alkyl side chains. *Nat. Mater.* 9, 152–158 (2010).
- [14] J. Y. Back, et al. Investigation of structure-property relationships in diketopyrrolopyrrole-based polymer semiconductors via side-chain engineering. *Chem. Mater.* 27, 1732–1739 (2015).
- [15] X. Zhang, et al. *Ja204515S.Pdf.* 15073–15084 (2011).
- [16] J. Tian, et al. Optically Tunable Field Effect Transistors with Conjugated Polymer Entailing Azobenzene Groups in the Side Chains. *Adv. Funct. Mater.* 29, 1–9 (2019).
- [17] I. Kang, H. J. Yun, D. S. Chung, S. K. Kwon and Y. H. Kim, Record high hole mobility in polymer semiconductors via side-chain engineering. *J. Am. Chem. Soc.* 135, 14896–14899 (2013).
- [18] T. Lei, J. Y. Wang and J. Pei, Roles of flexible chains in organic semiconducting materials. *Chem. Mater.* 26, 594–603 (2014).
- [19] N. C. Osti, et al. Side chain dynamics in semiconducting polymer MEH-PPV. *J. Appl. Polym. Sci.* 136, 1–9 (2019).
- [20] Z. G. Zhang and Y. Li, Side-chain engineering of high-efficiency conjugated polymer photovoltaic materials. *Sci. China Chem.* 58, 192–209 (2015).
- [21] B. Kang, et al. Side-Chain-Induced Rigid Backbone Organization of Polymer Semiconductors through Semifluoroalkyl Side Chains. *J. Am. Chem. Soc.* 138, 3679–3686 (2016).
- [22] Y. C. Chiang, et al. Tailoring Carbosilane Side Chains toward Intrinsically Stretchable Semiconducting Polymers. *Macromolecules* 52, 4393–4404 (2019).
- [23] E. J. Baerends and O. V. Gritsenko, Feature Article A Quantum Chemical View of Density Functional Theory. *J. Phys. Chem. A.* 101, 5384–5403 (1997).
- [24] T. C. Li and P. Q. Tong, Time-dependent density-functional theory for multicomponent systems. *Phys. Rev. A* 34, 529–532 (1986).
- [25] A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schrieffer and W. P. Su, *Rev. Mod. Phys.*, 1988, 60, 781.
- [26] A. J. Heeger, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2001, 40(14), 2591; Nobel Lecture.
- [27] A. J. Heeger, *Rev. Mod. Phys.*, 2001, 73(3), 681–718; Nobel Lecture.
- [28] H. Shirakawa and S. Ikeda, *Polym. J. (Tokyo)*, 1971, 2, 231.



- [29] J. H. Burroughes, D.D. C. Bradley, A.R. Brown, R. N. Marks, K. MacKay, R.H. Friend, P. L. Burn, A.B. Holmes, *Nature*, 1990, 347, 539.
- [30] G. Hadziioannou, P. F. van Hutten. *Semiconducting Polymers*. (1999).
- [31] J. M. Tour, *Adv. Mater.* 1994, 6, 190; A. D. Schlüter, and G. Wegner, *Acta Polymer* 1993, 44, 59.
- [32] A. D. Schlüter in *Handbook of Conducting Polymers*, 2nd ed. (Ed.: T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J.R. Reynolds), Marcel Dekker, New York, Basel, Hong Kong 1998, Chapter 8, 209.
- [33] G. Yoder, et al. Semiempirical method for calculating structure and band gap of semiconducting polymers *Semiempirical method for calculating structure and band gap of semiconducting polymers*. 10347, (2011).
- [34] Y. Woo and A. J. Heeger, *Conducting polymers for carbon electronics themed issue Semiconducting polymers : the Third Generation w.* (2010)
- [35] F. Aquilante, T. B. Pedersen, and R. Lindh, Low-cost evaluation of the exchange Fock matrix from Cholesky and density fitting representations of the electron repulsion integrals, *J. Chem. Phys.*, vol. 126, no. 19, p. 194106, May 2007.
- [36] N. H. F. Beebe and J. Linderberg, Simplifications in the generation and transformation of two-electron integrals in molecular calculations, *Int. J. Quantum Chem.*, vol. 12, no. 4, pp. 683–705, 1977.
- [37] U. Bozkaya, Orbital-Optimized Second-Order Perturbation Theory with Density-Fitting and Cholesky Decomposition Approximations: An Efficient Implementation, *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 10, no. 6, pp. 2371–2378, Jun. 2014.
- [38] A. E. DePrince and C. D. Sherrill, Accuracy and Efficiency of Coupled-Cluster Theory Using Density Fitting/Cholesky Decomposition, Frozen Natural Orbitals, and a t1-Transformed Hamiltonian, *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 9, no. 6, pp. 2687–2696, Jun. 2013.
- [39] H. Koch, A. Sánchez de Merás, and T. B. Pedersen, Reduced scaling in electronic structure calculations using Cholesky decompositions, *J. Chem. Phys.*, vol. 118, no. 21, pp. 9481–9484, May 2003.
- [40] I. Røeggen and E. Wisløff-Nilssen, On the Beebe-Linderberg two-electron integral approximation, *Chem. Phys. Lett.*, vol. 132, no. 2, pp. 154–160, 1986.
- [41] A. Karpfen, and J. Petkov. *Ab initio Studies on polymers. Theoretica chimica acta* 53, no. 1 (1979): 65-74.

- [42] S. Suhai, Quasiparticle energy-band structures in semiconducting polymers: correlation effects on the band gap in polyacetylene. *Physical Review B* 27, no. 6 (1983): 3506.
- [43] J.L. Brédas, J. M. André, and J. Delhalle. Ab initio Hartree—Fock calculations of model polyacetylene chains using a Christoffersen basis set. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* 87, no. 3 (1982): 237-245.
- [44] J. W. Mintmire, and C. T. White. Local-density-functional results for the dimerization of trans-polyacetylene: Relationship to the band-gap problem. *Physical Review B* 35, no. 8 (1987): 4180.
- [45] P. Vogl, and D. K. Campbell. Three-dimensional structure and intrinsic defects in trans-polyacetylene. *Physical review letters* 62, no. 17 (1989): 2012.
- [46] J. Ashkenazi, W. E. Pickett, H. Krakauer, C. S. Wang, B. M. Klein, and S. R. Chubb. Ground state of trans-polyacetylene and the Peierls mechanism. *Physical review letters* 62, no. 17 (1989): 2016.
- [47] U. Salzner, J. B. Lagowski, P. G. Pickup, and R. A. Poirier. Design of low band gap polymers employing density functional theory—hybrid functionals ameliorate band gap problem. *Journal of computational chemistry* 18, no. 15 (1997): 1943-1953.
- [48] G. König, and G. Stollhoff. Why polyacetylene dimerizes: results of ab initio computations. *Physical review letters* 65, no. 10 (1990): 1239.
- [49] M. Rohlfing, and S. G. Louie. Excitonic effects and the optical absorption spectrum of hydrogenated Si clusters. *Physical Review Letters* 80, no. 15 (1998): 3320.
- [50] M. Rohlfing, and S. G. Louie. Electron-hole excitations in semiconductors and insulators. *Physical review letters* 81, no. 11 (1998): 2312.
- [51] M. Rohlfing, and S. G. Louie. Optical excitations in conjugated polymers. *Physical review letters* 82, no. 9 (1999): 1959.
- [52] M. G. Vracko, and M. Zaider. A calculation of exciton energies in periodic systems with helical symmetry: Application to a hydrogen fluoride chain." *International journal of quantum chemistry* 43, no. 3 (1992): 321-326.
- [53] M. G. Vracko, and M. Zaider. A study of excited states in trans-polyacetylene in the Hartree—Fock, Tamm—Dancoff, and random-phase approximation. *International journal of quantum chemistry* 47, no. 2 (1993): 119-127.
- [54] M. Vracko, B. Champagne, D. H. Mosley, and J. M. André. Study of excited states of polyethylene in the Hartree—Fock, Tamm—Dancoff, and random-phase approximations. *The Journal of chemical physics* 102, no. 17 (1995): 6831-6836.

- [55] J. Ladik, J. André, and M. Seel, eds. *Quantum Chemistry of Polymers—Solid State Aspects*. Vol. 123. Springer Science and Business Media, 2012.
- [56] S. Suhai, "Green's-function study of optical properties of polymers: Charge-transfer exciton spectra of polydiacetylenes." *Physical Review B* 29, no. 8 (1984): 4570.
- [57] S. Suhai, Electron correlation effects on the mechanical and optical properties of polymers. *International Journal of Quantum Chemistry* 26, no. S18 (1984): 161-171.
- [58] S. Suhai, On the excitonic nature of the first UV absorption peak in polyene. *International Journal of Quantum Chemistry* 29, no. 3 (1986): 469-476.
- [59] S. Suhai, Theory of exciton–photon interaction in polymers: Polariton spectra of polydiacetylenes. *The Journal of Chemical Physics* 85, no. 1 (1986): 611-615.
- [60] A. Ramírez-Solís, B. Kirtman, R. Bernal-Jáquez, C. M. Zicovich-Wilson, Periodic Density Functional Theory Studies of Li- Doped Polythiophene: Dependence of Electronic and Structural Properties on Dopant Concentration. *J. Chem. Phys.* 2009, 130, 164904.
- [61] A. Kumar, Z. Buyukmumcu, G. A. Sotzing, Poly(thieno[3,4-b]furan). A New Low Band Gap Conjugated Polymer. *Macromolecules* 2006, 39, 2723–2725.
- [62] V. Parente, G. Pourtois, R. Lazzaroni, J. Brédas, Theoretical Investigation of the Chemical Structure and Vibrational Signature at the Aluminum-Polythiophene Interface. *Synth. Met.* 1997, 85, 1031–1034.
- [63] T. P. Kaloni, G. Schreckenbach, M. S. Freund, The Structural and Electronic Properties of Pristine and Doped Polythiophene: Periodic Versus Molecular Calculations. *J. Phys. Chem. C* 2015, 119, 3979–3989.
- [64] T. P. Kaloni, G. Schreckenbach, M. S. Freund, Band Gap Modulation in Polythiophene and Polypyrrole-based Systems. *Sci. Rep.* 2016, 6, 36554.
- [65] J. L. Brédas, R. Silbey, D. S. Boudreaux, R. R. Chance, Chain- Length Dependence of Electronic and Electrochemical Properties of Conjugated Systems: Polyacetylene, Polyphenylene, Polythiophene, and Polypyrrole. *J. Am. Chem. Soc.* 1983, 105, 6555–6559.
- [66] J. M. Toussaint, J. L. Brédas, Theoretical Analysis of the Geometric and Electronic Structure of Small-Band-Gap Polythiophenes: Poly(5,5'-bithiophene methine) and its Derivatives. *Macromolecules* 1993, 26, 5240–5248.
- [67] S. Radhakrishnan, R. Parthasarathi, V. Subramanian, N. Somanathan, Quantum Chemical Studies on Polythiophenes Containing Heterocyclic

- Substituents: Effect of Structure on the Band Gap. *J. Chem. Phys.* 2005, 123, 164905.
- [68] S. Radhakrishnan, S. Ananthakrishnan, N. Somanathan, Structure-Property Relationships of Electroluminescent Polythiophenes: Role of Nitrogen-Based Heterocycles as Side Chains. *Bull. Mater. Sci.* 2011, 34, 713–726.
- [69] E. Mena-Osteritz, F. Zhang, G. Götz, P. Reineker, P. Bäuerle, Optical Properties of Fully Conjugated Cyclo[n]thiophenes-An Experimental and Theoretical Approach. *Beilstein J. Nanotechnol.* 2011, 2, 720–726.
- [70] K. Loganathan, P. G. Pickup, Electrochemistry and Electron Transport Properties of Copolymers of Electron Deficient Fluorenes with Thiophene. *Electrochim. Acta* 2007, 52, 4685–4690.
- [71] W. W. Chiu, J. Travaš-Sejdić, R. P. Cooney, G. A. Bowmaker, Spectroscopic and Conductivity Studies of Doping in Chemically Synthesized Poly(3,4-ethylenedioxythiophene). *Synth. Met.* 2005, 155, 80–88.
- [72] U. Mehmood, A. Al-Ahmed, I. A. Hussein, Review on recent advances in polythiophene based photovoltaic devices. *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2016, 57, 550–561.
- [73] N. Zamoshchik, M. Bendikov, Doped Conductive Polymers: Modeling of Polythiophene with Explicitly Used Counterions. *Adv. Funct. Mater.* 2008, 18, 3377–3385.
- [74] S. Hirata, M. Head-gordon, R. J. Bartlett, M. Head-gordon and R. J. Bartlett, Configuration interaction singles, time-dependent Hartree – Fock, and time-dependent density functional theory for the electronic excited states of extended systems Configuration interaction singles, time-dependent Hartree – Fock, and time-dependent density functional theory for the electronic. 10774, 1999.
- [75] A. K. Rappé, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard and W. M. Skiff, UFF, a Full Periodic Table Force Field for Molecular Mechanics and Molecular Dynamics Simulations. *J. Am. Chem. Soc.* 114, 10024–10035 (1992).
- [76] C. Sherrill, Derivation of the Configuration Interaction Singles (CIS) Method for Various Single Determinant References and Extensions to Include Selected Double Substitutions (XCIS), *Sch. Chem. Biochem.*, p. 14, 1996.
- [77] C. D. Sherrill and H.F Schaefer, The Configuration Interaction Method: Advances in Highly Correlated Approaches BT vol. 34, pp. 143–269, 1999.
- [78] R. Polly, H. J. Werner, F. R. Manby, and P. J. Knowles, Fast Hartree–Fock theory using local density fitting approximations, *Mol. Phys.*, vol. 102, no. 21–22, pp. 2311–2321, 2004.

- [79] C. D. Sherrill, Density-Fitting Approximations to the Electron Repulsion Integrals, vol. 12, no. 6, pp. 1–6, 2010.
- [80] U. Bozkaya and C. D. Sherrill, Analytic energy gradients for the coupled-cluster singles and doubles with perturbative triples method with the density-fitting approximation, *J. Chem. Phys.*, vol. 147, no. 4, 2017.
- [81] U. Bozkaya, Analytic energy gradients and spin multiplicities for orbital-optimized second-order perturbation theory with density-fitting approximation: An efficient implementation, *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 10, no. 10, pp. 4389–4399, 2014.
- [82] U. Bozkaya and C. D. Sherrill, Analytic energy gradients for the coupled-cluster singles and doubles with perturbative triples method with the density-fitting approximation, *J. Chem. Phys.*, vol. 147, no. 4, 2017.
- [83] U. Bozkaya, Derivation of general analytic gradient expressions for density-fitted post-Hartree-Fock methods: An efficient implementation for the density-fitted second-order Møller-Plesset perturbation theory, *J. Chem. Phys.*, vol. 141, no. 12, 2014.
- [84] H. Voss, Davidson Method CHAPTER 3 : Jacobi – Davidson Method (2012).
- [85] E. R. Davidson, Matrix Eigenvector Methods. *Methods Comput. Mol. Phys.* 02139, 95–113 (1983).
- [86] M. L. Leininger, C. D. Sherrill, W. D. Allen and H. F. Schaefer, Systematic study of selected diagonalization methods for configuration interaction matrices. *J. Comput. Chem.* 22, 1574–1589 (2001).