ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KALKOJEN ATOMLARININ KALKOJENDİAZOLOKİNOKSALİN İÇEREN YARI İLETKEN POLİMERLERİN ELEKTRONİK BANT ARALIĞI ÜZERİNDEKİ ETKİLERİNİN KUANTUM MEKANİK YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ

Emire UYANIK

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ANKARA
2021

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KALKOJEN ATOMLARININ KALKOJENDİAZOLOKİNOKSALİN İÇEREN YARI İLETKEN POLİMERLERİN ELEKTRONİK BANT ARALIĞI ÜZERİNDEKİ ETKİLERİNİN KUANTUM MEKANİK YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ

Emire UYANIK

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Hakan KAYI

Kinoksalin grubu, elektron verici-alıcı tipi konjüge polimer sistemlerinde, elektron çekici özelliği arttırdığından dolayı elektron alıcı birimler içerisinde kullanılmaktadır. Bu çalışmada, kalkojen grubu atomları ile birlikte kinoksalin grubu içeren kalkojendiazolokinoksalin elektron alıcı birimi ile elektron verici birimler olarak furan, tiyofen, selenofen, tellurofen içeren konjüge polimer sistemlerinin moleküler tasarımları yapılmış ve elektronik ile optik özellikleri araştırılmıştır. Ele alınan polimer sistemlerinin incelenmesinde temel olarak bir kuantum mekanik hesaplama yöntemi olan yoğunluk fonksiyonel teorisi kullanılmıştır. B3LYP ve LC-BLYP hibrit fonksiyonelleri ve LANL2DZ temel seti kullanılarak hesaplamalar gerçekleştirilmiştir. Öncelikle, verici-alıcı-verici tipinde hibrit monomerler tasarlanmış, konformasyonel analizlerle bu monomerlerin ve farklı oligomerlerinin tam geometri optimizasyonları ile en düşük enerjili monomer ve oligomer yapıları belirlenmiştir. Elde edilen en kararlı monomer ve oligomer yapılarının HOMO ve LUMO enerji seviyeleri ile elektronik bant aralığı (E_g) değerleri hesaplanmış, ardından bu veriler üzerinden polimerlerin elektronik bant aralıkları elde edilmiştir. Monomer ve hekzamer birimleri için izole olarak ve çözücü ortamında zamana bağlı yoğunluk fonksiyonelleri TD-B3LYP/LANL2DZ ve TD-LC-BLYP/LANL2DZ ile UV-Vis spektrumları ve absorpsiyon dalga boylarının hesabı yapılmıştır. LC-BLYP/LANL2DZ hesaplama seviyesinde, en yüksek E_g değeri 4,7-di(furan-2-il)benzo[c][1,2,5]oksadiazolo[3,4-g]kinoksalin polimeri için 0,99 eV olarak hesaplanırken, en düşük E_g değeri ise 4,7-di(tellurofen-2-il)benzo[c][1,2,5]telluradiazolo[3,4-g]kinoksalin için 0,10 eV olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar, elektron verici ve alıcı birimlerde ağır kalkojen atomları kullanıldığında konjüge polimerlerin daha düşük elektronik bant aralığı değerlerine sahip olduğunu ortaya koymuştur.

Temmuz 2021, 120 sayfa

Anahtar Kelimeler: Yarı iletken polimerler, konjüge polimerler, kalkojen atomları, verici-alıcı-verici, elektronik bant aralığı, yoğunluk fonksiyonel teorisi.

ABSTRACT

Master of Science Thesis

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF CHALCOGEN ATOMS ON THE ELECTRONIC BAND GAP OF CHALCOGENDIAZOLOQUINOXALINE-CONTAINING SEMICONDUCTING POLYMERS BY QUANTUM MECHANICAL METHODS

Emire UYANIK

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Hakan KAYI

Quinoxaline group is used in electron acceptor units in electron donor-acceptor type conjugated polymer systems because it increases electron-withdrawing property. In this study, molecular design of conjugated polymer systems consist of chalcogendiazoloquinoxaline as electron acceptor unit containing quinoxaline group together with chalcogen group atoms, and furan, thiophene, selenophene, tellurophene as electron donor units were carried out, and their electronic and optical properties were investigated. Density functional theory, which is a quantum mechanical computational method, was used as a basis for the investigation of the polymer systems discussed. Calculations were performed using the B3LYP and LC-BLYP hybrid functionals and the LANL2DZ basis set. First of all, donor-acceptor-donor type hybrid monomers were designed, and the lowest-energy monomer and oligomer structures were determined by conformational analysis with full geometry optimizations of these monomers and different oligomers. The HOMO and LUMO energy levels and electronic band gap (E_g) values of the most stable monomer and oligomer structures were calculated, and then the electronic band gaps of the polymers were obtained by utilizing these data. With the time dependent density functionals TD-B3LYP/LANL2DZ and TD-LC-BLYP/LANL2DZ, UV-Vis spectra and absorption wavelengths were calculated for monomer and hexamer units in isolated and in solvent media. At the LC-BLYP/LANL2DZ calculation level, while the highest E_g value was obtained to be 0.99 eV for the polymer of 4,7-di(furan-2-yl)benzo[c][1,2,5]oxadiazolo[3,4-g]quinoxaline, the lowest one was found to be 0.10 eV for the 4,7-di(tellurofen-2-yl)benzo[c][1,2,5]telluradiazolo[3,4-g]quinoxaline. The results revealed that conjugated polymers have lower electronic band gap values when heavy chalcogen atoms are used in electron donor and acceptor units.

July 2021, 120 page

Key Words: Semiconducting polymers, conjugated polymers, chalcogen atoms, donor-acceptor-donor, electronic band gap, density functional theory.

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitim süresinde tanıdığım, engin bilgisi ve desteğiyle yetişmeme ve gelişimime büyük yardımı olan, çalışmalarımın her bölümünde her zaman öneri, bilgi ve yardımlarda bulunan, sonsuz anlayışlı ve hoşgörülü, saygı değer hocam Doç. Dr. Hakan KAYI'ya teşekkürlerimi sunarım. Laboratuvar çalışma arkadaşım olan Özge ÖZKILINÇ'a, çalışmalarımda bilgisini ve desteğini her zaman paylaştığı ve yanımda olduğu için ve güzel vakitler geçirdiğim, değerli bilgiler öğrendiğim diğer laboratuvar arkadaşım Asma ILYANİ'ye teşekkürü bir borç bilirim. Lisans eğitim süresinde tanıdığım, her kararımda yanımda olan Muhammet ŞEN, Tuba ŞİMŞEK, Fulya YAHYA ve kardeşi Hatice YAHYA'ya, uzun yıllar arkadaşlarım olan, desteklerini her zaman hissettiğim Aysena ÖZTÜRK, Büşra AKBAŞ ve diğer arkadaşlarıma sonsuz teşekkür ederim. Çalışmalarım boyunca saygı ve sevgisiyle her zaman yanımda olan, manevi olarak güç veren kardeşlerime, hayatım boyunca beni maddi manevi destekleyen, arkamda güçlerini daima hissettiğim, benim bu noktalara gelmemde büyük pay sahibi olan aileme en derin sevgilerle teşekkür ederim.

117Z354 numaralı araştırma projemize destek veren TÜBİTAK 'a teşekkür ederim.

Emire UYANIK
Ankara, Temmuz 2021

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI

ETİK ..... **i**

ÖZET ..... **ii**

ABSTRACT ..... **iii**

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR ..... **iv**

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ ..... **vii**

ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **viii**

ÇİZELGELER DİZİNİ ..... **ix**

1. GİRİŞ **1**

2. KURAMSAL TEMELLER **4**

2.1 Hesaplamalı Kimya **4**

2.1.1 Moleküler Mekanik **5**

2.1.2 Kuantum Mekaniği **6**

2.1.2.1 Yarı Deneysel yöntem **9**

2.1.2.2 Ab Initio Moleküler Orbital Teorisi **10**

2.1.2.3 DFT (Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi) **11**

2.2 Temel Kümeler **13**

2.3 Yarı İletken Polimerler **14**

2.3.1 Bant teorisi **15**

3. MATERYAL VE YÖNTEM **17**

3.1 Hesaplama Yöntemleri **20**

3.2 Konformasyonel Analiz **20**

3.3 Yapılan Hesaplamalar **21**

3.4 Kullanılan Yazılımlar 23

4. BULGULAR VE TARTIŞMA 24

4.1 Geometri Optimizasyonu 24

4.2 Elektronik Özellikler 27

4.3 Optik Özellikler 42

4.4 Relatif Enerji Farkı 4 kJ/mol' den Az Olan Yapıların Konformasyonel Analizleri ve Elektronik Özellikleri 46

5. SONUÇ 51

5.1 Öneriler 52

KAYNAKLAR 53

EKLER 58

ÖZGEÇMİŞ 120

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

Ψ	Dalga fonksiyonu
ρ	Elektron yoğunluğu
χ	Elektronegatiflik
eV	Elektronvolt
E	Enerji
g	Gram
$\hat{H}$	Hamilton operatörü

Kısaltmalar

AM1	Austin Model 1
AMBER	Enerji İyileştirmesi ile Desteklenmiş Model Oluşturma
B3LYP	Becke-3 Tipi Parametre Lee–Yang–Parr Korelasyonu
DFT	Yoğunluk fonksiyonel teorisi
GTO	Gaussian tipi orbitaller
HF	Hartree-Fock teorisi
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital (En Yüksek Dolu Moleküler Orbital)
LCAO	Atomik Orbitallerin Doğrusal Birleşimi
LC-BLYP	Becke Tipi Parametre Lee–Yang–Parr Korelasyonu
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital (En Düşük Boş Moleküler Orbital)
MINDO	Değiştirilmiş Diferansiyen Örtüşmenin Orta İhlali
MM	Moleküler Mekanik
MNDO	Değiştirilmiş Diatomik Örtüşme İhlali
OPLS	Sıvı Simülasyonları için Optmize Edilmiş Potansiyel
PCM	Polarize süreklilik modeli
PM3, PM5	Parametrik Model 3,5
SCF	Öz uyumlu alan
STO	Slater tipi orbitaller
TD	Zamandan bağlı (time dependent)
UFF	Evrensel Kuvvet Alanı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Yalıtkanların, yarı iletkenlerin ve iletkenlerin bant yapıları……..16

Şekil 3.1 X verici ve Y alıcı birimlerinden oluşan polimer sistemi ……..……..……..18

Şekil 4.1 O-S-O yapısına ait monomer ve oligomerlere ait kimyasal gösterimi...…...….24

Şekil 4.2 Kullanılan polimer sisteminde alıcı ve verici birimlerde kullanılan kalkojen atomların birbirlerine göre konumları……...…….……..25

Şekil 4.3 Kullanılan hesaplama seviyelerinde O-S-O polimerinin, bant aralıklarına karşılık ters polimer uzunluğu……..27

Şekil 4.4 B3LYP/ LANL2DZ seviyesinde OOO monomerinin UV-Vis spektrumu.…...42

Şekil 4.5 B3LYP/ LANL2DZ seviyesinde çözücü ile (PCM), SeTeSe hekzamerinin UV-Vis spektrumu…….……42

Şekil 4.6 Alıcı ve verici birimdeki kalkojen atomlarının zıt yönde bulunan OTeO ve oligomerlerinin konformasyon yapısı…….....46

Şekil 4.7 Kalkojen atomların konumlarına göre bant aralığı (E_g) hesaplanan O-Te-O polimerinin oligomerlerine ait bant aralıklarına karşılık ters polimer uzunluğu……...48

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1 Sistemlerin tasarımında kullanılan verici birimleri gösterimi……..17

Çizelge 3.2 Sistemlerin tasarımında kullanılan alıcı birimleri gösterimi……..…18

Çizelge 3.3 Tez çalışmasında kullanılan verici-alıcı-verici birimleri……...19

Çizelge 4.1 Polimer sisteminin B3LYP/LANL2DZ hesaplama seviyesinden elde edilen relatif enerji değerleri (kJ/mol)……..26

Çizelge 4.2 Polimer sisteminin monomer, oligomer ve polimerleri için B3LYP korelasyon fonksiyonu ile LANL2DZ temel seti (çözücülü (PCM modeli) ve çözücüsüz) ve ayrıca 6-31G(d) temel seti kullanılarak hesaplanan HOMO, LUMO enerjileri ve E_g elektronik bant aralığı değerleri (eV)……...……28

Çizelge 4.3 Polimer sisteminin LC-BLYP/LANL2DZ seviyesinde kullanılan mesafe ayırım parametresi (ω, $bohr^{-1}$) değerleri…...……...35

Çizelge 4.4 Polimer sisteminin monomer, oligomer ve polimerleri için LC-BLYP/LANL2DZ ve LC-BLYP/LANL2DZ (PCM) seviyesinde hesaplanan HOMO, LUMO enerjileri ve E_g elektronik bant aralığı değerleri (eV)……37

Çizelge 4.5 Polimer sisteminin izole olarak ve asetonitril çözücüsü varlığında PCM modeli uygulanarak monomer birimleri için TD-B3LYP/LANL2DZ ve TD-LC-BLYP/LANL2DZ seviyelerinde hesaplanan uyarılma enerjileri (lower energy band at λ_{max}) ve osilator kuvvetleri……...……43

Çizelge 4.6 Polimer sisteminin izole olarak ve asetonitril çözücüsü varlığında PCM modeli uygulanarak hekzamer birimleri için TD-B3LYP/LANL2DZ ve TD-LC-BLYP/LANL2DZ seviyelerinde hesaplanan uyarılma enerjileri (lower energy band at λ_{max}) ve osilator kuvvetleri.……..……44

Çizelge 4.7 Polimer sisteminde 4 kJ/mol'den düşük yapıların B3LYP/LANL2DZ hesaplama seviyesinden elde edilen relatif enerji değerleri (kJ/mol)……...……....47

Çizelge 4.8 Polimer sisteminde 4 kJ/mol'den düşük yapıların monomer, oligomer ve polimerleri için B3LYP/LANL2DZ seviyesinde hesaplanan HOMO, LUMO enerjileri ve E_g elektronik bant aralığı değerleri (eV)……..49

Çizelge 5.1 Polimer sisteminin polimerleri için B3LYP ve LC-BLYP korelasyon fonksiyonu ile LANL2DZ temel seti (çözücülü (PCM modeli) ve çözücüsüz) ve ayrıca B3LYP/6-31G(d) temel seti kullanılarak hesaplanan E_g elektronik bant aralığı değerleri (eV)……..52

1. GİRİŞ

On dokozuncu yüzyılın sonlarında fizik bilim dalına ait tüm prensiplerin bulunduğu kabul edilmişti. Bu prensiplerle siyah ttrim ışıması, ışığın madde-dalga ikilemi, x-ışınları, compton olayı gibi bazı açıklanamayan deneyler, deney sistemlerinin gelişmesiyle klasik fizik metotlarıyla açıklanabileceği düşünülmüştür. Açıklanamayan olaylar üzerinde çalışan bilim insanları Planck, Einstein, Heisenberg, Schrödinger ve Dirac klasik fizik yöntemlerinin yetersiz olduğunu göstermişlerdir. Bu deneyler üzerinde çalışan bilim insanları modern fiziği keşfetmişlerdir (Kabasakaloğlu ve Çaykara 2006). Modern fizik ise görelilik kuramı ve kuantum kuramından oluşmaktadır. Görelilik kuramına göre hareket halindeki gözlemciyle duran gözlemci arasındaki algı farkından görelilik kavramı doğmuştur. Yani görelilik, hareketlerin gözlemcinin bulunduğu yerlere bağlı olarak değişik şekilde algılanmasıdır. Buna göre görelilik kuramı hızı ışık hızına yaklaştırır. Kimyada ise atomların içindeki değerlik elektronların hızı ışık hızından çok düşük olduğu için görelilik kuramı işlevsizdir. Kuantum kuramı ise atomik ve moleküler yapı ile ilgilenmektedir. Bu nedenle kimyaya uygulanan kuantum kuramı ile kuantum kimyası ortaya çıkmıştır (Sarıkaya 2011).

Kuantum fiziği ile klasik fiziğin farklar vardır. Klasik fizikte; enerji sürekli alınıp verilir, makro sistemler üzerinde çalışır, hareket alanı büyüktür, olasılık yoktur. Kuantum fiziğinde ise; enerji paketler (kuant) halinde alınıp verilir, mikro sistemler üzerinde çalışır (atom, elektron gibi), olasılık vardır.

Kuantum kuramında mikro sistemlerde yani atom, atomaltı yapılarda çalışabildiği için atomik yapı, moleküler yapı kuantum kuramı ile açıklanabilmektedir. Kuantum fiziğinin kimyaya uygulanmasıyla ortaya kuantum kimyası denilen yeni bir bilim dalı ortaya çıkmıştır.

Kuantum kimyasının temeli olan Schrödinger denklemi, atomların ve moleküllerin kuantum davranışlarını tanımlar. Kuantum mekaniksel yaklaşımlar kullanılarak Schrödinger denkleminin çözümleri için özel bilgisayar programları oluşturulmuştur. Moleküler mekanikte klasik fizik yöntemlerle hesaplama yapılırken, kuantum

mekaniğinde çok elektronlu sistemlerin dalga fonksiyonlarının çözülebilmesi için tek elektronlu sistemler baz alınır ve çıkan sonuç kimyasal olarak değerlendirilir. Genelde deneysel bilim dalı olan kimyada bir bileşik üzerinde çalışabilmek için ya o bileşiğin çeşitli yollarla sentezlenmesi ya da bileşiğin bulunup izole edilmesi gerekmektedir. Hesaplamalı kimyada ise ayrışma, sentezleme ya da ölçüm yapmaksızın bilgisayarlarda özel programlar kullanılarak çeşitte bilgi sahibi olunmaktadır. Moleküler mekanik ve kuantum mekaniğinden oluşan hesaplamalı kimyada kullanılan yöntem seçimi doğru sonuçlar vermesi için oldukça önemlidir. Ayrıca hesaplamalı kimya bilgisayar ortamında gerçekleştiği için ucuz, tehlikesiz, hızlı ve her çeşit moleküle uygulanabilir. Herhangi bir deneysel işlem ve ölçüm yapmaksızın "Hesaplamalı Kimya" ile reaksiyon, reaksiyon mekanizmaları, moleküler ve atomik özellikler, yapısal ve elektronik özellikler, enerjiler gibi pek çok özellik bulunabilir (Lewards 2011). Ancak sentez yoluyla polimerlerin yapısındaki herhangi bir farklılığın fiziksel ve kimyasal niteliğini nasıl etkileyeceğini önceden sezmek pek olası değildir. Ayrıca, molekülün titreşim modlarının belirlenmesinin yanı sıra gözlenen moleküler yapısı ve spektroskopik özellikleri arasındaki ilişkinin moleküler olarak anlaşılması zordur (Krishnakumar vd. 2005). Bu nedenle, moleküllerin yapısal özelliklerini ve titreşim spektrumunu belirlemek için hesaplamalı kimya kullanılabilir.

Yoğun madde teorisinde, malzemelere ait yapı ve özellikleri arasındaki bağlantıyı anlamak için kullanılan moleküler tasarlama bu amaca ulaşmanın yollarından biridir. Polimer teknolojisindeki gelişmeler ile polimerlerin kullanım alanlarının artmış ve bu alana yönelik çalışmalar önem kazanmıştır. Bu amaçla polimerler üzerinde yapılan çalışmalarda, farklı yöntemlerle iletken polimerler sentezlenmiştir. İletken polimerler, teknolojik uygulamalı ve fonksiyonel özelliklerinden dolayı, özellikle son yıllarda birçok bilimsel araştırmanın konusu haline gelmiştir. Sensör uygulamaları, akıllı camlar, yapay kaslar, polimerik veri depolama ve akıllı görüntü cihazları gibi ileri teknolojide iletken polimerler kullanılır. Ayrıca iletken polimerlerde gelecekte üretimi ve kullanımı için, organik fotovoltaik cihazlar, gaz sensörleri, polimer ışık yayıcı diyotlar, lineer olmayan optik cihazlar, organik transistörler ve yakıt hücreleri büyük potansiyeli vardır.

Bu tez çalışmasında verici-alıcı-verici birimlerden oluşan yarı iletken polimerler tasarlanmış ve elektronik bant aralıkları yoğunluk fonksiyonel teorisi ile hesaplanmıştır. Elektron verici birimler olarak furan, tiyofen, selenofen, tellurofen; elektron alıcı birim olarak kalkojendiazolokinoksalin grubu kullanılmıştır. Polimer sisteminde, B3LYP ve LC-BLYP fonksiyonelleri ve LANL2DZ temel seti kullanılarak hesaplama analizleri yapılmıştır. Tez çalışmasının ilk bölümünde verici-alıcı-verici tipinde en kararlı monomer ve oligomer yapılar belirlenmiştir. Çalışmanın ikinci kısmında elde edilen en kararlı monomer ve oligomer yapılarının HOMO ve LUMO enerji seviyeleri hesaplanmış ve elektronik bant boşluğu yani E_g değerleri bulunmuştur. Ekstrapolasyon metodu ve monomer ve oligomerlere ait bant aralığı değerleri kullanılarak polimerlerin elektronik bant aralıkları hesaplanmıştır. Ayrıca, tellür içermeyen alt sistemlerde B3LYP/6-31G(d) seviyesi kullanılarak da polimer E_g değerleri bulunmuştur. Ek olarak, B3LYP ve LC-BLYP korelasyon fonksiyonelinde çözücü ortamının olduğu, PCM (polarize süreklilik modeli) kullanılarak yine en kararlı yapılarda monomer, oligomer ve polimerler için bant aralıkları tekrar hesaplanmıştır. Ayrıca izole ve çözücü ortamında zamana bağlı yoğunluk fonksiyoneli (TD-B3LYP/LANL2DZ ve TD-LC-BLYP/LANL2DZ) metodu monomer ve hekzamer birimleri için uygulanmış ve UV-Vis spektrumları ve absorpsiyon dalga boylarının hesabı yapılmıştır. Tez çalışması kapsamında çalışılan konular materyal ve yöntem kısmında detaylı anlatılmıştır. Bulgular ve tartışma bölümünde hesaplanan ve bulunan değerler verilmiş ve değerler yorumlanmıştır. Ayrıca, tez çalışmasına ait yapılar ve grafikler farklı Eklerde sunulmuştur. Tüm kuantum mekanik hesaplamalarda Gaussian 09 paket programı kullanılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Hesaplamalı Kimya

Deneysel kimya, moleküllerin ve malzemelerin sentezine veya ölçülmesine dayanırken, teorik ve hesaplamalı kimya, kimyasal olayları açıklamayı ve deneyler ve gözlemler hakkında tahminlerde bulunmayı amaçlamaktadır. Teorik ve hesaplamalı kimyanın gelişimi, büyük deneysel keşiflerle ayrılmaz bir şekilde bağlantılıdır. Teorik ve hesaplamalı kimya, kimyasal olayların doğrudan deneyini veya gözlemini içermeyen kimyanın herhangi bir yönü olarak düşünülebilir. Teorik kimya, maddenin temel birimleri olan atomların ve moleküllerin yapısını ve etkileşimini tanımlamak için fizik ve matematiği uygular. Hesaplamalı kimya, teorik kimya yöntemlerini kimyadaki geniş bir konu yelpazesine uygulamak için bilgisayarları kullanır. Hesaplamalı kimya, dijital bilgisayarların geliştirilmesiyle teorik kimyanın doğal bir sonucudur (Blinder ve House 2018).

Teorik hesaplama yöntemleri kullanılarak deney yapmaksızın moleküllerin pek çok özellikleri hesaplanabilmektedir. Hatta bu hesaplamalar, henüz sonuca ulaşılamamış veya gerçek koşullarda çalışılamayacak yapılar için uygulanabilmekte ve istenen sonuçlar elde edilebilmektedir. Deneysel çalışmalarda tek deneyle moleküler yapı, dipol moment, bağ uzunlukları gibi verileri verecek bir metot bulunmamaktadır. Ayrıca hassas deneyler için elde edilen sonuçların doğruluğu deneyi yapan kişinin hassasiyetine göre belirlenecektir. Maliyet karşılaştırılacak olursa, herhangi bir deney düzeneği ve malzemeleri gerekmediği için teorik hesaplamalar ucuzdur. Hesaplamalı kimya bilgisayar ortamında gerçekleştiği için hızlıdır. Deneysel çalışmalarda hesaplamalarda istatistiksel hata mevcutken, kuantum kimyasal hesaplamalarda varsayımlardan dolayı sistematik hata mevuttur (Hincliffe 2000).

Hesaplamalı kimya ile incelenebilen bazı özellikler bulunmaktadır (Lewards 2011). Örneğin; moleküler geometri (moleküllerin şekilleri, bağ uzunlukları, açılar ve dihedraller), kimyasal reaktivite, NMR spektrumları, UV ve IR, moleküllerin enerjileri

ve geçiş durumları, bir substratın bir enzimle etkileşimi (Bir molekülün, enzimin aktif bölgesine yerleştiğini görmek, daha iyi ilaçlar tasarlamaya yöneliktir) özellikleri bulunabilir.

Hesaplamalı kimya, moleküler mekanik ve kuantum mekaniği olmak üzere ikiye ayrılır. Moleküler mekanikte, sistemleri modelleyebilmek için klasik mekanik kurallarını kullanılır. Kuantum mekaniğinde ise moleküler enerji ve yapı belirlemesinde kuantum mekaniğinin kuralları kullanılmaktadır. Kuantum mekaniği ise yarı deneysel (semiempirik), ab initio ve yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) olarak üçe ayrılır.

2.1.1 Moleküler Mekanik

Hesaplamalı yöntemlerden biri olan moleküler mekanik klasik fiziğin moleküllere uygulanmış halidir. Moleküler sistemleri modellemede, sistemin enerjisini hesaplamak için kuvvet alanları kullanılır. Kuvvet alanlarında molekül içi ve moleküller arası etkileşimler kullanılır. Hesaplamalarda çekirdek ve elektron hareketleri ihmal edilir. Bu sayede Schrödinger denkleminin çözülmesine gerek kalmadan molekül modelleri kullanılarak geometri optimizasyonu yapılabilir (Levine 2014).

Moleküler mekanikte (MM) atomlar arasındaki potansiyel enerji hesaplamaları şu enerji fonksiyonlarına dayanan kuvvet alanları ile yapılır:

$$E_{toplam} = E_{gerilme} + E_{bükülme} + E_{dönme} + E_{vdWaals} + E_{elektrostatik} \quad (2.1)$$

Burada verilen 2.1 denklemine göre; E_{toplam} molekülün toplam enerjisi, $E_{gerilme}$ bağların gerilme enerjisi, $E_{bükülme}$ bağların bükülme enerjisi ve $E_{dönme}$ molekül içindeki tekli bağların dönmesinden (internal rotation) kaynaklanan enerjiyi oluşturur. Bu üç enerji molekül içi etkileşimlerden kaynaklanır. $E_{vdWaals}$ Van der Waals etkileşimleri ve $E_{elektrostatik}$ elektrostatik etkileşimlerden kaynaklanan enerji ise moleküller arası etkileşimlerden meydana gelir.

Moleküler mekanik, klasik fizik yasalarının basit formülleri içermesi ve hesaplardaki kuvvet alanlarının deneysel verilerle birleştirilmiş olmasından dolayı çok hızlıdır. Moleküler mekanikte elektron etkileri ihmal edildiği için bağ yapmayan etkileşimleri belirleyemez. Moleküler mekanik ilaç tasarımı için uygundur. Genellikle polimerik ve inorganik sistemlerin yüzey, yapı ve termodinamik özelliklerinin değerlendirilmesinde, enzim katalizi, protein stabilitesi, moleküler tanınma gibi konuların hesaplanmasında kullanılır. Moleküler mekanikte orbitaller ve elektronlar ihmal edildiği için moleküllerin reaktivitesi ve kimyasal reaksiyonlarda yapılan çalışmalara uygun değildir (Atkins ve Friedman 2011).

Moleküler mekanik metodunu içeren AMBER (Enerji İyileştirmesi ile Desteklenmiş Model Oluşturma), Dreiding, HYPERCHEM, UFF (Evrensel Kuvvet Alanı), OPLS (Sıvı Simülasyonları için Optimize Edilmiş Potansiyel) gibi bazı paket programları bulunmaktadır (Cramer 2004).

2.1.2 Kuantum Mekaniği

1920 yılında atom yapısını açıklamak için yeni bir bulguya ihtiyaç duyuldu. Atom yapısına uygulanabilen pek çok teori ileri sürülmüşse de en başarılısı Werner Heisenberg ve Erwin Schrödinger'in ileri sürdüğü teoridir. Matriks cebrine dayalı olan Heisenberg' in ileri sürdüğü teoriyi kimyacıların anlaması biraz zordur. 1926 yılında Schrödinger' in ileri sürdüğü kuantum mekaniği ya da dalga mekaniği teorisi kimyacılar tarafından daha kolay anlaşılabilen bir teoridir. Bu teori, ışığın dalga teorisinin elektrona uygulanmasıdır. Bu nedenle Schrödinger dalga eşitliği kuantum kimyasının temelidir. Yani kuantum mekaniğine göre, moleküler enerji ve yapı özelliklerinin belirlemesinde Schrödinger eşitliği kullanılmaktadır (Levine 2014). Schrödinger eşitliğinin zamandan bağımsız, en kapalı formu şu şekildedir:

$$\hat{H}\,\psi = E\,\psi \qquad (2.2)$$

Bu 2.2' de verilen denklemde; $\hat{H}$, Hamiltonian operatörü; E, sistemin toplam enerjisi; Ψ, dalga fonksiyonunu göstermektedir. Burada dalga fonksiyonu, parçacıkların x, y ve z

koordinatlarını tanımlar (Griffiths1995). Hamiltonian operatörü sistemin toplam enerji operatörüdür. E, Hamiltonian operatörünün özdeğeri olup reel bir sayıdır. Dalga fonksiyonu (ψ) ise Hamilton operatörünün çözüm seti veya öz fonksiyonudur. Schrödinger denkleminin daha tam bir tanımı,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\sum_{i=1}^{N}\nabla_i^2 + \sum_{i=1}^{N}V(r_i) + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j<i}U(r_i,r_j)\right]\psi = E\psi \qquad (2.3)$$

Bu denkleme (2.3) göre elektronun kütlesi m olarak verilmiştir. Parantez içerisinde verilen birinci terim her bir elektronun kinetik enerjisini, ikinci terim atomik çekirdek topluluğu ve elektron arasındaki etkileşme enerjisini ve üçüncü terim ise farklı elektronlar arasındaki etkileşme enerjisini verir (Sholl ve Steckel 2012). Schrödinger denkleminde hem elektronik hem de çekirdek etkileri bulunur. Ancak, Schrödinger denkleminin en küçük sistemlere uygulanıp çözülmesi dışında tam çözümü mümkün değildir. Dolayısıyla Schrödinger denklemi ile problemleri çözmek için çeşitli varsayımlar kullanılmıştır. Bunlar Born–Oppenheimer yaklaşımı, Atomik orbitallerin doğrusal kombinasyonu ve Hartree-Fock alan teorisidir.

Born–Oppenheimer yaklaşımında, Schrödinger denkleminin moleküler sistemlerde çözümü için Born-Oppenheimer yaklaşımı kullanılır (Levine 2014). Bir molekülde toplam dalga fonksiyonu hem atom çekirdeklerinin hem de elektronların konumuna bağlıdır. Atom çekirdekleri elektronlara göre daha ağırdır ve yavaş hareket ederler. Yani buna göre çekirdek konumunda meydana gelen değişimlere hemen tepki veren elektronlardan dolayı, nükleer ve elektronik değişkenler birbirinden ayrılabilir. Toplam dalga fonksiyonunun böyle ayrılması Schrödinger denkleminin sadece elektronik kısma göre çözülmesini mümkün kılar ve bu denkleme elektronik Schrödinger denklemi denir. Yani bu yaklaşımda, Schrödinger denklemini molekülde içeren her bir tanecik için çözmek yerine, çekirdeklerin yerini sabit varsayıp, sadece çekirdeklerin bu belirli yerlerindeki etki alanında bulunan elektronlar için çözmek yeterlidir (Lowe 1993).

Moleküler Hamiltanian denklemi m elektronlu N çekirdekli açılırsa:

$$H = \left[-\frac{\hbar^2}{2}\sum_a \frac{1}{m_a}\nabla_a^2\right] + \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_i^N \nabla_i^2\right] + \left[\sum_a^m \sum_{b>a}^m \frac{Z_a Z_b e^2}{r_{ab}}\right] - \left[\sum_a^m \sum_i^N \frac{Z_a e^2}{r_{ia}}\right] + \left[\sum_J^N \sum_{i>j}^N \frac{e^2}{r_{ij}}\right] \quad (2.4)$$

Bu denklemde (2.4) a,b çekirdekleri, Z çekirdek yüklerinin i,j ise elektronları göstermektedir. Çekirdeklerin kinetik enerjilerini ilk terim, elektronların kinetik enerjilerini ikinci terim vermektedir. Üçüncü terim çekirdekler arası itme enerjisini, çekirdeklerin çekimlerinin ve elektronların potansiyel enerjisini dördüncü terim ve beşinci terim ise elektronlar arası itmenin potansiyel enerjisini ifade eder. Born-Oppenheimer yaklaşımında sadece elektronlar için çözüm olacağı için Hamiltonian operatürü denklem 2.5 'deki şu şekli alır:

$$H = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_i \nabla_i^2\right] - \left[\sum_a \sum_i \frac{Z_a e^2}{r_{ia}}\right] + \left[\sum_j \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}}\right] \quad (2.5)$$

Atomik orbitallerin doğrusal kombinasyonu (LCAO, Lineer Combination of Atomic Orbitals) yaklaşımında modifiye bir dalga fonksiyonu yazmak için kullanılır. Bu modifiye dalga fonksiyonu, moleküllerin gerçek dalga fonksiyonlarının yerine kullanılır (Thakkar 2014). LCAO' ya göre atomik orbitallerin lineer kombinasyonu şeklinde her bir moleküler orbitaller değerlendirilir. Yani bu varsayımla, kendisini oluşturan atomların dalga fonksiyonlarının toplamı ile moleküllerin dalga fonksiyonu yazılabilir (Lowe ve Peterson 2006).

$$\psi = C_1\eta_1 + C_2\eta_2 + \cdots + C_n\eta_n \quad (2.6)$$

Denklem 2.6' daki bu dalga fonksiyonu eşitliğinde, (ψ) Moleküler dalga fonksiyonu, $(\eta_1, \eta_2, \ldots, \eta_n)$ atomik orbital dalga fonksinları, $(C_1, C_2, \ldots, C_n)$ ise dalga fonksiyonlarının katsayılarını göstermektedir. Gerçek dalga fonksiyonuna en yakın fonksiyonun belirlenmesi için katsayılarının en uygun bir biçimde belirlenmesi gerekir.

Hartree-Fock alan teorisi, kuantum mekaniksel yöntemlerden olan yarı deneysel ve ab initio yöntemlerinin çoğunun başlangıç noktasıdır. Bu yöntem öncelikle D.R. Hartree tarafından ortaya atılmış, Schrödinger denkleminin bir çözümü geliştirilmiş ve öz uyumlu alan teorisi olarak adlandırılmıştır. Daha sonradan elektron değiş-tokuş etkisi de değerlendirilerek J.C. Slater ve V. Fock tarafından Hartree'nin metodu geliştirilmiştir. (Atkins ve Friedman 2011). Bu yaklaşım Hartree ve Fock tarafından ortaya çıktığı ve geliştirildiği için HF teorisi ya da Öz Uyumlu Alan (Self-Consistent Field, SCF) teorisi olarak bilinir (Young 2001).

Hartree, dalga fonksiyonunun Born-Oppenheimer yaklaşımında olduğu gibi tek bir elektrona bağlı fonksiyonlara ayırılmasını önerdi. Elektron-elektron etkileşimleri, Schrödinger denkleminin çözümü için zorluk oluşturmaktadır. HF teorisi çok elektronlu sistemlerde Schrödinger denkleminin çözümü için kolaylık sağlar. HF yaklaşımı ile elektronların hareketleri birbirinden ayrı ele alınmıştır. Dalga fonksiyonun tek Slater determinantı kullanılarak yaklaştırılabileceği düşünülür.

Hesaplamalarda Self-Consistent Field teorisi denilen döngüsel işlemler kullanılır. Schrödinger denklemi her elektron ve dalga fonksiyonlarının bilindiği varsayılıp elektronlara ait hesaplanan ortalama potansiyeller için çözülür. Sonra Schrödinger denklemi o elektron için çözülüp hesaplanan dalga fonksiyonuyla diğer elektronlardan herhangi birinin potansiyeli bulunur. Bu hesaplamalar atomda bulunan tüm elektronlar için yapılır. Bu işlemler, sistemin enerjisi minimum bir değer olacak şekilde tekrar edilir.

2.1.2.1 Yarı Deneysel yöntem

Yarı deneysel yöntemlerinde iki elektronlu sistemler olduğunda doğru hamiltonian işlemcisi kullanılır. Deneysel metotlarda ise tek elektron terimi içeren hamiltonian işlemcisi kullanılır. Eğer iki elektronlu sistem ise elektronların birbirlerini itme terimi tek elektron terimine indirgenerek bulunur (Leach 2001). Yarı deneysel ve ab initio yöntemlerini kıyaslarsak yarı deneysel yöntemlerde deneysel parametreleri kullandığı için yaklaşımlar büyük ölçüde yapılmış olur. Bu yaklaşımlardaki parametrelerin deneysel bilgiye dayanması ve doğru belirlenmesi yarı deneysel metodun güvenilir olmasını sağlar.

Yarı deneysel yöntemleri Hartree-Fock SCF alan teorisi yaklaşımını esas alır. Yarı deneysel yöntemler hala yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Kuantum mekaniğine dayanan bu yöntem, genellikle 100-10000 atomlu orta boyuttaki sistemler için kullanılır. Buna karşın bu yöntemde deneysel bilgiye ihtiyaç duyulması ve bazen bu bilginin yeterli olamaması gibi sorunlar mevcuttur. Ayrıca parametreler optimize edilirken bu zamanı fazla kullanmaktadır.

Yarı deneysel yöntemlerde DFT ve ab initio yöntemlerinde olduğu gibi Schrödinger çözümüne dayanır. Yarı deneysel yöntem karmaşık ve çözümü zor olan Schrödinger denkleminin çözülmesine dayandığı için moleküler mekanik yöntemden daha yavaştır. Buna karşın bu yöntemde Scrödinger denkleminde deneysel parametreler kullanıldığı için ab initio yöntemine göre daha hızlıdır (Cramer 2004).

Hesaplamalı kimyada kullanılan GAUSSIAN, HYPERCHEM, Q-CHEM, AMPAC, MOPAC gibi paket programlar içinde AM1, MNDO, MINDO, PM3, PM5 gibi farklı yarı deneysel yöntemleri bulunmaktadır (Young 2001). Araştırması yapılan sistem için en uygun parametre değerleri belirlendiğinde, Schrödinger eşitliğinin yaklaşık bir çözümü yapılabilir.

2.1.2.2 Ab Initio Moleküler Orbital Teorisi

Latince kökenli "başlangıçtan gelen, başlangıçtan itibaren" anlamına gelen ab initio moleküler orbital teorisi de Scrödinger denklemini çözmeyi amaçlar. Ab initio teorisinde hiçbir deneysel parametre kullanılmaz, sadece kuantum mekaniği ilkeleri ve matematiksel yaklaşımlar kullanılır. Bu teoride Schrödinger denkleminin çözümünde sadece elektron ve çekirdek yükleri, Planck sabiti, ışık hızının sabit değerleri kullanılır. Hesaplama süresi moleküler mekanik (MM) gibi parametrize edilen teorilere göre çok daha uzundur. Ab initio teorisi kullanılarak yapılan hesaplamaların sonucu pek çok sistem için yüksek kalitede değerler sağlar.

Ab initio teorisinde hesaplamalar yapılırken Hartree Fock alan teorisi yaklaşımı kullanılır. Kullanılan bu yaklaşımda, elektron-elektron etkileşimleri başlangıçta hesaplamalarda ihmal edilir. Bu etkileşimlerin etkisi daha sonra korelasyon adı verilen düzeltme yapılarak elektron-elektron itmesini hesaba eklenir. Møller-Plesset Pertürbasyon Teori (MPn, n burada düzeltme derecesi), Coupled Cluster Teorisi (CC), Genelleştirilmiş Valans Bağ (GVB) metodu daha sonra elektron-elektron itmesinin eklendiği korelasyon yöntemlerindendir (Levine 2014).

Ab initio yöntemlerinde kullanılan Hartree Fock teorisinde farklı bir yaklaştırmada tek elektron içeren sistemler için hesaplanan fonksiyonların dalga fonksiyonu olarak tanımlanmasıdır. Burada en sık kullanılan fonksiyonlar Gaussian tipi orbitallerin (GTO) lineer kombinasyonu veya Slater tipi orbitallerdir (STO). Buna göre temel fonksiyonların doğrusal toplamı veya atomik orbitallerin doğrusal toplamından (lineer kombinasyonu) dalga fonksiyonu oluşturulmuştur. İki Gauss fonksiyonunun çarpımıyla katkısı olan iki fonksiyonun merkezinin arasında bulunan farklı bir Gauss fonksiyonu olması, Gauss Tipi orbitallerin farkını gösterir (Atkins ve Paula 2006). Ab initio moleküler orbital teorsi hesaplamaları STO-3G veya 6-31G** gibi kısaltmaları olan temel fonksiyonlarla gerçekleştirilir.

2.1.2.3 DFT (Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi)

Yoğunluk fonksiyonel teorisi, Schrödinger denkleminin çözümlerini bulmak için kullanılan başarılı bir yaklaşımdır. Bu yaklaşım, fizik, kimya, kimya mühendisliği, malzeme mühendisliği ve başka bölümlerden çok sayıda araştırmacı tarafından kullanılan bir araç olmuştur. Ab initio ve yarı deneysel metotta dalga fonksiyonu hesaplanırken yoğunluk fonksiyonel teorisinde elektron yoğunluğu hesaplanır. Elektron yoğunluğunun fonksiyonunun kullanılmasından dolayı bu teorinin adı yoğunluk fonksiyonel teorisidir. DFT, ab initio yöntemi ile benzerlik gösterir. Hemen hemen yakın sürelerde çalışma gerektirirken ab initio da elektron korelasyonu hesaplanamadığı için DFT metoduna göre eksikliği vardır.

Hohenberg ve Kohn tarafından iki teorem bulunmuş ve 1960'ların ortalarında çalıştıkları denklemler sonucu yoğunluk fonksiyonel teorisi ortaya çıkmıştır. İspatlanan ilk teorem, Schrödinger denklemi ile bulunan taban durum enerjisi elektron yoğunluğunun tek bir fonksiyonelidir. Schrödinger denkleminin çözümünde, dalga fonksiyonu yerine elektron yoğunluğunun bulunmasıdır. İkinci teorem ise, Schrödinger denkleminin çözümünün karşılığı olan elektron yoğunluğu, toplam fonksiyonelin enerjisini minimize eden elektron yoğunluğudur. Toplam enerji fonksiyonelinin minimum enerji çözümünü bulmak ise zordur. Bu sorunu çözmek için Kohn ve Sham tarafından doğru elektron yoğunluğunu bulmak için tek elektron denklemleriyle oluşturulan denklem setinin çözülmesi gerektiğini savunmuşlardır (Sholl ve Steckel 2012).

Yoğunluk fonksiyonel teorisi toplam elektronik enerjiyi, elektron yoğunluğunun (ρ) bir fonksiyonu olarak yazmasını sağlar.

$$E_{(\rho)} = E_{KE(\rho)} + E_{V(\rho)} + E_{J(\rho)} + E_{XC(\rho)} \tag{2.7}$$

Bu 2.7' de verilen denkleme göre toplam elektronik enerji, elektronların hareketlerinden kaynaklanan kinetik enerjiye ($E_{KE(\rho)}$), elektron-çekirdek çekimlerine ve çekirdek çiftlerinin itmesine ait potansiyel enerjiye ($E_{V(\rho)}$), elektron-elektron itmesine ait enerjiye ($E_{J(\rho)}$) ve değiş tokuş-korelasyon enerjisine ($E_{XC(\rho)}$) ait terimlerin toplamından hesaplanmaktadır.

Hibrit Fonksiyoneller ise hesaplamalarda korelasyon ve değiş-tokuş enerjilerinde iyi sonuçlar alabilmek için DFT kullanılabilir ancak kinetik enerji istenildiği zaman bu metot kullanılamaz. HF teorisi ise kinetik enerji hesabında kullanılabilir. Hibrit yani karma modeller geliştirilerek toplam elektronik enerji ifadesi, HF ve DFT yöntemlerinin enerjileri olarak tanımlanır. Hibrit fonksiyonel teorisi ile bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri, toplam enerji gibi bulgular daha iyi hesaplanabilmektedir (Cramer 2004). Becke parametre (B), Becke-3 parametre (B3), Lee-Yang-Parr (LYP), Perdew-Burke-Ernzerhof fonksiyoneli (PBE), hibrit fonksiyonel teorisinde tercih edilen fonksiyonellerden bazırlarıdır. En yaygın kullanılanı B3LYP fonksiyonelidir. Problemin

değiş-tokuş tarafını Becke(B) çalışmıştır. Lee, Yang, Parr (LYP) ise fonksiyonele ait korelasyon terimini geliştirmişlerdir. 3 rakamı ise bu sonuçları birleştiren belirli bir yolu tarif eder.

2.2 Temel Kümeler

Teorik hesaplamalarda, temel kümeler veya temel setler, bir sistem içerisindeki moleküler orbitalleri oluşturmak için kullanılan matematiksel fonksiyonlardır. Molekülü oluşturan atomlara ait atomik orbitallerin lineer kombinasyonu moleküler orbitali verir. Temel kümeler, atomik orbitallerden oluşup moleküler orbitallerin oluşmasında kullanılır (Dorsett ve White 2000). Gaussian tipi orbital ve Slater tipi orbital temel fonksiyonlar olarak kullanır ve bunların doğrusal bileşiminden temel kümeler elde edilir. Slater tipi orbital ile integrallerin hesaplanması zordur. İntegral hesaplamaları daha hızlı sonuçlanabildiği için Gaussian tipi orbitaller daha çok tercih edilir. Bunlarla ilgili, 4 farklı seviye temel küme geliştirilmiştir.

Minimal temel setleri, Gaussian ve Slater tipi orbital fonksiyonlarının birleşimi ile oluşturulmuştur. En basit şekilde STO-nG olarak ifade edilir. n, kaç gaussian fonksiyonu olduğunu gösterir. STO-3G, STO-4G, STO-6G gibi. Minimal temel setleri kullanmak yetersizdir.

Bölünmüş valans temel set (Split-Valence Basis Set), minimal temel setinde, moleküler bir sistemdeki elektron dağılımının küresel olmayan yönlerini açıklamakta eksiklikleri mevcuttur. Değerlik orbitallerinin sayısı kadar temel fonksiyonu ekleyerek bu eksiklik giderilir. İki fonksiyonel ile değerlik atomik orbitalleri, bir fonksiyonel ile de çekirdek atomik orbitalleri tanımlayarak atom başına düşen temel set sayısı arttırılır. Bu temel setinde orbitalin şekli değişmez sadece büyüklüğü değiştirebilir. Split valans temel setlerine örnek olarak ise 3-21G, 4-31G ve 6-31G setleri verilebilir. GTO fonksiyonları kullanılmıştır.

Polarizasyon temel set, bir molekülde atom çekirdeğinden düzensiz yük değişmelerini engellemek ve elektron yoğunluğunun bozulmasını önlemek için polarize fonksiyonlar kullanılır. Polarize temel setlerde ağır atomlar (d fonksiyonları), geçiş metalleri (f fonksiyonları) ve hidrojen atomları (p fonksiyonları) farklı fonksiyonlara eklenerek kullanılır. Polarizasyon temel setine 6-31G(d), 6-31G(d,p) örnek verilebilir.

Difüzyon fonksiyonları içeren temel setler, elektronları çekirdekten uzak olan sistemlerde, boş elektron çiftleri olan sistemler için kullanılır. Temel setlere + işaretinin yazılması, difüzyon fonksiyonlarının da eklendiğini gösterir.

2.3 Yarı İletken Polimerler

Eski Yunacada çok anlamına gelen poli ve kısım anlamına gelen meros kelimeleri polimer kelimesini oluşturmaktadır. Polimerler, küçük moleküller olan monomerlerin kovalent bağlarla bağlanmasıyla meydana gelen ve birimlerin birbirlerini tekrar ettiği büyük moleküllerdir. Metallerin sahip olduğu iletkenlik ve polimerlerin kimyasal ve mekaniksel özellikleri birleştirilerek iletken polimerler oluşturulmuştur. Bu polimerlerin iletkenliği metallerle yarı iletkenler arasındadır. İletkenliği sağlayan şey elektronların enerji seviyelerinde rahatça hareket edebilmesidir. Bu enerji seviyeleri tam dolu veya boş olmadığında elektronlar serbestçe hareket edebilecek ve iletkenlik görülebilecektir, ancak enerji seviyesi tam dolu veya boş olduğunda iletkenlik sağlanamaz.

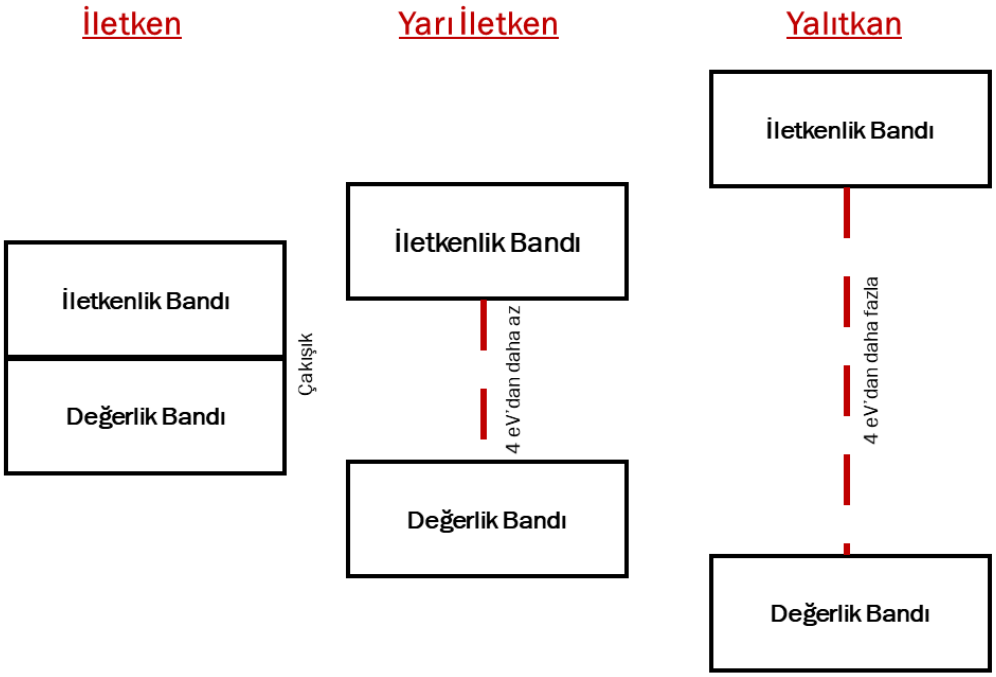
1950 yıllarında iletken polimerler üzerinde çalışmalar başlatılmıştır. Yarı iletken polimerlerin üretimi bu dönemde olmuştur. Daha sonra poliasetilenin bir yükseltgen ile dopedilmesi ile iletkenliğinin arttığı fark edilmiştir. Poliasetilen maddesi siyah toz ve yalıtkan olarak bilinmekteydi. İletken olmayan metalik görüntüde poliasetilen filmleri, Ziegler-Natta katalizörü kullanarak H.Shirakawa tarafından hazırlanmıştı. Bu poliasetilen filmlerinin iyot ve klor buharlarına maruz kaldığında iletkenliğinin 10^9 kat artarak 10^5 S/m düzeyine çıktığı Shirakawa, A. J. Hegeer ve A. G. McDiarmid tarafından gözlemlenmiştir. Bu şekilde 1977 yılında metallere eşdeğer iletkenlik değerine sahip polimer sentezlenmiştir. Poliasetilen çalışmalarıyla polimerlerin iletken karakterine sahip

olabileceği anlaşılmıştır. Bunun sonucu olarak, iletken konjuge polimerlere olan ilgi büyük ölçüde artmıştır.

Yarı iletkenler band eşik enerjisi 0 – 4 eV aralığında olan maddelerdir. İletkenlik olarak yalıtkan malzemeler ve metaller arasında yer alan yarı iletkenler özellikleri açısından pek çok kullanım alanı bulundurmaktadır. İlerleyen yıllarda iletken polimerlerin sentezine yön vermek ve iletkenlik değerini artırmak için farklı çalışmalar yapılmıştır. Askeri kamuflaj, kurşun yayan diyotlar (LED), elektrokromik cihazlar, güneş pilleri, alan etkili transistörler ve fotovoltaikler yarı iletken polimerik malzemelerin kullanımıyla geliştirilmiştir (Yang vd. 2008, Wang vd. 2011, Akkuratov vd. 2019, He vd. 2019).

2.3.1 Bant teorisi

Bant teorisi, bir katıda elektronik, optik ve manyetik özellikleri açıklamada yardımcı olur. Elektronik iletkenliği belirtmek için, yalıtkan, iletken ve yarı iletken maddeler arasındaki farkı açıklamada kullanılan en önemli yaklaşım bant teorisidir (Sperling 2006). İki atom arasındaki uzaklık çok olursa bu atomlar arasında etkileşim olamaz ve birbirlerini etkileyemez. Bu atomlar arası mesafe azaldığı zaman dış elektronik yörüngeler yaklaşır, üst üste gelmeye başlar ve atomlar birbirinden ayrı düşünülemez. Atomlar arası uzaklığa göre tüm dış yörüngeler bir enerji bandı oluşturmak için birleşir. Bant aralığı olarak isimlendirilen bölgelerde, bantlar, elektronların olmadığı bölgelerle birbirinden ayrılır. Katılardaki elektronlar enerji bantlarında bulunurlar. Bağ oluşumunda bağ orbitali (iki elektron bulunur) enerji düzeyi ve antibağ orbitali (boş, elektron yok) enerji düzeyi vardır. Bu teoride değerlik bandı ve iletkenlik bandı arasındaki farka bakılır (Bakhshi vd. 2012). HOMO yani değerlik bandı olarak adlandırılan maksimum enerjili bağ moleküler orbitali elektronlarla doludur. LUMO yani iletkenlik bandı olan minimum enerjili antibağ moleküler orbitali ise boştur. HOMO ve LUMO enerji seviyeleri arasında meydana gelen fark bant aralığını veya bant eşiğini verir (Su vd. 2017). Bir malzemenin bant aralığının değeri iletkenliğiyle ilgili bilgi verir. Yalıtkanlarda geniş bant aralığı, yarı iletkenlerde daha dar bant aralığı varken iletkenlerde en dar aralık mevcuttur. Bant aralığı, **şekil 2.1**' de gösterilmiştir.



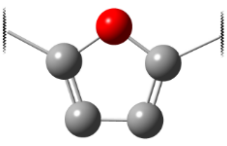
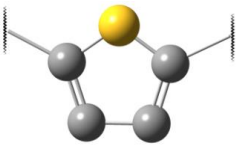
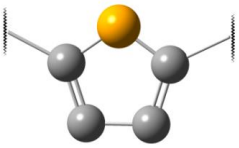
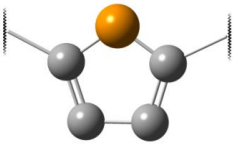
Şekil 2.1 Yalıtkanların, yarı iletkenlerin ve iletkenlerin bant yapıları

HOMO yani değerlik bandında yeterli enerjide olan en üst seviyesindeki elektronlar, bant aralığını geçerek LUMO yani iletkenlik bandında en alt enerji seviyesine yerleşirler. Yalıtkanlar malzemelerde bant aralığı elektronların iletkenlik bandına geçemeyecek kadar fazladır. Yalıtkanlara göre daha dar bant aralığı olan yarı iletkenler, yeterli düzeyde elektrik akımı sağlayacaktır. Bir polimer doplama yapılarak yani elektron verilerek veya uzaklaştırılarak iletken hale gelebilir. Aynı şekilde dop edilmiş iletken polimerler andop edilerek yalıtkan hale gelebilir. Metallerde ise bant aralığı yoktur. Elekton iletimi kısmen dolu iletkenlik bandı ya da değerlik bandı üstünden veya bant aralığının geçişiyle gerçekleşir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

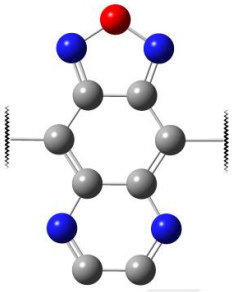
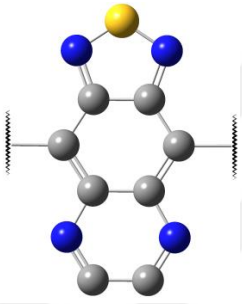
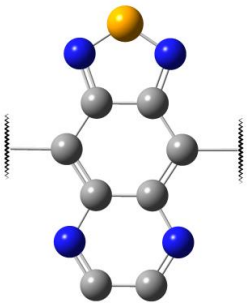
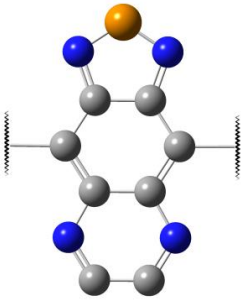
Bu tez çalışmasında, verici-alıcı-verici (DAD) birimlerinden oluşan yarı iletken polimerlerin elektronik bant aralıkları yoğunluk fonksiyonel teorisi ile hesaplanmıştır. Son zamanlarda yapılan bilimsel çalışmalar, D-A-D tipi polimer tasarım ve sentezinde elektron verici üniteler olarak furan ve türevlerinin kullanılmalarının ileri teknoloji uygulamaları için iyi sonuçlar verdiğini göstermiştir. Yapılan araştırmalarda, benzotiyadiazolün verici-alıcı-verici tip polimer tasarım ve sentezinde, güçlü elektron çekme özelliğinden dolayı alıcı birim olarak kullanıldığı görülmüştür (Kitamura vd. 1996, Durmuş vd. 2007, Çelikbilek vd. 2012). Kinoksalin ile benzotiyadiazolü birleştirerek kullanılan bir araştırmada ise kinoksalin grubunun elektron çekici özelliğine katkı yaptığı görülmüştür (Lee vd. 2010). Kinoksalin, bir pirazin grubuna bağlı bir benzen halkasına sahip aromatik heterosiklik olarak bilinen bir bileşiktir. Genellikle D-A tipi sistemler için elektron alıcı birimi (A) olarak kullanılır. Farklı fotovoltaik ve optoelektronik uygulamalar için, boyaya duyarlı güneş pilleri (DSSC'ler), OLED'ler ve elektrokromik cihazlar gibi kinoksalin bazlı bileşiklerin kullanılabildiği farklı türden malzemeler vardır (Bronstein vd. 2011, Zhao vd. 2017, Handokoa vd. 2019). Ayrıca verici-alıcı-verici tipi polimer sentez çalışmasında verici olarak tiyofen biriminin bant aralığı daraltmada olumlu etkisi olduğu tespit edilmiştir (Liv d. 2011). Bu sonuçlar dikkate alınarak tez çalışmasında elektron verici birimler olarak furan, tiyofen, selenofen, tellurofen; elektron alıcı birim olarak kalkojendiazolokinoksalin kullanılmıştır. Kullanılan verici birimleri **Çizelge 3.1**' de genel gösterimi X olarak verilmiştir. X birimi oksijen, kükürt, selenyum ve terilyum elementlerinden oluşmaktadır

Çizelge 3.1 Sistemlerin tasarımında kullanılan verici birimleri gösterimi

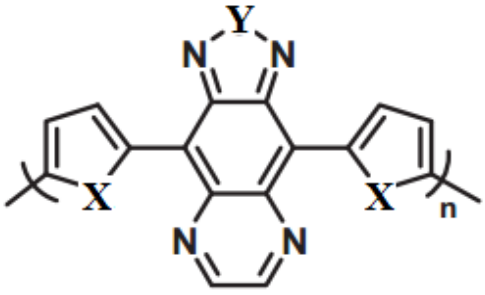
Verici Birimleri (D, X)			
Furan (O=X)	Tiyofen (S=X)	Selenofen (Se=X)	Tellurofen (Te=X)
			

Alıcı birimleri ise genel gösterimleri Y olarak verilmiştir. Verici biriminde olduğu gibi alıcı birimde de Y olarak oksijen, kükürt, selenyum ve telluryum elementleri kullanılmaktadır. Alıcı ve verici birimlerde kullanılan kalkojen atomlarının elektronik bant aralıklarına etkisi araştırılmıştır. Araştırılacak polimer sisteminde kullanılan alıcı birimleri **çizelge 3.2**' de gösterilmiştir.

Çizelge 3.2 Sistemlerin tasarımında kullanılan alıcı birimleri gösterimi

Alıcı Birimleri (A, Y)			
Okzadiazolokinoksalin (O=Y)	Tiyadiazolokinoksalin (S=Y)	Selenadiazolokinoksalin (Se=Y)	Telluradiazolokinoksalin (Te=Y)
			

Alıcı ve verici birimlerin oluşturduğu D-A-D tipi konjuge polimer yapıların elektronik bant aralıklarını belirlemek için araştırmalar ve hesaplamalar yapılmıştır. Çalışmada kuantum mekanik yöntemlerle tasarım, modelleme ve simülasyonları yapılmış olan temel D-A-D birimlerine sahip konjuge polimer sistemine ait kimyasal yapının gösterimi (X, Y = O, S, Se, Te) **şekil 3.1'** de bulunmaktadır.



Şekil 3.1 X verici ve Y alıcı birimlerinden oluşan polimer sistemi

Tez kapsamında çalışılan polimer sisteminin her birinin altında 16 alt sistem bulunmaktadır. Tez kapsamında kullanılan verici-alıcı-verici birimleri **çizelge 3.3**' te gösterildiği gibidir:

Çizelge 3.3 Tez çalışmasında kullanılan verici-alıcı-verici birimleri

Polimer Sistemi	Verici-Alıcı-Verici Yapısı
OOO	Furan - Benzookzadiazolokinoksalin - Furan
OSO	Furan - Benzotiyadiazolokinoksalin - Furan
OSeO	Furan - Benzoselenadiazolokinoksalin - Furan
OTeO	Furan - Benzotelluradiazolokinoksalin - Furan
SOS	Tiyofen - Benzooksadiazolokinoksalin - Tiyofen
SSS	Tiyofen - Benzotiyadiazolokinoksalin - Tiyofen
SSeS	Tiyofen - Benzoselenadiazolokinoksalin - Tiyofen
STeS	Tiyofen - Benzotelluradiazolokinoksalin - Tiyofen
SeOSe	Selenofen - Benzooksadiazolokinoksalin - Selenofen
SeSSe	Selenofen - Benzotiyadiazolokinoksalin - Selenofen
SeSeSe	Selenofen - Benzoselenadiazolokinoksalin - Selenofen
SeTeSe	Selenofen - Benzotelluradiazolokinoksalin - Selenofen
TeOTe	Tellurofen - Benzooksadiazolokinoksalin - Tellurofen
TeSTe	Tellurofen - Benzotiyadiazolokinoksalin - Tellurofen
TeSeTe	Tellurofen - Benzoselenadiazolokinoksalin - Tellurofen
TeTeTe	Tellurofen - Benzotelluradiazolokinoksalin - Tellurofen

Şekil 3.1'e göre polimer sisteminde alt yapıların adlandırılması 4,7-di(kalkojen-2-il)benzo[c][1,2,5]kalkojendiazolo[3,4-g]kinoksalin şeklinde olmaktadır. Polimer sistemine ait yapılarda sadece kalkojen atomları değiştiği için **EK 1'** de verilen kimyasal yapıların adları detaylı verilmemiş olup örneğin OOO yapısı için di(furan)benzookzadiazolokinoksalin şeklinde verilmiştir.

3.1 Hesaplama Yöntemleri

Becke'nin üç parametreli B3LYP hibrit fonksiyoneli ve LANL2DZ temel seti, yapıların temel durum geometrilerini hesaplamak için kullanılmıştır (Lee vd. 1988, Becke 1993, Hay ve Wadt 1985). Hesaplamaları genişletmek ve sonuçları daha iyi değerlendirmek için tellür içermeyen yapılarda B3LYP/6-31G(d) teori düzeyinde hesaplamalar yapılmıştır (Ditchfield vd. 1971, Hariharan ve Pople 1973). Ayrıca araştırmalar sonucunda, deneysel çalışmalarda polimerlerin elektronik bant aralığı değerleri genellikle çözücü (asetonitril) ortamında hesaplanmaktadır (Miertus vd. 1981, Miertus ve Tomasi 1982, Pascual-ahuir vd. 1994, Cossi vd. 1996, Barone vd. 1997, Cances vd. 1997). Bu nedenle, solvent ortamının polimer E_g değerleri üzerindeki etkisini gözlemlemek için PCM (Polarize edilebilir Continuum Modeli) modeli uygulanmıştır. B3LYP/LANL2DZ teori seviyesi hesaplamaları ile belirlenen en kararlı yapıların E_g değerlerini elde etmek için ayrıca LC-BLYP yöntemi (uzun mesafe düzeltmeli) kullanılmıştır. Bu yöntemde kullanılacak menzil ayırma parametresi, polimer sistemine ait tüm alt yapılar için ayarlanarak belirlenmiştir. En kararlı yapıların elektronik bant aralıkları, LC-BLYP/LANL2DZ hesaplama seviyesinde PCM modeli (asetonitril çözücü varlığında) kullanılarak yeniden hesaplanmıştır. Ayrıca, monomer ve hekzamer yapılar için izole ve çözücü ortamında zamana bağlı yoğunluk fonksiyonel teorisi uygulanarak (TD-B3LYP/LANL2DZ ve TD-LC-BLYP/LANL2DZ) UV-Vis spektrumları elde edilmiştir.

3.2 Konformasyonel Analiz

Çalışmada ilk olarak verici-alıcı-verici tip komonomerler tasarlanmış, tasarlanan monomerlerin detaylı konformasyonel analiz çalışmaları yapılmıştır. Monomerlerin giriş (input) dosyaları oluşturulmuş ve tam geometri optimizasyonuna tabi tutulmuşlardır. Potansiyel enerji yüzeyinde kararlı konumda bulunan minimum enerjili yapıların 3 tanesi alınmış ve bunların relatif enerjileri not edilerek en düşük enerjili monomer yapısı belirlenmiştir. Polimer sistemindeki tüm alt sistemlerde en düşük enerjili monomerlerin belirlenmesinin ardından, bu monomerler kullanılarak dimerlerin başlangıç yapıları oluşturulmuştur. Dimerlerin input dosyaları oluşturulmuş ve ardından tam geometri optimizasyonu hesaplamaları gerçekleştirilmiştir. Yine potansiyel enerji yüzeyinde

kararlı konumda bulunan minimum enerjili dimer yapıları alınmış ve bunların relatif enerjileri hesaplanmıştır. Dimerlerde uygulanan yaklaşım trimer ve tetramerler için de kullanılmış ve en düşük enerjili trimer ve tetramer konformasyonları tespit edilmiştir. Tüm alt sistemlere ait monomer yapısının eldesinin ardından, oligomer yapıları oluşturulmuştur. Yapılan çalışmalar sonucu (Kayi 2014, Kayi ve Elkamel 2015, Kayi ve Kaya 2017, Kayi ve Ozkilinc 2019) hesaplama zamanından tasarruf etmek amacıyla pentamer ve hekzamer yapıları için detaylı konformasyonel analiz yapılmamıştır. Her bir sistem için daha kısa zincirli oligomerlerin en düşük enerjili yapıları belli bir kimyasal yapı düzenine sahip olduğundan, en düşük enerjili tetramer yapısına pentamer için bir monomer, hekzamer için iki monomer biriminin ilave edilip tam geometri optimizasyonuna tabi tutulmalarıyla belirlenmişlerdir. Yapılan çalışmalar sonucunda (Kayi 2014, Kayi ve Elkamel 2015, Kayi ve Kaya 2017, Kayi ve Ozkilinc 2019) birbirini takip eden ardışık iki oligomerin elektronik bant aralıkları (E_g) arasındaki fark 0.05 eV'nin altına düştüğünde oligomer zincirine daha fazla monomer birimi ilave edilmemiştir. Bu farkın hekzamer uzunluğuna ulaşıldığında ortaya çıktığı görülmüş ve en uzun zincirli polimer olarak incelenmiştir. B3LYP/LANL2DZ seviyesinde monomer ve oligomerlere ait konformasyonel analiz tamamlanmış ve en düşük enerjili monomer ve oligomerler belirlenmiştir.

3.3 Yapılan Hesaplamalar

Çalışmanın sonraki bölümünde, tüm alt sistemlerde en düşük enerjili monomer ve oligomerlerin eldesinin ardından, her yapıya ait monomer ve oligomerlerin HOMO ve LUMO seviyelerindeki enerji değerleri alınmış ve E_g değerleri hesaplanmıştır. Monomerlerin ve oligomerlerin elektronik bant aralığı değerleri, ters polimer uzunluğuna (1/n) karşı grafiğe geçirilmiştir (n, oligomer zincirindeki monomer birimlerinin sayısıdır). Grafikte elde edilen noktalara lineer yerleştirme yöntemi uygulanmış ve elde edilen matematiksel denklem üzerinden ekstrapolasyon işlemi uygulanarak, monomer ve oligomer E_g değerleri kullanılarak polimerlerin E_g değerleri hesaplanmıştır. Tüm yapılarda en kararlı monomer ve oligomerler için B3LYP/LANL2DZ hesaplama seviyesinde PCM modeli uygulanarak tekrar çalışılmıştır. HOMO ve LUMO seviyeleri arasındaki bant boşluğu (E_g değeri) hesaplanmıştır. Yapılara ait E_g değerleri ile lineer

yerleştirme yöntemi ve ekstrapolasyon işlemi uygulanarak, polimerlere ait E_g değerleri, çözücü ortamında tekrar hesaplanmıştır. Ayrıca hesapları genişletmek için en kararlı ve tellür içermeyen yapılarda, B3LYP/6-31G(d) hesaplama seviyesinde çalışılmış ve aynı aşamalar uygulanarak polimerlerin E_g değerleri hesaplanmıştır.

Tez kapsamında, uzun mesafe düzeltmeli (long range corrected) LC-BLYP metodu kullanılarak, yine polimer sistemi altındaki tüm alt sistemlerin monomer ve oligomerlerinin E_g değerleri elde edilmiştir. Literatür araştırması ile çalışılan polimer sistemi için referans değerler (Kavak vd. 2015) kullanılarak, fonksiyonel içerisinde kullanılacak mesafe ayırım parametresi (ω, $bohr^{-1}$) değerleri belirlenmiştir. B3LYP/LANL2DZ seviyesindeki hesaplamalardan elde edilen en düşük enerjili monomer ve oligomerler LC-BLYP/LANL2DZ seviyesinde tekrar optimize edilmiştir. Her bir alt sisteme ait yapıların HOMO ve LUMO seviyelerine ait enerjiler kullanılarak E_g değerleri hesaplanmıştır. E_g değerleri, ters polimer uzunluğuna karşı grafiğe çizilmiş, tekrar lineer yerleştirme metodu ve ekstrapolasyon işlemi uygulanarak polimerlere ait E_g değerleri bulunmuştur. LC-BLYP/LANL2DZ seviyesindeki hesaplardan elde edilen en düşük enerjili monomer ve oligomerlere PCM modeli uygulanarak asetonitril çözücü ortamında LC-BLYP/LANL2DZ hesaplama seviyesinde tekrar çalışılmıştır. Tüm polimerlerin E_g değerleri aynı prosedür uygulanarak bulunmuştur.

Tüm alt sistemlerdeki en kararlı monomer ve hekzamer birimleri için kullanılan B3LYP ve LC-BLYP fonksiyonelleri ile LANL2DZ temel setinde zamana bağlı yoğunluk fonksiyoneli (TD-DFT:TD-B3LYP/LANL2DZ ve TD-DFT:TD-LC-BLYP/LANL2DZ) metodu uygulanmıştır. Ayrıca PCM modeli ile çözücü ortamında da TD-DFT:TD-B3LYP/LANL2DZ ve TD-DFT:TD-LC-BLYP/LANL2DZ hesaplama seviyelerinde tekrar çalışılmıştır. Bu hesaplama seviyeleri ile monomer ve hekzamer yapıları için UV-Vis spektrumları ve absorpsiyon dalga boylarını hesaplanmıştır.

3.4 Kullanılan Yazılımlar

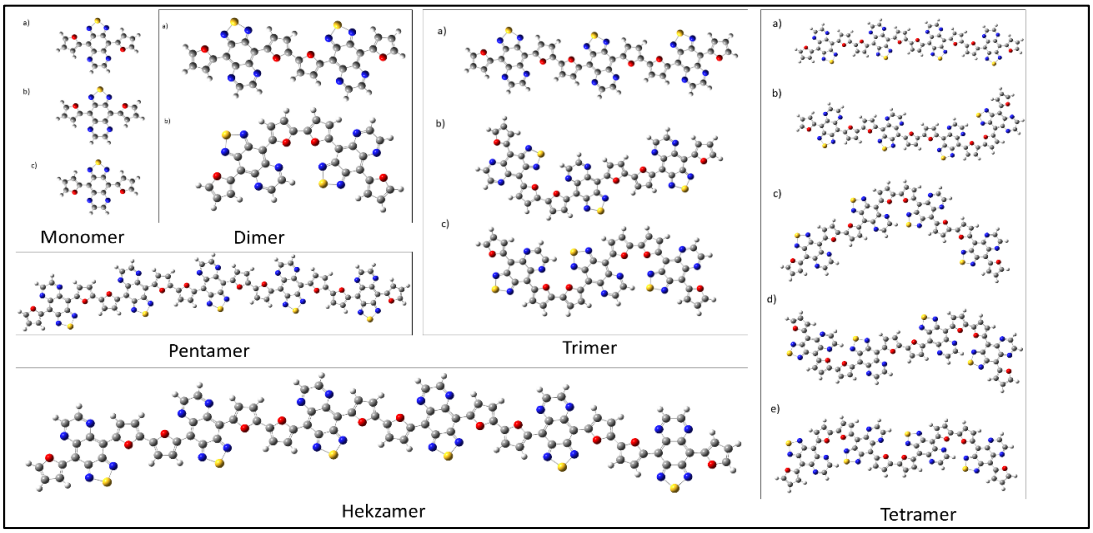
Tüm geometri optimizasyonları, HOMO-LUMO değerleri Gaussian 09 Rev. D.01 paket programı kullanılarak hesaplanmış (Frisch vd. 2013) ve moleküler görüntüleme Gauss View 5.0.9 yazılımı ile elde edilmiştir (Dennington vd. 2009).

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında, genel gösterimi **şekil 3.1**' de verilen, polimer sistemi üzerinde çalışılmıştır. Tez kapsamında çalışılan sistemlerin hesaplama sonuçlarından elde edilen değerler bu bölümde verilmiştir.

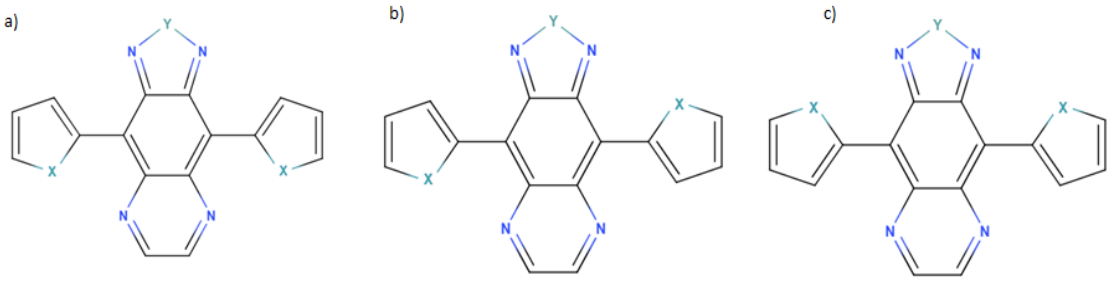
4.1 Geometri Optimizasyonu

Tez çalışmasının ilk bölümünde, B3LYP/LANL2DZ teori seviyesi ile polimer sistemindeki toplam on altı alt sisteme ait konformasyonel analizler yapılmıştır. Bu alt sistemlerde kararlı üç monomer konformasyonu elde edilmiştir. En düşük toplam enerji değerine sahip olan monomer yapıları kullanılarak oligomer yapılar elde edilmiştir. Polimer sistemindeki tüm alt sistemlere ait relatif enerji değerleri **çizelge 4.1'** de verilmiştir. Toplam on altı alt sisteme ait monomer ve oligomerlerin en düşük enerjiye sahip olan yapıları *a* olarak belirlenirken relatif enerjileri artan şekilde *b, c, d, e* olarak verilmiştir. **Şekil 4.1'** de gösterildiği gibi **EK 1**' de **şekil 1-şekil 16** arasında, bu enerji sıralamasına uygun olarak, sistemlere ait optimize edilmiş kimyasal yapılar verilmiştir. B3LYP/LANL2DZ + PCM seviyesinde tekrar optimize edilen en düşük enerjili yapıların geometrik parametrelerinde küçük değişiklikler olsa da görsellerinde farklılık olmadığından dolayı görselleri ayrıca verilmemiştir.



Şekil 4.1 O-S-O yapısına ait monomer ve oligomerlere ait kimyasal gösterimi

Polimer sisteminde yapılar incelendiğinde minimum enerji farkı OTeO (0.05 kJ/mol), maksimum enerji farkı ise TeOTe (43.56 kJ/mol) yapısında görülmüştür. Pentamer ve hekzamer yapılarına ait konformasyonel analiz yapılmadığı için **çizelge 4.1**' de verilmemiştir. Bu yapılar incelendiği zaman, verici ünitelerinde daha ağır kalkojen gruplarına sahip SYS, SeYSe, TeYTe yapılarında alıcı birimdeki kalkojen atom ile verici birimdeki kalkojen atomlar zıt yöndedir. Buna karşın OOO yapısında alıcı birimdeki oksijen atomu ile verici birimdeki oksijen atomları aynı yöndedir. Yani, benzooksadiazolokinoksalin grubunun nitrojen atomları ile furanın oksijen atomları birbirini çekmektedir. OSO, OSeO ve OTeO yapılarında ise alıcı birimdeki kalkojen atom ile verici birimdeki atomlarda biri aynı yönde biri zıt yöndedir. Kalkojen atomların birbirine göre konumları **şekil 4.2'** de verilmiştir. Bu şekle göre a yapısında kalkojen atomlar aynı yönde, b yapısında alıcı birimdeki atom ile verici birimdeki atomların biri aynı biri zıt yönde ve c yapısında ise alıcı birimdeki atom ile verici birimdeki atomlar aynı yöndedir.



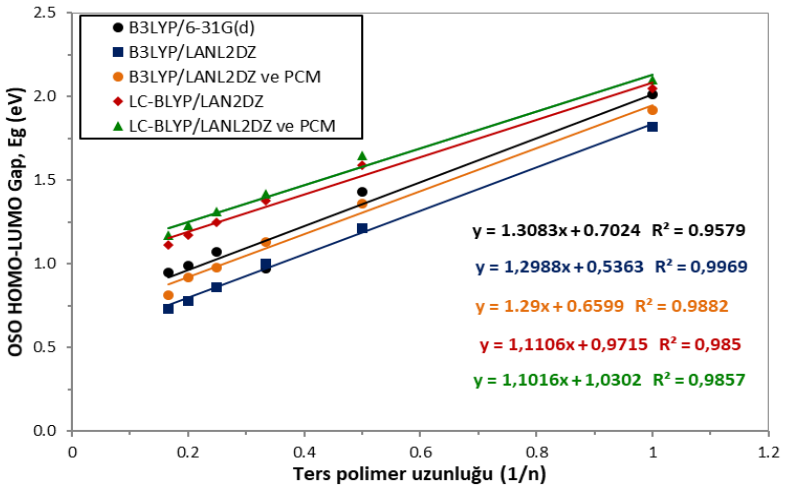
Şekil 4.2 Kullanılan polimer sisteminde alıcı ve verici birimlerde kullanılan kalkojen atomların birbirlerine göre konumları

Çizelge 4.1 Polimer sisteminin B3LYP/LANL2DZ hesaplama seviyesinden elde edilen relatif enerji değerleri (kJ/mol).

		Polimer Sistemi, $E_{relatif}$ (kJ/mol)															
		OOO	**OSO**	**OSeO**	**OTeO**	**SOS**	**SSS**	**SSeS**	**STeS**	**SeOSe**	**SeSSe**	**SeSeSe**	**SeTeSe**	**TeOTe**	**TeSTe**	**TeSeTe**	**TeTeTe**
Monomer	**1a**	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	1b	5.88	0.38	1.87	0.05	10.39	7.33	5.96	3.80	14.41	8.96	7.37	4.65	20.17	11.68	9.28	4.85
	1c	13.71	1.88	1.96	3.05	21.68	15.57	13.04	9.23	30.47	19.79	16.54	10.90	43.56	27.04	22.37	13.61
Dimer	**2a**	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	2b	29.18	16.03	15.21	13.65	4.34	4.27	4.52	4.83	5.82	5.45	5.30	5.32	1.24	10.33	10.08	9.85
Trimer	**3a**	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	3b	29.93	16.17	11.72	13.66	3.89	4.13	4.50	4.92	5.50	5.33	5.43	5.57	10.78	9.84	9.65	9.36
	3c	59.93	32.39	27.09	30.48	8.52	8.39	8.57	8.98	11.26	10.72	10.67	10.79	21.73	19.23	19.39	18.84
Tetramer	**4a**	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	4b	28.89	16.19	15.37	13.81	3.93	4.30	4.47	4.74	5.41	5.36	33.28	5.40	10.45	9.44	9.15	8.86
	4c	28.95	16.44	15.70	13.99	47.38	33.04	31.75	23.10	76.08	40.95	38.26	19.62	99.82	54.67	41.89	17.64
	4d	58.52	32.39	30.83	27.66	50.81	37.19	27.83	19.45	71.37	45.90	43.13	24.57	108.89	63.66	50.86	26.65
	4e	error	49.85	47.98	44.36	54.17	41.22	36.07	27.60	75.93	50.68	76.72	29.45	117.61	72.83	60.13	35.86

4.2 Elektronik Özellikler

Polimer sisteminde konformasyonel analiz ile belirlenen en düşük enerjiye sahip yapılar üzerinde hesaplamalar yapılmıştır. HOMO ve LUMO değerleri arasındaki fark, yapılardaki elektronik bant aralığını verir. Öncelikle B3LYP/LANL2DZ teori seviyesinde en kararlı monomer ve oligomerler için HOMO ve LUMO enerji seviyeleri hesaplanmıştır. Bu enerji seviyeler kullanılarak monomer ve oligomerlere ait elektronik bant aralıkları (E_g değerleri) bulunmuş ve bu değerler, ters polimer uzunluğuna karşı grafiğe çizilmiş, elde edilen noktalardan doğru denklemi eldesi ve ekstrapolasyona tabi tutularak polimerlere ait E_g değerleri hesaplanmıştır. Aynı sistemler, ayrıca asetonitril çözücü varlığında B3LYP/LANL2DZ seviyesinde PCM modeli uygulanarak tekrar hesaplama yapılmış ve monomer, oligomer ve polimerlere ait HOMO-LUMO enerji seviyeleri ve E_g değerleri elde edilmiştir. Ayrıca teorik hesaplamaları karşılaştırma yapmak ve çalışmaları genişletmek için tellur içermeyen sistemlerde B3LYP/6-31G(d) seviyesinde monomer, oligomer ve polimerlere ait aynı hesaplamalar yapılmıştır. Polimer sistemindeki tüm alt sistemler için B3LYP/LANL2DZ (izole ve çözücü ortamı) teori seviyesinde ve ayrıca B3LYP/6-31G(d) seviyesi kullanılarak hesaplanan, monomer, oligomer ve polimerlere ait HOMO-LUMO enerji değerleri ve E_g değerleri **çizelge 4.2**' de verilmiştir. Polimer E_g değerini hesaplamak için **şekil 4.3'** te olduğu gibi grafik çizilmiştir.



Şekil 4.3 Kullanılan hesaplama seviyelerinde O-S-O polimerinin, bant aralıklarına karşılık ters polimer uzunluğu

Çizelge 4.2 ve **çizelge 4.4**'teki polimerlerin E_g hesaplamaları, monomer ve oligomerlerin E_g değerlerinin ters polimer uzunluğuna karşı grafiğe çizilmeleri ile elde edilen noktalardan doğru denklemi eldesi ve ekstrapolasyona tabi tutulması ile elde edilmiştir. **EK 2'** te, **şekil 17-20** grafiklerin tümü verilmiştir. **EK 2**' deki grafiklerde siyah, mavi ve turuncu renk ile gösterilen değerler **çizelge 4.2**'teki verileri ifade etmekteyken, kırmızı ve yeşil renk ile işaretlenen değerler ise **çizelge 4.4**'teki verileri göstermektedir.

Çizelge 4.2 Polimer sisteminin monomer, oligomer ve polimerleri için B3LYP korelasyon fonksiyonu ile LANL2DZ temel seti (çözücülü (PCM modeli) ve çözücüsüz) ve ayrıca 6-31G(d) temel seti kullanılarak hesaplanan HOMO, LUMO enerjileri ve E_g elektronik bant aralığı değerleri (eV)

		B3LYP/6-31G(d)			**B3LYP/LANL2DZ**			**B3LYP/LANL2DZ (PCM)**		
	Birim	**E_{HOMO}**	**E_{LUMO}**	**E_g**	**E_{HOMO}**	**E_{LUMO}**	**E_g**	**E_{HOMO}**	**E_{LUMO}**	**E_g**
OOO	Monomer	-5.16	-3.23	1.92	-5.62	-3.77	1.85	-5.72	-3.91	1.81
	Dimer	-4.77	-3.43	1.34	-5.23	-3.95	1.28	-5.36	-4.09	1.27
	Trimer	-4.62	-3.53	1.09	-5.08	-4.05	1.03	-5.22	-4.18	1.03
	Tetramer	-4.54	-3.59	0.96	-5.00	-4.11	0.90	-5.14	-4.24	0.90
	Pentamer	-4.72	-3.93	0.78	-4.96	-4.14	0.81	-5.09	-4.27	0.82
	Hekzamer	-4.47	-3.65	0.82	-4.93	-4.17	0.76	-5.06	-4.30	0.77
	Polimer			***0.60***			***0.57***			***0.59***
OSO	Monomer	-5.07	-3.06	2.01	-5.48	-3.66	1.82	-5.73	-3.81	1.92
	Dimer	-4.66	-3.24	1.43	-5.06	-3.85	1.21	-5.32	-3.96	1.36
	Trimer	-4.70	-3.73	0.97	-4.93	-3.93	1.00	-5.17	-4.04	1.13
	Tetramer	-4.44	-3.38	1.07	-4.85	-3.99	0.86	-5.08	-4.10	0.98
	Pentamer	-4.40	-3.41	0.99	-4.80	-4.02	0.78	-5.04	-4.12	0.92
	Hekzamer	-4.38	-3.43	0.95	-4.77	-4.04	0.73	-4.97	-4.16	0.81
	Polimer			***0.70***			***0.54***			***0.66***
OSeO	Monomer	-5.01	-3.11	1.90	-5.41	-3.59	1.82	-5.70	-3.75	1.96
	Dimer	-4.60	-3.28	1.32	-5.01	-3.75	1.25	-5.31	-3.89	1.42
	Trimer	-4.45	-3.36	1.08	-4.85	-3.84	1.01	-5.16	-3.95	1.20
	Tetramer	-4.37	-3.41	0.96	-4.77	-3.89	0.87	-5.07	-4.01	1.06
	Pentamer	-4.32	-3.44	0.88	-4.72	-3.92	0.80	-5.03	-4.02	1.01
	Hekzamer	-4.29	-3.47	0.82	-4.69	-3.95	0.74	-5.00	-4.04	0.95
	Polimer			***0.64***			***0.56***			***0.77***
OTeO	Monomer	-	-	-	-5.30	-3.50	1.81	-5.66	-3.66	2.00
	Dimer	-	-	-	-4.90	-3.64	1.26	-5.26	-3.78	1.48
	Trimer	-	-	-	-4.73	-3.72	1.01	-5.13	-3.83	1.29
	Tetramer	-	-	-	-4.65	-3.76	0.89	-5.07	-3.86	1.22
	Pentamer	-	-	-	-4.60	-3.79	0.81	-5.03	-3.88	1.14
	Hekzamer	-	-	-	-4.51	-3.85	0.65	-4.97	-3.90	1.07
	Polimer			-			***0.54***			***0.92***

Çizelge 4.2 Polimer sisteminin monomer, oligomer ve polimerleri için B3LYP fonksiyoneli ile LANL2DZ temel seti (çözücülü (PCM modeli) ve çözücüsüz) ve ayrıca 6-31G(d) temel seti kullanılarak hesaplanan HOMO, LUMO enerjileri ve E_g elektronik bant aralığı değerleri (eV) (devam)

		B3LYP/6-31G(d)			**B3LYP/LANL2DZ**			**B3LYP/LANL2DZ (PCM)**		
	Birim	**E_{HOMO}**	**E_{LUMO}**	**E_g**	**E_{HOMO}**	**E_{LUMO}**	**E_g**	**E_{HOMO}**	**E_{LUMO}**	**E_g**
SOS	Monomer	-5.29	-3.42	1.87	-5.67	-3.93	1.74	-5.76	-4.00	1.76
	Dimer	-4.93	-3.65	1.29	-5.31	-4.16	1.15	-5.36	-4.19	1.17
	Trimer	-4.79	-3.76	1.03	-5.16	-4.27	0.88	-5.20	-4.29	0.91
	Tetramer	-4.72	-3.83	0.89	-5.08	-4.35	0.73	-5.11	-4.35	0.75
	Pentamer	-4.68	-3.87	0.81	-5.02	-4.40	0.63	-5.05	-4.40	0.65
	Hekzamer	-4.65	-3.90	0.75	-4.98	-4.43	0.55	-5.00	-4.43	0.57
	Polimer			***0.56***			***0.37***			***0.40***
SSS	Monomer	-5.14	-3.28	1.86	-5.47	-3.83	1.64	-5.63	-3.89	1.73
	Dimer	-4.75	-3.45	1.29	-5.08	-4.01	1.07	-5.23	-4.07	1.17
	Trimer	-4.60	-3.54	1.06	-4.92	-4.11	0.80	-5.07	-4.16	0.91
	Tetramer	-4.53	-3.60	0.93	-4.83	-4.18	0.65	-4.98	-4.22	0.77
	Pentamer	-4.48	-3.63	0.86	-4.76	-4.23	0.54	-4.93	-4.26	0.67
	Hekzamer	-4.45	-3.65	0.81	-4.72	-4.26	0.45	-4.89	-4.28	0.60
	Polimer			***0.62***			***0.29***			***0.43***
SSeS	Monomer	-5.07	-3.33	1.74	-5.39	-3.77	1.61	-5.57	-3.83	1.74
	Dimer	-4.67	-3.49	1.18	-4.98	-3.94	1.04	-5.17	-4.00	1.17
	Trimer	-4.52	-3.58	0.94	-4.82	-4.03	0.78	-5.02	-4.09	0.92
	Tetramer	-4.44	-3.63	0.81	-4.72	-4.10	0.63	-4.93	-4.15	0.78
	Pentamer	-4.39	-3.66	0.73	-4.66	-4.14	0.51	-4.87	-4.19	0.69
	Hekzamer	-4.36	-3.68	0.67	-4.60	-4.18	0.42	-4.84	-4.21	0.63
	Polimer			***0.49***			***0.26***			***0.45***
STeS	Monomer	-	-	-	-5.26	-3.68	1.57	-5.47	-3.74	1.73
	Dimer	-	-	-	-4.84	-3.84	1.00	-5.08	-3.91	1.18
	Trimer	-	-	-	-4.67	-3.93	0.74	-4.93	-4.00	0.93
	Tetramer	-	-	-	-4.57	-3.99	0.58	-4.84	-4.05	0.79
	Pentamer	-	-	-	-4.49	-4.04	0.45	-4.79	-4.09	0.70
	Hekzamer	-	-	-	-4.42	-4.10	0.32	-4.75	-4.11	0.64
	Polimer			-			***0.19***			***0.47***

Çizelge 4.2 Polimer sisteminin monomer, oligomer ve polimerleri için B3LYP fonksiyoneli ile LANL2DZ temel seti (çözücülü (PCM modeli) ve çözücüsüz) ve ayrıca 6-31G(d) temel seti kullanılarak hesaplanan HOMO, LUMO enerjileri ve E_g elektronik bant aralığı değerleri (eV) (devam)

		B3LYP/6-31G(d)			**B3LYP/LANL2DZ**			**B3LYP/LANL2DZ (PCM)**		
	Birim	**E_{HOMO}**	**E_{LUMO}**	**E_g**	**E_{HOMO}**	**E_{LUMO}**	**E_g**	**E_{HOMO}**	**E_{LUMO}**	**E_g**
SeOSe	Monomer	-5.26	-3.47	1.79	-5.59	-3.94	1.65	-5.66	-3.99	1.68
	Dimer	-4.88	-3.71	1.17	-5.20	-4.17	1.03	-5.24	-4.18	1.06
	Trimer	-4.72	-3.83	0.88	-5.04	-4.30	0.74	-5.06	-4.30	0.76
	Tetramer	-4.63	-3.91	0.71	-4.93	-4.38	0.55	-4.94	-4.38	0.57
	Pentamer	-4.57	-3.97	0.60	-4.84	-4.46	0.37	-4.84	-4.45	0.38
	Hekzamer	-4.52	-4.01	0.51	-4.69	-4.58	0.10	-4.56	-4.46	0.09
	Polimer			***0.33***			***0.05***			***0.06***
SeSSe	Monomer	-5.11	-3.33	1.78	-5.40	-3.85	1.55	-5.54	-3.89	1.65
	Dimer	-4.70	-3.52	1.18	-4.98	-4.04	0.95	-5.12	-4.07	1.05
	Trimer	-4.53	-3.62	0.91	-4.80	-4.15	0.65	-4.94	-4.18	0.76
	Tetramer	-4.44	-3.68	0.76	-4.68	-4.23	0.45	-4.83	-4.25	0.58
	Pentamer	-4.39	-3.72	0.67	-4.53	-4.35	0.18	-4.73	-4.32	0.41
	Hekzamer	-4.35	-3.75	0.60	-4.47	-4.40	0.07	-4.56	-4.46	0.09
	Polimer			**0.41**			***-0.05***			***0.08***
SeSeSe	Monomer	-5.04	-3.38	1.66	-5.31	-3.79	1.52	-5.49	-3.83	1.65
	Dimer	-4.62	-3.56	1.06	-4.89	-3.96	0.92	-5.06	-4.01	1.05
	Trimer	-4.45	-3.66	0.79	-4.70	-4.07	0.63	-4.89	-4.11	0.77
	Tetramer	-4.35	-3.72	0.63	-4.57	-4.16	0.41	-4.78	-4.18	0.59
	Pentamer	-4.28	-3.77	0.51	-4.43	-4.28	0.15	-4.69	-4.24	0.45
	Hekzamer	-4.22	-3.82	0.40	-4.38	-4.31	0.07	-4.50	-4.40	0.10
	Polimer			***0.25***			***-0.07***			***0.10***
SeTeSe	Monomer	-	-	-	-5.19	-3.70	1.48	-5.40	-3.74	1.65
	Dimer	-	-	-	-4.75	-3.87	0.88	-4.98	-3.92	1.06
	Trimer	-	-	-	-4.56	-3.97	0.58	-4.80	-4.02	0.78
	Tetramer	-	-	-	-4.41	-4.07	0.34	-4.70	-4.09	0.61
	Pentamer	-	-	-	-4.28	-4.17	0.11	-4.61	-4.14	0.47
	Hekzamer	-	-	-	-4.25	-4.19	0.06	-4.42	-4.31	0.10
	Polimer			-			***-0.11***			***0.12***

Çizelge 4.2 Polimer sisteminin monomer, oligomer ve polimerleri için B3LYP fonksiyoneli ile LANL2DZ temel seti (çözücülü (PCM modeli) ve çözücüsüz) ve ayrıca 6-31G(d) temel seti kullanılarak hesaplanan HOMO, LUMO enerjileri ve E_g elektronik bant aralığı değerleri (eV) (devam)

		B3LYP/6-31G(d)			**B3LYP/LANL2DZ**			**B3LYP/LANL2DZ (PCM)**		
	Birim	**E_{HOMO}**	**E_{LUMO}**	**E_g**	**E_{HOMO}**	**E_{LUMO}**	**E_g**	**E_{HOMO}**	**E_{LUMO}**	**E_g**
TeOTe	Monomer	-	-	-	-5.49	-3.99	1.49	-5.53	-4.00	1.54
	Dimer	-	-	-	-5.06	-4.24	0.83	-5.06	-4.22	0.85
	Trimer	-	-	-	-4.84	-4.39	0.45	-4.83	-4.37	0.46
	Tetramer	-	-	-	-4.67	-4.53	0.15	-4.65	-4.51	0.14
	Pentamer	-	-	-	-4.63	-4.56	0.07	-4.61	-4.54	0.07
	Hekzamer	-	-	-	-4.62	-4.57	0.05	-4.60	-4.55	0.05
	Polimer			-			***-0.22***			***-0.23***
TeSTe	Monomer	-	-	-	-5.30	-3.90	1.40	-5.42	-3.91	1.51
	Dimer	-	-	-	-4.85	-4.11	0.74	-4.96	-4.12	0.84
	Trimer	-	-	-	-4.62	-4.27	0.35	-4.72	-4.27	0.45
	Tetramer	-	-	-	-4.48	-4.37	0.11	-4.54	-4.41	0.14
	Pentamer	-	-	-	-4.45	-4.39	0.07	-4.51	-4.44	0.07
	Hekzamer	-	-	-	-4.44	-4.39	0.05	-4.50	-4.45	0.05
	Polimer			-			***-0.23***			***-0.23***
TeSeTe	Monomer	-	-	-	-5.22	-3.85	1.37	-5.37	-3.86	1.51
	Dimer	-	-	-	-4.77	-4.05	0.72	-4.91	-4.06	0.84
	Trimer	-	-	-	-4.52	-4.21	0.32	-4.67	-4.21	0.47
	Tetramer	-	-	-	-4.40	-4.29	0.11	-4.49	-4.35	0.14
	Pentamer	-	-	-	-4.37	-4.31	0.06	-4.46	-4.39	0.07
	Hekzamer	-	-	-	-4.36	-4.31	0.05	-4.45	-4.40	0.05
	Polimer			-			***-0.24***			***-0.22***
TeTeTe	Monomer	-	-	-	-5.11	-3.77	1.34	-5.29	-3.78	1.51
	Dimer	-	-	-	-4.64	-3.96	0.67	-4.83	-3.98	0.85
	Trimer	-	-	-	-4.39	-4.12	0.27	-4.60	-4.12	0.47
	Tetramer	-	-	-	-4.29	-4.19	0.10	-4.42	-4.27	0.14
	Pentamer	-	-	-	-4.26	-4.20	0.06	-4.38	-4.31	0.07
	Hekzamer	-	-	-	-4.25	-4.20	0.05	-4.37	-4.32	0.05
	Polimer			-			***-0.24***			***-0.22***

Çizelge 4.2 incelendiği zaman yapıların HOMO ve LUMO değerleri arasındaki farkın monomerler arasında fazla, hekzamerdeki farkın daha az olduğu görülmüştür. Örneğin, B3LYP/LANL2DZ teori seviyesi kullanılan SOS yapısında monomer E_g değeri 1.74 eV iken hekzamer E_g değeri 0.55 eV olarak hesaplanmıştır. Çözücü ortamında, B3LYP/LANL2DZ teori seviyesi ve PCM modeli kullanılarak hesaplanan OOO monomerine ait E_g değeri 1.81 eV, hekzamerine ait E_g değeri ise 0.77 eV bulunmuştur. Yani tüm sisteme bakıldığında, monomerden oligomere geçerken daha dar bant aralıkları elde edildiği anlaşılmıştır.

Çizelge 4.2'de verilen değerlere bakıldığında, ana sistem içerisinde alıcı ve verici gruplarındaki kalkojen atomları için (X, Y: O, S, Se, Te) hafiften daha ağıra doğru olan atomlar tercih edildiğinde elektronik bant aralıklarının (E_g değeri) önemli ölçüde azaldığı görülmüştür. Örneğin, B3LYP/LANL2DZ teori seviyesi kullanıldığında OOO polimerinin E_g değeri 0.57 eV, OTeO polimeri için 0.54 eV hesaplanmışken TeTeTe polimeri için E_g değeri -0.24 eV olarak hesaplanmıştır. Verici-alıcı-verici tipi sistemde alıcı grubunda daha ağır atom kullanılması E_g değerinde az miktar düşürme etkisine sahipken, verici grubunda elektron verme yeteneği daha fazla olan ağır atom kullanılmasıyla E_g değerinde önemli derecede azalma gerçekleşmektedir. Buna göre, verici-alıcı-verici tip polimerlerde verici grubunda elektron verme potansiyeli ve metalik karakteri yüksek, büyük bir atom kullanılması ile düşük E_g değerine sahip polimer elde edilebilmektedir.

PCM modelinin kullanıldığı çözücü ortamında B3LYP/LANL2DZ hesaplama seviyesinde aynı verici birimindeki alt sistemlerde alıcı birimde ağır heteroatom kullanıldığı zaman polimer E_g değerinde azalma beklenirken artış olmuştur. Bu artışta asetonitril çözücüsünün etkisi bulunabilmektedir. Başka bir çözücü kullanılmasıyla bu artışın engellenebileceği düşünülmüştür. Buna karşın aynı alıcı birimi içeren yapılarda, verici birimde ağır heteroatom kullanılmasıyla polimer E_g değeri azalmıştır. Örneğin, PCM modeli kullanılarak yapılan hesaplamalarda SOS polimeri 0.40 eV, SSS polimeri 0.43 eV, SSeS polimeri 0.45 eV ve STeS polimeri 0.47 eV değerleri bulunmuşken, SeSeSe polimeri 0.10 eV ve TeSeTe polimeri -0.22 eV olarak hesaplanmıştır. İzole

ortamda olduğu gibi düşük E_g değerine sahip polimer elde etmek için verici grubunda elektron verme potansiyeli yüksek, büyük bir atom kullanılmalıdır.

Polimer sisteminde tellür içermeyen en kararlı yapılarda B3LYP/6-31G(d) teori seviyesinde hesaplamalar yapılmıştır. **Çizelge 4.2**' de verilen, hesaplanan bu sonuçlara bakıldığında alıcı grubunda kükürt (Y=S) kullanıldığında aynı alt sistemde polimerlere ait en yüksek E_g değeri hesaplanmıştır. Örneğin SOS polimeri için E_g değeri 0.56 eV, SSS polimeri için 0.62 eV ve SSeS polimeri için E_g değeri 0.49 eV olarak hesaplanmıştır. Diğer alt sistemlere bakıldığında da benzer sonuçlar olmuş ve verici grupta kükürt (S) kullanıldığında polimer E_g değeri artmıştır. Bu hesaplama seviyesinde en düşük bant boşluğu SeSeSe yapısında bulunmuş olup polimer E_g değeri 0.25 eV' dur. Buna göre yine alıcı ve verici birimde ağır kalkojen atomları kullanıldığında düşük polimer E_g değeri elde edilmiştir. Aynı yapıların farklı hesaplama seviyelerindeki sonuçlarına bakıldığı zaman, B3LYP/6-31G(d) teori düzeyinde SeSSe polimer E_g değeri 0.41 eV, B3LYP/LANL2DZ teori düzeyinde -0.05 eV SeSSe polimer E_g değeri bulunmuşken, B3LYP/LANL2DZ ve çözücü ortamında (PCM) polimer E_g değeri 0.08 eV olarak hesaplanmıştır. Buna göre B3LYP fonksiyonelinde LANL2DZ temel seti kullanıldığında daha düşük polimer E_g değerleri hesaplanmıştır.

Polimer E_g değerlerinin sonuçlarına bakıldığında düşük değerler elde edilmiştir. **Çizelge 4.2**'ye göre, en yüksek E_g değeri OOO sistemi için izole ortamda 0.57 eV, çözücü etkilerinin dahil edildiği PCM hesaplamalarında ise 0.59 eV olarak bulunmuştur. Elektron verici ve alıcı gruplarda kullanılan heteroatomların metalik karakterinin artmasıyla birlikte SeOSe sistemi için E_g 0.05 eV değerine ulaşılırken hemen ardındaki SeSSe için E_g değeri -0.05 eV olarak hesaplanmış ve takip eden sistemlerde de (SeTeSe, ve TeYTe kombinasyonları) artan büyüklükte negatif E_g değerleri elde edilmiş, böylece bu sistemler için de metalik karakteri artan heteroatomların E_g değerini aşağıya çektiği görülmüştür. PCM modeli kullanılarak yapılan hesaplamalarda ise, negatif E_g değerlerine TeYTe sistemlerinde ulaşılabilmiştir. Negatif E_g değerleri gerçekte var olamayacağı için bu değerler sıfır olarak kabul edilmelidirler. Negatif hesaplanan polimer E_g sonuçlarına göre bu polimerler yarı iletken değil, iletken polimerler olarak belirlenmiştir. Diğer yandan, bu değerler ne kadar fazla negatifse, o kadar kısa polimer zincir uzunluğunda tam

iletkenliğe erişileceğini belirtmeleri bakımından önemli bir gösterge niteliğine sahip olduklarından aslında bu negatif değerlerin de önemli bir anlama sahip oldukları değerlendirilmiştir. Bu nedenle, **çizelge 4.2'** de bu sistemlere ait polimerlerin E_g değerleri negatif değerleri verilmiş, bu değerlere göre de hangi sisteme ait polimer zincirinin daha çabuk doygunluğa ulaşıp tamamen iletken hale geçebileceği konusunda öngörüde bulunulabilmesi sağlanmıştır. Negatif değere sahip polimerler için, doğrusal yerleştirme ve ekstrapolasyon yaklaşımı yerine, oligomer zincirinin birkaç monomer ünitesi ilavesi ile tamamen doyurulmasının kesin sonuç verebilecek etkili bir yöntem olabileceği düşünülebilir.

Bir sonraki çalışmada polimer sistemleri için en düşük enerjili monomer ve oligomerler, LC-BLYP/LANL2DZ seviyesinde tekrar optimize edilmiştir. Ayrıca tüm alt sistemlerde yine LC-BLYP/LANL2DZ seviyesinde PCM modeli ile kullanılarak da hesaplamalar yapılmıştır. Bu teori seviyesinde (çözücülü ve çözücüsüz) HOMO-LUMO enerji seviyeleri, E_g değerleri bulunmuş ve lineer yerleştirme ve ekstrapolasyon metoduyla polimerlerin E_g değerleri hesaplanmıştır. Bu sistemler için öncelikle LC-BLYP metodu içerisinde kullanılan mesafe ayırım parametresi için her bir polimer sisteminde ayarlama (tuning) yapılmıştır. Ayarlama çalışmalarında literatür araştırılmasıyla belirlenen referans değerleri kullanılmıştır. Buna göre polimer sistemi için SSS yapısının polimerinin deneysel E_g değeri 0.7 eV (Kavak vd. 2015) referans olarak kullanılmıştır. Bu referans değerinin kullanılmasıyla belirlenen mesafe ayırım parametreleri **çizelge 4.3**' te verilmiştir.

Çizelge 4.3 Polimer sisteminin LC-BLYP/LANL2DZ seviyesinde kullanılan mesafe ayırım parametresi (**ω,** $bohr^{-1}$) değerleri.

DAD	**Mesafe ayırım parametresi, ω**
OOO	0.043000000
OSO	0.043000000
OSeO	0.043000000
OTeO	0.043000000
SOS	0.043000000
SSS	0.043000000
SSeS	0.043000000
STeS	0.043000000
SeOSe	0.043000000
SeSSe	0.043000000
SeSeSe	0.043000000
SeTeSe	0.043000000
TeOTe	0.043000000
TeSTe	0.043000000
TeSeTe	0.043000000
TeTeTe	0.043000000

Polimer sistemi yalnızca SSS yapısının deneysel polimer E_g değeri bulunmaktadır. Monomerlere ait deneysel E_g değerleri literatürde bulunmamaktadır, ancak polimer için mevcuttur. Bu nedenle deneysel polimer değerlerine karşılık gelecek şekilde, çalışmadaki en uzun zincirli polimer yapısı olan hekzamer yapısı alınarak üzerinde parametre ayarlaması yapılmıştır. Bulunan parametre, geriye dönülerek monomer ve oligomer birimlerinde kullanılmış bunların da E_g değerleri aynı metodoloji takip edilerek belirlenmiştir. Deneysel değeri bulunmayan tüm alt sistemlerde aynı parametre değeri baz alınmıştır. Bu hesaplamalara göre tüm alt sistemlerde mesafe ayırım parametresi **çizelge 4.3**' te de verildiği gibi 0.043000000 bulunmuştur.

Polimer sistemindeki tüm alt sistemlerde optimize edilmiş en düşük enerjili yapıların LC-BLYP/LANL2DZ teori seviyesi kullanılarak HOMO ve LUMO enerji seviyeleri belirlenmiştir. HOMO-LUMO enerji seviyelerinden monomer ve oligomerlere ait E_g değerleri hesaplanmıştır. Lineer yerleştirme ve ekstrapolasyon metodu kullanılarak polimerlerin E_g değerleri hesaplanmıştır. Ayrıca alt sistemler için PCM modeli kullanarak

LC-BLYP/LANL2DZ teori seviyesinde aynı adımlar uygulanarak polimerlerin E_g değerleri hesaplanmıştır. Monomer ve oligomerlere ait HOMO-LUMO enerji seviyeleri ve E_g değerleri ile polimerlerin E_g değerleri **çizelge 4.4**' te verilmiştir. Ayrıca polimerleri E_g değerlerini hesaplamak için kullanılan tüm grafikleri yine **EK 2**' de **şekil 17-şekil 20** arasında verilmiştir.

Çizelge 4.4 Polimer sisteminin monomer, oligomer ve polimerleri için LC-BLYP/LANL2DZ ve LC-BLYP/LANL2DZ (PCM) seviyesinde hesaplanan HOMO, LUMO enerjileri ve E_g elektronik bant aralığı değerleri (eV)

		LC-BLYP/LANL2DZ			**LC-BLYP/LANL2DZ (PCM)**		
	Birim	**E_{HOMO}**	**E_{LUMO}**	**E_g**	**E_{HOMO}**	**E_{LUMO}**	**E_g**
OOO	Monomer	-5.47	-3.37	2.09	-5.57	-3.52	2.05
	Dimer	-5.16	-3.53	1.63	-5.29	-3.67	1.61
	Trimer	-5.04	-3.63	1.41	-5.16	-3.76	1.40
	Tetramer	-4.97	-3.69	1.28	-5.09	-3.82	1.27
	Pentamer	-4.92	-3.73	1.19	-5.04	-3.86	1.18
	Hekzamer	-4.89	-3.76	1.13	-5.01	-3.89	1.12
	Polimer			***0.99***			***0.99***
OSO	Monomer	-5.30	-3.25	2.05	-5.51	-3.41	2.10
	Dimer	-5.00	-3.41	1.59	-5.20	-3.55	1.65
	Trimer	-4.88	-3.50	1.38	-5.05	-3.63	1.42
	Tetramer	-4.81	-3.56	1.25	-4.99	-3.68	1.31
	Pentamer	-4.76	-3.60	1.17	-4.95	-3.72	1.23
	Hekzamer	-4.73	-3.62	1.11	-4.91	-3.74	1.17
	Polimer			***0.97***			***1.03***
OSeO	Monomer	-5.23	-3.18	2.05	-5.47	-3.34	2.13
	Dimer	-4.91	-3.33	1.57	-5.16	-3.47	1.69
	Trimer	-4.78	-3.42	1.36	-5.03	-3.55	1.48
	Tetramer	-4.71	-3.48	1.23	-4.95	-3.60	1.36
	Pentamer	-4.67	-3.51	1.16	-4.90	-3.64	1.26
	Hekzamer	-4.64	-3.53	1.10	-4.86	-3.66	1.20
	Polimer			***0.95***			***1.07***
OTeO	Monomer	-5.12	-3.08	2.03	-5.41	-3.24	2.17
	Dimer	-4.78	-3.23	1.54	-5.09	-3.36	1.73
	Trimer	-4.67	-3.30	1.37	-4.96	-3.43	1.53
	Tetramer	-4.57	-3.37	1.20	-4.89	-3.48	1.41
	Pentamer	-4.55	-3.39	1.16	-4.85	-3.50	1.34
	Hekzamer	-4.51	-3.41	1.10	-4.82	-3.53	1.29
	Polimer			***0.95***			***1.15***

Çizelge 4.4 Polimer sisteminin monomer, oligomer ve polimerleri için LC-BLYP/LANL2DZ ve LC-BLYP/LANL2DZ (PCM) seviyesinde hesaplanan HOMO, LUMO enerjileri ve E_g elektronik bant aralığı değerleri (eV) (devam)

		LC-BLYP/LANL2DZ			**LC-BLYP/LANL2DZ (PCM)**		
	Birim	**E_{HOMO}**	**E_{LUMO}**	**E_g**	**E_{HOMO}**	**E_{LUMO}**	**E_g**
SOS	Monomer	-5.50	-3.52	1.98	-5.59	-3.60	1.98
	Dimer	-5.21	-3.72	1.50	-5.26	-3.76	1.50
	Trimer	-5.08	-3.84	1.25	-5.12	-3.86	1.25
	Tetramer	-5.00	-3.91	1.09	-5.02	-3.93	1.09
	Pentamer	-4.95	-3.97	0.98	-4.96	-3.98	0.98
	Hekzamer	-4.90	-4.01	0.89	-4.91	-4.02	0.89
	Polimer			***0.76***			***0.76***
SSS	Monomer	-5.31	-3.41	1.90	-5.46	-3.49	1.98
	Dimer	-5.00	-3.57	1.43	-5.14	-3.63	1.50
	Trimer	-4.86	-3.67	1.19	-4.99	-3.73	1.26
	Tetramer	-4.77	-3.74	1.03	-4.90	-3.79	1.11
	Pentamer	-4.71	-3.79	0.92	-4.84	-3.84	1.01
	Hekzamer	-4.66	-3.83	0.82	-4.80	-3.87	0.93
	Polimer			***0.71***			***0.80***
SSeS	Monomer	-5.23	-3.35	1.88	-5.41	-3.42	1.98
	Dimer	-4.91	-3.49	1.42	-5.08	-3.57	1.51
	Trimer	-4.76	-3.59	1.18	-4.94	-3.66	1.28
	Tetramer	-4.67	-3.66	1.02	-4.85	-3.72	1.13
	Pentamer	-4.61	-3.71	0.90	-4.79	-3.76	1.03
	Hekzamer	-4.55	-3.75	0.80	-4.75	-3.80	0.95
	Polimer			***0.69***			***0.82***
STeS	Monomer	-5.11	-3.26	1.85	-5.32	-3.33	1.99
	Dimer	-4.78	-3.39	1.39	-4.99	-3.47	1.52
	Trimer	-4.63	-3.48	1.15	-4.85	3.56	1.29
	Tetramer	-4.53	-3.55	0.98	-4.77	-3.62	1.15
	Pentamer	-4.46	-3.60	0.86	-4.71	-3.66	1.05
	Hekzamer	-4.40	-3.65	0.75	-4.67	-3.69	0.98
	Polimer			***0.65***			***0.85***

Çizelge 4.4 Polimer sisteminin monomer, oligomer ve polimerleri için LC-BLYP/LANL2DZ ve LC-BLYP/LANL2DZ (PCM) seviyesinde hesaplanan HOMO, LUMO enerjileri ve E_g elektronik bant aralığı değerleri (eV) (devam)

		LC-BLYP/LANL2DZ			**LC-BLYP/LANL2DZ (PCM)**		
	Birim	**E_{HOMO}**	**E_{LUMO}**	**E_g**	**E_{HOMO}**	**E_{LUMO}**	**E_g**
SeOSe	Monomer	-5.43	-3.53	1.90	-5.50	-3.59	1.91
	Dimer	-5.12	-3.73	1.40	-5.16	-3.75	1.40
	Trimer	-4.98	-3.85	1.13	-4.99	-3.86	1.13
	Tetramer	-4.88	-3.94	0.94	-4.89	-3.94	0.94
	Pentamer	-4.80	-4.01	0.79	-4.80	-4.01	0.79
	Hekzamer	-4.73	-4.08	0.65	-4.72	-4.09	0.63
	Polimer			***0.56***			***0.54***
SeSSe	Monomer	-5.24	-3.42	1.82	-5.38	-3.48	1.90
	Dimer	-4.92	-3.58	1.34	-5.04	-3.63	1.40
	Trimer	-4.76	-3.69	1.07	-4.88	-3.74	1.14
	Tetramer	-4.65	-3.78	0.87	-4.77	-3.81	0.96
	Pentamer	-4.56	-3.86	0.71	-4.69	-3.88	0.81
	Hekzamer	-4.46	-3.95	0.52	-4.61	-3.95	0.67
	Polimer			***0.47***			***0.58***
SeSeSe	Monomer	-5.16	-3.36	1.80	-5.33	-3.42	1.91
	Dimer	-4.83	-3.51	1.32	-4.98	-3.57	1.41
	Trimer	-4.67	-3.62	1.05	-4.82	-3.67	1.15
	Tetramer	-4.56	-3.70	0.85	-4.72	-3.75	0.97
	Pentamer	-4.46	-3.78	0.68	-4.64	-3.81	0.83
	Hekzamer	-4.35	-3.88	0.47	-4.57	-3.87	0.70
	Polimer			***0.43***			***0.60***
SeTeSe	Monomer	-5.05	-3.28	1.77	-5.25	-3.33	1.91
	Dimer	-4.71	-3.41	1.29	-4.90	-3.48	1.42
	Trimer	-4.54	-3.52	1.02	-4.74	-3.58	1.16
	Tetramer	-4.42	-3.60	0.81	-4.64	-3.65	0.99
	Pentamer	-4.31	-3.69	0.62	-4.57	-3.71	0.85
	Hekzamer	-4.19	-3.81	0.38	-4.50	-3.77	0.74
	Polimer			***0.37***			***0.63***

Çizelge 4.4 Polimer sisteminin monomer, oligomer ve polimerleri için LC-BLYP/LANL2DZ ve LC-BLYP/LANL2DZ (PCM) seviyesinde hesaplanan HOMO, LUMO enerjileri ve E_g elektronik bant aralığı değerleri (eV) (devam)

		LC-BLYP/LANL2DZ			**LC-BLYP/LANL2DZ (PCM)**		
	Birim	**E_{HOMO}**	**E_{LUMO}**	**E_g**	**E_{HOMO}**	**E_{LUMO}**	**E_g**
TeOTe	Monomer	-5.34	-3.58	1.76	-5.38	-3.59	1.79
	Dimer	-5.02	-3.78	1.24	-5.02	-3.77	1.25
	Trimer	-4.84	-3.92	0.91	-4.82	-3.90	0.92
	Tetramer	-4.69	-4.05	0.64	-4.67	-4.03	0.64
	Pentamer	-4.56	-4.17	0.38	-4.53	-4.15	0.38
	Hekzamer	-4.49	-4.23	0.26	-4.47	-4.21	0.26
	Polimer			***0.16***			***0.16***
TeSTe	Monomer	-5.16	-3.48	1.68	-5.29	-3.51	1.77
	Dimer	-4.83	-3.64	1.18	-4.91	-3.66	1.25
	Trimer	-4.63	-3.78	0.85	-4.72	-3.80	0.92
	Tetramer	-4.48	-3.91	0.57	-4.57	-3.92	0.65
	Pentamer	-4.36	-4.02	0.34	-4.44	-4.04	0.40
	Hekzamer	-4.31	-4.06	0.25	-4.37	-4.11	0.26
	Polimer			***0.13***			***0.17***
TeSeTe	Monomer	-5.09	-3.42	1.68	-5.23	-3.45	1.78
	Dimer	-4.75	-3.58	1.17	-4.86	-3.61	1.25
	Trimer	-4.55	-3.71	0.84	-4.67	-3.74	0.93
	Tetramer	-4.39	-3.84	0.55	-4.52	-3.86	0.66
	Pentamer	-4.28	-3.94	0.33	-4.40	-3.97	0.42
	Hekzamer	-4.23	-3.99	0.24	-4.32	-4.06	0.26
	Polimer			***0.12***			***0.18***
TeTeTe	Monomer	-4.98	-3.34	1.65	-5.15	-3.36	1.79
	Dimer	-4.63	-3.49	1.14	-4.79	-3.53	1.26
	Trimer	-4.43	-3.62	0.81	-4.60	-3.65	0.95
	Tetramer	-4.27	-3.75	0.51	-4.45	-3.77	0.68
	Pentamer	-4.16	-3.84	0.32	-4.33	-3.89	0.44
	Hekzamer	-4.12	-3.88	0.24	-4.24	-3.98	0.27
	Polimer			***0.10***			***0.20***

Çizelge 4.4' e göre, polimer sisteminde alıcı-verici gruplarında hafiften daha ağıra doğru olan atomlar tercih edildiğinde elektronik bant aralıklarının önemli ölçüde azaldığı görülmüştür. Örneğin; LC-BLYP/LANL2DZ hesaplama seviyesinde elektronik bant aralıkları, SOS polimeri 0.76 eV, SSS polimeri 0.71 eV ve STeS polimeri 0.65 eV iken, SeTeSe polimeri 0.37 eV ve TeTeTe polimeri 0.10 eV olarak hesaplanmıştır. Alıcı birimde daha ağır kalkojen atom tercih edildiğinde polimer E_g değerinde fazla düşüş gözlenmemiştir. PCM modeli kullanılan hesaplamalarda aynı verici birimden oluşan alt sistemlerde yani OYO, SYS, SeYSe ve TeYTe yapılarında ise hafiften ağıra doğru kalkojen atomları kullanıldığında polimer E_g değerlerinde düşüş yerine artış gözlenmiştir. Örneğin; OOO polimeri 0.99 eV, OSO polimeri 1.03 eV, OSeO polimeri 1.07 eV ve OTeO polimeri 1.15 eV değerleri hesaplanmıştır. LC-BLYP/LANL2DZ ve PCM kullanılan hesaplarda, alıcı birimi aynı olup, verici birimde daha ağır kalkojen atomları kullanıldığında ise polimer E_g değerlerinde düşüş gözlenmiştir. Örneğin; **çizelge 4.4**' e göre PCM modeli kullanılarak, OOO polimeri 0.99 eV, SOS polimeri 0.76 eV, SeOSe polimeri 0.54 eV ve TeOTe polimeri 0.16 eV olarak hesaplanmıştır.

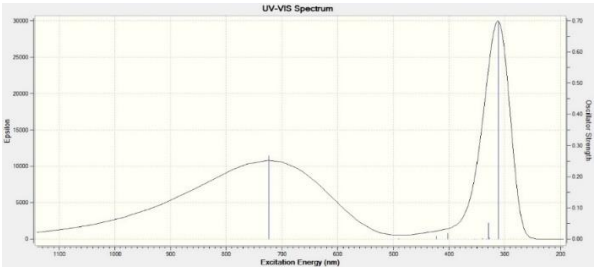
Çizelge 4.4' e göre, LC-BLYP/LANL2DZ teori seviyesinde yapılan hesaplamalarda en düşük E_g değeri TeTeTe polimeri için 0.10 eV, en yüksek E_g değeri OOO polimerinde 0.99 eV olarak hesaplanmıştır. LC-BLYP/LANL2DZ teori seviyesinde PCM modeli kullanıldığında ise en yüksek E_g değeri ise OTeO polimerinde 1.15 eV, en düşük polimer E_g değeri ise TeOTe yapısında 0.16 eV olarak hesaplanmıştır.

B3LYP korelasyon fonksiyonu kullanıldığında bulunan sonuçlar ve LC-BLYP fonksiyonu uygulandığında hesaplanan sonuçlar karşılaştırıldığında ise tüm yapılar için LC-BLYP fonksiyonelinde polimer E_g değerlerinin daha yüksek olduğu bulunmuştur. Örneğin, B3LYP/LANL2DZ hesaplama seviyesinde SeOSe polimeri için E_g değeri 0.05 eV iken LC-BLYP/LANL2DZ hesaplama seviyesinde ise SeOSe 0.56 eV E_g değerinde hesaplanmıştır. Yine B3LYP/LANL2DZ ve PCM modelinde SSS polimeri 0.43 eV E_g değerine sahipken, LC-BLYP/LANL2DZ hesaplama seviyesinde SSS polimeri E_g değeri 0.80 eV olarak hesaplanmıştır. Özellikle B3LYP sonuçlarına göre polimer sistemindeki bazı yapılar negatif E_g değerinde bulunmuş ve iletken kabul edilmiştir. LC-BLYP fonksiyoneli ile bu yapıların polimerleri yarı iletken olarak bulunmuştur. Örneğin

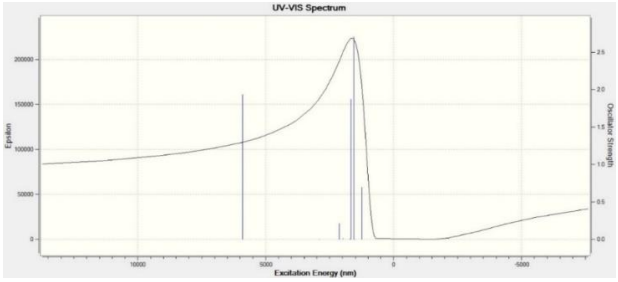
B3LYP/LANL2DZ hesaplama seviyesinde SeTeSe polimeri -0.11 eV iken aynı polimer sistemi LC-BLYP/LANL2DZ hesaplama seviyesinde 0.37 eV olarak hesaplanmıştır. Buna göre literatür araştırması ile bulunup, mesafe ayırım parametresinde kullanılan referans değerin etkisi olabilir. Bu sonuçlara göre B3LYP/LANL2DZ teori seviyesinde yapılan hesaplama sonuçları daha düşük elektronik bant aralığı değerleri vermiştir. Ancak SSS polimeri için deneysel değer olan 0.7 eV bant aralığı, LC-BLYP/LANL2DZ hesaplama seviyesinde 0.71 eV olarak hesaplanmıştır. B3LYP/LANL2DZ hesaplama seviyesinde ise 0.29 eV olarak hesaplanmıştır. LC-BLYP/LANL2DZ hesaplama seviyesinde deneysel değere ulaşıldığı için bu hesaplama seviyesi daha doğru sonuçlar vermiştir.

4.3 Optik Özellikler

Çizelge 4.5' da monomer yapılar ve **çizelge 4.6'** de hekzamer yapılar için TD-B3LYP/LANL2DZ ve TD-LC-BLYP/LANL2DZ seviyelerinde hem izole hem çözücü varlığında UV-Vis spektrumlarından elde edilen λ_{max} değerleri verilmiştir. **Şekil 4.4** ve **şekil 4.5'** te gösterildiği üzere tüm λ_{max}, nm (eV) ve Osilatör Kuvveti değerleri grafikte okunmaktadır. **EK 3**' te **şekil 21-52** arasında monomer ve hekzamer yapılar için belirlenen teori seviyelerinde hesaplanan UV-Vis spektrumları verilmiştir.



Şekil 4.4 B3LYP/ LANL2DZ seviyesinde OOO monomerinin UV-Vis spektrumu.



Şekil 4.5 B3LYP/ LANL2DZ seviyesinde çözücü ile (PCM), SeTeSe hekzamerinin UV-Vis spektrumu.

Çizelge 4.5 Polimer sisteminin izole olarak ve asetonitril çözücüsü varlığında PCM modeli uygulanarak monomer birimleri için TD-B3LYP/LANL2DZ ve TD-LC-BLYP/LANL2DZ seviyelerinde hesaplanan uyarılma enerjileri (lower energy band at λ_{max}) ve osilator kuvvetleri.

	B3LYP/LANL2DZ		**B3LYP/LANL2DZ (PCM)**		**LC-BLYP/LANL2DZ**		**LC-BLYP/LANL2DZ (PCM)**	
	λ_{ma},nm(eV)	Osilatör Kuvveti	λ_{ma},nm(eV)	Osilatör Kuvveti	λ_{ma},nm(eV)	Osilatör Kuvveti	λ_{ma},nm(eV)	Osilatör Kuvveti
OOO	311.11 (3.98)	0.6971	318.82 (3.88)	0.6897	883.87 (1.40)	0.1648	955.55 (1.29)	0.2015
OSO	765.27(1.62)	0.2098	318.84(3.88)	0.6601	952.41 (1.30)	0.1303	959.16 (1.29)	0.1718
OSeO	773.34 (1.60)	0.1951	746.80 (1.66)	0.2498	965.55 (1.28)	0.1224	941.10 (1.32)	0.1683
OTeO	789.98 (1.56)	0.1775	384.53 (3.22)	0.2826	986.70 (1.25)	0.1123	925.19 (1.34)	0.1617
SOS	328.80 (3.77)	0.6895	333.98 (3.71)	0.7474	994.36 (1.24)	0.1496	1040.86 (1.19)	0.1907
SSS	868.87 (1.43)	0.1934	847.89 (1.46)	0.2661	1111.04(1.11)	0.1132	1077.25 (1.15)	0.1640
SSeS	890.12 (1.39)	0.1813	847.81 (1.46)	0.2591	1140.60(1.08)	0.1060	1073.73 (1.15)	0.1609
STeS	921.67 (1.34)	0.1669	849.98 (1.45)	0.2497	1186.21(1.04)	0.0970	1071.38 (1.16)	0.1564
SeOSe	338.30 (3.66)	0.6499	343.31(3.61)	0.7156	1082.23(1.14)	0.1343	390.29 (3.17)	0.3886
SeSSe	929.95 (1.33)	0.1836	900.75 (1.37)	0.2556	1212.04(1.02)	0.1030	1165.53 (1.06)	0.1523
SeSeSe	953.87 (1.29)	0.1721	901.55 (1.37)	0.2483	1246.65(0.99)	0.0963	1163.12 (1.06)	0.1489
SeTeSe	988.97(1.25)	0.1582	393.98 (3.14)	0.2397	1300.31(0.95)	0.0878	1161.80 (1.06)	0.1444
TeOTe	972.05 (1.27)	0.1770	359.44 (3.44)	0.5427	1335.20(0.93)	0.0778	1319.20 (0.94)	0.1296
TeSTe	1075.32 (1.15)	0.1425	363.15 (3.41)	0.4674	1470.52(0.84)	0.0702	1366.53 (0.91)	0.1185
TeSeTe	1105.43 (1.12)	0.1337	1021.01(1.21)	0.2098	1530.63(0.81)	0.0585	1371.91 (0.90)	0.1100
TeTeTe	1149.98 (1.08)	0.1232	1024.83(1.21)	0.2011	1601.29(0.77)	0.0535	1370.28 (0.90)	0.1067

Çizelge 4.6 Polimer sisteminin izole olarak ve asetonitril çözücüsü varlığında PCM modeli uygulanarak hekzamer birimleri için TD-B3LYP/LANL2DZ ve TD-LC-BLYP/LANL2DZ seviyelerinde hesaplanan uyarılma enerjileri (lower energy band at λ_{max}) ve osilator kuvvetleri.

	B3LYP/LANL2DZ		**B3LYP/LANL2DZ (PCM)**		**LC-BLYP/LANL2DZ**		**LC-BLYP/LANL2DZ (PCM)**	
	λ_{ma},nm(eV)	Osilatör Kuvveti	λ_{ma},nm(eV)	Osilatör Kuvveti	λ_{ma},nm(eV)	Osilatör Kuvveti	λ_{ma},nm(eV)	Osilatör Kuvveti
OOO	1829.36 (0.67)	4.5192	2015.93 (0.61)	4.5615	2289.04 (0.54)	4.0176	2698.53 (0.46)	4.1155
OSO	1938.96 (0.64)	4.3886	1879.06 (0.66)	4.3090	2454.24 (0.50)	3.8422	2634.99 (0.47)	3.9940
OSeO	1938.59 (0.64)	4.0894	1685.65 (0.73)	3.6561	2513.62 (0.49)	3.6931	2564.85 (0.48)	3.9001
OTeO	2124.09 (0.58)	4.2979	1533.09 (0.81)	3.3059	2577.78 (0.48)	3.4919	2366.82 (0.52)	3.6232
SOS	2171.15 (0.57)	6.1614	2475.70 (0.50)	6.2001	2738.05 (0.45)	4.9409	3370.14 (0.37)	5.1381
SSS	2443.07 (0.51)	5.5371	2465.04 (0.50)	5.7336	3071.46 (0.40)	4.1788	3404.48 (0.36)	4.8164
SSeS	2536.28 (0.49)	5.3264	2419.39 (0.51)	5.6100	3173.99 (0.39)	3.9947	3353.05 (0.37)	4.7738
STeS	2801.22 (0.44)	4.6428	2389.07 (0.52)	5.4620	3375.63 (0.36)	3.6861	3316.54 (0.37)	4.6979
SeOSe	1402.23 (0.88)	4.1667	1573.89 (0.78)	2.6802	3299.32 (0.37)	3.9892	4294.44 (0.28)	4.3795
SeSSe	1445.89 (0.86)	3.9099	1511.99 (0.82)	2.8982	4001.60 (0.31)	2.6674	4379.98 (0.28)	4.2566
SeSeSe	1463.99 (0.84)	3.5895	1529.22 (0.81)	2.8440	4332.42 (0.28)	2.2649	4306.57 (0.28)	4.3498
SeTeSe	1494.16 (0.83)	2.9781	1552.88 (0.79)	2.7034	1755.39 (0.70)	2.1011	4263.21 (0.29)	4.3916
TeOTe	1083.26 (1.14)	3.1414	1125.65 (1.10)	2.5953	1308.80 (0.95)	2.2477	1356.60 (0.91)	2.7288
TeSTe	1110.31 (1.11)	1.8388	1146.63 (1.08)	2.3455	1340.24 (0.92)	1.2716	1380.33 (0.89)	2.9027
TeSeTe	1124.44 (1.10)	1.4298	1153.36 (1.07)	2.3918	1854.01 (0.66)	1.1194	1391.72 (0.89)	3.1261
TeTeTe	1559.80 (0.79)	1.0534	1165.24 (1.06)	2.3906	1907.65 (0.65)	1.0022	1411.03 (0.87)	3.2998

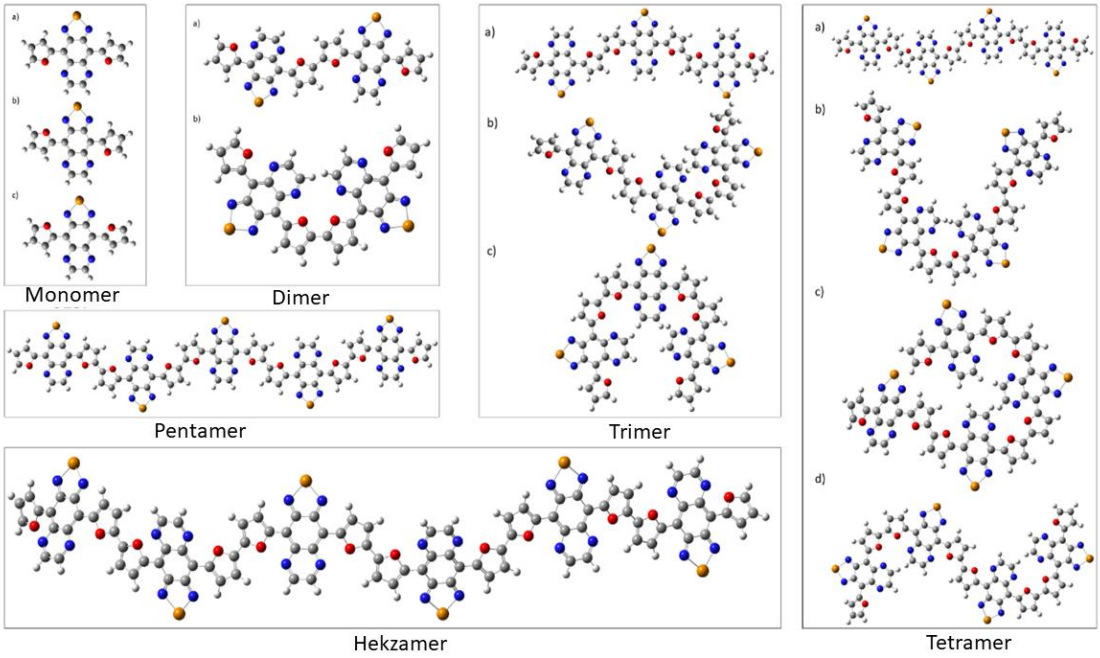
Genel olarak aynı verici grubundaki alt sistemlerde, alıcı gruplarında daha ağır atomların kullanılmasıyla (oksijenden telluryuma) absorpsiyon bantları kırmızı kayma (red-shift) göstererek daha büyük dalga boylarında elde edilmiştir. **Çizelge 4.6'** da hekzamer yapılarda TD-B3LYP/LANL2DZ hesaplama seviyelerinde OOO hekzameri için absorpsiyon dalga boyu 1829.40 nm, OSO hekzameri için 1938.96 nm iken OTeO için 2124.09 bulunmuştur. Ayrıca, TD-B3LYP/LANL2DZ hesaplama seviyelerinde STeS hekzameri için 2801.22 nm, SeTeSe hekzameri için 1494.16 nm ve TeTeTe hekzameri için ise 1559.80 nm gibi değerler olarak hesaplanmıştır. Bu değerlere göre daha düşük elde edilen dalga boylarında elektronu üst enerji seviyesine geçirmek için gereken enerji artmaktadır. TD-LC-BLYP/LANL2DZ hesaplama seviyesinde SeOSe monomeri için 1082.23 nm iken SeOSe hekzameri için 3299.32 nm olarak hesaplanmıştır. Buna göre monomerden hekzamere azalan E_g değeri olduğu ve HOMO-LUMO enerji seviyeleri birbirine yaklaştığı için, elektronu üst enerji seviyesine geçirmek için gereken enerji miktarı azalmaktadır. Yani, daha uzun dalga boylarında absorpsiyon gerçekleşmektedir.

Elektron verici ve alıcı gruplarında metalik karakteri yüksek heteroatomların kullanılmasının, osilatör kuvvetinin de azalmasına yol açtığı görülmektedir. Örneğin TD-B3LY/LANL2DZ hesaplama seviyesinde OOO hekzameri için osilatör kuvveti 4.5192, OSO hekzameri için 4.3886, OSeO hekzameri için 4.0894 olarak azalan şeklinde hesaplanmıştır. Yine aynı hesaplama seviyesinde osilatör kuvvetleri SSS hekzameri için 5.5371, SeSSe hekzameri için 3.9099 ve TeSTe hekzameri için 1.8388 olarak yine azalan şeklinde hesaplanmıştır.

Çözücü ortamında hesaplama seviyelerinde ise aynı verici birimindeki alt sistemler de E_g değeri artmıştır. Buna bağlı olarak UV-Vis hesaplamalarında da aynı verici birimdeki alt sistemlerde ağır atom kullanıldığında λ_{max} değerleri genel olarak azalmıştır. Örneğin, çözücü ortamında TD-LC-BLYP/LANL2DZ hesaplama seviyesinde OOO hekzameri için 2698.53 nm, OSO hekzameri için 2634.99 nm, OSeO hekzameri için 2564.85 nm olarak hesaplanmıştır.

4.4 Relatif Enerji Farkı 4 kJ/mol' den Az Olan Yapıların Konformasyonel Analizleri ve Elektronik Özellikleri

Çizelge 4.1' de relatif enerji değerleri incelendiğinde OYO (Y=S, Se, Te) ve STeS monomerleri arasında 4 kJ/mol' den düşük değere sahip olan yapılar gözlemlenmiştir. Bu değerler 4 kJ/mol' den düşük olduğu için diğer monomer yapılarının da kararlı seçilip oligomer yapıları oluşturulmuştur. OYO (Y=S, Se, Te) için en düşük enerjili monomer 1a yapıları alıcı birimdeki atom ile verici birimdeki atomlardan biri aynı diğeri zıt yönde, STeS için en düşük enerjili 1a monomer yapısı ise alıcı birimdeki kalkojen atom ile verici birimdeki atomlar zıt yöndedir. En kararlı monomer yapısı seçilen monomer 1a' lardan oluşturulmuş farklı oligomer konformasyonlarına ait relatif enerji değerleri **çizelge 4.1**' de verilen değerler olup **çizelge 4.7**' deki ilk sütunda da verilmiştir. **Çizelge 4.7'** de verilen ikinci ve üçüncü sütundaki 4 kJ/mol' den daha düşük relatif enerjiye sahip monomerlerden üretilen diğer oligomer konformasyonlarına ait relatif enerjilerle daha iyi bir kıyaslama yapılabilmesi amacıyla hepsi bir arada verilmişlerdir. **Çizelge 4.7'** de relatif enerji değerleri yine *a, b, c, d, e* şeklinde artan olarak sıralanmıştır. **Şekil 4.6'** da bu yapıların kimyasal gösterimi örnek olarak verilmiştir.



Şekil 4.6 Alıcı ve verici birimdeki kalkojen atomlarının zıt yönde bulunan OTeO ve oligomerlerinin konformasyon yapısı

Ayrıca, **çizelge 4.7**' de verilen ikinci ve üçüncü sütununda, en kararlı yapı olarak belirlenen ve relatif enerjileri verilen tüm oligomer konformerlerin kimyasal yapıları **EK 4'** te **Şekil 53-59** ile verilmiştir.

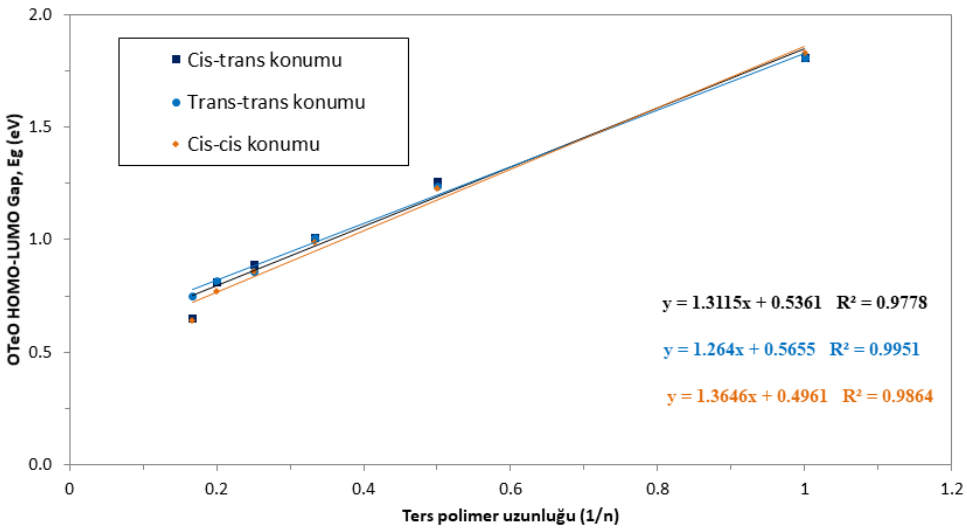
Çizelge 4.7 Polimer sisteminde relatif enerjileri 4 kJ/mol'den düşük yapıların B3LYP/LANL2DZ hesaplama seviyesinden elde edilen relatif enerji değerleri (kJ/mol).

DAD	**Birim**	$E_{relatif}$ (kJ/mol)		
		Monomer 1a	**Monomer 1b**	**Monomer 1b**
OSO	Monomer 1a	0	-	-
	Monomer 1b	0.38	0	-
	Monomer 1c	1.88	-	0
	Dimer 2a	0	0	0
	Dimer 2b	16.03	9.29	30.24
	Trimer 3a	0	0	0
	Trimer 3b	16.17	14.94	20.89
	Trimer 3c	32.39	29.67	46.89
	Tetramer 4a	0	0	0
	Tetramer 4b	16.19	15.00	21.58
	Tetramer 4c	16.44	30.28	24.37
	Tetramer 4d	32.39	30.58	42.91
	Tetramer 4e	49.85	-	-
		Monomer 1a	**Monomer 1b**	**Monomer 1b**
OSeO	Monomer 1a	0	-	-
	Monomer 1b	1.87	0	-
	Monomer 1c	1.96	-	0
	Dimer 2a	0	0	0
	Dimer 2b	15.21	10.57	22.80
	Trimer 3a	0	0	0
	Trimer 3b	11.72	15.47	24.30
	Trimer 3c	27.09	30.31	38.31
	Tetramer 4a	0	0	0
	Tetramer 4b	15.37	13.56	18.89
	Tetramer 4c	15.70	30.23	36.48
	Tetramer 4d	30.83	30.68	37.60
	Tetramer 4e	47.98	-	-
		Monomer 1a	**Monomer 1b**	**Monomer 1b**
OTeO	Monomer 1a	0	-	-
	Monomer 1b	0.05	0	-
	Monomer 1c	3.05	-	0
	Dimer 2a	0	0	0
	Dimer 2b	13.65	21.26	14.60
	Trimer 3a	0	0	0
	Trimer 3b	13.66	13.90	12.99
	Trimer 3c	30.48	30.41	14.73
	Tetramer 4a	0	0	0
	Tetramer 4b	13.81	14.14	15.36
	Tetramer 4c	13.99	25.77	29.73
	Tetramer 4d	27.66	28.85	31.32
	Tetramer 4e	44.36	-	-

Çizelge 4.7 Polimer sisteminde relatif enerjileri 4 kJ/mol'den düşük yapıların B3LYP/LANL2DZ hesaplama seviyesinden elde edilen relatif enerji değerleri (kJ/mol) (devam)

		Monomer 1a	**Monomer 1b**	
STeS	Monomer 1a	0	-	
	Monomer 1b	3.80	0	
	Monomer 1c	9.23	-	
	Dimer 2a	0	0	
	Dimer 2b	4.83	4.27	
	Trimer 3a	0	0	
	Trimer 3b	4.92	4.07	
	Trimer 3c	8.98	8.58	
	Tetramer 4a	0	0	
	Tetramer 4b	4.74	4.36	
	Tetramer 4c	23.10	8.01	
	Tetramer 4d	19.45	8.08	
	Tetramer 4e	27.60	12.51	

Çizelge 4.7' de verilen relatif enerji tablosuna göre en kararlı kabul edilen yapıların, B3LYP/LANL2DZ seviyesinde hesaplanan monomer, oligomer ve polimerlerin HOMO-LUMO enerjileri ve E_g değerleri **çizelge 4.8**' de verilmiştir. **EK 5**'te **Şekil 60-64** arasında verilmiş olan tüm grafikler, **çizelge 4.8**' de verilen tüm E_g değerlerinin hesaplanmasında kullanılmışlardır.



Şekil 4.7 Kalkojen atomların konumlarına göre bant aralığı (E_g) hesaplanan O-Te-O polimerinin oligomerlerine ait bant aralıklarına karşılık ters polimer uzunluğu

Şekil 4.7 'de gösterildiği gibi kalkojen atomların konumları siyah renkli denklem için alıcı birimdeki atom ile verici birimdeki atomlardan biri aynı biri zıt yönde bulunan yani monomer 1a yapısı kullanılarak hesaplanan polimer, alıcı birimdeki atom ile verici

birimdeki atomların zıt yönde olduğu monomer 1b yapısı kullanılarak hesaplanan polimer mavi renkli denkleme göre ve turuncu renkli denkleme göre ise alıcı birimdeki atom ile verici birimdeki atomların aynı yönde olduğu monomer 1c yapısı kullanıldığında polimer E_g hesabında kullanılır.

Çizelge 4.8 Polimer sisteminde 4 kJ/mol'den düşük yapıların monomer, oligomer ve polimerleri için B3LYP/LANL2DZ seviyesinde hesaplanan HOMO, LUMO enerjileri ve E_g elektronik bant aralığı değerleri (eV)

		Monomer 1a:			**Monomer 1b:**			**Monomer 1c:**		
DAD	Birim	E_{HOMO}	E_{LUMO}	E_g	E_{HOMO}	E_{LUMO}	E_g	E_{HOMO}	E_{LUMO}	E_g
OSO	Monomer	-5.48	-3.66	1.82	-5.52	-3.69	1.83	-5.44	-3.64	1.80
	Dimer	-5.06	-3.85	1.21	-5.02	-3.81	1.21	-5.02	-3.81	1.21
	Trimer	-4.93	-3.93	1.00	-4.97	-3.96	1.01	-4.88	-3.90	0.97
	Tetramer	-4.85	-3.99	0.86	-4.89	-4.02	0.87	-4.80	-3.96	0.84
	Pentamer	-4.80	-4.02	0.78	-4.84	-4.05	0.79	-4.75	-3.99	0.75
	Hekzamer	-4.77	-4.04	0.73	-4.79	-4.08	0.72	-4.71	-4.01	0.70
	Polimer			***0.54***			***0.54***			***0.51***
		Monomer 1a:			**Monomer 1b:**			**Monomer 1c:**		
OSeO	Monomer	-5.41	-3.59	1.82	-5.42	-3.64	1.78	-5.38	-3.57	1.82
	Dimer	-5.01	-3.75	1.25	-4.98	-3.80	1.18	-4.93	-3.74	1.19
	Trimer	-4.85	-3.84	1.01	-4.88	-3.86	1.02	-4.80	-3.83	0.97
	Tetramer	-4.77	-3.89	0.87	-4.80	-3.91	0.88	-4.71	-3.88	0.83
	Pentamer	-4.72	-3.92	0.80	-4.76	-3.94	0.82	-4.66	-3.92	0.74
	Hekzamer	-4.69	-3.95	0.74	-4.72	-3.96	0.76	-4.62	-3.94	0.68
	Polimer			***0.56***			***0.58***			***0.49***
		Monomer 1a:			**Monomer 1b:**			**Monomer 1c:**		
OTeO	Monomer	-5.30	-3.50	1.81	-5.33	-3.52	1.81	-5.30	-3.47	1.83
	Dimer	-4.90	-3.64	1.26	-4.90	-3.66	1.24	-4.86	-3.63	1.23
	Trimer	-4.73	-3.72	1.01	-4.74	-3.73	1.01	-4.70	-3.71	0.99
	Tetramer	-4.65	-3.76	0.89	-4.64	-3.78	0.86	-4.61	-3.75	0.86
	Pentamer	-4.60	-3.79	0.81	-4.62	-3.79	0.82	-4.56	-3.79	0.77
	Hekzamer	-4.51	-3.85	0.65	-4.57	-3.82	0.75	-4.48	-3.84	0.64
	Polimer			***0.54***			***0.57***			***0.50***
		Monomer 1a:			**Monomer 1b:**					
STeS	Monomer	-5.26	-3.68	1.57	-5.25	-3.68	1.56			
	Dimer	-4.84	-3.84	1.00	-4.83	-3.85	0.99			
	Trimer	-4.67	-3.93	0.74	-4.66	-3.94	0.71			
	Tetramer	-4.57	-3.99	0.58	-4.55	-4.01	0.54			
	Pentamer	-4.49	-4.04	0.45	-4.46	-4.07	0.39			
	Hekzamer	-4.42	-4.10	0.32	-4.31	-4.20	0.11			
	Polimer			***0.19***			***0.08***			

Çizelge 4.8' a göre OYO yapıları için polimerlerin E_g değerlerinde büyük bir fark gözlemlenmemiştir. Örneğin, OSO yapısı için ilk hesaplamalarda E_g değeri 0.54 eV, monomer 1b yapısı kullanıldığında polimer için 0.54 eV ve monomer 1c yapısı için 0.51

eV olarak hesaplanmıştır. OSeO yapısı için, monomer 1a yapısında 0.56 eV, monomer 1b yapısında 0.58 eV iken monomer 1c yapısında 0.49 eV olarak polimer E_g değerleri hesaplanmıştır. OYO sistemlerinde, hepsi 4 kJ/mol'den daha az relatif enerji değerine sahip olmakla birlikte, monomer konfarmasyonları içerisinde en yüksek relatif enerjiye sahip monomer 1c' lerden üretilen polimerlerin en düşük E_g değerini vermesidir. STeS sisteminde ise monomer 1a yapısındaki monomerden yola çıkılarak hesaplanan E_g değeri 0.19 eV iken monomer 1b'den üretilen polimer E_g değeri ciddi azalma göstererek 0.08 eV değerine inmiştir.

5. SONUÇ

Bu tez çalışmasında, verici-alıcı-verici tipi olan polimer sistemi üzerinde çalışılmıştır. Bu polimer sistemine ait 16 alt yapının polimer E_g değerlerini bulmak için monomer, dimer, trimer, tetramer, pentamer ve hekzamer yapı üzerinde çalışılmıştır. Monomer, dimer, trimer ve tetramer komformasyon yapıları incelenmiş, pentamer ve hekzamer yapılar için konformasyonel analiz yapılmamıştır. Tez kapsamında B3LYP ve LC-BLYP fonksiyonelleri ile LANL2DZ ve 6-31G(d) (E_g hesabında) temel setleri kullanılmış ve incelenen yapıların; yapısal, elektronik ve optik özellikleri izole olarak ve çözücü ortamında ayrı ayrı hesaplanmıştır.

Polimer bant aralığı sonuçlarını karşılaştırmak için B3LYP/6-31G(d) hesaplama seviyesinde de çalışılmıştır. Ek olarak, uzun mesafe düzeltmeli LC-BLYP metodu kullanılmış ve bu fonksiyonel içerisinde kullanılacak mesafe ayırım parametresi için, deneysel verilerden yararlanarak her bir polimer sistemi için ayarlama yapılmıştır. Tüm polimer sistemlerinin elektronik bant aralığı değerleri **çizelge 5.1**' de topluca sunulmuştur. Verici-alıcı-verici tipi sistemde alıcı grubunda daha ağır kalkojen atom kullanıldığında bant aralığını düşürme etkisine sahipken, verici grubunda elektron verme yeteneği daha fazla olan ağır atom kullanılmasıyla E_g değerinde daha fazla düşüş gerçekleşmektedir. Bu duruma göre metalik karakteri yüksek ve elektron verme potansiyeli fazla, ağır atom kullanıldığında düşük E_g değerli polimer elde edilebilmektedir. Literatür araştırması ile belirlenen SSS polimerine ait 0.7 eV olan deneysel E_g değeri LC-BLYP/LANL2DZ hesaplama seviyesinde bulunmuştur.

B3LYP ve LC-BLYP fonksiyonellerinde çözücü ortamında gerçekleştirilen hesaplamalarda, aynı yapıların izole ortama göre E_g değerleri artış göstermiştir. Ayrıca, aynı verici birimindeki alt sistemlerde alıcı birimde ağır kalkojen atom kullanılmasına rağmen E_g değeri artış göstermiştir. Bu artışın nedeninin hesaplama seviyesinde kullanılan asetonitril çözücüsünün elektrik alan etkisi olduğu düşünülmüştür.

Polimer sisteminde monomer ve hekzamer yapılar için TD-B3LYP/LANL2DZ ile TD-LC-BLYP/LANL2DZ seviyelerinde hem izole olarak hem de çözücü varlığında UV-Vis

spektrumlarından elde edilen λ_{max} değerleri bulunmuştur. Buna göre, monomerden hekzamere absorpsiyon bantları kırmızı kayma (red-shift) göstererek daha büyük dalga boyları gözlemlenmiştir.

Çizelge 5.1 Polimer sisteminin polimerleri için B3LYP ve LC-BLYP korelasyon fonksiyonu ile LANL2DZ temel seti (çözücülü (PCM modeli) ve çözücüsüz) ve ayrıca B3LYP/6-31G(d) temel seti kullanılarak hesaplanan E_g elektronik bant aralığı değerleri (eV)

	Deneysel değer	**B3LYP/6-31G(d)**	**B3LYP/LANL2DZ**	**B3LYP/ LANL2DZ (PCM)**	**LC-BLYP/ LANL2DZ**	**LC-BLYP/ LANL2DZ (PCM)**
DAD		**Polimer E_g**	**Polimer E_g**	**Polimer E_g**	**Polimer E_g**	**Polimer E_g**
OOO		0.60	0.57	0.59	0.99	0.99
OSO		0.70	0.54	0.66	0.97	1.03
OSeO		0.64	0.56	0.77	0.95	1.07
OTeO		-	0.54	0.92	0.95	1.15
SOS		0.56	0.37	0.40	0.76	0.76
SSS	0.7[a]	0.62	0.29	0.43	0.71	0.80
SSeS		0.49	0.26	0.45	0.69	0.82
STeS		-	0.19	0.47	0.65	0.85
SeOSe		0.33	0.05	0.06	0.56	0.54
SeSSe		0.41	-0.05	0.08	0.47	0.58
SeSeSe		0.25	-0.07	0.10	0.43	0.60
SeTeSe		-	-0.11	0.12	0.37	0.63
TeOTe		-	-0.22	-0.23	0.16	0.16
TeSTe		-	-0.23	-0.23	0.13	0.17
TeSeTe		-	-0.24	-0.22	0.12	0.18
TeTeTe		-	-0.24	-0.22	0.10	0.20

*[a](Kavak vd. 2015)

5.1 Öneriler

Çalışmada kullanılan kalkojen atomları yerine, elektron verici ve alıcı birimlerde uygun değerlikte farklı atomlar kullanarak bant aralığına etkileri incelenebilir.

Çalışmada kullanılan B3LYP fonksiyoneli yerine başka fonksiyoneller kullanılarak E_g hesaplaması yapılabilir ve deneysel bulgularla aradaki farka bakılabilir.

Yine çalışmada kullanılan LANL2DZ temel seti yerine farklı setler kullanılarak E_g değerleri hesaplanabilir ve karşılaştırma yapılabilir.

KAYNAKLAR

Akkuratov, A., Kuznetsov, I. E., Martinov, I., Sagdullina, D., Kuznetsov, P., Ciammaruchi, L., Prudnov, F., Klyuev, M., Katz, E. ve Troshin, P. 2019. What can we learn from model systems: Impact of polymer backbone structure on performance and stability of organic photovoltaics. Polymer, 183, 121849.

Atkins, P.W. ve Paula, J. 2006. ATKINS' PHYSICAL CHEMISTRY. Oxford University Press, 1085, New York.

Atkins P.W ve Friedman R.S, 2011. Molecular Quantum Mechanics. Oxford Univertsity Press Inc., 552, New York.

Bakhshi, A. K., Kaur, A. ve Arora, V. 2012. Moleculer engineering of novel low band gap conducting polymers. Indian Journal of Chemistry, 51, 57-68.

Barone, V., Cossi, M. ve Tomasi, J. 1997. A new definition of cavities for the computation of solvation free energies by the polarizable continuum model. Journal of Chemical Physics, 107(8), 3210-3221.

Becke, A. D. 1993. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. The Journal of Chemical Physics, 98(7), 5648-5652.

Blinder, S. M. ve House, J. E. 2018. Mathematical Physics in Theoretical Chemistry. Elsevier Press, 423.

Bronstein, H., Chen, Z., Ashraf, R. S., Zhang, W., Du, J., Durrant, J., Tuladhar, P. S., Song, K., Watkins, S. E., Geerts, Y., Wienk, M. M., Janssen, R. A.J., Anthopoulos, T., Sirringhaus, H., Heeney, M. ve McCulloch, I. 2011. Thieno[3,2-b]thiophene-Diketopyrrolopyrrole-Containing Polymers for High-Performance Organic Field-Effect Transistors and Organic Photovoltaic Devices. Journal of the American Chemical Society, 133(10), 3272-3275.

Cances, E., Mennuci, B. ve Tomasi, J. 1997. A new integral equation formalism for the polarizable continuum model: Theoretical background and applications to Isotropic and anisotropic dielectrics. Journal of Chemical Physics, 107(8), 3032-3041.

Cossi, M., Barone, V., Cammi, R. ve Tomasi, J. 1996. Ab initio study of solvated molecules: A new implementation of the polarizable continuum model. Chemical Physics Letters, 255(4-6), 327-335.

Cramer, C. J. 2004. Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models. Wiley, 618, USA.

Çelikbilek, Ö., Içli-Özkut, M., Algi, F., Önal, A. M. ve Cihaner, A. 2012. Donor-acceptor polymer electrochromes with cyan color:Effect of alkyl chain length on doping processes. Organic Electronics: physics, materials, applications, 13(1), 206-213.

Dennington, R., Keith, T. ve Milliam, J. 2009. GaussView, ver. 5.0.8. Semichem Inc., Shawnee Mission.

Ditchfield, R., Hehre, W. J. ve Pople, J. A. 1971. Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. IX. An Extended Gaussian-Type Basis for Molecular-Orbital Studies of Organic Molecules. The Journal of Chemical Physics, 54(2), 724-728.

Dorsett, H. ve White, A. 2000. Overview of Molecular Modelling and Ab initio Molecular Orbital Methods Suitable for Use with Energetic Materials. DSTO Aeronautical and Maritime Research Laboratory, 36, Australia .

Durmus, A. Gunbas, G. E., Camurlu, P. Ve Toppare, L. 2007. A neutral state green polymer with a superior transmissive light blue oxidized state. Chemical Communications, 31, 3246-3248.

Frisch, M.J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H. P., Izmaylov, N. F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J. L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery, J.A., Peralta, Jr., J. E. Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J. J., Brothers, E., Kudin, K. N., Staroverov, V. N., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J. C., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J. M., Klene, M., Knox, J. E., Cross, V., Bakken,, A., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., A. Austin, A. J., Cammi,R., Pomelli, C., Ochterski, J. W., Martin, R. L., Morokuma,K., Zakrzewski, V.G., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Dapprich, S., Daniels, A. Farkas, D., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cioslowski, J. ve D. J. Fox, 2009, “Gaussian 09 Revision D.01,” , gaussian Inc. Wallingford CT.

Griffiths, D. J. 1995. Introduction to Quantum Mechanics. Prentice Hall, Inc,394, USA.

Handokoa, L., Jin, H., Whang, D., Putri, S., Kim, J. ve Chang, D. 2019. Synthesis of quinoxaline-based polymers with multiple electron-withdrawing groups for polymer solar cells. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 73, 192-197.

Hariharan, P. C. Ve Pople, J. A. 1973. The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies. Theoretica Chimica Acta, 28(3), 213-222.

Hay, P. J. ve Wadt, W. R. 1985. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitale. The Journal of Chemical Physics, 82(1), 299-310.

He, A., Qin, Y., Dai, W. ve Luo, X. 2019. Novel D-A type dyes based on BODIPY for solution processed organic polymer solar cells. Dyes and Pigments, 162, 671-679.

Hincliffe, A. 2000. Modelling Molecular Structures. Wiley, 354, England.

Kabasakaloğlu, M. ve Çaykara, T. 2006. Kuantum Kimyasına Giriş. Bilim yayıncılık, 241, Ankara.

Kavak, E., Us, C. N., Yavuz, E., Kivrak, A. ve İçli-Özkut, M. 2015. A Camouflage Material: P- and n-Type Dopable Furan Based Low Band Gap Electrochromic Polymer and Its EDOT Based Copolymer. Electrochimica Acta, 182, 537-543.

Kayi, H. 2014. A computational study on 4,7-di(furan-2-yl)benzo[c][1,2,5] thiadiazole monomer and its oligomers. Journal of Molecular Modeling, 20(6), 1-7.

Kayi, H. ve Elkamel, A. 2015. A theoretical investigation of 4,7-di(furan-2-yl)benzo[c][1,2,5]selenadiazole-based donor-acceptor type conjugated polymer. Computational and Theoretical Chemistry, 1054, 38-45.

Kayi, H. ve Kaya, B. 2017. Design of novel tellurium and selenium containing semiconducting polymers using quantum mechanical tools. Computational and Theoretical Chemistry, 1099, 45-54.

Kayi, H. ve Ozkilinc, O. 2019. Effect of chalcogen atoms on the electronic band gaps of donor-acceptor-donor type semiconducting polymers: a systematic DFT investigation. Journal of Molecular Modeling, 25(6).

Kitamura, C., Tanaka, S. Ve Yamashita, Y. 1996. Design of narrow-bandgap polymers. Syntheses and properties of monomers and polymers containing aromatic-donor and o-quinoid-acceptor units. Chemistry of Materials, 8(2), 570-578.

Krishnakumar, V., Xavier, R.J. ve Chithambarathanu, T. 2005. Density functional theory study of vibrational spectra, and assignment of fundamental vibrational modes of succinimide and N-bromosuccinimide. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 62(4-5), 931-939.

Leach, A.R. 2001. Molecular Modelling Prenciples and Applications. Pearson Education Limited, 773, England.

Lee, C., Yang, W. Ve Parr, R. G. 1988. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. Physical Review B, 37(2), 785-789.

Lee, Y., Russel, T. P. ve Jo, W. 2010. Synthesis and photovoltaic properties of low-bandgap alternating copolymers consisting of 3-hexylthiophene and [1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]quinoxaline derivatives. Organic Electronics: physics, materials, applications, 11(5), 846-853.

Levine, I.N. 2014. Quantum Chemistry, Pearson Education, 700, Boston.

Lewards, E. G. 2011. Computational Chemistry: Introduction to the Theory and

Applications of Molecular and Quantum Mechanics. Springer, 664, New York.

Li, H., Tam, T. L., Lam, Y. M., Mhaisalkar, S. G. ve Grimsdale, A. C. 2011. Synthesis of Low Band Gap [1,2,5]-Thiadiazolo[3,4-g]quinoxaline and Pyrazino[2,3-g]quinoxaline Derivatives by Selective Reduction of Benzo[1,2-c;4,5-c′]bis[1,2,5]thiadiazole. Organic Letters, 13(1), 46-49.

Lowe, J. P. 1993. Quantum Chemistry. Academic Press, 711, USA.

Lowe, J. P. ve Peterson, K. A. 2006. Quantum Chemistry. Elsevier Academic Press, 703, USA.

Miertus, S., Scrocco, E. Ve Tomasi, J. 1981. Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilizaion of AB initio molecular potentials for the prevision of solvent effects. Chemical Physics, 55(1), 117-129.

Miertus, S. Ve Tomasi, J. 1982. Approximate evaluations of the electrostatic free energy and internal energy changes in solution processes. Chemical Physics, 65(2), 239-245.

Pascual-ahuir, J. L., Silla, E. ve Tunon, I. 1994. An improved description of molecular surfaces. III. A new algorithm for the computation of a solvent-excluding surface. Journal of Computational Chemistry, 15(10), 1127-1138.

Sarıkaya, Y. 2011. Fizikokimya, Gazi Kitabevi,1151, Ankara.

Sholl, D.S. ve Steckel J.A. 2012. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi. Nobel yayın, 238, Ankara.

Sperling, L. H. 2006. Introduction To Physical Polymer Science, A John Wıley & Sons, Inc. Publıcatıon, 866, Kanada.

Su, Y. W., Lin, Y. C., Wei, K. H. 2017. Evolving molecular architectures of donor–acceptor conjugated polymers for photovoltaic applications: from one-dimensional to branched to two-dimensional structures. Journal of Materials Chemistry A, 46 24051–24075.

Thakkar, A. 2014, Quantum Chemistry. Morgan and Claypool Publishers, 122, Kanada.

Yang, C., Jin, Y. K., Cho, S., Lee, J. K., Heeger, A. J. ve Wudl, F. 2008. Functionalized Methanofullerenes Used as n-Type Materials in Bulk-Heterojunction Polymer Solar Cells and in Field-Effect Transistors. Journal of the American Chemical Society, 130(20), 6444-6450.

Young, D. C. 2001. COMPUTATIONAL CHEMISTRY: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems. Wiley, 370, New York.

Wang, M., Hu, X., Liu, P., Li, W., Gong, X., Huang, F. ve Cao, Y. 2011. Donor-acceptor conjugated polymer based on naphtho[1,2- c:5,6- c]bis[1,2,5]thiadiazole for high-

performance polymer solar cells. Journal of the American Chemical Society, 133(25), 9638-9641.

Zhao, B., Wu, H., Liu, S., Luo, G., Wang, W., Guo, Z., Wei, W., Gao, C. ve An, Z. 2017, Efficient alternating polymer based on benzodithiophene and di-fluorinated quinoxaline derivatives for bulk heterojunction photovoltaic cells. Polymer, 116, 35-42.

EKLER

EK 1 B3LYP/LANL2DZ seviyesi hesaplamalarıyla, tüm sistemlere ait konformasyonel analizler sonucu elde edilmiş en düşük enerjili yapılar

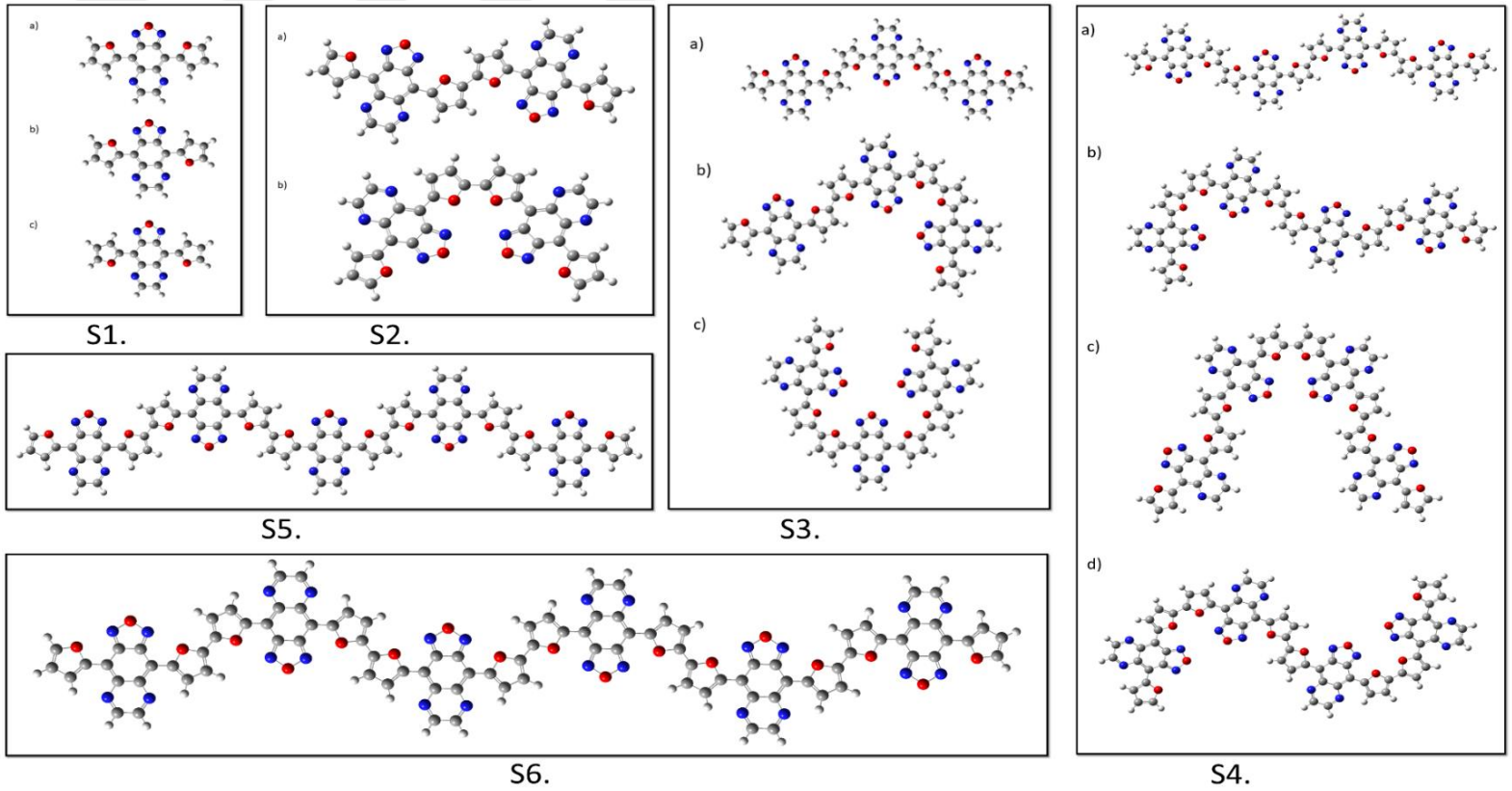
EK 2 Polimerlerin E_g hesabında kullanılan doğrusal yerleştirme ve ekstrapolasyon grafikleri

EK 3 Polimer sistemlerinin monomer ve hekzamerleri için izole ve asetonitril çözücüsü varlığında PCM modeli uygulanarak TD-B3LYP/LANL2DZ ve TD-LC-BLYP/LANL2DZ seviyelerinde hesaplanan UV-Vis spektrumları ve absorpsiyon dalga boyları

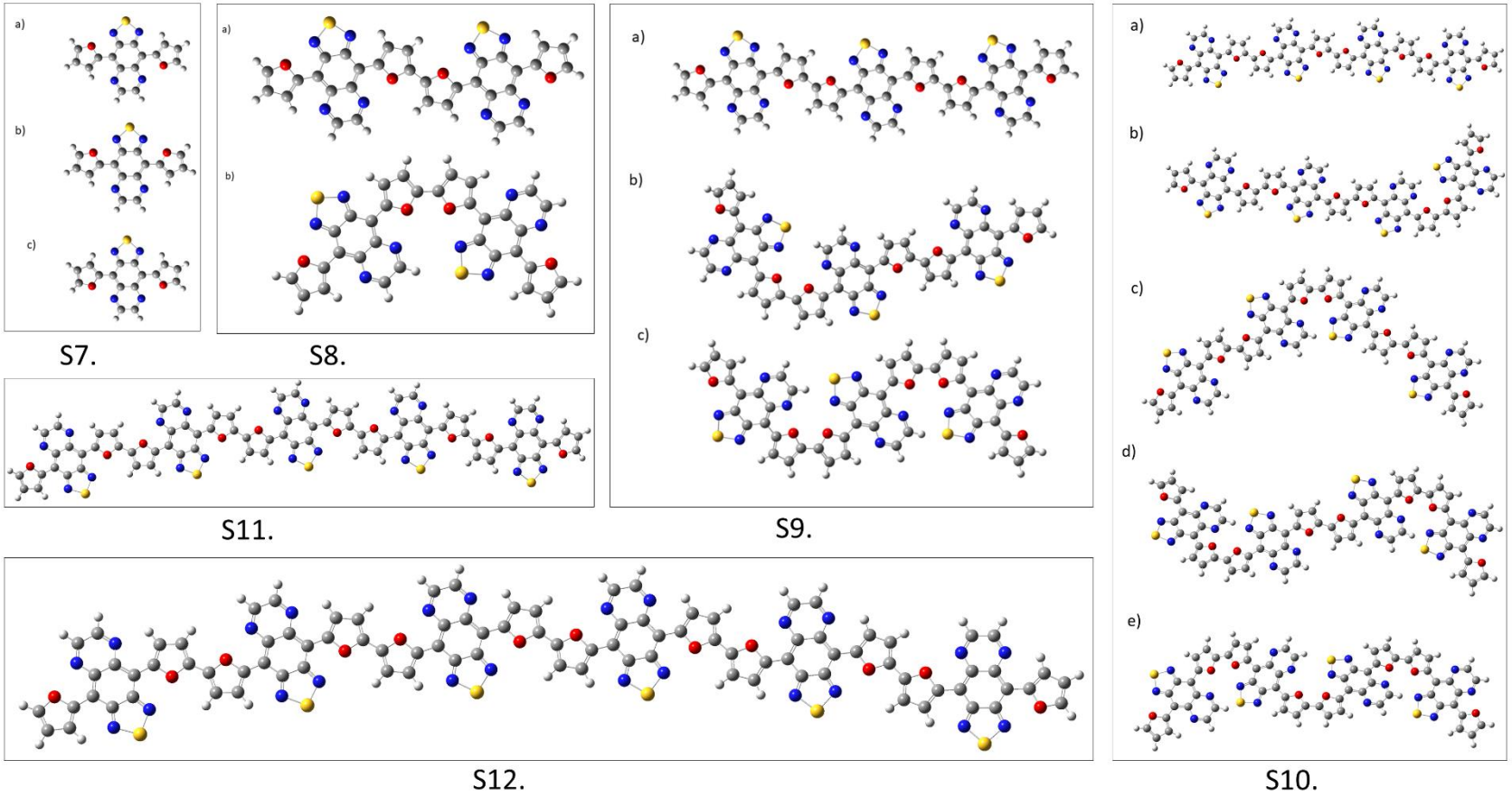
EK 4 En düşük enerjili monomer ile arasında 4 kJ/mol'den daha az relatif enerji farkı olan monomerlerden üretilen oligomerlerin B3LYP/LANL2DZ hesaplama seviyesinden elde edilen en düşük enerjili yapıları

EK 5 En düşük enerjili monomer ile arasında 4 kJ/mol'den daha az fark olan diğer monomerlerden üretilen oligomer ve polimerlerin B3LYP/LANL2DZ hesaplama seviyesinde, E_g hesabında kullanılan doğrusal yerleştirme ve ekstrapolasyon grafikleri

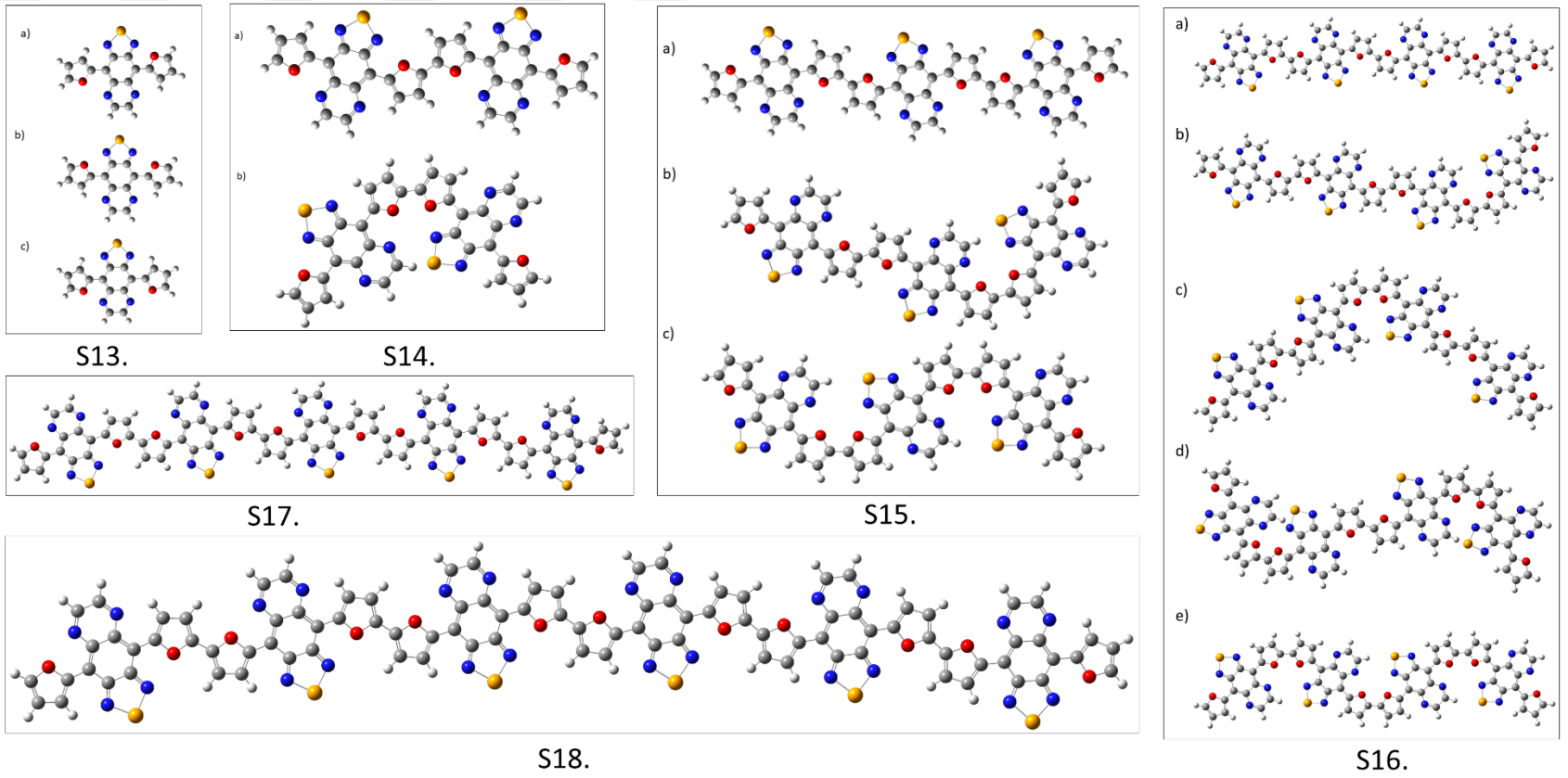
EK 1 B3LYP/LANL2DZ seviyesi hesaplamalarıyla, tüm sistemlere ait konformasyonel analizler sonucu elde edilmiş en düşük enerjili yapılar



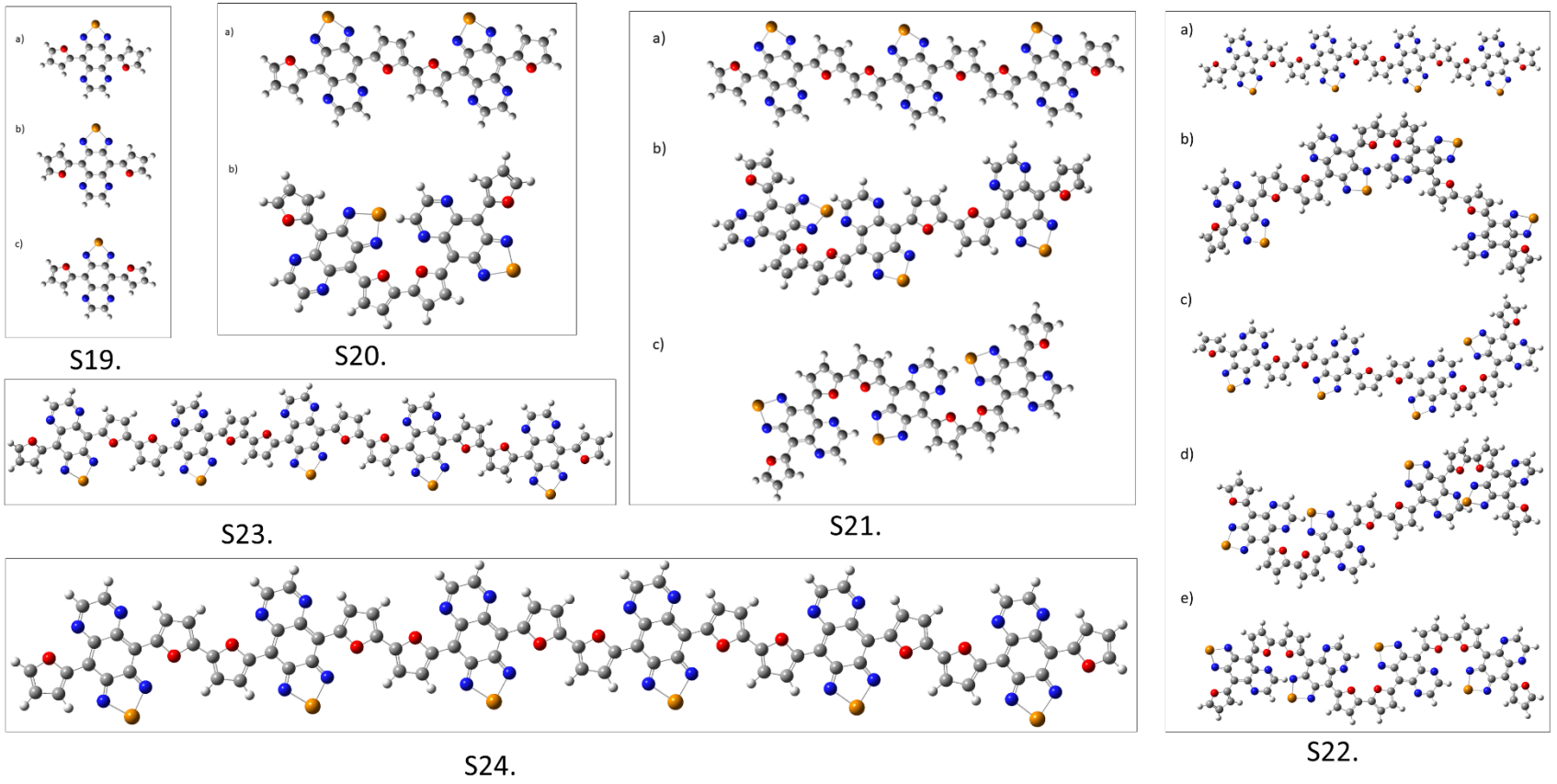
B3LYP/ LANL2DZ seviyesi optimizasyon hesaplamasından elde edilen OOO (di(furan) benzo[c][1,2,5]kzadiazolokinoksalin) monomer (S1), dimer (S2), trimer (S3), tetramer (S4), pentamer (S5) ve hekzamer (S6) birimlerinin minimum enerji konformasyon yapısı.



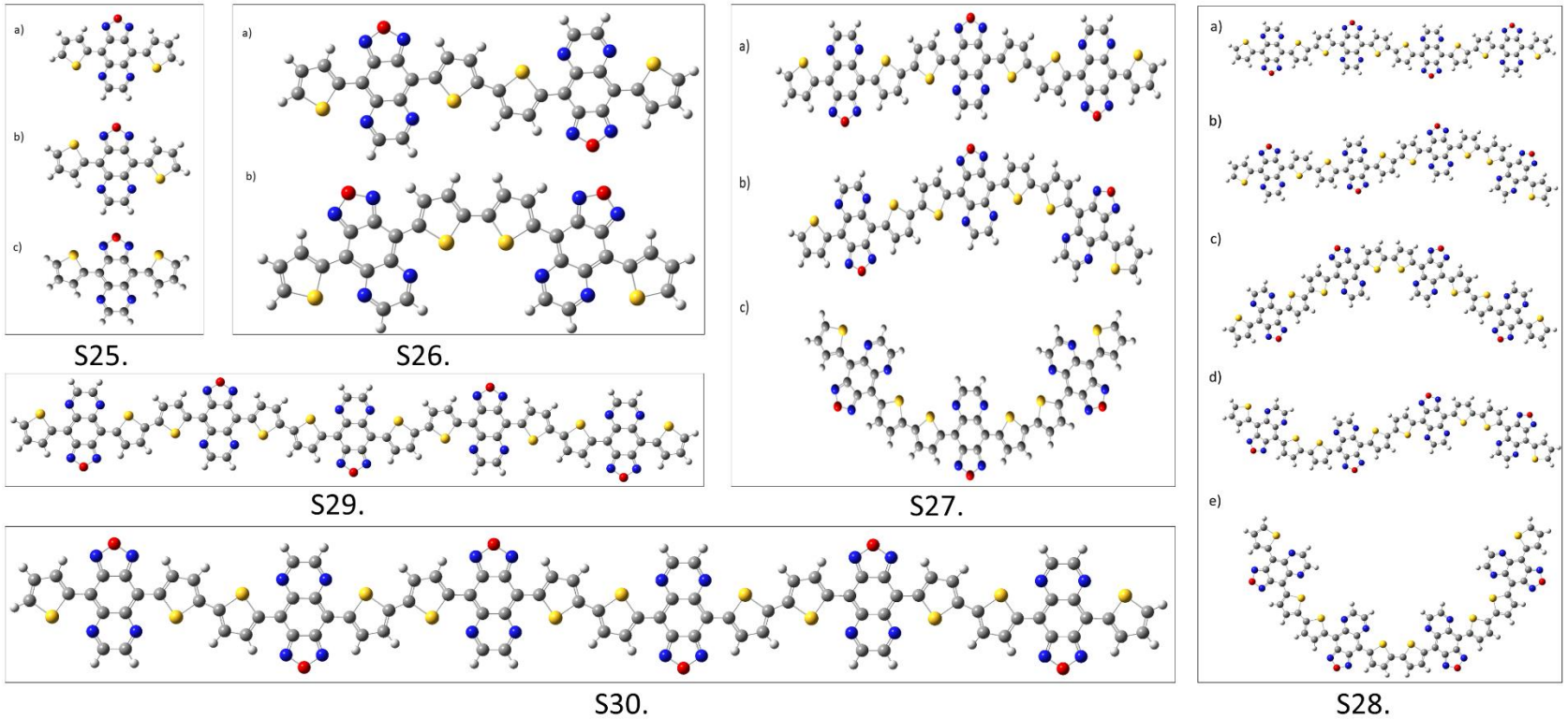
B3LYP/ LANL2DZ seviyesi optimizasyon hesaplamasından elde edilen OSO (di(furan) benzo[c][1,2,5]tiyadiazolokinoksalin) monomer (S7), dimer (S8), trimer (S9), tetramer (S10), pentamer(S11) ve hekzamer (S12) birimlerinin minimum enerji konformasyon yapısı.



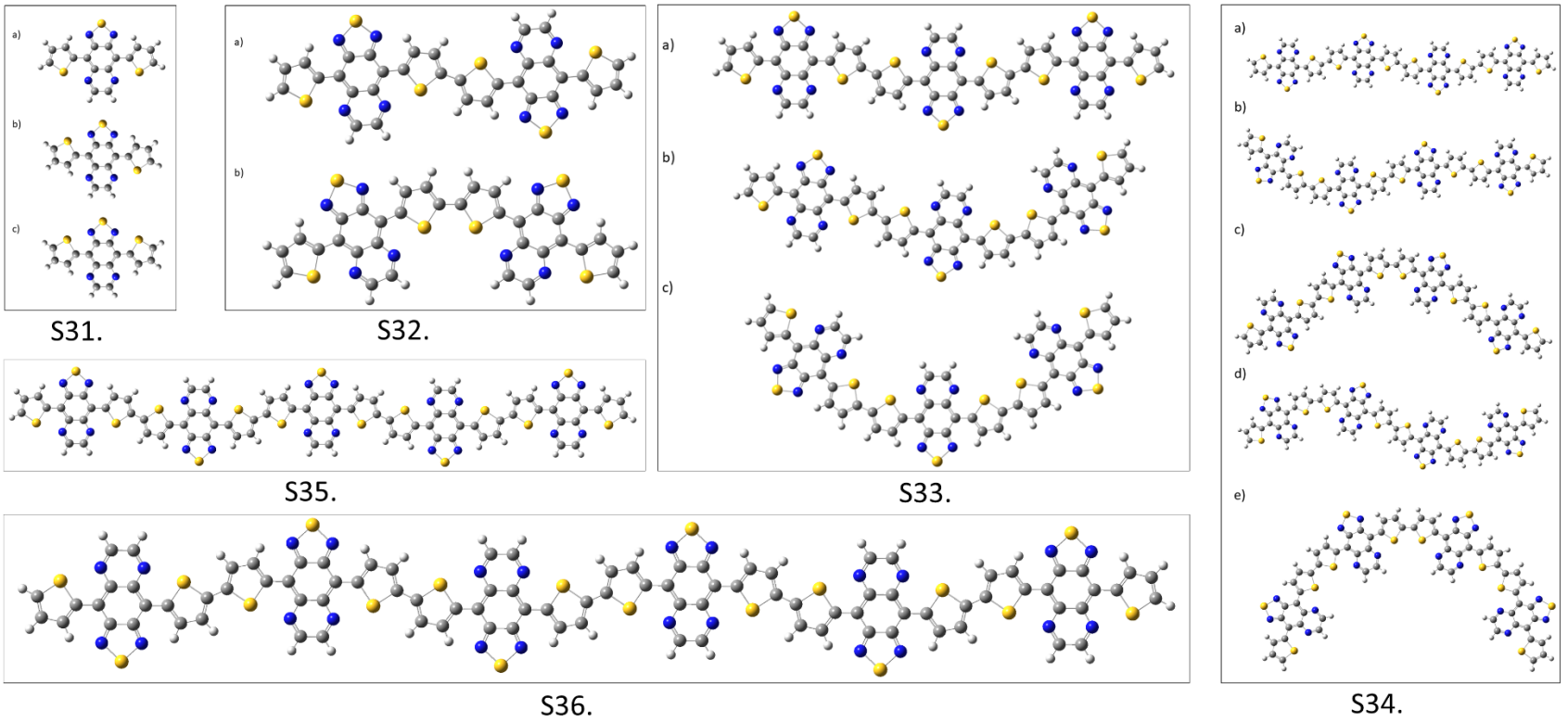
B3LYP/ LANL2DZ seviyesi optimizasyon hesaplamasından elde edilen OSeO (di(furan) benzo[c][1,2,5]selenadiazolokinoksalin) monomer (S13), dimer (S14), trimer (S15), tetramer (S16), pentamer (S17) ve hekzamer (S18) birimlerinin minimum enerji konformasyon yapısı.



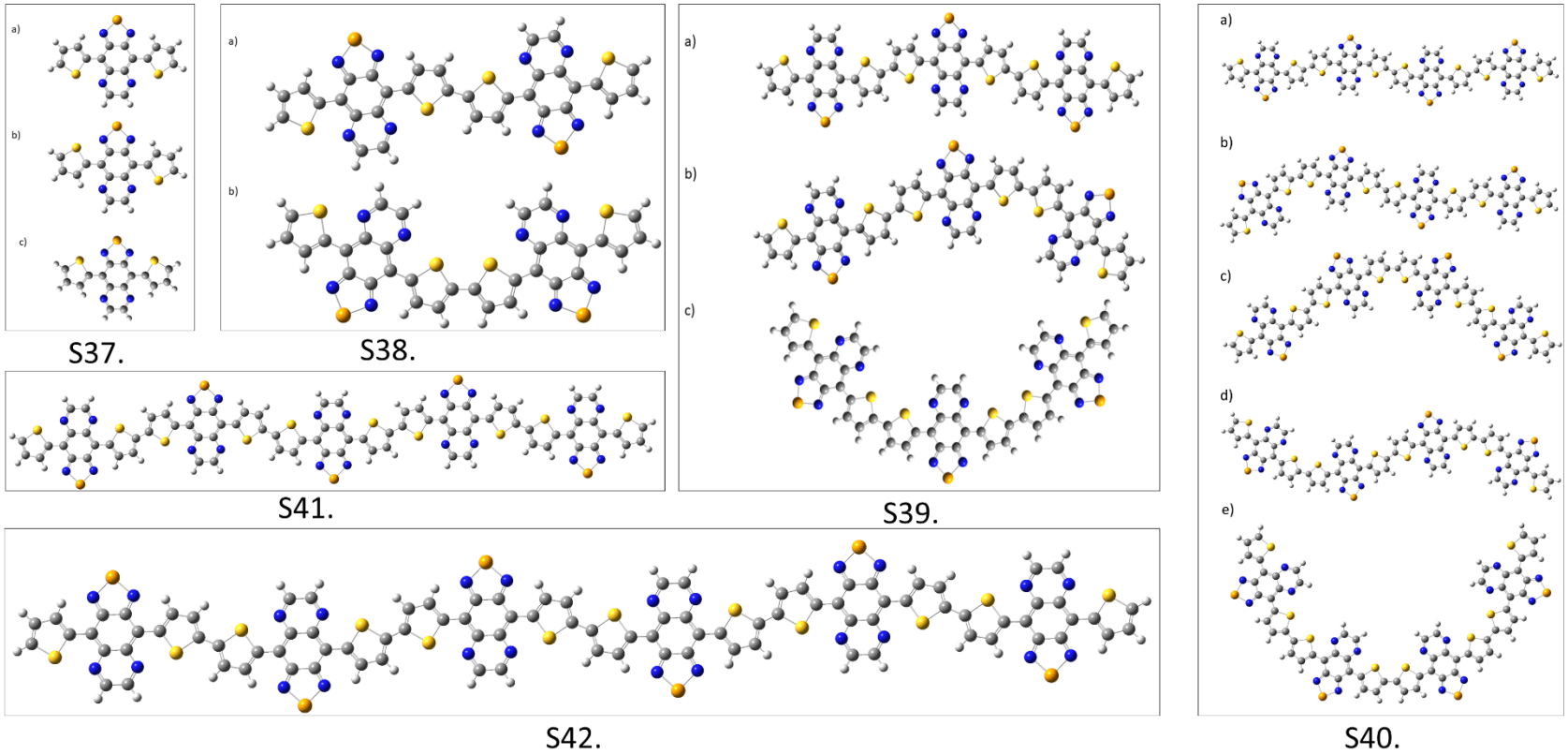
B3LYP/LANL2DZ seviyesi optimizasyon hesaplamasından elde edilen OTeO (di(furan) benzo[c][1,2,5]telluradiazolokinoksalin) monomer (S19), dimer (S20), trimer (S21), tetramer (S22), pentamer (S23) ve hekzamer (S24) birimlerinin minimum enerji konformasyon yapısı.



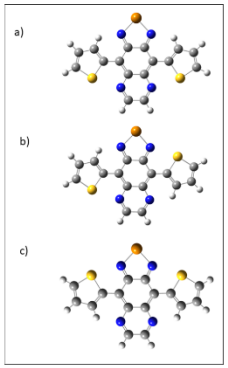
B3LYP/LANL2DZ seviyesi optimizasyon hesaplamasından elde edilen SOS (di(tiyofen) benzo[c][1,2,5]okzadiazolokinoksalin monomer (S25), dimer (S26), trimer (S27), tetramer (S28), pentamer (S29) ve hekzamer (S30) birimlerinin minimum enerji konformasyon yapısı.



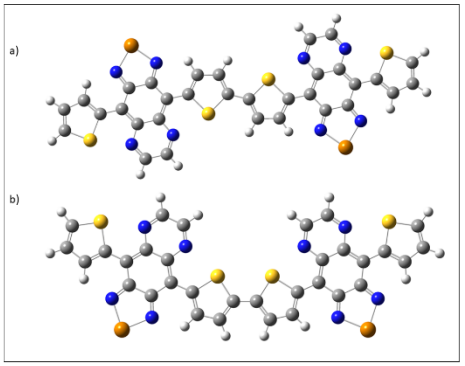
B3LYP/ LANL2DZ seviyesi optimizasyon hesaplamasından elde edilen SSS (di(tiyofen) benzo[c][1,2,5]tiyadiazolokinoksalin) monomer (S31), dimer (S32), trimer (S33), tetramer (S34), pentamer (S35) ve hekzamer (S36) birimlerinin minimum enerji konformasyon yapısı.



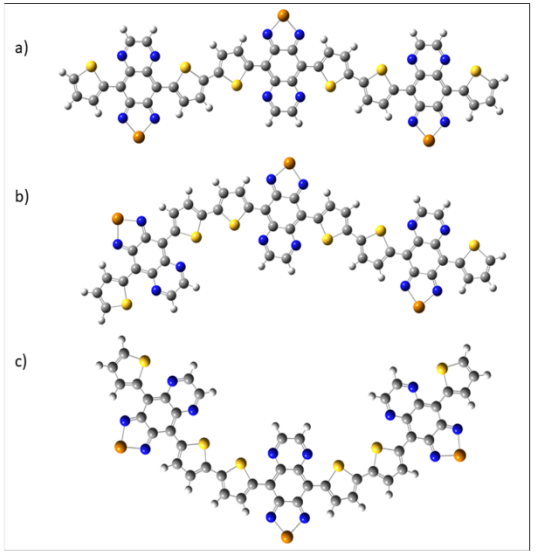
B3LYP/ LANL2DZ seviyesi optimizasyon hesaplamasından elde edilen SSeS (di(tiyofen) benzo[c][1,2,5]selenadiazolokinoksalin) monomer (S37), dimer (S38), trimer (S39), tetramer (S40), pentamer (S41) ve hekzamer (S42) birimlerinin minimum enerji konformasyon yapısı.



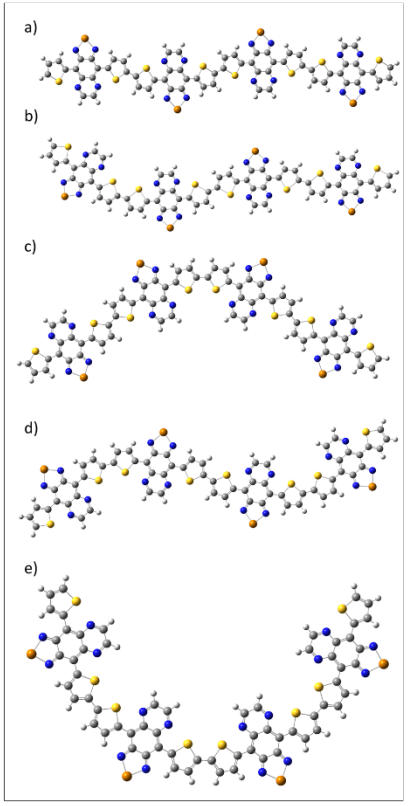
S43.



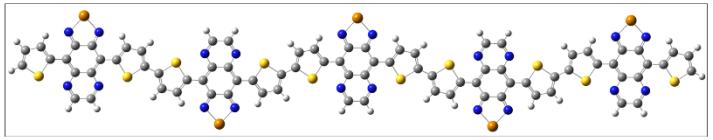
S44.



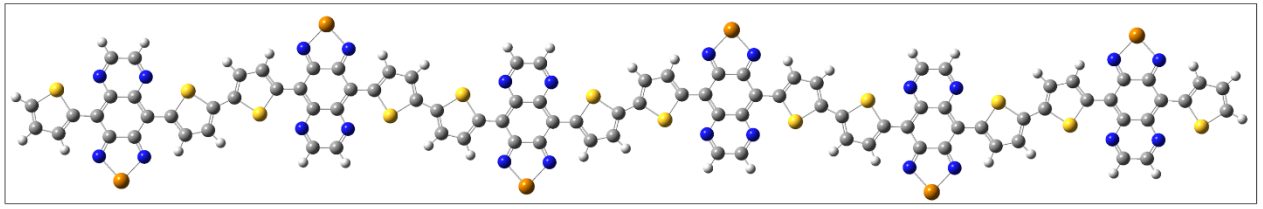
S45.



S46.

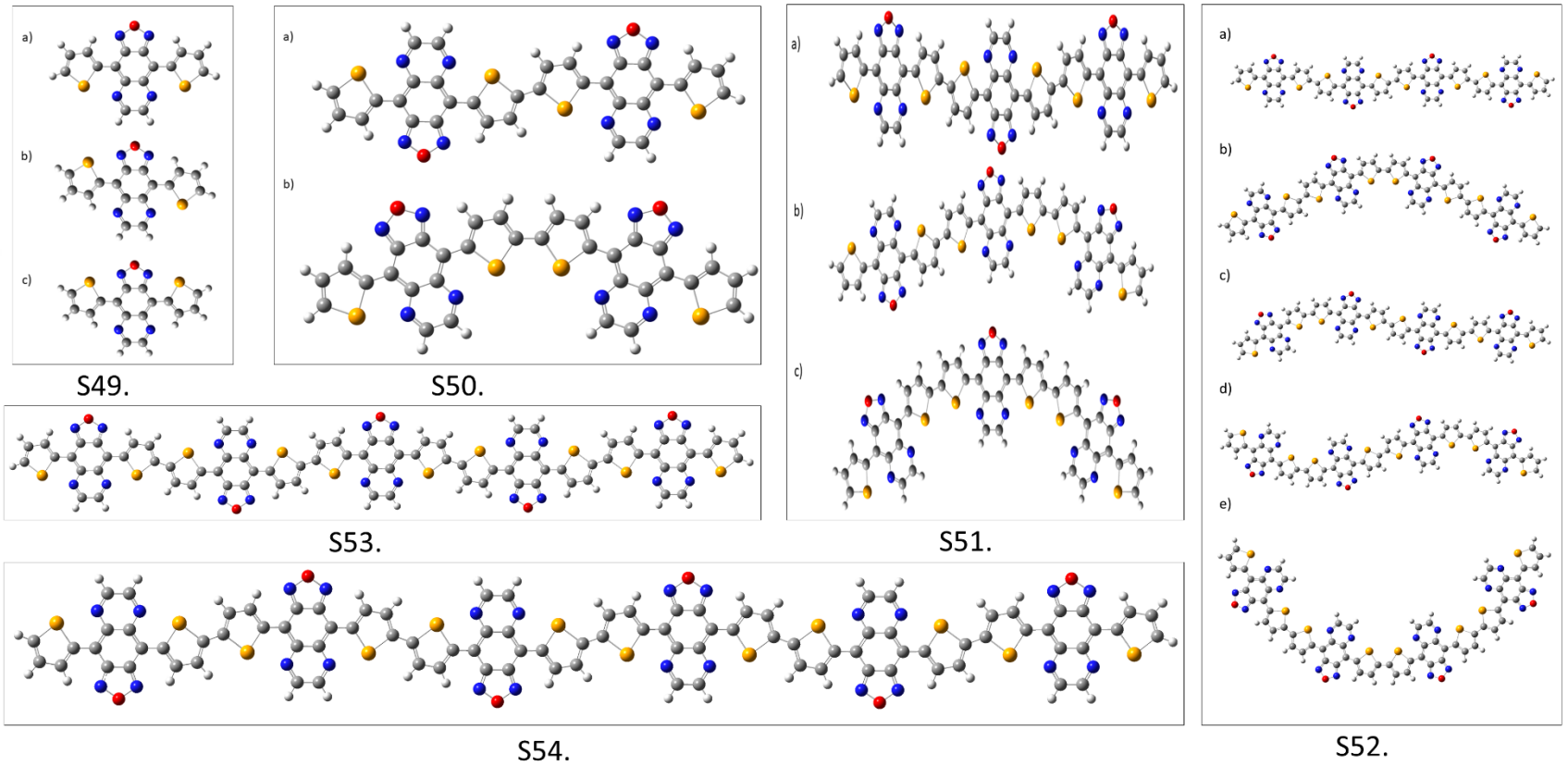


S47.

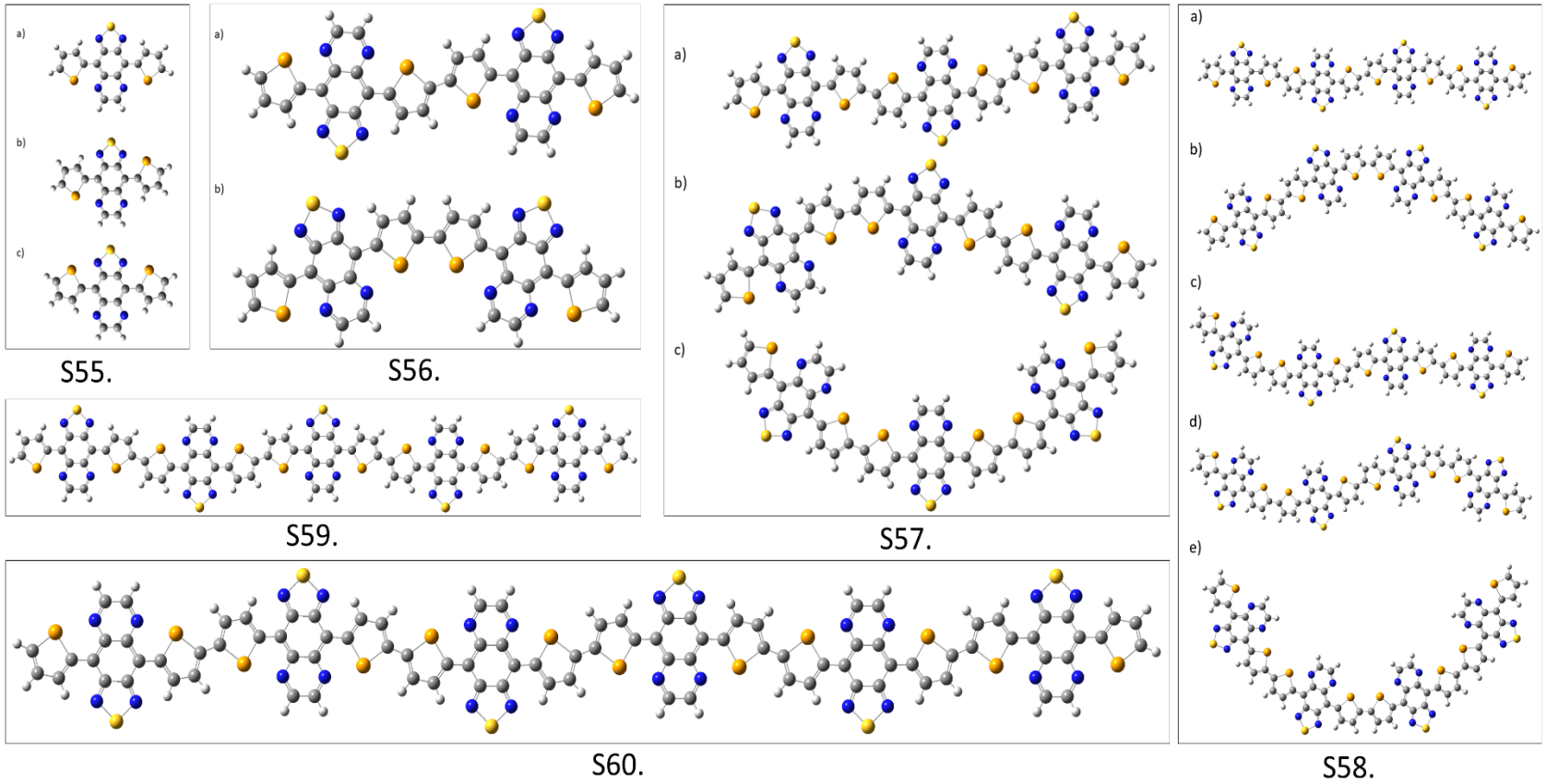


S48.

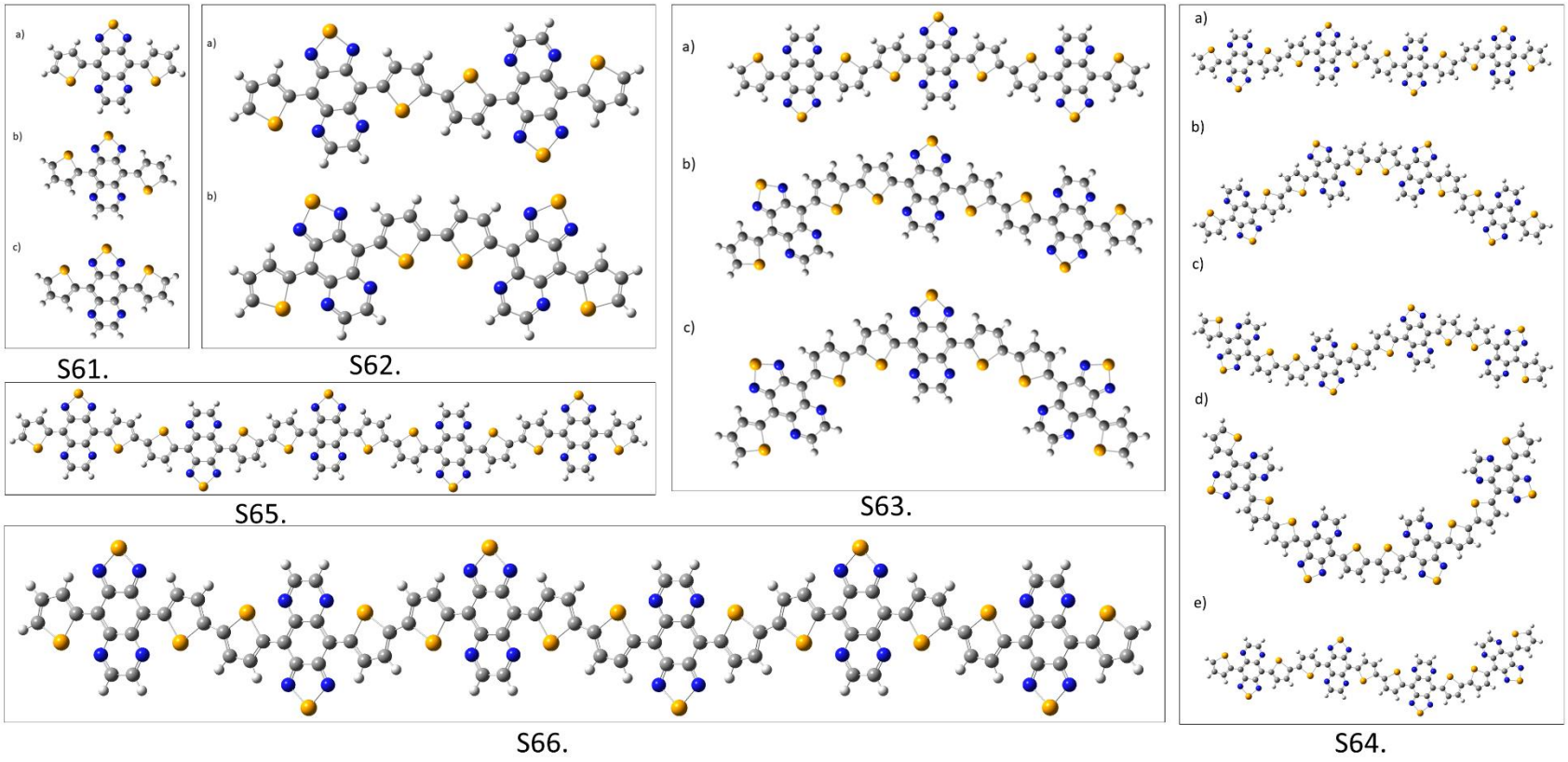
B3LYP/ LANL2DZ seviyesi optimizasyon hesaplamasından elde edilen STeS (di(tiyofen) benzo[c][1,2,5]telluradiazolokinoksalin) monomer (S43), dimer (S44), trimer (S45), tetramer (S46), pentamer (S47) ve hekzamer (S48) birimlerinin minimum enerji konformasyon yapısı.



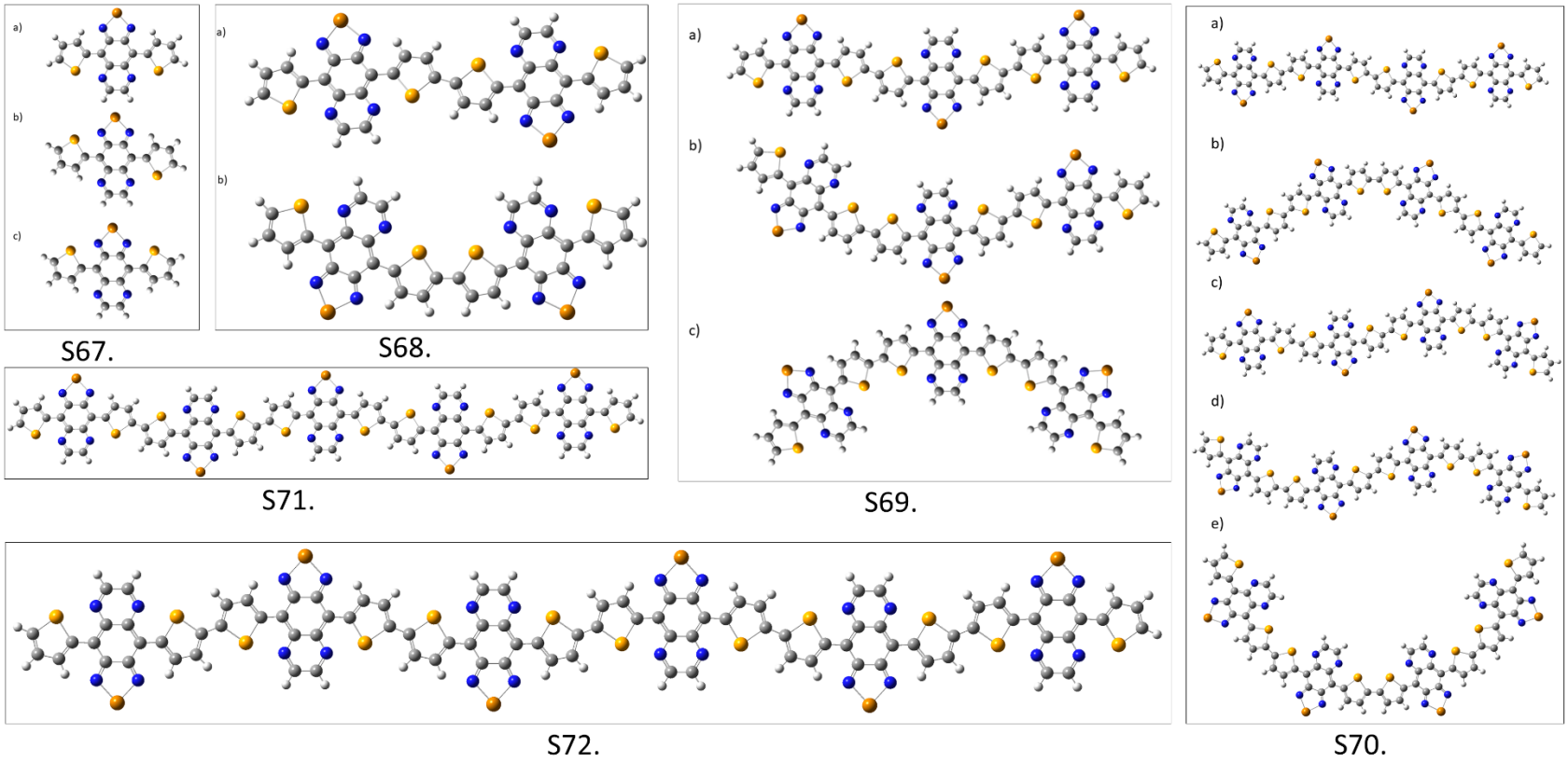
B3LYP/ LANL2DZ seviyesi optimizasyon hesaplamasından elde edilen SeOSe (di(selenofen) benzo[c][1,2,5]okzadiazolokinoksalin) monomer (S49), dimer (S50), trimer (S51), tetramer (S52), pentamer (S53) ve hekzamer (S54) birimlerinin minimum enerji konformasyon yapısı.



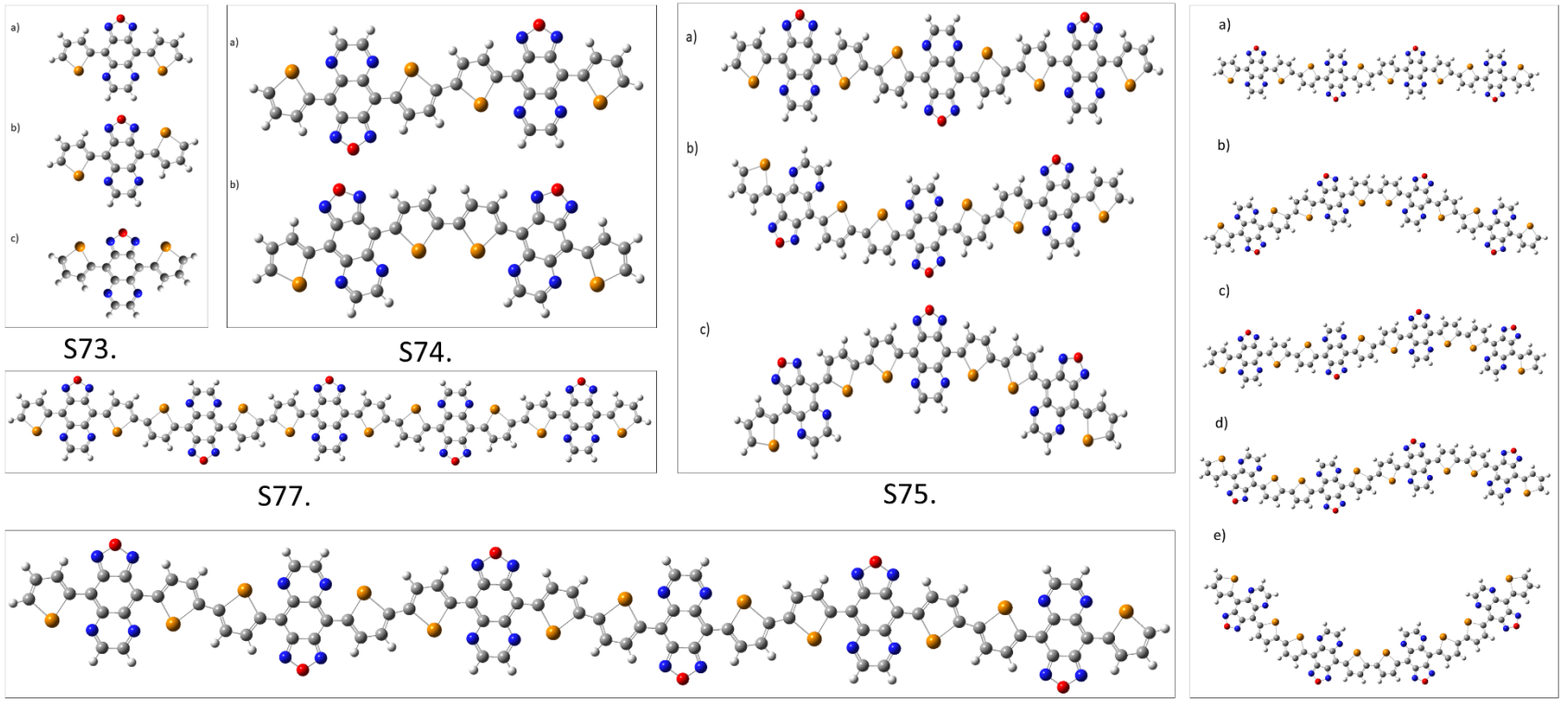
B3LYP/ LANL2DZ seviyesi optimizasyon hesaplamasından elde edilen SeSSe (di(selenofen) benzo[c][1,2,5]tiyadiazolokinoksalin) monomer (S55), dimer (S56), trimer (S57), tetramer (S58), pentamer (S59) ve hekzamer (S60) birimlerinin minimum enerji konformasyon yapısı.



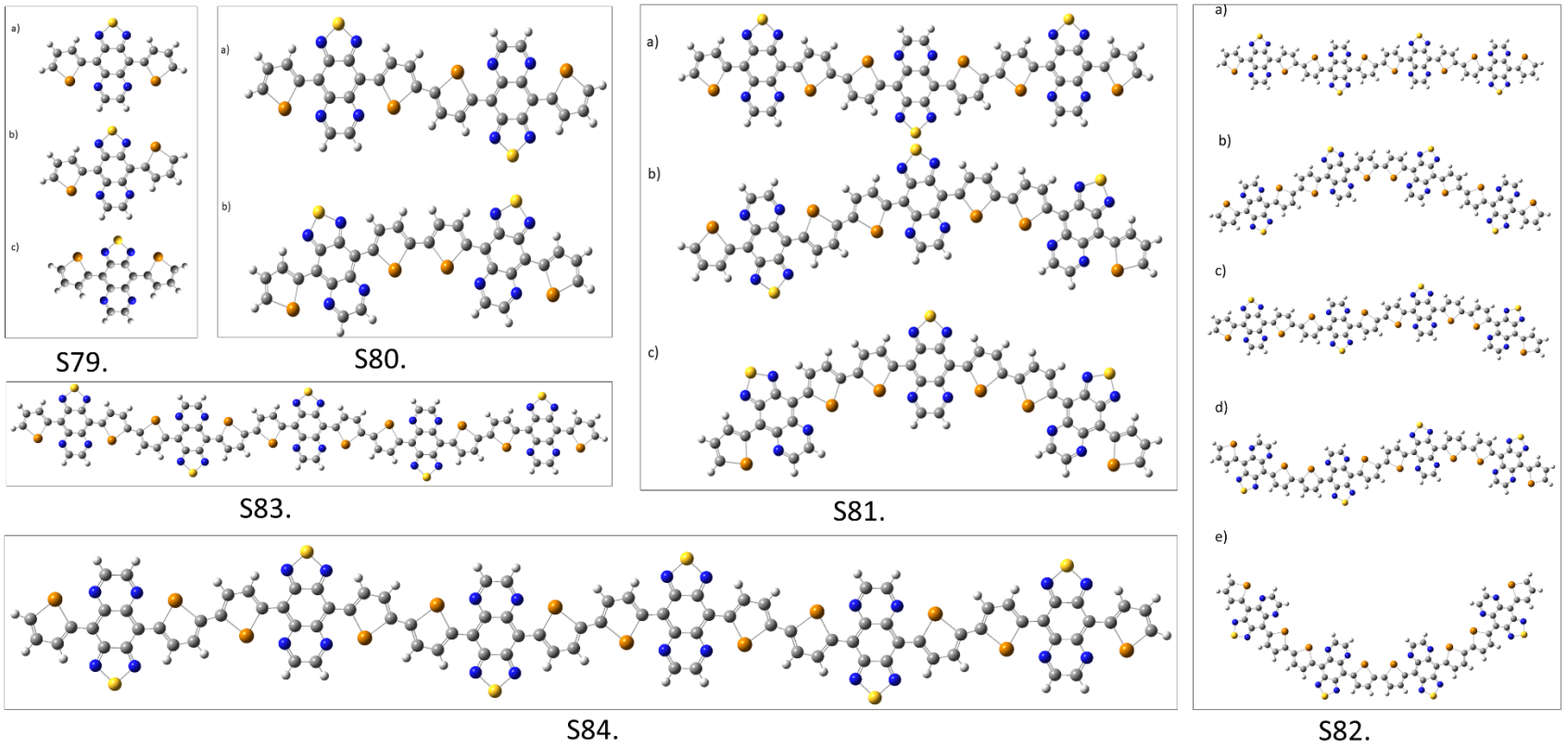
B3LYP/ LANL2DZ seviyesi optimizasyon hesaplamasından elde edilen SeSeSe (di(selenofen) benzo[c][1,2,5]selenadiazolokinoksalin) monomer (S61), dimer (S62), trimer (S63), tetramer (S64), pentamer (S65) ve hekzamer (S66) birimlerinin minimum enerji konformasyon yapısı.



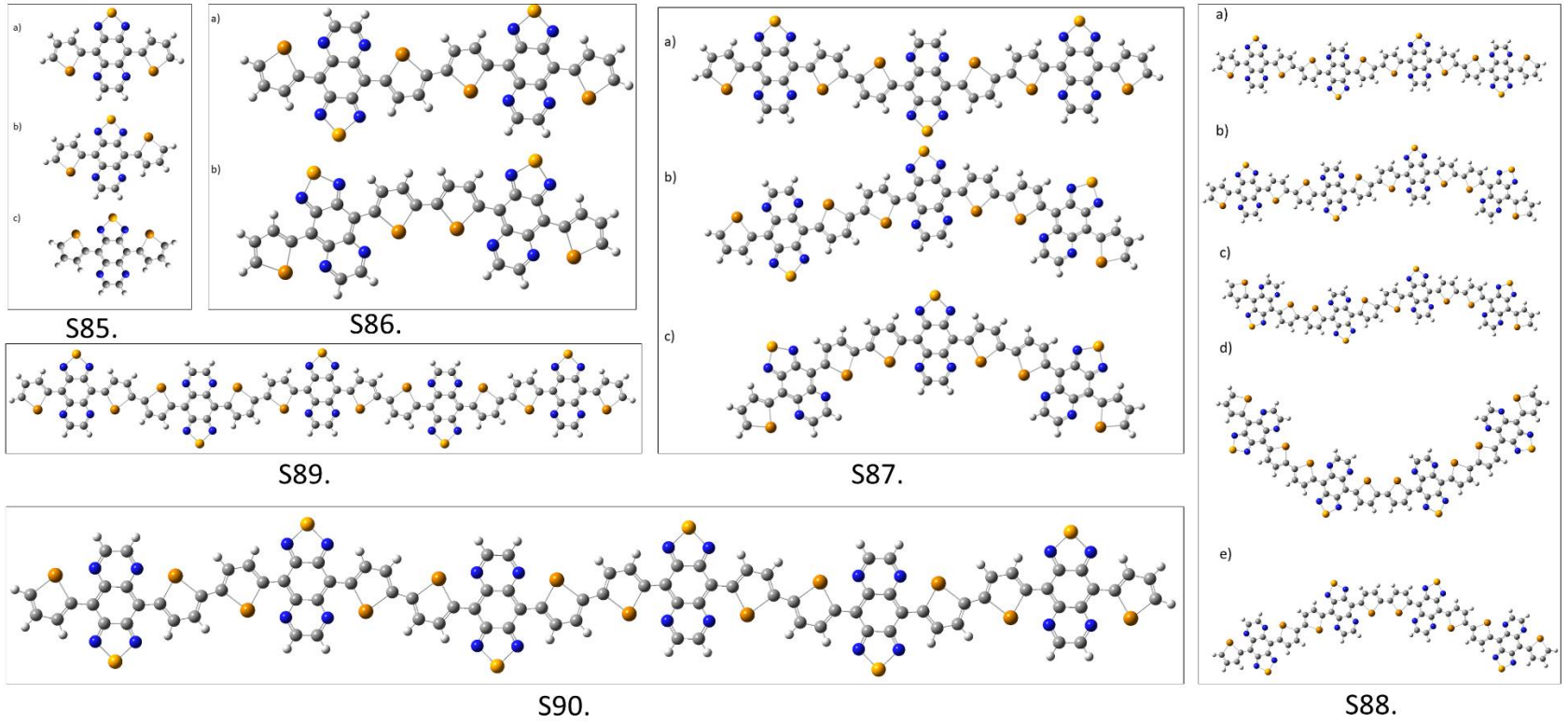
B3LYP/ LANL2DZ seviyesi optimizasyon hesaplamasından elde edilen SeTeSe (di(selenofen) benzo[c][1,2,5]telluradiazolokinoksalin) monomer (S67), dimer (S68), trimer (S69), tetramer (S70), pentamer (S71) ve hekzamer (S72) birimlerinin minimum enerji konformasyon yapısı.



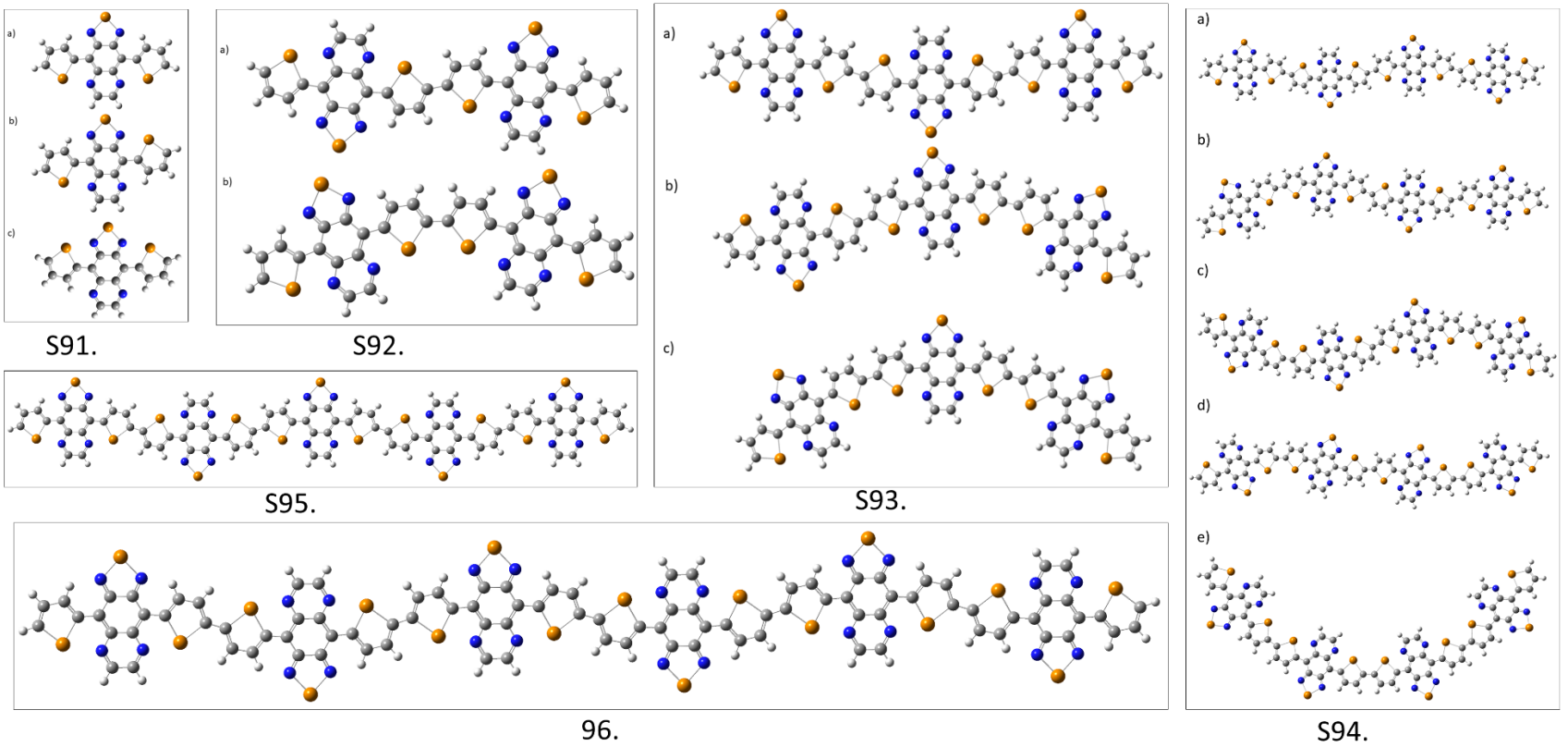
B3LYP/ LANL2DZ seviyesi optimizasyon hesaplamasından elde edilen TeOTe (di(tellurofen) benzo[c][1,2,5]okzadiazolokinoksalin) monomer (S73), dimer (S74), trimer (S75), tetramer (S76), pentamer (S77) ve hekzamer (S78) birimlerinin minimum enerji konformasyon yapısı.



B3LYP/LANL2DZ seviyesi optimizasyon hesaplamasından elde edilen TeSTe (di(tellurofen) benzo[c][1,2,5]tiyadiazolokinoksalin) monomer (S79), dimer (S80), trimer (S81), tetramer (S82), pentamer (S83) ve hekzamer (S84) birimlerinin minimum enerji konformasyon yapısı.

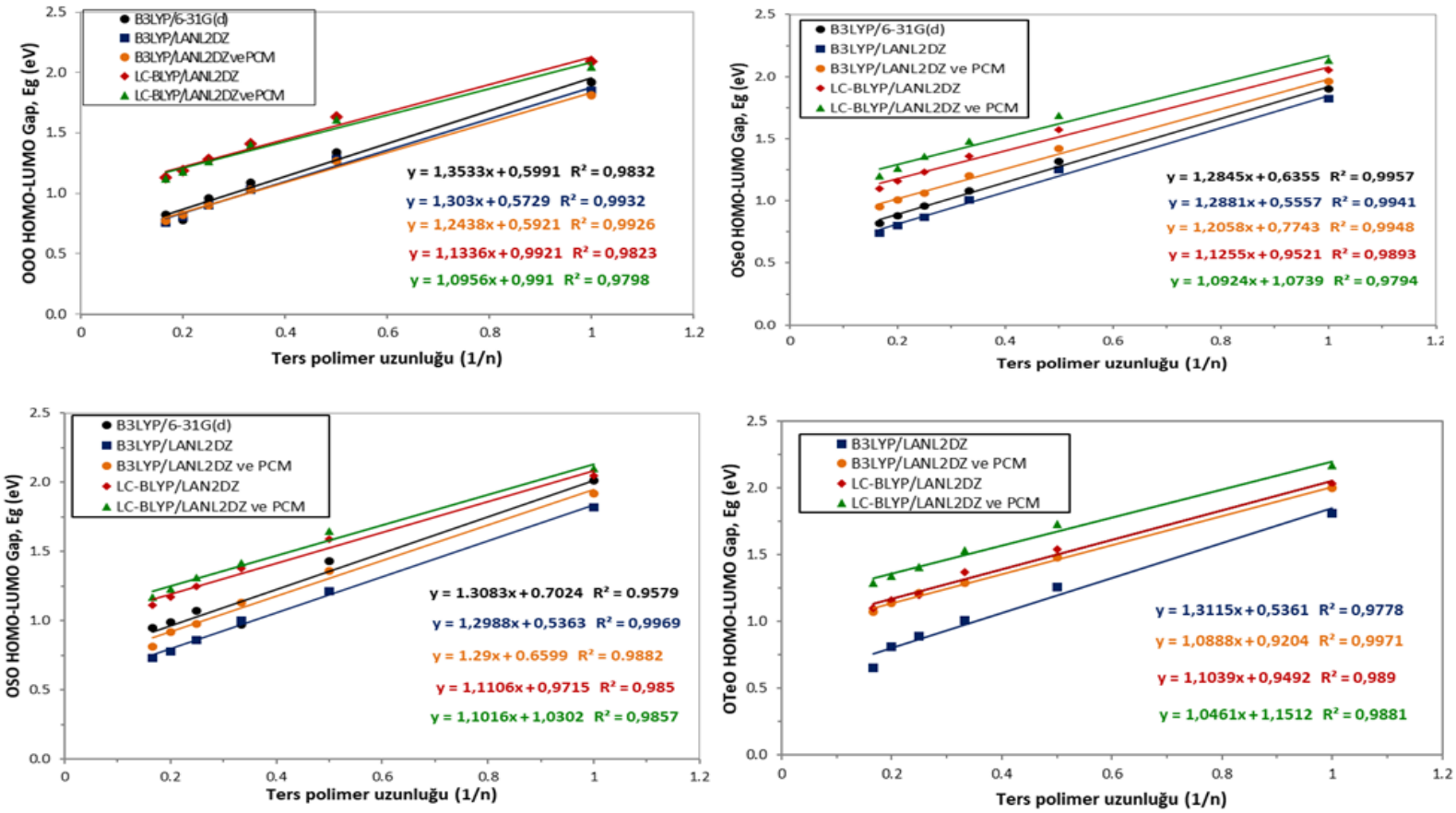


B3LYP/ LANL2DZ seviyesi optimizasyon hesaplamasından elde edilen TeSeTe (di(tellurofen) benzo[c][1,2,5]selenadiazolokinoksalin) monomer (S85), dimer (S86), trimer (S87), tetramer (S88), pentamer (S89) ve hekzamer (S90) birimlerinin minimum enerji konformasyon yapısı.

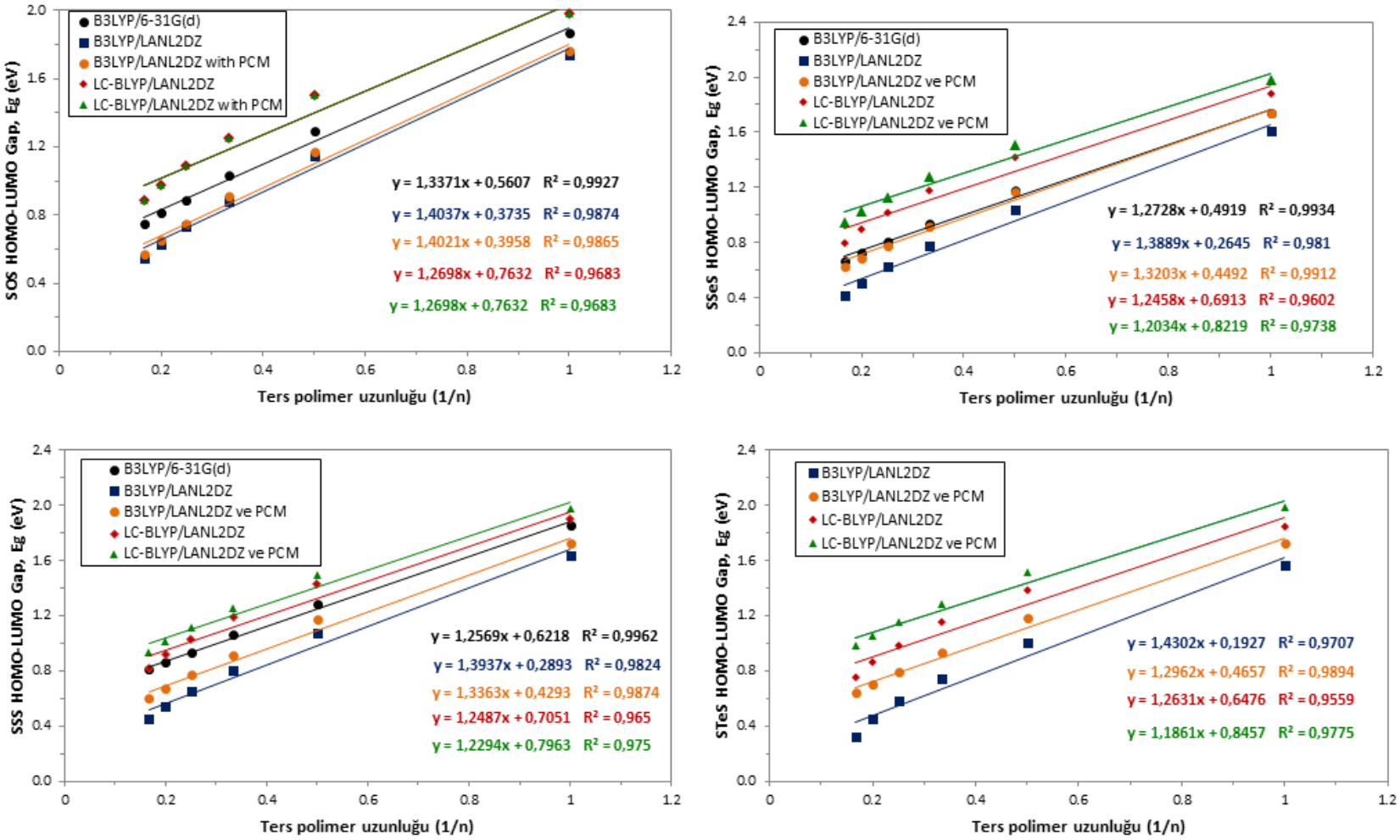


B3LYP/ LANL2DZ seviyesi optimizasyon hesaplamasından elde edilen TeTeTe (di(tellurofen) benzo[c][1,2,5]telluradiazolokinoksalin) monomer (S91), dimer (S92), trimer (S93), tetramer (S94), pentamer (S95) ve hekzamer (S96) birimlerinin minimum enerji konformasyon yapısı.

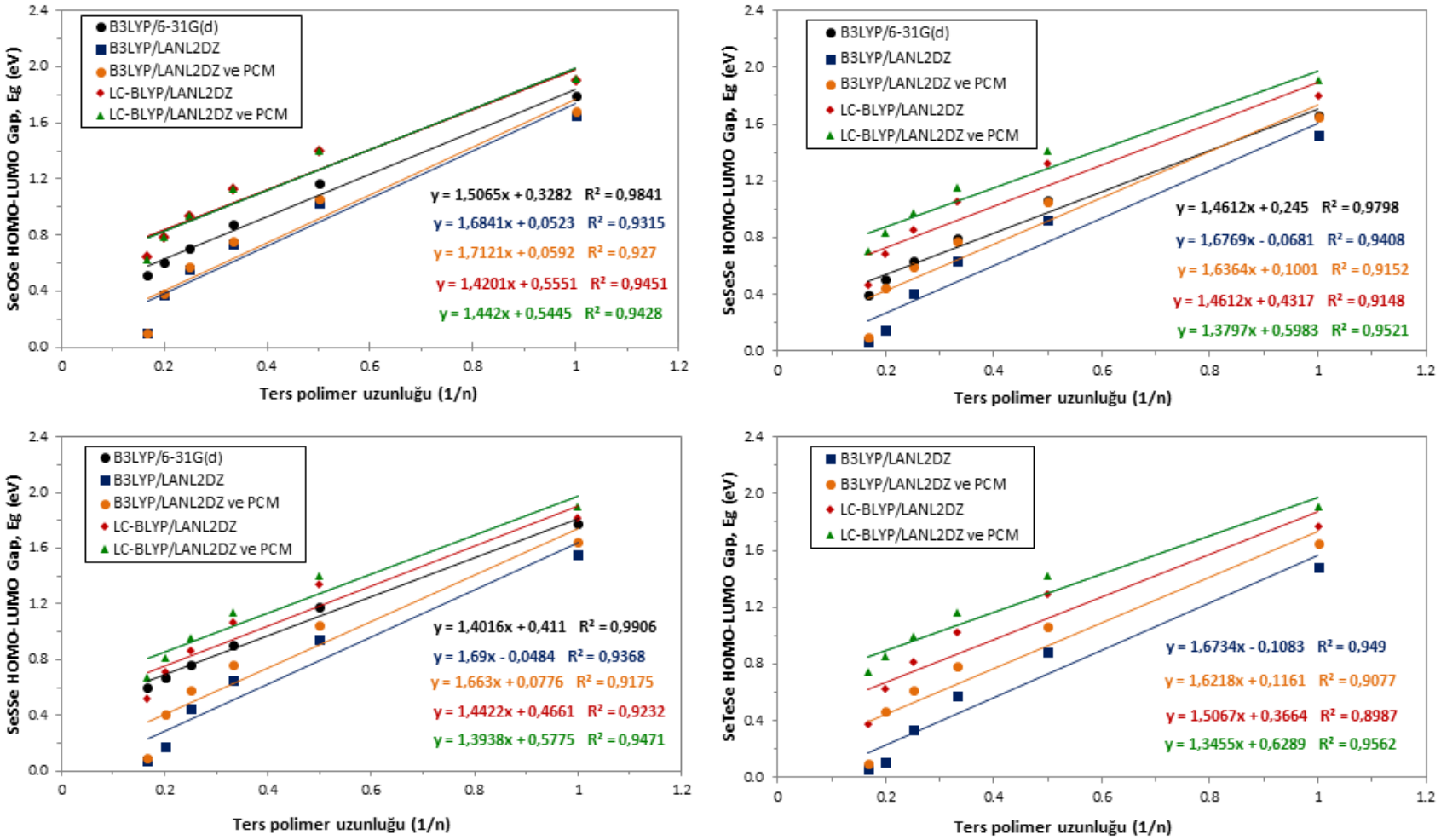
EK 2 Polimerlerin E_g hesabında kullanılan doğrusal yerleştirme ve ekstrapolasyon grafikleri.



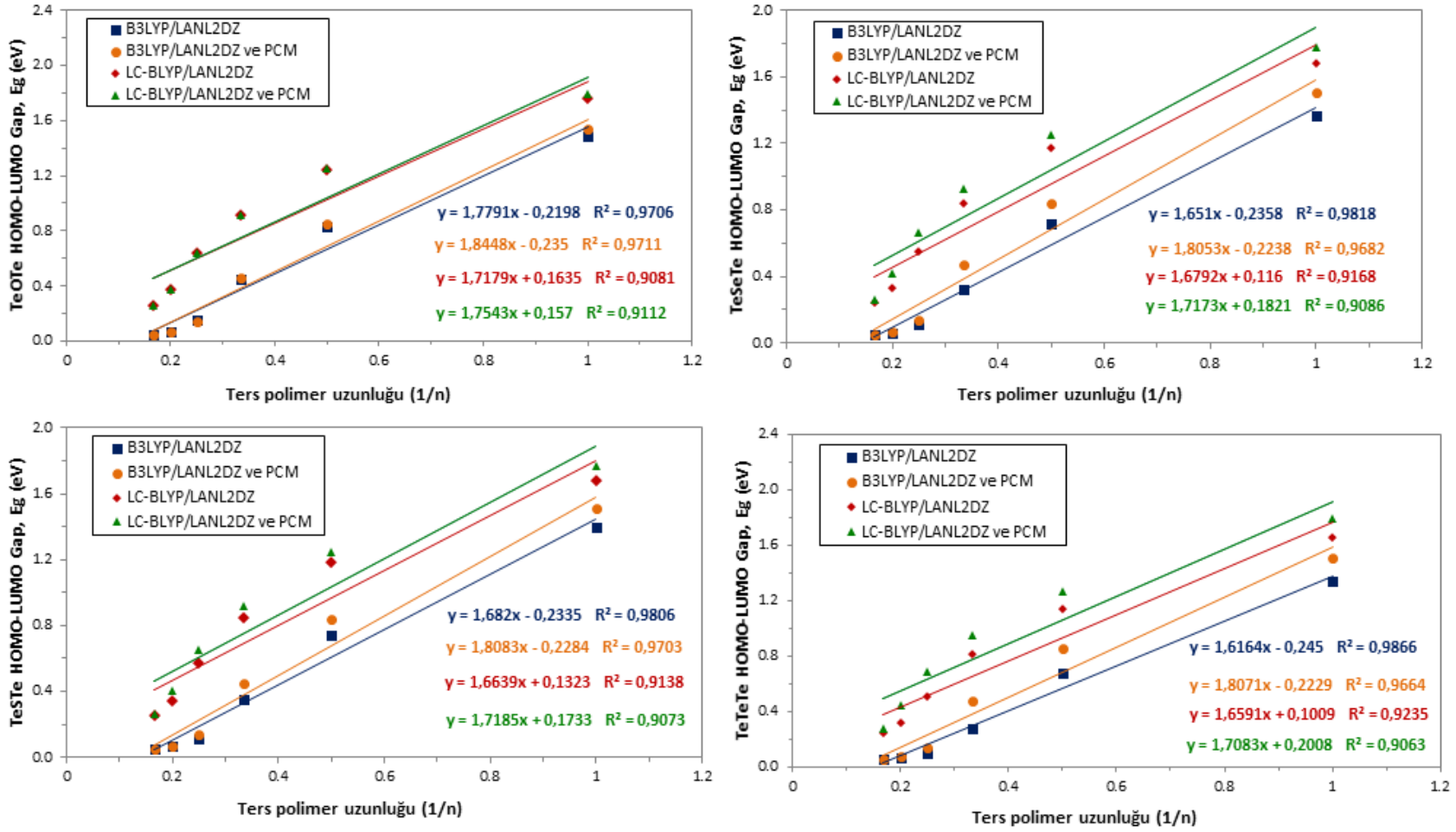
B3LYP/6-31G(d), B3LYP/LANL2DZ seviyesinde ve PCM modeli kullanıldığında, LC-BLYP/LANL2DZ ve PCM modeli ile bant aralığı (E_g) hesaplanan O-Y-O polimerinin (Y=O, S, Se, Te), bant aralıklarına karşılık ters polimer uzunluğu, burada 'n' monomer birimlerinin sayısını ifade etmektedir.



B3LYP/6-31G(d), B3LYP/LANL2DZ seviyesinde ve PCM modeli kullanıldığında, LC-BLYP/LANL2DZ ve PCM modeli ile bant aralığı (E_g) hesaplanan S-Y-S polimerinin (Y=O, S, Se, Te), bant aralıklarına karşılık ters polimer uzunluğu, burada 'n' monomer birimlerinin sayısını ifade etmektedir.

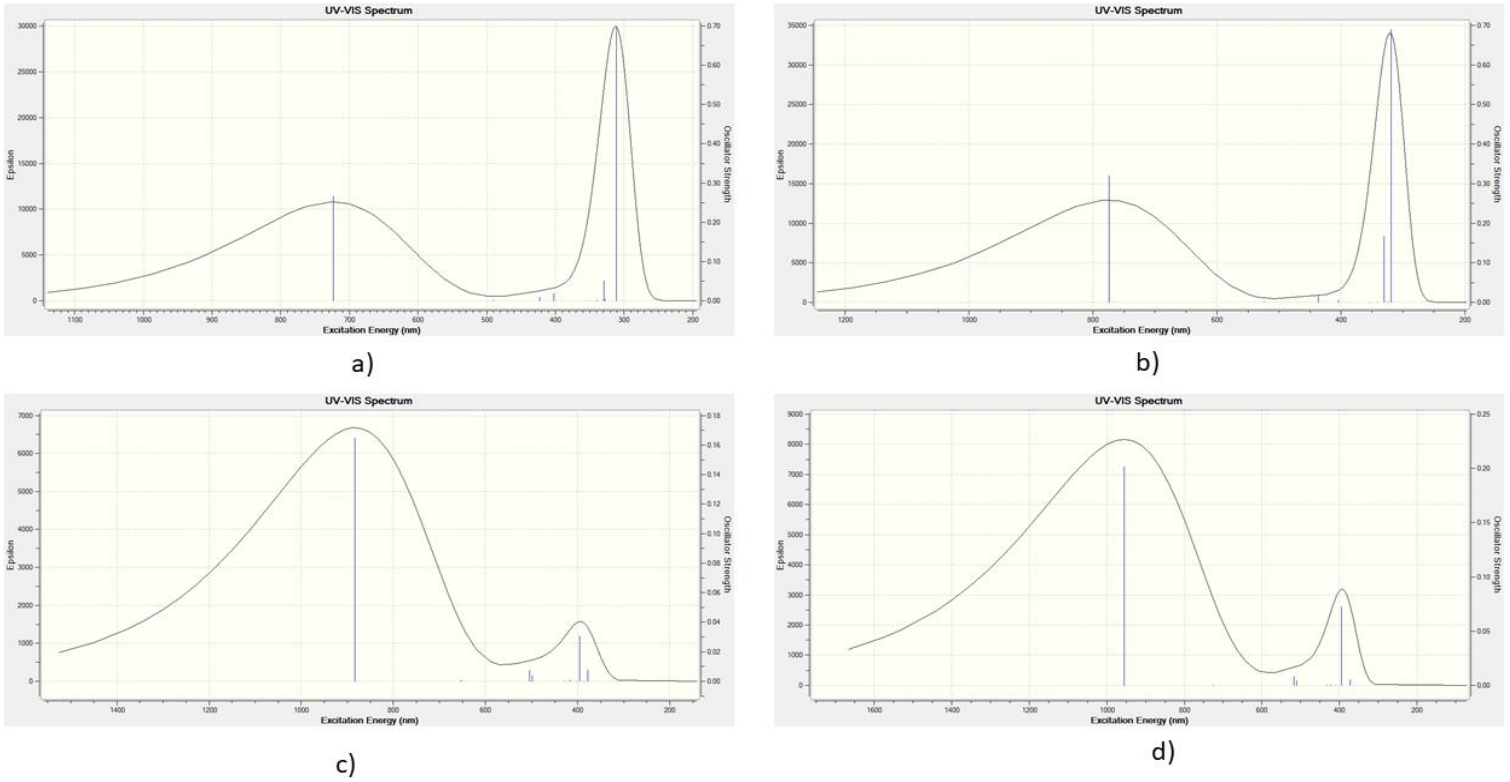


B3LYP/6-31G(d), B3LYP/LANL2DZ seviyesinde ve PCM modeli kullanıldığında, LC-BLYP/LANL2DZ ve PCM modeli ile bant aralığı (E_g) hesaplanan Se-Y-Se polimerinin (Y=O, S, Se, Te), bant aralıklarına karşılık ters polimer uzunluğu, burada 'n' monomer birimlerinin sayısını ifade etmektedir.

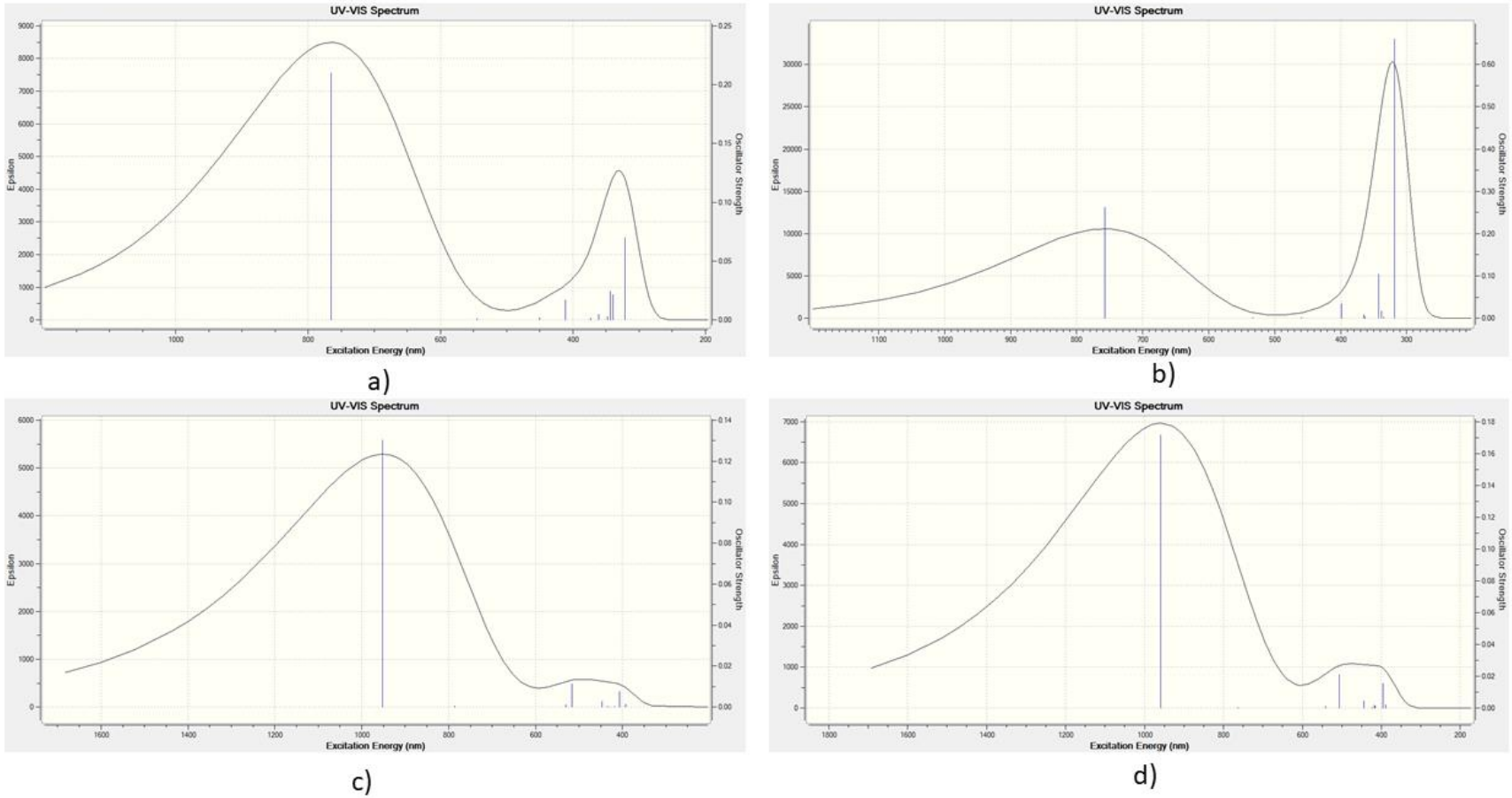


B3LYP/6-31G(d), B3LYP/LANL2DZ seviyesinde ve PCM modeli kullanıldığında, LC-BLYP/LANL2DZ ve PCM modeli ile bant aralığı (E_g) hesaplanan Te-Y-Te polimerinin (Y=O, S, Se, Te), bant aralıklarına karşılık ters polimer uzunluğu, burada 'n' monomer birimlerinin sayısını ifade etmektedir.

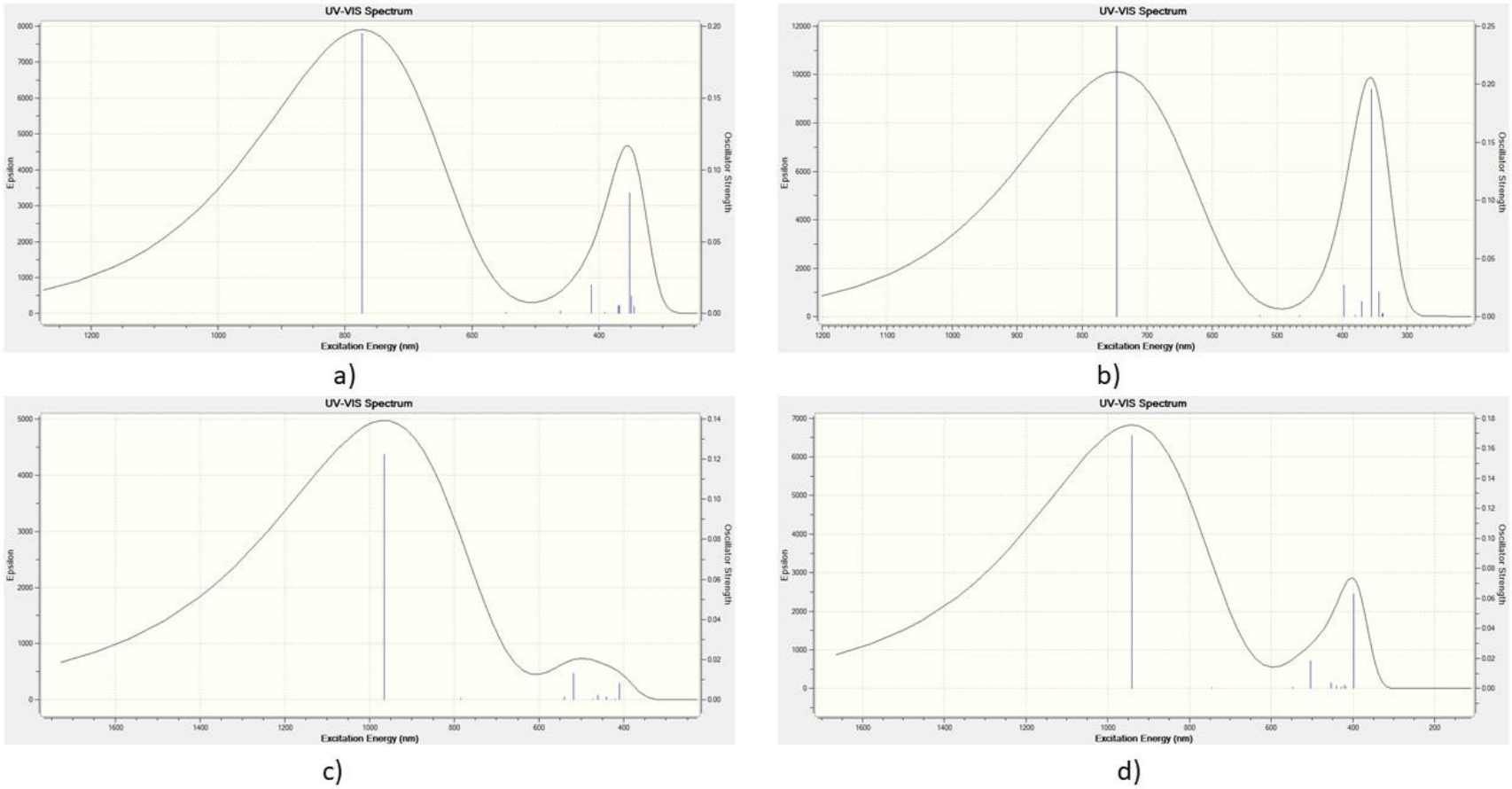
EK 3 Polimer sistemlerinin monomer ve hekzamerleri için izole ve asetonitril çözücüsü varlığında PCM modeli uygulanarak TD-B3LYP/LANL2DZ ve TD-LC-BLYP/LANL2DZ seviyelerinde hesaplanan UV-Vis spektrumları ve absorpsiyon dalga boyları.



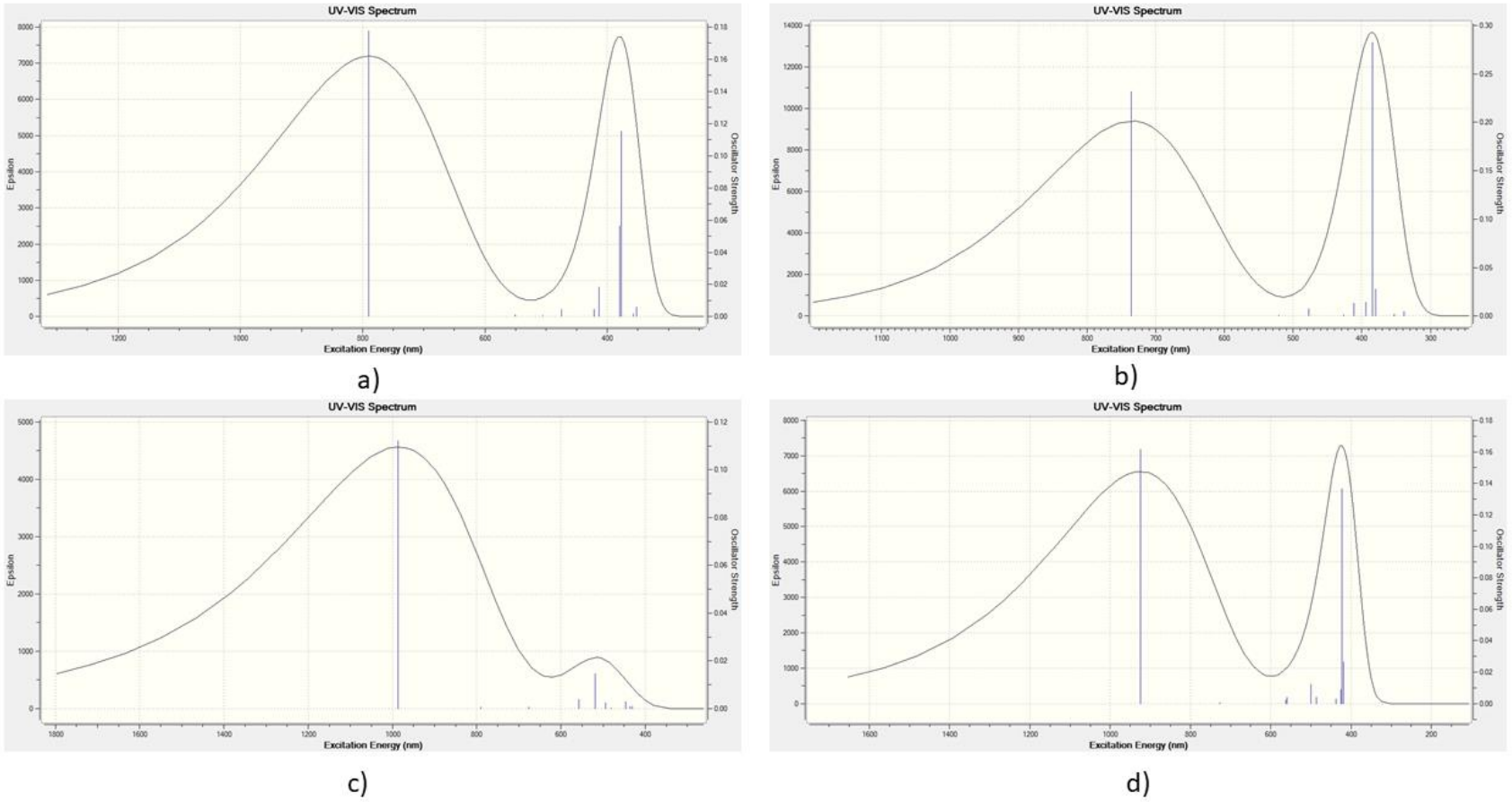
a) TD-B3LYP/LANL2DZ, b) Çözücü ortamında TD-B3LYP/LANL2DZ (PCM), c) TD-LC-BLYP/LANL2DZ, d) Çözücü ortamında TD-LC-BLYP/LANL2DZ (PCM) hesaplama seviyelerinde OOO monomerinin UV-Vis spektrumu.



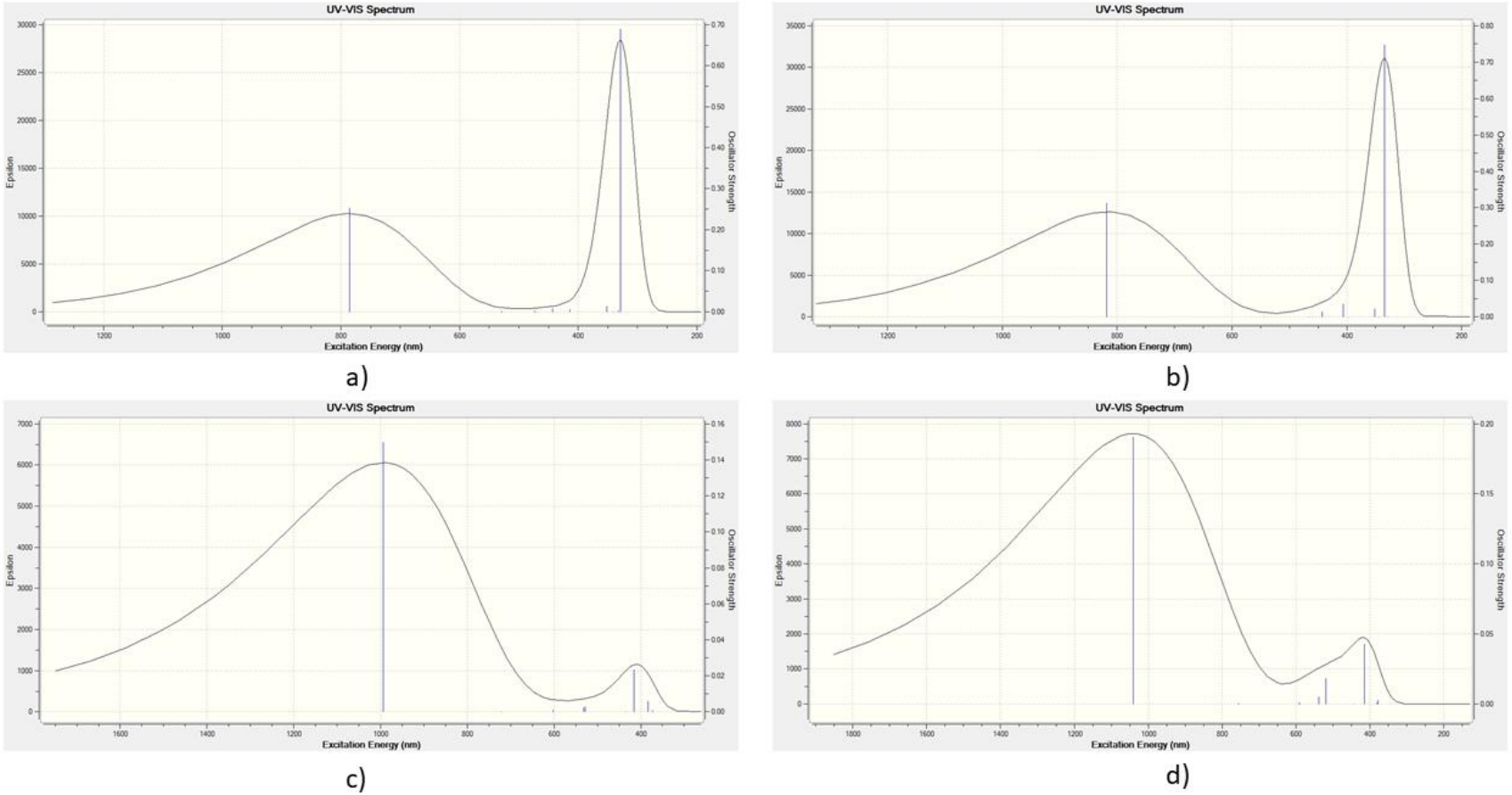
a) TD-B3LYP/LANL2DZ, b) Çözücü ortamında TD-B3LYP/LANL2DZ (PCM), c) TD-LC-BLYP/LANL2DZ, d) Çözücü ortamında TD-LC-BLYP/LANL2DZ (PCM) hesaplama seviyelerinde OSO monomerinin UV-Vis spektrumu.



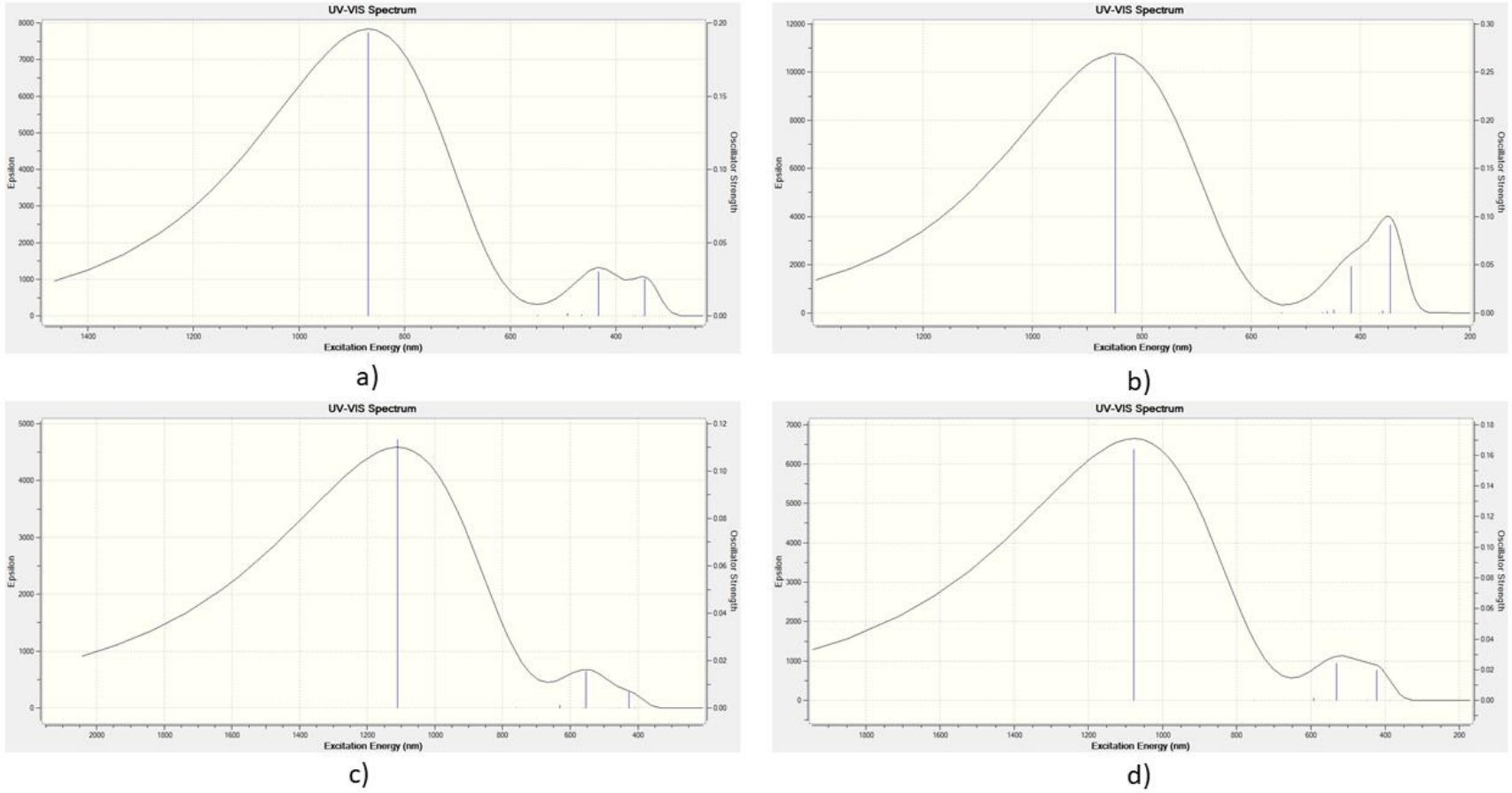
a) TD-B3LYP/LANL2DZ, b) Çözücü ortamında TD-B3LYP/LANL2DZ (PCM), c) TD-LC-BLYP/LANL2DZ, d) Çözücü ortamında TD-LC-BLYP/LANL2DZ (PCM) hesaplama seviyelerinde OSeO monomerinin UV-Vis spektrumu.



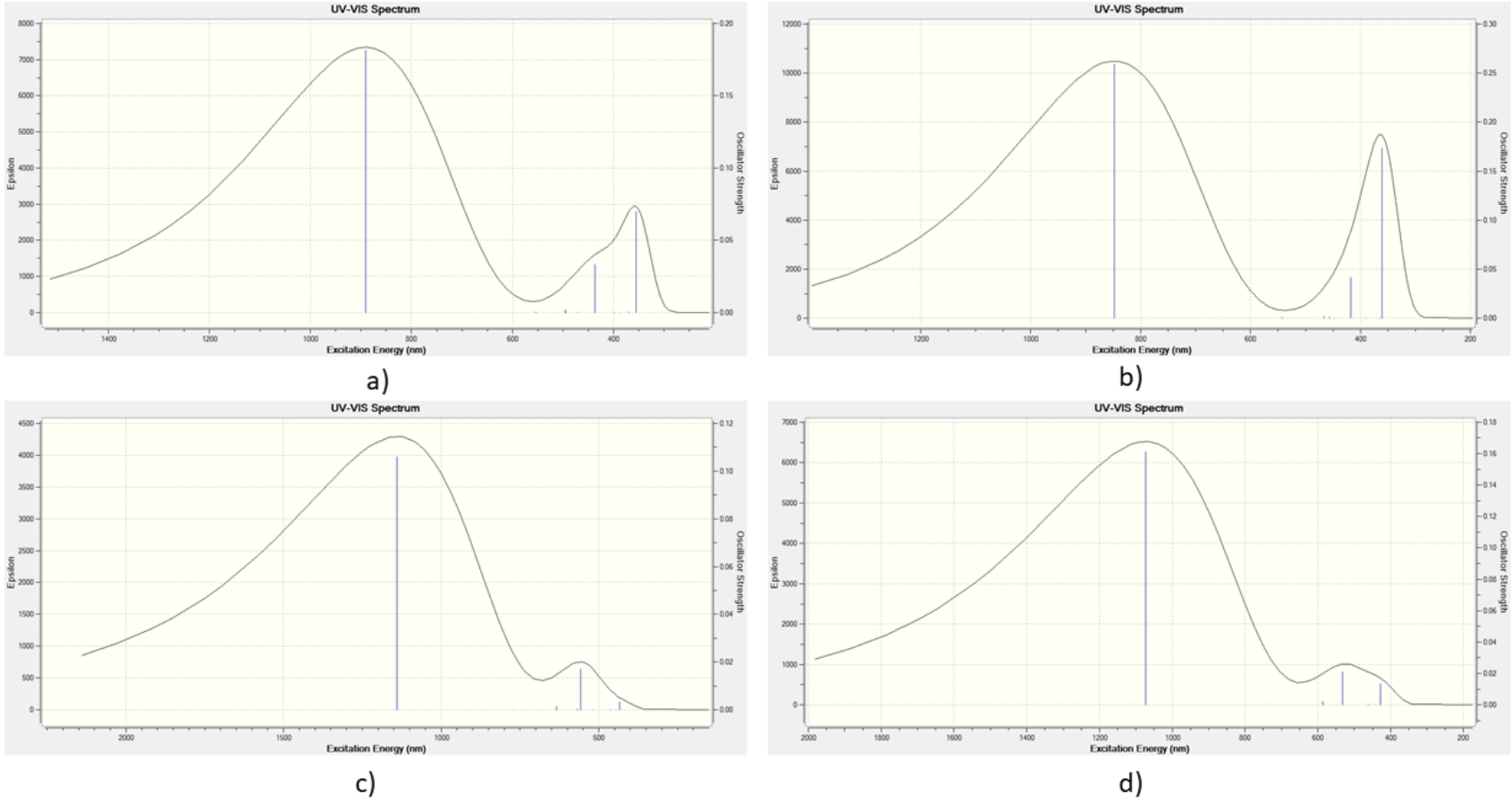
a) TD-B3LYP/LANL2DZ, b) Çözücü ortamında TD-B3LYP/LANL2DZ (PCM), c) TD-LC-BLYP/LANL2DZ, d) Çözücü ortamında TD-LC-BLYP/LANL2DZ (PCM) hesaplama seviyelerinde OTeO monomerinin UV-Vis spektrumu.



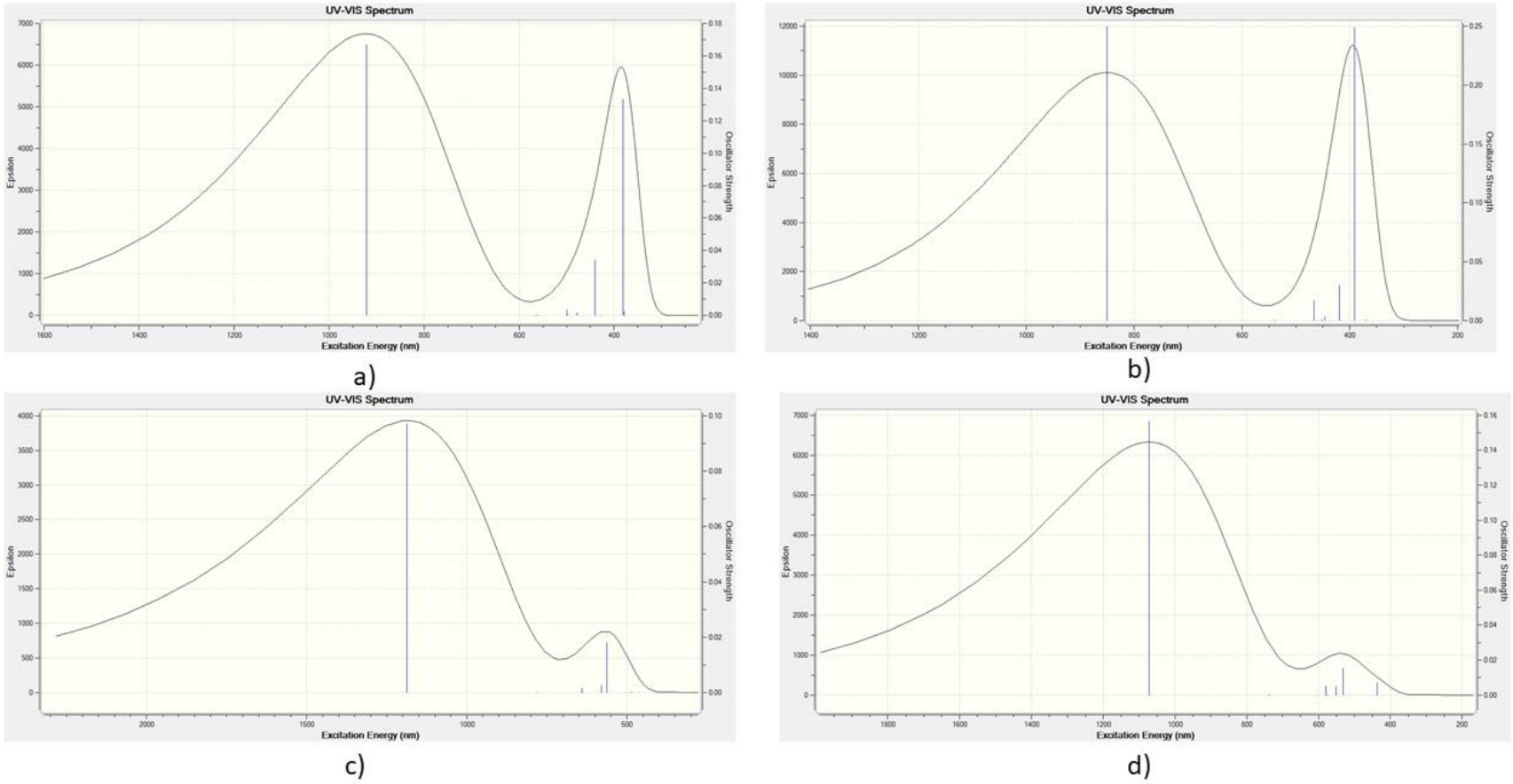
a) TD-B3LYP/LANL2DZ, b) Çözücü ortamında TD-B3LYP/LANL2DZ (PCM), c) TD-LC-BLYP/LANL2DZ, d) Çözücü ortamında TD-LC-BLYP/LANL2DZ (PCM) hesaplama seviyelerinde SOS monomerinin UV-Vis spektrumu.



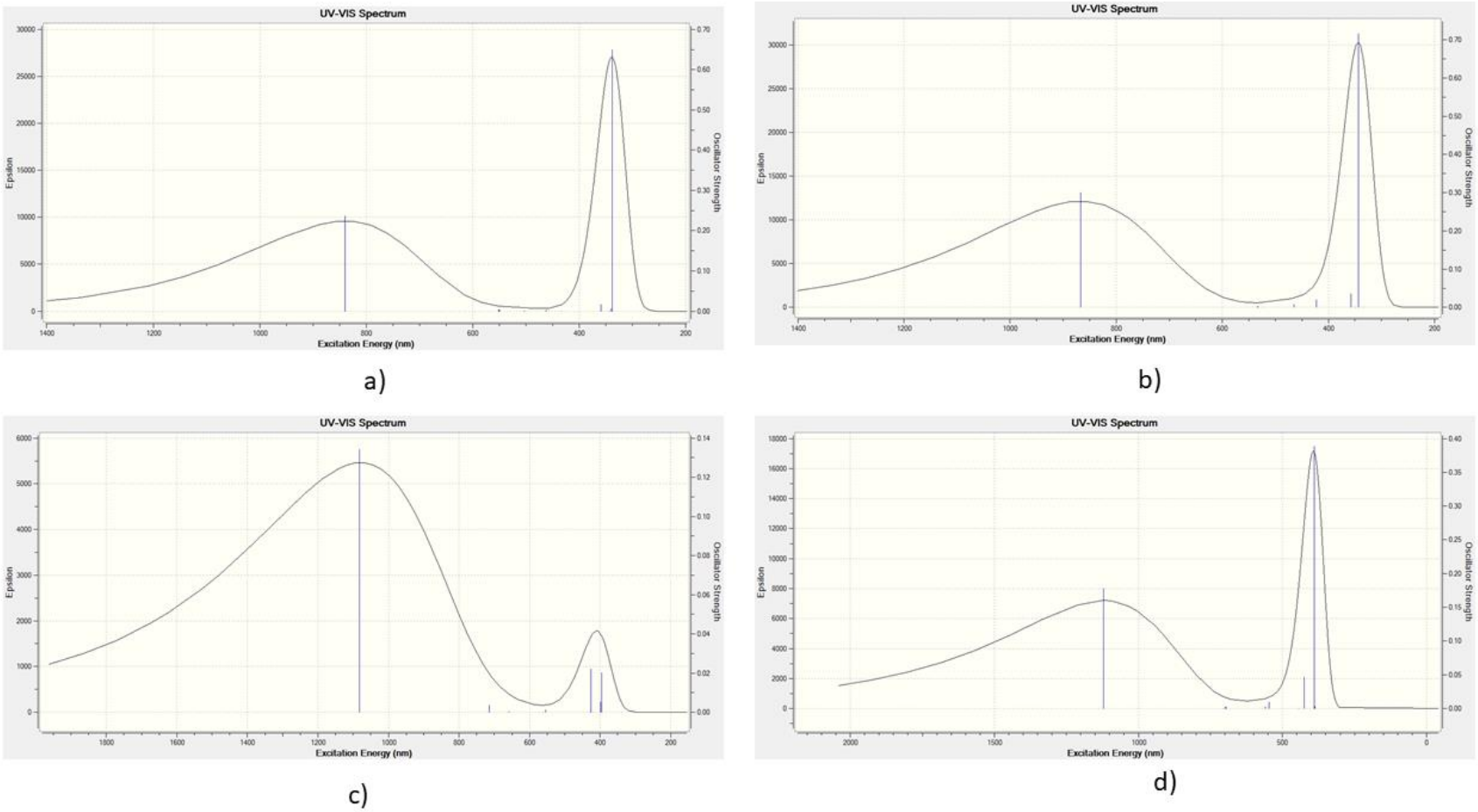
a) TD-B3LYP/LANL2DZ, b) Çözücü ortamında TD-B3LYP/LANL2DZ (PCM), c) TD-LC-BLYP/LANL2DZ, d) Çözücü ortamında TD-LC-BLYP/LANL2DZ (PCM) hesaplama seviyelerinde SSS monomerinin UV-Vis spektrumu.



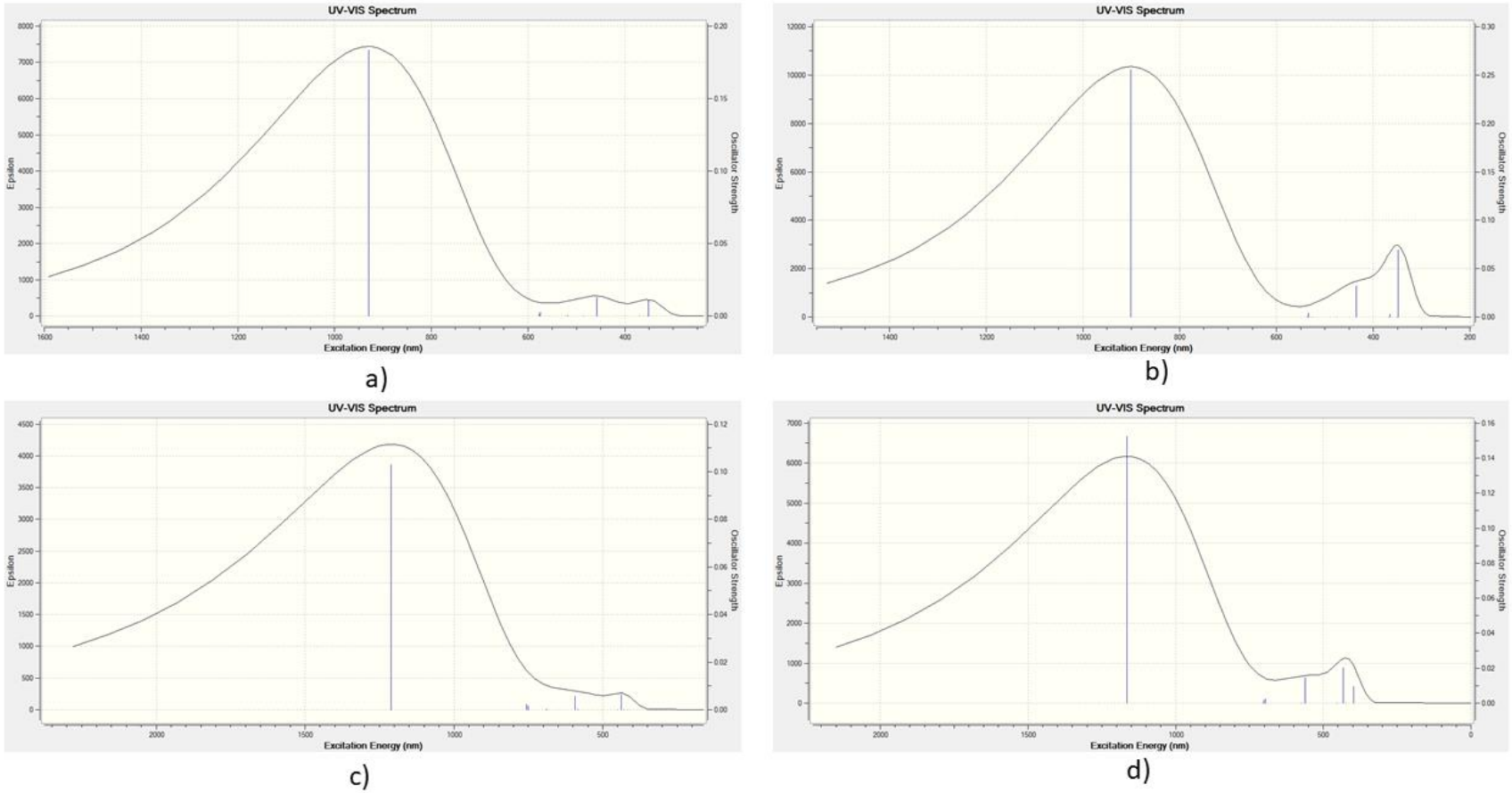
a) TD-B3LYP/LANL2DZ, b) Çözücü ortamında TD-B3LYP/LANL2DZ (PCM), c) TD-LC-BLYP/LANL2DZ, d) Çözücü ortamında TD-LC-BLYP/LANL2DZ (PCM) hesaplama seviyelerinde SSeS monomerinin UV-Vis spektrumu.



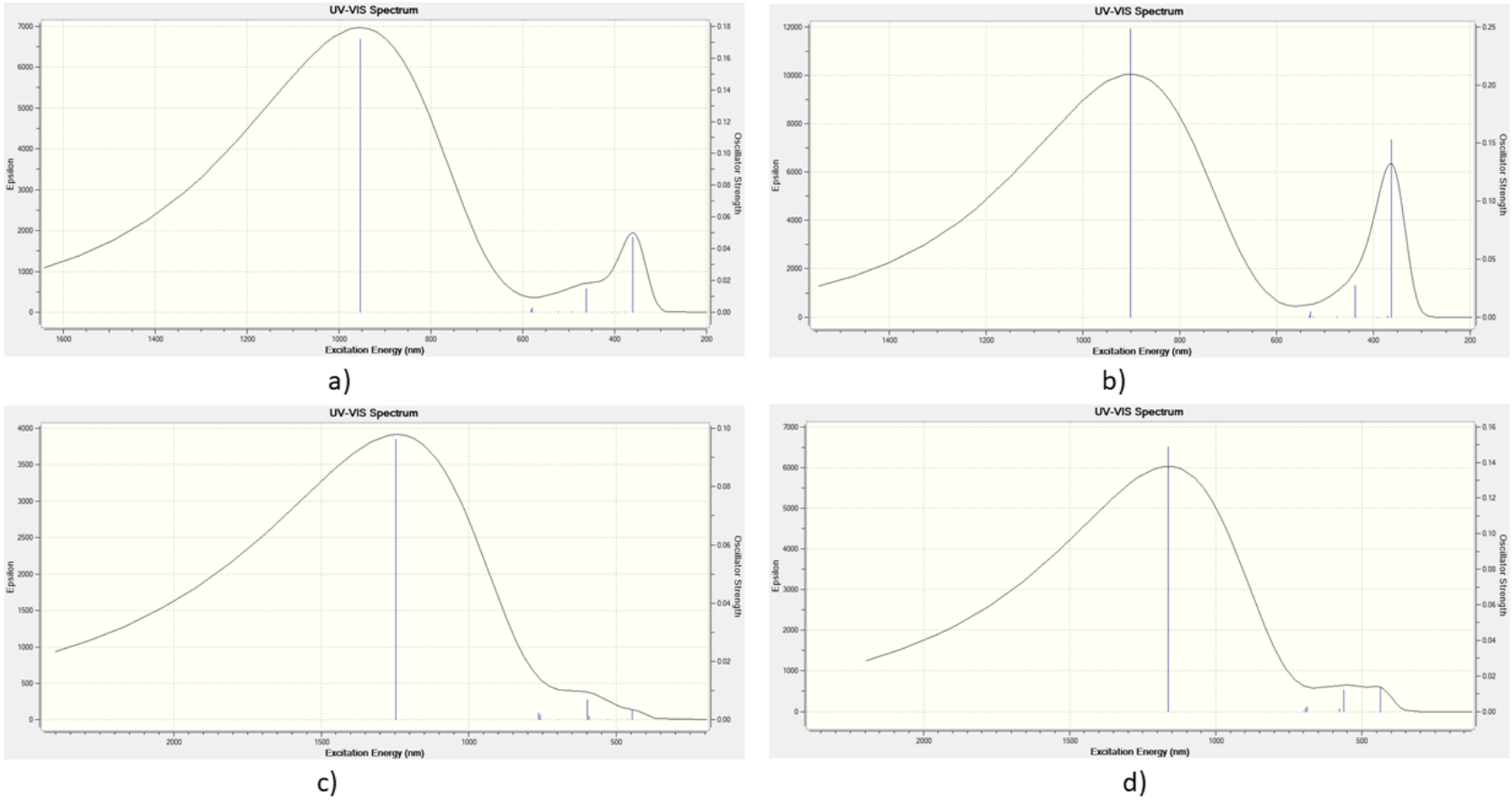
a) TD-B3LYP/LANL2DZ, b) Çözücü ortamında TD-B3LYP/LANL2DZ (PCM), c) TD-LC-BLYP/LANL2DZ, d) Çözücü ortamında TD-LC-BLYP/LANL2DZ (PCM) hesaplama seviyelerinde STeS monomerinin UV-Vis spektrumu.



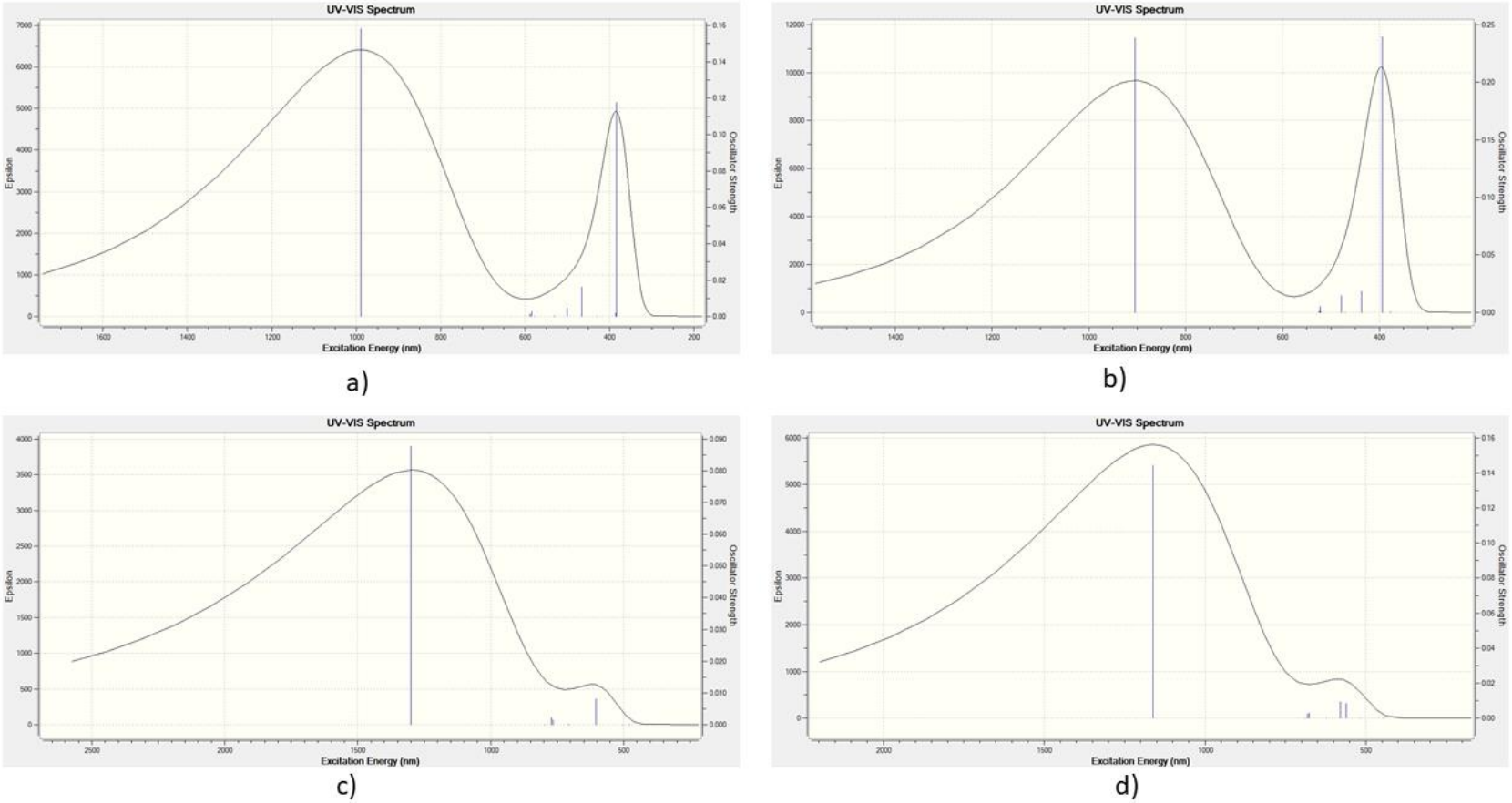
a) TD-B3LYP/LANL2DZ, b) Çözücü ortamında TD-B3LYP/LANL2DZ (PCM), c) TD-LC-BLYP/LANL2DZ, d) Çözücü ortamında TD-LC-BLYP/LANL2DZ (PCM) hesaplama seviyelerinde SeOSe monomerinin UV-Vis spektrumu.



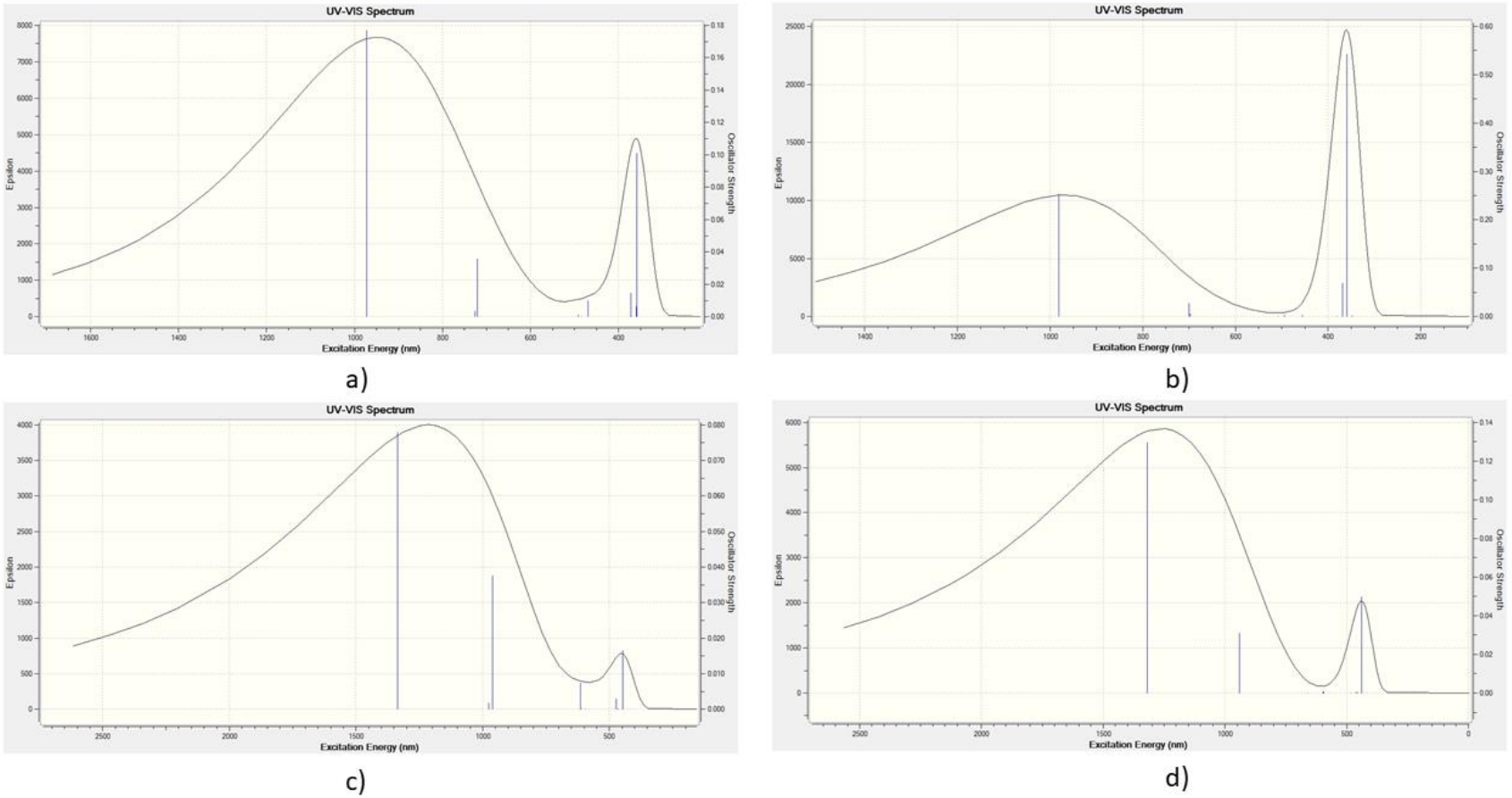
a) TD-B3LYP/LANL2DZ, b) Çözücü ortamında TD-B3LYP/LANL2DZ (PCM), c) TD-LC-BLYP/LANL2DZ, d) Çözücü ortamında TD-LC-BLYP/LANL2DZ (PCM) hesaplama seviyelerinde SeSSe monomerinin UV-Vis spektrumu.



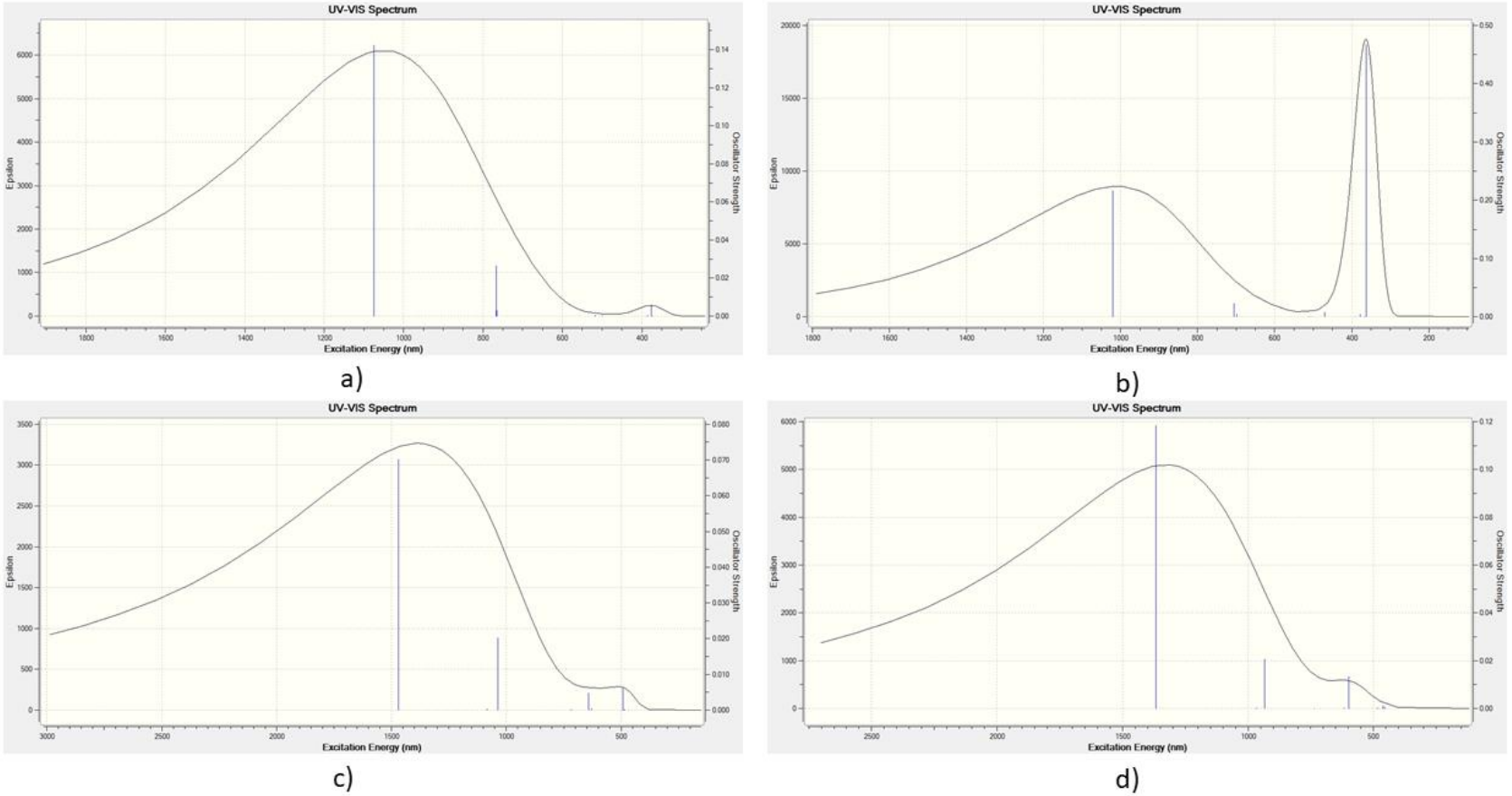
a) TD-B3LYP/LANL2DZ, b) Çözücü ortamında TD-B3LYP/LANL2DZ (PCM), c) TD-LC-BLYP/LANL2DZ, d) Çözücü ortamında TD-LC-BLYP/LANL2DZ (PCM) hesaplama seviyelerinde SeSeSe monomerinin UV-Vis spektrumu.



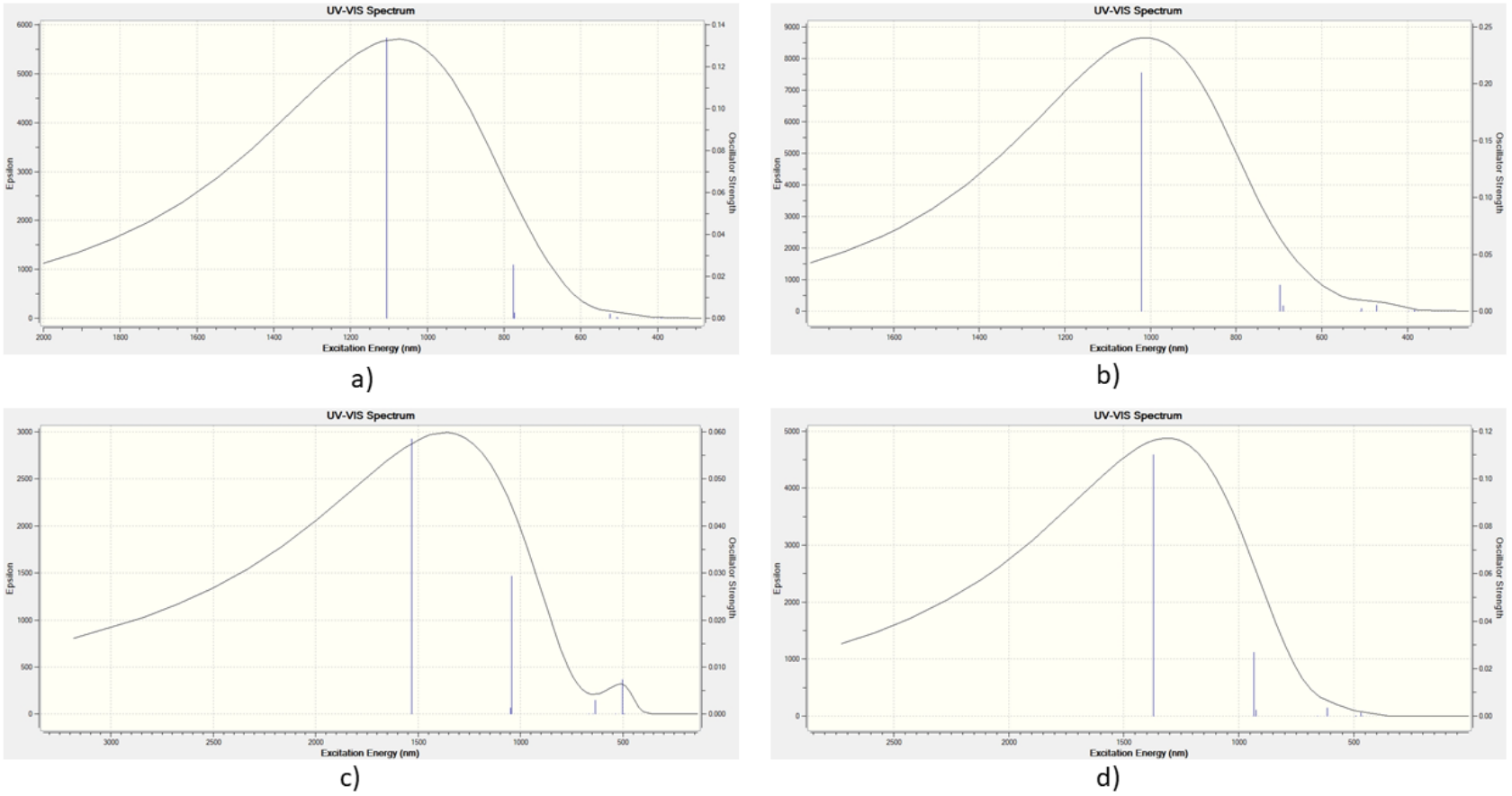
a) TD-B3LYP/LANL2DZ, b) Çözücü ortamında TD-B3LYP/LANL2DZ (PCM), c) TD-LC-BLYP/LANL2DZ, d) Çözücü ortamında TD-LC-BLYP/LANL2DZ (PCM) hesaplama seviyelerinde SeTeSe monomerinin UV-Vis spektrumu.



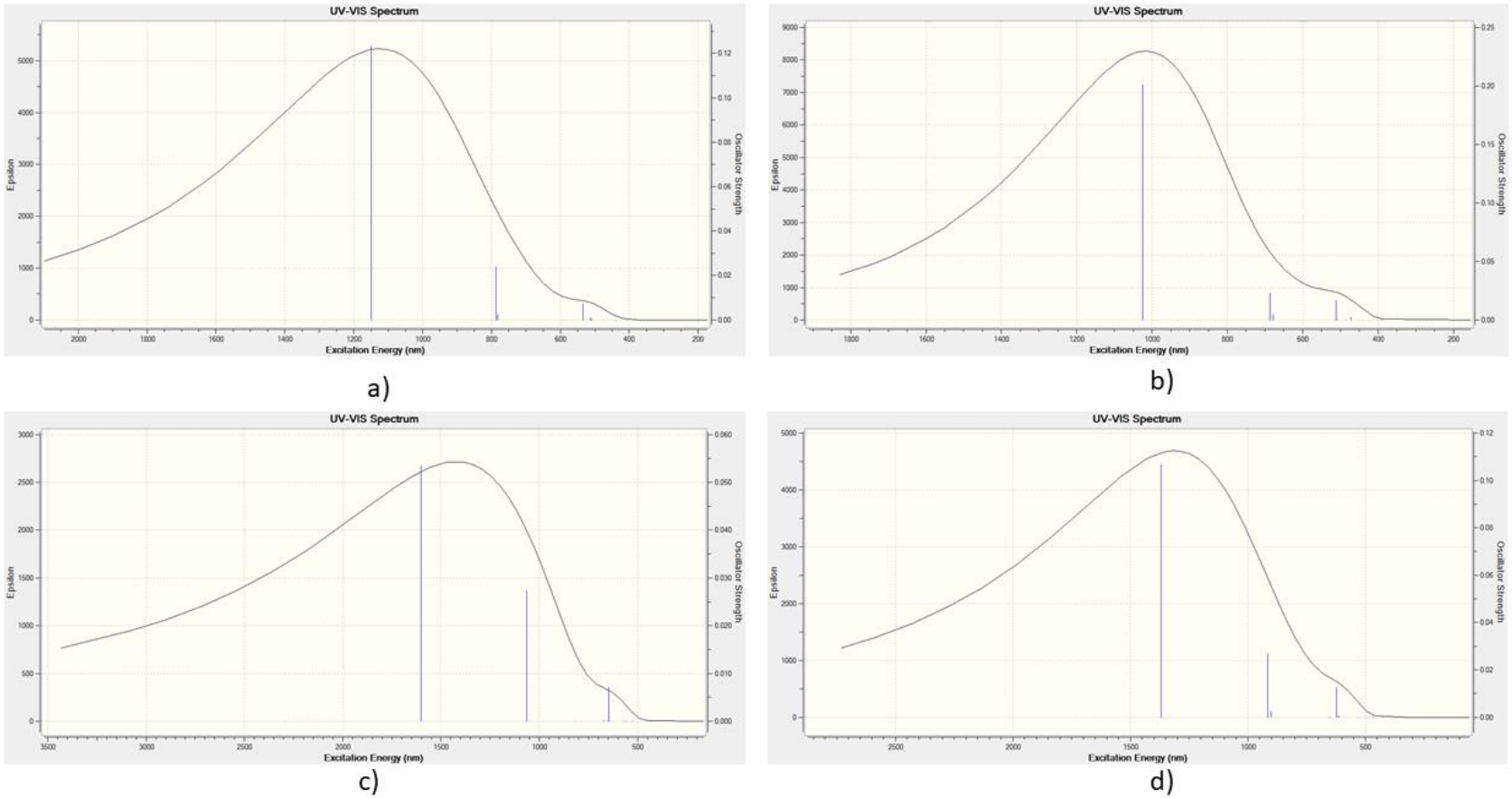
a) TD-B3LYP/LANL2DZ, b) Çözücü ortamında TD-B3LYP/LANL2DZ (PCM), c) TD-LC-BLYP/LANL2DZ, d) Çözücü ortamında TD-LC-BLYP/LANL2DZ (PCM) hesaplama seviyelerinde TeOTe monomerinin UV-Vis spektrumu.



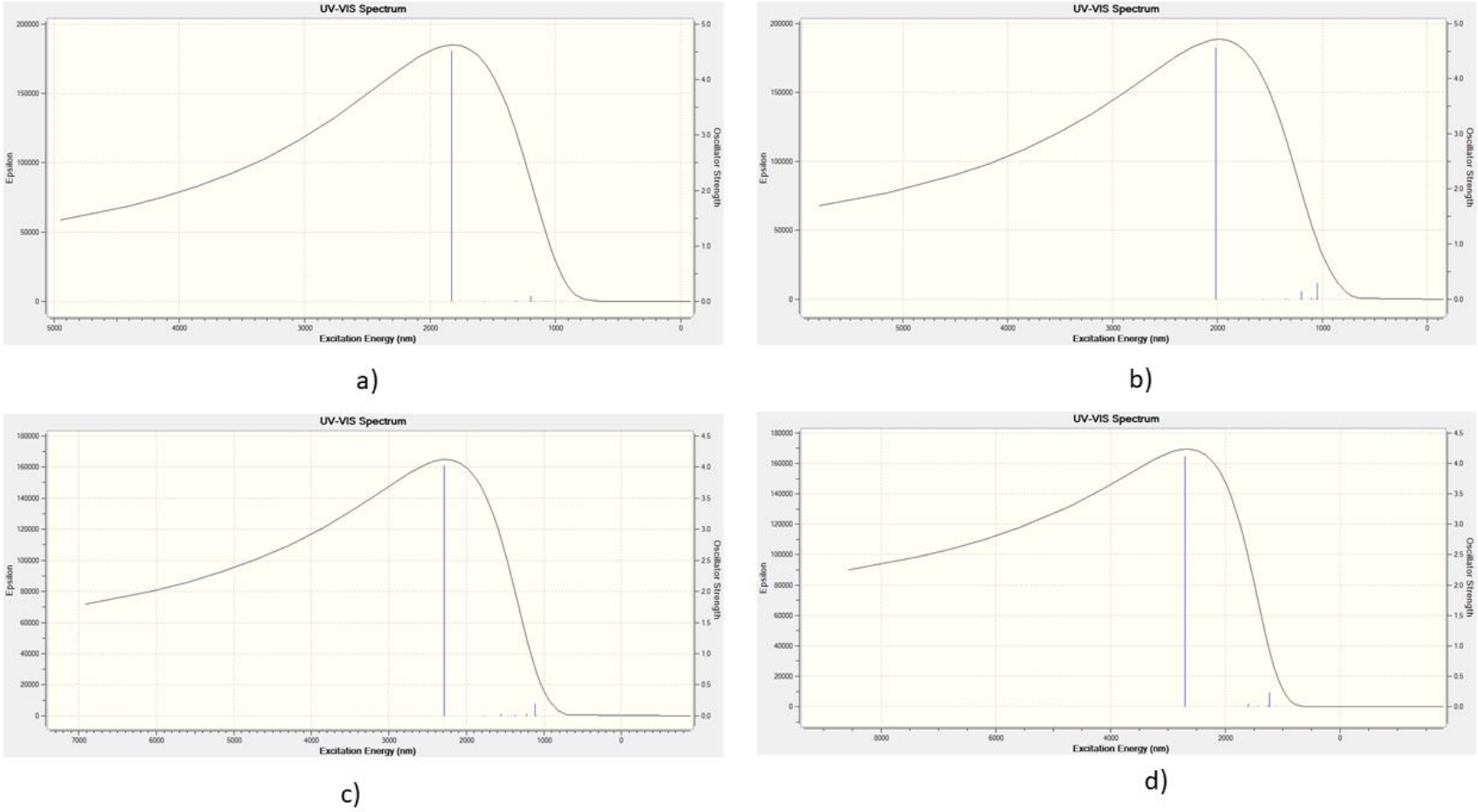
a) TD-B3LYP/LANL2DZ, b) Çözücü ortamında TD-B3LYP/LANL2DZ (PCM), c) TD-LC-BLYP/LANL2DZ, d) Çözücü ortamında TD-LC-BLYP/LANL2DZ (PCM) hesaplama seviyelerinde TeSTe monomerinin UV-Vis spektrumu.



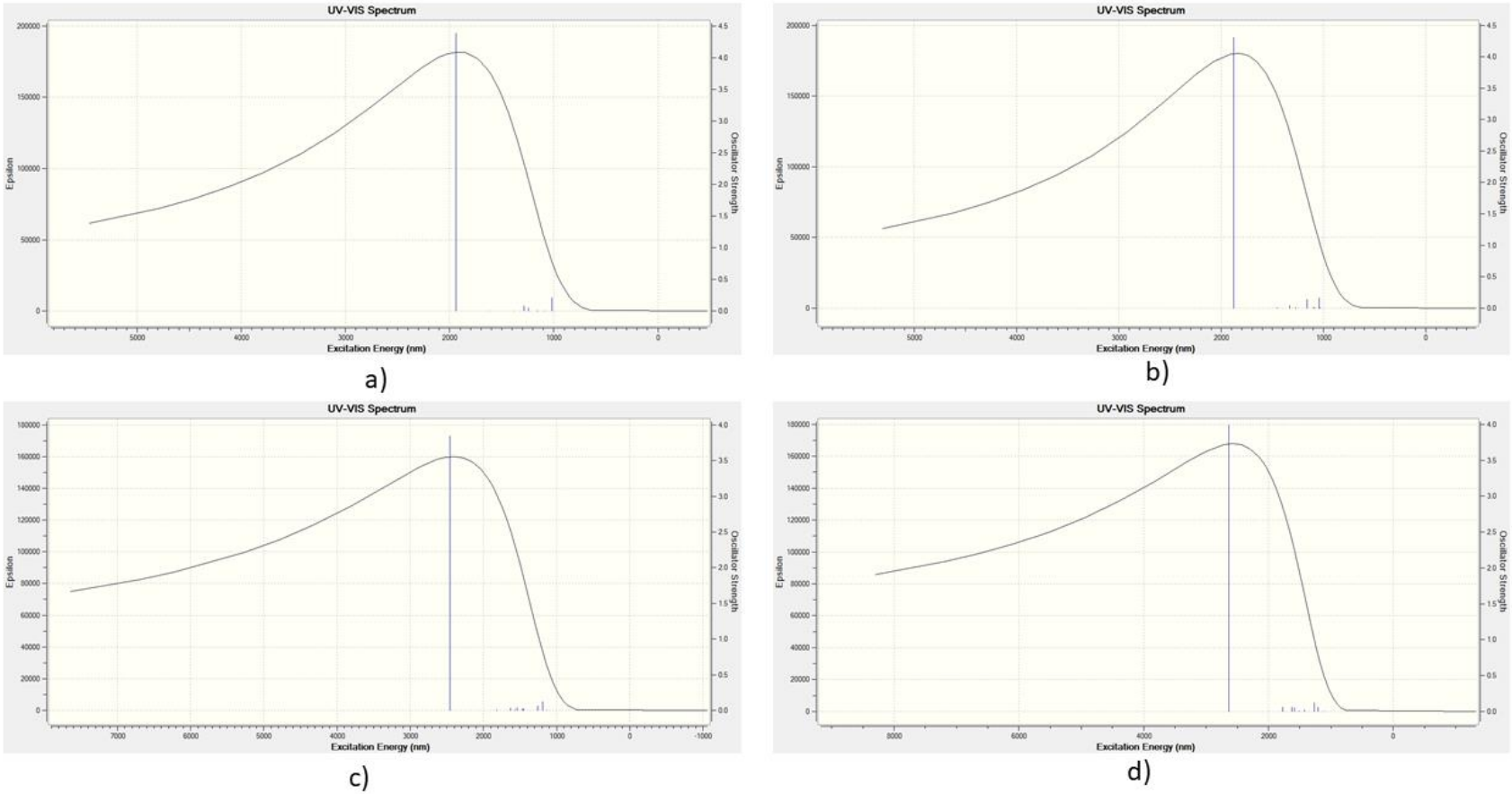
a) TD-B3LYP/LANL2DZ, b) Çözücü ortamında TD-B3LYP/LANL2DZ (PCM), c) TD-LC-BLYP/LANL2DZ, d) Çözücü ortamında TD-LC-BLYP/LANL2DZ (PCM) hesaplama seviyelerinde TeSeTe monomerinin UV-Vis spektrumu.



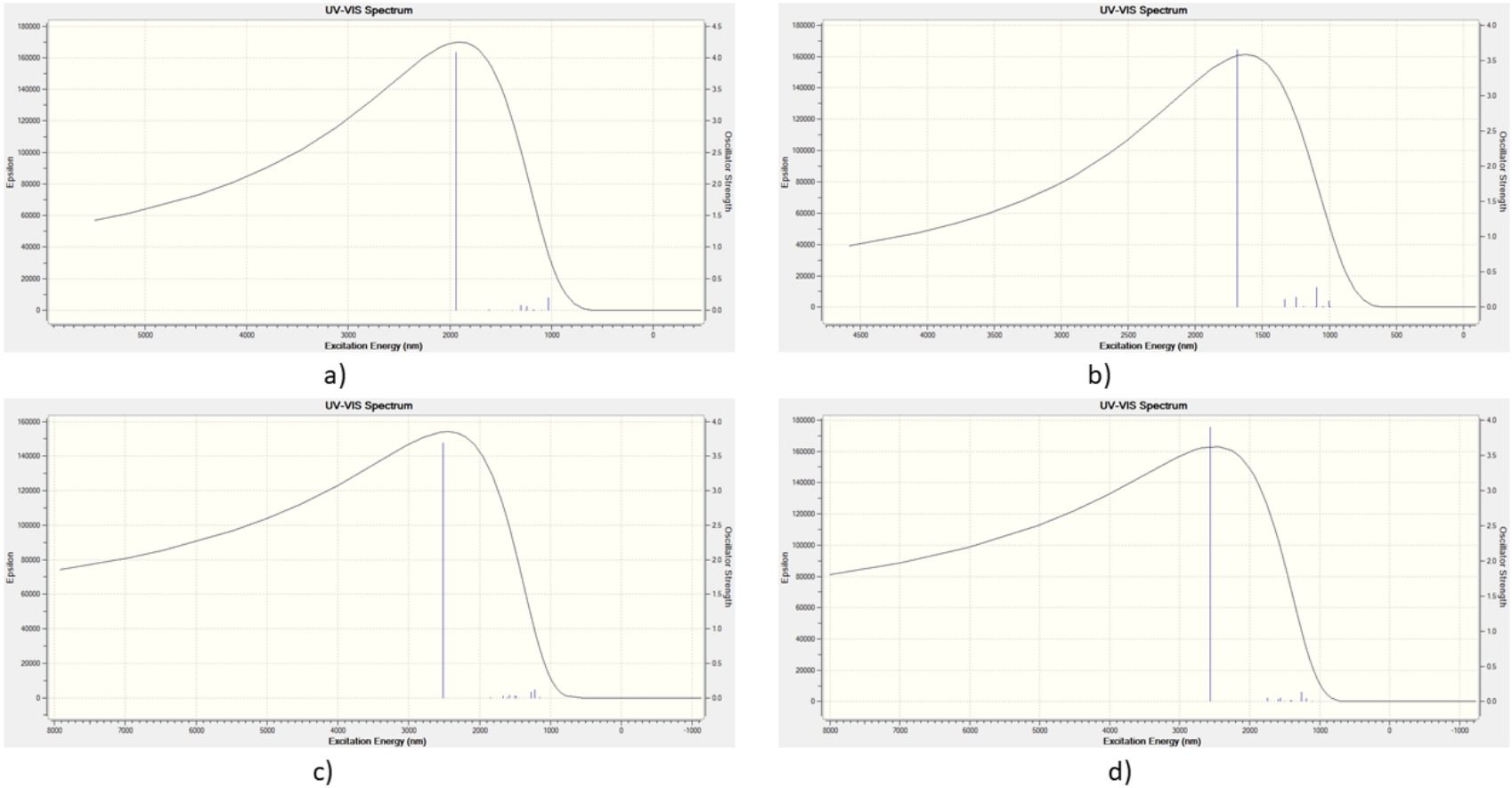
a) TD-B3LYP/LANL2DZ, b) Çözücü ortamında TD-B3LYP/LANL2DZ (PCM), c) TD-LC-BLYP/LANL2DZ, d) Çözücü ortamında TD-LC-BLYP/LANL2DZ (PCM) hesaplama seviyelerinde TeTeTe monomerinin UV-Vis spektrumu.



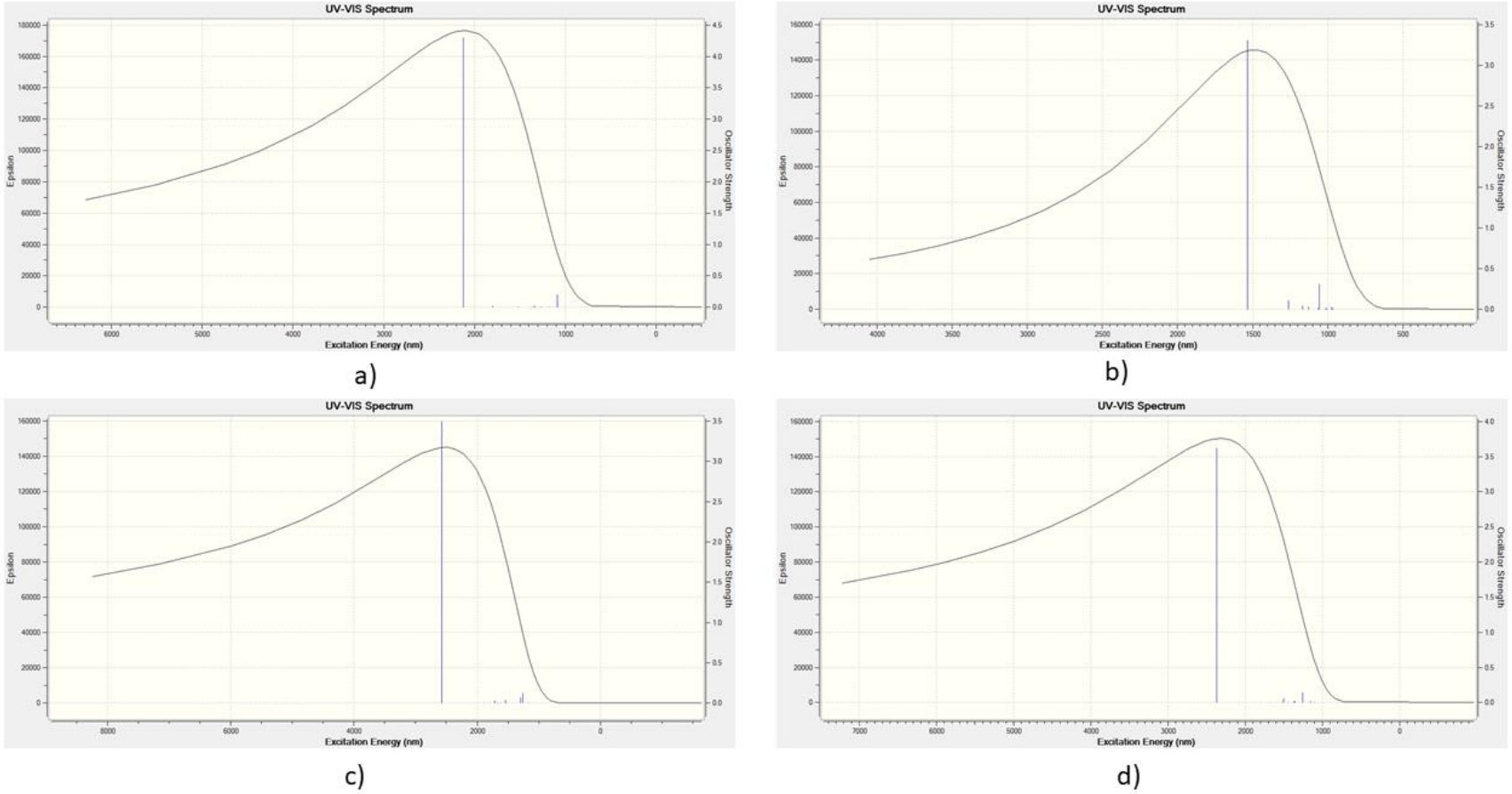
a) TD-B3LYP/LANL2DZ, b) Çözücü ortamında TD-B3LYP/LANL2DZ (PCM), c) TD-LC-BLYP/LANL2DZ, d) Çözücü ortamında TD-LC-BLYP/LANL2DZ (PCM) hesaplama seviyelerinde OOO hekzamerinin UV-Vis spektrumu.



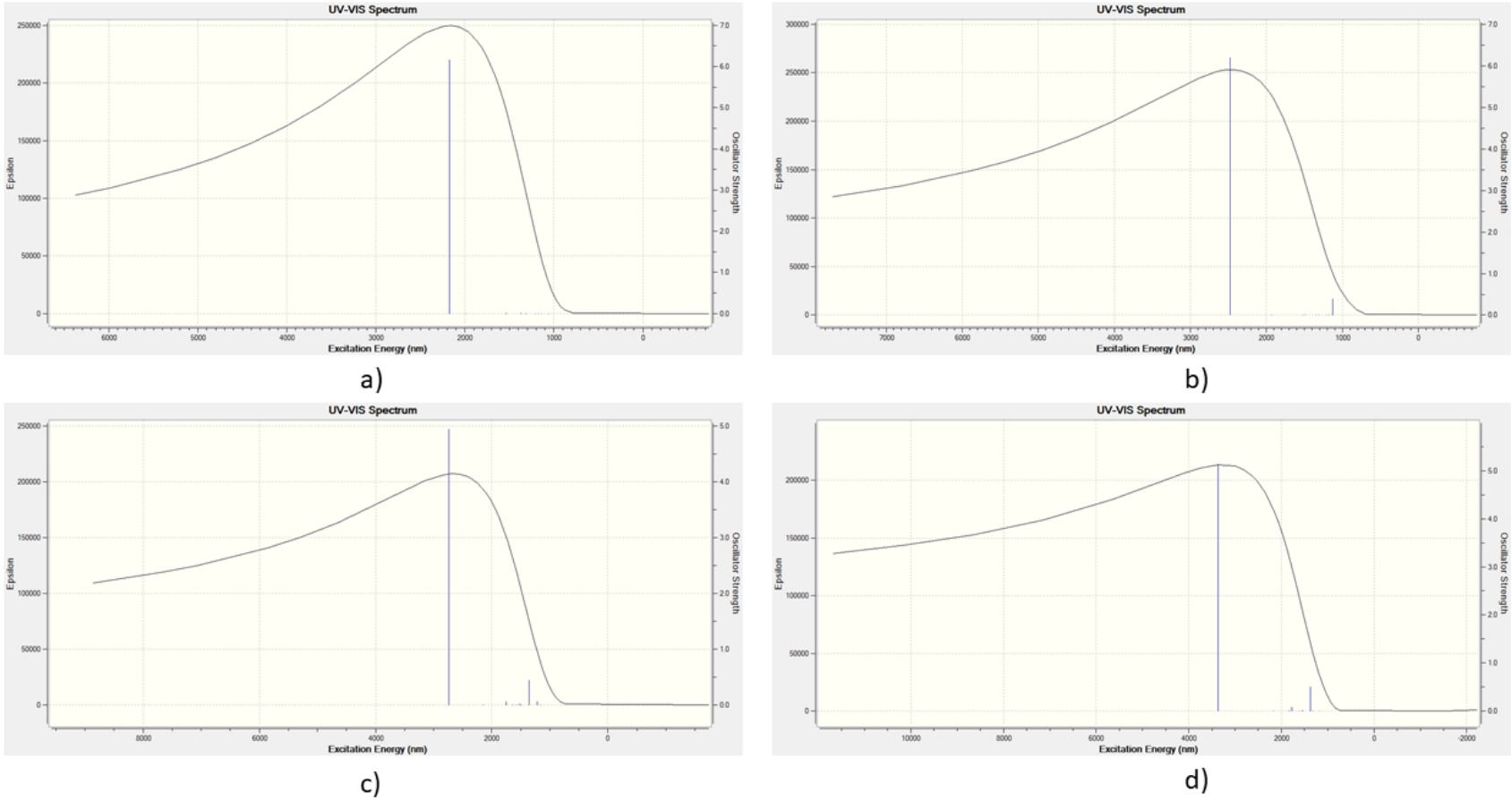
a) TD-B3LYP/LANL2DZ, b) Çözücü ortamında TD-B3LYP/LANL2DZ (PCM), c) TD-LC-BLYP/LANL2DZ, d) Çözücü ortamında TD-LC-BLYP/LANL2DZ (PCM) hesaplama seviyelerinde OSO hekzamerinin UV-Vis spektrumu.



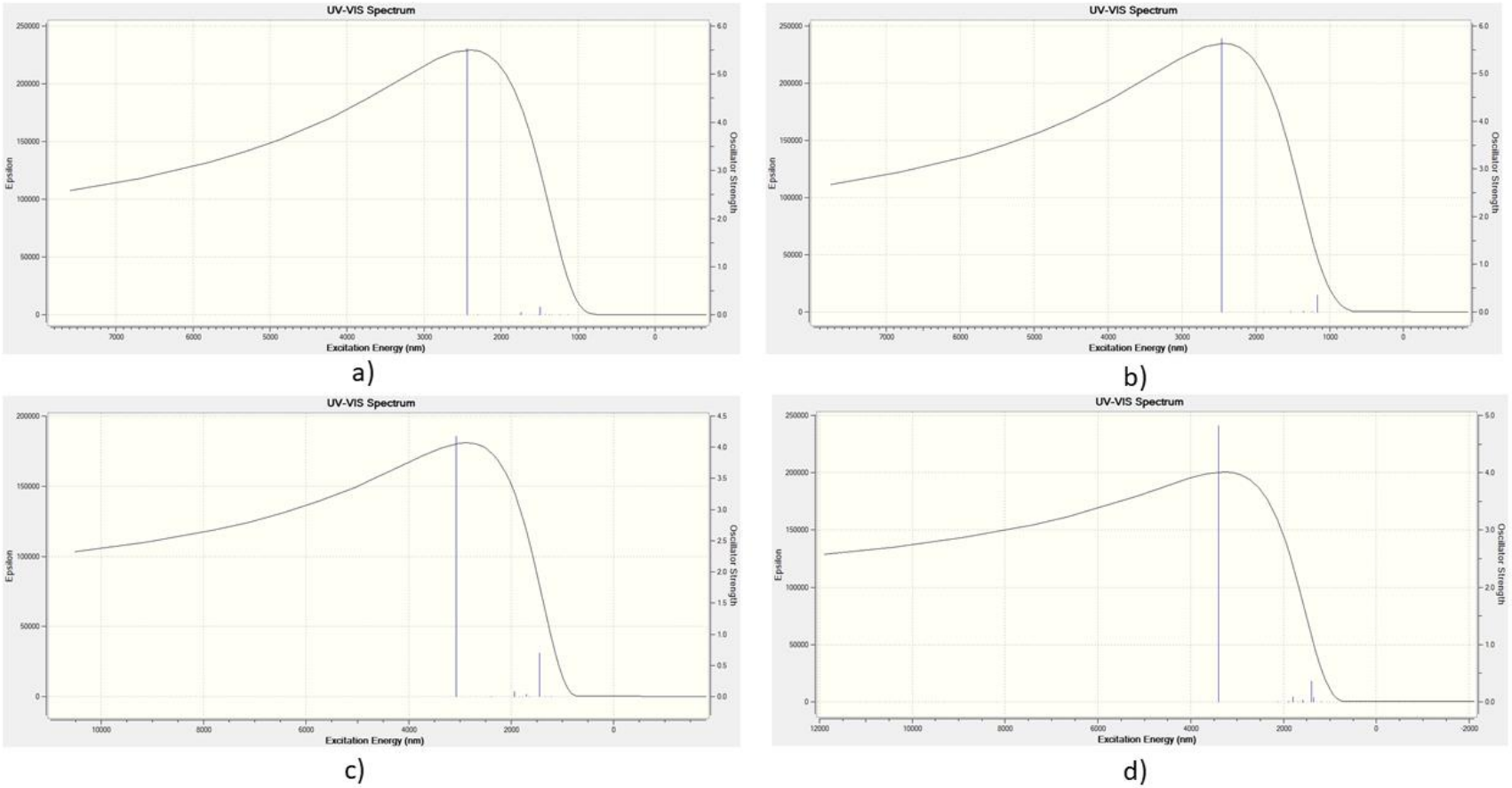
a) TD-B3LYP/LANL2DZ, b) Çözücü ortamında TD-B3LYP/LANL2DZ (PCM), c) TD-LC-BLYP/LANL2DZ, d) Çözücü ortamında TD-LC-BLYP/LANL2DZ (PCM) hesaplama seviyelerinde OSeO hekzamerinin UV-Vis spektrumu.



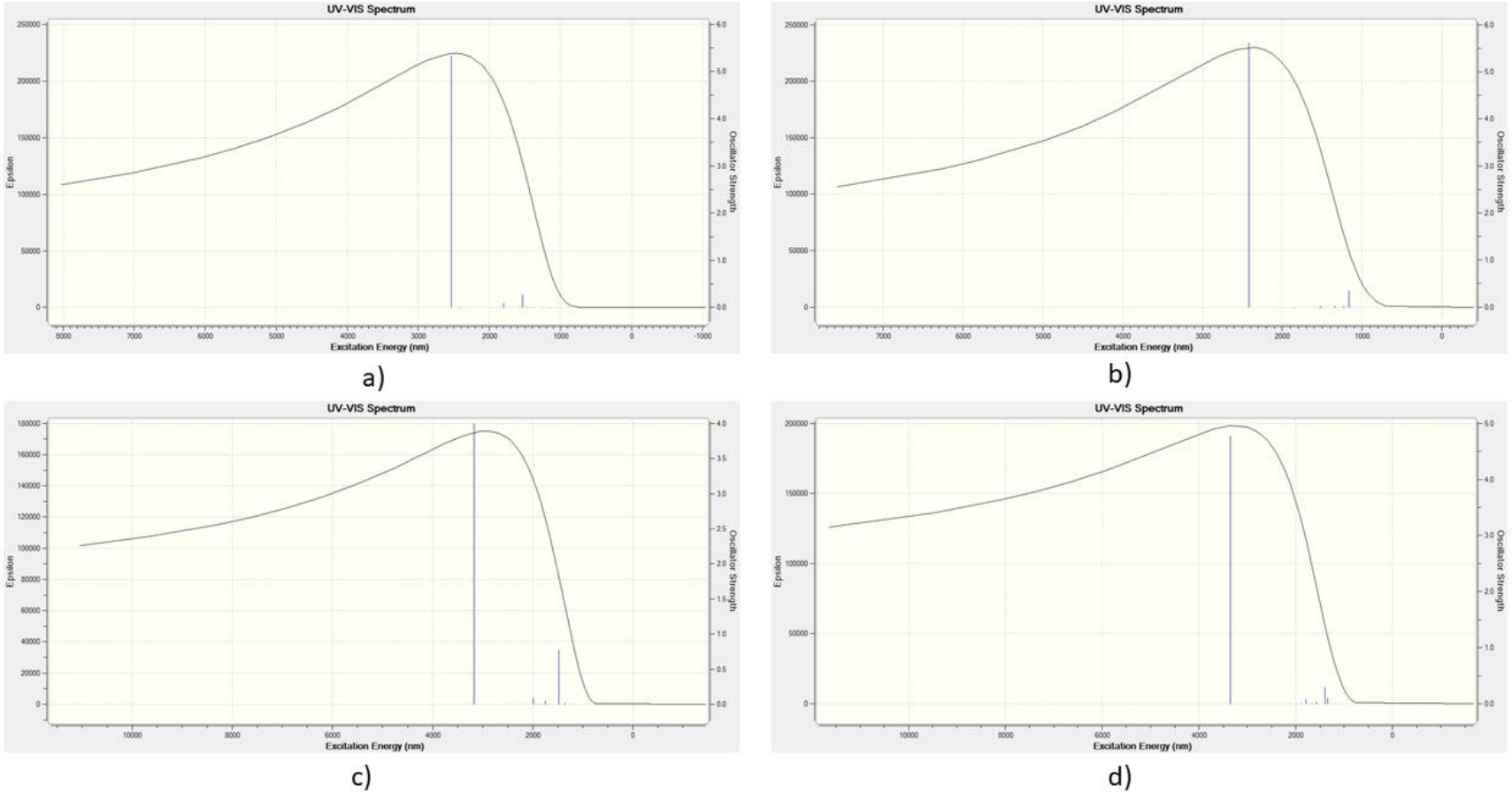
a) TD-B3LYP/LANL2DZ, b) Çözücü ortamında TD-B3LYP/LANL2DZ (PCM), c) TD-LC-BLYP/LANL2DZ, d) Çözücü ortamında TD-LC-BLYP/LANL2DZ (PCM) hesaplama seviyelerinde OTeO hekzamerinin UV-Vis spektrumu.



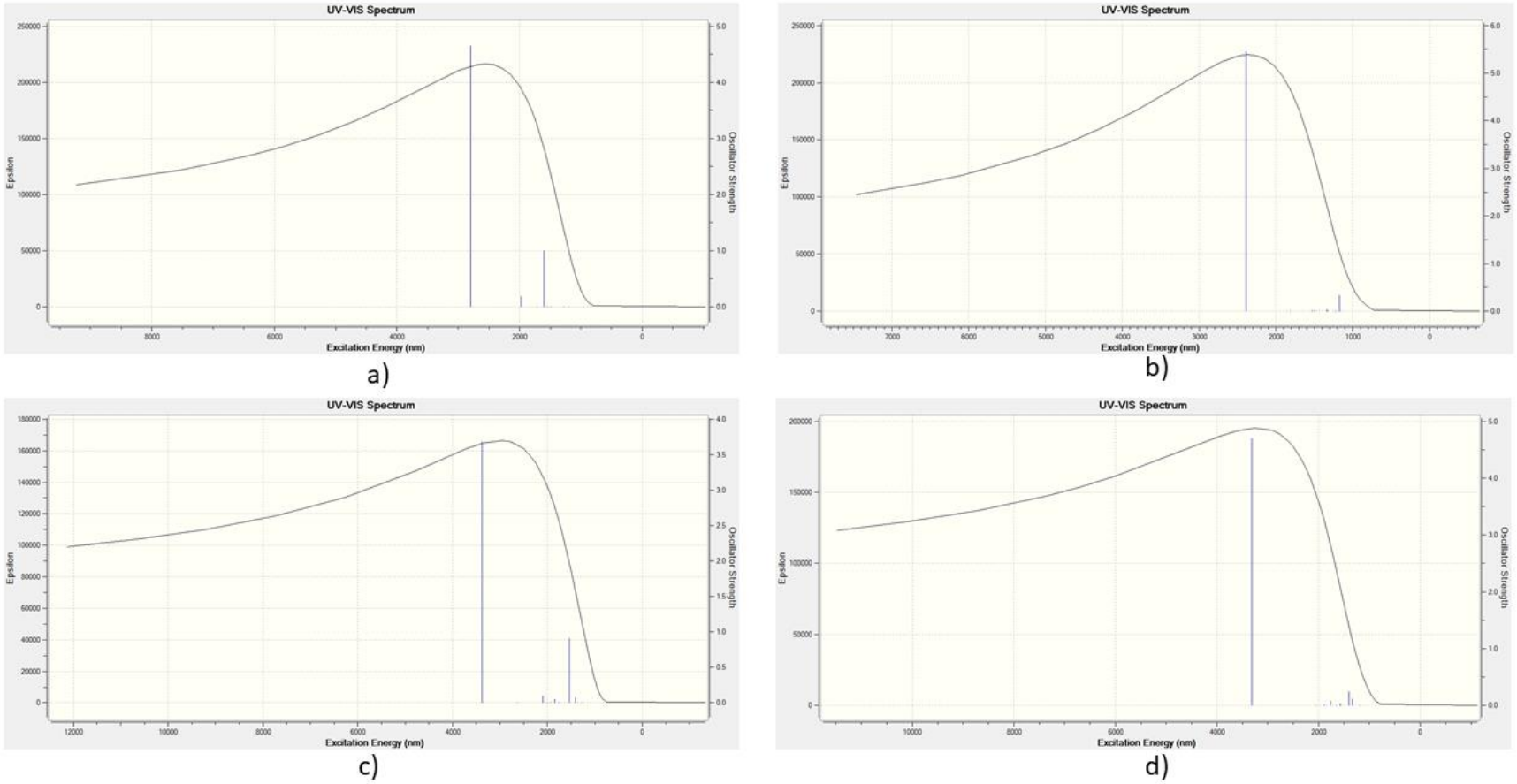
a) TD-B3LYP/LANL2DZ, b) Çözücü ortamında TD-B3LYP/LANL2DZ (PCM), c) TD-LC-BLYP/LANL2DZ, d) Çözücü ortamında TD-LC-BLYP/LANL2DZ (PCM) hesaplama seviyelerinde SOS hekzamerinin UV-Vis spektrumu.



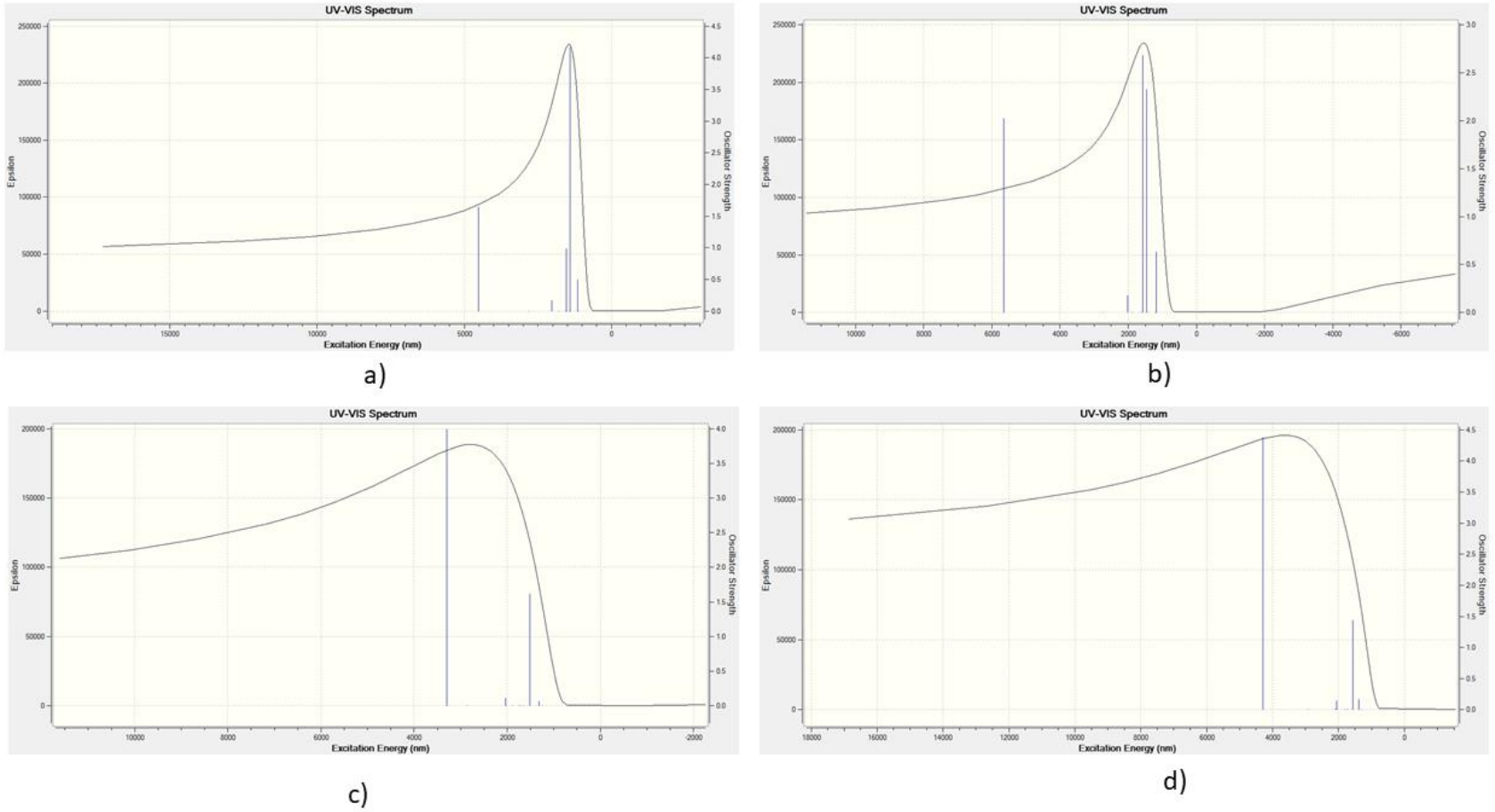
a) TD-B3LYP/LANL2DZ, b) Çözücü ortamında TD-B3LYP/LANL2DZ (PCM), c) TD-LC-BLYP/LANL2DZ, d) Çözücü ortamında TD-LC-BLYP/LANL2DZ (PCM) hesaplama seviyelerinde SSS hekzamerinin UV-Vis spektrumu.



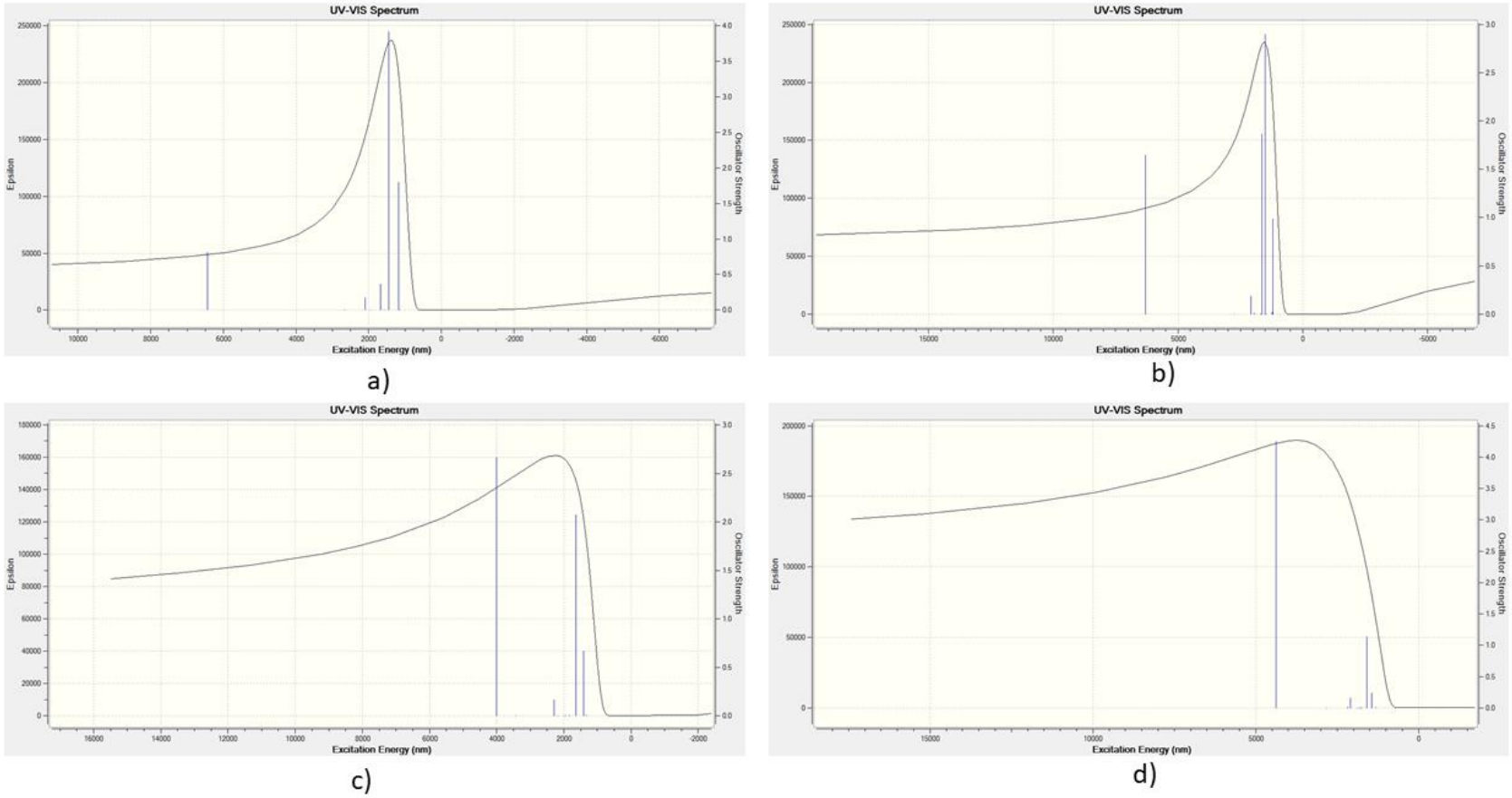
a) TD-B3LYP/LANL2DZ, b) Çözücü ortamında TD-B3LYP/LANL2DZ (PCM), c) TD-LC-BLYP/LANL2DZ, d) Çözücü ortamında TD-LC-BLYP/LANL2DZ (PCM) hesaplama seviyelerinde SSeS hekzamerinin UV-Vis spektrumu.



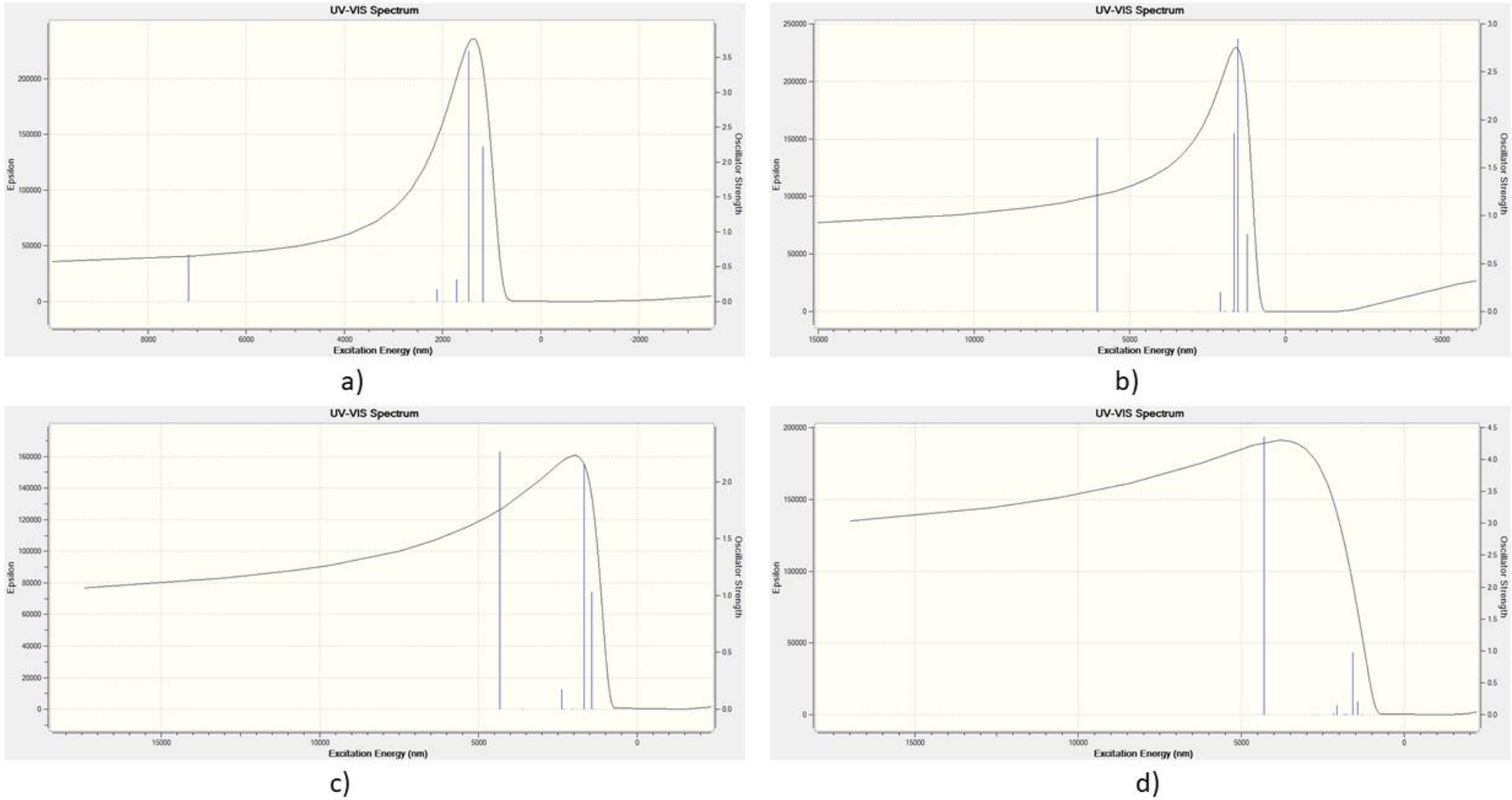
a) TD-B3LYP/LANL2DZ, b) Çözücü ortamında TD-B3LYP/LANL2DZ (PCM), c) TD-LC-BLYP/LANL2DZ, d) Çözücü ortamında TD-LC-BLYP/LANL2DZ (PCM) hesaplama seviyelerinde STeS hekzamerinin UV-Vis spektrumu.



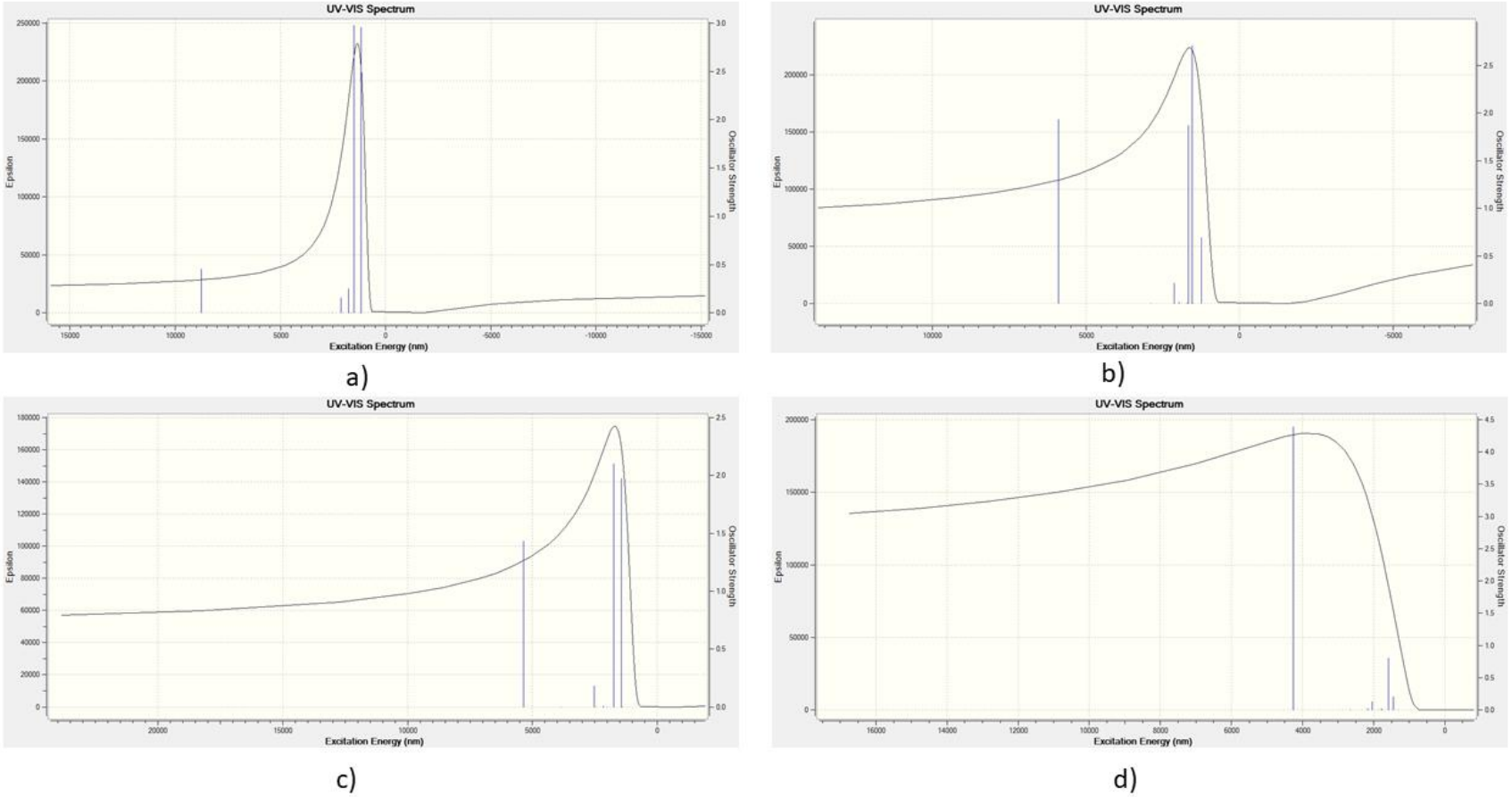
a) TD-B3LYP/LANL2DZ, b) Çözücü ortamında TD-B3LYP/LANL2DZ (PCM), c) TD-LC-BLYP/LANL2DZ, d) Çözücü ortamında TD-LC-BLYP/LANL2DZ (PCM) hesaplama seviyelerinde SeOSe hekzamerinin UV-Vis spektrumu.



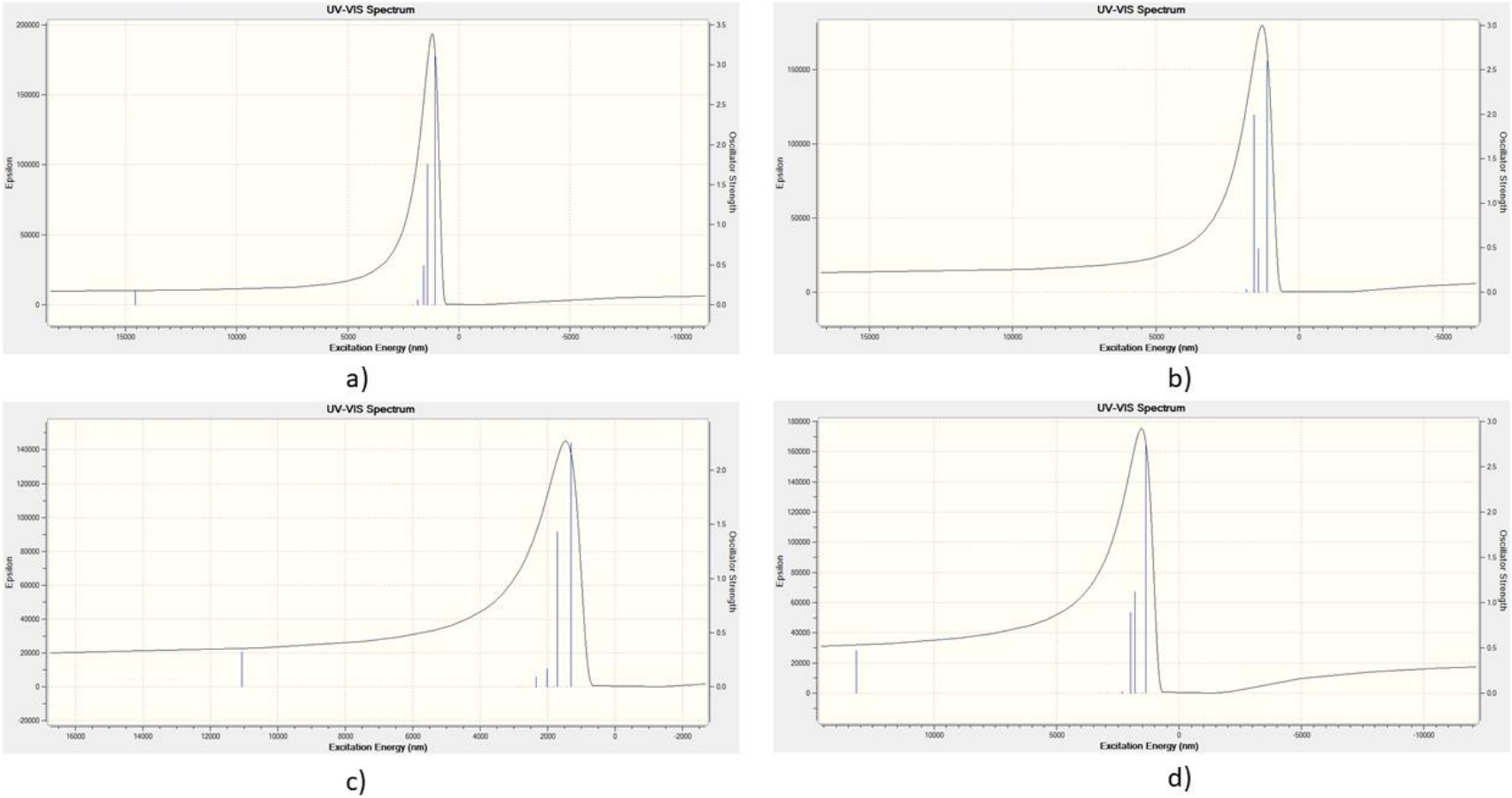
a) TD-B3LYP/LANL2DZ, b) Çözücü ortamında TD-B3LYP/LANL2DZ (PCM), c) TD-LC-BLYP/LANL2DZ, d) Çözücü ortamında TD-LC-BLYP/LANL2DZ (PCM) hesaplama seviyelerinde SeSSe hekzamerinin UV-Vis spektrumu.



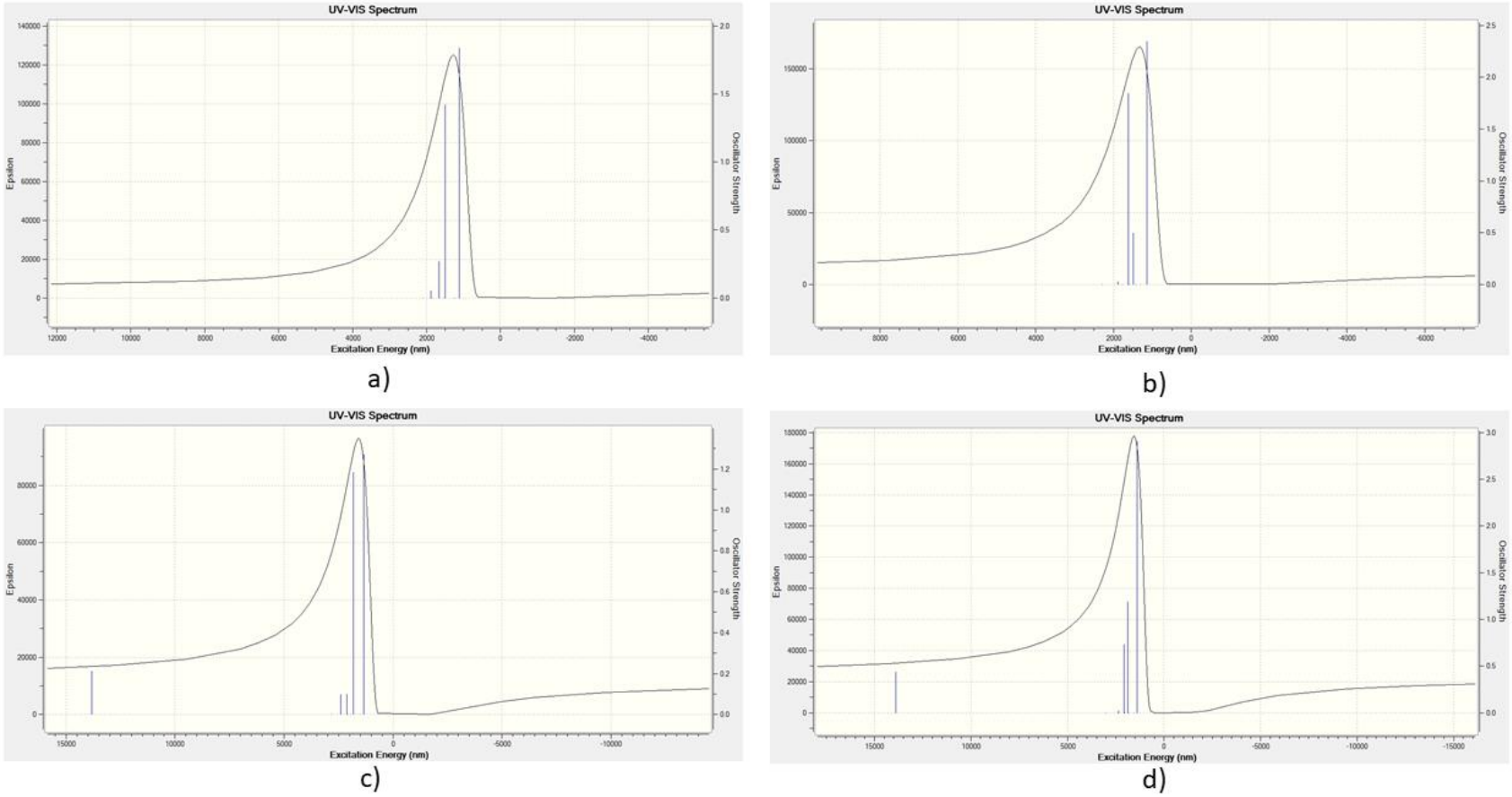
a) TD-B3LYP/LANL2DZ, b) Çözücü ortamında TD-B3LYP/LANL2DZ (PCM), c) TD-LC-BLYP/LANL2DZ, d) Çözücü ortamında TD-LC-BLYP/LANL2DZ (PCM) hesaplama seviyelerinde SeSeSe hekzamerinin UV-Vis spektrumu.



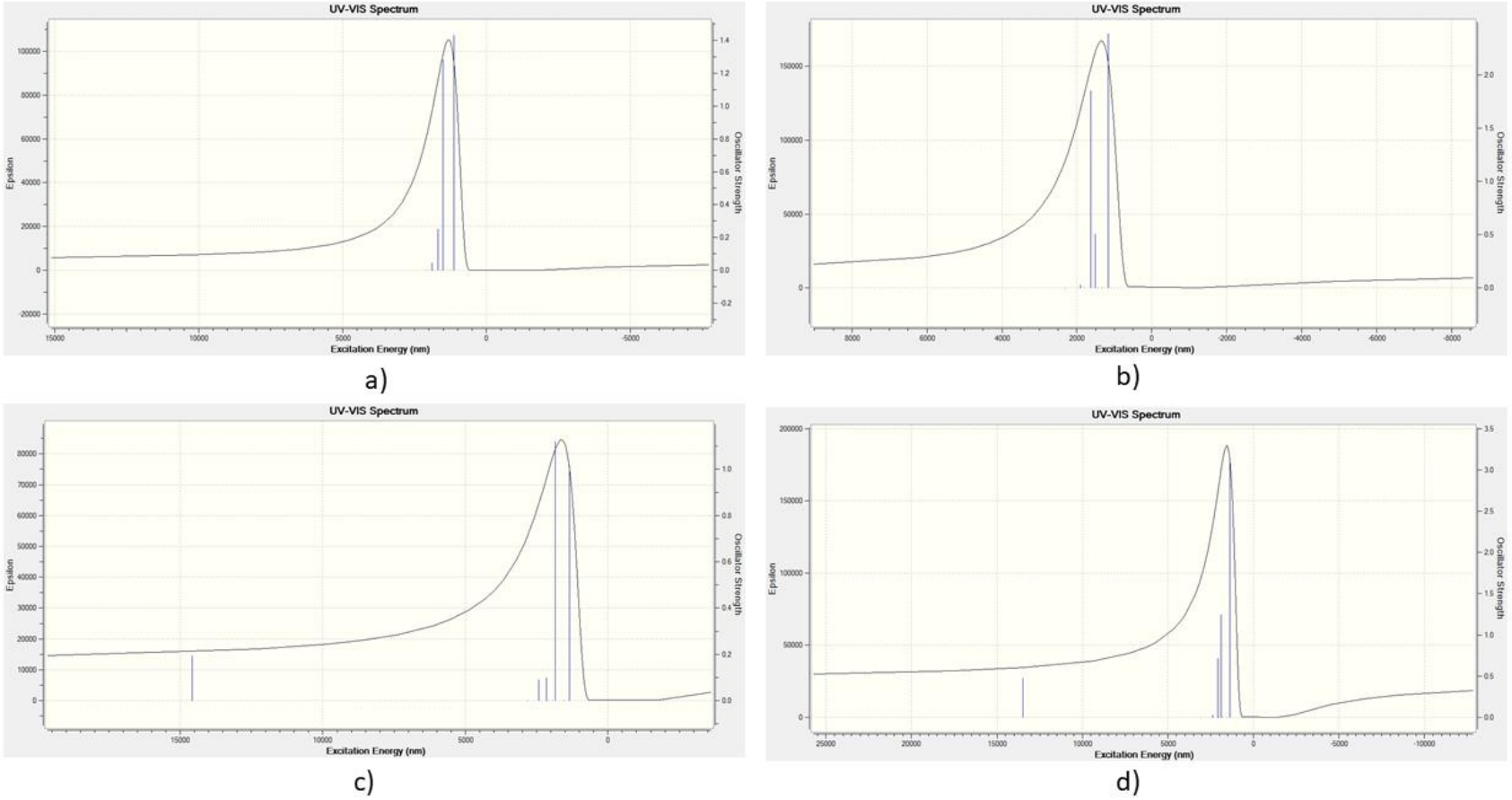
a) TD-B3LYP/LANL2DZ, b) Çözücü ortamında TD-B3LYP/LANL2DZ (PCM), c) TD-LC-BLYP/LANL2DZ, d) Çözücü ortamında TD-LC-BLYP/LANL2DZ (PCM) hesaplama seviyelerinde SeTeSe hekzamerinin UV-Vis spektrumu.



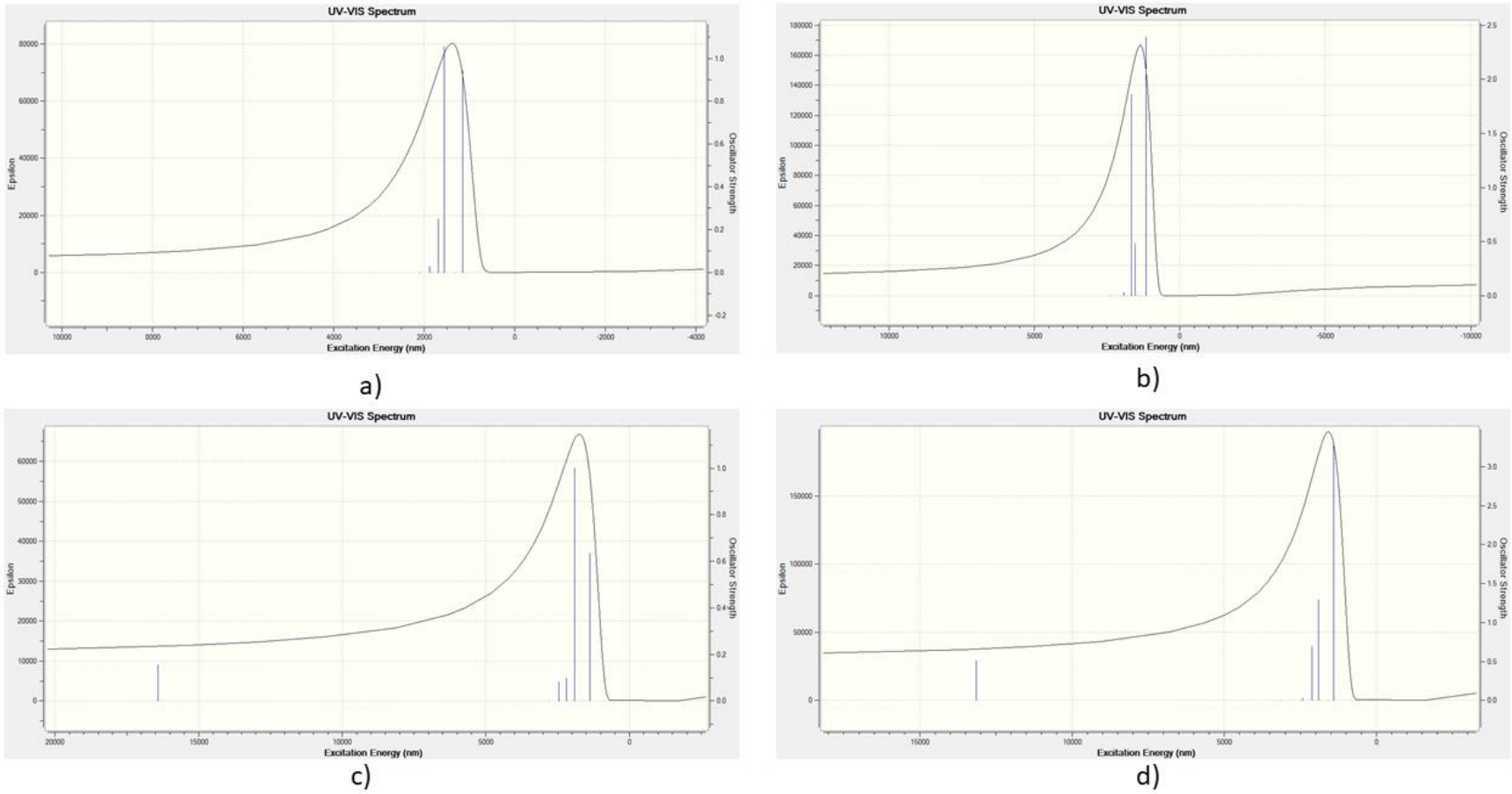
a) TD-B3LYP/LANL2DZ, b) Çözücü ortamında TD-B3LYP/LANL2DZ (PCM), c) TD-LC-BLYP/LANL2DZ, d) Çözücü ortamında TD-LC-BLYP/LANL2DZ (PCM) hesaplama seviyelerinde TeOTe hekzamerinin UV-Vis spektrumu.



a) TD-B3LYP/LANL2DZ, b) Çözücü ortamında TD-B3LYP/LANL2DZ (PCM), c) TD-LC-BLYP/LANL2DZ, d) Çözücü ortamında TD-LC-BLYP/LANL2DZ (PCM) hesaplama seviyelerinde TeSTe hekzamerinin UV-Vis spektrumu.

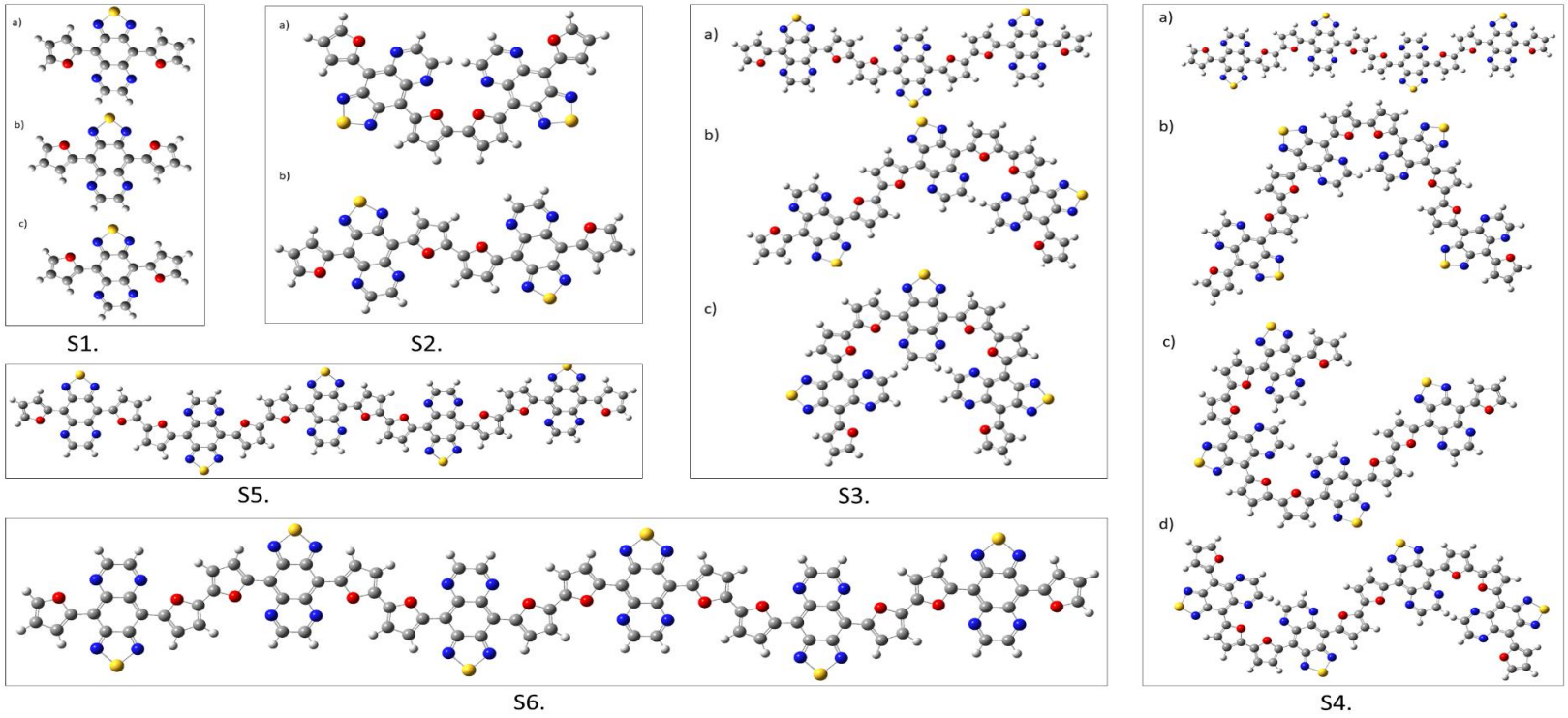


a) TD-B3LYP/LANL2DZ, b) Çözücü ortamında TD-B3LYP/LANL2DZ (PCM), c) TD-LC-BLYP/LANL2DZ, d) Çözücü ortamında TD-LC-BLYP/LANL2DZ (PCM) hesaplama seviyelerinde TeSeTe hekzamerinin UV-Vis spektrumu.

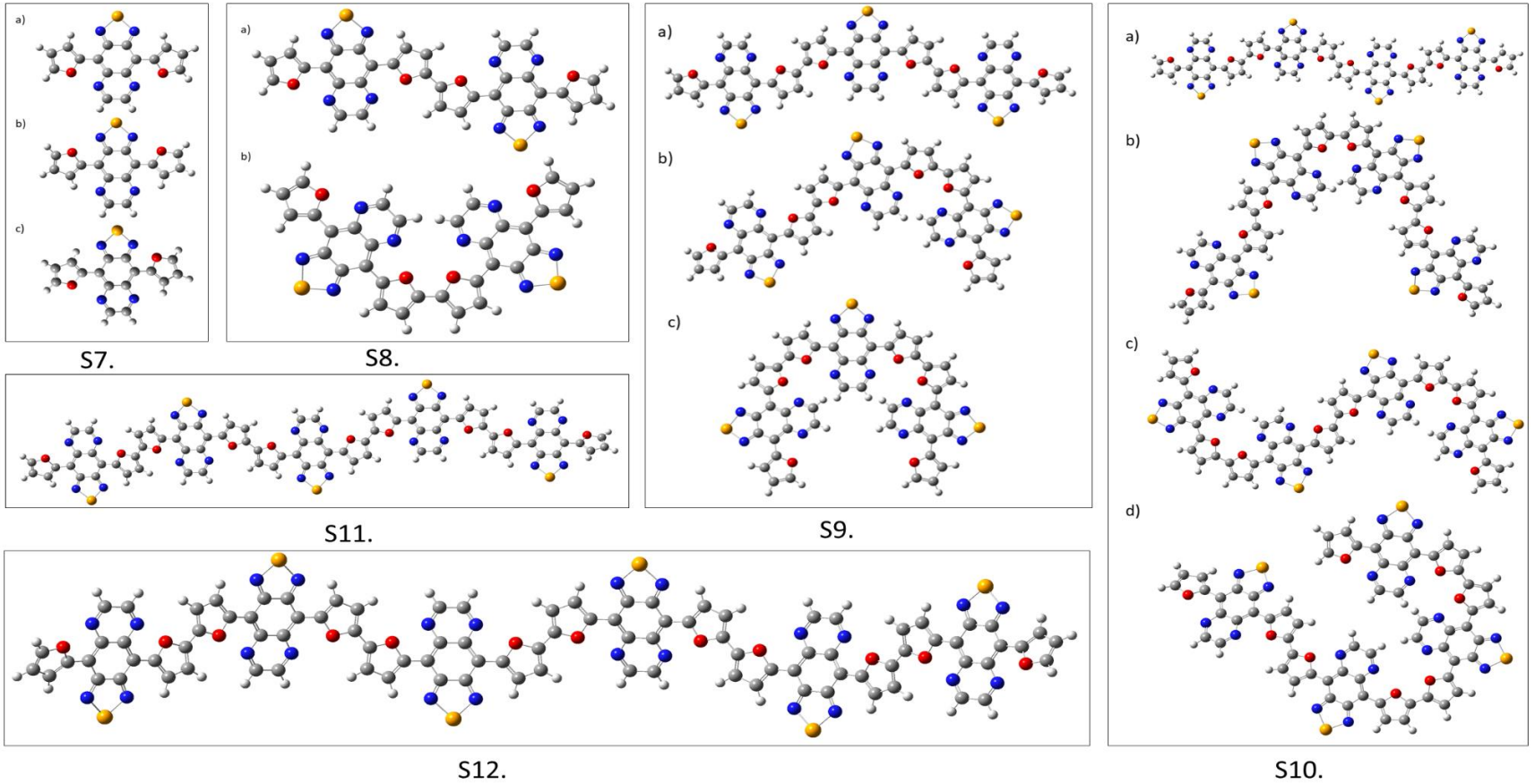


a) TD-B3LYP/LANL2DZ, b) Çözücü ortamında TD-B3LYP/LANL2DZ (PCM), c) TD-LC-BLYP/LANL2DZ, d) Çözücü ortamında TD-LC-BLYP/LANL2DZ (PCM) hesaplama seviyelerinde TeTeTe hekzamerinin UV-Vis spektrumu.

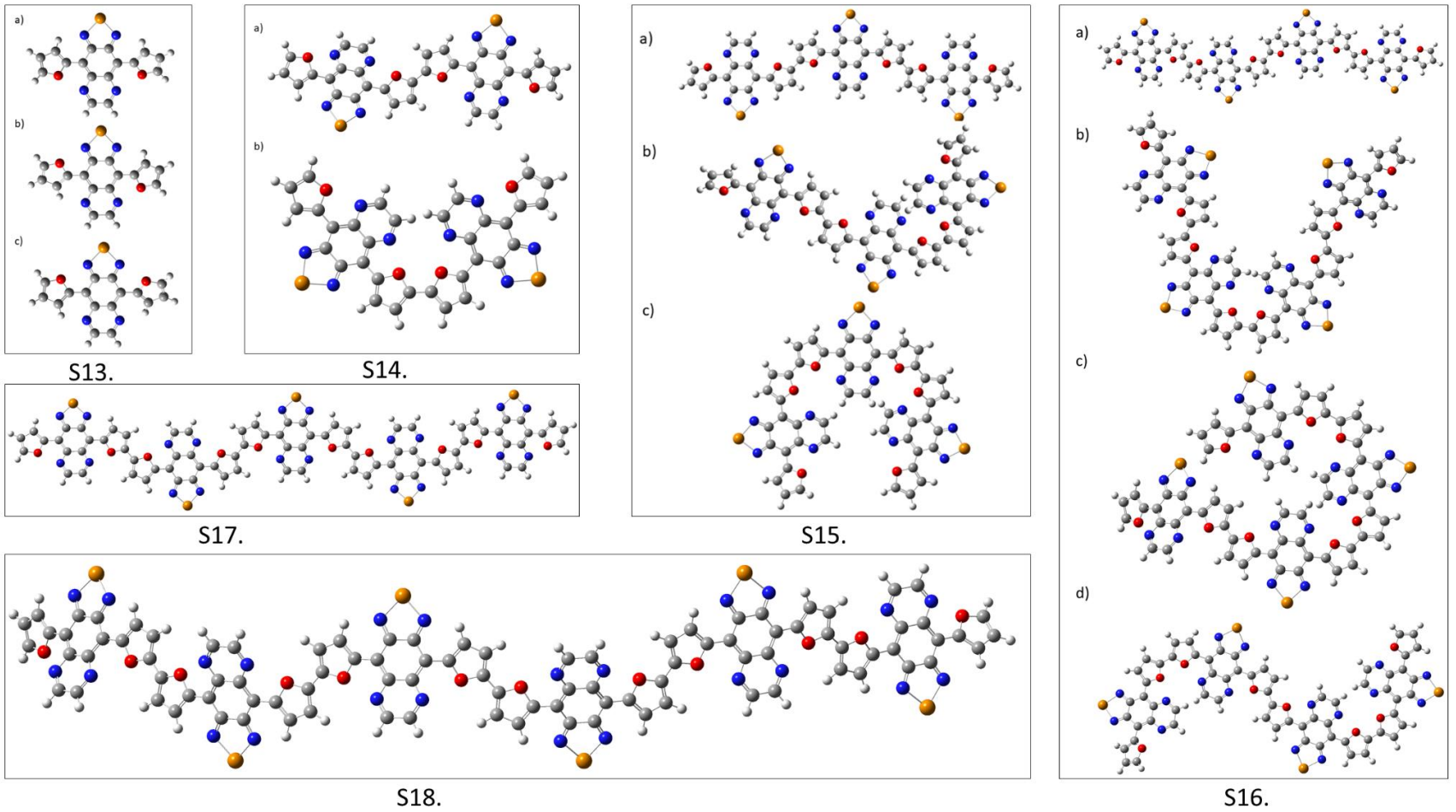
EK 4 En düşük enerjili monomer ile arasında 4 kJ/mol'den daha az relatif enerji farkı olan monomerlerden üretilen oligomerlerin B3LYP/LANL2DZ hesaplama seviyesinden elde edilen en düşük enerjili yapıları.



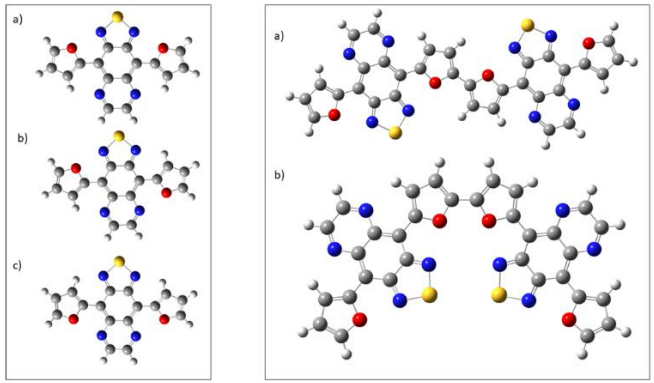
B3LYP/ LANL2DZ seviyesi optimizasyon hesaplamasından elde edilen en kararlı yapılarda alıcı ve verici birimdeki kalkojen atomlarının zıt yönde bulunan OSO (di(furan)benzo[c] [1,2,5]tiyadiazolokinoksalin) monomer (S1), dimer (S2), trimer (S3), tetramer (S4), pentamer (S5) ve hekzamer (S6) birimlerinin minimum enerji konformasyon yapısı.



B3LYP/ LANL2DZ seviyesi optimizasyon hesaplamasından elde edilen en kararlı yapılarda alıcı ve verici birimdeki kalkojen atomlarının zıt yönde bulunan OSeO (di(furan)benzo[c][1,2,5]selenadiazolokinoksalin) monomer (S7), dimer (S8), trimer (S9), tetramer (S10), pentamer (S11) ve hekzamer (S12) birimlerinin minimum enerji konformasyon yapısı.

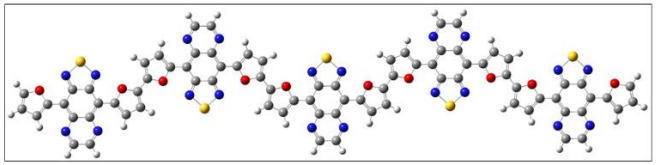


B3LYP/ LANL2DZ seviyesi optimizasyon hesaplamasından elde edilen en kararlı alıcı ve verici birimdeki kalkojen atomlarının zıt yönde bulunan OTeO (di(furan)benzo[c][1,2,5]telluradiazolokinoksalin) monomer (S13) ,dimer (S14), trimer (S15), tetramer (S16), pentamer (S17) ve hekzamer (S18) birimlerinin minimum enerji konformasyon yapısı.

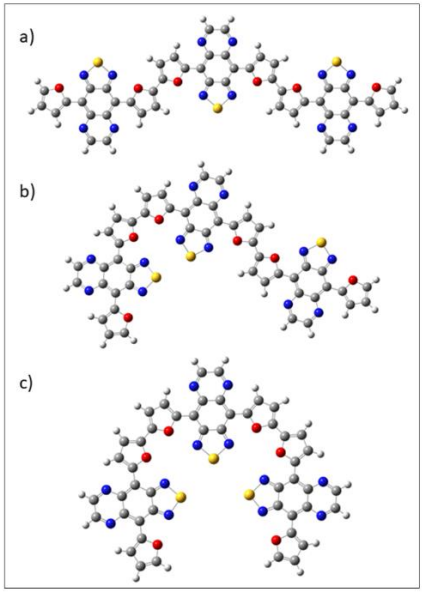


S19.

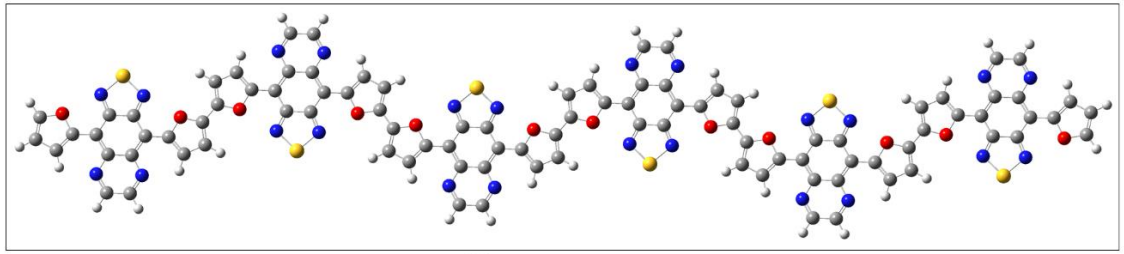
S20.



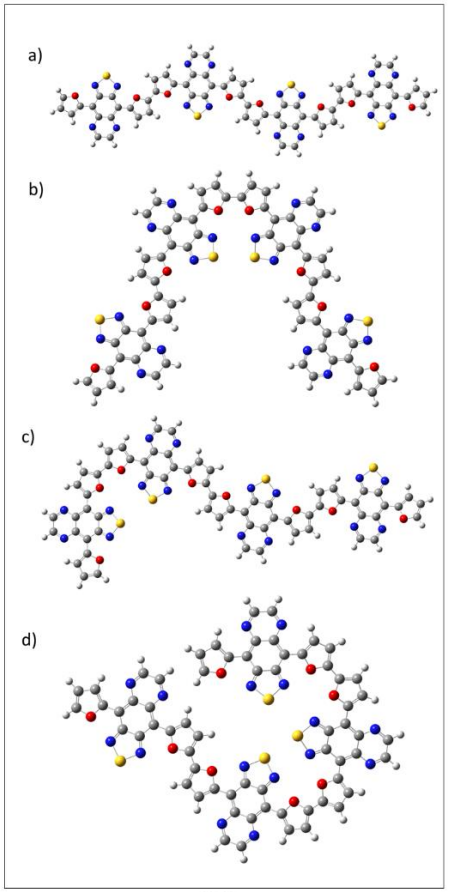
S23.



S21.

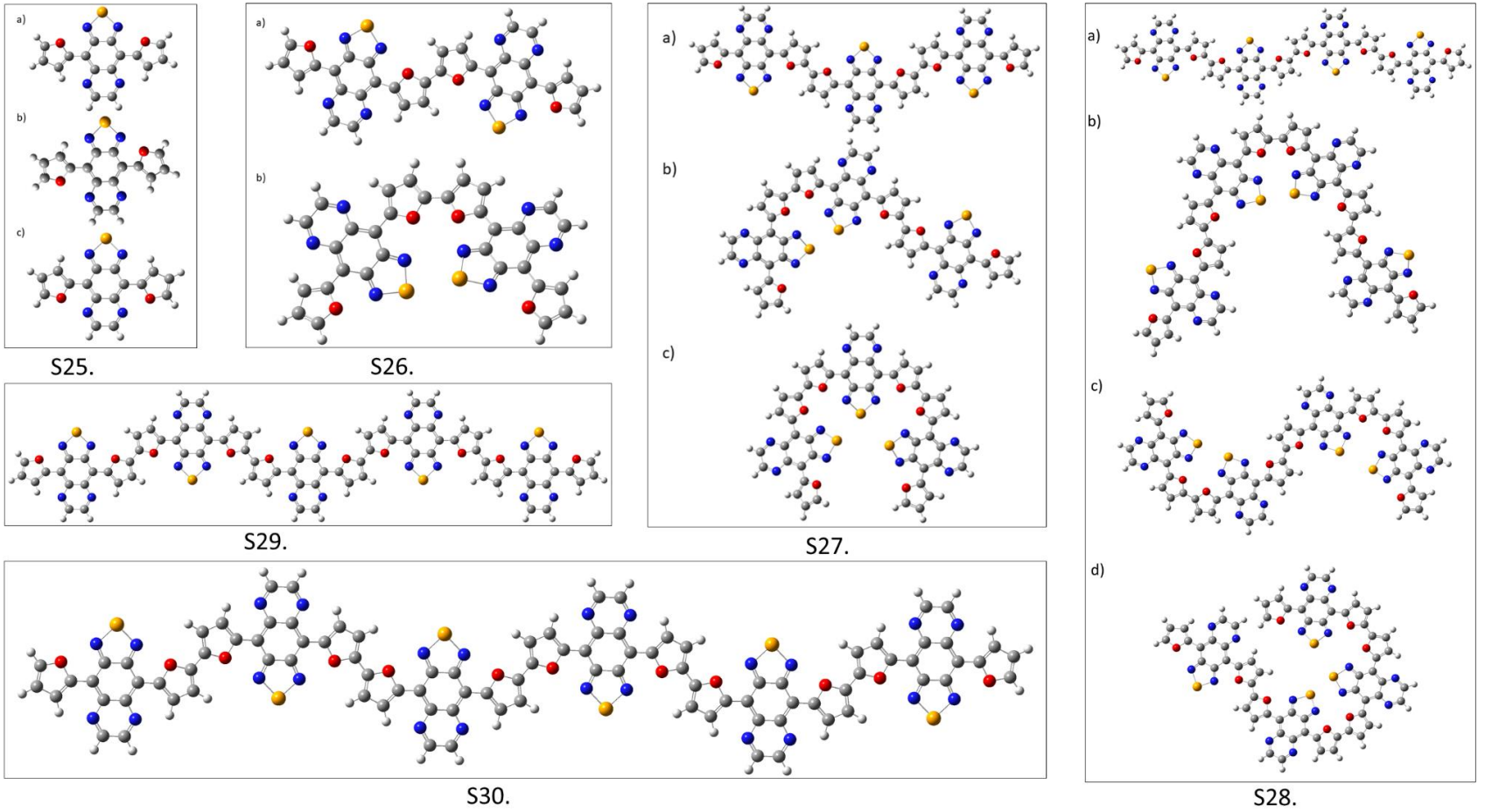


S24.

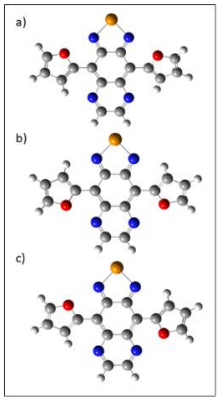


S22.

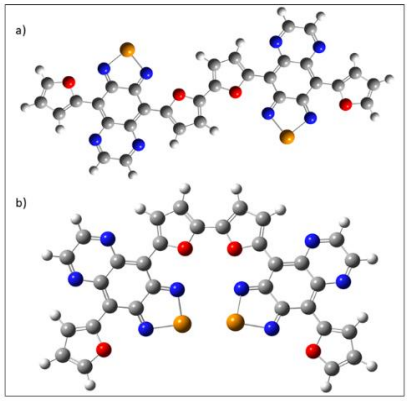
B3LYP/ LANL2DZ seviyesi optimizasyon hesaplamasından elde edilen en kararlı alıcı ve verici birimdeki kalkojen atomlarının aynı yönde bulunan OSO (di(furan)benzo[c][1,2,5]tiyadiazokinoksalin) monomer (S19), dimer (S20), trimer (S21), tetramer (S22), pentamer (S23) ve hekzamer (S24) birimlerinin minimum enerji konformasyon yapısı.



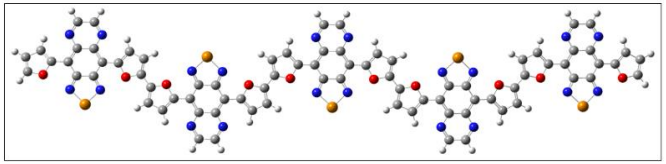
B3LYP/ LANL2DZ seviyesi optimizasyon hesaplamasından elde edilen en kararlı yapılarda alıcı ve verici birimdeki kalkojen atomlarının aynı yönde bulunan OSeO (di(furan)benzo[c][1,2,5]selenadiazolokinoksalin) monomer (S25), dimer (S26), trimer (S27), tetramer (S28), pentamer (S29) ve hekzamer (S30) birimlerinin minimum enerji konformasyon yapısı.



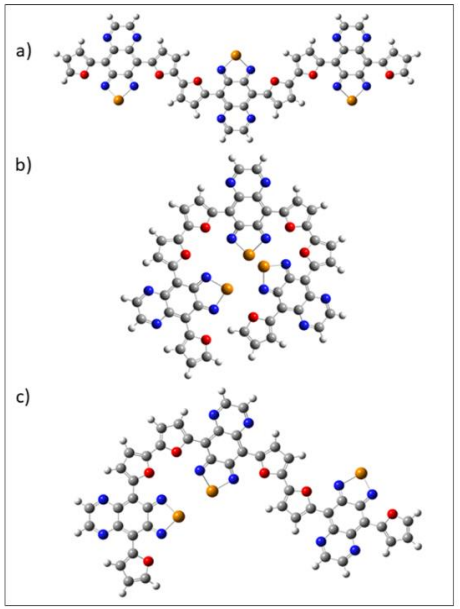
S31.



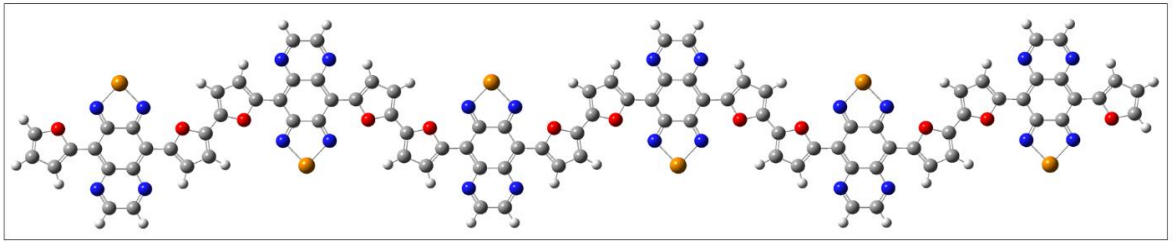
S32.



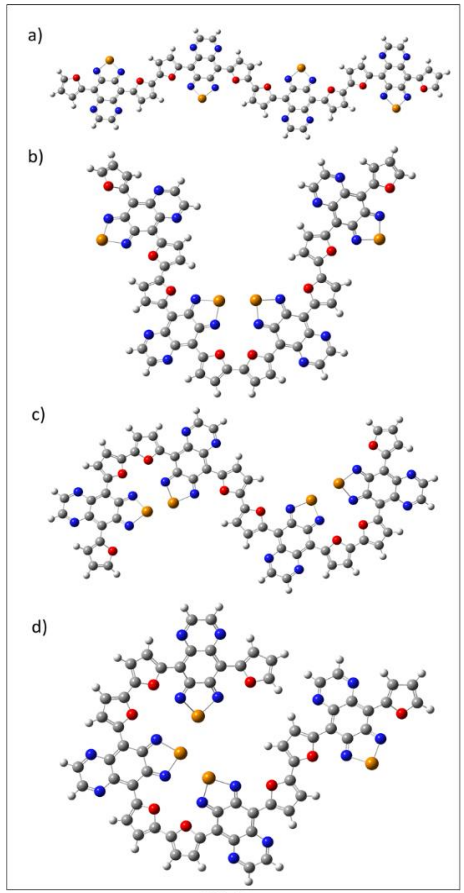
S35.



S33.

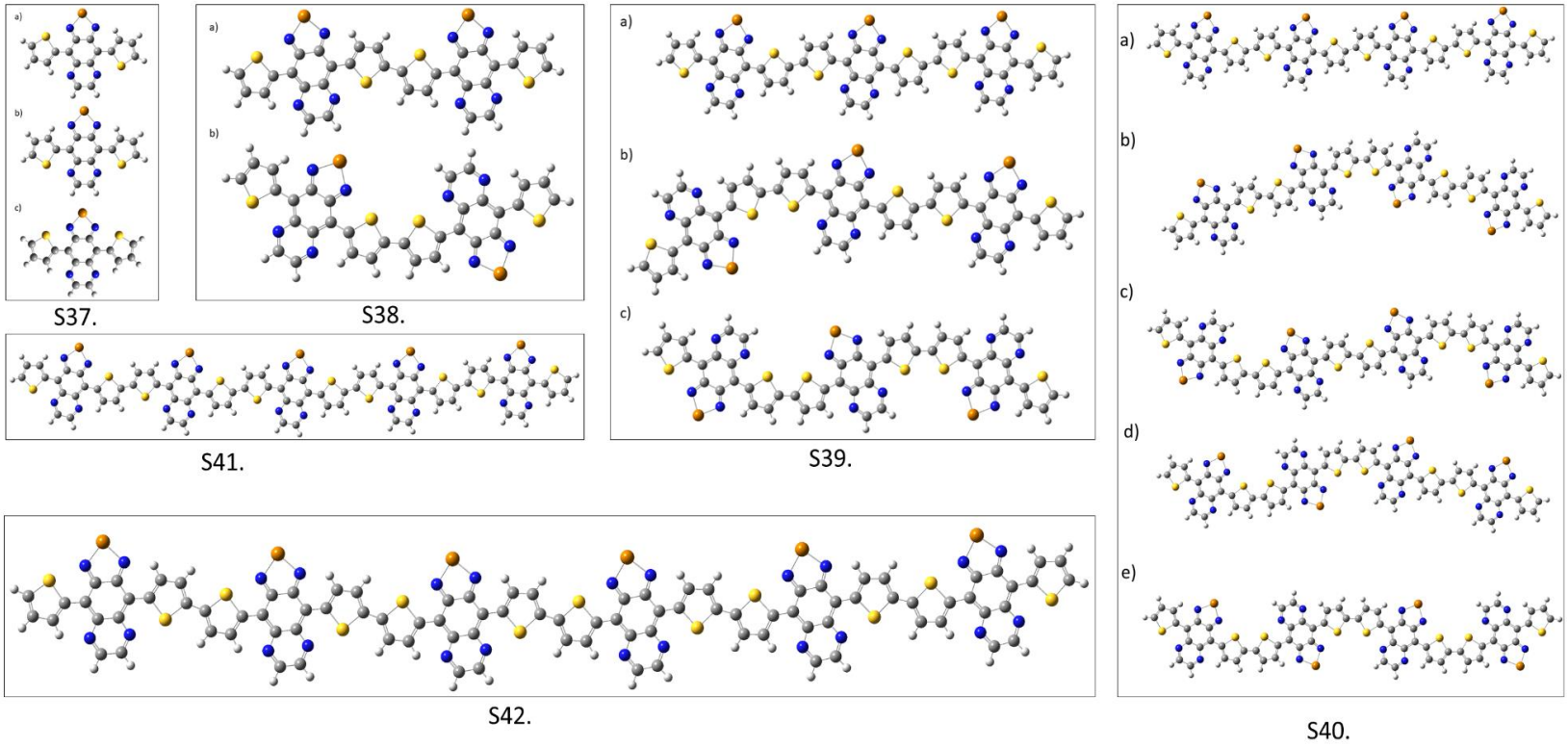


S36.



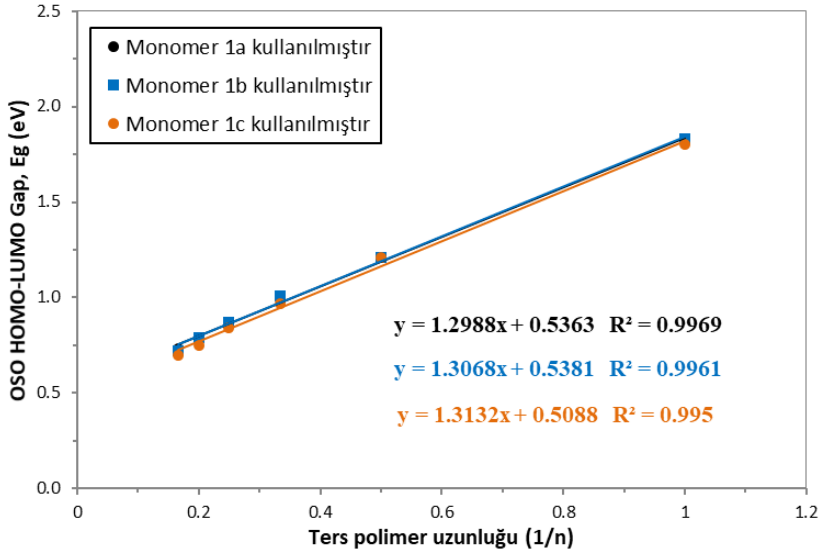
S34.

B3LYP/ LANL2DZ seviyesi optimizasyon hesaplamasından elde edilen en kararlı yapılarda alıcı ve verici birimdeki kalkojen atomlarının aynı yönde bulunan OTeO (di(furan)benzo[c][1,2,5]telluradiazolokinoksalin) monomer (S31), dimer (S32), trimer (S33), tetramer (S34), pentamer (S35) ve hekzamer (S36) birimlerinin minimum enerji konformasyon yapısı.

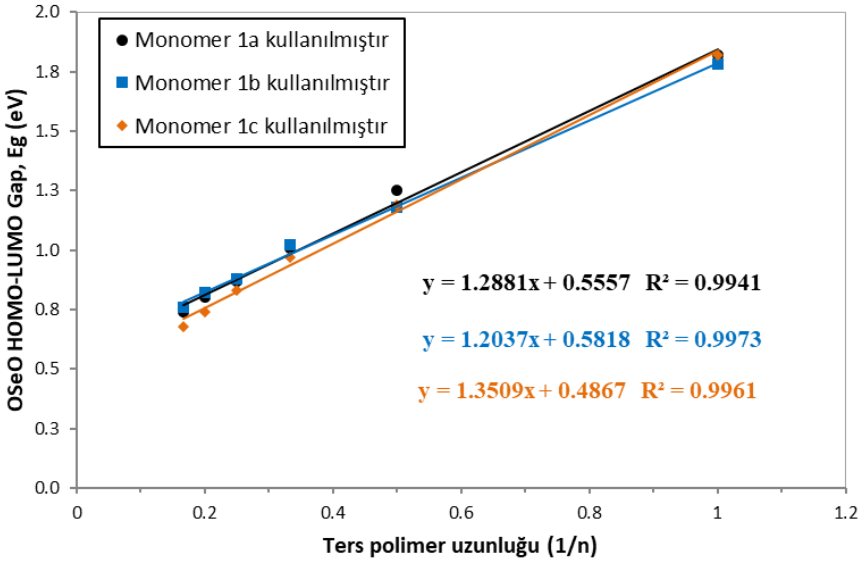


B3LYP/ LANL2DZ seviyesi optimizasyon hesaplamasından elde edilen en kararlı yapılarda alıcı ve verici birimdeki kalkojen atomlarının biri aynı, diğerinin zıt yönde bulunan STeS (di(tiyofen)benzo[c][1,2,5]telluradiazolokinoksalin) monomer (S37), dimer (S38), trimer (S39), tetramer (S40), pentamer (S41) ve hekzamer (S42) birimlerinin minimum enerji konformasyon yapısı.

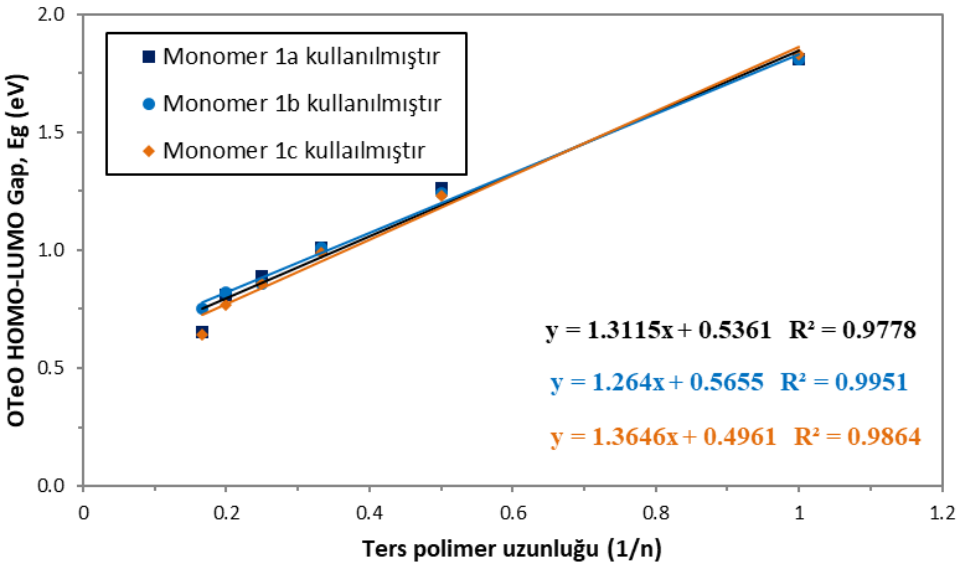
EK 5 En düşük enerjili monomer ile arasında 4 kJ/mol'den daha az fark olan diğer monomerlerden üretilen oligomer ve polimerlerin B3LYP/LANL2DZ hesaplama seviyesinde, E_g hesabında kullanılan doğrusal yerleştirme ve ekstrapolasyon grafikleri



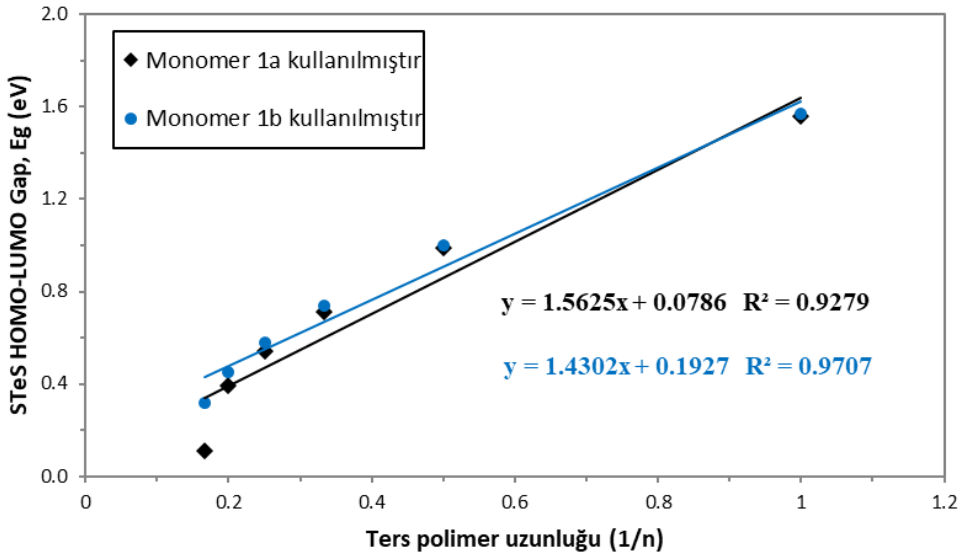
B3LYP/LANL2DZ seviyesinde verici birimdeki atomların alıcı birimdeki atomlarla biri aynıyken biri zıt yönde, her ikisi zıt yönde ve her ikisi aynı yönde bulunma durumlarına göre bant aralığı (E_g) hesaplanan O-S-O polimerinin bant aralıklarına karşılık ters polimer uzunluğu ('n' monomer birimlerinin sayısını ifade etmektedir).



B3LYP/LANL2DZ seviyesinde verici birimdeki atomların alıcı birimdeki atomlarla biri aynıyken biri zıt yönde, her ikisi zıt yönde ve her ikisi aynı yönde bulunma durumlarına göre bant aralığı (E_g) hesaplanan O-Se-O polimerinin bant aralıklarına karşılık ters polimer uzunluğu ('n' monomer birimlerinin sayısını ifade etmektedir).



B3LYP/LANL2DZ seviyesinde verici birimdeki atomların alıcı birimdeki atomlarla biri aynıyken biri zıt yönde, her ikisi zıt yönde ve her ikisi aynı yönde bulunma durumlarına göre bant aralığı (E_g) hesaplanan O-Te-O polimerinin bant aralıklarına karşılık ters polimer uzunluğu ('n' monomer birimlerinin sayısını ifade etmektedir).



B3LYP/LANL2DZ seviyesinde kalkojen atomların verici birimdeki atomların alıcı birimdeki atomlarla biri aynıyken biri zıt yönde ve her ikisi zıt yönde bulunma durumlarına göre bant aralığı (E_g) hesaplanan S-Te-S polimerinin bant aralıklarına karşılık ters polimer uzunluğu ('n' monomer birimlerinin sayısını ifade etmektedir).