

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**BENZOKALKOJENDİAZOL BAZLI VERİCİ-ALICI-VERİCİ TİPİ
POLİMERLERİN ELEKTRONİK BANT ARALIĞININ YOĞUNLUK
FONKSİYONELİ TEORİSİYLE İNCELENMESİ**

Özge ÖZKILINÇ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ANKARA
2021**

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BENZOKALKOJENDİAZOL BAZLI VERİCİ-ALICI-VERİCİ TİPİ POLİMERLERİN ELEKTRONİK BANT ARALIĞININ YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİYLE İNCELENMESİ

Özge ÖZKILINÇ

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Hakan KAYI

İstenilen uygulama alanına göre, π -konjuge sistemlerin elektronik özelliklerinin düzenlenmesi, elektron verici birimin elektronca zengin veya elektron alıcı birimin elektronca zayıf olan gruplarla modifiye edilmesiyle mümkündür. Yapıdaki kalkojen atomlarının değiştirilmesiyle, hedeflenen elektronik özelliklere yönelik ayarlama yapılabilir. Bu çalışmada, kalkojen atom etkisinin yarı iletken polimerlerin optoelektronik özelliklerine olan etkisi yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) ile incelenmiştir. İki temel polimer sistem serisi altında, verici-alıcı-verici (DAD) yapılarında elektron alıcı birim olarak benzokalkojendiazol, elektron verici birimi için ise sırasıyla furan, tiyofen, selenofen, tellurofen ile bunların etilendioksi köprüsü içeren formları olan EDOF, EDOT, EDOS ve EDOTe kullanılmış ve HOMO-LUMO enerji seviyeleri kuantum kimyasal hesaplamalarla incelenmiştir. Çalışmalarda, B3LYP hibrit fonksiyoneli, uzun mesafe düzeltmeli LC-BLYP metodu ve periyodik sınır koşulları (PBC-DFT) yöntemleriyle hesaplamalar gerçekleştirilmiştir. Tüm hesaplamalarda LANL2DZ temel set olarak kullanılmıştır. Çalışma sonuçlarına göre, en dar elektronik bant aralıkları, yarı iletken polimerin verici ve alıcı birimlerine selenyum ve teluryum gibi ağır bir kalkojen atomu eklendiğinde elde edilmiştir. Çalışmadaki en düşük elektronik bant aralığı değeri, elektron verici biriminde telurofen, alıcı biriminde ise benzoteturadiazol içeren sistem için B3LYP/LANL2DZ seviyesinde 0.63 eV, PBC- B3LYP/LANL2DZ seviyesinde ise 0.69 eV olarak bulunmuştur. Çalışmada elde edilen teorik bant aralığı değerleri literatürde bulunan deneysel veriler ile karşılaştırılmış ve PBC-B3LYP/LANL2DZ yönteminin deneysel çalışmalara en yakın performansı gösterdiği belirlenmiştir.

Şubat 2021, 124 sayfa

Anahtar Kelimeler: Elektronik bant aralığı, HOMO-LUMO, DFT, Konjuge polimer, Verici-Alıcı-Verici tipi polimer, Benzokalkojendiazol.

ABSTRACT

M.Sc. THESIS

INVESTIGATION OF THE ELECTRONIC BAND GAP OF BENZOCHALCOGENDIAZOLE-BASED DONOR-ACCEPTOR-DONOR TYPE POLYMERS BY DENSITY FUNCTIONAL THEORY

Özge ÖZKILINÇ

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

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Hakan KAYI

Tuning of the π -conjugated systems' electronic properties for the desired application is possible through modification of electron donor unit by an electron-rich group or electron acceptor unit by an electron-deficient one. By changing the chalcogen atoms in the structure, targeted electronic properties can be adjusted. In this study, the impact of chalcogen atom substitution on the optoelectronic features of semiconducting polymers was studied by means of density functional theory (DFT). Under the two main series of polymer systems, donor-acceptor-donor (DAD) structures with benzochalcogendiazole to be the electron acceptor unit, and with furan, thiophene, selenophene, tellurophene and their ethylene dioxy bridged forms EDOF, EDOT, EDOS, and EDOTe to be the electron donor units were used, and their HOMO-LUMO energy levels were investigated through quantum chemical calculations. In the studies, calculations were performed using the B3LYP hybrid functional, long distance corrected LC-BLYP and periodic boundary conditions (PBC-DFT) methods. LANL2DZ was used as the basis set in all calculations. According to the results of the study, the narrowest electronic band gaps were obtained when a heavy chalcogen atom, such as selenium and tellurium, was added to the donor and acceptor units of the semiconductor polymer. The lowest electronic band gap value in the study was found to be 0.63 eV at the B3LYP/LANL2DZ level and 0.69 eV at the PBC-B3LYP/LANL2DZ level for the system containing tellurophene in the electron donor unit and benzotelluradiazole in the acceptor unit. The theoretical band gap values obtained in the study were compared with the experimental data available in the literature and it was found that the PBC-B3LYP/LANL2DZ method presented the closest performance to the experimental studies.

February 2021 124 pages

Key Words: Electronic band gap, HOMO-LUMO, DFT, Conjugated polymer, Donor-Acceptor-Donor type polymer, Benzochalcogendiazole.

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Lisans öğrenimimde başladığım ve Lisansüstü eğitim hayatımda devam ettiğim bu çalışmada, öncelikle desteğini ve anlayışını çalışmamın hiçbir aşamasında eksik etmeyen, akademik hayatımda ilham olan, kazandırdığı bilgi ve özgüven için değerli danışmanım Doç. Dr. Hakan KAYI'ya, değerli bilgi ve tecrübelerini paylaşan sevgili laboratuvar arkadaşım Hilal TANKAL'a, neşesiyle ve çalışma azmiyle bana her zaman örnek olan meslektaş laboratuvar arkadaşım Birnur KAYA'ya, lisansüstü eğitimim sırasında yakından tanımaya fırsat bulduğum ve birlikte keyifle çalıştığım değerli arkadaşlarım Emire UYANIK ve Asma ILYANI'ye, eğitim hayatımın her aşamasında yanımda olan en zorlu zamanlarda bana destek olan sevgili arkadaşlarım Çisel VARAN, Yağmur LEBLEBİCİOĞLU, Ezgi ÖZBEK, Fulya MERCAN ve Selen ÜNVER'e, her zaman yanımda olan ve beni hep destekleyen canım anneme, babama ve aileme en derin duygularıyla teşekkürlerimi sunarım.

Özge ÖZKILINÇ
Ankara, Şubat 2021

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI	
ETİK.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER DİZİNİ.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	2
2.1 İletken Konjüge Polimerler	2
2.1.1 Konjüge polimerlerin iletkenlik mekanizması	5
2.1.2 Konjüge polimerlerde bant teorisi.....	6
2.2 Klasik Fizik ve Kuantum Fiziği	7
2.2.1 Schrödinger dalga denklemi.....	8
2.3 Kuantum Mekanik Yöntemler	10
2.4 Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi	12
2.4.1 Hartree-Fock metodu.....	12
2.4.2 Born-Oppenheimer yaklaşımı.....	13
2.4.3 Hohenberg-Kohn teoremi.....	14
2.4.4 Hibrit fonksiyonel.....	15
2.4.5 Temel kümeler	16
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	17
3.1 Konformasyonel Analiz	19
3.2 Hesaplamalar	21
3.3 Ek Modeller	21
3.4 Kullanılan Yazılımlar	24
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	25
4.1 Relatif Enerji Değerleri	25
4.2 Elektronik Bant Aralık Değerleri	32
4.3 Çözücü Varlığındaki Bant Aralığı Değerleri	35
4.4 Uyarılma Enerjileri ve Osilator Kuvvetleri.....	41

4.5 LC-BLYP/LANL2DZ Hesaplamaları	47
4.6 Periyodik Sınır Koşulları Hesaplamaları.....	56
5. SONUÇ	58
5.1 Öneriler	61
KAYNAKLAR	62
EKLER.....	69
EK 1 B3LYP/LANL2DZ Seviyesi Hesaplamalarıyla, Tüm Sistemlere Ait Konformasyonel Analizler Sonucu Elde Edilmiş En Düşük Enerjili Yapıları	70
EK 2 Polimerlerin E_g Hesabında Kullanılan Doğrusal Yerleştirme ve Ekstrapolasyon Grafikleri. B3LYP/LANL2DZ Seviyesindeki Eğriler	86
EK 4 Asetonitril Çözücüsü Varlığında PCM Modeli Uygulanarak Hekzamer Birimleri İçin Ultraviyole (UV-Vis) Spektrumları ve Absorpsiyon Dalga Boyları A ve B Sistemleri İçin Şekillerde Gösterilmiştir	105
EK 5 Polimerlerin E_g Hesabında Kullanılan Doğrusal Yerleştirme ve Ekstrapolasyon Grafikleri.	118
ÖZGEÇMİŞ.....	123

SİMGELER DİZİNİ

B3LYP	Lee-Yang-Parr korelasyon fonksiyonel ile birleştirilmiş Becke üç parametrelili hibrit korelasyon fonksiyonel
BO	Born-Oppenheimer yaklaşımı
DFT	Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi
ECD	Elektrokromik Cihazlar
EDOF	3,4-ethylenedioxyfuran
EDOS	3,4-ethylenedioxyselephen
EDOT	3,4-ethylenedioxythiophene
EDOTe	3,4-ethylenedioxytellurophene
FED	Alan Etkili Transistörler
HF	Hartree-Fock (teori)
HK	Hohenberg-Kohn (teorisi)
HOMO	En yüksek dolu moleküler orbital
LC	Uzun mesafe düzeltmeli
LCAO	Atomik orbitallerin doğrusal kombinasyonları
LED	Işık yayan diyotlar
LUMO	En düşük boş moleküler orbital
MO	Moleküler orbital
OPV	Organik Fotovoltaik Hücreler
PBC	Periyodik Sınır Koşulları
TD-DFT	Zamana bağlı yoğunluk fonksiyonel teorisi
UV	Ultraviyole

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Konjuge polimerler: a) polianilin, b) polipirol, c) poliasetilen, d) politiyofen (Epstein 1999)	2
Şekil 2.2 Poliasetilen a) trans pozisyonu, b) cis-pozisyonu (Chien 1984).....	3
Şekil 2.3 Bant aralıklarına göre yalıtkanlar, yarıiletkenler ve iletkenler	6
Şekil 3.1 A sistemi monomer konformasyonları.	20
Şekil 3.2 B sistemi monomer konformasyonları.....	20
Şekil 4.1 A-SeOSe sistemine ait monomer ve oligomerlerin konformasyonu.	25
Şekil 4.2 B-SeOSe sistemine ait monomer ve oligomerlerin konformasyonu.....	26
Şekil 4.3 B3LYP/LANL2DZ seviyesinde ve PCM modeli ile bant aralığı (Eg) hesaplanan A Sistemine ait Se-O-Se polimerinin , bant boşluklarına karşılık ters polimer uzunluğu.....	36
Şekil 4.4 B3LYP/ LANL2DZ seviyesinde, A-SeOSe6 hegzamerinin UV-VIS spektrumu.	41
Şekil 4.5 LC-B3LYP/LANL2DZ seviyesinde ve PCM modeli ile bant aralığı (Eg) hesaplanan A sistemine ait Se-O-Se polimerinin, bant boşluklarına karşılık ters polimer uzunluğu.	49

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Yöntemlerin avantajları, dezavantajları ve kullanım alanları.	11
Çizelge 3.1 Kuantum mekanik yöntemlerle tasarım, modelleme ve simülasyonları yapılacak temel D-A-D konjüge polimer sistemlerinin kimyasal yapıları (X, Y, Z = O, S, Se, Te).	17
Çizelge 3.2 Tez çalışmasında kullanılan elektron alıcı birimleri ve elektron verici birimleri.	18
Çizelge 3.3 Tez çalışmasında kullanılan verici-alıcı-verici birimleri.	19
Çizelge 3.4 LC-BLYP metodu içerisinde kullanılan mesafe ayırımı (range separation) parametresi için her bir polimer sistemine yönelik olarak ayarlamalarda referans alınan literatür değerleri.	23
Çizelge 4.1 A ve B polimer sistemlerinin B3LYP/LANL2DZ hesaplama seviyesinden elde edilen relatif enerji değerleri (kJ mol ⁻¹)	26
Çizelge 4.2 A ve B sistemlerinin monomer, oligomer ve polimerleri için B3LYP/LANL2DZ seviyesinde hesaplanan HOMO, LUMO enerjileri ve E _g elektronik bant aralığı değerleri (eV).	32
Çizelge 4.3 A ve B sistemlerinin monomer, oligomer ve polimerleri için asetonitril çözücüsü varlığında PCM modeli uygulanarak B3LYP/LANL2DZ seviyesinde hesaplanan HOMO- LUMO enerjileri ve E _g elektronik bant aralığı değerleri (eV).	37
Çizelge 4.4 A ve B sistemlerinin izole olarak ve asetonitril çözücüsü varlığında PCM modeli uygulanarak monomer birimleri için TD-B3LYP/LANL2DZ seviyesinde hesaplanan uyarılma enerjileri (lower energy band at λ_{max}) ve osilator kuvvetleri.	42
Çizelge 4.5 A ve B sistemlerinin izole olarak ve asetonitril çözücüsü varlığında PCM modeli uygulanarak hekzamer birimleri için TD-B3LYP/LANL2DZ seviyesinde hesaplanan uyarılma enerjileri (λ_{max}) ve osilator kuvvetleri.	43
Çizelge 4.6 A ve B sistemlerinin izole olarak ve asetonitril çözücüsü varlığında PCM modeli uygulanarak monomer birimleri için TD-LC-BLYP/LANL2DZ seviyesinde hesaplanan uyarılma enerjileri (λ_{max}) ve osilator kuvvetleri.	44
Çizelge 4.7 A ve B sistemlerinin izole olarak ve asetonitril çözücüsü varlığında PCM modeli uygulanarak hekzamer birimleri için TD-LC-BLYP/LANL2DZ seviyesinde hesaplanan uyarılma enerjileri (λ_{max}) ve osilator kuvvetleri.	45
Çizelge 4.8 A ve B sistemlerinin LC-BLYP/LANL2DZ seviyesinde kullanılan mesafe ayırımı parametresi (ω , bohr ⁻¹) değerleri.	48

Çizelge 4.9 A ve B sistemlerinin monomer, oligomer ve polimerleri için LC-BLYP/LANL2DZ seviyesinde hesaplanan HOMO, LUMO enerjileri ve Eg elektronik bant aralığı değerleri (eV).....	49
Çizelge 4.10 A ve B sistemlerinin monomer, oligomer ve polimerleri için asetonitril çözücüsü varlığında PCM modeli uygulanarak LC-BLYP/LANL2DZ seviyesinde hesaplanan HOMO, LUMO enerjileri ve Eg elektronik bant aralığı değerleri (eV).....	50
Çizelge 4.11 A ve B sistemlerinin PBC-B3LYP/LANL2DZ ve PBC-LC-BLYP/LANL2DZ modeli uygulanarak periyodik sınır koşulları hesaplamaları.....	56
Çizelge 5.1 A ve B sistemlerinin deneysel hesaplanan polimer Eg elektronik bant aralığı değerleri (eV) ve B3LYP/LANL2DZ, PCM modeli uygulanarak B3LYP/LANL2DZ, LC-BLYP, PCM modeli uygulanarak LC-BLYP/LANL2DZ ve BC-B3LYP/LANL2DZ ve PBC-LC-BLYP/LANL2DZ seviyelerinde hesaplanan polimer Eg elektronik bant aralığı değerleri (eV).....	60

1. GİRİŞ

Yenilebilir enerji kaynaklarına duyulan ihtiyaç içinde bulunduğumuz yüzyılda önemini giderek arttırmıştır, bu nedenle organik yarı iletken konjüge polimerler, birçok bilim insanının araştırmasında odak noktası olmuştur. İnorganik yarı iletkenler ve metalik malzemelerle karşılaştırılabilen konjüge polimerlerin elektrokimyasal ve optik özelliklerinden dolayı çalışma ve uygulama alanları bir hayli geniştir ve geliştirilmeye de açıktır. Konjüge polimerlerin çevreye olan düşük yan etkisi, düşük üretim maliyeti, hafifliği, esnek oluşu ve işlenebilir olması kolay üretilebilir oluşuna kapı açmıştır. Uygulama alanlarına; organik ışık yayan diyotlar, (OLED'ler), organik alan etkili transistörler (OFET'ler), organik fotovoltaiik hücreler (OPV'ler) ve elektrokromik cihazlar (ECD'ler) örnek verilebilir (Gudeika vd 2019, Pandey vd 2019, Nazim vd 2018, Naveen vd 2017).

İstenilen uygulamaya göre bu yarıiletken polimerlerin yapılarında değişiklik yapmak mümkündür. Araştırmalar incelendiğinde düşük bant aralığı eldesinde, verici-alıcı tipi yapıların başarılı olduğu gözlenmiştir (Zhu vd 2006, Steckler vd 2007, Beaujuge vd 2008) bu nedenle tez çalışmasında seçili sistemlerin verici-alıcı-verici tipi olmasına karar verilmiştir. Bu yöntemde, hibrit bir monomer içerisinde değişik elektron verici (D) ve elektron alıcı (A) birimler kullanılmış ve polimerleştirilmiştir. Böylece kullanılan elektron verici ve elektron alıcı birimlerin niteliğine göre polimerin bant aralığı ayarlanabilmiştir.

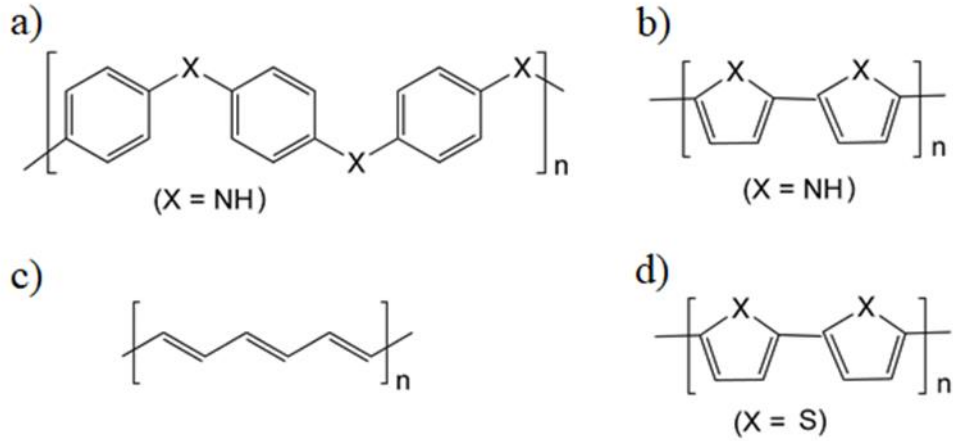
Kuantum mekanik yöntemlerle yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) kullanılarak elektron alıcı biriminde benzokalkojendiazol grubu, elektron verici biriminde ise etilendioksi köprüsü içeren ve içermeyen beş atomlu heterosiklik yapılar içeren polimerlerin elektronik bant aralıkları sistematik olarak incelenmiştir. Verici-alıcı-verici tipi konjüge polimerlerin tasarımı ve yapısal modellemesi gerçekleşmiş, ardından bu polimerlerin elektronik özellikleri incelenmiş ve yorumlanmıştır.

Tüm geometri optimizasyonları, titreşim frekansı ve HOMO, LUMO, E_g enerji değerleri hesaplamaları Gaussian 09 Rev. D.01 paket programı (Frisch vd., 2013) kullanılarak yapılmış, moleküler görüntüleme GaussView 5.0.9 yazılımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1 İletken Konjüge Polimerler

Plastik malzemeler veya polimerler, genelde yalıtkan özellikleriyle bilinirler. Bu tezin amacı iletkenlik ve yüksek iletkenlik özellikleri veren konjüge polimerlerin incelenmesidir. Bu polimerler nötr durumda yarı iletken özellik gösterir, ancak oksidasyon veya indirgeme sonrasında iletkenlik özellikleri değişir, daha iletken hale gelirler. Bu tür malzemeler genellikle sentetik veya organik metaller olarak adlandırılır (Heeger 2001, MacDiarmid 2001, Shirakawa 2001).

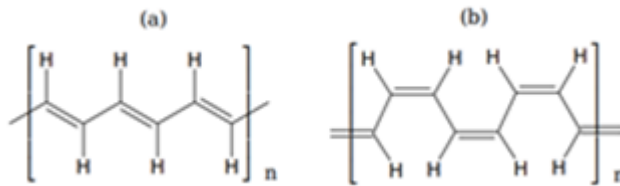


Şekil 2.1 Konjüge polimerler: a) polianilin, b) polipirol, c) poliasetilen, d) politiyofen (Epstein 1999)

Kimya profesörü olan Henry Letheby, elektropolimerize edilmiş anilin sülfatı platin elektrot ile mavi-siyah olarak katmanlaştırınca, iletken polimerlerin ilki 19. yüzyılda keşfedilmiş oldu (Letheby 1862). **Polianilin**'in (Şekil 2.1'a) iletkenlik özelliklerinin keşfedilmesi için yaklaşık 100 yıl geçmesi gerekti. Fransız bir araştırma grubunun çalışması ile polianilin'in iletkenlik özelliklerini geliştirmiştir (Jozefowicz vd. 1967). Daha sonra birçok çalışma yapılsa da polianilin endüstride iyi bir başarı yakalayamamıştır.

İletken polimerlerin keşfinde ikinci büyük çalışma ilk iletken poli(heterosiklik) olan **polipirollerin** keşfidir (Şekil 2.1b). 1960'tan beri bu organik grup birçok araştırmacının konusu olmuştur. 1963'te Robert Weiss'in araştırma grubu spin rezonans emilimi ve elektriksel direnç özelliklerini, yük transfer elektronu ile nötr polipirol ve polipirol-iyot kompleksleri üzerine çalışmışlardır (Weiss vd. 1963). Bu çalışmaya göre, polimerin n-tipi/p-tipi karakteristik özelliği ile polimerin saf (intrinsic) yarıiletken veya katkılı (extrinsic) yarıiletken davranışı gösterdiği gözlemlenmiştir. Daha sonraları polipirol'ün iletkenliği üzerine çalışmalar yapıldı ancak polipirol çok zehirli bir materyaldi ve bu nedenle uygulamada geliştirilemedi (Elschner, 2011).

İletken özelliklere sahip diğer bir polimer ise **poliasetilen**'dir (Şekil 2.1c). Polimer zincirlerinin sentezi 1958'de Giulio Natta tarafından yapılmıştır (Natta vd 1958). Daha sonra 1961'de bir Japon grubu poliasetilen yarıiletkenliğini incelemiştir (Hatano vd 1961). Bu çalışmada Ziegler-Natta katalizörlerinin kullanılması ile kristal yapının daha yüksek iletkenlik değerlerine sahip olduğunu gösterilmiştir. Poliasetilenler ilgi çekici malzemelerdi, ancak çok çeşitli teknik zorlukları vardı. Örneğin, uzun polimer zincirleri çözülebilir değildi. İletken polimerler ve özellikle poliasetilenler alanındaki büyük gelişme, 1960'lar ve 1970'lerde Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid ve Hideki Shirakawa ile olmuştur (Chiang vd 1977, Shirakawa vd 1977). Bu çalışma daha sonra onlara Kimya alanında Nobel Ödülünü kazandırmıştır (Heeger 2001, MacDiarmid 2001, Shirakawa 2001). Laboratuvarındaki bir hata bu keşfi başlatmıştır. 1958'de Natta'nın deneyinden sonra Shirakawa, Tokyo Teknoloji Enstitüsündeki Ikeda'nın çalışma grubuna girdiğinde, grup poliasitilen'nin polimerizasyon mekanizmasını araştırmaktaydı. Ortaya çıkan siyah toz poliasetilenin trans pozisyonundaydı (Şekil 2.2'a). Bu hali ile poliasetilen çözünmüyor ve ileri bir araştırma vaat etmiyordu.



Şekil 2.2 Poliasetilen a) trans pozisyonu, b) cis-pozisyonu (Chien 1984)

Gruptaki çalışmada, Ziegler-Natta katalizörünün olağan konsantrasyonu yanlış anlaşılmalardan dolayı 1000 kat artırıldı (mM yerine M kullanıldı) (Shirakawa 2001). Sonuç olarak, reaksiyon hızı önemli ölçüde arttı ve asetilen gazı katalizörün yüzeyinde metalik bir parlaklığa sahip ince bir film olarak polimerize oldu. İlerleyen araştırmalar sıcaklık değişiminin güçlü bir çift bağ yaptırdığını gösterdi (Ito vd 1975). Poliasetilen 150 °C'de trans-pozisyonunda iken -78°C'de cis-pozisyonunda (Şekil 2.2b) olduğu gözlemlendi ve iletkenlik değeri daha yüksek oldu. O sırada MacDiarmid ve Heeger (SN)_x malzemelerini araştırmaktaydı, ve Br₂ katkılı poliasetilenin iletkenliğinin daha iyi olduğunu keşfettiler. Daha sonra iyot ile yeniden sentezlenen poliasetilenin de iletkenliğinde artış görüldü (Naarmann ve Theophilou 1987). Yüksek iletkenliğine rağmen poliasetilen endüstriyel uygulamalarda kullanılmadı çünkü havaya karşı duyarlılığı vardır. Konjuge sistemlerde elektron verici hassas π-elektronları azot (N) veya kükürt (S) gibi heteroatomlar tarafından stabilize edilebilir. Konjuge polimerlerden kükürt içeren *politiyofen* (Şekil 2.1d) bu tez çalışmasının önemli bir parçasıdır.

Politiyofenlerin iletkenlik özellikleri 1967'de de biliniyordu. Davies ve arkadaşları, furan, pirol ve tiyofen yapılarının bazı elektriksel iletkenlik özellikleri gösterdiklerini keşfetmişlerdi (Armour vd. 1967). İletkenliğin doğası iyoniktir yani iletkenlik elektron boşluklarında (electron hole) gerçekleşir. 1982'de Tourillon ve Garnier, politiyofende gerçek elektronik iletkenliğin mekanizmasını keşfetmişlerdir (Tourillon ve Garnier 1982). Bu çalışmalara rağmen kararlılık düşüktü ve endüstriyel uygulamaya uygun değildi (Skotheim ve Reynolds 2007). Bu nedenle politiyofenler 3 ve 4 pozisyonlarında oksijen atomu ile stabilize edildi (Elschner vd 2011).

Çalışmalar göz önüne alındığında son yirmi yılda konjüge polimerler, organik optoelektronik uygulamalardaki sayısız gelişmesinin yanı sıra araştırmacıların odak noktası olmuştur (MacDiarmid 2001, He ve Baumgartner 2013, Ostroverkhova 2016). Elektrokimyasal ve optik özellikleri, inorganik yarı iletkenler ve metalik malzemelerle karşılaştırılabilir olması, konjüge polimer sentez çalışmalarını uygulama alanlarına yönlendirmiştir. Bu polimerlerin bir çok yararlı özellikleri vardır. Bunlar, çevreye olan düşük yan etkisi, düşük üretim maliyeti, hafifliği, esnek oluşu ve işlenebilir oluşudur (Forrerst 2004, Boudreault vd 2011, Mike ve Lutkenhaus 2013). Bu nedenle, bu yapılar

üzerinde çeşitli araştırmalar yapılmıştır. Bunlara örnek olarak organik ışık yayan diyotlar (OLED'ler) (Winkler vd 1998, Liv d 2004, Ohmori 2010, Sharma vd. 2016, Niu vd 2019, Gudeika vd 2019) , organik alan etkili transistörler (OFET'ler) (Allard vd 2008, Yang vd 2018, Pandey vd 2019), organik fotovoltaiik hücreler (OPV'ler) (Haing vd 2010, Meyer 2015, Nazim vd 2018) ve elektrokromik cihazlar (ECD'ler) (Mortimer vd 2006, Abidin vd 2014, Naveen vd 2017) gibi uygulama alanları verilebilir.

İstenilen uygulama için konjüğe sistem yapılarında modifikasyon yapılabilir. Verici grubu elektronca zengin, veya elektronca zayıf alıcı grubu ile tasarlamak mümkündür. Yarı iletken polimerlerin bant aralık değerleri, polimerin uygulamadaki performansı ile doğrudan ilişkilidir. Genel olarak, konjüğe polimerlerin bant aralıklarını düşürmek için planarlaştırma, rijitleştirme, bağ uzunluk değişimini (bond length alternation) düşürme, yapıya kinoid grubu ekleme gibi yöntemler kullanılmaktadır (Koren vd 2003, Roncali 2007, Ozkilinc ve Kayı 2019).

2.1.1 Konjüğe polimerlerin iletkenlik mekanizması

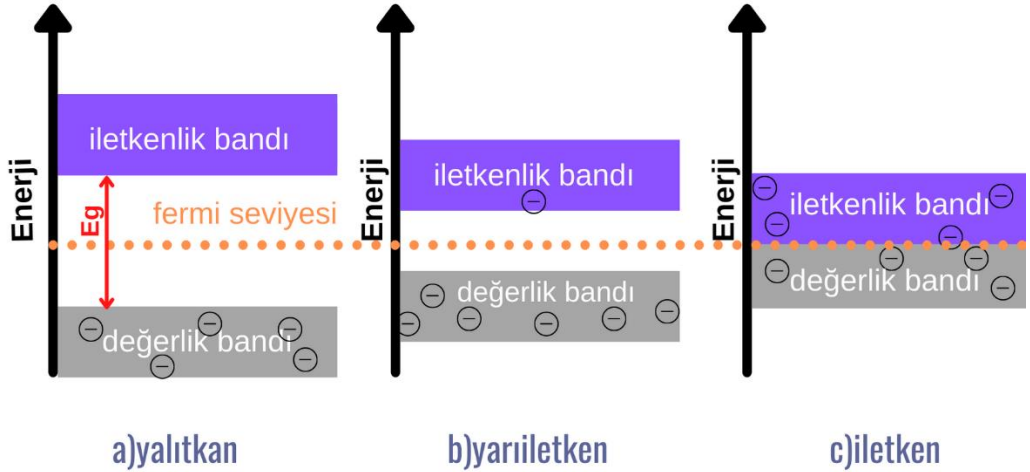
Konjüğe polimerlerin benzersiz özellikleri polimer yapısı boyunca devam eden tek ve çift bağların dönüşümü ile açıklanabilir. Poliasetilen (Şekil 2.2) bu özelliğe örnek olarak gösterilebilir. Her karbon atomu dört bağ oluşturur, üç bağı σ -bağdır bunlardan ikisi komşu karbonla bağ oluşturur diğeri ise hidrojen atomu ile bağ oluşturur. Kalan bağ π -bağ olarak bağlanır. (Heeger 2001). Karbon-karbon bağ uzunlukları eşit olmadığı için atomik konumlarda salınımlar ve konformasyonda kararsızlıklar gözlemlenmektedir (Skotheim ve Reynolds 2007). Bunun sonucu olarak en düşük moleküler orbital önce dolar, dolayısıyla poliasetilen polimer zincirinde kısa bağı (çift) uzun bağı (tekli) takip eder. Bu yapı, tüm konjüğe polimerlerin tipik özelliklerdendir. Bu nedenle tüm konjüğe polimerler iletkenlikleri düşükte olsa yarıiletkendirler.

Konjüğe polimerlerin iletkenlik özelliklerini geliştirmek için birçok yöntem vardır. Bu yöntemlerden bir tanesi kimyasal doplamadır. Katkılama (dopping), polimer yapısında elektron kaldırma (oksitleme, p-tipi) veya elektron ekleme (indirgenme, n-tipi) işlemidir, kısacası yük transferinin uygulanması anlamına gelir. Örneğin, poliasetilen

iyot ile tepkimeye girdiğinde polimer zinciri oksitlenir, poliasetilen pozitif bir yük alırken iyodür ise zıt iyon oluşturur. Diğer yöntemler ise foto-katkılama gibi elektrokimyasal-katkılamalardır. Burada elektron iyonu ışık emilimi sayesinde çift bağ oluşturur (Bredas ve Street 1985, Heeger vd 1988). Bu işlem sonrasında bant aralık değerlerinde değişim gözlenir ve iletkenlikleri değişir. Bu nedenle yarıiletkenlerin bant aralık değerlerinin incelenmesi ve buna uygun metot seçilmesi çok kritiktir.

2.1.2 Konjüge polimerlerde bant teorisi

Temel bant aralığı, elektronların ve boşlukların kimyasal özelliklerinde bir gradyandır. Bir bant aralığının belirlenmesi, alıcının en düşük boş moleküler orbital (LUMO) seviyesi (elektronların yarı-Fermi seviyesi) ile vericinin en yüksek işgal edilmiş moleküler orbital (HOMO) seviyesi (boşlukların yarı Fermi seviyesi) arasındaki farktır. İletkenliğine göre bant aralıklarına göre iletkenler, yarıiletkenler ve yalıtkanlar Şekil 2.3'de gösterilmiştir.



Şekil 2.3 Bant aralıklarına göre yalıtkanlar, yarıiletkenler ve iletkenler

HOMO ve LUMO enerji seviyelerinin değerleri, optik absorpsiyon dalga boyları, oksidatif stabilite ve tipler (n-tipi veya p-tipi) gibi özellikleri belirler (Cheng vd 2009, Son vd 2011). HOMO ve LUMO arasındaki fark, temel boşluğa yaklaşmaktadır (Bredas 2014). Prensip olarak, π -konjüge yarı iletkenler, 1.4 eV'nin üzerindeki bant aralığı "içsel

geniş bant aralıklı yarı iletkenler" olarak ve 3 eV'nin üzerindeki bant aralığı "yalıtıcılar" olarak adlandırılabilir (Günes vd 2007). Organik fotovoltaiik hücreler alanı, daha yüksek verimlilik elde etmek için düşük bant aralıklı polimerlere ihtiyaç duyar (Boudreult vd 2011). Bant aralığını kontrol etmek için dikkat çekici bir şekilde tercih edilen stratejilerden biri, π –konjuge sistemlerin omurgasındaki alıcı grubu ve verici grubu ayarlamaktır. Güneş spektrumunda daha iyi bir ışık hasadı elde etmek için, polimerin organik fotovoltaiik uygulamalara yönelik olarak düşük bir bant aralığına sahip olması gerekir (Heeger 2001, Wohlgenannt vd 2002, Moliton 2004).

2.2 Klasik Fizik ve Kuantum Fiziği

Temel klasik fizik yasaları “Natura non facit saltus” (doğa ani sıçramalar yapmaz) ilkesine dayanır (Capellmann 2017). Buradaki temel varsayım uzay-zaman sürekliliğinin varlığıdır ve doğadaki tüm değişimler bu uzay-zaman sürekliliği içinde sürekli olarak gerçekleşmelidir. Bu değişimler 17.yy’ın sonuna doğru klasik fizik diferansiyel denklemler ve varyasyon ilkeleri ile ifade edilmiştir. Klasik fizikteki en azından prensipte bu diferansiyel denklemler başlangıç ve sınır koşulları verildiğinde kesin sonuçlar verirler. Herhangi bir zamanda sistemin doğadaki kararlılığının, geçmiş ya da gelecek zamandaki kararlılığı ile bir şekilde ilişkili olması, doğanın deterministik olduğunun genel sonucudur. İstatiksel termodinamik gelişmeler bile termodinamik değişkenlerinin olasılıkları ile ilişkilidir. Bu olasılıklar çok sayıda mikroskobik parça içeren sistemlerdeki yetersiz bilgiyi açıklamak için kullanılır ancak sistemdeki tek parçanın deterministik davranışları sorgulanmamıştır. Klasik fizik süreklilik ve deterministik prensiplere dayanmaktadır (Capellmann 2017). Kısaca, tüm fiziksel niceliklerdeki değişiklikler, uzay-zamanda sürekli olarak meydana gelir ve bu değişiklikleri belirleyen yasalar deterministiktir. 20.yy’ın başlarında klasik fiziğin temel kuramları gözlemleri tanımlamakta yetersiz kalmıştır. Bu yetersizlik kuantum fiziğini beraberinde getirmiştir. Kuantum fiziği kısaca, süreksizdir ve olasılık kanunları ile ifade edilir (McQuarrie 1983). Kuantum kuramı 1900’de Max Planck’ın hipotezinden sonra ortaya çıkmış (Ireson 2000). Einstein 1905’te elektromanyetik radyasyon ile ışık enerjisinin foton olarak geldiğini bulmuştur. Sonrasında, Debye kuantum prensiplerini atom hareketlerine uygulamış bunun sonucunda öz ısı anormalliklerini açıklamıştır.

Bohr 1913'te benzerlik prensibini tanımlayarak yeni bir hidrojen atom yapısı açıklamış ve bu atom modelini formüle etmek için çizgi tayfını açıklamıştır (McQuarrie 1983). Broglie 1924'te madde dalga kuramını keşfetmiş daha sonra kuramı Einstein geliştirilmiştir. En sonunda Schrödinger 1926'da kusursuz bir kuantum mekaniksel dalga denklemi bulmuştur. Kuantum fiziği 1925'te Heisenberg'in matris mekaniği keşfi ve Schrödinger'in dalga denklemini sunması ile dönemini başlatmıştır. Daha sonra Von Neumann, Schrödinger dalga mekaniği ile Heisenberg matris mekaniği'nin eşdeğerliliğini ispatlamış ve günümüzde kuantum mekanik işlemlerinde kullanılan Hilbert uzayını önermiştir. Heisenberg 1925'te Heisenberg'in Belirsizlik İlkesi'ni ortaya atmış bu ilkeye göre kuantum mekaniği, doğada temel bir belirsizliğin bulunduğunu göstermektedir. Bu teoreme göre cismin konumu ve momentumu aynı anda bilinemez yeni cismin gelecekteki konumu bilinemez ancak konumlarının olasılıkları hesaplanabilir (Kabasakaloğlu ve Çaykara, 2006).

2.2.1 Schrödinger dalga denklemi

Kimya bir çok bilim alanı ile ilişkilidir, bu alanlardaki teknolojik ve bilimsel araştırmalar, maddenin özelliklerini moleküler seviyede atomlarını inceleyebilmek, kontrol etmek amaçlıdır. Yoğunluk fonksiyoneli teorisi temelinde Schrödinger denklemini baz almaktadır. Bu denklem atomların ve moleküllerin kuantum davranışlarını tanımlayan bir yaklaşımdır. Bu yaklaşım birçok araştırmacı tarafından, bir çok meslek disiplini içerisinde günümüzde sıkça kullanılmaktadır. DFT'nin ve diğer metotların temelini oluşturan kuantum mekaniğinin önemli noktaları vardır. DFT de kullanılan terimlerin nasıl türetildiklerinden çok bu bölümde kısa ve tanıtıcı bir açıklama sunulacaktır.

Bilinmesi istenen temel konu atomların enerjisi ve daha önemlisi enerjinin nasıl değiştiğidir. Atomun konumunun tanımlanması, elektronların ve çekirdeğin konumu ile bulunabilir. Atomik yapıya kuantum mekaniği uygulandığında çekirdeğin elektronlardan çok daha ağır olduğu gözlemlenmiştir. Bu bilgiden hareketle elektronların çevrelerindeki değişime çekirdekte daha hızlı karşılık verebileceği sonucu çıkar. Atomların çevresindeki değişimi ve buna bağlı olarak yapının enerji

değişimini bulmak için atomik çekirdeklerin sabit konumunda elektron hareketlerini tanımlayan denklem vardır. Denklemin çözümü, elektronların en düşük enerji konfigürasyonu ile belirlenir. En düşük enerji durumu (E), elektronların taban durum enerjisi olarak da bilinir (Glasstone 1944). Çekirdeklerin ve elektronların farklı matematiksel problemlere ayrılması Born-Oppenheimer yaklaşımı olarak bilinir (Hehre 2003).

Schrödinger dalga denklemi, konuma ve zamana bağlı karmaşık bir fonksiyondur. Dalga fonksiyonları belirttiği parçacığın hareket durumlarını ifade eder. Bir kuantum sistemi, bir dalga fonksiyonu ile betimlenebilir. Dalga fonksiyonu, Schrödinger denkleminin çözümüdür ve sistemi tanımlar. Schrödinger denkleminin (zamandan bağımsız, relativistik olmayan) en sade ifadesi eşitlik (2.1)'de gösterildiği gibidir (Sholl ve Steckel 2009):

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (2.1)$$

Denklemden, ψ (psi) çok elektronlu dalga fonksiyonudur ve \hat{H} , Hamiltonyen operatörü olarak ifade edilir yada kısaca Hamiltonyen olarak bilinir. Ψ aynı zamanda Hamiltonyen'in çözüm seti veya öz durumlarıdır.

ψ_n , fonksiyonlarının değerleri kompleks sayılardır, ancak Schrödinger denkleminin öz değerleri reel sayılardır. Çok elektronlu Schrödinger denkleminin (2.2)'de ifade edildiği gibi bir diğer tanımıdır (Sholl ve Steckel 2009).

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V(\mathbf{r}_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j<i} U(r_i, r_j) \right] \psi = E\psi \quad (2.2)$$

Eşitlikte; m , elektronun kütlesini ifade eder, parantez içindeki üç terim ise sırasıyla her bir elektronun kinetik enerjisini, elektron ve atomik çekirdek topluluğu arasındaki etkileşme enerjisini ve farklı elektronlar arasındaki etkileşme enerjisini ifade eder. E elektronların taban-durum enerjisi olarak bilidir, bilinen diğer bir adı ise sıfır nokta

enerjisidir. Sıfır-nokta enerjisi zamana bağılı değildir dolayısıyla bu denklem zamandan bağımsız Schrödinger Denklemidir (Sholl ve Steckel 2009).

2.3 Kuantum Mekanik Yöntemler

Kimya bilimi geleneksel olarak deneyseldir. Deneysel olarak bir bileşik üzerinde çalışmak için bileşik sentezlenir ya da doğadan alınarak numune izole edilir. Deneysel kimyanın aksine kuantum mekaniksel yöntemlerde sentezleme, ayırıştırma, spektroskopi, fiziksel ölçüm vb. işlemler uygulanmaz. Yalnızca bilgisayar ve destekli programlar ile bilgiler elde edilir. Reaktif ara ürünler, bilinmeyen moleküller, reaksiyonların geçiş konumları hatta var olmayan maddeler kuantum mekaniksel yöntemler ile incelenebilir ve birçok kimyasal olay açıklanabilir. Yüksek doğruluklu yöntemler ile sonuçlar güvenilirdir ve deneysel bir işlem ile ispatlamaya gerek duyulmaz. Ancak, bu yöntemler deneylerin yerini alan yöntemler değildir. Materyalin kimyasını daha iyi anlamak için kullanılırlar. Kuantum mekaniksel yöntemlerin avantajları ise genel olarak her çeşit moleküle kolay ve ucuz uygulanabilir olması ve tehlikeli olmayışıdır. Dezavantajı ise, genel olarak yöntemler limitlidir, her yöntem her problem için her zaman doğru sonuç vermez. Bu nedenle uygun yöntemi seçmek çok önemlidir çünkü yöntem sonuçları etkileyebilmektedir.

Malzeme tasarımında kullanılan materyale göre seçilen yöntem kritik bir rol oynamaktadır. Her yöntem her malzeme için uygun sonuç vermeyebilir. Tasarlanacak olan malzemenin deneysel verisi baz alındığında, yöntem seçmek daha doğru olmaktadır. Moleküllerin büyüklükleri metot seçiminde karakteristik bir rol oynamaktadır. Metotlar moleküllerde farklı sonuçlar verebilir ve hesaplayabildikleri özellikler değişebilir. Genel olarak metotların özelliklerinin karşılaştırılması Çizelge 2.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 2. 1 Yöntemlerin avantajları, dezavantajları ve kullanım alanları

Yöntem		Avantajları	Dezavantajları	Kullanım yerleri
Moleküler Mekanik	<ul style="list-style-type: none"> *Klasik fiziği kullanır. *Deneysel parametrelere dayalıdır. 	<ul style="list-style-type: none"> * Hesaplaması pratik, zaman açısından hızlı ve ucuzdur. *Büyük moleküller hesaplanır (enzimler). 	<ul style="list-style-type: none"> *Elektronik özellikleri hesaplamaz. *Parametre ayarlamasında deneysel veya <i>ab initio</i> verilerine ihtiyaç duyarlar. 	<ul style="list-style-type: none"> *Büyük sistemlerdir. *Bağ kırılması içermeyen süreçler veya sistemler.
Yarı deneysel	<ul style="list-style-type: none"> *Kuantum fiziğini kullanır. *Deneysel parametrelere dayanır. *Yaklaşıtımlar sıkça kullanır. 	<ul style="list-style-type: none"> *Hesaplamalar <i>ab initio</i> yönteminden daha kısa sürede sonuç verir. * Uyarılmış hal ve geçiş halleri hesaplanır. 	<ul style="list-style-type: none"> *Parametre ayarlamasında deneysel veya <i>ab initio</i> verilerine ihtiyaç duyarlar. *Doğruluğu <i>ab initio</i>'dan düşüktür. 	<ul style="list-style-type: none"> *Orta büyüklükteki sistemler. *Elektronik geçişler.
<i>Ab initio</i>	<ul style="list-style-type: none"> *Kuantum fiziğini kullanır. *Matematiksel açıdan ayrıntılıdır. *Deneysel parametreler yoktur. 	<ul style="list-style-type: none"> *Deneysel verilere dayanmaz. * Uyarılmış hal ve geçiş halleri hesaplanır. 	<ul style="list-style-type: none"> *Hesaplama süresi uzun ve hesaplama maliyeti açısından pahalıdır. 	<ul style="list-style-type: none"> *Küçük sistemlerde daha iyi sonuç verir. *Elektronik geçişler. *Deneysel verileri olmayan sistemler ve yüksek doğruluk gerektiren sistemler
DFT	<ul style="list-style-type: none"> *Kuantum fiziğini kullanır. 	<ul style="list-style-type: none"> *Hesaplama süresi kısa ve ucuzdur. 	<ul style="list-style-type: none"> *Yöntem seçimi kritiktir. 	<ul style="list-style-type: none"> *Elektronik geçişler *Elektron yoğunluğu ile enerji hesaplamaları.

Yoğunluk fonksiyoneli teorisi, kuantum mekaniksel yöntemlerden bir tanesidir ve bu tez çalışmasında materyale uygun olan genel yöntem başlığı, yoğunluk fonksiyoneli teoridir. Bu nedenle yoğunluk fonksiyoneli teorisi bu tez kapsamında kullanılmıştır.

Yoğunluk fonksiyoneli teorisi temelinde Schrödinger denklemini kullanan bir yöntemdir. Bu denklem atomların ve moleküllerin kuantum davranışlarını tanımlayan bir yaklaşımdır. Bu yaklaşım birçok araştırmacı tarafından, bir çok bilim disiplini içerisinde günümüzde sıkça kullanılmaktadır.

2.4 Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi

Yoğunluk fonksiyoneli teorisi, elektronların ve çekirdeklerin fiziğini tanımlar. Bu teoride elektronların olası yoğunluğu enerjinin bulunmasında etkilidir. Parçacıkların davranışını ve etkileşimlerini tanımlayan temel denklem, Schrödinger denklemidir (Schrödinger 1926). Denklemin detaylı tanımı 2.2.1 bölümünde verilmiştir. $\Psi(r)$, Hamiltonian $\hat{\mathcal{H}}$ 'nin olası durumlarını buna karşılık verilen enerji E 'yi ifade eden eşitlik (2.3)'de gösterildiği gibidir:

$$\hat{\mathcal{H}}|\psi(r) = E|\psi(r) \quad (2.3)$$

Enerji E , $|\Psi(r)$ 'nin öz durumlarından ve $|\Psi(r)$, $v(r)$ 'nin kinetik ve potansiyel enerjilerinden oluşmaktadır. Çok gövdeli Schrödinger denkleminin karmaşık bir çözümü olduğu için, çözümü için yaklaşımlar türetilmiştir.

2.4.1 Hartree-Fock metodu

1928'de Douglas Hartree, elektronların, çekirdeğin dış potansiyeli ve ortalama elektron-elektron etkileşimleri tarafından oluşturulan etkili bir potansiyelde hareket ettiğini varsaydı (Hartree 1928). Eşitlik (2.4)' da verildiği gibi bu yaklaşımla, toplam Hamiltonian $\hat{\mathcal{H}}$, tek parçacık operatörlerinin toplamı olan \hat{h} olarak ifade edilmektedir:

$$\hat{h} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + v(r) \right) \quad (2.4)$$

Burada \hbar indirgenmiş Planck sabitidir ve m_e elektron kütesini ifade eder. Hartree'ye göre, tek parçacıklı Schrödinger denkleminin çözümü, çok gövdeli dalga fonksiyonunun tek parçacıklı orbitallerinin bir ürün olarak ifade edilebilir. Bu ifadeden iki yıl sonra, Vladimir A. Fock bir Slater determinantını fonksiyon (trial function) olarak kullanmayı önermiştir (Fock1930).

Bilinen Hartree-Fock teorisi (HF), değişim etkilerini karakterize eder. HF yönteminin ötesindeki etkilere korelasyon etkileri denir. Çok gövdeli Hamiltonian $\hat{\mathcal{H}}$, eşitlik (2.5)'de gösterildiği gibidir:

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_j^{\text{çekirdek}} \frac{\nabla^2 R_j}{M_j} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^{\text{elektron}} \nabla^2 r_i - \sum_i^{\text{elektron}} \sum_j^{\text{çekirdek}} \frac{e^2 Z_j}{|r_i - R_j|} \quad (2.5)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{\text{elektron}} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{\text{çekirdek}} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|R_i - R_j|}$$

Eşitlikteki \hbar , indirgenmiş Planck sabitidir. R_j , çekirdeğin j derecesinden nükleer koordinatıdır. r_i ve R_j , elektronların i ve j derecesinden elektronik koordinatlarıdır. M_j , Çekirdeğin j derecesinden kütesidir. m_e , elektronun kütesidir. Z_j , nükleer yükü ifade eder. İlk iki terim sırasıyla, çekirdekler ve elektronlar için kinetik enerjileri karakterize eder, kalan terimler ise elektron-çekirdek, elektron-elektron ve çekirdek-çekirdek etkileşimlerini tanımlar.

2.4.2 Born-Oppenheimer yaklaşımı

Çekirdekler elektronlardan önemli ölçüde daha ağır olduğu için, elektronlar dış (external) potansiyelde (V_{ext}) hareket ettiği düşünülür, çekirdekler sabit kabul edilir ve kinetik enerjileri ihmal edilebilir. Bu *Born-Oppenheimer yaklaşımı* (BO) olarak adlandırılır. Hamiltonian $\hat{\mathcal{H}}$, gösterimin basit eşitliği şu şekilde ifade edilebilir (2.6-2.7):

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{1}{2}\sum_i^{\text{elektron}} \nabla^2 r_i - \sum_i^{\text{elektron}} \sum_j^{\text{çekirdek}} \frac{Z_j}{|r_i - R_j|} + \frac{1}{2}\sum_{i < j}^{\text{elektron}} \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (2.6)$$

veya

$$\hat{\mathcal{H}} = T + V_{\text{ext}} + V_{ee} \quad (2.7)$$

T , elektronların kinetik enerjilerini ifade eder. V_{ext} dış potansiyelini, V_{ee} elektron-elektron etkileşimini ifade eder.

2.4.3 Hohenberg-Kohn teoremi

Basitleştirilmiş $\hat{\mathcal{H}}$ önemli bir derecede serbestlik derecesi sağlasa da Schrödinger denklemini çözmek hala zordur. Bu nedenle 1964'te Hohenberg ve Kohn teorem önermişlerdir. Bu teoremler (Hohenberg ve Kohn 1964):

Teorem I. *Dış potansiyelde etkileşen herhangi bir sistem parçasında $V_{\text{ext}}(r)$, taban durum elektron yoğunluğu $n_0(r)$ sayesinde $V_{\text{ext}}(r)$ potansiyeli benzersiz olarak belirlenir.*

Teorem II. *Evrensel fonksiyon olan enerji $E(n)$, her dış potansiyel $V_{\text{ext}}(r)$ 'de yoğunluk cinsinden $n(r)$ ile ifade edilebilir. Herhangi bir $V_{\text{ext}}(r)$ için, sistemin bilinen taban durum enerjisi fonksiyonun global minimum değeridir. Fonksiyonun minimum taban durum enerjisini $n_0(r)$, $n(r)$ 'nin yoğunluğunu ifade eder.*

Bu iki teorem yoğunluk fonksiyoneli teorisinin temelini oluşturur. Bu teoremlere göre

$\psi(r)$ yerine, $n(r)$ yoğunluğu üç değişken ile ifade edilir. Yeni enerji fonksiyonu:

$$E_{HK}[n] = F_{HK}[n] + \int V_{ext}(r)n(r)dr \quad (2.8)$$

Burada, ilk terim olan $F_{HK}[n] = T[n] + E_{int}[n]$ evrensel elektron yoğunluğu fonksiyonudur, $T[n]$ kinetik enerjiyi, $E_{int}[n]$ etkileşim enerjisini ifade eder. İkinci terim, potansiyel dış etkileşim enerjisini ifade eder. Bu teoreme göre eşitlik çözülebilirdir ve metot etkileşmeyen gaz modellerine uygulanabilir.

2.4.4 Hibrit fonksiyonel

Hibrit fonksiyonel, yoğunluk fonksiyoneli teorisine göre toplam enerjinin değişim-korelasyon yaklaşımıdır. Hartree-Fock teorisi ve yoğunluk-fonksiyoneli yaklaşımını bir arada kullanarak dinamik korelasyonu (2.9) ilk kez Axel D. Becke 1933'de uygulamıştır (Becke 1993).

$$E_{XC} = \int_0^1 U_{XC}^\lambda d\lambda \quad (2.9)$$

Eşitlikteki λ , bir elektronlar arası bağlanma gücü parametresidir. U_{XC}^λ , λ 'ya karşılık gelen değişim-korelasyonunun potansiyel enerjisidir. $\lambda = 0$ olduğunda, sistem etkileşim içinde değildir, $\lambda = 1$ olduğunda ise sistem etkileşim içindedir. λ 'nın ara değerleri adyabatik, etkileşimsiz ve etkileşimli sistemlerdir. Bu tezde kullanılan hibrit fonksiyonu B3LYP'dir.

2.4.4.1 B3LYP

B3LYP en çok kullanılan fonksiyonellerdendir.

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - \alpha_0)E_X^{LSDA} + \alpha_0 E_X^{HF} + \alpha_X \Delta E_X^{B88} + \alpha_C \Delta E_C^{LYP} + (1 - \alpha_C) \Delta E_C^{VWN} \quad (2.10)$$

Eşitlikte (2.10) ΔE_C^{LYP} , lokal değişim fonksiyonunu temsil eder (Becke 1989, Salahub ve Zerner 1989). LSDA lokal spin yoğunluğunu yaklaşımıdır (local spin density approximation), ΔE_X^{B88} ise Becke'nin gradyan değişim fonksiyonelinin düzeltmesidir

(Becke 1988), ΔE_C^{VWN} terimi lokal korelasyon fonksiyoneli (Vosko vd 1980), ΔE_C^{VWN} terimi E_C^{LYP} korelasyon fonksiyoneli destekler (Lee vd 1988). LYP kolay ayrılabilen bileşenler değillerdir bunun için Becke şu katsayıları önermiştir, $\alpha_0=0.2$, $\alpha_x=0.72$, and $\alpha_c=0.81$.

2.4.5 Temel kümeler

Genel olarak, temel kümeler birim vektörlerdir ve bu problem için bir çözüm alanı sunar. Kuantum mekaniksel bakış açısından, temel kümeler moleküler orbitalleri oluşturmak için kullanılan tek parçacıklı fonksiyonellerdir. Diğer yandan, temel kümeler orbitalleri matematiksel olarak tanımlar. Daha büyük temel kümeler elektron konumlarına daha az kısıtlamalar koyar bu nedenle genellikle daha doğrudur.

Temel kümeler Gaussian fonksiyonu içinde bulunan kodlardır. Bu kodlar atomik orbitallerin lineer kombinasyonunu (LCAO:linear combinations of atomic orbitals) kullanarak moleküllerin orbitallerini oluştururlar. Atomik orbitaller, atom merkezli Gaussian fonksiyonlarına göre tanımlanır:

$$g^{ijk} = Nx^i y^j z^k \exp[-\alpha r^2] \quad (2.11)$$

Eşitlikte (2.11), i, j, k negatif olmayan tamsayılardır, N normalleştirme sabitidir ve α pozitif orbital üstelidir. Bu tezde kullanılan temel küme ise şudur;

- **LanL2DZ** efektif çekirdek potansiyeline dayalı temel kümelerdir. Hesaplamaları değerlik elektronlar üzerinden yapar.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

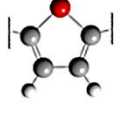
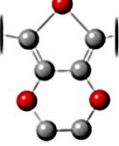
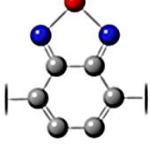
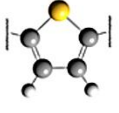
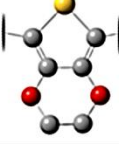
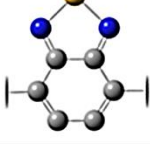
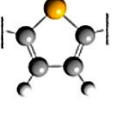
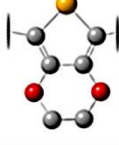
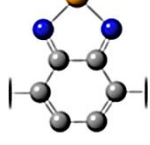
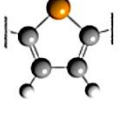
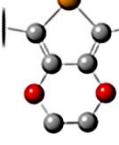
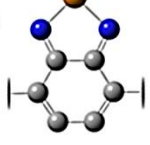
Bu tez çalışmasında kullanılan ve literatür çalışmaları incelendiğinde etkili olan yöntem konjüge polimerlerin bant aralıklarının elektron verici-alıcı-verici (D-A-D) birimler yaklaşımı ile ayarlanmasıdır. Bu yöntemde, hibrit bir monomer içerisinde değişik elektron verici ve elektron alıcı birimler kullanılır ve sentezlenen monomer sonra polimerleştirilir ve böylece kullanılan elektron verici ve elektron alıcı birimlerin niteliğine göre polimerin bant aralığı ayarlanmış olur. Bu tip polimerler verici-alıcı-verici konjüge polimerleri olarak bilinirler. Tez kapsamında çalışılan polimer sistemleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Kuantum mekanik yöntemlerle tasarım, modelleme ve simülasyonları yapılacak temel D-A-D konjüge polimer sistemlerinin kimyasal yapıları (X, Y, Z = O, S, Se, Te).

Polimer Sistemi A	
Polimer Sistemi B	

Tüm bu polimer sistemleri için elektron verici grup olarak furan (X=O), tiyofen (X=S), selenofen (X=Se), tellurofen (X=Te) birimleri (Çizelge 3.1, Polimer Sistemi A) ile bunların etilendioksit türevleri (Çizelge 3.1, Polimer Sistemi B) kullanılmış olup, elektron alıcı grup olarak ise benzooksadiazol (Y=O), benzotiyadiazol (Y=S), benzoselenadiazol (Y=Se), benzotelluradiazol (Y=Te) birimleri (Çizelge 3.1, Polimer Sistemi A, B) kullanılmıştır. Verici ve alıcı birimlerinin modellenmiş gösterimi Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2 Tez çalışmasında kullanılan elektron alıcı birimleri ve elektron verici birimleri

VERİCİ BİRİMLER		ALICI BİRİMLER
A SİSTEMİ	B SİSTEMİ	
FURAN 	EDOF 	Benzooksadiazol 
TİYOFEN 	EDOT 	Benzotiyadiazol 
SELENOFEN 	EDOS 	Benzoselenadiazol 
TELLUROFEN 	EDOTe 	Benzotelluradiazol 

Bu tez kapsamında iki temel polimer sistemi altındaki tüm alt sistemler için B3LYP/LANL2DZ hesaplama seviyelerinde çalışılmıştır (Ditchfield vd 1971, Hehre vd 1972, Hariharan ve Pople 1973). Tez kapsamında çalışılan iki temel polimer sisteminin her birinin altında 16 alt sistem bulunmaktadır her alt sisteminin altında 15 yapı çalışılmıştır. Bunların sonucu olarak 2 polimer sistemi için 480 yapı incelenmiştir. Bu alt sistemler verici ve alıcı birimlerinin kombinasyonundan oluşur. Tez kapsamında kullanılan verici-alıcı-verici birimleri Çizelge 3.3 gösterildiği gibidir:

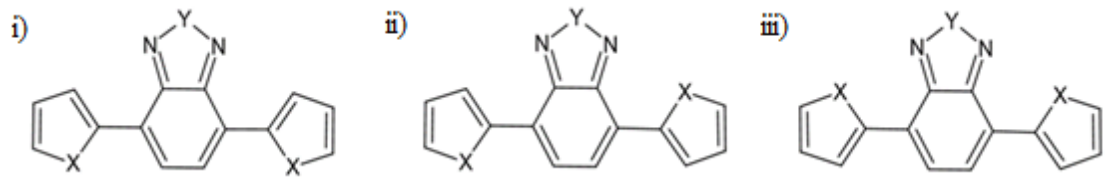
Çizelge 3.3 Tez çalışmasında kullanılan verici-alıcı-verici birimleri

A SİSTEMİ	Verici-Alıcı-Verici Yapısı	B SİSTEMİ	Verici-Alıcı-Verici Yapısı
OOO	Furan+Benzooksadiazol+Furan	OOO	EDOF+Benzooksadiazol+EDOF
OSO	Furan+ Benzotiyadiazol+Furan	OSO	EDOF+ Benzotiyadiazol+EDOF
OSeO	Furan +Benzoselenadiazol+ Furan	OSeO	EDOF+Benzoselenadiazol+EDOF
OTeO	Furan + Benzotelluradiazol+ Furan	OTeO	EDOF+ Benzotelluradiazol+EDOF
SOS	Tiyofen+Benzooksadiazol+Tiyofen	SOS	EDOT+Benzooksadiazol+EDOT
SSS	Tiyofen + Benzotiyadiazol+ Tiyofen	SSS	EDOT+ Benzotiyadiazol+EDOT
SSeS	Tiyofen +Benzoselenadiazol+ Tiyofen	SSeS	EDOT+Benzoselenadiazol+EDOT
STeS	Tiyofen + Benzotelluradiazol+ Tiyofen	STeS	EDOT+ Benzotelluradiazol+EDOT
SeOSe	Selenofen+Benzooksadiazol+ Selenofen	SeOSe	EDOS+Benzooksadiazol+EDOS
SeSSe	Selenofen + Benzotiyadiazol+ Selenofen	SeSSe	EDOS+ Benzotiyadiazol+EDOS
SeSeSe	Selenofen +Benzoselenadiazol+ Selenofen	SeSeSe	EDOS+Benzoselenadiazol+EDOS
SeTeSe	Selenofen +Benzotelluradiazol+ Selenofen	SeTeSe	EDOS+Benzotelluradiazol+EDOS
TeOTe	Tellurofen+Benzooksadiazol+ Tellurofen	TeOTe	EDOTe+Benzooksadiazol+EDOTe
TeSTe	Tellurofen +Benzoselenadiazol+ Tellurofen	TeSTe	EDOTe+Benzoselenadiazol+EDOTe
TeSeTe	Tellurofen +Benzoselenadiazol+ Tellurofen	TeSeTe	EDOTe+Benzoselenadiazol+EDOTe
TeTeTe	Tellurofen + Benzotelluradiazol+ Tellurofen	TeTeTe	EDOTe+ Benzotelluradiazol+EDOTe

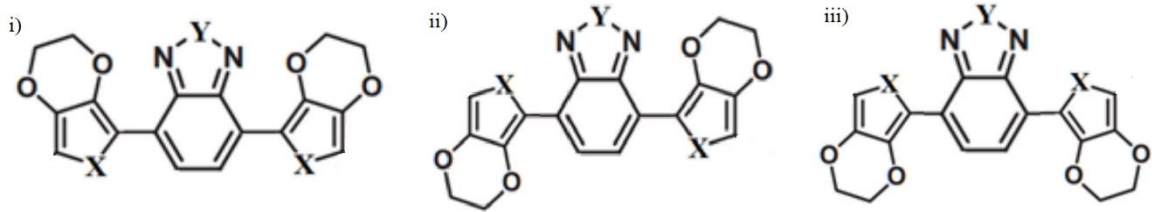
3.1 Konformasyonel Analiz

İncelenen iki polimer sisteminin toplam 32 monomer yapısı bulunmaktadır. Öncelik olarak monomerlere ait detaylı konformasyonel analiz çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Monomer içerisindeki verici ve alıcı birimleri arasındaki dihedral açısının 30°'lik dilimler halinde değiştirilmesiyle monomerlerin giriş (input) dosyaları oluşturulmuş ve

tam geometri optimizasyonuna tabi tutulmuşlardır. Potansiyel enerji yüzeyinde kararlı konumda bulunan minimum enerjili yapılar alınmış ve bunların relatif enerjileri not edilerek en düşük enerjili monomer yapısı belirlenmiştir. Tüm alt sistemlerle ilgili olarak en düşük enerjili monomerler elde edilmiştir A ve B sistemlerinin monomer konfigürasyonları sırasıyla Şekil 3.1 ve Şekil 3.2’ de gösterilmiştir. Monomerlerin en düşük enerjili olanı *a*, diğerleri de artan enerji sırasına göre *b* ve *c* olarak kodlanarak monomer adlandırmaları yapılmıştır.



Şekil 3.1 A sistemi monomer konformasyonları



Şekil 3.2 B sistemi monomer konformasyonları

Ardından, en düşük enerjili monomerler kullanılarak dimerlerin başlangıç yapıları oluşturulmuştur. Bu defa dimer içerisinde bulunan iki monomer birimi arasındaki dihedral açısı 30°'lik dilimler halinde değiştirilerek 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. Dimerler için kullanılan yaklaşım aynı şekilde trimer ve tetramerler için de kullanılmış ve en düşük enerjili trimer ve tetramer konformasyonları tespit edilmiştir. Daha önceden yapılan çalışmalar ışığında (Kayı, 2014; Kayı ve Elkamel, 2015; Kaya ve Kayı, 2017) hesaplama zamanından tasarruf etmek amacıyla pentamer ve heksamer yapıları için

detaylı konformasyonel analiz yapılmamış, ancak her bir sistem için daha kısa zincirli oligomerlerin en düşük enerjili yapıları belli bir kimyasal yapı düzenine sahip olduğundan, pentamer ve hegzamer yapıları, en düşük enerjili tetramer yapısına pentamer için 1, hegzamer için 2 monomer biriminin ilave edilip tam geometri optimizasyonuna tabi tutulmalarıyla belirlenmişlerdir. Oligomer zincirinin uzunluğunu arttırmaya, birbirini takip eden ardışık 2 oligomerin elektronik bant aralıkları (E_g) arasındaki fark 0.05 eV'nin altına düştüğünde son verilmiştir.

3.2 Hesaplamalar

Konformasyonel analizler ile tüm sistemlere ait en düşük enerjili monomer ve oligomerlerin elde edilmesinin ardından, her bir alt sisteme ait monomer ve oligomerlerin HOMO ve LUMO seviyelerine ait enerji değerleri not edilmiş ve E_g değerleri hesaplanmıştır. Monomerdan hegzamere uzanan elektronik bant aralığı değerleri, ters polimer uzunluğuna karşı grafiğe geçirilmiştir. Grafik üzerinde elde edilen noktalar için lineer yerleştirme metodu uygulanmış ve elde edilen matematiksel denklem üzerinden ekstrapolasyon işlemi uygulanarak, monomer ve oligomer E_g değerleri üzerinden polimerlerin E_g değerleri hesaplanmıştır.

3.3 Ek Modeller

Polimerlerin elektronik bant aralık değerleri deneysel çalışmalarda genel olarak çözücü ortamında hesaplanmaktadır. Deneysel çalışmalara bakıldığında benzer sistemler için çözücü olarak asetonitril sıklıkla tercih edilmektedir. Bu unsur dikkate alındığında çözücü ortamının, polimer E_g değerlerine olan etkisini hesaplayabilmek için, iki temel polimer sistemi altındaki tüm alt sistemler PCM (Polarizable Continuum Model) modeli uygulanarak B3LYP/LANL2DZ hesaplama seviyesinde tekrar çalışılmıştır (Miertus vd 1981, Miertur ve Tomasi 1982, Pascual-ahuir vd 1994, Cossi vd 1996, Barone vd 1997, Cancas vd 1997). Dört temel polimer sisteminin altındaki tüm alt sistemlerde en düşük enerjili yani en kararlı monomer ve oligomer yapıları bir önceki aşamada belirlendiği için PCM modeli sadece sistemin en kararlı monomer ve oligomerleri (dimer, trimer, tetramer, pentamer, hegzamer) kullanılarak tekrar hesaplanmıştır. Tüm sistemlere ait en

düşük enerjili monomer ve oligomerlerin PCM ile tekrar optimize edilmesinin ardından bir önceki aşamada olduğu gibi HOMO-LUMO seviyeleri arasındaki bant aralığı hesaplanmış, E_g değerleri bulunmuştur. Bulunan E_g değerleri, ters polimer uzunluğuna karşı grafiğe çizilmiş, lineer yerleştirme metodundan sonra denklemin üzerinde ekstrapolasyon işlemi uygulanmış ve her alt sistem için polimerin E_g değeri bulunmuştur.

İki temel polimer sistemi altındaki tüm alt sistemlerin en kararlı halleri bulunduktan sonra en kararlı ve en uzun zincire sahip oligomer birimleri belirlenmiş, burada en uzun birim olan hegzamer oligomeri kullanılmıştır. Tüm alt sistemlerdeki hegzamer birimleri için zamana bağlı yoğunluk fonksiyoneli (TD-DFT:TD-B3LYP/LANL2DZ) metodu uygulanmış (Shang 2014, Xu 2015, Ghosh vd. 2018) her bir hegzamer için UV-Vis spektrumları ve absorpsiyon dalga boylarının hesabı yapılmıştır. Yine aynı şekilde sistemin kararlı hegzamer birimleri kullanılarak PCM modeli uygulanmış TD-DFT:TD-B3LYP/LANL2DZ hesaplama seviyesinde tekrar çalışılmış ve UV-Vis spektrumları ve absorpsiyon dalga boyları bu defa çözücü ortamında hesaplanmıştır.

İki temel polimer sistemi altındaki tüm alt sistemlerin E_g değerlerinin eldesi için ilave olarak uzun mesafe düzeltmeli (long range corrected) LC-BLYP metodu kullanılmış ve bu fonksiyonel içerisinde kullanılacak mesafe ayırımı (range separation) parametresi için, deneysel verilerden yararlanarak her bir polimer sistemi için ayarlama (tuning) yapılmıştır (Likura vd 2001, Tawada vd 2004, Chiba vd 2006). Öncelikle, tuning çalışmaları için literatür araştırması yapılmıştır, referans değerler Çizelge 3.3'te verilmiştir.

Çizelge 3.4 LC-BLYP metodu içerisinde kullanılan mesafe ayırımı (range separation) parametresi için her bir polimer sistemine yönelik olarak ayarlamalarda referans alınan literatür değerleri

Polimer Sistemi A		
A-XYX	Monomer E_g (eV)	Referans
A-OOO	2,46 ^{a,1}	^a Pati vd. (2013)
A-OSO	2,10 ^{b,1}	^b Icli-Ozkut vd. (2013)
A-OSeO	2,44 ^{b,1}	^b Icli-Ozkut vd. (2013)
A-SOS	2,47 ^{a,1}	^a Pati vd. (2013)
A-SSS	2,43 ^{a,1}	^a Pati vd. (2013)
A-SSeS	2,29 ^{c,1}	^c Acharya vd. (2016)
A-SeOSe	2,41 ^{a,1} ;	^a Pati vd. (2013)
A-SeSSe	2,33 ^{a,1}	^a Pati vd. (2013)
A-SeSeSe	2,19 ^{c,1}	^c Acharya vd. (2016)
A-TeTeTe	1,97 ^{d,2}	^d Kaya ve Kayı (2017)
Polimer Sistemi B		
B-XYX	Polimer E_g (eV)	Referans
B-SOS	1,26 ^{e,1}	^e Poverenov vd. (2014)
B-SSS	1,19 ^{e,1}	^e Poverenov vd. (2014)
B-SSeS	1,21 ^{e,1}	^e Poverenov vd. (2014)
B-SeSSe	1,13 ^{e,1}	^e Poverenov vd. (2014)
B-SeSeSe	1,10 ^{e,1}	^e Poverenov vd. (2014)
¹Deneysel bulgu, ²Teorik bulgu		

Literatürde bulunan polimer alt sistemlerinin referans değerleri baz alınarak uygun mesafe ayırımı parametresi (ω , bohr⁻¹) değerleri belirlenmiş, ardından daha önce B3LYP/LANL2DZ seviyesindeki hesaplamalardan elde edilen yalnızca en düşük enerjili monomer ve oligomerler LC-BLYP/LANL2DZ seviyesinde tekrar optimize edilmiştir. Optimizasyonun ardından HOMO ve LUMO seviyelerine ait enerji değerleri not edilmiş ve HOMO-LUMO seviyeleri arasındaki enerji farkı elektronik bant aralığı, E_g, hesaplanmıştır. Bulunan E_g değerleri, yine ters polimer uzunluğuna karşı grafiğe çizilmiş, lineer yerleştirme metodundan sonra denklemin üzerinde ekstrapolasyon işlemi uygulanmış ve her alt sistem için polimerin E_g değeri bulunmuştur. LC-BLYP seviyesinde hesaplamalarından elde edilen en düşük enerjili monomer ve oligomerler PCM modeli uygulanarak asetonitril çözücü ortamında LC-BLYP/LANL2DZ hesaplama seviyesinde tekrar çalışılmıştır. Yine tüm polimerlerin E_g değerleri aynı prosedür uygulanarak bulunmuştur.

İki temel polimer sistemindeki alt sitemlerde periyodik sınır koşulları (Periodic Boundary Conditions, PBC) hesaplamaları, PBC-B3LYP/LANL2DZ ve PBC-LC-BLYP/LANL2DZ seviyesinde yapılmıştır (Kaya ve Kayı 2017). Hesaplamalarda zamandan tasarruf edebilmek için B3LYP/LANL2DZ ve LC-BLYP/LANL2DZ seviyesinde çalışılan en karalı dimer yapıları baz alınarak ve birim hücre yaklaşımı kullanılarak tek boyutta genişletilmiş, doğrusal polimer zinciri üretilmiştir. Bu sistemler üzerindeki hesaplamaların sonucunda elde edilen HOMO-LUMO seviyeleri arasındaki bant aralığı hesaplanmış ve lineer yerleştirme yaklaşımına gerek kalmadan direk polimerin E_g değerleri olarak kayıt altına alınmışlardır.

3.4 Kullanılan Yazılımlar

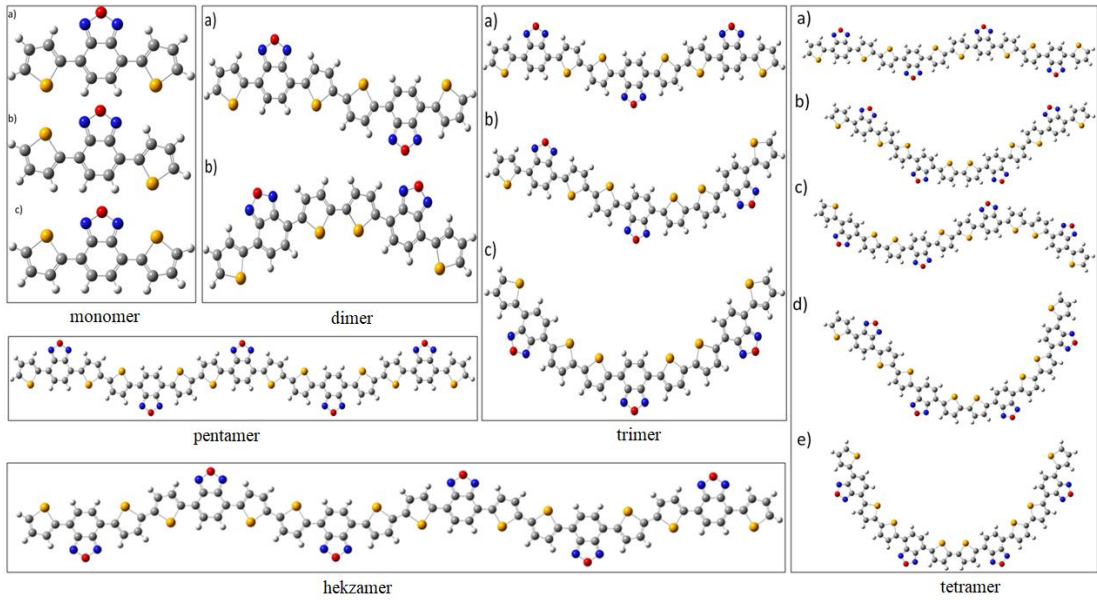
Tüm geometri optimizasyonları, titreşim frekansı ve HOMO, LUMO, E_g enerji değerleri hesaplamaları Gaussian 09 Rev. D.01 paket programı (Frisch vd. 2013) kullanılarak hesaplanmış, moleküler görüntülemeler ise GaussView 5.0.9 yazılımı (Dennington vd. 2009) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

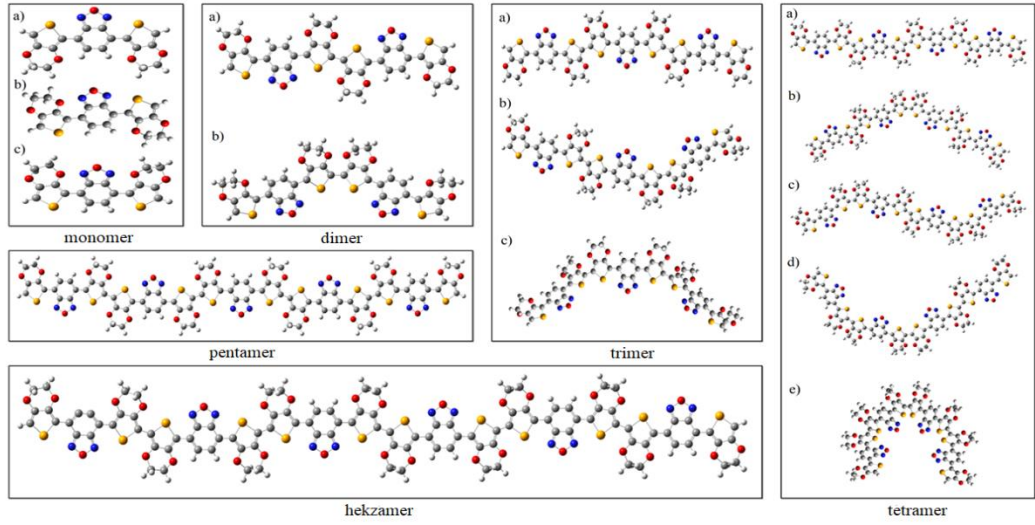
Bu tez kapsamında iki farklı polimer sistem yapısı çalışılmıştır. Bunlar A ve B sistemleri olarak belirtilmişlerdir ve genel gösterim olarak Çizelge 3.1’de verilmiştir. Tez sürecinde elde edilen bulgular sırasıyla bu bölümde gösterilmiştir.

4.1 Relatif Enerji Değerleri

İlk adım olarak bu dört ana sisteme ait alt sistemlerin konformasyonel analizleri B3LYP/LANL2DZ teori seviyesinde yapılmıştır. A ve B sistemleri altındaki alt polimer sistemlerinin her monomeri için üç farklı minimum enerjili kararlı yapı elde edilmiş ve bunlardan en düşük toplam enerji değerine sahip olan monomer takip eden oligomerlerin eldesinde kullanılmıştır. A ve B sistemlerinin SeOSe birimleri’nin örnek monomer ve oligomer konformasyonları Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’ de sırasıyla verilmiştir. Tüm sistemlere ait optimize edilmiş tüm konformasyonların kimyasal yapıları Ek bölümünde yer alan Ek-1’de yine aynı enerji sıralaması ile Şekiller S1-S190 arasında tüm detaylarıyla sunulmuştur.



Şekil 4.1 A-SeOSe sistemine ait monomer ve oligomerlerin konformasyonu



Şekil 4.2 B-SeOSe sistemine ait monomer ve oligomerlerin konformasyonu

A ve B polimer sistemleri dahilindeki tüm alt sistemlere dair konformasyonel analizler sonucu elde edilen relatif enerji değerleri Çizelge 4.1’ de verilmiştir. Her bir sisteme ait monomer ve oligomerlerin en düşük enerjili olanları “a” olarak işaretlenirken b, c, d, e şeklinde artan relatif enerji değerlerine göre sıralanmışlardır.

Çizelge 4.1 A ve B polimer sistemlerinin B3LYP/LANL2DZ hesaplama seviyesinden elde edilen relatif enerji değerleri (kJ mol⁻¹)

DAD	Birim	A Sistemi E _{relatif} (kJ mol ⁻¹)	B Sistemi E _{relatif} (kJ mol ⁻¹)
OOO	Monomer 1a	0	0
	Monomer 1b	19.8	3.82
	Monomer 1c	41.3	8.25
	Dimer 2a	0	0
	Dimer 2b	7.3	13.80
	Trimer 3a	0	0
	Trimer 3b	7.1	13.02
	Trimer 3c	15.0	27.37
	Tetramer 4a	0	0
	Tetramer 4b	7.6	11.85
	Tetramer 4c	14.7	11.89
	Tetramer 4d	24.4	24.58
	Tetramer 4e	32.0	42.54

Çizelge 4.1 A ve B polimer sistemlerinin B3LYP/LANL2DZ hesaplama seviyesinden elde edilen relatif enerji değerleri (kJ mol⁻¹) (devam)

OSO	Monomer 1a	0	0
	Monomer 1b	24.8	1.61
	Monomer 1c	51.1	4.07
	Dimer 2a	0	0
	Dimer 2b	7.4	6.33
	Trimer 3a	0	0
	Trimer 3b	7.1	5.24
	Trimer 3c	15.2	12.96
	Tetramer 4a	0	0
	Tetramer 4b	9.9	2.97
	Tetramer 4c	15.1	5.69
	Tetramer 4d	15.3	10.57
	Tetramer 4e	34.8	20.81
	OSeO	Monomer 1a	0
Monomer 1b		25.1	2.35
Monomer 1c		51.6	6.98
Dimer 2a		0	0
Dimer 2b		7.5	9.36
Trimer 3a		0	0
Trimer 3b		7.4	8.84
Trimer 3c		15.6	20.64
Tetramer 4a		0	0
Tetramer 4b		9.5	8.86
Tetramer 4c		15.5	15.52
Tetramer 4d		15.7	15.86
Tetramer 4e		25.2	33.81
OTeO		Monomer 1a	0
	Monomer 1b	25.70	0.02
	Monomer 1c	52.71	0.86
	Dimer 2a	0	0
	Dimer 2b	7.48	1.73
	Trimer 3a	0	0
	Trimer 3b	7.74	1.43
	Trimer 3c	15.91	3.30
	Tetramer 4a	0	0
	Tetramer 4b	11.47	1.73
	Tetramer 4c	12.91	2.57
	Tetramer 4d	15.90	3.75
	Tetramer 4e	18.55	7.51

Çizelge 4.1 A ve B polimer sistemlerinin B3LYP/LANL2DZ hesaplama seviyesinden elde edilen relatif enerji değerleri (kJ mol⁻¹) (devam)

SOS	Monomer 1a	0	0
	Monomer 1b	10.54	13.98
	Monomer 1c	21.17	26.54
	Dimer 2a	0	0
	Dimer 2b	4.57	24.82
	Trimer 3a	0	0
	Trimer 3b	4.51	24.58
	Trimer 3c	8.95	50.11
	Tetramer 4a	0	0
	Tetramer 4b	4.57	24.00
	Tetramer 4c	9.12	49.13
	Tetramer 4d	9.41	49.81
	Tetramer 4e	13.59	75.02
	SSS	Monomer 1a	0
Monomer 1b		8.13	17.69
Monomer 1c		16.53	34.16
Dimer 2a		0	0
Dimer 2b		4.76	20.22
Trimer 3a		0	0
Trimer 3b		4.81	20.39
Trimer 3c		9.36	40.81
Tetramer 4a		0	0
Tetramer 4b		5.02	19.98
Tetramer 4c		9.41	40.65
Tetramer 4d		9.48	40.70
Tetramer 4e		13.85	61.13
SSeS		Monomer 1a	0
	Monomer 1b	7.01	18.45
	Monomer 1c	14.39	35.46
	Dimer 2a	0	0
	Dimer 2b	4.89	18.72
	Trimer 3a	0	0
	Trimer 3b	4.99	19.13
	Trimer 3c	9.77	37.76
	Tetramer 4a	0	0
	Tetramer 4b	5.16	18.90
	Tetramer 4c	9.69	19.20
	Tetramer 4d	9.75	37.85
	Tetramer 4e	14.32	56.62

Çizelge 4.1 A ve B polimer sistemlerinin B3LYP/LANL2DZ hesaplama seviyesinden elde edilen relatif enerji değerleri (kJ mol⁻¹) (devam)

STeS	Monomer 1a	0	0
	Monomer 1b	5.44	19.85
	Monomer 1c	11.30	38.65
	Dimer 2a	0	0
	Dimer 2b	5.24	17.18
	Trimer 3a	0	0
	Trimer 3b	5.31	17.64
	Trimer 3c	10.47	33.90
	Tetramer 4a	0	0
	Tetramer 4b	5.25	17.64
	Tetramer 4c	9.95	34.34
	Tetramer 4d	10.01	34.49
	Tetramer 4e	15.05	50.97
	SeOSe	Monomer 1a	0
Monomer 1b		3.77	19.45
Monomer 1c		8.25	37.67
Dimer 2a		0	0
Dimer 2b		6.69	37.91
Trimer 3a		0	0
Trimer 3b		6.60	37.54
Trimer 3c		13.64	75.53
Tetramer 4a		0	0
Tetramer 4b		6.38	36.91
Tetramer 4c		13.19	75.18
Tetramer 4d		16.78	74.98
Tetramer 4e		20.13	113.38
SeSSe		Monomer 1a	0
	Monomer 1b	0.35	25.8
	Monomer 1c	1.53	50.6
	Dimer 2a	0	0
	Dimer 2b	7.15	33.7
	Trimer 3a	0	0
	Trimer 3b	6.80	3.8
	Trimer 3c	14.52	67.3
	Tetramer 4a	0	0
	Tetramer 4b	8.84	33.2
	Tetramer 4c	13.68	67.3
	Tetramer 4d	13.95	67.3
	Tetramer 4e	20.98	101.0

Çizelge 4.1 A ve B polimer sistemlerinin B3LYP/LANL2DZ hesaplama seviyesinden elde edilen relatif enerji değerleri (kJ mol⁻¹) (devam)

SeSeSe	Monomer 1a	0	0
	Monomer 1b	4.7	27.03
	Monomer 1c	2.0	53.21
	Dimer 2a	0	0
	Dimer 2b	6.7	32.40
	Trimer 3a	0	0
	Trimer 3b	6.6	32.57
	Trimer 3c	13.2	64.51
	Tetramer 4a	0	0
	Tetramer 4b	13.0	32.13
	Tetramer 4c	6.8	64.76
	Tetramer 4d	13.1	64.90
	Tetramer 4e	20.1	96.76
	SeTeSe	Monomer 1a	0
Monomer 1b		4.53	29.76
Monomer 1c		9.83	58.70
Dimer 2a		0	0
Dimer 2b		6.41	30.85
Trimer 3a		0	0
Trimer 3b		6.57	31.05
Trimer 3c		1.80	60.94
Tetramer 4a		0	0
Tetramer 4b		6.22	30.86
Tetramer 4c		12.42	61.70
Tetramer 4d		12.53	61.73
Tetramer 4e		18.98	91.15
TeOTe		Monomer 1a	0
	Monomer 1b	4.83	25.00
	Monomer 1c	10.62	54.72
	Dimer 2a	0	0
	Dimer 2b	10.99	57.86
	Trimer 3a	0	0
	Trimer 3b	11.06	57.94
	Trimer 3c	22.41	115.49
	Tetramer 4a	0	0
	Tetramer 4b	11.20	57.06
	Tetramer 4c	21.76	115.06
	Tetramer 4d	22.29	115.50
	Tetramer 4e	33.95	173.01

Çizelge 4.1 A ve B polimer sistemlerinin B3LYP/LANL2DZ hesaplama seviyesinden elde edilen relatif enerji değerleri (kJ mol⁻¹) (devam)

TeSTe	Monomer 1a	0	0
	Monomer 1b	13.11	35.41
	Monomer 1c	27.66	76.41
	Dimer 2a	0	0
	Dimer 2b	10.14	53.38
	Trimer 3a	0	0
	Trimer 3b	10.45	53.77
	Trimer 3c	20.72	106.60
	Tetramer 4a	0	0
	Tetramer 4b	10.64	53.02
	Tetramer 4c	20.29	106.50
	Tetramer 4d	22.86	107.33
	Tetramer 4e	31.47	159.72
	TeSeTe	Monomer 1a	0
Monomer 1b		15.64	37.95
Monomer 1c		32.74	80.80
Dimer 2a		0	0
Dimer 2b		10.91	51.99
Trimer 3a		0	0
Trimer 3b		11.71	52.41
Trimer 3c		29.06	103.55
Tetramer 4a		0	0
Tetramer 4b		10.89	51.79
Tetramer 4c		21.41	103.69
Tetramer 4d		31.70	104.54
Tetramer 4e		32.11	155.18
TeTeTe		Monomer 1a	0
	Monomer 1b	19.8	42.83
	Monomer 1c	41.3	90.64
	Dimer 2a	0	0
	Dimer 2b	9.8	49.83
	Trimer 3a	0	0
	Trimer 3b	10.9	50.38
	Trimer 3c	20.7	99.07
	Tetramer 4a	0	0
	Tetramer 4b	10.6	49.71
	Tetramer 4c	20.2	99.71
	Tetramer 4d	20.4	100.33
	Tetramer 4e	31.2	148.45

4.2 Elektronik Bant Aralık Değerleri

Çizelge 4.1’ de verilen A ve B sistemlerine ait alt sistemlerinin konformasyonel analizlerinin tamamlanmasının ardından, bu sistemlerin monomer ve oligomerleri için yine B3LYP/LANL2DZ hesaplama seviyesinde HOMO-LUMO enerji seviyelerinin hesabı ve polimerleri için de doğrusal yerleştirme metodundan elde edilen elektronik bant aralıklarına dair sonuçlar Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2 A ve B sistemlerinin monomer, oligomer ve polimerleri için B3LYP/LANL2DZ seviyesinde hesaplanan HOMO, LUMO enerjileri ve E_g elektronik bant aralığı değerleri (eV)

DAD	Birim	A Sistemi			B Sistemi		
		E_{HOMO}	E_{LUMO}	E_g	E_{HOMO}	E_{LUMO}	E_g
OOO	Monomer	-5.82	-3.20	2.61	-5.36	-2.75	2.61
	Dimer	-5.50	-3.44	2.06	-4.79	-2.84	1.95
	Trimer	-5.41	-3.56	1.85	-4.60	-2.89	1.71
	Tetramer	-5.38	-3.62	1.75	-4.52	-2.91	1.60
	Pentamer	-5.36	-3.66	1.70	-4.46	-2.93	1.53
	Hekzamer	-5.35	-3.69	1.66	-4.45	-3.00	1.45
	<i>Polimer</i>			1.47			1.25
OSO	Monomer	-5.60	-3.14	2.46	-5.18	-2.70	2.49
	Dimer	-5.24	-3.31	1.93	-4.63	-2.76	1.87
	Trimer	-5.14	-3.40	1.74	-4.45	-2.79	1.65
	Tetramer	-5.10	-3.45	1.65	-4.36	-2.80	1.55
	Pentamer	-5.08	-3.48	1.60	-4.31	-2.82	1.49
	Hekzamer	-5.06	-3.49	1.57	-4.30	-2.88	1.41
	<i>Polimer</i>			1.39			1.23
OSeO	Monomer	-5.72	-3.08	2.43	-5.10	-2.64	2.47
	Dimer	-5.33	-3.23	1.91	-4.57	-2.69	1.88
	Trimer	-5.21	-3.31	1.72	-4.38	-2.72	1.66
	Tetramer	-5.16	-3.35	1.63	-4.30	-2.73	1.57
	Pentamer	-5.13	-3.37	1.58	-4.24	-2.75	1.49
	Hekzamer	-4.94	-3.39	1.55	-4.23	-2.81	1.42
	<i>Polimer</i>			1.37			1.25
OTeO	Monomer	-5.38	-2.99	2.39	-5.10	-2.61	2.49
	Dimer	-4.96	-3.08	1.88	-4.50	-2.59	1.90
	Trimer	-4.87	-3.18	1.69	-4.32	-2.62	1.69
	Tetramer	-4.82	-3.21	1.60	-4.22	-2.63	1.59
	Pentamer	-4.79	-3.23	1.56	-4.18	-2.65	1.53
	Hekzamer	-4.77	-3.24	1.53	-4.15	-2.71	1.44
	<i>Polimer</i>			1.35			1.29

Çizelge 4.2 A ve B sistemlerinin monomer, oligomer ve polimerleri için B3LYP/LANL2DZ seviyesinde hesaplanan HOMO, LUMO enerjileri ve E_g elektronik bant aralığı değerleri (eV) (devam)

SOS	Monomer	-5.89	-3.30	2.59	-5.44	-2.91	2.53
	Dimer	-5.56	-3.56	2.00	-4.90	-3.03	1.87
	Trimer	-5.47	-3.69	1.78	-4.72	-3.10	1.62
	Tetramer	-5.43	-3.75	1.68	-4.63	-3.11	1.52
	Pentamer	-5.41	-3.79	1.62	-4.58	-3.13	1.46
	Hekzamer	-5.40	-3.82	1.58	-4.58	-3.19	1.39
	Polimer			1.38			1.18
SSS	Monomer	-5.68	-3.24	2.44	-5.26	-2.88	2.37
	Dimer	-5.33	-3.43	1.90	-4.71	-2.96	1.75
	Trimer	-5.22	-3.53	1.69	-4.52	-3.00	1.52
	Tetramer	-5.17	-3.58	1.59	-4.43	-3.02	1.42
	Pentamer	-5.15	-3.61	1.54	-4.38	-3.03	1.35
	Hekzamer	-5.13	-3.63	1.51	-4.37	-3.07	1.30
	Polimer			1.32			1.09
SSeS	Monomer	-5.60	-3.18	2.42	-5.17	-2.83	2.34
	Dimer	-5.23	-3.35	1.88	-4.62	-2.90	1.72
	Trimer	-5.12	-3.44	1.68	-4.44	-2.93	1.50
	Tetramer	-5.07	-3.49	1.58	-4.35	-2.95	1.40
	Pentamer	-5.04	-3.51	1.52	-4.29	-2.96	1.34
	Hekzamer	-5.13	-3.63	1.50	-4.28	-3.00	1.28
	Polimer			1.31			1.08
STeS	Monomer	-5.47	-3.09	2.38	-5.06	-2.76	2.30
	Dimer	-5.09	-3.24	1.85	-4.51	-2.85	1.96
	Trimer	-4.97	-3.32	1.65	-4.32	-2.85	1.47
	Tetramer	-4.91	-3.36	1.56	-4.23	-2.86	1.36
	Pentamer	-4.88	-3.38	1.50	-4.17	-2.87	1.30
	Hekzamer	-4.87	-3.40	1.47	-4.16	-2.91	1.25
	Polimer			1.29			1.07
SeOSe	Monomer	-5.81	-3.27	2.54	-5.37	-2.94	2.42
	Dimer	-5.49	-3.54	1.95	-4.82	-3.05	1.77
	Trimer	-5.39	-3.67	1.72	-4.64	-3.10	1.53
	Tetramer	-5.35	-3.73	1.62	-4.55	-3.13	1.42
	Pentamer	-5.33	-3.77	1.56	-4.50	-3.14	1.36
	Hekzamer	-5.32	-3.80	1.52	-4.49	-3.19	1.29
	Polimer			1.32			1.08
SeSSe	Monomer	-5.53	-3.26	2.28	-5.19	-2.96	2.23
	Dimer	-5.10	-3.43	1.66	-4.63	-3.01	1.61
	Trimer	-4.96	-3.52	1.43	-4.44	-3.05	1.39
	Tetramer	-4.89	-3.57	1.32	-4.34	-3.06	1.28
	Pentamer	-4.86	-3.59	1.27	-4.29	-3.07	1.22
	Hekzamer	-4.83	-3.61	1.22	-4.27	-3.11	1.16
	Polimer			1.01			0.96

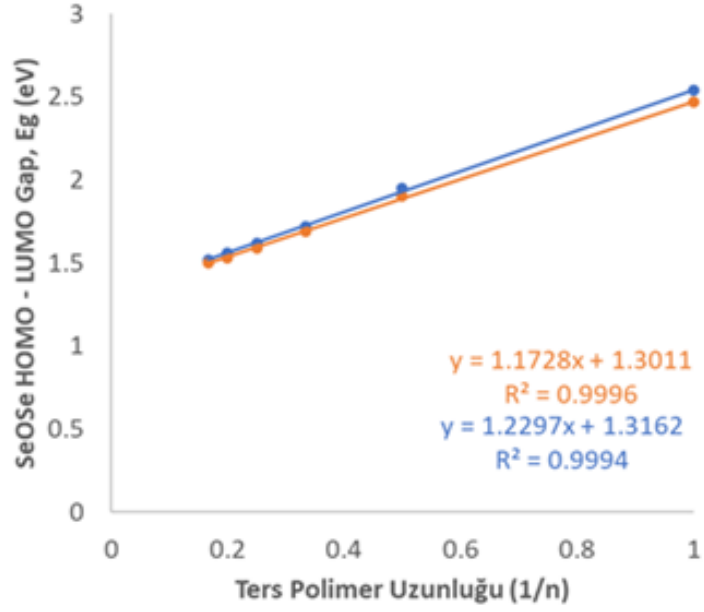
Çizelge 4.2 A ve B sistemlerinin monomer, oligomer ve polimerleri için B3LYP/LANL2DZ seviyesinde hesaplanan HOMO, LUMO enerjileri ve E_g elektronik bant aralığı değerleri (eV) (devam)

SeSeSe	Monomer	-5.45	-3.20	2.24	-5.11	-2.91	2.20
	Dimer	-5.00	-3.37	1.63	-4.55	-2.96	1.58
	Trimer	-4.85	-3.45	1.40	-4.35	-2.99	1.36
	Tetramer	-4.78	-3.49	1.29	-4.26	-3.00	1.25
	Pentamer	-4.75	-3.51	1.24	-4.20	-3.01	1.19
	Hekzamer	-4.73	-3.53	1.20	-4.18	-3.05	1.14
	Polimer			0.99			0.93
SeTeSe	Monomer	-5.32	-3.13	2.19	-5.00	-2.86	2.14
	Dimer	-4.85	-3.28	1.58	-4.43	-2.90	1.53
	Trimer	-4.70	-3.35	1.35	-4.23	-2.92	1.31
	Tetramer	-4.63	-3.38	1.25	-4.13	-2.93	1.20
	Pentamer	-4.59	-3.41	1.18	-4.07	-2.93	1.14
	Hekzamer	-4.56	-3.42	1.14	-4.06	-2.97	1.09
	Polimer			0.93			0.89
TeOTe	Monomer	-5.63	-3.33	2.30	-5.27	-3.02	2.25
	Dimer	-5.21	-3.55	1.65	-4.72	-3.10	1.62
	Trimer	-5.08	-3.66	1.41	-4.53	-3.15	1.39
	Tetramer	-5.01	-3.72	1.30	-4.44	-3.17	1.27
	Pentamer	-4.98	-3.75	1.23	-4.38	-3.18	1.21
	Hekzamer	-4.96	-3.78	1.18	-4.37	-3.22	1.15
	Polimer			0.96			0.94
TeSTe	Monomer	-5.44	-3.36	2.08	-5.10	-3.10	2.00
	Dimer	-4.97	-3.52	1.45	-4.53	-3.13	1.41
	Trimer	-4.82	-3.60	1.22	-4.33	-3.15	1.18
	Tetramer	-4.75	-3.65	1.10	-4.23	-3.16	1.07
	Pentamer	-4.70	-3.67	1.03	-4.16	-3.16	1.00
	Hexamer	-4.68	-3.69	0.98	-4.15	-3.19	0.95
	Polimer			0.77			0.75
TeSeTe	Monomer	-5.36	-3.32	2.04	-5.03	-3.07	1.96
	Dimer	-4.88	-3.47	1.40	-4.45	-3.09	1.36
	Trimer	-4.71	-3.55	1.17	-4.25	-3.11	1.14
	Tetramer	-4.64	-3.59	1.05	-4.14	-3.12	1.03
	Pentamer	-4.59	-3.61	0.98	-4.08	-3.12	0.96
	Hekzamer	-4.56	-3.63	0.93	-4.06	-3.15	0.91
	Polimer			0.72			0.71
TeTeTe	Monomer	-5.24	-3.28	1.97	-4.92	-3.05	1.88
	Dimer	-4.74	-3.41	1.33	-4.34	-3.05	1.28
	Trimer	-4.57	-3.47	1.09	-4.13	-3.07	1.06
	Tetramer	-4.48	-3.51	0.97	-4.02	-3.07	0.94
	Pentamer	-4.42	-3.54	0.89	-3.95	-3.07	0.87
	Hekzamer	-4.40	-3.55	0.85	-3.92	-3.10	0.83
	Polimer			0.63			0.63

4.3 Çözücü Varlıındaki Bant Aralığı Değerleri

En düşük enerjili konformerler üzerinde yapılan B3LYP/LANL2DZ + PCM seviyesindeki tekrar optimizasyonlardan elde edilen yapılar, geometrik parametrelerinde küçük değişimler olsa da temelde görsel olarak farklılık arz etmediklerinden dolayı, görselleri ayrıca konulmamıştır.

Çizelge 4.2' de verildiği üzere, B3LYP/LANL2DZ seviyesinde A ve B polimer sistemi dahilindeki tüm alt sistemlere dair HOMO, LUMO enerjileri ve elektronik bant aralığı E_g hesaplamaları verilmiştir. Aynı sistemler, deneysel çalışmalarda sıklıkla kullanılan asetonitril çözücü varlığında B3LYP/LANL2DZ seviyesinde PCM hesabı ilavesiyle tekrar hesaplamaya tabi tutulmuşlar monomer, oligomer ve polimerlere ait HOMO, LUMO enerji seviyesi ve E_g değerleri elde edilerek Çizelge 4.3'te sunulmuştur. Çizelge 4.2 ve Çizelge 4.3'teki polimerlerin E_g hesaplamaları, monomer ve oligomerlerin E_g değerlerinin ters polimer uzunluğuna karşı grafiğe çizilmeleri ve elde edilen noktalardan doğru denklemini eldesi ve ekstrapolasyona tabi tutulması ile elde edilmiştir. B3LYP/LANL2DZ seviyesinde ve PCM modeli ile bant aralığı (E_g) hesaplanan A sistemine ait Se-O-Se polimerinin, bant boşluklarına karşılık ters polimer uzunluğu Şekil 4.3'de gösterilmiştir. B3LYP/LANL2DZ seviyesindeki noktalar mavi renk ile PCM modeli kullanılan noktalar turuncu renk ile simgelenmiştir, burada ' n ' monomer birimlerinin sayısını ifade etmektedir.



Şekil 4.3 B3LYP/LANL2DZ seviyesinde ve PCM modeli ile bant aralığı (E_g) hesaplanan A Sistemine ait Se-O-Se polimerinin, bant boşluklarına karşılık ters polimer uzunluğu

Çizelge 4.2 ve Çizelge 4.3'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' de Şekiller S1-S8 arasında grafiklerin tümü verilmiştir. Grafikler, Çizelge 4.2 ve Çizelge 4.3'te verilen tüm E_g değerlerinin hesaplanmasında kullanılmış ve polimerlerin E_g değerleri bulunmuştur. Ek-2'deki grafiklerde mavi renk ile gösterilen değerler Çizelge 4.2'teki verileri ifade etmekteyken, turuncu renk ile işaretlenen değerler ise Çizelge 4.3'teki verileri göstermektedir.

Çizelge 4.3 A ve B sistemlerinin monomer, oligomer ve polimerleri için asetonitril çözücüsü varlığında PCM modeli uygulanarak B3LYP/LANL2DZ seviyesinde hesaplanan HOMO- LUMO enerjileri ve E_g elektronik bant aralığı değerleri (eV)

DAD	Birim	A Sistemi			B Sistemi		
		E_{HOMO}	E_{LUMO}	E_g	E_{HOMO}	E_{LUMO}	E_g
OOO	Monomer	-5.87	-3.35	2.52	-5.54	-3.18	2.37
	Dimer	-5.50	-3.51	1.99	-5.11	-3.33	1.79
	Trimer	-5.38	-3.58	1.80	-4.97	-3.40	1.57
	Tetramer	-5.32	-3.62	1.70	-4.90	-3.44	1.46
	Pentamer	-5.29	-3.64	1.65	-4.87	-3.47	1.40
	Hekzamer	-5.28	-3.66	1.62	-4.85	-3.53	1.33
	<i>Polimer</i>			1.44			1.15
OSO	Monomer	-5.12	-2.56	2.56	-5.44	-3.11	2.33
	Dimer	-4.74	-2.73	2.01	-5.01	-3.23	1.77
	Trimer	-4.63	-2.81	1.82	-4.86	-3.30	1.56
	Tetramer	-4.58	-2.86	1.73	-4.81	-3.33	1.47
	Pentamer	-4.56	-2.88	1.68	-4.76	-3.36	1.41
	Hekzamer	-5.14	-3.54	1.61	-4.75	-3.41	1.34
	<i>Polimer</i>			1.46			1.17
OSeO	Monomer	-5.67	-3.20	2.47	-5.41	-3.05	2.35
	Dimer	-5.31	-3.33	1.98	-4.97	-3.16	1.81
	Trimer	-5.19	-3.39	1.79	-4.82	-3.23	1.59
	Tetramer	-5.13	-3.43	1.70	-4.76	-3.27	1.50
	Pentamer	-5.10	-3.45	1.65	-4.72	-3.29	1.43
	Hekzamer				-4.23	-2.81	1.42
	<i>Polimer</i>			1.45			1.22
OTeO	Monomer	-5.58	-3.09	2.49	-5.30	-2.94	2.36
	Dimer	-5.22	-3.22	1.99	-4.93	-3.06	1.87
	Trimer	-5.10	-3.29	1.81	-4.77	-3.13	1.64
	Tetramer	-5.04	-3.32	1.72	-4.70	-3.16	1.54
	Pentamer	-5.01	-3.34	1.67	-4.64	-3.19	1.45
	Hekzamer	-5.00	-3.35	1.65	-4.63	-3.25	1.39
	<i>Polimer</i>			1.47			1.24
SOS	Monomer	-5.90	-3.38	2.52	-5.60	-3.23	2.37
	Dimer	-5.53	-3.57	1.96	-5.15	-3.39	1.77
	Trimer	-5.41	-3.66	1.75	-5.00	-3.46	1.54
	Tetramer	-5.36	-3.71	1.65	-4.93	-3.50	1.43
	Pentamer	-5.33	-3.74	1.59	-4.89	-3.52	1.37
	Hekzamer	-5.31	-3.75	1.56	-4.87	-3.57	1.30
	<i>Polimer</i>			1.36			1.11

Çizelge 4.3 A ve B sistemlerinin monomer, oligomer ve polimerleri için asetonitril çözücüsü varlığında PCM modeli uygulanarak B3LYP/LANL2DZ seviyesinde hesaplanan HOMO- LUMO enerjileri ve E_g elektronik bant aralığı değerleri (eV) (devam)

SSS	Monomer	-5.77	-3.30	2.47	-5.48	-3.17	2.31
	Dimer	-5.41	-3.47	1.94	-5.03	-3.30	1.72
	Trimer	-5.29	-3.55	1.73	-4.87	-3.37	1.50
	Tetramer	-5.23	-3.59	1.64	-4.80	-3.40	1.40
	Pentamer	-5.20	-3.62	1.59	-4.76	-3.42	1.34
	Hekzamer	-5.20	3.63	1.55	-4.74	-3.47	1.27
	Polimer			1.37			1.09
SSES	Monomer	-5.72	-3.24	2.48	-5.42	-3.11	2.32
	Dimer	-5.35	-3.40	1.95	-4.97	-3.24	1.73
	Trimer	-5.23	-3.48	1.75	-4.82	-3.30	1.51
	Tetramer	-5.18	-3.52	1.65	-4.75	-3.34	1.41
	Pentamer	-5.15	-3.55	1.60	-4.72	-3.37	1.35
	Hekzamer	-5.13	-3.56	1.57	-4.69	-3.41	1.28
	Polimer			1.38			1.10
STeS	Monomer	-5.62	-3.14	2.49	-5.34	-3.01	2.33
	Dimer	-5.27	-3.30	1.96	-4.88	-3.15	1.74
	Trimer	-5.15	-3.39	1.76	-4.73	-3.21	1.52
	Tetramer	-5.09	-3.43	1.67	-4.66	-3.25	1.41
	Pentamer	-5.06	-3.45	1.61	-4.62	-3.27	1.35
	Hekzamer	-5.05	-3.46	1.58	-4.60	-3.31	1.29
	Polimer			1.40			1.10
SeOSe	Monomer	-5.83	-3.36	2.47	-5.54	-3.24	2.30
	Dimer	-5.45	-3.55	1.90	-5.06	-3.38	1.68
	Trimer	-5.33	-3.64	1.69	-4.91	-3.45	1.46
	Tetramer	-5.27	-3.69	1.59	-4.83	-3.49	1.35
	Pentamer	-5.24	-3.71	1.53	-4.79	-3.51	1.28
	Hekzamer	-5.23	-3.73	1.50	-4.77	-3.56	1.22
	Polimer			1.30			1.02
SeSSe	Monomer	-5.64	-3.33	2.31	-5.41	-3.19	2.22
	Dimer	-5.20	-3.49	1.71	-4.93	-3.31	1.61
	Trimer	-5.06	-3.58	1.48	-4.77	-3.38	1.39
	Tetramer	-5.00	-3.62	1.38	-4.69	-3.41	1.28
	Pentamer	-4.96	-3.64	1.32	-4.65	-3.43	1.22
	Hekzamer	-4.94	-3.66	1.28	-4.63	-3.47	1.16
	Polimer			1.07			0.97
SeSeSe	Monomer	-5.04	-3.04	2.00	-5.36	-3.14	2.22
	Dimer	-4.69	-3.16	1.53	-4.87	-3.26	1.62
	Trimer	-4.56	-3.23	1.34	-4.71	-3.32	1.39
	Tetramer	-4.50	-3.27	1.23	-4.63	-3.35	1.29
	Pentamer	-4.46	-3.29	1.16	-4.59	-3.37	1.22
	Hekzamer	-4.43	-3.31	1.12	-4.57	-3.41	1.16
	Polimer			0.97			0.97

Çizelge 4.3 A ve B sistemlerinin monomer, oligomer ve polimerleri için asetonitril çözücüsü varlığında PCM modeli uygulanarak B3LYP/LANL2DZ seviyesinde hesaplanan HOMO- LUMO enerjileri ve E_g elektronik bant aralığı değerleri (eV) (devam)

SeTeSe	Monomer	-5.48	-3.17	2.30	-5.27	-3.05	2.22
	Dimer	-5.04	-3.34	1.70	-4.78	-3.17	1.61
	Trimer	-4.89	-3.42	1.48	-4.62	-3.23	1.39
	Tetramer	-4.82	-3.46	1.37	-4.54	-3.26	1.28
	Pentamer	-4.79	-3.48	1.31	-4.50	-3.28	1.22
	Hekzamer	-4.79	-3.48	1.27	-4.48	-3.32	1.16
	Polimer			1.06			0.96
TeOTe	Monomer	-5.67	-3.40	2.27	-5.44	-3.26	2.18
	Dimer	-5.23	-3.59	1.64	-4.94	-3.38	1.56
	Trimer	-5.08	-3.68	1.40	-4.77	-3.45	1.32
	Tetramer	-5.01	-3.73	1.28	-4.44	-3.17	1.27
	Pentamer	-4.97	-3.76	1.22	-4.65	-3.50	1.15
	Hekzamer	-4.95	-3.77	1.17	-4.62	-3.54	1.08
	Polimer			0.96			0.90
TeSTe	Monomer	-5.54	-3.37	2.17	-5.31	-3.26	2.05
	Dimer	-5.06	-3.53	1.53	-4.80	-3.36	1.44
	Trimer	-4.91	-3.61	1.30	-4.62	-3.41	1.21
	Tetramer	-4.84	-3.66	1.19	-4.54	-3.44	1.10
	Pentamer	-4.80	-3.68	1.11	-4.49	-3.46	1.03
	Hekzamer	-4.77	-3.70	1.07	-4.47	-3.50	0.97
	Polimer			0.85			0.77
TeSeTe	Monomer	-5.48	-3.32	2.16	-5.26	-3.22	2.04
	Dimer	-5.00	-3.48	1.52	-4.74	-3.31	1.42
	Trimer	-4.84	-3.56	1.28	-4.56	-3.37	1.20
	Tetramer	-4.77	-3.60	1.17	-4.14	-3.12	1.03
	Pentamer	-4.73	-3.63	1.10	-4.43	-3.41	1.02
	Hekzamer	-4.70	-3.64	1.06	-4.41	-3.45	0.96
	Polimer			0.84			0.77
TeTeTe	Monomer	-4.85	-3.11	1.75	-5.17	-3.16	2.01
	Dimer	-4.47	-3.19	1.28	-4.64	-3.25	1.39
	Trimer	-4.32	-3.25	1.07	-4.46	-3.30	1.16
	Tetramer	-4.24	-3.29	0.95	-4.38	-3.33	1.05
	Pentamer	-4.18	-3.32	0.86	-4.33	-3.35	0.98
	Hekzamer	-4.14	-3.35	0.79	-4.31	-3.38	0.92
	Polimer			0.66			0.72

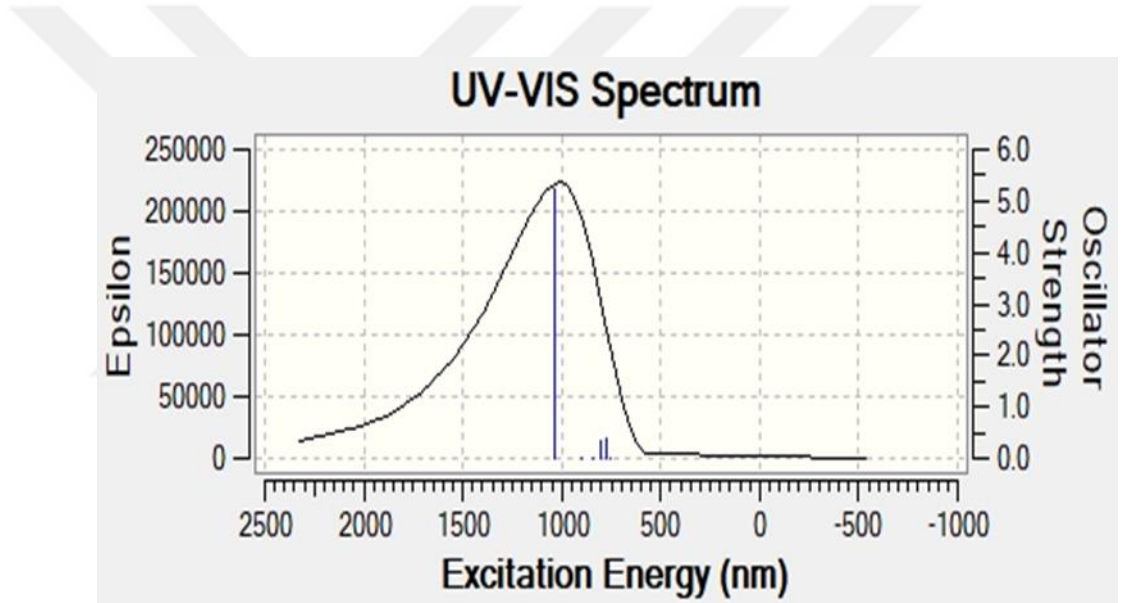
Çizelge 4.2 ve Çizelge 4.3' teki verilere bakıldığında, aynı ana sistem içerisinde verici ve alıcı gruplarındaki ilgili atomların (X, Y) periyodik tablonun 16. grubundaki elementlerle hafiften daha ağır olan atomlara doğru değiştirilmesiyle E_g değerlerinin önemli ölçüde düşüş gösterdiği görülmüştür. Örneğin, Çizelge 4.2'de verilen A sisteminde A-OOO polimeri için E_g değeri 1.47 eV olarak hesaplanmışken, aynı sistemdeki A-OTeO için 1.35 eV, A-TeTeTe polimeri için ise E_g 0.63 eV gibi oldukça düşük bir değer olarak hesaplanmıştır. Verici-alıcı-verici tipi sistemde alıcı grubunda daha ağır atom kullanılması E_g ' yi bir miktar düşürme etkisine sahipken, verici grubunda elektron verme yeteneği daha fazla olan ağır atom kullanılmasıyla E_g değerinde çok önemli derecede düşüş gerçekleşmektedir. Bu durum, düşük E_g 'li polimer eldesinde özellikle verici grubunda elektron verme potansiyeli ve metalik karakteri yüksek büyük bir atom kullanmanın önemine işaret etmektedir.

Çizelge 4.2'deki veriler altında B sistemleri incelendiğinde B-OYO sistemindeki Y heteroatomu ağırlaştıkça, E_g değeri artmaktadır. E_g değerleri B-OOO, B-OSO, B-OSeO, B-OTeO sistemleri için sırasıyla 1.25, 1.23, 1.25 ve 1.29 eV olarak hesaplanmıştır. Oysaki diğer B-XYX sistemlerinin tamamında alıcı ve verici gruplarındaki hetero atomun metalik karakterinin artmasıyla E_g düşmektedir. Bu da furan verici gruplarına etilendioksit köprüsü eklendiğinde, alıcı grubuna metalik karakteri yüksek atom eklenmesinin E_g 'yi olumsuz yönde etkilediğini ortaya çıkarmıştır. Etilendioksit köprüsünün olmadığı benzer sistem A-OYO sistemleri için böyle bir durum söz konusu değildir.

Polimer sistemi A ve B' nin benzer alt sistemleri karşılaştırıldığında ise, örneğin A sistemi altındaki A-OOO polimeri için E_g 1.47 eV iken B sistemindeki B-OOO polimeri için 1.25 eV, olarak hesaplanmıştır. Bu durum elektron verici gruba elektron verme kapasitesi yüksek olan, elektron-zengini etilendioksi köprüsünün ilavesinin, B-OOO sisteminin E_g değerinin A-OOO sistemine göre daha düşük çıkmasına yol açtığını göstermektedir.

4.4 Uyarılma Enerjileri ve Osilatör Kuvvetleri

Çizelge 4.4’ de A ve B sistemlerinin monomer birimleri için, Çizelge 4.5’te A ve B sistemlerinin hegzamer birimleri için TD-B3LYP/LANL2DZ seviyesindeki izole ve çözücü varlığındaki hesaplamalar verilmiş olup Çizelge 4.6’ da A ve B sistemlerinin monomer birimleri için, Çizelge 4.7’de A ve B hegzamer birimleri için TD-LC-BLYP/LANL2DZ seviyelerinde hem izole olarak hem de çözücü varlığında UV-vis spektrumlarından elde edilen λ_{\max} değerleri verilmiştir. Şekil 4.4’ de gösterildiği üzere tüm λ_{\max} , nm (eV) ve Osilatör Kuvveti değerleri grafikte okunmaktadır. Tüm UV-VIS Spektrum grafikleri Ek-4’de Şekil 1-32 arasında verilmiştir.



Şekil 4.4 B3LYP/ LANL2DZ seviyesinde, A-SeOSe6 hegzamerinin UV-VIS spektrumu

Çizelge 4.4 A ve B sistemlerinin izole olarak ve asetonitril çözücüsü varlığında PCM modeli uygulanarak monomer birimleri için TD-B3LYP/LANL2DZ seviyesinde hesaplanan uyarılma enerjileri (lower energy band at λ_{max}) ve osilatör kuvvetleri

SİSTEM	DAD	B3LYP/LANL2DZ		B3LYP/LANL2DZ (PCM)	
		λ_{max}, nm (eV)	Osilatör Kuvveti	λ_{max}, nm (eV)	Osilatör Kuvveti
A	OOO	308.80 (4.012)	0.7817	318.34 (3.89)	0.9088
	OSO	315.63 (3.93)	0.8198	322.90 (3.84)	0.9157
	OSeO	314.62 (3.94)	0.8346	320.57 (3.87)	0.8864
	OTeO	315.20 (3.93)	0.8557	319.37 (3.88)	0.8550
	SOS	630.44 (1.97)	0.1378	287.78 (4.31)	0.8737
	SSS	277.91 (4.46)	0.5494	282.22 (4.39)	0.7837
	SSeS	276.53 (4.48)	0.6639	280.56 (4.42)	0.7815
	STeS	277.01 (4.47)	0.7003	279.85 (4.43)	0.7692
	SeOSe	624.18 (1.98)	0.1255	728.30 (1.70)	0.1177
	SeSSe	342.79 (3.62)	0.7260	350.18 (3.54)	0.8205
	SeSeSe	342.11 (3.62)	0.7236	347.74 (3.56)	0.7803
	SeTeSe	343.83 (3.60)	0.7361	346.54 (3.58)	0.7352
	TeOTe	847.19 (1.46)	0.1269	947.53 (1.31)	0.1335
	TeSTe	335.71 (3.69)	0.7561	341.25 (3.63)	0.8529
	TeSeTe	335.61 (3.69)	0.7571	339.69 (3.65)	0.8251
TeTeTe	337.94 (3.66)	0.7674	339.90 (3.65)	0.7950	
B	OOO	320.49 (3.87)	0.7568	336.53 (3.68)	0.9692
	OSO	413.10 (3.00)	0.7375	436.54 (2.84)	0.7899
	OSeO	397.74 (3.12)	0.8050	413.16 (3.00)	0.9244
	OTeO	396.87 (3.12)	0.6688	401.00 (3.09)	0.9250
	SOS	272.14(4.55)	0.5719	280.19(4.42)	0.8095
	SSS	264.83 (4.68)	0.7254	268.07 (4.62)	0.7690
	SSeS	265.89 (4.66)	0.7111	266.44 (4.65)	0.7022
	STeS	275.41 (4.50)	0.8345	273.77 (4.53)	0.7631
	SeOSe	501.14 (2.47)	0.2161	551.34 (2.25)	0.2317
	SeSSe	260.52 (4.76)	0.389	261.88 (4.73)	0.5132
	SeSeSe	261.67 (4.74)	0.4359	260.72 (4.75)	0.5527
	SeTeSe	266.96 (4.64)	0.5179	267.95 (4.63)	0.6359
	TeOTe	482.87(2.57)	0.1756	524.29 (2.36)	0.1872
	TeSTe	375.96 (3.29)	0.2381	377.43 (3.28)	0.3060
	TeSeTe	359.56 (3.45)	0.2283	353.47 (3.51)	0.3259
TeTeTe	289.96(4.27)	0.1662	342.45 (3.62)	0.2405	

Çizelge 4.5 A ve B sistemlerinin izole olarak ve asetonitril çözücüsü varlığında PCM modeli uygulanarak hegzamer birimleri için TD-B3LYP/LANL2DZ seviyesinde hesaplanan uyarılma enerjileri (λ_{\max}) ve osilatör kuvvetleri

SİSTEM	DAD	B3LYP/LANL2DZ		B3LYP/LANL2DZ (PCM)	
		λ_{\max} , nm (eV)	Osilatör Kuvveti	λ_{\max} , nm (eV)	Osilatör Kuvveti
A	OOO	903.16 (1.37)	3.8477	961.14 (1.29)	3.7081
	OSO	1192.01 (1.04)	2.9496	1225.65 (1.01)	3.0021
	OSeO	1111.98 (1.11)	3.0396	1088.09 (1.14)	3.2571
	OTeO	1012.83 (1.22)	2.8617	949.49 (1.30)	3.2087
	SOS	945.87 (1.31)	5.1037	991.91 (1.25)	4.9527
	SSS	1009.09 (1.23)	4.3480	1003.49 (1.23)	4.5193
	SSeS	1019.80 (1.21)	4.2115	992.06 (1.25)	4.5081
	STeS	1040.91 (1.19)	4.0607	980.71 (1.26)	4.5244
	SeOSe	985.42 (1.25)	5.3946	1036.61 (1.19)	5.2113
	SeSSe	1252.49 (0.99)	4.7464	1257.20 (0.98)	4.9095
	SeSeSe	1062.08 (1.16)	4.5092	1037.18 (1.19)	4.7738
	SeTeSe	1353.99 (0.91)	4.4548	1263.43 (0.98)	4.9110
	TeOTe	1272.61 (0.97)	5.6594	1350.45 (0.92)	5.6192
	TeSTe	1558.24 (0.79)	4.8565	1524.89 (0.81)	5.1354
	TeSeTe	1644.98 (0.75)	4.7271	1553.99 (0.79)	5.1074
TeTeTe	1813.97 (0.68)	4.5860	1615.49 (0.76)	5.0992	
B	OOO	1012.64 (1.22)	4.6586	1152.09 (1.07)	4.4334
	OSO	1053.97 (1.17)	4.1879	1152.49 (1.07)	4.0974
	OSeO	1053.73 (1.17)	4.0595	1126.28 (1.10)	4.0543
	OTeO	1040.07 (1.19)	3.8229	1071.93 (1.15)	3.9440
	SOS	1066.26 (1.16)	5.4624	1175.99 (1.05)	5.2908
	SSS	1166.19 (1.06)	4.7529	1219.66 (1.01)	4.8722
	SSeS	1186.82 (1.04)	4.6254	1210.29 (1.02)	4.8679
	STeS	1224.74 (1.01)	4.4816	1202.39 (1.03)	4.8974
	SeOSe	1153.61 (1.07)	5.5113	1271.15 (0.97)	5.3903
	SeSSe	1315.63 (0.94)	4.6931	1357.52 (0.91)	4.9119
	SeSeSe	1351.82 (0.91)	4.5521	1353.36 (0.91)	4.8960
	SeTeSe	1421.22 (0.87)	4.3904	1357.55 (0.91)	4.9102
	TeOTe	1313.70 (0.94)	5.5319	1446.98 (0.85)	5.4963
	TeSTe	1629.20 (0.76)	4.6087	1648.07 (0.75)	4.9552
	TeSeTe	1715.24 (0.72)	4.4598	1669.31 (0.74)	4.9272
TeTeTe	1896.64 (0.65)	4.2970	1735.94 (0.71)	4.9293	

Çizelge 4.6 A ve B sistemlerinin izole olarak ve asetonitril çözücüsü varlığında PCM modeli uygulanarak monomer birimleri için TD-LC-BLYP/LANL2DZ seviyesinde hesaplanan uyarılma enerjileri (λ_{\max}) ve osilatör kuvvetleri

SİSTEM	DAD	LC-BLYP/LANL2DZ		LC-BLYP/LANL2DZ (PCM)	
		λ_{\max} , nm (eV)	Osilatör Kuvveti	λ_{\max} , nm (eV)	Osilatör Kuvveti
A	OOO	354.14 (3.50)	0.7527	365.97(3.38)	0.9036
	OSO	360.95 (3.43)	0.7608	371.52 (3.34)	0.8750
	OSeO	360.39 (3.44)	0.5876	370.54 (3.35)	0.7257
	OTeO	363.63 (3.41)	0.6083	372.16 (3.33)	0.7879
	SOS	376.89 (3.29)	0.7039	388.33 (3.19)	0.8390
	SSS	382.38 (3.24)	0.7171	392.45 (3.16)	0.8267
	SSeS	385.86 (3.21)	0.6930	395.49 (3.13)	0.7954
	STeS	388.84 (3.19)	0.6457	397.81 (3.12)	0.7386
	SeOSe	387.63 (3.19)	0.6799	399.78 (3.10)	0.8120
	SeSSe	391.51 (3.17)	0.7201	402.32 (3.08)	0.8468
	SeSeSe	396.34 (3.13)	0.6727	405.87 (3.05)	0.7756
	SeTeSe	398.10 (3.11)	0.6379	407.27 (3.04)	0.7683
	TeOTe	401.68 (3.08)	0.7150	413.56 (2.99)	0.8464
	TeSTe	407.67 (3.04)	0.7156	417.83 (2.97)	0.8428
	TeSeTe	409.70 (3.03)	0.6864	418.84 (2.96)	0.8202
	TeTeTe	1114.93(1.11)	0.0632	422.32 (2.94)	0.7708
B	OOO	376.75 (3.29)	0.8168	394.51 (3.14)	1.0172
	OSO	382.89 (3.24)	0.8031	398.06 (3.11)	0.9795
	OSeO	384.52 (3.22)	0.8111	398.82 (3.11)	0.9707
	OTeO	387.18 (3.20)	0.7511	399.71 (3.10)	0.9140
	SOS	393.59 (3.15)	0.7729	410.07 (3.02)	0.9171
	SSS	401.43 (3.08)	0.7823	415.80 (2.98)	0.9054
	SSeS	401.94 (3.08)	0.7597	415.32 (2.98)	0.8865
	STeS	404.58 (3.06)	0.7129	417.98 (2.96)	0.8425
	SeOSe	402.79 (3.07)	0.7628	417.78 (2.96)	0.8903
	SeSSe	409.53 (3.03)	0.7455	421.88 (2.94)	0.8760
	SeSeSe	411.43 (3.01)	0.7124	422.74 (2.93)	0.8482
	SeTeSe	414.74 (2.98)	0.6217	423.88 (2.92)	0.8164
	TeOTe	420.60 (2.95)	0.6011	433.17 (2.86)	0.7710
	TeSTe	422.14 (2.94)	0.6956	439.53 (2.82)	0.4718
	TeSeTe	1203.67(1.03)	0.0493	440.03 (2.81)	0.4763
	TeTeTe	963.96 (1.28)	0.0428	441.81 (2.80)	0.3799

Çizelge 4.7 A ve B sistemlerinin izole olarak ve asetonitril çözücüsü varlığında PCM modeli uygulanarak hegzamer birimleri için TD-LC-BLYP/LANL2DZ seviyesinde hesaplanan uyarılma enerjileri (λ_{\max}) ve osilatör kuvvetleri

SİSTEM	DAD	LC-BLYP/LANL2DZ		LC-BLYP/LANL2DZ (PCM)	
		λ_{\max} , nm (eV)	Osilatör Kuvveti	λ_{\max} , nm (eV)	Osilatör Kuvveti
A	OOO	1290.46 (0.96)	3.3873	1433.46 (0.86)	3.2798
	OSO	1517.17 (0.82)	2.5885	1545.30 (0.80)	2.7125
	OSeO	1409.71 (0.88)	2.6180	1370.35 (0.90)	2.8379
	OTeO	1454.89 (0.85)	2.4746	1336.11 (0.93)	2.8118
	SOS	1335.88 (0.93)	4.7442	1464.50 (0.84)	4.5719
	SSS	1424.98 (0.87)	3.9633	1433.59 (0.86)	4.1559
	SSeS	1497.23 (0.83)	3.8076	1460.87 (0.85)	4.1115
	STeS	1540.27 (0.80)	3.6666	1430.20 (0.86)	4.1365
	SeOSe	1399.33 (0.88)	5.0513	1550.22 (0.79)	4.8204
	SeSSe	1814.66 (0.68)	4.3244	1885.97 (0.65)	4.5548
	SeSeSe	1517.40 (0.82)	4.1138	1500.22 (0.83)	4.4130
	SeTeSe	2075.44 (0.59)	4.0400	1964.09 (0.63)	4.5842
	TeOTe	1885.79 (0.66)	5.3587	2147.73 (0.57)	5.3292
	TeSTe	2385.45 (0.52)	4.3687	2509.60 (0.49)	4.7701
	TeSeTe	2530.37 (0.49)	4.1754	2557.96 (0.48)	4.7347
TeTeTe	2909.79 (0.43)	4.0062	2833.39 (0.44)	4.9039	
B	OOO	1450.23 (0.85)	4.5286	1801.21 (0.68)	4.0939
	OSO	1543.29 (0.80)	3.9881	1813.51 (0.68)	3.7632
	OSeO	1555.52 (0.79)	3.8748	1767.93 (0.70)	3.7564
	OTeO	1587.42 (0.78)	3.7226	1716.28 (0.72)	3.7597
	SOS	1562.04 (0.79)	5.1180	1890.32 (0.65)	4.8352
	SSS	1853.09 (0.66)	4.3188	2083.60 (0.59)	4.4469
	SSeS	1844.60 (0.67)	4.1438	1978.71 (0.63)	4.3787
	STeS	1941.10 (0.63)	3.9845	1962.57 (0.63)	4.4020
	SeOSe	1708.79 (0.72)	5.0969	2039.85 (0.61)	4.8531
	SeSSe	2057.43 (0.60)	4.0625	2244.32 (0.55)	4.2922
	SeSeSe	2144.86 (0.57)	3.8858	2237.54 (0.55)	4.2730
	SeTeSe	2323.74 (0.53)	3.6490	2260.73 (0.55)	4.2714
	TeOTe	2000.60 (0.62)	4.9528	2396.83 (0.52)	4.8773
	TeSTe	2668.39 (0.46)	3.7270	2899.17 (0.43)	4.1937
	TeSeTe	2854.90 (0.43)	3.5055	2959.60 (0.42)	4.1574
TeTeTe	3239.15 (0.38)	3.1566	3138.98 (0.39)	4.0896	

Buna göre, genel olarak verici ve alıcı gruplarında daha ağır atomların kullanılmasıyla (oksijenden telluryuma) absorpsiyon bantları kırmızı kayma (red-shift) göstererek daha büyük dalga boylarında elde edilmiştir. Ancak burada bir parantez açmak gerekirse,

TD-B3LYP/LANL2DZ seviyesinde hesaplanan A ve B sisteminin monomerleri (Çizelge 4.4) ile A sisteminin heksamerleri (Çizelge 4.5) haricindeki tüm sistemlerde ve TD-LC-BLYP/LANL2DZ seviyesinde ister alıcı ister verici grubundaki heteroatom $O \rightarrow S \rightarrow Se \rightarrow Te$ şeklinde hafiften ağıra doğru değiştirildiğinde absorpsiyon dalga boyununda da bununla doğru orantılı olarak arttığı gözlemlenirken, bu iki sistemde ise alçalıp yükselmeler görülmektedir. İlk olarak TD-B3LYP/LANL2DZ ile hesaplanan izole monomere ait Çizelge 4.4'teki sonuçlara bakılırsa, A-OOO monomeri için absorpsiyon dalga boyu 538.11 nm olarak hesaplanmış iken, alıcı grubunda oksijen yerine telluryum heteroatomunun kullanıldığı A-OTeO monomeri için 542.63 nm, hem verici hem alıcı gruplarında teluryum heteroatomunun kullanıldığı A-TeTeTe heksameri için ise için 639.53 nm olarak hesaplanmıştır. Aynı değişim bu defa heksamer için incelenirse, Çizelge 4.5'te belirtildiği gibi A-OOO heksameri için absorpsiyon dalga boyu 903.16 nm, A-OTeO için 1012.83 nm, hem verici hem alıcı gruplarında teluryum heteroatomunun kullanıldığı A-TeTeTe heksameri için ise için 1814.00 nm olarak hesaplanmıştır.

Göreceli olarak düşük E_g değerine sahip sistemlerde, HOMO ve LUMO enerji seviyeleri birbirine yakınlığından, elektronu üst enerji seviyesine geçirmek için gereken enerji miktarı azalmaktadır. Bu durum da absorpsiyonun daha uzun dalga boyunda gerçekleşmesine yol açmaktadır. Yine bilinmektedir ki, güçlü elektron verici özelliğe sahip gruplarının kullanıldığı yarıiletken polimer sistemlerinde absorpsiyon bantları kırmızı kayma göstermektedir. Bu önemli ölçüdeki kırmızı kayma da yük transfer taşınımına bağlı olan absorpsiyona atfedilmektedir.

Elektron verici gruplarında metalik karakteri yüksek heteroatomların kullanılmasının, osilatör kuvvetinin de artmasına yol açtığı görülmektedir. Örneğin B sistemi ele alınırsa, elektron alıcı birimi sabit tutulup elektron verici birimdeki heteroatomlar değiştirildiğinde, B-OOO heksameri için osilatör kuvveti 4.6569, B-SOS için 5.4689, B-SeOSe için 5.5137 ve B-TeOTe için ise 5.5347 olarak artan şekilde hesaplanmıştır. Diğer taraftan, elektron alıcı birimlerde ağır heteroatomlar kullanılması ise tam ters etki göstermektedir. Örnek olarak, yine B sisteminde elektron alıcı birimi sabit tutulursa, B-

OOO için 4.6596 olan osilatör kuvveti, B-OSO'da 4.1899'a, B-OSeO'da 4.0615'e, B-OTeO'da ise 3.8246'ya kadar düşmektedir.

Sistemler yarıiletkenlikten, iletken olmaya doğru ilerledikçe bir yandan absorpsiyon dalgaboylarının çok büyük değerlere ulaştığı, diğer yandan ise osilatör şiddetlerinin 1'in altına düşmeye başlayarak gittikçe sönümlendiği ve sıfıra yaklaştığı ortaya çıkmıştır.

4.5 LC-BLYP/LANL2DZ Hesaplamaları

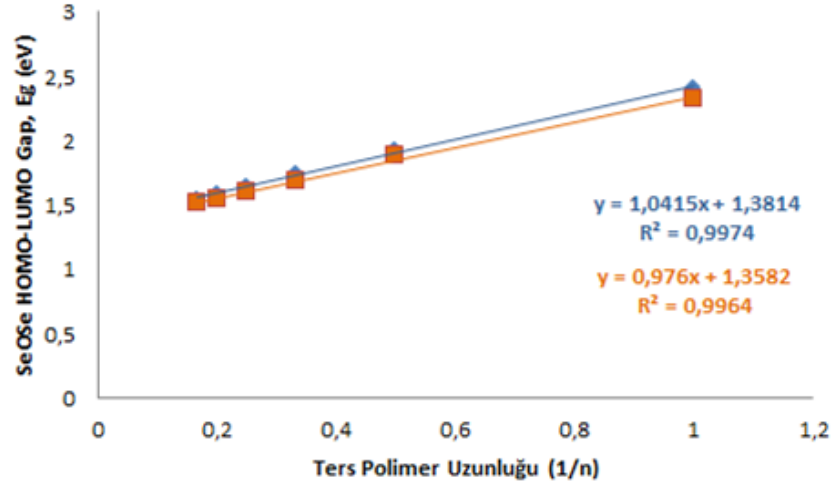
İki temel polimer sistemi altındaki tüm alt sistemlerinde LC-BLYP metodu içerisinde kullanılan mesafe ayırımı (range separation) parametresi için her bir polimer sistemine yönelik olarak ayarlama (tuning) yapılmıştır. Ayarlama çalışmalarında Çizelge 3.3'te verilen referans değerleri kullanılmıştır. Polimer sistemi A'daki alt sistemlerde deneysel olarak literatürde mevcut olan monomer bant aralığı değerlerini üretebilen parametreler bulunmuştur. Bulunan parametreler o alt sistemin oligomer yapılarında da aynı şekilde kullanılmıştır. Alt sistemlere monomer ve oligomerlerin elde edilmesinin ardından, HOMO ve LUMO seviyelerine ait enerji değerleri not edilmiş ve HOMO-LUMO seviyeleri arasındaki enerji farkı elektronik bant aralığı, E_g , hesaplanmıştır. Monomerden heksamere uzanan elektronik bant aralığı değerleri, ters polimer uzunluğuna karşı grafiğe geçirilmiştir. Grafik üzerinde elde edilen noktalar için lineer yerleştirme metodu uygulanmış ve elde edilen matematiksel denklem üzerinden ekstrapolasyon işlemi uygulanarak, monomer ve oligomer E_g değerleri üzerinden polimerin E_g değerleri hesaplanmıştır. Deneysel monomer değeri bulunmayan alt sistemlerde ona en yakın alt sisteminin parametre değeri kullanılmıştır. A sistemindeki TeTeTe yapısının deneysel değeri olmadığından, araştırma grubumuzun daha önceki çalışmasında elde ettiği teorik E_g değeri referans değer olarak kullanılmıştır (Kaya ve Kayı, 2017). Polimer sistemi B'de monomerlere ait deneysel E_g değerleri literatürde bulunmamaktadır, ancak polimer için mevcuttur. Bu nedenle deneysel polimer değerlerine karşılık gelecek şekilde, çalışmamızdaki en uzun zincirli heksamer 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 alt sistemlerde yine o alt sisteme en yakın parametre değeri baz alınmıştır.

Çizelge 4.8 A ve B sistemlerinin LC-BLYP/LANL2DZ seviyesinde kullanılan mesafe ayırım parametresi (ω , bohr⁻¹) değerleri

DAD	A Sistemi ω	B Sistemi ω
OOO	0.035800000	0.037000000
OSO	0.027000000	0.037000000
OSeO	0.040200000	0.037000000
OTeO	0.040200000	0.037000000
SOS	0.037000000	0.037000000
SSS	0.040000000	0.031000000
SSeS	0.035000000	0.036000000
STeS	0.035000000	0.036000000
SeOSe	0.036000000	0.040000000
SeSSe	0.042000000	0.040000000
SeSeSe	0.038000000	0.040000000
SeTeSe	0.038000000	0.040000000
TeOTe	0.038000000	0.040000000
TeSTe	0.038000000	0.040000000
TeSeTe	0.038000000	0.040000000
TeTeTe	0.031000000	0.040000000

LC-BLYP/LANL2DZ seviyesindeki hesaplamalar için LC-BLYP metodu içerisinde kullanılacak mesafe ayırım (range separation) parametresinin her bir polimer sistemi için ayarlanması Çizelge 3.3'te verilen referans değerler ile çalışılmış ve parametre değerleri Çizelge 4.8' de verilmiştir. A ve B sistemleri için B3LYP/LANL2DZ seviyesindeki hesaplamalardan elde edilen yalnızca en düşük enerjili monomer ve oligomerler değerleri kullanılarak, LC-BLYP/LANL2DZ seviyesinde tekrar optimize edilmiş ve polimer E_g değerleri daha önce detayları açıklanan aynı metodoloji kullanılarak hesaplanmıştır. Şekil 4.5' de görüldüğü gibi LC-B3LYP/LANL2DZ seviyesindeki sonuçlar mavi renk ile PCM modeli kullanılan sonuçlar turuncu renk ile simgelenmiştir



Şekil 4.5 LC-B3LYP/LANL2DZ seviyesinde ve PCM modeli ile bant aralığı (E_g) hesaplanan A sistemine ait Se-O-Se polimerinin, bant boşluklarına karşılık ters polimer uzunluğu

EK-5'te Şekil S1-S16 arasında verilmiş olan tüm grafikler, Çizelge 4.9 ve Çizelge 4.10'da verilen tüm E_g değerlerinin hesaplanmasında kullanılmışlardır. EK-5'teki grafiklerde mavi renk ile ifade edilen değerler Çizelge 4.9'da verilen değerlerdir, turuncu renk ile ifade edilen değerler ise Çizelge 4.10'da verilen değerlerdir.

Çizelge 4.9 A ve B sistemlerinin monomer, oligomer ve polimerleri için LC-BLYP/LANL2DZ seviyesinde hesaplanan HOMO, LUMO enerjileri ve E_g elektronik bant aralığı değerleri (eV)

DAD	Birim	A Sistemi			B Sistemi		
		E_{HOMO}	E_{LUMO}	E_g	E_{HOMO}	E_{LUMO}	E_g
OOO	Monomer	-5.47	-3.01	2.46	-4.99	-2.50	2.49
	Dimer	-5.23	-3.21	2.02	-4.51	-2.55	1.96
	Trimer	-5.16	-3.31	1.84	-4.33	-2.48	1.85
	Tetramer	-5.13	-3.37	1.75	-4.26	-2.61	1.65
	Pentamer	-5.11	-3.41	1.70	-4.21	-2.62	1.59
	Hekzamer	-5.11	-3.44	1.67	-4.20	-2.67	1.53
	Polimer				1.52		1.38
OSO	Monomer	-5.14	-3.06	2.08	-4.82	-2.43	2.40
	Dimer	-4.87	-3.19	1.68	-4.36	-2.46	1.89
	Trimer	-4.79	-3.26	1.53	-4.19	-2.49	1.71
	Tetramer	-4.75	-3.31	1.45	-4.11	-2.50	1.60
	Pentamer	-4.73	-3.33	1.40	-4.06	-2.51	1.54
	Hekzamer	-4.72	-3.35	1.37	-4.05	-2.56	1.49
	Polimer			1.24			1.33

Çizelge 4.9 A ve B sistemlerinin monomer, oligomer ve polimerleri için LC-BLYP/LANL2DZ seviyesinde hesaplanan HOMO, LUMO enerjileri ve E_g elektronik bant aralığı değerleri (eV) (devam)

OSeO	Monomer	-5.24	-2.80	2.44	-4.75	-2.37	2.38
	Dimer	-4.95	-2.93	2.02	-4.29	-2.40	1.89
	Trimer	-4.85	-3.00	1.85	-4.12	-2.42	1.70
	Tetramer	-4.81	-3.04	1.77	-4.04	-2.44	1.60
	Pentamer	-4.79	-3.06	1.72	-3.99	-2.45	1.54
	Hekzamer	-4.77	-3.08	1.69	-3.98	-2.49	1.49
	Polimer			1.55			1.33
OTeO	Monomer	-5.12	-2.71	2.41	-4.65	-2.30	2.35
	Dimer	-4.81	-2.82	1.99	-4.20	-2.32	1.88
	Trimer	-4.70	-2.88	1.83	-4.04	-2.34	1.69
	Tetramer	-4.66	-2.91	1.75	-3.95	-2.36	1.59
	Pentamer	-4.63	-2.93	1.70	-3.90	-2.37	1.53
	Hekzamer	-4.61	-2.94	1.67	-3.89	-2.41	1.48
	Polimer			1.53			1.33
SOS	Monomer	-5.54	-3.07	2.47	-5.06	-2.66	2.40
	Dimer	-5.29	-3.29	2.00	-4.61	-2.74	1.88
	Trimer	-5.21	-3.40	1.81	-4.45	-2.78	1.67
	Tetramer	-5.17	-3.46	1.71	-4.36	-2.81	1.56
	Pentamer	-5.15	-3.50	1.65	-4.31	-2.82	1.49
	Hekzamer	-5.14	-3.53	1.62	-4.30	-2.86	1.44
	Polimer			1.46			1.27
SSS	Monomer	-5.39	-2.95	2.44	-4.80	-2.71	2.09
	Dimer	-5.11	-3.12	1.99	-4.35	-2.74	1.61
	Trimer	-5.01	-3.20	1.81	-4.19	-2.77	1.42
	Tetramer	-4.97	-3.25	1.72	-4.11	-2.79	1.32
	Pentamer	-4.94	-3.28	1.66	-4.05	-2.79	1.26
	Hekzamer	-4.93	-3.30	1.63	-4.04	-2.83	1.21
	Polimer			1.48			1.06
SSeS	Monomer	-5.24	-2.96	2.28	-4.80	-2.59	2.21
	Dimer	-4.95	-3.10	1.85	-4.34	-2.62	1.72
	Trimer	-4.85	-3.18	1.68	-4.17	-2.65	1.52
	Tetramer	-4.81	-3.22	1.59	-4.09	-2.66	1.42
	Pentamer	-4.78	-3.25	1.53	-4.03	-2.67	1.36
	Hekzamer	-4.77	-3.26	1.50	-4.02	-2.71	1.31
	Polimer			1.36			1.15
STeS	Monomer	-5.12	-2.87	2.25	-4.70	-2.53	2.17
	Dimer	-4.82	-2.99	1.82	-4.23	-2.55	1.68
	Trimer	-4.71	-3.06	1.65	-4.06	-2.57	1.49
	Tetramer	-4.66	-3.10	1.57	-3.97	-2.59	1.39
	Pentamer	-4.63	-3.12	1.51	-3.86	-2.66	1.21
	Hekzamer	-4.62	-3.14	1.48	-3.90	-2.63	1.28
	Polimer			1.34			1.08

Çizelge 4.9 A ve B sistemlerinin monomer, oligomer ve polimerleri için LC-BLYP/LANL2DZ seviyesinde hesaplanan HOMO, LUMO enerjileri ve E_g elektronik bant aralığı değerleri (eV) (devam)

SeOSe	Monomer	-5.46	-3.05	2.41	-5.04	-2.66	2.38
	Dimer	-5.21	-3.27	1.93	-4.58	-2.72	1.86
	Trimer	-5.12	-3.38	1.74	-4.41	-2.77	1.65
	Tetramer	-5.09	-3.44	1.64	-4.33	-2.79	1.54
	Pentamer	-5.06	-3.48	1.58	-4.27	-2.81	1.47
	Hekzamer	-5.05	-3.51	1.54	-4.26	-2.84	1.42
	Polimer			1.39			1.25
SeSSe	Monomer	-5.28	-2.95	2.33	-4.87	-2.66	2.21
	Dimer	-4.92	-3.09	1.83	-4.40	-2.68	1.72
	Trimer	-4.79	-3.17	1.62	-4.23	-2.71	1.52
	Tetramer	-4.72	-3.22	1.51	-4.13	-2.73	1.41
	Pentamer	-4.69	-3.25	1.44	-4.08	-2.74	1.34
	Hekzamer	-4.66	-3.27	1.39	-4.06	-2.77	1.29
	Polimer			1.23			1.13
SeSeSe	Monomer	-5.12	-2.99	2.13	-4.80	-2.62	2.18
	Dimer	-4.84	-3.13	1.71	-4.33	-2.64	1.69
	Trimer	-4.74	-3.21	1.54	-4.15	-2.66	1.49
	Tetramer	-4.70	-3.25	1.45	-4.06	-2.68	1.38
	Pentamer	-4.67	-3.28	1.39	-4.00	-2.68	1.31
	Hekzamer	-4.65	-3.30	1.36	-3.98	-2.71	1.26
	Polimer			1.22			1.11
SeTeSe	Monomer	-4.92	-2.97	1.95	-4.69	-2.57	2.13
	Dimer	-4.56	-3.07	1.48	-4.22	-2.58	1.64
	Trimer	-4.42	-3.13	1.29	-4.04	-2.60	1.44
	Tetramer	-4.35	-3.17	1.18	-3.94	-2.61	1.33
	Pentamer	-4.31	-3.20	1.11	-3.88	-2.62	1.26
	Hekzamer	-4.28	-3.21	1.07	-3.86	-2.65	1.21
	Polimer			0.92			1.06
TeOTe	Monomer	-5.29	-3.11	2.18	-4.95	-2.74	2.21
	Dimer	-4.96	-3.29	1.67	-4.50	-2.78	1.72
	Trimer	-4.84	-3.38	1.46	-4.33	-2.81	1.51
	Tetramer	-4.78	-3.44	1.34	-4.24	-2.84	1.40
	Pentamer	-4.74	-3.47	1.27	-4.18	-2.85	1.33
	Hekzamer	-4.74	-3.48	1.26	-4.16	-2.88	1.28
	Polimer			1.07			1.12
TeSTe	Monomer	-5.14	-3.10	2.04	-4.79	-2.80	2.00
	Dimer	-4.77	-3.22	1.55	-4.33	-2.79	1.54
	Trimer	-4.63	-3.30	1.33	-4.15	-2.81	1.33
	Tetramer	-4.55	-3.34	1.21	-4.04	-2.83	1.22
	Pentamer	-4.51	-3.38	1.13	-3.98	-2.84	1.14
	Hekzamer	-4.47	-3.40	1.07	-3.95	-2.87	1.09
	Polimer			0.92			0.94

Çizelge 4.9 A ve B sistemlerinin monomer, oligomer ve polimerleri için LC-BLYP/LANL2DZ seviyesinde hesaplanan HOMO, LUMO enerjileri ve E_g elektronik bant aralığı değerleri (eV) (devam)

TeSeTe	Monomer	-5.06	-3.06	2.00	-4.73	-2.77	1.96
	Dimer	-4.68	-3.17	1.51	-4.26	-2.75	1.50
	Trimer	-4.53	-3.24	1.29	-4.07	-2.77	1.30
	Tetramer	-4.45	-3.29	1.17	-3.96	-2.79	1.18
	Pentamer	-4.40	-3.32	1.08	-3.90	-2.80	1.10
	Hekzamer	-4.37	-3.34	1.03	-3.87	-2.83	1.04
	Polimer			0.87			0.90
TeTeTe	Monomer	-4.85	-3.11	1.75	-4.63	-2.74	1.89
	Dimer	-4.47	-3.19	1.28	-4.16	-2.72	1.44
	Trimer	-4.32	-3.25	1.07	-3.96	-2.74	1.23
	Tetramer	-4.24	-3.29	0.95	-3.85	-2.75	1.10
	Pentamer	-4.18	-3.32	0.86	-3.78	-2.77	1.01
	Hekzamer	-4.14	-3.35	0.79	-3.74	-2.79	0.95
	Polimer			0.66			0.81

Çizelge 4.10 A ve B sistemlerinin monomer, oligomer ve polimerleri için asetonitril çözücüsü varlığında PCM modeli uygulanarak LC-BLYP/LANL2DZ seviyesinde hesaplanan HOMO, LUMO enerjileri ve E_g elektronik bant aralığı değerleri (eV)

DAD	Birim	A Sistemi			B Sistemi		
		E_{HOMO}	E_{LUMO}	E_g	E_{HOMO}	E_{LUMO}	E_g
OOO	Monomer	-5.53	-3.17	2.36	-5.19	-2.94	2.25
	Dimer	-5.24	-3.29	1.95	-4.84	-3.04	1.80
	Trimer	-5.13	-3.35	1.78	-4.71	-3.09	1.62
	Tetramer	-5.08	-3.39	1.69	-4.65	-3.14	1.51
	Pentamer	-5.06	-3.41	1.64	-4.61	-3.16	1.45
	Hekzamer	-5.04	-3.43	1.61	-4.60	-3.21	1.39
	Polimer			1.47			1.26
OSO	Monomer	-5.27	-3.19	2.08	-5.08	-2.85	2.23
	Dimer	-4.98	-3.29	1.69	-4.73	-2.94	1.79
	Trimer	-4.89	-3.34	1.54	-4.61	-2.99	1.61
	Tetramer	-4.84	-3.37	1.47	-4.55	-3.03	1.52
	Pentamer	-4.81	-3.39	1.42	-4.50	-3.05	1.46
	Hekzamer	-4.79	-3.40	1.39	-4.49	-3.09	1.40
	Polimer			1.26			1.27

Çizelge 4.10 A ve B sistemlerinin monomer, oligomer ve polimerleri için asetonitril çözücüsü varlığında PCM modeli uygulanarak LC-BLYP/LANL2DZ seviyesinde hesaplanan HOMO, LUMO enerjileri ve E_g elektronik bant aralığı değerleri (eV) (devam)

OSeO	Monomer	-5.41	-2.93	2.48	-5.03	-2.78	2.25
	Dimer	-5.11	-3.03	2.07	-4.69	-2.87	1.82
	Trimer	-5.00	-3.09	1.91	-4.56	-2.93	1.63
	Tetramer	-4.95	-3.12	1.83	-4.50	-2.96	1.54
	Pentamer	-4.92	-3.14	1.78	-4.45	-2.98	1.48
	Hekzamer	-4.91	-3.15	1.75	-4.44	-3.02	1.42
	Polimer			1.61			1.29
OTeO	Monomer	-5.32	-2.82	2.50	-4.96	-2.68	2.28
	Dimer	-5.02	-2.92	2.10	-4.61	-2.77	1.84
	Trimer	-4.92	-2.98	1.94	-4.49	-2.83	1.66
	Tetramer	-4.86	-3.01	1.85	-4.43	-2.86	1.57
	Pentamer	-4.84	-3.03	1.81	-4.38	-2.88	1.50
	Hekzamer	-4.82	-3.04	1.78	-4.37	-2.92	1.45
	Polimer			1.64			1.32
SOS	Monomer	-5.57	-3.17	2.39	-5.24	-3.00	2.24
	Dimer	-5.27	-3.32	1.95	-4.87	-3.11	1.76
	Trimer	-5.16	-3.40	1.77	-4.73	-3.17	1.56
	Tetramer	-5.11	-3.44	1.67	-4.66	-3.20	1.46
	Pentamer	-5.08	-3.47	1.62	-4.62	-3.22	1.39
	Hekzamer	-5.06	-3.48	1.58	-4.60	-3.26	1.34
	Polimer			1.43			1.19
SSS	Monomer	-5.49	-3.03	2.46	-5.04	-3.01	2.03
	Dimer	-5.19	-3.17	2.02	-4.67	-3.09	1.58
	Trimer	-5.08	-3.24	1.84	-4.53	-3.14	1.39
	Tetramer	-5.03	-3.28	1.75	-4.46	-3.17	1.29
	Pentamer	-5.00	-3.30	1.70	-4.42	-3.19	1.23
	Hekzamer	-4.98	-3.31	1.66	-4.41	-3.23	1.18
	Polimer			1.52			1.04
SSeS	Monomer	-5.36	-3.03	2.34	-5.06	-2.87	2.18
	Dimer	-5.07	-3.16	1.91	-4.68	-2.96	1.72
	Trimer	-4.96	-3.23	1.74	-4.54	-3.02	1.52
	Tetramer	-4.91	-3.26	1.65	-4.47	-3.05	1.42
	Pentamer	-4.88	-3.29	1.60	-4.43	-3.07	1.36
	Hekzamer	-4.86	-3.30	1.56	-4.41	-3.10	1.31
	Polimer			1.42			1.16
STeS	Monomer	-5.28	-2.92	2.36	-4.98	-2.78	2.20
	Dimer	-4.98	-3.05	1.93	-4.60	-2.87	1.72
	Trimer	-4.88	-3.12	1.76	-4.46	-2.93	1.53
	Tetramer	-4.83	-3.16	1.67	-4.39	-2.96	1.43
	Pentamer	-4.80	-3.19	1.61	-4.34	-2.98	1.36
	Hekzamer	-4.78	-3.20	1.58	-4.33	-3.01	1.31
	Polimer			1.44			1.16

Çizelge 4.10 A ve B sistemlerinin monomer, oligomer ve polimerleri için asetonitril çözücüsü varlığında PCM modeli uygulanarak LC-BLYP/LANL2DZ seviyesinde hesaplanan HOMO, LUMO enerjileri ve E_g elektronik bant aralığı değerleri (eV) (devam)

SeOSe	Monomer	-5.48	-3.16	2.32	-5.22	-2.97	2.25
	Dimer	-5.18	-3.30	1.88	-4.83	-3.06	1.76
	Trimer	-5.07	-3.38	1.69	-4.68	-3.12	1.56
	Tetramer	-5.02	-3.42	1.60	-4.61	-3.16	1.45
	Pentamer	-4.99	-3.45	1.54	-4.56	-3.18	1.38
	Hekzamer	-4.97	-3.46	1.51	-4.55	-3.23	1.32
	Polimer			1.36			1.17
SeSSe	Monomer	-5.39	-3.03	2.36	-5.10	-2.91	2.19
	Dimer	-5.02	-3.16	1.86	-4.70	-2.99	1.71
	Trimer	-4.89	-3.24	1.65	-4.55	-3.04	1.51
	Tetramer	-4.82	-3.28	1.54	-4.47	-3.08	1.40
	Pentamer	-4.78	-3.31	1.47	-4.43	-3.10	1.33
	Hekzamer	-4.76	-3.32	1.43	-4.41	-3.13	1.28
	Polimer			1.27			1.12
SeSeSe	Monomer	-5.34	-2.96	2.38	-5.05	-2.85	2.20
	Dimer	-5.04	-3.10	1.94	-4.64	-2.93	1.71
	Trimer	-4.93	-3.17	1.76	-4.49	-2.98	1.51
	Tetramer	-4.88	-3.21	1.67	-4.42	-3.02	1.40
	Pentamer	-4.85	-3.23	1.62	-4.37	-3.04	1.33
	Hekzamer	-4.83	-3.26	1.58	-4.35	-3.07	1.28
	Polimer			1.44			1.13
SeTeSe	Monomer	-5.18	-2.92	2.26	-5.10	-2.91	2.19
	Dimer	-4.81	-3.05	1.76	-4.70	-2.99	1.71
	Trimer	-4.68	-3.12	1.56	-4.55	-3.04	1.51
	Tetramer	-4.61	-3.16	1.45	-4.47	-3.08	1.40
	Pentamer	-4.57	-3.19	1.38	-4.43	-3.10	1.33
	Hekzamer	-4.54	-3.20	1.34	-4.41	-3.13	1.28
	Polimer			1.17			1.12
TeOTe	Monomer	-5.37	-3.17	2.20	-5.13	-2.99	2.14
	Dimer	-5.01	-3.32	1.69	-4.50	-2.78	1.72
	Trimer	-4.87	-3.40	1.48	-4.57	-3.12	1.45
	Tetramer	-4.80	-3.44	1.36	-4.49	-3.16	1.33
	Pentamer	-4.76	-3.47	1.29	-4.45	-3.20	1.25
	Hekzamer	-4.73	-3.49	1.24	-4.42	-3.22	1.20
	Polimer			1.07			1.05
TeSTe	Monomer	-5.24	-3.13	2.12	-5.01	-2.97	2.04
	Dimer	-4.86	-3.25	1.61	-4.59	-3.03	1.56
	Trimer	-4.71	-3.32	1.39	-4.43	-3.08	1.35
	Tetramer	-4.63	-3.37	1.27	-4.34	-3.12	1.23
	Pentamer	-4.59	-3.40	1.19	-4.31	-3.16	1.15
	Hekzamer	-4.56	-3.42	1.14	-4.27	-3.17	1.09
	Polimer			0.98			0.94

Çizelge 4.10 A ve B sistemlerinin monomer, oligomer ve polimerleri için asetonitril çözücüsü varlığında PCM modeli uygulanarak LC-BLYP/LANL2DZ seviyesinde hesaplanan HOMO, LUMO enerjileri ve E_g elektronik bant aralığı değerleri (eV) (devam)

TeSeTe	Monomer	-5.18	-3.07	2.12	-4.96	-2.93	2.03
	Dimer	-4.79	-3.19	1.60	-4.54	-2.99	1.55
	Trimer	-4.64	-3.26	1.38	-4.37	-3.03	1.34
	Tetramer	-4.57	-3.31	1.26	-4.29	-3.07	1.22
	Pentamer	-4.52	-3.34	1.18	-4.25	-3.11	1.14
	Hekzamer	-4.48	-3.36	1.12	-4.21	-3.12	1.08
	Polimer			0.96			0.93
TeTeTe	Monomer	-4.99	-3.08	1.91	-4.88	-2.86	2.01
	Dimer	-4.60	-3.20	1.40	-4.45	-2.92	1.53
	Trimer	-4.46	-3.26	1.19	-4.28	-2.97	1.31
	Tetramer	-4.38	-3.31	1.07	-4.19	-3.01	1.19
	Pentamer	-4.33	-3.34	0.99	-4.15	-3.05	1.10
	Hekzamer	-4.29	-3.36	0.93	-4.11	-3.06	1.04
	Polimer			0.78			0.90

Çizelge 4.9’de verilen LC-BLYP/LANL2DZ hesaplamalarından elde edilen polimer E_g değerleri, Çizelge 4.2’te verilen B3LYP/LANL2DZ sonuçları ile karşılaştırıldığında neredeyse tüm sistemler için LC-BLYP/LANL2DZ değerlerinin daha yüksek olduğu ve bazı sistemler için bu farkın 0.2 eV’ye yaklaştığı görülmektedir. Örneğin Çizelge 4.9’da A-TeSeTe ve B-TeSeTe polimerleri için E_g değerleri 0.87 ve 0.90 eV olarak hesaplanmış iken, aynı sistemler için Çizelge 4.2’de verilen değerler sırasıyla 0.72 ve 0.71 eV’dir. Benzer ilişki Çizelge 4.10 ile Çizelge 4.3 arasındaki veriler arasında da mevcuttur. Tespit edilen bu durum, seçilen hesaplama seviyesinin de bant aralığı değerleri üzerinde önemli bir rol oynadığını göstermektedir.

4.6 Periyodik Sınır Koşulları Hesaplamaları

Bu tez çalışmasının diğer bir çalışması olan iki temel sistemin tüm alt sistemlerde periyodik sınır koşulları (Periodic Boundary Conditions, PBC) metodu kullanarak, PBC-B3LYP/LANL2DZ ve PBC-LC-BLYP/LANL2DZ seviyesinde hesaplamalar yapılmış ve elde edilen polimer E_g değerleri Çizelge 4.11’de sunulmuştur. Hesaplama Yöntemleri kısmında detayları belirtildiği gibi bu metodun en önemli avantajı uzun zincire sahip oligomerlerin tek tek hesaplanmasına gerek kalmadan periyodik sistem tanımı ile sonuçların daha hızlı olarak üretilebilmesidir.

Çizelge 4.11 A ve B sistemlerinin PBC-B3LYP/LANL2DZ ve PBC-LC-BLYP/LANL2DZ modeli uygulanarak periyodik sınır koşulları hesaplamaları

SİSTEM	DAD	PBC-B3LYP/LANL2DZ			LC-BLYP/LANL2DZ		
		E_{HOMO}	E_{LUMO}	E_g	E_{HOMO}	E_{LUMO}	E_g
A	OOO	-5.34	-3.76	1.58	-5.10	-3.53	1.57
	OSO	-5.03	-3.55	1.48	-4.69	-3.41	1.28
	OSeO	-4.91	-3.44	1.47	-4.74	-3.14	1.60
	OTeO	-4.73	-3.28	1.44	-4.57	-2.99	1.58
	SOS	-5.38	-3.89	1.49	-5.12	-3.62	1.51
	SSS	-5.10	-3.69	1.42	-4.89	-3.37	1.52
	SSeS	-4.99	-3.58	1.40	-4.72	-3.33	1.40
	STeS	-4.82	-3.44	1.38	-4.57	-3.19	1.38
	SeOSe	-5.37	-3.87	1.50	-5.03	-3.60	1.43
	SeSSe	-5.03	-3.67	1.35	-4.85	-3.33	1.52
	SeSeSe	-4.66	-3.58	1.08	-4.43	-3.30	1.13
	SeTeSe	-4.49	-3.46	1.03	-4.26	-3.19	1.07
	TeOTe	-5.18	-3.84	1.33	-4.95	-3.55	1.40
	TeSTe	-4.93	-3.66	1.27	-4.71	-3.36	1.35
	TeSeTe	-4.47	-3.68	0.80	-4.22	-3.43	0.79
TeTeTe	-4.28	-3.59	0.69	-4.15	-3.22	0.93	

Çizelge 4.11 A ve B sistemlerinin PBC-B3LYP/LANL2DZ ve PBC-LC-BLYP/LANL2DZ modeli uygulanarak periyodik sınır koşulları hesaplamaları (devam)

B	OOO	-4.34	-2.95	1.39	-4.06	-2.65	1.42
	OSO	-4.18	-2.83	1.35	-3.91	-2.53	1.38
	OSeO	-4.11	-2.76	1.35	-3.84	-2.46	1.38
	OTeO	-4.05	-2.65	1.40	-3.74	-2.38	1.36
	SOS	-4.47	-3.16	1.31	-4.17	-2.85	1.32
	SSS	-4.25	-3.04	1.21	-3.90	-2.81	1.09
	SSeS	-4.16	-2.97	1.20	-3.87	-2.69	1.18
	STeS	-4.03	-2.87	1.16	-3.75	-2.61	1.14
	SeOSe	-4.37	-3.17	1.20	-4.12	-2.83	1.28
	SeSSe	-4.14	-3.07	1.07	-3.90	-2.75	1.15
	SeSeSe	-4.05	-3.01	1.04	-3.81	-2.69	1.12
	SeTeSe	-3.92	-2.93	0.99	-3.68	-2.63	1.05
	TeOTe	-4.24	-3.19	1.05	-3.99	-2.87	1.12
	TeSTe	-3.99	-3.15	0.84	-3.74	-2.85	0.89
	TeSeTe	-3.90	-3.10	0.79	-3.64	-2.81	0.83
	TeTeTe	-3.75	-3.05	0.70	-3.47	-2.80	0.67

PBC-B3LYP/LANL2DZ hesaplamalarından elde edilen sonuçlar B3LYP/LANL2DZ sonuçları ile karşılaştırıldığında, PBC yaklaşımının ortalama 0.1 eV civarı daha yüksek polimer E_g değerleri ürettiği görülmektedir. PBC-LC-BLYP/LANL2DZ sonuçları ise LC-BLYP/LANL2DZ sonuçlarıyla karşılaştırıldığında yine PBC yaklaşımının yaklaşık 0.05 eV daha yüksek polimer E_g 'leri verdiği bulunmuştur. **Çizelge 4.11**'de göze çarpan bir başka husus ise, PBC-B3LYP/LANL2DZ yöntemiyle hesaplanan tüm A sistemi alt bileşenlerinde, alıcı ve verici birimlerinde daha ağır heteroatom kullanıldığında polimerlerin E_g değerleri sistematik olarak azalıyor iken, hem aynı seviyede hesaplanan B sistemlerinde, hem de PBC-LC-BLYP/LANL2DZ seviyesinde hesaplanan tüm iki ana sistem bileşenlerinin hepsinde doğrudan bu şekilde azalan bir trend izlenmemiş, E_g değerlerinin dalgalanma yaptığı görülmüştür.

5. SONUÇ

Bu tez çalışmasında, teorik olarak iki polimer sistemi üzerinde çalışılmıştır. Sistemlerin polimer yapıları verici-alıcı-verici tipi olarak belirlenmiştir. Tez kapsamında incelenen bu polimer sistemlerinin, her alt sisteminde 16 polimer ve bu polimer yapılarının, E_g (eV) elektronik bant aralığı değerlerini bulabilmek için monomer, dimer, trimer, tetramer konformasyon yapıları incelenmiştir. Pentamer ve heksamer yapılarının hesaplamalarının konformasyonel analiz yapılmamıştır. En düşük enerjili tetramer yapılarına monomer birimleri ilavesiyle elde edilmişlerdir. Tez kapsamında incelenen yapılar; yapısal, elektronik ve optik özellik olarak LANL2DZ temel seti kullanılarak incelenmiş izole olarak ve çözücü ortamında ayrı ayrı hesaplanmıştır.

Sonuçların karşılaştırılması amacıyla, 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. Ayrıca, iki temel polimer sistemindeki alt sitemlerde periyodik sınır koşulları hesaplamaları, PBC-B3LYP/LANL2DZ ve PBC-LC-BLYP/LANL2DZ seviyesinde hesaplanmıştır. Tüm polimer sistemlerinin elektronik bant aralığı değerleri Çizelge 5.1’de topluca sunulmuştur. Verilerin tamamına bakıldığında, aynı ana sistem içerisinde verici ve alıcı gruplarındaki ilgili atomların (X, Y) periyodik tablonun 16. grubundaki elementlerle hafiften daha ağır olan atomlara doğru değiştirilmesiyle E_g değerlerinin önemli ölçüde düşüş gösterdiği görülmüştür. Verici-alıcı-verici tipi sistemde alıcı grubunda daha ağır atom kullanılması E_g ’yi bir miktar düşürme etkisine sahipken, verici grubunda elektron verme yeteneği daha fazla olan ağır atom kullanılmasıyla E_g değerinde çok önemli derecede düşüş gerçekleşmektedir. Bu durum, düşük E_g ’li polimer eldesinde özellikle verici grubunda elektron verme potansiyeli ve metalik karakteri yüksek büyük bir atom kullanmanın önemini göstermektedir. Çalışmanın sonuçları tekrar incelendiğinde en dar elektronik bant aralığı tellür olan ağır kalkojen atomu eklenerek elde edilmiştir.

Öncelik olarak aynı sistem içerisindeki B3LYP/LANL2DZ seviyesinde hesaplanan elektronik bant aralık değerleri, PCM modeli uygulanarak B3LYP/LANL2DZ

seviyesinde hesaplanan elektronik bant aralık değerleri karşılaştırıldığında genel olarak çözücölü ortamda bir değer artışı görölmüştür bu gözlem bize teorik analizler ne kadar gerçeğe yakın simule edilirse o ölçüde değişim gösterdiğini işaret etmektedir. İletkenliği hava, çözücü ortamı gibi etkileyen birçok faktör olabilir.

Genel olarak sonuçlar karşılaştırıldığında tespit edilen bu durum, seçilen hesaplama seviyesinin de bant aralığı değerleri üzerinde önemli bir rol oynadığını fark edilmiştir. Deneysel değerlere yöntem olarak en çok PBC-B3LYP/LANL2DZ seviyesindeki hesaplamalar yakın bulunmuştur burada yöntem seçiminin ne kadar kritik bir rol aldığının altını tekrar çizmiştir.

A ve B sistemlerinin monomer ve heksamerleri 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, genel olarak verici ve alıcı gruplarında daha ağır atomların kullanılmasıyla (oksijenden telluryuma) absorpsiyon bantları kırmızı kayma (red-shift) göstererek daha büyük dalga boyları gözlemlenmiştir.

Uygun verici ve alıcı birimlerinin seçilmesi polimeri tasarlarken önemlidir çünkü polimerlerin uygulama alanları belirlenirken dar bant aralık değerleri ve molekül içindeki yüksek yük transferi kritiktir. Heteroatomların değiştirilmesi ile bant aralık değerlerini değiştirmek mümkündür. Gelecekteki uygulama alanlarında, özellikle fotovoltaiik ve optoelektronik cihazlarda, yarı iletken polimerler oldukça ümit verici görünmektedir bu nedenle diğer fiziksel ve optik özelliklerinin de araştırılması gerekmektedir.

Çizelge 5.1 A ve B sistemlerinin deneysel hesaplanan polimer E_g elektronik bant aralığı değerleri (eV) ve B3LYP/LANL2DZ, PCM modeli uygulanarak B3LYP/LANL2DZ, LC-BLYP, PCM modeli uygulanarak LC-BLYP/LANL2DZ ve BC-B3LYP/LANL2DZ ve PBC-LC-BLYP/LANL2DZ seviyelerinde hesaplanan polimer E_g elektronik bant aralığı değerleri (eV)

Sistem	Deneysel Değerler*		B3LYP /LANL2DZ		PCM+ B3LYP/LANL2DZ		LC-BLYP/LANL2DZ		PCM+LC-BLYP/LANL2DZ		PBC-B3LYP/LANL2DZ		PBC-LC-BLYP/LANL2DZ	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
DAD	E_g	E_g	E_g	E_g	E_g	E_g	E_g	E_g	E_g	E_g	E_g	E_g	E_g	E_g
OOO	1.66 ^a	-	1.47	1.25	1.44	1.15	1.52	1.38	1.47	1.26	1.58	1.39	1.57	1.42
OSO	1.61 ^b	-	1.39	1.23	1.46	1.17	1.24	1.33	1.26	1.27	1.48	1.35	1.28	1.38
OSeO	1.43 ^b	-	1.37	1.25	1.45	1.22	1.55	1.33	1.61	1.29	1.47	1.35	1.60	1.38
OTeO	-	-	1.35	1.29	1.47	1.24	1.53	1.33	1.64	1.32	1.44	1.40	1.58	1.36
SOS	1.62 ^a	1.26 ^d	1.38	1.18	1.36	1.11	1.46	1.27	1.43	1.19	1.49	1.31	1.51	1.32
SSS	1.50 ^c	1.19 ^d	1.32	1.09	1.37	1.09	1.48	1.06	1.52	1.04	1.42	1.21	1.52	1.09
SSeS	1.46 ^d	1.21 ^d	1.31	1.08	1.38	1.10	1.36	1.15	1.42	1.16	1.40	1.20	1.40	1.18
STeS	-	-	1.29	1.07	1.40	1.10	1.34	1.08	1.44	1.16	1.38	1.16	1.38	1.14
SeOSe	1.59 ^a	-	1.32	1.08	1.30	1.02	1.39	1.25	1.36	1.17	1.50	1.20	1.43	1.28
SeSSe	-	1.13 ^d	1.01	0.96	1.07	0.97	1.23	1.13	1.27	1.12	1.35	1.07	1.52	1.15
SeSeSe	-	1.10 ^d	0.99	0.93	0.97	0.97	1.22	1.11	1.44	1.13	1.08	1.04	1.13	1.12
SeTeSe	-	-	0.93	0.89	1.06	0.96	0.92	1.06	1.17	1.12	1.03	0.99	1.07	1.05
TeOTe	-	-	0.96	0.94	0.96	0.90	1.07	1.12	1.07	1.05	1.33	1.05	1.40	1.12
TeSTe	-	-	0.77	0.75	0.85	0.77	0.92	0.94	0.98	0.94	1.27	0.84	1.35	0.89
TeSeTe	-	-	0.72	0.71	0.84	0.77	0.87	0.90	0.96	0.93	0.80	0.79	0.79	0.83
TeTeTe	-	-	0.63	0.63	0.66	0.72	0.66	0.81	0.78	0.90	0.69	0.70	0.93	0.67

*^a(Pati vd 2012), ^b(İçli-Özkut vd 2013), ^c(Acharya vd 2016), ^d(Povenerov vd 2014)

5.1 Öneriler

Çalışmanın devamında, aynı metot ile birlikte daha büyük bir temel set kullanarak E_g hesaplamaları tekrarlanabilir ve deneysel bulgularla aradaki farkın değişip değişmediği incelenebilir.

Yine çalışmanın devamında daha yüksek bir hesaplama seviyesi, örneğin B3LYP metodu yerine MP2 yöntemi, kullanarak E_g hesaplamaları tekrarlanabilir ve deneysel bulgularla aradaki farkın daha da azalıp azalmadığı araştırılabilir.

Diğer yandan, yarıiletken polimerlerin birçok uygulamada suda çözünebilir özellikte olması talep edildiğinden, suda çözünmeyi kolaylaştıran fonksiyonel grupların ilavesiyle tüm hesaplamalar tekrar edilebilir.

Kalkojen atomları yerine, uygun değerlikte farklı atomlar elektron verici ve alıcı birimlerde kullanılarak bant aralığına etkileri incelenebilir.

KAYNAKLAR

- Abidin, T., Zhang, Q., Wang, K.L., Liaw, D.J. 2014. Recent advances in electrochromic polymers. *Polymer*, 55, 5293–5304, <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.08.046>.
- Acharya, R., Cekli, S., Zeman, C.J., Altamimi, R.M., Schanze, K.S. 2016. “Effect of selenium substitution on intersystem crossing in π conjugated donor–acceptor–donor chromophores: the LUMO matters the most”, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 7, 693–697.
- Allard, S., Forster, M., Souharce, B., Thiem, H., Scherf, U. 2008. Organic semiconductors for solution-processable field-effect transistors (OFETs). *Angewandte Chemie International Edition*, 47(22), 4070–4098. <https://doi.org/10.1002/anie.200701920>.
- Armour, M., Davies, A. G., Upadhyay, J., ve Wassermann, A. 1967. Colored electrically conducting polymers from furan, pyrrole, and thiophene. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*, 5(7), <https://doi.org/10.1002/pol.1967.150050704>.
- Barone, V., Cossi, M., Tomasi, J. 1997. A new definition of cavities for the computation of solvation free energies by the polarizable continuum model. *J Chem Phys*, 107, 3210–3221. <https://doi.org/10.1063/1.474671>
- Beaujuge, P.M., Ellinger, S., Reynolds, J.R. 2008. The donor-acceptor approach allows a black-to-transmissive switching polymeric electrochrome. *Nat Mater*, 7, 795–799, <https://doi.org/10.1038/nmat2272>
- Becke, A. D. 1989. “Density functional theories in quantum chemistry,” in *The Challenge of d and f Electrons*. ACS Symposium Series, Chap. 12, 165–179, <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/bk-1989-0394.ch012>.
- Becke, A. D. 1993. A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories. *The Journal of Chemical Physics*, 98, <https://doi.org/10.1063/1.464304>.
- Becke, A.D. 1988. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev.* 38(6), 3098.
- Becke, A.D. 1988. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys Rev A Gen Phys*, 38, 3098–3100
- Bolto, B., McNeill, R. ve Weiss, D. 1963. Electronic Conduction in Polymers. I. The Chemical Structure of Polypyrrole. *Australian Journal of Chemistry*, 16(6), 1056–1075. <https://doi.org/10.1071/CH9631056>.
- Boudreault, P.L.T., Najari, A. ve Leclerc, M. 2011. Processable low-bandgap polymers for photovoltaic applications. *Chemistry of Materials*, 23, 456–469, <https://doi.org/10.1021/cm1021855>.
- Bredas, J.L. 2014. Mind the gap! *Materials Horizons*. 1, 17–19, <https://doi.org/10.1039/c3mh00098b>.

- Bredas, J.L. ve Street, G.B. 1985. Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. *Accounts of Chemical Research*, 18(10), 309-315, <https://doi.org/10.1021/ar00118a005>.
- Capellmann, H. 2017. The Fundamental Differences Between Classical and Quantum Physics. In: *The Development of Elementary Quantum Theory. SpringerBriefs in History of Science and Technology*. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-319-61884-5_2.
- Cheng, Y.J., Yang, S.H., Hsu, C.S. 2009. Synthesis of conjugated polymers for organic solar cell applications. *Chemical Reviews*, 109, 5868–5923, <https://doi.org/10.1021/cr900182s>.
- Chiang, C. K., Fincher, C. R., Park, Y. W., Heeger, A. J., Shirakawa, H., Louis, E. J., Gau, S. C. ve MacDiarmid, A. G. 1977. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene, *Phys. Rev. Lett*, 39(17-24), <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.39.1098>.
- Chiba, M., Tsuneda, T., Hirao, K. 2006. Excited state geometry optimizations by analytical energy gradient of long-range corrected time-dependent density functional theory. *J. Chem. Phys.*, 124, 144106, doi:10.1063/1.2186995
- Chien, J.A. W. 1984. Polyacetylene. Chapter 3 – Structures, Academic Press, S85.
- Cossi, M., Barone, V., Cammi, R., Tomasi, J. 1996 Ab initio study of solvated molecules: a new implementation of the polarizable continuum model. *Chem Phys Lett*, 255, 327–335, [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(96\)00349-1](https://doi.org/10.1016/0009-2614(96)00349-1)
- Dennington, R., Keith, T., & Millam, J. (2009). GaussView 5.0.8. Semichem Inc., Shawnee Mission, KS.
- Ditchfield, R., Hehre, W. J., 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.
- Elschner, A., Kirchmeyer, S., Lövenich, W., Merker, U. ve Reuter, K. 2011. PEDOT: Principles and Applications of an Intrinsically Conductive Polymer .CRC Press, 377, New York.
- Epstein, A. J. 1999. Electrical Conductivity in Conjugated Polymers. *Conductive Polymers and Plastics*, William Andrew Publishing, s-1-9.
- Fock, V. 1930. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems, *Zeitschrift für Physik*, 61, 126-148, <https://doi.org/10.1007/BF01340294>.
- Forrest, S.R. 2004. The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic. *Nature*, 428,911–918, <https://doi.org/10.1038/nature02498>.
- 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., 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.
- Ghosh, S., Roy, N., Singh, T. S., ve Chattopadhyay, N. 2018. Photophysics of a coumarin based Schiff base in solvents of varying polarities. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 188, 252–257, <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.07.006>.
- Glasstone, S. 1944. *Theoretical Chemistry: An Introduction to Quantum Mechanics, Statistical Mechanics, and Molecular Spectra for Chemists*. D. Van Nostrand Company, 515, USA.
- Gudeika, D., Miasojedovas, A., Bezvikonnyi, O., Volyniuk, D., Gruodis, A., Jursenas, S., Grazulevicius, J. V. 2019. Differently substituted benzothiadiazoles as charge-transporting emitters for fluorescent organic light-emitting diodes. *Dyes and Pigments* 166, 217–225, <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.03.017>.
- Günes, S., Neugebauer, H., Sariciftci, N.S. 2007. Conjugated polymer-based organic solar cells. *Chemical Reviews*, 107, 1324–1338, <https://doi.org/10.1021/cr050149z>.
- Hains, A.W., Liang, Z., Woodhouse, M.A., Gregg, B.A. 2010. Molecular semiconductors in organic photovoltaic cells. *Chemical Reviews*, 110, 6689–6735, <https://doi.org/10.1021/cr9002984>.
- Hariharan, P. C., Pople, J. A. 1974, Accuracy of AHn equilibrium geometries by single determinant molecular orbital theory, *Molecular Physics*, 27(1), 209-214.
- Hartree, D.R. 1928. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24(1), 89-100, <https://doi.org/10.1017/S0305004100011919>.
- Hatano, M., Kambara, S. ve Okamoto, S. 1961. Paramagnetic and electric properties of polyacetylene. *Journal of Polymer Science*, 51(156), S26, <https://doi.org/10.1002/pol.1961.1205115623>.
- He, X. ve Baumgartner, T. 2013 Conjugated main-group polymers for optoelectronics. *RSC Advances*. 3:11334–11350. <https://doi.org/10.1039/c3ra40286j>.
- Heeger, A. J., Kivelson, S., Schrieffer, J. R. Ve Su, W.P. 1988. Solitons in conducting polymers, *Rev. Mod. Phys.*, 60(3), 781, <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.60.781>.
- Heeger, A.J. 2001. *Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials (Nobel Lecture)*. *Angewandte Chemie International Edition*, 40(11), 2591.

- Heeger, A.J. 2001. Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials. *Current Applied Physics*, 1,247–267, [https://doi.org/10.1016/S1567-1739\(01\)00053-0](https://doi.org/10.1016/S1567-1739(01)00053-0).
- Hehre, W.J. 2003. *A Guide to Molecular Mechanics and Quantum Chemical Calculations*. Wawefunction, Inc, 796, USA.
- Hohenberg, P. ve Kohn, W.1964. Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev.* 136, B864, <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>.
- Icli-Ozkut, M., Ipek, H., Karabay, B., Cihaner, A., Onal, A. M. 2013. “Furan and benzochalcogenodiazole based multichromic polymers via a donor-acceptor approach”, *Polymer Chemistry*, 4(8), 2457–2463.
- Iikura, H., Tsuneda, T., Yanai, T., Hirao K.2001.A long-range correction scheme for generalized-gradient-approximation exchange functionals. *J. Chem. Phys.*, 115, 3540, doi:10.1063/1.1383587
- Ireson, G. 2000. A Brief History Of Quantum Phenomena. *Physics Education* 35(6),381-386, DOI: 10.1088/0031-9120/35/6/301.
- Ito, T., Shirakawa, H. ve Ikeda, S. 1975. Thermal cis–trans isomerization and decomposition of polyacetylene. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* 13(8), <https://doi.org/10.1002/pol.1975.170130818>.
- Jozefowicz, M., Yu, L. T., Belorgey G. ve Buvet, R. 1967. Conductivité Electronique et Propriétés Chimiques de Polyanilines Oligomères. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, 16(3), 2943, <https://doi.org/10.1002/polc.5070160548>.
- Kabasakaloğlu, M ve Çaykara, T.2006. *Bilim yayıncılık*, 241, Ankara.
- Kaya, B., Kayi, H. 2017. Design of novel tellurium and selenium containing semiconducting polymers using quantum mechanical tools. *Comput Theor Chem*, 1099:45–54, <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2016.11.014>.
- Kayi, H. 2014. A computational study on 4,7-di(furan-2-yl)benzo[c][1,2,5] thiadiazole monomer and its oligomers. *J Mol Model*, 20:2269, <https://doi.org/10.1007/s00894-014-2269-6>.
- Kayi, H., 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. *Comput Theor Chem*. 1054:38–45.
- Koren, A.B., Curtis, M.D., Francis, A.H., Kampf, J.W. 2003. Intermolecular interactions in π -stacked conjugated molecules. Synthesis, structure, and spectral characterization of alkyl bithiazole oligomers. *Journal of the American Chemical Society*, 125,5040–5050 <https://doi.org/10.1021/ja029216m>.
- Lee, C., Yang, W. ve Parr, R.G. 1988. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Phys. Rev. B*, <https://doi.org/10.1139/p80-159>.
- Lee, C., Yang, W., Parr, R.G. 1988. Development of the Colle–Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys Rev B Condens Matter*, 37, 785–789.

- Letheby, H. 1862. On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline *J. Chem. Soc.*, 15, 161-163, <https://doi.org/10.1039/JS8621500161>.
- Li, W., Wang, Z., Lu, P. 2004. Blue organic light emitting materials from π -conjugated compounds. *Optical Materials*, 26, 243–246, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2003.12.014>
- MacDiarmid, A.G. 2001. Synthetic Metals: A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition*, 40(14), 2581.
- McQuarrie, D. A. 1983. *Quantum Chemistry*. University Science Books Oxford University Press, USA, s4.
- Meyer, F. 2015. Fluorinated conjugated polymers in organic bulk heterojunction photovoltaic solar cells. *Progress in Polymer Science*, 47, 70–91, <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2015.04.007>.
- Miertuš, S., Scrocco, E., Tomasi, J. 1981. Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilization of AB initial molecular potentials for the prediction of solvent effects. *Chem Phys*, 55, 117–129. [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(81\)85090-2](https://doi.org/10.1016/0301-0104(81)85090-2)
- Miertuš, S., Tomasi, J. 1982. Approximate evaluations of the electrostatic free energy and internal energy changes in solution processes. *Chem Phys*, 65, 239–245, [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(82\)85072-6](https://doi.org/10.1016/0301-0104(82)85072-6)
- Mike, J.F. ve Lutkenhaus, J.L. 2013. Recent advances in conjugated polymer energy storage. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 51, 468–480. <https://doi.org/10.1002/polb.23256>.
- Moliton, A., Hiorns, R.C. 2004. Review of electronic and optical properties of semiconducting π -conjugated polymers: Applications in optoelectronics. *Polymer International*, 53, 1397–1412, <https://doi.org/10.1002/pi.1587>.
- Mortimer, R.J., Dyer, A.L., Reynolds, J.R. 2006. Electrochromic organic and polymeric materials for display applications. *Displays*, 27, 2–18, <https://doi.org/10.1016/j.displa.2005.03.003>.
- Naarmann H. ve Theophilou, N. 1987. New process for the production of metal-like, stable polyacetylene. *Synthetic Metals*, 22(1), 1-8, [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(87\)90564-9](https://doi.org/10.1016/0379-6779(87)90564-9).
- Natta, G., Mazzanti, G. ve Corradini, P. 1958. *Atti. Acad. Naz. Lincei Cl. Sci. Fis. Mat. Nat. Rend.* 25(8).
- Naveen, M.H., Gurudatt, N.G., Shim, Y.B. 2017. Applications of conducting polymer composites to electrochemical sensors: A review. *Applied Materials Today*, 9, 419–433., <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2017.09.001>.
- Nazim, M., Ameen, S., Shaheer, M., Shin, H.S. 2018. Asymmetric, efficient π -conjugated organic semiconducting chromophore for bulk-heterojunction organic photovoltaics. *Dyes and Pigments*, 149, 141–148, <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.09.048>.
- Niu, Y., Wang, R., Pu, L., Zhang, Y. 2019. Pyrene meets 2-(2-hydroxyphenyl) benzothiazole: Creation of highly efficient solid-state monomeric emitter for

- organic light-emitting diode, *Dyes and Pigments*, 170, <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.107594>.
- Ohmori, Y. 2010. Development of organic light-emitting diodes for electro-optical integrated devices. *Laser and Photonics Reviews*, 4,300–310, <https://doi.org/10.1002/lpor.200810059>.
- Ostroverkhova, O. 2016. Organic Optoelectronic Materials: Mechanisms and Applications. *Chemical Reviews*, 116(22), 13279–13412, <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00127>.
- Ozkilinc, O., Kayi, H. 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(167), <https://doi.org/10.1007/s00894-019-4043-2>.
- Pandey, M., Kumari, N., Nagamatsu, S., Pandey, S.S. 2019. Recent advances in the orientation of conjugated polymers for organic field-effect transistors. *Journal of Materials Chemistry C*, 7,13323–13351, <https://doi.org/10.1039/c9tc04397g>.
- Pascual-ahuir, J.L., Silla, E., Tuñon, I.1994. GEPOL: an improved description of molecular surfaces. III. A new algorithm for the computation of a solvent-excluding surface, *J Comput Chem*, 15,1127–1138, <https://doi.org/10.1002/jcc.540151009>
- Pati, P. B., Das, S., Zade, S. S. 2012. “Benzooxadiazole-based D-A-D co-oligomers: synthesis and electropolymerization”, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 50(19), 3996–4003.
- Poverenov, E., Zamoshchik, N., Patra, A., Ridelman, Y., & Bendikov, M. 2014. “Unusual doping of donor – acceptor-type conjugated polymers using lewis acids”, *Journal of the American Chemical Society*, 136, 5138–5149.
- Roncali, J. 2007. Molecular engineering of the band gap of π -conjugated systems: Facing technological applications. *Macromolecular Rapid Communications*, 28,1761–1775, <https://doi.org/10.1002/marc.200700345>.
- Salahub, D.R. ve Zerner, M.C. 1989. The Challenge of d and f Electrons, *American Chemical Society*, 394, Washington, DC, 1989. <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/bk-1989-0394>.
- Schrödinger, E. 1926. An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules. *Phys. Rev*, 28, 1049, <https://doi.org/10.1103/PhysRev.28.1049>.
- Shang, X., Han, D., Zhan, Q., Zhang, G., Li, D. 2014. DFT and TD-DFT study on the electronic structures and phosphorescent properties of a series of Heteroleptic iridium(III) complexes. *Organometallics*, 33, 3300–3308, [doi:10.1021/om401194z](https://doi.org/10.1021/om401194z)
- Sharma, N., Kumar, S., Chandrasekaran, Y., Patil, S. 2016. Maleimide-based donor- π -acceptor- π -donor derivative for efficient organic light-emitting diodes. *Organic Electronics*, 38, 180–185. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2016.08.013>.
- Shirakawa, H. 2001. The Discovery of Polyacetylene Film: The Dawning of an Era of Conducting Polymers (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition*, 40(14), 2574.

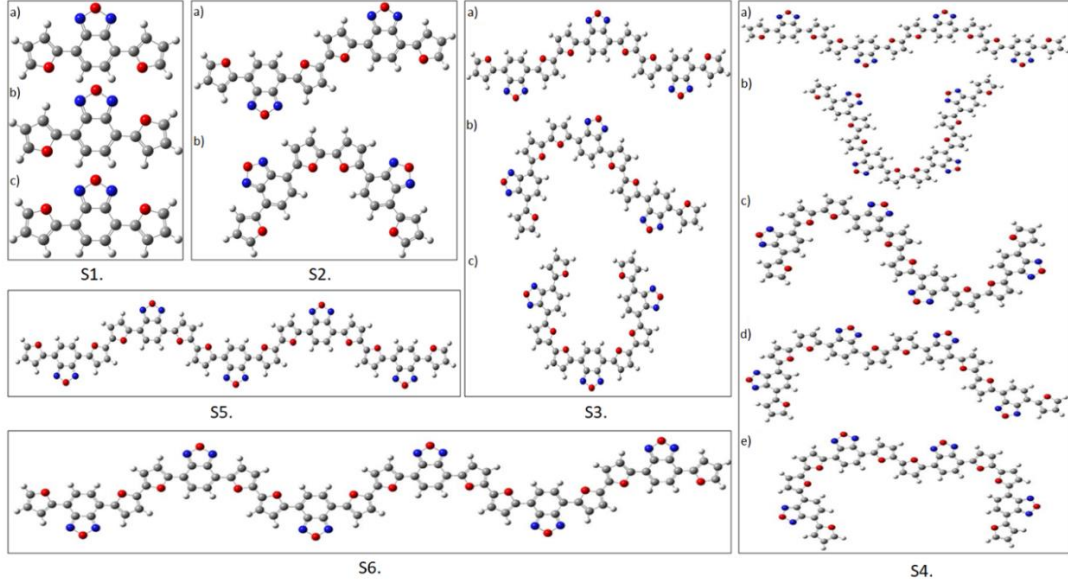
- Shirakawa, H., Louis, E. J., MacDiarmid, A. G., Chiang, C. K. Ve Heeger, A. J. 1977. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* , 16, 578-580, <https://doi.org/10.1039/C39770000578>.
- Sholl, S. D., Steckel, J. A. 2009. *Density Functional Theory*. Wiley.
- Skotheim, T. A. ve Reynolds, J. R. 2007. *Handbook of Conducting Polymers*, Third Edition, CRC Press, New York.
- Son, H.J., He, F., Carsten, B., Yu, L. 2011. Are we there yet? Design of better conjugated polymers for polymer solar cells. *Journal of Materials Chemistry*, 21,18934–18945, <https://doi.org/10.1039/c1jm12388b>.
- Steckler, T.T., Abboud, K.A., Craps, M. 2007. Low band gap EDOT benzobis(thiadiazole) hybrid polymer characterized on near-IR transmissive single walled carbon nanotube electrodes. *Chem Commun (Camb)*, 4, 4904–4906. <https://doi.org/10.1039/b709672k>
- Tawada, Y., Tsuneda, T., Yanagisawa, S., Yanai, T., Hirao, K.2004. A long-range-corrected time-dependent density functional theory. *J. Chem. Phys.*, 120,8425-8433, doi:10.1063/1.1688752
- Tourillon, G. ve Garnier, F. 1982. New electrochemically generated organic conducting polymers. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 135(1), 173-178, [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(82\)90015-8](https://doi.org/10.1016/0022-0728(82)90015-8).
- Vosko, S.H., Wilk, L. ve Nusair, M.1980. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of Physics* , 58, 1200-1211, <https://doi.org/10.1139/p80-159>.
- Winkler, B., Meghdadi, F. ve Tasch, S.1998. Novel fluorinated π -COHJugated oligomers as electron transport materials in organic light emitting diodes. *Optical Materials*, 9,159–162. [https://doi.org/10.1016/S0925-3467\(97\)00098-0](https://doi.org/10.1016/S0925-3467(97)00098-0).
- Wohlgenannt, M., Jiang, X.M., Vardeny, Z., Janssen, R.A.J. 2002. Conjugation-length dependence of spin-dependent exciton formation rates in Π -conjugated oligomers and polymers. *Physical Review Letters*, 88,1974011–1974014, <https://doi.org/10.1103/physrevlett.88.197401>.
- Xu, S., Wang, J., Xia, H., Zhao, F., Wang, Y. 2015. Computational prediction for emission energy of iridium (III) complexes based on TDDFT calculations using exchange-correlation functionals containing various HF exchange percentages. *J Mol Model*, 21(22), doi:10.1007/s00894-014-2557-1
- Yang, J., Zhao, Z., Wang, S., Guo, Y., Liu, Y. 2018. Insight into High-Performance Conjugated Polymers for Organic Field-Effect Transistors. *Chem*, 4(12), 2748–2785 <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2018.08.005>.
- Zhu, Y., Champion, R.D., Jenekhe, S.A. 2006. Conjugated donoracceptor copolymer semiconductors with large intramolecular charge transfer: synthesis, optical properties, electrochemistry, and field effect carrier mobility of thienopyrazine-based copolymers. *Macromolecules* 39, 8712–8719. <https://doi.org/10.1021/ma061861g>

EKLER

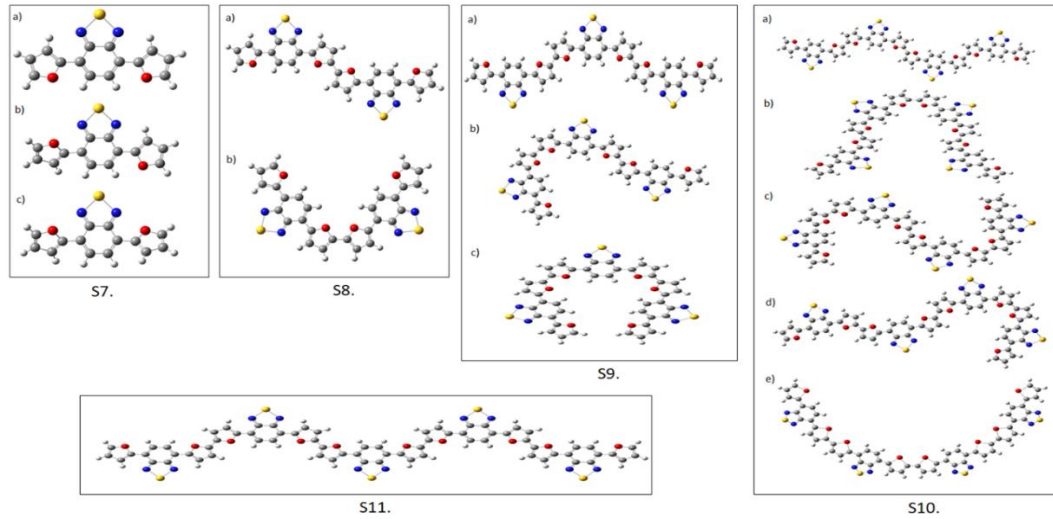
- EK 1 B3LYP/LANL2DZ Seviyesi Hesaplamalarıyla, Tüm Sistemlere Ait Konformasyonel Analizler Sonucu Elde Edilmiş En Düşük Enerjili Yapıları**
- EK 2 Polimerlerin E_g Hesabında Kullanılan Doğrusal Yerleştirme ve Ekstrapolasyon Grafikleri**
- EK 3 Hekzamer Birimleri İçin Ultraviyole (UV-Vis) Spektrumları ve Absorpsiyon Dalga Boyları**
- EK 4 Asetonitril Çözücüsü Varlığında PCM Modeli Uygulanarak Hekzamer Birimleri için Ultraviyole (UV-Vis) Spektrumları ve Absorpsiyon Dalga Boyları**
- EK 5 Polimerlerin 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 Yapıları

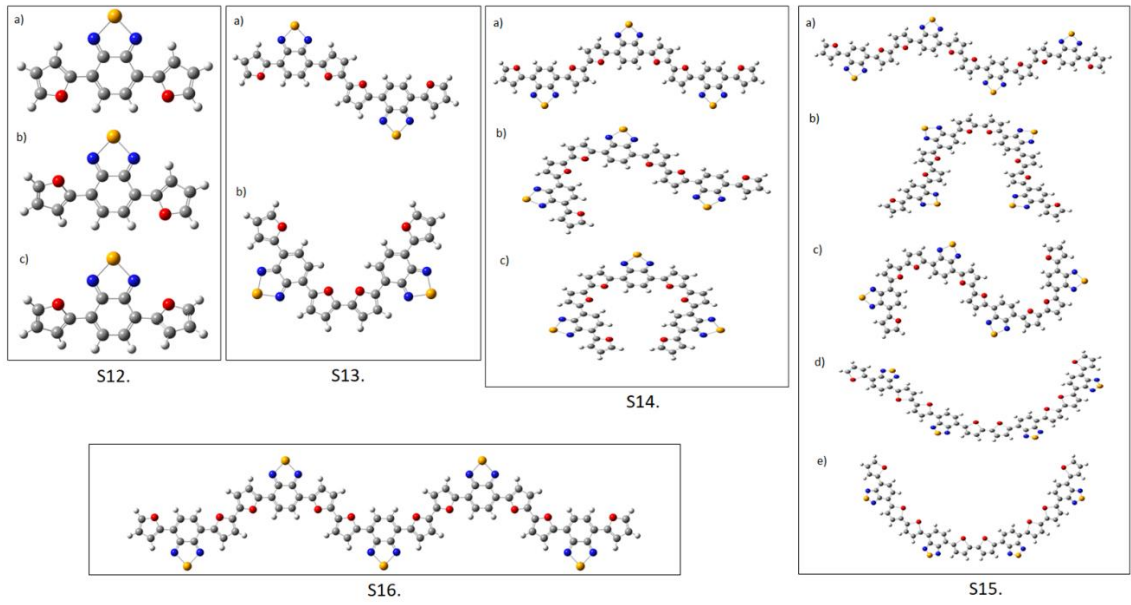
• A SİSTEMİ



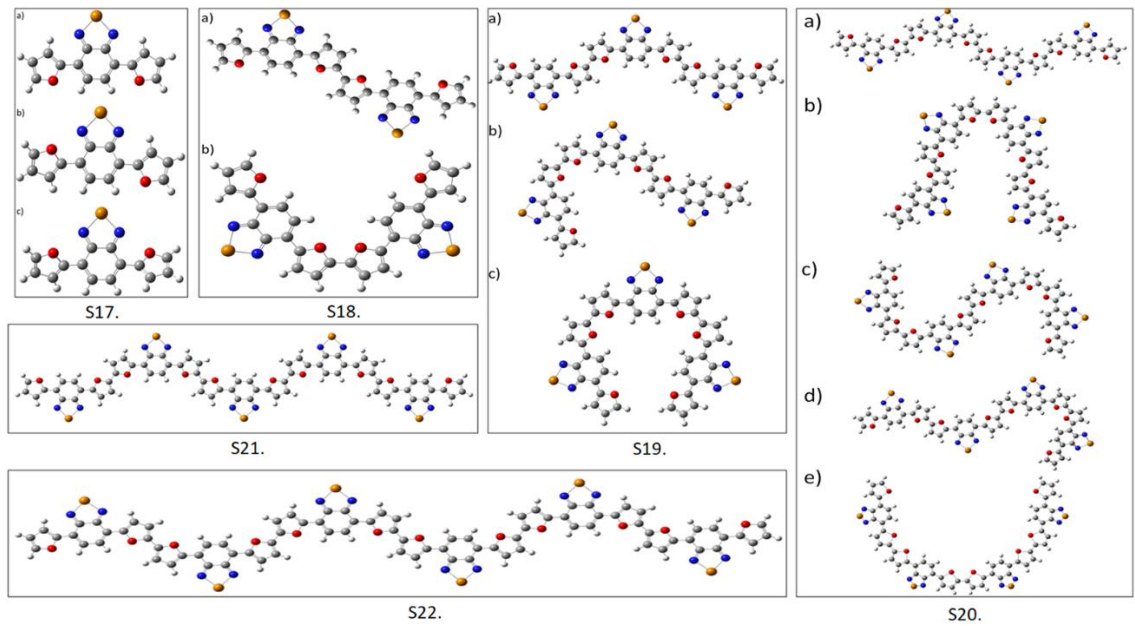
Şekil S1. B3LYP/ LANL2DZ seviyesi optimizasyon hesaplamasından elde edilen OOO monomer, S2. dimer, S3. trimer, S4. tetramer, S5. pentamer, S6. heksamer birimlerinin minimum enerji konformasyon yapısı (atom tipi: beyaz=H, gri=C, mavi=N, kırmızı= O).



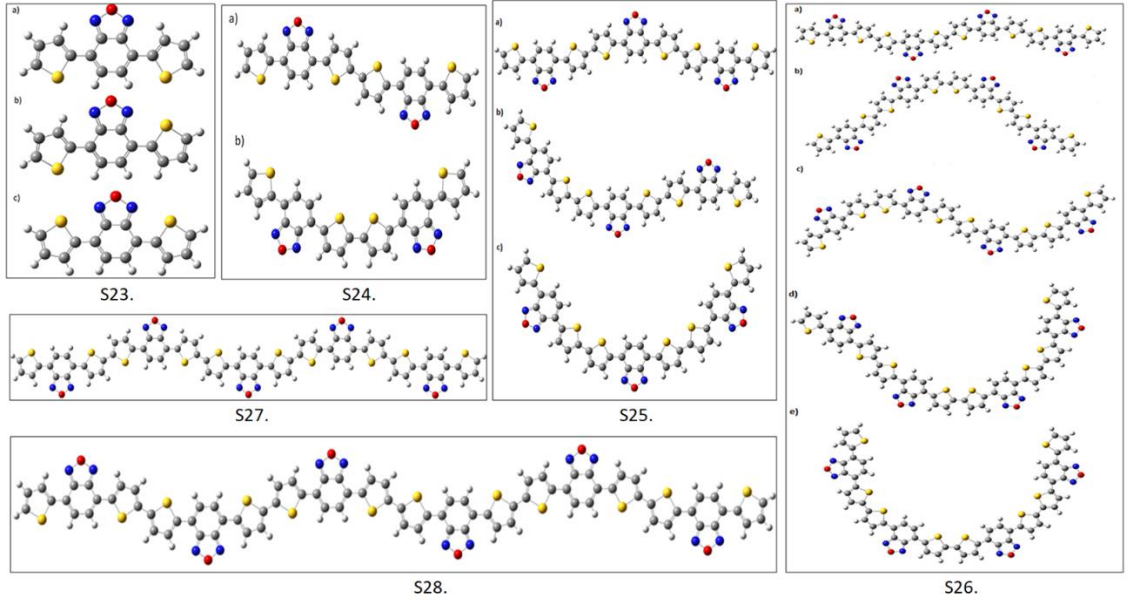
Şekil S7. B3LYP/ LANL2DZ seviyesi optimizasyon hesaplamasından elde edilen OSO monomer, S8. dimer, S9. trimer, S10. tetramer, S11. pentamer birimlerinin minimum enerji konformasyon yapısı (atom tipi: beyaz=H, gri=C, mavi=N, kırmızı= O, sarı= S).



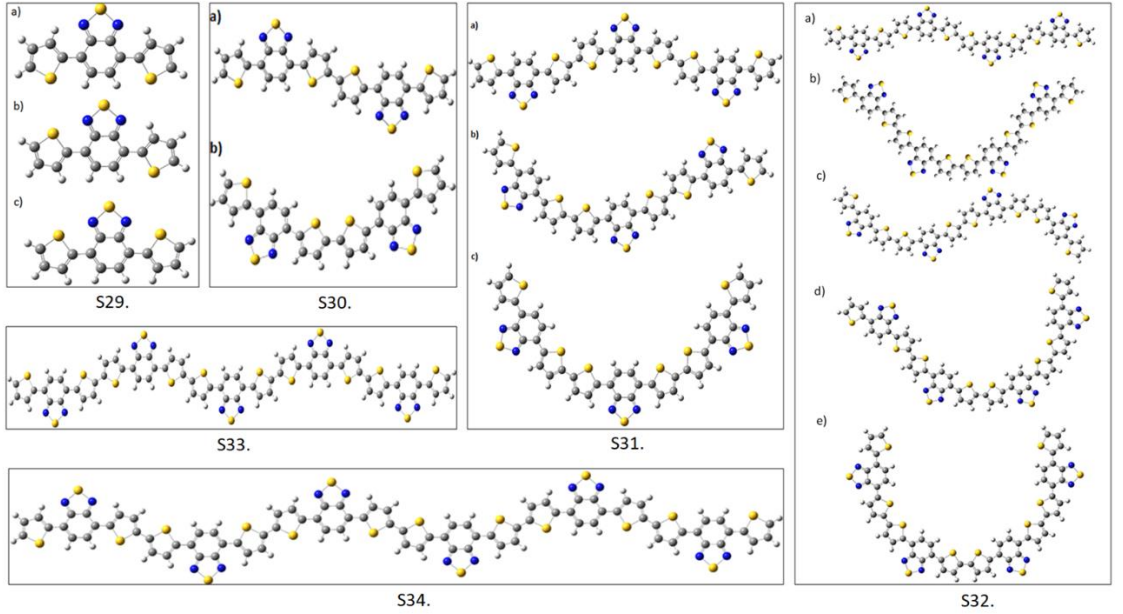
Şekil S12. B3LYP/ LANL2DZ seviyesi optimizasyon hesaplamasından elde edilen OSeO monomer, **S13.** dimer, **S14.** trimer, **S15.** tetramer, **S16.** pentamer birimlerinin minimum enerji konformasyon yapısı (atom tipi: beyaz=H, gri=C, mavi=N, kırmızı= O, turuncu= Se).



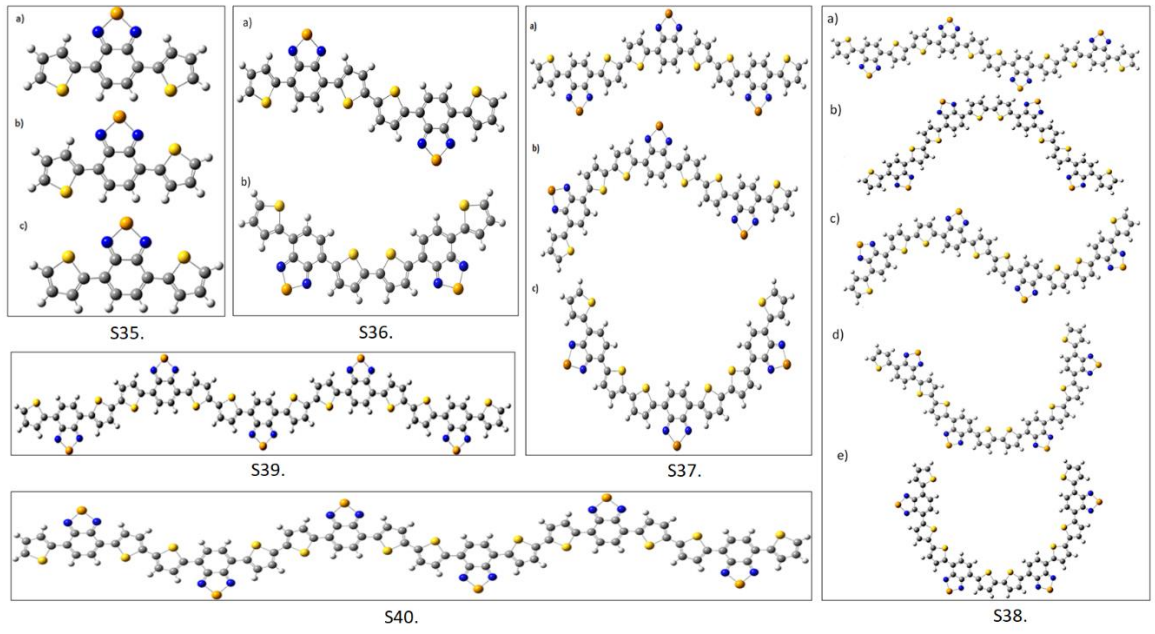
Şekil S17. B3LYP/ LANL2DZ seviyesi optimizasyon hesaplamasından elde edilen OTeO monomer, **S18.** dimer, **S19.** trimer, **S20.** tetramer, **S21.** pentamer **S22.** hekzamer birimlerinin minimum enerji konformasyon yapısı (atom tipi: beyaz=H, gri=C, mavi=N, kırmızı= O, turuncu= Te).



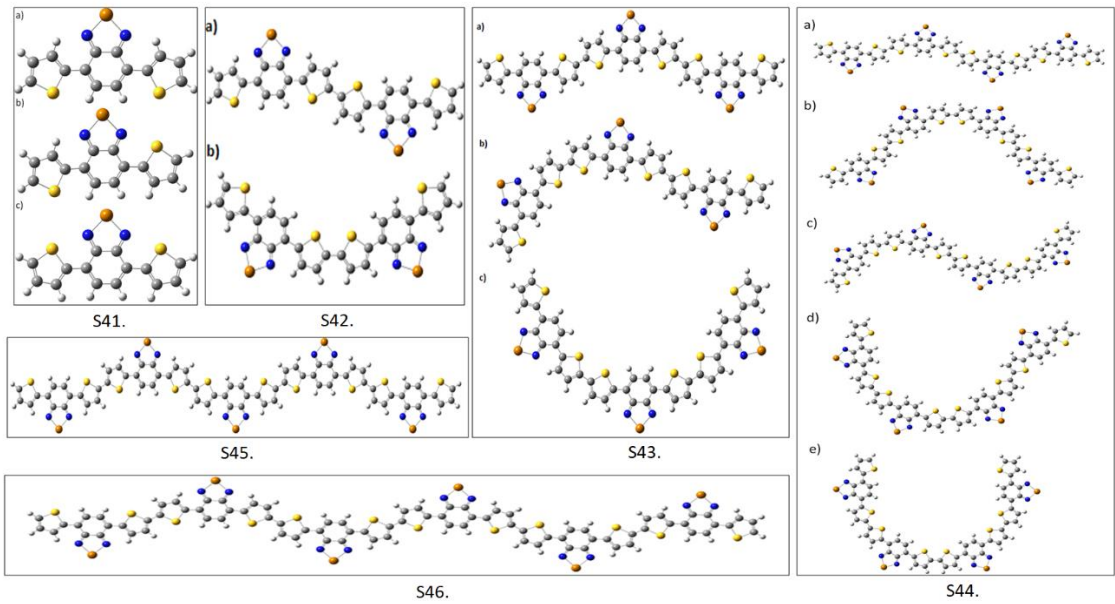
Şekil S23. B3LYP/ LANL2DZ seviyesi optimizasyon hesaplamasından elde edilen SOS monomer, **S24.** dimer, **S25.** trimer, **S26.** tetramer, **S27.** pentamer **S28.** hekzamer birimlerinin minimum enerji konformasyon yapısı.



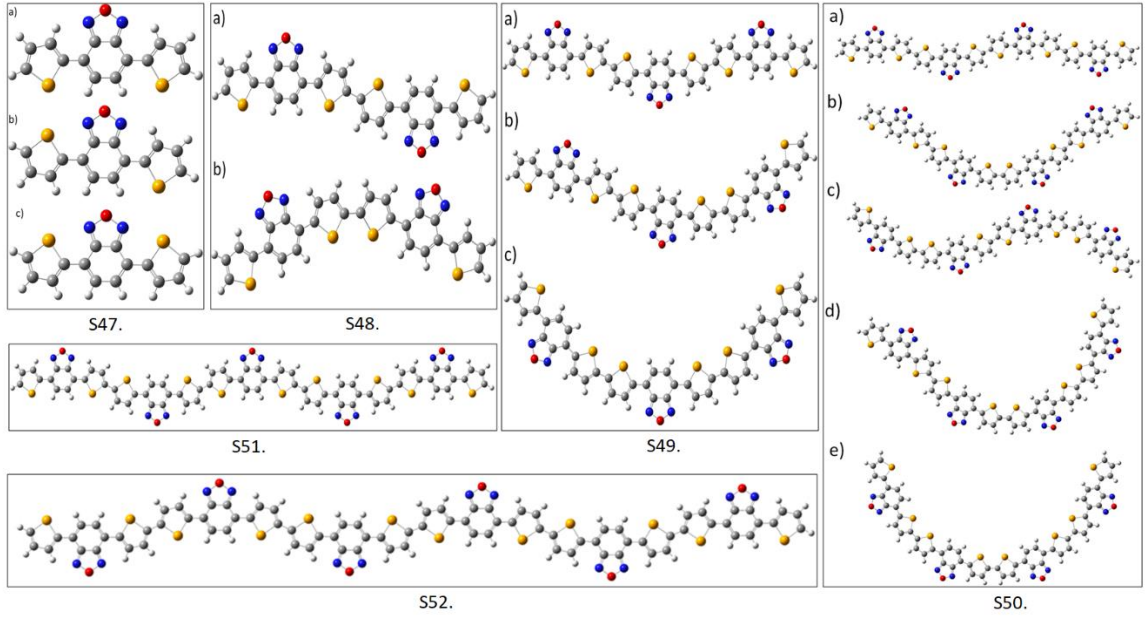
Şekil S29. B3LYP/ LANL2DZ seviyesi optimizasyon hesaplamasından elde edilen SSS monomer, **S30.** dimer, **S31.** trimer, **S32.** tetramer, **S33.** pentamer **S34.** hekzamer birimlerinin minimum enerji konformasyon yapısı.



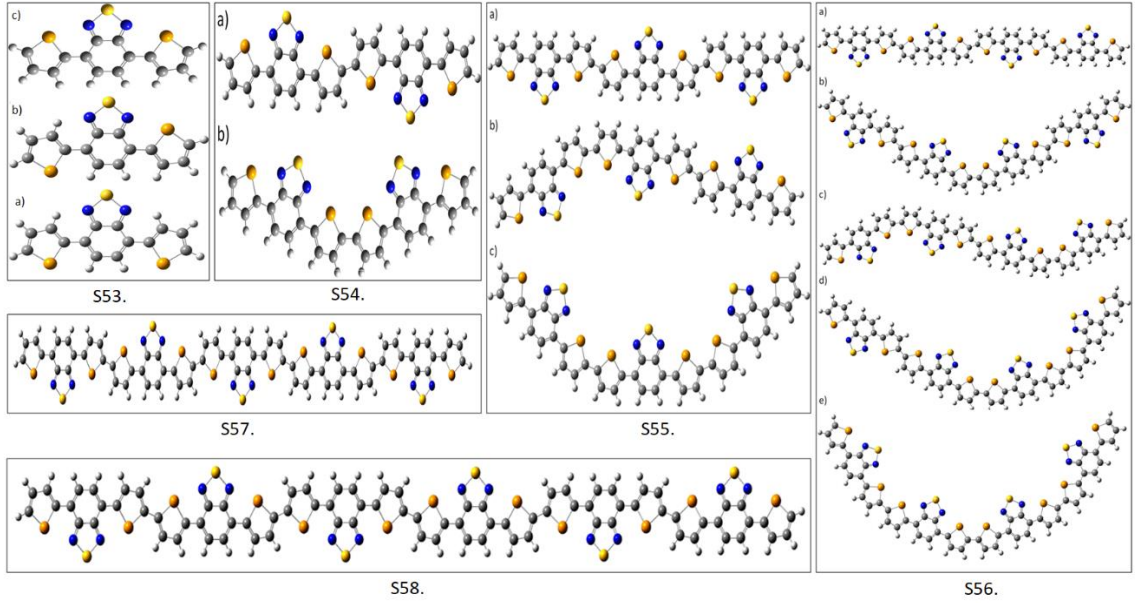
Şekil S35. B3LYP/ LANL2DZ seviyesi optimizasyon hesaplamasından elde edilen SSeS monomer, **S36.** dimer, **S37.** trimer, **S38.** tetramer, **S39.** pentamer **S40.** hekzamer birimlerinin minimum enerji konformasyon yapısı.



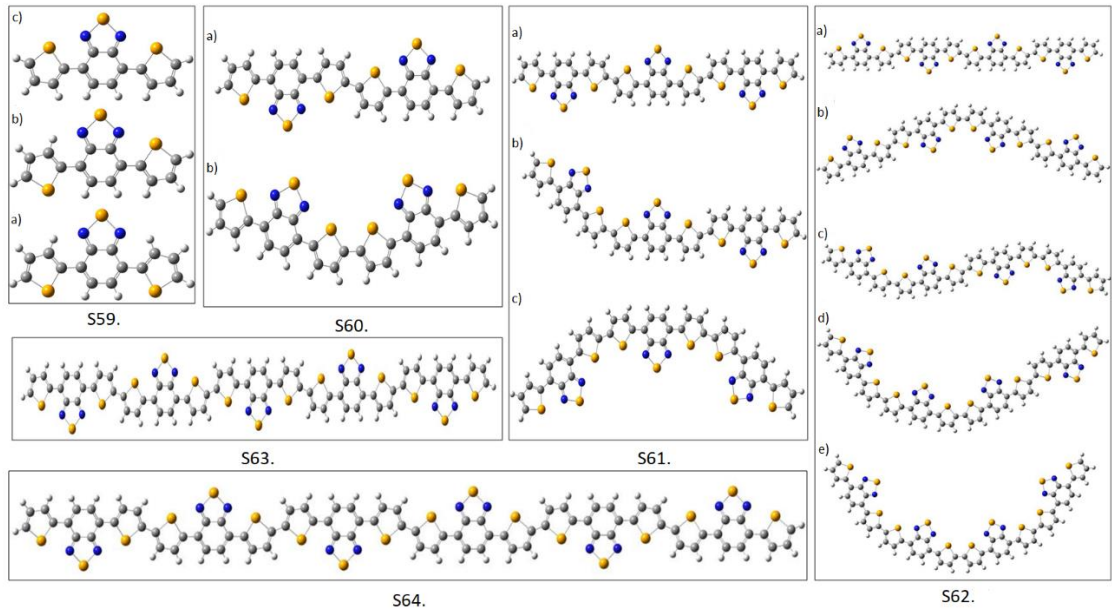
Şekil S41. B3LYP/ LANL2DZ seviyesi optimizasyon hesaplamasından elde edilen STeS monomer, **S42.** dimer, **S43.** trimer, **S44.** tetramer, **S45.** pentamer **S46.** hekzamer birimlerinin minimum enerji konformasyon yapısı.



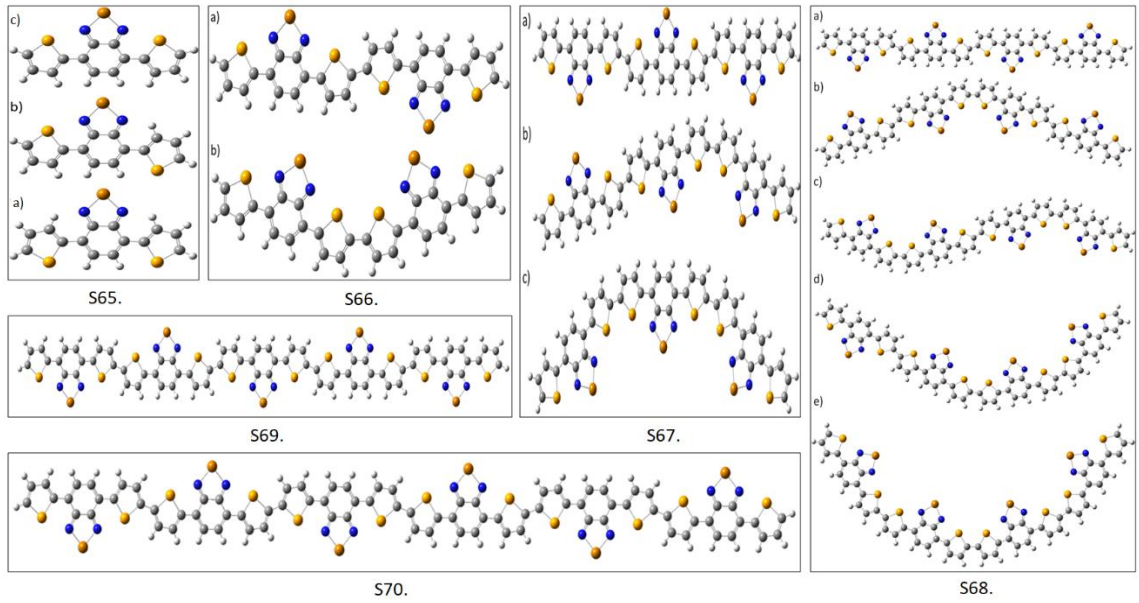
Şekil S47. B3LYP/ LANL2DZ seviyesi optimizasyon hesaplamasından elde edilen SeOSe monomer, **S48.** dimer, **S49.** trimer, **S50.** tetramer, **S51.** pentamer **S52.** hegzamer birimlerinin minimum enerji konformasyon yapısı.



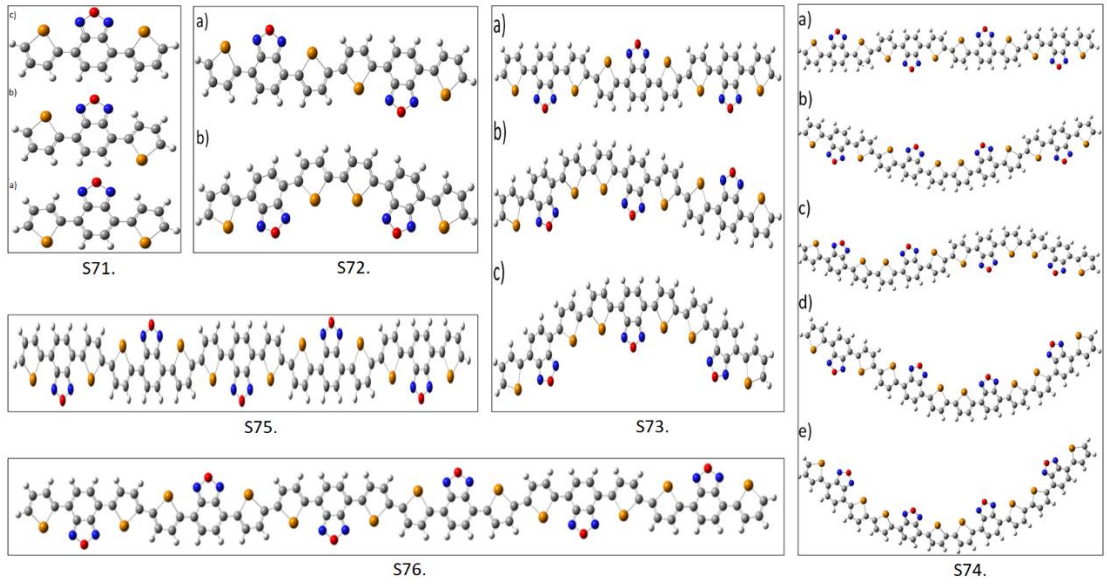
Şekil S53. B3LYP/ LANL2DZ seviyesi optimizasyon hesaplamasından elde edilen SeSSe monomer, **S54.** dimer, **S55.** trimer, **S56.** tetramer, **S57.** pentamer **S58.** hegzamer birimlerinin minimum enerji konformasyon yapısı.



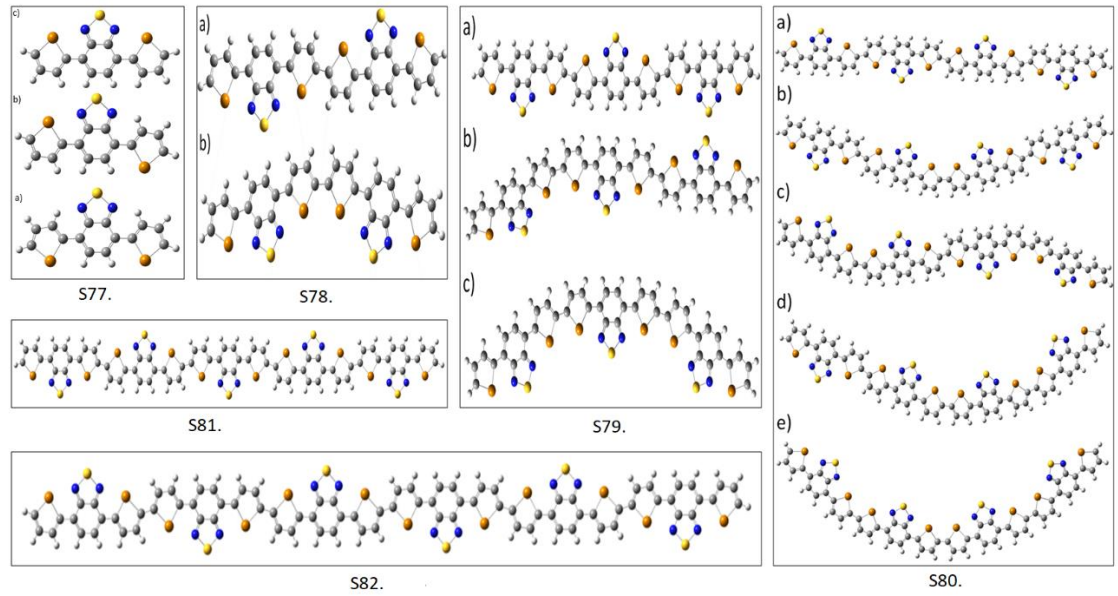
Şekil S59. B3LYP/ LANL2DZ seviyesi optimizasyon hesaplamasından elde edilen SeSeSe monomer, **S60.** dimer, **S61.** trimer, **S62.** tetramer, **S63.** pentamer **S64.** hegzamer birimlerinin minimum enerji konformasyon yapısı.



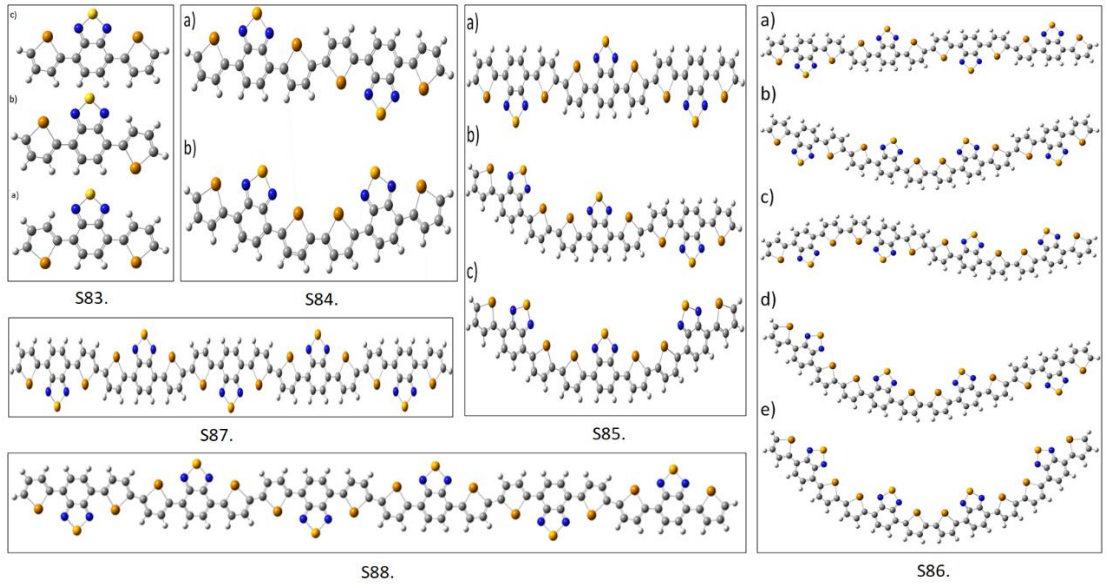
Şekil S65. B3LYP/ LANL2DZ seviyesi optimizasyon hesaplamasından elde edilen SeTeSe monomer, **S66.** dimer, **S67.** trimer, **S68.** tetramer, **S69.** pentamer **S70.** hegzamer birimlerinin minimum enerji konformasyon yapısı.



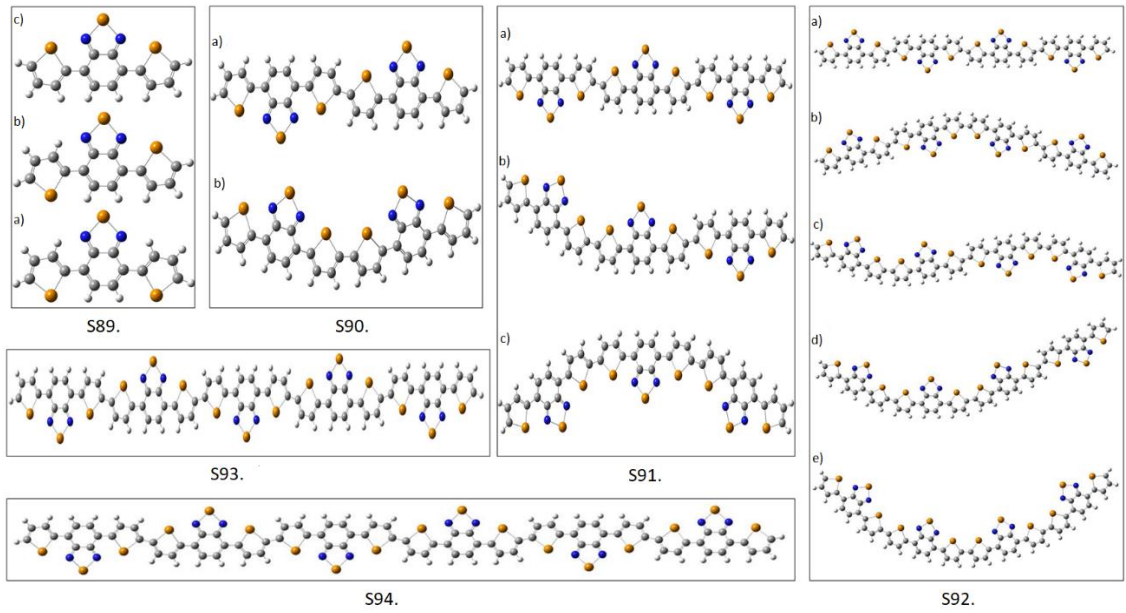
Şekil S71. B3LYP/ LANL2DZ seviyesi optimizasyon hesaplamasından elde edilen TeOTe monomer, **S72.** dimer, **S73.** trimer, **S74.** tetramer, **S75.** pentamer **S76.** hegzamer birimlerinin minimum enerji konformasyon yapısı.



Şekil S77. B3LYP/ LANL2DZ seviyesi optimizasyon hesaplamasından elde edilen TeSTe monomer, **S78.** dimer, **S79.** trimer, **S80.** tetramer, **S81.** pentamer **S82.** hegzamer birimlerinin minimum enerji konformasyon yapısı.

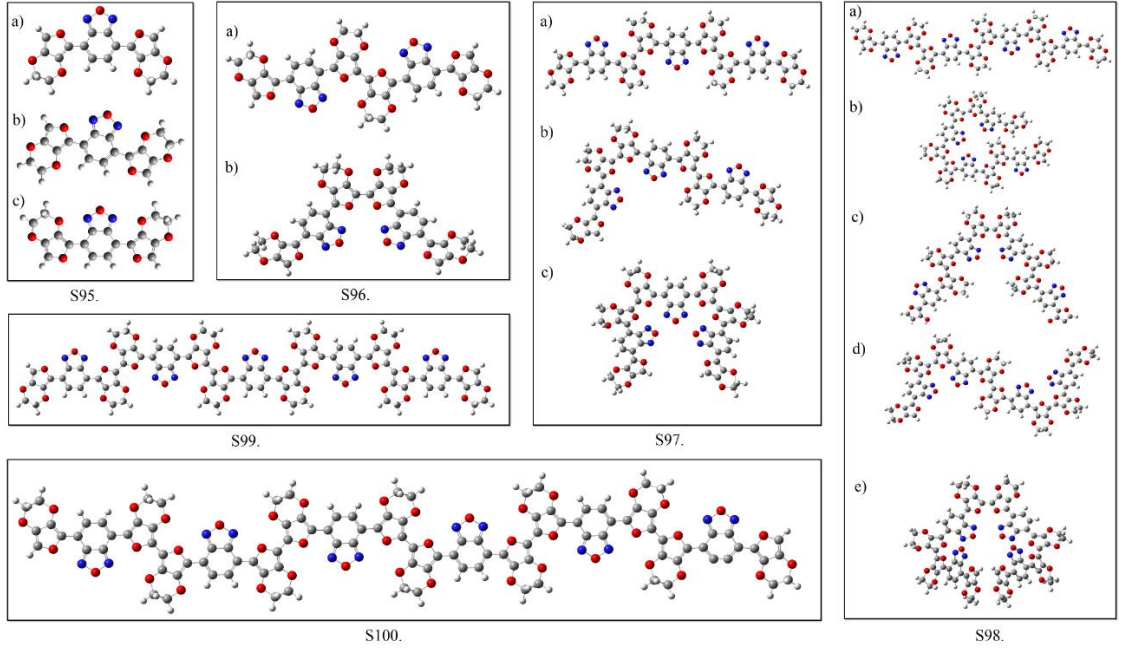


Şekil S83. B3LYP/ LANL2DZ seviyesi optimizasyon hesaplamasından elde edilen TeSeTe monomer, **S84.** dimer, **S85.** trimer, **S86.** tetramer, **S87.** pentamer **S88.** hegzamer birimlerinin minimum enerji konformasyon yapısı.

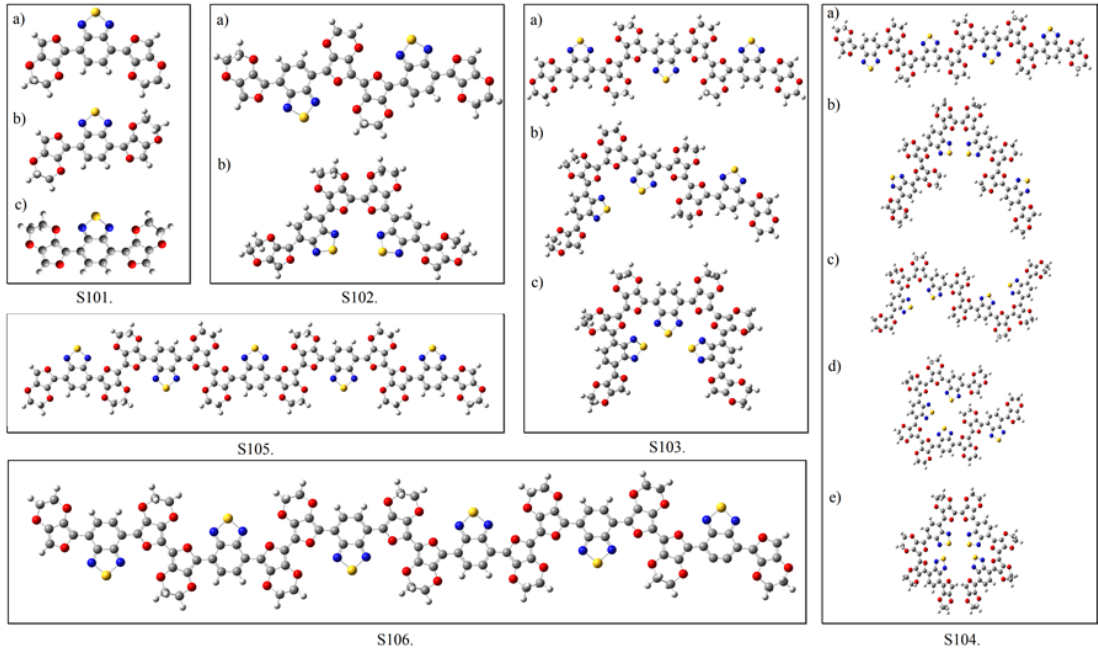


Şekil S89. B3LYP/ LANL2DZ seviyesi optimizasyon hesaplamasından elde edilen TeTeTe monomer, **S90.** dimer, **S91.** trimer, **S92.** tetramer, **S93.** pentamer **S94.** hegzamer birimlerinin minimum enerji konformasyon yapısı.

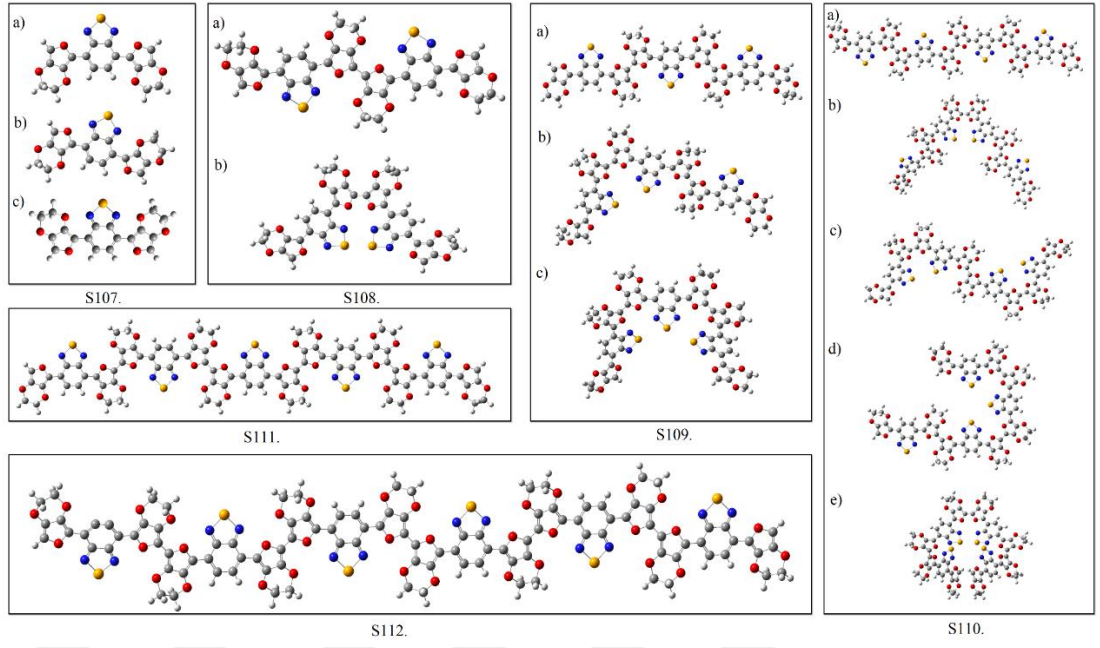
• **B SİSTEMİ**



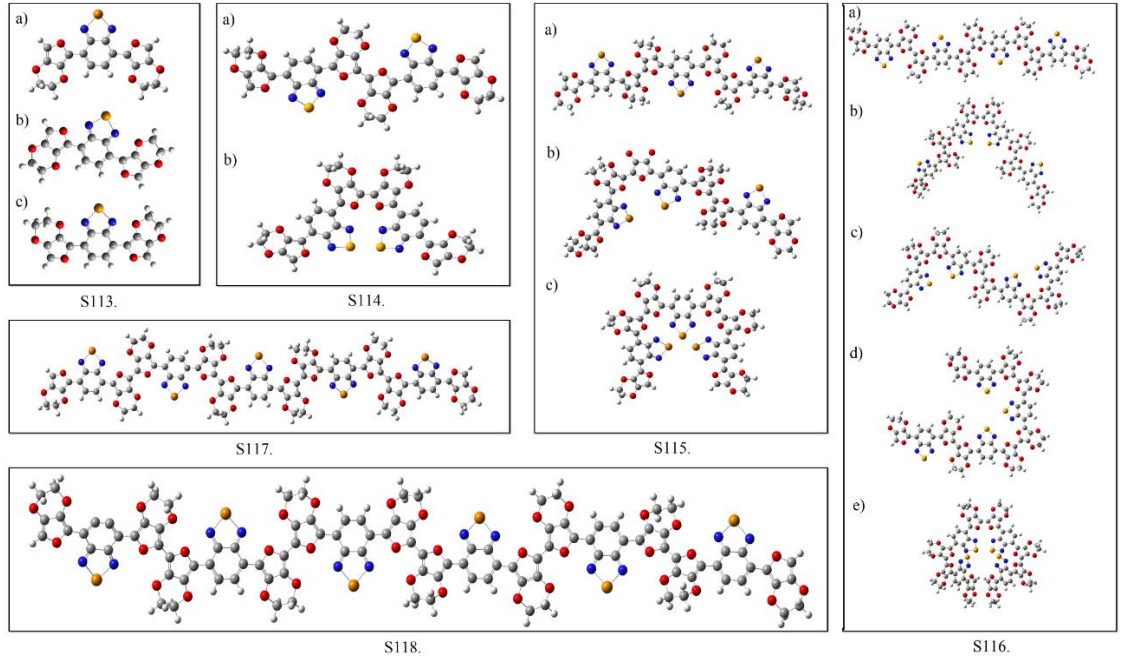
Şekil S95. B3LYP/ LANL2DZ seviyesi optimizasyon hesaplamasından elde edilen OOO monomer, **S96.** dimer, **S97.** trimer, **S98.** tetramer, **S99.** pentamer **S100.** hegzamer birimlerinin minimum enerji konformasyon yapısı.



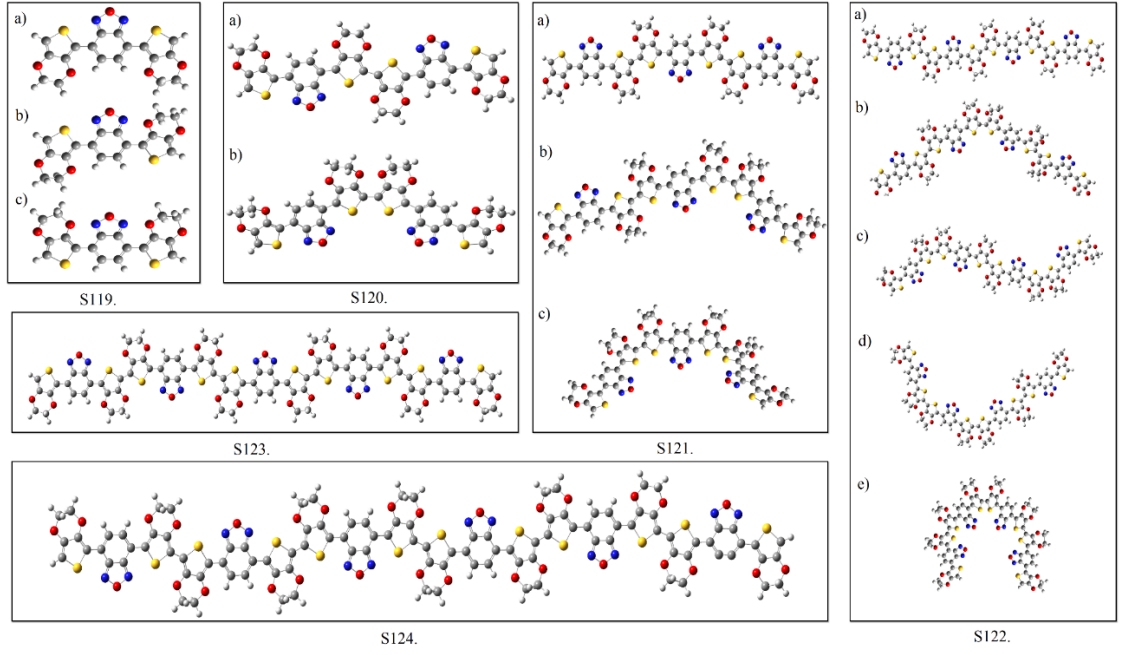
Şekil S101. B3LYP/ LANL2DZ seviyesi optimizasyon hesaplamasından elde edilen OSO monomer, **S102.** dimer, **S103.** trimer, **S104.** tetramer, **S105.** pentamer **S106.** hegzamer birimlerinin minimum enerji konformasyon yapısı.



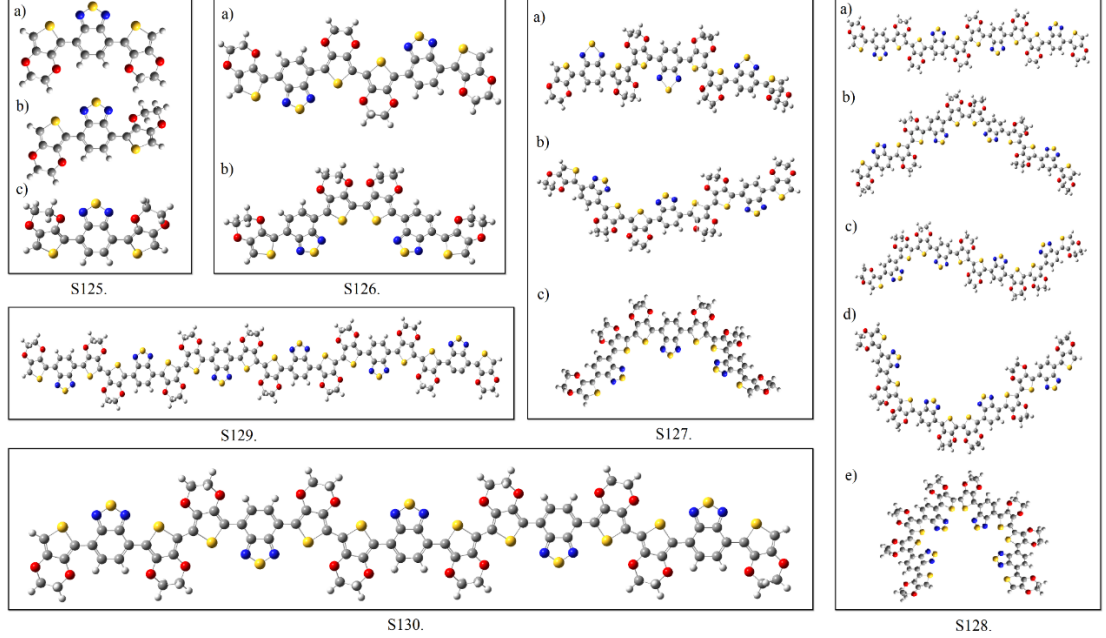
Şekil S107. B3LYP/ LANL2DZ seviyesi optimizasyon hesaplamasından elde edilen OSeO monomer, **S108.** dimer, **S109.** trimer, **S110.** tetramer, **S111.** pentamer **S112.** hegzamer birimlerinin minimum enerji konformasyon yapısı.



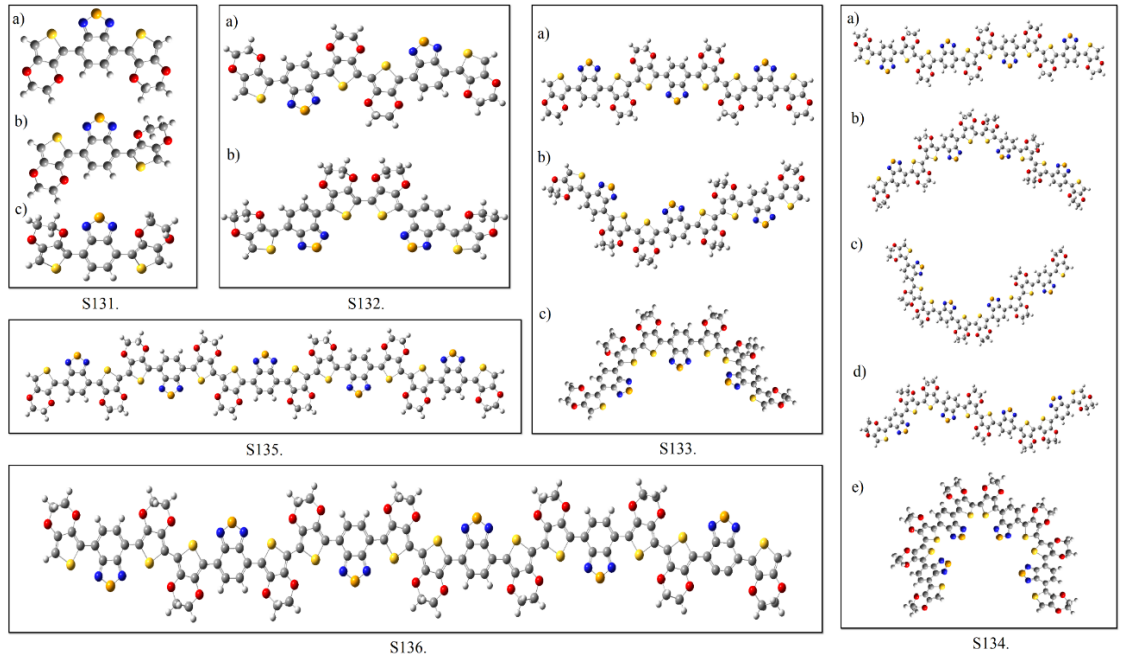
Şekil S113. B3LYP/ LANL2DZ seviyesi optimizasyon hesaplamasından elde edilen OTeO monomer, **S114.** dimer, **S115.** trimer, **S116.** tetramer, **S117.** pentamer **S118.** hegzamer birimlerinin minimum enerji konformasyon yapısı.



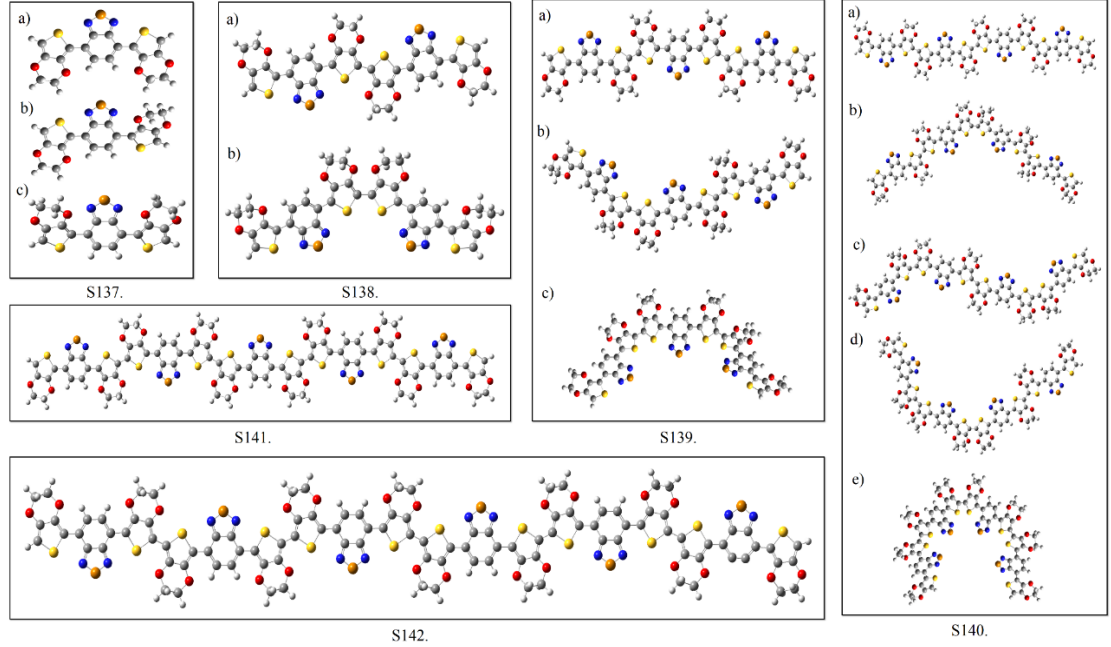
Şekil S119. B3LYP/ LANL2DZ seviyesi optimizasyon hesaplamasından elde edilen SOS monomer, S120. dimer, S121. trimer, S122. tetramer, S123. pentamer S124. hegzamer birimlerinin minimum enerji konformasyon yapısı.



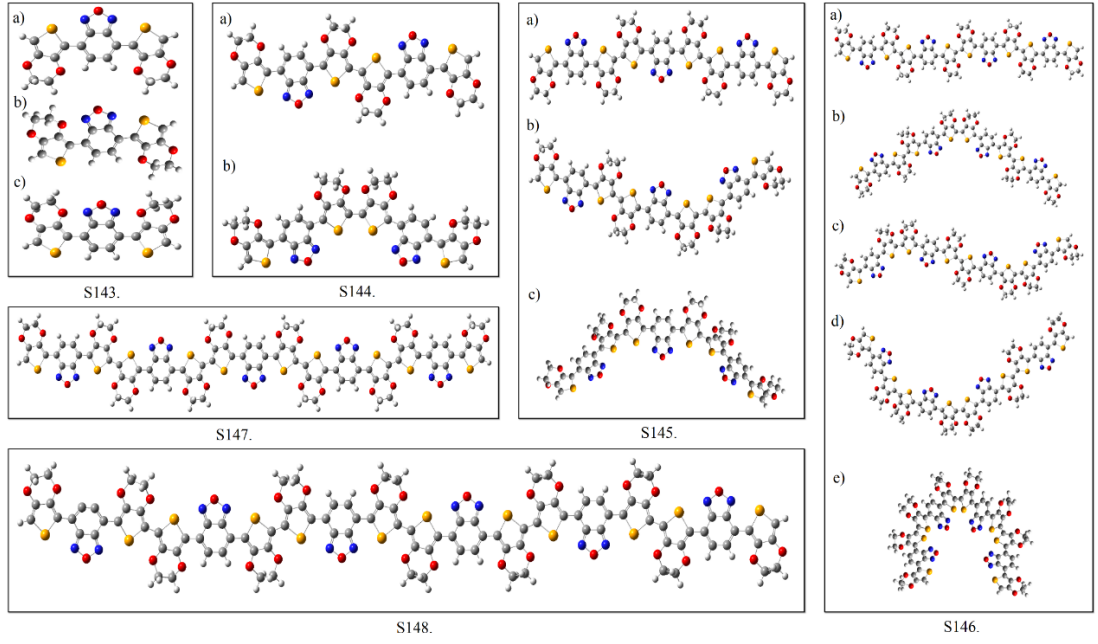
Şekil S125. B3LYP/ LANL2DZ seviyesi optimizasyon hesaplamasından elde edilen SSS monomer, S126. dimer, S127. trimer, S128. tetramer, S129. pentamer S130. hegzamer birimlerinin minimum enerji konformasyon yapısı.



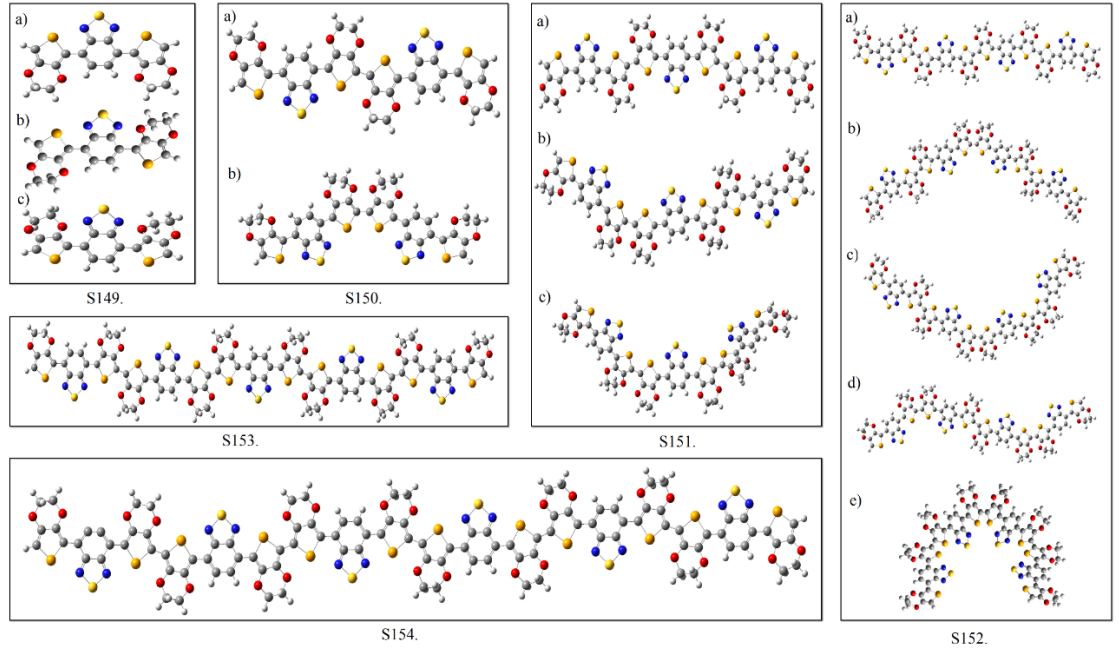
Şekil S131. B3LYP/ LANL2DZ seviyesi optimizasyon hesaplamasından elde edilen SSeS monomer, S132. dimer, S133. trimer, S134. tetramer, S135. pentamer S136. hegzamer birimlerinin minimum enerji konformasyon yapısı.



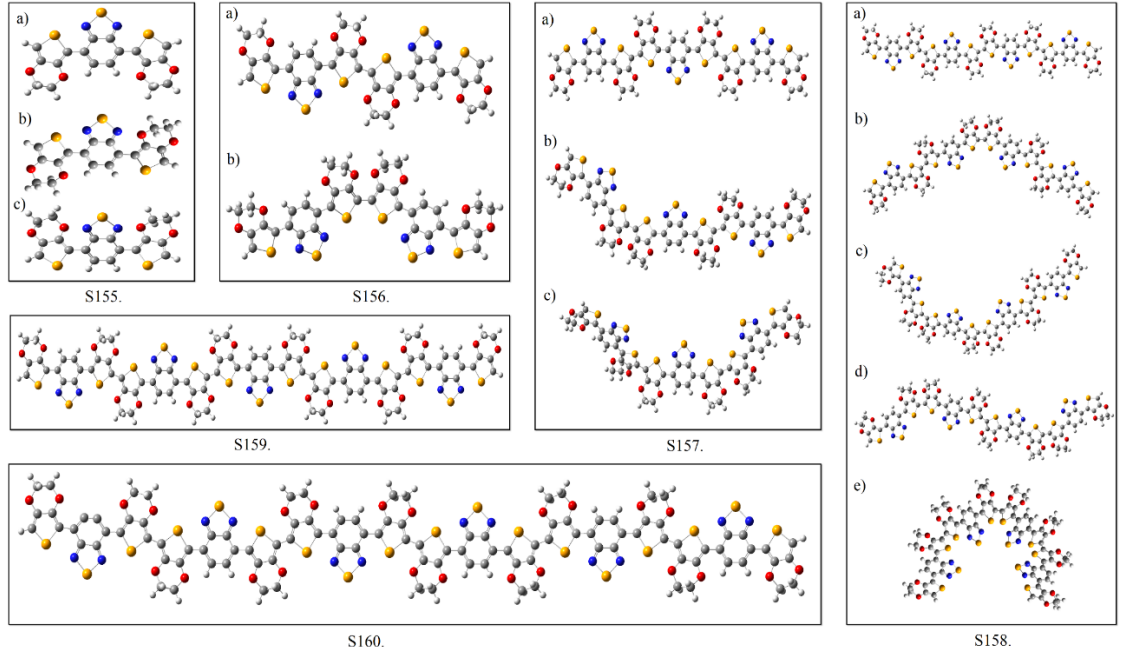
Şekil S137. B3LYP/ LANL2DZ seviyesi optimizasyon hesaplamasından elde edilen STeS monomer, S138. dimer, S139. trimer, S140. tetramer, S141. pentamer S142. hegzamer birimlerinin minimum enerji konformasyon yapısı.



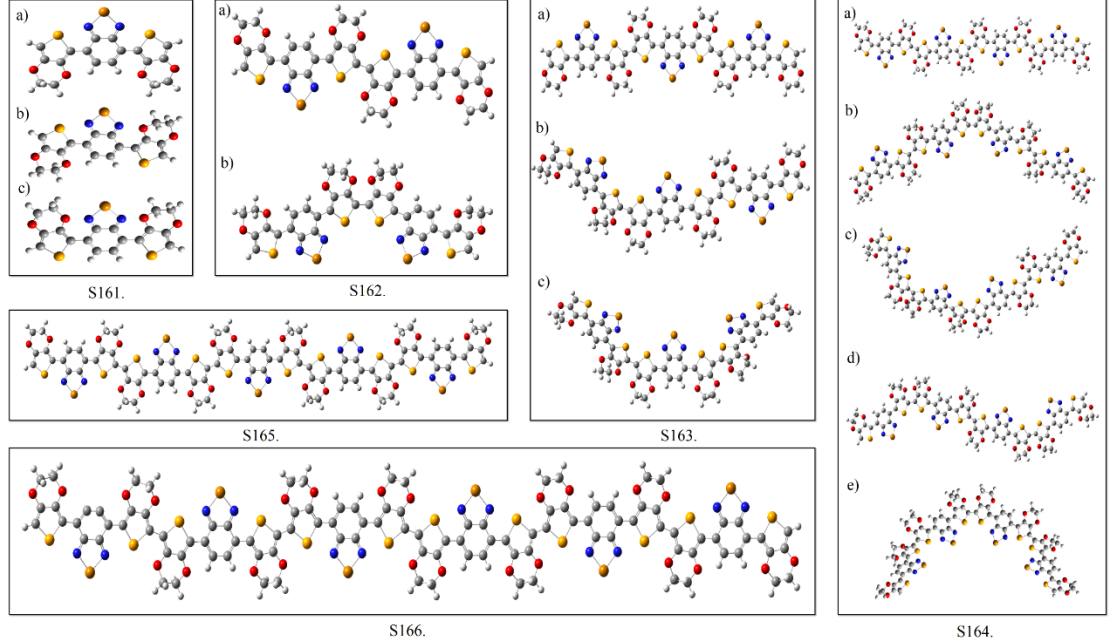
Şekil S143. B3LYP/ LANL2DZ seviyesi optimizasyon hesaplamasından elde edilen SeOSe monomer, **S144.** dimer, **S145.** trimer, **S146.** tetramer, **S147.** pentamer **S148.** hegzamer birimlerinin minimum enerji konformasyon yapısı.



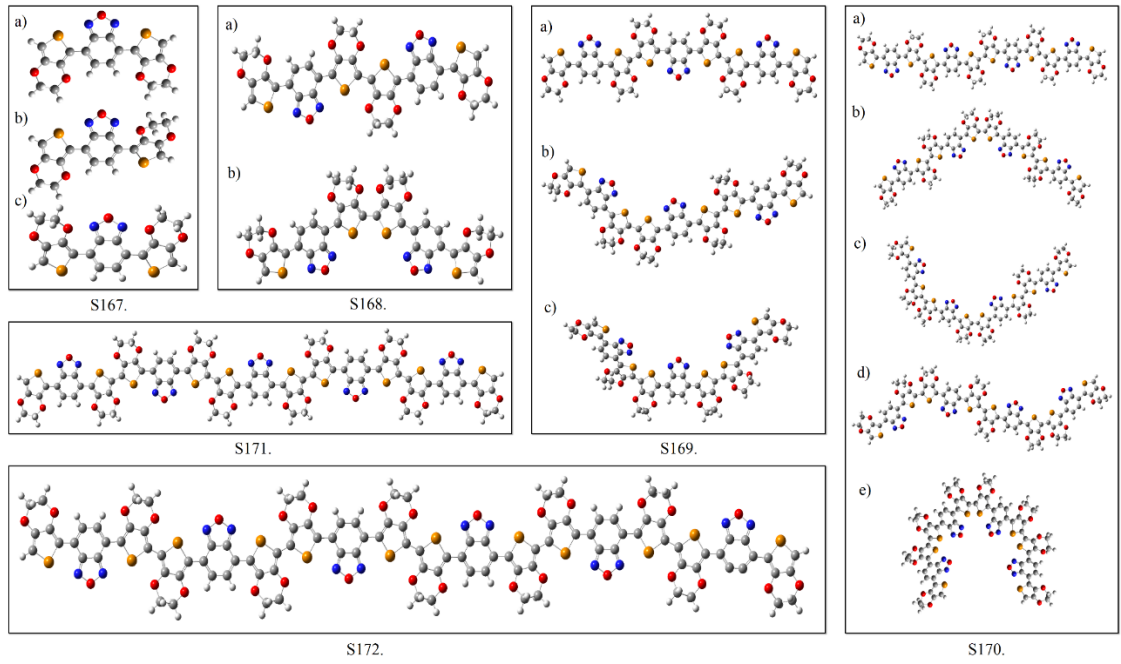
Şekil S149. B3LYP/ LANL2DZ seviyesi optimizasyon hesaplamasından elde edilen SeSSe monomer, **S150.** dimer, **S151.** trimer, **S152.** tetramer, **S153.** pentamer **S154.** hegzamer birimlerinin minimum enerji konformasyon yapısı.



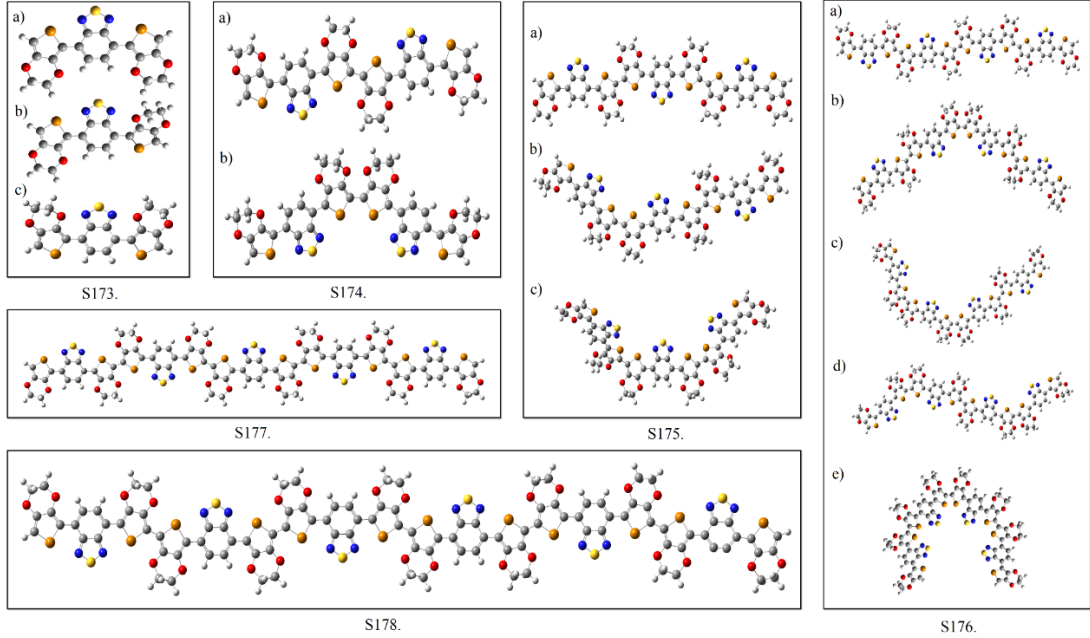
Şekil S155. B3LYP/ LANL2DZ seviyesi optimizasyon hesaplamasından elde edilen SeSeSe monomer, **S156.** dimer, **S157.** trimer, **S158.** tetramer, **S159.** pentamer **S160.** hegzamer birimlerinin minimum enerji konformasyon yapısı.



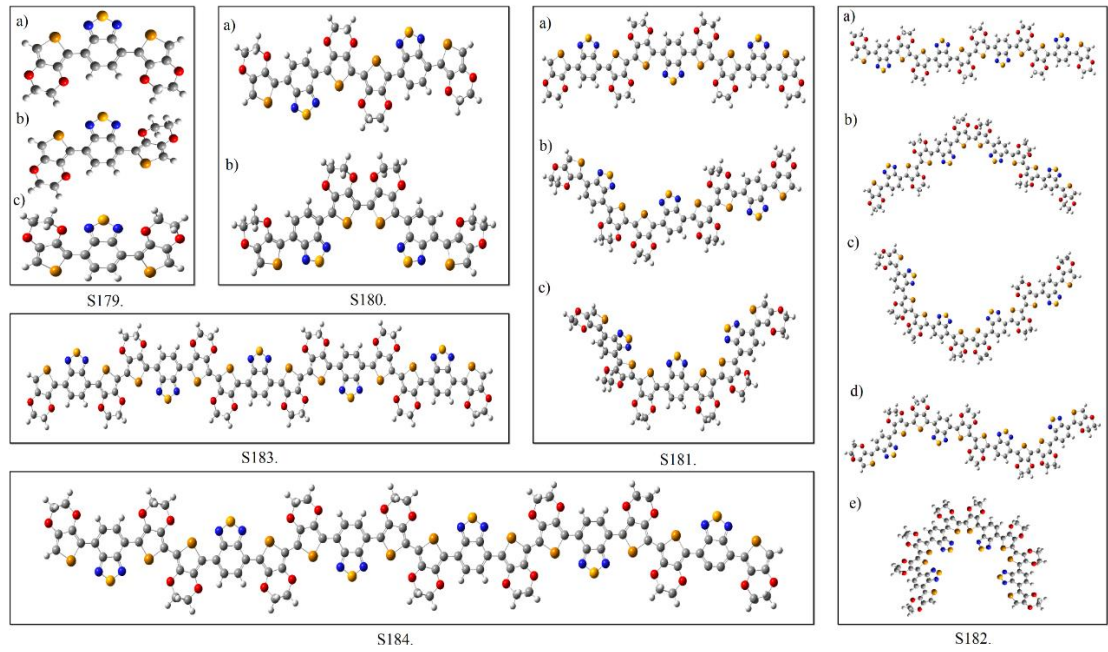
Şekil S161. B3LYP/ LANL2DZ seviyesi optimizasyon hesaplamasından elde edilen SeTeSe monomer, **S162.** dimer, **S163.** trimer, **S164.** tetramer, **S165.** pentamer **S166.** hegzamer birimlerinin minimum enerji konformasyon yapısı.



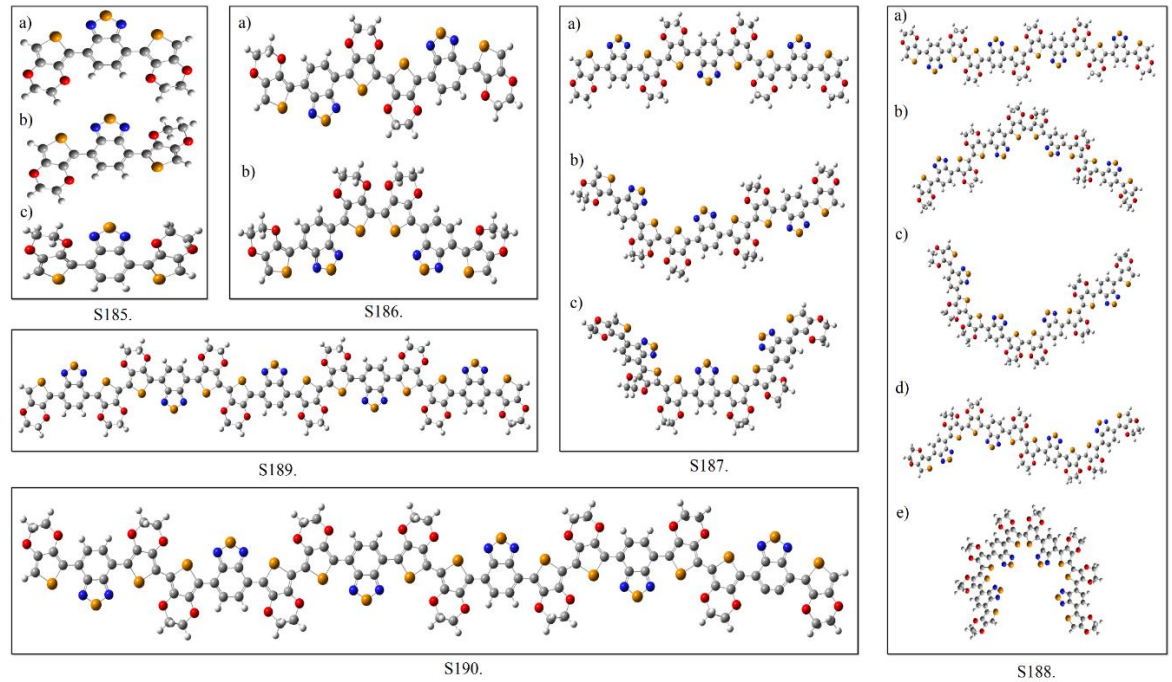
Şekil S167. B3LYP/ LANL2DZ seviyesi optimizasyon hesaplamasından elde edilen TeOTe monomer, **S168.** dimer, **S169.** trimer, **S170.** tetramer, **S171.** pentamer **S172.** hegzamer birimlerinin minimum enerji konformasyon yapısı.



Şekil S173. B3LYP/ LANL2DZ seviyesi optimizasyon hesaplamasından elde edilen TeSTe monomer, **S174.** dimer, **S175.** trimer, **S176.** tetramer, **S177.** pentamer **S178.** hegzamer birimlerinin minimum enerji konformasyon yapısı.



Şekil S179. B3LYP/ LANL2DZ seviyesi optimizasyon hesaplamasından elde edilen TeSeTe monomer, **S180.** dimer, **S181.** trimer, **S182.** tetramer, **S183.** pentamer **S184.** hegzamer birimlerinin minimum enerji konformasyon yapısı.

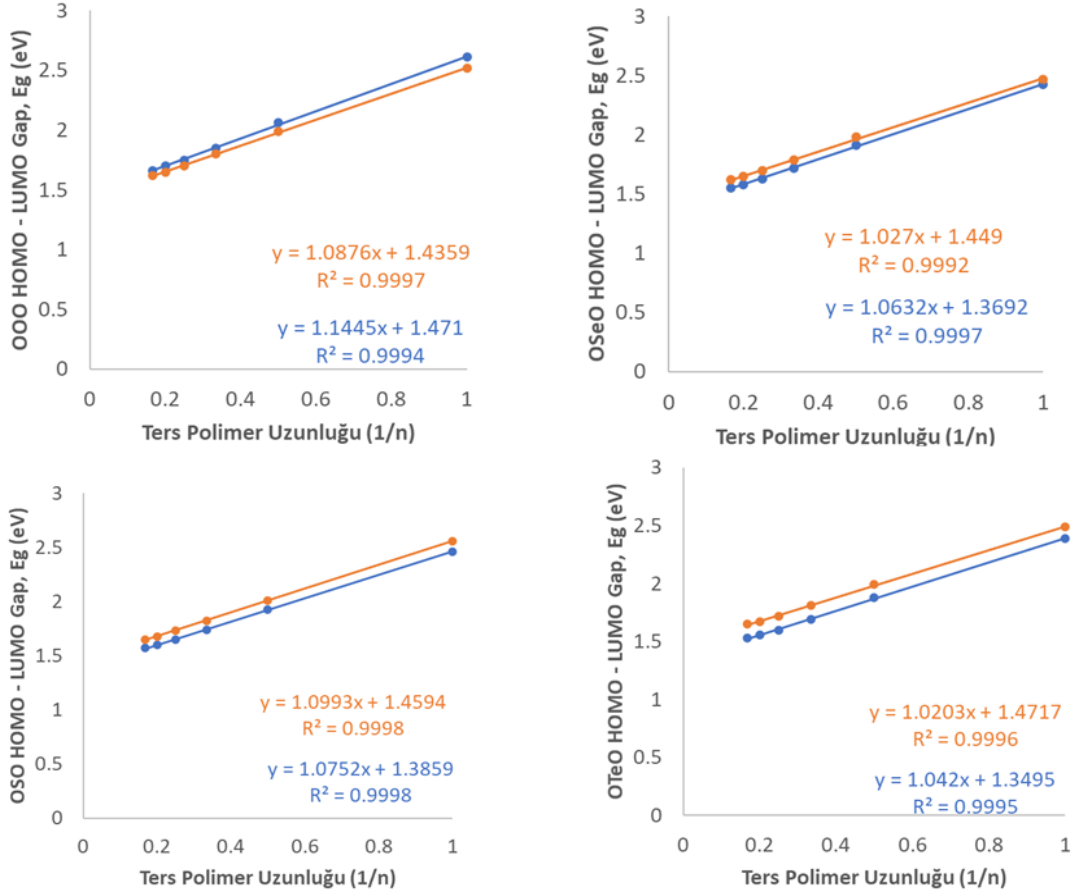


Şekil S185. B3LYP/ LANL2DZ seviyesi optimizasyon hesaplamasından elde edilen TeTeTe monomer, **S186.** dimer, **S187.** trimer, **S188.** tetramer, **S189.** pentamer **S190.** hegzamer birimlerinin minimum enerji konformasyon yapısı.

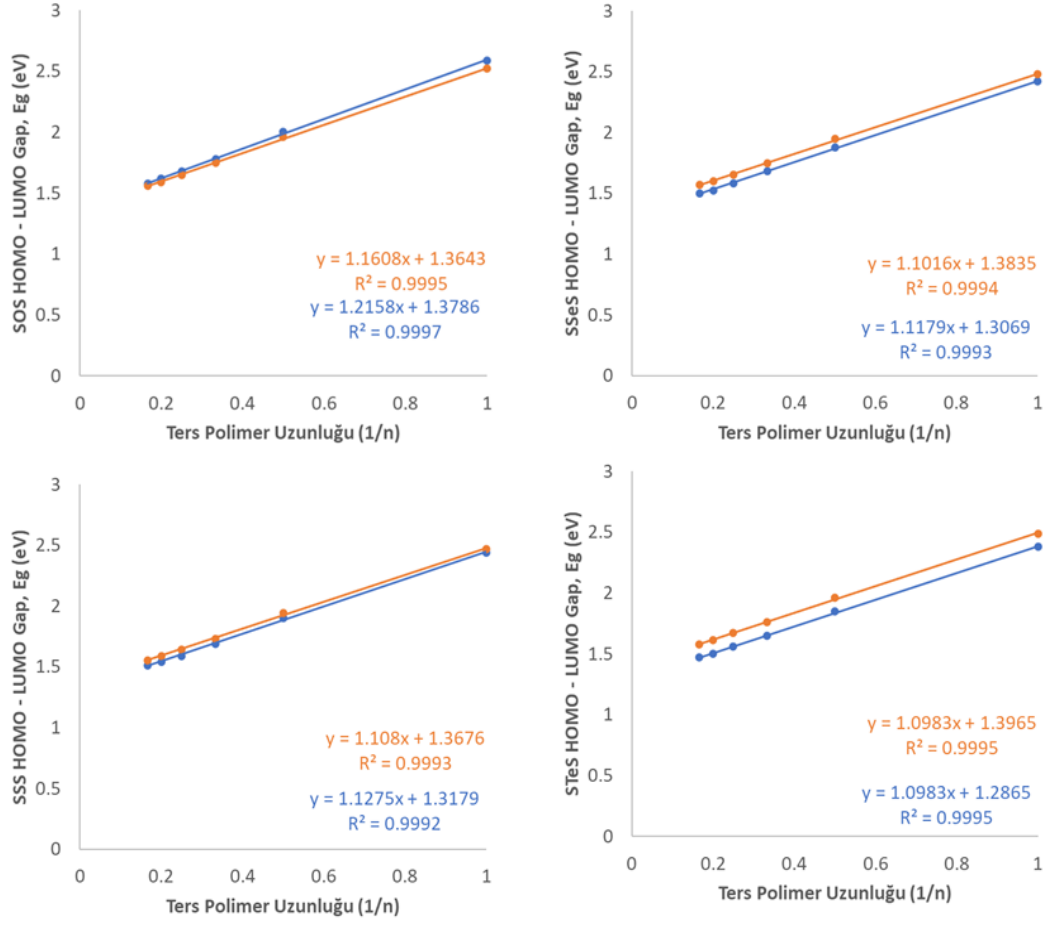
EK 2 Polimerlerin E_g Hesabında Kullanılan Doğrusal Yerleştirme ve Ekstrapolasyon Grafikleri

B3LYP/LANL2DZ Seviyesindeki Eğriler Mavi Renk ile PCM Modeli Kullanılan Eğriler Turuncu Renk İle Simgelenmiştir

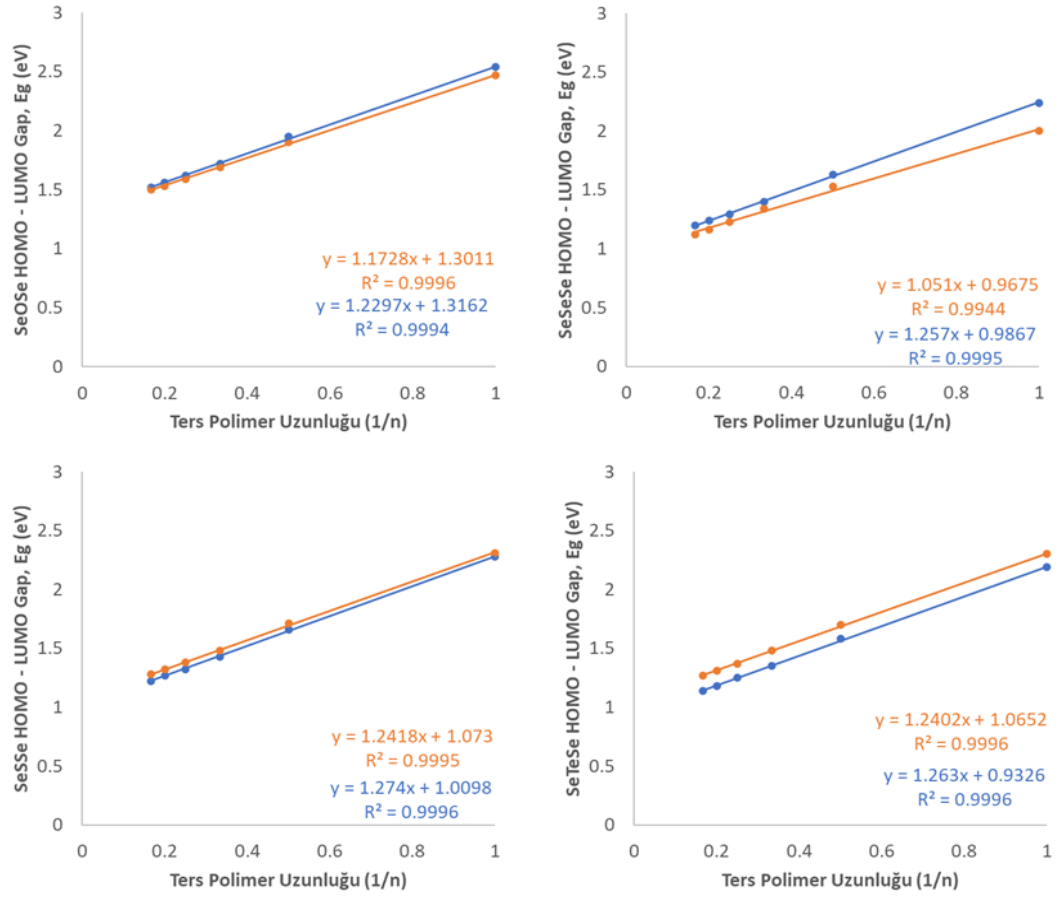
• A SİSTEMİ



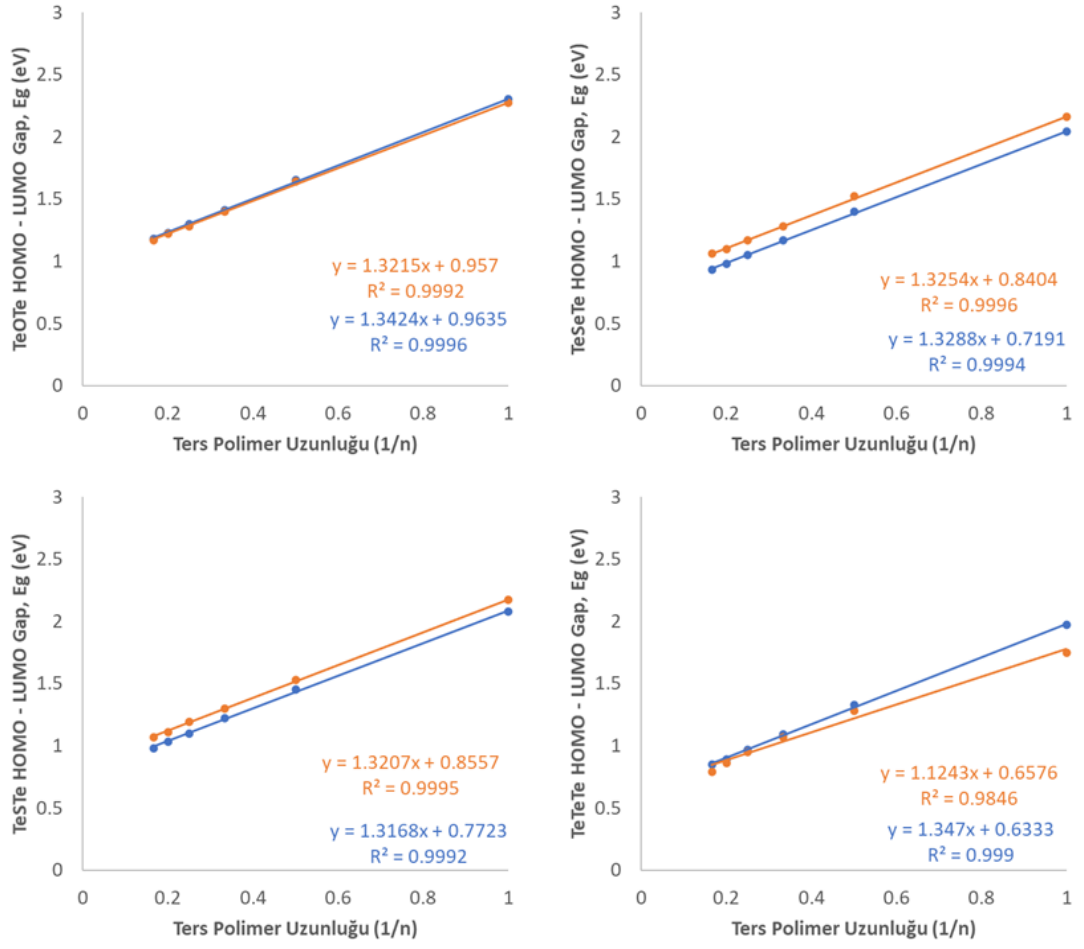
Şekil 1. B3LYP/LANL2DZ seviyesinde ve PCM modeli ile bant aralığı (E_g) hesaplanan O-Y-O polimerinin (Y=O, S, Se, Te), bant boşluklarına karşılık ters polimer uzunluğu, burada 'n' monomer birimlerinin sayısını ifade etmektedir.



Şekil 2. B3LYP/LANL2DZ seviyesinde ve PCM modeli ile bant aralığı (E_g) hesaplanan S-Y-S polimerinin (Y=O, S, Se, Te), bant boşluklarına karşılık ters polimer uzunluğu, burada 'n' monomer birimlerinin sayısını ifade etmektedir.

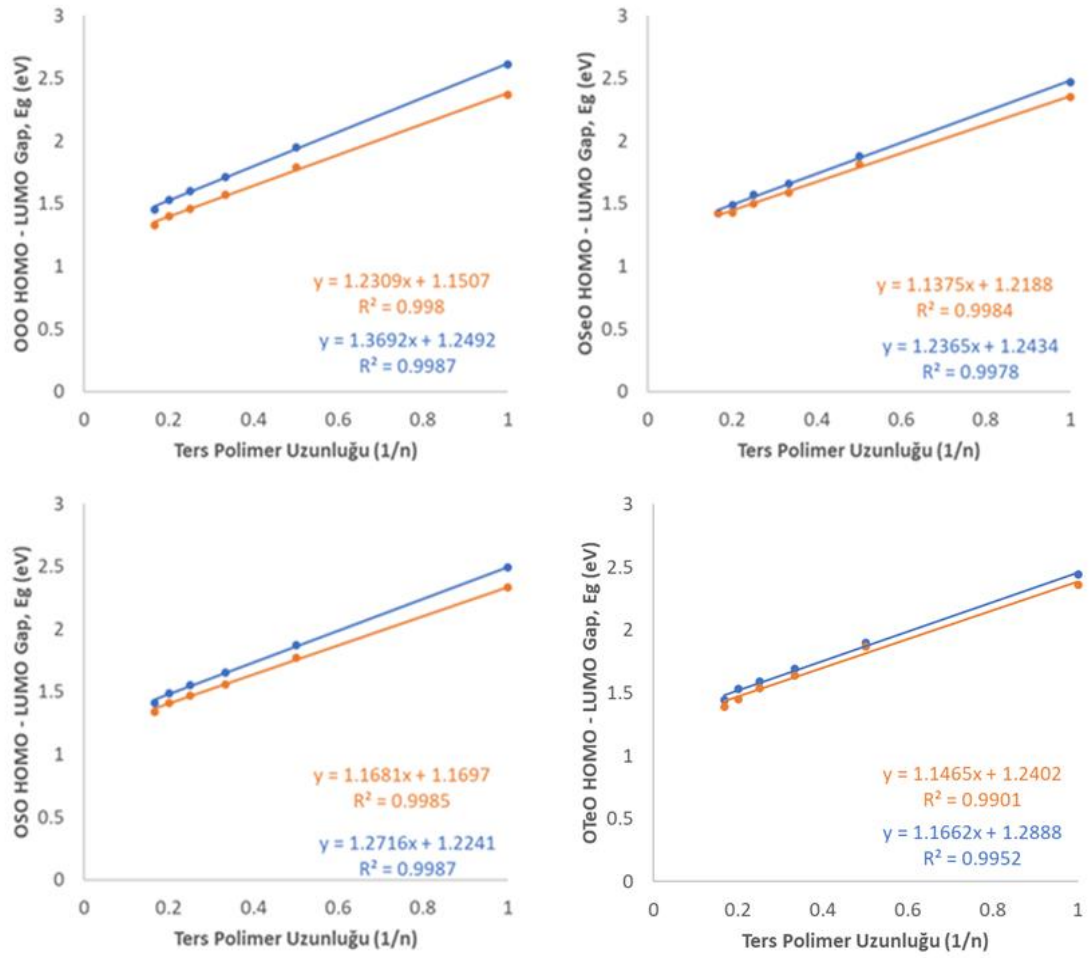


Şekil 3. B3LYP/LANL2DZ seviyesinde ve PCM modeli ile bant aralığı (E_g) hesaplanan Se-Y-Se polimerinin (Y=O, S, Se, Te), bant boşluklarına karşılık ters polimer uzunluğu, burada 'n' monomer birimlerinin sayısını ifade etmektedir.

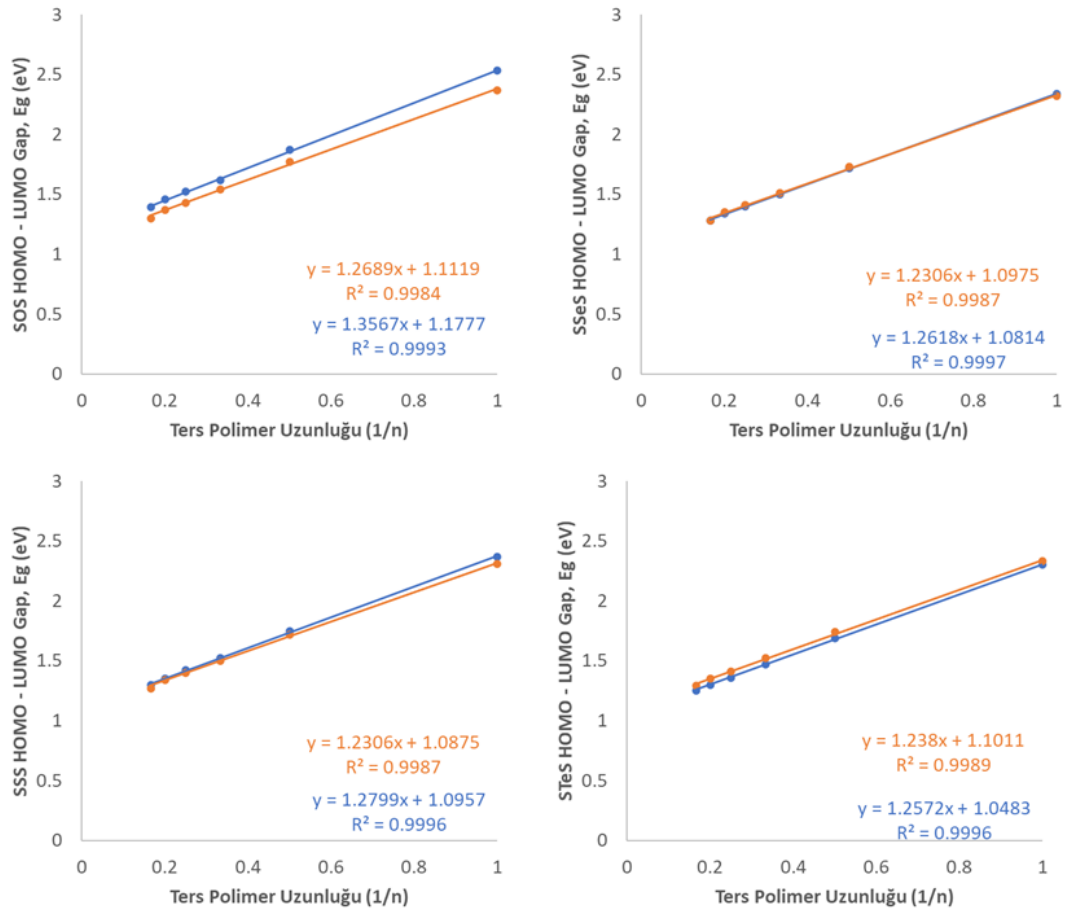


Şekil 4. B3LYP/LANL2DZ seviyesinde ve PCM modeli ile bant aralığı (E_g) hesaplanan Te-Y-Te polimerinin (Y=O, S, Se, Te), bant boşluklarına karşılık ters polimer uzunluğu, burada 'n' monomer birimlerinin sayısını ifade etmektedir.

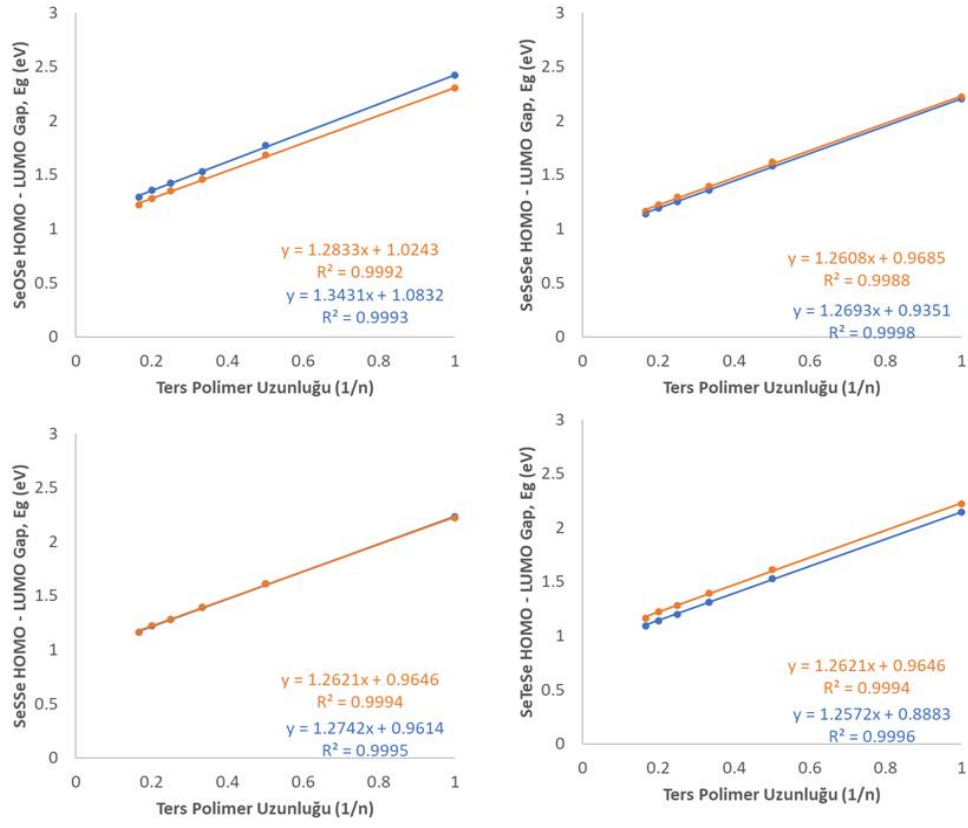
• B SİSTEMİ



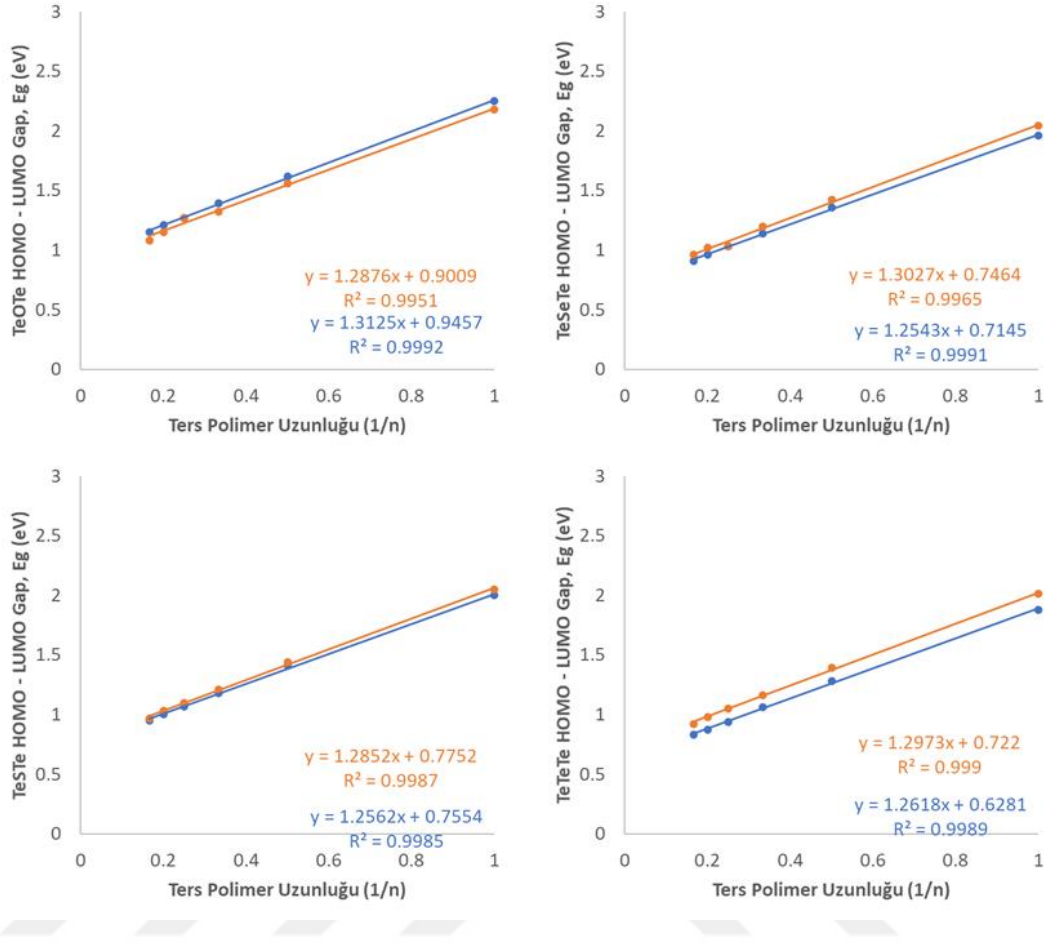
Şekil 5. B3LYP/LANL2DZ seviyesinde ve PCM modeli ile bant aralığı (E_g) hesaplanan O-Y-O polimerinin (Y=O, S, Se, Te), bant boşluklarına karşılık ters polimer uzunluğu, burada 'n' monomer birimlerinin sayısını ifade etmektedir.



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



Şekil 7. B3LYP/LANL2DZ seviyesinde ve PCM modeli ile bant aralığı (E_g) hesaplanan Se-Y-Se polimerinin (Y=O, S, Se, Te), bant boşluklarına karşılık ters polimer uzunluğu, burada 'n' monomer birimlerinin sayısını ifade etmektedir.

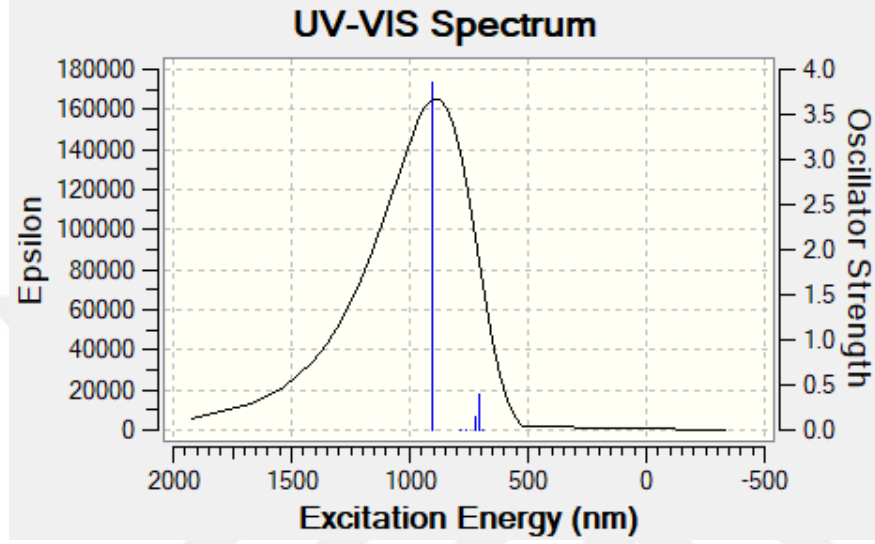


Şekil 8. B3LYP/LANL2DZ seviyesinde ve PCM modeli ile bant aralığı (E_g) hesaplanan Te-Y-Te polimerinin (Y=O, S, Se, Te), bant boşluklarına karşılık ters polimer uzunluğu, burada 'n' monomer birimlerinin sayısını ifade etmektedir.

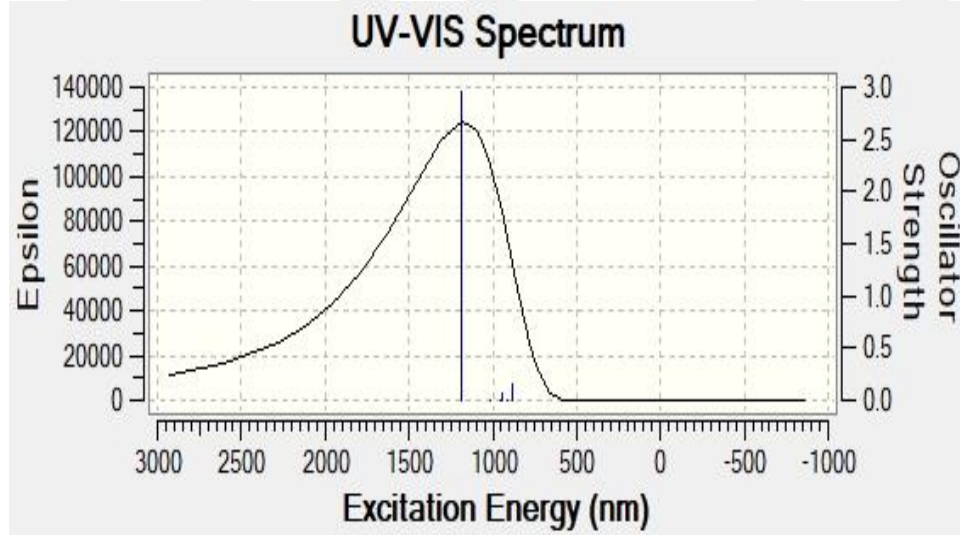
EK 3 Hekzamer Birimleri İçin Ultraviyole (UV-Vis) Spektrumları ve Absorpsiyon Dalga Boyları

A ve B Sistemleri İçin Şekillerde Gösterilmiştir

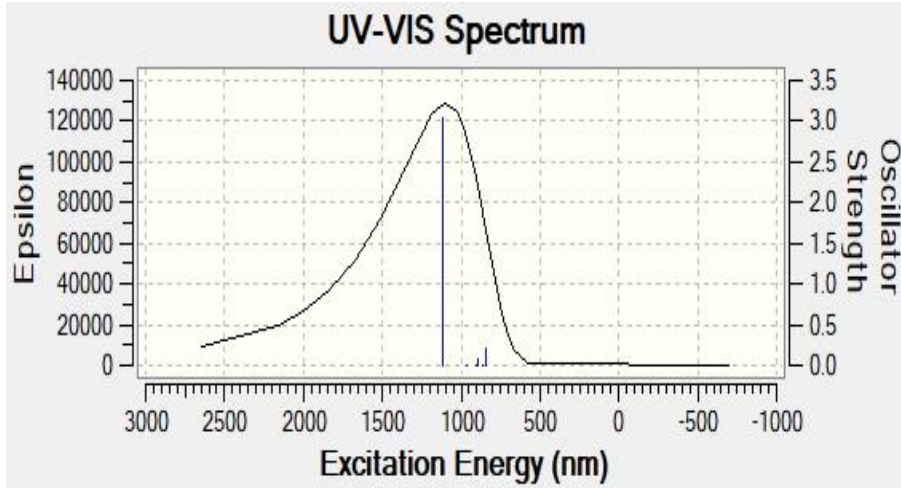
A SİSTEMİ



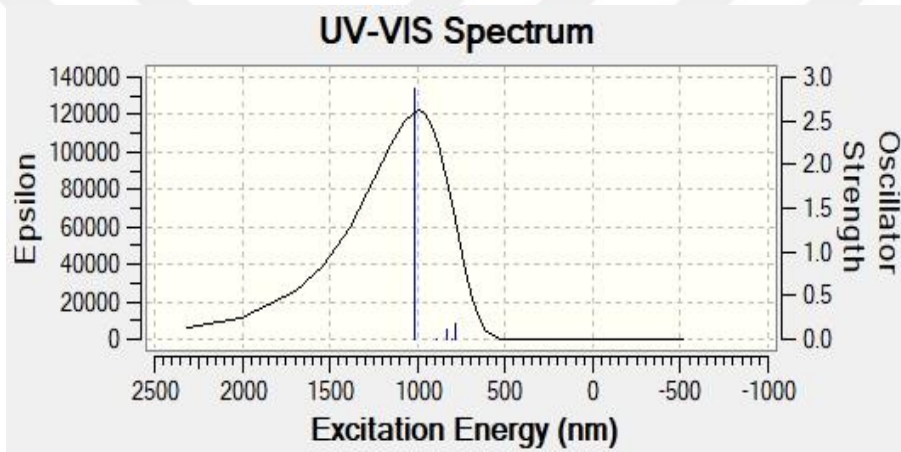
Şekil 1. B3LYP/ LANL2DZ seviyesinde, A-0006 hekzamerinin UV-VIS spektrumu.



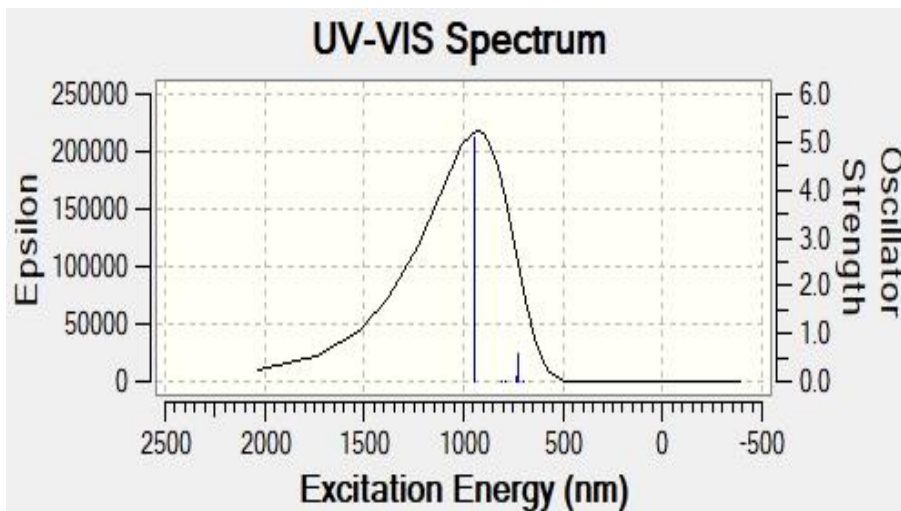
Şekil 2. B3LYP/ LANL2DZ seviyesinde, A-OSO6 hekzamerinin UV-VIS spektrumu .



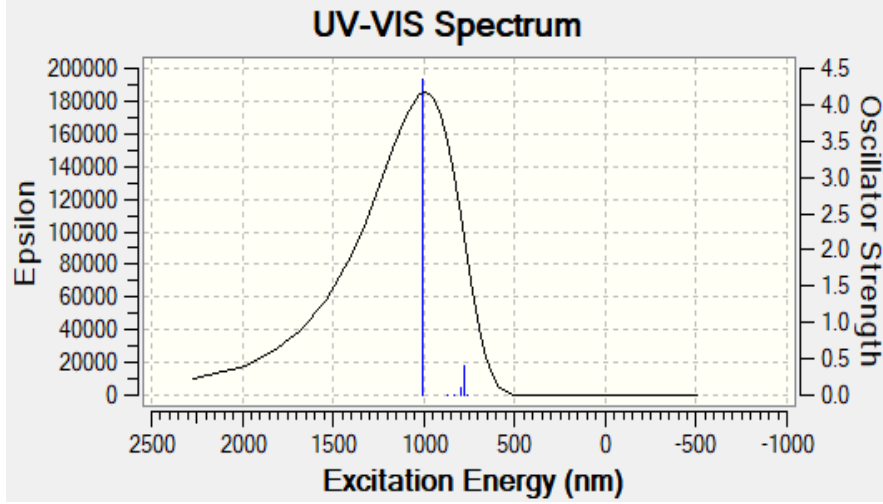
Şekil 3. B3LYP/ LANL2DZ seviyesinde, A-OSeO6 hegzamerinin UV-VIS spektrumu.



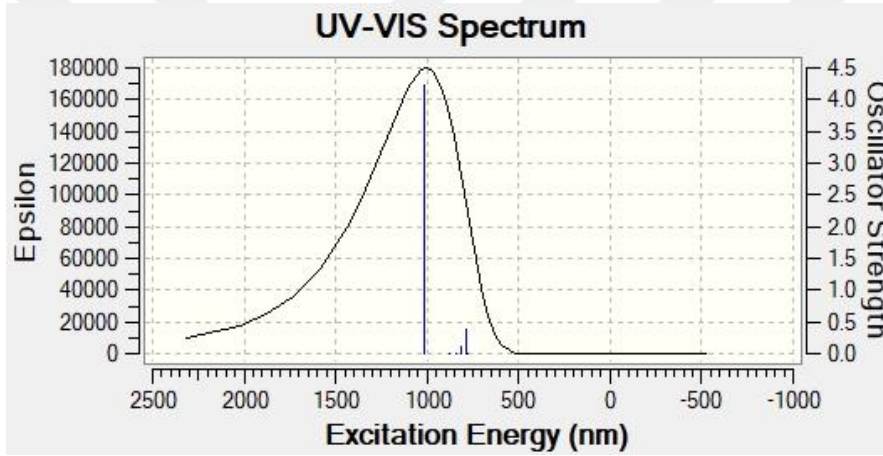
Şekil 4 . B3LYP/ LANL2DZ seviyesinde, A-OTeO6 hegzamerinin UV-VIS spektrumu.



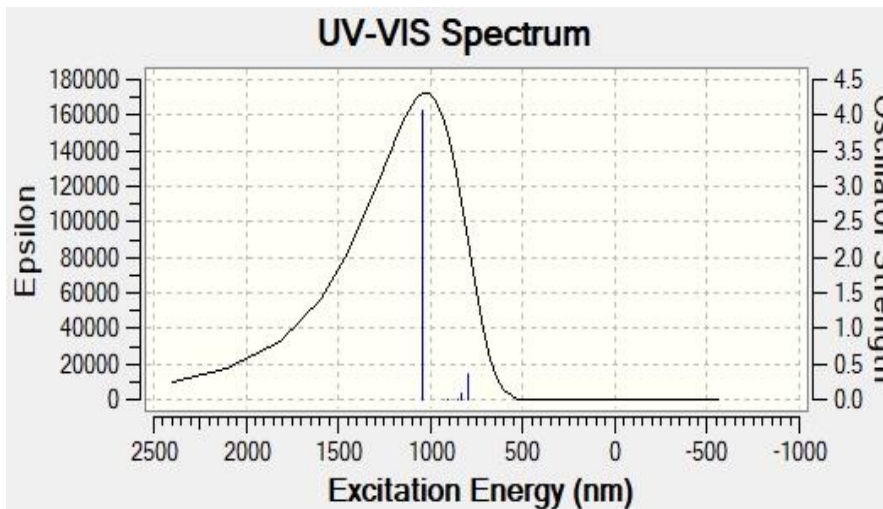
Şekil 5. B3LYP/ LANL2DZ seviyesinde, A-SOS6 hegzamerinin UV-VIS spektrumu.



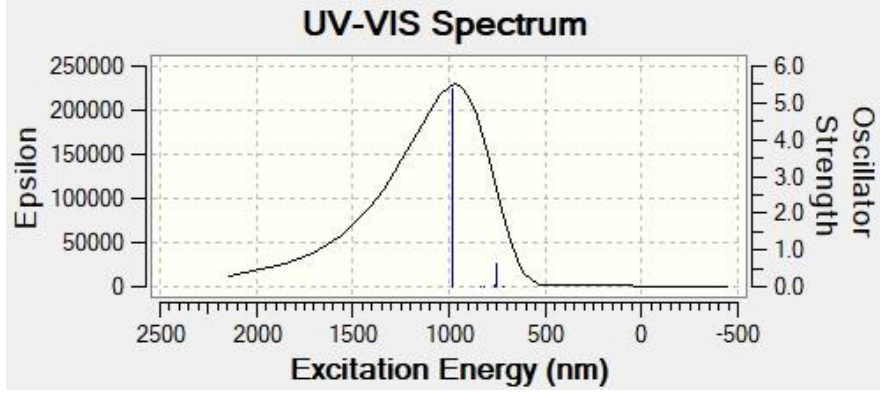
Şekil 6. B3LYP/ LANL2DZ seviyesinde, A-SSS6 hekzamerinin UV-VIS spektrumu.



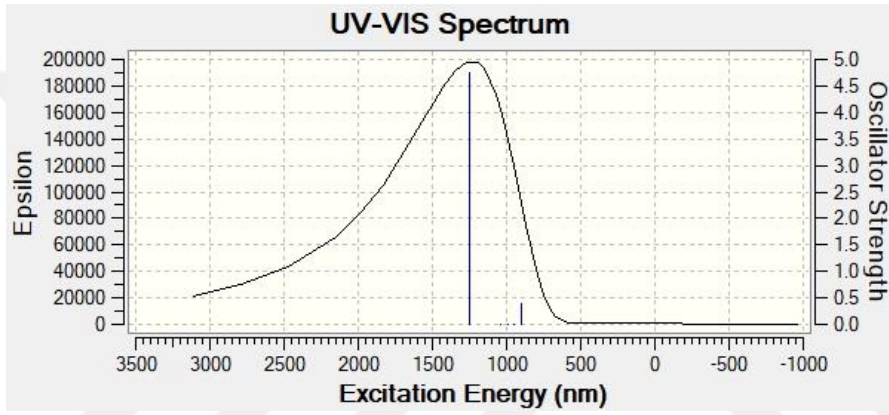
Şekil 7. B3LYP/ LANL2DZ seviyesinde, A-SSeS6 hekzamerinin UV-VIS spektrumu.



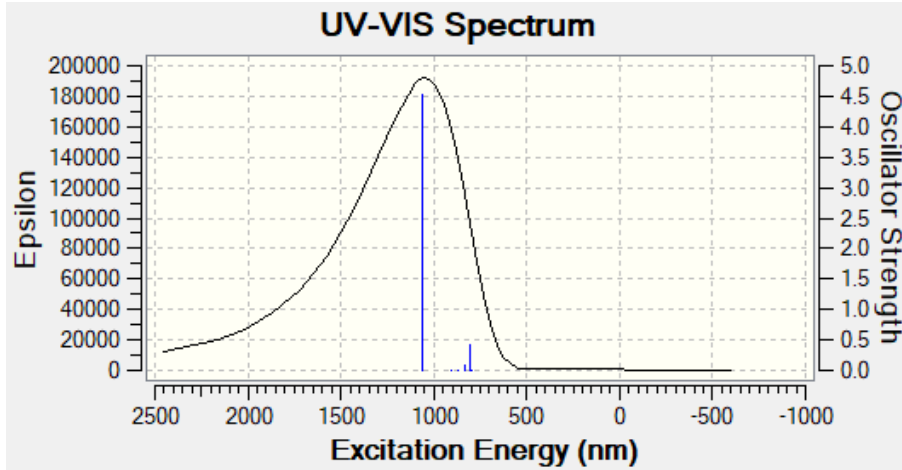
Şekil 8. B3LYP/ LANL2DZ seviyesinde, A-STeS6 hekzamerinin UV-VIS spektrumu.



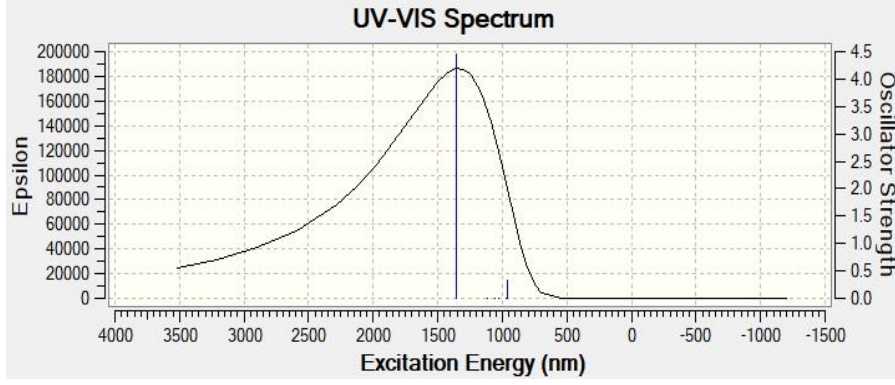
Şekil 9 . B3LYP/ LANL2DZ seviyesinde, A-SeOSe6 hegzamerinin UV-VIS spektrumu.



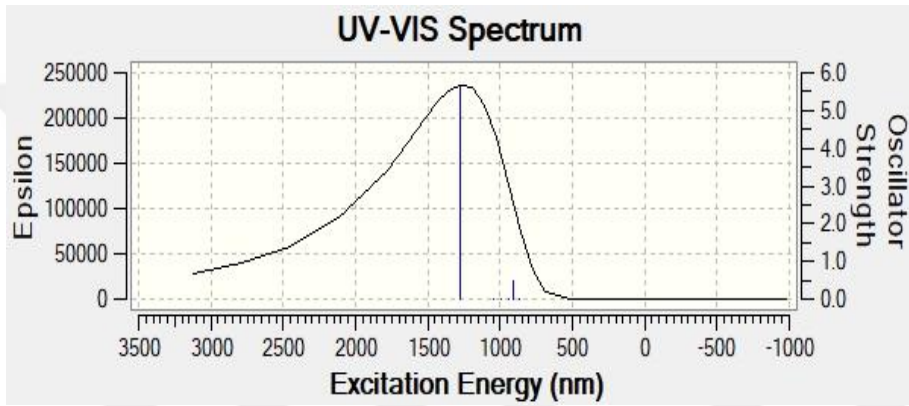
Şekil 10. B3LYP/ LANL2DZ seviyesinde, A-SeSSe6 hegzamerinin UV-VIS spektrumu.



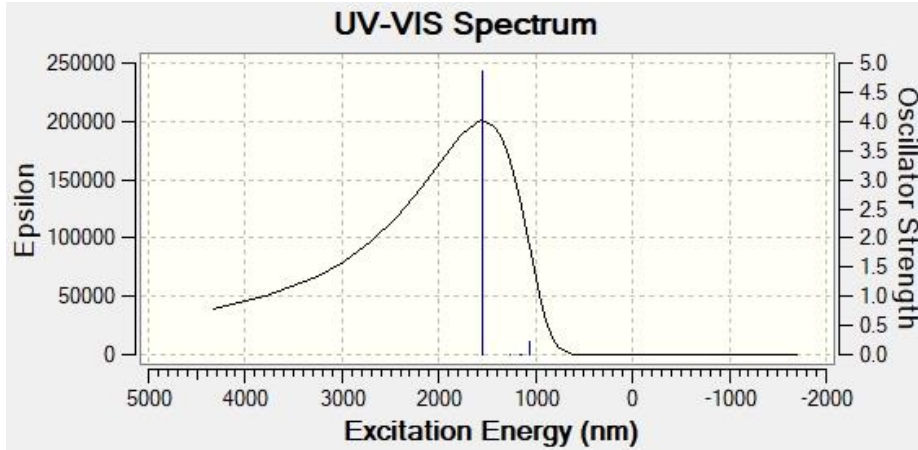
Şekil 11. B3LYP/ LANL2DZ seviyesinde, A-SeSeSe6 hegzamerinin UV-VIS spektrumu.



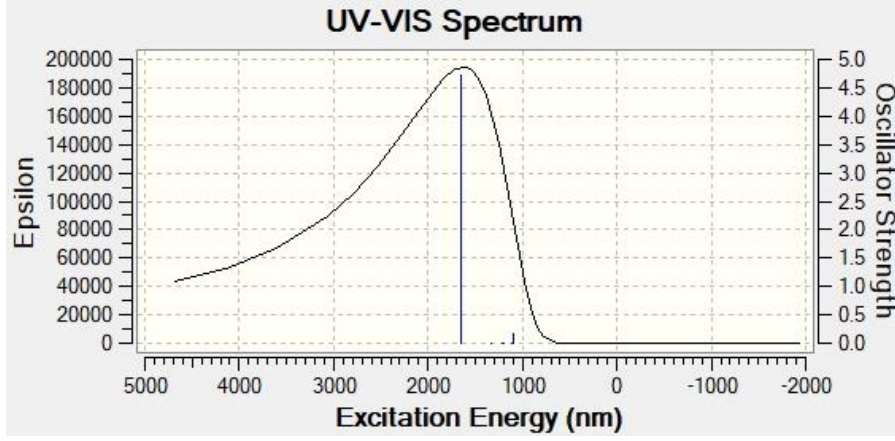
Şekil 12. B3LYP/ LANL2DZ seviyesinde, A-SeTeSe6 hekzamerinin UV-VIS spektrumu.



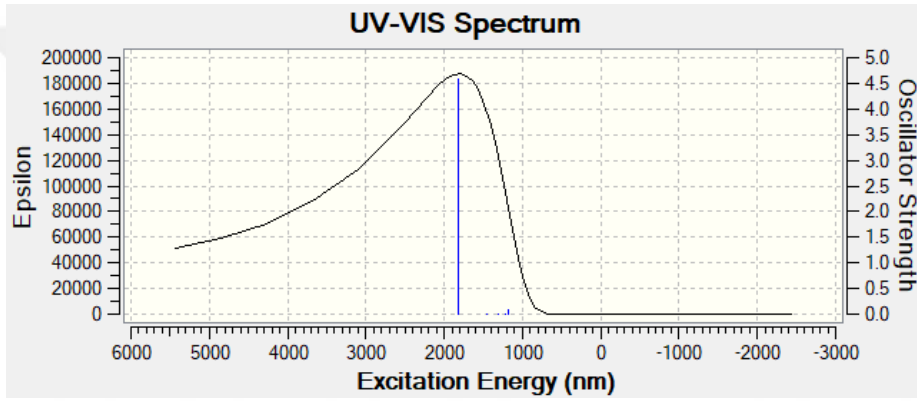
Şekil 13. B3LYP/ LANL2DZ seviyesinde, A-TeOTe6 hekzamerinin UV-VIS spektrumu.



Şekil 14. B3LYP/ LANL2DZ seviyesinde, A-TeSTe6 hekzamerinin UV-VIS spektrumu.

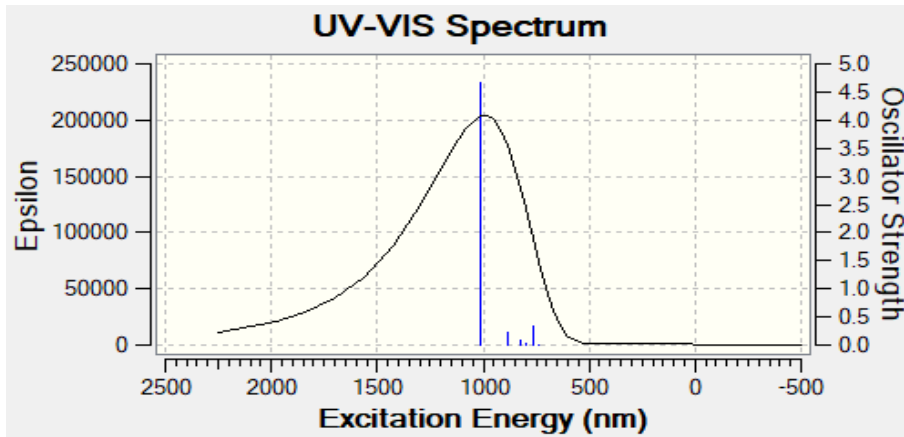


Şekil 15. B3LYP/ LANL2DZ seviyesinde, A-TeSeTe6 hekzamerinin UV-VIS spektrumu .

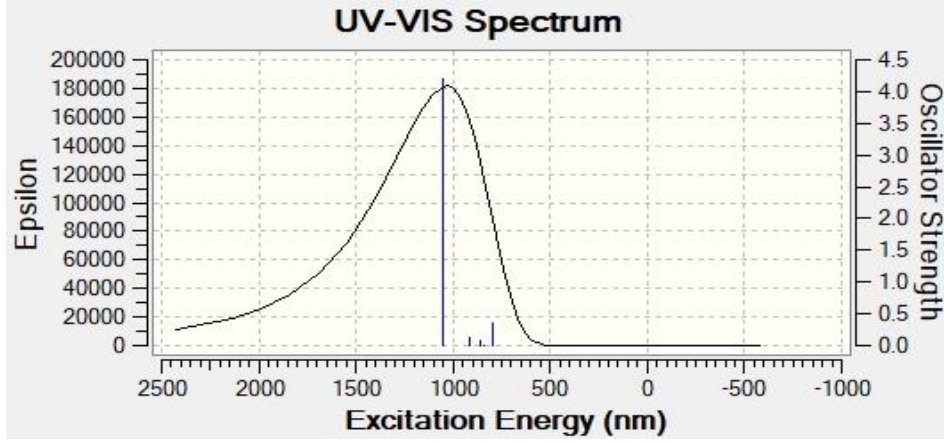


Şekil 16. B3LYP/ LANL2DZ seviyesinde, A-TeTeTe6 hekzamerinin UV-VIS spektrumu.

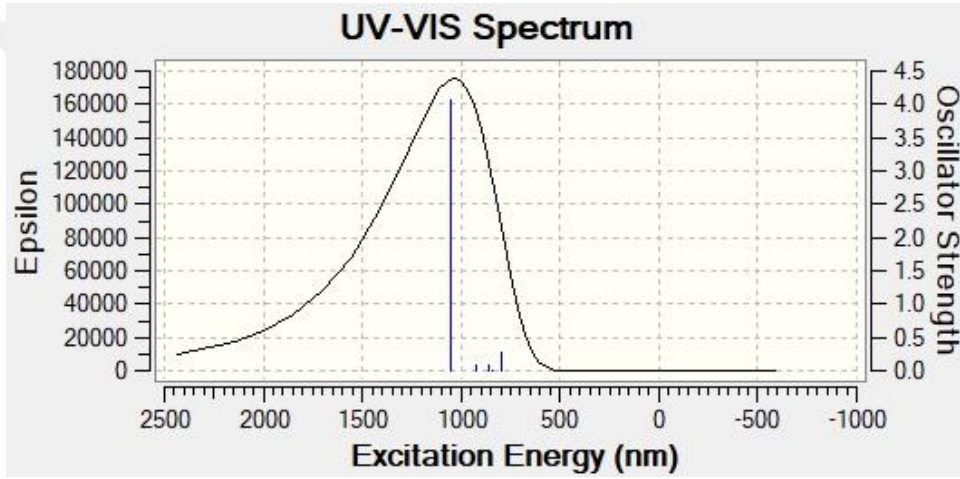
- **B SİSTEMİ**



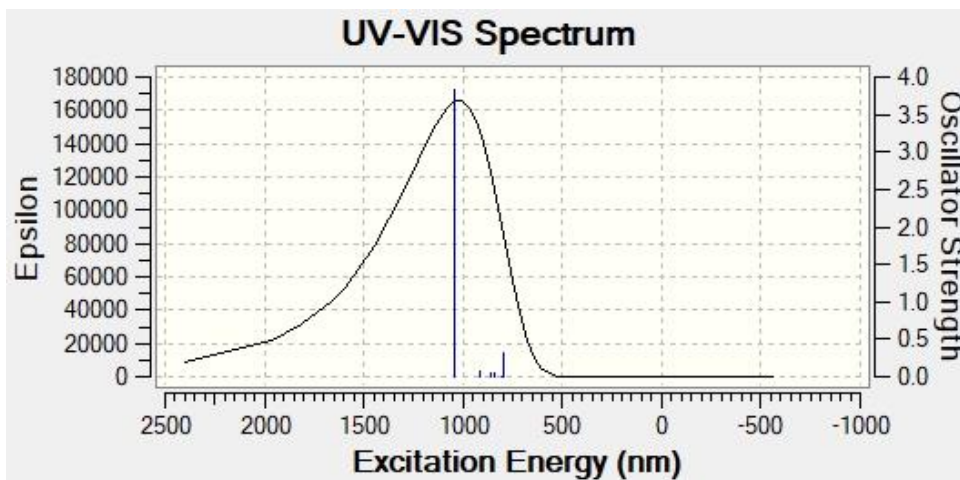
Şekil 17. B3LYP/ LANL2DZ seviyesinde, B-OOO6 hekzamerinin UV-VIS spektrumu.



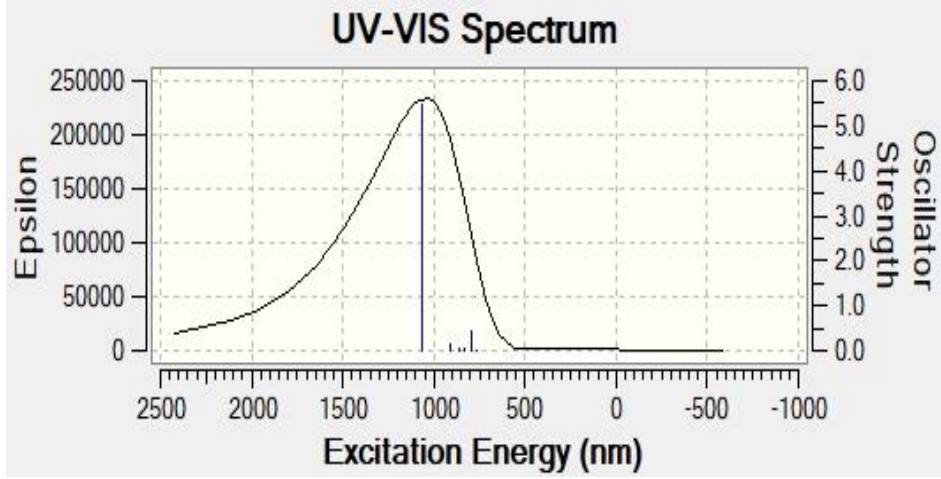
Şekil 18. B3LYP/ LANL2DZ seviyesinde, B-OSO6 hekzamerinin UV-VIS spektrumu.



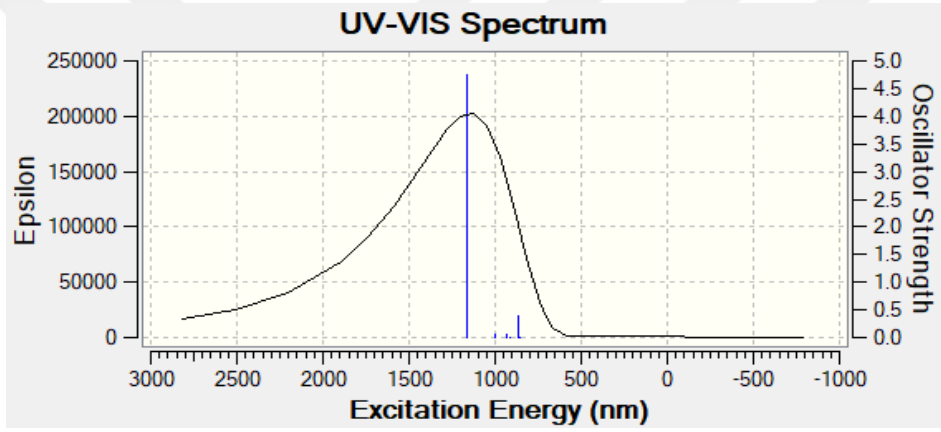
Şekil 19. B3LYP/ LANL2DZ seviyesinde, B-OSeO6 hekzamerinin UV-VIS spektrumu.



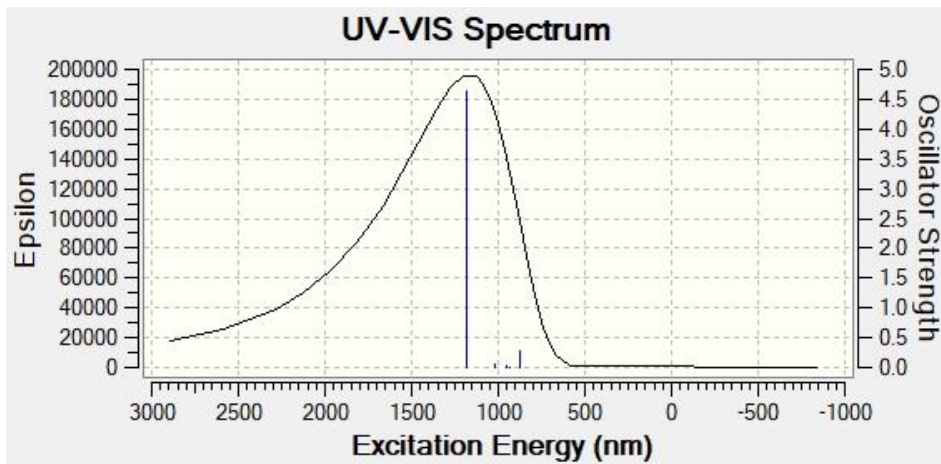
Şekil 20. B3LYP/ LANL2DZ seviyesinde, B-OTeO6 hekzamerinin UV-VIS spektrumu.



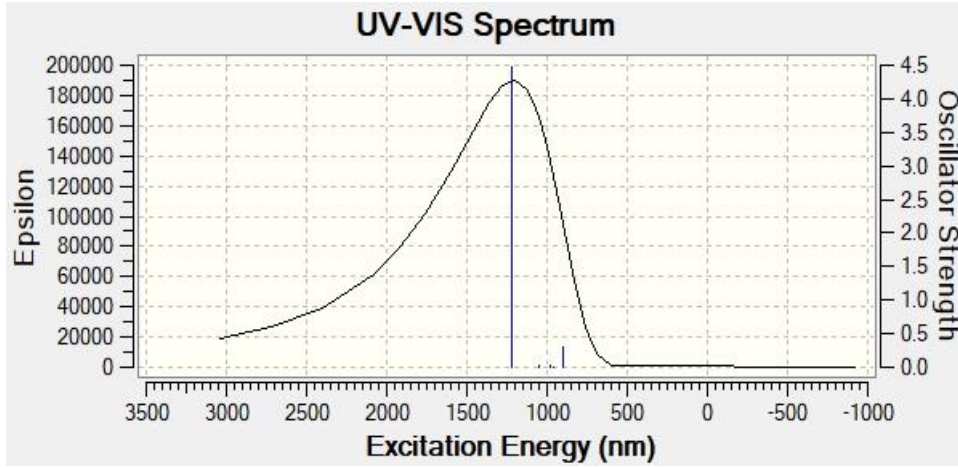
Şekil 21. B3LYP/ LANL2DZ seviyesinde, B-SOS6 hekzamerinin UV-VIS spektrumu.



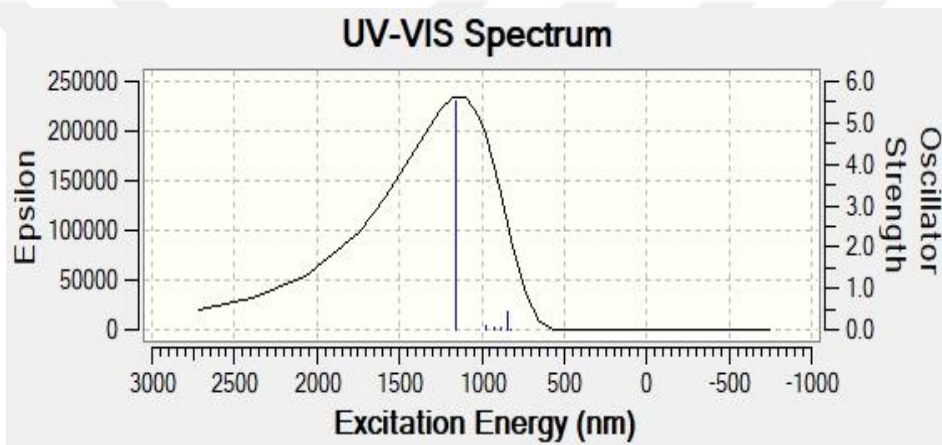
Şekil 22. B3LYP/ LANL2DZ seviyesinde, B-SSS6 hekzamerinin UV-VIS spektrumu.



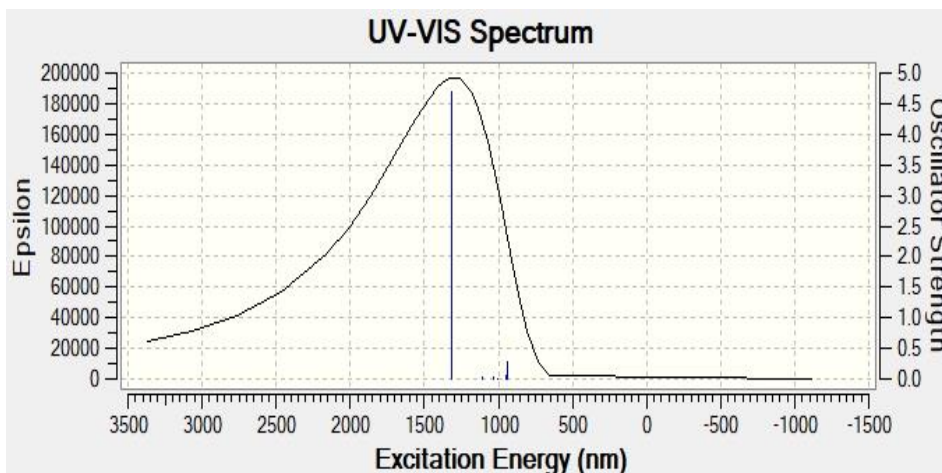
Şekil 23. B3LYP/ LANL2DZ seviyesinde, B-SSeS6 hekzamerinin UV-VIS spektrumu.



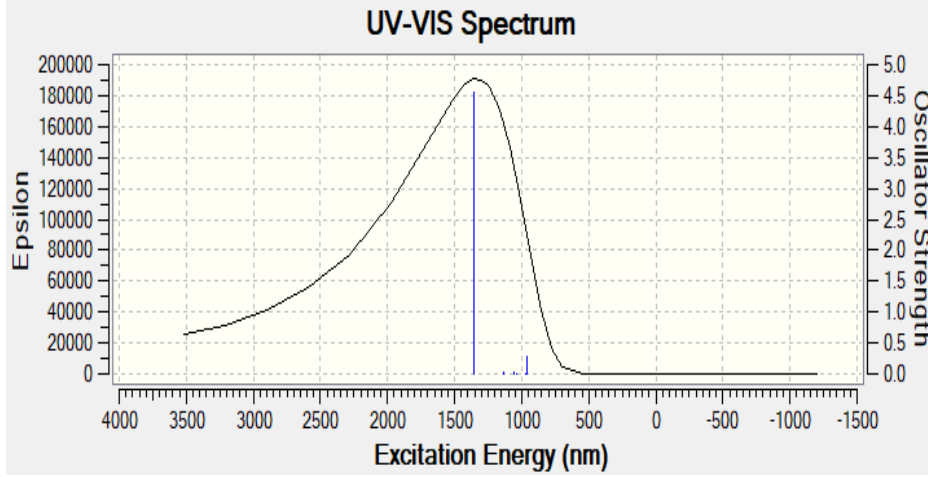
Şekil 24. B3LYP/ LANL2DZ seviyesinde, B-TeS₆ hegzamerinin UV-VIS spektrumu.



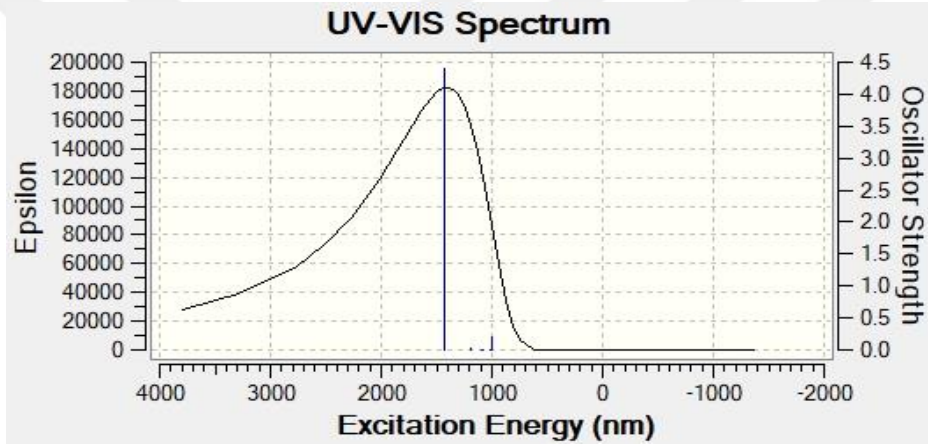
Şekil 25. B3LYP/ LANL2DZ seviyesinde, B-SeOS₆ hegzamerinin UV-VIS spektrumu.



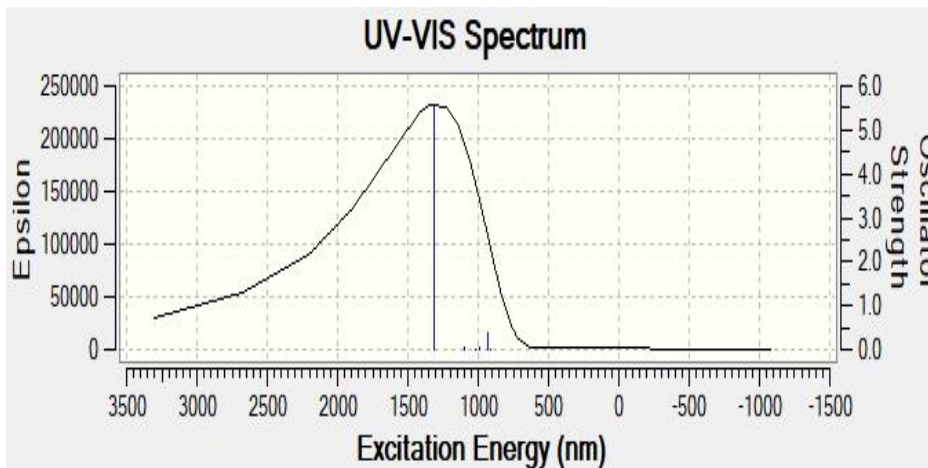
Şekil 26. B3LYP/ LANL2DZ seviyesinde, B-SeSSe₆ hegzamerinin UV-VIS spektrumu.



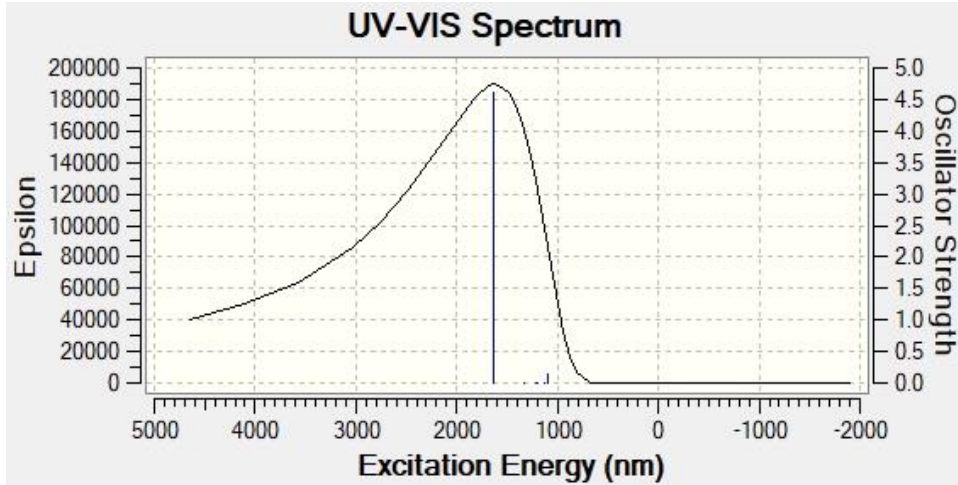
Şekil 27. B3LYP/ LANL2DZ seviyesinde, B-SeSeSe6 hegzamerinin UV-VIS spektrumu.



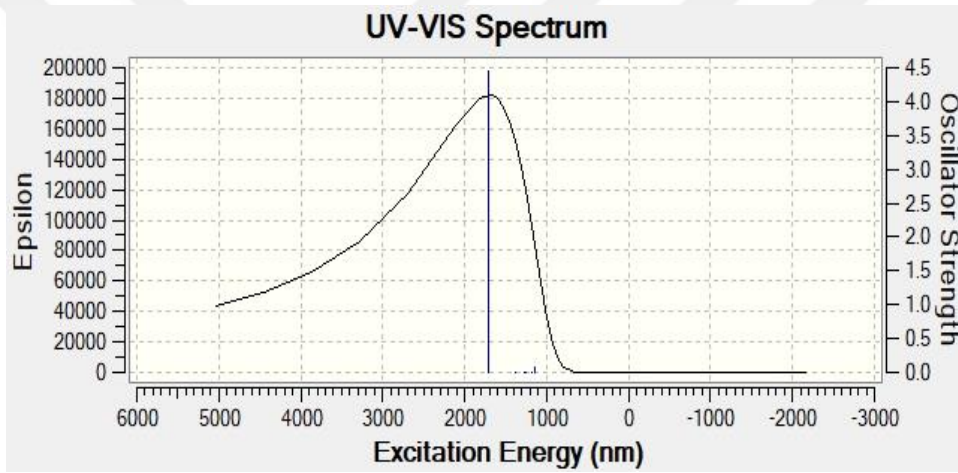
Şekil 28. B3LYP/ LANL2DZ seviyesinde, B-SeTeSe6 hegzamerinin UV-VIS spektrumu.



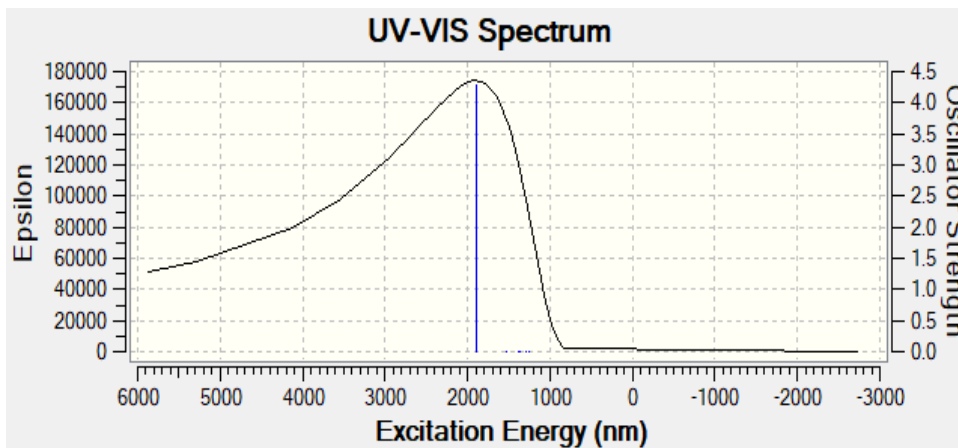
Şekil 29. B3LYP/ LANL2DZ seviyesinde, B-TeOTe6 hegzamerinin UV-VIS spektrumu.



Şekil 30. B3LYP/ LANL2DZ seviyesinde, B-TeSTe6 hegzamerinin UV-VIS spektrumu.



Şekil 31. B3LYP/ LANL2DZ seviyesinde, B-TeSeTe6 hegzamerinin UV-VIS spektrumu.

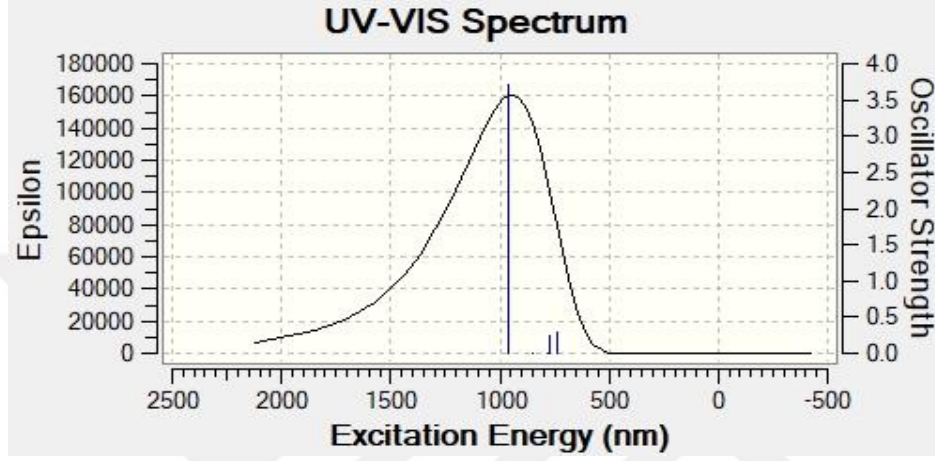


Şekil 32. B3LYP/ LANL2DZ seviyesinde, B-TeTeTe6 hegzamerinin UV-VIS spektrumu.

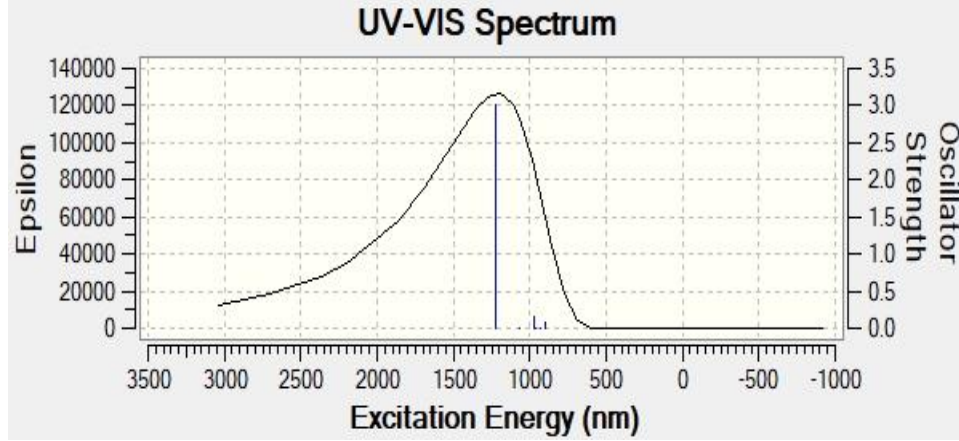
EK 4 Asetonitril Çözücüsü Varlığında PCM Modeli Uygulanarak Hekzamer Birimleri İçin Ultraviyole (UV-Vis) Spektrumları ve Absorpsiyon Dalga Boyları

A ve B Sistemleri İçin Şekillerde Gösterilmiştir

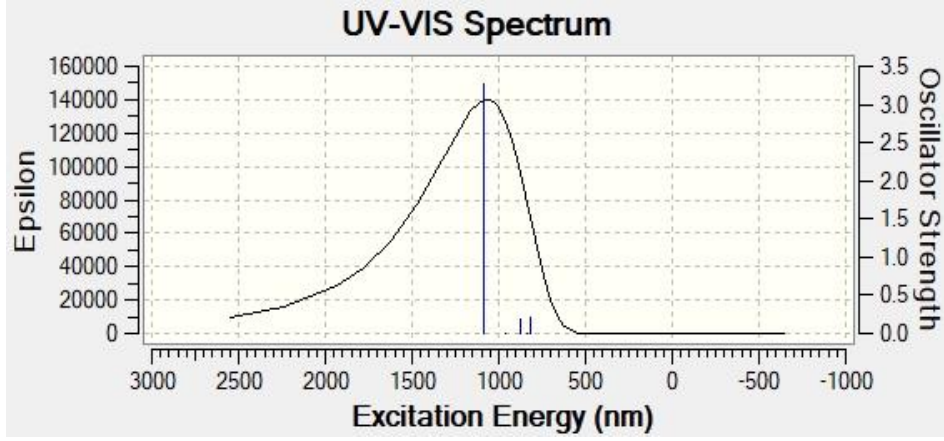
- A SİSTEMİ



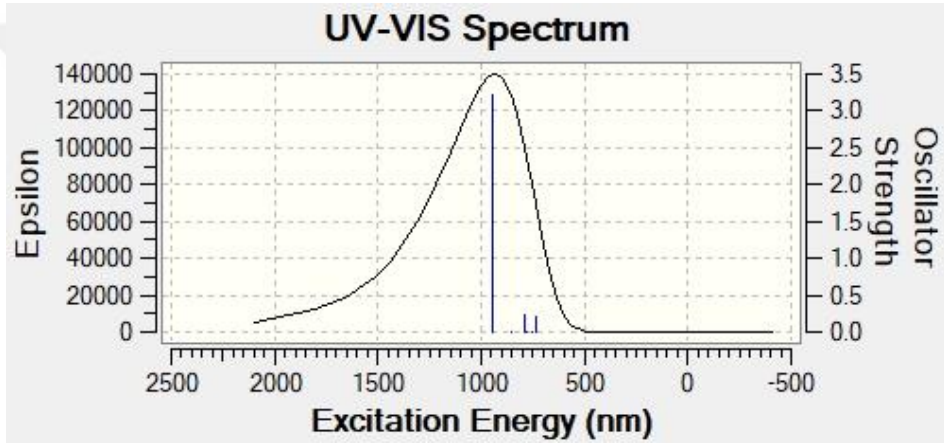
Şekil 1. B3LYP/LANL2DZ seviyesinde çözücü ile (PCM), A-0006 hekzamerinin UV-VIS spektrumu.



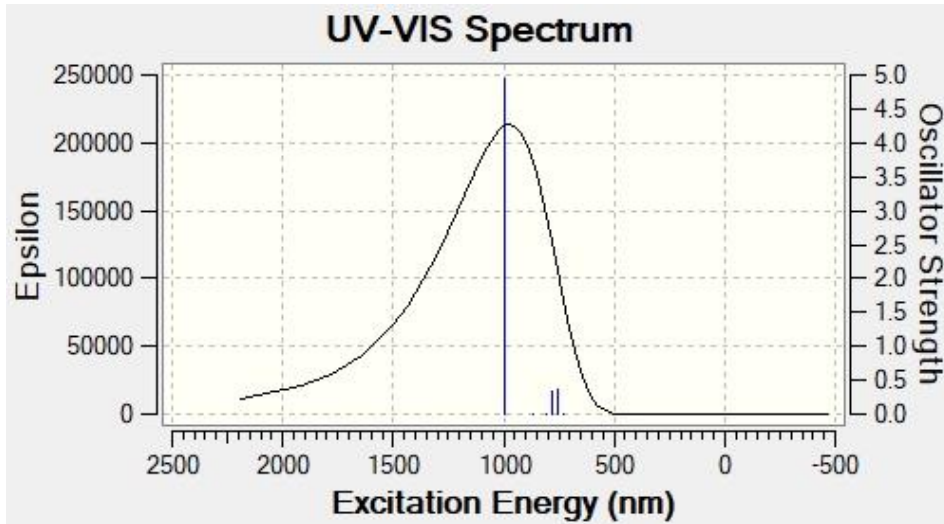
Şekil 2. B3LYP/ LANL2DZ seviyesinde çözücü ile (PCM), A-OSO6 hekzamerinin UV-VIS spektrumu.



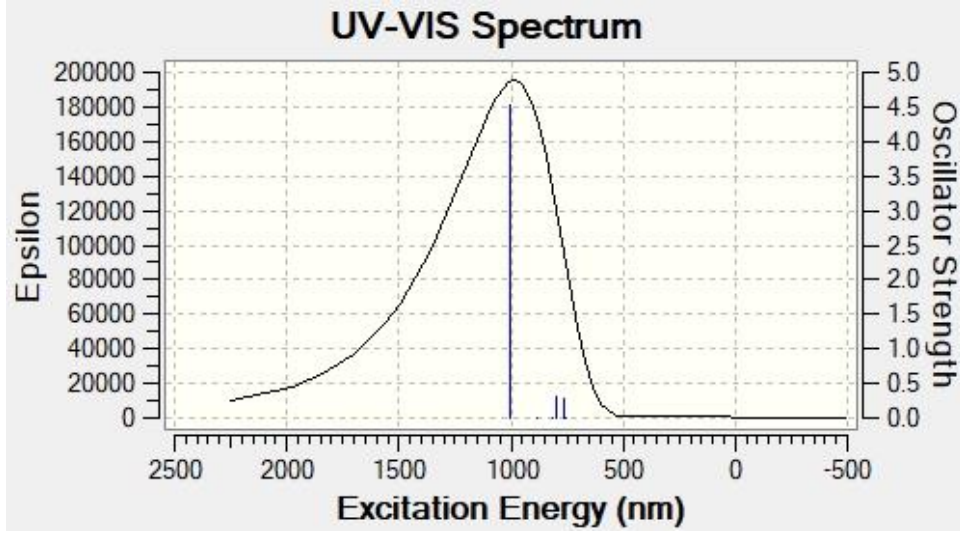
Şekil 3. B3LYP/LANL2DZ seviyesinde çözücü ile (PCM), A-OSeO6 hegzamerinin UV-VIS spektrumu.



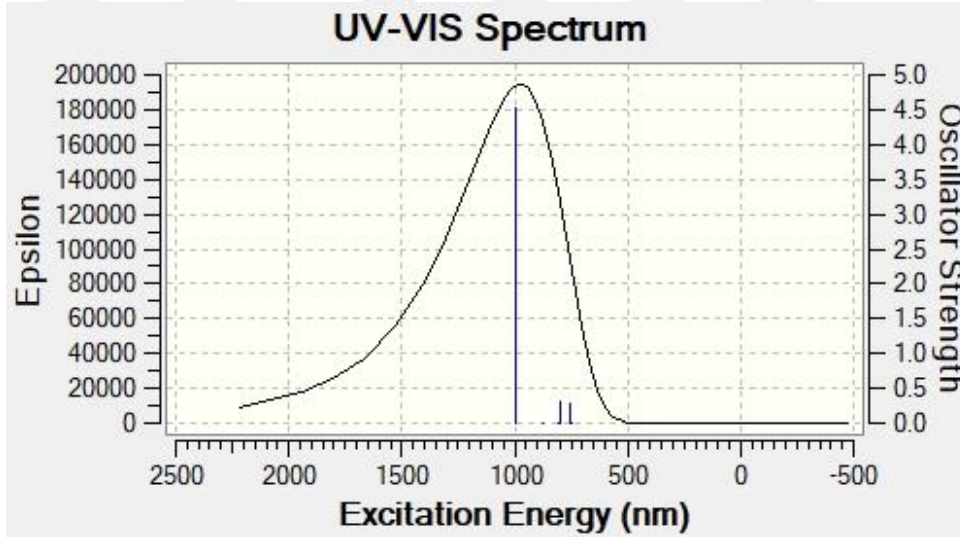
Şekil 4. B3LYP/LANL2DZ seviyesinde çözücü ile (PCM), A-OTeO6 hegzamerinin UV-VIS spektrumu.



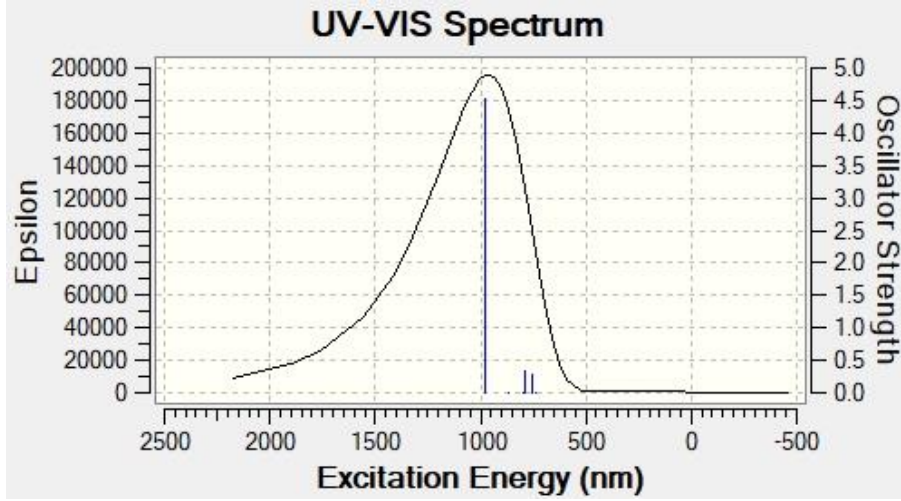
Şekil 5. B3LYP/LANL2DZ seviyesinde çözücü ile (PCM), A-SOS6 hegzamerinin UV-VIS spektrumu.



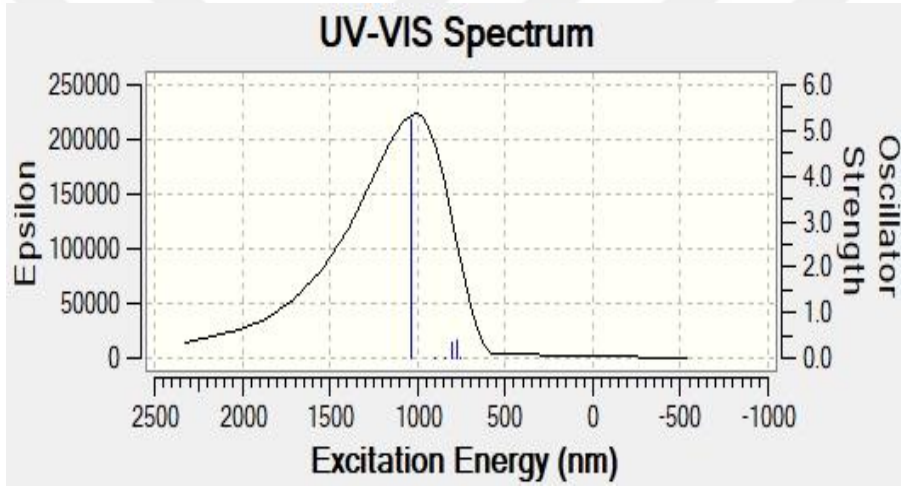
Şekil 6. B3LYP/LANL2DZ seviyesinde çözücü ile (PCM), A-SSS6 hekzamerinin UV-VIS spektrumu.



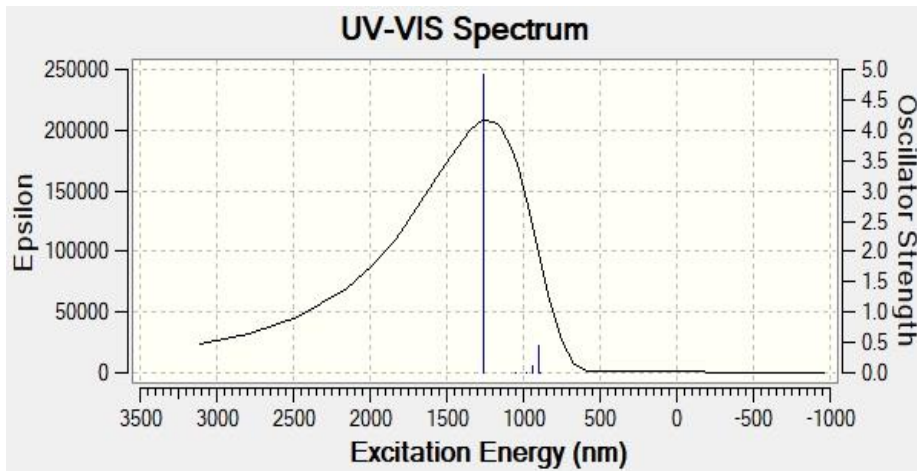
Şekil 7. B3LYP/LANL2DZ seviyesinde çözücü ile (PCM), A-SSeS6 hekzamerinin UV-VIS spektrumu.



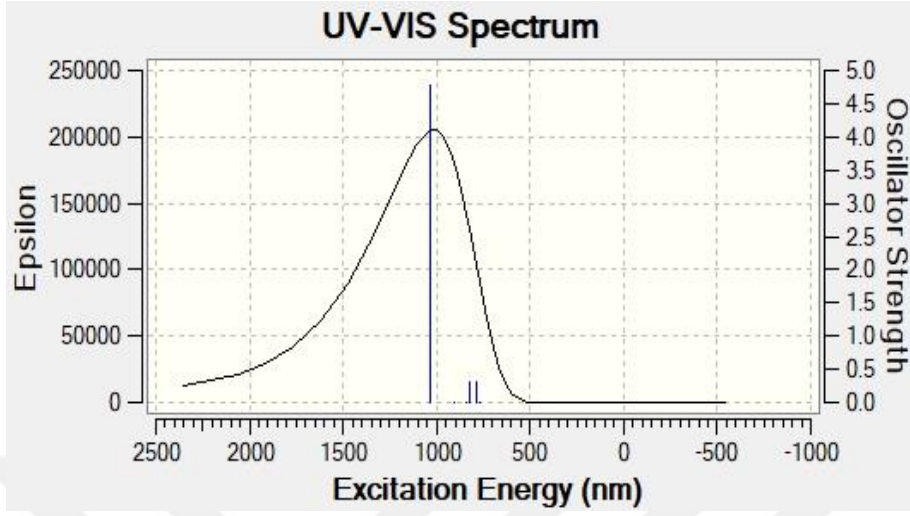
Şekil 8. B3LYP/LANL2DZ seviyesinde çözücü ile (PCM), A-TeS6 hegzamerinin UV-VIS spektrumu.



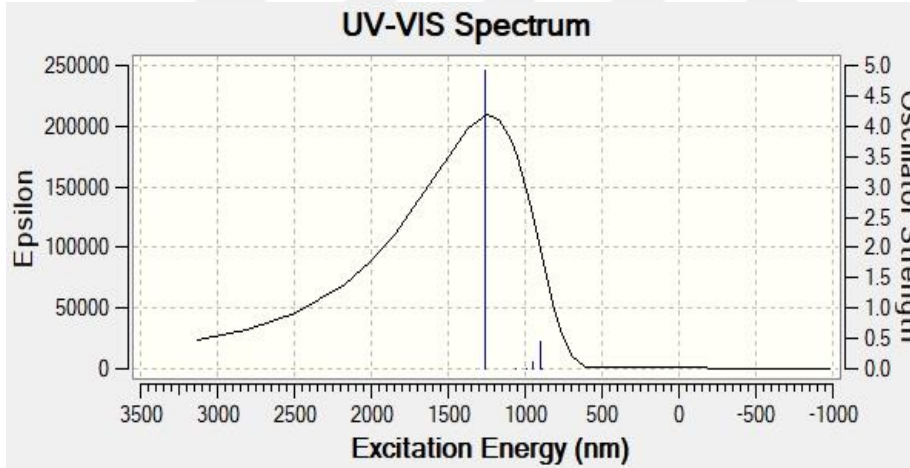
Şekil 9. B3LYP/LANL2DZ seviyesinde çözücü ile (PCM), A-SeOSe6 hegzamerinin UV-VIS spektrumu.



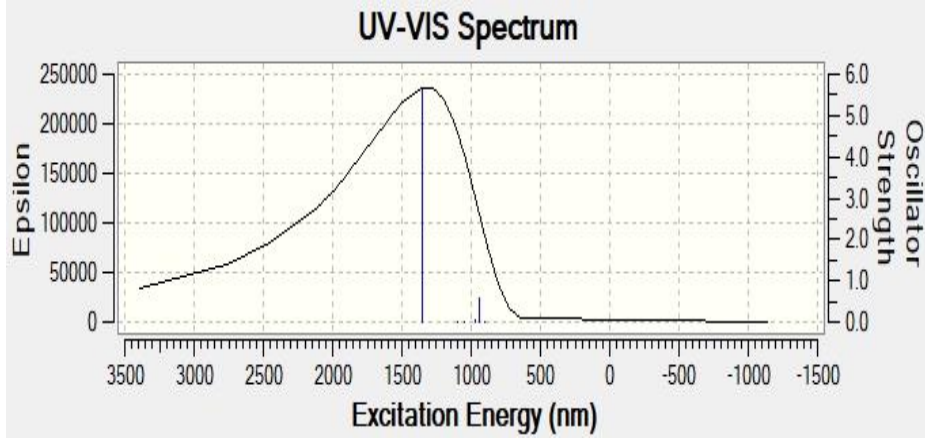
Şekil 10. B3LYP/LANL2DZ seviyesinde çözücü ile (PCM), A-SeSSe6 hegzamerinin UV-VIS spektrumu.



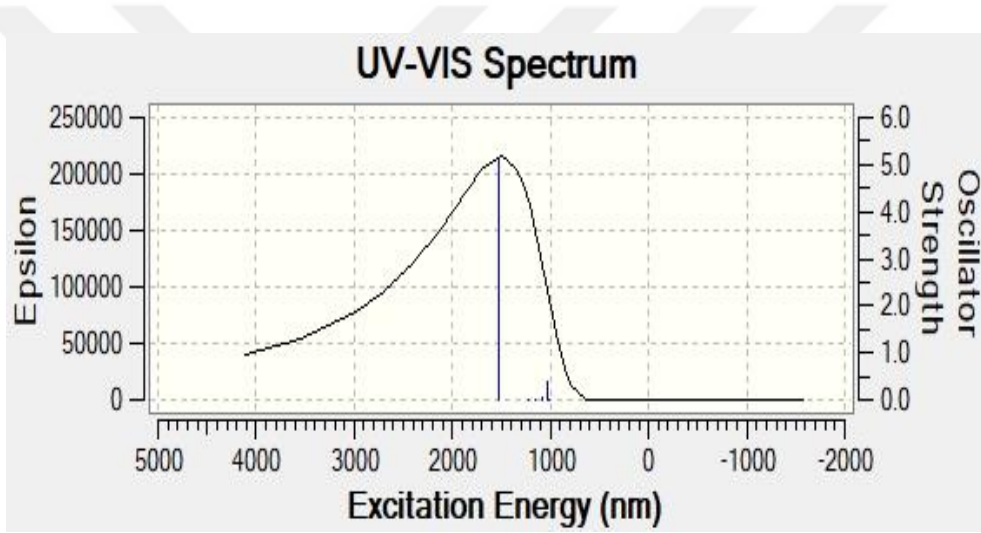
Şekil 11. B3LYP/LANL2DZ seviyesinde çözücü ile (PCM), A-SeSeSe6 hegzamerinin UV-VIS spektrumu.



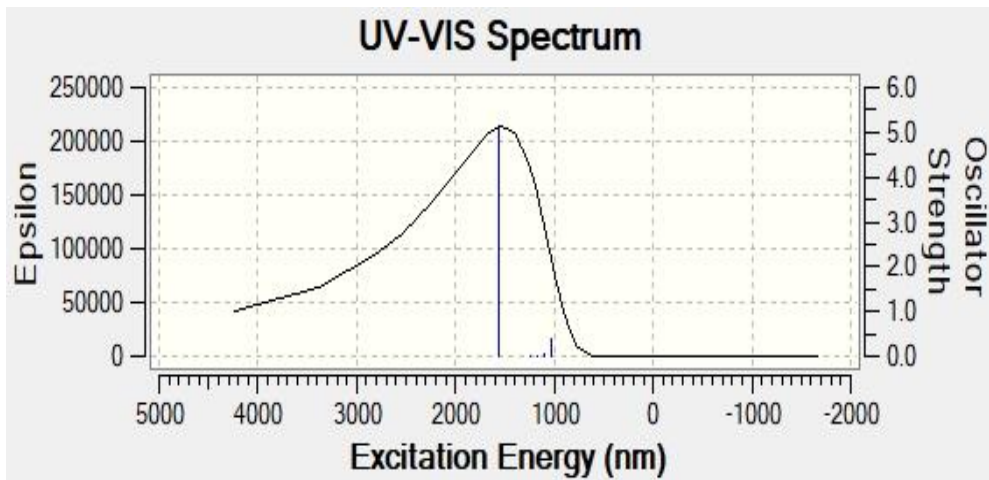
Şekil 12. B3LYP/LANL2DZ seviyesinde çözücü ile (PCM), A-SeTeSe6 hegzamerinin UV-VIS spektrumu.



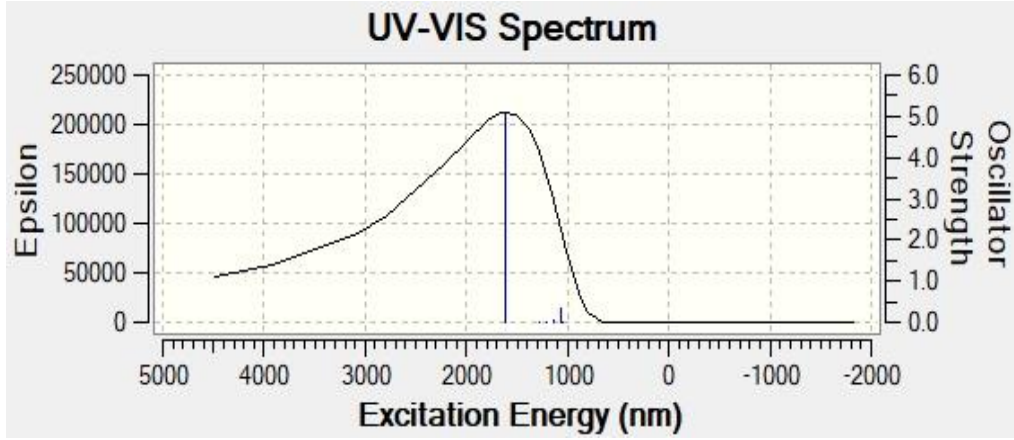
Şekil 13. B3LYP/LANL2DZ seviyesinde çözücü ile (PCM), A-TeOTe6 heksamerinin UV-VIS spektrumu.



Şekil 14. B3LYP/LANL2DZ seviyesinde çözücü ile (PCM), A-TeSTe6 heksamerinin UV-VIS spektrumu.

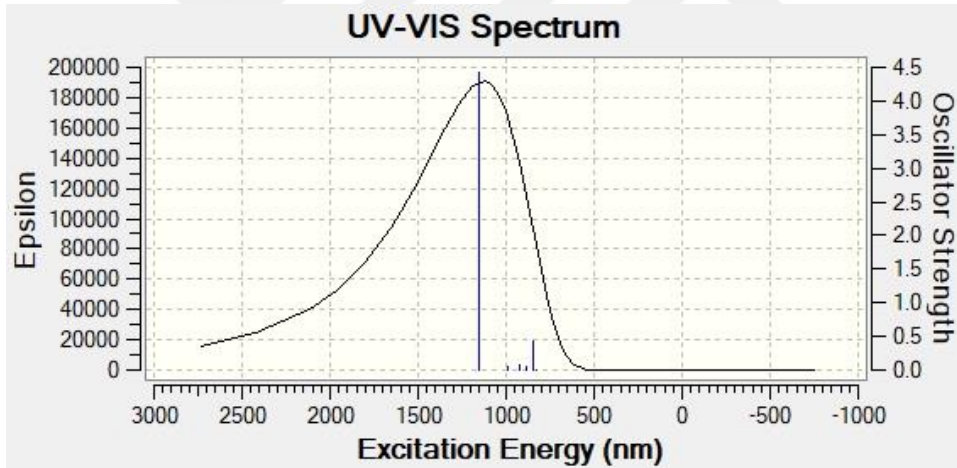


Şekil 15. B3LYP/LANL2DZ seviyesinde çözücü ile (PCM), A-TeSeTe6 hekzamerinin UV-VIS spektrumu.

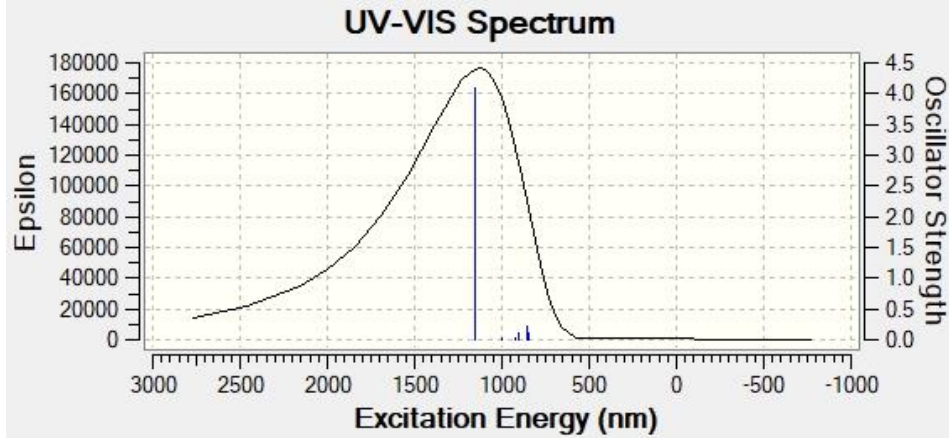


Şekil 16. B3LYP/LANL2DZ seviyesinde çözücü ile (PCM), A-TeTeTe6 hekzamerinin UV-VIS spektrumu.

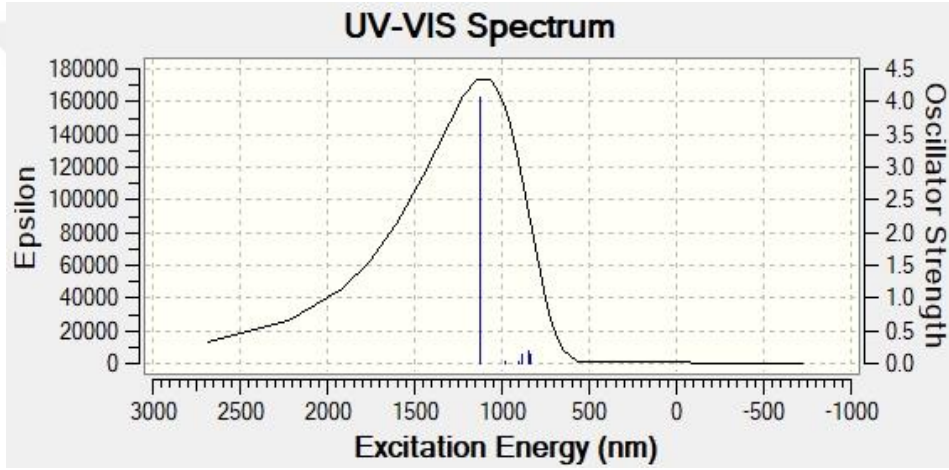
- B SİSTEMİ



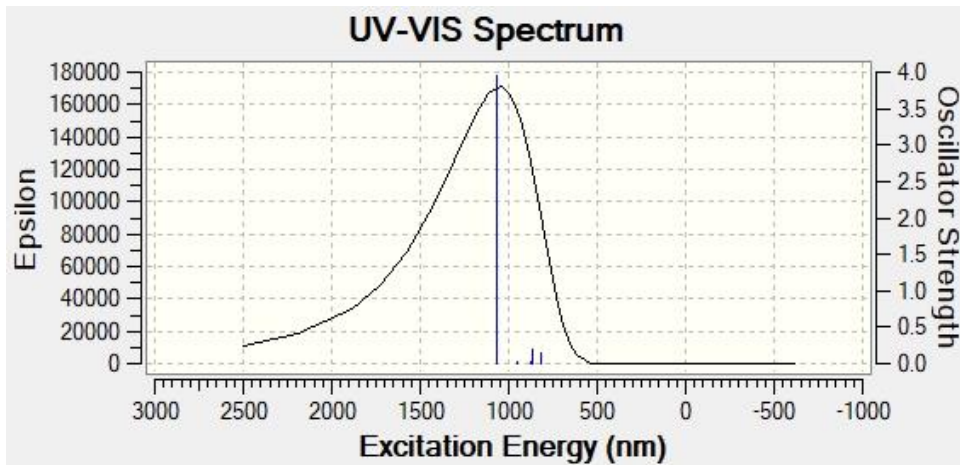
Şekil 17. B3LYP/LANL2DZ seviyesinde çözücü ile (PCM), B-OOO6 hekzamerinin UV-VIS spektrumu.



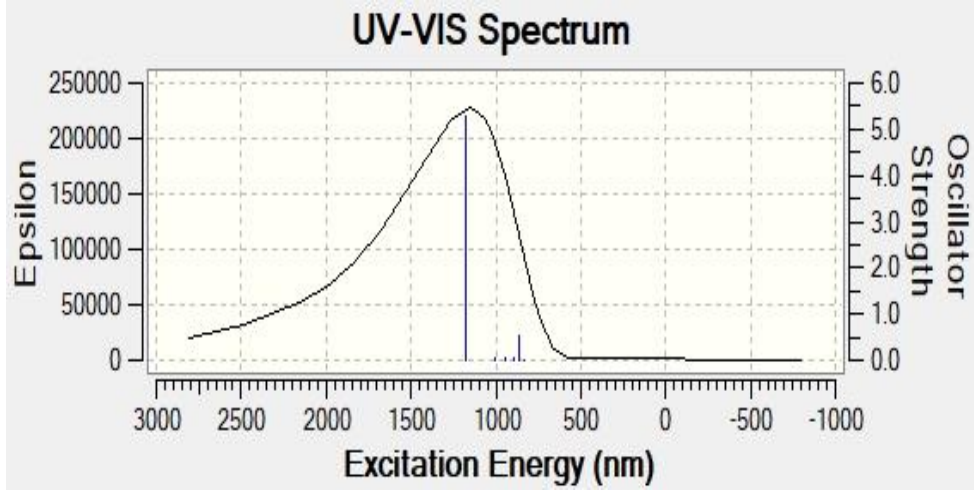
Şekil 18. B3LYP/LANL2DZ seviyesinde çözücü ile (PCM), B-OSO6 hekzamerinin UV-VIS spektrumu.



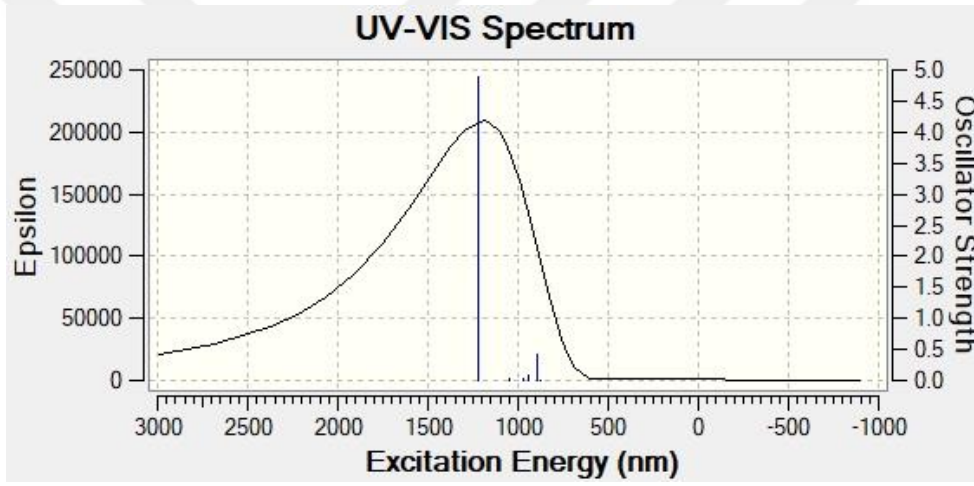
Şekil 19. B3LYP/LANL2DZ seviyesinde çözücü ile (PCM), B-OSeO6 hekzamerinin UV-VIS spektrumu.



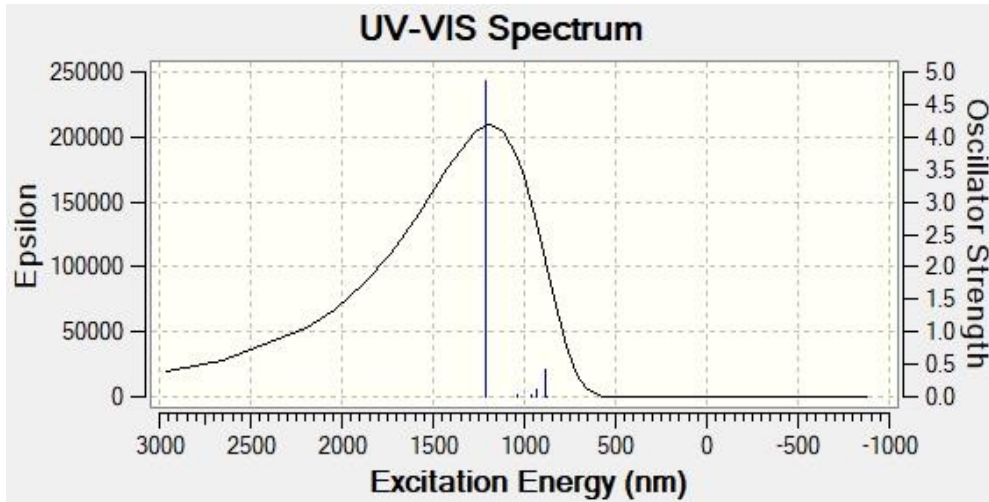
Şekil 20. B3LYP/LANL2DZ seviyesinde çözücü ile (PCM), B-OTeO6 hekzamerinin UV-VIS spektrumu.



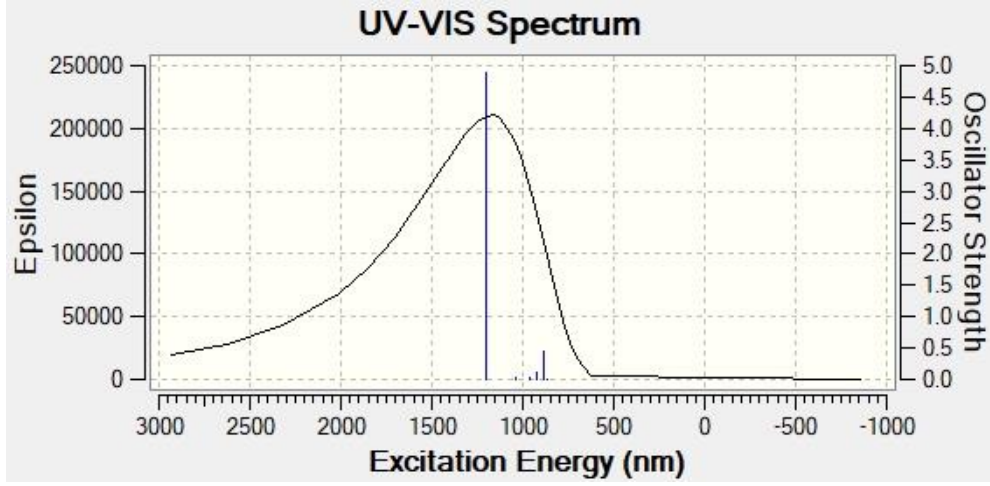
Şekil 21. B3LYP/LANL2DZ seviyesinde çözücü ile (PCM), B-SOS6 hegzamerinin UV-VIS spektrumu.



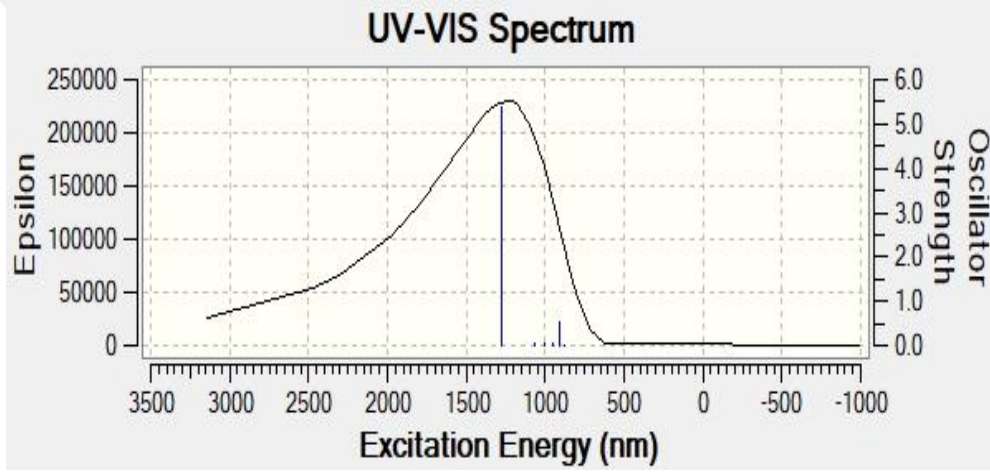
Şekil 22. B3LYP/LANL2DZ seviyesinde çözücü ile (PCM), B-SSS6 hegzamerinin UV-VIS spektrumu.



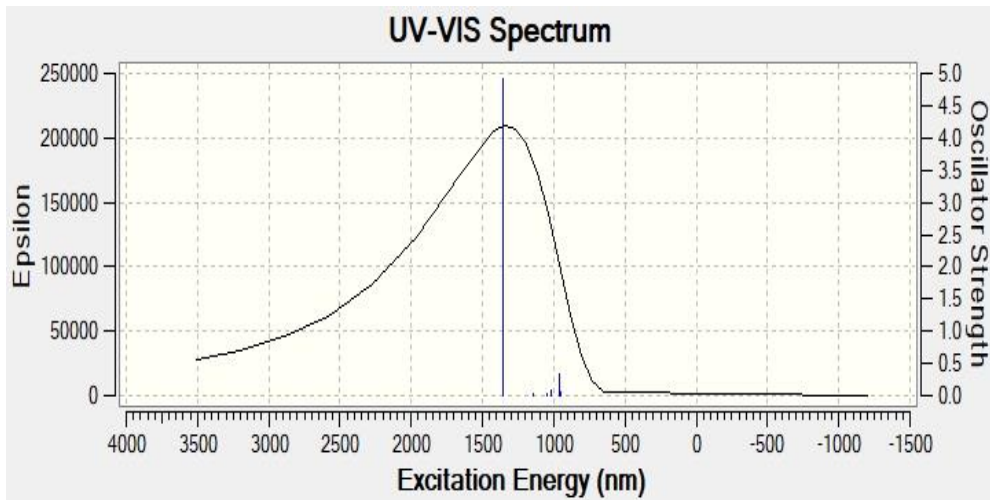
Şekil 23. B3LYP/LANL2DZ seviyesinde çözücü ile (PCM), B-SSeS6 hegzamerinin UV-VIS spektrumu.



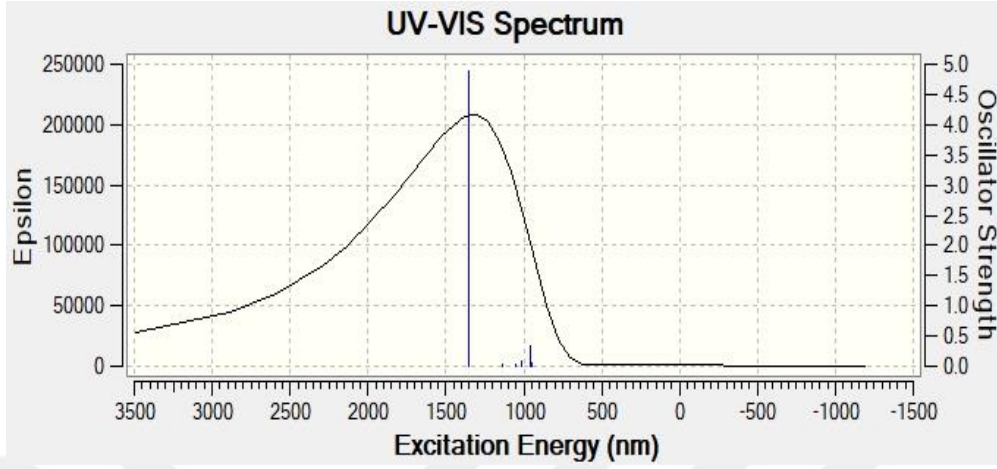
Şekil 24. B3LYP/LANL2DZ seviyesinde çözücü ile (PCM), B-STeS6 hekzamerinin UV-VIS spektrumu.



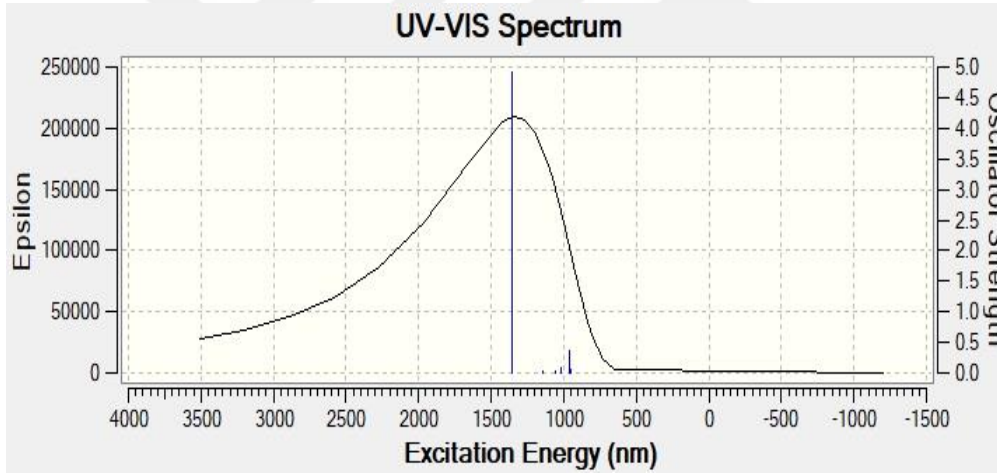
Şekil 25. B3LYP/LANL2DZ seviyesinde çözücü ile (PCM), B-SeOSe6 hekzamerinin UV-VIS spektrumu.



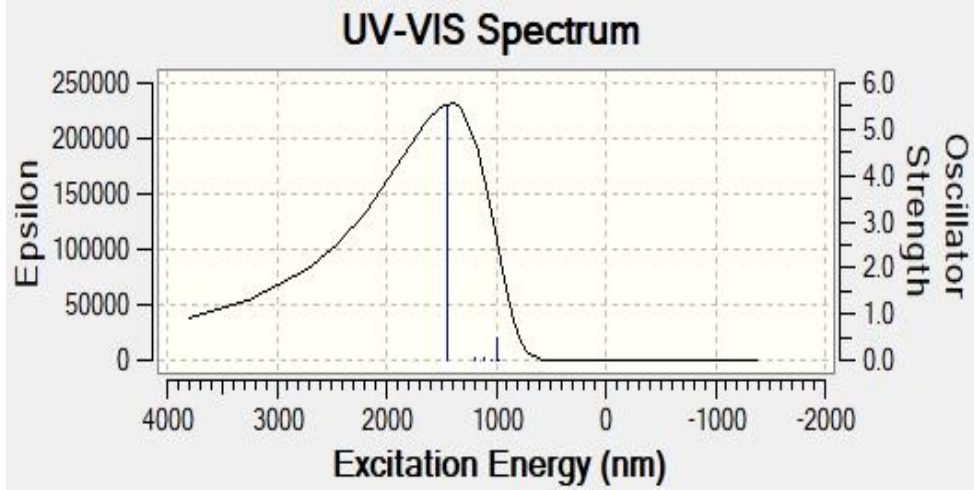
Şekil 26. B3LYP/LANL2DZ seviyesinde çözücü ile (PCM), B-SeSSe6 hegzamerinin UV-VIS spektrumu.



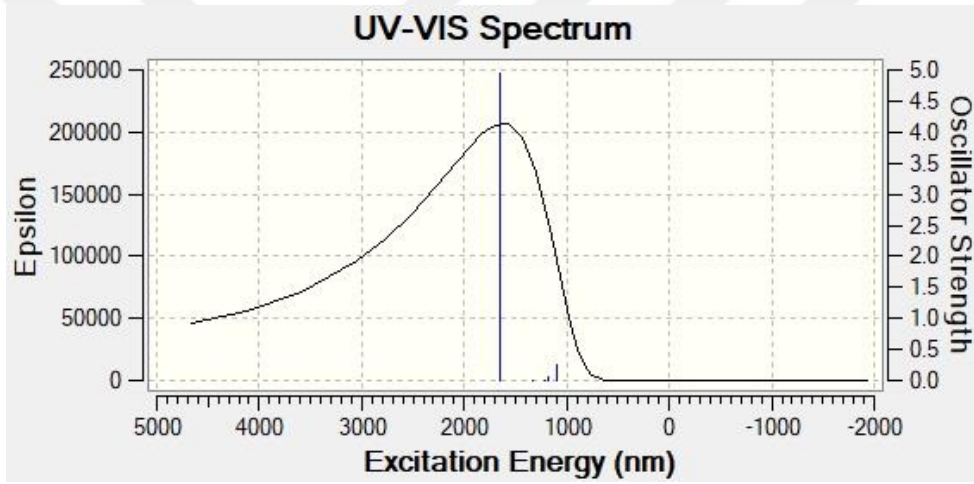
Şekil 27. B3LYP/LANL2DZ seviyesinde çözücü ile (PCM), B-SeSeSe6 hegzamerinin UV-VIS spektrumu.



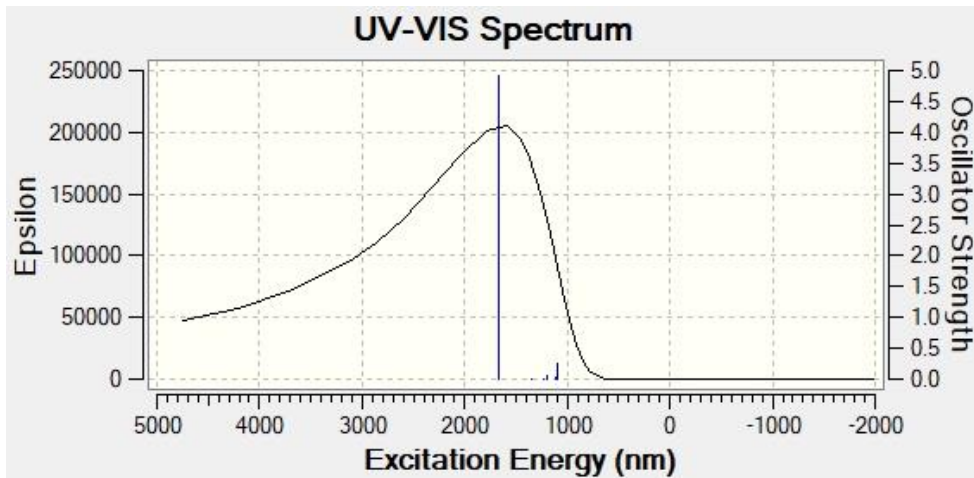
Şekil 28. B3LYP/LANL2DZ seviyesinde çözücü ile (PCM), B-SeTeSe6 hegzamerinin UV-VIS spektrumu.



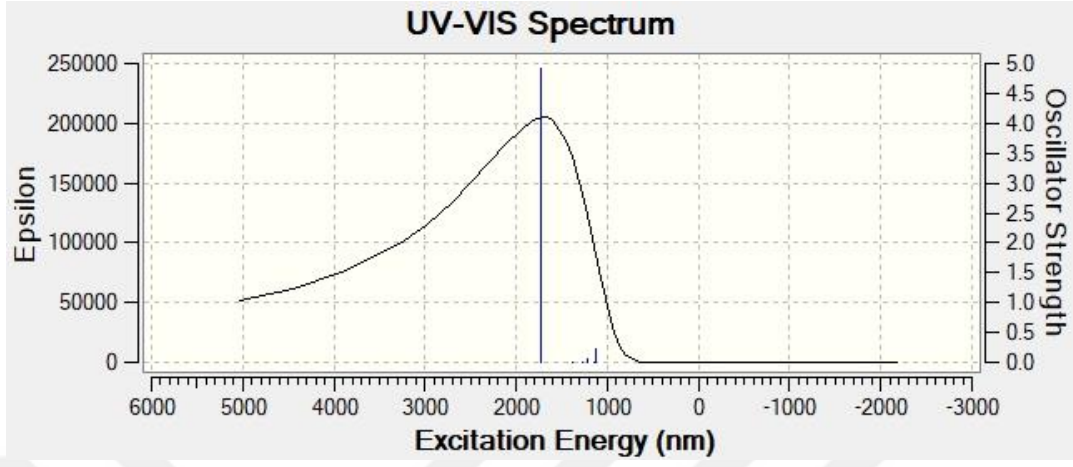
Şekil 29. B3LYP/LANL2DZ seviyesinde çözücü ile (PCM), B-TeOTe heksamerinin UV-VIS spektrumu.



Şekil 30. B3LYP/LANL2DZ seviyesinde çözücü ile (PCM), B-TeSTe6 heksamerinin UV-VIS spektrumu.



Şekil 31. B3LYP/LANL2DZ seviyesinde çözücü ile (PCM), B-TeSeTe6 hegzamerinin UV-VIS spektrumu.

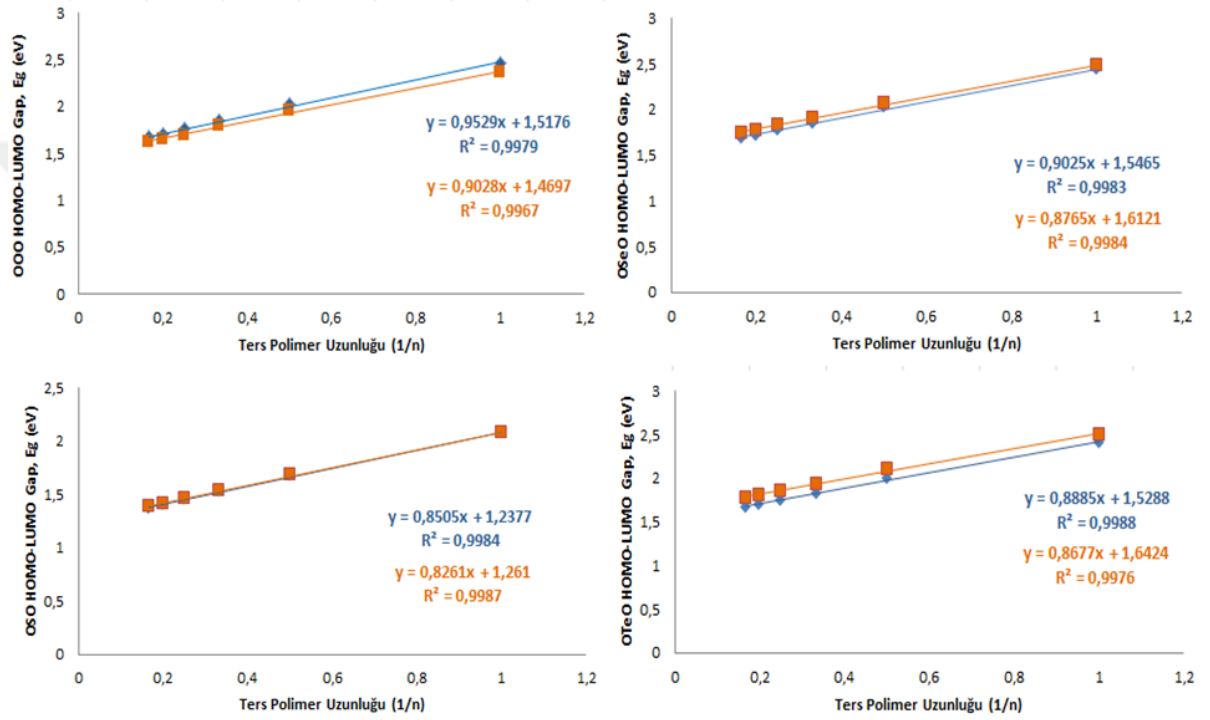


Şekil 32. B3LYP/LANL2DZ seviyesinde çözücü ile (PCM), B-TeTeTe6 hegzamerinin UV-VIS spektrumu.

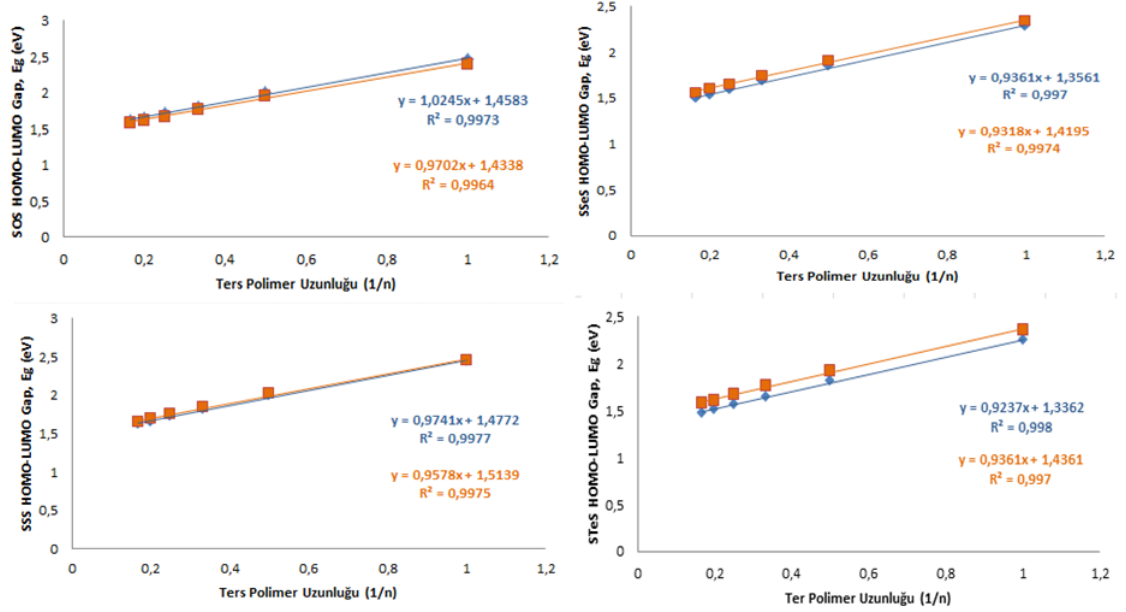
EK 5 Polimerlerin E_g Hesabında Kullanılan Doğrusal Yerleştirme ve Ekstrapolasyon Grafikleri

LC-B3LYP/LANL2DZ Seviyesindeki Eğriler Mavi Renk ile PCM Modeli Kullanılan Eğriler Turuncu Renk İle Simgelenmiştir

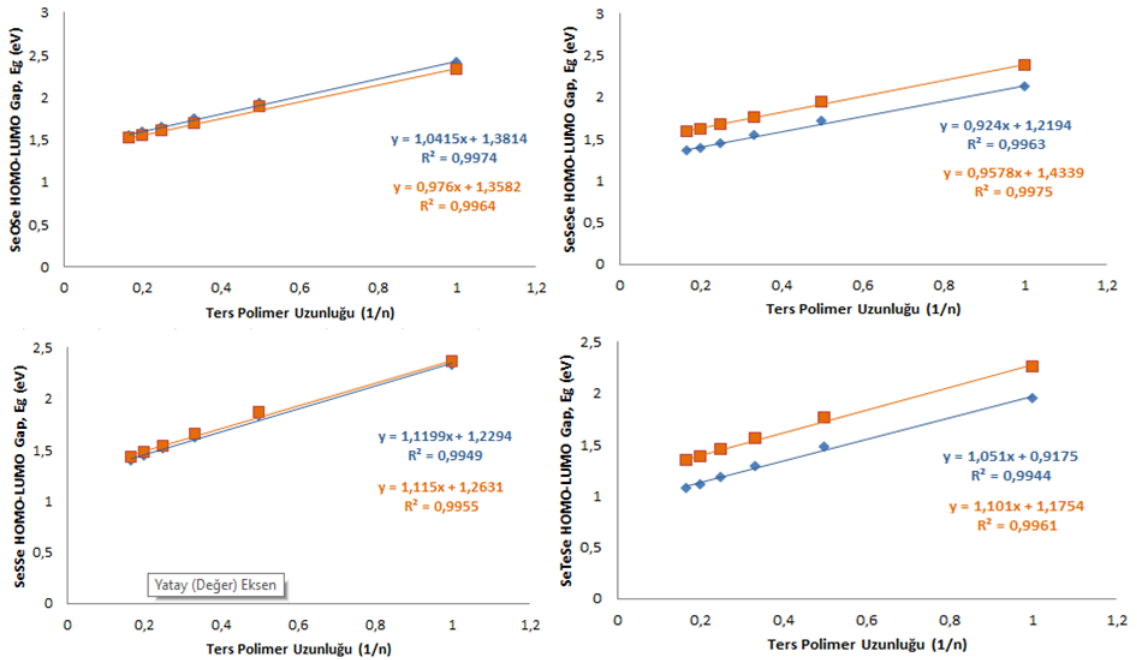
A SİSTEMİ



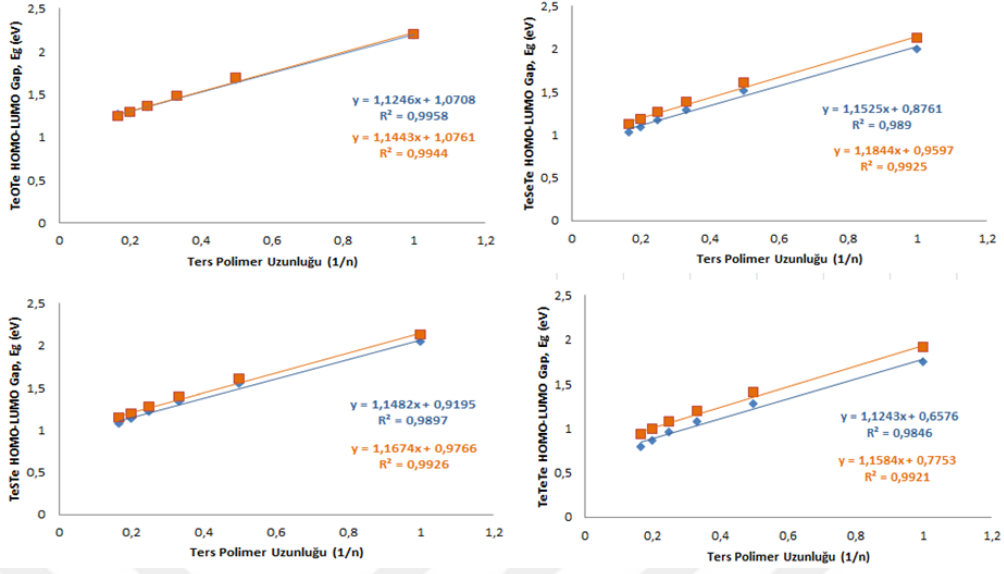
Şekil 1. LC-B3LYP/LANL2DZ seviyesinde ve PCM modeli ile bant aralığı (E_g) hesaplanan O-Y-O polimerinin (Y=O, S, Se, Te), bant boşluklarına karşılık ters polimer uzunluğu, burada 'n' monomer birimlerinin sayısını ifade etmektedir.



Şekil 2. LC-B3LYP/LANL2DZ seviyesinde ve PCM modeli ile bant aralığı (E_g) hesaplanan S-Y-S polimerinin (Y=O, S, Se, Te), bant boşluklarına karşılık ters polimer uzunluğu.

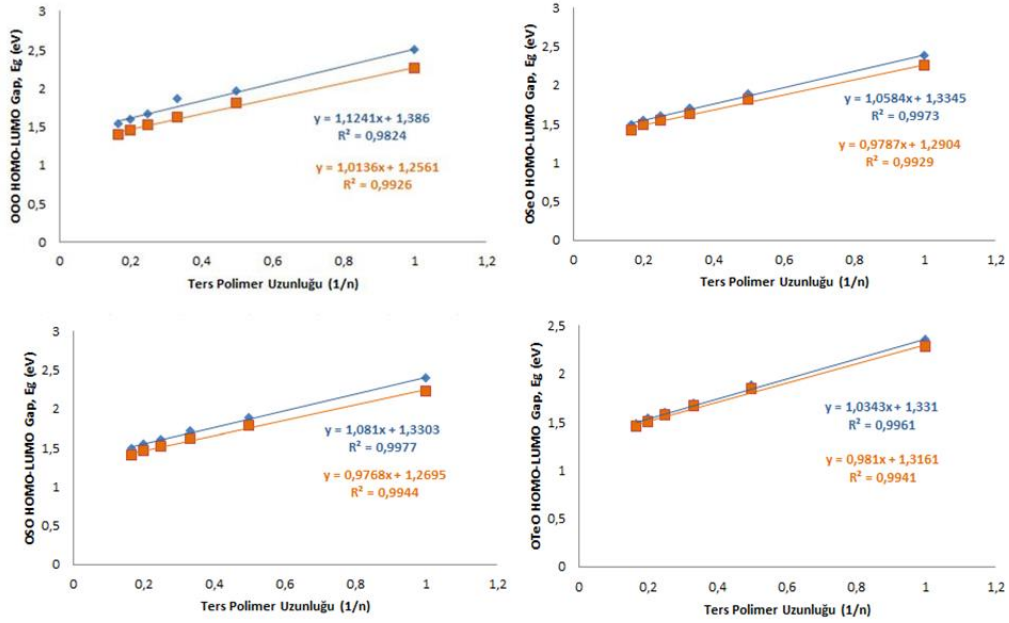


Şekil 3. LC-B3LYP/LANL2DZ seviyesinde ve PCM modeli ile bant aralığı (E_g) hesaplanan Se-Y-Se polimerinin (Y=O, S, Se, Te), bant boşluklarına karşılık ters polimer uzunluğu.

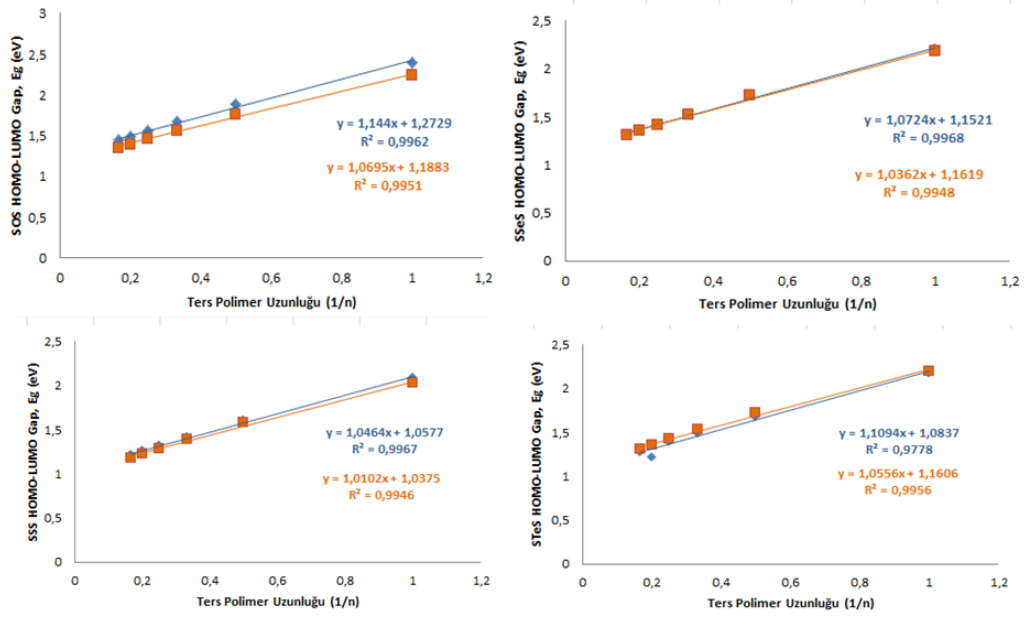


Şekil 4. LC-B3LYP/LANL2DZ seviyesinde ve PCM modeli ile bant aralığı (E_g) hesaplanan Te-Y-Te polimerinin (Y=O, S, Se, Te), bant boşluklarına karşılık ters polimer uzunluğu.

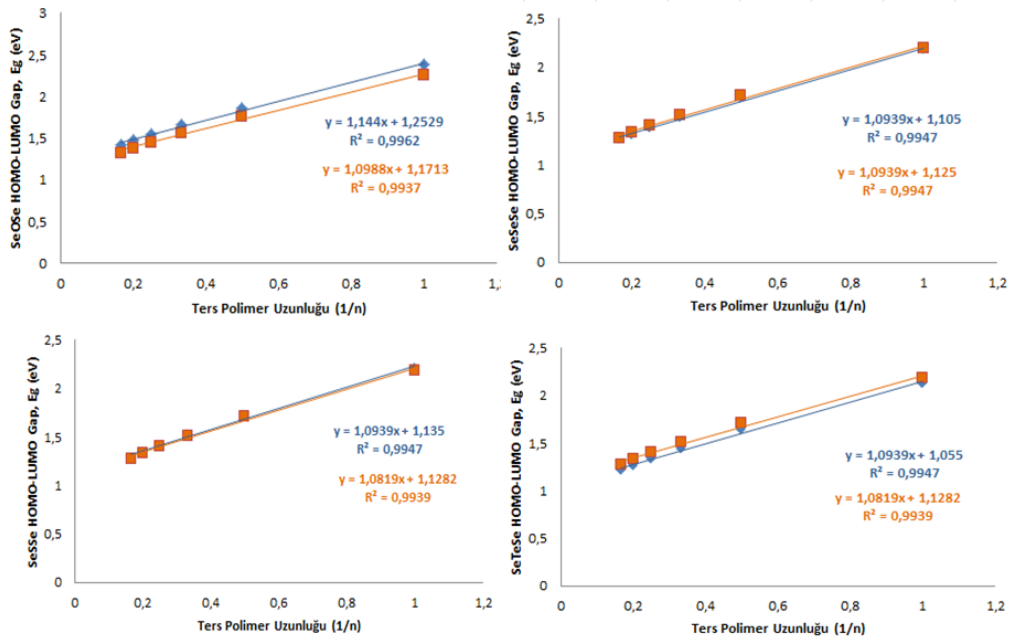
• B SİSTEMİ



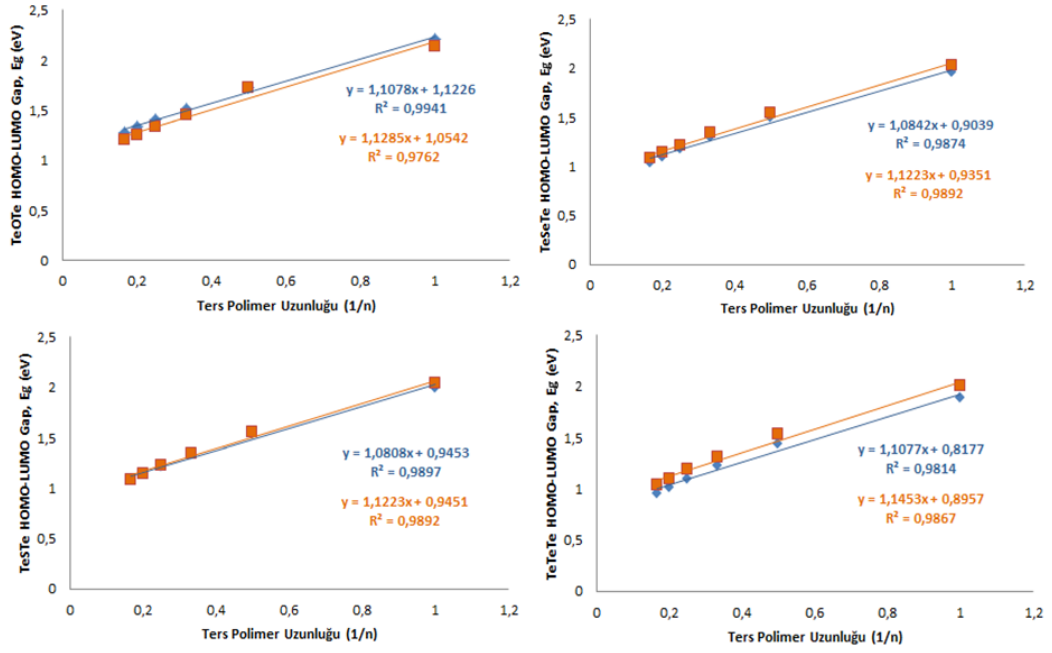
Şekil 5. LC-B3LYP/LANL2DZ seviyesinde ve PCM modeli ile bant aralığı (E_g) hesaplanan O-Y-O polimerinin (Y=O, S, Se, Te), bant boşluklarına karşılık ters polimer uzunluğu, burada 'n' monomer birimlerinin sayısını ifade etmektedir.



Şekil 6. LC-B3LYP/LANL2DZ seviyesinde ve PCM modeli ile bant aralığı (E_g) hesaplanan S-Y-S polimerinin (Y=O, S, Se, Te), bant boşluklarına karşılık ters polimer uzunluğu.



Şekil 7. LC-B3LYP/LANL2DZ seviyesinde ve PCM modeli ile bant aralığı (E_g) hesaplanan Se-Y-Se polimerinin (Y=O, S, Se, Te), bant boşluklarına karşılık ters polimer uzunluğu.



Şekil 8. LC-B3LYP/LANL2DZ seviyesinde ve PCM modeli ile bant aralığı (E_g) hesaplanan Te-Y-Te polimerinin (Y=O, S, Se, Te), bant boşluklarına karşılık ters polimer uzunluğu.