T.C.
ERCİYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

SELENOLO [3,4B]SELENOFENİN ELEKTROKİMYASAL OLARAK OLİGOMERLEŞMESİNİN VE POLİSELENOLO [3,4B] SELENOFENİN BANT YAPISININ YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİ İLE İNCELENMESİ

Tezi Hazırlayan
Derya DİLBAZ

Tezi Yöneten
Prof. Dr. Zeki BÜYÜKMUMCU

Yüksek Lisans Tezi

NİSAN 2011
KAYSERİ

Prof. Dr. Zeki BÜYÜKMUMCU danışmanlığında Derya DİLBAZ tarafından hazırlanan **"Selenolo[3,4b]selenofenin Elektrokimyasal Olarak Oligomerleşmesinin ve Poliselenolo[3,4b]selenofenin Bant Yapısının Yoğunluk Fonksiyonel Teori İle İncelenmesi"** adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

22.04.2011

JÜRİ:

Başkan :Prof. Dr. Talat ÖZPOZAN

Üye :Prof.Dr. Emin SARIPINAR

Üye :Prof.Dr.Zeki BÜYÜKMUMCU

ONAY :

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulunun 02/06/2011 tarih ve 2011/19-05 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

02./.06./2011..

Prof.Dr. Necmettin Maraşlı

Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamda bilgisini, desteğini ve hoşgörüsünü eksik etmeyen değerli hocam Prof. Dr. Zeki BÜYÜKMUMCU'ya teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez için 109T544 no'lu projeyle maddi destek sağlayan TÜBİTAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Bu tezde yer alan hesaplamalar TÜBİTAK ULAKBİM, Yüksek Başarım ve Grid Hesaplama Merkezi'nde gerçekleştirilmiştir.

SELENOLO [3,4B]SELENOFENİN ELEKTROKİMYASAL OLARAK OLİGOMERLEŞMESİNİN VE POLİSELENOLO [3,4B] SELENOFENİN BANT YAPISININ YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİ İLE İNCELENMESİ

Derya DİLBAZ
Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi, Nisan 2011
Tez Danışmanı: Prof. Dr. Zeki BÜYÜKMUMCU

ÖZET

Bu çalışmada selenolo[3.4b]selenofenin dört farklı pozisyon üzerinden bağlanarak oligomerleşmesi B3LYP melez fonksiyoneli kullanılarak incelenmiştir. C ve H atomları için standart taban seti 6-31G(d,p) kullanılırken Se atomu içinse LanL2DZ taban setine d polarizasyon fonksiyonu eklenerek kullanılmıştır. İki muhtemel mekanizma olan radikal-radikal ve radikal-nötral eşleşmeleri için her bir bağlantı şekli göz önüne alınarak tepkenler, ara yapılar ve ürünler için geometri optimizasyonu gerçekleştirilmiş ve her bir aşamaya eşlik eden enerji değişimi hesaplanmıştır. Ek olarak her bir eşleşme şekli için geçiş hali optimizasyonu yapılarak aktivasyon enerjileri belirlenmiştir. Sonuç olarak polimerleşme için beklenen bağlantı şekli 4-6 olarak bulunmuş ve eşleşme mekanizması tipi içinse oligomer oluşumu için gerekli olan her bir aşamaya eşlik eden enerji değerleri karşılaştırılmıştır.

Bağlantı şekline bağlı olarak oluşan polimerlerin bant yapıları Periyodik Sınır Şartları ile aynı fonksiyonel ve taban setiyle hesaplanmış ve 4-6 bağlantısı için bant aralığı değeri deneysel değerle uyumlu olarak 0,843 eV değeri bulunmuştur.

Anahtar kelimeler: Selenolo[3.4b]selenofen, Yoğunluk Fonksiyonel Teori, Periyodik Sınır Şartları, bant yapısı, oligomerleşme mekanizması.

DENSITY FUNCTIONAL THEORY STUDY OF ELECTROCHEMICAL OLIGOMERIZATION OF SELENOLO[3,4B]SELENOPHENE AND BAND STRUCTURE OF POLYSELENOLO[3,4B]SELENOPHENE

Derya DİLBAZ
Erciyes Univercity, Graduate School of Natural and Applied Sciences
M.Sc. Thesis, April 2011
Thesis Supervisor: Prof.Dr. Zeki BÜYÜKMUMCU

ABSTRACT

In this study, oligomerization of selenolo [3.4b]selenophene via four different positions has been investigated employing B3LYP hybrid functional. As standard basis set 6-31G(d,p) has been used for C and H atoms, LanL2DZ basis set is used for Se atoms with addition of d polarization functions. All the geometry of the reactants, intermediates and products via each connection for two possible mechanisms, the radical-radical and the radical-neutral couplings, have been optimized and energy change associated with each step has been calculated. Additionally, transition state optimization for each coupling has been carried out to determine activation energies. As a result, connection via 4-6 positions was found to be most probable one and energetics of steps to form oligomer for each type of coupling mechanism (radical-radical or radical-neutral) have been compared.

Band structure of polymer as a function of connection position has been calculated within periodic boundary conditions employing same functional and basis set, and band gap value for 4-6 connection has been calculated to be 0.843 eV, which has agreement with experimental value.

Keywords: Selenolo [3.4b]selenophene, Density Functional Theory, Periodic Boundary Conditions, band structure, oligomerization mechanism.

İÇİNDEKİLER

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK SAYFASI……..... i
YÖNERGEYE UYGUNLUK SAYFASI……..... ii
KABUL VE ONAY……..... iii
TEŞEKKÜR……..... iv
ÖZET…… v
ABSTRACT……..... vi
İÇİNDEKİLER……. vii
TABLOLAR LİSTESİ……..... ix
ŞEKİLLER LİSTESİ…… xi
KISALTMALAR VE SİMGELER…….. xii

GİRİŞ……... 1

1.BÖLÜM

İLETKEN POLİMERLER VE POLİSELENOFENLER

1.1. Polimerler……..... 4
1.2. İletkenPolimerler……..... 4
1.3. Poliselenofen İle Yapılan Çalışmalar……. 6
1.4. Oligomerleşme Mekanizmaları……... 8

2.BÖLÜM

TEORİK TEMELLER ve HESAPLAMA METOTLARI

2.1. Teorik temeller ve Hesaplama Metotları…… 10
2.1.1. Yoğunluk Fonksiyonel Teori…….. 11
2.1.2.B3LYP Melez Fonksiyoneli……..... 13
2.2. Hesaplamalarda İzlenen Yol……... 13

3.BÖLÜM

BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Monomerde Bağ Uzunluğu ve İyonlaşma……..... 19

3.2. Geçiş Halleri ……. 21

3.3. Ara Yapılar…… 26

3.4. Nötr Oligomerler……..... 33

3.5. C-C Bağındaki Hibritleşmeler……. 34

3.6. HOMO ve LUMO Enerji Düzeyleri…… 34

3.7. Enerji Değişimleri……. 36

3.8. Tepkime Hız Sabitleri……..... 38

3.9. Bant Yapıları……. 40

4.BÖLÜM

SONUÇLAR…….. 48

KAYNAKLAR…….. 52

ÖZGEÇMİŞ……... 60

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 3.1. Nötr, +1 ve +2 yüklü monomerlerin B3LYP metodu ile optimize edilmiş yapılarına ait bağ uzunlukları (Å)……. 21

Tablo 3.2. Radikal-radikal eşleşmesi sonucu oluşan geçiş halleri için elde edilen bazı geometrik parametreler (derece ve angstrom cinsinden) ve bağlantı konumundaki C atomuyla H atomu arasındaki cm^{-1} cinsinden bağ gerilme frekansları…….. 22

Tablo 3.3. Radikal-nötral eşleşmesi sonucu oluşan geçiş halleri için elde edilen bazıgeometrik parametreler (derece ve angstrom cinsinden) ve bağlantı konumundaki C atomuyla H atomu arasındaki cm^{-1} cinsinden bağ gerilme frekansları…….. 23

Tablo 3.4. +2 yüklü geçiş hali yapıları için aktivasyon enerjisi, C-C uzaklığı ve sanalfrekans değerleri……... 25

Tablo 3.5. +1 yüklü geçiş hali yapıları için aktivasyon enerjisi, C-C uzaklığı ve sanalfrekans değerleri……... 26

Tablo 3.6. +2 yüklü ara yapılar için elde edilen bazı geometrik parametreler (derece ve Å cinsinden) ve cm^{-1} cinsinden bazı kritik frekanslar……... 28

Tablo 3.7. +1 yüklü Ara yapılar için elde edilen bazı geometrik parametreler (derece ve Å cinsinden) ve cm^{-1} cinsinden bazı kritik frekanslar……... 29

Tablo 3.8. Ara yapıda +1 ve +2 yüklü C-H gerilmelerine karşılık gelen frekans değerleri (cm^{-1}) ve IR şiddetleri…… 31

Tablo 3.9 Ara yapı ve oligomerlerin hibrit karakteri……. 34

Tablo 3.10. Değişik konumlar üzerinden oluşan oligomerlerin HOMO ve LUMO enerji düzeylerinin eV cinsinden değişimi…….. 35

Tablo 3.11. Radikal-radikal mekanizmasındaki değişik aşamalara eşlik eden enerji değişimleri……... 36

Tablo 3.12. Radikal-nötral mekanizmasındaki değişik aşamalara eşlik eden enerji değişimleri……... 38
Tablo 3.13. +2 yüklü geçiş hali oluşumu için Gibbs Serbest Enerji değişimleri ve hız sabitleri…… 39
Tablo 3.14. +1 yüklü geçiş hali oluşumu için Gibbs Serbest Enerji değişimleri ve hız sabitleri…… 40
Tablo 3.15. Dihedral açılar dondurularak yapılmış PBC hesabı sonucunda elde edilen bant yapısına ait bazı nicelikler…….. 42
Tablo 3.16. Polimer için dihedral açıları dondurulmadan optimize edilerek elde edilen bant yapısı ile ilgili nicelikler……..... 43

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Seleno[3,4-b]selenofen monomeri…….....	15
Şekil 2.2.	Radikal-radikal (üstte) eşleşmesi ve radikal-nötral eşleşmesi üzerinden yürüyen tepkime mekanizmaları……. ..	16
Şekil.3.1.	**(a)** Monomerin optimize edilmiş nötr yapısı ile birlikte atomların numaralandırılması, **(b)** nötr, **(c)** +1 ve **(d)** +2 yüklü monomerlerin optimize edilmiş yapılarıyla birlikte NBO metoduyla hesaplanmış yükleri. Yapıların optimizasyonu için B3LYP/GenECP metodu kullanılmıştır.....	20
Şekil 3.2.	Dört farklı bağlantı şekli için optimize edilen +2 yüklü geçiş hali geometrileri…….....	24
Şekil 3.3	Değişik bağlantı şekileri için +2 yüklü dimer ara yapıları……..	27
Şekil 3.4	Değişik bağlantı şekilleri için +1 yüklü dimer ara yapıları…….	30
Şekil 3.5.	2-6 konumlarından bağlanmış +2 yüklü ara yapının simetrik IR vektörü……	32
Şekil 3.6.	2-6 konumlarından bağlanmış +2 yüklü ara yapının asimetrik IR vektörü……	32
Şekil 3.7.	Değişik bağlantı şekilleri için dimer yapıları……..	33
Şekil 3.8a.	1. Brillouin bölgesinde 2-4 ve 2-6 konumları üzerinden oluşmuş polimerlerin bant yapıları…….....	44
Şekil 3.8b.	1. Brillouin bölgesinde 3-6 ve 4-6 konumları üzerinden oluşmuş polimerlerin bant yapıları……...	45
Şekil 3.9.	Dihedral açılar dondurularak optimize edilen dört farklı polimer yapısına ait bant enerji düzeyleri. ……	46
Şekil 3.10.	Dihedral açılar dondurulmadan optimize edilen dört farklı polimer yapısına ait bant enerji düzeyleri……...	47
Şekil 4.1.	Radikal-radikal ve radikal-nötral eşleşmelerinde oluşan yapıların optimize edilmiş halleri……...	49

KISALTMA VE SİMGELER

DFT	Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (Density Functional Theory)
B3LYP	Becke Three Parameter with correlation functional of Lee, Yang, and Parr
HOMO	En Yüksek Dolu Moleküler Orbital (Highest Occupied Molecular Orbital)
LUMO	En Düşük Boş Moleküler Orbital (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
HOCO	En Yüksek Dolu Kristal Orbital (Highest Occupied Crystal Orbital)
LUCO	En Düşük Boş Kristal Orbital (Lowest Unoccupied Crystal Orbital)
E_g	Bant Aralığı
PBC	Periyodik Sınır Şartları (Periodic Boundary Conditions)
SeSe	Poliselenolo [3,4b] Selonofen
d	Atomlar arası uzaklık
A	Açılar
TS	Transition State (geçiş hali)
r	Bağ uzunluğu
n	Tekrarlayan Birim Sayısı
Ea	Aktivasyon Enerjisi
DB	Değerlik Bandı
İB	İletkenlik Bandı
m*	Etkin Kütle
İE	İyonlaşma Enerjisi
ΔG	Gibbs Serbest Enerji Değişimi
BG	Bant Genişliği
E_{PB}	Proton Bırakma Enerjisi
k	Hız Sabiti

GİRİŞ

Poli(tiyeno[3,4-b]furan) ve Poli(tiyeno[3,4-b]tiyofen) geçen yıllarda sentezlenmiş optik ve iletkenlik özellikleri deneysel olarak incelenmiş birleşik heterohalkalardan oluşmuş iki iletken polimerdir[1-4]. Poli(tiyeno[3,4-b]furan) $\pi-\pi^*$ geçişi için elde edilen pikin uç kısmının 720 nm'de oluştuğu görülmüş ve buna bağlı olarak deneysel bant aralığı değeri 1,03 eV olarak hesaplanmıştır. Tiyeno[3,4-b]furan monomerinin dört farklı pozisyon üzerinden polimerleşmesi söz konusu olabilir. Aynı çalışmada[4] Yoğunluk Fonksiyonel Teori ile B3PW91 melez fonksiyoneli ve 6-31G(d,p) taban seti kullanılarak geometrisi Periyodik Sınır Şartları ile optimize edilmiş ve bant yapısı hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar sonucunda söz konusu polimerin büyük ölçüde 4-6 konumlarından polimerleştiği gösterilmiştir. Ayrıca yine aynı teori düzeyinde 4-6 pozisyonundan oluşmuş polimerin bant aralığı değeri deneysel değere çok yakın olarak 1,01 eV olarak hesaplanmıştır. Bu polimerlerle aynı iskelete sahip olan, farklı olarak heteroatom konumlarına Se atomu konularak 3 farklı yeni polimerin daha sentezlendiği yeni bir çalışma yakın zamanda Patra ve arkadaşları tarafından yayınlandı[5]. Bu çalışmada genel olarak S atomu yerine Se atomunun konması sonucunda bant aralığında dikkate değer farklılıklar oluştuğu gözlemlenmiştir. Değer olarak da poliselenofenler aynı iskelete sahip politiyofenlere nazaran 0,2 eV daha küçük olduğu görülmüştür. Aynı çalışmada bu etkinin sebebi olarak selenofen halkasının tiyofene nazaran daha az aromatikliğe sahip olması gösterilmiştir.

Daha önce Dağaşan tarafından yapılan tez çalışmasında[6] poli(selenolo[3,4-b]selenofen)'in 4-6 pozisyonu üzerinden polimerleşmiş hali için bant aralığı Yoğunluk Fonksiyonel Teori ile B3LYP/LanL2DZ teori düzeyinde 0,77 eV olarak hesaplanmıştı. Bu hesaplama için Gaussian 03 program paketi [7] kullanılarak Periyodik Sınır Şartları (PBC) [8,9] ile gerçekleştirilmiştir. Bu yukarıda verilen deneysel olarak sentezlenmiş

polimerin yapısındaki heteroatomlar olan O ve S yerine Se konularak daha düşük bant aralıklı bir iletken polimer elde edilebileceğini göstermiştir. Nitekim çok yakın bir zamanda bu polimerin de içerisinde bulunduğu yeni sentezlenen polimerlerle ilgili yukarıda bahsedilen çalışma yayınlanmıştır [5]. Söz konusu çalışmada da bu yapının bant aralığı PBC/B3LYP/6-31G(d) ile yapılan hesaplamalar sonucunda 0,83 eV olarak bulunmuştur. Deneysel değer de 0,76 eV olarak bulunmuştur. Buna göre Dağaşan tarafından yapılan tez çalışmasındaki bant aralığı değeri deneysel değere daha yakındır. Fakat her iki çalışmada da bu monomerin polimerleşmesinin sadece 4-6 konumları üzerinden gerçekleştiği kabul edilmiştir. Her ne kadar deneysel değer bu konumlar üzerinden polimerleşmenin baskın olduğunu gösterse de, söz konusu monomerin farklı konumlardan polimerleşmesinin detaylı bir kuramsal analizi oluşması muhtemel yapı ve özellikleri hakkında detaylı bilgi verecektir. Deneysel şartlar kontrol edilerek farklı konumlar üzerinden polimerleşme sağlanması durumunda belli bant yapısı özelliklerine sahip polimerlerin elde edilmesinin mümkün olduğunu gösterecektir.

Bu çalışmanın amaçlarından birisi söz konusu monomerin polimerleştirilmesi sonucunda nasıl bir yapının oluşmasının beklenebileceği mekanizma hesapları ile belirlenmesidir. Oligomerleşme mekanizması üzerine yapılan hesaplamalar sonucunda zincirin nasıl büyüyeceğine ilişkin veriler elde edilmiştir. Polimer zinciri büyürken zincire katılacak monomer veya oligomerlerin değişik pozisyonlardan zincire bağlanması mümkündür. Bunun için her bir eşleşme için geçiş hali optimizasyonu yapılarak aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjileri ve buna bağlı olarak hız sabitleri hangi konumlar üzerinden oligomerleşmenin yürüyeceği belirler. Hesaplamalar sonucunda elde edilen veriler bize sonuç olarak oluşacak polimerin yapı özelliklerinin büyük ölçüde nasıl olacağını göstermiştir.

Bu çalışmanın diğer amacı da polimerin elektronik özellikleri konusunda bize detaylı bilgi verecek olan bant yapısının farklı bağlantı konumları için hesaplanmasıyla oluşan polimerik yapıların optoelektronik uygulamalara yönelik bazı özelliklerinin belirlenmesidir. Bu çalışmada oluşacağı düşünülen değişik poli(selenolo[3,4b]selenofen) yapılarının bant yapısı Periyodik Sınır Şartları ile hesaplanmıştır. Bunun sonucunda HOCO enerji düzeyi, LUCO enerji düzeyi, bant

aralığı, bant genişliği ve etkin kütle gibi polimerlerin elektronik özelliklerini belirleyen nicelikler elde edilmiştir. Son üç özellik hangi konumlardan oluşan polimerin iletkenlik açısından daha iyi olduğu belirlemeye yardımcı olur. Söz konusu polimerin yarı iletken olup olmadığının belirlenmesini sağlayacak olan bant aralığı değeri yanında iletkenlik özelliği ile doğrudan bağlantılı olan değerlik bandındaki pozitif boşluğun ve iletkenlik bandındaki elektronun mobilitesini belirleyen parametreler etkin kütle ve bant genişliğidir. Bu parametreler bize ayrıca polimerin p tipi dop etmeye ve n tipi dop etmeye uygun olup olmadığı hakkında da bilgi verir. Elde edilen bu sonuçlar polimerin bir yarıiletken olarak hangi tür endüstriyel uygulamalarda kullanılabileceği konusunda fikir verecektir.

1.BÖLÜM

İLETKEN POLİMERLER VE POLİSELENOFENLER

1.1.Polimerler

"Poli" Latince'de çok sayıda anlamına gelir ve meros ise küçük parça anlamına gelmektedir. Polimer çok sayıda basit moleküllerin birbirlerine bağlanması sonucu oluşan makro bileşiklerdir. Polimerleri oluşturan tekrarlayan birimlere monomer denir. Buna göre monomer, birbirine kovalent bağlarla periyodik olarak bağlanarak daha büyük moleküller oluşturabilen küçük moleküllerdir. Polimerler, çok sayıda monomerden oluştuğu için yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir.

Monomer birimlerinden başlayarak polimer moleküllerinin elde edilmesine yol açan tepkimelere polimerizasyon tepkimeleri denir. Makromolekül denilen bir polimer molekülünde bu yapı birimlerinden birçoğu birbirine bağlandığı için molekül kütleleri de çok yüksek olacaktır.

1.2. İletken Polimerler

Polimerlerin iletkenliği keşfedilmeden önce karbon tabanlı polimerlerin çok iyi bir yalıtkan oldukları düşünülüyor ve bu yönde uygulamalar yapılıyordu. Yalıtkan polimerler elektronik endüstrisinde bu yönde yaygın bir şekilde kullanılmıştır. Bundan dolayı elektrik ileten plastik fikri pek ortaya çıkmamıştır.

Bazı polimerler zayıf bir şekilde bağlanan protonlarından dolayı iletkenlik gösterebilirler. Polimerik sistemlerin iyonik iletkenlikleri üzerinden gerçekleştirilen

termodinamik ve kinetik çalışmalar bunların güç kaynakları, sensörler gibi değişik alanlarda uygulanmalarının da önünü açmıştır. 1970'lerde kısmen yükseltgenmiş (nadiren de indirgenmiş) halinde yüksek elektronik iletkenliğe sahip yeni tipte polimerler keşfedilmiştir. Elektrokimya bu yeni malzemelerin hazırlanmasında ve karakterizasyonunda önemli bir rol oynamıştır. Elektrokimyasal olarak aktif ve elektriksel iletkenliğe sahip polimerlerin halen araştırma alanında olmasının iki temel sebebi vardır. Birincisi bu sistemlerin özelliklerini anlama yönünde bilimsel merak diğeri ise enerji depolanması, elektrokataliz, sensör, elektrokromik göstergeler, mikrosistem teknolojileri, elektroknik cihazlar, korozyon önleme vb bir çok alanda uygulama bulabilmesidir[10].

İletken polimerler pi-bağlı makromoleküllerin kimya ve fiziğini anlamada bir yol açmıştır. Büyük zincirli polienlerde konjugasyon olup olmadığını ve bu tür yapılarda elektron-elektron ve elektron-lattis etkileşimlerinin göreceli önemlerinin anlaşılmasına bir fırsat sağlamıştır. İletken polimerler diğer malzemelerde bulunmayan bir takım yeni özellikler göstermektedir. Yarıiletken ve metalik polimerler birçok yaygın çözücüde çözünebilmektedirler, dolayısıyla bu çözücüler içinde kolaylıkla işlenebilirler. İletkenlik özelliğinin yanında bazıları transparandır. Bu tür yarı iletkenlerde Fermi enerjisi kontrol edilebilmekte göreceli olarak geniş bir aralıkta kaydırılabilmektedir[11].

Konjuge organik polimerler ya elektriksel olarak yalıtkandır ya da yarıiletkendir. Yarıiletken bölgesine göre iletkenliği birkaç mertebe yükseltilmiş olan tipleri genel olarak elektronik polimer olarak adlandırılır ve ışık yayan diyotlarda kullanıldığı için büyük bilimsel ve teknolojik öneme sahiptir. İletkenlikteki bu yükselme dop etme dediğimiz bir işlem sonucunda gerçekleşmektedir. Dop edilebilme iletken polimerleri diğer polimerlerden ayıran biricik merkezi taraftır. Dop etme işlemi sonucunda 10^{-10}-10^{-5} $S.cm^{-1}$ olan iletkenlik değeri metalik bölgede yer alacak şekilde 1-10^{4} $S.cm^{-1}$'e kadar çıkarılabilmektedir. Dop etme ve dopu kaldırma işlemleri hem kimyasal hem de elektrokimyasal olarak gerçekleştirilebilmektedir. Dop edilmiş halde iletken polimerin iskeleti delokalize pi-sistemi içermektedir. Dop edilmemiş halinde dop edildiğinde de korunan konjuge bir iskelete sahip olabilir. Ya da polianilinde olduğu gibi p-tipi doplamadan sonra gerçek konjuge yapıya dönüşen bir polimer olabilir[12].

1.3.Poliselenofen İle Yapılan Çalışmalar

Poliselenofen şimdiye kadar deneysel ve teorik birçok araştırmaya konu olmuştur. Poliselenofen ilk olarak Yoshino ve arkadaşları tarafından elektrokimyasal olarak sentezlenmiş ve bant aralığı 1,95 eV olarak bulunmuştur [13]. Bir diğer çalışmada da Yoshino ve arkadaşları tarafından elektriksel ve optik özellikleri de araştırılmıştır [14]. Ayrıca kimyasal olarak da sentezlenmiş ve elektrokimyasal olarak sentezlenen ile aynı özelliklere sahip olduğu görülmüştür [15]. Nakanishi ver arkadaşları hekzamere kadar oligoselenofenleri hazırlamış CV ve elektronik absorpsiyon spektroskopisi kullanarak özelliklerini incelemiştir [16,17]. Bourahla ve arkadaşları tarafından metillenmiş şeklinin elektriksel iletkenliği incelenmiştir [18]. İletkenliğinin benzer yapılara nazaran daha düşük olduğu sonucuna varmışlardır. Bir diğer çalışmada da iki selenolofenden oluşan monomerden oluşan polibiselenolofen kimyasal ve elektrokimyasal olarak sentezlenmiş bant aralığı da 1,9 eV olarak hesaplanmıştır[19]. Bir diğer çalışmada [20] da floren ile selenofenin kopolimeri sentezlenmiştir. Poliselenolofen monomerin iyonlaşma enerjisiyle pi konjuge polimerin oksidasyon potansiyeli arasında doğrusal korelasyon olduğunu göstermek için de kullanılmıştır [21]. Diğer taraftan bir grup selenolofenin direkt anodik oksidasyonu ile poliselenolofenin serbest halde bozulmayan, esnek ve homojen filmlerini sentezlemiş ve iletkenliğini de $2,8x10^{-1}$ S/cm olarak ölçmüşlerdir [22,23]. Oligoselenofenler organik alan etkili tansistörler üretmek için aktif katman olarak kullanılmıştır[24]. Dong ve arkadaşları tarafından yüksek düzeyde iletkenliğe sahip serbest halde kararlı poliselenofen filmleri iyonik sıvı içerisinde sentezlenmiştir [25]. Diğer bir çalışmada da selenofenin güçlü verici benzotriazolün ise güçlü alıcı olarak kullanıldığı 1,67 eV bant aralığına sahip iletken polimer sentezlenmiştir[26]. Patra ve arkadaşları tarafından selenofenin halkalardan biri olarak kullanıldığı bitişik iki halkalı poli(3,4-etilendioksiselenofen) (PEDOS) 1,4 eV gibi çok düşük bant aralığına sahip yeni bir polimer olarak sentezlenmiştir [27]. İletkenlik değeri 3-7 $S.cm^{-1}$ olarak ölçülmüş ve polimerleşmenin selenofen halkası üzerinden gerçekleşmesinden dolayı söz konusu polimer ilk yüksek iletkenliğe sahip poliselenofen olarak adlandırılmıştır.

Deneysel çalışmaların yanında poliselenofenlerle ilgili birçok teorik çalışma da gerçekleşmiştir. Yapılan ilk çalışmalardan birinde dop edilmiş poliselenofenin

uyarılmış spektrumunda polaronlar ve bipolaronlar çalışılmıştır[28]. Bant yapısıyla ilgili de birçok çalışma gerçekleştirilmiştir[29-32]. Salzner ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada[29], poliselenofenin de içinde bulunduğu halkalı polimerlerin bant aralıkları ve bant genişlikleri Yoğunluk Fonksiyonel Teori (DFT) ile biraz modifiye edilmiş B3P86 melez fonksiyoneli ile çalışılmıştır. Bant aralığı değeri olarak deneysel değere çok yakın olan 2,06 eV değerini bulmuşlardır. PEDOS için yapılan deneysel çalışmada [27] B3LYP fonksiyoneli ile 6-31G(d) taban seti kullanılarak Periyodik Sınır Şartları hesaplamaları yapılmış ve bant aralığı 1,66 eV olarak hesaplanmıştır. En yüksek dolu kristal orbitali (HOCO) değeri -3,45 eV en düşük boş kristal orbitali (LUCO) ise -1,79 eV olarak hesaplanmıştır. Bitişik iki halkalı konjuge polimerlere diğer örnekler de verilebilir. Poli(tiyeno[3,4-b]furan) ve Poli(tiyeno[3,4-b]tiyofen) [1-4] yakın zamanda sentezlenmiş ve optoelektronik özellikleri deneysel olarak incelenmiş bitişik heterohalkalardan oluşmuş iki iletken polimerdir. Poli(tiyeno[3,4-b]furan) $\pi-\pi^*$ geçişi için elde edilen pikin uç kısmının 720 nm'de oluştuğu görülmüş ve buna bağlı olarak deneysel bant aralığı değeri 1,03 eV olarak belirlenmiştir. Tiyeno[3,4-b]furan monomerinin dört farklı pozisyon üzerinden polimerleşmesi söz konusu olabilir. Aynı iskelete değişik heteroatomlar konulmasıyla elde edilen polimerler de bir tez çalışmasına konu olmuştur [6]. Poli(tiyeno[3,4-b]furan)'ın geometrik ve elektronik özellikleri Gaussian 03 programı [7] ile Yoğunluk Fonksiyonel Teorinin B3PW91 melez fonksiyoneli 6-31G(d,p) taban seti ile kullanılarak hesaplanmıştır [3,4]. Bu hesaplamalarda sonsuz büyüklükteki polimer zinciri Periyodik Sınır Şartları [9] kullanılarak optimize edilmiş ve bant yapısı hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar sonucunda söz konusu polimerin büyük ölçüde 4-6 konumlarından polimerleştiği gösterilmiştir. Ayrıca yine aynı teori düzeyinde 4-6 pozisyonundan oluşmuş polimerin bant aralığı değeri deneysel değere çok yakın olarak 1,01 eV olarak hesaplanmıştır. Deneysel değerlerden ve teorik hesaplamalardan çıkarılabilecek sonuç selenofenin iki halkalı bitişik monomerlerden oluşan polimerinin tek halkalı polimerlerine nazaran daha düşük bant aralığına sahip olması gerektiğidir. Nitekim Poliseleno[3,4-b]selenofen için bant aralığı B3LYP/LanL2DZ teori düzeyinde 0,78 eV olarak hesaplanmıştır [6].

1.4. Oligomerleşme Mekanizmaları

Literatürde değişik monomerlerin polimerleşme mekanizmaları incelenmiştir [33-37]. N-pirrolil etil vinil eterin polimerizasyonu [33], tetrahidrofuran ve pirolun kopolimerizasyonu [34], polipirolun polimerizasyonu [35], indolun polimerizasyonu [36], tiyofenin polimerizasyonu [37], polimerizasyonu için hesaplamalar yapılmıştır. Tiyofenin elektrokimyasal polimerizasyonu için radikal-radikal eşleşmesi ve radikal-nötral eşleşmesi olmak üzere iki yol mevcuttur. Radikal-radikal eşleşmesi için aşağıdaki yol izlenir [37]:

$mT \rightarrow mT^{+} + e^{-}$ yükseltgenme

$kT \rightarrow kT^{+} + e^{-}$ yükseltgenme

$mT^{+} + kT^{+} \rightarrow (m+k)T_h^{++*}$ radikal-radikal eşleşmesi

$(m+k)T_h^{++*} \rightarrow (m+k)T_h^{++}$ ara aşama

$(m+k)T_h^{++} \rightarrow nT + 2H^{+}$ proton bırakılması

Radikal-nötral eşleşmesi içinse benzer şekilde aşağıdaki yol izlenir [6]:

$mT \rightarrow mT^{+} + e^{-}$ yükseltgenme

$mT^{+} + kT \rightarrow (m+k)T_h^{+*}$ radikal-nötral eşleşmesi

$(m+k)T_h^{+*} \rightarrow (m+k)T_h^{+}$ ara aşama

$(m+k)T_h^{+} \rightarrow (m+k)T_h + e^{-}$ ek yükseltgenme

$(m+k)T_h^{++} \rightarrow nT + 2H^{+}$ proton bırakılması.

Bu araştırmada oligomer n=6'ya kadar büyütülmüş bunun için mk indeksine göre 1-1, 2-1, 3-1, 2-2, 4-1, 3-2, 5-1, 4-2, 3-3 farklı eşleşmeler ele alınmıştır. Bu eşleşmeler için yukarıdaki verilen yollarda oluşan bütün ara ürünler hesaplanmış ve her bir aşamaya eşlik eden enerji değişimleri belirlenmiştir. Ayrıca her bir eşleşme için geçiş hali de hesaplanmıştır. Sonuç olarak polimerleşmenin termodinamik olarak hangi yollar takip edilerek gerçekleşeceği bulunmuştur. Buna göre radikal-radikal eşleşmelerin daha çok tercih edilecek yol olduğu gösterilmiştir. Polimerleşmenin iki farklı oligomerin eşleşmesinden çok oligomerik radikalle monomerik bir radikalin eşleşmesi şeklinde yürümesinin daha olası bir yol olduğu sonucuna varılmıştır. Radikal-nötral eşleşmelerde bir geçiş hali bulunmadığı sonucuna varılmış ancak, hidrojen bırakılmasından önce gerekli olan ek yükseltgenmenin çok fazla enerjiye gerek

duyduğu bulunmuştur. Aynı çalışmada çözücü ortamı için de hesaplamalar yapılmış ve çözücünün mekanizmanın ilerleyişi üzerinde çok fazla etki etmediği görülmüştür.

2.BÖLÜM

TEORİK TEMELLER ve HESAPLAMA METOTLARI

2.1. Teorik temeller ve Hesaplama Metotları

Kimyada moleküllerin yapılarını ve buna bağlı bir takım özelliklerinin hesaplamak üzere kullanılan teorik hesaplamalar moleküler mekanik ve elektronik yapı teorisi olmak üzere iki temel sınıfa ayrılırılar. Bu hesaplamalarla moleküler sistemin en kararlı haline karşılık gelen yapısı (geometri optimizasyonu), enerjisi, molekül içi atomların hareketinden kaynaklanan titreşim frekansları gibi özellikleri hesaplanabilir. Moleküler mekanik moleküllerin özelliklerini belirlemek üzere klasik fizik yasalarını kullanır. Her biri kendi kuvvet alanıyla karakterize edilen değişik moleküler mekanik metotları vardır. Ancak moleküler yapı içerisindeki elektronlar bu metot tarafından ayrıca dikkate alınmaz. Elektronik etkiler dolaylı olarak parametrizasyon esnasında kuvvet alanları içerisine dahil edilmiştir. Bu yaklaşım, moleküler mekanik hesaplamalarını kullanılan bilgisayar gücü açısından çok kolay hale getirmiş, elektronik yapı metotlarıyla incelenmesi çok zor olan birçok sistemin kolaylıkla incelenmesini sağlamıştır. Ancak her bir kuvvet alanı parametrizasyonunun yapıldığı moleküller için sağlıklı sayılabilecek sonuçlar verebilir. Diğer taraftan elektronik yapının açık bir şekilde dikkate alınmaması bu metotların elektronik etkilerin baskın olduğu bağ oluşumu, bağ kırılması gibi özellikleri açıklayamamasına da sebep olmuştur [38].

Kuantum mekaniğine göre bir molekülün enerjisi ve diğer özellikleri Schrödinger denkleminin çözümüyle elde edilir. İkinci dereceden bir diferansiyel denklem olan Schrödinger denkleminin tam çözümü çok elektronlu yapılar için mümkün değildir. Bu

tür sistemler için çözümler çeşitli yaklaşık metotlar kullanılarak yapılabilir. Elektronik yapı metotlarını karakterize eden ise çözümde kullanılan matematiksel yaklaşımdır. Bunlardan birincisi semiemprik metotlardır. Bunlara örnek olarak AM1 [39], PM3[40], PM6[41] verilebilir. Bu metotlar hesaplamayı basitleştirmek amacıyla deneysel verilerden türetilmiş parametreler kullanılırlar. Bu parametrelerin var olduğu elementlerden oluşan sistemler için Schrödinger denklemini yaklaşık halinin çözümüyle incelenen kimyasal sisteme ait özellikler hesaplanır.

Ab initio (Latince baştan anlamına gelir) metotları semiemprik metotlardan farklı olarak ışık hızı, elektron ve çekirdeklerin kütleleri ve Planck sabiti dışında deneysel parametre kullanmadan kuantum mekaniği ilkelerini kullanan metotlardır. Semiemprik metotlar ab initio metotlarına nazaran bilgisayar gücü açısından daha kolay hesaplama yapılabilir metotlardır. Moleküler yapıların nitel olarak açıklanması ve bazı durumlarda da nicel hesaplamalar yapmak için kullanılabilir. Ab initio metotlar çok farklı moleküler sistemler için yüksek kalitede hesaplamalar için kullanılabilir[38].

Yoğunluk fonksiyonel teori [DFT: density functional theory] metotları [42] ise bir başka elektronik yapı metodudur. Bu metodu da ab initio metot olarak kabul edenler vardır. Bir çok açıdan Hartree-Fock teorisine benzer. Bu metodu cazip kılan Hartree-Fock metodunda bir ortalama alan üzerinden dikkate alınan elektron korelasyonunu dikkate almasıdır. Elektron korelasyonunu dikkate alan metotlar zıt spine sahip elektron çiftlerinin etkileşimlerini hesaba katar. Böylece DFT metotlarıyla daha yüksek bilgisayar gücü isteyen ab initio metotlarına nazaran daha düşük maliyetle elektron korelasyonu dikkate alınarak hesaplama gerçekleştirilmiş olur[38] .

2.1.1. Yoğunluk Fonksiyonel Teori

Yoğunluk Fonksiyonel Teori (DFT) hesaplama için gerek duyduğu bilgisayar gücü açısından daha az maliyeti olan metotlarla yaklaşık aynı doğrulukta sonuçlar vermesinden dolayı son yıllarda çok popüler olmuştur. [43]. DFT 1964 de Hohenberg ve Khon tarafından ileri sürülen teori [44] elektronik yapı teorisi çalışmalarında tamamen yeni bir bakış açısı ortaya koymuş ve modern yoğunluk fonksiyonel teorinin doğuşuna sebep olmuştur. Kohn-Sham metodu [45] hesaplamalı kuantum kimyasında

çok güçlü araçların oluşmasına yol açacak DFT metotlarıyla dalga fonksiyonu teorisinin birleşmesine örnek olacak bir sentezdir [46].

DFT metodunun temeli olan iddia molekülün enerjisinin dalga fonksiyonu yerine elektron yoğunluğundan belirlenebileceğidir. Orijinal teorem molekülün sadece temel halini bulmaya yönelikti. Bu daha sonra yukarıda da ifade edildiği gibi Hartree-Fock yaklaşımına benzer bir yapıya kavuşacak şekilde Kohn ve Sham tarafından formülüze edildi [45] . Bu yaklaşıma göre elektron yoğunluğu, HF orbitallerine benzer bir matematiksel formda, taban fonksiyonlarının doğrusal kombinasyonu olarak ifade edilebilir. Daha sonra Kohn-Sham orbitalleri olarak adlandırılan bu fonksiyonlardan oluşturulur. Bu da enerjiyi hesaplamak için kullanılır. Kohn-Sham orbitallerinin yorumlanması konusunda tartışmalar vardır. HF orbitallerine ve natürel orbitallere eşdeğer olmadıkları muhakkaktır. Fakat bu orbitaller de diğerleri gibi elektronun molekül içerisindeki tavrını anlatmaktadır. DFT orbitallerinin özdeğerleri HF orbitallerinde olduğu gibi fotoelektron spektroskopisi deneylerinden elde edilen enerjilerle uyuşmamaktadır. Benzerliklerin nasıl gösterileceği farklılıkların fiziksel olarak nasıl yorumlanabileceği hala tartışılmaktadır. Burada fonksiyonel elektron yoğunluğu fonksiyonunun fonksiyonu demektir. Tam yoğunluk fonksiyonel bilinmemektedir ancak avantajları ve dezavantajları olan bir çok fonksiyonel mevcuttur. Bunlardan bazıları doğrudan kuantum mekaniğinden türetilirken bazıları da deneysel sonuçları en iyi şekilde verecek hale getirmek için fonksiyonların parametrizasyonu sonucu elde edilmektedir. Bunun için DFT'nin esasen ab initio ve semiemprik versiyonları olduğu söylenebilir [43].

DFT ile diğer geleneksel metotların birbirlerini tamamladığı söylenebilir. Geleneksel metotların temel yapıtaşları tek-elektron orbitalleridir ve çok-elektronlu dalga fonksiyonları bunlardan oluşturulur. Diğer taraftan DFT'nin temel yapıtaşı ise elektron yoğunluğudur, Kohn-Sham versiyonunda ise kurmaca tek-parçacık orbitalleridir. Geleneksel metotlarda herhangi bir sistem için yeterince güçlü bir bilgisayarla isteğe bağlı bir doğruluk düzeyi elde edilebilir. DFT metotlarında ise değiştokuş korelasyon enerji fonksiyonelinin yeterince bilinmesine bağlıdır. Doğruluğu daha iyi şekilleri geliştirilmesine rağmen doğruluğu yüksek sonuçların elde edilmesi için sistematik bir yol bulunmamaktadır [47].

DFT'nin gerçek gücü moleküler yapı ve reaktiviteye ilişkin bazı evrensel kavramları tanımlamada ve aydınlatmada dil olarak uygun olmasındandır. Diğer metotlarda da bu temel amaçtır ancak dalga fonksiyonlarının bu özelliklerle ilişkilendirilmesi için dolambaçlı yollar tercih edilir. DFT'de elektron yoğunluğunun kendisinin doğrudan yer alması dışında elektron sayısının da teoride merkezi öneme sahip olması da önemli bir avantajdır. DFT'nin hali hazırda kullanılan hesaplama metotlarında yeterince duyarlı sonuçlar elde edilmeye başlamıştır. Atomların, moleküllerin, çok moleküllü kompleks yapıların, yüzeylerin ve katıların elektronik yapılarını açıklamada kullanılabilir. DFT'nin organik kimya, anorganik kimya, yüzey kimyası ve malzeme bilimini birleştirecek uygun ve evrensel bir dile sahip olduğu iddia edilmektedir. [47]

2.1.2. B3LYP Melez Fonksiyoneli

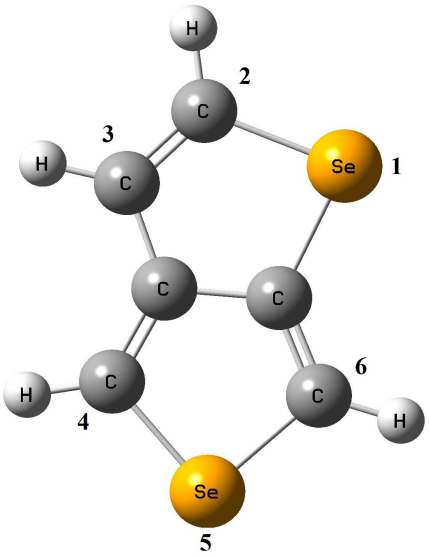
DFT'de yaygın olarak kullanılan ve deneysel sonuçlarla oldukça uyumlu sonuçlar veren melez fonksiyonellerin içerisinde Hartree-Fock terimi bulunur. 1993'te Becke tarafından içerisinde G1 molekül setine fit edilerek elde edilen katsayılar olan üç parametreli melez fonksiyonel ortaya atılmıştır [48] Bu fonksiyonel forumunu kullanan ve halihazırda en popüler melez fonksiyonel olan B3LYP'de Lee-Yang-Parr tarafından ortaya konulan korelasyon fonksiyoneli [49] kullanılmaktadır [50]. B3LYP fonksiyonelinin G2 veri tabanına göre yalnızca 2 kcal/mol'ün çok az üzerinde hatası vardır. Açık-kabuk geçiş-metalleri kimyası gibi birçok kimyasal uygulamada şaşırtıcı düzeyde başarılı sonuçları olmuştur. B3LYP gibi melez fonksiyonellerin moleküler geometriler konusunda gösterdiği performans Beckee'nin bu fonksiyoneli kurarken geometrik veri kullanmaması sebebiyle çok sürpriz sayılabilir[51].

2.2. Hesaplamalarda İzlenen Yol

Bu çalışmada gerçekleştirilen bütün DFT hesaplamaları ULAKBİM-TR-Grid üzerinde Gaussian 03 [7] ve Gaussian 09 [52] program paketlerinin Linux versiyonu kullanılarak yapıldı. Hesaplaması yapılacak moleküler yapıların koordinatları GausView 3.09 [53] programı kullanılarak hazırlandı. Yapacağımız hesaplamalar için gerekli anahtar kelimeler yine bu program aracılığı ile girilerek moleküler yapı ile birlikte .gjf (Gaussian iş dosyası) olarak kayıt edilmiştir. Sonuçların moleküler geometri, orbital ve titreşim hareketlerinin animasyonu gibi sonuçları elde edilen

sonuç dosyaları (.log, .out ve .chk) bu program ile açılarak yine aynı programla elde edilmiştir.

Şekil 2.1'de bu çalışmada polimerleşmesinin ve polimerin bant yapısının inceleneceği Selenolo[3,4-b]selenofen monomeri görülmektedir. Şekilden de görülebileceği gibi monomerin 2, 3, 4, 6 konumlarından bağlanarak polimerleşmesi mümkündür. Buna göre 2-4, 2-6, 3-6 ve 4-6 olmak üzere dört farklı eşleşme mümkün olacaktır. Bu çalışmada bu eşleşmelerin her biri için yoğunluk fonksiyonel teorinin yaygın olarak kullanılan melez fonksiyoneli B3LYP [48,49] ile hesaplamalar yapıldı. Atom numarası 34 olan ağır bir atom olan selenyumun elektronik yapısında relativistik etkiler söz konusu olduğu için bu tür etkileri göz önüne alan bir taban seti kullanılması uygundur. Se atomu için relativistik etkinin göze alındığı ağır atomlar için geliştirilen LanL2DZ [54] taban setine d fonksiyonu eklenerek oluşturulan taban seti kullanılmıştır. Diğer atomlar için ise standart 6-31G(d,p) [54] taban seti kullanılmıştır. (Şekil 2.1 ve 2.2) d fonksiyonunun exponenti olarak bir çalışmada [55] önerildiği gibi 0,363 kullanılmıştır. Bu taban seti B3LYP melez fonksiyoneli ile birlikte kullanılarak tepkimeye giren ve ara ürün olarak oluşan bütün yapılar tam olarak optimize edilmiştir. Şekil 2.2'de nötr monomerden 4-6 konumları üzerinden nötr dimer oluşuncaya kadar oluşan bütün yapılar, iki farklı mekanizma için şematik olarak gösterilmiştir. Yapıların tam optimize olup olmadıklarını anlamak için hesaplanan frekanslarda sanal değerler olup olmadığı kontrol edilmiştir. Sıfır sanal frekans olması durumunda yapının tam optimize olduğuna karar verilmiştir. Sıfır yüklü yapılar için bütün elektronların zıt spinli olarak eşleşmiş ikililer olarak moleküler orbitallere yerleşmeye zorlandığı, kullanılan fonksiyonele ait anahtar kelimenin B3LYP olarak verildiği "restricted" (kısıtlanmış) optimizasyonlar yapılmıştır. Yüklü yapılar içinse her elektronun ayrı orbitallere yerleştirildiği fonksiyonelin anahtar kelimesinin ise UB3LYP olarak verildiği "unrestricted" (kısıtlamasız) optimizasyonlar yapılmıştır. Geçiş hali optimizasyonunda ise bir tane sanal frekans olup olmadığına, varsa bu sanal frekansa ait olan titreşim hareketinin animasyonuna bakılarak elde edilen geçiş hali olduğunun sağlaması yapılmıştır.



Şekil 2.1. Selenolo[3,4-b]selenofen monomeri

Bütün aşamalara eşlik eden enerji değişimi aşağıdaki ZPE enerji düzeltmesi de kullanılarak aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır[56]:

$$\Delta_r E^o = \sum_{\text{ürünler}} (\varepsilon_0 + \varepsilon_{ZPE}) - \sum_{\text{girenler}} (\varepsilon_0 + \varepsilon_{ZPE}) \qquad (2.1)$$

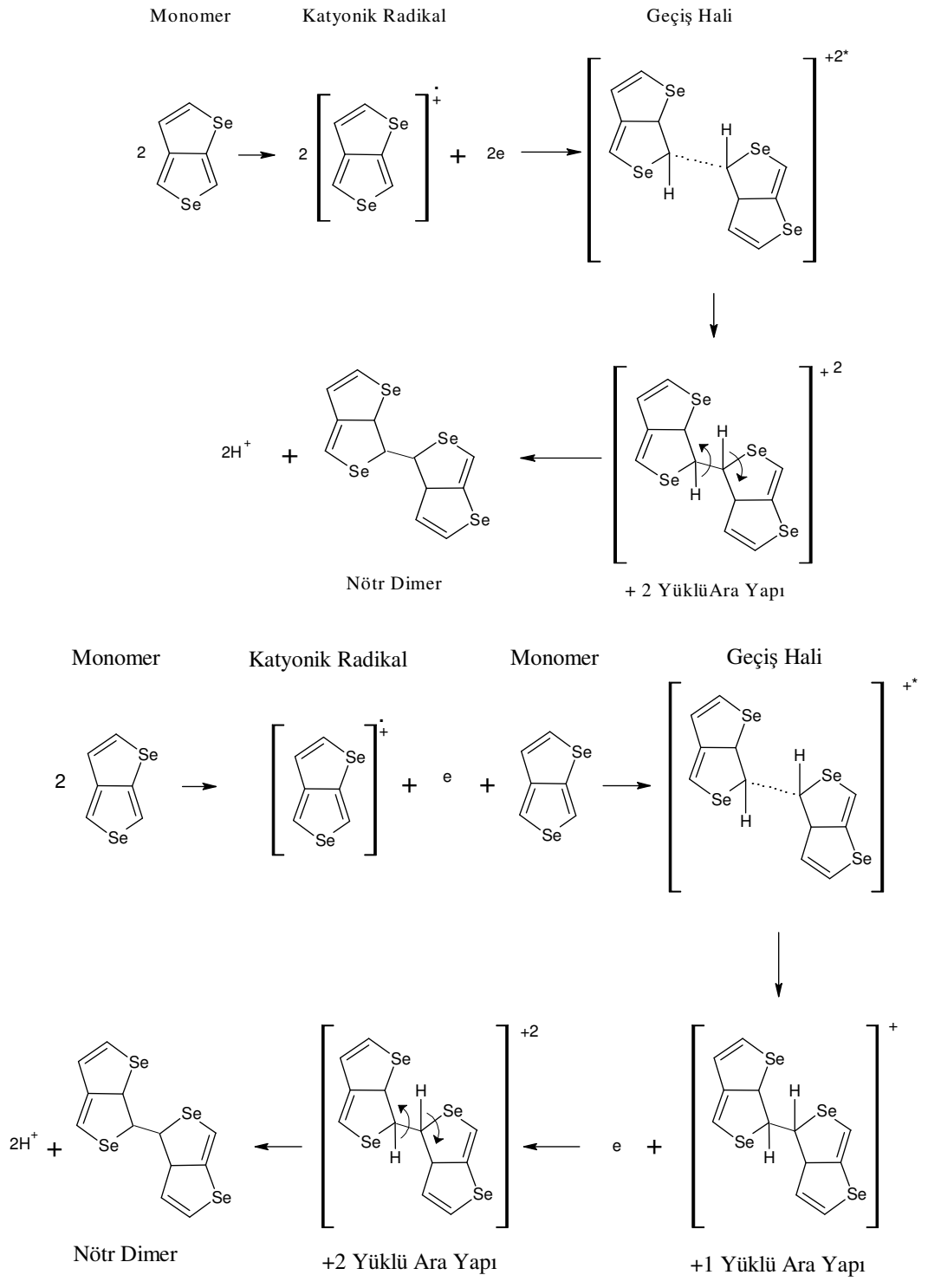
Burada ε_0 toplam elektronik enerji ve ε_{ZPE} ise sıfır nokta enerjisidir. Gibbs serbest enerji değişimi ise sadece katyonik radikallerden geçiş halinin oluşması aşaması için aşağıdaki denklemle hesaplanmıştır:

$$\Delta_r G^o = \sum_{\text{ürünler}} (\varepsilon_0 + G_{corr}) - \sum_{\text{girenler}} (\varepsilon_0 + G_{corr}) \qquad (2.2)$$

Burada G_{corr} ise Gibbs Serbest Enerjisine termal düzeltmedir. Geçiş hali için elde edilen $\Delta_r G^o$ değerleri kullanılarak aşağıdaki denkleme göre de tepkime hız sabitleri hesaplanmıştır[57]:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h c^o} \exp\left[\frac{-\Delta^{\mp} G^o}{RT}\right] \qquad (2.3)$$

Burada k_B Boltzman sabiti, T Kelvin cinsinden sıcaklık, h Planck sabiti ve R ise gaz sabitidir. Konsantrasyon, c^o için ise 1 alınmıştır. Sonuç olarak hız sabiti s^{-1} cinsinden bulunmuştur.



Şekil 2.2. Radikal-radikal (üstte) eşleşmesi ve radikal-nötral eşleşmesi üzerinden yürüyen tepkime mekanizmaları.

Bant yapısı hesaplamalarında ise aynı fonksiyonel ve taban seti periyodik sınır şartları (PBC) [9] ile kullanılarak sonsuz büyüklükteki tek boyutlu polimer zinciri

modellenmiştir. Bant aralığı PBC hesaplamalarında değerlik ve iletkenlik bandı arasındaki minimum enerji değeri bulunarak hesaplanmıştır. Bant genişlikleri ise bandın maksimum enerjisi ile minimum enerjisi arasındaki farktan hesaplanmıştır. Polimerin iletkenlik özelliğini veren etkin kütle değerini hesaplamak için de önce k=0 civarında belli sayıda nokta ikinci dereceden polinoma fit edilerek E(k) fonksiyonu bulunmuştur. Daha sonra

$$m^* = \hbar^2 \left(\frac{d^2 E}{dk^2} \right)^{-1}$$

denklemi [31] kullanılarak etkin kütle (m*) değeri hesaplanmıştır.

3.BÖLÜM

BULGULAR VE TARTIŞMA

Elektrokimyasal polimerleşmelerde dört temel aşama mevcuttur[38, 56, 58, 59]. İlk aşamada monomerden elektron koparılarak +1 yüklü radikalin oluşması sağlanır. Daha fazla iyonlaşma da gerçekleşebilir. Ancak daha yüksek iyonlaşma çok daha fazla enerji gerektirecektir. Oluşan bu +1 yüklü radikal ya kendisi gibi +1 yüklü bir başka radikalle ya da iyonlaşmamış bir nötr monomerle etkileşmeye girerek ara yapı oluşturur. Ancak bu ara yapının oluşması için aşılması gereken bir bariyer vardır ki, tepkimeye giren moleküllerin bu bariyer üstündeki durumunu geçiş hali olarak adlandırıyoruz. Tepkimeye giren moleküller bu aşamada yüksek enerjili kararsız bir kompleks yapı oluştururlar. Bir sonraki aşamada bu kararsız yapı hızla iki proton fazlası bulunan bir ara yapıya dönüşür. Eğer bu ara yapı nötr monomerle +1 yüklü radikalin eşleşmesinden oluşmuşsa ilave bir yükseltgenmeye gerek vardır. Bir sonraki aşamada ise ara yapıdan fazla iki proton uzaklaştırılarak nötr dimer oluşur. Oluşan dimer tekrar yükseltgenerek diğer bir monomerle veya dimerle etkileşerek benzer bir yol izler. Uzun polimer zincirini oluşturacak şekilde yapı bu şekilde büyür gider.

Şekil 3.1'de verildiği gibi monomerde bağ yapmaya uygun dört farklı konumda (2, 3, 4, ve 6 numaralı konumlarda) C atomu bulunmaktadır. Her monomer kendinden önceki ve sonraki monomere bu konumlar üzerinden bağlanabilir. Bu durumda 6 farklı 2'li kombinasyon oluşacaktır. Şekilden de görüleceği gibi bu kombinasyonlardan 2-3 ve 3-4 ikilileri üzerinden bağların oluşması durumunda beklenen doğrusal polimer zinciri oluşmayacaktır. Bunun için bu çalışmada 2-4, 2-6, 3-6 ve 4-6 bağlantı konumları üzerinden oligomerleşme çalışılmıştır.

Bu çalışmada oligomer zincirinin büyümesi için dimerik yapı hangi konumlardan oluşmuşsa o zincire eklenen bütün monomerlerin de o konumlar üzerinden bağlandığı

kabul edilmiştir. Oluşan bir oligomer zinciri daima aynı konumlar üzerinden yürümeyebilir. Ancak hangi konumlar üzerinden bağlantı en yüksek ihtimale sahipse zincir büyük ölçüde o konumlar üzerinden yürüyecektir. Bu çalışmanın amacı da bu konumların belirlenmesidir. Bundan dolayı aynı konumlar üzerinden tetramer oluşana kadar zincir büyütülmüştür.

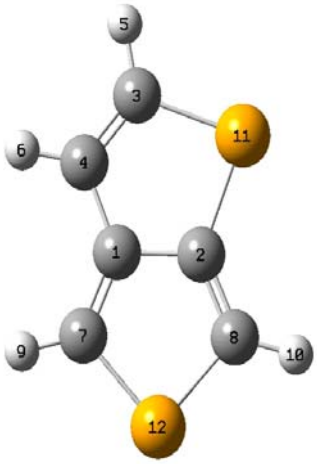
3.1. Monomerde Bağ Uzunluğu ve İyonlaşma

Öncelikli olarak nötr, +1 ve +2 yüklü monomer yapıları optimize edilmiştir. Çünkü oligomerleşmenin başlaması için yukarıda da ifade edildiği gibi monomerin iyonlaşması gerekmektedir.

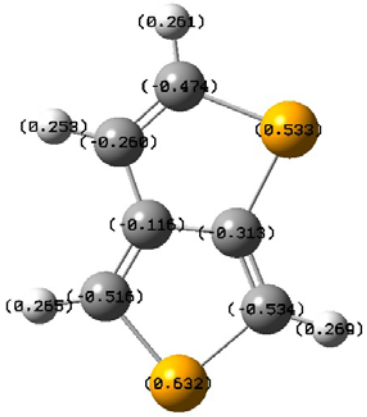
Nötr monomer, zıt spinli elektronların ikili olarak eşleştirilerek moleküler orbitallere yerleştirildiği bir yolla optimize edilmiştir. Yüklü yapılar ise her elektronun tek başına bir orbitale yerleştirildiği yani iki zıt spinli elektronun bir orbital içerisine yerleşmeye zorlanmadığı bir metotla (“unrestricted”) optimize edilmiştir.

Monomer için elde edilen optimize yapılar Şekil.3.1.’de verilmiştir. Nötr, +1 ve +2 yapıları karşılaştırmalı olarak şekilde görülmektedir. Bu monomerlerin bağ uzunlukları Tablo 3.1’de verilmiştir. Tablodaki sonuçlara göre iyonlaşmayla beraber Se11-C3 bağında kısalma, C3-C4 bağında uzama görülmüş ve C2-Se11 bağında bir değişme görülmemiştir. Şekil 3.1’e göre de Se atomlarının NBO yükleri iyonlaşmaya bağlı olarak sistematik olarak pozitif yönde artmıştır. Buradan çıkarılan sonuç ise iyonlaşma ile uzaklaştırılan elektronun Se atomunun bölgesinde bulunma ihtimalleri yüksek elektronlar olduğudur. 3 ve 1 numaralı konumdaki C atomunun yükü nötr yapıdan + yüklü yapıya geçerken hiç değişmemiştir. Bu bilgilere göre de iyonlaşmayla uzaklaşan elektronun C3 ve C1 bölgesinden olmadığı anlaşılmaktadır.

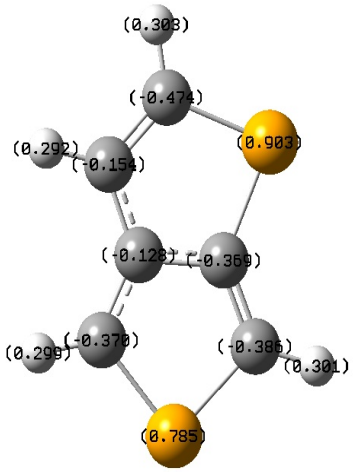
Diğer C atomlarında genel olarak elektron koparılmasına bağlı olarak, eksi (–) yüklerde azalma, pozitif yüklü H atomlarında ise pozitif (+) yüklerde artma söz konusudur.



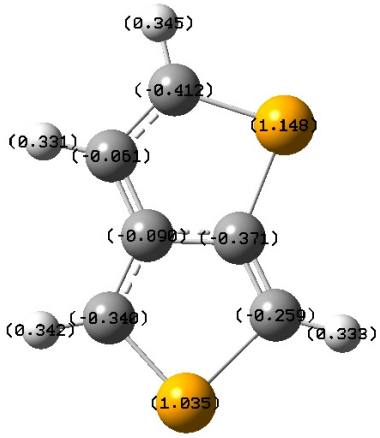
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil.3.1. **(a)** Monomerin optimize edilmiş nötr yapısı ile birlikte atomların numaralandırılması, **(b)** nötr, **(c)** +1 ve **(d)** +2 yüklü monomerlerin optimize edilmiş yapılarıyla birlikte NBO metoduyla hesaplanmış yükleri. Yapıların optimizasyonu için B3LYP/GenECP metodu kullanılmıştır.

Tablo 3.1. Nötr, +1 ve +2 yüklü monomerlerin B3LYP metodu ile optimize edilmiş yapılarına ait bağ uzunlukları (Å).

Bağ	Nötr	+1 yüklü	+2 yüklü
Se11-C3	1,903	1,854	1,801
C3-C4	1,350	1,381	1,443
C4-C1	1,448	1,423	1,381
C1-C7	1,372	1,396	1,441
C7-Se12	1,862	1,855	1,795
Se12-C8	1,871	1,886	1,981
C8-C2	1,360	1,369	1,345
C2-C1	1,449	1,433	1,443
C2-Se11	1,897	1,880	1,922

3.2. Geçiş Halleri

İyonlaşmadan bir sonraki aşama oluşan + yüklü radikallerin kararsız geçiş hali kompleksinin oluşturmasıdır. Bu yapıya ilişkin bazı geometrik parametreler ve bağlantının gerçekleştiği C atomuyla ona bağlı olan H atomu arasındaki bağ gerilmesine ait frekanslar, eşleşen yapılardaki tekrarlayan birim sayısı (n_1 ve n_2) ve bağlantı konumuna bağlı olarak radikal-radikal ve radikal-nötral eşleşmeleri için sırasıyla Tablo 3.2 ve 3.3.'de verilmiştir.

C-H bağ uzunlukları (r_{C-H}) tepkimeye giren moleküllerin birbirleriyle etkileşmeyecek kadar uzak olması durumuna göre sterik etkiden dolayı daha uzun olduğu görülmektedir. Bağlantının gerçekleşeceği C atomları birbirlerine yaklaştıkları için bu C atomuna bağlı H atomunun düzlem dışına doğru çıkmakta olduğu H-C-C açılarından (θ_{H-C-C}) da anlaşılmaktadır. Dört farklı bağlantı şekli için dimer oluşumuna ait geçiş hali yapıları Şekil 3.2'de verilmiştir. H atomunun halkanın bulunduğu düzlemin dışına doğru çıkması bu şekilden de açık bir şekilde görülmektedir.

Monomerlerde veya oligomerlerde halka üzerindeki atomlar yaklaşık olarak aynı düzlemde bulunmaktadırlar. Geçiş halindeki yapıda C-H bağının halka düzlemiyle yaptığı açı 180'den uzaklaşırken C-H bağ uzunluğunun da artması H atomunun düzlemden uzak olmasına ek katkı sağlamaktadır. Bu değerlerle geçiş halindeki bağ yapacak C atomları arasındaki uzaklık (d_{C-C}) arasında da bir korelasyon görülmektedir.

İki molekül birbirine ne kadar yakınsa hem bağ uzunluğu olarak hem de açı olarak sapma da o kadar yüksek olacaktır.

Tablodan görüleceği gibi en kısa C-H bağ uzunluğu en yüksek mesafenin elde edildiği 4-6 konumu üzerinden gerçekleşen eşleşmede elde edilmiştir. Bu bütün n_1 ve n_2 değerleri için geçerlidir.

Bir diğer önemli geometrik parametre de birbirine yaklaşmakta olan halkaların birbirine göre konumudur. Bu konum bağ yapmak üzere birbirine yaklaşan C atomları arasındaki doğru ile bu C atomlardan birinin aynı halkada bulunan karşıda bulunan atomla oluşturduğu doğru arasındaki açıdır ($\theta_{C\text{-}C\text{-}C}$). Bu açılar ile bağlantı konumu veya n_1 ve n_2 değerleri arasında herhangi bir korelasyon gözlenmemiştir.

Tablo 3.2. Radikal-radikal eşleşmesi sonucu oluşan geçiş halleri için elde edilen bazı geometrik parametreler (derece ve angstrom cinsinden) ve bağlantı konumundaki C atomuyla H atomu arasındaki cm^{-1} cinsinden bağ gerilme frekansları.

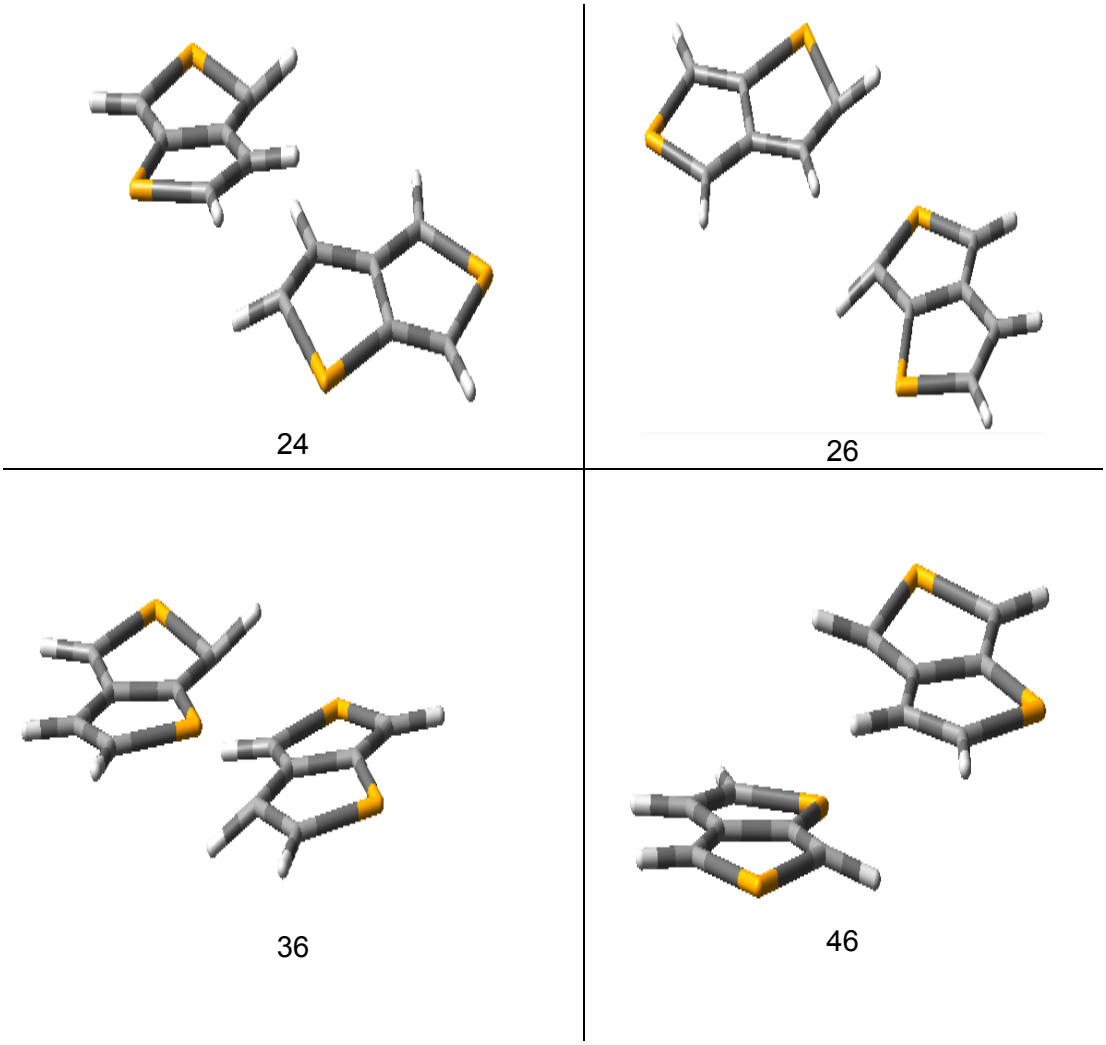
n_1	n_2	Bağ. Kon.	$r_{C\text{-}H}(1)$	$r_{C\text{-}H}(2)$	$d_{C\text{-}C}$	$\theta_{H\text{-}C\text{-}C}(1)$	$\theta_{H\text{-}C\text{-}C}(2)$	$\theta_{C\text{-}C\text{-}C}$	$\nu_{C\text{-}H}$ (sim)	$\nu_{C\text{-}H}$ (asim)	$\nu_{C\text{-}C}$ (cm^{-1})
1	1	2-4	1,083	1,083	2,391	159,1	156,7	104,9	3254,9	3253,7	198,5i
1	1	2-6	1,083	1,084	2,282	151,4	154,4	109,2	3242,7	3249,4	566,2i
1	1	3-6	1,083	1,084	2,269	149,7	150,8	105,7	3243,1	3242,3	250,9i
1	1	4-6	1,081	1,082	2,732	161,8	162,5	109,5	3278,5	3270,0	48,01i
1	2	2-4	1,083	1,083	2,274	155,7	156,1	107,2	3251,9	3243,9	286,8i
1	2	2-6	1,085	1,084	2,106	150,0	145,8	113,9	3228,0	3221,9	405,5i
1	2	3-6	1,087	1,085	2,016	146,1	143,4	116,4	3189,7	3207,4	390,1i
1	2	4-6	1,082	1,080	2,548	160,9	159,7	106,8	3278,2	3265,8	117,0i
1	3	2-4	1,084	1,083	2,175	152,7	153,4	109,0	3244,3	3231,4	348,6i
1	3	2-6	1,085	1,084	2,050	148,9	145,4	114,3	3223,5	3217,8	421,4i
1	3	3-6	1,088	1,087	1,936	144,9	141,0	117,7	3173,1	3186,9	381,4i
1	3	4-6	1,082	1,081	2,344	157,3	154,8	115,5	3257,9	3254,1	242,0i
2	2	2-4	1,082	1,082	2,274	155,2	156,5	115,3	3251,3	3246,1	357,0i
2	2	2-6	1,085	1,084	2,007	147,3	144,3	114,4	3224,0	3218,5	473,5i
2	2	3-6	1,088	1,087	1,934	143,9	141,2	111,4	3172,2	3187,2	435,3i
2	2	4-6	1,080	1,081	2,581	160,0	161,5	113,4	3278,8	3270,5	109,0i

Tablo 3.3. Radikal-nötral eşleşmesi sonucu oluşan geçiş halleri için elde edilen bazı geometrik parametreler (derece ve angstrom cinsinden) ve bağlantı konumundaki C atomuyla H atomu arasındaki cm^{-1} cinsinden bağ gerilme frekansları.

n_1	n_2	Bağ, Kon,	$r_{C-H}(1)$	$r_{C-H}(2)$	d_{C-C}	$\theta_{H-C-C}(1)$	$\theta_{H-C-C}(2)$	θ_{C-C-C}	ν_{C-H} (sim)	ν_{C-H} (asim)	ν_{C-C} (cm^{-1})
1	1	2-4	1,084	1,085	2,067	144,9	149,1	112,1	3207,7	3217,5	384,3i
1	1	2-6	1,084	1,085	2,059	150,2	147,6	112,5	3228,4	3222,2	369,2i
1	1	3-6	1,086	1,088	1,944	146,5	141,9	117,3	3174,8	3190,5	344,2i
1	1	4-6	1,083	1,084	2,127	149,1	151,0	113,8	3232,2	3230,9	336,1i
1	2	2-4	1,084	1,083	2,100	150,6	150,8	110,0	3224,1	3220,4	447,7i
1	2	2-6	1,085	1,084	2,029	149,4	146,8	113,2	3209,2	3221,4	428,3i
1	2	3-6	1,088	1,087	1,929	146,3	141,8	108,2	3171,1	3184,4	397,7i
1	2	4-6	1,083	1,083	2,137	151,9	149,1	110,1	3230,7	3228,7	388,5i
1	3	2-4	1,084	1,083	2,094	150,4	150,6	110,1	3231,5	3219,3	495,6i
1	3	2-6	1,085	1,084	2,005	144,2	145,9	111,6	3219,6	3219,2	500,1i
1	3	3-6	1,089	1,088	1,882	140,1	145,3	108,5	3159,3	3173,0	420,8i
1	3	4-6	1,084	1,083	2,120	151,5	148,6	110,2	3228,3	3223,4	450,8i
2	2	2-4	1,083	1,084	2,099	150,1	151,2	109,5	3233,3	3224,3	425,5i
2	2	2-6	1,085	1,084	2,004	146,1	148,7	111,6	3224,1	3220,4	426,4i
2	2	3-6	1,088	1,087	1,906	145,7	141,2	108,9	3165,4	3280,3	378,0i
2	2	4-6	1,083	1,083	2,188	150,8	152,6	111,2	3231,0	3235,1	358,9i

C-H bağlarına ait gerilme frekanslarına baktığımızda yine bağ uzunluklarıyla ilişkili olduğunu görmekteyiz. Bağ kısaldıkça beklendiği gibi titreşim frekansında artma olmaktadır. Diğer taraftan bu gerilmelerin elde edildiği iki farklı titreşim modu gözlenmektedir. Biri her iki molekül üzerindeki C-H bağının aynı anda uzayıp aynı anda kısaldığı simetrik olarak adlandırdığımız titreşim modu ve diğeri ise birinin uzarken diğerinin kısaldığı titreşim modudur. Bunlardan hangisinin daha yüksek bir frekansa karşılık geldiğine dair bir genelleme yapmamız tablodan da görüleceği gibi mümkün değildir.

Yapıların simetrik olması durumunda simetrik titreşimlerin IR inaktif olması gerekir. Ama yapının simetrisi bozulduğu için bütün titreşimler IR aktiftir. Oluşan +2 yüklü ile +1 yüklü geçiş hali geometrilerini karşılaştıracak olursak yük azalmasına bağlı olarak +1 yüklü yapılarda C-C uzaklığının daha düştüğünü görmekteyiz. Buna bağlı olarak da sanal titreşim frekanslarında artış görülmektedir. Yapılar birbirine daha yakın olduğu için de C-H bağ uzunlukları artmaktadır. Bunun sonucunda C-H gerilme frekanslarında da azalma gözlenmiştir.



Şekil 3.2. Dört farklı bağlantı şekli için optimize edilen +2 yüklü geçiş hali geometrileri.

Geçiş hali, potansiyel enerji yüzeyinde tepkime koordinatına göre maksimuma, diğer koordinatlara göre minimuma karşılık geldiği için tepkimeyi gerçekleştirecek yönde harekete eşlik eden frekans sanaldır. Çünkü böyle bir durumda bu harekete ait kuvvet sabiti negatif olacaktır. Elde edilen yapının geçiş hali olduğunun sağlaması bir sanal frekans ve bu frekansa ait hareketin yönünün tepkimeyi gerçekleştirmeye dönük olup olmadığına bakarak yapılır. Geçiş hali yapıları için aktivasyon enerjisi (E_a), C-C mesafesi ve gözlemlenen sanal frekanslarla birlikte Tablo 3.4'de verilmiştir. İlk bakışta aktivasyon enerjisiyle mesafe arasında genel bir korelasyon göze çarpmaktadır. En düşük aktivasyon enerjisi daima 4-6 bağlantısı için elde edilmiştir. En yüksek C-C

mesafeleri de yine aynı bağlantı şekilleri için elde edilmiştir. Bariyerin yüksekliği büyük ölçüde moleküllerin bağlantı konumları civarında toplanan yükleri arasında oluşan Coulomb itmesinden kaynaklamaktadır. Coulomb potansiyeli ise aradaki uzaklıkla ters orantılıdır. Hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri bunun için aradaki mesafeyle ters orantılı şekilde gerçekleşmektedir. İstisnai durumlar olmakla birlikte aktivasyon enerjisi ile sanal frekansın büyüklüğü arasında pozitif bir korelasyon gözlemlenmektedir.

+1 yüklü geçiş hali yapılarında daha önceden de ifade edildiği gibi C-C uzaklığında azalma gözlenmişti. Tablo 3.5'e baktığımızda buna bağlı olarak aktivasyon enerjilerinde de ciddi oranda azalma olduğunu görmekteyiz. Bazı durumlarda aktivasyon enerjisi değerleri negatif olmaktadır ki bu da söz konusu eşleşmeler için bariyer olmadığını gösterir.

Tablo 3.4. +2 yüklü geçiş hali yapıları için aktivasyon enerjisi, C-C uzaklığı ve sanal frekans değerleri.

n_1	n_2	Bağ. Kon.	E_a (kcal/mol)	$d_{C\text{-}C}$ (Å)	$\nu_{C\text{-}C}$ (cm^{-1})
1	1	2-4	62.5	2.391	198.54i
1	1	2-6	66.4	2.282	566.26i
1	1	3-6	68.6	2.269	250.93i
1	1	4-6	62.4	2.732	48.01i
1	2	2-4	49.6	2.274	286.84i
1	2	2-6	62.6	2.106	405.58i
1	2	3-6	65.2	2.016	390.12i
1	2	4-6	46.3	2.548	117.03i
1	3	2-4	39.3	2.175	348.63i
1	3	2-6	52.2	2.050	421.4i
1	3	3-6	55.6	1.936	381.44i
1	3	4-6	32.8	2.344	242.02i
2	2	2-4	50.9	2.274	357.05i
2	2	2-6	68.14	2.007	473.55i
2	2	3-6	69.5	1.934	435.39i
2	2	4-6	45.2	2.581	109.02i

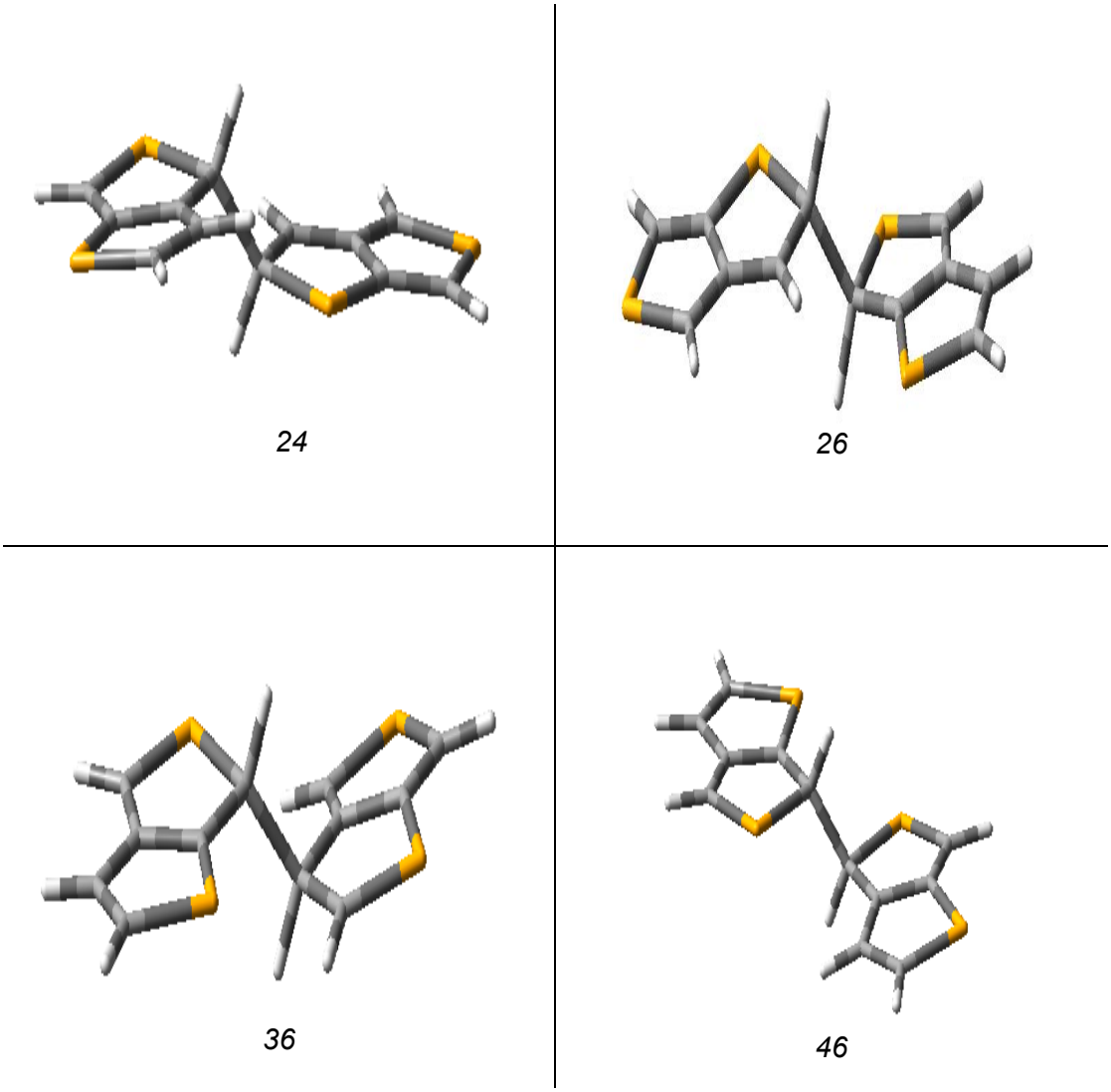
Tablo 3.5. +1 yüklü geçiş hali yapıları için aktivasyon enerjisi, C-C uzaklığı ve sanal frekans değerleri.

n_1	n_2	Bağ. Kon.	E_a (kcal/mol)	d_{C-C}	ν_{C-C} (cm^{-1})
1	1	2-4	-2,2	2,067	384,3i
1	1	2-6	-1	2,059	369,2i
1	1	3-6	1,7	1,944	344,2i
1	1	4-6	-6,3	2,127	336,1i
1	2	2-4	-10,6	2,1	447,7i
1	2	2-6	-3,9	2,029	428,3i
1	2	3-6	0,4	1,929	397,7i
1	2	4-6	-16,4	2,137	388,5i
2	1	2-4	9	2,1	447,7i
2	1	2-6	13,7	2,029	428,3i
2	1	3-6	18,2	1,929	397,7i
2	1	4-6	4,9	2,137	388,5i
2	2	2-4	4,5	2,099	425,5i
2	2	2-6	12,4	2,004	426,4i
2	2	3-6	15,9	1,906	378,0i
2	2	4-6	-2,4	2,188	358,9i
1	3	2-4	-14,6	2,094	495,6i
1	3	2-6	-4,8	2,005	500,1i
1	3	3-6	-0,1	1,882	420,8i
1	3	4-6	-21,9	2,12	450,8i
3	1	2-4	13,4	2,094	495,6i
3	1	2-6	18,5	2,005	500,1i
3	1	3-6	23,6	1,882	420,8i
3	1	4-6	9,9	2,12	450,8i

3.3. Ara Yapılar

Geçiş halinden sonra yapı hızla enerji kaybederek iki proton fazlası bulunan +2 yüklü ara yapıya ulaşır. Dört farklı bağlantı şekli için +2 yüklü ara yapılar Şekil 3.3'de verilmiştir. Ara yapı kabaca iki farklı düzlemde bulunan iki halkalı bitişik yapılardan trans şeklinde dışa doğru çıkmış fazla hidrojenlerin olduğu bir yapı şeklindedir. Bu halkalar geçiş halinde birbirine yaklaşmakta olan C atomları arasında oluşan C-C bağı ile bağlanmaktadır. Bu ara yapılarda iki farklı düzlemde bulunan halkalar tiyofen için

paralel olarak bulunmuştur [38]. Bu çalışmada incelediğimiz selenolo[3,4b] selenofen için ise bazı yapılarda şekilden de görüleceği gibi paralellikten oldukça uzaklaşılmıştır.



Şekil 3.3. Değişik bağlantı şekilleri için +2 yüklü dimer ara yapıları.

Tablo 3.6.'da +2 yüklü ara yapılara ait bazı geometrik parametreler verilmiştir. Daha önce geçiş halinde aradaki uzaklık diye ifade ettiğiniz parametre artık bu aşamada bir bağ şekline dönüşmüştür. Her ne kadar normal C-C tek bağ uzunluğu değeri olan 1,54 Å'dan daha büyük olsa da oluşan bağlar büyük ölçüde tek bağ karakteri taşımaktadır. En küçük bağ uzunluğu 2-4 bağlantı konumu için 22 eşleşmesinde 1,558 Å olarak elde edilmiştir. En büyük ise 1,638 Å olarak 3-6 bağlantısı için 22 eşleşmesinde elde

edilmiştir. Bütün eşleşme şekillerinde 3-6 bağlantı şekli için C-C bağ uzunluğu en yüksek, bir istisna dışında 2-4 için de en düşüktür. Daha önce geçiş hali için bahsettiğimiz sterik etki burada halkalar birbirine daha yakın olduğu için daha belirgindir. H-C-C açılarının değeri daha da düşmüş C-H bağ uzunlukları ise daha artmıştır.

Bağ uzunluklarının geçiş hali uzunluklarına oranla artması, beraberinde frekanslarda azalmayı da getirmiştir. Geçiş hallerinden farklı olarak ara yapılar için simetrik C-H gerilme frekansı asimetrik olana nazaran daha düşüktür.

Tablo 3.6. +2 yüklü ara yapılar için elde edilen bazı geometrik parametreler (derece ve Å cinsinden) ve cm^{-1} cinsinden bazı kritik frekanslar.

n_1	n_2	Bağ. Kon.	$r_{C-H(2)}$	$r_{C-H(1)}$	r_{C-C}	$\theta_{H-C-C}(1)$	$\theta_{H-C-C}(2)$	θ_{C-C-C}	ν_{C-C}	ν_{C-H} (sim)	ν_{C-H} (asim)
1	1	2-4	1,099	1,095	1,559	122,4	116,0	133,7	997,1	3042,3	3098,0
1	1	2-6	1,099	1,096	1,568	119,2	118,9	128,3	967,2	3052,8	3082,7
1	1	3-6	1,100	1,094	1,589	117,4	124,1	130,8	930,0	3036,6	3077,1
1	1	4-6	1,095	1,096	1,561	118,3	123,4	129,0	990,2	3079,1	3101,7
1	2	2-4	1,160	1,092	1,560	115,1	129,3	135,3	973,9	3038,6	3128,2
1	2	2-6	1,097	1,096	1,574	119,3	122,2	128,4	947,8	3066,1	3086,1
1	2	3-6	1,097	1,093	1,618	127,7	123,2	126,5	872,1	3064,2	3108,1
1	2	4-6	1,095	1,094	1,562	120,2	126,3	121,6	988,2	3091,3	3108,4
1	3	2-4	1,099	1,091	1,566	115,4	131,5	135,4	961,9	3048,2	3135,5
1	3	2-6	1,099	1,091	1,566	114,5	130,1	132,4	961,9	3048,2	3105,5
1	3	3-6	1,095	1,093	1,638	132,7	125,2	125,6	776,5	3086,5	3108,8
1	3	4-6	1,095	1,093	1,565	120,2	129,6	127,6	925,1	3094,1	3112,7
2	2	2-4	1,097	1,093	1,558	127,3	120,1	130,2	984,7	3068,3	3121,9
2	2	2-6	1,096	1,097	1,567	120,3	121,7	128,3	964,2	3065,8	3087,1
2	2	3-6	1,097	1,093	1,610	123,1	128,5	126,6	879,7	3055,0	3106,0
2	2	4-6	1,093	1,094	1,561	122,3	128,9	126,1	985,4	3096,1	3116,2

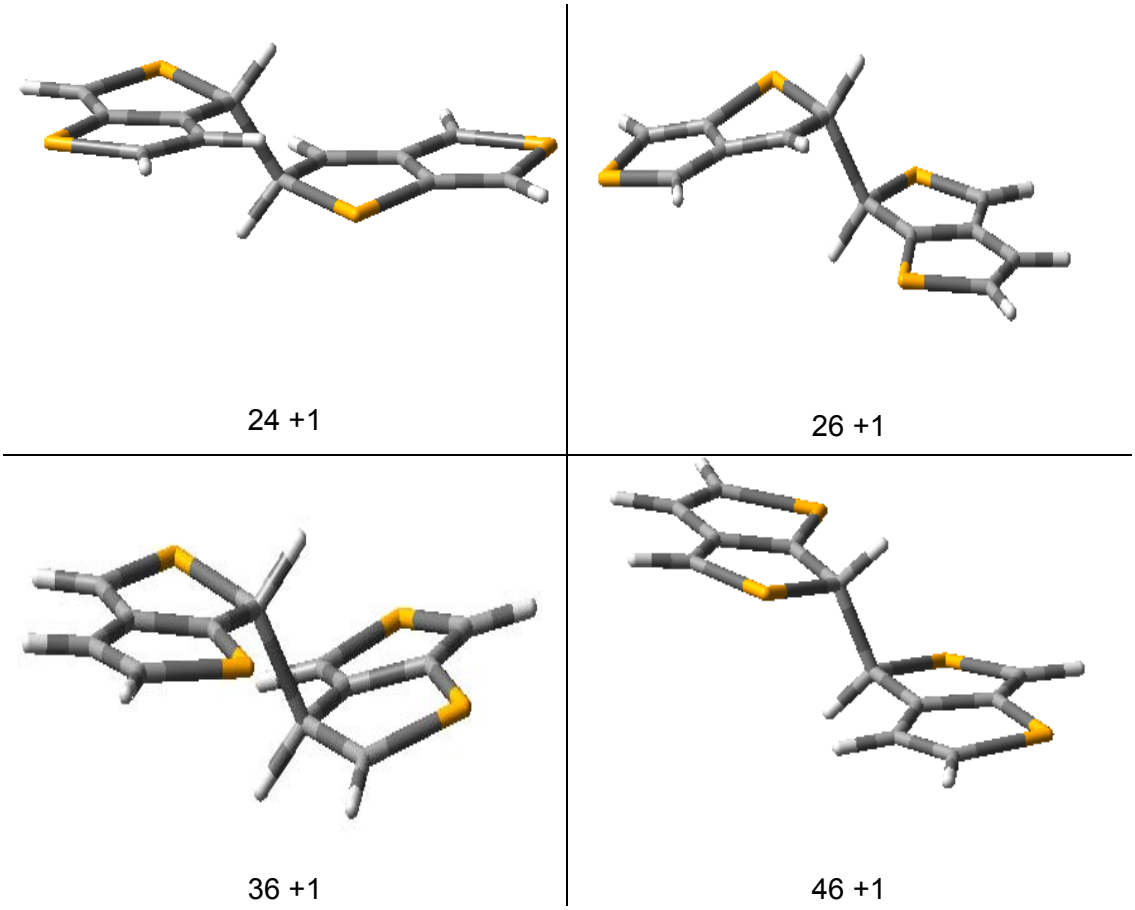
θ_{C-C-C} açılarında ise geçiş hallerine nazaran bir artma gözlenmiştir. Bu da moleküllerin birbirine paralel sayılabilecek doğrusal yolları izleyerek yaklaştığını göstermektedir. Geçiş hallerindeki bağlantı konumlarını birleştiren doğru üzerinden birbirlerine yaklaşsalardı açıda bir değişme olmayacaktı.

Tablo 3.6'da ayrıca C-C bağına ait gerilme frekansları da verilmiştir. C-C bağ uzunluklarıyla (r_{C-C}) gerilme frekansları arasında ters bir ilişki söz konusudur. Bağ kısalırken kuvvet sabiti de buna paralel olarak artacağı için frekans da artacaktır.

Daha önce de ifade ettiğimiz gibi bir monomerin iyonlaşarak + yüklü hale gelmesinden sonra oligomerleşme için iki farklı yol söz konusudur. Ya bu + yüklü radikal kendisi gibi bir radikalle eşleşerek +2 yüklü dimerik bir yapı oluşturacak ya da bir monomerle eşleşerek +1 yüklü ara yapı oluşacaktır. +1 yüklü bu ara yapıya ait optimize edilmiş geometriler Şekil 3.4.'de verilmiştir. Ayrıca bu yapılara ait bazı geometrik parametrelerle bazı kritik frekanslar da Tablo 3.7'de verilmiştir. Tablodan görüldüğü gibi C-H bağ uzunlukları +2 yüklü ara yapıya göre daha kısadır. Bunun sonucu da C-H bağ gerilme frekanslarında artış gerçekleşmiştir. C-C bağ uzunluklarında ise tam ters bir etki görülmüş bağlar uzamıştır. Bu da beraberinde bağ gerilme frekanslarında azalmayı getirmiştir. Yine simetrik C-H gerilmelerine ait frekans değerleri asimetrik olana nazaran daha düşüktür. C-C bağ uzunlukları +1 yüklü ara yapıda daha büyük olduğu için θ_{C-C-C} açıları da daha küçük olarak elde edilmiştir.

Tablo 3.7. +1 yüklü Ara yapılar için elde edilen bazı geometrik parametreler (derece ve Å cinsinden) ve cm^{-1} cinsinden bazı kritik frekanslar.

n_1	n_2	Bağ. Kon.	$r_{C-H(2)}$	$r_{C-H(1)}$	r_{C-C}	$\theta_{H-C-C}(1)$	$\theta_{H-C-C}(2)$	θ_{C-C-C}	ν_{C-C}	ν_{C-H} (sim)	ν_{C-H} (asim)
1	1	2-4	1,093	1,092	1,590	126,4	125,9	121,1	860,9	3102,2	3129,9
1	1	2-6	1,092	1,092	1,609	125,3	131,8	124,7	818,7	3115,0	3125,9
1	1	3-6	1,093	1,093	1,654	127,2	137,9	124,8	727,1	3100,9	3115,0
1	1	4-6	1,092	1,097	1,605	126,8	132,9	122,9	840,7	3119,3	3140,9
1	2	2-4	1,094	1,092	1,572	124,2	124,2	124,1	915,7	3087,4	3124,0
1	2	2-6	1,092	1,093	1,603	135,5	124,3	125,6	841,5	3109,4	3122,6
1	2	3-6	1,094	1,093	1,644	138,0	126,8	125,1	752,1	3096,8	3108,9
1	2	4-6	1,091	1,092	1,581	133,4	125,8	123,4	889,5	3113,4	3129,9
1	3	2-4	1,094	1,092	1,565	129,2	124,1	120,6	926,9	3083,1	3122,3
1	3	2-6	1,092	1,093	1,601	135,2	124,2	125,7	842,4	3109,2	3121,7
1	3	3-6	1,094	1,093	1,636	137,8	126,1	125,5	757,8	3093,0	3105,2
1	3	4-6	1,092	1,093	1,571	133,7	124,6	124,5	919,3	3107,5	3124,6
2	2	2-4	1,092	1,093	1,575	130,1	123,8	124,7	913,7	3098,4	3125,2
2	2	2-6	1,092	1,092	1,609	135,7	124,8	125,4	835,1	3113,1	3125,4
2	2	3-6	1,093	1,092	1,653	138,0	127,7	112,3	714,4	3096,5	3117,3
2	2	4-6	1,091	1,092	1,579	126,1	133,8	114,8	896,7	3108,0	3128,8



Şekil 3.4. Değişik bağlantı şekilleri için +1 yüklü dimer ara yapıları.

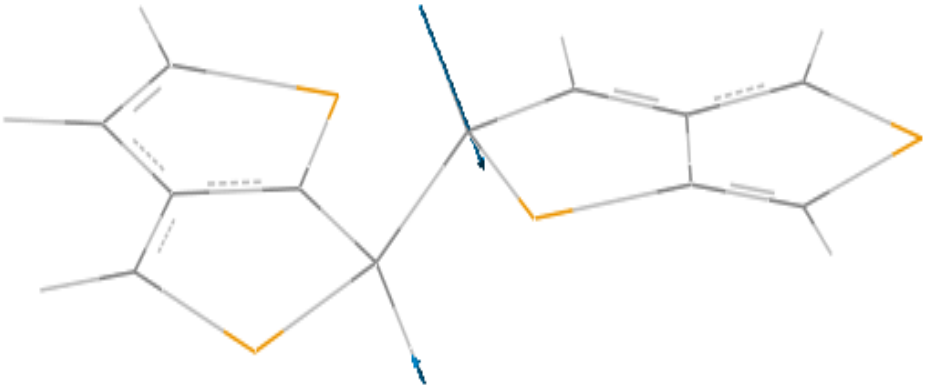
Monomerden tetramere kadar yapı büyütülürken en önemli bağ uzunluğu değişimi C-C ve C-H arasında görülmüştür. Bu bağ uzunlukları yukarıda incelenmişti. Bu bağlarla ilgili bir diğer önemli özellik de titreşim frekanslarıdır.

Daha önce ifade edildiği gibi bağlantının gerçekleştiği C atomlarının içinde bulunduğu iki tür C-H gerilme hareketi vardır. Bağlardan birinin uzayıp diğerinin kısaldığı asimetrik titreşim ve ikisinin aynı anda uzayıp kısaldığı simetrik titreşimdir. C-H bağ gerilmeleri Tablo 3.8'de verilmiştir. Tabloda dimerden tetramere kadar +1 ve +2 yüklü yapıların C-H bağ gerilmeleri görülmektedir. Bu C-H gerilmelerine ait frekanslar hesaplanan spektrumun C-H gerilmeleri bölgesinde en düşük frekans değerlerine karşılık gelmektedir. Elde edilen frekanslar yaklaşık 3039 ile 3129 cm^{-1} aralığındadır. Değerler herhangi bir düzeltme faktörüyle çarpılmamıştır. Şekil 3.5 ve 3.6'da 2-6 konumları üzerinden bağlanarak oluşmuş +2 yüklü ara yapıya ait sırasıyla simetrik ve

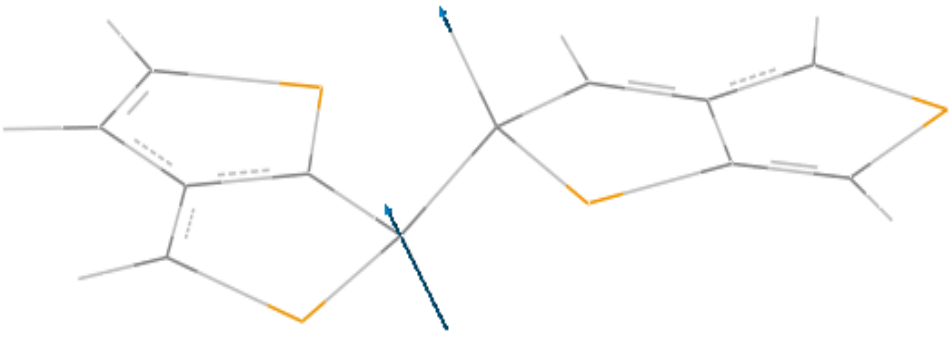
asimetrik titreşimlerin IR vektörleri verilmiştir. Yapının tam simetrik olmamasından dolayı her iki titreşim modunda oluşan IR vektörlerinin büyüklükleri de farklıdır. Yapının ve vektörlerin asimetrik olmasından dolayı simetrik titreşim modu da sıfırdan farklı bir şiddete sahiptir. Ara yapının tamamen simetrik olması durumunda bu simetrik titreşimler için IR şiddetinin sıfır olması gerekir. Simetrik gerilmelere ait en düşük şiddet 4-6 bağlantıları için olduğuna göre simetride en az bozulmanın da bu bağlantıda olduğu söylenebilir.

Tablo 3.8. Ara yapıda +1 ve +2 yüklü C-H gerilmelerine karşılık gelen frekans değerleri (cm^{-1}) ve IR şiddetleri.

			1+				2+			
n_1	n_2	Bağ.Kon.	Sim.	Şiddet	Asim.	Şiddet	Sim.	Şiddet	Asim.	Şiddet
1	1	2-4	3102,2	20,99	3129,9	22,38	3042,3	27,60	3098,0	16,77
1	1	2-6	3115,0	35,07	3125,9	0,72	3052,8	22,82	3082,7	18,10
1	1	3-6	3100,9	7,38	3115,0	0,70	3036,6	7,18	3077,1	11,83
1	1	4-6	3119,3	1,04	3140,9	1,22	3079,1	4,89	3101,7	15,59
2	1	2-4	3087,4	66,29	3124,0	26,19	3038,6	9,31	3128,2	18,40
2	1	2-6	3109,4	52,38	3122,6	1,81	3066,1	32,70	3086,1	11,23
2	1	3-6	3096,8	12,92	3108,9	0,15	3064,2	40,31	3108,2	31,22
2	1	4-6	3113,4	24,62	3129,9	4,38	3091,3	4,00	3108,4	6,24
3	1	2-4	3083,1	43,84	3122,3	12,38	3048,2	95,83	3135,5	23,76
3	1	2-6	3109,2	68,36	3121,7	3,57	3048,2	94,82	3105,5	21,32
3	1	3-6	3093,0	68,44	3105,2	0,25	3086,5	34,48	3108,8	30,65
3	1	4-6	3107,5	51,67	3124,6	7,91	3094,1	10,09	3112,7	5,64
2	2	2-4	3098,4	112,87	3125,2	34,34	3068,3	12,36	3121,9	11,07
2	2	2-6	3113,1	60,83	3125,4	1,22	3065,8	12,18	3087,1	16,58
2	2	3-6	3096,5	8,82	3117,3	0,36	3055,0	8,34	3105.97	9,31
2	2	4-6	3108,0	0,60	3128,8	3,23	3096,1	0,49	3116,2	1,83



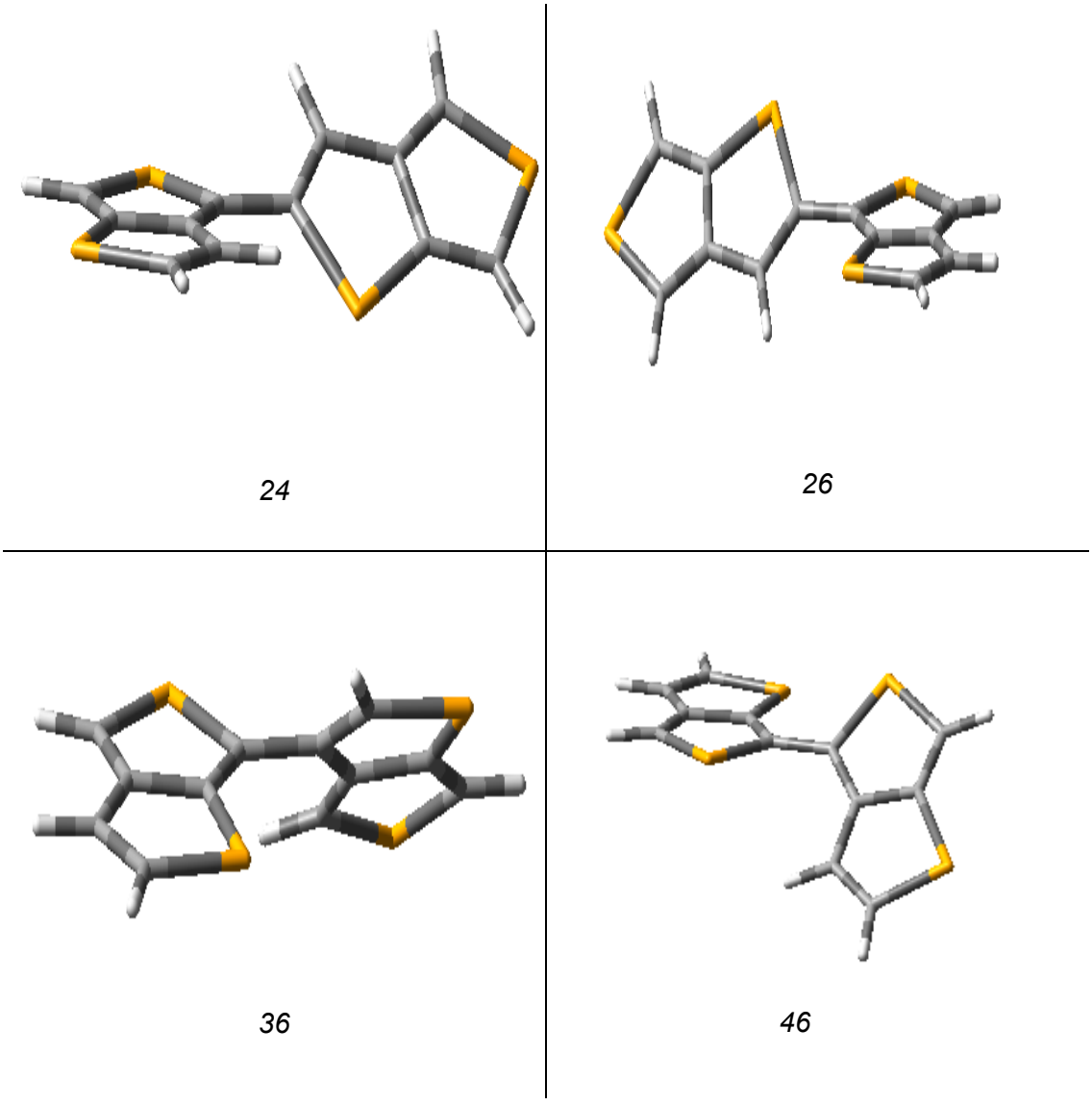
Şekil 3.5. 2-6 konumlarından bağlanmış +2 yüklü ara yapının simetrik IR vektörü



Şekil 3.6. 2-6 konumlarından bağlanmış +2 yüklü ara yapının asimetrik IR vektörü

3.4. Nötr Oligomerler

Ara yapıdan iki proton fazlası uzaklaştırıldığında söz konusu yapıya ait nötr oligomer elde edilmiş olur. Oluşan nötr dimerler Şekil 3.7'de verilmiştir. Şekillerden görüldüğü gibi hiçbir bağlantı şeklinde monomerler aynı düzlemde değildir. En yüksek sapma 2-4 ve 2-6'da görülmektedir. 3-6 ve 4-6 bağlantıları için de belli oranda sapma olmakla birlikte diğerlerine nazaran daha düşüktür.



Şekil 3.7. Değişik bağlantı şekilleri için dimer yapıları.

3.5. C-C Bağındaki Hibritleşmeler

Tablo 3.9'dan görüleceği gibi ara yapılarda C-C bağında hibritlerde, oligomerlere göre daha yüksek p karakteri bulunmaktadır. Radikal bir monomerle, radikal bir trimerin birleşmesiyle oluşan 2 ve 4 konumlarından bağlanan yapı haricinde genel olarak ara yapılarda 3 ve 6 konumlarından bağlanmalarda p karakterinin yüksek olduğu görülmüştür.

Tablo 3.9. Ara yapı ve oligomerlerin hibrit karakteri

n_2	n_1	bağlantı	hibrit 1	hibrit 2	yüzde	hibrit 1	hibrit 2	yüzde
1	1	24	$sp^{2,52}$	$sp^{2,49}$	49,93%	$sp^{1,66}$	$sp^{1,68}$	50,19%
1	1	26	$sp^{2,52}$	$sp^{2,56}$	50,32%	$sp^{1,90}$	$sp^{1,88}$	50,55%
1	1	36	$sp^{2,53}$	$sp^{3,08}$	50,33%	$sp^{1,70}$	$sp^{2,07}$	50,64%
1	1	46	$sp^{2,47}$	$sp^{2,53}$	50,32%	$sp^{1,65}$	$sp^{1,67}$	50,23%
1	2	24	$sp^{2,66}$	$sp^{2,42}$	48,94%	$sp^{1,79}$	$sp^{2,02}$	49,20%
1	2	26	$sp^{2,55}$	$sp^{2,63}$	50,58%	$sp^{1,56}$	$sp^{1,72}$	49,12%
1	2	36	$sp^{2,74}$	$sp^{3,33}$	50,31%	$sp^{1,70}$	$sp^{2,08}$	50,64%
1	2	46	$sp^{2,62}$	$sp^{2,43}$	49,32%	$sp^{1,86}$	$sp^{1,84}$	49,91%
1	3	24	$sp^{4,02}$	$sp^{3,78}$	48,39%	$sp^{2,04}$	$sp^{2,25}$	48,81%
1	3	26	$sp^{4,01}$	$sp^{3,82}$	50,02%	$sp^{1,98}$	$sp^{2,14}$	49,02%
1	3	36	$sp^{2,79}$	$sp^{3,58}$	50,92%	$sp^{2,09}$	$sp^{2,35}$	51,08%
1	3	46	$sp^{2,68}$	$sp^{2,87}$	51,16%	$sp^{1,82}$	$sp^{1,85}$	50,13%
2	2	24	$sp^{2,52}$	$sp^{2,54}$	50,02%	$sp^{2,12}$	$sp^{2,35}$	50,56%
2	2	26	$sp^{2,51}$	$sp^{2,61}$	50,62%	$sp^{1,90}$	$sp^{2,28}$	50,63%
2	2	36	$sp^{2,64}$	$sp^{3,29}$	50,77%	$sp^{1,98}$	$sp^{2,35}$	51,05%
2	2	46	$sp^{2,51}$	$sp^{2,57}$	50,31%	$sp^{2,12}$	$sp^{2,15}$	50,13%

3.6. HOMO ve LUMO Enerji Düzeyleri

Oligomerleşme gerçekleşirken HOMO-LUMO enerji düzeyleri ve bu enerji düzeyleri arasındaki farklar yapının büyüklüğüne ve o aşamada oluşan yapıya göre değişmektedir.

Yüksüz oligomerik yapılar büyüdükçe HOMO enerji düzeyleri artarken LUMO enerji düzeyleri ise azalmaktadır. Buna bağlı olarak da bu enerji düzeyleri arasındaki fark azalır. Belli bir büyüklükte bu enerji düzeyleri belli bir değere ulaşır ve değişmemeye

başlar. Bu noktada artık polimerin HOCO-LUCO enerji düzeyleri ve bant aralığı oluşmuştur.

Oligomerlerin HOMO ve LUMO özellikleri polimerlerin bant yapısı özelliklerini belirler. Zincir geliştikçe HOMO ve hemen altındaki moleküler orbitaller (MO) çakışarak polimerin valans bandını oluşturmaya başlarlar. Yeterince büyük polimer zinciri oluşunca belli bir aralıkta süreklilik gösteren enerji seviyelerinden valans bandı oluşur. Benzer bir şekilde LUMO ve hemen üzerindeki orbitaller de iletkenlik bandını oluştururlar.

Tablo 3.10'da bu değerler verilmiştir. Dimerlerde en yüksek HOMO-LUMO farkı 3-6 bağıntısında, en düşük ise 4-6 bağlantısında elde edilmiştir. Buradan en düşük bant aralığı değerinin de 4-6 bağlantısı üzerinden oluşan polimerde olacağı tahmin edilebilir. Nitekim tetramerlerde en düşük HOMO-LUMO farkı aynı bağlantı için 2,50 eV olarak elde edilmiştir. Bu değer büyümeye bağlı olarak daha da düşecektir. Bu değerler sonsuz büyüklükteki yapı için ekstrapole edilerek polimer için bant aralığı, HOCO ve LUCO değerleri elde edilebilir.

Tablo 3.10. Değişik konumlar üzerinden oluşan oligomerlerin HOMO ve LUMO enerji düzeylerinin eV cinsinden değişimi

n	Bağlanma konumları	yük	E_{HOMO}	E_{LUMO}	$E_{LUMO-HOMO}$
2	2-4	0	-5.18	-1.81	3.37
3	2-4	0	-5.06	-2.12	2.93
4	2-4	0	-4.98	-2.29	2.70
2	2-6	0	-5.20	-1.69	3.51
3	2-6	0	-5.14	-1.88	3.27
4	2-6	0	-5.14	-1.95	3.19
2	3-6	0	-5.14	-1.39	3.75
3	3-6	0	-5.08	-1.53	3.54
4	3-6	0	-5.06	-1.56	3.50
2	4-6	0	-5.04	-1.69	3.35
3	4-6	0	-4.84	-2.03	2.81
4	4-6	0	-4.72	-2.22	2.50

3.7. Enerji Değişimleri

Daha önceden de belirtildiği gibi oligomerleşme iki farklı mekanizma üzerinden yürüyebilir. Bunlardan birincisi iki + yüklü radikalin eşleşmesi üzerinden yürüyen mekanizma diğeri ise nötr bir monomer veya oligomerle pozitif yüklü bir radikal eşleşmesi üzerinden yürüyen mekanizmadır. Tablo 3.11'de radikal-radikal eşleşmesi üzerinden yürüyen mekanizmaya ait enerji değişimleri verilmiştir. Monomerin iyonlaşması için 167,5 kcal/mol enerji gerekmektedir. Ancak bu enerji değeri oligomer büyüdükçe azalmaktadır. İyonlaşma enerjisi (İE) HOMO enerji düzeyiyle ilişkilendirilebilir. Sonuçta molekülde koparılan elektron HOMO'daki elektronlardandır.

Daha önce de ifade ettiğimiz gibi oligomer büyüdükçe HOMO enerji düzeyi artmakta bunun sonucu da iyonlaşma enerjisi azalmaktadır. Bu çalışmada iyonlaşma enerjisini incelediğimiz en büyük yapı olan trimerde bu değer 135,5 kcal/mol'e kadar düşmektedir. Aynı büyüklükteki yapılar için İE en düşük değerini 4-6 bağlantısı için almaktadır.

Tablo 3.11. Radikal-radikal mekanizmasındaki değişik aşamalara kcal/mol cinsinden eşlik eden enerji değişimleri.

n_1	n_2	Bağ. Kon.	$İE_1$	$İE_2$	E_a	E_a'	E_{PB}
1	1	2-4	167,4	167,4	63,5	-21,9	358,2
1	1	2-6	167,4	167,4	67,0	-19,9	352,6
1	1	3-6	167,4	167,4	69,4	-13,2	345,1
1	1	4-6	167,4	167,4	63,0	-27,6	364,9
1	2	2-4	167,4	147,8	50,5	-17,0	385,7
1	2	2-6	167,4	149,8	63,2	-10,0	364,0
1	2	3-6	167,4	149,6	65,9	-5,8	358,8
1	2	4-6	167,4	146,1	47,0	-22,1	396,2
1	3	2-4	167,4	139,4	40,1	-12,5	399,9
1	3	2-6	167,4	144,0	52,9	-14,7	400,0
1	3	3-6	167,4	143,7	56,4	-1,4	369,9
1	3	4-6	167,4	135,6	33,6	-16,2	414,1
2	2	2-4	147,8	147,8	51,5	-18,8	406,1
2	2	2-6	149,8	149,8	68,4	-5,8	372,3
2	2	3-6	149,6	149,6	69,8	-2,6	369,6
2	2	4-6	146,1	146,1	45,6	-25,5	421,8

İyonlaşma sonucunda oluşan radikaller bir geçiş halinden geçerek ara yapıyı oluştururlar. Bu geçiş halinin oluşması için gerekli olan aktivasyon enerjileri (E_a) yine aynı tabloda verilmiştir. Tablodan da görüleceği gibi en düşük aktivasyon enerjisi yine 4-6 bağıntıları için gerekmektedir. Monomer radikaliyle eşleşerek gerçekleşen oligomerleşmelerde en düşük aktivasyon enerjisi trimer radikalleri için elde edilmiştir. Düşük aktivasyon enerjisi gerekmesine sebep +1'lik yükün daha çok sayıda atom üzerinde dağılarak bağlantının oluştuğu bölgedeki Coulomb itme kuvvetinin azalmasıdır [58].

Geçiş halindeki aktiflenmiş kompleks yapı enerjisini kaybederek hızla ara yapıya dönüşür. Buradaki enerji farkı tepkimenin tersine karşılık gelen aktivasyon enerjisi olduğu için tabloda E_a' olarak gösterilmiştir. Bu mekanizmada ekzotermik olan tek aşamadır. Bu enerjinin mutlak değeri de yine 4-6 bağlantısı için en yüksektir, yani diğer bağlantı şekillerine göre 4-6 yapılarında daha çok enerji açığa çıkmaktadır. Ara yapının oluşmasından sonra nötr yapıların oluşması için iki protonun bırakılması gerekmektedir. En yüksek enerji de bu aşama için gerekmektedir.

Tablo 3.12'de radikal-nötral mekanizması için farklı olan aşamalar için enerji değerleri verilmiştir. Bu mekanizmada moleküllerden birinin iyonlaşması işlemin başlaması için yeterlidir. Daha önce tiyofen için yapılan çalışmada [38] tiyofen için bu mekanizmada geçiş hali bulunamamıştır. Ancak bu çalışmada +1 yüklü geçiş halleri de elde edilmiştir. Bu mekanizmada E_a' değerleri radikal ve nötr yapıların eşleşmesinden oluştuğu için radikal-radikal eşleşmesine nazaran daha düşük değerlere sahiptir. Bu mekanizmada diğer mekanizmadan farklı olarak + yüklü ara yapının iyonlaşması gerekmektedir. Ara yapının iyonlaşma enerjisi($İE_{AY}$) ise düz oligomerin iyonlaşmasına göre çok daha fazladır. Proton bırakma işlemi bu iyonlaşma işleminden sonra oluşan +2 yüklü yapıdan olur. Geçiş halinin olmadığını varsaysak bile bu aşama bu mekanizma için en büyük dezavantajı oluşturmaktadır. Bizim elde ettiğimiz sonuçların birçoğunda ise düşük olmasına rağmen aktivasyon enerjisi pozitiftir. Bu iyonlaşma işlemi gerçekleştikten sonra diğer mekanizmada elde edilen +2 yüklü ara yapı elde edilmektedir. Yine diğerinde olduğu gibi protonlar koparılarak nötr oligomerik yapılar elde edilmektedir.

Tablo 3.12. Radikal-nötral mekanizmasındaki değişik aşamalara (kcal/mol) eşlik eden Enerji değişimleri.

n_1	n_2	Bağ. Kon.	İE_1	E_a	E_a'	İE_{AY}	E_{PB}
1	1	2-4	167,4	-2,2	-5,8	217,0	358,2
1	1	2-6	167,4	-1,0	-4,6	220,0	352,6
1	1	3-6	167,4	1,7	-1,0	222,8	345,1
1	1	4-6	167,4	-6,3	-6,4	215,4	364,9
1	2	2-4	167,4	-10,6	-9,5	201,4	385,7
1	2	2-6	167,4	-3,9	-4,5	211,4	364,0
1	2	3-6	167,4	0,4	-1,2	210,5	358,8
1	2	4-6	167,4	-16,4	-9,5	196,8	396,2
2	1	2-4	147,8	9,0	-9,5	201,4	385,7
2	1	2-6	149,8	13,7	-4,5	211,4	364,0
2	1	3-6	149,6	18,2	-1,2	210,5	358,8
2	1	4-6	146,1	4,9	-9,5	196,8	396,2
2	2	2-4	147,8	4,5	-8,8	184,6	406,1
2	2	2-6	149,8	12,4	-3,9	203,9	372,3
2	2	3-6	149,6	15,9	-0,3	201,3	369,6
2	2	4-6	146,1	-2,4	-11,2	179,8	421,8
1	3	2-4	167,4	-14,6	-10,6	192,3	399,9
1	3	2-6	167,4	-4,8	-4,7	191,8	400,0
1	3	3-6	167,4	-0,1	-0,9	199,7	369,9
1	3	4-6	167,4	-21,9	-10,8	185,8	414,1
3	1	2-4	139,4	13,4	-10,6	192,2	399,9
3	1	2-6	144,0	18,5	-4,7	176,6	400,0
3	1	3-6	143,7	23,6	-0,9	199,7	369,9
3	1	4-6	135,6	9,9	-10,8	185,8	414,1

3.8. Tepkime Hız Sabitleri

Tablo 3.13'de her bir eşleşme şekli için geçiş hali oluşmasına eşlik eden Gibbs serbest enerji değişimleri ve buna bağlı olarak Geçiş Hali Teorisi kullanılarak hız sabitleri elde edilmiştir [56]. Daha önceden aktivasyon enerjilerinden yola çıkarak tahmin ettiğimiz gibi en yüksek hızla gerçekleşen oligomerleşme 4-6 bağıntıları üzerinden olmaktadır. Radikal-radikal eşleşmelerinde dimerleşme aşamasında 2-4 eşleşmesine göre aradaki oran 10 mertebesindeyken tetramerleşmede bu oran 10^5 mertebesine kadar çıkmaktadır. Görüldüğü gibi yapı büyüdükçe 4-6 konumları üzerinden oligomerleşme ihtimali daha da artmaktadır. Burdan da oluşacak polimerin büyük ölçüde 4-6 konumları üzerinden oligomerleşme ile elde edileceği çıkarılabilir.

Tablo 3.13. +2 yüklü geçiş hali oluşumu için Gibbs Serbest Enerji değişimleri ve hız sabitleri.

n_1	n_2	Bağ. Kon.	ΔG (kcal/mol)	k (s^{-1})	E_a (kcal/mol)
1	1	2-4	76,5	$5,2*10^{-44}$	63,5
1	1	2-6	79,9	$1,7*10^{-46}$	67,0
1	1	3-6	82,3	$2,6*10^{-48}$	69,4
1	1	4-6	75,4	$3,2*10^{-43}$	63,0
1	2	2-4	64,0	$7,6*10^{-35}$	50,5
1	2	2-6	76,5	$5,2*10^{-44}$	63,2
1	2	3-6	79,4	$3,8*10^{-46}$	65,9
1	2	4-6	59,6	$1,2*10^{-31}$	47,0
1	3	2-4	53,3	$4,8*10^{-27}$	40,1
1	3	2-6	66,3	$1,5*10^{-36}$	52,9
1	3	3-6	70,1	$2,7*10^{-39}$	56,4
1	3	4-6	46,3	$6,5*10^{-22}$	33,6
2	2	2-4	65,0	$1,2*10^{-35}$	51,5
2	2	2-6	81,6	$9,9*10^{-48}$	68,4
2	2	3-6	83,5	$4,0*10^{-49}$	69,8
2	2	4-6	58,2	$1,4*10^{-30}$	45,6

Radikal-nötral eşleşmelerine ait +1 yüklü geçiş hallerine baktığımızda ise ciddi anlamda kalitatif değişimler olmaktadır. Radikal-radikal eşleşmelerinde Gibbs serbest enerji değişimleri daima pozitif iken bu durumda 4-6 konumundan gerçekleşen bağlantı için 1-2 ve 1-3 eşleşmelerinde ve 2-4 konumundan gerçekleşen 1-3 eşleşmesinde bu değerler negatif olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu da tepkime hız sabitinde oldukça yüksek bir hız artışına sebep olmaktadır. Radikal-nötral eşleşmelerinde diğerinden farklı olarak asimetrik eşleşmeler (monomer-dimer ve monomer-trimer eşleşmeleri) iki farklı durum üzerinden ele alınmak zorundadır. Birinde monomer + yüklü iken diğer durumda dimer veya trimer yüklü olacaktır. Bu da aktivasyon enerjilerinde ciddi bir farklılığa sebep olmaktadır. Büyük yapılarda yük daha çok atoma dağılacağı için bağlantı civarında biriken pozitif yük de azalacaktır. Bu da Gibbs serbest enerji değişiminde ciddi bir azalmaya sebep olacaktır. 4-6 bağlantı konumu için 1-3 eşleşmesinde bu değer -10,4 kcal/mol iken bu 3-1 eşleşmesi için 21,1 kcal mol gibi yüksek bir değerdir. Buradan + yüklü monomerin nötr trimerle eşleşmesinin 10^{23} kat daha hızlı gerçekleşeceğini söyleyebiliriz.

Tablo 3.14. +1 yüklü geçiş hali oluşumu için Gibbs Serbest Enerji değişimleri ve hız sabitleri.

n_1	n_2	Bağ. Kon.	ΔG (kcal/mol)	k (s^{-1})	E_a (kcal/mol)
1	1	2-4	10,3	$1,9*10^{5}$	-2,2
1	1	2-6	11,6	$2,1*10^{4}$	-1,0
1	1	3-6	14,5	$1,4*10^{2}$	1,7
1	1	4-6	6,4	$1,4*10^{8}$	-6,3
1	2	2-4	1,5	$4,7*10^{11}$	-10,6
1	2	2-6	8,7	$2,7*10^{6}$	-3,9
1	2	3-6	13,3	$1,1*10^{3}$	0,4
1	2	4-6	-3,8	$3,5*10^{15}$	-16,4
2	1	2-4	21,4	$1,2*10^{-3}$	9,0
2	1	2-6	26,2	$4,1*10^{-7}$	13,7
2	1	3-6	30,8	$1,7*10^{-10}$	18,2
2	1	4-6	17,3	$0,1*10^{1}$	4,9
2	2	2-4	16,9	$0,2*10^{1}$	4,5
2	2	2-6	24,9	$3,8*10^{-6}$	12,4
2	2	3-6	28,7	$6,2*10^{-9}$	15,9
2	2	4-6	10,4	$1,4*10^{5}$	-2,4
1	3	2-4	-2,8	$6,4*10^{14}$	-14,6
1	3	2-6	7,3	$2,7*10^{7}$	-4,8
1	3	3-6	11,1	$4,3*10^{4}$	-0,1
1	3	4-6	-10,4	$2,4*10^{20}$	-21,9
3	1	2-4	25,4	$1,5*10^{-6}$	13,4
3	1	2-6	30,6	$2,6*10^{-10}$	18,5
3	1	3-6	34,5	$3,3*10^{-13}$	23,6
3	1	4-6	21,1	$2,2*10^{-3}$	9,9

3.9. Bant Yapıları

PBC metoduyla tekrarlayan yapı simetri kullanılarak sonsuz büyüklükteki polimer zinciri doğrudan modellenir. İncelenen yapıların bant yapılarına ilişkin önemli parametreler Tablo 3.15'de verilmiştir. Burada HOCO (Highest Occupied Crystal Orbital) en yüksek dolu kristal orbitaline, LUCO ((Lowest Unoccupied Crystal Orbital) en düşük boş kristal orbitaline karşılık gelmektedir.

Bant genişliği, mobilite, hareketliliği etkileyen faktörlerdir. Bant genişliği ne kadar büyük ise iletkenlik o kadar artar. Bant genişliği arttıkça elektronlar ya da pozitif boşlukların hareketliliği artar. Elektronların ya da pozitif boşlukların lokalize olması elektrik iletiminde önemli rol oynayan yük taşıyıcıların serbest hareketinin engellenmesi demektir. Sıcaklık arttıkça değerlik bandında bulunan elektron iletkenlik bandına atlayacak ve değerlik bandında pozitif boşluk oluşturacaktır. İletkenlik bandına ne kadar elektron geçerse elektron popülasyonunun bu bantta artmasıyla değerlik bandında da o kadar pozitif boşluk oluşturacaktır.

Polimerin zincir boyunca iletkenliğine hem iletkenlik bandındaki elektron hem de değerlik bandındaki elektronun iletkenlik bandına geçmesi sonucu oluşan pozitif boşluk katkı sağlar. Dolayısıyla her iki bandın da genişliği iletkenlik açısından önemlidir.

Bu çalışmada öncelikle polimer modellemesi dihedral açıları dondurularak yapılmıştır. Bu işlemin arkasındaki kabul polimerler katı haldeyken zincirler arası etkileşimden dolayı halkalar arasındaki açısal sapmalar azalarak zincir boyunca monomer halkaları aynı düzlemde olmaya zorlanır. Bu tip bir optimizasyon sonucunda elde edilen bant yapısına ait bazı nicelikler Tablo 3.15'de verilmiştir. Bant yapısı ile ilgili olarak değerlik bant genişliği en yüksek 4-6 yapısında görülmektedir. İletkenlik bandında ise en yüksek değer yine bu yapıda görülmektedir. İletkenlik için diğer etkin faktör ise bant aralığıdır. Çünkü bant aralığı düştükçe termal uyarılma sonucu iletkenlik bandına geçen elektron sayısı artacaktır. Dolayısıyla sadece bu faktör göz önüne alınırsa yine 4-6 yapısında en düşük bant aralığı görülmektedir. En yüksek HOCO değeri ile en düşük LUCO değeri 4-6 bağlantısı için elde edilmiştir. Bu da en düşük bant aralığının bu konumlar üzerinden oluşan polimerde gerçekleşmesine sebep olmuştur.

En düşük bant aralığı 4-6 bağlantısı için elde edilmiştir. Burada elde edilen değer yakın zamanda yayınlanan çalışmada verilen deneysel değerle uyumludur[5]. 4-6 bağlantısı üzerinden oluşan polimerin bant aralığı değerinin deneysel olarak elde edilen değerle uyumlu olması deneysel olarak elde edilen yapının da 4-6 konumları üzerinden oluştuğunu gösteriyor. Daha önce ifade ettiğimiz geçiş hali hesaplamaları da 4-6 bağlantısı üzerinden gerçekleşen oligomerleşmenin en yüksek ihtimale sahip olduğunu gösteriyordu.

Tablo 3.15. Dihedral açılar dondurularak yapılmış PBC hesabı sonucunda elde edilen bant yapısına ait bazı nicelikler.

Bağlantı Konumu	2-4	2-6	3-6	4-6
HOCO (eV)	-4.660	-5.209	-5.104	-4.084
Minimum(DB)	-5.551	-5.388	-5.497	-6.014
LUCO (eV)	-2.979	-2.197	-2.141	-3.227
Maksimum(İB)	-1.551	-1.905	-1.633	-1.361
Değerlik BG (eV)	0.897	0.190	0.381	1.932
İletkenlik BG (eV)	1.414	0.299	0.517	1.877
E_g (eV)	1.687	2.990	2.966	0.843
m* (DB)	-0.002	-0.006	-0.006	-0.001
m* (İB)	-0.002	0.006	∞	0.001

İletkenlik için önemli olan bir diğer parametre olan bant genişliği (BG) yine 4-6 yapısı için en yüksek değere ulaşmıştır. Etkin kütle değeri de bu yapı için en düşüktür. Etkin kütle değeri arttıkça elektron ya da pozitif boşluğun mobilitesi azalır. Hem yüksek bant genişliği hem de düşük etkin kütle değerine sahip olması en iyi iletkenlik özelliğinin de bu yapıya ait olduğunu göstermektedir.

Polimerin birim hücresindeki dihedral açıları dondurulmadan optimize edilerek elde edilen bant yapısı değerleri aşağıdaki Tablo 3.16'de verilmiştir. 2-4 ve 2-6 yapılarının bant aralığı dihedral açıların değişmesiyle fazla değişmezken 3-6 ve 4-6 yapılarının bant aralığında dihedral açının değişmesiyle yaklaşık 0,5 eV'luk artış görülmüştür. Buna paralel olarak bant genişliklerinde de azalma olmuştur. Bu sebepten dolayı düzlemsel yapılar, düzlemsel olmayan yapılara göre daha iyi iletkenlik özelliğine sahiptirler. Katı halde polimer zincirleri arasındaki etkileşimden dolayı halkalar aynı düzlemde durmaya zorlandığı için özellikler düzlemsel olana daha yakındır.

Şekil 3.8. de dört farklı konumdan bağlanarak oluşmuş yapıların dihedral açıları dondurularak ve dondurulmadan optimize edilerek elde edilen 1. Brillouin bölgesindeki bant yapıları karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. 1.Brillouin bölgesinde k değerler $-\pi/a$ ile π/a arasında yer alır.

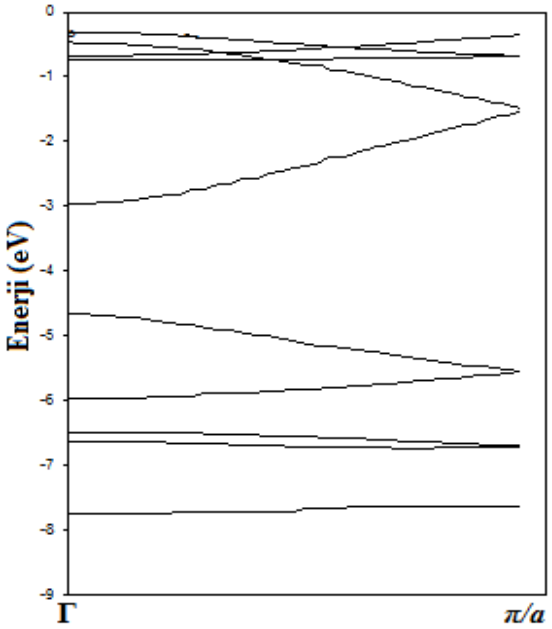
Tablo 3.16. Polimer için dihedral açıları dondurulmadan optimize edilerek elde edilen bant yapısı ile ilgili nicelikler.

Bağ. Kon.	2-4	2-6	3-6	4-6
HOCO (eV)	-4.697	-5.196	-5.077	-4.336
Minimum(DB)	-5.551	-5.388	-5.497	-5.850
LUCO (eV)	-2.959	-2.161	-1.669	-2.987
Maksimum(İB)	-5.932	-1.878	-1.578	-1.497
Değerlik BG (eV)	0.816	0.190	0.408	1.524
İletkenlik BG (eV)	1.388	0.272	0.082	1.497
E_g (eV)	1.742	3.048	3.429	1.333
m* (DB)	-0.002	∞	∞	0.001
m* (İB)	∞	∞	∞	-0.001

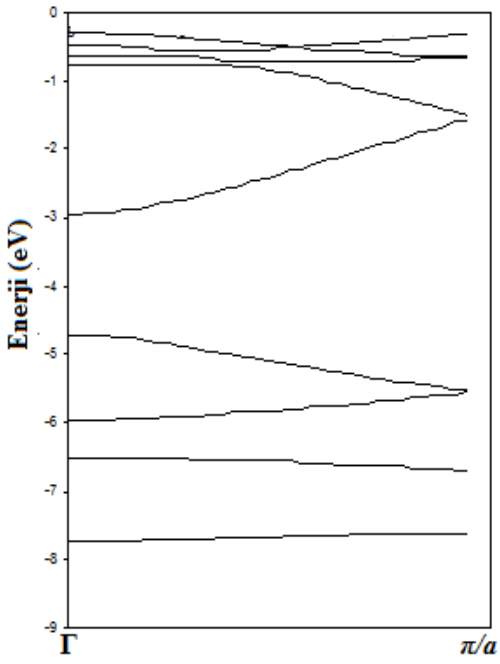
Pozitif kısım ile negatif kısım birbirinin simetriği olduğu için sadece pozitif kısım gösterilmektedir. Minimum bant aralığı k=0 (Γ) noktasında yer almaktadır. İletkenlik bandının minimumu ile valans bandının maksimumu aynı k noktasında oluşursa bu tür bant aralığı olarak adlandırılır. Dolayısıyla bu çalışmada incelenen bütün yapıların direk bant aralığına sahiptirler.

İndirek bant aralığına sahip olan polimerlerde iletkenlik bandının minimumu ile değerlik bandının maksimumu farklı k noktalarında oluşur. Farklı k noktaları farklı momentumları ifade ettiği için böyle durumlarda geçişe momentum değişiminin eşlik etmesi gerekir. Momentumun korunması için işin içine bir başka fiziksel olay girmelidir.

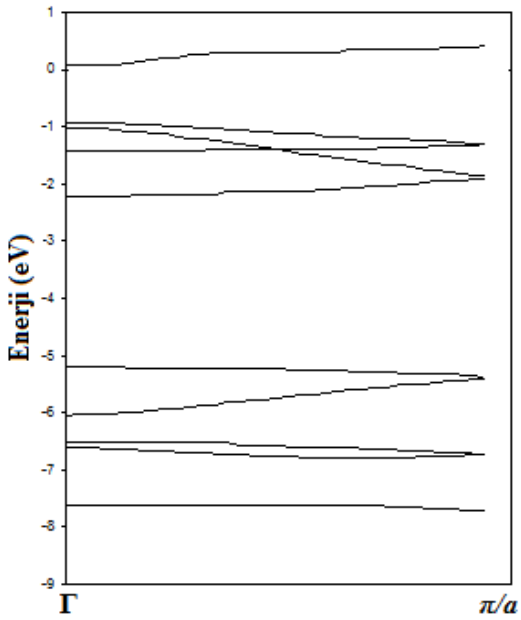
Dondurulmadan gerçekleşen optimizasyonlarda birim hücre içinde bulunan iki monomerin bulunduğu düzlemler farklılaşmakta buna bağlı olarak da bant aralığı değeri artmaktadır. Bu durumda da yine 4-6 bağlantısına sahip yapı en düşük bant aralığı değerine sahiptir. Bu aslında sonsuz büyüklükte bir zincirin çevresiyle hiçbir etkileşme olmadan modellenmesiyle elde edilen bir yapıdır. Ancak zincirler arası etkileşim dolayısıyla hem yapı düzlemselliğe doğru kaymasından dolayı hem de direk etkileşimden dolayı bant aralığı değeri katı yapıda daha düşecektir.



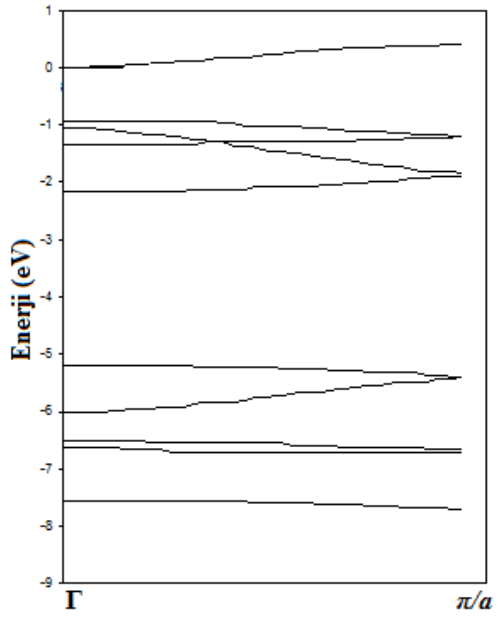
2-4 dihedral açılar dondurulmuş



2-4 dihedral açılar dondurulmamış

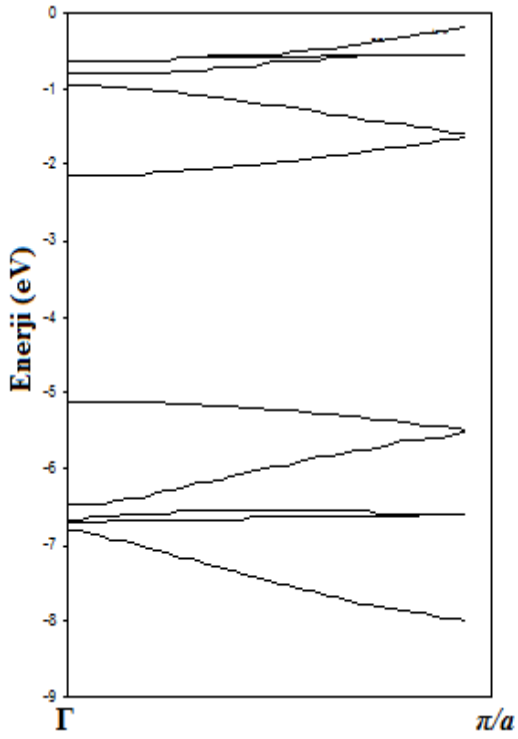


2-6 dihedral açılar dondurulmuş

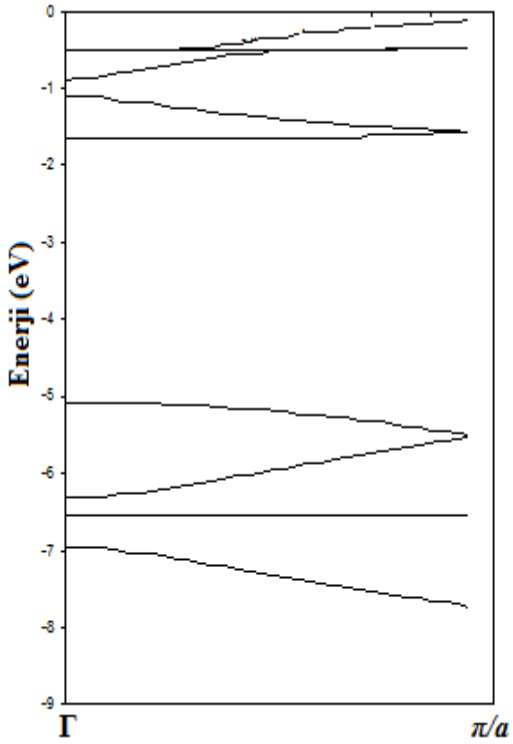


2-6 dihedral açılar dondurulmamış

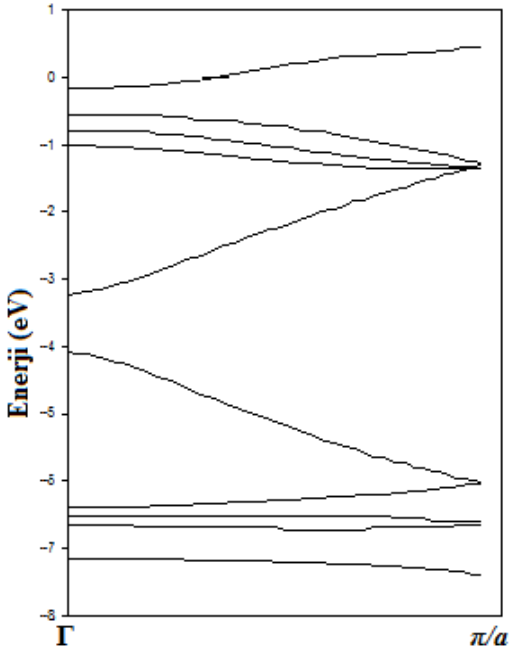
Şekil 3.8a. 1. Brillouin bölgesinde 2-4 ve 2-6 konumları üzerinden oluşmuş polimerlerin bant yapıları.



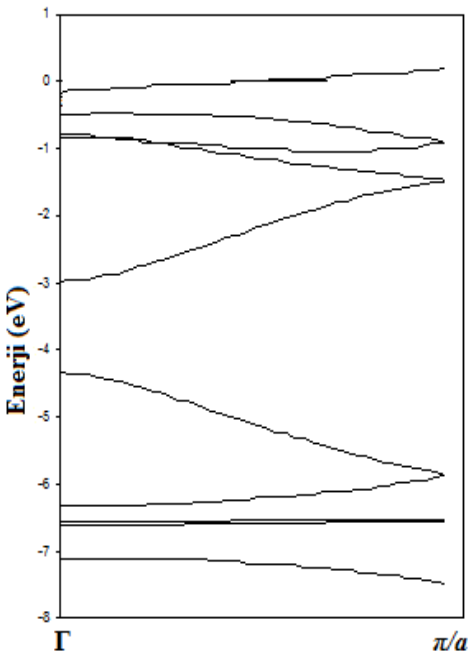
3-6 yapısı dihedral açılar dondurulmuş



3- 6 dihedral açılar dondurulmamış

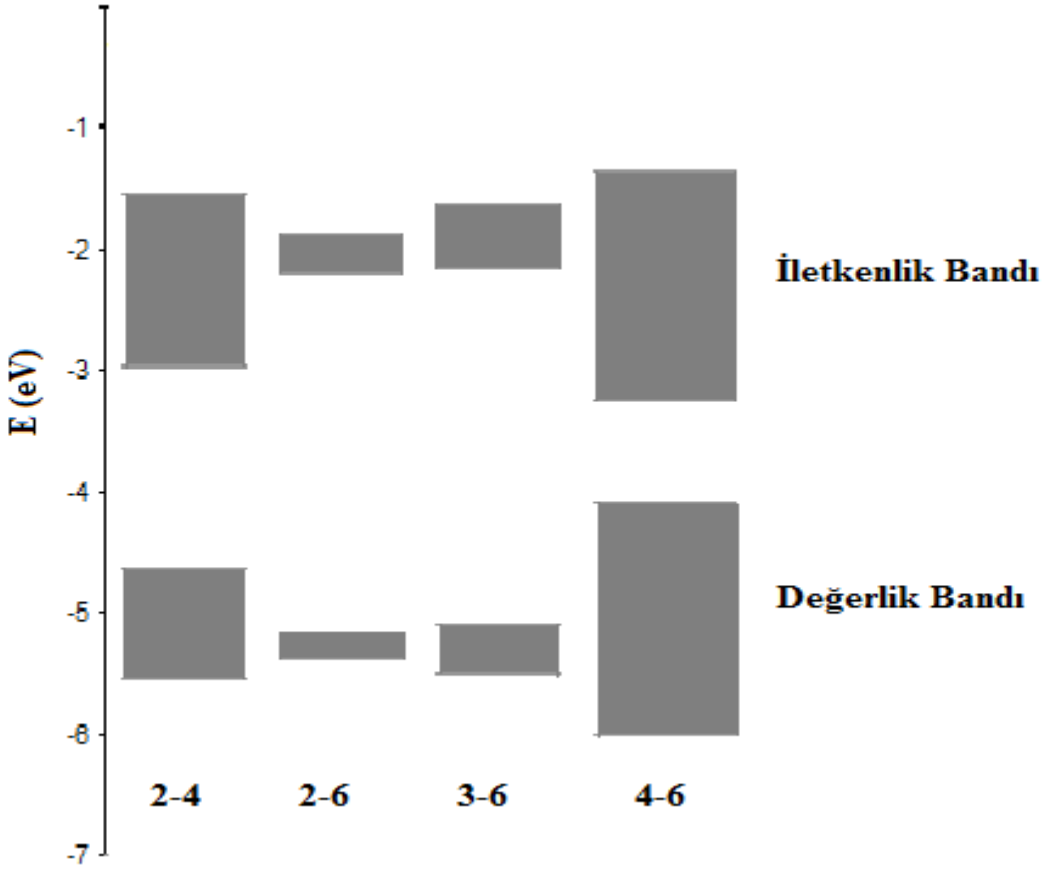


4-6 dihedral açılar dondurulmuş



4-6 dihedral açılar dondurulmamış

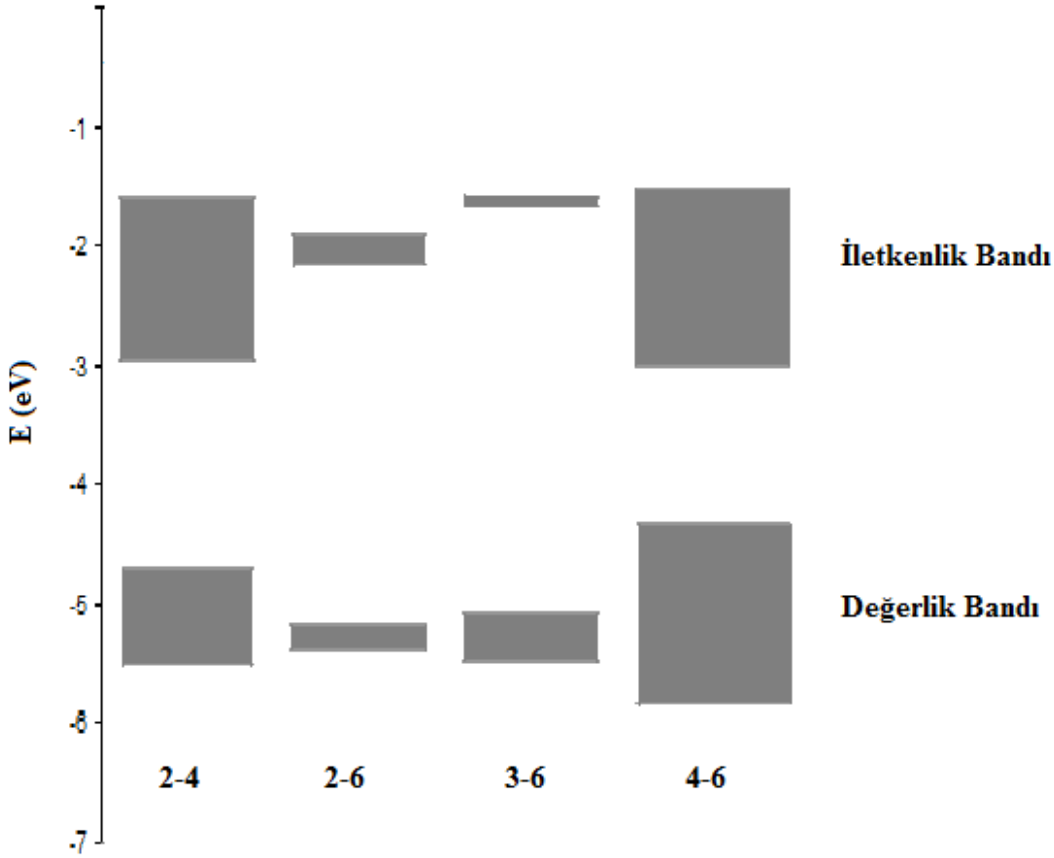
Şekil 3.8b. 1. Brillouin bölgesinde 3-6 ve 4-6 konumları üzerinden oluşmuş polimerlerin bant yapıları.



Şekil 3.9 Dihedral açılar dondurularak optimize edilen dört farklı polimer yapısına ait bant enerji düzeyleri.

2-6 konumlarından bağlanmış yapının iletkenlik bant genişliği diğer yapılara oranla en azdır. 2-4 ve 4-6 konumlarından bağlanmış yapıların iletkenlik bant genişlikleri en büyüktür. Bu yapıların iletkenlik bandındaki elektron sayısının artmasıyla iletkenliklerinin kayda değer miktarda artacağını gösterir. Çünkü bant genişliği arttıkça banttaki aynı miktarda elektron ya da boşluk için hareketlilik artar. Yine aynı şekilde bahsedilen bu iki yapının değerlik bandı da diğer yapılara nazaran daha büyüktür. Dolayısıyla bu iki polimer hem n tipi hem de p tipi dopinge uygundur. Ayrıca LUCO değerlerini n tipi dopingin enerjetik olarak ne kadar uygun olduğunun ölçüsü olarak alabiliriz. Çünkü polimere transfer ettiğimiz elektronlar bu enerji seviyesinden itibaren dolmaya başlayacaktır. 4-6 yapısının LUCO enerji seviyesi en düşük olduğu için n tipi dop edilme kapasitesi en fazla olan bu yapıdır. Aynı şekilde HOCO değeri de p tipi doplama için ölçü olarak kullanılabilir. Bu durumda da en yüksek HOCO değerine sahip olmasından dolayı 4-6 yapısı en avantajlı durumdadır.

Şekil 3.10 da dihedral açıları dondurulmadan optimize edilen yapıların HOMO, LUMO değerleri ile iletkenlik ve değerlik bant genişlikleri görülmektedir. Yukarıda bahsedildiği gibi iletkenlik bant genişliği en fazla olan yapılar 2-4 ve 4-6 konumlarından bağlanarak oluşmuş yapılardır. Dihedral açıları dondurularak elde edilen bant yapılarına göre iletkenlik bant genişliği daha azdır. Elektron ve pozitif boşluk için hareketlilik de daha azdır. Bant aralığı arttığı için iletkenlik azalır.



Şekil 3.10. Dihedral açılar dondurulmadan optimize edilen dört farklı polimer yapısına ait bant enerji düzeyleri.

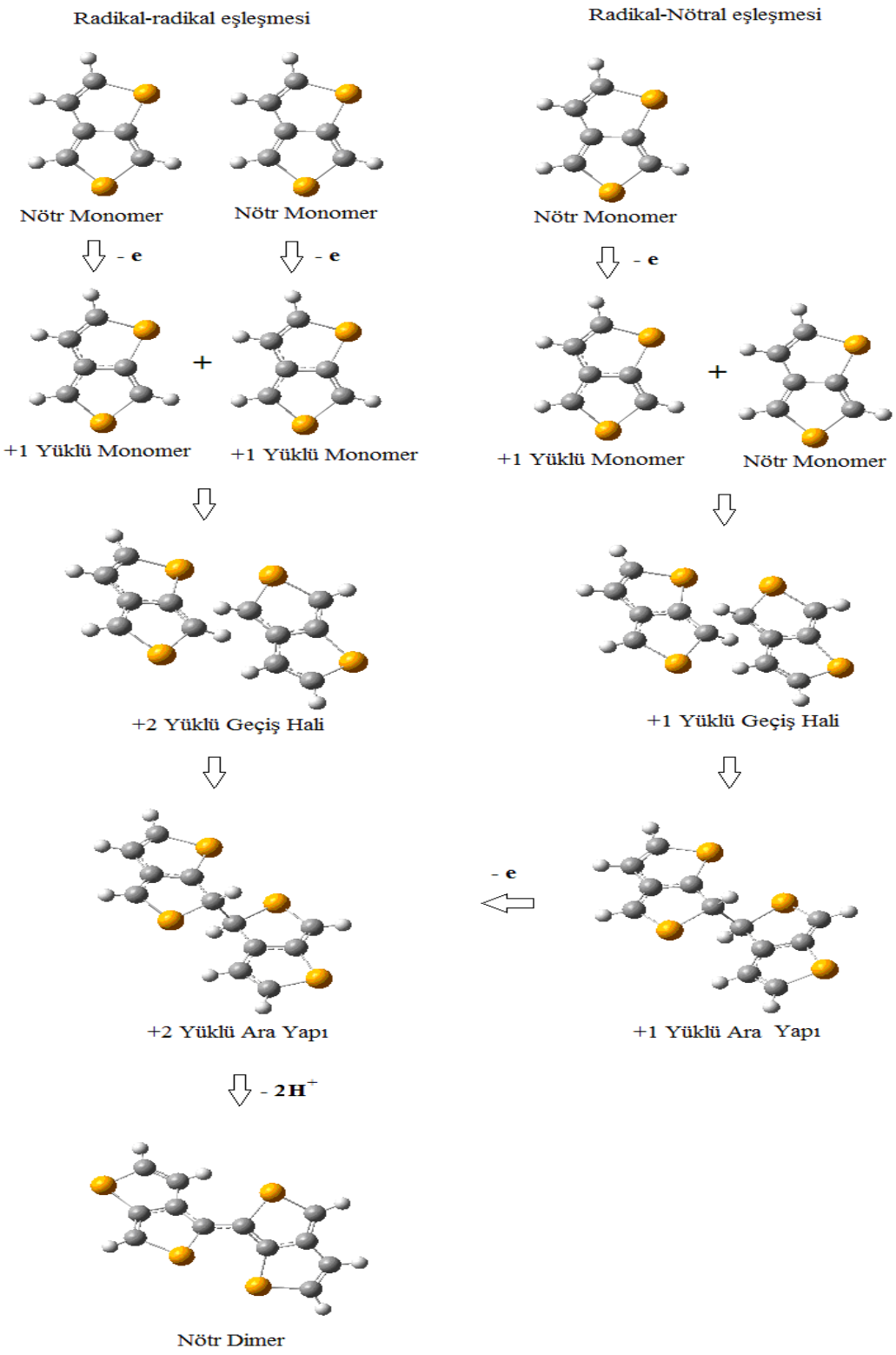
4. BÖLÜM

SONUÇLAR

Bu çalışmada selenolo[3,4b]selenofenin elektrokimyasal olarak oligomerleşmesi ve oluşan polimer yapılarının bant yapısı Yoğunluk Fonksiyonel Teori ile çalışılmıştır. Oligomerleşme için iki mekanizma göz önüne alınmış ve her iki mekanizmanın gerçekleşmesi sırasında oluşan bütün yapılar optimize edilerek her bir aşamaya eşlik eden enerji değişimleri incelenmiştir.

Radikal-radikal mekanizması boyunca tek ekzotermik işlem geçiş halinden ara yapıya dönüşüme eşlik eden enerji değişimidir. Bunun dışında kalan aşamaların hepsi endotermiktir ve en yüksek enerji gerektiren aşama ise proton bırakılmasıdır. Enerji değişimlerinin ve hız sabitlerinin incelenmesi sonucunda radikal-radikal ve radikal-nötral eşleşmeleri mekanizmalarının her ikisi de 4-6 konumları üzerinden oligmerleşmenin daha çok mümkün olduğunu göstermiştir. 4-6 konumundan nötr dimer oluşumu için izlenen yollar ve bu yollar üzerinde oluşan yapıların optimize edilmiş halleri şekil 4.1'de verilmiştir. Her iki mekanizma da en azından bir monomerin iyonlaşmasıyla başlıyor sonra farklı yollar izleyerek son aşama olan proton bırakma işleminde yolları tekrar birleşmektedir.

Aktivasyon enerjisi en düşük değerine trimer-monomer radikallerinin eşleşmesinde ulaştığına göre polimer zincirinin büyümesinin yakın büyüklükteki oligomerlerin tepkimeye girmesinden çok, büyüklük farkı çok olanların tepkimeyi girmesi ile yürüdüğünü söyleyebiliriz.



Şekil 4.1. Radikal-radikal ve radikal-nötral eşleşmelerinde oluşan yapıların optimize edilmiş halleri.

Radikal-nötral mekanizmasında ise başlangıçta eşleşecek yapılardan biri için iyonlaşma enerjisine ihtiyacı olmadığı görülmektedir. Ancak ara yapı oluştuktan sonra proton bırakmadan önce ek iyonlaşma gerekmektedir ki bu proton bırakma enerjisi kadar olmasa da oldukça yüksek enerji gerektirmektedir. Geçiş hali dışında diğer aşamaların ortak olduğunu düşünecek olursak bu durum bu mekanizma için dezavantaj olacaktır. Her ne kadar aktivasyon enerjileri için çok düşük değerler elde etmiş olsak da + yüklü geçiş halinin proton bırakma enerjisinin oldukça yüksek olması bu mekanizma şeklinin tercih edilme ihtimalini azaltmaktadır.

İki radikalin eşleşmesi şeklinde gerçekleşen tepkimede moleküller birbirine yaklaştıkça bağlantı konumundaki C atomuna bağlı olan H atomu halka düzlemi dışına doğru yönelmekte ve buna paralel olarak C atomuyla yaptığı bağ da uzamaktadır. Bu etki tepkenlerin nispeten uzak durduğu geçiş halinde daha azken uzaklığın oldukça azaldığı ve bağ haline dönüştüğü ara yapıda ise çok daha belirgin bir hal almaktadır. Bağdaki uzamanın sonucu bu bağa ait gerilme frekanslarının da azalmasıdır. Buradan ara yapılarda bulunan bu düzlem dışı protonların bağ uzunluklarından, yapıya diğer atomlara göre daha zayıf bağlandığı anlaşılmaktadır. Yine aynı şekilde C-C bağ uzunluğu da normalden daha uzundur. Protonlar yapıdan uzaklaştıktan sonra bu uzunluk bir miktar kısalmakta fakat 1,54 Å'dan daha uzun olmaktadır.En uzun C-C bağ uzunluğu 3-6 yapısında ve +1 yüklü yapıların +2 yüklü yapıklardan genel olarak uzun olduğu görülmektedir.

Oligomerleşmede en önemli aşamalardan birisi olan iyonlaşmanın oligomer büyüdükçe azaldığı gözlemlenmiştir. Bu da daha önceki bulgularla uyumludur[37]. Radikal-radikal eşleşmelerinde 4-6 konumlarından oluşan oligomerlerin iyonlaşma enerjileri en düşük, 2-6 konumlarından oluşanlar içinse en büyüktür.

C-C bağındaki hibrit karakterlerinde ise ara yapılarda 3 ve 6 konumlarından bağlanmalarda p karakterinin yüksek olduğu görülmüştür. Aynı zamanda p karakterinin yüksek olmasından dolayı diğer eşleşmelere göre en uzun C-C bağı bu eşleşmede görülmektedir. Ara yapılarda iki tepkeni birleştiren C-C bağlarındaki p orbitali yüzdesi oligomer yapılarına göre oldukça yüksektir.

Geçiş hali teorisinden hesaplanan hız sabitleri de 4-6 konumları üzerinde polimerleşmenin en hızlı yürüdüğünü göstermektedir. Deneysel bulgular da bunu desteklemektedir. Bu yapı için elde edilen deneysel sonuçlarda bant aralığı 0,76 eV olarak bulunmuştur[5]. Bu tezde ise PBC hesaplamaları sonucunda bant aralığı 4-6 konumları üzerinden gerçekleşen polimer için 0,84 eV olarak hesaplanmıştır. Diğer konumlar içinse, 2-4, 2-6 ve 3-6 konumları için sırasıyla 1,69 , 2,99 ve 2,97 eV olarak bulunmuştur ki deneysel değerin oldukça uzağındadır. Bu sonuç da yapının 4-6 konumları üzerinden oluşacağını göstermektedir. Ayrıca 4-6 konumları üzerinden oluşan polimerin düşük bant aralığı dışında, daha büyük bant genişliği ve daha düşük etkin kütle özelliklere sahip olmasından dolayı daha iyi iletkenlik özellikleri göstermesi gerektiğini söyleyebiliriz. Ayrıca bant yapısı hesaplama sonuçları bu yapının hem p-tipi doplamaya hem de n-tipi doplamaya uygun olduğunu göstermiştir.

KAYNAKLAR

1. Lee, K.; Sotzing, G. A. 2001 Poly(thieno[3,4-*b*]thiophene). A New stable low band gap conducting polymer , **Macromolecules, 34**: 5746-5747.

2. Sotzing, G. A.; Lee, K. 2002, Poly(thieno[3,4-b]thiophene): A p- and n-dopable polythiophene exhibiting high optical transparency in the semiconducting state, **Macromolecules, 35:**7281-7286.

3. Kumar A., Buyukmumcu Z., Sotzing G. A., 2006, Poly(thieno[3,4-*b*]furan). A new low band gap conjugated polymer, **Macromolecules, 39**: 2723-2725.

4. Kumar A., Bokria J. G., Buyukmumcu Z., Dey T., Sotzing G. A., 2008 Poly(thieno[3,4-*b*]furan), A New low band gap polymer: experiment and theory, **Macromolecules, 41**: 7098-7108.

5. Patra A., Wijsboom Y. H. , Leitus G.,Bendikov M.;2011. Tuning the band gap of low-band-gap polyselenophenes and polythiophenes: the effect of the heteroatom, **Chemistry of Materials, 23 (3)** : 896–906.

6. Dağaşan H., 2006. Bazı Polimerlerin İletkenlik ve Titreşim Spektroskopik Özelliklerinin Kuramsal İncelenmesi, , Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü ,Y. Lisans Tezi ,Kayseri,125 s.

7. Gaussian 03, Revision D.01.2004, Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Montgomery J. A., Jr., Vreven T., . Kudin K. N, Burant J. C., Millam J. M., Iyengar S. S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G. A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X.,. Knox J. E, Hratchian H. P., Cross J. B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Ayala P. Y., Morokuma K., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J.,

Zakrzewski V. G., Dapprich S., Daniels A. D., Strain M. C., Farkas O., Malick D. K., Rabuck A. D., Raghavachari K., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cui Q., Baboul A. G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B. B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R. L., Fox D. J., Keith T., Al-Laham M. A., Peng C. Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P. M. W., Johnson B., Chen W., Wong M. W., Gonzalez C., and Pople J. A., Gaussian, Inc., Wallingford CT,

8. Kudin, K. N.; Scuseria, G. E., 1998, A Fast multipole algorithm for the efficient treatment of the coulomb problem in electronic structure calculations of periodic systems with gaussian orbitals, **Chemical Physics Letters, 289**: 611 - 616.

9. Kudin, K. N.; Scuseria, G. E., 2000, Linear-scaling density-functional theory with Gaussian orbitals and periodic boundary conditions: Efficient evaluation of energy and forces via the fast multipole method, **Physical Review B, 61**: 16440 –16453.

10. Inzelt G., Pineri M., Schultze J.W., Vorotyntsev M.A., 2000. Electron and proton conducting polymers:recent developments and prospects, **Electrochimica Acta, 45**: 2403–2421.

11. Heeger A. J., 2001, Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials (NobelLecture), **Angewandte Chemie International Edition, 40**: 2591-2611.

12. MacDiarmid A.G., 2001, "Synthetic Metals": A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture), **Angewandte Chemie International Edition , 40**: 2581-2590.

13. Yoshino K., Kaneto K., Inoue S. ve Tsukagoshi K., 1983. Electrochemical preparation of polyselenophene and its property**, Japanese Journal of Applied Physics, 2**: L701-L702.

14. Yoshino K., Kohno Y., Shiraishi T., Kaneto K., Inoue S., Tsukagoshi K., 1985. Electrical and optical properties of electrochemically prepared polyselenophene film, **Synthetic Metals, 10(5)** : 319-326.

15. Sugimoto R., Yoshino K., Inoue S., Tsukagoshi K., 1985. Preparation and Property of Polytellurophene and Polyselenophene, **Journal of Applied Physics 2- 24(6) :** L425-L427.

16. Inoue S. , Nakanishi H., Takimiya K. Aso Y. , and Otsubo T. , 1997. Electrochemical and spectroscopic properties of oligoselenophenes, **Synthetic Metals 84**: 341-342.

17. Nakanishi H., Inoue S., Otsubo T., 1997, The First oligoselenophenes: synthesis and properties**, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 296**: 335-348.

18. Bourahla A., Saiter J. M., Vautier C. ,2001, Electrical conductivity of polymethyl-selenophene, **Materials Chemistry and Physics, 6**: 163–165.

19. Ong T., Ng S., Chan H. S.O. 2003, Synthesis, characterization and electrochemical properties of polybiselenophene**, Polymer, 44**: 5597–5603.

20. Yang R., Tian R., Hou Q., Zhang Y., Li Y., Yang W., Zhang C., Cao Y. 2005, Deep-Red electroluminescent polymers: synthesis and characterization of newlowband-gap conjugated copolymers for light-emitting diodesand photovoltaic devices, **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 43**: 823–836 .

21. Yamamoto T., Kokubo H., 2005. Heteroaromatic and aromatic conjugated polymers synthesized by organometallic coupling — preparation and selected electrochemical properties**, Electrochimica Acta, 50**: 1453– 1460.

22. Pu S. , Hou J. , Xu J., Nie G., Zhang S. , Shen L., Xiao Q. 2005, Electrosyntheses of freestanding and conducting polyselenophene films, **Materials Letters, 59**: 1061–1065.

23. Xu J., Hou J., Zhang S., Nie G., Pu S., Shen L., Xiao Q. 2005. Electrosyntheses of high quality freestanding polyselenophene films in boron trifluoride diethyl etherate , **Journal of Electroanalytical Chemistry, 578(2)** : 345- 355.

24. Kunugi Y., Takimiya K., Yamane K., Yamashita K., Aso Y., and Otsubo T., 2003. Organic field-effect transistor using oligoselenophene as an active Layer**, Chemistry of Materials, 15(1)** : 6 – 7**.**

25. Dong B., Xing Y.H., Xu J.K., Zheng L.Q., Hou J., Zhao F., 2008. Electrosyntheses of free-standing and highly conducting polyselenophene films in an ionic liquid , **Electrochimica Acta, 53**: 5745-5751

26. Cetin G.A., Balan A , Durmus A , Gunbas G, Toppare L. , 2009. A new p- and n-dopable selenophene derivative and its electrochromic properties, **Organic Electronics, 10**: 34-41.

27. Patra A., Wijsboom Y. H., Zade S. S., Li M., Sheynin Y., Leitus G. ,Bendikov M., 2008, Poly(3,4-ethylenedioxyselenophene**), Journal of the American Chemical Society, 130 (21)** : 6734–6736.

28 . Bertho D., Jouanin C.,Lussert J. M., 1988. Polarons, bipolarons, and their effect on optical spectra in doped polyselenophene, **Physical Review B, 37**: 4039 – 4043

29. Salzner U., Lagowski J.B., Pickup P.G., Poirier R.A. 1998. Comparison of geometries and electronic structures of polyacetylene, polyborole, polycyclopentadiene, polypyrrole, polyfuran, polysilole, polyphosphole, polythiophene, polyselenophene and polytellurophene, **Synthetic Metals, 96** (3): 177-189

30. Marcal N, Laks B, 2003. Insulator-to-metal transition on polyselenophene, **International Journal of Quantum Chemistry 95 (3):** 230-236

31. Bartha F., Howard I.A., Geerlings P., Vanalsenoy C., Vanderzande D., Cieij T.J., Bogar F., 2006. Density functional crystal orbital study of cyano-substituted poly(para-Phenylene-Vinylene) and poly(Quinoxaline-Vinylene), **International Journal of Quantum Chemistry**, **106**: 1912–1923.

32. Zade S.S. ,Bendikov M., 2006 , From oligomers to polymer: convergence in the HOMO−LUMO gaps of conjugated oligomers, **Organic Letters, 8**: 5243-5246.

33. Yurtsever M, Toppare L, Yagci Y. , 1998. A theoretical approach to the polymerization of N-pyrrolyl ethyl vinyl ether. **Theochem-Journal of Molecular Structure, 430:** 171-176.

34. Yurtsever M., Toppare L.1999, Theoretical investigation of block copolymerization of tetrahydrofuran and pyrrole, **Polymer, 40(19)** : 5459-5463.

35. Yurtsever M., Yurtsever E., 1999. Structural studies of polypyrroles - I. An ab-initio evaluation of bonding through α and β carbons, **Synthetic Metals 98(3)** : 221-227.

36. Yurtsever M., Yurtsever E., 2002. A DFT study of polymerization mechanisms of indole, **Polymer 43(22)** : 6019-6025.

37. Yurtsever M. , Yurtsever E., 2004 Density functional theory study of the electrochemical oligomerization of thiophene: transition states for radical–radical and radical–neutral pathways, **Polymer 45(26)** : 9039-9045.

38. Foresman J. B., Frisch A., 1996, Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, 2nd Edition, Gaussian,Inc. Pittsburg, 302 pp.

39. Dewar M. J. S. and Thiel W., 1977. Ground-States of molecules. 38. the MNDO method: approximations and parameters**, Journal of the American Chemical Society, 99** : 4899-4907.

40. Stewart J. J. P., 1989. Optimization of parameters for semiempirical methods. I. Method, **Journal of Computational Chemistry, 10**: 209-20

41. Stewart J. J. P., 2007 Optimization of parameters for semiempirical methods. V. Modification of NDDO approximations and application to 70 elements, **Journal of Molecular Modeling, 13**: 1173-213.

42. Robert G, Weitao y., 1994. Density-Functional Theory of Atoms and Molecules (International Series of Monographs on Chemistry), Oxford University Press, USA

43. Young D.C., 2001. Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems, JohnWiley&Sons,Inc, 408 pp.

44. Hohenberg P., Kohn W., 1964. Inhomogeneous electron gas, **Physical Review, 136**: B864–B871.

45. Kohn W., Sham L. J .,1965. Self-Consistent equations including exchange and correlation effects, **Physical Review 140**: A1133–A1138.

46. Ernzerhof M., Scuseria G. E., 2000. Perspective on Inhomogeneous electron gas, **Theoretical Chemistry Accounts, 103**: 259-262.

47. Kohn W., Becke A.D., Parr R.G., 1996, Density Functional Theory of Electronic Structure**, The Journal of Physical Chemistry, 100**: 12974-12980.

48. Becke, A. D., 1993, Density-Functional thermochemistry.3. The role of exact Exchance, **The Journal of Physical Chemistry, 98**: 5648-5652.

49. Lee, C., Yang, W., Parr, R. G., 1988, Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density, **Physicial Review B, 37**: 785-789

50. Stephens, P. J., Devlin, J. F., Chabalowski, C. F., Frisch, M. J, 1994, Ab Initio Calculations of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using SCF, MP2, and Density Functional Theory Force Fields, **The Journal of Physical Chemistry , 98**: 11623–11627.

51. Koch W., Holthausen M. C., 2001. A Chemist's Guide to Density Functional Theory. Second Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH, 300 pp.

52. Gaussian 09, Revision B.01, 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 A. 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., T. Vreven, Montgomery J. A., Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, Bearpark M., Heyd J. J., Brothers E., Kudin K. N., Staroverov V. N., Keith T., Kobayashi R., Normand J., K. Raghavachari, A. Rendell, Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., N. Rega, J. M. Millam, Klene M., Knox J. E., Cross J. B., V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, Stratmann R. E., O. Yazyev, Austin A. J., Cammi R., C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Dapprich S., Daniels A. D., Farkas O., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cioslowski J., and Fox D. J., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.

53. GausView 3.09, Gaussian, Inc., Carnegie Office Park – Building 6, Pittsburgh PA 15106 USA.

54. Gaussian 09 User's Reference, http://www.gaussian.com/g_tech/g_ur/g09help.htm

55. Check C. E., Faust T. O., Bailey J. M., Wright B. J ., Gilbert T. M., Sunderlin L. S., 2001, Addition of Polarization and Diffuse Functions to the LANL2DZ Basis Set for p-Block Elements**, The Journal of Physical Chemistry, 105**: 8111-8116.

56. Joseph W. Ochterski, Thermochemistry in Gaussian, http://www.gaussian.com/g_whitepap/thermo.htm Erişim Tarihi:13 .02.11

57. McQuarrie D. A., Simon J. D.,1997. Physical Chemistry: A Molecular Approach, University Science Books, 1st edition, 1360 pp.

58. Lacroix J.C., Maurel F., Lacaze P.C., Valente R.J., 1998, Modeling the Growth and Molecular Structure of Electrically Conducting Polymers: Application to Polypyrrole, **Chemistry: A European Journal, 4**: No. 9, 1667- 1677.

59. Lacroix J.C., Maurel F., Lacaze P.C., 2001, Oligomer Oligomer versus Oligomer Monomer C2 C2′ Coupling Reactions in Polypyrrole Growth, **Journal of the American Chemical Society, 123**: 1989-1996.

ÖZ GEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı, Soyadı : Derya DİLBAZ
Uyruğu : Türkiye (TC)
Doğum Tarihi ve Yeri : 29 Haziran 1984, Kayseri
Medeni Durumu : Bekâr
Tel : 0 352 224 74 14
Email : deryadilbaz@gmail.com
Yazışma Adresi :Yıldırım Beyazıt Mah. Mustafa Şimşek Cad.Çağrı Apt. Kat:4/15 Melikgazi KAYSERİ

EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Lisans	CU F.E.F Kimya	2007
Lise	Kayseri Lisesi	2002

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görev
2007- Halen	Özel Erciyes Hastanesi	Kimyager

YABANCI DİL

İngilizce