

T.C.
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**FENALİN VE PİRİDOKİNOLİZİN TEMELLİ OLED YAPILARIN TASARIMI
VE ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ**

DOKTORA TEZİ

HAZIRLAYAN: Erhan ÖZTÜRK

DANIŞMAN: Prof. Dr. Selçuk GÜMÜŞ
II. DANIŞMAN: Dr. Öğr. Üyesi Zeynep Şılan TURHAN

VAN-2022

T.C.
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**FENALİN VE PİRİDOKİNOLİZİN TEMELLİ OLED YAPILARIN TASARIMI
VE ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ**

DOKTORA TEZİ

HAZIRLAYAN: Erhan ÖZTÜRK

VAN-2022

KABUL VE ONAY SAYFASI

Kimya Anabilim Dalı'nda Prof. Dr. Selçuk GÜMÜŞ danışmanlığında, Erhan ÖZTÜRK tarafından sunulan “**Fenalin Ve Piridokinolizin Temelli OLED Yapıların Tasarımı ve Elektronik Özelliklerinin Belirlenmesi** ” isimli bu çalışma Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince 10/06/2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile başarılı bulunmuş ve Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan:
Prof. Dr. İbrahim Hakkı YÖRÜK

İmza:

Üye:
Prof. Dr. Selçuk GÜMÜŞ

İmza:

Üye:
Doç. Dr. Nurettin MENGEŞ

İmza:

Üye:
Doç. Dr. Murat BEYTUR

İmza:

Üye:
Dr. Öğr. Üyesi Namık KILINÇ

İmza:

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun.../.../..... tarih ve sayılı kararı ile onaylanmıştır.

İmza

Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Erhan ÖZTÜRK



ÖZET

FENALİN VE PİRİDOKİNOLİZİN TEMELLİ OLED YAPILARIN TASARIMI VE ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

ÖZTÜRK, Erhan

Doktora Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Selçuk GÜMÜŞ

II. Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Zeynep Şilan TURHAN

Haziran 2022, 139 sayfa

Bu çalışmada, organik ışık yayan diyot (OLED) ve elektronik özelliklerini araştırmak için fenalin, fosfafenalin ve piridokinoliz esaslı organik yapıların kimyasal hesaplamaları yapılmış ve yorumlanmıştır. Yapılar, organik yarı iletkenler olarak hareket etmelerini sağlayan molekül içi yük transferi sağlama yeteneğini geliştirmek için bir D- π -A motifi olarak inşa edilmiştir. Donör grupları olarak fenalin, fosfafenalin ve piridokinolizin bazlı moleküller tasarlanmıştır. Hesaplamalar, alıcı olarak siyano grupları ve köprü görevi görecektir farklı π grupları bağlanarak yapılmıştır. Hesaplamalar, B3LYP/6-311+G(d,p) düzeyinde Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) uygulanarak hesaplama yöntemi yardımıyla değerlendirilmiştir. Bileşiklerin Termal Olarak Etkinleştirilmiş Gecikmeli Floresans (TADF) özellikleri de Zamana Bağlı Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (TD-DFT) hesaplamalarından elde edilen sonuçlarla bağlantılı olarak açıklanmıştır. Yapılan çalışmada, teorik olarak incelenen bir dizi fenalin, fosfafenalin ve piridokinolizin bazlı TADF yapılar, yapısal ve fotofiziksel özellikleri açısından hesaplama yöntemleriyle analiz edilmiştir. Singlet-triplet enerji boşlukları (ΔE_{ST}), HOMO-LUMO enerji farkı (ΔE) ve HOMO ve LUMO enerji seviyelerinin optimize edilmiş yapıları ve yörünge dağılımları gibi TADF aktiviteleri değerlendirilerek birçok bileşiğin OLED kapasitelerinin olduğu belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: DFT, Fenalin, Fosfafenalin, Piridokinolizin OLED.

ABSTRACT

DESIGN AND DETERMINATION OF ELECTRONIC PROPERTIES OF OLED STRUCTURES BASED ON PHENALINE AND PYRIDOKINOLYZINE

ÖZTÜRK, Erhan

Ph.D. Thesis, Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Selçuk GÜMÜŞ

II. Supervisor: Asst. Prof. Dr. Zeynep Şilan TURHAN

June 2022, 139 pages

In this study, chemical calculations of phenaline, phosphafenalin and pyridoquinolysis based on organic structures have been made and interpreted in order to investigate Organic Light Emitting Diode (OLED) and its electronic properties. The structures have been constructed as a D- π -A motif to enhance its ability to provide intra molecular charge transfer enabling them to act as organic semiconductors. Molecules based on phenaline, phosphafenalin, and pyridoquinolysis have been designed as donor groups. Calculations have been made by connecting cyano groups as acceptors and different π groups that will act as bridges. Calculations have been evaluated with the help of calculation method by applying Density Functional Theory (DFT) at B3LYP/6-311+G(d,p) level. Properties of The Thermally Activated Delayed Fluorescence (TADF) have also been described in conjunction with the results gained from the Time Dependent Density Functional Theory (TD-DFT) calculations. In the study, a series of theoretically examined TADF structures based on phenaline, phosphafenalin and pyridoquinolysis have been analyzed in terms of their structural and photophysical properties by computational methods. OLED capacities of many compounds have been determined by evaluating TADF activities such as singlet-triplet energy gaps (ΔE_{ST}), HOMO-LUMO energy difference (ΔE), and optimized structures and orbital distributions of HOMO and LUMO energy levels.

Keywords: DFT, Phenalene, Phosphaphenylene, Pyridoquinolizine, OLED.

ÖN SÖZ

Doktora tezi olarak hazırlamış olduğum bu çalışmamda, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya Anabilim Dalı Öğretim Üyelerinden Prof. Dr. Selçuk GÜMÜŞ'e bilgi ve deneyimlerini paylaştığı, ilgi ve alakasını eksik etmediği için en içten teşekkürlerimi sunarım. Doktora eğitimimi tamamlamam için verdiği destek için 2. Danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Zeynep Şılan TURHAN' a teşekkür ederim.

Zorlu doktora sürecinde beni yalnız bırakmayan ve cesaretlendiren canım eşim Şengül ÖZTÜRK, biricik kızım ve oğlum iyiki varsınız. Eğitim hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini hiç eksik etmeyen canım annem ve babama şükranlarımı sunarım.

Bu çalışmamın gerçekleşmesinde doğrudan ya da dolaylı olarak emeğini benden esirgemeyen çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

2022

Erhan ÖZTÜRK

İÇİNDEKİLER

Sayfa	No
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
ÖN SÖZ	v
ÇİZELGELER LİSTESİ	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xv
1. GİRİŞ	1
1.1. Genel Bilgiler	1
1.2. Organik Işık Yayan Diyotlar (OLED)	8
1.3. Fenalin (9bH-Phenylene)	12
1.4. Fosfafenalin (9b-Phosphaphenylene)	14
1.5. Piridokinolizin (9b-Azaphenylene ya da Pyrido (2, 1, 6-de)quinolizine)	16
1.5.1. Fotoluminesans	18
1.5.2. Floresans	21
1.5.3. Fosforesans	22
1.5.4. Radyasyon yaymadan enerji kaybı oluşturan durumlar	24
1.5.4.1. İç dönüşüm (Internal Conversion, IC)	24
1.5.4.2. Sistemler arası geçiş (Intersystem Crossing, ISC)	24
1.5.4.3. Enerji transferi (Energy Transfer)	24
1.5.4.4. Titreşimsel dinlenme (Vibrational Relaxation, VR)	24
1.5.5. Floresansı etkileyen faktörler	25
1.5.5.1. Yapısal faktörler	25
1.5.5.2. Sıcaklık ve viskozite	25
1.5.5.3. Moleküler katılık	25
1.5.5.4. Çözücü	26
1.6. Hesaplamalı Kimya ve Hesapsal Yöntemler	26
1.6.1. Hesaplamalı kimya	26
1.6.1.1. Moleküler geometri	30
1.6.1.2. Geometrik optimizasyon	32
1.6.1.3. Frekans (titreşim) hesabı	34

Sayfa	No
1.6.1.3.1. Moleküllerde titreşim türleri.....	35
1.6.1.3.1.1 Gerilme titreşimleri.....	35
1.6.2. İnstrinsik reaksiyon koordinatları (IRC).....	40
1.6.3. Hesaplama yöntemleri	40
1.6.3.1. Moleküler mekanik.....	41
1.6.3.1.1. Elektronik yapı metotları.....	41
1.6.3.1.2. Ab initio metotlar	41
1.6.3.1.3. Yarı deneysel metotlar (Semiempirical methods).....	57
1.6.3.2. Termal olarak etkinleştirilmiş gecikmeli floresans (TADF) ...	60
2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ	67
3. MATERYAL VE YÖNTEM	95
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	99
5. SONUÇ.....	119
KAYNAKLAR.....	125
ÖZ GEÇMİŞ.....	120

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.1. Tasarlanan OLED'lerin GSG, HOMO ve LUMO diyagramları.....	102
Çizelge 4.2. Fenalin tabanlı tasarlanan moleküllerin hesaplama sonuçları.....	113
Çizelge 4.3. Fenalin tabanlı tasarlanan moleküllerin hesaplama sonuçları.....	114
Çizelge 4.4. Fosfafenalin tabanlı tasarlanan moleküllerin hesaplama sonuçları.....	115
Çizelge 4.5. Fosfafenalin tabanlı tasarlanan moleküllerin hesaplama sonuçları.....	116
Çizelge 4.6. Piridokinolizin tabanlı tasarlanan moleküllerin hesaplama sonuçları.....	117
Çizelge 4.7. Piridokinolizin tabanlı tasarlanan moleküllerin hesaplama sonuçları.....	118

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1. 1. Singlet (S1) ve triplet (T1) uyarılmış durumları ve bir temel durumu (S0) gösteren geleneksel bir organik molekülün enerji diyagramı (Uoyama ve ark., 2012).	2
Şekil 1.2. Tripletten Singlete geçiş gösterimi (Méhes ve ark., 2012).	5
Şekil 1.3. Temel OLED yapısı (Ahsan ve ark., 2016).	10
Şekil 1.4. Fenalin (9bH- Phenalene) yapısı.	12
Şekil 1.5. (a) Fenalenil radikalinde rezonans stabilizasyonu, (b) Fenalinin yapı izomerleri (Zoellner ve Zoellner, 2008).	13
Şekil 1.6. Fosfafenalin (9b- Phosphaphenalene) yapısı.	14
Şekil 1.7. Piridokinolizin (9B- Azaphenalene) yapısı.	16
Şekil 1.8. Fenalin ve türevlerinin HOMO-LUMO görüntüleri (Tanaka ve Chujo, 2021).	17
Şekil 1.9. Temel hal ve Uyarılmış hal yapısı.	19
Şekil 1.10. Temel hal, uyarılmış hal ve uyarılmış triplet hal spin yapıları.	22
Şekil 1.11. Jablonski Diyagramı.	23
Şekil 1.12. Absorpsiyon, floresans ve fosforesans geçişleri grafiği.	23
Şekil 1.13. Floresin ve fenolftalein yapıları.	26
Şekil 1.14. Su molekülündeki O–H bağ uzunluk ve H–O–H açısı değerleri (Turhan İrak, 2015).	30
Şekil 1.15. Asetik asit molekülünde elektron yoğunluğunun bölgesel dağılımının teorik olarak hesaplanması sonucunda elde edilen üç boyutlu molekül gösterimi (Turhan İrak, 2015).	31
Şekil 1.16. Potansiyel enerji diyagramı (Turhan İrak, 2015).	33
Şekil 1.17. Simetrik gerilme yapısı (Kaya, 2009).	35
Şekil 1.18. Asimetrik gerilme yapısı (Kaya, 2009).	36
Şekil 1.19. Açısı bükülme titreşimleri yapısı (Kaya, 2009).	36

Şekil 1.20. Makaslama (Scissoring) yapısı (Kaya, 2009).....	37
Şekil 1.21. Sallanma (Rocking) yapısı (Kaya, 2009).	37
Şekil 1.22. Dalgalanma (Wagging) yapısı (Kaya, 2009).....	38
Şekil 1.23. Kıvrırma (twisting) yapısı (Kaya, 2009).	38
Şekil 1.24. Burulma (Torsion) yapısı (Kaya, 2009).	39
Şekil 1.25. Düzlem dışı aç bükülmesi (out of plane bending) yapısı (Kaya, 2009).	39
Şekil 1.26. HF teorisinde aynı olasılığa sahip olan, ancak ilişkili hesaplamalarda bulunmayan bir atomun çekirdeği etrafındaki iki elektronun düzenlenmesi (Gümüş, 2009).....	46
Şekil 1.27. Donör-Akseptör ve Donör-Köprü-Akseptör gösterimi (Özek, 2019).	61
Şekil 1.28. ISC ve RISC için örnek gösterim (Turhan İrak ve ark., 2019).	62
Şekil 1.29. HOMO, LUMO ve ΔE_{ST} enerji değişimi görseli (Yang ve ark., 2022).	64
Şekil 2.1. TADF bileşiklerinin potansiyel aday yapıları (Turhan İrak ve ark., 2019). ...	70
Şekil 2.2. DFT hesaplamalarında B3LYP ile optimize edilmiş yapıları, HOMO ve LUMO dağılımları (Hwang ve ark., 2020).	72
Şekil 2.3. NBN-Fenalin özlü türevleri (Wang ve ark., 2020).....	74
Şekil 2.4. Absorpsiyon (A), Floresans (F) ve fosforesansın (P) gösterimini gösteren basitleştirilmiş bir Jablonski diyagramı (Turhan İrak ve ark., 2019).....	75
Şekil 2.5. Fenantren yapısı (Gümüş ve Gümüş, 2017).....	79
Şekil 2.6. HOMO ve LUMO seviyelerinin hesaplanan moleküler orbital genişlik grafikleri ve optimize edilmiş moleküler yapılar (Zhan ve ark., 2016).	80
Şekil 2.7. Önceden bükülmüş akridan-pirimidin D-A yapılarına dayanan koyu mavi TADF yayıcıların moleküler tasarımı ve tercih edilen geometrisi (Park ve ark., 2017).	84
Şekil 2.8. PBE1PBE / 6-31G (d) 'de TD-DFT kullanılarak karakterize edilen D- A molekülleri 1-5 için kimyasal yapılar (üst), HOMO ve LUMO dağılımları ve hesaplanan singlet (S1) ve triplet (T1) enerji seviyeleri (alt) seviyesi (Park ve ark., 2017).	85

Şekil**Sayfa**

Şekil 2.9. TD-DFT hesaplamaları ile karakterize edilen 1-3 bileşikleri için S1 ve T1 arasındaki enerji boşlukları (Lee ve ark., 2014).....	87
Şekil 2.10. TADF moleküllerinde fotolüminesans süreçleri (Şekil ve ark., 2014).	91
Şekil 2.11. OLED cihazında TADF mekanizması (Tao ve ark., 2014).....	92

Şekil**Sayfa**

Şekil 4.1. Fenalin (1F), Fosfafenalin (2FF) ve Piridokinolizin (3PK) tabanlı tasarlanan OLED tabanlı donör grup molekül yapıları.	100
Şekil 4.2. 1, 2, 3, 412, 413, 414, 423, 424, 512, 513, 514, 523 ve 524 Eten, Benzen, Furan, Tiyofen türevleri temelli çeşitli elektron çekici gruplar fonksiyonel grup yapıları.....	101
Şekil 4.3. Fenalin tabanlı tasarlanan moleküllerin ΔE hesaplama sonuçları grafiği (GraphPad Prism 8)	113
Şekil 4.4. Fenalin tabanlı tasarlanan moleküllerin B3LYP, CAM-B3LYP ve WB97XD'de ΔE_{ST} hesaplama sonuçları grafiği (GraphPad Prism 8).....	114
Şekil 4.5. Fosfafenalin tabanlı tasarlanan moleküllerin ΔE hesaplama sonuçları grafiği (GraphPad Prism 8).....	115
Şekil 4.6. Fosfafenalin tabanlı tasarlanan moleküllerin B3LYP, CAM-B3LYP ve WB97XD'de ΔE_{ST} hesaplama sonuçları grafiği (GraphPad Prism 8).....	116
Şekil 4.7. Piridokinolizin tabanlı tasarlanan moleküllerin ΔE hesaplama sonuçları grafiği (GraphPad Prism 8).....	117
Şekil 4.8. Piridokinolizin tabanlı tasarlanan moleküllerin B3LYP, CAM-B3LYP ve WB97XD'de ΔE_{ST} hesaplama sonuçları grafiği (GraphPad Prism 8).....	118

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
π	Pi bağı
δ	Sigma bağı
E	Enerji
nm	Nanometre
Ψ	Moleküler dalga fonksiyonu
ΔE	HOMO LUMO enerji farkı
ΔE_{ST}	Singlet-triplet enerji farkı
Kısaltmalar	Açıklama
A	Akseptör
B	Bor
BOA	Born–Oppenheimer yaklaşımı
CI	Konfigürasyon Etkileşim
CPU	Merkezi İşlem Birimi
D	Donör
DFT	Yoğunluk Fonsiyoneli Teorisi
DF	Gecikmeli Floresan
DTS	Dithienosilole
EL	Elektrolüminesans
ESIPT	Excited-State İntramolecular Proton Transfer
FMO	Frontier Molecular Orbital/Sınır Moleküler Orbital
5AP	Penta Azaphenalene

Kısaltmalar	Açıklama
FOLED	Esnek Organik Işık Yayan Diyotlar
GS	Ground State/Temel Durum
GSG	Ground State Geometry/Temel Durum Geometrisi
GSO	Gaussian Tipi Orbital
HF	Hartree–Fock Yöntemi
HOMO	En Yüksek Enerjili Dolu Moleküler Orbital
IC	İç dönüşüm
ICT	Intramolecular Charge Transfer
ISC	Sistemler Arası Geçiş- intersystem crossing
IR	Infrared Spektrofotometre
IRC	Intrinsic Reaksiyon Koordinatları
IQE	Internal Quantum Efficiency
LCD	Liquid Crystal Display
LUMO	En Düşük Enerjili Boş Moleküler Orbital
N	Azot
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
O	Oksijen
OFET	Organik Alan Etkili Transistörlerin
OLED	Organik Işık Yayan Diyotlar
OPV	Organik Güneş Hücresi
PAH	Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar
PED	Potansiyel Enerji Diyagramı
PF	İlk Floresan
PEY	Potansiyel Enerji Yüzeyi
PLQY	Fotoluminesans Kuantum Verimi
RISC	Reverse Intersystem Crossing/Ters Sistemler Arası Geçiş

Kısaltmalar	Açıklama
RS-PT	Rayleigh-Schrödinger Pertürbasyon Teorisi
S	Kükürt
SCF	Self Consistent Field
STO	Slater Tip Orbital
TADF	Termal Olarak Etkinleştirilmiş Gecikmeli Floresans
TD	Zamana Bağlı
TD-TADF	Zamana Bağlı- Termal Olarak Etkinleşen Gecikmeli Floresan
TPA	Trifenilamin
TPE	Triphenylethene
UV	Ultraviyole
UHF	Sınırsız Hartree-Fock
VR	Titreşimsel dinlenme
1F	Phenylene/Fenalin
2FF	Phosphaphenylene/Fosfafenalin
3PK	Pyridoquinolizine/Piridokinolizin
S0	Temel Durum
S1	Singlet
T1	Triplet
B3LYP	Becke'in 3 Parametrelili Karma Lee, Yang, Parr Korelasyon Fonksiyoneli

1. GİRİŞ

1.1. Genel Bilgiler

Organik Işık Yayan Diyotlar OLED, esneklik, tam renk monitör özelliği, hafif ve kendiliğinden ışık kaynaklı özelliklerinden dolayı, son zamanlarda endüstriyel ve bilimsel olarak yaygın bir araştırma konusu haline gelmiştir. Güneş ışığının enerji kaynağı olarak değerlendirilmesinde yaygın olarak kullanılan metal içerikli bileşiklerin toksik olduğu ve yeryüzünde çok az miktarda bulunduğu düşünüldüğünde, organik yapıların kullanılmaya başlanması son derece ekonomik olacaktır. Yeni OLED tasarımı ve uygulamaları, verimliliğin ve materyalin kullanım sürelerinin artırılması anlamında önem taşımaktadır (Gümüş, 2018).

Organik floresans molekülleri üzerine çok disiplinli araştırmalar, biyomedikal ve malzeme bilimlerindeki potansiyel uygulamaları nedeniyle büyük ilgi görmektedir. Son yıllarda elektron eksikliği olan sistemler floresans malzemelere giderek daha fazla dahil edilmiştir (Turkoglu ve ark., 2017; Li ve ark., 2017). Küçük moleküller ve polimerlerden yapılmış organik ışıldayan malzemeler olan organik ışık yayan diyotlar, yeni nesil yüksek kaliteli düz panel ekranlarda ve katı aydınlatma uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu nedenle, OLED cihazlarında yüksek verimli elektron taşıma ve yayıcı malzemeler olarak araştırılmıştır (Li ve ark., 2008; Zhou ve ark., 2008; Hoven ve ark., 2010; Hudson ve ark., 2010; Turkoglu ve ark., 2017).

Son yıllarda, mükemmel performans, düşük sıcaklıklı bir proses olma ve büyük cihazları bir araya getirme potansiyeli gibi avantajlarından dolayı çözelti ile işlenebilir OLED'ler büyük ilgi görmüştür (Ho ve ark., 2015).

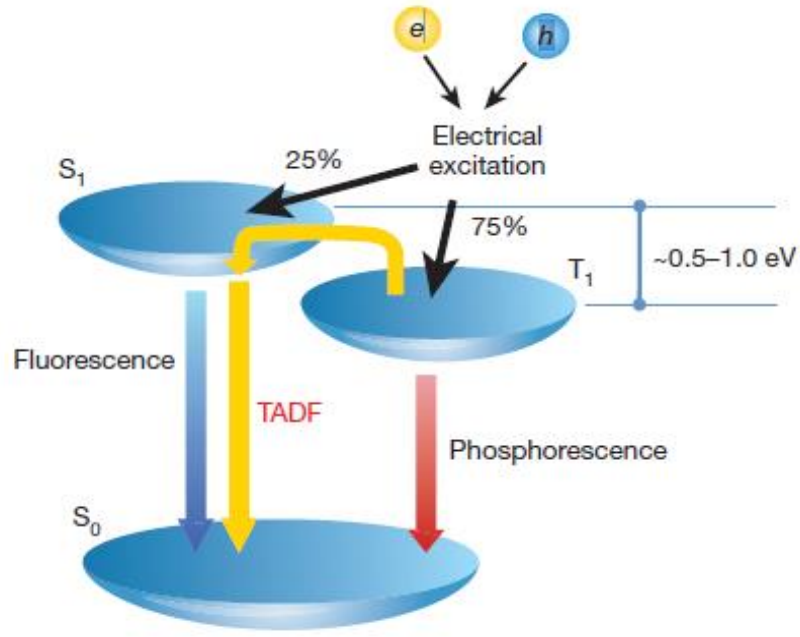
Organik malzemelerde elektrolüminesans ilk olarak 1953'te akrinin katkılı bir selüloz film kullanılarak keşfedildi ve 1963'te yüksek alanlı taşıyıcı enjeksiyon elektrotlarına bağlı bir antrasen tek kristali kullanılarak geliştirildi. Her iki polaritenin elektriksel yük taşıyıcıları içine enjekte edildi. Organik katmanlar ve müteakip taşıyıcı taşıma ve rekombinasyon, singlet eksitonlardan kaynaklanan floresans üretti. Spin istatistiklerine göre, taşıyıcı rekombinasyonunun 1/3 oranında singlet ve triplet eksitonlar üretmesi beklenir (Tsutsui ve Saito, 1993; Rothberg ve Lovinger, 1996) ve bu oran birçok moleküler sistem için incelenmiştir (Shuai ve ark., 2000; Wilson ve ark.,

2001). Üretilen singlet eksitonlar hızlı bir şekilde bozunarak hızlı elektrolüminesans (floresan) sağladı. İki triplet eksiton, triplet-triplet imha yoluyla bir singlet eksiton oluşturmak için birleşebilir, bu da gecikmiş elektrolüminesans (gecikmiş floresan) ile sonuçlanır. Triplet eksitonların doğrudan ışımsal bozunması fosforesans ile sonuçlanır, ancak geleneksel organik aromatik bileşiklerde genellikle sadece çok düşük sıcaklıklarda meydana gelir (Uoyama ve ark., 2012). Güçlü görünür ışık emisyonu sergileyen organik moleküller, organik ışık yayan diyotlarda ve biyogörüntüleme problemleri olarak umut verici uygulamaları nedeniyle büyük ilgi görmeye devam etmektedir (Yuan ve ark., 2013; Guo ve ark., 2014; Lee ve ark., 2014).

1987 yılında Tang ve Van Slyke tarafından ilk bulunuşundan bu yana organik ışık yayan diyotlar (OLED'ler), hem ekran aydınlatma teknolojileri hem de görüntülemeye yüksek verim elde etmeyi amaçlayan araştırmacıların büyük ilgisini çekmiştir (Tang ve VanSlyke, 1987). İlk cihazla rekabet edebilmek için birçok araştırmacı, farklı katmanların kalınlığının yanı sıra malzemelerin taşıma kabiliyetini ve enerji seviyelerini dikkate aldı (Ha ve ark., 2022).

OLED'ler daha çok gelecekteki aydınlatma uygulamalarında enerji tasarrufu için gelecek vaad eden teknolojilerdir. OLED'ler esnek, geniş alanlı, ultra hafif ve verimli ışık kaynaklarıdır. Malzeme geliştirme ve verimliliği artırma konusunda son birkaç yıl içinde birçok araştırma yapılmıştır (Raupp ve ark., 2017).

Şekil 1.1'de singlet (S1) ve triplet (T1) uyarılmış durumları ve bir temel durumu (S0) gösteren geleneksel bir organik molekülün enerji diyagramını göstermektedir (Uoyama ve ark., 2012).



Şekil 1.1. Singlet (S₁) ve triplet (T₁) uyarılmış durumları ve bir temel durumu (S₀) gösteren geleneksel bir organik molekülün enerji diyagramı (Uoyama ve ark., 2012).

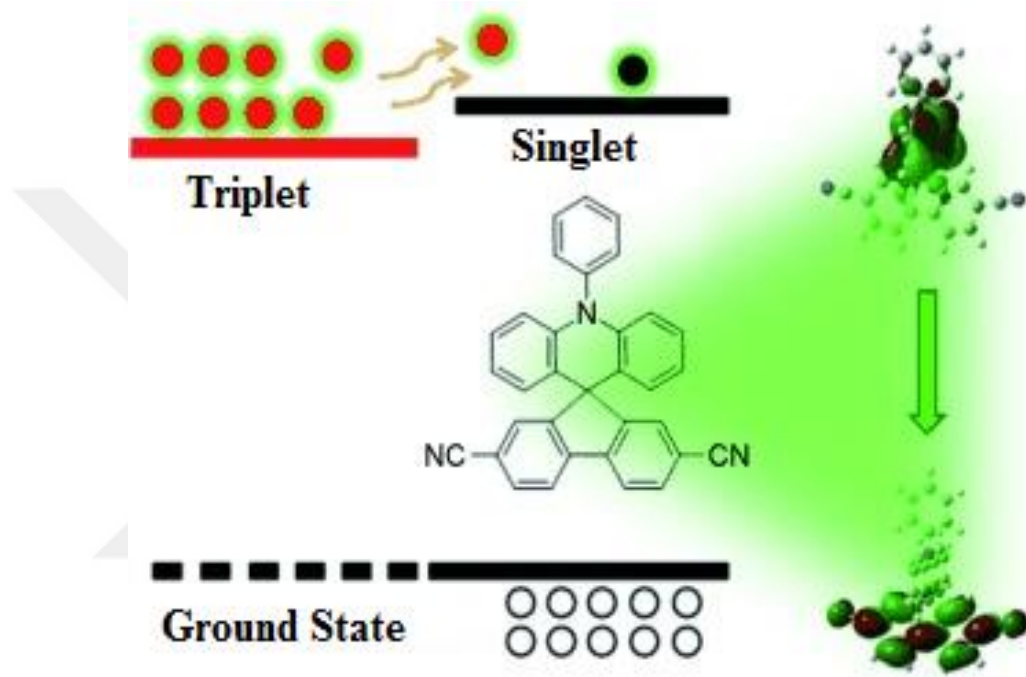
Daha önce, bu seviyeler arasındaki elektron değişim enerjisi nedeniyle, S₁ seviyesinin, T₁ seviyesinden 0.5-1.0 eV kadar enerji bakımından oldukça yüksek olduğu varsayılmıştı. Ancak, organik moleküllerin dikkatli tasarımının S₁ ve T₁ seviyeleri arasında küçük bir enerji boşluğuna (ΔE_{ST}) yol açabilmektedir. Buna uygun olarak, verimli TADF'ye sahip bir molekül, S₁ ve T₁ uyarılmış durumları arasında çok küçük bir ΔE_{ST} gerektirir, bu da T₁→S₁ ters sistemler arası geçişi (ISC) geliştirir. Bu tür uyarılmış durumlar, uzaysal olarak ayrılmış donör ve akseptör kısımlar içeren sistemler içinde molekül içi yük transferi ile elde edilebilir. Bu iki özellik birbiriyle çeliştiğinden, en yüksek enerjili dolu moleküler orbital (HOMO) ve en düşük enerjili boş moleküler orbitalin (LUMO) örtüşmesinin dikkatli bir şekilde dengelenmesi gerekir (Endo ve ark., 2009; Uoyama ve ark., 2012).

İridyum (III) ve platin (II) gibi ağır geçiş metalleri içeren fosforlu malzemelerin keşfi, yüksek performanslı OLED'lere yönelik büyük bir atılımdı (Brooks ve ark., 2002; Lamansky ve ark., 2001). Spin istatistiklerine göre, elektriksel uyarım altında bir boşluk ve bir elektronun rekombinasyonu ile %75 triplet (T₁) ve %25 singlet (S₁) eksitonları oluşur. Geleneksel floresans organik malzemelerde, ışık emisyonu için toplam elektro-

üretilmiş eksitonların sadece %25'ine kadar kullanılabilir. Fakat hem S1 hem de T1 eksitonları fosforlu organometalik malzemelerde hasat edilebilir, çünkü ağır metal merkezinin güçlü spin-yörünge bağlantısı, sistemler arası geçişi (ISC) arttırır. Bu, fosforlu OLED'lerde neredeyse %100 elektrondan fotona dönüşüm verimliliği ile sonuçlanır. Fakat değerli metal komplekslerinin maliyeti ve nadirliği, maliyet etkinliğini ve uzun vadeli seri üretimlerini de sınırlar. Üretim maliyetlerini düşürmeyi ve üretim süreçlerini basitleştirmeyi hedeflerken basit bir organik sistem aracılığıyla yüksek verimli elektrolüminesans gerçekleştirmek, yeni nesil OLED teknolojisi için çok önemlidir. Değerli metal kompleksleri kullanılmadan termal olarak etkinleştirilmiş gecikmeli floresansa yol açan, termal aktivasyon ile T1'den S1 durumlarına yukarı dönüşüm yoluyla uyarılmış triplet enerjii elde etmek için alternatif bir yaklaşım olarak ele alınmaktadır (Endo ve ark., 2011; Tanaka ve ark.,2012; Méhes ve ark., 2012; Nasu ve ark., 2013; Lee ve ark., 2014).

Geleneksel OLED'lerin dâhili verimliliğini artırmak için çeşitli girişimlerde bulunulmuştur. Bunlardan biri, geçiş metalleri içeren fosforlu organik ışık yayan diyotlar (PhOLED'ler) adı verilen yeni nesil OLED'lerin geliştirilmesiydi. PhOLED'lerde artan spin-yörünge kuplajı yardımıyla singlet olanlar ile birlikte triplet eksitonlar da hasat edilebilir (Xiao ve ark., 2011; Endo ve ark., 2011; Zhang ve ark.,2014). Bununla birlikte, ağır metallerin nadir olması onları pahalı hale getirir ve PhOLED'lerin ticari kullanımını kısıtlar. Nadirliği ve yüksek maliyetinin yanı sıra ağır metal atıklarının toksisitesi çevresel kaygıları artırmaktadır. Organometalik PhOLED'lerin dezavantajları nedeniyle, termal olarak etkinleştirilmiş gecikmeli floresans (TADF) ilkelerini kullanan üçüncü nesil saf organik OLED'ler 2011 yılında Adachi ve diğerleri tarafından tanıtıldı (Endo ve ark., 2011). TADF işlemi, birinci singlet uyarılmış durum (S1) ile ilk triplet uyarılmış durum (T1) arasındaki enerji boşluğu yeterince düşükse gerçekleşebilir. Azaltılmış singlet-triplet enerji aralığı (ΔE_{ST}), triplet eksitonların singlet eksitonlara dönüştürülebildiği ve gecikmeli floresans yoluyla temel duruma geri yayılabileceği ters sistem arası geçişi (RISC) kolaylaştırır. TADF ile hem singlet hem de triplet eksitonların toplanması mümkün hale geldiğinden, %100'lük bir dahili verimlilik kuantumu elde edilebilir. Yukarıda bahsedildiği gibi, ΔE_{ST} , RISC süreci üzerindeki doğrudan etkisi nedeniyle önemli bir TADF tanımlayıcısıdır (Uoyama ve ark., 2012; Masui ve ark., 2013; Esme Baş, 2021).

Bir spiro-akridin türevine dayalı aromatik bir molekül tasarlanarak fotoluminesans ve elektrolüminesans özellikler karakterize edilmiştir. Donör ve akseptör kısımları birleştirilerek en düşük enerjili singlet ve triplet durumları arasında küçük bir enerji boşluğu elde edilmiştir (Şekil 1. 2.). Bu tasarım, eksiton üretim verimliliği açısından fosforlu cihazlara rakip olan organik bir ışık yayan diyot sağlar (Méhes ve ark., 2012).



Şekil 1.2. Tripletten Singlete geçiş gösterimi (Méhes ve ark., 2012).

Fosforlu OLED'ler sınırlarına ulaşmış olsa da pratik uygulamalar için yüksek akım yoğunlukları altında daha düşük elektrolüminesans verimliliği ve görünür spektrumun mavi bölgesinde oldukça düşük güvenilirlik dahil olmak üzere bazı dezavantajları vardır (Baldo ve ark., 2000; Adachi ve ark., 2001).

Bu problemlerin üstesinden gelmek için alternatif eksiton oluşum süreçleri olan termal olarak etkinleştirilmiş gecikmeli floresans (TADF) bulunmuştur (Endo ve ark., 2011; Nakagawa ve ark., 2012). Boltzmann istatistiklerine göre ΔE_{ST} değeri ne kadar küçükse, Ters sistemler arası geçişe (RISC) ulaşmak o kadar kolay olur. Başka bir deyişle, küçük bir ΔE_{ST} değeri, zeminin dalga fonksiyonları ile ışıldayan bir molekülün uyarılmış durumları arasında küçük bir örtüşme integrali olduğu anlamına gelir. Böylece triplet durumda elektron orbitalleri arasındaki elektron-elektron itmesini en aza

indirir (Gather ve ark., 2011; Endo ve ark., 2011). Dalga fonksiyonları arasındaki örtüşmeyi en aza indirmek için yararlı bir strateji, sırasıyla donör ve akseptör gruplarda HOMO ve LUMO durumlarının elektron yoğunluklarını lokalize etmektir. Donör ve akseptör üniteler arasına bir spiro bağlantı veya hacimli bir süstitüe grup dahil edilerek elde edilen ek sterik ayırma da bu etkiye yardımcı olur (Endo ve ark., 2011; Méhes ve ark., 2012).

II-konjuge çerçevelerdeki süstitüentlerin emisyon bandı, elektron ilgisi, iyonizasyon potansiyeli ve toplu halde tek tek moleküllerin uzaysal düzenlemeleri gibi molekül içi özellikleri nasıl değiştirdiğini anlamak için çeşitli tasarım stratejileri geliştirilmiştir (Turkoglu ve ark., 2017). Kodak'ın 1987'deki atılımından bu yana, organik ışık yayan diyotlar, gelecekteki ekranlar için en umut verici teknolojilerden biri olarak görölüyor. Bu uygulamanın gerekliliklerini yerine getirmek için bir dizi malzeme geliştirilmiş ve iyileştirilmiştir. Materyaller, yapıları ve aynı zamanda üretilen elektrolüminesansla ilgili mekanizma (floresansa karşı fosforesans) ile birbirlerinden farklıdır. Düzgün bir şekilde istiflendiğinde, bu malzemeler gerekli yüksek verimliliği ve uzun kullanım ömrünü elde edebilen bir cihaz ile sonuçlanır. Bu yapıları bir ekran arka paneli üzerine kurmak, endüstrinin karşı karşıya olduğu zorluklardan biridir (Geffroy ve ark., 2006).

Organik ışık yayan diyotlar (OLED'ler), Tang ve Van Slyke tarafından 1987'de ilk icatlarından sonra hem ekran hem de aydınlatma teknolojilerinde benzeri görölmemiş bir ilerleme kaydetmiştir. Daha sonra yoğun araştırmaların amacı haline gelmiştir. Mevcut LCD'lerle karşılaştırıldığında OLED'ler, gelişmiş görüntü kalitesi ve kontrast, daha hızlı yanıt süreleri/yenileme oranları sağlar, daha geniş izleme açılarında görölabilir ve daha ince ve daha hafiftir. OLED'ler ayrıca, bir arka aydınlatma sistemi gerektirmedikleri için daha enerji verimlidir. Tek başına aydınlatmanın küresel elektrik tüketiminin yaklaşık %20'sini oluşturduğu düşünölüdüğünde, OLED'ler bir aydınlatma teknolojisi olarak yaygın şekilde benimsenirse önemli miktarda elektrik tasarrufu sağlanabilir. Daha da etkileyici olan, bu cihazları esnek alt tabakalarda üretme kapasitesidir. Bu OLED gelişiminin başlangıcına işaret etmiştir. Hem akademik alandan hem de endüstriyel alandan gelen büyük ilgi ve çaba, bu öncü çalışmanın ardından takip edilmiştir. Bu gelişmeler özellikle ekran uygulamaları için OLED'lerin nihai geniş ölçekli ticarileştirilmesiyle sonuğlanmıştır. OLED'leri, birim başına maliyetin şu anda

kullanılan teknolojiyle rekabet halinde olması gereken aydınlatma uygulamaları için ticari olarak uygun hale getirmek için, üretim maliyetini düşürmenin yanı sıra üstesinden gelinmesi gereken bir dizi zorluklar vardır (Wong ve Zysman-Colman, 2017).

OLED'ler, fototransistörler, fotovoltaik hücreler ve fotodedektörler dahil olmak üzere organik optoelektronik cihazlardaki ilginç uygulamaları nedeniyle son birkaç on yılda büyük ilgi görmüştür. Aslında, ışık talebi ve esnek cihazlar, çevre dostu teknolojilere artan ilgiyle birleştiğinde, organik malzeme tabanlı optoelektronik cihaz teknolojilerinin hızlı bir gelişimini motive etmiştir (Karzazi, 2014). Yukarıda belirtilen organik optoelektronik teknolojilerden OLED, ekran ve aydınlatma uygulamaları için en umut verici olanlardan biridir. Mevcut LCD teknolojisine kıyasla OLED, kendinden emisyon, geniş görüş açısı, hızlı tepki süresi, basit yapı ve düşük sürüş voltajı gibi avantajlar sergiler (Atchialefack Alongamo ve ark., 2019).

Son zamanlarda, birçok araştırmacı organik yarı iletken malzemelerin kullanımı üzerinde çalışmaktadır. Araştırmacıların organik yarı iletkenler üzerinde çalışmak için birçok nedeni var. Bunlar; Organik yarı iletkenler, spin kaplama ve bir seferde baskı gibi çok ucuz ve basit bir şekilde üretilebilen kaplama teknikleri ile düşük maliyetle üretilebilmekte ve daha esnek olabilmektedir. Bu özelliklerinden dolayı elektronik ve optoelektronik alanlarında Organik Işık Yayan Diyot, Organik Alan Etkili Transistör (OFET), spintronik ve fotovoltaik güneş pilleri gibi teknolojik uygulamalarda sıklıkla kullanılmaktadır. 1982 yılında, antrasenin buhar kaplama tekniği ile ince bir film olarak kaplanması, uygulanan voltajı azaltarak ve OLED cihazının verimini artırarak bu alanda yapılacak adımları hızlandırmak için yol göstermiştir (Vincett ve ark., 1982; Yakuphanoglu ve Okur, 2010; Aydoğan ve ark., 2010; Güllü ve ark., 2010; Turhan İrak ve ark., 2019;).

Elektronik cihazlar özellikle ekranlar, katı hal aydınlatmaları ve sensörler gibi çeşitli uygulamalarda önemli ilgi görmektedir (Kim ve ark. 2011; Xu ve ark., 2016). OLED'ler, elektronik ortamda son teknoloji ekranları ve aydınlatmaları kolaylaştıran iymser kullanımlara sahiptir (Park ve ark., 2015; Ni ve ark., 2015). OLED'ler, son zamanlarda kullanılan elektrikli ışıldayan cihazlarda ve TV'ler, akıllı telefonlar ve giyilebilir cihazlar gibi ekran teknolojisinde önemli bir rol oynamaktadır. 1963'teki ilk organik elektrolüminesans araştırmasından sonra önemli ilerleme kaydedildi (Pope ve

ark.,1963). OLED'de, iki elektrot arasındaki araya giren organik maddeler, dış elektrik alanına elektromanyetik radyasyon yayar (Brutting ve ark., 2001; Scholz ve ark., 2015). OLED'ler olası optoelektronik ve yük transferi uygulamaları için uygun hale getirilip farklı yüzeylerde üretilebilir. Organik malzemeler, sekme işlemi veya bant benzeri yük taşıyıcı taşıması sergileyebilir. Organik malzemeler, OLED'lerde verimli ışık yayıcılar ve yük taşıma malzemeleri olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Pechmann boyası şaşırtıcı bir şekilde 1882'de sentezlendi ve 1950'lerde karakterize edildi (Fang ve Bergmann, 1951; Pechmann, 1882). Organik yarı iletkenlerdeki uygulamalar için çeşitli ilgi alanlarının araştırıldığı Pechmann boya türevleri dikkate alınarak çeşitli çalışmalar yapılmıştır (Begley ve ark., 1981; Luo ve ark., 2018; Wazzan ve Irfan, 2019).

1.2. Organik Işık Yayan Diyotlar (OLED)

1987 yılında Kodak şirketi tarafından geliştirilmiş bir teknoloji olan OLED'ler, LCD teknolojisine alternatif olarak ortaya çıkmıştır. OLED'ler enerji tüketiminin düşük olması, ince ve hafif olmasından, düz bir ekrana sahip olmanın yanı sıra son zamanlarda akıllı cep telefonlarında, tablet bilgisayarlarında vb. alanlarda kullanımı oldukça yaygın bir hale gelmiştir. Ancak bu malzemelerin zamanla parlaklıklarının azaldığı şikâyetleri alınmıştır. Bu ve buna benzer şikâyetleri giderebilmek ve daha üst düzey bir teknoloji sunmak için birçok bilimsel araştırma ve geliştirme çalışmaları yapılmaktadır. Araştırma ve geliştirme çalışmalarının hız kazanmasıyla OLED teknolojisi daha fazla gelişmekte olan ve gelecekte umut veren bir teknoloji halini almıştır. LED'lerin (Light Emitting Diode-Işık yayan diyot) geliştirilmiş son hali olan "Organic Light Emitting Device" ya da "Organic Light Emitting Diode" anlamına da gelen bir kısaltmasıdır. Başlangıç itibariyle gösterge uygulamaları için geliştirilen OLED'ler parlak renkte görüntü sağlamak ve düşük bir güçle geniş bir görüş açısı sunan ekranların yapılması sağlanmıştır. LCD ekranlarda da olduğu gibi OLED teknolojisi, arkadan herhangi bir aydınlatmaya gerek duymamaktadır. OLED'ler çoğunlukla cam üzerinde üretilirler fakat esneklik sağlanması açısından plastik veya kıvrılabilir malzeme üzerine de üretimi yapılabilmektedir. Universal Display tarafından yapılan esnek (kıvrılabilir) bir OLED modeli olan "FOLED (Flexible-OLED)" bu teknolojiye ayrı bir örnek olarak verilebilir. Kalemın rulo sarılmış şeklinde bir ekran olması gibi ekranların üretimi ileride bu alanda

ses getirecek bir devrim yaratacağı beklenmektedir. Tüm dünyada sürekli bir gelişim göstermekte olan OLED teknolojisi gerek aydınlatma gerek görüntü teknolojisi açısından büyük bir devrim niteliğinde olacağı beklenmektedir (Ekti, 2016). 1987'deki ilk gösterimden bu yana, organik ışık yayan diyot (OLED) teknolojisinin geliştirilmesinde hızlı ilerleme kaydedildi ve bu OLED'lerin mobil ve televizyon ekranları için ticarileştirilmesiyle sonuçlandı. Son on yılda, yüksek verimli cihazlar elde etmek için yoğun araştırma çalışmaları yapıldı ve sonuç olarak, fosforesans ve termal olarak etkinleştirilmiş gecikmeli floresans (TADF) yayıcılar kullanılarak yaklaşık %100 dahili kuantum verimliliği gerçekleştirilmiştir. Organik ışık yayan diyotlar (OLED'ler), tüketici elektroniğinde ana akım görüntüleme teknolojisi haline geldi. Kendinden yayma yeteneği, şeffaflık, gerçek koyu ton ve esnek hale getirilebilme yeteneği, OLED ekranların özelliklerinden bazılarıdır ve sıvı kristal ekranlara kıyasla üstün bir performans sağlar. Ekranlara ek olarak, OLED'ler aydınlatma uygulamaları için de güçlü bir adaydır. Bir OLED'in dahili kuantum verimliliğini neredeyse %100'e yükseltmedeki büyük ilerlemelere rağmen, optik kayıplar nedeniyle harici kuantum verimliliği hala yetersizdir (Adachi ve ark., 2001; Adachi, 2014; Salehi ve ark., 2019).

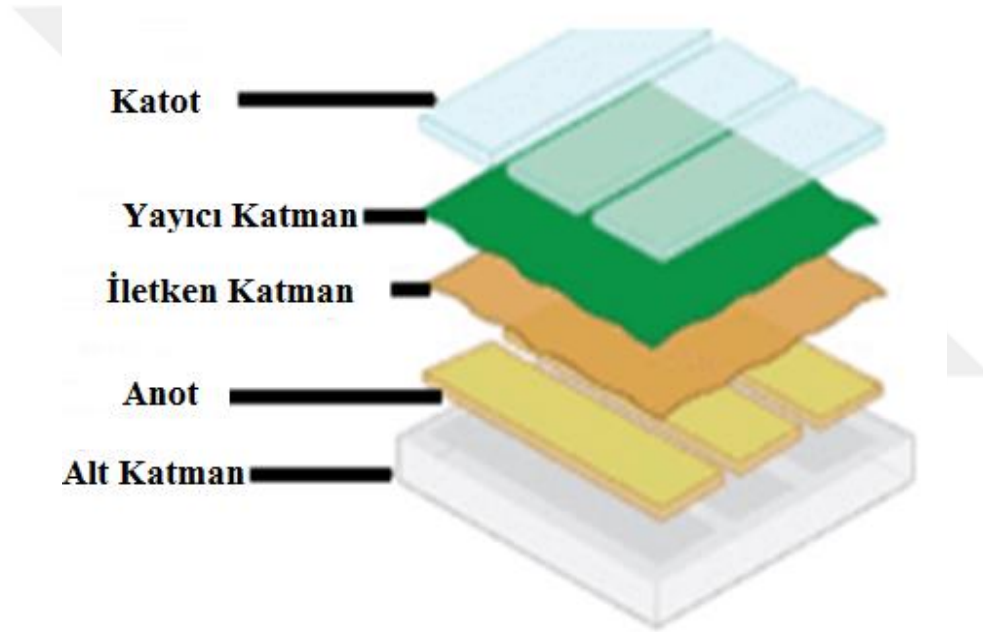
Organik ışık yayan diyotlar (OLED'ler), benzersiz özellikleri ve düz panel ekranlardaki potansiyel uygulamaları nedeniyle son yıllarda hızla ilerlemiş ve OLED'lerdeki önemli gelişmeler, yüksek çözünürlüklü ve geniş diyafram oranına sahip büyük boyutlu ekranların ve mikro ekranların geliştirilmesine yol açmıştır (Shufen ve ark., 2010).

OLED'ler kendi kendini aydınlatır ve arkadan aydınlatma ünitesi gerektirmez, bu da onları daha az güç tüketen ve daha sürdürülebilir kılar. OLED'lerin sürdürülebilirliği, onları ekolojik kaygılarla ilgili gelecekteki talepler için umut verici organik elektronik örnekleri haline getiriyor (Huang ve ark., 2020). OLED'lerin diğer faydalı özellikleri arasında geniş görüş açıları, azaltılmış panel kalınlığı, artırılmış esneklik ve daha yüksek tepki süresi yer alır (Xiao ve ark., 2011; Huang ve ark., 2020; Esme Baş, 2021).

OLED'lerin gelişimiyle paralel olarak meydana gelen fotofizik ve taşıma özelliklerinin aydınlatılmasındaki ilerleme oldukça önem kazandı. Sıkışmış ve hareketli negatif ve pozitif elektronların ve singlet ve triplet eksitonların dinamiklerinin ayrıntılı bir şekilde anlaşılmasıyla sonuçlandı. Ayrıca, genel dinamiklerini önemli ölçüde etkileyen elektronların ve triplet eksitonların dönüş dinamiklerinin ayrıntılı bir şekilde

anlaşılmasını sağlamıştır. Yukarıda bahsedilen ilerlemeye rağmen, OLED bilim ve teknolojisinde, özellikle cihazların verimliliğini ve yüksek parlaklıkta kararlılıklarını iyileştirmede oldukça zorluklarda vardır. En yeni ortaya çıkan OLED tabanlı teknolojilerden biri, yapısal olarak entegre edilmiş fotolüminesans tabanlı kimyasal ve biyolojik sensörlerdir (Shinar ve Shinar, 2008).

LED'ler gibi, OLED'lerde katı halde ve yarı iletken halde bulunan bir iletkenidir. Yaklaşık olarak insan saçından 200 kat daha ince veya 100 ile 500 nanometre (nm) kalınlığına sahip katı yarı iletken düzeneğe sahiptirler. OLED'ler çok katlı organik malzeme içerebilirler. İki katmanlı OLED tasarımı şu şekilde oluşur:



Şekil 1.3. Temel OLED yapısı (Ahsan ve ark., 2016).

Katot: Sisteme gerilim uygulandığında akımın anota doğru akışını (elektron) sağlar.

Yayıcı Katman: Buradaki katman, elektronları katottan taşıyan polifloren vb. organik plastik malzemelerden (iletken katmanından farklı) oluşur. Anottan elektron boşlukları taşır.

İletken Katman: Bu katman, elektronları katottan anota doğru taşıyan polianilin benzeri polimerlerden oluşur.

Anot: Cihazdan akım geçerken, elektronların taşınması için artı yüklü boşluklar oluşturur ve şeffaf yapıdadır.

Substrat: Plastik, cam vb. maddelerden oluşan OLED'e yataklık yapan tabakadır.

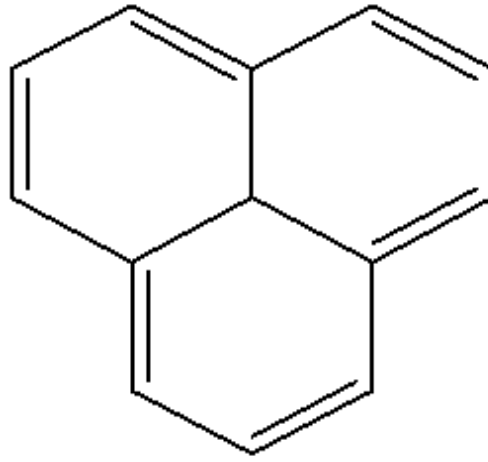
Şekil 1.3'te gösterildiği gibi, OLED'ler temel olarak bir substrat üzerinde biriktirilen katot, yayıcı katman iletken katmanı ve anottan oluşur. OLED'lerin organik katmanları, konjugasyon tarafından tanımlanan delokalize π moleküler orbitalleri nedeniyle iletkenlerdir (Burroughes ve ark., 1990). Voltaj uygulandığında, anottan enjekte edilen boşluklar panelden geçer ve sonunda katottan enjekte edilen elektronlarla yeniden birleşir. Bu rekombinasyon, yayıcı katmandan ışık şeklinde enerji salınımına neden olur (Uoyama ve ark., 2012; Patel ve ark., 2014; Esme Baş, 2021).

1987 Yılında ilk OLED'lerde Kodak bilim adamları tarafından küçük organik molekülleri kullanıldı. Küçük moleküller parlak ışık yaymasına rağmen, bilim adamları küçük moleküllerin substrat yüzeylerini kaplarken vakumlu odada yoğunlaştırma yöntemi kullanmak zorunda kalmışlardır. 1990'lı yılların başlarında yapılan çalışmalarda bir adım daha öteye gidilerek ışık yaymak için daha ucuza mal edebilir yöntemler ve daha büyük moleküller kullanılmaya başlandı (Ekti, 2016).

OLED'ler sadece ince ve verimli olmakla kalmaz, aynı zamanda şimdiye kadarki en iyi görüntü kalitesini sağlarlar ve ayrıca gelecekte şeffaf, esnek, katlanabilir ve hatta yuvarlanabilir ve gerilebilir hale getirilebilirler. OLED'ler günümüzde cep telefonlarında, dijital kameralarda, sanal gerçeklik (VR) kulaklıklarda, tabletlerde, dizüstü bilgisayarlarda ve TV'lerde kullanılmaktadır. Gelecekte OLED'lerin kavisli OLED ekranlar, giyilebilir OLED'ler, yeni mobil cihazlar oluşturmak için kullanılabilecek katlanabilir OLED'ler, pencereler veya düz olmayan yüzeylerde bulunan araç ön camlarına gömülü şeffaf OLED'lerin olduğu alanlarda kullanılması bekleniyor. OLED'ler teknolojinin geleceğini temsil ediyor. Organik ışık yayan diyotlar, iki elektrot arasına sıkıştırılmış bir dizi organik ince filminden oluşan cihazlardır. Her organik katman cihaz içinde bir fonksiyon iken, bu cihazlar harici bir voltaj uygulandığında ışık yayar. Elektrolüminesans (EL) olarak adlandırılan bu olay, elektrik alanı altında hareket eden organik yarıiletkenlerde elektron boşlukları (eksitonlar) oluşturan elektrotlar ve elektron yük taşıyıcılarından pompalanan olarak tanımlanmaktadır (Liu ve ark., 2014; Wu ve ark., 2014; Turhan İrak ve ark., 2019).

1.3. Fenalin (9bH-Phenylene)

İnce ayarlanabilir fiziksel özelliklere sahip küçük organik moleküller, düşük maliyetli ve yüksek performanslı organik elektronik cihazların üretimi için oldukça arzu edilir. Bu T şeklindeki moleküllerin geometrik ve elektronik yapıları, moleküler ana omurgalara dik yön boyunca ikame ediciler eklenerek basit bir şekilde uyarlanabilir (Wang ve ark., 2020).



Fenalin(9bH- Phenylene)

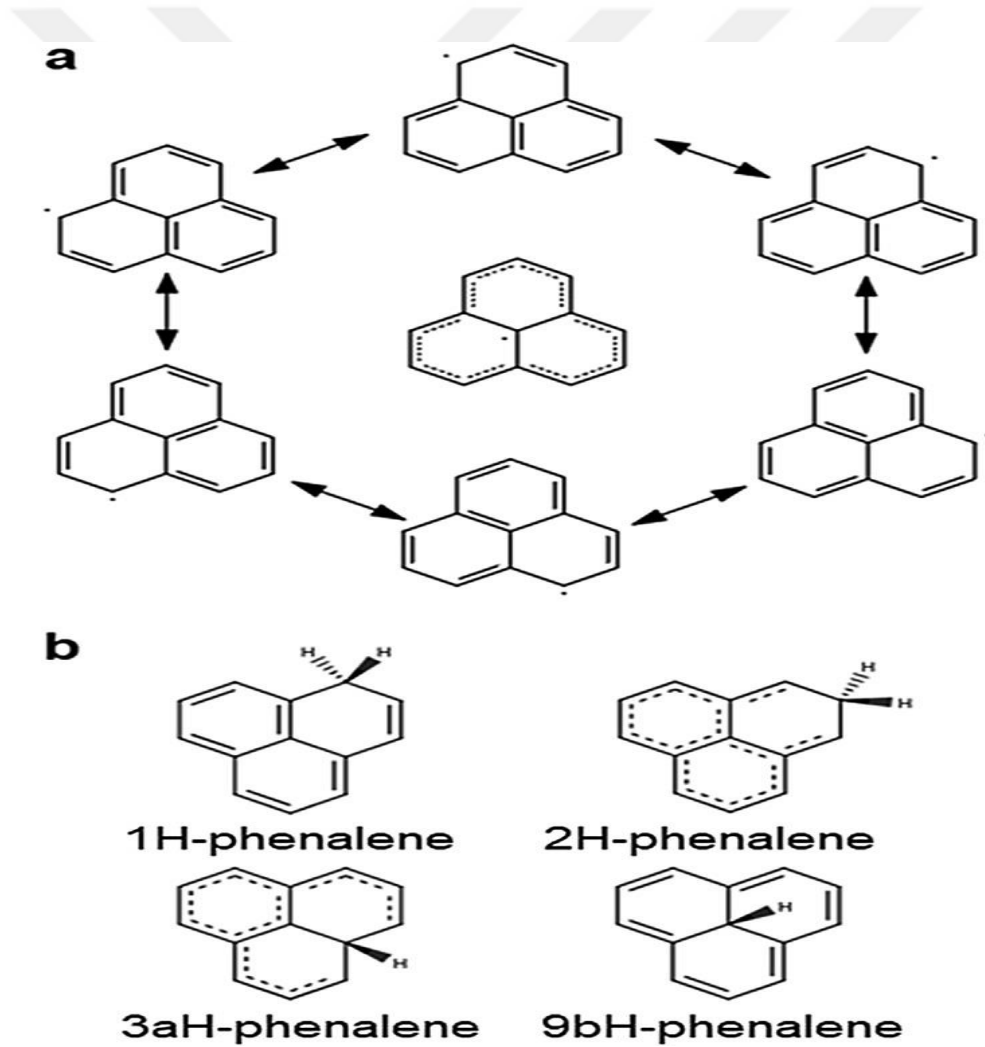
Şekil 1.4. Fenalin (9bH- Phenylene) yapısı.

Grafen tipi nano yapıların merkezi moleküler yapı taşı olan fenalinin ($C_{13}H_{10}$) kolay oluşumu hakkında ikna edici kanıtlar sunulmuştur. Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların (PAH) ötesinde, fenalinden C3 moleküler yapı taşları ile halka halkalama yoluyla moleküler kütle büyüme süreçleri sonuçta grafen nano pulları gibi iki boyutlu yapılara ve çoklu katmanların grafitte dönüştürülmüş karbona yoğunlaşmasından sonra yol açabilir. Bu temel reaksiyon mekanizmaları, galaksimizdeki karbonun kökeni ve kimyasal evriminin anlaşılmasını kolaylaştırmak için çok önemlidir (Zhao ve ark., 2020).

Fenalin oluşturmak için fenalenil radikale H ilavesi ve fenalinden ters H kaybı da göz önünde bulunduruldu ve fenalinin CH_2 grubundaki en zayıf C-H bağının sadece 62.2 kcal/mol güçlü olduğu, tipik benzilik bağlardan daha zayıf olduğu hesaplanmıştır.

Bu türlerin oluşumuna ve daha sonraki rollerine nihai katkılarını değerlendirmek için daha fazla çalışmaya ihtiyaç vardır. Fenalin molekülü $C_{13}H_{10}$ içeren ve bu reaksiyonun mekanizması ve kinetiği, bildiğimiz kadarıyla daha önce teorik olarak hiç çalışılmamıştır. Fenalenil radikali ($C_{13}H_9$) ve daha yüksek yapılarının son zamanlarda PAH çekirdeklenme sürecinde kritik bir rol oynadığı düşünülüyor (Johansson ve ark., 2018; Porfiriev ve ark., 2020).

Teorik hesaplamalar, fenalenil radikale H atomu ilavesinin engelsiz olduğunu, 1H-fenalinden H atomu soyutlamasının sadece küçük bir bariyere sahip olduğu öngörülmüştür. Nötr radikale hidrojen eklenmesi veya anyonun protonlanması fenalin izomerlerine (Şekil 1. 5.) yol açabilir (Schneiker ve ark. 2020).

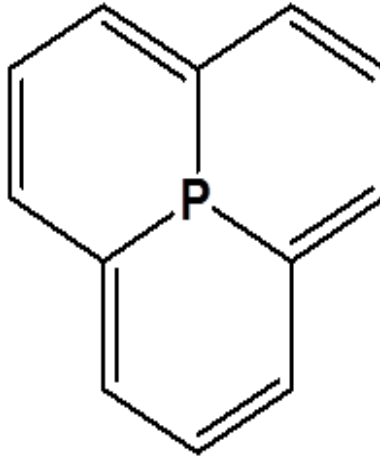


Şekil 1.5. (a) Fenalenil radikalinde rezonans stabilizasyonu, (b) Fenalinin yapı izomerleri (Zoellner ve Zoellner, 2008).

Fenalinler arasında şimdiye kadar sadece 1H-fenalin radikali sentezlendi. Dört olası fenalin izomerinin en düşük enerjili singlet ve triplet hallerinde yapısı ve nispi stabilitesi, Zoellner ve Zoellner tarafından HF/ 6-31G* ve B3LYP/6-31G* teori seviyelerinde kuantum kimyasal hesaplamaları ile araştırılmıştır (Lock ve Gergely, 1944; Zoellner ve Zoellner, 2008).

1.4. Fosfafenalin (9b-Phosphaphenylene)

Altı üyeli fosforlu heterosiklere dayanan doğrusal olarak kaynaşmış sistemlerin kimyası şu anda şaşırtıcı bir evrim yaşıyor. Naftalin ve antrasenin fosfor analogları ilk olarak 1960'ların sonlarında sentezlenmiş olsa da yanal olarak kaynaşmış fosforlu heterosikler son zamanlarda organik elektronikler için biyobelirteçler, sensörler ve ışıldayan sistemler olarak olağanüstü performanslar sergilemektedirler. Yapılan mikro incelemede, altı üyeli fosfor heterosiklerine dayanan ilgili doğrusal olarak kaynaşmış sistemlerin, kökenlerinden en büyük türevlerdeki en son gelişmelere kadar kapsamlı bir revizyonu sağlanmıştır (Regulska ve ark., 2018).



Fosfafenalin(9b- Phosphaphenylene)

Şekil 1.6. Fosfafenalin (9b- Phosphaphenylene) yapısı.

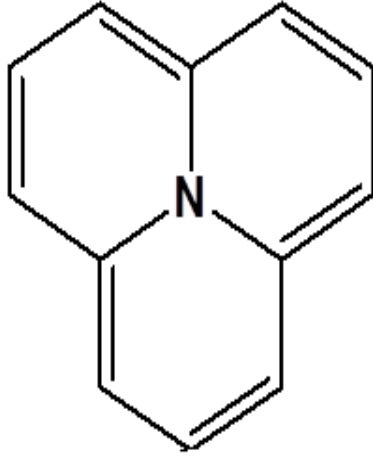
Yoğunlaştırılmış altı üyeli fosfor heterosiklik döngülerini erişilebilir hale getiren yeni bir katalize edilmemiş sentez yöntemi geliştirdik. Bu reaksiyonun çok yönlülüğü

hem heterosiklik hem de aromatik hidrokarbonların geniş bir spektrumuna sahip yoğunlaştırılmış Fosfafenalinlerin üretimini kolaylaştırır. Yeni Fosfafenalin türevleri, beş ve altı üyeli fosfor heterosiklik döngülerinin özelliklerini birleştirir. Hem yüksek elektron lokalizasyonu hem de kapsamlı post-işlevselleşme reaksiyonları sunar. Sonuç olarak, hem yeni sentez yolu hem de Fosfafenalin yapılar, yüksek fosfor bazlı yapıların geliştirilmesi için yeni fırsatlar sunmaktadır. Yeni Fosfafenalinlerin fonksiyonel malzemeler için yapı taşları olarak birikimini daha da doğrulamak için ayrıntılı spektroskopik çalışmalar devam etmektedir (Romero-Nieto ve ark., 2015).

II-Genişletilmiş moleküller, hem ışığı absorbe etme kapasiteleri (genellikle onu yaymak için de) hem de moleküler orbitallerin etkili bir şekilde delokalizasyonundan kaynaklanan erişilebilir redoks süreçleri nedeniyle çeşitli bilimsel disiplinlerde temel bir rol oynamaktadır. Bu nedenle, Optoelektronik özellikleri belirli uygulamalara uyarlamak için stratejilerin önemi oldukça açıktır. Yaygın olarak araştırılan, genel olarak konjugasyonun uzatılması optik bant boşluğunun azalmasına yol açar. Buna karşılık, elektron donörleri ile işlevselleştirme, elektron-elektron iticiliğini arttırmaya, HOMO seviyesini yükseltmeye ve böylece p-tipi karakteri arttırmaya yol açar. Öte yandan, elektron kabul eden parçaların dâhil edilmesi LUMO seviyesini azaltır ve böylece n-tipi karakteri arttırır. Bu genellikler çoğunlukla tüm karbon bazlı yapılar için oluşturulmuştur. Bununla birlikte, heteroatomların π -genişletilmiş yapılara dâhil edilmesi, heteroatomun atomik orbitallerinin π - genişletilmiş sistemin moleküler orbitallerine katkısı, optoelektronik özellikleri kontrol etmek için daha fazla katkı sağlar. Bu bağlamda, fosfor atomları özellikle caziptir. Son çalışmalarda ele alınan fosfor atomlarının π -genişletilmiş sistemlere sokulması, LUMO seviyesinin düşmesine neden olur ve sonuç olarak n-tipi karakteri arttıran optik bant boşluğunu azaltır. Önemli olan, bu çalışmada anlattığımız gibi, yörünge enerjilerinin azalmasına, foto ve kimyasal stabilitenin kayda değer bir iyileşmesi eşlik etmesidir. Tabii ki, fosfor atomlarının en önemli özelliği, fosfor kimyası olarak adlandırılmalarıdır. Bu nedenle, fosfor heterosikllerinin π sistemlerine gömülmesinin avantajı, sistemin moleküler özelliklerinin sadece fosfor atomun varlığı ile değiştirilmemesi, aynı zamanda fosfor yoluyla daha da işlevselleştirmeyi ayarlanabilmesidir (Regulska ve ark., 2018).

1.5. Piridokinolizin (9b-Azaphenalene ya da Pyrido (2, 1, 6-de)quinolizine)

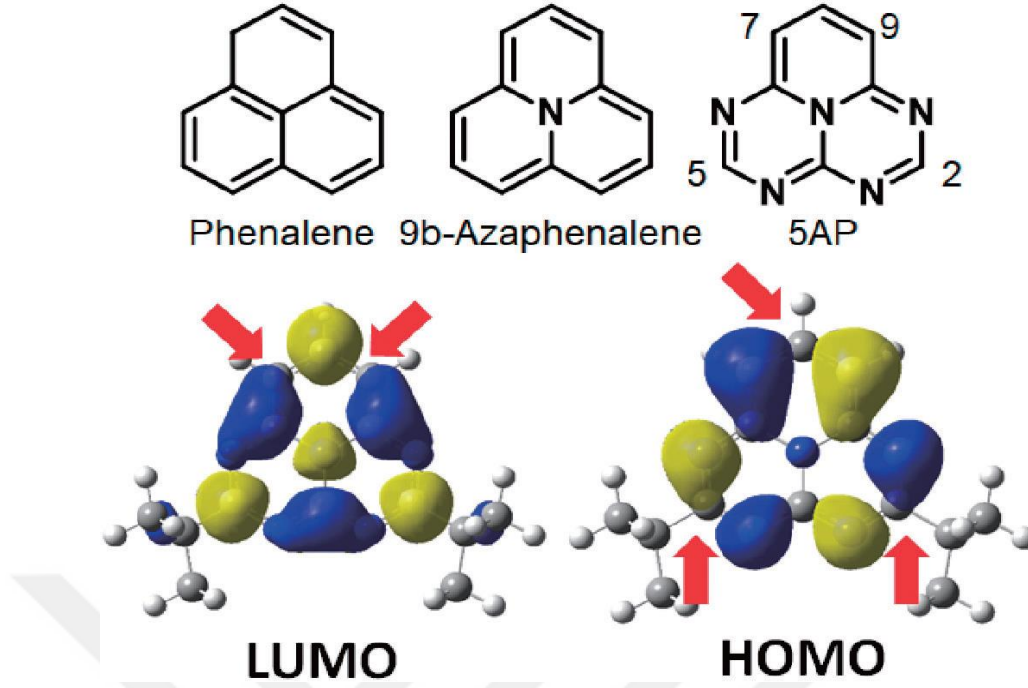
1976'da Piridokinolizinin (9b-azafenalenin) ilk sentezinden, nötr bir form olarak çeşitli piridokinolizin türevleri elde edilmiş ve elektronik özellikleri araştırılmıştır. Piridokinolizinler, fenalinde merkezdeki karbonun nitrojen ile değiştirildiği bir kaynaşmış üç halkalı bileşikler sınıfıdır.



Piridokinolizin(9B- Azaphenalene)

Şekil 1.7. Piridokinolizin (9B- Azaphenalene) yapısı.

Anyon ve radikal oluşturan fenaline kıyasla, piridokinolizin nötr durumda bile daha yüksek stabilite gösterir, çünkü merkez nitrojenin eşleşmemiş elektronları harici π elektronik konjugasyon sistemlerine katılır.



Şekil 1.8. Fenalin ve türevlerinin HOMO-LUMO görüntüleri (Tanaka ve Chujo, 2021).

Mekanizma ve benzersiz elektronik özellikleri özetlenmiştir. Daha sonra, tersine, izole edilmiş HOMO ve LUMO, konjugasyon etkileriyle bağımsız olarak bozulabilir. Ayrıca Penta Azaphenalene (5AP) türevlerinin ışıltayan özelliklerini geliştirmek için stratejilerden de bahsedilebilir. Optoelektronik organik malzemeler elde etmek için izole edilmiş sınır moleküler orbitallerin çok yönlülüğü çalışmalarda açıklanmaktadır.

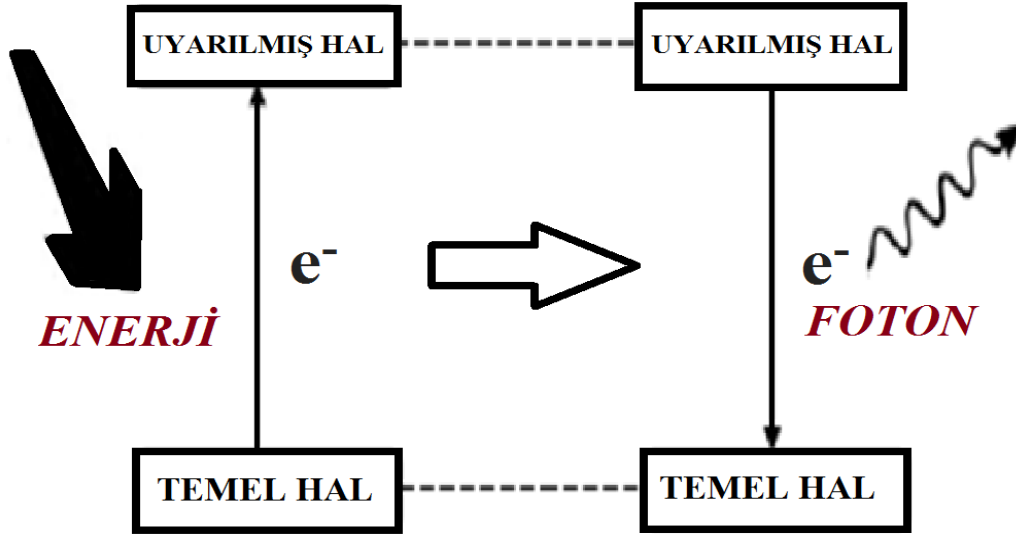
Teorik hesaplardan 5AP'nin duysız LUMO'sunun polimerde LUMO+2 olarak yer alması gerektiği gösterilmiş ve BThz (benzothiaziazole) ünitesinin LUMO'sundan kaynaklanan dejenere LUMO ve LUMO+1 elde edilmiştir. HOMO ve LUMO+1, tüm polimer model bileşiklerinde 5AP yoluyla delocalize edilir, bu arada LUMO, 5AP kısmında tamamen lokalize olmuştur. BThz modelinde LUMO+2 sadece 5AP ünitesinde bulunur. Bu, 5AP'nin LUMO'sunun konjugasyon sisteminde bile izole edildiği anlamına gelir. Her durumda, bitişik komonomerlere bağlantı noktalarında önemli loblar neredeyse hiç gözlenmez. Bu nedenle, MO elektronik etkileşimlerden ayrılmalıdır. Bu sonuçlardan, "izole LUMO" varlığı fark edilmiştir (Tanaka ve Chujo, 2021).

1.5.1. Fotolüminesans

Floresans ve fosforesansın deneysel bir araç olarak kullanımı son 15 yılda çok arttı. Bu dönemde lüminesans analizi, birkaç spektroskopist tarafından kullanılan kaba bir teknikten analitik kimyagerler, biyokimyacılar, fiziksel bilimciler tarafından kullanılan ileri bir teknolojiye doğru ilerlemiştir. Popülaritedeki bu artış, büyük ölçüde, nispeten düşük maliyetli enstrümantasyonun geliştirilmesine ve bu yöntemlerin gücünün giderek daha fazla takdir edilmesine bağlanabilir. Bir bileşiğin lüminesans kuantum verimi, kaynak tarafından doğrudan uyarıldıktan sonra bir foton yayan moleküllerin fraksiyonu olarak tanımlanır (Demasa ve Crosby, 1968).

Işık madde ile etkileşime girdiğinde absorpsiyon, emisyon ve saçılma meydana gelir. Lüminesans durumunda, ışık-madde etkileşiminde absorpsiyon meydana gelir. Lüminesans, herhangi bir dış kaynaktan herhangi bir biçimde aldığı enerjinin bir kısmını yayar. Işık, madde etkileşimlerinde meydana gelen bir tür emici ışıldama olan fotolüminesansa yol açar. Fotolüminesans, floresans ve fosforesans olarak ikiye ayrılır. Sözde floresans, belirli bir dalga boyundaki ışığın bir dizi nesne üzerindeki yansımasıdır. Fosforesans, dalga boyu değiştiğinde ışık ışınları kesildikten sonra fosforesans olarak adlandırılır (Turhan İrak ve ark., 2019).

Bir molekül tarafından fotonların soğurulmasıyla ışık absorpsiyonu sonucunda atom ya da molekülün temel enerji düzeyi durumundan uyarılmış enerji düzeyi durumuna geçer. Bu enerji düzeyi durumunda yaklaşık 10^{-9} saniye kalan atom veya molekül enerjisini radyasyonsuz ya da radyasyon (ışıkla) olarak ortama aktararak tekrar kararlı hal olan temel hal durumuna döner.



Şekil 1.9. Temel hal ve Uyarılmış hal yapısı.

Radyasyon yoluyla uyarma sonucu ortama enerjisini radyasyon olarak yayması olayına fotolüminesans adı verilir. Fotolüminesans, floresans ya da fosforesans olarak uyarılmış enerji seviyesine göre iki şekilde de olabilir. Floresans ya da fosforesans mekanizması enerji seviyeleri diyagramı ilk kez Alexander Jablonski tarafından yorumlanmaya çalışılmış ve Jablonski enerji diyagramı olarak tanımlanmaya başlamıştır. Fotolüminesans olayı temel olarak floresans ve fosforesans olayı olarak incelenebilir (Çapan, 2008).

Çok katmanlı malzeme sistemleri, daha küçük, daha hızlı ve daha verimli elektronik ve optoelektronik cihazların geliştirilmesinde giderek daha önemli hale geliyor. Çok katmanlı yapıları kullanmanın birincil motivasyonu, malzeme arayüzlerindeki elektronların potansiyel enerjisini değiştirmektir. Yüzeylerdeki ve arayüzlerdeki fenomenler, bu hetero yapılarıdaki uyarıların davranışına hâkim olma eğiliminde olduğundan, birçok mikro elektronik cihazın performansı hetero bileşiklerin doğası ile sınırlıdır. Düzgün ve atomik olarak ani arayüzler, iyi optik ve elektriksel yansıma, tek tip kuantum hapsi ve yüksek taşıyıcı hareketliliği için gereklidir. Daha da önemlisi, arayüzlerdeki kusurlar ve safsızlıklar, elektronlar ve delikler için hareketlerini, ömürlerini ve geçiş enerjilerini değiştirerek yeni durumlar sağlar. Bir malzemeye yeterli enerjide ışık geldiğinde fotonlar emilir ve elektronik uyarılar oluşur. Sonunda, bu uyarılar gevşer ve elektronlar temel duruma geri döner. Işınımsal gevşeme meydana gelirse, yayılan ışığa fotolüminesans adı verilir. Bu ışık, malzeme hakkında zengin bir

bilgi elde etmek için toplanabilir ve analiz edilebilir. Fotolüminesans spektrumu, elektronik enerji seviyelerini belirlemek için kullanılabilen geçiş enerjilerini sağlar. Fotolüminesans yoğunluğu, radyasyonlu ve radyasyonsuz rekombinasyonun nispi oranlarının bir ölçüsünü verir. Fotolüminesans yoğunluğunun sıcaklık ve uygulanan voltaj gibi harici parametrelerle değişimi, altta yatan elektronik durumları ve bantları daha da karakterize etmek için kullanılabilir. Fotolüminesans, optik uyarımın doğasına bağlıdır. Uyarma enerjisi, ilk ışıkla uyarılmış durumu seçer ve gelen ışığın etki derinliğini yönetir. Fotolüminesans sinyali genellikle foto-uyarılmış elektronların yoğunluğuna bağlıdır ve gelen ışının yoğunluğu bu parametreyi kontrol etmek için ayarlanabilir. İncelenen malzemenin türü veya kalitesi uzaysal olarak değiştiğinde, fotolüminesans sinyali uyarı konumu ile değişecektir.

Fotolüminesans genellikle bir malzemenin yüzeyinin yakınında ortaya çıktığı için, Fotolüminesans analizi, yüzeylerin karakterizasyonunda önemli bir araçtır. Fotolüminesansın bu amaçtaki faydası, benzersiz duyarlılığından kaynaklanmaktadır. Çoğu yüzeylerin ve arayüzlerin yakınında bulunan ayırık elektronik durumlar için yukarıda belirtilen teknikleri kullanılarak, bu durumların doğası ayrıntılı olarak incelenebilir. Arayüz durumlarının enerji dağılımı ve yoğunluğu, fotolüminesans spektrumunun uyarma yoğunluğu bağımlılığını inceleyerek tespit edilebilir. Yüzey adsorbantlarının varlığı, fotolüminesans sinyalinin yoğunluğunu değiştirir (Gfroerer, 2000).

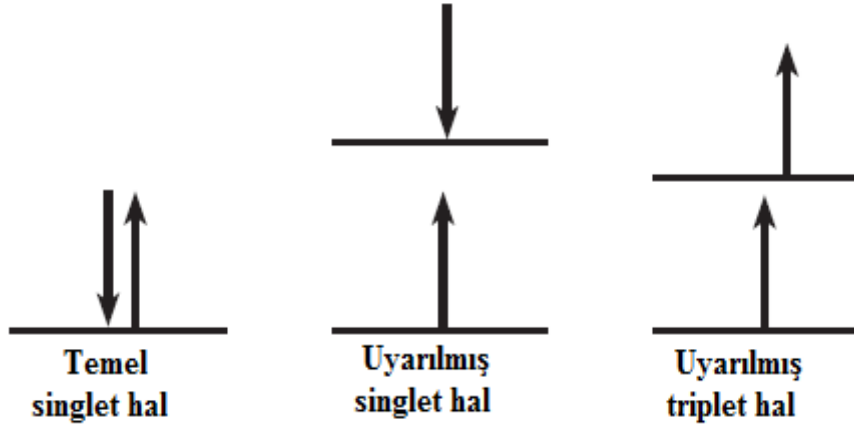
Fotolüminesans özellikli malzemeler, yalnızca ışık yayan diyotlar (LED'ler) ve geniş alanlı esnek ekranlar üretmek için kullanılabildikleri için ticari ve bilimsel ilgiyi çekmeye devam ediyor, aynı zamanda panel aydınlatmasında uygulamalara bile izin verebilecek verimliliğe yaklaşıyorlar. Artık üretilen yüksek verimli organik LED'ler, geleneksel inorganik ışıldayan malzemelere dayalı olanlara çekici bir alternatif haline geliyor. Bununla birlikte, bu nispeten yeni malzeme sınıfının emisyon özelliklerini iletirmek için, hala birkaç temel konunun ele alınması ve nihayetinde çözülmesi gerekmektedir. Bu konular, spin-singlet ve triplet uyarılmış durumların oluşum, taşınma ve verim mekanizmalarını ve ayrıca bu mekanizmaların lüminesans malzemelerin filmlerindeki morfoloji ve yapıdan nasıl etkilendiğini içerir. Moleküler siteler içinde ve arasında uyarılmış durumların nasıl etkileşime girdiğini belirleyen mikroskobik düzeni

anlamak ve kontrol etmek yoluyla, renk ve verimlilik gibi makroskopik emisyon özelliklerini değiştirmek ve geliştirmek mümkündür (Köhler ve ark., 2002).

1.5.2. Floresans

Floresans emitörler kullanılarak ışık emisyonu için sadece singlet eksitonlar kullanılabilir, ancak sistemler arası geçiş (ISC) yoluyla singlet ve triplet eksitonlar kullanılarak fosforesans malzemeler oluşturulabilir (Baldo ve ark., 1998; Ha ve ark., 2022).

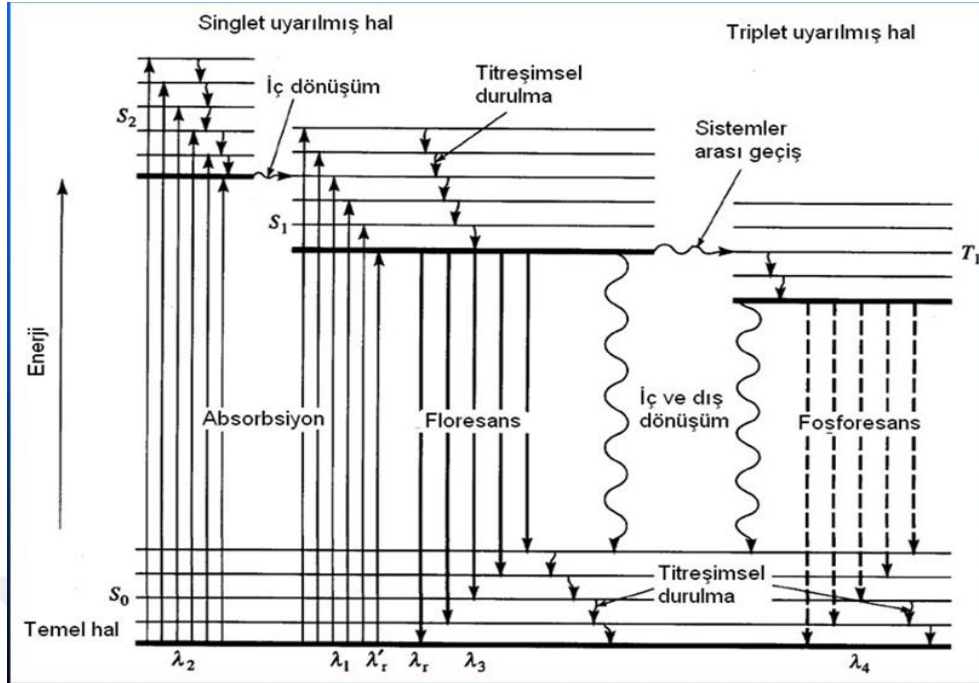
Temel seviyede bulunan organik bir molekül, singlet temel elektronik hal olarak bilinen S_0 durumunda bulunur. Uyarılmış singlet hal konumunda, yüksek enerji orbitalinde bulunan bir elektron ile düşük enerji orbitalinde bulunan diğer bir elektronun zıt spinlerde bulunması durumudur. Uyarılmış singlet durumunda bulunan bu elektronlara “çiftlenmiştir” denir. Işık tarafından uyarılan aromatik bir molekül, uyarılmış singlet hal konumundan temel singlet hal konumuna dönüşürken yaydığı ışıma floresans denir. Uyarılmış singlet haldeki elektronlar temel singlet hale gelirken zıt spinler yön değişmezken, triplet durum için spin yön değişimi zorunludur. Yeniden birleştirilen elektron boşluğu çiftlerine eksitonlar denir. Spin istatistikleri, singlet durumda eksitonların sadece %25'inin üretilebileceğini ve kalan eksitonların triplet durumda olacağını göstermektedir (Pope ve ark., 1963). Singlet eksitonların temel duruma ışımsal bozunmasına floresans denir ve genellikle çok hızlıdır. Öte yandan, triplet eksitonların fosforesans adı verilen temel duruma doğrudan bozunması genellikle yavaştır ve sadece daha düşük sıcaklıklarda meydana gelir, bu nedenle yasak bir süreç olarak kabul edilir (Baldo ve ark., 1998; Uoyama ve ark., 2012; Egidi ve ar., 2018). Bu, geleneksel floresans OLED'lerin dâhili kuantum verimliliğinin (IQE) %25 ile sınırlı olduğu anlamına gelir (Xiao ve ark., 2011; Dias ve ark., 2013; Esme Baş, 2021).



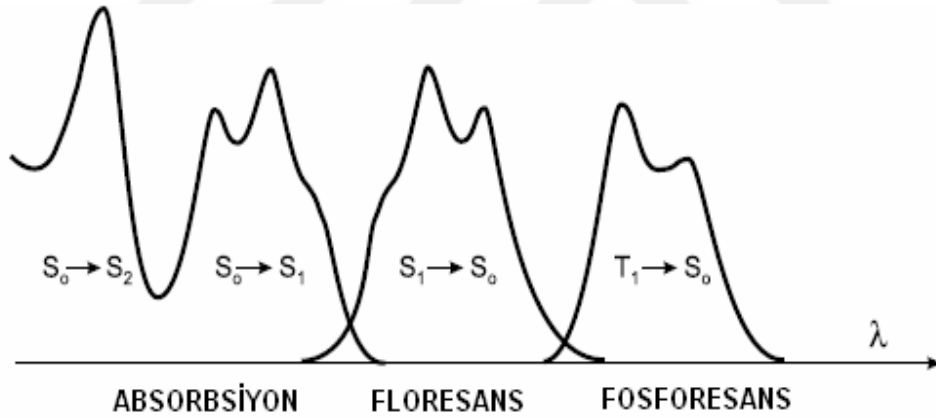
Şekil 1.10. Temel hal, uyarılmış hal ve uyarılmış triplet hal spin yapıları.

1.5.3. Fosforesans

İki elektronun aynı yönde spin yönelimine sahip olması Pauli Dışarlama İlkesi'ne göre yasaklanmıştır. Fakat triplet durumunda bulunan elektronlar “çiftlenmemişlerdir”, bu durumda spinler aynı yönde olup yaydığı ışıma fosforesans olarak adlandırılır.



Şekil 1.11. Jablonski diyagramı.



Şekil 1.12. Absorpsiyon, floresans ve fosforesans geçişleri grafiği.

Genellikle katı faz halinde bulunan moleküller uyarılma sonucu enerjilerinin bir kısmını ısı ya da titreşim olarak ortama aktarır ve bu şekilde S_1 enerji seviyesine dönerler. Yapılan bu işleme iç dönüşüm adı verilir ve 10^{-12} saniye gibi bir sürede gerçekleşmektedir. S_1 seviyesinden T_1 seviyesine geçen moleküller ışık yayma özelliğine sahip olabilirler. Bu işlem çapraz geçiş olarak adlandırılır (Çapan, 2008).

1.5.4. Radyasyon yaymadan enerji kaybı oluşturan durumlar

- 1.İç dönüşüm (İnternal Conversion, IC)
- 2.Sistemler arası geçiş (İntersystem Crosssing, ISC)
- 3.Enerji transferi (Energy Transfer)
- 4.Titreşimsel dinlenme (Vibrational Relaxation, VR)

1.5.4.1. İç dönüşüm (İnternal Conversion, IC)

İki elektronik bir durumun titreşim seviyeleri aynı olduğu durumlarda iki uyarılmış potansiyel enerji halleri de aynı olur ve bu durumda eşit enerjili titreşim seviyelerinde geçiş söz konusudur. Bu iç dönüşümlerde elektronlardaki spinlerin yönü değişmez.

1.5.4.2. Sistemler arası geçiş (Intersystem Crosssing, ISC)

Uyarılmış singlet halden triplet haline geçişlere denir. Bu durumda elektron spinini döner ve iç dönüşümde olduğu gibi iki elektronik durumun titreşim enerjileri eşittir. Paramagnetik bir tür olan oksijenin varlığı da sistemler arası geçişi artırıp floresans oluşumunu azaltır.

1.5.4.3. Enerji transferi (Energy Transfer)

Enerji transferi, uyarılmış halde bulunan bir fazla olan enerjisini alıcı konumunda bulunan bir moleküle ışıksız ve doğrudan aktararak tekrar normal durumuna geri dönmesi olayıdır.

1.5.4.4. Titreşimsel dinlenme (Vibrational Relaxation, VR)

Çözelti ortamında uyarılmış halde bulunan moleküllerin ve çözücünde bulunan moleküllerin çarpışması ile ortaya çıkan titreşim enerjisinin fazlası hemen kaybedilip uyarılmış halin en düşük seviyesine geçiş yapar. Bu durum sonucunda ısı ortaya çıkar.

1.5.5. Floresansı etkileyen faktörler

Bir bileşiğin floresans ışın şiddeti ve floresans özelliği molekül yapısına ve kimyasal çevreye bağlı olarak değişmektedir.

1.5.5.1. Yapısal faktörler

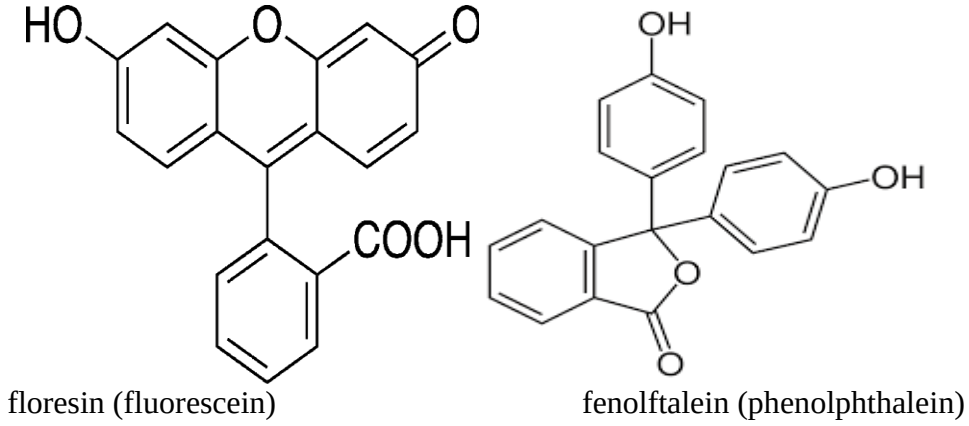
Bir bileşiğin floresans özellik gösterebilmesinin temel koşulu UV (Ultraviyole) ve görünür alanda radyasyon absorblanması koşuludur. Polien ve aromatik gibi bileşiklerin türevleri floresans özellik gösteren bileşiklerdir. Bu gibi bileşiklerde en düşük enerjili elektronik geçişler $\pi \rightarrow \pi^*$ seviyesinin floresans etkinlikleri yüksek olmaktadır. Bu bileşiklerin düzlemsel ve katı formların özellikle floresans özelliği en yüksektir. En düşük enerjili geçişleri $n \rightarrow \pi^*$ olan aldehitler, ketonlar, amidler, ester ve karboksilli asitler gibi bileşikler genellikle absorbe ettikleri enerjileri iç dönüşüm esnasında harcadıkları için floresans özelliğe daha az sahip olurlar. Basit alifatik bir yapı gösteren bileşikler floresans özellik gösteremezler.

1.5.5.2. Sıcaklık ve viskozite

Genellikle birçok bileşikte sıcaklığın artmasıyla floresans özelliği azalır. Düşük sıcaklık ve yüksek viskozite olan bir ortamda uyarılma durumu ömrü dinlenme zamanından daha kısa ise floresans artar.

1.5.5.3. Moleküler katılık

Moleküler katılık, serbest hareketliliği azalttığı için triplet durumunda bulunan moleküler arası çarpışma ve sistemler arası geçiş gibi ışın yayımı olmadan geçişleri azaltır. Örneğin floresin (fluorescein) ve fenolftalein (phenolphthalein) gibi benzer yapıda olan iki molekülün ilkinin çözelti hali çok iyi floresans özelliğe sahip olmasına rağmen ikinci molekül, moleküler katılık göstermediğinden floresans özellik göstermez (Şekil 1.13).



Şekil 1.13. Floresin ve fenolftalein yapıları.

1.5.5.4. Çözücü

Bir ve birden çok ağır atom içeren çözücüler sistemler arası geçiş olasılığı arttırdığından floresans özelliğini azaltır ve polarite özelliği arttıkça floresans emisyonunun yüksekliği daha uzun dalga boyunda olur (Çapan, 2008).

1.6. Hesaplamalı Kimya ve Hesapsal Yöntemler

1.6.1. Hesaplamalı kimya

Kimya, geleneksel olarak madde bilimi ve bu madde biliminin bir dalıdır. Bir molekül üzerinde herhangi bir çalışma veya araştırma yapabilmek için moleküllerin laboratuvar ortamında sentezlenebilmesi veya doğada bulunduğu alandan izole edilebilmesi gerekir. Fakat son zamanlarda oldukça gelişmekte olan hesaplamalı veya teorik kimya alanında çalışmalar yapmak için böyle bir zorunluluğa ihtiyaç duyulmamaktadır. Herhangi bir molekülün birçok özelliği artık hesapsal yöntemler yardımıyla incelenebilmektedir. Son zamanlarda kuantum kimyasında ve bilgisayar donanım ile yazılımlarındaki hızlı gelişmeler yapılan çalışmaları daha da kolay hale getirmiştir (Turhan İrak, 2015).

Hesaplamalı kimya, kimyasal problemleri klasik fizik kuralları ya da kuantum mekaniğini (QM) yardımıyla bilgisayar ve bilgisayar programları aracılığı ile çözmeyi hedefleyen bilimin bir dalıdır. Hesaplamalı kimyada, nümerik olarak temsil edilen

moleküler sistemlerin davranışları ve özellikleri klasik fizik ya da kuantum denklemlerinin çözümü ile tayin edilir. Hesaplamalı kimya metodu yardımıyla araştırması yapılacak sistemlerin birçok özellikleri tayin edilebilmektedir. Hesaplanabilen bazı özellikler şunlardır:

- Moleküllerin, geometrileri ve enerjileri
- Geçiş yapılarının, geometrileri ve enerjileri
- Kimyasal reaktivlik
- Enzim ile substrat etkileşimleri
- Moleküller arasındaki etkileşimler
- IR, UV ve NMR spektrumları vb.

Moleküllerin ve geçiş enerjileri hakkında bilgi, denge konumunda hangi izomerin tercih edilebileceği ve tepkimenin ne derece hızlı olabileceği hakkında bilgi verir. Kimyasal reaktivlik, molekülde bulunan elektronların nerede yoğunlaşacağı (nükleofil bölgeler) ve nereye (elektrofil bölgeler) gideceğinin öngörülmesi belirtir ki, söz konusu molekülün hangi moleküllerle ne tür bir tepkime verebileceğinin öncesinden tahmini mümkün hale gelir. Bir enzimin substrat ile olan etkileşiminin hesaplamalı metotlar yoluyla ele alınması, ilaçların istenildiği gibi elde edilmesi için hedef molekülün aktif bölgelere uyum sağlayıp sağlamadığı bilgisine ulaşmasına imkân sağlar. Bir maddenin fiziksel özellikleri, maddedeki molekülün özelliklerine ve söz konusu molekülün içindeki diğer moleküllerle olan etkileşime bağlıdır. Bir molekülün IR (Infrared Spektrofotometre), NMR (Nükleer manyetik rezonans) ve UV spektrumlarının teorik olarak bilinmesi, söz konusu molekülleri sentezlemek veya incelemek için ön çalışma yapan biri için, elde edilen sonuçlar oldukça önemli bir kaynak oluşturur. Örneğin, bir polimer için oldukça önemli olan dayanıklılık, erime noktası, polimer molekülünde bulunan monomerlerin birbirleri ile uyumları ve monomerler arasındaki çekim kuvvetlerinin ne denli güçlü olduğuna bağlıdır. Bu çekim kuvvetlerin öncesinden hesaplamalı metotlarla tahmin edilebilmesi sentezlenecek polimerin gereken özelliklerde olup olamayacağının evvelden bilinmesine yardımcı olur (Lewars, 2010; Akdağ, 2013).

Her ne kadar kuantum mekaniği 1920'li yıllarda ortaya çıkmış olsa da moleküler bir sistemde kullanılması için ortaya çıktıktan sonra bir hayli zaman almıştır. 1930-1940 yılları arasında Hylleras arkadaşlarıyla tek elektronlu diatomik sistemler için doğruya

çok yakın çözümler saptamışlardır. Ancak atomlu ve çok elektronlu bileşikler için 1960 yılından sonra kayda değer hesaplamalar yapılmaya başlanmıştır. Bender ve Schaefer 1970 yılında triplet $-CH_2$ 'nin bükülmüş formu için ortaya koyduğu eserler ve Pople'nun ilk kez tam karakterize edilmiş kuantum kimyası hesaplamalı kimya için Gaussian programını geliştirmesi, teorik kimyadaki hesaplamalar için büyük bir dönüm noktası haline gelmiştir (Turhan İrak, 2015; Bachrach, 2007).

Teorik kimya, matematiksel metot ve yöntemleriyle kimyayı tanımlar. Kimyasal yapı ve kimyasal tepkimelerini temel fiziğin kanunlarına dayandırarak açıklar. Hesaplamalı kimya aslında teorik kimyacılarla geliştirilmiş olan matematiksel metotlar ve yöntemleri uygulayıp elde edilen sonuçların yorumlanmasıdır. Böylelikle hesaplamalı kimya, teorik kimya ile deneysel kimya arasında önemli bir köprü görevi görmektedir. Hesaplamalı kimya ile sadece kararlı moleküller çalışılmamakta, öte yandan kararsız ara ürünler, kısa ömürlü ve geçiş hallerini de çalışmak bu sayede mümkün hale getirmiştir. Böylece, gözlemsel yollarla elde edilemeyen moleküller ve tepkimeler hakkında bile bilgi elde edilebilir. Bu hesaplama metotlar ve yöntemlerle elde edilen nitel veya nicel sonuçlar, kimyacıların öngörülere bulunabilmesi için oldukça büyük önem arz eder.

Hesapsal yöntem, kimyasal problemlerin çözümü için bilgisayarların kullanıldığı kimyanın bir bilim dalıdır. Moleküllerin yapı ve özelliklerini hesaplayabilmek için verimli bilgisayar programlarına dâhil edilen teorik kimya sonuçları kullanılır. Sonuçları her ne kadar kimyasal deneylerle elde edilen bilgileri tamamlasa da bazen hiç gözlenmemiş kimyasal olaylar da tahmin edebilir. Patlayıcılar, yeni ilaçlar ve malzemelerin tasarımı gibi alanlarda oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır (Gümüş, 2009).

Kimyada kullanılan diğer analiz araçlarında (fiziksel sabit ölçümleri, yaş analizler, spektrofotometrik yöntemler vb.) olduğu gibi hesaplamalı kimyadaki amaç da kimyasal süreçlerin ve reaksiyonların daha iyi anlaşılabilir olmasıdır.

Hesaplamalı kimya alanında önemli iki farklı amaç vardır:

- Hesaplamalı çalışmalarda öncelikle laboratuvarlarda yapılacak sentezler için bir başlangıç noktası bulabilmek veya spektroskopik tepe noktaların konumunu ve kaynak olarak deneysel verilerle anlaşılmasını destekleyebilmek için yapılabilir.

- Bugüne kadar yapılan çalışmaların tamamı, bilinmeyen yapıların olasılık veya olasılıklarını öngörmek için ya da deneyler aracılığıyla kolayca okunamamış reaksiyonların mekanizmalarını belirlemede kullanılır.

Böylelikle, hesaplamalı kimya, deneysel olarak çalışan kimyacılar için yol gösterebilir hatta var olmayan bir maddeyi bile keşfetmeye yardımcı olabilir.

Hesaplamalı kimyada ayırt edici bazı temel unsurlar vardır:

- Çekirdek pozisyonu olarak enerji yüzeyi üzerinde sabit bir nokta bulmak için daha doğru kuantum kimyasal yöntemler veya kuvvetler simülasyonu yoluyla moleküler yapı tahminini kuvvetlendirebilmek ve çeşitlendirebilmek,
- Kimyasal özellikleri ve kimyasal yapıları arasındaki korelasyonları belirleyebilmek,
- Etkin bir şekilde molekül sentezlerine yardımcı olmak için hesapsal yaklaşımları oluşturmak,
- Diğer bileşiklerin (ilaçların tasarımı ve katalizi gibi) bazı şekillerde etkileşim tasarımı yapılarına hesapsal yaklaşımlar oluşturabilmek,

Hesaplamalı kimya yoluyla yaygın bir şekilde çözüme kavuşan kimyasal problemler:

Moleküler geometri: Bileşiklerin bağ uzunluklarını, bağ açılarını, dihedral açılarını vb. özelliklerini belirlemek,

Moleküllerin enerjileri ve geçiş halleri: Hangi izomerin denge esnasında daha kararlı olduğu, geçiş komplekslerinin ve reaktantlarının enerjilerine bakılarak reaksiyonun nasıl ilerlediği,

Kimyasal reaktivite: Elektronların molekülün içinde hangi bölge veya bölgelerde yoğunlaştıkları (nükleofilik merkezler) ve nereye doğru taşınmak istedikleri (elektrofilik merkezler),

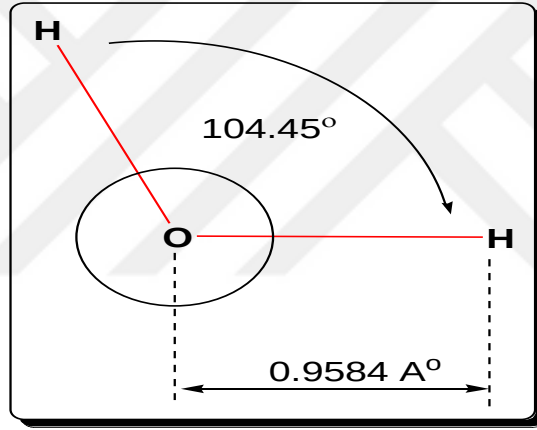
İnfrared, Ultraviyole ve Nükleer Manyetik Rezonans spektrumları: Bir moleküldeki titreşim frekanslarının, mor ötesi spektrumlarının ve NMR spektrumlarının nasıl olduğu,

Bir substratın enzimle olan ilişkisi: Bir bileşiğin, enzimdeki aktif merkeze nasıl yerleştiği,

Bir bileşiğin fiziksel özellikleri: Moleküller arasında bulunan ilişkilerde fiziksel özelliklere dayalı etkiler olarak da sıralanabilir (Karabulut, 2011; Turhan İrak, 2015).

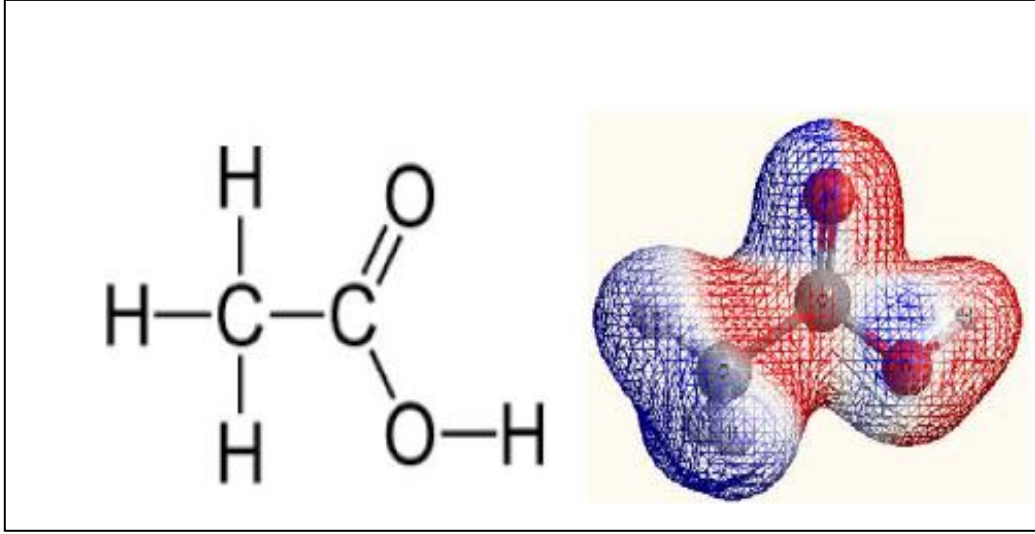
1.6.1.1. Moleküler geometri

Moleküler geometri veya moleküler yapı, molekülün içinde bulunan atomların 3 boyutlu düzen halidir. Bir molekülün moleküler yapısını tahmin etmek ve anlamak oldukça önemlidir. Çünkü bir maddenin özelliklerinin çoğu geometrisi tarafından belirlenir. Moleküler geometri polarite, manyetizma, faz, renk ve kimyasal reaktivite gibi özelliklerde rol oynar. Özellikle biyolojik aktiviteyi tahmin etmek, ilaç tasarlamak veya bir molekülün işlevini tahmin etmek için de kullanılabilir (McMurry, 1992). Molekülün uzayda bulunduğu konumu, iki atom arasında olan uzaklığı, üç atom arasında bulunan açı ve dört atom arasında bulunan (ardışık üç bağın) dihedral açının alacağı farklı değerler ile tanımlanabilir (Şekil 1. 14).



Şekil 1.14. Su molekülündeki O–H bağ uzunluk ve H–O–H açı değerleri (Turhan İrak, 2015).

Bir molekülde bulunan atomların farklı elektronik özellikleri (bağ yapmamış elektron çifti, elektronegatiflik vb.) elektronların molekül üzerinde nasıl yayıldığını belirler (Şekil 1.15.).



Şekil 1.15. Asetik asit molekülünde elektron yoğunluğunun bölgesel dağılımının teorik olarak hesaplanması sonucunda elde edilen üç boyutlu molekül gösterimi (Turhan İrak, 2015).

Asetik asitte bulunan -CH₃ grubunun hidrojen atomları, -OH grubunda bulunan hidrojen atomundan daha çok elektron yoğunluğuna sahip olduğu, dolayısıyla oksijen atomuna bağlı olan hidrojenin daha asidik olduğu yorumlanabilir. Buda oksijen elektronegatifliğinin karbon elektronegatifliğinden daha yüksek olduğunun kanıtıdır.

Molekül üzerinde bulunan elektron yoğunluklarının dağılımı, molekülde kimyasal reaktivitenin anlaşılması için oldukça önemlidir. Deneysel olarak elektron yoğunluklarının dağılımı hakkında bilgiler edinmek biraz daha zordur. Yakın zamanda bilgisayar yöntemlerindeki gelişmelerin hızlanması ile moleküllerdeki elektrondaki yoğunluğun teorik hesaplamaları daha doğruya yakın ve daha kısa bir sürede hesaplanmasına olanak sağlamıştır. Yapılan bu hesaplamalı sonuçlarla deneysel verilerin anlaşılmasını daha kolay hale getirmiştir. Bu yöntemlerle yapılan elektronların yoğunluk hesaplamaları, moleküler yapıyı ve reaktiviteyi daha kolay tanımlamaktadır (Carey ve Sundberg, 2007; Turhan İrak, 2015).

Bir molekülün katı, sıvı ve gaz hallerindeki üç boyutlu yapısı bazı değişiklikler gösterebilir. Molekülün bu yapı halleri bağ uzunlukları, bağ açıları veya dihedral açı değerlerinde olan değişikliklerdir. Bu durum bağ kırılması veya fonksiyonel grup değişiklikler göstermez. Sıvı ve gaz hallerindeki molekül geometrilerini tespit etmek, Katı hale göre nispeten daha zordur. Çünkü katı halde bulunan molekül geometrisi genellikle daha kararlı ve sıvı ve gaz hallerine göre daha az değişiklik görülür. Bir

molekül için katı, sıvı ve gaz halini belirleyen en önemli özellik, moleküller arasındaki etkileşimdir. Katı halde bulunan moleküllerin üç boyutlu yapılarını sabit tutacak kadar dirençli olan bu kuvvet, sıvı halde biraz daha zayıf olur ve molekülleri bir arada tutacak kadar dirençte olur ve üç boyutlu olan yapıları değişiklere daha az direnç gösterir. Gaz halinde molekülün yapısı ise tamamen birbirlerinden ayrılmış durumda ve moleküller arasındaki etkileşimler moleküllerin hareketlerini sınırlayacak bir etken olmaktan çıkmıştır (Goldstein, 1985; Turhan İrak, 2015).

1.6.1.2. Geometrik optimizasyon

Bir molekülde yapılacak herhangi olası bir değişiklik molekül yapısında enerji ve diğer kimyasal özelliklerinde birçok değişikliğe yol açar. Bir molekülün potansiyel enerji yüzeyi (PEY) yapıda bulunan en küçük değişikliğin bile enerjinin koordinattaki bağımlılığı olarak bilinmektedir. Molekülde potansiyel enerji eğrisi veya yüzeyi bilindiğinde denge durumunda bulunan geometriye denk gelecek minimum enerji noktaları da hesaplanabilir. Bir molekülde PEY birçok sayıda maksimum ve minimum bulunabilmektedir (Özdemir, 2007; Sakarya, 2015).

Geometrik optimizasyon kararlı haldeki (denge durum) geometrik hesaplama yöntemidir. Bilgisayarlı hesapsal yöntemde hesaplamalar, molekül yapısının belirli bir geometri ve konumu üzerinden yapılır. Moleküldeki konumsal ve geometrik değişimler molekül enerjisinde ve daha birçok özelliklerinde de değişiklikler gerçekleşir. Hesapsal yöntemde geometrik optimizasyon ile molekülün olası en kararlı yapısı hesaplanır ve molekülün minimum enerjideki stabil yapısı hesaplanır. Geometrik optimizasyon hesabında bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açılar minimum enerjiye göre optimizasyonu yapılır.

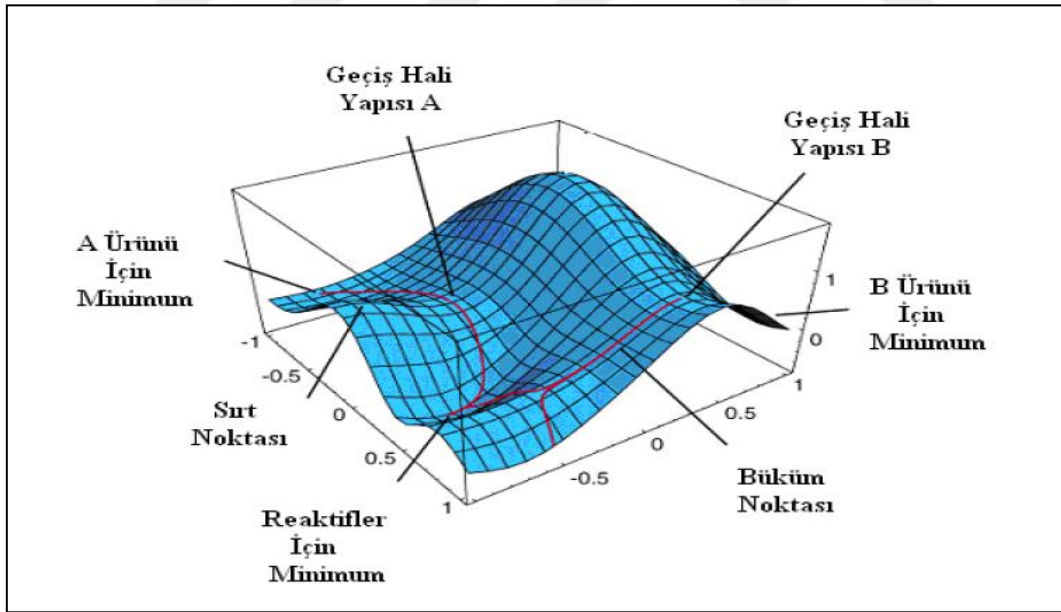
Geometrik parametrelerle molekül ve molekülde istenilen sonuca uygun değişimler yapılarak molekül yapısının enerjisini minimum ve stabil hale getirecek şekilde matematiksel olarak yapılan prosedür uygulaması geometrik optimizasyonun özet halidir.

Teorik hesaplamalar ile deneysel sonuçların çok iyi benzerlik göstermesi için, kimyasal bir formüle dayalı sadece bir yapı değil de formülün olası bütün yapılarının ele alınması elzemdir. Kimyaya ait birçok sorunun cevabı potansiyel enerji yüzeyi (PEY)

ile açıklanabilir. Potansiyel enerji diyagramı (PED), moleküldeki enerjiyi geometrilerinin bir fonksiyonu olarak ele alır (Cramer, 2004; Turhan İrak, 2015).

Molekülün yapısında bulunan en ufak değişiklikler sonucunda bile oluşan enerjinin koordinata bağımlılığı PEY olarak tanımlanır. PEY, molekül yapısı ile sonuç enerjisi arasındaki ilişkiyi tanımlar. Geometrik optimizasyonu hesaplanırken molekül yapısındaki konformasyon değişiklikleri ve mevcut geometrik yapıya karşılık gelen molekülün toplam enerjisi, molekülün yapısındaki PED'i oluşturur. Bir molekülde bulunan potansiyel enerjilerin eğrisi veya enerjilerin yüzeyi bilinirse denge durumunda bulunan geometriye karşılık gelen minimum enerji noktası hesaplanabilir.

PEY, molekül geometrisinin bir fonksiyonu olarak bir molekülün enerjisi veya bir molekül topluluğu arasındaki ilişkiyi gösterir. Enerjiyi, herhangi bir serbestlik derecesinde değişimin bir fonksiyonu olarak gösteren matematiksel bir fonksiyondur (Rezaee, 2015). PEY, şekilde görüldüğü gibi vadilerden ve tepelerden oluşmaktadır. PED çok geniş bir enerji grafiği içerir. Enerjilerin geçiş hali gibi bazı önemli noktaları göstermek için 3 boyutlu bir grafik kullanılmıştır (Simons, 2003; Turhan İrak, 2015).



Şekil 1.16. Potansiyel enerji diyagramı (Turhan İrak, 2015).

Belirli sayıda çekirdek ve elektron potansiyel bir enerji yüzeyinin formu, mümkün olan her atomik koordinat seti için Schrödinger denkleminin çözülmesiyle hesaplanabilir. Bir reaksiyonun geçiş durumu, reaksiyon koordinatında bir maksimuma

ve diğer tüm koordinatlarda bir minimuma karşılık gelir, yani en düşük enerji yolundaki en yüksek noktadır.

Bir reaksiyon yolu, reaktanları ve ürünleri bir dağ geçidi üzerinden bağlar. Reaksiyonların enerjisi, reaktanlar ve ürünler için minimumun enerjilerinden veya yüksekliklerinden hesaplanabilir. Moleküllerin yapısı, enerjisi, özellikleri, reaktivitesi, spektrumları ve dinamikleri anlaşılabilir. Çok basit durumlar dışında, potansiyel enerji yüzeyi deneyler yoluyla elde edilemez (Gümüş, 2009).

1.6.1.3. Frekans (titreşim) hesabı

Atom hareketlerinden yararlanıp atomik koordinatlara göre enerjinin ikinci türevinden frekans (titreşim) hesabı yapılır. Bütün moleküllerin titreşim sayılarını önceden belirlemek çoğunlukla mümkün olabilir. Atom sayısının çok fazla olduğu karmaşık moleküllerde ise farklı özelliklerde bağlar ve atomlar olabilir; bu moleküllerde atom sayısının fazla olmasından çok sayıda titreşim söz konusu olabilir. Çok atomlu moleküllerde genellikle titreşim hareketi karmaşık olur. Bu özelliğe sahip olan bir molekülün, tüm atomlarının aynı frekans ve fazda basit harmonik hareket titreşimlerine temel titreşimler ya da normal kipler de denir. Ama Farklı atomlara sahip olan çok atomlu bir molekülün olası titreşimlerin sayısı ise şu şekilde hesaplanabilir. Uzayda bulunan herhangi bir noktayı belirlemek için üç koordinat gerekir. Birden fazla N noktayı belirleyebilmek için her birisi için üç koordinatlı toplamda $3N$ tane olan bir koordinat takımı gerekir. Her bir koordinat, çok atomun bulunduğu bir molekülde atomların her biri için bir serbestlik derecesine denk gelir: bundan dolayı N atoma sahip bir molekül $3N$ serbestlik derecesine sahiptir.

Bir molekülün titreşim veya frekans hareketi tanımı yapılırken, molekülün uzaydaki bütünsel hareketi yani kütle merkezinin ötelenmesi, kütle merkezi etrafında bulunan molekülün bir bütün olarak dönmesi, moleküldeki her bir atomun diğer atomlara göre bağıl hareketi veya başka bir deyişle molekülde bulunan atomların bireysel titreşimleri veya frekansları hesaba katılır. Farklı atomlardan oluşan bir molekülün bütün atomları uzayda bir takım halinde hareket ettiğinden öteleme hareketini tanımlayabilmek için üç koordinat gerekir. Bu yüzden de öteleme hareketinin serbestlik derecesi üçtür. Moleküldeki dönmeyi bir bütün olarak tanımlayabilmek için ise üç serbestlik derecesine daha gerek duyulur. Geri kalan $3N-6$ serbestlik derecesi ise

atomlar arası hareket ile ilgilidir. Bu da moleküldeki olası titreşim sayısını gösterir (Cotton,1971; Karakoyun, 2019).

Doğrusal bir molekülde bütün atomlar tek bir doğrultuda yerleşmiş ise bu özel bir durumu ifadesidir ve burada atomun bağ eksenini etrafında dönmesi olanaksızdır. Dönme hareketini tanımlayabilmek için iki serbestlik derecesi yeterlidir. Bu yüzden de doğrusal olan bir molekülün titreşim sayısı $3N-5$ olarak ifade edilir. $3N-6$ veya $3N-5$ titreşimleri normal mod olarak adlandırılır.

1.6.1.3.1 Moleküllerde titreşim türleri

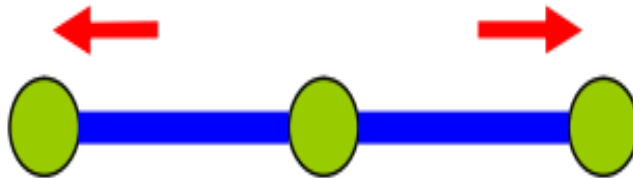
N atoma sahip olan bir molekül kapalı bir halkaya sahip ise, $N-1$ tane bağ oluşacağından $3N-6$ titreşimden, $2N-5$ tane açı bükülmesi titreşimi geriye kalan $N-1$ tanesi ise bağ gerilme titreşimi olur. $3N-5$ titreşimine sahip olan moleküllerde de $2N-4$ tanesi açı bükülmesi geriye kalan $N-1$ tanesi ise bağ gerilme titreşimi olur. Birden çok atoma sahip moleküllerin titreşimleri; gerilme titreşimler, açı bükülme titreşimleri ve düzlem dışı açı bükülme titreşimleri olarak üçe ayrılır (Gans, 1971; Kutlu, 2007; Turhan İrak, 2015).

1.6.1.3.1.1 Gerilme titreşimleri

Hareket türlerinin daha fazla sınıflandırılması, simetrik gerilme ve asimetrik gerilme olarak iki germe modunu içermektedir.

a) Simetrik gerilme

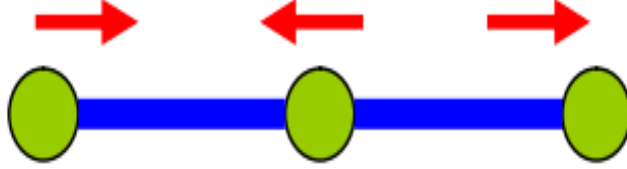
İki atomun aynı anda merkez atoma doğru ve merkezden uzaklaştığı yer.



Şekil 1. 17. Simetrik gerilme yapısı (Kaya, 2009).

b) Asimetrik gerilme

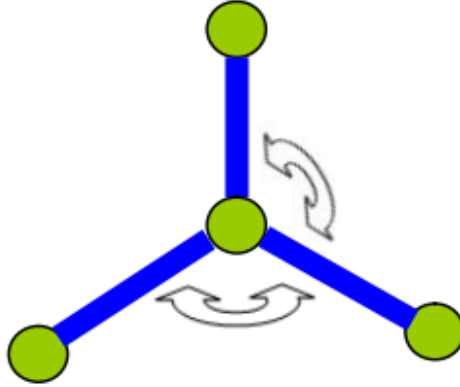
Atomlardan biri merkez atoma doğru hareket ederken ikincisi merkez atomdan uzaklaşır.



Şekil 1.18. Asimetrik gerilme yapısı (Kaya, 2009).

c) Açı bükülme titreşimleri (Bending)

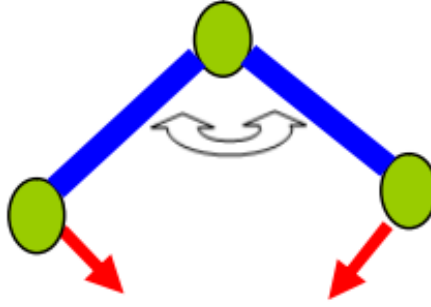
Molekülde iki bağ arasındaki eğimin değiştiği yerdir.



Şekil 1.19. Açı bükülme titreşimleri yapısı (Kaya, 2009).

d) Makaslama (Scissoring)

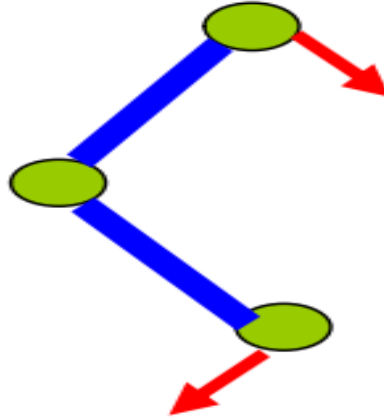
Molekülde bulunan bağlar arasındaki açının bağ tarafından kesilmesi ve akabinde oluşan değişim hareketine denir. Düzlemdeki açı bükülmenin simetrik olarak hareketidir.



Şekil 1.20. Makaslama (Scissoring) yapısı (Kaya, 2009).

e) Sallanma (rocking)

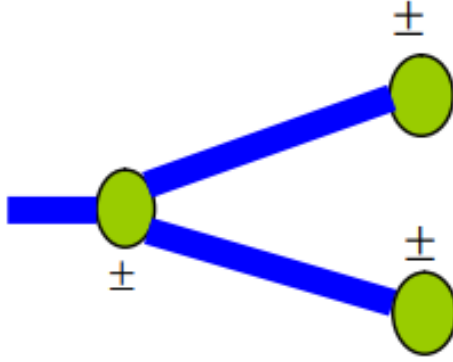
Düzlemde, her iki atom da aynı anda ya birbirine doğru hareket ediyor ya da birbirinden uzaklaşıyor.



Şekil 1.21. Sallanma (Rocking) yapısı (Kaya, 2009).

f) Dalgalanma (wagging)

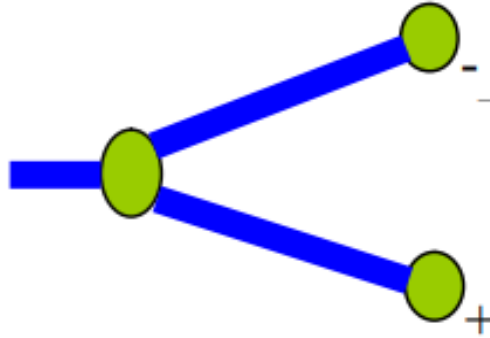
Her iki atomun aynı anda bir V işareti gibi ileri geri hareket ettiği molekül düzlem dışı hareketidir.



Şekil 1.22. Dalgalanma (Wagging) yapısı (Kaya, 2009).

g) Kıvrırma (Twisting)

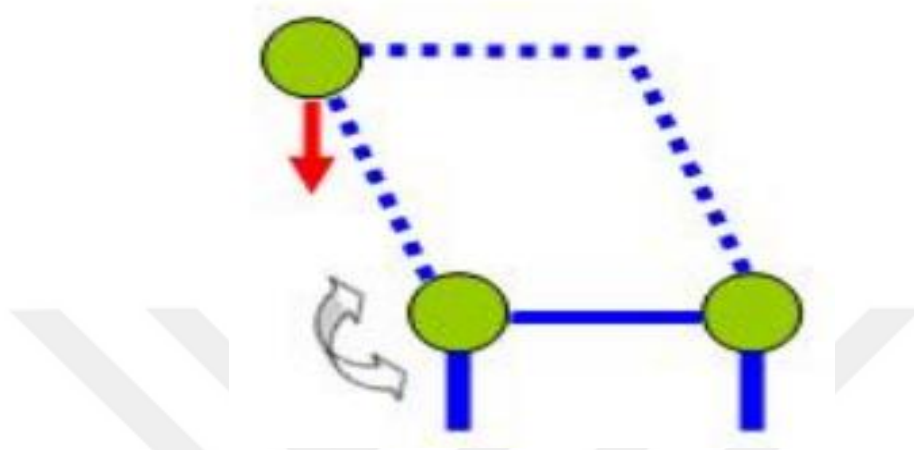
Düzlem dışı, bir atomun ileri, diğerinin geriye doğru hareket ettiği yer.



Şekil 1.23. Kıvrırma (twisting) yapısı (Kaya, 2009).

h) Burulma (Torsion)

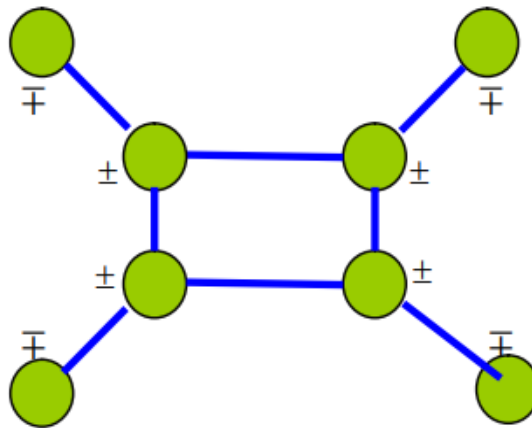
İki düzlem arasında bulunan açının açısı ya da bağı bozacak şekilde değişim göstermesine sebep olan titreşim hareketidir.



Şekil 1.24. Burulma (Torsion) yapısı (Kaya, 2009).

i) Düzlem dışı açılı bükülmesi (out of plane bending)

Molekülün düzleminde sabitken, molekülde bulunan atomların birbirlerine zıt ve düzleme dik yönde hareketine denir (Kaya, 2009; Sakarya, 2015).



Şekil 1.25. Düzlem dışı açılı bükülmesi (out of plane bending) yapısı (Kaya, 2009).

1.6.2. Intrinsik reaksiyon koordinatları (IRC)

Bir reaksiyonun geçiş hallerini tanımlayabilmek için sanal frekans kontrolü kullanılabilen yöntemlerden biridir. Bu frekansların, frekans veri dosyasında bulunan negatif olan değerlerdir. Şayet bir yapıda geçiş halinin olması isteniyorsa sadece bir sanal frekans bulunması yeterlidir. Fakat bu yapının ürün ve reaktant ile ilgisi de olamayabilir. Bu karmaşıklığı gidermek için ise geliştirilen en güzel yöntem “Intrinsic Reaction Coordinate (IRC) metodudur (Fukui, 1981). Bu metot ile başlangıç yapısından itibaren reaktan ve ürünlerin her iki geçiş yolundaki yapılarının geometri ve enerjileri hesaplanarak yapılır. Böylelikle, iki minimum nokta birleştirilerek daha önce bulunmuş olan geçiş halinin bu reaksiyon yardımıyla ilişkisi kolay bir şekilde belirlenebilir.

Bazı durumlarda ise iki nokta, farklı reaksiyon koordinatlarıyla da birleştirilebilir. Böylesi bir durumda birden çok geçiş hali olması mümkün hale gelebilir. IRC hesabı yoluyla elde edilen yapılar en düşük enerjili halleri ile veri dosyasında kayda işlenir. Tüm geçiş halleri tespit edildikten sonra sıfır noktası titreşim enerjileri de eklenerek izomerizasyon için gerekli enerji bariyerleri hesabı yapılabilir (Turhan İrak, 2015).

1.6.3. Hesaplama yöntemleri

Hesaplamalı kimyada kullanılan yöntemler hem statik hem de dinamik durumları kapsar. Bütün durumlarda hesap süresi, bellek ve disk alanı gibi kaynaklar çalışılan sistemin boyutuyla birlikte hızla artar. Bu sistem bir molekül grubu, tek bir molekül ya da bir katı da olabilmektedir. Hesaplamalı kimya uygulamaları, yüksek doğruluk ile yaklaşık değer arasında değişkenlik gösterir; yüksek doğrulukta yöntemler tipik olarak yalnızca küçük sistemler için uygundur (Gümüş, 2009).

Bilgisayar temelli hesaplama yöntemlerinde molekül yapısını ve olası özelliklerini inceleyen iki alan vardır. Bunlardan biri moleküler mekanik diğeri ise elektronik yapıdır. Elektronik yapı kuramında yarı deneysel (semiempirik), ab initio yöntemleri ve moleküler orbital yöntemleri yer alırlar. Her iki yöntem de aynı temelde hesaplamalar yaparlar. Bu yöntemlerin hepsinin yeterli veya yetersiz olabileceği durumlar da olasıdır (Akar, 2011).

1.6.3.1. Moleküler mekanik

Bu yöntemde moleküllerin, atomlar arası bağların oluşumuyla bir araya gelmesi sonucunda oluşan üç boyutlu yapılar olarak kabul eder. Eğer bunlar arasındaki açılar ve normal yay uzunlukları ile bu yayı bükme ve germek için gerekli enerji biliniyorsa, yaylar ve toplardan oluşan bu molekülün enerji hesabı yapılabilir (Karabulut, 2011).

Moleküler mekanik hesaplamalarında kullanılan programlar, bir kimyasal sistemde bulunan atomlar arasındaki etkileşimleri klasik mekanik kuralları ile tanımlar. Bu programlar oldukça hızlı ve temel halde bulunan bir sistemin enerjisini kolaylıkla hesaplayabilmektedirler. Moleküler mekanik yöntemlerinin bazı dezavantajları da olabilir. Bu da moleküler sistemde elektronik yapıyla bağlantılı özellikleri veya başka bir deyişle elektronik yapı hakkında bize bilgi verememeleridir (İrak, 2015).

1.6.3.1.1 Elektronik yapı metotları

Bu metotlarda kuantum mekaniksel yasaları kullanılmaktadır. Kuantum mekaniksel yasalarına göre herhangi bir molekülde bulunan enerji Schrödinger denklemi yardımı ile verilir. Çok küçük sistemlerin dışında Schrödinger denkleminin tam çözümü mümkün değildir. Bu sebeple simülasyonla yaklaşık çözümler elde edilir.

Genel olarak atomlar veya ilgili moleküllerin kabul edilen yapıları, deneysel sonuçlara dayandıkları için diğer yöntemler yarı deneysel veya deneysel olarak adlandırılırlar.

Hem yarı deneysel hem de ab initio yöntemleri, yaklaşımlarını ele alır. Bu yaklaşımlar çözümü kolay ve daha sade olan basitleştirilmiş temel eşitlik ve ilkelerlerden, sistem sınırlama yaklaşımları ve bunları genellemek için çözümler elde edilmesine kadar oldukça geniş bir alan kaplar (Gümüş, 2009).

1.6.3.1.2 Ab initio metotlar

Ab initio, teorik olarak yapı hesaplamalarında ilk kez yaklaşık 40 yıl önce çalışılmaya başlandı. Yıllardır teorik kimya alanında hesaplamalar ile birçok bağlantı geliştirildi (Rezaee, 2015).

Ab-initio Latince dilinde “başlangıçtan itibaren” anlamını taşır. Bu yöntemin yarı-deneysel ve moleküler mekanik yöntemlerden en büyük farkı, hesaplamalarında ışık hızı, Planck sabiti, çekirdek ve elektronun kütle ve yükleri gibi fizikteki temel sabitler kullanılır. Bu yöntem deneysel olarak parametrelere ihtiyaç duymaz (Hinchliffe 1997; Jensen, 1999; Ekti, 2016).

Ab initio, molekül özelliklerinin incelenmesini için kuantum kimyası tabanlı yöntemler kullanmayı içerir. Ab initio terimi, hesaplamanın ilk ilkelerden türetildiğini ve herhangi bir deneysel veriye dayanmadığını belirtir. Birçok başlangıç yöntemleri olasıdır ve bu yöntemler hesaplama açısından bir maliyete sahip olsa da kimyagerlerin yeni ve var olan yapıların özelliklerini de tahmin yürütmelerine kolaylık sağlamaktadır. Teknolojik olarak bilgisayarların sürekli gelişimi büyük moleküllerdeki sistemler için ab initio yöntemini uygulamak daha da kolay hale getirmektedir (Gümü, 2009).

Ab initio modern fizik alanının en temel eşitliği olan Schrödinger denklemine dayanmaktadır. Schrödinger denklemi, molekülün içerdiği elektron davranışlarını içerir. Ab initio ise Schrödinger eşitliğini çözer ve dalga fonksiyonunu ve molekül enerjisini hesaplar. Elektronları dağılımsal olarak bilinen bir molekülde polarlığı, molekülün neresinin elektrofil veya nükleofil olarak davranacağı konusunda tahmin yürütür (Karabulut, 2011).

HF teorisi kullanan ab-initio metotlarda elektron korelasyonları ihmal edilmeden Hartree-Fock ve Born–Oppenheimer yaklaşımı (Born–Oppenheimer Approximation-BOA) teorisinde bulunan elektron korelasyonunu ortalama bir değer olarak hesaba katmaktadır. Bu metotlar kuantum mekaniğinin temellerine dayandığı için, moleküler yapıları ve özellikleri hesaplanabilmektedir. Bundan dolayı hesaplayabilme süresi moleküler mekanik yöntemlerle kıyaslandığında çok daha hızlı olabilmektedir. Ab-initio hesaplama yöntemlerinde maliyet açısından yarı-deneysel yöntemlere nazaran bir dezavantaja sahip olsalar da incelenen birçok sistem için oldukça hassasiyetli yaklaşımlar sunabilmektedirler. Ab-initio yöntemler ile Yarı-deneysel yöntemler için hesaplamalarda, sonuçlardaki hesaplama doğruluğu ve maliyetine bakılarak hangi yöntemin kullanılabileceği seçilebilir. Yarı-deneysel hesaplamalar oldukça ucuz bir yöntemdir. Hesaplaması yapılan moleküle benzer bir molekülün datasında bulunan parametризasyonu kullanılmışsa moleküldeki sistemlerin tanımlanmasında ve sistem

enerjilerinin nicel hesaplamalarında oldukça doğru sonuçlar alınabilir (Friesner, 2005; Ekti, 2016).

Moleküllerin titreşim spektrumlarının ve kuvvet alanlarının ab-initio yöntemleriyle hesaplanması Pulay'ın 1969'da bu alandaki çalışmalarıyla başlar. Bu çalışmalarda moleküllerin kuvvet alanlarının ve titreşim spektrumlarının kuantum mekaniksel ab-initio yöntemleriyle hesaplanması işlemine dayanmaktadır (Pulay, 1969; Ekti, 2016).

Son zamanlarda ab-initio kuantum hesaplamaları yalnızca atom veya molekül hesaplamalarında değil aynı zamanda malzeme kimyası ve biyolojik malzemeler gibi yaklaşık 25 kompleks sistemlerin modelleme çalışmalarında da yararlı bir yöntem olmuştur (Thanthiriwatte ve Nalin de Silva, 2002; Hafner, 2008; Ekti, 2016).

Yoğunluk fonksiyonel teorisini moleküler dinamik metodolojisi ile birleştiren ab initio moleküler dinamik yöntemi, elektronik polarizasyon etkilerini ve kimyasal bağların doğasını bilgisayar uygulamalı simülasyonu ile incelemeyi daha kolay hale getirmiştir. Ab initio, en önemli ve gelişmiş bilgisayar simülasyonu deney yöntemlerinden haline gelmiştir (Lan ve ark., 2005).

Ab-Initio yöntemi, elektronik enerji düzeylerini ve diğer fiziksel özellikleri çekirdeğin durum fonksiyonu olarak hesaplama yapar. Bu hesaplamalarda deneysel veriler kullanılmazlar. Bunun yerine, ışık yasaları, hesaplamalar kuantum mekaniği yasaları, elektronların ve çekirdeklerin kütle ve yükleri, Planck sabiti gibi fiziksel sabitlere dayandırılarak kullanılır.

Ab-Initio yönteminin avantajları, geniş aralıklı sistemler için kullanışlı olması, deneysel sonuçlara dayanmaması, bozulmuş ya da uyarılmış durumları hesaplamasıdır. Birçok sistem için yüksek kalitede sonuçlar elde eder. Kullanılan molekül küçüldükçe doğruluk oranı daha da artar. Dezavantajları, maliyetli bir yöntem olmasıdır. Bilgisayarda çok büyük miktarda hafıza ve hard disk alanı kaplamasıdır (Atak Bülbül, 2015).

Çok atomlara sahip sistemlerin atomlar arasındaki etkileşimin tanımlanabilmesi zor olabildiğinden Schrödinger denkleminin çözümü de oldukça zor hale gelebilmektedir. Bu zorluklardan dolayı, kuantumun mekanik yollarla yapılan hesaplamaları bir dizi yaklaşık yöntemler kullanılır (Turhan İrak, 2015).

- Hartree–Fock Yöntemi (HF)

- Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (Density Functional Theory, DFT)
- Spin Sınırsız Hartree-Fock Yöntemi (Unrestricted Hartree–Fock, UHF)
- Elektron Korelasyonu ve Konfigürasyon Etkileşim Yöntemi (Configuration Interaction, CI)
- Sınırlandırılmamış Konfigürasyon Etkileşim Yöntemi

Hartree–Fock (HF) yöntemi

Öz uyumlu alan yaklaşıklığı-Self Consistent Field (SCF) olarak da bilinen Hartree-Fock yöntemi elektronların yer değişimleri dikkate alınmadan Hartree tarafından ortaya atılmış teorilerdir. Daha sonra Fock tarafından bu eksiklik dikkate alınıp metot geliştirilmiş ve bu gelişmelerden sonra ab-initio metotlarına temel olmuştur.

Hartree-Fock yöntemi hesaplamaları merkezi alan yaklaşıklığı kullanmaktadır. Merkezi alan yaklaşıklığı kullanılırken Coulomb elektron-elektron itme potansiyeli ilk önce hesaba katılmaz. Fakat daha sonra düzeltme olarak bu itme potansiyelinin net etkisi olarak hesaba katılır. Bu metot çok elektron içeren atomlar için oluşturulmuş olup daha sonra molekülün tamamına uygulanmaya başlanmıştır. Hartree-Fock yönteminde molekülde bulunan her bir elektronun kendi haricindeki diğer elektron ve çekirdeklerin oluşturduğu ortalama bir potansiyel alan içinde harekete sahip olacağı bildirilmiştir (McQuarrie, 1983; Levine, 2000; Sakarya, 2015).

Bu yöntem yardımıyla çok elektron içeren atomların dalga fonksiyonu tek elektronların fonksiyonlarının bir toplamı olarak kaydedilir. Bu şekilde oluşturulan fonksiyonların yardımıyla sıfıncı yaklaşımda her elektrona etki eden potansiyel hesap yapılır. Birinci yaklaşımdaki bu potansiyel, bilinen olarak sayılıp, her elektron için Schrödinger denklemi yardımıyla bunlar için dalga fonksiyonu hesaplanır (Şahin ve Gocayev, 2008; Akar, 2011).

Teorik fizik ve teorik kimyada, Hartree-Fock yöntemi, kuantum çok gövdeli bir sistemin temel durum dalga fonksiyonunun ve temel durum enerjisinin belirlenmesi için yaklaşık bir yöntemdir.

Hartree-Fock yöntemi, özellikle eski literatürde SCF metodu olarak da adlandırılır. Her bir tek-elektron denklemi, tek-elektron dalga fonksiyonu oluşturacak

şekilde çözülür. Buna da orbital denir. Orbital ise elektronun diğer elektronlardan kalan net alandaki davranışı olarak tanımlanır (Gümüş, 2009).

Hartree ve Fock yoluyla elde edilen SCF metodunun dezavantajlarından en önemlisi elektron-elektron etkileşmelerini göz ardı etmesi ve bu nedenden dolayı HF, SCF teorisi elektron-elektron anlık etkileşmelerin çok önem arz ettiği durumlarda yeterli kalmamaktadır. Bu yetersizlik çeşitli ab initio metotlarda, elektron korelasyon etkisi biçiminde, elektron-elektron anlık etkileşmelerinin SCF hesaplamalarına dâhil edilmesiyle çözüm elde edilmeye çalışılır (Karakoyun, 2019).

Elektron korelasyonu

Hartree-Fock teorisi hesaplamalarda elektron-elektron etkileşimlerini (elektron korelasyonunu) dâhil etmez. Elektronların belirli bir bölgede bulunma olasılıkları yalnızca çekirdeğe olan uzaklıklarının bir fonksiyonu olarak tanımlanmaktadır, ama bu fiziksel olarak doğru değildir. Korelasyon hesabında, elektron-elektron etkileşimlerinin de hesaba katılmasını sağlar ve hesaplanan enerjilerin ve moleküler geometrilerin kesinliğinin artmasına katkı sağlar (Akar, 2011).

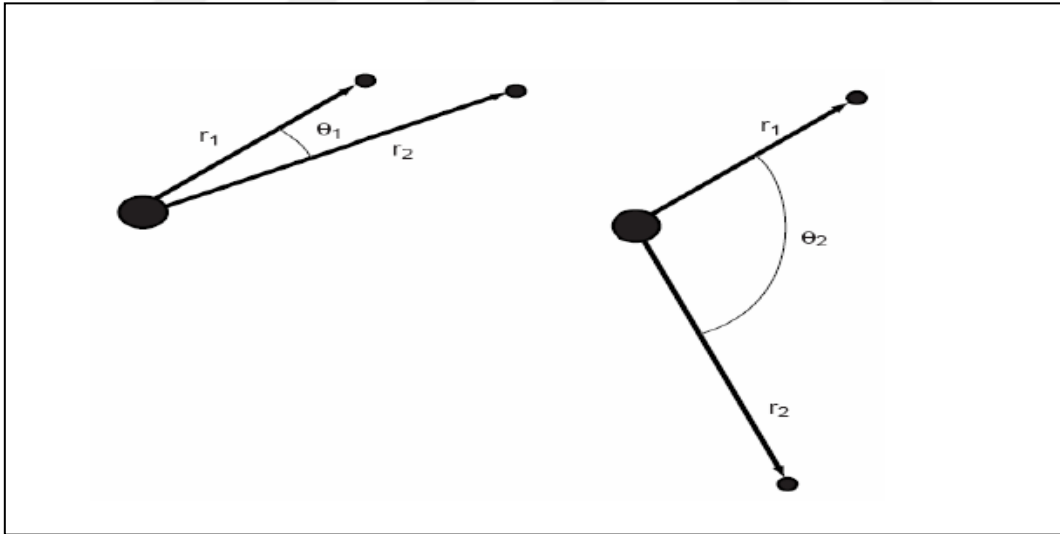
Elektron korelasyonunu tanımlamanın bazı yöntemleri, teorik kimyasal modellerin gereksinimleri açısından karşılaştırılır. İlk olarak Möller ve Plesset tarafından tanıtilen ve sonlu düzende sonlandırılan pertürbasyon yaklaşımının bu gereksinimlerin çoğunu karşıladığı bulunmuştur. Enerji için üst sınırlar veren ancak boyut tutarlılığı olmayan bir dizi varyasyon yöntemi tartışılmaktadır. Son olarak, bu noktaları göstermek için orta derecede büyük bir Gauss temeli kullanan bazı küçük moleküller üzerinde hesaplamalar sunulmaktadır. Farklı spin çokluklarının elektronik durumları arasındaki denge geometrileri, ayrışma enerjileri ve enerji ayrımları, Moller-Plesset teorisi tarafından Hartree-Fock teorisine göre ikinci veya üçüncü mertebeye büyük ölçüde daha iyi tanımlanmıştır (Pople ve ark., 1976).

Hartree-Fock dalga fonksiyonu, elektronlar arasındaki etkileşimleri sadece ortalama olarak hesaba katmaktadır. Fakat elektronlar birbirlerini ittiğinden elektronlar arasındaki anlık etkileşmeler de göz önüne alınmalıdır. Elektronların hareketlerinin birbirleriyle olan anlık etkileşmeleri dalga fonksiyonuna dâhil edildiğinde anlık elektron

korelasyonu da dalga fonksiyonuna dâhil edildiği söylenebilir (Levine, 1991; Sakarya, 2015).

Rayleigh-Schrödinger Pertürbasyon Teorisinin (RS-PT) aracılığıyla elektron korelasyonu etkisini ekleyerek ikinci (MP2), üçüncü (MP3) ve dördüncü (MP4) derecelere yükseltilerek Hartree-Fock yönteminin ilerletilmesine katkı sağlamaktadır. Derece ne kadar yüksek ise sonuç da o kadar kesin olur. Fakat bilgisayar hesaplamaları da bir o kadar uzun olabilir (Ekti, 2016).

Elektronik korelasyon, elektronik yapısı göz önünde bulundurulmuş bir kuantum sistemindeki elektronlar arasındaki etkileşimi ifade eder. Hartree-Fock metodunun hesaplamaları elektron korelasyonunu içermez. Bu, Hartree-Fock metodunun elektron itmesinin ortalama etkisini hesaba kattığı, ancak açık elektron-elektron etkileşimini ise hesaba katmadığı anlamını taşır. HF teorisi içinde bir elektron bulma olasılığı bir atomun etrafındaki bazı konumlar çekirdekten olan mesafe ile belirlenir, ancak şekil 1.26'da gösterildiği gibi diğer elektronlara olan mesafe ile belirlenir. Bu fiziksel olarak doğru değildir, ancak HF yöntemini tanımlayan merkezi alan yaklaşımının sonucudur.



Şekil 1.26. HF teorisinde aynı olasılığa sahip olan, ancak ilişkili hesaplamalarda bulunmayan bir atomun çekirdeği etrafındaki iki elektronun düzenlenmesi (Gümüş, 2009).

Bilgisayarın merkezi işletim sistem (Central Processing Unit, CPU) süresi, büyük bir hafıza alanı gerektirmektedir. Bu sebeple HF yöntemlerinde en büyük dezavantajlar olarak kabul görülebilir. Öte yandan bu gereksinimler korelasyon

hesaplamalarını yapmak için oldukça fazladır. Pratikte, oldukça hassas çözümler moleküler bir düzine veya daha düşük elektron içerdiğinde elde edilebilir (Gümüş, 2009; Turhan Irak, 2015).

Moleküllerin yapılarının ve enerjilerinin doğru bir şekilde işlenmesi için elektron korelasyon tekniklerinin geliştirilmesinde çarpıcı ilerleme kaydedilmiştir. Son yıllarda geliştirilen farklı yöntemlerin kısa ve biraz nitel tanımlar verilmiştir. Ayrıca, uygulanabilirlik aralığını ve yöntemlerin sınırlamalarını birkaç seçilmiş örnekle tartışılmıştır. Bu tür tek konfigürasyona dayalı yaklaşımlar en kolay şekilde daha büyük molekülere genişletilebildiğinden, Hartree-Fock dalga fonksiyonundan başlayan elektron korelasyon yöntemlerine özellikle odaklanılmıştır. Çoklu konfigürasyon tabanlı korelasyon teknikleri kısaca ele alınmaktadır. Ayrıca, yeni kuantum Monte Carlo yaklaşımlarını kullanan son gelişmeler ve uygulamaların oldukça kapsamlı bir hesabını sunulmuştur (Raghavachari ve Anderson, 1996).

Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT)

Kohn-Hohenberg tarafından önerilen Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi, kuantum mekaniksel bir yaklaşımdır. Bir elektron sisteminin temel durumunun (GS) ve diğer özelliklerinin elektron yoğunluğunu optimize ederek tanımlanabileceğini gösterir (Özek, 2019). Özellikle, DFT, elektron yoğunluğunun tek parçacık olayı içindeki karışık çok yoğun etkisini tanımlamak için kullanıldığı değişim-korelasyon fonksiyoneli arayışına dayanmaktadır (Cohen ve ark., 2011; Özek, 2019). Küçük sistemlerde, değişim korelasyon fonksiyonu tam olarak bulunabilir, ancak Schrödinger denkleminin doğrudan çözümünden daha zahmetli ve masraflı görünmektedir (Burke, 2012; Özek, 2019). Maddenin kuantum doğasının DFT tarafından tanımlanması, tam değişim-korelasyon fonksiyoneli gerektirir. Aslında, DFT uygulamalarının hem başarısının hem de başarısızlığının temeli, değişim korelasyon fonksiyonunun yaklaşık doğası ile ilişkilidir (Cohen ve ark., 2011; Özek, 2019). Elektronik uyarılmış durumların doğasını araştırmak için kullanılan kuantum mekanik araçlardan biri Zamana Bağlı Yoğunluk Fonksiyonel Teorisidir (TD-DFT). Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinden Farklı, çok sayıda kullanım durumu için çok daha doğru bir yaklaşım TD-DFT tarafından sunulmaktadır (Elliott ve ark., 2007; Özek, 2019). Günümüzde, TD-DFT tarafından iyi

tahmin edilen temel durum singlet uyarılar, teknolojik uygulamaların çoğunda rol oynamaya başlamıştır (Van Faassen ve Burke, 2009). DFT'nin bir uzantısı olan ve uygun bir doğruluk/maliyet oranıyla gelen TD-DFT'yi hızla bilinen kurallara geliştirmek mümkün oldu. Bu nedenle, TD-DFT yoluyla hesaplama uyarıları giderek daha fazla tercih edilir hale geldi (Elliott ve ark., 2007; Özek, 2019). Zamana bağlı kuantum mekaniğinin alternatif bir kavramsallaştırması, dalga fonksiyonlarına ve çok cisimli Schrödinger denkleminin dayanan geleneksel yaklaşımın aksine, temel değişkeni tek cisim elektron yoğunluğu olan TD-DFT olarak düşünülebilir (Özek, 2019).

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi, yaygın olarak kullanılan bir kuantum kimyasal yöntemdir ve birincil kullanım amacı, karmaşık Schrödinger denkleminin bir çözüm sunarak çok cisimli sistemlerin özelliklerini ve elektronik yapılarını incelemektir. DFT ilk olarak 1964'te Kohn ve Hohenberg tarafından geliştirildi ve birçok elektron sisteminin özelliklerini belirlemek için toplam elektron yoğunluğunun kullanılabileceği varsayımına dayanıyordu. DFT'ye göre elektron yoğunluğu yalnızca bu değişkenlere bağlı olduğu için uzaysal koordinatlar (x,y,z) olarak gösterilebilir (Becke, 1993).

Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT), hemen hemen her tür atomik sistemin çok çeşitli özelliklerini hesaplamak için kuantum-mekanik atomistik bir simülasyon yöntemidir. DFT, herhangi bir deneysel girdi olmaksızın bilinmeyen sistemler için malzeme özelliklerini tahmin edebildikleri için ab initio yöntemleri ailesine aittir. Bunlar arasında DFT, nispeten düşük hesaplama çabası nedeniyle gereken popülerliği kazanmıştır. DFT yaklaşımı, organik ve inorganik kimyada, metalürji veya seramik gibi malzeme bilimlerinde ve elektronik malzemeler için, sadece birkaç alanı belirtmek için yaygın olarak uygulanmaktadır (Özdemir, 2007; Sakarya, 2015).

Kuantum mekaniğinin 20. yüzyılın başlarındaki çığır açan gelişmeleri, sonunda atomun doğası ve özellikleriyle ilgili birçok önemli soruya yanıt verdi. Ancak bu ilkeleri moleküller ve katı hal malzemeleri gibi daha karmaşık sistemlere uygulamak daha zor oldu. Klasik fizikte bile üç cisim problemine (Güneş, Ay ve Dünya'nın birleşik yörünge hareketi gibi) genel bir çözüm yoktur ve sadece bir su molekülünü tanımlamak için on elektron ve üç atom çekirdeği ile uğraşmak gerekir. DFT'nin başarısı ve uygulanabilirliği, 1960'ların ortalarında Walter Kohn, Pierre Hohenberg ve Lu Jeu Sham tarafından çok zekice gerçekleştirilmelerinde yatmaktadır. Tek tek elektronlara

odaklanmak yerine elektron yoğunluğunu çözmek için temel değişken olarak kullanmak ve ayrıca çok cisim problemini eşdeğer bir tek parçacık problemi olarak yeniden formüle etmek suretiyle yoğunluk fonksiyonel teorisi doğdu. Takip eden on yıllar boyunca yöntem, birçok katkıda bulunanlar tarafından pratik bir araca dönüştürüldü ve güçlü sayısal bilgisayarların kullanılmasıyla DFT, malzeme bilimi, kimya ve diğer birçok alan için vazgeçilmez bir araç haline geldi. Dönme serbestlik derecesinin nispeten basit ilaveleri, manyetik sistemlerin tanımını mümkün kılmıştır. Bunun üzerine göreceli etkiler ve hatta süper iletkenlik tedavi edilebilir hale geldi. Aynı zamanda zıt spinde bulunan elektron çiftlerinin anlık etkileşmelerinin de hesaplamaktadır (Atkins ve Friedman, 1996; Mueller, 2001; Frisch ve ark., 2003; Akar, 2011; Atak Bülbül, 2015). Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT), uygun fiyat/performans oranı nedeniyle hesaplamalı kimyanın beygir gücü haline geldi ve orta büyüklükteki moleküller üzerinde oldukça doğru hesaplamalara izin verdi.

Ab initio ve yarı deneysel yöntemler, modern hesaplamalı kimyada çok önemli bir rol oynamaktadır. Yarı deneysel yöntemlerin ana avantajı, gerekli hesaplama süresinde önemli bir azalma ve sonuç olarak, büyük moleküller için hesaplamaları yürütme yeteneğinde bir artıştır. Öte yandan, yüksek seviyeli ab initio teknikleri, araştırmacıların çok doğru sonuçlar elde etmelerini ve daha düşük doğrulukta yöntemlere referans olarak hareket etmelerini sağlar. Bu ab initio yöntemler, küçük moleküler sistemlerin hesaplanmasında önemli bir rol oynamaktadır ve bu tür yöntemlerin uygulama alanını daha büyük sistemlere genişletmek için ilerleme kaydedilmektedir (Thie, 2014).

Kuantum mekaniksel olarak moleküllerin hareketi incelendiğinde, elektronların ve çekirdeğin hareketi olarak ikiye ayrılır. Çekirdek kütesinin elektron kütesinden daha büyük olmasından dolayı bu iki olay birbirinden farklı düşünülerek böylesi bir ayrıma gidilebilir. Bu olay Born-Oppenheimer yaklaşımıdır.

Genel olarak atomistik modelleme ve özel olarak DFT hesaplamaları, kimyasallar, elektronik malzemeler vb. ile çalışan araştırmacılara ve bilim adamlarına iki farklı şekilde önemli değer sağlar:

DFT, deneysel girdi parametrelerine ihtiyaç duymadan, herhangi bir tür atomik düzenlemede esasen periyodik tablodaki herhangi bir elementi işleyebildiğinden, tamamen yeni moleküller veya malzemeler için bile güçlü bir tahmin gücüne sahiptir.

Bu şekilde, atomistik simülasyonlar, laboratuvara girmeden ve bilinmeyen özellikleri ve davranışları olan pahalı ve muhtemelen tehlikeli kimyasallarla uğraşmadan önce gelecek vaad eden malzeme adaylarının alt seçimiyle geliştirme süresini ve maliyetini azaltabilir. Yüksek performanslı bilgisayar kümelerini kullanarak, tek bir kişi yüzlerce hatta binlerce malzemeyi paralel olarak tarayabilir ve bu, bir insanın aynı anda yapabileceği deneylerin sayısından çok daha fazladır.

İkinci olarak, DFT hesaplamaları, malzemelerin ve cihazların farklı koşullar altında nasıl davrandığını ve çalıştığını anlamaya yardımcı olmak için kullanılır. Eğitimli bir DFT kullanıcısı, malzeme veya cihazda gözlemlenen ancak basit modellerle kolayca açıklanamayan belirli etkilerin fiziksel kökeni hakkında sonuçlar çıkarmak için ölçüm verilerini simülasyon sonuçlarıyla ilişkilendirebilir. Bu tür bir içgörü, söz konusu efektlerden ve malzemeden tam olarak yararlanmak için ve hatta dahası, örneğin cihaz boyutlarını küçültmek veya malzeme seçimlerini veya işlem koşullarını optimize etmek için çok önemlidir. Bu nedenle, öngörücü yetenekleri ve atomistik kuantum-mekanik doğası sayesinde, DFT, ilk test cihazının üretilmesinden yıllar önce veya yeni malzeme tamamen karakterize edilmeden önce, yeni malzemeleri ve egzotik fiziksel olayları keşfetmek için deneysel olarak teknolojik yol bulma için çok önemli bir araçtır (Pulay, 1969; Becke, 1993; Foresman ve Frisch, 1996; Ekti, 2016).

- Durağan bir kuantum mekaniksel sistemi gözlenebilir. Örneğin; enerji, prensipte tam olarak temel hal yoğunluğundan hareketle hesaplaması yapılabilir. Yani tüm gözlenebilir temel hal yoğunluğunun bir fonksiyoneli olarak söylenebilir.
- Temel hal yoğunluğu, varyasyonel yöntem kullanarak hesaplar yapılabilir. DFT, atomların ve moleküllerin elektronik yapısını incelemesinde kullanılabilen bir yöntem olarak bilinir.

DFT'nin kuantum mekaniği Slater yöntemine göre geliştirilmiştir. Bütün ab initio yöntemleri, spin yörüngeleri ile sonuçlar veren ve elektronların korelasyonlarını hesaba katan HF yöntemi ile başlar. Bu yöntemler ile yapılan hesaplamaların güvenilirliği yüksek olmasına rağmen büyük ve geniş moleküllere uygulanması zordur. Fakat DFT yöntemlerinde bu değerler de hesaba katılır. DFT modelinde elektronların birbirlerini itme ve birbirlerinden uzaklaşma eğilimleri sistemin elektron yoğunluğundaki dağılımı etkiler. Elektron etkileşiminden (korelasyon) doğan bu enerji,

elektronların korelasyon enerjisi elektronların o bölgede bulunma yoğunluğuna dayanan bir dağılım fonksiyonunun integrali olarak hesaplanır.

DFT hesaplamaları genellikle en yaygın fonksiyonelleri birçok deneysel veri elde parametrelerini kullanıyor olsa da moleküler elektronik yapının belirlenmesi için ab initio yöntemi olarak kabul edilir ve daha karmaşık hesaplamalardan elde edilir. DFT yönteminde, toplam enerji daha çok dalga fonksiyonunun toplam bir elektron yoğunluğu ile ifade edilir. Bu nedenle adından da anlaşılacağı gibi yoğunluk fonksiyonel teorisi, elektron yoğunluğu fonksiyonellerin kullanımı anlamına gelmektedir. DFT yöntemi; hesaplamalı fizik, yoğun madde fiziği ve hesaplamalı kimya gibi alanlarda çok popüler ve çok yönlü yöntemler arasında yer almaktadır.

DFT hesaplamaları yapılırken, Hamilton yaklaşımı ve toplam elektron yoğunluğu için yaklaşım ibaresi yer almaktadır. DFT yöntemleri hesaplamalarında az maliyetle çok doğru sonuçlar alınabilir.

Kinetik enerjinin toplam enerjiye büyük katkısı vardır. Bu nedenle, Thomas-Fermi-Weizsacker modelinin kinetik enerjisindeki %1'lik bir hata bile, DFT'nin kantitatif bir tahmin aracı olarak kullanılmasını engelledi. Bu nedenle Kohn ve Sham, bir dizi tek parçacık Schrödinger denklemini çözerek, elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak temel durum enerjisini hesaplama problemini formüle edene kadar DFT büyük ölçüde göz ardı edildi. Temel durum elektron yoğunluğu, gerçek sisteminkiyle aynı olacak şekilde seçilen etkili bir potansiyelde hareket eder. Kohn ve Sham, enerjiyi kinetik enerji açısından işlevsel olarak yazmaktı. Bu yeni formülle, kinetik enerjinin çoğunu tamamen işleyebildiler. Bu nedenle, günümüzün en başarılı ve popüler hesaplamalı kimya hesaplama yönteminin temel ilkeleri olan yoğunluk fonksiyonel teorisi oluşturulmuştur.

Kohn ve Sham'ın amacı, kinetik enerjinin bir fonksiyonellik açısından, enerji fonksiyonunu yazmak oldu. Bu yeni formül ile kinetik enerjinin çoğunu tam olarak işleyebildiler. Bu nedenle, günümüzün en başarılı ve popüler hesaplamalı kimya hesaplama yönteminin temel ilkeleri, Yoğunluk fonksiyonel Teorisi kuruldu.

Değişim-korelasyon enerjisi genellikle değişim terimine ve bir de korelasyon terimine olmak üzere iki ayrı terime ayrılır, ancak bu ayrılığın meşruiyeti bazı şüphelere konu olmuştur. Değişim terimi normalde aynı spinin elektronları arasındaki etkileşimlerle ilişkiliyken, korelasyon terimi esas olarak zıt spin elektronları

arasındakileri temsil eder. Bu iki terimin kendileri de elektron yoğunluğunun fonksiyonlarıdır. Karşılık gelen fonksiyonlar sırasıyla değişim fonksiyonu ve korelasyon fonksiyonu olarak bilinir. Hibrit fonksiyoneller, HF teorisinden tam değişimin bir kısmını diğer kaynaklardan değişim ve korelasyon ile birleştiren DFT değişim-korelasyon enerjisi için bir yaklaşım sınıfıdır. Tam değişim enerjisi fonksiyonel yoğunluktan ziyade Kohn-Sham yörüngeleri cinsinden ifade edilir, bu nedenle yoğunluk fonksiyonel olarak adlandırılır. Yoğunluk fonksiyonel yaklaşımları oluşturmak için hibrit yaklaşım 1993 yılında Axel Becke tarafından tanıtıldı. Hartree-Fock (exact) değişimi ile hibridizasyon, atomizasyon enerjileri, bağ uzunlukları ve titreşim frekansları gibi birçok moleküler özelliği iyileştirmek için basit bir şema sağlar; bu, basit ab initio fonksiyonlarıyla zayıf bir şekilde tarif edilir. İşte hibrit yoğunluk fonksiyonlarının bazı örnekleri, B3LYP, B3P86, B3PW9, BHandHLYP (Becke, A.D., 1993; Perdew, 1996; Becke, 1996; Lee ve ark., 1998; Gümüş, 2009).

Aromatik sistemler için literatür, DFT ile hesaplanan yeniden organizasyon enerjisi ile deneysel bulgular arasında mükemmel bir korelasyon olduğunu göstermektedir. Polarizasyon ve difüz fonksiyonları içeren tüm hesaplamalarda 6-31+G(d,p) temel seti kullanılmıştır. B3LYP aromatik hidrokarbonları içeren teorik hesaplamalar için popüler bir seçimdir (Wazzan ve ark., 2017; Wazzan ve İrfan, 2018; Felscia ve ark., 2018; Wazzan ve İrfan, 2019).

Zamana Bağlı Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (TD-DFT), çok cisimli sistemlerin elektronik ve dinamik uyarılmış durum özelliklerini hesaplamak için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Temeli, 1984'te tanıtılan Runge-Gross (RG) teoremidir. RG teoremine göre, belirli bir dalga fonksiyonu için zamana bağlı dış potansiyel ve zamana bağlı yoğunluk ilişkilendirilir. Temelinde genel bir minimizasyon ilkesi bulunmadığından, DFT ile karşılaştırıldığında daha doğru bir yaklaşımdır. TD-DFT'nin ana konsepti, sistemlerin çok cisimli Schrödinger denklemi ile temsil edilmesini içerir. Zamana Bağlı Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (TD-DFT), uyarılmış durum enerjilerini ve çok cisimli sistemlerin geometrilerini yeniden oluşturmak için uygulanabilir ve kullanışlı bir yöntemdir (Esme Baş, 2021).

Karma yoğunluk fonksiyonu teorisi (B3LYP)

Günümüzde en yaygın olarak kullanılan yöntemlerden, ab-initio ve DFT yöntemlerinin birleştirilmesinden yapılan, karma temel setleri taşıyan ve hibrit fonksiyonları kullanan hibrit yöntemleridir. DFT yöntemleri değiş tokuş ve korelasyon enerjilerinde oldukça iyi sonuçlar vermektedir. Ama kinetik enerji ifadesi için iyi sonuç verememektedir. Dalga mekaniğine dayanan HF teorisi değiş tokuş enerjisi için iyi sonuç elde etmez ve korelasyon enerjilerini hesaplayamaz. Fakat kinetik enerji ifadesi için uygun bir ifade vermektedir. Bundan dolayı enerji ifadelerinin doğru hesabı için saf HF veya saf DFT modelleri yerine, bu modellerin her ikisinin de enerji ifadelerinin toplam elektronik enerji ifadesinde kullanıldığı karma (hibrit) modeller elde edilmiştir. Bu modeller bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri ve toplam enerji gibi büyüklükleri saf modellerden daha iyi hesaplayabilmektedir (Becke, 1988; Miehlich, 1989; Ekti, 2016).

Örneğin, B3LYP yöntemi Lee-Yang-Parr korelasyon fonksiyonunu ve Becke tipi 3 parametrelili DFT kullanmaktadır (Becke, 1993; Ekti, 2016).

Temel setler

John Pople, hesaplama maliyetini azaltmak amacıyla bölünmüş değerlik temel kümeleri kavramını tanıttı. Bu yöntemde çekirdek elektronları, değerlik elektronlarına kıyasla çevreden daha az etkilendikleri için bir temel fonksiyon kullanılır. Değerlik elektronlarında, daha yüksek doğruluk elde etmek için daha büyük bir set kullanılır. Örneğin, yaygın olarak kullanılan 6-31+G** durumunda, ilk 6 sayısı çekirdek atomik orbitaller için ilkel Gaussianları gösterir. Kısa çizgiden sonra iki sayının bulunması, temel setin bir bölünmüş değerlik çift zeta temel seti olduğu ve değerlik orbitalleri için iki temel fonksiyonun kullanıldığı anlamına gelir. Ayrıca üçlü zeta ve dört kutuplu zeta temel setleri de mevcuttur. Ek olarak, daha iyi bir yaklaşım için polarizasyon ve yayılma fonksiyonları kullanılabilir (Helgaker ve ark., 2014). Polarizasyon fonksiyonları, ağır atomlar üzerinde daha yüksek açısallık momentumu sağlar ve bunlar * veya (d) ile gösterilebilir ve hidrojen için polarizasyon fonksiyonu, ikinci bir yıldız işareti ** veya (d, p) ile dâhil edilebilir. Ayrıca yörüngeler için daha geniş alanlar

sağlayan yayılma fonksiyonları da kullanılabilir. Artı işareti "+" eklenmesi, ağır atomlar için yayılma işlevlerini içerirken, iki artı işareti "(++)" eklenmesi, yayılma işlevlerinin hidrojen için kullanıldığı anlamına gelir (Esme Baş, 2021).

Bugün Gaussian Tipi Orbitallerden (GTO) oluşan yüzlerce temel küme vardır. Bunların en küçüğüne minimum temel setler denir ve bunlar tipik olarak her bir atomdaki tüm elektronları temsil etmek için gereken minimum sayıda temel fonksiyondan oluşur. Bunların en büyüğü, her bir atom üzerinde kelimenin tam anlamıyla düzinelerce ile yüzlerce temel fonksiyon içerebilir. Minimum temel set, atom üzerinde bir Hartree-Fock hesaplamasında her yörünge için tek bir temel fonksiyonun kullanıldığı bir settir. Minimum temel sette, sistemdeki her bir kurucu atom üzerindeki her atomik orbital için tek bir temel fonksiyon kullanılır. Minimal temel kümeler, her bir atomik orbitali temsil etmek için birden çok işlevin kullanılmasını gerektiren doğru temsil için yeterince esnek değildir. Değerlik elektronlarının elektron yoğunluğunun dağılımı, farklı etkili yüklere sahip iki yörüngenin toplamı ile daha iyi temsil edilir. Teorik ve hesaplamalı kimyada belirlenen temel, doğrusal kombinasyonlarda (genellikle moleküler orbitaller oluşturmak için kuantum kimyasal hesaplamalarının bir parçası olarak) birleştirilen bir dizi fonksiyondur (temel fonksiyonlar olarak adlandırılır). Kolaylık sağlamak için, bu fonksiyonlar tipik olarak atomlara odaklanan atomik orbitallerdir, ancak teorik olarak herhangi bir fonksiyon olabilir; düzlem dalgaları malzeme hesaplamalarında sıklıkla kullanılır. Moleküllerin elektronik durumlarını tanımlamak için moleküler orbitalleri kullanarak elektronik durumlar için dalga fonksiyonları oluşturur. Bu dalga fonksiyonları Schrödinger denkleminin yaklaşık çözümleridir. Nihai hedef, kimyagerlerin ve diğer bilim adamlarının kimyasal bağ ve reaktivite hakkında derin bir anlayış geliştirmelerini, moleküllerin özelliklerini hesaplamalarını ve bu hesaplamalara dayalı tahminlerde bulunmalarını sağlayan moleküllerdeki elektronların matematiksel bir tanımıdır. Örneğin, endüstride aktif bir araştırma alanı, kimyasal yapıdaki değişikliklerin bir sonucu olarak farmasötik ilaçların kimyasal özelliklerindeki değişikliklerin hesaplanmasını içerir.

Bir kimyasal sistem için ab initio modelinin seçilmesi neredeyse her zaman doğruluk ve hesaplama maliyeti arasında bir dengeyi içerir. Daha doğru yöntemler ve daha büyük temel setler, işlerin daha uzun süre çalışmasını sağlar. Modern hesaplamalı kimyada, kuantum kimyasal hesaplamalar tipik olarak sonlu bir dizi temel fonksiyon

kullanılarak gerçekleştirilir. Bu durumlarda, söz konusu sistemin dalga fonksiyonları, bileşenleri kullanılan temel setteki temel fonksiyonların doğrusal bir kombinasyonundaki katsayılara karşılık gelen vektörler olarak temsil edilir. Slater determinantında kullanılan moleküler spin orbitalleri, genellikle temel fonksiyonlar olarak adlandırılan bazı seçilmiş fonksiyonların lineer bir kombinasyonu olarak ifade edilir. Bu fonksiyon setine temel set denir. Bir fonksiyonun diğer fonksiyonların lineer bir kombinasyonu ile temsil edilebilmesi genel bir özelliktir. Gerekli olan tek şey, temel fonksiyonların uzaya yayılmasıdır, bu da fonksiyonların tam bir küme oluşturması ve aynı şeyi tanımlaması gerektiği anlamına gelir. Atomlar için tartıştığımız gibi, temel fonksiyonlardaki parametreler ve lineer kombinasyondaki katsayılar, elektronlar için kendi kendine tutarlı bir alan (SCF) üretmek üzere Varyasyon İlkesine göre optimize edilebilir. Bu optimizasyon, dalga fonksiyonu ile hesaplanan taban durum enerjisinin, fonksiyonu tanımlayan parametrelerin ve katsayıların değişimine göre minimize edilmesi anlamına gelir. Sonuç olarak, bu temel durum enerjisi, tam enerjiden daha büyüktür, ancak bu dalga fonksiyonu ile elde edilebilecek en iyi değerdir. Atomik orbitallerin kullanımı, moleküler özellikleri ve yük dağılımlarını atomik özellikler ve yükler açısından yorumlamamıza izin verir; bu, molekülleri atomlardan oluşmuş olarak hayal ettiğimiz için çok çekicidir (Zielinski ve ark., 2005).

Spin-yörünge etkileşimi olarak da adlandırılan spin-yörünge eşleşmesi, bir elektronun manyetik momentinin etkin manyetik alanla etkileşimi olarak tanımlanır ve ilk olarak Thomas tarafından klasik görelî bir yaklaşım içinde önerilmiştir (Spavieri ve Mansuripur, 2015). Daha sonra, spin-yörünge eşleşmesi kavramı, Dirac tarafından tanıtılan görelî kuantum elektron teorisi ile daha da aydınlatıldı (Kholmetskii ve ark., 2010). Spin-yörünge eşleşmesi, elektronun manyetik dipolü, elektronun yörünge hareketi ve çekirdeğin neden olduğu elektrostatik alan arasındaki elektromanyetik etkileşim nedeniyle elektronun atomik enerji seviyelerinde kaymalara neden olur. Çekirdeğin ve elektronun manyetik momentlerinin etkileşimi, spin-yörünge eşleşmesi olarak tanımlanabilir (Esme Baş, 2021).

Minimal temel setler

Minimal temel setler her atomun tanımlanabilmesi için ihtiyaç duyulan atomik orbital temel fonksiyonlarının minimum sayısını içermektedir. Örneğin, Hidrojen ve Helyum 37 için 1s, Lityum'dan Neon'a kadar olan tüm atomlar için 1s, 2s, 2px, 2py, 2pz gibi minimal temel setler için STO-3G bir örnektir. Bu temel set atomik Slater tip orbitallere yaklaşmak için temel fonksiyon başına 3 gaussian tip fonksiyonu kullanır. Minimal temel setler, moleküler enerjilerin doğru tahmin ve tutarlılığı için çok fazla tavsiye edilmek istenmemesine rağmen, basit yapısıyla kimyasal bağlanmanın kalitatif yön ve özelliklerini göz önünde bulundurmak için iyi bir araç olurlar.

Yarılmış değerlik temel setler

Yarılmış değerlik temel setlerde, ilave temel fonksiyonlar atomların her biri değerlik orbitallerine yerleştirirler. Yarılmış değerlik temel setler değerlik orbitallere etiketlenmiş fonksiyonların sayıları ile karakterize özellik gösterirler. Değerlik elektronları tanımlayabilmek için 'double zeta' temel setler 2 temel fonksiyon, 'triple zeta' temel setler 3 temel fonksiyonu kullanılır. Pople ve onun çalışma ekibi tarafından geliştirilen temel setler iç ve dış kabuk elektronlarının tanımlanması için kullanılan gaussian fonksiyonlarının sayısı ile gösterilmektedir. Böylece 6-21G temel seti, altı ilkel gaussiandan oluşan ve kısaltılmış gaussianlı bir iç kabuğu, iki ilkel gaussiandan oluşan kısaltılmış gaussinalı bir iç değerlik kabuğu ve bir dış değerlik kabuğunu tanımlamaktadır. Diğer yarılmış değerlik temel setleri ise 3-21G, 4-31G ve 6-311G içerirler (Frisch ve Frisch, 1998; Sayın, 2017).

Polarize temel setler

Çekirdekten uzakta bulunan yüklerin tek düze olmayan yer değişimleri modelleyebilmek için polarize fonksiyonlar ayrıca temel setlere eklenebilir. Polarize fonksiyonlar, orbitalleri izole atom için gerekli olandan daha yüksek açısal momentum kuantum sayısı ile tanımlanırlar. Hidrojen ve helyumun değerlik kabuklarına p tipi orbitaller ve $Z > 2$ olan atomlar için d tipi fonksiyonlar eklenirler. Örneğin, temel seti 6-

31G(d) olan, hidrojen dışı her atomun tanımlanmasında 6 d tipi ilkel gaussiani eklenerek tanımlanır. 6-31G(d,p) temel seti ağır atomlar için 6-31G(d) temel set aynı olmaktadır. Fakat H ve He atomlarına p tipi olan gaussian fonksiyonlarının bir setini ekler. Hidrojene p tipi orbitallerin katılmasıyla, özellikle hidrojen bağı oluşturan sistemler için oldukça önem arz eder (Sayın, 2017).

Dağınık (diffüz) temel setler

Anyonlar, yalın çifte sahip olan türlerdir ve uyarılmış durumlar gibi elektron yoğunluğu çekirdeğin merkezinden oldukça uzaklaşmış türlerdir. Son derece zayıf bağlara sahip olan elektronlar için dağınık fonksiyonların göz önüne alınması gerektiğini gösterirler. Dağınık temel setler elektron ilgilerini, proton ilgilerini, inversiyon bariyerlerini ve anyonlardaki bağ açılarını hesaplamak için tavsiye edilirler. Ayrıca hidrojen dışı atomlara s ve p tipi gaussian fonksiyonlarının ilavesi, 3-21+G de gösterildiği gibi, bir + işaret ile belirtilir. Ayrıca hem hidrojen hem de daha da büyük atomlara dağınık fonksiyonların ilavesi ++ ile belirtilir (Sayın, 2017).

Yüksek açısall momentumlu temel setler

Son dönemlerde çoklu polarize fonksiyonlu temel setler birçok sistem için kullanılabilmektedir. Çoğu zaman HF hesaplamaları için gerek duyulmasa da elektron korelasyon metotlarında elektronlar arasında olan etkileşimleri tanımlayabilmek için gereklidir. Aşağıda yüksek açısall momentumlu temel setler için örnekler verilmiştir.

- 6-31G(2d): Ağır atomlara iki d fonksiyonu katılır.
- 6-311G(2df,pd): 311 değerlik fonksiyonuna ilaveten ağır atomlara iki d fonksiyonu ve bir f fonksiyonu, hidrojene p ve d fonksiyonu olarak katılırlar.
- 6-311G(3df,2df,p): Bu temel set, atom numarası 11'den büyük olan atomlara 3 d ve 1 f fonksiyonu eklendiğini göstermektedir. Atom numarası 3-10 arasında olan atomlara ise 2 d 1 f fonksiyonu ve hidrojene 1 p fonksiyonu eklendiğini göstermektedir (Sayın, 2017).

1.6.3.1.3 Yarı deneysel metotlar (Semiempirical methods)

Yarı deneysel (SE) yöntemler, sistematik yaklaşımlar uygulanarak Hartree-Fock veya yoğunluk fonksiyonel teorisinden türetilir, bu da ab initio hesaplamalarından birkaç büyüklük sırası daha hızlı olan verimli hesaplama şemalarına yol açar. Modern hesaplama olanakları ve doğrusal ölçekleme algoritmaları ile birlikte bu tür sayısal verimlilik, SE yöntemlerinin kapsamlı yapısal örnekleme ile çok büyük moleküler sistemlere uygulanmasına izin verir. Bununla birlikte, biyolojik ve diğer yumuşak madde sistemlerinin yapısını, dinamiklerini ve reaktivitesini güvenilir bir şekilde modellemek için, kovalent olmayan etkileşimlerin tanımı için iyi bir doğruluk gereklidir. Bu derlemede, özellikle biyomoleküllerin, su çözeltilerinin ve organik malzemelerin tanımlanması bağlamında, kovalent olmayan etkileşimleri modelleme yetenekleri açısından popüler SE yaklaşımlarını analiz ediyor (Christensen ve ark., 2016).

Yarı deneysel moleküler orbital yöntemlerin uzun bir geçmişi vardır. Ab initio veya yoğunluk fonksiyonel yöntemlerinin ulaşamayacağı büyük sistemlerin ve karmaşık süreçlerin üstesinden gelmeye hizmet ederler. Kurulumları Hartree-Fock teorisinden türetilmiş olsa da yaklaşık enerji ifadelerinin tasarımı ve ampirik parametreler, temeldeki ab initio teorisinden daha yüksek doğruluk elde etmek için kullanılır. Bu şekilde, daha büyük temel setlerin veya korelasyonun etkisi kısmen simüle edilebilir. Yaygın olarak kullanılan tüm yarı deneysel yöntemler, referans olarak deneysel ve yüksek seviyeli ab initio veya yoğunluk fonksiyonel teori hesaplamaları ile moleküler özellikler için hata istatistikleriyle doğruluklarını belirler. Hesaplama verimliliği, onları biyokimyasal sistemler ve katı materyallerin incelenmesi için uygun hale getirir (Bredow ve Jug, 2005).

Yarı deneysel yöntemler, ampirik parametrelerle işlevleri tanıtarak Hartree-Fock hesaplamalarını değiştirir. Yöntem, özellikle daha büyük sistemler için oldukça talep edilir. Bu yaklaşım iki elektronlu integralleri parametreleştiren ve hesaplamayı hızlandıran kimyasal temellerden ziyade deney temelinde sunulur. Bu yöntemde, parametreler farklı atom türleri için atanır ve oluşum ısıları, geometrik değişkenler, dipol momentleri ve ilk iyonlaşma enerjileri gibi özellikleri yeniden oluşturmak için ayarlanır. Parametrelendirme, hidrokarbonlar, CHO sistemleri, CHN sistemleri vb. gibi bileşik sınıfları için ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir (Ramachandran ve ark., 2008; Parlak, 2009).

Kuantum mekaniği, kimyayı anlamak için kavramsal çerçeve ve kimyasal bileşiklerin elektronik yapısını modelleyen hesaplama yöntemleri için teorik temel sağlar. Bu tür yaklaşımların üç türü vardır: kuantum-kimyasal ab initio yöntemleri, Schrödinger denkleminin kesin çözümüne yakınsak bir yol sağlar ve bu nedenle doğru cevabı verebilir. Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT), uygun fiyat/performans oranı nedeniyle, orta büyüklükteki moleküller üzerinde oldukça doğru hesaplamalara izin vermesi nedeniyle hesaplamalı kimyanın beygir gücü haline geldi, ancak ilk prensip karakterine rağmen sistematik bir iyileştirme yolu yoktur. DFT kuantum-kimyasal yarı-ampirik yöntemler, elektronik yapı teorisinin en basit varyantıdır, bütünsel yaklaşımları ve kesinliklerini sınırlayan ancak onları çok verimli kılan parametreleştirmeleri içerir, böylece büyük moleküller gerçekçi bir şekilde modellenebilir. Kuantum-kimyasal yarı-deneysel yöntemler, elektronik yapı teorisinin en basit çeşididir ve doğruluklarını sınırlayan ancak onları çok verimli kılan integral yaklaşımları ve parametrelemeleri içerir, böylece büyük moleküller gerçekçi bir şekilde modellenebilir. Bu yarı deneysel yöntemler basit bir stratejiye bağlıdır. Bir ab initio veya ilk ilkeler formalizminden başlarlar ve daha sonra, temel denklemlerdeki daha az önemli terimlerin çoğunu ihmal ederek, hesaplamaları hızlandırmak için oldukça sert varsayımlar getirirler. Bu yaklaşımların neden olduğu hataları telafi etmek için ampirik parametreler formalizme dahil edilir ve güvenilir deneysel veya teorik referans verilere göre kalibre edilir. Seçilen yarı deneysel model, ilgilenilen özellikleri tanımlamak için temel fiziği koruyorsa, parametreleştirme, diğer tüm etkileri ortalama bir anlamda açıklayabilir ve daha sonra bu tür yöntemlerin sayısal doğruluğunu belirlemek bir doğrulama ve kıyaslama olur (Thie, 2014).

Yarı deneysel kuantum kimyası yöntemleri HF formalizmine dayanır, ancak birçok tahminde bulunur ve deneysel verilerden bazı parametreler elde eder. Hesaplamalar olmadan HF yöntemi çok pahalı olup büyük moleküllerin işlenmesi için hesaplamalı kimya alanında oldukça önemlidirler. Deneysel parametrelerin kullanılması, elektron korelasyon etkilerinin yöntemlere dâhil edilmesine izin vermektedir. HF hesaplamaları çerçevesinde, bazı bilgi parçaları (iki elektron integralleri gibi) bazen yaklaşık olarak değerlendirilir veya tamamen ihmal edilir. Bu kaybı düzeltmek için, yarı deneysel yöntemler parametrelendirir, yani sonuçları, genellikle

deneysel verilerle en iyi şekilde eşleşen, ancak bazen ab initio sonuçlarıyla uyuşan sonuçlar üretecek şekilde bir dizi parametre ile ayarlanır.

Yarı deneysel yöntemler, Hamilton'un iki elektronlu kısmının açıkça dâhil edilmediği sıklıkla deneysel yöntemleri takip eder. Bu sebeple, yarı deneysel hesaplamalar ab initio muadillerinden çok daha hızlı olmaktadır. Bununla birlikte, hesaplanan molekül, yöntemi parametrelendirmek için kullanılan veri tabanındaki moleküllere yeterince benzer değilse, sonuçları çok yanlış olabilir.

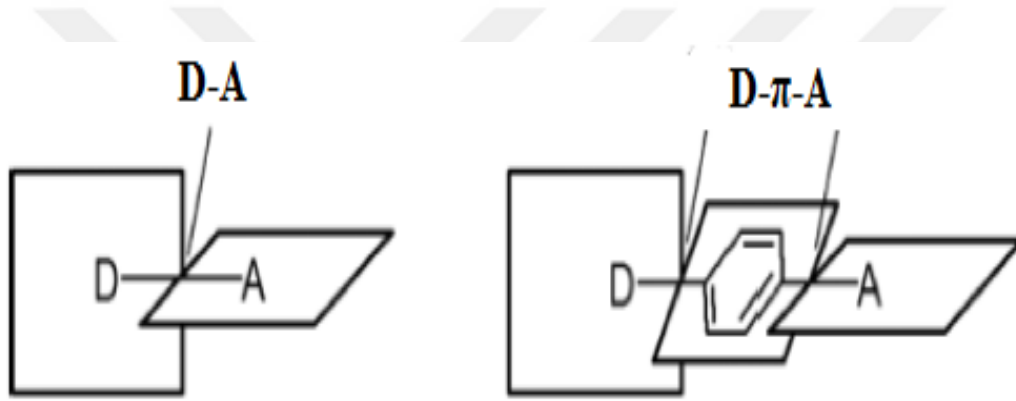
Bilgisayar donanım ve yazılım verimliliğindeki gelişmeler sayesinde, birinci prensip yöntemlerinin uygulanabilirliği birkaç yüz atomlu sistemlere kadar genişletildi. Yine de ab initio veya yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) yöntemlerinin yeteneklerinin ötesinde problemlerin tedavisi için yarı deneysel yöntemlere hala ihtiyaç vardır (Clark, 2000). Bu özellikle yüzlerce ila binlerce atomlu büyük biyomoleküller, bilgisayar destekli ilaç tasarımı, karmaşık yüzeyler üzerinde adsorpsiyon çalışmaları ve uzun zaman ölçeklerinde moleküler dinamik simülasyonları için geçerlidir. Bazı durumlarda, yaklaşık yöntemlerin, hesaplama çabasının çok küçük bir kısmı ile daha karmaşık yaklaşımlar gibi benzer doğruluk sağladığı gösterilmiştir (Thiel, 1996). Yarı deneysel yöntemlerin nicel doğruluğu genellikle sınırlı olsa bile, bazen daha doğru yöntemlerle kaybolan nitel eğilimler hakkında fikir verebilirler (Bredow ve Jug, 2005).

Yarı deneysel hesaplamalar, sadece birkaç elementin sık kullanıldığı ve moleküllerin orta büyüklükte olduğu organik kimyanın tanımında oldukça başarılı olmuştur (Gümüş, 2009).

1.6.3.2. Termal olarak etkinleştirilmiş gecikmeli floresans (TADF)

Sistemler arası geçiş (ISC) ile ters sistemler arası geçişin (RISC) kombinasyonu TADF mekanizmasının etkinliğinde çok önemli bir rol oynadığından, enerji seviyeleri birbirine son derece yakın olan singlet uyarılmış durumlar ve triplet uyarılmış durumların kullanılması önemlidir. TADF'nin prensibi, triplet durumların termal enerji tarafından yayıcı singlet durumlarla izoenerjik olan bir vibronik alt seviyeye yükseltildiği ters sistemler arası geçişi kolaylaştıran bir enerji koruma sürecine dayanır (Özek, 2019; Santos ve ark., 2016). Buna göre, verimli bir TADF oluşumu için, yüksek bir ters sistemler arası geçiş (RISC) hız sabitine sahip olmak istenir ve düşük yük

transfer durumları arasındaki boşluğun düşürülmesiyle elde edilir. Bu nedenle, (ΔE_{ST}) en aza indirmek için, yayıcıların çekirdek yapıları elektron veren ve kabul eden parçalara dayandığından, bu gruplar, HOMO ve LUMO'yu küçük bir bant boşluğuna yol açan fenil bağlayıcılar olarak da bilinen köprülerin eklenmesiyle ayarlanabilir. Bu amaca ulaşmak için, elektron afinitesi ile birlikte uygun iyonizasyon potansiyeline sahip donör ve akseptör birimlerin seçilmesi hayati önem taşımaktadır. Bununla birlikte, bazı durumlarda, örtüşme bölünmesi, kuantum verimliliğinde bir azalmaya yol açan yük transferini stabilize etmek için yeterli değildir. Böylece, Donör ve Akseptör birimleri (D- π -A) arasına ekstra bir atomik köprünün eklenmesiyle, kabul edilebilir bir ΔE_{ST} ile büyük bir floresans hızı sabiti ile ayırma elde edilir (Şekil 1.27).

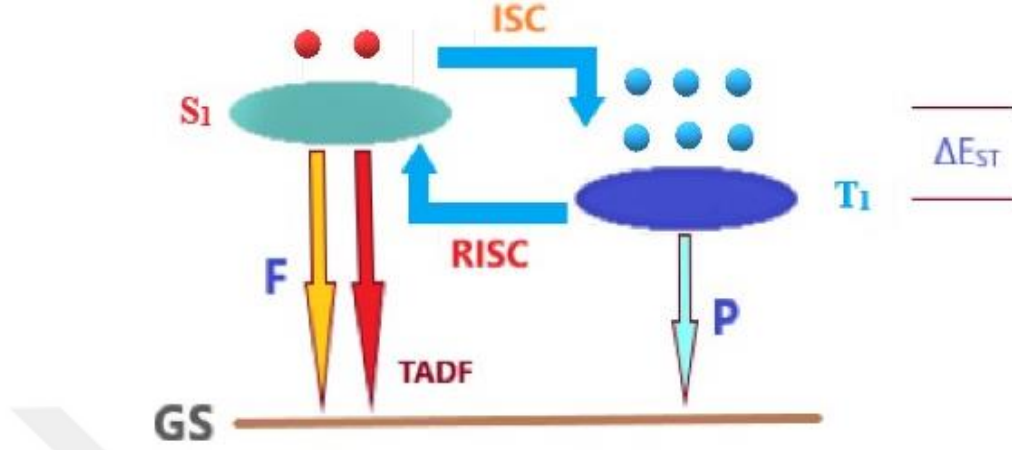


Şekil 1.27. Donör-Akseptör ve Donör-Köprü-Akseptör gösterimi (Özek, 2019).

Düşük singlet triplet bölünmeler, iki bitişik Donör ve Akseptörü birbirine bağlayan π birimin uzatılmasıyla üretilir. Bununla birlikte, dâhil edilen π sayısı ve uzunluğu, içindeki yük transferini bloke eden moleküler orbitallerin izolasyonuna neden olabileceğinden dikkatli seçilmelidir (Santos ve ark., 2016; Özek, 2019).

Termal olarak etkinleştirilmiş gecikmeli floresans (TADF), organik ışık yayan diyotlarda (OLED) kullanılan moleküllerdeki emisyon mekanizması olarak önemli ölçüde dikkat çekmiştir. TADF OLED'ler, triplet durumdan T1'den ters sistemler arası geçiş (RISC) yoluyla floresans ve ayrıca singlet uyarılmış durumdan S1 floresanı kullanarak %100'lük bir teorik kuantum verimliliği sağlar. Bir molekülde RISC sürecini mümkün kılmak için, S1 ve T1 arasında bulunan ΔE_{ST} enerji farkı, termal uyarım

yoluyla RISC enerji bariyerinin üstesinden gelinebilecek kadar küçük olmalıdır (Endo ve ark., 2009; Turhan İrak ve ark., 2019).



Şekil 1.28. ISC ve RISC için örnek gösterim (Turhan İrak ve ark., 2019).

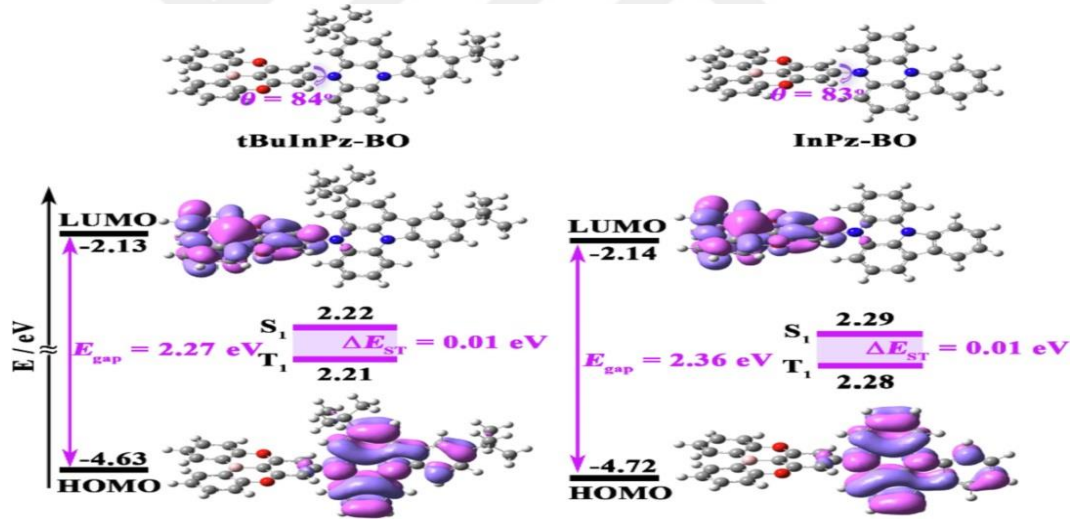
Bu nedenle, TADF moleküllerini tasarlarken en önemli hususlardan biri, S1 ve T1 uyarılmış durumlar arasında küçük bir enerji boşluğu elde etmektir. Bu gereklilik yalnızca en düşük enerji geçişi düşük singlet-triplet değişim enerjisine sahip olduğunda karşılanır. Bu nedenle, yeni TADF yayıcıları üzerindeki araştırmalardaki mevcut eğilimler, esas olarak molekül içi donör-akseptör (D-A) tipi moleküllere odaklanmaktadır. Tam renkli TADF molekülleri elde etmek için uygun donör-akseptör kısımlar özenle seçilmeli, HOMO ve LUMO farklı bölgelerde lokalize olmalıdır. Moleküllerin geometrik ve elektronik yapıları hakkında ayrıntılı bilgi elde etmek için B3LYP/6-311+G(d,p), CAM-B3LYP/6-311+G(d,p), WB97XD/6-311+G(d,p) seviyesinde TD-DFT hesaplamaları yapılmıştır (Li ve ark., 2014; Turhan İrak ve ark., 2019).

Organik lüminesans malzemelerin renk, yoğunluk ve emisyon ömrü gibi lüminesans özellikleri, moleküler yapısal tasarım aracılığıyla, elektrolüminesans, organik lazerler, sensörler ve biyogörüntülemeye sınırsız gelişmiş uygulamalar sağlanarak yönetilebilir (Yang ve ark., 2017). Ancak, cihazlar düşük kuantum verimliliklerinden ve ömürlerinden, renk kararsızlıklarından vb. sebeplerden muzdariptir. Bu sorunları ele almak için birçok strateji geliştirilmiştir ve TADF bunlardan biridir. Yine de gelişmiş TADF özelliklerine hâkim olan yenilikçi malzemeler tasarlanırken vurgulanması gereken çeşitli noktalar vardır. Bir malzemenin

neden TADF özellikleri gösterdiğini ve bu özelliklerin nasıl geliştirilebileceğini anlamak için, farklı tanımlayıcıların araştırılması yoluyla karşılaştırmalı bir çalışma yapılmalıdır (Özek, 2019). Verimli TADF emisyonu için, S1 ve T1 durumları arasında çok küçük bir enerji boşluğu, ters sistemler arası geçişi teşvik etmek ve resmi olarak spin yasaklı T1 eksitonlarını elde etmek için gereklidir (Lee ve ark., 2014).

TADF, iyi kurulmuş triplet emitörlerle en umut verici alternatif malzemelerdir. Yani, emisyon için hem singlet hem de triplet eksitonları elde edebilen tamamen organik malzemeler geliştiren bir atılımdır. Singlet durumunu triplet durumundan termal olarak yeniden dolduran tüm eksitonların, yukarı dönüştürme işlemi yoluyla fotonlara dönüştürülebildiği TADF mekanizmasıyla bu dönüşüm, en düşük enerjili triplet (T1) ve singlet (S1) uyarılmış durumlar arasındaki küçük enerji boşluğu (ΔE_{ST}) nedeniyle mümkündür. Aslında, singlet durumu ve triplet durumu arasındaki enerji boşluğu yeterince küçük olduğunda, termal olarak indüklenen süreç, emitörlerde triplet durumundan singlet durumuna ters sistemler arası geçiş (RISC) yoluyla gerçekleşir (Ha ve ark., 2022). Son on yılda, hem singlet hem de triplet eksitonları tam olarak kullanabilen (%100) yeni nesil organik ışık yayan diyotlar (OLED'ler) için en potansiyel adaylardan biri olarak saf organik verimli termal olarak etkinleştirilmiş gecikmeli floresans (TADF) malzemeleri ortaya çıkmıştır. Ağır metal yardımı olmadan ters sistemler arası geçiş (RISC) kanallarından emisyon için yeterince dar S1-T1 enerji bölünmesi (ΔE_{ST}), yüksek verimli TADF yayıcılar için ön koşuldur (Uoyama ve ark., 2012; Chen ve ark., 2018; Wu ve ark., 2021). Moleküler mühendislik perspektifinden bakıldığında, yapısal gevşemeyi ve ışınsal olmayan bozunmayı bastırmak için moleküllerin sertliğini güçlendirmek, fotoluminesans kuantum verimini (PLQY) artırmak için faydalıdır (; Rajamalli ve ark., 2017; Congrave ve ark., 2019; Izumi ve ark., 2020; Yang ve ark., 2020; Tang ve ark., 2020; Yang ve ark., 2022). Hızlandırılmış bir RISC işlemine sahip küçük ΔE_{ST} , elektron donörleri (D) ve akseptörler (A) arasındaki burulma açısını sterik olarak engellenmiş bir bağlayıcı aracılığıyla artırarak gerçekleştirilebilir. Bu da en yüksek enerjili dolu moleküler orbital (HOMO) ve en düşük enerjili boş moleküler orbital (LUMO) dağılımları arasındaki moleküler orbital örtüşme derecesini azaltır (Chen ve ark., 2015; Liu ve ark., 2020; Wu ve ark., 2021; Liu ve ark., 2021; Yang ve ark., 2021; Yang ve ark., 2022). Bu temel tasarım ilkelerine dayanarak, sterik olarak engellenmiş köprülere sahip D-A yapılarını kullanan çok sayıda

TADF emitörleri geliştirilmiştir (Park ve ark., 2017; Yang ve ark., 2017; Im ve ark., 2017; Wong ve Zysman-Colman, 2017; Kim ve ark., 2018; Xiang ve ark., 2020; Chen ve ark., 2021; Yang ve ark., 2022). Şimdiye kadar, elektron çekme yeteneğine sahip çok sayıda akseptör, TADF yayıcıları oluşturmak için yoğun bir şekilde araştırılmıştır. Aksine, TADF malzemeleri için kullanılan donör sayısı, kabul edenlerin sayısından çok daha azdır. Bilinen donörler genellikle ortak elektron veren yapıları temel alır (Han ve ark., 2018; Kim ve ark., 2018; Yin ve ark., 2020; Zhong ve ark., 2021; Yang ve ark., 2022). Bu bağlamda, organik optoelektronik fonksiyonel malzemeler alanındaki uygulama için yeni güçlü donör yapılarının araştırılması oldukça talep edilmektedir. Yeni donörlerin her ikisi de (Şekil 1. 29) moleküler katılığı güçlendirmeye ve sterik engeli artırmaya elverişli olan düzlemsel konfigürasyonları sergiler. Böylece, bağın serbest dönüşü etkin bir şekilde sınırlandırılabilir ve ışıınımsal olmayan gevşeme kanalları daha da en aza indirilir (Yang ve ark., 2022).



Şekil 1.29. HOMO, LUMO ve ΔE_{ST} enerji değişimi görseli (Yang ve ark., 2022).

Sonuç olarak, her iki emitör için 0.01 eV'lik son derece küçük ΔE_{ST} değerleri elde edilmiş ve potansiyel olarak T1'den S1'e hızlı RISC sürecini mümkün kılarak TADF emisyonunu daha da etkinleştirebilir. Hem S1 hem de T1 durumlarının tipik yük transferi (CT) özellikleri olduğunu ortaya çıkarmıştır (Yang ve ark., 2022).

TADF mekanizmasının verimliliği iki ana parametre tarafından kontrol edilir: (i) minimize edilmesi gereken singlet ve triplet durumları (ΔE_{ST}) arasındaki enerji

bölünmesi ve (ii) uyarılmış singlet- triplet için mevcut ışıma yapmayan yolların bastırılmasıdır (Baleizão ve ark., 2007; Nobuyasu ve ark., 2016). E-tipi gecikmeli floresans olarak da bilinen termal olarak etkinleştirilmiş gecikmeli floresans (TADF), OLED verimliliğini artırmak için bir mekanizma olarak çok hızlı bir şekilde ilgi kazanmıştır. TADF ayrıca diğer alanlarda da uygulama bulmaktadır, örneğin uzatılmış floresan. Bu nedenle, uyarılmış durum ömrünün uzatılmasının önemli avantajlar getireceği herhangi bir alan için genel bir ilgi konusudur. TADF mekanizması ve malzeme yapılarını optimize etmenin olası yolları, polimer malzemelerin daha uygun olabileceği bazı uygulama için büyük önem taşımaktadır (Tao ve ark., 2014; Nobuyasu ve ark., 2016). Singlet ve triplet uyarılmış durumlar arasında küçük bir enerji bölünmesi elde etmek için, ters sistemler arası geçiş yoluyla triplet verimini en üst düzeye çıkarmak gerektiğinden, moleküllerin güçlü yük transfer karakterinin uyarılmış durumlarına sahip olması gerekir. Böylece sırasıyla en yüksek enerjili dolu ve en düşük enerjili boş moleküler orbitaller, HOMO ve LUMO arasında küçük bir örtüşme elde edilebilir. Bununla birlikte, uyarılmış durumun yük transfer karakterinin artırılması, genel olarak, cihaz verimliliği üzerinde etkisi olan daha düşük floresans verimlerine yol açar (Endo ve ark., 2011; Adachi, 2014). Bu ikilemi çözmenin bir yolu, birbirine bağlı elektron donör (D) ve akseptör (A) birimleri kullanmaktır (Nobuyasu ve ark., 2016).



2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ

Saf organik bileşiklerden oluşan geleneksel OLED'lerin ticari sınırlamaları vardır, çünkü singlet eksitonlar ve zayıf emisyonlu triplet eksitonlar, spin istatistikleri nedeniyle 1:3 oranında üretildiği aktarılmıştır (Jankus ve ark., 2013). OLED'lerin yayıcı katmanında termal olarak etkinleştirilmiş gecikmeli floresans (TADF) malzemelerinin kullanılması, azaltılmış singlet-triplet enerji boşluğunun yardımıyla triplet eksitonların singlet eksitonlara dönüşmesini sağladığı açıklanmıştır. Sonuç olarak, TADF ilkelerini kullanan OLED cihazlarda %100 dâhili kuantum verimliliği elde edilebilir olduğu aktarılmıştır. Moleküler tasarım stratejileri, etkili bir TADF emisyonu için önemlidir, çünkü küçük bir singlet-triplet aralığı için moleküller arası yük transferi (ICT) gerekli olduğunu bildirmişlerdir. Bu nedenle moleküler yapı ile fotofiziksel özellikler arasındaki ilişkinin iyi anlaşılması gerektiğine yer vermişlerdir (Dos Santos ve ark., 2016).

Yapılan çalışmada, kuantum hesaplamaları ile uygun moleküler yapıların tasarlanması için bir stratejiyi teşvik etmek için bir dizi emitörün fotofiziksel özelliklerinin yanı sıra moleküler yapılar arasındaki ilişkinin araştırılması gerçekleştirilmiştir. Moleküler yapı ile TADF özelliği arasındaki ilişkiyi anlamak için TADF özelliklerine sahip moleküller ile TADF özellikleri zayıf olan yapılar arasında karşılaştırmalı bir çalışma yapılmıştır. Tanımlayıcılar şunlardır; bitişik elektron veren (D) ve elektron alan (A) birimler arasındaki büküm açısı, en altta yatan singlet (S1) ve triplet (T1) arasındaki bant aralığı (ΔE_{ST}) ve bağlanma arasındaki örtüşmeyi gösteren indeksi ve ayrılma yoğunluklarını araştırılmıştır. Termal olarak etkinleştirilmiş gecikmeli floresans (TADF) yayıcılar, singlet eksitonların triplet eksitonlara etkili bir şekilde yer değiştirmesini sağladıklarından, son zamanlarda dikkat çektiğini söylemişlerdir. Yayıcılarda geleneksel organik bileşiklerin kullanılması, organik ışık yayan diyotların (OLED'ler) elektrolüminesans (EL) verimliliğini arttırdığını aktarmışlardır. Fosforesans emitörlerin aksine ağır metallerin yokluğunda, TADF ışık yayıcıları yüksek dâhili kuantum verimleri elde edebildiğini bu nedenle son derece yenilikçi olduğunu aktarmışlardır. Küçük bir ΔE_{ST} 'ye yol açan HOMO ve LUMO'nun yeterli miktarda uzamsal ayırımına sahip olması için bu, moleküle büyük bir bükülme

açısına neden olan sterik engellenmenin eklenmesiyle mümkün olduğunu bildirmişlerdir (Shizu ve ark., 2015).

Genel olarak, TADF yayıcılar düzlemsel donör ve akseptör grupları uygulanarak tasarlanır çünkü parçalar, donör ve akseptör grupları arasında yüksek oranda bükülmüş bağlantılar sürdürmek, hacimliliği sağlamaktan daha katı bir yapıya sahip olması gerektiğini aktarmışlardır (Özek, 2019; Wang ve ark., 2017).

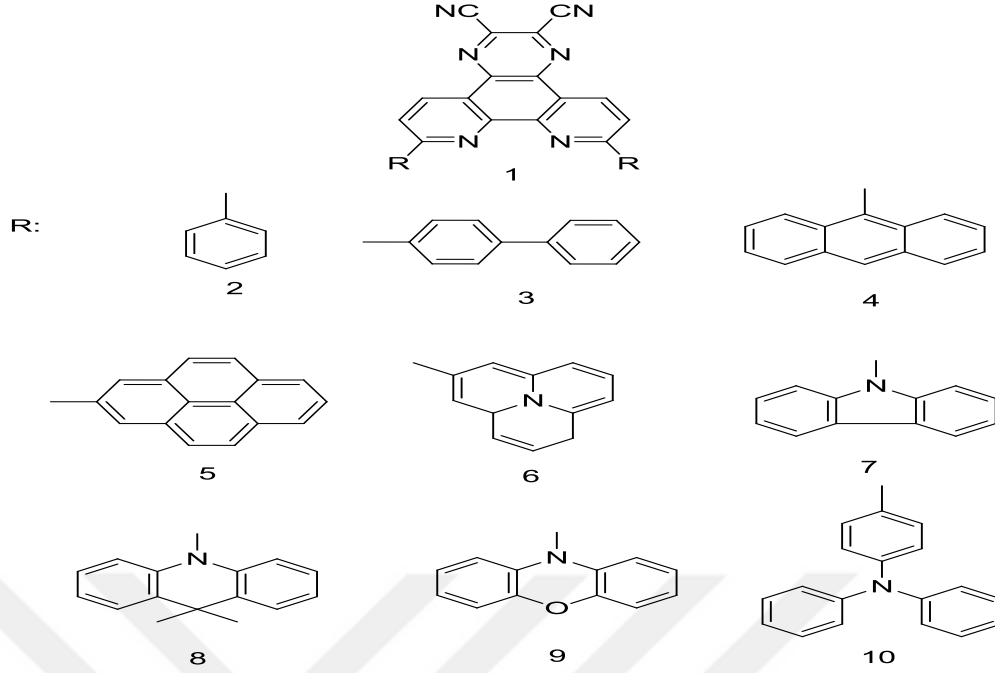
Organik güneş pillerinin mimarileri iki tür malzemeye dayanır: sırasıyla elektron donörleri (D) ve elektron akseptörleri (A). Donör-Akseptör ünitelere sahip organik bileşikler önemli optik ve fotofiziksel özellikler göstermektedir. Donör-Akseptör bileşikler moleküler elektronik uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır ve özelliklerinin nasıl manipüle edilebileceğini ve probanabileceğini araştırmak ilgi çekicidir. Moleküler donör (D) – akseptör (A) bileşiklerinin elektronik özellikleri, katı hal biliminde ve organik elektronikteki potansiyel teknolojik gelişimlerinde dikkat çekmektedir. DA güneş pilleri, elektronu boşluktan ayırmak için foto-iletken elektron transferini uygular. Foto-indüklenen elektron transferi, donörün uyarılmış durumundan akseptörün LUMO'suna gerçekleşir. TADF moleküllerinin en önemli tasarım hususlarından biri, S1 ve T1 durumları (ΔE_{ST}) arasında küçük bir enerji boşluğu elde etmektir. Bir molekül bu gereksinimi ancak en düşük enerji geçişi düşük singlet-triplet değişim enerjisine sahip olduğunda karşılar. Yeni TADF yayıcılar ile ilgili araştırmadaki mevcut eğilimler, mevcut örnekte olduğu gibi, esas olarak molekül içi donör-akseptör (D-A) tipi moleküller üzerine odaklanmıştır. Bu nedenle, HOMO ve LUMO'ları farklı bileşenler üzerinde lokalize olan tam renkli TADF molekülleri elde etmek için uygun donör-akseptör grupları dikkatle seçilmelidir. Yapılan çalışmada Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) ile benzofenon bazlı kelebek bileşikler oluşturulduğu ve yapısal ve elektronik özellikleri teorik olarak incelendiği aktarılmıştır. Bu D- π -A tipi bileşikler, organik güneş pili uygulamaları, organik ışık yayan diyotlar veya floresans organik malzemeler için potansiyel adaylar olabileceği ifade edilmiştir (Gümüş ve Gümüş, 2019).

Tüm organik yarı iletkenlerin elektronik yapısı, π - elektronlarının konjugasyonuna dayanır. Organik konjuge bir sistemde, tek ve çift karbon-karbon bağları arasında π - elektronlarının konjugasyon dönüşümlü olarak oluşur. σ -bağları tekli bağlar olarak bilinir ve lokalize elektronlarla ilişkilidir, çift bağlar ise bir σ -bağ ve bir π -

bağından meydana gelir. π -elektronları hareketlidir ve konjugasyon yolu boyunca p orbitallerinin karşılıklı örtüşmesi nedeniyle karbon atomları arasında atlayabilir, bu da dalga fonksiyonlarının konjuge iskelet üzerinde delokalize olmasına neden olur. Boş π -bantları en düşük enerjili boş moleküler orbital (LUMO) olarak adlandırılır ve elektronlarla dolu π -bantları en yüksek enerjili dolu moleküler orbital (HOMO) olarak adlandırılır. Yarı iletken malzemelerin bant aralığı (ΔE) 1 ile 4 eV arasında değiştiğine yer verilmiştir (Gümüş ve Gümüş, 2017).

Fenantren (Phe) bazlı sistemlerde, Phe birimi donör görevi görmüş ve güçlü elektron çeken siyanürler ise akseptör kısmını oluşturmuşlardır. Fenantrolinin 2 veya 9 pozisyonunda bir çift bağ içeren siyanür ile bağlanan fenantrolin (Pho) bazlı bileşiklerin akseptör kısmını oluşturmuştur. Π bağlantısı olarak benzen, tiyofen ve furan kullanılmıştır. Benzen, tiyofen, furan, antrasen, piren ve trifenilamin donör birimleri seçilmiştir. Tüm bileşikler için genişletilmiş konjugasyon sağlamış fakat akseptör birimler bazı durumlarda sterik engel nedeniyle düzlemsellikten eğilmek zorunda kalmıştır. Sınırlar arası moleküler yörünge enerji aralığı (ΔE), sistemin iletkenliği hakkında bilgi sağlar. Literatür verilerine göre $\Delta E \leq 0.1$ eV iletkenler, $\Delta E = 0.5-3.5$ eV yarı iletkenler ve $\Delta E \geq 4.0$ eV yalıtkan olduğunu aktarmışlardır (Gümüş ve Gümüş, 2017).

Yapılan çalışmada, 2,3-disyanopirazin bazlı akseptör, Donör-Akseptör tipi potansiyel termal olarak etkinleştirilmiş gecikmeli floresans (TADF) ışık yayıcıları (1-10) elde etmek için donörlerle birleştirildi.



Şekil 2.1. TADF bileşiklerinin potansiyel aday yapıları (Turhan İrak ve ark., 2019).

Yapısında iyi akseptör kısım içeren 1'in donör ünitelerle kombinasyonu potansiyel TADF bileşikleri üretebilir. Ek olarak, tasarım modifikasyonu ile en yüksek enerjili dolu moleküler orbitali (HOMO) ve en düşük enerjili boş moleküler orbitali (LUMO) uzamsal olarak ayırmak mümkündür, bu da en düşük enerjili uyarılmış singlet (S1) ve triplet (T1) arasındaki enerji boşluğunun ΔE_{ST} azalmasına neden olur. Tüm moleküllerin yapısal ve elektronik özellikleri, üç farklı hibrit fonksiyonelin uygulanmasıyla, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) ve Zamana Bağlı Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (TD-DFT) düzeyinde teorik olarak hesaplandı. Tasarlanan yapıların çoğunun, ilk uyarılmış singlet ve triplet durumları arasında çok dar enerji aralığına sahip oldukları için TADF bileşikleri olma potansiyeline sahip olduğu bulunmuştur. Sonuç olarak 6-10 moleküler pirazin türevi amaca en uygun aday olarak hesaplanmıştır. Bileşiklerin sınır moleküler orbital enerjileri DFT yönteminde B3LYP/6-311+G(d,p) düzeyinde hesaplanmıştır. Tüm organik yarı iletkenlerin elektronik yapısı, π -elektronlarının konjugasyonuna dayanır. Yarı iletken malzemelerin bant aralığı ($\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$) 0.5 ila 4.0 eV arasında değişir. Moleküllerin hesaplanan ΔE değerleri 4 eV'nin altındadır. Bileşik 1 (bağlı herhangi bir donör birimi olmayan ana bileşik) 4.06 eV'lik bir bant aralığına sahip ve bir yalıtkan olarak kabul edilebilir. Bu bant aralığı, takılan donör üniteleri ile daraltıldı. Bu nedenle tüm bileşikler yarı iletken malzeme

olma özelliğine sahiptir. Ayrıca, 0.90 eV sınırlar arası moleküler yörünge enerji bandı aralığına sahip olan bileşik 6, verimli bir OLED malzemesi olarak hizmet etmek için çok güçlü bir potansiyele sahip olduğunu aktarmışlardır (Turhan Irak ve ark., 2019).

Yapılan çalışmada, organik ışık yayan diyotlarda termal olarak etkinleştirilmiş gecikmeli floresans yayıcılar olarak kullanmak için uygun yapılar bulmak için 105 seçilmiş organik molekül üzerinde hesaplamalı bir çalışma sunulmuştur. TD-DFT hesaplamalarına dayanarak, düşük singlet-triplet bölünmelerine sahip olduğu tahmin edilen üç umut verici aday yapı bulunduğu yer vermişlerdir (Tavakoli ve ark., 2021).

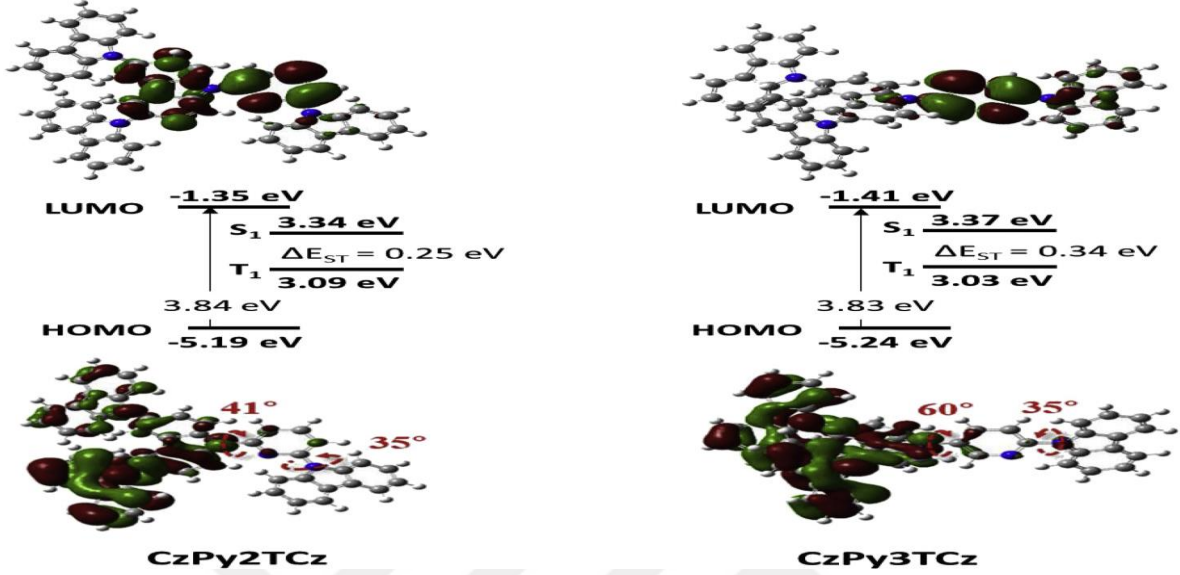
Dithienosilole (DTS) ve türevlerine dayanan bir dizi organik yarı iletkenin yapısal, elektronik ve optik özellikleri, yoğunluk fonksiyonel teorisi ve zamana bağlı DFT (TD-DFT) yöntemleri kullanılarak teorik olarak incelenmiştir. Hesaplanan sonuçlar, silikon atomunda ikame edilen iki fenil grubunun ve 1,1p-pozisyonlarında fonksiyonel grupların, DTS bileşiklerinin optik ve elektronik özelliklerinde önemli değişiklikleri indüklemenin etkili bir yolu olduğunu göstermişlerdir (Van Trang ve ark., 2020).

Ana malzemeler, komşu yük taşıma katmanlarından ışık yayan katmana yükleri verimli bir şekilde enjekte etmek ve bir yük dengesi elde etmek için tipik olarak bipolar özelliklere ihtiyaç duyar, bu da OLED'lerin verimliliği ile doğrudan ilgili olan eksiton rekombinasyon bölgelerinin genişlemesiyle sonuçlanır (Wagner ve ark., 2013; Kang ve ark., 2016; Hwang ve ark., 2020). Genel olarak, iyi bilinen karbazol (Cz) ünitelerine sahip konakçı malzemelerin yüksek triplet enerji seviyesine (T1) sahip olduğu bilinmektedir (Jiang ve ark., 2011; Brunner ve ark., 2004). Örneğin, bir siyano veya bir flor grubu gibi bir ikame ediciyi Cz ünitesine bağlamadan bir konağın polaritesini kontrol etmek için basit bir yaklaşım, konağın Cz grubuna ek olarak elektron kabul eden bir heteroaromatik halka parçasını tanıtmak olduğu bildirmişlerdir (Mizuno ve ark., 2012; Kim ve Lee, 2014; Hwang ve ark., 2020).

Burada bildirilen çalışmada, hedefe ulaşmak için yeni bir yol, yüksek fotoluminesans verimliliği ile verimli termal olarak etkinleştirilmiş gecikmeli floresans (TADF) sergileyen basit aromatik bileşiklerden mümkün olan en yüksek elektrolüminesans verimliliği kullandıkları kanıtlamışlardır (Uoyama ve ark., 2012).

Katkıyı ışık yayan tabakada düzgün bir şekilde dağıtmak ve mükemmel uyumluluk ve düzgün film morfolojisi elde etmek için, sentezlenen konakçı materyal,

yüksek bir T1 değeri ile birlikte organik çözücülerde yüksek moleküler ağırlığa ve iyi çözünürlüğe sahip olmalıdır.



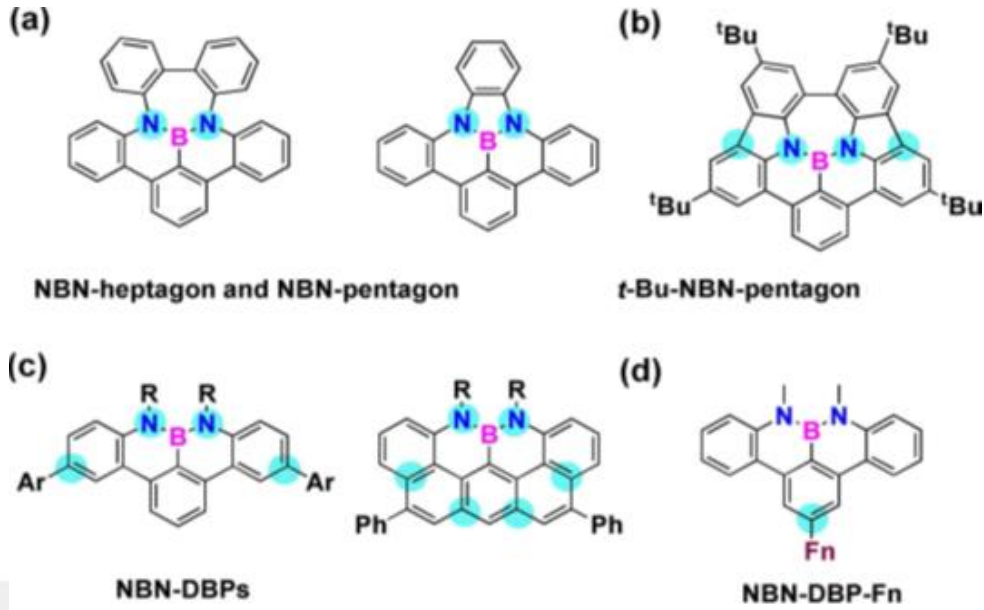
Şekil 2.2. DFT hesaplamalarında B3LYP ile optimize edilmiş yapıları, HOMO ve LUMO dağılımları (Hwang ve ark., 2020).

Yapılan çalışmada iki ana malzeme olan, CzPy2TCz ve CzPy3TCz, yapısal izomerler olarak tasarlandı ve yüksek verimli termal olarak etkinleştirilmiş gecikmeli floresans organik ışık yayan diyotlar (TADF-OLED'ler) elde etmek için sentezlendi. Tasarım stratejisi, bir elektron çeken birim olarak çekirdek yapıya bir piridin grubu eklemeyi içeriyordu ve terkarbazolün (TCz) ikame pozisyonunun değiştirilmesi. TADF-OLED'i gerçekleştirmek için, bu çalışmada sentezlenen iki ana malzeme, mükemmel termal stabiliteye ve yüksek uyarılmış triplet enerjiye sahiptir. Sonuç olarak, bu çalışmada tanıtılan ana malzemelerin, yüksek performanslı, çözümlü işlenmiş TADF-OLED'in uygulanmasında önemli bir rol oynadığını vurgulamışlardır (Hwang ve ark., 2020).

Bu çalışmada, singlet ve triplet uyarılmış durumlar arasındaki enerji boşluğunun tasarımıyla en aza indirildiği ve bir metal içermeyen organik elektrominesans molekülleri sınıfını rapor ediyoruz. Başka bir deyişle, bu moleküller, floresans bozunma kanallarından ışık yayılımı için hem singlet hem de triplet eksitonları kullandığını aktarmışlardır (Uoyama ve ark., 2012).

Grafen tipi nano yapıların merkezi moleküler yapı taşı olan fenalinin kolay oluşumu hakkında ikna edici kanıtlar sunuyoruz. PAH'ların ötesinde, fenalinden moleküler yapı taşları ile halka halkalama yoluyla moleküler kütle büyüme süreçleri sonucunda grafen nano pulları gibi iki boyutlu yapılara ve çoklu katmanların grafitize karbona yoğunlaşmasından sonra yol açabilir. Bu temel reaksiyon mekanizmaları, galaksimizdeki karbonun kökeni ve kimyasal evriminin anlaşılmasını kolaylaştırmak için çok önemli olduğunu ifade etmişlerdir (Zhao ve ark., 2020).

2016 yılında yapılan çalışmada (NBN-Dibenzofenalinler, Şekil 2. 3. c), ana omurgalarında NBN gömülü zikzak kenarlarına sahip bir Dibenzofenalin türevleri sınıfı bildirilmiştir (Wang ve ark., 2016). Bu NBN-Dibenzofenalinler ilgi çekici fotofiziksel özellikler ve elektrokimyasal davranışlar sergilediği aktarılmıştır. Özellikle, bu tür NBN-gömülü Dibenzofenalin çekirdekleri, n-para pozisyonlarında kolayca brom haline getirilebilir, böylece p-genişletilmiş oligomerleri elde etmek için geçiş metali katalizli çapraz bağlanma reaksiyonları ile çeşitli aril ünitelerinin sokulması gibi daha fazla modifikasyona izin verir. Öte yandan, NBN- Dibenzofenalinin omurgalarını diğer aromatik halkalarla başarıyla kaynaştırıldığı (Şekil 2. 3. a ve b) çalışılmıştır (Yang ve ark. 2018 ve Fu ve ark., 2019; Wang ve ark., 2020). Şekil 2. 3. b'deki elde edilen NBN-Dibenzofenalin özlü PAH'lar, genişletilmiş p-konjugasyonunu gösteren iyi elektron taşıyıcı hareketliliği sergileyen organik alan transistör cihazlarını imal etmek için kullanıldığı açıklanmıştır. Çok yakın bir zamanda, bu tür NBN gömülü dibenzofenalinin kenarını ardışık bir halkalama stratejisi ile değiştirdiklerini ve elektrolüminesans özelliklere sahip bir dizi tamamen zikzak kenarlı NBN gömülü PAH'lar sağladıklarını açıklamışlardır (Qiang ve ark., 2019). Bu sonuçlar, NBN-Fenalin çekirdeğinin, yüksek performanslı elektronik cihazlar için çok önemli bir yapı taşı olarak hizmet edebileceğini göstermişlerdir (Wang ve ark.,2020).



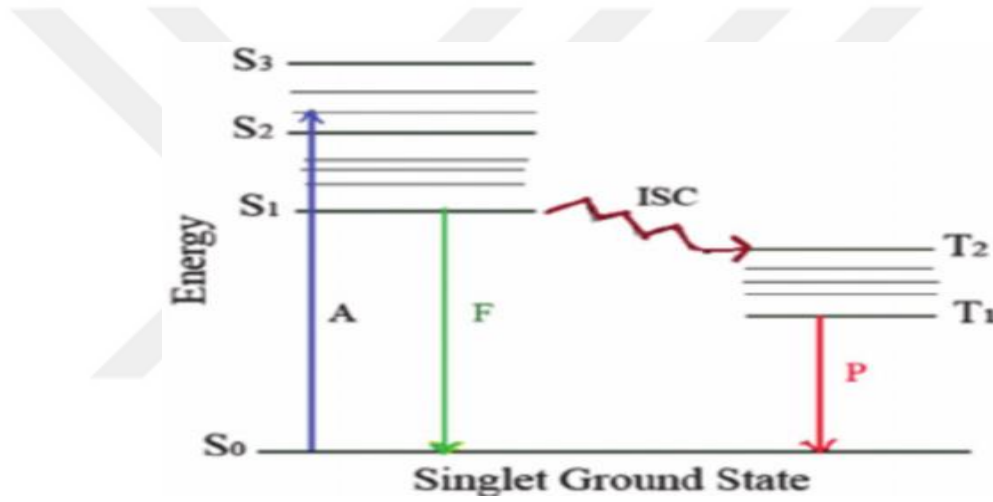
Şekil 2.3. NBN-Fenalin özlü türevleri (Wang ve ark., 2020).

OLED'ler dikkat çeken aydınlatma ve ekran teknolojisi alanına önemli bir katkı sağlıyor. Bu araştırmada bu yönde çaba harcanmıştır. Burada donör-akseptör (D-A) yapılı ve imidazol parçasının N1 pozisyonunda farklı ikamelere sahip trifenilamin ve fenantroimidazol gruplarına sahip dört yıldız şeklinde florofor tasarlanmış ve sentezlenmiştir. Bu sonuçlar OLED'ler için faydalı olacağını göstermiştir (Tagare ve ark., 2020).

Yapılan çalışmada, HOMO orbitallerin ve / veya LUMO orbitallerin seviyelerini seçici olarak bozarak sınır moleküler orbital (FMO) arasındaki enerji boşluklarını daraltmak için yeni bir fikir gösterilmiştir. Başlangıçta, izole edilmiş FMO'ların temel kavramı, 5AP türevlerinin kullanılmasıyla açıklanmıştır. Bağlantı noktalarının izole edilmiş LUMO'dan ayrılması durumunda, 5AP'nin izole edilmiş LUMO'sunun elektronik yapılarının, polimer zincirlerine dâhil edildiğinde bile korunabileceği bulundu. Temel elektronik yapılarını anlamak için, ikame edici etkilerin optik özellikler üzerindeki etkisi değerlendirilirken, piridokinolizinler ve diğer π -konjuge moleküller de dahil olmak üzere elektronik konjugasyon sunmak için çok az örnek vardı. Ayrıca, π -konjuge sistemlerde elektron bağışlama ve kabul etme yeteneği de örtülmüştür. Öncelikle elektronik konjugasyon sistemlerindeki rollerine odaklanıldı ve kimyasal modifikasyon için Stabilitate ve uygulanabilirlik nedeniyle, pentasüstitüe piridokinolizin kullandıklarını açıklamışlardır (Tanaka ve Chujo, 2021).

Çevre dostu malzemelere dayalı büyük ölçekli enerji üretimi için ekonomik olarak uygun olması, bilim insanlarını yeni fikirler ve uygulamalar aramaya zorlar. Organik yarı iletken malzemeler daha ucuz alternatifler arasındadır. Bu nedenle TADF emitörleri çok dikkat çekmiş ve bu davranışa sahip birçok yeni bileşik sentezlenmiştir (deSa ve ark., 2000; Endo ve ark., 2009; Uoyama ve ark., 2012; Turhan Irak ve ark., 2019).

Reinholdt'un ampirik kuralı, tüm ligand türleri için ΔE_{ST} 0.6 eV'den düşük olduğunda, sistemler arası geçiş (ISC) işleminin etkili olacağını belirtir. Gecikmiş floresans olayının singlet veya triplet durumlarının bir enerji seviyesi diyagramı olduğu da açıklanabilir.



Şekil 2.4. Absorpsiyon (A), Floresans (F) ve fosforesansın (P) gösterimini gösteren basitleştirilmiş bir Jablonski diyagramı (Turhan Irak ve ark., 2019).

Spesifik moleküllerin özel deney koşulları altında triplet halinin en düşük enerjili titreşim seviyesinden singlet halinin en düşük enerjili titreşim seviyesine geçmesi mümkündür. Bu değişim için gereken enerji, içerdiği koşullardır. Bu koşullar altında, hemen bariz bir singlet durumu, sonra floresana yol açacakları ifade edilmiştir (deSa ve ark., 2000; Turhan Irak ve ark., 2019).

Fosfor bazlı heterosiklikler, saf karbon yapıları tarafından erişilemeyen malzeme özelliklerine izin verir. Fosforun benzersiz hibridizasyonu, elektron kabul eden özelliklere, çok sayıda koordinasyon reaksiyonuna yol açar ve ayrıca fosfor post-işlevselleştirme yoluyla elektronik özellikler üzerinde kontrol sağlar. Burada, özellikle yeni Fosfafenalinlerin sentezi için yoğunlaştırılmış altı üyeli fosfor heterosiklik sentez

için yeni bir katalize edilmemiş yöntemi açıklanmıştır. Bu yoğunlaştırılmış sistemler hem beş hem de altı üyeli fosfor heterosiklik döngülerinin avantajlarına sahiptir ve bir dizi çok yönlü post-fonksiyonel reaksiyon sağladığı açıklamışlardır. Bu nedenle, bu çalışma konjuge malzemeler alanında yeni ufuklar açtığına yer verilmiştir. Bunu göz önünde bulundurarak, beş ve altı üyeli fosforik heterosiklik döngülerin kaplama özelliklerini sinerjik olarak birleştirmek için yeni Fosfafenalin türevlerin geliştirilmesini hedeflediklerini ve Özellikle, Yüksek elektron lokalizasyonu ve çok yönlü post-fonksiyonel reaksiyonlara sahip fosfor bazlı gibi yapıları hedeflediklerini ifade etmişlerdir (Romero-Nieto ve ark., 2015).

Özellikle, naftalin ve antrasenler gibi doğrusal olarak kaynaşmış sistemlerde altı üyeli fosfor heterosikliklerin kullanımı sırasıyla 1970'lerden ve 1960'lardan kaynaklanmaktadır (Regulska, 2018). Bu, tüm karbon analoglarının 19.yüzyılda zaten keşfedildiği göz önüne alındığında oldukça dikkat çekicidir (Kidd, 1821). Bununla birlikte, son zamanlarda, fosfor heterosikliklerine dayanan doğrusal olarak kaynaşmış yapıların kimyası büyük ilgi görmüştür. Araştırmaların çoğu, floresans biyogörüntüleme için biyobelirteçlerin geliştirilmesine odaklanmıştır, ancak bu makalede, malzeme uygulamaları için optoelektronik özelliklerini araştıran daha ileri çalışmalar da hedeflendiği anlatılmıştır. Nitekim laboratuvarlarımızda devam eden araştırmaların bir parçası olarak; yani altı üyeli fosfor heterosikliklerine dayanan yeni sistemlerin geliştirilmesi ve malzeme bilimindeki uygulamaları, son zamanlarda bugüne kadar geliştirilen en büyük doğrusal olarak kaynaşmış sistemleri bildirdiklerini açıklamışlardır (Hindenbergen ve ark., 2018).

Fosfor atomlarının siklik konjuge yapılara dâhil edilmesi, benzersiz özelliklere sahip heterosiklikler sağlar. İlk fosforlu heterosiklikler 1950'lerin sonlarından kalmasına rağmen, bunların malzeme bilimindeki uygulamaları nispeten yenidir. Şu anda malzeme biliminde yeni ufuklar açabilecek yeni fosfor mimarilerinin keşfi için kapsamlı araştırma çabaları yapılıyor. Bu bağlamda, burada, alana son katkılarını altını çizerek fosfor heterosikliklerin gelişimi hakkında kapsamlı bir genel bakış yani, yeni kaynaşmış altı üyeli heterosikliklere erişmek için yeni bir sentetik protokol sunduklarını açıklamışlardır. Bu yöntem, oldukça çok yönlü fosfafenalin türevlerinin hazırlanmasını sağladıklarını kanıtlamışlardır. Bu nedenle, fosfafenalinler, Malzeme bilimi alanında yeni heyecan verici fırsatlar açan yeni nesil organofosfor malzemelerini temsil etmekte

ve fotofiziksel özellikleri şu anda araştırılmakta olduğuna yer verilmiştir (Hindenberg ve Romero-Nieto, 2016).

Bir dizi donör-akseptör (D-A) üç boyutlu organoboron türevleri, termal olarak etkinleştirilmiş gecikmeli floresans (TADF) tabanlı OLED malzemeleri için sistematik olarak araştırılmıştır. Hesaplanan sonuçlar, tasarlanan moleküllerin küçük singlet-triplet enerji açığı (ΔE_{ST}) değerleri sergilediğini göstermektedir. Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) analizi, tasarlanan moleküllerin, HOMO'lar ve LUMO'lar üzerindeki donör ve akseptör fragmentleri arasındaki küçük bir örtüşme nedeniyle fragmentleri arasında verimli bir ayırım sergilediği kanıtlanmıştır. Tasarlanan moleküllerin absorpsiyon, floresans ve fosforesans spektrumları, TD-DFT yöntemi kullanılarak tespit edildi. Bu, yeni TADF malzemelerinin yanı sıra OLED'ler için taşıyıcı malzemelerinin tasarlanması için yararlı bir öngörü sağladığı açıklanmıştır (Jin ve Xin, 2020).

Bu çalışmada, verimli lüminesans ve yük transfer malzemeleri olarak organik ışık yayan diyotlar için yoğunluk fonksiyonel teorisi ve zamana bağlı fonksiyonel teori (TD-DFT) kullanılarak sekiz farklı bipolar molekül serisi tasarlanmış ve hesaplamışlardır. Sekiz donör- π -donör tipi küçük molekül (D1-D8), farklı π -konjuge veya R grupları olsa da 1,8-naftalimid akseptör (A) birimine bağlı Trifenilamin (TPA) donör (D) ünitesinden oluştuğunu belirtmişlerdir (Waqas ve ark., 2019).

Bu derleme, özellikle donör-akseptör (D-A) tipi malzemelere vurgu yaparak karbazol birimleri içeren farklı molekül yapılarına odaklanmaktadır. İnceleme ayrıca bipolar yük taşıma özelliklerine sahip karbazol bazlı malzemeleri de içermektedir. Karbazol özelliklerinin farklı yönleri ve bunların ışık yayan uygulamalarda kullanımları açıklanmaktadır. Karbazol bazlı moleküllerin özellikleri ve organik ışık yayan diyotlardaki performansları özetlenmiştir. Makale, ilgili karbazol birimlerinin rolüne göre bölünmüştür. D-A yapısına sahip karbazol bazlı bileşikler, TADF uygulamalarında özellikle önemli materyaller ve fosforesans OLED'lerde konak materyaller olduğunu açıklamışlardır (Ledwon, 2019).

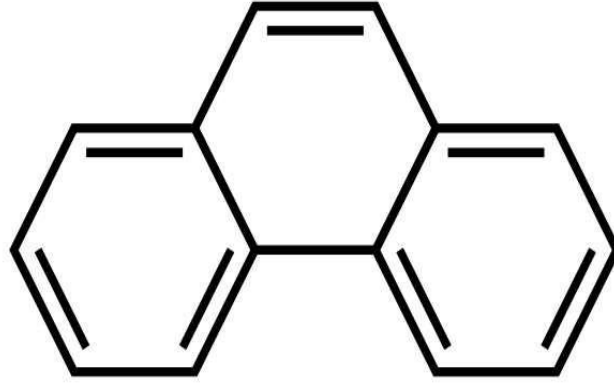
OLED'ler sadece büyük cihaz yapılarının evrimine sahip değil, aynı zamanda farklı katmanların oluşturduğu malzemelere de sahiptir. Organik elektrolüminesans araçlar için hem endüstriyel hem de bilimsel toplulukların ilgisi, yeni nesil ekran ve aydınlatma teknolojisinin üretimin temel unsuru olarak OLED'lerin tanımlanması gerçeği ile desteklemektedir. Özellikle, hafif ve ince cihazlar bu iki pazardaki

OLED'lerin içeri girmesini teşvik ederek esnek yüzeylere imal edilebilir. Küresel enerjiyi azaltmak amacıyla Dünyadaki talep, OLED'lerin güç tüketimini iki parametre belirler, lüminesansın kuantum veriminde ışık yayan malzeme ve malzemeyi oluşturan katman. Nitekim OLED'lerin sürüş voltajı, katmandaki kalınlığa karşı oldukça hassastır. Farklı katmanlar, malzemelerin yük taşıma kabiliyeti aynı zamanda enerji seviyelerine de oldukça hassastır. Elektrotlardan yük enjeksiyonunu kolaylaştırarak ve bitişik katmanlar arasındaki enerji boşluğunu en aza indirerek, boşlukların enjeksiyonu ve taşınması ve elektronlar daha düşük çalışma voltajlarında gerçekleştirilebilir. İkinci parametre ise, ışığın ışık yayma yeteneği olan doğa ve fotolüminesans ile doğrudan ilişkili olan fotolüminesans kuantum verimi (Photoluminescence Quantum Yield, PLQY) ile ilgilidir. Spin istatistiklerine dayanarak, elektriksel uyarmada singlet ve triplet uyarılmaları 1/3 oranında oluşturulur. Floresans malzemeler söz konusu olduğunda, floresans OLED'lerin Internal Quantum Efficiency (IQE) %25'e sınırlayan ışık emisyonu için sadece singlet geçişler kullanılabilir. Tersine, fosforesans malzemeler, fosforesans OLED'ler için %100 teorik iç kuantum verimliliğine ulaşmayı sağlayan, Intersystem Crossing (ISC) ile emisyon için hem singlet hem de triplet geçiş toplayabilir olduğunu açıklamışlardır (Shinar, 2004).

OLED'lerin verimliliği, ışık yayan malzemelerin maksimum enjekte edilen yükleri fotonlara dönüştürme becerisiyle yakından ilişkilidir. Bunu optimize etmek için, Thermally Activated Delayed Fluorescence (TADF) süreci, yayıcı singletlerdeki klasik floresans malzemelerin kayıp uyarılmış triplet ve yayıcı singletlere dönüştürülmesine olanak sağladığı için en umut verici stratejidir. Tripletten (T_1) ' den singlet durumuna (S_1) verimli bir şekilde uyarılmış tripletleri dönüştürerek, 1/3 singlet–triplet oranı ile floresans malzemelere uygulanan %25'lik içsel sınırlamanın üstesinden gelinebilir ve TADF malzemeleri ile %100'lük bir nihai IQE gerçekleştirilebilir. S_1 ve T_1 arasındaki enerji boşluğu önemli bir rol oynadığını ve mümkün olduğu kadar küçük olması gerektiğini araştırmışlardır (Smith ve Banks, 1986; Sytnik ve ark., 1994; Çapan, 2008).

TADF moleküllerinin en önemli tasarım hususlarından biri S_1 ve T_1 durumları (ΔE_{ST}) arasındaki küçük bir enerji boşluğu elde etmesidir. Bir molekül bu gereksinimi ancak düşük singlet-triplet değişim enerjisine sahip en düşük enerji geçişi olduğunda karşılar. Tüm organik yarı iletkenlerin elektronik yapısı π -elektronların konjugasyonuna dayanır. Konjuge bir organik sistem, tek ve çift karbon-karbon bağları arasındaki

değişimden oluşur. Tek bağlar σ -bağları olarak bilinir ve lokalize elektronlarla ilişkilendirilirken, çift bağlar bir σ -bağı ve bir π -bağından oluşur. π elektronları hareketlidir ve konjugasyon yolu boyunca p orbitallerinin karşılıklı örtüşmesi nedeniyle karbon atomları arasında atlayabilir, bu da dalganın konjuge iskelet üzerinde yer değiştirmesine neden olur. Aynı zamanda dalga fonksiyonlarının konjuge iskelet üzerinde yer değiştirmesine de neden olabilir. En düşük enerjili boş π bantlarına Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO) adı verilir ve en yüksek enerjili elektronlarla dolu bantları Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO) olarak adlandırılır. Yarı iletken malzemelerin bant aralığı (ΔE) 1 ile 4 eV arasında değişir. Düşük bant aralığına sahip moleküller özel elektro-optik özellikleri nedeniyle son yıllarda büyük ilgi görmüştür (Sonar ve ark, 2010; Mikroyannidis ve ark. 2011; Gümüş ve Gümüş, 2017). Fenantren, üç kaynaşmış benzen halkasından oluşan polisiklik aromatik bir hidrokarbondur.



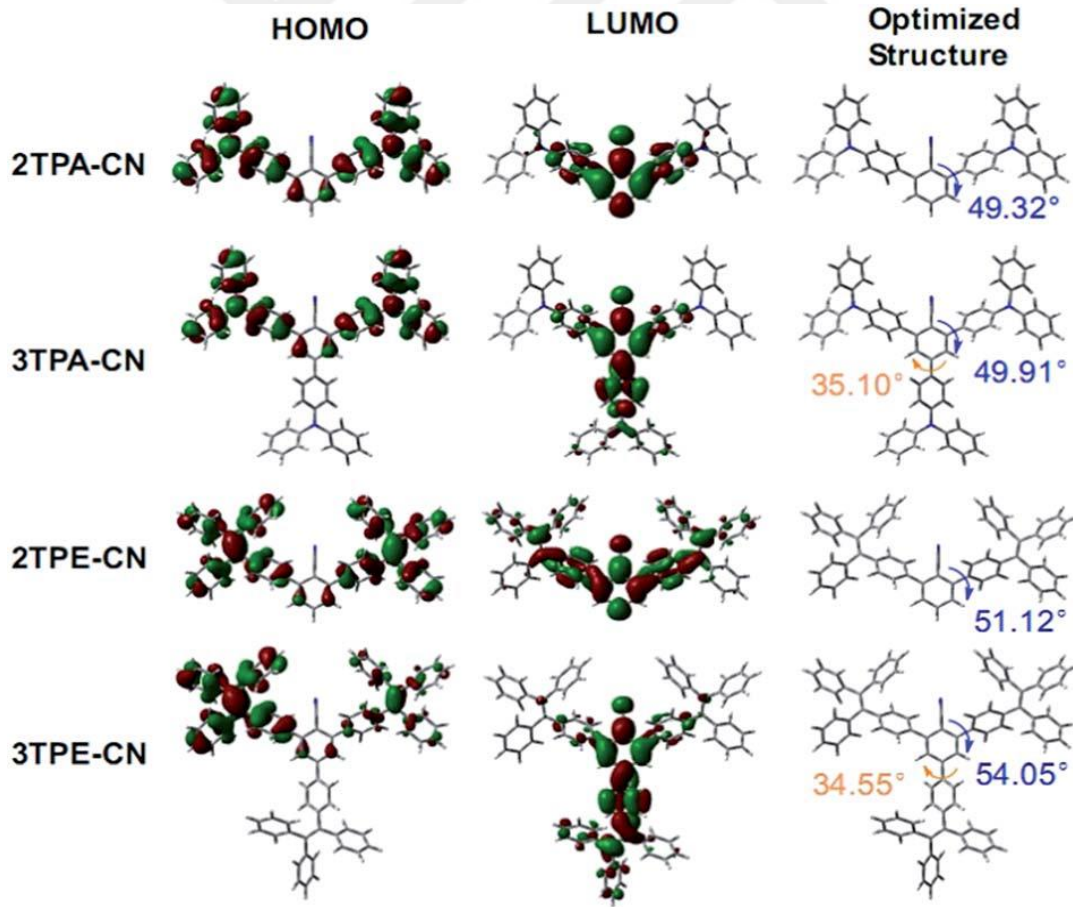
Şekil 2.5. Fenantren yapısı (Gümüş ve Gümüş, 2017).

Fenantren adı, fenil ve antrasenin bir bileşimidir. Fenantren, mavi floresans ile beyaz bir toz olarak oluştuğunu kanıtlamışlardır (Gümüş ve Gümüş, 2017).

Literatürde homopolimerlerinin optik enerji bandı boşluklarının yaklaşık 3 eV kadar büyük olduğu ve bunun da ışık Emiliminde bir kısıtlıya yol açarak organik güneş pillerinde kısa devre akım değerinin azalmasına neden olduğu bildirilmiştir (Yang ve ark, 2006; Boden ve ark., 2006; Gümüş ve Gümüş, 2017). Bu nedenle, fenantren, fenantren bazlı D-A tipi organik yarı iletkenlerin optik bant boşluğunu azaltmak için güçlü akseptör grup ile birleştirilmesi gerektiğini bildirmişlerdir (Gümüş ve Gümüş, 2017).

Hem bilimsel hem de ticari çıkarlar tarafından teşvik edilen yüksek performanslı organik malzemeler, taşıma katmanı veya konakçı olarak iyi taşıyıcı moleküller ve yüksek verimde ışık yayıcılar içeren OLED'ler için çok ihtiyaç duyulmaktadır. Trihenylethene (TPE) bazlı ürünlerin floresans kuantum verimleri, uyarılma üzerine yüksek düzeyde emisyonlu moleküller arası yük transferi (ICT) uyarılmış durumları sağlayabilen iyi modifiye edilmiş D- π -A moleküler yapıları sayesinde %50'yi aştığını açıklamışlardır (Zhang, 2012; Zhan ve ark., 2016).

Yapı-özellik ilişkisini daha fazla araştırmak için, yapıların HOMO ve LUMO enerji seviyelerinin optimize edilmiş yapılarını ve yörünge dağılımlarını elde etmek için DFT hesaplamaları (B3LYP / 6-31g *) gerçekleştirildi. HOMO ve LUMO arasında elektronların transferine fayda sağlayacak bariz bir örtüşme vardır. 3TPA-CN örnek olarak alınırsa,



Şekil 2.6. HOMO ve LUMO seviyelerinin hesaplanan moleküler orbital genişlik grafikleri ve optimize edilmiş moleküler yapılar (Zhan ve ark., 2016).

TPA birimi (siyano grubunun para konumu) ile merkezi benzen arasındaki bükülme açısı 35.10^0 , TPA birimi (siyano grubunun orto konumu) ve merkezi benzen arasındakinden çok daha küçüktür (49.91^0). Ayrıca, üçüncü TPA veya TPE ünitesinin dekorasyonu nedeniyle, siyano grubu ile orto TPA veya TPE ünitesi arasındaki bükülme açısı, sırasıyla 2TPA-CN veya 2TPE-CN'ye kıyasla 3TPA-CN veya 3TPE-CN'de daha büyük hale gelir. Ayrıca, 2TPA-CN, 3TPA-CN, 2TPE-CN ve 3TPE-CN için tahmin edilen bant aralıklarının optik bantlarından yaklaşık 0.5 eV daha büyük olan sırasıyla 3,63, 3,42, 3,79 ve 3,54 eV olarak hesaplandığına yer vermişlerdir (Zhan ve ark., 2016).

Fotovoltaik etki, Becquerel tarafından 1839 yılında ilk kez bulunmuştur. Becquerel, fotoelektrokimyasal süreci gözlemleyerek fotovoltaik etkiyi keşfetmeyi başarmıştır. Bir çözelti içine yerleştirilen gümüş bromür veya gümüş klorür ile kaplı olan platinyum elektrota ışık verdiğinde foto-akımı elde etmeyi başarmıştır (Spanggaard ve Krebs, 2004). Foto-iletkenlik 1873 yılında tarihte ilk kez, Smith ve 1876 yılında Adams tarafından selenyum çalışmaları ile elde etmişlerdir. Organik lüminesant moleküller alanındaki çalışmalarsa 1900'lü yılların başlarında, katı antrasenin foto-iletkenlik özelliğinin bulunması ile başlamasıyla süreç devam etmiştir. 1959 yılında Kallman ve Pope antraseni iki elektron arasına alarak, elektrotların bir tarafına ışık gönderip fotovoltaik etkiyi gözlemleyebilmiştir. Ancak bu olayı tam olarak açıklayamayarak karanlık ve aydınlık elektrotlarda farklı eksiton ayırım mekanizması olduğu önermesinde bulunmuştur (Benanti ve Venkataraman, 2006). Daha sonra, fotovoltaik etkiyi terrasen-su sisteminde gözlemleyebilmişlerdir. Bu sistemde, simetrik yapıdaki cihazda eksiton ayrışması, elektronun su yardımıyla, boşluğun ise organik malzeme üzerinden ilerleyerek gerçekleştiğini beyan etmişlerdir.

1900'lü yıllarda, organik malzemelerin fotoreseptör olarak kullanılması üzerinde yoğunlaşma çalışmaları başlamıştır. İnorganik malzemelerle oluşturulan cihazlara kıyasla, organik moleküllerle elde edilen cihazların en önemli avantajları; plastik yüzey üzerine kaplanabilirlikleridir. Van-der Waals kuvvetleri sayesinde etkileşim içerisinde bulunan komşu organik moleküller arasında bulunan bağlarla yumuşak ve esnek yapılar elde edilebilmesi, eritme tekniği, baskı yöntemi ve çözelti biriktirilmesi gibi düşük maliyet ve düşük sıcaklık kullanılarak uygulanabilen metotlarla kaplamanın elde edilmesi olarak sıralanabilir (Carpick, Salmeron, 1997; Bhushan, 2004; Gerlach, 2005).

Bu yüzden, bilimsel çalışmalar açısından olduğu kadar ticari açıdan da foto-iletkenlik ve bunlara bağlı çalışmalar ilgi odağı halini almıştır. 1960'lı yıllarda metilen mavisi gibi yaygın şekilde kullanılan birçok boyanın yarıiletken özellik gösterdiği keşfedilebilmiştir. Sonraki yıllarda, bu boyaların fotovoltaiik etki de sergileyebildikleri keşfedilmiştir. Organik yarıiletken malzemeler, araştırmacılar için ilgi çekici olmuştur. Fakat organik elektroniğin ilk kez organik lüminesant moleküller (OLM), organik güneş hücresi (OPV), organik ışık yayan diyot (OLED) ve organik alan etkili transistörlerin (OFET) üretiminde kullanılması 1980'li yılları bulmuştur. Tüm bu gelişmelere rağmen organik malzemeler kullanılarak elde edilen cihazların verimleri inorganik malzemelere göre kıyaslanamayacak kadar düşük olduğundan o yıllarda dünya pazarında istenilen düzeyde yer alamadıklarını da belirtmişlerdir (Gustafsson, 1992; Malenfant, 2002; Forrest, 2004).

Organik lüminesant moleküller alanındaki araştırmalara özellikle 2005 yılından sonra rağbetler artmaya başlamıştır. Bu alanda kullanılan organik moleküllerin bazıları Şekil 2. 8'de yer almaktadır. Küçük organik moleküller ile birlikte polimerlerde kullanılan malzemelerdir (Bredas, 2004). Bu organik moleküller tek olarak kullanılabildikleri gibi güçlü elektron çekici grup olan floren türevleri gibi elektron çekici gruplar ile karışım yapılarak da kullanılabilirler (Benanti ve ark., 2006). Araştırma grup ve şirketlerin Ar-Ge bölümlerinin hedefleri yüksek katma değere sahip, kararlı ve uzun yıllar boyunca kullanılabilecek organik malzemeler tasarlayarak yüksek verimler ile elektrik üretimini yapmaktır. 2012 yılında yapılan bir araştırma çalışmasında farklı elektron çekici grupların fotovoltaiik etkiye olan etkisi detaylı olarak gösterilmiş olup yapıda güçlü bir elektron çekici grup bulunması durumunda verimin katlanarak arttığını açıklamışlardır (Do ve ark., 2015).

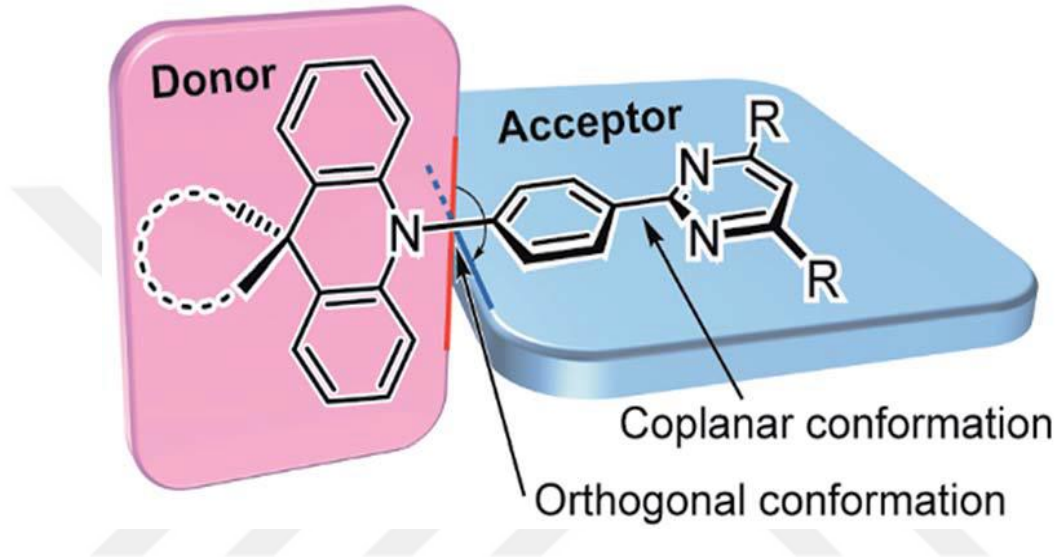
Yoğunluk fonksiyonel teorisi, OLED teknolojisinde uygulanan malzemeler için temel durum özelliklerinin teorik tahminine izin vermede önemli bir rol oynamıştır. Zamana bağlı Yoğunluk fonksiyonel teorisi, OLED teknolojisindeki ışık çıkışını verimlileştirmek için önemli uyarılmış durum özelliklerini modelleme erişimini genişletir. TADF için, sınır moleküler orbitallerin önemli ölçüde ayrılması ve minimum singlet-triplet enerji boşluğu (ΔE_{ST}) iki temel faktör ilgi çekicidir. Bu çalışmada, sınır moleküler orbital ayrımının görselleştirilmesi için geometrileri optimize etmek için DFT hesaplamalarının kullanımı, B3LYP / 6-31G (d) teori seviyesinin kararlı bir biçimde

kullanılan yaklaşım olduğunu bulmak için incelenmiştir. Organik bir ışık yayan cihazda ışık, uyarılma adı verilen elektriksel olarak üretilen, bağlı elektron boşluğu çiftlerinin rekombinasyonu ile üretilir. Uyarılmalar genellikle iki çalışma mekanizmasından biriyle, ya enjekte edilen yük taşıyıcıların doğrudan yük taşıyıcı rekombinasyonu (katottan elektronlar ve anottan boşluklar) ya da bir enerji transfer mekanizmasının uygulanması altında enerji transferi sağlayarak oluşturulur. Spin istatistikleri böylece uyarılma oluşumunu singlet olarak zamanın %25'i ve triplet olarak zamanın %75'i olarak öngörülmüştür. Singlet uyarılmaları, floresans adı verilen hızlı bir işlemle elektrolüminesans üretirken triplet uyarılmaları ise fosforesans adı verilen yavaş bir işlemle elektrolüminesans ürettiğini açıklamışlardır (Wex ve Kaafarani, 2017).

Bileşiklerin düşük triplet (T) ve singlet uyarılmış durumları (S), TD-DFT kullanılarak minimum enerji geometrilerini elde etmek için eşleştirildi. En düşük enerjili triplet ve singlet geçişleri için bir dizi hibrit fonksiyonel ve temel set ile TD-DFT kullanılarak elde edildi. Bazı istisnalara rağmen, literatürde bulunan bilgiler, PBE0, WB97XD ve CAM-B3LYP fonksiyonelleri ile uyarma enerjilerinin analizinin, deneyseldeki veriler ile en iyi uyumu tahmin ettiğini göstermektedir. Bu nedenle TD-DFT hesaplamaları için B3LYP/6-311+G(d,p), CAM-B3LYP/6-311+G(d,p), WB97XD /6-311+G(d,p) yöntemleri uygulanmış ve sonuçlar karşılaştırılmıştır. Bileşiklerin temel durum geometrisi optimize edilmiş yapısı ve 3B-sınır moleküler orbital enerji diyagramları elde edilmiştir. HOMO ve LUMO diyagramları bileşiklerin reaktivitesi hakkında bilgi sağlar. HOMO bazikliği gösterirken LUMO sistemin asitlik özelliğini verir. Sınır moleküler orbitallerinin araştırılması çok önemlidir. Bu yörüngelere hangi atomların katkıda bulunduğunu bilmek de önemlidir. Böylece reaktivite merkezleri belirlenir. Bileşiklerin TADF için potansiyel adaylar olması için, küçük değişim enerjileri vermek üzere ayrı HOMO ve LUMO'ya sahip olmak çok önemlidir. HOMO ve LUMO orbitalleri sistemin verici ve alıcı kısımlarında ayrılmıştır. D-A yapılarının HOMO'ları verici kısımlarda dağılmışken, LUMO'lar alıcı çekirdek üzerinde lokalize olmuş ve pirazin ile birlikte oldukça elektron çeken siyano birimlerinden oluştuğunu bildirmişlerdir (Casida ve ark.,1998; Nakagawa ve ark., 2012; Yanez ve ark.,2017; 2013; Nasu ve ark., 2013; Turhan Irak ve ark., 2019).

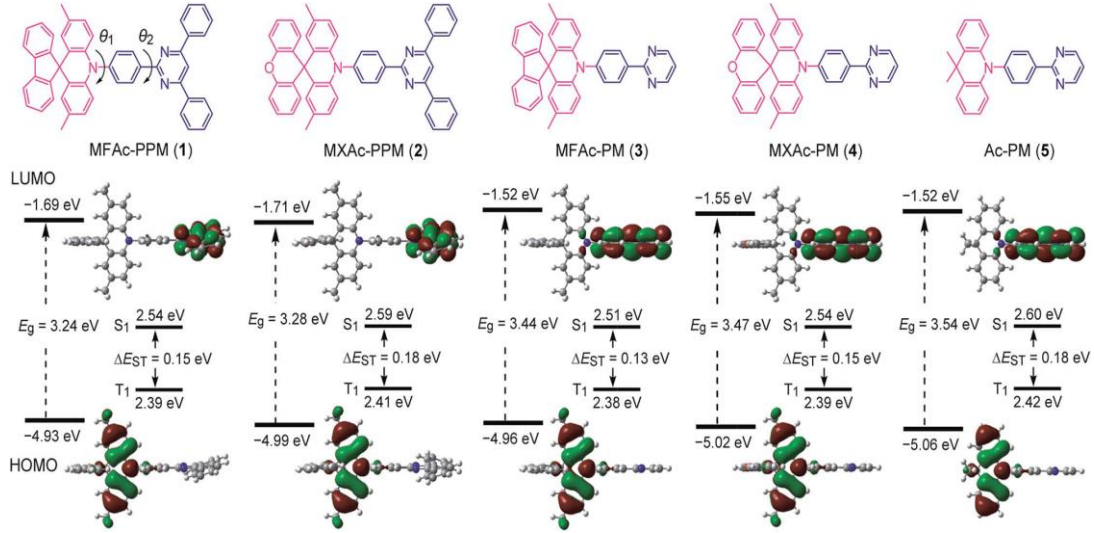
Organik ışık yayan diyotlar, 1987'de Tang ve Vanslyke'nin öncü çalışmalarından bu yana son otuz yılda yeni nesil düz panel ekranlarda ve katı hal aydınlatmasında

uygulamalara doğru büyük ilerleme kaydetmiştir. OLED teknolojilerine dayanan tam renkli ekranlar ve beyaz aydınlatma cihazları üretmek için üç ana RGB (red, green, and blue - kırmızı, yeşil ve mavi) rengi vazgeçilmezdir. Son birkaç yılda verimli ters sistem arası geçiş (RISC) yoluyla EL için hem triplet (T1) hem de singlet (S1) uyarılmaları toplayabilen termal olarak etkinleştirilmiş gecikmeli floresans (TADF) yayıcıları kullanan OLED'ler, cihaz verimliliğinde göze çarpan bir gelişme göstermişlerdir.



Şekil 2.7. Önceden bükülmüş akrilan-pirimidin D-A yapılarına dayanan koyu mavi TADF yayıcıların moleküler tasarımı ve tercih edilen geometrisi (Park ve ark., 2017).

Bu moleküllerin tümü, optimize edilmiş geometrilerinde, peri-hidrojen atomlarından kaynaklanan sterik itme nedeniyle akrilan ünitesi ile bitişik fenilen halkası (Q_1) $87-90^\circ$ arasındaki dihedral açılarla yüksek bükülmüş D-A konformasyonlarını seçer. Bu arada, pirimidin halkası ile merkezi fenilen halkası (Q_2) arasındaki dihedral açılar oldukça küçüktü ($<6^\circ$).



Şekil 2.8. PBE1PBE / 6-31G (d) 'de TD-DFT kullanılarak karakterize edilen D- A molekülleri 1-5 için kimyasal yapılar (üst), HOMO ve LUMO dağılımları ve hesaplanan singlet (S_1) ve triplet (T_1) enerji seviyeleri (alt) seviyesi (Park ve ark., 2017).

Sonuç olarak, 0.13–0.18 eV aralığındaki küçük ΔE_{ST} değerleri, hesaplanan S_1 ve T_1 enerjilerinden 1–5 için tahmin edildi (Şekil 2. 8), verimli RISC'ye izin vererek TADF emisyonuyla sonuçlandığını açıklamışlardır (Tang ve VanSlyke, 1987).

Onlarca yıllık çabanın ardından, organik ışık yayan diyotlar (OLED'ler), düz panel ekranlarda, katı hal aydınlatmasında ve özellikle görünür bölgedeki diğer uygulamalarda büyük atılımlar elde etmek için kullanılmış olduğunu ifade etmişlerdir (Tang ve VanSlyke, 1987; Uoyama, 2012; Xue ve ark., 2016).

TADF malzemeleri, yüksek verimli OLED'ler için büyük potansiyel elde edilmiştir. TADF malzemelerinin mevcut moleküler tasarımı öncelikle donör ve ekseptör birimlerini birleştirmeye odaklanırken, iyi kurulmuş donör-akseptör şemasına güvenmeden verimli TADF elde etmek için uyarılmış durum ESIPT'in (Excited-State Intramolecular Proton Transfer- uyarılmış durum moleküler arası proton transferi) kullanımına dayanan yeni bir sistem sunuyoruz. Molekül içi hidrojen bağına sahip uygun şekilde tasarlanmış akridon bazlı bir bileşikte ESIPT, HOMO ve LUMO orbitallerin ayrılmasına yol açar ve bu da yaklaşık %60'lık bir fotoluminesans kuantum verimi ile TADF emisyonuna neden olduğunu kanıtlamışlardır. Yapılan çalışmada, yüksek performanslı OLED'ler için çok çeşitli TADF malzemelerinin geliştirilmesini genişleteceği ve hızlandıracağı açıklanmıştır (Mamada ve ark., 2017).

Bu yöntemi hızlı tarama için kullanabilmek için orta derecede çift zeta tabanlı bir set (B3LYP/6-31G*) ile standart bir DFT fonksiyonu kullandık. O zamandan beri, ilk kapsamın çok ötesinde çok çeşitli farklı ligand motiflerini sentezledik. Burada, örneğin bimetalik sistemler de dâhil olmak üzere, yakın zamanda sentezlenmiş kompleksler üzerinde yöntemimiz kullanılarak elde edilen sonuçları raporlanmıştır (Sayhan, 2019).

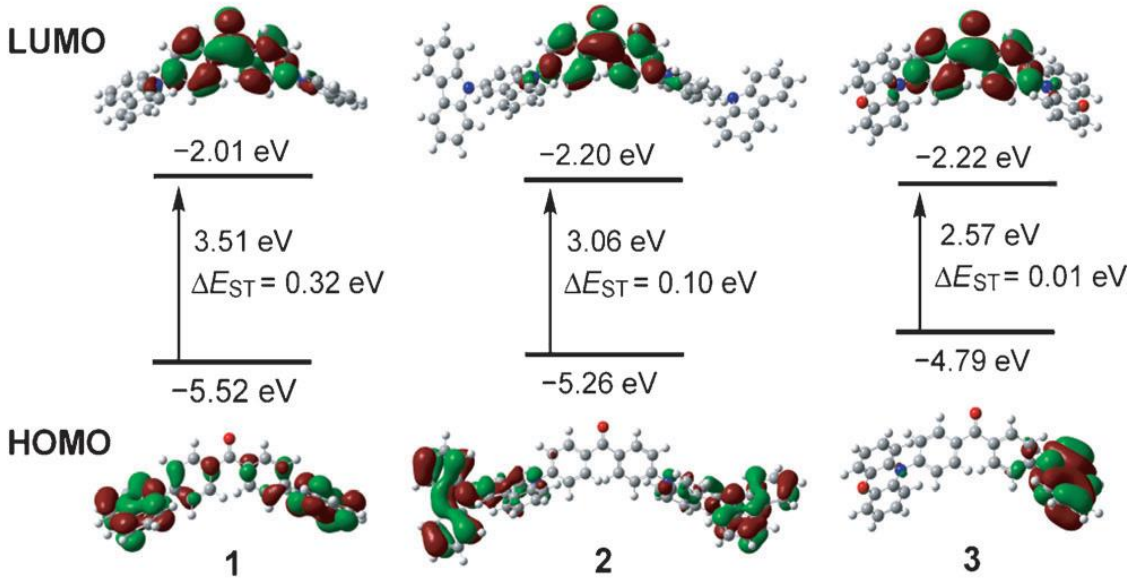
Naftalin, Antrasen ve Piren yoluyla uzatılmış donör-akseptör π -konjugasyonu içeren piren pirazolin bazlı bir dizi poliaromatik tasarlanmış ve sentezlenmiştir. Yüksek cam geçiş sıcaklıkları ve yüksek termal kararlılık sergilediği rapor edilmiştir. Çözelti durumu emisyonundan (mavi yeşilimsi sarıya) katı hale ve ince film emisyonuna (sarı, turuncu, kırmızı) geçerken floresans daha uzun dalga boyuna kaydığı, ayrıca poliaril sübstitüentlerle elektron kabul etme yeteneği de arttığı ifade edilmiştir (Karuppusamy ve ark., 2019).

Hesaplamalar, değişim-korelasyon fonksiyonelleri ve farklı niteliklerin temel kümeleri kullanılarak yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) tabanlı yöntemler aracılığıyla gerçekleştirilmiştir. Bu sonuçlar, komplekslerin organik ışık yayan diyotların (OLED'ler) yapımı için potansiyel olarak uygun yük taşıma malzemeleri olduğunu göstermişlerdir (Atchialefack ve ark., 2019).

Geometri optimizasyonu Gaussian 09W'da uygulanan DFT / B3LYP metodu kullanılarak gerçekleştirildi. Polarizasyon ve difüz fonksiyonları içeren tüm hesaplamalarda 6-31+ G(d,p) temel seti kullanılmıştır. Yapısal, optoelektronik ve yük taşıma özellikleri, organik ışık yayan diyotlar için verimli malzemeler olarak potansiyel kullanım için DFT ve TD-DFT hesaplamalarıyla araştırılmıştır. Bu boyaların yük transfer davranışı, sınırdaki moleküler orbitallere, dikey iyonlaşma potansiyeline, yeniden organizasyon enerjisine, uyarma enerjilerine, transfer integrallerine ve elektronlar için içsel hareketliliğe ışık tutularak da araştırılmıştır. Deneysel absorpsiyon ve floresans spektrumları, TD-BMK / 6-31+G(d,p) seviyesinde, toluende iletken benzeri polarize edilebilir süreklilik modeli ile başarıyla yeniden üretildiğini ifade etmişlerdir (Wazzan ve Irfan, 2019).

Prensipite, ΔE_{ST} , bir molekülün HOMO ve LUMO dalga fonksiyonlarının değişim etkileşim integrali azaldıkça azalmalıdır. Sonuç olarak, HOMO ve LUMO'ları farklı bileşenler üzerinde lokalize olan tam renkli TADF molekülleri oluşturmak için

uygun donör birimlerinin dikkatli seçimi çok önemlidir. Moleküllerin geometrik ve elektronik yapıları hakkında bilgi edinmek için B3LYP/6-31G(d,p) seviyesinde zamana bağlı yoğunluk fonksiyonel teorisi (TD-DFT) hesaplamaları yapıldı. Tüm moleküller, HOMO ve LUMO dağılımlarının net bir şekilde ayrılması öngörülür. Şekil 2. 9’da gösterildiği gibi, 1–3 bileşikleri için LUMO ağırlıklı olarak merkezi elektron kabul eden benzofenon (benzophenone) çekirdeğinde yer alırken, HOMO esas olarak elektron veren periferik karbazol (peripheral carbazole) veya fenoksazin (phenoxazine) ikame edicilerinde lokalize olduğu aktarılmıştır (Lee ve ark., 2014).



Şekil 2.9. TD-DFT hesaplamaları ile karakterize edilen 1-3 bileşikleri için S1 ve T1 arasındaki enerji boşlukları (Lee ve ark., 2014).

Sınır orbitallerinin bu net ayrımı, 0.01-0.32 eV arası küçük hesaplanmış ΔE_{ST} değerlerine yol açtığı ve eksitonların T1-S1 yukarı dönüştürme ile verim edilebileceğini öne sürülmüştür. Eksitonların T1-S1 yukarı dönüştürme ile verim elde edilebileceğini öne sürmüşlerdir (Lee ve ark., 2014).

Benzofenon türevleri kullanılarak, ışınımsal olmayan T1'den ışınlı S1 durumlarına spin yukarı dönüşüm yoluyla verimli eksiton hasadı gerçekleştirdiklerini açıklamışlardır. D-A-D çerçevelerine dayanan benzofenonun makul moleküler tasarımının, yüksek verimli tam renkli TADF emisyonları sergileyen organik lüminesans üretimi için geçerli olduğunu göstermişlerdir. Benzofenon türevlerini yayıcı olarak kullanan OLED'ler maksimum seviyeye ulaştığını ve geleneksel floresans

OLED'ler için teorik sınırı çok aşan, harici kuantum verimliliğini elde ettiklerini bildirmişlerdir. Bunun tamamen fosforlu yayıcıların aksine pahalı değerli metaller gerektirmediğini ve bu nedenle geniş alanlı uygulamalara fayda sağladığını açıklamışlardır. Benzer malzemelerin sürekli araştırılması, gelecekteki teşhir ve aydınlatma uygulamaları için verimli ve istikrarlı tam renkli TADF lüminesanları üretmek için uygun bir yol sunduğunu belirtmişlerdir (Lee ve ark., 2014).

Fosforlu metal-organik komplekslerin kullanımı normalde ışımsal olmayan triplet uyarılmadan yararlanır ve böylece genel elektrolüminesans verimliliğini artırır. Burada bir metal içermeyen organik elektrolüminesans molekülleri singlet ve triplet arasındaki enerji boşluğunun olduğu moleküler uyarılmış durumları dizayn ile en aza indirilen moleküler sınıfı sunulduğu kanıtlanmıştır (Baldo ve ark., 1999; Adachi ve ark., 2001; Endo ve ark., 2011).

Boşlukların ve elektronların rekombinasyonu ışık üretebilir ve bu süreç bir elektro ışıltama olarak adlandırılır. Organik malzemelerde elektrominesans ilk olarak 1953'te bir selüloz film ile akridin turuncusu katkılı kullanılarak keşfedildi ve 1963 yılında bir yüksek alanlı taşıyıcı enjeksiyon elektrotlarına bağlı tekli kristal antrasen kullanılarak keşfedildiğini ifade etmişlerdir (Bernanose ve ark., 1953; Pope ve ark., 1963).

Her iki polaritenin elektrik yük taşıyıcıları organik tabakalara ve sonraki taşıyıcı yükü ve rekombinasyon, singlet uyarmalardan kaynaklı üretilen mavi elektrolüminesans enjekte edildi; yani, floresan. Spin istatistiklerine göre, taşıyıcı rekombinasyonunun 1/3 oranında singlet ve triplet uyarılmalar üretmesi beklenir ve bu oran birçok moleküler sistemler için incelenmiş olduğunu bildirmişlerdir (Tsutsui ve Saito, 1993; Rothberg ve Lovinger, 1996; Uoyama ve ark., 2012).

Yapılan çalışmada TADF mekanizma, malzeme ve uygulamalarında hızlı gelişmeye genel bir bakış sunuyoruz. TADF malzemelerinin tasarım stratejilerine ilişkin temel ilkeler ve çeşitli araştırma konuları için moleküler yapılar ile optoelektronik özellikler arasındaki ortak ilişki ve farklı metal-organik kompleks türleri üzerinde özellikle durularak TADF malzemelerinin geliştirilmesindeki son ilerlemenin araştırılması, D-A molekülleri vurgulanmıştır. Yüksek performanslı TADF malzemelerinin geliştirilmesinde ortaya çıkan teorik ve teknik zorlukların aşılmasındaki

başarı, organoelektronikğin geleceğini şekillendirmenin yolunu açabileceğini vurgulamışlardır (Tao ve ark., 2014).

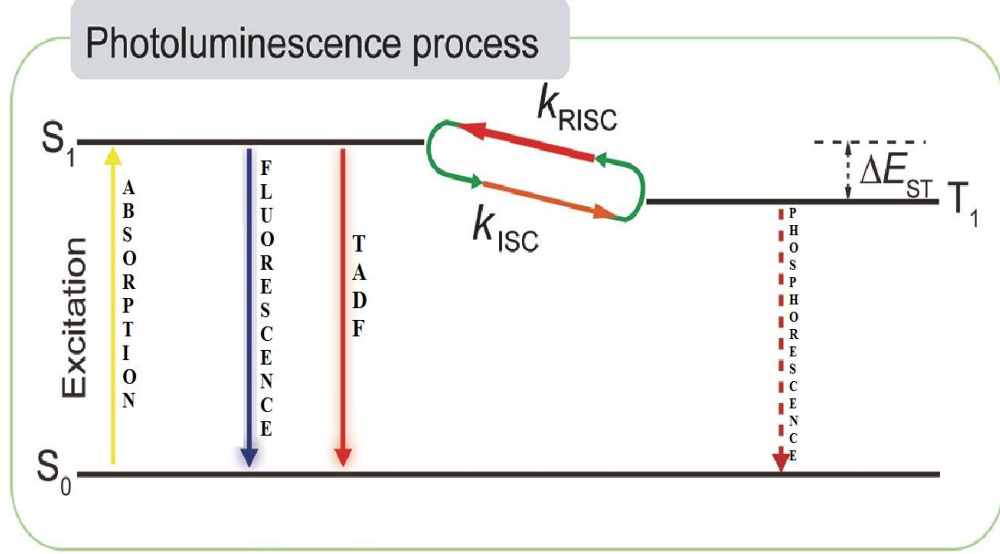
OLED'lerin verimliliğini artırmak için, OLED cihazının %5'lik sınırlamasını kırmaya yönelik, yayıcı olmayan triplet eksitonları kullanmaya yönelik birçok çaba harcandı. En başarılı olanı, fosforesans lüminesansı için en düşük enerjili triplet uyarılmış durumdan (T1) temel duruma (S0) geçişi (T1→S0) kolaylaştıran spin-yörünge etkileşimlerini artırmak için organik aromatik çerçevelere ağır metalleri dâhil etmektir (Baldo ve ark., 1998; Adachi ve ark., 2001). Bu yaklaşım hem triplet hem de singlet eksitonlardan ışık toplayarak, cihazın dahili kuantum verimliliğinin yaklaşık %100'e ulaşmasını sağlamaktır. Bununla birlikte, fosforesans için genel olarak kullanılan ağır metaller oldukça pahalı ve sınırlı küresel kaynaklara bağlı olan İridyum (Ir) ve Platin (Pt) ile sınırlıdır. Pratik uygulamalarda pahalı metallerin kullanılmasından kaçınmak için diğer bazı stratejiler gibi ve termal olarak etkinleştirilmiş gecikmeli floresans (TADF) da lüminesans için %75 triplet eksitonları toplamak için önerilmiştir. Bunlar arasında, son araştırmalarda en hızlı ilerlemenin TADF olduğu tespit edildiğine yer vermişlerdir (Zhang ve ark., 2013; 2004; Chihaya, 2014; Tao ve ark., 2014).

Optoelektronik uygulamalar için termal olarak etkinleştirilmiş gecikmeli floresans malzemelerinin tasarım ve karakterizasyonunu, organoelektronikte son araştırmaların aktif bir alanını temsil etmektedir. Değerli metal içermeyen TADF molekülüleri, en düşük enerjili singlet (S1) ve triplet (T1) uyarılmış durumlar arasındaki verimli geçiş ve karşılıklı dönüşümden kaynaklanan benzersiz optik ve elektronik özellikler sunar. Kolaylaştırılmış ters sistemler arası geçiş (T1→S1) yoluyla floresans için triplet eksitonları toplama yetenekleri çok çeşitli ve düşük maliyetli optoelektronik cihazlar için çekici olan özelliklerini ve performanslarını doğrudan etkileyebilir. TADF tabanlı organik ışık yayan diyotlar, oksijen ve sıcaklık sensörleri, geleneksel nadir metal kompleksler ile karşılaştırılabilir, önemli ölçüde yükseltilmiş cihaz performansları gösterdiğini vurgulamışlardır (Tao ve ark., 2014).

Antisimetrik spinli ve toplam spin kuantum sayısı sıfır olan ($S = 0$) singlet eksitonların temel duruma kuantum mekanik olarak izin verilen geçişi, nanosaniyeler içinde floresans ile sonuçlanır. Tersine, çift simetri ve $S = 1$ ile triplet durumun singlet temel duruma kuantum mekanik olarak yasaklanmış geçişi, mikrosaniye ile ikinci bir ömürleri olan fosforesans ile sonuçlanır. OLED cihazlarındaki spin üretiminin rastgele

doğası nedeniyle, basit istatistiklerde yalnızca şu öngörülmüştür: Enjekte edilen yüklerin %25'i floresans ($S1 \rightarrow S0$ geçişi) ile sonuçlanırken, %75'i fosforesans ($T1 \rightarrow S0$ geçişi) şeklinde ışık yaydığını kaydetmişlerdir (Zhen ve ark., 2011; Tang ve ark., 2012; Tao ve ark., 2014).

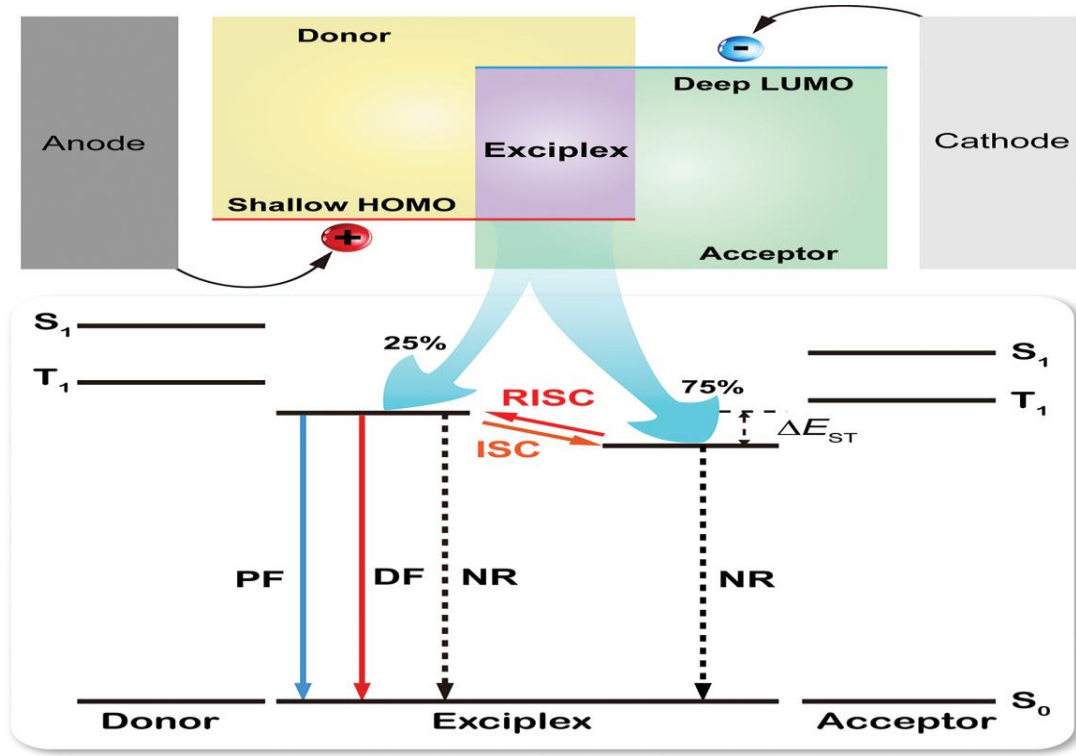
RISC işlemi aracılığıyla triplet eksitonları toplamanın daha verimli bir yolu, $T1$ 'den $S1$ 'e geçişidir. Hund kuralına göre, $T1$ her zaman $S1$ 'den küçüktür. Bu tür bir RISC süreci uyarılmalı veya etkinleştirilmelidir. $T1$ ve $S1$ enerji olarak yakın olduğunda, yani singlet-triplet enerji bölünmesi (ΔE_{ST}) küçük olduğunda, endotermik RISC süreci molekül atomlarının termal hareketleriyle üstesinden gelinebilir. Sonuç olarak, spin-yasaklı $T1 \rightarrow S0$ geçişi nedeniyle ışıma yapmayan triplet eksitonlar, TADF moleküllerinde RISC yoluyla singlet eksitonlara dönüştürülür, bu da gecikmeli floresandan ($S1 \rightarrow S0$) önemli ölçüde artan bir lüminesansa yol açar. Eğer $T1$ durumu ve üstteki triplet durumları birbirine yakınsa, spin-vibronic eşleşme yoluyla bu triplet durumlar arasındaki güçlü karıştırma da $S1$ ve $T1$ durumları arasındaki eşleşmeyi artırır. Başka bir deyişle, gelişmiş bir iç dönüşüm (IC), verimli ISC ve RISC süreçleriyle yakından ilişkilidir. Bu nedenle, alternatif bir RISC yolu olarak $T2$ durumundan yukarı dönüşüm meydana gelebileceğinden, $S1$ ve $T2$ durumları (ΔE_{S1-T2}) arasındaki enerji boşluğu da araştırılmalıdır (Esme Baş, 2021; Huang ve ark., 2017). Araştırmacıların, özellikle Adachi'nin sürekli çabaları sayesinde, termal olarak etkinleştirilmiş gecikmeli floresans (TADF), floresans malzemelerde %25'lik eksiton istatistiksel sınırından, oldukça fazla sayıda nadir metal içermeyen organik moleküler floresans sistemli malzemede %100'e kadar büyük bir atılım gerçekleştirebilmiştir. Singlet eksitonların $S1 \rightarrow S0$ mekanizmasında, emisyon, uyarımdan hemen sonra (birkaç nanosaniye içinde) $S1$ 'den $S0$ durumuna hızlı bir bozunma ile gerçekleşir. Gecikmeli floresans mekanizmasında, triplet eksitonların $S1 \rightarrow S0$ işlemi için bir ters sistemler arası geçiş (RISC) mekanizması aracılığıyla ışıldayan singlet eksitonlara dönüştürülmesi gerekirken; floresans emisyonundan önceki ek işlem lüminesans sürecini geciktirerek floresans ömrünün birkaç mikrosaniyeye kadar artmasına neden olduğunu bildirmişlerdir (Tao ve ark., 2014).



Şekil 2.10. TADF moleküllerinde fotolüminesans süreçleri (Şekil ve ark., 2014).

TADF malzemeleri optik olarak uyarıldığında (Şekil 2. 10) verimli bir sistemler arası geçiş (ISC) işleminden sonra triplet eksitonlar oluşur ve normal floresans ile aynı spektral dağılıma sahip olmalarına rağmen hem floresans hem de TADF iki farklı floresans ömrü ile gözlemlenebilir. OLED'lerde TADF emisyonu için (Şekil 2. 10) dört önemli süreçten bahsedilmeli diye ifade edilmiştir (Figueira-Duarte ve Muellen, 2011).

Singlet ve triplet eksitonlar, elektron/boşluk rekombinasyonundan sonra 1/3'lük bir singlet-triplet oranında oluşturulur (McCarthy, 2011; Tao ve ark., 2014). Yüksek eksiton durumları, hızlı titreşim gevşemesi ve $S_0 \rightarrow S_1$ veya $S_0 \rightarrow S_2$ gibi iç dönüşüm (IC) yoluyla en düşük eksiton durumlarına (S_1 veya T_1) aktarılır (Xie ve ark., 2012; Tao ve ark., 2014). T_1 'de biriken triplet eksitonlar, termal aktivasyon yardımıyla RISC işlemi ile S_1 'e geri aktarılır. RISC sürecini kolaylaştırmak için, moleküler atomların termal aktiviteleriyle uyarılan verimli geçiş için T_1 ve S_1 arasındaki küçük enerji seviyesi farkı (singlet-triplet enerji bölünmesi (ΔE_{ST}) gereklidir. RISC her ne kadar verimli olsa da S_1 'in T_1 'e göre daha yüksek enerji seviyesi nedeniyle sistemler arası geçiş (ISC) daha verimlidir. Sonuç olarak, TADF moleküllerinde S_1 ve T_1 üzerinde bir eksiton dağılım dengesi vardır ve eksitonların çoğu, enerji bakımından nispeten daha düşük olan T_1 'de bulunur. Sonuç olarak, T_1 , floresans emisyonu için T_1 'den S_1 'e kadar olan RISC işlemi için yeterince kararlı olmalıdır. ISC ve RISC ile ΔE_{ST} hız sabiti gibi bazı temel parametreler kesinlikle dikkate alınmalıdır diye bildirmişlerdir (You ve ark., 2013; Tao ve ark., 2014).



Şekil 2.11. OLED cihazında TADF mekanizması (Tao ve ark., 2014).

T1 ve S1 enerji bakımından yakın olduğunda, yani singlet-triplet enerji bölünmesi (ΔE_{ST}) küçük olduğunda, endotermik RISC sürecinin üstesinden molekül atomlarının termal hareketleri ile gelinebilir. Sonuç olarak, dönüşü yasaklanmış bir T1 $\rightarrow$ S0 geçişi nedeniyle ışıma yapmayan triplet eksitonlar, TADF moleküllerinde RISC yoluyla singlet eksitonlara dönüştürülür, bu da gecikmeli floresantan (S1 $\rightarrow$ S0) önemli ölçüde artan lüminesansa yol açar. Araştırmacıların sürekli çabaları sayesinde, özellikle Adachi'nin TADF, floresans malzemelerde %25'lik eksiton istatistiksel sınırından, nadir bulunan metal içermeyen organik moleküler floresans sistemlerinde oldukça büyük bir çoğunluğundan %100'e kadar büyük bir atılım gerçekleştirmiştir. Termal olarak etkinleştirilmiş gecikmeli floresans için iki farklı tek moleküllu mekanizma mevcuttur ilk floresans (PF) ve gecikmeli floresans (DF). Singlet eksitonların PF mekanizmasında, emisyon, uyarımdan hemen sonra (birkaç nanosaniye içinde) S1 durumundan S0 durumuna hızlı bir şekilde gerçekleşir. DF mekanizmasında, triplet eksitonlar, bir ters sistemler arası geçiş (RISC) mekanizması vasıtasıyla PF işlemi için lüminesans singlet eksitonlara dönüştürülmelidir; floresans emisyonundan önceki ek işlem, lüminesans

sürecini geciktirerek floresans ömrünün birkaç mikrosaniyeye kadar artmasına neden olur. TADF malzemeleri optik olarak uyarıldığında (Şekil 2. 11), etkili bir sistemler arası geçiş (ISC) işleminden sonra triplet eksitonlar oluşur ve normal floresans ile aynı spektral dağılıma sahip olmalarına rağmen hem PF hem de DF iki farklı floresans ömrü ile gözlemlenebilir. T1'e göre S1 daha yüksek enerji seviyesi nedeniyle daha da verimlidir. Sonuç olarak, bir eksiton dağılımı dengesi vardır. TADF moleküllerinde eksitonların çoğunluğu S1 ve T1 üzerinde ve enerjide nispeten daha düşük olan T1'de bulunur. T1, RISC süreci için yeterince kararlı olmalıdır. Hızlı RISC süreci tarafından kolaylaştırılan verimli bir TADF emisyonu için, küçük bir ΔE_{ST} 'nin özellikle önemli olduğunu vurgulamışlardır. Genellikle, ΔE_{ST} 0.3 eV'nin üzerindeyse, RISC işleminin ortaya çıkma olasılığı daha düşüktür, 0.1'in altındaki en iyi triplet eksitonların etkili bir şekilde tersine çevrilmesi için ideal olduğunu açıklamışlardır (Xia ve ark., 2009; Dias ve ark., 2013; Tao ve ark., 2014; Esme Baş, 2021).

Siyano grubu, güçlü bir elektron çekme yeteneğine sahiptir (Yassar ve ark., 2002; Thomas ve ark., 2004). Sonuç olarak, siyano grubu, D-A tipi TADF molekülleri için yeterince güçlü alıcıların oluşturulmasında geniş bir uygulamaya sahiptir. Donör ve akseptör birimleri, HOMO ve LUMO'nun etkin bir şekilde ayrılması için Donör ve akseptör kısımlar arasında büyük sterik engel ve hacim sağlayan bir köprü aracılığıyla bağlandığını araştırmışlardır (Liu ve ark., 2009).

TADF yayıcılarının bükülme açısı, donör ve akseptör birimler arasındaki dihedral açı olarak ifade edilebilir. Donör ve akseptör grupların artan ortogonalitesi ve sertliği π -konjugasyonu ile etkileşime girdiğinden ve uzamsal olarak ayrılmış HOMO ve LUMO seviyelerine ve azaltılmış düşük singlet triplet enerji boşluklarına yol açtığından, TADF yayıcılarının tasarımında bükülmüş D-A yapıları oldukça tercih edilir (Tanaka ve ark., 2012; Chen ve ark., 2015). Bu nedenle, donör gruplarının yapıları ve bağlantı konumları TADF faaliyetleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. HOMO-LUMO örtüşme derecesi ile ΔE_{ST} arasında doğrudan bir ilişki vardır. Bu nedenle, HOMO ve LUMO arasındaki örtüşme ihmal edilebilirse, ΔE_{ST} 'nin de küçük olması beklenir. İndirgenmiş ΔE_{ST} , molekül içi yük transferi ile gerçekleştirilebilir. D-A tipi ayrılmış elektron donör ve akseptör birimler gerektirir. Bu da sterik engelleme ile başarılabilir. Bu fiziksel ayrılma π -konjugasyonunu bozar ve sırasıyla donör ve akseptör birimlerde iyi lokalize HOMO ve LUMO seviyelerine yol açacağını bildirmişlerdir

(Endo ve ark., 2011; Uoyama ve ark., 2012). Donör ve akseptör birimleri A-D-A, D-A-D, D-A, formlarında düzenlenebilirken, daha iyi bir ayırma sağlamak için verici ve alıcı kısımlar arasına fenil bağlantıları (π -köprüleri) de eklenebilir olduğunu kanıtlamışlardır (Liu ve ark., 2020; Esme Baş, 2021).



3. MATERYAL VE YÖNTEM

Hesaplamalı kimya; kimyasal problemlerin çözümünde yardımcı olmak için bilgisayar kullanan bir kimya dalıdır. Moleküllerin ve katıların yapı ve özelliklerini hesaplamak için etkili bir bilgisayar programı içerisinde teorik kimya, sonuçlarını kullanır. Sonuçları normalde kimyasal deneyler sonucu elde edilen bilgileri tamamlarken, bazı durumlarda şimdiye kadar fark edilmemiş kimyasal olayların tahmin edebilirsiniz. Yaygın olarak yeni ilaçlar, patlayıcılar ve malzeme tasarımı için kullanılmaktadır.

Yapısı (oluşturucu atomlar yani beklenen pozisyonları), mutlak enerjileri ve bağli enerjileri, dipol yapılar, elektronik yük dağılımları ve yüksek multiple momentler, titreşim frekansları, reaktivite veya diğer spektroskopik miktarları ve diğer parçacıklarla çarpışma için hesapsal kimya uygulamaları yardımıyla birçok kesit elde edilebilir.

Uygulanan yöntem statik ve dinamik durumların her ikisini de kapsar. Tüm durumlarda bilgisayar zaman ve diğer kaynaklar (örneğin, bellek ve disk alanı gibi) çalışan sistemin büyüklüğü ile hızla artar. Bu sistem, tek bir molekül, bir molekül grubu, ya da bir katı olabilir. Hesaplamalı kimya yöntemleri son derece doğru ve doğruya çok yaklaşık aralığında değişir; son derece hassas yöntemlerle sadece küçük sistemler için genellikle mümkün olmaktadır. Ab initio yöntemler başından itibaren bu metota dayanmaktadır. Genellikle atomlar veya ilgili moleküllerin kabul modelleri, deneysel sonuçlara dayandıkları için diğer (tipik olarak daha az doğru) yöntemleri ampirik veya yarı-deneysel olarak adlandırılır.

Hem Ab initio hem de yarı-ampirik yöntemler yaklaşımlar içerir. Bu yaklaşımlar çözümü kolay ve basit olan basitleştirilmiş temel ilkeler ve eşitliklerden, sistem limitleme yaklaşımları ve bunları genellemek için çözümler üretilmesine kadar geniş bir alanı kapsar. Örneğin, çoğu ab initio hesaplamaları önemli ölçüde hesaplama sırasında yerde çekirdek dondurularak yatan Schrödinger denklemi kolaylaştıran Born-Oppenheimer yaklaşımını sağlar.

Prensip olarak ab initio yöntemleri sonunda yaklaşımların sayılarını azaltarak temel denklemlerin kesin çözümlerini birleştirir. Ancak uygulamada tüm yaklaşımları

ortadan kaldırmak mümkün değildir ve artık hata kaçınılmaz olarak kalır. Hesaplamalı kimyanın amacı hesaplamaları yaparken bu artık hatayı en aza indirmektir.

Hesaplamalı kimya iki farklı bakış açısına sahiptir:

- Hesaplamalı yöntemler laboratuvarda sentezi yapılacak bir bileşiğin başlangıç noktasını bulmak için ya da spektroskopik tepe noktaların konumunu ve kaynak olarak deneysel verilerle anlaşılmasına yardımcı olmak için yapılabilir.
- Hesapsal yöntemlerde kullanılan çalışmalar tamamen bilinmeyen yapıların olasılığını öngörmek ya da deneysel yöntemlerle kolayca okunamamış reaksiyon mekanizmalarının keşfi için kullanılır.

Böylelikle, hesaplamalı kimya, deneysel çalışmalara yardımcı olabilmek ya da var olmayan bir yapı veya kimyasal madde bulabilmek için önemlidir.

Hesaplamalı kimyada ayırt edici bazı ana unsurlar vardır:

- Çekirdeklerin pozisyonu olarak enerji yüzeyi üzerinde sabit bir nokta bulmak için daha doğru kuantum kimyasal yöntemleri ve simülasyonlar kullanarak bileşik yapı tahminini zenginleştirebilmek,
- Kimyasal özellikleri ve kimyasal yapıları arasındaki korelasyon ilişkisini belirleyebilmek,
- Daha etkin bileşikler sentezlemeye yardımcı olmak için, hesapsal yaklaşımlar oluşturabilmek,
- Diğer moleküller (örneğin ilaç tasarımı ve kataliz) ile belirli koşullarda etkileşim tasarımı moleküllerine hesapsal yaklaşımlar oluşturabilmek,

Teorik çalışmaların deneysel çalışmalara en iyi şekilde benzerlik göstermesi için, kimyasal formülü verilen tek bir yapıyı değil, olası bütün yapıları incelemek gerekir.

Çekirdek ve elektronların belirli bir numarası için bir potansiyel enerji yüzey formu, her olası dizi için atomik koordinatları Schrödinger denklemi çözerek hesaplanabilir. Bir reaksiyon geçiş hali reaksiyonu koordinat ve diğer bütün koordinatlar, en az bir maksimum karşılık gelir. Örneğin düşük enerji yolunda en yüksek noktası birinci dereceden saddle noktası olması. Bir reaksiyon yolu bir dağ geçidi boyunca reaktanları ve ürünleri bağlar.

Tepkimelerin enerjik reaktan ve ürünleri için minimum veya maksimum enerjileri hesaplanabilir. Yapıları, enerjileri, özellikleri, reaktiviteleri, spektrumları ve

bileşiklerin dinamikleri rahatlıkla potansiyel enerji yüzeyleri yardımıyla anlaşılabilir. Çok basit durumlar haricinde, potansiyel enerji yüzeyi deney yoluyla hesaplanamazlar.

Hesaplamalı kimyanın en önemli yöntemlerinden üçü ab-initio, yarı-deneysel ve yoğunluk fonksiyon teorisidir. Bu projede teorik hesaplamalar Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (Density Functional Theory) çerçevesinde yapılmıştır. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi, Hohenberg ve Kohn tarafından 60'lı yıllarda ortaya atılan ve son 15-20 yılda teorik hesaplamalar yapan bilim adamları tarafından en çok kullanılan metottur. Bir molekülün toplam elektronik enerjisinin, tamamen o molekülün elektron yoğunluğundan bulunması esasına dayanır. Diğer bir deyişle sistemin elektron yoğunluğuyla enerjisi arasında bire bir ilişki vardır. Dalga fonksiyonu hesaplarında sistem büyüdükçe değişken sayısı artmakta, hesaplama süresi uzamakta ve elde edilen sonuçlarda sapmalar olmaktadır. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi hesaplarında ise değişken sayısı sistemin büyüklüğünden bağımsız olarak sabittir. Dolayısıyla daha doğru sonuçlara daha çabuk ulaşılabilir.

Çalışmalar sırasında günümüz hesaplamalı kimyasının en yaygın paket programlarından olan Gaussian 09W ve GaussView 05 moleküler modelleme programları kullanılmıştır. İşlemler LINUX işletim sistemi üzerinde, yüksek performanslı server sistemleri (iş istasyonu) ile gerçekleştirilecektir. LINUX işletim sisteminin kullanılması, yüksek RAM ve işlemci sayısı kullanılabilmesine olanak sağlamaktadır.

Bu tez çalışmasındaki tüm hesaplamalar hesaplamalı kimyada en yaygın olarak kullanılan paket programlarından biri olan Gaussian 09W ve moleküler modellemede grafiksel ara yüz programı olarak da GaussView 05 paket programı kullanılarak yapılmıştır. Bütün yapıların öncelikle geometri optimizasyonları (DFT/B3LYP, DFT/CAM-B3LYP ve DFT-WB97XD) hibrit fonksiyoneli metodları kullanılarak yapılmıştır. Optimizasyonları yapılan yapıların frekans hesapları yapılarak negatif bir frekans ile karşılaşılması gereken temel halleri test edilmiştir. Tüm yapılar için kullanılan hibrit fonksiyoneli metodları için [6-311+G(d,p)] temel setlerinde hesaplanmıştır.

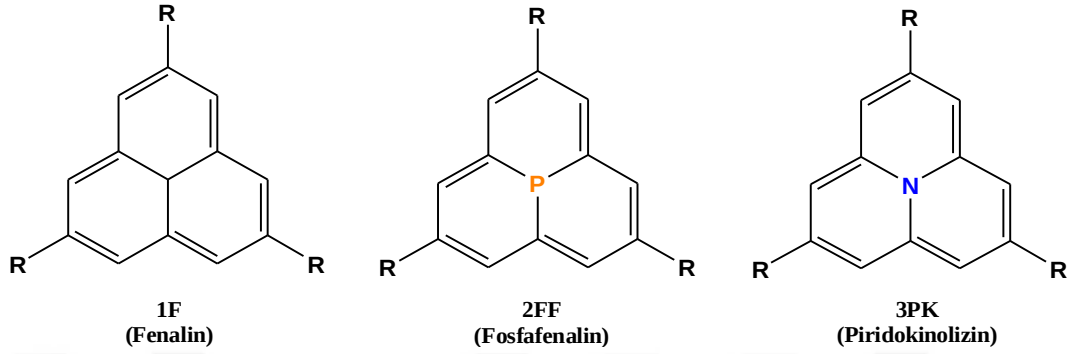


4. BULGULAR VE TARTIŞMA

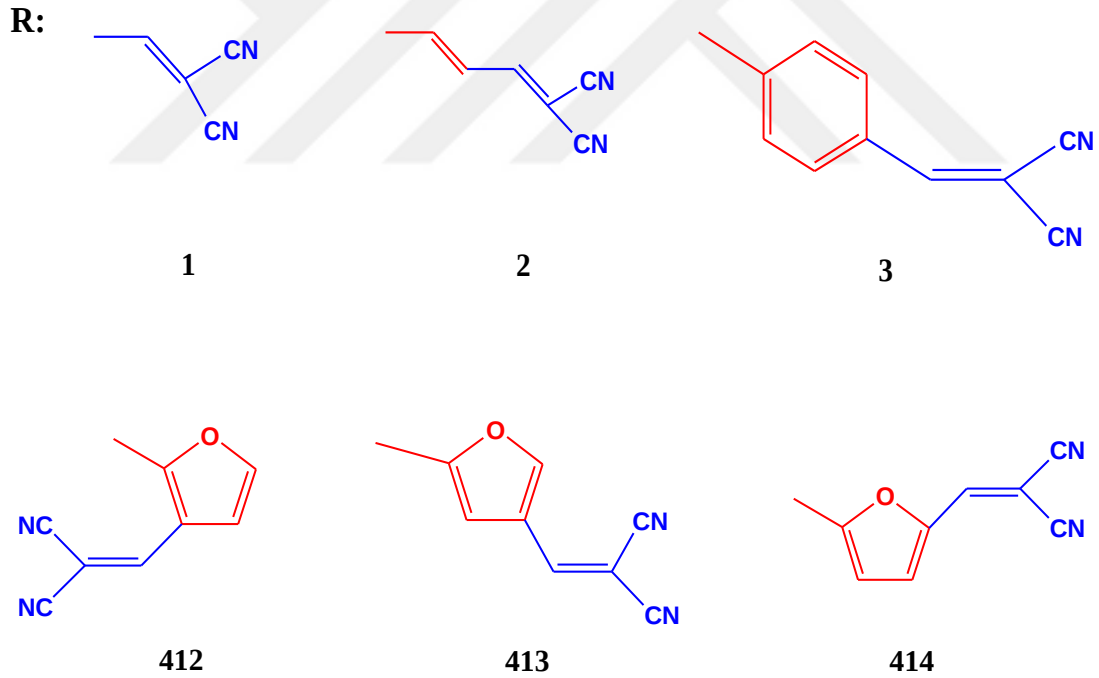
Bu çalışmada teorik olarak incelenen moleküllerin yapılarında donör grupları olan; Fenalin (Phenalen), Fosfafenalin (Phospha Phenalene) ve Piridokinolizin (9B-Azaphenalene), π grupları olan; Eten, Benzen, Furan, Tiyofen türevleri temelli çeşitli konjugasyonu arttırıcı köprü gruplar içermektedir. Akseptör grubu olarak da elektron çekici siyano grup seçilmiştir. Donör- π -Akseptör (D- π -A) yapıları sahip organik bileşikler önemli optik ve fotofiziksel özellikler sergilerler. D- π -A bileşikler moleküler elektronik uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır ve özelliklerinin nasıl kullanılabileceği ve araştırılabileceği ilgi çekicidir. Moleküler D- π -A bileşiklerinin π -elektronik özellikleri, organik elektronikteki potansiyel teknolojik gelişmelerinin yanı sıra katı hal biliminde de oldukça dikkat çekmektedir. Daha yüksek verimlilik elde etmek için birincil strateji, kimyasal uyarılma ile en yüksek enerjili dolu moleküler orbital (HOMO) ve en düşük enerjili boş moleküler orbital (LUMO) enerji seviyelerini ayarlamak olabilir. HOMO ve LUMO arasındaki fark ışık absorpsiyon bölgelerini belirlediğinden bu strateji oldukça kullanışlıdır.

Bu çalışmada, incelenen tüm yapıların temel durumlarına kapsamlı bir konformasyonel araştırma uygulanmıştır. Taban durum optimizasyonları 6-311+G(d,p) seviyesinde gerçekleştirilmiştir. Uyarılmış durum hesaplamaları için B3LYP, CAM-B3LYP ve WB97XD dâhil olmak üzere 6-311+G(d,p) temel seti ile birleştirilmiş farklı fonksiyonlar test edilmiştir. Bu yüksek düzeyde konjuge sistemler yapısal ve elektronik özellikleri açısından önemlidir. Yapısal ve elektronik özellikleri Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) düzeyinde teorik olarak araştırılmıştır. Fenalin, fosfafenalin ve piridokinolizin birimi donör görevindedir. Güçlü elektron çeken siyanürler akseptör kısmı oluştururlar. Ek olarak Eten, Benzen, Furan, Tiyofen türevleri temelli çeşitli elektron çekici köprü gruplar fenalin, fosfafenalin ve piridokinolizine 2, 5 ve 8 konumundan bağlı π sistemini oluşturup, yapıdaki donör ve akseptörü birbirine bağlar. Bir bütün olarak, bileşikler yüksek elektron konjugasyonuna sahiptirler. Tüm bileşikler için akseptör siyano olarak değişmeden kalırken, elektronik yapı üzerindeki etkiyi araştırmak için donör ve π sistemi değiştirilmiştir. Tüm bileşikler için genişletilmiş konjugasyon sağlanmıştır. Akseptör ünitelerin bazı durumlarda sterik engel oluşturması

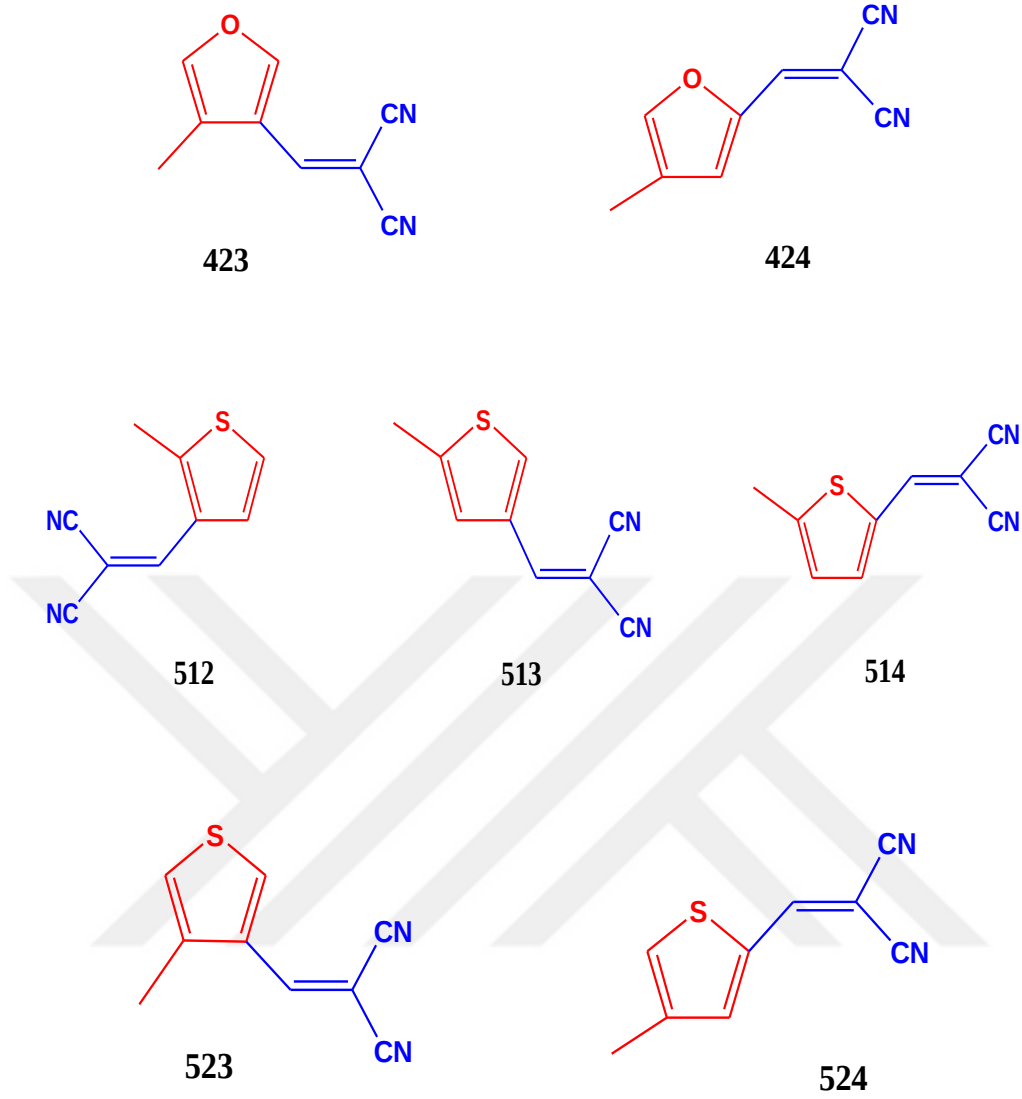
nedeniyle düzlemsellikten dolayı bükülmelerin olması beklenmektedir. Yapılar D- π -A tipi organik sistemler şeklinde tasarlanmıştır. D- π -A tipi organik bileşikler, organik ışık yayan diyotlar için ciddi potansiyel adaylar olabileceği düşünülmektedir.



Şekil 4.1. Fenalin (1F), Fosfafenalin (2FF) ve Piridokinolizin (3PK) tabanlı tasarlanan OLED tabanlı donör grup molekül yapıları.



Şekil 4.2. 1, 2, 3, 412, 413, 414, 423, 424, 512, 513, 514, 523 ve 524 Eten, Benzen, Furan, Tiyofen türevleri temelli çeşitli elektron çekici gruplar fonksiyonel grup yapıları.



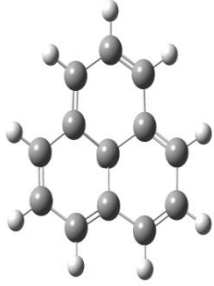
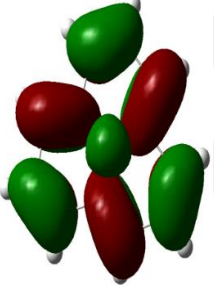
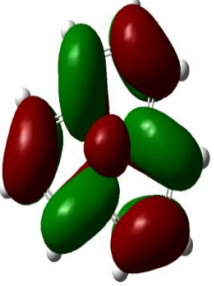
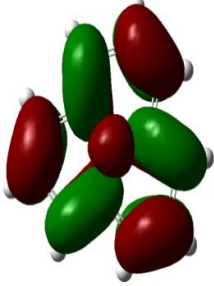
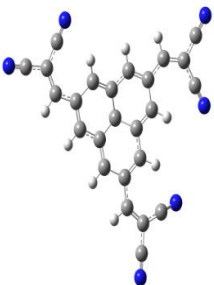
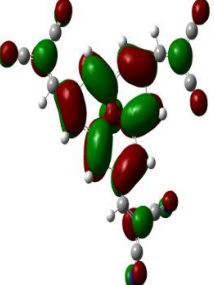
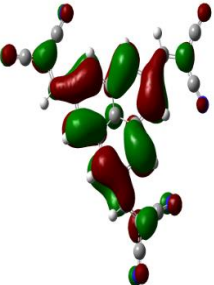
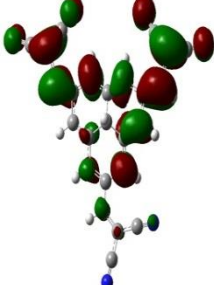
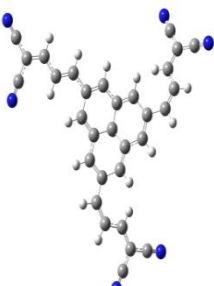
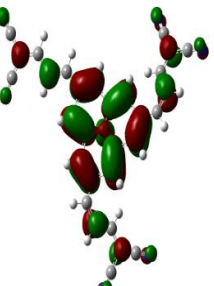
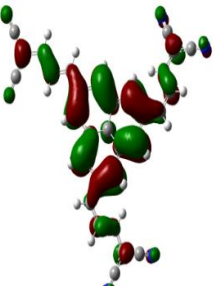
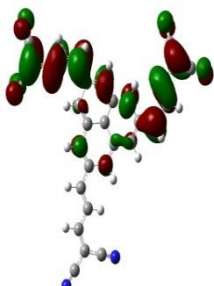
Şekil 4.3. 1, 2, 3, 412, 413, 414, 423, 424, 512, 513, 514, 523 ve 524 Eten, Benzen, Furan, Tiyofen türevleri temelli çeşitli elektron çekici gruplar fonksiyonel grup yapıları(devam).

Tüm yapılar için öncelikler donör grubu temelli olarak kullanılan Fenalin, Piridokinolizin ve Fosfafenalin grupları öncelikle Gaussian 09W paket programı ve hibrit fonksiyonel DFT/B3LYP/6-311+G(d,p) kullanılarak geometri optimizasyonları yapılmıştır. Optimizasyonlar GaussView 05 ara yüz paket programı kullanarak elde edilmiştir. B3LYP, Becke'in üç parametreliliği değişim işlevinden (B3) ve Lee, Yang ve Parr'ın (LYP) yerel olmayan korelasyon işlevinden oluşur. Donör grubu temelli olarak kullanılan Fenalin, Fosfafenalin ve Piridokinolizin grupları için geometri optimizasyonları (DFT/B3LYP/6-311+G(d,p), DFT/CAM-B3LYP/6-311+G(d,p), DFT/WB97XD /6-311+G(d,p) hibrit fonksiyonelleri metotları kullanılarak yapılmıştır.

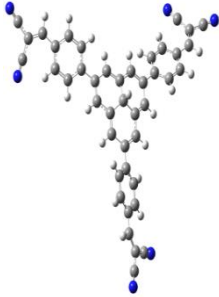
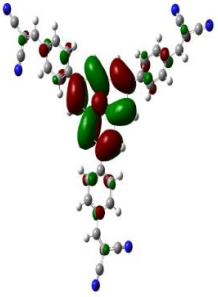
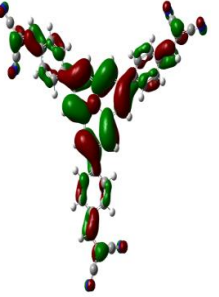
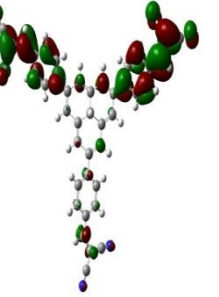
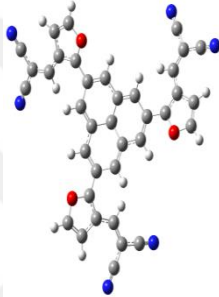
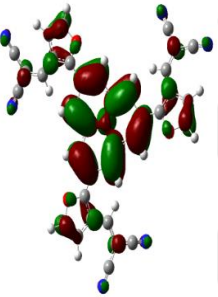
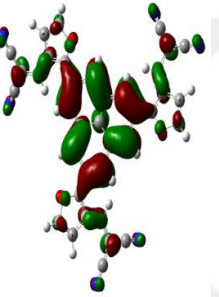
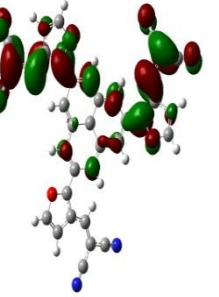
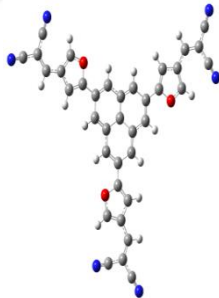
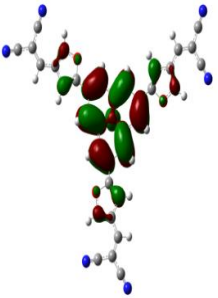
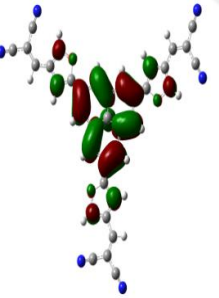
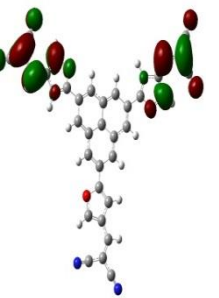
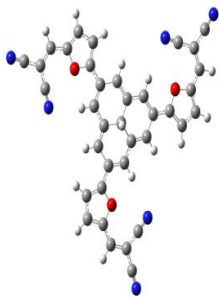
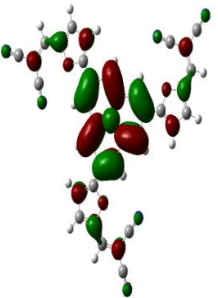
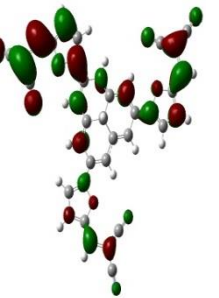
Her bir bileşik için, ilgili geometri optimizasyonlarında kullanılan aynı temel set kullanılarak titreşim analizleri yapılmıştır. Bileşiklerin düşük triplet (T) ve singlet uyarılmış durumları (S), TD-DFT kullanılarak minimum enerji geometrilerini elde etmek için gevşetilmiştir. Yapılar D- π -A tipi organik sistemler şeklinde tasarlanmış ve bileşiklerin geometri optimize edilmiş temel hal yapıları Çizelge 4. 1’de gösterilmektedir.

DFT/B3LYP/6-311+G(d,p)’de hesaplanan tabanlı tasarlanan OLED’lerin temel durum geometrisi (GSG), HOMO ve LUMO diyagramları Çizelge 4. 1’de verilmiştir.

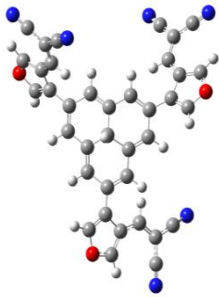
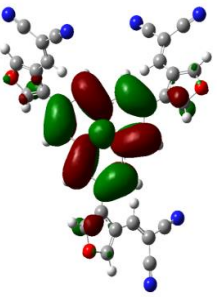
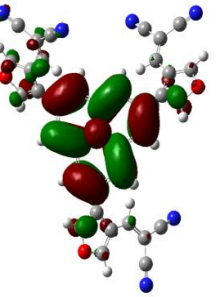
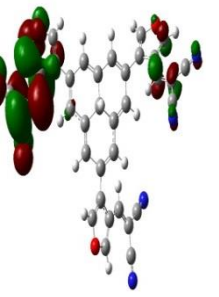
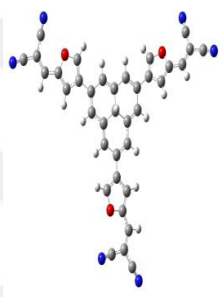
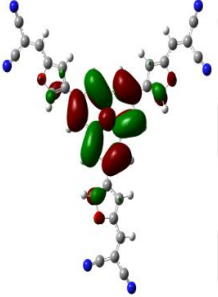
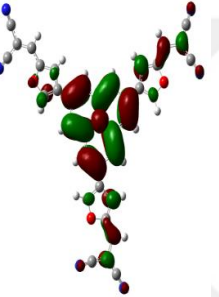
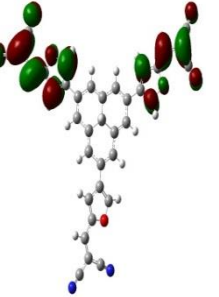
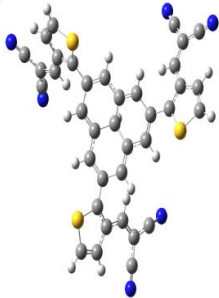
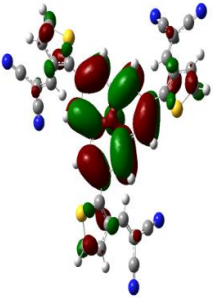
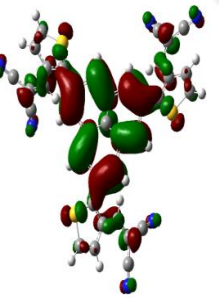
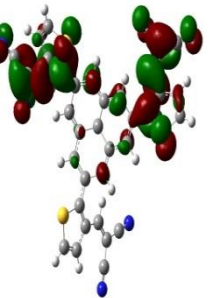
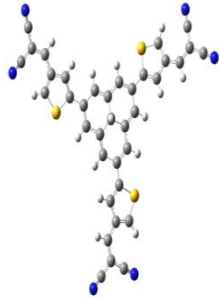
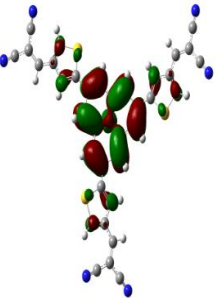
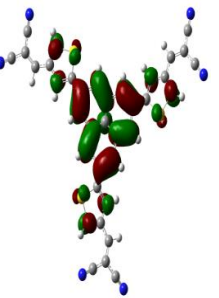
Çizelge 4.1. Tasarlanan OLED’lerin GSG, HOMO ve LUMO diyagramları

	GSG	HOMO	LUMO	LUMO+1
1F				
1F_1				
1F_2				

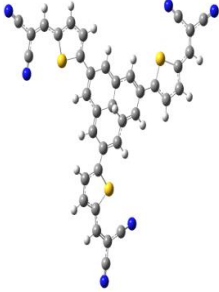
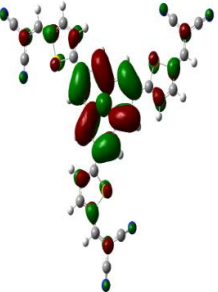
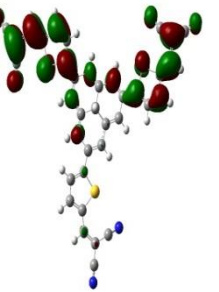
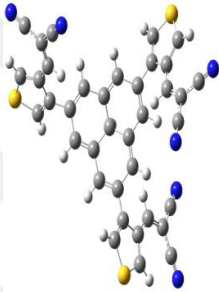
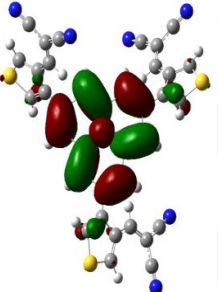
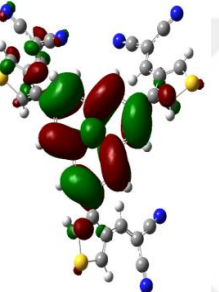
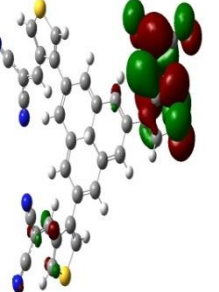
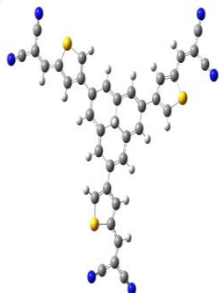
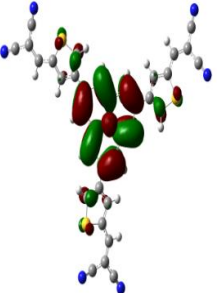
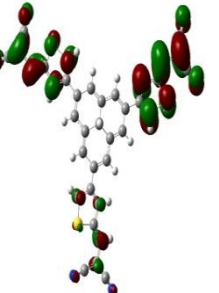
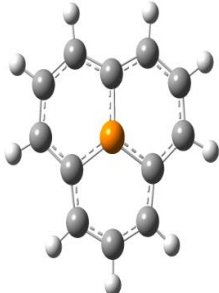
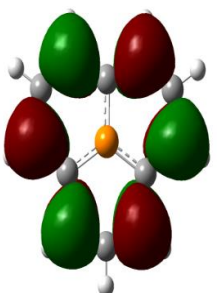
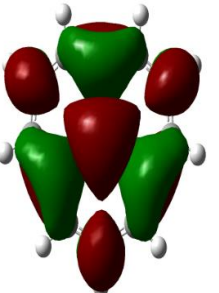
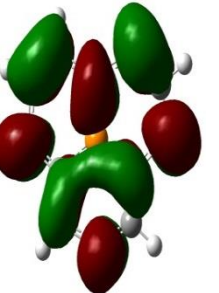
Çizelge 4.2. Tasarlanan OLED'lerin GSG, HOMO ve LUMO diyagramları (devam)

	GSG	HOMO	LUMO	LUMO+1
1F_3				
1F_412				
1F_413				
1F_414				

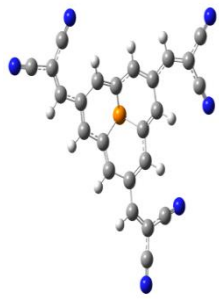
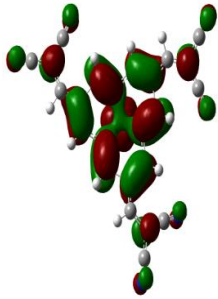
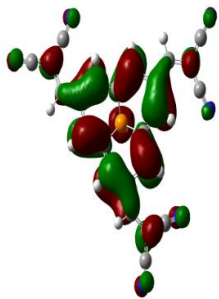
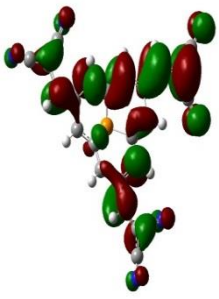
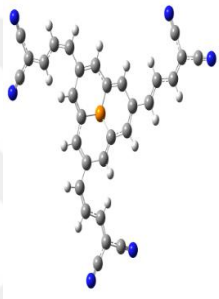
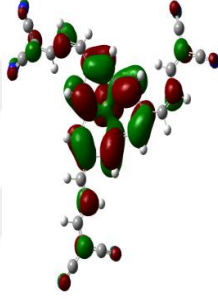
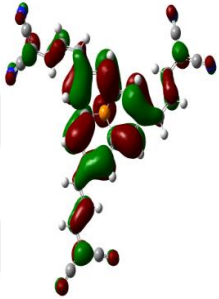
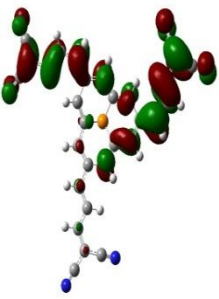
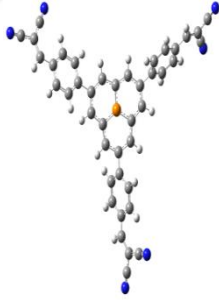
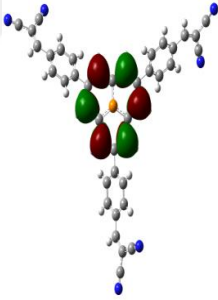
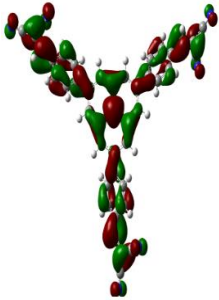
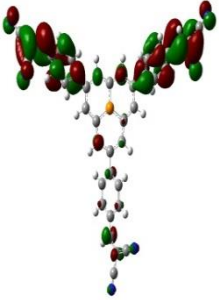
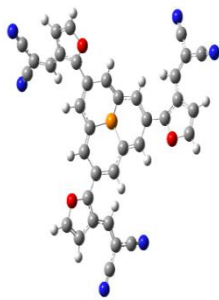
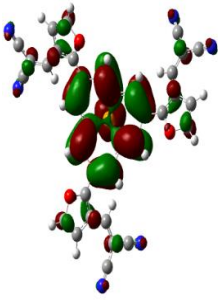
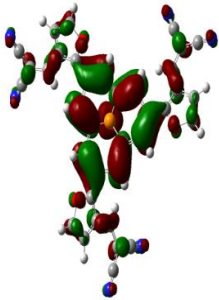
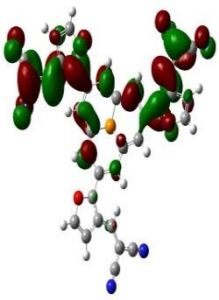
Çizelge 4.3. Tasarlanan OLED'lerin GSG, HOMO ve LUMO diyagramları (devam)

	GSG	HOMO	LUMO	LUMO+1
1F_423				
1F_424				
1F_512				
1F_513				

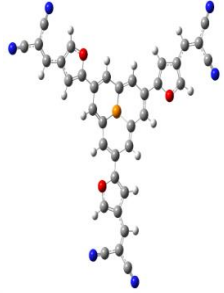
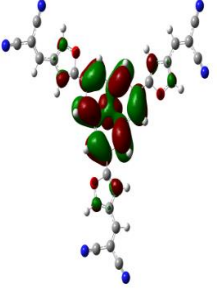
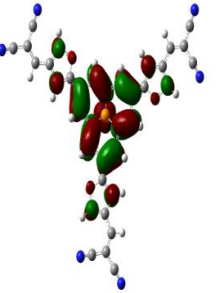
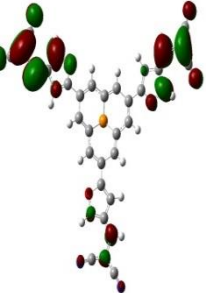
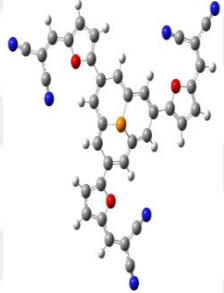
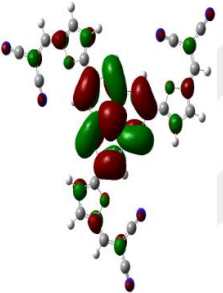
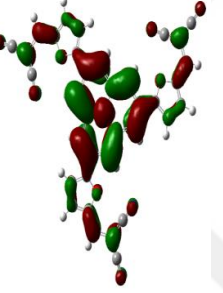
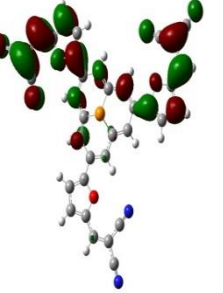
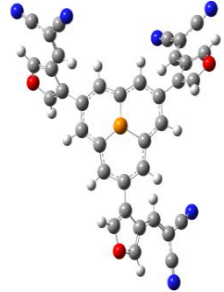
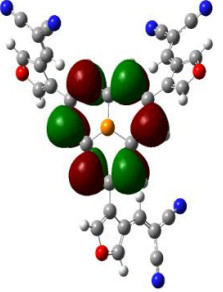
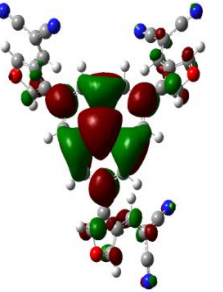
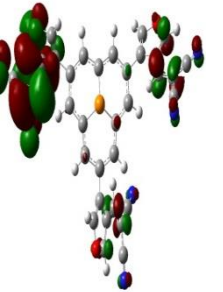
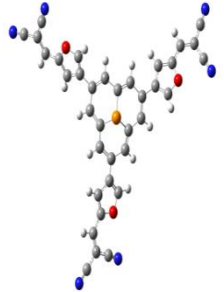
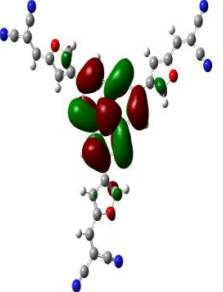
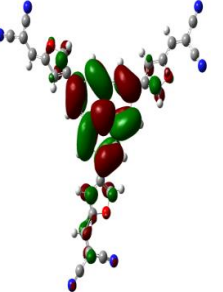
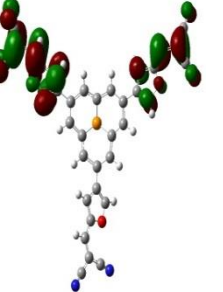
Çizelge 4.4. Tasarlanan OLED'lerin GSG, HOMO ve LUMO diyagramları (devam)

	GSG	HOMO	LUMO	LUMO+1
1F_514				
1F_523				
1F_524				
2FF				

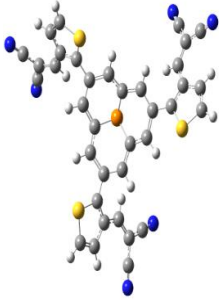
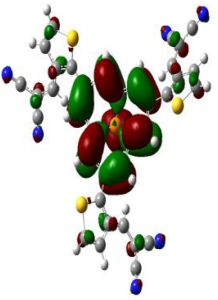
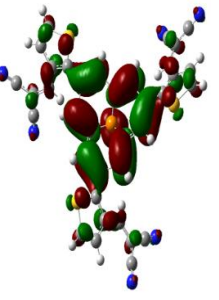
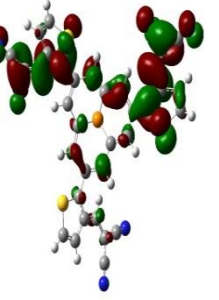
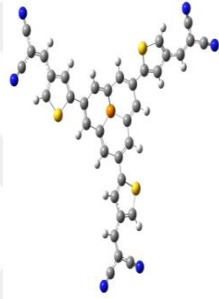
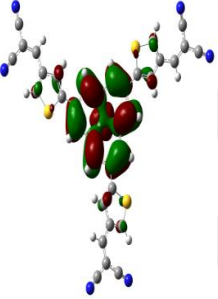
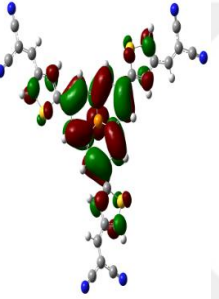
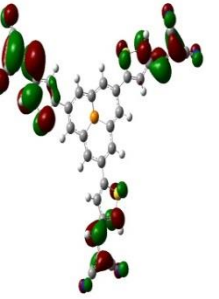
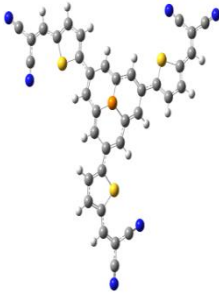
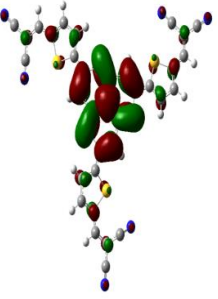
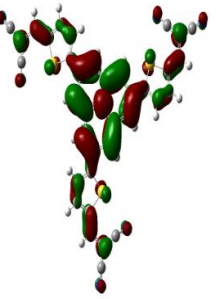
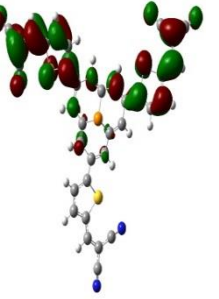
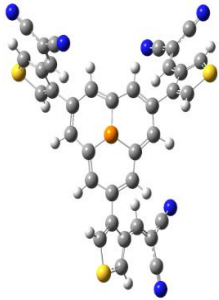
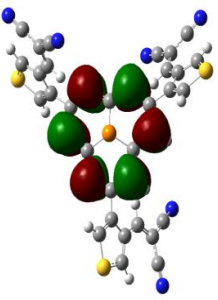
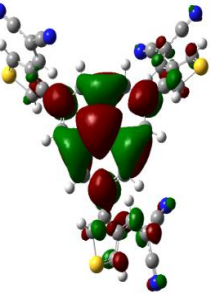
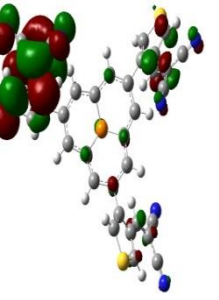
Çizelge 4.5. Tasarlanan OLED'lerin GSG, HOMO ve LUMO diyagramları (devam)

	GSG	HOMO	LUMO	LUMO+1
2FF_1				
2FF_2				
2FF_3				
2FF_412				

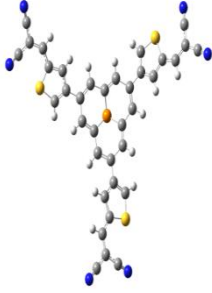
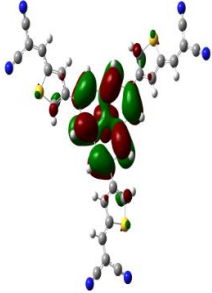
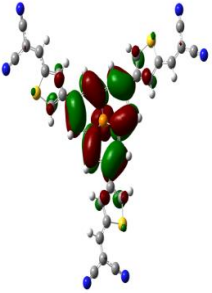
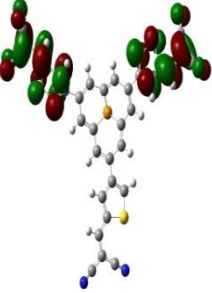
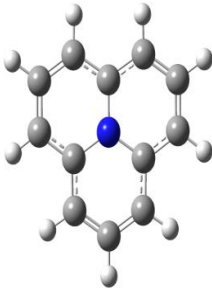
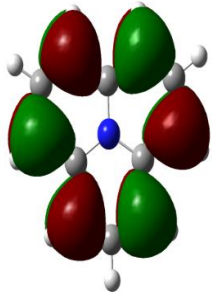
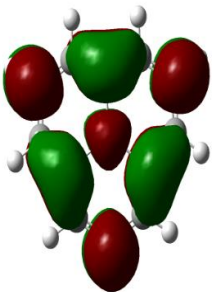
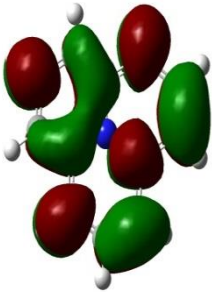
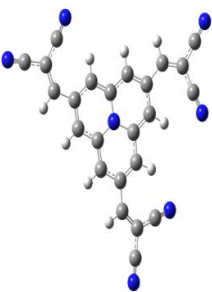
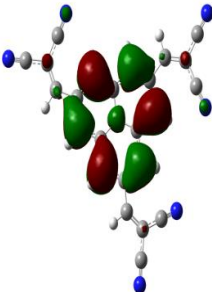
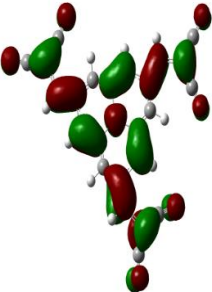
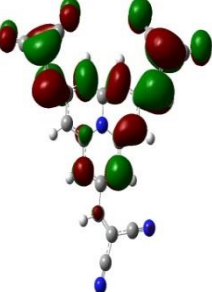
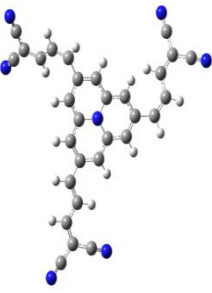
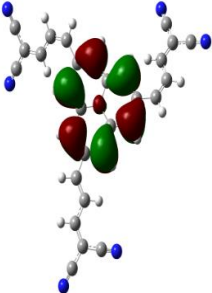
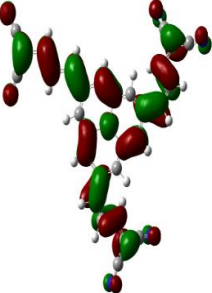
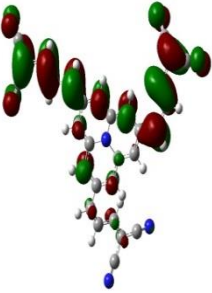
Çizelge 4.1. Tasarlanan OLED'lerin GSG, HOMO ve LUMO diyagramları (devam)

	GSG	HOMO	LUMO	LUMO+1
2FF_413				
2FF_414				
2FF_423				
2FF_424				

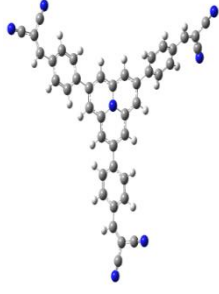
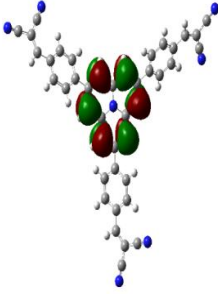
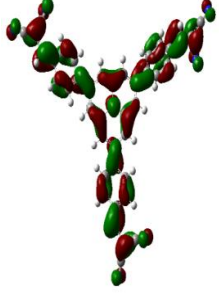
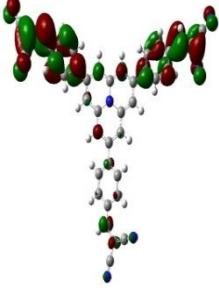
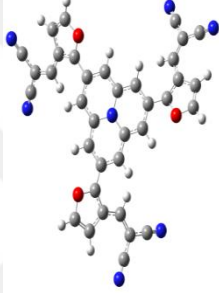
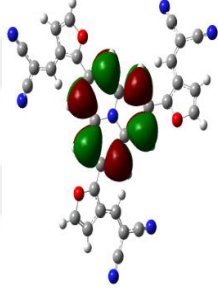
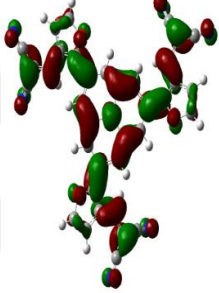
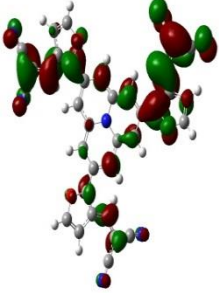
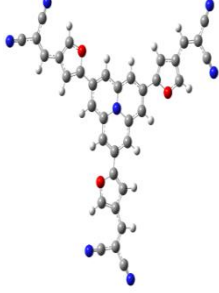
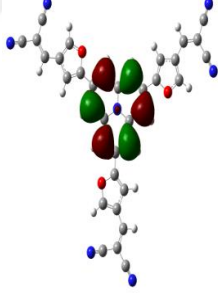
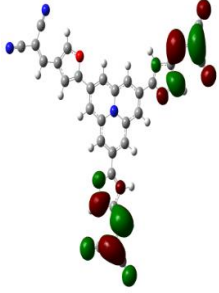
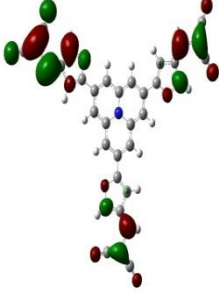
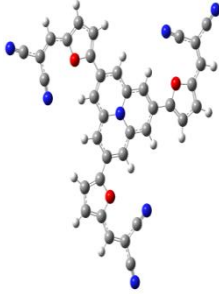
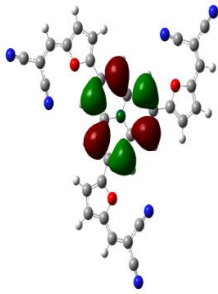
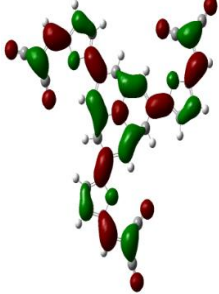
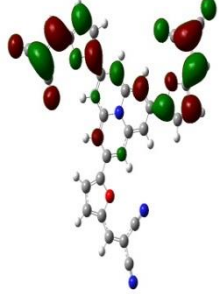
Çizelge 4.1. Tasarlanan OLED'lerin GSG, HOMO ve LUMO diyagramları (devam)

	GSG	HOMO	LUMO	LUMO+1
2FF_512				
2FF_513				
2FF_514				
2FF_523				

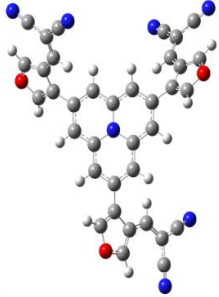
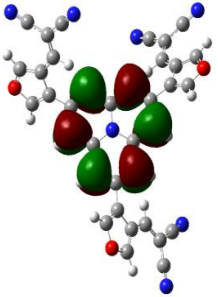
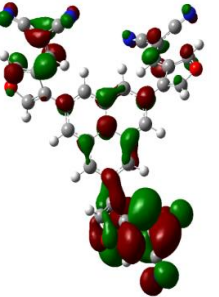
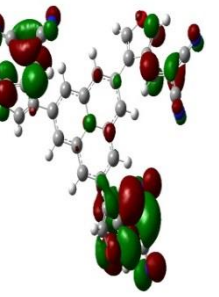
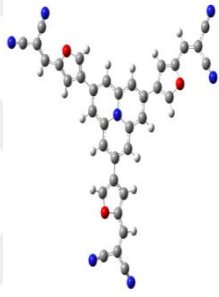
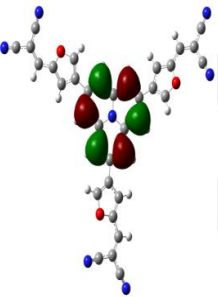
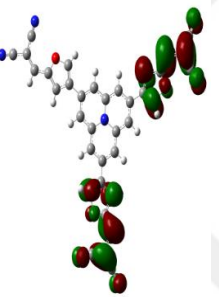
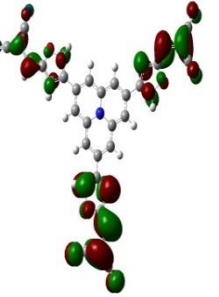
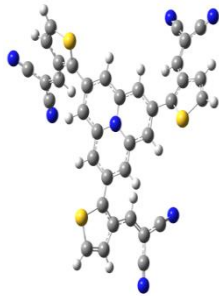
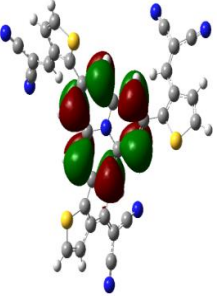
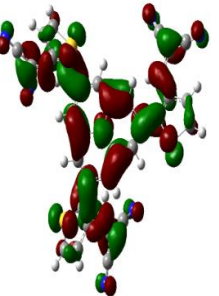
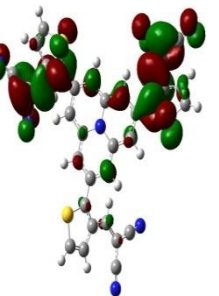
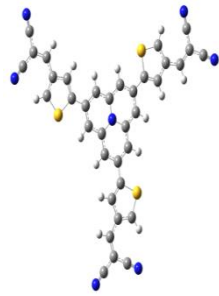
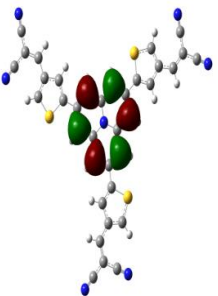
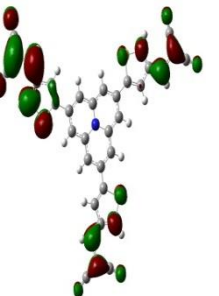
Çizelge 4.1. Tasarlanan OLED'lerin GSG, HOMO ve LUMO diyagramları (devam)

	GSG	HOMO	LUMO	LUMO+1
2FF_524				
3PK				
3PK_1				
3PK_2				

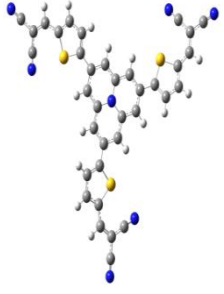
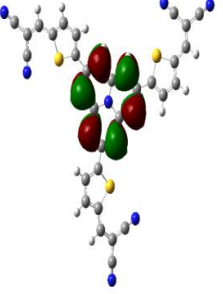
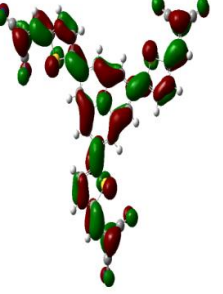
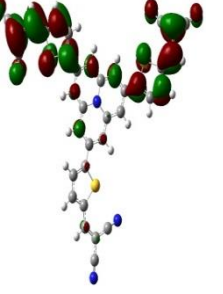
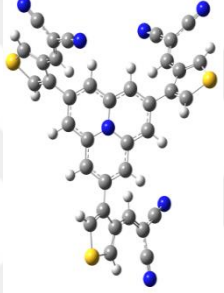
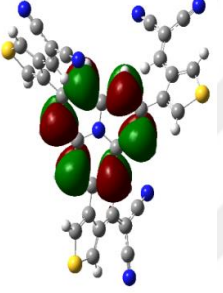
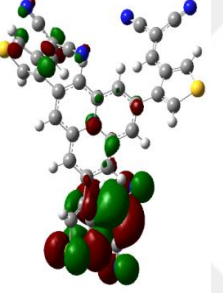
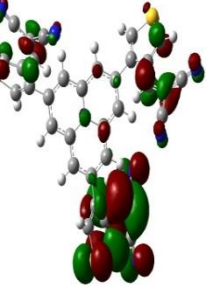
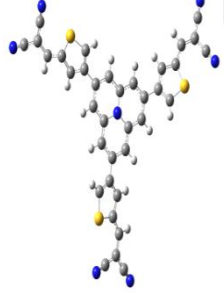
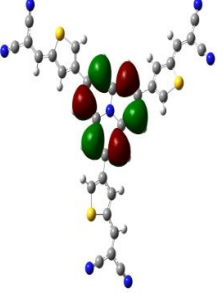
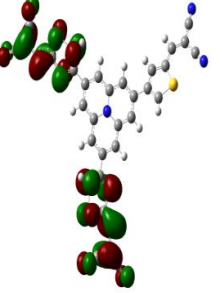
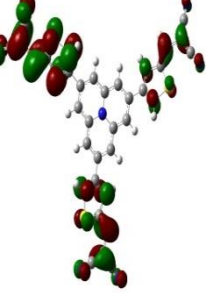
Çizelge 4.1. Tasarlanan OLED'lerin GSG, HOMO ve LUMO diyagramları (devam)

	GSG	HOMO	LUMO	LUMO+1
3PK_3				
3PK_412				
3PK_413				
3PK_414				

Çizelge 4.1. Tasarlanan OLED'lerin GSG, HOMO ve LUMO diyagramları (devam)

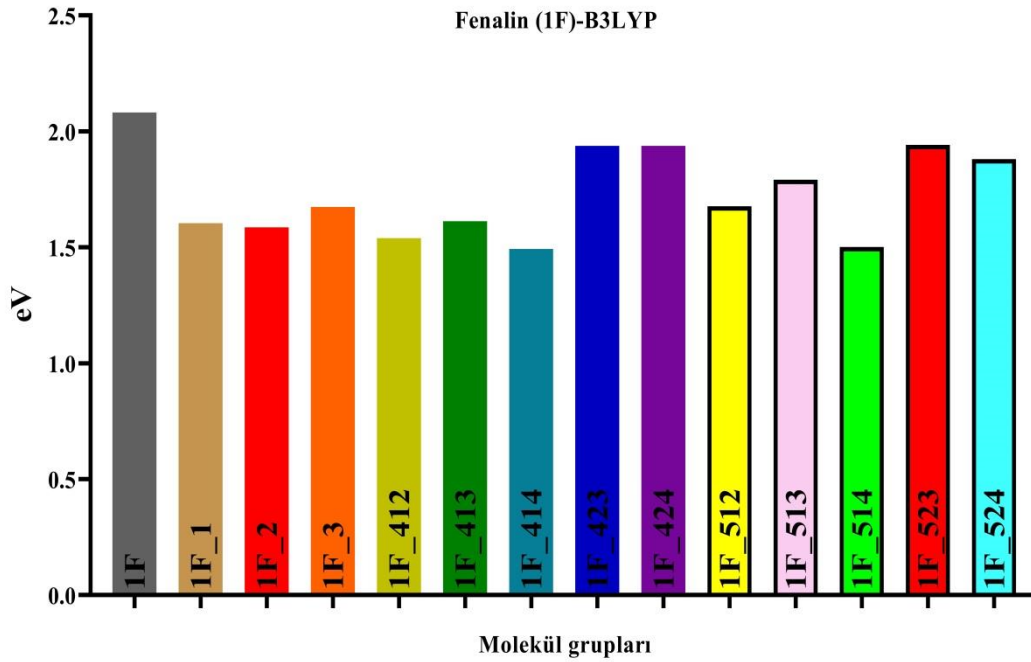
	GSG	HOMO	LUMO	LUMO+1
3PK_423				
3PK_424				
3PK_512				
3PK_513				

Çizelge 4.1. Tasarlanan OLED'lerin GSG, HOMO ve LUMO diyagramları (devam)

	GSG	HOMO	LUMO	LUMO+1
3PK_514				
3PK_523				
3PK_524				

Çizelge 4.6. Fenalin tabanlı tasarlanan moleküllerin hesaplama sonuçları

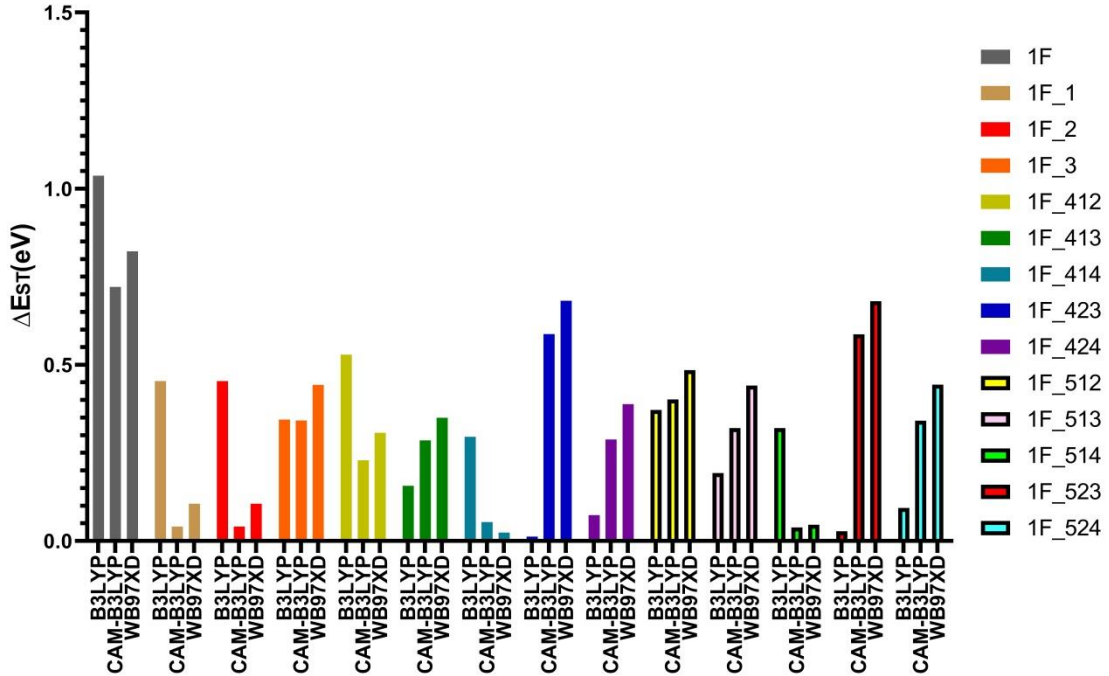
Bileşik	DFT			
	B3LYP/6-311+G(d,p)			
	Enerji(au)	E _{HOMO} (eV)	E _{LUMO} (eV)	ΔE (eV)
1F	-501.4551	-4.5960	-2.5148	2.0812
1F_1	-1287.2831	-6.3996	-4.7957	1.6038
1F_2	-1519.5656	-6.1079	-4.5223	1.5856
1F_3	-1980.6139	-5.6208	-3.9465	1.6743
1F_412	-1973.9651	-5.8164	-4.2765	1.5399
1F_413	-1973.9707	-5.4967	-3.6849	1.6120
1F_414	-1974.0019	-5.4717	-3.9783	1.4934
1F_423	-1973.9413	-5.6774	-3.7396	1.9378
1F_424	-1973.9604	-5.6322	-3.7560	1.9378
1F_512	-2942.9006	-5.8330	-4.1560	1.6770
1F_513	-2942.8797	-5.5938	-3.8022	1.7916
1F_514	-2942.9204	-5.6828	-4.1818	1.5010
1F_523	-2942.8948	-5.6295	-3.6879	1.9416
1F_524	-2942.9063	-5.5645	-3.6844	1.8800

Şekil 4.4. Fenalin tabanlı tasarlanan moleküllerin ΔE hesaplama sonuçları grafiği (GraphPad Prism 8).

Çizelge 4.7. Fenalin tabanlı tasarlanan moleküllerin hesaplama sonuçları

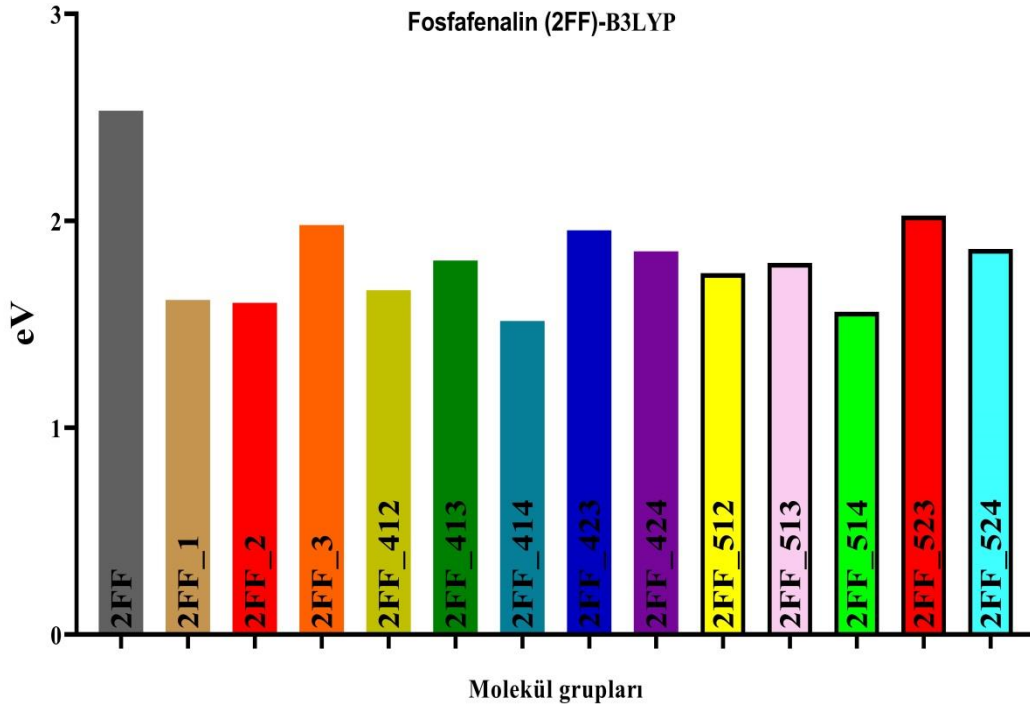
Bileşik	TD-DFT (ΔE_{ST}) 6-311+G(d,p)		
	B3LYP (eV)	CAM-B3LYP (eV)	WB97XD (eV)
1F	1.0366	0.7210	0.8220
1F_1	0.4537	0.0412	0.1058
1F_2	0.2338	0.0853	0.2942
1F_3	0.3444	0.3421	0.4429
1F_412	0.5286	0.2291	0.3073
1F_413	0.1564	0.2852	0.3494
1F_414	0.2955	0.0535	0.0237
1F_423	0.0124	0.5873	0.6816
1F_424	0.0734	0.2882	0.3882
1F_512	0.3716	0.4019	0.4848
1F_513	0.1930	0.3202	0.4412
1F_514	0.3201	0.0386	0.0461
1F_523	0.0278	0.5866	0.6806
1F_524	0.0937	0.3411	0.4436

Fenalin (1F)

Şekil 4.5. Fenalin tabanlı tasarlanan moleküllerin B3LYP, CAM-B3LYP ve WB97XD'de ΔE_{ST} hesaplama sonuçları grafiği (GraphPad Prism 8).

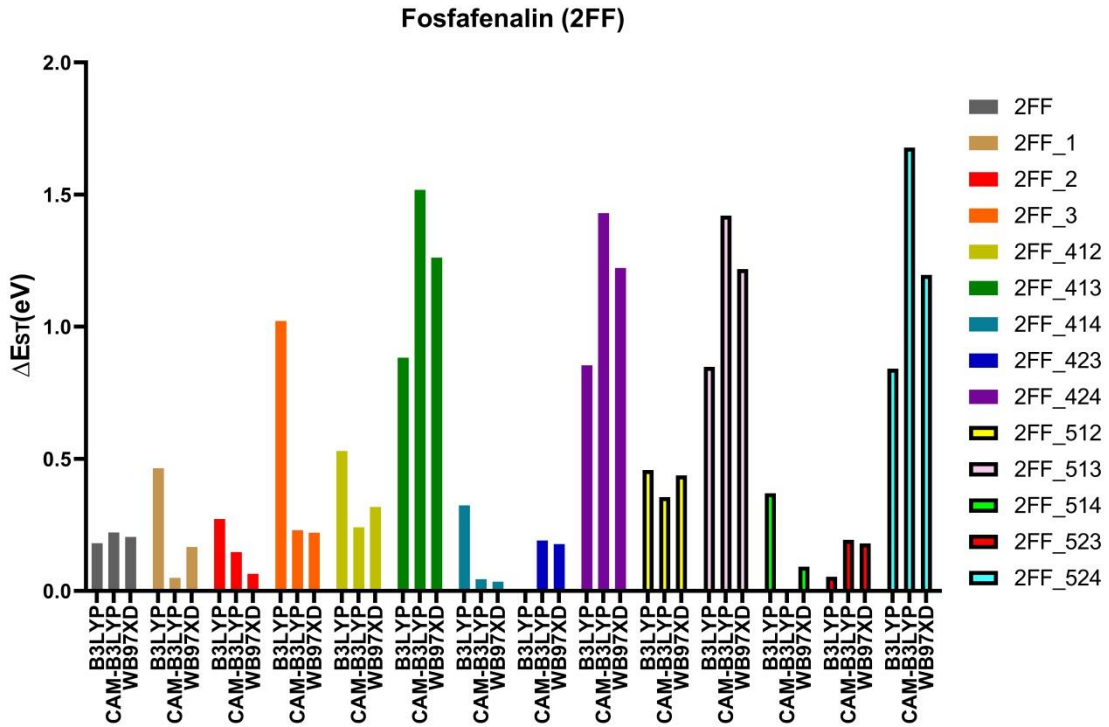
Çizelge 4.8. Fosfafenalin tabanlı tasarlanan moleküllerin hesaplama sonuçları

Bileşik	DFT			
	B3LYP/6-311+G(d,p)			
	Enerji(au)	E _{HOMO} (eV)	E _{LUMO} (eV)	ΔE (eV)
2FF	-804.0958	-4.4447	-1.9132	2.5314
2FF_1	-1589.9134	-6.4496	-4.8322	1.6174
2FF_2	-1822.1992	-6.1710	-4.5680	1.6030
2FF_3	-2283.2421	-5.4278	-3.4482	1.9796
2FF_412	-2276.6036	-5.9489	-4.2850	1.6639
2FF_413	-2276.6050	-5.6080	-3.8003	1.8076
2FF_414	-2276.6346	-5.5462	-4.0300	1.5162
2FF_423	-2276.5751	-5.5430	-3.5894	1.9536
2FF_424	-2276.5946	-5.7389	-3.8869	1.8520
2FF_512	-3245.5383	-5.9658	-4.2183	1.7475
2FF_513	-3245.5420	-5.7168	-3.9198	1.7970
2FF_514	-3245.5531	-5.7696	-4.2096	1.5600
2FF_523	-3245.5282	-5.4951	-3.4702	2.0249
2FF_524	-3245.5410	-5.6687	-3.80445	1.8642

Şekil 4.6. Fosfafenalin tabanlı tasarlanan moleküllerin ΔE hesaplama sonuçları grafiği (GraphPad Prism 8).

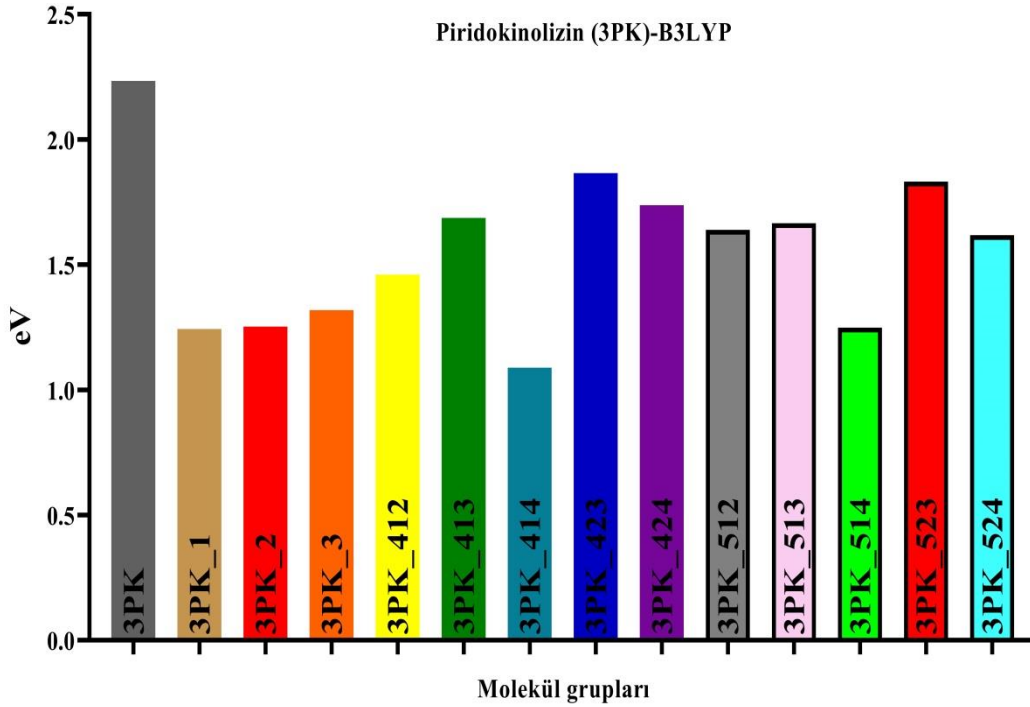
Çizelge 4.9. Fosfafenalin tabanlı tasarlanan moleküllerin hesaplama sonuçları

Bileşik	TD-DFT (ΔE_{ST}) 6-311+G(d,p)		
	B3LYP (eV)	CAM-B3LYP (eV)	WB97XD (eV)
2FF	0.1812	0.2217	0.2041
2FF_1	0.4645	0.0497	0.1668
2FF_2	0.2722	0.1468	0.0651
2FF_3	1.0216	0.2295	0.2202
2FF_412	0.5297	0.2412	0.3176
2FF_413	0.8831	1.5180	1.2610
2FF_414	0.3241	0.0441	0.0352
2FF_423	0.0035	0.1908	0.1770
2FF_424	0.8541	1.4297	1.2225
2FF_512	0.4577	0.3549	0.4377
2FF_513	0.8480	1.4200	1.2182
2FF_514	0.3699	0.0047	0.0916
2FF_523	0.0534	0.1936	0.1796
2FF_524	0.8415	1.6779	1.1958

Şekil 4.7. Fosfafenalin tabanlı tasarlanan moleküllerin B3LYP, CAM-B3LYP ve WB97XD'de ΔE_{ST} hesaplama sonuçları grafiği (GraphPad Prism 8).

Çizelge 4.10. Piridokinolizin tabanlı tasarlanan moleküllerin hesaplama sonuçları

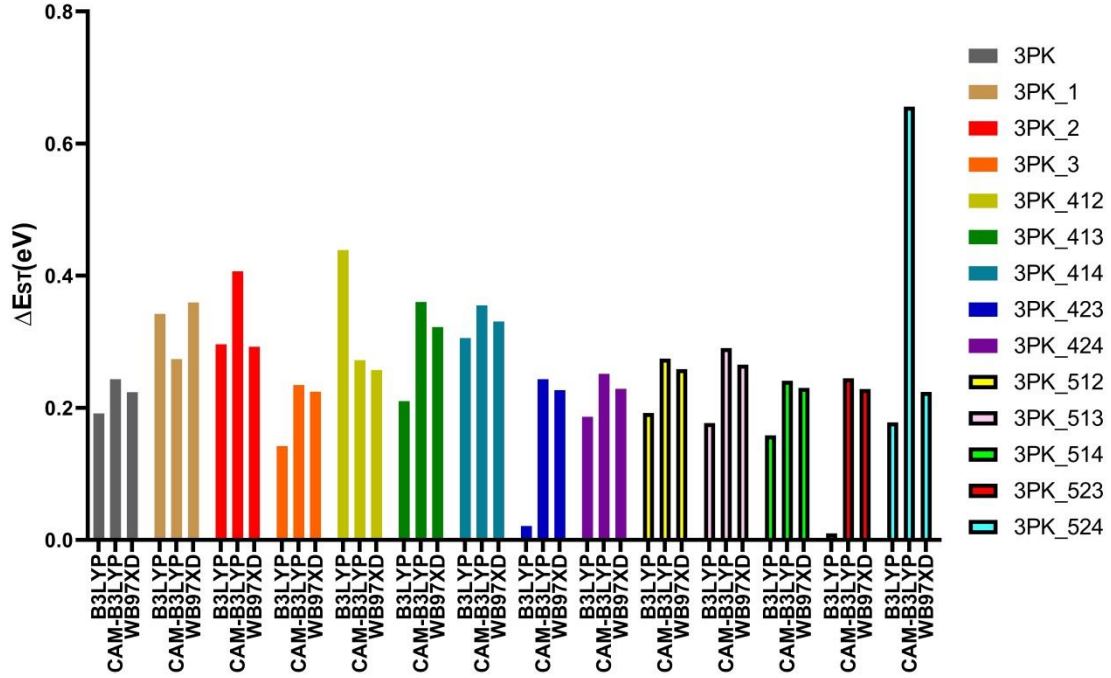
Bileşik	DFT			
	B3LYP/6-311+G(d,p)			
	Enerji(au)	E _{HOMO} (eV)	E _{LUMO} (eV)	ΔE (eV)
3PK	-517.5450	-4.0384	-1.8049	2.2335
3PK_1	-1303.3566	-5.6415	-4.3982	1.2433
3PK_2	-1535.6425	-5.4156	-4.1625	1.2530
3PK_3	-1996.7013	-4.9731	-3.6545	1.3186
3PK_412	-1990.0491	-5.2752	-3.8156	1.4596
3PK_413	-1990.0542	-4.9740	-3.2874	1.6865
3PK_414	-1990.0805	-4.7876	-3.6988	1.0888
3PK_423	-1990.0322	-5.1783	-3.3130	1.8653
3PK_424	-1990.0491	-5.1489	-3.4120	1.7369
3PK_512	-2958.9891	-5.3247	-3.6852	1.6395
3PK_513	-2958.9927	-5.0861	-3.4205	1.6656
3PK_514	-2959.0032	-5.0921	-3.8439	1.2482
3PK_523	-2958.9852	-5.1274	-3.2958	1.8316
3PK_524	-2958.9953	-5.0746	-3.4572	1.6174

Şekil 4.8. Piridokinolizin tabanlı tasarlanan moleküllerin ΔE hesaplama sonuçları grafiği (GraphPad Prism 8).

Çizelge 4.11. Piridokinolizin tabanlı tasarlanan moleküllerin hesaplama sonuçları

Bileşik	TD-DFT (ΔE_{ST}) 6-311+G(d,p)		
	B3LYP (eV)	CAM-B3LYP (eV)	WB97XD (eV)
3PK	0.1917	0.2433	0.2237
3PK_1	0.3421	0.2740	0.3595
3PK_2	0.2963	0.4066	0.2925
3PK_3	0.1421	0.2346	0.2245
3PK_412	0.4388	0.2721	0.2573
3PK_413	0.2100	0.3603	0.3224
3PK_414	0.3056	0.3551	0.3308
3PK_423	0.0212	0.2433	0.2269
3PK_424	0.1864	0.2516	0.2288
3PK_512	0.1921	0.2744	0.2586
3PK_513	0.1769	0.2904	0.2655
3PK_514	0.1585	0.2409	0.2300
3PK_523	0.0101	0.2447	0.2286
3PK_524	0.1780	0.6559	0.2240

Piridokinolizin (3PK)

Şekil 4.9. Piridokinolizin tabanlı tasarlanan moleküllerin B3LYP, CAM-B3LYP ve WB97XD'de ΔE_{ST} hesaplama sonuçları grafiği (GraphPad Prism 8).

5. SONUÇ

Sınırsız kullanılabilirlik ile çevre dostu malzemelere dayalı ekonomik olarak uygun büyük ölçekli enerji üretimi talebi ve çeşitlilik, insanları yeni fikirler ve uygulamalar aramaya zorlamıştır. Organik yarı iletken malzemeler, Si gibi inorganik muadillerine göre daha ucuz bir alternatiftir. Organik yarı iletkenler potansiyel uygulamaları için güçlü adaylar olabilirler. D- π -A mimarisine sahip katı poliaromatik düzlemsel karbon veya heterosiklik bileşikler, düşük bant boşluklarından kaynaklanan özel elektro-optik özelliklerinden dolayı son yıllarda çok dikkat çekmiştir. Tüm organik yarı iletkenlerin elektronik yapısı, π -elektronlarının konjugasyonuna dayanır. Konjuge bir organik sistem, tek ve çift karbon karbon bağları arasında dönüşümlü olarak oluşur. Tekli bağlar σ -bağları olarak bilinir ve lokalize elektronlarla ilişkilidir, çift bağlar ise bir σ -bağ ve bir π -bağından oluşur. Boş π -bantları LUMO olarak adlandırılırken ve elektronlarla dolu π -bantları ise HOMO olarak adlandırılırlar. Sınırlar arası moleküler yörünge enerji aralığı (ΔE), bileşiklerin iletkenliği hakkında bilgi sağlar.

Yapılan çalışmada, literatürden bir dizi TADF aktif ve aktif olmayan bileşik seçilmiş ve hesaplama yöntemleri ile incelenmiştir. Seçilen yapılar teorik açıdan potansiyel elektron alıcıları olarak değerlendirilmiştir. Donör, akseptör ve π grupların bağlantı konumlarının TADF verimlilikleri üzerindeki etkisi, hesaplanan fotofiziksel ve optik özelliklerin rehberliğinde de araştırılmıştır. Uyarılmış durum hesaplamalarında daha yüksek doğruluğa ulaşmak için TD-DFT yöntemi kullanılmıştır.

Bu çalışmada, 1, 2, 3, 412, 413, 414, 423, 424, 512, 513, 514, 523 ve 524 Eten, Benzen, Furan, tiyofen ve türevleri bazlı π köprülü akseptör donörler bir araya getirilerek Donör- π -Akseptör (D- π -A) tipi potansiyel termal olarak etkinleştirilmiş gecikmeli floresans (TADF) emitörleri elde edilmiştir. Tüm moleküllerin yapısal ve elektronik özellikleri, üç farklı hibrit fonksiyonelin (DFT/B3LYP/6-311+G(d,p), DFT/CAM-B3LYP/6-311+G(d,p), DFT/WB97XD/6-311+G(d,p)) uygulanmasıyla Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) ve Zamana Bağlı Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (TD-DFT) düzeyinde teorik olarak hesaplanmıştır. Yapılan çalışmada, teorik olarak incelenen bir dizi fenalin, fosfafenalin ve piridokinolizin bazlı TADF yapılar, yapısal ve fotofiziksel özellikleri açısından hesaplama yöntemleriyle analiz edilmiştir. Singlet-

triplet enerji boşlukları (ΔE_{ST}), HOMO-LUMO enerji farkı (ΔE) ve HOMO-LUMO enerji seviyelerinin optimize edilmiş yapıları ve yörünge dağılımları gibi TADF aktivitelerini değerlendirmek için bir dizi tanımlayıcılar belirlenmiştir.

Literatür verileri $\Delta E = 0.5-3.5(4)$ eV arasında sistemin yarı iletken bant aralığında olduğunu göstermiştir. Moleküler yapıdaki serbest rotasyon ve esneklik, π -delokalizasyona ve HOMO-LUMO örtüşmesine neden olur. Bölgesel olarak ayrılmış donör ve akseptör grupları π -konjugasyonu bozmuş ve moleküller arası yük transferinin (ICT) oluşumuna neden olan ayrılmış HOMO ve LUMO enerji seviyelerine yol açmıştır. Sonuç olarak, ICT etkili bir TADF emisyonu için gerekli olan ters sistemler arası geçiş (RISC) sürecini kolaylaştırmıştır. Singlet-triplet enerji aralığı (ΔE_{ST}), HOMO-LUMO örtüşmesi ile doğrudan ilişkilidir, bu nedenle hemen hemen tüm durumlarda, HOMO-LUMO örtüşmesi sergileyen bileşikler de yüksek ΔE_{ST} değerlerine sahip olduğu elde edilmiştir. ΔE_{ST} 0.3 eV'nin üzerindeyse, RISC işleminin ortaya çıkma olasılığı daha düşük olduğu kanıtlanmış ve en iyi triplet eksitonların etkili bir şekilde tersine çevrilmesi için ideal olduğu yapılan çalışmalarda vurgulanmıştır.

Yapılan hesaplamalarda, Fenalin, fosfafenalin ve piridokinolizin'in sınırlar arası enerji boşluğu için enerji değerlerinin yarı iletken kategorisine girdiğini göstermiştir. Güçlü elektron çeken siyanür akseptör gruplarının ve D- π -A arasındaki π bağlantılarının tanıtılması, π -elektronların konjugasyonunun genişlemesiyle sonuçlanmıştır. Bu, tüm sonuçlarda gözlemlenen HOMO-LUMO enerji seviyelerindeki bant aralıklarının azalmasıyla sonuçlanmıştır. Bu nedenle, HOMO-LUMO bant aralığı daraltılmasıyla ortaya çıkan bileşikler yarı iletken hale gelmiştir. Fenalin, fosfafenalin ve piridokinolizin için en yüksek ΔE değerler sırasıyla 2.0812 eV, 2.5314 eV ve 2.2335 eV Fenalin, fosfafenalin ve piridokinolizin için en düşük enerjili değerler ise sırasıyla 1.4934 eV, 1.5162 eV ve 1.0888 eV olarak elde edilmiştir. Dolayısıyla tüm yapılar HOMO-LUMO enerji farkı (ΔE) bakımından D-A ve D- π -A mimarisine sahip yapılar; 1F-1, 1F-2, 1F-3, 1F-412, 1F-413, 1F-414, 1F-423, 1F-424, 1F-512, 1F-513, 1F-514, 1F-523, 1F-524, 2FF-1, 2FF-2, 2FF-3, 2FF-412, 2FF-413, 2FF-414, 2FF-423, 2FF-424, 2FF-512, 2FF-513, 2FF-514, 2FF-523, 2FF-524, 3PK-1, 3PK-2, 3PK-3, 3PK-412, 3PK-413, 3PK-414, 3PK-423, 3PK-424, 3PK-512, 3PK-513, 3PK-514, 3PK-523 ve 3PK-524 olmak üzere tüm yapıların ΔE bakımından OLED için literatür verilerine uymaktadırlar.

HOMO ve LUMO görselleri, bileşiklerin reaktivitesi hakkında bilgi verir. HOMO baziklik sağlarken LUMO ise ilgili sistemin Lewis asitlik özelliğini gösterir. Bu nedenle, sınır moleküler orbitallerinin araştırılması çok önemlidir. Bu orbitallere hangi atomların katkıda bulunduğunu bilmek de önemlidir çünkü reaktivite merkezlerini bu görseller tarafından belirlenir. Bileşiklerin TADF'de potansiyel aday olmaları için, küçük değişim enerjileri vermek üzere ayrı HOMO ve LUMO'ya sahip olmaları OLED için kritik öneme sahiptirler. Donör ve akseptör grupları arasında bükülmeye neden olan sterik engel bu kritik öneme vurgu yapar. Çizelge 4.1'de Fenalin, fosfafenalin ve piridokinolizin tabanlı yapıların HOMO'ları baskın olarak Fenalin, fosfafenalin ve piridokinolizin yapılar üzerinde dağılmıştır, oysa LUMO'lar genellikle akseptör çekirdek üzerinde lokalizedirler ve oldukça elektron çekici özellik gösteren siyano gruplardan oluşurlar. Bu nedenle çoğunlukla HOMO ve LUMO-LUMO+1 orbitalleri yapıların D- π -A kısımlarına net bir şekilde dağılım göstermişlerdir. HOMO ve LUMO-LUMO+1 orbitalleri bakımından donör ve akseptör kısımlarına net bir şekilde dağılım gösteren yapılar; 1F-2, 1F-3, 1F-412, 1F-413, 1F-414, 1F-423, 1F-424, 1F-512, 1F-513, 1F-514, 1F-523, 1F-524, 2FF-2, 2FF-3, 2FF-412, 2FF-413, 2FF-414, 2FF-423, 2FF-424, 2FF-512, 2FF-513, 2FF-514, 2FF-523, 2FF-524, 3PK-2, 3PK-3, 3PK-412, 3PK-413, 3PK-414, 3PK-423, 3PK-424, 3PK-512, 3PK-513, 3PK-514, 3PK-523 ve 3PK-524 olarak belirlenmiştir. Dağılım göstermeyen yapılar ise (π grup içermeyen); 1F, 1F-1, 2FF, 2FF-1, 3PK ve 3PK-1 yapıları olarak belirlenmiştir. D- π -A arasındaki π grupların özellikle HOMO ve LUMO enerji seviyeleri için önemli rol oynadıkları belirlenmiştir.

OLED için TADF molekülleri tasarlanırken en önemli hedeflerden bir tanesi de singlet ve triplet durumları (ΔE_{ST}) arasında küçük bir enerji boşluğu elde etmektir. HOMO ve LUMO sınır moleküler orbitallerinin net bir şekilde ayrılması, daha dar ΔE_{ST} değerleri ile sonuçlanmıştır. Bu yöntem aynı zamanda hesaplanan ΔE_{ST} değerleriyle birlikte, uyarılmış durum hesaplamaları için en iyi performans gösteren DFT işlevini belirlemek için kullanılmıştır. B3LYP, CAM-B3LYP ve WB97XD olmak üzere farklı üç hibrit fonksiyoneli ile yapılan yapıların singlet ve triplet durumları (ΔE_{ST}) literatür verilerine oldukça uyum göstermişlerdir. B3LYP'ye göre; 1F-2, 1F-413, 1F-414, 1F-423, 1F-424, 1F-513, 1F-523, 1F-524, 2FF-2, 2FF-423, 2FF-523, 3PK-2, 3PK-3, 3PK-413, 3PK-423, 3PK-424, 3PK-512, 3PK-513, 3PK-514, 3PK-523 ve 3PK-524 olmak

üzere toplam 21 yapı, CAM-B3LYP'ye göre; 1F-1, 1F-2, 1F-412, 1F-413, 1F-414, 1F-424, 1F-514, 2FF-1, 2FF-2, 2FF-3, 2FF-412, 2FF-414, 2FF-423, 2FF-514, 2FF-523, 3PK-1, 3PK-3, 3PK-412, 3PK-423, 3PK-424, 3PK-512, 3PK-513, 3PK-514 ve 3PK-523 olmak üzere toplam 24 yapı ve WB97XD'ye göre ise; 1F-1, 1F-2, 1F-414, 1F-514, 2FF-1, 2FF-2, 2FF-3, 2FF-414, 2FF-423, 2FF-514, 2FF-523, 3PK-2, 3PK-3, 3PK-412, 3PK-423, 3PK-424, 3PK-512, 3PK-513, 3PK-514, 3PK-523 ve 3PK-524 olmak üzere toplamda 21 adet D- π -A tipi potansiyel OLED yapı ile ΔE_{ST} literatür değerlerini sağlamaktadırlar.

B3LYP, CAM-B3LYP ve WB97XD farklı üç hibrit fonksiyonelinin ΔE_{ST} literatür verilerine göre örtüşen yapılar; 1F-2, 1F-412, 1F-413, 1F-414, 1F-423, 1F-424, 1F-513, 1F-514, 1F-523, 1F-524, 2FF-2, 2FF-3, 2FF-412, 2FF-414, 2FF-423, 2FF-514, 2FF-523, 3PK-2, 3PK-3, 3PK-412, 3PK-413, 3PK-423, 3PK-424, 3PK-512, 3PK-513, 3PK-514, 3PK-523 ve 3PK-524 olmak üzere toplamda 28 adet D- π -A tipi potansiyel OLED yapı olarak değerlendirilmiştir.

B3LYP, CAM-B3LYP ve WB97XD farklı üç hibrit fonksiyonelinin ΔE_{ST} literatür verilerine ortak örtüşen yapılar; 1F-2, 1F-414, 2FF-2, 2FF-423, 2FF-523, 3PK-3, 3PK-423, 3PK-424, 3PK-512, 3PK-513, 3PK-514 ve 3PK-523 olmak üzere toplamda 12 adet D- π -A tipi potansiyel OLED yapı olarak değerlendirilmiştir. B3LYP, CAM-B3LYP ve WB97XD farklı üç hibrit fonksiyoneli ΔE_{ST} literatür verilerine uymayan yapılar ise; 1F-3, 1F-512, 2FF-413, 2FF-424, 2FF-512, 2FF-513, 2FF-524 ve 3PK-414 olmak üzere toplamda 8 adet D- π -A tipi potansiyel OLED yapı olarak değerlendirilmemiştir.

Bu çalışmada, teorik prosedürlerin uygulanmasından önce organik ışık yayan diyotlar veya floresans organik malzemeler için potansiyel olabilecek aday moleküllerin belirlenmesi ile bu alanda teorik kimya çalışmalarına ışık tutması ve katkı sağlaması beklenmektedir. Tasarlanan yapıların, ilk uyarılmış singlet ve triplet durumları arasında çok dar enerji boşluğuna sahip oldukları için OLED bileşikleri olma potansiyeline sahip olduğu bulunmuştur. Bu yöntem, hesaplanan ΔE_{ST} değerleriyle birlikte, uyarılmış durum hesaplamaları için en iyi performans gösteren DFT işlevini belirlemek için kullanılmıştır. Teorik verilere göre en uygun OLED bileşikleri belirlenirken, fenalin, fosfafenalin ve piridokinolizin türevleri temel yapılar alınarak TADF etkinliği arasındaki ilişki araştırılmıştır.

Sonuç olarak, moleküler yapıların TADF etkinliğini büyük ölçüde yönettiği gözlemlenmiş ve bu çalışma, moleküler tasarımda fenalin, fosfafenalin ve piridokinolizin gibi donör yapılar kullanılarak yüksek TADF verimlerinin elde edilebileceğini göstermiştir. Bu çalışmada uygulanan hesaplama metotlarının teorik sonuçları iyi bir verim elde ettiğini göstermiştir. Bu bulgular, OLED'lerde kullanılacak daha uygun ve yeni TADF yapıların tasarım modifikasyonlarına ışık tutabileceği öngörülmekte ve kullanılan hesaplama yöntemlerinin yardımıyla yeni ve verimli TADF yayıcı OLED'ler önerilebilir.





KAYNAKLAR

- Adachi, C., Baldo, M. A., Thompson, M. E., Forrest, S. R., 2001. Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light-emitting device. **Journal of Applied Physics**, **90** (10): 5048-5051.
- Adachi, C., 2014. Third-generation organic electroluminescence materials. **Japanese Journal of Applied Physics**, **53** (6): 060101.
- Ahsan, M. S., Hossain, M. R., Mehbuba, S., Islam, K. S., Amin, M. Z., Sohn, I. B., 2016. Efficiency improvement of organic light emitting diodes (OLEDs) using micro/nano-structures. **Bangladesh 2016 3rd International Conference on Electrical Engineering and Information Communication Technology**. 1-6 Sept. 2016, Khulna University, Dhaka.
- Akar, İ., 2011. **Teorik ve Deneysel Titreşim Spektroskopisi Yardımıyla 5-Kloro-8-Hidroksikinolin ve Zn ve Mn Komplekslerinin İncelenmesi** (yüksek lisans tezi). Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kilis.
- Atak Bülbül A., 2015. **Pridoksin ve Trimethoprim Moleküllerinin Ab-İnitio HF ve Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT) ile Konformasyon Analizi ve Titreşim Frekans ve Kiplerinin İncelenmesi** (doktora tezi). Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Atchialefack Alongamo, C. H., Nkungli N. K., Ghogomu, J. N., 2019. DFT-based study of the impact of transition metal coordination on the charge transport and nonlinear optical (NLO) properties of 2-[[5-(4-nitrophenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-ylimino]methyl]phenol. **Molecular Physics**, **117** (18): 2577-2592.
- Atkins, P. W. and Friedman, R. S., 1996. **Molecular quantum mechanics**. 3. Ed., Ankara, 562.
- Aydoğan, Ş., İncekara, Ü., Deniz, A.R., Türüt, A., 2010. Extraction of electronic parameters of Schottky diode based on an organic Orcein. **Microelectr. Eng.**, **87**: 2525-2530.
- Bachrach, S. M., 2007. **Computational organic chemistry**. John Wiley & Sons, Inc., USA. 322.
- Baldo, M. A., O'Brien, D. F., You, Y., Shoustikov, A., Sibley, S., Thompson, M. E., Forrest, S. R., 1998. Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices. **Nature**, **395** (6698), 151-154.
- Baldo, M. A., Lamansky, S., Burrows, P. E., Thompson, M. E., Forrest, S. R., 1999. Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence. **Appl. Phys. Lett.**, **75** (1): 4-6.
- Baldo, M. A., Adachi, C., Forrest, S. R., 2000. Transient analysis of organic electrophosphorescence. II. Transient analysis of triplet-triplet annihilation. **Physical Review B**, **62** (16): 10967.
- Baleizão, C., Berberan-Santos, M. N., 2007. Thermally activated delayed fluorescence as a cycling process between excited singlet and triplet states: Application to the fullerenes. **The Journal of Chemical Physics**, **126** (20): 204510.
- Becke, A. D., (1988). Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. **Physical Review A**, **38** (6): 3098-3100.
- Becke, A. D., 1993. A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories. **The Journal of Chemical Physics**, **98** (2), 1372-1377.
- Becke, A.D., 1993. Density functional thermochemistry. III. the role of exact exchange, **J.Chem.Phys.**, **98**: 5648-5652.

- Becke, A.D., 1996. Density-functional thermochemistry. IV. A new dynamical correlation functional and implications for exact-exchange mixing. *J. Chem. Phys.*, **104** (3): 1040.
- Benanti, T. L., Venkataraman, D., 2006. Organic solar cells: An overview focusing on active layer morphology. *Photosynthesis Research*, **87** (1): 73-81.
- Bernanose, A., Comte, M., Vouaux, P.A., 1953. New method of emission of light by certain organic compounds. *J. Chim. Phys.*, **50**: 64-68.
- Bhushan B., 2004. *Springer Handbook of Technology*. Springer, Berlin Heidelberg.
- Boden, B. N., Jardine, K. J., Leung, A. C. W., MacLachlan, M. J., 2006. Tetraalkoxyphenanthrene: a new precursor for luminescent conjugated polymers, *Org. Lett.*, **8** (9): 1855-1858.
- Bredow, T., Jug, K., 2005. Theory and range of modern semiempirical molecular orbital methods. *Theoretical Chemistry Accounts*, **113** (1): 1-14.
- Brédas, J.-L., Beljonne, D., Coropceanu, V., Cornil, J., 2004. Charge-transfer and energy-transfer processes in π -conjugated oligomers and polymers: A molecular Picture. *Chemical Reviews*, **104** (11): 4971-5003.
- Brooks, J., Babayan, Y., Lamansky, S., Djurovich, P. I., Tsyba, I., Bau, R., Thompson, M. E., 2002. Synthesis and characterization of phosphorescent cyclometalated platinum complexes. *Inorganic Chemistry*, **41** (12): 3055-3066.
- Brunner, K., Van Dijken, A., Börner, H., Bastiaansen, J. J., Kikken, N. M., Langeveld, B. M., 2004. Carbazole compounds as host materials for triplet emitters in organic light-emitting diodes: tuning the HOMO level without influencing the triplet energy in small molecules. *Journal of the American Chemical Society*, **126** (19): 6035-6042.
- Burke, K., 2012. Perspective on density functional theory. *The Journal of Chemical Physics*, **136** (15):150901.
- Burroughes, J. H., Bradley, D. D., Brown, A. R., Marks, R. N., Mackay, K., Friend, R. H., Holmes, A. B., 1990. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *nature*, **347** (6293): 539-541.
- Carey, F. A., Sundberg R. J., 2007. *Advanced Organic Chemistry*. Springer, USA. 1199.
- Carpick, R. W., Salmeron, M., 1997. Scratching the surface: fundamental investigations of tribology with atomic force microscopy. *Chemical Reviews*, **97** (4): 1163-1194.
- Casida, M.E., Jamorski, C., Casida, K.C., Salahub, D.R., 1998. Molecular excitation energies to high-lying bound states from timedependent density-functional response theory: characterization and correction of the time-dependent local density approximation ionization threshold. *The Journal of Chemical Physics*, **108** (11): 4439-4449.
- Chen, S., Deng, L., Xie, J., Peng, L., Xie, L., Fan, Q., Huang, W., 2010. Recent developments in top-emitting organic light-emitting diodes. *Advanced Materials*, **22** (46): 5227-5239.
- Chen, X. K., Zhang, S. F., Fan, J. X., Ren, A. M., 2015. Nature of highly efficient thermally activated delayed fluorescence in organic light-emitting diode emitters: nonadiabatic effect between excited states. *The Journal of Physical Chemistry C*, **119** (18): 9728-9733.
- Chen, D. G., Lin, T. C., Chen, C. L., Chen, Y. T., Chen, Y. A., Lee, G. H., Chou, P. T., Liao, C. W., Chiu, P. C., Chang, C. H., Lien, Y. J., Chi, Y., 2018. Optically triggered planarization of boryl-substituted phenoxazine: another horizon of

- TADF molecules and high-performance OLEDs. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10** (15): 12886-12896.
- Chen, X. K., Kim, D., Brédas, J. L., 2018. Thermally activated delayed fluorescence (TADF) path toward efficient electroluminescence in purely organic materials: molecular level insight. *Accounts of Chemical Research*, **51** (9): 2215-2224.
- Chen, J.X., Xiao, Y.F., Wang, K., Sun, D., Fan, X. C., Zhang, X., Zhang, M., Shi, Y. Z., Yu, J., Geng, F. X., Lee, C. S., Zhang X. H., 2021. Managing locally excited and charge-transfer triplet states to facilitate up-conversion in red TADF emitters that are available for both vacuum-and solution-processes. *Angewandte Chemie*, **133** (5): 2508-2514.
- Chihaya, A., 2014. Third-generation organic electroluminescence materials. *Japanese Journal of Applied Physics*, **53** (6): 60101.
- Christensen, A. S., Kubaş, T., Cui, Q., Elstner, M., 2016. Semiempirical quantum mechanical methods for noncovalent interactions for chemical and biochemical applications. *Chemical Reviews*, **116** (9): 5301-5337.
- Clark, T., 2000. Quo Vadis semiempirical MO-theory?. *Journal of Molecular Structure: Theochem*, **530** (1-2): 1-10.
- Cohen, A. J., Mori-Sánchez, P., Yang, W., 2011. Challenges for density functional theory. *Chemical Reviews*, **112** (1): 289-320.
- Congrave, D.G., Drummond, B.H., Conaghan, P.J., Francis, H., Jones, S.T.E., Grey, C.P., Greenham, N.C., Credgington, D., Bronstein, H., 2019. A simple molecular design strategy for delayed fluorescence toward 1000 nm. *J. Am. Chem. Soc.*, **141** (46): 18390-18394.
- Cotton, F. A., 1971. *Chemical Applications of Group Theory*. Wiley, London, 228.
- Cramer, C. J., 2004. *Essentials of Computational Chemistry*. John-Wiley, USA. 607.
- Çapan, A., 2008. *3-Hidroksiflavon Probların Sentezleri ve Mikro Heterojenik Sistemlerdeki Hidrofobik Yüzeylerin Floresans Tekniği ile İncelenmesi* (yüksek lisans tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- De Sa, G. F., Malta, O. L., de Mello Donegá, C., Simas, A. M., Longo, R. L., Santa-Cruz, P. A., da Silva Jr, E. F., 2000. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, **196** (1): 165-195.
- Demasa, J. N., Crosby, G. A., 1968. The measurement of photoluminescence quantum yields. 1 A Review2. *J. Chem. Phys*, **48**: 4726.
- Dias, F. B., Bourdakos, K. N., Jankus, V., Moss, K. C., Kamtekar, K. T., Bhalla, V., Monkman, A. P., 2013. Triplet harvesting with 100% efficiency by way of thermally activated delayed fluorescence in charge transfer OLED emitters. *Advanced Materials*, **25** (27): 3707-3714.
- Do, K., Cho, N., Siddiqui, S.A., Singh, S. P., Sharma, G. D., Ko, J., 2015. New D-A-D-A-D pushpull organic semiconductors with different benzo[1,2-b:4, 5-b'] dithiophene cores for solution processed bulk heterojunction solar cells. *Dyes and Pigments*, **120**: 126-135.
- Dos Santos, P. L., Ward, J. S., Bryce, M. R., Monkman, A. P., 2016. Using guest-host interactions to optimize the efficiency of TADF OLEDs. *The journal of physical chemistry letters*, **7** (17): 3341-3346.
- Egidi, F., Fusè, M., Baiardi, A., Bloino, J., Li, X., Barone, V., 2018. Computational simulation of vibrationally resolved spectra for spin-forbidden transitions. *Chirality*, **30** (7): 850-865.

- Ekli, F. S., 2016. *OLED Bileşiklerinin Sentezi ve Bu Bileşiklerin Fiziksel ve Kimyasal Özelliklerinin İncelenmesi* (doktora tezi). Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Elliott, P., Furche, F., Burke, K., 2007. Excited States From Time-Dependent Density Functional Theory. *Reviews in Computational Chemistry*, **26**: 91.
- Endo, A., Ogasawara, M., Takahashi, A., Yokoyama, D., Kato, Y., Adachi, C., 2009. Thermally Activated Delayed Fluorescence from Sn⁴⁺-Porphyrin Complexes and Their Application to Organic Light Emitting Diodes — A Novel Mechanism for Electroluminescence. *Advanced Materials*, **21** (47): 4802-4806.
- Endo, A., Sato, K., Yoshimura, K., Kai, T., Kawada, A., Miyazaki, H., Adachi, C., 2011. Efficient up-conversion of triplet excitons into a singlet state and its application for organic light emitting diodes. *Applied Physics Letters*, **98** (8): 42.
- Esme Baş E., 2021. *Investigating the Photophysical Properties of Benzophenone Based TADF Emitters: A Computational Approach* (Yüksek Lisans Tezi). Boğaziçi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Figueira-Duarte, T. M., Muellen, K., 2011. Pyrene-Based Materials for Organic Electronics. *Chemical Reviews*, **111** (11): 7260-7314.
- Foresman J.B. ve Frisch A., 1996. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*. Second Edition, Gaussian, Inc., Pittsburgh, 335.
- Forrest, S.R., 2004. The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic. *Nature*, **428** (6986): 911-918.
- Friesner, R. A., 2005. Ab initio quantum chemistry: Methodology and applications. *PNAS*, **102** (19): 6648–6653.
- Frisch, A., Frisch, M.J., 1998. *Gaussian 98 User's Reference*. Gaussian Inc., Pittsburgh, PA.
- Frisch, E., Hratchian, H. P., Dennigton, R. D., Keith, T. A., Millam, J., Nielson A. B., Holder, A. J. And Hiscoks, J., 2003. *Gauss View 5 Reference*, Gaussian, Inc, U.S.A.
- Fu, Y., Zhang, K., Dmitrieva, E., Liu, F., Ma, J., Weigand, J. J., Popov, A. A., Berger, R., Pisula, W., Liu, J., Feng, X., 2019. NBN-embedded polycyclic aromatic hydrocarbons containing pentagonal and heptagonal rings. *Organic letters*, **21** (5): 1354-1358.
- Fukui, K., 1981. The path of chemical reactions-the IRC approach. *Accounts of Chemical Research*, **14** (12): 363-368.
- Gans, P., 1971. *Vibrating Molecules*. Chapman and Hall, London. 236.
- Gather, M. C., Köhnen, A., Meerholz, K., 2011. White organic light-emitting diodes. *Adv. Mater.*, **23** (2): 233-248.
- Geffroy, B., Le Roy, P., Prat, C., 2006. Organic light-emitting diode (OLED) technology: materials, devices and display technologies. *Polymer international*, **55** (6): 572-582.
- Gerlach, A., Schreiber, F., Sellner, S., Dosch, H., Vartanyants, I. A., Cowie, B. C. C., Lee, T.-L., Zegenhagen, J., 2005. Adsorption-induced distortion of F 16 CuPc on Cu (111) and Ag (111): An x-ray standing wave study. *Physical Review B*, **71** (20): 205425.
- Gfroerer, T. H., 2000. Photoluminescence in analysis of surfaces and interfaces. *Encyclopedia of analytical chemistry*, **67**: 3810.
- Goldstein, D. L., 1985. *States of Matter*. Dover, New York.

- Guo, Z., Park, S., Yoon, J., Shin, I., 2014. Recent progress in the development of near-infrared fluorescent probes for bioimaging applications. *Chemical Society Reviews*, **43** (1): 16-29.
- Gustafsson, G., Cao, Y., Treacy, G.M., Klavetter, F., Colaneri, N., Heeger, A.J., 1992. Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymers. *Nature*, **357** (6378): 477-479.
- Güllü, Ö., Asubay, S., Aydoğan, Ş., Türüt, A., 2010. Electrical characterization of the Al/new fuchsin/n-Si organic-modified device. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, **42** (5): 1411-1416.
- Gümüş, S., 2009. *Investigation of Novel Topological Indices and Their Applications in Organic Chemistry* (Doktora tezi). ODTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Gümüş, A., Gümüş, S., 2017. A computational study on a series of phenanthrene and phenanthroline based potential organic photovoltaics. *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, **36** (2): 239.
- Ha, T. H., Bin, J-K., Lee, C. W., 2022. Phenylpyridine and carbazole based host materials for highly efficient blue TADF OLEDs. *Organic Electronics*, **102**: 106450.
- Hafner, J., 2008. Ab-initio simulations of materials using VASP: Density-functional theory and beyond. *Journal of Computational Chemistry, Special Issue: Computational Solid State Chemistry*, **29** (13): 2044-2078.
- Han, C., Zhang, Z., Ding, D., Xu, H., 2018. dipole-dipole interaction management for efficient blue thermally activated delayed fluorescence diodes. *Chem*, **4** (9): 2154-2167.
- Helgaker, T., Jorgensen, P., Olsen, J., 2014. *Molecular electronic-structure theory*. John Wiley & Sons.
- Ho, S., Liu, S., Chen, Y., So, F., 2015. Review of recent progress in multilayer solution-processed organic light-emitting diodes. *Journal of Photonics for Energy*, **5** (1): 057611-057617.
- Hoven, C.V., Wang, H., Elbing, M., Garner, L., Winkelhaus, D., Bazan, G.C., 2010. Chemically fixed p-n heterojunctions for polymer electronics by means of covalent B-F bond formation. *Nat. Mater.*, **9** (3): 249-252.
- Hu, X., Aizawa, N., Kim, M., Huang, M., Li, Z., Liu, G., Gao, H., Gao, T., Dong, X., Zhang, Y., Liu, J., Wang, P., Yi, Y., Pu, Y-J. and Wang, Y., 2022. Dual-acceptor thermally activated delayed fluorescence emitters: Achieving high efficiency and long lifetime in orange-red OLEDs. *Chemical Engineering Journal*:134728.
- Huang, R., Avó, J., Northey, T., Channing-Pearce, E., dos Santos, P. L., Ward, J. S., Data, P., Etherington, M. K., Fox, M. A., Penfold, T. J., Berberan-Santos, M. N., Lima, J. C., Bryce, M. R., Dias, F. B., 2017. The contributions of molecular vibrations and higher triplet levels to the intersystem crossing mechanism in metal-free organic emitters. *Journal of Materials Chemistry C*, **5** (25): 6269-6280.
- Huang, Y., Hsiang, E. L., Deng, M. Y., Wu, S. T., 2020. Mini-LED, Micro-LED and OLED displays: Present status and future perspectives. *Light: Science & Applications*, **9** (1): 1-16.
- Hudson, Z. M., Sun, C., Helander, M. G., Amarné, H., Lu, Z. H., Wang, S., 2010. Enhancing phosphorescence and electrophosphorescence efficiency of cyclometalated Pt(II) compounds with triarylboron. *Adv. Funct. Mater.*, **20** (20): 3426-3439.

- Hwang, J., Yoon, J., Kim C. Y., Choi S., Kang, H., Kim J. Y., Yoon, D-W., Han, C. W., Park, S., Cho, M. J., Choi, D. H., 2020. Structural isomers of 9-(pyridin-2-yl)-9H-carbazole in combination with 90H-9,3':60,900-tercarbazole and their application to high efficiency solution processed green TADF OLEDs. *Dyes and Pigments*, **179**:108403.
- Im, Y., Kim, M., Cho, Y. J., Seo, J. A., Yook, K. S., Lee, J. Y., 2017. Molecular design strategy of organic thermally activated delayed fluorescence emitters. *Chem. Mater.*, **29** (5): 1946-1963.
- Izumi, S., Higginbotham, H.F., Nyga, A., Stachelek, P., Tohnai, N., Silva, P.D., Dat a, P., Takeda, Y., Minakata, S., 2020. Thermally activated delayed fluorescent donor-acceptor-donor-acceptor π -conjugated macrocycle for organic light-emitting diodes. *J. Am. Chem. Soc.*, **142** (3): 1482-1491.
- Jankus, V., Chiang, C. J., Dias, F., Monkman, A. P., 2013. Deep blue exciplex organic light-emitting diodes with enhanced efficiency; P-type or E-type triplet conversion to singlet excitons?. *Advanced Materials*, **25** (10): 1455-1459.
- Jiang, W., Duan, L., Qiao, J., Dong, G., Zhang, D., Wang, L., Qiu, Y., 2011. High-triplet-energy tri-carbazole derivatives as host materials for efficient solution-processed blue phosphorescent devices. *Journal of Materials Chemistry*, **21** (13): 4918-4926.
- Jin, R., Xin J., 2020. Rational design of π -conjugated tricoordinated organoboron derivatives with thermally activated delayed fluorescent properties for application in organic light-emitting diodes. *Frontiers in Chemistry*, **8**: 577834.
- Kang, J.S., Hong, T.R., Kim, H.J., Son, Y.H., Lampande, R., Kang, B.Y., Lee, C., Bin, J-K., Lee, B.S., Yang, J.H., Kim, J.W., Park, S., Cho, M.J., Choi, D.H., 2016. High-performance bipolar host materials for blue TADF devices with excellent external quantum efficiencies. *Journal of Materials Chemistry C*, **4** (20): 4512-4520.
- Karabulut, S., 2011. *Bazı Düz Zincirli İmitlerin Sentezi, İmitlerin ve 1,3-Dikarbonil Bileşiklerinin Tautomer Oranlarının Deneysel ve Hesapsal Olarak İncelenmesi* (doktora tezi). B.Ü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- Karakoyun, N., 2019. *Yeni Mono ve Bis-Triazol Türevlerinin Sentezi ve Hesapsal Kimya* (doktora tezi). Y.Y.Ü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Karuppusamy, A., Kannan, P., Arulkumar, R., Venuvanalingam, P., 2019. Solid state light emitting polyaromatic luminogens containing pyrazoline Chromophore. *Journal of Luminescence*, **214**: 116547.
- Kaya, N., 2009. *Hofmann-Benzoil Klorür ve Hofmann Sikloheksanon Türevi Klatratların Kırmızıaltı Spektroskopisi ile İncelenmesi* (Yüksek Lisans Tezi). Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Kholmetskii, A. L., Mishevitch, O. V., Yarman, T., 2010. On the classical analysis of spin-orbit coupling in hydrogenlike atoms. *American Journal of Physics*, **78** (4): 428-432.
- Kim, M., Lee, J. Y., 2014. Engineering of interconnect position of bicarbazole for high external quantum efficiency in green and blue phosphorescent organic light-emitting diodes. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **6**(17): 14874-14880.
- Kim, D. H., D'Aléo, A., Chen, X. K., Sandanayaka, A. D. S., Yao, D., Zhao, L. i., Komino, T., Zaborova, E., Canard, G., Tsuchiya, Y., Choi, E., Wu, J. W., Fages, F., Brédas, J. L., Ribierre, J. C., Adachi, C., 2018. High-efficiency electroluminescence and amplified spontaneous emission from a thermally

- activated delayed fluorescent near-infrared emitter. *Nat. Photonics*, **12** (2): 98-104.
- Kim, J. H., Yun, J. H., Lee, J. Y., 2018. Recent progress of highly efficient red and near-infrared thermally activated delayed fluorescent emitters. *Advanced Optical Materials*, **6** (18): 1800255.
- Köhler, A., Wilson, J. S., Friend, R. H., 2002. Fluorescence and phosphorescence in organic materials. *Advanced Materials*, **14** (10): 701-707.
- Kutlu, N., 2007. *4-Amino-1H-Benzo [4, 5] İmidazo [1, 2-Alfa] Pirimidin-2-One Bileşiğinin Koordinasyon Modları ve Titreşim Frekanslarının Gaussian 03 ile İncelenmesi* (yüksek lisans tezi). S.D.Ü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Lamansky, S., Djurovich, P., Murphy, D., Abdel-Razzaq, F., Lee, H. E., Adachi, C., Burrows, P. E., Forrest, S. R., Thompson, M. E., 2001. Highly phosphorescent bis-cyclometalated iridium complexes: synthesis, photophysical characterization, and use in organic light emitting diodes. *Journal of the American Chemical Society*, **123** (18): 4304-4312.
- Lan, J.H., Lu, G.W., Huang, Q.S., Li, Y.F., Zhu, G., 2005. Method of ab initio molecular dynamics and its applications. *Shiyou Daxue Xuebao/Journal of the University of Petroleum China*, **29** (4): 143-146.
- Lee, C., Yang, W., Parr, R.G., 1998. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, **37**(2): 785.
- Lee, S. Y., Yasuda, T., Yang, Y. S., Zhang, Q., Adachi, C., 2014. Luminous butterflies: efficient exciton harvesting by benzophenone derivatives for full-color delayed fluorescence OLEDs. *Angewandte Chemie International Edition*, **53** (25): 6402-6406.
- Ledwon, P., 2019. Recent advances of donor-acceptor type carbazole-based molecules for light emitting applications. *Organic Electronics*, **75**: 105422.
- Levine I. N., 1991. *Quantum Chemistry*, Prentice-Hall International, Inc. New Jersey, 281-288, 511-515.
- Levine, I. N., 2000. *Quantum Chemistry*. Prentice Hall, 5. Ed., New jersey. 739.
- Li, F., Jia, W., Wang, S., Zhao, Y., Lu, Z. H., 2008. Blue organic light-emitting diodes based on Mes 2 B [p-4, 4'-biphenyl-NPh (1-naphthyl)]. *Journal of Applied Physics*, **103** (3): 034509.
- Li, J., Zhang, Q., Nomura, H., Miyazaki, H., Adachi, C., 2014. Thermally Activated Delayed Fluorescence from $n\pi^*$ to $\pi\pi^*$ up-Conversion and its Application to Organic Light- Emitting Diodes. *Applied Physics Letters*, **105** (1): 13301-13304.
- Li, Y., Liu, J.Y., Zhao, Y.D., Cao, Y.C., 2017. recent advancements of high efficient donor-acceptor type blue small molecule applied for OLEDs. *Materialstoday*, **20** (5): 258-266.
- Liu, F., Xie, L. H., Tang, C., Liang, J., Chen, Q. Q., Peng, B., Wei, W., Cao, Y., Huang, W., 2009. Facile synthesis of spirocyclic aromatic hydrocarbon derivatives based on o-halobiaryl route and domino reaction for deep-blue organic semiconductors. *Organic Letters*, **11**(17): 3850-3853.
- Liu, W., Chen, J. X., Zheng, C. J., Wang, K., Chen, D. Y., Li, F., Zhang, X. H., 2016. Novel strategy to develop exciplex emitters for high-performance OLEDs by employing thermally activated delayed fluorescence materials. *Advanced Functional Materials*, **26** (12): 2002-2008.
- Liu, H., Li, J., Chen, W. C., Chen, Z., Liu, Z., Zhan, Q., Cao, X., Lee, C. S., Yang, C., 2020. Modulating the acceptor structure of dicyanopyridine based TADF

- emitters: Nearly 30% external quantum efficiency and suppression on efficiency roll-off in OLED. *Chem. Eng. J.*, **401**: 126107.
- Liu, H., Liu, Z., Li, G., Huang, H., Zhou, C., Wang, Z., Yang, C., 2021. Versatile direct cyclization constructs spiro-acridan derivatives for highly efficient TADF emitters. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **60** (22): 12376-12380.
- Liu, L., Wei, Q., Cheng, Y., Ma, H., Xiong, S., Zhang, X., 2020. Theoretical studies on full-color thermally activated delayed fluorescence molecules. *Journal of Materials Chemistry C*, **8** (17): 5839-5846.
- Liu, Y. F., Feng, J., Zhang, Y. F., Cui, H. F., Yin, D., Bi, Y. G., Sun, H. B., 2014. Improved efficiency of indium-tin-oxide-free flexible organic light-emitting devices. *Organic Electronics*, **15** (2): 478-483.
- Malenfant, P. R., Dimitrakopoulos, C. D., Gelorme, J. D., Kosbar, L. L., Graham, T. O., Curioni, A., Andreoni, W., 2002. N-type organic thin-film transistor with high field-effect mobility based on a N, N'-dialkyl-3, 4, 9, 10-perylene tetracarboxylic diimide derivative. *Applied Physics Letters*, **80** (14): 2517-2519.
- Masui, K., Nakanotani, H., Adachi, C., 2013. Analysis of exciton annihilation in high-efficiency sky-blue organic light-emitting diodes with thermally activated delayed fluorescence. *Organic Electronics*, **14** (11): 2721-2726.
- Méhes, G., Nomura, H., Zhang, Q., Nakagawa, T., Adachi, C., 2012. Enhanced electroluminescence efficiency in a spiro-acridine derivative through thermally activated delayed fluorescence. *Angewandte Chemie International Edition*, **51**(45): 11311-11315.
- McCarthy, M. A., Liu, B., Donoghue, E. P., Kravchenko, I., Kim, D. Y., So, F., Rinzler, A. G., 2011. Low-voltage, low-power, organic light-emitting transistors for active matrix displays. *Science*, **332** (6029): 570-573.
- McQuarrie, D. A., 1983. *Quantum Chemistry*. University Science Books, Oxford University Press, Oxford. 518.
- Miehlich, B., Savin, A., Stoll, H., Preuss, H., 1989. Results obtained with the correlation energy density functionals of Becke and LEE, Yang and Parré. *Chemical Physics Letter*, **157** (3): 200-206.
- Mikroyannidis, J. A., Tsagkournos, D. V., Sharma, S. S., Vijay, Y. K., Sharma, G. D., 2011. Low band gap conjugated small molecules containing benzobisthiadiazole and thienothiadiazole central units: synthesis and application for bulk heterojunction solar cells. *J Mater Chem*, **21** (12): 4679-4688.
- Mizuno, Y., Takasu, I., Uchikoga, S., Enomoto, S., Sawabe, T., Amano, A., 2012. Fluorinated carbazole derivatives as wide-energy-gap host material for blue phosphorescent organic light-emitting diodes. *The Journal of Physical Chemistry C*, **116** (39): 20681-20687.
- Mueller, M. R., 2001. *Fundamentals of Quantum Chemistry-Molecular Spectroscopy and Modern Electronic Structure Computations*. Kluwer Academic Publishers, Hingham, MA, USA, 265.
- Nakagawa, T., Ku, S.Y., Wong, K.T., Adachi, C., 2012. Electroluminescence based on thermally activated delayed fluorescence generated by a spirobifluorene donor-acceptor structure. *Chemical Communications*, **48** (77): 9580-9582.
- Nasu, K., Nakagawa, T., Nomura, H., Lin, C.J., Cheng, C.H., Tseng, M.R., Yasuda, T., Adachi, C., 2013. A highly luminescent spiro-anthracenone-based organic light-emitting diode exhibiting thermally activated delayed fluorescence. *Chemical Communications*, **49** (88): 10385-10387.

- Nobuyasu , R. S., Ren, Z., Griffiths, G. C., Batsanov, A. S., Data , P., Yan, S., Monkman, A. P., Bryce, M. R. , Dias, F. B., 2016. Rational design of TADF polymers using a donor–acceptor monomer with enhanced TADF efficiency induced by the energy alignment of charge transfer and local triplet excited states. *Advanced Optical Materials*, **4** (4): 597-607.
- Özek, R. B., 2019. *Design Of New Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials for OLED Applications Using Computational Chemistry* (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Özdemir, M., 2007. *Benzensülfonikasıit Hidrazit'in Konformasyon Analizi, Titreşim ve Kimyasal Kayma Değerlerinin DFT Metodu ile Hesaplanması* (yüksek lisans tezi) Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Park, I. S., Komiyama, H., Yasuda, T., 2017. Pyrimidine-based twisted donor–acceptor delayed fluorescence molecules: a new universal platform for highly efficient blue electroluminescence. *The Royal Society of Chemistry*, **8** (2): 953-960.
- Parlak, C., 2009. *1-Fenilpiperazin Molekülünün Titreşim Bandlarının Kuantum Kimyasal Hesaplamalarla Belirlenmesi ve Bu Moleküle Ait Hofmann Tipi Kompleks ve Klatratların Titreşim Spektroskopisiyle İncelenmesi*. (doktora tezi) Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Patel, B. N., Prajapati, M. M., 2014. OLED: A modern display technology. *International Journal of Scientific and Research Publications*, **4** (6): 1-5.
- Perdew, J.P., 1996. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. *J. Chem. Phys.*, **105** (22): 9982-9985.
- Pope, M., Kallmann, H. P., Magnante, P., 1963. Electroluminescence in organic crystals. *J. Chem. Phys.*, **38** (8): 2042-2043.
- Pople, J. A., Binkley, J. S., Seeger, R., 1976. Theoretical models incorporating electron correlation. *International Journal of Quantum Chemistry*, **10** (10): 1-19.
- Pulay, P., (1969). *Ab initio calculation of force constants and equilibrium geometries in polyatomic molecules*. *Molecular Physics*, **17** (2): 197-204.
- Qiang, P., Sun, Z., Wan, M., Wang, X., Thiruvengadam, P., Bingi, C., Wei, W., Zhu, W. Wu, D., Zhang, F., 2019. Successive annulation to fully zigzag-edged polycyclic heteroaromatic hydrocarbons with strong blue–green electroluminescence. *Organic letters*, **21** (12): 4575-4579.
- Raghavachari, K., Anderson, J. B., 1996. Electron correlation effects in molecules. *The Journal of Physical Chemistry*, **100** (31): 12960-12973.
- Rajamalli, P., Senthilkumar, N., Huang, P. Y., Ren-Wu, C. C., Lin, H. W., Cheng, C. H., 2017. New molecular design concurrently providing superior pure blue, thermally activated delayed fluorescence and optical out-coupling efficiencies. *J. Am. Chem. Soc.*, **139** (32): 10948-10951.
- Ramachandran, K. I., Gopakumar, D., Namboori, K., 2008. *Computational Chemistry and Molecular Modeling*. Springer, Berlin. 139-154.
- Rezaee, M., 2015. *Experimental and Ab initio Computational Study of Azobenzene and Several of its Derivatives* (PhD diss.), The University of Tennessee, Knoxville.
- Rothberg, L. J., Lovinger, A. J., 1996. Status of and prospects for organic electroluminescence. *J. Mater. Res.*, **11** (12): 3174-3187.
- Sakarya, H., 2015. *Yoğunluk Fonksiyon Teorisi Yardımı İle 2,2'-Ethylenedianiline Molekülünün FT-IR, FT-Raman ve NMR Hesaplamalarının Deneysel ve*

- Teorik Çalışmaları** (yüksek lisans tezi). Ahi Evran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırşehir.
- Salehi, A., Fu, X., Shin, D. H., So, F., 2019. Recent advances in OLED optical design. **Advanced Functional Materials**, **29** (15): 1808803.
- Santos, P. L., Ward, J. S., Data, P., Batsanov, A. S., Bryce, M. R., Dias, F. B., Monkman A. P., 2016. Engineering the singlet{triplet energy splitting in a TADF molecule. **Journal of Materials Chemistry C**, **4** (17): 3815-3824.
- Sayın, K., 2017. **Hesaplamalı Kimya Yöntemleriyle Bazı Bor Komplekslerinin Yapısal ve Elektronik Özelliklerinin İncelenmesi** (doktora tezi). Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.
- Sellner S., 2005. **Max-Planck-Institut Für Metallforschung** (Ph.D. Thesis). Institut Für Theoretische Und Angewandte Physik Der Universität Stuttgart, Stuttgart.
- Shinar, J., 2004. **Organic Light-Emitting Devices**. Springer-Verlag, New York. 309.
- Shinar, J., Shinar, R., 2008. Organic light-emitting devices (OLEDs) and OLED-based chemical and biological sensors: an overview. **Journal of Physics D: Applied Physics**, **41** (13): 133001.
- Shizu, K., Tanaka, H., Uejima, M., Sato, T., Tanaka, K., Kaji, H., Adachi, C., 2015. Strategy for designing electron donors for thermally activated delayed fluorescence emitters. **The Journal of Physical Chemistry C**, **119** (3): 1291-1297.
- Shuai, Z., Beljonne, D., Silbey, R. J. Brédas, L. J., 2000. Singlet and triplet exciton formation rates in conjugated polymer light-emitting diodes. **Physical review letters**, **84** (1): 131-134.
- Simons, J., 2003. **An Introduction to Theoretical Chemistry**. Cambridge University Press, USA. 467.
- Smith, D. A., Banks, S. W., 1986. **Plant Flavonoids in Biology and Medicine: Biochemical, Pharmacological and Structure-Activity Relationship**. Chapman and Hall. London. 113-124.
- Sonar, P., Singh, S. P., Li, Y., Soh, M. S., Dodabalapur, A., 2010. A low-bandgap diketopyrrolopyrrole-benzothiadiazole-based copolymer for high-mobility ambipolar organic thin-film transistors. **Adv Mater**, **22** (47): 5409-5413.
- Spanggaard, H., Krebs, F.C., 2004. A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, **83**(2-3): 125-146.
- Spavieri, G., Mansuripur, M., 2015. Origin of the spin-orbit interaction. **Physica Scripta**, **90** (8): 085501.
- Sytnik, A., Gormin, D., Kasha, M., 1994. Interplay between excited-state intramolecular proton transfer and charge transfer in flavonols and their use as protein-binding-site fluorescence probes. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, **91** (25): 11968-11972.
- Şahin, Y., Gocayev, N., 2008. **Molekülün Yapısı ve Özellikleri**. Nobel Yayın Dağıtım Tic. Ltd. Şti., 1. Ed., Ankara. 68-118.
- Tagare, J., Verma, N., Tarafder, K., Vaidyanathan, S., 2020. Phenanthroimidazole-based chromophores for organic light-emitting diodes: synthesis, photophysical, and theoretical study. **Luminescence**, **35** (8): 1338-1349.
- Tanaka, H., Shizu, K., Miyazaki, H., Adachi, C., 2012. Efficient green thermally activated delayed fluorescence (TADF) from a phenoxazine-triphenyltriazine (PXZ-TRZ) derivative. **Chemical Communications**, **48** (93): 11392-11394.

- Tang, C.W., VanSlyke, S.A., 1987. Organic electroluminescent diodes. *Appl. Phys. Lett.*, **51**(12): 913-915.
- Tang, S., Li, W., Shen, F., Liu, D., Yang, B., Ma, Y., 2012. Highly efficient deep-blue electroluminescence based on the triphenylamine-cored and peripheral blue emitters with segregative HOMO-LUMO characteristics. *Journal Of Materials Chemistry*, **22** (10): 4401-4408.
- Tang, X., Cui, L. S., Li, H. C., Gillett, A. J., Auras, F., Qu, Y. K. Zhong, C., Jones, S.T.E., Jiang, Z. Q., Friend, R.H., Liao, L. S., 2020. Highly efficient luminescence from space-confined charge-transfer emitters. *Nat. Mater.*, **19** (12): 1332-1338.
- Tao, Y., Yuan, K., Chen, T., Xu, P., Li, H., Chen, R., Zheng, C., Zhang, L., Huang, W., 2014. Thermally activated delayed fluorescence materials towards the breakthrough of organoelectronics. *Advanced Materials*, **26** (47): 7931-7958.
- Tavakoli, M., Ahmadvand, H., Alaei, M., Ranjbari, M. A., 2021. Ab-initio search for efficient red thermally activated delayed fluorescence molecules for organic light emitting diodes. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **246**: 118952.
- Thanthiriwatte, K. S., Nalin de Silva, K.M., 2002. Non-linear optical properties of novel fluorenyl derivatives-ab initio quantum chemical calculations. *Journal of Molecular Structure: Theochem*, **617** (1-3): 169-175.
- Thie, W., 2014. Semiempirical quantum-chemical methods. *WIREs Comput Mol Sci*, **4** (2): 145-157.
- Thiel, W., 1996. Perspectives on semiempirical molecular orbital theory. *In Advances in Chemical Physics, Vol. 93*: 703-757.
- Thomas, K., Velusamy, M., Lin, J. T., Tao, Y. T., Cheun, C. H., 2004. Cyanocarbazole derivatives for high-performance electroluminescent devices. *Advanced Functional Materials*, **14** (4): 387-392.
- Tsutsui, T., Saito, S., 1993. Organic multilayer-dye electroluminescent diodes-is there any difference with polymer LED?. *In Intrinsically Conducting Polymers: An Emerging Technology*. Springer, Dordrecht. 123-134.
- Turhan İrak, Z. Ş., 2015. *Click Tepkimesi Mekanizmasının Teorik Olarak İncelenmesi* (doktora tezi). Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Turhan İrak, Z. Ş., Gümüş, A., Gümüş S., 2019. Investigation of TADF properties of novel donor-acceptor type pyrazine derivatives. *Journal of the Chilean Chemical Society*, **64** (1): 4303-4309.
- Turkoglu, G., Cinar, M. E., Ozturk, T., 2017. Triarylborane-based materials for OLED applications. *Molecules*, **22**(9): 1522.
- Uoyama, H., Goushi, K., Shizu, K., Nomura, H., Adachi, C., 2012. Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence. *Nature*, **492**(7428): 234-238.
- Van Trang, N., Dung, T. N., Van Duong, L., Pham-Ho, M. P., Nguyen, H. M. T., Nguyen, M. T., 2020. Structural, electronic, and optical properties of some new dithienosilole derivatives. *Structural Chemistry*, **31** (6): 2215-2225.
- Wagner, D., Hoffmann, S. T., Heinemeyer, U., Münster, I., Köhler, A., Strohriegel, P., 2013. Triazine based bipolar host materials for blue phosphorescent OLEDs. *Chemistry of Materials*, **25** (18): 3758-3765.

- Wakamiya, A. Mori, K. Yamaguchi, S., 2007. 3-Boryl-2,2'-bithiophene as a versatile core skeleton for full-color highly emissive organic solids. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46** (23): 4273-4276.
- Wang, K., Zheng, C. J., Liu, W., Liang, K., Shi, Y. Z., Tao, S. L., Lee, C. S., Ou, X. M., Zhang, X. H., 2017. Avoiding energy loss on TADF emitters: Controlling the dual conformations of D-A structure molecules based on the pseudoplanar segments. *Advanced Materials*, **29** (47): 1701476.
- Wang, X., Zhang, F., Schellhammer, K. S., Machata, P., Ortmann, F., Cuniberti, G., Fu, Y., Hunger, J., Tang, R., Popov, A. A., Berger, R., Müllen, K., Feng, X., 2016. Synthesis of NBN-type zigzag-edged polycyclic aromatic hydrocarbons: 1, 9-diaza-9a-boraphenylene as a structural motif. *Journal of the American Chemical Society*, **138** (36): 11606-11615.
- Wang, X., Sun, Z., Ding, K., Qiang, P., Zhu, W., Han, S., Zhang, F., 2020. Concise approach to T-shaped NBN-phenylene cored luminogens as intensive blue light emitters. *Chemistry—A European Journal*, **26** (61): 13966-13972.
- Waqas, A., Bibi, S., Rehman, S. U., Afzal, S., Yaseen, M., Shoaib, M., Saeed, U., Da Ming, W., 2019. Substitutional effect of different bridging groups on optical and charge transfer properties of small bipolar molecules for OLEDs. *Journal of Physical Organic Chemistry*, **32** (11): 4000.
- Wazzan N., Irfan A., 2019. Exploring the optoelectronic and charge transport properties of Pechmann dyes as efficient OLED materials. *Optik. International Journal for Light and Electron Optics*, **197**: 163200.
- Wex, B., Kaafarani, B. R., 2017. Perspective on carbazole-based organic compounds as emitters and hosts in TADF applications. *Journal of Materials Chemistry C*, **5** (34): 8611-8902.
- Wilson, J. S., Dhoot, A. S., Seeley, A. J. A. B., Khan, M. S., Köhler, A., Friend, R. H., 2001. Spin-dependent exciton formation in π -conjugated compounds. *Nature*, **413** (6858): 828-831.
- Wong, M.Y., Zysman-Colman E., 2017. Purely organic thermally activated delayed fluorescence materials for organic light-emitting diodes. *Advanced Materials*, **29** (22): 1605444.
- Wu, X., Li, F., Wu, W., Guo, T., 2014. Flexible white phosphorescent organic light emitting diodes based on multilayered graphene/PEDOT: PSS transparent conducting film. *Applied surface science*, **295**: 214-218.
- Wu, C., Liu, W., Li, K., Cheng, G., Xiong, J., Teng, T., Che, C. M., Yang, C., 2021. Face-to-face orientation of quasiplanar donor and acceptor enables highly efficient intramolecular exciplex fluorescence. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **60** (8): 3994-3998.
- Wu, X., Su, B. K., Chen, D. G., Liu, D., Wu, C. C., Huang, Z. X., Lin, T. C., Wu, C. H., Zhu, M., Li, E.Y., Hung, W. Y., Zhu, W., Chou, P. T., 2021. The role of host-guest interactions in organic emitters employing MR-TADF. *Nat. Photonics*, **15** (10): 780-786.
- Van Faassen, M., Burke, K., 2009. Time-dependent density functional theory of high excitations: To infinity, and beyond. *Chemical Physics*, **11** (22): 4437-4450.
- Vincett, P.S., Barlow, W.A., Hann, R.A., Roberts, G.G., 1982. Electrical conduction and low voltage blue electroluminescence in vacuum-deposited organic films. *Thin Solid Films*, **94** (2): 171-183.

- Xia, R., Lai, W. Y., Levermore, P. A., Huang, W., & Bradley, D. D., 2009. Low-threshold distributed-feedback lasers based on pyrene-cored starburst molecules with 1, 3, 6, 8-attached oligo (9, 9-dialkylfluorene) arms. **Advanced Functional Materials**, **19** (17): 2844-2850.
- Xiang, Y., Li, P., Gong, S., Huang, Y. H., Wang, C. Y., Zhong, C., Zeng, W., Chen, Z., Lee, W. K., Yin, X., Wu, C. C., Yang, C., 2020. Acceptor plane expansion enhances horizontal orientation of thermally activated delayed fluorescence emitters. **Sci. Adv.**, **6** (41):7855.
- Xiao, L., Chen, Z., Qu, B., Luo, J., Kong, S., Gong, Q., Kido, J., 2011. Recent progresses on materials for electrophosphorescent organic light-emitting devices. **Advanced Materials**, **23** (8): 926-952.
- Xie, L., Yin, C., Lai, W., Fan, Q., Huang, W., 2012. Polyfluorene-based semiconductors combined with various periodic table elements for organic electronics. **Progress In Polymer Science**, **37** (9):1192-1264.
- Yakuphanoglu, F., Okur, S., 2010. Analysis of electronic parameters and interface states of boron dispersed triethenolemine/p-Si structure by AFM, I-V, C-V-f and G/w-V-f techniques. **Mikroelektronik Engineering**, **87**: 30-34.
- Yanez, S.M., Moya, S.A., Zuniga, C., Jiron, G.C., 2017. Theoretical assessment of TD-DFT applied to a ferrocene-based complex. **Computational and Theoretical Chemistry**, **1118**: 65-74.
- Yang, C., Scheiber, H., List, E. J., Jacob, J., Müllen, K., 2006. Poly (2, 7-phenanthrylene)s and Poly (3, 6-phenanthrylene)s as Polyphenylene and Poly (phenylenevinylene) Analogues. **Macromolecules**, **39** (16): 5213-5221.
- Yang, D. T., Nakamura, T., He, Z., Wang, X., Wakamiya, A., Peng, T., Wang, S., 2018. Doping Polycyclic Arenes with Nitrogen–Boron–Nitrogen (NBN) Units. **Organic letters**, **20** (21): 6741-6745.
- Yang, Z., Mao, Z., Xie, Z., Zhang, Y.i., Liu, S., Zhao, J., Xu, J., Chi, Z., Aldred, M. P., 2017. Recent Advances in Organic Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials. **Chem. Soc. Rev.**, **46** (3): 915-1016.
- Yang, S. Y., Wang, Y. K., Peng, C. C., Wu, Z. G., Yuan, S., Yu, Y. J., Li, H., Wang, T. T., Li, H. C., Zheng, Y. X., Jiang, Z. Q., Liao, L. S., 2020. Circularly polarized thermally activated delayed fluorescence emitters in through-space charge transfer on asymmetric spiro skeletons. **J. Am. Chem. Soc.**, **142** (41): 17756-17765.
- Yang, W., Yang, Y., Cao, X., Liu, Y., Chen, Z., Huang, Z., Gong, S., Yang, C., 2021. On-off switchable thermally activated delayed fluorescence controlled by multiple channels: Understanding the mechanism behind distinctive polymorph-dependent optical properties. **Chemical Engineering Journal**, **415**: 128909.
- Yang, W., Ning, W., Jungchi, H., Liu, T., Yin, X., Ye, C., Gong, S., Yang, C., 2022. Polycyclic phenazine-derived rigid donors construct thermally activated delayed fluorescence emitters for highly efficient orange OLEDs with extremely low roll-off. **Chemical Engineering Journal**, **438**: 135571.
- Yassar, A., Demanze, F., Jaafari, A., El Idrissi, M., Couprie, C., 2002. Cyano-substituted oligothiophenes: A new approach to n-type organic semiconductors. **Advanced Functional Materials**, **12** (10): 699-708.
- Yeo, H., Hirose, M., Tanaka, K., Chujo, Y., 2014. Construction of multi-n-heterocycle-containing organic solvent-soluble polymers with 1, 3, 4, 6, 9b-pentaazaphenylene. **Polymer Journal**, **46** (10): 688-693.

- Yin, C., Zhang, D., Zhang, Y., Lu, Y., Wang, R., Li, G., Duan, L., 2020. High-efficiency narrow-band electro-fluorescent devices with thermally activated delayed fluorescence sensitizers combined through-bond and through-space charge transfers. *CCS Chem.*, **2** (4): 1268-1277.
- You, J. B., Dou, L. T., Yoshimura, K., Kato, T., Ohya, K., Moriarty, T., Emery, K., Chen, C. C., Gao, J., Li, G., Yang, Y., 2013. A polymer tandem solar cell with 10.6% power conversion efficiency. *Nature communications*, **4** (1): 1-10.
- Yuan, L., Lin, W., Zheng, K., Zhu, S., 2013. FRET-based small-molecule fluorescent probes: rational design and bioimaging applications. *Accounts of chemical research*, **46** (7): 1462-1473.
- Zhan, X., Wu, Z., Lin, Y., Xie, Y., Peng, Q., Li, Q., Ma D., Li, Z., 2016. Benzene-cored AIEgens for deep-blue OLEDs: high performance without hole-transporting layers, and unexpected excellent host for orange emission as a side-effect. *The Royal Society of Chemistry*, **7** (7): 4355-4363.
- Zhang, Q., Zhou, Q., Cheng, Y., Wang, L., Ma, D., Jing, X., Wang, F., 2004. Highly efficient green phosphorescent organic light-emitting diodes based on Cu-I complexes. *Adv. Mater.*, **16** (5): 432-436.
- Zhang, Q., Li, J., Shizu, K., Huang S., Hirata, S., Miyazaki, H., Adachi, C., 2012. Design of efficient thermally activated delayed fluorescence materials for pure blue organic light emitting diodes. *J. Am. Chem. Soc.*, **134** (36): 14706-14709.
- Zhang, S., Li, W., Yao, L., Pan, Y., Shen, F., Xiao, R., Yang, B., Ma, Y., 2013. Enhanced proportion of radiative excitons in non-doped electro-fluorescence generated from an imidazole derivative with an orthogonal donor-acceptor structure. *Chemical Communications*, **49** (96): 11302-11304.
- Zhang, D., Duan, L., Zhang, D., Qiu, Y., 2014. Towards ideal electrophosphorescent devices with low dopant concentrations: the key role of triplet up-conversion. *Journal of Materials Chemistry C*, **2** (42): 8983-8989.
- Zhang, X., Lu, T., Zhou, C., Liu, H., Wen, Y., Shen, Y., Li, B., Zhang, S. T., Yang, B., 2022). Thermally activated delayed fluorescence of aggregates induced by strong π - π interactions and reversible dual-responsive luminescence switching. *CCS Chemistry*, **4** (2): 625-637.
- Zhen, C., Dai, Y., Zeng, W., Ma, Z., Chen, Z., Kieffer, J., 2011. Achieving highly efficient fluorescent blue organic light-emitting diodes through optimizing molecular structures and device configuration. *Advanced Functional Materials*, **21** (4): 699-707.
- Zhou, G.J., Ho, C.L., Wong, W.Y., Wang, Q., Ma, D.G., Wang, L.X., Lin, Z.Y., Marder, T.B., Beeby, A., 2008. Manipulating charge-transfer character with electron-withdrawing main-group moieties for the color tuning of Iridium electrophosphors. *Adv. Funct. Mater.*, **18** (3): 499-511.
- Zielinski, T. J., Harvey, E., Sweeney, R., Hanson, D. M., 2005. Quantum states of atoms and molecules. *J. Chem. Educ.* **82** (12): 1880.

ÖZ GEÇMİŞ

İlk, orta ve lise öğrenimini Ağrı’da tamamladı. Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü’nden 2008 yılında mezun oldu. 2008 Eylül ayında Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü’nde Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Bölümü’nde başladığı yüksek lisans öğrenimini 2011 Şubat ayında bitirdi. 2012 yılından itibaren Iğdır Üniversitesi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi’nde Öğretim Görevlisi olarak görev yapmaktadır. 2016 yılı Eylül ayında Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü’nde Kimya Anabilim Dalı Organik Kimya Bölümü’nde Doktora öğrenimine başladı. Halen aynı üniversitede ve aynı bilim dalında doktora öğrenimini sürdürmektedir. Evli ve iki çocuk babasıdır.

VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
LİSANSÜSTÜ TEZ ORJİNALLİK RAPORU

Tarih: 13/06/2022

Tez Başlığı / Konusu:

**FENALİN VE PİRİDOKİNOLİZİN TEMELLİ OLED YAPILARIN TASARIMI VE
ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ**

Yukarıda başlığı/konusu belirlenen tez çalışmamın Kapak sayfası, Giriş, Ana bölümler ve Sonuç bölümlerinden oluşan toplam 139 sayfalık kısmına ilişkin, 13/06/2022 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından Turnitin intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtreleme uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % (yüzde 13) dir.

Uygulanan filtreler aşağıda verilmiştir:

- Materyal ve yöntem hariç,
- Kaynaklar hariç,
- Tezden çıkan yayınlar hariç,
- 7 kelimedenden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç (Limit inatch size to 7 words)

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Lisansüstü Tez Orijinallik Raporu Alınması ve Kullanılmasına İlişkin Yönergeyi inceledim ve bu yönergede belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini bilgilerinize arz ederim.

Tarih ve İmza

Adı Soyadı: Erhan ÖZTÜRK

Öğrenci No: 169102026

Anabilim Dalı: Organik Kimya

Programı: Doktora

Statüsü: ☐ Yüksek Lisans ☒ Doktora

DANIŞMAN ONAYI
UYGUNDUR
Prof. Dr. Selçuk GÜMÜŞ

ENSTİTÜ ONAY
UYGUNDUR