

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

**KELEBEK TİPİ ORGANİK ELEKTROLÜMİNESANT DİYOTLARIN  
TASARIMI VE ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Tamer YAYCI  
DANIŞMAN: Prof. Dr. Selçuk GÜMÜŞ

VAN-2022



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

**KELEBEK TİPİ ORGANİK ELEKTROLÜMİNESANT DİYOTLARIN  
TASARIMI VE ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Tamer YAYCI

VAN-2022



## KABUL VE ONAY SAYFASI

Kimya Anabilim Dalı'nda Prof. Dr. Selçuk GÜMÜŞ danışmanlığında, Tamer YAYCI tarafından sunulan “Kelebek Tipi Organik Elektrolüminesant Diyotların Tasarımı ve Elektronik Özelliklerinin İncelenmesi” isimli bu çalışma Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince 04/07/2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile başarılı bulunmuş ve yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Esvet AKBAŞ

İmza:

Üye: Prof. Dr. Selçuk GÜMÜŞ

İmza:

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Zeynep Şilan TURHAN

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.

Tamer YAYCI



## ÖZET

### KELEBEK TİPİ ORGANİK ELEKTROLÜMINESANT DİYOTLARIN TASARIMI VE ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

YAYCI, Tamer  
Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı  
Tez Danışmanı: Prof. Dr. Selçuk GÜMÜŞ  
Ekim 2022, 58 sayfa

Bu tez çalışmasında, piridokinolin merkezli kelebek tipi potansiyel organik elektrolüminesant diyotlar dizayn edilmiş, yapısal ve elektronik özelliklerini araştırmak kimyasal hesaplamalar yapılmış ve yorumlanmıştır. Yapılar, organik yarı iletkenler olarak hareket etmelerini sağlayan molekül içi yük transferi sağlama yeteneğini geliştirmek için bir D- $\pi$ -A motifi olarak inşa edilmiştir. Donör grubu olarak piridokinolin, akseptör grupları olarak ise siyanür grupları içeren moleküller tasarlandı. Hesaplamalar, elektron çekici olarak siyano grupları ve köprü görevi görececek farklı  $\pi$  grupları kullanılarak yapılmıştır. Hesaplamalar, B3LYP/6-311+G(d,p) düzeyinde Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) uygulanarak hesaplama yöntemi yardımıyla değerlendirildi. Bileşiklerin termal olarak etkinleştirilmiş gecikmeli floresan (TADF) özellikleri de zamana bağlı yoğunluk fonksiyonel teorisi (TD-DFT) hesaplamalarından elde edilen sonuçlarla bağlantılı olarak açıklanmaktadır. Tez çalışmasında, teorik olarak incelenen bir dizi piridokinolin bazlı potansiyel TADF moleküller, yapısal ve fotofiziksel özellikleri açısından hesaplama yöntemleriyle analiz edilmiştir. Singlet-triplet enerji boşlukları ( $\Delta E_{ST}$ ), HOMO-LUMO enerji farkı ( $\Delta E$ ) ve HOMO ve LUMO enerji seviyelerinin optimize edilmiş yapıları, öncül orbital dağılımları ve TADF aktiviteleri değerlendirilerek 4a, 8a ve 12a bileşiklerinin OLED kapasitelerinin olduğu belirlenmiştir.

**Anahtar kelimeler:** DFT, Kelebek tipi, OLED, Piridokinolin, TADF.



## ABSTRACT

### DESIGN AND INVESTIGATION OF THE ELECTRONIC PROPERTIES OF BUTTERFLY TYPE ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DIODES

YAYCI, Tamer

M.Sc. Thesis, Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Selçuk GÜMÜŞ

October 2022, 58 pages

In this thesis, pyridoquinoline-based butterfly type potential organic electroluminescent diodes were designed, chemical calculations were made and interpreted to investigate their structural and electronic properties. The structures were constructed as a D- $\pi$ -A motif to enhance its ability to provide intramolecular charge transfer enabling them to act as organic semiconductors. Molecules containing pyridoquinoline as donor groups and cyanide groups as acceptor groups were designed. Calculations are made using cyano groups as electron withdrawers and different  $\pi$  groups to act as bridges. Calculations were evaluated with the help of calculation method by applying Density Functional Theory (DFT) at B3LYP/6-311+G(d,p) level. The thermally activated delayed fluorescence (TADF) properties of the compounds are also described in conjunction with the results from the time dependent intensity functional theory (TD-DFT) calculations. In the thesis, a series of theoretically investigated pyridoquinoline-based potential TADF molecules were analyzed in terms of their structural and photophysical properties by computational methods. 4a, 8a and 12a compounds were determined by evaluating singlet-triplet energy gaps ( $\Delta E_{ST}$ ), HOMO-LUMO energy difference ( $\Delta E$ ) and optimized structures of HOMO and LUMO energy levels, their precursor orbital distributions and TADF activities.

**Keywords:** Butterfly type, DFT, OLED, Pyridoquinoline, TADF.



## ÖN SÖZ

Yüksek lisans 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.

Eğitim hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini hiç eksik etmeyen canım aileme şükranlarımı sunarım.

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

2022

Tamer YAYCI



# İÇİNDEKİLER

	<b>Sayfa</b>
ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	iii
ÖN SÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELER LİSTESİ .....	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Genel Bilgiler .....	1
1.2. Organik Işık Yayan Diyotlar (OLED).....	11
1.3. Fotolüminesans.....	15
1.4. Floresans.....	18
1.5. Fosforesans .....	19
1.6. Radyasyon Yayımadan Enerji Kaybı Oluşturan Durumlar .....	21
1.6.1. İç dönüşüm (Internal Conversion, IC).....	21
1.6.2. Sistemler arası geçiş (Intersystem Crossing, ISC) .....	21
1.6.3. Enerji transferi (Energy Transfer) .....	21
1.6.4. Titreşimsel dinlenme (Vibrational Relaxation, VR).....	22
1.7. Floresansı etkileyen Faktörler .....	22
1.7.1. Yapısal faktörler .....	22
1.7.2. Sıcaklık ve viskozite .....	22
1.7.3. Moleküler katılık.....	23
1.7.4. Çözücü .....	23
2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ .....	25
3. MATERYAL VE YÖNTEM .....	31
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	35
5. SONUÇ.....	41
KAYNAKLAR.....	43
ÖZ GEÇMİŞ.....	63



## ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.1. Tasarlanan moleküllerin HOMO, LUMO ve MEP diyagramları.....	37
Çizelge 4.2. Pirido[2,3]kinolin tabanlı tasarlanan moleküllerin hesaplama sonuçları ...	39





## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Bir organik molekülün enerji diyagramı (Uoyama ve ark., 2012).....	2
Şekil 1.2. Literatürde sentezlenen bazı yapılar (Cho N. ve ark., 2012).....	13
Şekil 1.3. OLED Yapısı (Ahsan ve ark., 2016).....	14
Şekil 1.4. Temel hal ve uyarılmış hal yapısı. ....	16
Şekil 1.5. Temel hal, uyarılmış hal ve uyarılmış triplet hal spin yapıları.....	19
Şekil 1.6. Jablonski diyagramı.....	20
Şekil 1.7. Absorpsiyon, floresans ve fosforesans geçişleri grafiği.....	20
Şekil 1.8. Floresin ve fenolftalein yapıları. ....	23
Şekil 2.1. TADF bileşiklerinin yapıları (Turhan İrak ve ark., 2019).....	27
Şekil 2.2. Yapıların HOMO ve LUMO dağılımları (Hwang ve ark., 2020). ....	29
Şekil 2.3. NBN-Fenalin özlü türevleri (Wang ve ark., 2020).....	30
Şekil 4.1. Tasarlanan yapıların komponentleri.....	36



## SİMGELER VE KISALTMALAR

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

### Simgeler

### Açıklama

$\pi$	Pi bağı
$\sigma$	Sigma bağı
E	Enerji
Nm	Nanometre
$\Psi$	Moleküler dalga fonksiyonu
$\Delta E$	HOMO LUMU enerji farkı
$\Delta E_{ST}$	Singlet-triplet enerji farkı

### Kısaltmalar

### Açıklama

A	Akseptör
5AP	Penta Azaphenalene
B	Bor
BOA	Born–Oppenheimer Yaklaşımı
B3LYP	Becke'in 3 Parametrelili Karma Lee, Yang, Parr Korelasyon Fonksiyoneli
CI	Konfigürasyon Etkileşim
CPU	Merkezi İşlem Birimi
D	Donör
DF	Gecikmeli Floresan
DFT	Yoğunluk Fonsiyoneli Teorisi
DTS	Dithienosilole
EL	Elektrolüminesans

<b>ESIPT</b>	Excited-State İntramolecular Proton Transfer
<b>Kısaltmalar</b>	<b>Açıklama</b>
<b>1F</b>	Phenalene/Fenalın
<b>2FF</b>	Phosphaphenalene/Fosfafenalın
<b>FMO</b>	Frontier Molecular Orbital/Sınır Moleküler Orbital
<b>FOLED</b>	Esnek Organik Işık Yayan Diyotlar
<b>GS</b>	Ground State/Temel Durum
<b>GSG</b>	Ground State Geometry/Temel Durum Geometrisi
<b>GSO</b>	Gaussian Tipi Orbital
<b>HF</b>	Hartree–Fock Yöntemi
<b>HOMO</b>	En Yüksek Enerjili Dolu Moleküler Orbital
<b>IC</b>	İç Dönüşüm
<b>ICT</b>	Intramolecular Charge
<b>ISC</b>	Intersystem Crossing/Transfer Sistemler Arası Geçiş
<b>IR</b>	Infrared Spektrofotometre
<b>IRC</b>	Intrinsik Reaksiyon Koordinatları
<b>IQE</b>	Internal Quantum Efficiency
<b>LCD</b>	Liquid Crystal Display
<b>LUMO</b>	En Düşük Enerjili Boş Moleküler Orbital
<b>N</b>	Azot
<b>NMR</b>	Nükleer Manyetik Rezonans
<b>O</b>	Oksijen
<b>OFET</b>	Organik Alan Etkili Transistörlerin
<b>OLED</b>	Organik Işık Yayan Diyotlar
<b>OPV</b>	Organik Güneş Hücresi
<b>PAH</b>	Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar
<b>PED</b>	Potansiyel Enerji Diyagramı
<b>PEY</b>	Potansiyel Enerji Yüzeyi
<b>PF</b>	İlk Floresan
<b>PLQY</b>	Fotoluminesans Kuantum Verimi
<b>RISC</b>	Reverse Intersystem Crossing/Ters Sistemler Arası Geçiş

<b>RS-PT</b>	Rayleigh-Schrödinger Pertürbasyon Teorisi
<b>Kısaltmalar</b>	<b>Açıklama</b>
<b>S</b>	Kükürt
<b>S0</b>	Temel Durum
<b>S1</b>	Singlet
<b>SCF</b>	Self Consistent Field
<b>STO</b>	Slater Tip Orbital
<b>T1</b>	Triplet
<b>TADF</b>	Termal Olarak Etkinleştirilmiş Gecikmeli Floresan
<b>TD</b>	Zamana Bağlı
<b>TD-TADF</b>	Zamana Bağlı- Termal Olarak Etkinleşen Gecikmeli Floresan
<b>TPA</b>	Trifenilamin
<b>TPE</b>	Triphenylethene
<b>UHF</b>	Sınırsız Hartree–Fock
<b>UV</b>	Ultraviyole
<b>VR</b>	Titreşimsel Dinlenme



# 1. GİRİŞ

## 1.1. Genel Bilgiler

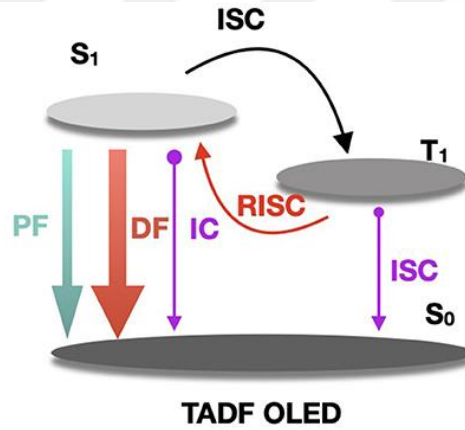
OLED teknolojisi yaygın bir şekilde kullanılmaya başlanmış ancak halen verim ve kullanım sürelerinin uzatılması konusunda tatmin edici sonuçlara varılamamıştır. Bu nedenle etkin OLED tasarım araştırmaları hızlı bir şekilde devam etmektedir. Bu çalışmadaki amacımız ön çalışmalarla etkin olduğunu belirlediğimiz pirido[2,3]kinolin merkezli organik elektroluminesan yapıların dizaynı ve ileri seviye bilgisayarlı hesaplamalarını gerçekleştirmektir.

Organik elektroluminesant moleküller (OLED), hafif ışık kaynağı uygulamaları, tam renk monitör özelliği ve esneklik özelliklerinden dolayı, son zamanlarda hem bilimsel çalışmalarda hem de endüstri uygulamalarında yaygın araştırma konusu olmaktadır. Güneşin enerji kaynağı olarak değerlendirilmesinde önemli derecede kullanılan metallo bileşiklerin toksikliği ve yer kabuğunda çok az miktarda bulunduğu düşünüldüğünde, organik moleküllerin kullanılmaya başlanmasının son derece ekonomik olacağı ortak kanı oluşturmuştur (Lee ve ark., 2014). Organik yapılar çeşitlilik, maliyet, şekillendirilme kabiliyeti ve üretme kolaylığından dolayı da ayrıca tercih edilmektedir. Yeni OLED yapılarının tasarımı ve endüstri uygulamaları verimliliğin ve materyalin raf ömrünün artırılması anlamında önem taşımaktadır. Bu projede pirido[2,3]kinolin temelli potansiyel organik elektroluminesant yapıların çeşitli türevlendirmeler çerçevesinde dizaynı yapılacak yapısal ve elektronik ve fotokimyasal özellikleri teorik olarak incelenecektir.

Yakın tarihli araştırmalarda yapısında hem elektron donör hem de akseptör gruplar içeren dolayısıyla, elektronik geçişleri intramoleküler düzeyde gerçekleştirebilen yapıların üretilmesi ve uygulaması planlanmaktadır (Gümüş ve Gümüş, 2017). Yapılarında elektron verici gruplar içeren moleküllerde HOMO seviyesi artmaktadır, aynı şekilde yapısında elektron çekici gruplar içeren yapılarda ise LUMO enerji seviyesi düşmektedir. Bu durum birlikte aynı yapı içinde değerlendirildiğinde HOMO ve LUMO enerji seviyeleri arasındaki fark azalmakta ve potansiyel yarı iletken malzemelerin tasarımı gerçekleştirilebilmektedir. Bunun yanında temel halden uyarılmış

hale geçişlerde singlet enerji seviyesine uyarılmış elektronların %75 gibi büyük bir kısmı triplet enerji seviyesine geçmekte ve floresans verimini %25'e kadar düşürmektedir. Bu durumu engellemek mümkün değildir. Ancak seviyeler arası geçişle (ISC) triplet enerji seviyesine geçmiş olan elektronları tekrar singlet enerji seviyesine döndürme fikri ortaya çıkmıştır. Bu durumun adı ters seviyeler arası geçiş (RISC) olarak adlandırılmaktadır. Bu sayede kayıp olan %75'in geri kazanımı başarılmış olmaktadır. Bu tez çalışmamızın diğer bir amacı singlet-triplet enerji ( $\Delta E_{ST}$ ) aralığı düşük yapı tasarımını gerçekleştirebilmektir.

Şekil 1.1'de singlet ( $S_1$ ) ve triplet ( $T_1$ ) uyarılmış durumları ve bir temel durumu ( $S_0$ ) gösteren geleneksel bir organik molekülün enerji diyagramını göstermektedir (Uoyama ve ark., 2012).



Şekil 1.1. Bir organik molekülün enerji diyagramı (Uoyama ve ark., 2012).

Bu tez kapsamında pirido[2,3]kinolin temelli organik elektrolüminesan yapıların tasarlanması yapılacak ve bilgisayarlı hesaplamalar ile çeşitli fotofiziksel özelliklerinin belirlenmesine çalışılacaktır. Tez kapsamında araştırılması planlanan yapılar literatürde daha önce ele alınmamış olup özgün değer taşımaktadır.

Bilgisayar sistemlerimizde gerçekleştirdiğimiz ön hesaplamalar tasarlanan yapıların güçlü birer OLED adayı olduğunu göstermiştir. Çok eski zamanlardan beri, parlayan kurtlardan, deniz canlılarından ve Aurora borealis'in abartılı ışık gösterilerinden gelen ışık emisyonları büyüleyici olmuştur ve kökenlerini anlamak için çok fazla çalışma yapılmıştır. Kuantum mekaniğinin ortaya çıkmasına kadar, bu

emisyonların temel kökenleri yeterince anlaşılammıştır. Daha sonra, bu emisyonların kökenini belirlemek için çok sayıda becerikli girişimden sonra, uygun enerjinin emilimini ve daha sonra ultraviyole (UV), görünür ışık veya kızılötesi (IR) radyasyon olarak ışığın emisyonunu içeren lüminesans fenomeninden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır (Jankus ve ark., 2013). Zamanla, lüminesans çalışmalarındaki büyük atılımlar bu araştırma alanını inovasyonun ana odağı haline getirmiştir. Işık, modern yaşamın hemen hemen her alanında hayati bir rol oynadığı için, çeşitli tonları ve renkleri ile antik çağlardan beri insanlığı büyüledi. Gün doğumu ve Gün batımı tonları, gökkuşakları, okyanus ve gökyüzünün mavileri vb. gibi çeşitli doğa harikaları., ışık içerir. Ama ışık nedir? Basit bir ifadeyle, aydınlık bir vücut tarafından yayılan ve göze çarptığında sinirler yoluyla görme hissine neden olan fiziksel bir miktardır. İnsan gözüyle görülebilen tüm elektromanyetik spektrumun küçük bir bölümünü oluşturur. Işık algısı yeteneklerimiz oldukça yüksek olmasına rağmen, en derin menekşeden (400 nm) en derin kırmızıya (750 nm) uzanan elektromanyetik spektrumun sadece çok dar bir aralığı bizim tarafımızdan görülebilir. Dalga boyuna ve frekansa bağlı olarak, ışığın rengi de değişir ve bu nedenle titreşim spektrumu gözlemlenebilir. VİBGYOR'DA kırmızı daha fazla yer kaplar ve bu nedenle önce gözlerimize ulaşır. Kırmızı, yeşil ve mavi (RGB) spektrumun üçte ikisini kaplar ve bunların belirli bir kombinasyonu beyaz ışık oluşturur. Işık bir enerji şeklidir ve bu nedenle ışık oluşturmak için başka bir enerji biçimine ihtiyaç vardır. Bu, akkor ve lüminesans olmak üzere iki fenomenle pratik olarak mümkündür (Jankus ve ark., 2013).

Işık, ısıtılmış moleküllerden elektrik yüklü parçacıkların titreşimindeki değişikliklerden veya atomlardaki elektronların aşağı doğru geçişinden kaynaklanan elektromanyetik radyasyondur (Kim ve ark., 2018). İlk fenomen akkor olarak bilinirken, ikincisi lüminesansa bilinir. Bir malzeme yeterince yüksek bir sıcaklığa ısıtılırsa, parlamaya başlar. Işığın ısı enerjisinden yayıldığı bu işlem akkor olarak bilinir. Atomlar ısıtıldığında, termal titreşimlerinin bir kısmını akkor ışık şeklinde elektromanyetik radyasyon olarak serbest bırakırlar. Bu, güneşten, yıldızlardan, yanan bir kömür parçasından ve çok yüksek sıcaklığa ısıtılmış bir demir parçasından elde edilen en yaygın ışık türüdür. Güneş, akkor süreci ile gezegenimizde yaşam için gerekli olan hemen hemen tüm ısı, ışık ve diğer enerji biçimlerini sağlar. Yıldızlar sıcaklıkları

düşükse kırmızı renkte parlar ve sıcaklık yükselse mavi renkte parlar, çünkü farklı sıcaklıklar farklı renklere neden olur. Benzer şekilde, bir demir parçası oda sıcaklığında karanlık görünür ve ısıtıldığında, 500°C'de soluk kıpkırmızı görünür, daha sonra 800°C'de kırmızı, turuncu, yavaş yavaş sarıya döner ve son olarak akkor nedeniyle 1000°C'nin üzerinde beyaz ışık yayar. Bu ışık emisyonu fenomeni, Planck'ın siyah cisim emisyon teorisi ile iyi açıklanmaktadır. Mevcut birçok ışık kaynağı arasında, en yaygın ışık kaynakları, sıcak emisyon şeklinde ışık yayan termal kaynaklardır, örneğin, tungsten filament veya sıradan akkor ampul ısıtıldığında, akkor nedeniyle parlak beyaz sıcak parlar, dolayısıyla akkor lambaların popüleritesi. Bu akkor kaynaklar, yanmadan (oksitleyici) 100 saatten fazla yüksek bir sıcaklıkta kalabilen özel bir metal olan tungstenden yapılmış bir filamentten oluşur. Elektrik akımı ince bir telden geçtiğinde, direnç ısı oluşturur. Tel yüksek bir sıcaklığa ulaştığında, malzemedeki atomlar enerjiyi emer ve elektronlar daha yüksek enerji durumlarına uyarılır. Ömürlerinden sonra, ışık ve ısı emisyonu ile birlikte daha düşük enerji durumuna geri dönerler. Ters kare yasasına göre, birim alan başına ışık yoğunluğu, kaynak ve hedef alan arasındaki mesafenin karesi ile ters orantılı olarak değişir. İlk aydınlatma yüzeyine olan mesafe ölçülür-şeffaf bir ampulün filamentini veya buzlu bir ampulün cam zarfı. Işığın yoğunluğu mesafeye bağlı olarak büyük ölçüde değiştiğinden, etkili aydınlatma kaynakları değildir. Filament kopması, lamba ömrünün olağan sonudur ve bu nedenle satın alınması en ucuz ve kullanımı en pahalıdır. Alman fizikçi ve bilim tarihçisi Eilhard Wiedemann, ışık anlamına gelen Latince Lumin kökünden gelen lüminesans terimini tanıtan ilk kişi oldu. Genel olarak, lüminesans, radyasyonun madde tarafından absorpsiyon ve emisyon yasalarının incelenmesidir (Liu ve ark., 2018).

Lüminesans, bir madde içindeki elektronların daha enerjik durumlardan daha az enerjik durumlara hareket etmesinden kaynaklanan serin emisyonudur ve bu nedenle ısı üretmeden normal veya soğuk sıcaklıklarda ışık verme işlemidir (Mueller, 2001). Bu, fotonların Emiliminden, kimyasal veya biyokimyasal reaksiyonlardan, atom altı parçacıkların aktivitesinden, radyasyondan veya bir kristal üzerindeki stresten kaynaklanabilir. Yayılan ışığın dalga boyu, gelen radyasyonun değil, ışıldayan maddenin karakteristiğidir. Lüminesans, fizik, kimya, biyoloji bilimi, tıp bilimi, adli tıp, jeoloji, malzeme bilimi, mühendislik teknolojisi vb. gibi çeşitli alanlara uygulanabilir

olduğu için disiplinlerarası bir konudur. Mevcut araştırma, diğer katı hal dalları arasında ve inorganik ve organik malzemeler kullanılarak farklı lüminesans alanları arasında güçlü bir etkileşim ile karakterizedir.

Geçiş metalleri, atomların kısmen doldurulmuş bir d alt kabuğuna veya katyonlara yol açabilecek eksik bir d alt kabuğuna sahip olduğu elementlerdir. f-blok lantanit ve aktinit serileri de geçiş metalleri olarak kabul edilir ve genellikle iç geçiş metalleri olarak adlandırılır (Wang ve ark., 2017). Geçiş serisi metal bileşikleri renk genelde iki ana türden (orbital başka bir d için bir elektron bir d atlar neredede d geçişler, yörünge transferi (LMCT) geçiş; ve (2) d-metal şarj–bir elektron kristal bir yörünge metal yörünge atlamak vererek sebebiyet veren yere transfer geçişleri, şarj 1) yani elektronik geçişler nedeniyle. Bu tür geçişlerin, metal düşük oksidasyon durumunda olduğunda ortaya çıkması daha olasıdır. Canlı renkler dikromat ve permanganat iyonlarından ve geçiş metali iyonlarının sulu çözeltilerinden elde edilebilir [Co (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (kırmızı); K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (turuncu)]. Lüminesans, lantanit üç değerlikli iyonların ayırt edici ve çekici özelliğidir. Nadir toprak metalleri, atom numaraları 21, 39 ve 57-71 olan 17 elementten oluşan bir ailedir. Bunlardan atomik olmayan bir element 57, Lantan (La), 4f kabuğunda serbest elektrona sahip değilken, atomik no. 71, Lutetium (Lu), 14 elektronlu tamamen dolu bir 4f kabuğuna sahiptir. Seryum (Ce) ' den Ytterbiyuma (Yb) kadar nadir topraklar arasındaki tüm 13 elementin kendine özgü bir özelliği, 4f kabuğunun tamamen doldurulmamış olması, ancak tamamen doldurulmuş olan dış 5s ve 5p alt kabukları tarafından tamamen taranmasıdır. Bu 13 nadir toprak elementinin optik ve elektromanyetik özellikleri esasen bu eksik doldurulmuş 4f kabuğunun taranmasından kaynaklanmaktadır. Tripozitif nadir toprak iyonlarındaki lüminesans, esas olarak kuantum mekanik spin ve parite yasağı kuralları tarafından yasaklanan 4f kabuğu içindeki enerji seviyesi geçişinden kaynaklanır. Verimli lüminesans, bu iyonlarda, bu iyonların kristal kafeste simetri merkezine sahip bir pozisyon almadığı koşullar altında hala ortaya çıkabilir. Europium (Eu<sup>3+</sup>), Terbiyum (Tb<sup>3+</sup>) ve Disprosiyum (Dy<sup>3+</sup>) gibi tripozitif iyonların bazıları, 4f kabuğundaki elektron sayısına bağlı olarak bir faktör olan iyi lüminesan yayıcılarıdır. Ce<sup>3+</sup> 'dan Lu<sup>3+</sup> ya kadar olan lantanitler, Xe'ye eşdeğer olan iç kabuk konfigürasyonlarına eklenen 1 ila 14 4f elektrona sahiptir. 4f elektronu olmayan iyonlar, yani Sc<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup>, La<sup>3+</sup> ve Lu<sup>3+</sup>, görünür bölgede veya

yakınında uyarma ve lüminesans işlemlerini indükleyebilecek elektronik enerji seviyelerine sahip değildir. Buna karşılık, kısmen dolu 4f orbitalleri olan  $Ce^{3+}$  dan  $Yb^{3+}$  ya kadar olan iyonlar, her bir iyonun enerji seviyelerine sahiptir ve görünür bölge etrafında çeşitli lüminesans özellikleri gösterir. Bu iyonların çoğu, çoğunlukla çeşitli bileşiklerde  $Y^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$ ,  $La^{3+}$  ve  $Lu^{3+}$  nın yerini alarak fosforda lüminesan iyonlar olarak kullanılabilir. Lantanit iyonlarından gelen lüminesans, elektronik olarak uyarılmış bir türün gevşemesinde radyatif ve radyasyonsuz yollar arasındaki rekabetin sonucudur.  $\Delta J = 0, \pm 1$  ( $\Delta J = 0$  yasaktır) seçim kuralına göre, varsayımsal olarak lantanit iyonlarında sadece manyetik dipol geçişlerine izin verilir. Lantanidin koordinasyon alanında, elektrik-dipol geçişleri de tercih edilir, çünkü ligand alanı biraz garip parite konfigürasyonlarını  $[Xe] 4f^n 5d^0$  konfigürasyonuna karıştırır. Koordine edici kromoforlar enerjiyi emdiğinden, emme ve emisyon hatlarının çoğu elektrik-dipol geçişi nedeniyle ortaya çıkar. Lantanit iyonlarının hem manyetik dipol hem de elektrik dipol geçişleri, organik kromoforlarda ayrı ayrı izin verilen geçişlere kıyasla oldukça zayıftır. Lantanitlerin uyarılmış hali sadece radyatif bir süreçle değil, aynı zamanda radyatif olmayan süreçlerle de rahatlar. Lantanitlerin yayıcı özellikleri, uyarılmış durum popülasyonunu artırarak ve ışınımsız yolları en aza indirerek artırılabilir. Lantanitler söz konusu olduğunda, emisyon 4f kabuğunun içindeki geçişlerden kaynaklanır, yani bu geçişler intrakonfigüratif f-f geçişleridir. Tamamen elektronlarla doldurulmamış derin kısmen doldurulmuş 4f kabuğu, bu dış  $5S^2 5p^6$  kabukları ( $La^{3+}$  ve  $Lu^{3+}$  hariç) tarafından iyi korunur, bu da ayrık enerji seviyelerinin sayısına ve birinci ve ikinci koordinasyon kürelerindeki ligandlara yol açar. Üç değerlikli lantanit iyonlarının elektronik konfigürasyonlarını sadece çok sınırlı bir ölçüde bozar. Tarama etkisi olarak da bilinen bu koruyucu, özellikle dar bant emisyonu ve uyarılmış durumların uzun ömürleri için lantanit lüminesansının spesifik özelliklerinden sorumludur. Lantanit iyonlarının çoğu, optik spektrumun görünür bölgesinde lüminesans gösterir. Lantanit komplekslerine bir antenin sokulması, enerji transferi için alternatif bir yol sağlar ve lantanit yayan seviyeleri zenginleştirir, bu da daha sonra ışık yayarak zemin durumuna gevşer. Türevlendirme işlemi için çeşitli uygulamalarda lantanit kompleksleri genellikle kromofor olarak kullanılır ve bazı şartları yerine getirmek gerekir: (1) anten kromofor emisyon emme-enerji transferi sürecinde yüksek photoluminescence kuantum verimi

elde etmek için yüksek molar yok olma katsayısına sahip olmalıdır. Anten kromoforu, lantanit lüminesan durumlarına etkili enerji transferi için üçlü durum enerji seviyelerine uymalıdır. Verici ve alıcı arasındaki enerji transferi çok büyükse, daha yavaş enerji aktarım hızlarına yol açabilirken, termal olarak aktive edilmiş bir geri enerji transferi küçük bir enerji boşluğunda meydana gelebilir. Anten kromoforu, etkili enerji transferi için lantanit iyonuna yakın olmalıdır. Anten kromoforunun sistemler arası geçiş verimi yüksek olmalıdır. Su veya çözücü molekülleri ile söndürme probleminde kurtulmak için, anten kromoforu, lantanit metal iyonlarının iç koordinasyon küresini en az bir koordinasyon numarası ile doyurmalıdır. Ligandla güçlendirilmiş lantanit lüminesans mekanizması temel olarak üç aşamalı bir işlemdir: (1) ligand uyarma ışığını emer; (2) emilen enerji lantanit iyonlarına aktarılır ve (3) son olarak, iyonlar ışık yayar. Daha önce tanımlanan merkezi iyon enerji seviyelerine ek olarak, sürece dahil olan birkaç ligand enerji seviyesi vardır. Ligand-lantanit kompleksinde, bir fotonun emilmesi, enerjik olarak en düşük zemin durumundan meydana gelen çok hızlı bir işlemdir (~10-15 s), çünkü uyarılmamış bir molekülde elektronlar bu enerjik olarak en düşük yalan seviyelerini işgal etme eğilimindedir. Çoğu lantanit kompleksi yakın UV aralığında uyarılır (dalga boyları nadiren 350 nm'yi aşar). Ligandın orijinal uyarılmış tekli enerji seviyesinden elektronlar, iç dönüşüm yoluyla (10-12 s içinde) bazı uyarılmış titreşim seviyesine veya en düşük uyarılmış elektronik seviyeye radyasyonsuz olarak bozunabilir. Sensitizasyon işlemi, çeşitli ligand tekli ve üçlü durumları ve ayrıca intraligand şarj transfer (ILCT) durumlarını içerebilir. Geleneksel olarak, enerji akışının ligand tekli durumundan intersistem geçişi ile ligand üçlü durumuna ve (en düşük) ligand üçlü durumundan intramoleküler enerji transferi yoluyla merkezi iyonun uyarılmış enerji seviyelerine ayrıldığı düşünülmektedir (Wang ve ark., 2017).

Bazı durumlarda, tekli durum enerjisi doğrudan merkezi iyonla aktarılabilir. Bununla birlikte, bu yaygın değildir, çünkü tekli durum kısa ömürlüdür ve bu nedenle süreç verimli değildir (Helgaker ve ark., 2014). Ligandın üçlü durumundan merkezi iyonla intramoleküler enerji transferi için iki ana mekanizma vardır: (1) Dexter (elektron değişimi) mekanizması ve (2) Förster (dipol-dipol) mekanizması. Dexter mekanizması, iki bileşen arasında fiziksel temas gerektiren ligand ve merkezi iyon arasında karşılıklı bir elektronik değişimi içerir. Öte yandan, Förster mekanizmasında, üçlü durum geçiş

dipol momenti, 4f orbitallerinin dipol momenti ile ilişkilidir. Bu nedenle, Förster mekanizması bileşenler arasında fiziksel temas gerektirmez ve bu nedenle Dexter mekanizmasına kıyasla daha uzun mesafelerde çalışır. Yük transfer geçişlerine izin verilir, ancak bunlar en kolay indirgenmiş iyonlar olduğu için  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  ve  $\text{Yb}^{3+}$  ile en belirgin olan yüksek enerjilere ihtiyaç duyarlar. Enerjiyi lantanit iyonunun uyarılmış 4f durumlarına aktarmak için LMCT durumlarını kullanırken, lüminesansın söndürülmesini en aza indirmek için lmet durumunun enerjisi, iyonun yayan enerji seviyesine kıyasla yeterince yüksek olmalıdır. F-F geçişlerine ve yük transfer geçişlerine ek olarak, lantanit iyonları ayrıca üçüncü bir elektronik geçiş türü de gösterir: F-d geçişleri, yani 4f elektronlarının 5d alt kabuğuna ilerletilmesi. F-d geçişlerine izin verilir, f-F geçişlerinden daha geniştir ve (F-F geçişleriyle çelişir) spektral konumları büyük ölçüde ligand alanına bağlıdır. Aktinit serisi, aktinyum ( $z = 89$ ) ile lawrencium ( $Z = 103$ ) olmak üzere 15 kimyasal element içerir. Halk arasında f-blok elemanları olarak bilinirler ve lantanitlerden çok daha değişken değerlik gösterirler. Tüm aktinitler radyoaktiftir ve radyoaktif bozunma üzerine enerji açığa çıkarır. Aktinitler içinde uranyum, toryum ve plütonyum dünyadaki en bol aktinitlerdir. Üst üste binen iki grup vardır: periyodik tablodaki uranyumu takip eden transuranyum elementleri ve plütonyumu takip eden transplutonyum. Floresan terimi, 1852'de, bazı maddelerin dar bir spektral bölgenin (örneğin, mavi ışık) ışığını emdiği ve olay ışığında bulunmayan başka bir spektral bölgede (örneğin, sarı ışık) anında ışık yaydığı deneysel olarak gösterildiğinde icat edildi; malzemenin ışınlanması sona erdiğinde bu emisyon durur. Bu nedenle, floresan, bazı atomların ve moleküllerin belirli bir dalga boyunda ışığı emmesi ve daha sonra floresan ömrü olarak adlandırılan kısa bir aralıktan sonra daha uzun dalga boyunda ışık yayması özelliğidir (Helgaker ve ark., 2014). Atomlar UV veya görünür radyasyon maruz kaldığında, bu nedenle enerji elde ederek fotonları emer ve heyecanlı bağımsız bir devlet,  $10^{-8}$  hakkında ömür boyu bir devlet olarak bilinen yüksek enerji devletler için bir geçiş yapın. Bir süre sonra heyecanlı elektron foton olarak bu aşırı enerji serbest böylece (atlet devlet) taban durumu tekrar bir geçiş yapma, floresan olarak uyarma enerji yayıyor. Bu elektronik geçiş sırasında elektronun dönüşü değişmez; tekli zemin durumu ve uyarılmış tekli durum çokluğa benzer. Bu nedenle, Floresan, ışık emisyonunun, uyarımdan sonra yaklaşık  $10^{-8}$  saniye içinde biten benzer

çokluk seviyeleri arasındaki elektronik geçişlerle bağlantılı olduğu neredeyse anlık bir etkidir. Yaklaşık 10-6 ila 10-12 s arasında nispeten kısa süreli ışık emisyonunu ifade eder, floresan lambalar aynı fenomen üzerinde çalışır. Çok düşük basınçta cıva buharı içerirler. Akım cıva buharından geçtiğinde, heyecanlanır ve UV ışığı yayar. Fosforla kaplanmış floresan ışığın duvarları UV ışığını emer ve görünür ışığa iletir. Fosforesans gecikmiş lüminesans veya afterglow'dur. Floresanstan farklı olarak, bir fosforlu malzeme emdiği radyasyonu hemen yeniden yaymaz. Işığın yeniden emisyonu ile ilişkili daha yavaş zaman ölçeği, yasak enerji durumu geçişlerinden ve malzemedeki kusur seviyelerinden kaynaklanmaktadır. Emilen radyasyon, birkaç saat sürebilen daha düşük bir yoğunlukta yeniden yayılır. Basit bir ifadeyle, fosforesans, bir madde tarafından emilen enerjinin ışık şeklinde yavaşça salındığı bir süreçtir. Fosforesans, karanlıkta parlayan malzemelerin birincil uyarıma maruz kaldığında ışık yaydığı mekanizmadır. Fosforesansta, bir elektron, dönüşünün tersine çevrilmesi altında, uyarılmış bir üçlü durum olarak adlandırılan daha yüksek bir enerji seviyesine uyarılabilir. Tekli zemin durumları ve uyarılmış üçlü durumlar farklı çokluklara sahiptir. Kuantum mekanik nedenlerden dolayı, üçlü durumlardan tekli durumlara geçişler yasaktır ve bu nedenle üçlü durumların ömrü tekli durumlardan önemli ölçüde daha uzundur, yani üçlü durumlardan kaynaklanan lüminesans, tekli durumlardan kaynaklandan çok daha uzun bir süreye sahiptir. Üçlü-tekli geçiş, tek-tekli geçişten çok daha az olasıdır. Uyarılmış bir üçlü durumun ömrü, uyarılmış bir tekli durumun 10-5 ila 10-8 s ortalama ömrü ile karşılaştırıldığında 10 saniyeye kadar olabilir. Üçlü-tekli geçişlerden kaynaklanan emisyon, ilk ışınlamadan sonra devam edebilir. Daha uzun (>10-8 s), hatta bazen saniye, dakika ve saat devam eder. Karanlıkta parlayan birçok ürün, özellikle oyuncaklar, boyalar vb. çocuklar için, ışıktan enerji alan ve enerjiiyi daha sonra ışık olarak yeniden yayan maddeleri içerir. Bu daha yavaş yeniden emisyon zaman ölçekleri, yasak enerji durumu geçişleri ile ilişkilidir ve bu nedenle bu geçişler, emilen radyasyonun birkaç saate kadar daha düşük bir yoğunlukta yeniden yayılabileceği malzemelerde daha az görülür. Görünür ışık veya kızılötesi ışık tarafından tetiklenen fosforesans, optik olarak uyarılmış lüminesans olarak bilinir. Lüminesans kaynaklar lüminesans prensibine göre çalışır ve bu nedenle soğuk ışık yayar. Bu kaynaklar arasında (1) beyaz ışık üretmek için floresan fenomenini kullanan

doğrusal floresan lambalar bulunur; bu, 7000-10.000 saatlik kullanım ömrü olan standart akkor lambalardan yaklaşık 10-20 daha uzun sürebilir. İnsan, insanlık için hayatı rahat ettirmeyi gerçekten öğrendi. Ve haklı olarak, zorunluluğun buluşun annesi olduğu söylenir (Helgaker ve ark., 2014).

Lüminesans teknolojisi alanındaki yenilikler popüler hale gelmiştir ve özellikle çevre ve enerji tasarrufu sorunları ile ilgilidir (Goldstein, 1985). Lüminesan fenomenleri anlamadaki ilerlemeler ve olağandışı lüminesan süreçlerin keşifleri, örneğin, Yukarı dönüşüm ve kuantum bölme, lüminesans uygulamaları için olağandışı fırsatlar sunar. Onlarca yıllık araştırma ve geliştirmeden sonra, binlerce çevre dostu fosfor tasarlandı ve bugün birçok alanda yaygın olarak kullanılıyor. Lazerler, boyalar ve mürekkepler, lamba fosforlu TV ekranları, katot ışın tüpleri, LED'ler, Oled'ler, SSL ve düz panel ekranlar, lüminesans yeniliğinin sadece bazı örnekleridir. Lambalar doğal güneş ışığının yerine geçer ve insanlığın farklı sosyo-ekonomik ihtiyaçlarını karşılar. Bu nedenle, lamba fosforları üzerine yapılan bilimsel araştırmalar, bir asırdan fazla bir süre önce başlayan uzun bir tarihe sahiptir. Araştırmacılar, bilim adamları ve sanayiciler, iyi renk sunumu, endüstriyel kullanım altında stabilite, yüksek kuantum verimliliği, yüksek söndürme sıcaklığı, enerji verimli, toksik olmayan, iyi ömür vb. gibi seçkin özelliklere sahip yeni lamba fosforlarını araştırdılar., enerji tasarrufu ve çevre dostu aydınlatma teknolojisi oluşturmak için bir çaba. Sonuç olarak, son yıllarda LED aydınlatma kaynakları ile katı hal aydınlatma (SSL) alanında ve OLED aydınlatma kaynaklarının ortaya çıkmasında çarpıcı değişiklikler olmuştur. Lüminesans işlemi, lantanit iyonlarının ışık üreten ve güçlendirici bileşenler olarak kullanıldığı lazerler ve optik amplifikatörler için geçerlidir. Örneğin, Nd<sup>3+</sup>: YAG lazer, lantanit üç değerlikli iyon Nd<sup>3+</sup> ' yı kullanırken, Er<sup>3+</sup>, ışığın bilgiyi taşımak için araç olarak kullanıldığı fiber optik amplifikatörlerde kullanılır. Nanofosforların keşfi ile lüminesans alanına yeni bir boyut eklendi. Nanoteknolojinin artan verimlilikle daha küçük ve daha ucuz cihazların üretimini kolaylaştırması bekleniyor. Süper lüminesan diyot (SLD), yarı iletken yapılmış çevre yayan bir ışık kaynağıdır. Elektrolüminesans kullanarak 5 ila 100 nm arasında değişen geniş bir emisyon bandı ile ışık yayabilir. Salatalar, lazer diyotlarının yüksek güç ve parlaklık özelliklerini normal LED'lerin düşük tutarlılığı ile birleştirir.

Fiber optik jiroskoplarda, beyaz ışık interferometrisinde, optik koherens tomografide ve optik algılamada uygulama bulurlar (Goldstein, 1985).

Işık yayan cihazlar (LED'ler) yaklaşık 50 yıldır var olmuştur, ancak on yıl öncesine kadar sadece elektronik cihazlarda gösterge lambaları olarak kullanılmıştır. OLED ekran teknolojisi, ekran monitörlerinde ve aydınlatmada heyecan verici ve uygulanabilir yeni bir yeniliktir ve mükemmel renkleri ve kontrastı düşük güçle birleştiren yeni nesil ekran teknolojisidir.

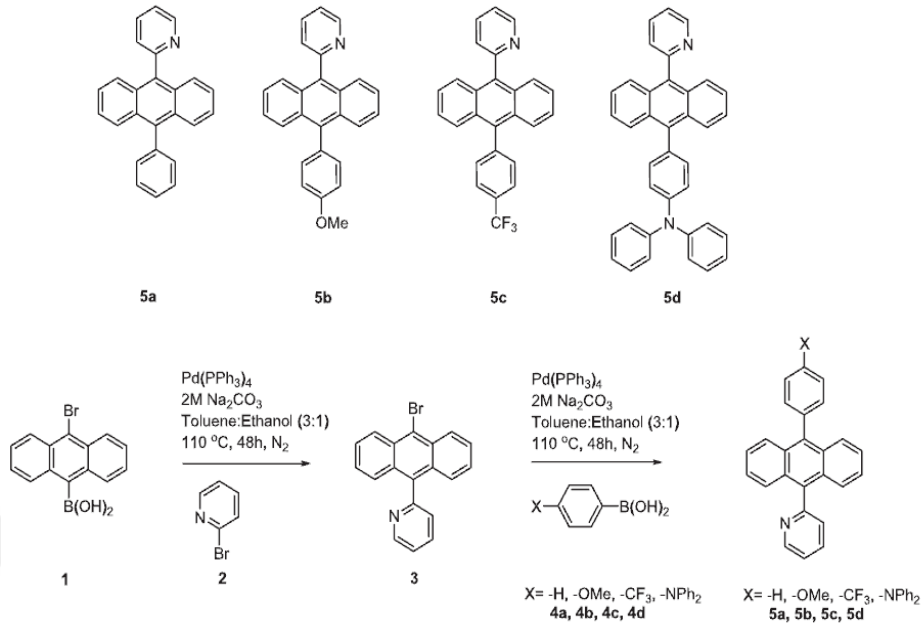
## 1.2. Organik Işık Yayan Diyotlar (OLED)

Fotovoltaik etki, ilk kez 1839 yılında Becquerel tarafından bulunmuştur. Becquerel, fotoelektrokimyasal süreci gözlemleyerek fotovoltaik etkiyi keşfetmiştir. Bir çözelti içine yerleştirildiği gümüş bromür veya gümüş klorür kaplı platinyum elektrotta ışık verdiğinde foto-akım elde etmiştir (Spanggaard ve Krebs, 2004). Foto-iletkenlik tarihinde ilk defa, 1873 yılında Smith (1873) ve 1876 yılında Adams (1876) tarafından selenyum ile çalışmaları ile rapor edilmiştir. Organik luminesant moleküller alanındaki çalışmalar ise 1900'lü yılların başlarında, katı antrasenin foto-iletkenlik özelliğinin bulunmasıyla başlar. 1959 yılında Kallman ve Pope antraseni iki elektron arasına alıp, elektrotların bir tarafına ışık göndererek fotovoltaik etkiyi gözlemlemiştir; ancak bu olayı tam olarak açıklayamayarak aydınlık ve karanlık elektrotlarda farklı eksiton ayırım mekanizması olduğu önermesinde bulunmuşlardır (Benanti ve Venkataraman, 2006). Daha sonra, fotovoltaik etkiyi terrasen-su sisteminde gözlemlemiştir. Bu sistemde, simetrik yapıdaki cihazda eksiton ayrışması, elektronun suyoluyla, boşluğun ise organik malzeme üzerinden ilerleyerek gerçekleştiğini beyan ederek ifade etmişlerdir.

1900'lü yılların ortalarında, organik materyallerin fotoreseptör olarak kullanılması çalışmaları üzerinde yoğunlaşmaya başlanmıştır. Anorganik materyallerle oluşturulan cihazlara kıyasla, organik moleküllerle oluşturulan cihazların en çarpıcı avantajları; plastik altlık üzerine kaplanabilirlikleri, van-der Waals kuvvetleri sayesinde etkileşim içerisinde bulunan komşu organik moleküllerin arasındaki bağlar ile yumuşak ve esnek yapılar elde edilebilmesi, eritme yöntemi, baskı tekniği ve çözelti biriktirilmesi gibi düşük maliyetli ve düşük sıcaklık kullanılarak uygulanabilen metodlarla kaplama

yapılabilmesi sıralanabilir (Carpick ve Salmeron, 1997; Bhushan, 2004; Sellner, 2005). Bu yüzden, bilimsel açıdan olduğu kadar ticari açıdan da foto-iletkenlik ve bunlara bağlı konular ilgi odağı haline gelmiştir. 1960'lı yılların başlarında metilen mavisi gibi yaygın olarak kullanılan birçok boyanın yarıiletken özelliği olduğu keşfedilmiştir. Takip eden yıllarda, bu boyaların fotovoltajik etki sergiledikleri ortaya çıkarılmıştır. Organik yarıiletkenler, araştırmacılar için ilgi çekici olmasına rağmen; organik elektroniğin ilk defa organik luminesant moleküller (OLM), organik güneş hücresi (OPV), organik ışık yayan diyot (OLED) ve organik alan etkili transistörlerin (OFET) üretiminde kullanılması 1980'li yılların ortalarını bulmuştur (Gustafsson, 1992; Malenfant, 2002; Forrest, 2004). Bütün bu gelişmelere rağmen organik materyal kullanılarak yapılan cihazların verimleri anorganiklere göre kıyaslanamayacak kadar düşük olduğundan o yıllarda dünya pazarında istenilen düzeyde yer alamamıştır.

Organik luminesant moleküller alanında araştırmalar özellikle 2005 yılından sonra katlanarak artmıştır. Bu alanda kullanılan organik yapıların bazıları Şekil 1'de yer almaktadır. Küçük organik moleküller ile birlikte polimerlerde OGH kullanılan malzemelerdir (Bredas, 2004). Bu organik yapılar tek olarak kullanılabildikleri gibi güçlü elektron çekici grup olan floren türevleri ile karışım yapılarakta kullanılabilmektedir (Benanti ve Venkataraman, 2006). Araştırma gruplarının ve şirketlerin Ar-Ge bölümlerinin hedefi yüksek etki değerine sahip, kararlı ve uzun yıllar kullanılabilecek organik malzemeler tasarlayarak yüksek verimlerle elektrik üretmektir. 2012 yılında yapılan bir çalışmada farklı elektron çekici grupların fotovoltajik etkiye olan etkisi detaylı olarak gösterilmiş ve yapıda güçlü bir elektron çekici grup bulunması durumunda verimin katlanarak arttığı bulunmuştur (Cho ve ark., 2012).



Şekil 1.2. Literatürde sentezlenen bazı yapılar (Cho ve ark., 2012).

Organik elektronik materyallerin birçok kullanım alanı vardır. Bunlardan bazıları elektrokromik cihazlar, kapasitörler, organik güneş pilleri ve OLED'lerdir.

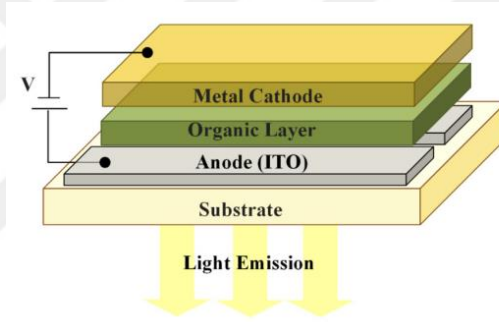
Organik elektrokromik cihazlar düşük enerji işlemi, optik kontrast ayarı ve geniş görünüm alanına sahiptirler. Akıllı camlar olarak binalar ve arabalarda güneş kaynaklı radyasyonun kontrolünde kullanılma potansiyeline sahiptirler. Düşük molekül ağırlığına sahip moleküller çoklu renk verme özelliğine sahiptir. Özellikle polimer ince tabakaları bu konuda cazipdir. Hafıza özelliği sergiledikleri için geniş ömüre sahiptirler.

Kapasitörler enerji depolamak için kullanılırlar. Enerji depolama elektrot ile elektrolit arayüzeyi arasında gerçekleşir. Kapasitörler farklı isimlerle adlandırılırlar. Bunlardan bazıları çift tabaka kapasitörler, süperkapasitörler, ultrakapasitörler, güç kapasitörleri, altın kapasitörlerdir. Bunların arasında elektrokimyasal çift tabaka kapasitörü temel enerji depolama biriminin genel adıdır. Elektrokimyasal kapasitörler kullanılan elektrot materyaline göre ayrılabilirler. Temel olarak üç kategoriye ayrılırlar: karbon temelli, metal oksitler ve polimerik materyaller.

Organik güneş pillerinde ışık absorblayan bir materyal kullanılarak güneşten gelen ışık enerjisi elektrik enerjisine çevrilir. Işık absorblayan materyal güneş ışığını absorblayarak eksiton oluşturur. Oluşan eksitonlar elektron sunan ve elektron çeken

aktif yüzeylere dağılır. Bu nedenle elektron veren yüzey ve elektron çeken yüzey organik güneş pilinin cihaz performansı açısından önemlidir.

Organik elektroluminesans fenomeni ilk olarak antrasen kristali kullanılarak Pope tarafından keşfedilmiştir. Antrasen kristali ile yapılan çalışmada elde edilen OLED çok yüksek voltajlarda çalışıp ticari hale dönüşmemiştir. Daha sonra Tang ve VanSlyke yüksek verimli çift tabakalı bir OLED geliştirmiştir. Geliştirilen OLED %1 verimliliğe ulaşmıştır. Çift tabakalı OLED'lerin keşfinden bu yana Tang ve VanSlyke farklı özellikte boşluk enjeksiyon tabakası (HIL), boşluk iletim tabakası (HTL), boşluk bloklama tabakası (HBL), ve elektron iletim tabakası (ETL) kullanmışlardır. Çalışmalar sonucunda OLED'lerde bulunan elektroluminesans verimliliğinin çok katmanlı cihazlarda yüksek olduğu görülmüştür.



Şekil 1.3. OLED Yapısı (Ahsan ve ark., 2016).

Organik elektroluminesant moleküller (OLED), tam renk monitör özelliği, esneklik ve hafif ışık kaynağı uygulamalarından dolayı, son zamanlarda hem bilimsel hem de endüstride yaygın araştırma konusu olmaktadır. Güneş ışığının enerji kaynağı olarak değerlendirilmesinde yaygın olarak kullanılan metal içeren bileşiklerin toksik olduğu ve yeryüzünde çok az miktarda bulunduğu düşünüldüğünde, organik yapıların kullanılmaya başlanması son derece ekonomik olacaktır. Organik yapılar fiyat, şekil verme ve üretme kolaylığından dolayı da ayrıca tercih sebebidir. Yeni OLED tasarımı ve uygulamaları, verimliliğin ve materyalin kullanım sürelerinin artırılması anlamında önem taşımaktadır. Bu pirido[2,3]kinolin temelli potansiyel organik elektroluminesant yapıların dizaynı yapılacak elektronik ve yapısal özellikleri teorik olarak incelenecektir.

Yakın tarihli araştırmalarda yapısında hem elektron donör hem de akseptör gruplar içeren dolayısıyla, elektronik geçişleri intramoleküler düzeyde gerçekleştirebilen yapıların üretilmesi ve uygulaması planlanmaktadır. Yapılarında elektron verici gruplar içeren moleküllerde HOMO seviyesi artmaktadır, aynı şekilde yapısında elektron çekici gruplar içeren yapılarda ise LUMO enerji seviyesi düşmektedir. Bu durum birlikte aynı yapı içinde değerlendirildiğinde HOMO ve LUMO enerji seviyeleri arasındaki fark azalmakta ve potansiyel yarı iletken malzemelerin tasarımı gerçekleştirilebilmektedir.

Bunun yanında temel halden uyarılmış hale geçişlerde singlet enerji seviyesine uyarılmış elektronların %75 gibi büyük bir kısmı triplet enerji seviyesine geçmekte ve floresans verimini %25'e kadar düşürmektedir. Bu durumu engellemek mümkün değildir. Ancak seviyeler arası geçişle (ISC) triplet enerji seviyesine geçmiş olan elektronları tekrar singlet enerji seviyesine döndürme fikri ortaya çıkmıştır. Bu durumun adı ters seviyeler arası geçiş (RISC) olarak adlandırılmaktadır. Bu sayede kayıp olan %75'in geri kazanımı başarılı olmaktadır. Bu tez çalışmamızın diğer bir amacı singlet-triplet enerji ( $\Delta E_{ST}$ ) aralığı düşük yapı tasarımı gerçekleştirebilmektir.

Bu çalışmada teorik olarak incelenecek moleküllerin yapılarında pirido[2,3]kinolin donör grupları olarak bulunacak ayrıca, çeşitli elektron verici gruplar içerecektir. Yapılacak çalışma sentetik prosedürler gerçekleştirilmeden önce pirido[2,3]kinolin tabanlı yapıların optoelektronik özelliklerini yansıtacağı için, sentetik organik kimya çalışmalarına ışık tutacaktır.

Elektronik özellik hesaplarında B3LYP/6-311+G(d,p)) temel kümesi (basis set) uygulanacaktır.

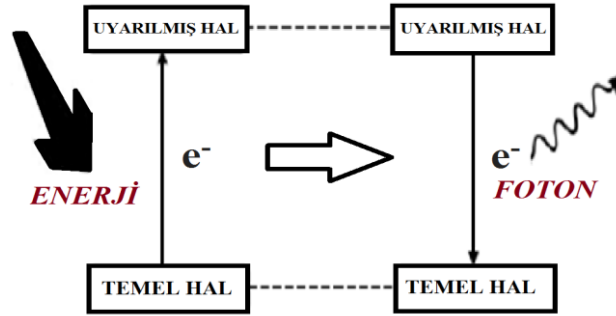
### 1.3. Fotolüminesans

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 ışılda olan fotolüminesansa yol açar. Fotolüminesans, floresans ve fosforesans olarak ikiye ayrılır. Sözde floresans, belirli bir dalga boyundaki ışığın bir dizi nesne üzerindeki yansımalarıdır. 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 1.4. 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 yapılardaki 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).

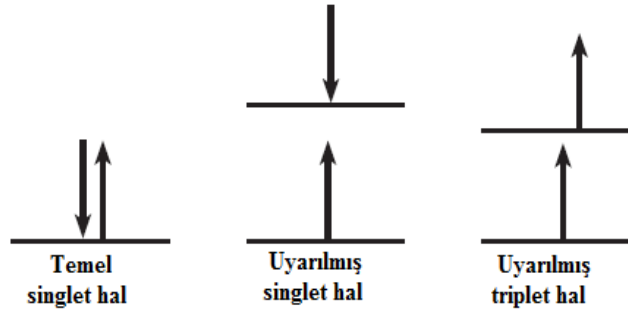
Fotolüminesans özellikli malzemeler, yalnızca ışık yayan diyotlar (LED'ler) ve geniş alanlı esnek ekranlar üretmek için kullanılabildikleri için ticari ve bilimsel ilgiyi çekmeye devam ediyor, aynı zamanda panel aydınlatmasında uygulamalara bile izin verebilecek verimliliğe yaklaşıyorlar. Artık üretilebilen 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).

#### **1.4. 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 ışımaya floresans denir. Uyarılmış singlet haldeki elektronlar temel singlet hale gelirken

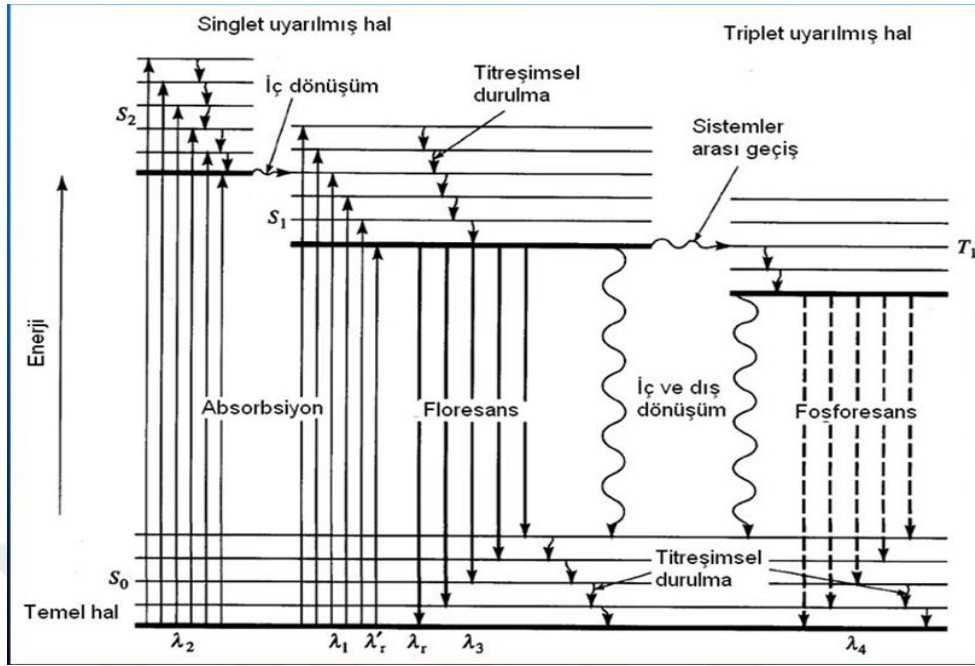
zıt spinler yön değişmezken, triplet durum için spin yön değişimi zorunludur. Yeniden birleştirilen elektron boşluğu çiftlerine eksitonlar denir. Spin istatistikleri, singlet durumda eksitonların sadece %25'inin üretilebileceğini ve kalan eksitonların triplet durumda olacağını göstermektedir (Pope ve ark., 1963). Singlet eksitonların temel duruma ışınımsal 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; Esmé Baş, 2021).



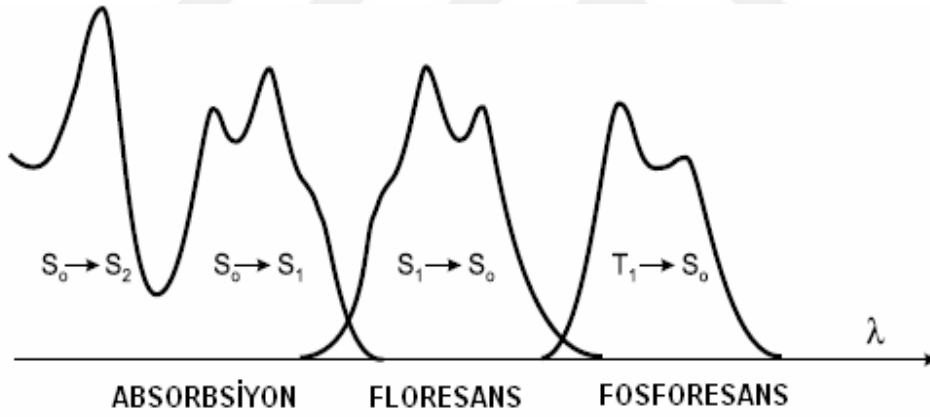
Şekil 1.5. Temel hal, uyarılmış hal ve uyarılmış triplet hal spin yapıları.

### 1.5. 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 ışığa fosforesans olarak adlandırılır.



Şekil 1.6. Jablonski diyagramı.



Şekil 1.7. 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).

## **1.6. 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)

### **1.6.1. 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.

### **1.6.2. Sistemler arası geçiş (Intersystem Crosssing, ISC)**

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

### **1.6.3. Enerji transferi (Energy Transfer)**

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

#### 1.6.4. Titreşimsel dinlenme (Vibrational Relaxation, VR)

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

#### 1.7. Floresansı etkileyen Faktörler

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

##### 1.7.1. Yapısal faktörler

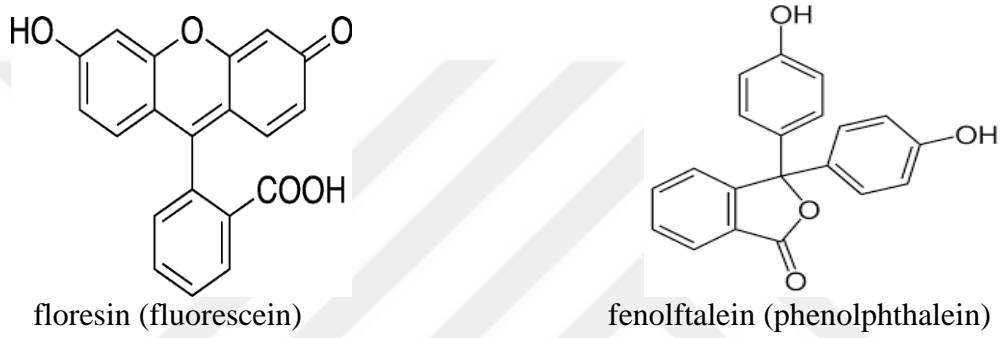
Bir bileşiğin floresans özellik gösterebilmesinin temel koşulu UV (Ultraviyole) ve görünür alanda radyasyon absorblanması koşuludur. Polien ve aromatik gibi bileşiklerin türevleri floresans özellik gösteren bileşiklerdir. Bu gibi bileşiklerde en düşük enerjili elektronik geçişler  $\pi \rightarrow \pi$   $\pi \rightarrow \pi^*$  seviyesinin floresans etkinlikleri yüksek olmaktadır. Bu bileşiklerin düzlemsel ve katı formların özellikle floresans özelliği en yüksektir. En düşük enerjili geçişleri  $n \rightarrow \pi \rightarrow \pi^*$  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.

##### 1.7.2. 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.

### 1.7.3. 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 1.8).



Şekil 1.8. Floresin ve fenolftalein yapıları.

### 1.7.4. 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).



## 2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ

Geleneksel OLED yapılarının ticari sınırlamaları vardır. Çünkü singlet uyarılmaların, zayıf emisyonlar ve triplet uyarılmalar nedeniyle, spin istatistikleri 1:4 oranında üretildiği rapor edilmiştir (Jankus ve ark., 2013). OLED'lerin emisyon katmanında TADF özellikli malzemelerinin kullanılması, düşük singlet-triplet enerji farkı yardımıyla triplet eksitonların ters sistemler arası geçiş sayesinde singlet eksitonlara dönüşmesini sağladığı ve bu şekilde verimi artırdığı açıklanmıştır. Sonuç olarak, TADF moleküllerinin kullanımı ile OLED cihazlarda %100 verim elde edilebilir olduğu bildirilmiştir. Moleküler dizayn stratejileri, etkili bir TADF yapısı için önemlidir. Küçük singlet-triplet aralığı molekül içi yük transferi (ICT) gerçekleşmesi için gereklidir. Bu sebeple yapı ile fotokimyasal özellikler arasındaki ilişkinin doğru bir şekilde anlaşılmasının önemine değinmişlerdir (Dos Santos ve ark., 2016).

Yayınlanmış bir çalışmada, teorik hesaplamalar ile yarı iletken olarak kullanıma uygun moleküllerin tasarlanması için nasıl bir strateji izlenmesi gerektiği bir dizi emitörün fotofiziksel özelliklerinin moleküler yapı ile ilişki araştırılmıştır (Shizu ve ark., 2015). Bahsedilen çalışmada, TADF özelliği taşıyan moleküllerin yapıları, TADF özellikleri zayıf olan yapılar ile karşılaştırılmıştır. Komşu elektron verici (D) ve elektron çekici (A) birimler arasındaki dihedral açı ile, en düşük enerjili singlet (S1) ve triplet (T1) arasındaki enerji farkı ( $\Delta E_{ST}$ ) ilişkisi bir indeks üzerinden çalışılmıştır. Termal olarak etkinleştirilmiş gecikmeli floresans (TADF) emitörlerde, triplet eksitonların singlet eksitonlara etkili bir şekilde geri dönüşümü sağladığından, yakın zamanlarda ilgi odağı olmuştur. Geleneksel organik molekülleri kullanılması, OLED'lerin elektrolüminesans (EL) verimliliğini arttırmaktadır. Fosforesans emitörlerde yer alan ağır metallerin eksikliği ile toksiklik azaltıldığı ve TADF ışık emitörler ile yüksek kuantum verimleri elde edebildiğini bu sebeple son derece yenilikçi tasarımlar olarak kabul edildiğini ifade etmişlerdir. HOMO ve LUMO'yu oluşturan orbitallerin molekül içinde yeterli uzaklıkta olması küçük bir  $\Delta E_{ST}$  ile sonuçlanır. Bu durumun molekül içi gruplar arasında büyük bir dihedral açığa neden olan sterik engelleme (tekli bağ etrafında dönmeyi engelleyici) ile mümkün olduğunu bildirmişlerdir (Shizu ve ark., 2015).

TADF emitörlerin tasarlanması genel olarak, düzlemsel donör ve akseptör grupların birlikte uygulanmasıyla yapılır. Bu sayede, donör ve akseptör grupları arasında bükülmüşlük sağlanır ve daha rijit bir yapıya sahip olunur. Bu da verimliliği artırır. (Wang ve ark., 2017; Özek, 2019).

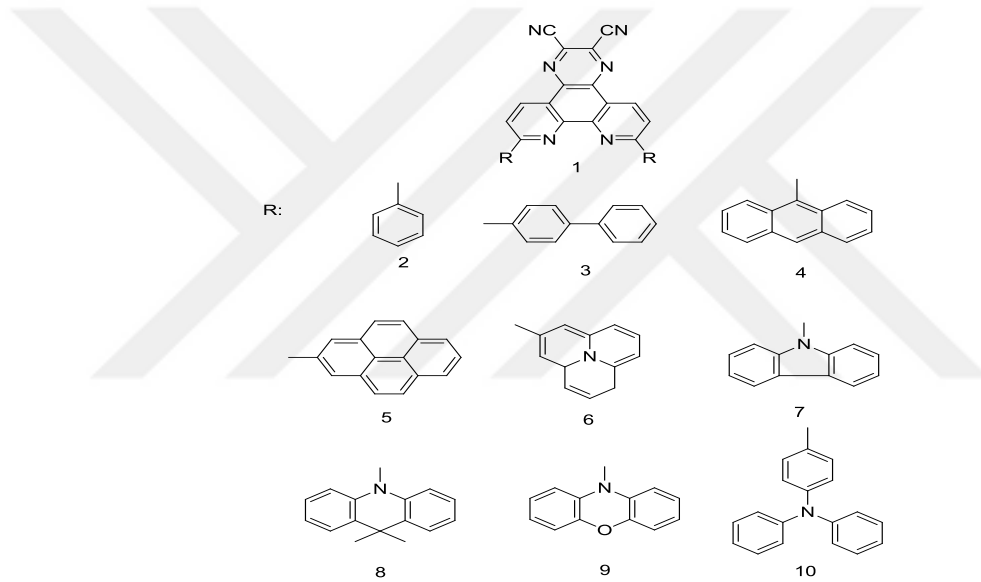
Organik ışık yayan diyotların oluşturulması iki tür malzemenin hibrit kullanımı ile olur: a) elektron donörleri (D) ve b) elektron akseptörleri (A). Donör-Akseptör ünitelere aynı anda sahip organik moleküller önemli optik ve fotofiziksel özelliklere sahip olabilirler. Molekül içi yük transferi, donörün uyarılmış halinden akseptörün LUMO'suna gerçekleşir. TADF bileşiklerinin en önemli tasarım unsurlarından biri, singlet ve triplet enerjileri ( $\Delta E_{ST}$ ) arasında küçük bir enerji aralığı elde etmektir. Literatürde yeni TADF emittörler ile ilgili araştırmalar, esas olarak molekül içi yük transferine olanak sağlayan donör-akseptör (D-A) tipi yapılar üzerine odaklanmıştır. Benzofenon bazlı kelebek tipi moleküller üzerinde yapılan bir çalışmada yoğunluk fonksiyonel teorisi kullanılmış ve yeni bileşiklerin yapısal ve elektronik özellikleri teorik olarak incelenmiştir. Çalışma sonucuna göre incelenen bileşiklerin, organik ışık yayan diyotlar, floresans organik malzemeler veya organik güneş pili uygulamaları açısından potansiyel adaylar olabileceği gösterilmiştir (Gümüş ve Gümüş, 2019).

Tüm organik yarı iletkenlerin elektronik yapısı,  $\pi$ - elektronlarının konjugasyonuna dayanır. Organik konjuge bir sistemde, tek ve çift karbon-karbon bağları arasında  $\pi$ - elektronlarının konjugasyon dönüşümlü olarak oluşur.  $\sigma$ -bağları tekli bağlar olarak bilinir ve lokalize elektronlarla ilişkilidir, çift bağlar ise bir  $\sigma$ -bağ ve bir  $\pi$ -bağından meydana gelir.  $\pi$ -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  $\pi$ -bantları en düşük enerjili boş moleküler orbital (LUMO) olarak adlandırılır ve elektronlarla dolu  $\pi$ -bantları en yüksek enerjili dolu moleküler orbital (HOMO) olarak adlandırılır. Yarı iletken malzemelerin bant aralığı ( $\Delta E$ ) 1 ile 4 eV arasında değiştiğine yer verilmiştir (Gümüş ve Gümüş, 2017).

Fenantren temelli sistemlerde, fenantren birimi donör olarak alınmış ve güçlü elektron çekici siyanür grupları ise akseptör kısmını oluşturmuşlardır. Fenantrolinin ise bu çalışmada akseptör olarak kullanıldığı türevler incelenmiştir.  $\pi$  köprüsü benzen, tiyofen

ve furan ile sağlanmıştır. Benzen, tiyofen, furan, antrasen, piren ve trifenilamin litertürde en çok yer alan donör birimleridir.  $\pi$  köprüsü ile bileşiklerde genişletilmiş konjugasyon sağlamış ancak akseptör birimler sterik engel nedeniyle düzlemsellikten sapmışlardır. Bu aslında TADF yapıları için istenen bir durumdur. HOMO ve LUMO enerji aralığı ( $\Delta E$ ), molekülün iletkenliği hakkında bilgi verir. Genel kaniya 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 olarak değerlendirilir (Gümüş ve Gümüş, 2017).

2,3-disyanopirazin bazlı akseptör türevi, yeni bazı D-A tipi olası TADF yapıları olarak dizayn edilmek üzere donörlerle kombine edilmiştir.



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

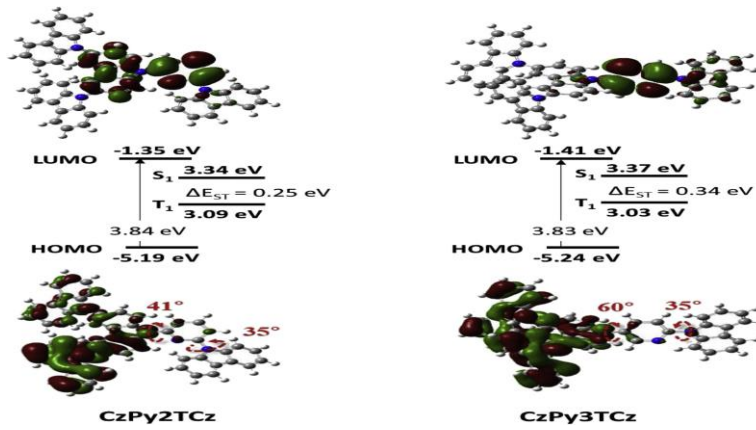
Yapısında güçlü bir akseptör birimi içeren ana yapının donörlerle kombinasyonu potansiyel TADF bileşiklerine olanak sağlar. Ayrıca, tasarım türevlendirmesi ile HOMO ve LUMO orbitallerini molekül içinde ayırmak mümkündür. Bu da singlet ve triplet enerji aralığının  $\Delta E_{ST}$  azalmasına neden olur. Dizayn edilen bileşiklerin yapısal ve elektronik özellikleri, teorik olarak hesaplanmıştır. Hesaplar sonucunda yeni yapılar için singlet ve triplet enerji aralığı oldukça küçük olarak tespit edildiği için TADF olarak kullanılma potansiyel taşıdıkları rapor edilmiştir. Sonuç olarak bazı pirazin türevlerinin amaca en uygun adaylar olduğu ifade edilmiştir. Bileşiklerin tümü için

hesaplanan  $\Delta E$  değerleri 4 eV'nin altındadır. Böylece tüm bileşikler yarı iletken potansiyele sahiptir. Hatta, bileşik 6, 0.90 eV HOMO-LUMO band aralığına sahip olmasıyla birlikte, önemli bir OLED malzemesi potansiyeli taşımaktadır (Turhan Irak ve ark., 2019).

Yapılan çalışmada, 105 seçilmiş organik bileşik üzerinde hesaplamalı kimya uygulaması yapılmıştır. TD-DFT sonuçları ile üç yapı için umut verici adaylar denilmiştir (Tavakoli ve ark., 2021).

Dithienosilole (DTS) ve türevlerinin araştırıldığı çalışmada, organik seri molekülün yapısal, elektronik ve optik özellikleri araştırılmıştır. Sonuç olarak, silikon atomunda bağlı iki fenil grubu ve çeşitli fonksiyonel gruplar ile, DTS malzemesinin elektronik ve optik özelliklerinde önemli değişiklikleri yaratmanın mümkün olduğunu gösterilmiştir (Van Trang ve ark., 2020).

Komşu yük taşıma katmanlarından emisyon katmanına yükleri yüksek verimli olarak iletmek, eksiton rekombinasyon bölgelerinin genişlemesiyle sonuçlanır ki bu OLED yapıların verimliliği ile doğrudan ilgilidir (Wagner ve ark., 2013; Kang ve ark., 2016; Hwang ve ark., 2020). Genel olarak, karbazol (Cz) birimlerine sahip moleküller yüksek triplet enerji seviyeleri ile (T1) bilinmektedir (Brunner ve ark., 2004; Jiang ve ark., 2011). Bir flor atomu veya bir siyano grubu Cz nitesine bağlanarak yapıda önemli verim değişimine yol açmaktadır (Mizuno ve ark., 2012; Kim ve Lee, 2014; Hwang ve ark., 2020). Litertürde yayınlanan bir başka çalışmada, basit aromatik bileşiklerden mümkün olan en yüksek verimde TADF özelliği elde edilebileceği rapor edilmektedir (Uoyama ve ark., 2012).



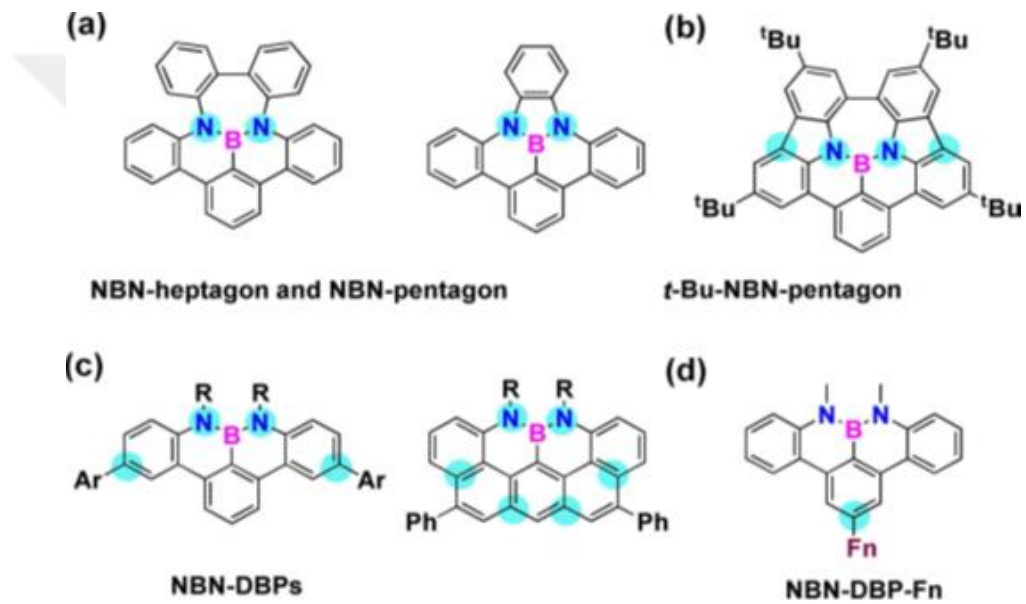
Şekil 2.2. Yapıların HOMO ve LUMO dağılımları (Hwang ve ark., 2020).

CzPy2TCz ve CzPy3TCz malzemelerinin tasarlandığı çalışmada ayrıca yüksek verimli TADF-OLED'ler sentezlenmiştir. Tasarımda elektron çeken birim olarak merkez birime bir piridin grubu bağlanmıştır ve terkarbazolün (TCz) pozisyonu değiştirilmiştir. Sentezlenen iki ana malzeme, güçlü termal stabiliteye ve yüksek triplet enerji seviyesine sahiptir. Sonuç olarak, sentezlenen ana malzemelerin, yüksek performanslı, TADF-OLED özellikli yapıların uygulanmasında önemli bir rol oynadığı vurgulanmıştır (Hwang ve ark., 2020).

Başka bir çalışmada, singlet ve triplet seviyeler arasındaki enerji boşluğunun minimuma indirildiği organik elektrominesans molekülleri sınıfını rapor edilmiştir. Başka bir deyişle, floresans bozunma kanallarından emisyon için hem singlet hem de triplet eksitonları devreye alınmıştır (Uoyama ve ark., 2012).

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).

### 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 bağıl 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. Hesaplmalı kimyanın amacı hesaplamaları yaparken bu artık hatayı en aza indirmektir.

Hesaplmalı kimya iki farklı bakış açısına sahiptir:

- Hesaplmalı yöntemler laboratuvarında 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.

Hesaplmalı 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 teorisi. 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 metotları için  $[6-311+G(d,p)]$  temel setlerinde hesaplanmıştır.

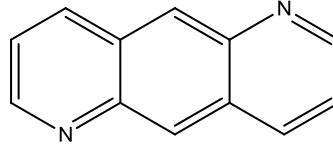


#### 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

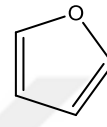
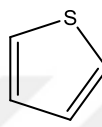
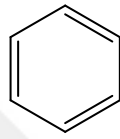
Bu çalışmada teorik olarak incelenen moleküllerin yapılarında donör grubu olarak; pirido[2,3]kinolin,  $\pi$  grupları olarak; benzen, furan, tiyofen türevleri temelli çeşitli konjugasyonu arttırıcı köprü gruplar içermektedir. Akseptör grubu olarak da elektron çekici siyano grubu seçilmiştir. Donör- $\pi$ -Akseptör (D- $\pi$ -A) yapılara sahip organik bileşikler önemli optik ve fotofiziksel özellikler sergilerler. D- $\pi$ -A bileşikler moleküler elektronik uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır ve özelliklerinin nasıl kullanılacağı ve araştırılabileceği ilgi çekicidir. Moleküler D- $\pi$ -A bileşiklerinin  $\pi$ -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. Temel hal optimizasyonları 6-31+G(d,p) seviyesinde gerçekleştirilmiştir. Uyarılmış durum hesaplamaları için B3LYP/6-31+G(d,p) hesap yöntemi tercih 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 benzen, furan, tiyofen türevleri temelli çeşitli elektron çekici köprü gruplar piridokinolin ile bağlanarak  $\pi$  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  $\pi$  sistemi değiştirilmiştir. Tüm bileşikler için genişletilmiş konjugasyon sağlanmıştır. Akseptör ünitelerin bazı durumlarda sterik engel oluşturması nedeniyle düzlemsellikten dolayı bükülmelerin olması beklenmektedir. Yapılar D- $\pi$ -A tipi organik sistemler

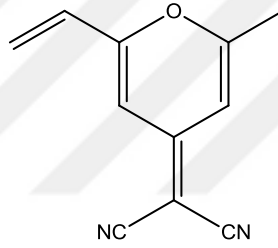
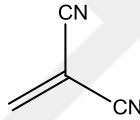
şeklinde tasarlanmıştır. D- $\pi$ -A tipi organik bileşikler, organik ışık yayan diyotlar için ciddi potansiyel adaylar olabileceği düşünülmektedir.



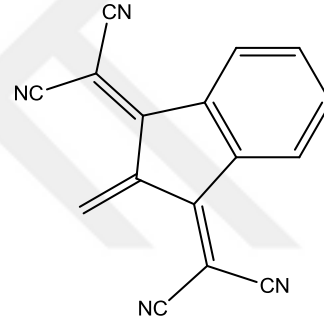
Pirido[2,3]kinolin



Köprüler




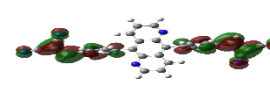
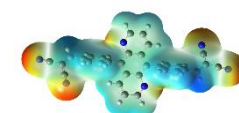
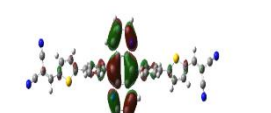
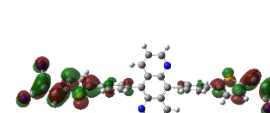
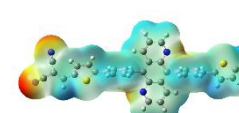
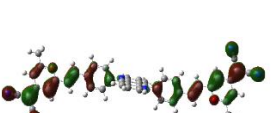
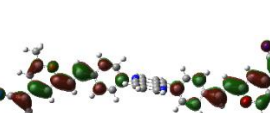
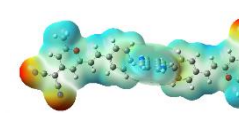
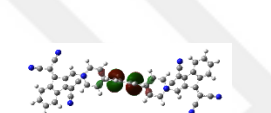
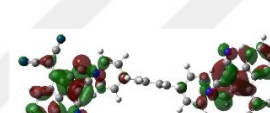
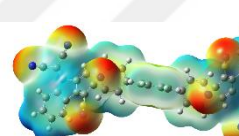
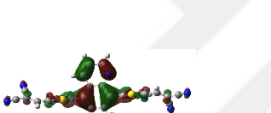

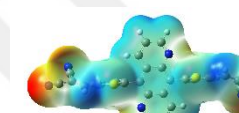


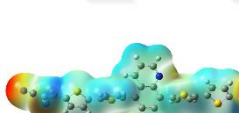
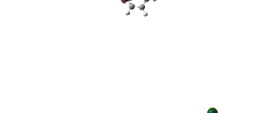
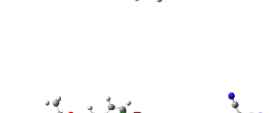
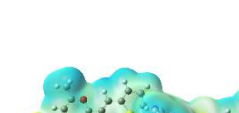
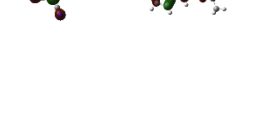



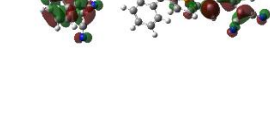
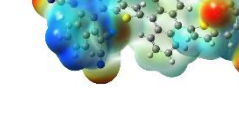
Akseptör gruplar



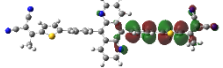
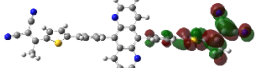
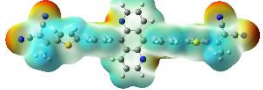
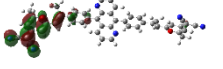

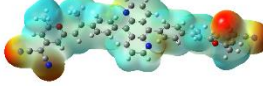

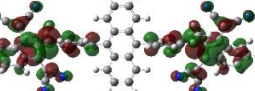
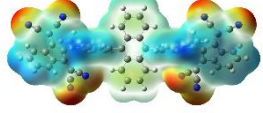

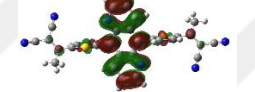
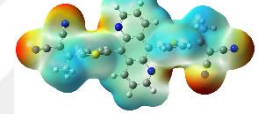
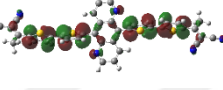
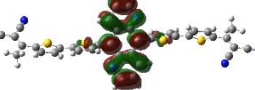
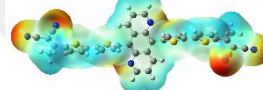


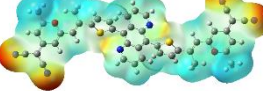
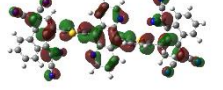

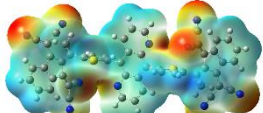
Şekil 4.1. Tasarlanan yapıların komponentleri.

Şekil 4.1’de tasarlanan yapıların komponentleri verilmiştir. Piridokinolin yapısı OLED araştırmaları için ilk kez kullanılmış olup, köprü olarak kullanılan benzen, tiyofen ve furan, ayrıca akseptör siyano grupları literatürde başka çalışmalarda tercih edilmiştir. Litertürde bu tez projesinde kullanılan D- $\pi$ -A tipi OLED yapılara rastlanmamıştır. Dizayn edilen moleküller tamamen özgün tasarımlardır.

Çizelge 4.1. Tasarlanan moleküllerin HOMO, LUMO ve MEP diyagramları

	HOMO	LUMO	MEP
1a			
2a			
3a			
4a			
5a			
6a			
7a			
8a			
9a			

Çizelge 4.1. Tasarlanan moleküllerin HOMO, LUMO ve MEP diyagramları (devam)

	HOMO	LUMO	MEP
10a			
11a			
12a			
13a			
14a			
15a			
16a			

Çizelge 4.1’de bu çalışmada ele alınan moleküllerin HOMO, LUMO ve MEP görüntüleri verilmiştir. HOMO molekülde elektron transferi esnasında elektron sağlayıcı, LUMO ise elektron kabul edici bölgeleri temsil etmektedir. Beklendiği üzere hemen hemen bütün moleküllerde HOMO merkezi elektron yoğun bölgede, LUMO ise elektron çekici grupların bulunduğu uç kısımlarda yer almaktadır. HOMO ve LUMO ayırımının en güzel şekilde gözlemlendiği yapılar ise 1a, 2a, 4a, 8a ve 12a olarak tespit edilmiştir. Moleküler elektrostatik potansiyel haritası ise yapı içindeki yük dağılımını

göz önüne sermektedir. CN grupları üzerinde kırmızı ile gösterilen elektron yoğunluğu mevcuttur.

Çizelge 4.2. Pirido[2,3]kinolin tabanlı tasarlanan moleküllerin hesaplama sonuçları

	HOMO	LUMO	$\Delta E$	$\Delta E_{ST}$
1a	-6.37	-2.74	3.63	0.56
2a	-6.30	-2.91	3.39	1.07
3a	-6.04	-2.64	3.40	1.15
4a	-5.46	-3.36	2.10	0.00
5a	-6.71	-3.08	3.63	0.98
6a	-6.20	-2.97	3.23	0.85
7a	-5.94	-2.83	3.11	0.72
8a	-5.69	-3.42	2.27	0.00
9a	-6.22	-2.51	3.71	0.36
10a	-6.11	-2.53	3.58	0.45
11a	-6.05	-2.48	3.57	1.13
12a	-5.55	-3.54	2.01	0.02
13a	-6.49	-2.82	3.67	0.47
14a	-6.02	-2.66	3.36	0.43
15a	-6.00	-2.68	3.32	0.86
16a	-6.43	-3.54	2.89	0.53

Çizelge 4.2’de ise hesaplanan HOMO ve LUMO enerji değerleri ile bu orbitaller arasındaki enerji farkı verilmiştir. Ayrıca singlet-triplet enerji aralığı da rapor edilmiştir. HOMO-LUMO band aralığının 4,0’den düşük olduğu moleküller yarı iletken olarak değerlendirilmektedir. Bu bağlamda incelenen tüm yapılarda yarı iletken özelliğe rastlanmıştır. Öte yandan TADF özelliği barındırmak OLED potansiyel molekülleri için aranan bir başka özelliktir. Bir molekülün OLED olarak kullanılabilmesi için singlet-triplet enerji aralığının 0,5 eV’den düşük olması beklenmektedir. İncelenen yapılarda 4a, 8a, 9a, 10a, 12a, 13a, 14a moleküllerinin TADF olarak kullanılabileceği değerlendirilmiştir.

Bir yapının OLED kullanımına uygun olması için üç kriterden (HOMO ve LUMO’nun farklı bölgelerde yer alması, HOMO-LUMO band aralığının 4,0 eV’tan düşük olması ve singlet-triplet enerji aralığının 0,5 eV’den düşük olması) her üçünü de taşıyan yapılar 4a, 8a ve 12a olarak tespit edilmiştir.



## 5. SONUÇ

Son yüzyılda dijital ekran kullanımında dünya çapında büyük bir gereksinim oluşmuştur. Sahip olunan kaynaklar ile en etkili verim inorganik katkılar kullanılarak elde edilen malzemeler ile sağlanmaktadır. Bu ihtiyacın dünyanın yeraltı zenginlikleri ile karşılanması mümkün görünmemektedir. Çünkü kullanılması gerekli elementler yer kabuğunda oldukça az bulunur. Bunun sonucu olarak bilim insanları yeni arayışlar çerçevesinde araştırmalar yapmaya başlamışlardır. Organik bileşikler çok miktarda sentezlenebilme özelliği, sentezlerinin kısmen kolay oluşu ve çokça bulunmalarından dolayı iyi bir alternatif olarak değerlendirilmektedirler. Ayrıca organik yarı iletken ürünler, silikon içerikli muadillerine göre de daha ucuz bir alternatif olma özelliği taşımaktadır. Bu sebeple, organik içerikli yarı iletkenler dijital uygulamaları için güçlü potansiyelli adaylar olabilirler. D- $\pi$ -A yapısına sahip bileşikler, dar HOMO-LUMO bant aralıklarından kaynaklanan özel elektro-optik özellikleri taşımalarından ötürü son yıllarda çok dikkat çekmiştir.  $\pi$ -elektronu konjugasyonu tüm organik yarı iletkenlerin elektronik yapısını etkiler. Konjuge bir organik yapı, ardarda gelen tek ve çift karbon karbon bağları ile oluşur. Tekli bağlar  $\sigma$ -bağlarıdır ve hareketsiz elektronlarla ilişkilidir, çift bağlar ise bir  $\sigma$ -bağı ve bir  $\pi$ -bağından oluşur. LUMO en düşük enerjili boş orbitali, HOMO ise en yüksek enerjili dolu orbitali simgeler. Bu orbitaller öncül moleküler orbitaller olarak anılırlar. Çünkü bir tepkime esnasında elektron verilecekse HOMO, elektron kabul edilecekse LUMO orbitali devreye girer. Bu iki öncül orbital arasındaki enerji farkı ise ( $\Delta E$ ), bileşiklerin iletkenliği hakkında bilgi verir.

Yapılan çalışmada, TADF aktif olma potansiyeli taşıdığı düşünülen bileşikler tasarlanmış ve teorik hesaplama yöntemleri ile incelenmiştir. Seçilen yapıların hem donör hem de akseptör gruplar içermesine önem verilmiştir. Böylece molekül içi yük transferi gerçekleşebilir. Donör, akseptör ve  $\pi$  gruplarının çeşitliliğinin TADF verimlilikleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Bu yapılar için fotofiziksel ve optik özellikler de araştırılmıştır. TD-DFT yöntemi uyarılmış durum hesaplamalarında B3LYP/6-31+G(d,p) yöntemiyle kullanılmıştır.

Çalışılan moleküller içinde en iyi yarı iletken özelliği gösterme potansiyeline sahip yapılar 4a, 8a ve 12a olarak değerlendirilmiştir. Literatür bilgisi iki öncül orbital

arasındaki enerji farkının 4.0 eV'dan düşük yapıların yarı iletken olarak kabul edilebileceğini bildirmektedir. Bahsi geçen üç bileşik sırasıyla 2.10, 2.27 ve 2.01 eV HOMO-LUMO enerji aralığına sahiptir. Bu sonuçlar 4a, 8a ve 12a'yı OLED kullanımı için potansiyel adaylar yapar. İkincil şart ise bu yapılar için TADF özelliği taşıyıp taşımadığının incelenmesidir. Bir molekülün TADF özelliği gösterebilmesi için singlet-triplet enerji aralığının 0.5 eV'tan düşük olması gerekmektedir ve bu değer ne kadar düşükse o kadar olumlu olarak değerlendirilmektedir. 4a, 8a ve 12a moleküllerinin her üçü de sıfır veya sıfıra yakın  $\Delta E_{ST}$  değerlerine sahip olduğu hesaplanmıştır. Öte yandan bu moleküllerde HOMO ve LUMO molekül içinde tamamen birbirinden ayrılmış ve molekül içi yük transferine uygun olarak tespit edilmiştir.

Sonuç olarak, ele alınan 16 yapı için bilgisayarlı hesaplamalar gerçekleştirilmiş ve sonuçları değerlendirilmiştir. Yeni tasarımların tamamının öncül ortaller arası enerji aralığı değerlendirildiğinde, yarı iletken olma potansiyeli gösterdiği belirlenmiştir. Ancak quantum veriminin %100'e yaklaşması hedeflendiğinden hedef moleküllerin TADF özelliği de taşınması beklenmektedir. TDDFT hesapları 4a, 8a ve 12a moleküllerinin çok çok düşük singlet-triplet enerji aralığına sahip olduğunu ve ters sistemler arası geçişe uygun olup, OLED uygulamaları için en güçlü adaylar olduğunu göstermemizi sağlamıştır. Bir yapının OLED kullanımına uygun olması için üç kriterden (HOMO ve LUMO'nun farklı bölgelerde yer alması, HOMO-LUMO band aralığının 4.0 eV'tan düşük olması ve singlet-triplet enerji aralığının 0.5 eV'dan düşük olması) her üçünü de taşıyan yapılar 4a, 8a ve 12a olarak tespit edilmiştir.

## 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, basılmamış). K7AÜ, 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. *Microelectronic Engineering*, **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. *Applied Physics Letter*, **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. *Journal of Chemical Physics*, **98**: 5648-5652.

- Becke, A.D., 1996. Density- functional thermochemistry. IV. A new dynamical correlation functional and implications for exact- exchange mixing. *Journal of Chemical Physics*, **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. *Journal of Chemical Physics*, **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. *Organic Letters*, **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  $\pi$ -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., Kigger, 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 Applied Materials and 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. *Journal of the American Chemical Society*, **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, basılmamış). İTÜ, 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. *The Journal of Chemical Physics*, **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.
- Ekti, F. S., 2016. *OLED Bileşiklerinin Sentezi ve Bu Bileşiklerin Fiziksel ve Kimyasal Özelliklerinin İncelenmesi* (doktora tezi, basılmamış). AÜ, 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, basılmamış). BÜ, 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 Hiscocks, J., 2003. *Gauss Wiew 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. *Advanced Materials*, **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, basılmamış). 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. *Natural Materials*, **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., Amarne, H., Lu, Z. H., Wang, S., 2010. Enhancing phosphorescence and electrophosphorescence efficiency of cyclometalated Pt(II) compounds with triarylboron. *Advanced Functional Materials*, **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. *Chemistry of Materials*, **29** (5): 1946-1963.
- Izumi, S., Higginbotham, H.F., Nyga, A., Stachelek, P., Tohnai, N., Silva, P.D., Data, P., Takeda, Y., Minakata, S., 2020. Thermally activated delayed fluorescent donor-acceptor-donor-acceptor  $\pi$ -conjugated macrocycle for organic light-emitting diodes. *Journal of American Chemical Society*, **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  $\pi$ -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, basılmamış). BÜ, 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 Türü Klatratların Kırmızıaltı Spektroskopisi ile İncelenmesi* (yüksek lisans tezi, basılmamış). SDÜ, 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. *Natural 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, basılmamış). SDÜ, 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. *Materials Today*, **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. *Chemical Engineering Journal*, **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. *Angewandte Chemie*, **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., and 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. *Journal of Material Chemistry*, **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. *Benzensülfonikasit Hidrazit'in Konformasyon Analizi, Titreşim ve Kimyasal Kayma Değerlerinin DFT Metodu ile Hesaplanması* (yüksek lisans tezi, basılmamış). GÜ, 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, basılmamış). 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. *Journal of Chemical Physics*, **105** (22): 9982-9985.
- Pope, M., Kallmann, H. P., Magnante, P., 1963. Electroluminescence in organic crystals. *Journal of Chemical Physics*, **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. *Journal of American Chemical Society*, **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* (Ph.D. thesis, unpublished). The University of Tennessee, Knoxville.
- Rothberg, L. J., Lovinger, A. J., 1996. Status of and prospects for organic electroluminescence. *Journal of Material Research*, **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, basılmamış). AEÜ, 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, basılmamış). CÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.
- Sellner, S., 2005. *Max-Planck-Institut Für Metallforschung* (Ph.D. thesis, unpublished). 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 uorescence 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-benzothiadiazolebased copolymer for high-mobility ambipolar organic thin-film transistors. *Advanced Materials*, **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. *Applied Physics Letters*, **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. *Natural Materials*, **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. ***Angewandte Chemie*, 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. ***Optic. 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  $\pi$ -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. *Angewandte Chemie*, **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. *Natural 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., and 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. *Science Advance*, **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. *Chemical Society Reviews*, **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. *Journal of American Chemical Society*, **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., Coupry, 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 Chemistry*, **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. *Advanced Materials*, **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. *Journal of American Chemical Society*, **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  $\pi$ - $\pi$  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. *Advanced Functional Materials*, **18** (3): 499-511.
- Zielinski, T. J., Harvey, E., Sweeney, R., Hanson, D. M., 2005. Quantum states of atoms and molecules. *Journal of Chemical Education*, **82** (12): 1880.



## ÖZ GEÇMİŞ

İlk, orta ve lise öğrenimini Van'da tamamladı. Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nden 2010 yılında mezun oldu. 2019 Eylül ayında Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü'nde Kimya Anabilim Dalı Organik kimya Bölümü'nde başladığı yüksek lisans öğrenimi halen devam etmektedir. MEB Bakanlığı'nda memur olarak görev yapmaktadır.



**VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
**LİSANSÜSTÜ TEZ ORJİNALLİK RAPORU**

**Tarih:** .27/06 /2022

Tez Başlığı / Konusu: **Kelebek Tipi Organik Elektrolüminesant Diyotların Tasarımı ve Elektronik Özelliklerinin İncelenmesi**

Yukarıda başlığı/konusu belirlenen tez çalışmamın Kapak sayfası, Giriş, Ana bölümler ve Sonuç bölümlerinden oluşan toplam 70 sayfalık kısmına ilişkin, 27/06/2022 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından Turnitin intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtreleme uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 11 (yüzde onbir) dir.

Uygulanan filtreler aşağıda verilmiştir:

- Materyal ve yöntem hariç,
- Kaynaklar hariç,
- Tezden çıkan yayınlar hariç,
- 7 kelimeden 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.

27.06.2022

Adı Soyadı: Tamer YAYCI

Öğrenci No: **1019910001217**

Anabilim Dalı: Kimya

Programı: Organik Kimya

Statüsü:  Yüksek Lisans  Doktora

**DANIŞMAN ONAYI**  
**UYGUNDUR**

**ENSTİTÜ ONAY**  
**UYGUNDUR**

Prof. Dr. Selçuk GÜMÜŞ