



KARBAZOL-TİYOFEN-OKSADİAZOL TÜREVLERİNİN KUANTUM

KİMYASAL ÇALIŞMALARI

Hazırlaya: Şeyda KARACALI

Danışman: Dr.Öğr. Üyesi Zeynep Şilan TURHAN

BİYOMÜHENDİSLİK ve BİLİMLERİ ANABİLİM DALI

Yüksek Lisans Tezi

IĞDIR/ 2022

Her Hakkı Saklıdır

T.C.
IĞDIR ÜNİVERSİTESİ
LİSANS ÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KARBAZOL-TİYOFEN-OKSADİAZOL TÜREVLERİNİN KUANTUM
KİMYASAL ÇALIŞMALARI

Hazırlaya
Şeyda KARACALI

Danışman
Dr. Öğr. Üyesi ZEYNEP ŞİLAN TURHAN

BİYOMÜHENDİSLİK ve BİLİMLERİ ANABİLİM DALI

IĞDIR/2022
Her Hakkı Saklıdır

TEZ BİLDİRİMİ

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

Şeyda KARACALI



Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

KARBAZOL-TİYOFEN-OKSADİAZOL TÜREVLERİNİN KUANTUM KİMYASAL ÇALIŞMALARI

KARACALI, Şeyda
Yüksek Lisans Tezi,

Biyomühendislik ve Bilimleri Anabilim Dalı
Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Zeynep Şilan TURHAN
Haziran 2022, 93 sayfa

Bu çalışmada, 6 adet karbazol içeren donör-akseptör tipi yeni türevlerin kimyasal ve elektronik özellikleri hesapsal yöntemlerle teorik olarak hesaplamaları yapılmış ve yorumlanmıştır.

Bu amaçla, öncelikle tasarlanan organik bileşikler "B3LYP/6-311++G(d,p)" metodları kullanılarak minimum enerjili ve en kararlı yapısı bulabilmek optimize edilmiştir. Bu optimize edilen yapılardan hesaplanan HOMO-LUMO enerjileri, enerji farkları ve HOMO-LUMO enerjilerinden elde edilen kimyasal parametreler (İ; İyonlaşma potansiyeli, A; elektron ilgisi, ΔE ; enerji boşluğu, χ ; elektronegatiflik, σ ; moleküler yumuşaklık, η ; moleküler sertlik, ω ; elektrofilik indeks, ϵ ; nükleofilik indeks, μ ; kimyasal potansiyel) değerleri belirlenmiştir. Kimyasal parametrelere ek olarak doğrusal olmayan optik özellikler için polar hesaplamalar yapılmış ve bileşiklerin optik malzeme olup olamayacakları değerlendirilmiştir.

Ayrıca tez çalışmasında, son zamanlarda bilim insanlarının ilgisini çok fazla çeken potansiyel organik elektrolüminesant özellikleri de incelenmiştir. Organik ışık yayan diyot (OLED) ve elektronik özelliklerini araştırmak için kuantum kimyasal hesaplamaları yapılmış ve yorumlanmıştır. Hesaplamalar, B3LYP/6-311++G(d,p) düzeyinde Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) uygulanarak hesaplama yöntemi yardımıyla değerlendirildi. Bileşiklerin Termal Olarak Aktive Edilmiş Gecikmeli Floresans (TADF) özellikleri de Zamana Bağlı Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (TD-DFT) hesaplamalarından elde edilen sonuçlarla bağlantılı olarak açıklandı. Yapılan çalışmada, teorik olarak incelenen karbazol tabanlı TADF yapılar, yapısal ve fotofiziksel özellikleri açısından hesaplama yöntemleriyle analiz edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Karbazol, Oksadiazol, Elektronik özellikleri, Kimyasal Parametreler, OLED, TADF, Yoğunluk Fonksiyonel Teori (DFT), Zamana bağımlı yoğunluk fonksiyonel teorisi (TD-DFT)

ABSTRACT

QUANTUM CHEMICAL STUDIES OF CARBAZOL-THIOPHEN- OXADIAZOL DERIVATIVES

KARACALI, Şeyda

Master's Thesis

Bioengineering and Sciences Main Discipline

Thesis Adviser: Asst. Prof. Dr. Zeynep Şilan TURHAN

June 2022, 93 Pages

In this study, chemical and electronic properties of new donor-acceptor type derivatives containing 6 carbazoles were theoretically calculated and interpreted using computational methods.

For this purpose, firstly, the designed organic compounds were optimized to find with minimum energy and most stable structure by using "B3LYP/6-311++G(d,p)" methods. Calculated HOMO-LUMO energies from these optimized structures, energy differences and chemical parameters derived from HOMO-LUMO energies (I; Ionization potential, A; electron affinity, ΔE ; energy gap, χ ; electronegativity, σ ; molecular softness, η ; molecular hardness, ω ; electrophilic index, ϵ ; nucleophilic index, μ ; chemical potential) values were determined. In addition to chemical parameters, polar calculations were made for nonlinear optical properties and it was evaluated whether the compounds could be optical materials.

In addition, the potential organic electroluminescent properties, which have attracted a lot of attention of scientists recently, were also investigated in the thesis. Quantum chemical calculations were made and interpreted to investigate the organic light-emitting diode (OLED) and its electronic properties. 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 were also described in conjunction with the results from the Time Dependent Density Functional Theory (TD-DFT) calculations.

Keywords: Carbazole, Oxadiazole, Electronic properties, Chemical Parameters, OLED, TADF, Density Functional Theory (DFT), Time dependent density functional theory (TD-DFT)

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasında subtitue olmuş yeni karbazol türevlerinin kuantum hesapsal olarak incelenmesi hedeflenmiştir.

Çalışmamda bilgi ve tecrübeleriyle bana destek olan danışmanım, Dr. Öğr. Üyesi Zeynep Şilan TURHAN'a, çalışmalarım esnasında bana destek olan sevgili ablam Dr. Ayşe KARACALI TUNÇ'a ve desteğini hep hissettiğim Dr. Öğr. Üyesi Eda GÜLBETEKİN'e çok teşekkür ederim.

Şeyda KARACALI
IĞDIR/2022

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

| | |
|--|------------|
| ÖZET | i |
| ABSTRACT | ii |
| ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR | iii |
| İÇİNDEKİLER | iv |
| SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ | vii |
| ŞEKİLLER DİZİNİ | ix |
| ÇİZELGELER DİZİNİ | xi |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 1.1.Genel Bilgiler | 1 |
| 1.2. Lüminesans..... | 2 |
| 1.2.1. Lüminesans Çeşitleri | 2 |
| 1.2.1.1. Fotolüminesans | 2 |
| 1.2.1.2. Radyolüminesans | 2 |
| 1.2.1.3. Termolüminesans | 3 |
| 1.2.1.4. Kemilüminesans..... | 3 |
| 1.2.1.5. Biyolüminesans | 4 |
| 1.2.1.6. Elektrolüminesans | 4 |
| 1.2.2. Lüminesans Oluşum Mekanizması..... | 5 |
| 1.2.3. Floresans ve Fosforesans | 6 |
| 1.2.4. Fosforesans ve Floresansı Etkileyen Faktörler | 7 |
| 1.2.4.1. Floresansta geçiş tipleri..... | 7 |
| 1.2.4.2. Floresans ve yapı..... | 8 |
| 1.2.4.3. Yapısal sertliğin etkisi..... | 9 |
| 1.2.5. Lüminesans Spektrumları | 10 |
| 1.2.6. Lüminesans Analiz Sistemleri | 10 |
| 1.2.7. Işık Yayan Diyot (LED) | 11 |
| 1.2.7.1. Işık Yayan Diyotların Kullanım Alanları | 12 |
| 1.2.7.2 Organik Işık Yayan Diyotlar (OLED) | 12 |

| | |
|---|-----------|
| 1.2.7.2.1. Organik Işık Yayan Diyotların (OLED) Tarihsel Gelişimi..... | 12 |
| 1.2.7.2.2. Organik ışık yayan diyot yapısı..... | 17 |
| 1.2.7.2.3. Organik Işık Yayan Diyot Materyaller..... | 20 |
| 1.2.7.2.4. Organik Işık Yayan Diyotların Avantajları ve Dezavantajları..... | 21 |
| 1.2.7.2.4.1. Avantajları | 21 |
| 1.2.7.2.4.2. Dezavantajları..... | 22 |
| 1.3. Tiyofenler | 22 |
| 1.4. Oksadiazoller..... | 23 |
| 1.5. Karbazoller | 25 |
| 1.5.1. Karbazolün Kullanım Alanları | 27 |
| 1.5.2. Karbazol Türevlerinin Bileşiklerin Fotofiziksel Özellikleri..... | 28 |
| 1.5.3. Tiyofen Monomeri İle Türevlendirilen Karbazollerin Önemi..... | 33 |
| 1.5.4. Işık Yayan Diyotlarda Karbazol ve 1,3,4-Oksadiazoller'in Önemi | 35 |
| 2. HESAPSAL KİMYA ve HESAPLAMA YÖNTEMLERİ | 38 |
| 2.1. Hesapsal Kimya..... | 38 |
| 2.1.1. Moleküler geometri | 38 |
| 2.1.2. Geometrik optimizasyon..... | 39 |
| 2.1.3. Frekans (titreşim) hesabı..... | 40 |
| 2.1.3.1. Moleküllerde titreşim çeşitleri | 41 |
| 2.2. Hesaplama Yöntemleri | 41 |
| 2.2.1. Moleküler mekanik metotlar (MM)..... | 42 |
| 2.2.2. Schrödinger Denklemi | 42 |
| 2.2.3. Elektronik yapı yöntemleri | 43 |
| 2.2.3.1. Yarı-deneysel (semi empirical) metotları | 43 |
| 2.2.3.2. Ab initio yöntemleri..... | 44 |
| 2.2.4. Born-Oppenheimer Kavramı | 45 |
| 2.2.5. Hartree-Fock Self Consistent Field (HF-SCF) Metodu..... | 45 |
| 2.2.6. Møller-Plesset Pertürbasyon Teorisi..... | 46 |
| 2.2.7. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT)..... | 47 |
| 2.2.8. B3LYP karma yoğunluk fonksiyoneli teorisi | 48 |

| | |
|---|-----------|
| 2.3. Temel Setler | 48 |
| 2.4. Elektron korelasyonu..... | 50 |
| 3. MATERYAL ve METOT..... | 51 |
| 3.1. Materyal..... | 51 |
| 3.2. Metot | 53 |
| 4.BULGULAR ve TARTIŞMA..... | 55 |
| 4.1. Konformasyonel analiz..... | 55 |
| 4.2. Moleküllerin Hesaplanan Geometrik Optimizasyon ve Enerji Sonuçları | 56 |
| 4.2. Sınır Orbitaleri..... | 58 |
| 4.3. Elektronik Yapı Tanımlayıcıları..... | 60 |
| 4.3.1. HOMO ve LUMO Enerjileri | 62 |
| 4.3.2. Enerji boşluğu (ΔE) | 63 |
| 4.3.3. Sertlik (η), Yumuşaklık (σ), Elektronegatiflik (χ) ve Kimyasal Potansiyel (μ) | 63 |
| 4.3.4. Elektrofilisite (ω) ve nükleofilisite (ϵ) indeksi | 64 |
| 4.3.5. Dipol Moment (DM)..... | 64 |
| 4.4. Doğrusal olmayan optik (NLO) özellikler | 65 |
| 5.5. OLED ve TADF Özellikleri | 67 |
| 6. SONUÇ ve ÖNERİLER..... | 71 |
| KAYNAKLAR | 74 |
| ÖZGEÇMİŞ..... | 94 |

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

| | |
|----------------|--|
| % | Yüzde |
| °C | Santigrat derece |
| δ | Açı bükülme titreşimi |
| ρ_r | Sallanma titreşimi |
| δ_s | Makaslama titreşimi |
| W | Dalgalanma titreşimi |
| τ | Burulma titreşimi |
| γ | Düzlem dışı açı bükülme titreşimi |
| H | Hamiltoniyen işlemcisi |
| ψ | Dalga fonksiyonu |
| E | Hamiltoniyen işlemcisi özdeğeri (enerji) |
| ρ | Yük (elektron) yoğunluğu |
| α | Polarite |
| β_0 | Hiperpolarite |
| M | Molarite |
| Mg | Miligram |
| g | Gram |
| cm | Santimetre |
| kj | Kilojölue |
| η | Sertlik |
| σ | Yumuşaklık |
| μ g | Mikrogram |
| mL | Mililitre |
| χ | Elektronegatiflik |
| μ | Kimyasal potansiyel |
| ω | Elektrofilisite indeksi |
| ϵ | Nükleofilisite indeksi |
| eV | Elektronvolt |
| I | İyonlaşma potansiyeli |
| A | Elektron afinitesi |
| DM | Dipol moment |
| $\Delta\alpha$ | Anizotropik polarite |
| R | Alkil/Aril grubu |
| N | Azot |
| O | Oksijen |
| C | Karbon |
| S | Kükürt |
| Cu | Bakır |
| Pb | Kurşun |
| Hg | Gümüş |
| H | Hidrojen |
| au | Atomik birim |
| D | Debye |
| esu | Elektrostatik yük birimi |

| | |
|----------------|----------|
| m | Kütle |
| v | Hacim |
| d | Yoğunluk |

Kısaltmalar

| | |
|----------------------|--|
| B3LYP | Becke'in 3 Parametrelili Karma Lee, Yang, Parr Korelasyon Fonksiyoneli |
| LYP | Lee, Yang, Parr'in Korelasyon Düzeltme Fonksiyoneli |
| VWN | Vosko, Wilk, Nusair'in yerel Korelasyon Fonksiyoneli |
| STO | Slater tipi orbital |
| GTO | Gaussian tipi orbital |
| CNDO | Complete Neglect of Differential |
| INDO | Intermediate Neglect of Differential Overlap |
| NDDO | Neglect of Diatomic Differential Overlap |
| MINDO | Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap |
| MNDO | Modified Neglect of Diatomic Overlap |
| AM1 | Austin Modeli 1 |
| PM3 | Parameterization method-3 |
| TG | Termogravimetri |
| DTA | Farklı termal analizler |
| MEP | Moleküler elektron potansiyel haritası |
| HOMO | En Yüksek Dolu Moleküler Orbital |
| LUMO | En Düşük Bos Moleküler Orbital |
| NBO | Doğal bağ orbitali |
| LSD | Yerel spin yoğunluğu |
| GIB | Gibibayt |
| GHz | Gigahertz |
| HSAB | Sert yumuşak asit baz |
| SAR | Yapı-aktivite ilişkisi |
| CI | Elektron Korelasyon Etkisi |
| CPU | Merkezi İşlem Birimi |
| DFT/YFT | Density Functional Theory/Yoğunluk Fonksiyon Teorisi |
| HF | Hartree-Fock |
| IR | Infrared |
| MP2 | Møller-Plesset |
| NMR | Nükleer Manyetik Resonans |
| PES | Potansiyel Enerji Yüzeyi |

ŞEKİLLER DİZİNİ

| | Sayfa No |
|---|----------|
| Şekil 1.1. Lüminesans oluşumu | 2 |
| Şekil 1.2. Radyolüminesansın oluşum şeması | 3 |
| Şekil 1.3. Termolüminesans şiddetinin sıcaklığa bağlı eğrisi..... | 3 |
| Şekil 1.4. Elektrolüminesansın oluşumu..... | 4 |
| Şekil 1.5. Singlet-triplet uyarılmış haller | 6 |
| Şekil 1.6. Jablonski şeması | 6 |
| Şekil 1.7. Bifenil ve fluoren yapıları..... | 10 |
| Şekil 1.8. Fosforesans, floresans ve uyarma pikleri..... | 10 |
| Şekil 1.9. LED sembolleri Işık enerjisinin oluşması | 11 |
| Şekil 1.10. Tetrasen, antrasen ve poli(N-vinil karbazol) moleküllerinin kimyasal yapıları | 14 |
| Şekil 1.11. Alq3 ve TPAC moleküllerine ait kimyasal yapılar | 15 |
| Şekil 1.12. PPV polimerine ait kimyasal yapı | 16 |
| Şekil 1.13. Farklı tabakalar bulunduran OLED aygıtları..... | 18 |
| Şekil 1.14. OLED’lerde sıkça kullanılan küçük molekülü organik yarıiletkenler (PBD elektron iletim tabakası, NPB ve TPD boşluk iletim materyali | 19 |
| Şekil 1.15. Tiyofen Yapısı | 22 |
| Şekil 1.16. Oksadiazoller | 23 |
| Şekil 1.17. “1,3,4-oksadiazol–triazolopiridinon–karbazol” türevinin sentezi (Shin vd.,2005) | 25 |
| Şekil 1.18. Karbazol molekülü..... | 26 |
| Şekil 1.19. Boyaların sentez şeması..... | 28 |
| Şekil 1.20. 3,6- disüstitüe karbazol kromoforları | 31 |
| Şekil 1.21. “6-(9-H-karbazol-9-il)-2-(2-tilheksil)-1H-benzo[de]isokinolin-1,3-2H-dion” | 32 |
| Şekil 1.22. “2,7-di-2-tiyenil-9H-karbazol” | 33 |
| Şekil 1.23. Th-H-Cz’nin sentez yolu | 34 |
| Şekil 1.24. VNCO molekülü | 36 |
| Şekil 2.1. Potansiyel enerji diyagramı | 40 |
| Şekil 2.2. Moleküllerde titreşim türleri..... | 41 |

| | |
|--|----|
| Şekil 2.3. HF kuramı içinde aynı ihtimali olan bir atomun elektron–elektron etkileşimi | 50 |
| Şekil 4.1. Gaz fazında “B3LYP/6-311++G(d,p)” seviyesinde konformasyon analiz sonucu 1_2_1 nolu bileğin kararlı yapısı | 56 |
| Şekil 4.2. Moleküllerin gaz fazında DFT/B3LYP teori düzeyinde 6–311++G(d,p) temel seti kullanılarak optimize edilmiş yapıları | 57 |



ÇİZELGELER DİZİNİ

| | Sayfa No |
|---|----------|
| Çizelge 1.1. Lüminesans çeşitleri | 5 |
| Çizelge 1.2. Jablonski diyagramındaki molekül içi olay ve zamanları | 7 |
| Çizelge 1.3. Etanol çözeltisi içerisinde benzenin floresansına süstitüsyon etkileri (Beşergil, 2015)..... | 9 |
| Çizelge 1.4. Organik elektrolüminesans alanında yapılan temel çalışmaların tarihçesi. | 16 |
| Çizelge 3.1. Tez kapsamında tasarlanan moleküller..... | 51 |
| Çizelge 4.1. Gaz fazında hesaplanan moleküllerinin DFT/B3LYP teori düzeyinde 6–311++G(d,p) temel seti kullanılarak elde edilen toplam enerji değerleri | 58 |
| Çizelge 4.2. Gaz fazında moleküllerine ait HOMO ve LUMO orbital yüzey görünüşleri | 59 |
| Çizelge 4.3. Molekülleri için gaz fazında hesaplanan bazı elektronik yapı tanımlayıcıları | 62 |
| Çizelge 4.4. Gaz fazında moleküllerin “DFT/B3LYP” teori düzeyinde “6–311++G(d,p)” temel seti kullanılarak hesaplanan NLO değerleri | 66 |
| Çizelge 4.5. Gaz fazında moleküllerin DFT/B3LYP ve TD-DFT/B3LYP, camB3LYP ve WB97XD “6–311++G(d,p)” temel setleri kullanılarak hesaplanan ΔE ve ΔE_{ST} değerleri..... | 67 |

1. GİRİŞ

1.1. Genel Bilgiler

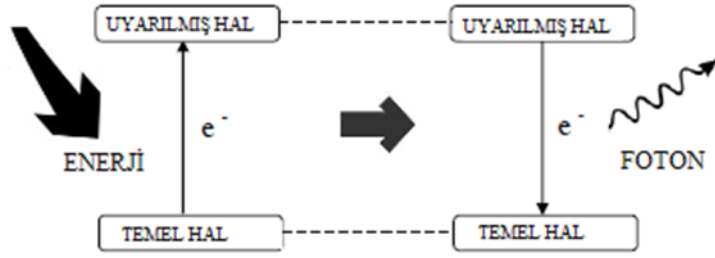
Heterosiklik bileşiklerin doğada fazla bulunması ve hayatın çeşitli yerlerinde kullanılmalarından kaynaklı oldukça önemi vardır. Nükleik asitler, peptidler, proteinler ve karbonhidratlar heterosiklik bileşiklere örnektir. Bu moleküller, boya ve ilaç alanında kullanılmalarının yanında birçoğunun sentetik olarak da elde edilebilmeleri ilgi çekmektedirler. Ayrıca son derece seçici floresan ve kolorimetrik sensör, yüksek optik seçici ve elektrokimyasal aktif kemosensör ve benzeri çalışmalarda yapılmıştır (Yi-Bin vd., 2011).

Elektronik ve fotonik uygulamalar (solar enerji toplayıcılar, yük transfer ajanları, nonlinear optik materyaller, ikili-foton absorplayıcı maddeler ve floresanlı işaretleyiciler gibi) için karbazol bileşikleri her yönüyle irdelenmektedir. Buna ek olarak karbazol bileşiklerinin bir çok biyolojik aktivite gösterdiği saptanmıştır. Bu aktiviteler, antiinflamatuvar, antitümör, antiviral, antidiyareik, antimikrobiyel ve antimalaryaldır (Gupta vd, 2010). Bu durumlardan dolayı karbazol ve türevlerinin laboratuvar ortamında gerçekleştirilen sentezleri oldukça önemlidir.

Biyolojik aktivitelerinin çeşitliliği ve iyi optik özellikleri sebebiyle heterosiklik bileşikler sınıfında olan 1,3,4-oksadiazol bileşikleri önemli bir gruptur. Aynı zamanda fazla sayıda elektrona sahip aromatik halka içeren donör-akseptör moleküllerini hazırlamak adına 1,3,4-oksadiazol parçası içeren heterosiklik bileşikler tercih edilmektedir (Li vd, 2004). Bu bileşikler yüksek floresans özellik göstermesi sebebiyle ışık yayan diyotlarda (LED) uygulanmaktadır (Lv vd., 2009). LED'ler, başka ışık kaynaklarıyla karşılaştırıldığında çok fazla avantajı bulunan kaynaklardır. Polimer temelli maddelerle gelişmiş olan LED'lerin temeli 1920 yılına dayanır. Birden fazla araştırmacı kararlı ve yüksek ışık yayacak ışık yayan diyotları Cambridge grup tarafından bulunmuş olan polimer ışık yayan diyotları geliştirmeye yönelik çalışmalar yapmışlardır. Beklentilerini karşılayan ışık yayan diyotlar mevcut olana 1,3,4-oksadiazol-karbazol monomerleri eklenip yük taşıyıcıların dengesi oluşturularak elde edilmektedir (Feng and Chen, 2005). Yanı sıra tiyofen ve karbazol içeren polimerler eklenerek LED'lerin yapısı değiştirildiğinde de beklenen özellikler ortaya çıkmaktadır. (Promarak and Ruchirawar, 2006).

1.2. Lüminesans

Atomlar ve moleküller dışarıdan aldığı enerjiyi soğurarak elektronlarını bir üst enerji seviyesine çıkarırlar. Uyarılan elektronlar, temel hale geçmek ister ve düşük enerjili seviyeye inerken atom veya molekül ışın yayar buna *Lüminesans* olayı denir (Şekil 1.1).



Şekil 1.1. Lüminesans oluşumu

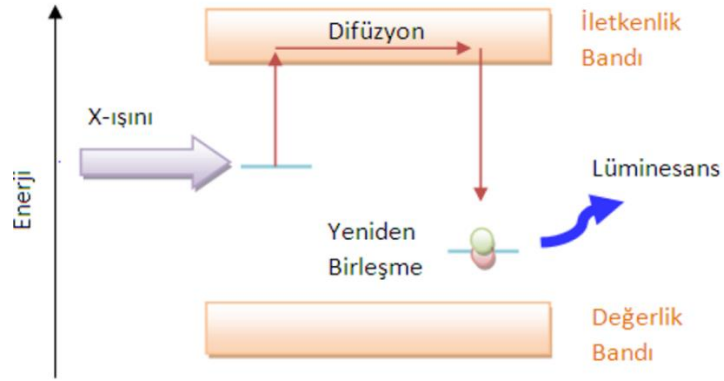
1.2.1. Lüminesans Çeşitleri

1.2.1.1. Fotolüminesans

Fotolüminesans olayında, elektronlar optik ışınlar sayesinde bir üst enerji seviyesine çıkartılarak gerçekleşir. Burdaki uyarma, ara enerji aşılarak birden fazla kademedede oluşabilir. Uyarılmış elektronun pozitif delikle birleşme durumu ve faz içi çarpışmalar gibi enerji kayıplarından kaynaklı gecikmeler yaşanabilir. Uyarıcı ışınla aynı dalga boyuna sahip (koherent) olan ve /veya birden fazla aşama ile oluşan emisyonlar ışıma olarak kabul edilmezler. Buna üst dalga üretimleri, Raman, Brillouin ve Rayleigh saçılmaları örnek verilebilir (Sönmez, 2011).

1.2.1.2. Radyolüminesans

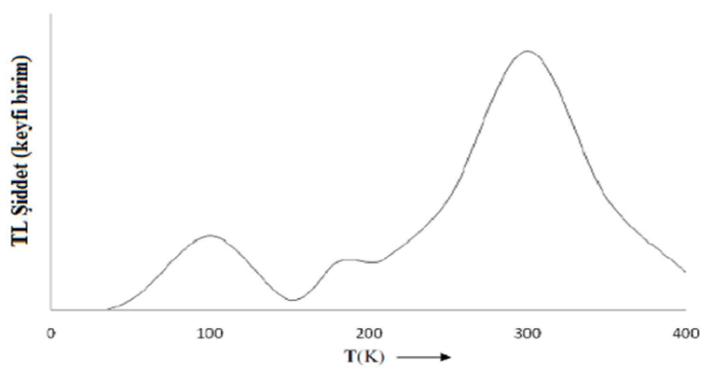
Radyolüminesans uyarmanın γ yada X ışın kaynağı sayesinde gerçekleştiği lüminesansa denilmektedir (Şekil 1.2) (Ertik, 2013).



Şekil 1.2. Radyolüminesansın oluşum şeması (Ertik, 2013)

1.2.1.3. Termolüminesans

Çevrelerindeki radyoaktif maddelerin ışınlarını yalıtkan ve yarı yalıtkan maddeler absorplarlar. Radyasyonun etkisindeki maddelerin değerlik bandındaki elektronların uyarılmasıyla iletkenlik bandına geçiş yapar ve iletkenlik bandında kalmış olan elektronlar yeniden değerlik bandına geçip iki bant arasında bulunan tuzaklarda hapsolurlar. Madde ısıtıldığında tuzaklarda hapsolmuş elektronlar iletkenlik bandına geçip sonrasında yeniden değerlik bandına dönüş yaparken ışığa gerçekleşir. Buradaki ışık emisyonu termolüminesans olarak adlandırılır (Ertik, 2013). Termolüminesans şiddetinin sıcaklık veya zamana bağlılığı grafik ile gösterilebilir. Termolüminesansın sıcaklığa bağlı değişim grafiği Şekil 1.3'te gösterilmektedir.

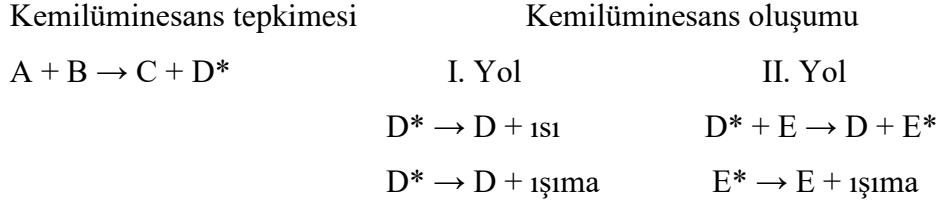


Şekil 1.3. Termolüminesans şiddetinin sıcaklığa bağlı eğrisi (Sönmez, 2011)

1.2.1.4. Kemilüminesans

Ekzotermik olarak gerçekleşen tepkime sonucu açığa çıkan enerjinin bir kısmı ışığa dönüşmesi lüminesans olayını oluşturur. Tepkime sonucundaki enerjinin oluşan ürünleri uyarılmış duruma getirmesi bu olaydaki temel sebeptir. Uyarılmış olan molekül

ışırma yapması için bir diğer molekölü uyarabilir ya da kendisi ışıma yapabilir. Bu olayın gösterimi aşağıdaki gibidir.



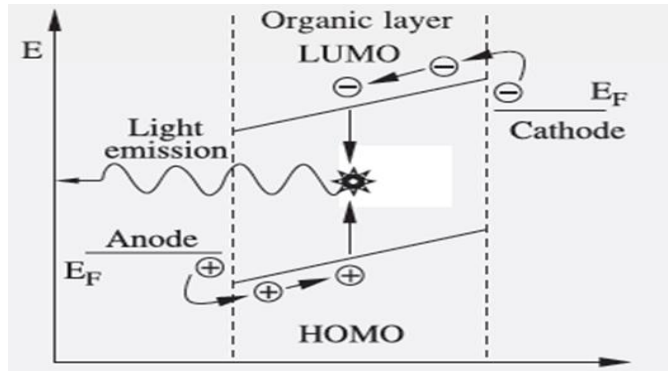
Kemilüminesans olayı iki şekilde gerçekleşir ve tepkimelerde gösterilmiş olan (*) uyarılan molekölüleri göstermektedir (Ersöz, 2010).

1.2.1.5. Biyolüminesans

Kemilüminesans oluşumundaki kimyasal reaksiyon canlıların yapısında gerçekleştiğinde bu olay biyolüminesans olarak adlandırılır (Ersöz, 2010).

1.2.1.6. Elektrolüminesans

Elektrik akımı ya da oldukça kuvvetli elektriksel alanın optiksel yapının uyarılmasını sağlayan olaya elektrolüminesans denir (Şekil 1.4). Elektriksel ve optik yapı sayesinde fazlasıyla güçlü elektriksel alan ya da materyalin içinden geçen elektrik akımına karşılık olarak ışık yaymasıdır (Obarowska and Godlewski, 2007).



Şekil 1.4. Elektrolüminesansın oluşumu (Obarowska and Godlewski, 2007)

Lüminesansın farklı türleri aşağıdaki çizelgede verilmiştir. (Çizelge 1.1)

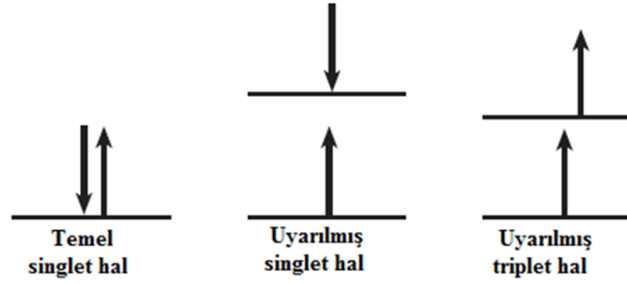
Çizelge 1.1. Lüminesans çeşitleri (Ertik, 2013)

| Lüminesans çeşitleri | Uyarılma kaynağı |
|----------------------|-------------------------------|
| Fotolüminesans | Fotonlar |
| Termolüminesans | Isıtma |
| Elektrolüminesans | Elektronlar |
| Kemilüminesans | Kimyasal enerji |
| Kristalolüminesans | Kristalizasyon |
| Radyolüminesans | Enerjik yayınım |
| Röntgenolüminesans | X ışınları |
| Lonolüminesans | Pozitif ya da negatif iyonlar |
| Katodolüminesans | Katot ışınları |
| Biyolüminesans | Biyolojik mekanizma |
| Sonolüminesans | Ses |
| Tribolüminesans | Mekanik cihazlar |

1.2.2. Lüminesans Oluşum Mekanizması

Moleküllerin valans orbitallerindeki elektronun herhangi bir etken madde ile uyarılması sonucu oluşan olaya lüminesans denilebilir. Spektroskopide singlet hal diye adlandırılan durum orbitalde en çok iki elektronun zıt spinlerde bulunabiliyor olmasıdır. Molekül temel singlet haldeyken bir elektron uyarılıp bir üst enerji seviyesine çıkarken temel haldeki elektron ile eşleşmiş şekilde çıkarsa buna uyarılmış singlet hal denilir. Uyarılmış elektronun spininde bazen değişimler gözlemlenebilir. Bir üst enerji düzeyine ters spinli yani temel hal elektronuyla eşleşemeyecek biçimde yerleşebilir bu da triplet hali oluşturur (Şekil 1.5) (Arvas, 2017).

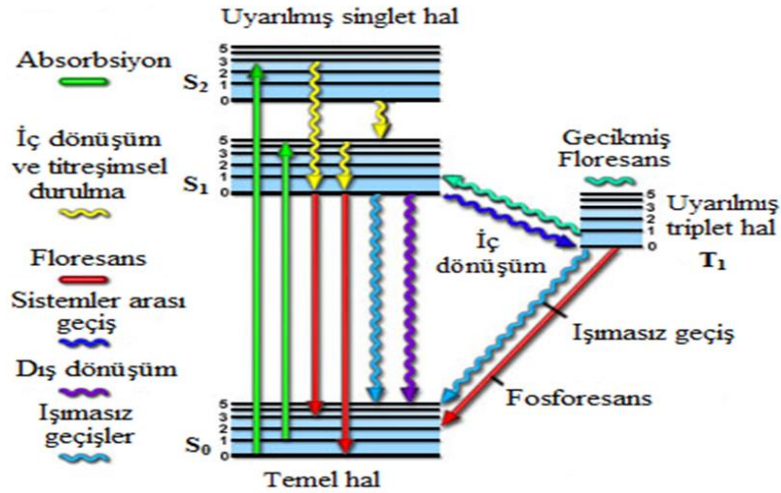
Uyarılmış triplet ve singlet hallerinin spinleri gibi enerji ve ömürleri de aynı değildir. Singlet durumunun ömrü 10^{-5} – 10^{-8} sn arasında triplette ise daha uzundur (Ersöz, 2010).



Şekil 1.5. Singlet-triplet uyarılmış haller

1.2.3. Floresans ve Fosforesans

Uyarılmış singlet sisteminin temel haldeki singlet sistemine geçişi anında yayılan ışık floresans olarak tanımlanır. Katı, sıvı ve gaz sistemlerde karmaşık ya da basit şekilde oluşur. Soğurduğu dalga boyuna göre daha uzun olan floresans ışınması her zaman enerjisi daha düşüktür yani kısa sürelidirler. Uyarılmış triplet hal temel singlet hale geçerken yayılan ışık fosforesans adını alır. Fosforesans maddelerin floresanstan farkı soğurdukları enerjiyi anında geri vermemeleridir (Ersöz, 2010). Fosforesans, floresans ve diğer geçiş türler net olarak Jablonski şemasında açıklanmıştır (Şekil 1.6).



Şekil 1.6. Jablonski şeması (Sönmez, 2011)

Sistemler arası geçiş: Triplet uyarılmış halden singlet uyarılmış hale ya da singlet halden triplet hale geçiş olayına denir. Bu durumun meydana gelebilmesi için iki halin de titreşim enerji seviyesinin örtüşmesi zorunludur (Beşergil, 2015).

Gecikmiş floresans: Gecikmiş floresans iki çeşittir. E-tipi: Uyarılmış singlet hale temel halden çıktıktan sonra sistemler arasında geçiş yapan molekül triplet uyarılmış hale geçiş yapar. Dış müdahale sonucu sistemde molekül singlet halin üst seviyelerine geçer. Singlet uyarılmış hal elektronlarının yeniden singlet uyarılmış hale geçmesi E-tipi gecikmiş floresans olayıdır. P-tipi: Tıpkı E-tipinde gerçekleştiği gibi molekül triplet uyarılmış duruma geçiş yapar. Bu durumda iken birbirlerini etkileyen moleküllerde enerji aktarımları meydana gelir. Triplet halden singlet uyarılmış hale ışımazsız dönmeler şeklinde geçişler olurken uyarılmış singlet halden temel singlet haline dönüşü ışımazlı olarak gerçekleşir buna P- tipi geçiş denir.

Çizelge 1.2’de molekül içi gerçekleşen değişim süreleri gösterilmiştir (Sönmez, 2011).

Çizelge 1.2. Jablonski diyagramındaki molekül içi olay ve zamanları

| <i>Geçişler</i> | <i>Zaman(sn)</i> | <i>Işıma</i> |
|------------------------------|-----------------------|--------------|
| İç dönüşüm | $10^{-14} - 10^{-11}$ | Yok |
| Absorbsiyon | 10^{-15} | Var |
| Fosforesans | $10^{-4} - 10^{-1}$ | Yok |
| Floresans | $10^{-9} - 10^{-7}$ | Var |
| Sistemler arası geçiş | $10^{-8} - 10^{-3}$ | Yok |
| Titreşimsel durulma | $10^{-14} - 10^{-11}$ | Yok |

1.2.4. Fosforesans ve Floresansı Etkileyen Faktörler

Maddenin molekül yapısı, oluşan emisyon şiddeti ve kimyasal ortamı floresans ve fosforesans oluşumunu etkiler. Floresans ve fosforesans olaylarında etkili olan diğer değişkenler de şunlardır: Floresans ve fosforesans verimi, floresansta geçiş tipleri, kuantum verimi ve geçiş tipi, floresans ve yapı, yapısal sertliğin etkisi, sıcaklık ve çözücü etkisi, floresansa pH’ın etkisi, çözünmüş oksijen etkisi ve derişim etkisidir.

1.2.4.1. Floresansta geçiş tipleri

250 nm den kısa dalga boyları ya da UV ışının absorpsiyonu floresans oluşturmaz ya da çok nadir oluşturur. Bunun sebebi bu ışının enerjisi uyarılmış halin disosiyasyon ya da öndisosiyasyon ile deaktivasyonu için yeterince yüksek olmasıdır. İşlemler $\sigma^* \rightarrow \sigma$ geçişi ile oluşan floresans pek nadir gözlenir, bu şekildeki emisyonlar daha az enerjili $\pi^* \rightarrow \pi$ ve $\pi^* \rightarrow n$ işlemleriyle sınırlıdır.

Elektronik açıdan uyarılmış olan molekül, ışın emisyonu gerçekleştirilmeyen bir seri iç değişimler ve hızlı titreşimsel durulma ile en düşük uyarılmış hale dönüş yapar. Aslında floresans genelde birinci uyarılmış halden temel hale geçerken oluşmaktadır. Çoğu zaman daha düşük enerjiye sahip olana bağlı olacak şekilde, ya n, π^* ya da π, π^* uyarılmış halin deaktivasyonu ile floresans bileşiklerin ışık üretmektedir.


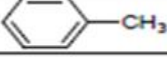
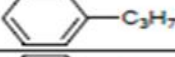
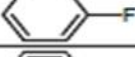
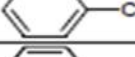
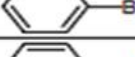
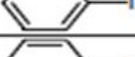
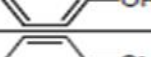
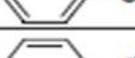






1.2.4.2. Floresans ve yapı

Düşük enerjili $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi sırasında fonksiyonel gruplara sahip aromatik bileşiklerde en şiddetli floresans olayıyla karşılaşılır. Fazla sayıda konjuge çift bağ içeren yapılar ya da alifatik ve aromatik karbonil yapılar içeren bileşikler floresans özelliğe sahip olabilir. Aromatik hidrokarbonların süstitüe olmayanları da çoğunlukla çözeltide floresans özelliği göstermektedirler. Floresans özellik halka sayısı, kuantum verimi ve halkanın durumuna bağlı olarak artış gösterir. Azotlu heterohalkalı bileşiklerin en düşük enerjili elektronik geçişi $n \rightarrow \pi^*$ 'dir. Absorbsiyon tepe noktasındaki dalga boyunun kayması ve floresans piklerinin değişmesine benzer halkadaki süstitüsyon sebep olur. İlave olarak floresans verimini süstitüsyonun etkilediği saptanmıştır (Çizelge 1.3) (Beşergil, 2015).

Çizelgede halojenlerin süstitüsyona etkisi dikkat çekicidir. Halojenlerde floresans özellik atom numarası arttıkça azalır. Buna ağır atom etkisi sebep olur. Böylece sistemler arası geçiş sayesinde triplet hale geçiş ihtimali yükselir. Nitro türevleri ve iyodobenzen de öndisosiyaşyonun etkisinin önemli olduğu anlaşılır. Bu moleküllerdeki bağlar da iç değişim sonrasında uyarma enerjisinin absorblanması sayesinde kopma meydana gelir.

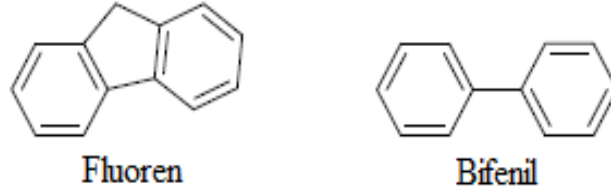
Aromatik bir halkaya karbonil grubunun ya da karboksilik asit süstitüsyonu floresansa engel olur. Bunun sebebi bu bileşiklerin, n, π^* sisteminin enerjisi π, π^* sistemine göre daha az olmasıdır. Sonuç olarak birinci tip sistemin sahip olduğu floresans verim fazlasıyla düşüktür (Beşergil, 2015).

Çizelge 1.3. Etanol çözeltisi içerisinde benzenin floresansına süstitüsyon etkileri (Beşergil, 2015).

| Bileşik | Formül | Fluorensansın dalga boyu, nm | Fluorensansın relatif şiddeti |
|-----------------|---|------------------------------|-------------------------------|
| Benzen |  | 270-310 | 10 |
| Toluen |  | 270-320 | 17 |
| Propilbenzen |  | 270-320 | 17 |
| Fluorobenzen |  | 270-320 | 10 |
| Klorobenzen |  | 275-345 | 7 |
| Bromobenzen |  | 290-380 | 5 |
| İyodobenzen |  | - | 0 |
| Fenol |  | 285-365 | 18 |
| Fenolat iyonu |  | 310-400 | 10 |
| Anisol |  | 285-345 | 20 |
| Anilin |  | 310-405 | 20 |
| Anilinyum iyonu |  | - | 0 |
| Benzoik asit |  | 310-390 | 3 |
| Benzonitril |  | 280-360 | 20 |
| Nitrobenzen |  | - | 0 |

1.2.4.3. Yapısal sertliğin etkisi

Literatürde var olan birçok çalışmada sağlam yapıya sahip moleküllerin floresansının daha yüksek olduğu saptanmıştır. Örnek olarak; aynı şartlarda bifenilin ve fluoren kuantum verimleri sırasıyla, 1.0 ve 0.2 civarında olduğu bulunmuştur (Şekil 1.7) Fluoren içeriğindeki metilen grubunun sayesinde daha sıkı bir yapısı vardır. Bu sebeple floresans özelliği bifenile göre fazladır.

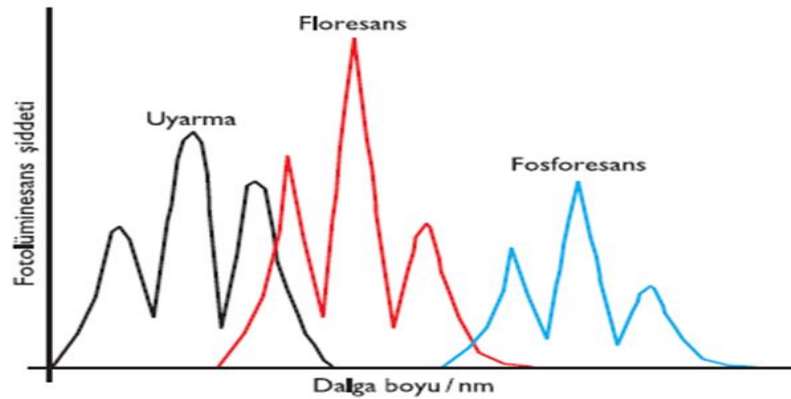


Şekil 1.7. Bifenil ve fluoren yapıları

Herhangi bir metal iyonuyla bazı organik şelatlar kompleks oluşturursa floresans özelliğın arttığı görülür. Bu da moleküldeki sertliğın artmasından kaynaklıdır. 8-hidroksikinolinin floresans şiddetinin aynı molekülün çinko kompleksininkinden az olması örnek olarak verilebilir. Yumuşak yapılı bir molekülde herhangi bir kısım diğer kısımlara göre frekans titreşimi düşük olabilir bu durum enerji kaybına yol açabilir (Beşergil, 2015).

1.2.5. Lüminesans Spektrumları

Fotolüminesans ölçümlerinde bir molekülden üç ayrı spektruma ulaşılabilir. Bunlar floresans, uyarma ve fosforesans spektrumudur (Şekil 1.8). Moleküllerin yansıttığı ışınların ölçümü yapılır ve uyarma spektrumunda aynı molekülden bir tane uyarma spektrumu gözlenir. Fosforesans ve floresans spektrumlarında ise farklı ölçümlerle karşılaşılr. Bir molekülde uyarma spektrumu ve absorpsiyon spektrumu fiziksel olarak birbirine benzer fakat ölçümleri sonucu ulaşılan değerler aynı değildir (Ersöz, 2010).



Şekil 1.8. Fosforesans, floresans ve uyarma pikleri (Ersöz, 2010)

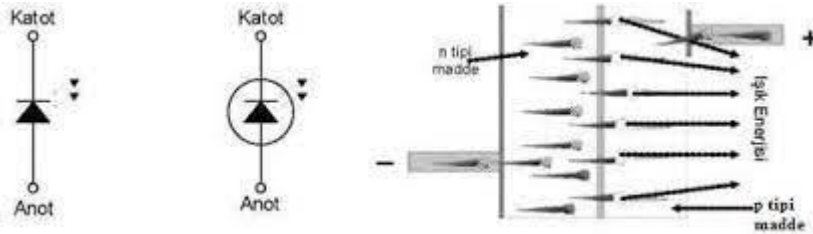
1.2.6. Lüminesans Analiz Sistemleri

Absorpsiyon spektroskopisinde ölçüm yapılan cihazlarla fotolüminesans ölçümü için kullanılan cihazların temel özellikleri benzerdir. Sadece fotolüminesans ölçüm

cihazlarında bileşenlerin konumu absorpsiyon sistemlerine göre farklı yerleşmiştir. Kaynaktan gelen ışığın dedektörün üstüne düşmesini engellemek üzere dedektör ışık yoluna 90°'lik bir açıyla konumlandırılır. Böylece dedektöre yalnızca numune çözeltisindeki moleküllerin yaydığı floresans ya da fosforesans ışımalarının ulaşması sağlanır ve uyaran ışığı dedektöre ulaşmaz (Ersöz, 2010).

1.2.7. Işık Yayan Diyot (LED)

Işık yayan diyot (Light Emitting Diode) (LED), floresans ve ampullerden farklı, ışık üretme yöntemindeki farklılık olan LED'ler günümüzün yapay ışık kaynağıdır. Yapay ışık kaynaklarının içinde diğerlerine göre daha avantajlı olduğu için son zamanların en ilgi odağı konularından biri olan yarı-iletken bir ışık kaynağı olan LED'dir. Gerilim uygulandığında elektronlar harekete geçen LED ışın yaymaya başlar. Bu etki "elektroluminans" ya da "elektroişınım" olarak adlandırılır. 1907 yılında İngiliz araştırmacı H.J. Round tarafından elektroışınım olayı keşfedilmiştir. İlk kırmızı renkli LED'i bulan Nick Holonyak Jr.'dur. Işık yayan diyodun babası olarak Nick Holonyak kabul edilmiştir (emo.org.tr, 2022).



Şekil 1.9. LED sembolleri Işık enerjisinin oluşması (emo.org.tr, 2022)

LED'lerde de ışık, başka yapay ışık kaynaklarında olduğu gibi elektrik enerjisi sayesinde oluşur. Elektrodalara katot ve anot tarafından voltaj uygulandığında diyotun içindeki elektron ve elektron kaybedip "+" yük kazanmış olan deşik (bölge) birleşip ışımaya oluşturur. Elektronlar ile deşik arasındaki enerji farkı bu ışımamanın enerjisi ile neredeyse aynıdır. Enerji farkındaki değişim, dalga boyundaki değişim ve bu sebeple rengin farklı olması LED çipinin türüne bağlıdır. LED çipi türü değiştikçe bu farklılıklara rastlanır. Bundan dolayı birçok renk elde edilebilir. Günümüzde LED'ler kızılötesi ve morötesi dalga boyları arasındaki görölür bölgede ışıltısı yüksek renklerde oluşabilmektedir. Kullanılan kimyasalların bileşimi ışığın rengini belirler.

1.2.7.1. Işık Yayan Diyotların Kullanım Alanları

LED'ler yalnızca yoğunluğu düşük kırmızı renkli ışık kaynağı olarak neon ve akkor gösterge lambalarının yerine ilk olarak ticari amaçlı kullanılmıştır. Öncelik test ve laboratuvar ekipmanları gibi yüksek maliyetli cihazlara verilirken sonrasında radyo, TV, hesap makinesi gibi görülebilir alanlarda kullanıldı. Malzeme teknolojisindeki ilerlemeye bağlı olarak LED'lerdeki ışık çıkış oranı ilerledi. Gücü yüksek beyaz ışıklı LED'in araştırılıp geliştirilmesi LED'lerin aydınlatma alanlarında da kullanılmalarını sağladı. Son dönemlerde yapılan çalışmalar sonucu ışık yayan diyotların kullanım alanları çoğalmıştır. Piyasadaki elektronik uygulamalarda sıkça kullanılmaktadır. Mobil telefonlar, otomobillerdeki gösterge panelleri, fren lambaları, MP3 playerlar, dijital kameralar, kumandalar (görünür ışık yaymayan) bazı elektronik saatler, trafik sinyalizasyon lambaları bunlara örnek verilebilir. Özellikle televizyon teknolojisinde günümüzde LED'ler sıkça tercih edilmektedir. OLED ekranlar LCD'lere kıyasla daha az enerji harcamalarından dolayı OLED'ler daha elverişlidir (emo.org.tr, 2022).

1.2.7.2 Organik Işık Yayan Diyotlar (OLED)

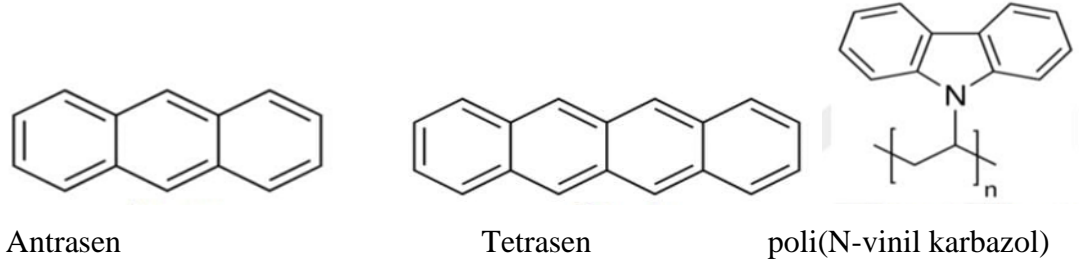
Temelinde diyot olan içerisinde yarı iletken maddeyi bulduran ışık yayan elektronik devre elemanlarına LED denir. İçerisindeki yarı iletken maddeye bağlı olarak LED'ler ışık yayar ayrıca bu yarı iletken madde polimer ya da organik bazlı olabilir. Polimer bazlı LED'ler: PLED (Polymer Light Emitting Diode), organik bazlı LED'ler: OLED (Organic Light Emitting Diode) denir. Optoelektronik özelliği olan organik elektronik aygıtlar fazlasıyla ilgi görmektedir. Organik ışık yayan diyot (OLED), organik güneş pilleri ve organik ince film transistörler (OTFT) olmak üzere bunlar üçe ayrılarak incelenir. Bu aygıtların sahip olduğu yapı genellikle anot-organik malzeme-katod şeklinde üst üste konumlanmış şeklindedir (Turhan, 2021).

1.2.7.2.1. Organik Işık Yayan Diyotların (OLED) Tarihsel Gelişimi

Elektrolüminesans, Fransa'da Nancy Üniversitesinde ilk defa 1950'lerin başında Andre vdadaşları tarafından organik materyaller kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Bernanose *vd.*, 1953; Bernanose and Marquet, 1954). Martin Pope vdadaşları 1960 yılında yaptıkları çalışmalarda ilk defa organik elektrolüminesansı gerçekleştirdikleri New York Üniversitesinde gözlemlemişlerdir. Elektron ve boşluk enjeksiyonu sağlayan elektrotlara gereken enerji ihtiyacını da açıklayan Martin Pope vdadaşlarıdır. Yeni dönem tüm OLED aygıtlarında bu elektrotlar yük enjeksiyonuna bağlı olarak

gerçekleşir (Pope vd., 1963; Sano vd., 1965). Taşıyıcı enjeksiyon çeşidi elektrolüminesans tarafına kaydığını 1960'larda yapılan araştırmalar göstermiştir. Öncelikle antrasen kristali olmak üzere yüksek saflıkta yoğunlaştırılan aromatik tek kristal moleküller (Şekil 1.11) araştırmalarda tercih edilmiştir (Chandra vd. 2014). 10-20 µm kalınlığa sahip antrasen kristallerine yaklaşık olarak 400 Volt gerilim uygulayıp elektrolüminesansı elde eden Pope vd.adaşları bu çalışmayı 1962 yılında yapmışlardır. Zayıf iletkenlik ile yüksek dirence sebep olan kalınlıktan dolayı aygıtta problemler bulunmaktaydı. Dış elektrik alan olmaksızın 1965 yılında, ısıl dengeye gelen elektron ve boşlukların birleşerek antrasen kristallerinde elektrolüminesansa neden olmuş ve antrasenin iletkenlik düzeyi (>3.1 eV) uyarma enerjisine göre daha yüksek enerji düzeyinde bulunmakta olduğu Pope'un grubunun raporunda belirtilmiştir (Sano vd., 1965). Elektron ve boşluk enjekte eden elektrotlar kullanılarak, tek kristal halindeki antrasen içerisinde ilk defa elektrolüminesansı gözlemleyen W. Helfrich ve Schneider Kanada'da kurulmuş Ulusal Araştırma Konseyinde 1965 yılında gerçekleştirmiştir (Helfrich and Schneider, 1965). Emisyon mekanizması ile taşıyıcı rekombinasyonuna yönelik çalışmalar yapanlar Martin Pope'un grubu ve Helfrich ve Schneider'dir. Günümüzde de çalışmaların bulguları çokça değerli görülmektedir.

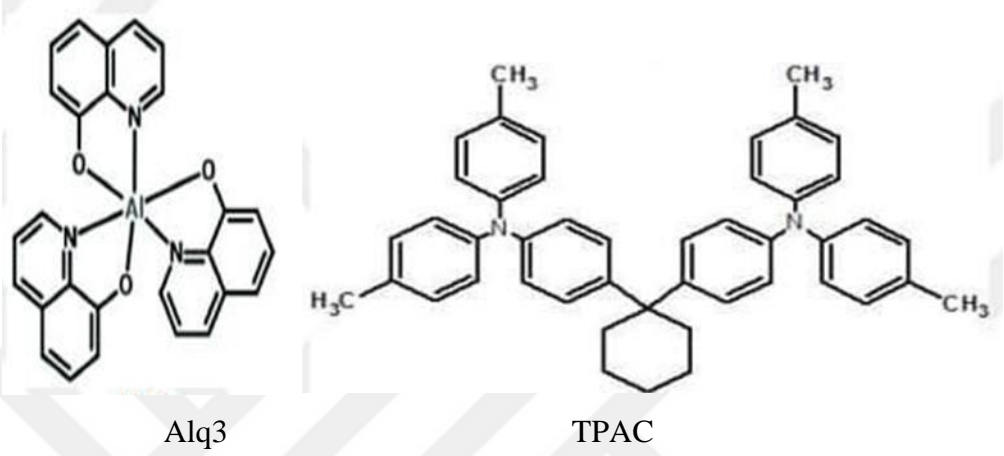
Kalinowski vd.adaşları 1976 yılında tetrasen kristallerinden elektrolüminesansı (EL) rapor etmişlerdir (Şekil 1.11) (Kalinowski vd., 1976). EL mekanizması uygulamalarına ek olarak araştırmaların merkezi tek kristallerden organik ince filmelere yöneldiği 1970'lerden başlayıp 1980'lere kadar olan diğer çalışmalarda görülmüştür. İlk defa Birleşik Krallık'ta yer alan Ulusal Fizik Laboratuvarında polimer filmlerinden elektrolüminesans Roger Partridge gözlemlemiştir. İki yük enjeksiyonunun elektrotları arasında yer alan 2.2 mikrometre kalınlığındaki poli(vinilkarbazol) (Şekil 1.10) filminden oluşan aygıt üretilmiştir. Proje patentini 1975 yılında almış olup yayınlanması 1983 yılında gerçekleşmiştir (Partridge, 1983a; 1983b). Antrasen, tetrasen ve poli(N-vinilkarbazol) bileşiklerinin kimyasal yapıları Şekil 1.10'da verilmiştir.



Şekil 1.10. Tetrasen, antrasen ve poli(N-vinil karbazol) moleküllerinin kimyasal yapıları

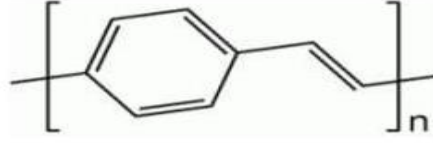
Günümüzde kullanılan yüksek performansa sahip OLED'lerin bir başka ana teknolojisi kabul edilen organik çok tabakalı yapılar 1980'lerde raporlanmıştır. Perilen kaplı film ile ITO (İndiyum doplanmış kalay oksit) anodu arasına politiyofen ince filmi yerleştirerek aygıtın çalışma voltajının ciddi oranda düştüğünü 1986'da Hayashi vd.aları gözlemlemiştir. Boşluk enjeksiyon verimliliğini ve aygıtın kararlılığının politiyofen ince filminin yerleştirilmesi ile önemli derecede arttığı görülmüştür. Elektron iletim materyali ile boşluk iletim materyalinden oluşan çift tabakaya sahip OLED aygıtını rapor edenlerin de ilk defa Hayashi vd.aları olduğu görülmüştür. (Hayashi *vd.*, 1986). 1987 senesinde Steven Van Slyke ve Eastman Kodak'ta Ching W. Tang tarafından İlk pratik OLED aygıtı rapor edilmiştir. Çift tabakalı OLED aygıtı boşluk ve elektron transfer tabakaları kullanılarak hazırlanmıştır. Vakumda buharlaştırma tekniği ile elektron ve boşluk iletim tabakaları kaplanmıştır. Boşluk iletim materyali olarak 1,1-bis(4-di-p-tolilaminofenil)-sikloheksan (TPAC), elektron iletim materyali ve emisyon tabakası olarak Tris (8-hidroksikuino linato) alüminyumun (Alq_3) kullanıldığı OLED aygıtı ITO/HTL/ETL/Mg:Ag konfigürasyonuna sahiptir. Boşluklar ile elektronların birleşmesi ve ışığın emisyonu aygıtta organik tabakanın ortasında olduğu görülmüştür. Bu yüzden aygıtın çalışma voltajında düşüşe ($<10V$), aygıtın veriminde artışa ($>1 \text{ lm/W}$, parlaklık $>1000 \text{ cd/m}^2$) neden olmuştur (Tang and VanSlyke, 1987). OLED araştırma ve aygıt üretiminin mevcut seviyesine ulaşmasına öncülük eden bu sonuç olmuştur. 1989 yılında yine aynı grup tarafından yapılan farklı bir çalışma, içerdiği katkı maddesi enerji transferine olanak sağlamaktaydı. Aygıtın içinde katkı maddesinin olması renklerin aynı aygıtta modülasyonuna olanak vermemiştir. Floresan yayılımının bu aygıtların yalnızca tekli eksitonlarda olması elektrolüminesansın iç kuantum verimliliğini, en fazla %25 ile sınırladığı özellikle küçük organik moleküllerle oluşturulan OLED'lerde görülmüştür. Ancak 1990'larda bu

sınır, Forrest'in arkadaşları tarafından üçlü eksiton üretip fosforesan aygıtlara bağlı Ir kompleksiyle kuantum verimliliğini yaklaşık olarak %100'e çıkarmayı başarmışlardır (Deepak, 2012). TPAC ve Alq3 moleküllerinin kimyasal yapıları Şekil 1.11'de görülmektedir.



Şekil 1.11. Alq3 ve TPAC moleküllerine ait kimyasal yapılar (Deepak, 2012)

OLED uygulama alanında şu ana kadar yapılmış olan ilerlemeler, küçük moleküller adı altında sınıflandırılan moleküllerle ilgilidir. Cambridge'de J.H. Burroughes ve ekibi Cavendish laboratuvarında 1990'ların başlarından ortalarına kadar polimer elektrolüminesansına bağlı çeşitli uygulama metotları olan OLED aygıtları ortaya çıkararak bu alanda yapılan çalışmaları zirveye çıkarmışlardır (Burroughes *vd.*, 1990). Polimerlerden buharlaşması termal olarak kolay olmayan büyük bölümü uçucu çözücüler içinde çözünebilmelerinden ötürü, OLED aygıtlarında gerekli polimer ince filmlerini döndürerek kaplama tekniği ile elde edilmesi uygun olmuştur. OLED'lerin üretilmesinde çözme işlemindeki bu alternatif daha ucuz bir yöntem zemin hazırlamıştır. Ancak, ihtiyaç olan ekipmanların geliştirilmesi ve küçük moleküller için ekipmanın kolay ulaşılabilirliği yetersiz kaldığı için, küçük molekülü organik materyaller aracılığıyla OLED ekranlardaki ilk ticarileşme başlamıştır. Bu sebeple, buharlaştırılmış materyaller sayesinde OLED'lerdeki ticari başarı sağlanmıştır. 100 nm kalınlığa sahip poli(p-fenilen vinilen) (PPV) kullanılmasıyla yüksek verime sahip yeşil ışık yayan polimere dayalı aygıt J.H. Burroughes *vd.*'nin araştırmaları sonucunda rapor edilmiştir (Burroughes *vd.*, 1990). PPV polimerinin kimyasal yapısı Şekil 1.12'de verilmiştir.



Şekil 1.12. PPV polimerine ait kimyasal yapı (Burroughes vd., 1990)

Alan J. Heeger, MacDiarmid ve Hideki'nin 2000 yılında iletken polimerleri keşfederek Nobel Ödülü kazanmalarıyla beraber bu alana gösterilen ilgi artmıştır. Bu buluş neticesinde iletken olmayan yada yarıiletken olarak bilinen birtakım polimerler gösterdikleri elektrokimyasal olarak katkılıandıklarında oldukça güçlü iletkenlik ile kendi içinde önem kazanmıştır (Heeger, 2001). Örnek verilecek olursa polianilin veya 10^{-10} ve 10^{-5} S/cm iletkenliği mevcut olan trans-poliasetilen, elektrokimyasal olarak katkılıandıklarında, sırasıyla 10^3 ve 10^5 S/cm kadar yüksek iletkenlik gösterdiği görülmüştür (MacDiarmid, 2001). Bakır gibi metallerin iletkenliğine çok yakın bir iletkenlik verisidir. Bu keşfin bilimsel olarak etkisi muhteşem iken, şimdiye kadar bu türdeki polimerlerin pratik kullanımı sınırlı kaldığı görülmüştür. Bunların sonucunda Japonya Kyushu Üniversitesinde 2012 yılında triplet ve singlet uyarım seviyelerinin arasında kalan enerji boşluğunu en aza indirerek metalsiz organik elektrolüminesans moleküllerin bir bölümünü Adachi vdadaşları raporlamışlardır (Uoyama vd., 2012). Bu şekilde ışımaya olmayan triplet halden ışımaya olan singlet hale istenilen verimde dönüşüm gerçekleştirilmiştir.

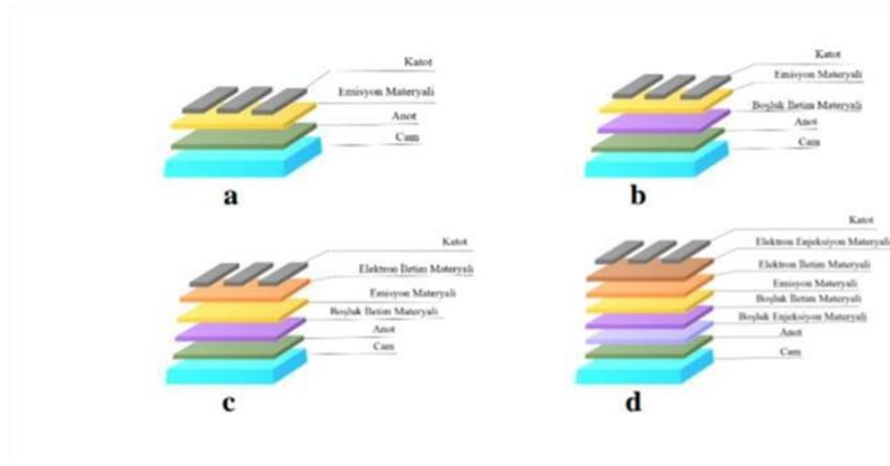
Çizelge 1.4. Organik elektrolüminesans alanında yapılan temel çalışmaların tarihçesi

| Çalışmanın yapıldığı yıl | Çalışma Sahibi | Materyaller, yapılar ve emisyon |
|--------------------------|-----------------------------|--|
| 1953 | Andre Bernanose ve ark. | Akridin oranj ve quinacrine ince film |
| 1963, 1965 | Pope ve ark. | Antrasen kristallerinden elektrolüminesans |
| 1965, 1966 | Helfrich ve W. G. Schneider | |
| 1976 | Kalinowski ve ark. | Tetrasen kristallerinden elektrolüminesans |
| 1983 | Partridge | Polimer moleküllerinden elektrolüminesans |
| 1986 | Hayashi ve ark. | Çok tabakalı OLED |
| 1987 | Tang and Van Slyke | Çift tabakalı organik katı LED |
| 1990 | J.H. Burroughes ve ark. | Polimer LED |
| 2000 | Alan J. Heeger | İletken polimerlere dayalı OLED |
| 2012 | Adachi ve ark. | Termal olarak aktive edilmiş gecikmeli floresan OLED |

1.2.7.2.2. Organik ışık yayan diyot yapısı

Işık kaynaklarından katı hal ışın kaynağı için oldukça yeni bir teknoloji olan OLED'ler, en az birinin geçirgen olduğu genellikle 100-500 nm kalınlığında tabakalardan iki elektrotun arasına gömülmüş şekilde iki organik tabaka (boşluk ve elektron) bulundurmaktadır. Elektrik iletkenliğine sahip küçük, elektrik ileten makro polimerler veya organik moleküllerden oluşan tabakaların organik materyalleri yalıtkanlardan iletkenlere doğru sıralanan iletkenlik düzeylerine sahiplerdir. Bundan dolayı OLED aygıtları organik yarıiletken malzemeler olarak görülür (Shire, 2015). Farklı tabakalara sahip OLED aygıtları Şekil 1.13'te görülmektedir. İki adet elektrot bulunan OLED aygıtlarında üst kısımdaki elektrot çoğunlukla güçlü yansıtıcı metalik katman iken elektrot cam yüzey üstündeki geçirgen ITO tabakası alt kısımdadır.

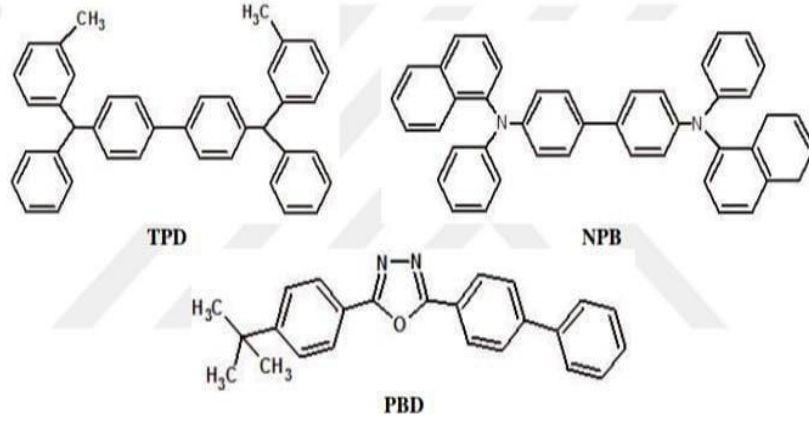
Tek tabaka OLED aygıtının şematik diagramı Şekil 1.13.'de verilmiştir. Geçirgen ve iletken olan anot tabakası üzerine emisyon tabakası için uygun olan bir materyal kaplanır. Film kalınlığı genellikle 100 nm yi geçmez. Emisyon tabakasının üzerine ikinci elektrot vakumda buharlaştırma tekniği ile kaplanır. Ag:Mg ve Al:Li gibi metaller katot niteliğinde kullanılabilir ancak Al metali katot olarak kararlı olmasından dolayı sık kullanılmıştır. OLED aygıtlarında elektron iletim materyali ve/veya boşluk iletim materyali kullanan birçok araştırmacı tek tabakaya sahip OLED'lerde bulunan taşıyıcı enjeksiyonu sorununu çözebilmeyi amaçlamışlardır. Bundan dolayı OLED'ler iki veya üçlü tabakalı aygıtlara dönüşmektedirler (Karzazi, 2014). Şekil 1.13.b'de İki tabakalı, Şekil 1.13.c'de üç tabakalı OLED aygıtlarının şematik gösterimi görülmektedir.



Şekil 1.13. Farklı tabakalar bulunduran OLED aygıtları (Karzazi, 2014)

(a-Tek tabaka, b-Çift tabaka c-Üç tabaka d-Çok tabaka)

Küçük organik molekül ve organik polimerlerin kullanılmasıyla oluşturulan yapılar OLED aygıtlarının iki ana sınıfıdır (Karzazi, 2014). Elektron tabakası olarak n tipi materyal olan ‘‘AIq3 ve 2-(4-bifenil)-5-(4-t-bütifenil)-1,3,4-oksadiazol (PBD)’’, boşluk iletim tabakası olarak p tipi materyal olan ‘‘N,N'-Di(1-naftil)-N,N'-difenil-(1,1'-bifenil)-4,4'-diamin (NPB)’’ ve ‘‘N,N'-bis(3-metilfenil)-N,N'-difenilbenzidin (TPD)’’ molekülleri küçük organik moleküllerle hazırlanan OLED aygıtlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. TPD, NPB ve PBD moleküllerine ait kimyasal yapılar Şekil 1.14'te görülmektedir. Şekil 1.1'te emisyon materyali ve elektron iletim materyali şeklinde kullanılan AIq3'e ait kimyasal yapı verilmiştir (Yeşilyurt, 2018).



Şekil 1.14. OLED’lerde sıkça kullanılan küçük moleküllü organik yarıiletkenler (PBD elektron iletim tabakası, NPB ve TPD boşluk iletim materyali (Yeşilyurt, 2018)

OLED ler için iki elektrot arasında gömülmüş ve bir yüzey üzerine depolanan yayıcı ve iletken tabakalardan oluşan 100-500 nm kalınlığında olan katı yarı iletken bir cihaz olduğunu söyleyebiliriz. Anot tarafından boşluklar transfer eden organik moleküllerden iletken tabaka oluşmaktadır. Elektrik akımına karşılık verip ışın yayan, katottan elektronların transferini sağlayan organik bileşiklerin bir filmine de emisyon tabakası denir.

Organik molekülün bir kısmı veya tümünün konjügasyonuna sebep olan π elektronlarının delokalizasyonu ile organik tabakalardaki iletkenlik sağlanmaktadır. Enjekte edilmiş olan elektron-boşluk çiftinin birleşmesi ve oluşan elektrolüminesans için etkin alan sağlamak amacıyla iki tabaka arasında ki arayüzey kullanılmaktadır. Dolayısıyla OLED’ler; iki elektrot arasında sandviç şeklinde konumlandırılmış elektrolüminesans materyallerin, boşlukların ve elektronların ikisine de senkronik olarak kaynak gerektiren çift yük enjeksiyon materyalleridir (Karzazi, 2014).

OLED aygıtları içerisinde iki tabakaya dayalı olanlarda; elektrot-organik tabaka ara yüzeyinde, elektronlar (en düşük dolu olmayan moleküler orbital; LUMO) katottan organik bileşiğin iletkenlik bandına yerleştirilirler ve boşluklar (en yüksek dolu moleküler orbital; HOMO) anot kısımdan organik bileşiklerin değerlik bandına enjeksiyonu gerçekleşir. OLED aygıtları içerisinde üç tabakaya dayalı olanlarda elektronlar elektron iletim materyalinin katottan LUMO’suna enjekte edilirken, boşlukların enjeksiyonu boşluk iletim

materyalinin anottan HOMO'suna gerçekleşir. Elektrik alan etkisi uygulandıında, molekülden moleküle bir seri yük zıplamasının ardı sıra, yerleştirilen elektronlar ve boşlukların her biri karşıt yüklü elektrotta doğru yönelirler. Bir boşluk ve elektron aynı moleküle bulunduğu ve konumları yakın olan organik emisyon tabakasında, onların bir bölümü eksiton (boşlukların ve elektronların sınırında) oluşturabilmek adına birleşirmektedirler. Bu birleşme sonucunda da uyarılmış enerji düzeyine sahip lokalize olan boşluk-elektron çiftidir. Sonrasında bu eksitonlardan birkaçı fotoyayıcı düzeneği sayesinde serbest kalarak ve olağan emisyon yolu ile yer seviyesine ışımali olarak bozunduğu görölür. Kimi durumlarda eksitonlar, uyarılmış komplekse ya da uyarılmış dimere tutunabilirler. Fakat genelde istenilmeyen termal rahatlama gibi radyaktif olmayan mekanizmalar da oluşabilir. Boşluklar ve elektronlar birleştiğinde enerji ışık olarak yayılır, elektrotlardan en az biri yarı-geçirgen olduğu zaman bu ışık emisyonunun düzenli bir şekilde gerçekleşebilir (Karzazi, 2014).

1.2.7.2.3. Organik Işık Yayan Diyot Materyaller

Organik tabaka sayılarına göre OLED'lerdeki bileşenler çeşitlilik göstermektedir. Tek, iki, üç ve çok tabakalı Şekil 1.14'te görüldüğu gibi OLED yapıları bulunmaktadır. Aygıtın etkinliği tabakaların sayısı arttıkça artmaktadır. Elektrotlara yük enjekte edilmesine de tabakalardaki artış yardımcı olur ve aynı zamanda diğer taraftaki elektrotta ulaşan yükleri sonuca ulaştırma amacıyla yardımcı olmaktadır. Herhangi bir OLED in içerdıği materyaller aşağıda verilmiştir (Karzazi, 2014).

1. Yüzey materyalleri
2. Anot materyalleri
3. Katot materyalleri
4. Elektron iletim materyalleri
5. Emisyon materyalleri
6. Boşluk enjeksiyon tabakası
7. Boşluk iletim materyalleri

Boşluk iletim materyalleri (HTM) anot veya boşluk enjeksiyon tabakası (HIL) ile ara yüzeyde küçük enerji engeli kurmaktadır. Normalde, yüksek boşluk hareketlilikleri ve düşük elektron eğilimleri ile beraber düşük iyonizasyon potansiyeline (IP) sahip malzemeler pozitif yüklü boşluk taşıyıcılarını kabul görüp iletir ve boşluk iletim materyali şeklinde çalışırlar. (Chandra. vd., 2014). OLED aygıtlarında

elektrolüminesans verimleri ve çalışma kararlılıklarının artırılması adına yapılan uygulamalarda ilk önce boşluk iletim tabakası olarak "bifenil" merkez çekirdeğe sahip triarilamin yapılarla çalışılmıştır. Yeni boşluk iletim materyallerinin birçoğu bu keşiften sonra organik yapılarla ilerletilmiştir. Organik yarı-iletken malzemelerle ilgili uygulamalar günümüzde fazlasıyla popülerlik kazanmıştır (Gupta and Singh, 2005; Okur vd., 2009; Aydoğan vd., 2010; Yakuphanoglu ve Okur, 2010; Yüksel vd., 2013). Uygulanabilme, koliletkenlerin getirdikleri esnek ve geniş yüzeylere ay ve hızlı üretim yöntemleri, düşük altyapı maliyetiyle çalışmaya dair elde edilebilen malzeme özellikleri gibi avantajlara sahip olmasıyla, silisyumun giremediği alanlara girebilmesi sebebiyle araştırmacılar bu malzemelerle çalışmalar yapmayı arttırmıştır (Turhan vd., 2019).

1.2.7.2.4. Organik Işık Yayan Diyotların Avantajları ve Dezavantajları

Olumlu sonuçlar elde edilmesi neticesinde OLED'lerin ticarileşmesi yaygınlaştırmıştır. Telefon, tv, bilgisayar gibi ekranlarında yaygın olarak OLED'ler kullanılmaktadır. Birçok alanda kullanımı sebebiyle OLED'lerde birçok avantaj ve dezavantajları da beraberinde gelmiştir. Avantajları ve dezavantajları aşağıda verilmiştir (Chandra vd., 2014).

1.2.7.2.4.1. Avantajları

Enerji tüketimi LCD (sıvı kristal ekran) ve başka ekranlarla kıyaslama yapıldığında OLED'lerde daha az olduğu görülmektedir taşınabilir aygıtlarda büyük kullanım kolaylığı sağlamanın sebebi OLED ekranlarının arka ışık gerektirmemesidir. Kendinden aydınlatmalı ve görüş açısının geniş olması: 170°C'ye kadar olan açılarla bakılabilen bu OLED ekranlar aydınlatmaları kendinden olduğu için görüş açısı bu derece artmakta ve aydınlatmada verim imkânı ortaya koymaktadır. Hızlı olması: LCD ekranlar, 1ms ile 16ms aralığında yanıtlar verirken bu süre OLED'lerde 0.01ms'den daha az olduğu görülmüştür. Bu durum OLED'lerin fazlasıyla hızlı olduğunu göstermektedir. OLED kullanımı bu gibi avantajlar sayesinde telefon gibi çok sık kullanılan aygıtların ekranlarında karşımıza çıkmaktadır. Dayanıklı olması: Kırılma olasılıkları düşük olan OLED'ler diğer aygıtlardan daha sağlamdır. Esnek olması: Esnek plastik yüzeyler üzerinde de OLED'lerin oluşturulabildiği görülmüştür. Maliyetinin düşük olması: Şimdilerde biraz fazla olsa da plazma ekranlar ya da LCD'lerle kıyaslanınca OLED daha uygun maliyetlidir. Maliyette azalma ilerleyen zamanlarda daha uygun yüzey ve üretim tekniklerinin kullanımıyla sağlanacaktır. Aygıtın ince

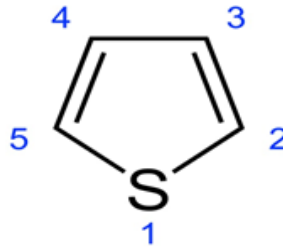
olması: 150-200 nm kalınlığa sahip yapılar olması sebebiyle OLED'ler oldukça hafif ve ince yapılardır. OLED ekranların da birkaç mm kalınlıkta olduğu görülmektedir. Renk ve Parlaklık: Emisyon tabakasında temel olarak belirlenen organik molekülün HOMO ve LUMO enerji seviyeleri arasındaki fark ile belirlenen emisyon rengi, emisyon materyaline bağlı olduğu için bu materyal değiştikçe ışığın rengi de değişebilmektedir. Ayrıca OLED aygıtları gözleri çok yormamaktadırlar. İyi derecede kontrasta, renk ve parlaklık özelliklerine sahip olan OLED etkili görüş tecrübesi sunmaktadır.

1.2.7.4.2.2. Dezavantajları

Su eğiliminin yüksek olması: Yüksek oranda su geçiren özelliğe sahip olan OLED'ler, aygıtların organik materyalleri zarar görür. Dolayısıyla, pratik üretim açısından geliştirilmiş sızdırmazlık işlemleri önem kazanmaktadır. Nem Hassasiyetinin olması: Organik tabakalarla etkileşebilen nem OLED aygıtlarında bozunma ve kusurlara sebep olur. Ömürlerinin kısa olması: Organik materyallerin ömrünün sınırlı olması OLED'ler için en büyük problemdir. Renk Dengesizliği: OLED materyallerinin mavi ışık yansıtması istenildiğinde, mavi ışığın çıkışı ışığın diğer renklerine göre daha büyük hızla azaldığı görülmüştür. OLED ekranların kullanıldığı durumlarda farklı renk girişlerindeki bu değişkenlik renk dengesinde bozulmaya yol açacaktır.

1.3. Tiyofenler

Kapalı formülü C_4H_4S olan Tiyofuran şeklinde de ifade edilebilen renksiz maddedir. Şekil 1.15 'te yapısı gösterilen maddenin erime noktası $-38,3^\circ$ kaynama noktası $84^\circ C$ olarak kaynaklarda geçer.



Şekil 1.15. Tiyofen Yapısı (Erginer, 2010)

Etanol, piridin, aseton, dietil eter, toluen, etanol, benzen gibi kimyasallar ile karışım oluşturabilirler (Erginer, 2010) 1883 yılında benzen elde edilirken kömür katranından tiyofen de keşfedilmiştir (Katritzky, 1963). Sonrasında Afrika kadife

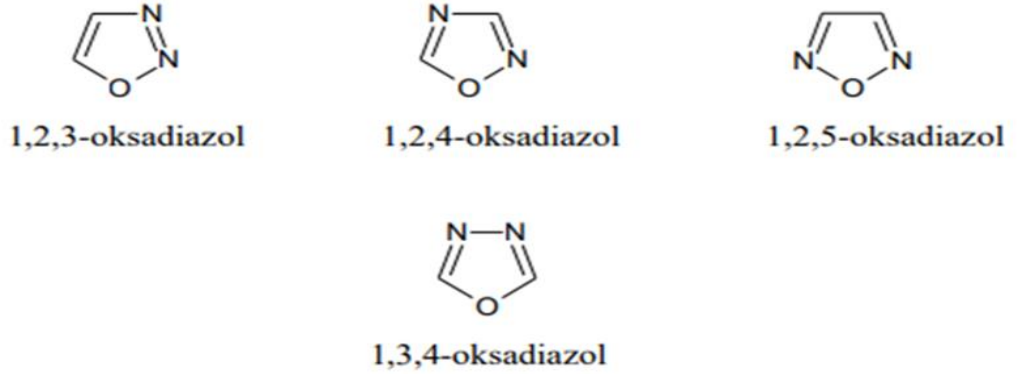
çiçeğinden 1947’de tiyofen elde edildikten sonrasında benzer bitkiler bitkiler kullanarak türevleri bulunmaya başlanmıştır.

Tiyofen bazı bitki ve mantarlardan elde edilmeye başlanınca, kimya uzmanları doğal tiyofen arayışında bulunmuşlardır. (Sharipov, 2002; Meyer, 1883). Aynı dönem içerisinde Volhard, Meyer ve Erdmann tarafından farklı metodlar sayesinde sentetik halini elde etmişlerdir (Meyer, 1885; Volhard, 1885).

1.4. Oksadiazoller

Oksadiazol, beş üyeli olup bir oksijen ve iki azot atomundan oluşan heterosiklik bileşiklerdir. 1,2,3- 1,2,4- 1,2,5- 1,3,4-oksadiazoller şeklinde dört izomeri vardır (Şekil 1.17).

“Sidnon” adı verilen 1,2,3-Oksadiazollerin önemli farklı türleri yüksek dipol momente sahiptir. Dipolar iyon yapısındaki bileşikler olan sidnonlar ve “oksadiazolyum betainleri” ismiyle de bilinmektedir. 1,2,5-Oksadiazoller ayrıca furuzanlar olarak bilinmektedirler. Isıya karşı dayanıklı olduğu halde 1,3,4-Oksadiazol halkası kimyasal reaktiflere karşı da oldukça hassas olduğu görülmüştür (Köksal, 2006.).

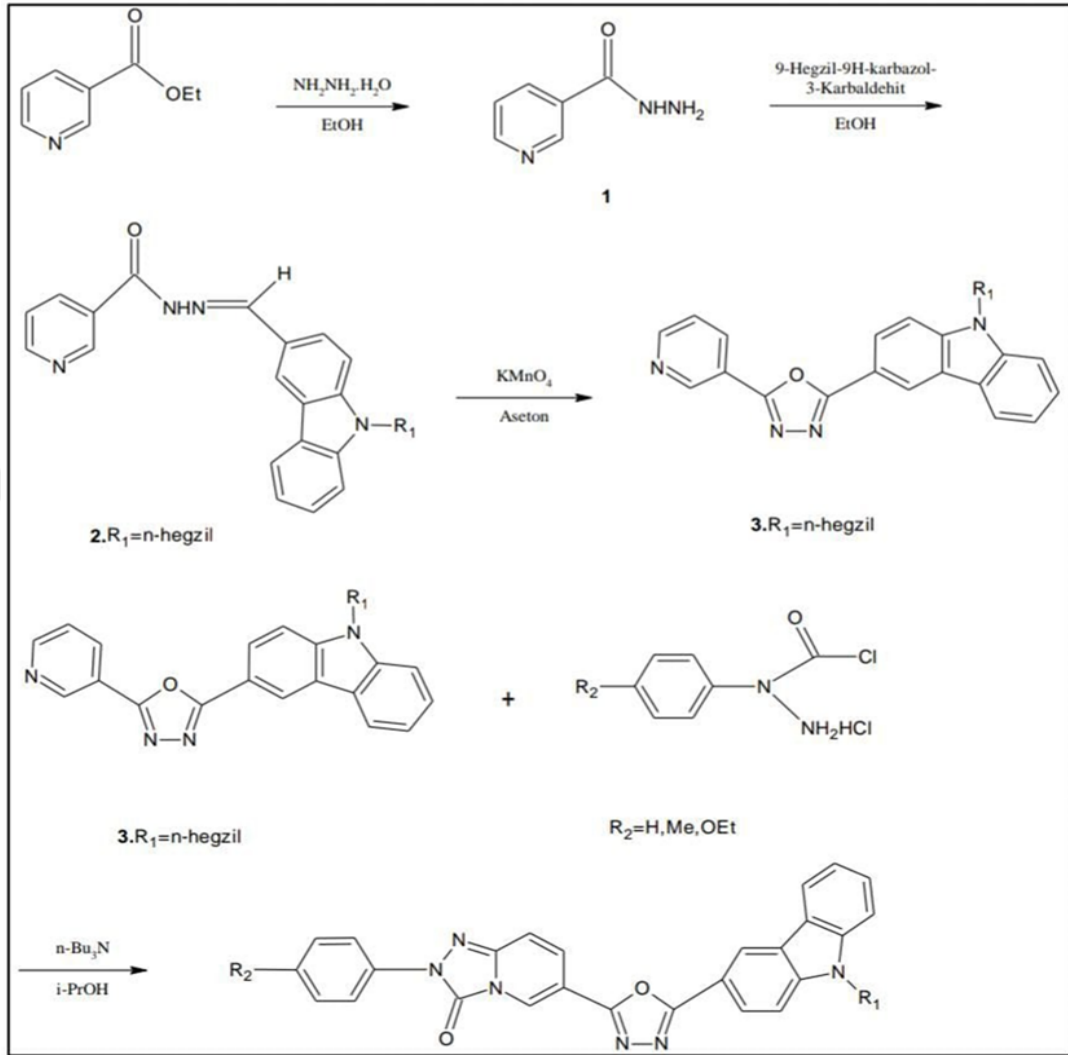


Şekil 1.16. Oksadiazoller

1,3,4-oksadiazolleri oksadiazol izomerler arasında en fazla uygulama alanına sahip olanıdır. (Rajak vd., 2009). 1,3,4-oksadiazoller ve türevleri elektrolüminesans (EL) cihazlarda kullanılabilir. Bunun sebebi floresans özelliğinin güçlü olması ve elektron alıcı özellik göstermeleridir. Ayrıca elektron transferi yapan yapılar ve organik elektrolüminesans cihazlarda 1,3,4-oksadiazol halkası içeren bileşikler yayıcı materyaller olarak da kullanılırlar (Lv vd., 2010).

π elektronlarının fazla olduğu aromatik halka içeren bir seri donör-akseptör molekülleri hazırlanmak istendiğinde bir π -konjugasyon iletkeni şeklinde 1,3,4-oksadiazollerini barındıran heterosiklik bileşikler kullanılabilirler. 1,3,4-oksadiazol türevleri bu yüzden son dönemlerde organik ışık yayan diyotlar adına fazlasıyla önemsenen bir heterosiklik yapı olmuştur. Ayrıca antikanser etkisini de barındıran biyolojik aktivite alanında oldukça geniş yer alan 1,3,4-oksadiazol ve türevlerinin olduğu görülmektedir (Lv vd., 2010).

Shin ile ekibi de “1,3,4-oksadiazol-triazolopridinon-karbazol” türevlerini sentezleyerek tek tabakalı cihazlar adına tanımlama yapmışlardır. 1,3,4-oksadiazol-triazolopridinon-karbazol hibritleri tek tabakalı cihazlarda yeni mavi-yeşil ve mavi elektrolüminesans malzemeler şeklinde kullanıldığını belirtilmiştir. 1,3,4-oksadiazol, karbazol ve triazolopridinon grupları elektron ve boşluk transfer özelliklerini iletme adına çalışmalara dâhil edilmiştir. 4c ve 4a bileşiklerinin güçlü mavi-yeşil floresans özelliği gösterdiği görülmüştür (Shin vd., 2005).

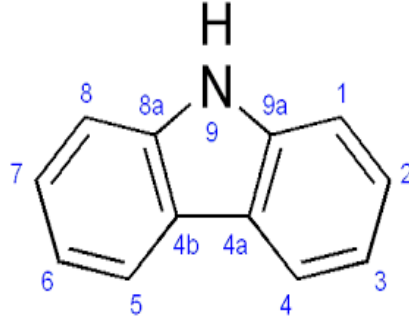


Şekil 1.17. “1,3,4-oksadiazol–triazolopiridinon–karbazol” türevinin sentezi (Shin vd., 2005)

- “1,3,4-oksadiazol–triazolopiridinon–karbazol” (4a. $\text{R}_1 = \text{hegzil}$ $\text{R}_2 = \text{H}$)
 (4b. $\text{R}_1 = \text{hegzil}$ $\text{R}_2 = \text{Me}$)
 (4c. $\text{R}_1 = \text{hegzil}$ $\text{R}_2 = \text{OEt}$)

1.5. Karbazoller

1872 senesinde ilk defa Graebe ve Glazer çalışması sonucu kömür katranından yalıtılarak elde edilmiştir. Karbazol, heterosiklik aromatik organik bileşik olarak tanımlanır. Kaynaklarda ismine 9-azafluoren ya da dibenzoprolin olarak da rastlanır. Azot bulunduran 5-üçgenli halkanın yanlarına iki benzen halkası tutunarak oluşmuş trisiklik yapıdır. Şekil 1.18’de karbazolün yapı formülü verilmiştir.



Şekil 1.18. Karbazol molekülü (Çağlı, 2014)

Karbazol; mat, beyaz bir maddedir. 245 °C erime noktasına sahiptir. Suda çözünmeyen yapıya sahiptir ancak THF, piridin, kinolin, aseton, piridin, asetonitril ve benzende çözünür. Benzen, alkol, toluende kristallenebilir UV ışığının etkisiyle güçlü ve uzun floresans açığa çıkarır. Karbazoller başlıca; radikal katyon oluşturma, iyi yük taşıma, termal kararlılık ve ortaya çıkardığı değişik biyolojik aktiviteler gibi birçok özelliklerinden dolayı ticari ve akademik alanlarda fazlasıyla çalışılan bir moleküldür. Ayrıca karbazolün aşağıdaki gibi farklı özellikleri bulunmaktadır;

İletkenlik: Ticari amaçlı olarak birçok alanda tercih edilen ilk yarı iletken maddedir. Heteroaromatik yapıda olması ve içerisindeki azot atomunun paylaşılmamış elektron çifti ile beraber 14 π elektronu bulundurmasından kaynaklanır. Başka boyalara göre daha parlak olmalarının nedeni karbazol bulunduran boyaların mühteşem foton-iletkenlik özellik göstermelerindedir (Li vd., 2004; Uzkara, 2010).

Fonksiyonelleşme: Karbazol türevleri doğası gereği elektron verme özelliğine sahiptir. Bunun yanı sıra karbazol bileşikleri 3-, 6-, 9-pozisyonlarında fonksiyonelleştirilebilir (Wada vd., 1993a; Wada vd., 1993b; Morishima, 1992). Bunun yanı sıra kararlı radikal katyonları meydana getirebilirler (Uzkara, 2010).

Optik: Karbazol ve türevleri elektron verme doğaları kusursuz foton-iletkenlik ve fotoreaktif gibi eşsiz nonlinear optiksel yapıdadırlar (Thomas vd., 2004).

Isıl Kararlılık: Kolaylıkla fonksiyonelleşebilmesi ve bu sayede organik bileşik gruplarını oluşturmasıyla camsı geçiş sıcaklığı ve termal kararlılığı arttırabilmektedir (Thomas vd., 2001).

Polimerleşme: Karbazol ve türevlerinin boşluk transferi, Ultraviyole bölgede yüksek kapasiteli absorplama özelliği, elektroaktif monomer özelliği ve oluşturulan polimerlerin iyi fotoaktif özellik göstermesinden kaynaklı öncelikli monomerlerden

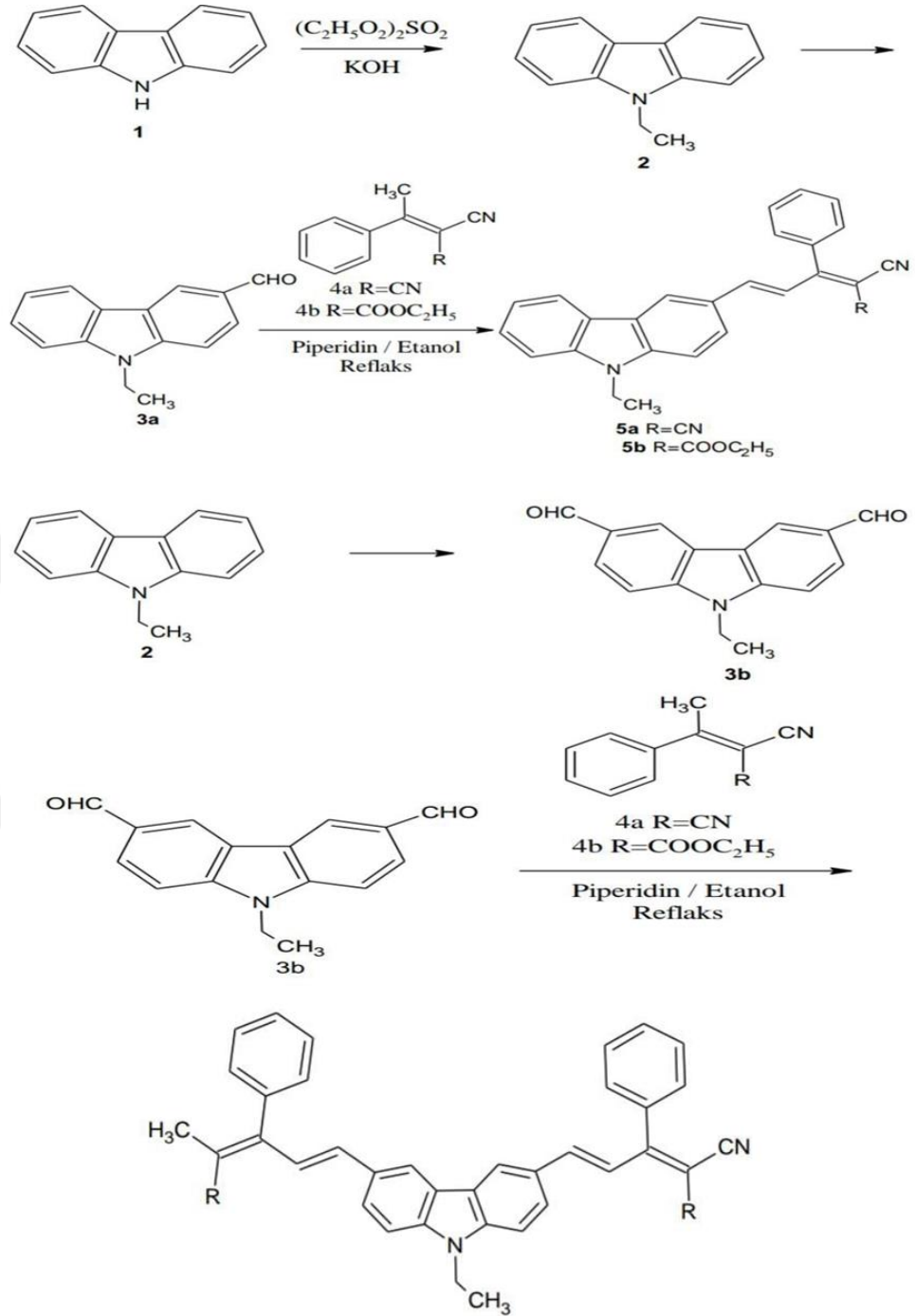
olmuştur. Karbazol içeren polimerlere ilginin artması da saf karbazolün floresans özelliğinin düşük olmasından kaynaklanmıştır (Uzkara, 2010).

1.5.1. Karbazolün Kullanım Alanları

Karbazol ve türevleri sahip oldukları elektron verici yapıları, fotokimyasal özellikleri ile elektrofosforesans yapıları kaynaklı birçok fotonik ve elektronik alanda kullanılmaktadır. Bunlar non-linear optik materyaller, ışık yayan materyaller, solar enerji toplayıcılar, yük transfer ajanları, ikili-foton absorplayıcı materyaller örneklendirilebilir (Chang vd., 2004; Qian vd., 2006; Fitis vd., 2007).

Bu alanların yanı sıra ticari alanda da tercih edilmektedir. Örnek olarak en çok inşaat ve boya sektöründe karşımıza çıkmaktadır. Boya sentezinde ham madde olarak tercih edilmesinin sebebi maliyetinin düşük olması ve kolay kullanım sağlamasıdır. Esnek yapı blokları olarak inşaat sektöründe kullanıldığı görülmüştür (Mishra vd., 2006; Shin vd., 2005). Bundan dolayı boya sektöründe karbazole ilgi artmıştır ve araştırmalara konu olmuştur.

Gupta ve ekibi ayrıntılı yeni stiril floresans özellikteki boyaların sentezi üzerine çalışılmış N-alkil karbazol bileşiklerinin mükemmel termal özelliklerin yanısıra iyi derecede elektro-optik özellikler de gösterdiklerinden dolayı N-etil karbazol parçası içerdiği görülmüştür (Gupta vd., 2010). Boyaların sentez şeması şekilde görülmektedir.



Şekil 1.19. Boyaların sentez şeması (Gupta vd., 2010)

1.5.2. Karbazol Türevlerinin Bileşiklerin Fotofiziksel Özellikleri

Karbazol ve türevleri azot bulunduran, büyük p-konjuge sistemine sahip, yük-transfer özelliği olan önemi büyük aromatik heterosiklik bileşiklerdir. Sahip olduğu bu özelliklerden dolayı karbazoller; tıp kimyasında (antitümör, antimikrobiyal, antihistaminik, anti-inflamatuar, antioksidan, vb) (Knölker and Reddy, 2002; Bai, vd.,

2007) fotoelektrik materyallerde (Morin vd., 2005), boyalarda (Kim vd., 2007), kullanılmaktadır.

Konjuge polimerler ve yarı-iletkenlerde, bir üst enerji seviyesine elektronlar çıktığında, yerlerinde kalan boşluklar pozitif yüklüdür ve başka bir elektron bu boşlukları anında doldurur. Elektronlara ters yönde hareket eden pozitif yüklü bu boşluklar elektrik akımının iletilmesini sağlamış olur. Endüstri amacıyla kullanılan ilk yarı-iletken karbazoldür. Önemli yük transfer malzemelerinden dolayı kimyasal sensör üretiminde tercih edilen yeni floresan taşıyıcılar karbazol türevleridir (Preininger and Mohr, 1997; Song vd., 1997; Liebsch vd., 2001; Zhang vd., 2001; Zhang vd., 2002; Yang vd., 2000; Amao vd., 2000; Lee and Okura, 1997; Yang vd., 2002).

Elde edilen birçok karbazol türevleri sıklıkla foto-iletken malzeme, ara sıra da kemosensörlerde floresan taşıyıcı amacıyla kullanılmıştır. 9-aminokarbazolde (Li vd., 2000) 9-pozisyonundaki elektron veren amino grubu molekül içerisinde yük transferini ve buna bağlı olarak karbazol floresan özelliğinin artırabilmesi örnek olarak verilebilir. 9-aminokarbazol bu özelliğinden dolayı optik kemosensörlerde floresan taşıyıcı şeklinde uygulanabilir. İletken polimerler çeşitli alanlardaki uygulamalarla karşımıza çıkar bunlar; korozyon inhibitörleri, alan etkili transistörler, elektrolüminisans ekranlar, süperkapasitörler ve elektrolitik tipi kapasitörler, fotovoltaj aygıtlar gibi. Ancak malzemelerin kararlılık, iletkenlik, optik ve elektronik işlevleri çok iyi olursa gelişmiş uygulamalarda başarı gösterir. Karbazol verimi yüksek kısa dalga boyu yayıcı olmasının yanı sıra güçlü bir kromofor elektron-verici (p-tip) olarak kabul edilmektedir (Li and Grimsdale, 2010).

Bununla birlikte karbazoller 2,7 (Bloudin and Leclerc, 2008), 3,6 (Han vd., 2009) veya N-pozisyonlarından (Watanabe vd., 2000) basit bir şekilde fonksiyonlaştırılabilen sonrasında polimerik sistemlere yan yada ana zincir olarak kovalent olarak bağlanabilen yapılardır (Bubniene vd., 2008).

İçerisinde karbazol olan polimerler etkisi yüksek matris sağlamasından dolayı kararlı radikal katyon oluşumu kolaylığı, nonlinear optik cihazlar (Agrawal and Jenekhe, 1993), enerji depolama (Panero vd., 1986), mikro boşluk, elektrokromik cihazlar, organik güneş pilleri (OSCs), organik alan etkili transistörler (OFETs) (Morana vd., 2007), (Yu vd., 1995; Chen vd., 2000; Cravino vd., 2003; Colladet vd., 2007; Mikroyannidis vd., 2009; Mikroyannidis vd., 2010), LED'ler, fotovoltaj ve

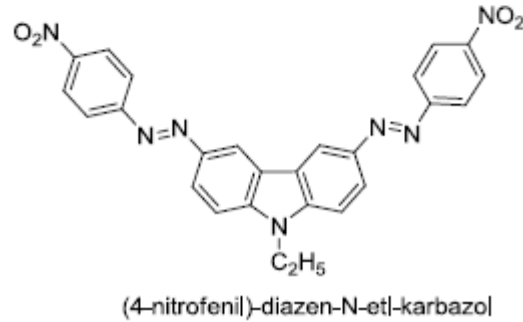
fotoiletkenlik bileşenler (Beaupre vd., 2009; Koyuncu vd., 2009) organik ışık yayan diyotlarda (OLED) (Holmes vd., 1994; Akcelrud, 2003; Cheng vd., 2009; Grimsdale, vd., 2009; Chen vd., 2010; Kraft vd., 1998) kullanılabilir. (Kraft vd., 1998)

Optik bilgi işlem, telekomünikasyon ve optik sinyal işleme gibi kullanım alanlarından dolayı non-linear optik malzemelerin tasarımı ve gelişmesi önem kazanmıştır (Ma and Jen, 2002; Kanis vd., 1994; Jeon vd., 2002)

Geçen on yıl içerisinde organik malzemelerin geliştirilmesine odaklanılmasının sebebi büyük moleküler hiperpolarizasyon, iyi ve geliştirilmiş termal kararlılıkları, optik şeffaflıktır. Non-linear ve linear optik özellikleri sebebiyle heteroaromatik bileşikler fazlasıyla dikkatleri üzerine toplamıştır. Karbazol bileşikleri iyi yük transfer ve boşluk transfer özellikleri sebebiyle non-linear optik malzemelerde önemlidir.

Azot atomunun elektron verici etkisinden dolayı karbazoller iyi birer boşluk transfer grubu olarak bilinir (Tao vd., 1998; Kimoto vd., 2004). Bu gruplar sonucunda oluşan 1,3,4-oksadiazol polimerik ile monomerik türevleri; güçlü fotoluminesans kuantum verimi, elektron eksikliği, iyi kimyasal ve termal kararlılıklarından dolayı boşluk engelleme ve/veya elektron enjeksiyonu alanlarında kullanılmaktadır (Kraft vd., 1998; Yu vd., 1998; Mitschke and Bauerle, 2000).

Ying'in çalışmasında 3,6-disüstitüe karbazol türevlerini kullanarak ApDpA olacak şekilde yeni nonlinear optik malzeme molekülleri tasarlanmış olup Şekil 1.20'de gösterilmiştir. İki elektron-çekici nitro-içeren birimler ve elektron verici N-etil karbazolden kromofor yapı oluşmaktadır. Fenil içeren türevlere göre tiazol içeren kromoforların hiperpolarizitelerinin elektronik ve sterik etkilerinin daha yüksek olduğu belirtilmiştir (Ying, 2006).

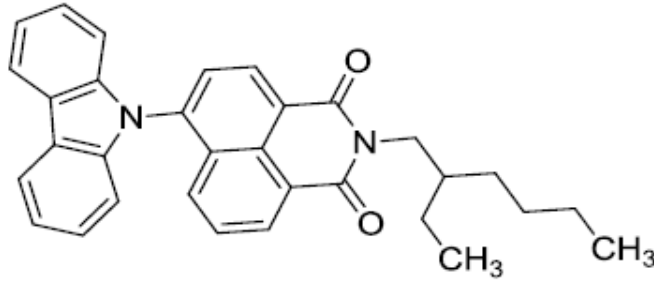


Şekil 1.20. 3,6- disüstitüe karbazol kromoforları (Ying, 2006)

n-tipi malzemeler olan 1,8-naftalimit türevleri kusursuz taşıma ve yüksek elektron ilgisi özellikleri vardır. Bu özelliklerinden dolayı, elektrolüminesans malzemeler (Morgado vd., 1998; Zhu vd., 1998), floresans seçiciler (Grabchev vd., 2000; Grabchev and Chovelon, 2003) ışık yayan diyotlar (LED) (Tian vd., 2003), sıvı kristal görüntüler (Poteau vd., 2000; Jia vd., 2004), polimerlerin renkli hale gelmesi (Tao and Qian, 1999; Patrick and Whiting, 2002), lazer etkin ortamı (Grabchev and Betcheva, 2001; Stewart, 1981), foto indüklenen elektron transfer sensörleri (Zhu vd., 2003; Hassheider vd., 2001 ve iyonik proplarda (Cosnard and Wintgens, 1998) n-tip yarı iletken olarak; bununla birlikte potansiyel ışımaya karşı duyarlı biyolojik birimlerde (Patrick and Whiting, 2002), analjeziklerde (Souza vd., 2002), antikanser ajanlarda

(Heacock vd., 2010) ve biyolojide floresan belirteçlerde (Martin vd., 1996) kullanılmıştır.

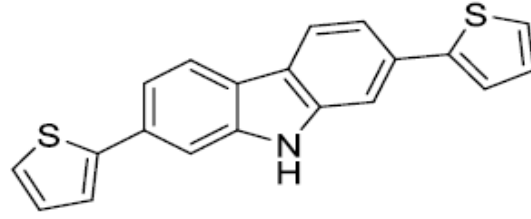
Şekil 1.21’de gösterilen karbazol ve 1,8-naftalimit bazlı bileşik ile ilgili çalışmaları Koyuncu ve ekibi yapmıştır. Elektrokimyasal olarak basit bir şekilde polimerize edildiğinde elektroaktif, elektrokromik ve kararlı malzemeler elde etmişlerdir.



Şekil1.21. “6-(9-H-karbazol-9-il)-2-(2-tilheksil)-1H-benzo[de]isokinolin-1,3-2H-dion”
(Koyuncu vd., 2011)

Aynı zamanda, bu bileşikte karbazol-verici yapının en yüksek değerdeki absorpsiyonu incelendiğinde karbazol ve 1,8-naftalimit dalgaboyları gözlemlenmiştir. 1,8-naftalimit-alıcı ile karbazol-verici arasında enerji geçişinin olması iki farklı dalga boyuna sahip olmasından kaynaklıdır. Enerji transfer verimini arttırmak istenirse karbazol-verici ile 1,8-naftalimit alıcı arasındaki uzaklığın ayarlanabilir olması gerekmektedir (Koyuncu vd., 2011).

Polikarbazoller etkin kısa dalga boyu vericiliğinin yanısıra güçlü (p-tipi) elektro-verici bir kromofor özelliği de vardır (Grazulevicius vd., 2003). 3,6-karbazollere göre 2,7-ditiyenilkarbazoller (Şekil 1.22) enerji boşlukları daha azdır. Monomerlerin küçük enerji boşlukları sayesinde ortaya çıkan polimerlerin de boşluklarını düşürmesine yardım eder (Blouin and Leclerc, 2008; Bloudin vd., 2007; Grazulevicius vd., 1998).



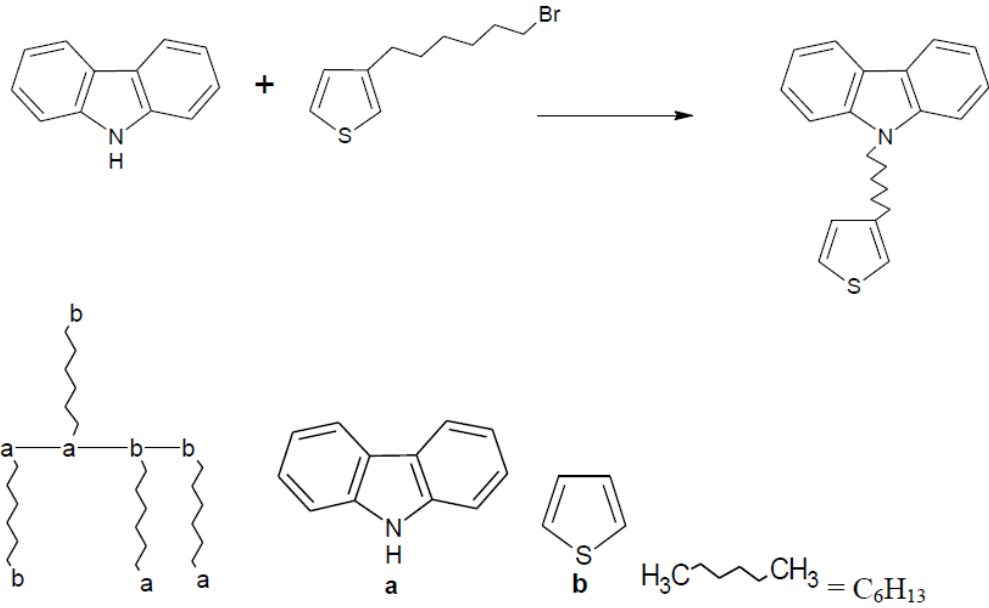
Şekil 1.22. “2,7-di-2-tiyenil-9H-karbazol” (Grazulevicius vd., 2003)

1.5.3. Tiyofen Monomeri İle Türevlendirilen Karbazollerin Önemi

Organik kimya ile teknik materyaller alanlarında π -bağlı küçük moleküller fazlasıyla ilgi görmektedir. İlgi çekici optik ve elektronik özellikleri vardır ve gelişmiş elektronik materyaller olarak araştırılırlar. Bunların arasında yer alan tiyofen bazlı π -bağlı oligomerler geçmişte polimerlerde model bileşikler olarak kullanıldığı görülmüştür. Günümüzde ışık yayan diyotlarda, elektrokromik cihazlarda, gaz sensörlerinde organik transistörler ve non-linear optik cihazlarda eşsiz aktif bileşen şeklinde uygulanmaktadırlar. Tiyofen bazlı π -bağlı oligomerlerin fiziksel özellikleri oligomerlerin yapısında değişiklik yaparak istenilen özelliklere basit bir şekilde çevrilebilmesi büyük avantajdır. Örnek olarak çözünmeyi kolaylaştıran gruplar gibi bazı grupların oligomerin yapısına katılabileceği gibi değişik uzunluklara sahip farklı oligomerler de ortaya çıkarılabilir. Bunlardan dolayı birçok çalışma oligotiyofen bazlı bileşiklerin fiziksel yapılarını geliştirmek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Yanısıra önce de belirtildiği gibi karbazolün mükemmel foto, kimyasal ve elektriksel özellikleri vardır. Bundan dolayı non-linear optik materyal, fonksiyonel yapı blokları ya da organik fotoiletken yapılarda substitüent, boşluk transferi sağlayıcı ve OLED’lerde ışık yayan materyal şeklinde kullanılır.

Fosferesans uygulamalarında tiyofenin boşluk materyali olarak da kullanıldığı görülmektedir. Buna ek olarak, karbazol parçası molekül yapısına eklendiğinde organik molekülün camsı hal dayanıklılığı ve termal stabilitesi ciddi derecede artış göstereceği bilinir. Son dönemlerde polikarbazol (PCz)’lere olan ilginin ve araştırmaların git gide artması bu yüzdendir. (Promarak and Ruchirawat, 2006). Polikarbazollerin belirtilen niteliklerinden dolayı tiyofen monomerleri bulunduran yapılar eklenerek politiyofen ve polikarbazolün özelliklerini içeren sahip polimerler sentezlemek istenmiştir.

Bortriflorür dietil etarat çözeltisinin içinde “(9-(6-(tiyofen-3-il)hegzil)-9H-karbazol) (Pth-H-Cz)” monomerlerinin elektrokimyasal oksidasyonunun neticesinde yeni iletken bir polimer olan serbest “poli(9-(6-(tiyofen-3-il)hegzil)-9H-karbazol) (Pth-H-Cz)” filmleri Wei ve ekibi elde etmişlerdir (Wei vd., 2008). Sentezin izlediği yol Şekil 1.23’de verilen gibidir;



Şekil 1.23. Th-H-Cz’nin sentez yolu (Wei vd., 2008)

Burada, BFEE çözeltisinin içerisinde tiyofen monomeri bulduran karbazol monomerlerinin elektrokimyasal polimerizasyonu incelenmiştir. Karbazol monomeri içerisine tiyofen birimi eklenerek PCz filmin niteliği yüksek oranda arttığı incelenmiştir. 7,8 S/cm olarak ölçülen Pth-H-Cz filmin iletkenliğinin PCz ($7,5 \times 10^{-3}$)’ün iletkenliğine oranla daha büyük olduğu görülmüştür. Elde edilen Pth-H-Cz filmin elektrod yüzeyi pürüzsüz olacak şekilde kaplanmıştır. Yanısıra polimer film iyi derecede mekanik mukavemet sahip ve esnektir. Aynı zamanda yüksek floresans özelliği sayesinde fotoluminesans cihazlarda gerçekleşen uygulamaları kolaylaştırır. Sonuç olarak, floresans çalışmalarıyla yüksek kaliteye sahip katı haldeki serbest PTh-H-C filminin 410 nm de yüksek emisyon göstermesi sebebiyle ışık yayan diyotlar içerisinde mavi ışık yayan malzemeler olarak kullanılabilmesi uygun görülmüştür (Wei vd., 2008).

İçinde karbazol ve tiyofen bulduran polimerlerin de değişik elektrokimyasal, optik davranış ve elektrokromik özelliklere sahip olduğu görülmüştür (Sapp vd., 1996;

Sapp vd., 1998; Padilla vd., 2007). Elektrokromik çalışmalarda bu materyaller kullanarak redoks yapısındaki değişmeyle geri dönüşümü olabilen renk değişimi elde edilebilir (Witker and Reynolds, 2005; Beaupre vd., 2009; Kawabata and Goto, 2010; Koyuncu vd., 2009). Bununla birlikte polikarbazollerin çok iyi boşluk taşıyıcı ve optoelektronik cihazlarda iyi bir fotonik malzemedir (Usluer vd., 2010).

1.5.4. Işık Yayan Diyotlarda Karbazol ve 1,3,4-Oksadiazoller'in Önemi

Tang ve Van Slyke tarafından ilk olarak yayınlanan küçük moleküle sahip organik ve polimerik ışık yayan diyotlar son derece popüler olmuştur (Ku vd., 2009). O andan itibaren araştırmacıların yaptığı çalışmalarda ışık yayma verimi ve stabilitesi yüksek olacak şekilde ışık yayan moleküller geliştirmeye yönelik olmuştur. Çalışmalar sonucunda bu durumların LED'in gücü ve güvenliği ile ilgili olduğu görülmüştür.

LE tabakasındaki boşlukların ve elektronların taşıma sistemindeki oranlarda denge olmadığında LED'lerde LE veriminin düşük olduğu görülmektedir (Feng and Chen, 2005). Dolayısıyla boşluk ve elektron transport özellikleri dengede olmalı ki verimli ve uygun cihaz ömrüne sahip LED'ler oluşturulabilsin. Transfer edici taşıyıcılarda ve vericide iki şekilde denge sağlanabilir.

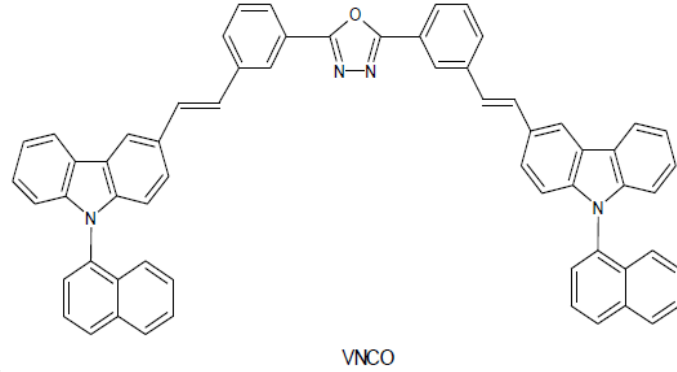
Elektron ve boşluk transfer eden materyaller aynı anda LED'in içine iki koşulda yerleştirilebilir. İlk aşamada çok tabakalı bir cihaz üretilebilmesi için farklı boşluk veya elektron transfer edici tabakalar gereklidir. İkinci durumda ise elektron, boşluk transferini yapan ve ışık yayan karmaşık olmayan tek tabaklı bir cihaz hazırlanabilmesi için elektron boşluk transfer edici materyallerin bir karışımı ya da bunlardan bir kopolimerizasyon oluşturulmalıdır (Shin vd., 2005).

Feng vdadaşlarının yaptıkları çalışmalarda sonucunda LED'lerin yapısında kullanarak karbazol ve türevlerinde muhteşem boşluk transfer edici materyaller olduğunu birçok araştırmacı göstermiştir. Bazı 1,3,4-oksadiazol türevlerinin de yük taşıyıcıların dengesini sağlamak ve foto/elektron kuantum verimini arttırmak için elektron verici materyaller olarak çalışmalara dâhil olduğu bilinmektedir. Dolayısıyla her iki bileşiğin avantajlarından yararlanılabilecek maddeler elde edilebilmesi karbazol ve 1,3,4-oksadiazolün aynı anda LED'in içine eklenmesiyle olur (Feng and Chen, 2005).

Ana zincir üzerinde bulunan oksadiazol ve karbazollerin floren bazlı konjuge polimerlerin güçlü ışık yayıcı madde olarak mavi renkte ve yüksek verimlilik göstermesi

beklenir. Aynı zamanda kopolimer materyaller fosforesan LED'ler içinde verimli ve dengeli enerji geçişlerini sağlaması beklenir. Organik çözücüler içerisinde kopolimerlerin termal özelliği ve çözünürlüğü yüksek olmaktadır.

Yaptıkları çalışmalarda, elektron verici 1,3,4-oksadiazol parçası, boşluk-transfer edici karbazol parçası ve π -bağlı kromofor naftalen içeren küçük moleküllü VNCO'yu tasarlayıp ve sentezleyenler Feng ve çalışma grubudur. Ürün "2,5-bis(3-toliyen-trifenilfosfonyum bromür)-1,3,4-oksadiazol" ve "3-formil-9-(α -naftil)karbazol" arasında Wittig tepkimesiyle meydana gelir. Çözeltinin içinde VNCO'nun emisyon spektrumu, absorpsiyon ve floresans uyarımı belirlendiği görülmüştür. VNCO'nun fotoluminesansını çeşitli çözücülerde denemişlerdir. Çalışma VNCO'nun sönmeme prosesi elektron veren "*N,N*-dimetilanilin (DMA)" ve elektron alan "*dimetilftalat (DMTP)*" ile yapılmıştır.



Şekil 1.24. VNCO molekülü (Feng and Chen, 2005)

Optik deneylerle, VNCO'nun 3,30 eV bant aralığında 375 nm'de mavi-yeşil ve mavi ışın yaydığı, lüminesans kuantum veriminin kloroform içerisinde 0,746 olduğu ve yükselen çözücü polaritesiyle emisyon spektrumunda (364 nm'den 394 nm'ye) kırmızı yöne doğru kaymanın olduğu bulgusuna ulaşılmıştır. Hatta ışık yaymanın az önce söz konusu olan elektron alıcı ve elektron vericiler aracılığıyla bitebileceği anlaşılmıştır (Feng and Chen, 2005).

Sonuç olarak; içinde yarı iletken yapı bulunan, diyot temelli, ışık yayan elektronik devre elemanlarına LED denilebilir. İçerisindeki yarı iletken yapı sayesinde ışık yayan LED'ler organik ve polimer bazlı olabilirler. Bunların isimleri organik bazlı ise OLED, polimer bazlı ise PLED şeklinde belirtilir. LED'lerin yapısında kullanılan

üzerinde çokça çalışmanın yapıldığı karbazol ve türevlerinin muhteşem bir boşluk transfer edici materyal olduğunu kanıtlamışlardır. Yüksek foto elektron kuantum verimi ve yük taşıyıcıların dengeli olması için elektron verici materyal olarak 1,3,4-oksadiazol ve türevleri kullanılmıştır. Böylece karbazol ve 1,3,4-oksadiazol aynı anda LED içerisine eklendiğinde iki bileşiğin de avantajlarından faydalanabilecek materyaller elde edilmiş olunur (Feng and Chen, 2005).

Bu bilgiler ışığında çalışma süresine tasarlanmış olan maddelerin kuantum hesaplamalı çalışmaları ile farklı araştırmacılarla analitik uygulamaları yapılacaktır. Karbazol bazlı oksadiazol türevlerine benzeyen türevlerin önceki uygulamalarda optik özelliklerdeki mükemmellik optik materyaller şeklinde kullanılabilmesi belirtilmiştir. Bundan dolayı yaptığımız çalışmalar sonucu elde edeceğimiz bileşiklerin optik materyaller şeklinde kullanılabilmesi düşünülmektedir.

2. HESAPSAL KİMYA ve HESAPLAMA YÖNTEMLERİ

2.1. Hesapsal Kimya

Kimya bilimsel madde ve madde yapısıyla ilgilidir. Herhangi bir bileşik üzerinde çalışırken molekül ya laboratuvar ortamında sentezlenir ya da doğada bulunduğu ortamdan ekstraksiyon edilir. Hesaplamalı kimya alanında çalışmak için böyle bir gereklilik yoktur.

Kimyayı matematiksel yöntemler aracılığıyla açıklayan teorik kimya; bileşiklerin kimyasal yapı ve tepkimelerini temelde fizik kanunlarına bağlı olarak açıklar. Deneysel kimyanın dezavantajlarına bir seçenek olan ve oldukça hızlı bir şekilde ilerleyen hesaplamalı kimya; açıklanamayan, deneysel ortamda gerçekleştirilemeyen veya çok zor şartlarda gerçekleştirilmesi mümkün olan alanlardaki başarıyla teorik kimyanın alt dalı olarak çok önemlidir. Kısa ömürlü, kararsız ara ürünler üzerinde çalışma imkânı sunar. En büyük avantajı sentez veya gözlem yolu ile ulaşılması mümkün olmayan reaksiyonlar hakkında bilgi sahibi olunur. Hesaplamalarla bulunan nitel/nicel sonuçlar, öngörülerini geliştirir. Kimi zaman elde edilen sonuçlar laboratuvarında kimyasal deneyler ve gözlemler sonucu elde edilen sonuçları tamamlarken, kimi zamanlarda açıklanamayan kimyasal olayların tahmin eder (Karabulut, 2011).

2.1.1. Moleküler geometri

Moleküllü oluşturan atomların uzayda üç boyutlu şekilde düzenlenmesine denir. Düzlemsel geometriden farklı olarak, uzaysal geometri moleküller hakkında bilgi verir. Uzaysal geometrileri farklı olan moleküller, biyolojik aktivite, faz, renk, reaktivite, manyetizma ve polarite gibi kimyasal ve fiziksel özellikleri farklılık göstermektedir (McMurry, 1992). Moleküldeki atomların değişik elektronik özellikleri, (elektronegativite, bağ yapmamış elektron çifti gibi) elektronların molekül üzerindeki yerlerini belirlemektedir.

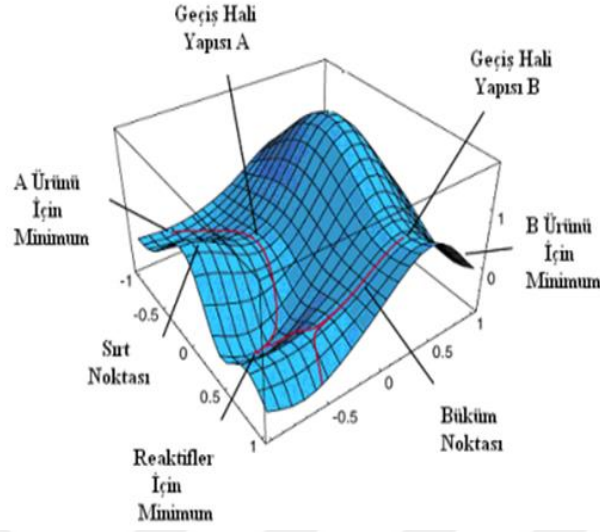
Bir molekülde kimyasal reaktivite oldukça önemlidir. Deneysel olarak yapılan çalışmalarla elektron yoğunluğu hakkında bilgi sahibi olmak oldukça zordur. Hesaplamalı kimyayla elde edilen sonuçlarla deneysel sonuçlarla anlaşılması zor olan kavramlar kolaylaştırılmaktadır Bilgisayarlar üzerinden yapılacak olan elektron

yoğunluğu hesaplamalarıyla reaktivite ve moleküler yapıyı tanımlayabilmektedir (Carey and Sundberg, 2007).

Katı, sıvı ve gaz hallerine göre molekülün üç boyutlu yapısı değişiklik gösterir. Bağ açıları, bağ uzunluğu ve dihedral açı değerleri de birbirlerinden farklı olur. Katı bir molekülün geometrisini tahmin etmek ve belirlemek, sıvı ve gaz moleküllerin geometrilerini belirlemeye göre biraz daha rahattır. Katı hal geometri kararlıdır, genellikle değişiklik göstermezler. Sıvı ve gaz halde durum biraz değişmektedir. Bu durumda moleküller arası etkileşimler önem kazanmaktadır. Katı halde yapıyı sabitleyen sıvı halde molekülleri ancak bir arada tutacak kadar kuvveti olan gaz hali durumunda tamamen devreden çıkar. Kısaca katıdan gaza doğru gittikçe moleküller arası etkileşimler molekül hareketlerini kısıtlayacak bir durum kalmamıştır (Goldstein, 1985).

2.1.2. Geometrik optimizasyon

Moleküler sistem belirli bir geometride olduğunda bütün hesaplamalar yapılabilir. Moleküllerin yapısal değişikliklere uğraması molekülün enerjisi ile buna bağlı özelliklerde değişimlere neden olur. Molekül yapısında küçük değişimler neticesinde meydana gelen enerjinin koordinata bağımlılığı “*potansiyel enerji yüzeyi (PES)*” olarak açıklanır. Bir molekülün yüzeyi veya potansiyel enerji eğrileri bilindiğinde denge halindeki geometriye karşılık gelen minimum enerjili noktalar hesaplanabilir. Bir moleküldeki potansiyel enerji yüzeyi $3N-6$ boyutuna sahiptir (doğrusal moleküllerde $3N-5$). Bunun sonucunda, bir moleküldeki potansiyel enerji yüzeyi fazla sayıda minimum ve maksimum içermektedir ve bu minimumlara “*lokal minimum*” denir, en düşük enerjili lokal minimumlara “*global minimum*” denilir. Tek molekül için farklı minimumlar ve izomerlere veya konformasyonlara karşılık gelecektir. Potansiyel enerjinin yüzeyinde, karşılıklı yönlerde yerel minimum ve yerel maksimum noktaları bulunur, bunlar *eyer noktaları (saddle point)* dır. Eyer noktaları iki kararlı yapı arasındaki geçiş haline karşılık gelir (Cramer, 2004). Potansiyel enerji yüzeyi deneylerle basit durumların dışında sentezlenemez (Gümüş, 2009).



Şekil 2.1. Potansiyel enerji diyagramı (Simons, 2003)

Potansiyel enerjinin koordinatlara göre birinci türevi yani gradyentin sıfır olduğu noktalar; eyer noktaları, minimumlar ve maksimumlardır. Kuvvet gradyentin negatiftir o sebepten bu noktalarda kuvvette sıfırdır. Enerjinin koordinatlara göre ikinci türevi kuvvet sabitini vermektedir. Minimumlarda bütün kuvvet sabitleri pozitifdir. Eyer noktaları ile maksimumlar bir veya daha fazla negatif işaretli kuvvet sabitine sahiptirler. Bunlardan bir tanesi bile negatif kuvvet sabiti içerirse önemsenmelidir. Çünkü birinci dereceden eyer noktalarıdır ve iki minimum arasındaki geçiş halini göstermektedir. Geçiş hallerinde, kuvvet sabitlerinden bir tanesi negatiftir bundan dolayı bir tane “imaginary” titreşim frekansı bulunacak olup bu titreşime karşılık gelen özvektöre “geçiş vektörü” adı verilir ve reaksiyon koordinatındaki geçiş halini göstermektedir (Simons, 2003).

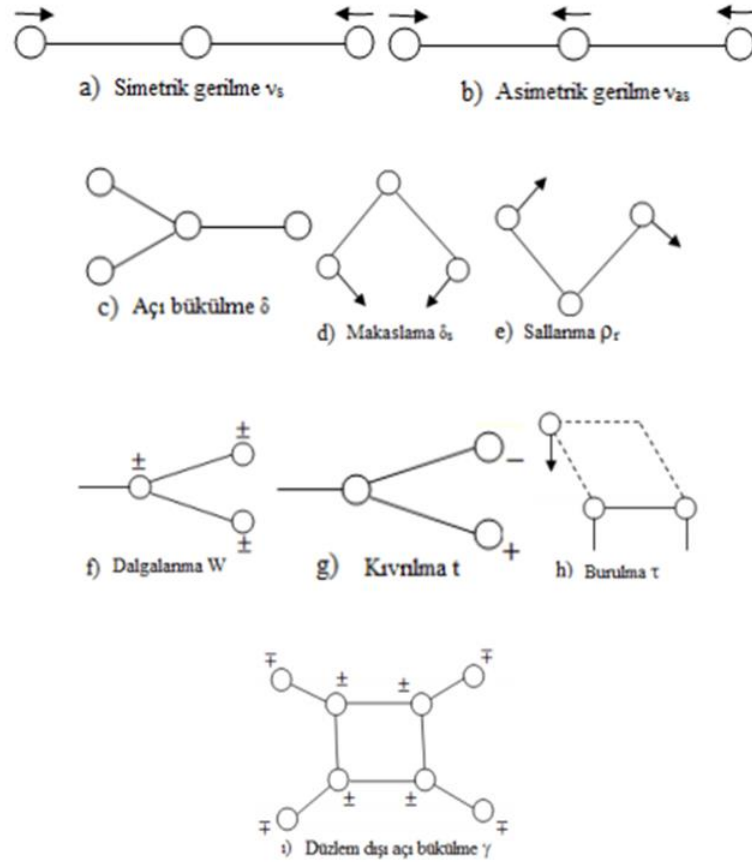
2.1.3. Frekans (titreşim) hesabı

Atom hareketleriyle ilgili olarak enerjinin atomik kordinatlara göre ikinci türevinden hesabına frekans (titreşim) denir.

Bütün moleküller için titreşim sayıları genelde önceden belirlenebilir. Atom sayısı fazla olan karmaşık moleküllerin, çeşitli bağ ve atomları bulundurabilir ve bu durum moleküllerin fazlasıyla titreşimini meydana getirir. Titreşim hareketi karmaşık olanlar çoğunlukla çok atomlu moleküllerdir (Cotton, 1971).

2.1.3.1.Moleküllerde titreşim çeşitleri

N tane atom içeren bir molekül kapalı halka oluşturursa, N-1 bağı oluşur. $3N-6$ titreşiminin $2N-5$ tanesi açı bükülme titreşimi geriye kalan N-1 tanesi ise bağ gerilme titreşimi yapar. Titreşimi $3N-5$ olan moleküllerin ise $2N-4$ tanesi açı bükülme geriye kalan N-1 tanesi ise bağ gerilme titreşimi yapar.



Şekil 2.2. Moleküllerde titreşim türleri (Turhan Irak, 2015)

Çok atomlu moleküllerde titreşim üçe ayrılır. Bunlar; açı bükülme titreşimleri, gerilme titreşimi ve düzlem dışı açı bükülme titreşimidir (Gans, 1971; Kutlu, 2007). Makaslama, sallanma, dalgalanma, kıvrılma, burulma açı bükülme titreşimin türleridir.

2.2.Hesaplama Yöntemleri

Hesaplamalı kimyada uygulanabilen yöntemler hem statik hem de dinamik halleri kapsar. Tüm durumlarda hesap zamanı, bellek ve disk alanı gibi kaynakların artması çalışan sistemin büyüklüğüne bağlı olarak değişir. Sistem, tek bir molekül

olabileceği gibi bir katı veya bir molekül grubu olabilir. Hesapsal kimya yöntemlerinin sonuçları doğruya çok yakın sonuçlar verir. Hesaplamalı yöntemleri kullanan araştırmacılar için farklı metotlar vardır. Bu metotlardan biri klasik fizik kurallarını kullanırken diğeri kuantum mekaniksel yasaları kullanılır. Bu yöntemlerin hepsinde iyi veya yetersiz olacak durumlarla karşılaşılabilir (Akar, 2011).

2.2.1. Moleküler mekanik metotlar (MM)

Moleküler mekanik yöntemler kimyasal yapıda atomlar arasındaki etkileşimleri klasik fizik kurallarıyla tanımlamaktadır. MM yöntemler atomları birer küre, bağları ise birer yay gibi düşünür ve üç boyutlu şekiller olarak kabul eder (Karabulut, 2011; Turhan Irak, 2015)

MM yöntemlerde bağ yapan ve bağ yapmayan atomlar arasındaki etkileşimlerle sistemin yani molekülün enerjisi hesaplanabilir. Bağ geriliminden kaynaklanan, torsiyon açılarında değişmeden kaynaklanan, açı bükülmesinden kaynaklanan, ilk üç terimin birlikte görünmesinden kaynaklanan çapraz etkileşimler bağ yapan atomlar arasında etkileşimlerdir. Bağ yapmamış atomların arasındaki etkileşimler ise elektrostatik etkileşimler ve Van der Waals etkileşimlerinden kaynaklanırlar. Tüm etkileşimlerin toplamı sistemin enerjisini verir (Turhan Irak, 2015).

MM yöntemlerde büyük moleküllerin geometri optimizasyonları kısa sürede yapılabilir. En büyük dezavantajı elektronları hesaba katmadığından moleküler sistemdeki elektronik yapıya ait özellikler veya başka bir ifade ile elektronik yapılarla ilgili bilgi verememesindedir.

Basit hesaplama yöntemleriyle hesap yaptıkları için, çok büyük moleküllerde bile (örneğin steroidler gibi) hiçbir sınırlama olmaksızın uygulanabilirler. İşlem zamanları da diğeri yöntemlerle karşılaştırıldığında oldukça kısadır. AMBER ve CHARM, MM+ , MM metotları kullanan paket programlardır.

2.2.2. Schrödinger Denklemi

Bir moleküldeki enerjiyi ve buna bağlı olan fiziksel ve kimyasal özellikleri hesaplayabilmek adına Schrödinger denklemini çözmek gerekmektedir.

$$H\Psi=E\Psi \quad (2.1)$$

Denklemden, E hamiltoniyen işlemcisinin, Ψ dalga fonksiyonunun, H hamiltoniyen işlemcisinin, özdeğeridir.

Hamiltoniyen işlemcisi, çekirdek ve elektronların kinetik ve potansiyel enerjileri cinsinden şöyle yazılabilir;

$$ET=Ekç + Eke + Ççe + İee + İçç \quad (2.2)$$

Buradaki; *ET*: sistemdeki toplam enerji, *Ekç*: çekirdek kinetik enerjisi, *Eke*: elektronların kinetik enerjisi, *Ççe*: çekirdek-elektron çekim enerjisi, *İee*: elektron-elektron itme enerjisi, *İçç*: çekirdek-çekirdek itme enerjisi'dir.

Ab initio ve yarı-deneysel MO metotlarının ikisi de orbitalleri hidrojen benzeri orbitaller şeklinde tanımlamaktadır. Schrödinger eşitliğinde dalga fonksiyonlarında Gaussian ya da Slater tipi orbitalleri kullanılır. Bir sistem değişim yöntemi ile hesaplanırken üç basamak içermektedir. Sırasıyla; Sistem için bir Hamiltoniyen (*H*) yazılır, değişken parametreler içeren bir dalga fonksiyonu (Ψ) seçilir, enerji minimuma gelmesi sağlanır (Solomons and Fryhle, 2008).

2.2.3. Elektronik yapı yöntemleri

Elektronik yapı metotları kuantum mekanik yasalarını kullanılır. Kuantum mekaniğinde molekülün enerjisi Schrödinger denklemiyle verilmektedir. Yeterince küçük sistemler haricinde Schrödinger eşitliğinin tam çözümü pek mümkün olamamaktadır. Ancak kullanılan programlardaki simülasyonlarla yaklaşık çözümler yapılır.

Hem ab initio hem de yarı deneysel yöntemlerle çalışır. Her ikisi içinde farklı yaklaşımlar içerir (Turhan İrak, 2015).

2.2.3.1. Yarı-deneysel (semi empirical) metotları

Yarı-deneysel yöntemlerde Schrödinger eşitliğindeki moleküler hamiltoniyen operatörüne göre daha basit bir hamiltoniyen yazılarak ab initio hesaplamalardan ya da deneysel verilerden bulunmuş düzeltme parametrelerini kullanır. Schrödinger denklemi çözümlenirken fazlasıyla yaklaşım yapar.

Genişletilmiş (extended) Hückel teorisi (EH) ile Hückel moleküler orbital teorisi (HMO) yarı-deneysel metotlara örnektir. Yarı deneysel metotlarda düzeltme parametreleri kullanılırken integraller hiç kullanılmaz. Yarı deneysel yöntemlerden bazıları: CNDO, INDO, NDDO, MINDO, MNDO, AM1, PM3 olarak verilebilir.

CNDO "Complete Neglect of Differential Overlap", INDO "Intermediate Neglect of Differential Overlap", NDDO "Neglect of Diatomic Differential Overlap" metotları Pople ve grubu tarafından geliştirildi. EH yönteminin hemen ardından Pople ve çalışma

arkadaşları Coulomb ve overlap (örtüşme) terimlerini çıkararak işlemin ağırlığını hafifletmenin sağlandığını fark etmişlerdir. Bu yaklaşım CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap) metodunun geliştirilmesini sağlamıştır. CNDO yöntemi elektron–elektron itmesini göz önünde bulundurur. Ancak etkileşen elektronların yönünü yani aynı ya da zıt spinli olmasını önemsemez. Geometrilere bu yöntemlerde doğru hesaplanırken bağlanma enerjisi hesabında oldukça zayıf sonuçlar vermiştir. Aynı atom üzerinde bulunan elektronların elektron integralleriyle farklı örtüşmelerini bir düzeltme etkisi olarak CNDO'ya eklenmesiyle INDO (Intermediate Neglect of Differential Overlap) metodu geliştirilmiştir. Sonrasında bu yöntemlere düzeltmeler eklenerek AM1 (Austin Model 1), MINDO (Modified INDO), ZINDO (Michael Zerner's INDO), PM3 (Parameterized Austin Model 3) gibi metotlar da geliştirildi (Turhan İrak, 2015).

Yarı deneysel hesaplamalar MM'den daha yavaştır ama ab-initio hesaplamalarından daha hızlıdır. MM'de olduğu gibi çalışılan sistem için tüm parametrelerin uygunluğu gereklidir. Aslında yarı deneysel metotların moleküler mekanik metotlar ve ab initio metotları arasında bir metot olduğu da söylenebilir. Çalışma süresi ab initio hesaplamalarına göre oldukça kısarken, MM'in süresine göre daha uzundur. Aynı zamanda küçük molekül sistemleri için kullanılabileceği gibi büyük moleküler sistemleri için de kullanılabilmektedir.

Bu metotları içeren bazı paket programları; AMPAC, MOPAC, GAUSSIAN ve HYPERCHEM' dir

2.2.3.2 Ab initio yöntemleri

“Başlangıçtan beri” anlamında olan bu metot Schrödinger eşitliğine dayanmaktadır. Modern fiziğin en temel denklemlerinden olan Schrödinger eşitliği moleküldeki elektronların davranışını açıklar. Bu metotlar ile molekül yapısı ve buna bağlı tüm özellikler hesaplanabilir ve yorumlanabilir. Bir sistemin kararlı yapılarının bulunmasının yanısıra farklı yapılar arasındaki geçiş durumlarını ya da çalışılan tepkimenin mekanizması modellenerek açıklanabilir. Deneysel parametreler ab initio metotlarda yoktur. Bu yöntemler zamana bağlı veya bağımsız olarak Schrödinger dalga denkleminin çözüme esasına dayanır. Bir molekülün enerjisi ve dalga fonksiyonu tespit edilebilir (Gümüştüfek, 2013).

Elektron esas olduğundan, moleküllerin elektron dağılımı biliniyorsa polarlığı, moleküldeki nükleofil veya elektrofil olarak davranacak gruplar hakkında tahminlerde bulunabilir.

Ab initio hesaplamaları birçok matematiksel değişim - yaklaşım yöntemlerini kullanılmaktadır. Hartree-Fock Self Consistent Field (HF-SCF) ve Density Functional Theory (DFT) gibi farklı yaklaşımlar vardır. Hartree-Fock (HF) yaklaşımda enerji molekül dalga fonksiyonu ψ ye göre belirtilir. HF modelinde etkileşim enerjisi yani korelasyonu önemsemez. DFT’de enerji, elektron yoğunluğu olarak ifade edilen ρ ’ ya göre belirlenir (Yıldız, 2011).

2.2.4. Born-Oppenheimer Kavramı

Protonun kütlesi (1.673×10^{-24} g) elektronun kütlesinden (0.109×10^{-28} g) daha büyüktür. Dolayısıyla elektron hareketinin çekirdeğe göre çok daha hızlı olduğu söylenir. Sonuçta çekirdeğin kinetik enerjisi, elektronun kinetik enerjisi yanında ihmal edilir. Born-Oppenheimer yaklaşımında ortaya çıkan hatalar, ilk üç periyodtaki atomlar için önemsenmeyebilir. Fakat dört ve beşinci periyodlar ile geçiş metalleri için önemli hale gelir (Levine, 2000).

2.2.5. Hartree-Fock Self Consistent Field (HF-SCF) Metodu

Hartree metodu molekül orbitallerinden elde edilmiş en basit dalga fonksiyonu olan yaklaşıma “bağımsız elektron modeli” denir. Bağımsız elektron modelindeki dalga fonksiyonu hidrojen atomlarının kombinasyonu gibi düşünülebilir (Jensen, 1999; Young, 2011). Hartree metodu Pauli dışlama ilkesi olarak bilinen "İki elektronun tüm kuantum sayıları aynı olamaz" koşulunu içermez.

HF metodu, çok elektronlu atomlarda hal fonksiyonlarını bulmak ve bu sonuçlarla atomun/molekülün kısaca sistemin yapısını incelemek için kullanılan en yaygın ab initio hesabıdır. Bu metotta tekrarlı bir değişim yöntemi vardır. Toplam dalga fonksiyonunu yaklaşık olarak belirlemede kullanılır. Merkezi alan yaklaşımı esas alan HF metodunda elektronların potansiyellerinin sadece çekirdekten mesafelerine göre değiştiği düşünülür. Başta coulomb elektron–elektron itme potansiyeli hesaplamaya girtilmez. Ancak sonrasında elektron korelasyonunu olarak hesaba alır (Bransden and Joachain, 1999). Meydana gelen fonksiyonların yardımıyla her elektrona etki eden potansiyel hesaplanır. İlk yaklaşımda bulunan bu potansiyel, kabul edilip her bir elektron için Schrödinger eşitliği ayrı ayrı çözerek her bir elektron için dalga

fonksiyonlarını bulur. Takip eden yaklaşımda bu hal fonksiyonlarının aracılığıyla düzeltilen potansiyel bulunmaktadır. Sonrakilerde aynı prosedürü takip eder. Hesaplamalar ardı ardına devam eder ve her bir basamakta düzelmeler meydana gelmiştir. Çözüme yaklaştıkça sonuçlar hassaslaşır ve bulunan hal fonksiyonları arasındaki fark azalmaya başlar. Yaklaşım basamakların karşılıklı olacak şekilde birbirini düzeltmesinden dolayı bu yöntem Özuyumlu Alan Metodu (Self-Consistent Field, SCF) olarak da isimlendirilmektedir (Şahin ve Gocayev, 2008).

Hartree ve Fock önerilen SCF metodunda göze çarpan dezavantaj elektron-elektron etkileşmelerinin göz ardı edilmesidir. Bundan dolayı HF-SCF yaklaşımı anlık olan elektron-elektron etkileşmelerinin en gerekli yerlerde yetersiz kalır. Bu eksiklik farklı ab initio yöntemlerde, Elektron Korelasyon Etkisi (CI) şeklinde, anlık elektron-elektron etkileşmelerinin SCF hesaplamalarına katarak çözülmeye çalışır (Young, 2001).

Büyük temel setlerde dâhil CI tam olarak işleme alınmıyor olması HF yönteminin en büyük zayıflığıdır. HF teorisiyle hesaplanan enerjilerin gerçek değerine göre daha büyük olması bununla açıklanabilir. Bu hatayı gidermek için, HF dalga fonksiyonundan daha kuvvetli dalga fonksiyonları kullanmak gereklidir (Gümüş, 2009).

Temel seviyede çok elektrona sahip bir atom düşünüldüğünde, her orbitaldeki farklı spinli iki elektronu spin orbitallerinde (farklı orbitallerde) gibi düşünüp bütün elektronları en düşük enerjiye sahip orbitallere yerleştirmek kolayca tanımlanabilir. Aynı enerjiye sahip tüm atom orbitalleri, son elektron yerleştirilince doluyorsa buna closed shell (dolu kabuk) atomik sistem denir. Aynı enerjili molekül orbitalleri ters spinli elektronla ikişer dolmuşsa tek bir determinantal dalga fonksiyonu ile tanımlanabilmektedir. Bu yöntem atom orbitallerin doğrusal birleşimi (LCAO-MO) metodu olarak bilinmektedir. Dolu kabuk sistemler için LCAO-MO-SCF eşitliği de Roothaan tarafından önerilmiştir. Açık kabuk sistemleri tanımlayabilmek için Roothaan denkleminin daha fazla modifikasyonlara ihtiyacı vardır (İrak, 2015).

2.2.6. Møller-Plesset Pertürbasyon Teorisi

HF-SCF dalga fonksiyonu, elektronlar arasındaki var olan etkileşimleri yalnızca ortalama olarak hesaplar. Anlık etkileşimler de göz önünde bulundurulması gereken en önemli durumlardan biridir, çünkü elektronlar birbirlerini iterler. Elektronların bu

hareketleri anlık etkileşimleri dalga fonksiyonuna dâhil edildiğinde, anlık elektron korelasyonunun böylelikle dalga fonksiyonuna eklendiği söylenir.

HF dalga fonksiyonu Pauli dışlama ilkesini karşıladığı bilindiğine göre iki elektronun aynı spinle uzayın aynı bölgesinde bulunma olasılığının düşük olma ihtimalini su yüzüne çıkarır. Kısaca HF dalga fonksiyonu aynı spine sahip elektronların hareketleri arasındaki etkileşimin bir kısmını içerirken; zıt spinli elektronların korelasyonunun yok sayılması elektronik yapının tanımlanmasında hatalara neden olur. Gerçek enerji ile HF enerjisi arasında oluşan fark “korelasyon enerjisi” dir. Bu sebeple ana sorun olan korelasyon sorununu yok edebilmek ya da en aza indirebilmek için farklı yöntemler geliştirilmiştir. Ekonomik açıdan en iyi olan genel korelasyon metodu Møller-Plesset pertürbasyon teorisidir (Møller and Plesset, 1934). Enerjideki bu etkiyi düzeltmesi için ikinci mertebeden terim $E(2)$ kullanılabilir. Eğer genişletme burada kesilirse metot MP2 olarak tanımlanır. Üçüncü mertebeden ve dördüncü mertebeden ($E(3)$, $E(4)$) terimlerini içeren metotlar MP3 ve MP4 ile simgelenir (Cizek, 1966; Cizek, 1969; Bartlett, 1989).

2.2.7. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT)

Yoğunluk fonksiyoneli teorisinde sık tercih edilen üç kavram vardır. Bunlardan;

1) Elektron yoğunluğu: $\rho = \rho(r)$ ile verilir ve herhangi bir noktanın elektron yoğunluğudur.

2) Tek düze elektron gazı modeli: Sisteme düzgün dağılmış bir bölgedeki yük dağılımının, n tane elektron ve sistemi nötr yapacak kadar pozitif yükten oluştuğu varsayımına dayanan idealize edilmiş modeldir.

3) Fonksiyonel: bağımsız bir x değişkenine bağımlı değişkene fonksiyon denilir.

DFT yöntemi de Schrödinger eşitliğini çözmeye dayanır. DFT hesaplama metodu, dalga fonksiyonunu değil de elektron yoğunluğu hesaplamaması yapmayı esas alır. Diğer metotlarla karşılaştırıldığında daha yeni olduğu görülür. İlk defa 1920'lerin sonunda Fermi ile Thomas ikilisinin önermiş olduğu toplam elektron yoğunluğu fonksiyonudur. Bu kuramların elektron yoğunluğuyla sistemin enerji ve diğer özellikleri ile ilgili çalışmaların başarıya ulaşmaları ise ancak 1960'larda kanıtlandı (Turhan İrak, 2015).

Kohn ve Hohenberg (Hohenberg and Kohn, 1964; Parr and Yang, 1989), temel halde elektronik enerjisinin aslında elektron yoğunluğuna bağlı olarak belirlenebildiğini

söylemişlerdir ve hesaplamışlardır (Atkins and Friedman, 2011). Kısaca, enerji ve sistemin varolan elektron yoğunluğu arasında birebir uyumun olduğu bulunmuştur.

Bir dalga fonksiyonu yapısında, elektron sayısının artmasıyla karmaşıklık da artış gösterir. Elektron yoğunluğu, aynı sayıda değişken bulduran sistemlerin boyutuna bağlı değildir.

Hesaplamalı fizik ile hesaplamalı kimya alanlarında bulunan DFT yoğun madde fiziği, en gözde ve çok yönlü metotlar arasında yer alır. DFT metotları hesaplamalarda az maliyetle çok doğru olabilir. Bazı metotlar fonksiyonel yoğunluk ile HF değişimini fonksiyonel şekilde birleştirmek ve hibrid işlevsel yöntemler şeklinde bilinmektedir.

2.2.8 B3LYP karma yoğunluk fonksiyoneli teorisi

Dalga mekaniğine bağlı olan HF kuramı değiş tokuş enerjisi için uygun sonuçlar vermemesi ve korelasyon enerjilerini hesaplayamamasının yanı sıra kinetik enerji için doğru ifadeler verir. Bunun sonucunda saf DFT modellerinin de takas ve korelasyon enerjilerini daha iyi sonuçlandırmasıyla net enerji ifadeleri için saf HF veya saf DFT modellerinin yerine toplam elektronik enerji ifadesinde bu iki modelin kuvvetli yanları kullanılıp melez (hibrit,karma) modeller oluşturulmuştur. Bunlar bağ uzunluğu, iyonizasyon enerjileri, toplam enerji gibi değerleri saf modellere göre hesaplamaları daha doğru yapmaktadır (Turhan Irak, 2015).

Karma model buradaki enerji ifadeleri birleştirip yeni türde enerji ifadesi elde edebilir. Korelasyon ve değiş tokuş enerjisi EXC için aşağıda ifade edilen karma modeli Becke tarafından önerilmiştir (Becke, 1993). Önerilen karma modeller BLYP ve B3LYP'dir. Karma modellerin içinde en uygun sonucu verenlerden biri; Stephens P.J. vd.adaşlarının tavsiye ettiği LYP korelasyon enerjisine sahip Becke karma modeline sahip üç parametrelili B3LYP'dir (Stephens *vd.*, 1994; Stephens *vd.*, 1996).

Korelasyon ve değiş tokuş enerjileriyle alakalı ifadelerin yeterli olmaması durumunda, bu enerjilerin DFT modelinde moleküler ve atomik sistemlerde daha iyi sonuçlar verebilecek fonksiyonellerle alakalı çalışmalara literatürde sıkça yer verilmektedir.

2.3. Temel Setler

Atomik orbitallerin matematiksel ifadesine temel set denir. Atom orbitallerini tanımlayabilmek adına bazı temel set önerilmektedir. Bunlar; Polarize temel setler,

Minimal temel setler, Difüz fonksiyonları, Split değerlik temel setleri vb. gibi (Schaefer, 1972; Hehre vd., 1986; Davidson and Feller, 1986).

Minimal temel setler; (STO-nG), burada n bir tane STO yu oluşturmak için kullanılan “ilkel gaussian” sayısıdır. Örnek olarak; STO-3G temel seti, 3 tane “ilkel gaussian” (İG)’ın toplamı bir STO ya karşılık gelmesi verilebilir. Minimal temel setlerde herhangi bir atom için iç kabuk (core) ve değerlik kabuğunda yer alan her çeşit orbital için birer tane olacak şekilde gerekli olan en az sayıdaki temel fonksiyonu bulundurur. H ve He için 1s orbitalini karşılamak üzere tek bir set kullanılmaktadır. II. periyot elementleri için 1s, 2s orbitalleri için ise birer tane ve 2px, 2py ve 2pz orbitalleri içerisinde bir tane olacak şekilde toplamda 3 set kullanılır (Turhan İrak, 2015).

Split valans temel setleri; Pople tipi temel set olarak bilinen bu temel set k-nlmG genel yapısındadır. ‘k’ burada iç orbitallerde kullanılan ilkel gaussian (İG) sayısını gösterirken nlm değerlik (valans) orbitallerinin yarıлма sayısı ve kaç tanesinin İG fonksiyonuna sahip olduğunu belirtir. İkili yarıлма yani split valans nl, triple split valans nlm ile gösterilir. Split valans temel setlerde orbital boyutları değişirken şekli aynı kalır.

3-21G temel setine bakıldığında iç orbitallerin üç tane İG daraltılmasıyla değerlik orbitallerin iç kısmının, iki İG’nin daraltılmasıyla meydana geldiğini, dış kısımda tek İG olduğunu gösterir.

6-31G temel setinde, iç orbitaller 6 adet İG’nin daraltılmasıyla, değerlik orbitallerinin iç tarafında iki tane İG’nin daraltılmasıyla ve dış kısmın tek İG’den oluştuğunu gösterir.

6-311G temel setinde, iç orbitaller 6 tane İG’nin daraltılmasıyla oluşurken değerlik orbitaller üç fonksiyona yarılmış ve bu yüzden 3,1,1 İG şeklindedir.

Polarize temel setler: Temel kümenin daha fazla gelişmesi adına Hidrojen dışında diğer tüm atomlara d ve f orbitalleri ilave edilerek p orbitalleri ile karıştırılır. Bunun sonucunda polarizasyon oluşur ve oluşan orbitaller yön değiştirir. Örneğin: “3-21G* [3-21G(d)], 6-31G* [6-31G (d)]” gibi. Eğer Hidrojen atomlarında p fonksiyonları da dikkate alınırsa “6-31G** [6-31(d,p)], 6-311** [6-311(d,p)]” şeklinde gösterilmektedir.

Difüz fonksiyonları: Değerlik fnksiyonları olan s- ve p- fonksiyonlarının tersine daha büyüktür. Uzayda orbitallerin daha fazla yer kaplamasına müsaade eder. Difüz

fonksiyonlu temel setler, elektron yoğunluğunun çekirdeğe uzak olan sistemler, düşük iyonlaşma enerjisine sahip sistemler, anyonlar (eksi yüklü sistemler), yalnız çifti moleküller, uyarılmış hallerde önemlidir ve difüz fonksiyonları “+” ile gösterilir. “6-31+G(d)” temel seti, “6-31G(d)” temel setinde ağır atomlara difüz fonksiyonu eklenmiş halidir. “6-31++G(d)” temel setine bakıldığında hidrojen atomuna da difüzyon fonksiyonuna ilavesi yapılır. (Dartnall, 1972; Taherpour and Shafiei, 2005).

2.4. Elektron korelasyonu

Kuantum sisteminde elektronlar arası etkiyi (elektron–elektron etkileşimi) açıklayan elektronik yapıdır.



Şekil 2.3. HF kuramı içinde aynı ihtimali olan bir atomun elektron–elektron etkileşimi (Turhan Irak, 2015)

Elektron korelasyonu HF hesaplamalarda bulunmaz. HF elektron–elektron etkileşimine bakıldığında ortaya çıkan değil elektron itme ortalamasını inceler, anlamına gelmektedir. HF teorisinin içerisinde bir atom etrafında bir elektron bulma ihtimali çekirdeği ile arasındaki uzaklık ancak Şekil 2.3' de gösterildiği gibi, diğer elektronlar için uzaklık aracılığıyla belirlenmektedir. Fiziksel olarak doğru kabul edilmeyen bu durum maalesef HF metodunu açıklayan merkezi alan yaklaşımının sonucu bu şekildedir (Young, 2011).

Yöntemlerin farklılıkları bizlere başta organik kimya olmak üzere çeşitli alanlarda çalışma alanı sağlamaktadır.

3. MATERYAL ve METOT

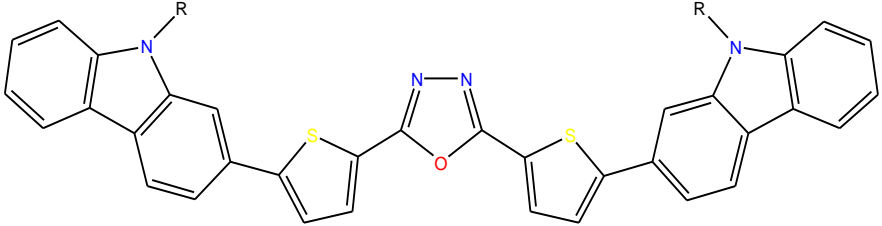
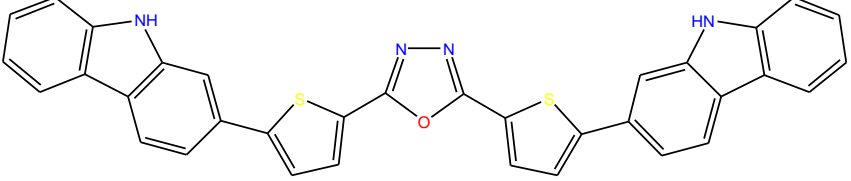
3.1. Materyal

Sahip oldukları mükemmel boşluk transfer etme yetenekleri ve optik özelliklerinden dolayı karbazol bileşiklerine gösterilen ilgi gitgide büyümektedir. Karbazoller fotonik ve elektronik çalışmalarda için geniş çaplı olarak kullanıldığı görülmektedir. Yük transfer ajanları olarak özellikle LED teknolojisinde kullanılmaktadırlar. İlaveten karbazol ve türevlerinin birçok biyolojik aktiviteler gösterdiği saptanmıştır.

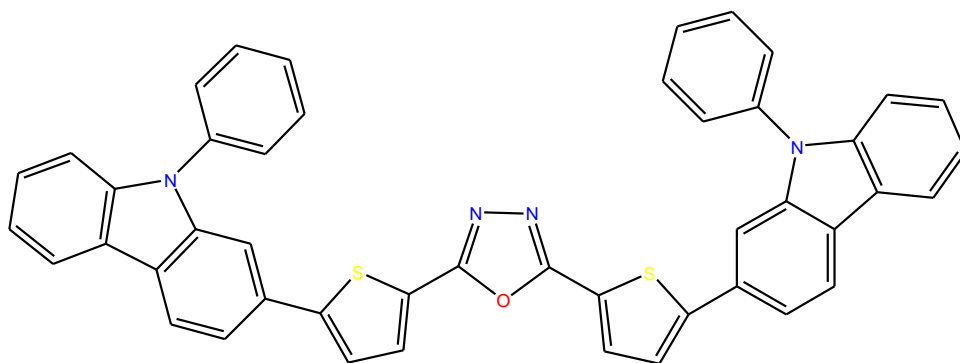
Oksadiazol ailesinden olan 1,3,4-oksadiazol bileşikleri oldukça fazla biyolojik ve farmakolojik aktiviteye sahip olduğundan heterosiklik bileşiklerin önemli bir bölümünü meydana getirmektedirler. Dolayısıyla 1,3,4-oksadiazol ile karbazöl birlikte bulunduran heterosiklik bileşikler biyolojik aktivite ve optik materyal kimyasalları şeklinde kullanılabilirler. Bununla birlikte tiyofenin karbazole eklenmesiyle karbazol ve tiyofenin avantajlarının mevcut olduğu türevler elde edilmiş olunur.

Bu çalışmanın amacı bazı karbazol tabanlı organik moleküllerin kuantum kimyasal uygulamaları yapılarak oluşturulan türevlerin hangi alanlarda kullanıldığı hesaplamalı kimya yöntemleriyle hesaplamaktır. Karbazol halkasını 2. konumdan tiyofene bağlayarak Çizelge 3.1’de verilen moleküller tasarlanmıştır.

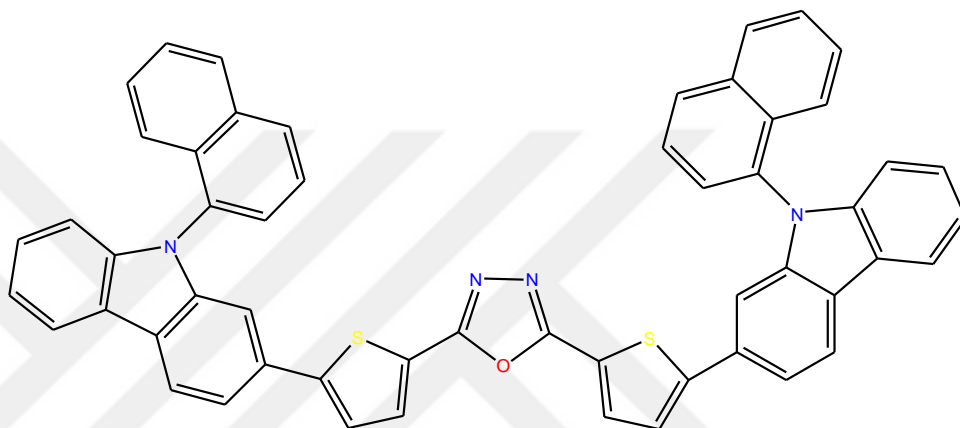
Çizelge 3.1. Tez kapsamında tasarlanan moleküller

| Molekül Adı | Molekül Yapısı |
|-------------|--|
| Ana Yapı |  |
| 1_2_1 |  |

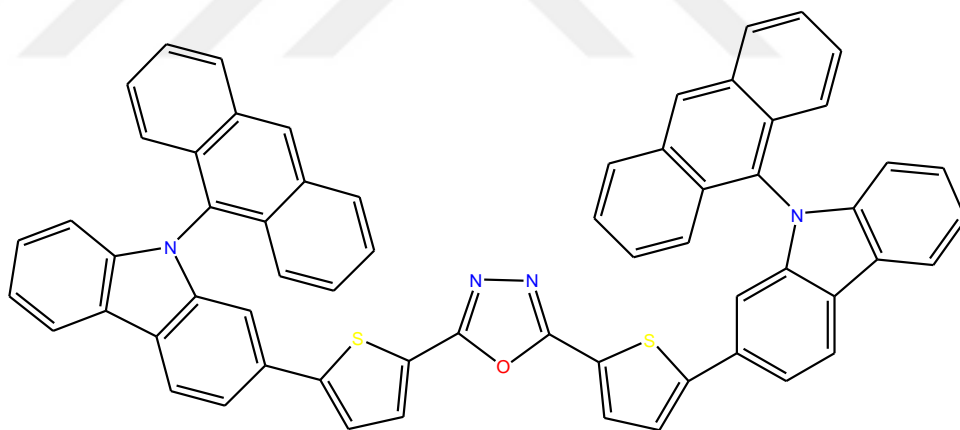
1_2_2



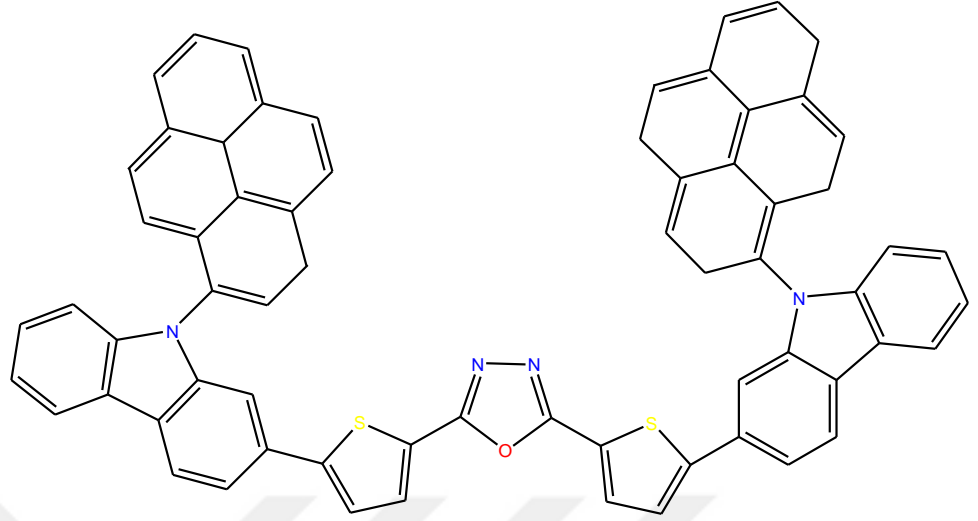
1_2_3



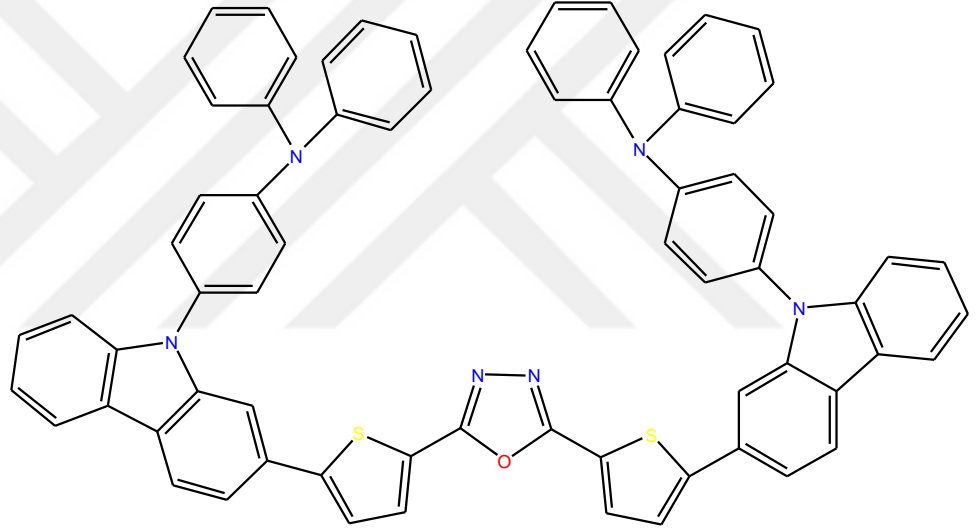
1_2_4



1_2_5



1_2_6



3.2. Metot

Moleküllerin kaydedilmiş gaz fazındaki temel durumu üç boyuttaki yaklaşık geometrileri GaussView5.0 moleküler görüntüleme yazılımında resmedilmiştir (Dennington vd., 2009). Tüm hesaplamalar Gaussian09W paket program kullanılarak hesaplanmıştır (Frisch vd., 2009; Foresman and Frisch, 1996).

Gaussian09W paket programı sayesinde çizilen moleküllerin minimum enerjiye sahip en kararlı yapılarını ortaya çıkarmak adına optimize işlemi yapılır. Hesaplanmış optimize yapıdan başlanarak çalışılmak istenilen moleküllerin spektroskopik, geometrik, termodinamik ve elektronik özellikler gibi parametreleri hesaplanarak analiz edilebilmektedir. Teorik hesaplama proseslerinde moleküllerin ya da atomların temel

veya uyarılmış durumları kullanılabilir (Gümüş vd., 2015; Turhan Irak ve Gümüş, 2017).

Gaussian 09W programında yer alan Becke'nin üç parametreye sahip enerji fonksiyoneli hibrid yaklaşımı (Becke, 1988) ile Lee-Yang ve Parr'ın korelasyon fonksiyoneli (Lee vd., 1998) oluşan B3LYP teorisi kullanılarak hesaplamalar yapıldı. Hesaplamalarda, kutuplanma etkisini ortadan kaldırmak adına eklenen polarize fonksiyonları ve buna ilave olarak uyarılmış, iyonik moleküllerde elektron yoğunluğunun molekülün temel durumuna göre daha düzensiz olma halini modellemek için ilave edilen difüze fonksiyonlarını içeren 6-311++G(d,p) baz seti kullanıldı. Öncelikle tüm bileşiklerin geometri optimizasyonları ilk olarak MM2 yöntemi ardından onu izleyen yarı deneysel PM3, SCF moleküler orbital (MO) yöntemi uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Daha sonra ileri geometri optimizasyonları “B3LYP/6-311++G(d,p)” baz setinde hesaplanmıştır. Yapılar için hesaplama yöntemlerinin hiçbiri negatif frekansa rastlanmaması optimizasyon işleminin doğruluğunu göstermiştir (Turhan Irak ve Gümüş, 2017).

1 no'lu bileşik için en kararlı geometriye sahip optimize edilen yapıyı sentezlemek adına B3LYP/6-311++G(d,p) seviyesinde konformasyon analizine bağlı olmuştur.

Optimize edilen yapılardan hesaplanan HOMO-LUMO, enerji farkları ve HOMO-LUMO'dan elde edilmiş olan elektronik parametreler “(I; İyonlaşma potansiyeli, A; elektron ilgisi, ΔE; enerji boşluğu, χ; elektronegatiflik, σ; moleküler yumuşaklık, η; moleküler sertlik, ω; elektrofilik indeks, ε; nükleofilik indeks, μ; kimyasal potansiyel)” değerleri belirlenmiştir.

Hesaplamalar için ‘Intel Xeon ® CPU E5-1650 v2Q 3.50 GHz X 12 64-bit 48 GIB sahip HP420WS’ masaüstü bilgisayarı kullanılmıştır. Hesaplama işlemleri WINDOWS işletim sistemi üzerinde, yüksek performanslı server sistemleri (iş istasyonu) ile yapılmıştır.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

Modern hesaplamalı simulasyon yöntemlerin gelişmesi sayesinde optiksel, orbital ve yapısal özellikler doğru bir şekilde hesaplandı ve çoğu durumlarda sonuçlar, deneysel verilerle kıyaslanabilir doğrulukta elde edildi (Zhou vd., 2013; Sebastian vd., 2013). Dolayısıyla, nano-malzemeler, yüzey alaşımlar ve kristaller gibi değişik formlarda çeşitli malzemelerin kimyasal, fiziksel ve optik özellikleri gibi özellikler, deneysel uygulamalar olmadan varsayımlar yapılabilir (Guo vd., 2010).

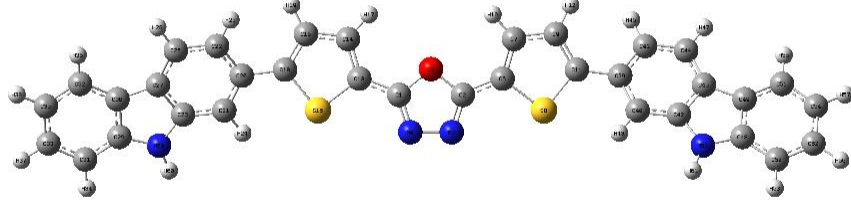
4.1. Konformasyonel analiz

Konformasyonel analiz bir organik yapıda dönüşüm ihtimallerinden meydana gelen konformasyonların kararlılıklarının saptanması, kararlı konformasyonlardaki kararlılık nedenlerinin araştırılması ve molekül içi etkileşimlerin kontrol edilmesi adına oldukça fazla uygulanan bir metottür. Molekülde yalnızca sigma bağı (tek bağ) etrafında dönmeler mevcuttur. Sigma bağının çevresinde bulunan grupların dönmesiyle oluşan geçici molekül şekillerine o molekülün konformasyonları olarak adlandırılır. Sigma bağının çevresinde grupların dönmeleri sonucunda molekülün maruz kaldığı enerji değişiminin analizine de konformasyon analizi denilir (Öztürk vd., 2019).

Değişik konformasyonlar molekülün farklı özellikler göstermesine neden olabilirler. Örneğin bir biyomoleküldeki bir fonksiyon için o molekülün belirli bir konformasyonda olması gerekmektedir. Genelde bunlar enerjisi düşük konformasyonlardır. Molekül birden fazla tek bağ merkezine sahip dihedral açı bulundurursa bu bağlar çevresindeki dönmeler serbest olabileceğinden, bu türdeki değişken moleküllerin en kararlı halini bulmak adına konformasyon analizi yapıp ortaya çıkan konformasyonların geometri ve enerjileri saptanır. Konformasyon analizindeki amaç potansiyel enerji eğrisini (2D) veya molekülün potansiyel enerji yüzeyi (3D) belirleyip, molekülün en düşük enerjiye sahip olduğu kararlı denge halini tespit etmektir.

Tasarlanan moleküllerden **1_2** no'lu molekülde birçok bağ serbest dönüşe sahiptir. Dolayısıyla bu bağ enerji değişiminin rotasyon yoluyla gözlemlemek amacıyla her adımda kendi etrafında 5 derece döndürülerek en kararlı geometri optimize edilmiş yapıyı elde etmek üzere B3LYP/6-311++G(d,p) seviyesinde konformasyon analizine bağlı tutularak gerçekleştirildi. Sonuç olarak en kararlı (en düşük enerjiye sahip) yapı

Şekil 4.1'deki olarak bulunmuş ve diğer yapıların hesaplarına bu konformasyondan devam edilmiştir.



Şekil 4.1. Gaz fazında “B3LYP/6-311++G(d,p)” seviyesinde konformasyon analiz sonucu 1_2_1 nolu bileğin kararlı yapısı

4.2. Moleküllerin Hesaplanan Geometrik Optimizasyon ve Enerji Sonuçları

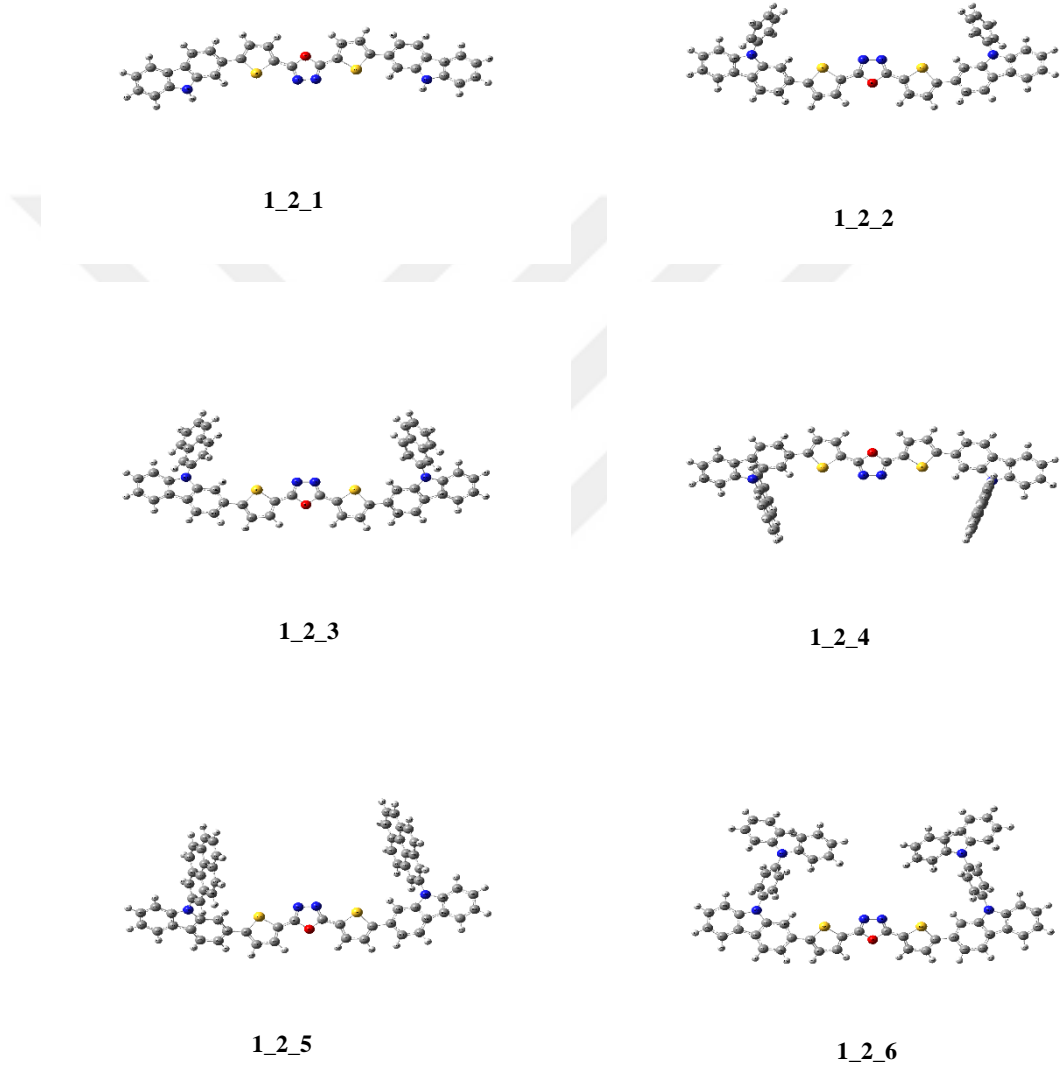
Optimizasyon işleminden önce Gausview5.0 kullanılarak oluşturulan molekül geometrisi kararsız yapıdadır. Bir molekülün en kararlı yapısına geometrik optimizasyon sayesinde ulaşılır yani en düşük enerjiye sahip stabil moleküler yapı elde edilir. Geometri optimizasyonu anında bağ açıları, dihedral açılar ve bağ uzunlukları optimize edilip değerleri değişmektedir. Enerji ifadesi Hartree (atomik birim, a.u) şeklinde oluşturulur. Douglas Hartree tarafından temel halde olan hidrojen atomunun elektriksel potansiyel enerjisinin mutlak değeri şeklinde tanımlanan Hartree enerjisidir (Turhan İrak, 2015).

Frekans hesaplamaları molekülün potansiyel enerji yüzeyindeki durağan noktalar denilen enerjinin en düşük olduğu bölgelerde geçerli olmasının sebebi temel setlerin kullanılmasıdır. Bu sebeple optimize geometriler üzerinden gidilerek frekans hesaplamaları tamamlanmalıdır. Tüm değerlerde pozitif sonuç elde edilen frekans hesaplamalarında optimizasyonu yapılan yapının potansiyel enerji yüzeyinde en az bir minimum varlığının göstergesidir (Simons, 2003).

Moleküllerin hesaplama yönteminin seçimi önemlidir. Hesaplamalar sonucunda Schiff bazı olan 1_2 molekülü için elde edilen optimize yapıdan hesaplanan bağ uzunlukları ve bağ açıları mevcut deneysel verilerle karşılaştırmış, en uygun yöntem ve temel set korelasyon katsayıları göz önüne alınarak belirlenmiştir.

Şekil 4.2'de tasarlanan moleküllerin gaz fazında “B3LYP/6-311++G(d,p)” seviyesinde optimizasyon sonucu bulunan kararlı yapıları verilmiştir.

Çizelge 4.1’de gaz fazında moleküllerinin enerjileri ‘‘DFT/B3LYP’’ teori seviyesinde ‘‘6-311++G(d,p)’’ temel seti kullanılarak hesaplanan enerji değerleri verilmiştir.



şekil 4.2. Moleküllerin gaz fazında DFT/B3LYP teori düzeyinde 6–311++G(d,p) temel seti kullanılarak optimize edilmiş yapıları

Tasarlanan moleküllerde 1_2 yapısında değiştirilen R grubu sırasıyla; hidrojen (1), benzen (2), naftalin (3), antrasen (4), piren (5) ve trifenilamin (6) olarak belirlenmiştir (Çizelge 4.1).

Çizelge 4.1. Gaz fazında hesaplanan moleküllerinin DFT/B3LYP teori düzeyinde 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak elde edilen toplam enerji değerleri

| Molekül | E_{total} (au) |
|---------|---------------------|
| 1_2_1 | -2398,386 |
| 1_2_2 | -2860,509 |
| 1_2_3 | -3167,811 |
| 1_2_4 | -3475,096 |
| 1_2_5 | -3627,586 |
| 1_2_6 | -3895,468 |

Çizelge 4.1 incelendiğinde, yapıdaki R grubu değişiklikleriyle enerjinin değiştiği görülmüştür. Dolayısıyla 1_2_1'den 1_2_6'ye doğru daha kararlı duruma geçtiği söylenebilir.

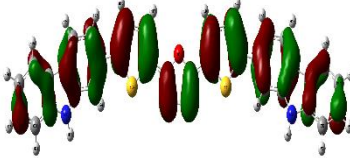
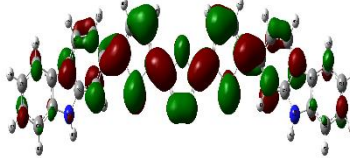
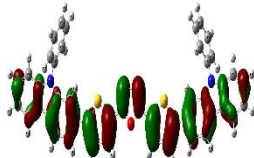
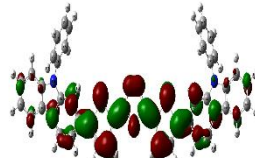

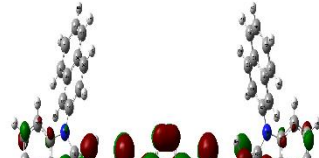
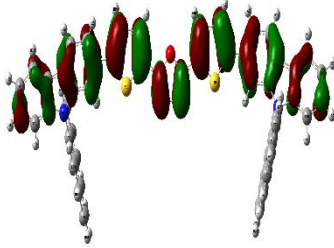
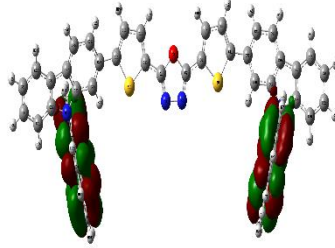
4.2. Sınır Orbitaleri

HOMO ve LUMO olarak isimlendirilen sınır orbitalleridir. HOMO en yüksek enerjili dolu orbital iken LUMO, en düşük enerjili boş orbital şeklinde ifade edilir. LUMO ve HOMO kimyasal reaksiyonlarda öncü moleküler orbitaller olarak bilinir. Koopman teoremine göre, HOMO iyonlaşma potansiyeli ile alakalı olup molekülün elektron verme eğilimini, LUMO elektron ilgisi ile alakalı olup molekülün elektron alma eğilimini açıklar. Kimyasal tepkimelerde elektron vermeye meyilli olan orbital enerjisi (π -donör) HOMO enerjisi, elektron alma eğilimine sahip orbital enerjisi ise LUMO enerjisi (π -akseptör) şeklinde isimlendirilir (Fukui, 1982).

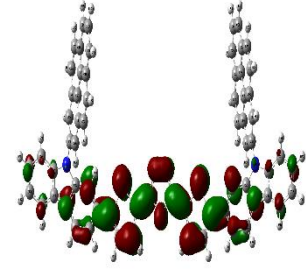
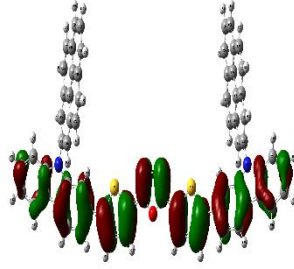
Tez içerisinde yapıları teorik olarak incelenen bileşikler “6-311++G(d,p)” polarize temel seti “B3LYP” metoduyla hesaplanan HOMO ve LUMO gösterimleri Çizelge 4.2' de verilmiştir.

Çizelge 4.2'de HOMO ve LUMO'nun 3D çizimleri gösterilmektedir. Bu grafikler, optimize edilmiş ve frekans hesaplamalarından elde edilmiştir.

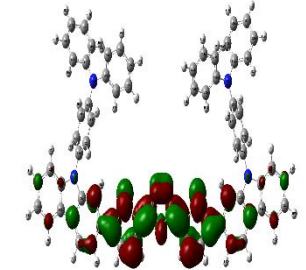
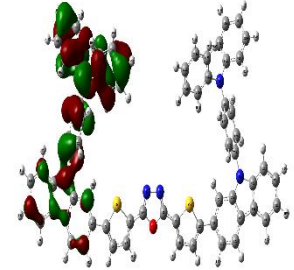
Çizelge 4.2. Gaz fazında moleküllerine ait HOMO ve LUMO orbital yüzey görünümleri

| Molekül | HOMO | LUMO |
|---------|---|---|
| 1_2_1 |  |  |
| 1_2_2 |  |  |
| 1_2_3 |  |  |
| 1_2_4 |  |  |

1_2_5



1_2_6



Çizelge 4.2’de görüldüğü üzere HOMO 1_2_1, 1_2_2, 1_2_3, 1_2_4 1_2_5’de karbazol-tyofen-oksadiazol üzerine yayılırken, 1_2_6’da karbazol ve trifenilamin üzerine lokalize olmuştur.

LUMO ise 1_2_1, 1_2_2, 1_2_3, 1_2_5, 1_2_6’da HOMO’yla benzer lokalize olarak görülmektedir. Ancak; 1_2_4 no’lu bileşikte antaresen üzerine lokalize olarak HOMO’dan ayrılmıştır.

4.3. Elektronik Yapı Tanımlayıcıları

“Elektronik yapıya bağlı olan ve molekülün elektronik yapısından elde edilen tanımlayıcılara elektronik yapı tanımlayıcıları denir” (Koopmans, 1933). Yarı deneysel ya da ab-initio hesaplamalarıyla elektronik yapı tanımlayıcıları elde edilmektedir. Bazıları “en yüksek dolu moleküler orbital enerjisi (E_{HOMO}), en düşük boş moleküler orbital enerjisi (E_{LUMO}), LUMO-HOMO enerji boşluğu (ΔE), mutlak sertlik (η), mutlak yumuşaklık (σ), elektronegativite (χ), kimyasal potansiyel (μ), elektrofilite indeksi (ω), ve nükleofilite indeksi (ϵ)’ dir. Bu tanımlayıcılardan DM, HOMO ve LUMO molekülün Gaussian çıktı dosyasından elde edilir. Diğer tanımlayıcılar ise literatürde bulunan eşitlikler sayesinde hesaplaması yapılır. Koopman’s teoremine göre, eşitlik (4.1) ve (4.2) den görüldüğü gibi, herhangi bir kimyasal türün E_{LUMO} ve E_{HOMO} değeri

onun elektron ilgisi ve iyonlaşma enerjisi değerleri ile ilişkilidir (Koopmans, 1933; Sastri and Perumareddi, 1996).

$$I = - E_{HOMO} \quad (4.1)$$

$$A = - E_{LUMO} \quad (4.2)$$

Enerji boşluğu (ΔE) (Jesudason vd., 2009), mutlak yumuşaklık (σ) (Arivazhagen and Subhasini, 2012), mutlak sertlik (η) (Gökçe and Bahçeli., 2011), elektronegativite (χ) ve kimyasal potansiyel (μ) (Masoud vd., 2012) Eşitlik 4.2-4.7 ile hesaplanabilir.

$$\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad (4.3)$$

$$\eta = I - A / 2 \quad (4.4)$$

$$\sigma = I / \eta \quad (4.5)$$

$$\chi = I + A / 2 \quad (4.6)$$

$$\mu = -\chi \quad (4.7)$$

R. G. Parr ve ekibi elektrofilité indeksi (ω) olarak isimlendirilen bir tanımlayıcı önerisinde bulundular. Parr ve ekibine göre “elektrofilité indeksi alıcı-verici arasındaki maksimum elektron akışı nedeniyle enerji azalışının bir ölçüsüdür” ve eşitlik (4.8)’ deki gibi verilir (Parr and Yang, 1989).

$$\omega = \mu^2 / 2\eta \quad (4.8)$$

Kiyooka ve çalışma grubu nükleofilité indeksi (ϵ) olarak adlandırılan yeni bir moleküler yapı tanımlayıcısı önerdiler (Kiyooka vd., 2013).

$$\epsilon = \mu \times \eta \quad (4.9)$$

Çalışılan ondört molekülün elektronik yapı tanımlayıcıları Çizelge 4.3 verilmiştir.

Çizelge 4.3. Molekülleri için gaz fazında hesaplanan bazı elektronik yapı tanımlayıcıları

| | E_{HOMO} (eV) | E_{LUMO} (eV) | ΔE (eV) | η (eV) | σ (eV) | χ (eV) | μ (eV) | ω (eV) | ε (eV ²) | DM (D) |
|--------------|--------------------|--------------------|--------------------|----------------|------------------|----------------|---------------|------------------|-------------------------------------|-------------|
| 1_2_1 | -5.559 | -2.295 | 3.264 | 1.632 | 0.613 | 3.927 | -3.927 | 4.727 | -6.411 | 1.51 |
| 1_2_2 | -5.511 | -2.253 | 3.257 | 1.629 | 0.614 | 3.882 | -3.882 | 4.627 | -6.322 | 0.597 |
| 1_2_3 | -5.509 | -2.245 | 3.264 | 1.632 | 0.613 | 3.878 | -3.878 | 4.604 | -6.328 | 0.298 |
| 1_2_4 | -5.460 | -2.279 | 3.181 | 1.591 | 0.629 | 3.869 | -3.869 | 4.706 | -6.156 | 0.082 |
| 1_2_5 | -5.479 | -2.216 | 3.263 | 1.632 | 0.613 | 3.848 | -3.848 | 4.539 | -6.275 | 0.579 |
| 1_2_6 | -5.373 | -2.247 | 3.126 | 1.563 | 0.639 | 3.809 | -3.809 | 4.643 | -5.956 | 2.670 |

4.3.1. HOMO ve LUMO Enerjileri

En yüksek dolu moleküler orbital enerjisi (E_{HOMO}) ile en düşük boş moleküler orbital enerjisi (E_{LUMO}) en çok bilinen kuantum kimyasal parametrelerdir. Birçok kimyasal tepkimenin yürütülmesinde bu orbitallerin önemli yeri vardır. Elektronları taşıyan en dıştaki (en yüksek enerjili) orbital olan HOMO elektron verici orbital davranışında bulunabilmektedir. LUMO da elektron alıcı orbital olarak rol alabilir. Çünkü elektronların girebileceği en düşük enerjili boş orbitaldir. Koopmans teoremine göre, “HOMO enerjisi doğrudan iyonlaşma potansiyeliyle ve LUMO enerjisi ise doğrudan elektron ilgisiyle ilişkilidir. HOMO yüksek enerjili ise böyle bir molekülün elektron verme eğilimi yüksektir. LUMO düşük enerjili ise böyle bir molekülün elektron alma eğilimi yüksektir. Başka bir deyişle HOMO su yüksek enerjili olan iyi bir Lewis bazı, LUMO su düşük enerjili olan ise iyi bir Lewis asidi olarak değerlendirilebilir” (Sayın ve Karakas, 2013).

İncelenen moleküller için Çizelge 4.3’deki HOMO ve LUMO enerjileri arasında genel bir eğilim söz konusudur.

Bileşiklerde E_{HOMO} **1_2_6 > 1_2_4 > 1_2_5 > 1_2_3 > 1_2_2 > 1_2_1** sırasında azalırken; E_{LUMO} **1_2_1 < 1_2_4 < 1_2_2 < 1_2_6 < 1_2_3 < 1_2_5** sırasında artar. Moleküllerdeki -R gruplarının değişimi HOMO değerlerinde ilk beş molekülde çok etkin olmazken en iyi yükseliş trifenilamin (TFA) substituenti ilavesinde görülmüştür. Ancak R gruplarının değişimi LUMO değerlerine çok fazla etki etmemiştir.

Sonuç olarak çizelgeye dikkat edildiğinde; sübstituent ilavesinin sınır orbital enerjilerini az da olsa değiştirdiğini ancak çok da etkili olmadığı görülmektedir. 1_2_6 molekülünün düşük enerji bandı aralığı ile yüksek kimyasal aktivite, düşük kinetik kararlılığa sahip olduğu söylenebilir.

4.3.2. Enerji boşluğu (ΔE)

Bir molekülün enerji boşluğu molekülün LUMO ve HOMO enerjilerine bağlı olup Eşitlik 4.3 deki bağıntıdan hesaplanır. HOMO-LUMO enerji boşluğu moleküler özellikleri açıklamada önemli bir parametredir (Lewis vd., 1994). Bir molekülün enerji boşluğu molekülün başka bir moleküle karşı aktivitesinin bir ölçüsüdür. Fakat enerji boşluğu düşüğe elektron dağılımı kolayca bozulabilmektedir. Elektron dağılımının kolayca bozulursa polarizibilite yükselir. Bundan dolayı düşük enerji boşluğuna sahip moleküllerin elektronu çok ve büyüktür (Erkan Kariper vd., 2014). Çizelge 4.3'e bakıldığında ve bileşikler kendi aralarında değerlendirildiğinde;

$$\Delta E: 1_2_3 > 1_2_1 > 1_2_5 > 1_2_2 > 1_2_4 > 1_2_6$$

sırasında azalmaktadır. Bileşikler karşılaştırıldığında hesaplanan elektron boşluğu kimyasal türün büyük ve çok elektronlu olmasıyla beraber ΔE 'yi azaltmış olması beklenen bir durumdur. Sübstituent ilavesinin sınır orbitallerde olduğu gibi enerji boşluğu değerini az da olsa değiştirdiğini ancak çok da etkili olmadığı söylenebilir. HOMO ve LUMO enerji değerlerinin arasında kalan boşluk molekülün kimyasal kararlılığını belirttiği için bu enerji aralığı birbirine yakınlığı fazla olduğunda etkileşimler de o derece kolay olduğu görülmektedir. Böylelikle enerji ne kadar az ise reaktantların etkileşimi ve tepkimeye girme durumu ona göre kolaylaşacaktır. Çizelge 4.3' deki enerji boşluğu değerlerine göre enerji boşluğunun değişmesi HOMO değerlerinin artışıyla paralellik göstermiştir.

4.3.3. Sertlik (η), Yumuşaklık (σ), Elektronegatiflik (χ) ve Kimyasal Potansiyel (μ)

Sertlik bir kimyasal türün polarlanabilirliğinin bir ölçüsüdür. Lewis asitleri ve bazıları sert ya da yumuşak olarak sınıflandırılabilir. Kimyasal türün elektron bulutu çekirdek tarafından kuvvetle çekiliyor ise sert kuvvetle çekilmiyorsa yumuşaktır. Dolayısıyla sert türlerin polarlanabilme kapasitesi düşük, yumuşak türlerin ise polarlanabilirliği yüksek olur. Sert yumuşak asit baz kavramına (Hard and soft acids and bases, HSAB) göre sert asitler sert bazlarla, yumuşak asitler yumuşak bazlarla daha kuvvetli etkileşir.

$$\eta: 1_2_3 = 1_2_1 = 1_2_5 > 1_2_2 > 1_2_4 > 1_2_6$$

$$\sigma: 1_2_3 = 1_2_1 = 1_2_5 < 1_2_2 < 1_2_4 < 1_2_6$$

Kimyasal türün elektron ilgisi ve iyonlaşma enerjisinin aritmetik ortalaması Mulliken elektronegatifliğidir. Daha çok elektron verme eğiliminde olanlar

elektronegatifliği küçük olan türlerdir. Kimyasal potansiyel kısmi molar Gibbs serbest enerjisi olarak ifade eder, elektronegatifliğin tam tersidir. O halde kimyasal potansiyeli düşük olan madde diğer maddelerle karşılaştırıldığında etkinliği düşük olur denilebilir (Kaya vd., 2014).

$$\chi: 1_2_1 > 1_2_2 > 1_2_3 > 1_2_4 > 1_2_5 > 1_2_6$$

$$\mu: 1_2_1 < 1_2_2 < 1_2_3 < 1_2_4 < 1_2_5 < 1_2_6$$

Bu bilgiler ışığında, 1_2_6 no'lu bileşik en düşük η ve χ değerlerine sahiptir. Yine aynı şekilde en yüksek σ ve μ değerlere sahip bileşik 1_2_6'dir.

Deneysel olarak bulunamayan sertlik ve yumuşaklık parametrelerini hesaplama da kullanılan kuramsal yöntemler oldukça iyi sonuçlar vermektedir. Elde edilen veriler ile 1_2_6 molekülünün düşük sertlik ve yüksek yumuşaklık verilerini bulundurması kimyasal aktivitesi yüksek; kinetik kararlılığı düşük olduğunu belirtmektedir. Bu eğilim ΔE sıralaması ile oldukça uyumludur.

4.3.4. Elektrofilisite (ω) ve nükleofilisite (ϵ) indeksi

Elektrofilisite indeksi R. G. Parr vd. tarafından önerilen bir tanımlayıcıdır. Bu tanımlayıcı bir molekülün küresel elektrofilik gücünün sayısal ifadesidir. Molekülün elektrofilisite indeksi onun reaktifliğinin kantitatif sınıflandırılmasını sağlar. "Parr vd.alarına göre elektrofilisite indeksi alıcı-verici arasındaki maksimum elektron akışı nedeniyle enerji azalışının bir ölçüsüdür" (Kiyooka vd., 2013). Nükleofilisite indeksi ise molekülün elektron verme yeteneğinin sayısal bir ifadesidir. O halde bir molekülün azalan elektrofilisite indeksi ve artan nükleofilisite indeksi onun etkinliğinde önemli rol oynamaktadır (Erkan Kariper vd., 2014).

$$\omega: 1_2_1 > 1_2_4 > 1_2_6 > 1_2_2 > 1_2_3 > 1_2_5$$

$$\epsilon: 1_2_1 < 1_2_3 < 1_2_2 < 1_2_5 < 1_2_4 < 1_2_6$$

Çizelge 4.3 incelendiğinde, moleküllerin ϵ değerleri ΔE , η , σ , χ ve μ sonuçlarıyla yaklaşık olarak paralellik göstermesine karşın ω değerleriyle bir paralellik göstermemiştir. Bunun nedeni eklenen R gruplarının elektron veren gruplar olarak görev yapmasıdır.

4.3.5. Dipol Moment (DM)

Polarlığının bir ölçüsü olan dipol moment debye (D) birimleri ile verilir. Polar ve apolar moleküller olarak sınıflandırılır. Sürekli dipol momente sahip olan moleküller ve sahip olmayan moleküller olarak da değerlendirilir. İki atomlu moleküldeki bağ

dipol, yük ile yükler arasındaki uzaklık çarpımıyla verilir. Çok atomlu moleküllerin dipol momentleri ise bağ dipollerinin vektörel toplamı olur. Dolayısıyla polarlığın artması dipol momentin artışıyla paralellik gösterir. Dipol momenti daha büyük olan moleküllerde güçlü dipol-dipol etkileşimlerinden söz edilebilir.

$$\text{DM: } 1_2_6 > 1_2_1 > 1_2_2 > 1_2_5 > 1_2_3 > 1_2_4$$

Moleküler yapının farklılıklarına göre elektronik yapı parametreleri değişir ve bu parametreler ile bileşiklerin etkinlikleri ilişkilendirilebilir. Polarlığı en yüksek olan molekül 1_2_6 no'lu bileşik olarak bulunmuştur.

4.4. Doğrusal olmayan optik (NLO) özellikler

Doğrusal olmayan optik özellikler (NLO) modern iletişim teknolojisindeki malzemelerinin tasarımı, optik anahtarlar, sinyal işleme, ve optik bellek cihazları için önemli bir rol oynar (Xuan vd., 2007). NLO özellik gösteren optiksel malzemeler elektrotik, telekomünikasyon, veri toplama/alma, bilgisayar teknolojisi alanlarında aktif kullanılmaktadır. Bu sebeple yaygın bir şekilde araştırılıp çalışılmaktadır. Yarı iletken tabakalı yapılar olarak sınıflandırılan NLO malzemeleri, organik, organometalik ve inorganik moleküler sistemlerin birçoğu NLO aktivitesi için araştırılmaktadır. Molekül boyunca hareket eden delokalize π -elektronlarından dolayı moleküllerin doğrusal olmayan optik özellikler gösterir. Molekülde konjugasyon artarsa doğrusal olmayan optik özellikler de artar. Moleküldeki doğrusal olmayan optik özelliklerin artması için başka bir yol da moleküle verici ve alıcı grupların eklenmesidir. Molekül üzerinde bulunan π -elektron bulutunun delokalizasyonunda artış olursa, moleküllerin hiperpolarizibilite ve polarizibilite değerleri de artmaktadır (Karabacak vd., 2008). HOMO ile LUMO arasındaki enerji boşluğunun polarlanabilirlik üzerinde ciddi etkisi bulunur. Moleküllerin doğrusal olmayan optik özelliklerindeki artış HOMO ve LUMO arasındaki enerji boşluğu değerinin azalmasından kaynaklanır. Bunun sebebi de alıcı ve verici gruplarının gücündeki artıştır.

Enerji boşluğu düşük olan moleküler, enerji boşluğu yüksek olan moleküllere göre daha fazla kutuplanabilmektedir. Kuantum kimyasal hesaplamalar moleküllerin ve doğrusal olmayan optik özellikleri ve elektronik yapıları arasındaki ilişki tanımlanırken kullanılmaktadır (Sundaraganesan vd., 2008). Modern hesapsal simülasyon metotları yardımı sayesinde orbital, yapısal ve optiksel özellikler doğru olarak hesaplanabilir. Aynı zamanda çoğu durumda sonuçlarla deneysel veriler kıyaslanabilecek yakınlıkta

bulunur. (Zhou vd., 2013; Sebastian vd., 2013). Bu sebeple, kristaller, yüzey alaşımlar ve nano-malzemeler gibi değişik formlardaki birçok malzemenin kimyasal, fiziksel ve optik özellik gibi özellikler, deneysel uygulamalar yapılmadan varsayımlarda bulunabilir.

NLO özelliklerini hesapsal olarak öngörmek için ortalama lineer polarizibilite (α), birincil hiperpolarizibilite (β_0), anizotropik polarizibilite ($\Delta\alpha$), parametrelerinden yararlanılır. α ; ortalama lineer polarizibilitedir (Govindarajan vd., 2012).

Belirli bir elektrik ortamda polarizibilitesi yüksek olan moleküllerin indüklenmiş dipol momentleri büyüktür. Polarizibilitenin ($\Delta\alpha$) x, y ve z koordinatları doğrultusundaki bileşenleri α_{xx} , α_{yy} ve α_{zz} olmak üzere ortalama lineer polarizibilite hesap programı çıktılarından aşağıdaki Eşitlik 4.10 ile hesaplanır.

$$\alpha = 1/3(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (4.10)$$

Birincil hiperpolarizibilite (β_0) uygulanan elektrik alana göre polarizibilitenin birinci türevine eşittir. Birincil hiperpolarizibilite, hesaplama yöntemlerinden elde edilen β_0 bileşenlerinden Eşitlik 4.11 ile hesaplanır.

$$\beta_0 = [(\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz})^2 + (\beta_{yyy} + \beta_{xxy} + \beta_{yzz})^2 + (\beta_{zzz} + \beta_{xxz} + \beta_{yyz})^2]^{1/2} \quad (4.11)$$

Çizelge 4.4’de gaz fazındaki molekül kullanılarak hesaplanan hiperkutuplanabilirlik (β_0) ve kutuplanabilirlik (α) değerleri verildi.

Çizelge 4.4. Gaz fazında moleküllerin ‘‘DFT/B3LYP’’ teori düzeyinde ‘‘6–311++G(d,p)’’ temel seti kullanılarak hesaplanan NLO değerleri

| | α ($\times 10^{-24}$ esu) | β_0 ($\times 10^{-30}$ esu) |
|--------------|-----------------------------------|------------------------------------|
| 1_2_1 | 646.036 | 0.760 |
| 1_2_2 | 783.612 | 0.752 |
| 1_2_3 | 889.224 | 0.085 |
| 1_2_4 | 619.964 | 1.278 |
| 1_2_5 | 603.523 | 0.212 |
| 1_2_6 | 991.560 | 2.203 |

Optik özellikler organik tabanlı maddelerde kutuplanabilirlik olarak tanımlanır. Maddenin doğrusal olmayan optik özelliklerinin performansına etki eden bir nicelik ise hiperkutuplanabilirliktir (Papadopoulos vd., 2006). Bir molekülde NLO özelliği görebilmek için hiperkutuplanabilirlik ve kutuplanabilirlik, dipol momentinin büyük,

HOMO-LUMO enerji farkının küçük olması gerekir. Kutuplanabilirliğin maksimum olduğu noktada HOMO-LUMO enerji farkı minimum; hiperkutuplanabilirlik maksimum olduğunda dipol moment ise maksimum olması gerekmektedir. Çizelge 4.5'deki hiperkutuplanabilirlik ve kutuplanabilirlik değerlerine bakıldığında, kutuplanabilirliği yüksek olduğunda HOMO-LUMO enerji farkının düşük; hiperkutuplanabilirliği yüksek olduğunda dipol momentinde maksimum olduğu gözlemlenmiştir.

Doğrusal olmayan optik özellik gösteren bileşikler için üre referans olarak kabul edilir. Üre için hiperkutuplanabilirlik değeri DFT/B3LYP teori seviyesinde 6-311++G(d,p) temel setinde hesaplanarak ve 0.766×10^{-30} esu olarak bulundu. İlgili moleküllerden **1_2_4** ve **1_2_6** no'lu bileşiklerin üreye göre yüksek hiperkutuplanabilirlik değerine sahip olduğu gözlemlendi.

Bir bileşiğin NLO özelliğini öngörebilmek için hesaplanan α ve β_0 parametreleri süstitüentlerle artırabilir veya azaltabilir. Fakat bu parametreler pozitif ve negatif katkıların toplamından elde edilerek NLO özellikleri ile ilgili tahminler yapılır. Sonuç olarak, çalışılan bileşiklerden **1_2_4** ve **1_2_6**'nın optik materyal olarak kullanılabilir, denilebilir.

5.5. OLED ve TADF Özellikleri

Optimizasyonu gerçekleştiren bileşiklerin sınır MO enerjileri “DFT/B3LYP/6-311++G(d,p)” düzeyinde hesaplandı. Hesaplama sonuçları Çizelge 4.6'da verildi. Organik yarı-iletkenlerin elektronik yapısı yapılarında bulunan π -elektronlarının konjugasyonuna dayanmaktadır.

Çizelge 4.5. Gaz fazında moleküllerin DFT/B3LYP ve TD-DFT/B3LYP, camB3LYP ve WB97XD “6-311++G(d,p)” temel setleri kullanılarak hesaplanan ΔE ve ΔE_{ST} değerleri

| | DFT | | | TD-DFT (ΔE_{ST}) | | |
|--------------|--------------------|------------|------------|----------------------------|-----------|--------|
| | B3LYP/6-311++(d,p) | | | 6-311++(d,p) | | |
| | E_{HOMO} | E_{LUMO} | ΔE | B3LYP | CAM-B3LYP | WB97XD |
| 1_2_1 | -5.559 | -2.295 | 3.264 | 0.5336 | 0.4308 | 0.3680 |
| 1_2_2 | -5.511 | -2.254 | 3.257 | 0.5245 | 0.4220 | 0.3583 |
| 1_2_3 | -5.509 | -2.245 | 3.264 | 0.1673 | 0.8331 | 0.7474 |
| 1_2_4 | -5.460 | -2.279 | 3.181 | 0.7736 | 1.2827 | 1.2260 |
| 1_2_5 | -5.477 | -2.217 | 3.260 | 0.5123 | 1.0526 | 1.2461 |
| 1_2_6 | -5.373 | -2.247 | 3.127 | 0.0763 | 0.3871 | 0.3271 |

Yarı-iletken özelliğe sahip moleküllerin bant aralığı 0.5 eV ile 4.0 eV arasında değişir (Atkins vd., 2006). Çizelge 4.6 incelenince ana bileşiği (1_2_1) de kapsayan ΔE değerlerinin 4 eV'in altında olduğu görülmektedir. Burada bant boşluğu donör birimleri eklendikten sonra daralmıştır. Bu durumun en önemli sebebi, beklenildiği üzere yapılan kombinasyonla yapının konjugasyonunun uzamasıdır. Bunun sonucunda bütün bileşiklerin yarı-iletken malzeme olabilme potansiyeli vardır denilebilir. Tüm yapılar arasındaki en dar bant aralığına sahip olan üç molekül sırasıyla; 1_2_4, 1_2_6 ve 1_2_2'dir.

Optimizasyonu yapılmış bileşiklerin temel durum geometrik yapıları ve 3D sınır MO enerji şemaları Çizelge 4.2'de gösterilmiştir. Bileşiklerin reaktivitesi hakkında bilgi veren sınır MO enerji diyagramlarıdır. Bileşiğin bazlığı ile alakalı bilgileri HOMO verirken; sistemin asitliği ile alakalı bilgileri LUMO verir. Bir moleküldeki sınır MO'ların araştırılarak bu orbitallere hangi atomların katkı sağladığı bu sebeple bilinmelidir. Reaktivite merkezlerinin bu enerji şemaları aracılığıyla belirlenmesi bunun en önemli nedenidir. TADF için bir bileşiğin iyi bir aday olabilmesi için aranan ilk özellik yarı-iletken özellik göstermesidir (Turhan Irak vd., 2019).

Potansiyel aday molekül olabilmesi için bir bileşikte gerekli ikinci özellik molekülün sahip olduğu HOMO ve LUMO'ların birbirinden ayrılabilmesidir. HOMO-LUMO'nun ayrı olması düşük değişim enerjileri vermektedir (Nakagawa vd., 2012; Mehe vd., 2012; Nasu vd., 2013; Aydemir vd., 2016; Gümüş ve Gümüş, 2017). Ana yapıda (1_2_1) HOMO-LUMO yapıya dağılmıştır. Konjuge şekilde kaynaşmış halkaların olması bunun temel sebebidir. Temel bileşiğin iki tarafına da donör ikameler yapıldığında ise Çizelge 4.2'deki diyagram şemalarından sadece 1_2_4 ve 1_2_6 moleküllerinde HOMO-LUMO'nun ayrıldığı görünmektedir. Bu bileşikler için, HOMO'ların donör parçayı içeren kısma; LUMO'ların ise akseptör parçayı içeren bölgeye yerleştiği görülür. Böylelikle OLED cihazların da potansiyel kullanıma uygun iyi yarı-iletken malzemeler oldukları söylenebilir.

Sistemler arası geçiş (ISC) ile ters sistemler arası geçişin (RISC) (Şekil 1.6) kombinasyonu TADF mekanizmasının etkinliğinde çok önemli bir rol oynadığından, enerji seviyeleri birbirine son derece yakın olan singlet uyarılmış durumlar ve triplet uyarılmış durumların kullanılması önemlidir. TADF'nin prensibi, triplet durumların termal enerji tarafından yayıcı singlet durumlarla izoenerjik olan bir vibronik alt

seviyeye yükseltildiği ters sistemler arası geçişi kolaylaştıran bir enerji koruma sürecine dayanır (Özek, 2019; Santos vd., 2016). Buna göre, verimli bir TADF oluşumu için, yüksek bir ters sistemler arası geçiş (RISC) hız sabitine sahip olmak istenir ve düşük yük transfer durumları arasındaki boşluğun düşürülmesiyle elde edilir. Bu nedenle, (ΔE_{ST}) en aza indirmek için, yayıcıların çekirdek yapıları elektron veren ve kabul eden parçalara dayandığından, bu gruplar, HOMO ve LUMO'yu küçük bir bant boşluğuna yol açan fenil bağlayıcılar olarak da bilinen köprülerin eklenmesiyle ayarlanabilir. Bu amaca ulaşmak için, elektron afinitesi ile birlikte uygun iyonizasyon potansiyeline sahip donör ve akseptör birimlerin seçilmesi hayati önem taşımaktadır. Bununla birlikte, bazı durumlarda, örtüşme bölünmesi, kuantum verimliliğinde bir azalmaya yol açan yük transferini stabilize etmek için yeterli değildir. Böylece, D ve A birimleri (D- π -A) arasına ekstra bir atomik köprünün eklenmesiyle, kabul edilebilir bir ΔE_{ST} ile büyük bir floresan hızı sabiti ile ayırma elde edilir.

Termal olarak aktive edilmiş gecikmeli floresan (TADF), organik ışık yayan diyotlarda (OLED) kullanılan moleküllerdeki emisyon mekanizması olarak önemli ölçüde dikkat çekmiştir. TADF OLED'ler, triplet durumdan T1'den ters sistemler arası geçiş (RISC) yoluyla floresan ve ayrıca singlet uyarılmış durumdan S1 floresanı kullanarak %100'lük bir teorik kuantum verimliliği sağlar. Bir molekülde RISC aşamasını mümkün kılmak adına, S1 ve T1 arasında bulunan ΔE_{ST} enerji farkı, termal uyarım yoluyla RISC enerji bariyerinin üstesinden gelinebilecek kadar küçük olmalıdır (Turhan İrak vd., 2019; Endo vd., 2009).

Bu nedenle, TADF moleküllerini tasarladığı sırada en önemli özelliklerden biri, S1 ve T1 uyarılan durumlar arasında küçük enerji boşluğu elde etmektir. Bu gereklilik sadece en düşük enerji geçişi düşük singlet-triplet değişim enerjisine sahip olduğunda karşılanır. Bu sebeple, yeni TADF yayıcıları üzerindeki araştırmalarda bulunan eğilimler, öncelikle molekül içi donör-akseptör (D-A) tipi moleküllere odaklanmaktadır. Rengi tam TADF molekülleri elde edebilmek için uygun donör-akseptör kısımlar özenle seçilerek HOMO ve LUMO ayrı bölgelerde lokalize edilmelidir. Moleküllerin geometrik ve elektronik yapıları hakkında ayrıntılı bilgi elde etmek için “*B3LYP/6-311++G(d,p)*, *CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)*, *WB97XD/6-311++G(d,p)*” düzeyinde TD-DFT hesaplamaları yapılmıştır ve Çizelge 4.6’da verilmiştir.

ΔE_{ST} değerlerinin $\leq 0,50$ eV TADF potansiyeli için verimli değer kabul edildiği için (Turhan Irak vd., 2019) ayrıca iyi ayrılmış HOMO-LUMO dağılımına ve çok yakın T1 ve S1 seviyeleriyle birlikte bükülmüş geometri (bütün hesaplama seviyelerine göre) bulundurmasından dolayı bileşiğinin TADF yayıcıları için potansiyel aday olabileceği söylenebilir. Çizelgeye bakıldığında, 1_2_6 molekülünde sınır MO'ların ayrılması daha kısıtlı ΔE_{ST} değerleriyle sonuçlanmıştır. Bileşik için ΔE_{ST} değerleri sırasıyla “*B3LYP/6-311++G(d,p)*, *CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)* ve *WB97XD/6-311++G(d, p)*” ile 0.0763, 0.3871 eV ve 0.3271 eV olarak hesaplandı. Bu nedenle, TD-DFT hesaplamalarıyla tahmin edilen ΔE_{ST} değerleri, bileşiği için T1 \rightarrow S1 ters sistemler arası geçiş (RISC) yoluyla S1 durumunun termal yeniden popülasyonu için yeterince küçük kalır. Hesaplaması yapılan 1_2_6 molekülü, kısıtlı S₁-T₁ enerji aralığına ve iyi ayrılmış HOMO ve LUMO çizelgelerine sahip olduğu için TADF yayıcılar olarak en yüksek potansiyelli aday olarak öneride bulunulabilir. Çizelge 4.6'da verilmiş olan hesaplanan en düşük enerjili uyarılmış haller, enerji değişimi çok az olan bir molekül içi yük transferine (ICT) karşılık gelen HOMO-LUMO geçişi ile ifade edilebilir.

6. SONUÇ ve ÖNERİLER

Deneysel olarak elde edilemeyen özellikler ile ilgili bilgiye kuramsal hesaplamalı yöntemler sayesinde ulaşabiliriz. Bu sayede bilinen veya sentezi gerçekleştirilmek istenen molekül grupları ile ilgili öngöründe bulunmamıza yardım eder. Bu çalışmada Yapılan hesaplamalardan aşağıda verilen sonuçlar elde edilmiştir. Bu çalışmada, 6 adet karbazol içeren donör-akseptör tipi yeni türevlerin kimyasal ve elektronik özellikleri hesapsal yöntemlerle teorik olarak hesaplamaları yapılmış ve yorumlanmıştır.

Bu amaçla, öncelikle tasarlanan organik bileşikler "B3LYP/6-311++G(d,p)" metodları kullanılarak minimum enerjili ve en kararlı yapısı bulabilmek optimize edilmiştir. Bu optimize edilen yapılardan hesabı yapılan HOMO-LUMO enerjileri, enerji farkları ve HOMO-LUMO enerjilerinden elde edilen kimyasal parametreler (ΔE ; enerji boşluğu, μ ; kimyasal potansiyel I ; iyonlaşma potansiyeli, A ; elektron ilgisi, χ ; elektronegatiflik, σ ; moleküler yumuşaklık, η ; moleküler sertlik, ω ; elektrofilik indeks, ϵ ; nükleofilik indeks) değerleri belirlenmiştir. Kimyasal parametrelere ek olarak doğrusal olmayan optik özellikler için polar hesaplamalar yapılmış ve bileşiklerin optik malzeme olup olamayacakları değerlendirilmiştir.

Ayrıca tez çalışmasında, son dönemlerde bilim insanlarının ilgisinin yoğunlaştığı potansiyel organik elektrolüminesant özellikleri de incelenmiştir. Organik ışık yayan diyot (OLED) ve elektronik özelliklerini araştırmak için kuantum kimyasal hesaplamaları yapılmış ve yorumlanmıştır. Hesaplamalar, B3LYP/6-311++G(d,p) düzeyinde Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) uygulanarak hesaplama yöntemi yardımıyla değerlendirildi. Bileşiklerin Termal Olarak Aktive Edilmiş Gecikmeli Floresans (TADF) özellikleri de Zamana Bağlı Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (TD-DFT) hesaplamalarından elde edilen sonuçlarla bağlantılı olarak açıklandı. Yapılan çalışmada, teorik olarak incelenen karbazol tabanlı TADF yapılar, yapısal ve fotofiziksel özellikleri açısından hesaplama yöntemleriyle analiz edilmiştir.

1. Sübstitüent ilavesiyle enerjinin düştüğü dolayısıyla daha kararlı duruma geçtiği söylenebilir. Sübstitüent ilavesi toplam elektronik enerjiye etki etmektedir.
2. Moleküllerdeki -R gruplarının değişimi HOMO değerlerinde ilk beş molekülde çok etkin olmazken en iyi yükseliş trifenilamin (TFA) substituenti ilavesinde görülmüştür. Ancak R gruplarının değişimi LUMO değerlerine çok fazla etki etmemiştir. Sonuç olarak çizelgeye dikkat edildiğinde; sübstituent ilavesinin sınır orbital enerjilerini az da olsa değiştirdiğini ancak çok da etkili olmadığı görülmektedir. **1_2_6** molekülünün düşük enerji bandı aralığı ile yüksek kimyasal aktivite, düşük kinetik kararlılığa sahip olduğu söylenebilir. HOMO ve LUMO enerjilerinin değerleri hemen hemen aynıdır. Sübstituent ilavesinin sınır orbital enerjilerini az da olsa değiştirdiğini ancak çok da etkili olmadığı görülmektedir.
3. Bileşikler karşılaştırıldığında hesaplanan elektron boşluğu kimyasal türün büyük ve çok elektronlu olmasıyla beraber ΔE 'yi azaltmış olması beklenen bir durumdur. Sübstituent ilavesinin sınır orbitallerde olduğu gibi enerji boşluğu değerini az da olsa değiştirdiğini ancak çok da etkili olmadığı söylenebilir. HOMO ve LUMO enerji değerleri arasındaki boşluk molekülün kimyasal kararlılığı olarak tanımlandığından bu enerji aralığı birbirine ne kadar yakın olursa etkileşim o kadar kolay olacaktır. Böylece enerji ne kadar küçükse reaktantların etkileşimi ve reaksiyona girmesi o kadar kolay olacaktır. Enerji boşluğu değerlerine göre enerji boşluğunun değişmesi HOMO değerlerinin artışıyla paralellik göstermiştir.
4. Deneysel olarak bulunamayan sertlik ve yumuşaklık parametrelerini hesaplama da kullanılan kuramsal yöntemler oldukça iyi sonuçlar vermektedir. Elde edilen veriler ile **1_2_6** molekülünün düşük sertlik ve yüksek yumuşaklık verilerine sahip olması kimyasal aktivitesi yüksek; kinetik kararlılığı düşük olduğunu göstermektedir. Bu eğilim ΔE sıralaması ile oldukça uyumludur.
5. Moleküllerin ϵ değerleri ΔE , η , σ , χ ve μ sonuçlarıyla yaklaşık olarak paralellik göstermesine karşın ω değerleriyle bir paralellik göstermemiştir.

Bunun nedeni eklenen R gruplarının elektron veren gruplar olarak görev yapmasıdır.

6. Moleküler yapının farklılıklarına göre elektronik yapı parametreleri değişir ve bu parametreler ile bileşiklerin etkinlikleri ilişkilendirilebilir. Polarlığı en yüksek olan molekül **1_2_6** no'lu bileşik olarak bulunmuştur.
7. Bir bileşiğin NLO özelliğini öngörebilmek için hesaplanan α ve β_0 parametreleri süstitüentlerle artırabilir ya da azaltabilir. Fakat bu parametreler pozitif ve negatif katkıların toplamından elde edilir ve NLO özellikleri öngörülür. Sonuç olarak, çalışılan bileşiklerden **1_2_4** ve **1_2_6**'nın optik materyal olarak kullanılabilir, denilebilir.
8. **1_2_4** ve **1_2_6** moleküllerinde HOMO-LUMO'nun ayrıldığı görülmektedir. Bu bileşikler için, HOMO'ların donör parçaya; LUMO'ların ise akseptör parçayı içeren bölgeye konumlandığı görülmektedir. Böylelikle OLED aygıtlarında potansiyel kullanıma sahip iyi yarı-iletken malzemeler oldukları söylenebilir. TD_DFT ile yapılan hesaplamalar sonucunda ise **1_2_6** molekülü, kısıtlı S_1-T_1 enerji aralığına ve iyi ayrılmış HOMO-LUMO şemaları olduğu için TADF yayıcılar olarak en yüksek potansiyelli aday olarak önerebilir.

Hesaplamalı kimya ile yapılan çalışmalarla yeni tasarlanacak optik materyal veya OLED potansiyel aday moleküller belirlenir ve sentetik organik kimya çalışmalarına ışık tutar. Süstitüentler değiştirilerek daha da aktif olan bileşikler elde edilebilir.

KAYNAKLAR

- Agrawal, A. and Jenekhe, S.A., (1993). *Synthesis and Processing of Heterocyclic Polymers and Electronic, Optoelectronic, and Nonlinear Optical Materials. 3. New Conjugated Polyquinolines with Electron Donor or Acceptor Side Groups*. Chemical Materials, 5, 633–640.
- Ahmad, A., Varshney, H., Rauf, A., Sherwani, A., and Owais, M., (2017). Synthesis and anticancer activity of long chain substituted 1,3,4-oxadiazol-2-thione, 1,2,4-triazol-3-thione and 1,2,4-triazolo [3,4-b]-1,3,4-thiadiazine derivatives. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S3347-S3357.
- Akar, İ., 2011. *Teorik ve Deneysel Titrasyon Spektroskopisi Yardımıyla 5-Kloro-8 Hidroksikinolin ve Zn Ve Mn Komplekslerinin İncelenmesi* (yüksek lisans tezi). Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kilis
- Akcelrud, L., (2003). *Electroluminescent polymers*. Progress in Polymer Sciences, 28, 875–962.
- Amao, Y., Miyahita, T. and Okura, I., (2000). *Optical oxygen detection based on luminescence change of metalloporphyrins immobilized in poly(isobutylmethacrylate-co-trifluoroethylmethacrylate) film*. Analytical Chimica Acta, 421, 167-174.
- Amir, M., Kumar, H., and Javed, S.A., (2008). Condensed bridgehead nitrogen heterocyclic system: Synthesis and pharmacological activities of 1,2,4-triazolo-[3,4-b]-1,3,4-thiadiazole derivatives of ibuprofen and biphenyl-4-yloxy acetic acid. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 43 (10): 2056-2066.
- Arivazhagan M., and Subhasini V. P. (2012). *Quantum chemical studies on structure of 2-amino-5-nitropyrimidine*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 91, 402-410
- Arvas, E. (2016). *1,3,5-Triazin tabanlı organik elektroluminesant moleküllerin elektronik özelliklerinin belirlenmesi* (yüksek lisans tezi). Yüzüncü Yıl Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Atkins P, Overton T, Rourke J, Weller M, and Armstrong F, (2006). *Shriver and Atkins Inorganic Chemistry*. 4th Edition, Oxford University Press, Oxford.

- Atkins, P. W., and Friedman, R. S. (2011). *Molecular quantum mechanics*. Oxford university press.
- Aydemir M, Haykır G, Battal A, Jankus V, Sugunan SK, Dias FB, Attar H, Türksoy F, Tavaslı M, and Monkman AP, (2016). High Efficiency OLEDs Based on Anthracene Derivatives: The impact of Electron Donating and Withdrawing group on the Performance of OLED. *Organic Electronics*, 30: 149-157.
- Aydoğan Ş, İncekara Ü, Deniz AR, ve Türüt A, (2010). *Extraction of electronic parameters of Schottky Diode Based on An Organic Orcein*. *Microelectronic Engineering*, 87(12): 2525-2530.
- Bagihalli, G.B., Avaji, P.G., Patil, S.A., and Badami, P.S., (2008). *Synthesis, spectral characterization, in vitro antibacterial, antifungal and cytotoxic activities of Co (II), Ni (II) and Cu (II) complexes with 1,2,4-triazole Schiff bases*. *European Journal Of Medicinal Chemistry*, 43(12), 2639-2649.
- Bai, G., Li, J., Li, D., Dong, C., Han X. and Lin, P., (2007). *Synthesis and spectrum characteristic of four new organic fluorescent dyes of pyrazoline compounds*. *Dyes and Pigments* 75, 93-98.
- Bartlett, R. J., 1989. Coupled-Cluster approach to molecular structure and spectra: A step toward predictive quantum chemistry *J. Phys. Chem.* 93: 1697
- Beaupre, S., Breton, A.-C., Dumas, J. and Leclerc, M., (2009). *Multicolored Electrochromic Cells Based on Poly(2,7-carbazole) Derivatives for Adaptive Camouflage*. *Chemical Material*, 21, 1504.
- Beaupre, S., Breton, A.-C., Dumas, J. and Leclerc, M., (2009). Multicolored Electrochromic Cells Based on Poly(2,7-carbazole) Derivatives for Adaptive Camouflage. *Chemical Material*, 21, 1504.
- Becke A. D., (1993). "Density-functional thermochemistry. III. The role of exact Exchange" *Journal of Chemical Physics* 98(7): 5648-5652
- Becke, A. D., (1988). *Density-function exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior*. *Phys. Rev. A*, 38: 3098.
- Becke, A. D., 1993. *A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories*. *J. Chem. Phys.*, 98 (2): 1372-1377.

- Bernanose, A. and Marquet, G., 1954, *Électroluminescence du carbazol par les champs électriques alternatifs; caractérisation de l'électrophotoluminescence organique*, Journal de Chimie Physique, 51, 255-259.
- Bernanose, A., Comte, M. and Vouaux, P., 1953, *Blue emission from light-emitting diodes based on lithium complex*, Journal of Chemical Physics, 50, 64-69.
- Beşergil, B., 2015. *Enstrümental Analiz*. Celal Bayar Üniversitesi, Manisa.
- Bloudin, N., Michaud, A. and Leclerc, M., (2007). *A Low-Bandgap Poly(2,7-Carbazole) Derivative for Use in High-Performance Solar Cells*. Advanced Material, 19, 2295–2300.
- Blouin, N. and Leclerc, M., (2008). Poly(2,7-carbazole)s: *Structure–Property Relationships*. Account of Chemical Research, 41, 1110–1119.
- Blouin, N. and Leclerc, M., (2008). *Poly(2,7-carbazole)s: Structure–Property Relationships*. Account of Chemical Research, 41, 1110–1119.
- Bransden, B. H., and Joachain, C. J. (1999). *Atom ve Molekül Fiziği*, (Çev.: Köksal, F., Gümüş, H.), 2. Baskı, Bilim Yayıncılık., Ankara, 1.
- Bubniene, G., Malinauskas, T., Getautis, V., Stanisauskaite, A., Jankauskas, V. and Sidaravioius, J., (2008). *Synthesis of new hole-transporting molecular glass with pendant carbazolyl moieties*. Synthetic Metals, 158, 670-673.
- Burroughes, J., Bradley, D., Brown, A., Marks, R., Mackay, K., Friend, R., Burns, P. and Holmes, A., 1990, *Light-emitting diodes based on conjugated polymers*, nature, 347 (6293), 539-541.
- Carey, F. A., and Sundberg, R. J. (2007). **Advanced organic chemistry: part A: structure and mechanisms**. Springer Science & Business Media. USA
- Chandra, V., Chandra, B. and Jha, P., 2014, *Organic Light-Emitting Diodes and Their Applications*, Defect and Diffusion Forum, 29-93.
- Chang, C-C., Kuo, I-C., Lin, J-J., Lu, Y-C., Chen, C-T., Back, H-T., Lou, P-J. and Chang, T-C. (2004). *A novel carbazole derivative, BMVC: a potential antitumor agent and fluorescence marker of cancer cells*. Chemistry ve Biodiversity, 1, 1377–1384.
- Chen, L., Godovsky, D., Inganas, O., Hummelen, J.C., Janssen, R.A.J., Svensson, M. and Andersson, M.R., (2000). *Polymer photovoltaic devices from stratified multilayers of donor-acceptor blends*. Advanced Materials, 12, 1367–1370.

- Chen, S., Deng, L., Peng, L., Xie, L., Fan, Q. and Huang, W., (2010). *Recent Developments in Top-Emitting Organic Light-Emitting Diodes*. *Advanced Materials*, 22, 5227–5239.
- Cheng, Y.J., Yang, S.H. and Hsu, C.S., (2009). Synthesis of conjugated polymers for organic solar cell applications. *Chemical Reviews*, 109, 5868–5923.
- Cizek, J., 1966. *On the correlation problem in atomic and molecular systems. calculation of wavefunction components in ursa-type expansions using quantumfield theoretical methods*. *J. Chem. Phys.* 45: 4256-4266.
- Cizek, J., 1969. Quantum chemistry. *Adv. Chem. Phys.* 14: 35
- Colladet, K., Fourier, S., Cleij, T.J., Lutsen, L., Gellan, J., Vanderzande, D., Nguyen, L.H., Neugebauer, H., Sariciftci, N.S., Aguiere, A., Janssen, G. and Goovaerts, E., (2007). *Low band gap donor– acceptor conjugated polymers toward organic solar cells applications*..*Macromolecules* 40, 65–72.
- Cosnard, F. and Wintgens, V., (1998). *A New Fluoroionophore Derived from 4-Amino-N-Methyl-1,8-Naphthalimide*. *Tetrahedron Letters*, 39, 2751-2754.
- Cotton, F. A., 1971. *Chemical Applications of Group Theory*. Wiley, London, 228
- Cramer, C. J., 2004. *Essentials of Computational Chemistry*. John-Wiley, USA. 607.
- Cravino, A., Zerza, G., Maggini, M., Buchella, S., Svensson, M., Andersson, M.R., Neugebauer, H., Brabec, C.J. and Sariciftci, N.S., (2003). *A soluble donor– acceptor double-cable polymer: polythiophene with pendant fullerenes*. *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly*, 134(4), 519-527.
- Çağlı, Merve. *Süstitüe Karbazollerin sentezi, karakterizasyonu ve hesapsal çalışmaları. Yayınlanmamış yüksek lisans tezi*. Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2014.
- Dartnall, J. A., 1972. *Handbook of Sensory Physiology*. Springer, New York. 810
- Davidson, E. R., Feller, D., 1986. Basis set selection for molecular calculation. *Chem. Rev.*, 86: 681.
- Deepak, 2012, *Organic Electronics: Successes in Organic Light Emitting Diodes and Display Technology*, 736, 241-249.
- Dennington, R., Keith, T, and Millam J., (2009). *GaussView, Version 5*, Semichem Inc., Shawnee Mission KS. USA.

- Endo A, Ogasawara M, Takahashi A, Yokoyama D, Kato Y, and 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.
- Erginer, M., 2010, *İndol-Karbazol ve İndol-Tiyofen Komonomerlerinin Sentezi, Elektropolimerizasyonu ve Karakterizasyonu*, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi
- Erkan Kariper S., Sayın K., ve Karakas D. (2014). *Theoretical Studies on Eight Oxovanadium(IV) Complexes with Salicylaldehyde and Aniline Ligands*. Hacettepe J. Biol. and Chem., 42 (3), 337–342.
- Ersöz, A., 2010. *Aletli Analiz*. Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.
- Ertik, T., 2013. *Farklı Lüminesans Teknikleri Kullanılarak Sitrinin Lüminesans Özelliklerinin İncelenmesi* (yüksek lisans tezi, basılmamış) Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa.
- Eswaran, S., Adhikari, A. V., and Shetty, N. S., (2009). *Synthesis and antimicrobial activities of novel quinoline derivatives carrying 1,2,4-triazole moiety*. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 44(11), 4637-4647.
- Feng, L. and Chen, Z. (2005). *Light-emitting conjugated molecule containing 1,3,4-oxadiazole, carbazole and naphthalene units*. *Spectrochimica Acta Part A*, 63, 15– 20.
- Ftilis, I., Fakis, M., Polyzos, I., Giannetas, V., Persephonis, P., Vellis, P. and Mikroyannidis, J. (2007). *A ikili-foton absorpsiyon çalışması fluorene ve carbazole türevleri. Merkez çekirdeğin ve çözücü polaritesinin rolü*. *Chemical Physics Letters*, 447, 300–304.
- Foresman J.B., and Frisch A., (1996). *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*. Gaussian, Inc, Pittsburgh, PA. 302.
- Frisch. MJ., Trucks. GW., Schlegel. HB., Scuseria. GE., Robb. MA, Cheeseman. JR., Scalmani. G., Barone. V., Mennucci. B., Petersson. G. A., Nakatsuji. H., Caricato. M., Li. X., Hratchian. HP., Izmaylov. AF., Bloino J, Zheng .G., Sonnenberg. JL., Hada. M., Ehara. M., Toyota. K., Fukuda. R., Hasegawa. J., Ishida. M., Nakajima .T., Honda.Y., Kitao. O., Nakai. H., Vreven. T., Montgomery. J. A., Vreven. T.J., Peralta JE, Ogliaro. F., Bearpark. M., Heyd.

- JJ, Brothers. E., Kudin. N., Staroverov. VN., Kobayashi. R., Normand. J., Raghavachari. K., Rendell. A., Burant. JC., Iyengar. SS., Tomasi. J., Cossi. M., Rega. N., Millam. JM., Klene. M., Knox. JE., Cross. JB., Bakken. V., Adamo. C., Jaramillo. J., Gomperts. R., Stratmann. RE., Yazyev. O., Austin. AJ., Cammi. R., Pomelli. CJ., Ochterski. W., Martin. LR., Morokuma. K., Zakrzewski. VG., Voth. GA., Salvador. P., Dannenberg. JJ., Dapprich. S., Daniels. AD., Farkas. O., Foresman. JB., Ortiz. JV., Cioslowski. J., and Fox. D J., (2009)., Gaussian Inc., (Wallingford, CT).
- Fukui, K. (1982). *The role of frontier orbitals in chemical reactions (Nobel Lecture)*. Angewandte Chemie International Edition in English, 21(11), 801-809.
- Gans, P., (1971). *Vibrating Molecules. Chapman and Hall*, London. 236.
- Godlewski, J., and Obarowska, M. (2007). *Organic light emitting devices*. Opto-Electronics Review, 15(4), 179-183.
- Goldstein, D. L., (1985). **States of Matter. Dover**, New York.
- Govindarajan M, Periandy S, and Carthigayen K, (2012). *FT-IR and FT-Raman Spectra, Thermo Dynamical Behavior, HOMO and LUMO, UV, NLO Properties, Computed Frequency Estimation Analysis and Electronic Structure Calculations on α -Bromotoluene*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 97: 411-422.
- Grabchev, I. and Betcheva, R., (2001). *Copolymerization and photostabilization of methylmethacrylate with 1,8-naphthalimide fluorescent brighteners*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 142, 73-80.
- Grabchev, I. and Chovelon, J. M., (2003). *Synthesis and functional properties of green fluorescent poly (methylmethacrylate) for use in liquid crystal systems*. Polymer Advanced Technology, 14, 601-609.
- Grabchev, I., Chovelon, J.M. and Qian, X., (2003). *A copolymer of 4-N,Ndimethylaminoethylene-N-allyl-1,8-naphthalimidewith methylmethacrylate as a selective fluorescent chemosensor in homogeneous systems for metal cations*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 158, 37-43.

- Grabchev, I., Moneva, I., Bojinov, V. and Guittonneau, S., (2000). *Synthesis and properties of fluorescent 1,8-naphthalimide dyes for application in liquid crystal displays*. Journal of Material Chemistry, 10, 1291-1296.
- Grazulevicius, J.V., Soutar, I. and Swanson, L., (1998). *Photophysics of carbazolecontaining systems- 3 fluorescence of carbazole-containing oligoethers in dilutesolution*. Macromolecules, 31, 4820-4827.
- Grazulevicius, J.V., Stroghriegl, P., Pielichowski, J. and Pielichowski, K., (2003). *Carbazole-containing polymers: synthesis, properties and applications*. Progress in Polymer Sciences, 28, 1297-1353.
- Grimsdale, A.C., Chan, K.L., Martin, R.E., Jokisz, P.G. and Holmes, A.B., (2009). *Synthesis of light-emitting conjugated polymers for applications in electroluminescent devices*. Chemical Reviews, 109, 897-1091.
- Guo, L., Yang, L., Liu, J., Zhang, X., ... and Dai, S. (2010). Theoretical study on the electronic absorption spectra and molecular orbitals of ten novel ruthenium sensitizers derived from N3 and K8. Journal of Molecular Graphics and Modelling, 29(3), 498-505.
- Gupta RK, Singh RA, 2005. Fabrication and Characteristics of Schottky Diode Based on Composite Organic Semiconductors. Composites Science and Technology, 65(3-4): 677-681.
- Gupta, V. D., Padalkar, V. S., Phatangare, K. R., Patil, V. S., Umape, P. G. and Sekar, N. (2010). The synthesis and photo-physical properties of extended styryl fluorescent derivatives of N-ethyl carbazole. Dyes and Pigments, 88, 378-384.
- Gümüş S, Gümüş A, (2017). *A computational study on a series of phenanthrene and phenanthroline based potential organic photovoltaics*. Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering, 36(2): 239-249.
- Gümüş, PH, Tamer, Ö., Avcı, D., ve Atalay Y., (2015). *4-(Metoksimetil)-1,6- dimetil-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karbonitril molekülünün teorik olarak incelenmesi*. Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 3, 303-311.
- Gümüş, S., 2009. Investigation of Novel Topological Indices and Their Applications in Organic Chemistry (doktora tezi). ODTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

- Gümüştüfek, İ., (2013). *2-Fenilbenzimidazolasit Molekülünün Titreşimsel Spektrumlarının Teorik ve Deneysel Yöntemlerle İncelenmesi* (yüksek lisans tezi). Nevşehir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Nevşehir.
- Han, F., Chi, L.N., Liang, X.F., Ji, S.M., Liu, S.S., Zhou, F.K., Wu, Y.B., Han, K.L., Zhao, J.Z. and James, T.D., (2009). *3,6-Disubstituted carbazole-based bisboronic acids with unusual fluorescence transduction as enantioselective fluorescent chemosensors for tartaric acid*. Journal of Organic Chemistry 74, 1333-1336.
- Hassheider, T., Benning, S., Kitzerow, H., A chard, M. and Bock, H., (2001). *Color-Tuned Electroluminescence from Columnar Liquid Crystalline Alkyl Arenecarboxylates*. Angewandte Chemie International Edition, 40, 2060-2063.
- Hayashi, S., Etoh, H. and Saito, S., 1986, *Electroluminescence of perylene films with a conducting polymer as an anode*, Japanese journal of applied physics, 25 (9A), L773
- Heacock, M.L., Stefanick, D.F., Horton, J.K. and Wilson, S.H., (2010). *Alkylation DNA damage in combination with PARP inhibition results in formation of Sphase- dependent double-strand breaks*. DNA Repair, 9, 929-935.
- Heeger, A. J., 2001, *Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials (Nobel lecture)*, Angewandte Chemie International Edition, 40 (14), 2591-2611
- Hehre, W. J., Radom, L., Schleyer, P. V. R., and Pople, J. A., (1986). Ab Initio Molecular Orbital Theory. Wiley Interscience, New York. 379.
- Helfrich, W. and Schneider, W., 1965, *Recombination radiation in anthracene crystals*, Physical Review Letters, 14 (7), 229
- Hohenberg, W. and Kohn,P., (1964). *Inhomogeneous electron gas*. Physical review B, 136(B),864.
- Holla, B.S., Veerendra, B., Shivananda, M.K., and Poojary, B., (2003). *Synthesis characterization and anticancer activity studies on some Mannich bases derived from 1,2,4-triazoles*. European Journal of Medicinal Chemistry, 38(7-8), 759-767.

Holmes, A.B., Burroughes, J.H., Bradley, D.D.C. Brown, A.R., Marks, R.N., MacKay, K., Friend, R.H. and Burn, P.L., (1990). *Light-emitting diodes based on conjugated polymers*. Nature, 347, 539–541.

https://www.emo.org.tr/ekler/956c5080dc82dda_ek.pdf?tipi=2&turu=X&sube=7

(erişim tarihi 17.05.2022)

Jensen, F., (1999). Introduction to Computational Chemistry. John Wiley and Sons, New York. 620.

Jeon, B., Cha, S.W., Jeong, M., Lim, T.K. and Jin, J., (2002). *Synthesis and secondorder nonlinear optical properties of soluble polyimides bearing nitroazobenzene type chromophore pendants attached in side-on mode*. Journal of Material Chemistry, 12, 546-52.

Jesudason E., Sridhar S. K., Malar E. J., Shanmugapandiyan P., Inayathullah M., Arul V., Selvaraj D., and Jayakumar R. (2009). *Synthesis, pharmacological screening, quantum chemical and in vitro permeability studies of N-Mannich bases of benzimidazoles through bovine cornea*. European Journal of Medicinal Chemistry, 44, 2307-2312.

Kalinowski, J., Godlewski, J. and Signerski, R., 1976, *Electroluminescence in tetracene crystals*, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 33 (3-4), 247-259.

Kanis, D.R., Ratner, M.A. and Marks, T.J., (1994). *Design and construction of molecular assemblies with large second-order optical nonlinearities*. Chemical Reviews, 94, (1),195-242.

Karabacak, M., Çoruh, A., and Kurt, M. (2008). *FT-IR, FT-Raman, NMR spectra, and molecular structure investigation of 2, 3-dibromo-N-methylmaleimide: A combined experimental and theoretical study*. Journal of Molecular Structure, 892(1-3), 125-131.

Karabulut, S., (2011). *Bazı Düz Zincirli İmitlerin Sentezi, İmitlerin ve 1,3-Dikarbonil Bileşiklerinin Tautomer Oranlarının Deneysel ve Hesapsal Olarak İncelenmesi* (doktora tezi). B.Ü, Fen Bilimleri Enstitüsü., Balıkesir.

Karzazi, Y., (2014). *Organic light emitting diodes: Devices and applications*, J. Mater. Environ. Sci, 5 (1), 1-12.

Katritzky A. R., (1963). *Advances in Heterocyclic Chemistry*, Cilt 1-18, Academic Press Inc.

- Kawabata, K. and Goto, H., (2010). Electrosynthesis of 2,7-linked polycarbazole derivatives to realize low-bandgap electroactive polymers. *Synthetic Metals.*, 160, 2290–2298.
- Kaya, S., Kariper, S. E., Ungördü, A., and Kaya, C. (2014). Effect of some electron donor and electron acceptor groups on stability of complexes according to the principle of HSAB. *Journal of New Results in Science*, 3(4), 1-1.
- Kim, D., Lee, J.K., Kang, S.O. and Ko, J., (2007). *Molecular engineering of organic dyes containing N-aryl carbazole moiety for solar cell*. *Tetrahedron*, 63, 1913-1922.
- Kimoto, A., Cho, J. S., Higuchi, M. and Yamamoto, K., (2004). *Synthesis of Asymmetrically Arranged Dendrimers with a Carbazole Dendron and a Phenylazomethine Dendron*. *Macromolecules*, 37, 5531-5537.
- Kiyooka, S. I., Kaneno, D., and Fujiyama, R. (2013). *Parr's index to describe both electrophilicity and nucleophilicity*. *Tetrahedron Letters*, 54(4), 339-342.
- Knölker H. J. and Reddy, K. R., (2002). *Isolation and synthesis of biologically active carbazole alkaloids*. *Chemical Reviews*, 102, 4303-4427.
- Koopmans, T. (1933). Ordering of wave functions and eigenenergies to the individual electrons of an atom. *Physica*, 1, 104-113.
- Koyuncu, F.B., Koyuncu, S. and Ozdemir, E., (2011). *A new donor–acceptor carbazole derivative: Electrochemical polymerization and photo-induced charge transfer properties*. *Synthetic Metals*, 161, 1005–1013.
- Koyuncu, S., Gultekin, B., Zafer, C., Bilgili, H., Can, M., Demic, S., Kaya, I. ve Icli, S., (2009). *Electrochemical and optical properties of biphenyl bridgeddicarbazole oligomer films: Electropolymerization and electrochromism*. *Electrochimica Acta*, 54, 5694-5702.
- Koyuncu, S., Zafer, C., Sefer, E., Koyuncu F., Demic, S., Kaya, I., Ozdemir, E. ve Icli, S., (2009). *A new conducting polymer of 2,5-bis(2-thienyl)-1H-(pyrrole) (SNS) containing carbazole subunit: Electrochemical, optical and electrochromic properties*. *Synthetic Metals*, 159, 2013–2021.
- Kraft, A., Grimsdale, A.C. and Holmes, A.B., (1998). *Electroluminescent Conjugated Polymers Seeing Polymers in a New Light*. *Angewandte Chemie International Edition*, 37, 402–428.

- Ku, C-H., Kuo, C-H., Leung, M. and Hsieh, K-H. (2009). *Carbazole–oxadiazole containing polyurethanes as phosphorescent host for organic light emitting diodes*. European Polymer Journal, 45, 1545–1553.
- Kuş, C., Ayhan-Kılıçgil, G., Özbey, S., Kaynak, F. B., Kaya, M., Çoban, T., ve Can-Eke, B., (2008). *Synthesis and antioxidant properties of novel N-methyl-1,3,4-thiadiazol-2-amine and 4-methyl-2H-1,2,4-triazole-3(4H)-thione derivatives of benzimidazole class*. Bioorganic & Medicinal Chemistry, 16(8), 4294-4303.
- Kutlu, N., (2007). *4-Amino-1H-Benzo[4,5] İmidazo[1,2a]Primidin-2-One Bileşiğinin Koordinasyon Modları ve Titreşim Frekanslarının Gaussian 03 ile İncelenmesi* (yüksek lisans tezi). S.D.Ü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Lee, C., Yang, W., and Parr, R. G., (1998). Development of the Colle-Salvetti correlationenergy formula into a functional of the electron density. Phys. Rev. B, 37: 785.
- Lee, S.K. and Okura, I., (1997). *Optical Sensor for Oxygen Using a Porphyrin-doped Sol–GelGlass*. Analyst, 81-84.
- Levine, I.N., (2000). Quantum Chemistry, s. 208–210, s. 366–370, 1991 by Prentice-Hall Inc.
- Lewis D. F. V., Ioannides C., and Parke D. V. (1994). *Interaction of a series of nitriles with the alcohol-inducible isoform of P450:Computer analysis of structureactivity relationships*. Xenobiotica, 24, 401-408.
- Li, D.X., Jiao, C.X., Wang, Z.W. and Sun, L., (2000). *Synthesis of 9-Ethyl-3-carbazylidene Carbazole Hydrazone*. Chinese Journal of Applied Chemistry, 17, (5), 561-568.
- Li, H., Zhang, Y., Hu, Y., Ma, D., Wang, L., Jing, X. and Wang, F. (2004). *Novel soluble N-phenylcarbazole-containing PPVs for light-emitting devices: synthesis electrochemical, optical, and electroluminescent properties*. Macromolecular Chemistry and Physics, 205, 247–255.
- Li, J. and Grimsdale, A.C., (2010). *Carbazole-based polymers for organic photovoltaic devices*. Chemical Society Reviews, 39, 2399-2410.

- Liebsch, G., Klimant, I., Krause, C. and Wolfbeis, O.S., (2001). *Fluorescent imaging of pH with optical sensors using time domain dual lifetime referencing*. Institute of Analytical Chemistry, 73, 4354-4363.
- Lv, H-S, Zhao, B-X., Li, J-K., Xia, Y., Lian, S., Liu, W-Y. and Gong, Z-L. (2010). *The synthesis, characterization and optical properties of novel, substituted, pyrazoly 1,3,4-oxadiazole derivatives*. Dyes and Pigments, 86, 25-31.
- Ma, H. and Jen, A.K-Y., (2002). *Polymer-based optical waveguides: materials, processing, and devices*. *Advanced Materials*, 14, (19), 1339-65.
- MacDiarmid, A. G., (2001). *Synthetic metals”: A novel role for organic polymers (Nobel lecture)*, *Angewandte Chemie International Edition*, 40 (14), 2581-2590
- Malbec, F., Milcent, R., Vicart, P., and Bure, A. M., (1984). *Synthesis of new derivatives of 4-amino-2,4-dihydro-1,2,4-triazol-3-one as potential antibacterial agents*. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 21(6), 1769-1774.
- Martin, E., Weigand, R. and Pardo, A., (1996). *Solvent dependence of the inhibition of intramolecular charge-transfer in N -substituted 1,8-naphthalimide derivatives as dye lasers*. *Journal of Luminescence*, 68, 157-164.
- McMurry J. E., (1992). **Organic Chemistry**. 3th Edition, Cengage Learning, Canada. 1253.
- Méhes G, Nomura H, Zhang Q, Nakagawa T, and Adachi C, (2012). *Enhanced electroluminescence efficiency in a spiroacridine derivative through thermally activated delayed fluorescence*. *Angewandte Chemie International Edition*, 51(45): 11311-11315.
- Meyer V., (1883), *Ueber den Begleiter des Benzols im Steinkohlenteer*, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 16, 1465–1478.
- Meyer V., (1885), *Synthesis of thiophen*, *Berichte der Deutschen Chemischen*, 217.
- Mikroyannidis, J.A., Kabanakis, A.N., Balraju, P. and Sharma, G.D., (2010). *A Simple and Effective Modification of PCBM for Use as an Electron Acceptor in Efficient Bulk Heterojunction Solar Cells*. *Macromolecules* 43, 5544–5553.
- Mikroyannidis, J.A., Stylianakis, M.M., Sharma, G.D., Balraju, P. and Roy, M.S., (2009). *A novel alternating phenylenevinylene copolymer with perylene*

- bisimide units: synthesis, photophysical, electrochemical, and photovoltaic properties.* Journal of Physical Chemistry C, 113, 7904–7912.
- Mishra, A. K., Jacob, J. and Müllen, K. (2006). *Synthesis of aminocarbazoleanthraquinone fused dyes and polymers.* Dyes and Pigments, 20, 1–10.
- Mitschke, U. and Bauerle, P., (2000). *Electroluminescence of Organic Materials.* Journal of Material Chemistry, 10, 1471-1507.
- Møller, C., and Plesset, M. S., (1934). *Note on an Approximation Treatment for Many Electron Systems.* Phys. Rev., 46(7), 618.
- Morana, M., Koers, P., Aldauf, C., Koppe, M., Muehlbacher, D., Denk, P., Scharber, A., Waller, D. and Brabec, C., (2007). *Organic Field-Effect Devices as Tool to Characterize the Bipolar Transport in Polymer-Fullerene Blends: The Case of P3HT-PCBM.* Advanced Functional Materials, 17, 3274–3283.
- Morgado, J., Gruner, J., Watcott, S.P., Yong, T.M., Cervini, R., Moratti, S.C., Holmes, A.B. and Friend, R.H., (1998). *4-AcNI a new polymer for light-emitting diodes.* Synthetic Metals, 95, 113-117.
- Morin, J.F., Leclerc, M., Ades, D. and Siove, A., (2005). *Polycarbazoles: 25 Years of Progress.* Macromolecular Rapid Communications, 26, 761-778.
- Nakagawa T, Ku SY, Wong KT, and 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 CJ, Cheng CH, Tseng MR, Yasuda T, and Adachi C, (2013). *A highly luminescent spiroanthracenone based organic light-emitting diode exhibiting thermally activated delayed fluorescence.* Chemical Communications, 49(88): 10385-10387.
- Okur S, Yakuphanoglu F, Ozsoz M, ve Kadayifcilar PK, (2009). *Electrical and Interface properties of Au/DNA/n-Si Organic on Inorganic Structures.* Microelectronic Engineering, 86(11): 2305-2311
- 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.

- Öztürk, E., Irak, Z. T., ve Gümüş, S. (2019). (E)-2-((Fenilimino) metil) Fenol Molekülünün Teorik Olarak İncelenmesi. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 9(1), 407-414.
- Padilla, J., Seshadri, V., Filloramo, J., Mino, W.K., Mishra, S.P., Radmard, B., Kumar, A., Promarak, V., Ichikawa, M., Sudyoadsuk, T., Saengsuwan, S., Jungsuttiwong, S. and Keawin, T., (2007). High contrast solid-state electrochromic devices from substituted 3,4-propylenedioxythiophenes using the dual conjugated polymer approach. *Synthetic Metals*, 157, 17–22; *Chem.* 21 (2011) 2684–2693.
- Panero, S., Prosperi, P., Klaptsch, B. and Scrosati, B., (1986). *Characteristics of electrochemically synthesized polymer electrodes in lithium cells. 2. polythiophene*. *Electrochimica Acta*, 31, 1597–1600.
- Parr R. G., and Yang W. (1989). *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford Univ. Press. New-York.989
- Partridge, R., 1983a, *Electroluminescence from polyvinylcarbazole films: 2. Polyvinylcarbazole films containing antimony pentachloride*, *Polymer*, 24 (6), 739-747.
- Partridge, R., 1983b, *Electroluminescence from polyvinylcarbazole films: 3. Electroluminescent devices*, *Polymer*, 24 (6), 748-754.
- Patrick, L. and Whiting, A., (2002). *Synthesis of some polymerisable fluorescent dyes*. *Dyes and Pigments*, 55, 123-132.
- Patrick, L.G.F. and Whiting, A., (2002). *Synthesis and application of some polycondensable fluorescent dyes*. *Dyes and Pigments*, 52, 137-143.
- Pope, M., Kallmann, H. and Magnante, P., (1963), *Electroluminescence in organic crystals*, *The Journal of Chemical Physics*, 38 (8), 2042-2043
- Poteau, X., Brown, A., Brown, R., Holmes, C. and Matthew, D., (2000). *Fluorescence switching in 4-amino-1,8-naphthalimides: “on-off-on” operation controlled by solvent and cations*. *Dyes and Pigments*, 47, 91-105.
- Preininger, C. and Mohr, G.J., (1997). *Fluorosensors for ammonia using rhodamins immobilized in plasticized poly (vinyl chloride) and in sol-gel; a comparative study*. *Analitica Chimica Acta*, 342, 207.

- Promarak, V. and Ruchirawat, S. (2006). *Synthesis and properties of N-carbazole endcapped conjugated molecules*. Tetrahedron, 63, 1602–1609.
- Qian Y., Xiao G., Wang G., Sun Y., Cui Y. and Yuan C. (2006). *Synthesis and thirdorder optical nonlinearity in two-dimensional A-D-A carbazole-cored chromophores*. Dyes and Pigments, 71, 109–117.
- Rajak, H., Dhar, M., Kharya and Mishra, P. (2009). *Biologically Active 2,5-Disubstituted-1,3,4-Oxadiazoles*. International Journal of Pharmaceutical Sciences and Nanotechnology, 2, 390–406.
- Salgın-Gökşen, U., Gökhan-Kelekçi, N., Göktaş, Ö., Köysal, Y., Kılıç, E., Işık, Ş., ve Özalp, M., (2007). *1-Acylthiosemicarbazides, 1,2,4-triazole-5 (4H)-thiones, 1,3,4-thiadiazoles and hydrazones containing 5-methyl-2-benzoxazolinones: synthesis, analgesic-anti-inflammatory and antimicrobial activities*. Bioorganic and Medicinal Chemistry, 15(17), 5738-5751.
- Sano, M., Pope, M. and Kallmann, H., 1965, *Electroluminescence and band gap in anthracene*, *The Journal of Chemical Physics*, 43 (8), 2920-2921.
- Santos, P. L., Ward, J. S., Data, P., Batsanov, A. S., Bryce, M. R., Dias, F. B., and Monkman A. P., (2016). *Engineering the singlet{triplet energy splitting in a tadf molecule*. Journal of Materials Chemistry C, 4(17): 3815-3824.
- Sapp, S.A., Sotzing, G.A. and Reynolds, J.R., (1998). High Contrast Ratio and Fast Switching Dual Polymer Electrochromic Devices. Chemical Materials, 10, 2101–2108.
- Sapp, S.A., Sotzing, G.A., Reddinger, J.L. and Reynolds, J.R., (1996). Rapid switching solid state electrochromic devices based on complementary conducting polymer films. Advanced Materials, 8, 808–811.
- Sastri, V. S., and Perumareddi, J. R. (1997). *Molecular orbital theoretical studies of some organic corrosion inhibitors*. Corrosion, 53(8), 617-622.
- Sayın K. ve Karakas D. (2013). *Quantum chemical studies on the some inorganic corrosion inhibitors*. Corrosion Science, 77, 37-45.
- Schaefer III, H. F., (1972). The Electronic Structure of Atoms and Molecules. A Survey of Rigorous Quantum Mechanical Results. Addison-Wesley Publ., Reading, Massachusetts

- Sebastian, S., Sylvestre, S., Sundaraganesan, N., Amalanathan, M., Ayyapan, S., Oudayakumar, K., and Karthikeyan, B. (2013). *Vibrational spectra, molecular structure, natural bond orbital, first order hyperpolarizability, TD-DFT and thermodynamic analysis of 4-amino-3-hydroxy-1-naphthalenesulfonic acid by DFT approach. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 107, 167-178.
- Shaker, R. M., Mahmoud, A. F., and Abdel-Latif, F. F., (2005). *Synthesis and biological activities of novel 1,4-bridged bis-1,2,4-triazoles, bis-1,3,4-thiadiazoles and bis-1,3,4-oxadiazoles*. Phosphorus, Sulfur and Silicon, 180(2), 397-406
- Sharipov A.K., 2002, *Production of thiophenes from products of refining of medium-sulfur crude oils*, Chemistry and Technology of Fuels and Oils, 38, 5.
- Shin, M-H., Wong, F. F., Lin, C-M., Chen, W-Y. and Yeh, M-Y. (2005). *Based on 1,3,4-Oxadiazole-Triazolopyridinone-Carbazole derivatives for single-layer devices. New Synthesis of Highly Potential Efficient Bluish-Green Electroluminescent Materials*, 17, 160–165.
- Shire, P. U. J., and Akshay Arbat, 2015, *A Review Paper on: Organic Light Emitting Diode over Conventional Led*, www.ijarcse.com, 5 (1), 178-181.
- Simons, J., (2003). *An Introduction to Theoretical Chemistry*. Cambridge University Press, USA.467.
- Solomons, T. G., and Fryhle, C. B. (2008). Organic chemistry. John Wiley & Sons.
- Song, A., Parus, S. and Kopelman, R., (1997). *High-performance fiber-optic pH microsensors for practical physiological measurements using a dual-emission sensitive dye*. Analytical Chemistry, 69, 863-867.
- Souza, M.M., Correa, R., Filho, V.C., Grabchev, I. and Bojinov, V., (2002). *4-Nitro-1,8-naphthalimides exhibit antinociceptive properties*. Pharmazie, 57, 430-431.
- Sönmez, S., 2011. *Aydınlatmada Kullanılan Işıldar Maddelerin Sentezi ve İncelenmesi* (yüksek lisans tezi, basılmamış). Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin.
- Stephens P. J., Devlin F. J., Ashvar C. S., Bak K. L., Taylor P. R., and Frisch M. J., (1996). “*Comparison of local, nonlocal, and hybrid density functionals using*

- vibrational absorption and circular dichroism spectroscopy.*” ACS Symposium Series 629 (Chemical Applications of Density-Functional Theory), 105-113,
- Stephens, P. J., Devlin, F. J., Chabalowski C. F., and Frisch, M. J., (1994). “*Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields.*” Journal of Physical Chemistry, 98(45):11623-11627
- Stewart, W.W., (1981). *Synthesis of 3, 6-disulfonated 4-aminonaphthalimides.* Journal of the American Chemical Society, 103, 7615-7620.
- Sundaraganesan, N., Anand, B., Meganathan, C., and Joshua, B. D. (2008). *FT-IR, FT-Raman spectra and ab initio HF, DFT vibrational analysis of p-chlorobenzoic acid.* Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 69(3), 871-879.
- Şahin, Y., ve Gocayev, N., (2008). *Molekülün Yapısı ve Özellikleri.* Nobel Yayın Dağıtım Tic. Ltd. Şti., 1. Ed., Ankara. 68-118.
- Taherpour A., and Shafiei F., 2005. The structural relationship between Randić indices, adjacency matrixes, distance matrixes and maximum wave length of linear simple conjugated polyene compounds. J Mol. Struct.(Theochem), 726: 183
- Tang, C. W. and VanSlyke, S. A., 1987, *Organic electroluminescent diodes*, Applied physics letters, 51 (12), 913-915.
- Tao, X. T., Zhang, Y. D., Wada, T., Sasabe, H., Suzuki, H., Watanabe, T. and Miyata, S., (1998). *Hyperbranched polymers for electroluminescence applications.* Advanced Materials, 10, 226–230.
- Tao, Z. and Qian, X., (1999). *Naphthalimide hydroperoxides as photonucleases: substituent effects and structural basis.* Dyes and Pigments, 43, 139-145.
- Thomas, J. K. R. Lin, J. T., Tao, Y-T. and Ko, C-W. (2001). *Novel green lightemitting carbazole derivatives: potential electroluminescent materials.* Advanced Materials, 12, 1949–1951.
- Thomas, J. K. R., Velusamy, M., Lin, J. T., Tao, Y-T. and Chuen, C-H. (2004). *Cyanocarbazole derivatives for high performance electroluminescent devices* Advanced Functional Materials. Mater, 14, 387–392.

- Tian, H., Gan, J., Chen, K., He, J., Song, Q. and Hou, X., (2002). *Positive and negative fluorescent imaging induced by naphthalimide polymers*. Journal of Material Chemistry, 12, 1262-1267.
- Turhan Irak, Z.Ş., (2015). **Click Tepkimesi Mekanizmasının Teorik Olarak İncelenmesi**, Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü., Van.
- Turhan Irak Z, Gümüş A, ve Gümüş S, (2019). Investigation of Tadf Properties of Novel Donor-Acceptor Type Pyrazine Derivatives. Journal of the Chilean Chemical Society, 64(1), 4303-4309.
- Turhan Irak Z.Ş, ve Gümüş., S. (2017). *Heterotricyclic compounds via click reaction: a computational study*. Noble International Journal of Scientific Research. 1(7), 80-89.
- Turhan Irak Z.Ş., Gümüş, A., ve Gümüş, S. (2019). *Investigation of tadf properties of novel donor-acceptor type pyrazine derivatives*. Journal of the Chilean Chemical Society, 64(1), 4303-4309.
- Turhan, Z. Ş. (2021). *Boyaya Duyarlı Güneş Pillerinde Trifenilamin Tabanlı Organik Boyaların Kuantum Kimyasal Hesaplamaları* Caucasian Journal of Science , 8 (1) , 79-92 . DOI: 10.48138/cjo.943191
- Uoyama, H., Goushi, K., Shizu, K., Nomura, H. and Adachi, C., 2012, *Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence*, nature, 492 (7428), 234-238.
- Usluer, O., Demic, S., Egbe, D.A.M., Birckner, E., Tozlu, C., Pivrikas, A., Ramil, A.M. ve Sariciftci, N.S., (2010). *Fluorene-Carbazole Dendrimers: Synthesis, Thermal, Photophysical and Electroluminescent Device Properties*. Advanced Functional Materials, 20, 4152–4161.
- Uzkara, E., (2010)., *Çeşitli karbazol bileşiklerinin tetrasiyanoetilen ile komplekslerinin hazırlanması ve termodinamik özelliklerinin incelenmesi*, Balıkesir Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir.
- Volhard J., and Erdmann H., 1885, *Synthetical production of thiophen*, Ber. der. Chem. Gesell., 454.
- Watanabe, M., Nishiyama, M., Yamamoto, T. and Koie, Y., (2000). *Palladium/P(t-Bu)₃-catalyzed synthesis of N-aryl azoles and application to the synthesis of 4,4,4,-tris(N-azolyl)triphenylamines*. Tetrahedron Letters, 41, 481-483.

- Wei, Z., Xu, J., Zeng, L., Le, Z., Shen, L. and Pu, S. (2008). *A free-standing poly(9-(6-(thiophene-3-yl)hexyl)-9H-carbazole) films: electrosyntheses from a novel carbazole monomer bearing thiophene moiety*. Journal of Materials Science, 43, 1008–1012.
- Witker, D. and Reynolds, J.R., (2005). Soluble variable color carbazole-containing electrochromic polymers. Macromolecules, 38, 7636–7644.
- Xuan, X., Wang, J., Zhao, Y., and Zhu, J. (2007). Experimental and computational studies on the solvation of lithium tetrafluoroborate in dimethyl sulfoxide. *Journal of Raman Spectroscopy: An International Journal for Original Work in all Aspects of Raman Spectroscopy, Including Higher Order Processes, and also Brillouin and Rayleigh Scattering*, 38(7), 865-872.
- Yakuphanoglu F, Okur S, 2010. *Analysis of Electronic Parameters and Interface States of Boron Dispersed Triethanolamine/p-Si structure by AFM, I–V, C–V–f and G/ω–V–f Techniques*. Microelectronic Engineering, 87(1): 30-34.
- Yang, R.H. and Wang, K.M., (2002). *A selective optode membrane for histidine based on fluorescence enhancement of meso–meso-linked porphyrin dimer*. Analytical chemistry, 74, 1088-1096.
- Yang, X.H., Wang, K.M., Xiao, D., Guo, C.C. and Xu, Y.R., (2000). *Development of a fluorescent optode membrane for sodium ion based on the calix[4]arene and tetraphenylporphine*. Talanta, 52, 1033-1039.
- Yeşilyurt, A., (2018). *Boşluk İletim Malzemelerinin Sentezi Ve Optoelektronik Uygulamaları*, (doktora lisans tezi, basılmış). Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Yıldız C.B., 2011. Silasiklopropiliden-Silaallen Düzenlenmesinin Hesapsal Yöntemlerle İncelenmesi (yüksek lisans Tezi). B.Ü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir
- Yi-Bin, R., Stéphane, M., and Juan, X., (2011). *Highly selective fluorescent and colorimetric sensor for Hg²⁺ based on triazole-linked NBD*. Dyes and Pigments, 90(3), 239-244.
- Ying, Q., (2006). *3,6-Disubstituted carbazole chromophores containing thiazole and benzothiazole units: Synthesis, characterization and first-order hyperpolarizabilities*. Dyes and Pigments, 1-5.
- Young, D. C., 2011. *Computational Chemistry*. Wiley-Interscience, New York.

- Yu, G., Gao, J., Hummelen, J.C., Wudl, F. and Heeger, A.J., (1995). *Polymer photovoltaic cells: enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions*. Science, 270, 1789–1791.
- Yu, W. L., Meng, H., Pei, J. and Huang, W. J., (1998). *Tuning redox behavior and emissive wavelength of conjugated polymers by p-n diblock structures*. American Chemistry Society, 120, 11808.
- Yüksel ÖF, Tuğluoğlu N, Şafak H, ve Kuş M, (2013). *The Modification of Schottky Barrier Height of Au/p-Si Schottky Devices by Perylene-diimide*. Journal of Applied Physics, 113(4): 044507
- Zhang, X.B., Li, Z.Z., Guo, C.C., Chen, S.H., Shen, G.L. and Yu, R.Q., (2001). *Porphyrin–metalloporphyrin composite based optical fiber sensor for the determination of berberine*. Analytica Chimica Acta, 439, 65-71.
- Zhou, X., Cui, J., Li, Z. H., Wang, G., Liu, Z., and Zhou, M. (2013). Carbonyl bonding on oxophilic metal centers: Infrared photodissociation spectroscopy of mononuclear and dinuclear titanium carbonyl cation complexes. *The Journal of Physical Chemistry A*, 117(7), 1514-1521.
- Zhu, W., Hu, C., Chen, K. and Tian, H., (1998). *Luminescent properties of copolymeric dyad compounds containing 1,8-naphthalimide and 1,3,4-oxadiazole*. Synthetic Metals, 96, 151-154.
- Zhu, W., Hu, M., Yao, R. and Tian, H., (2003). A novel family of twisted molecular luminescent materials containing carbazole unit for single-layer organic electroluminescent devices. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 154, 169-177