

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

FİZİK ANABİLİM DALI

**BAZI ORGANİK YARIİLETKEN MOLEKÜLLERİN OPTO-ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNİN
TEORİK OLARAK BELİRLENMESİ VE KARŞILAŞTIRILMASI**

DOKTORA TEZİ

Kübra KARAOĞLU UZUN

**ARALIK 2022
TRABZON**



KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI

**BAZI ORGANİK YARIİLETKEN MOLEKÜLLERİN OPTO-ELEKTRONİK
ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK BELİRLENMESİ VE KARŞILAŞTIRILMASI**

Kübra KARAOĞLU UZUN

ORCID : - - -

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
"DOKTOR (FİZİK)"
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 27 / 10 / 2022

Tezin Savunma Tarihi : 30 / 12 / 2022

Tez Danışmanı : Prof.Dr.Uğur ÇEVİK
ORCID : - - -

Trabzon 2022

ÖNSÖZ

Her birimiz veya her bir parçamızın aynı zamanda bir dalga olduğu fakat belirsizlik ilkesi gereği dalga özelliği sergileyen tarafımızın ihmal edilecek kadar küçük olduğuna şaşırmadığım için, termodinamiğin yasalarından (özellikle entropi kavramından) çok etkilendiğim için, sebep ve sonuçlardan ziyade olasılıklarla ilgilenen kuantum mekaniği çalıştığım için, Maxwell yasaları sayesinde elektrik ve manyetik alanlarını aslında bir paranın iki yüzü olarak görebildiğim için, çoğaltılabilecek tüm bu olağanüstü keşiflere rağmen evreni ve gizemlerini anlayabilmek için, her şeyin belki de yeni başlıyor olabilme ihtimalini göz önünde bulundurduğum için, kendimi; lisans öğrenimi yaptığım dönemlerde bana “Fizik Nedir?” diye soranlara verdiğim cevaplardan biri olan “kendisiyle ilgilenenleri ayrıcalıklar dünyasına taşıyan uzay aracında meraklı bir yolcu olarak görüyorum. Bu çalışma o yolculuğun bir parçasıdır.

Hayatla ve fizikle mücadele ederken (babamı kaybedene kadar ikincisi daha zor zannederdim) her zaman pozitif olan, her anını üretmek ve çalışmak için değerlendiren danışman hocam sayın Prof.Dr. Uğur ÇEVİK’ ten çok ilham aldım öncelikle bunun için, fizik çalışmak ve başarmak için fiziği çok sevmek ve yüksek bir motivasyona sahip olmak gerekir, bu anlamda yapmayı düşündüğüm her iş için bana inandığı ve bana yol gösterdiği için kendisine teşekkür ederim.

Bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 1002, "117F286" no’lu proje ile desteklenmiştir. Proje kapsamında sağlanan imkanlardan dolayı TÜBİTAK 'a, çalışmalarım boyunca her türlü imkânı sağlayan K.T.Ü Fizik Bölüm Başkanları Prof.Dr. Belgin Küçükömeroğlu, Prof.Dr. A.Hakan YILMAZ, Prof.Dr.Tuncay BAYRAM ve Prof.Dr. Alev AYDINER hocalarıma çok teşekkür ederim.

Lisans öğrenimim sırasında beni lisansüstü eğitime devam etmem için cesaretlendiren hocalarım emekli öğretim üyeleri Dr. Öğretim Üyesi H.Sinan ÖZKAN ve Prof.Dr. Mustafa ALTUNBAŞ’ a. Özellikle canım oğlum Mete’m ve canım eşim Oğuzhan UZUN olmak üzere beni bugünlere getiren sevgili annem, babam ve kardeşlerim mutlu ve iyimser birey olmamda en büyük katkıya sahipler onlara çok teşekkür ederim.

Kübra KARAOĞLU UZUN

Trabzon-2022

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Doktora Tezi olarak sunduğum “Bazı Organik Yarıiletken Moleküllerin Opto-elektronik Özelliklerinin Teorik Olarak Belirlenmesi ve Karşılaştırılması” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. Uğur ÇEVİK’in sorumluluğunda tamamladığımı verileri kendim topladığımı, analizleri ve çözümleri kendim yaptığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma süresince bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 30/12/2022.

Kübra KARAOĞLU UZUN

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	III
TEZ ETİK BEYANNAMESİ	V
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET	VIII
SUMMARY	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ	IX
TABLolar DİZİNİ.....	XI
SEMBOLLER DİZİNİ	XII
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş	1
1.2. Organik Yarıiletken Moleküller	2
1.2. Organik Yarıiletkenlerin Yapısal ve Elektronik Özellikleri.....	3
1.2.2. Organik Yarıiletkenlerde Yük Taşıyıcıların İletimleri	10
1.2.2.3. Bu Tezde Çalışılan Organik Yarıiletkenler	11
1.2. Organik Elektronikte Bazı Aygıtlar	15
1.2.3.1. Organik Işık Yayan Diyodlar (OLEDler).....	15
1.2.3.2. Organik Güneş Pilleri	16
1.3. Literatür Özeti ve Çalışmanın Amacı.....	17
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR	21
2.1. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi.....	21
2.1.1. Hohenberg-Kohn Kuramları.....	21
2.1.2. KohnSham Eşitlikleri	22
2.1.3. Fonksiyonel Seçim	25
2.1.3.1. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (Local DensityApproximation:LDA).....	26
2.1.3.2. Yerel Spin Yoğunluk Yaklaşımı (Local Spin Density Approximation LSDA)...	28
2.1.3.3. Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı (Generalized Gradienapproximation)	28
2.1.3.4. Karma Yoğunluk Fonksiyonelleri	29
2.1.4. Temel Setler (Baz Fonksiyonları)	30
2.1.4.1. Minimal Temel Setler.....	31
2.1.4.2. Bölünmüş Değerlik Temel Setler	31

2.1.4.3. Polarize Temel Setler	32
2.1.4.4. Difüze (Dağılım) Temel Setler.....	33
2.2. Geometri Optimizasyonu	33
2.3. Yük Taşınımının Teorisi	35
2.3.1. Marcus Teori	35
2.3.2. Yeniden Yapılanma Enerjisi	37
2.3.3. Transfer İntegralleri.....	38
2.4. Moleküler Spektroskop	39
2.4.1. Kırmızı-Altı Spektroskopisi (IR).....	40
2.4.1.1. IR Işınlarnının Soğurulması	41
2.4.1.2. Kırmızı-Altı Bölgede Geçiş Kuralları	43
2.5. UV-VIS Spektroskopisi.....	44
2.5.1. Elektronik Geçiş Türleri.....	45
3. BULGULAR	47
3.1. Moleküler Dizayn, Enerji ve Dipol Moment.....	47
3.2. Moleküllerin Titreşim Spektrumları.....	49
3.3. UV-Vis Spektrum Analizi	53
3.4. Fotoluminesans Spektral Analizi.....	55
3.5. Moleküler Orbital Analiz	58
3.6. Moleküllerin Yük İletim Özellikleri.....	62
3.6.1. Yeniden Yapılanma (Reorganization) Enerjisi, Yük İletim Parametreleri	62
3.6.2. Bağlanma Enerjisi ve İyonik durum Özellikle	63
3.7. Moleküllerin Doğal Popölasyon Analizleri.....	65
3.8. Moleküllerin Doğal Bağ Orbital (NBO) Analizi.....	71
3.9. Moleküllerin Doğrusal ve Doğrusal Olmayan Optik Özellikler	76
3.10. Moleküler Yüzey Çalışmaları	81
4. SONUÇLAR	85
5. ÖNERİLER	90
6. KAYNAKLAR.....	91

ÖZGEÇMİŞ

Doktora Tezi

ÖZET

BAZI ORGANİK YARIİLETKEN MOLEKÜLLERİN OPTO-ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK BELİRLENMESİ VE KARŞILAŞTIRILMASI

Kübra KARAOĞLU UZUN

Karadeniz Teknik Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof.Dr. Uğur ÇEVİK

2022, 100 Sayfa

Bu çalışma, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümünde 117F286 nolu TÜBİTAK (1002) projesi kapsamında yapılmıştır. Üç yeni organik yarıiletken molekül olan 9-[(5-nitropyridin-2-aminoethyl)iminiometil]-antrasen (molekül (a)), and N' -((piren 4yl)metilen) izonikotinhidrazit (molekül (b)), ve N -(2-((pyren-4-yl)metilen amino)etil-5-nitropiridin-2-amin (molekül (c)) çalışıldı. Molekül (a) ve molekül (c) aynı kanat birimine ([5-nitropiridin-2-aminoetil) iminiometil]) sahipken, (b) ve (c) molekülleri aynı çekirdek birimine (5-nitropiridin-2-amin) sahiptir. DFT, TD-DFT ve Marcus, Koopman's teorilerine dayanarak, OLED uygulamaları için, moleküler yapının opto-elektronik özellikler üzerindeki etkileri araştırıldı. Sonuçlar, moleküllerin kanat birimlerinin opto-elektronik özellikler üzerinde çekirdek birimlerden daha fazla etki ettiğini göstermektedir. Aynı kanat birimine sahip (a) ve (c) bileşikler hem yapısal hem de opto-elektronik parametreler açısından oldukça benzer özellikler sergilemişlerdir. Özet olarak, hesaplanan opto-elektronik ve yük taşıma parametrelerine göre (a) ve (c) molekülleri, daha iyi absorpsiyon ve emisyon parametreleri, daha düşük enerji boşlukları ve yeniden yapılanma enerjileri değerleri ve daha yüksek yük hareketliliği değerleri ile OLED'ler için önemli özellikler açısından belirgin avantajlar sergilemiştir.

Anahtar Kelimeler: DFT, Yeniden yapılanma enerjisi, OLED, Opto-elektronik özellikler

Phd. Thesis

Abstract

THEORETICAL DETERMINATION AND COMPARISON OF OPTO-ELECTRONIC
PROPERTIES OF SOME ORGANIC SEMICONDUCTOR MOLECULES

Kübra KARAOĞLU UZUN

Karadeniz Technical University

The Graduate School of Natural and Applied Sciences

Physics Graduate Program

Supervisor : Prof. Dr. Uğur ÇEVİK

2022, 100 pages

This study was carried out within the scope of TÜBİTAK (1002) project numbered 117F286 in the Department of Physics, Faculty of Science, Karadeniz Technical University. Three novel organic semiconductors such as 9-[(5-nitropyridin-2-aminoethyl)iminiomethyl]-anthracene(**a**) and *N'* ((pyren-4-yl)methylene)isonicotinohydrazide (**b**), and *N*-(2-((pyren-4-yl)methyleneamino)ethyl)-5-nitropyridin-2-amine (**c**) were worked. While compound (a) and compound (c) have the same wing unit ([5-nitropyridin-2-aminoethyl) iminiomethyl]), compounds (b) and (c) have the same core unit (5-nitropyridin-2-amine). Based on DFT, TD-DFT and Marcus, Koopman's theories, we have explored the effects of molecular structure on the opto-electronic properties for OLED applications. Our results show that wing units of molecules impact more on the opto-electronics properties than on core units. The compounds (a) and (c) with the same wing unit have exhibited quite similar behaviors in terms of both structural and opto-electronic parameters. In conclusion, our results indicate that compounds (a) and (c) exhibit obvious advantages for OLEDs in terms of calculated opto-electronic and charge transport properties such as better absorption and emission parameters, lower energy gaps and reorganization energies and higher charge mobility.

Key words: DFT, reorganization energy, OLED, opto-electronic properties

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil.1.1. İki çekirdeğin (A ve B) bağ eksenini boyunca kesiti	5
Şekil 1.2. Benzen molekülünün şeması.....	6
Şekil 1.3. Bir yük taşıyıcısı bir molekülde lokalize kalırsa meydana gelebilecek bir dizi gevşeme işlemi	8
Şekil 1.4. Antrasen Molekülü.....	12
Şekil 1.5. 9-[(5-nitropiridin-2-aminoetil)iminiometil]-anthrasen molekülü	13
Şekil 1.6. Piren Molekülü.....	13
Şekil 1.7. N-[2-((Piren-4-yl)metilen amino)etil]-5-nitropiridin-2-amin ve N'-[2-((Piren-4-yl)metilen)isonikotin hidrazi.....	14
Şekil 1.8. Oled Yapısı	15
Şekil 1.9. Organik Güneş Pili Yapısı	16
Şekil 2.1. Minimal Temel Set.....	30
Şekil 2.2. Bölünmüş değerlik temel setlerinin etkisi.....	31
Şekil 2.3. 6-31G fonksiyonunun polarizasyon etkisi	31
Şekil 2.4. Potansiyel Enerji Yüzeyleri	32
Şekil 2.5. DA kompleksi için harmonik yaklaşımda potansiyel enerji yüzeyleri	35
Şekil 2.6. Moleküllerin Titreşim Hareketleri	41
Şekil3.1. Moleküllerin kimyasal yapıları	48
Şekil 3.2. Moleküllerin optimize edilmiş geometrik yapıları.....	49
Şekil 3.3. Moleküllerin hesaplanan IR spektrumları.....	51
Şekil 3.4. Moleküllerin hesaplanan UV-visspektrumları	53
Şekil 3.5. Moleküllerin hesaplanan emisyon spektrumları	56
Şekil 3.6. Moleküllerin maksimum soğurma pikleri (MSP)	58
Şekil 3.7. Moleküller Orbitalinin Enerji Seviyesi Grafiği	60
Şekil 3.8. FMO'larının temel durum yoğunlukları	61
Şekil 3.9. Molekül (a) için hesaplanan MEP yüzeyi	82
Şekil 3.10.Molekül (b) için hesaplanan MEP yüzeyi	84
Şekil 3.11.Molekül (c) için hesaplanan MEP yüzeyi	84

TABLolar DİZİNİ

Sayfa No

Tablo 2.1. Dalga sayısı, dalga boyu ve enerji türünden IR spektrum bölgeleri.....	40
Tablo 3.1. Moleküllerin Toplam Enerjileri, Dipol Momentleri, Bağ Uzunlukları ve Dihedral Açılar	47
Tablo 3.2. Moleküllerin hesaplanan titreşim frekansları (cm^{-1})	52
Tablo 3.3. Moleküllerin Uyarılma enerjileri ve Titreşim Frekansları	55
Tablo 3.4. Moleküllerin hesaplanan emisyon parametreleri	57
Tablo 3.5. Moleküllerin Homo-Lumo Energy seviyeleri	59
Tablo 3.6. Moleküllerin Yeniden Yapılanma Enerjileri ve Yük İletim Oranları	63
Tablo 3.7. Moleküllerin Bağlanma Enerjileri ve İyonik Durum Parametreleri.....	65
Tablo 3.8. Moleküllerin Doğal Popülasyon Analizi.....	65
Tablo 3.9. Molekül (a)'nın çekirdek, değerlik ve Rydberg orbitallerindeki elektron sayıları ve toplam doğal yükleri	66
Tablo 3.10. Molekül (b)'nin çekirdek, değerlik ve Rydberg orbitallerindeki elektron sayıları ve toplam doğal yükleri	68
Tablo 3.11. Molekül (c)'nin çekirdek, değerlik ve Rydberg orbitallerindeki elektron sayıları ve toplam doğal yükleri	69
Tablo 3.12. Molekül (a) için NBO temelindeki Fock matrisin, ikinci mertebeden pertürbasyon teorisi analiz sonuçları	72
Tablo 3.13. Molekül (b) için NBO temelindeki Fock matrisin, ikinci mertebeden pertürbasyon teorisi analiz sonuçları	74
Tablo 3.14. Molekül (c) için NBO temelindeki Fock matrisin, ikinci mertebeden pertür- basyon analizi	75
Tablo 3.15. Moleküllerin dipol moment (μ , Debye), ortalama kutuplanabilirlik ($\langle\alpha\rangle$, esu), yönelime bağlı kutuplanabilirlik ($\Delta\alpha$, esu) değerleri	77
Tablo 3.16. Moleküllerin birinci ve ikinci mertebeden (β , γ , esu) yüksek kutuplanabilirlik değerleri	80

SEMBOLLER DİZİNİ

A	: Soğurma
$\langle a \rangle$	: Ortalama Kutuplanabilirlik
$\Delta\alpha$	: Yönelime Bağlı Kutuplanabilirlik
B	: 1. mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik
B3LYP	: Lee-Yang-Parr ve Becke tarafından önerilen DFT metodu
C(r)	: Coloumb etkileşim enerjisi
C ₁ ve C ₂	: genleşme katsayıları
DFT	: Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
E_X^B	: Becke değiş-tokuş enerji düzeltmesi
E	: Toplam Enerji
EA	: Elektron İlgisi
GGA	: Genelleştirilmiş eğim Yaklaşımı
GTO	: Gaussian Tipi Orbitaller
ΔG	: Reaksiyon sırasında serbest enerji farkı
$\hat{H}$	: Hamilton İşlemcisi
$\hbar$	: Planck sabiti
HOMO	: En yüksek dolu moleküler orbital
IP	: İyonlaşma Potansiyeli
IR	: Kırmızı altı spektroskopisi
LCAO	: Atomik orbitallerin lineer kombinasyonu
LDA	: Yerel yoğunluk yaklaşımı
LSDA	: Yerel spin-yoğunluk yaklaşımı
LUMO	: En düşük boş moleküler orbital
m_r	: elektron delik çiftinin indirgenmiş kütleleri

μ	: Elektrik dipol momenti
NLO	: Doğrusal olmayan optik
NBO	: Doğal bağ orbital analizi
$P(r)$	: örgü polarizasyon enerjisi
$\vec{r}$	: elektronların uzaysal koordinatları
STO	: Slater Tipi Orbitaller
T	: Geçirgenlik
ϵ_0	: boşluk geçirgenliği
ϵ	: malzeme geçirgenliği
Ψ	: Dalga Fonksiyonu
$\rho(\vec{r})$	: elektron yoğunluğu
ϵ_{xc}	: parçacık başına düşen değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi
λ	: Yeniden Yapılanma Enerjisi
Ω	: Burulma titreşimleri
γ	: Düzlem-dışı eğilme

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

2000 yılında, Nobel Kimya Ödülü'nü Shirakawa, MacDiarmid ve Heeger'e Shirakawa, vd. (1977), kazandıran, bazı organik moleküllerin yarı iletken özellikler göstermesi keşfi, bilim insanlarının ilgisini organik yarı iletkenlere çekmiş ve "organik elektronik" olarak adlandırılan bir alanın ortaya çıkmasını sağlamıştır [1]. Organik elektronik, bilgi işlem alanında aktif yarıiletken malzeme olarak polimerlerin veya küçük moleküllerin (organik yarı-iletkenler) kullanıldığı bir oluşum olarak tanımlanabilir. Bu yeni teknolojiye yarı iletken malzeme olarak kullanılan polimer ve küçük moleküllerin yapısını karbon molekülleri teşkil ettiğinden, alanı tanımlamak için “organik” kelimesi kullanılır. Organik yarıiletkenlerin klasik yarıiletkenlerden daha hafif, daha esnek ve daha ucuz olmaları organik elektroniği geleneksel elektroniğin bir alternatifi, zaman zaman da tamamlayıcısı yapmıştır [2]. Böylece organik yarı iletken malzemeler, organik ışık yayan diyotlar (OLED'ler), organik alan etkili transistörler (OFET'ler) ve organik fotovoltaiik hücreler (OPV'ler) gibi opto-elektronik uygulamalar için oldukça arzu edilen malzemeler haline gelmiştir [3,4,5] Bu aygıtların verimleri; moleküllerin sınır orbitallerinin enerji seviyeleri, elektron yoğunlukları, uygun yük taşıyıcıları gibi opto-elektronik ve moleküllerin çekirdek veya kanat birimleri, molekül içi ve moleküller arası etkileşimler gibi yapısal özelliklerine bağlıdır. [6]. Bu yüzden, organik moleküllerin tüm bu özelliklerinin ve aralarındaki ilişkinin doğru bir şekilde anlaşılması, uygun malzemelerin tasarlanması ve cihaz verimlerinin artırılması için en önemli koşuldur. Bu koşulu sağlamak için moleküllerin opto-elektronik, yapısal ve spektroskopik özellikleri üzerine yapılan teorik hesaplamalar, henüz bilinmeyen polimerlerin özelliklerini tahmin etmek, bilinen polimerlerin özelliklerini iyileştirmek ve tasarlanan aygıtların verimini artırmak için kaçınılmaz hale gelmiştir [7]. Teorik hesaplamaların kapsamı bilgisayar gücü ve daha da önemlisi yeni yöntemlerin ve kodların geliştirilmesi ile artar. Fakat aynı zamanda geliştirilen yöntem ve kodların farklı alanlara uygulanabilirliğini belirlemek, olasılıkların ve öngörülerin belirlenmesi için aynı derecede önemlidir. Teorik modellemeler ideal koşullar altında moleküller için veriler sağlar ve bir molekülden elde edilebilecek

performansı gösterirler. Küçük organik moleküller, teorik modellemeler için özellikle uygundur, çünkü daha kesin yapı-özellik ilişkileri sergilerler. Bu nedenle teorik hesaplamalar organik yarıiletken molekül tasarımları için kılavuz olur ve öngörüler yoluyla pratik önerilerde bulunur. Tüm bu nedenlerden dolayı bu çalışmanın amacı; 9-[(5-nitropiridin-2-aminoetil) iminiometil]-anthrasen (NAMA) molekül (a), N-[2-((Piren-4-yl)metilen amino)etil]-5-nitropiridin-2-amin molekül (b) ve N'-[2-((Piren-4-il)metilen) isonikotin hidrazi molekül (c), organik moleküllerinin yapısal ve optoelektronik özelliklerinin araştırılması ve bu iki özellik arasındaki ilişkinin teorik hesaplamalar ile aydınlatılması olmuştur. Moleküler yapı ve optoelektronik özellikler arasındaki bağlantıyı anlamak, organik aygıt tasarımı için taslak temin etmekte kilit bir noktadır ve bu konuda büyük bir teorik araştırma çabası bilim insanları tarafından devam ettirilmektedir [8,9].

1.2. Organik Yarıiletken Moleküller

Nereye gidersek gidelim ve nereye bakarsak bakalım günlük hayatımıza organik moleküller eşlik etmektedir. En küçük virüsten en büyük canlıya, temel aminoasitlerden karmaşık insan beynine, basit plastik folyodan oldukça etkili esnek ekranlara kadar tüm bunlar organik bileşiklerden yapılmıştır. Bu çok yönlülük organik malzemelerin temel elemanı olan karbon atomunun kimyasal özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Karbon atomu atomik orbitallerinin hibridizasyonuna bağlı olarak diğer atomlara farklı şekilde bağlanabilmesini sağlayan dört değerliğe sahiptir. Bu özellik ayrıca iki boyutlu grafen ve üç boyutlu elmas gibi farklı geometrilere organik moleküllerin oluşmasını sağlar. Bu, kimyasal bağların fiziksel özellikler üzerindeki önemini göstermektedir çünkü karbon atomu formları, bir gazdan en sert katı hale, iyi bir yalıtıcıdan bir yarı metale kadar geniş bir spektrumu kapsar. Organik yarıiletkenler sayısız sayıda kullanım alanına sahip organik bileşiklerin küçük bir grubudur. Organik yarıiletkenlerin özel yarıiletkenlik yetenekleri uzaysal olarak genişleyen ve elektronların delokalizasyonuna yol açan π orbital oluşumlarıyla ilgilidir. Gelecek bölümde, bu konjuge bileşikler tanıtılmış ve yapısal ve elektronik özellikleri tartışılacaktır [10,11].

1.2.1. Organik Yarıiletkenlerin Yapısal ve Elektronik Özellikleri

Organik yarıiletkenlerde yük transferi özelliklerini geliştirmek için tek bir molekülün elektronik özellikleri yapısal özellikleri ile ilişkilendirilerek tartışılmalı ve külçe organik yarıiletkenlere genişletilmelidir. Moleküler bağların farklı doğası ve moleküller arası etkileşim nedeniyle, tek bir molekülün özellikleri ile külçe bir malzeme arasındaki bu ayrım iyi yapılmalıdır. Her ne kadar organik yarı iletkenler esas olarak karbondan oluşuyor olsalar da diğer elementler de organik yarıiletkenlerin yapısında rol oynarlar. Hidrojen genelde sarkan bağlardan kaçınmak için kullanılırken, kutuplanabilirliği, moleküler orbitallerin enerjisini ve genel olarak moleküllerin işlevselliğini etkilemek için oksijen, azot, kükürt gibi elementler kullanılır. Ayrıca örneğin çinko, bakır, kurşun gibi metaller optoelektronik uygulamalar için elverişli metal-organik kompleksler oluşturmak için kullanılırlar. Genelde, organik yarıiletkenler, monomer adı verilen özdeş moleküllerden oluşurlar. Bu monomerler birbirlerine kovalent bağlarla bağlanıp yinelenmeleri ile polimerleri oluştururlar. Yarıiletken sistem eğer monomerler birbirlerine bağlı değilse küçük molekülü organik yarıiletken olarak adlandırılır. Burada açıklanacak organik yarıiletkenlerin temel özellikleri bu tür küçük molekülü organik yarıiletkenlere odaklanacaktır. Fakat bunlar aynı zamanda polimer organik yarıiletkenlerde de genellenebilirler. Polimerlerde ve küçük moleküllerde moleküler bağlanma enerjileri ve atomik mesafeler oldukça benzerdir ve sırasıyla 1-7 e V olup yaklaşık 0.1-0.3 nm aralığındadır. Buna karşın, bir küçük molekülün uzunluğu genellikle 5nm'den az olmasına rağmen, polimerlerin uzunlukları yüzlerce nanometre olabilir [12].

Organik yarıiletkenlerin elektronik özelliklerinin anlaşılması için moleküler bağların anlaşılması gereklidir. Basit olması açısından tek elektronlu iki hidrojen atomunun oluşturduğu hidrojen molekülünün bağ yapısı incelenecek olursa, tabi ki organik yarıiletkenlerde durum çok daha karmaşıktır fakat bu temel özellikler bu kadar karmaşık sistemlere uyarlanabilir. Bu modelde toplam dalga fonksiyonu $\Psi = \Psi(\vec{r}, \vec{R}_1, \vec{R}_2)$ tek elektronlu Schrödinger denkleminin uyar:

$$\Psi = \hat{H}_{\vec{r}}\Psi + \hat{H}_{\vec{R}_1}\Psi + \hat{H}_{\vec{R}_2}\Psi = E\Psi \quad (1.1)$$

Burada $\vec{R}_1, \vec{R}_2$ atom çekirdeklerinin, $\vec{r}$ ise elektronun uzaysal koordinatlarıdır. Eşitlik (1)' de görüldüğü gibi Hamilton işlemcisi $\hat{H}$, hem elektronun potansiyel ve kinetik enerjisi toplamını hem de çekirdeklerin enerjisini verir. Bir elektronun bir protondan 1836 kez küçük olması nedeniyle bir protonun hareketinin bir elektronunkinden önemli ölçüde yavaş olduğu (Born-Oppenheimer yaklaşımı) yaklaşımı yapılır. Bu yaklaşım ile dalga fonksiyonu $\Psi = \Psi(\vec{r}, \vec{R}_1, \vec{R}_2) = \Psi(\vec{r})\Psi(\vec{R}_1, \vec{R}_2)$ olarak titreşim ve elektronik kısmına ayrılıp, Hamiltonyen basitleştirilebilir:

$$\hat{H}\Psi = \hat{H}^{\text{elek.}}\Psi(\vec{r}) + \hat{H}^{\text{tit.}}\Psi(\vec{R}_1, \vec{R}_2) = E^{\text{elek.}}\Psi(\vec{r}) + E^{\text{tit.}}\Psi(\vec{R}_1, \vec{R}_2) \quad (1.2)$$

Bu Schrödinger denkleminin elektronik kısmı analitik olarak çözülebilir fakat daha karmaşık moleküllere de genelleştirebilmek için atomik orbitallerin doğrusal kombinasyonu (Linear Combination of Atomic Orbitals=LCAO) yaklaşımı kullanılmalıdır. Bu tek elektronlu basit sistem için toplam elektronik dalga fonksiyonunun atomik dalga fonksiyonlarından oluştuğu varsayılır:

$$\Psi(\vec{r}) = c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2 \quad (1.3)$$

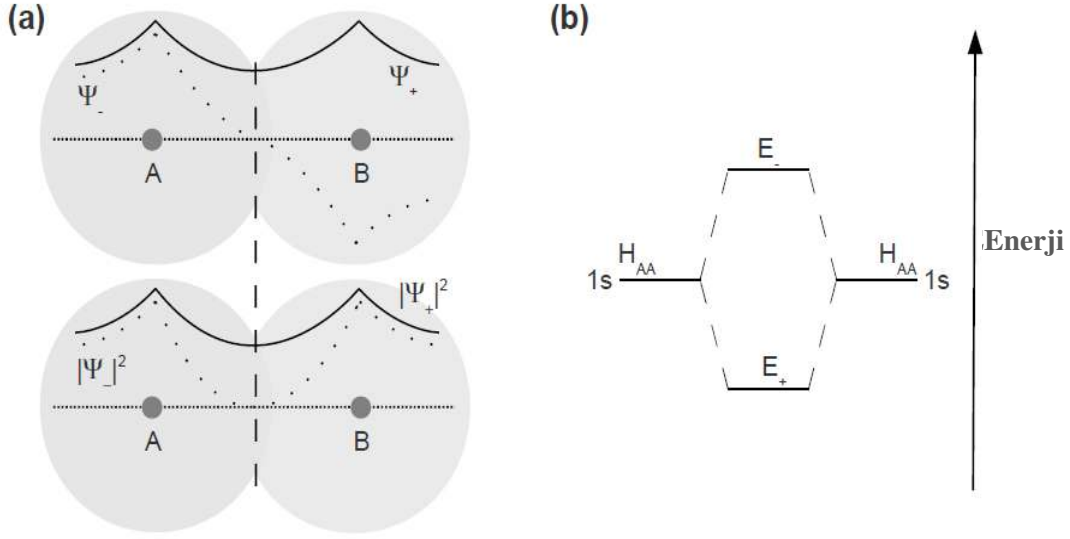
Burada c_1 ve c_2 genleşme kat sayısı, Ψ_1 ve Ψ_2 atomik dalga fonksiyonlarıdır (örneğin Hidrojen atomunun 1s orbitalinin dalga fonksiyonu). Dalga fonksiyonlarının normalizasyonu ve simetrisi ile c_1 ve c_2 için $c_1 = \pm c_2$ ($|c_1|^2 = |c_2|^2$) olarak iki çözüm verir. Bu simetrik Ψ_+ ve anti-simetrik Ψ_- ,

$$\Psi_{\pm} = \frac{1}{2 \pm 2S}(\Psi_1 \pm \Psi_2) \quad (1.4)$$

dalga fonksiyonu sonucunu doğurur ve onlara

$$E_{\pm} = \frac{H_{AA} \pm H_{AS}}{1 \pm 2S} \quad (1.5)$$

enerji özdeğerleri eşlik eder.

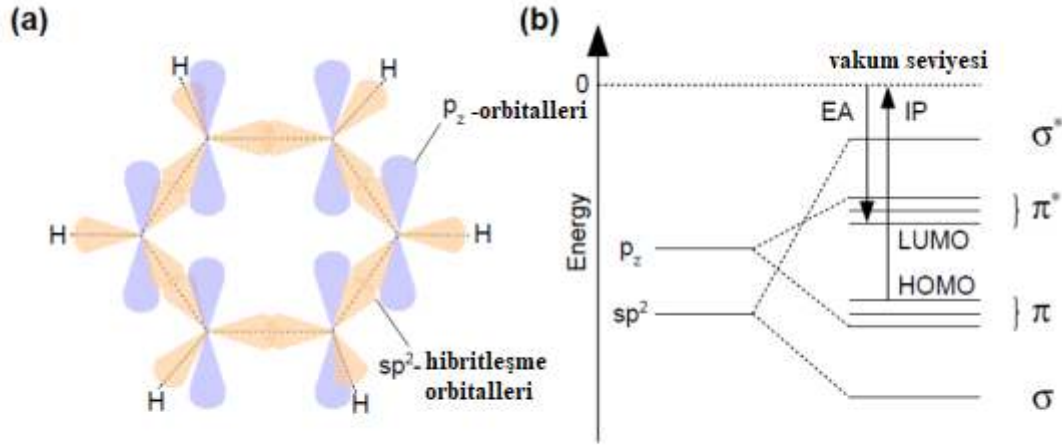


Şekil1.1. İki çekirdeğin (A ve B) bağ eksenini boyunca kesiti

$\Psi_{\pm}$ dalga fonksiyonları moleküler orbitalleri göstermektedir. Enerji öz değerleri $H_{AA} = \langle \Psi_{1/2} | \hat{H} | \Psi_{1/2} \rangle$, atomik orbitaldeki tek bir elektronun enerji öz değerine eşit olan Coloumb integrali ile verilir. $H_{AS} = \langle \Psi_{1/2} | \hat{H} | \Psi_{2/1} \rangle$, rezonans integrali olarak, $S = \frac{1}{2} (\langle \Psi_- | \Psi_+ \rangle + \langle \Psi_+ | \Psi_- \rangle)$ üst üste gelme integrali olarak ifade edilmiştir. Bu dalga fonksiyonları ve eşlik eden enerji grafiği Şekil 1.' de gösterilmiştir.

Ψ_- ve Ψ_+ 'nin ortalama kare değerleri tam olarak her iki atomun ortasında bir minimum sergiler. Anti-simetrik dalga fonksiyonu için $|\Psi_-|^2$ bu minimum noktada sıfıra eşit oluken, simetrik dalga fonksiyonu için $|\Psi_+|^2 > 0$ olur. Sonuç olarak, bağlı durum Ψ_+ ile bağlı olmayan durum Ψ_- durum arasında bir enerji aralığı ile ayırım yapılabilir. Bu modelin basitliğine rağmen, daha karmaşık modellere de genellenebilecek moleküler bağların genel yönlerini ortaya çıkarmak uygun olacaktır. Bu tür molekülleri hesaplamak için yaygın olarak kullanılan yöntemler, yoğunluk fonksiyonel teorisi veya Hartre-Fock yaklaşımıdır. Her ikisi de çok elektronlu etkileri içerir ve deneysel gözlemler için oldukça iyi bir uyum içinde olan moleküler enerji öz durumları için çözümler sağlar.

Genişletilmiş Moleküler π -Sistemler: Önceki paragrafta moleküler bağların temelleri belirlenmiştir. Fakat, yük taşıyıcılar lokalize edilmiştir bu nedenle bir yarı iletken için gereken elektriksel iletimi gerçekleştirmez. Elektrik iletimini açıklamak için modelin konjuge π sistemlerine genişletilmesi gerekmektedir. Bu, Şekil 2a' da gösterildiği gibi bir aromatik benzen halkası modeli için yapılacaktır. Bir benzen halkasında, tüm karbon atomları diğer iki karbon atomuna ve bir hidrojen atomuna kovalent olarak bağlıdır.



Şekil 1.2.(a) Benzen molekülünün şeması.

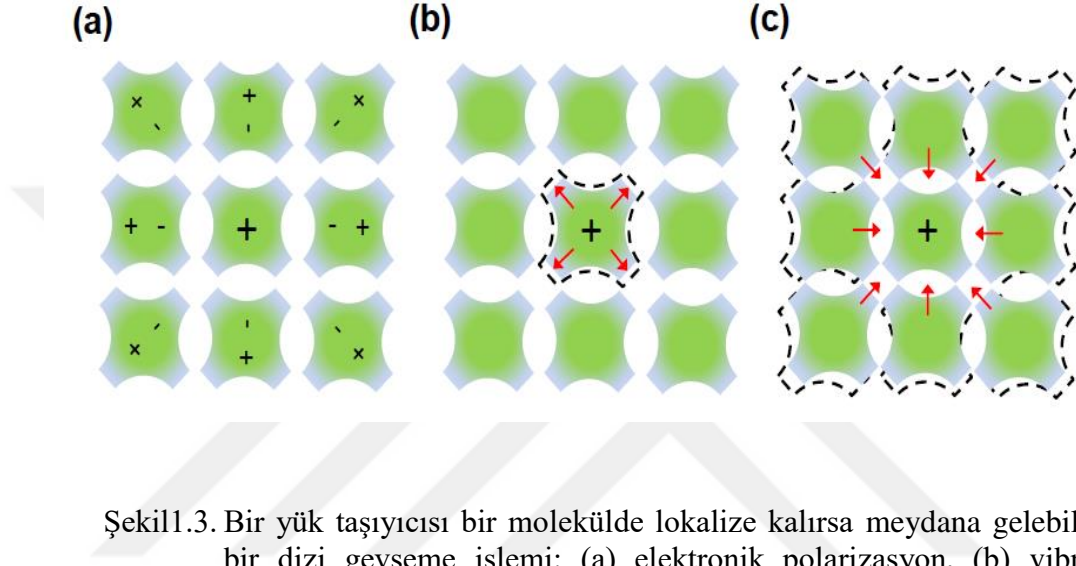
Şekil 1.2.'de sırasıyla σ - ve π - bağlarını oluşturan sp^2 ve p_z orbitalleri gösterilmiştir. p_z -orbitalleri molekül düzlemine dik olarak, sp^2 - orbitalleri atomik bağ yönüne yönelmiştir. (b) Benzen molekülü için atomik orbitalden moleküler orbitallere geçişleri gösteren şematik enerji seviyesi grafiği. 6 karbon atomundan dolayı 6 π -orbitali oluşur. Dolu σ - ve π -orbitalleri, boş σ^* ve π^* orbitallerinden $|IP| - |EA|$ enerji aralığı ile ayrılırlar [14].

Molekülün düzlemsel geometrisi, her bir karbon atomunun atomik dalga fonksiyonunun sp^2 - hibridizasyonundan kaynaklanmaktadır. Farklı simetrilere sahip moleküler orbitaller bu hibridizasyondan oluşur. İki karbon atomu arasındaki dikey düzleme yansıma açısından simetrik olan dalga fonksiyonları σ -orbitalleri, simetrik olmayan dalga fonksiyonları da π - orbitalleri olarak ifade edilir. Hibridizasyon nedeniyle, 30 değerlik elektronu (6H atomu+ 6C atomu) benzen halkasında bulunur ve moleküler

bağlar için kullanılabilir. σ orbitaller için bu elektronların 24'ü altı adet C-C ve altı adet C-H bağı oluşturmak için kullanılır. Kalan 6 elektron, benzen halkası içinde delokalize edilmesi gereken üç π -bağı oluşturmak için mevcuttur. Bu, π - orbitallerinin konjugasyonu olarak ifade edilir. Bu nedenle, konjugasyon ve daha sonra yük taşıyıcılarının yer değiştirmesi benzen halkası içindeki elektriksel iletimin temelidir. Konjuge moleküller her organik yarıiletkenin bel kemiğidir. Böyle bir konjuge molekülün enerji özdeğerleri Şekil 1.2b.' de verilmiştir. Taban durum için boş ve dolu π -durumları, σ -durumları arasındaki enerji aralığının içinde kalmıştır. Fakat, en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ve en düşük boş moleküler orbital (LUMO) arasında hala bir enerji aralığı vardır. HOMO ve LUMO enerjileri, Koopman Teoremi ile deneysel olarak erişilebilir büyüklüklerle ilişkilendirilebilirler. Özellikle boş bir moleküler orbitalin enerjisinin, yaklaşık olarak vakum enerji seviyesinden gelen moleküle eklenen bir elektron tarafından salınan enerji olan elektron ilgisi (Electron Affinity=EA) ile ve dolu bir moleküler orbitalin enerjisinin de yaklaşık olarak iyonlaşma potansiyeli (Ionization Potential=IP) ile verilebileceğini söylüyor. Fakat, Koopman Teoreminin değişmiş enerji seviyelerine yol açabilecek iyonlaşma sırasındaki yeniden yapılanma ve polarizasyon etkilerini ihmal ettiği gerçeği unutulmamalıdır. Bununla birlikte, HOMO, LUMO enerjilerini iyonlaşma potansiyeli ve elektron ilgisi ile ilişkilendirmek yaygın olarak kullanılmaktadır.

Moleküllerden Moleküler Katılara: Organik yarıiletkenlerde yük taşıyıcıları tartışmadan önce, yarıiletken malzemenin elektronik özellikleri üzerindeki etkisinden dolayı katıhal fazındaki moleküler arası etkileşimler dikkate alınmalıdır. Bu anlayış, tek bir molekülden katıhal malzemeye geçişe elektronik, optik ve mekanik özelliklerde önemli değişiklikler eşlik ettiği için önemlidir. Silikon gibi malzemelerin aksine, katıhal bir filmdeki molekül-molekül etkileşimi, kovalent bağlar yerine van der Waals kuvvetleri tarafından yönetilir. Böylece tipik bir molekül-molekül bağlanma enerjisi 1-100 MeV aralığındadır. Bununla birlikte, molekül-molekül etkileşmelerinin neden olduğu polarizasyon etkileri, organik yarıiletkenlerin toplam özelliklerini kuvvetle etkileyebilir. Bu tür polarizasyon etkileri elektronik, titreşim veya fononik çiftlenimlerden kaynaklanabilir (Şekil 1.3). Bu etkilerden dolayı HOMO ve LUMO enerjileri tekil bir molekülüne göre değişebilir, genellikle iyonlaşma potansiyeli tipik olarak azalırken, elektron ilgisi tekil bir moleküle göre artar. Bununla birlikte, her bir polarizasyon etkilerinin katkısı farklıdır. Elektronik polarizasyon bu bağlamda ana katkıyı sağlar (Şekil 1.3 (a)). Eğer bir nötr moleküle bir yük taşıyıcı

eklenirse komşu molekülleri kutuplayarak bir dipol veya bir elektronik polaron oluşumuna yol açar. Bu durum genellikle polarizasyon bulutu ile perdelenen bir elektron olarak tanımlanır. Bu tür bir elektronik çiftlenimlerin gerçekleşme süreleri oldukça küçük (gevşeme zamanı 10^{-15} s mertebesindedir) ve etkileşim enerjisi yeterince büyüktür (1 eV'un üzerindedir).



Şekil 1.3. Bir yük taşıyıcısı bir molekülde lokalize kalırsa meydana gelebilecek bir dizi gevşeme işlemi: (a) elektronik polarizasyon, (b) vibronik gevşeme ve (c) kafes gevşemesi.

İkinci polarizasyon mekanizmasına elektronik dalga fonksiyonu üzerine etki eden molekül içi titreşimler sebep olur ve eşlik eden (sanal) parçacık (quasi-particle) titreşim polaronu olarak adlandırılır (Şekil 1.3(b)). Aslında bu çiftlenim Born-Oppenheimer yaklaşımına dayanarak şimdiye kadar göz ardı edilmiştir. Bununla birlikte vibronik çiftleniminin molekül içerisine dahil edilmesiyle, ilave etkileşim moleküler orbitallerin yeniden yapılanmasına ve buna bağlı olarak yük taşıyıcıların oluşmasına yol açar. Vibronik süreçler için gevşeme zamanı ölçeği elektronik süreçlerinkinden daha büyük, 10^{-14} mertebesindedir ve etkileşim enerjisi de daha düşüktür (0,1-0,3 eV).

Belirgin üçüncü polarizasyon süreci yarı yerelleşmiş (quasi-localized) yüklerin moleküller arası örgü kusurlarıyla etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır (fononlar, Şekil 3(c)). Eşlik eden sanal parçacık örgü polaron olarak ifade edilir. Fononik çiftlenimler 10-30 meV aralığında elektronik vibronik çiftlenimlere göre daha az etkileşim enerjisine sahiplerdir. Yük taşıyıcıların transferleri konusunda da görüleceği gibi, yük taşıyıcıları

moleküler dalga fonksiyonlarının üst üste binmeleri durumunda tek bir molekül üzerinde bulunurlarsa, örgü ve vibronik polaronlar yük taşıyıcıları bir bölgeden diğerine sıçramalarına yardımcı olurlar [15,16].

Organik Yarıiletkenlerde Eksitonlar: Polaronların yanı sıra eksitonlar da yarıiletkenlerde bir diğer kuazi-parçacık türünü temsil ederler. Eksitonlar elektrostatik alanlarıyla etkileşime giren negatif ve pozitif yüklerden (elektron delik çifti) oluşurlar. Eksitonlar birkaç yolla üretilirler: serbest elektronların ve deliklerin yakalanması gibi (OLED’lerdeki gibi), bir elektronun uyarılması direk HOMO’dan LUMO’ya geçmesi gibi, her iki durumda da eksitonu karakterize eden önemli parametre Coloumb bağlanma enerjisi ve etkileşim yarıçapıdır. Bu kapsamda, üç tür eksiton seçilmelidir: Wannier-Mott eksitonu, yük transfer eksitonu ve Poole-Frenkel eksitonu. Bu örneklerden hangisinin daha ağırlıklı olarak bulunacağını malzemenin kutuplanabilirliği belirler.

Wannier-Mott eksiton durumunda malzemenin kutuplanabilirliği büyük bir dielektrik sabitine göre bile daha büyük değerlidir. Bu, elektron-delik çifti arasındaki elektrik alanın perdelenmesine neden olur ve küçük bağlanma enerjisi ve büyük etkileşim yarıçapı ile sonuçlanır. Bu tür Wannier-Mott eksiton örneklerini tanıtmak için hidrojen atomu basit ve birçok durum için uygun bir modeldir. Bu modelde, elektron-delik çiftinin taban durum enerjisi E_0 ve etkileşim yarıçapı r_0 ;

$$E_0 = -\frac{1}{2} \frac{\pi q^4 m_r}{(\epsilon_0 \epsilon \hbar)^2} \quad (1.6)$$

$$r_0 = \frac{\epsilon_0 \epsilon \hbar^2}{\pi m_r q^2} \quad (1.7)$$

Burada q temel yük, $\hbar$ Planck sabiti, ϵ_0 boşluk geçirgenliği, ϵ malzeme geçirgenliği ve m_r elektron delik çiftinin indirgenmiş kütleleridir. İnorganik malzemeler büyük geçirgenlik değerlerine sahiplerdir bu yüzden eksiton etkileşim yarıçapları birkaç nanometre mertebesinde iken bağlanma enerjileri 10-100 meV aralığındadır. Organik yarıiletkenlerin geçirgenlikleri oldukça küçük olduğundan bu model genellikle organik yarıiletkenlere uyarlanamaz. Böylece, eksitonların etkileşim yarı çapları çok küçüktür bu,

bir eksitonun bir molekül üzerinde yer aldığı (Poole-Frenkel Eksiton) veya iki molekül üzerine yayıldığı (CT eksiton) anlamına gelir. Bu durumda eksiton, bölgesel iyonlaşma potansiyeli IP_h (deliğin pozisyonunda) bölgesel elektron ilgisi EA_e (elektronun pozisyonunda) olduğu güçlü korelasyonlu bir yük taşıyıcı olarak ele alınmalıdır. Eksiton bağlanma enerjisi:

$$E_B = IP_h - EA_e \quad (1.8)$$

olarak hesaplanır[17,18].

1.2.2. Organik Yarıiletkenlerde Yük Taşıyıcıların İletimleri

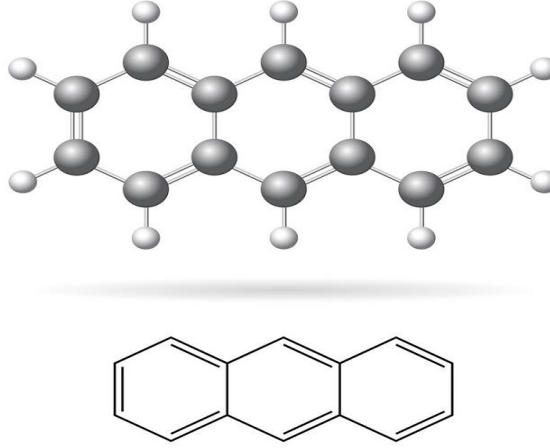
İnorganik yarıiletken kristal örgüler (Si, Ge,vb..) üçboyutlu, uzun menzilli sıralanmış ve güçlü bir şekilde bağlanmış atomlardan oluşmaktadırlar. Bu nedenle yük taşıma genellikle, yüklerin kısmen büyük bir ortalama serbest yolla (yüklerin termal örgü titreşimlerinde saçılmalarıyla sınırlı) hareket edebildiği yasak enerji aralığı ile ayrılmış, delokalize enerji bantlarında izotropik olarak gerçekleşir. Sonuç olarak yük taşıyıcıların hareketliliği artan sıcaklıkla azalır. Organik yarı iletkenlerde yük taşıma tek bir zincir içinde ve farklı moleküller arasında veya tane olarak adlandırılan bir bölgeden diğerine olarak gerçekleşir. Molekül boyunca HOMO-LUMO enerji bantları genelde dardır ve moleküler bozulma ile değişebilir. Elektrik yükü, polimerin π – konjuge kısmı boyunca oldukça kısa mesafeler ile (yaklaşık 5 nm) polimer zincirindeki konjuge olmayan bir sp^3 hibridize karbon atomu veya zincir bükülmeleri gibi yapısal kusurlarla ayrılarak delokalize olmuştur. Bu nedenle daha uzun mesafelerde akım iletimi taşıyıcıların zincirden zincire taşınması demektir. Farklı moleküllerin π orbitalleri üst üste geldiğinde farklı polimer zincirleri arasındaki bir miktar delokalizasyon nedeniyle taşınma daha kolay hale gelir. Zincirler arası iletim işleminin verimliliği, zincirlerin birbirlerine göre düzenlerini belirleyen moleküler yapıya bağlıdır. Düzlemsel moleküller π - orbitallerinden dolayı daha kolay istiflenme ve daha iyi elektronik çiftlenim özelliği sergilerler. Bu konu ile ilgili olarak, çözelti ile yapılmış konjuge polimerlerden yapılmış filmler ile benzer oligomerlerin sublimleşmesi yolu ile yapılan filmler zincirler arası düzen ve mesafe ile ilgili olarak çok farklı taşıma özellikleri gösterebilirler. Sonuç olarak, düzensizlikler nedeniyle

yarıiletkenler, bir enerji boşluğu ile ayrılmış iki delokalize enerji bandına sahip olarak kabul edilemez. Bunun yerine, ana zincir polimerin yük taşıma bölgeleri genellikle bütün bölgelerin lokalize olduğunu ima eden bir Gaussian durum yoğunluğuna sebep olurlar. Optik spektrumlardan gözlenen Gauss şekli nedeniyle bölgelerin durum yoğunluğunun şeklinin Gauss olması beklenir. Dolayısıyla durum yoğunluğunun şekli yük taşımacılığının tanımı için önemlidir. Bu nedenle, organik yarıiletkenlerin yük taşıma ve elektronik özellikleri, polimer zincirlerinin morfolojisine ve film içindeki yerel yapısal düzenine karşı oldukça duyarlıdır. Geçtiğimiz on yılda organik yarıiletkenler için çeşitli (Polaron Model, Multiple Traps ve Release model, Variable Range Hopping Model) taşıma modelleri önerilmiştir, ancak organik elektronikteki hızlı ilerlemeye rağmen henüz düzenli kristallerden tamamen düzensiz moleküler sistemlere kadar tüm spektrumu kapsayan bir teori geliştirilememiştir[19].

1.2.2.3. Bu Tezde Çalışılan Organik Yarıiletkenler

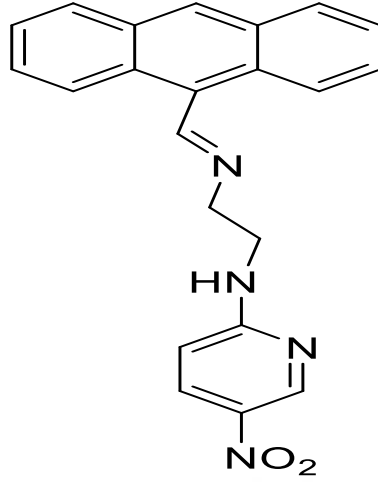
- Antrasen Molekülleri ve Önemi:

Benzen, organik bileşik grubunun en temel yapısıdır. Antrasen molekülü; üç benzen halkasının lineer olarak birleşmesiyle oluşmuş, $C_{14}H_{10}$ moleküler formülüne ve 178.24 g/mol moleküler ağırlığa sahiptir. Renksiz kristal bir katı olan antrasen aromatik çok halkalı bileşikler grubunda yer almakta olup benzen halkasının verdiği tüm reaksiyonları vermektedir. Bu sebepten dolayı antrasen ve türevleri (Şekil 1.4); boya, pigment, lüminofor, katalizör, monomer, antioksidant ve fotoresist maddelerin üretiminde sıkça kullanılmaktadırlar [20] . Lüminofor olarak kullanılan antrasen türevleri; lazer, sensör ve ışık yayıcı cihazların (LED) tasarımında anahtar rolü oynamaktadır.



Şekil 1.4. Antrasen Molekülü

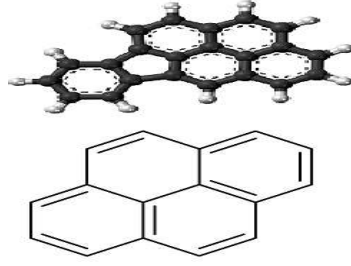
Yüksek performans gösteren OLED’ler üretebilmek için, her bir organik yarıiletken katmanın, yük taşıyıcı hareketliliğini, istenen emisyon dalga boyunu, termal kararlılığı, HOMO-LUMO enerjileri vb. gibi çok önemli gereksinimleri karşılaması gerektiğinden uygun moleküler tasarımlar çok önemlidir. Bu yüzden Tang ve arkadaşları ilk kez tris(8-hidroksikilin) alüminyum [21,22]’lu OLED çalışmalarını yayımladıktan sonra kırmızı, mavi ve yeşil ışık yayıcı organik moleküller dikkat çekmeye başladı. Mükemmel elektrolüminesans (EL), fotolüminesans (PL) ve elektrokimyasal özellikleri nedeni ile OLED araştırmalarında ışık yayan katman ya da elektron/hole taşıyıcı katman olarak antrasen türevleri yoğun bir şekilde çalışılmaktadır[23]. Antrasen türevlerinin avantajlarından biri de mavi ışığı C-9 ve C-10 pozisyonlarında simetrik veya asimetrik kısımlar ekleyerek kolayca maviden yeşile değiştirebilmesidir[24,25]. Antrasene bağlanan gruplar elektron salıcı ise sentezlenen türevler OLED’lerde delik taşıyıcı; elektron çekici olmaları durumunda ise, OLED’lerde elektron taşıyıcı olarak kullanılırlar [26]. Her iki özellikteki antrasen türevleri organik ışık yayan moleküller olarak kullanılırlar. Böylece, antrasen türevlerinin organik opto-elektronik aygıtların fonksiyonel katmanlarında film oluşturma, yük transferi ve ışık yayıcı özelliklerinin geliştirilmesi için umut verici bir malzeme olduğu artık bilinmektedir. Bütün bunlardan dolayı bu tez çalışmasında ana çekirdek birimi olarak antrasen ve kanat grubu olarak ta 5-nitropyridin-2-aminoethyl)iminiomethyl grubunun olduğu 9-[(5-nitropyridin-2-aminoetil)iminiometil]-antrasen tez moleküllerinden birisi olarak (molekül (a)) seçilmiştir (Şekil (1.5.)).



Şekil1.5. 9-[(5-nitropiridin-2-aminoetil)iminiometil]-anthrasen molekülü (molekül (a))

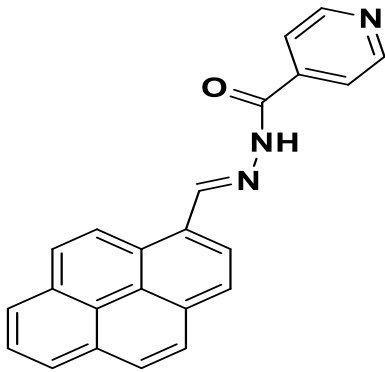
- Piren Molekülleri ve Önemi:

Piren, dört tane benzen organik bileşiğinin bir araya gelmesiyle oluşmuş bir polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) grubu bileşiktir. Şekil 1.6'da molekül yapısı gösterilmiştir. Piren bir PAH grubu bileşiği olduğu için suyu sevmez ve suda çözünürlükleri oldukça düşüktür. Piren bileşiği benzen, eter ve etanolde oldukça iyi çözünür. Piren bileşiğinin formülü $C_{16}H_{10}$ olarak gösterilir. Erime noktaları $148-156\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve kaynama noktaları ise $360-404\text{ }^{\circ}\text{C}$ aralığındadır. Molekül kütlesi $202,26\text{ g/mol}$ ve yoğunluğu $1,21\text{ g/cm}^3$ ' tür. Piren molekülü çok moleküllü sistemlerin oluşturulmasında önemli rol oynamaktadır. Pirenin bu özelliğinden yararlanarak çok elektronlu büyük sistemler tasarlamak ve elektronik uygulamalarda kullanmak için bir çok çalışma yapılmaktadır [27].

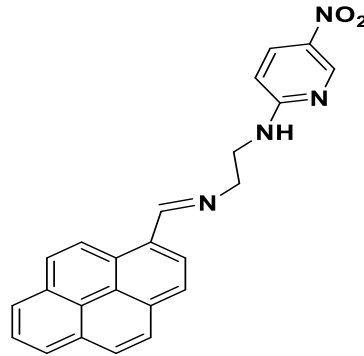


Şekil 1.6. Piren Molekülü

Piren bileşiği yüksek hassasiyete sahip sensör özelliği gösterir. Bu özelliğinden dolayı piren bileşiğinin uyarılması sonucu elde edilen floresans emisyonu 475–485 nm aralığındadır [28]. Pirenin floresan özelliğinden dolayı suda çözünür polimerlerin araştırılmasında uzun yıllardan beri kullanılmaktadır öyle ki floresan etiketli organik moleküller arasında açık ara en çok kullanılan boya piren molekülüdür [29]. Piren bazlı küçük moleküler ağırlıklı organik malzemeler bu özellikleri ve büyük konjuge yapılarından dolayı OLED’ler, OFET’ler ve organik güneş pillerinde aktif bileşenler olarak kullanılmaktadır [30]. Piren bazlı moleküllerin tüm bu özelliklerinden dolayı bu tez araştırmasında Şekil 1.7’de gösterilen *N*-(2-((pyren-4-yl)methyleneamino)ethyl)-5-nitropyridin-2-amine (molekül (b)) ve *N'*-((pyren-4-yl)methylene)isonicotinohydrazide (molekül (c)) iki piren türevi moleküller çalışılmıştır.



Molekül (b)



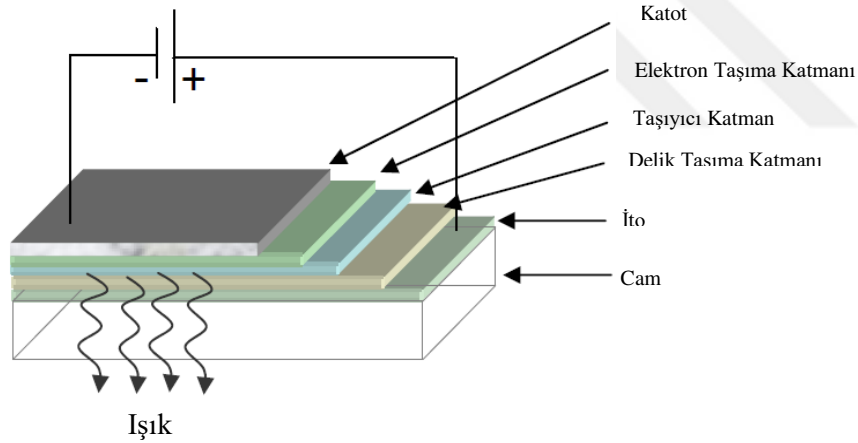
Molekül (c)

Şekil1.7. *N*-[2-((Piren-4-yl)metilen amino)etil]-5-nitropiridin-2-amin molekül (b) ve *N'*-[2-((Piren-4-il)metilen) isonikotin hidrazi molekül (c)

1.2.3. Organik Elektronikte Bazı Aygıtlar

1.2.3.1. Organik Işık Yayan Diyodlar (OLEDler)

Organik ışık yayan diyotlar organik malzemelerin yarıiletken özelliklerinin kullanıldığı ana uygulamalardan birisidir. Tang ve Van Slyke'nin moleküler ince filmlerden daha verimli elektro-lüminesans gösteren çalışmaları organik malzemelerin ışık yayan diyotlar olarak kullanımlarının yolunu açmıştır. İlk prototip aygıtı inorganik elektrotlar (Indium-Tin-Oxide=ITO ve Mg/Ag alaşımı) üzerine iki moleküler katmandan oluşuyordu. Bu buluş ile OLED'lerin çalışma koşullarının performansının iyileştirilmesine yönelik çalışmalar başlamış oldu [31] ve ilk OLED'lerin basit yapısı yavaş yavaş Şekil 1.8.'de verilen çok katmanlı daha karmaşık yapılara evrilmeye başladı. Elektron ve delik taşıyıcı katmanların dahil edilmesi yayıcı katmana giren yüklerin dengelenmesini sağlar.



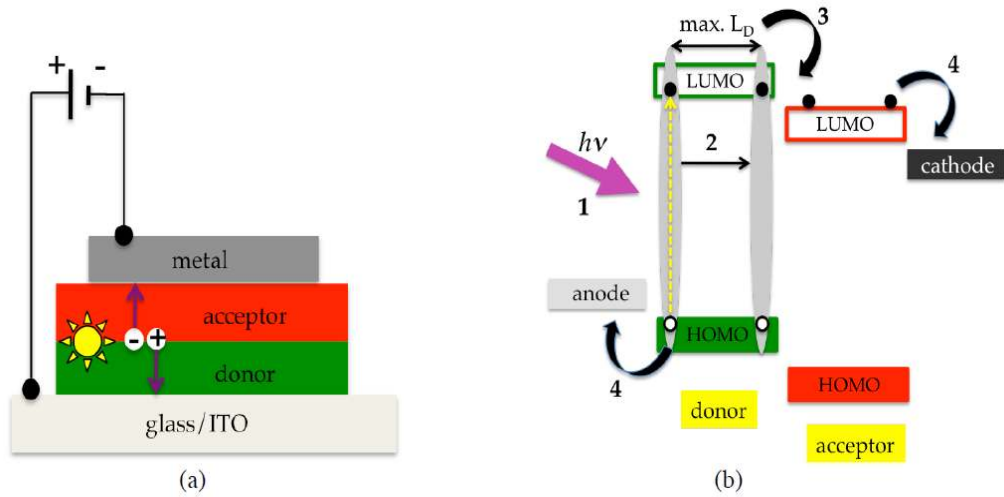
Şekil.1.8. OLED Yapısı

Diyotlarda elektrolüminisans malzemesi olarak küçük moleküller yerine polimerlerin (PLED) kullanılması da ilk olarak 1990 yılında Cambridge Üniversitesinden R. H. Friend ve arkadaşları tarafından keşfedilmiştir. Küçük moleküllerin aksine polimerler suda ve organik çözücülerde çözünemediğinden spin kaplama yöntemi gibi sıvı içinde yüzeye uygulanan yöntemlerle kaplanabilirler. Bu da daha hızlı ve ucuz üretim olasılığı vermektedir. ITO, diyot içinde üretilen ışığın, aygıttan ayrılmasını sağlayan kısım olan

anod malzemesi olarak kullanılır. Üzerine elektrolüminesans polimer tabakası kaplanır ve ardından düşük iş fonksiyonlu bir metalin veya alaşımın termal buharlaştırılmasıyla üst elektrot kaplanır [32,33].

1.2.3.2. Organik Güneş Pilleri

Organik malzemelerdeki fotovoltaiik etkiler üzerine kapsamlı araştırmalar 1950' ler de başladı. 1975 yılında, Tang ilk olarak farklı çalışma işlevlerine sahip iki metal elektrot arasına sıkıştırılmış bir organik malzeme tabakası olan organik güneş pili aygıtı sundu [34,35]. Fakat tek katmanlı organik malzeme iki büyük sorun oluşturur: (1) ekzitonun bağlanma enerjisinin üstesinden gelmek için büyük bir elektrik alanı gerekmesi (2) hem elektronun hem de deliğin ekziton ayrışmasından sonra aynı malzemede hareket etmesi sonucu büyük ölçüde yeniden birleşme olması. Bunun üzerine 1986' da Tang tarafından iki katmanlı (p-tipi verici ve n-tipi alıcı) bir organik güneş pili geliştirildi. Şekil 1.9'da iki katmanlı güneş pilinin fotovoltaiik etkilerinin temel işlevi görülmektedir.



Şekil 1.9. (a) Çift katmanlı Organik Güneş pillerinin konfigürasyon
(b) Heterojektif güneş pillerinde meydana gelen temel adımlar

1.3. Literatür Özeti ve Çalışmanın Amacı

Organik elektronik, bilgi işlem alanında aktif yarıiletken malzeme olarak polimerlerin veya küçük moleküllerin (organik yarı-iletkenler) kullanıldığı bir oluşum olarak tanımlanabilir. Organik yarıiletken moleküllerin zengin çeşitliliği ve benzersiz işlevselliği tamamen yeni olan bir teknoloji fikrini ortaya çıkarmış ve esnek, hafif, düşük sıcaklık, düşük fiyatlarda üretilebilirlik gibi benzersiz özelliklere sahip ürünlerin hayata geçmesini sağlamıştır. Bu yeni teknolojiye yarı iletken malzeme olarak kullanılan polimer ve küçük moleküllerin yapısını karbon molekülleri teşkil ettiğinden, alanı tanımlamak için “organik” kelimesi kullanılır. Organik elektronikten elde edilen uygulamalar; esnek ekranlı organik ışık-yayan diyotlardan (OLED), organik alan etkili transistörlere (OTFT), radyo frekansı ile tanımlamaya (RFID), akıllı kartlara, elektronik kağıtlara, giyilebilir elektroniklere, kimyasal sensörlere, organik güneş pillerine kadar milyon dolarlık piyasaya açılmaktadır [36,37]. Günümüzde elektronik aygıtların bu denli yaygın ve kullanışlı olmalarını borçlu olduğumuz mikro-elektronik teknolojilerinin temel yapı taşı oluşturmuş ve bir inorganik yarı-iletken olan silisyum, halen üretilen çiplerin %95’inden fazlasını oluşturmaktadır. Fakat yüksek işletim maliyeti ve altyapı nedeniyle yüksek hacim, düşük fiyat gerektiren piyasalara hitap edememektedir, bu açıdan organik yarı iletkenler silisyumun dolduramadığı alanlara girebilecek niteliklere sahiptir [38]. Bunun yanında organik moleküllerin zengin kimyası malzemelerin uygulamaya özel talepleri karşılayacak şekilde sentezlenmesine olanak vermektedir. İşte bu noktada teorik çalışmalar bilinen bileşiklerin araştırılmasına hatta yeni moleküllerin tasarlanmasına yardımcı olmaktadır [39]. Örneğin organik ışık yayan diyotlarda çok katmanlı organik ince filmler kullanılır ve taşıyıcı akışı ve nakli organik molekülün HOMO-LUMO enerji seviyelerinde gerçekleşir. Dolayısıyla organik katmanların ara yüzeyindeki enerji seviyeleri farkı taşıyıcıların akışını ve ekzitonların oluşumunu belirler. Böylece moleküllerin bu enerji seviyelerini belirleyen bir yöntem geliştirmek organik elektronik için kullanılacak organik molekülün yapısını tasarlamak için oldukça önemlidir [40]. Yoğunluk fonksiyonel teorisi ile yapısal, kimyasal, optik, elektronik, spektroskopik, titreşim ve termodinamik özellikler geniş bir aralıkta hesaplanabilir. Yoğunluk fonksiyonel teorisiyle yapı ve özellikler arasındaki bağlantının anlaşılabilmesi elektronik yapı belirlemelerinde çok büyük ilerlemeler olmasını sağlamıştır [41]. Bu nedenle literatürde malzemelerin organik elektronik aygıt performanslarını belirlemek için yoğunluk fonksiyonel teorisinin kullanıldığı birçok çalışmaya rastlamak

mümkündür [42]. Akridine dayalı 16 bileşiğin geometrileri ve elektronik özellikleri yoğunluk fonksiyonel teorisiyle incelenmiş ve organik güneş pili aygıt performansı araştırılmıştır. Çalışılan bütün moleküllerin güneş pili olarak kullanılabileceği ayrıca kullanılan teorik hesaplama yönteminin başka bileşiklerin elektronik özelliklerini belirlemede ve yeni malzemeler tasarlamada kullanılabileceği rapor edilmiştir [43]. Yeni boya duyarlılaştırılmış güneş pilleri (Dye sensitized solar cells) sentezleyebilmek ve güneş pili olarak kullanılabilme potansiyellerini belirleyebilmek için çeşitli boyaların moleküler yapıları ve özellikleri yoğunluk fonksiyonel teorisi ve Gaussian 09 programı ile hesaplanmıştır[44]. Dimitri Nabok ve arkadaşları tarafından organik elektronik uygulamalarında kullanılan ilk malzemelerden birisi olan pentasen ile üretilen ince film faz yapısını belirlemek için deneysel incelemeler yapılmış aynı incelemeler ab initio yoğunluk fonksiyonel teorisiyle yapılarak deneysel ve teorik sonuçlar karşılaştırılmıştır [45]. Pyrazolo [3,4-b] kuinolin türevlerinden OLED üreten bir grup aygıtın maksimum uyarım dalga boyunu (maximum excitation wavelength) flöresans dalga boyunu yoğunluk fonksiyonel teorisi ve B3LYP fonksiyoneli kullanarak hesaplanmış ve çalıştıkları teorik prosedürlerin başka malzemelerin elektro-luminesans özelliklerini tahmin etmek için de kullanılacağı sonucuna varmışlardır. Ayrıca aynı hesaplamaların yeni OLED malzemesi tasarlamak için de kullanılabileceğini rapor etmişlerdir [46]. İbeji Cu ve arkadaşları organik ışık yayan diyotlarda kullanılmak üzere konjuge polimer ve oligomerler elektroluminesans malzemeler olarak kapsamlı şekilde incelemişler ve azaindolyl oligomerlerine dayalı bileşiklerinden bir tanesinin maviden kırmızıya ışık yayacak organik katman olarak kullanılabileceği sonucuna varmışlardır [47]. Rasanen ve arkadaşları yoğunluk fonksiyonel teorisi ve monte carlo yöntemini kullanarak dikdörtgen biçimli kuantum-noktaların elektronik yapılarını belirlemişler ve elektronik yapının kuantum noktaların geometrik şekline oldukça hassas olduğunu teorik olarak açıklamışlardır [48]. Belghiti ve grubu antrasen'a dayalı yeni birkaç bileşiğin organik güneş pili için boya duyarlılığını yine yoğunluk fonksiyonel teorisi ile enerji aralığı ve açık devre voltaj (V_{oc}) gibi hesaplamalar yaparak belirlemişlerdir. Gajalakshmi ve grubu çok yeni bir çalışma ile furan ve tiyofenin türevlerinin potansiyel optoelektronik özelliklerini incelemek için DFT/TDDFT hesaplamalarını kullanmışlar ve çalıştıkları moleküller arasında hangi molekülün daha yüksek NLO aktivitesine sahip olduğu gibi bir takım elektronik özellikler açısından moleküller arasında karşılaştırma yapmışlardır [49].

Fotojenerasyona tabi tutulan ekzitonlar elektrik alanının ekziton bağlanma enerjisinin üstesinden gelebilecek kadar güçlü olduğu organik/ organik ara yüzeyde ayrılır ve ardından serbest elektronlar ve delikler ayrı materyallerde kendi elektrotlarına doğru ilerlerler. Cihaz performansını daha da artırmak için, alıcı-verici ara yüzeydeki optik yoğunluğu ve böylece ışık soğurma verimliliğini artırmak için birkaç fonksiyonel katman, bir eksiton engelleme tabakası geliştirildi [50]. Çok katmanlı organik güneş pili aygıtlarının en büyük dezavantajı sınırlı alıcı-verici ara yüzey alanıdır (foto-akım üretim bölgesi). Organik ince film malzemelerinin karakteristiği olan optik absorpsiyon uzunluğu ($1/\alpha$) ile karşılaştırıldığında kısa eksiton difüzyon uzunluğu ($\approx 10nm$) nedeniyle ara yüzden kısa mesafelerde üretilen eksitonlar serbest taşıyıcılara ayrılabilir ve foto akıma katkıda bulunabilir. Bu nedenle D-A katmanlarının kalınlığı eksiton difüzyon uzunluğunun büyüklüğü ile sınırlıdır. Yu ve arkadaşları iç içe geçmiş faz alanları oluşturmak için verici ve alıcıların bir karışımının kullanıldığı “külçe heterojunction” kavramını önerdiler [51]. Bu yaklaşım ara yüzey alanını önemli ölçüde artırmıştır. Böylece eksitonların ara yüzeye yayılma ve serbest taşıyıcılara ayrılma şansları daha yüksek olurken, her bir faz bölgesi taşıyıcı transferi için süreklidir. Bu nedenle külçe heteroeklem organik güneş pillerinin performanslarının büyük ölçüde taşıyıcı hareketliliğine ve alaşım morfolojisine bağlıdır.

Son yıllarda birçok organik elektronik malzeme sentezlenmesine rağmen uygulamalardan elde edilen verim henüz istenilen düzeylere ulaşamamıştır. İdeal optoelektronik özellikler sergileyen organik elektronik malzeme elde edebilmek için bant aralığı, moleküler enerji seviyeleri, hareketlilik (mobility), çözünürlük, iyonlaşma potansiyeli, termal kararlılık (thermal stability), gibi özellikler ve bu özelliklerin nasıl bir denge içerisinde olması gerektiği bilinmelidir . Bu yüzden bütün bunları dikkate alan teorik ve deneysel yaklaşımlar çalışmaların başlangıcından itibaren bir bütün olarak ele alınmalıdır [53]. Çünkü yeni moleküller tasarlamak ve sentezlemek için yapılacak deneysel çalışmaların yanında, moleküllerin yapısı, özellikleri ve aygıt performansı arasındaki ilişkinin anlaşılması amacıyla moleküllerin kimyasal ve fiziksel özellikleri üzerine teorik çalışmalar yapılması gerekmektedir [52]. Böylece bu çalışmada kimyasal yapıları Şekil 1.5. ve 1.7.’de verilen üç organik molekül, 9-[(5-nitropiridin-2-aminoetil) iminiometil]-anthrasen (NAMA) molekül (a), N-[2-((Piren-4-yl)metilen amino)etil]-5-nitropiridin-2-amin molekül (b) ve N’-[2-((Piren-4-il)metilen) isonikotin hidrazi molekül (c), moleküllerinin titreşim, NLO(non-linear optics), opto-elektronik ve yük taşıma özelliklerinin hesaplanması ve moleküler yapılarının bu özelliklere etkisinin nasıl olduğunun belirlenmesi amaçlanmıştır.

Molekül (a) ve (c) aynı kanat grubuna sahip iken, molekül (b) ve (c) aynı çekirdek grubuna sahiptir. Böylece çekirdek ve kanat gruplarının yani elektron çeken, veren ve nötr grupların moleküllerin opto-elektronik ve yük taşıma özelliklerine etkisinin araştırılması ve moleküllerin organik opto-elektronik aygıtlarda kullanılma kapasitelerinin karşılaştırılması amaçlanmıştır.



2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi-Dalga Fonksiyonlarından Elektron Yoğunluğuna

2.1.1. Hohenberg-Kohn Kuramları

Yoğunluk fonksiyonel teorisine (DFT), maddenin elektronik yapısının kuantum teorisi denilebilir. DFT' de karmaşık, büyük sistemler için N elektronlu dalga fonksiyonu $\Psi(\vec{x}_1\vec{x}_2\vec{x}_3,\dots,\vec{x}_N)$ yerine daha basit olan elektron yoğunluğu $\rho(\vec{r})$ ele alınır. Bu fikir aslında ilk olarak Thomas-Fermi (TF) modeline dayanmaktadır. Bu modele göre elektronlar altı-boyutlu faz uzayında kendileri ve nükleer yüklerin oluşturduğu bir iç potansiyel içinde düzgün bir dağılım gösterir ve bu dağılım istatistiksel olarak ele alınır. Bu model moleküllere uygulandığında başarısız olmaktadır fakat TF modelinin, taban durumları için DFT' ye yaklaşım olduğu 1964' te Hohenberg ve Kohn tarafından ortaya konan ve kanıtlanmış iki teorem ile gösterilmiştir.

Teorem I: N elektronlu bir sistem için temel değişken olarak, N elektron sayısı ve $v(\vec{r})$ potansiyel yerine sadece $\rho(\vec{r})$ elektron yoğunluğu ele alınır. Elektron sayısını ρ belirlediğine göre $\rho(\vec{r})$ sistemin taban durumu dalga fonksiyonunun yanı sıra diğer tüm elektronik özelliklerini belirler. Böylece ρ niceliği N'yi ve $v(r)$ ' yi belirlediğinden sistemin diğer tüm özellikleri, örneğin kinetik enerji $T[\rho]$, potansiyel enerji $V[\rho]$ ve toplam enerji $E[\rho]$ 'yu da belirler. Buna göre enerji fonksiyoneli şu şekilde yazılmalıdır.

$$\begin{aligned} E[\rho] &= T[\rho] + V_{ne} + V_{ee} \\ &= \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r} + F[\rho] \end{aligned} \quad (2.1)$$

Burada $F[\rho]$ niceliği aşağıdaki gibidir.

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (2.2)$$

$V_{ee}[\rho]$, elektron elektron etkileşmesini gösterir ve iki kısımdan oluşmaktadır:

$$V_{ee}[\rho] = J[\rho] + \text{klasik olmayan terim} \quad (2.3)$$

Burada $J[\rho]$ klasik Coloumb etkileşmesidir.

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{1}{r_{12}} \rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.4)$$

(2.3) eşitliğindeki klasik olmayan terim oldukça önemlidir ve daha sonra ele alınacak olan değiş tokuş korelasyon enerjisinin temel kısmını oluşturmaktadır.

Diğer Hohenberg Kohn teoremi enerji varyasyon ilkesine dayanır [54]. Bu teoreme göre deneme yoğunluğu $\tilde{\rho}(\vec{r})$ olmak üzere taban durum enerjisi E_0 için,

$$E[\tilde{\rho}(\vec{r})] \geq E_0 \quad (2.5)$$

'dır ve varyasyon ilkesi gereğidir. Burada E , (2.1) ile tanımlanan enerji fonksiyoneli olup $\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N$ 'dir.

2.1.2. Kohn-Sham Eşitlikleri

Artık çok elektronlu sistemlerde taban durum enerjisinin aşağıdaki enerji fonksiyonelinin minimum yapılmasıyla elde edilebileceğini biliyoruz.

$$E[\rho] = \int \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r} + F[\rho] \quad (2.6)$$

Taban durumu elektron yoğunluğu (2.6) eşitliğini minimum yapan yoğunluktur ve Euler denklemini sağlar:

$$\mu = v(\vec{r}) + \frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (2.7)$$

burada μ , $\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N$ koşuluyla ilişkili Lagrange çarpanıdır. Taban durumu kinetik enerji bağıntısı;

$$T = \sum_i^N n_i \left\langle \psi_i \left| \frac{-1}{2} \nabla^2 \right| \psi_i \right\rangle \quad (2.8)$$

ψ_i 'ler doğal spin yörüngeleri ya da tek parçacık durumları, n_i ' ler ise bunların dolum sayılarıdır. Pauli dışarlama ilkesi gereği bir yörüngede aynı kuantum sayısına sahip birden fazla elektron bulunamayacağından $0 \leq n_i \leq 1$ 'dir. Toplam elektron yoğunluğu;

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N n_i \sum |\psi_i|^2 \quad (2.9)$$

HK teoremine göre T, ρ ' nun bir fonksiyoneli. Kohn ve Sham çok sayıda terimden oluşan böyle sistemler için daha basit bağıntılar kullanabileceğini göstermişlerdir. N tane yörüngenin tamamı dolu ($n_i = 1$) diğerleri boş ise ($n_i = 0$), (2.8) ve (2.9) denklemlerinin şu özel halleri elde edilir.

$$T_s[\rho] = \sum_i^N \left\langle \psi_i \left| \frac{-1}{2} \nabla^2 \right| \psi_i \right\rangle \quad (2.10)$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_s \psi_i(\vec{r}, s)^2 \quad (2.11)$$

Kohn Sham yönteminde etkileşmeyen referans sistemi seçilir dolayısıyla (2.10) ve (2.11) ifadeleri, N tane etkileşmeyen elektron sisteminin kinetik enerjisi ve elektron yoğunluğudur. Bu yöntemle göre etkileşmeyen referans sisteminin Hamiltoniyeni;

$$\hat{H}_s = \sum_i^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) + \sum_i^N v_s(\vec{r}_i) \quad (2.12)$$

olur. (2.12) denkleminde elektron-elektron etkileşmesine ait terimler bulunmaz. Taban durumu elektron yoğunluğu ρ ve dalga fonksiyonu;

$$\Psi_s = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\psi_1 \psi_2 \dots \psi_N] \quad (2.13)$$

ile verilir. Burada ψ_i ’ ler tek-elektron Hamiltonyeni

$$\hat{h}_s \psi_i = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_s(\vec{r}) \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (2.14)$$

dir. Böylece kinetik enerji

$T_s[\rho] = \langle \Psi_s | \sum_i^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) | \Psi_s \rangle$ yani (2.11) denkleminde dönüşür. Kohn-Sham yönteminde, $F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho]$ yerine,

$$F[\rho] = T_s[\rho] + E_{xc}[\rho] + J[\rho] \quad (2.15)$$

şeklinde yazılır ve böylece elde edilen teori bağımsız-parçacık şekline dönüşür. Burada $E_{xc}[\rho]$, değiş tokuş-korelasyon enerjisi olup şu şekilde ifade edilir:

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad (2.16)$$

Böylece değiş tokuş korelasyon enerjisi T ve T_s arasındaki farkı ve V_{ee} ’ nin klasik olmayan kısmını ifade ettiği görülmektedir. Bu tanımlara göre Euler denklemi (2.6) aşağıdaki gibi olur.

$$\mu = v_{etk}(\vec{r}) + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (2.17)$$

Burada $v_{etk}(\vec{r})$, KS etkin potansiyelidir ve

$$v_{etk}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (2.18)$$

şeklını alır. Burada;

$$\frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (2.19)$$

olup, üçüncü terim ise xc potansiyelidir:

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (2.20)$$

Bu aşamadan itibaren Kohn-Sham yöntemi gereği şu yol izlenecektir:

(2.17) ifadesi, $\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N$ şartı ile etkin dış potansiyel $v_s(\vec{r}) = v_{etk}(\vec{r})$ içinde hareket eden ve etkileşmeyen elektronlar için konvansiyonel DFT'nin ön gördüğü denklemdir. Böylece, $v_{etk}(\vec{r})$ için, aşağıdaki tek elektron denklemlerini N tane çözerek $\rho(\vec{r})$ ' hesaplanabilir.

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{etk}(\vec{r}) \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (2.21)$$

burada v_{etk} (2.22) ile $\rho(\vec{r})$ ' ye bağlıdır, bu yüzden (2.11), (2.18), (2.21) eşitlikleri kendi içinde tutarlı olacak şekilde çözülmelidir. Bunun için tahmini bir $\rho(\vec{r})$ ile çözüm başlatılır; bu $\rho(\vec{r})$ kullanılarak $v_{etk}(\vec{r})$ oluşturulur ve (2.21) çözülür ve ψ_i bulunur ve (2.11) eşitliği ile yeni $\rho(\vec{r})$ bulunur. Bu döngü kendi içinde tutarlılık sağlanıncaya kadar sürdürülür [55,56].

2.1.3. Fonksiyonel Seçimi

Burada terim olarak fonksiyon ve fonksiyonelin arasındaki farka dikkat edilmelidir. Fonksiyon değişkenler setinden sayı üreten bir reçete iken fonksiyonel değişkenlere bağlı fonksiyondan sayı üreten reçetedir. Böylece dalga fonksiyonu ve elektron yoğunluğu fonksiyon iken enerji, dalga fonksiyonuna veya elektron yoğunluğuna bağlı fonksiyoneldir.

Fonksiyoneller deneysel olanlar ve olmayanlar olarak ikiye ayrılır. Aşağıdaki tabloda DFT'de kullanılan belli başlı fonksiyoneller görülmektedir. Tabloda daha yüksek basamaklar “mükemmel metod”a doğru giden adımlardır ve daha fazla fiziksel bilgi içeren fonksiyonelleri temsil ederler. Yüksek basamaktakiler deneysel olmayan fonksiyonelleri

kapsar. Deneysel olmayan fonksiyoneller daha fazla içeriğe aynı zamanda sağlanacak çok fazla kısıtlamaya sahiptirler. Deneysel olmayan fonksiyoneller için ilave şartlar sağlandıkça hassasiyetin artması beklenir. Deneysel fonksiyoneller gerçek Kohn-Sham fonksiyonelinin bilinen bazı özelliklerini ihmal edebilir fakat bu deneysel fonksiyonellerin hassas olmadıkları anlamına gelmez. Bu fonksiyoneller belirli problemler için çok hassas sonuçlar üretebilirler.

Hyper-GGA, $n, \nabla n, Tam\ değiş - tokuş$, hibrit
Meta-GGA, $n, \nabla n, \nabla n^2$
GGA, $n, \nabla n$
LDA, n , $değiş-tokuş$

Bu arada bu kadar başarılı bir yaklaşım yaparken hesapların hassasiyetine dikkat etmek gerekmektedir. Çünkü bu hesaplamaları yaparken amaç deneylerle karşılaştırılabilen materyal özelliklerini tahmin etmektir. Bu yüzden hem bir özellik için deneysel olarak ölçülebilen gerçek değerine bağlı olarak bir DFT hesabından elde edilen sonuçların fiziksel hassasiyetine dikkat etmek gerekir. Hem de Kohn-Sham denklemleriyle tanımlanan probleme iyi yakınsayan bir çözüm sağlayıp sağlamadığıyla ilgilenen nümerik hassasiyete dikkat etmek gerekir[57].

2.1.3.1. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (Local Density Approximation:LDA)

LDA yaklaşımında moleküller veya katılardaki her bir nokta sabit bir elektron yoğunluğuna sahiptir ve etrafındaki elektronlarla etkileşim halindedir. Tüm hacim üzerinden hesaplanacak katkıların integrali, moleküllerin hepsinin veya katı maddenin $değiş tokuş$ ve korelasyon enerjisini verecektir.

$Değiş tokuş$ ve karşılıklı etkileşim enerjisi, uzayda yalnızca yoğunluğa bağlı olduğu kabulü ile $değiş-tokuş$ enerjisi E_{XC} , $\rho(\vec{r})$ yerel yoğunluk olmak üzere aşağıdaki şekilde elde edilir:

$$E_{XC} = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC} [\rho(\vec{r})] d(\vec{r}) \quad (2.22)$$

Burada ε_{XC} niceliği, ρ yoğunluğun sahip elektron gazının parçacık başına düşen değiş-tokuş ve korelasyon enerjisidir . Böylece eşitlik (2.20) değiş tokuş, korelasyon potansiyeli aşağıdaki şekilde düzenlenebilir:

$$v_{XC}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}^{LDA}}{\delta \rho(\vec{r})} = \varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})] + \rho(\vec{r}) \frac{\delta \varepsilon_{XC}}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (2.23)$$

böylece Kohn-Sham denklemleri buna göre düzenlenirse;

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{XC}^{LDA}(\vec{r}) \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (2.24)$$

Şeklinde olur. Kohn-Sham yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) olarak adlandırılan bu ifadenin çözümü değiş-tokuş ve korelasyon enerjisini elde etmenin en basit biçimidir. Bu yöntem uzay boyunca sabit yoğunluklu homojen elektron gazı için kullanılır. LDA yöntemi bir atom ya da katı bir maddeye, homojen olmayan elektron gazının $\rho(\vec{r})d(\vec{r})$ elektron içerecek şekilde sonsuz küçük kısımlarına homojen elektron gazı sonuçları uygulanması ve daha sonra $\varepsilon_{XC}\rho(\vec{r})d(\vec{r})$ katkısının tüm hacim üzerinden integralinin alınması uygulanır.

LDA için önemli özellikler aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

- 1) Homojen sistem için LDA daha iyi çalışır. Elektronik yoğunlukta büyük sapmaların meydana geldiği sistemler için, LDA başarısız olma eğilimindedir, çünkü değişim-korelasyon enerjisi daha yerel olmayan hale gelir.
- 2) LDA, moleküller ve katılar için daha yüksek bağlanma enerjisi verir.
- 3) LDA, kimyasal eğilimleri, örneğin kimyasal bağları iyi tahmin eder.
- 4) Kovalent, iyonik ve metalik sistemler için, bağ uzunlukları, bağ açıları ve fonon frekansları LDA tarafından iyi tahmin edilirken, dielektrik özellikler yaklaşık yüzde 10'luk bir hatayla abartılıyor.
- 5) Zayıf bağlı sistemler için, bağ uzunlukları çok kısa olarak tahmin edilmektedir.

2.1.3.2. Yerel Spin Yoğunluk Yaklaşımı (Local Spin Density Approximation)

Açık-kabuk içeren atom ve moleküllerin incelenmesinde yerel spin yoğunluk yaklaşımı (LSDA) kullanılır. Yerel yoğunluk yaklaşımının açık-kabuk içeren sistemlere genişletilmesi, değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşim enerjisinin toplam elektron yoğunluğuna ek olarak spin yoğunluğuna da (spin yukarı α durumu ve spin aşağı β durumundaki elektron sayısı arasındaki fark) bağlı olması ile gerçekleşir. LSDA yaklaşımında, homojen elektron gazının α ve β spinli elektronlarına farklı uzaysal KS orbitalleri atanır. Metal ve alaşımların manyetik yapılarının incelenmesinde DFT hesaplamalarında genellikle LSDA kullanılır.

2.1.3.2. Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı (Generalized Gradient Approximation)

LDA ve LSDA yöntemleri homojen elektron gazı modeli için geçerlidir. Bu yüzden, homojen olmayan hızlı değişen yoğunluğa sahip sistemlerde başarılı değildir. Çünkü her iki yaklaşımda, gerçek yoğunluğun enerjisinin yerine yerleşmiş çok yavaş değişen, neredeyse sabit bir yoğunluğun enerjisi alınır. Elektron yoğunluğunun değişimini ve homojen olmayan elektron dağılımını dikkate alan fonksiyoneller üretilmiştir. Bu fonksiyonellerin geliştirilmesi genelleştirilmiş eğim yaklaşımı (Generalized Gradient Approximation, GGA) olarak isimlendirilir. Çekirdek yakınlarında artan homojen olmayan elektron dağılımlarıyla moleküller bir homojen elektron gazı değildir ve bu yönleriyle de kimyasal bağlar yaparlar. Bu yüzden homojen olmayan elektron dağılımını iyi tanımlamak gerekir. Yerel yoğunluk fonksiyonunun eğimini alarak yoğunluğun değişim hızı hesaplanabilir. GGA yöntemi formal olarak aşağıdaki gibidir:

$$E_{XC}^{GGA} = E_{XC}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] \quad (2.25)$$

olarak ifade edilebilir.

GGA için önemli özellikler aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

- 1) Atomik ve moleküler bağlanma enerjileri GGA ile daha iyi tahmin edilir.
- 2) Hidrojen bağları içeren sistemler için GGA sonuçları daha iyidir LDA.
- 3) GGA ile bağ uzunlukları ve açıları daha iyi tahmin edilir.

- 4) GGA, manyetik katılar için daha gerçekçi bir yaklaşımdır.
- 5) Metaller için, LDA tahminleri GGA'dan daha iyidir.
- 6) Yarıiletken moleküller için bağlanma enerjileri hariç LDA daha iyi sonuç verir.

2.1.3.4. Karma Yoğunluk Fonksiyonelleri

Karma yoğunluk fonksiyonelleri, değiş-tokuş enerjisi için iyi sonuç vermeyen ve karşılıklı etkileşim enerjisini hesaplayamayan fakat kinetik enerjiyi iyi hesaplayan HF teorisi ile değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşim enerjilerini iyi hesaplayan saf DFT modellerini birleştirilerek türetilmiştir. Saf HF veya saf DFT modelleri yerine her iki modelinde incelenen sistemi en iyi tanımlayan yönleri kullanılarak karma (hibrit) modeller türetilmiştir. Karma modeller, toplam elektronik enerji, bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri gibi birçok özelliklerini saf modellerden daha iyi hesaplamaktadırlar. B3LYP fonksiyoneli, bu hibrit fonksiyonellerin en yaygın kullanılan üyesidir. B, fonksiyonun değiş-tokuş kısmını çalışan Becke'nin kısaltmasıdır. LYP ise fonksiyonun korelasyon kısmını çalışan Lee, Yang ve Parr'ın kısaltmasıdır. Bu modelde değiş tokuş ve korelasyon enerjisi;

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a)E_X^{LSDA} + aE_X^{HF} + b\Delta E_X^B + (1 - c)E_C^{LSDA} + cE_C^{LYP} \quad (2.26)$$

Burada a, b, c kat sayıları deneysel değerlerden türetilmiş sabitler olup değerleri sırası ile 0,2, 0,7 ve 0,8 dir. Böylece B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektronik enerjisi;

$$E^{B3LYP} = E_T + E_V + E_J + E_{XC}^{B3LYP} \quad (2.27)$$

olarak elde edilir. Burada E^{B3LYP} ; B3LYP enerjisi, E_T ; elektronların hareketinden kaynaklanan kinetik enerji, E_V ; çekirdek-elektron etkileşim enerjisi, E_J ; elektron-elektron itme terimi, E_{XC}^{B3LYP} ; B3LYP değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşim enerjisidir [58,59].

2.1.4. Temel Setler (Baz Fonksiyonları)

Temel setler atomik orbitalleri tanımlayan dalga fonksiyonlarının oluşturduğu kümedir. Diğer bir ifadeyle atomik orbitallerin matematiksel tanımıdır. Genel bir ifadeyle temel setler; elektronların bulunabileceği yerleri matematiksel olarak hesaplayan sayılar tablosudur. Moleküllerin atomlardan oluşmaları ve aynı cins atomların farklı moleküllerde benzer özellikler göstermelerinden dolayı molekül yörüngeleri, atom yörüngelerinin lineer toplamaları şeklinde yazılabilir. Slater ve Gaussian tipi orbitaller atomlar ve küçük moleküller için en yaygın kullanılan temel setlerdir. Hartree-Fock hesaplamalarında en çok kullanılan analitik orbital Slater tipi orbitallerdir ve $e^{\xi r}$ ile ifade edilir. Büyük moleküller için Hartree-Fock yöntemi kullanışlı değildir. Çok atomlu sistemler için Gaussian tipi orbitaller üretilmiştir.

Gaussian tipi orbitaller işleme konulması *ab initio* hesaplamalarının bilgisayar ile yapılabilir hale gelmesinde büyük rol oynamıştır. GTO'lar $e^{\xi r^2}$ ile karakterize edildiklerinden dolayı elektron itme integrallerinin kolay bir şekilde hesaplanmasını sağlar. Slater tipi ve Gaussian tipi orbitaller aşağıdaki şekilde ifade edilirler.

$$STO = NY_{lm}(\theta, \varphi) r^{n-1} e^{\xi r} \quad (2.28)$$

$$GTO = NY_{lm}(\theta, \varphi) r^{n-2-l} e^{\xi r^2} \quad (2.29)$$

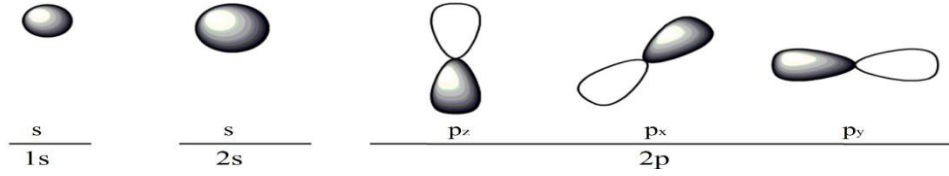
GTO'lar dört farklı temel sette kullanılmaktadır[60].

2.1.4.1. Minimal Temel Setler

Minimal temel setler GTO'ların lineer kombinasyonu ile elde edilen en basit fonksiyonlarıdır ve STO-nG ile gösterilirler. Burada n, doğrusal bileşimde kullanılacak olan GTO sayısını göstermektedir. Her bir atom için ihtiyaç duyulan minimum sayıda temel fonksiyonu içerirler. Atomik orbitaller, minimum temel setleri kullanır. Örneğin, Şekil 2.1' deki temel seti hidrojen atomu için bir, karbon atomu için beş fonksiyon kullanır. Minimal taban setlerinin taban fonksiyonları atom merkezli olduğundan, moleküler bağlar arasındaki elektron dağılımını tanımlamada yetersizdir.

H: 1s

C: 1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z



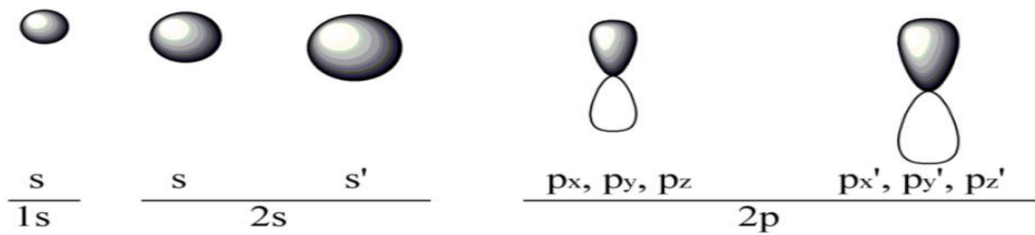
Şekil 2.1. Minimal Temel Set

2.1.4.2. Bölünmüş değerlik temel setler

Bölünmüş değerlik temel setler, atomların her bir değerlik orbitalini birden fazla baz fonksiyonuyla tanımlar. Bu yüzden geniş bir temel set oluşturulmuş olur. Örneğin Şekil 2.2’de bölünmüş değerlik temel sette, karbon atomu için 9 fonksiyon kullanılmıştır.

H: 1s, 1s'

C: 1s, 2s, 2s', 2p_x, 2p_y, 2p_z, 2p_x', 2p_y', 2p_z'

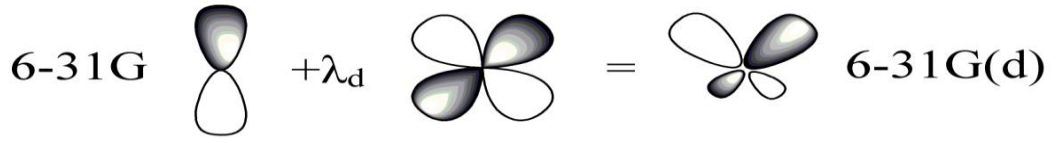


Şekil 2.2. Bölünmüş değerlik temel setlerinin etkisi

Değerlik temel setlerinden yaygın olarak kullanılanları 3-21G, 6-31G, 6-311G'dır.

2.1.4. 3. Polarize Temel Setler

Atom çekirdekleri diğer moleküllerin çekirdeklerinin etrafındaki polarize elektron yoğunluklarını bozduğundan, serbest atomların s, p, d, f, ... gibi orbitallerinden daha esnek olan moleküler orbitaller oluşturulmalıdır. Bu, temel fonksiyonlarına daha yüksek açısal momentum kuantum sayılı fonksiyonlar eklenerek yapılabilir. Eklenen bu temel fonksiyonlara polarize fonksiyonlar denir. Bunlara örnek olarak 6-31G(d) ve 6-31G(d,p) baz fonksiyonları verilebilir. Örneğin hidrojen atomunda 1s elektronunun anizotropik dağılımını tanımlamak için p fonksiyonu kullanılırken, karbon için d fonksiyonu, geçiş metalleri için ise f fonksiyonu kullanılır. Şekil 2.3’de verilen 6-31G(d) temel setinde, bütün ağır atomlara d fonksiyonu eklenmiştir. 6-31G(d,p)’de metallere d fonksiyonu ve hidrojen atomlarına p fonksiyonu eklenmiştir. [61].



Şekil 2.3. 6-31G fonksiyonunun polarizasyon etkisi

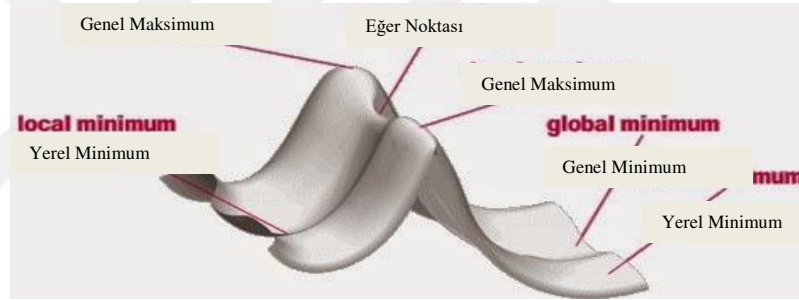
2.1.4.4. Difüze (Dağılım) Temel Setler

Elektron yoğunluğu çekirdekten uzak olan sistemler, eksi yüklü sistemler (anyonlar), düşük iyonlaşma enerjili sistemler, uyarılmış durumlar için atomik orbitaller daha geniş bir uzay bölgesini kaplamalıdır bu yüzden, minimal ya da bölünmüş değerlik temel setleri yetersiz kalmaktadır. Difüze fonksiyonlu temel setler orbitallerin uzayda daha geniş yer kaplamasını sağlar. Difüze fonksiyonları “+” veya “++” işaretlerinin eklenmesiyle oluşturulur. Temel set ifadesinde ilk + işareti, moleküldeki hidrojen dışındaki ağır atomlara difüze fonksiyonunun eklendiğini, ++ işareti ise ağır atomların yanında hidrojen atomlarına da difüze fonksiyonlarının eklendiğini belirtmektedir [62].

2.2. Geometri Optimizasyonu

Molekül enerji ve diğer özelliklerin hesaplanması için, molekülün geometrisi en önemli parametredir. Çünkü molekül içinde bulunan elektronların koordinatları, atomların dizilişlerine, atomların dizilişleri ise molekül geometrisine bağlıdır. Böylece molekül geometrisindeki küçük değişiklikler bile, molekülün enerjisini etkiler. Geometri optimizasyonunun amacı molekülün en kararlı olduğu yani enerjilerinin minimum olduğu durumları belirlemektir.

Farklı molekül geometrilerinin molekül enerjisine olan etkisi, molekülün potansiyel enerjilerinin incelenmesi ile anlaşılır. Çekirdeklerin konumlarının bir fonksiyonu olan moleküler enerji, molekül içindeki atomların bütün olası dizilişlerine karşılık gelen Şekil 2.4'teki gibi bir potansiyel enerji yüzeyi tanımlar.



Şekil 2.4. Potansiyel Enerji Yüzeyleri

Potansiyel enerji yüzeyleri moleküllerin geometrisi ile enerjisi arasında matematiksel ilişki kurar. Potansiyel enerji yüzeyi üzerindeki her bir noktanın ayrı bir geometriyi ifade eder. Özel önemi olan noktalar Şekil 2.4.' te gösterilmiştir.

Eğer Noktası (Saddle Point): Potansiyel enerji yüzeyi üzerinde bir yönde maksimum iken diğer yönde minimum olan noktadır. İki kararlı yapı arasındaki geçiş durumlarını ve eaksiyonlarda oluşan ara ürünleri temsil eder. Ara ürünlerde kararlı yapılarıdır.

Yerel ve genel maksimumlar reaksiyon mekanizması çalışmalarında kullanılır. Yerel ve genel minimumlar ise molekülün farklı konformasyonlarının veya yapısal izomerlerinin kararlı durumlarını ifade etmektedir. Molekül eğer farklı konformosyanlara sahip değilse, potansiyel enerji yüzeylerinde bir tane minimuma sahip olacaktır. Geometri optimizasyonlarında amaç minimumları belirlemektir. Bir başlangıç geometrisi ile

hesaplamaya başlanır. Daha sonra bu geometriye karşılık gelen enerji hesaplanır. Bu enerji potansiyel enerji yüzeyi üzerinde bir noktaya karşılık gelir. Sonra enerji gradyanti hesaplanarak enerjinin artış hızının minimum olduğu yönde potansiyel enerji yüzeyinde gidilecek yönelim belirlenir. Enerji gradyentinin büyüklüğüne göre geometri değiştirilir:

$$\frac{\partial E}{\partial R_i} = 0 \quad i = 1, 2, 3, \dots, 3N - 6 \quad (2.30)$$

İşleme enerji gradyenti sıfır oluncaya kadar devam edilir. Gradyentin sıfır olduğu nokta molekülün kararlı durumlarından birine karşılık gelir. Optimizasyon sonucunda geldiğimiz nokta moleküle ait kararlı durumu temsil eden minimumlar olabileceği gibi, ara ürünleri temsil eden eğri noktaları da olabilir. Bu ikisini ayırt edebilmek için harmonik titreşim frekanslarının analizi yapılmalıdır. Molekülün kararlı durumlarında bütün frekanslar reel sayı iken, eğri noktalara karşılık gelen durumlarda bir tane sanal frekans vardır.

Eğer üzerinde çalışılan molekülün birden çok yapısal izomeri veya konformasyonu yoksa geometri optimizasyonu ile molekülün en kararlı durumuna karşılık gelen atomik dizilimler kolaylıkla belirlenecektir. Molekülün birden çok konformasyonu olması durumunda, konformasyonlara ait açık formüllerin bilinmesi gerekir. Açık formüller potansiyel enerji yüzeyleri üzerinde, ilgili konformasyonun minimumuna en yakın bölgeden optimizasyona başlanmasını sağlar[63,64].

2.3. Yük Taşınımının Teorisi

Organik yarı iletkenlerdeki yük taşıma mekanizmaları, moleküllerin yapısal düzeninin derecesine bağlı olarak değişir. Yüksek saflıktaki moleküler kristallerde düşük sıcaklıklarda bant iletimi gözlenir. [65]. Bu, yük taşıyıcıların yerleştiği ve hareketliliğin moleküllerin etkin kütlelerinden ve ortalama gevşeme süresinden belirlendiği anlamına gelir. [66]. Bununla birlikte organik yarıiletkenlerde elektronik yerleşme inorganik yarı iletkenlere zayıftır (oda sıcaklığında sadece birkaç $k_B T$). Böylece, yük taşınımının sıcaklığa bağlı ifadesi, bant iletiminin karakteristik bir özelliğidir:

$$\mu \propto T^{-n}, n = 1 \dots 3 \quad (2.31)$$

Hareketlilik artan sıcaklıkla azalır.

Bir diğer sınır durum, yük taşıyıcıların güçlü bir şekilde yerleştiği amorf bir katıdır. Bu durumda, yük iletimi, yük taşıyıcıların molekülün tamamı veya polimer olanların konjuge kısımları olan yerleşmiş bölgeler arasında zıplaması olarak tanımlanabilir ve sıcaklıkla birlikte elektrik alanına da bağlıdır:

$$\mu(E, T) = \exp[(-\alpha/k_B T)^2] \cdot \exp(\beta\sqrt{E}) \quad (2.32)$$

Burada α ve β sayısal sabitler, $k_B T$, termal enerjidir [67]. Yük iletimini mikroskopik olarak daha iyi görebilmek için, yüksek sıcaklık limitindeki Marcus oran denkleminin türetilmesi bir sonraki bölümde özetlenmiştir.

2.3.1. Marcus Teorisi

Molekül D'den (verici) molekül A'ya (alıcı) tek bir elektron sıçramasını düşünelim. Bu bir elektron iletimi reaksiyonu olarak görülebilir.



Burada D ve A sırasıyla verici ve alıcı durumlarını gösterir. Organik yarı iletkenlerde moleküller arası etkileşimin zayıf olduğu durumlar için verici $|D\rangle$ ve alıcı $\langle A|$ durumların etkileşmeyen orbitaller veya ısı alış verişi olan durumlar ile yaklaştırıldıklarında “Hamiltonyen sıkı-bağlanma şeklini alır:

$$H^{el} = E_D |D\rangle\langle D| + E_A |A\rangle\langle A| + J(|D\rangle\langle A| + |A\rangle\langle D|) \quad (2.34)$$

Burada E_D , E_A ayrı durumların enerjilerini temsil ederken, J , iki durum için elektronik çiftlenmeyi (transfer integrali) temsil ediyor (Bakınız Şek. 2.5.). Verici ve alıcı durumları birbirine bağlayan çekirdeklerin gerçek konumlarıyla ilgili bir tepkime koordinatı q , tanımlamak yararlı olacaktır. Türetmeyi basitleştirmek için bütün hareketler klasik olarak ele alınır. Ayrıca, ilk ve son durumların her ikisi için de potansiyel enerji

yüzeylerinin harmonik olduğunu varsayılır. Böylece 2.34 eşitliğindeki Hamiltonyen aşağıdaki gibi düzenlenebilir:

$$H^{el} = |D\rangle\langle D| \left\{ E_D + \frac{1}{2} w_q^2 (q - q_D)^2 \right\} + |A\rangle\langle A| + J(|D\rangle\langle A| + |A\rangle\langle D|) \quad (2.35)$$

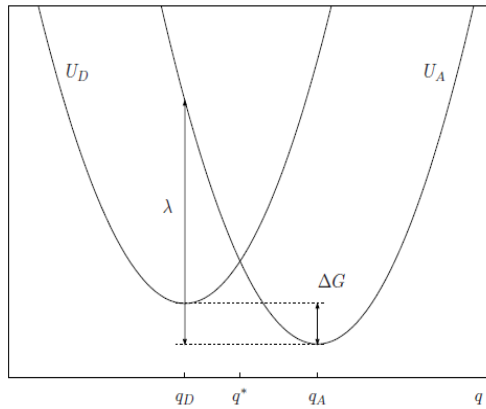
Burada w_q , titreşim frekansını temsil etmektedir. J, çiftleniminin küçük olduğu hesaba katılınca, verici ve alıcı moleküllerin etkileşmediği sıfırıncı mertebeden Hamiltoniyen'i temsil eden J'ye göre elektron transfer reaksiyonunu tanımlamak mümkündür [68]. Birinci dereceden düzeltme Fermi altın kuralı ile verilir [69]:

$$k_{DA} = \frac{2\pi}{\hbar} \int dq p(q) |J|^2 \delta(U_D(q) - U_A(q)) \quad (2.36)$$

Burada,

$$U_D(q) = E_D + \frac{1}{2} w_q^2 (q - q_D)^2, U_A(q) = E_A + \frac{1}{2} w_q^2 (q - q_A)^2 \quad (2.37)$$

$$p(q) \propto \exp[-U_D(q)/k_B T] \quad (2.38)$$



Şekil.2.5. DA kompleksi için harmonik yaklaşımda potansiyel enerji yüzeyleri. İtici kuvvet (serbest enerji farkı) ΔG ve λ yeniden yapılanma enerjisi gösterilmiştir.

Parabolik potansiyel enerji yüzeyleri (PES) yaklaşımında, integral analitik olarak çözülür ve yük iletimi hızı için ifade sağlar.

$$k_{DA} = \frac{2\pi}{\hbar} |J^2| \sqrt{\frac{1}{4\pi k_B T \lambda}} \exp[-(\Delta G + \lambda)^2 / 4\lambda k_B T] \quad (2.39)$$

λ , yeniden yapılanma enerjisi parabolik potansiyel enerji yüzeyinin eğimidir. ΔG , Gibbs serbest enerji farkı tepkimenin itici kuvvetidir ve PES minimumları arasındaki farktır (Bakınız Şek. 2.4.). Daha genel durumda, titreşim serbestlik derecesi makroskopik olduğunda ΔG , reaksiyon sırasında serbest enerji farkı olarak anlaşılmalıdır. Eşitlik (2.39) yüksek sıcaklık limitinde Marcus oranı olarak adlandırılır. Eşitlik 2.39'dan açıkça görülmektedir ki yük iletim oranını hesaplamak için birkaç parametrenin bilinmesi gerekmektedir: (1) elektronik çiftlenim elemanı veya transfer integrali J , (2) yeniden yapılanma enerjisi λ , ve (3) $\Delta G = E_D - E_A$ alıcı ve verici durumları arasındaki serbest enerji farkı.

2.3.2. Yeniden Yapılanma Enerjisi

Yeniden yapılanma enerjisi, yük iletim hızını kontrol eden anahtar parametrelerden biridir. Eşitlik 2.39'dan anlaşılabacağı gibi yük iletim oranı artan yeniden yapılanma enerjisi değerleri ile azalacaktır. Bu nedenle belirli bir uygulama için yüksek yük hareketliliği isteniyorsa, düşük yeniden yapılanma enerjisine sahip bileşikler kullanılmalıdır. Genellikle yeniden yapılanma enerjisi iç ve dış katkılar olarak iki kısımdan oluşur. İç (molekül içi) katkı, yük iletimi reaksiyonunda verici ve alıcı moleküllerin denge geometrisindeki değişiklikten kaynaklanır. Dış katkı, çevreleyen ortamın elektronik ve nükleer kutuplanabilirliğinden kaynaklanır.

Aşağıda iç (molekül içi) yeniden yapılanma enerjisi titreşim modları açısından tanımlanmıştır. Bir yük iletim reaksiyonunda yer alan verici ve alıcı moleküllerin potansiyel enerji yüzeyleri Şekil 2.5.' de görülmektedir. Elektronik durumlar A1(D1) ve A2(D2) sırasıyla alıcının(verici) molekülü nötr ve katyonik durumlarına karşılık gelir. Yük iletimi süreci formal olarak iki adıma ayrılabilir. Böylece molekül içi yeniden yapılanma enerjisi 2 terimden oluşur :

$$\lambda_i = \lambda_i^{(A1)} + \lambda_i^{(D2)},$$

$$\lambda_i^{(A1)} = E^{(A1)}(A^+) - E^{(A1)}(A),$$

$$\lambda_i^{(D2)} = E^{(D2)}(D) - E^{(D2)}(D^+) \quad (2.40)$$

olmak üzere, burada $E^{(A1)}(A^+)$ ve $E^{(A1)}(A)$ sırasıyla nötr alıcı A'nın katyon ve taban durum geometrilerindeki enerjileridir benzer şekilde, $E^{(D2)}(D)$ ve $E^{(D2)}(D^+)$, D^+ katyonunun nötr ve katyon geometrilerindeki enerjileridir. Eşitlik (2.40) bir katyonun (delik transferi) yeniden yapılanma enerjisi 4 kuantum kimyasal hesaplama yaparak hesaplanmasına izin verir. Bir elektronun yeniden yapılanma enerjisini hesaplamak için de benzer işlem kullanılabilir [70,71].

2.3.3. Transfer İntegralleri

Elektronik çiftlenim veya transfer integrallerinin hesaplanması için birçok hesaplama yöntemi geliştirilmiştir. Yaygın olarak kullanılan bir yaklaşım, Koopman's teoremini kullanmak ve nötr durumda iki molekülden oluşan bir sistem için HOMO-LMO enerji seviyeleri yardımıyla delikler ve elektronlar için transfer integrallerini hesaplamaktır [72]. Bu yaklaşımda, her bir komşu molekül çifti için bir kuantum kimyasal hesaplama yapılması gerekiyor. Bu da onu büyük sistemler için dikkat gerektiren bir yöntem haline getiriyor. İki moleküllü polimer fakat asimetric sistemler için de dikkat edilmesi gerekiyor, çünkü böyle bir durumda, elektronik bölünmenin bir kısmı etkileşen iki molekül tarafından deneyimlenen farklı yerel ortamlarda ortaya çıkabilirler. Böyle bir durumda ek düzeltme terimleri gereklidir [73].

Genellikle “izdüşüm yöntemi” olarak adlandırılan bir diğer yaklaşım, monomerlerin moleküler orbitallerinin uygun bir temel set içinde dimerin moleküler orbitallerine izdüşümü yaklaşımına dayanır [74]. Son zamanlarda yapılan çalışmalarla izdüşüm yöntemi ile birkaç bin moleküllü sistemler için hesaplamaların DFT seviyesinde yapılabileceği gösterilmiştir [75].

Transfer integralleri hesabına alternatif bir yaklaşım J. Kirkpatrick [76] tarafından geliştirilen, tüm molekül çiftlerinin transfer integralini belirlemek için yalıtılmış bir

molekül üzerinde tek bir tutarlı alan hesabı gerektiren ZINDO' (Zerner's Independent Neglect of Differential Overlap) Hamiltonyen'ine dayanmaktadır [77]. Bu yöntemin avantajı, bir çift molekül için yoğunluk matrisinin açıkça hesaplanmaması ancak iki molekülün görelî geometrisine ve yalıtılmış moleküllerin iletim yörüngelerine dayalı olarak yapılandırılmasıdır. Böylece, tüm molekül türleri için her bir molekül çifti için tek bir ZINDO hesabı gereklidir. Ayrıca, atomik orbitaller için üst üste binen integraller önceden hesaplanabilir bu da yöntemin performansını daha da artırır. Bu yöntemde 10 bin moleküller mertebesinde sistemler için transfer integralleri hesaplanabilir.

2.4. Moleküler Spektroskopi

Moleküler spektroskopi, elektromagnetik radyasyonun molekülle olan etkileşimini inceler [78]. Moleküller de, atomlardaki gibi, uygun enerjili fotonlarla etkileştiklerinde, bu fotonları soğurarak uyarılmış duruma geçerler ve uyarılmış durumda olan moleküller, kararsız durumdan üzerlerinde bulunan fazla enerjiyi dağıtarak kurtulmaya çalışır. Bunun sonucunda molekül simetrisi, bağ uzunluğu, bağlar arasındaki açılar, bağ kuvvetleri, molekül içi ve moleküller arasındaki kuvvetler gibi moleküllerin fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında bilgiler elde edilir [79].

Moleküllerde birden fazla atom ve çok sayıda elektron bulunduğundan, moleküler spektroskopi, atomik spektroskopiye göre daha karmaşıktır. Çünkü molekül içinde bulunan ve birbirine bağlı atomların yaptıkları ortak titreşim ve dönme hareketlerinin yanında, elektron uyarılmalarına da sahiptir. Bu nedenle, bir molekülün hareketini tanımlarken molekülün ötelenme, dönme, titreşim ve elektronik hareketlerini tanımlamak gerekir. Serbest bir molekülün toplam enerjisi, $E_{\text{ötelenme}}$, $E_{\text{çekirdek dönme}}$, $E_{\text{dönme}}$, $E_{\text{titreşim}}$, E_{elektron} enerjilerinin toplamı biçiminde yazılır. Burada ötelenme enerjisi sürekli bir enerji olduğundan, spektroskopide gözlenmez. Çekirdek dönme enerjisi ise çok küçük olduğundan, öteki enerjilerle karşılaştırıldığında göz ardı edilir [80]. Sonuç olarak, serbest bir molekülün toplam enerjisi Born Oppenheimer yaklaşımına göre dönme, titreşim ve elektronik enerjilerinin toplamı, $E_{\text{toplam}} = E_{\text{dönme}} + E_{\text{titreşim}} + E_{\text{elektron}}$ biçiminde yazılabilir. Buradaki toplam enerji, bir moleküldeki elektron, dönme ve titreşim enerjilerinin birbirinden bağımsız olduğu yaklaşımına göre yazılmıştır. Bir moleküldeki toplam enerji değişimi ise,

$$\Delta E_{\text{toplam}} = \Delta E_{\text{dönme}} + \Delta E_{\text{titreşim}} + \Delta E_{\text{elektronik}} \quad (2.41)$$

dir. Bu enerji değişimlerinin birbirlerine göre oranları ise,

$$\Delta E_{\text{elektron}} \equiv \Delta E_{\text{titreşim}} \equiv \Delta E_{\text{dönme}} \quad (2.42)$$

şeklindedir [81].

2.4.1. Kırmızı-Altı Spektroskopisi (IR)

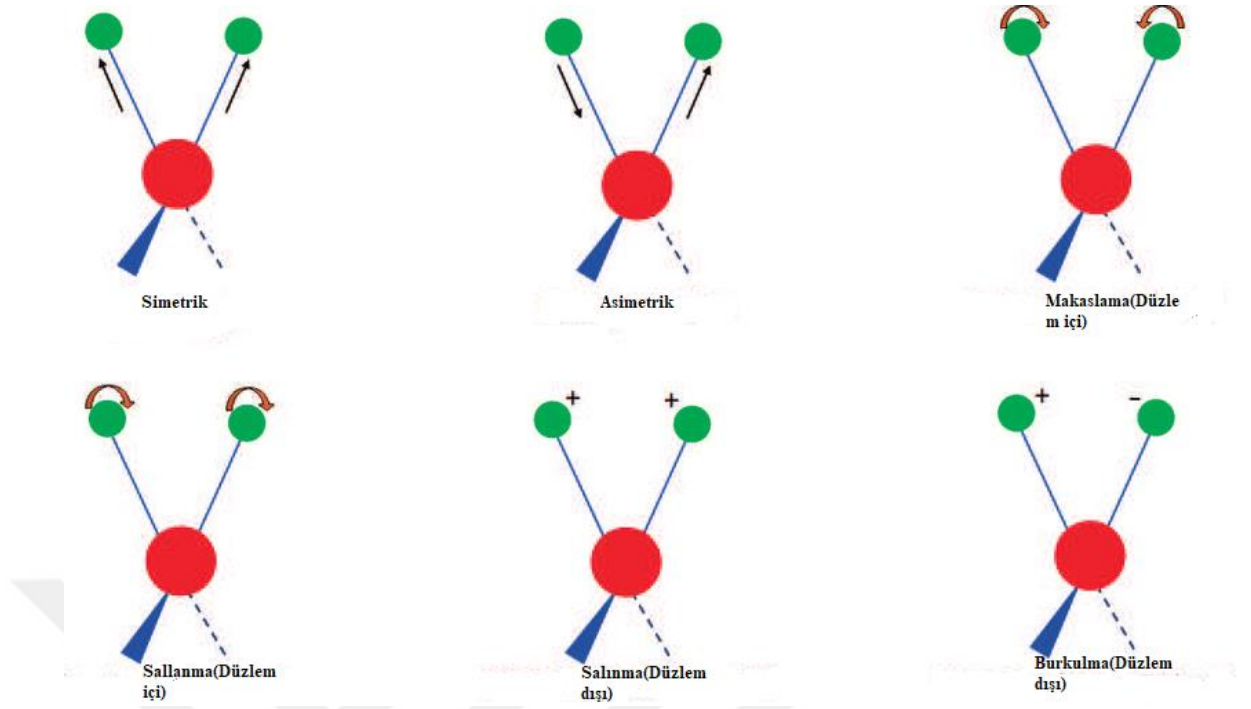
Elektromanyetik spektrumun mikrodalga spektrumu ile görünür bölge spektrumları arasında kalan (dalga boyu 0,78 μm ile 1000 μm ve frekans 10 cm^{-1} ile 12820 cm^{-1} olan kısmı kapsayan) kırmızı altı bölgeye karşılık gelen elektromanyetik dalga ışıdır. Kırmızı-altı (IR) spektroskopisi, elektromanyetik spektrumun bu bölgede olan etkileşimlerini incelemek için kullanılır. Infrared radyasyon, numuneye gönderilerek soğurulan veya geçen ışık incelenir. IR spektroskopisinde temel amaç, çalışılan örnekteki fonksiyonel grupların belirlenmesi ve analiz edilmesidir. Farklı fonksiyonel gruplar IR radyasyonu altında farklı karakteristik soğurma frekanslarına sahiptirler. Molekölün titreşim frekansı, molekül üzerine gönderilen infrared ışımasının frekansına eşit olduğu zaman soğurma gerçekleşir. IR bölgesinde soğurma olurken, ışımanın enerjisi moleküllerin titreşme ve dönme düzeyleri uyarılır fakat moleküldeki bağları bozmaya ve elektronik uyarmaya yetmez ama atomların kütlelerine, molekülün geometrik şekline bağlı olarak moleküllerin titreşme genliklerini artırabilir. Kırmızı-altı bölgede soğurma bandı olarak görünen titreşimler, molekülde atom gruplarının dipol momentlerinde değişim yapabilen titreşimlerdir [82]. Kırmızı-altı bölge yakın kırmızı altı bölge, orta kırmızı altı bölge ve uzak kırmızı altı bölge olmak üzere üç kısma ayrılır (Tablo 2.1).

Tablo 2.1. Dalga sayısı, dalga boyu ve enerji türünden IR spektrum bölgeleri

	Bölge	λ (μm)	λ (cm^{-1})	E(kcal/mol)
Kırmızı Altı	Yakın	0,78-2,5	12820-4000	36,65-11,44
	Orta	2,5-50	4000-200	11,44-0,57
	Uzak	50-1000	200-10	0,57-0,03

2.4.1.1. IR Işımlarının Soğurulması

IR ışınları, moleküllerin bağlarını koparmaya ve moleküllerde elektronik uyarılmaya yetecek enerjiye sahip olmadığından ancak moleküllerin titreşim ve dönme düzeylerini uyarabilir. Moleküler bağların IR ışınlarını soğurarak titreşim ve dönme enerji düzeylerinin uyarılması, molekülün geometrisine ve bağda bulunan atomların büyüklüklerine göre değişiklik gösterir. Moleküler titreşimi tanımlamak için iki atomlu basit bir sistem göz önüne alınsın: İki tür titreşim olur, gerilme ve bükülme titreşimi. atomlar arasındaki bağların uzayıp kısılması ile bağ eksenine doğrultusundaki ritmik hareketler gerilme titreşimi olarak adlandırılırken, bağ açılarındaki değişim ve atom gruplarının molekül içindeki hareketleri bükülme titreşimleri olarak adlandırılır. Bükülme titreşimleri, düzlem içi bükülme, düzlem dışı bükülme, olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Düzlem içi bükülmeleri, makaslama ve sallanma olarak adlandırılırken düzlem dışı bükülmeleri ise dalgalanma ve burulma titreşimleri olarak adlandırılır. Moleküler yapılar için bu temel titreşim türleri Şekil 2.7’de verilmiştir.



Şekil 2.6. Moleküllerin Titreşim Hareketleri

Bütün atomların aynı frekans ve aynı fazda olduğu basit harmonik hareket yaptıkları titreşimlere temel titreşimler veya normal modlar denir. N atomlu bir molekül için $3N$ serbestlik derecesi vardır. Lineer olmayan bir molekülün 3 eksen etrafında dönme ve 3 eksen boyunca öteleme serbestlik derecesi olduğundan, bu molekülün titreşim serbestlik derecesi $3N-6$ 'dır. N atomlu kapalı halka oluşturmeyen bir molekülde $N-1$ adet bağ olur. Böyle bir molekülün $3N-6$ adet normal titreşimlerinden $N-1$ tanesi bağ gerilmesi, $2N-5$ tanesi ise açılı bükülmesidir. Lineer moleküllerde açılı bükülmesinin sayısı $2N-4$ 'tür. Moleküler titreşimleri inceleyebilmek m_A ve m_B kütlelerine sahip iki kütlelerin birbirine bir yay ile bağlı olduğu düşünülürse, hareketi tanımlamak için Hook kanununu kullanmak doğru olacaktır. Bu kanuna göre hareketin frekansı;

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_{ind}}} \quad (2.43)$$

formülü ile hesaplanabilir. Burada m_{ind} sistemin indirgenmiş kütlesidir:

$$m_{ind} = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad (2.44)$$

eşitliği ile hesaplanabilir. Böylece kırmızı altı bölgede etkileşim frekansı:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{m_{ind}}} \text{ cm}^{-1} \quad (2.45)$$

İle verilir. Sistemin izinli titreşim enerjileri Schrödinger denklemi ile hesaplanır ve basit harmonik titreşim hareketi için bu enerjiler,

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu \quad (\text{joule}) \quad (2.46)$$

Şeklindedir. Burada n , titreşim kuantum sayısıdır. Eşitlik, cm^{-1} ye çevrilirse harmonik titreşkenin izinli enerji değerleri aşağıdaki şekilde bulunur.

$$E_{\bar{\nu}} = \frac{E_n}{hc} = \left(n + \frac{1}{2}\right) \bar{\nu} \text{ cm}^{-1} \quad (2.47)$$

2.4.1.2. Kırmızı-Altı Bölgede Geçiş Kuralları

Elektromanyetik radyasyon ile molekülün etkileşimi sonucu soğurulan ışın molekülün sadece elektrik dipol momentini değiştiriyorsa IR soğurması meydana gelir. Bunun için;

$$\mu_{nm} = \int \Psi_n^* \mu \Psi_m d\tau \neq 0 \quad (2.48)$$

Geçiş şartının sağlanmalıdır. Burada, m molekülün taban titreşim enerji seviyesini, n molekülün uyarılmış titreşim enerji seviyesini ve μ ise elektrik dipol momentini göstermektedir. Molekülde atomlar nokta yükler olarak düşünülürse, moleküllerin bir dipol momente sahip olduğu kolaylıkla anlaşılabilir. Elektromanyetik ışın bu yükleri kutuplandırır ve titreşim yapan yükler denge konumundan uzaklaşır. Yüklerin denge

konumundan uzaklaşması ile sistemin kutuplanabilirliği ve elektrik dipol momentı değişir [84].

2.5. UV-VIS Spektroskopisi

UV-VIS spektroskopisi bilinmeyen bir madde veya bilinmeyen bir numune tarafından ışığın soğurulmasına dayanan bir tekniktir. Burada örnek, görünür (VIS) ve bitişik aralıklarda yani ultraviyole (UV) ve spektrumun alt kızıl ötesi bölgesinin (IR'ye yakın) bir kısmında çeşitli dalga boylarında elektromanyetik ışıkla aydınlatılır. Maddeye bağlı olarak ışık kısmen soğurulur. Kalan ışık, yani geçen ışık, numunenin UV/VIS spektrumunu sağlayan uygun bir detektör tarafından dalga boyunun bir fonksiyonu olarak kaydedilir. Sonuç olarak, her madde ışığı farklı şekilde soğurduğu için, madde ile UV/VIS spektrumu arasında benzersiz ve özel bir ilişki vardır.

UV/VIS spektroskopisi genellikle organik moleküller, inorganik iyonlar, ince film gibi malzemelerin analizi için kullanılır. UV/VIS spektrometresindeki detektör, numuneden geçtikten sonra ışığın şiddetini ölçer. Geçen ışığın şiddeti (I) belirli dalga boylarında numune tarafından soğurulduğu için gelen ışığın şiddetinden (I_0) daha zayıf olacaktır. Bu oran T , geçirgenlik olarak % biriminde aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (2.49)$$

Geçirgenlik UV/VIS spektroskopisi tarafından kaydedilen ana değerdir, sistem geçirgenliğin negatif logaritmasını hesaplayarak soğurma (A) değerini de kaydeder.

$$A = -\log(T) \quad (2.50)$$

A soğurmasının herhangi bir ölçü birimine sahip olmadığına dikkat edilmelidir. Yani boyutsuz bir değerdir. Fakat genellikle “ A ” veya “ AU ” gibi harflerle ifade edilir 0,3 A veya 0,3 AU gibi. Işık örnekten geçerken şiddetindeki azalma örneğin derişimi, örneğin uzunluğu veya içine konduğu küvetin genişliği ile orantılı olacaktır Böylece soğurma:

$$A = \epsilon \cdot c \cdot d \quad (2.51)$$

olur. Burada ε , molar soğurma katsayısı (L/mol.cm); c, çözeltinin derişimi (mol/L) ve d örneğin konulduğu küvetin genişliğidir (cm). UV/VIS spektroskopisi çok sayıda organik ve inorganik bileşimin analizinde kullanılmaktadır. UV/VIS bölgesindeki ışığın soğurmasıyla aşağıdaki elektronik geçiş türleri gözlenebilir [56]

2.5.1. Elektronik Geçiş Türleri

- $\sigma \rightarrow \sigma^*$ Geçişleri

Bir molekülde σ bağ orbitalindeki bir elektron, UV bölgesindeki bir ışını soğurarak antibağ orbitaline uyarılır. Bu durumda $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişi meydana gelmiş olur. Diğer elektronik geçişlere kıyasla $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri için gereken enerji oldukça yüksektir. Örneğin, sadece C-H bağları içeren ve dolayısıyla sadece $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri gösterebilen metanın (CH_4) 124 nm'de bir soğurma maksimumu vardır. Etan (C_2H_6)'ın soğurma piki ise 135 nm'de görülür. Bu geçiş C-C bağ elektronlarından kaynaklanır, C-C bağının kuvveti, C-H bağınınkinden daha az olduğundan, bunun uyarılması daha az enerji ister.

- $n \rightarrow \sigma^*$ Geçişleri:

Ortaklanmamış elektron çiftleri içeren bileşiklerde gözlenir. $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişlerinden daha az enerji gerektirir ve soğurma piklerinin çoğu 150-250 nm aralığındaki bölgede yer alır. Bu tür absorpsiyona özgü molar absorptivite düşük veya orta şiddetlidir ve çoğunlukla 100-3000 L cm⁻¹ mol⁻¹ aralığında yer alır. $n \rightarrow \sigma^*$ geçişlerine ait absorpsiyon maksimumları, su ve etanol gibi polar çözücüler varlığında daha düşük dalga boylarına kayma eğilimindedir. Ultraviyole bölgede yer alan $n \rightarrow \sigma^*$ pikleri veren organik fonksiyonel grupların sayısı nispeten azdır.

- $n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ Geçişleri :

200-700 nm arasındaki spektral bölgede absorpsiyon yaptıklarından UV/VIS spektroskopisinde en çok karşılaşılan geçişlerdir. Bu geçişlerin her ikisi de, π^* orbitallerini içerdüğinden doymamış fonksiyonel grup içeren organik bileşiklerde gözlenir. $n \rightarrow \pi^*$

geçişlerinin molar absorptiviteieri çoğu kez düşük olup, genellikle 10-100 L cm⁻¹ mol⁻¹ aralığında yer alırlar. $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait değeri normal olarak 1000-10000 L cm⁻¹ mol⁻¹ aralığındadır. Bu iki absorpsiyon türü arasındaki diğer bir karakteristik fark, piklerin dalga boyu üzerine çözücü etkisidir. $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ilişkin pikler, genellikle çözücünün artan kutuplanabilirliğiyle daha düşük dalga boylarına kayar (maviye kayma). Her zaman olmasa bile çoğu kez; çözücü kutuplanabilirliği arttığında, $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri için karşıt eğilim (kırmızıya kayma) geçerlidir. Hipsokromik kayma bağ yapmamış elektron çiftinin çözücü etkisiyle, bağ yapmayan (n) orbitalin enerji seviyesinin düşmesinden kaynaklanır. Bu çeşit etkilerin en şiddetlisi (300 nm veya daha fazla maviye kayma), su ya da alkol gibi polar hidrolitik çözücülerde, çözücü protonlarıyla bağ yapmamış elektron çifti arasındaki hidrojen bağı oluşumu ile ortaya çıkar. Bu durumda n orbitallerinin enerjisi, yaklaşık olarak hidrojen bağının enerjisi kadar düşer ve yaklaşık olarak hidrojen bağının enerjisine karşılık gelen bir maviye kayma görülür. [85].

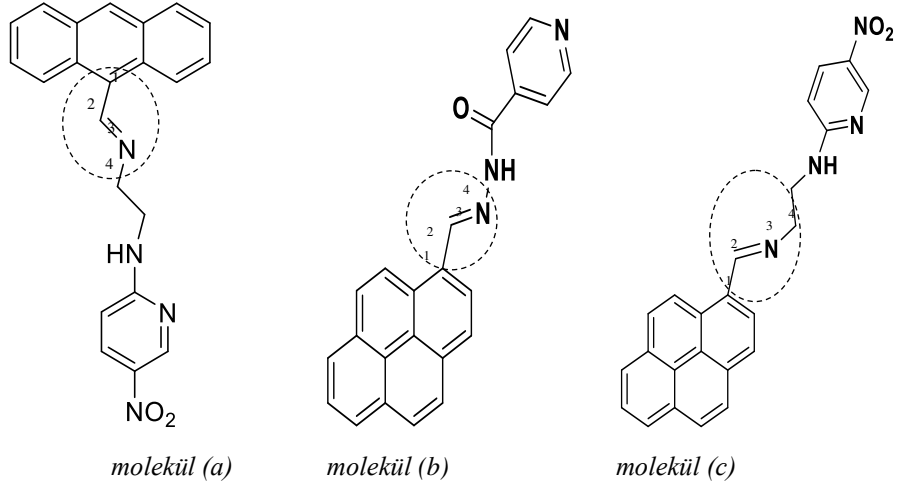
3. BULGULAR

3.1. Moleküler Dizayn, Enerji ve Dipol Moment

Taban durumları incelenen moleküllerin kimyasal yapıları Şek.3.1’de görülmektedir. Moleküllerin kanat ve çekirdek birimlerinin geometrik ve opto-elektronik özellikleri üzerindeki etkilerini araştırmak için moleküller optimize edilmiş (Şekil 3.2.) ve yapıları incelenmiştir. Halkalar arası mesafeler ve dihedral açılar gibi bazı geometrik özellikler ve dipol moment ve enerji toplam enerji değerleri Tablo 3.1’de verilmiştir. Tablo 3.1 incelendiğinde (a) molekülünün en kısa bağ uzunluğuna sahip olduğu görülmektedir. Daha kısa bağ uzunluğu, verici-alıcı türü moleküller içindeki moleküler yük transferleri için bir avantaj olduğundan molekül (a)’nın en iyi yük transferi kapasitesine sahip olduğu düşünülebilir. [86].

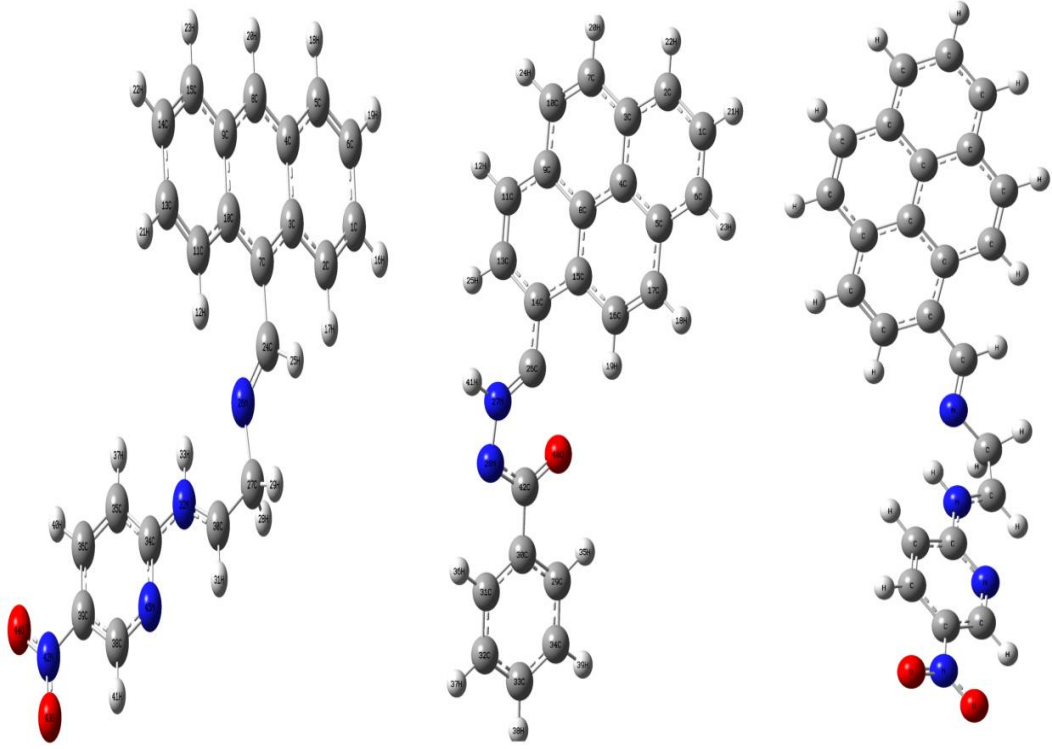
Tablo 3.1. The DFT/B3LYP ile Hesaplanan Yapıların Toplam Enerjileri, Dipol Momentler Bağ Uzunlukları ve Dihedral Açılar

Molekül	Toplam enerji(Hartree)	Dipol Moment (Debye)	1-2	2-3	3-4	4-5	1-2-3-4	2-3-4-5
a	-1217,967	11,080	1,420	1,108	1,276	1,342	178,51	141,45
b	-1108,318	4,131	1,428	1,294	1,369	1,343	170,66	-1,836
c	-1294,219	12,172	1,467	1,282	1,456	1,498	175,33	132,90



Şekil 3.1. Moleküllerin kimyasal yapıları.

Toplam enerji, kararlı molekül geometrilerini doğrulamak için temel bir kriter olarak kullanılır. Tablo 3.1’te, moleküllerin toplam enerji değerlerinden molekül (c)’nin en kararlı yapıya sahip olduğu ve onu molekül (a)’nın takip etmekte olduğu görülmektedir. Molekül (a) ve (c) aynı kanat birimine sahipler, böylece kanat birimlerinin moleküllerin enerji değerlerinde büyük etkisi olduğu ve molekül (a) ve (c) nin kanat yapılarını oluşturan 5-nitropiridin -2-aminoethyliminometil grubunun yapıyı daha kararlı hale getirdiği söylenebilir. Ayrıca Tablo 3.1’den (a) ve (c) moleküllerinin yakın değerli ve daha büyük dihedral açılara sahip oldukları görülmektedir. Böylece molekül (a) ve (c) ‘nin daha düzlemsel yapı ve bunun sonucu olarak daha iyi yük iletimi potansiyeline sahip oldukları söylenebilir. Çünkü, düzlemsel olmayan yapılar, $\pi - \pi$ yaklaşmasına engel olduğu için molekül içi ve moleküler arası etkileşimi azaltabilir.

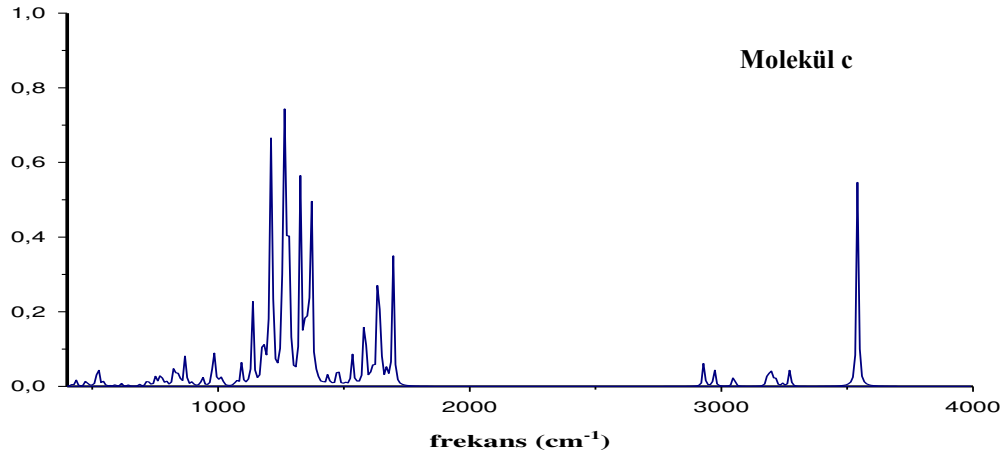
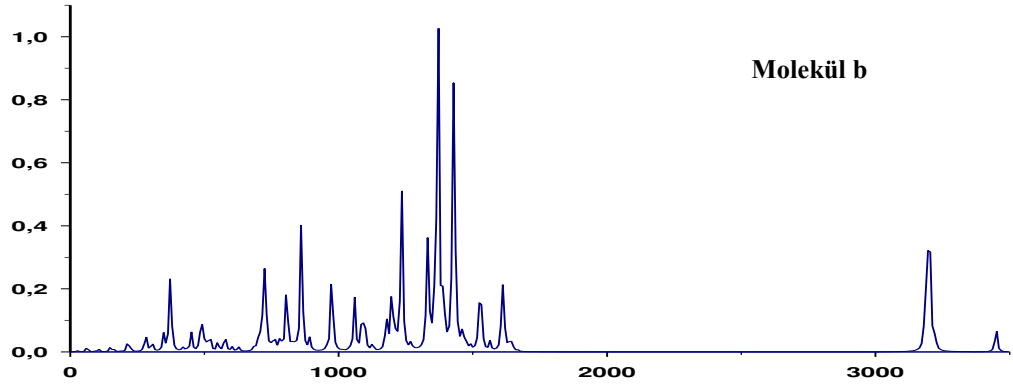
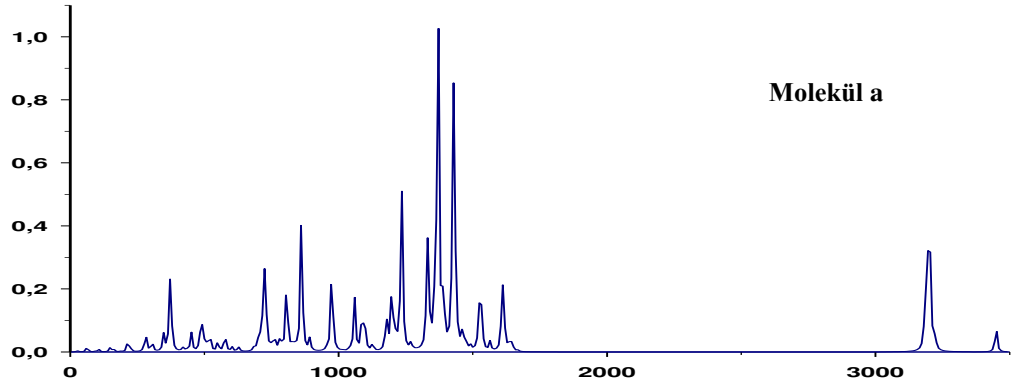


Şekil 3.2. Moleküllerin B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ile optimize edilmiş geometrik yapıları

3.2. Moleküllerin Titreşim Spektrumları

Optimize edilmiş geometrilerin kararlılığını ve sanal frekansların olmadığını doğrulamak için titreşim frekansları hesaplanmıştır (Şekil 3.3). CH gerilme titreşimlerinin, $3100\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ frekans aralığında olması beklenir. Bu bölgedeki bantlar moleküllerin yapısından etkilenmezler. Düzlem içi eğilme titreşimleri $1100\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde görülür. Yine bu bölgedeki bantlar bileşiğin yapısına bağlı değildir [87]. Tablo 3.2.’de görüldüğü gibi CH gerilme titreşimlerinin infrared spektrumundaki karşılıkları molekül (a) için $3132, 3123, 3050, 3041\text{ cm}^{-1}$, molekül (b) için $3200, 3179\text{ cm}^{-1}$ ve molekül (c) için $3064, 3043, 2982, 2960\text{ cm}^{-1}$ ’ dir. Moleküllerin düzlem içi CH eğilme titreşimleri IR spektrumunda molekül (a) için $1471, 1346, 1258, 1196, 1136\text{ cm}^{-1}$, molekül (b) için $1432, 1330, 1200, 1196, 1090\text{ cm}^{-1}$, molekül (c) için $1468, 1341, 1212, 1194, 1132\text{ cm}^{-1}$ ’ dir. Bu titreşim modları $1100\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ aralığındadır. CH titreşimlerinin düzlem dışı eğilmeleri $800\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ frekans aralığında meydana gelir [88]. Moleküllerin CH düzlem dışı eğilmeleri ise Tablo 3.2’ den görüldüğü gibi molekül (a) için $996, 925\text{ cm}^{-1}$, molekül (b)

için 970, 980 cm^{-1} , molekül (c) için 980, 932 cm^{-1} ' dir. Literatürde CO gerilme titreşimleri iki tür olarak görülür. İlki $C = O$ ve ikincisi $C - O$ gerilme titreşimleridir 1700-1780 cm^{-1} bölgesinde bulunur [89]. Tablo 3.2.den çift bağ CO titreşim frekansının molekül (a) için 1846 cm^{-1} , molekül (b) için 1604 cm^{-1} ve molekül (c) için 1697 cm^{-1} olduğu görülmektedir. Tek bağ CO gerilme titreşimlerinin de molekül (a) için 1801 cm^{-1} , molekül (b) için 1440 cm^{-1} ve molekül (c) için 1340 cm^{-1} 'dir. Literatürde CC gerilme titreşimlerinin 740-1600 cm^{-1} arasında olduğu bildirilmiştir [90]. Infrared spektrumunda CC gerilme titreşimler molekül (a) için 1580 ve 1541 cm^{-1} , molekül (b) için 1367 ve 1327 cm^{-1} ve molekül (c) için 1342 ve 1322 cm^{-1} 'dir. Ir spektrumlarında, en güçlü soğurma bandı, (a),(b),(c) molekülleri için sırasıyla 1520 cm^{-1} , 1367 cm^{-1} , 1261 cm^{-1} ' de gözlenmiştir, bunlar literatüre göre C-N gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir [56]. Molekül (a) için 3882 cm^{-1} , 3782 cm^{-1} , molekül (c) için 3574 ve 3272 cm^{-1} 'lerde olan titreşimler NH gerilmelerine ve molekül (a) için 3298 ve 3271 cm^{-1} , molekül (b) için 3453 cm^{-1} ve molekül (c) için 3298, 3271 cm^{-1} de olan titreşimler OH titreşimlerine karşılık gelmektedir. Ir spektrumlarında molekül (a) için 996, 925 cm^{-1} , molekül (b) için 970, 870 cm^{-1} molekül (c) için 980, 932 cm^{-1} olan titreşimler CH düzlem dışı eğilmelerine karşılık gelirken, 870-510 cm^{-1} aralığında olan titreşim modları Tablo 3.2.' de görüldüğü üzere OH ve NH düzlem içi eğilmelerine ve CC burulmasına karşılık gelmektedir.



Şekil.3.3. Moleküllerin DFT,B3LYP/6-311G(d,p) teorisi kullanılarak hesaplanan IR spektrumları

Tablo 3.2. Moleküllerin DFT,B3LYP/6-311G(d,p) teorisi kullanılarak hesaplanan titreşim frekansları (cm^{-1})

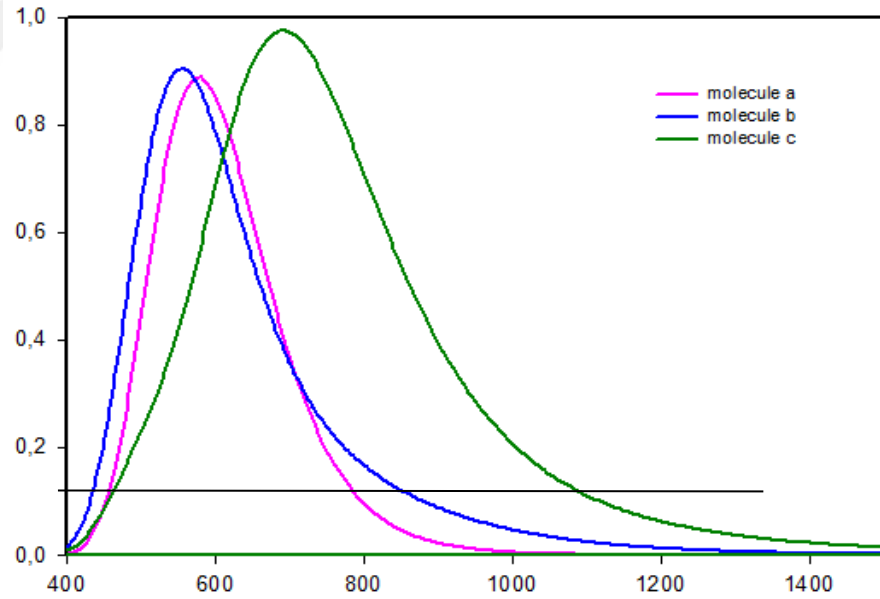
Titreşimler	Molekül (a)		Molekül (b)		Molekül (c)	
	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman
ν_{NH}	3882	3380			3574	3580
ν_{NH}	3782	3460			3272	3564
ν_{OH}	3298	3320	3453	3360	3220	3240
ν_{OH}	3271	3300			3193	3230
ν_{CH}	3132	3270	3200	3210	3064	3200
ν_{CH}	3123	3220	3179	3200	3043	3180
ν_{CH}	3041	3060			2960	
ν_{CO}	1846	1753	1604	1580	1697	1660
ν_{CO}	1801	1700	1440	1380	1340	1500
ν_{CN}	1688	1663	1425	1520	1204	1550
ν_{CN}	1520	1560	1367	1620	1261	1270
ν_{CC}	1580	1280	1367	1340	1342	1364
ν_{CC}	1541	1274	1327	1350	1322	1370
γ_{NH}	1591	1590	1615	1607	1629	1640
β_{CH}	1471	1450	1432	1450	1468	1496
β_{CH}	1346	1350	1330	1340	1341	1330
β_{CH}	1258	1190	1200	1185	1212	1220
β_{CH}	1196	1172	1196	1200	1194	1210
β_{CH}	1137	1170	1090	1040	1132	1150
γ_{CH}	996	982	970	900	980	900
γ_{CH}	996	982	970	900	980	900
γ_{CH}	925	900	870	880	932	850
β_{OH}	867	830	853		865	
β_{OH}	819		803	800	792	
ω_{CC}	720	720	700		714	722
ω_{CC}	688	630	590		625	700
β_{NH}	625	600	550	720	548	700
β_{NH}	579	550	525		520	690

Tablo3.2'ninDevamı

β NH	542	540	511	510	600
v: gerilme, β : düzlem-içi eğilme, γ : düzlem-dışı eğilme, ω : burulma					

3.3. UV-Vis Spektrum Analizi

Moleküllerin geometrik yapı ve opto-elektronik özellikleri arasındaki ilişkiyi aydınlatmak için TD-DFT/CAMB3LYP, 6-31G(d,p) yöntemi kullanılarak UV-Vis spektrumları hesaplanmıştır. Moleküllerin optik özelliklerini incelemek ve elektronik geçişlerinin doğasını daha iyi anlamak için Tablo 3.3' de titreşim frekansları (f), ışık soğurma verimi (η_A), soğurma pikleri, optiksel enerji aralığı, elektronik dipol momentleri gibi değerleri verilmiştir. Moleküllerin UV-Vis spektrumları Şekil 3.4.'te görülmektedir.



Şekil.3.4. TD-DFT/CAMB3LYP, 6-31G(d,p)' da hesaplanan UV-vis spektrumları

Tablo 3.3. 'ten baskın soğurma bantları, $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişlerden kaynaklanır ve maksimum soğurma dalga boyları tüm moleküllerde HOMO $\rightarrow$ LUMO geçişlerine karşılık gelir. (a), (b), (c) moleküllerinin maksimum soğurma piklerinin sırasıyla 581,2 nm,

556nm, 691,2 nm dalga boylarında olduğu görülmüştür, böylece moleküllerin $\pi \rightarrow \pi^*$ bantlarının önemli ölçüde kırmızıya kaydığı söylenebilir. 691,2 nm aksimum soğurma piki ile en iyi optiksel özelliklerin molekül (c) de olduğu söylenebilir onu 581,2 nm ile molekül (a) takip etmektedir [91]. Çalışılan her üç molekülün geniş soğurma bantlarına sahip olduğu görülmektedir. Bu da daha iyi ışık üretimi verimliliği demektir [92]. Ayrıca aşağıda verilen (3.1) eşitliği [93] ile hesaplanan optiksel bant aralıkları molekül (a), (b), (c) için sırasıyla 1,66eV, 1,58 eV, 1.18eV' tur.

$$E_g = \frac{1240}{\lambda_{onset}(nm)} \quad (3.1)$$

Diğer bir taraftan, opto-elektronik malzemeler için çok önemli bir parametre olan ışık soğurma verimi η_A her bir molekül için hesaplanmıştır (bakınız tablo 3.2).

$$\eta_A = 1 - 10^{-f} \quad (3.2)$$

Tablo 3.2.' de en yüksek ışık soğurma verimliliğine molekül (c)'nin sahip olduğu görülmektedir. Bu sonuç elektronik dipol moment değerlerine de yansımıştır. Böylece organik yarıiletkenlerin kanat birimlerinin optiksel parametrelerini aşırı derecede etkilediği ve daha iyi optik parametrelere sahip olan molekül (c)'nin geniş bir soğurma eğrisi göstermesine rağmen yük transfer özelliklerinin molekül (a) ve (b)' den daha iyi olduğu ve böylece molekül (c)'nin soğurma özellikleri açısından çalışılan moleküller arasında en iyisi olduğunu söylenebilir.

Tablo 3.3. Moleküllerin TD-DFT/CAM-B3LYP ile hesaplanan Uyarılma enerjileri ve titreşim Frekansları (S₀ → S₁ için)

Optiksel Soğurma Özellikleri						
Molekül	$\lambda_{soğ}^{max}(nm)$	$E_g^{opt}(eV)$	Titreşim Frekansı(f)	η_A	Geçiş	Elektronik Dipol Moment
a	581.20	1.66	0.18	0.34	H→ L (98%)	2.73
b	556	1.58	0.15	0.30	H→ L (99%)	2.23
c	691.20	1.18	0.22	0.40	H→ L (98%)	2.77

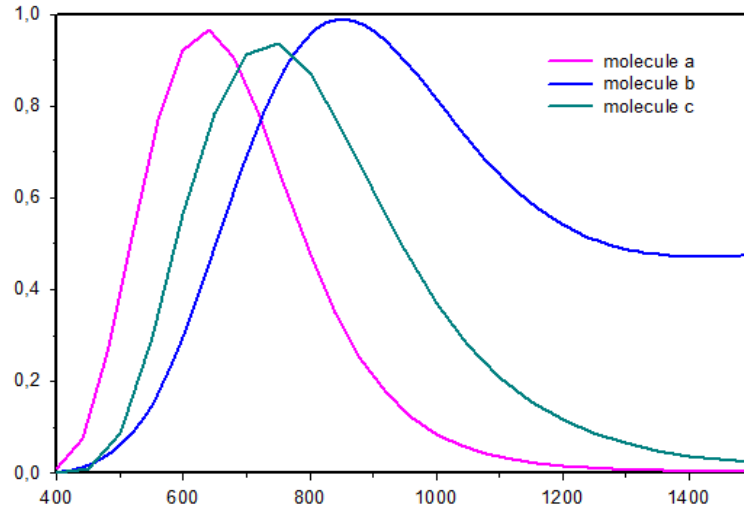
3.4. Fotolüminesans Spektral Analizi

Bileşiklerin uyarılmış durum geometrileri, TD-DFT/B3LYP 6-311G(d,p) teori seviyesi kullanılarak optimize edilmiş ve optimize geometrilerinden emisyon spektrumları TD-DFT,CAM-B3LYP/6-311G yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Emisyon enerjileri ve ilgili titreşim frekansları Tablo 3.4’te, hesaplanan emisyon spektrumları Şekil 3.5’ te görülmektedir. Moleküler yapının fotolüminesans işlemi üzerinde oldukça dikkat çekici bir etkiye sahip olduğu Şekil 3.5’ten kolayca anlaşılabilmektedir. (a), (b), (c) molekülleri için en yüksek elektronik emisyon dalga boyları sırasıyla 636 nm, 851 nm, 741nm’ dir. Bileşiklerin emisyon spektrumları değerlendirildiğinde, uyarılmış durumdan temel duruma geçerken (S₁’den S₀’a) tüm maksimum emisyon pikleri kırmızıya kaymakta ve $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişini yapmaktadır. Çalışılan moleküller arasında en yüksek dalga boyu 851 nm ile molekül (b)’ ye ait olduğu görülmektedir. Bu en iyi elektron çeken bileşiğin (b) molekülü olduğu anlamına gelir. Yukarıda belirtilen tüm emisyon bantları, HOMO, LUMO arasındaki elektronik geçişlere karşılık gelmektedir.

Moleküllerin foton salmadan uyarılmış durumda kaldıkları ortalama süre anlamına gelen ışıma ömürleri τ (ns) Einstein geçiş olasılıkları kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\tau = \frac{c^3}{2f(E_m)^2} \quad (3.3)$$

Burada c , ışık hızı, E_m , floresan enerjisi ve f titreşim frekansıdır. Çalışılan moleküller için ışıma ömrü (a),(b),(c) molekülleri için sırasıyla 24.32 ns, 77ns ve 38 ns olarak hesaplanmıştır. Kısa ışıma ömrü yüksek ışıma yayma verimi sağlarken, uzun ışıma ömrü elektron ve enerji transferini kolaylaştırır [94]. Dolayısıyla, (a) ve (c) molekülleri en iyi emisyon verim ile OLED uygulamaları için daha uygun iken, molekül (b) daha uzun ışıma ömrü ile fotovoltaiik güneş pili uygulamaları için daha yüksek verime sahiptir. Organik yarı iletken moleküllerin ışıma ömürleri, artan titreşim frekansı ile azalır ve bu da ışıma veriminde bir artışa yol açar. (a) ve (c) moleküllerinin ışıma ömürleri birbirlerine yakın ve (b) molekülünden oldukça kısa olarak hesaplanmıştır. (a) ve (c) moleküllerinin aynı (5-nitropyridin-2-aminoethyl) kanat birimine sahip oldukları tekrar vurgulanmalıdır. Dolayısıyla (5-nitropyridin-2-aminoethyl) kanat biriminin organik yarıiletken molekülün ışıma ömrünü azalttığını ve sonuç olarak OLED uygulamaları için daha yüksek verim sağlayabileceği görülmektedir.

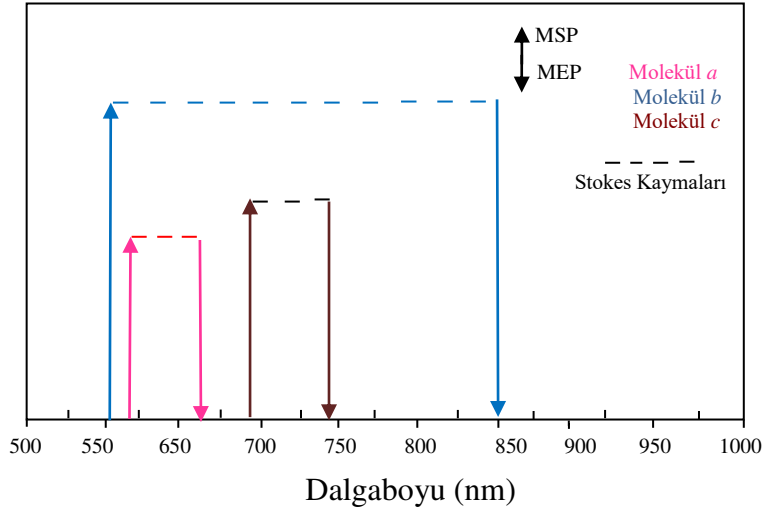


Şekil. 3.5. Moleküllerin TD-DFT/CAMB3LYP, 6-31G(d,p), yöntemi ile hesaplanan emisyon spektrumları

Tablo3.4.Moleküllerin TD-DFT/CAM-B3LYP yöntemi ile hesaplanan emisyon parametreleri

Optiksel Emisyon Özellikleri (S1 → S0)						
Molecule	$\lambda_{emiss}^{max}(nm)$	$E_{em}(eV)$	Oscillator strength (f)	$\tau(ns)$	Transition	Stoke Shifts
a	636	1.83	0.28	24.32	L → H (88%)	55
b	851	1.38	0.16	77	L → H (80%)	295
c	741	1.62	0.23	38	L → H (88%)	50

Çalışılan moleküllerin Stokes kaymaları hesaplanmış ve Tablo 3.4’ te verilmiştir. Bu sonuçlara göre, (a) ve (c) moleküllerinin yine oldukça benzer davranış sergiledikleri görülmektedir. Öyle ki (a) ve (c) molekülleri için Stokes kaymaları sırasıyla 55 nm 50 nm olup, (b) molekülü için 295 nm’den oldukça küçük değerlerdedir. Bu sonuçlar, (a) ve (c) molekülleri için taban durumu ve uyarılmış durumlar arasında çok fazla bir değişikliğin olmadığını ve gevşeme süreleri boyunca (b) molekülüne göre çok daha az enerji kaybı olduğunu göstermektedir. Emisyon özellikleri araştırmalarından, aynı kanat (-nitropiridin - 2-aminoethyliminometil grubu) birimine sahip (a) ve (c) moleküllerinin benzer parametreler ile OLED uygulamaları için uygun birer aday oldukları ve organik yarıiletken moleküllerin optiksel özelliklerinin uygun kanat birimleri ile ayarlanabileceği sonuçları çıkarılmıştır. Ayrıca, daha büyük Stokes kaymasının delik (hole) iletkenliği için daha avantajlı olduğu bilindiğinden [95], molekül (b)’nin delik iletkenliği açısından daha uygun bir yarıiletken olduğu söylenebilir.



Şekil 3.6. Moleküllerin maksimum soğurma pikleri (MSP), maksimum emisyon pikleri (MEP) ve Stokes kaymaları (kesikli çizgiler).

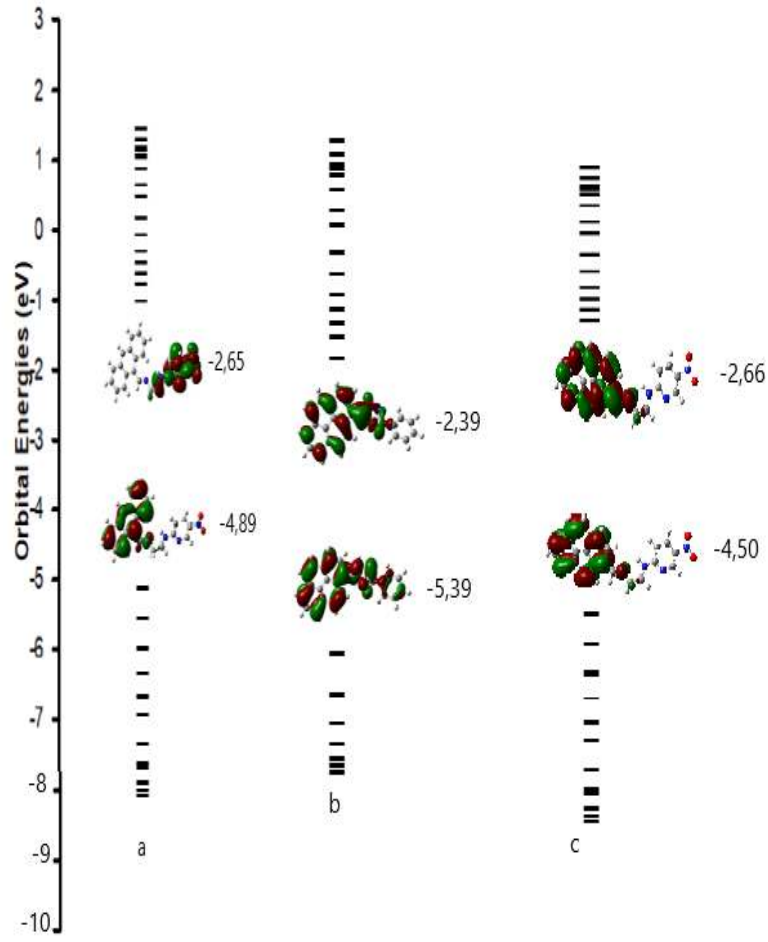
3.5. Moleküler Orbital Analiz

Moleküler sınır orbitalleri (FMO) dağılımı moleküllerin yük taşıma özelliklerini önemli ölçüde etkiler. Ayrıca elektron-delik iletimi şeklinde nitelendirilen moleküler iletim, yükler LUMO-HOMO üzerinden tünelleme ile sağlanıyorsa gerçekleşir. Böylece organik yarıiletkenlerin moleküler yapılarının etkileri dikkate alınarak, moleküllerin enerji seviyelerini ve yük taşıma özelliklerini ayarlayabilmek için moleküller tasarlanırken moleküler sınır orbitalleri incelenmelidir. Dolayısıyla organik yarıiletkenlerin elektronik özelliklerinin teorik olarak araştırılması çok önemlidir [96]. Bu nedenle moleküler yapı ile opto-elektronik özellikler arasındaki ilişkiyi daha iyi anlayabilmek için moleküler sınır orbitaller; en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO ve HOMO-1) ve en düşük boş moleküler orbital (LUMO ve LUMO+1) ve uzaysal dağılımları hesaplandı, Şekil 3.7. Moleküllerin B3LYP/6-311G(d,p)'de hesaplanan HOMO, LUMO'ları ve yasak enerji aralıkları Tablo 3.5.'te verilmiş ve Şekil 3.8' da gösterilmiştir. Şekil 3.8. incelendiğinde molekül (b)'nin HOMO ve LUMO orbitallerinde yük dağılımının neredeyse molekül boyunca yayıldığı görülmektedir. Özellikle LUMO' larda molekül boyunca lokalize olması organik güneş pillerinde organik molekülün LUMO'su ile TiO_2 gibi elektrotların LUMO'larının ile daha kolay üstüste gelmesine böylece daha kolay yük enjeksiyonu sağlanmasına sebep olur. Böylece molekül (b) nin sınır orbitallerinin yük dağılımının özellikle organik güneş pili aygıtları için daha uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

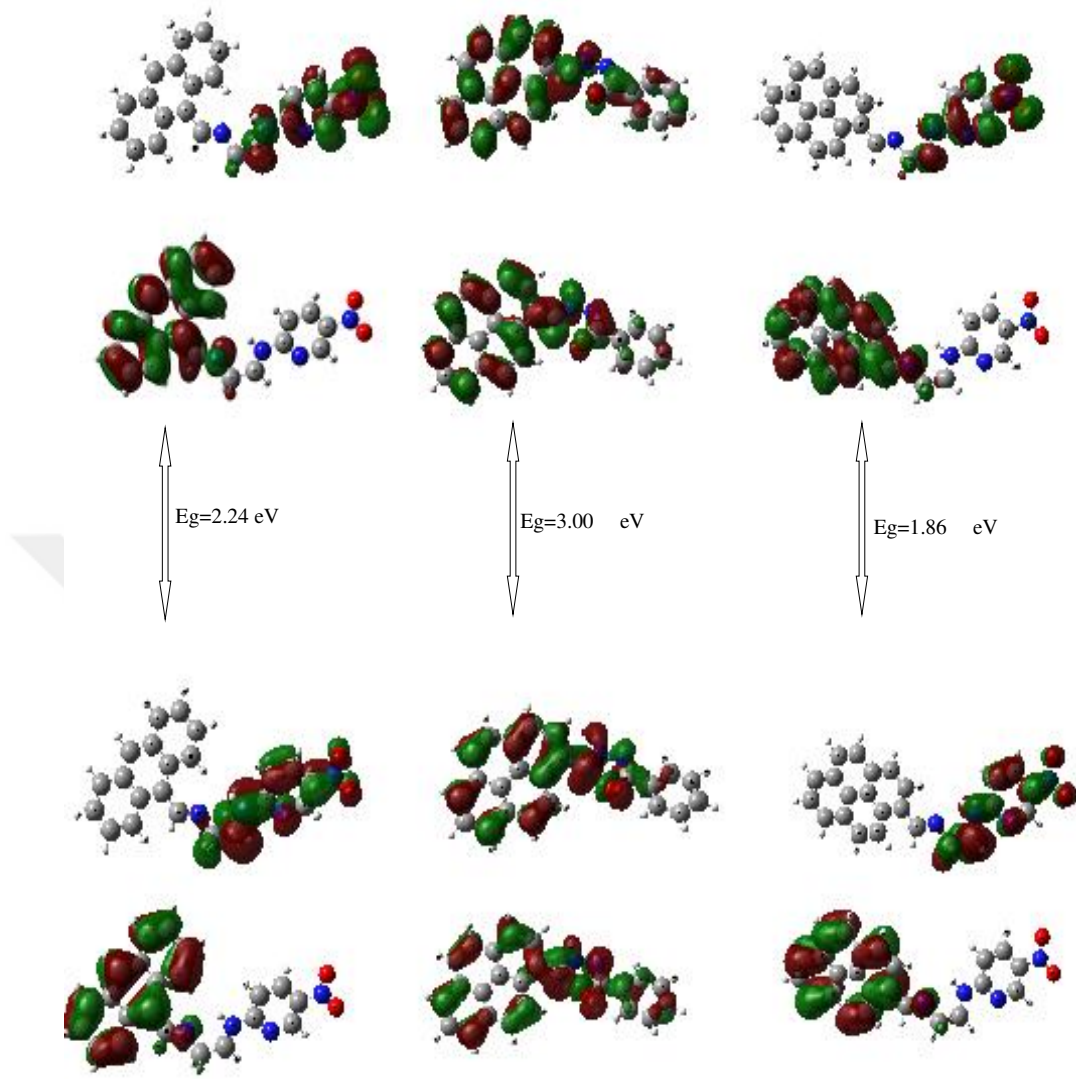
Moleküllerin HOMO enerji seviyeleri sırasıyla molekül a, b, c için -4,89, -5,39 ve -4,50 eV ve moleküllerin LUMO enerji değerleri ise aynı sırayla -2,65, -2,39 ve -2,66 eV'dur. Teorik olarak elde edilen bu bulgular HOMO ve LUMO enerji değerlerinin eksiton ayrışması için elverişli olduğunu ortaya koymaktadır. Bu değerler indiyum kalay oksit (ITO) elektrotunun enerji aralığıyla karşılaştırılabilir. Organik yarı iletken bir molekülün uyarılma enerjisinin daha iyi hesaplanması için HOMO-LUMO enerji farkı vazgeçilmez bir parametredir. Tablo 3.5.'ten görüldüğü gibi (a) ve (c) moleküllerinin HOMO enerji seviyesi (b) molekülünden daha yüksektir. (a) ve (c) moleküllerinin LUMO enerji seviyeleri ise (b) molekülünden düşüktür. Daha düşük LUMO enerji seviyesi, OLED gibi organik fotoelektronik cihazlarda LUMO aracılığıyla metal elektrottan organik moleküle elektron tünellemeyi sağlayacaktır. Ayrıca, molekül (b) için, küçük HOMO enerji seviyesinin, delik enjeksiyonunun, ışık yayma katmanına daha kolay ulaşmasını sağladığı söylenebilir. Diğer bir yandan, HOMO ve LUMO arasındaki enerji aralığı molekül (b)'de $E_g=3.0$ eV' iken molekül (a) ve (c)'de daha düşük değerli olup sırasıyla $E_g=2.24$ eV ve $E_g=1.86$ eV' dur. Bu sonuçlar moleküllerin optik spektrumlarıyla da uyumlu bir şekilde optiksel bant aralığının molekül (a) ve molekül (c) için daha düşük olduğunu göstermektedir. Daha önceki bölümlerde de belirtildiği gibi, molekül (a) ve (c) aynı "5-nitropiridin -2-aminoethyliminometil" kanat yapısına sahiplerdir. Bu sonuçlara göre, 5-nitropiridin -2-aminoethyliminometil grubunun E_g optiksel aralık değerlerini düşürdüğü sonucuna varılabilir. Ayrıca alınan sonuçlardan çalışılan moleküller arasında elektron vericiden elektron alıcıya en verimli elektron enjeksiyonunun molekül (c)'ye ait olduğu anlaşılmaktadır. Böylece organik yarıiletken moleküllerin opto-elektronik özelliklerinin ayarlanırken, moleküler sınır orbitallerinin derinlemesine anlaşılması gerektiği ve kanat birimlerinin organik yarı iletken moleküllerin elektronik özellikleri üzerinde kilit role sahip olabileceği sonuçlarına varılmıştır.

Tablo 3.5. HOMO-LUMO Enerji seviyeleri

<i>Molekül</i>	<i>HOMO(eV)</i>	<i>LUMO(eV)</i>	$\Delta E(eV)$
a	-4,89	-2,65	2,24
b	-5,39	-2,39	3,00
c	-4,50	-2,66	1,84



Şekil 3.7. Moleküller Orbitallerin Enerji Seviyesi Grafiği



Şekil 3.8. Moleküllerin B3LYP7/(6-311++G(d,p)) teori düzeyinde hesaplanan FMO'larının temel durum yoğunlukları

3.6. Moleküllerin Yük İletim Özellikleri

3.6.1. Yeniden Yapılanma (Reorganization) Enerjisi, Yük İletim Parametreleri

Yeniden yapılanma enerjisi (λ), yük iletim hızını etkileyen en önemli etkenlerden biridir ve küçük yeniden yapılanma enerjisine sahip moleküllerin yüksek yük iletim özelliklerine sahip olması beklenir, çünkü organik yarıiletkenlerin yük taşıma kapasiteleriyle yeniden yapılanma enerjileri ters orantılıdır [98]. Yeniden yapılanma enerjisi nükleer yeniden yapılanma enerjisinden ve dış polarizasyon yeniden yapılanma enerjisinden oluşur. Fakat dış polarizasyon enerjisi nükleer yapılanma enerjisine göre çok küçük olduğundan bu çalışmada sadece nükleer yapılanma enerjisi hesaplanmıştır [99]. Tablo 3.6. den molekül (a) için yeniden yapılanma enerjilerinin $\lambda_e = 0.15$, $\lambda_h = 0.21$ ve molekül (c) için $\lambda_e = 0.22$ $\lambda_h = 0.26$ ' dir. Elektronlar için yeniden yapılanma enerji değerleri daha küçük olduğu için, molekül (a) ve (c)'nin yük iletim mekanizmasının elektron taşınımı için daha uygun olduğu görülmüştür. Böylece (a) ve (c) moleküllerinin OLED'lerde umut verici birer elektron taşıyıcı malzemesi oldukları söylenebilir. Molekül (b) için yeniden yapılanma enerjileri $\lambda_e = 0.23$, $\lambda_h = 0.18$ olup, daha küçük delik yeniden yapılanma enerjisi ile molekül b ise delik taşınımı için daha hızlı bir yarıiletken olduğu görülmüştür. Molekül (b)'nin delik iletimleri için daha uygun bir malzeme olduğu yukarıda sınır moleküler orbital analizi ile de doğrulanmıştır. Bu sonuçlar doğrultusunda molekül (a) ve molekül (c) nin birer n-tipi, molekül (b) nin ise bir p-tipi organik yarıiletken oldukları, bununla birlikte oldukça düşük yeniden yapılanma değerleri ile her üç molekülün de organik elektronik aygıtlarda yük iletimi malzemeleri için uygun birer aday malzeme oldukları söylenebilir.

Yük taşıyıcıları moleküller üzerinde lokalizedir ve molekülden moleküle atlar. Kendiliğinden gerçekleşen elektron değişimi süreçleri için, yük aktarma hızı (komşu iki molekül arasında gerçekleşen yük atlama olasılığı), Marcus teorisi yaklaşımıyla hesaplanabilir. Bu teoriye göre, yük atlama hızı iki ana parametreye bağlıdır: moleküller arası transfer integrali ve yeniden yapılanma enerjisi. Yüksek yük aktarma hızları ve dolayısıyla yüksek yük hareketliliği, birincisi için büyük, ikincisi için küçük değerler gerektirir. Büyük bir moleküller arası transfer integrali elde etmek için, moleküler orbitallerin optimum bir şekilde örtüşmesi ve küçük bir ayrılma mesafesi gereklidir. Bu

değerler moleküler yapıya ve paketlemeye bağlıdır. Elektron eklenmesi veya çıkarılması ile ilgili geometrik değişiklikler, nötr moleküller ve bunların anyonları ve katyonları arasındaki elektron değiş tokuşu reaksiyonları yeniden yapılanma enerjilerini ve böylece elektron ve delik iletimine engel olan bariyeri belirler [100]. Dolayısıyla yük aktarma hızları, organik yarıiletken moleküllerin yapısal özelliklerine bağlıdır [101]. Bu çalışmada yük aktarma hızları için moleküllerin transfer integralleri Koopmans's teorisi ile, daha önce bahsedildiği gibi moleküllerin yapısal parametrelerine önemli derecede bağlı olan yük aktarma hızları ise Marcus teorisi ile hesaplanmıştır. Tablo 3.6' dan görüldüğü gibi elektron ve delikler için moleküller arası yük atlama hızları molekül (a) için $K_{et}=6.1.10^{15}$, $K_{ht}= 0.86 \cdot 10^{15}$, molekül (b) için $K_{et}=9.8.10^{12}$, $K_{ht}= 4.1. 10^{13}$ ve molekül (c) için $K_{et} = 2.2.10^{15}$ $K_{ht}= 1.16 \cdot 10^{15}$ dir. Bu değerler hem elektron hem de delik atlama hızlarının molekül (a) ve molekül (c)' de molekül (b)' ye göre daha yüksek olduğunu göstermektedir. Özellikle vurgulamak gerekir ki molekül (a) ve (c) yük aktarım mekanizmaları için de oldukça benzer davranışlar sergilemiştir. Bu iki molekül daha önce de vurgulandığı gibi aynı kanat birimine sahiptir. Böylece yük aktarım hızlarının moleküler yapı ile güçlü bir etkileşim içerisinde olduğu görülmüştür.

Tablo 3.6. Moleküllerin Yeniden Yapılanma Enerjileri ve Yük İletim Oranları

Molekül	$\lambda_e(eV)$	$\lambda_h(eV)$	$t_h(eV)$	$t_e(eV)$	K_{et}	K_{ht}
a	0,15	0,21	0,44	0,25	$6,1.10^{15}$	$0,86.10^{15}$
b	0,23	0,18	0,13	0,05	$9,8. 10^{12}$	$4,1.10^{13}$
c	0,22	0,26	0,43	0,20	$2,2.10^{15}$	$1,16.10^{15}$

3.6.2. Bağlanma Enerjisi ve İyonik durum Özellikleri

Etkin yük taşınımının başarılı olabilmesi için ekzitonların pozitif ve negatif yüklere ayrılması ve böylece Coloumb etkileşimlerinden kolaylıkla kaçabilmeleri gereklidir [102]. Bağlanma enerjisi (E_B), elektrolüminesans malzemeler için çok önemli bir parametredir ve nötr eksiton ile serbest elektron ve delik çifti arasındaki enerji farkıdır. Elektronik bant aralığı (HOMO ve LUMO enerjileri arasındaki fark) ve optiksel bant aralığı arasındaki enerji farkı ile hesaplanabilir. Tablo 3.7.' de görüldüğü gibi hesaplanan bağlanma enerjileri

molekül (a) için 0,60 eV, molekül (b) için 1,42 eV ve molekül (c) için 0,68 eV'dur. Bu sonuçlar, çalışılan her üç molekülün özellikle molekül (a) ve (c)' nin oldukça düşük bağlanma enerjisi değerleri ile eksitonlarının kolaylıkla serbest elektron ve deliklere ayrılacaklarını göstermektedir. Görüldüğü gibi bağlanma enerjisi için de molekül (a) ve (c) benzer davranışları sergilemiştir. Molekül (b)' nin bağlanma enerjisi molekül (a) ve (c)' den yüksektir. Bu da molekül (b)' nin uyarılınca oda sıcaklığında bile ekziton oluşumuna daha kolay izin verdiğini ve böylece OLED'lerde elektron delik çiftlerinin yeniden oluşumu ile daha yüksek floresans kuantum verimine sahip olabileceğini gösterir[103].

Organik yarıiletken moleküllerin indirgenme ve yükseltgenmelerini karakterize edebilmek ve organik yarıiletken aygıtlarla ilgili başka bilgiler elde edebilmek için iyonlaşma potansiyelleri, elektron ilgisi ve elektron, delik ayırma potansiyelleri gibi iyonik durum özellikleri kullanılabilir. Hesaplanan bu parametreler Tablo 3.7.' de verilmiştir. Küçük iyonlaşma potansiyeli (IP) değerleri kaynak elektrottan daha aktif delik aktarımı sağlar [104]. (a) ve (c) moleküllerinin IP değerleri birbirine çok yakın ve molekül (b)' den daha yüksek olarak hesaplanmıştır. Dolayısıyla OLED aygıtlarda emisyon katmanı olarak kaynak elektrotlardan delik transferi oluşturmak için en iyi yapının molekül (b) olduğunu söylenebilir. Bunun yanında daha yüksek iyonlaşma potansiyeli değerleri ile molekül (a) ve molekül (c)' nin daha kararlı yapıya sahip oldukları söylenebilir [105]. Yüksek elektron ilgisi (EA) değerlerine sahip olması yarıiletken moleküllerin elektron kabul etme yeteneklerinin yüksek olduğu anlamına gelmektedir [106]. Tablo 3.7' den, hesaplanan elektron ilgisi (EA) değerleri arasında en büyük olanın 2,85 eV ile molekül (b)' ye ait olduğu görülmektedir. Bu sonuç çalışılan moleküller arasında elektrotlardan elektronları en kolay (b) molekülünün elde ettiğini göstermektedir.

Moleküllerin elektron ve boşluk ayırma potansiyelleri (HEP, EEP) incelendiğinde Tablo 3.7.' den molekül (b)' nin 8,05 ile en yüksek HEP ve 3,11 ile en yüksek EEP değerine sahip olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar molekül (b)' nin 5-nitropyridin-2-amine kanat biriminin molekülün katyonik yapısına elektron eklemek ve anyonik yapısından elektron uzaklaştırmak için daha fazla enerji gerekmesine sebep olduğunu göstermektedir. Bu güneş pillerinde potansiyel fark dolayısıyla akım oluşturmak için aranan bir özelliktir. [107].

Kimyasal sertlik η , kimyasal yapıların önemli bir özelliğidir ve atomların, iyonların veya moleküllerin elektron bulutlarının deformasyona veya polarizasyona karşı gösterdikleri direnç olarak tanımlanabilir [108] ve organik yarıiletken cihazların doğasını

incelemek için pratik bir faktördür. Bu yüzden çalışılan moleküllerin kimyasal sertlik (η) değerleri hesaplanmış ve Tablo 3.7.'ye verilmiştir. Kimyasal sertlik değerleri molekül a için $\eta=2,37$, molekül b için $\eta=0,42$ ve molekül (c) için $\eta=2,21$ ' dir. Böylece molekül (a) ve (c)' nin kanat birimlerinin molekül (a) ve (c) nin kanat yapılarını oluşturan *5-nitropiridin - 2-aminoethyliminometil* grubunun yapıyı daha kararlı hale getirdiği söylenebilir. Ayrıca Tablo 3.1'den (a) ve (c) moleküllerinin dihedral açı değerlerinin birbirine yakın ve daha büyük değerli oldukları görülmektedir. Böylece molekül (a) ve (c) 'nin daha düzlemsel yapı ve bunun sonucu olarak daha iyi yük iletimi potansiyeline sahip oldukları söylenebilir. Çünkü, düzlemsel olmayan yapılar, moleküler arası etkileşimi azaltabilir.

Tablo 3.7. Moleküllerin Bağlanma Enerjileri ve İyonik Durum Parametreleri

Molekül	E _B (eV)	IP(eV)	EA(eV)	HEP (eV)	EEP (eV)	η (eV)
a	0,60	6,22	1,47	6,45	1,51	2,37
b	1,42	3,67	2,85	8,05	3,11	0,42
c	0,68	6,06	1,63	5,38	1,36	2,21

3.7. Moleküllerin Doğal Popülasyon Analizleri

NBO popülasyon analizi moleküllere ait elektron yoğunluğunun atomlar arasındaki paylaşımını ve elektronların atomik orbitallere ait alt kabuklarındaki dağılımını tanımlar. Böylece her bir çekirdek üzerindeki atom yüklerinin hesaplanması sağlanır. Hesaplanan doğal popülasyon analizlerinden moleküllerin toplam elektronların alt kabuklarına Tablo 3.8.'de verildiği şekilde dağıldıkları görülmektedir:

Tablo.3.8. Doğal Popülasyon Analizi

	Çekirdek (Core)	Değerlik(Valance)	Rydberg
Molekül (a)	59,97424 (99,9571% of 60)	144,23968 (99,4756% of 145)	0,75811(0,3698 % of 205)
Molekül (b)	53,97451 (99,9528% of 54)	126,52186 (99,6235% of 127)	0,50360 (0,2782% of 181)
Molekül (c)	59,97424 (99,9571% of 60)	144,23968 (99,4756% of 145)	0,75811 (0,3698% of 205)

Çalışılan moleküllerin her bir atomları üzerindeki toplam yükleri ve çekirdek, değerlik, Rydberg alt kabuklarındaki toplam elektron sayıları Tablo 3.9.'da verilmiştir. Molekül (a) için en elektronegatif atomlar -0.46227 yük değeri ile N₂₆ atomu ve -0.40738 ile O₄₄ ve -0.40440 O₄₃ atomları iken, molekül (b)'deki en elektronegatif atomlar, -0.56686 ile O₄₀ ve -0.43213, -0.35487 yük değerleri ile sırasıyla N₂₈ ve N₂₇ atomlarıdır. Son olarak molekül (c) için ise, en elektronegatif atomlar -0.33892 yükü ile C₇, -0.28229 ve -0.24241 yük değerleri ile sırasıyla N₉ ve N₃ atomlarıdır. Elektrostatik bakış açısına göre bu atomların elektron vermeye eğilimleri daha fazla iken molekül (a), molekül (b) ve molekül (c) için sırasıyla N₄₂, C₄₂ ve H₁₀ gibi elektropozitiflikleri daha büyük atomların ise elektron almaya eğilimleri daha büyüktür [93]. Buna göre Tablo 3.9.'den, molekül (a)'nın elektron vermeye aynı zamanda elektron almaya eğilimi en büyük olan molekül olduğu görülmektedir. Benzer şekilde elektronegatifliği ve elektropozitifliği en küçük olan molekül ise (c) molekülüdür. Buradan organik moleküllerin çekirdek birimlerinin elektronik dağılımlarını kanat birimlerinden daha çok etkiledikleri yorumu yapılabilir. Ayrıca Tablo 3.9.3.10,3.11' den her üç molekülünde H atomlarının pozitif yüklü oldukları C atomlarının ise büyük bir çoğunluğunun negatif sadece bir kaç tanesinin pozitif yüklü oldukları görülmektedir.

Tablo.3.9. Molekül (a)'nın çekirdek, değerlik ve Rydberg orbitallerindeki electron sayıları ve toplam doğal yükleri

Atom	Yük	Çekirdek	Değerlik	Rydberg	Toplam
C ₁	-0.23079	1.9993	4.21608	0.01559	6.23079
C ₂	-0.22502	1.99910	4.21177	0.01415	6.22502
C ₃	-0.03085	1.99875	4.01620	0.01591	6.03085
C ₄	-0.05849	1.99883	4.04339	0.01628	6.05849
C ₅	-0.20696	1.99909	4.19305	0.01482	6.20696
C ₆	-0.24294	1.99911	4.22794	0.01589	6.24294
C ₇	-0.06965	1.99900	4.05202	0.01863	6.06965
C ₈	-0.15759	1.99880	4.14434	0.01445	6.15759
C ₉	-0.07274	1.99909	4.05867	0.01498	6.07274
C ₁₀	-0.02315	1.99873	4.00766	0.01677	6.02315
C ₁₁	-0.20571	1.99888	4.19067	0.01616	6.20571

Tablo3.9.'un Devamı

H₁₂	0.24973	0.00000	0.74764	0.00263	0.75027
C₁₃	-0.24218	1.99915	4.22727	0.01576	6.24218
C₁₄	-0.24057	1.99910	4.22570	0.01577	6.24057
C₁₅	-0.20742	1.99907	4.19354	0.01481	6.20742
H₁₆	0.24657	0.00000	0.75191	0.00152	0.75343
H₁₇	0.24127	0.00000	0.75696	0.00177	0.75873
H₁₈	0.24290	0.00000	0.75532	0.00178	0.75710
H₁₉	0.24734	0.00000	0.75114	0.00152	0.75266
H₂₀	0.24033	0.00000	0.75782	0.00185	0.75967
H₂₁	0.24676	0.00000	0.75175	0.00150	0.75324
H₂₂	0.24698	0.00000	0.75148	0.00154	0.75302
H₂₃	0.24229	0.00000	0.75593	0.00178	0.75771
C₂₄	0.11875	1.99927	3.85789	0.02409	5.88125
H₂₅	0.19099	0.00000	0.80521	0.00380	0.80901
N₂₆	-0.46227	1.99931	5.43173	0.03123	7.46227
C₂₇	-0.35177	1.99937	4.33529	0.01711	6.35177
H₂₈	0.25330	0.00000	0.74383	0.00287	0.74670
H₂₉	0.22714	0.00000	0.77010	0.00276	0.77286
C₃₀	-0.01853	1.99929	3.99281	0.02642	6.01853
H₃₁	0.24348	0.00000	0.75441	0.00210	0.75652
N₃₂	-0.58072	1.99937	5.56644	0.01490	7.58072
H₃₃	0.45012	0.00000	0.54656	0.00331	0.54988
C₃₄	0.39073	1.99917	3.58332	0.02679	5.60927
C₃₅	-0.29403	1.99906	4.28147	0.01351	6.29403
C₃₆	-0.18794	1.99907	4.17043	0.01843	6.18794
H₃₇	0.25066	0.00000	0.74785	0.00149	0.74934
C₃₈	0.06391	1.99915	3.90975	0.02719	5.93609
C₃₉	-0.02491	1.99876	4.00667	0.01949	6.02491
H₄₀	0.27887	0.00000	0.71893	0.00220	0.72113
H₄₁	0.26054	0.00000	0.73756	0.00190	0.73946
N₄₂	0.51716	1.99955	4.43179	0.05150	6.48284
O₄₃	-0.40440	1.99980	6.37910	0.02550	8.40440
O₄₄	-0.40738	1.99980	6.38180	0.02577	8.40738
N₄₅	-0.50380	1.99936	5.47654	0.02790	7.50380

Tablo.3.10. Molekül (b)'nin çekirdek, değerlik ve Rydberg orbitallerindeki elektron sayıları ve toplam doğal yükleri

Atom	Yük	Çekirdek	Değerlik	Rydberg	Toplam
C ₁	-0.24005	1.99915	4.22523	0.01567	6.24005
C ₂	-0.21311	1.99911	4.19935	0.01464	6.21311
C ₃	-0.04853	1.99881	4.03342	0.01629	6.04853
C ₄	-0.00968	1.99875	3.99619	0.01475	6.00968
C ₅	-0.06890	1.99909	4.05485	0.01497	6.06890
C ₆	-0.20649	1.99909	4.19272	0.01468	6.20649
C ₇	-0.20156	1.99911	4.18793	0.01452	6.20156
C ₈	-0.20156	1.99911	4.18793	0.01452	6.20156
C ₉	-0.04513	1.99907	4.03118	0.01488	6.04513
C ₁₀	-0.21771	1.99909	4.20391	0.01470	6.21771
C ₁₁	-0.21848	1.99909	4.20451	0.01487	6.21848
H ₁₂	0.24852	0.00000	0.74962	0.00186	0.75148
C ₁₃	-0.21708	1.99910	4.20268	0.01529	6.21708
C ₁₄	0.16060	1.99868	4.14222	0.01970	6.16060
C ₁₅	-0.00444	1.99879	3.98788	0.01777	6.00444
C ₁₆	-0.22457	1.99914	4.21092	0.01451	6.22457
C ₁₇	-0.18437	1.99889	4.16967	0.01582	6.18437
H ₁₈	0.24913	0.00000	0.74930	0.00157	0.75087
H ₁₉	0.26967	0.00000	0.72862	0.00171	0.73033
H ₂₀	0.24720	0.00000	0.75113	0.00167	0.75280
H ₂₁	0.25087	0.00000	0.74762	0.00151	0.74913
H ₂₂	0.24531	0.00000	0.75306	0.00163	0.75469
H ₂₃	0.24644	0.00000	0.75189	0.00166	0.75356
H ₂₄	0.24730	0.00000	0.75094	0.00176	0.75270
H ₂₅	0.24784	0.00000	0.74991	0.00225	0.75216
C ₂₆	0.34765	1.99862	3.62766	0.02606	5.65235
N ₂₇	-0.35487	1.99929	5.33623	0.01935	7.35487
N ₂₈	-0.43213	1.99944	5.40755	0.02514	7.43213

Tablo 3.10'un Devamı

C₂₉	-0.21016	1.99910	4.19515	0.01591	6.21016
C₃₀	-0.10947	1.99871	4.09218	0.01857	6.10947
C₃₁	-0.20698	1.99910	4.19293	0.01494	6.20698
C₃₂	-0.25016	1.99914	4.23572	0.01530	6.25016
C₃₃	-0.23213	1.99913	4.21762	0.01538	6.23213
C₃₄	- 0.24836	1.99914	4.23391	0.01531	6.24836
H₃₅	0.26628	0.00000	0.73209	0.00163	0.73372
H₃₆	0.26437	0.00000	0.73369	0.00195	0.73563
H₃₇	0.24599	0.00000	0.75248	0.00152	0.75401
H₃₈	0.24504	0.00000	0.75354	0.00142	0.75496
H₃₉	0.24647	0.00000	0.75202	0.00151	0.75353
O₄₀	-0.56686	1.99978	6.54726	0.01981	8.56686
H₄₁	0.43620	0.00000	0.55811	0.00569	0.56380
C₄₂	0.57975	1.99934	3.38057	0.04034	5.42025

Tablo.3.11. Molekül (c)'nin çekirdek, değerlik ve Rydberg orbitallerindeki elektron sayıları ve toplam doğal yükleri

Atom	Yük	Çekirdek	Değerlik	Rydberg	Toplam
C₁	0.05535	0.99964	1.93031	0.01469	2.94465
H₂	0.09437	0.00000	0.40397	0.00167	0.40563
N₃	-0.24241	0.99965	2.73220	0.01056	3.74241
C₄	-0.15799	0.99969	2.14930	0.00900	3.15799
H₅	0.11266	0.00000	0.38590	0.00144	0.38734
H₆	0.10725	0.00000	0.39151	0.00124	0.39275
C₇	-0.33862	0.99969	2.32134	0.01758	3.33862
H₈	0.13623	0.00000	0.36268	0.00109	0.36377
N₉	-0.28229	0.99968	2.77482	0.00780	3.78229
H₁₀	0.22901	0.00000	0.26915	0.00184	0.27099

Tablo 3.11'un Devamı

C₁₁	0.15109	0.99958	1.83561	0.01372	2.84891
C₁₂	-0.15428	0.99952	2.14790	0.00686	3.15428
C₁₃	-0.11711	0.99954	2.10762	0.00995	3.11711
H₁₄	0.12584	0.00000	0.37342	0.00073	0.37416
C₁₅	0.04774	0.99959	1.93916	0.01351	2.95226
C₁₆	-0.04408	0.99940	2.03500	0.00967	3.04408
H₁₇	0.14157	0.00000	0.35737	0.00105	0.35843
H₁₈	0.13170	0.00000	0.36738	0.00092	0.36830
N₁₉	0.22869	0.99975	2.24492	0.02663	3.27131
O₂₀	-0.23157	0.99992	3.22309	0.00855	4.23157
O₂₁	-0.22638	0.99992	3.21767	0.00879	4.22638
N₂₂	-0.28337	0.99969	2.76900	0.01467	3.78337
C₂₃	-0.06468	0.99953	2.05093	0.01422	3.06468
C₂₄	-0.14266	0.99935	2.10517	0.03814	3.14266
C₂₅	-0.09766	0.99955	2.09058	0.00753	3.09766
C₂₆	-0.01167	0.99937	2.00015	0.01216	3.01167
C₂₇	0.31554	0.99952	1.67673	0.00821	2.68446
C₂₈	-0.10823	0.99955	2.10144	0.00725	3.10823
H₂₉	0.13057	0.00000	0.36833	0.00110	0.36943
C₃₀	-0.00517	0.99937	1.99629	0.00951	3.00517
C₃₁	-0.02337	0.99953	2.01496	0.00889	3.02337
C₃₂	-0.24692	0.99934	2.21425	0.03333	3.24692
H₃₃	0.02505	0.00000	0.47331	0.00164	0.47495
H₃₄	0.12359	0.00000	0.37558	0.00083	0.37641
C₃₅	-0.04597	0.99956	2.03303	0.01338	3.04597
C₃₆	-0.02404	0.99940	2.01630	0.00835	3.02404
C₃₇	-0.10760	0.99955	2.10089	0.00715	3.10760
H₃₈	0.12241	0.00000	0.37637	0.00122	0.37759
C₃₉	-0.10404	0.99955	2.09704	0.00745	3.10404
C₄₀	-0.10485	0.99956	2.09829	0.00701	3.10485
C₄₁	-0.10048	0.99956	2.09372	0.00720	3.10048

Tablo 3.11'un Devamı

H₄₂	0.12409	0.00000	0.37508	0.00083	0.37591
C₄₃	-0.11969	0.99957	2.11240	0.00771	3.11969

3.8. Moleküllerin Doğal Bağ Orbital (NBO) Analizi

NBO'lar, elektron yoğunluğunun mümkün olan en doğru Lewis benzeri tanımını veren, lokalize olmuş "maksimum dolu" orbitallerin ortonormal kümeleridir. Yani maksimum elektron yoğunluğuna sahip bağ orbitalleridir. Lewis tipi NBO'lar, dalga fonksiyonunun yerleştirilmiş doğal Lewis yapısını (NLS) temsil ederken, geri kalan "Lewis-tipi olmayan" NBO'lar kalan "delokalizasyon etkileri"ni tanımlarlar. Bu etkileşimler açıklanırken, moleküle ait tam dolu moleküler orbitallerden (donör), boş moleküler orbitallere (akseptör) olan yük transferleri temel alınır. Moleküler sistemlerde NBO analizi, konjugatif etkileşimler, molekül içi ve moleküller arası etkileşimler, yük iletimleri ve bağ ve antibağ orbitalleri arası etkileşimler gibi önemli özellikleri aydınlatmak için kullanılan en etkili yöntemdir. Elektron yoğunluğundaki değişimler, sabit bir verici-alıcı etkileşimi için sıfıncı dereceden doğal Lewis yapısındaki "delokalizasyon" (yerelliğin bozulması) düzeltmeler olarak adlandırılır [108]. Dolu elektron verici ve boş alıcı doğal bağ orbitaller (NBO) arasındaki tüm etkileşimler ve enerjileri, delokalizasyon ve hiperkonjugasyonlar ikinci dereceden pertürbasyon teorisi ile belirlenebilir [109]. Elektron sağlayıcı doğal bağ orbitalleri (NBO(i)) ve elektron alıcı doğal bağ orbitalleri (NBO(j)) arasındaki elektron delokalizasyonu ile ilişkili olan kararlılık enerjisi (E^2);

$$E^2 = \Delta E(ij) = q_i \frac{F(i,j)^2}{\varepsilon_i - \varepsilon_j} \quad (3.4)$$

ifadesiyle elde edilir. Burada, q_i elektron sağlayıcı orbitalin doluluğunu, ε_i ve ε_j doğal bağ orbital (NBO) Fock matrisinin köşegen elemanlarını, $F(i,j)$ ise Fock matrisinin köşegen olmayan elemanlarını temsil etmektedir. NBO analizlerinde büyük E^2 değerleri, elektron sağlayıcı ve elektron alıcı orbitaller arasındaki kuvveli etkileşimleri gösterir ve buda tüm moleküler sistemin konjugasyonunun bir ölçüsüdür. Yani büyük kararlılık enerjisi (E^2), molekül içi ve moleküller arası yük iletimlerinin fazla olduğu anlamına gelir. Tablo 3.12.,

3.13., ve 3.14.'de sırasıyla molekül (a), molekül (b) ve molekül (c)'nin en çok etkileşen NBO'larının ikinci dereceden pertürbasyon analizleri verilmiştir.

Tablo 3.12. Molekül (a) için NBO temelindeki Fock matrisin, ikinci mertebede pertürbasyon teorisi analiz sonuçları

Donör NBO(i)	Akseptör (j)	E^2 (kcal/mol)	$E(i)-E(j)$ (a.u.)	$F(i,j)$ (a.u.)
BD1(C34-N45)	BD1* (C34-C35)	1017,85	0,75	1,098
BD1(C34-N45)	BD1* (N2-C34)	476,6	1,23	0,968
BD1(C34-N45)	RY*8(N45)	436,83	1,4	0,991
BD1(C38-N45)	BD1* (C34-C35)	951,03	0,68	1,021
BD1(C38-N45)	BD* 1(N32-C34)	523,05	1,17	0,991
BD1(C34-N45)	BD*1 (C34-C35)	999,02	0,75	1,099
BD1(C34-N45)	BD*1 (N32-C34)	474,79	1,24	0,97
BD1(C34-N45)	RY*7(N45)	380,27	1,5	0,957
BD1(C38-N45)	BD*1 (N32-C34)	520,85	1,17	0,99
BD1(C38-N45)	RY*7(N45)	360,63	1,43	0,912
BD1(C38-N45)	BD*2 (C35-C36)	125,86	1,04	0,485
CR1(C34)	BD*1 (C34-N35)	1666,66	0,61	1,274
CR1(C35)	BD*1 (C34-N35)	16,83	0,49	0,115
CR1(C38)	BD*1 (C34-N35)	1916,58	0,55	1,3
CR1(N45)	RY*2 (N35)	14,97	16,06	0,619
CR1(N45)	RY*7 (N45)	60,69	15,74	1,234
CR1(N45)	BD*1 (N32-C34)	71,72	15,48	1,34
CR1(N45)	BD*1 (C34- N45)	2361,79	4,79	4,267
LP1(C9)	BD*2(C4-C8)	57,77	0,23	0,175
LP*1(C10)	BD*2(C3-C7)	55,45	0,22	0,168
LP*1(N32)	LP*1(C30)	50,36	0,54	0,213
LP*1(N45)	RY*7(N45)	175,12	0,89	0,508
LP1(N45)	BD*1(N32-C34)	166,46	0,63	0,413
LP1(N45)	BD*1(C34-C35)	1670,07	0,15	0,633
BD*2(C35-C36)	BD*2(N32-N34)	124,58	0,14	0,44
BD*2(C38-C39)	BD*2(C34-N45)	116,46	0,03	0,13
BD*2(N42-O43)	RY*13(C38)	314,83	0,22	0,627
BD*2(N42-O43)	BD*13(C38-N45)	12,03	1,09	0,273

Molekül (a) için hiperkonjugatif etkileşimlere karşılık gelen ikinci dereceden pertürbasyon enerjilerinden oldukça yüksek olanlar: $BD1(C34-N45) \rightarrow BD1^* (C34-C35)$, $BD1(C34-N45) \rightarrow RY^*8(N45)$, $BD1(C38-N45) \rightarrow BD1^* (C34-C35)$, $BD1(C38-N45) \rightarrow BD^*1 (N32-C34)$, $LP1(N45) \rightarrow BD^*1(C34-C35)$, $CR1(N45) \rightarrow BD^*1 (C34- N45)$, $CR1(C34) \rightarrow BD^*1 (C34-N35)$, $CR1(C38) \rightarrow BD^*1 (C34-N35)$, $BD^*2(N42-O43) \rightarrow RY^*13(C38)$. Adı geçen etkileşimler molekül (a)'nın en güçlü hiperkonjugatif etkileşimleridir. Atomlar aynı düzlemsel bölgede olup bağ ve antibağ orbitallerinin yörüngesel örtüştükleri söylenebilir. 100-2400 kcal/mol aralığında olan bu çok güçlü etkileşimler molekülün stabilizasyonuna neden olan molekül içi yük transferleri ile sonuçlanır. Tablo 3.11' den molekül (b)'deki bütün etkileşimlerden en güçlü hiperkonjugatif etkileşimler: $BD1(C4-C8) \rightarrow RY^*7N28$, $BD1(C9-C11) \rightarrow RY^*7N28$, $BD1(C26-N27) \rightarrow RY^*10 C2$, $BD1(C26-N27) \rightarrow RY^*3 C34$, $BD1(N28-C42) \rightarrow RY^*7 N28$, $BD1(C29-H35) \rightarrow RY^* 9 C2$, $BD1(C29-H35) \rightarrow RY^* 10 C2$, $BD1(C29-H35) \rightarrow RY^* 10 O40$, $BD1(N28-C42) \rightarrow RY^*7 N28$, $BD1(C29-H35) \rightarrow RY^* 10 C2$, $BD1(C31-C32) \rightarrow RY^* 10 C9$, $CR(1)N28 \rightarrow RY^* 2 C34$, $CR(1)C29 \rightarrow RY^* 2 C34$, $CR(1)C30 \rightarrow RY^*13 C30$, $CR(1)C31 \rightarrow BD^*1(C30-C31)$, $CR(1)C34 \rightarrow RY^*13C30$, $CR(1)O40 \rightarrow RY^*12C30$, $LP (1)C26 \rightarrow RY^*9C26$. Aslında dolu verici orbitalden boş alıcı orbitale elektron delokalizasyonu olan bu hiperkonjugatif etkileşimler molekül (b)' de molekül (a) ve (c)' den daha yüksek enerjilere sahiptir. Öyleki molekülün (b)' nin en yüksek enerjili konjugatif etkileşimleri 1000-56.000 kcal/mol aralığındadır. Bu yüksek enerji değerleri, atomların aynı düzlemsel bölgede yer almasından kaynaklanmaktadır. Buradan çalışılan moleküller arasında molekül (b)' nin oldukça kararlı bir yapıya sahip olduğu ve molekül (a) ve molekül (c)' ye göre daha yüksek bir molekül içi yük transferi kapasitesine sahip olduğu sonucuna varılabilir. Molekül içi yük transferi kutuplanabilirliğin de bir ölçüsü olduğundan [110], molekül (b) kutuplanabilirliği en yüksek olan moleküldür denilebilir.

Tablo 3.14' den molekül(c)'deki bütün etkileşimlerden en güçlü hiperkonjugatif etkileşimler: $BD1(C36-C41) \rightarrow BD^*1(C1-N3)$, $BD1(C37-C41) \rightarrow BD^*1(C1-N3)$, $BD1(C40-C43) \rightarrow BD^*1(C25-H29)$, $BD1(C37-C41) \rightarrow BD^*1(C1-N3)$, $CR(1)C41 \rightarrow RY^*1H46$, $BD1(C40-C43) \rightarrow BD^*1(C25-H29)$, $BD^*2N19-O20 \rightarrow RY^*13C41$, $BD1(C43-H47) \rightarrow BD^*1(C40-H45)$. Tablo 3.14'den alınan bu etkileşimler daha yüksek enerjilerin verici-alıcı etkileşimlerinin kararlılığını yansıtır ve ideal Lewis tipi lokalize NBO'lerden Lewis

Tablo 3.13. Molekül (b) için NBO temelindeki Fock matrisin, ikinci mertebeden pertürbasyon teorisi analiz sonuçları

Donör NBO(i)	Akseptör (j)	E^2 (kcal/mol)	$E(i)-E(j)$ (a.u.)	$F(i,j)$ (a.u.)
BD1(C26-N27)	RY*10 C2	1823,21	0,03	0,302
BD1(C26-N27)	RY*3 C34	1217,64	0,04	0,264
BD1(N28-C42)	RY*7 N28	2150,55	0,19	0,804
BD1(C29-H35)	RY*9 C2	1134,09	0,43	0,881
BD1(C29-H35)	RY*10 O40	1426,66	0,59	1,168
BD1(C31-H36)	RY*13 C9	2284,30	0,02	0,252
BD1(C32-C33)	RY*3 C34	21223	0,01	0598
BD1(O40-C42)	RY*10 C2	2304,62	0,07	0,499
BD1(O40-C42)	BD*1(N28-C42)	3481,66	0,12	0,819
CR(1)N27	RY*2 C34	2552,48	1,27	2,727
CR(1)N28	RY*2 C34	7595,09	1,16	3,744
CR(1)C29	RY*6 O40	5807,85	1,36	3,548
CR(1)C29	BD*1(C30-C31)	33839,68	0,24	3,621
CR(1)C30	RY*6 C5	3119,37	2,98	3,852
CR(1)C30	RY*13 C26	5788,24	1,85	4,130
CR(1)C30	RY*13 C30	12933,10	0,88	4,253
CR(1)C30	RY*8 C31	10308,41	1,17	4,392
CR(1)C30	RY*6 C32	4876,20	2,24	4,173
CR(1)C30	RY*6 O40	5243,69	2,09	2,183
CR(1)C30	BD*1(C30-C31)	11468,42	0,97	4,241
CR(1)C30	RY*13 C26	6092,57	1,57	3,902
CR(1)C31	RY*13 C30	16892,54	0,60	4,008
CR(1)C31	RY*8 C31	12114,67	0,89	4,153
CR(1)C31	RY*10 C31	8167,08	1,17	3,897
CR(1)C31	BD*1(C30-C31)	14508,82	0,69	4,026
CR(1)C34	RY*5 N27	2110,56	3,22	3,289
CR(1)C34	RY*13C30	17480,20	0,51	3,753
CR(1)C34	RY*6C32	4272,12	1,87	3,568
CR(1)C34	RY*6O40	4980,09	1,72	3,696
CR(1)C34	BD*1(C30-C31)	14090,34	0,60	3,698
CR(1)O40	BD*1(C30-C31)	4111,95	2,51	4,055
CR(1)O40	RY*12C30	13555,91	0,74	4,001
LP (1)C26	RY*10C9	9930,48	1,20	4,590
LP (1)N28	RY*9C2	19441,85	0,01	0,627
LP (1)N28	RY*13C9	2768,90	0,09	0,636

olmayan boş bir yörüngeye elektron kaybı ile sonuçlanır. 1000-10000 kcal/mol aralığında olan bu molekül içi hiperkonjugatif etkileşimler örneğin C36-C41 bağının, bağlı olmayan C1-N3 yörüngesi ile örtüşmesi ile oluşur ve böylece artan elektron yoğunluğu ile güçlü bir moleküler yük iletimi söz konusu olur. Elektron delokalizasyon enerjileri küçük olma nedenlerinin, söz konusu bağlarda elektron yoğunluğunun az olması ve dihedral açı bükülmelerinden kaynaklandığı söylenebilir. NBO analizinde tablolarda verilen BD; LP, CR, RYD etiketler sırasıyla merkezi bağ(center bond), yalnız çift (lone pair), çekirdek (Core), Rydberg orbitallerini temsil ederken, yanlarındaverilen 1,2,13 gibi rakamlar ise aynı atomdaki çoklu bağları belirtmek için verilmektedir.

Tablo 3.14. Molekül (c) için NBO temelindeki Fock matrisin, ikinci mertebeden pertürbasyon teorisi analiz sonuçları

Donör NBO(i)	Akseptör (j)	E^2 (kcal/mol)	$E(i)-E(j)$ (a.u.)	$F(i,j)$ (a.u.)
BD1(N3-C4)	BD1*(C1-N3)	266,24	0,03	0,122
BD1(C4-C7)	BD1*(C1-N3)	382,07	0,09	0,239
BD1(N9-H10)	RY* 1(C38)	95,99	0,23	0,189
BD1(N9-H10)	BD*1 (C32-H38)	31,59	0,53	0,164
BD1(C36-C40)	RY* 1H38	371,34	0,28	0,411
BD1(C36-C41)	BD*1(C1-N3)	9953,04	0,02	0,568
BD1(C37-C41)	RY* 1 H38	175,55	0,33	0,306
BD1(C37-C41)	BD*1(C1-N3)	3362,07	0,07	0,634
BD1(C39-C43)	RY* 1 H38	118,28	0,30	0,237
BD1(C39-C43)	BD*1(C1-N3)	511,33	0,04	0,17
BD1(C39-C43)	BD*1(C43-H47)	302,86	0,79	0,619
BD1(C40-C43)	BD*1(C1-N3)	466,81	0,12	0,297
BD1(C40-C43)	BD*1(C25-H29)	1480,37	0,07	0,396
BD1(C40-H45)	RY* 2 C36	577,93	0,11	0,325
BD1(C40-H45)	RY* 3 C39	1000,24	0,05	0,269
BD1(C43-H47)	BD*1(C40-H45)	284,22	0,52	0,485
BD1(C43-H47)	BD*1(C40-H45)	1337,33	0,11	0,475
CR(1) C37	RY* 1H46	123,37	2,44	0,692
CR(1) C41	RY* 1 C40	536,14	4,45	2,525
CR(1) C41	RY* 1 H46	4629,56	2,45	4,250
BD*2 C1-N3	BD*1 C36-C41	132,70	0,08	0,470
BD*2 N9-C11	BD*1 N9-C11	363,35	0,01	0,141
BD*2 N19-O20	RY* 12 C36	286,32	0,73	0,946

3.9. Moleküllerin Doğrusal ve Doğrusal Olmayan Optik (Non Linear Optics: NLO) Özellikleri

Doğrusal olmayan optik (NLO), malzemenin yoğun ışık sebebiyle optik özelliklerinin değiştiği olayların incelendiği bilim dalıdır. Birim hacim başına indüklenmiş dipol moment olarak bilinen polarizasyon, doğrusal olmayan optik olaylarda önemli rol oynar. Süreçte, malzemedeki yükler gelen ışık ile etkileşime geçer ve gelen ışığın frekansı, genliği, polarizasyonu gibi özelliklerinde değişime sebep olur [111]. Işık, moleküllerle etkileştiğinde, moleküller elektrik alan tarafından kutuplandırılabilirler. İndüklenmiş polarizasyon ile uygulanan elektrik alan arasındaki ilişki aşağıdaki gibidir:

$$P(t) = \chi^1 E(t) + \chi^2 E^2(t) + \chi^3 E^3(t) + \dots$$

$$\equiv P^{(1)}(t) + P^{(2)}(t) + P^{(3)}(t) + \dots \quad (3.7)$$

Burada χ^1 , doğrusal (lineer) alınganlık olarak adlandırılır, χ^2 ve χ^3 sırasıyla ikinci ve üçüncü mertebeden doğrusal olmayan alınganlıklardır. Normal durumlarda, kutuplanma şiddeti uygulanan optik alanla orantılıdır fakat lazer gibi yüksek şiddetli alanlarda, doğrusal olmayan terimler ihmal edilemeyecek kadar büyüktür. [112]. Örneğin, ikinci dereceden kutuplanma terimi $P^{(2)}(t)$ ikinci derece-harmonik oluşumu (SHG), toplam-frekans oluşumu (SFG), fark-frekans oluşumu (DFG) ve optik düzeltme (OR). Mikroskopik kutuplanma, uygulanan elektrik alanın fonksiyonu olan indüklenmiş dipol momente karşılık gelir.

$$\mu = \mu_0 + \alpha E + \frac{1}{2!} \beta E^2 + \frac{1}{3!} \gamma E^3 + \dots \quad (3.6)$$

Burada μ_0 molekülün sürekli dipol moment, α, β, γ sabitleri sırasıyla doğrusal kutuplanma, ikinci mertebeden kutuplanma ve üçüncü dereceden kutuplanmadır. Bazen, β ve γ aynı zamanda birinci ve ikinci yüksek kutuplanma olarak adlandırılır.

Doğrusal olmayan optik malzemeler fotonik aygıtlarda büyük önem taşımaktadır [113]. Son yıllardaki teknolojik gelişmeler yeni fotonik aygıtlara olan talebin artmasına neden olmuştur. Doğrusal olmayan optik, çeşitli fotonik aygıtların geliştirilmesini sağlayan alan olarak görülmektedir. Şuanda optoelektronik teknolojide kullanılmak üzere uygulanan

elektrik alana karşı çok hassas olan doğrusal olmayan optik malzemelere çok büyük bir talep vardır.[114]. Moleküler yapı NLO özelliklerini belirleyen en önemli parametredir. Bu yüzden malzemelerin NLO özelliklerini iyileştirebilmek için molekülleri tasarlarken yapılan teorik hesaplamalar molekülün NLO özelliklerini ön görmek için olarak yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Tezin bu bölümünde çalışılan moleküllerin kararlı yapıları dikkate alınarak hesaplanan, dipol moment (μ), ortalama kutuplanabilirlik ($\langle\alpha\rangle$), yönelime bağlı kutuplanabilirlik ($\Delta\alpha$), birinci mertebeden yüksek kutuplanabilirlik ($\langle\beta\rangle$), ikinci mertebeden yüksek kutuplanabilirlik $\langle\gamma\rangle$ gibi lineer ve lineer olmayan optik (NLO) özellikleri incelenmiştir.

Tablo 3.15. Moleküllerin DFT metodu ile hesaplanan dipol moment (μ , Debye), ortalama kutuplanabilirlik ($\langle\alpha\rangle$, esu), yönelime bağlı kutuplanabilirlik ($\Delta\alpha$, esu) değerleri

Parametre	Molekül (a)	Molekül (b)	Molekül (c)
μ_x	-8,1065	-3.8060	-12.0510
μ_y	-1,1644	1.3116	-1.7978
μ_z	-0,4452	-0.9473	2.0391
μ	8,2018	4.1356	12.3538
α_{xx}	$-2,15 \times 10^{-22}$	$-1,35 \times 10^{-22}$	$-2,50 \times 10^{-22}$
α_{yy}	$-1,46 \times 10^{-22}$	$-1,37 \times 10^{-22}$	$-1,75 \times 10^{-22}$
α_{zz}	$-1,68 \times 10^{-22}$	$-1,61 \times 10^{-22}$	$-2,15 \times 10^{-22}$
α_{xy}	$-0,022 \times 10^{-22}$	$-0,011 \times 10^{-22}$	$-0,16 \times 10^{-22}$
α_{xz}	$-0,028 \times 10^{-22}$	$-0,020 \times 10^{-22}$	$-0,24 \times 10^{-22}$
$\langle\alpha\rangle$	$-1,76 \times 10^{-22}$	$-1,44 \times 10^{-22}$	$-2,13 \times 10^{-22}$
$\Delta\alpha$	$6,12 \times 10^{-23}$	$1,77 \times 10^{-23}$	$4,59 \times 10^{-23}$
$\langle\alpha\rangle^*$		$0,22 \times 10^{-22}$	

* Cheng ve ark., (1991); Kaatz ve ark., (1998)

Ortalama kutuplanabilirlik $\langle\alpha\rangle$, yönelime bağlı kutuplanabilirlik $\Delta\alpha$ ve dipol moment μ , aşağıdaki gibi tanımlanmaktadır[115]:

$$\langle\alpha\rangle = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (3.7)$$

$$\Delta\alpha = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 + 6\alpha_{xy}^2 + 6\alpha_{yz}^2 + 6\alpha_{xz}^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.8)$$

$$\mu = (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{1/2} \quad (3.9)$$

Moleküllerin , $\langle\alpha\rangle$, $\Delta\alpha$, μ değerleri ne kadar yüksek olursa, NLO özellikleri de aynı oranda yüksek olacaktır. Molekül boyunca yük hareketinin bir göstergesi olan dipol moment bu özelliği ile moleküllerin opto-elektronik özellikleri açısından çok önemli bir parametredir. Dipol momentin yönelimi, moleküldeki pozitif ve negatif yük merkezlerine bağlıdır. Tablo 3.15'ten en yüksek dipol moment değerinin 12.3538 Debye ile molekül (c)'ye ait olduğu görülmektedir. Böylece molekül içi yük transferi en iyi olan molekülün “5-nitropiridin -2-aminoethyliminometil” kanat birimi ile molekül (c) olduğu çıkarımı yapılabilir. Molekül (c)' yi onunla aynı kanat birimine sahip 8.2018 Debye değeri ile molekül (a) takip etmiştir. Daha düşük dipol moment değerleri sistemlerin yüksek simetriye sahip olmasından kaynaklanır [56] bu da molekül (b)'nin molekül (a) ve (c)'den daha simetrik bir geometrik yapısı olduğu anlamına gelir. Nitro-Anilin (pNA), literatürde malzemelerin doğrusal olmayan optik özelliklerinin incelenmesi için organik prototip bir moleküldür. pNA molekülü için deneysel olarak belirlenmiş ortalama kutuplanabilirlik ve birinci mertebeden kutuplanabilirlik değerleri referans olarak kullanılmıştır. Çalışılan moleküllerin hesaplanan ortalama kutuplanabilirlik $\langle\alpha\rangle$ değerleri, pNA molekülü için rapor edilen referans değerden molekül (a) için tam 8, molekül (b) için 6,54 ve molekül (c) için ise 9,68 kat daha büyüktür. Bu sonuçlar her üç molekül de mükemmel bir elektronik dağılım olduğu anlamına gelmektedir. Böylece çalışılan her üç molekülün NLO özellikleri açısından arzu edilen malzemeler olabileceği anlamına gelmektedir.

Çalışılan moleküller için NLO aktifliğin en önemli göstergelerinden olan birinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik parametreleri Tablo 3.15'de verilmiştir.

Ortalama birinci mertebeden yüksek kutuplanabilirlik değerleri aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır [116] :

$$\langle \beta \rangle = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^2 \quad (3.10)$$

Burada

$$\beta_x = \beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz}, \beta_y = \beta_{yyy} + \beta_{xyy} + \beta_{yzz}, \beta_z = \beta_{zzz} + \beta_{xxz} + \beta_{yyz} \text{ dir.}$$

Büyük yüksek kutuplanabilirlik değerleri elektron verici bölgeden alıcı bölgeye elektron bulutu geçişinden kaynaklanan yük transferleri ile orantılıdır. Molekül (b) için hesaplanan β değeri $2,69 \times 10^{-30}$ esu ve molekül (c) için hesaplanan β değeri ise $10,4 \times 10^{-30}$ esu'dur. Bu değerler pNA molekülünün rapor edilen β değeri ile karşılaştırılabilir değerlerdir. Molekül (b)' nin β değerinin referans molekül pNA'kinden daha küçük olması, yüksek simetrik geometrik yapıya sahip olmasından kaynaklanabilmektedir. Çünkü yüksek simetrik geometrik yapılar moleküllerin yüksek kutuplanabilirlik değerlerinin azalmasına neden olmaktadır [56]. Bu bağlamda molekül (b)' nin özellikle molekül (a)' ya göre daha simetrik bir yapıya sahip olduğu söylenebilir. Çalışılan moleküller için hesaplanan β değerleri, molekül (a) için $70,1 \times 10^{-30}$ esu olup referans molekülü olarak alınan pNA molekülü için rapor edilen 15×10^{-30} esu değerinden 4,67 kat büyüktür. Bu sonucun molekül (a) 'nın 5-nitropiridin -2-aminoethyliminometil kanat biriminin serbest π elektronlarının hareket edebileceği konjuge uzunluğunu artırdığı ve böylece yüksek kutuplanabilirlik değerinde artmaya neden olduğu çıkarımı yapılmıştır. Aynı kanat birimine sahip molekül (a) ve molekül (c) sistemlerinin özellikle de molekül (a)'nın çok iyi doğrusal olmayan optik özelliklere sahip olduğu görülmüştür.

Yönelimsel ortalama ikinci mertebeden yüksek kutuplanabilirlik değerleri aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır[117]:

$$\langle \gamma \rangle = \frac{1}{5} (\gamma_{xxxx} + \gamma_{yyyy} + \gamma_{zzzz} + 2\gamma_{xxyy} + 2\gamma_{xxzz} + 2\gamma_{yyzz}) \quad (3.11)$$

Tablo 3.16. Moleküllerin DFT metodu ile hesaplanan birinci ve ikinci mertebeden (β, γ , esu) yüksek kutuplanabilirlik değerleri

Parametre	Molekül (a)	Molekül (b)	Molekül (c)
β_{xxx}	$-7,07 \times 10^{-29}$	$-3,32 \times 10^{-30}$	$-1,07 \times 10^{-30}$
β_{yyy}	$-1,09 \times 10^{-25}$	$0,9 \times 10^{-30}$	$-1,60 \times 10^{-30}$
β_{zzz}	$3,52 \times 10^{-31}$	$-0,28 \times 10^{-30}$	$-0,41 \times 10^{-30}$
β_{xyy}	$-2,82 \times 10^{-30}$	$-3,91 \times 10^{-30}$	$-4,62 \times 10^{-30}$
β_{xxy}	$-5,12 \times 10^{-30}$	$-3,49 \times 10^{-30}$	$-1,00 \times 10^{-29}$
β_{xxz}	$2,19 \times 10^{-30}$	$1,11 \times 10^{-30}$	$8,5 \times 10^{-30}$
β_{xzz}	$5,25 \times 10^{-30}$	$2,27 \times 10^{-30}$	$0,87 \times 10^{-30}$
β_{yzz}	$-0,56 \times 10^{-30}$	$0,44 \times 10^{-30}$	$-0,67 \times 10^{-30}$
β_{yyz}	$-0,49 \times 10^{-30}$	$0,037 \times 10^{-30}$	$1,7 \times 10^{-30}$
β_{xyz}	$-1,00 \times 10^{-30}$	$-3,11 \times 10^{-30}$	$-0,66 \times 10^{-30}$
β_x	$-6,82 \times 10^{-29}$	$-1,22 \times 10^{-30}$	$-1,03 \times 10^{-28}$
β_y	$-1,66 \times 10^{-29}$	$-2,15 \times 10^{-30}$	$-1,27 \times 10^{-29}$
β_z	$-0,11 \times 10^{-29}$	$1,07 \times 10^{-30}$	$9,79 \times 10^{-30}$
$\langle \beta \rangle$	$70,1 \times 10^{-30}$	$2,69 \times 10^{-30}$	$10,4 \times 10^{-30}$
γ_{xxxx}	$-2,52 \times 10^{-36}$	$-1,57 \times 10^{-36}$	$-3,51 \times 10^{-36}$
γ_{yyyy}	$-0,29 \times 10^{-36}$	$-0,22 \times 10^{-36}$	$-0,24 \times 10^{-36}$
γ_{zzzz}	$-0,05 \times 10^{-36}$	$-0,04 \times 10^{-36}$	$-0,13 \times 10^{-36}$
γ_{xxyy}	$-0,37 \times 10^{-36}$	$-0,31 \times 10^{-36}$	$-0,51 \times 10^{-36}$
γ_{xxzz}	$-0,36 \times 10^{-36}$	$-0,32 \times 10^{-36}$	$-0,49 \times 10^{-36}$
γ_{yyzz}	$-0,06 \times 10^{-36}$	$-0,04 \times 10^{-36}$	$-0,06 \times 10^{-36}$
$\langle \gamma \rangle$	$-0,88 \times 10^{-36}$	$-0,63 \times 10^{-36}$	$-1,2 \times 10^{-36}$
$\langle \beta \rangle^*$		15×10^{-30}	
$\langle \gamma \rangle^{**}$		$1,36 \times 10^{-36}$	

* Cheng ve ark., (1991); Kaatz ve ark., (1998)

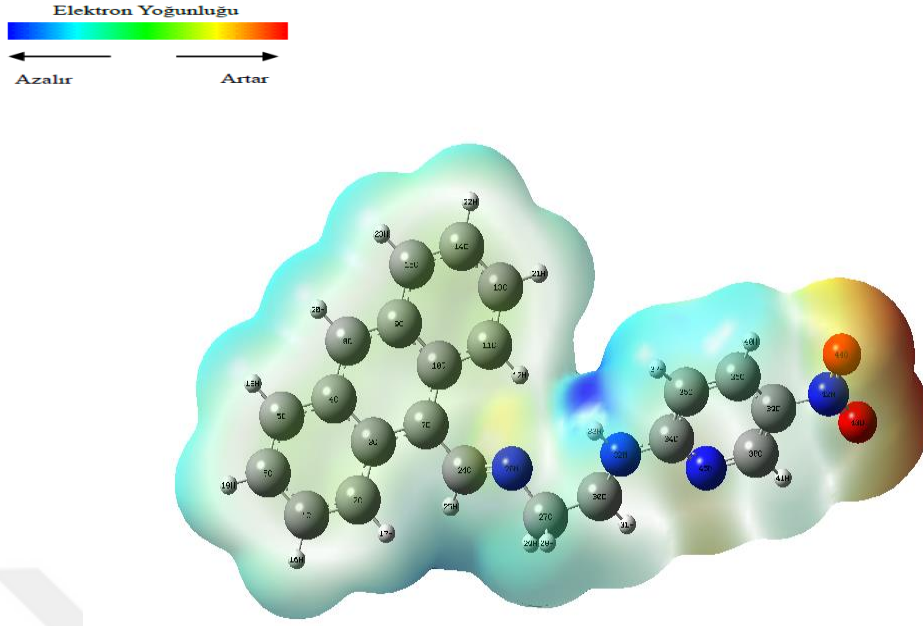
**Adant ve ark., (1995).

Eşitlik (3.11), $\gamma_{xxyy} = \gamma_{yyxx}, \gamma_{xyyx} = \gamma_{yxyx}$, simetrilerine sahiptir. Hesaplanan yönelimsel ortalama ikinci mertebeden yüksek kutuplanabilirlik değerleri molekül (a), molekül (b) ve molekül (c) sistemleri için sırasıyla $-0,88 \times 10^{-36}, -0,63 \times 10^{-36}$ ve $-0,88 \times 10^{-36}$ esu' dur. Bu değerler ikinci mertebeden yüksek

kutuplanabilirlik hesapları için referans molekülü olarak alınan üre molekülünün $1,36 \times 10^{-36}$ esu değeri karşılaştırılabilir büyüklüklerdir. Çalışılan sistemlerin DFT/B3LYP/6-311 G(d,p) yönteminin kullanılarak teorik olarak belirlendiği doğrusal ve doğrusal olmayan optik özellikler hesaplarından özellikle molekül (a) olmak üzere her üç molekülün de NLO uygulamalarında kullanılabileceği sonuçlarına varılmıştır.

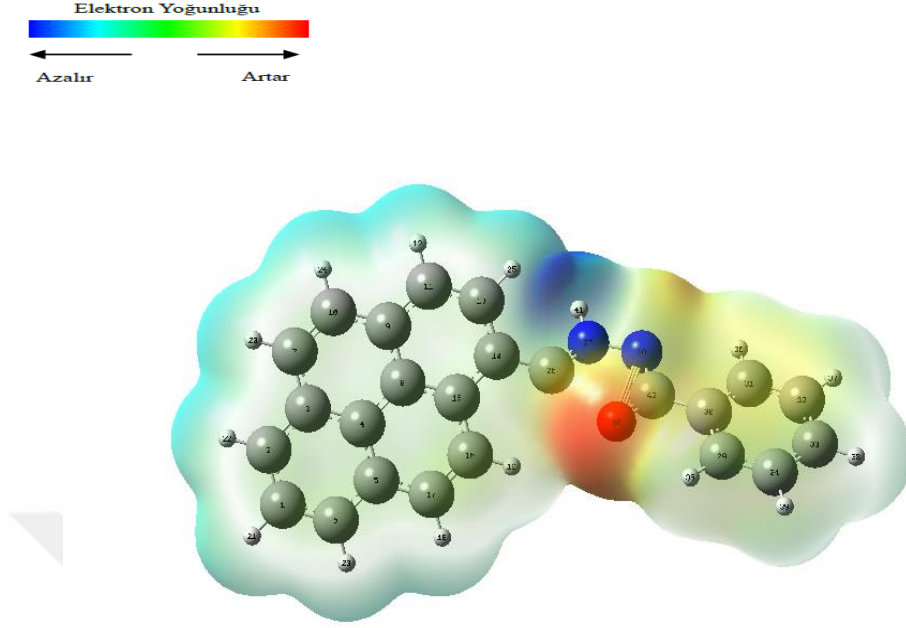
3.10. Moleküler Yüzey Çalışmaları

Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP), moleküler düzeyde temel bilgilerin elde edildiği faydalı bir yöntemdir. Örneğin molekülde olası moleküller arası veya molekül içi etkileşimlerin yerlerini bulmak için, moleküllerde elektrofilik ve nükleofilik etkileşimleri tahmin etmek, moleküllerin istiflenmesi veya paketlenmesi gibi makraskopik özelliklerinin araştırılmasında (MEP) kullanılabilir. Moleküler elektrostatik potansiyel, moleküllerin toplam yük dağılımlarıyla ilişkilidir, böylece moleküllerin dipol momentleri, kısmi yükleri, elektronegatifliği gibi moleküler özellikleri arasındaki ilişkilerin belirlenmesini sağlar. Çalışılan programlar moleküle ait MEP haritasını oluştururken hayali bir pozitif yükü incelenen molekülün çevresinde hareket ettirir. Molekül ile etkileşimleri hesaplayarak bölgeleri farklı renklerle kodlarlar. MEP haritalarında, elektronca zengin bölgeler için kırmızı, kısmen elektron zengini bölgeler için sarı, elektron eksikliği olan bölgeler için mavi, kısmen elektron eksikliği olan bölgeler için açık mavi ve nötr bölgeler için yeşil renk kullanılmaktadır. Bir MEP yüzeyinde ne kadar fazla kırmızı ve mavi bölge varsa incelenen molekül o kadar kutuplanabilir bir moleküldür [118].



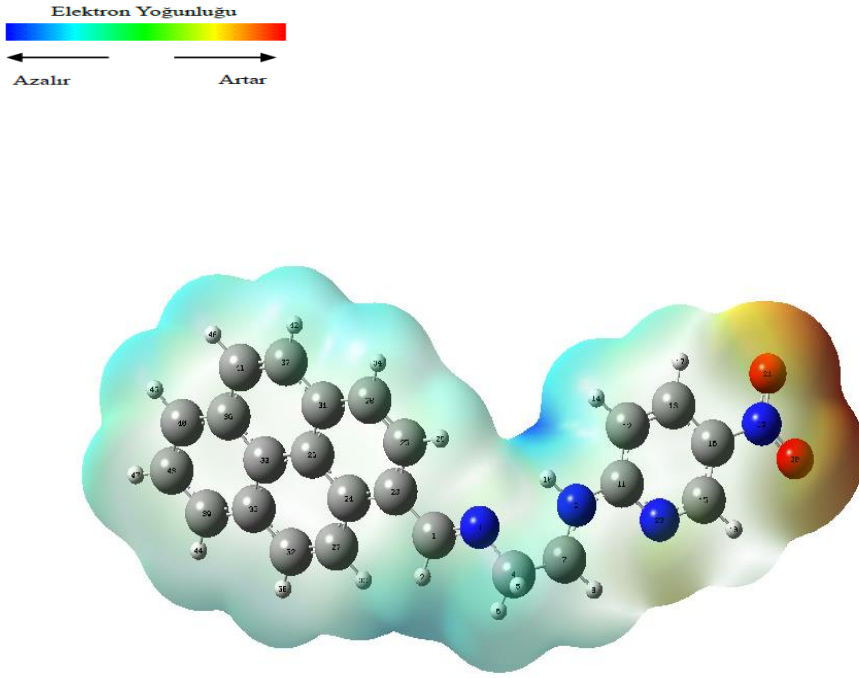
Şekil 3.9. Molekül (a) için DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi kullanılarak hesaplanan MEP Yüzeyi

Molekül (a) için hesaplanan MEP yüzeyleri Şekil 3.8', 3.9. ve 3.10'da verilmektedir. Çalışılan bütün moleküller için hesaplanan MEP haritalarında molekül içindeki en yüksek pozitif potansiyel mavi renkle gösterilmiş olan N-H grupları etrafında yoğunlaşmıştır. Bu bölgelerde pozitif yük yoğunlukları tamamlanmamış kabuklardadır. Elektronca en zengin bölgeler olan, MEP haritasında kırmızı renkle gösterilen bölgeler N-O grupları etrafında yoğunlaşmıştır. Buradan N-O grubu atomlarının molekül içi yük transferlerinde koordine olasılığı en yüksek olan atomların pozitif potansiyele sahip N-H grupları olduğu görülmektedir. Her üç molekül içinde O atomu tarafından genişletilmiş p-konjugasyonunun ve O atomunun elektron yoğunluğunun N-O gruplarını elektrofileri çekmek için potansiyeli en yüksek bölge haline getirmiştir. Benzer şekilde her üç molekülün H atomlarının molekülün nükleofilik davranışı için en reaktif bölgeleri oluşturduğu ve molekül içindeki N-H gruplarını pozitif potansiyele sahip bölgelere dönüştürdüğü görülmüştür.



Şekil 3.10. Molekül (b) için DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi kullanılarak hesaplanan MEP Yüzeyi

Şekil 3.8.ve 3.10' dan aynı *5-nitropiridin -2-aminoethyliminometil* kanat birimine sahip molekül (a) ve molekül (c)'nin pozitif ve negatif potansiyellerinin aynı bölgelerde oldukları görülmektedir. Bu sonuç ile (a) ve (c) moleküllerinin molekül içi ve moleküller arası yük iletiminin benzer davranış gösterdikleri moleküler yüzey hesaplanmaları ile doğrulanmıştır.



Şekil 3.11. Molekül (c) için DFT//B3LYP/6-311++G(d,p)-LanL2DZ yöntemi kullanılarak hesaplanan MEP Yüzeyi

4. SONUÇLAR

Son yıllarda birçok organik elektronik malzeme sentezlenmesine rağmen uygulamalardan elde edilen verim henüz istenilen düzeylere ulaşamamıştır. İdeal optoelektronik özellikler sergileyen organik elektronik malzeme elde edebilmek için bant aralığı, moleküler enerji seviyeleri, hareketlilik (mobility), yük iletim özellikleri, çözünürlük, iyonlaşma potansiyeli, termal kararlılık (thermal stability), gibi özellikler ve bu özelliklerin kendi aralarında nasıl bir denge içerisinde olması gerektiği bilinmelidir. Bu yüzden bütün bunları dikkate alan teorik ve deneysel yaklaşımlar çalışmaların başlangıcından itibaren bir bütün olarak ele alınmalıdır. Çünkü yeni moleküller tasarlamak ve sentezlemek için yapılacak deneysel çalışmaların yanında, moleküllerin yapısı, özellikleri ve aygıt performansı arasındaki ilişkinin anlaşılması amacıyla moleküllerin kimyasal ve fiziksel özellikleri üzerine teorik çalışmalar yapılması gerekmektedir [119]. Böylece bu tez çalışmasında 9-[(5-nitropiridin-2-aminoetil) iminiometil]-anthrasen (NAMA) molekül (a), N-[2-((Piren-4-yl)metilen amino)etil]-5-nitropiridin-2-amin molekül (b) ve N'-[2-((Piren-4-il)metilen) isonikotin hidrazi molekül (c), moleküllerinin yapıları, spektroskopik ve optoelektronik özelliklerinin incelenmesi ve moleküler yapı ile optoelektronik özellikler arasındaki ilişkinin belirlenmesi çalışmaları yapılmıştır. Bu amaçla;

- Moleküllerin geometrik optimizasyonları B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi ile yapılmış ve geometrik yapılarının moleküllerin opto-elektronik özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Bu hesaplamalar doğrultusunda molekül (a) ve (c) nin kanat yapılarını oluşturan *5-nitropiridin -2-aminoethyliminometil* grubunun moleküler yapıyı daha kararlı yaptığı ve moleküllere daha düzlemsel yapı kazandırdığı görülmüştür. Bu verilerden molekül (a) ve (c)' nin daha iyi yük iletimi potansiyeline sahip oldukları sonucuna varılmıştır.
- Optimize edilmiş geometrilerin titreşim frekansları hesaplanmış, IR spektrumlarındaki soğurma bantlarının hangi titreşim modlarına ait oldukları tanıtılmış, moleküllerin geometrisi ve konjugasyonları gibi faktörlerin bantların frekansını ve şeklini nasıl etkilediği görülmüş, moleküllerin kararlılıkları ve sanal frekansların olmadığı doğrulanmıştır.

- Moleküllerin UV-VIS spektrum analizlerinden en iyi optiksel özelliklerin molekül (c) de olduğu onu aynı kanat birimiyle molekül (a)'nın takip ettiği, en yüksek ışık soğurma verimliliğine de yine molekül (c)'nin sahip olduğu sonuçlarına varılmıştır. Böylece organik yarıiletkenlerin kanat birimlerinin moleküllerin optiksel parametrelerini önemli ölçüde etkilediği, “-nitropiridin -2-aminoethyliminometil” grubunun organik yarıiletken bir molekülün optiksel özelliklerini iyileştirdiği sonuçlarına varılmıştır. Bu sonuçlar elektronik dipol moment değerlerine de yansımıştır.
- Moleküllerin fotoluminesans spektral analizlerinden; (a) ve (c) molekülleri için taban durumu ve uyarılmış durumlar arasında çok fazla bir değişikliğin olmadığını ve gevşeme süreleri boyunca (b) molekülüne göre çok daha az enerji kaybı olduğu, emisyon özellikleri araştırmalarından, aynı kanat “-nitropiridin -2-aminoethyliminometil grubu” birimine sahip (a) ve (c) moleküllerinin benzer parametrelere sahip oldukları ve OLED uygulamaları için uygun birer aday oldukları ve böylece organik yarıiletken moleküllerin optiksel özelliklerinin uygun kanat birimleri ile ayarlanabileceği sonuçları çıkarılmıştır. Ayrıca, daha büyük Stokes kaymasının delik (hole) iletkenliği için daha avantajlı olduğu bilindiğinden [120], molekül (b)'nin delik iletkenliği açısından daha uygun bir yarıiletken molekül olduğu söylenmiştir.
- Moleküler orbital analizleri sonuçlarından moleküllerin optiksel bant aralığının molekül (a) ve molekül (c) için daha düşük olduğu dolayısıyla molekül (a) ve (c) aynı kanat birimi olan “5-nitropiridin -2-aminoethyliminometil” grubunun E_g optiksel aralık değerlerini düşürdüğü görülmüştür. Ayrıca alınan sonuçlardan çalışılan moleküller arasında vericiden alıcıya en verimli elektron enjeksiyonunun molekül (c)'ye ait olduğu anlaşılmaktadır. Böylece organik yarıiletken moleküllerin opto-elektronik özelliklerinin ayarlanırken, moleküler sınır orbitallerinin derinlemesine anlaşılması gerektiği ve moleküllerin kanat birimlerinin organik yarı iletken moleküllerin elektronik özellikleri üzerinde kilit role sahip olduğu sonuçlarına varılmıştır. Moleküler sınır orbitallerinden (FMOs) molekül (b) için HOMO'dan LUMO'ya yük aktarımı ile daha güçlü optik soğurma olabileceği ve aynı kanat birimine sahip molekül (a) ve molekül (c)'nin neredeyse aynı moleküler sınır orbitali (FMO) davranışına sahip olduğu buradan

organik yarıiletkenlerde çekirdek birimindense kanat birimlerinin moleküler sınır orbitallerini güçlü bir şekilde etkilediği sonucuna varılmıştır.

• Moleküllerin yük iletim özellikleri araştırmalarından:

- Yeniden yapılanma enerjisi (reorganization energy) hesaplamalarının sonuçlarına göre; molekül (a) ve (c)'nin yük iletim mekanizmasının elektron taşınımı için daha uygun olduğu böylece (a) ve (c) moleküllerinin OLED'lerde umut verici birer elektron taşıyıcı malzemesi oldukları, molekül (b)'nin ise delik taşınımı için daha hızlı bir yarıiletken olduğu, bu sonuçlar doğrultusunda molekül (a) ve molekül (c) nin birer n-tipi, molekül (b) nin ise bir p-tipi organik yarıiletken oldukları, bununla birlikte oldukça düşük yeniden yapılanma değerleri ile her üç molekülün de organik elektronik aygıtlarda yük iletimi malzemeleri için uygun birer aday malzeme oldukları sonuçlarına varılmıştır.
- Moleküllerin Marcus teorisi ile hesaplanan yük iletim oranları sonuçlarından; hem elektron hem de delik atlama hızlarının molekül (a) ve molekül (c)' de molekül (b)' ye göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Ayrıca vurgulamak gerekir ki molekül (a) ve (c) yük aktarım mekanizmaları için de oldukça benzer davranışlar sergilemiştir. Bu iki molekül daha önce de vurgulandığı gibi aynı kanat birimine sahiptir. Böylece yük aktarım hızlarının moleküler yapı ile güçlü bir etkileşim içerisinde olduğu ve moleküllerin kanat biriminden doğrudan etkilendiği görülmüştür.
- Bağlanma enerjisi hesaplamaları çalışılan her üç molekülün özellikle molekül (a) ve (c)' nin ekzitonlarının kolaylıkla serbest elektron ve deliklere ayrılacakları ve molekül (b)' nin uyarılınca oda sıcaklığında bile ekziton oluşumuna daha kolay izin verebileceğini ve böylece OLED'lerde elektron delik çiftlerinin yeniden oluşumu ile daha yüksek floresans kuantum verimine sahip olabileceği sonuçlarına ulaşılmıştır.
- Moleküllerin iyonik durum özellikleri hesaplamalarından; OLED aygıtlarda emisyon katmanı olarak kaynak elektrotlardan delik transferi oluşturmak için en iyi yapının molekül (b) olduğu, molekül (a) ve molekül (c)' nin daha kararlı yapıya sahip oldukları, en yüksek elektron ilgisi (EA) ve elektron, boşluk ayırma potansiyelleri (HEP,EEP) değerleri ile molekül (b)' nin

elektrotlardan elektronların en kolay elde eden molekül olduğu fakat molekül (b)'nin 5-nitropiridin-2-amin kanat biriminin molekülün katyonik yapısına elektron eklemek ve anyonik yapısından elektron uzaklaştırmak için daha fazla enerji gerekmesine sebep olduğu sonuçlarına varılmıştır.

- Moleküllerin doğal popülasyon analizlerinden molekül (a)'nın elektron vermeye aynı zamanda elektron almaya eğilimi en büyük olan molekül olduğu, elektronegatifliği ve elektropozitifliği en küçük olan molekülün ise (c) molekülü olduğu, böylece organik moleküllerin çekirdek birimlerinin moleküllerin elektronik dağılımlarını kanat birimlerine göre daha çok etkiledikleri sonucuna varılabilir.
- Moleküllerin doğal bağ orbitali (NBO) analizlerinden; çalışılan moleküller arasında molekül (b)'nin molekül (a) ve molekül (c)'ye göre daha yüksek bir moleküller arası yük transferi kapasitesine sahip olduğu ve molekül içi yük transferi kutuplanabilirliğin bir ölçüsü olduğundan aynı zamanda molekül (b) kutuplanabilirliği de en yüksek olan molekül olduğu sonucuna varılmıştır.
- Molekülün non-lineer optik Özellikleri hesaplamalarından; en yüksek dipol moment değeri ile molekül içi yük transferi en iyi olan molekülün “5-nitropiridin -2-aminoethyliminometil” kanat birimi ile molekül (c) olduğu, molekül (c)'yi onunla aynı kanat birimine sahip molekül (a) takip ettiği görülmüştür, molekül (b)'nin molekül (a) ve (c)'den daha simetrik bir geometriye sahip olduğu sonuçlarına varılmıştır. Ayrıca her üç molekül mükemmel bir elektronik dağılıma sahip olduğu, böylece çalışılan her üç molekülün NLO özellikleri açısından arzu edilen malzemeler olabileceği rapor edilmiştir. Çalışılan moleküller arasında molekül (b)'nin en yüksek simetrik geometrik yapıya sahip olduğu sonucu çıkarılmıştır. molekül (a) 'nın “5-nitropiridin -2-aminoethyliminometil” kanat biriminin serbest π elektronlarının hareket edebileceği konjuge uzunluğunu artırdığı ve böylece yüksek kutuplanabilirlik değerinde artmaya neden olduğu çıkarımı yapılmıştır. Aynı kanat birimine sahip molekül (a) ve molekül (c) sistemlerinin özellikle de molekül (a)'nın çok iyi doğrusal olmayan optik özelliklere sahip olduğu ve etkili birer NLO malzemesi olabileceği sonuçlarına varılmıştır.
- Moleküler enerji yüzey hesaplamalarından; Çalışılan bütün moleküller için en yüksek pozitif potansiyel N-H grupları etrafında yoğunlaşmıştır. Aynı şekilde

her üç molekül içinde O atomu tarafından genişletilmiş p-konjugasyonunun ve O atomunun elektron yoğunluğunun N-O gruplarını elektrofilere çekmek için elektron potansiyeli en yüksek bölge haline getirmiştir. Ayrıca her üç molekülün H atomlarının molekülün nükleofilik davranışı için en reaktif bölgeleri oluşturduğu ve molekül içindeki N-H gruplarını pozitif potansiyele sahip bölgelere dönüştürdüğü sonuçlarına varılmıştır.

Moleküllerin yapısal özellikleri ile opto-elektronik özellikleri arasındaki ilişki incelenmiş, yukarıda verilen sonuçlardan da anlaşıldığı üzere molekül a ve molekül c' nin kanat yapısını oluşturan "5-nitropiridin -2-aminoethyliminometil" grubunun opto-elektronik özelliklerini genel olarak OLED malzemesi olarak kullanımları yönünden, molekül (b)' kanat biriminin ise nin ise genel olarak molekülü OPV malzemesi olarak kullanılması açısından iyileştirdiği sonucuna varılmıştır. Bu sonuç moleküllerin kanat birimi yapısının organik yarı iletken moleküllerin opto-elektronik özellikleri üzerinde kilit role sahip olabileceğini göstermektedir. Ayrıca kuantum kimyasal çalışmaların, moleküler özellikleri belirlemede ve organik elektronik aygıtların tasarlanmasında ve geliştirilmesinde vazgeçilmez olduğu gösterilmiştir.



5. ÖNERİLER

- Daha sonraki çalışmalarda açık devre gerilimi (V_{oc}), güç dönüştürme verimliliği (PCE) gibi hesaplamalar yapıp, 9-[(5-nitropiridin-2-aminoetil) iminiometil]-anthrasen (NAMA) molekül (a), N-[2-((Piren-4-yl)metilen amino)etil]-5-nitropiridin-2-amin molekül (b) ve N'-[2-((Piren-4-yl)metilen) isonikotin hidrazi molekül (c), moleküllerinin organik güneş pili cihazları açısından performansları hesaplanabilir.
- İleriki çalışmalarda bu üç bileşik kullanılarak üretilen farklı organik elektronik aygıtlar opto-elektronik özellikleri açısından deneysel olarak araştırılıp, bu tez çalışmasında elde edilen teorik sonuçlar ile karşılaştırılabilir.
- Daha sonraki çalışmalarda karşılaştırılacak organik yarıiletken moleküllerin sayısı artırılabilir bu sayı moleküllerin çekirdek birimleri ve kanat birimleri açısından da artırılıp daha geniş yelpazade çekirdek ve kanat grubunun opto-elektronik özelliklere etkisi araştırılabilir.
- Schottky eklem uygulamasında kullandığımız [9] molekül (a) yerine aynı şekilde molekül (b) ve molekül (c) kullanılarak aynı uygulama için üç molekül arasında karşılaştırma yapılabilir.
- İleriki çalışmalarda Gibbs serbest enerji hesaplanıp, yük transfer oranı üstel olarak bağlı olduğu serbest enerji açısından da değerlendirilebilir. Bu tez çalışması kapsamında yapılan teorik çalışmalar gaz fazında yapılan çalışmalardır. Buna ek olarak, moleküllerin özellikle spektroskopik özelliklerinin değişik çözeltilerde gösterebileceği farklılıklar incelenebilir. Ayrıca molekülleri E-Z konformasyonu dikkate alınarak optimize edip bu tez kapsamında yapılan optimizasyon hesabından farklılık olup olmadığı araştırılabilir.

6. KAYNAKLAR

1. Rasmussen, S.C., Early History of Polypyrrole: The First Conducting Organic Polymer, Bull. Hist. Chem., 40, (2015), 45-55.
2. Shirakawa, H, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang and Heeger, A. J., Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, $(CH)_x$, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 21,(1977), 578-579.
3. Ahmad, S., Organic semiconductors for device applications: current trends and future prospects, J Polym Eng, 34, (2014), 279–338.
4. Senthilkumar R, N, K., Charge transport and optical properties of cross-conjugated organic molecules: A theoretical study, Org. Electron., 15, (2014), 1607–1623.
5. Guo, X., Zhou, N., Lou, S.J., Smith, Tice, J., D.,B., Hennek, J.,W., Ortiz, R.,P., Navarrete, J.,T.,L., Li, S., Strzalka, J., Chen, L.,X., Chang, R.,P.,H., Facchetti A., and Marks, T.J., Polymer solar cells with enhanced fill factors, Nat. Photon, 7, (2013), 825–833.
6. Ahmed,S., and Kalita, D.,J., Charge transport in isoindigo-dithiophenepyrrole based D-A type oligomers: A DFT/TD-DFT study for the fabrication of fullerene-free organic solarcells, J. Chem. Phys, 149, (2018), 234906-234917.
7. Kukhta, A.,V., Kukhta, I.,N., Kukhta, N.,A., Neyra, O,L. and Meza, E., DFT study of the electronic structure of anthracene derivatives in their neutral, anion and cation forms, Journal of Physics B, 41, (2007), 1-7.
8. Perdew, J.,P., Chevary, J.,A., Vosko, S.,H., Jackson, K.,A., Pederson, M.,R. and Singh, D.,J.,C., Atoms, molecules, solids, and surfaces: applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation, Phys Rev B, (1992), 46, 6671–6687.
9. Sayin, S., Varol, S.,F., Merdan, Z., Eymur, S., Synthesis of isoniazid substituted pyrene (**PINH_y**) and investigation of its optical and electrochemical features astunable/flexible OLEDs, Journal of Materials Science Materials in Electronics, 17 , (2017), 13094-13100.
10. Jacob, M, V, Organic Semiconductors: Past, Present and Future, Electronics, (2014), 3, 594-597.
11. Perroni, C., Gargiulo, F., Nocera, A., Ramaglia, V. and Cataudella, V., The Effects of Different Electron-Phonon Couplings on the Spectral and Transport Properties of Small Molecule Single-Crystal, Organic Semiconductors. Electronics, (2014), 3, 165–189.

12. Kleemann, H., Krechan, K., Fischer, A. and Leo, K., A Review of Vertical Organic Transistors, Adv. Funct. Mater., 30, (2020), 1-23.
13. Kleeman, H., Organic Electronic Devices - Fundamentals, Applications, and Novel Concepts, Doktora Tezi, Technische Universität Dresden, Institut für Angewandte Photophysik Fachrichtung Physik Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften, Sömmerda, 2013.
14. Ortmann, F., Bechstedt, F. and Hannewald K., Theory of charge transport in organic crystals: Beyond Holstein's small-polaron model, Phys. Rev. B, 79, (2009), 1-18.
15. Shaw, J., M. and Seidler, P., F., Organik elektronik: Introduction, IBM J. RES. & DEV., 45, (2001), 1-8.
16. Theis, T, The Future of Interconnection Technology, IBM J. Res. & Dev., 44, 3, (2000), 379-386.
17. Pope, M. and Swenberg, C., Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers, Oxford University Press, Second Edition, (1999).
18. Sze, S., M. and Ng, K., K., Physics of Semiconductor Devices, Wiley, New York 1981.
19. Dey, A., Singh, A., Das, D. and Iyer, K., P., Organic Semiconductors: A New Future of Nanodevices and Applications, Thin Film Structures in Energy Applications, (2015), 99-128.
20. Slitkov, P., V., Petrov, A., V., Rasadkina, E., N. and Nifant'ev E., E., The Present Stage of Development of the Chemistry of Phosphorus-Containing Anthracene Derivatives, Russian Journal of General Chemistry, 80(1), (2010), 69-99.
21. Tang, C., W. and Slyke, V., S., A., Organic Electroluminescent Diodes, Applied Physics Letters, 51, (1987), 913-915.
22. Wang, S., Luminescence and electroluminescence of Al(III), B(III), Be(II) and Zn(II) complexes with nitrogen donors, Coordination Chemistry Reviews, 215, (2001), 79 – 98.
23. Huang, J., Su, J., H., Li, X., Lam, M., K., Fung, K., M., Fan, H., H., Cheah, K., W., Chen, C., H. and Tian, H., Bipolar anthracene derivatives containing hole- and electrontransporting moieties for highly efficient blue electroluminescence device, J. Mater. Chem., 21, (2011), 2957–2964.
24. Xin, M., Y., Pey, J., P., Hong, L., C., Hong, C., C. and Yu-Tai, T., Diaminoanthracene derivatives as high-performance green host electroluminescent materials, Chemistry of Materials, 14, 2002, 3958-3963.

25. Suzuki, K, Seno, A, Tanebe, H, Ueno, K, New host materials for blue emitters, Synthetic Metals, 143,1, (2004),89-94.
26. Haykır, G., Antrasen Tabanlı Bazı Işık Yayan Organik Moleküllerin Sentezi Ve Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi, T.C. Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Bursa, 2012.
27. Pandharinathrao, S., Design, Synthesis and Properties of Pyrene-Fused Azaacenes and Their Applications in Organic Electronics, Freiburg University, Advanced Studies Institute, India, 2013.
28. Romero, T., Caballero, A., Tarraga, A. and Molina, P.,A., A Click-Generated Triazole Tethered Ferrocene-Pyrene Dyad for Dual-Mode Recognition of the Pyrophosphate Anion. Organic Letters, 11(15), (2009), 3466-3469.
29. Teresa, M., Figueira, D. and Klaus, M., Pyrene-Based Materials for Organic Electronics, Chemical Reviews, 38, 67056, (2011), 7260-7315.
30. Pope, M. and Swenberg, C.,E., Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers. 2nd ed. New York, Oxford Science Publications, 1999, 337-340.
31. Braun, S., Studies of Materials and Interfaces for Organic Electronics, Linköping University, Department of Physics, Chemistry and Biology, Doktora Tezi, Linköping, Sweden, 2007.
32. Adachi, C., Tokito, S., Tsutsui, T. and Saito, S., Electroluminescence in Organic Films with Three Layer Structure, J. Appl. Phys., 27, (1988), 268-271.
33. Adachi, C., Tokito, S., Tsutsui, T. and Saito, S., Organic Electroluminescent Device with a Three-Layer Structure, J. Appl. Phys., 27, (1988), 713-715.
34. Jones, S., Coropceanu, V., Barlow, S., Kinnibrugh, T., Timofeeva, T., Bredas, J.,B. and Marder, S., Delocalization in platinum-alkynyl systems: A metal-bridged organic mixed-valence compound, J. Am. Chem. Soc., 126, (2004), 11782-11783.
35. Chen, Y.,L., Li, S.,W., Chi, Y., Cheng, Y.,M., Pu, S.,C., Yeh, S.,Y. and Chou, P., Switching luminescent properties in osmium-based betadiketonate complexes, ChemPhysChem, 6, (2005), 2012-2017.
36. Becke, A.,D., Vibrational and Electronic Spectra of 2-Phenyl-2-Imidazoline: A Combined Experimental and Theoretical Study, J. Chem. Phys., 98 ,(1993), 753-774.
37. Frisch, M.,J., Pople, J.,A., Binkley, J.,S., Combined Experimental and Computational Investigation of 2-(2-Hydroxyphenylimino) Phenolic Derivatives: Synthesis, Molecular Structure and NLO Studies, J. Chem. Phys., 80, 3265, (1984), 185-217.

38. Yanai, T., Tew, D.,P. and Handy, N.,C., A new hybrid exchange-correlation functional using the Coulomb-Attenuating Method (CAM-B3LYP), Chemical Physics Letters, 393, (2004), 51-57.
39. Marcus, R.,A. and Sutin, N., Electron transfers in chemistry and biology, Biochim. Biophys. Acta Rev. Bioenergy, 811, (1985), 265–322.
40. Mikkelsen, K.,V. and Ratner, M.,A., Electron tunneling in solid-state electron-transfer reactions, Chem. Rev., 87, (1987), 113–153.
41. Tavernier,H.,L., and Fayer,M, D, Distance dependence of electron transfer in DNA: the role of the reorganization energy and free energy, J.Phys. Chem. B, 104, (2000), 11541–11550.
42. Nithya, R., Sowmiya,M., Kolandaivel,P. and Senthilkumar,K., Structural, optical, and charge transport properties of cyclopentadithiophene derivatives: a theoretical study, Struct Chem., 25, (2014), 715-731.
43. Sun,F. and Jin,R., DFT and TD-DFT study on the optical and electronic properties of derivatives of 1,4-bis(2-substituted-1,3,4-oxadiazole)benzene, Arabian Journal of Chemistry, 10, (2017), 2988–2993.
44. Wazzan,N., El-Shishtawy,R.,M. and Irfan, A., DFT and TD–DFT calculations of the electronic structures and photophysical properties of newly designed pyrene-core arylamine derivatives as hole-transporting materials for perovskite solar cells, Theoretical Chemistry Accounts, 9, (2018), 1-15.
45. Suna,Z.,Z., Xua,Y.,L., Zhub,R. and Liuc,H.,Y., How to stabilize the HOMO levels and to improve the charge transport properties of hole-transporting materials? Probing the effects of molecular symmetry, Org.Electron., 63, (2018), 86–92.
46. García, J.,C.,S. and Jiménez,A.,J.,P., Theoretical study of stability and charge-transport properties of coronene molecule and some of its halogenated derivatives: A path to ambipolar organic-based materials?, The J. of Chem. Phys., 141, (2014), 134708-134716.
47. Hlel, A., Mabrouk,A., Chemek,M., Ben,I., Khalifa, K. and Alimi, A., A DFT study of charge transfer and opto-electronic properties of some new materials involving carbazole units, Comp. Cond. Matter, 3, (2015), 30-40.
48. Chi, W-J. and Li, Z-S., The theoretical investigation on the 4-(4-phenyl-4-[small alpha]-naphthylbutadieny)-triphenylamine derivatives as hole transporting materials for perovskite-type solar cells, Phys Chem Chem Phys, 17, (2015), 5991–5998.
49. Devižis,A. and De,A., Jonghe-Risse,H, Frank, R, Dissociation of Charge Transfer States and Carrier Separation in Bilayer Organic Solar Cells: A Time-Resolved Electroabsorption Spectroscopy Study, J. of the Amer. Chem. Society, 137 ,(2015), 25-30.

50. Nan, G., Yang, X., Wang, L., Shuai, Z. and Zhao, Y., Nuclear tunneling effects of charge transport in rubrene, tetracene, and pentacene, Phys. Rev. B, 79, (2009), 126-133.
51. Guido, C.,A., Knecht, S., Kongsted, J. and Mennucci, B., Benchmarking time dependent density functional theory for excited state geometries of organic molecules in gas-phase and in solution, J. Chem. Theory Comput., 9, 201,(2013), 2209–2220.
52. Sayin, S, Varol,S,F, Merdan, Z, Eymur,S, Synthesis of isoniazid substituted pyrene (PINHy), and investigation of its optical and electrochemical features as tunable/flexible OLEDs, Journal of Materials Science Materials in Electronics, 17, (2017), 13094-13100.
53. Kukhta, A,V, Kukhta, I,N, Kukhta, N,A, Neyra, O,L and Meza E., DFT study of the electronic structure of anthracene derivatives in their neutral, anion and cation forms, Journal of Physics B, 41 (2007), 1-7.
54. Jensen, F, Introduction to computational chemistry, Second Edition, Department of Chemistry, University of Southern Denmark, Odense, Denmark, John Wiley & Sons, Ltd, (2007).
55. Hinchliffe, H, Molecular Modelling for Beginners, Second Edition, A John Wiley and Sons, Ltd, 2008.
56. Kohn, W and Sham, L, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, J. Phys. Rev., 140,1965,1133-1138.
57. Aydın,S ve Körözlü, N, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi, Nobel Akademik Yayıncılık Eğitim Danışmanlık Tic. LTD. ŞTİ., Türkiye, 507, 2009.
58. Becke, A, D, Density-functional thermochemistry.3. the role of exact Exchange, J. Chem. Phys., 98, (1993), 5648-5652.
59. Zhou, J, and Kieffer, J, Molecular dynamics simulations of monofunctionalized polyhedral oligomeric silsesquioxane C₆H₁₃(H₇Si₈O₁₂), J. Phys. Chem. C, 112, (2008), 3473-3481.
60. Koch,W and Holthausen, M, C, A Chemist's Guide to Density FunctionalTheory, Wiley-VCH Verlag GmbH, Germany, 2001.
61. Cramer, C, J, Essentials of Computational Chemistry. John Wiley and Sons, 2. Baskı, 596 s, London, 2004.
62. Froesman. J. B., and Frisch. Æ. Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, Second Edition, U. S. A, Gaussian, Inc. ,1993.

63. Ömer Dereli, Bazı radikallerin aşırı ince yapı çiftlenim sabitinin Gaussian baz setleri ve configuration interaction dalga fonksiyonları kullanılarak hesaplanması, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 2005.
64. Ömer Dereli, Moleküler Hesaplamalarda Gaussian temel setlerin seçimi için genel kurallar ve bazı uygulamalar, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 2002.
65. Karl. N, Charge carrier transport in organic semiconductors. Synthetic Metals, 133, (2003), 649 – 657.
66. Coropceanu, V, Cornil, J, Silva Filho, D. A. Da, Olivier, Y, Silbey, R and J.-L. Bredas, Charge transport in organic semiconductors. Chem. Rev., 107, 4, (2007), 926–952.
67. Ottaviani, G, Reggiani, L, Canali, L, Nava, F and Alberigi, Q, Hole drift velocity in silicon. Phys. Rev. B, 12, 8, (1975), 3318–3329.
68. Balzani, V, Electron Transfer in Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, 2001.
69. Landau and L. Lifshitz. Quantum Mechanics: Non-relativistic theory. Butterworth-Heinemann, 3 edition, 1981.
70. Freed, K, F and Jortner, J, Multiphonon processes in the nonradiative decay of large molecules. J. Chem. Phys., 52, 12, (1970), 6272–6291,
71. Marcus, R, A, On the theory of oxidation-reduction reactions involving electron transfer, i. J. Chem. Phys., 24, 5, (1956), 966–978.
72. Bredas, D, Beljonne, V, Coropceanu, J and Cornil, J, Charge transfer and energy-transfer processes in pi-conjugated oligomers and polymers: A molecular Picture, Chem. Rev., 104, 11, 2004, 4971–5004.
73. Valeev, E, F, Coropceanu, V, Filho, S, Salman, S and Bredas, J, Effect of electronic polarization on Charge-Transport parameters in molecular organic semiconductors, J. Am. Chem. Soc., 128, 30, (2006), 9882–9886.
74. Boys, S and Bernardi, F, The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies: Some procedures with reduced errors. Mol. Phys., 19, (1970), 123-133.
75. Baumeier, B, Kirkpatrick, K and Andrienko, D, Density-functional based determination of intermolecular charge transfer properties for large-scale morphologies, Phys. Chem. Chem. Phys., 12, (2010), 11103–11113.
76. Kirkpatrick, J, An approximate method for calculating transfer integrals based on the zindo hamiltonian, Int. J. Quant. Chem., 108, 51, (2008), 23-29.

77. Ridley, J and Zerner, M, An intermediate neglect of differential overlap technique for spectroscopy: Pyrrole and the azines. Theoretica Chimica Acta, 32, 2, (1973), 111–134.
78. Summerfield, S, Introduction to Molecular Spectroscopy, Loughborough University, Department of Chemistry, England & Wales License, 2010.
79. Skoog, D, A, Holler, F, J, and Nieman, T, A, Enstrümentel analizin ilkeleri. (Çev E. Kılıç, F. Köseoglu, H. Yılmaz). Bilim Yayıncılık, İstanbul, 1998.
80. Wilson, E, B, Decius, J, C, Cross, P, C, Molecular Vibrations: The theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra. Dover Publications, Inc., New York, 1955.
81. Banwell, C., N. and McCash, E., M., Fundamentals of Molecular Spectroscopy, Tata McGraw-Hill Publishing Company Limited, New Delhi, 1996.
82. Erdik, E., Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, Gazi Büro Kitapevi yayını, Ankara, 1998.
83. Türköz, D., Hofmann-Tipi Klatratlarda Konuk-Konak İlişisinin Kırmızıaltı Spektroskopisi İle İncelenmesi. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Isparta. 2004.
84. Salam A., Aboud A. Ammar, B. and Altemimi, R., S., Al-Hilphy, Chen, L, Y and Cacciola, F, Comprehensive Review on Infrared Heating Applications in Food Processing, molecules, 24, 4125, (2019), 11-25.
85. Kakkar, R., Atomic and Molecular Spectroscopy: Basic Concept and Applications, Cambridge U. Press, ISBN 978-1-107, 2015.
86. Hlel, A., Mabrouk, A., Chemek, M., Ben Khalifa, I. and Alimi, K., A DFT study of charge transfer and opto-electronic properties of some new materials involving carbazole units, Comp. Cond. Matter, 3 (2015), 30-40.
87. Sarıkaya, E., K., Bazı Biyolojik Aktif Bölgelerin Moleküler Yapılarının ve Spektroskopik Özelliklerinin Deneyisel ve Teorik Yöntemler ile İncelenmesi, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 2018.
88. Mohan, J., Organic spectroscopy: principles and applications, Second Edition, Crc Press, India, 2004.
89. Sajan, D., Erdogdu, Y., Reshmy, R., Dereli, O., Thomas, K., K., and Joe, I., H., DFT-based molecular modeling, NBO analysis and vibrational spectroscopic study of 3-(bromoacetyl)coumarin, Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 82, 1, (2011), 118-125.
90. Bahgat, K., Scaled quantum chemical studies of the structural and vibrational spectra of a cetyl coumarin, Central European Journal of Chemistry, 4 4, 2006, 773-785.

91. Chouk,R., Bergaoui, M., Jaballah,N., Majdoub,M. and Khalfaoui,M., Shedding light on structural, optoelectronic and charge transport properties of PPV stereoisomers for multilayer OLED application: A first principle computational studies, Journal of Molecular Liquids, 284, (2019), 193–202.
92. Lin, B.,C, Cheng, C.,P., and Lao, Z.,P.,M., Reorganization energies in the transports of holes and electrons in organic amines in organic electroluminescence studied by density functional theory, J. Phys. Chem., 107, (2003), 5241-5252.
93. García, J., C., S. and Jiménez, A., J., P., Theoretical study of stability and charge-transport properties of coronene molecule and some of its halogenated derivatives: A path to ambipolar organic-based materials, The J. of Chem. Phys., 141, (2014), 134708-134716.
94. Hlel, A., Mabrouk, A., Chemek, M., Ben, I., Khalifa, K., and Alimi,A, A DFT study of charge transfer and opto-electronic properties of some new materials involving carbazole units, Comp. Cond. Matter., 3, (2015), 30-40.
95. Ibeji, C., Okpala,E.,O., Adejoro ,A. and Onyia, K.,K., Theoretical Investigation of New Organic Electroluminescent Materials Based on 4-Azaindole Groups and Oligopyrrole, J Appl Computat Math, 5,3,(2016), 1-7.
96. Pramanik,A. and Sarkar,P., Theoretical studies on the carrier tenability of oxidized oligothiophenes, Phys. Chem.Chem. Phys., 17, (2015), 26703-29709.
97. Perdew, J.,P., Chevary, J.,A., Vosko, S.,H., Jackson, K.,A. and Pederson, M.,R., Singh, D.,J. and Fiolhais, C., Atoms, molecules, solids, and surfaces: applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation, Phys Rev B, 46, (1992), 6671–6687.
98. Nithya, R. and Senthilkumar, K., Charge transport and optical properties of cross-conjugated organic molecules: A theoretical study, Organic Electronics, 15, (2014), 1607-1623.
99. Norton, J.,E. and Brédas, J.,L., Polarization Energies in Oligoacene Semiconductor Crystals, J. Am. Chem. Soc., 130, (2008), 12377–12384.
100. Kukhta, A., V., Kukhta,I.,N., Kukhta, N.,A., Neyra, O.,L. and Meza,E., DFT study of the electronic structure of anthracene derivatives in their neutral, anion and cation forms, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 41, (2008), 1-7.
- 101.Wang, L., Li,P., Xu,B., Zhang,H. and Tian,W., The substituent effect on charge transport property of triisopropylsilylethynyl anthracene derivatives, Organic Electronics, 15, (2014), 2476-2485.
- 102.Devijis, A., De Jonghe-Risse,J. and Nüesch,F.,R.,H., Dissociation of Charge Transfer States and Carrier Separation in Bilayer Organic Solar Cells: A Time-Resolved Electroabsorption Spectroscopy Study, J. of the Amer. Chem. Society, 137, (2015), 25-30.

103. Duan, Y., A., Geng, Y., Li, H., B., Jin, J., L., Wu, Y. and Su, Z., M., Theoretical Characterization and Design of Small Molecule Donor Material Containing Naphthodithiophene Central Unit for Efficient Organic Solar Cells, J. Comput. Chem., 34, 2013, 1611–1619.
104. Norton, J., E. and Brédas, J., L., Polarization Energies in Oligoacene Semiconductor Crystals, J. Am. Chem. Soc., 130, (2008), 12377–12384.
105. Navamani, K., Saranya, G., Kolandaivel, P. and Senthilkumar, K., Effect of structural fluctuations on charge carrier mobility in thiophene thiazole and thiazolothiazole based oligomers, Phys. Chem. Chem. Phys., 15, (2013), 17947–17961.
106. Geng, Y., Li, H., B., Wu, S., X., and Su, Z., M., The interplay of intermolecular interactions, packing motifs and electron transport properties in perylene diimide related materials: a theoretical perspective. J Mater Chem., 22, (2012), 20840–20851.
107. Navamani, K., Saranya, G., Kolandaivel, P. and Senthilkumar, K., Effect of structural fluctuations on charge carrier mobility in thiophene thiazole and thiazolothiazole based oligomers, Phys. Chem. Chem. Phys., 15, (2013), 17947–17961.
108. Kaya, S. and Kaya, C., A new equation for calculation of chemical hardness of groups and molecules, Molecular Physics, 113, 11, (2015), 1311-1319.
109. Murugavel, S., Sundramoorthy, S., Lakshmanan, D., Subashini, R., Kumar, P., P., Synthesis, crystal structure analysis, spectral (NMR, FT-IR, FT-Raman and UV-Vis) investigations, molecular docking studies, antimicrobial studies and quantum chemical calculations of a novel 4-chloro-8-methoxyquinoline-2(1H)-one: An effective antimicrobial agent and an inhibition of DNA gyrase and lanosterol-14a-demethylase enzymes, Journal of Molecular Structure, 1131, (2017), 51-71.
110. Aldıbaşlı, F., M., S., Bazı İlaç Türevlerinin Kuantum Kimyasal ve Qsar Çalışmaları, Kastamonu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Kastamonu, 2020
111. Promodini, S., Third-order optical Nonlinearity and optical Power limiting of organic Materials under cw laser Illumination, Phd. thesis, Manipal Institute of Technology, 2015, Manipal.
112. Zhao, K., Theoretical study on nonlinear optical properties of organic chromophores in solutions, Phd Thesis, Department of Theoretical Chemistry School of Biotechnology Royal Institute of Technology Stockholm, Sweden, 2010.
113. Mayer, M., G., Atoms, Molecules and Nuclear Shells, Ann. Phys. Lpz, 9, 273, (1931), 1-44.
114. Denk, W., Strickler, J., H. and Webb, W., W., Two-Photon Laser Scanning Fluorescence Microscopy, Science, 248, (1990), 73-76.

- 115.Köhler,R.,H., Cao,j., Zipfel,W.,R., Webb,W.,W. and Hansen,M.,R., Exchange of protein molecules through connections between higher plant plastids, Science, 276, (1997), 2039-2050.
- 116.Ehrlich, J.,E., Wu, X., L., Lee I-Y., Hu, Z.,Y., Roeckel, H., Marder, S.,R. and Perry I., Design of organic molecules with large two photon absorption cross sections, J. Opt. Lett., 22, (1997),1843-1857.
- 117.Sekar,N., Katariya,S., Rhyman,L., Alswaidan,İ.,A. and Ramasami,P., Molecular and NLO Properties of Red Fluorescent Coumarins – DFT Computations Using Long-Range Separated and Conventional Functionals, Journal of Fluorescence, 29, (2019), 241–253.
- 118.Sutcliffe,B. and Woolley, R.,G., The Potential Energy Surface in molecular quantum mechanics, Progress in Theoretical Chemistry and Physics, 23,12, (2013),1-12.
- 119.Li, Y., Song,P., Liu, J., Su, R. and Zhao, M., Charge transfer and optoelectronic properties in the triarylamine-based donor-p bridge-acceptor dyes for dye-sensitised solar cells, Mol. Simul., 39, (2013), 521–528.
- 120.Guido, S.,A., Knecht,S., Kongsted, J. and Mennucci ,B.,Time dependent density functional theory for excited state geometries of organic molecules in gas-phase and in solution, J. Chem. Theory Comput., 9, 2013, 2209–2220.

ÖZGEÇMİŞ

İlk ve orta öğrenimini Erzurum 'da tamamladı. 2004-2009 yılları aranda Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik bölümünde lisans eğitimini tamamladı. 2009 yılında mezun olduktan sonra aynı yıl içerisinde Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim dalında yüksek lisans eğitimine başladı ve 2012 yılında mezun oldu. 2013 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim dalında doktora eğitimine başladı. Aynı yıl içerisinde Giresun Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında Uzman olarak göreve başladı. 2017 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarına öğretim görevlisi olarak atanan araştırmacı görevlendirme ile halen Fen Fakültesi Fizik Bölümünde Öğretim Görevlisi olarak görev yapmaktadır. Evli ve bir çocuk annesi olup, iyi derecede İngilizce bilmektedir. Araştırmacının uluslar arası alan indekslerinde taranan 5 adet makalesi ve uluslar arası konferanslarda sunulmuş bildirileri vardır. Bunlardan tez kapsamında SCI olan yayınlar aşağıda verilmiştir.

*** **A theoretical scaling for rectifying and surface properties of highly-crystalline N-C anthracene Schottky junctions**

*** **Comparison of charge transport and opto-electronic properties of pyrene and anthracene derivatives for OLED applications**