

**AZOT İÇEREN BORAFENALEN TEMELLİ ORGANİK  
YARI İLETKEN MODELLERİNİN TEORİK  
İNCELENMESİ**

**THEORETICAL INVESTIGATION OF NITROGEN-  
CONTAINING BORAPHENALENE-BASED ORGANIC  
SEMICONDUCTOR MODELS**

**BUŞRA HAMARAT**

**PROF. DR FATMA SEVİN DÜZ**

**Tez Danışmanı**

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Kimya Anabilim Dalı için Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2023

# ÖZET

## AZOT İÇEREN BORAFENALEN TEMELLİ ORGANİK YARI İLETKEN MODELLERİNİN TEORİK İNCELENMESİ

**Buşra HAMARAT**

**Yüksek Lisans, Kimya Bölümü**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Fatma SEVİN DÜZ**

**Ocak 2023, 78 sayfa**

Organik yarı iletkenler optoelektronik, fotoelektronik, termoelektronikler, transistörler ve güneş pilleri de dahil olmak üzere birçok alanda kullanılan aletlerin temel yapı malzemelerindedir ve elektrokimyada önemli bir yere sahiptir. Gerek düşük toksisiteleri gerekse düşük maliyetli üretimleri nedeniyle inorganik emsallerine oranla daha fazla tercih edilmektedir. Bu alanda kullanılan yarı iletkenler delik hareketliliğine dayanan p-tipi ve elektron hareketliliğine dayanan n-tipi olarak ikiye ayrılmaktadır. Günümüze kadar yüksek iletkenlik ve iyi ortam kararlılığına sahip çok sayıda p-tipi yarı iletken tasarlanmış ve sunulmuş olmasına rağmen n-tipi yarı iletkenler gerek ortam kararlılıklarından gerekse temel küçük moleküllerinin sentezinin zorluğundan dolayı p-tipi emsallerinin gerisinde kalmıştır.

Uzun yıllar boyunca n-tipi yarı iletkenlerin performansını artırmak için birçok yöntem denenmiştir. Bu araştırmalar sonucunda organik yarı iletkenlerin performansını artırmak ve iyi bir n-tipi organik yarı iletkende beklenen özellikler şöyle olmalıdır; yüksek elektron ilgisi, ortam kararlılığı için düşük LUMO( $\leq -4,0$  eV) enerji değerine, delik enjeksiyonunu

baskılamak için düşük HOMO enerjilerine ve elektronların kolay hareket edebilmesi için ise, düzlemsel  $\pi$ -konjuge bir omurgaya ve düşük iletkenlik bant aralıklarına ( $\sim 1,0$  eV) sahip olması gerekmektedir. Bizde bu bağlamda, çalışmamızda yeni tasarlanmış, borafenalen yapılarını sunduk.

Bu tez çalışmasında borafenalen yapıları düşük HOMO/LUMO enerjilerine, düzlemsel ve  $\pi$ -konjuge bir yapıya sahip olmasının yanında temel iskelet biriminde bulunan B ve N atomları ile HOMO enerji seviyesini istenilen düzeye düşürmüştür. Yapımızda kullandığımız yan gruplar ve flor substitüentlerinin elektron çekme doğası  $\pi$ -konjuge moleküllerin hem LUMO hem de HOMO enerji seviyelerini düşürmesine etki ederek iletkenlik bant aralığını azalttığını ve oldukça düşük LUMO değerlerine sahip olduğunu teorik olarak hesaplayabildik.

Bu çalışmada yer alan borafenalenlerin, gaz fazında ve farklı yan grupları ile oluşturdukları yapılarının temel hal geometrileri ve HOMO/LUMO değerleri DFT (Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi) yöntemi B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ile hesaplanarak iletkenlik bant aralıkları bulunmuştur. Bu çalışma ile elde edilecek olan sonuçlar n-tipi organik yarı iletkenlerin tasarımında ve performansındaki eksikliklerin giderilmesine yardımcı olacak ve yeni yollar sunacaktır.

**Anahtar Kelimeler:** Organik Yarı İletken, Borafenalen, HOMO, LUMO, DFT, TD-DFT.

## **ABSTRACT**

### **THEORETICAL INVESTIGATION OF NITROGEN-CONTAINING BORAPHENALENE-BASED ORGANIC SEMICONDUCTOR MODELS**

**Buşra HAMARAT**

**Master of Science, Department of Chemistry**

**Supervisor: Prof. Dr. Fatma SEVİN DÜZ**

**January 2023, 78 pages**

Organic semiconductors are the basic building materials of instruments used in many fields including opto-electronics, photo-electronics, thermo-electronics, transistors and solar cells and have an important place in electrochemistry. It is preferred more than its inorganic counterparts due to its low toxicity and low cost production. Semiconductors used in this field are divided into p-type based on hole mobility and n-type based on electron mobility. Although a large number of p-type semiconductors with high conductivity and good environmental stability have been designed and presented, n-type semiconductors have lagged behind their p-type counterparts due to both their environmental stability and the difficulty of synthesizing basic small molecules.

For many years, many methods have been tried to improve the performance of n-type semiconductors. As a result of these researches, to increase the performance of organic semiconductors and the expected properties of a good n-type organic semiconductor

should be as follows; high electron affinity, low LUMO ( $\leq -4.0$  eV) energy value for air-stability, low HOMO energies to suppress hole injection and a planar  $\pi$ -conjugated backbone and low conductivity band gaps ( $\sim 1.0$  eV). In this context, we presented newly designed borafenalene structures in our study.

In this thesis study, borafenal structures have low HOMO/LUMO energies, planar and  $\pi$ -conjugated structures, as well as B and N atoms in the basic skeleton unit, HOMO energy has been reduced to the desired level. We were able to prospectively calculate that different side groups and fluorine substituents in our structure reduce the conductivity bandwidth by affecting the electron-withdrawing potential of  $\pi$ -conjugate bursts both LUMO and HOMO energy dissipation and have very low LUMO values.

The ground state geometries and HOMO/LUMO values of the gas phase and different side groups of the borafenalens in this study were calculated using the DFT (Density Functional Theory) method, B3LYP/6-311++G(d,p) method, and the conductivity band gaps were found. The results of this study will help to overcome the deficiencies in the design and performance of n-type organic semiconductors and will offer new ways.

**Keywords:** Organic Semiconductor, Boraphenalene, HOMO, LUMO, DFT, TD-DFT.

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca, tez çalışmama ve akademik kariyerime her türlü desteğini ve katkısını esirgemeyen, bilgi birikimi ve değerli görüşleri ile sadece akademik değil aynı zamanda kişisel olarak da bana her zaman yol gösteren, kendisi ile çalışma fırsatı bulduğum için çok şanslı olduğumu düşündüğüm, çok değerli ve saygıdeğer hocam Sayın Prof. Dr. Fatma SEVİN DÜZ'e teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam sırasında her zaman yanımda olan ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, her problemimde bana yardımcı olan sevgili hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Gülbin KURTAY'a çok teşekkür ederim.

Hayatım boyunca bana sonsuz destek sunan ve sabır gösteren, her zaman arkamda olduklarını bildiğim ve bugünlere gelmemde en büyük katkıları olan, bu hayatta hiçbir şeye asla değişmeyeceğim canım aileme teşekkür ederim.

Sevgili arkadaşım Emine Soydaş'a teorik olarak çalıştığım ilk andan itibaren benden yardımlarını ve bilgilerini esirgemediği için çok teşekkür ederim.

Buşra HAMARAT

Ocak 2023, Ankara

# İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	4
2.1. Organik Yarı İletkenler.....	4
2.1.1. Organobor Türevi Yarı İletkenler.....	6
2.1.2. Konjuge Sistemlerde Elektronik Yapı.....	8
2.1.3. Bant Teorisi ve Yarı İletkenlik.....	9
2.1.5. P-Tipi Yarı İletken.....	11
2.1.6. N-Tipi Yarı İletken.....	12
3. MATERYAL VE METOT.....	15
3.1. Tez Kapsamında Kullanılan Hesaplamalı Yöntemler.....	15
3.1.1. HF-SCF Yöntemi.....	18
3.1.2. Ab İnitio Teorisi.....	20
3.1.3. Hartree Fock Ötesi Yöntemler.....	21
3.1.4. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (Density Functional Theory; DFT).....	22
3.1.5. Temel Kümeler.....	24
3.1.6. $\omega$ B97XD Hibrit Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi.....	25
3.1.7. B3LYP Hibrit Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi.....	26
4. SONUÇLAR.....	28
4.1. Referans Molekülün Seçilmesi.....	28

4.2. Referans Molekül Üzerinden Hesaplama Metodu ve Temel Küme Belirlenmesi.....	29
4.3. Belirlenen Temel Küme ve Metot İle Yapıların Çalışılması .....	32
4.4. Sonuçların Değerlendirilmesi .....	40
5. YORUM.....	52
6. KAYNAKLAR .....	56
ÖZGEÇMİŞ .....	60



## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. İncelenen azot içeren borafenalen temelli model bileşikler ve kodlamaları .....	2
Şekil 2.1. N-tipi konjuge polimerler için çeşitli tipik elektron eksikliği olan yapı bloklarının moleküler yapıları ve ölçülen LUMO seviyeleri .....	4
Şekil 2.2. Organik yarı iletkenlerde enerji seviyeleri .....	5
Şekil 2.3. Sınır yörünge dağılımları ve enerjileri manipüle edilmiş örneklerin enerjileri.. .....	6
Şekil 2.4. Naftalen ve BN-naftalenlerin HOMO/LUMO enerjileri (eV) .....	8
Şekil 2.5. Yalıtkan, yarı iletken ve iletken malzemelerin bant yapıları .....	9
Şekil 2.6. Etilen, 1,3-bütadien, 1,3,5-hekzatrien ve polietilen yapılarında bağ ve anti-bağ orbitallerinin oluşumu.....	10
Şekil 2.7. p-tipi yarı iletken oluşumu .....	12
Şekil 2.8. n-tipi yarı iletken oluşumu. ....	13
Şekil 3.1. HF-SCF metodunda RHF ve UHF hesaplamaları.....	19
Şekil 3.2. İncelenen bileşiklerin temel iskelet yapısı ve yan grupların adlandırılması ...	27
Şekil 4.1. Referans molekülü DABNA-1'in teorik ve deneysel absorpsiyon dalgaboyu ( $\lambda$ ) .....	28
Şekil 4.2. B3LYP metodu kullanılarak ölçülen $S_0-S_1$ uyarılma enerjileri . ....	29
Şekil 4.3. wB97XD metodu kullanılarak ölçülen $S_0-S_1$ uyarılma enerjileri .....	30
Şekil 4.4. Temel iskelet yapıların üç boyutlu görünüşleri. ....	32
Şekil 4.5. Model-A,B ve C'nin, -K yan grupları ve flor substitüentleri ile gösterimi. ...	34
Şekil 4.6. Model-A,B ve C'nin, -L yan grupları ve flor substitüentleri ile gösterimi. ....	35
Şekil 4.7. Model-A,B ve C'nin, -K-S yan grupları ve flor substitüentleri ile gösterimi. ...	36
Şekil 4.8. Model-A,B ve C'nin, -L-S yan grupları ve flor substitüentleri ile gösterimi. ...	37
Şekil 4.9. Model-A,B ve C'nin, -K-NH yan grupları ve flor substitüentleri ile gösterimi. ....	38
Şekil 4.10. Model-A,B ve C'nin, -L-NH yan grupları ve flor substitüentleri ile gösterimi. ....	39
Şekil 4.11. Model A-L-NH-F1.....	45
Şekil 4.12. Model A-L-NH-F2.....	46
Şekil 4.13. Model C-L-F3. ....	47

Şekil 4.14. Model C-L-S-F1. ....	48
Şekil 4.15. Model C-L-S-F3. ....	49
Şekil 4.16. Model B-L-NH-F2.....	50
Şekil 4.17. Model C-L-NH-F2.....	51
Şekil 5.1. Temel iskelet yapının HOMO/LUMO ve bant aralığı (Egap) enerji değerleri. .....	52
Şekil 5.2. Kinetik kararlılık bandı ve seçili moleküllerin LUMO enerjileri.....	53
Şekil 5.3. Model A-L-NH-F2. ....	54

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. Referans yapının çalışıldığı temel kümenin ve metotların sonuçları. ....	31
Çizelge 4.2. Yapıların HF, HOMO/LUMO ve $E_{\text{gap}}$ enerjileri.....	41
Çizelge 4.3. Yapıların HF, HOMO/LUMO ve $E_{\text{gap}}$ enerjileri.....	42
Çizelge 4.4. Seçilen moleküllerin HOMO/LUMO orbital dağılımları. ....	43

## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Kısaltmalar

HOMO	En Yüksek Dolu Moleküler Orbital
LUMO	En Düşük Boş Moleküler Orbital
$E_{\text{gap}}$	$E_{\text{LUMO}}-E_{\text{HOMO}}$
DFT	Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
B3LYP	Becke-3 fonksiyoneli ile Lee-Yang-Parr değişim korelasyonları
TD-DFT	Zamana Bağlı- Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

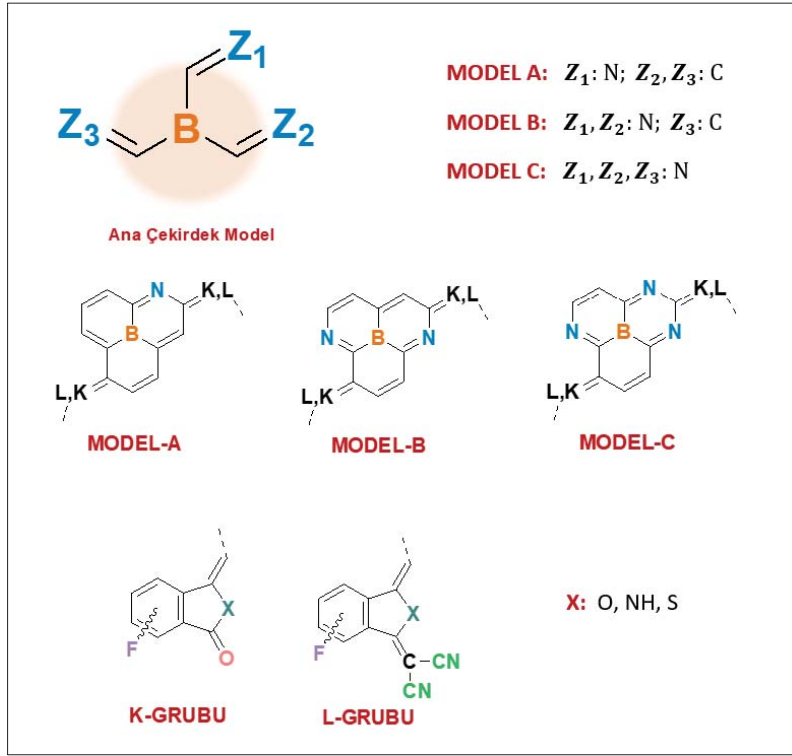


# 1. GİRİŞ

Organik yarı iletken malzemeler; üstün optoelektronik ve termoelektronik özellikleri sebebiyle, ileri teknoloji materyallerinin geliştirilmesinde önemli bir bileşen olarak kullanılmaktadır. Anorganik temelli yarı iletken malzemelere kıyasla yüksek kimyasal yapı çeşitliliğine imkân sağlamaları, esneklik ve gerilebilir olma potansiyelleri ile çözelti içerisinde işlenebilir nitelikleri, organik yarı iletken malzemeleri gerek akademik gerekse de endüstriyel uygulamalarda ön plana çıkarmaktadır [1-2].

Günümüzde bu malzemelerden yararlanım performansını arttırabilmek için yapı iskeletinde çok farklı fonksiyonlu grupları taşıyan organik bileşikler, moleküler modelleme yöntemleri uyarınca tasarlanmaktadır [3-5]. Nitekim, teknoloji alanında bu kapsamda kullanılacak malzemelerin, laboratuvar ortamında sentez çalışmalarını gerçekleştirmeden önce, hesaplamalı yöntemlerden yararlanarak çeşitli fizikokimyasal özellikleri ve dolayısıyla da yapı-performans analizlerinin gerçekleştirilmesi tercih edilmektedir. Bu çalışma kapsamında da kullanılan yoğunluk fonksiyonel teorisi (ing. Density Functional Theory; DFT), literatürde örnekleri sıklıkla görülebileceği üzere deneysel verilere oldukça yakın ve kabul edilebilir sınır değerlerinde sonuçların elde edilmesine olanak tanımaktadır [6-9].

Sunulan tez çalışmasında, ana halka sisteminde heteroatom olarak farklı sayıda ve konumda azot atomu içeren ( $n$ : 1-3;  $n$ : azot sayısı) borafenalen türevleri geliştirilerek, bu yapılara; izobenzofuranon (i-BF), izoindolinon (i-INDO) veya benzo[*c*]tiyofenon (B-c-T) halka sistemleri (süstitüent içermeyen veya flor atomları ile süstitüe)  $\pi$ -köprüsü üzerinden bağlanarak, 75 adet organik yarı iletken aday molekülü tasarlanmıştır. Oluşturulan borafenalen yapıları; kolay elektron hareketliliği sağlayacak düzlemsellikte ve  $\pi$ -konjuge bir omurga olarak dizayn edilmiş, HOMO enerjisini düşürmek için merkez yapıya azot atomları eklenmiştir. LUMO enerjilerini düşürerek elektron ilgisini ve kararlılığını arttırmak için de yan gruplarına flor atomları eklenmiştir.



Şekil 1.1. İncelenen azot içeren borafenalen temelli model bileşikler ve kodlamaları.

Bu kapsamda gerçekleştirilen hesaplamalı kimya çalışmalarında, farklı yöntem ve temel kümelerden yararlanmak suretiyle hedef yapıların geometri optimizasyonları ve akabinde frekans hesaplamaları bir DFT yöntemi olan Becke'nin üç parametrelili enerji fonksiyoneli hibrit yaklaşımı ile Lee-Yang ve Parr'ın korelasyon fonksiyoneli (B3LYP) uyarınca gerçekleştirilmiştir. Bu basamakta, incelenen moleküllerin, En Yüksek Enerjili Dolu Molekül Orbitali (ing. Highest Occupied Molecular Orbital; HOMO), En Düşük Enerjili Boş Molekül Orbitali (ing. Lowest Unoccupied Molecular Orbital; LUMO) enerjileri ve yük dağılım haritaları incelenerek, HOMO ve LUMO enerji seviyeleri arasındaki farkın matematiksel hesaplanmasıyla bant aralığı ( $E_{\text{gap}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ ) değerleri de tespit edilmiştir. Elde edilen bu verilerin ışığında, tasarlanan bileşiklerin iletkenlik özellikleri detaylı bir biçimde incelenmiştir. Ayrıca, referans olarak seçilen molekül için zamana bağlı yoğunluk fonksiyoneli teorisi (ing. Time-Dependent Density Functional Theory; TD-DFT) de kullanılarak UV-*vis* absorpsiyon spektrumu incelenmiştir.

Yapılan teorik hesaplamalar sonucunda elde edilen veriler incelenmiş ve borafenalen yapılarının n-tipi yarı iletken olarak literatüre göre nispeten daha iyi sonuçlar verdiği ortaya konulmuştur. Bu çalışmada amaçladığımız gibi n-tipi yarı iletkenin LUMO ve HOMO enerji seviyelerini istenilen seviyelere düşürerek nispeten daha düşük optik bant aralığı elde ettik. Bununla birlikte bu tez çalışması sonucunda elde edilen veriler optoelektronik ve termoelektronik cihazlarda daha iyi bir aktif katman görevi göreceği yeni n-tipi yarı iletkenlere örnek oluşturma potansiyelinin bulunması beklenmektedir.

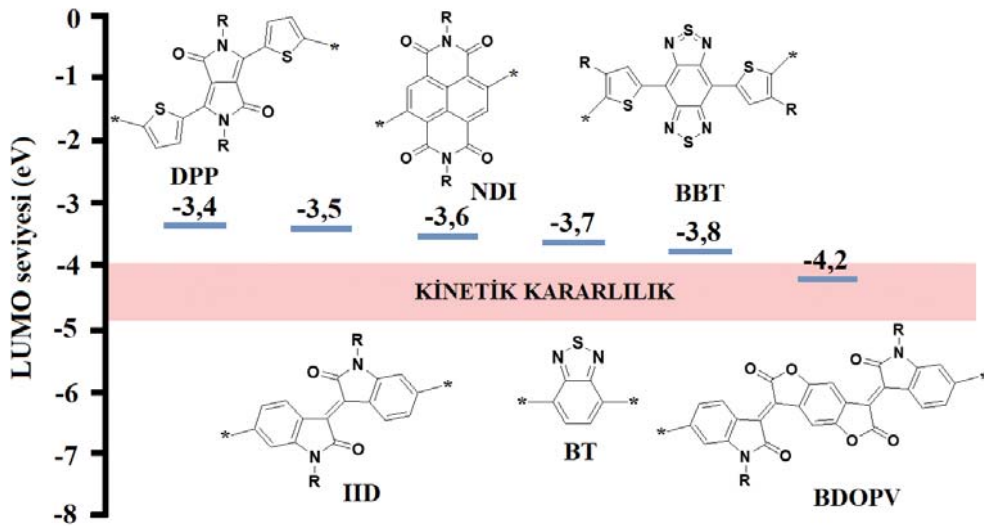


## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Organik Yarı İletkenler

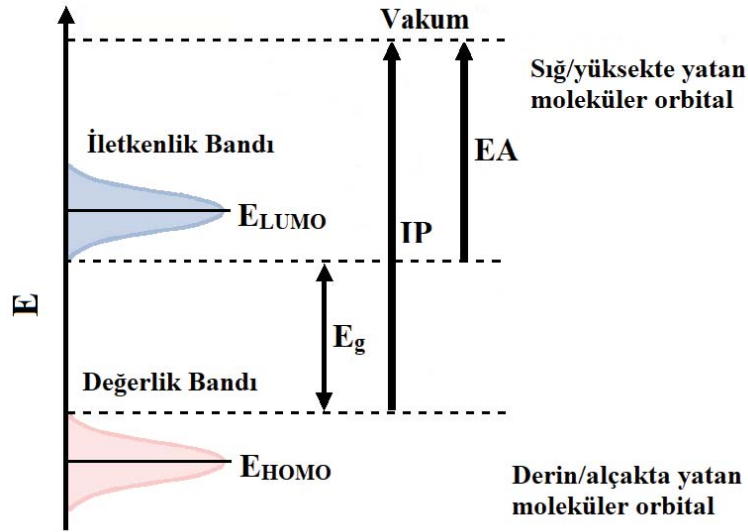
Son yirmi yılda, organik yarı iletken malzemelerin geliştirilmesi ve uygulanmasında önemli gelişmeler olmuştur. Yaygın olarak kullanılan inorganik yarı iletken malzemelerin aksine, organik yarı iletken malzemelerin mekanik esneklik, işleme kolaylığı ve potansiyel olarak yüksek verimlilik/maliyet oranı gibi kendi avantajlarına sahip olduğu iyi bilinmektedir. Moleküler paketleme ve elektronik yapı, organik yarı iletkenlerin performansını belirlemede iki önemli faktördür [9,10].

Sınır moleküler orbitallerinin enerjileri ve orbitallerin  $\pi$ -konjuge bir moleküldeki dağılımı, molekül içi ve moleküller arası yük taşınmasında, ışık absorpsiyonunda/emisyonunda, yük enjeksiyonunda/ekstraksiyonunda/tuzağında ve elektrokimyada önemli roller oynar. Bu organik küçük moleküller ve benzer şekilde konjuge polimerler için de geçerlidir [1,4]. Polimer çekirdek omurgadaki  $\pi$ -konjuge yapının karakteri bant aralığı, HOMO ve LUMO enerji seviyesinin azaltılmasında önemli rol oynamaktadır. LUMO seviyesinin kinetik olarak kararlı aralığı renkli bir şeritle Şekil 2.1’de vurgulanmıştır [1].



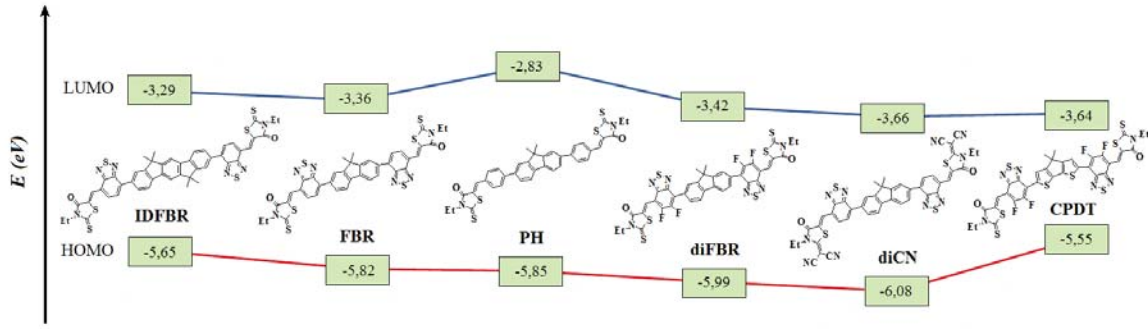
Şekil 2.1 N-tipi konjuge polimerler için çeşitli tipik elektron eksikliği olan yapı bloklarının moleküler yapıları ve ölçülen LUMO seviyeleri.

$\pi$ -elektron sistemlerinin ve  $\pi$ -konjuge malzemelerin temel bir başka özelliği de elektron ilgisidir (Şekil 2.2). Genellikle düşük seviyeli LUMO enerji seviyeleri ( $E_{LUMO}$ ) ile karakterize edilen yüksek elektron ilgisi, kolay ve kararlı elektron aktarımı, güçlü elektron alıcısı ve kolaylaştırılmış n-tipi katkılama gibi  $\pi$ -sistemlerinin çeşitli ilgi çekici özelliklerine yol açar [9,5]. Ayrıca polimerlerin çekirdek omurgasındaki  $\pi$ -konjuge yapının karakteri optik bant aralığının ve HOMO/LUMO enerji seviyesinin azaltılmasında önemli rol oynamaktadır [5].



Şekil 2.2. Organik yarı iletkenlerde enerji seviyeleri. EA, elektron afinitesi; IP, iyonizasyon potansiyeli;  $E_g$ , optik bant aralığı;  $E_{HOMO}$ , HOMO enerjisi;  $E_{LUMO}$ , LUMO enerjisi.

Kararlı ve yüksek performanslı organik yarı iletkenler tasarlanması ve sentezlenmesi için güncel stratejilerden biri, konjuge çekirdeğin karbon atomlarını, azot atomları ile değiştirmek ( $sp^2$  veya  $sp^3$  hibritleşmiş N atomu, güçlü bir elektron vericidir) veya konjuge çekirdeğin H (hidrojen) atomlarını elektron çeken veya elektron veren gruplarla değiştirmektir [9]. H. Chen ve ekibi 2019 yılında yayınladıkları çalışmalarında molekülün çekirdek birimindeki benzen halkası üzerinde C-H grubunun N atomuyla yer değiştirmesinin elektron ilgisini artırdığını, düşük bant alığı kazandırdığını ve yapıdaki sterik engeli de ortadan kaldırdığını göstermiştir [5]. Hugo Bronsteini ve grubunun 2020 yılında organik yarı iletkenlerin performansını inceledikleri derleme çalışmasının sonuçları da bunlara örnek olarak verilebilir (Şekil 2.3)[1].



Şekil 2.3. Sınır yörünge dağılımlarını ve enerjileri manipüle edilmiş bileşiklerin HOMO-LUMO değerleri

Ne yazık ki, bu yöntemler organik moleküllerin güçlü kovalent bağlarının bölünmesi ve oluşumu ile ilgilidir bu yüzden de hedef moleküllerin sentezleri her zaman çok karmaşık ve pahalı olmuştur. Ayrıca birden fazla elektron çekme birimini büyük  $\pi$ -çerçevesine entegre etmenin, yüksek performanslı n-tipi organik yarı iletkenler üretmek için verimli olduğu bulunmuş olsa da bunları tasarlamak ve sentezlemek hala çok zordur [9,11]. Bu durumda teorik çalışmalar yeni yapılar bulmada büyük avantaj sağlamış ve deneysel çalışmalarda ilk basamak olarak kullanılmıştır.

Literatür çalışmaları incelendiğinde, tasarlanan moleküllerin yapısına flor atomlarının eklenmesinin, organik fotovoltaiik malzemelerin sınır orbital enerjilerinin ve dolayısıyla bant aralığı enerjisinin ayarlanması için iyi bir yaklaşım olduğu görülmektedir. Nitekim flor süstitüentün elektron çekici niteliği,  $\pi$ -konjuge moleküllerin hem LUMO hem de HOMO enerji seviyelerinin düşmesine yol açmaktadır (Şekil 2.3). Ana iskelet yapısının yan zincirlerine eklenen flor atomlarının LUMO enerji seviyesini etkilediği, merkeze yakın konumlara yerleştirilen flor atomlarının ise HOMO enerji seviyesinin belirlenmesinde etkin olacağı bilinmektedir [12].

### 2.1.1. Organobor Türevi Yarı İletkenler

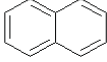
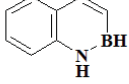
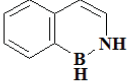
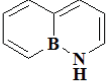
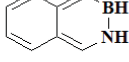
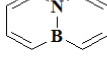
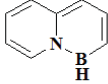
Literatürde bor temelli yapılar, iyi birer elektron alıcı grup olarak sıklıkla kullanılmaktadır. Nitekim organobor bileşikleri, yakın kızılötesi ışık absorpsiyonu, termal olarak etkinleştirilen gecikmeli floresans vb. ilgi çekici optoelektronik özelliklerini iyileştirebilen yapılar olarak

karakterize edilmektedir [11,13]. Organobor türevlerinin, fotovoltaik uygulamalar için tercih edilen geniş ve kuvvetli absorpsiyon bandı sergilemeleri, düşük HOMO ve LUMO değerlerine atfedilmektedir [14][13].

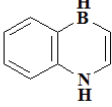
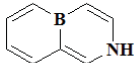
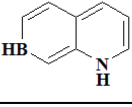
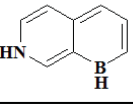
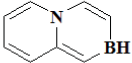
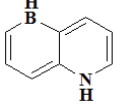
Uzun yıllar boyunca, bor atomlarını  $\pi$ -sistemlerine dahil etmenin yüksek elektron ilgisi ve yüksek elektron hareketliliği elde etmek için etkili bir yaklaşım olacağı düşünülmüş olsa da bor içeren  $\pi$ -konjuge moleküller yetersiz elektron taşıma özellikleri sergilemektedir. Organik yarı iletkenlerde verimli bir elektron aktarımı ve yük taşınımı için düşük  $E_{LUMO}$  değerleri aranmaktadır. Ne yazık ki şimdiye kadar sadece birkaç organobor bileşiği, kinometan köprülü BODIPY dimerleri ve  $BF_3$  içeren bis-(pirolopirrol) siyaninler gibi çoğunlukla dipirrometan (BPDIPY) temelli yapıların bu yaklaşım uyarınca beklenen düşük LUMO enerjilerine sahip olduğu belirlenmiştir [2,3,6,14].

LUMO enerji seviyesinin düşük olmasının yanısıra bant aralığı değerinin de düşük olması, yarı iletkenlerin optoelektronik özelliklerini iyileştirmektedir. Örneğin düşük bant aralıklı  $\pi$ -konjuge polimerler, emsallerine göre benzersiz bir optoelektronik özellikler seti sunabilmektedir. Özellikle bant aralığı enerjisi  $\sim 1,0$  eV'da yakın olduğunda, bu tür düşük bant aralıklı polimerler, dar bir potansiyel pencerede güçlü yakın kızılötesi (NIR) ışık Emilimi, iyi iletkenlik, yüksek elektron ilgisi, düşük iyonlaşma potansiyeli ve stabil şarj-deşarj döngüsü elde edilebilir [5]. Ne var ki hem düşük bant aralığı hem de düşük sınır orbital enerji seviyelerini aynı anda ayarlayabilmek oldukça zordur [15].

Son zamanlarda izoelektronik bor-azot (B-N) çifti ile değiştirilen bir veya daha fazla karbon-karbon (C-C) birimine sahip bileşiklere olan ilgi gün geçtikçe artmaktadır. B-N biriminin sahip olduğu polarite günümüzde biyotıp, hidrojen depolama, organik elektronik ve sentetik kimya gibi çeşitli alanlarda uygulama potansiyeli sağlayan benzersiz elektronik özellikler kazandırmaktadır. Bu gerekçelerden hareketle, çok sayıda B-N içeren bileşik sentezlenmiş ve teorik olarak da incelenmiştir. 2018 yılında yayınlanan Stajanovic ve ekibinin naftalin B-N izo-esterlerin molekül içindeki konumları üzerine olan çalışmalarının sonuçlarının bir bölümü örnek olarak verilebilir (Şekil 2.4)[16].

Bileşik							
İzomer		<b>1,2</b>	<b>2,1</b>	<b>1,10</b>	<b>2,3</b>	<b>5,10</b>	<b>10,1</b>
$E_{LUMO}$	-1,40	-1,51	-1,04	-1,87	-1,83	-1,33	-1,56
$E_{HOMO}$	-6,15	-6,45	-5,97	-5,89	-5,59	-6,28	-5,55
$\Delta E_{HOMO-LUMO}$	4,75	4,93	4,93	4,02	3,76	4,94	3,99

Bileşik						
İzomer	<b>1,4</b>	<b>2,5</b>	<b>1,8</b>	<b>8,1</b>	<b>5,2</b>	<b>1,6</b>
$E_{LUMO}$	-1,39	-1,57	-2,15	-1,71	-1,69	-2,17
$E_{HOMO}$	-6,17	-5,85	-5,71	-5,26	-5,88	-5,28
$\Delta E_{HOMO-LUMO}$	4,77	4,28	3,55	3,55	4,19	3,11

Şekil 2.4. Naftalen ve BN-naftalenlerinin HOMO/LUMO enerjileri (eV).

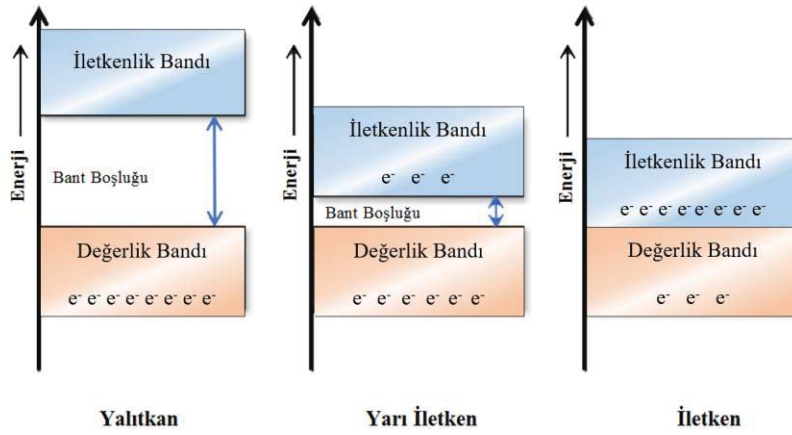
Her ne kadar B-N çiftleri de kullanılsa, yapılarda istenen HOMO/LUMO enerji seviyeleri (özellikle  $E_{LUMO} < -4,0$  eV) elde edilememiştir. Bu doğrultuda hazırlanan tez çalışmasında, bor merkezli ve yapısında azot atomu içeren hipotetik bileşikler tasarlanarak, hesaplamalı kimya yöntemleri uyarınca detaylı bir biçimde incelenmiştir. Sürdürülen çalışmalar kapsamında, organik n-tipi yarıiletken olarak kullanım potansiyeli olabilecek düşük bant aralığı ve sınır orbital enerji değerlerine sahip bir seri bileşik elde edilmesi amaçlanmıştır (Şekil 2.5).

### 2.1.2. Konjüge Sistemlerde Elektronik Yapı

İletken polimerler, zincirlerindeki tek ve çift bağların ardışık olarak sıralanması sonucunda oluşan düzenli  $\pi$ -konjügasyonuna sahip olan ileri teknoloji malzemeleridir. İletken polimerlerin, ana zinciri üzerinde bulunan konjüge çift bağları oluşturan elektronların, zincir boyunca taşınması sonucunda elektriksel iletkenlik sağlanmaktadır. Ne var ki, yüksek iletkenlik değerlerine ulaşabilmek için sadece düzenli  $\pi$ -konjügasyonu yeterli değildir. Bu doğrultuda, literatürde yer alan çalışmalarda, zincir sistemine entegre edilen farklı nitelikte elektron salıcı (donör)-köprü-elektron çekici (akseptör) sistemlerinin eklenmesini esas alan çok farklı yaklaşımlar geliştirilmiştir [17-19]. Tez çalışması kapsamında literatürde belirtilen bu yapılar dikkate alınarak yeni iskelet sistemleri tasarlanıp hesaplamaları yapılmıştır.

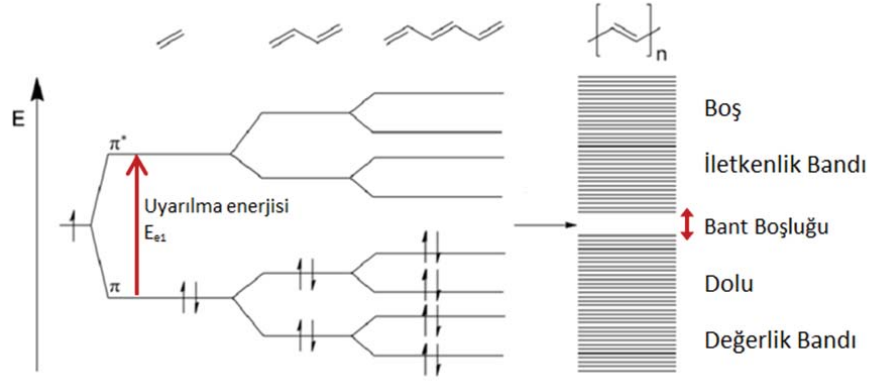
## 2.2.2. Bant Teorisi ve Yarı İletkenlik

Bant teorisi, hedef moleküllerin elektriksel iletkenlik potansiyellerinin (iletken, yarı iletken, yalıtkan) belirlenmesinde ve elektriksel iletim mekanizmalarının açıklanmasında yararlanılmaktadır (Şekil 2.5). İncelenen yapıların yalıtkan, yarı iletken veya iletken olarak tanımlanmasında, hesaplanacak bant aralığı enerjisinin büyüklüğü dikkate alınmaktadır [17,18].



Şekil 2.5. Yalıtkan, yarı iletken ve iletken malzemelerin bant yapıları.

En temel ifadeyle, moleküler orbital teorisi uyarınca, bir bağ oluşumu sırasında, iki atomik orbitalin etkileşmesiyle oluşacak iki yeni moleküler orbital, farklı enerji seviyelerine ayrılacaktır. Bunlardan düşük enerjili olanı, iki elektron içeren bağ orbitali, diğeri ise elektron içermeyen anti-bağ orbitali olarak adlandırılmaktadır. Bağ orbitalindeki elektronlar, ısı veya ışık etkisiyle, ilgili bant aralığına karşılık gelen enerjisi soğurduklarında, daha yüksek enerjili anti-bağ orbitallerine uyarılabilmektedir. Bu yaklaşım üzerinden, sadece monomer yapılarının değil, aynı zamanda oligomer ve polimer gibi daha kompleks yapıdaki moleküler sistemler için de bağ oluşum mekanizmalarını açıklanmak mümkündür. Bu durum, etilen molekülünün polimerizasyon örneği üzerinden Şekil 2.6'da gösterilmiştir [19].



Şekil 2.6. Etilen, 1,3-bütadien, 1,3,5-hekzatrien ve polietilen yapılarında bağ ve anti-bağ orbitallerinin oluşumu.

Polimerizasyon mekanizmasında; monomerden, oligomerik sistemlere, ardından da polimer yapısına doğru ilerledikçe, zincir uzunluğunun artışına paralel olarak bağ ve anti-bağ orbitallerinin sayısı da artacaktır. Yapıdaki düzenli  $\pi$ -konjügasyonunun, elektron delokalizasyonuna yol açması ve bu durumun, yapıya kararlılık kazandırmasının doğal bir sonucu olarak, molekül orbitallerinin enerjileri birbirlerine yaklaşacak ve enerji seviyeleri arasındaki farkı azaltacaktır. Bir diğer deyişle, bant aralığı değeri iletken polimerlerde, monomere kıyasla daha düşük tespit edilecektir (Şekil 2.6) [19,20].

Yarı iletken malzemelerde, bant aralığı enerjisi yalıtkanlara göre daha düşüktür. Ayrıca yapısında birbirini takip eden tek ve çift bağlardan oluşan bir konjüge polimer sistem de yarı iletken nitelik sergileyebilmektedir [19,20].

Yarı iletken malzemeler, elektronik, güneş pilleri ve optoelektronik cihazlar dahil olmak üzere geniş bir uygulama alanı bulmaktadır. Anorganik temelli yarı iletken malzemelerin yapısında çoğunlukla silisyum, germanyum ve galyum arsenit bulunmaktadır. Silisyum, doğada bol bulunmakla birlikte saflaştırılması için yüksek maliyet gerektirmektedir. Ne var ki nispeten geniş bir bant aralığına sahip olması ve yüksek erime noktası endüstri alanında kullanımını arttırmaktadır. Germanyum ve galyum arsenit ise silisyuma kıyasla daha dar bir bant aralığı enerjisine sahip olup sıcaklık değişimlerine karşı da daha hassastır. Bu özelliklerinden

faýdalanarak, germanyum ve galyum arsenit tabanlı malzemeler, farklı optoelektronik cihazların hazırlanmasında kullanılmaktadır [17-21].

Literatürde son yıllarda organik yarı iletken malzemelerin de geliştirilmekte olması dikkat çekicidir. Bu malzemeler, görece düşük maliyetli ve kolay türevlendirilebilir olmaları, bant aralığı enerjilerinin ve çözünürlüklerinin, molekül yapılarına eklenecek fonksiyonlu gruplara bağlı olarak hassas bir biçimde ayarlanabilmesi bakımından gün geçtikçe daha fazla tercih edilmektedir. Halihazırda, organik yarı iletkenler, organik ışık yayan diyot (ing. Organic Light Emitting Diode; OLED) ve güneş pilleri gibi ileri teknoloji malzemelerinin hazırlanmasında kullanılmaktadır. Bu malzemelerin, kolayca işlenebilir, esnek ve hafif oldukları göz önüne alındığında, elektronik cihazların ana bileşeni olarak tercih edilebilecek nitelikte oldukları ifade edilmelidir.

Bu tez çalışmasında organik yarı iletkenlerin kullanım alanlarının geniş olması ve yukarıda da belirtildiği gibi sahip oldukları bu ayrıcalıklar dikkate alınarak iletkenliklerinin, anorganik yarı iletkenlere kıyasla daha kolay ayarlanabilir olmasından dolayı yeni yapılar tasarlanmıştır. Bu tasarlanan yapıların iletkenliklerinin nasıl ayarlandığını ortaya koymak ve incelemek için tasarlanan yapılara farklı atomlar katılarak hesaplamaları yapılmıştır.

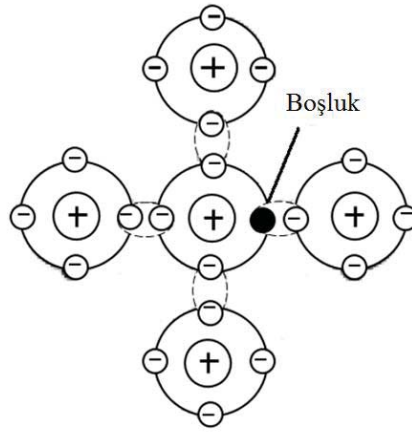
Literatürde ortaya konulan çalışmalar bize yarı iletkenlerin kendi içinde “n-tipi” ve “p-tipi” olmak üzere ikiye ayrıldığını göstermiştir. Bu farklılığın temel nedeni, yarı iletken yapıda iletkenliğin hangi yolla sağlandığından kaynaklanmaktadır. Buna göre n-tipi yarı iletkenler, yapılarında fazladan elektrona sahipken, p-tipi yarı iletkenlerde elektron eksikliği bulunmakta ve dolayısıyla yapılarında elektron boşlukları meydana gelmektedir. Bu yapısal nitelikleri temelinde, n-tipi ve p-tipi yarı iletkenler, birbirinden oldukça farklı fonksiyon gösterebilen elektronik cihazlarda kullanım potansiyeli bulabilmektedir [21,22].

### **2.2.3. P-Tipi Yarı İletkenler**

Bir p-tipi organik yarı iletken oluşturmak için bor veya alüminyum gibi safsızlıklar kullanılmaktadır. Bu safsızlıklar, yarı iletkenin temel bileşeni olan dört elektronlu sistemlerden



daha az (üç) elektrona sahiptir ve dolayısıyla eklendikleri malzemelerde elektron boşluğu meydana gelmektedir. Pozitif yüklenmiş yarı iletken malzemedeki elektronların, bu boşluklar üzerinden hareket etmesi sonucunda, elektriksel iletkenlik oluşmaktadır. Şekil 2.7’de de görülebileceği gibi yapıya sonradan eklenen ve oktet boşluğu bulunan safsızlık, yarı iletkenin değerlik katmanında yer alan dört elektrona nötral bir sistem vermek üzere kovalent bağ oluşturamamaktadır. Boşluk yönünden zengin olan bu yarı iletken yapılar, **p-tipi yarı iletken** olarak adlandırılmaktadır [21,22].



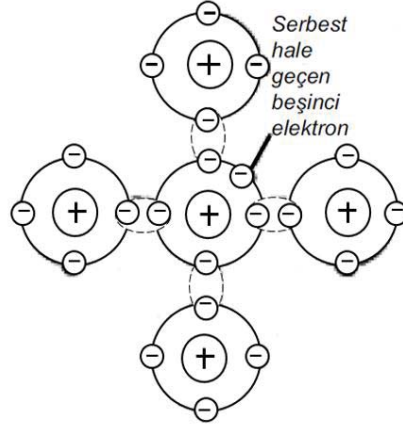
Şekil 2.7. p-tipi yarı iletken oluşumu.

P-tipi yarı iletken yapıların hazırlanmasında kullanılan maddeler, sistemde bulunan elektronların sayıca azalmasına neden oldukları için bu moleküller, alıcı (akseptör) olarak adlandırılmaktadır. Bu tür p-tipi organik yarı iletkenlere örnek olarak, organik fotovoltaik hücrelerde kullanım alanı bulan poli(3-heksiltiyofen-2,5-diil) (P3HTD) verilebilir [23].

#### 2.2.4. N-Tipi Yarı İletkenler

Yarı iletken bileşiklerin değerlik orbitallerinde, dört elektron bulunmaktadır. Bu elektronlar, kovalent bağ oluşturmak için kullanılmaktadır. Bunun haricinde, bağ yapımına katılmayan serbest halde elektronları ise bulunmamaktadır. N-tipi bir organik yarı iletken oluşturmak için, malzemeye tipik olarak azot veya arsenik gibi son yörüngesinde beş elektron bulduran başka bir atom eklenmektedir. Bu safsızlıklar, fazladan serbest elektron içerdiğinden, elektronunun

malzeme içerisinde serbestçe hareket ederek, elektrik yükünün taşınmasına olanak tanımaktadır (Şekil 2.8). Bu tür serbest halde elektron bulunduran yani elektronca zengin olan yapı **n-tipi yarı iletken** olarak adlandırılmaktadır [21,22].



Şekil 2.8. n-tipi yarı iletken oluşumu

N-tipi yarı iletken oluşumunda kullanılan maddeler, elektron sayısının artmasına neden olduğu için bu yapılara verici (donör) adı verilir. N-tipi yarı iletken haline geçmiş olan yapının serbest halde bulunan elektronu çok olduğu için bunlara çoğunluk taşıyıcılar da denmektedir. Yapıda boşluklara göre oldukça fazla sayıda elektron bulunacağı için elektrik iletimi özellikle negatif yüklü elektronlar ile gerçekleşecektir. N-tipi bir organik yarı iletkene örnek olarak güneş pilleri ve transistörler gibi organik elektronik cihazlarda kullanımı geniş çapta araştırılan poli(3-heksiltiyofen) (P3HT) verilebilir [24].

Literatürde, n-tipi ve p-tipi malzemeleri birleştirerek yeni heteroeklemlerli yarı iletken malzemeleri geliştirmek de mümkündür. Bu malzemeler, farklı nitelikteki yarı iletken malzemelerin katmanlarını üst üste koyarak veya bunları bir kompozit malzeme oluşturmak üzere karıştırılarak yapılabilmektedir. Heteroeklemler, yapısını oluşturan n- ve p-tipi yarı iletkenlerden farklı olarak benzersiz elektriksel ve optik özelliklere sahip olabilmektedir. Bu malzemelerin son yıllarda çok sayıda elektronik ve optoelektronik cihazlarda yaygın olarak kullanıldıkları belirtilmelidir.

Bu tez kapsamında oluşturduğumuz moleküllerde n-tipi yarı iletken oluşumuna odaklandık. Bundan dolayı n-tipi karakter kazandırmak için yapılara elektron fazlalığı yaratacak azot atomları ekleyerek elektronik özelliklerinin eklenen her azot atomu ile değişiminin teorik hesaplamaları yapılarak sonuçların incelemesi tez çalışması kapsamında sunulmaktadır.

### 3. MATERYAL VE METOT

#### 3.1. Tez Kapsamında Kullanılan Hesaplamalı Yöntemler

Kimya, gelişiminin ilk yıllarından bu yana deneysel bir bilim dalı olarak kabul edilmektedir. Nitekim geçmiş yıllarda, bilim insanları tarafından tasarlanan veya incelenen bileşiklerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin hatasız bir şekilde tespit edilebilmesi için sadece laboratuvar koşullarında sentezlenmiş olmaları ya da doğada mevcut oldukları kaynaktan izole edilmelerinin gerektiği düşüncesi hakimken, günümüzde bilgisayar destekli yürütülen hesaplamalı kimya çalışmalarının da yapı aydınlatılması ve fizikokimyasal özelliklerinin belirlenmesi için önemli bir araç olduğu savı güçlenmektedir [25-28].

Son dönemlerde, akademisyenlerin rehberliğinde geliştirilen bilgisayar programları, ileri analiz teknikleri uyarınca moleküllerin kimyasal ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesinde; sentez, ürün izolasyonu, yapı tayini için spektroskopik analiz yöntemleri ve fiziksel ölçümlerin kullanılmasına gereksinim kalmadan incelenmesine olanak tanımaktadır [25-28].

Günümüzde, laboratuvar koşullarında gerçekleştirilecek reaksiyonların tasarlanmasında, oluşacak ürün dağılımlarının ve reaksiyon mekanizmalarının belirlenmesinde, ileri teknoloji malzemelerine yönelik tasarlanan bileşiklerin ön performans analizlerinin gerçekleştirilmesinde ve laboratuvar çalışmaları sonucunda elde edilen empirik verilerin değerlendirilmesinde hesaplamalı kimya uygulamalarından sıklıkla faydalanılmaktadır. Bilgisayar ortamında gerçekleştirilecek modelleme çalışmalarında, sadece kararlı moleküller değil aynı zamanda reaktif ara türler, aktifleşmiş kompleksler de incelenebilmektedir. Bir diğer ifadeyle, hesaplamalı kimya ilkeleri uyarınca tasarlanacak çalışmalar, laboratuvar ortamında gerçekleştirilmesi durumunda uzun süre alabilecek ve muhtemel toksik kimyasal kullanımını gerektirebilecek prosesler yürütülmeden, olası ürün dağılımının ve reaksiyon mekanizmasının aydınlatılmasında etkili bir araç konumundadır [25-28].

Günümüzde, hesaplamalı kimya tekniklerinin ilerlemesi ile birlikte, moleküllerin özellikleri teorik olarak belirlenebilmektedir. Bu yöntemler arasında, moleküler mekanik ve kuantum mekaniği gibi fizik kanunlarını esas alan yöntemler bulunmaktadır. Bunlar arasında, ab initio

ve yoğunluk fonksiyonel teori gibi yarı deneysel yöntemler de mevcuttur. Bu yöntemler sayesinde, moleküllerin yapısal ve termodinamik özellikleri, elektron yükleri, elektron yoğunluğu, bağ uzunlukları, bağ açıları, dipol momenti gibi birçok parametre hesaplanabilmektedir [25-28].

Moleküler mekanik, incelenen bileşiklerin yapısını klasik fizik teoremlerini kullanarak analiz etmekte ve molekülleri, birbirine bağlı atomlar olarak kabul etmektedir. Bu teori ayrıca, birbirlerine doğrudan bağlı olmayan atomlar arasındaki etkileşimleri de dikkate almaktadır. Bu yöntem sayesinde incelenen bileşiğin yapısının hesaplanması aşağıdaki denklem sayesinde mümkün olacaktır. Molekülü oluşturan atomların toplam potansiyel enerjisi  $V$  olarak alındığında:

$$V = V_{gerilme} + V_{\varphi} + V_{vdw} + V_{es} + V_w$$

Denklemden;

$V_{gerilme}$ : Bağların esneme ve gerilmesi

$V_{\varphi}$ : Bağların bükülmesi,  $V_{vdw}$ : Van der Waals etkileşimleri

$V_{es}$ : Elektrostatik etkileşimler,  $V_w$ : Bağların dönmesi

Kuantum mekaniği, moleküler mekanik yaklaşımına kıyasla daha kapsamlı matematiksel hesaplamaları içermektedir. Bu yöntemin temeli, 1920 yılında Schrödinger tarafından öne sürülen ve kendi ismiyle anılan Schrödinger denklemiyle atılmıştır. Bu doğrultuda, elektronik yapının belirlenmesi için hesaplamalar yapılmakta ve atomların elektronik yapılarını, dalga fonksiyonları aracılığıyla ifade edilmektedir. Kuantum mekaniği zamandan bağımsız ve rölativistik olmayan bir yöntem olarak aşağıdaki denklem ile tanımlanmaktadır:

$$H . \Psi = E . \Psi$$

H: Hamiltonyen Operatörü, E: Enerji,  $\Psi$ : Elektronik dalga fonksiyonu (Hartree çarpımı)

Hamiltonyen operatörü, Schrödinger denklemi ile tanımlanan fiziksel sistemin özelliklerini belirlemek için kullanılmaktadır. Bu operatörün basit bir forma sahip olduğu ve Schrödinger denklemi ile çözülebildiği örnekler arasında bir kutu içerisindeki parçacık veya bir harmonik

titreşici gibi önemli sistemler mevcuttur. Schrödinger denklemi, kimya biliminde atomik orbital kavramının geliştirilmesinde önemli bir rol oynamıştır [25, 29, 30].

Schrödinger denklemi, çok elektronlu atomlar ve moleküller için de yazılabilmektedir. Ancak, denklemin tam çözümünün sağlanması, yapıyı oluşturan etkileşimlerin çok kapsamlı olması nedeniyle gerçekleştirilememektedir. Bu nedenle, araştırmacılar, denklemi daha basit hale getirmek için farklı yaklaşımlar geliştirmektedir. Bu yöntemler, denklemde yer alması gereken bazı terimleri ihmal ederek, denklemin çözümüne ulaşmaya çalışmaktadır [25, 31].

İncelenecek ilk yaklaşımda, çekirdeğin ve elektronların hareketlerinin dikkate alındığı bir yöntem esas alınmaktadır. Bu yöntemde, çekirdeğin hareketi elektronların hareketine kıyasla daha yavaş olduğu için ihmal edilmektedir. Bu yaklaşım "Born-Oppenheimer Yaklaşımı" olarak isimlendirilmektedir. Schrödinger denkleminin, kütlelen bağımsız olan bu şekline "Elektronik Schrödinger Denklemi" de denilmektedir. Bu yöntem sayesinde çekirdek ve elektronların hareketlerinin etkilerini dikkate alarak sistemin yapısını hesaplamak mümkün olmaktadır [25, 32].

Ele alınacak ikinci yaklaşım, "Hartree-Fock Yaklaşımı" adlandırılmaktadır. Bu yöntemde, çok elektronlu dalga fonksiyonları tek elektronlu dalga fonksiyonlarının çarpımlarının toplamı olarak ifade edilir. Bu sayede bir Slater determinantı oluşur. Bu yaklaşım, tek elektronlu dalga fonksiyonları kullanarak çok elektronlu sistemlerin yapısını hesaplamayı sağlamaktadır [25, 33].

$$\Psi \text{ determinant} = 1/n^{1/2}! \begin{pmatrix} X_1(1)X_2(1)X_3(1) \dots X_n(1) \\ X_1(2)X_2(2)X_3(2) \dots X_n(2) \\ \dots \\ X_1(n)X_2(n)X_3(n) \dots X_n(n) \end{pmatrix}$$

Xi:  $X_1, X_2, X_3 \dots$  Orbitalleri,

(n): 1, 2, 3... Elektronları,

$1/n^{1/2}!$  : Normalizasyon sabitini,

[Xi:  $\phi(r)\alpha$  ya da  $\phi(r)\beta$ ]

$\phi$ : atomik orbital  $\alpha$ ,  $\beta$ : elektron spinini ifade etmektedir.

Üçüncü ve son yaklaşım olarak, her bir moleküler orbitalin atomik orbitallerin doğrusal kombinasyonu olduğunu düşünen bir yöntem mevcuttur. Bu yönteme "LCAO Yaklaşımı" (ing. Linear Combination of Atomic Orbitals) denir. Bu yaklaşım sayesinde moleküler orbitallerin yapısını atomik orbitallerin doğrusal kombinasyonlarını kullanarak hesaplamak mümkündür [25, 34].

$$\phi_i = \sum_r c_{ri} X_r$$

$\phi_i$ : Moleküler orbital  $X_r$ : Atomik orbital  $c_{ri}$ : Katsayılar

Bu yaklaşım sayesinde, problem en iyi fonksiyonu bulmak yerine en iyi doğrusal katsayıların bulunması ile çözülebilir hale gelmektedir.  $X_r$  terimi; s, p, d, f atomik orbitalleri olarak düşünülür ve terim "Gaussian Temel Fonksiyonları" olarak adlandırılan fonksiyonların doğrusal kombinasyonunu ifade etmektedir. Bu sayede yapıların daha doğru bir şekilde hesaplanması mümkün olmaktadır [25].

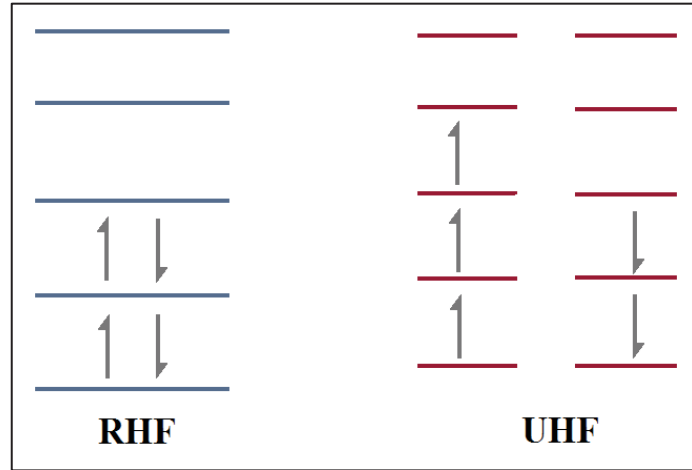
### 3.1.1. HF-SCF Yöntemi

Schrödinger denkleminin çok elektronlu sistemler için çözümlenmesinde karşılaşılan en büyük zorluk, beşinci terim, yani elektron-elektron etkileşmesinin matematiksel olarak tam tanımlanamamasıdır. Bir diğer ifadeyle, böyle bir terim içeren denklem için henüz analitik bir çözüm mevcut değildir. Ancak, HF-SCF (ing. Hartree-Fock Self Consistent Field) yöntemi ile denklem kısmen çözümlenebilmekte, dolayısıyla  $H.\Psi=E.\Psi$  denklemindeki dalga fonksiyonları ve enerji değerleri belirlenilmektedir. Bu yöntem, elektron-elektron etkileşiminin etkisini azaltarak problemi daha az karmaşık hale getirmektedir [25, 31].

Elektron-elektron etkileşiminin hesaplanması sırasında, belirli bir orbitaldeki bir elektronun diğer bütün elektronlar tarafından oluşturulan ortalama potansiyel etkisi dikkate alınmaktadır. SCF yöntemi kullanılarak, her döngüde orbitaller geliştirilir ve hesaplamalar enerji minimum

değerine ulaşana kadar devam etmektedir. Bu son duruma "kendi içinde tutarlı alan" denilmektedir [25, 35].

Minimum enerjiyi belirlemek amacıyla, varyasyon metodu kullanılmaktadır. Bu metot, HF-SCF yöntemi uyarınca gerçekleştirilmektedir. Bu kapsamda, RHF (ing. Restricted Hartree-Fock) ve UHF (ing. Unrestricted Hartree-Fock) olmak üzere iki hesaplama yaklaşımı kullanılmaktadır. RHF, en basit HF-SCF yöntemi olarak kabul görmekte ve moleküldeki tüm elektronların eşleştiğini varsayarak hesaplamaların gerçekleştirilmesi esasına dayanmaktadır. Bu yüzden, oluşturulan molekül orbitalleri ya iki elektronla dolu ya da tamamen boştur. Bu yaklaşımda, elektronların hepsi eşleştiğinden, elektron spinleri hesaplamalara dahil edilmemektedir. Yaklaşım uyarınca incelenen yapılar "kapalı kabuk" (ing. closed shell) sistem olarak tanımlanmaktadır. Dolayısıyla, RHF yöntemi, radikal türler için kullanılamamakta ancak çift sayıda elektron bulunan moleküllerin temel durum tariflerini yeterince iyi yapabildiğinden, literatürde çoğunlukla bu yaklaşım tercih edilmektedir. UHF ise, açık kabuk sistemleri için geliştirilmiş alternatif bir hesaplama yöntemidir. Bu yöntemde, her bir molekül orbitali  $\alpha$  ve  $\beta$  olmak üzere ikiye ayrılır ve  $\alpha$ , elektronun bir yöndeki spinini,  $\beta$  ise ters yöndeki elektron spinini tanımlamak için kullanılmaktadır [25, 36]



Şekil 3.1. HF-SCF metodunda RHF ve UHF hesaplamaları.

Şekil 3.1'de radikalik bir yapı için RHF ve UHF yöntemlerinin farklı yaklaşımları net olarak görülebilmektedir. RHF yönteminde, her bir kabukta eşleşmiş iki elektron bulunurken, radikal



yapısının eşleşmemiş tek elektronu yüksek enerjili orbitalde konumlandırılmaktadır.  $\alpha$  ve  $\beta$  orbital ayrımı bulunmadığından RHF yöntemi, UHF yöntemi ile kıyaslandığında daha sınırlayıcı kalmaktadır. UHF yönteminde,  $\alpha$  ve  $\beta$  orbitallerinin birbirine benzemekle birlikte, tamamen aynı olma şartı bulunmamaktadır. Esas olarak bu durum hem avantaj hem de dezavantaj yaratmaktadır. Örneğin, UHF tekniği kullanılırken, spin polarizasyonuna izin verilmektedir. Bir diğer ifadeyle, eşleşmemiş elektronların, eşleşmiş elektronları etkilemesi de hesaplamalara yansıtılabilmektedir. Bu doğrultuda, UHF hesaplamalarının gerçeğe daha yakın sonuçlar verebilme potansiyeli bulunmaktadır. Öte yandan, tanımlanan bu farklılık dolayısıyla RHF teorisi kullanılarak elde edilecek elektronik enerjiden daha düşük bir enerji değeri elde edileceğinden, benzer sistemler için de olsa “kapalı kabuk” ve “açık kabuk” sistemleri için hesaplanan enerji değerlerinin doğrudan birbirleriyle karşılaştırılmaması gerekmektedir [25, 37].

Bu tez kapsamında oluşturulan moleküllerin “kapalı kabuk” sistemine uymaları nedeniyle RHF yöntemi kullanılarak optimizasyon ve frekans hesaplamaları yapılmıştır.

### **3.1.2. Ab Initio Teorisi**

Latince kökenli bir ifade olan “ab initio” kelime anlamı olarak “başlangıçtan beri” anlamını taşımaktadır. Bu yöntemin esası, deneysel parametre içermeyen, teorik moleküler orbital teorisi prensipleri uygulanmasına dayanmaktadır. Ab initio yöntemi uyarınca gerçekleştirilen hesaplamalar, diğer yöntemlere kıyasla daha doğru ve yüksek hassasiyette veri elde edilmesine olanak sağladığından, en güvenilir yöntemlerden biri olarak kabul edilmektedir. Ancak, ab initio hesaplarının gerçekleştirilebilmesi için yüksek işlemci gücüne sahip bilgisayarların kullanılması gerektiğinden, bu yöntem uyarınca sürdürülecek çalışmalar, diğer yöntemlere nazaran daha fazla bilgisayar zamanının kullanılmasını gerektirmektedir. Bu hesaplama yöntemi, molekül kütlesi yüksek olan (ör. polimer, çoklu küme sistemleri vb.) bileşikler için uygulanabilir olmaktan uzaktır. İncelenecek sistemlerdeki atom sayısı -buna paralel olarak da elektron sayısı- arttıkça söz konusu hesaplama yükü de üstel olarak artmaktadır. Bu nedenle, teori kendi içinde farklı seviyelere ayrılmaktadır. Seviyelerin artması ile birlikte, hesaplamalar daha yüksek hassasiyetle gerçekleştirilmekte ve dolayısıyla da sonuçların güvenilirliği de artmaktadır [25].

### 3.1.3. Hartree Fock Ötesi Yöntemler

Elektronlar arasındaki etkileşimin tam olarak yansıtılamaması, HF teorisinin en belirgin eksiğidir. Bu teori, elektronların tek bir konfigürasyona göre davranmasını varsayar, bu nedenle her bir elektron belli bir orbitale yerleştirilir. Ancak, ne kadar büyük ve esnek bir temel küme kullanılırsa kullanılsın, Schrödinger denklemi bu moleküler gerçekliği tam olarak yansıtamaz. Bu eksikliğin üstesinden gelmek için, Hartree-Fock teorisi daha ileri dalga fonksiyonlarına ihtiyaç duymaktadır [25].

$$\Psi = a_0\Psi_0 + a_1\Psi_1 + a_2\Psi_2 + \dots a_n\Psi_n$$

$\Psi_0$ =Hartree-Fock dalga fonksiyonu

$\Psi_1$ =Diğer konfigürasyonlara ait dalga fonksiyonu

$a_0, a_1, a_2, \dots$ : Doğrusal katsayılar

"Tam konfigürasyon etkileşimi" olarak bilinen yöntem, elektronun tüm mümkün olan konfigürasyonlarına ait dalga fonksiyonlarının katılmasını sağlar. Bu dalga fonksiyonlarını elde etmek için, katsayılar kullanılır. Bu katsayılar, varyasyon yöntemi (CIS, CID, CISD) veya Moller-Plesset Pertürbasyon yöntemi (MP2, MP3, MP4) ile hesaplanabilmektedir.

"HF limiti" olarak bilinen yöntem, elektron korelasyonunu hesaba katmadan, en uygun temel küme kullanılarak elde edilen en iyi sonuca denilmektedir. Schrödinger denklemini tam olarak çözmek için elektron korelasyonunun da dahil edilmesi gerekmektedir. Bu iki yöntem (HF ve CI) en gelişmiş dalga fonksiyonları kullanılarak birlikte uygulandığında, Schrödinger denklemi tam olarak çözülebilir. Ancak bu işlem çok fazla bilgisayar zamanı gerektirdiği için sadece küçük moleküller için uygulanabilmektedir [25, 29].

Hassas sonuçlar elde edilmesini engel olan iki önemli durum bulunmaktadır:

1. Molekülde gerçek dışı bağlanmaların var olması (örneğin çok gergin halkalar, geçiş metali kompleksleri, vb.)
2. Molekülün temel durumda olmaması (örneğin geçiş durumunda veya uyarılmış durumda bulunması)

Yukarıda belirtilen bu durumlar dışında, HF-SCF yöntemi güvenilirdir. Fakat, yukarıda belirtilen bu durumlar yapıda mevcutsa, elektron korelasyonunun da işleme dahil edilmesi gerekmektedir.

### **3.1.4. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (Density Functional Theory; DFT)**

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) yöntemi, yoğunluk fonksiyonellerini kullanarak temel fonksiyonların benzerini sağlar. Bu yöntem paket programlarında, birçok standart fonksiyonlar (BLYP, B3LYP vb.) hazır halde zaten bulunmaktadır. Moleküllerin birçok örneğinde, DFT metodunun HF hesaplarını önemli ölçüde hassaslaştırdığı tespit edilmiştir. Bu yöntemin ab initio yönteminden daha az bilgisayar zamanı kullanması ve büyük moleküllere de uygulanabilir olması nedeniyle, gün geçtikçe daha fazla kullanılmaktadır [25, 38].

DFT, atomların ve moleküllerin elektronik yapı özelliklerini belirleme amacı ile tasarlanmış bir yöntemdir. 1980'lerin sonunda ve 1990'larda çok popüler olmuş ve bu konuda önemli ilerlemeler kaydedilmiştir. DFT yöntemi ile HF yöntemi arasındaki en temel fark, HF teorisinde çoklu dalga fonksiyonlarının Slater determinantı kullanılarak ifade edilmesidir. Slater determinantı, tek elektronlu yani N sayıda dalga fonksiyonlarını içererek oluşturulmaktadır (N: molekülde bulunan elektronların sayısı). Bu sayede, N-elektronlu dalga fonksiyonları hesaplanabilmektedir [25, 38].

DFT yöntemi, tek elektronlu dalga fonksiyonlarını kullanır, ancak sadece toplam elektronik enerji ve elektron yoğunluk dağılımını hesaplamaya odaklanmaktadır. DFT'nin temel varsayımı, toplam elektronik enerji ile toplam elektron yoğunluğu arasında bir bağın var olmasıdır. 1964 yılında Hohenberg ve Kohn bir sistemin temel durum enerjisi ve diğer özelliklerinin elektron yoğunluğu ile tanımlanabileceğini göstermiştir. Başka bir ifade ile, E enerjisi, elektron yoğunluğunun  $p(r)$  bir fonksiyonu olarak tanımlanmaktadır [25, 38].

Fonksiyonların lokal olarak kullanılması, sadece elektron yoğunluğunun değerine dayanır. Ancak gradiyent düzeltilmiş fonksiyonlar hem elektron yoğunluğunun hem de onun gradiyentinin değerine dayanmaktadır. BLYP, Becke tarafından geliştirilen gradiyent-

düzeltilmiş değişim fonksiyonlarını Lee, Yang ve Paar tarafından geliştirilen gradiyent-düzeltilmiş korelasyon fonksiyonları ile birleştirmektedir [25, 39].

Hibrit fonksiyoneller, Becke, Hartree-Fock ve DFT değişim terimlerinin karışımından oluşan yeni bir değişim terimini içermektedir. Bu fonksiyonlar, HF, lokal ve gradiyent-düzeltilmiş değişim terimlerinin doğrusal kombinasyonları olarak tanımlanır. Bu şekilde elde edilen değişim fonksiyonları, daha sonra lokal ve/veya gradiyent-düzeltilmiş korelasyon fonksiyonları ile birleştirilir. Örnek olarak, B3LYP, üç parametrelili bir hibrit fonksiyonlu yöntemdir. Bu tür yöntemler, lokal fonksiyonlu DFT yöntemlerine göre daha yüksek hassasiyetli sonuçlar vermektedir [25, 40].

Son yıllarda yaygın olarak kullanılan DFT yöntemi, ab initio yöntemlerine benzer. Bu yöntemin en az maliyetli versiyonu olan Hartree-Fock (HF) teorisi ile benzer miktarda bilgisayar zamanı gerektirmektedir. DFT yönteminin önemli bir özelliği, hesaplamalara elektron korelasyonunun eklenmesidir. Elektron korelasyonu, bir molekülde elektronların birbirlerinin hareketinden etkilenerek birbirlerinden uzak durmalarına dayanmaktadır. Ab initio yöntemi ile bu etkiyi ayrıntılı olarak incelemek zordur, ancak HF teorisi sadece ortalama bir etkileşim olarak hesaplamaktadır. Bu, her bir elektronun karşısındaki elektron yoğunluğunun aynı olduğunu ve onunla etkileşim içerisinde olduğunu varsaymaktadır [25].

HF ötesi yöntemler, örneğin MP2 ve MP4, her bir farklı elektron çifti için anlık etkileşimleri hesaplayabilmektedir. Bu teknikler sayesinde oldukça doğru ve hassas sonuçlar elde edilebilir. Ancak aynı zamanda bilgisayar kaynakları ve zaman açısından dezavantaj yaratabilir. DFT yöntemi, HF yöntemine göre benzer bir sürede hesaplanabilirken, aynı zamanda elektron korelasyonunu da hesaba katarak geleneksel ab initio yöntemlerinden daha üstün olmaktadır [25, 30].

Bu tez çalışmasında yapıların hesaplanmasında elde edilen sonuçların güvenilirliğini ortaya koymak için kullanılan DFT yönteminin açıklanan üstünlükleri göz önüne alınmıştır.

### 3.1.5. Temel Kümeler

Roothaan, 1951 yılında, Hartree-Fock (HF) orbitallerinin bilinen bazı fonksiyon kümelerinin doğrusal kombinasyonları şeklinde ifade edilebileceğini önermiştir. Bu kombinasyonlar, yinelenen döngüsel SCF işlemleri kullanılarak enerji değerlerini hesaplamak için kullanılır. Bu fonksiyon kümelerine temel fonksiyonlar veya temel kümeler denir. Slater ve Gaussian olmak iki farklı fonksiyon tanımlanmıştır. Gaussian tipi fonksiyonlar üzerinden integral hesapları daha hızlı gerçekleştirilebileceğinden, hesaplamalarda daha çok tercih edilmektedir. Moleküler hesaplamalar gerçekleştirmek için atomik orbital temel kümelerinin optimize edilmesi gerekmektedir. Bu optimizasyon elektronik enerjinin varyasyon yöntemi ile minimize edilmesi yoluyla sağlanır. Böylelikle, moleküler orbitaller, atomik orbitallerin doğrusal kombinasyonları şeklinde elde edilebilir [25, 41, 42].

Basit Hartree-Fock (HF) modeli oluşturulurken, her bir atom üzerinde yer alan temel fonksiyonlar, mümkün olan en az sayıda ama var olan bütün elektronları barındırabilecek şekilde seçilir. Ayrıca, küresel simetri de sağlanır. Bu nedenle, moleküler orbitallerin esnekliği minimum seviyede olur. Ancak, daha büyük temel kümelerin kullanımı durumunda, varyasyon yöntemi ile yapılan enerji minimizasyonu sırasında bulunan uygun katsayılar daha yüksek olacağından, moleküler orbitaller daha iyi tarif edilir. Bu nedenle, temel kümelerin genişletilmesi, moleküle daha fazla esneklik kazandırır ve daha doğru sonuçlar elde edilir. [25, 41, 42].

Temel kümeler dört seviye olarak sınıflandırılabilir:

1. Minimal temel kümesi (STO-nG): STO-3G, STO-4G
2. Bölünmüş valans temel kümesi: 4-21G, 6-31G
3. Polarizasyon temel kümesi: 6-31G(d), G-31G(d,p)
4. Difüzyon fonksiyonları: 6-31+G(d), 6-31+G(d,p)

### 3.1.6. ωB97XD Hibrit Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi

ωB97XD, bir hibrit yoğunluk fonksiyonu teorisi (ing. Hybrid Density Functional Theory, HDFT) olarak kabul edilir. Bu teori, elektron yoğunluğunu belirlemek için klasik yoğunluk

fonksiyonlarını (Local Density Approximation, LDA veya Generalized Gradient Approximation, GGA) kullanırken, elektron-elektron çekimini belirlemek için de ab initio kuantum mekanik metotları (örneğin Hartree-Fock) kullanır. Bu hibrit yaklaşım, LDA veya GGA gibi klasik yoğunluk fonksiyonlarının enerji seviyelerini ve elektron yoğunluklarını doğru bir şekilde tahmin etmesini sağlarken, aynı zamanda ab initio metotların sağladığı doğruluğu da elde edilmesini sağlamaktadır.

$\omega$ B97XD, Weston Borden ve David Chandler tarafından geliştirilmiş olan çalışmada,  $\omega$ B97XD'nin main-group termodinamik, kinetik ve non-covalent etkileşimler için doğruluğu kanıtlanmıştır. Bu teori ile yapılan hesaplamalar, deneysel verilerle çok iyi uyum sağlamaktadır. Bu teori,  $\omega$ B97XD-V,  $\omega$ B97XD-D,  $\omega$ B97X-D3,  $\omega$ B97X-D3(BJ) gibi türevleri de içermektedir. Bu türevler, özellikle iyonlar, moleküler geometrileri optimize etmek, spektroskopi, termodinamik ve kinetik özellikleri tahmin etmek, non-covalent etkileşimler veya aktif sitelerin tanımlanması için kullanılabilir. Ayrıca, çoklu elektronlu sistemler için de uygulanabilir [43].

Son olarak,  $\omega$ B97XD hibrit yoğunluk fonksiyonu teorisi, kimya, fizik, malzeme bilimi, biyokimya ve diğer bilim dallarında çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır. Özellikle,  $\omega$ B97XD hibrit yoğunluk fonksiyonu teorisi, moleküler geometri optimize ederken, moleküler spektroskopi, termodinamik ve kinetik özellikleri tahmin etmek için, kovalent olmayan etkileşimler veya aktif sitelerin tanımlanması için kullanılabilir. Yapılan çalışmalar göstermiştir ki,  $\omega$ B97XD hibrit yoğunluk fonksiyonu teorisi, moleküler atomizasyon enerjileri için çok doğru ve güvenilir tahminler sağlamaktadır [44].

### **3.1.7. B3LYP Hibrit Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi**

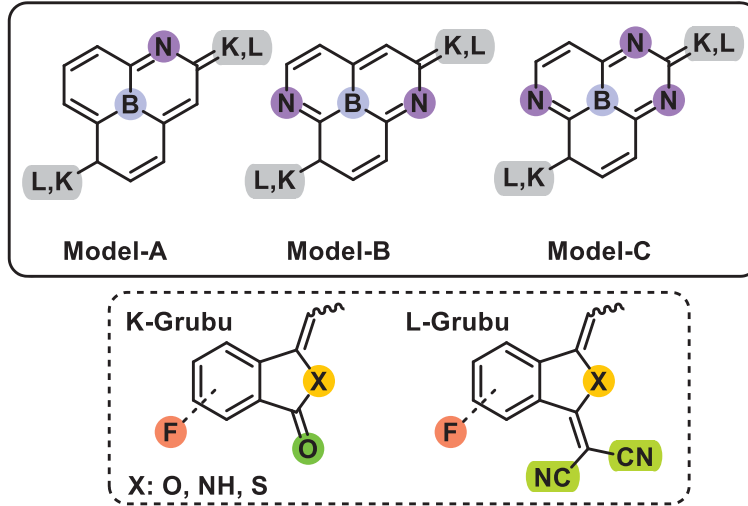
Becke ve Lee-Yang-Parr tarafından 1993 yılında yayınlanan B3LYP (ing. Becke 3-parameter Lee-Yang-Parr) hibrid yoğunluk fonksiyonu teorisi, kuantum mekaniği ve klasik mekaniğin karışımı olarak tanımlanabilir. B3LYP, bir yoğunluk fonksiyonu teorisi olarak kullanılan LDA (ing. Local Density Approximation) ve GGA (ing. Generalized Gradient Approximation) gibi teorileri hibritleştirir. Bu hibritleştirme, LDA'nın enerji için doğru sonuçlar verdiği, ancak GGA'nın ise yoğunluk için doğru sonuçlar verdiği düşüncesinden yola çıkmaktadır. Bu

doğrultuda, B3LYP, LDA ve GGA'nın avantajlarını birleştirerek daha doğru sonuçlar elde etmeyi amaçlamaktadır [45-48]. Ancak, B3LYP'nin de bazı eksiklikleri vardır. Örneğin, B3LYP'nin çok büyük sistemler için uygulanması zordur ve bazı durumlarda daha yüksek çözünürlük gerektirebilir. Ayrıca, B3LYP'nin, özellikle elektron-elektron çekimleri için, daha doğru sonuçlar vermek için modifikasyonlar gerektirebilir [45-48].

Sonuç olarak, B3LYP hibrid yoğunluk fonksiyonu teorisi, kuantum mekaniği ve klasik mekaniğin karışımı olarak tanımlanabilir ve moleküler geometri optimizasyonları, spektroskopi, elektron yapıları ve reaktivite gibi konularda sıklıkla kullanılmaktadır. Bu doğrultuda literatürde, B3LYP hibrit metodunun kullanımı ile, çeşitli kimyasal sistemlerin spektroskopik özellikleri, organik moleküllerin elektronik yapıları ve enerjileri incelenmiş ve metallerin adsorpsiyon enerjileri tahmin edilmiştir [49].

Teorik hesaplamalar ile çoğu moleküler yapının analizleri ve karakteristik özellikleri belirlenebilmektedir. Bu teknoloji ile istenen özelliklere sahip yeni bileşenler bulmak ve onların elektronik özellikleri ile moleküler yapıları arasındaki bağlantıyı anlamak kolaylaşmıştır. Biz de bu avantajlardan yararlanarak yeni organik yarı iletken moleküller tasarlayıp elektronik özelliklerini inceledik.

Bu tez çalışmasında Şekil 3.2'teki gibi bor temelli yapılar oluşturulmuş ve bu ana iskelet yapıların yan gruplar ve süstitüentler ile bağlanma yerlerini değiştirerek yeni organik yarı iletkenler tasarlanmıştır. Bu tasarlanan yarı iletkenlere azot ve flor eklenerek yapıların iletkenlik ve konformasyonel özelliklerini iyileştirmeyi amaçladık.



Şekil 3.2. İncelenen bileşiklerin temel iskelet yapısı ve yan grupların adlandırılması.

Tez çalışması kapsamında, Şekil 3.2’teki borafenalen moleküllerinin optimize edilmiş konfigürasyonlarını, elektronik yapılarını ve enerji seviyelerini incelemek için DFT hesaplamaları B3LYP/6-311++G(d,p) seviyesinde Gaussian 09 paket programı kullanılarak yapılmıştır [50]. Hesaplama için kullanılan metot ve temel küme referans molekülüne göre belirlenmiş olup referans molekülün hesaplandığı temel küme ve bizim kullandığımız temel kümenin deneysel sonuçla arasındaki ilişki aşağıda verilmiştir. Bu doğrultuda, deneysel sonuçlara en yakın değerleri veren temel küme seçilerek, tasarlanan tüm bileşikler için ilgili hesaplama basamakları yürütülmüştür. Geometri optimizasyon çalışmaları gaz fazında yürütülmüş olup, sıcaklık parametresi 25 °C olmak üzere sabit tutulmuştur. Geometri optimizasyonunun tamamlanmasının ardından ilgili frekans hesaplamaları da gerçekleştirilerek, negatif frekans bulunmadığı teyit edilmiştir. Hesaplamalara göre hazırlanan bileşik serisi içinden düşük bant aralığı, düşük LUMO enerji seviyesi ve düzlemsel yapı parametrelerini en iyi karşılayan yedi molekül seçilerek, yorumlanmıştır.



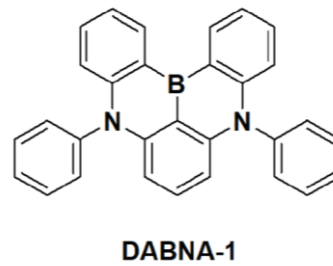
## 4. SONUÇLAR

Tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen çalışmalar üç ana bölüm altında incelenmektedir. Buna göre; birinci basamak, literatür çalışmaları ışığında deneysel bir referans UV-*vis* değerine sahip referans molekülün belirlenmesini; ikinci basamak, seçilen referans molekülün absorpsiyon yaptığı dalga boyuna en yakın sonucu veren hesaplama yöntemi ve temel kümenin geometri optimizasyonu, frekans ve akabinde gerçekleştirilen zamana bağlı yoğunluk fonksiyel teorisi uyarınca teorik olarak belirlenmesini; son basamak ise bir önceki basamakta tespit edilen metot ve temel küme uyarınca tasarlanan bileşik serisindeki tüm moleküllerin (75 adet) geometri optimizasyonu ve frekans hesaplamalarının gerçekleştirilmesini içermektedir.

### 4.1. Referans Molekülün Seçilmesi

Tez çalışması kapsamında modellenen bileşiklerle ilgili hesaplamalı kimya çalışmalarına başlamadan önce, literatürde yer alan ve deneysel UV-*vis* absorpsiyon spektrumu mevcut, ayrıca incelenecek bileşiklerin molekül yapısına yakın nitelikte fonksiyonlu gruplar içeren, dolayısıyla çalışmaya referans olabilecek bir bileşiğin tespiti gerçekleştirilmiştir. Buna göre, T. Hatakeyama ve araştırma grubunun 2016 yılında yayınlamış oldukları bir makaleden yararlanarak suretiyle, 5,9-difenil-5,9-dihidro-5,9-diaza-13b-boranafito[3,2,1-de]antrasen (DABNA-1) bileşiği referans olarak seçilmiştir (Şekil 4.1)[51]. Makalede yer alan veriler baz alınarak, ideal hesaplama yöntemi ve temel küme seçimi için çalışmalar yürütülmüştür.

DABNA-1		
Geçiş	Teorik $\lambda$ (nm)	Deneysel $\lambda$ (nm)
S <sub>0</sub> -S <sub>1</sub>	395,71	437
S <sub>0</sub> -T <sub>1</sub>	469,72	-

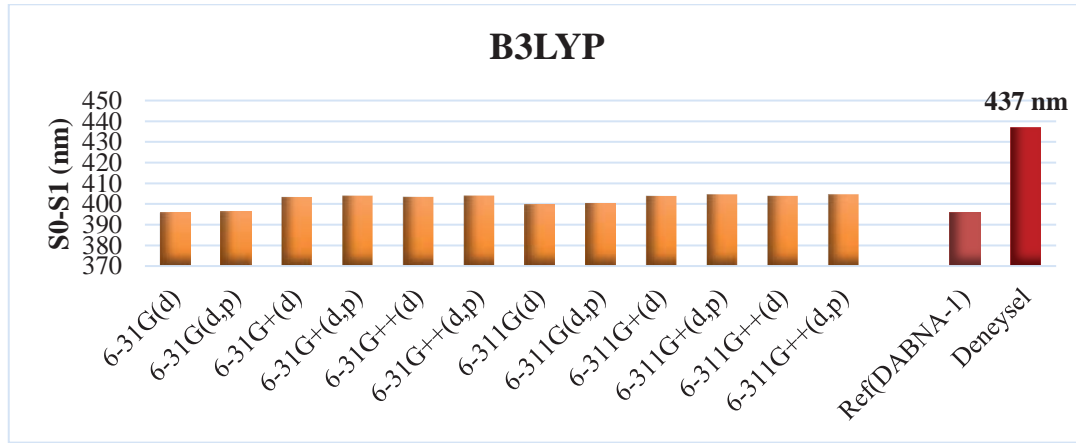


Şekil 4.1. Referans molekülü DABNA-1'in teorik ve deneysel absorpsiyon dalgaboyu ( $\lambda$ ).

#### 4.2. Referans Molekül Üzerinden Hesaplama Metodu ve Temel Küme Belirlenmesi

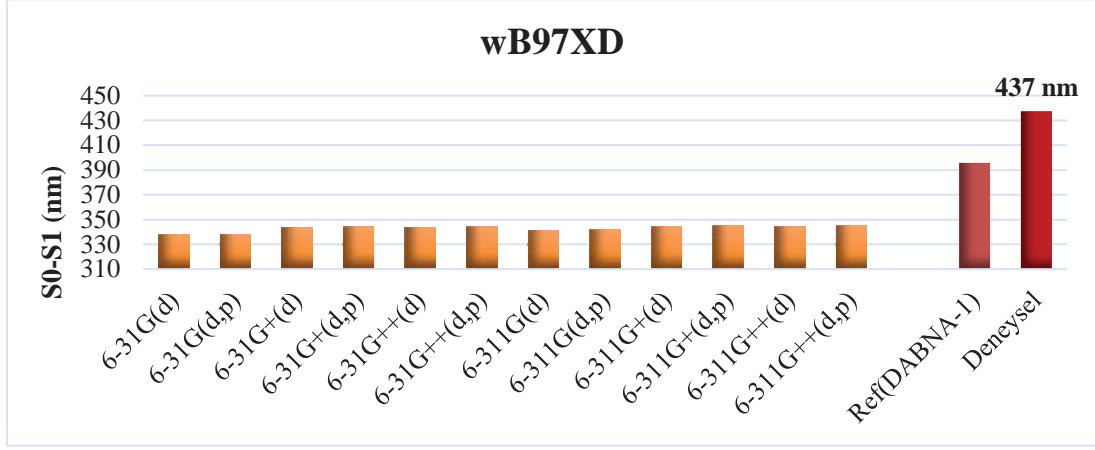
Model bileşik olarak alınan DABNA-1'in Şema 1.1'de sunulan deneysel ve teorik verileri dikkate alınmak suretiyle, çalışma serisinde değerlendirilecek bileşik serileri için uygun hesaplama yöntemi ve temel kümenin tespiti için hesaplamalar gerçekleştirilmiştir. Bu doğrultuda, optimizasyon ve frekans hesaplamaları için DFT yöntemi ve absorpsiyon yapılan dalgaboyunun tespiti için gerekli uyarılmış hal hesaplamaları TD-DFT yöntemi ile çalışılarak karşılık gelen  $S_0-S_1$  ve  $S_0-T_1$  geçiş değerleri bulunmuştur.

Referans alınan makalede DABNA-1 molekülünün teorik olarak  $S_0-S_1$  uyarılma enerjisi 395,71 nm olarak hesaplanmış, deneysel  $S_0-S_1$  uyarılma enerjisi ise 437 nm olarak belirlenmiştir. Deneysel ve teorik dalga boyları 41,29 nm gibi önemli sayılabilecek ölçüde bir fark bulunmaktadır. Bu durum da değerlendirmeye alınarak, hedef bileşiklerin geometri optimizasyonu, frekans ve uyarılmış hal durumlarının hesaplanması için B3LYP ve wB97XD olmak üzere 2 ayrı yöntem ve 12 farklı temel küme incelenmiştir. Elde edilen veriler Şekil 4.2 ve Şekil 4.3 de grafik halinde sunulmaktadır. (Ayrıntılı sonuçlar için ayrıca Şema 4.1 bakınız).



Şekil 4.2. B3LYP metodu kullanılarak temel kümenin belirlenmesi için referans molekülün

$S_0-S_1$ (nm) uyarılma enerjileri.



Şekil 4.3 wB97XD metodu kullanılarak temel kümenin belirlenmesi için referans molekülün S<sub>0</sub>-S<sub>1</sub>(nm) uyarılma enerjileri.

Hesaplamalar sonucunda, deneysel S<sub>0</sub>-S<sub>1</sub> uyarılma enerjisi değerine en yakın sonuçları veren metot B3LYP ve temel küme de 6-311G++ (d,p) olarak belirlenmiştir.

Şema 4.1. Referans yapının çalışıldığı temel kümenin ve metodların sonuçları.

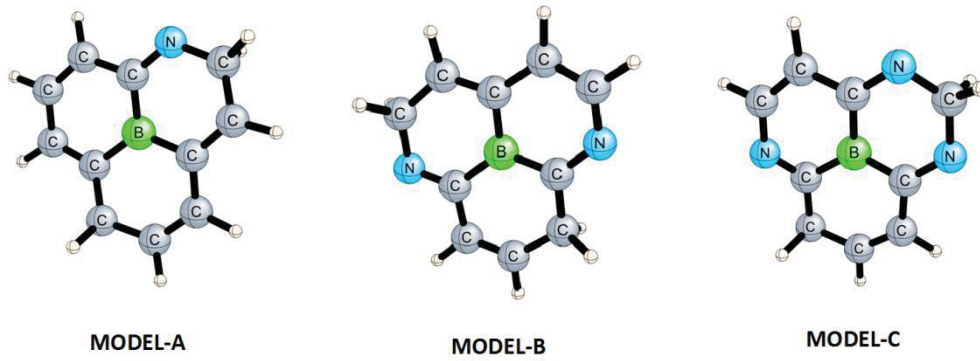
Temel Küme	B3LYP						wB97XD							
	HF <sup>a</sup> Enerjisi (Hartree)			Absorpsiyon			HF <sup>a</sup> Enerjisi (Hartree)			Absorpsiyon				
	HOMO <sup>b</sup> (eV)	LUMO <sup>b</sup> (eV)	S0-S1 <sup>c</sup> (nm)	S0-T1 <sup>c</sup> (nm)	HOMO <sup>b</sup> (eV)	LUMO <sup>b</sup> (eV)	HOMO <sup>b</sup> (eV)	LUMO <sup>b</sup> (eV)	S0-S1 <sup>c</sup> (nm)	S0-T1 <sup>c</sup> (nm)	HOMO <sup>b</sup> (eV)	LUMO <sup>b</sup> (eV)	S0-S1 <sup>c</sup> (nm)	S0-T1 <sup>c</sup> (nm)
<b>6-31G(d)</b>	-1290,260356	-1,08	395,71	469,72	-4,74	-1,08	-1289,838204	0,60	338,06	410,18	-6,56	0,60	338,06	410,18
<b>6-31G(d,p)</b>	-1290,293975	-1,09	396,14	470,06	-4,75	-1,09	-1289,869623	0,58	338,32	410,41	-6,57	0,58	338,32	410,41
<b>6-31G+(d)</b>	-1290,300861	-1,44	403,37	476,37	-5,04	-1,44	-1289,868642	0,28	343,66	414,87	-6,79	0,28	343,66	414,87
<b>6-31G+(d,p)</b>	-1290,334479	-1,45	404,02	476,92	-5,05	-1,45	-1289,900036	0,26	344,05	415,23	-6,81	0,26	344,05	415,23
<b>6-31G+++ (d)</b>	-1290,301434	-1,44	403,43	476,44	-5,04	-1,44	-1289,869038	0,28	343,66	414,85	-6,79	0,28	343,66	414,85
<b>6-31G+++ (d,p)</b>	-1290,334900	-1,45	404,07	476,99	-5,05	-1,45	-1289,900345	0,26	344,05	415,23	-6,81	0,26	344,05	415,23
<b>6-311G(d)</b>	-1290,518837	-1,35	399,7	473,14	-4,99	-1,35	-1290,077297	0,35	341,32	413,34	-6,77	0,35	341,32	413,34
<b>6-311G(d,p)</b>	-1290,556318	-1,37	400,32	473,69	-5,00	-1,37	-1290,112823	0,33	341,69	413,67	-6,78	0,33	341,69	413,67
<b>6-311G+(d)</b>	-1290,530976	-1,48	403,88	476,71	-5,09	-1,48	-1290,087596	0,24	344,45	415,88	-6,84	0,24	344,45	415,88
<b>6-311G+(d,p)</b>	-1290,567662	-1,50	404,66	477,39	-0,19	-1,50	-1290,122274	0,21	344,90	416,29	-6,86	0,21	344,90	416,29
<b>6-311G+++ (d)</b>	-1290,531320	-1,48	403,92	476,8	-5,09	-1,48	-1290,087967	0,24	344,53	416,00	-6,84	0,24	344,53	416,00
<b>6-311G+++ (d,p)</b>	-1290,567909	-1,50	404,7	477,46	-5,11	-1,50	-1290,122569	0,21	344,97	416,39	-6,86	0,21	344,97	416,39

<sup>a</sup>Hartree-Fock, <sup>b</sup>HOMO/LUMO, <sup>c</sup>singlet ve triplet uyarılma enerjileri.

### 4.3. Belirlenen Temel Küme ve Metot ile Yapıların Çalışılması

Tez çalışmasının bu aşamasında belirlenen B3LYP/6-311G++(d,p) metodu ve temel kümesi ile Şekil 3.2’te verilen temel yapıların yan gruplar ve süstitüent ile hesaplamaları çalışılmıştır.

Hesaplamalara başlarken ilk basamakta temel iskelet yapının optimizasyonu ve frekans hesaplamaları DFT metodu kullanılarak çalışılmıştır. Çalışma sonucunda optimize geometrileri (Şekil 4.4), HOMO/LUMO enerjileri ve bant aralıkları hesaplanmıştır (Şema 4.2 ve Şema 4.3).



Şekil 4.4. Temel iskelet yapıların üç boyutlu görünümüleri.

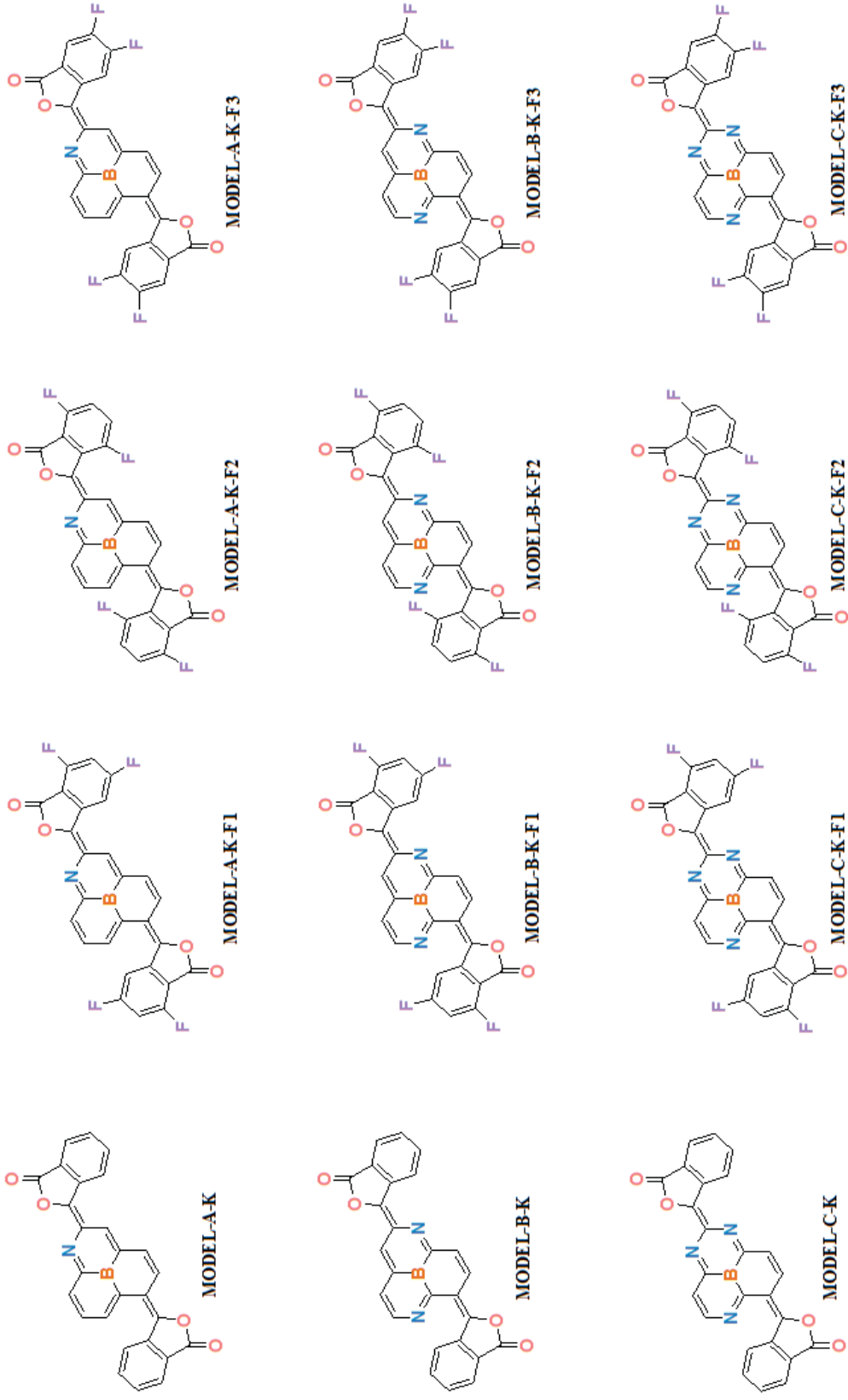
Temel iskelet yapılarının optimizasyonundan sonra yapıya; K, L, K-S, L-S, K-NH ve L-NH olarak kodlamalarına sahip olan yan gruplar simetrik olacak bir biçimde eklenerek yeni oluşan yapıların önce optimizasyon ve sonrasında da frekans hesaplamaları DFT metodu kullanılarak optimizasyon ve frekans hesaplamaları çalışılmıştır (Şekil 4.5-10). Bu çalışmalar sonucunda elde edilen yapıların optimize geometrileri oluşturulmuş akabinde sınır orbital enerji seviyeleri ve bant aralıkları hesaplanmıştır (Şekil 4.5-10/Şema 4.2. ve Şema 4.3.).

Tez çalışmasının son aşamasında yan grupların eklenmesi ile oluşturulan yeni yapıların uç gruplarına flor (F) süstitüenti orto, para ve meta yönünde ve simetrik olarak konumlanacak biçimde eklenmiştir. Flor süstitüentlerinin eklenmesi ile oluşan yeni yapıların DFT metodu kullanılarak optimizasyon ve frekans hesaplamaları çalışılmıştır.

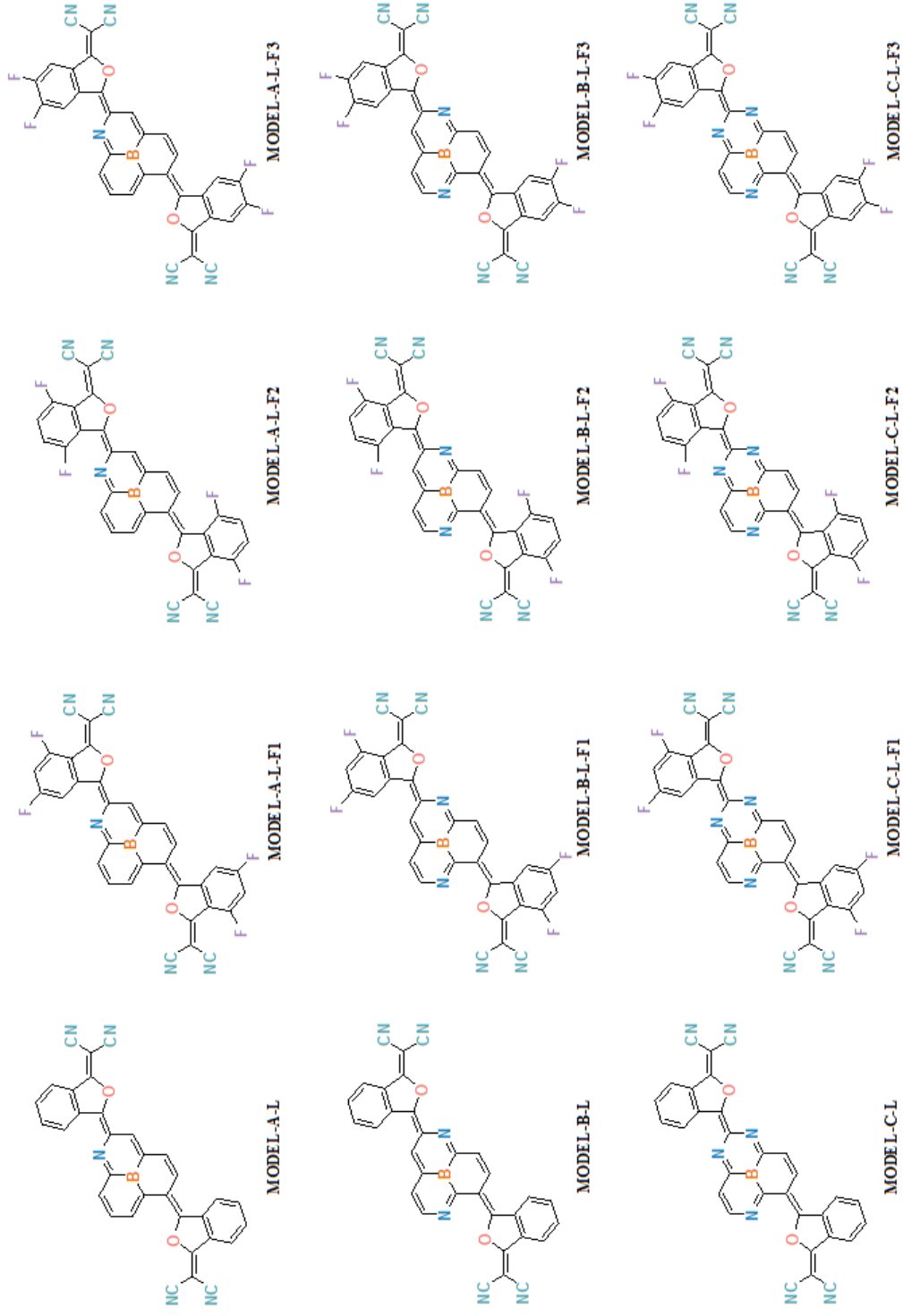
Çalışma sonucunda yapıların optimize geometrileri oluşturulmuş akabinde sınır orbital enerjileri ve bant aralıkları hesaplanarak Şema 4.2. ve Şema 4.3. de ayrıntılı olarak verilmiştir.

Bu hesaplamaları aşamalı şekilde yapmamızın birinci nedeni her temel iskelet biriminde değişen azot(N) sayısı ile yapının sınır orbital enerji değerlerinin değişimini incelemektir. İkinci nedeni, bu temel iskelet yapılara eklenen yan grupların yapının optimize geometrilerinde, sınır orbital enerji seviyelerinde nasıl bir değişime neden olduğunu ve bant aralıklarının bu değişimlere göre nasıl ayarlanabileceğini ortaya koymaktır. Üçüncü ve son olarak da bu elde edilen yeni bileşiklerin uç gruplarına yerleştirilen flor sübstitüentlerinin -orto, -para veya -meta olarak konumlanmasının sınır orbital enerjilerine olan etkisini incelemek ve yapılar arası karşılaştırma yapmaktır.

Şekil 4.5'ten başlayarak Şekil 4.10'a kadar görselleri verilen yapıların geometri optimizasyonları ve frekanslarının DFT hesaplamaları B3LYP/6-311G ++ (d,p) metodu ve temel kümesi ile 25°C' de gaz fazında çalışılmıştır.



Şekil 4.5. Model-A,B ve C'nin, -K yan grupları ve flor süstituentleri ile gösterimi. F1:meta, F2:para, F3:orto.

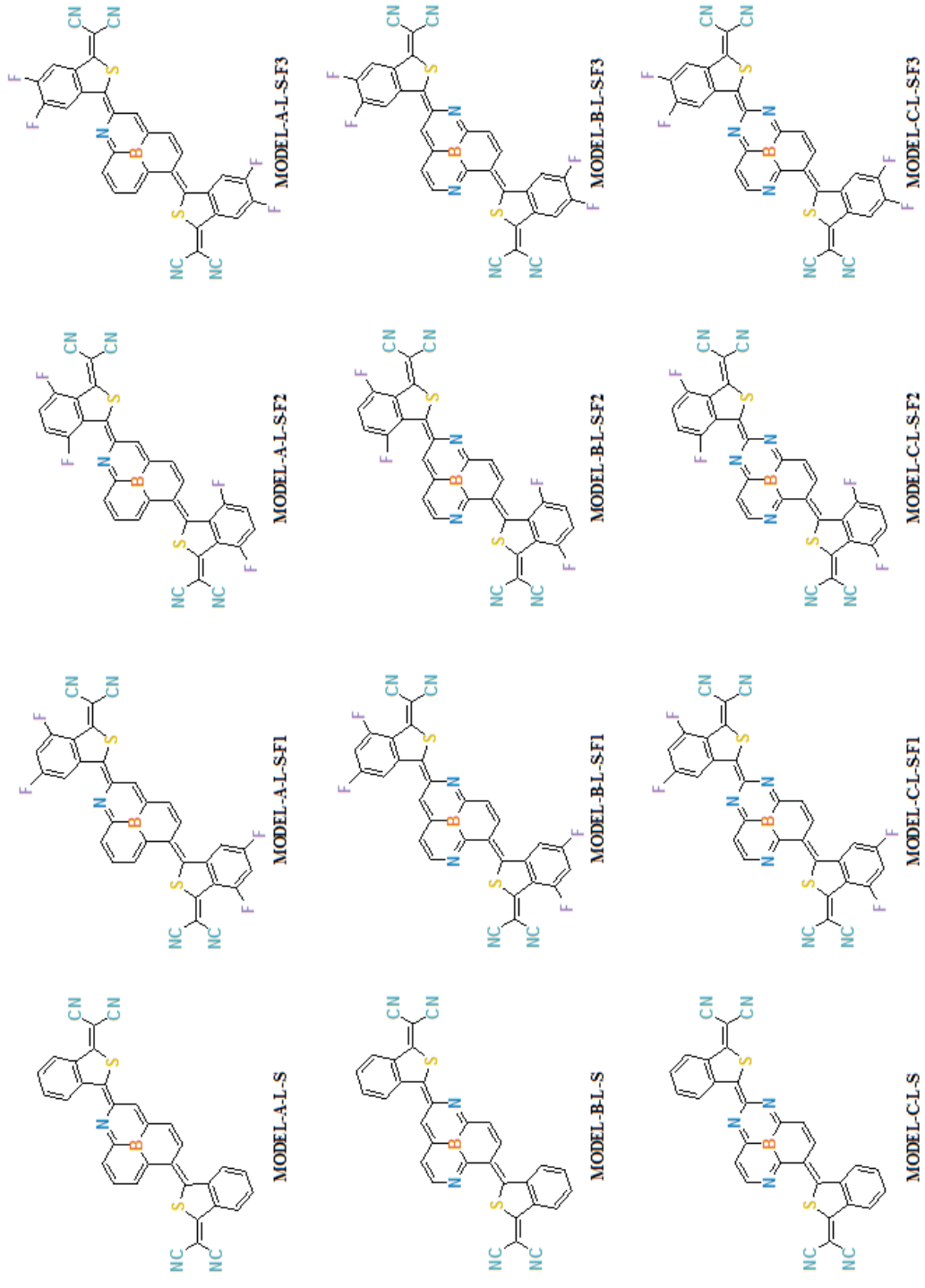


Şekil 4.6. Model-A,B ve C'nin, -L yan grupları ve flor süstituentleri ile gösterimi. F1:meta, F2:para, F3:orto.

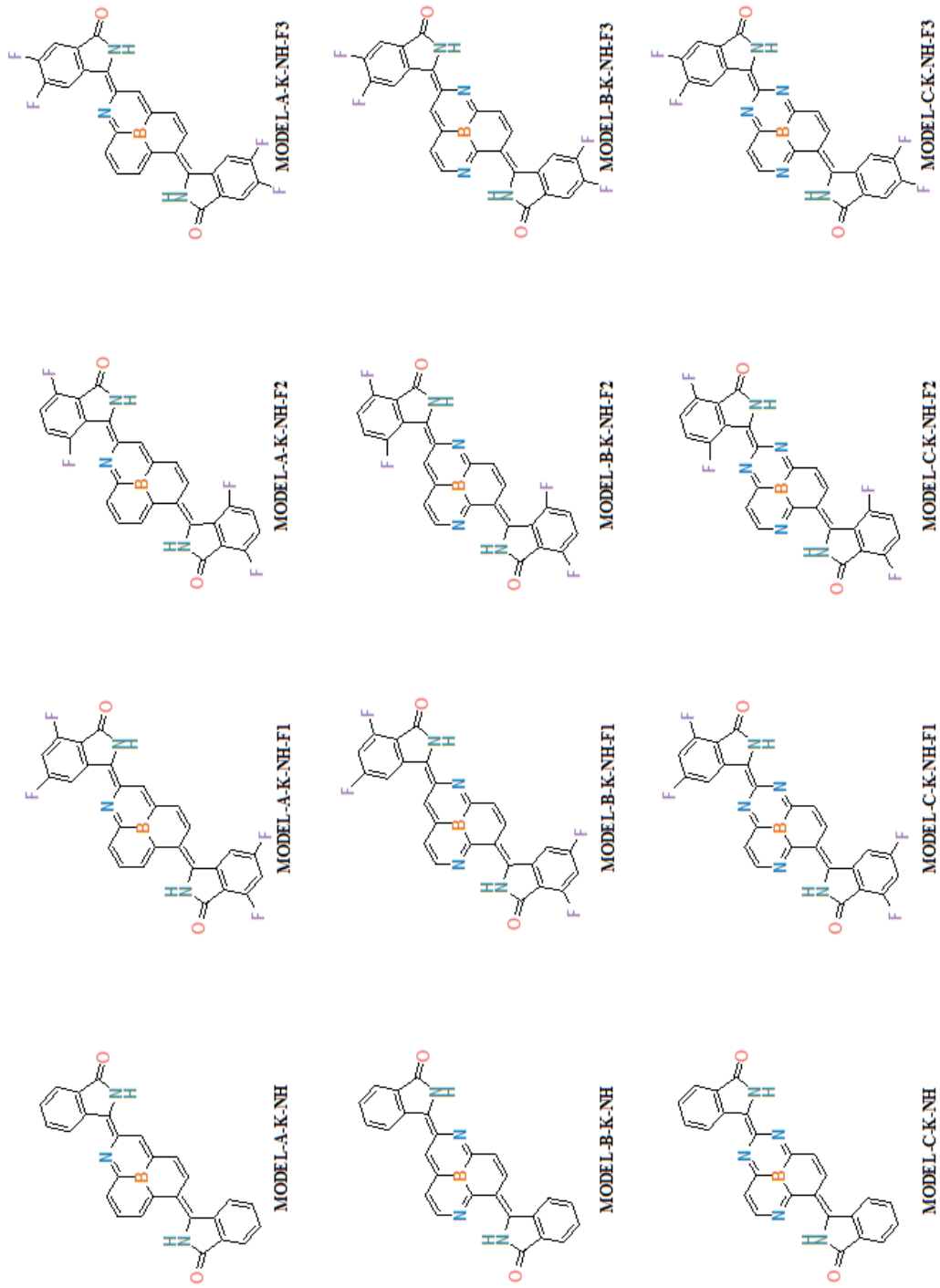




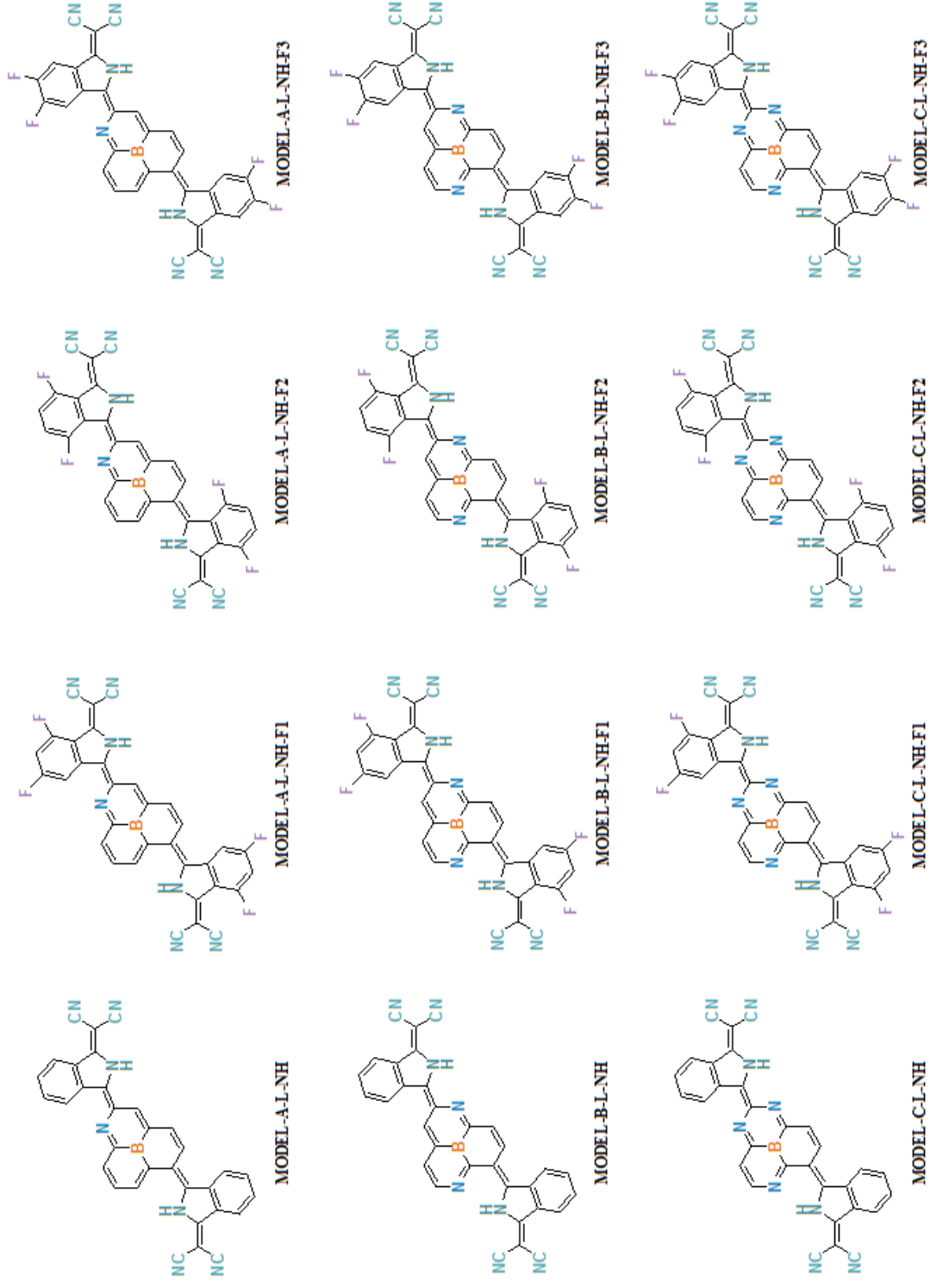
Şekil 4.7. Model-A,B ve C'nin, -K-S yan grupları ve flor sübstitüentleri ile gösterimi. F1:meta, F2:para, F3:orto.



Şekil 4.8. Model-A,B ve C' nin, -L-S yan grupları ve flor süstitüentleri ile gösterimi. F1:meta, F2:para, F3:orto.



Şekil 4.9. Model-A,B ve C'nin, -K-NH yan grupları ve flor sübstüituentleri ile gösterimi. F1:meta, F2:para, F3:orto.



**Şekil 4.10.** Model-A,B ve C'nin, -L-NH yan grupları ve flor süstituentleri ile gösterimi. F1:meta, F2:para, F3:orto.

#### 4.4. Sonuçların Değerlendirilmesi

Tezde çalışılan temel iskelet yapılarının LUMO değerlerinin karşılaştırılması sonucunda eklenen her azot atomu ile yapıların LUMO enerjilerini belirgin bir şekilde değiştirdiği görülmektedir. Sonuçlar göz önünde bulundurulduğunda özellikle temel iskelet biriminde üç azot atomu içeren Model-C ismi ile kodlanan yapının diğer iki yapıyla kıyaslandığında; Model-A (bir tane azot birimi içerir) ve Model-B (iki tane azot birimi içerir)'ye göre hem daha düşük LUMO enerjisi ( -3,77 eV ) hem de daha küçük bir bant aralığı değeri ( 2,98 eV ) elde edilmiştir (Çizelge.4.2).

Yan grupların eklenmesi ile birlikte temel iskelet birimlerinin hem LUMO değerlerinde hem de bant aralıklarında önemli derecede düşüşler gözlemlenmiştir. Hesaplanan temel iskelet yapıları arasında en küçük LUMO enerji değerini (-3,77 eV) ve bant aralığını (2,98 eV) Model-C olarak kodlanan yapı verirken; bu yapılara yan grupların eklenmesi ile elde edilen yeni moleküller arasında en yüksek LUMO enerji değerini -3,77 eV olarak hesaplanan kodlaması Model-A-K-NH olan yapı ile elde edilmiştir. Hesaplanan moleküller arasında en geniş bant aralığını ise Model-C-K (1,91 eV) olarak kodlanan yapı ile elde edilmiştir. Bu hesaplamalar ışığında temel iskelet yapısının dahi literatürde sunulan yapıların enerji değerlerine kıyasla daha iyi sonuçlar elde etmemizi sağlamıştır. Buna ek olarak flor substitüentlerinin etkisi olmadan, salt yan grupların kullanılması ile oluşturulan yapılar arasından Model-A-L-NH 1,36 eV ile en düşük bant aralığını verirken, -4,85 eV ile Model-C-L-S en düşük LUMO değeri bulunmuştur (Çizelge 4.2 ve Çizelge 4.3).

Çizelge 4.2. Yapıların HF, HOMO/LUMO ve  $E_{\text{gap}}$  enerjileri.

MODEL	Enerji <sup>a</sup> (hartree)	HOMO <sup>b</sup> (eV)	LUMO <sup>b</sup> (eV)	E <sub>gap</sub> <sup>c</sup> (eV)	MODEL	Enerji <sup>a</sup> (hartree)	HOMO <sup>b</sup> (eV)	LUMO <sup>b</sup> (eV)	E <sub>gap</sub> <sup>c</sup> (eV)	MODEL	Enerji <sup>a</sup> (hartree)	HOMO <sup>b</sup> (eV)	LUMO <sup>b</sup> (eV)	E <sub>gap</sub> <sup>c</sup> (eV)
A	-504,875674	-6,12	-2,89	3,23	B	-520,915918	-6,53	-3,19	3,34	C	-536,946396	-6,70	-3,77	2,92
A-K	-1418,164764	-5,65	-3,84	1,81	B-K	-1434,183713	-5,90	-4,00	1,90	C-K	-1450,228160	-6,09	-4,19	1,91
A-K-F1	-1815,223161	-6,00	-4,20	1,80	B-K-F1	-1831,240098	-6,24	-4,36	1,88	C-K-F1	-1847,284725	-6,44	-4,54	1,90
A-K-F2	-1815,204596	-5,84	-4,07	1,76	B-K-F2	-1831,229000	-6,07	-4,22	1,86	C-K-F2	-1847,266652	-6,26	-4,40	1,86
A-K-F3	-1815,219255	-5,98	-4,16	1,82	B-K-F3	-1831,236615	-6,22	-4,32	1,90	C-K-F3	-1847,281497	-6,42	-4,51	1,91
A-K-S	-2064,092508	-5,64	-4,03	1,61	B-K-S	-2080,132392	-5,89	-4,12	1,76	C-K-S	-2096,176269	-6,07	-4,34	1,74
A-K-S-F1	-2461,149669	-5,94	-4,35	1,59	B-K-S-F1	-2477,187984	-6,19	-4,45	1,73	C-K-S-F1	-2493,232210	-6,37	-4,66	1,71
A-K-S-F2	-2461,129699	-5,78	-4,18	1,60	B-K-S-F2	-2477,175120	-6,05	-4,31	1,74	C-K-S-F2	-2493,211576	-6,22	-4,50	1,72
A-K-S-F3	-2461,148520	-5,95	-4,34	1,62	B-K-S-F3	-2477,186748	-6,21	-4,44	1,76	C-K-S-F3	-2493,231338	-6,39	-4,65	1,74
A-K-NH	-1378,437755	-5,43	-3,77	1,66	B-K-NH	-1394,494988	-5,69	-3,91	1,78	C-K-NH	-1410,539465	-5,87	-4,08	1,79
A-K-NH-F1	-1775,496832	-5,74	-4,11	1,63	B-K-NH-F1	-1791,551978	-6,00	-4,26	1,75	C-K-NH-F1	-1807,596924	-6,18	-4,42	1,76
A-K-NH-F2	-1775,479151	-5,59	-4,00	1,59	B-K-NH-F2	-1791,542722	-5,86	-4,14	1,73	C-K-NH-F2	-1807,580401	-6,03	-4,31	1,72
A-K-NH-F3	-1775,493769	-5,75	-4,09	1,66	B-K-NH-F3	-1791,549348	-6,01	-4,24	1,78	C-K-NH-F3	-1807,594245	-6,19	-4,40	1,79

<sup>a</sup>Hartree-Fock, <sup>b</sup>HOMO/LUMO, <sup>c</sup>optik bant aralığı enerjileri.

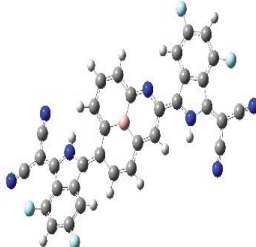
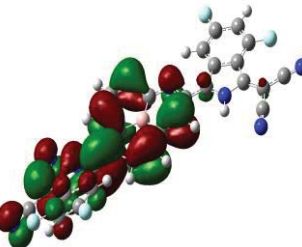
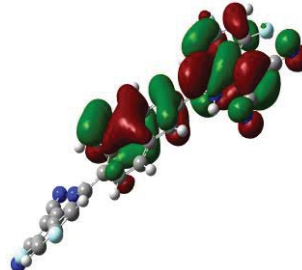
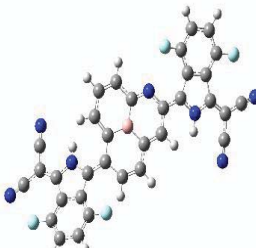
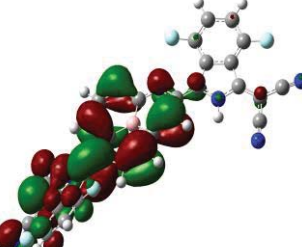
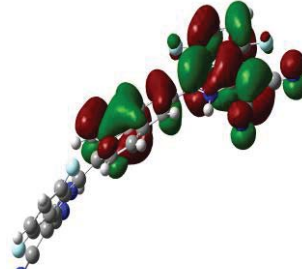
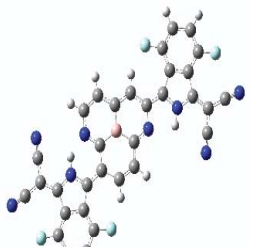
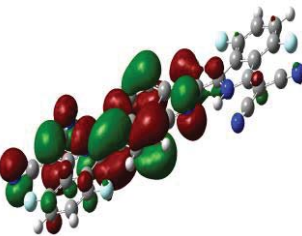
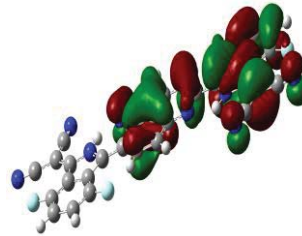
Çizelge 4.3. Yapıların HF, HOMO/LUMO ve  $E_{\text{gap}}$  enerjileri.

MODEL	Enerji <sup>a</sup> (hartree)	HOMO <sup>b</sup> (eV)	LUMO <sup>b</sup> (eV)	E <sub>gap</sub> <sup>c</sup> (eV)	MODEL	Enerji <sup>a</sup> (hartree)	HOMO <sup>b</sup> (eV)	LUMO <sup>b</sup> (eV)	E <sub>gap</sub> <sup>c</sup> (eV)	MODEL	Enerji <sup>a</sup> (hartree)	HOMO <sup>b</sup> (eV)	LUMO <sup>b</sup> (eV)	E <sub>gap</sub> <sup>c</sup> (eV)
A-L	-1715,311828	-6,02	-4,44	1,58	B-L	-1731,331295	-6,19	-4,56	1,64	C-L	-1747,374780	-6,36	-4,72	1,64
A-L-F1	-2112,359918	-6,27	-4,71	1,56	B-L-F1	-2128,376957	-6,43	-4,83	1,60	C-L-F1	-2144,772030	-6,61	-4,99	1,62
A-L-F2	-2112,340926	-6,12	-4,60	1,52	B-L-F2	-2128,365801	-6,28	-4,70	1,58	C-L-F2	-2144,402839	-6,45	-4,86	1,59
A-L-F3	-2112,363446	-6,29	-4,72	1,57	B-L-F3	-2128,381401	-6,46	-4,84	1,62	C-L-F3	-2144,425617	-6,63	-5,00	1,63
A-L-S	-2361,247752	-5,99	-4,61	1,38	B-L-S	-2377,291600	-6,21	-4,68	1,53	C-L-S	-2393,335076	-6,37	-4,85	1,51
A-L-S-F1	-2758,292705	-6,22	-4,86	1,36	B-L-S-F1	-2774,335684	-6,43	-4,93	1,50	C-L-S-F1	-2790,379513	-6,59	-5,11	1,48
A-L-S-F2	-2758,272504	-6,08	-4,71	1,37	B-L-S-F2	-2774,323057	-6,31	-4,78	1,53	C-L-S-F2	-2790,357997	-6,47	-4,98	1,49
A-L-S-F3	-2758,300836	-6,25	-4,88	1,37	B-L-S-F3	-2774,343168	-6,47	-4,95	1,51	C-L-S-F3	-2790,387388	-6,63	-5,13	1,50
A-L-NH	-1675,600918	-5,80	-4,43	1,36	B-L-NH	-1691,659591	-5,99	-4,53	1,46	C-L-NH	-1707,703047	-6,15	-4,68	1,47
A-L-NH-F1	-2072,649703	-6,02	-4,70	1,32	B-L-NH-F1	-2088,705989	-6,20	-4,80	1,40	C-L-NH-F1	-2104,750319	-6,36	-4,94	1,42
A-L-NH-F2	-2072,631492	-5,88	-4,61	1,26	B-L-NH-F2	-2088,696631	-6,07	-4,69	1,38	C-L-NH-F2	-2104,733600	-6,22	-4,84	1,38
A-L-NH-F3	-2072,653645	-6,07	-4,71	1,36	B-L-NH-F3	-2088,710739	-6,26	-4,82	1,44	C-L-NH-F3	-2104,754835	-6,42	-4,97	1,45

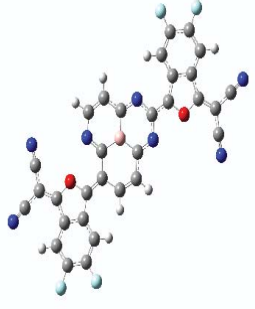
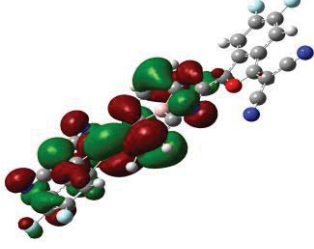
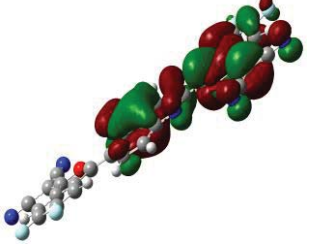
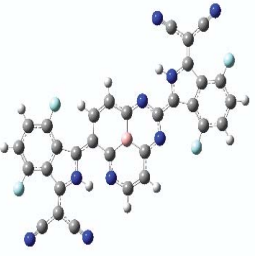
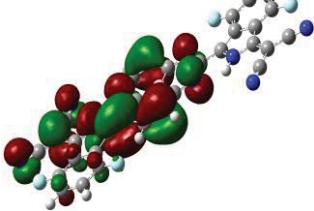
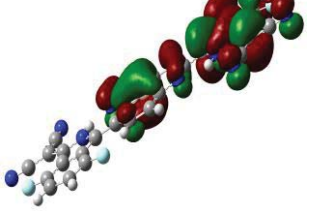
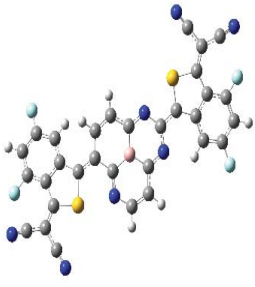
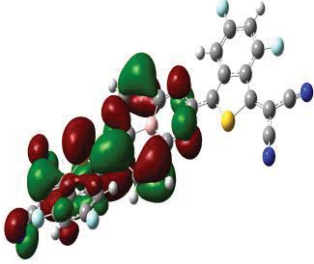
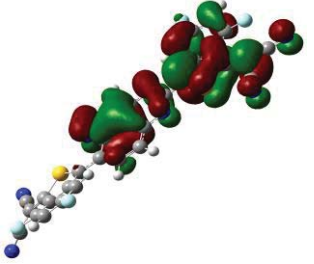
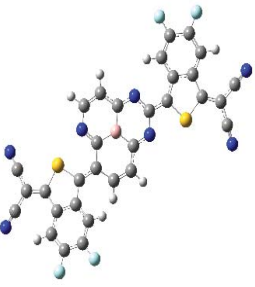
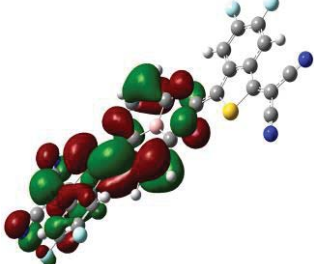
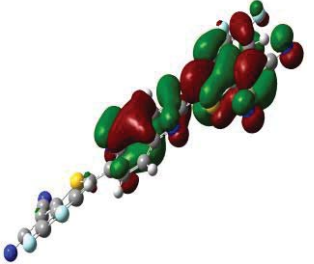
<sup>a</sup>Hartree-Fock, <sup>b</sup>HOMO/LUMO, <sup>c</sup>optik bant aralığı enerjileri.

F, Cl ve CN gibi elektron çekici sübstitüentlerinin eklenmesi literatürde konjuge omurgaların LUMO seviyelerini düşürmek için yaygın olarak kullanılan yöntemler arasındadır [52]. Yan gruplar ile oluşturulan moleküllere flor sübstitüentinin eklenmesi ile sınır orbital enerjileri daha da iyileştirilmiştir. Özellikle sübstitüentlerin -orto, -para ve -meta yönlenmesi bu değerlerin iyileşmesinde oldukça büyük bir etki sağlamıştır. Yapılara eklenen flor sübstitüentlerinin -meta yönlenmesi, K-gruplarında daha düşük LUMO enerjisi elde etmemizi sağlamasına rağmen, L- gruplarında ise -orto yönlenmeleri sonucunda elde edilmiştir. (Çizelge 4.4).

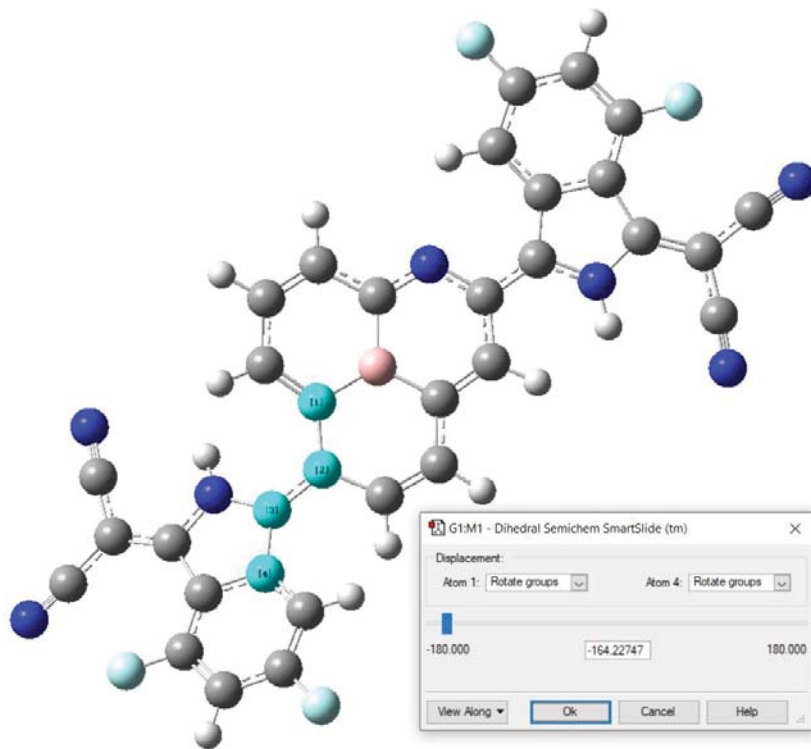
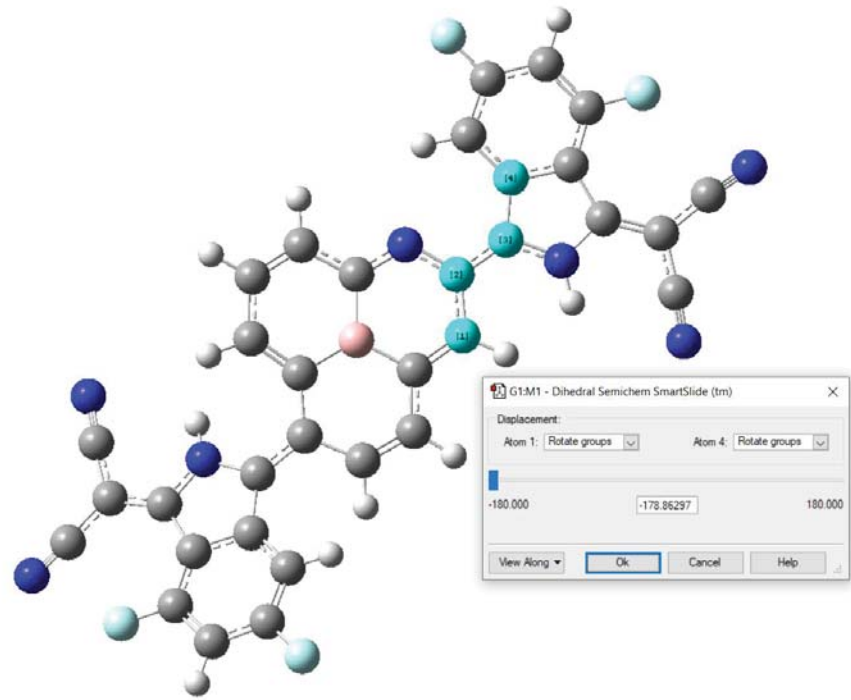
Çizelge 4.4. Seçilen Moleküllerin HOMO/LUMO dağılımları ve Gausview görününleri.

MODEL ADI	MOLEKÜL GEOMETRİSİ	HOMO	LUMO
MODEL-A-L-NH-F1		 -6,02 eV	 -4,70 eV
MODEL-A-L-NH-F2		 -5,88 eV	 -4,61 eV
MODEL-B-L-NH-F2		 -6,07 eV	 -4,69 eV

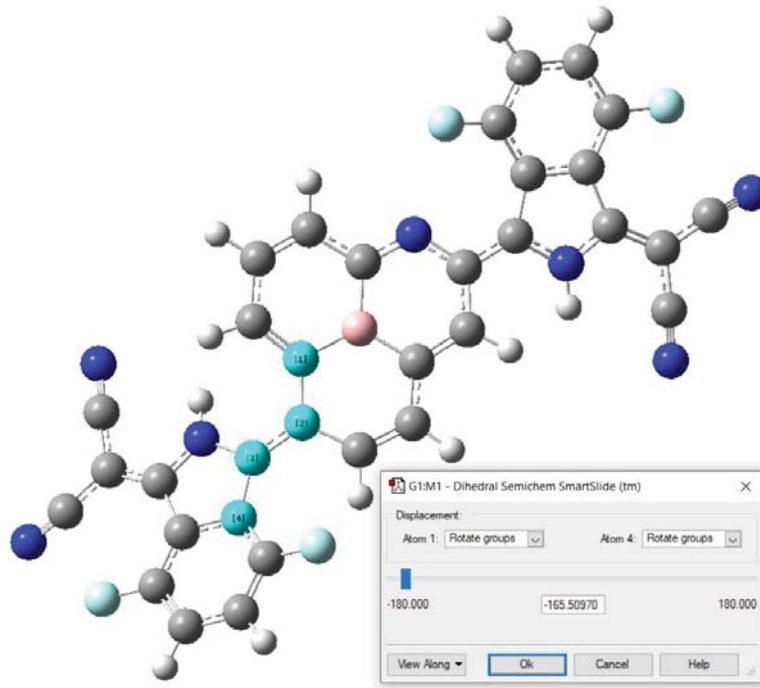
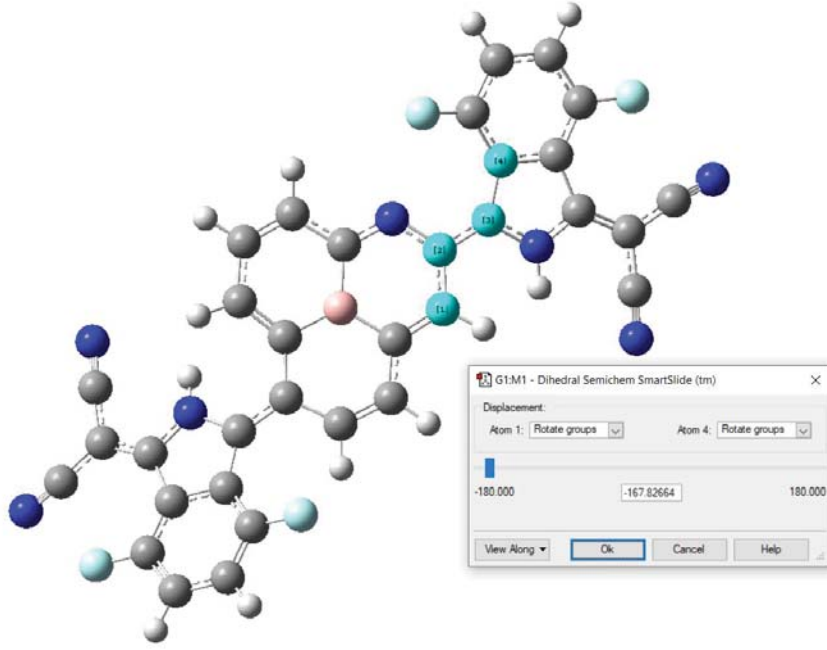


MODEL-C- L-F3		 -6,63 eV	 -5,00 eV
MODEL-C- L-NH-F2		 -6,22 eV	 -4,84 eV
MODEL-C- L-S-F1		 -6,59 eV	 -5,11 eV
MODEL-C- L-S-F3		 -6,63 eV	 -5,13 eV

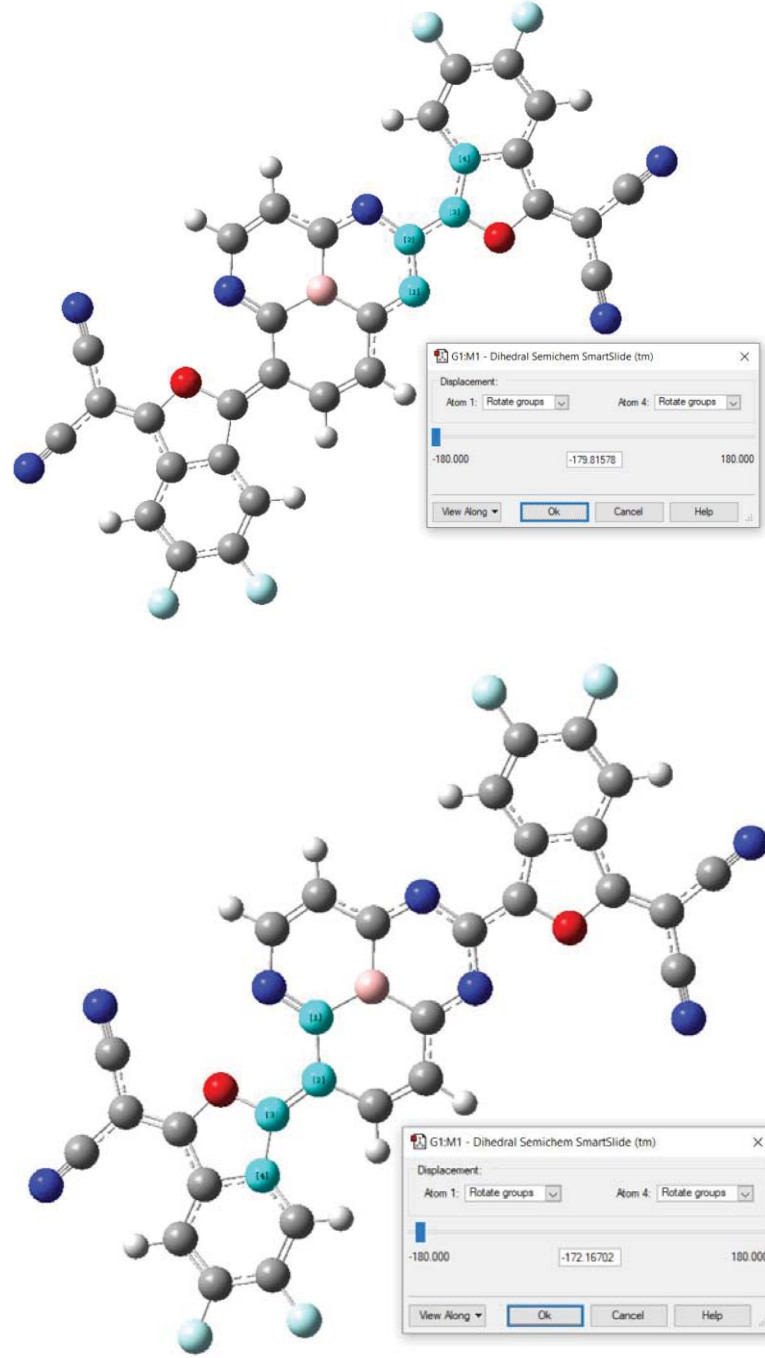
Her ne kadar elektron çekici yan gruplar ile oldukça düşük HOMO/LUMO değerleri elde edilse de yapıların moleküler konformasyonlarında bükülmeye ve düzlemselliği bozan açılanma oluşturmalarına neden olmuştur (Şekil 4.11, Şekil 4.12, Şekil 4.13).



Şekil 4.11. Model A-L-NH-F1

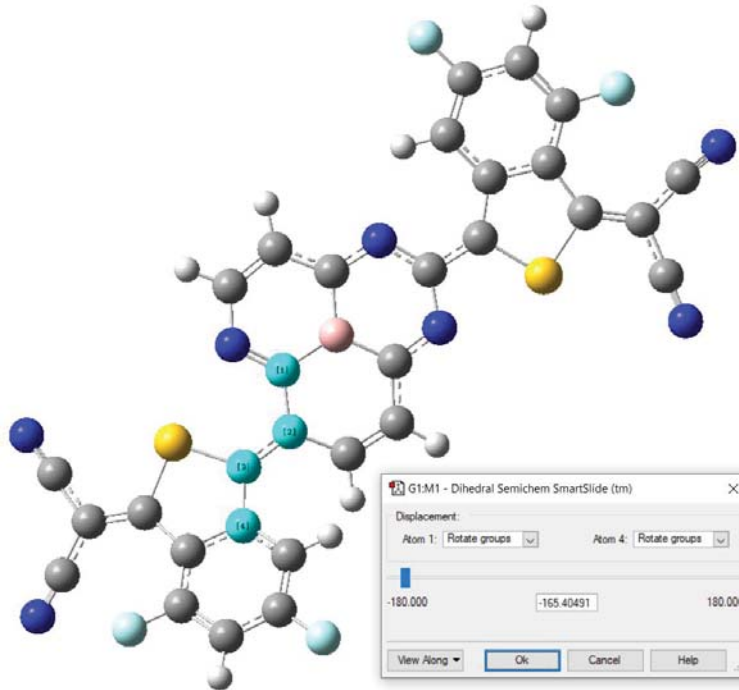
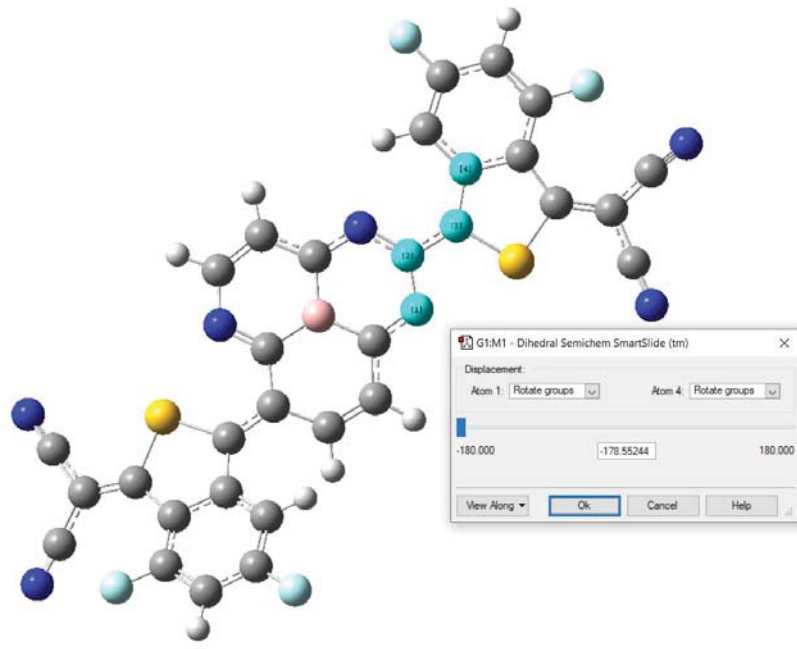


Şekil 4.12. Model A-L-NH-F2

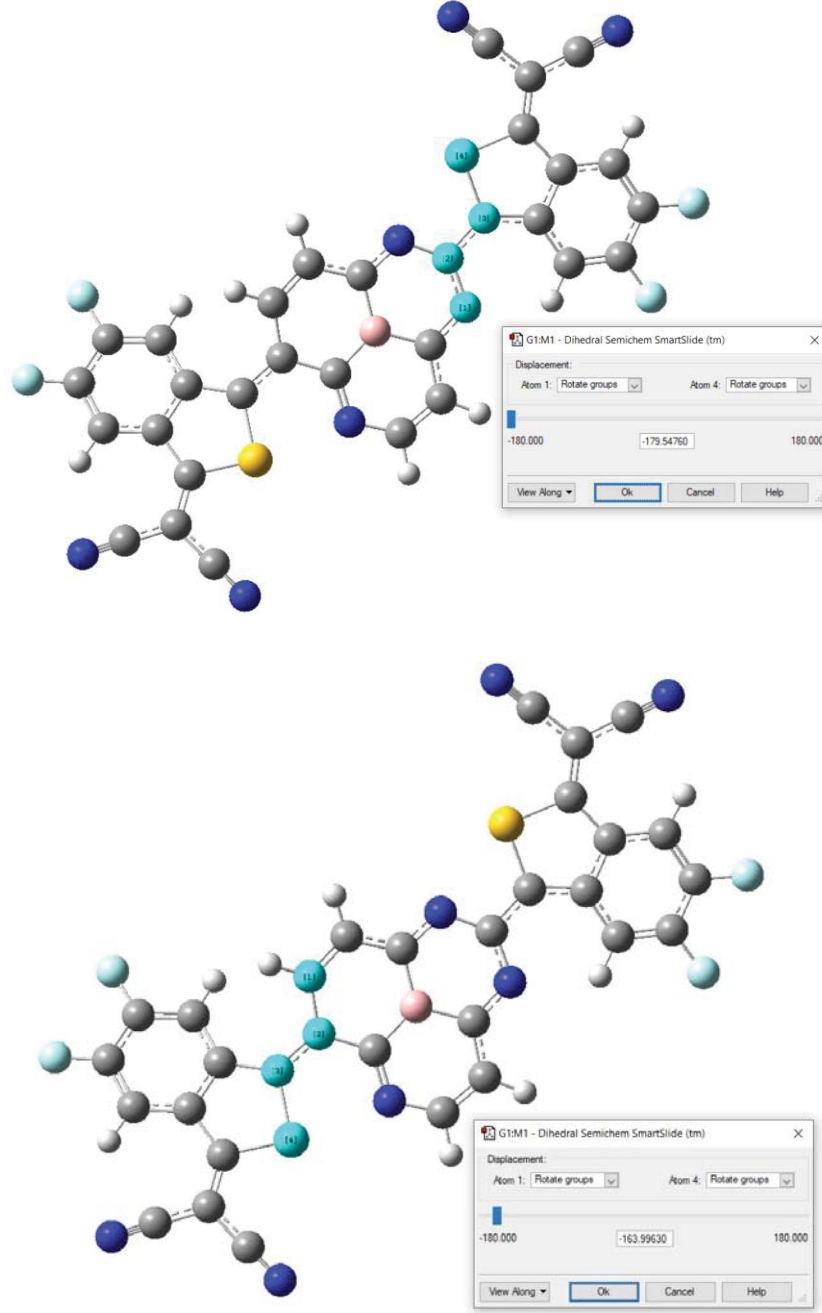


Şekil 4.13. Model C-L-F3

Literatürde n-tipi yarı iletken malzemelerin ideal HOMO ve LUMO enerji seviyelerinin  $-5,5$  eV ve  $-4,0$  eV' dan az olması gerektiği gösterilmiş, bu amaçla güçlü elektron çekme grupları moleküler sınır orbitallerinin enerjilerini düşürmek ve elektron transferini kolaylaştırmak için polimer omurgalara yerleştirilmiştir [9]. Bu doğrultuda tez kapsamında tasarlanan yapılar arasında en düşük HOMO/LUMO enerji değerlerini  $-6,59$  eV/ $-5,11$  eV ile Model-C-L-S-F1 ve  $-6,63$  eV/ $-5,13$  eV ile Model-C-L-S-F3 olarak kodlanan yapılarla elde edilmiştir (Şekil 4.14, Şekil 4.15).



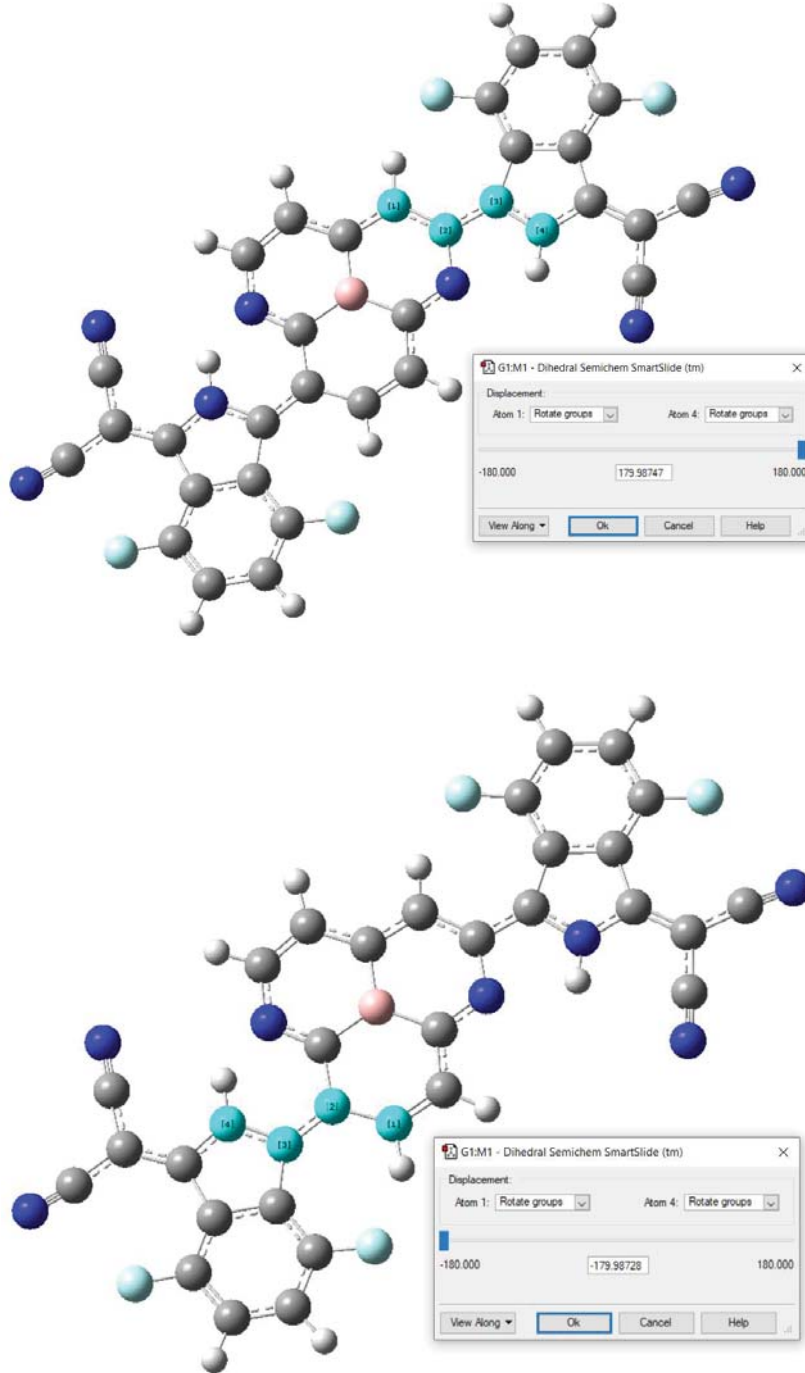
Şekil 4.14. Model C-L-S-F1



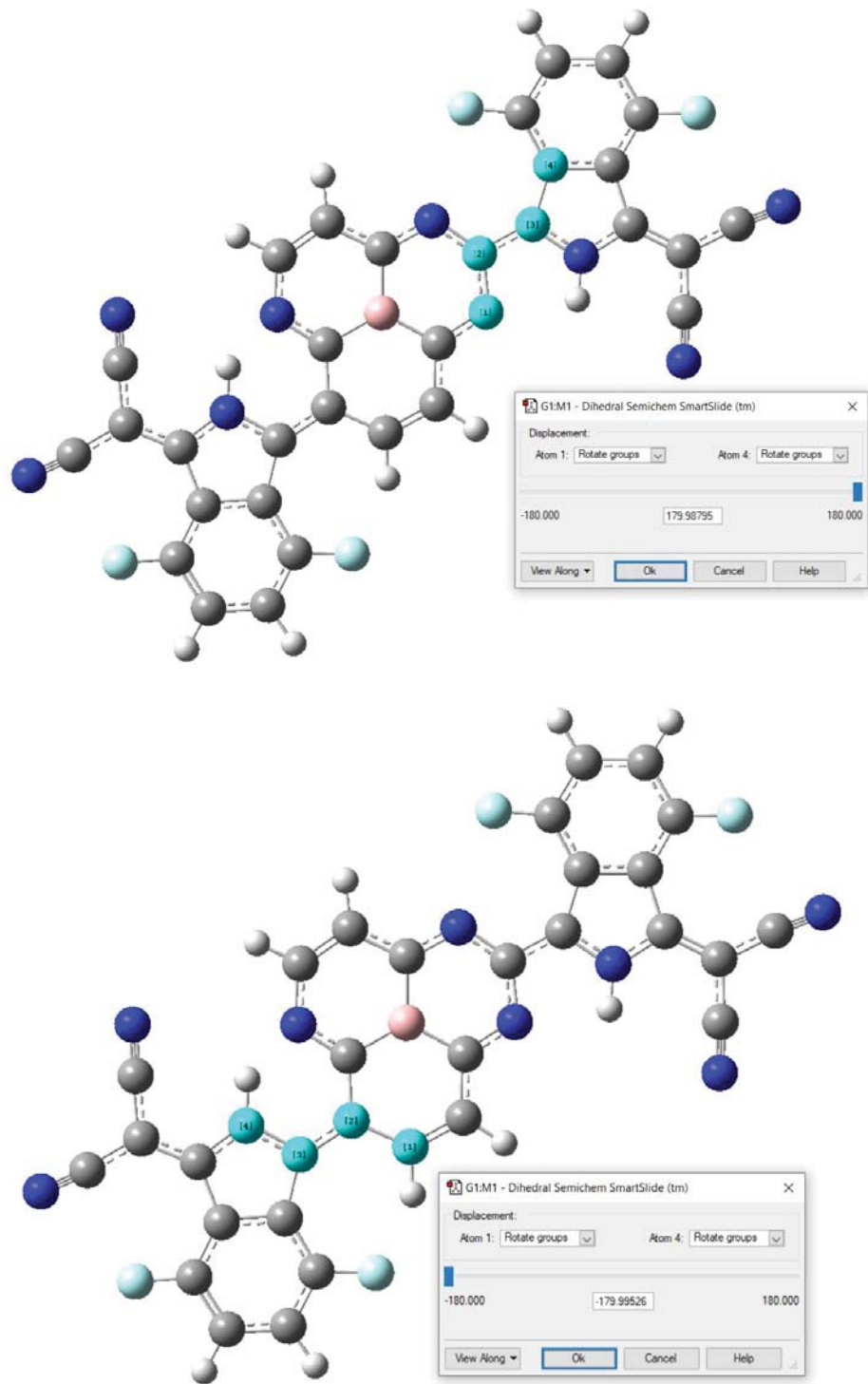
Şekil 4.15. Model C-L-S-F3

Yarı iletkenler için önemli olan parametrelerden biri de hedef moleküllerin iskelet sistemlerinin düzlemsel  $\pi$ -konjuge bir yapıya sahip olmasıdır. Tez kapsamında optimize geometrileri oluşturulan moleküllerden istenen sınır orbital enerjilerine sahip en düzlemsel yapılar  $179,98^\circ$  ile Model-B-L-NH-F2 ve Model-C-L-NH-F2 olarak bulunmuştur. Bu iki yapının da düzlemsellikleri diğer yapılara göre nispeten daha fazladır. Hesaplamalar ve oluşturulan optimize geometrilerin sonucunda bu yapıların düzlemsellikleri F---H ile N---H atomları arasında oluşan olası Van der Waals etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır.

Yapılarda bulunan F---H ve N---H atomları arasındaki mesafe 2.0 Å'dan daha kısa olarak ölçülmüştür (Şekil 4.16, Şekil 4.17). Bu değer atomlar arasında Van der Waals etkileşimi olabileceğini göstermektedir. Literatürde Van der Waals etkileşiminin “konformasyonel kilit” görevi görüp yapıların iskelet sisteminde burkulmaların önüne geçtiği ve sonuç olarak diğer yapılara kıyasla daha düzlemsel yapıda olmasına neden olduğu gösterilmiştir [52].



Şekil 4.16. Model B-L-NH-F2

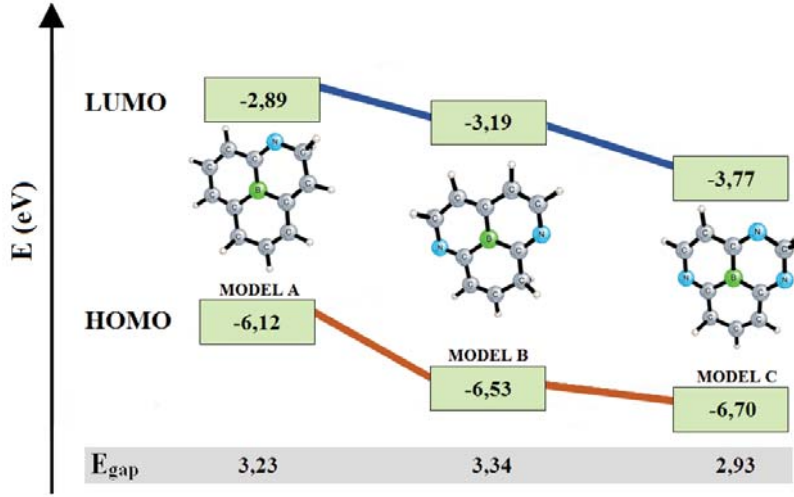


Şekil 4.17. Model C-L-NH-F2



## 5. YORUM

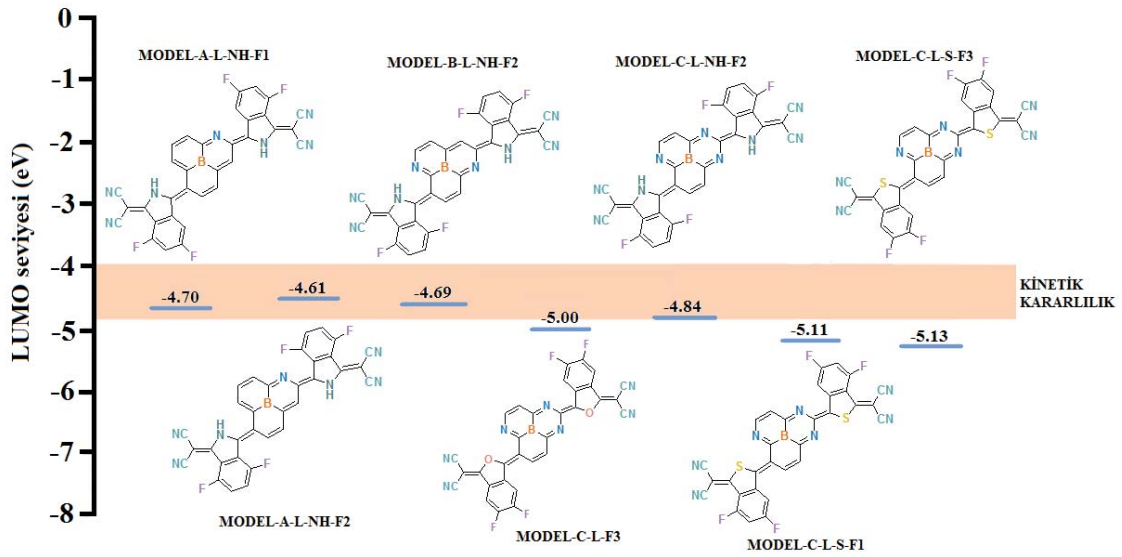
Yapılan çalışmaların sonucunda elde edilen veriler bize; organik yarı iletkenlerin sınır orbital enerjilerinin ayarlanmasında, elektron çeken yan gruplar ve substitüentler kadar temel iskelet yapının da önemli olduğunu göstermiştir.



Şekil.5.1. Temel iskelet yapının HOMO/LUMO ve bant aralığı (E<sub>gap</sub>) enerji değerleri.

Sadece temel iskelet yapıda azot(N) sayısının artması bile LUMO değerlerinde önemli derecede bir düşüş sağlamıştır. Bor atomunun merkeze yerleşmesi yapının kararlılığını artırmış ve elektron hareketliliğini artırarak delokalize bir iskelet sistemi oluşturmamızı sağlamıştır.

Literatürdeki organik yarı iletkenlerin çoğu yan grup olarak alkil yan zincirleri içermektedir. Organik yarı iletken omurgasına alkil yan zincirlerinin eklenmesinin iki temel yararı bulunmaktadır: 1) eklenen alkil yan zincirler yapıda çözücüde çözünme kolaylığı sağlamaktadır, 2) bu yan zincirler sayesinde LUMO enerji değerlerinin düşmesini sağlamasıdır. Fakat iletken omurgaya eklenen alkil yan zincirleri içerdikleri tekli bağlar nedeniyle yapıda konformasyonel burkulmalara sebep olarak düzlemsel  $\pi$ -konjuge sistemi bozmaktadır. Literatürde yapılara eklenen alkil yan grupları her ne kadar düşük LUMO enerji değerlerinin elde edilmesini sağlasa da hedeflenen seviyede ( $\leq -4,0$  eV) bir LUMO enerjisi elde etmek için yeterli olmadığı gözlenmiştir.



Şekil 5.2. Kinetik kararlılık bandı ve seçili moleküllerin LUMO enerjileri.

Bu tez çalışması ile literatürde de gözlemlendiği gibi istenilen düşük LUMO değerlerinin elde edilememesi ve geometrilerin düzlemselliklerindeki bozulmalar vb. sorunların hetero atomların eklendiği yeni yapıların önerilmesi, elektron çekici yan grupların çeşitlendirilmesi ve süstitüentler ile giderebileceği ortaya konulmuştur. Özellikle alkil yan grupların halkalı yapılarla değiştirilmesi ile hedef moleküllerin geometrinin daha düzlemsel olması ve  $\pi$ -konjuge sistemin korunması sağlanmıştır.

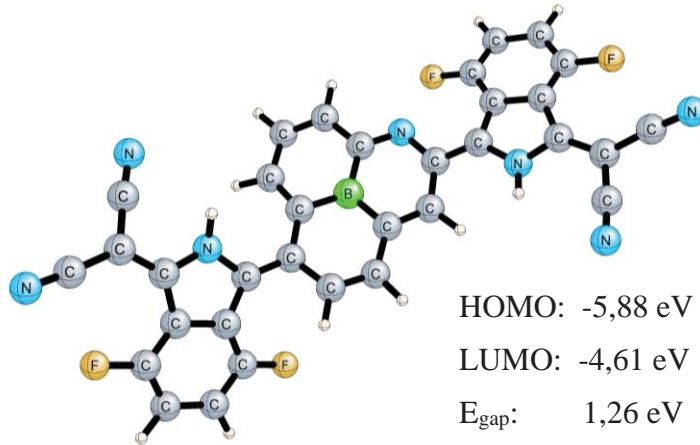
Bu tez çalışması kapsamında sunulan yeni yapılar sayesinde derin HOMO/LUMO değerleri elde edilmiştir. Bu değerlerin elde edilmesinde en büyük etki yan gruplarda bulunan yüksek elektron çekici -CN ve -F yapılarıdır. Elde edilen sonuçlar bize en düşük LUMO değerlerinin -CN yapılarının bulunduğu yan gruplar ile elde edildiğini göstermektedir. Fakat bazı moleküllerde elde edilen düşük LUMO değerleri kinetik kararlılık sınırının dışına çıkmaktadır ve düzlemsellikte bozulmalar göstermektedir. Bunun nedeninin -L yan gruplarında bulunan -CN yapılarının sistemde oluşturduğu sterik engelden kaynaklandığını görmekteyiz. Özellikle -L yan gruplarına eklenen flor süstitüentleri de bu sterik engeli artırmış ve yapılarda burkulmalara neden olmuştur.

Bazı yapılarda da mükemmel yakın düzlemsellik, kinetik kararlılık seviyesinde LUMO değerleri ve oldukça düşük bant aralığı elde edilmiştir. Bunun nedeni Model-B-L-NH-F2

gibi yapılarda flor ve azot atomlarının arasında oluşan olası Van der Waals etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır. Flor (F) ve azot (N) atomlarının arasındaki mesafenin 2.0 Å'dan daha kısa olarak ölçülmüş ve dolayısı ile Van der Waals etkileşimi yaptıkları bulunmuştur. Molekül içinde oluşan bu etkileşim sayesinde, yapılarda konformasyonel kilit oluşturduğu gözlemlenmiş ve yapı düzlemselliği korunmuştur.

Değerlendirilmeye alınan yapılar ve incelenen 75 molekülün büyük bir çoğunluğu, literatürde n-tipi yarı iletken malzemelerin sahip olması gereken ideal HOMO ve LUMO enerji seviyelerinin -5,5 eV ve -4,0 eV'dan az olması koşulunu sağlamaktadır. Özellikle; Model-A-L-NH-F1, Model-A-L-NH-F2, Model-B-L-NH-F2 ve Model-C-L-NH-F2 yapıları ile istenen HOMO/LUMO ( $\leq -5,5$  eV/ $\geq -4,0$  eV) aralığında ve dar iletkenlik bant aralıklarına sahip olan en iyi sonuçlar elde edilmiştir. Organik yarı iletkenlerde, iletkenliğin artması için gerekli olan  $\sim 1,0$  eV'luk iletkenlik bant aralığına oldukça yaklaşmıştır. Yine literatürde belirtildiği gibi  $\pi$ -konjuge bir sistem için gerekli olan düzlemsellik  $179,98^\circ$  gibi  $180^\circ$ 'ye en yakın derecede çalışılan moleküllerin çoğunluğunda elde edilmiştir.

Sonuç olarak; bu tez kapsamında çalışılan 75 borafenalen molekülü arasında hem ideal HOMO/LUMO ( $\leq -5,5$  eV/ $\geq -4,0$  eV) enerji seviyelerinde hem de 1,26 eV değeri ile en dar bant aralığına sahip olan ve  $165,1^\circ - 167,8^\circ$ 'lik açıyla düzleşme yakın bir şekilde elde edilen Model-A-L-NH-F2 adıyla kodladığımız yapı ile amaçladığımız sonuçlar elde edilmiştir.



Şekil 5.3. Model A-L-NH-F2

Model-A-L-NH-F2 yapısı ve çalışılmış olan diğer yapılarında istenen özelliklere sahip organik yarı iletkenler için önemli bir örnek olacaktır. Yapıların iletkenlik özelliklerinin ayarlanması alanında ve bundan sonra sunulacak yapıların hem deneysel hem de teorik çalışmaları için iyi bir başlangıç molekülü olarak kullanılabileceğini düşünmekteyiz

## 6. KAYNAKLAR

- [1] H. Bronstein, C.B. Nielsen, B.C. Schroeder, I. McCulloch, The role of chemical design in the performance of organic semiconductors, *Nature Reviews Chemistry*, 4, 66–77, (2020).
- [2] Y. Cao, C. Zhu, M. Barlig, K.P. Barker, X. Ji, A.J. Kalin, M. Al-Hashimi, and L. Fang, Electron-Deficient Polycyclic p-System Fused with Multiple B←N Coordinate Bonds, *The Journal of Organic Chemistry*, 86, 2100–2106, (2021).
- [3] N.P.S. Chauhan, N.S. Hosmane, M. Mozafari, Boron-based polymers: opportunities and challenges, *Materials Today Chemistry*, 14, 100184, (2019).
- [4] F. Chen, Y. Jiang, Y. Sui, J. Zhang, H. Tian, Y. Han, Y. Deng, W. Hu, and Y. Geng, Donor-Acceptor Conjugated Polymers Based on Bisisoindigo: Energy Level Modulation toward Unipolar n-Type Semiconductors, *Macromolecules*, 51 (21), 8652–8661, (2018).
- [5] H. Chen, G. Cai, A. Guo, Z. Zhao, J. Kuang, L. Zheng, L. Zhao, J. Chen, Y. Guo, and Y. Liu, Low Band Gap Donor-Acceptor Conjugated Polymers with Indanone-Condensed Thiadiazolo[3,4-g]quinoxaline Acceptors, *Macromolecules*, 52 (16), 6149–6159, (2019).
- [6] C. Dou, J. Liu, J. and L. Wang, Conjugated polymers containing B←N unit as electron acceptors for all-polymer solar cells, *Science China Chemistry*, 60, 450–459, (2017).
- [7] Y. Sui, Y. Deng, Y. Han, J. Zhang, W. Hu and Y. Geng, n-type conjugated polymers based on 3,3'-dicyano-2,2'-bithiophene: synthesis and semiconducting properties, *Journal of Material Chemistry C*, 6, 12896-12903, (2018).
- [8] C. Zhang and X. Zhu, n-Type Quinoidal Oligothiophene-Based Semiconductors for Thin-Film Transistors and Thermoelectrics, *Advanced Functional Materials*, 30, 2000765, (2020).
- [9] Y. Zhang, W. Wang, Theoretical rationale for the role of the strong halogen bond in the design and synthesis of organic semiconductor materials, *Computational and Theoretical Chemistry*, 1194, 113074, (2021).
- [10] K. Huang, G. Huang, X. Wang, H. Lu, G. Zhang and L. Qiu, Air-Stable and High-Performance Unipolar n-Type Conjugated Semiconducting Polymers Prepared by a “Strong Acceptor–Weak Donor” Strategy, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12, 17790–17798, (2020).
- [11] Y. Min, C. Dou, D. Liu, H. Dong, and J. Liu, Quadruply B←N-Fused Dibenzoazaacene with High Electron Affinity and High Electron Mobility, *Journal of the American Chemical Society*, 141, 17015–17021, (2019).
- [12] F. Liu, J. Liu and L. Wang, Effect of fluorine substitution in organoboron electron acceptors for photovoltaic application, *Organic Chemistry Frontiers*, 6, 1996–2003, (2019).
- [13] D. Li, H. Zhang, C. Wang, S. Huang, J. Guo and Y. Wang Construction of full-color-tunable and strongly emissive materials by functionalizing a boron-chelate for-ring-fused p-conjugated core, *Journal of Materials Chemistry*, 22, 4319, (2012).
- [14] F. Liu, J. Liu and L. Wang, Panchromatic Organoboron Molecules with Tunable Absorption Spectra, *Chemistry: An Asian Journal*, 15, 3314-3320, (2020).

- [15] M.M. Morgan, N. Maryam, T. Pickl, J. M. Rautiainen, H. M. Tuononen, W. E. Piers, G.C. Welch and B.S. Gelfand, Boron-nitrogen substituted dihydroindeno[1,2-b]fluorine derivatives as acceptors in organic solar cells, *Chemical Communications*, 55, 11095-11098, (2019).
- [16] M. Stojanovic and M. Baranac-Stojanovic, Mono BN-substituted analogues of naphthalene: a theoretical analysis of the effect of BN position on stability, aromaticity and frontier orbital energies, *New Journal of Chemistry*, 42, 12968-12976, (2018).
- [17] Ü. SOYDAL, İletken Polimer Kompozitlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 2014.
- [18] Saçak, M., Polimer kimyası, Gazi Büro Kitabevi, Ankara, 423-441, 2004.
- [19] N. M. S. KURZAMA, Enzyme Electrodes Fabricated By Dad Type Poly (2,5-di(furan-2-yl)thiazolo[5,4-d]thiazole) Conducting Polymer, thesis of master of science department of chemistry Karabük Üniversitesi, Karabük, 2020.
- [20] P. Chandrasekhar, Conducting polymers, fundamentals and applications: A practical approach, Kluwer Academic Publishers, Boston, 1999.
- [21] Anonim, Yarı İletkenler, <http://eng.harran.edu.tr/~nbesli/SEG/02.YariIletkenler.pdf> (Erişim tarihi: 17 Ocak 2023).
- [22] T. Demirtürk, Elektronik Ders Notları 2, <https://docplayer.biz.tr/21200014-Elektronik-ders-notlari-2.html> (Erişim tarihi: 17 Ocak 2023).
- [23] K. Prashanthan, T. Thivakarasarma, K. Balashankar and P. Ravirajan, Effect of interface modifiers on hole mobility in Hybrid Nanoporous Titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>)/Poly (3-hexylthiophene)(P3HT) solar cells, Proceedings of the 15th IEEE International Conference on Nanotechnology July 27-30, 2015, Rome, Italy
- [24] Z. Liang, X. Cheng, Y. Jiang, J. Yu, X. Xu, Z. Peng, L. Bu, Y. Zhang, Z. Tang, M. Li, L. Ye, and Y. Geng, P3HT-Based Organic Solar Cells with a Photoresponse to 1000 nm Enabled by Narrow Band Gap Nonfullerene Acceptors with High HOMO Levels, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 13, 61487–61495, (2021).
- [25] G. Kurtay, Elektrokromik ve Fotovoltaik Malzemeler İçin Donör-Akseptör Gruplar İçeren Pirel ve Tiyofen Türevlerinin Sentezi ve Polimerlerinin Hazırlanması, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2014.
- [26] M. Schaefer, C. Bartels, F. Leclerc and M. Karplus, Effective atom volumes for implicit solvent models: comparison between Voronoi volumes and minimum fluctuation volumes. *Journal of Computational Chemistry*, 22(15), 1857-1879, (2001).
- [27] O. Karabulut, Bazı 1-Süstitüefenil-3-(p-Metoksikarbonil) Fenil-5-Fenilformazanların Yapısal ve Spektral Özelliklerinin DFT ve TD-DFT Yöntemleriyle İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2015.
- [28] M. Aşan, Metal İyonlarına Duyarlı Yeni Tasarlanmış Ferrosenil Tiyazol Benzimidazol Sensörün Teorik Olarak İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2018.
- [29] W.J. Moore, Schrödinger: life and thought, Cambridge University Press, UK., 2011.
- [30] [C.J. Cramer, Essentials of computational Chemistry, John Wiley&Sons, 624 p., USA., 2013.

- [31] D. Sholl and J.A. Steckel, Density functional theory, A practical introduction, John Wiley&Sons, 252 p., USA., **2009**.
- [32] H. Köuppel, W. Domcke, I. Prigogine, S.A. Rice and L.S. Cederbaum, Multimode molecular dynamics beyond the Born-Oppenheimer approximation, Advances in Chemical Physics, Vol.57, John Wiley&Sons, USA., **2011**.
- [33] A. Szabo, Modern Quantum Chemistry: Introduction to advanced electronicstructure theory, Courier Dover Publications, 466p., USA., **1996**.
- [34] B.N. Plakhutin, Chemical bond order in the MO LCAO method. The approximation of zero differential overlap (ZDO), Journal of Structural Chemistry, 19(1), 10-14, (**1978**).
- [35] D.A. McQuarrie, Quantum Chemistry, University Science Books, 690p., USA., **2008**.
- [36] G.L.C. Moura, and A.M. Simas, Quantum molecular mechanics - a noniterative procedure for the fast ab initio calculation of closed shell systems, Journal of Computational Chemistry, 33(9), 958-969, (**2012**).
- [37] A. Hinchliffe, Computational quantum chemistry, John Wiley, 124p., USA., **1989**.
- [38] P. Hohenberg, and W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, Physical Review, 136, 864-871, (**1964**).
- [39] J.P. Finley, Using the local density approximation and the LYP, BLYP and B3LYP functionals with reference-state one-particle density matrix theory, Chemical Physics, 102(7), 627-639, (**2003**).
- [40] Y. Zhao, and D.G. Truhlar, Density functionals with broad applicability in Chemistry, Accounts of Chemical Research, 41(2), 157-167, (**2008**).
- [41] C.C.J. Roothaan, New developments in molecular orbital theory, Reviews of Modern Physics, 23, 69-89, (**1951**).
- [42] F. Jensen, Introduction to computational chemistry, John Wiley&Sons, 620p., USA., **2007**.
- [43] C. Cozza, M. Bonomi and A. Pietropaolo, A Versatile Computational Strategy To Characterize the Free-Energy Landscape of Excited States in Oligofluorenes, J. Chem. Theory Comput, 14, 5441–5445, (**2018**).
- [44] H. Jia and T. Lei, Emerging research directions for n-type conjugated polymers, Journal of Materials Chemistry C, 7, 12809-12821, (**2019**).
- [45] A. D. Becke, Hybrid Density Functional for Molecular Dynamics, J. Chem. Phys. 98, 5648, (**1993**)
- [46] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, Phys. Rev. B 37, 785, (**1988**)
- [47] W. J. Stevens, M. H. Frisch, and J. J. P. Stewart, The B3LYP hybrid density functional method, J. Chem. Phys. 101, 154, (**1994**)
- [48] A. D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, Physical Review A, 38, 3098–3100, (**1988**).
- [49] E. Shiratani and M. Sasai, Molecular scale precursor of the liquid–liquid phase transition of water, J. Chem. Phys. 108, 3264, (**1998**).
- [50] Gaussian 16, Revision C.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L.

- Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2016**.
- [51] T. Hatakeyama, K. Shiren, K. Nakajima, S. Nomura, S. Nakatsuka, K. Kinoshita, J. Ni, Y. Ono and T. Ikuta, Ultrapure Blue Thermally Activated Delayed Fluorescence Molecules: Efficient HOMO-LUMO Separation by the Multiple Resonance Effect, *Advanced Materials*, 28, 2777–2781, (**2016**).
- [52] L. Ding, Z.Y. Wang, J.Y. Wang, P. Jian, Organic Semiconducting Materials Based On BDOPV: Structures, Properties, and Applications, *Chinese Journal of Chemistry*, 38, 13-24, (**2020**).