

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

**1,3,5-TRİAZİN TABANLI ORGANİK ELEKTROLUMİNESANT
MOLEKÜLLERİN ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: ERCAN ARVAS
DANIŞMAN: DOÇ. DR. SELÇUK GÜMÜŞ

VAN-2015

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

**1,3,5-TRİAZİN TABANLI ORGANİK ELEKTROLUMİNESANT
MOLEKÜLLERİN ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: ERCAN ARVAS

Bu çalışma YYÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı tarafından **2015-FBE-YL021**
No'lu proje olarak desteklenmiştir

VAN-2015

KABUL VE ONAY SAYFASI

KİMYA Anabilim Dalı'nda DOÇ.DR. SELÇUK GÜMÜŞ danışmanlığında, ERCAN ARVAS tarafından sunulan **“1,3,5-TRİAZİN TABANLI ORGANİK ELEKTROLUMİNESANT MOLEKÜLLERİN ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ”** isimli bu çalışma Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince 06./11/2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile başarılı bulunmuş ve yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Doç. Dr. Selçuk GÜMÜŞ

İmza:

Üye: Yrd. Doç. Dr. Zeynep Şilan TURHAN İRAK

İmza:

Üye: Yrd. Doç. Dr. Murat AYCIBİN

İmza:

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

İmza
Prof. Dr. Suat ŞENSOY
Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

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

(İmza)

Ercan ARVAS

ÖZET

1,3,5-TRİAZİN TABANLI ORGANİK ELEKTROLUMİNESANT MOLEKÜLLERİN ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

ARVAS, Ercan

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Selçuk GÜMÜŞ

Ekim 2015, 80 sayfa

Bu tez çalışmasında, son zamanlarda bilim insanlarının ilgisini çok fazla çeken potansiyel organik elektroluminesant bileşikler ele alınmıştır. Bu organik bileşiklerin elektronik özellikleri hesapsal yöntemlerle incelenmiştir. Bazı önemli sonuçlar elde edilmiştir.

Çalışılan moleküllerin geometrileri, GaussView5.0 yazılım programının yardımıyla çizilmiştir. Teorik hesaplamalar GAUSSIAN09 paket programından faydalanılarak elde edilmiştir. Daha sonra teorik hesaplarla optimize edilen moleküllerin HOMO (En yüksek enerjili dolu orbital)–LUMO (En düşük enerjili boş orbital) şekilleri elde edilmiştir. Her molekülün HOMO-LUMO enerji farkı (ΔE) elektronvolt (eV) cinsinden hesaplanmıştır. Sonuçlar, ilgili literatürden alınan değerler ile karşılaştırılmış, önemli bulgulara ulaşılmıştır.

Bu çalışmada kullanılan Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (YFT) yönteminin B3LYP 6-31G (d,p) temel küme hesabıyla elde edilen teorik ve simülasyon sonuçlarına göre; 1,3,5-Triazin içeren altı molekülden, 6a molekülünün HOMO-LUMO enerji farkı (ΔE) 2.095 eV olduğu ve çalışılan moleküller içerisinde potansiyel optoelektronik özelliğe sahip olduğu tespit edilmiştir. Çalışma, bu yönüyle optoelektronik malzeme eldesi açısından sentetik organik kimya prosedürlerine ışık tutması beklenmektedir.

Anahtar kelimeler: Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (YFT), 1,3,5-Triazin bileşikleri, Optoelektronik özellik, Elektroluminesant moleküller.

ABSTRACT

DETERMINATION OF THE ELECTRONIC PROPERTIES OF SOME 1,3,5-TRIAZINE BASED ORGANIC ELECTROLUMINESCENT COMPOUNDS

ARVAS, Ercan
M. Sc., Department of Chemistry
Supervisor : Doç. Dr. Selçuk GÜMÜŞ
October 2015, 80 pages

In this study, some potential electroluminescent compounds were considered which receive considerable interest by the scientist in recent years. The electronic properties of the organic compounds have been investigated with computational methods and important results have been obtained.

The geometries of studied compounds were drawn by GaussView5.0 computer program. The theoretical calculations have been performed by using GAUSSIAN09 package program. The HOMO (Highest occupied molecular orbital)-LUMO (Lowest unoccupied molecular orbital) schemes of triazine based compounds have been obtained after geometry optimizations. HOMO-LUMO energy difference (ΔE) in eV has been calculated for each molecule. The results were compared with the data obtained from the relevant literature and important conclusions have been obtained.

According to the results obtained by using Density Functional Theory (DFT) method B3LYP/6-31G (d,p) basis set; among the series of six 1,3,5-Triazine containing compounds, 6a, which has $\Delta E=2.095$ eV, was found to possess the most potential optoelectronic property. The study is expected to shed light on this aspect of optoelectronic materials to achieve in terms of synthetic organic chemistry procedures.

Key words: Density Functional Theory (DFT), 1,3,5-Triazine compounds, Optoelectronic property, Electroluminescent compounds.

ÖN SÖZ

Bu tez çalışmasında, her türlü ilgi ve yardımlarını esirgemeyen danışmanım Sayın Doç.Dr. Selçuk GÜMÜŞ'e teşekkür ederim. Ayrıca bu çalışma esnasında maddi ve manevi desteğini hiç esirgemeyen annem Hamide ARVAS ve babam İbrahim ARVAS'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında beni her zaman motive eden kardeşlerim Muhammed Şükrullah ARVAS, Kader ARVAS, Kübra ARVAS, Naşide ARVAS, Gülcan ARVAS ve Raşide ARVAS'a çok teşekkür ederim.

2015

Ercan ARVAS

İÇİNDEKİLER

| | Sayfa |
|--|--------------|
| ÖZET..... | i |
| ABSTRACT..... | iii |
| ÖN SÖZ..... | v |
| İÇİNDEKİLER..... | vii |
| ÇİZELGELER LİSTESİ..... | ix |
| ŞEKİLLER LİSTESİ..... | xi |
| SİMGELER VE KISALTMALAR..... | xiii |
| 1. GİRİŞ..... | 1 |
| 1.1. Araştırmaya Giriş..... | 1 |
| 1.2. Araştırmanın Amacı ve Önemi..... | 2 |
| 2. LÜMİNESANS..... | 3 |
| 2.1. Lüminesans Türleri..... | 3 |
| 2.1.1. Fotolüminesans..... | 3 |
| 2.1.2. Radyolüminesans..... | 4 |
| 2.1.3. Termolüminesans..... | 4 |
| 2.1.4. Kemilüminesans..... | 5 |
| 2.1.5. Biyolüminesans..... | 5 |
| 2.1.6. Elektrolüminesans..... | 6 |
| 2.2. Lüminesans Oluşum Mekanizması..... | 7 |
| 2.3. Floresans ve Fosforesans..... | 7 |
| 2.4. Floresans ve Fosforesansı Etkileyen Unsurlar..... | 10 |
| 2.4.1. Floresans ve fosforesans verimi..... | 10 |
| 2.4.2. Floresansta geçiş tipleri..... | 11 |
| 2.4.3. Kuantum verimi ve geçiş tipi..... | 11 |
| 2.4.4. Floresans ve yapı..... | 12 |
| 2.4.5. Yapısal sertliğin etkisi..... | 14 |
| 2.4.6. Sıcaklık ve çözücü etkisi..... | 15 |

| | Sayfa |
|--|--------------|
| 2.4.7. Floresansa pH'ın etkisi..... | 15 |
| 2.4.8. Çözünmüş oksijen etkisi..... | 15 |
| 2.4.9. Derişim etkisi..... | 16 |
| 2.5. Lüminesans Spektrumları..... | 17 |
| 2.6. Lüminesans Analiz Sistemleri..... | 17 |
| 2.7. Organik Işık Yayan Diyotlar (OLED)..... | 18 |
| 3. HESAPLAMALI KİMYA..... | 20 |
| 3.1. Hesaplamalı Kimyanın Tarihçesi | 21 |
| 3.2. Geometri Optimizasyonu..... | 22 |
| 3.3. Hesaplamalı Kimya Yöntemleri..... | 24 |
| 3.3.1. Moleküler mekanik metotlar..... | 24 |
| 3.3.2. Elektronik yapı metotları..... | 25 |
| 3.4. Ab-initio Metotları..... | 26 |
| 3.5. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi(DFT veya YFT)..... | 28 |
| 3.6. Yarı-deneysel (Semi-empirik) Metotlar | 29 |
| 3.7. Temel Kümeler (Basis sets)..... | 30 |
| 4. TRİAZİNLER..... | 32 |
| 4.1. 1,2,3-Triazin..... | 33 |
| 4.2. 1,2,4-Triazin..... | 33 |
| 4.2.1. 1,2,4-Triazinlerin sentez yöntemi..... | 33 |
| 4.3. 1,3,5-Triazin..... | 34 |
| 4.3.1. 1,3,5-Triazin türevleri ve uygulama alanları..... | 36 |
| 4.3.2. 1,3,5-Triazin eldesi..... | 39 |
| 5. MATERYAL ve METOD..... | 40 |
| 5.1. Bilgisayar Donanımları..... | 43 |
| 6. SONUÇ ve TARTIŞMA..... | 44 |
| 6.1. Geometri Optimizasyonu ve Enerji Sonuçları..... | 48 |
| KAYNAKLAR..... | 56 |
| ÖZGEÇMİŞ..... | 60 |

ÇİZELGELER LİSTESİ

| Çizelge | Sayfa |
|--|--------------|
| Çizelge 2.1. Lüminesans türleri..... | 6 |
| Çizelge 2.2. Jablonski diyagramında gösterilen molekül içi olaylar ve süreleri.... | 10 |
| Çizelge 2.3. Etanol çözeltisinde benzenin floresansına süstitüsyon etkisi..... | 13 |
| Çizelge 6.1. Hesaplanan yapıların moleküler orbital enerjileri (eV cinsinden).... | 53 |

ŞEKİLLER LİSTESİ

| Şekil | Sayfa |
|---|-------|
| Şekil 2.1. Lüminesans (ışıldama) oluşumu..... | 3 |
| Şekil 2.2. Radyolüminesans oluşumu..... | 4 |
| Şekil 2.3. Termolüminesans şiddetinin sıcaklığa bağlı değişimi..... | 5 |
| Şekil 2.4. Elektrolüminesans oluşum mekanizması..... | 6 |
| Şekil 2.5. Singlet-triplet uyarılmış haller | 7 |
| Şekil 2.6. Jablonski diyagramı..... | 8 |
| Şekil 2.7. Fluoren ve bifenil..... | 14 |
| Şekil 2.8. Fotolüminesans şiddetinin derişime bağlı eğrisi..... | 16 |
| Şekil 2.9. Floresans, fosforesans ve uyarma pikleri..... | 17 |
| Şekil 2.10. OLED cihazının şematik gösterimi..... | 19 |
| Şekil 3.1. Potansiyel enerji diyagramı | 23 |
| Şekil 3.2. Moleküllerde titreşim türleri..... | 25 |
| Şekil 4.1. Triazinler..... | 32 |
| Şekil 4.2. 1,2,4-triazin eldesi..... | 34 |
| Şekil 4.3. Triazin türevli yapıların hidrojen bağı donör ve akseptör bölgeleri..... | 35 |
| Şekil 4.4. s-triazin türevleri..... | 36 |
| Şekil 4.5. Melamin oluşumu..... | 37 |
| Şekil 4.6. Rezin oluşumu..... | 38 |
| Şekil 4.7. Diklorotriazinil boyar maddesi..... | 39 |
| Şekil 4.8. CC eldesi..... | 39 |

| Şekil | Sayfa |
|--|--------------|
| Şekil 4.9. CC oluşumu..... | 39 |
| Şekil 5.1. GaussView5.0 programında: a) kullanıcı ara yüzü, b) çalışma alanı, c) moleküler orbitallerin görüntülenmesi..... | 42 |
| Şekil 6.1. Literatürde sentezlenen bazı yapılar..... | 46 |
| Şekil 6.2. Triazin tabanlı 1a,2a,3a,4a,5a ve 6a yapıları..... | 47 |
| Şekil 6.3. Triazin tabanlı yapıların DFT/B3LYP-6-31g(d,p) metodu kullanılarak optimize edilmiş yapıları..... | 50 |
| Şekil 6.4. Triazin tabanlı yapıların HOMO-LUMO orbitalleri ve HOMO-LUMO enerji farkı (eV cinsinden)..... | 53 |

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

| Simgeler | Açıklama |
|----------------------|--------------------------------------|
| a.u | Hartree (atomik birim) enerji birimi |
| e⁻ | Elektron |
| eV | Elektronvolt |
| k | Hız sabiti |
| kcal | Kilo kalori |
| cal | Kalori |
| n | Temel enerji düzeyindeki orbital |
| nm | Nanometre |
| ρ | Elektron Yoğunluğu |
| s | Saniye |
| β | Beta |
| Φ | Kuantum verimi |
| °C | Santigrad derece |
| π | Orbital |
| π* | Yüksek enerjili orbital |
| Σ | Toplam |
| σ | Temel hal orbitali |
| σ* | Temel hal uyarılmış orbitali |
| ΔE | Enerji farkı |
| E | Enerji |
| S₀ | Temel hal |
| S₁ | Uyarılmış singlet hal 1 |
| S₂ | Uyarılmış singlet hal 2 |
| T₁ | Uyarılmış triplet hal |

| | |
|-----------|-----------------------|
| Ψ | Dalga fonksiyonu |
| \hat{H} | Hamiltonien operatörü |
| γ | Gama ışını |

Kısaltmalar

Açıklama

| | |
|----------------|--|
| A | Akseptör |
| AM1 | Austin Modeli 1 |
| Ar-Ge | Araştırma Geliştirme |
| B3LYP | Becke'in 3 Parametrelili Karma Lee, Yang, Parr Korelasyon Fonksiyoneli |
| BAP | Bilimsel Araştırma Proje |
| CA | Siyanürik asit |
| CC | Siyanürik klorür |
| D | Donör |
| DFT/YFT | Density Functional Theory/Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi |
| GB | Giga Byte |
| GTO | Gaussian Tipi Orbital |
| HF | Hartree–Fock |
| HOMO | En Yüksek Enerjili Dolu Moleküler Orbital |
| ITO | İndiyum kalay oksit |
| IR | İnfrared |
| LUMO | En Düşük Enerjili Boş Moleküler Orbital |
| NMR | Nükleer Manyetik Rezonans |
| OLED | Organik Işık Yayan Diyotlar |
| OLM | Organik Lüminesant Molekül |
| OPV | Organik Güneş Hücresi |
| OFET | Organik Alan Etkili Transistör |
| OTFT | Organik İnce Film Transistörler |
| PED | Potansiyel Enerji Diyagramı |

| | |
|-------------|--|
| PEY | Potansiyel Enerji Yüzeyi |
| pH | Asitlik-bazlık derecesi |
| Ph | Fenil |
| PM3 | Parametrik Metot-3 |
| RAM | Random Access Memory |
| SCF | Self-Consistent Field/Özuyumlu Alan Metodu |
| STO | Slater Tipi Orbital |
| T(K) | Sıcaklık (Kelvin cinsinden) |
| TL | Termolüminesans |
| UV | Ultraviyole |

1. GİRİŞ

1.1. Araştırmaya Giriş

Fotovoltaik etki, ilk kez 1839 yılında Becquerel tarafından bulunmuştur. Becquerel, fotoelektrokimyasal süreci gözlemleyerek fotovoltaik etkiyi keşfetmiştir. Becquerel, bir çözelti içine yerleştirdiği gümüş bromür veya gümüş klorür kaplı platin elektrotta ışık verdiğinde foto-akım elde etmiştir (Spanggaard ve Krebs, 2004). Foto-iletkenlik tarihte ilk defa 1873 yılında Smith (1873) ve 1876 yılında Adams (1876) tarafından selenyum ile çalışmaları sonucu rapor edilmiştir. Organik lüminesant moleküller alanındaki çalışmalar ise 1900'lü yılların başlarında, katı antrasenin foto-iletkenlik özelliğinin bulunmasıyla başlar. 1959 yılında Kallman ve Pope antraseni iki elektrot arasına alıp, elektrotların bir tarafına ışık göndererek fotovoltaik etkiyi gözlemlemiştir; ancak bu olayı tam olarak açıklayamayarak aydınlık ve karanlık elektrotlarda farklı eksiton ayırım mekanizması olduğu önermesinde bulunmuşlardır (Benanti ve Venkataraman, 2006).

1900'lü yılların ortalarında, organik materyallerin foto-reseptör olarak kullanılması çalışmaları üzerinde yoğunlaşmaya başlanmıştır. Anorganik materyallerle oluşturulan cihazlara kıyasla, organik moleküllerle oluşturulan cihazların en çarpıcı avantajları; plastik altlık üzerine kaplanabilirlikleri, van-der Waals kuvvetleri sayesinde etkileşim içerisinde bulunan komşu organik moleküllerin arasındaki bağlar ile yumuşak ve esnek yapılar elde edilebilmesi, eritme yöntemi, baskı tekniği ve çözelti biriktirilmesi gibi düşük maliyetli ve düşük sıcaklık kullanılarak uygulanabilen metotlarla kaplama yapılabilmesi sıralanabilir (Bhushan, 2004; Carpick ve Salmeron, 1997; Sellner, 2005). Bu yüzden, bilimsel açıdan olduğu kadar ticari açıdan da foto-iletkenlik ve bunlara bağlı konular ilgi odağı haline gelmiştir. 1960'lı yılların başlarında metilen mavisi gibi yaygın olarak kullanılan birçok boyanın yarıiletken özelliği olduğu keşfedilmiştir. Takip eden yıllarda, bu boyaların fotovoltaik etki sergiledikleri ortaya çıkarılmıştır. Organik yarı iletkenler, araştırmacılar için ilgi çekici olmasına rağmen; organik elektronüğün ilk defa organik lüminesant moleküller (OLM), organik güneş hücresi (OPV), organik ışık yayan diyotlar (OLED) ve organik alan etkili transistörlerin (OFET) üretiminde

kullanılması 1980'li yılların ortalarını bulmuştur (Forrest, 2004; Gustafsson, 1992; Malenfant, 2002). Bütün bu gelişmelere rağmen organik materyal kullanılarak yapılan cihazların verimleri anorganiklere göre kıyaslanamayacak kadar düşük olduğundan o yıllarda dünya pazarında istenilen düzeyde yer alamamıştır.

Organik lüminesant moleküller alanında araştırmalar özellikle 2005 yılından sonra katlanarak artmıştır. Organik lüminesant moleküller tek olarak kullanılabildikleri gibi güçlü elektron çekici grup olan floren türevleri ile karışım yapılarakta kullanılabilmektedir (Benanti ve Venkataraman, 2006). Araştırma gruplarının ve şirketlerin Ar-Ge bölümlerinin hedefi yüksek etki değerine sahip, kararlı ve uzun yıllar kullanılabilecek organik malzemeler tasarlayarak yüksek verimlerle elektrik üretmektir. 2012 yılında yapılan bir çalışmada farklı elektron çekici grupların fotovoltaik etkiye olan etkisi detaylı olarak gösterilmiş ve yapıda güçlü bir elektron çekici gurup bulunması durumunda verimin katlanarak arttığı bulunmuştur (Cho ve ark., 2012).

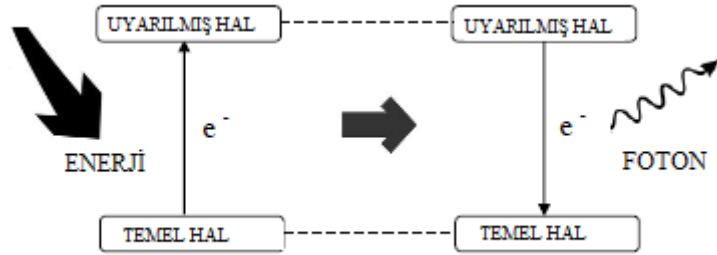
1.2. Araştırmanın Amacı ve Önemi

Organik elektrolüminesant moleküller, tam renk monitör özelliği, esneklik ve ışık kaynağı uygulamalarından dolayı, son zamanlarda hem bilimsel hem de endüstride yaygın araştırma konusu olmaktadır. Yakın tarihli araştırmalarda, yapısında hem elektron veren (donör), hem de çekici (akseptör) gruplar içeren dolayısıyla elektronik geçişleri intramoleküler düzeyde gerçekleştirebilen yapıların üretilmesi ve uygulaması planlanmaktadır.

Bu projede triazin tabanlı organik elektrolüminesant yapıların elektronik ve yapısal özellikleri teorik olarak incelenmiştir. Bu çalışmada teorik olarak incelenen moleküllerde yapılarında triazin ve siyanür gruplarıyla elektron çekici, benzen, antrasen ve piren gruplarıyla da elektron veren bölümler bulunmaktadır. Yapılan çalışma sentetik prosedürler gerçekleştirilmeden önce triazin tabanlı yapıların optoelektronik özelliklerini yansıtacağı için, sentetik organik kimya çalışmalarını aydınlatması beklenmektedir.

2. LÜMİNESANS

Atom ve moleküllerin dışarıdan verilen enerjiyi soğurmasıyla elektronlar bir üst enerji düzeyine çıkarlar. Bu uyarılmış elektronlar, tekrar enerjisi daha düşük düzeye inerken atomun ya da molekülün ortama ışın yayması olayına lüminesans (ışıldama) denir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Lüminesans (ışıldama) oluşumu.

Çevremizde karşılaştığımız bazı olaylar; floresan lambalar, ateş böcekleri, ışık saçan denizanaları, ışıklı demir yolu kurtçukları ve denizde yakamoz oluşumu lüminesans sonucu oluşurlar. Ayrıca 2007 Nobel kimya ödülü denizanalarının floresan özellik gösteren yeşil floresan proteinlerin bulunması çalışmasına layık görülmüştür (Ersöz, 2010).

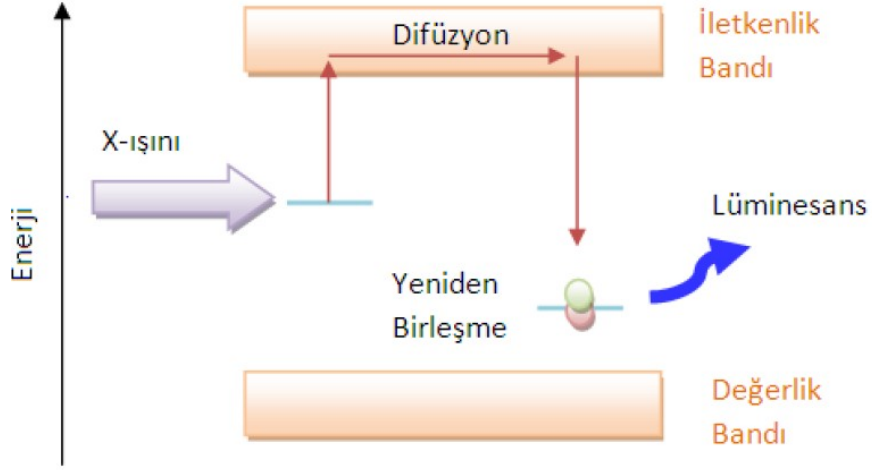
2.1. Lüminesans Türleri

2.1.1. Fotolüminesans

Elektronların ışıkla uyarılarak bir üst enerji seviyesine yükseltilmesiyle gerçekleşmektedir. Bu uyarma, ara enerji düzeyleri üzerinden geçerek bir, iki veya çok kademeli olarak da gerçekleşebilir. Uyarılan elektronun boşlukla (hole) çift oluşturması faz içi çarpışmalar ve muhtemel enerji kayıpları yüzünden gecikmeli olarak yürüyebilir. (Sönmez, 2011).

2.1.2.Radyolüminesans

Uyarma X-ışını veya gama (γ) ışını kaynağı ile sağlanıyorsa, meydana gelen ışıdamaya radyolüminesans adı verilir (Şekil 2.2), (Ertik, 2013).

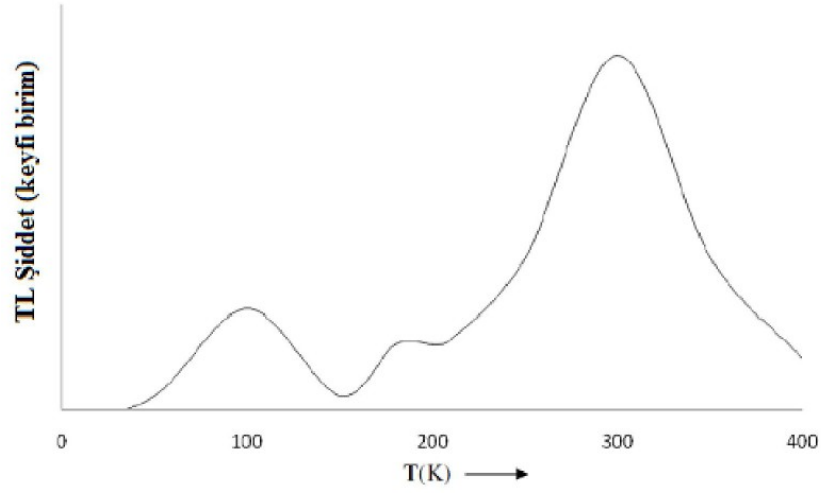


Şekil 2.2. Radyolüminesans oluşumu (Ertik, 2013).

2.1.3.Termolüminesans

Yalıtkan ve yarı yalıtkan maddeler çevrelerinde bulunan radyoaktif maddelerin ışınlarını soğururlar. Radyasyona maruz kalan lüminesant maddelerin değerlik bandındaki elektronlar uyarılarak iletkenlik bandına geçer, iletkenlik bandında kalan elektronlar tekrar değerlik banda geçerken iki bant arasındaki yasak bölgede tuzaklara hapsolür. Bu madde ısıtılırsa tuzaklarda hapsolan elektronlar iletkenlik bandına geçer, oradan da tekrar değerlik banda dönerken ışımaya yapar. İşte bu ışık emisyonuna termolüminesans (TL) denir (Ertik, 2013).

Termolüminesans şiddeti sıcaklığa veya zamana bağlı olarak grafiğe geçirilebilir. Aşağıda termolüminesans olayının sıcaklığa bağlı grafiği gösterilmiştir (Şekil 2.3).

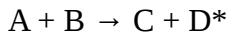


Şekil 2.3. Termoluminesans şiddetinin sıcaklığa bağlı değişimi (Sönmez,2011).

2.1.4. Kemilüminesans

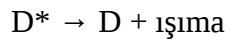
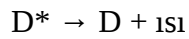
Ekzotermik bir tepkimede açığa çıkan enerjinin belli bir kısmının ışımaya dönüşmesi sonucunda meydana gelen lüminesans olayıdır. Bu olayın temel sebebi reaksiyon sonucu açığa çıkan enerjinin oluşan ürünleri uyarılmış hale getirmesidir. Uyarılan lüminesant molekül ışıma yapabilir veya ışıma yapmak üzere bir başka molekülü uyarabilir. Bu durum şu şekilde gösterilebilir.

Kemilüminesans reaksiyonu

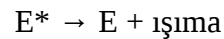
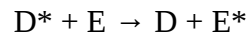


Kemilüminesans oluşumu

I. Yol



II. Yol



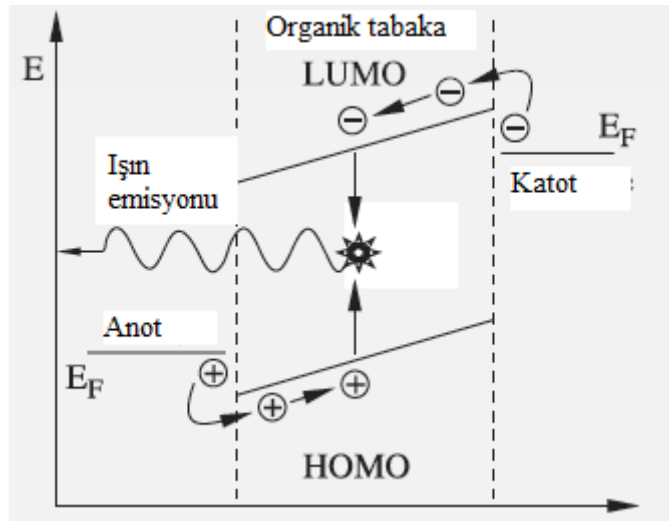
Reaksiyonlarda (*) ile gösterilen moleküller uyarılmış molekülleri ifade etmektedir. Yukarıda da görüldüğü gibi kemilüminesans olayı iki şekilde cereyan eder (Ersöz, 2010).

2.1.5. Biyoluminesans

Kemilüminesans oluşumunda etkin olan kimyasal tepkime bir canlı bünyesinde gerçekleşmesi olayına biyoluminesans denir (Ersöz, 2010).

2.1.6. Elektrolüminesans

Lüminesant maddenin elektrik akımı veya çok güçlü elektriksel alan ile uyarılması sonucu meydana gelen ışılda olayına elektrolüminesans adı verilir (Şekil 2.4), (Ertik, 2013). Elektrolüminesans optik ve elektriksel bir olgu olup malzemenin içinden geçen elektrik akımına veya çok güçlü elektriksel alana tepki olarak ışık yayma durumudur (Godlewski ve Obarowska, 2007).



Şekil 2.4. Elektrolüminesans oluşum mekanizması (Godlewski ve Obarowska, 2007).

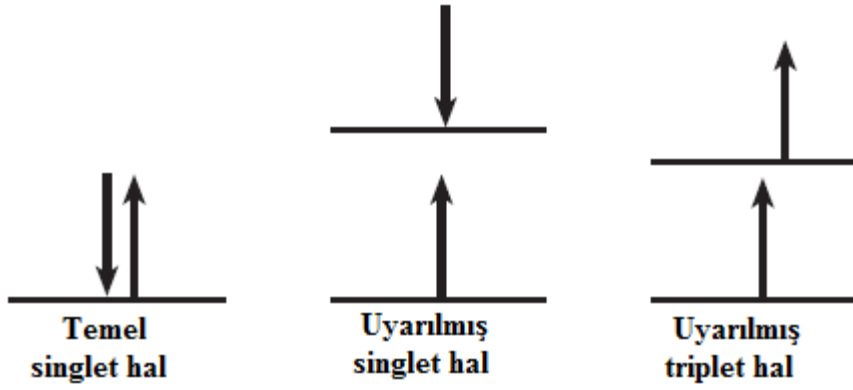
Lüminesansın çeşitli türlerine aşağıda kısaca değinilmiştir (Çizelge 2.1).

Çizelge 2.1. Lüminesans türleri (Ertik, 2013).

| Lüminesans türleri | Uyarılma kaynağı |
|--------------------|-------------------------------|
| Fotolüminesans | Işık |
| Elektrolüminesans | Elektron |
| Termolüminesans | Isı |
| Radyolüminesans | X-ışını veya gama ışını |
| Biyolüminesans | Biyolojik mekanizma |
| Kemilüminesans | Kimyasal enerji |
| Röntgenolüminesans | X-ışını |
| Tribolüminesans | Mekanik cihazlar |
| Katodolüminesans | Katot ışını |
| Kristalolüminesans | Kristalizasyon |
| Sonolüminesans | Ses |
| Lonolüminesans | Pozitif ya da negatif iyonlar |

2.2. Lüminesans Oluşum Mekanizması

Lüminesans olayı, genel olarak moleküllerin değerlik bandında bulunan elektronun bir etken tarafından uyarılması sonucunda başlatılır. Bir orbitalde en fazla iki elektron zıt spinlerde bulunması durumu spektroskopide singlet hal olarak isimlendirilir. Temel singlet haldeki bir molekülün bir elektronu uyarılarak bir üst enerji seviyesine spinini değiştirmeden çıkmasına uyarılmış singlet hal denir. Bazı durumlarda uyarılan elektronun spininde bir değişim gözlenir, bir üst enerji seviyesine ters spinli olarak yani temel haldeki elektronla eşleşmeyecek şekilde yerleşirse triplet hal oluşur (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. Singlet-triplet uyarılmış haller.

Uyarılmış singlet ve triplet hallerin spinleri farklı olduğu gibi enerjileri ve ömürleri de farklıdır. Uyarılmış triplet halin enerjisi genellikle uyarılmış singlet halden dönüşüm sonucu oluştuğu için uyarılmış singlet hale göre daha düşüktür. Uyarılmış singlet halin ömrü $10^{-5} - 10^{-8}$ s arasında iken uyarılmış triplet halin ömrü daha uzun olup $10^{-4} - 10^2$ s aralığındadır (Ersöz, 2010).

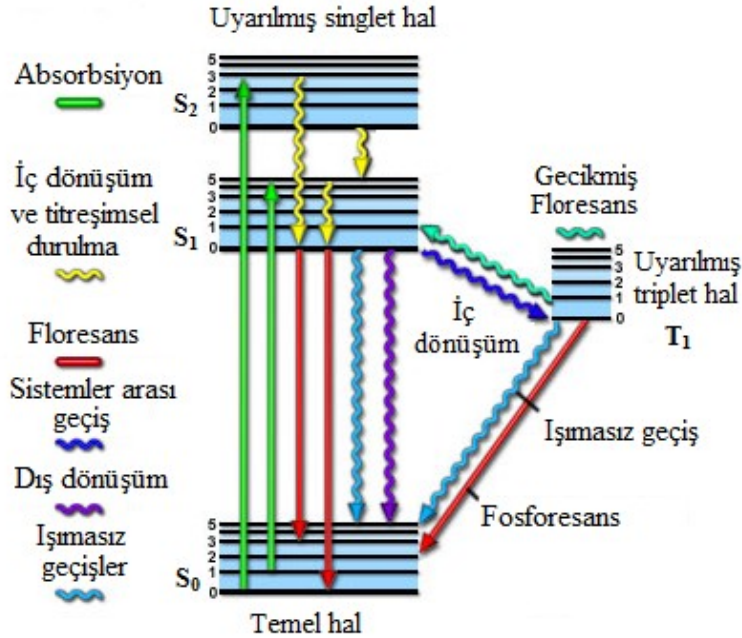
2.3. Floresans ve Fosforesans

Floresans olayı, sönüm süresi sıcaklıktan bağımsız olan ve molekül uyarıldığı süre boyunca devam eden ışımaya olayıdır. Floresans olayında elektronlar uyarılma boyunca bir üst enerji seviyesinde bulunurlar ve uyarılma kesildikten sonra görünür bölge

ışığı yayarak tekrar temel seviyeye geçiş yaparlar. Floresans ışımada elektronlar temel seviyede ters spinli olarak yerleşmiş olan elektronlar uyarma sırasında singlet konumuna geçerler ve uyarma kesildikten sonra tekrar temel duruma geçerler. Floresans olayında yayılan ışığın dalga boyu uyarıcı ışığın dalga boyundan daha büyüktür. Enerjinin bir kısmının ısı enerjisine dönüştüğü için yayılan ışığın enerjisi daha küçüktür.

Uyarılmış bir elektronun enerjisini kaybetmesi fosforesans olayıyla da gerçekleşir. Fosforesans olayında elektronlar herhangi bir ışın kaynağı ile uyarılmanın ardından uyarma kesilince dahi ışımaya devam edebilmektedir. Çünkü fosforesans olayında elektronlar uyarılmış singlet durumunda uyarılmış triplet durumuna geçebilirler. Bir triplet, singlet geçişi; singlet, singlet dönüşümüne göre çok daha az olasıdır; bu nedenle, uyarılmış triplet halin ortalama ömrü, 10^{-4} s'den daha fazla sürebilir. Bu yüzden fosforesans ışımaya, floresans ışımaya göre çok daha uzun sürelidir (Sönmez, 2011).

Floresans, fosforesans ve diğer geçiş türleri en iyi Jablonski diyagramında açıklanabilir (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. Jablonski diyagramı (Sönmez, 2011).

Dış dönüşüm: Uyarılmış bir elektronik halin deaktivasyonu, uyarılmış molekül ve çözücü arasındaki etkileşim ve enerji transferi ile ilgilidir. Bu geçişlere dış dönüşüm denir. Çözücünün floresans şiddetini önemli derecede etkilemesi dış değişme olayının varlığını gösteren bir örnektir; ayrıca tanecikler arasındaki çarpışma sayısını azaltan koşullar (düşük sıcaklık ve yüksek viskozite) floresansın yükselmesini sağlarlar.

İç dönüşüm: Bir molekülün ışın yaymadan daha düşük enerjili bir elektronik hale geçtiği molekül içi işlemler olarak tarif edilebilir. İç dönüşüm, özellikle iki elektronik enerji seviyesinin, titreşim seviyelerinde bir üst üste düşme olayı yaratacak kadar yakın olması durumunda ortaya çıkar (Beşergil, 2015).

Titreşimsel durulma: Jablonski diyagramında görüldüğü gibi bir moleküldeki elektronlar uyarılma esnasında titreşim seviyelerinden herhangi birine uyarılabilir. Uyarılan elektronlar temel singlet hale dönmek için uyarılmış enerji seviyesindeki en düşük titreşimsel enerji seviyesine gelmek zorundadır. Bu olay ışına olmadan meydana gelmekte olup sistem enerjisini etrafındaki diğer moleküllerle çarpışarak harcar.

Sistemler arası geçiş: Triplet uyarılmış halden singlet uyarılmış hale ya da singlet halden triplet hale geçiş olayına denir. Bu olayın gerçekleşebilmesi için iç dönüşümde olduğu gibi her iki halin titreşim enerji seviyesi örtüşmek zorundadır.

Gecikmiş floresans: İki türlü gecikmiş floresans vardır.

- a) **E-tipi:** Temel halden singlet uyarılmış hale çıkan molekül sistemler arası geçişle triplet uyarılmış hale geçer. Sisteme dışardan müdahale ile molekül singlet halin yüksek basamaklarına çıkar. Singlet uyarılmış haldeki elektronların tekrar singlet uyarılmış hale dönmesi olayına E-tipi gecikmiş floresans olayı denir.
- b) **P-tipi:** Bu geçişte aynen E-tipinde olduğu gibi molekül triplet uyarılmış hale geçer. Moleküller bu halde birbirlerini etkiler ve enerji aktarımı olur. Triplet halden singlet uyarılmış hale ışına olmadan dönmeler bu olay meydana gelirken singlet uyarılmış halden singlet temel hale ışımali bir şekilde dönme durumuna da P- tipi geçiş denir.

Molekül içinde meydana gelen bu değişimlerin süreleri aşağıda gösterilmiştir (Çizelge 2.2), (Sönmez, 2011).

Çizelge 2.2. Jablonski diyagramında gösterilen molekül içi olaylar ve süreleri.

| <i>Geçişler</i> | <i>Zaman(s)</i> | <i>Işıma</i> |
|------------------------------|---|--------------|
| Absorpsiyon | 10^{-15} | Var |
| İç dönüşüm | $10^{-14} - 10^{-11}$ | Yok |
| Titreşimsel durulma | $10^{-14} - 10^{-11}$ | Yok |
| Floresans | $10^{-9} - 10^{-7}$ | Var |
| Sistemler arası geçiş | $10^{-8} - 10^{-3}$ | Yok |
| Fosforesans | $10^{-4} - 10^2$ | Var |

2.4. Floresans ve Fosforesansı Etkileyen Unsurlar

Floresans ve fosforesans olaylarının oluşumu maddenin moleküler yapısına, kimyasal çevresine ve yayılan ışının şiddetine bağlıdır. Floresans ve fosforesans olaylarını etkileyen diğer değişkenler ise şöyledir:

2.4.1. Floresans ve fosforesans verimi

Floresans ve fosforesans verimi ışılan moleküllerin sayısının toplam uyarılan molekül sayısına oranı olarak ifade edilir. Buna kısaca kuantum verimi de denebilir. Bazı koşullarda çok yüksek floresans özellik gösteren moleküllerin örneğin flöresin kuantum verimi bire ulaşılır. Diğer taraftan floresans özellik göstermeyen bazı moleküllerin kuantum verimi ise sıfır veya sıfıra yakın bir değere ulaşır.

Jablonski diyagramındaki bilgilere ve deaktivasyon işlemleri üzerindeki incelemelere göre bir bileşiğin floresans kuantum verimi (Φ), en düşük uyarılmış singlet halin olduğu işlemlerin relatif hızları ile saptanmalıdır; bu işlemler floresans, sistemler arası geçiş, dış ve iç dönüşmeler, ön ayrışma ve ayrışmadır. Bu durumları “eşitlik 2.1”, “eşitlik 2.2” ve “eşitlik 2.3” ile formülize edebiliriz.

Floresansın kuantum verimi:

$$\Phi = \frac{\text{Yayılan fotonların sayısı}}{\text{Soğurulan fotonların sayısı}} \quad (2.1)$$

Floresansın süresi:

$$\Phi = \frac{k_f}{\sum k} \quad (2.2)$$

$$\Phi = \frac{k_f}{k_f + k_i + k_{ec} + k_{ic} + k_{pd} + k_d} \quad (2.3)$$

Bu eşitliklerde kullanılan “k” terimleri hız sabitini göstermektedir. “Eş. 2.3”, floresans şiddetini etkileyen yapısal ve çevresel etkenlerin kalitatif yorumuna olanak verir. Floresans hız sabiti k_f ' nin büyük olması ve diğer “k” terimlerin küçük olmalarının floresansı artıracağı açıktır. k_f ' nin büyüklüğü, ön ayrışma hız sabiti k_{pd} , ve ayrışma hız sabiti k_d kimyasal yapıya bağlıdır. Diğer sabitler daha çok çevreden, etkilenirken az derecede de yapıdan etkilenirler (Beşergil, 2015).

2.4.2. Floresansta geçiş tipleri

Ultraviyole veya 250 nanometreden (nm) kısa dalga boylarındaki ışının absorpsiyonu ya floresans vermez veya nadiren verir; çünkü bu ışının enerjisi uyarılmış halin ön ayrışma veya ayrışma ile deaktivasyonu için yeteri kadar yüksektir. Örneğin, 250 nm dalga boyundaki ışın 140 kcal/mol kadar enerjiye denk gelir. Birçok molekülün bazı bağları bu büyüklükteki enerjiyle kolayca koparılır. Sonuçta, $\sigma^* \rightarrow \sigma$ geçişi ile oluşan floresans çok nadiren gözlenir.

Elektronik olarak uyarılmış bir molekül, ışımaya olmadan bir seri hızlı titreşimsel durulma ve iç değişimlerle, en düşük uyarılmış haline döner. Bu durumda, gözlenen herhangi bir floresans çoğu kez birinci uyarılmış halden temel hale bir geçişten oluşur. Floresans bileşiklerin çoğu, hangisinin daha az enerjili olduğuna bağlı olarak, ya n, π^* veya π, π^* uyarılmış halin deaktivasyonu ile ışın üretir.

2.4.3 Kuantum verimi ve geçiş tipi

Floresans olayı daha çok, en düşük enerjili uyarılmış halin, π, π^* tipi olduğu bileşiklerde gerçekleşir, yani, $\pi^* \rightarrow \pi$ geçişlerinde kuantum verimi daha büyük olacaktır.

π , π^* geçişi ile ilgili daha büyük kuantum verimi iki şekilde açıklanabilir. Birincisi, bir $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinin molar absorbtivitesi, $n \rightarrow \pi^*$ işleminin 100-1000 katıdır. Bu değer her iki yöndeki geçiş olasılığını belirler; buna göre, $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişiyle ilgili zaman süresi daha kısadır ve “eş. 2.3” deki k_f büyük olur.

Başka bir konu da sistem içi geçiş hız sabiti k_i 'nin π , π^* uyarılmış halinde daha küçük olmasıdır; çünkü triplet halleri arasındaki enerji farkı daha büyüktür; yani π , π^* uyarılmış halinin elektron çiftlerini ayırmak için daha fazla enerjiye ihtiyaç vardır. Bundan dolayı bu tekli hallerle (singlet) triplet titreşim seviyelerinin üst üste düşmesi daha az olur, böylelikle sistem içi geçiş olasılığı daha küçük olur.


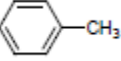
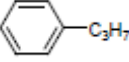
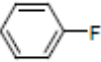
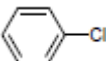
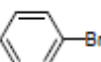
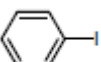
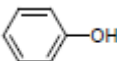
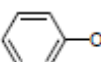
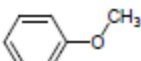
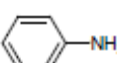
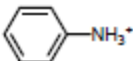
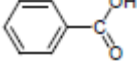
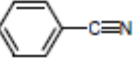
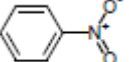
2.4.4. Floresans ve yapı

En şiddetli floresans olayı, düşük enerjili $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinde fonksiyonel gruplar içeren aromatik bileşiklerde görülür. Alifatik ve aromatik karbonil yapılar içeren bileşikler veya çok sayıda konjuge çift bağ içeren yapılar da floresans özellik gösterebilirler.

Süstitüe olmamış birçok aromatik hidrokarbonlar da çözeltide floresans özellik gösterirler. Floresans özellik kuantum verimi, halka sayısı ve halkanın durumuna göre artar. Azot içeren heterohalkalı bileşiklerde en düşük enerjili elektronik geçiş $n \rightarrow \pi^*$ geçişidir, Benzen halkasının heterosiklik bir çekirdeğe yapışması, soğurma pikinin molar absorbtivitesini artırır; uyarılmış halin süresi kısılır ve floresans oluşur. Kinolin, isokinon ve indol bu bileşiklere iyi bir örnektir.

Benzen halkasında süstitüsyon; soğurma maksimumundaki dalga boyunun kaymasına ve ilgili floresans piklerinin değişmesine yol açar. Ayrıca, süstitüsyonun floresans verimini etkilediği tespit edilmiştir (Çizelge 2.3).

Çizelge 2.3. Etanol çözeltisinde benzenin floresansına süstitüsyon etkisi (Beşergil, 2015).

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

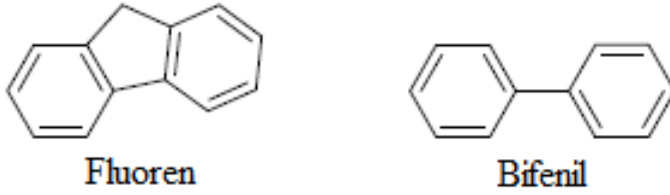
Yukarıda görüldüğü gibi halojenlerin süstitüsyona etkisi dikkat çekmektedir. Halojenin atom numarası arttıkça floresans özellik azalır. Bu durum ağır atom etkisinden kaynaklanır ve böylelikle sistemler arası geçişle triplet hale geçiş olasılığı artar. İyodobenzen ve nitro türevlerinde ön ayrışma faktörünün önemli bir rol oynadığı kabul

edilir. Bu moleküllerdeki bağlar, iç değişmeden sonra uyarma enerjisinin soğurulmasıyla kopar.

Bir aromatik halkaya bir karboksilik asit veya karbonil grubunun süstitüsüyonu floresansı engeller; çünkü bu bileşiklerde, n, π^* sisteminin enerjisi π, π^* sistemindekinden daha azdır. Yukarıda da değinildiği gibi, birinci tip sistemin floresans verimi çok düşüktür (Beşergil, 2015).

2.4.5. Yapısal sertliğin etkisi

Sert yapılu moleküllerdeki floresansın daha fazla olduğu deneylerle belirlenmiştir (Beşergil, 2015). Örneğin, fluoren ve bifenilin kuantum verimleri, benzer koşullarda sırasıyla, 1.0 ve 0.2 civarındadır (Şekil 2.7). Fluoren metilen grubu köprüsü nedeniyle daha sert bir yapıdadır, bundan dolayı floresans özelliği bifenilden daha fazladır. Buna benzer birçok örnek gösterilebilir.



Şekil 2.7. Fluoren ve bifenil.

Bazı organik maddeler bir metal iyonuyla kompleks oluşturduğunda, floresans özellik artar. Bu durum molekül sertliğinin artmasının bir sonucudur. Örneğin, 8-hidroksikinolinin floresans şiddeti, aynı molekülün çinko kompleksininkinden çok daha azdır. Bir molekülün sertliğini kaybetmesi iç değişme hızını “eş. 2.3” teki k_{ic} değerini artırarak ışımsız deaktivasyon olasılığını yükseltir. Sert olmayan bir molekülün bir parçası diğer parçalara göre düşük frekans titreşimi yapabilir, böyle hareketler enerji kaybına neden olabilir (Beşergil, 2015).

2.4.6. Sıcaklık ve çözücü etkisi

Birçok lüminesant molekülde sıcaklığın artmasıyla floresansın kuantum verimi azalır; çünkü yüksek sıcaklıklarda çarpışma frekansı artar ve böylelikle dış dönüşüm ile deaktivasyon olasılığı yükselmiş olur. Çözücü viskozitesinin azalması da dış değişme olasılığını artırarak aynı etkiyi yapacaktır.

Bir molekülün floresansını, ağır atomlar içeren çözücüler veya yapısında ağır atomlar bulunan bileşikler azaltır. Örneğin karbon tetrabromür ve etil iyodür. Ağır atom ihtiva eden moleküllerde, spin-orbital etkileşimi triplet halin oluşum hızını artırır ve böylelikle floresans azalır. Ağır atomlar içeren bileşiklerde yüksek floresans istenirse; maddenin uygun bir çözücüde çözülmesi yararlı olacaktır.

2.4.7. Floresansa pH'ın etkisi

Bazik veya asidik halka süstitüenti bulunan bir aromatik bileşiğin floresansı, çoğunlukla, pH' a bağlı olarak değişir. Bileşiğin iyonize ve iyonize olmamış hallerinin dalga boyu ve emisyon şiddetleri farklıdır. Fenol ve aniline ait veriler bu etkiye örnektir. Bu bileşiklerin yaydıkları ışın değerlerindeki değişiklikler, asit-baz indikatörlerinde gözlenen farklılığa benzer, gerçekte, çok renkli çözeltilerde asit-baz titrasyonları floresant indikatörlerle yapılır. Örneğin, 1-naftol-4-sülfonik asitin floresansı, ultraviyole bölgede olduğundan, gözle görülemez. Eğer ortama baz ilave edilirse madde fenolat şekline dönüşür, emisyon piki görünür bölgeye kayar ve gözle görülebilir hale gelir. Yapılan bu değişiklik, fenolün asit disosiyasyon sabitinden çıkarılan pH'dan farklı bir pH'da oluşur, bunun sebebi uyarılmış molekülün asit disosiyasyon sabitinin aynı molekülün temel haldeki değerinden farklı bir değerde olmasıdır. Uyarılma ile asit veya baz ayrışma sabitleri değişir.

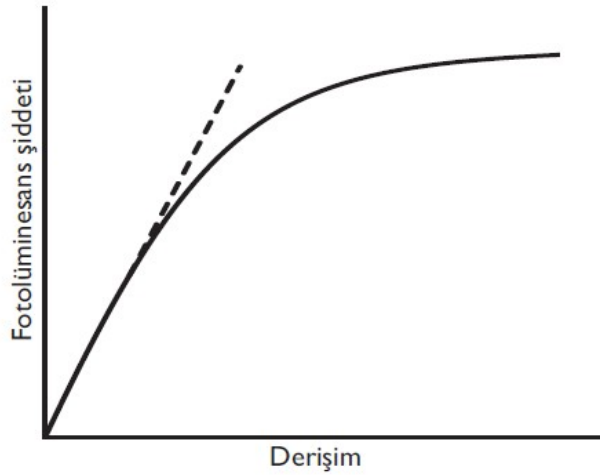
2.4.8. Çözünmüş oksijen etkisi

Floresant bir çözeltinin şiddeti, ortamda çözünmüş oksijen bulunması durumunda azalır. Bunun nedeni floresans taneciklerin fotokimyasal etki ile oksitlenmelerinden

kaynaklanma durumudur. Ayrıca, floresant moleküller oksijenin paramagnetik özelliği sebebiyle, sistemler arası geçişin hızlanması ve uyarılmış moleküllerin triplet hale dönüştürülmesi de floresansı azaltır, bu son anlatılan durumda etki daha fazladır. Paramagnetik özelliğe sahip olan diğer maddelerde de floresans zayıflar (Beşergil, 2015).

2.4.9. Derişim etkisi

Floresans veya fosforesans şiddeti ile derişim arasında nicel bir ilişki söz konusudur. Floresans veya fosforesans şiddetinin derişime bağlı eğrisi aşağıda gösterildiği gibidir (Şekil 2.8).

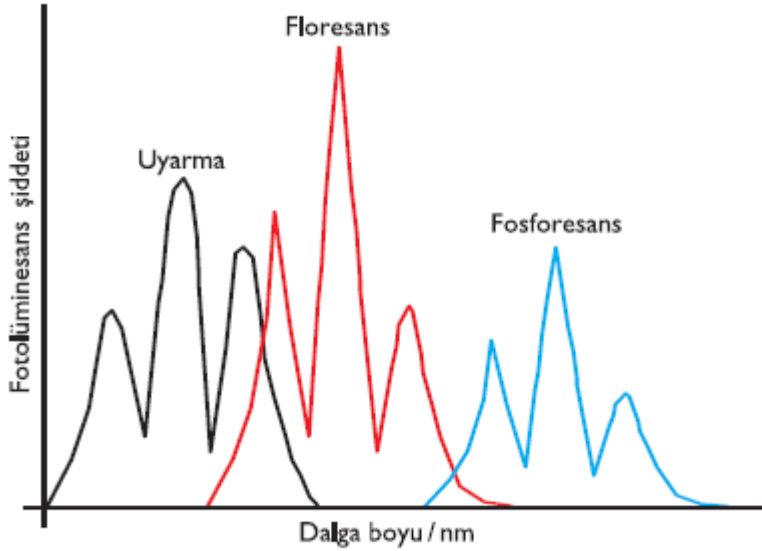


Şekil 2.8. Fotolüminesans şiddetinin derişime bağlı eğrisi (Ersöz, 2010).

Grafikte görülen doğrusal derişim aralığı fotolüminesans yapan moleküle ve bulunduğu çevreye göre değişir. Belirli bir değerden sonra derişimin artırılmasına karşın fotolüminesans şiddetinin beklenenden daha düşük değerlerde gözlenmesinin nedenleri arasında **özgül-sönümlenme** ve **özgül-absorbsiyon** da yer almaktadır. *Özgül-sönümlenme* elektronik olarak uyarılmış moleküllerin çözeltide bulunan moleküllerle çarpışması sonucunda fazla enerjilerinden ışımaya yapmadan kurtulmalarıdır. *Özgül-absorbsiyon* ise uyarılmış düzeydeki moleküllerin yapmış olduğu floresans veya fosforesans ışımalarının aynı maddenin uyarılmamış molekülleri tarafından absorblanması sonucunda gerçekleşir (Ersöz, 2010).

2.5. Lüminesans Spektrumları

Fotolüminesans ölçümleri esnasında bir molekül için, uyarma, floresans veya fosforesans spektrumu olmak üzere üç farklı spektrum elde edilebilir (Şekil 2.9). Moleküller tarafından yayılan ışın ölçülür. Aynı molekülde tek bir uyarma spektrumu gözlenirken floresans ve fosforesans ölçümlerinde farklı spektrumlar elde edilir. Bir moleküle ait uyarma spektrumu o molekülün floresans ve fosforesans spektrumuna fiziksel olarak benzemesine karşın ölçülen değerler açısından birbirinden farklıdır (Ersöz, 2010).



Şekil 2.9. Floresans, fosforesans ve uyarma pikleri (Ersöz, 2010).

2.6. Lüminesans Analiz Sistemleri

Fotolüminesans ölçümü için kullanılan cihazlar temelde absorpsiyon spektroskopisinde kullanılanlarla benzer yapıdadır. Ancak cihaz bileşenlerinin yerleşimi bakımından absorpsiyon sistemlerinden ayrılırlar. Işık kaynağından gelen ışımının dedektör üzerine düşmesini önlemek için dedektör ışık yoluna belli bir açı ile yerleştirilir. Bunun temel sebebi detektöre sadece numune çözeltisindeki moleküller tarafından yayılan floresans ya da fosforesans ışımının ulaşabilmesini sağlamak, uyaran ışığın detektöre ulaşmasını önlemektir.

Cihazın genel bileşenleri:

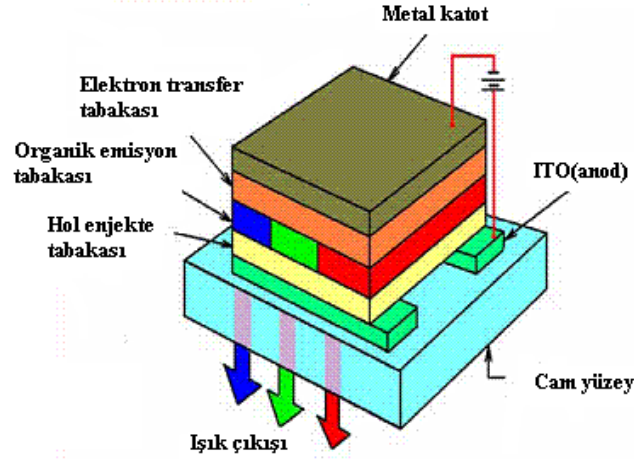
- 1) Işın kaynakları
- 2) Dalga boyu ayırıcılar
- 3) Numune kapları
- 4) Dedektör
- 5) Sinyal işlemcisidir (Ersöz, 2010).

2.7. Organik Işık Yayan Diyotlar (OLED)

Organik elektronik aygıtlar optoelektronik olma özelliklerinden dolayı oldukça dikkat çekmektedir. Bu aygıtlar üç başlıkta incelenebilir. Bunlar; organik ışık yayan diyot (OLED), organik ince film transistörler (OTFT) ve organik güneş pilleridir. Bu aygıtlar genelde anot-organik malzeme-katot şeklinde üst üste konulmuş bir yapıya sahiptirler.

OLED'ler elektrik akımı uygulandığında ince bir film tabakası halinde organik moleküller kullanılarak üretilmiş ışık üretebilen cihazlardır. İki metal arasına bir ya da daha fazla organik yarıiletken tabaka konulmasıyla hazırlanır. Hem anot hem katot yarı geçirgen olabilir. Elektrolüminesans esnasında cihaz ışık yayan diyot (OLED) olarak adlandırılır

OLED'ler genel anlamda, aygıtın ışıkla temasına izin veren ve mekanik desteği sağlayan düz bir cam üzerine büyütülür. Ortadaki aktif organik malzeme, organik yarıiletken olarak adlandırılır. Bu moleküller elektriksel iletimden sorumlu olan π -elektronları içerir. OLED ve güneş pillerinde, organik yarıiletkenler genellikle normal yarı iletkenlerin aksine bir yalıtkan gibi davranır.



Şekil 2.10. OLED cihazının şematik gösterimi (Şimşir, 2012).

OLED bir anot ve bir katot olmak üzere iki elektrot arasındaki bir organik tabakadan oluşmaktadır (Şekil 2.10). Bütün tabaka bir yüzey üzerine kurulur. Bu yüzey bir cam ya da esnek polimer tabaka veya ince bir silisyum tabakadan oluşabilir. İki metal geçirgen olabilir. Bunun nedenle anot için genelde iletken ve geçirgen ITO (Indium Tin Oxide) kullanılır, katot için ise alüminyum, kalsiyum gibi elementler kullanılır.

OLED'lerin çalışma prensipleri 4 süreçte meydana gelir:

1. Enjeksiyon
2. Yük taşıyıcılarının geçişi
3. Eksiton oluşturmak için bağlanmaları
4. Işık salınımına eşlik eden yeniden birleşme süreci.

OLED'ler çoğunlukla düz ekran için kullanılmaktadır. Son dönemlerde LCD teknolojisine alternatif olarak sunulmaktadır. Düşük enerji tüketmesi, ince ve hafif olması gibi özelliklere sahip olmaları nedeniyle cep telefonlarında kullanımı oldukça yaygınlaşmıştır. Başlangıçta gösterge uygulamaları için geliştirilen OLED'ler parlak renkli görüntüleri ile düşük güçte geniş görüş açısı sağlayan ekranların yapılabilmesini sağlamışlardır (Boy, 2013; Şimşir, 2012).

3. HESAPLAMALI KİMYA

Hesaplama kimya, kimyasal problemlerin çözümünde bilgisayarların kullanıldığı bir kimya dalıdır. Hesaplama kimyanın popülaritesi bilgisayar teknolojisindeki gelişmelere ve değişimlere paralel olarak artmıştır. Moleküllerin yapı ve özelliklerini hesaplamak için etkili bir bilgisayar programı içerisinde teorik kimya, sonuçlarını kullanır. Sonuçlar normalde kimyasal deneyler sonucu elde edilen bilgileri tamamlarken, bazı durumlarda şimdiye kadar fark edilmemiş kimyasal olayları tahmin edilebilir kılar. Yaygın olarak yeni ilaçlar, patlayıcılar ve malzeme tasarımı için kullanılmaktadır (Gümüş, 2009).

Kimya geleneksel olarak deneysel bir bilim dalıdır. Bir molekül üzerinde çalışma yapabilmek için bu molekülün laboratuvarında sentezlenmesi veya doğada bulunduğu yerden izole edilmesi gerekir. Son yüz yıl içerisinde kuantum kimyasında ve son elli yıl içerisinde bilgisayar donanım ve yazılımlarındaki gelişmeler herhangi bir molekülün özelliklerini artık hesaplamalı olarak incelenebilir kılmıştır (Karabulut, 2011).

Hesaplama kimya ile sadece kararlı molekülleri değil, aynı zamanda kısa-ömürlü, kararsız ara ürünler ve geçiş hallerini de hesaplamak mümkün olur. Bu şekilde, gözlem yolu ile elde edilmesi mümkün olmayan moleküller ve tepkimeler hakkında bilgi sahibi olunabilir, yorumlar yapılabilir. Bu hesaplamalar ile elde edilen nitel veya nicel sonuçlar, kimyacıların çok faydalı öngörülerde bulunmasını sağlar. Kimyacıların kullandığı diğer araçlarda (spektrofotometrik yöntemler, yaş analizler, fiziksel sabit ölçümleri) olduğu gibi hesaplamalı kimyada da amaç kimyasal reaksiyonların ve süreçlerin daha iyi anlaşılabilmesidir (HyperChem Manuel, 1996).

Hesaplama kimya için iki farklı bakış açısı vardır:

- Hesaplama çalışmalar bir laboratuvar sentezi için deneysel verilerle bir başlangıç noktası bulmak ya da tepe noktalarının konumu ve kaynak olarak anlaşılmasına, yardımcı olmak üzere yapılabilir.
- Bilinmeyen molekülleri öngörmek için veya deney yoluyla okunmamış reaksiyon mekanizmalarını keşfetmek için kullanılır.

Böylelikle, hesaplamalı kimya, deneysel kimyacılar yardımcı olabilir ya da tamamen yeni bir kimyasal madde bulabilir.

Hesaplamalı kimyada yaygın olarak çözülen kimyasal sorunlar:

- ❖ **Moleküler geometri:** Moleküllerin şekilleri (bağ açıları, bağ uzunlukları, dihedral açıları)
- ❖ **Moleküllerin enerjileri ve geçiş halleri:** Hangi izomerin dengede daha kararlı olduğunu, geçiş kompleksinin ve reaktantların enerjilerine bakarak reaksiyonun ne kadar hızlı ilerleyeceği
- ❖ **Kimyasal reaktivite:** Elektronların molekül üzerinde nerelerde yoğunlaştıklarını (nükleofilik merkezler) ve nereye gitmek istedikleri (elektrofilik merkezler)
- ❖ **İnfrared (IR), Ultraviyole (UV) ve Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) spektrumları:** Bir molekülün titreşim frekanslarının, mor ötesi spektrumunun veya NMR spektrumunun nasıl olacağı
- ❖ **Bir substratın enzimle olan ilişkisi:** Bir molekülün, enzimin aktif merkezine nasıl yerleştiği
- ❖ **Bir bileşiğin fiziksel özellikleri:** Moleküller arası ilişkilerin fiziksel özelliklere etkileri olarak sıralanabilir (Rao, 1963).

3.1. Hesaplamalı Kimyanın Tarihçesi

1927 tarihinde kuantum mekaniğinin hesapsal kimya ile ilgili ilk teori kısmını Walter Heitler ve Fritz London oluşturmuştur. Yine aynı tarihte Douglas Hartree kendi içinde tutarlı alan (SCF) yöntemini yayınlamıştır.

1940 yıllarında bilgisayar teknolojisinin gelişimiyle, karmaşık atom sistemleri için ayrıntılı dalga denklemlerinin çözümleri gerçekleştirilebilir olmaya başlamıştır. 1950'li yılların başlarında, ilk yarı-deneysel atomik yörünge hesaplamaları gerçekleştirilmiştir İlk poliatomik hesaplamalar Gaussian orbitaller kullanılarak 1950 yıllarında gerçekleştirilmiştir. İlk konfügrasyon etkileşim hesaplamaları Cambridge'de 1950 yıllarında Boys ve grubu tarafından Gaussian orbitalleri kullanarak EDSAC adlı bilgisayar kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Diatomik moleküller için sistematik çalışmalar minimum temel set ve büyük temel set kullanılarak Ransil ve Nesbet tarafından 1960 yılında yayınlanmıştır. 1964 yılında Pierre Hohenberg ve Walter Kohn yoğunluk fonksiyoneli teorisini (YFT) tanıtmışlardır. 1971 yılında, ab-initio hesaplamaları bibliyografyası yayınlandı. Bu yayında büyük molekül olan naftalin ve azulende yer almıştır 1970’li yılların başında, ATMOL, GAUSS, IBMOL ve POLYAYTOM gibi ab initio bilgisayar programları, kullanılmaya başlandı. Bu dört programdan, sadece Gaussian geliştirilmiştir. Bu program günümüzde de, yaygın olarak kullanılmaktadır. Diğer programlar ise, etkinliğini kaybetmiştir. 1970’li yıllarda, hesaplamalı kimyada kullanılan yöntemler yeni ortaya çıkan bir bilim dalının bir parçası olarak görülmeye başlanmıştır. The Journal of Computational Chemistry dergisi ilk olarak, 1980 yılında yayınlanmaya başlamıştır (Tezer, 2011).

3.2. Geometri Optimizasyonu

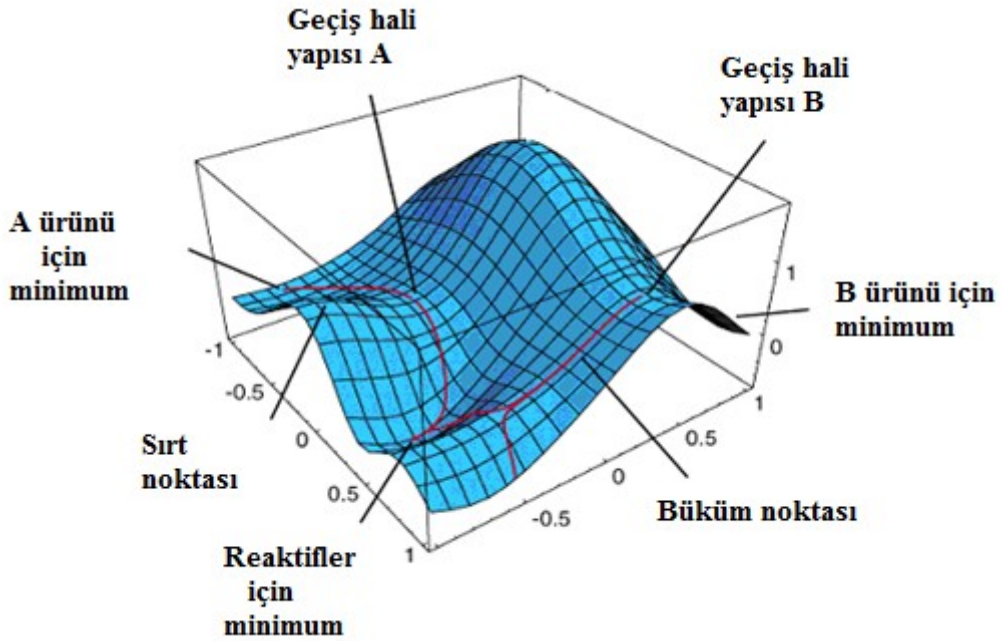
Geometri optimizasyonu kararlı hal geometrisinin hesaplanmasıdır. Bu durum matematiksel olarak, enerjinin koordinatlarına göre birinci türevinin sıfır ve ikinci türevinin pozitif olması anlamına gelir. Kullanılan yöntem gradient optimizasyonu veya kuvvet metodu olarak bilinir.

Bilgisayar hesaplamaları, moleküler sistemin belirlenen bir geometri ve konumu üzerinden gerçekleştirilir. Moleküllerdeki yapısal değişiklikler molekülün enerjisinde ve diğer birçok özelliklerinde kayda değer değişiklikler gösterecektir. Geometri optimizasyonu ile bir molekülün en kararlı yapısı elde edilir; yani minimum enerjili kararlı moleküler tespit edilir. Geometri optimizasyonu sırasında bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açılar optimize edilir. Kısaca geometri optimizasyonu, geometrik parametrelerini değiştirerek moleküler sistemin enerjisini minimum hale getirecek şekilde matematiksel bir prosedürün uygulamasıdır.

Teorik hesaplamaların deneysel sonuçlara en iyi şekilde benzemesi için, verilen bir kimyasal formüle ait tek bir yapıyı değil bütün olası yapıların incelenmesi gerekir. Bir potansiyel enerji diyagramı (PED), molekülün enerjisini geometrilerinin fonksiyonu olarak gösterir (Cramer, 2004).

Molekülün yapısındaki küçük değişiklikler sonucunda oluşan enerjinin koordinata bağımlılığı potansiyel enerji yüzeyi (PEY) olarak adlandırılır (Şekil 3.1). PEY, moleküler yapı ile sonuç enerjisi arasındaki ilişkidir. Geometri optimizasyonu sırasında molekül yapısında meydana gelen değişiklikler (molekülün konformasyonu) ve mevcut geometriye karşılık gelen molekülün toplam enerjisi, o molekülün potansiyel enerji diyagramını (PED) oluşturur. Bir molekül için potansiyel enerji eğrileri veya yüzeyi bilinirse denge durumundaki geometriye karşılık gelen minimum enerjili nokta bulunabilir.

PEY vadilerden ve tepelerden oluşur. PED çok boyutlu bir grafik olabilir ancak bazı önemli noktaları göstermek amaçlı 3 boyutlu grafik kullanılmıştır (Simons, 2003).



Şekil 3.1. Potansiyel enerji diyagramı.

Bir reaksiyon yolu bir dağ geçidi boyunca reaktanları ve ürünleri bağlar. Reaksiyonların reaktanları ve ürünleri için minimum enerjileri veya yükseklikleri hesaplanabilir. Bunun dışında yapısı, enerjisi, özellikleri, reaktivitesi, spektrumları ve moleküllerin dinamikleri kolaylıkla potansiyel enerji yüzeyleri açısından anlaşılabilir. Çok basit durumlar dışında, potansiyel enerji yüzeyi deneylerle elde edilemez (Gümüş, 2009).

3.3. Hesaplamalı Kimya Yöntemleri

Hesaplamalı kimyada uygulanan yöntem, statik ve dinamik durumların her ikisini de kapsar. Tüm durumlarda hesap zaman ve diğer kaynaklar (örneğin, bellek ve disk alanı gibi) çalışan sistemin büyüklüğü ile hızla artar. Bu sistem, tek bir molekül, bir molekül grubu, ya da bir katı olabilir. Hesaplamalı kimya yöntemleri son derece doğru ve doğruya çok yaklaşık aralığında değişir; son derece hassas yöntemlerle sadece küçük sistemler için genellikle mümkün olmaktadır (Gümüş, 2009).

Bilgisayarlı hesaplama metotlarında moleküler yapı ve benzer özellikleri inceleyen iki alan vardır. Bunlar moleküler mekanik ve elektronik yapı kuramlarıdır. Elektronik yapı kuramı içerisinde yarı-deneysel (semi-empirik), yoğunluk fonksiyoneli teorisi (Density Functional Theory, DFT veya YFT) ve ab-initio yöntemleri yer alır. Her iki metot da aynı temel hesaplamaları gerçekleştirir. Bu yöntemlerin her birisinin iyi ya da yetersiz olduğu durumlar vardır (Akar, 2011)

3.3.1. Moleküler mekanik metotlar

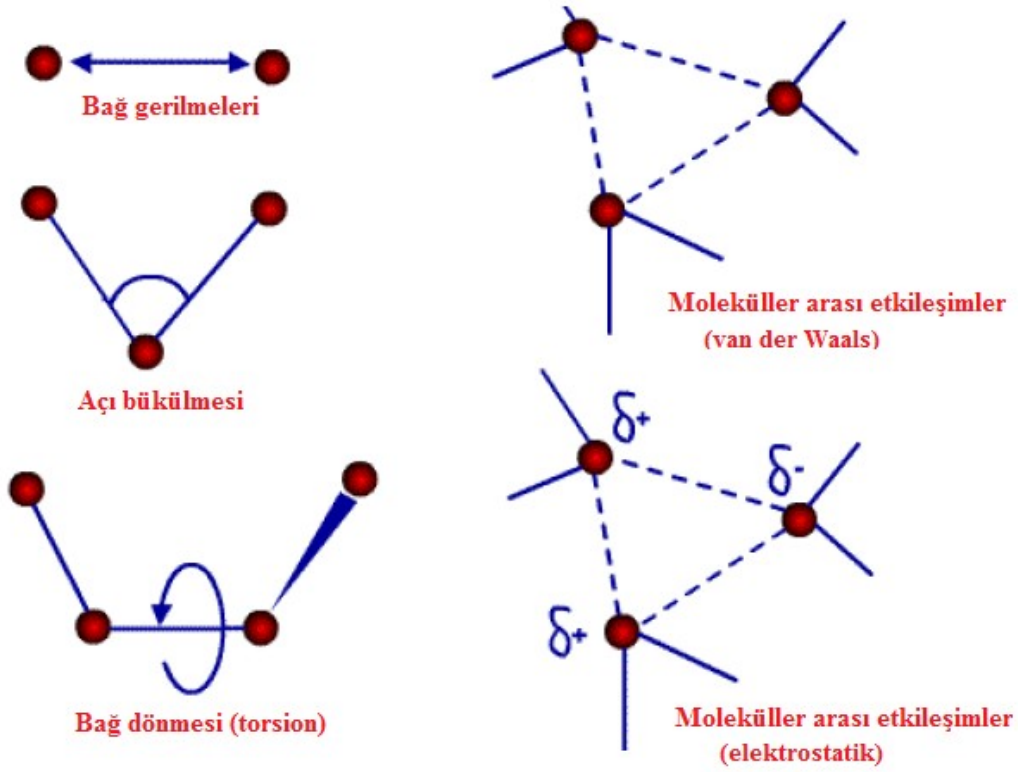
Moleküler mekanik yöntem molekülleri, atomların (toplar) bağlar (yaylar) vasıtasıyla birleşmesi sonucunda oluşan üç boyutlu şekiller olarak kabul eder. Eğer normal yay uzunlukları ve bunlar arasındaki açılar ile bu yayı germek ve bükmek için gerekli olan enerji biliniyorsa, topolar ve yaylardan oluşan bu sistemin (molekül) enerjisi hesaplanabilir. Atomları dış yüzeyi eksi yüklü topolar olarak kabul eden moleküler mekanik yöntemiyle steroidler gibi büyük moleküllerin geometri optimizasyonları kısa sürede yapılabilir (Karabulut, 2011).

Moleküler mekanik hesaplamaları, moleküler yapının, basit klasik-mekanik modelinin oluşturulmasına dayanır. Bu modelin bazı moleküllere uygulanması başarılı sonuçlar vermiştir (İrak, 2015).

Moleküler mekanik hesaplamaları yapan programlar, bir kimyasal sistemdeki atomlar arasındaki etkileşimleri klasik mekanik kuralları ile tanımlar. Bu programlar oldukça hızlıdır ve temel haldeki bir sistemin enerjisini kolaylıkla hesaplayabilirler. Moleküler mekanik metotlarının dezavantajlarından birisi moleküler sistemin elektronik

yapıya bağlı olan özellikleri ya da diğer bir ifade ile elektronik yapı hakkında bilgi verememesidir.

Moleküler mekanik metotlarında sistemin enerjisi molekül içi (bonded) ve moleküller arası (non-bonded) etkileşimleri içeren kuvvet alanları kullanılmak sureti ile hesaplanır (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. Moleküllerde titreşim türleri.

3.3.2. Elektronik yapı metotları

Elektronik yapı metotları olarak bilinen bu metotlar kuantum mekanik yasaları kullanır. Bir molekülün enerjisi ve diğer fiziksel büyüklüklerin kuantum mekaniksel olarak Schrödinger dalga denkleminin çözümü ile elde edilir. Schrödinger denklemi;

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (3.1)$$

Burada \hat{H} , Hamiltonien moleküler etkileşmeleri tanımlayan bir operatör, Ψ moleküler dalga fonksiyonu, E ise moleküler kararlı durumlarına karşılık gelen enerjilerdir. Hamiltonien operatörü atom ve moleküldeki parçacıkların kinetik ve potansiyel enerjilerinin toplamı olarak ifade edilebilir.

Moleküller, kuantum mekaniksel olarak incelenirken moleküler hareket, çekirdeğin hareketi ve elektronların hareketi olmak üzere iki kısma ayrılır. Çekirdeğin kütlesi elektronun kütlesine göre çok büyük olduğu için bu iki hareket ayrı ayrı incelenebilir. Bu yaklaşıma *Born-Oppenheimer* yaklaşımı adı verilir.

Bir molekülün elektronik enerjisi kuantum mekaniksel olarak

$$E_e = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (3.2)$$

yazılabilir. Burada E^T elektronların hareketinden kaynaklanan kinetik enerji, E^V çekirdek-elektron çekim ve çekirdek çiftleri arasındaki itme potansiyel enerjisidir, E^J elektron-elektron itme terimi, $E^{XC} = E^X + E^C$ ise değiş tokuş (E^X) ve korelasyon (E^C) terimi olup elektron-elektron etkileşmelerinin geri kalan kısmını kapsar. Değiş tokuş enerjisi zıt spinli elektronlar arasındaki etkileşme enerjisi olup kuantum mekaniksel dalga fonksiyonunun anti simetrikliğinden ortaya çıkar. Korelasyon enerjisi ise aynı spinli elektronlar arasındaki etkileşme enerjisidir (Akar, 2011).

3.4. Ab-initio Metotları

Latince “başlangıçtan beri” anlamına gelen bu yöntem Schrödinger denkleminde dayanır. Ab-initio moleküler orbital yöntemleri kuantum mekaniksel yöntemlere dayanır ve bu yöntemler ile elektronik yapı ve buna bağlı özellikler hesaplanabilir.

Hesaplamalı kimya alanında deneysel veriler kullanmaksızın atomik ve moleküler sistemlere ait fiziksel ve kimyasal özelliklerin teorik olarak incelenmesinde ab initio yöntemleri kullanılmaktadır. Ab-initio hesaplamalarında pek çok matematiksel dönüşüm ve yaklaşım yöntemleri kullanılmaktadır.

Birçok ab-initio hesaplama yöntemi vardır yeni ve mevcut bileşiklerin moleküler özelliklerinin tahminlerinin yapılmasını sağlar.

Bu yöntemle yapılan hesaplamaların, kimyasal doğruluk değeri daha fazla olmasına karşın, hesaplama zamanı çok uzun olduğundan ancak küçük moleküller ile çalışılabilmektedir. Ab-initio yöntemleri genel olarak uzun hesaplama zamanlarına ihtiyaç duyar. Moleküldeki atom sayısı ile hesaplama süresi doğru orantılıdır. Çok atomlu sistemlerde atomlar arası etkileşimlerin tanımlanması zor olduğundan dolayı Schrödinger denkleminin çözümü oldukça zor hale gelmektedir. Modern fiziğin en temel eşitliklerinden olan Schrödinger denklemi moleküldeki parçacıkların davranışını tanımlar. Schrödinger denklemi, tek elektrondan fazla elektron içeren herhangi bir sistem için tam olarak çözülememektedir. Schrödinger denkleminin çözülebilmesi için bazı yaklaşımlar ve kabullenmeler yapılmalıdır (İrak, 2015).

Moleküllerinin titreşim spektrumlarının ve kuvvet alanlarının kuantum mekaniksel ab-initio yöntemleri ile hesaplanması Pulay'ın 1969'daki klasik çalışmasına dayanır. Bu çalışmada; kuvvet veya gradyent metodu denilen metod önerilmiştir. Bu metod çok atomlu moleküllerin kuvvet alanlarının hesaplanmasında gerçekçi bir yaklaşımdır. Pulay'ın bu çalışmasında atomlara etki eden kuvvetlerin ab-initio metotlarda analitik olarak elde edilebileceği gösterilmiş ve Hartree–Fock Yöntemi (HF) elde edilmiştir (Akar, 2011).

Hartree–Fock Yöntemi (HF): En basit ab-initio elektronik yapı hesap tipi Hartree–Fock (HF) şemasıdır. Elektron-elektron bağlantılı olan iticilik hesaba katılmaz. Sadece ortalama etkisi hesaba dahil edilir. Temel setin hacmi arttıkça enerji ve dalga fonksiyonu Hartree–Fock limiti diye anılan limite doğru eğilim gösterir (Tezer, 2011).

İkinci ve daha üst mertebeden analitik türevlerin elde edilmesi kuantum mekaniksel hesaplama yöntemleri için çok büyük bir gelişme olmuştur. Ab-initio metotlarda Hartree–Fock Yöntemi (HF), Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (Density Functional Theory, DFT) için 1970–1980'li yıllarda enerji ifadesinin 1. ve 2. Analitik türevleri alınarak spektroskopi büyüklüklerin hesabı için kullanılmıştır. Birinci türevlerin hesaplanması sonucunda geometri optimizasyonu yapılır. İkinci türev bize kuvvet sabitini dolayısıyla titreşim frekanslarını verir.

Günümüzde kuantum mekaniksel yöntemler ile hesaplama yapan GAUSSIAN XX, GAMESS, HONDO, Q–CHEM gibi paket programların tamamında değişik mertebelerde analitik türevleri kullanılır (İrak, 2015).

3.5. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (Density functional theory, DFT veya YFT)

Elektronik yapı metotlarındaki enerji ifadesi (Bkz. Eşitlik 3.2) elektron yoğunluğu ρ 'ya bağımlı ise bu yöntem DFT denir. Yoğunluk fonksiyoneli teorisinde sık kullanılan iki kavram vardır. Bunlardan;

Elektron yoğunluğu (ρ); Herhangi bir noktadaki elektron yoğunluğu,

Tekdüze Elektron Gazı Modeli; Bir bölgedeki yük dağılımının, sisteme düzgün dağılmış n tane elektron ve sistemi nötralize edecek kadar pozitif yükten oluştuğu varsayımına dayalı bir modeldir.

DFT yöntemi Schrödinger denkleminin çözümüne dayanır. Diğer metotlara göre daha yenidir. Toplam elektron yoğunluğu fonksiyonu olarak bir sistemin enerjisi düşüncesi ilk kez 1920'lerin sonunda Fermi (Fermi, 1927) ile Thomas (Thomas, 1927) tarafından ima edildi. Bu teorilerin elektron yoğunluğu ile sistemin enerji ve diğer özellikleriyle ilgili başarılı olmalarına rağmen, ancak 1960'larda bu kavramın resmi kanıtı geldi. Hohenberg ve Kohn (Hohenberg ve Kohn, 1964; Parr ve Yang, 1989), temel haldeki elektronik enerjinin tamamen elektron yoğunluğu tarafından belirlenebileceğini ileri sürdüler. İlk kez Hohenberg ve Kohn tarafından taban durumda (dejenere olmamış) bir molekül için, taban durum molekül enerjisi, dalga fonksiyonu ve sistemin taban durumdaki bütün özellikleri elektron olasılık yoğunluğuna bağlı olarak hesaplanmıştır. Bir başka deyişle, enerji ve sistemin elektron yoğunluğu arasında bire bir uyum olduğu ortaya konuldu. Bunun önemi, belki dalga fonksiyonu yaklaşımı ile karşılaştırarak en iyi açıklanır.

Elektron yoğunluğu yalnız üç koordinata bağlıdır, elektronların sayısından bağımsızdır. Bir dalga fonksiyonunun karmaşıklığı, elektron sayısının artması ile artar. Elektron yoğunluğu, aynı sayıdaki değişkenlere sahip sistemlerin boyutundan bağımsızdır.

Bilim adamları elektronik özellikleri ve elektron yoğunluğu arasındaki böyle bir ilişkinin kanıtını ve bunları bağlayabilen özelliklerini araştırmaya çalışmıştır.

DFT kuantum mekaniğinde Slater'in çalışmalarına göre geliştirilmiştir. Bütün ab-initio yöntemleri, spin yörüngeleri ile sonuç veren ve elektron korelasyonlarını hesaba katan HF yaklaşımı ile başlar. Bu yöntemler ile yapılan hesaplamaların

güvenilirliğinin yüksek olmasına karşın yoğun ve geniş moleküllere kolaylıkla uygulanamaz. Ancak, DFT metotlarında bu değerlerde hesaba katılır. DFT modelinde elektronların birbirlerini itme ve birbirlerinden uzak durma eğilimleri sistemin elektron yoğunluk dağılımını etkiler. Elektron etkileşiminin oluşturduğu bu enerji, elektronların korelasyon enerjisi elektronların o bölgede bulunma yoğunluğuna dayanan bir dağılım fonksiyonunun integrali ile hesaplanır.

DFT metotları genellikle en yaygın fonksiyonelleri birçok deneysel veri elde parametreleri kullanıyor olsa da, moleküler elektronik yapının belirlenmesi için ab-initio yöntemi olarak kabul edilir ve daha karmaşık hesaplamalardan elde edilir. DFT; yoğun madde fiziği, hesaplamalı fizik ve hesaplamalı kimya alanında bulunan en popüler ve çok yönlü yöntemler arasındadır. DFT yöntemleri hesaplamada az maliyetle çok doğru olabilir.

DFT için önemli bazı parametreler vardır. B3LYP bunlardan en önemli karma yoğunluk fonksiyonu arasında bulunur (İrak, 2015).

B3LYP karma yoğunluk fonksiyonu teorisi: Becke 3 parametre fonksiyonu ve Lee, Yang, Parr korelasyon fonksiyonu anlamına gelen bu teoride dalga mekaniğine dayanır ve HF teorisi kinetik enerji için uygun bir ifade verir; fakat değiş tokuş enerjisi için iyi sonuç vermez ve bu metotla korelasyon enerjileri hesaplanamaz. DFT modelleri ise değiş tokuş ve korelasyon enerjilerini daha iyi hesaplar. Böylece tam enerji ifadesi için saf HF veya saf DFT modelleri yerine, bu modellerin her ikisinin enerji ifadelerinin, toplam elektronik enerji ifadesinde kullanılmaları sonucu, karma modeller üretilmiştir. Bu modeller toplam enerji, bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri gibi birçok büyüklükleri saf modellerden daha iyi hesaplamaktadır (İrak, 2015).

3.6. Yarı-deneysel (Semi-empirik) Metotlar

Bu metotlarda moleküler parametrelerin deneysel değerlerine yakın sonuçlar verecek parametreler bulunur. Bu yüzden bu yöntem isimlendirilmesinde “yarı-deneysel” ismi kullanılmıştır. Büyük moleküllerin ab-initio metotları ile hesaplamaları için çok fazla bilgisayar olanaklarına ve zamana ihtiyaç vardır. Hesaplamaları kolaylaştırmak için deneysel verilerden elde edilen parametreler yarı-deneysel

yöntemlerde kullanılmaktadır ancak Schrödinger denklemini çözerken çok fazla yaklaşım kullanır. Yarı-deneysel hesaplamalarda program, molekülün bilinen bir veya birkaç özelliğini en iyi hesaplayan integrallerden oluşur. Doğruluğu kesin olarak bilinen bazı deneysel değerler matematiksel denklemlerde yerine konulur ve denklemin tamamının çözülmesi kolaylaşır. Yarı-deneysel hesaplamalar moleküler mekanikten 100 kat daha yavaştır ama ab-initio hesaplamalarından 100–1000 kat daha hızlı bir yöntemdir. Moleküler mekanikte olduğu gibi incelenen sistem için tüm parametrelerin uygun olması gerekmektedir.

Yarı-deneysel metotların moleküler mekanik metotlar ve ab-initio metotları arasında bir sınır noktasında olduğu söylenebilir. Yarı-deneysel hesaplamalar, çok küçük sistemler için kullanılabileceği gibi büyük moleküler sistemler için de kullanılabilir.

Yarı deneysel bazı yöntemler şunlardır: AM1 (Austin Model), PM3 (Parametrik Metot 3) (Gümüş, 2009).

3.7. Temel Kümeler (Basis sets)

Atomik orbitallerin matematiksel ifadesilerine temel kümeler (basis sets) denir. Moleküllerin atomlardan oluşması ve aynı cins atomların farklı moleküllerde benzer özellikler göstermelerinden dolayı moleküler orbital atomik orbitallerin lineer toplamları olarak yazılabilir.

Modern hesaplamalı kimyada, kuantum kimyasal hesaplamalar genellikle temel fonksiyonların sonlu kümesi içinde yapılmaktadır. Bu durumlarda, incelenmekte olan dalga fonksiyonları tüm vektörler, ve bu bileşenler, kullanılan temel set fonksiyonlarının doğrusal bir kombinasyon halinde katsayılarına tekabül eden bir bileşen olarak temsil edilmektedir.

1951 yılında Roothan HF orbitallerinin, bazı fonksiyon kümelerinin lineer kombinasyonları şeklinde yazılabileceğini ortaya koymuştur. Bunun üzerine, ana iki önemli temel küme geliştirilmiştir.

- 1) Slater tipi orbital (STO)
- 2) Gaussian tipi orbital (GTO)

Moleküler hesaplamalar yapıldığında, her bir atom çekirdeği etrafında moleküllerle birlikte merkezde yer edinmiş, atomik orbitallerinin sonlu sayıda atomik orbitallerinden oluşan bir temel, yaygın olarak kullanılmaktadır. Başlangıçta bu atomik orbitaller, çekirdekten belirli katsayılarla parçalanmış (azalan) bir dizi fonksiyona karşılık gelen, Slater orbitalleriydi. Daha sonra Boys tarafından bu Slater tipi orbitallere, Gaussian orbitallerinin lineer kombinasyonları şeklinde yaklaşılabilirliği fark edilmiştir.

Bugün yüzlerce Gaussian tip orbitallerden (GTOs) oluşan temel setler vardır. GTO ile integraller daha hızlı hesaplanabildiği için, bu tip fonksiyonlar günümüzde daha yaygın olarak kullanılmaktadır.

Dört seviye temel küme geliştirilmiştir ve bunlar aşağıda kısaca belirtilmiştir.

Minimal Basis Set: STO ve GTO fonksiyonlarının karışımı ile elde edilmiştir. Örnek olarak; STO-3G, STO-4G.

Split-Valence Basis Set: GTO fonksiyonlarının kullanılması ile elde edilmiştir. Örnek olarak; 4-21G, 6-31G.

Polarization Basis Set: Polarizasyon temel kümeleri ile elde edilmiştir. Örnek olarak; 6-31G*, 6-31G**.

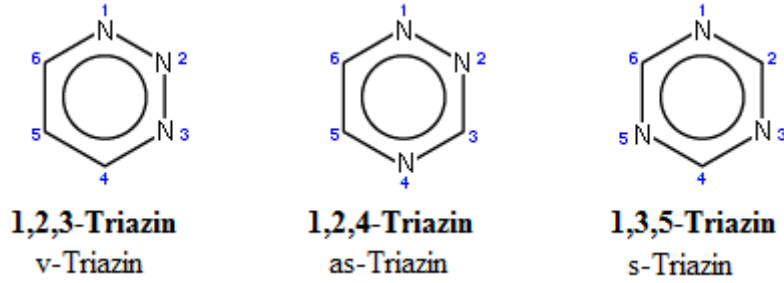
Difüzyon Fonksiyonları: Geniş s ve p orbital fonksiyonlarının tanımlanması ile elde edilmiştir. Örnek olarak; 6-31+G*, 6-31+G**.

Split valans temel setler orbitallerin büyüklüğünü değiştirir fakat şeklini değiştirmez. Polarize temel setler ise bir atomun taban durumunu tanımlamak için gerekenden daha fazla açılma momentumu orbitallere ekleyerek orbitallerin şeklini değiştirir.

Minimum bir temel set olan, moleküldeki her bir atomda, tek bir temel set fonksiyonu her orbital için HF hesabında serbest atom üzerinde kullanılır (İrak, 2015).

4. TRIAZİNLER

Triazinler benzen halka yapısında karbon–hidrojen bağından üç karbon atomunun üç azot atomuyla yer değiştirmiş altı tabanlı halkalı heterosiklik bir kimyasal yapıdır. Genel olarak $C_3H_3N_3$ molekül yapısına sahiptirler. Üç izomerleri vardır. Bu izomerler azot atomunun pozisyonuna göre 1,2,3-triazin, 1,2,4-triazin ve 1,3,5-triazin olarak isimlendirilirler (Şekil 4.1). Bu üç izomer arasında en yaygın olan triazin izomeri 1,3,5-triazindir.



Şekil 4.1. Triazinler.

Diğer azot atomu içeren heterohalkalı bileşiklerden piridinler tek azot atomu, diazinler iki azot atomu, tetrazinler ise dört azot atomu içeren bileşiklerdir.

Triazin izomerleri şu şekilde sentezlenir: 1,2,3-triazin; 2-azidosiklopropen bileşiğinin termal yeniden düzenlenmesiyle, 1,2,4-triazin; 1,2-dikarbonil bileşiğinin amidrazon ile kondenzasyon reaksiyonuyla, 1,3,5-triazin ise siyanik asid amidin trimerizasyonu sonucu elde edilirler.

Triazinler benzenden daha düşük rezonans enerjisine sahip olduğundan nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonunu elektrofilik sübstitüsyon reaksiyonuna tercih ederler. Ayrıca zayıf baz özelliği gösterirler.

Triazinler kovalent bağ oluşumunda halkada bulunan azot atomunun elektron çiftini vermesinden dolayı Lewis bazıdır. Triazinler sulu sistemlerde ortamın pH 'sına göre nötr veya katyonik (protonlanmış) halde bulunabilirler.

Bazı triazin ailesine mensup bileşiklerin kullanım alanları ise şöyledir:

- Triazin bitki öldürücü madde olarak, örneğin; amitol, atrazin, trietazin ve simazin

- Bazı bakteriyel ve fungal öldürücülerin formülasyonunda,
- Farmasötik kimyada hem katı faz içerisindeki peptitlerin sentezinde hem de antibiyotiklerin yan zinciri olarak,
- Renklendiriciler içerisinde renk yapan madde olarak,
- Bazı büyük hacimli triazinler reçinenin dönüştürülmesi işleminde,
- Beyazlatma maddelerinde, endüstriyel deodorantlarda, su arıtmada ve dezenfeksiyon işlemlerinde kullanılır.

4.1. 1,2,3-Triazin

1,2,3-Triazin molekülü diğer izomerler arasında üzerinde en az çalışılan yapıdır. Ayrıca 1,2,3-Triazin diğer triazinlere oranla daha az halka stabilitesine sahip olup sentez limitleri çok sınırlıdır (Butler ve ark., 2006).

4.2. 1,2,4-Tiazin

1,2,4-Triazin gerek biyolojik aktivitesi gerekse lüminesans olma özelliği bakımından birçok bilim adamının ilgisini çekmiştir. Öyle ki 1,2,4-Triazin üzerinden yeni ilaçlar, lüminesans materyaller, boyalar, metallere kompleks yapan spesifik ligantlar türetilmiştir.

1,2,4-Triazin biyolojik olarak aktif olduğundan türevleri; anti-fungal, anti-kanser, anti-inflamatuar, antihipertansiyon, antihistaminerjik, antitüberküloz, antiviral, antiprotozoal, antisıtma, antimikrobik, antiparazitik, analjezik, nootropik, nöroleptik, sikline bağlı kinaz inhibitörleri, östrojen reseptör modülleri ve kardiyotonik gibi birçok faaliyete sahip olduğu bildirilmiştir.

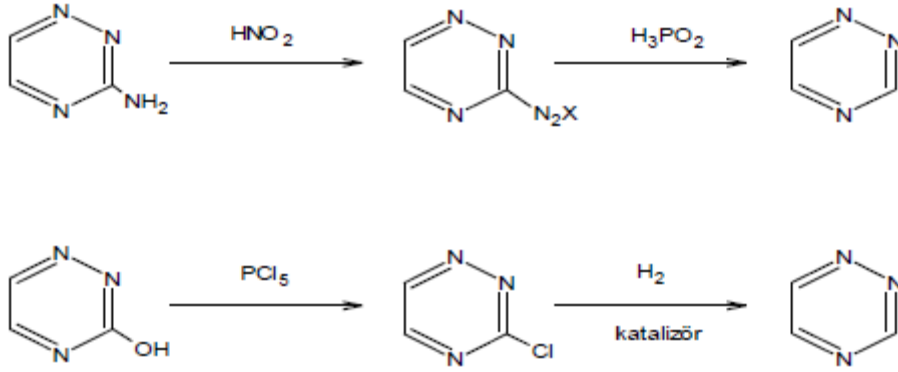
Ayrıca metal iyonlarıyla kompleks yaparak metallere tanınmasında rol oynadıkları tespit edilmiştir (Saad ve ark., 2011; Arshad ve ark., 2014).

4.2.1. 1,2,4-Triazinlerin sentez yöntemi

Süstitüe olmayan 1,2,4-Triazin elde etmek için iki yöntem vardır.

Birinci yöntemde 3-amino as-triazin bileşiğinin diazonlandırılmasıyla oluşan diazonyum tuzunun fosforöz asidiyle indirgenmesiyle elde edilir.

İkinci yöntemde ise; 3-hidroksi as-triazin fosfor pentaklorür ile muamele edildikten sonra klorürün katalitik indirgenmesi sonucu indirgenmesi temeline dayanır (Şekil 4.2), (Gürbüz 2010).



Şekil 4.2. 1,2,4-Triazin eldesi.

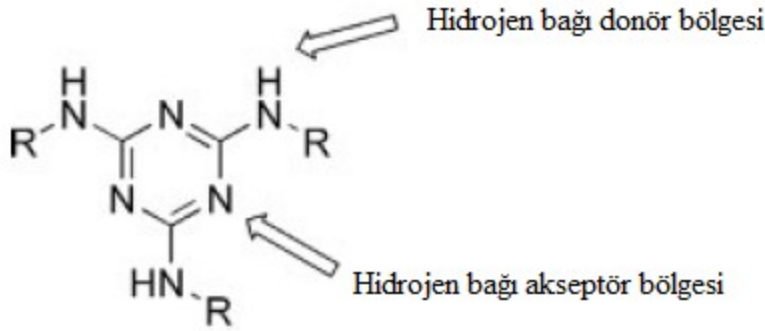
4.3. 1,3,5-Triazin

Elektron donör ve elektron akseptör sistemler organik kimyada çok önemli bir rol oynamaktadırlar. Organik bileşiklerin fiziksel ve reaktivite özellikleri bu donör-akseptör yani elektron alma-verme işlemlerine bağlıdır. 1,3,5-Triazin yapısına bakıldığında elektron alma kabiliyetinin verme kabiliyetine göre daha üstün olduğu görülmüştür; çünkü 1,3,5-Triazin yapısı üç azot atomu ihtiva ettiğinden dolayı üzerinde π elektron eksikliği bulunur. Bu elektron eksikliği 1,3,5-Triazine altı üyeli azot atomu içeren heteroaromatik moleküller içerisinde en nükleofilik yatınlığa sahip olma unvanını da kazandırmıştır. Sahip olduğu bu elektron eksikliğinden dolayı organik kimyada çok önemli bileşiklerin sentezinde kullanılır.

1,3,5-Triazin moleküller arası D- π -A köprüsü kurabilme yeteneğine sahiptir. 1,3,5-Triazine elektron donör (D) bağlandığında 1,3,5-Triazin elektron akseptör olarak davranır konjuge π elektronları üzerinden D- π -A köprüsü kurulmuş olur. D- π -A köprüsü triazinin hem doğrusal olmayan optik özelliklerinin geliştirilmesinde kullanılırken, hem de likit-kristalin çekirdeği gibi davranmasına olanak tanıyarak

makrosiklik yapıların oluşumunu sağlar. Bazı triazin türevli bileşikler makrosiklik laktonların ve β -laktamların oluşumunda bağlanma maddesi olarakta kullanılır (Murase ve Fujita, 2005).

1,3,5-Triazini bu kadar önemli kılan diğer özellikleri ise moleküler tanınma ve sentetik çok yönlülüktür. Özellikle triazin türevli melamin yapısında bulundurduğu hidrojen bağı donör ve akseptör bölgeleriyle moleküllerin tanınmasında büyük rol oynar (Şekil 4.3). Bazı supramolekülerin hazırlanmasında hidrojen bağları temel bir rol oynayarak birçok polimer ve oligomerin türetilmesini sağlar (Steffensen ve ark., 2005).



Şekil 4.3. Triazin türevli yapıların hidrojen bağı donör ve akseptör bölgeleri.

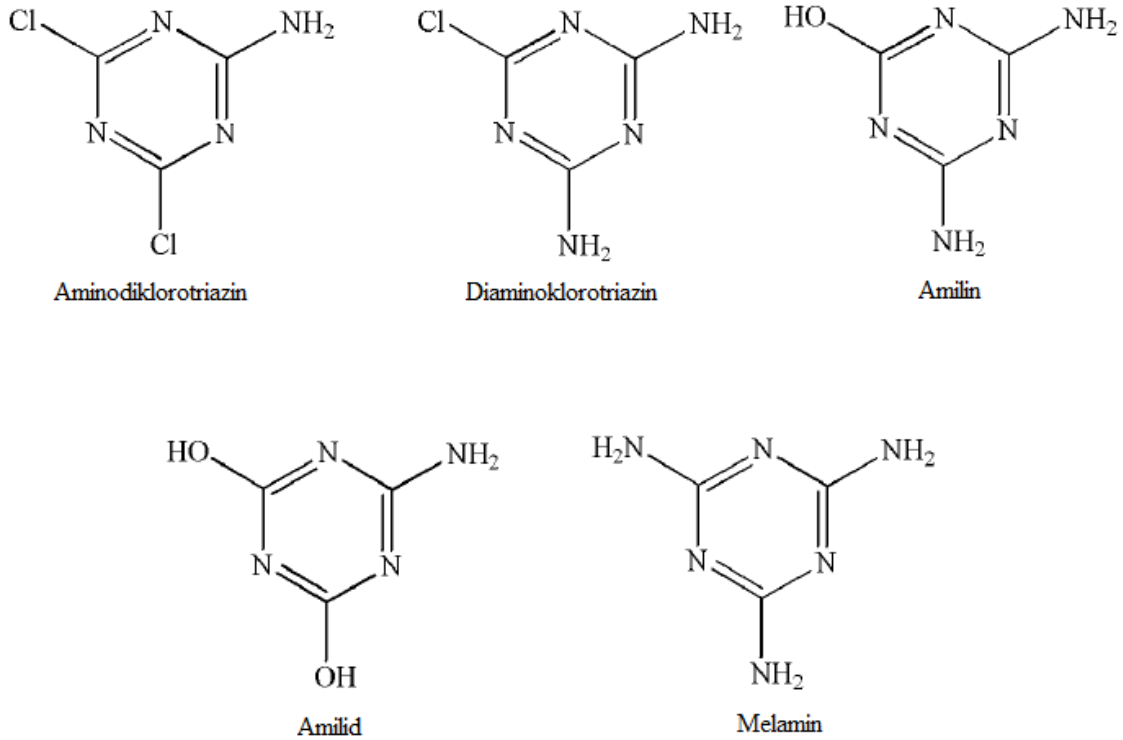
1,3,5-Triazinin iki önemli türevi vardır: bunlar melamin ve siyanürik klorittir. Melamin (2,4,6-triamino-1,3,5-triazin) triazin halkasına üç amino gurubunun bağlı olduğu yapıdır. Melamin reçine ticaretinde öncü madde olarak kullanılmıştır. Reçine ticaretinde daha genişçe kullanılan molekül benzogumandır. Bu madde de 1,3,5-Triazin türevli bir bileşiktir (Tappe ve ark., 2000).

Siyanürik klorit ise triazin halkasına üç kloro gurubunun bağlanmasıyla oluşmuştur. Klorine bağlı triazin türevleri reaktif boyaların komponentlerini oluştururlar (Uysalcan 2011).

4.3.1. 1,3,5-Triazin türevleri ve uygulama alanları

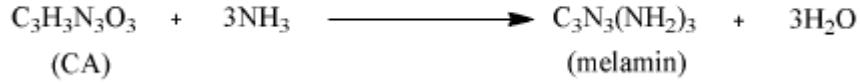
1,3,5-Triazin yapısına bir veya birden fazla fonksiyonel gurubun bağlanması sonucu triazin türevli bileşikler oluşur. S-triazin türevli yapıları elde etmek için daha çok siyanürik klorür (CC) kullanılır.

Trisüstitüe s-triazinler çoğunlukla siyanürik klorojenin polimerik formuna dönüştüğü siyanürik klorürden oluşur. Siyanürik klorürdeki üç klorun reaktif değerleri farklıdır, bundan dolayı s-triazinin üç klor atomu aynı veya farklı radikallerle yerdeğiştirerek farklı triazin türevi bileşiklerin oluşumuna sebep olur. Bunlardan bazıları aminodiklorotriazin, diaminoklorotriazin buna benzer olarak aminodihidroksi, diaminohidroksi ve amilindir (Şekil 4.4). Diğer bir önemli türevi de Melamindir (Uysalcan, 2011).



Şekil 4.4. s-triazin türevleri

Melamin trimerik bir siyanamid olup genel anlamda disiyanamid'ten hazırlanır. Siyanürik asit ve amonyağın 350 °C sıcaklıkta ve belli basınç altında reaksiyonu ile siyanürik asit melamine dönüşür (Şekil 4.5).

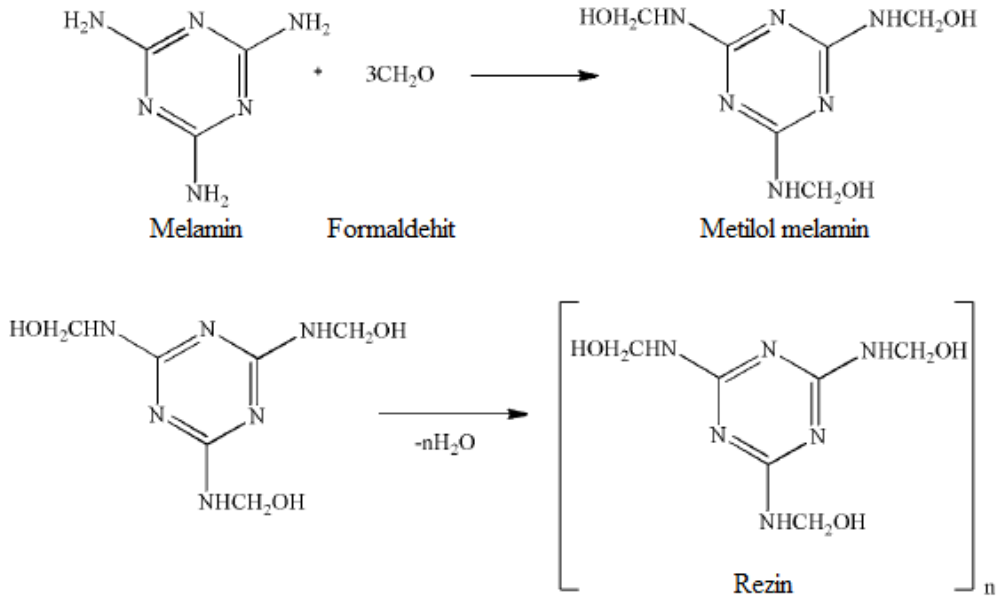


Şekil 4.5. Melamin oluşumu.

s-Triazin ve türevleri çok yaygın kullanım alanlarına sahiptir. Melamin formaldehitle reaksiyon verdiğinde çok değerli rezinleri oluştururlar (Şekil 4.6). Melaminin formaldehitle verdiği en faydalı ürün amino plastiklerdir. Bu ürünler sıcakta sertleşen, kokusuz, tatsız, yarı saydam ve kolayca renklendirilebilen bir yapıya sahiptir. Bu plastiklerin eritilebilme ve kalıba dökülebilme özellikleri vardır. Bu durum plastiklere çok geniş bir yelpazede kullanım olanağı sağlar. Ayrıca metilol melaminler cam bezi içerisine emdirilerek üzerlerine çok sert yapıda kimyasal ve termal olarak dirençli tabakaların oluşturulabilmesi için polimerleştirilebilirler.

Kağıt endüstrisinde melamin-formaldehit polimerleri değişik yöntemlerle modifiye edilerek torba, havlu harita ve yiyecek paketlemede kullanılan kağıdın içeriğinde kullanılır. Melaminin formaldehitle yaptığı kondenzasyon ürünlerinin alkol, asit, amin ve dolgularla birleşimi genel marangozluk işlerinde, kağıt ürünlerinde, kontrplak üretiminde ve alçıda bağlayıcı ve yapıştırıcı olarak kullanılır.

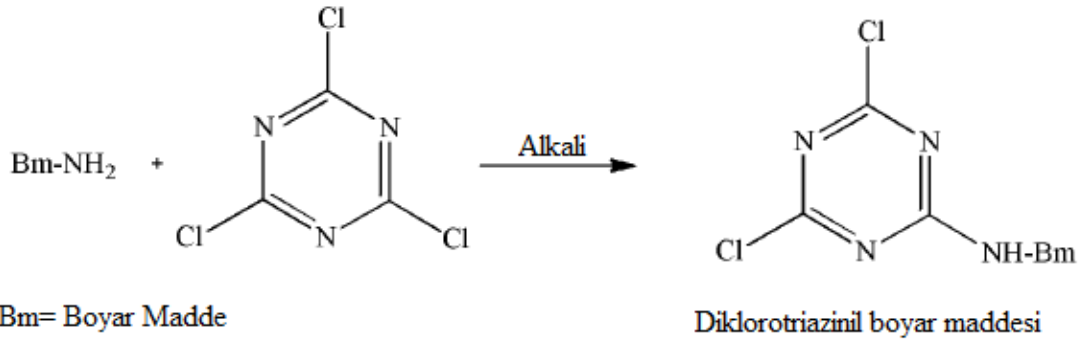
Ayrıca bu rezinlerin elektrik endüstrisinde de kullanım alanı oldukça geniştir. Oluşan ürünler çok iyi derecede ısı ve ark direncine sahip olduğundan yalıtım kaplayıcılarda, çevirici dilimlerde ve tel kaplayıcılarda kullanılır.



Şekil 4.6. Resin oluşumu.

Melamin rezinleri yüksek termal stabiliteye ve mekanik sağlamlığa sahiptirler. Bu özellikleri nedeniyle melamin polimerleri optiksel dalga klavuz aletleri, bilgi depolayıcıları üretme ve benzeri optiksel uygulamalarda çok kullanışlıdır (Uysalcan, 2011).

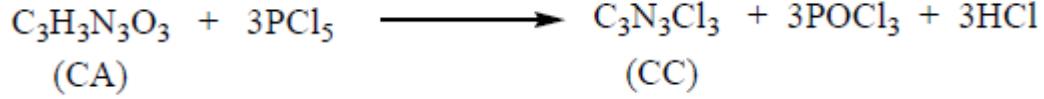
Son zamanlarda siyanürik klorür'ün (2,4,6-trikloro-1,3,5-triazin) kromatografideki yaygın kullanımı dikkat çekmiştir. Bu durum nükleofil ile halojenin yer değiştirmesinin kontrollü olarak gerçekleşmesini sağlayan üç fonksiyonlu yapısından ve siyanürik klorürün reaktivitesinden kaynaklanmaktadır. Siyanürik klorürün birçok kullanım alanı vardır. Kimyasal bağ ile liflere bağlanabilen boyaların (reaktif boyar maddeler) yeni bir çeşidi siyanürik klorür türevidir. Bu boyar maddeler di veya triamino sübtitüe boyar maddenin siyanürik klorürle reaksiyonundan elde edilir (Şekil 4.7), (Çelikkbilek, 2011).



Şekil 4.7. Diklorotriazinil boyar maddesi.

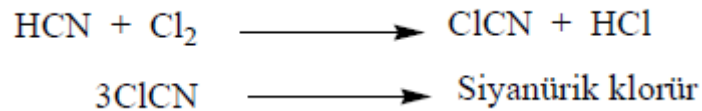
4.3.2. 1,3,5-Triazin eldesi

s-triazin eldesinde iki farklı yöntemden bahsedebiliriz; Birincisi CA'nın fosfor pentaklorür ile reaksiyonu sonucu CA, siyanürik klorür'e (CC) dönüşür (Şekil 4.8).



Şekil 4.8. CC eldesi.

İkinci yöntem ise siyanürik klorür, siyanoklorür'ün polimerizasyon formundan hazırlanır ki siyanoklorür, hidrojen siyanidin klor atomuyla kolaylıkla bu formuna döner (Şekil 4.9), (Çelikkbilek, 2011).



Şekil 4.9. CC oluşumu.

5. MATERYAL ve METOD

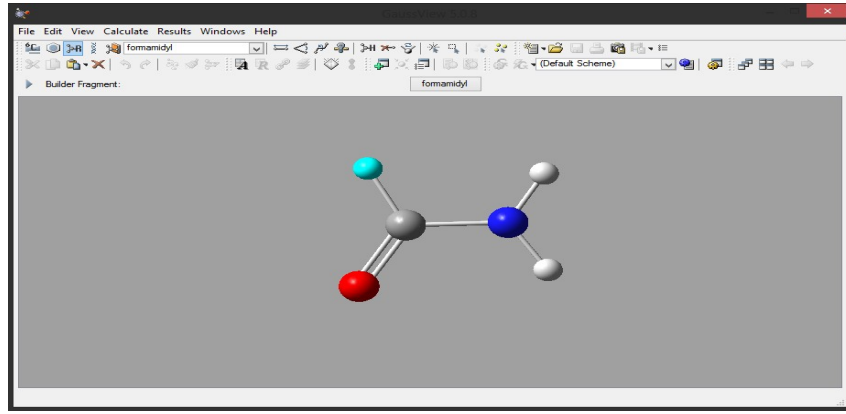
Hesaplamalı kimya, kimyasal problemlerin çözümüne yardımcı olmak için teorik hesaplama yöntemlerini kullanır. Günümüzde kullanılan teorik hesaplama yöntemleri ile moleküllerin birçok özellikleri deney yapmaya gerek kalmadan hesaplanabilmektedir. Hatta bazı çalışmalarda deneysel yöntemlerden daha hassas ve güvenilir sonuçlar elde edilebilmektedir. Geleneksel kimyada sadece bir deneyle moleküler yapı, oluşum ısısı, dipol moment, iyonlaşma potansiyeli, elektron yükleri, elektron yoğunlukları, bağ uzunlukları gibi birçok bilgiyi verebilecek bir yöntem yoktur. Fakat hesaplamalı kimyada yaygınlaşan bilgisayar teknolojisinin gelişimine paralel olarak birçok yöntem ortaya çıkmış ve moleküllerin yukarıda değinilen birçok özelliğine aynı anda ulaşılabilme olanağı doğmuştur. Bundan hareketle moleküllerin verilerinin deneysel yöntem ile hesaplanmasında sonuçların güvenilirliği göz önünde bulundurulursa, yaygınlaşmakta olan birçok hesaplama yöntemi sonuçlarının, deneysel sonuçlara göre ne kadar güvenilir olduğu görülebilir.

Hesaplamalı kimya yöntemleri son derece doğru ve doğruya çok yaklaşık aralığında değişir. Hesaplamalı kimyada son derece hassas yöntemler olduğu gibi yarı deneysel yöntemlerde mevcuttur. Son derece hassas yöntemler sadece küçük sistemler için genellikle mümkün olmaktadır; büyük sistemler ve proteinler için ise daha düşük seviyeli yöntemler mümkün olmaktadır.

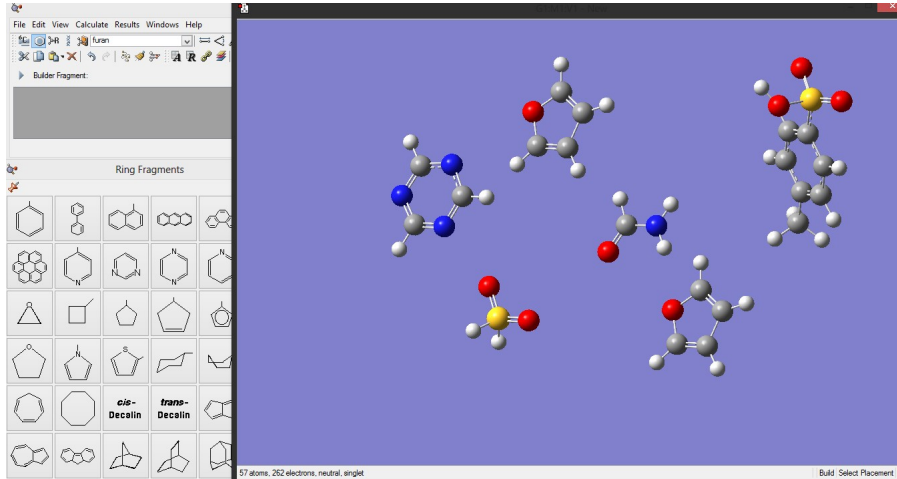
Hesaplamalı kimyanın en önemli üç yöntemi şunlardır; ab-initio, yarı-deneysel ve yoğunluk fonksiyoneli teoridir. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi, Hohenberg ve Kohn tarafından 60'lı yıllarda ortaya atılan ve son 15-20 yılda teorik hesaplamalar yapan bilim adamları tarafından en çok kullanılan metottur. Bir molekülün toplam elektronik enerjisinin, o molekülün elektron yoğunluğundan bulunması esasına dayanır.

Bu çalışmada triazin tabanlı yapıların elektronik özelliklerinin daha iyi bir şekilde tespiti için elektron yoğunluğunu dikkate alan ve bu elektron yoğunluğu üzerinden istenilen dataları üreten Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (Density Functional Theory) kullanılmıştır. Ayrıca hesaplamalarda Gaussian09 programı bünyesinde bulunan ve iş istasyonun kapasitesine uygun hibrit fonksiyon B3LYP ve temel kümeler olarakta 6-31G(d,p) kullanılmıştır.

Bu çalışmada incelenen moleküller için hesaplamalar günümüzde hesaplamalı kimya alanında en yaygın olarak kullanılan paket programlarından olan Gaussian09 molekül modelleme programı kullanılmıştır. İşlemler LINUX işletim sistemi üzerinde, yüksek performanslı server sistemleri (iş istasyonu) ile gerçekleştirilmiştir. LINUX işletim sisteminin kullanılması, yüksek RAM ve işlemci sayısı kullanılabilmesine olanak sağlamaktadır. Gaussian ile yapılan hesaplamaları analiz etmek için ise GaussView5.0 grafiksel arayüz programı kullanılmıştır (Şekil 5.1).

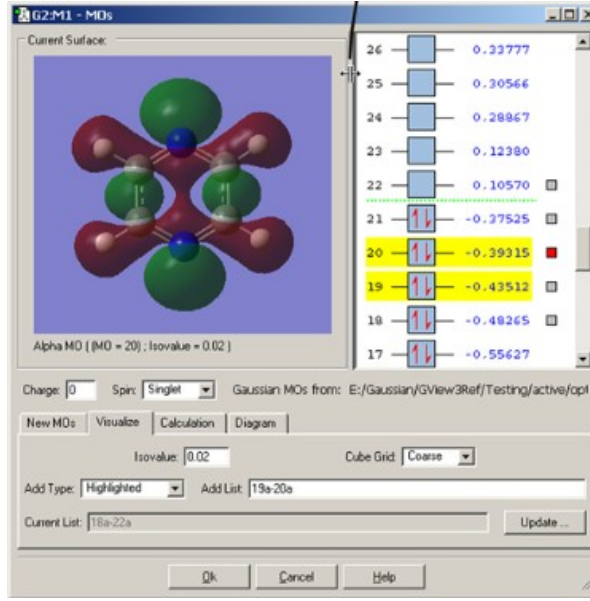


(a)



(b)

Şekil 5.1. GaussView5.0 programında: a) kullanıcı ara yüzü, b) çalışma alanı, c) moleküler orbitallerin görüntülenmesi.



(c)

Şekil 5.1. GaussView5.0 programında: a) kullanıcı ara yüzü, b) çalışma alanı, c) moleküler orbitallerin görüntülenmesi.(devam)

Gaussian09, kimyagerler, kimya mühendisleri, biyokimyacılar ve diğer alanlarda dünya çapında bilim adamları tarafından kullanılan elektronik yapı programlarının önemli versiyonlarından biridir. Gaussian09 kuantum mekaniğinin temel yasalarını kullanarak, moleküler yapılar, titreşim frekansları, moleküllerin moleküler özellikleri ve kimyasal reaksiyon ortamlarının enerjilerini tahmin eder.

Ayrıca Gaussian09

- Optimize etme
- PED (potansiyel enerji düzeyi)
- NMR, IR, Raman spektrumları
- HOMO-LUMO enerjileri
- Deneysel olarak gözlenmesi zor ve imkansız olan

bileşiklerin tespitinde kullanılır.

Gaussian09 günümüzde mevcut olan en gelişmiş modelleme imkânlarını sağlayan molekül modelleme programıdır. Birçok yeni özellik barındıran Gaussian09 ile analitik frekans hesapları, çözücü içinde hesaplamalar, gelişmiş moleküler mekanik kuvvet alanları, iyileştirilmiş yarı deneysel parametreleri, yeni DFT fonksiyonelleri ve problem

aralığını genişleten açılımları içerir. En basit bilgisayar donanımını kullanarak Gaussian09 programında, daha geniş sistemler modellenabilir, daha karmaşık problemler çözülebilir.

5.1. Bilgisayar Donanımları

Fen Fakültesi, Kimya Bölümü'nde Tübitak projesi ile satın alınmış olan Gaussian09 Linux programı ve BAP projeleri ile satın alınmış Spartan 14 programı mevcuttur. Bilimsel çalışmaların yapılabilmesi için bölümümüzde, sırasıyla 8 çekirdek işlemci ve 24 GB RAM, 12 çekirdek işlemci ve 32 GB RAM içeren iki adet iş istasyonu bulunmaktadır. Sonuçların değerlendirilip çıktılarının alınacağı HP Laserjet Pro 200 color MFP-m276nw yazıcı mevcuttur. Bütün bu olanaklar çalışılan projenin daha sağlıklı bir şekilde yürütülebilmesi için kullanılmıştır.

6. SONUÇ ve TARTIŞMA

İnorganik yarı iletkenlerin elektrolüminesans özelliklerinin keşfi ve bu maddelerden üretilen diyotlar aydınlatma, olmasa bile bildirim ve uyarım amaçlı kullanımları ile yeni bir dönem başladı. İnorganik yarı iletkenler değişik renklerde üretilebiliyor olması, görüntüleme amaçları ile de kullanılabilme olasılıklarını ortaya çıkarmıştır. Fakat son yirmi yılda yapılan araştırmalarla organik yarı iletkenlerin de elektrolüminesans özelliklerinin tespiti günümüz elektroniğinde bir devrim yaratmıştır.

Organik yarı iletkenler, inorganik yarı iletkenlerden daha hafif, daha esnek ve daha ucuz olması onları birçok uygulama için ideal hale getirmiştir. Ayrıca organik elektronikler ile geleneksel malzemeler kullanılarak gerçekleştirilemeyecek uygulamalar yapılabilir. Organik elektronikler ile gerçekleştirilebilecek yeni uygulamalar arasına akıllı pencereler, elektronik gazete, esnek güneş pilleri ve esnek ekranlar sayılabilir.

Organik elektronikler sadece organik yarı iletkenleri değil ayrıca organik iletkenleri, yalıtkanları ve ışık yayıcıları da içermektedir.

İnorganik elektroniğin temeli silisyuma dayanırken organik elektroniğin temeli karbona dayanmaktadır.

Organik yarı iletkenlerin yaydığı ışığın rengi geniş aralıktadır, renkler çok canlı bakış açısı geniş ve keskin parlaklık gösterir. Güç tüketimi azdır, düşük voltajlarda çalıştığı için enerji tasarrufu sağlar. Malzemelerin birden fazla depolama yöntemleri vardır. Tüm bu özellikleriyle organik yarı iletkenler inorganik yarı iletkenlerden üstündür.

Bu çalışmada amaç triazin tabanlı ürünlerin optoelektronik özelliklerinin teorik olarak incelenerek, adeta günümüz elektroniğinin temeli, elektronik için vazgeçilmez malzemeler olan organik yarı iletken maddelere katkıda bulunmaktır.

Yarı iletken madde, elektrik iletkenliği bakımından, iletken ile yalıtkan arasında kalan maddelerdir. Normal durumda yalıtkan olan bu maddeler ısı, ışık, manyetik etki veya elektriksel gerilim gibi dış etkiler uygulandığında bir miktar değerlik elektronlarını serbest hale geçirerek iletken duruma gelirler. Uygulanan bu dış etki veya etkiler

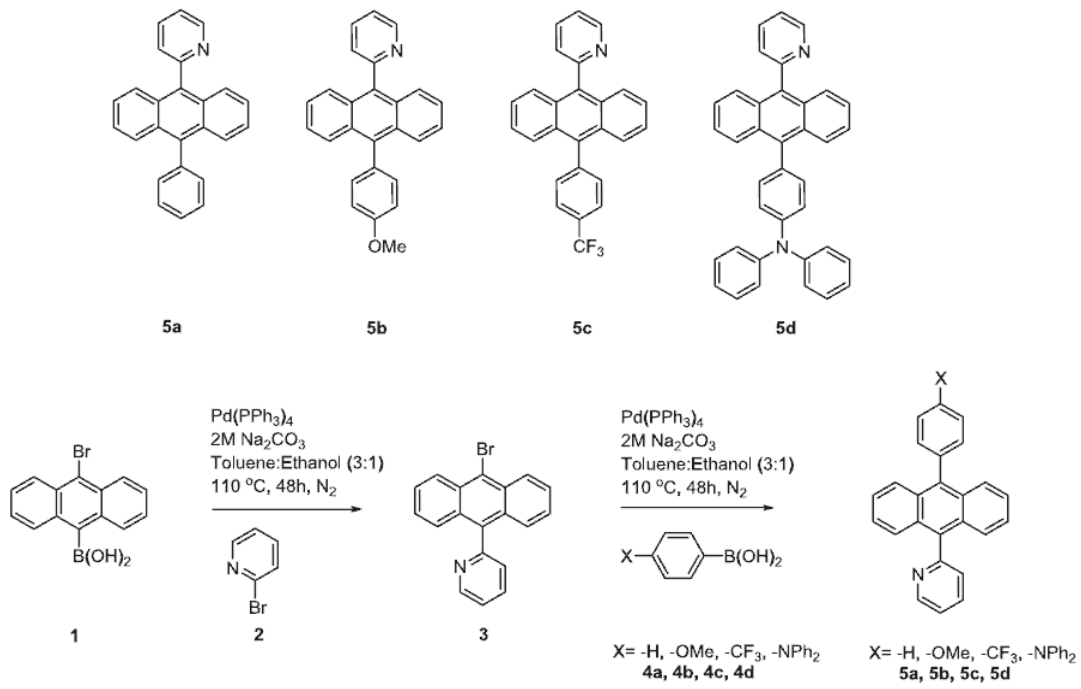
ortadan kaldırıldığında ise yalıtkan duruma geri dönerler. Bu özellik elektronik alanında yoğun olarak kullanılmalarını sağlamıştır.

Yarı iletken aygıtlar günlük hayatta sık olarak kullandığımız bilgisayar, telefon vb cihazların elektronik bileşenlerini oluşturur. Güç tüketen cihazlarda oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Günümüzde bu kadar yaygın olarak kullanılmalarının temel sebebi; yarı iletkenlere farklı katkı atomları eklenerek, istenirse yük taşınımı elektronlarla veya deşiklerle (hole) mümkün olmaktadır. İletkenlerde ise bu işlem sadece elektronlarla yapılmaktadır. Bunun bir sonucu olarak diyot (iki uçlu) ve transistör (üç uçlu) gibi kontrol işlevli devre elemanları yapmanın mümkün olmasına olanak sağlamaktadır. Ayrıca bu maddelerin kolay kullanılabilirliği, ucuz ve esnek oluşu tercih edilme nedenleri arasındadır.

Maddelerin iletken, yalıtkan veya yarı iletken olarak sınıflandırılmasında enerji bantları oldukça etkindir. Yalıtkan maddelerde değerlik bandı ile iletkenlik bandı arası mesafe çok geniştir. Dolayısıyla serbest elektronlar, iletkenlik bandına atlayamazlar. Bir iletkende ise; değerlik bandı ile iletkenlik bandı adeta birbirine girmiştir. Dolayısıyla harici bir enerji uygulanmaksızın değerlik elektronların çoğu iletkenlik bandına atlayabilir. Yarı iletken bir maddenin enerji aralığı; yalıtkana göre daha dar, iletkeneye göre daha geniştir.

Literatürden alınan bilgilere göre yarı iletken maddelerin değerlik bandı ile iletkenlik bandı arası enerji farkı 0 – 2 eV'tur. Organik yapılu bir maddenin ideal bir yarı iletken olabilmesi için değerlik bandı ile iletkenlik bandı arası enerji farkı 1.8 – 2.1 eV civarında olmalıdır. HOMO ile LUMO arasındaki enerji farkı (ΔE) eV cinsinden 1.8 – 2.1 eV aralığında olması molekülün yarı iletken madde olma potansiyeline sahip olduğunun bir göstergesidir. Ayrıca HOMO ve LUMO orbitalleri arasında bir ayırım olması gerekmektedir.

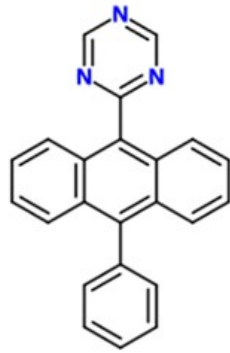
Organik elektroluminesant moleküller yapısal olarak; Donör-Akseptör-Donör (D-A-D), Akseptör-Donör-Akseptör (A-D-A) ve Akseptör-Donör (A-D) tipi olabilmektedir. Bu projede triazin tabanlı organik moleküller ele alınmıştır. Çalışılan yapılardan 1a, 2a, 4a ve 5a A-D tipi, ve 3a ve 6a ise A-D-A tiplerindedir. Çeşitli fonksiyonel grupların organik elektroluminesant özelliğine etkisi incelenmiştir. (Şekil 6.1)'de literatürde araştırılmış bir molekül serisi gösterilmektedir.



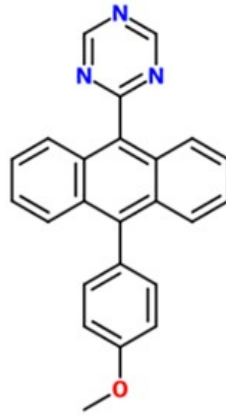
Şekil 6.1. Literatürde sentezlenen bazı yapılar.

Bu tez çalışmasındaki moleküller günümüzde yaygın olarak kullanılan GaussView5.0 adlı bilgisayar programının yardımıyla çizilmiş ve hesaplamalarda moleküllerin üç boyutlu şekli yine bu paket program vasıtasıyla oluşturulmuştur.

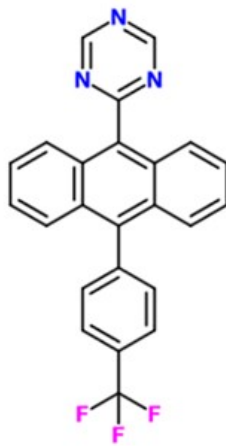
Bu projede çalışılan triazin tabanlı yapılar aşağıdaki şekilde gösterilmiştir (Şekil 6.2).



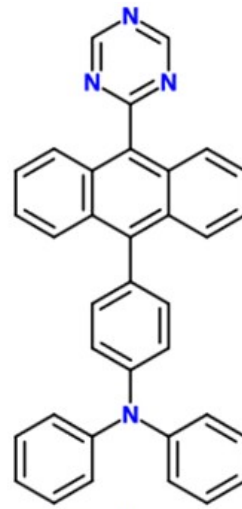
1a



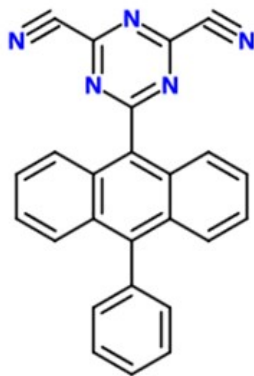
2a



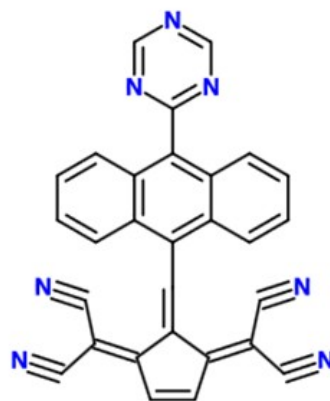
3a



4a



5a

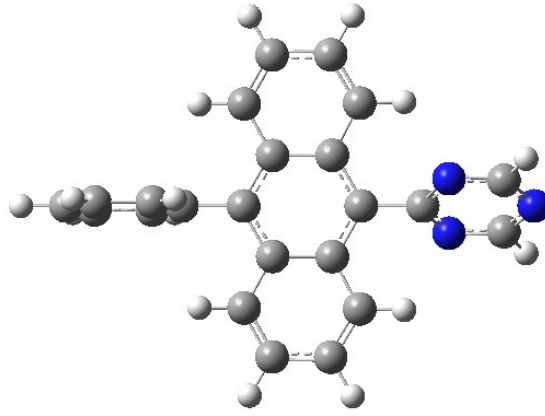


6a

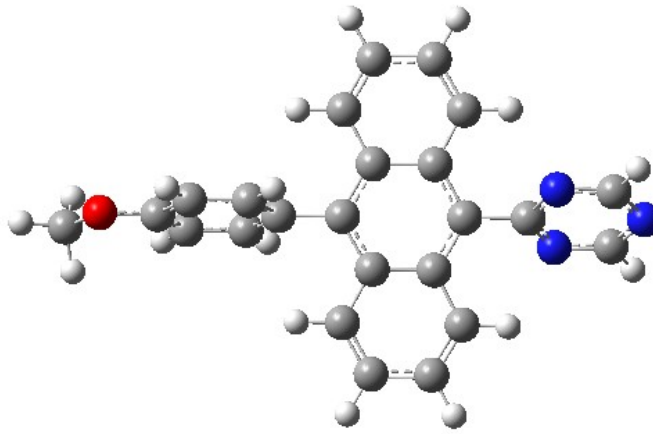
Şekil 6.2. Triazin tabanlı 1a, 2a, 3a, 4a, 5a ve 6a yapıları.

6.1. Geometri Optimizasyonu ve Enerji Sonuçları

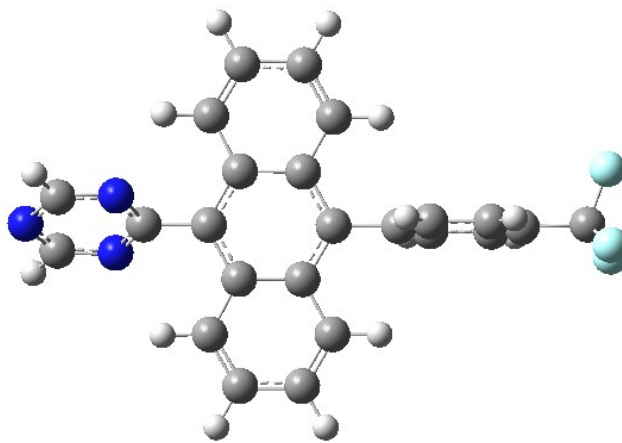
Çizilen moleküller kararlı olmayan bir yapıdadır. Moleküllerin en kararlı yapısını elde etmek için Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisinin B3LYP korelasyon fonksiyonu (DFT/B3LYP) ve temel setin 6-31g(d,p) seviyesi seçilmiş, geometri optimizasyonu yapılmıştır. Moleküllerin minimum enerjili kararlı moleküler yapısı bulunmuştur. Geometri optimizasyonunda aynı zamanda bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açılar da optimize edilmiştir (Şekil 6.3).



1a



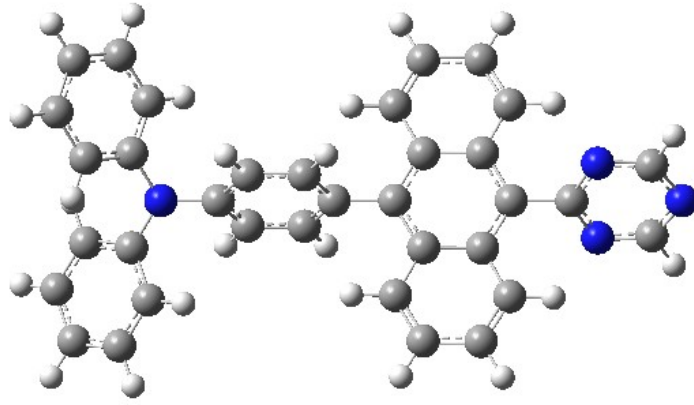
2a



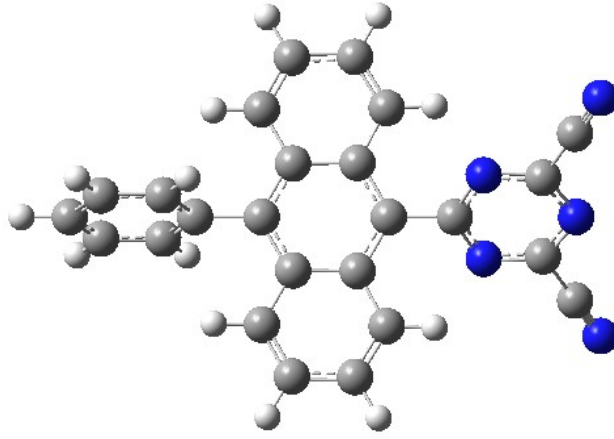
3a

Şekil 6.3. Triazin tabanlı yapıların DFT/B3LYP-6-31g(d,p) metodu kullanılarak optimize edilmiş yapıları.

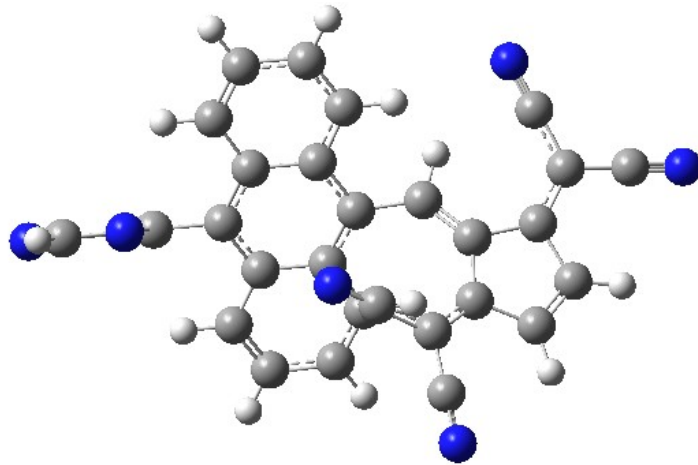
50



4a



5a



6a

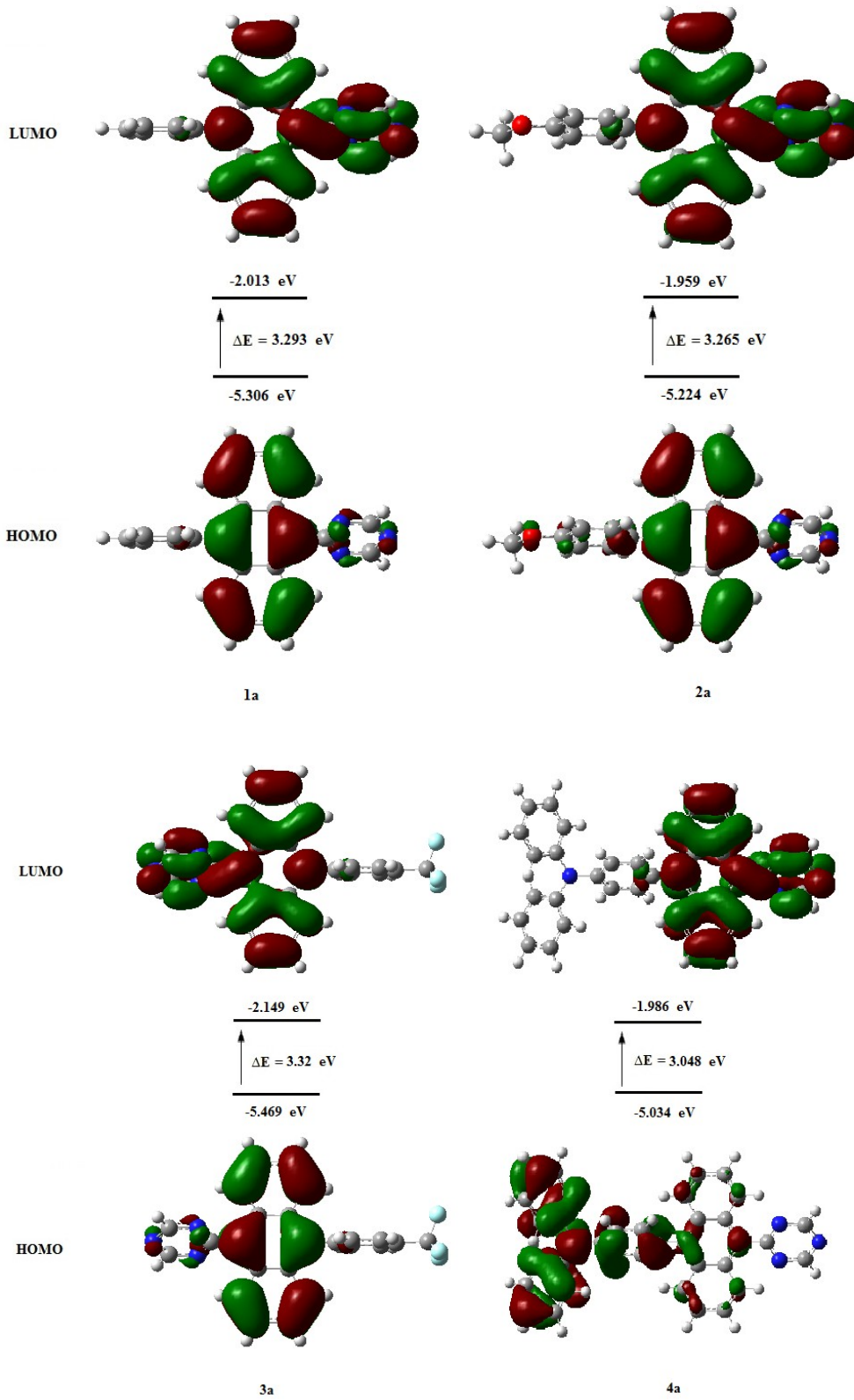
Şekil 6.3. Triazin tabanlı yapıların DFT/B3LYP-6-31g(d,p) metodu kullanılarak optimize edilmiş yapıları. (devam)

(Şekil 6.3)'te yapıların geometri optimizasyonu sonucunda elde edilmiş şekilleri görülmektedir. Her yapıda triazin halkası elektron çekici (akseptör), antrasen halkası ise elektron verici kısım (donör) olarak dizayn edilmiştir. Ayrıca çeşitli elektron donör ve elektron akseptör gurupların süstitüsüyonu ile modifikasyon yapılmıştır.

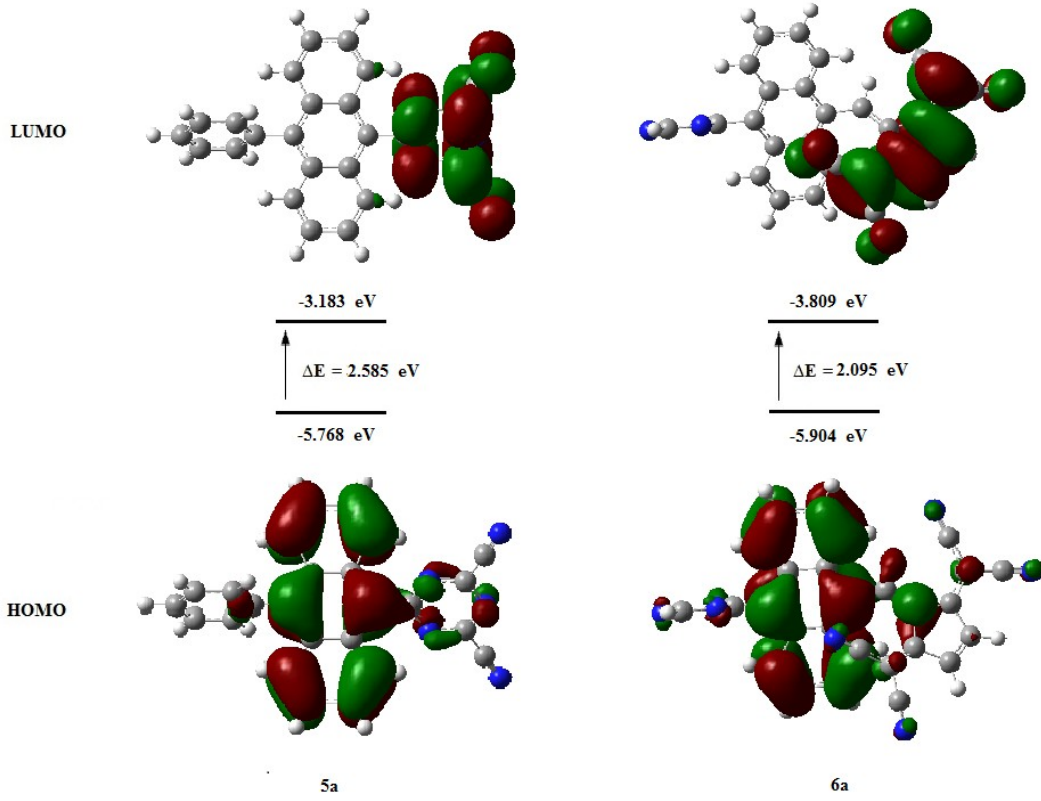
Geometri optimizasyonu yapıldıktan sonra ilgili moleküllerin tek nokta enerji (Single Point Energy) hesabı yapılarak HOMO-LUMO orbitallerinin şekilleri çıkarılmıştır (Şekil 6.4). Ardından HOMO-LUMO orbital enerjileri ve bu orbitaller arasındaki enerji farkı tespit edilmiştir. Bu enerji sonuçları Hartree cinsinden olup elektronvolt (eV) birimine dönüştürülmüştür. Bu enerji sonuçları (Çizelge 6.1)'de ayrıntılı olarak gösterilmiştir.

Enerji ifadesi Hartree (atomik birim, a.u) olarak verilir. Hartree enerjisi; Douglas Hartree tarafından temel haldeki hidrojen atomunun elektriksel potansiyel enerjisinin mutlak değeri olarak tanımlanır. kalori (cal) ve eV değeri olarak karşılığı “eşitlik 6.1”deki gibidir.

$$\begin{aligned} 1 \text{ Hartree ya da } 1 \text{ a.u (atomik birim)} &= 627,5095 \text{ kcal/mol} \\ &= 27,212 \text{ eV} \end{aligned} \quad (6.1)$$



Şekil 6.4. Triazin tabanlı yapıların HOMO-LUMO orbitalleri ve HOMO-LUMO enerji farkı (eV cinsinden).



Şekil 6.4. Triazin tabanlı yapıların HOMO-LUMO orbitalleri ve HOMO-LUMO enerji farkı (eV cinsinden). (devam)

Çizelge 6.1. Hesaplanan yapıların moleküler orbital enerjileri (eV cinsinden).

| Bileşikler | HOMO | LUMO | ΔE |
|------------|--------|--------|------------|
| 1a | -5.306 | -2.013 | 3.293 |
| 2a | -5.224 | -1.959 | 3.265 |
| 3a | -5.469 | -2.149 | 3.320 |
| 4a | -5.034 | -1.986 | 3.048 |
| 5a | -5.768 | -3.183 | 2.585 |
| 6a | -5.904 | -3.809 | 2.095 |

1a yapısında antrasen ve triazin halkaları aynı düzlemde yer almaktadır. Bu da halkalar arası elektron geçişine olanak sağlamaktadır. Benzen halkası ise antrasene dik konumda geometri optimizasyonuna ulaşmış ve konjugasyona katılmamıştır. Molekül içi konjugasyonun yetersiz olması HOMO-LUMO enerji farkını artırmaktadır. Böylece 1a molekülü aday yapı olma özelliğini kaybetmektedir.

1a molekülü, elektron verici metoksi (2a) ve elektron çekici triflorometil (3a) gurupları ile modifiye edilmiş ve yapısal ve elektronik özelliklerdeki değişim hesaplanmıştır.

2a molekülünde metoksi grubunun elektron verici etkisiyle HOMO seviyesi yükseltilmiş ve kısmi konjugasyon sağlanmış ΔE enerji farkı düşmüştür. Ancak bu düşme yeterli seviyede sağlanamamıştır.

3a molekülünde ise çok güçlü elektron çekici triflorometil gurubu HOMO seviyesini daha da düşürmüş, antrasen halkasına tam dik konumlanma ile konjugasyonu tamamen kesip LUMO'yu da kısmen yükseltmiştir. ΔE enerji farkı daha da artmıştır. Böylece 2a ve 3a'nın da potansiyel organik elektroluminesant özelliği taşımadığı tespit edilmiştir. Ayrıca 1a-3a yapılarında molekül içi HOMO ve LUMO ayrımı da yeterince yapılamamıştır.

Başlangıç molekülünün π sisteminin genişletilmesi amacıyla difenilamin sübstitüsyonuna (4a) gidilmiştir. Benzen ara halkalı difenilamin sübstitüsyonu kısmen işe yaramıştır. Molekül içinde HOMO ve LUMO birbirinden ayrılmış ve ΔE enerji farkı düşmüştür. Ancak hala yeterli seviyede değildir.

Antrasen halkasına sübstitüsyonda istenilen neticeye ulaşılamaması bizi triazin halkasının elektron çekiciliğini artırmaya yönlendirmiştir. Bu amaçla triazin halkası açık konumlara kuvvetli elektron çekici siyanür (CN) (5a) gurupları eklenmiştir. Bu sayede LUMO seviyesinde önemli bir düşüş elde edilmiş ve ΔE enerji farkı yaklaşık 2.5 eV kadar düşürülmüştür. Molekül içinde HOMO antrasen üzerinde, LUMO ise siyanür sübstitüye triazin halkası üzerinde olmak üzere ayırım sağlanmıştır.

6a yapısı planlanırken A-D-A sistemli bir molekül tasarlanmıştır. Antrasen halkasına çok kuvvetli elektron çekici dört siyanür gurubu içeren beşli halka sistemi bir çift bağ üzerinden bağlanmıştır. Çift bağ üzerinden yapılan bu bağlantı düzlemselliği sağlamış ve konjugasyon yönünü değiştirmiştir. Triazin halkası düzleme dik olarak

yerleşmiş ve sadece LUMO artırıcı etkiye sebep olmuştur. Bu durumda ΔE 'nin artması beklenebilir. Ancak azotlar üzerindeki ortaklaşmamış elektronlar non-bonding moleküler orbitallere yerleşip ve HOMO'nun da enerjisinin artmasına sebep olmuşlardır. Böylece daha dar bir ΔE elde edilmiştir.

Sonuç olarak hesapsal yöntemlerle incelenen altı molekülün içerisinde, 6a molekülünün organik elektroluminesant madde olma potansiyelinin en yüksek olduğu tespit edilmiştir. 6a molekülünde ΔE enerji farkı 2.095 eV olup ilgili literatürden alınan değerler 1.8 – 2.1 eV aralığında olup en küçük değere sahiptir. Aynı zamanda molekülün HOMO-LUMO orbital şekline bakıldığında; molekülün HOMO'su elektron donör bölgede toplanmışken, LUMO'su elektron akseptör fonksiyonel grup üzerinde toplanmıştır. Bu da yarı iletken olma koşulu olan molekülün HOMO orbitalinin bir tarafta, LUMO orbitalinin ayrı bir tarafta olma durumunu sağlamaktadır.

Bütün bu bilgiler ışığında sentetik prosedürler gerçekleştirilmeden önce yapılan bu araştırmada 6a molekülünün optoelektronik malzeme olma kabiliyetinin en yüksek olduğu gösterilmektedir. Ayrıca sahip olduğu elektronik özellik dolayısıyla yarı iletken teknolojisine büyük katkısı olması beklenmektedir.

6a molekülünden sonra, ΔE enerji farkı 2.585 eV enerji değerine sahip olan 5a molekülü de çeşitli modifikasyonlar ile elektroluminesant madde olma potansiyeline sahip olup, yarı iletken madde sınıfında olduğu söylenebilir. Ayrıca 5a molekülünde de HOMO-LUMO orbitalleri de molekül içinde ayrı yerlerde bulunmaktadır.

Yüksek enerji farkına sahip olan 1a, 2a ve 3a molekülleri ise organik yalıtkan malzeme olma eğilimi göstermektedirler. Özellikle en yüksek enerji farkına sahip olan 3a molekülü diğer moleküller içerisinde organik yalıtkan madde olma özelliğine sahip olduğu söylenebilir.

KAYNAKLAR

- Adams, W.G., Day, R.E., 1876. The action of light on selenium. *Proc. R. Soc. London*, **25** (171-178): 113-117.
- Akar, İ., 2011. *Teorik ve Deneysel Titreşim Spektroskopisi Yardımıyla 5-Kloro-8 Hidroksikinolin ve Zn Ve Mn Komplekslerinin İncelenmesi* (yüksek lisans tezi, basılmamış). Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kilis.
- Arshad, M., Khan, T. A., Khan, M. A. 2015. 1, 2, 4-Triazine derivatives: synthesis and biological applications. *Chem Inform*, **46**: 149-162.
- Benanti T.L., Venkataraman D., 2006. Organic solar cells: an overview focusing on active layer morphology. *Photosynthesis Research*, **87**: 73–81.
- Beşergil, B., 2015. *Enstrümental Analiz*. Celal Bayar Üniversitesi, Manisa.
- Bhushan B., 2004. *Springer Handbook of Technology*. (Springer, Berlin Heidelberg).
- Boy, F., 2013. *Organik Arayüzeyli GaAs Schottky Diotların Elektriksel Karakterizasyonu* (yüksek lisans tezi, basılmamış). Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Butler, R. N., Fahy, A. M., Fox, A., Stephens, J. C., McArdle, P., Cunningham, D., Ryder, A. G. 2006. New reactive fluorophores in the 1, 2, 3-triazine series. *Tetrahedron letters*, **47**(11): 1721-1724.
- Carpick, R.W., Salmeron, M., 1997. Scratching the surface: fundamental investigations of tribology with atomic force microscopy. *Chem. Rev.* **97**: 1163-1194.
- Cho N., Kim J., Song K., Lee J-K., Ko J., 2012. Synthesis and characterization of push-pull organic semiconductors with various acceptors for solution-processed small molecule. *Organic Solar Cells*, **68**: 4029-4036.
- Cramer, C. J., 2004. *Essentials of Computational Chemistry*. John-Wiley, USA. 607.
- Çelikbilek, Ş., 2011. *s-triazin Tabanlı Schiff Bazlarının Sentezi Ve Bazı Metal Komplekslerinin İncelenmesi* (yüksek lisans tezi, basılmamış). Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Ersöz, A., 2010. *Aletli Analiz*. Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.

- Ertik, T., 2013. *Farklı Lüminesans Teknikleri Kullanılarak Sitrinin Lüminesans Özelliklerinin İncelenmesi* (yüksek lisans tezi, basılmamış). Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa.
- Fermi, E., 1927. Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprietà dell Atomo. *Rend. Accad. Naz. Lincei*, **6**: 602.
- Forrest S.R., 2004. The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic. *Nature*, **428**: 911-918.
- Godlewski, J., Obarowska, M. 2007. Organic light emitting devices. *Opto-Electronics Review*, **15**: 179-183.
- Gustafsson G., Cao Y., Treacy G. M., Klavetter F., Colaneri N., Heeger A.J., 1992. Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymers. *Nature*, **357**: 477-479.
- Gümüş, S., 2009. *Investigation of Novel Topological Indices and Their Applications in Organic Chemistry* (doktora tezi, basılmamış). ODTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Gürbüz, D., 2010. *Bazı Yeni Triazin Bileşiklerinin Sentezi* (doktora tezi, basılmamış). İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Hohenberg, W., Kohn, P., 1964. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B*, **136**: B864.
- HyperChem, 1996. *HyperChem Computational Chemistry*. Hypercube Inc., Canada. 366.
- İrak, T. Ş. Z., 2015. *Click Tepkimesi Mekanizmasının Teorik Olarak İncelenmesi* (doktora tezi, basılmamış). Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Karabulut, S., 2011. *Bazı Düz Zincirli İmitlerin Sentezi, İmitlerin ve 1,3-Dikarbonil Bileşiklerinin Tautomer Oranlarının Deneysel ve Hesapsal Olarak İncelenmesi* (doktora tezi, basılmamış). B.Ü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- Malenfant P.R.L., Dimitrakopoulos C.D., Gelorme J.D., Kosbar L.L., Graham T.O., 2002. N-Type organic thin-film transistor with high field-effect mobility based on a N,N'-dialkyl-3,4,9,10-perylene tetracarboxylic diimide derivative. *Appl. Phys. Lett.* **80**: 2517-2519.

- Murase, T., Fujita, M. 2005. Highly blue luminescent triazine-amine conjugated oligomers. *The Journal of organic chemistry*, **70**(23): 9269-9278.
- Parr, R. G., Yang, W., 1989. *Density Functional Theory in Atoms and Molecules*. Oxford University Press, New York. 332.
- Rao, C. N. R., 1963. *Chemical Applications of Infrared Spectroscopy*. Academic Press, London. 391.
- Saad, H. A., Youssef, M. M., Mosselhi, M. A. 2011. Microwave assisted synthesis of some new fused 1, 2, 4-triazines bearing thiophene moieties with expected pharmacological activity. *Molecules*, **16**(6): 4937-4957.
- Sellner S., Ph.D. Thesis, 2005. *Max-Planck-Institut Für Metallforschung*. Institut Für Theoretische Und Angewandte Physik Der Universität Stuttgart.
- Simons, J., 2003. *An Introduction to Theoretical Chemistry*. Cambridge University Press, USA. 467.
- Smith W., 1873. Effect of light on selenium during the passage of an electric current, *Nature*, **7**: 303-303.
- Sönmez, S., 2011. *Aydınlatmada Kullanılan Işıklar Maddelerin Sentezi ve İncelenmesi* (yüksek lisans tezi, basılmamış). Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin.
- Spanggaard H., Krebs F.C., 2004. A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **83**: 2-3.
- Steffensen, M. B., Hollink, E., Kuschel, F., Bauer, M., Simanek, E. E. 2006. Dendrimers based on [1, 3, 5]-triazines. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **44**(11): 3411-3433.
- Şimşir, N., 2012. *Metal/Organik/İnorganik Schottky Diyodların Sıcaklığa Bağlı Elektriksel Karakterizasyonu* (yüksek lisans tezi, basılmamış). Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Tappe, H., Helmling, W., Mischke, P., Rebsamen, K., Reiher, U., Russ, W., Schläfer, L., and Vermehren, P. 2000. Reactive dyes. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.

- Tezer, A. D., 2011. *Bazı Gerilimli Halkalı Allenlerin VCD ve NMR Spektrumlarının Hesapsal Yöntemlerle İncelenmesi* (Yüksek lisans tezi, basılmamış). Balıkesir Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- Thomas, L.H., 1927. The calculation of atomic fields. *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, **23**: 542.
- Uysalcan, C., 2011. *Grubbs Reaksiyonlarının İncelenmesi* (yüksek lisans tezi, basılmamış). Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne.

ÖZ GEÇMİŞ

1987 yılında Van'da doğdu. İlkokulu, ortaokulu ve liseyi Van'da okudu. 2005 yılında kazandığı Yüzüncü Yıl Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği programından 2010 yılında mezun oldu. 2012 yılında yine aynı üniversitenin Fen Bilimleri Enstitüsünde Kimya Anabilim dalı Organik Kimya Bölümü'nde yüksek lisans eğitimine başladı.