

Atıf İçin: Turhan ZS, 2021. Fenazin Tabanlı Bileşiklerin OLED ve TADF Özelliklerinin İncelenmesi. Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 11(4): 2926-2936.

To Cite: Turhan ZS, 2021. Investigation of OLED and TADF Properties of Phenazine Based Compounds. Journal of the Institute of Science and Technology, 11(4): 2926-2936.

Fenazin Tabanlı Bileşiklerin OLED ve TADF Özelliklerinin İncelenmesi

Zeynep Şilan TURHAN^{1*}

ÖZET: Bu çalışmada, dibenzo[a,c]fenazin bazlı akseptör, donör-akseptör tipi potansiyel termal olarak etkinleştirilen gecikmeli floresans (TADF) yayıcıları elde etmek için donörler ve akseptör ile birleştirildi. Tüm moleküllerin yapısal ve elektronik özellikleri teorik olarak Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) ve Zamana Bağlı Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (TD-DFT) seviyesinde üç farklı hibrit fonksiyonun uygulanmasıyla hesaplandı. Tasarlanan yapıların çoğunun TADF bileşikleri olma potansiyeline sahip oldukları bulundu. Bunun nedeni ilk uyarılmış tekli ve üçlü halleri arasında çok dar enerji boşluğuna sahip olmasıdır. Sonuç olarak, tasarlanan türevler, amaç için en iyi aday olarak hesaplanabilir ve verimli bir Organik Işık (Yayan Diyot) OLED malzemesi olarak hizmet etmek için de çok güçlü bir potansiyele sahip olabilir.

Anahtar Kelimeler: Fenazin, DFT, TD-TDF, TADF, OLED

Investigation of OLED and TADF Properties of Phenazine Based Compounds

ABSTRACT: In this study, dibenzo[a,c]phenazine based acceptor was combined with donors and acceptor to obtain donor- π -acceptor type potential thermally activated delayed fluorescence (TADF) emitters. All molecules' structural and electronic properties were computed theoretically at the level of Density Functional Theory (DFT) and Time Dependent Density Functional Theory (TD-DFT) with the application of three different hybrid functionals. Most of the designed structures were found to have the potential to be TADF compounds. This is because it has a very narrow energy gap between the first excited single and triple states. As a result, the designed derivatives can be calculated as the best candidates for the purpose and also have very strong potential to serve as an efficient Organic Light (Emitting Diode) OLED material

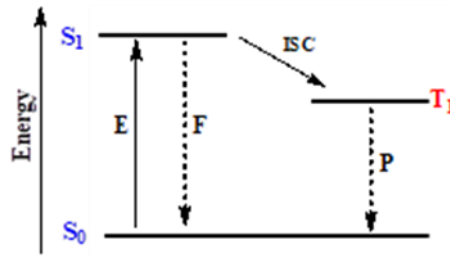
Keywords: Phenazine, DFT, TD-TDF, TADF, OLED

¹Zeynep Şilan TURHAN ([Orcid ID: 0000-0002-3587-2576](https://orcid.org/0000-0002-3587-2576)), Iğdır Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Biyokimya Bölümü, Iğdır, Türkiye

***Sorumlu Yazar/Corresponding Author:** Zeynep Şilan TURHAN, e-mail: zeynepsilanturhan@hotmail.com

GİRİŞ

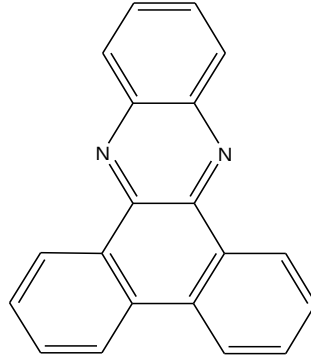
İnsanların ışığı algılama yeteneğinin oldukça fazla olmasına karşın 400 nm dalga boyundaki menekşeden 750 nm dalga boyundaki kırmızı renge giden çok dar bir elektromanyetik spektrum aralığı insan gözü tarafından görülebilir. Görünür bölgeye karşılık gelen dalga boylarının emisyonu 1.8 eV ile 3.1 eV aralığında değişen minimum uyarım enerjisi gerektirir (Kalyani ve ark., 2017). Işık yaratmanın iki yolu vardır. İlk fenomen akkorluk, diğer fenomen ise lüminesansdır. Lüminesans bazı maddelerin ısısı değişmeksizin elektromanyetik ışıyım yapma olayıdır. Yayılan ışığın dalga boyu gelen ışımaya değil, ışıldayan maddenin bir özelliğidir (Foursassier, 1984; Mc Keever, 1985). Işıkla madde etkileşime girdiğinde üç olay meydana gelir. Bunlar; absorpsiyon, emisyon ve saçılma. Floresans ve fosforesans olayları lüminesans olaylardır (Gümüş ve Gümüş, 2017). Bazı özel bileşikler üzerine gelen belirli dalga boyunda olan ışınlar, bu bileşikler üzerinden dalga boyu başka olan ışınlar halinde yansır ve bu olaya floresans olayı denir (Sparks ve ark., 2014). Ultraviyole veya görünür ışıyım yoluyla uyarmayla uyarılmış elektronlar fazla enerjileri fotonlar şeklinde serbest bırakır, böylece temel duruma geri geçiş yaparak floresans olarak uyarma enerjisi yayar. Bu geçişler esnasında sistemin çokluğu korunur. Diğer yandan, fosforesans yasaklanmış enerji durumunu geçişlerini içeren gecikmeli ışıldama demektir (Kalyani ve ark., 2017). Üçlü-tekli geçiş, tekli-tekli geçişten çok daha az olasıdır ve bu nedenle fosforesans daha uzun bir zamanda gerçekleşir (Schlyer ve ark., 1994). Floresans ve fosforesans emisyonları Şekil 1’de basit olarak Jablonski diyagramıyla gösterilmektedir. Reinhoudt’un ampirik kuralı der ki: Sistemler arası geçiş (ISC) süreci, ΔE_{ST} tüm molekül türleri için 0.6 eV’den düşük olduğunda etkili olacaktır (Desa ve ark., 2000).



Şekil 1. Floresans ve fosforesansın gösterimi. (E, F ve P sırasıyla Uyarma, Floresans ve Fosforesans anlamına gelir) (Gümüş ve Gümüş, 2017).

Organik yarı-iletken malzemeler üzerine çalışmalar son yıllarda oldukça popülerleşmiştir (Gupta ve Singh, 2005; Okur ve ark., 2009; Aydoğan ve ark., 2010; Yakuphanoglu ve Okur, 2010; Yüksel ve ark., 2013). Organik yarı-iletkenlerin getirdikleri düşük altyapı maliyeti, geniş ve esnek yüzeylere uygulanabilme, kolay ve hızlı üretim yöntemleri ile uygulamaya özgü sentezlenebilen malzeme özellikleri gibi avantajlarla, silisyumun dolduramadığı alanlara girebilecek niteliklere sahip olmaları nedeniyle araştırmacıların bu malzemeler üzerine çalışmasını yoğunlaştırmıştır (Güllü ve ark., 2010). Bu yeni alanın üzerinde en fazla araştırma ve yatırım yapılan aygıtlarının başında Organik Işık Yayan Diyot (OLED)’ler gelmektedir. OLED’leri, Organik Schottky Bariyer Diyotları, Organik Alan Etkili Transistör (OFET), Fotovoltaik Güneş Pilleri ve Spintronikler takip etmektedir (Yahia ve ark., 2011).

Bu çalışmada, bir dizi dibenzo[a,c]fenazin (Şekil 2) bileşiği oluşturuldu. Yapısal ve elektronik özellikleri teorik olarak DFT düzeyinde incelendi. Dibenzo[a,c]fenazin tabanlı TADF yayıcılar elde etmek için iyi çalışılmış bir dizi donör ve akseptör ile birleştirildi. Bu çalışmanın, sentetik prosedürlerin uygulanmasından önce organik güneş pilleri, organik ışık yayan diyotlar veya floresan organik malzemeler için potansiyel aday moleküllerin belirlenmesine ve sentetik organik kimya çalışmalarına ışık tutmasına katkı sağlaması beklenmektedir.



Şekil 2. Ana bileşiğin yapısı (dibenzo [a,c] fenazin)

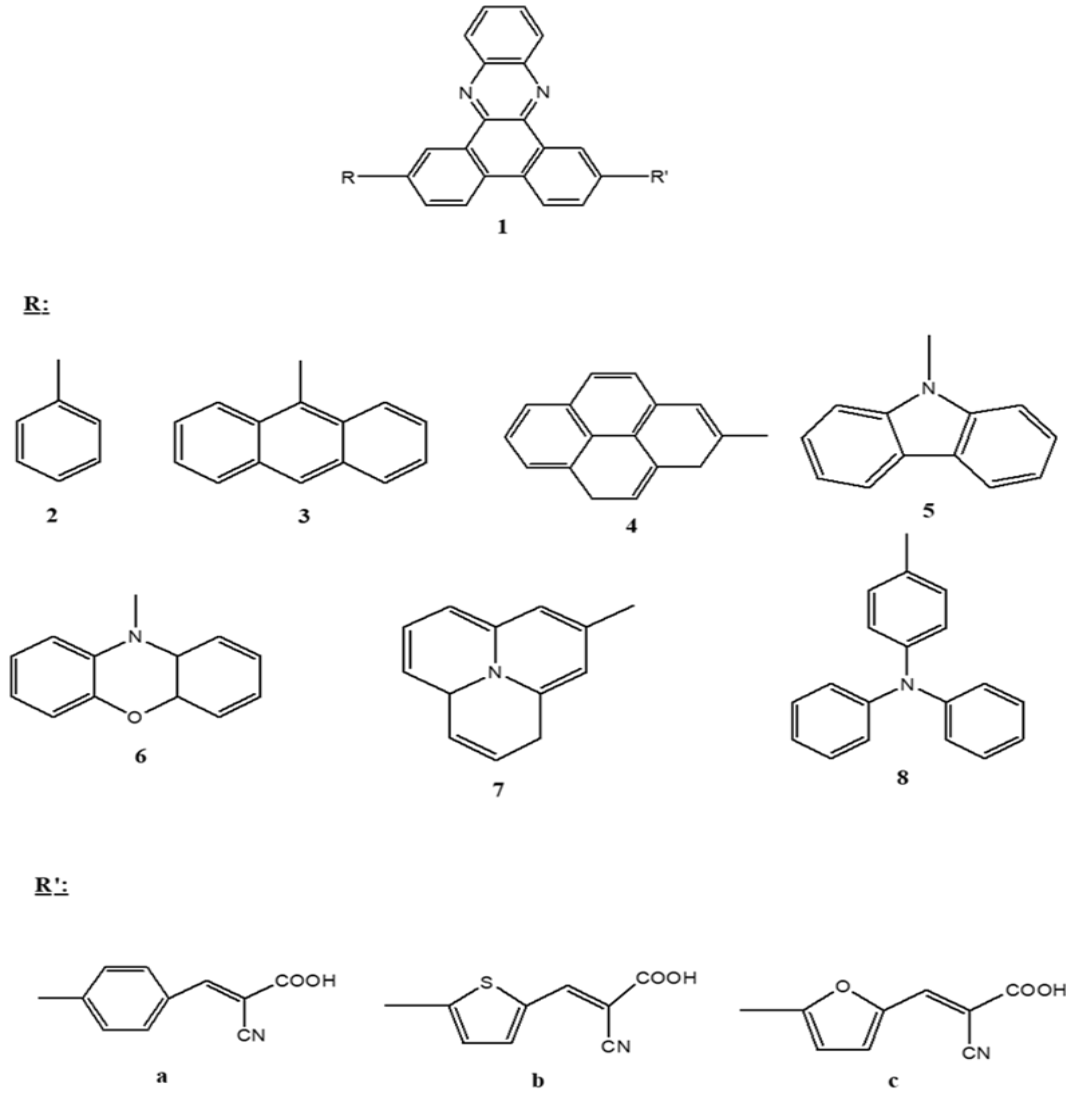
MATERYAL VE METOT

Tüm bileşiklerin temel durum (S_0) geometrileri, Gaussian 09W (Frisch ve ark., 2009) paket programı ve hibrit fonksiyonel B3LYP (Becke, 1988; Lee ve ark., 1988), CAM-B3LYP (Yanai ve ark., 2004) ve WB97XD (Chai ve Head-Gordon, 2008) ile DFT (Kohn ve Sham, 1965) kullanılarak optimize edildi. Tüm atomlar için kullanılan temel set, geometri optimizasyonları için 6-311++G(d,p) olarak seçildi. Bileşiklerin üçlü (T) ve tekli uyarılmış durumları (S), TD-DFT kullanılarak minimum enerji geometrilerini elde etmek için gevşetildi. Tüm yapıların gaz fazı geometri optimizasyonları ilk olarak MM2 yöntemi ve ardından tutarlı moleküler orbital (SCFMO) yöntemi kullanılarak yarı deneysel PM3 kullanılarak gerçekleştirildi. Her bileşik için, ilgili geometri optimizasyonlarında kullanılan aynı temel set kullanılarak titreşim analizleri gerçekleştirildi. Bileşiklerin hiçbirinin frekans analizi, her molekülün yapısının potansiyel enerji yüzeyinde en azından bir yerel minimuma karşılık geldiğini gösteren hayali frekanslar vermedi (Turhan Irak ve Gümüş, 2017).

Optimize edilmiş temel durum yapıları, TD-DFT kullanılarak maksimum absorpsiyon dalga boyları, osilatör güçleri ve ana konfigürasyon ataması dahil olmak üzere elektronik absorpsiyon spektrumlarını elde etmek için kullanıldı (Casida ve ark., 1998). Bazı istisnalar olmasına rağmen, literatürdeki bilgiler PBE0, wB97XD ve CAM-B3LYP fonksiyonelleri ile uyarma enerjilerinin analizinin deneysel verilerle en iyi uyumu öngördüğünü göstermektedir (Yanez ve ark., 2017). Bu nedenle TD-DFT hesaplamaları için B3LYP/6-311++G(d,p), CAMB3LYP/ 6-311++G(d,p), WB97XD/6-311++G(d p) yöntemleri kullanılarak hesaplama yapılmış ve bileşikler karşılaştırılmıştır (Turhan Irak ve ark., 2019).

BULGULAR VE TARTIŞMA

Literatürde daha önceden sentezlenmiş ve çalışmaya konu olan ana bileşiğinin kapsamlı araştırmaları bu çalışmanın ortaya çıkmasını sağlamıştır (Zhu ve ark., 2007; Shi ve ark., 2012; Boxi ve ark., 2018; Kim ve ark., 2019). Yapısında akseptör parça içeren 1'in donör-akseptör birimlerle modifikasyonu ile, potansiyel TADF bileşikler üretebilir. Ek olarak, kombinasyonlarıyla, en yüksek işgal edilmiş moleküler orbitali (HOMO) ve en düşük boş moleküler orbitali (LUMO) ayırmak mümkün olur, böylece en düşük uyarılmış tekli (S_1) ve üçlü (T_1) durumu arasındaki enerji boşluğu (ΔE_{ST}) değerinin azalması sağlanır. Sonuç olarak, OLED' lerin floresan verimliliğini artırılması mümkün olur (Turhan Irak ve ark., 2019). Literatürdeki bilgiler ışığında potansiyel TADF yayıcılarını önermek için bir dizi dibenzo[a,c]fenazin türevleri tasarlanmıştır (Şekil 3) (Shi ve ark., 2012; Yang ve ark., 2014; Demirak ve ark., 2017).



Şekil 3. Potansiyel TADF bileşiklerinin yapıları

Yarı-İletken Özellikler

Optimizasyonu yapılan bileşiklerin sınır MO enerjileri DFT/B3LYP/6-311++(d,p) seviyesinde hesaplandı. Hesap sonuçları Çizelge 1’de verildi. Organik yarı-iletkenlerin elektronik yapısı bilindiği üzere yapılarında sahip oldukları π -elektronlarının konjugasyonuna dayanır. Yarı-iletken özellik gösteren moleküllerin bant aralığı 0.5 eV ile 4.0 eV arasında değişmektedir (Atkins ve ark., 2006). Çizelge 1 incelendiğinde ana bileşik (**1**) de dahil olmak üzere ΔE değerlerinin 4 eV’in altında olduğu görülmektedir. Bu bant boşluğu donör ve akseptör birimlerinin eklenmesiyle daralmıştır. Bunun en önemli nedeni, tam da beklenildiği gibi yapılan kombinasyonla yapıdaki konjugasyonun uzamasıdır. Sonuç olarak tüm bileşiklerin yarı-iletken malzeme olma potansiyeli vardır denilebilir. Bütün yapılar arasında en dar bant aralığına sahip üç molekül sırasıyla; **7a**, **7b** ve **7c**’dir.

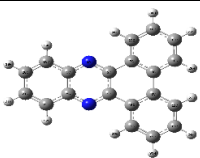
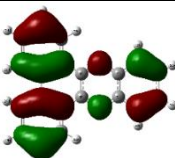
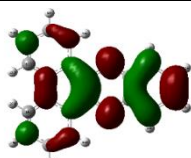
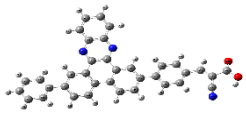
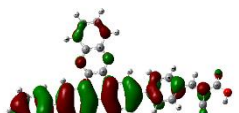
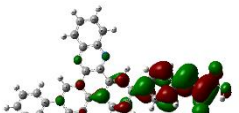
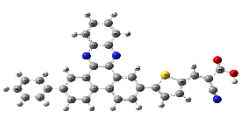
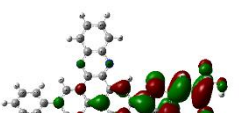
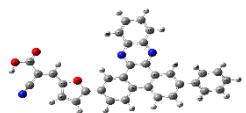
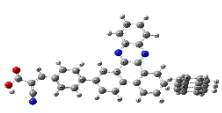
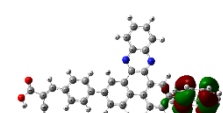
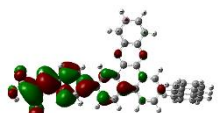
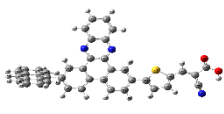
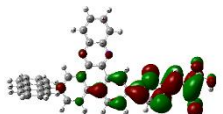
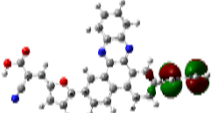
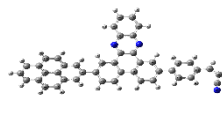
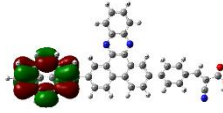
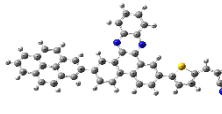
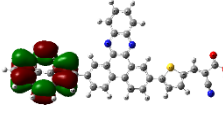
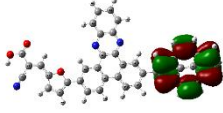
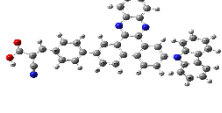
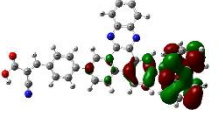
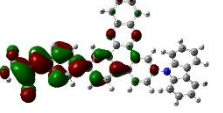
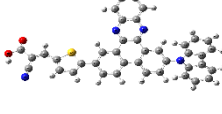
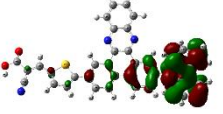
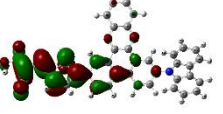
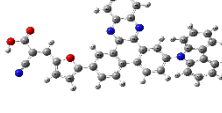
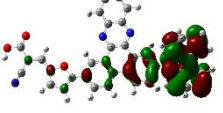
Bileşiklerin optimize edilmiş zemin durum geometrileri yapıları ve 3D sınır MO enerji şemaları Çizelge 2’de verilmiştir. Sınır MO enerji diyagramları bileşiklerin reaktivitesi hakkında bilgi vermektedir. HOMO bileşiğin bazlığı ile ilgili bilgi verirken; LUMO sistemin asitliği ile ilgili bilgi sağlar. Bu nedenle, bir molekülün sınır MO’ların araştırılması ve hangi atomların bu orbitallere katkıda bulunduğunu bilmek önemlidir. Bunun en önemli nedeni; reaktivite merkezlerinin bu enerji şemaları tarafından belirlenmesidir. Bir bileşiğin TADF için iyi bir aday olabilmesi için ilk özellik yarı-iletken özellik göstermesi gerektirir (Turhan Irak ve ark., 2019).

Çizelge 1. Hesaplamaların sonuçları (tüm veriler eV olarak verilmiştir)

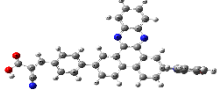
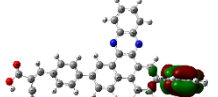
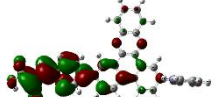
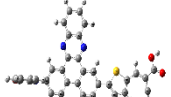
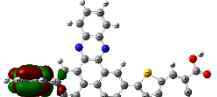
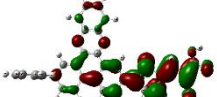
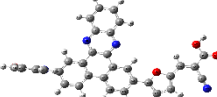
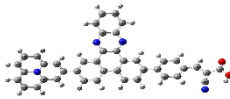
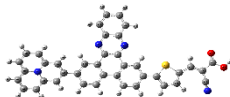
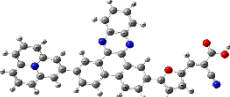
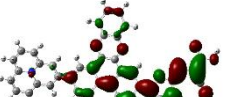
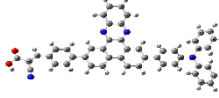
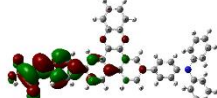
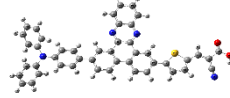
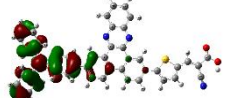
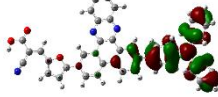
Bileşik	DFT			TD-DFT (ΔE_{ST})		
	B3LYP/6-311++(d,p)			6-311++(d,p)		
	HOMO	LUMO	ΔE	B3LYP	CAM-B3LYP	WB97XD
1	-6.36	-2.59	3.77	0.154	0.579	0.410
2a	-6.29	-3.18	3.11	0.022	0.143	0.101
2b	-6.26	-3.27	2.99	0.032	0.142	0.227
2c	-6.18	-3.21	2.97	0.042	0.120	0.019
3a	-5.57	-3.04	2.53	0.099	0.435	0.473
3b	-5.59	-3.13	2.46	0.001	0.223	0.296
3c	-5.59	-3.07	2.52	0.002	0.201	0.262
4a	-5.75	-3.03	2.72	0.015	0.472	0.538
4b	-5.78	-3.12	2.66	0.018	0.171	0.262
4c	-5.77	-3.06	2.71	0.022	0.151	0.225
5a	-5.71	-3.09	2.62	0.054	0.312	0.387
5b	-5.74	-3.18	2.56	0.095	0.173	0.125
5c	-5.73	-3.12	2.61	0.115	0.334	0.083
6a	-4.99	-3.13	1.86	0.002	0.088	0.298
6b	-5.01	-3.11	1.89	0.003	0.009	0.273
6c	-5.01	-3.07	1.94	0.003	0.012	0.282
7a	-4.17	-3.06	1.11	0.068	0.248	0.230
7b	-4.17	-3.02	1.15	0.085	0.249	0.231
7c	-4.17	-2.97	1.20	0.094	0.249	0.231
8a	-5.31	-3.01	2.30	0.112	0.293	0.337
8b	-5.34	-3.09	2.25	0.269	0.098	0.115
8c	-5.33	-3.03	2.30	0.026	0.083	0.084

Bir bileşiğin potansiyel aday molekül olabilmesi için gereken ikinci özellik ise molekülün sahip olduğu HOMO ve LUMO'ların birbirinden ayrılmasıdır. HOMO-LUMO'nun ayrı olması küçük değişim enerjileri verir (Nakagawa ve ark., 2012; Mehes ve ark., 2012; Nasu ve ark., 2013; Aydemir ve ark., 2016; Gümüş ve Gümüş, 2017). Ana yapıda (**1**) HOMO-LUMO yapıya dağılmıştır. Konjuge kaynaşmış halkaların olması bunun ana nedenidir. Ana bileşiğin bir tarafına akseptör bir tarafına donör ikameler yapıldı. Çizelge 2'deki diğer moleküllerin HOMO-LUMO şemalarına bakıldığında, molekülde akseptör-donör kısımlarına ayrıldığı görülmektedir. Donör-akseptör birimler arasındaki bükülmeye neden olan sterik engel HOMO ve LUMO'yu ayırma amacına başarılı bir şekilde ulaşmıştır. Her yapı incelendiğinde HOMO'lar donör kısımlara, LUMO'lar akseptörler üzerine dağılmıştır. Bu, donör birimleri, π -köprü ve akseptör arasındaki büyük dihedral açılar nedeniyle HOMO ve LUMO'nun net bir uzamsal ayrılmasını sağlamıştır. Böylelikle, HOMO ve LUMO, sırasıyla sistemin donör ve akseptör kısımlarına açıkça dağıtılmıştır.

Çizelge 2. Temel Durum Geometrisi (GSG), HOMO ve LUMO diyagramları

	GSG	HOMO	LUMO
1			
2a			
2b			
2c			
3a			
3b			
3c			
4a			
4b			
4c			
5a			
5b			
5c			

Çizelge 2'nin devamı

6a			
6b			
6c			
7a			
7b			
7c			
8a			
8b			
8c			

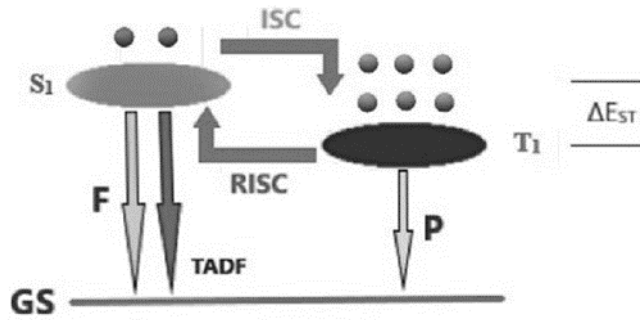
Şekil 3'de verilen ana bileşiğin (**1**) fenantren kısmının sol tarafına donör gruplar (R), sağ akseptör grup (R') ilave edilmesiyle değerlendirildiğinde; donör gruplar sabit tutularak ikame edilen akseptör kısmın farklılaştırılmasıyla Çizelge 2 incelendiğinde benzer ikamesiyle oluşturulan **2a**, **2b** ve **2c** yapılarında, benzenin düşük donör kabiliyeti nedeniyle HOMO-LUMO'nun iyi ayrılması gerçekleşmemiştir. Ayrıca, HOMO-LUMO enerji seviyeleri yapıların daha iyi yarı-iletkenlik kabiliyetine sahip olabilmesi için yeterince değişmemiştir.

Antrasen (**3**) (Aydemir ve ark., 2016), piren (**4**) (Shan ve ark., 2017), karbazol (**5**) (Çiçek ve ark., 2018), feoksazin (**6**) (Li ve ark., 2017), kinolizin (**7**) (Zhang ve ark., 2017) ve trifenilamin (**8**) (Gümüş ve Gümüş, 2017b) tabanlı OLED ve TADF sistemleri literatürde oldukça iyi bir şekilde araştırılmıştır. Bu nedenle, bu donörlerin her birinin ana bileşik ile kombinasyonu, OLED ve TADF bileşikleri için iyi çalışan potansiyel adaylarla sonuçlanabilir. Donör-akseptör dihedral açılarındaki düzlemsellikten sapmalar bileşikler (**3a-8c**) için HOMO-LUMO'nun sistemde iyi bir şekilde ayrılmasına izin vermiştir. Çizelge 2'ye bakıldığında **3a-8c** bileşikler için, HOMO'ların donör parçaya; LUMO'ların ise akseptör parçalara yerleştiği görülmektedir, böylece OLED cihazlarında potansiyel kullanıma sahip iyi yarı-iletken malzemeler oldukları söylenebilir. **3a-8c** yapılarına enerji açısından bakıldığında (Çizelge 1), HOMO-LUMO ΔE 2.71 eV ile 1.11 eV arasında değişmektedir, Bu sonuçlar tasarlanan bileşiklerin iyi

çalışabilecek kombinasyonlar olduğu göstermektedir. Bileşik 1'in bir yarı-iletken malzeme olarak potansiyel kullanımı, güçlü donör grupları ve yine güçlü akseptör gruplar ile modifikasyon yoluyla başarılı bir şekilde arttırılmıştır. Üzerinde çalışılan bileşikler arasında, **7a**, 1.11 eV ile en dar sınırlar arası bant aralığına sahiptir, bu da onu OLED olarak çok önemli ve iyi çalışabilecek bir aday yapmaktadır.

TADF Özellikleri

TADF, OLED'lerde kullanılan moleküllerde emisyon mekanizması olarak önemli bir dikkat çekmiştir (Endo ve ark., 2009). Üçlü durum, T_1 'den ters sistem arası geçiş (RISC) yoluyla floresansın yanı sıra tekli uyarılmış durumdan (S_1) gelen floresansı kullanarak tam olarak teorik bir kuantum verimliliği sağlar. Şekil 4'de görüldüğü, gibi bir moleküldeki RISC sürecini mümkün kılmak için, S_1 ve T_1 , ΔE_{ST} arasındaki enerji farkı, RISC enerji bariyerinin termal uyarma yoluyla aşılabilecek kadar küçük olması gerekir.



Şekil 4. ISC ve RISC için örnek

TADF molekülleri tasarlarken en önemli hususlardan birincisi, S_1 ve T_1 uyarılmış durumları arasında küçük bir enerji boşluğu oluşturmaktır. Bu durum yalnızca en düşük enerji geçişinin düşük ΔE_{ST} sahip olması durumunda karşılanabilmektedir (Turro, 1991). Bu nedenle, yeni TADF yayıcılar hakkındaki araştırmalardaki mevcut eğilimler esas olarak molekül içi donör akseptör (DA) tipi moleküller üzerine odaklanmıştır (Li ve ark., 2014). Tam renkli TADF molekülleri elde etmek için uygun donör-akseptör parçalar dikkatle seçilmeli, HOMO ve LUMO'ları farklı bölgelere dağılmalıdır. Sınır MO'ların net bir şekilde ayrılması, daha dar ΔE_{ST} değerleri ile sonuçlanır. Ana yapı (**1**) ve **2a-8c** moleküllerinin geometrik ve elektronik yapıları hakkında ayrıntılara ulaşmak için TD-DFT hesaplamaları B3LYP/6-311+G(d,p), CAM-B3LYP/6-311+G(d,p), WB97XD/6-311+G(d,p) seviyesinde yapılmıştır. HOMO, LUMO enerjileri ve **1-8c** bileşikleri için tekli ve üçlü uyarılmış durumlar arasındaki ΔE_{ST} değerleri Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelgeye bakıldığında, sınır MO'ların ayrılması daha dar ΔE_{ST} değerleri ile sonuçlanır. Bileşik **1** için ΔE_{ST} değerleri sırasıyla CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) ve WB97XD/6-311++G(d,p) ile 0.579 eV ve 0.410 eV olarak hesaplandı. **2** için ΔE_{ST} değerleri ana molekülden daha küçük, ancak HOMO-LUMO ayrışması bakımından iyileştirilmesi gerekiyor. ΔE_{ST} değerlerinin $\leq 0,50$ eV TADF potansiyeli için verimli olduğu kabul edildiğinden (Turhan Irak ve ark., 2019) ve iyi ayrılmış HOMO-LUMO dağılımına ve çok yakın T_1 ve S_1 seviyeleriyle birlikte bükülmüş geometriye (tüm hesaplama seviyelerine göre) sahip olmasından dolayı **4a** bileşiği hariç **3a-8c** bileşiklerinin, TADF yayıcıları için potansiyel aday olabileceği söylenebilir. Bu nedenle, TDDFT hesaplamalarıyla tahmin edilen ΔE_{ST} değerleri, hemen hemen tüm bileşikler için $T_1 \rightarrow S_1$ ters sistemler arası geçiş (RISC) yoluyla S_1 durumunun termal yeniden popülasyonu için yeterince küçüktür. Hesaplanan tüm moleküller arasından bileşik **8c**, dar S_1 - T_1 enerji aralığına ve iyi ayrılmış HOMO ve LUMO diyagramlarına sahip olduğu için TADF yayıcılar olarak en yüksek potansiyelli aday olarak önerebilir. Çizelge 1'de verilen hesaplanan en düşük enerjili

uyarılmış durumlar, enerjide çok az değişiklik olan bir molekül içi yük transferine (ICT) karşılık gelen HOMO-LUMO geçişi ile açıklanabilir.

SONUÇ

Çevreye duyarlı yeşil malzemelerin enerji üretimi için ekonomik olarak ucuz olması, yeni fikirler ve uygulamalar için yeni araştırmalar yapmaya yol açmıştır. Özellikle organik yarı-iletken malzemeler daha ucuz alternatifler arasındadır. Son derece yüksek optik soğurma katsayılarına sahip olan organik fotovoltailer çok ince güneş pillerinin üretimi için uygundur.

Dibenzo[a,c]fenazin tabanlı potansiyel OLED ve TADF yayıcılarının tasarımında sıklıkla tercih edilen donörlerle ve akseptörlerle birleştirilmiştir. Yapısal ve elektronik özellikleri, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinin farklı teori seviyelerinde uygulanmasıyla hesaplanmıştır. Çalışma sonuçlarına göre; tasarlanan bileşiklerden hemen hemen hepsi, iyi ayrılmış HOMO-LUMO orbitalleri ve ΔE_{ST} nedeniyle TADF yayıcılar için iyi adaylar olarak gösterilebilir. Dahası, bileşiklerin dar sınırlar arası moleküler yörünge enerji boşluğuna sahip olduğu görülmüştür. Sisteme donör ve akseptör eklenmesi yoluyla türetmenin HOMO-LUMO bant aralığını büyük ölçüde azalttığının çok önemli bir göstergesidir. Böylece, kendisi de yarı iletken davranışa sahip ana molekülden türetilen bileşikler, OLED'ler için güçlü bir aday olabilecek faydalı bir yarı iletkene dönüştü. Ek olarak, **4a** dışındaki bileşiklerin OLED malzemesinin kuantum verimliliğini artırmak için TADF yayıcılar olarak hareket etme potansiyeline sahip olduğu da söylenebilir, çünkü uyarılmış durum tekli-üçlü enerji seviyesi farklılıkları, uygulanan tüm yöntemler için 0,50 eV'den daha küçüktür.

Çıkar Çatışması

Makaleye ait çalışmanın planlanması, yürütülmesi ve makalenin yazılması aşamalarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederim.

Yazar Katkısı

Makalenin planlanması, yürütülmesi ve yazılması makale tek yazarı olarak tarafımda yapıldığı beyan ederim.

KAYNAKLAR

- Atkins P, Overton T, Rourke J, Weller M, Armstrong F, 2006. Shriver and Atkins Inorganic Chemistry. 4th Edition, Oxford University Press, Oxford.
- Aydemir M, Haykır G, Battal A, Jankus V, Sugunan SK, Dias FB, Attar H, Türksöy F, Tavaslı M, Monkman AP, 2016. High Efficiency OLEDs Based on Anthracene Derivatives: The impact of Electron Donating and Withdrawing group on the Performance of OLED. Organic Electronics, 30: 149-157.
- Aydoğan Ş, İncekara Ü, Deniz AR, Türüt A, 2010. Extraction of electronic parameters of Schottky Diode Based on An Organic Orcein. Microelectronic Engineering, 87(12): 2525-2530.
- Becke AD, 1998. Density-functional Exchange Energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior. Physical Review A, 38: 3098–3100.
- Boxi S, Jana D, Parui PP, Ghorai BK, 2018. Dibenzo[a,c]phenazine Based Donor-Acceptor (D–A) Tetra Branched Molecules: Fine tuning of Optical Properties. Chemistry Select, 3(24): 6953-6959.
- Casida ME, Jamorski C, Casida KC, Salahub DR, 1998. Molecular Excitation Energies to High-Lying Bound States from Time-dependent Density-functional Response Theory: Characterization and Correction of The Time-dependent local Density Approximation Ionization Threshold. The Journal of Chemical Physics, 108(11): 4439-4449.
- Chai JD, Head-Gordon M, 2008. Long-range Corrected Hybrid Density Functionals with Damped Atom–Atom Dispersion Corrections. Physical Chemistry Chemical Physics, 10(44): 6615-6620.

- Çiçek B, Çalışır Ü, Tavaslı M, Tülek R, Teke A, 2018. Synthesis and Optical Characterization of Novel Carbazole Schiff Bases. *Journal of Molecular Structure*, 1153: 42-47.
- De Sa GF, Malta OL, de Mello Donegá C, Simas AM, Longo RL, Santa-Cruz PA, da Silva Jr EF, 2000. Spectroscopic Properties and Design of Highly Luminescent Lanthanide Coordination Complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 196(1): 165-195.
- Demirak K, Can M, Özsoy C, Yiğit MZ, Gültekin B, Demiş Ş, Zafer C, 2017. Synthesis and photovoltaic characterization of triarylamine-substituted quinoxaline push-pull dyes to improve the performance of dye-sensitized solar cells. *Turkish Journal of Chemistry*, 41(3): 309-322.
- Endo A, Ogasawara M, Takahashi A, Yokoyama D, Kato Y, Adachi C, 2009. Thermally Activated Delayed Fluorescence from Sn^{4+} -porphyrin Complexes and Their Application to Organic Light Emitting Diodes-A Novel Mechanism for Electroluminescence. *Advanced Materials*, 21(47): 4802-4806.
- Fourassier C, 1984. *Luminescence Encyclopedia of Inorganic Chemistry*. Academic Press, New York.
- Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Scalmani G, Barone V, Mennucci B, Petersson GA, Nakatsuji H, Caricato M, Li X, Hratchian HP, Izmaylov AF, Bloino J, Zheng G, Sonnenberg JL, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Vreven T, Montgomery JA, Vreven TJ, Peralta JE, Ogliaro F, Bearpark M, Heyd JJ, Brothers E, Kudin N, Staroverov VN, Kobayashi R, Normand J, Raghavachari K, Rendell A, Burant JC, Iyengar SS, Tomasi J, Cossi M, Rega N, Millam JM, Klene M, Knox JE, Cross J B, Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann RE, Yazyev O, Austin AJ, Cammi R, Pomelli CJ, Ochterski W, Martin LR, Morokuma K, Zakrzewski VG, Voth GA, Salvador P, Dannenberg JJ, Dapprich S, Daniels AD, Farkas O, Foresman JB, Ortiz JV, Cioslowski J and Fox DJ, 2009. Gaussian Inc., Wallingford, CT.
- Gupta RK, Singh RA, 2005. Fabrication and Characteristics of Schottky Diode Based on Composite Organic Semiconductors. *Composites Science and Technology*, 65(3-4): 677-681.
- Güllü Ö, Aşubay S, Aydoğan Ş, Türüt A, 2010. Electrical Characterization of The Al/new fuchsin/n-Si Organic-modified Device. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 42(5): 1411-1416.
- Gümüş A, Gümüş S, 2017. Potential Thermally Activated Delayed Fluorescence Properties of A Series of 2,3-dicyanopyrazine Based Compounds. 5th Virtual Conference on Computational Science (VCCS), Electro Network.
- Gümüş S, Gümüş A, 2017. A Computational Study on A Series of Phenanthrene and Phenanthroline Based Potential Organic Photovoltaics. *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 36(2): 239-249.
- Kalyani NT, Swart HC, Dhoble SJ, 2017. *Principles and Applications of Organic Light Emitting Diodes (OLEDs)*. Woodhead Publishing. Duxford, United Kingdom.
- Kim DH, Han YW, Moon DK, 2019. A Comparative Investigation of Dibenzo[a,c]phenazine and Quinoxaline Donor-Acceptor Conjugated Polymers: Correlation of Planar Structure and Intramolecular Charge Transfer Properties. *Polymer*, 185: 121906.
- Kohn W, Sham LJ, 1965. Self-consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, 140(4A): A1133.
- Lee C, Yang W, Parr RG, 1988. Development of The Colle-Salvetti Correlation-energy Formula Into a Functional of The Electron Density. *Physical Review B*, 37(2): 785.
- Li J, Zhang Q, Nomura H, Miyazaki H, Adachi C, 2014. Thermally Activated Delayed Fluorescence from $3n \pi^*$ to $1n \pi^*$ up Conversion and Its Application to Organic Light-emitting Diodes. *Applied Physics Letters*, 105(1): 13301-13304.
- Li P, Cui Y, Song C, Zhang H, 2017. A Systematic Study of Phenoxazine Based Organic Sensitizers for Solar Cells. *Dyes and Pigments*, 137: 12-23.
- Mc Keever SW, 1985. *Thermoluminescence in Solids*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Méhes G, Nomura H, Zhang Q, Nakagawa T, Adachi C, 2012. Enhanced Electroluminescence Efficiency in A Spiroacridine Derivative Through Thermally Activated Delayed Fluorescence. *Angewandte Chemie International Edition*, 51(45): 11311-11315.

- Nakagawa T, Ku SY, Wong KT, Adachi C, 2012. Electroluminescence Based on Thermally Activated Delayed Fluorescence Generated by A Spirobifluorene Donor–Acceptor Structure. *Chemical Communications*, 48(77): 9580-9582.
- Nasu K, Nakagawa T, Nomura H, Lin CJ, Cheng CH, Tseng MR, Yasuda T, Adachi C, 2013. A Highly Luminescent Spiroanthracenone Based Organic Light-emitting Diode Exhibiting Thermally Activated Delayed Fluorescence. *Chemical Communications*, 49(88): 10385-10387.
- Okur S, Yakuphanoglu F, Ozsoz M, Kadayifcilar PK, 2009. Electrical and Interface properties of Au/DNA/n-Si Organic on Inorganic Structures. *Microelectronic Engineering*, 86(11): 2305-2311.
- Schlyer BD, Schauerte JA, Steel DG, Gafni A, 1994. Time-resolved Room Temperature Protein Phosphorescence: Nonexponential Decay from Single Emitting Tryptophans. *Biophysical Journal*, 67(3): 1192-1202.
- Shan T, Gao Z, Tang X, He X, Gao Y, Li J, Ma Y, 2017. Highly Efficient and Stable Pure Blue Non-doped Organic Light-emitting Diodes at High Luminance Based on Phenanthroimidazole-pyrene Derivative Enabled by Triplei-triplet Annihilation. *Dyes and Pigments*, 142: 189-197.
- Shi J, Chen J, Chai Z, Wang H, Tang R, Fan K, Li Z, 2012. High Performance Organic Sensitizers Based on 11,12-bis (hexyloxy) dibenzo[a,c]phenazine for Dye-sensitized solar cells. *Journal of Materials Chemistry*, 22(36): 18830-18838.
- Sparks JS, Schelly RC, Smith WL, Davis MP, Tchernov D, Pierivone VA, Gruber DF, 2014. The Covert World of Fish Biofluorescence: A Phylogenetically Widespread and Phenotypically Variable Phenomenon. *PLoS One*, 9(1): e83259.
- Turhan Irak Z, Gümüş A, Gümüş S, 2019. Investigation of Tadf Properties of Novel Donor-Acceptor Type Pyrazine Derivatives. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 64(1), 4303-4309.
- Turhan Irak Z, Gümüş S, 2017. Heterotricyclic Compounds via Click Reaction: A computational Study. *Noble International Journal Science*, 7: 80-89.
- Turro NJ, 1991. *Modern Molecular Photochemistry*. University Science Books.
- Yahia IS, Farag AAM, Yakuphanoglu F, Farooq WA, 2011. Temperature Dependence of Electronic Parameters of Organic Schottky Diode Based on Fluorescein Sodium Salt. *Synthetic Metals*, 161(9-10): 881-887.
- Yakuphanoglu F, Okur S, 2010. Analysis of Electronic Parameters and Interface States of Boron Dispersed Triethanolamine/p-Si structure by AFM, I–V, C–V–f and G/ω–V–f Techniques. *Microelectronic Engineering*, 87(1): 30-34.
- Yanai T, Tew DP, Handy NC, 2004. A New Hybrid Exchange–correlation Functional Using The Coulomb-attenuating Method (CAM-B3LYP). *Chemical Physics Letters*, 393(1-3): 51-57.
- Yáñez-S M, Moya SA, Zuniga C, Cardenas-Jiron G, 2017. Theoretical Assessment of TD-DFT Applied to a Ferrocene Based Complex. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1118: 65-74.
- Yang J, Ganesan P, Teuscher J, Moehl T, Kim YJ, Yi C, Grätzel M, 2014. Influence of the donor size in D–π–A organic dyes for dye-sensitized solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, 136(15): 5722-5730.
- Yüksel ÖF, Tuğluoğlu N, Şafak H, Kuş M, 2013. The Modification of Schottky Barrier Height of Au/p-Si Schottky Devices by Perylene-diimide. *Journal of Applied Physics*, 113(4): 044507.
- Zhang D, Zhao C, Zhang Y, Song X, Wei P, Cai M, Duan L, 2017. Highly Efficient Full-color Thermally Activated Delayed Fluorescent Organic Light-emitting Diodes: Extremely Low Efficiency Roll-off Utilizing A Host with Small Singlet–Triplet Splitting. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(5): 4769-4777.
- Zhu Y, Gibbons KM, Kulkarni AP, Jenekhe SA, 2007. Polyfluorenes Containing Dibenzo [a, c] phenazine Segments: Synthesis and Efficient Blue Electroluminescence from Intramolecular Charge Transfer States. *Macromolecules*, 40(4): 804-813.