



T.C.

AMASYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GÜNEŞ PİLLERİNDE KULLANILAN ORGANİK POLİ(3-
HEKZİLTİYOFEN)(P3HT) POLİMERLERİNİN ELEKTRONİK VE
OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ZEHRA EROL

ŞUBAT 2024

**GÜNEŞ PİLLERİNDE KULLANILAN ORGANİK POLİ(3-
HEKZİLTİYOFEN) (P3HT) POLİMERLERİNİN ELEKTRONİK VE
OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Zehra EROL

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
YENİLENEBİLİR ENERJİ VE UYGULAMALARI ANABİLİM DALI**

Danışman

Prof. Dr. Meryem EVECEN

**AMASYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

ŞUBAT 2024

ZEHRA EROL

**YENİLENEBİLİR ENERJİ VE
UYGULAMALARI ANABİLİM
DALI**

01/02/2024

Yüksek Lisans Tezi Kabul ve Onay Sayfası

Zehra EROL tarafından hazırlanan “Güneş Pillerinde Kullanılan Organik Poli(3-Hekziltiyofen)(P3HT) Polimerlerinin Elektronik Ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Amasya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yenilenebilir Enerji ve Uygulamaları Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Meryem EVECEN

Yenilenebilir Enerji ve Uygulamaları Anabilim Dalı, Amasya Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum

Başkan: Doç. Dr. Levent SEMİZ

Kimya Teknolojisi Bölümü, Teknik Bilimler Meslek Yüksek Okulu, Amasya Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Veli Ogun ÖZÇELİK

Malzeme Bilimi ve Nano Mühendislik Bölümü, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Sabancı Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum

Tez Savunma Tarihi: 01/02/2024

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Doç. Dr. Ümit YILDIRIM

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYANI

Amasya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Zehra EROL

01/02/2024

GÜNEŞ PİLLERİNDE KULLANILAN ORGANİK POLİ(3-HEKZİLTİYOFEN)(P3HT) POLİMERLERİNİN ELEKTRONİK VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Zehra EROL

AMASYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Şubat 2024

ÖZET

Poli(3-hekziltiyofen-2,5-diil) (P3HT) ve türevleri iyi organik yarı iletkenler olup fotovoltaik sistemler, organik ışık yayan diyotlar gibi birçok alanda çeşitli uygulamaları vardır. Bu çalışmada P3HT'nin yapısına Klor ve Flor katkılayarak P3HT polimer zincirini oluşturan monomerlerin temel fiziksel ve kimyasal özellikleri teorik olarak incelendi. Hesaplamalarda Gaussian 09 ve yapıların görsellere dönüştürülmesinde GaussView 5.0 paket programları kullanıldı. İzole edilen molekülün bağ uzunlukları ve bağ açılarının katkılanmış P3HT'den daha fazla olduğu bulundu. Flor katkılı P3HT ve klor katkılı P3HT için bant aralığı hesaplandı. Katkılanmış moleküllerin daha düşük kimyasal sertlik değerlerine sahip oldukları için izole edilmiş formlarından daha reaktif olarak bulunmuştur. Doğrusal olmayan optik (NLO) özelliklere ilişkin sonuçlar, katkılı P3HT'nin birinci dereceden hiper polarize edilebilirlik özelliğinin iyi olduğunu göstermektedir. UV-Vis absorpsiyon değerleri ve açık devre voltajı da hesaplandı. Sonuçlara göre katkılı moleküller, elektron transferlerinin iyi olması nedeniyle fotovoltaik cihazlar için potansiyel uygulamalara sahiptir.

Sayfa Adedi : 75
Anahtar Kelimeler : Fotovoltaik, organik, P3HT, DFT
Danışman : Prof. Dr. Meryem EVECEN

INVESTIGATION OF ELECTRONIC AND OPTICAL PROPERTIES OF ORGANIC
POLY(3-HEXYLTHIOPHENE)(P3HT) POLYMERS USED IN SOLAR CELLS

(M. Sc. Thesis)

Zehra EROL

AMASYA UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

February 2024

ABSTRACT

Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT) and its derivatives are good organic semiconductors and have various applications in many fields such as photovoltaic systems and organic light-emitting diodes. In this study, the basic physical and chemical properties of the monomers that form the P3HT polymer chain by adding Chlorine and Fluorine to the structure of P3HT were examined theoretically. Gaussian 09 was used in the calculations and GaussView 5.0 software packages were used to convert the structures into visuals. It was found that the bond lengths and bond angles of the isolated molecule were greater than the doped P3HT. The band gap was calculated for fluorine-doped P3HT and chlorine-doped P3HT. Doped molecules were found to be more reactive than their isolated forms because they had lower chemical hardness values. Results on nonlinear optical (NLO) properties show that doped P3HT has good first-order hyperpolarizability. UV-Vis absorption values and open circuit voltage were also calculated. According to the results, the doped molecules have potential applications for photovoltaic devices due to good electron transfer.

PageNumber : 75
KeyWords : Photovoltaic, organic, P3HT, DFT
Supervisor : Prof. Dr. Meryem EVECEN

ÖN SÖZ ve TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim süresince bilgi ve düşüncelerini benimle paylaşan ve bana gösterdiği tüm katkı, sabır ve hoşgörülerinden dolayı danışman hocam Sayın Prof. Dr. Meryem EVECEN'e teşekkür ederim.



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÖN SÖZ ve TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGE DİZİNİ.....	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Yenilenemeyen Enerji Kaynakları	3
2.2. Yenilenebilir Enerji Kaynakları	3
2.2.1. Güneş enerjisi.....	4
2.3. Organik Malzemelerin Kullanımı ve Tarihçesi.....	14
2.3.1. P3HT	15
3. TEORİK ALTYAPI.....	20
3.1. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT)	20
3.2. Titreşimsel Hareketler	21
3.3. UV-Vis Absorpsiyonu.....	22
3.4. Global Reaktivite Tanımlayıcıları.....	22
3.5. Açık Devre Gerilimi.....	25

	Sayfa
3.6. Doğrusal Olmayan Optik (NLO) Özellikler	26
3.7. Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP)	27
3.8. Atomik Yük Dağılımı	28
4. MATERYAL VE YÖNTEMLER	30
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	32
5.1. P3HT (2) Bileşiği: İzole, Klor ve Flor Katkılı	32
5.1.1. Optimize edilmiş geometri	32
5.1.2. Titreşimsel özellikler	36
5.1.3. UV-Vis ve elektronik özellikler	40
5.1.4. MEP analizi	43
5.1.5. Atomik yükler	45
5.1.6. Açık devre gerilimi	46
5.1.7. NLO özellikler	49
5.2. P3HT (3) Bileşiği: İzole, Klor ve Flor Katkılı	51
5.2.1. Optimize edilmiş geometri:P3HT (3)	51
5.2.2. Titreşimsel özellikler: P3HT (3)	52
5.2.3. UV-Vis ve elektronik özellikler: P3HT (3).....	55
5.2.4. MEP Analizi: P3HT (3)	59
5.2.5. Atomik yükler	60
5.2.6. Açık Devre Gerilimi.....	61

	Sayfa
5.2.7. NLO özellikler	62
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	64
6.1. Sonuçlar	64
6.2. Öneriler	65
KAYNAKLAR	67
ÖZGEÇMİŞ	75



ÇİZELGE DİZİNİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Fotovoltaik hücre tarihçesi.	9
Çizelge 5.1. P3HT(2) bileşiğinin karşılaştırmalı bağ uzunlukları	34
Çizelge 5.2. İzole ve katkılı moleküllerin bağ açıları.	35
Çizelge 5.3. İzole ve katkılı moleküllerin torsion açıları.	35
Çizelge 5.4. Hesaplanmış bazı titreşim frekansları (cm^{-1}).....	36
Çizelge 5.5. Termodinamik parametreler	39
Çizelge 5.6. Hesaplanan absorpsiyon dalgaboyu (λ), uyarılma enerjisi (E), osilatör şiddeti (f) ve temel elektronik geçiş katkıları	40
Çizelge 5.7. Elektronik Parametreler	43
Çizelge 5.8. P3HT (2) bileşiğinin mulliken yükleri.....	45
Çizelge 5.9. İncelenen ikili moleküllerin açık devre voltajı, α_i ve FF verileri.	48
Çizelge 5.10. The dipol moment, polarizebilite ile hiperpolarizebilite bileşenleri (a.u.) değerleri.	50
Çizelge 5.11. Deneysel ve hesaplanmış bazı titreşim frekansları seçilmiştir (cm^{-1})	53
Çizelge 5.12. Termodinamik parametreler	55
Çizelge 5.13. Hesaplanan absorpsiyon dalgaboyu (λ), uyarılma enerjisi (E), osilatör şiddeti (f) ve temel elektronik geçiş katkıları: gaz ve kloroform	56
Çizelge 5.14. Moleküllerin global kimyasal reaktivite tanımlayıcı parametreleri:P3HT (3)	58
Çizelge 5.15. İncelenen üçlü moleküllerin açık devre voltajı, α_i ve FF verileri.....	62

Sayfa

Çizelge 5.16. P3HT (3) için dipol moment, polarizabilite ve hiperpolarizabilite değerleri.

.....63



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Güneşten gelen ışınımın dünyaya etkisi	5
Şekil 2.2. Yıl boyu ışınım yolu ile yeryüzüne ulaşan güneş enerji miktarı	5
Şekil 2.3. Enerji kaynakları açısından dünya enerji kullanımı	6
Şekil 2.4. Türkiye illerine göre güneş radyasyonu	7
Şekil 2.5. Türkiye'ye ait toplam kurulu güç grafiği.....	7
Şekil 2.6. Fotovoltaik hücre çalışma prensibi	10
Şekil 2.7. PV Hücre, modül, panel, solar dizi.....	11
Şekil 2.8. Fotovoltaik hücre türleri	11
Şekil 2.9. Hücre üretim aşamaları diyagramı.....	12
Şekil 2.10. Kristal silisyum, kadminyum tellür, bakır indiyum diselenid	13
Şekil 2.11. Fotovoltaik güç sistemlerinde kullanılan üç farklı ince film teknolojisini; CdTe/CdS, CIGS ve a-Si güneş pilleri	13
Şekil 2.12. Poly(3- hekziltiyofen) kimyasal yapısı	16
Şekil 2.13. Baştan kuyruğa-baştan kuyruğa düzenli poli(3-hekziltiyofen) kimyasal yapısı	16
Şekil 2.14. P3HT ve PCBM (fenil bütrik asit metil ester) kimyasal yapısı	17
Şekil 2.15. Çeşitli P3HT konformasyonlarının optimize edilmiş geometrileri	18
Şekil 3.1. Sınır orbitalleri.....	23
Şekil 5.1. P3HT(2) bileşiğinin optimize olmamış (giriş), izole, klor ve flor katkılı teorik geometrik yapıları.	33

Şekil	Sayfa
Şekil 5.2. DFT hesaplanan teorik titreşim spektrumu: P3HT (2).	37
Şekil 5.3. Hesaplanan teorik titreşim spektrumu.	38
Şekil 5.4. İzole edilmiş P3HT (2) ve katkılı P3HT (2) moleküllerinin termodinamik parametre spektrumları.	39
Şekil 5.5. İncelenen ikili moleküllerin UV-görünür absorpsiyon spektrumları. (a,b)	40
Şekil 5.6. FMO analizleri.....	41
Şekil 5.7. İzole ve katkılı moleküller için kimyasal potansiyel, kimyasal sertlik, elektronegatiflik ve yumuşaklığın grafiksel gösterimi.	43
Şekil 5.8. MEP analizleri: P3HT (2).....	44
Şekil 5.9. Gaz fazındaki atomik yük değerleri.....	46
Şekil 5.10. İkili yapıdaki İzole, Cl(I) ve F(I) molekülün PCBM alıcısı ile V_{OC} evrimi.	47
Şekil 5.11. İkili yapıdaki İzole, Cl(II) ve F(II) molekülün PCBM alıcısı ile V_{OC} evrimi...48	48
Şekil 5.12. P3HT(3) bileşiğinin optimize olmamış (giriş), izole, klor ve flor katkılı teorik geometrik yapıları.	52
Şekil 5.13. İzole edilmiş P3HT (3) ve katkılı P3HT (3) moleküllerinin IR spektrumları. ...	54
Şekil 5.14. İzole edilmiş P3HT (3) ve katkılı P3HT (3) moleküllerinin termodinamik parametre spektrumları.	55
Şekil 5.15. İncelenen üçlü moleküllerin UV-görünür absorpsiyon spektrumları: gaz ve kloroform ortam.	56
Şekil 5.16. FMO analizleri: P3HT (3)	57
Şekil 5.17. İzole (III), katkılı moleküller ve PCBM için kimyasal potansiyel, kimyasal sertlik, elektronegatiflik ve yumuşaklığın grafiksel gösterimi.	58

Şekil	Sayfa
Şekil 5.18. MEP haritası: P3HT (3).....	59
Şekil 5.19. Mulliken yükleri: P3HT (3).....	60
Şekil 5.20. Üçlü yapıdaki İzole, Cl(III) ve F(III) molekülün PCBM alıcısı ile V_{OC} evrimi.	61



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

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

Simgeler	Açıklama
E	Enerji
e	Elektron yükü
p	Çizgisel momentum
r	Atomik yarıçap
T	Kinetik enerji
V	Potansiyel enerji
γ	Sallanma
ω	Dalgalanma
α	Makaslama
δ	Kıvrılma
v	Gerilme
β	Bükme
τ	Burulma
μ	Dipol moment
Å	Angstrom
\hat{H}	Hamiltonyen operatörü
λ	Dalga boyu
φ	Atomik orbital fonksiyonu
∇	Nabla (Del) operatörü

Ψ	Dalga fonksiyonu
\hbar	Planck sabiti

Kısaltmalar**Açıklama**

MM	Moleküler mekanik
KM	Kuantum mekanik
MO	Moleküler orbital
DFT	Yoğunluk fonksiyonel teorisi
GTO	Gaussian tip orbitaller
MEP	Moleküler elektrostatik potansiyel
NLO	Doğrusal olmayan optik
GES	Güneş enerji santrali
TEP	Ton eşdeğer petrol
GWh	Gigawat saat
kWh	Kilowat saat
MWh	Megawat saat
PV	Fotovoltaik
YEKDEM	Yenilenebilir Enerji Destekleme Mekanizması
EPDK	Enerji Piyasası Düzenleme Kurumu
TEİAŞ	Türkiye Elektrik İletim Anonim Şirketi.
HOMO	En yüksek enerjili dolu moleküler orbital
LUMO	En düşük enerjili boş moleküler orbital
IR	Kızıl ötesi
UV	Mor ötesi

1. GİRİŞ

Dünya'nın enerji ihtiyacını karşılamak için birincil enerji kaynağı olarak fosil yakıtlar kullanılmaktadır. Ancak bu durum birçok olumsuzluk barındırmaktadır. Çevre üzerindeki karbondioksit emisyonu ve bunun getirisi olarak sera etkisinin artması nedeni ile atmosferik kirliliğe neden olmaktadır. Keza yüksek oranda enerji ihtiyacını karşılayan fosil yakıtların gelecekte tükenmesi de beklenmektedir. Mevcut bu durumları yavaşlatmak alternatif olarak enerji kaynağı elde etme düşüncesi ile çözüm arayışlarına başlanılmıştır. Hem çevreye daha az zarar veren hem de sürekliliği arz eden sistemler arayışında bulunan araştırmacılar yenilenebilir enerji üzerinde çalışmalarını sürdürmüşlerdir. Yenilenebilir enerji hem çevre dostu hem de doğal sirkülasyona uyum sağladığı için birincil araştırma konusu olmuştur. Fosil yakıtlara ihtiyacın göz ardı edilmediği ancak yenilenebilir enerji noktasında; hidrolik, güneş, jeotermal, biokütle, rüzgardan enerji üretimi ve depolama işlemleri için daha verimli daha ileriye dönük, maliyetin düşük, verimin yüksek olduğu çalışmalar devam etmektedir. Yenilenebilir enerji kaynakları arasında en verimli olan güneş enerjisi; temiz ve tükenmez bir yenilenebilir enerji kaynağı olmakla birlikte güneş enerjinin çok azı dünyaya ulaşmaktadır. Atmosferin dış yüzeyindeki her metrekaareye ise ortalama 1367 W güç düşmektedir. Kişi başına elektrik tüketimi rakamlarına bakılacak olursa; Türkiye'de, 1990 yılında kişi başı brüt elektrik enerjisi tüketimi yaklaşık 1006 kWh seviyesindeyken, 2020 yıllarında söz konusu değer 3661 kWh olmuştur. Verilerden de görüneceği üzere yıllık olarak enerji tüketimi gittikçe artmakla birlikte 2025 yılında 380,2 TWh, 2030 yılında 455,3 TWh, 2035 yılında ise 510,5 TWh seviyesine ulaşması beklenmektedir (Güneş - Enerji İşleri Genel Müdürlüğü - T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, b.t.; Elektrik - T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, b.t.)

Ancak yenilenebilir enerji kaynaklarından biri olan güneş enerjisine çevreye olumsuz etkisi en az olan ve sürekli enerji olmasına rağmen yönelim azdır. Şuan da inorganik malzemeler ile üretilen güneş pilleri hem pahalı hem de uygulama noktasında zorlayıcıdır. İlk organik güneş pili Tang ve çalışma arkadaşları tarafından Kodak firmasında üretilmiştir (Tang, 1986). Ancak günümüzde gelişen teknolojilerle birlikte organik özelliği bulunan elektronik malzemelerin kullanımları yaygınlaşmaktadır. Organik malzemeler suya, ısıya ve ışığa dayanıklılığı başta olmak üzere yapılarının daha anlaşılır olması ve uygulamada kolaylık sağlamaları açısından ticari olarak hız kazanmışlardır.

Organik bileşiklerin yapısında yer alan C ve H sayesinde çevreye olan olumsuz etkilerde azalmaktadır (Candan ve Özen, 2019). Bir çok organik yarıiletken ile testler yapılmakla birlikte araştırması ve analizleri yapılan Poli(3-hekziltiyofen-2,5-diyil) (P3HT)'nin Klor ve Flor ile katkılandığındaki karakteristikleri incelenmiştir. Dünyada ve ülkemizde artan nüfus göz önünde bulunduğunda teknoloji ve sanayi de yaşanan gelişmeler nedeniyle enerjiye duyulan ihtiyaç her geçen gün artmaktadır. Ülkenin enerji tüketimi kalkınma düzeyi ile doğru orantılıdır. Kendi enerjisini sağlayamayan milletler bu enerjiyi satın alma durumundadır. Bu düzlemde dışa bağımlılık söz konusudur. Hızlı kalkınma ve refah düzeyinin artması için ülkeler enerjiye daha kolay ve ucuz yollardan ulaşmak istemektedirler (Candan ve Özen, 2019). Bütün bunların sonucu olarak organik yarı iletkenler ile daha verimli ve daha çözümcül sonuçlar elde etmek adına araştırmalar devam etmektedir.

Bu tez çalışmasında ikili P3HT, üçlü P3HT ve katkılı (flor ve klor) P3HT moleküllerinin yapısal, elektronik, spektroskopik ve bazı fotovoltaiik özellikleri kapsamlı bir şekilde kuantum mekaniksel metod ile araştırılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

Enerji kaynakları kendi içerisinde yenilenebilir ve yenilenemez enerji kaynakları olarak sınıflandırılmaktadır. Her iki enerji kaynağında kendi içerisinde birçok alt dala ayrılmaktadır.

2.1. Yenilenemeyen Enerji Kaynakları

Konvansiyonel enerji ya da fosil yakıtlar olarak da isimlendirilen yenilenemeyen enerji kaynakları yeniden oluşturulamayan, tüketim ihtiyacını karşılayabilecek ölçekte üretim veya yeniden kullanım imkânı bulunmayan doğal kaynaklardan elde edilen enerjiye denir. Ayrıca doğada belirli bir miktarda bulunan kaynaklardan elde edilen enerjiler de bu sınıfa dâhildir. Nükleer enerji ve Fosil yakıtlar olarak iki ana başlıkta yenilenemeyen enerji kaynakları sıralanabilir. Canlı kalıntılardan elde edilen fosil yakıtlar arasında petrol, kömür ve doğalgaz bulunur. Nükleer enerji ise maddenin atom çekirdeğinin parçalanmasıyla elde edilir. Günümüzde enerji ihtiyacının %60,5'i fosil yakıtlardan karşılanmasına rağmen fosil yakıtların yakın gelecekte tükeneceği öngörüldüğünden ve çevreye verdikleri zarar nedeniyle de yenilenebilir enerjiye talep ve ihtiyaç artmıştır.

2.2. Yenilenebilir Enerji Kaynakları

50 yıl sonra tükeneceği öngörülen fosil yakıtlar geleneksel enerji kaynakları olarak bilinmektedir. Bu durum yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ilgiyi günden güne artırmaktadır. Yenilenebilir enerji, fosil yakıt bazlı enerjinin sınırlı rezervlerine umut verici bir alternatiftir (Kabir, 2022). Enerji ihtiyacımızı çevreye zarar vermeden giderebilmek için temiz ve sürdürülebilir kaynaklar kullanılması gerekmektedir. Yenilenebilir enerji kaynakları bu bağlamda bizim için umut verici olmaktadır. Bunun içinde yenilenebilir enerji kaynaklarından en verimli şekilde faydalanılması gerekmektedir (Ayo-Imoru, Ali ve Bokoro, 2022). Yenilenemez enerji kaynakları ile dışa bağımlılık, yüksek maliyet, çevre kirliliği problemlerinden ziyade tükenme sorunu da baş göstermektedir. Fosil yakıtların direkt veya dolaylı etkileri göz önüne alındığında yenilenebilir enerjinin önemini artırmakta ve yenilenebilir enerjiye yönelim gerekli hale gelmektedir. Tüketim ve üretim noktasında çevre dostu olan ve sürekliliği arz eden yenilenebilir enerji kaynakları

çalışmaları yapılmakta ve devamlılığı sağlanmaktadır. Buna göre başlıca yenilenebilir enerji kaynakları şunlardır;

- Güneş enerjisi
- Rüzgâr enerjisi
- Hidrolik enerjisi
- Jeotermal enerjisi
- Biyokütle enerjisi
- Hidrojen enerjisi
- Dalga enerjisi
- Gelgit enerjisi

Yenilenebilir enerji kaynakları, kaynağından doğrudan ya da dolaylı yollar ile enerji üretmeye dayanan çeşitli sistemler ile enerjiye dönüştürülmektedirler. Bu sistemler birçok temele dayanan çok çeşitli sistemlerdir ve sürekli gelişmektedirler. Sistemlerin verimliliğinin artırılması temiz enerji üretim kapasitesini artıracaktır.

Ülkemiz açısından yenilenebilir enerji kaynakları arasında en çok potansiyele ve verime sahip güneş enerjisine ilgi ve yatırım hızla artmaktadır.

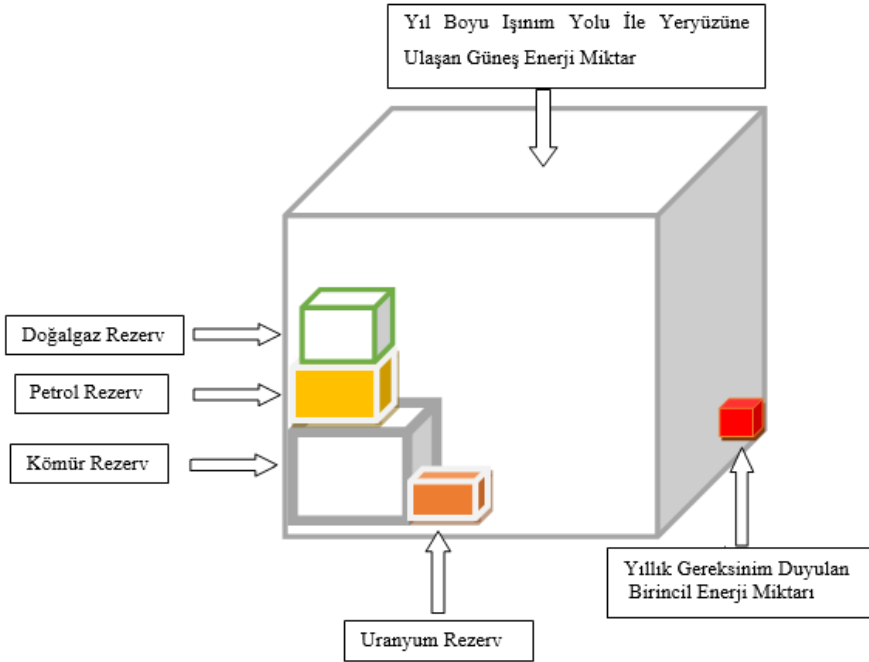
2.2.1. Güneş enerjisi

Güneş enerjisi, güneşin çekirdeğinde yer alan füzyon süreci ile açığa çıkan ışıma enerjisidir. Bu süreç, güneşteki hidrojen gazının helyuma dönüşmesiyle ortaya çıkar. Füzyon ise, iki atomun birleşerek başka bir atom oluşturması olarak adlandırılır. Bu enerjinin dünyaya ulaşan küçük bir kısmı bile, insanların mevcut enerji tüketiminden çok daha fazladır. Dünya sıcaklığının dışında, güneş enerjisinin şiddeti yaklaşık olarak 1370 W/m^2 'dir, ancak yeryüzüne ulaşan miktar atmosferdeki etkiler nedeniyle $0-1100 \text{ W/m}^2$ arasındadır. Atmosferdeki soğurma ve yansımalar, su buharı, bulutlar, hava kirliliği, enlem ve boylam gibi faktörler nedeniyle güneş radyasyonunun yaklaşık %50'si yeryüzüne ulaşmaktadır (Şekil 2.1).

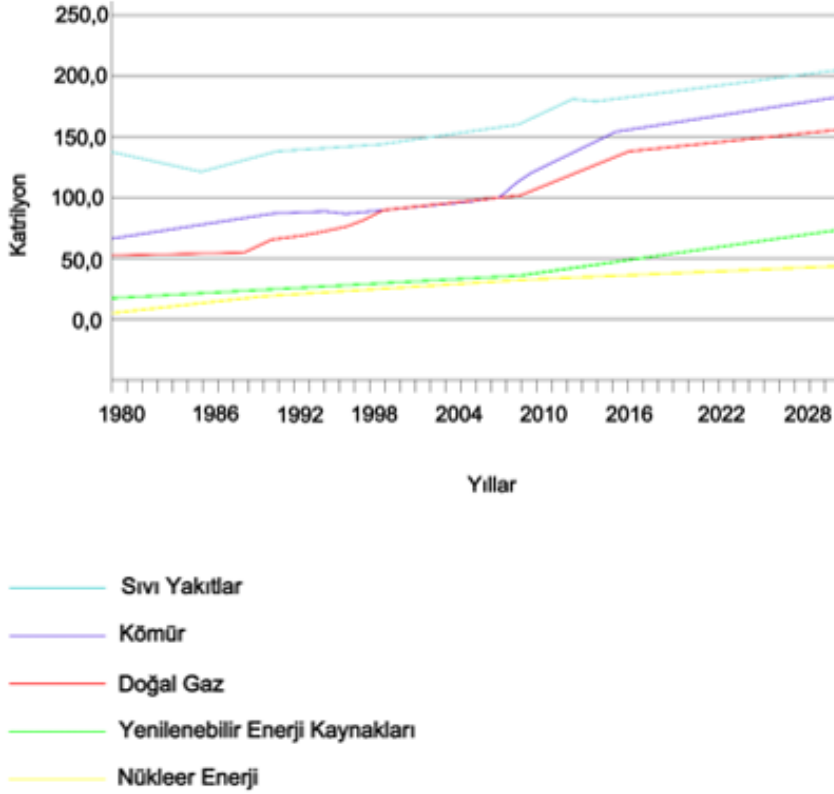


Şekil 2.1. Güneşten gelen ışınımın dünyaya etkisi

Yıllık dünya üzerine düşen güneş enerjisi, dünyanın bir yıllık tüm enerji gereksiniminin yaklaşık 10 000 katıdır. Fosil bazlı yakıtların sınırlı sürelerde tükeneceği göz önüne alınacak olursa güneş gelecekte en önemli enerji kaynaklarımızdan biri olacaktır (Şekil 2.2).

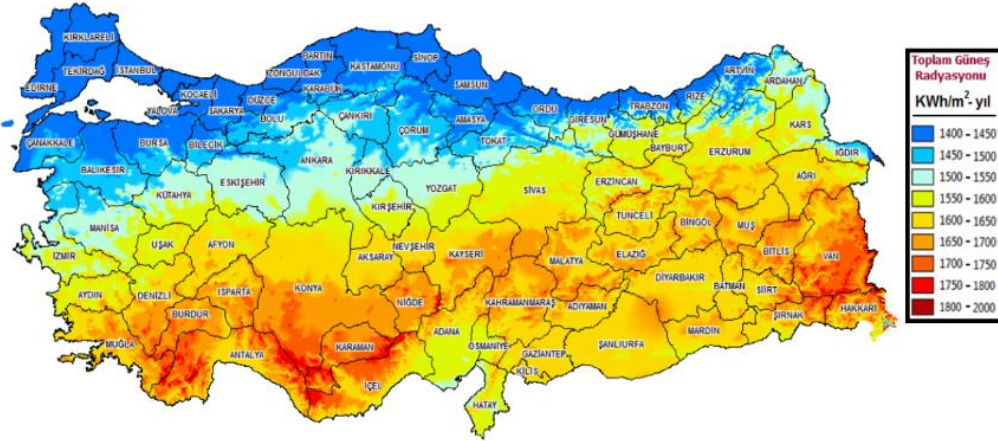


Şekil 2.2. Yıl boyu ışınım yolu ile yeryüzüne ulaşan güneş enerjisi miktarı

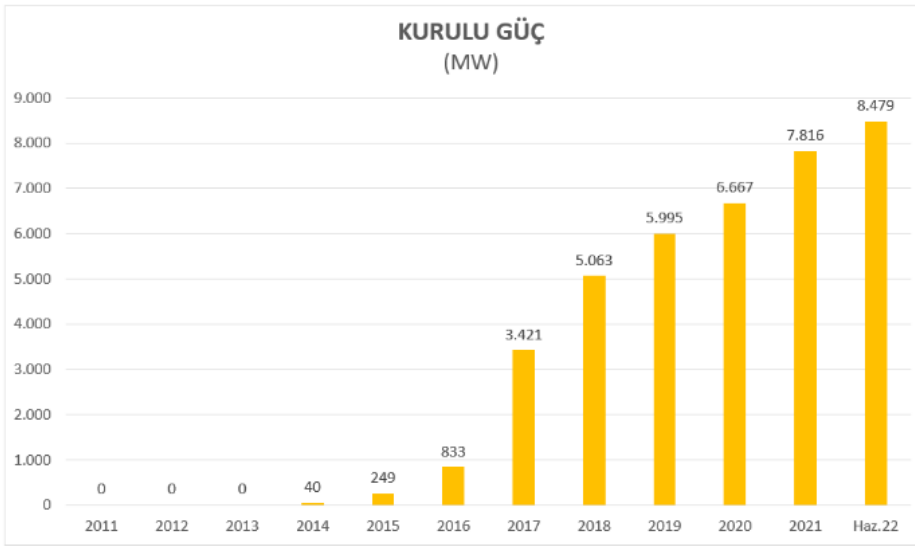


Şekil 2.3. Enerji kaynakları açısından dünya enerji kullanımı

Güneş enerjisinden yararlanmak için genellikle güneş kolektörleri, güneş santralleri ve güneş pilleri (fotovoltaik piller) kullanılmaktadır. Güneş kolektörleri genellikle sıcak su sağlamak için kullanılır. 2019 yılında dünya çapında güneş kolektörü kapasitesi 479 GWt olup, 148 GWt kapasiteye sahip olan Çin, dünya çapındaki güneş kolektörü enerjisinin yaklaşık %70'ine sahiptir (BP Statistical Review of World Energy, 2020). Ayrıca, 2019 yılında dünya genelinde elektrik enerjisi üretiminde kullanılan güneş panellerinin (fotovoltaik paneller) toplam kapasitesi 627 GW'dir ve en yüksek kapasiteye sahip olan ülkeler şunlardır: Çin (204,7 GW), ABD (76 GW), Japonya (63 GW), Almanya (49 GW) ve Hindistan (42,8 GW). Türkiye yaklaşık 6 GW fotovoltaik kurulu güç ile 15. sırada yer almaktadır (Secretariat, 2020). Ancak günümüzde bu değerler dahada artmış ve Türkiye yaklaşık 10 GW değerlerine ulaşmıştır. Türkiye, konumundan dolayı diğer birçok ülkeye göre daha avantajlı bir güneş enerjisi potansiyeline sahiptir. Yıllık ortalama güneşlenme süresi başına 2630 saat (günlük ortalama 7,2 saat) ve yıllık ortalama ışınlam metrekare başına 1642 kWh (günlük ortalama 4,5 kWh) olarak belirlenmiştir.



Şekil 2.4. Türkiye illerine göre güneş radyasyonu (Güneş - Enerji İşleri Genel Müdürlüğü - T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, b.t.)



Şekil 2.5. Türkiye'ye ait toplam kurulu güç grafiği (Güneş - Enerji İşleri Genel Müdürlüğü - T.C. Enerji Ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, b.t..)

Güneş enerjisi yıl içerisinde kullanılan enerjinin binlerce katıdır. Ve bu da dünyaya gelen güneş enerjisinin tüketilen enerjinin de milyarlarca katı olduğunu göstermektedir.

Bütün bu veriler dikkate alındığında temiz ve güvenilir olan güneş enerjisine eğilim artmış ve dışa bağımlılığı azaltmak adına önemli bir rol oynamıştır. Ekonomik olarak katkı sağlamakta ve aynı zamanda küresel ısınmayı sınırlamakta, sera gazı emisyonunu azaltmakta ve enerji verimliliğinde önemli role sahip olmaktadır.

Fotovoltaik olaylar

Fotovoltaik olay uygun malzemelerin üzerine gelen güneş ışınlarının önce doğru akıma sonrasında invertörler yardımı ile alternatif akıma dönüştürülmesidir. Akımın etkisi ile P ve N tipi yarıiletken tabakalar arasında oluşan gerilime fotovoltaik etki denilmektedir. Fotovoltaik kelimesinin sözcük anlamı pilin mucidi Alessandro Voltadan ve yunanca ışık anlamına gelen “photos” kelimesinden gelmektedir. On-Grid ve Off- Grid olarak ikiye ayrılan fotovoltaik sistemler On-Grid sistemde daha yönetilebilir olup, invertör yardımı ile elde edilen enerji ister lokal kullanılacağı gibi istenirse fazlası şebekeye verilebilir. Off-Grid sistem ise daha dar bir üretim alanına sahip olup akülerde depolanan enerji kullanılmaktadır. Off-Grid sistemde önemli olan etken verimli güneş enerji saat aralığıdır. Fotovoltaik sistem tarihinde çeşitli çalışmalar ve yönelimler olmuştur.

Fotovoltaik hücre teknolojisi tarihçesi

1839'da bilim adamı Alexander tarafından gözlemlenen gerilim farkı olayı etkisi ile fotovoltaik etkinin enerji dönüşüm sistemlerinde kullanılmasına başlanmıştır. Adams ve Day 1877 yılında yapmış olduğu deneyler sonucunda fotovoltaik olayın katılarda olduğunu da gözlemlemiştir. Çeşitli bilim insanları çeşitli laboratuvarlarda çalışmalarını yıllarca sürdürmüştür (BFI Solar Enerji, 2020).

RCA ve Bell Telephone laboratuvarlarındaki araştırma grupları kadmiyum sülfür ve silisyum foto diyotlar kullanarak P-tipi ve N-tipi yarı iletkenlerden oluşturulan P-N eklemi üzerine kurulu 4 hücre ile %6 verime ulaşmışlardır. Hoffman Elektronik firması kademeli olarak 1960'lara kadar %14 verimle çalışabilen fotovoltaik silisyum hücreleri geliştirmeyi başardı. Daha sonraları silisyum P-N eklemi ile % 15, hatta son yıllarda % 21'e varan dönüşüm verimi elde edilmiştir (Grätzel, 2005; Fahrenbruch and Bube, 2012).

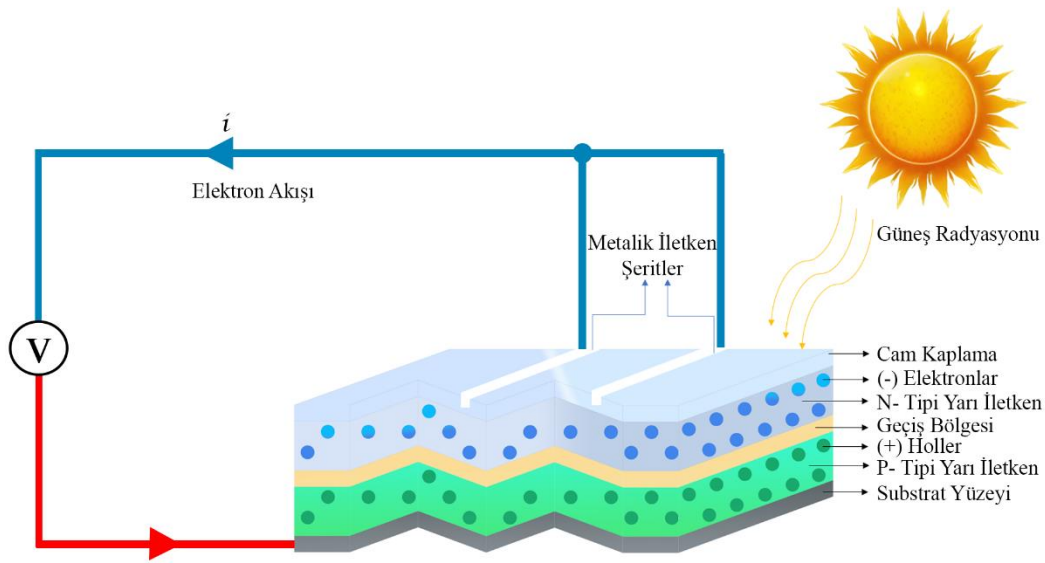
Çizelge 2.1. Fotovoltaik hücre tarihçesi (*Güneş Panalinin Tarihçesi - BFI Solar Enerji / ORDU, 2020; Erken,2022; Archer and Hill,2001; Solet Energy,2021; Kekezoğlu ve Kılıç, 2022*).

1839	<ul style="list-style-type: none"> •Fransız bilim adamı Alexander Edmond Becquerel •İlk fotovoltaik etki saptandı.
1873	<ul style="list-style-type: none"> •Willoughby Smith •Selenyumun fotovoltaik etkisi bulundu. Ve ilk fotovoltaik düzeneği olarak güneş paneli sistemi alanında tarihe geçildi.
1877	<ul style="list-style-type: none"> •W.G. Adams ve R.E. Day •Katılarda fotovoltaik olayın oluşumu gözlemlendi.
1883	<ul style="list-style-type: none"> •Charles Fritts •İlk verimli fotovoltaik hücre geliştirildi.
1918	<ul style="list-style-type: none"> •Jan Czochralski •Tek Kristalli siskon yapı üretme
1954	<ul style="list-style-type: none"> •Chapin ve Fuller •İlk kez %4-5 verimle çalışan silyum fotovoltaik hücre üretildi.
1957	<ul style="list-style-type: none"> •Hoffman Elektronik •%8-14 verimle çalışan fotovoltaik hücreleri geliştirdi.
1986	<ul style="list-style-type: none"> •Arco SOLAR •İlk ticari ince film güneş hücreleri yapıldı
1993	<ul style="list-style-type: none"> •Applied Solar Energy Corp •%20 verimli iki eklemlerli fotovoltaik hücrelerin seri üretimi başladı
1994	<ul style="list-style-type: none"> •NREL •Galyum indiyum fosfit ve galyum arsenit kullanılarak üretilen güneş hücreleri ile ilk kez %30 verim değeri aşıldı
2000	<ul style="list-style-type: none"> •%26 verimli üç eklemlerli fotovoltik paneller geliştirildi.
2009	<ul style="list-style-type: none"> •%41 oranında verim ile üç eklemlerli pv hücreler geliştirilerek güneş paneli üretiminde rekor elde edildi

1970 yıllarında yaşanan enerji krizi yenilenebilir enerji kaynaklarının değerini ön plana çıkarmıştır. Sonraki yıllarda küresel ısınma, çevresel kirliliğin azalması gibi durumlar yenilenebilir enerjiyi daha ön plana çıkarmakla birlikte verimli kullanım ve kalıcı çözümler için geliştirmeye dayalı çözümler ve sonuçlar aranmıştır. Günümüzde pv hücrelerin verimleri %24 oranında baş göstermektedir.

Fotovoltaik hücrenin çalışma prensibi ve yapısı

Fotovoltaik hücreler, Şekil 2.6'da görüldüğü gibi n ve p tipi yarı iletken malzemelerin birleşiminden oluşur. N ve P tipi yarı iletkenler bir araya getirildiğinde, birleşim bölgesi yükten arındırılmış bir yasak enerji aralığı oluştururlar. Elektronlar yasak enerji aralığını geçerek akım oluşturmaya başlarlar. Bu şekilde oluşan yapının kutuplarına voltaj uygulandığında elektronlar, yasak enerji aralığını aşarak akım oluşturur.



Şekil 2.6. Fotovoltaik hücre çalışma prensibi

Fotovoltaik hücrede, güneş fotonları bu voltaj görevini yerine getirir. Elektronlar fotonlara maruz kaldığında serbest hale gelir ve n-tipi yarı iletken bölgeye doğru akışa geçer. Boşluklar ise p-tipi yarı iletken bölgede ilerleyerek voltaj oluşumuna katkıda bulunur. Bu devre bir yük üzerinden tamamlandığında akım oluşur. Fotonların doğrudan n-tipi yarı iletken tabaka üzerine düşer. P-N yan yana gelerek yarıiletken özelliğe sahip eklemi oluşturur. Güç çıkışını artırmak için, çok sayıda hücre seri veya paralel olarak bağlanarak "solar modüller" oluşur; bu modüller birleşerek "paneller", panellerin birleşimiyle de "solar dizileri" oluşur.



Şekil 2.7. PV Hücre, modül, panel, solar dizi

Fotovoltaik hücre teknolojisi

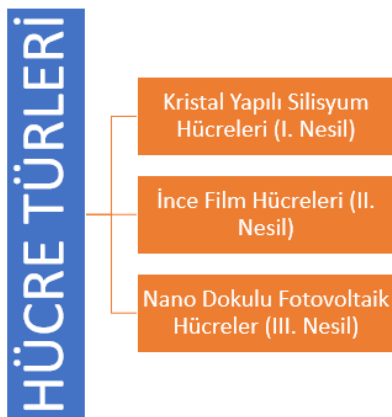
Fotovoltaik hücre teknoloji birçok çalışmaya ev sahipliği yaptığından ötürü farklı özelliklere sahip olarak üretilmektedirler. Fotovoltaik hücreler;

I. Nesil Fotovoltaik Hücreler Olarakta Bilinen Kristal Yapılı Silisyum Hücreler

II. Nesil Fotovoltaik Hücreler Olarakta Bilinen İnce Film Hücreler

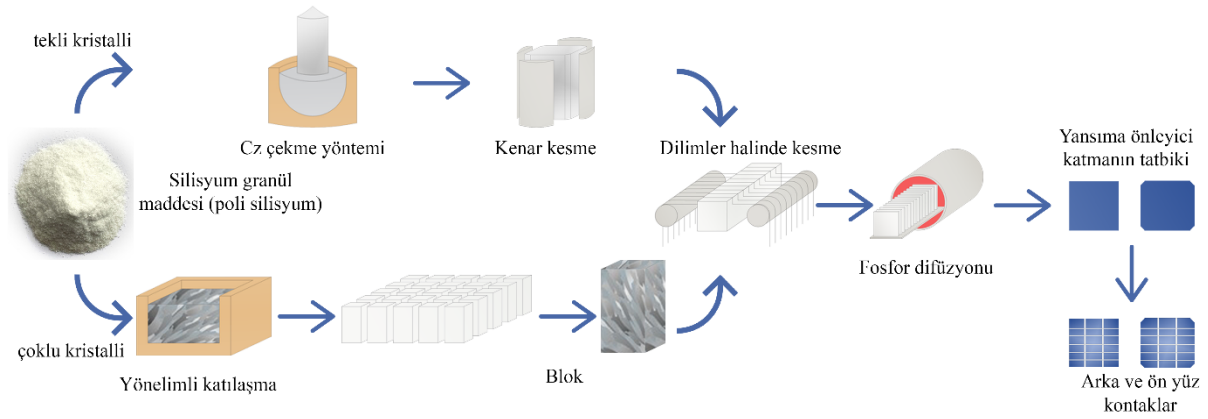
III. Nesil Fotovoltaik Hücreler Olarakta Bilinen Nano Dokulu (3. Nesil) Fotovoltaik Hücreler,

olmak üzere yapısal özelliklerine göre üçe ayrılmaktadırlar.



Şekil 2.8. Fotovoltaik hücre türleri

Birinci nesil olarak adlandırılan bu güneş hücrelerinin yapımında en çok kullanılan malzeme, silisyum (Si) ve galyum arsenit (GaAs)'tir. Eğer tek bir silisyum kristali ile çalışma yapılmış ise bu mono kristal, birçok silisyum kristali içeren yarı iletken oluşturulmuş ise polikristal güneş hücresi olarak isimlendirilir. Mono kristal hücrelerde saf ve tek silisyum kristalini elde etmek hem zor hem çok maliyetli hem de uzun üretim süresine ve yaklaşık %30 enerji dönüşüm verimliliğine sahiptir. Polikristal hücrelerin maliyeti monokristal hücrelere göre daha uygun olup üretim aşaması daha basittir. Polikristal hücreler piyasada daha yaygın olmakla birlikte ticari uygulamalarda monokristala oranla daha düşüktürler.

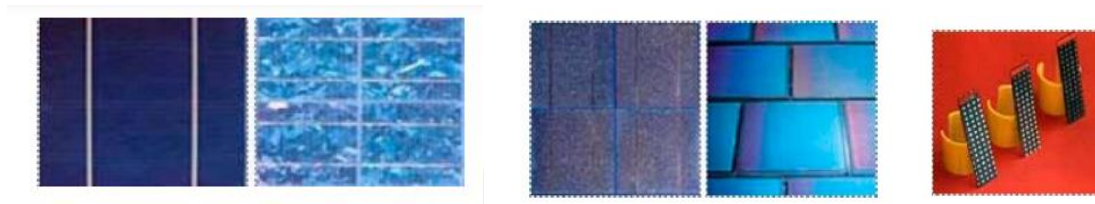


Şekil 2.9. Hücre üretim aşamaları diyagramı

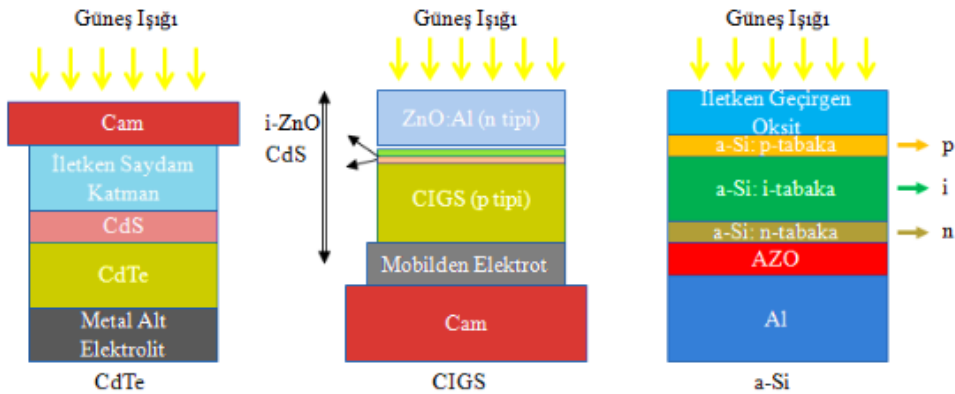
İkinci nesil olarak adlandırılan ince film hücrelerinde ince film teknolojisinin kullanılması ile üretim maliyetleri düşürülmeye başlanmıştır. Işığın kristal yapıya silisyum hücrelere göre daha fazla absorbe edebilen ince film hücreleri uygulamada modulün ön kısmına buharlaşma yöntemi ile uygulanmaktadır. Amorf silisyum, Bakır indiyum diselenid ve Kadminyum Tellür İnce Film Hücreleri olmak üzere kendi içerisinde kullanılan iletkene göre üçe ayrılmaktadır. Amorf silisyum ince film hücreleri panel verimlilikleri yaklaşık %8 oranında olup şuana kadar yaklaşık %14 oranında laboratuvar ortamında verimliliğe rastlanmıştır. Ucuz olmaları ve kurulumda kolaylık nedeniyle tercih edilmektedirler. Ancak fotonların hücre yüzeyine temasında Staebler-Wronski etkisi diye adlandırılan çürüme başlamaktadır. Bu durum gelişimini olumsuz anlamda yükseltmektedir. Bakır indiyum diselenid dayanıklı bir yapıya sahip olup esnek malzemelerde kullanım kolaylığı sağlamaktadırlar. Çok yüksek soğurma katsayısına sahip olan bu ince film türü farklı elementlerin katılanması ile yüksek verimlilik elde edilebilir.

Kadmiyum tellür (CdTe), yasad enerji aralığının maksimum dönüşüm elde etmek için olan değere çok yakındır. Hücre verimliliği 2010 lu yıllarda %20 leri geçmiş olup ince film hücreler için en yatkın olan malzemedir. Ancak dünyada tellür kaynaklarının sınırlı olması bu hücre teknolojisinin gelişmesini yavaşlatmaktadır.

İnce film hücrelerinin atmosfer dışındaki verimi daha yüksek olduğu için uzay ve uydu uygulamalarında kullanımı yaygındır.



Şekil 2. 10. Kristal Silisyum, Kadmiyum tellür, Bakır indiyum diselenid (Çitanak, 2014).



Şekil 2.11. Fotovoltaik güç sistemlerinde kullanılan üç farklı ince film teknolojisi; CdTe/CdS, CIGS ve a-Si güneş pilleri (Akman, Akın, Karanfil ve Sönmezoğlu, 2013).

Nanofotovoltaik güneş pilleri, yüksek verimli güneş hücreleri için nano-mikro kristal yapı içermektedir. Bu tür güneş pilleri arasında nano dokulu CIS (bakır indiyum diselenid) hücreleri, organik ve polimerik fotovoltaik hücreler, boyar maddeli (DSSC) fotovoltaik hücreler bulunmaktadır. Boya duyarlaştırmalı güneş hücreleri olarak da bilinen DSSC'ler, düşük maliyetli PV sistemleri oluşturmaktadır. Bu hücreler, 1988 yılında M. Graetzel ve Brian O'Regan tarafından keşfedilmiş ve 1991 yılında geliştirilmiştir. Bu çalışma, 2010 yılında Millenium Teknoloji ödülüne layık görülmüştür (Akar, 2016).

2.3. Organik Malzemelerin Kullanımı ve Tarihçesi

Yenilenebilir ve çevre dostu enerji kaynaklarının araştırılması organik tabanlı güneş hücrelerini ilgi çekici bir araştırma alanı haline getirmiştir. Basit işleme teknikleriyle daha uygun maliyetli elektronik cihazlar üretme arzusu, inorganik yarı iletkenlere çekici ve kullanışlı bir alternatif haline gelecek yeni malzemelerin geliştirilmesini gündeme getirmiştir. Son zamanlarda, konjuge polimerler, organik yarı iletkenler, organik küçük moleküller (SM'ler) ve kendiliğinden bir araya gelme dahil olmak üzere organik malzemeler, esnek, hafif, yarı şeffaf ve geniş alanlı cihazların üretimini mümkün kılma yeteneklerinden dolayı artan bir ilgi görmüştür (Khlaifia, Chemek and Alimi, 2020). Organik yarıiletkenlere dayalı güneş pilleri içinde barındırdığı C (Karbon), H (Hidrojen) ve O (Oksijen) sayesinde çevreye zarar vermeyen son dereceli uyumlu malzemelerdir (Ndikilar, Gidalo, Suleiman and Maigari, 2022). Organik materyallerin elektronik ve optik özelliklerinin araştırılması ve bunların opto-elektronik bir cihaz olarak kullanımı fikri 20. yüzyılın başlarına kadar uzanmaktadır (Pochettino and Sella, 1906; Volmer, 1913; Koenigsberger and Schilling, 1910). 1954'te perilin-iyot yapısının yüksek iletkenlik özelliklerinin kapsamlı bir şekilde incelenmesi, organik yarıiletken malzemelerin hızla ilerlemesine neden oldu ve sonunda 1970'lerde yarıiletken polimer yapılarının keşfine yol açtı (Akamatu, Inokuchi and Matsunaga, 1954; Chiang ve diğerleri 1978).

Yarıiletken polimer malzemelerin keşfi, organik yarıiletkenler alanındaki çalışmalarını hızlandırmış ve bu yapıların yüksek elektronik verimliliği nedeniyle organik fotovoltaiik (OPV), organik alan etkili transistör (OFET) ve organik yarıiletken diyot (OLED) teknolojilerinin gelişimine önemli katkı sağlamıştır (Tang, 1986; Tang and VanSlyke, 1987). Organik fotovoltaiik aygıtlar, elektromagnetik radyasyonu elektrik enerjisine dönüştüren yapılar olarak tanımlanabilir. Basit ve ekonomik üretim teknikleri sayesinde, inorganik güneş hücrelerine alternatif olarak değerlendirilmektedirler. Ayrıca, organik güneş hücrelerinin esnek malzemelere kolayca uygulanabilmesi ve hafif olmaları, taşınabilir güneş hücrelerinin kullanımını teşvik etmektedir. Organik yarıiletken kristal malzemelerinde fotoakım, 1959 yılında Kallmann ve Pope tarafından keşfedilmiş ve sonraki yıllarda farklı bilim insanları tarafından çeşitli yapılar oluşturularak organik güneş hücreleri üretilmeye devam edilmiştir. Ancak, şu ana kadar üretilen organik güneş hücrelerinin verimliliği genellikle %0,1 civarında kalmıştır (Kallmann and Pope, 1959; Chamberlain, 1983). Ching Tang tarafından 1986 yılında geliştirilen donör-akseptör yapısı,

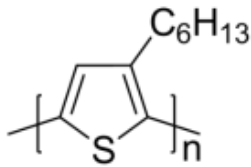
organik fotovoltaik malzemelerde %1 civarında verimlilik elde etmeyi mümkün kılmıştır (Tang, 1986). Bu gelişmeyi takip eden yıllarda ise daha verimli olan bulk heterojon yapıları keşfedilmiş ve sonuç olarak organik yapılu güneş hücrelerinin verimliliği %16,5'e kadar çıkmıştır (National Renewable Energy Laboratory, 2019).

Polimer tabanlı organik yarıiletken güneş hücrelerinin işleyiş prensibi genellikle, elektromagnetik radyasyonun absorbe edilerek eksitonların oluşturulması, donör ve akseptör yapıları arasında eksitonların difüzyonu, iç elektrik alan tarafından eksitonların ayrıştırılması ve serbest taşıyıcıların hareket etmesi, bu taşıyıcıların elektrotlara yönlendirilip toplanması şeklinde özetlenebilir. Organik foto-aktif tabakanın yüksek absorpsiyon katsayısı nedeniyle çok ince bir tabaka halinde üretilebilmesi mümkündür ($\sim 105 \text{ cm}^{-1}$) (Brütting, 2005). Foto-aktif katmanın bant aralığı en yüksek dolu moleküler orbital seviyesi (HOMO) ve en düşük boş orbital seviyesi (LUMO) arasındaki enerji farkı tarafından belirlenir. Organik yarıiletkenlerin bant aralığı değerleri 1 eV ile 4 eV arasındadır. HOMO seviyesinden elektron kopararak p-tipi ve LUMO seviyesine elektron eklenerek n-tipi organik katkı yarıiletkenler elde edilebilir (Bagher, 2014; Candan ve Özen, 2019).

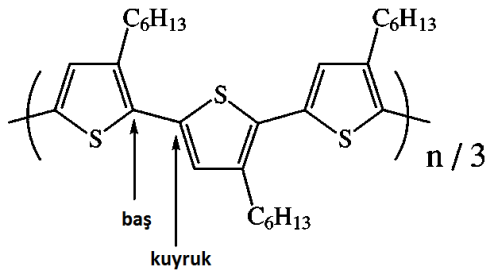
2.3.1. P3HT

Özellikle konjuge polimerlere dayalı organik malzemeler, olağanüstü elektriksel ve optik özellikleri, makul kimyasal stabiliteleri ve kolay işlenebilirlikleri nedeniyle dünya çapında birçok bilim insanının ilgisini çekmiştir. Konjuge polimerlerin bu özel özellikleri, organik ışık yayan diyotlar, organik güneş pilleri, transistörler, sensörler vb. gibi çeşitli elektronik cihazların geliştirilmesine olanak sağlar. Politiyofen ve türevleri, yüksek stabiliteleri, yapısal modifikasyon kolaylığı ve kontrol edilebilir optik ve elektrokimyasal özelliklerinden dolayı en umut verici konjuge polimerlerden biri olarak kabul edilmiştir (Yağmurcukardeş, Kıymax, Zafer, Senger ve Şahin, 2017). Başlangıçta, sübstitüe edilmemiş Politiyofenin uygulamaları, genişletilmiş konjuge yapısı nedeniyle birçok organik çözücüde çözünmemesi nedeniyle çok sınırlıydı. Ek olarak alkil zinciri, çözünebilen fonksiyonel bir monomer elde etmek için tiyofen birimlerine dâhil edilmiştir (Fonsêca and Alves, 2018). Tiyofen ailesi arasında Poli(3-hekziltiyofen-2,5-diil) (P3HT),

nispeten daha yüksek taşıyıcı hareketliliği nedeniyle güneş pilleri uygulamaları için en çok araştırılan donör polimerdir (Kadem, Hassan and Cranton, 2016). P3HT, elektronik uygulamalarda yaygın olarak kullanılan yarı iletken bir polimerdir (Şekil 2.12 ve Şekil 2.13). Poli(3-alkil tiyofen)s (P3AT)s olarak adlandırılan yarı kristal polimerlerin bir sınıfına aittir ve “moleküler bir formüle $((C_{10}H_{14}S)_n)$ sahiptir (Mishra, 2018). P3HT'nin uygulamaları, ışık yayan diyotlarda, ince film transistörlerde ve OSC olan organik güneş hücrelerinde kullanılan birçok malzemeyle karşılaştırıldığında kristal yapıya ve iyi yük taşıma özelliklerine sahip olması nedeniyle ön plandadır (Franco, 2020). Araştırmalar, P3HT'nin optoelektronik özellikler ve kristallik gibi özelliklerinin ve OSC performansının, uç gruplarının modifikasyonu ile değiştirilebileceğini göstermiştir (Ramoroka ve diğerleri, 2020). P3HT alan etkili transistör (FET)'teki daha yüksek mobilitesi, P3HT moleküllerinin ince film biriktirme yoluyla kendi kendini organize eden doğasının bir sonucudur. Bu nedenle P3HT kaplı kanal filmi, filmin taşıyıcı hareketliliğinin yanı sıra iletkenliğini de geliştiren diğerlerine kıyasla doğası gereği daha kristal bir yapıya sahiptir (Tiwari, Prakash and Balasubramanyan, 2013; Ndikilar ve diğerleri, 2022).



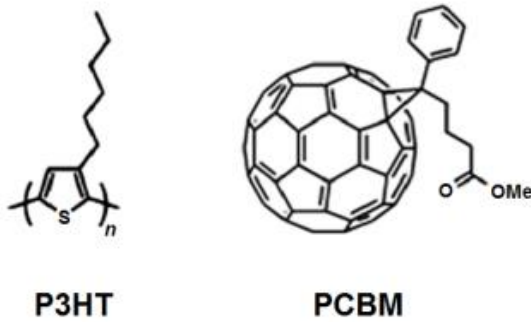
Şekil 2.12. Poly(3- heksiltiyofen) kimyasal yapısı (Roncaselli ve diğerleri, 2021)



Şekil 2.13. Baştan kuyruğa-baştan kuyruğa düzenli poli(3-heksiltiyofen) kimyasal yapısı (Dicker, de Haas, Siebbeles and Warman, 2004)

Organik yarıiletkenlerin kullanımı, organik ışık yayan diyotlar (OLED), organik alan etkili transistörler (OFET), organik fotodiyotlar (OPD), organik fotovoltaik (OPV) piller ve

organik Schottky diyotlar gibi elektronik elemanlarda çekici hale gelmiştir (Pochettino, 1906; Koenigsberger, Schilling 1910). Metal-yarıiletken (MY) kontak, Schottky bariyer diyot yapısını oluşturur. MY yapının özellikleri, metalin iş fonksiyonu, bant aralığı, yarıiletken tipi ve konsantrasyonu gibi faktörlere bağlıdır. MY yapısına ek olarak, metal ve yarıiletken arasında ince bir yalıtkan ara yüzey ya da polimer yalıtkan tabaka bulunan metal-yalıtkan-yarıiletken (MYY) ve metal-polimer-yarıiletken (MPY) yapılarıyla da Schottky bariyer diyotları oluşturulabilir. Son zamanlarda MPY yapıları, endüstriyel uygulamalardaki yaygınlığı nedeniyle MY ve MYY yapılarından daha popüler hale gelmiştir (Volmer, 1913; Akamatu ve diğerleri, 1954). Elektronik cihazların üretiminde kullanılan farklı yarıiletkenler ve arayüzey tabakaları, elde edilen cihazın elektriksel karakteristiğini önemli ölçüde etkilemektedir (Chiang ve diğerleri, 1978; Tang 1986). Elektrik ve dielektrik özellikler, malzemenin arayüzey durumlarına ve MPY yapılarındaki polimerik arayüzey tabakasına bağlıdır (Tang and VanSlyke, 1987). P3HT polimer malzemesi p-tipi özelliklere sahiptir ve bant enerji aralığı 1,7 eV ile 2,1 eV arasındadır (Fichou, 1999; Dierschke, Grimsdale and Müllen, 2006). Literatürde P3HT ve kısaltması PCBM olan fenil bütrik asit metil ester kimyasalları ile ilgili birçok deneysel çalışma vardır (Yazıcıoğlu ve Özmen, 2014; Aktuna, 2016; Özçelik, Li, Xiong and Paesani, 2019).

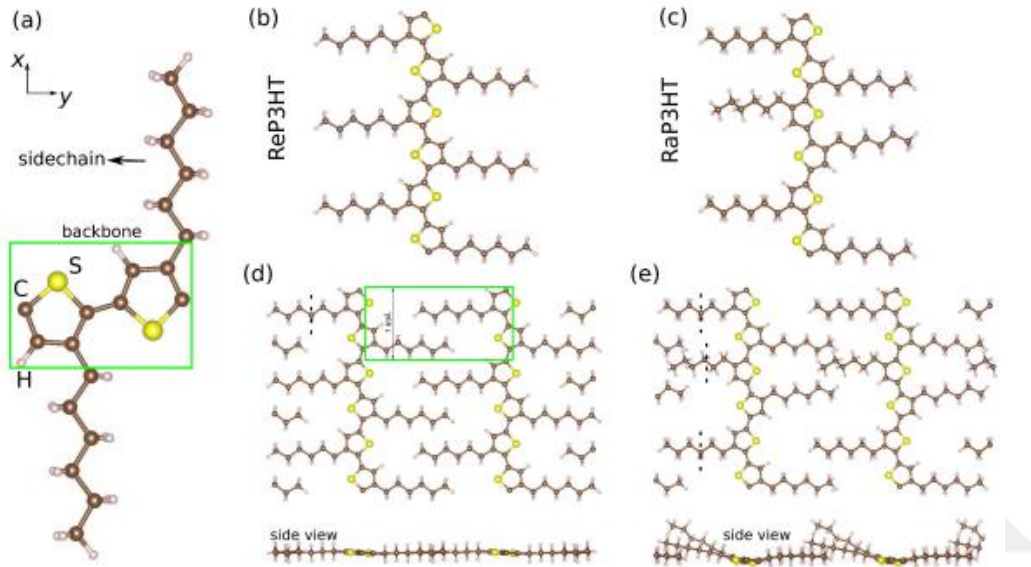


Şekil 2.14. P3HT ve PCBM (Fenil bütrik asit metil ester) kimyasal yapısı (Yazıcıoğlu ve Özmen, 2014)

n (1,2,3...) P3HT sayısıdır.

Ayrıca, Aktuna yapmış olduğu tez çalışmasında organik yarıiletken olan P3HT'nin değişik miktardaki kamfor sülfonik asit ile katkılandırarak ve değişik tavlama sıcaklıklarındaki, spektroskopik ve elektriksel özelliklerini incelemiştir (Aktuna, 2016).

Bunun yanında Özçelik, Li, Xiong ve Paesani metal / P3HT ara yüzlerinde kendiliğinden yük aktarım sürecinin nano ölçekli mekanizmaları hakkında fikir vermek için DFT ve deneysel HD-VSFG ölçümlerine dayalı kuantum kimyasal hesaplamaları kullandı. Teorik açıdan, farklı metal yüzeyler (Au, Ag, Pt) üzerinde P3HT'nin çeşitli kararlı konformasyonlarını (bölgesel-düzenli, bölgesel rastgele, düzlemsel, zincir) hesapladı (Özçelik ve diğerleri, 2019).



Şekil 2.15. Çeşitli P3HT konformasyonlarının optimize edilmiş geometrileri (Özçelik ve diğerleri, 2019).

Şekil 2.15 de (a) P3HT monomeri, (b) regioregular zincir (ReP3HT), (c) regiorandom zinciri (RaP3HT) (d-e) ReP3HT ve RaP3HT zincirlerinin düzlemsel allotropları. Top ve çubuk modelinde C, S ve H atomları sırasıyla kahverengi, sarı ve pembe kürelerle temsil edilmiştir (Özçelik ve diğerleri, 2019).

P3HT:PCBM katmanlarının spreyle kaplanması gibi... literatürde çok sayıda çalışma mevcuttur. (Yağlıoğlu ve Özmen, 2014; Borazan 2017; Candan ve Özen, 2019; El Ghazali, Aboulouard, Gultekin and Tounsi, 2023). Benhaliliba ve ark. oligomer P3HT organik maddenin yapısal, optik, dielektrik, doğrusal olmayan optik ve elektriksel özelliklerini teorik ve deneysel olarak ele almıştır (Benhaliliba, Ben Ahmed, Kaleli and Meftah, 2022).

Ancak literatürde P3HT'ye katkı atom etkisiyle ilgili teorik çalışma hemen hemen yoktur. Bu tez çalışmasında iki monomer P3HT (2) ve üçlü monomer P3HT (3) yapısına flor ve

klor atomları katkılanarak polimer zincirinin yapısal, spektroskopik, elektronik ve optik gibi özellikleri anlaşılmasına çalışılmıştır.



3. TEORİK ALTYAPI

Yoğunluk fonksiyon teorisi, titreşimsel hareketler, UV-Vis absorpsiyonu, global reaktivite tanımlayıcıları, açık devre gerilimi, NLO özellikler, moleküler elektrostatik potansiyel ve atomik yük dağılımının teorik altyapılarına ait bilgiler paylaşılmıştır.

3.1. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT)

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT), maddenin elektronik yapısını hesaplamak için en başarılı mekanizmalardan biri olan varyasyonel yöntemi ile ifade edilir. DFT'nin uygulanabilirliği atomlardan, moleküllerden ve katılardan çekirdeklere, kuantum ve klasik akışkanlara kadar uzanmaktadır. Yoğunluk fonksiyonel teorisi, N-parçacıklı Schrödinger denkleminde türetilir. DFT ile taban durum yoğunluk durumu tek parçacık dalga fonksiyonu cinsinden ifade edilir (Orio, Pantazis and Neese, 2009). DFT, moleküler yapılar, titreşim frekansları, iyonizasyon enerjiler, elektrik ve manyetik özellikler, reaksiyon yolları vb. çok çeşitli moleküler özellikleri tahmin eder (Ravindram, 2015; Gidado, Abubakar and Shariff 2017).

Yoğunluk fonksiyonel yaklaşımı, elektron korelasyonunu elektron yoğunluğunun genel fonksiyoneli olarak modellenmesine dayanmaktadır. Kohn ve Sham'ın çalışmasının ardından, mevcut DFT tarafından kullanılan yaklaşık fonksiyonel yöntemlerde elektronik enerji (E) birkaç terimin birleşimi olarak yazılır (Ravindram, 2015; Gidado ve diğerleri, 2017).

$$E = E_T + E_V + E_J + E_{XC} \quad (1)$$

Kinetik enerji terimini E_T , elektronların kinetik enerjisini, potansiyel enerji terimi E_V , çekirdek-elektron arasındaki çekme ve itmeyi ifade eden potansiyel enerjiyi tanımlar. E_J , elektron-elektron etkileşimlerinin geri kalan kısmını içerir. E_{XC} , korelasyon terimidir.

Hohenberg ve Kohn E_{XC} ifadesinin tamamen elektron yoğunluğu tarafından belirlendiğini gösterdi:

$$E_{xc}(\rho) = \int f(\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r), \nabla\rho_\alpha(r), \nabla\rho_\beta(r)) d^3(r) \quad (2)$$

buradaki ρ_α , ρ_β ise α , β spin yoğunluklarıdır. E_{xc} genellikle değişim ve korelasyon olmak üzere iki bileşene ayrılır; bu bileşenler sırasıyla aynı spin ve karışık spin etkileşimlerine karşılık gelir.

$$E_{xc}(\rho) = E_x(\rho) + E_c(\rho) \quad (3)$$

3.2. Titreşimsel Hareketler

Titreşim frekansları aşağıdaki denklemlerle hesaplanır (Gidado, Abubakar and Shariff 2017).

$$V_{ij} = \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right) \quad (4)$$

V_{ij} Hessian matrisini, m_i i. atomun kütleini, ∂_{q_j} x, y ya da z yönünde atomun yer değiştirmesini ifade eder. Böylece;

$$VU = \lambda U \quad (5)$$

U bir özvektörler matrisi, λ bir öz değerler vektörüdür. Ve,

$$\lambda_k = (2\pi\nu_k)^2 \quad (6)$$

λ_k k. inci özdeğer olup, ν_k ise k. titreşim frekansıdır.

Kızılötesi titreşim yoğunlukları aşağıdaki denklem ile hesaplanabilir (Gidado ve diğerleri, 2017).

$$\frac{\partial E_{SCF}}{\partial f \partial a} = 2 \sum_i^{d.o} h_{ij}^{fa} + 4 \sum_i^{d.o} \sum_j^{all} U_{ji}^a h_{ij}^f \quad (7)$$

$$h_{ij}^{fa} = \sum_{\mu\nu}^{AO} C_{\mu}^{iO} C_{\nu}^{jO} \left(\frac{\partial^2 h_{\mu\nu}}{\partial f \partial a} \right) \quad (8)$$

E_{SCF} kendi kendine tutarlı alan enerjisi, f elektrik alanıdır, a nükleer bir koordinattır, $h_{\mu\nu}$ tek elektronlu atomun yörünge integrali, U^a a ile ilgili moleküler orbital katsayılarının türevidir.

$$\frac{\partial C_{\mu}^i}{\partial a} = \sum_m^{all} U_{mi}^a C_{\mu}^{mo} \quad (9)$$

3.3. UV-Vis Absorpsiyonu

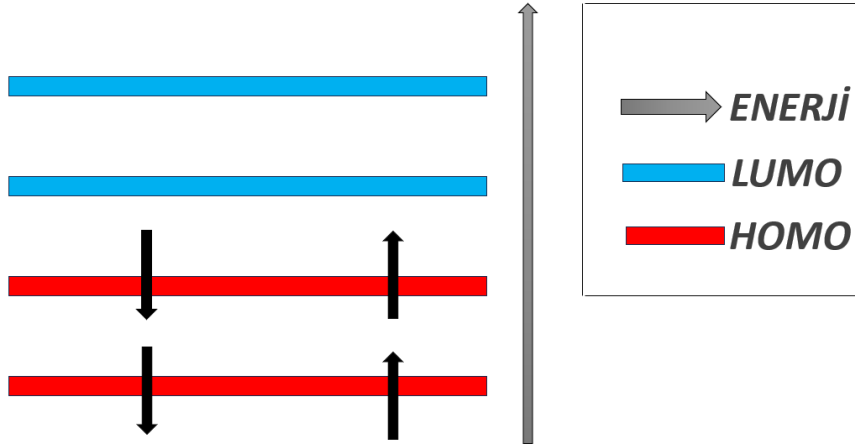
Ultraviyole ve görünür ışık (UV-Vis) absorpsiyon spektroskopisi bir ışın demetinin bir örnekten geçtikten veya bir örnek yüzeyinden yansıtıldıktan sonraki azalmasını ölçmektedir. Işığın şiddetinin azalması absorpsiyonun arttığını gösterir. Birçok molekül UV veya Vis dalgaboylarını absorplar ve farklı moleküller farklı dalga boylarını absorplarlar. Bir absorpsiyon spektrumu molekülün yapısını gösteren birçok absorpsiyon bantlarından oluşmaktadır.

3.4. Global Reaktivite Tanımlayıcıları

1950 yılında Kenichi Fukui uzun deney ve çalışmalar sonucunda sınır değer moleküler orbital (FMO) kuramını bulmuştur. Sınır değer orbital teorisi, işgal edilmiş (dolmuş) en yüksek enerjiye sahip moleküler orbital olan HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) ile işgal edilmemiş (boş) en düşük enerjiye sahip olan LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) moleküler orbitallerine odaklanmıştır. Ayrıca sınır orbitalleri bir molekülden elektronların uzaklaşması veya molekülün tek elektron kazanabilmesi için ne ölçüde enerjiye ihtiyaç duyduğunu tespit etmede çok önemli bir faktördür. Bunun sonucunda elektron alan molekül ilk başta düşük enerjili dolu olmayan moleküler orbital (LUMO)'yu tamamlar. Fazla olan elektronlarını verme eğilimindeyse bu durumda bu elektronlar en yüksek enerjili dolu moleküler orbital (HOMO)'dan temin eder. HOMO ile LUMO enerjilerinin aralarındaki fark ne kadar düşük oluyorsa bu o bileşiğin o

oranda kararlılığının bir göstergesidir (Evecen, 2022). Koopman'ın teoreminde bu parametre HOMO ve LUMO moleküler orbitallerinin enerjileriyle ifade edilebilir.

Sınır değer orbitallerinin geçişi Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Sınır orbitalleri

Molekülün iyonizasyon potansiyeli (IP), elektron ilgisi (EA), kimyasal potansiyeli (μ), elektronegatifliği (χ), sertliği (η), yumuşaklığı (S), elektrofilik indeksi (ω) gibi global reaktivite tanımlayıcı parametreleri kimyasal reaktivite eğilimleri tahmin etmede ve anlamada faydalı parametrelerdir. İyonlaşma potansiyeli, elektron ilgisi Koopman Hipotezini kullanarak sırasıyla HOMO ve LUMO enerji değerleri kullanılarak aşağıda yer alan denklemler ile hesaplanır (Bendjeddou, Tahar, Abdelkrim and Didier, 2016; Abdulaziz, Gidado, Musa and Lawal, 2019).

İyonlaşma potansiyeli (IP) en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO)'in eksi değerine eşittir.

$$IP = -E_{HOMO} \quad (10)$$

Elektron ilgisi (EA) en düşük dolu olmayan moleküler orbital (LUMO)'in eksi değerine eşittir.

$$EA = -E_{LUMO} \quad (11)$$

Enerji aralığı olarak bilinen E_{Gap} en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ile en düşük boş moleküler orbital (LUMO) arasındaki farktan hesaplanabilir;

$$E_{Gap} = E_{LUMO} - E_{HOMO} \approx IP - EA \quad (12)$$

Elektronegatiflik (χ), iyonlaşma potansiyeli (IP) ve elektron ilgisi (EA)'nın toplamının yarısına eşittir.

$$X = (IP + EA)/2 \quad (13)$$

$$\mu = -\left(\frac{IP+EA}{2}\right) \quad (14)$$

Kimyasal potansiyel (μ) elektronegatifliğin (χ) eksi değerine eşittir.

$$\mu = -X \quad (15)$$

HOMO-LUMO aralığı ile sertlik arasındaki ilişki ise

$$\eta = \frac{1}{2} (E_{LUMO} - E_{HOMO}) \quad (16)$$

ya da

Molekülün sertliği (η) ni iyonlaşma potansiyeli (IP) ve elektron ilgisi (EA)'nın farkının yarısı şeklinde de ifade edebiliriz:

$$\eta = (IP - EA)/2 \quad (17)$$

Molekülün yumuşaklığı (S) molekülün sertlik (η) değerinin iki katının tersidir.

$$S = \frac{1}{2\eta} \quad (18)$$

Molekülün elektrofilliklik (ω) değeri kimyasal potansiyel (μ)' in karesinin molekülün sertlik (η) değerinin iki katına bölümüdür. Elektrofilliklik;

$$\omega = \mu^2/2\eta \quad (19)$$

formülü ile hesaplanır. Böylece HOMO ve LUMO enerji değerleri kullanılarak elektronik parametre değerleri hesaplanmaktadır.

3.5. Açık Devre Gerilimi

Açık devre voltajı, organik güneş pillerinin (OSC'ler) verimliliğini ve bir güneş pilinin dış bir devreye sağlayabileceği maksimum voltajı temsil eden en önemli parametrelerden biridir.

Maksimum açık devre voltajı (V_{oc}), foto-yük üretim sırasında kaybedilen enerji dikkate alınarak, donörün HOMO'su (π konjuge molekül) le alıcının LUMO'su arasındaki farktan elde edilir. Organik balk hetero eklemli (BHJ) güneş pilinin açık devre voltajının teorik değeridir. Aşağıda yer alan formülden hesaplanır (Alamy, Bourass, Amina, Mohammed and Mohammed, 2017).

$$V_{OC} = E_{HOMO}^{Donor} - E_{LUMO}^{Acceptor} - 0,3 \quad (20)$$

Burada 0,3 V değeri ampirik bir faktördür (Aboulouard, Gürek, El Idrissi, 2021). Güç dönüşüm verimliliği (PCE)'yi önemli ölçüde etkileyen bir diğer önemli faktör doldurma faktörüdür (FF) (Aboulouard, Mtougui, Demir, Moubarik and Can, 2021):

$$FF = \frac{v_{oc} - \ln(v_{oc} + 0,72)}{v_{oc} + 1} \quad (21)$$

burada v_{oc} , boyutsuz voltaj olmak üzere T, sıcaklık (T=298 K), KB, Boltzmann sabiti (KB=8,61733326.10⁻⁵ eV/K), e, temel yük, n = 1 ideal diyot faktörüdür.

$$v_{oc} = \frac{eV_{oc}}{nK_B T} \quad (22)$$

3.6. Doğrusal Olmayan Optik (NLO) Özellikler

NLO özellik gösteren malzemeler, elektrik altında veya lazer ışık demeti ile uyarıldığında optik özelliklerini değiştirebilen maddeleri ifade eder. Bu alandaki çalışmalar, optik malzemelerin optik özelliklerini geliştirmek ve uygulamak için büyük bir öneme sahiptir (Evecen, Celik, Bektaş, Gueler ve Ünver, 2023; Altürk, Avcı, Tamer, Atalay ve Şahin, 2016; Avcı, 2011). Bu tür malzemelerin sentezi için polar ligandlara sahip büyük moleküllerin seçilmesi gerekir. Ayrıca, ikinci ve üçüncü dereceden doğrusal olmayan optik malzemelerin bu tür büyük moleküllerle bir araya getirilmesi, yük transferi etkileşimleri sergileyen verici ve alıcı moleküllerini içerebilir. Bu moleküler düzenlemeler, büyük β (ikinci dereceden doğrusal olmayan optik) ve γ (üçüncü dereceden doğrusal olmayan optik) değerlerine sahip malzemelerin sentezlenmesine olanak sağlar. Bu tür malzemeler, optoelektronik ve fotonik cihazlarda önemli uygulamalara sahip olabilirler. Sonuç olarak, yüksek NLO özelliklerine sahip malzemelerin sentezi ve karakterizasyonu, bu alanda önemli bir araştırma ve geliştirme konusu olarak ön plana çıkmaktadır. Bu tür malzemelerin geliştirilmesi, optik iletişim, bilgi depolama ve diğer optik teknolojilerin ilerlemesine katkıda bulunabilir (Bozkurt, 2019).

Moleküler sistemler için dipol moment değeri:

$$\mu_{tot} = [\mu_x + \mu_y + \mu_z]^2 \quad (23)$$

Formülü ile elde edilebilir (Villemin, Abbaz and Bendjeddou, 2018);

μ_x , μ_y ve μ_z x, y ve z koordinatlarındaki dipol momenti bileşenleridir.

Elektrik dipol polarizabiliti değeri ise;

$$\alpha = \frac{\partial^2 E}{\partial F_a \partial F_b} \quad (24)$$

ile verilmektedir (Abbas, Shkir and SDensity, 2015).

Burada a ve b; x, y ve z'nin koordinatlarıdır.

Ortalama polarize edilebilirlik ise;

$$\langle \alpha \rangle = \frac{1}{2} (a_{xx} + a_{yy} + a_{zz}) \quad (25)$$

ile verilir (Oyeneyin, 2017).

burada α_x , α_y ve α_z polarize edilebilirlik tensörünün temel değerleri olarak bilinir.

Anizotropik polarize edilebilirlik ise;

$$\Delta\alpha = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[(a_{xx} - a_{yy})^2 + (a_{yy} - a_{zz})^2 + (a_{zz} - a_{xx})^2 + 6(a_{xz} + a_{xy} + a_{yz}) \right]^{1/2} \quad (26)$$

ile verilmektedir (Khan, Bin Rashid, Hossain and Rashid, 2017).

Benzer şekilde birinci dereceden hiperpolarizasyon (Abdulaziz ve diğerleri, 2019).

$$\beta = \left[(\beta_{xxx} + \beta_{yyy} + \beta_{zzz})^2 + (\beta_{yyy} + \beta_{yzz} + \beta_{yxx})^2 + (\beta_{zzz} + \beta_{xzz} + \beta_{zyy})^2 \right]^{1/2} \quad (27)$$

İkinci dereceden hiper polarize edilebilirlik değerleri (Suleiman ve diğerleri, 2022).

$$\gamma = \frac{1}{5} \left[\gamma_{xxxx} + \gamma_{yyyy} + \gamma_{zzzz} + 2(\gamma_{xxyy} + \gamma_{xxzz} + \gamma_{xxzz}) \right] \quad (28)$$

Formülünden hesaplanabilmektedir (Ndikilar ve diğerleri, 2022).

3.7. Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP)

Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP); pozitif yük birimi ve moleküldeki bulunan yükün dağılımları ile etkileşmelerini gösteren enerjiler olarak yazılabilir (Bozkurt, 2019; Alpaslan, Macit, Erdönmez ve Büyükgüngör, 2012). Moleküler elektrostatik potansiyel, bir atomik molekülünün yükü, kimyasal reaktifliği, elektronegatifliği gibi durumlarıyla da

ilgilidir. Moleküler elektrostatik potansiyelin yüzeyi üç boyutlu olduğu gibi potansiyel enerji yüzeylerinde üç boyutlu olarak gözlemlendiği görülmüştür (Karabacak, Köse, Ataç, Asiri ve Kurt, 2014). Molekülde elektronun seyrek bulunduğu yerlerde perdeleme az olduğundan atomun çekirdeğinde bulunan protonlar arasında meydana gelen itme durumundaki etkileşimlerse, molekülde pozitif elektrostatik potansiyel durumunu açığa çıkarır. Ayrıca elektron fazlalığı yüksek olan konumlarda protonlarla etkileşimde bulunup çekiyor ise, molekülün elektrostatik potansiyeli negatif değerlikli olduğu gözlenir.

Moleküler elektrostatik potansiyel fonksiyonu, çekirdek ve elektronik dağılımı sonucunda gelen terimlerin toplamından meydana gelmektedir. Fakat elektronun dağılım fonksiyonları elektron dağılımının olduğunu belirtmektedir. Moleküler elektrostatik potansiyelin hesaplamalarda bazı önemli etkilerini yazacak olursak; moleküldeki kimyasal tepkimeleri, aralarında oluşan hidrojen bağlarını, moleküllerin birbirleri ile etkileşimlerini ve buna bağlı olarak özelliklerin bulunmasında önemli rol oynar (Alpaslan ve diğerleri, 2012; Karabacak ve diğerleri, 2014). Moleküler elektrostatik potansiyel haritalarında farklı renklerde kodlamalar kullanıldığı bilinmektedir. Kullanılan haritada kırmızıyla boyalı konumlar en negatif yerleri, mavi renkli konumlar en pozitif yerleri, kalan renklerin ise arada bulunan durumdaki yerleri belirtmektedir.

3.8. Atomik Yük Dağılımı

Mulliken yük analizi, bir atomun yük dağılımını hesaplamak için kullanılan en önemli yöntem olup yaygın olarak kullanılmaktadır (Mulliken, 1955). Molekülün elektrofilik ve nükleofilik açıdan reaksiyona yatkın bölgelerinin öngörülebilmesini sağlar. Herhangi bir atomda atomik orbitallerin toplam katkıları elektron sayısını belirlemektedir. Bu yöntemin temel hipotezlerinden biri, $Q(\mu, \nu)$ örtüşen popülasyonlarda, μ ve ν yörüngelerindeki eşit yüklere yarı yarıya bölünmesidir.

Mulliken yük analizinde orbitallerin sağladığı katkılar iki atomun herbirine eşit olarak dağıtılır (Ashraf, Copeland, Kocak, McEnrore and Metz, 2015; Atkins and Shriver, 1999). Çekirdeğin katkısı ve elektronik katkılar cinsinden Z_X bir X atomunun yükü, N_X atomunun çekirdek yükü olmak üzere:

$$Q_x = Z_x - N_x \quad (29)$$

eşitliği ile gösterilir.

Gaussian'da Mulliken yükleri, elektron yoğunluğunun atomik yörüngeler üzerine entegre edilmesi ve sonuçların her bir atomun toplam elektron sayısı ile karşılaştırılması yoluyla hesaplanır. Yükler daha sonra reaktivite, bağlanma ve kimyasal davranış gibi moleküler özellikleri yorumlamak için kullanılır.



4. MATERYAL VE YÖNTEMLER

Bu çalışmada Poli(3-hekziltiyofen-2,5-diil) (P3HT), yapısına Klor ve Flor katkılayarak yapısal, elektronik, doğrusal olmayan optik, gibi özellikleri teorik olarak incelendi.

Bu tez çalışmasında tüm hesaplamalar Gaussian09 yazılım paketinin Windows sürümü kullanılarak gerçekleştirildi (Frisch ve diğerleri, 2009). GaussView 5.0 arayüz programı görselleştirme aracı olarak kullanıldı (Dennington, Keith and Millam, 2009). GaussView 5.0, hem Gaussian09 ile yapılacak hesaplamalar için girdi dosyası oluşturmak ve hem de hesaplama sonucu elde edilen çıktı dosyasını incelemek ve yorumlamaya yardımcı olmak için tasarlanmış grafiksel kullanıcı ara yüzüne sahip bir görüntüleme programıdır. Ayrıca GaussView 5.0 programı ile yeni molekül şekilleri görsel olarak oluşturulur (Dennington ve diğerleri, 2009). Bu tez çalışmasında da $(C_{10}H_{14}S)_n$ ($n=2$ ve 3) bileşiklerinin başlangıç moleküler geometrisi Gauss-View kullanılarak belirlendi.

DFT yönteminin katların ve moleküllerin elektronik yapısının hesaplanmasında en doğru yöntemlerden biri olduğu kanıtlanmıştır.

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) hesaplamaları, Becke'nin üç parametrelili hibrit fonksiyoneli ile Lee-Yang-Parr korelasyon fonksiyoneli kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Esmek, Güneşdoğdu ve Sağdıç, 2014). Bu kombinasyon ile iyi bilinen B3LYP yöntemi elde edilmektedir (Ashraf ve diğerleri, 2015; Ekincioğlu, Kılıç ve Dereli, 2016; Kosar ve Albayrak, 2011). Yapılan hesaplamalarda baz seti olarak 6-311G(d,p) kullanılmıştır. Yapılar 6-311G(d,p) baz seti ile B3LYP yöntemi kullanılarak DFT teorisinde tamamen optimize edildi. Optimize edilmiş moleküler yapıların titreşim frekansları da hesaplandı. Ayrıca dipol momentler, Mulliken yükleri ve diğer özellikleri B3LYP yöntemi kullanılarak elde edildi.

Katkılanan atomların etkisi ile çalışılan moleküllerin özelliklerindeki değişim incelendi. En Yüksek Dolu Moleküler Orbital (HOMO) ve En Düşük Boş Moleküler Orbital (LUMO) gibi parametreler, enerji özdeğerlerinden elde edildi. HOMO ve LUMO enerji değerleri kullanılarak İyonlaşma Potansiyeli (IP), Elektron İlgisi (EA), enerji bant aralığı (veya global) hesaplamak için kullanıldı. Enerji bant aralığı kimyasal potansiyel (μ), kimyasal

sertlik (η) ve elektrofillik indeksi (ω) gibi değerler elde edildi. Molekölün dipol momenti (μ), izotropik polarize edilebilirlik (α) ve birinci dereceden polarize edilebilirlik (β) gibi doğrusal olmayan optik özellikleri hesaplandı. Aynı B3LYP yöntemi kullanılarak moleküler elektrostatik potansiyel haritaları ve titreşim spektrumları da çizildi ve yorumlandı.



5. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu başlık altında $(C_{10}H_{14}S)_n$ ($n=2$ ve 3) P3HT bileşiğinin başlangıç moleküler geometrisi Gauss-View kullanılarak belirlendi. P3HT bileşiğinin izole, Klor ve Flor katkı yapılarının kuramsal sonuçları karşılaştırılmalı olarak incelenecektir.

5.1. P3HT (2) Bileşiği: İzole, Klor ve Flor Katkılı

Bu tez çalışmasının ilk kısmında P3HT (2) moleküllerinin İzole edilmiş ve katkılanmış yapıları DFT yöntemiyle incelendi.

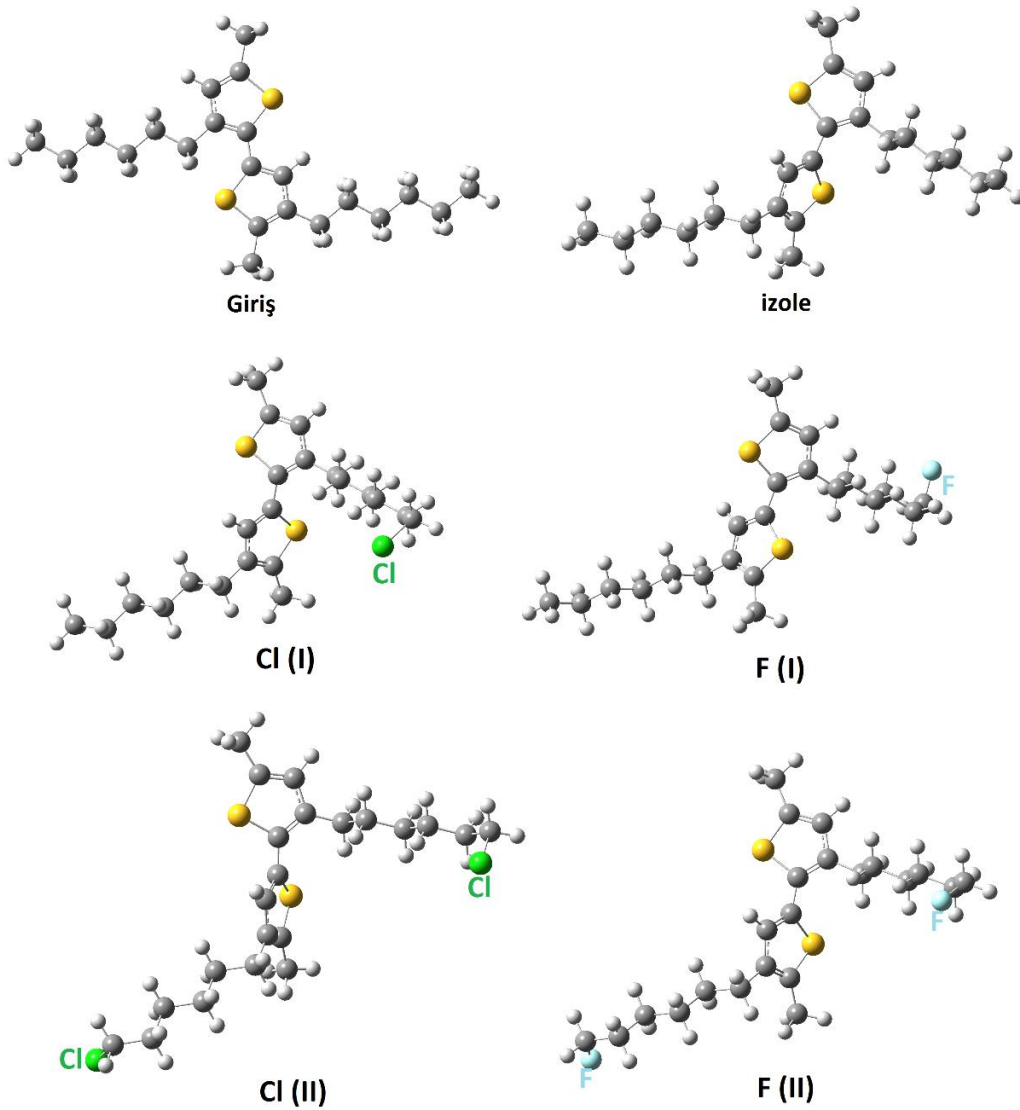
5.1.1. Optimize edilmiş geometri

İzole P3HT (2), klor katkı P3HT (2) ve flor katkı P3HT (2) moleküllerin geometrileri herhangi bir kısıtlama olmaksızın DFT/B3LYP/6-311G(d,p) yöntemi ile Gaussian 09 programı kullanılarak optimize edilmiştir.

DFT yönteminin, moleküllerin ve katıların elektronik yapısının hesaplanmasında en doğru yöntemlerden biri olduğu bilinmektedir.

En düşük enerji geometrisi elde edilene kadar geometri optimizasyonu yapıldı.

Bağ uzunluğu ne kadar küçükse bağ enerjisi daha güçlü olur. Bir molekülde iki atom birbirine yaklaşarak minimum enerjiye sahip olur.



Şekil 5.1. P3HT(2) bileşiğinin optimize olmamış (giriş), İzole, Klor ve Flor katkılı teorik geometrik yapıları.

İzole P3HT (2), Klor katkılı P3HT (2) ve Flor katkılı P3HT (2) için sırasıyla geometri optimizasyon enerji değerleri $E_{iz} = -1655$ Hartree (45034,88 eV), $E_{Cl(I)} = -2115$ Hartree (57552,12 eV), $E_{F(I)} = -1754$ Hartree (47728,80 eV), $E_{Cl(II)} = -2574$ Hartree (70042,16 eV) ve $E_{F(II)} = -1854$ Hartree (50449,95 eV) olarak bulduk. Bu değerlere göre Klorlu yapı en düşük enerjiye sahip olduğu için diğerlerine göre daha karardır. Dolayısıyla OSC'ler için donör malzemesi olarak potansiyel bir aday olabilir. Benzer çalışma Ghazali ve arkadaşları tarafından da yapılmıştır (El Ghazali ve diğerleri, 2023).

Çizelge 5.1. P3HT(2) bileşiğinin karşılaştırmalı bağ uzunlukları

Parametreler Bağ uzun. (Å)	İzole	CI(I)	F(I)	CI(II)	F(II)
C1—C32	1,5105	1,5085	1,5085	1,5085	1,5086
S4—C3	1,7529	1,7430	1,7431	1,7431	1,7430
C3—C55	1,4984	1,4985	1,4984	1,4985	1,4984
C6—C7	1,4628	1,4594	1,4589	1,4595	1,4587
C6—S4	1,7328	1,7596	1,7599	1,7595	1,7600
C7—S9	1,7549	1,7548	1,7551	1,7546	1,7549
C12-C51	1,5001	1,5001	1,4999	1,5001	1,4999
C23—C26	1,5329	1,5313	1,5313	1,5202	1,5164
C42—C45	1,5314	1,5202	1,5163	1,5201	1,5163
H50-C45	1,0945	1,8283(CI)	1,4029(F)	1,8284(CI)	1,4026(F)

Optimize edilmiş bağ uzunluğu, izole ve katkılı P3HT (2) bileşikleri için elde edildi ve Çizelge 5.1'de listelendi. İzole P3HT (2) molekülü ile katkılı P3HT bağ uzunlukları karşılaştırıldı. Çizelge 5.1'de katkılı atomların izole edilmiş P3HT molekülü bağ uzunluklarından çok az değişiklik gösterdiği görülmektedir. Elde edilen değerlerin literatürdeki değerlerle uyumlu olduğu görüldü (Roldao, Batagin-Neto, Lavarda and Sato, 2018; Dkhissi ve diğerleri, 2012; Kaloni, Schreckenbach and Freund, 2016; Suleiman ve diğerleri, 2022). Burada özellikle C7—S9 değeri 1,7549 Å olarak bulunmuş olup literatürdeki 1,7454 Å ile uyumludur (Suleiman ve diğerleri, 2022).

Bağ açısı, moleküldeki bağ elektron çiftlerini içeren merkezi atomun yörüngeleri arasındaki ortalama açıdır. Derece cinsinden ifade edilir. Bağ açısı, bir moleküldeki merkezi atom etrafındaki yörüngelerin dağılımına daha fazla ışık tutar. Bağ açıları aynı zamanda bir molekülün şekline de katkıda bulunur.

Çizelge 5.2. İzole ve katkılı moleküllerin bağ açıları.

<i>Parametreler Bağ açıları (°)</i>	İzole	CI(I)	F(I)	CI(II)	F(II)
C55—C3—S4	121,465	121,521	121,529	121,520	121,529
C3—S4—C6	91,805	92,215	92,219	92,207	92,219
S4—C6—C7	118,189	118,466	118,387	118,491	118,387
C6—C7—S9	122,032	121,908	122,042	121,895	122,041
S9—C12—C51	119,540	119,540	119,649	119,585	119,649
C6—C1—O32	125,126	125,491	125,645	125,491	125,645
C51—C12—C10	129,481	129,469	129,364	129,444	129,364
C12—C10—C13	125,529	125,434	125,359	125,389	125,359
C45—C42—C39	113,302	114,526	113,474	114,872	113,474
H50—C45—C42	111,17	112,535(CI)	110,005(F)	112,560(CI)	110,005(F)

Çizelge 5.3. İzole ve katkılı moleküllerin torsion açıları.

<i>Parametreler Torsion açıları (°)</i>	İzole	CI(I)	F(I)	CI(II)	F(II)
C55—C3—S4—C6	-179,342	-179,585	179,612	-179,617	-179,631
S4—C6—C7—S9	121,789	123,331	-125,470	122,711	126,141
C1—C6—C7—C8	126,659	127,703	-129,491	126,998	130,156
C32—C1—C6—S4	177,015	176,258	-176,577	176,306	176,562
C45—C42—C39—C38	179,704	178,282	-177,144	178,021	-177,857
H50—C45—C42—C39	59,802	67,392(CI)	61,738(F)	67,194(CI)	62,133(F)

Bağ açılarında az da olsa farklılık vardır. Bağ parametrelerinde gözlemlenen farklılıklar, gaz fazında komşu moleküllerle molekül içi ve moleküller arası etkileşimler bulunmamaktadır. Bilindiği gibi, bağ uzunlukları ve bağ açılarındaki en büyük farklılıklar esas olarak, kristalde mevcut olan molekül içi ve moleküller arası etkileşimlerle ilişkili olan hidrojen bağlarında yer alan gruplarda meydana gelir.

5.1.2. Titreşimsel özellikler

IR spektroskopisi ile soğurma bantları incelenerek moleküllerin yapısı karşılaştırılabilir. Eğer soğurma bantları aynı özellikte ise moleküller aynı moleküldür diyebiliriz. Özellikle dalga sayısının $1500-400 \text{ cm}^{-1}$ olduğu bölge karşılaştırılır. Molekülün yapısındaki fonksiyonel grupların olup olmadığı tespit edilebilir.

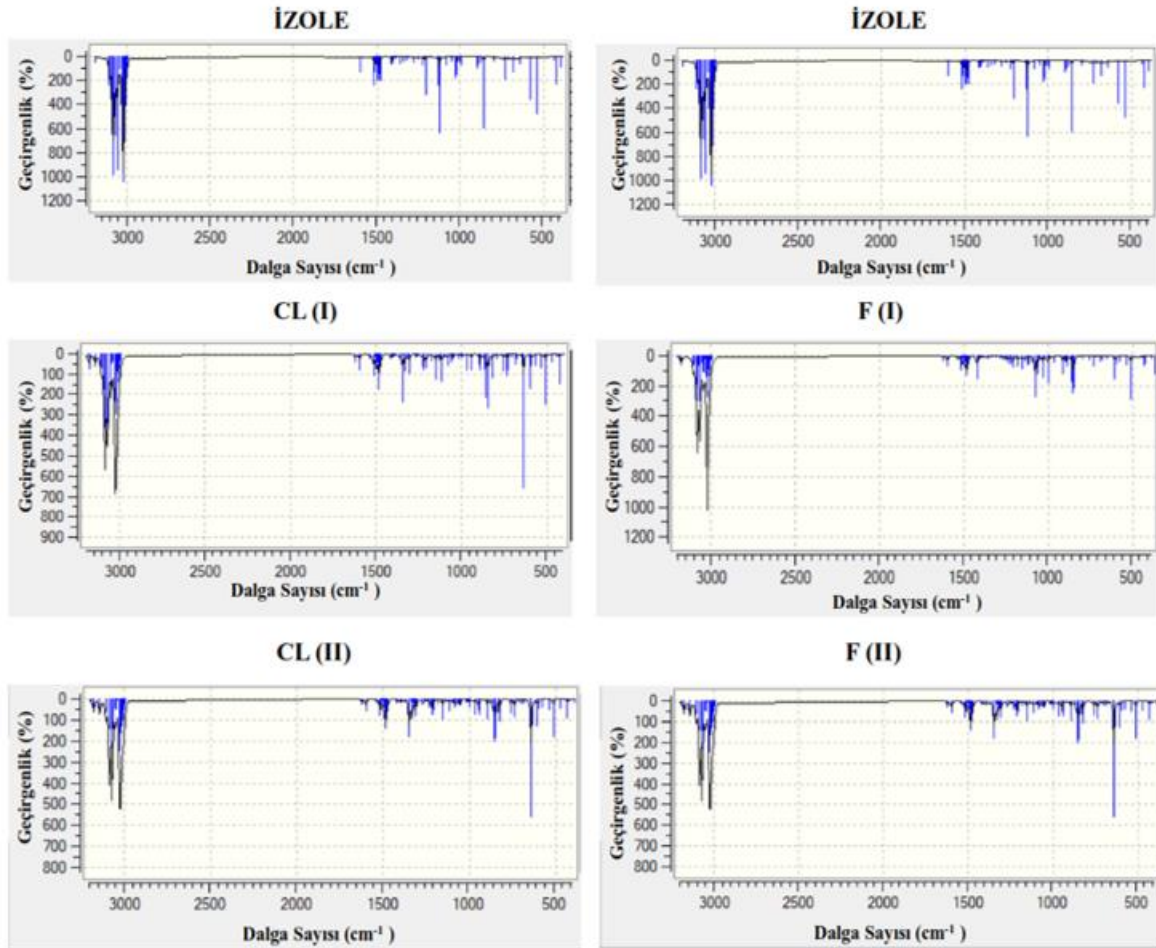
Çizelge 5.4. Hesaplanmış bazı titreşim frekansları (cm^{-1})

Assignments ^a	İzole	CI(I)	F(I)	F(II)	CI(II)
$\nu(\text{C-H})_{\text{as}}$ R1	3049,98	3049,4	3060,46	3049,08	3049,31
$\nu(\text{C-H})_{\text{s}}$ R2	3061,29	3061,06	3062,2	3061,17	3060,93
$\nu(\text{CH}_3)(\text{CI})\text{T1}$ as	3034	3015,08	2955	3015,08	2955,85
$\nu(\text{CH}_3)$ R1 as	2978,1	2977,82	2985,37	2977,65	2977,78
$\nu(\text{CH}_3)$ R2 as	2981,41	2982,68	2976,76	2981,52	2982,75
$\nu(\text{CH}_3)$ T1 s	2956,44	2960,64	2961,74	2955,85	2960,74
$\nu(\text{CH}_3)$ T2 as	2961,73	2961,54	2960,99	2956,88	2961,24
$\nu(\text{CH}_2)$ T2 as	2942,32	2944,62	2933,73	2939,97	2941,71
$\nu(\text{CH}_2)$ T1 as	2945,23	2945,48	2928,03	2945,4	2945,6
$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{as}} + \beta(\text{R1},2)$	1556,85	1557,99	1556,16	1557,1	1558,15
$\alpha(\text{C-H}_2)$	1455,38	1455,83	1455,48	1453,96	1453,39
ω C-H ₂ T1	1314,33	1313,17	1329,26	1314,41	1314,41
ω (C-H ₂) T2	1331,51	1336,93	1310,54	1333,08	1338,11
$\nu(\text{S-C-CH}_3)$ R1	1105,44	1105,69	1041,69	1105,62	1105,35
$\nu(\text{C-S})$	963,49	929,33	959,62	928,86	969,26
δ (C-H ₂) T2	715,05	715,74	715,29	724,05	706,45
δ (C-H ₂) T1	724,4	727,89	716,3	726,57	707,32
$\nu(\text{C-Cl})$	3012	614,82	877	874,56	614,77
$\tau(\text{R}_2)$	517,08	516,47	511,68	573,12	572,79

*Kısaltmalar: ν , gerilme; α , makaslama; γ , sallanma; ω , dalgalanma; δ , kıvrılma; β , bükme; τ , burulma; s, simetrik; as, asimetrik, A, alifatik; T1 ve T2, kuyruk; R1 ve R2, halkalar.

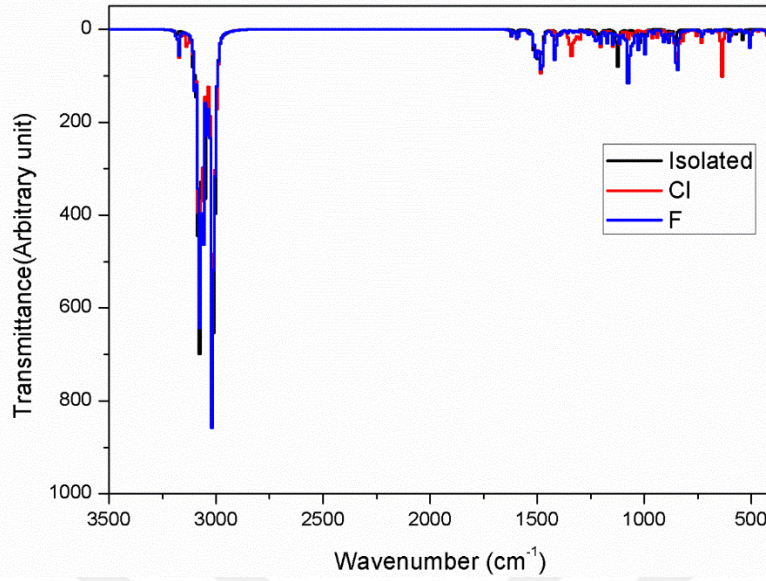
İzole ve katkılı P3HT (2) moleküllerinin titreşim frekansı B3LYP metodu kullanılarak teorik olarak incelenmiştir. Bu metod için düzeltme skalası olarak 0,96 (Pople ve diğerleri, 1981), değeri alınmıştır. Titreşim frekansları bu skala değeri ile çarpılarak tablolştırılmıştır (Çizelge 5.4). Titreşim bantları Gauss-View ara yüz programıyla görüntülendi.

Titreşimsel özelliklerin analizde, incelenen bileşiğin moleküler yapılarıyla bağlantılı titreşim modları elde edilir. IR spektrumundaki titreşimlerinin bazıları karakteristik bantları içerir: C-H, C-H₂, S-C, C-CH₃ ve C=C grupları.



Şekil 5.2. DFT hesaplanan teorik titreşim spektrumu: P3HT (2).

Şekilde görülen titreşim grafiklerinde katılan atomlar parmak izi bölgesinde farklılık yaratmıştır.



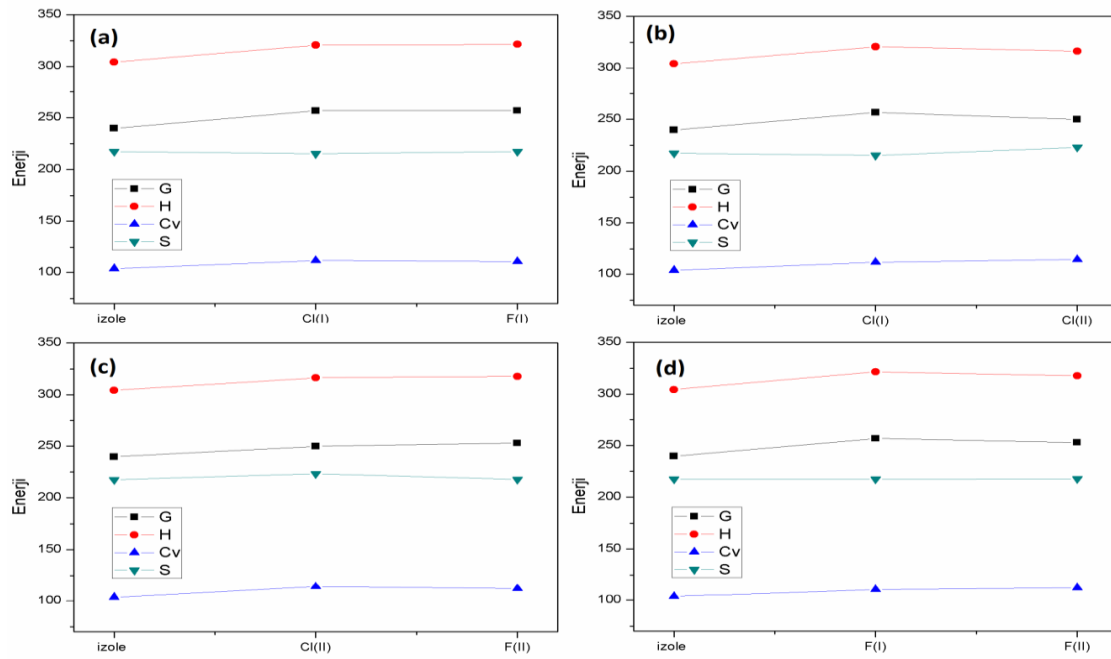
Şekil 5.3. Hesaplanan teorik titreşim spektrumu.

Aynı durum bu Şekil 5.3’de de görülmüş, titreşim grafiklerinde katkılanan atomlar parmak izi bölgesinde farklılık yaratmıştır.

Organik güneş pillerinin termal stabilitesi, ortaya çıkan bu teknolojinin pratik uygulamaları için kritik öneme sahiptir. Bu nedenle, doğal termal kararsızlıklarını hafifletmek için etkili yaklaşımların ve stratejilerin bulunması gerekmektedir. Daha yüksek bir entropide, bir malzeme daha az düzensizlik davranışı veya moleküler bozulma sergiler ve dolayısıyla enerji açısından kararludur. Benzer şekilde, bir malzemenin ısı kapasitesinde bir artış olursa optoelektronik cihazlar için daha iyi bir malzeme haline gelir (Munshi, Rana, Sen, Faisal, Ali, 2022). Çizelge 5.5’te gaz fazında ikili yapıdaki izole P3HT ve katkılı P3HT molekülleri için dönme sabitleri ve sıfır noktası titreşim enerjilerinin (ZPVE) yanı sıra entropi (S) ve ısı kapasitesi (Cv) gibi parametreler verilmiştir. Ayrıca Şekil 5.4’de izole edilmiş P3HT (2) ile katkılı P3HT (2) moleküllerinin G, H, Cv ve S değerleri karşılaştırılmıştır. Buna göre katkı etkisi ile ısı sığası değerlerinin arttığı görülmüştür. Bu durum katkılı moleküllerin yük dinamiklerinin aynı sıcaklıkta orijinal molekülünden daha yüksek olduğunu doğrulamaktadır. Böylece katkılı moleküllerin optoelektronik malzeme için daha uygun hale geldiği sonucuna ulaşılmıştır. Bulgularımız literatür ile uyumludur (Maigari, Suleiman, Gidado, Chifu and Ndikilar, 2022).

Çizelge 5.5. Termodinamik parametreler

Termodinamik parametreler	İzole (II)	İzole			
		Cl(I)	F(I)	Cl(II)	F(II)
Termal enerji (E) (Kcal/Mol)	303,88	320,18	320,90	315,80	317,21
Gibbs enerji(G_{corr}) (Kcal/mol)	239,67	256,62	256,72	249,89	252,90
Entalpi (H_{corr}) (Kcal/mol)	304,48	320,77	321,49	316,39	317,80
Isı kapasitesi (C_v) Cal/Mol-Kelvin	103,71	111,50	110,53	114,06	112,16
Entropi (S) (Cal/Mol-Kelvin)	217,35	215,15	217,24	223,04	217,69
Sıfır-nokta titreşim enerjisi (Kcal/Mol)	284,88	300,67	301,55	295,75	297,53
Rotational sıcaklık (Kelvin):A; B; C	0,01027; 0,00346; 0,00295	0,00752; 0,00287; 0,00238	0,00958; 0,00292; 0,00252	0,00739; 0,00206; 0,00178	0,00884; 0,00254; 0,00219
Rotational sabit (GHz):A; B; C	0,21407; 0,07201; 0,06157	0,15679; 0,05985; 0,04956	0,19967; 0,06079; 0,05251	0,15404; 0,04287; 0,03717	0,18413; 0,05302; 0,04573



Şekil 5.4. İzole edilmiş P3HT (2) ve katkılı P3HT (2) moleküllerinin termodinamik parametre spektrumları.

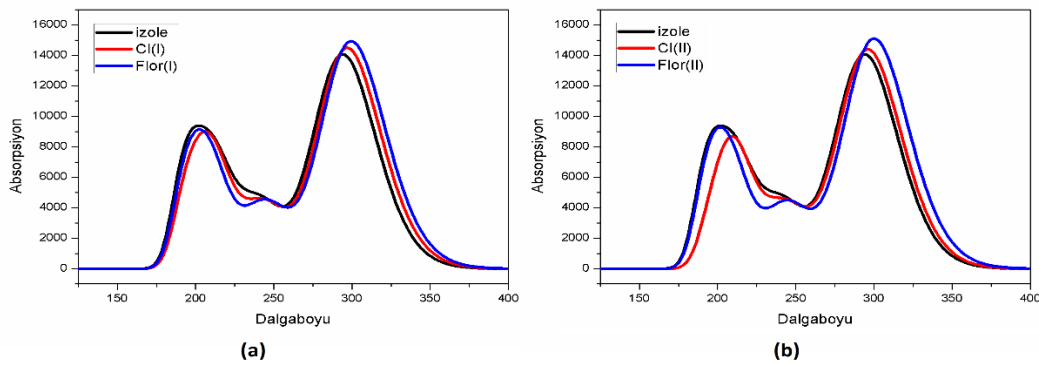
5.1.3. UV-Vis ve elektronik özellikler

Fotovoltaik enerjinin özellikleri fotovoltaik cihazdaki holler, yük taşıyıcıları elektron üretilmesini sağlayan absorpsiyondan etkilenmektedir. İzole ve katkılı P3HT (2) moleküllerin elektronik geçişlerini anlamak ve enerjik davranışını değerlendirmek için, gaz fazında elektronik absorpsiyon spektrumları TD-DFT/B3LYP yöntemi 6-311G(d,p) baz seti kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır. Gaz ortamında izole ve katkılı P3HT (2) moleküllerinin teorik absorpsiyon dalga boyları Çizelge 5.6 da ve UV-Vis grafikleri de Şekil 5.5'te verilmiştir. Moleküllerin UV-Vis absorpsiyon spektroskopisinin uyarma enerjileri, osilatör şiddeti (f) ve absorpsiyon dalga boyları (λ) karşılaştırılmıştır.

Çizelge 5.6. Hesaplanan absorpsiyon dalgaboyu (λ), uyarılma enerjisi (E), osilatör şiddeti (f) ve temel elektronik geçiş katkıları

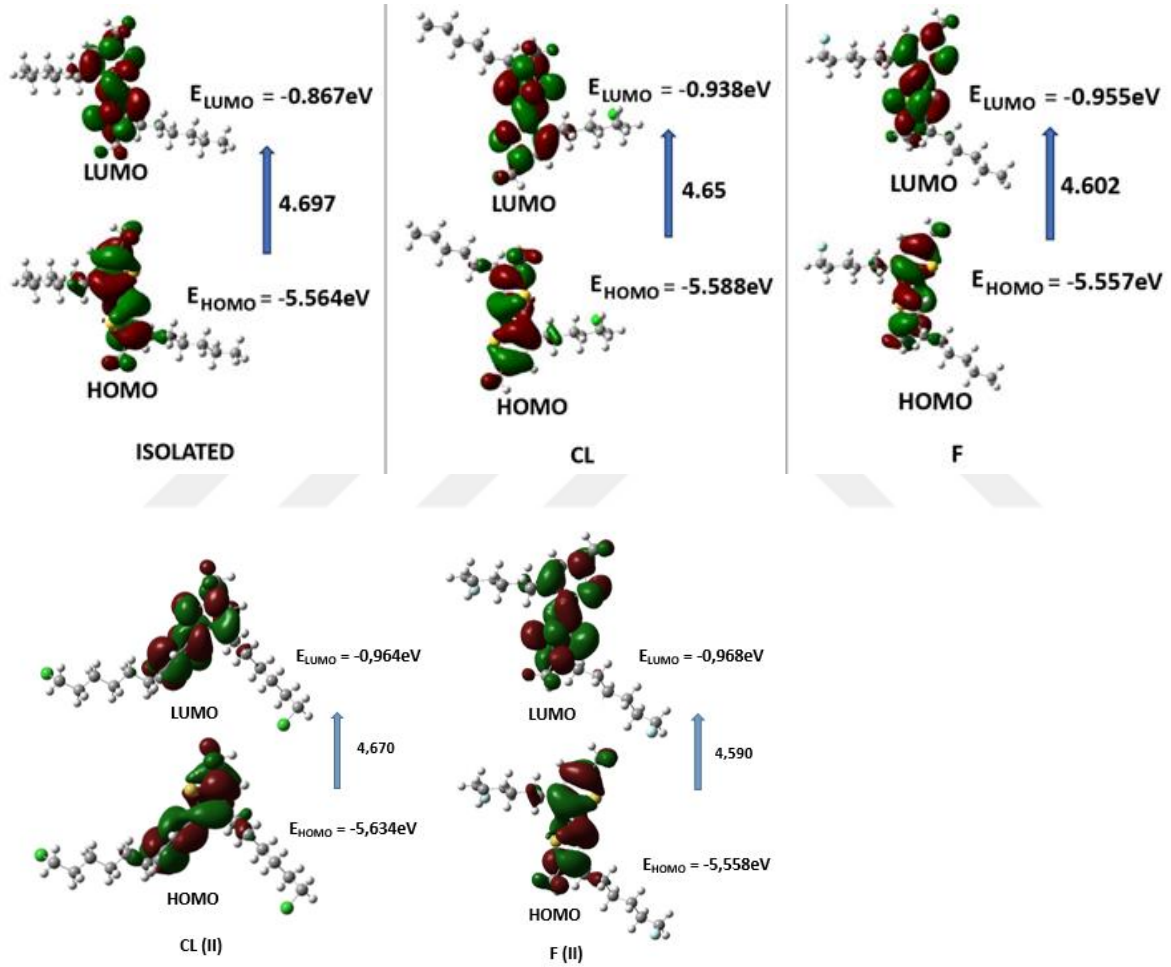
	Geçiş	λ (nm)	f	E (eV)	*Temel Katkı
izole	I	204,57	0,0356	6,0608	HOMO→LUMO+4
	II	245,73	0,0495	5,0455	HOMO-1→LUMO
	III	294,35	0,3456	4,2121	HOMO→LUMO
Cl	I	210,63	0,0916	5,8865	HOMO-3→LUMO+1
	II	247,11	0,0529	5,0174	HOMO-1→LUMO
	III	297,16	0,3564	4,1725	HOMO→LUMO
F	I	205,07	0,0317	6,0458	HOMO→LUMO+4
	II	247,83	0,0526	5,0028	HOMO-1→LUMO
	III	299,74	0,3673	4,1363	HOMO→LUMO
Cl (II)	I	211,08	0,0952	5,8738	HOMO-3→LUMO+1
	II	246,79	0,0566	5,0239	HOMO-1→LUMO
	III	296,36	0,3538	4,1835	HOMO→LUMO
F(II)	I	205,14	0,0346	6,0439	HOMO→LUMO+4
	II	247,71	0,0566	5,0051	HOMO-1→LUMO
	III	300,28	0,3718	4,1290	HOMO→LUMO

*H=HOMO, L=LUMO



Şekil 5.5. İncelenen ikili moleküllerin UV-görünür absorpsiyon spektrumları. (a,b)

İncelenen moleküllerin UV-Vis spektrumundaki geçiş bandı HOMO→LUMO geçişi olup bu bant 294,35 nm dalga boyunda iken katkı atomlarının etkisi ile daha yüksek dalga boyuna doğru kaymıştır. HOMO'dan LUMO'ya bu geçiş $\pi \rightarrow \pi^*$ olarak kategorize edilebilir. 200-400 nm aralığı UV/Mor ötesi (veya yakın UV) ve 400-700 nm aralığı görünür bölgedir. Sonuç olarak, katkılı moleküller yakın UV bölgede yüksek absorbans sergilemektedir.



Şekil 5.6. FMO analizleri

HOMO (en yüksek enerjili dolu moleküler orbital) ve LUMO (en düşük enerjili boş moleküler orbital) arasındaki enerji farkı molekülün kararlılığı hakkında bize bilgi verir. Eğer HOMO-LUMO arasındaki enerji farkı (E_{gap}) daha büyük olan bir elektronik sistem varsa, aralığı daha küçük olan bir elektronik sistemden daha az reaktif olur. En küçük enerji aralığına sahip olan molekül için yük transferi en hızlıdır.

HOMO ve LUMO diyagramı Şekil 5.6'da gösterilmektedir. Burada pozitif bölge kırmızı ve negatif bölge ise yeşildir. Şekil 5.6'da görüldüğü gibi HOMO ve LUMO moleküllerin kuyruk kısımlarına lokalize olmamıştır. İzole yapı için enerji aralığı değerleri; $E_{gapiz}=4,697$ eV, $E_{gapCl(I)}=4,650$ eV, $E_{gapF(I)}=4,602$ eV, $E_{gapCl(II)}=4,665$ eV ve $E_{gapF(II)}=4,590$ eV. Buna göre F li yapı diğerlerinden daha reaktiftir.

HOMO ve LUMO değerleri kullanılarak elde edilen I iyonlaşma potansiyeli, A elektron ilgisi, χ elektronegatiflik ve diğer elektronik parametreler Çizelge 5.7'de verilmiştir.

Elektronik kimyasal potansiyel olarak (μ) fark arttıkça küresel elektron yoğunluğu transferi daha düşük bir polar karaktere sahip olacaktır. Bir molekülün çevreyle elektron yoğunluğunu değiştirmeye karşı direnci kimyasal sertlik (η) olarak tanımlanır. Kimyasal sertlik değeri yüksek olan moleküllerin molekül içi yük transferi azdır veya hiç gerçekleşmemektedir.

Moleküllerin negatif kimyasal potansiyele sahip olması kararlı olduklarını gösteriyor. Ayrıca araştırılan moleküller PCBM'den daha kaydadeğer bir kimyasal potansiyele sahiptir ve PCBM'nin elektron alıcısı yerine elektron donörü olarak davranırlar. Elektron transferi yüksek kimyasal potansiyelden daha düşük bir kimyasal potansiyele doğru olur.

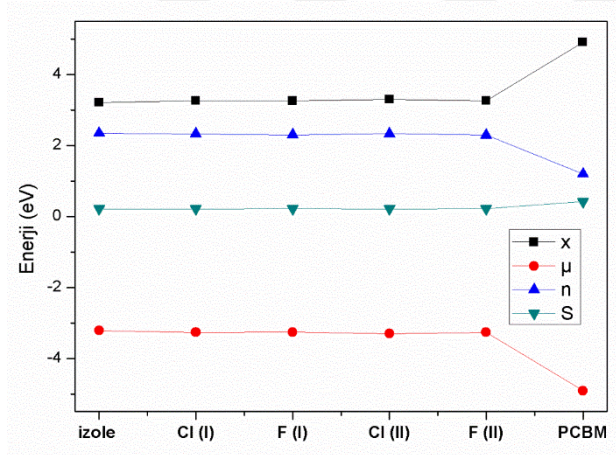
Büyük bir HOMO-LUMO aralığı (ΔE_{H-L}) daha sert bir molekül, küçük bir ΔE_{H-L} ise daha yumuşak bir molekülü belirtir.

Molekülün stabilitesini η ile ilişkilendirmek mümkündür; bu, en az ΔE_{H-L} 'ye sahip molekülün daha reaktif ve daha az kararlı olduğu anlamına geldiğini gösterir. Katkı ile elde edilen küçük η değeri, molekül içerisinde yük transferinin gerçekleştiği anlamına gelmektedir.

Elektrofiliklik indeksi ω , molekülün yük kapasitesini ifade eder ve katkılanarak hesaplanan değerleri, izole yapıya kıyasla daha büyüktür yani katkı etkisiyle moleküllerin elektrofiliklik indeksinin arttığı görülmüştür (Şekil 5.7).

Çizelge 5.7. Elektronik Parametreler

Parameters (eV)	isolated	CI	F	CI (II)	F (II)	PCPM
E_{HOMO}	-5,564	-5,588	-5,557	-5,634	-5,558	-6,110
E_{LUMO}	-0,867	-0,938	-0,955	-0,969	-0,968	-3,710
$\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$	4,697	4,650	4,602	4,665	4,590	2,399
$I = -E_{HOMO}$	5,564	5,588	5,557	5,634	5,558	6,110
$A = -E_{LUMO}$	0,867	0,938	0,955	0,969	0,968	3,710
$\chi = (I+A)/2$	3,215	3,263	3,256	3,302	3,263	4,910
$\mu = -\chi$	-3,215	-3,263	-3,256	-3,302	-3,263	-4,910
$w = \mu^2/2\eta$	2,201	2,289	2,303	2,337	2,320	10,051
$\eta = (I-A)/2$	2,348	2,325	2,301	2,333	2,295	1,199
$S = 1/2\eta$	0,213	0,215	0,217	0,214	0,218	0,417

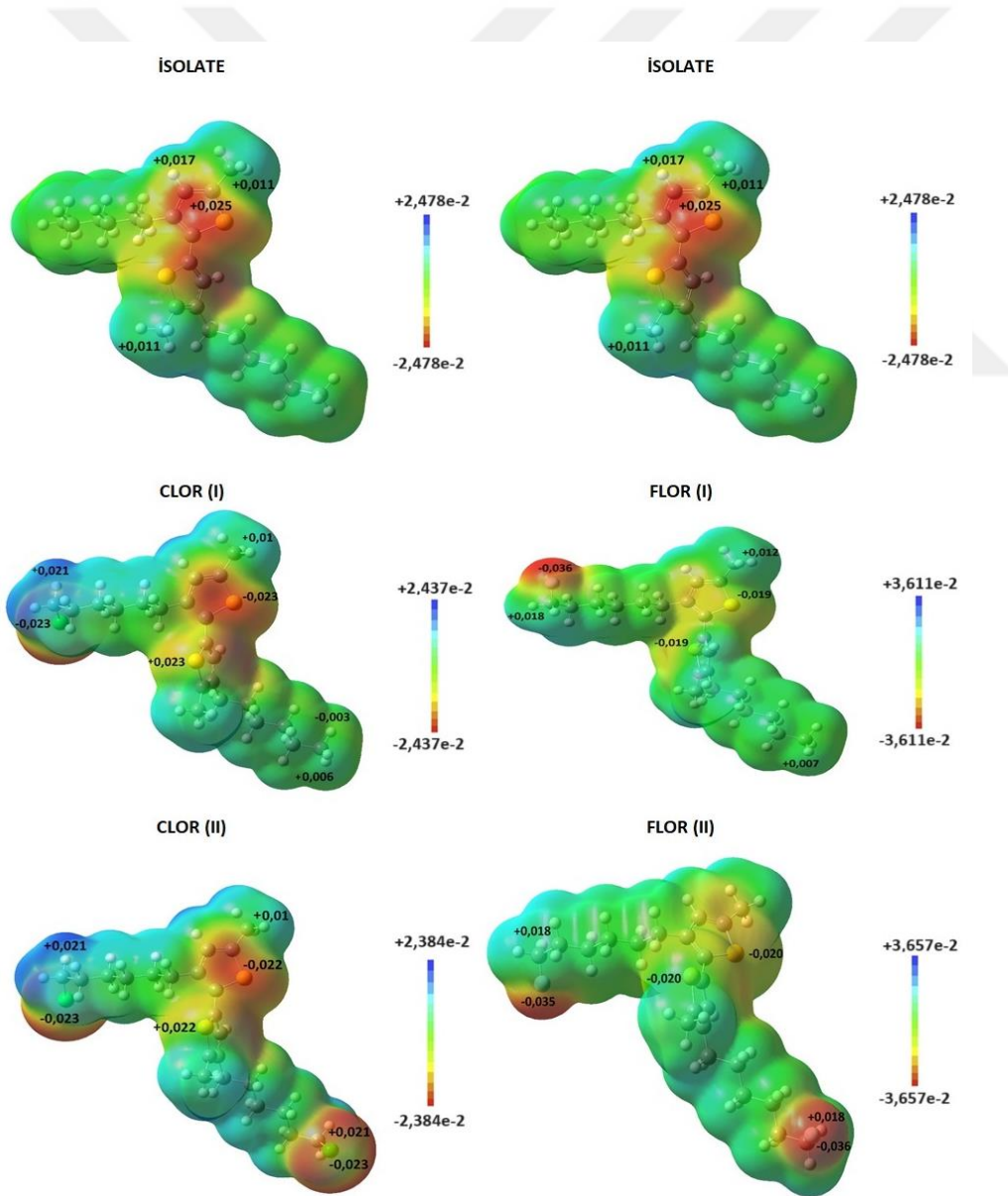


Şekil 5.7. İzole ve katkılı moleküller için kimyasal potansiyel, kimyasal sertlik, elektronegatiflik ve yumuşaklığın grafiksel gösterimi.

5.1.4. MEP analizi

Moleküler Elektronik Potansiyeli (MEP); moleküler yük dağılımları, molekül kutupsallığını, bağ yapma çeşitlerini, elektronegatifliğini, elektron eğilimi yüksek (elektrofil) veya çekirdek eğilimi yüksek (nükleofil) bölgelerinin tespit edilmesinde ve hidrojen bağlarını açıklanmasında kullanılır (Politzer ve Murray, 1991). Yük dağılımları ise görsel olarak görüldüğünden MEP, moleküler analizde etkili bir metottur. Şekil 5.8.'de renkler elektron yönünden fazla olan bölümlerden az olan bölümlere doğru kırmızı, sarı, yeşil, turkuaz ve mavi şeklinde dizilmiştir. Yeşil bölümler nötr bölümlerdir. Moleküllerin tamamı için çekirdeğe kıyasla elektronun yoğunluğunun çok olduğu bölgeler en negatif

bölgeler olup, görselde ise daha çok bu bölgelerin S atomlarının etrafında bulunduğu görülmektedir. Ayrıca pozitif yüklü bölgeler de daha çok H atomları etrafındadır. MEP görüntüsü; izole ve katkılı P3HT molekülleri için B3LYP metodu ile optimize olmuş geometrilerinden hesaplandı. MEP görüntüsü Şekil 5.8’de gösterilmiştir. Bununla beraber, pozitif elektrostatik potansiyeldeki bölümleri C–H atomlarının üzerinde belirli düzeydedir. Maksimum negatif ve pozitif V sonuçları şekilde detaylı olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlardan, izole molekül için H (kuyruk) atomunun en güçlü elektrofil özelliği ve S atomlarının ise en güçlü nükleofil özellik göstereceğini ve katkılı molekül içinde katkılı atomun en güçlü elektrofil özelliği ve S atomlarının ise en güçlü nükleofil özellik göstereceğini söyleyebiliriz.



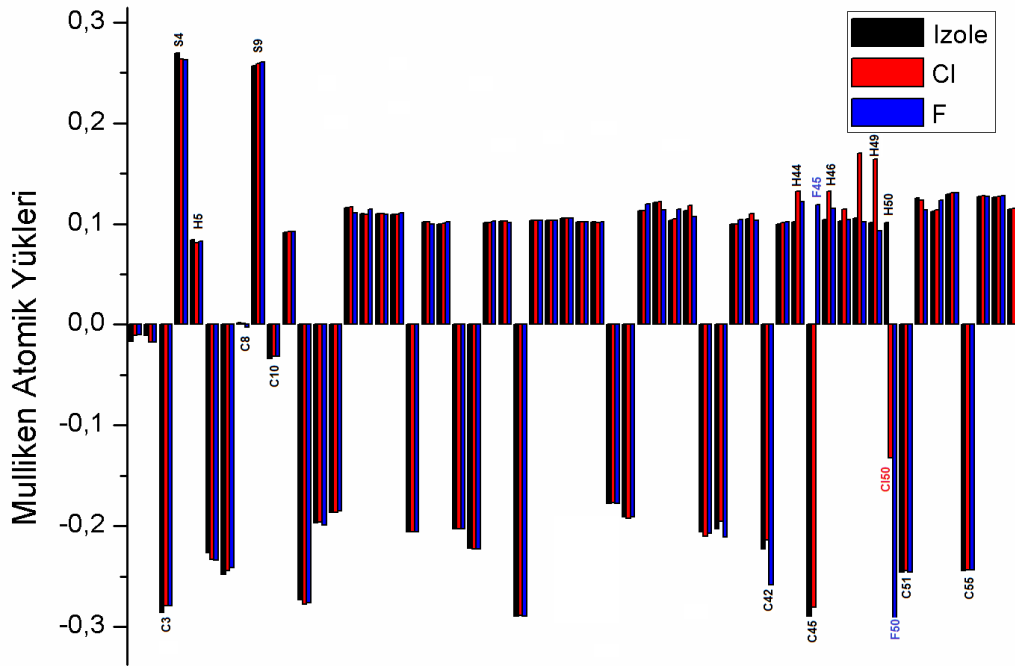
Şekil 5.8. MEP analizleri: P3HT (2)

5.1.5. Atomik yükler

Atomik yükler dipol momenti, moleküler polarize edilebilirliği, elektronik yapıyı ve moleküler sistemlerin diğer birçok özelliğini etkiler. Bu nedenle Mulliken atom yükü hesaplaması, kuantum kimyasal hesaplamalarının böyle bir sisteme uygulanmasında önemlidir (Çizelge 5.8).

Çizelge 5.8. P3HT (2) bileşiğinin Mulliken yükleri.

Atom	İzole	Cl	F	Cl (II)	F(II)	Atom	İzole	Cl	F	Cl (II)	F (II)
C1	-0,016	-0,011	-0,010	0,011	0,001	H30	0,102	0,102	0,102	0,165	0,023
C2	-0,011	-0,018	-0,018	-0,017	-0,010	H31	0,102	0,102	0,102	-0,132	-0,034
C3	-0,286	-0,279	-0,279	-0,279	-0,318	C32	-0,178	-0,177	-0,177	-0,177	-0,273
S4	0,270	0,264	0,263	0,264	0,276	C33	-0,191	-0,193	-0,191	-0,193	-0,243
H5	0,084	0,082	0,083	0,082	0,088	H34	0,113	0,113	0,120	0,114	0,149
C6	-0,227	-0,233	-0,234	-0,234	-0,172	H35	0,121	0,122	0,114	0,122	0,149
C7	-0,248	-0,244	-0,241	-0,245	-0,218	H36	0,103	0,105	0,115	0,105	0,110
C8	0,002	0,001	-0,003	0,002	-0,016	H37	0,113	0,118	0,107	0,118	0,111
S9	0,257	0,259	0,261	0,261	0,339	C38	-0,206	-0,210	-0,207	-0,210	-0,188
C10	-0,033	-0,031	-0,032	-0,032	-0,086	C39	-0,203	-0,195	-0,211	-0,195	-0,214
H11	0,092	0,093	0,093	0,092	0,094	H40	0,100	0,100	0,104	0,100	0,103
C12	-0,274	-0,278	-0,276	-0,277	-0,333	H41	0,105	0,110	0,103	0,110	0,104
C13	-0,197	-0,196	-0,199	-0,198	-0,128	C42	-0,223	-0,214	-0,259	-0,214	-0,287
C14	-0,186	-0,187	-0,185	-0,187	-0,257	H43	0,100	0,101	0,102	0,101	0,101
H15	0,116	0,117	0,111	0,117	0,114	H44	0,102	0,133	0,122	0,132	0,107
H16	0,110	0,110	0,115	0,111	0,114	C45	-0,289	-0,281	0,119	-0,280	0,081
H17	0,110	0,110	0,109	0,111	0,115	H46	0,104	0,132	0,115	0,132	0,103
H18	0,109	0,109	0,111	0,114	0,114	H47	0,103	0,115	0,104	0,115	0,093
C19	-0,206	-0,206	-0,206	-0,211	-0,193	H48	0,105	0,170	0,102	0,170	0,038
H20	0,102	0,102	0,100	0,102	0,101	H49	0,101	0,164	0,093	0,164	0,027
H21	0,100	0,100	0,102	0,105	0,102	H50	0,102	-0,133(Cl)	-0,293(F)	-0,133	-0,055
C22	-0,203	-0,203	-0,203	-0,195	-0,214	C51	-0,246	-0,245	-0,246	-0,245	-0,236
C23	-0,223	-0,223	-0,223	-0,214	-0,298	H52	0,125	0,124	0,114	0,124	0,129
H24	0,102	0,101	0,103	0,132	0,107	H53	0,113	0,114	0,123	0,114	0,127
H25	0,102	0,102	0,101	0,104	0,105	H54	0,129	0,131	0,131	0,132	0,108
C26	-0,289	-0,289	-0,289	-0,280	0,075	C55	-0,244	-0,243	-0,244	-0,243	-0,241
H27	0,103	0,103	0,104	0,131	0,104	H56	0,127	0,128	0,127	0,129	0,127
H28	0,104	0,104	0,103	0,116	0,095	H57	0,127	0,128	0,128	0,128	0,129
H29	0,106	0,106	0,106	0,170	0,034	H58	0,115	0,115	0,116	0,115	0,118



Şekil 5.9. Gaz fazındaki atomik yük değerleri.

Mulliken popülasyonlarının yük dağılımının en basit resmini sağladığı ve Mulliken yüklerinin moleküldeki "net" atom popülasyonlarını oluşturduğu açıktır. Şekil 5.9'da H atomları pozitif ve bütün C atomları negatiftir. Katkılanan atomun yüklerin dağılımına etkisi görülmektedir.

5.1.6. Açık devre gerilimi

Fotovoltaik özelliklere bakmak için enerji seviyelerinin kontrastlanması gerekir. Elektron ve hol arasındaki transferi kolaylaştırmak için PCBM (verici ve alıcılar) olarak hizmet veren ürünler kullanılır. PCBM HOMO enerji seviyesi, çalışılan molekülün HOMO enerji seviyesinden daha düşük olmalıdır. Çalışılan moleküllerin LUMO'su PCBM LUMO enerjisinden daha büyük olmalıdır.

Voc, optik cihaz yöntemleri ve fotovoltaik özellikleri ölçmek için kullanılır. Birçok önemli cihaz arasında, Voc, organik güneş hücrelerinin güç transfer etkinliğinin ölçümü için kullanılır (Rani ve diğerleri., 2022).

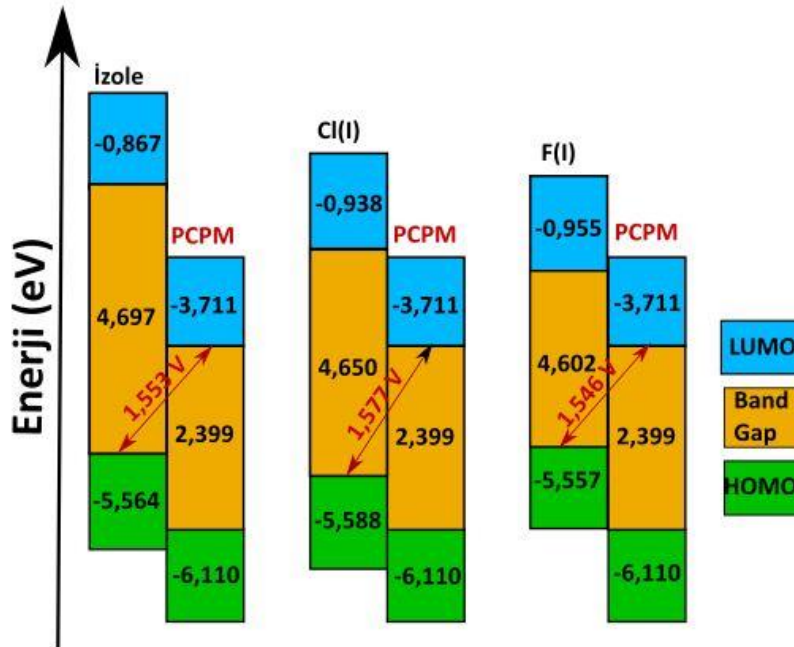
Organik bir güneş pilinin açık devre voltajı, foto yük oluşumu sırasındaki enerji kaybı dikkate alınarak, vericinin HOMO'su ile elektron alıcısının LUMO'su arasındaki farktan elde edilir (Kumer, Ahmed, Sharif and Al-mamun, 2017).

$$V_{OC} = E_{HOMO}^{Donor} - E_{LUMO}^{Acceptor} - 0.3 \quad (30)$$

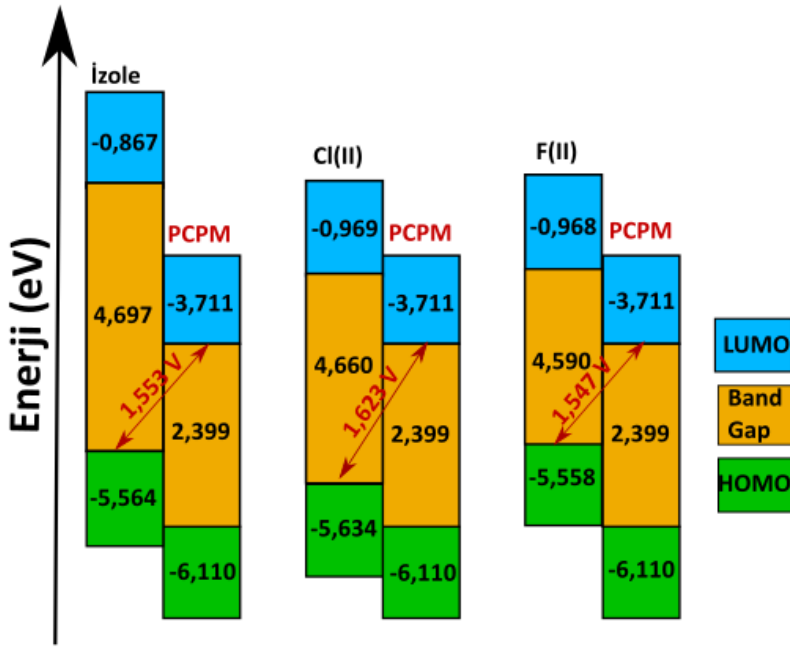
α_i , bir fotoaktif malzemenin uyarılmış halinden bir elektronu uzaklaştırmak için gereken güç miktarıdır. PCBM'nin LUMO enerjisi ile çalışılan moleküllerin LUMO enerjisi arasındaki fark, α_i faktörünü etkiler (Aboulouard, Demir ve Can, 2023).

$$\alpha_i = E_{LUMO}^{Donor} - E_{LUMO}^{Acceptor} \quad (31)$$

Denklem 30 ve 31'e göre hesaplanan V_{oc} ve α_i değerleri Çizelge 5.9'da verilmiştir. Buna göre izole molekül için $V_{oc(I)} = 1,553$ V, $V_{oc(Cl(I))} = 1,577$ V ve $V_{oc(F(I))} = 1,546$ V olarak elde edilmiştir (Şekil 5.10). Benzer olarak izole moleküle iki katkı atomu eklediğimizde $V_{oc(Cl(II))} = 1,623$ V ve $V_{oc(F(II))} = 1,547$ V olarak elde edilmiştir (Şekil 5.11).



Şekil 5.10. İkili yapıdaki İzole, Cl(I) ve F(I) molekülün PCBM alıcısı ile V_{oc} evrimi.



Şekil 5.11. İkili yapıdaki İzole, Cl(II) ve F(II) molekülün PCBM alıcısı ile V_{oc} evrimi.

Çizelge 5.9. İncelenen ikili moleküllerin açık devre voltajı, α_i ve FF verileri.

Parameters (eV)	V_{oc} (V)	α_i (eV)	FF
izole	1,553	2,844	0,916812
Cl (I)	1,577	2,773	0,917815
F (I)	1,546	2,756	0,916514
Cl (II)	1,623	2,742	0,919665
F (II)	1,547	2,743	0,916557

Daha yüksek doldurma faktörü, daha fazla yüzey alanı elektrik üretmek için kullanılır ve bu da daha yüksek verimlilik ve daha iyi fotovoltaik güneş pili performansı sağlar. Buna göre Çizelge 5.9'daki FF değerleri V_{oc} ile aynı şekilde artar. Sonuç olarak, incelenen tüm moleküller için FF yüksek ve V_{oc} hesaplamaları ile korelasyon gösterir.

Elde edilen bu V_{oc} değerleri olası verimli elektron enjeksiyonu için yeterlidir. Bu nedenle, incelenen molekül bir organik güneş pili olarak kullanılabilir, çünkü incelenen uyarılmış molekülün alıcının iletim bandına (PCBM türevleri) elektron enjeksiyonu işlemi ve ardından rejenerasyon yapılabilir. En iyi V_{oc} , FF değerlerinin Cl katkılanması ile olduğunu gözlemledik. Klor sayısı arttıkça V_{oc} ve FF değerleri daha da iyi hale gelmiştir

5.1.7. NLO özellikler

Doğrusal olmayan optik (NLO) çalışması, veri depolama teknolojisi, sinyal işleme, lazer teknolojisi, optik iletişim ve optik ara bağlantı alanlarındaki geniş uygulaması nedeniyle ortak araştırmaların odağında yer almaktadır. DFT, organik NLO materyallerini araştırmak için etkili bir yöntem olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Burada P3HT ve katkılı moleküllerinin doğrusal olmayan optik özelliklerinin (NLO) incelenmesine yönelik daha net bir tablo elde etmek için; dipol moment (μ), polarize edilebilirlik (α) ve hiper polarize edilebilirlikler, 6-311G (d, p) baz set ile DFT/B3LYP'de hesaplandı.

Bir molekülün iyi bir NLO malzemesi olması için dipol momentinin, moleküler polarizasyon ve hiperpolarizasyon yeteneğinin üstün değerleri gereklidir. Bir molekülün dipol momentini (μ), molekülün yük dağılımı ve geometrisi hakkında bilgi verir. μ ve α Çizelge 5.10'da listelenmiştir. Üre, NLO özelliklerinin araştırılmasında prototip bir moleküldür ve bu nedenle karşılaştırmalı çalışmalarda sıklıkla kullanılmaktadır.

Molekül için hesaplanan μ , α ve β değerleri Çizelge 5. 10'da listelenmiştir. Hesaplanan değerler B3LYP/6-31G(d) yöntemiyle elde edilen üreninkinden ($\mu = 1,3732$ Debye, $\alpha = 3,8312 \text{ \AA}^3$, $\beta = 3,7289 \times 10^{-31} \text{ cm}^5/\text{e.s.u.}$) daha büyüktür.

Çizelge 5.10'da görüldüğü gibi katkılı Cl ve F P3HT, izole P3HT molekülünden daha büyük NLO özellik göstermektedir.

Izole $\mu = 0,6487$ Debye, $\alpha = 44,08 \text{ \AA}^3$, $\beta_T = 6,9469 \times 10^{-31}$

Klor $\mu = 1,6731$ Debye, $\alpha = 45,48 \text{ \AA}^3$, $\beta_T = 17,5884 \times 10^{-31}$

Flor $\mu = 1,8897$ Debye, $\alpha = 44,16 \text{ \AA}^3$, $\beta_T = 10,572 \times 10^{-31}$

Çizelge 5.10. The dipol moment, polarizebilite ile hiperpolarizebilite bileşenleri (a.u.) değerleri.

Dipol	isolated	Cl(I)	F(I)	Cl(II)	F(II)
μ_x	0,0466	-0,7338	-1,2016	-2,3353	-1,7157
μ_y	-0,4497	1,2038	-1,3839	0,5796	0,4363
μ_z	-0,4652	0,9010	0,4603	-0,6914	-0,9342
μ_T	0,6487	1,6731	1,8897	2,5035	2,0017
Polarize Edilebilirlik					
α_{xx}	352,11	347,89	351,85	364,72	351,19
α_{xy}	25,82	39,99	32,84	34,70	33,00
α_{yy}	299,85	309,86	301,51	308,92	297,96
α_{xz}	-1,41	-8,37	7,31	1,62	-5,97
α_{yz}	30,42	30,89	-33,53	27,93	36,06
α_{zz}	241,34	263,92	241,50	274,64	243,39
α_T	44,08	45,48	44,16	46,79	44,04
Hiperpolarize Edilebilirlik					
β_{xxx}	57,94	76,97	32,99	122,10	101,16
β_{xyy}	25,72	97,07	30,16	82,49	49,41
β_{xyx}	-46,91	-37,61	-45,15	-32,24	-19,56
β_{yyy}	37,87	55,59	0,03	36,79	56,14
β_{xxz}	-17,48	-40,04	49,18	-28,93	0,18
β_{xyz}	40,85	22,72	-25,55	25,16	27,89
β_{yyz}	8,423	36,35	-9,04	43,27	12,97
β_{xzz}	-11,18	15,53	-26,30	27,88	29,85
β_{yzz}	-23,28	13,60	-39,82	-6,13	-13,00
β_{zzz}	-60,51	-100,12	75,60	-55,04	-23,62
β_T	6,9469E-31	17,5884E-31	10,572E-31	14,542E-31	12,55E-31

Aynı şekilde klor ve flor katkısı artırılıp katkılı P3HT (Cl (II) ve F (II)) moleküllerinde de tüm değerler üreninkinden daha büyük çıkmıştır.

Daha aktif NLO malzemeleri için daha yüksek dipol momenti, polarize edilebilirlik ve hiperpolarize edilebilirlik değerlerinin önemli olduğu iyi bilinmektedir. Çizelge 5.10'da görüldüğü gibi katkılı Cl ve F değerleri izole molekülden daha büyüktür.

Yeni katkılı malzemelerin dipol momentlerindeki önemli artış, katkılanmış moleküllerin polar malzemeler olduğu inancımıza yol açmaktadır. Daha yüksek moleküler polarize edilebilirlik ve hiperpolarize edilebilirlik değerleri daha aktif NLO özellikleri için önemlidir.

Sonuç olarak, tüm moleküller NLO materyal olmada iyi birer aday moleküldür.

5.2. P3HT (3) Bileşiği: İzole, Klor ve Flor Katkılı

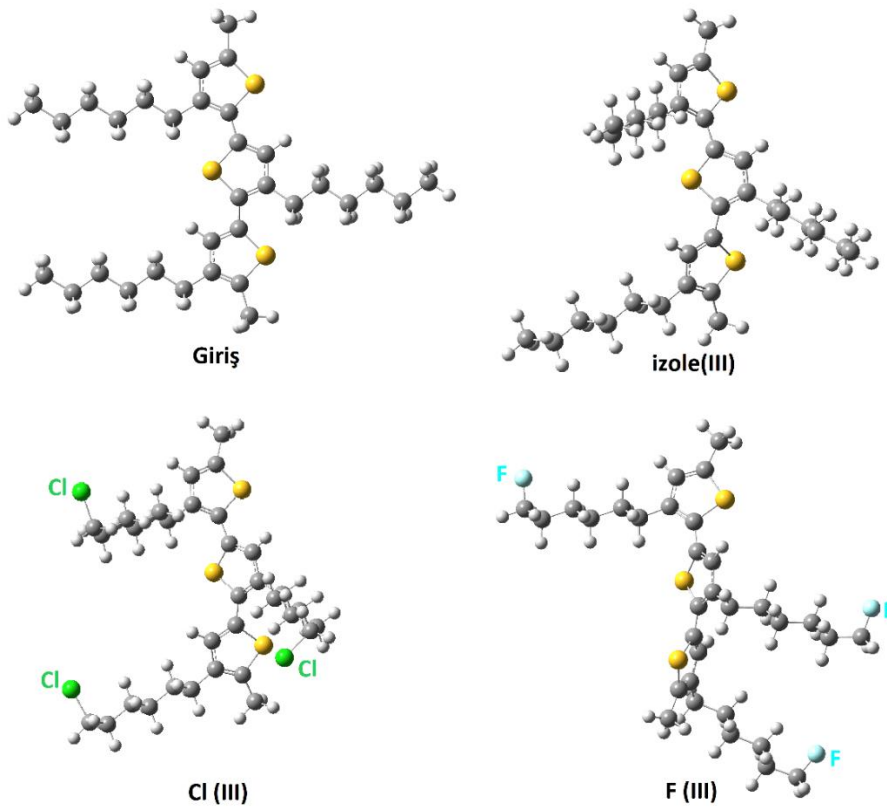
Bu tez çalışmasının ikinci kısmında P3HT (3) moleküllerinin İzole edilmiş ve katkılanmış yapıları DFT yöntemiyle incelendi.

5.2.1. Optimize edilmiş geometri:P3HT (3)

P3HT (3) molekülünün gaz fazında izole ve katkılı optimize edilmiş yapılarının geometrileri Şekil 5.12’de verilmiştir. İzole, Klor ve Flor katkılı P3HT (3) bileşikleri için sırasıyla geometri optimizasyon enerji değerleri $E_{iz(III)} = -2443,32$ Hartree (66486,17 eV), $E_{Cl(III)} = -3822,18$ Hartree (104006,89eV) ve $E_{F(III)} = -2741,09$ Hartree (74588,91eV) olarak bulundu. Bu değerlere göre bir önceki bölümde incelenen P3HT (2) yapılarıyla uyumlu olarak Klorlu yapının en düşük enerjiye sahip olduğu bulunmuştur. Dolayısıyla klor katkılı bu yapı diğerlerine göre daha kararlıdır.

Çalışılan katkılı moleküllerin yapısal parametrelerinde, izole yapı ile karşılaştırıldığında hafif bir düşüş vardır. Bağ uzunluğu ne kadar küçük olursa bağ enerjisinin o kadar yüksek ve bağın daha güçlü olacağını belirtmekte fayda var. Buna göre bu durum, P3HT (3) izole yapının bağ enerjisinin, katkılı yapıların bağ enerjisinden biraz daha zayıf olduğunu göstermektedir. Dolayısıyla bu bağların kırılması için daha az enerjiye ihtiyaç vardır.

Bağ açılarının hem izole hem de katkılı bileşiklerde ortalama değere sahip olduğu bulunmuştur. P3HT (3) molekülün bağ uzunlukları ve bağ açılarından oluşan yapısal geometrisinin, Suleiman ve ark. tarafından bildirilen önceki çalışma ile iyi bir uyum içinde olduğu bulunmuştur (Kaloni, Schreckenbach and Freund, 2016; Suleiman ve diğerleri, 2022).



Şekil 5.12. P3HT(3) bileşiğinin optimize olmamış (giriş), İzole, Klor ve Flor katkıli teorik geometrik yapıları.

5.2.2. Titreşimsel özellikler: P3HT (3)

İzole ve katkıli P3HT (3) moleküllerinin titreşim frekansı yine B3LYP metodu kullanılarak teorik olarak incelenmiştir. Bu metod için düzeltme skalası olarak 0,96 (Pople ve diğerleri, 1981), değeri alınmış olup Çizelge 5.11’de bazı titreşimler verilmiştir.

Şekil 5.13.’de, izole edilmiş ve katkılanmış moleküllerin hesaplanan titreşim frekansları ve yoğunlukları ise grafiksel olarak gösterilmiştir. Grafikler, katkılanan atomların varlığından dolayı molekülün frekanslarının tepe değerlerinde hafif bir artış olduğunu göstermektedir. İkili P3HT yapısına benzer şekilde yine özellikle kuyruk kısmındaki C-H₃ ve C-H₂ gerilmelerinde yoğun frekanslar gözlenmiştir.

Klor katkıli P3HT (3)’de ise genelde daha yüksek şiddette frekanslara sahibiz. Bu frekanslar da genellikle kuyruk C-H gerilmeleridir. İzole P3HT (3) molekülünün en yüksek frekans değerine (2943,31 cm⁻¹) karşılık gelen şiddetlere (76,18 km/mol) sahiptir. Klor P3HT (3) molekülünün en yüksek frekans değerine (2947,76 cm⁻¹) karşılık gelen şiddetlere

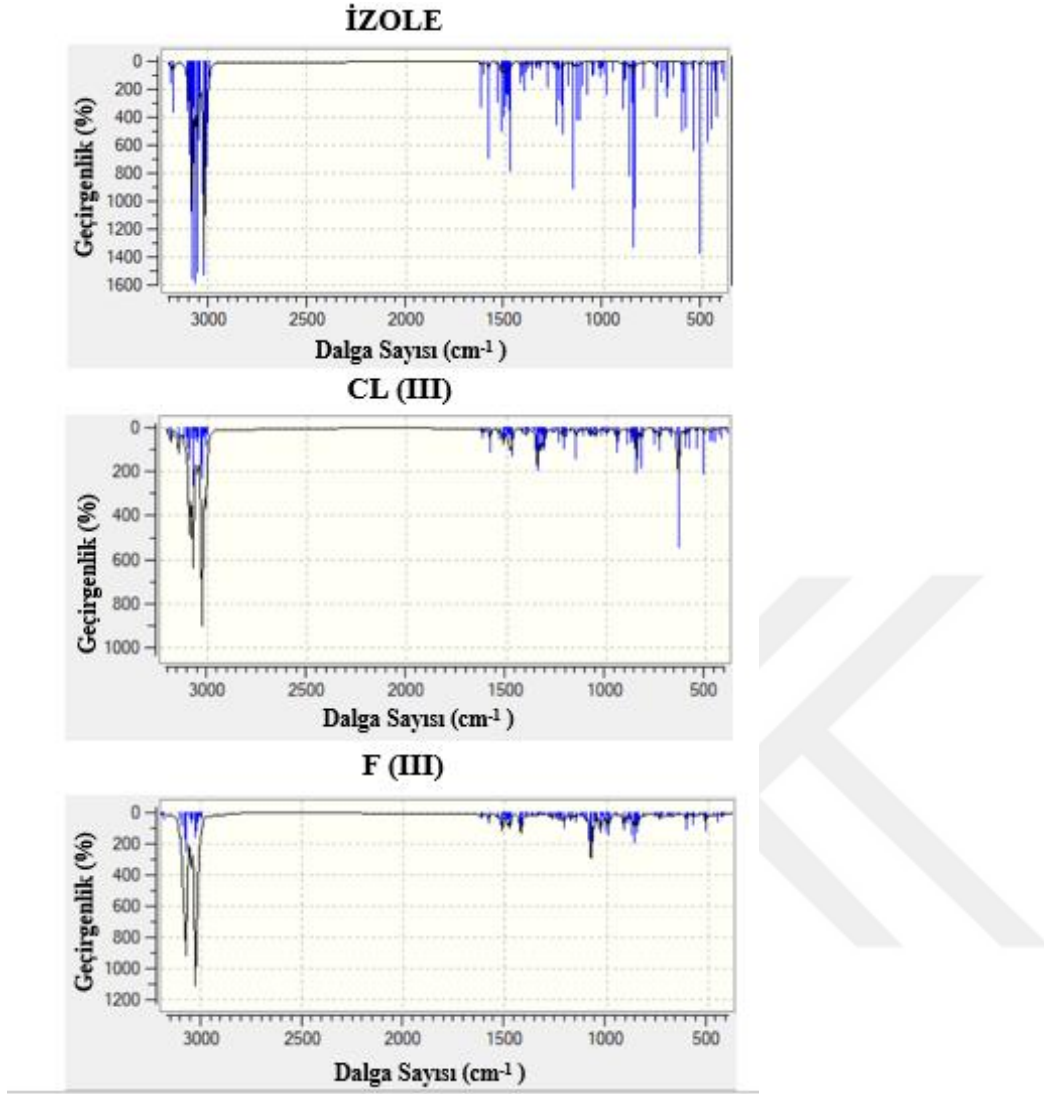
(81,42 km/mol) sahiptir. Sunulan grafikler karşılaştırıldığında, flor P3HT (3) moleküllerin klor katkılı ve izole P3HT (3) yapılarına göre biraz daha yüksek frekans değerlerine ($2946,84 \text{ cm}^{-1}$) karşılık gelen şiddetlere (109,96 km/mol) sahiptir.

Şekillerde görülen titreşim grafiklerinde katkılanan P3HT (3) bileşiğinde parmak izi bölgesinde farklılık görülmüştür.

Çizelge 5.11. Deneysel ve hesaplanmış bazı titreşim frekansları seçilmiştir (cm^{-1})

Assignments ^a	Isolated	Cl(III)	F(III)
$\nu(\text{C-H})_s$ R1	3051,05	3051,47	3049,47
$\nu(\text{C-H})_{as}$ R2	3062,04	3060,48	3062,49
$\nu(\text{C-H})_{as}$ R3	3061,41	3060,48	3061,17
$\nu(\text{CH}_3)$ R1 as	2978,71	2979,17	2978,20
$\nu(\text{CH}_3)$ R2 as	2968,25	2968,03	2964,96
$\nu(\text{CH}_3)$ R3 as	2981,70	2985,67	2981,04
$\nu(\text{CH}_3)$ T1 as	2957,86	2961,15	2956,73
$\nu(\text{CH}_3)$ T2 s	2957,16	2961,41	2956,33
$\nu(\text{CH}_3)$ T3 s	2957,53	2961,35	2956,98
$\nu(\text{CH}_2)$	2943,31	2947,76	2946,84
$\nu(\text{CH}_2)$ T1 as	2934,06	2930,19	2930,53
$\nu(\text{CH}_2)$ T2 as	2933,68	2931,01	2930,20
$\nu(\text{CH}_2)$ T3 as	2926,62	2926,48	2923,99
$\nu(\text{C=C})_{as} + \beta(\text{R1,2,3})$	1554,96	1555,45	1555,46
$\alpha(\text{C-H}_2)$	1456,36	1453,27	1454,78
w(C-H ₂) T1	1347,48	1351,58	1355,31
w(C-H ₂) T2	1346,19	1353,25	1355,15
w(C-H ₂) T3	1347,13	1353,08	1354,94
$\nu(\text{S-C-CH}_3)$ R1	1105,57	1105,22	1103,90
$\nu(\text{S-C-CH}_3)$ R2	1131,48	1132,75	1131,19
$\nu(\text{S-C-CH}_3)$ R3	1087,80	1089,04	1079,88
$\nu(\text{C-S})$	943,37	947,41	941,92
$\delta(\text{C-H}_2)$ T1	766,90	787,81	784,06
$\delta(\text{C-H}_2)$ T2	763,71	722,43	782,75
$\delta(\text{C-H}_2)$ T3	716,53	728,14	728,05
$\nu(\text{C-H})$	3062,04	614,70 (Cl)	879,08 (F)
t(R1)	489,79	491,03	495,85

*Kısaltmalar: ν , gerilme; α , makaslama; γ , sallanma; ω , dalgalanma; δ , kıvrılma; β , bükme; τ , burulma; s, simetrik; as, asimetrik; R1, R2 ve R3, halka; T1,T2 ve T3, kuyruk.

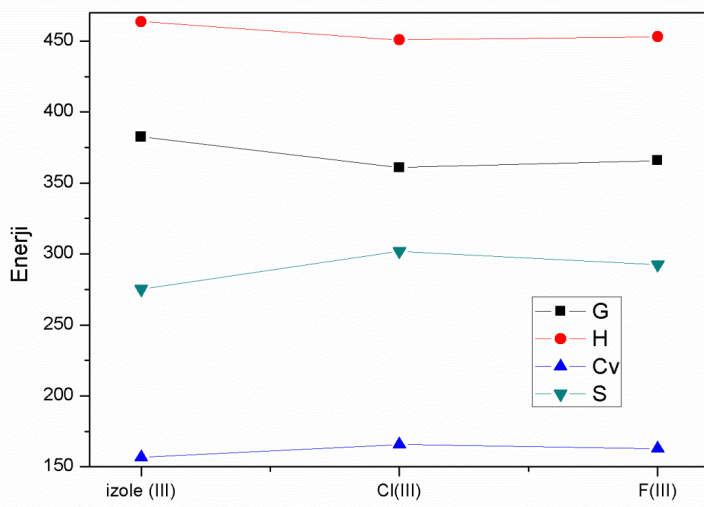


Şekil 5.13. İzole edilmiş P3HT (3) ve katkılı P3HT (3) moleküllerinin IR spektrumları.

Titreşimler ayrıca termodinamik özelliklerde çok önemli bir rol oynar. Termodinamik parametreler standart termodinamik ilişkiler yoluyla birbirleriyle ilişkilidir ve kimyasal reaksiyon yollarının tahmininde faydalı olabilmektedir. Oda sıcaklığında (298,15 K) sıfır noktası enerjisi (ZPE) ve çeşitli termodinamik parametreler (termal enerji (E), serbest enerjiye termal düzeltme (G_{corr}), entalpiye termal düzeltme (H_{corr}), ısı kapasitesi (Cv), entropi (S) ve diğer parametreler) hesaplandı ve Çizelge 5.12’de listelendi. Ayrıca Şekil 5.14’te izole edilmiş P3HT (3) ile katkılı P3HT (3) moleküllerinin G, H, Cv ve S değerleri karşılaştırılmıştır. Buna göre hem Cl (III) hem de F (III) katkı etkisi ile ısı sığası değerlerinin arttığı görülmüş ancak klor katkısındaki artış daha fazladır. Böylece Klor katkılı molekülün optoelektronik malzeme için çok daha uygun hale geldiğini söyleyebiliriz.

Çizelge 5.12. Termodinamik parametreler

Termodinamik parametreler	İzole (III)	Cl(III)	F(III)
Termal enerji (E) (Kcal/Mol)	463,14	450,32	452,50
Gibbs enerji(G_{corr}) (Kcal/mol)	382,52	360,89	365,91
Entalpi (H_{corr}) (Kcal/mol)	463,72	450,91	453,10
Isı kapasitesi (Cv) Cal/Mol-Kelvin	156,64	165,83	162,92
Entropi (S) (Cal/Mol-Kelvin)	275,14	301,91	292,43
Sıfır-nokta titreşim enerjisi (Kcal/Mol)	436,21	421,22	424,01
Rotational sıcaklık (Kelvin) :A; B; C	0,00299; 0,00212; 0,00172	0,00182; 0,00145; 0,00116	0,00315; 0,00138; 0,00119
Rotational sabit (GHz):A; B; C	0,04414; 0,03584	0,03029; 0,02416	0,02881; 0,02473



Şekil 5.14. İzole edilmiş P3HT (3) ve katkılı P3HT (3) moleküllerinin termodinamik parametre spektrumları.

5.2.3. UV-Vis ve elektronik özellikler: P3HT (3)

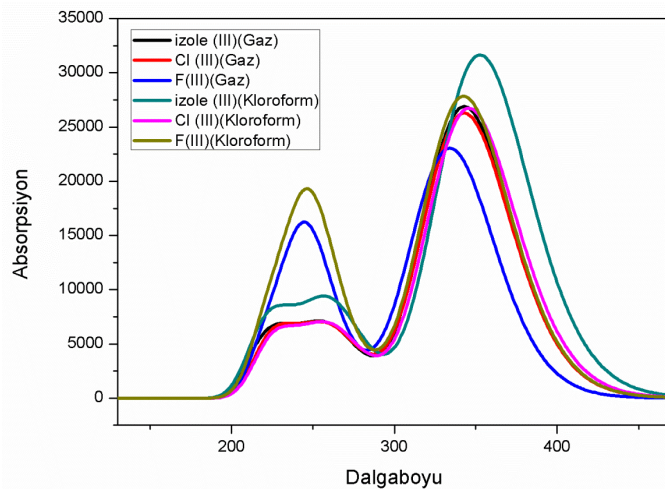
Gaz ve kloroform ortamında izole ve katkılı P3HT (3) moleküllerinin teorik absorpsiyon dalga boyları Çizelge 5.13'de ve UV-Vis grafikleri de Şekil 5.15'de verilmiştir. Moleküllerin UV-Vis absorpsiyon spektroskopisinin uyarma enerjileri, osilatör gücü (f) ve absorpsiyon dalga boyları (λ) karşılaştırılmıştır. İzole ikili P3HT (2) molekülüne bir tane daha P3HT eklenmiş ve P3HT (3) molekülü oluşturulmuştur. Bu durumda UV

spektrumunun pik değerlerinin kloroform ortamda olduğu gibi daha büyük dalga boyuna kaydığı görülmüştür. Ayrıca izole P3HT (3) molekülü için elde edilen geçişler literatürle uyumludur (Benhaliliba ve diğerleri, 2022).

Çizelge 5.13. Hesaplanan absorpsiyon dalgaboyu (λ), uyarılma enerjisi (E), osilatör şiddeti (f) ve temel elektronik geçiş katkıları: Gaz ve kloroform

	Geçiş	λ (nm)	f	E (eV)	*Temel Katkı
İzole(III)	I	234,19	0,0416	5,2941	HOMO-1→LUMO+1
	II	259,91	0,0378	4,7703	HOMO-2→LUMO
	III	343,06	0,6633	3,6141	HOMO→LUMO
İzole(III) Kloroform	I	234,58	0,0609	5,2855	HOMO-1→LUMO+1
	II	261,41	0,054	4,7428	HOMO-2→LUMO
	III	352,57	0,7812	3,5166	HOMO→LUMO
Cl(III)	I	231,08	0,0461	5,3655	HOMO-1→LUMO+1
	II	261,34	0,0311	4,7445	HOMO-2→LUMO
	III	342,93	0,6482	3,6154	HOMO→LUMO
Cl(III) Kloroform	I	233,97	0,0425	5,2991	HOMO-1→LUMO+1
	II	261,77	0,0291	4,7363	HOMO-2→LUMO
	III	345,91	0,6594	3,5843	HOMO→LUMO
F(III) Gaz	I	244,52	0,2425	5,0704	HOMO-1→LUMO+1
	II	258,77	0,0204	4,7913	HOMO-2→LUMO
	III	334,39	0,5661	3,7078	HOMO→LUMO
F(III) Kloroform	I	245,69	0,2637	5,0464	HOMO-1→LUMO+1
	II	258,77	0,0538	4,7913	HOMO-2→LUMO
	III	342,69	0,6861	3,618	HOMO→LUMO

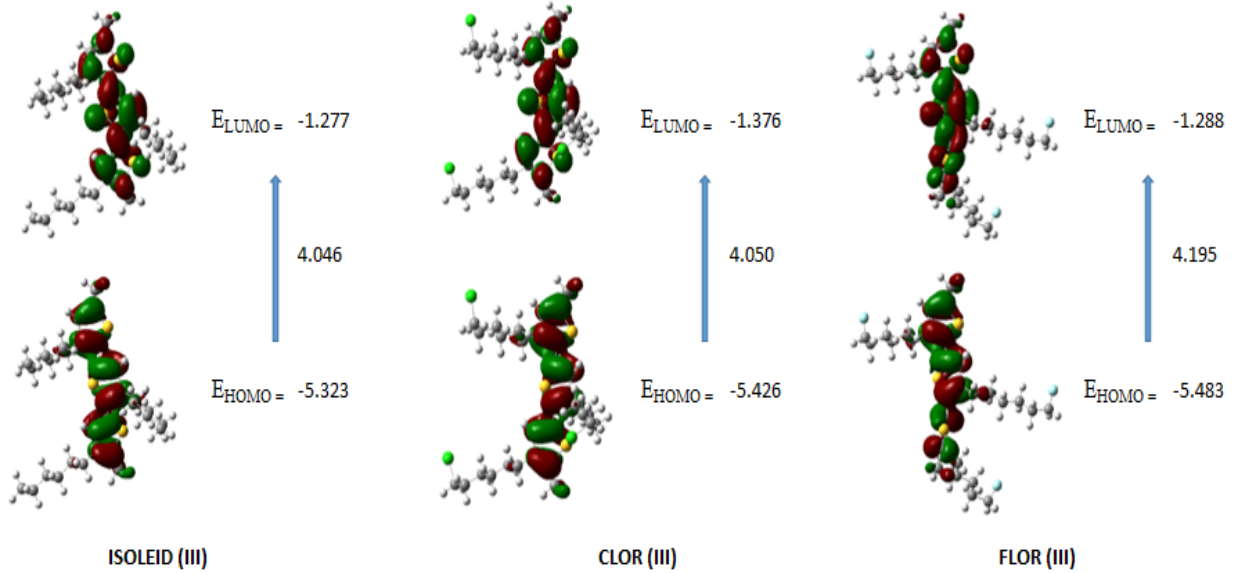
*H=HOMO, L=LUMO



Şekil 5.15. İncelenen üçlü moleküllerin UV-görünür absorpsiyon spektrumları: Gaz ve kloroform ortam.

Şekil 5.16'da DFT/B3LYP/6-311G(d, p) baz seti ile hesaplanan izole edilmiş ve katkılanmış P3HT moleküllerinin HOMO, LUMO ve HOMO-LUMO enerji aralıkları verilmiştir. HOMO-LUMO enerji aralığının düşük değerleri, yüksek kinetik enerjiye ve kimyasal reaktiviteyi işaret eder. Bu nedenle, daha küçük HOMO-LUMO enerji aralığı değerlerine sahip bileşikler daha yüksek kararlılığa sahip olma eğilimi göstermektedir (Muhammad and Gidado, 2021). Şekil 5.16'da görüldüğü gibi katkı atomlarının varlığı, P3HT (3) molekülünün HOMO-LUMO enerji aralığında hafif bir artmaya neden olmuştur. Bu çalışmada, klor katkılı P3HT, yaklaşık 4,050 eV'lik enerji aralığına sahipken flor katkılı P3HT, 4,195 eV değerine sahiptir. Bu değerler literatür ile benzerdir (Ndikilar ve diğerleri, 2022; Blaskovits ve diğerleri., 2017).

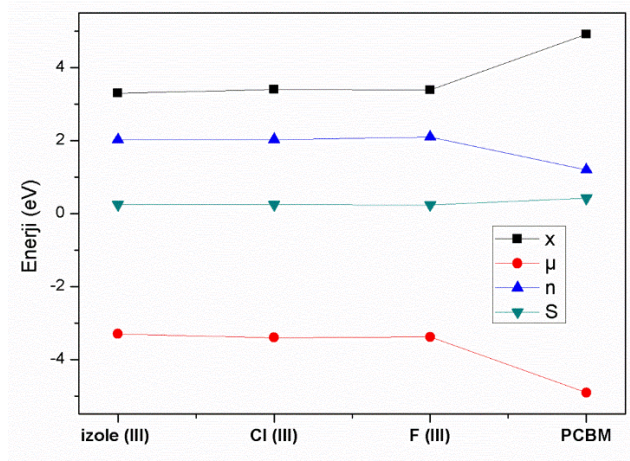
Daha önce bildirilen bir çalışma, katkılı molekülümüzle karşılaştırıldığında düşük stabiliteye işaret eden 4,35 eV'lik enerjiden daha yüksek bir bant aralığı enerjisi elde etti (Blaskovits ve diğerleri, 2017). İzole edilmiş ve katkılı P3HT (III) için iyonizasyon potansiyeli (IP) ve elektron ilgisi (EA) değerleri de Çizelge 5.14'de gösterilmektedir.



Şekil 5.16. FMO analizleri: P3HT (3)

İzole edilmiş ve katkılı P3HT'nin sertliği (η), yumuşaklığı (s), kimyasal potansiyeli (μ), elektronegatifliği (χ) ve elektrofilik indeksi (ω) gibi parametreler Çizelge 5.14'da verilmiştir. HOMO-LUMO enerji aralığının artmasıyla birlikte kimyasal sertliğin arttığı görülmektedir. Daha yüksek kimyasal sertliğe sahip bir molekülün daha kararlı ve daha az reaktif olduğu söylenir. Çizelge 5.14'da görüldüğü gibi, kimyasal sertlik değeri 2,025 eV

olan klor katkılıdan biraz daha yüksek olan flor katkılı P3HT'nin (2,098 eV), daha sert ve daha kararlı olduğu kabul edilebilir. Bu, P3HT (3) molekülündeki florların molekülü diğerlerinden daha kararlı hale getirdiğini gösterir. Bu, katkıların varlığının, incelenen molekülün stabilitesini ve kimyasal reaktivitesini arttırdığını gösterir. Ayrıca ikinci kısımda elde edilen değerlere paralel olarak moleküller negatif kimyasal potansiyele sahiptir. Bu durum kararlılığın bir göstergesidir. Araştırılan moleküller PCBM'den daha kaydadeğer bir kimyasal potansiyele sahiptir ve PCBM'nin elektron alıcısı yerine elektron donörü olarak davranırlar. Elektron transferi yüksek kimyasal potansiyelden daha düşük bir kimyasal potansiyele doğru olur.



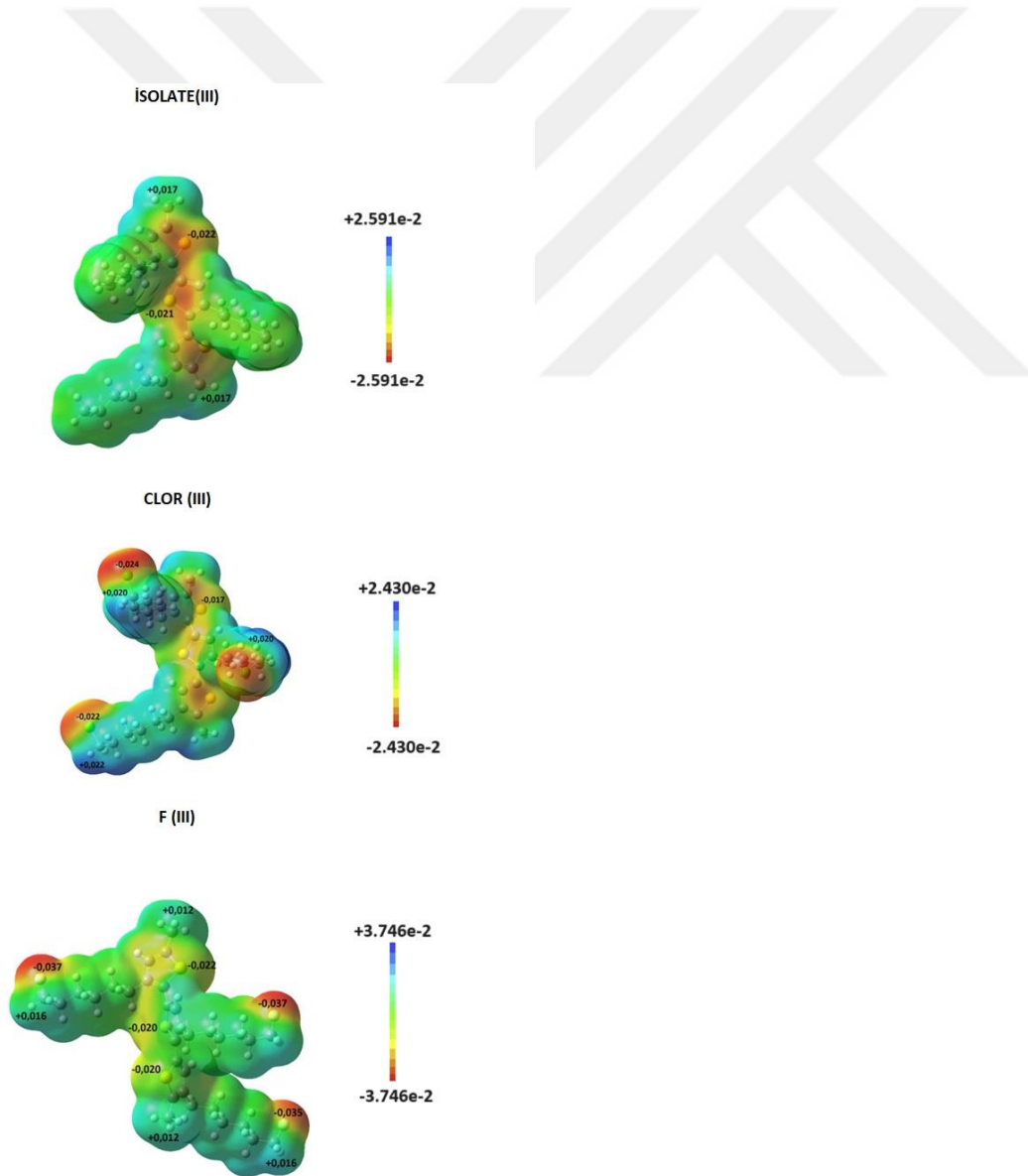
Şekil 5.17. İzole (III), katkılı moleküller ve PCBM için kimyasal potansiyel, kimyasal sertlik, elektronegatiflik ve yumuşaklığın grafiksel gösterimi.

Çizelge 5.14. Moleküllerin global kimyasal reaktivite tanımlayıcı parametreleri:P3HT (3)

Parametre (eV)	izole (III)	Cl (III)	F (III)	PCPM
E_{HOMO}	-5,323	-5,426	-5,483	-6,110
E_{LUMO}	-1,277	-1,376	-1,288	-3,710
$\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$	4,046	4,05	4,195	2,399
$I = -E_{HOMO}$	5,323	5,426	5,483	6,110
$A = -E_{LUMO}$	1,277	1,376	1,288	3,710
$\chi = (I+A)/2$	3,300	3,401	3,386	4,910
$\mu = -\chi$	-3,300	-3,401	-3,386	-4,910
$w = \mu^2/2\eta$	2,692	2,856	2,733	10,051
$\eta = (I-A)/2$	2,023	2,025	2,098	1,199
$S = 1/2\eta$	0,247	0,247	0,238	0,417

5.2.4. MEP Analizi: P3HT (3)

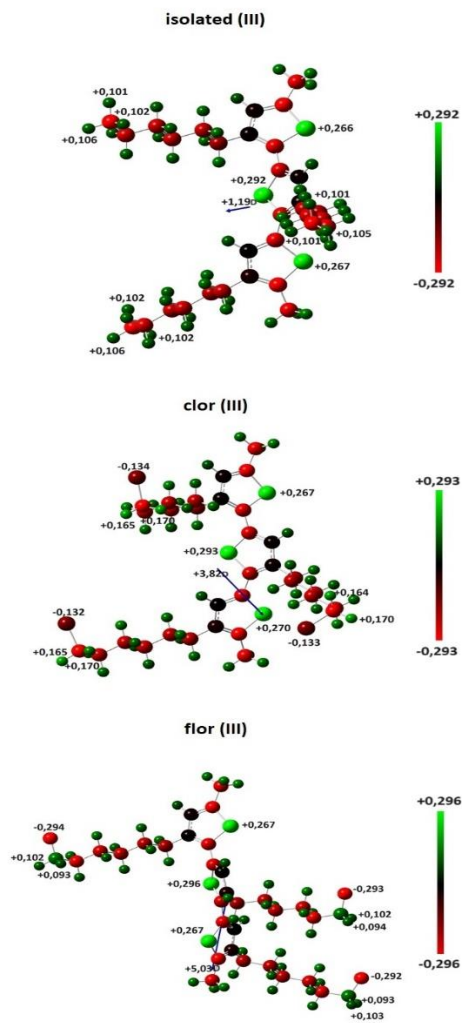
MEP görüntüsü; izole ve katkılı P3HT molekülleri için B3LYP metodu ile optimize olmuş geometrilerinden hesaplandı. MEP görüntüsü Şekil 5. 18'de gösterilmiştir. Bununla beraber, pozitif elektrostatik potansiyeldeki bölümleri C-H atomlarının üzerinde belirli düzeydedir. Maksimum negatif ve pozitif potansiyel sonuçları şekilde detaylı olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlardan, izole molekül için H (kuyruk) atomunun en güçlü elektrofil özelliği ve S atomlarının ise en güçlü nükleofil özellik göstereceğini ve katkılı molekül içinde katkılı atomunun en güçlü elektrofil özelliği ve S atomlarının ise en güçlü nükleofil özellik göstereceğini söyleyebiliriz.



Şekil 5.18. MEP haritası: P3HT (3)

5.2.5. Atomik yükler

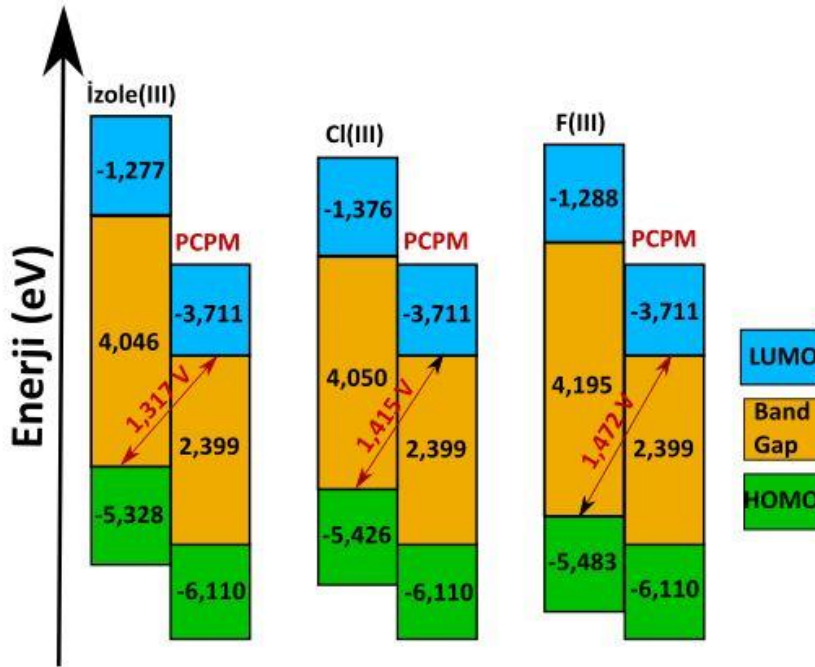
Mulliken yükü doğrudan molekülün titreşim özellikleriyle ilgilidir ve elektronik yapının atomik yer değiştirme altında nasıl yüklendiğini belirler. Bu nedenle doğrudan molekülde bulunan kimyasal bağlarla ilgilidir. Moleküler sistemin dipol momentini, polarize edilebilirliğini, elektronik yapısını ve daha birçok özelliğini etkiler (Govindasamy, Gunasekaran and Srinivasan, 2014). Moleküllerin Mulliken popülasyon analizi yoluyla elde edilen net atomik yükleri renk skalası ile gösterilirken dipol moment vektörü de Şekil 5.19.'de gösterilmiştir. Ayrıca katkılı atomların etkisini belirtmek için bazı yük değerleri verilmiştir. Yük dağılımı kükürt ve hidrojen atomlarında pozitif olurken; karbon atomları ve katkı atomları negatif değerde olmuştur.



Şekil 5.19. Mulliken yükleri: P3HT (3)

5.2.6. Açık Devre Gerilimi

Organik bir güneş pilinin açık devre voltajı, foto yük oluşumu sırasındaki enerji kaybı dikkate alınarak, vericinin HOMO'su ile elektron alıcısının LUMO'su arasındaki farktan elde edilir (Kumer ve diğerleri, 2017). İncelenen moleküllerin elde edilen Voc değerleri gaz fazındadır. Buna göre izole molekül için $V_{ociz} = 1,317$ V, $V_{ocCl(III)} = 1,415$ V ve $V_{ocF(III)} = 1,472$ V olarak elde edilmiştir. Şekil 5.20'de görüldüğü gibi katkı atomları V_{OC} değerini artırmıştır.



Şekil 5.20. Üçlü yapıdaki İzole, Cl(III) ve F(III) molekülün PCBM alıcısı ile V_{OC} evrimi.

Elde edilen bu V_{OC} değerleri olası verimli elektron enjeksiyonu için yeterlidir. Bu nedenle, incelenen moleküller bir organik güneş pili olarak kullanılabilir, çünkü incelenen uyarılmış molekülün alıcının iletim bandına (PCBM türevleri) elektron enjeksiyonu işlemi ve ardından rejenerasyon yapılabilir. Tüm FF ve Voc'un değerlerinden, katkılı moleküllerin organik fotovoltaiik hücrelerde kullanılabileceğini söyleyebiliriz. Özellikle üç Flor katkılı molekülün daha iyi bir aday olduğunu söyleyebiliriz.

Çizelge 5.15. İncelenen üçlü moleküllerin açık devre voltajı, α_i ve FF verileri.

Parameters (eV)	$V_{oc}(V)$	α_i (eV)	FF
İzole (III)	1,317	2,434	0,905302
Cl (III)	1,415	2,355	0,910481
F (III)	1,472	2,423	0,91322

5.2.7. NLO özellikler

Doğrusal olmayan optik (NLO) özellikler, faz, frekans, genlik gibi özellikleri değiştirilmiş yeni alanlar üretmek için çeşitli ortamlardaki elektromanyetik alanların etkileşimlerini anlamada önemlidir (Janaki, Sailatha, Gunasekaran and Kumaar, 2016). Ayrıca bir moleküldeki dipol momenti, moleküldeki çeşitli atomlar üzerindeki yüklerin eşit olmayan dağılımından kaynaklanan önemli bir elektronik özelliktir. Daha yüksek dipol momente sahip molekülün polar bir malzeme olma eğiliminde olduğunu söyleyebiliriz. Moleküler yapı ile doğrusal olmayan optik özellikler arasındaki ilişkileri anlamak için, izole edilmiş P3HT ve katkılı P3HT'nin dipol moment, polarizabilite ve hiperpolarizabilite değerleri DFT(B3LYP)/6311G(d,p) baz seti kullanılarak hesaplandı. Daha aktif NLO malzemeleri için daha yüksek dipol momenti, polarize edilebilirlik ve hiperpolarize edilebilirlik değerlerinin önemli olduğu bilinmektedir. Doğrusal olmayan optik özellik parametreleri için hesaplanan değerler Çizelge 5.16 'da sunulmaktadır.

Çizelge 5.16 'dan katkı etkisi olarak; toplam dipol momentleri (μ_T), toplam polarize edilebilirlik (α_T) ve birinci dereceden hiperpolarize edilebilirlik (β_T) değerlerinde bir artış olduğu görülmektedir. Katkılı moleküllerin dipol momentlerindeki önemli artış ile moleküllerin polar malzemeler olduğunu söyleyebiliriz.

Çizelge 5.16. P3HT (3) için dipol moment, polarizabilite ve hiperpolarizabilite değerleri.

Dipol	isolated	Cl(III)	F(III)
μ_x	0,3191	1,2890	-2,7261
μ_y	-0,4029	3,5055	-3,5779
μ_z	1,0745	-0,7966	-2,2619
μ_T	1,1911	3,8190	5,0348
Polarize Edilebilirlik			
α_{xx}	538,16	508,90	515,84
α_{xy}	41,59	67,07	-40,44
α_{yy}	450,79	510,68	428,64
α_{xz}	-44,79	-67,31	59,93
α_{yz}	13,15	-12,40	-39,14
α_{zz}	372,83	418,49	399,14
α_T	67,20	70,96	66,30
Hiperpolarize Edilebilirlik			
β_{xxx}	145,11	17,33	116,18
β_{xxy}	22,85	-43,61	-49,10
β_{xyy}	20,39	-3,12	3,02
β_{yyy}	-34,39	-123,35	-84,46
β_{xxz}	-53,52	-70,45	3,53
β_{xyz}	-11,55	14,14	-16,38
β_{yyz}	-63,85	-73,15	11,64
β_{xzz}	-41,00	-41,95	47,50
β_{yzz}	-18,47	-63,44	-50,80
β_{zzz}	-96,23	-136,03	184,50
β_T	21,52E-31	31,4E-31	27,549E-31

Birinci dereceden hiperpolarize edilebilirlik (β_T) değerleri izole yapı için, prototip ürenin ($0,3728 \times 10^{-30}$ esu) değerinden 5,7 kat büyük iken Klor ve Flor katkılı olduğunda, daha da artmış olup sırasıyla 8,4 kat klor için ve 7,4 kat flor için daha büyük değere ulaşmıştır. Molekül NLO özelliklerinin incelenmesi diğer malzemelerle karşılaştırılmada yaygın olarak kullanılmaktadır. Elde ettiğimiz sonuçlardan Flor ve Klor katkılanması bu malzemelerin NLO uygulamaları için mükemmel malzemeler haline gelmesini sağlar.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında P3HT(2) ve P3HT (3) moleküllerinin izole edilmiş ve katkılanmış yapıları DFT yöntemiyle incelendi. Elde edilen sonuçlar, P3HT polimer zincirini oluşturan monomerlerin temel fiziksel ve kimyasal özelliklerini anlamak açısından değerlidir.

6.1. Sonuçlar

Buna göre:

- Optimize edilmiş yapıların enerji değerleri P3HT (3)'lü yapıda daha karardır. Ayrıca katkılı moleküllerin optimize olmuş yapıları daha düşük elde edilmiştir. Her iki P3HT(2) ve P3HT (3) yapıları organik güneş hücreleri için donör malzemesi olarak potansiyel bir aday olabilir.
- Negatif frekans değerinin olmaması ise yapıların gerçek minimumda olduğunu ve dolayısıyla daha kararlı bir durumda olduğunu doğruladı. Katkılanma etkisinden dolayı izole moleküllerin frekanslarına göre katkılanan moleküllerin tepe değerlerinde de hafif bir artış gözlemledik. Titreşimler hareketlerde her iki bileşikte de parmak izi bölgesinde farklılık görülmüştür. Ancak katkılanan moleküllerin (P3HT(3)) kuyruk bölgesindeki C-H titreşimlerinin şiddeti daha da artmıştır.
- Termodinamik özelliklerde ısı sığası değerlerinin arttığı görülmüştür. Bu durum katkılı moleküllerin yük dinamiklerinin aynı sıcaklıkta orijinal molekülünden daha yüksek olduğunu doğrulamaktadır. Böylece katkılı moleküllerin optoelektronik malzeme için daha uygun hale geldiği sonucuna ulaşılmıştır.
- Katkı etkisi ile UV spektrumu daha büyük dalga boyuna kaymıştır.
- Elektronik parametrelerde P3HT(2)'de C(II) en sert molekül olup, P3HT (3) de F(III) en sert moleküldür. Kimyasal sertlik değeri yüksek olan moleküllerin molekül içi yük transferi azdır veya hiç gerçekleşmemektedir. P3HT (3) Cl(III) güçlü bir elektrofildir ve oldukça kararlı bir yapıya sahiptir.

- MEP analizinde katkılı molekül içinde katkılanan atomların en güçlü nükleofilik özelliği gösterdiği görülmüştür. S atomlarının ise katkı etkisi ile izole duruma göre eksi yük değeri biraz azalmıştır.
- Atomik yüklerde H atomları pozitif ve bütün C atomları negatiftir. Katkılanan atomun yüklerin dağılımına etkisi görülmüştür.
- Açık devre gerilim P3HT(2) yapıda Cl(II) katkılıının V_{OC} ve FF değerleri daha iyi olup organik fotovoltaiik hücrede kullanılabilir. Bu durum P3HT(3)'te F(III) katkılıının V_{OC} değeri daha iyi olup organik fotovoltaiik hücrede kullanılabilir.
- Birinci dereceden hiper polarizasyon değerlerinin prototip üre değerinden Katkı etkisiyle elde edilen P3HT(2)'nin yaklaşık dört beş katı ve P3HT(3)'nin yaklaşık yedi sekiz kat daha fazla olduğu bulunmuştur. Bu değerler dikkate değer gelişmelerdir. Böylece katkılı P3HT moleküllerinin organik güneş pili uygulamaları için daha kullanışlı olduğunu kanıtladık. Genel sonuçlar ürenin katları olmakla birlikte katkılanan izole yapının daha çok NLO uygulamalarında kullanılması mümkün hale gelmiştir. Bu değerlerin P3HT (3) de daha yüksek olduğu görülmüştür.

Sonuçlara göre katkılı moleküller, elektron transferlerinin iyi olması nedeniyle optik ve fotovoltaiik cihazlar için potansiyel uygulamalara sahip olabilir. Bu tez çalışması genel olarak P3HT'nin Flor ve Klor ile katkılanmasının bu moleküllerin özelliklerini güneş pili uygulamaları için olumlu yönde değiştirdiğini kanıtladı. Sonuç olarak bu tür katkılama benzer moleküllere de uygulanabilir.

Tezde yer verilen kuantum kimyasal yöntemlerle elde edilmiş sonuçlar yeni çalışmalar için ufuk açıcı niteliktedir.

6.2. Öneriler

Bu çalışmada Poli(3-hekziltiyofen-2,5-diil) (P3HT) polimerin klor ve flor ile katkılanmasının etkilerini bildirdik. Gaussian'da uygulandığı şekliyle B3LYP/6-311G(d,p) baz seti kullanılarak izole edilmiş P3HT ve katkılanmış türevlerinin moleküler geometrisi, HOMO ve LUMO, enerji bant aralığı, Global kimyasal reaktivite parametreleri ve doğrusal

olmayan optik özellikleri Gaussian09 yazılımı kullanılarak hesaplanıp raporlandı. Sonuçlara göre katkılı moleküller, elektron transferlerinin iyi olması nedeniyle optik ve fotovoltaik cihazlar için potansiyel uygulamalara sahip olabilir. Ayrıca açık akım voltajı ve doluluk faktörü değerlerine göre gelecekte organik güneş hücrelerinin üretimi için yüksek güneş enerjisi verimliliğine sahip özel bileşikler olarak önerilebilir.

İleride NMR ve Raman spektrumları ile de çalışılabilir. Buna bağlı olarak farklı teorik hesaplama metotları kullanılarak deneysel sonuçlar ile karşılaştırma çalışması da olabilir. Bu teze dair tüm çalışmalar, benzer moleküllere ait kuantum mekaniksel hesaplamalara ışık tutabilecek niteliktedir. Buna benzer yeni bileşiklerin özellikleri hesaplanarak literatür desteklenebilir.

KAYNAKLAR

- Abbas, H., Shkir, M., and AlFaify, S. (2015). Density functional of spectroscopy, electronic structure, linear and non-linear optical properties of L-proline lithium chloride and L-proline lithium bromide monohydrate: For laser applications. *International Journal of Physical Sciences*, 12, 2342-2344.
- Abdulaziz, H., Gidado, A. S., Musa, A., and Lawal, A. (2019). Electronic structure and non-linear optical properties of neutral and ionic pyrene and its derivatives based on density functional theory. *Journal of Materials Science Research and Reviews*, 2(3), 1-13.
- Mishra, Abhishek Kumar. "Conducting polymers: concepts and applications." *J. at. mol. condens. nano phys* 5, no. 2 (2018): 159-193.
- Aboulouard, A., Demir, N., and Can, M. (2023). Electronic and optical aspects of novel quinoxaline derivatives as electron donor materials for bulk heterojunction solar cells. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 121, 108462.
- Aboulouard, A., Gürek, A. G., and El Idrissi, M. (2021). Computational study of organic small molecules based on imidazolinone for photovoltaic applications. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 43(20), 2583-2594.
- Aboulouard, A., Mtougui, S., Demir, N., Moubarik, A., and Can, M. (2021). New non-fullerene electron acceptors-based on quinoxaline derivatives for organic photovoltaic cells: DFT computational study. *Synthetic Metals*, 279, 116846.
- Akamatu, H., Inokuchi, H., and Matsunaga, Y. (1954). Electrical conductivity of the perylene–bromine complex. *Nature*, 173(4395), 168-169.
- Akar, A. (2016, Mayıs). Bir Güneş Enerji Santralinin Kurulumu ve Performansının Analizi, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Akman, E., Akın, S., Karanfil, G., ve Sönmezoğlu, S. (2013). Organik güneş pilleri. *Trakya Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 14(1), 1-30.
- Aktuna, M. S. (2016). Yarı iletken polimerlerden hazırlanan ince filmlerin elektriksel ve spektroskopik özelliklerinin incelenmesi ve organik güneş hücreleri (Master's thesis, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul).
- Alamy El A, B. M., Amina, A., Mohammed, H., and Mohammed, B. (2017). New organic dyes based on phenylenevinylene for solar cells: DFT and TD-DFT investigation. *Karbala. International Journal of Modern Science*, 3, 75-82.
- Alpaslan, G., Macit, M., Erdönmez, A., ve Büyüküngör, O. (2012). Synthesis, spectroscopic characterization and computational studies of (Z)-4-methyl-N-[2-((2-

- oxonaphthalen-1 (2H)-ylidene) methylamino) ethyl]-benzenesulfonamide. *Journal of Molecular Structure*, 1016, 22-29.
- Altürk, S., Avcı, D., Tamer, Ö., Atalay, Y., ve Şahin, O. (2016). A cobalt (II) complex with 6-methylpicolinate: synthesis, characterization, second-and third-order nonlinear optical properties, and DFT calculations. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 98, 71-80.
- Archer, M. D., and Hill, R. (2001). *Clean Electricity from Photovoltaics* (1. b.). [Adobe Digital Edition]. doi:10.1142/p139
- Ashraf, M. A., Copeland, C. W., Kocak, A., McEnroe, A. R., and Metz, R. B. (2015). Vibrational Spectroscopy and Theory of Fe 2+(CH 4) n (n= 1–3). *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(39), 25700-25704.
- Avcı, D. (2011). Azo kromoforların ikinci ve üçüncü dereceden doğrusal olmayan optik özellikleri ve moleküler parametreleri: Yarı deneysel analiz. *Spectrochimica Acta Bölüm A: Moleküler ve Biyomoleküler Spektroskopi*, 82 (1), 37-43.
- Ayo-Imoru, R. M., Ali, A. A., and Bokoro, P. N. (2022). Analysis of a Hybrid Nuclear Renewable Energy Resource in a Distributed Energy System for a Rural Area in Nigeria. *Energies*, 15(20), 7496.
- B. Suleiman, A., Maigari, A., S Gidado, A., and E Ndikilar, C. (2022). Density functional theory study of the structural, electronic, non-linear optical and thermodynamic properties of poly (3-Hexylthiophene-2, 5-Diyl) in gas phase and in some solvents. *Physical Science International Journal*, 26(4), 34-51.
- Bagher, A. M. (2014). Introduction to organic solar cells. *Sustainable Energy*, 2(3), 85-90.
- Bendjeddou, A., Tahar, A., Abdelkrim, G., Didier. V. (2016). Quantum chemical studies on molecular structure and stability descriptors of some p nitrophenyl tetrathiafulvalenes by density functional theory (DFT). *Acta Chimica Pharmaceutica Indica*. 6(2):32-44.
- Benhaliliba, M., Ahmed, A. B., Kaleli, M., and Meftah, S. E. (2022). Structural, optical, nonlinear optical, HUMO-LUMO properties and electrical characterization of Poly (3-hexylthiophene)(P3HT). *Optical Materials*, 132, 112782.
- Blaskovits, J. T., Bura, T., Beaupre, S., Lopez, S. A., Roy, C., de Goes Soares, J., ... and Leclerc, M. (2017). A Study of the Degree of Fluorination in Regioregular Poly (3-hexylthiophene). *Macromolecules*, 50(1), 162-174.
- Borazan, İ. (2017). Polimer esaslı fotovoltaik lif yapılarının araştırılması(Doctoral thesis, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul)
- Bozkurt, İ. (2019). Bazı organik schiff baz bileşiklerinin moleküler yapılarının deneysel ve kuramsal yöntemler ile incelenmesi (Master's thesis, Amasya Üniversitesi, Amasya).

- Brütting, W. (2005). Introduction to the physics of organic semiconductors. *Physics of organic semiconductors*, 1-14.
- Candan, İ., ve Yunus, Ö. (2019). P3HT: PCBM Fotoaktif Tabanlı Tersine Çevrilmiş Polimer Güneş Hücrelerinin Üretimi ve Karakterizasyonu. *Gazi University Journal of Science Part C: Design and Technology*, 7(4), 916-926.
- Chamberlain, G. A. (1983). Organic solar cells: A review. *Solar cells*, 8(1), 47-83.
- Chiang, C. K., Fincher Jr, C. R., Park, Y. W., Heeger, A. J., Shirakawa, H., Louis, E. J., ... and MacDiarmid, A. G. (1978). Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. *Physical Review Letters*, 40(22), 1472.
- Çitanak, N. (2014). Güneş enerji kaynağından elektrik enerjisi üretimi (Master's thesis, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Dennington, R., Keith, T. and Millam, J. (2009). GaussView, version 5.
- Dicker, G., de Haas, M. P., Siebbeles, L. D., and Warman, J. M. (2004). Electrodeless time-resolved microwave conductivity study of charge-carrier photogeneration in regioregular poly (3-hexylthiophene) thin films. *Physical Review B*, 70(4), 045203.
- Dkhissi, A., Ouhib, F., Chaalane, A., Hiorns, R. C., Dagon-Lartigau, C., Iratcabal, P., ... and Pouchan, C. (2012). Theoretical and experimental study of low band gap polymers for organic solar cells. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(16), 5613-5619.
- Ekincioglu, Y., Kiliç, H. Ş., ve Dereli, Ö. (2016). A Dft Study On Molecular Structure And Possible Conformers Of Tartaric Acid. *Selcuk University Journal of Engineering Sciences*, 15(3), 199-208.
- El Ghazali, A., Aboulouard, A., Gultekin, B., and Tounsi, A. (2023). Theoretical investigation of novel electron donors for bulk heterojunction solar cells with potential photovoltaic characteristics. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 125, 108622.
- Erken, C. (2022). Çift taraflı fotovoltaik güç santrallerinin Edirne ili iklim şartları için simülasyonu ve ekonomik analizi (Master's thesis, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Eşme, A. S. L. I., & Güneşdoğdu Sağdıç, S. E. D. A. (2014). The linear, nonlinear optical properties and quantum chemical parameters of some sudan dyes.
- Evenen, M. (2022). A comparative theoretical study of three isomeric benzotriazolylpropanamides. *Indian Journal of Chemistry (IJC)*, 61(6), 659-670.
- Evenen, M., Celik, F., Bektaş, E., Gueler, H. I. and Ünver, Y. (2023). Experimental and theoretical investigations, enzyme inhibition activity and docking study of 5-methyl-4-(2-(piperazin-1-yl) ethyl)-2, 4-dihydro-3H-1, 2, 4-triazol-3-one. *Journal of Molecular Structure*, 1275, 134679.

- Fahrenbruch, A., and Bube, R. (2012). Fundamentals of solar cells: photovoltaic solar energy conversion. Elsevier.
- Fichou, Handbook of Oligo- and Polythiophene. New York: Wiley, 1999.
- Fonsêca, J. D. C. M., and Alves, M. D. P. A. D. S. (2018). Influence of solvent used on oxidative polymerization of Poly (3-hexylthiophene) in their chemical properties. Polímeros, 28, 395-399.
- Franco Jr, F. C. (2020). Tuning the optoelectronic properties of oligothiophenes for solar cell applications by varying the number of cyano and fluoro substituents for solar cell applications: A theoretical study. Journal of Chemical Research, 44(3-4), 235-242.
- Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., ... and Fox, D. J. (2009). Gaussian 09, rev. Gaussian Inc, Wallingford.
- Gidado, A. S., Abubakar, S., and Shariff, M. A. (2017). DFT, RHF and MP2 based study of the thermodynamic, electronic and non-optical properties of DNA nucleobases. Bayero Journal of Pure and Applied Sciences, 10(1), 115-127.
- Govindasamy, P., Gunasekaran, S., and Srinivasan, S. (2014). Molecular geometry, conformational, vibrational spectroscopic, molecular orbital and Mulliken charge analysis of 2-acetoxybenzoic acid. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 130, 329-336.
- Grätzel, M. (2005). Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells, Inorganic chemistry , 44, 20, 6841–6851.
- İnternet: Enerji İşleri Genel Müdürlüğü - T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı. (b.t.) Güneş. URL: <https://enerji.gov.tr/eigm-yenilenebilir-enerji-kaynaklar-gunes> Son Erişim Tarihi: 04.02.2024
- İnternet: BFI Solar Enerji (2020, March 30). GÜNEŞ PANELİNİN TARİHÇESİ ORDU. URL: <https://www.bfi.com.tr/gunes-panelinin-tarihcesi> Son Erişim Tarihi: 24.03.2024
- İnternet: The History Of Solar Energy: Let's Geek Out. (2021). Kasım 9, 2021 URL: <https://solect.com/history-solar-energy> Son Erişim Tarihi: 07.11.2021
- İnternet: T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı. (b.t.). elektrik URL: <https://enerji.gov.tr/bilgi-merkezi-enerji-elektrik> Son Erişim Tarihi: 01.02.2024
- Janaki, C., Sailatha, E., Gunasekaran, S., and Kumar, G. R. (2016). Molecular structure and spectroscopic characterization of Metformin with experimental techniques and DFT quantum chemical calculations. Int. J. Techno. Chem. Res, 2(2), 91-104.
- Kabir, F. (2022). Data-Driven Integration of Renewable Energy in Smart Grid. University of California, Riverside, Doktora Tezi. California.

- Kadem, B. Y., Hassan, A. K., and Cranton, W. (2016, July). The effects of organic solvents and their co-solvents on the optical, structural, morphological of P3HT: PCBM organic solar cells. In AIP Conference Proceedings, AIP Publishing 1758 (1), 020006.
- Kallmann, H., and Pope, M. (1959). Photovoltaic effect in organic crystals. *The Journal of Chemical Physics*, 30(2), 585-586.
- Kaloni, T. P., Schreckenbach, G., and Freund, M. S. (2016). Band gap modulation in polythiophene and polypyrrole-based systems. *Scientific reports*, 6(1), 36554.
- Karabacak, M., Köse, E., Ataç, A., Asiri, AM ve Kurt, M. (2014). 3, 5-diflorofenilboronik asidin deneysel (FT-IR, FT-Raman, 1H ve 13C NMR, UV) tekniklerle ve kuantum kimyasal hesaplamalarla monomerik ve dimerik yapı analizi ve spektroskopik karakterizasyonu. *Moleküler yapı dergisi* , 1058 , 79-96.
- Kekezoğlu, B., ve Kılıç, U. (2022). A review of solar photovoltaic incentives and Policy: Selected countries and Turkey. *Ain Shams Engineering Journal*, 13(5). doi:10.1016/j.asej.2021.101669
- Khan MF, Bin Rashid R, Hossain A, Rashid MA. Computational study of solvation free energy, dipole moment, polarizability, hyperpolarizability and molecular properties of botulin, a constituent of *Corypha taliera* (Roxb.). *Dhaka Univ. J. Pharm. Sci.* 2017;16(1):1-8.
- Khlaifia D, Chemek M, Alimi K. DFT/TDDFT yaklaşımı: Fotovoltaik uygulama için organik malzeme özelliklerinin tahmininde inanılmaz bir başarı öyküsü. *Fas Kimya Dergisi*. 2020;683-699.
- Koenigsberger, J., and Schilling, K. (1910). Über Elektrizitätsleitung in festen Elementen und Verbindungen. I. Minima des Widerstandes, Prüfung auf Elektronenleitung, Anwendung der Dissoziationsformeln. *Annalen der Physik*, 337(6), 179-230.
- Kosar, B., ve Albayrak, C. (2011). Spectroscopic investigations and quantum chemical computational study of (E)-4-methoxy-2-[(p-tolylimino) methyl] phenol. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 78(1), 160-167.
- Kumer, A., Ahmed, B., Sharif, M., and Al-Mamun, A. (2017). A theoretical study of aniline and nitrobenzene by computational overview. *Asian Journal of Physical and Chemical Sciences*, 4(2), 1-12.
- Li, J., Dierschke, F., Wu, J., Grimsdale, A. C., and Müllen, K. (2006). Poly (2, 7-carbazole) and perylene tetracarboxydiimide: a promising donor/acceptor pair for polymer solar cells. *Journal of Materials Chemistry*, 16(1), 96-100.
- Looney, B. (2020). Statistical review of world energy, 2020|. Bp, 69, 66.

- Muhammad, R. N., and Gidado, A. S. (2021). Investigating the Effects of Mono-Halogen-Substitutions on the Electronic, Non-Linear Optical and Thermodynamic Properties of Perylene Based on Density Functional Theory. *Journal of Materials Science Research and Reviews*, 8(2), 29-40.
- Mulliken, R. S. (1955). Report on notation for the spectra of polyatomic molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 23(11), 1997-2011.
- Munshi, M. R., Rana, M. Z., Sen, S. K., Foisal, M. R. A., and Ali, M. H. (2022). Theoretical investigation of structural, electronic, optical and thermoelectric properties of GaAgO₂ based on Density Functional Theory (DFT): Two approach. *World Journal of Advanced Research and Reviews*, 13(2), 279-291.
- Ndikilar, C. E., Gidado, A. S., Suleiman, A. B., and Maigari, A. (2022). Effects of Mono-Halogen-Substitution on the Electronic and Non-Linear Optical Properties of Poly (3-hexylthiophene-2, 5-diyl) for Solar Cell Applications: A DFT Approach. *Journal of Energy Research and Reviews*, 22(4), 1-14.
- NREL, "Best Research - Efficiency Chart <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cellefficiencies.20190802.pdf> Access date: 08.23.2019."
- Orio M, Pantazis DA, Neese F. Density Functional Theory. *Photosynthesis Research*. 2009;102:443-453. Available:<https://doi.org/10.1007/s11120009-9404-8>
- Oyenehin, O. (2017). Structural and solvent dependence of the electronic properties and corrosion inhibitive potentials of 1, 3, 4-thiadiazole and its substituted derivatives-A theoretical investigation. *Physical Science International Journal*, 16(2), 1-8.
- Özçelik, V. O., Li, Y., Xiong, W., and Paesani, F. (2019). Modeling spontaneous charge transfer at metal/organic hybrid heterostructures. *arXiv e-prints*, arXiv-1908.
- Pochettino, A., and Sella, A. (1906). Photoelectric behavior of anthracene. *Acad. Lincei Rend*, 15, 355-363.
- Politzer, P. and Murray, J. S. (1991). Molecular electrostatic potentials and chemical reactivity. *Reviews in computational chemistry*, 273-312.
- Pople, J. A., Schlegel, H. B., Krishnan, R., Defrees, D. J., Binkley, J. S., Frisch, M. J., Whiteside, R. A., Hout, R. H., Hehre, W. J. (1981). *Int. J. Quantum Chem. Quantum Chem. Symp.* 15, 269.
- Ramoroka, M. E., Mdluli, S. B., John-Denk, V. S., Modibane, K. D., Arendse, C. J., and Iwuoha, E. I. (2020). Synthesis and photovoltaics of novel 2, 3, 4, 5-tetrathienylthiophene-co-poly (3-hexylthiophene-2, 5-diyl) donor polymer for organic solar cell. *Polymers*, 13(1), 2.
- Rani, M., Iqbal, J., Mehmood, R. F., Akram, S. J., Ghaffar, K., El-Bahy, Z. M., and Khera, R. A. (2022). Engineering of A- π -D- π -A system based non-fullerene acceptors to

- enhance the photovoltaic properties of organic solar cells; a DFT approach. *Chemical Physics Letters*, 801, 139750.
- Ravindram P. *Introduction to density functional theory*. *Condens. Matter Phys*; 2015.
- Roldao, J. C., Batagin-Neto, A., Lavarda, F. C., and Sato, F. (2018). Effects of Mechanical Stretching on the Properties of Conjugated Polymers: Case Study for MEH-PPV and P3HT Oligomers. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 56(20), 1413-1426.
- Roncaselli, L. K., Silva, E. A., Ramanitra, H. H., Stephen, M., Simões, A. V., Bégué, D., ... and Olivati, C. A. (2021). Study of the effect of solvent on the conductivity of langmuir-schaefer films of poly (fullerene) s. *Materials Research*, 24.
- Secretariat, R. (2020). *Renewables 2020 global status report*. Rep. Paris: REN12.
- Shashi Tiwari, Sudha Tiwari, Rajiv Prakash, S.K. Balasubramanyan. Poli-3-alkiltiyofen (P3AT) Türevleri P3HT, P3BT ve P3DDT bazlı Alan Etkili Transistörlerin Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi. 2013 Yıllık IEEE Hindistan Konferansı (INDICON), 978-1-4799-2275.
- Shriver, D. F., and Atkins, P. W. (1999). *Bioinorganic chemistry*. *Inorganic Chemistry*. 3rd Edition. USA: Oxford University Press.
- Suleiman, A. B., Maigari, A., Gidado, A. S., and Chifu, E. N. (2022). Density functional theory study of the structural, electronic, non-linear optical and thermodynamic properties of poly (3-Hexylthiophene-2, 5-Diyl) in gas phase and in some solvents. *PSIJ*, 26(4), 34-51.
- Tang, C. W. (1986). Two-layer organic photovoltaic cell. *Applied physics letters*, 48(2), 183-185.
- Tang, C. W., and VanSlyke, S. A. (1987). Organic electroluminescent diodes. *Applied physics letters*, 51(12), 913-915.
- Villemin, D., Abbaz, T., and Bendjeddou, A. (2018). Molecular structure, HOMO, LUMO, MEP, natural bond orbital analysis of benzo and anthraquinodimethane derivatives. *Pharmaceutical and Biological Evaluations*, 5(2), 27-39.
- Volmer, M. (1913). Die verschiedenen lichtelektrischen Erscheinungen am Anthracen, ihre Beziehungen zueinander, zur Fluoreszenz und Dianthracenbildung. *Annalen der Physik*, 345(4), 775-796.
- Yağlıoğlu, E., and Özmen, Ö. T. (2014). Au/P3HT: PCBM/n-Si (MPY) Schottky Bariyer Diyotun Bazı Elektriksel Parametrelerinin Frekansa Bağlı Kapasitans-Voltaj (CV) Karakteristikleri ile İncelenmesi. *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 2(1), 227-234.

Yağmircukardeş, M. D, Kıymax C. Zafer, Senger RT, Şahin H. Diklorobenzen destekli poli(3-heksiltiyofen-2,5-diil) nanotel oluşum mekanizmasının atomik ölçekte anlaşılması. Moleküler Yapı Dergisi; 2017.



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı-Soyadı : Zehra EROL

Eğitim Derecesi	Okul/Program	Mezuniyet Yılı
Lisans	Amasya Üniversitesi	2018

Yabancı Dil

İngilizce

Bilimsel Faaliyetler (Sözlü Bildiri)

Erol, Z. ve Evecen, M. (2023) EFFECTS OF MONO-FLOR(CHLORINE)-SUBSTITUTION ON THE STRUCTURAL AND NON-LINEAR OPTICAL PROPERTIES OF POLY(3-HEXYLTHIOPHENE-2,5-DIYL) FOR SOLAR CELL APPLICATIONS, *3rd International World Energy Conference / December 04-05, 2023 / Kayseri, Türkiye*, 436.