

T.C.
SİNOP ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
DİSİPLİNLERARASI NÜKLEER ENERJİ VE ENERJİ
SİSTEMLERİ ANABİLİM DALI



BOYA DUYARLI GÜNEŞ HÜCRE MATERYALLERİ İÇİN
YÜKSEK POLARİZASYON HESAPLAMALARI

KÜBRA ARDUÇ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DANIŞMAN
PROF. DR. MUSTAFA KARAKAYA

SİNOP- 2023

TEZ KABUL

KÜBRA ARDUÇ tarafından hazırlanan “**BOYA DUYARLI GÜNEŞ HÜCRE MATEYALLERİ İÇİN YÜKSEK POLARİZASYON HESAPLAMALARI**” başlıklı bu çalışma, **17.01.2023** tarihinde yapılan savunma sınavı sonucunda **OYBİRLİĞİ** ile **BAŞARILI** bulunarak, jürimiz tarafından **YÜKSEK LİSANS tezi** olarak kabul edilmiştir.

Başkan (Danışman)	Prof. Dr. Mustafa KARAKAYA Sinop Üniversitesi / Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi	İmza
Üye	Prof. Dr. Murat YILDIZ Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi / Kamil Özdağ Fen Fakültesi	İmza
Üye	Doç. Dr. Hasan OĞUL Sinop Üniversitesi / Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi	İmza

Enstitü Müdürü

Prof. Dr. Fadime DİRİK

.....

ETİK BEYANI

Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında; 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 çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklikyapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu, bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Kübra ARDUÇ

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BOYA DUYARLI GÜNEŞ HÜCRE MATEYALLERİ İÇİN YÜKSEK POLARİZASYON HESAPLAMALARI

KÜBRA ARDUÇ

SİNOP ÜNİVERSİTESİ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
DİSİPLİNLERARASI NÜKLEER ENERJİ VE ENERJİ SİSTEMLERİ
ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: Prof. Dr. MUSTAFA KARAKAYA

Bu tez çalışmasında, boya duyarlı güneş pillerinde duyarlılaştırıcı bir materyalin farklı konformeri için yapısal ve elektronik özellikler incelenmiştir. Hesaplamalar kuantum mekaniksel modelleme yöntemlerini içeren yaklaşımlar ile gerçekleştirilmiştir. Yapıların hesaplanan en yüksek işgal edilmiş orbital enerjileri ve en düşük işgal edilmemiş orbital enerjileri sırasıyla, iyodür elektrolitinin redoks çiftinin enerji seviyesi ve titanyum dioksit yüzeyindeki iletim bandı enerji seviyesiyle karşılaştırılmıştır. Ayrıca duyarlılaştırıcı konformerleri için statik ve frekansa bağlı yüksek polarizasyon hesaplamaları yapılmıştır. Hesaplama sonuçlarında ortalama polarizasyon statik değerlerde $C1 > C3 > C2$ sıralamasına sahipken, diğer statik ve frekansa bağlı $\lambda=532,2$ nm’de polarizasyon ve yüksek polarizasyon hesaplamaları $C1 > C2 > C3$ sıralamasındadır. Frekanstan bağımsız ve frekansa bağlı dipol polarizasyon, yüksek polarizasyon hesaplamalarında büyük değerler, yapıların enerji bantları aralığının düşük enerjilerinde elde edilmiştir.

ANAHTAR KELİMELEER: DSSC duyarlılaştırıcı, Yoğunluk fonsiyon teori, lineer olmayan optik

Ocak 2023, 51 Sayfa

ABSTRACT

MSC THESIS

HYPERPOLARIZABILITY CALCULATIONS FOR DYE-SENSITIZED SOLAR CELL MATERIALS

KÜBRA ARDUÇ

**SINOP UNIVERSITY INSTITUTE OF GRADUATE PROGRAMS
DEPARTMENT OF INTERDISCIPLINARY NUCLEAR ENERGY AND
ENERGY SYSTEMS**

SUPERVISOR: Prof. Dr. MUSTAFA KARAKAYA

In this thesis, the structural and electronic properties for the different conformers of a sensitizing material in dye-sensitized solar cells have been investigated. Calculations have been carried out by approaches including quantum mechanical modeling methods. The calculated highest occupied orbital and lowest unoccupied orbital energy levels of the structures have been compared with the energy level of the redox couple of the iodide electrolyte and the conduction band energy level on the titanium dioxide surface, respectively. In addition, static and frequency-dependent hyperpolarizability calculations have been made for the sensitizer conformers. In the calculation results, the average polarizabilities have the order of $C1 > C3 > C2$ in static values, while the other static and frequency-dependent polarizability and hyperpolarizability calculations at $\lambda=532.2$ nm are in the order of $C1 > C2 > C3$. The larger values in static and frequency-dependent dipole polarizability, hyperpolarizability have been obtained at lower energy band gaps of the structures.

KEYWORDS: DSSC Sensitizer, Density Functional Theory, Nonlinear Optics

January 2023, 51 pages

TEŞEKKÜR

Değerli hocam ve tez danışmanım Prof. Dr. Mustafa KARAKAYA'ya böyle bir çalışma yapılmasının önerisinde bulunduğu, tezin planlanmasında ve yürütülmesi gibi birçok aşamalarda gerek yüksek lisans ve lisans öğrenimimde zaman ve mekân gözetmeksizin sabırla yardımcı olduğu için teşekkür ederim.

Ayrıca tüm hayatım ve eğitim hayatımın sürecinde bana olan maddi ve manevi destekleri için bugünlere gelmemin temelini atan annem Ayşe UMUR'a ve babam Hasan UMUR'a sonsuz teşekkür ederim.

Hayatımın her aşamasında benden desteğini esirgemeyen, aldığım kararları destekleyen, benim için her türlü fedakârlıkta bulunan kıymetli eşim Kürşat ARDUÇ'a teşekkür ederim.

Kübra ARDUÇ

İÇİNDEKİLER

Sayfa

TEZ KABUL	i
ETİK BEYANI	ii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
TABLolar DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER ve LİTERATÜR ÖZETİ	3
2.1. Güneş Hücre Teknolojileri	3
2.2. Boya Duyarlı Güneş Hücreleri (DSSC'ler)	6
2.3. Literatür Özeti	9
3. MATERYAL VE YÖNTEM	14
3.1. Materyal	14
3.2. Yöntem	14
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	19
5. SONUÇ	32
KAYNAKLAR	34
ÖZGEÇMİŞ	40

TABLÖLAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 4.1 DSSC tabanlı rutenyum kompleksi konformerleri için farklı yaklaşımlarda hesaplanan enerji değerleri	20
Tablo 4.2 Metal ve ligandların DSSC duyarlılaştırıcı üzerinde kompleksleşme enerjileri	25
Tablo 4.3 C1, C2 ve C3 yapılarının DFT/B3LYP yaklaşımında hesaplanan yükseltgenme (YDMO), indirgenme (DBMO) enerji seviyeleri	266
Tablo 4.4 Elektrik dipol moment bileşenleri ve toplam değerleri	28
Tablo 4.5 Statik dipol polarizasyon $\langle\alpha\rangle(0;0)$, birinci yüksek polarizasyon beta $\beta_{top}(0;0,0)$, ikinci yüksek polarizasyon gamma $\langle\gamma\rangle(0;0,0,0)$ değerleri ve seçilmiş bileşenleri	29
Tablo 4.6 Frekansa bağlı dipol polarizasyon ve seçilmiş bileşenleri	30
Tablo 4.7 Frekansa bağlı birinci yüksek polarizasyon, ve seçilmiş bileşenleri	31

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1 (a) Dünya’da enerji kaynağına göre birincil enerji tüketimi, (b) Enerji kaynaklarına göre Dünya’da net elektrik üretimi	2
Şekil 2.1 Solar hücrenin içyapısı.	4
Şekil 2.2 Fotovoltaik hücre tipleri	4
Şekil 2.3 (a) Bakır indiyum diselenid ve (b) kadmiyum tellür hücrelerinin şematik yapıları.	6
Şekil 2.4 (a) Boyaya duyarlı hale getirilmiş güneş pilinin şematik gösterimi (Gong, 2012), (b) Kompakt bir TiO_2 katmanına sahip DSSC'nin şematik gösterimi (Yu vd., 2009; Gong, 2012'dan).TCO: şeffaf iletken oksit, TiO_2 : titanyum dioksit, Pt: platin, FTO: flor katkılı kalay oksit, I^- : iyodür, I_3^- : triiyodür	7
Şekil 2.5 Boya duyarlı güneş pilinde temel hal, oksitlenmiş ve uyarılmış durumları için enerji diyagramı.	8
Şekil 4.1 C1, C2 ve C3 yapıların optimizasyonu için kullanılan temel setlerde bağlı enerji değişimleri	19
Şekil 4.2 C1 yapısının optimize edilen geometrik yapıları.....	21
Şekil 4.3 C2 yapısının optimize edilen geometrik yapıları.....	22
Şekil 4.4 C3 yapısının optimize edilen geometrik yapıları.....	23
Şekil 4.5 C1 yapısı için donör-akseptör gruplarını gösteren modellemeler	24
Şekil 4.6 C1 duyarlılaştırıcı için uyarılmış durum hesaplamalarından elde edilen simülasyonel UV-Görünür spektrumu.....	27

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

CIS	: Bakır İndiyum Diselenid
Voc	: Açık Devre Gerilimi
CdS	: Kadmiyum Sülfür
CdTe	: Kadmiyum Tellürid
NiCd	: Nikel Kadmiyum
SnO₂	: Kalay Oksit
eV	: Elektrovolt
TiO₂	: Titanyum Dioksit
kWh	: Kilowatt Saat
mm	: Milimetre
m²	: Metrekare
Pt	: Platin
FTO	: Flor Katkılı Kalay Oksit
I⁻	: İyodür
I₃⁻	: Triiyodür
ITO	: İndiyum Katkılı Kalay Oksit
Ru	: Rutenyum
dc bpy	: 4,4'-dikarboksilik-2,2'-bipiridin
bpy	: 2,2'-bipiridin
C	: Karbon
H	: Hidrojen
N	: Azot
O	: Oksijen
D	: Debye
I	: Akım
Å	: Ångström
(NCS)₂	: İzotiyosiyanat
S	: Kükürt

Kısaltmalar

ETKB	: Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı
DSSC	: Boya Duyarlı Güneş Hücresi
AB	: Avrupa Birliği
GEPA	: Türkiye'nin Güneş Enerjisi Potansiyeli Atlası
GES	: Güneş Enerji Santrali
DFT	: Yoğunluk Fonksiyon Teorisi
GSOP	: Temel Hal Oksidasyon Potansiyeli
ESOP	: Uyarılmış Hal Oksidasyon Potansiyeli
HF	: Hartree-Fock
MP	: Møller-Plesset
B3	: Becke'nin Üç Parametrelili Değişim Fonksiyonu
LYP	: Lee-Yang-Parr Korelasyon Değişim Fonksiyoneli
TCO	: Şeffaf iletken oksit

YDMO
DBMO

: En Yüksek Dolu Orbital Enerjisi
: En Düşük İsgal Edilmemiş Boş Orbital Enerji



1. GİRİŞ

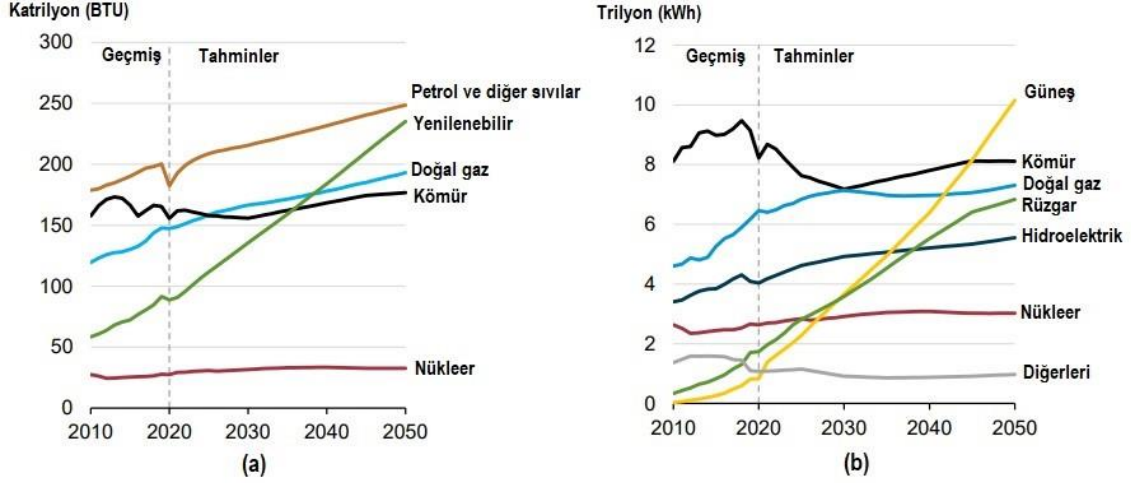
Günümüzde artan nüfus ve gelişen teknolojiyle birlikte enerji ihtiyacı her geçen gün artmaktadır. Artarak devam eden enerji talebi dünya üzerinde fosil kaynakların tükenmesine neden olmakta ve çevresel zararları da beraberinde getirmektedir. Dünyada enerji ihtiyacının büyük çoğunluğu fosil yakıtlardan karşılanmaktadır. Klasik kaynaklar olarak da bilinen bu fosil kaynakların kısıtlı olması ve sürekli fiyat artışları dünya ülkelerini ekonomik ve politik açıdan olumsuz etkilemektedir. Ayrıca bu tür enerjinin çevrim-taşıma ve tüketim aşamalarında çevreye zararlı etkileri, fosil yakıtlarının kullanımı sonucu oluşan gazların sera etkisine ve atmosfer sıcaklık artışına sebep olması, yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelimin kaçınılmaz olduğunu göstermektedir. Her ülke kendisinin dışa bağımlılığını azaltmak ve ekonomik seviyesini yükseltmek için enerji bağımlılığını en aza indirmelidir. Bu nedenle ülkeler yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmiştir.

Yenilenebilir kavramı, alınan enerjinin verilen enerjiye oranla tükenmemesi yani kendini yenileyebilmesidir. Fosil kaynaklarla karşılaştırdığımızda daha çevrecidir. Kaynak sürekli kendini yenilediğinden sonsuz bir enerji olarak ta düşünülebilir (Kanat, 2019).

Yenilenebilir enerji kavramı ülkemizde 5346 sayılı yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Elektrik Enerjisi Üretimi Amaçlı Kullanımına ilişkin kanunda güneş enerjisi, rüzgâr enerjisi, hidrolik enerji, dalga (gelgit) enerjisi, hidrojen enerjisi, jeotermal enerji, biyogaz enerjisi olarak ayrılmıştır. Ülkemiz coğrafi konumu itibarıyla yüksek güneş enerjisi potansiyeline sahiptir. Bakanlık tarafından hazırlanan Güneş Enerjisi Potansiyeli Atlasına göre yıllık toplam güneşlenme süresi 2.741 saat (günlük ortalama 7,5 saat), yıllık toplam gelen güneş enerjisi 1.527 kWh/m².yıl (günlük ortalama 4,18 kWh/m².gün) olduğu tespit edilmiştir (ETKB, 2015).

Güneş enerjisinden daha fazla yararlanılabilmesi için yapılacak olan ar-ge çalışmaları sayesinde mevcut potansiyel daha fazla artacak ve ülkemizin enerji alanında dışa bağımlılığı azalacaktır. Solar enerji türünün hava kirliliğine ve iklim değişikliğine sebep olan zararlı atıkları bulunmaz. Fosil kaynakların sebep olduğu enerji savaşları, ticaret anlaşmazlıkları, enerji fiyat artışları gibi olumsuzlukları beraberinde getirmez. Kaynağı tükenmeyen ve yenilenebilir olduğundan ülkelerin dışa bağımlılığını azaltırken

kurulacakları bölge için istihdam oluşturur ve ülke ekonomisine büyük katkıda bulunurlar.



Şekil 1.1’ de Dünya’da geçmiş dönemlerde ve gelecekte tahmin edilebilen birincil enerji kaynaklarının tüketimi ve bu kaynaklardan elde edilen elektrik enerjisi üretimi verileri yer almaktadır. Sıvı yakıtlar birincil enerjinin en büyük kaynağı olmaya devam ediyor, ancak yenilenebilir enerji kullanımı diğer yakıtların seviyesine ulaşacağı tahmin edilmektedir. Şekil 1.1.b’ ye göre de elektrik enerjisi sektöründe önümüzdeki yaklaşık 20 yılda yenilenebilir enerji üretimi, özellikle güneş enerjisinde, doğal gaz ve kömürden üretime yaklaşacağı tahmin edilmektedir (URL-1, 2021).

T.C Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı 2019-2023 stratejik planına göre, sürdürülebilir enerji arz ve güvenliğini sağlamak amacıyla yerli ve yenilenebilir enerji kaynaklarına dayalı elektrik kurulu gücünün toplam kurulu güce oranının %59’dan % 65 seviyesine yükseltilmesi sağlanacak ve enerji verimliliğine yönelik kamuoyu farkındalığını artıracak çalışmalar yapılacağı bildirilmiştir. Pek çok Avrupa ülkesi, emisyonların azaltılması yönünde hedefler belirlemiştir. Avrupa İklim Değişikliği Programı yoluyla, AB düzeyinde çeşitli politikalar ve tedbirler de kabul edilmiş olup yenilenebilir enerji kullanım hedeflerinin artırılması ve enerji verimliliği konusunda iyileştirmeler amaçlanmıştır. Avrupa Birliği Çevre Ajansı’na göre, Avrupa Birliği Enerji Yol Haritası 2050 Planlaması’nda; sera gazı emisyonlarını 1990 yılının emisyon seviyelerinin altına düşürülmesi amaçlanmıştır.

2. GENEL BİLGİLER ve LİTERATÜR ÖZETİ

Güneş yaklaşık %90'ı hidrojen atomundan oluşmaktadır. Güneşte meydana gelen çekirdek tepkimeleri sayesinde hidrojen helyuma dönüşür. Dönüşüm esnasında bir miktar enerji üretir ve bu enerjiye “Güneş Enerjisi” denir. Yaşamın temel kaynağı olan güneş ve güneşten saçılan enerjinin yalnızca 2,2 milyarda biri dünyamıza ulaşmaktadır (URL-2, 2020).

Üzerinde yaşadığımız dünya ve canlıların hayat devamlılığını sağlamada güneş, temel bir enerji kaynağıdır. Bugün insanoğlunun kullandığı enerji kaynaklarının tamamına yakını güneş kaynaklıdır. Geçmişten günümüze birçok alanda güneşten ve güneş enerjisinden faydalanılmaktadır.

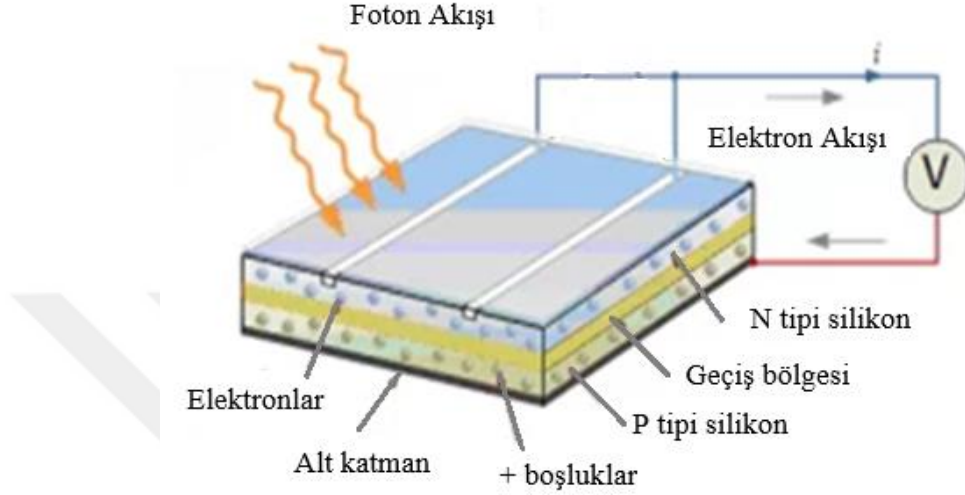
2.1. Güneş Hücre Teknolojileri

Güneşten gelen ışınlarının fotovoltaiik paneller sayesinde doğrudan elektrik enerjisine dönüşü sağlanır. Elektrik enerjisine çeviren bu yarıiletken maddelerin yüzeyleri çoğunlukla kare, dikdörtgen, daire biçiminde üretilmektedir. Fotovoltaiik hücreler genellikle 125mm x 125mm ya da 156mm x 156 mm boyutlu üretilmektedir. Kalınlıkları ise 0,15-0,2 mm arasında değişebilir (Girgin, 2011).

Fotovoltaiik ilkeye dayalı olarak çalışan güneş panelleri, güneşten gelen ışınların hücrelere ulaşmasıyla hücrelerin uç kısımlarında elektrik gerilimi üretilir. Ürettiğimiz elektriğin kaynağı güneştir ve bazı laboratuvarlarda yapay kaynaklar da kullanılabilir. Güneş hücrelerinin hareketli parçası bulunmadığından uzun ömürlü kullanılabilir ve teorik olarak ta sonsuz ömürlü kabul edilirler. Bazen bir yol aydınlatmasında, bazen hesap makinelerinde, küçük aletlerde kullanılırken hücrelerin birbirine istenilen ihtiyaca göre seri ya da paralel bağlanması sonucunda binlerce konutun elektrik ihtiyacını karşılayabilirler (Girgin, 2011; URL-3, 2020).

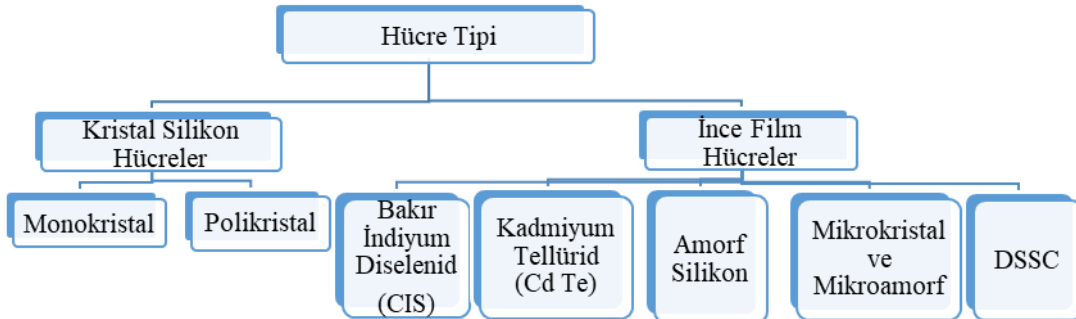
Birinci nesil güneş pillerinin yapısına bakacak olursak, güneş pilleri fotonla çalışan diyot görevini görürler. Diyotlar da yapısında bulunan yarı iletken malzemeler dolayısıyla ışık altında az miktarda elektrik üretirler. Bunun için genel olarak silikon veya silisyum kullanılır. Gün ışığı yarı iletken malzemeye düştüğü zaman malzeme tarafından soğurulur. Burada, ışınım kendi enerjisini yarı iletken malzemeye verir ve

yarıiletkenlerdeki elektron bağları zayıflar. Zayıflayan bu bağlar nedeniyle elektronların hareketini sağlayarak elektrik çıkışı oluşur ve yarı iletken malzemenin üzerine yerleştirilen metal kolektörler de bu elektrik akımını toplar.



Şekil 2.1 Solar hücrenin içyapısı (URL-4, 2020).

Şekil 2.1 ‘de solar hücrenin içyapısı ve katmanları gösterilmiştir. Fotovoltaik pil çeşitleri, temelde kristal silikon hücreler ve ince film hücreler olarak ikiye ayrılmaktadır. Günümüzde en yaygın olarak kristal silikon hücreler kullanılsa da ince film hücreler de yapılan araştırma geliştirme çalışmalarıyla teknolojisi gelişmiş ve pazar payı artmıştır. Şekil 2.2 ‘de fotovoltaik hücre tipleri sınıflandırılmıştır.



Şekil 2.2. Fotovoltaik hücre tipleri (Girgin, 2021)

Monokristal güneş pilleri en eski ve fotovoltaik alanda en verimli olan pillerdir. Verimlilikleri % 13 - % 18 arasında değişmektedir. 1916 yılında Polonyalı Kimyager olan Jan Czochralski tarafından üretilmiştir (URL-3, 2020).

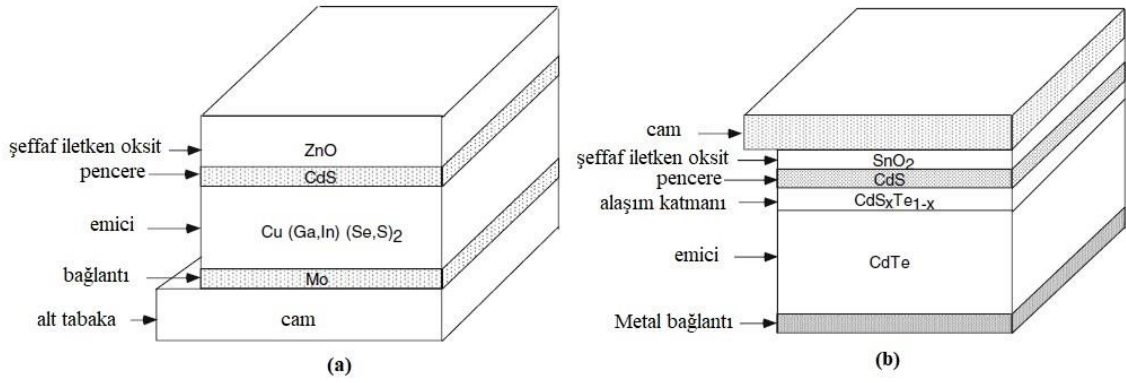
Polikristal hücreler, kristal yapılı silisyumun erimiş yarı iletken silisyum kalıplarda soğutulması ile elde edilir. Kalıpta soğuyan yarı iletken bloklar, kare şeklinde ve 0,2 - 0,3 mm kalınlıklarında dilimlenir. Son olarak yarı iletken malzemeler birbirlerinden ayrılmayacak şekilde özel yapıştırıcılar ile tutturulur ve gerekli bağlantısı yapılır. Monokristal panellere göre görünümü daha açık mavidir. Modül verimliliği % 13 civarındadır (Çingı, 2019).

İnce film güneş pilleri için ilk çalışmalar M. Wolf ve J. Lofersky tarafından yapılarak yüksek verimlilik için ideal parametreler geliştirilmiştir. Bu teknikte, soğurma özelliği daha iyi olan maddeler kullanılarak daha az kalınlıkta (tek kristalin 1-500'ü kalınlığında) güneş pilleri yapılır. Hücre kalınlığının incelmesinin getirdiği aktif hacimde ki azalma, doyma akımını azaltarak, açık devre gerilimi arttırılmıştır (Ünal, 2006; Aydın, 2016).

İnce film güneş pillerinde yeni bir gerilim artışının akımı yükselmediği andaki akım değerine doyma akımı, devre üzerinden hiç akım geçmiyor iken ($I=0$) üretilen gerilim açık devre gerilimidir (V_{oc}). Açık devre gerilimi bir güneş pilinin üretebileceği maksimum gerilimdir (Aydın, 2006).

Bakır-indiyum diselenid (CİS) yapıları küçük hücreler için yüksek verimlilikleri teknolojilerdir. Diğer ince film teknolojilerinden farklı olarak CİS teknolojisi genellikle bir cam alt tabaka üzerine biriktirmeyi içerir (Şekil 2.3.a). Daha sonra hücre/alt tabaka kombinasyonuna ilave bir cam üst kapak lamine edilir. Mevcut tasarımlar, çözültiden biriken ince bir kadmiyum sülfür (CdS) tabakası gerektirir (Green, 2007). Bir kadmiyum tellürid (CdTe) hücresi için teknik bir şema da Şekil 2.3.b' de gösterilmiştir. Kadmiyum sülfür tabakası, çözültiden şeffaf iletken bir kalay oksit tabakası ile kaplanmış bir cam levha üzerine bırakılır. Bu katmanı yakın aralıklı süblimasyon, buhar taşıma, kimyasal püskürtme veya elektro kaplama gibi çeşitli tekniklerle ana kadmiyum tellür hücresinin biriktirilmesi takip eder. CdTe hücreleri cam ve metal bağlantı tabakası arasında; SnO_2 şeffaf iletken oksit, CdS pencere, CdS_xTe_y alaşım katmanı ve CdTe emici katman bulunmaktadır. CdTe modülleriyle ilgili ana sorun, kadmiyumun toksisite yani zehirlilik özelliğiyle ilgili olmasıdır. Fotovoltaik modüllerde kadmiyumun yoğunlaştırılmasının

çevre için olumlu bir adım olduğu tartışılmaktadır (Green, 2007). Yasal bir zorunluluk olmasına rağmen, son 20 yılda nikel-kadmiyum (NiCd) pillerin (Avrupa'da) yalnızca yaklaşık % 4' ünün toplandığı iddia edilmiştir (Plachy, 2003; Green, 2007). Kadmiyum-tellürid alanındaki eski üreticilerden BP Solar ve Matsushita, çevresel kaygıların etkisine atıfta bulunarak bu teknolojiyi terk etmişlerdir (Schmela ve Kruitmann, 2002; Schmela, 2003; Green, 2007).



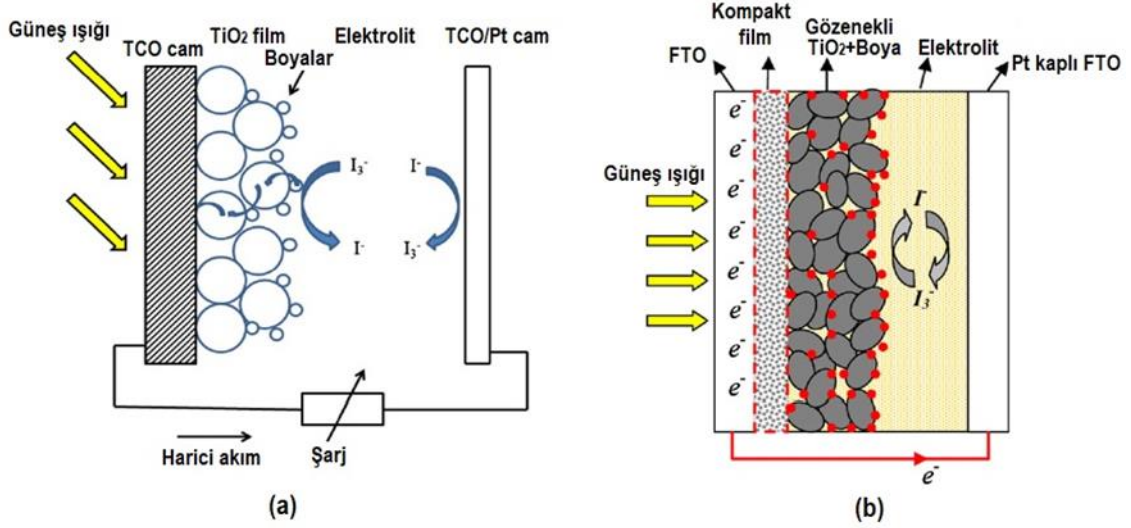
Şekil 2.3 (a) Bakır indiyum diselenid ve (b) kadmiyum tellür hücrelerinin şematik yapıları (Green, 2007).

Amorf silikon, ince film güneş pili malzemesi olarak amorf silikon; bol bulunma, toksit olmama, esnek ve düşük maliyetli alt tabakalar üzerinde modül üretimini mümkün kılan düşük işlem sıcaklığı gerektirme, geniş alan biriktirme için teknolojik yetenekliliği, malzeme gereksinimleri düşük olması (1-2 mm aralığında), kristal silikon ile karşılaştırıldığında doğal yüksek absorpsiyon katsayısına sahip olma özelliklerinden dolayı yaygın olarak kabul edilir. Yüksek ışık absorpsiyonu, tüm optik geçişlere izin verecek şekilde malzemede doğal olarak yüksek düzensizlikten ve $10^{19}/\text{cm}^3$ mertebesinde sarkan bağlardan kaynaklanır. Biriktirme sırasında filme %10 hidrojen eklenmesi, kusurların yoğunluğunu büyük ölçüde $10^{16}/\text{cm}^3$ 'e düşürür ve 1,1 eV seviyesinde bant aralığı olan kristal Si ile karşılaştırıldığında, 1,75 eV' ta iyi tanımlanmış bir optik eşiği yani hareket boşluğu olan yeni ve egzotik bir malzemeden oluşur (Chopra vd., 2004).

2.2. Boya Duyarlı Güneş Hücreleri (DSSC'ler)

DSSC'ler; organik ve polimerik güneş hücreleri, perovskit hücreler, kuantum nokta hücreleri ve çok eklemlili hücreler ile üçüncü nesil fotovoltailer arasındadır. DSSC'ler,

foto-duyarlı anot ve elektrolit arasında oluşturulan bir yarı iletkene dayanan ince filmler biçimindeki düşük maliyetli güneş pilleridir (Luceño-Sánchez vd., 2019).



Şekil 2.4 (a) Boyaya duyarlı hale getirilmiş güneş pilinin şematik gösterimi (Gong, 2012), (b) Kompakt bir TiO₂ katmanına sahip DSSC'nin şematik gösterimi (Yu vd., 2009; Gong, 2012'dan). TCO: şeffaf iletken oksit, TiO₂: titanyum dioksit, Pt: platin, FTO: flor katkılı kalay oksit, I⁻: iyodür, I₃⁻: triiyodür (Gong vd., 2012)

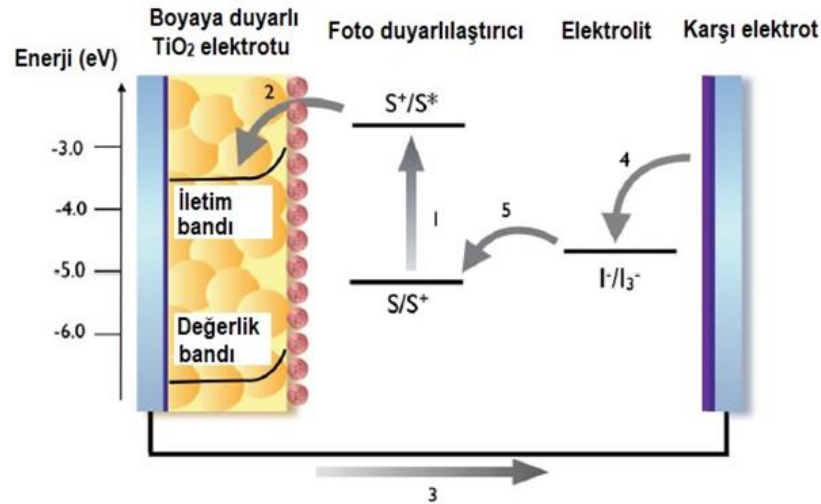
Şekil 2.4. şemalarına göre güneş ışığına maruz kalan sistemde, boya duyarlılaştırıcılar uyarılır ve buradan mezo-gözenekli oksit filmin iletim bandına bir elektron enjekte edilir. Üretilen bu elektronlar anoda yayılır ve çevrimi tamamlamak için katot yüzeyindeki elektrolit tarafından toplanmadan önce dış yükte kullanılır. Elektriksel iletkenliği ve ışık geçirgenliğini arttırmak için altlık olarak iletken cam kullanılır. Esas olarak iki tür iletken cam vardır: indiyum katkılı kalay oksit (ITO) ve flor katkılı kalay oksit (FTO). Yarı iletken elektrot genellikle bir nano kristal titanyum dioksit (TiO₂) tabakasıdır. Bu tabaka iletken yaklaşık 5–30 µm kalınlıkta iletken cam katman üzerine biriken ve hem eksiton hem de elektron transfer sürecinde önemli bir rol oynayan ince bir filmidir (Gong vd., 2012).

Gratzel ve O'Regan tarafından 1991 yılında boya duyarlı hücre fikri ortaya atılmıştır. Düşük verimliliğe sahip olsalar da monokristal ve polikristal hücrelere göre en büyük avantajları maliyeti düşüktür (O'Regan vd., 1991; Çakar, 2017).

Boya duyarlı güneş pillerinin çalışma prensibi geleneksel hücelere göre çok farklıdır. Bu güneş pillerinde iki iletken cam arasına uygulanmış olan boyar hücre üzerinden elektrik üretimi sağlanır. Gün ışığı hücrelerin üzerine geldiği an, elektronlar aktifleşip boyar madde üzerinden geçişi sağlanır ve Titanyum dioksit iletkenlik bandına geçmeye başlar. Boyar madde üzerine uygulanmış olan elektrolit içerisinde gerçekleşmekte olan redoks tepkimeleri sayesinde, boyar madde katyonları nötr hale gelir. Elektrolit yükseltgenir ve dış devreden gelen elektron ile indirgenir. Güneş pili, son aşamada sağlanan redoks tepkimeleri sayesinde sürekli olarak elektrik enerjisi üretimi sağlamış olur. (Çakar, 2017)

Boya duyarlı güneş pillerinin yapısı iletken cam, duyarlılaştırıcı (boya), elektrolit çözeltisi, yarı iletken katman (TiO_2) ve katalizör olmak üzere beş temel bölümden oluştuğu görülmektedir (Kocaman, 2014).

Ana bileşenler olarak; şeffaf iletken cam alt tabaka üzerinde yatırılan bir mezo-gözenekli oksit tabakasından (genellikle TiO_2) oluşan bir foto anot, ışığı toplamak ve fotonla uyarılan elektronlar üretmek için TiO_2 tabakasının yüzeyine kovalent olarak bağlanmış bir boya duyarlılaştırıcının tekli tabakası, karşı elektrotta elektronları toplamak ve boya rejenerasyonunu etkilemek için organik bir çözücü içinde redoks çifti (genellikle I^-/I_3^-) içeren bir elektrolit ve platin kaplı iletken cam alt tabakadan yapılmış bir karşı elektrot (Gong vd., 2017).



Şekil 2.5 Boya duyarlı güneş pilinde temel hal, oksitlenmiş ve uyarılmış durumları için enerji diyagramı (Reynal ve Palomares, 2011).

Güneş spektrumunun geniş bir aralığını absorbe edebilen bir boya ile nano kristal yarı iletkenin hassaslaştırılmasına dayanan rejeneratif foto elektrokimyasal hücreler olarak isimlendirilen DSSC'lerde S, S⁺, S* sırasıyla temel halde, oksitlenmiş durumda ve uyarılmış durumdaki foto duyarlılaştırıcıları temsil etmektedir (Hagfeldt vd., 2010).

Şekil 2.5' te 1 no.lu kısım, $S + h\nu \rightarrow S^*$ denklemi ile boyanın foto-uyarılması şematize eder. Burada foto duyarlılaştırıcı, Ru(II) tabanlı boyalarının metal-ligand yük-transfer geçişine tekabül eden, temel durumundan uyarılmış duruma bir elektronu yükseltir. Bu elektron daha sonra, arka kontağa gelen ve harici bir devreden (3 no.lu kısım) karşı elektrotta akan yarı iletkenin iletim bandına enjekte edilir. Elektron enjeksiyonu denklemi; $S^* + TiO_2 \rightarrow S^+ + e^- - TiO_2$ şeklinde verilir. Karşı elektrotta elektronlar elektrolitte bulunan redoks çiftine aktarılır. En yaygın olarak kullanılan elektrolit, I⁻/I₃⁻ redoks çiftini içerir ve karşı elektrotta triiyodür, iyodide dönüştürülür. Yani elektrolit rejenerasyonu denklemi, $I_3^- + 2e^- \rightarrow 3I^-$ şeklinde verilir. Son olarak, oksitlenmiş boya rejenerasyonu denklemi olarak ($2S^+ + 3I^- \rightarrow 2S + I_3^-$) elektrolitten elektron verilmesi ile oksitlenmiş boyanın rejenerasyonu ile döngü tamamlanır. Boyaya duyarlı güneş pillerinin rejeneratif döngüsü, tersine çevrilebilir reaksiyonlara dayanır ve cihazlar, kalıcı kimyasal dönüşümlere maruz kalmadan güneş ışığını elektriğe dönüştürebilir (Reynal ve Palomares, 2011)

2.3. Literatür Özeti

Güneş enerjisinin toplanmasında kullanılan güneş hücreleri; materyallerin bileşimine göre kristal olmayan, tekli kristal silikon hücreler, çoklu kristal, organik boya güneş hücreleri gibi sınıflandırılabilir. Güneş hücrelerinde genellikle boya duyarlı güneş hücreler (DSSC'ler), silikon kristal materyallere göre düşük üretim maliyeti gibi önemli avantajları sebebiyle yoğun ilgi görmektedir. Grätzel hücresi olarak ta bilinen DSSC' ler, geniş enerji bantlı yarı iletken üzerine kurulan ışık duyarlılığı ile güneş enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren cihazlardır. DSSC' ler 2000' li yılların başında p-n bağlantılı fotovoltaiik cihazlarına teknik ve ekonomik olarak güvenilir bir alternatif sağlamaktadır. Nanokristal morfolojiye sahip oksit filmleriyle birlikte geniş bir absorpsiyon bandına sahip geçiş metali komplekslerinin kullanımı, güneş ışığının büyük bir bölümünün toplanmasına izin verir. Gelen fotonların elektrik akımına dönüştürülmesi, tüm görünür

bölge boyunca uzanan geniş bir spektral aralıkta sağlanmaktadır (Grätzel, 2001a; Grätzel, 2003).

Grätzel (2001b)' in fotovoltaiik uygulamalarda sol-jel ile işlenmiş TiO_2 filmleri üzerine yaptığı çalışmasında; güneş enerjisinden elektriğe dönüşüm verimliliğine %10'un üzerinde ulaşılmış ve katı hetero eklem varyantları da dahil olmak üzere boyaya duyarlı nano kristal güneş pilinin yeni kavramlarını tartışılmıştır. Çalışmada ayrıca, mezo gözenekli TiO_2 filmlerin Sol-Jel yöntemi ile hazırlanması, şeffaf iletken cam üzerine bırakılan bir TiO_2 filminin tarama mikroskobu görüntüleri yayınlanmıştır (Grätzel, 2001b).

Chen ve ark. (2012) boyaların optik ve elektriksel özelliklerini incelediği çalışmasında; düzlemsel hetero eklemlere dayalı organik fotovoltaiik hücrelerde donör malzeme olarak karein (*squaraine*, SQ) kullanmış, karein filmlerinin fotovoltaiik hücreler üzerinde nümerik uyum ve simülasyon yoluyla fotovoltaiik performansı tartışılmıştır. Çalışmada termal işlemin, fotovoltaiik hücrelerin azaltılmış doyma akımına atfedilebilecek verimliliği artırdığı, %4,1' lik bir güç dönüştürme verimliliği elde edildiği ve simülasyon sonuçlarının deneysel verilerle güçlü uyumu vurgulanmıştır (Chen vd., 2012).

Adedokun ve ark. (2016) çalışmalarında, DSSC' lerin yapısı, çalışması, içeriği, doğal boya duyarlaştırıcıları hakkında önemli bilgiler yayınlamış ve DSSC' lerin performans değerlendirilmesi yapılmıştır. DSSC, iyodür ve triiyodür iyonları içeren bir elektrolit ve bir nano-kristal gözenekli yarı iletken elektrot tarafından emilen boyadan oluşur. DSSC' lerde duyarlaştırıcı olarak davranan boya, ışınlarının emilmesi ve dönüştürülmesinde önemli bir görev üstlenir. Boyalar organik, inorganik boya olarak sınıflandırılır. İnorganik boyalar DSSC' lerin büyük verimlilikle üretilmesi için önemli boyalardan olmasına karşılık saflaştırılmaları oldukça zor ve pahalıdır. Bu nedenle, pahalı ve nadir inorganik duyarlaştırıcılara alternatif bulmak için doğal boyalar en uygun alternatif olarak kabul edilir. DSSC' lerin avantajları; düşük üretim maliyeti, kolay ulaşılabilirlik, hammadde bulunabilirliğinin yüksek olması, çevresel risklerin olmaması ve dağınık ışık ve çok renkli seçeneklerde mükemmel performanslı olmasıdır (Adedokun vd., 2016).

Carella ve ark. (2018), DSSC için rutenyum bazlı foto duyarlaştırıcılar (fotosensitizerler), Zn porfirin bazlı duyarlaştırıcılar ve metalsiz organik boyalar üzerine derleme çalışması yapmıştır. Duyarlaştırıcıların ana rolü, güneş fotonlarının emilmesi ve n-tipi yarıiletkenin

iletim bandında ışıkla uyarılmış elektronların enjeksiyonudur. DSSC uygulamaları için foto duyarlaştırıcılar en çok araştırılan bileşenleridir (Carella vd., 2018). Sharma ve ark. (2018), DSSC' lerin çalışma prensipleri, performans ve verimlilik değerlendirmesi, boyaların (foto duyarlaştırıcılar) ve elektrolitlerin foto fiziksel ve elektrokimyasal özelliklerini derleyen bir çalışma yayınlamıştır (Sharma vd., 2018).

Ren ve ark. (2018); Dye R6, Co(II/III) tris(bipiridil) bazlı redoks elektroliti ile hassaslaştırılmış TiO₂ mezo gözenekli filmde parlak bir safir rengi R6 kodlu boya geliştirmişler ve R6 bazlı boyaya duyarlı güneş pilinin %12,6 güç dönüştürme verimliliğiyle dikkate değer bir foto kararlılık gösterdiğini yayınlamışlardır. Çalışmada, sentezlenen R4 ve R6 kodlu boyaların standart hava kütlesi 1.5 küresel (AM1.5G) koşulları altında güneş ışığında ölçülen fotovoltaiik parametreleri ölçülmüş ve konjuge bir omurganın etkisini ortaya çıkarmak için DSSC materyali bu boyaların en yüksek işgal edilen moleküler orbital (YDMO) ve en düşük boş moleküler orbitali (DBMO) üzerinde döngüsel voltamogramları (CV'ler) elde edilmiştir. Temel hal molekülünün indirgenmesi ve oksidasyon başlangıç potansiyelini içeren denklemlerle boşluk enerji seviyeleri yorumlanmıştır. Ayrıca YDMO-DBMO enerji aralıkları yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) hesaplamalarının sonuçlarıyla tutarlı olduğu, spektroskopik ve elektronik özellikler bakımından da bu iki boya için YDMO' dan DBMO' ya S₀→S₁ dikey elektronik geçişleri incelendiğinde organik ürünlerin makul tasarım ve ışığa etkili duyarlılaştırıcılar olduğu bildirilmiştir (Ren vd., 2018).

Elmorsy ve ark. (2020), DSSC' lerde duyarlılaştırıcı ve yardımcı duyarlılaştırıcı yapılar olarak metal içermeyen 2-siyanoasetanilid bazlı organik boyaların tasarımı, sentezi ve fotovoltaiik performansları incelenmiştir. Bu çalışmada araştırmacılar tarafından; döngüsel voltametri ölçümlerine dayanarak temel hal oksidasyon potansiyeli (GSOP) ve uyarılmış hal oksidasyon potansiyeli (ESOP) sonuçları değerlendirilmiştir. Oksidasyon potansiyeli denklemlerinde oksidasyon başlangıcı, CV eğrisinde oksidasyon piklerinin başlangıç oksidasyon potansiyelidir ve GSOP= – [Oksidasyon başlangıcı + 4,7 eV], ESOP = [(GSOP – E₀₋₀) eV denklemleriyle verilir (Babu vd., 2015; Elmorsy vd., 2020).

GSOP ve ESOP; DSSC uygulamaları için belirli bir boyanın uygunluğunu değerlendirmek için temel kriterleri temsil eder. Temel olarak, iyi boya rejenerasyonu elde etmek için GSOP değeri; elektrolit (I⁻/I₃⁻) redoks potansiyelinden (-5.2 eV) daha düşük değerde olmalıdır ve etkili elektron enjeksiyonu oluşturmak için de ESOP değeri;

TiO₂ (-4.2 eV) için iletim bandından (CB) daha elektronegatif (daha büyük enerji değerinde) olmalıdır (Elmorsy vd., 2018; Elmorsy vd.,2020). İncelenen boyalar için GSOP değerleri boya rejenerasyonu olasılığını göstermektedir. ESOP değerleri de elektronun TiO₂ kenarına enjeksiyonunu kullanan TiO₂ CB potansiyelinden (-4.2 eV) enerjik olarak daha yüksek olduğunu göstermektedir. Ayrıca bu çalışmada, duyarlılaştırıcı yapıların elektrokimyasal empedans spektroskopi ölçümleri elde edilmiş ve deneysel fotovoltaiik parametrelerle iyi bir uyum sağladığı sonucuna varılmıştır. Moleküler modelleme çalışmalarında ise araştırmacılar tarafından yoğunluk fonksiyon teoride (DFT) enerji fonksiyoneli B3LYP yardımıyla temel durum geometrilerinin optimizasyonu ve zamana bağlı yoğunluk fonksiyon teori (TD-DFT) yaklaşımında enerji hesaplamaları yapılmıştır. Bu yaklaşımlarla elde edilen bant enerji aralıklarının deneysel CV ölçümleriyle ve de GSOP-ESOP değerleriyle yüksek bir uyum gösterdiği bildirilmiştir (Elmorsy vd., 2020).

Yoğunluk-fonksiyonel teori; malzeme biliminde ve temel mühendislik dallarında özellikle moleküler yapıların, nano yapıların elektronik yapısını araştırmak için kullanılan bir hesaplamalı kuantum mekanik modelleme yöntemidir. DFT, yoğun madde fiziği, hesaplamalı fizik ve hesaplamalı kimyada mevcut olan en popüler ve çok yönlü yöntemler arasındadır. Bu teoriyi kullanarak, çok elektronlu bir sistemin özellikleri, fonksiyoneller, yani başka bir fonksiyonun fonksiyonları kullanılarak belirlenebilir. Bu yaklaşım ve popüler diğer kuantum hesaplama yöntemleri hakkında diğer bölümde detaylı bilgi verilmektedir (URL-5,2022). Daha önceki çalışmalarımızda farklı moleküler yapılar olan, örneğin hipoglisemik aktiviteye sahip yapılarda ve nöro transmisyonda etken madde moleküllerinde, DFT yaklaşımında detaylı spektroskopik hesaplamalar ve TD-DFT yardımıyla etkin dalga boyunda uyarma enerjileri analiz edilmiştir (Karakaya ve Ucu, 2013a, 2013b; Karakaya vd., 2015).

Samiee ve Taghvaeian (2019) tarafından tasarlanan nikel, paladyum ve platin içerikli heteroleptik komplekslerin DFT ve TD-DFT metoduyla geometrik yapıları, elektronik ve lineer olmayan özellikleri incelenmiştir. Araştırmacılar bu komplekslerin doğal bağ orbital analizleri, moleküler orbital dağılımları, enerji aralıkları, absorbe edilen dalga boyları, ışık hasat (harvesting) verimlilikleri, yük transfer tanımlayıcıları ve dipol momenti gibi elektronik özellikleri açısından tüm komplekslerin duyarlılaştırma özelliklerini karşılaştırmıştır, polarize edilebilirlik ve birinci yüksek seviyeli polarize

edilebilirlik hesaplamalarını yayınlamışlardır. Elde edilen sonuçlara dayanarak, metal merkezi ve ditiolat ligandlarının değişiminin özellikle ışık hasat verimlilik ve yüksek seviyeli polarize edilebilirlik olarak optoelektronik özelliklerin ayarlanmasında önemli rol oynadığı değerlendirilmiştir (Samiee ve Taghvaeian, 2019).

DSSC'lerde natural boya sınıfında yer alan ve literatürde biyofotovoltaikler olarak tanımlanan klorofil a ve krosin yapılarının statik ve dinamik doğrusal olmayan optik etkilerini, tek foton soğurma karakterizasyonlarını içeren çalışmaları Karakas ve ark. (2017, 2018) tarafından yayınlanmıştır. Yine DSSC aygıtlarda kullanılan kinoksalin çekirdeğinin kombinasyonlarından olan kromoforların sentezi ve doğrusal/doğrusal olmayan optik etkileri üzerine yapılan son çalışmalardan birinde, D- π -A kromoforların π -konjugasyon köprüsünde yapısal değişimlerinin yüksek mertebeli polarize edilebilirlik değerlerinde önemli artışlara yol açtığı yorumlanmıştır (Islamova vd., 2023).

3. MATERİYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Bu tez çalışmasında, DSSC üretimi için rutenyum tabanlı duyarlılaştırıcı bir kompleksin ve olası konformerlerinin hesaplamalı kuantum mekanik modelleme yöntemleriyle yapısal, elektronik, optiksel özellikleri incelenmiştir. Literatürden seçilen yapı, $\text{Ru}(\text{dcbpy})(\text{bpy})(\text{NCS})_2$, yakın tarihte Chan ve ark. (2020) tarafından sentez çalışması yayınlanan heteroleptik bir rutenyum komplekstir. Sembolik tanımlamalarda dcbpy; 4,4'-dikarboksilik-2,2' -bipiridin, NCS; izotiyosiyanat ve bpy; 2,2'-bipiridin yapılarını temsil etmektedir. Rutenyum tabanlı bu duyarlılaştırıcı; NCS ligandlar, bipiridin ligand ve dipiridofenazin ligand olarak 4 temel bağlantıdan oluşmaktadır (Chan vd., 2020).

Endüstriyel alanda bipiridin ve dipiridin diye adlandırılan bileşikler, aromatik nitrojen içeren hetero-halkalardır ve tümü organik çözücülerde çözünür, suda ise çözünürlüğü az olan renksiz katı ligandlardır. 6 izomerden oluşan bipiridin yapılarının yaygın kullanılanları, 2,2'-bipiridin ve 4,4'-bipiridin ligandlarıdır (URL-6, 2022). Çalışmamızda, $\text{Ru}(\text{dcbpy})(\text{bpy})(\text{NCS})_2$ rutenyum kompleksin *C1*, *C2* ve *C3* üç farklı konformer yapılarını içeren modellemeler için yapısal özellikler ve doğrusal olmayan optik etkiler incelenmiştir.

3.2. Yöntem

Yoğunluk fonksiyonel teoriler, yarı-ampirik yöntemler ve ab initio yöntemleri gibi çok elektronlu sistemlerin hesaplamaları karmaşık çözümlü olduğu için yazılımlar ile gerçekleştirilir ve enerji denkleminin minimum enerjili kararlı sonucu elde edilir. Çalışmalarda kullanılan yazılımlar ve kodlar genelde tutarlı sonuçlar için tekrarlı hesaplar, yani iterasyon tekniği kullanılarak çözümlere ulaşılmaktadır. Çok elektronlu yapılarda elektronun çekirdekten uzaklığı r ve her bir elektronun, küresel simetrik bir $V(r)$ potansiyelinde hareketi olan sistem elde edilebilir. $V(r)$ potansiyeli, çekirdeğin oluşturduğu çekme potansiyeli ile elektronla diğer elektronlar arasındaki ortalama itme potansiyelinin toplam değerini temsil eder. Yaklaşımın temelinde; önce kaba bir itme potansiyeli çözümleme için kullanılır ve dalga fonksiyonu elde edilir. Sonrasında elde edilen dalga fonksiyonu tekrar kullanılarak itme potansiyeli düzeltilir ve bu değer öz

uyumlu potansiyeldir. Başlangıç ve sonuç potansiyeli arasında fark sıfıra ininceye kadar hesaplamalar tekrarlı olarak yapılır. Öz uyumlu yaklaşım olarak bilinen bu metotların başlıcaları, Hartree teorisi ve Thomas-Fermi teorileridir (Karakaya, 2012; Şahin ve Kurucu, 2005).

Kimyasal yapılar için kuantumsal hesaplamalı yöntemler; çözümlemelerde dalga fonksiyonunun ve elektron yoğunluğunun kullanıldığı yaklaşımlar olarak gruplandırılır. Dalga fonksiyonunun kullanıldığı yaklaşımlar ab initio yöntemler ve yarı deneysel yöntemlerdir. Ab initio yöntemler grubunda; Hartree-Fock (HF) metodu, Møller-Plesset (MP) pertürbasyon teorisi ve Kuantum Monte Carlo yöntemleri bulunmaktadır. HF metodu; merkezi alan yaklaşımı ile elektronların potansiyellerinin çekirdek mesafesine bağlı olduğunu ve çok elektronlu sistemler için kullanılan denklemleri tek elektronlu denklemlere dönüştürme yaklaşımıdır. Elektron korelasyonunun HF metoduna katılmasıyla MP teorisi; ikinci, üçüncü ve daha yüksek derecelere yükseltilebilir (MP2, MP3, MP4 gibi). Bu hesaplama mertebeleri yükseltildikçe hesaplama zorlukları artar ve süreler uzar fakat hesaplama sonuçları daha kesindir (URL-7, 2022). Dalga fonksiyonunu esas alan bir diğer yöntem, yarı deneysel yöntemlerdir. Yarı deneysel yöntemler hesaplama performansını artırmak için deneysel verilerden türetilen (ampirik) düzeltmeleri kullanan ve HF metodunun basitleştirilmiş bir versiyonudur (URL-8, 2022). Elektron yoğunluk dağılımı yaklaşımını kullanan yoğunluk fonksiyon teorisi (DFT), diğer ab initio yöntemlerine göre daha etkili sonuçlar vermektedir (Ordukaya, 2019).

DFT, Hohenberg ve Kohn'un (1964) polielektronik dalga fonksiyonunun ve elektronik yoğunluğun (üç boyutlu uzayda gerçek sayı değerli) eşdeğerliğini gösteren teoremleriyle başlamıştır. P statik pozitif yüklü atom çekirdeğinin elektrostatik potansiyelinde hareket eden N elektronlu bir kimyasal yapının temel durum elektronik yapısı ve enerjisi E_0 ' dır. $\rho(r)$ uzayındaki tek bir elektronik yoğunluk dağılımı, toplam elektronik enerjiyi en aza indirir ve bu durum, $E_0 = \min E[\rho(r)]$ fonksiyonel denklemin çözümüdür. Daha sonra Kohn ve Sham (1965), tam polielektronik dalga fonksiyonu için Schrödinger denklemini çözmeye yönelik çoklu cisim probleminin etkili bir potansiyelde hareket eden N -bağımsız elektronlardan çok daha basit olanıyla değiştirilebileceğini göstererek, $E_0 = \min E[\rho(r)]$ denkleminin çözümünde pratik bir algoritma önermiştir. Özetle, hesaplamalı kuantumsal sistemler için DFT' nin önemli avantajları; sayısal ölçeklendirme özelliklerinden, kimyasa yapı doğruluğundan ve uygun potansiyellerin geliştirilmesi koşuluyla tüm

periyodik tabloyu tutarlı bir şekilde kapsayabilme yeteneğinden kaynaklanmaktadır (Toulhoat, 2010).

Tez çalışmamızda bahsi geçen rutenyum kompleksin *C1*, *C2* ve *C3* konformer yapılarının optimizasyon işlemleri, elektronik yapı özellikleri ve yüksek mertebeli polarizasyon hesaplamaları için DFT’de B3LYP hibrit fonksiyonel yaklaşımı kullanılmıştır (Becke, 1993). Hibrit fonksiyoneller, DFT’de değişim-korelasyon enerjisi fonksiyoneline yönelik bir yaklaşım sınıfıdır ve HF teorisi ile ab initio veya yarı deneysel yöntemlerden gelen değişim-korelasyon enerjisini birleştiren bir yaklaşımdır. Hibrit fonksiyonel yaklaşımlardan biri, "Becke, 3-parameter, Lee–Yang–Parr" anlamına gelen B3LYP' dir.

B3LYP yaklaşımını tanımlayan üç parametre, Becke' nin benzer B3PW91 fonksiyoneli atomizasyon enerjisine, iyonizasyon potansiyeline, proton yakınlığına ve toplam atomik enerjiye uyarlamasından alınmıştır (Becke ve Axel, 1993; URL-9, 2022).

Doğrusal olmayan optik, gelen ışığın frekansı, polarizasyonu, fazı gibi özelliklerin doğrusal olmayan tepkisini açıklar (Rigamonti, 2010). Doğrusal olmayan bu etkileşimler, bir kısım optiksel olayları ve kavramları içermektedir. NLO’da İkinci harmonik üretimi (SHG) ya da frekansın ikiye katlanması, iki kat frekansla (dalga boyunun yarısı) ışık üretimidir ve burada iki foton yok edilerek frekansın iki katında tek bir foton oluşturulur. Üçüncü harmonik üretimi (THG), üçlü frekansla ışık üretimidir yani üç foton yok edilir ve frekansın üç katında tek bir foton oluşturulur. Yüksek harmonik üretimi (HHG), orijinalinden çok daha yüksek frekanslarda (yaklaşık 100-1000 kat daha fazla) ışık üretimidir. Toplam frekans üretimi (SFG), SHG’nin farklı özel bir durumudur ve diğer iki frekansın toplamı olan bir frekansla ışık üretimine denir.

Optik alanların çok büyük olmadığı parametrik ve anlık doğrusal olmayan optik olaylar; *t* zamanında dielektrik polarizasyon yoğunluğunun (birim hacim başına elektrik dipol momenti) *P(t)*, elektrik alanı *E(t)* cinsinden bir Taylor serisi açılımı ile açıklanabilir;

$$P(t) = \epsilon_0(\chi^{(1)}E(t) + \chi^{(2)}E^2(t) + \chi^{(3)}E^3(t) + \dots \chi^{(n)}E^n(t)) \quad (3.1)$$

Bağıntıda $\chi^{(n)}$ katsayısı, ortamın *n*. dereceden alınganlık değeridir ve böyle bir terimin varlığına genellikle *n*. dereceden doğrusal olmama durumu denir. Polarizasyon yoğunluğu *P(t)* ve elektrik alanı *E(t)* basitlik açısından skaler olarak kabul edilmektedir. Genel olarak $\chi^{(n)}$, polarizasyon yoğunluğunun hem parametrik etkileşimin polarizasyona bağlı doğasını hem de doğrusal olmayan malzemenin simetrilerini temsil eden (*n* + 1).

derece tensörüdür. Tensör kavramı, bir uzayın koordinatlarının fonksiyonları olan bir dizi bileşen tarafından temsil edilen, bir vektöre benzer ancak daha genel bir matematiksel nesne olarak tanımlanabilir. Elektromanyetik dalgaların incelenmesinin merkezinde doğrusal olmayan bir malzemede dalga denklemi, serbest yük içermeyen izotropik bir uzayda Maxwell denklemlerinden aşağıdaki gibi yazılabilir;

$$\nabla \times \nabla \times E + \frac{n^2}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} E = - \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} P^{NL} \quad (3.2)$$

Burada P^{NL} , polarizasyon yoğunluğunun doğrusal olmayan kısmı, n ise P 'deki doğrusal terimden gelen kırılma indisidir. $\nabla \times (\nabla \times V) = \nabla(\nabla \cdot V) - \nabla^2 V$ vektör özdeşliği ve serbest yüklerin olmadığı ($\rho_{serbest}=0$) kabul edilirse Gauss yasası $\nabla \cdot D = 0$ 'dan dalga denklemini elde etmek için;

$$\nabla^2 E - \frac{n^2}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} E = \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} P^{NL} \quad (3.3)$$

Doğrusal olmayan dalga denklemi, homojen olmayan bir diferansiyel denklemdir. Genel çözüm, sıradan diferansiyel denklemlerin incelenmesinden gelir. Fiziksel olarak, dalga denkleminin homojen kısmına normal elektromanyetik dalga çözümleri elde edilir.

$\nabla^2 E - \frac{n^2}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} E = 0$ ve homojen olmayan terim $\frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} P^{NL}$ ifadesi, elektromanyetik dalgaların kaynağı olarak işlev görür. Bu durum genellikle "dalga karışımı" olarak adlandırılan, enerjinin farklı frekanslar arasında karıştırılması veya bağlanmasıyla sonuçlanan doğrusal olmayan bir etkileşimdir. Genel olarak, n . dereceden bir doğrusal olmama durumu ($n + 1$)-dalga karışımına yol açacaktır. Örnek olarak, yalnızca ikinci dereceden bir doğrusal olmamayı hesaba katarsak, P polarizasyonu aşağıdaki gibi yazılır;

$$P^{NL} = \epsilon_0 \chi^{(2)} E^2(t) \quad (3.4)$$

$E(t)$ 'nin ω_1 ve ω_2 frekanslarında iki bileşenden oluştuğunu kabul edilirse, $E(t)=E_1 \cos(\omega_1 t)+E_2 \cos(\omega_2 t)$ ve üstel fonksiyona dönüştürmek için Euler formülü kullanılarak;

$$E(t) = \frac{1}{2} E_1 e^{-i\omega_1 t} + \frac{1}{2} E_2 e^{-i\omega_2 t} + \text{kompleks eşlenik} \quad (3.5)$$

Sonuçta, P^{NL} için ifade;

$$P^{NL} = \epsilon_0 \chi^{(2)} E^2(t) = \frac{\epsilon_0}{4} \chi^{(2)} [E_1^2 e^{-i2\omega_1 t} + E_2^2 e^{-i2\omega_2 t} + 2E_1 E_2 e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t} + 2E_1 E_2^* e^{-i(\omega_1 - \omega_2)t} + (|E_1|^2 + |E_2|^2) e^0 + \text{kompleks eşlenik}] \quad (3.6)$$

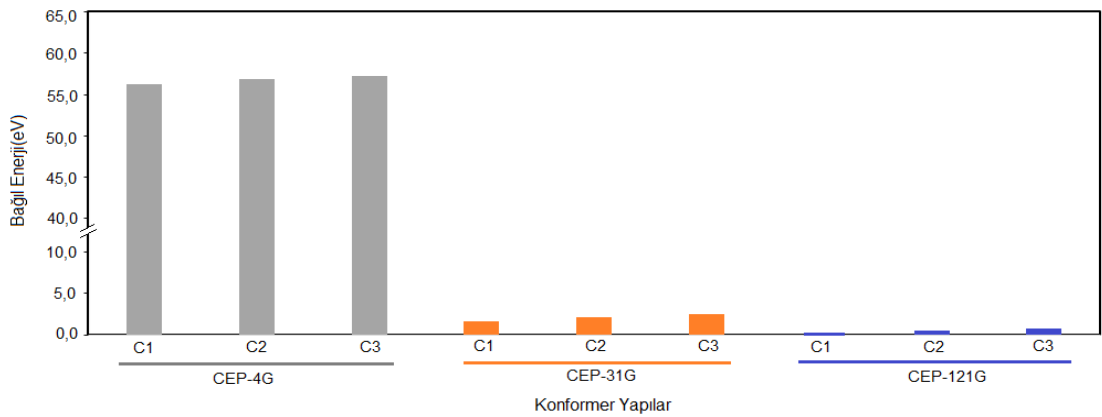
P^{NL} değeri $2\omega_1$, $2\omega_2$, $\omega_1 + \omega_2$, $\omega_1 - \omega_2$ ve 0 'da frekans bileşenlerine sahiptir. Bu üç dalgalı karıştırma işlemleri sırasıyla, ikinci harmonik üretimi, toplam frekans üretimi, fark frekansı üretimi ve optik düzeltme olarak bilinen doğrusal olmayan etkilere karşılık gelir (Boyd, 2020; URL-10, 2022).

Doğrusal olmayan optiksel tepkiler için hesaplamalarda $\chi_{ijk}^{(n)}$, $n > 1$ tam değerleri için n . mertebeden lineer olmayan optiksel alınganlık (nonlinear optical susceptibility) tensör bileşenleridir. Mikroskobik teoride, lineer polarize edilebilirlik α , birinci yüksek polarize edilebilirlik (ikinci mertebe) β , ikinci yüksek polarize edilebilirlik (üçüncü mertebe) ise γ kısaltmalarıyla açıklanmaktadır. NLO analizlerinde elektronik optimize yapı içeren hesaplamalar için GAMESS (Schmidt vd., 1993), GAUSSIAN 09W (Frisch vd., 2013), HONDO (Dupuis vd., 1976), MOLPRO (Werner vd., 2012) bilgisayar yazılımları yaygın olarak kullanılmaktadır (Gözütok, 2018).

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

Çalışmamızın ilk bölümünde, Bölüm 3.1’ de özellikleri hakkında bilgi verilen DSSC materyal olarak rutenyum tabanlı kompleks yapının *C1*, *C2* ve *C3* konformerlerini belirlemek amacıyla atomik koordinatların tanımını içeren giriş verileri hazırlanmıştır. Atomik koordinatların tanımlanması, optimizasyon yapılarının ve moleküler orbitallerin görüntülenmesi Gauss View yazılımında gerçekleştirilmiştir (Dennington vd., 2009). *C1*, *C2* ve *C3* yapılarının geometri optimizasyonları, Becke'nin üç parametrelili değişim fonksiyonu (B3) ve Lee-Yang-Parr korelasyon değişim fonksiyoneli (LYP) yaklaşımını içeren DFT metodu ile *CEP-4G/31G/121G* temel setlerinde sağlanmıştır (Hohenberg ve Kohn, 1964; Becke, 1988; Lee vd., 1988; Stevens vd., 1992). Gaussian09 yazılım programında *CEP-4G/31G/121G* temel setleri için uygulanabilirlik aralığı periyodik çizelgede hidrojen (H)–radon (Rn) aralığındaki elementlerdir. Kompakt etkin potansiyeller (*compact effective potentials*, *CEP*) yaklaşımını içeren temel setler, *CEP-4G* etkin çekirdek potansiyeli (*ECP*) minimum temel seti, *CEP-31G* (*ECP split valance*) ve *CEP-121G* (*ECP triple-split*) temel setlerini içermektedir (Gobato vd., 2019).

Optimize yapıların hesaplanması, DSSC duyarlılaştırıcı kompleks üzerinde metal ve ligand yapıların etkileşme enerjileri ve doğrusal olmayan optik davranışları belirleme hesaplamaları Gaussian 09W programında gerçekleştirilmiştir (Frisch vd., 2013). DFT metodunda farklı yaklaşımlarda optimizasyon sonrası DSSC tabanlı yapıların minimum enerji değerine göre bağıl enerjilerini gösteren grafik Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1 *C1*, *C2* ve *C3* yapıların optimizasyonu için kullanılan temel setlerde bağıl enerji değişimleri

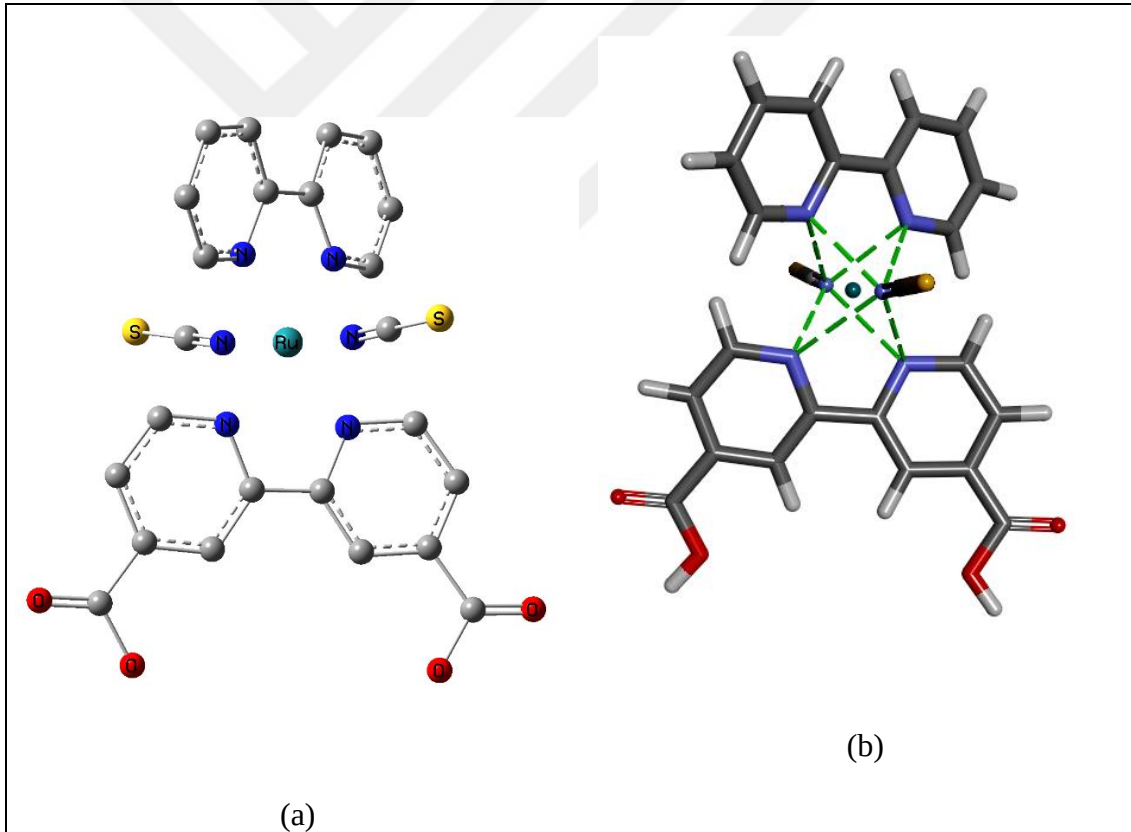
Çalışmamızda incelenen DSSC tabanlı duyarlılaştırıcı için DFT’de elde edilen toplam enerji değerleri ve *CEP-121G* setinde sonuçlanan minimum enerji değerindeki *C1*’e göre bağıl enerjiler Tablo 4.1’de yer almaktadır. Tabloda toplam enerji değerleri atomik birim (a.b.), bağıl enerjiler ise bir voltta elektrostatik potansiyel farkından kazanılan enerji olarak eV biriminde kaydedilmiştir. *CEP-4G*’de bağıl enerjiler 56,28–57,30 eV aralığında, *CEP-31G*’de 1,60–2,48 eV ve *CEP121G*’de 0,00–0,80 eV aralıklarında hesaplanmıştır. Burada *CEP-121G* setinin performansı diğer yaklaşımlara göre çok daha yüksek olduğu için çalışmamızın diğer bölümlerinde *C1*, *C2* ve *C3* yapılarının etkileşme enerjileri, sınır moleküler orbital analizi ve NLO özellikleri bu yaklaşımla analiz edilmiştir.

Tablo 4.1 DSSC tabanlı rutenyum kompleksi konformerleri için farklı yaklaşımlarda hesaplanan enerji değerleri

DSSC Duyarlılaştırıcıları	Metot/Temel Set	Toplam Enerji (a.b.)	Bağıl Enerji (eV)
<i>C1</i>	DFT/ <i>CEP-4G</i>	–380,441	56,28
	DFT/ <i>CEP-31G</i>	–382,451	1,60
	DFT/ <i>CEP-121G</i>	–382,510	0,00
<i>C2</i>	DFT/ <i>CEP-4G</i>	–380,419	56,90
	DFT/ <i>CEP-31G</i>	–382,430	2,16
	DFT/ <i>CEP-121G</i>	–382,492	0,48
<i>C3</i>	DFT/ <i>CEP-4G</i>	–380,404	57,30
	DFT/ <i>CEP-31G</i>	–382,418	2,48
	DFT/ <i>CEP-121G</i>	–382,480	0,80

Şekil 4.2, 4.3 ve 4.4, sırasıyla *C1*, *C2*, *C3* duyarlılaştırıcı komplekslerin optimize modellemelerini göstermektedir. Konformerler, ligandların *Ru* üzerinde bağlanma geometrilerine göre farklılık göstermektedir. Şekil 4.2, 4.3, 4.4 ‘te ikinci sütundaki modellemeler, hesaplama sonuçları ve Şekil 4.5’te sunulan yapı görselleri BIOVIA

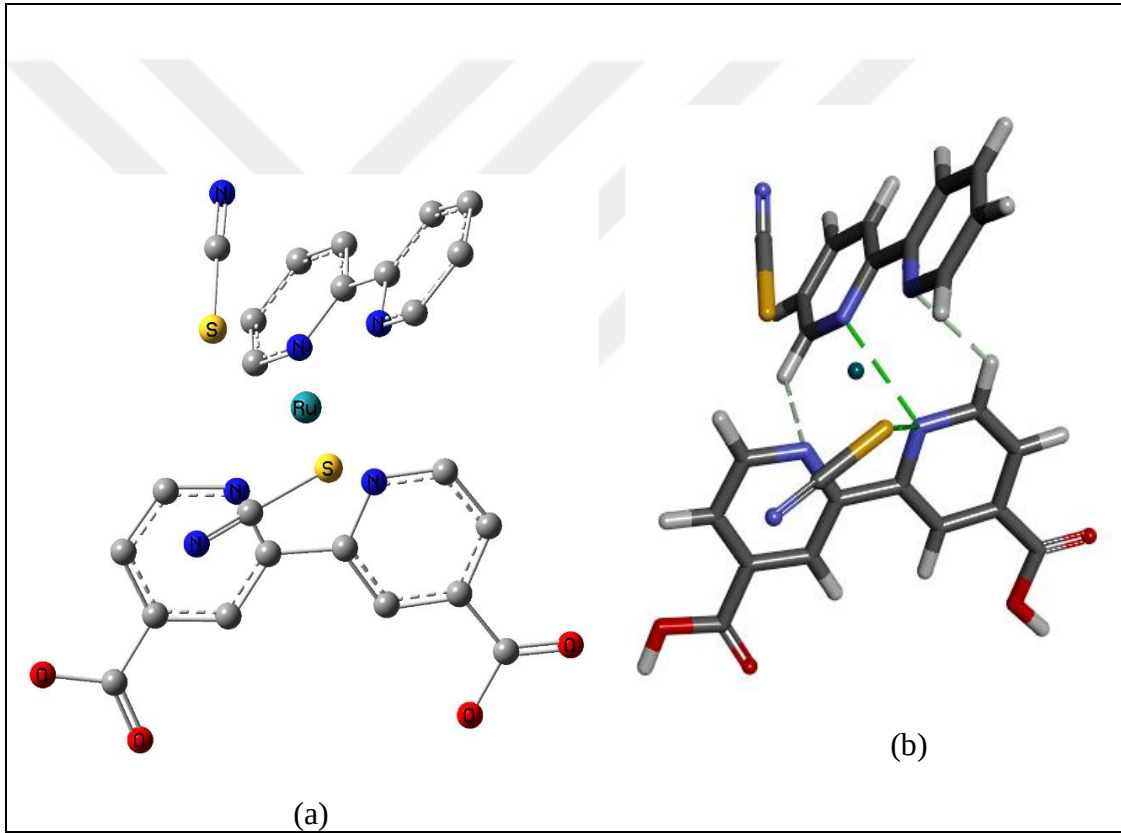
Discovery Studio yazılımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Dassault Systèmes, 2023). *C1* yapısı; 4,4'-dikarboksilik-2,2'-bipiridin (*dcbpy*) ve 2,2'-bipiridin (*bpy*) ligandlarının *Ru* ile yaklaşık düzlemsel etkileşimleri ve izotiyosiyanat ($(NCS)_2$) ligandlarının etkileşimlerini içermektedir. Şekil 4.2. (b)'de dipol dipol etkileşmesinin konusunu teşkil ettiği için kuvvetli bir etkileşim türü olan hidrojen bağları da verilmiştir. Negatif elektrik yüklü ve elektronegatifliği yüksek olan azot atomları ile oluşan buradaki hidrojen bağları klasik/geleneksel hidrojen bağı sınıfındadır. *C1* yapısında bu etkileşmenin DSSC duyarlılaştırıcıyı tamamlayan tüm ligandlar arasında olduğu görülmektedir ve 2,76–3,12 Å aralıklarında etkileşimler hesaplanmıştır. *C1*'de *Ru* ile ligandlar arasında bağlantı incelendiğinde; *Ru*–(NCS)₂ etkileşimi 2,07 Å, *Ru*–*bpy* etkileşimi 2,14 Å ve *Ru*–*dcbpy* etkileşimi 2,10 Å değerlerinde hesaplanmıştır.



Şekil 4.2. *C1* yapısının optimize edilmiş geometrik yapıları

Şekil 4.3'te *C2* optimizasyonu; düzlemsel etkileşimden uzaklaşan *bpy* ve *dcbpy* ligandları ve *C1* yapısından farklı olarak rutenyum ile (SCN)₂ ligandlarının etkileşimleri dikkat çekmektedir. Şekil 4.3. (b)'de *Ru* bağlantısına yakın *SCN* ligand ile *dcbpy* ligand arasında ve *bpy*–*dcbpy* ligandları arasında klasik hidrojen bağı etkileşimleri sırasıyla 3,21; 3,02 Å

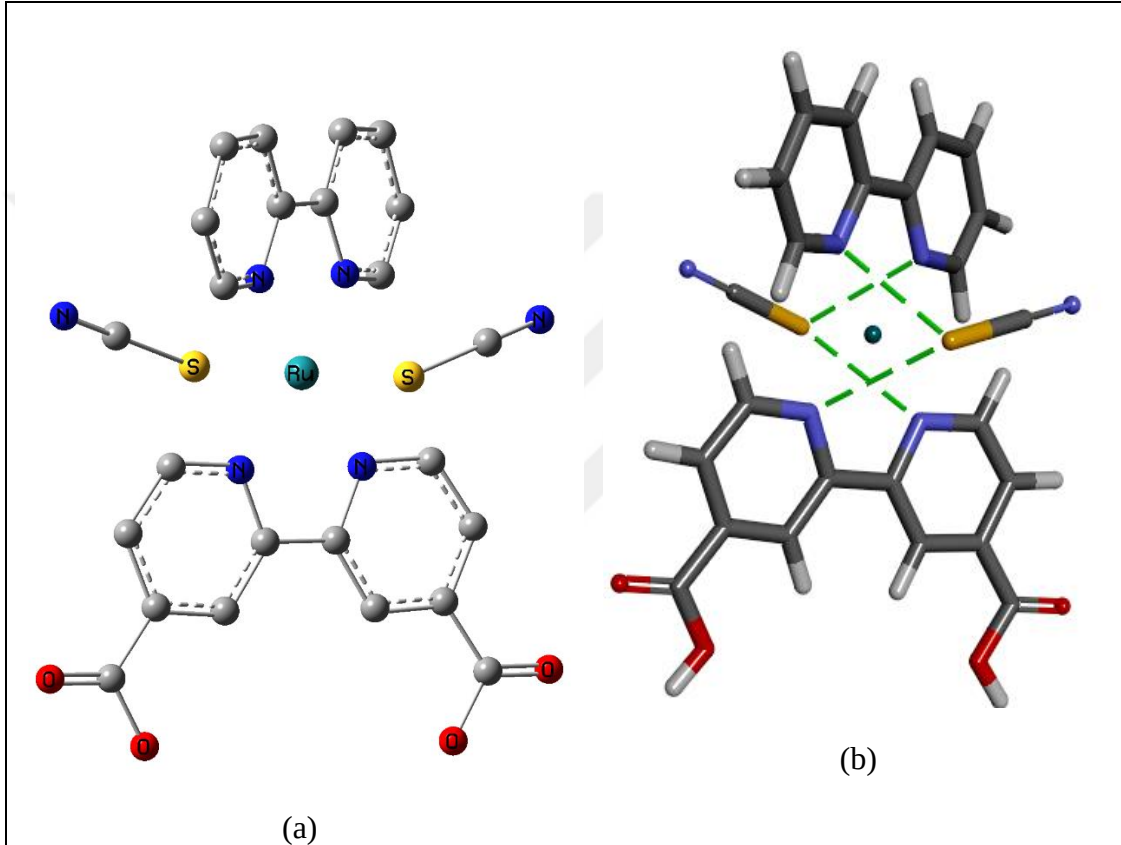
değerlerinde hesaplanmıştır. Şekilde koyu yeşil tonlamalı çizim klasik hidrojen bağı, açık yeşil görseli ise klasik olmayan karbon hidrojen bağı etkileşimidir. Burada *bipiridin* tabanlı ligandlar arasında verilen bu benzer yapıdaki iki C–H···N etkileşimi, 2,66 ve 2,69 Å değerlerinde hesaplanmıştır. Hidrojen bağı etkileşimleri kıyaslandığında *C1*'e göre daha güçlü olduğu söylenebilir. Bunun etkileşime katılan C–H bağlantılarından kaynaklandığı söylenebilir. *C2* yapısında; *Ru*–(*SCN*)₂ etkileşimi 2,55;2,54 Å, *Ru*–*bpy* etkileşimi 2,10;2,11 Å ve *Ru*–*dcbpy* etkileşimi 2,07;2,09 Å değerlerinde hesaplanmıştır. Rutenyum-ligand etkileşimleri kapsamında *C1*'e göre zayıf olduğu söylenebilir.



Şekil 4.3. *C2* yapısının optimize edilmiş geometrik yapıları

C3 yapısı, *C1*'e benzer olarak *dcbpy* ve *bpy* ligandlarının *Ru* ile yaklaşık düzlemsel etkileşimlerinden oluşur (Şekil 4.4). Farklı olarak (*SCN*)₂ ligandları ile etkileşimler içermektedir. Şekil 4.4. (b)'de elektronegatifliği oksijen ve halojenlere göre daha düşük olsa da azota göre daha elektronegatif olan kükürt ile diğer ligandların oluşturduğu klasik hidrojen bağı etkileşimleri bulunmaktadır. Hidrojen bağlarında 3,13–3,48 Å aralıklarında etkileşimler hesaplanmıştır. Hidrojen bağı etkileşimleri kıyaslandığında, *C3* yapısı *C1*'e göre daha zayıf etkileşimlere sahiptir. *C3*'de *Ru* ile ligandlar arasında bağlantı

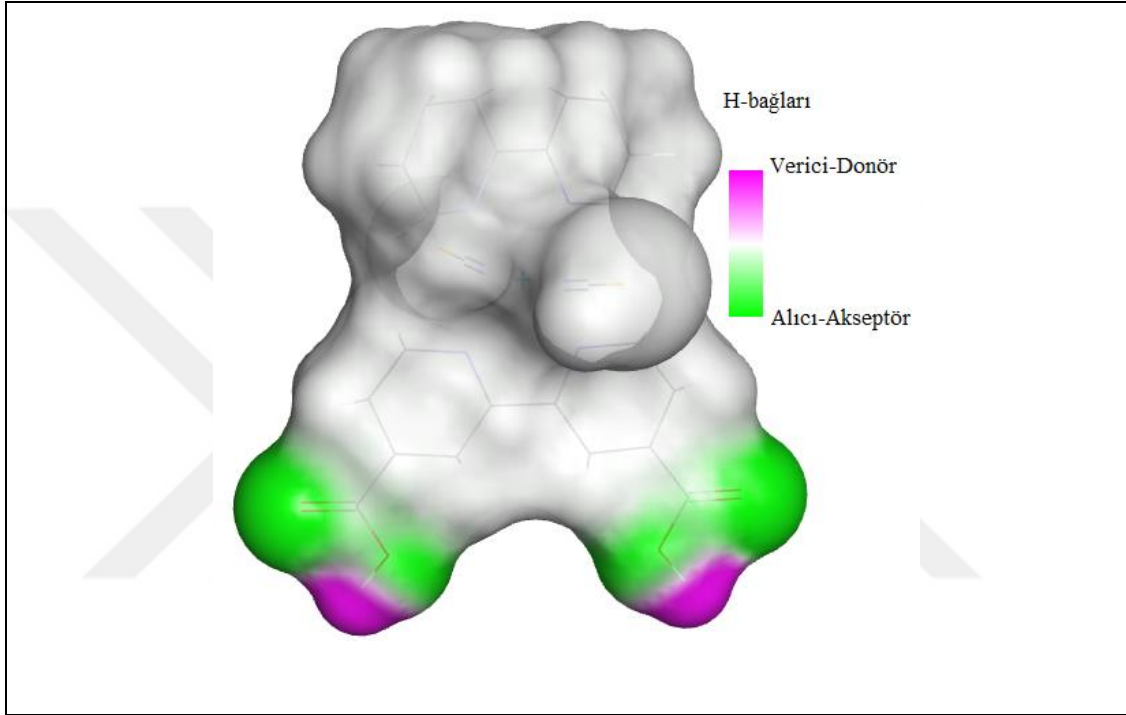
incelendiğinde; $Ru-(SCN)_2$ etkileşimi 2,55 Å, $Ru-bpy$ etkileşimi 2,13 Å ve $Ru-dcbpy$ etkileşimi 2,11 Å değerlerinde hesaplanmıştır. C3 yapısının Rutenyum-ligand etkileşimleri kıyaslandığında C1'e göre zayıf olduğu söylenebilir. Hidrojen bağlarının sayısı, çeşitliliği ve metal-ligand bağlanma yetenekleri bakımından en güçlü yapının C1 olduğu söylenebilir.



Şekil 4.4. C3 yapısının optimize edilmiş geometrik yapıları

Şekil 4.5’de DSSC duyarlılaştırıcının donör ve akseptör gruplarının simülasyonu verilmiştir. C2 ve C3’te de alıcı-verici grupları temsil eden odaklar benzer olduğu için sadece C1 yapısı verilmiştir. Şekilde donör ve akseptör bölgeleri net olarak *dcbpy* ligand yapıda *dikarboksilik* üzerinde odaklanmıştır. Donör grubu *dcbpy* ligand yapısında simetrik olarak $-OH$ bağlantı bölgeleridir. Yine bu ligand yapısında $-COO$ bağlantıları da akseptör grubu olarak odaklanmıştır. Organik/organometalik yapılarda moleküllerarası etkileşimler ile elektron donör ve akseptör grupları bulunan aromatikler, zıt karakterli gruplar arasındaki yük transferi nedeniyle yüksek mertebeli doğrusal olmayan etkiler oluşturmaktadır (Nalwa ve Miyata, 1997). OH ve COO bağlantıları;

benzen, azobenzen gibi π -konjuge sisteme bağlanan, sırasıyla elektron donör ve akseptör grupları içinde verilmektedir. π -elektron yapılarından dolayı elektron verme özellikleri yüksek olan yapıların, doğrusal olmayan optik etkileri göstermesi beklenmektedir (Gözütok, 2018). Cheng ve ark. (1991)'nin benzen, tuluen gibi konjuge sistemler üzerine deneysel çalışmasında; donör/akseptör gruplarının verimlilikleri ve bu grupların güçlülüklerine göre doğrusal olmayan optiksel etkilerin büyüklükleri yayınlanmıştır.



Şekil 4.5. C1 yapısı için donör-akseptör gruplarını gösteren modellemeler

Çalışmamızda DSSC duyarlılaştırıcı kompleksleri üzerinde metal ve ligandların bağlanma enerjileri hesaplanmış ve C1, C2, C3 konformerleri için kıyaslamalar test edilmiştir. Düzeltilmemiş yani ham kompleksleşme enerji hesaplamalarına temel küme süperpozisyon hata (BSSE) hesaplamalarının katkısı düzeltilmiş kompleksleşme enerjilerini verir. BSSE, ham ($\Delta E'$) ve düzeltilmiş (ΔE) kompleksleşme enerjileri counterpoise (CP) yaklaşımında hesaplanmıştır (Boys ve Bernardi, 1970; Simon vd., 1996). Metal ve tüm ligand bağlantıları için bu enerji değerleri Tablo 4.2'de verilmiştir. Ham ve düzeltilmiş enerjiler arasındaki fark Ru için 6,29–11,47 kcal/mol, (NCS)₂ ligand için 2,94–8,77 kcal/mol, dcbpy ligand için 5,70–6,13 kcal/mol, bpy ligand için 5,66–6,43 kcal/mol'dür. Tabloya göre tüm hücre duyarlılaştırıcılar için kompleksleşme enerjileri Ru < (NCS)₂ < bpy/dcbpy ligand sıralamasına sahiptir. bpy/dcbpy ligandların düzeltilmiş bağlanma enerjileri diğer Ru ve (NCS)₂ yapılarla kıyaslandığında, daha büyük ve birbirine

yakın değerlerdedir. *C1*, *C2*, *C3*'te *bpy*, *dc bpy* yapıların bağlanma enerjileri (ΔE) arasında sırasıyla 1,04 kcal/mol, 4,70 kcal/mol ve 0,21 kcal/mol seviyelerinde küçük değerlerde farklılıklar göstermektedir. *C1* ve *C3*'te diğer duyarlılaştırıcıya göre ligandların ikame konumları düzlemsel simetriye yakındır. Metal bağlantılar ve $(NCS)_2$ için ΔE enerjiler diğer ligand bağlantılarına göre minimum değerlerde ve $C1 < C2 < C3$ olarak sıralanmıştır. Kompleksleşme enerjiler DSSC duyarlılaştırıcıları için sıralandığında, *C1* formunda minimum değerlerdedir ve minimum değerlerde etkileşimlerin daha etkin olduğu söylenebilir. Özetle, molekülüçi metal ve ligand etkileşimler *C1*'de en güçlü ve *C3*'te en zayıftır.

Tablo 4.2. Metal ve ligandların DSSC duyarlılaştırıcı üzerinde kompleksleşme enerjileri

DSSC Duyarlılaştırıcılar	Metal ve Ligandlar	$\Delta E'$ (kcal/mol)	ΔE (kcal/mol)
<i>C1</i>	– <i>Ru</i>	–358,52	–347,05
	– <i>dc bpy</i> ligand	–73,02	–67,32
	– <i>bpy</i> ligand	–73,02	–67,36
	– $(NCS)_2$ ligand	–176,88	–168,11
<i>C2</i>	– <i>Ru</i>	–325,62	–314,46
	– <i>dc bpy</i> ligand	–78,45	–72,32
	– <i>bpy</i> ligand	–83,45	–77,02
	– $(NCS)_2$ ligand	–165,00	–162,02
<i>C3</i>	– <i>Ru</i>	–315,64	–309,35
	– <i>dc bpy</i> ligand	–76,22	–70,15
	– <i>bpy</i> ligand	–76,10	–69,94
	– $(NCS)_2$ ligand	–156,56	–153,62

Tez çalışmamızın 2. Bölümünde DSSC materyallerin elektronik ve spektral özellikleri incelenmiştir. Tablo 4.3; *C1*, *C2*, *C3* yapılarının en yüksek işgal edilmiş (dolu) orbital enerjisi (YDMO), en düşük işgal edilmemiş (boş) orbital enerjisi (DBMO) ve enerji boşluk değerlerini (ΔE_{DB-YD}) göstermektedir. Orbital, moleküler yapılarda elektronlar tarafından oluşturulabilen ve bir dalga fonksiyonu olarak temsil edilebilen gerçek veya potansiyel elektron yoğunluğu modellerinin her biri olarak tanımlanabilir. En yüksek dolu

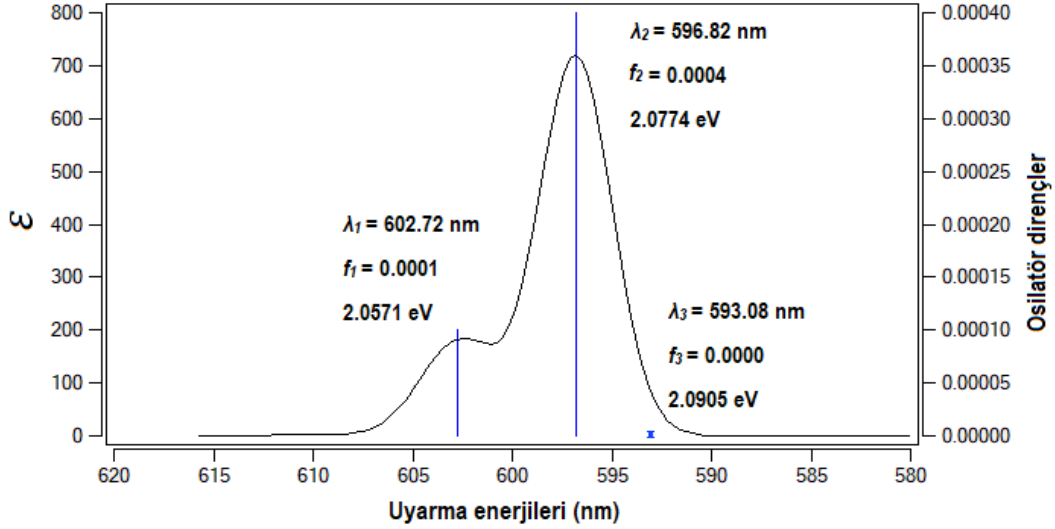
bandta bulunan elektronun absorbe edebileceği kadar gerekli frekans değerindeki ışık elektrona çarptığı anda elektron bir üst düşük enerjili boş banta geçer. Enerji boşlukları *C1*, *C2* ve *C3* için sırasıyla 1,40, 2,08 ve 2,11 eV değerlerinde hesaplanmıştır. *C1* yapısı dolu orbital enerji değerinde diğer yapılara göre daha yüksek (−4,84 eV), boş orbital enerjisi ise diğer yapılara göre daha düşük değerde (−3,44 eV) hesaplanmıştır. Chan ve ark. (2020) tarafından döngüsel voltametri (CV) yardımıyla yapılan moleküler orbital enerji analizlerinde konformerlerini incelediğimiz bu duyarlılaştırıcılar için 1,88 eV değerinde enerji bant aralığı yayınlanmıştır.

Tablo 4.3. *C1*, *C2* ve *C3* yapılarının DFT/B3LYP yaklaşımında hesaplanan yükseltgenme (YDMO), indirgenme (DBMO) enerji seviyeleri

DSSC Duyarlılaştırıcıları	En Yüksek Dolu Moleküler Orbital Enerjisi (eV)	En Düşük Boş Moleküler Orbital Enerjisi (eV)	ΔE_{DB-YD} (eV)
<i>C1</i>	−4,8433	−3,4427	1,4006
<i>C2</i>	−5,3671	−3,2855	2,0816
<i>C3</i>	−5,4082	−3,2993	2,1089

DSSC'lerin yüksek performansı, duyarlılaştırıcının en yüksek enerjili dolu moleküler orbitallerini (YDMO) düzenlenebilir gruplar üzerindeki ikame edilmiş etkileri ve küçük değerlerde enerji bant aralıkları ilişkilidir (Arunkumar vd., 2020). DSSC yapılarda elektron transfer performanslarını değerlendirmek için duyarlılaştırıcıların elektron verme özellikleri çok önemlidir. Fotovoltaik sistemde materyalin düşük enerji aralığı, daha uzun bir dalga boyunda foton absorpsiyonunun kapasitesinin artmasına ve daha fazla akım üretilmesine sebep olur (Mathew ve Imahori, 2011; Arunkumar ve Anbarasan, 2019; Guichaoua vd., 2019; Arunkumar vd., 2020). Çalışmamızda *C1*, daha küçük bir enerji aralığında hesaplandığı için bir fotovoltaik hücre katmanı için daha idealdir. Boya duyarlılaştırıcılar için işgal edilmiş dolu orbital seviyesi, I^- / I^{3-} elektrolitinin redoks çiftinden (−4,8 eV) daha düşük değerdedir (Hagfeldt ve Graetzel, 1995). Duyarlılaştırıcının uyarılmış seviyedeki orbital seviyesi (DBMO), TiO_2 yüzeyindeki iletim bandı kenarındaki enerji seviyesinden (−4,0 eV) yüksektir (Asbury vd., 2001). Çalışmamızda *C1*, *C2*, *C3* duyarlılaştırıcıların DBMO enerji seviyeleri TiO_2 yüzeyindeki

iletim bandı kenarındaki seviyeden daha yüksektir. YDMO seviyeleri de hesaplanan üç yapı için Γ/Γ^3 redoks elektrolitin seviyesinden düşüktür (Tablo 4.3).



Şekil 4.6. C1 duyarlılaştırıcı için uyarılmış durum hesaplamalarından elde edilen simülasyonel UV-Görünür spektrumu

C1 için uyarılmış durum hesaplamalarıyla elde edilen UV-görünür bölge spektrumu Şekil 4.6' da yer almaktadır. Hesaplama sonuçları ve spektrum grafiği zamana bağlı Hartree-fock (TD-HF) metodunda CEP-121G temel setinde elde edilmiştir. Birinci uyarılma; 602,7 nm dalga boyunda, ~2,06 eV uyarılma enerjisindedir. İkinci uyarılma; 596,8 nm dalga boyunda, ~2,08 eV uyarılma enerjisindedir. Üçüncü uyarılma; 593,1 nm dalga boyunda, ~2,09 eV uyarılma enerjisindedir.

Hesaplamalı yöntemde UV-görünür bölge spektrum alanı $\varepsilon - \lambda$ (nm cinsinden uyarılma dalga boyu) olarak çizilir ve tepe noktaları (pikler) bir Gauss bant şekli alır. λ , nanometre biriminde uyarılma dalga boyu olarak Gauss bant şeklinin denklemi aşağıdaki gibidir;

$$\varepsilon_i(\tilde{\nu}) = \varepsilon_i^{max} \exp \left[-\left(\frac{\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_i}{\sigma} \right)^2 \right] \quad (4.1)$$

Burada i , alt simge ilgili elektronik uyarımı temsil eder. $\tilde{\nu}_i$, ilgili elektronik uyarıma karşılık gelen uyarılma enerjisi, ε_i^{max} gelen radyasyonun enerjisi, $\tilde{\nu}$, $\tilde{\nu}_i$ değerine eşit olduğunda bandın maksimumundaki ε_i değeridir. Dalga sayısının dalga boyunun tersi olduğu eşitlikte σ , simüle edilmiş bandın genişliği ile ilgili dalga sayılarındaki standart sapmadır. Bipiridin bazlı duyarlılaştırıcı C1'in sentezinin yapıldığı çalışmada deneysel UV

spektrumunda metalden liganda yük transferi bandının 515–519 nm aralığında kırmızıya kaydığı yorumlanmıştır (Chan vd., 2020).

Çalışmamızın 3. ve son bölümünde; *C1*, *C2*, *C3* duyarlılaştırıcı konformerleri için elektrik dipol moment, statik ve dinamik polarizasyon, statik ve dinamik birinci/ikinci yüksek polarizasyonlar hesaplanmıştır. Dinamik hesaplar frekansa bağlı değerlerdir ve $\lambda=532,2$ nm’de hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar DFT/B3LYP metodunda ve *CEP-121G* setinde gerçekleştirilmiştir. Tablo 4.4’ te elektrik dipol moment (μ) değerleri, bileşenleri ile birlikte verilmiştir. *C1*’de *x*, *y*, *z* bileşenleri sırasıyla 1,88; 0,002 ve 0,0004 D yaklaşık değerlerindedir. Çok daha yüksek *x* bileşeni değeriyle, μ_{top} yaklaşık 1,88 Debye *x* yönünde yani metal–*bpy* ligand yönündedir.

Tablo 4.4. Elektrik dipol moment bileşenleri ve toplam değerleri

DSSC Duyarlılaştırıcıları	μ_{top}	μ_x	μ_y	μ_z
<i>C1</i>	1,8779	1,8779	0,0021	0,0004
<i>C2</i>	11,9539	0,8798	8,4037	8,4558
<i>C3</i>	0,2050	0,2048	0,0050	–0,0081
*Sonuçlar Debye (D) birimindedir.				

Hesaplamaları yapılan komplekslerin yapısal kararlılıkları, dipol momentin büyüklüğü ile ilişkilidir ve dipol moment değeri düşük komplekslerin yapısal stabiliteleri yüksektir (Kıbrız vd., 2013; Sert vd., 2015). Yük ayrımından kaynaklanan dipol moment, yük ayrımı arasındaki mesafeden ve elektronegatiflik farkından kaynaklanır. Elektronegatifliğin artması dipol moment değerini de artırır ve dipol moment bileşikte polaritenin bir ölçüsüdür (Housecroft ve Sharpe, 2008; Tro, 2008). Sıfıra yakın değerdeki dipol moment, yapıdaki bağ momentlerinin eşit büyüklükte ve zıt yönlü olduğunu göstermektedir (Karakaya, 2019). Çalışmamızda μ_{tot} sıralaması $C3 < C1 < C2$ olarak hesaplanmıştır. Hesaplamalarda *C1* ve *C3*’ün elektrik dipol momentlerinin küçük değerlerde olduğu görülmektedir. Geometrik olarak bu iki duyarlılaştırıcı konformerleri benzer simetrik yapıya sahiptir. Rutenyum ile *bpy* ligand bağlantı geometrisinde *Ru–N* ve *Ru–S* bağlantıları *C1* ve *C3*’ün elektrik dipol momentlerinde farklılık göstermektedir. Bu durum *C3*’te kükürtün azota kıyasla elektronegatiflik göstergesinin yüksekliğine atfedilebilir.

Tablo 4.5. Statik dipol polarizasyon $\langle \alpha \rangle(0;0)$, birinci yüksek polarizasyon beta $\beta_{tot}(0;0,0)$, ikinci yüksek polarizasyon gamma $\langle \gamma \rangle(0;0,0,0)$ değerleri ve seçilmiş bileşenleri

	C1	C2	C3		C1	C2	C3
	(x10 ⁻²⁴ esu)				(x10 ⁻³⁰ esu)		
$\langle \alpha \rangle(0;0)$	75,32	68,28	68,86	$\beta_{tot}(0;0,0)$	170,89	103,85	72,97
α_{xx}	58,79	85,12	39,51	β_x	-0,01	-207,00	8,64
α_{yy}	74,60	60,76	78,86	β_y	0,79	95,06	5,66
α_{zz}	92,57	58,96	88,20	β_z	-512,67	212,56	-218,68
α_{yx}	-1,43	0,52	-4,79	β_{xxx}	-0,01	-32,13	0,13
α_{zx}	0,01	3,37	-2,01	β_{xxy}	0,06	7,15	0,34
α_{zy}	-0,02	7,77	-0,42	β_{yyx}	0,10	-20,02	1,61
	(x10 ⁻³⁵ esu)			β_{yyy}	0,34	13,07	2,77
$\langle \gamma \rangle(0;0,0,0)$	103,81	26,48	22,68	β_{xxz}	-35,84	21,27	-1,11
γ_{xxx}	65,87	25,62	2,03	β_{yxx}	-34,23	-26,09	-3,99
γ_{yyy}	54,89	10,99	14,60	β_{yyz}	-86,14	22,26	-35,76
γ_{zzz}	31,45	14,39	22,35	β_{zzx}	-0,09	-16,85	1,14
γ_{xxy}	41,68	16,28	2,06	β_{zyx}	-0,13	11,47	-1,22
γ_{xxz}	73,32	13,70	4,66	β_{zzz}	-48,91	27,33	-36,02
γ_{yyz}	68,43	10,72	30,49				

Yoğunluk fonksiyon teorisinde hesaplanan statik veriler frekans değerine bağlı olmayan hesaplama sonuçlarıdır (Tablo 4.5). Ortalama dipol polarizasyon aşağıdaki bileşenler kullanılarak hesaplanmıştır;

$$\langle \alpha \rangle = (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})/3 \quad (4.2)$$

Birinci yüksek polarizasyon (2. mertebe) toplam değeri

$$\beta_{tot} = [(\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz})^2 + (\beta_{yyy} + \beta_{yzz} + \beta_{yxx})^2 + (\beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy})^2]^{1/2} \quad (4.3)$$

bileşenleri ile hesaplanmıştır. Ortalama ikinci yüksek polarizasyon (3. mertebe) değerleri aşağıdaki bağıntı ile hesaplanmıştır;

$$\langle \gamma \rangle = \frac{1}{5} [\gamma_{xxxx} + \gamma_{yyyy} + \gamma_{zzzz} + 2(\gamma_{xxyy} + \gamma_{xxzz} + \gamma_{yyzz})] \quad (4.4)$$

Tablo 4.6. Frekansa bağlı dipol polarizasyon ve seçilmiş bileşenleri

	$\langle \alpha \rangle(-\omega; \omega) \times (10^{-24} \text{ esu})$	$\alpha_{xx} \times (10^{-24} \text{ esu})$	$\alpha_{yy} \times (10^{-24} \text{ esu})$	$\alpha_{zz} \times (10^{-24} \text{ esu})$
C1	345,685	57,9323	65,0118	914,111
C2	82,6372	117,277	70,1081	60,5261
C3	75,8531	43,7368	74,2453	109,577
*Frekansa bağlı değerler $\omega = 0,08562 \text{ a.b.}$, $\lambda=532,2 \text{ nm}$ dalga boyunda hesaplanmıştır.				

Dinamik hesaplamalarda ikinci mertebe yüksek polarizasyonun vektör kısmı olan $\beta - V$ değeri, aşağıdaki bileşenler ile formülize edilir;

$$\beta - V = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{1/2} \quad (4.5)$$

Yukarıdaki formülde değişkenler olarak β_x , β_y ve β_z bileşenleri, bir diğer tanımlama ile $\beta_i (i = x, y, z)$ olarak aşağıdaki gibi verilir;

$$\beta_i = \frac{1}{3} \sum_{j=x,y,z} (\beta_{ijj} + \beta_{jij} + \beta_{jji}) \quad (4.6)$$

Frekansa bağlı dipol polarizasyon ($\langle \alpha \rangle(-\omega; \omega)$), birinci yüksek polarizasyon ($\beta(-2\omega; \omega, \omega)$, $\beta-V$) bileşenleri ve hesaplama sonuçları Tablo 4.6 ve 4.7’de verilmiştir. Frekansa bağlı polarizasyon ve yüksek polarizasyon değerleri görünür bölge dalga boyunda yaklaşık $\lambda=532 \text{ nm}$ de hesaplanmıştır.

Ortalama polarizasyon sonuçları statik hesaplamalarda $C1 > C3 > C2$ sıralamasına sahipken frekansa bağlı dinamik polarizasyon hesaplamaları $C1 > C2 > C3$ sıralamasındadır. Statik hesaplamalarda sonuçlar arasında küçük farklar bulunurken dinamik hesaplarda $C1$, $C2$ ve $C3$ ’e göre sırasıyla $\sim 4,2$ ve $\sim 4,6$ kat yüksek değerdedir. $C1$ için dinamik dipol

polarizasyon, $\langle \alpha \rangle (0;0)$ değerine göre 4,6 kat artış göstermektedir. Birinci yüksek polarizasyon ve ikinci yüksek polarizasyon statik hesaplamalarda yine $C1 > C2 > C3$ sıralaması dikkat çekmektedir. $\langle \gamma \rangle (0;0,0,0)$ için $C1$ yapısı sırasıyla $C2$ ve $C3$ 'ün sonuçlarına göre 3,9 ve 4,6 kat büyük değerlere sahiptir. $\lambda=532$ nm dalga boyunda frekansa bağlı birinci yüksek polarizasyon sonuçları, $C1$ 'in statik değerlerden çok daha yüksek değerlerde olduğunu gösterir (Tablo 4.7)

Tablo 4.7. Frekansa bağlı birinci yüksek polarizasyon, ve seçilmiş bileşenleri

	$\beta_V \times (10^{-27} \text{ esu})$	$\beta_x \times (10^{-27} \text{ esu})$	$\beta_y \times (10^{-27} \text{ esu})$	$\beta_z \times (10^{-27} \text{ esu})$
$C1$	216,49	-0,02	-0,10	216,48
$C2$	0,16	0,04	0,11	-0,11
$C3$	1,51	0,06	0,04	-1,51
*Frekansa bağlı değerler $\omega = 0,08562$ a.b., $\lambda=532,2$ nm dalga boyunda hesaplanmıştır.				

Frekanstan bağımsız ve $\lambda=532$ nm dalga boyunda frekansa bağlı dipol polarizasyon, birinci ve ikinci yüksek polarizasyon hesaplamalarında yüksek değerler, seçilen yapıların enerji bantları aralığının düşük enerjilerinde elde edilmiştir. Bu durum doğrusal olmayan optik özelliklerin teorisi ile uyumludur. $C1$ yapısı, büyük değerlerdeki polarizasyon ve yüksek polarizasyon sonuçları ile daha üst derecelerde (3. Mertebe) lineer olmayan optik çalışmalarda daha etkili bir materyal olduğu söylenebilir (Karakaş vd., 2018).

5. SONUÇ

Bu tez çalışmasında boya duyarlı güneş pillerinde duyarlılaştırıcı (hassasiyet artırıcı) malzeme olan rutenyum tabanlı yapılarının yapısal özellikleri ve doğrusal olmayan optiksel özellikleri incelenmiştir. 1. Bölümde, yoğunluk fonksiyon teorisi ile DSSC duyarlılaştırıcının metal-ligand etkileşimleri yönünden en stabil yapısı analiz edilmiştir. Yapısal özellik kapsamında yapıların minimum elektronik enerjileri ve metal–ligand etkileşme enerjileri hesaplanmıştır. Yapısal olarak *C1*, etkili metal-ligand bağlanma enerjilerine, kompleks içi güçlü ve daha çok sayıda hidrojen bağlarına sahiptir. Ayrıca DSSC duyarlılaştırıcı için alıcı ve verici grupların odaklandığı bölgeler de simülasyonla verilmiştir.

2. Bölümde elektronik özellikler bakımından *C1*, *C2*, *C3* organometalik yapılar test edilmiştir. Bu yapıların hesaplanan enerji boşluk değerleri, ΔE_{DB-YD} , *C1*'de en küçük değerdedir ve $C3 > C2 > C1$ sıralamasına sahiptir. Daha küçük değerde enerji bant aralığındaki duyarlılaştırıcılar, DSSC'lerin performansını yükselttiği için en etkili yapı *C1*'dir. Enerji aralığı düştükçe daha uzun dalga boyunda foton absorpsiyonunu artar ve akım üretimi de artar. Ayrıca boya duyarlı güneş hücrelerinin çalışma prensibine göre duyarlılaştırıcının dolu enerji seviyesi, I^- / I^{3-} elektrolitinin redoks çiftinin enerji seviyesinden daha düşük olması beklenir. Duyarlılaştırıcının uyarılmış seviyedeki orbital enerji bandı, TiO_2 yüzeyindeki iletim bandı kenarındaki enerji seviyesinden yüksek olmalıdır. Çalıştığımız materyal için üç farklı konformer de bu şartları sağlamaktadır. Diğerlerine kıyasla dikkat çekici boyutta küçük enerji aralığında olduğu için *C1*'in elektronik özellikler açısından daha etkin yapıda olduğu ispatlanmıştır.

3. Bölümde, π -konjuge sistemlerin yüksek dereceli doğrusal olmayan optik etkiler göstermesi sebebiyle *C1*, *C2* ve *C3* duyarlılaştırıcılar için statik/dinamik polarizasyon ve yüksek polarizasyon analizleri yapılmıştır. Dinamik hesaplar frekansa bağlı değerlerdir ve $\lambda=532,2$ nm'de hesaplanmıştır. Hesaplama sonuçlarında ortalama polarizasyon statik değerlerde $C1 > C3 > C2$ sıralamasına sahipken frekansa bağlı dinamik polarizasyon hesaplamaları $C1 > C2 > C3$ sıralamasındadır. Statik hesaplamalarda sonuçlar arasında küçük farklar bulunurken dinamik hesaplarda *C1*, diğer duyarlılaştırıcı yapılara göre 4,2–4,6 kat yüksek değerdedir. *C1* için $\lambda=532,2$ nm'de dipol polarizasyon, frekanstan bağımsız (statik) değerlere göre 4,6 kat yüksek değerdedir. Birinci ve ikinci yüksek

polarizasyon gamma sonuçları, statik hesaplamalarda yine $C1 > C2 > C3$ sıralamasındadır. Benzer olarak, frekansa bağlı birinci yüksek polarizasyon sonuçları, $C1$ 'in statik değerlerden çok daha yüksek değerlerde hesaplanmıştır. Frekanstan bağımsız ve frekansa bağlı dipol polarizasyon, birinci ve ikinci yüksek polarizasyon hesaplamalarında yüksek değerler, seçilen yapıların enerji bantları aralığının düşük enerjilerinde elde edilmiştir. Boya duyarlı güneş pillerinin performans analizlerinde duyarlılaştırıcı yapıların etkisi önemli bir araştırma geliştirme alanıdır. Çalışmamızda elde edilen sonuçlarla, rutenyum tabanlı duyarlılaştırıcıların elektronik ve yapısal özellikleri ile optik etkilerin artırılabilceği yorumlanabilir. Rutenyum merkezli ligandların değişimiyle yüksek dereceli polarizasyon olarak optoelektronik özelliklerin geliştirilmesi, foton hasat verimliliğinde etkin rol üstlenebileceği şeklinde değerlendirilmektedir.

KAYNAKLAR

- Adedokun, O., Titilope, K., & Awodugba, A. O. (2016). Review on natural dye-sensitized solar cells (DSSCs). *International Journal of Engineering Technologies IJET*, 2(2), 34-41. <https://doi.org/10.19072/ijet.96456>.
- Arunkumar, A., & Anbarasan, P. M. (2019). Optoelectronic properties of a simple metal-free organic sensitizer with different spacer groups: quantum chemical assessments. *J. Electron. Mater.* 48, s 1522–1530. <https://doi.org/10.1007/s11664-018-06912-x>.
- Asbury, J.B., Wang, Y.Q., Hao, E., Ghosh, H.N., Lian, T. (2001) Evidences of hot excited state electron injection from sensitizer molecules to TiO₂ nanocrystalline thin flms. *Res. Chem. Intermed.* 27, s 393–406. <https://doi.org/10.1163/156856701104202255>
- Arunkumar, A., Shanavas, S., Acevedo, R., & Anbarasan, P. M. (2020). Computational analysis on D– π –A based perylene organic efficient sensitizer in dye-sensitized solar cells. *Optical and Quantum Electronics*, 52(3):164. <https://doi.org/10.1007/s11082-020-02273-0>
- Aydın, E. (2016). Bakır İndiyum Sülfür İnce Film Güneş Pillerinin Bükülebilir ve Cam Alt Taşlar Üzerine Sprey Piroiliz Yöntemi ile Üretimi. [Yayınlanmış doktora tezi, TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi] (Tez No: 436176) Yükseköğretim Kurulu Başkanlığı Tez Merkezi s 1-2.
- Babu, D. D., Cheema, H., Elsherbiny, D., El-Shafei, A., & Adhikari, A. V. (2015). Molecular engineering and theoretical investigation of novel metal-free organic chromophores for dye-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*, 176, 868-879. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.07.079>
- Becke A. D. (1993). "A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories". *J. Chem. Phys. Cilt 98 Sayı 2* s.1372–1377. <https://doi.org/10.1063/1.464304>
- Becke A.D., Axel D. (1993). "Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange". *J. Chem. Phys. Cilt 98 Sayı 7s*.5648–5652. doi:10.1063/1.464913
- Becke, A. D. (1988). Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Physical Review cilt 38*, s 3098-3100. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098>
- Boyd, R.W. .(2020). *Nonlinear Optics 4th Edition*, Academic, London. ISBN 9780128110034.
- Boys S. F. & Bernardi, F. (1970). Calculation of Small Molecular Interactions by Differences of Separate Total Energies – Some Procedures with Reduced Errors. *Mol. Phys.* 19, s 553. DOI: 10.1080/00268977000101561.
- Carella, A., Borbone, F., & Centore, R. (2018). Research progress on photosensitizers for DSSC. *Frontiers in chemistry*, 6, 481. <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00481>.
- Chan, K. F., Lim, H. N., Ahmad, H., & Gowthaman, N. S. K. (2020). Photovoltaic performance of bipyridine and dipyrrophenazine ligands anchored ruthenium complex sensitizers for efficient dye-sensitized solar cells. *Solid State Sciences*, 107, 106368. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2020.106368>
- Cheng, L. T., Tam, W., Marder, S. R., Stiegman, A. E., Rikken, G. & Spangler, C. W. (1991). Experimental investigations of organic molecular nonlinear optical polarizabilities; A study of conjugation dependences, *The Journal of Physical Chemistry*, 95 (26), s 10643-10652.
- Chen, G., Yokoyama, D., Sasabe, H., Hong, Z., Yang, Y., & Kido, J. (2012). Optical and electrical properties of a squaraine dye in photovoltaic cells. *Applied Physics Letters*, 101(8), 083904. <https://doi.org/10.1063/1.4747623>
- Chopra, K. L., Paulson, P. D., & Dutta, V. (2004). Thin-film solar cells: an overview. *Progress in Photovoltaics: Research and applications*, 12(2-3), 69-92. Doi: <https://doi.org/10.1002/pip.541>

- Çakar, S. (2017). Yeni Yaklaşımlarla Tanin Esaslı Boya Duyarlı Güneş Pillerinin Geliştirilmesi. [Yayınlanmış doktora tezi, Sakarya Üniversitesi] (Tez no: 461751) Yükseköğretim Kurulu Başkanlığı Tez Merkezi s 7-23.
- Çıngı A. (2019). Güneş Enerji Santrallerinde Kullanılan Fotovoltaik Panellerin Enerji Verimliliklerinin Belirlenmesi. [Yayınlanmış yüksek lisans tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi] (Tez No: 573580) Yükseköğretim Kurulu Başkanlığı Tez Merkezi s 28.
- Dassault Systèmes BIOVIA, Discovery Studio Modeling Environment, Release 2021, San Diego: Dassault Systèmes, 2023.
- Dupuis, M., Rys, J. & King, H. F. (1976) Evaluation of molecular integrals over Gaussian basis functions, The Journal of chemical physics, 65 (1), s 111-116.1
- Dennington, R., Keith, T., & Millam, J. (2009). GaussView, version 5. Semichem Inc., Shawnee Mission.
- ETKB (2015). Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı “Güneş” Erişim: 26.08.2022, <https://enerji.gov.tr/bilgi-merkezi-enerji-gunes>
- Elmorsy, M. R., Abdel-Latif, E., Badawy, S. A., & Fadda, A. A. (2020). Molecular geometry, synthesis and photovoltaic performance studies over 2-cyanoacetanilides as sensitizers and effective co-sensitizers for DSSCs loaded with HD-2. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 389, 112239. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.112239>
- Elmorsy, M. R., Su, R., Fadda, A. A., Etman, H. A., Tawfik, E. H., & El-Shafei, A. (2018). Molecular engineering and synthesis of novel metal-free organic sensitizers with D- π -A- π -A architecture for DSSC applications: the effect of the anchoring group. Dyes and Pigments, 158, 121-130. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.05.011>
- Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery Jr. J.A., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam N.J., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J. & Fox D.J. (2013) Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT.
- Gobato, R., Dosh, I. K. K., Heidari, A., Mitra, A., & Gobato, M. R. R. (2019). Perspectives on the Elimination of Cancer Cells Using Rhodochrosite Crystal Through Synchrotron Radiation, and Absorption the Tumoral and Non-Tumoral Tissues. Arch Biomed Eng & Biotechnol, 3(2), s 1-2. ISSN: 2687-8100. DOI: 10.33552/ABEB.2019.03.000558.
- Girgin, M. H. (2011). Bir Fotovoltaik Güneş Enerjisi Santralinin Fizibilitesi, Karaman Bölgesinde 5 MW'lık Güneş Enerji Santrali İçin Enerji Üretim Değerlendirilmesi ve Ekonomik Analizi. (Tez No: 333077) [Yayınlanmış yüksek lisans tezi, İstanbul Üniversitesi] Yükseköğretim Kurulu Başkanlığı Tez Merkezi s 19.
- Gong, J., Liang, J., & Sumathy, K. (2012). Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): fundamental concepts and novel materials. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 16(8), s 5848-5860. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2012.04.044>
- Gong, J., Sumathy, K., Qiao, Q., & Zhou, Z. (2017). Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Advanced techniques and research trends. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 68, s 234-246. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.097>

- Gözütok, A. (2018). Çeşitli Organik ve Organometalik Materyallerin Çizgisel Olmayan Optik Özelliklerinin Araştırılması. [Yayınlanmış doktora tezi, Selçuk Üniversitesi] (Tez No: 389304) Yükseköğretim Kurulu Başkanlığı Tez Merkezi.
- Grätzel, M. (2001a). Photo-electrochemical Cells, *Nature* Vol. 414, s 338–344. <https://doi.org/10.1038/35104607>
- Grätzel, M. (2001b). Sol-Gel Processed TiO₂ Films for Photovoltaic Applications. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 22, s 7–13 <https://doi.org/10.1023/A:1011273700573>
- Grätzel, M. (2003). Dye-sensitized solar cells. *Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry Reviews*, 4(2), 145-153. [https://doi.org/10.1016/S1389-5567\(03\)00026-1](https://doi.org/10.1016/S1389-5567(03)00026-1).
- Green, M. A. (2007). Thin-film solar cells: review of materials, technologies and commercial status. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 18(1), 15-19. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-007-9177-9>
- Guichaoua, D., Kulyk, B., Smokal, V., Migalska-Zalas, A., Kharchenko, O., Krupka, O., Kolendo, O., & Sahraoui, B. (2019). UV irradiation induce NLO modulation in photochromic styrylquinoline-based polymers: computational and experimental studies. *Organ. Electron.* 66, s 175–182. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2018.12.022>
- Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L., & Pettersson, H. (2010). Dye-sensitized solar cells. *Chemical reviews*, 110(11), 6595-6663. <https://doi.org/10.1021/cr900356>
- Hagfeldt, A., & Graetzel, M. (1995). Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems. *Chemical reviews*, 95(1), s 49-68. <https://doi.org/10.1021/cr00033a003>
- Hohenberg, P., & Kohn, W. J. P. R. (1964). Density functional theory (DFT). *Phys. Rev*, 136, B864.
- Housecroft, C. E., & Sharpe, A.G. (2008). *Inorganic Chemistry*. 3rd ed. Harlow: Pearson Education, Print, s44-46.
- Islamova, L. N., Kalinin, A. A., Lebedeva, P. V., Fazleeva, G. M., Fominykh, O. D., & Balakina M. Y. (2023). Synthesis of indole-based chromophores with a tricyanofuranyl acceptor and the study of the effect of the quinoxalinone core in the π -electron bridge on the linear and nonlinear optical properties. *Journal for Organic Chemistry*. <https://doi.org/10.24820/ark.5550190.p011.876>
- Kanat, H. (2019). Yenilenebilir Enerji Kaynaklarından Güneş Enerjisi Yatırımlarının Etkileyen Faktörler: Konya Güneş Enerjisi Yatırım Analizleri. (Tez No. 616556) [Yayınlanmış yüksek lisans tezi, Selçuk Üniversitesi] Yükseköğretim Kurulu Başkanlığı Tez Merkezi s 3-4.
- Karakaya, M. (2012). Yoğunluk Fonksiyon Teori (DFT) Metodu ile Kolin Bileşiklerinin Titreşim Analizleri, Optimize Molekül Yapıları, ¹H ve ¹³C NMR Kimyasal Kaymaları. [Yayınlanmış doktora tezi ,Süleyman Demirel Üniversitesi] (Tez no:324563) Yükseköğretim Kurulu Başkanlığı Tez Merkezi.
- Karakaya M. (2019) Complexation Energies and Electronic-Structural Properties of Adamantane Derivatives: A DFT Study. *Adıyaman University Journal of Science*, 9 (2) s290-302. DOI: 10.37094/adyujsci.546498.
- Karakaya, M., & Uzun, F. (2013a). Quantum chemical computational study on chlorocholine chloride and bromocholine bromide. *Asian Journal of Chemistry*, 25(9). <http://dx.doi.org/10.14233/ajchem.2013.14130>
- Karakaya, M., & Uzun, F. (2013b). Spectral analysis of acetylcholine halides by density functional theory calculations. *Journal of Structural Chemistry*, 54(2), s321-331. <https://doi.org/10.1134/S0022476613020078>

- Karakaya, M., Sert, Y., Kürekçi, M., Eskiuyurt, B., & Çırak, Ç. (2015). Theoretical and experimental investigations on vibrational and structural properties of tolazamide. *Journal of Molecular Structure*, 1095, 87-95. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.04.028>
- Karakas, A., Karakaya, M., Taser, M., Ceylan, Y., Arof, A. K., El Kouari, Y., & Sahraoui, B. (2017). Second and third-order nonlinear optical behavior of natural pigment: chlorophyll and crocin. *Ionics*, 23(2), 343-346. DOI: 10.1007/s11581-016-1847-2
- Karakas, A., Ceylan, Y., Karakaya, M., Taser, M., Terlemez, B. B., Eren, N., El Kouari Y., Lougdali M., Arof A. K., & Sahraoui, B. (2018). One-photon absorption characterizations, dipole polarizabilities and second hyperpolarizabilities of chlorophyll a and crocin. *Open Chemistry*, 16(1), 1242-1247. <https://doi.org/10.1515/chem-2018-0134>.
- Kıbrız, I. E., Sert, Y., Saçmacı, M., Şahin, E., Yıldırım, I., & Uzun, F. (2013). Synthesis, characterization and vibrational spectra analysis of ethyl (2Z)-2-(2-amino-4-oxo-1, 3-oxazol-5 (4H)-ylidene)-3-oxo-3-phenylpropanoate. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 114, 491-501.
- Kocaman, B. (2014). *Boya Duyarlı Güneş Hücreleri İçin Yeni Sistemlerin Geliştirilmesi ve Karakterizasyonu*. [Yayınlanmış yüksek lisans tezi, Hacettepe Üniversitesi] (Tez no: 372753) s 4-15.
- Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A), A1133.
- Lee, C., Yang, W., & Parr, R. G. (1988). Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical review B*, 37(2), s 785-789. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>
- Luceño-Sánchez, J. A., Díez-Pascual, A. M., & Peña Capilla, R. (2019). Materials for photovoltaics: State of art and recent developments. *International journal of molecular sciences*, 20(4), 976. <https://doi.org/10.3390/ijms20040976>
- Mathew, S. & Imahori, H. (2011). Tunable, strongly-donating perylene photosensitizers for dye-sensitized solar cells. *J. Mater. Chem.* 21, s 7166–7174.
- Nalwa, H. S., & Miyata, S. (1996). *Nonlinear optics of organic molecules and polymers*. CRC press. 896 S., ISBN 9780367448370.
- Ordukaya A. N. (2019). Tetraazamakrosaykıl Moleküllerinin İkinci ve Üçüncü Mertebe Çizgisel Olmayan Optiksel Özelliklerinin Belirlenmesi. [Yayınlanmış yüksek lisans tezi, Selçuk Üniversitesi] (Tez no: 577129). Fen Bilimleri Enstitüsü Yükseköğretim Kurulu Başkanlığı Tez Merkezi s 65.
- O'regan, B., & Grätzel, M. (1991). A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *nature*, 353(6346), 737-740. <https://doi.org/10.1038/353737a0>
- Plachy, J. (2003). Cadmium recycling in the United States in 2000. US Department of the Interior, US Geological Survey. <https://pubs.usgs.gov/circ/c1196o/>
- Ren, Y., Sun, D., Cao, Y., Tsao, H. N., Yuan, Y., Zakeeruddin, S. M., Wang P., & Grätzel, M. (2018). A stable blue photosensitizer for color palette of dye-sensitized solar cells reaching 12.6% efficiency. *Journal of the American Chemical Society*, 140(7), 2405-2408. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b12348>.
- Reynal, A., & Palomares, E. (2011). Ruthenium polypyridyl sensitizers in dye solar cells based on mesoporous TiO₂. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2011(29), 4509-4526. <https://doi.org/10.1002/ejic.201100516>
- Rigamonti, L. (2010). Schiff base metal complexes for second order nonlinear optics. *La Chimica e L'Industria*, s 118-122.

- Samiee, S., & Taghvaeian, S. (2019). Geometrical structure, electronic and nonlinear optical properties of square-planar heteroleptic complexes containing bypridine and pyrazine dithiolate derivatives as dye-sensitized solar cell: A DFT study. *Appl Organometal Chem.* 33: e4626. <https://doi.org/10.1002/aoc.4626>
- Schmela, M., & Kruitmann, A. (2002). The Cheap and Clean?. *Photon International*, 38.
- Schmela, M. (2003). *Photon Int.* January issue, 1, 22-24.
- Schmidt, M. W., Baldridge, K. K., Boatz, J. A., Elbert, S. T., Gordon, M. S., Jensen, J. H., Koseki, S., Matsunaga, N., Nguyen, K. A., Su, S. J., Windus, T. L., Dupuis, M., & Montgomery, J. A. (1993) General Atomic And Molecular Electronic-Structure System, *Journal of Computational Chemistry*, 14 (11), 1347-1363.
- Sert, Y., Karakaya, M., Çirak, Ç., Eskiurt, B., & Kürekçi, M. (2015). Structural optimization and vibrational analysis of an antidiabetic drug: tolbutamide. *Journal of Sulfur Chemistry*, 36(4), 450-461. DOI: 10.1080/17415993.2015.1050397
- Sham, L. J., & Kohn, W. (1964). "Inhomogeneous Electron Gas," *Phys. Rev.*, 136 B864-B71. DOI: 10.1103/PhysRev.136.B864
- Sharma, K., Sharma, V., & Sharma, S. S. (2018). Dye-sensitized solar cells: fundamentals and current status. *Nanoscale research letters*, Vol. 13 p. 381. <https://doi.org/10.1186/s11671-018-2760-6>
- Simon S., Duran M., & Dannenberg, J. J. (1996). "How does basis set superposition error change the potential surfaces for hydrogen bonded dimers?" . *Journal of Chemical Physics*, 105, s 11024-11031. DOI: 10.1063/1.472902.
- Stevens, W. J., Krauss, M., Basch, H., & Jasien, P. G. (1992). Relativistic compact effective potentials and efficient, shared-exponent basis sets for the third-, fourth-, and fifth-row atoms. *Canadian Journal of Chemistry*, 70(2), s 612-630. DOI: 10.1139/v92-085.
- Şahin, Y., & Kurucu, Y. (2005). *Atom fiziği*. Pegem A Yayıncılık s199 Ankara.
- Toulhoat, H. (2010). Heterogeneous Catalysis: Use of Density Functional Theory, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* (Second Edition) s 1-7. <https://doi.org/10.1016/B978-008043152-9.02243-0>.
- Tro, N. J. (2008). *Solutions for Chemistry: A Molecular Approach*. Upper Saddle River: Pearson Education, Print, s379-386.
- URL-1,2021 <https://www.eia.gov/outlooks/ieo/>. Erişim Tarihi: 03.10.2022
- URL-2,2020 <https://www.enerjiportali.com/> Erişim tarihi: 28.05.2020
- URL-3,2020 <https://ekstremlbilgi.com/bilim/gunes-pillerinin-yapisi-ve-cesitleri/> Erişim tarihi: 28.05.2020
- URL-4, 2020 <https://muhendistan.com/> Erişim tarihi: 26.05.2020
- URL-5 2022. Wikipedia, the free encyclopedia. https://en.wikipedia.org/wiki/Main_Page. Erişim tarihi: 03.10.2022
- URL-6 2022. Wikipedia, the free encyclopedia. <https://en.wikipedia.org/wiki/Bipyridine>. Erişim tarihi: 04.10.2022
- URL-7 2022. https://tr.wikipedia.org/wiki/Ab_initio_kuantum_kimyasal_yontemler Erişim tarihi:17.09.2022
- URL-8 2022. <https://www.cup.uni-muenchen.de/ch/compchem/energy/semi1.html> Erişim tarihi:17.09.2022
- URL-9 2022. https://en.wikipedia.org/wiki/Hybrid_functional#cite_note-9 Erişim tarihi:18.09.2022

URL-10 2022. https://en.wikipedia.org/wiki/Nonlinear_optics#cite_note-boyd2008-1 (Erişim tarihi:18.09.2022)

Ünal, O. (2006). Güneş Pilleri. [Yayınlanmış yüksek lisans tezi, Selçuk Üniversitesi] (Tez No: 199605) Yükseköğretim Kurulu Başkanlığı Tez Merkezi s 35.

Werner, H. J., Knowles, P.J., Knizia, G., Manby F. R., & Schütz M. (2012). WIREs Comput Mol Sci 2, s 242-253 doi:10.1002/wcms.82.



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Kübra Arduç

Yabancı Dili :İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : 15 Temmuz Şehitleri Anadolu Lisesi, 2015

Lisans : Sinop Üniversitesi – Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi – Enerji Sistemleri Mühendisliği, 2019

Mesleki Deneyim

İş Yeri : Zafer Elektrik A.Ş. - Stajer, 2017

İş Yeri : Akdeniz Solar Enerji - Stajer, 2018

İş Yeri : Türkiye Teknoloji Takımı - Robotik Kodlama Eğitmenliği, 2022