

PDTP-DFBT ve PC₇₁BM Organik Güneş Hücresi Malzemelerinin Moleküllerinin
Titreşimsel Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi

Onur Aydoğan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

Nisan 2019

Vibrational Spectroscopic Investigation of PDTP-DFBT and PC₇₁BM Organic Solar Cell
Materials' Molecules

Onur Aydoğan

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Physics

April 2019

PDTP-DFBT ve PC₇₁BM Organik Güneş Hücresi Malzemelerinin Moleküllerinin
Titreşimsel Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi

Onur Aydoğan

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca

Fizik Anabilim Dalı

Atom ve Molekül Fiziği Bilim Dalında

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Doç. Dr. Erol Taşal

Nisan 2019

ONAY

Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Onur AYDOĞAN'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “PDTP-DFBT ve PC₇₁BM Organik Güneş Hücresi Malzemelerinin Titreşimsel Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oybirliği ile kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Erol TAŞAL

İkinci Danışman : -

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye: Doç. Dr. Erol TAŞAL

Üye: Prof. Dr. Suat PAT

Üye: Doç.Dr. Huriye Senem AYDOĞU

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Hürriyet ERŞAHAN
Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Doç. Dr. Erol Taşal danışmanlığında hazırlamış olduğum “PDTP-DFBT ve PC71BM Organik Güneş Hücresi Malzemelerinin Moleküllerinin Titreşimsel Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı YÜKSEK LİSANS tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim.

12/04/2019

Onur Aydoğan



ÖZET

Organik solar hücre malzemelerinin moleküller seviyeden başlayarak tasarlanması, bu alandaki gelişmeler için kullanışlı bilgiler sağlamaktadır. Titreşimsel spektroskopi gibi analitik yöntemler, malzeme geliştirme araştırmalarında yaygın olarak kullanılan atomik kuvvet mikroskopunun sağlayamayacağı moleküler seviyede bilgiler sağlamaktadır. Bu tür bilgiler daha iyi malzemelerin moleküler seviyeden tasarlanmasında önemlidir. Polimerler bir süredir güneş enerjisi alanında ilgi çekmektedir ancak hala inorganik akranlarının verimliliğini geçememiştir. Titreşimsel spektroskopi çevre için daha uygun, inorganik akranlarından çok daha ucuza mal edilen organik güneş hücrelerinin verimliliklerinin ve stabilitelerinin iyileştirilmesi ve tam anlamıyla çevre dostu olabilecek güneş enerjisi sistemlerinin geliştirilmesi için önemli bir alandır.

Bu çalışmada, PDTP-DFBT ($C_6H_2F_2N_2S - C_9H_6OS_2$) ve PC₇₁BM ($C_{82}H_{14}O_2$) organik güneş hücre moleküllerinin titreşimsel spektroskopisi, Raman ve IR spektrumları dahil olmak üzere incelenmiştir. Molekül modelleri çeşitli Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) fonksiyonları ve temel setleri ile modellenmiştir. Her iki sistem için konformasyonel hesaplamalar araştırılmış ve enerji eşiğine uygun olan konformerler belirlenmiş ve DFT çalışmaları için kullanılmıştır. Araştırmalar MacroModel ile OPLS3 kuvvet alanı ile yapılmıştır. DFT hesaplamaları B3LYP, B3P86, OLYP, O3LYP, PBE0, M062X, CAM-B3LYP ve wB97XD olmak üzere sekiz adet fonksiyon ve 6-31G*, cc-pVTZ ve aug-cc-pVTZ baz kümeleri kullanılarak yapılmıştır. Hesaplamaların sonuçları, iyonlaşma potansiyelleri, elektron eğilimleri, HOMO-LUMO boşlukları, IR ve Raman spektrumları, mevcut ve ölçülen deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Tüm DFT hesaplamaları Gaussian 16 paket programında yapılmıştır. Elde edilen veriler hesaplanana veriler ile karşılaştırılarak yorumlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Organik güneş hücreler, PDTP-DFBT, PC₇₁BM, Titreşimsel spektroskopi, Raman spektroskopi, Kızılötesi spektroskopi.

SUMMARY

The design of organic solar cell materials starting at molecular level provides useful information for improvements in the field of organic solar panels. Vibration spectroscopy provides information at the molecular levels that the atomic force microscope commonly used in material development research can not provide. Such information is important in designing better materials from the molecular level. Polymers are an area of interest in solar energy for some time but still have not exceeded the effectiveness of their inorganic peers. Vibrational spectroscopy is an important area for the future of solar energy systems that are more suitable for the environment, to improve the efficiency and stability of organic solar cells which are much cheaper than their inorganic peers and for solar energy to be much more environmentally friendly.

In this study, vibrational spectroscopy of PDTP-DFBT ($C_6H_2F_2N_2S - C_9H_6OS_2$) and PC₇₁BM ($C_{82}H_{14}O_2$) organic solar cell molecules was investigated. Model compounds was modelled by various Density Functional Theory (DFT) functionals and basis set. Conformational space for both systems were investigated and number of conformers were identified based on energy threshold and used for the DFT studies. Investigations were performed with MacroModel with OPLS3 force field.

DFT calculations were performed using eight functionals, namely B3LYP, B3P86, OLYP, O3LYP, PBE0, M062X, CAM-B3LYP and wB97XD using 6-31G*, cc-pVTZ and aug-cc-pVTZ basis sets. Results of calculations (ionization potentials, electron affinities, HOMO-LUMO gaps, IR and Raman spectra). All DFT calculations were performed with Gaussian 16 package programme.

Keywords: Organic Solar Cells, PDTP-DFBT, PC₇₁BM, Vibrational Spectroscopy, Raman Spectroscopy, Infrared Spectroscopy.

TEŞEKKÜR

Lisans hayatımdan beri desteğini hiç esirgememiŐ olan çok değerli hocalarım Doç. Dr. Erol TAŞAL ve Prof. Dr. Suat PAT'a en derin teŐekkürlerimi sunarım. Bana verdikleri destek ile bugün baŐarabildiklerime katkıları göz ardı edilemeyecek kadar yüksektir.

Aileme ve değerli arkadaşlarım Armağan DAL, Kutkan KÖKEN, Cenk TÜRKOğLU (P.h.D)'na, Reece WOOD'a bana her zaman inandıkları ve destek oldukları için en içten duygularıyla teşekkür ederim.

Onur AYDOğAN

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	vi
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	10
2.1. Güneş Enerji Panelleri Çeşitleri	10
2.2. İnorganik Güneş Panelleri	10
2.2.1 İnorganik güneş panelleri tarihi ve bazı bilgiler	10
2.3. Nadir İnorganik Malzemeler ile Yapılan Güneş Panelleri.....	12
2.4. Organik Güneş Paneller	12
2.4.1. Organik Güneş Paneli Malzemeleri.....	14
2.4.1.1. <u>Konjüge Polimerler</u>	16
2.4.1.2. <u>Karbon</u>	19
2.5. Moleküler Titreşimler ve Kuramsal Temeller	20
2.5.1. Moleküler titreşimler	20
2.6. Kuramsal Temeller	21
2.7. Moleküler Spektroskopi	23
2.7.1. Moleküler spektroskopi ve kuantum mekaniği	28
2.7.2. Seçme kuralları	31
2.7.3. Moleküler simetrisinin önemi	33
2.7.3.1. <u>Simetri Elemanları</u>	34
2.8. Grup Teorisi.....	36

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3. MATERYAL VE YÖNTEM	38
3.1. Materyal.....	38
3.1.1. PDTP-DFBT.....	38
3.1.2. PC ₇₁ BM	38
3.2. Yöntem	39
3.2.1. Titreşimsel spektroskopi.....	40
3.2.1.1. <u>Kızılötesi spektroskopi</u>	43
3.2.1.2. <u>Raman spektroskopi</u>	45
3.2.1.3. <u>Kızılötesi ve Raman spektroskopi farkları</u>	47
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	49
4.1. PDTP-DFBT ve PC ₇₁ BM Moleküllerinin Titreşimsel Spektroskopisi	49
4.1.1. PC ₇₁ BM molekülünün HOMO ve LUMO değerleri	53
4.1.2. PC ₇₁ BM molekülünün kızılötesi spektroskopisi	57
4.1.3. PC ₇₁ BM molekülünün Raman spektroskopisi.....	60
4.1.4. PDTP – DFBT HOMO ve LUMO değerleri	62
4.1.5. PDTP – DFBT molekülünün kızılötesi spektroskopisi	71
4.1.6. PDTP – DFBT molekülünün Raman spektroskopisi	74
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	87
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	90

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.1 Yaygın Olarak Kullanılan Kuantum Kimyasal Metotlar.....	30
4.2 Pople Diyagramı olarak adlandırılan teori düzeyi.....	31
4.3 Hizalanmış Olarak PC ₇₁ BM'e ait 6 konformer	49
4.4 Hizalanmış olarak PDTP–DFBT monomeri.....	49
4.5 PDTP–DFBT dimerinin iki mümkün oryantasyonu.....	50
4.6 PDTP–DFBT dimer1 için hizalanmış konformerler	51
4.7 PDTP–DFBT dimer2 için hizalanmış konformerler	51
4.8 PC ₇₁ BM (PBE0/cc-pVTZ) için HOMO ve LUMO orbitalleri	55
4.9 PC ₇₁ BM'in hesaplanan (üst grafik) ve deneysel olarak ölçülen (alt grafik) kızılötesi spektrumu. Y-ekseni yoğunluk ve X-ekseni cm ⁻¹ cinsinden dalga boyudur	56
4.10 PC ₇₁ BM için hesaplanan (üst grafik) ve deneysel (alt grafik) Raman spektrumu.....	59
4.11 PDTP-DFBT monomerinin PBE0 seviyesinde teori hesaplamasında 6-31G* ile optimize edilmiş geometrisi	61
4.12 PDTP-DFBT monomerinin PBE0 seviyesinde teori hesaplamasında cc-pVTZ ile optimize edilmiş geometrisi	62
4.13 PDTP-DFBT monomerinin PBE0 seviyesinde teori hesaplamasında aug-cc-pVTZ ile optimize edilmiş geometrisi	62
4.14 PDTP-DFBT dimerinin PBE0 seviyesinde teori hesaplamasında 6-31G* ile optimize edilmiş geometrisi	63
4.15 PDTP-DFBT dimerinin PBE0 seviyesinde teori hesaplamasında cc-pVTZ ile optimize edilmiş geometrisi	63
4.16 PDTP-DFBT monomerinin alkil zinciri eklenmemiş halinin HOMO ve LUMO orbitalleri	65
4.17 PDTP-DFBT monomerinin HOMO ve LUMO yörüngeleri	65
4.18 PDTP-DFBT dimerinin HOMO ve LUMO Yörüngeleri	66
4.19 PDTP-DFBT monomerinin deneysel olarak ölçülen (alt) kızılötesi spektrumuna karşı hesaplanan (üst) değerleri.....	70
4.20 PDTP-DFBT dimerinin deneysel olarak ölçülen (alt) kızılötesi spektrumu ve hesaplanan (üst) değerleri.....	71
4.21 PDTP-DFBT monomerinin deneysel olarak ölçülen (alt) Raman spektrumu ve hesaplanan (üst) değerleri.....	73

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.22 PDTP-DFBT dimerinin deneysel olarak ölçülen (alt) Raman spektrumları vs hesaplanan (üst) değerleri.....	75
5.1 PC ₇₁ BM ve PDTP-DFBT Moleküllerinin HOMO ve LUMO Değerleri	88

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
4.1 Elektronik yapı hesaplama yöntemlerinin kısa bir açıklaması ve performans ve hassasiyetleri ile ilgili notlar.....	30
4.2 PC ₇₁ BM özelliklerinin (HOMO-LUMO aralığı, IP, IP _y , EA, EA _y) çeşitli DFT seviyelerinde temel set ve fonksiyonel bağımlılığı	54
4.3 PC ₇₁ BM Kızılötesi Spektrumu Deneysel/Teoriksel Değerleri ve Yorumları.....	58
4.4 PC ₇₁ BM Raman Spektrumu Deneysel/Teoriksel Değerleri ve Yorumları.....	60
4.5 Temel DFT teorisi seviyelerinde PDTP-DFBT monomerinin HOMO-LUMO aralığı, IP, IP _v , EA, EA _v temel seti ve fonksiyonel bağımlılığı	67
4.6 Çeşitli DFT teorisi seviyelerinde PDTP-DFBT tam monomer özelliklerinin (HOMO-LUMO aralığı, IP, IP _v , EA, EA _v) fonksiyonel bağımlılığı	68
4.7 Temel DFT teorisi seviyelerinde PDTP-DFBT dimer özelliklerinin (HOMO-LUMO aralığı, IP, IP _v , EA, EA _v) temel seti ve fonksiyonel bağımlılığı	69
4.8 PDTP-DFBT Kızılötesi Spektrumu Deneysel/Teoriksel Değerleri ve Yorumları	72
4.9 PDTP-DFBT Raman Spektrumu Deneysel/Teoriksel Değerleri ve Yorumları	76
4.10 PC ₇₁ BM için mutlak enerjiler (Hartree), sıfır noktası enerjisi (Hartree), moleküler orbital seviyeler (eV), HOMO – LUMO aralığı (eV), iyonlaşma potansiyelleri ve çeşitli teorik düzeylerde incelenen moleküllerin elektron afiniteleri (eV) ve deneysel olarak elde edilen moleküler orbital seviyeleri (ev), optik aralık (eV), iyonlaşma potansiyelleri ve elektron eğilimleri (eV).....	77
4.11 PDTP-DFBT – Monomer (cut) için mutlak enerjiler (Hartree), sıfır noktası enerjisi (Hartree), moleküler orbital seviyeler (eV), HOMO – LUMO aralığı (eV), iyonlaşma potansiyelleri ve çeşitli teorik düzeylerde incelenen moleküllerin elektron afiniteleri (eV) ve deneysel olarak elde edilen moleküler orbital seviyeleri (ev), optik aralık (eV), iyonlaşma potansiyelleri ve elektron eğilimleri (eV)	79
4.12 PDTP-DFBT – Monomer (full) için mutlak enerjiler (Hartree), sıfır noktası enerjisi (Hartree), moleküler orbital seviyeler (eV), HOMO – LUMO aralığı (eV), iyonlaşma potansiyelleri ve çeşitli teorik düzeylerde incelenen moleküllerin elektron afiniteleri (eV) ve deneysel olarak elde edilen moleküler orbital seviyeleri (ev), optik aralık (eV), iyonlaşma potansiyelleri ve elektron eğilimleri (eV).	82

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)**Cizelge****Sayfa**

4.13 PDTP-DFBT – Dimer için mutlak enerjiler (Hartree), sıfır noktası enerjisi (Hartree), moleküler orbital seviyeler (eV), HOMO – LUMO aralığı (eV), iyonlaşma potansiyelleri ve çeşitli teorik düzeylerde incelenen moleküllerin elektron afiniteleri (eV) ve deneysel olarak elde edilen moleküler orbital seviyeleri (ev), optik aralık (eV), iyonlaşma potansiyelleri ve elektron eğilimleri (eV)	84
--	----

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
h	Plank Sabiti
ν	Frekans
ν	Kuantum Numarası
E_T	Toplam Enerji
E_{el}	Elektronik Transisyon Enerjisi
E_{vib}	Titreşimsel Enerji
E_{rot}	Rotasyonel Enerji
E_f	Foton Enerjisi
u	İndirgenmiş Kütle
$\bar{\nu}$	Santimetre başına dalga birimi/cm ⁻¹ olarak frekans birimi
K	Kuvvet Sabiti
μ	Dipol Momenti
Q	Titreşim Genliği
ΔV	Titreşim Enerji Seviyesi Aralığı
I_R	Raman Saçılması Yoğunluğu
ΔE_m	Titreşimsel Enerjideki Değişim
ν_s	Saçılan Fotonun Frekansı
ν_i	Gelen Fotonun Enerjisi
IP_v	Dikey Molekülün Geometrisi
EA_v	Dikey Molekülün Elektron Afinitesi
$E_{rad.cat}$	Radikal Katyonun tek-nokta enerjisi
E_{neut}	Nötr Molekülün Enerjisi
$E_{rad.an}$	Radikal Anyonun tek-nokta enerjisi
V_{OC}	Açık Devre Voltajı

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
PDTP-DFBT	$C_6H_2F_2N_2S - C_9H_6OS_2$
PC ₇₁ BM	$C_{82}H_{14}O_2$
IR	Infrared (kızılötesi)
UV	Ultraviole Bölge
VIS	Görünür Bölge
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kırmızı Ötesi
UV/VIS	Mor Ötesi Görünür Bölge
HF	Hartree-Fock
DFT	Yoğunluk Fonksiyon Teorisi
MP _n	Møller-Plesset Pertürbasyon Teorisi
MP2	HF Metodunun Pertürbasyon Teorisi Geliştirilmiş Hali
CI	Konfigürasyon Etkileşimi
SCF-MO	Tutarlı Alan Moleküler Orbital Hesaplamalar
CC	Eşleşmiş Küme
CASSCF	Aktif Tutarlı Alan
CASPT2	Aktif Tutarlı Alan İkinci Dereceden Pertürbasyon Teorisi
MRCI34	Çok Değişkenli Yapılandırma Etkileşimi
PES	Potansiyel Enerji Yüzeyi
B3LYP	Becke'nin 3 parametrelili Lee-Yang-Parr Fonksiyoneli
EA	Elektron Afinitesi/İlgisi
SCF (HF)	Kendi Kendine Tutarlı Alan Hartree-Fock
B3P86	Becke 3 parametrelili Perdew Korelasyon Fonksiyoneli
OLYP	Handy ve Cohen'nin OPTX değişim ve LYP korrelasyonu
O3LYP	Handy ve Cohen'nin OPTX değişim ve LYP korrelasyonlu 3 parametrelili hibrit fonksiyoneli
OPTX	Handy – Cohen'nin optimize edilmiş değişim yoğunluk fonksiyoneli.

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
PBE0	Perdew-Burke-Emzerhof bir parametrelili değişim ve korrelasyon fonksiyoneli
M062X	Minnesota 06 - %54 HF değişimli global hibrit fonksiyoneli.
CAM-B3LYP	Coulomb-zayıflatıcı methodun B3LYP ile hibrit edilmiş değişim-korelasyon fonksiyoneli
6-31G*	Pople'nin split-valans çift-zeta temel setinin hidrojen olmayan atomlar için d polarizasyon fonksiyonelinin eklenmesidir.
cc-pVTZ	Dunning korelasyonu-kararlı polarize valans T-zeta temel seti
aug-cc-pVTZ wB97XD	cc-pVTZ'nin diffüz fonksiyonlarla arttırılmış hali Uzun menzil korelasyonları için empirik dispersiyonlu Head-Gordon fonksiyoneli
IP	İyonlaşma Potansiyeli
EA	Elektron İlgisi/Afinitesi
HOMO	En Yüksek Dolu Moleküler Orbital
LUMO	En Yüksek Boş Moleküler Orbital
LUMO*	Molükeler Görselleştirme Yazılımı
OGP	Organik Güneş Panelleri
BHJ	Bulk-Heterojunction
D	Elektron-Donör
A	Elektron-Alıcı
GEO	Geostationary Earth Orbit
OGP	Organik Güneş Pilleri

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Bu çalışmada PDTP-DFBT ve PC₇₁BM moleküllerinin üç boyuttaki geometrileri Gaussian 16 paket programında DFT (Density Functional Theory) hesaplamaları ile yapılmıştır. Konformasyonel hesaplamalar Schrödinger Suite 2017-1 programında (Schrödinger Suite 2017-1, LLC, New York) MacroModel aracı kullanılarak OPLS3 kuvvet dosyaları kullanılarak hesaplanmıştır.

Moleküller için geometri karşılaştırması, kızılötesi (IR) ve Raman frekansları ve yoğunlukları, deneysel veri ile karşılaştırılmaları, orbitallerin enerji seviyeleri ve çizimleri, iyonizasyon potansiyelleri (IP), elektron afiniteleri (EA), HOMO ve LUMO seviyeleri incelenmiş ve hesaplanmıştır. Ayrıca IR ve Raman grafikleri ve moleküler orbitaller görselleştirilmiş ve eklenmiştir. Araştırmalarda ayrıca bu malzemelerin nasıl iyileştirileceğine dair bulgulara ulaşılmıştır.

Tüm DFT hesaplamaları Gaussian 16 program paketi (Gaussian 16 Revision B.01, 2016) ile yapılmıştır. Tüm yapıların geometrileri, 6-31G* (Hehre, W.J., vd., 1972; Ditchfield, R., vd., 1971; Hariharan, P.C., 1973; Gordon, M.S., 1980; Rassolov, V.A., 2001), cc-pVTZ (Peterson, K.A., Dunning, T.H., 1997; Wilson, A.K., 1999) ve aug-cc-pVTZ temel kümeleri kullanılarak B3LYP (Becke, 1993; Lee., C., Yang., W., 1988; Vosko,S.H., vd., 1980; Stephens, P.J., vd., 1994; Miehlich, B., vd., 1989), B3P86 (Vosko,S.H., vd., 1980; Stephens, P.J., vd., 1994; Miehlich, B., vd., 1989), OLYP (Becke, 1993; Lee., C., Yang., W., 1988; Vosko,S.H., vd., 1980; Stephens, P.J., vd., 1994; Miehlich, B., vd., 1989), O3LYP (Cohen, A.J., Handy, N.C., 2001), PBE0 (Adamo, C., Barone, V., 1999), M062X (Zhao, Y., Truhlar, D.G., 2008), CAM-B3LYP (Yanai, T., 2004) ve wB97XD (Chai, J.-D., Head-Gordon, M., 2008) seviyelerinde tamamen optimize edilmiştir. İncelenen moleküllerin büyüklüğü nedeniyle maalesef tüm model sistemler için cc-pVTZ ve aug-cc-pVTZ temel setleri ile hesaplama yapmak mümkün olmamıştır. Sistemlerdeki tüm durağan noktalar, harmonik yaklaşımdaki normal titreşimleri hesaplanarak minimal olarak doğrulanmıştır.

İyonlaşma potansiyeli (IP) ve elektron ilgisi/afinitesi (EA) (Nelsen, S.F., 2007), bir moleküler sistemin ilk iyonlaşma enerjisinin en yüksek dolu moleküler orbitalinin (HOMO)

enerjisinin negatifine eşit olduğunu belirten Koopman teoremine dayanan yaklaşımlarla hesap edildi. Aynı şekilde, en düşük boş orbitalin (LUMO) enerjisinden ilk elektron afinitesinin tahmin edilmesine de uygulanabilir. Bununla birlikte, HOMO ve LUMO seviyeleri DFT işlevselliğine büyük ölçüde bağımlı olduğu için, 6-31G* ve cc-pVTZ temel seti ile radikal katyon ve anyonların ek hesaplamaları yapıldı. Dikey IP_V ve EA_V , nötr molekülün optimize geometrisi ve nötr molekülün geometrisi (IP_V) ile radikal katyonun tek-nokta enerjisi arasındaki fark ve en uygun geometri ile radikal anyonun tek-noktalı enerjisi arasındaki fark olarak hesaplandı:

$$IP_V = E_{rad.cat} - E_{neut} \quad (1.1)$$

$$EA_V = E_{rad.an} - E_{neut} \quad (1.2)$$

HOMO ve LUMO orbitalleri LUMO (Matthew T. Kieber-Emmons: Ephrata, PA, 2012, Lumo, version 1.0.1) programı ile 0,50 izo-yüzeyle görselleştirilmiştir. Hesaplanan IR ve Raman Spektrumları ölçeklendirilmedi.

Moleküllerin büyüklüğünden dolayı PDTP-DFBT için sistematik araştırma yapılmıştır. PDTP-DFBT polimeri için monomer ve dimer hesaplamaları uzun alkan zincirleri ve Me grup modelleri ile yapılmıştır. Biraz daha ayrıntı verecek olursak, uzun bir alkali zincirli monomer seçilmiş ve alkali zinciri metil grubu ile değiştirilmiştir. Daha sonrasında bunun iyonizasyon potansiyelini ve elektron ilgisini nasıl etkilediği incelenmiş ve Me grubu ile dimer yapılmış ve son olarak bir önceki iki durum ile karşılaştırılmıştır.

PDTP-DFBT ve PC₇₁BM molekülleri için IR ve Raman ölçümleri yapılmış ve sistemin titreşimsel spektroskopisinin neredeyse tamamı elde edilmiştir. Deneysel olarak elde edilen değerler hesaplanan değerlerle karşılaştırılmış ve en uygun DFT yöntemi tespit edilmiştir. Bu çalışmalar, bu moleküller ile yapılabilecek organik güneş hücrelerinin nasıl iyileştirilebileceği konusunda da bulgular bulmamızı sağlamıştır.

Ayrıca, PDTP-DFBT ve PC₇₁BM moleküllerinin UV/VIS verileri literatürde olmasına rağmen, IR ve Raman spektrumları hakkında çok fazla bir veri literatürde bulunmamaktadır. Hangi yöntemin bu sistemleri tarif etmede iyi olduğunu belirlemek amacıyla deneysel ve teoriksel verilerin karşılaştırılması uygun görülmüştür.

Bir malzemedeki moleküllerin titreşim frekansları yük taşıyıcılarına oldukça duyarlıdır. Titreşimsel spektroskopi aracılığıyla fotovoltaiik sürecin merkezi olan yük ayırımı, yük transferi ve moleküllerin titreşimsel modları aracılığı ile oluşan yük birleşimlerinin bilgilerinin alınması daha iyi organik güneş hücreleri yapılmasında önemli bilgiler verir. (Jones-Bey, H.A., 2007). Güneş panellerinin hücrelerinin yapımında kullanılan elektron alıcı ve elektron verici malzemelerin ayrı ayrı titreşimsel spektroskopi çalışmaları ile başlayan bir organik solar hücre araştırması daha verimli güneş hücreleri yapılmasında moleküler seviyeden başlayan bilgiler verebilmektedir. Şu an da organik güneş hücrelerinin inorganik eşdeğerlerine göre bazı dezavantajları bulunmaktadır. Bunlardan bir tanesi organik güneş hücrelerinin malzemelerinin inorganik güneş hücrelerine oranla güneş ışığı altında daha çabuk bozunuma uğramasıdır. Malzeme bilimi araştırmacılarının bu tür sorunları çözmek için uyguladıkları geleneksel yöntemlerde malzemelerin özellikleri genellikle atomik kuvvet mikroskobu ile incelenir, farklı malzemeler denenir; özellikleri incelenir ve bu yeni malzemeler denenir. Biraz daha detay verirsek bu alanda genel olarak yapılan araştırmalar organik fotovoltaiik malzemeleri bir cihaz içine yerleştirerek özelliklerini ölçmek ve daha sonra bu süreci başka malzemeler ile tekrarlayarak sonuçları kıyaslamaktır. Bu süreç tabiri caizse gözü kapalı bir süreçtir ve bozunum, bant aralığı gibi problemler genellikle moleküler boyuttaki süreçlerden doğmasına rağmen molekülleri hesaba katmaz. Ancak atomik kuvvet mikroskobu yüksek çözünürlüklü görüntüler alsa da moleküler bilgi, yapısal dinamik bilgisi ya da yük taşıyıcılarının hareketleri gibi moleküler bilgiler hakkında bilgi vermez. (Jones-Bey, H.A., 2007).

Yeni nesil malzeme araştırmacılığında malzemelerin dizaynı moleküler seviyeden başlamaktadır. Bu yöntem şu anda ve gelecekte hayatın her köşesinde daha yaygın kullanılmaya başlayacak olan güneş panelleri için de geçerlidir. Güneş panelleri dizaynı moleküller seviyeden başlayarak, yük taşıyıcılarının hareketleri ve foto-aktif katmanda nasıl efektif olarak ayrılabilceğine dair bilgiler ile organik güneş panellerinin verimliliğini arttıracak şekilde dizayn edilebilir.

İşte titreşimsel spektroskopi yapısal dinamikler ile ilgili moleküler titreşimler aracılığı ile bilgi verebilmektedir. Titreşimsel spektroskopi ile elde edilen bilgiler bu nedenlerden dolayı daha iyi güneş panelleri ve malzemeleri üretilmesinde ve dizayn edilmesinde oldukça önemlidir.

Dünya nüfusu arttıkça, enerji talebi de hızla artmaktadır. Bu talep son 70 yıldır dünya genelinde fosil yakıt kaynakları ile sağlanmaktadır. Bu küresel ısınmanın en önemli kaynaklarından biridir. Fosil yakıtlar atmosferdeki karbon dioksit ve metan gibi sera gazlarının artmasına sebep olmakta ve dolayısıyla ortalama küresel sıcaklıkların artmasına sebep olmaktadır. Eğer bu artış dikkatlice kontrol edilmezse bilim adamları atmosferde artış gösteren sera gazlarının küresel iklimi yüzyılın sonunda çok önemli derecede etkileyerek değiştireceğini düşünmektedir.

Gezegeneğimizin ve insanoğlu da dahil olmak üzere üzerinde yaşayan canlıların gelecekleri için enerji üretimimizin hava kirliliği ve küresel ısınmaya sebep olmayan yenilenebilir kaynaklardan gelmesi gerekir.

Bu nedenle, günümüz bilim adamlarının en önemli amaçlarından biri fosil yakıtların yerini alacak yeni alternatif enerji üretim yöntemlerinin geliştirilmesidir. Kısa süre önce özellikle Avrupa Birliğindeki birçok ülke yenilenebilir enerji kaynakları hedeflerine ulaşmıştır. 2018 yılının ilk çeyreğinde Almanya ülkenin yarısındaki evlerin bir yıllık enerji ihtiyacını karşılayacak enerjiyi yenilenebilir enerji kaynakları ile üretmiştir (Baynes, C., 2018). Bu kaynaklar rüzgâr, güneş, biokütle ve hidroelektrik enerji kaynakları ile üretilmiştir ve toplamda 104 milyar kilowatt saat (kWh) elektriği Ocak ve Haziran ayları arasında üretmiştir. Mart ayında Portekiz, yenilenebilir enerji kaynakları ile ürettiği enerji o ay için gerekli olan enerji ihtiyacını geçmiştir (Coren, M.J., 2018). Aynı şekilde Danimarka enerji ihtiyacının %100'ünü yenilenebilir enerji kaynakları ile üretmektedir. (Caughill, P., 2017). Bu ülkelere yakın zamanda Norveç ve İzlanda da dahil olmuştur (Norveç, Ministry of Petroleum and Energy, 2016; Askja Energy, 2016). Bir diğer İskandinav ülkesi İsveç'in yeni İklim Yönetmeliği 2045 yılına kadar ülkenin sera gazı üretimini sıfıra indirmeyi amaçlamaktadır (İsveç, Government Offices of Sweden, 2017).

Bu ülkelerin kullandığı yenilenebilir enerji üretim kaynaklarından en önemlileri olan hidroelektrik enerji, jeotermal ısı enerjisi, rüzgâr enerjisi, dalga enerjisinin yanı sıra bunlar arasında uygulanabilirliği en uygun ve ilgi çekici olanı güneş enerjisidir.

Güneş panelleri içlerinde bulunan fotovoltaik malzemeler ile doğrudan elektriğe çevirirler. Bu teknoloji dünyanın her yerinde özellikle son 15 yılda hızla adapte edilmeye başlamıştır. Dünyaya her saatte vuran güneş enerji, dünyanın yıllık global enerji ihtiyacından daha fazla olmasına rağmen bu paneller enerjinin tamamını güce çevirebilen efektifliğe

henüz ulaşamamıştır. Şu anda kullanılan güneş enerji panelleri en fazla %43,5 verime ulaşabilmiştir (Sharp Corporation, 2012). Bu oldukça önemli bir orandır ancak hala bu panellerin üretimi yeteri kadar ekonomik değildir ve genellikle çevre dostu olmayan yöntemler ile üretilmektedir. İnsanlığın amacının daha temiz ve yaşanılabilir, kendi kendini idame ettirebilen bir dünya olduğu göz önüne alınırsa, bu temiz enerji üretimi hala tamamen temiz değildir. Bu solar panellerin performanslarındaki artış, üretim harcamalarındaki azalış ve kullanım oranındaki yükselişe rağmen güneş enerji tıpkı rüzgâr enerjisi gibi hava koşullarına bağlıdır.

Tahmin edilmesi zor olmayacağı gibi, atmosferin olmadığı, dünyaya yakın bölgedeki uzaydaki güneş ışığının enerjisi, atmosferi geçtikten sonra yeryüzüne vuran güneş ışığının taşıdığı enerjiden daha fazladır. Yakın uzaydaki güneş enerjisi yoğunluğu yaklaşık 1,368 watts/m² iken ekvatorda açık bir havada yeryüzüne vuran güneş enerjisi yoğunluğu yaklaşık 1,000 watts/m² dir (Mankins, J.C., 2013). Bu yaklaşık %27 düşüş demektir. Bunun sebeplerinden biri elbette ki güneş ışığının atmosferden geçerken bulutlar tarafından yansıtılması, atmosferdeki bazı moleküller tarafından ışığın enerjisinin bir kısmının absorbe edilmesidir. Öğle vaktinde bulutlar %20'den az ışık yansıtırken, yoğun bulutlu bir günde bu ışığın yaklaşık %80'i bulutlar tarafından yansıtılır ve bu da güneş enerji için pek efektif bir gün sayılmaz.

Yeryüzüne ulaşan güneş enerjisindeki azalmalara biraz daha bakacak olursak, gün-gece döngüsünden gelen %60 azalma; hava koşullarından dolayı güneş ışığındaki ince bulutlar ile yaklaşık %20 azalma ve büyük bulutlar ile yaklaşık %70-%80 azalma; mevsim değişikliğinden meridyen konumuna bağlı gelen yaklaşık %60 veya daha fazla azalma bunlar arasındadır. Bu durumlar göz önüne alındığında GEO uzaydaki güneş enerjisi dünyaya gelen ortalama güneş enerjisinden yaklaşık on kat daha fazladır (Mankins, J.C., 2013). Bu yaklaşım dünyadaki güneş enerjisi üretime en uygun lokasyonlara dayanılarak yapılmıştır. Hava koşulları daha farklı olan ülkeler de daha fazla fark olması beklenebilir.

Güneş enerjinin büyük kapasitelerde enerji üretebilmesi için büyük alanlarda yüzlerce sayıda panel kurulumuna ihtiyaç vardır. Çevresel etki açısından güneş termik ve solar PV elektrik santralleri ayrı ayrı dikkate alınmalıdır. Güneş enerjisi termik santralleri geleneksel türden fosil yakıtla çalışan enerji santrallerine benzer şekilde güç üretmek için yapılan santrallerdir; ancak güneş enerjisi tesisleri ısı ve buharı toplamak için bir kömür

kazanı yerine büyük bir güneş kollektör alanı kullanır. Ayrıca, eğer arazi güneş enerjisi çekimi için kullanılıyorsa, arazinin mahsuller veya hayvan otlatmak için kullanılabildiği rüzgâr enerjisinden farklı olarak, başka herhangi bir amaç için kullanılması zordur. Öte yandan, düşük kaliteli arazilerde güneş santralleri inşa etmek mümkündür; en iyi sahaların güneşlenmenin yüksek olduğu çöl bölgelerinde olduğunu söylemek yerinde olacaktır; ancak bu durumda endişelerden bir diğeri ise su kullanımınıdır. Bir güneş termik santrali buhar üretiminin ısı motoru döngüsünün bir parçası olarak buharı yoğunlaştırmak için bir çeşit soğutma gerektirir. Bu normalde su soğutma ile sağlanır. Geri dönüşüm suyu soğutma sistemine sahip tipik bir güneş termik santrali, üretilen her megawatt-saat gücü için yaklaşık 2-3 m³ su gerektirir (Mankins, J.C., 2013). Güneş termik elektrik üretimi için en iyi alanlar düşük yağışlı ve genellikle kuru bir iklimin olduğu kurak bölgeler olduğundan su kullanımı önemli zorluklar ortaya çıkarabilir. Daha az kurak bölgelerden su getirilmesi mümkün olabilir ancak bu maliyetin artmasına neden olacak ve muhtemelen bir tesisi ekonomik olmayan hale getirecektir. Alternatif olarak, su kullanımını %90 oranında azaltabilen, ancak verimliliğe mal olan kuru soğutmadır. Bununla birlikte, kuru soğutma, yüksek ortam sıcaklıklarında güneş termik santrallerinin yerleştirildiği yerlerde yaygın olması muhtemel koşullar altında daha az etkili olabilir.

Büyük bir güneş enerjisi termik santrali üzerine inşa edildiği habitatı etkileyen faktörlere sahiptir. Önemli ve potansiyel olarak ciddi bir sorun büyük güneş kulesi tesislerinin kuşlar üzerindeki etkisidir. Bu tip santraller diğer güneş termik santral tiplerinden çok daha yüksek seviyede güneş konsantrasyonu elde edere çalıştıkları için çevresinde uçan kuşları yaralayabilecek veya öldürebilecek yüksek sıcaklıkta güneş ışınları oluştururlar.

Güneş panelleri yeteri kadar ucuzlamış olmasına ve belirli bir uygun etkililiğe ulaşmış olmalarına rağmen bir ülkenin tüm enerjisini karşılayabilmeleri için önlerinde aşılması gereken birçok engel vardır. Bu engellere bir başka örnek enerji depolama problemidir. İnsanların 7/24 elektriğe ulaşabilmesi için elektriğin devamlı olarak sağlanması gerekmektedir. Baseload gücü olarak bilinen bu devamlı elektrik üretimi genellikle, doğalgaz, petrol, nükleer ve hidroelektrik santrallerinde üretilmektedir. Solar enerji bu sistemlere ek olarak devreye girmektedir. Solar enerjinin hava koşullarına bağlı olmasından ve devamlı verimli olmamasından dolayı devamlı bir baseload enerji sağlayabilmesi için pompalı su depolama veya aküler gibi büyük enerji depolama sistemlerinin entegre edilmeleri gerekmektedir. Bu tür sistemler ile yapılan solar enerji depolama sistemlerinde

enerjinin neredeyse %50 gibi büyük bir oranı ısı yoluyla kaybedilebilmektedir. Ayrıca daha önce bahsettiğimiz gibi bu enerjinin yeterli olabilmesi için büyük boyutlarda güneş panelleri büyük miktarlarda kurulmalıdır. Bu hem anlık kullanım hem de depolama için geçerlidir. Bilindiği üzere bu tür güneş tarlaları daha önce de belirttiğimiz gibi çevrelerindeki ekolojik sistem için pek uygun bir ortam yaratmamaktadır. Çevrelerindeki ekolojiye zararlı oldukları gibi solar panellerin zamanla yağmur, rüzgâr, nem gibi dünyada var olan çevresel etkiler ile verimlilikleri ve kullanım ömürleri zamanla azalmakta ve bazı solar panellerin yapılarında bulunan kurşun gibi toksit malzemeleri çevreye yaymaktadırlar (Hailegnaw, B., 2015).

İnsanoğlunun ihtiyacı olan kaynak gözlerimizin önündedir ve yaklaşık 6 milyar yıldır bu gezegende hayatın var olmasına sebep olmuştur; Güneş, gezegenimizin yaşam kaynağının ana sebebi olan ve hala bize dolaylı ve dolaylı olmayan yollardan hayat sağlayan bir enerji kaynağıdır ve daha milyarlarca yıl olmaya devam edecektir. Güneş enerjisini gerçek anlamda manipüle edebilme ve kullanabilme gezegenimizdeki hayatın devamlılığı için diğer enerji kaynaklarının yanında şüphesiz ki en önemlisi ve gelecek vaat edenidir. İnsanoğlu fizyon teknolojisi ile çalışan nükleer enerji santralleri ile belli bir seviyeye ulaşabilecektir. Zira bu santraller çevre dostu değildir ve yarattıkları atık çevreye yüksek seviyede radyasyon yaymaktadır. Dünya devletleri ve kuruluşları hızla nükleer fizyon enerjisinin yerini alacak teknolojiler aramaktadır. Bu teknolojilerden biri olan füzyon teknolojisi hala çok uzaktadır ancak başarılabilirliği takdirde dünyanın enerji sorununu çözümde önemli bir katkı olacaktır. Bunun tam anlamdan hayata geçebilmesi henüz prototipler aracılığıyla bile tam olarak başarılamamıştır ve yaygın olarak kullanılması belki de yüzyılın ortasını geçecektir. O zamana kadar ve o zamanın ötesinde şu an da elimizde var olan teknolojiler ile bize enerji kaynağı sağlayabilecek bir başka konsept daha vardır.

Space Solar Power (Uzay Güneş Enerjisi) olarak bilinen bu konsept, 1960'lı yıllardan beri NASA bilim insanları ve mühendisleri tarafından araştırılmaktadır. Fikir basitçe, solar panellerin dünyadan yaklaşık 36,000 km uzaktaki GEO (Geostationary Earth Orbit – dünyadan yaklaşık 36,000 km uzaklıkta GPS uydularının bulunduğu bölge. Bu bölgeye yerleştirilen uydular sayesinde cep telefonlarımız 24 saat çalışabiliyor) uzaya götürülerek, o noktadan dünyadaki bir alıcı istasyonuna 7/24 lazer ya da mikrodalga aralığındaki radyo dalgaları ile enerji transfer edilmesidir. Yeryüzünde belirli bir miktarda güneş enerjisi ile elektrik üretilebilmesi için güneş paneller için gerekli alan, uzayda yapılacak aynı solar tarlanın yaklaşık 10 ile 20 katı kadardır (Mankins, J.C., 2013). Baseload

gücü için ise efektif enerji yoğunluğu uzay solar enerjisi ve yeryüzü solar enerjisi olmak üzere 40'ta 1'i kadardır. Bu oldukça büyük bir farktır. Elbette ki kablosuz olarak radyo dalgaları ya da lazer ile taşınacak enerji de kayıplar olacaktır ancak bu kayıpların oranı ilerleyen iletişim ve lazer teknolojileri ile oldukça azaltılabilir. Ayrıca söylemek gerekir ki, uzun dönemde bu kayıp, yeryüzündeki solar enerji üretimindeki tüm süreçler hesaba alındığında (hava durumu etkisi, bulutların yansıtması, enerji depolama, solar tarlaların çevreye etkisi, gerekli olan büyük alanlar) oluşan kayıplardan hiç şüphesiz daha az olacaktır.

Bir bilim kurgu kitabı ya da filminden çıktığı düşünebilen bu fikir aslında günümüz teknolojileri ile yapılabilir durumdadır; ancak henüz yeteri kadar ucuz değildir. Bu konseptin önündeki en önemli engel uygun, ucuz uzay roket taşıyıcılığının henüz ulaşılabılır olmamasıdır. Bırakın güneş panellerini uzaya çıkarmayı bu panellerin bir de GEO uzaya transfer edilmesi şu an da oldukça pahalı bir işlemdir. Amerikalı girişimci ve milyarder Elon Musk, SpaceX firması ile roket yolculuğunu ucuz yapmayı amaçlamaktadır ve çoktan bu amacına erişmiştir. Şirketin inşa ettiği kullanılabilir roketler defalarca kullanılabildiği gibi üretimleri bundan 10 yıl önce kullanılan tek seferlik roketlere kıyasla 7-8 kat daha ucuzdur. Roket taşımacılığının ucuzlatılması çalışmaları hala SpaceX'inde dahil olduğu birçok özel şirket tarafından devam etmektedir. Buna rağmen, roket taşımacılığı yeteri kadar ucuzlaşmış ve kablosuz transfer için var olan teknolojiler biraz daha modifiye edilerek iyileştirilmiş olsa da hala önümüzde bir engel vardır; inorganik malzemeler ile yapılan solar paneller ne kadar hafif olurlarsa olsunlar yeterli ve gerekli bir alanı kaplayacak yeterli sayıdaki panelleri uzaya çıkarmak ve GEO'ya götürmek için birçok seyahat gerekecektir. Şu an da yaygın olarak kullanılan inorganik yarıiletken teknolojisi ile yapılan fotovoltaik solar panelleri GEO'ya götürmek pek uygun olmayacaktır.

Ancak araştırma ve geliştirmeleri bir süredir iyice yoğunlaşan organik güneş panelleri bu probleme bir çözüm sağlayabilecek potansiyelindedir. Organik güneş paneller inorganik akranlarının aksine tıpkı bir halı gibi katlanabilirler. Bu avantaj, bu panellerin uzaya taşınabilmesi için oldukça kolaylık sağlayacaktır. Organik güneş panellerinin sadece uzay güneş enerjisi sistemleri için değil, yeryüzünde bulunan güneş enerjisi üretim sistemleri için de önemi büyüktür. Öncelikle bu panellerin yapımında kullanılan malzemeler inorganik akranlarına göre çok daha ucuzdur. Aynı şekilde üretim yöntemleri inorganik akranlarının üretim yöntemlerine göre çevre dostudur ve daha ucuzdur. Organik güneş hücrelerde

kullanılan malzemelerin moleküller yapıları gereği malzemeler esnek üretilmeye elverişlidir (Forrest, S.R., 2004; Gustaffson, G., vd., 1992). Ağırlıkları, inorganik akranlarına göre çok daha hafiftir. Ve daha bunun gibi bu tezin kapsamında olmayan birçok avantajları bulunmaktadır. Bunlar sadece en önemlilerinden birkaçıdır.

Organik güneş hücrelerindeki şu andaki en önemli sorun inorganik güneş panelleri kadar efektif olmamalarıdır. Etkifliği arttırmak üzerine çalışmalar dünya genelindeki öncü üniversiteler ve şirketler tarafından devam etmektedir ve şu ana kadar ki ilerlemeler oldukça gelecek vaad edicidir. Bir diğer sorun ise tıpkı inorganik akranlarında olduğu gibi çevresel etkenler ile doğan stabilite ve ömür sorunudur. Ancak bu etkiler doğal olarak, uzay da dünyadaki koşulların olmamasından ötürü bir sorun teşkil etmemektedir. Çevresel etken olarak tek sorun dünyadaki durumlarına oranla GEO orbitte kozmik ışınlardan ve güneşten gelen ışınlardan dolayı daha fazla radyasyona maruz kalacak olmalarıdır. Bu da araştırmalar ve şu anda var olan radyasyon koruyucu uzay teknolojileri ve bu teknolojilerde yapılabilecek modifikasyonlar ile çözülebilecektir.

İşte bu heyecan verici teknoloji, tezimin arkasındaki motivasyondur. Tezimde incelediğim iki moleköl olan PDTP-DFBT ve PC₇₁BM inşa edildikleri heterojunction şekli ile benim bilgim içerisinde ve tezimi yazmaya başladığım tarihe kadar %10,9 efektifliği ile en verimli organik güneş hücre yapılarından biridir. Moleküler seviyeden başlayan bir dizayn süreci bu panellerin gelişimi hızlandırmada ve efektifliği arttırmada çok önemli yararlar sağlamaktadır. Öncelikle moleküllerin titreşimsel spektroskopisini incelemek, panellerde kullanılan elektron alıcı ve verici malzemelerin moleküllerinin yapısı, nasıl modifike edilerek daha iyi yapılabileceği, HOMO, LUMO değerleri, bant aralığının nasıl daha iyi yapılabileceği gibi bilgileri bize vermektedir. Dolayısıyla moleküler seviyedeki incelemeler ile başlayan bir dizayn süreci daha iyi solar paneller üretilmesinde önemli bir uygulamadır.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. Güneş Enerji Paneli Çeşitleri

Burada güneş panellerinin sadece üç tanesinden bahsedeceğiz. Ticari olarak aşağıdaki ilk iki tip en yaygın olarak kullanılanlardır. Son olarak organik güneş panelleri ise gelecek vaat eden bir diğer solar hücre tipidir.

Tipik bir güneş paneli ışığı bir elektrik akımına dönüştüren inorganik yarıiletken malzemelerden yapılan birçok fotovoltaik modülden oluşur. Solar panellerin çalışma prensibi bu tezin konusu değildir. Ancak bilinmesi gereken ön bilgilerden birkaçına burada değineceğiz.

2.2. İnorganik Güneş Panelleri

Bu tip güneş panelleri piyasada en yaygın olarak kullanılanlardır. Bazıları %20 ve daha fazla efektifite göstermektedir. İnorganik güneş hücreler kristal silikon gibi yarıiletken malzemeler ile yapılan elektrotlar ile yapılmaktadır. Silikon malzemesi dünyada en fazla bulunan maddelerden biridir ancak bu güneş paneller saf silikonu yüksek miktarlarda kullandıklarından dolayı pahalı ve ağırlardır. Şu an da PV hücre üretiminin %85'inden fazlası kristal silikon içerir (Forbes Magazine, 2014). Güneşten gelen fotonlar bu yarıiletken malzemedeki elektronları uyararak bir elektron seviyesinden yüksek bir elektron orbitaline çıkmalarını sağlar. Daha sonrasında bu yükler, elektrotlar arasında seyahat ederek bir elektrik akım oluşmasına sebep olurlar.

2.2.1. İnorganik güneş panelleri tarihi ve bazı bilgiler

Fransız fizikçi Edmond Becquerel 1839 (Becquerel, 1839) yılında güneş panellerinin çalışma prensibi olan fotovoltaik etkiyi keşfetmiştir. Becquerel deneyinde asidik bir çözelti içerisine yerleştirmiş olduğu platin elektrotlara bağlı gümüş klorür kullanmış ve sistemin ışık ile aydınlatıldığında elektrik akımı ürettiğini gözlemlemiştir. O dönemde her ne kadar bunu ticarileştirmek mümkün olmamış olsa da, Becquerel çok önemli bir bilimsel keşfe imza atmıştır.

Yaygın olarak kullanılan yarıiletken malzemelerden en önemlisi ışığı iyi soğurma özelliği, güneş spektrumu ile uyumlu karakteri ve üretim maliyeti uygunluğu ile dikkat çeken silikondur. İlk kristalize silikon fotovoltaik hücreyi Bell Laboratuvarları 1954'te geliştirmiştir (Chapin, D.M., Fuller, C.S., Pearson, G.L., 1954). Bu çalışma, diğer çalışmaların önünü açmış ve güneş panelleri günümüzde milyarlarca dolarlık bir sanayiye dönüşmüştür. Alandaki hızlı araştırma ve geliştirme sonucu günümüzde yaygın olarak kullanılan güneş panelleri %24'ten fazla verime ulaşmıştır (Taguchi, M., vd., 2014).

Hibrit bir organik-inorganik perovskit yapıları güneş enerjisi paneli 2009'dan beri birçok araştırma grubunun odak noktası olmuştur. Bu tür güneş panellerinin güç dönüşüm verimliliği (PCE) 2009'da %3,8 (Kojima, vd., 2009) iken 2017 sonunda %22,7 (Song, J., vd., 2017) olmuştur. 2012 yılında Sharp firması inorganik multijunction/tandem olarak bilinen %43,5 güç dönüşüm verimliliğine sahip bir güneş paneli üretmiştir (Sharp, 2012).

Tüm bu gelişmeler bugüne kadar perovskit güneş panellerini en hızlı gelişen güneş enerjisi teknolojisi yapmıştır (National Renewable Energy Laboratory, 2018). Ancak tüm çekiciliğine ve potansiyeline rağmen, bu tür güneş panelleri genellikle çevre dostu olmayan kurşun bazlı malzemelerden yapılmaktadır. Kurşun bazlı güneş hücrelerinin çevresel etkileri ve bu hızla gelişen perovskit tipi güneş panellerinin kurşunsuz maddelerden yapılabilmesi üzerine araştırmalar yapılmış ve yapılmaya devam edilmektedir (Boix, P.P. vd., 2015; Giustino, F., Snaith, H.J., 2016).

Kurşun bazlı güneş panelleri ile ilgili bir başka sorun da uzun vadeli stabilite konusudur. Perovskit panellerin zamanla hava ve nem gibi dış etkiler ve malzeme yapısında belirli bir dönem çalışma sonrası meydana gelen bozulmalar gibi iç etkiler sonucu stabilite bozularak, çevreye zararlı kurşun bazlı maddeler yaydıkları araştırmalar sonucu gözlemlenmiştir (Hailegnaw vd., 2015).

Sektördeki zorluklardan bir diğeri de kullanılan bazı maddelerin pahalı olmasıdır. Araştırma ve geliştirme alanında bazı gruplar günümüzde piyasada bulunan birçok fotovoltaik hücrenin ana bileşeni olan pahalı kristalli silisyumun yerini dolduracak bir malzeme bulmaya odaklanmıştır.

Burada belirtmek gerekir ki yenilenebilir enerji teknolojilerinin ana hedefi sadece küresel iklim değişikliğini azaltmak değil, aynı zamanda ekonomik, düşük bakım gerektiren,

uzun vadeli performans ve hem ekolojik hem de çevre dostu enerji üretim sistemlerini oluşturmaktır. İnorganik malzemeler ile yapılan güneş panelleri, gezegenin ve üzerinde yaşayan biyolojik varlıkların iyiliği ve refahı için uzun vadede uygun ve güvenilir değildir. Dünya temiz bir enerji politikasına doğru ilerlerken hem sanayi hem de araştırmacılar tarafından güneş panelleri sistemlerinin üretim süreçlerinin ve kullanılan malzemelerin çevre dostluğu konusunda araştırmalar yapılarak, iyileştirmeleri hedeflenmektedir.

Nihai amaç çevre dostu enerji üretim yöntemlerinin geliştirilmesi ise yenilenebilir enerji teknolojilerinde kullanılan malzemelerin ve üretim yöntemlerinin de çevre dostu olması bu alanın tamamen çevre dostu olabilmesi için şüphesiz ki önemli gerekliliklerden biridir.

2.3. Nadir İnorganik Malzemeler ile Yapılan Solar Paneller

Bu tip solar paneller kadmiyum tellür (CdTe) gibi nadir bulunan inorganik malzemelerden yapılırlar. Bu solar paneller daha hafif ve incedirler ve kristal silikon paneller ile hemen hemen aynı oranda efektiflik sağlarlar. Ancak bu nadir malzemeler hem daha pahalı hem de daha toksiktirler (Schneider, A.M., erişim tarihi: 2019).

2.4. Organik Solar Paneller

Organik güneş panelleri çevre dostu üretimleri olan, ucuz ve üretilmesi kolay malzemelerden yapılmaktadır. Bu malzemeler yaygın olarak kullanılan ekonomik baskı teknikleriyle yapılabilme potansiyeline sahiptir. İnorganik yarıiletkenlere göre birçok avantajı bulunan organik yarıiletken malzemelerin dikkat çeken özelliklerinden birkaçı ise, ekonomik olmaları, esnek malzeme olarak üretilebilme özelliği, ekonomik hammadde, yapım sürecinde kolaylıklarıdır (Forrest, S.R., 2004; Gustafsson, G., 1992). Bu malzemelerin çekici mekanik esneklikleri olması, uygulamalarının markete girmesini kolaylaştırmıştır. Bu özellikler arasından en dikkat çekenlerden bir diğeri ise organik yarıiletkenlerin üretim yöntemlerinin çevre dostu olmasıdır. Temiz enerjinin gerçekten temiz enerji olması için üretilen malzemelerin geçtiği süreçlerin ve uygun olduğu yerde, malzemelerinin de çevre dostu olması, temiz enerjili bir gelecek için olması gereken esaslardandır.

Organik güneş panellerinin ticarileşmesi yolundaki bir diğer önemli avantaj ise bu polimerlerin çözünebilir olarak üretilibilmeleridir. Bu etki, malzemelerin düşük sıcaklıklarda plastik malzemeler ile esnek olarak üretilmesine izin vermektedir. Bu büyük oranda elektronik üretimlerinde roll-to-roll süreci için oldukça önemlidir (Kola, S., vd., 2012). Bu ucuz yöntemler polimer tabanlı fotovoltaiklerin üretimini daha da düşürme yolunda önemli bir rol oynamaktadır. Yakın süre bu yöntemlere solüsyon kaplama yöntemi katılmıştır. Bu yöntem ile geliştirilen organik solar panel %13,1 (Zhao, W., 2017) enerji dönüşüm verimliliği göstermiştir.

Bir organik polimer güneş modülünün en basit hali, donör ve alıcı malzemelerinin birbiri üzerine üst üste gelmesidir. Tek katmanlı organik güneş panelleri düşük enerji dönüşüm verimliliği ve dışsal kuantum verimliliğine sahiptir. Çalışmalar sırasında tıpkı bir inorganik solar hücrenin yapısında üretilen bu organik solar hücrenin eksitonlarının hepsi, maalesef serbest yüklere ayrıldıkları ara yüze ulaşamamıştır. Bu yüzden literatürde bulk-heterojunction olarak geçen ve farklı katman malzemelerin bir araya getirilmesiyle yapılan organik solar hücreler tercih edilmektedir. (Yu, G., vd., 1995). Bu yapının farklı alıcı ve verici bölgeleri bulunmaktadır ve bu özellik sadece polimer tabanlı, yani organik güneş hücrelere özgüdür. Bu yapıda, elektron alıcı ve verici malzemeleri katman katman ayırmak yerine birbirine karıştırarak yeni bir yapı oluşturulmuştur ve katman katman üretme yöntemine göre oldukça ucuzdur.

İnorganik yarıiletken p-n birleşimlerinin aksine, organik fotovoltaikler elektron donör olarak π -konjüğe polimerler ve karbon tabanlı fulleren gibi elektron alıcı malzemelerden yapılmaktadır. Bu π -konjüğe polimerler genellikle tiyofenler, oligoasenler ve florenler gibi poliaromatik malzemelerden yapılırlar (Xu, S. vd., 2014). Elektron-hol çiftleri delokalize π -elektronlarına sahip π -konjüğe polimerin bulunduğu elektron-donör bölgesindedir. Bu π -elektronları, molekülün HOMO ve LUMO orbitallerinden güneş ışığı ile uyarılır. İnorganik ve organik güneş panelleri arasındaki bir diğer önemli fark ise birincil foto-eklenmiş durumda bulunur. İnorganik güneş panellerinde fotonların emilimi doğrudan oda sıcaklığında serbest elektronların ve hollerin oluşmasına sebep olur. Bu durum organik solar panellerde farklıdır. Organik materyallerdeki birincil fotoeksitasyonlar doğrudan ve niceliksel olarak serbest yük taşıyıcılarına yol açmaz ancak eksitonlar olarak adlandırılan Coulomb kuvveti ile bağlı elektron-hol çiftlerine yol açarlar. Yükler arasındaki Coulomb

kuvveti ve değişim etkileşimleri, polimerlerin elektronik yapıları için önemli bir etki oluşturmaktadır (Sariciftci, N.S., 1997).

Avantajlarının yanında organik güneş panellerinin şu an da birkaç adet dezavantajı da bulunmaktadır; düşük enerji dönüşüm verimliliği, düşük stabilite bunlardan birkaçıdır. Ancak organik güneş panellerinin ekonomikliği ve araştırmalar ile yükselen enerji verimliliği nedeni ile akademik komünite de oldukça ilgi çekmeye devam etmektedir (Jørgensen, M., vd., 2011). Organik güneş panelleri için hem düşük maliyetli hem de kolay üretim teknikleri hem organik güneş panellerinin üretimini arttırmak hem de üretim sırasında düşük enerji tüketimi için önemlidir. Bu, bir güneş enerjisi panelinin üretilmesi için gerekli olan enerjiye kıyasla bir güneş enerjisi panelinin yaşamı boyunca sağladığı enerji olarak tanımlanabilen küresel enerji dengesi için önemlidir (Dale, M., Benson, S.M., 2013).

Organik yarıiletkenler ile yapılan organik güneş hücreleri henüz inorganik akranları kadar efektif değiller. Bir organik solar hücrenin efektifliği, serbest yüklerin hareket edebilme kabiliyeti ve bu yüklerin foto-aktif katmanda (bulk-heterojunction) ne kadar efektif olarak ayrılabilirdiği ile alakalıdır. Elektron ve hol çiftleri (eksitonlar) verici/donör ve alıcı/acceptor moleküllerin rahatça elektron alışverişi yapacağı bir ara yüze ihtiyaç duyar. Bu yüzden yüksek yoğunluklu ara yüzlerde donör moleküllerinin alıcı moleküllere elektron vermesi verimli elektrik üretimi için önemlidir. Efektifliklerinin önündeki en önemli engellerden bir diğeri ise açık devre voltajı olarak bilinen V_{OC} değeridir.

Organik güneş hücrelerin bir diğer problemi ise bu tip hücrelerin bozunumu inorganik akranlarına göre daha hızlı olmaktadır. Malzeme bilimi alanındaki bilim insanları bu konu üzerine çalışmaya devam etmektedirler.

2.4.1. Organik Güneş Paneli Malzemeleri

Organik güneş panelleri yapımında yaygın olarak karbon tabanlı malzemeler ve konjüge polimerler kullanılmaktadır (Zu, H., vd., 2009). Bu tür hücrelerde fulleren türevleri elektron alıcılar olarak; polimerler ise elektron donör malzemesi olarak kullanılmaktadır. Bu tip, polimer-fulleren bütünleşik güneş panelleri oldukça gelecek vaat eden bir organik solar panel yapısıdır.

C_{60} gibi fulleren molekülleri ile çözünebilir polimerler ile organik güneş hücreleri uygulamalarında ve araştırmalarında, fulleren ve karbon nanotüpler olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu makro moleküller karbon atomlarından oluşan bir tabaka oluştururlar. Bu tabaka bir küre oluşturduğunda, bu oluşumlara fulleren denir. 60 karbon atomundan oluşan C_{60} fulleren Kroto (Kroto, H.W., 1985) tarafından bulunmuştur. C_{70} ve C_{76} gibi diğer fullerenlerde organik solar panel araştırmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Örnek olarak, PCBM'deki C_{60} molekülünü C_{70} ile değiştirmek HOMO – LUMO değişimlerini iyileştirmiş ve ışık absorblanmasını arttırmıştır (Arbogast, J. W.; Foote, C. S., 1991; Wienk, M.M. v.d., 2003).

Bir diğer yaygın olarak kullanılan karbon makro molekül oluşumu ise karbon nanotüplerdir (Lijima, S., 1991). Nanotüpler, karbon tabakaları tüp şeklinde olacak şekilde bir araya getirildiğinde oluştururlar ve nasıl bir araya getirildiklerine bağlı olarak yarıiletken özelliğine sahip olabilirler (Collins, P.G., vd., 2001). Nanotüpler de tıpkı fullerenler gibi organik güneş hücreleri uygulamalarında elektron-alıcı rolü ile kullanılırlar (Kymakis, E., Amaratunga, G., 2005).

Daha önce bahsedildiği gibi organik malzemelerdeki fotoindüklenmeler direk olarak serbest yük taşıyıcılarına sebep olmamaktadır. Bunun yerine, Coulomb kuvvetiyle birbirlerine bağlı eksiton olarak adlandırılan elektron-hol çiftleri oluştururlar. Elektron verici konjüge polimerleri fullerenler gibi elektron alıcı malzemeler ile birleştirmek fotoindüklenmiş eksitonları serbest yük taşıyıcılarına bölmek için oldukça efektif bir yoldur. Bir konjüge polimer yani elektron donörü ile fulleren tabanlı elektron alıcı malzeme arasındaki arayüze bir eksiton ulaştığında, burada çok hızlı bir elektron transferi olur. Bu elektron-hol çiftleri elektron donör bölgesinde yani delokalize π -elektronlarına sahip π -konjüge polimer moleküllerinin olduğu alan da oluşurlar. Konjüge polimerler de bulunan bu π -elektronları güneş ışığı tarafından uyarılarak donördeki elektronları HOMO seviyesinden donörün LUMO seviyesine geçirir. Bu etki, elektronların elektron verici malzemenin (donör) en düşük dolu olmayan moleküler orbitalinden (LUMO), elektron alıcının yani fullerenin LUMO orbitaline giderek, elektron vericinin yani konjüge polimerin en yüksek dolu olan orbitalinde (HOMO) bir hol oluşmasına sebep olur. Böylece elektronlar ve holler ayrılmış ve ortaya çıkan serbest yükler ilgili alanlarına, pozitif yükler donör tabanına ve negatif yüklerde alıcı tabanına yerleşirler (Gunes, S., 2007).

Elbette ki, iyi bir güneş hücre, solar spektrumun olabildiğince fazla aralığını absorblayabilmelidir. Donörün HOMO ve LUMO orbitalleri arasındaki enerji bant genişliği ışığın absorbe edilebilen dalga boylarını belirler (Li, Y., Lu, D., Wong, C.P., 2010). Moleküler mühendislik ile π -konjüge polimer grubunun uzunluğu değiştirilerek bant genişliği değiştirilebilir.

PC₇₁BM fulleren molekülünün elektron alıcı malzeme olarak ve konjüge polimerlerin elektron donörü olarak kullanıldığı polimer güneş modülleri (PSC) organik güneş panelleri araştırmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır (Chang, Y.M., Leu, C.Y., 2013; Chen, H.-C., vd., 2011; Chen, M., vd., 2013; Chen, Y.-C., vd., 2010; Dutta, P., vd., 2012; Jo, J., vd., 2012; Lim, D.C., vd., 2012). Solar enerjinin daha efektif kullanılması amacı ile birbirlerini tamamlayıcı dalga boylarını absorbe edebilen, birkaç adet fotoaktif tabakaların seri halde bağlanması ile elde edilen tandem polimer güneş panelleri oldukça iyi sonuçlar elde etmiş ve organik güneş hücreleri alanında araştırmaları yapılmaya devam edilmektedir. Yakın zaman önce bir grup araştırmacı tandem polimer güneş modülü ile PDTP-DFBT ve PC₇₁BM kullanarak %10,6 verimliliğe ulaşmıştır (You, J. vd., 2013). Bu organik güneş panelleri alanında oldukça başarılı bir sonuçtur. Tek katmanlı güneş hücrelerine kıyasla, tandem yapılı güneş hücreleri, foton-elektron değişim sürecinde ısınma ile kaybedilen fotonik enerji oranını düşürür ve açık devre voltajını (V_{OC}) yüksek bant aralıklı malzemeler ile maksimize ederek yüksek enerjili fotonların absorpsiyonunu sağlar. (You, J. vd., 2013). Ayrıca yüksek açık devre voltajının güneş panellerinde yüksek dönüşüm verimliliği için önemli bir faktör olduğunu belirtmemiz burada yerinde olacaktır.

2.4.1.1. Konjüge polimerler

Organik güneş panellerinde iletken organik polimerler ışık soğurması ve yük transferi aracılığı ile güneş ışığından elektrik üretilmesinde kullanılır (Pulfrey, L.D., 1978). Bu organik moleküllerin ışık soğurma özellikleri oldukça yüksek olduğundan az miktarda malzeme ile oldukça fazla ışık soğurabilirler.

1970'lerden önce polimerler yalıtkan olarak biliniyordu. Ancak 1970'lerin sonuna doğru doping süreci ile π -konjüge polimerlerine yüksek iletkenlik kazandırılabilirdi keşfedildi. İletken olarak üretilen ilk polimer, kaza sonucu Hideki Shirakawa vd. tarafından 1977 yılında keşfedilmiştir. Poliasetilen olarak bilinen bu polimer ile çalışması zor ve tutarsız olduğu için iletken alanında yaygın olarak kullanılmamaktadır ancak iletken

polimerler olarak bilinen yeni bir alanın keşfine yol açmıştır. Çalışmaları sonucu Hideki Shirakawa, Alan MacDiarmid ve Alan Heeger 2000 yılında Kimya dalında Nobel ödülünü kazanmışlardır (The Nobel Prize in Chemistry, 2000). Bu araştırmalar diğer bilim insanlarını heyecanlandırmış ve bu özelliğin yenilenebilir enerji alanı güneş panellerinde kullanılıp kullanılamayacağı sorusunu doğurmuştur.

Konjüge polimerler ile üretilen ilk organik güneş paneli ise 1982 yılında poliasetilin, grafit ve alüminyum kullanılarak geliştirilmiştir (Weinberger, B.R., 1982). Daha sonra 1986 yılında C. W. Tang (Tang, C.W. 1986) tarafından da bir organik güneş paneli yapılmıştır. Bu solar hücre sadece %1 efektiflik göstermiştir. Bu çalışma, konsepti kanıtlamak amaçlı yeterli olmuş olsa da ürünün ticarileşmesi için elbette ki yeterli olmamıştır.

PPV-tabanlı MEH-PPV gibi malzemeler en başlarda bulk-heterojunction organik solar hücrelerde yaygın olarak kullanılmıştır. Daha sonrasında, flüorin tabanlı PFDTBT gibi malzemeler ve polythiophenes olarak bilinen P3HT gibi polimerler geliştirilmiş ve kullanılmaya başlanılmıştır. Bu polimerler, efektifliği %5'in altında tutan bazı problemlere sahiptir ve P3HT'nin bant aralığı çok geniş olduğu için absorbe edilebilen solar spektrum oldukça dardır. İlerleyen zamanlarda PTB7 polimeri geliştirilmiş ve %7,4 efektiflik 2010 yılında elde edilmiştir (Liang, Y.Y. vd., 2010). 2013 yılında Jingbi You (You, J. vd., 2013) ve çalışma arkadaşları PDTP-DFBT ve PC₇₁BM polimerlerini kullanarak %10,6 efektiflik başarmıştır. Bu organik güneş hücreleri için oldukça ümit vaat edici bir gelişmedir.

İki atom bir molekül oluşturmak üzere bir araya geldiğinde, her bir atomik orbital atomik orbitaller overlap olarak hibrit orbitaller oluştururlar. Hibrit orbitaller üç seviyede oluşabilir; bunlar sp^3 , sp^2 , sp orbitalleridir (Aydemir, M., 2016; Seeley, J.A.B., A., 2003). Atomlar arasında oluşan bu bağ tipleri elektronik özellikleri belirler. Elektronlar, en düşük dolu olmayan moleküler orbitalden (LUMO) başlayarak en yüksek dolu moleküler orbitale (HOMO) doğru moleküler orbitalleri doldurarak hareket etmeye başlarlar. En düşük enerji seviyeleri en kararlı olan durumlardadır. Bu seviyeler, σ -bağları oluştururken, en yüksek seviyedekiler π -bağları oluştururlar. Bu π orbitallerindeki elektronlar σ -bağlarına oranla zayıf bağlardır. Eğer moleküler orbital seviyeleri $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ aynı enerjilere sahip ise, elektronlar tüm alt orbitalleri Hund prensibine göre yarı dolu olana kadar doldururlar.

İşte konjüge polimerlerin yarıiletken özellikleri sp^2 orbitallerinin hibritleşmesi ile oluşur. Bu hibritleşmede $2s$ ve $2p$ atomik orbitalleri bir araya gelir ve farklı enerjilere sahip

hibrit orbitaller oluşturarak karbon atomları arasında çift bağlanıma sebep olurlar. $2p_x$ ve $2p_y$, sp^2 orbitallerini oluşturur ve bu bağlanmada $2p_z$ orbitali dahil değildir. Bu iki sp orbitali overlap olarak σ -bağı oluştururlar. Daha önce de belirtildiği gibi σ -bağları kuvvetli ve lokalizedir. Her bir sp^2 hibrit karbon atomunun p_z orbitalindeki elektron, lineer bir sp^2 hibrit karbon atomu zincirinde komşu p_z elektronlarını bağlar. Karbon atomlarından gelen her bir $2p_z$ orbitali birbirleriyle etkileşime geçerek overlap olurlar ve bu π -bağlarını oluştururlar. Bu olay iki adet π -orbitalinin oluşmasına sebep olur ve üst üste gelmiş p_z orbitalleri ve sp^2 hibritleşmesi delokalize olmuş ve mobil bir π -elektron ağı oluşturur. Bu etki komşu atomlar arasında π -elektronlarının rahatça dolaşmasına sebep olur ve π -konjügasyonu ortaya çıkar. İşte tam olarak bu olay polimerlerin yarıiletken özellikleri sahip olmalarına neden olur ve konjüge polimerlerin yarıiletken özellikleri dilokalize olmuş bu π -elektronlarından gelmektedir (Nature, 2019).

İletkenliğin olması için elektronların HOMO'dan LUMO'ya geçmeleri gerekmektedir. Konjüge uzunluğunda artma HOMO ve LUMO arasındaki enerji farkını azaltarak daha düşük bant aralığına sebep olmaktadır. Bu ilk olarak güneşten daha fazla foton soğurulmasına sebep olduğu gibi, ikinci olarak ise, bant aralığındaki bu azalma güç dönüşüm eğilimini (PCE) arttırabilir. Ancak, eğer bant aralığı çok düşük ise, açık devre voltajı (V_{oc}) sistemin efektif çalışmasına müsaade etmeyecek kadar çok küçük olabilir ve bu istenmeyen bir durumdur. Bu sistemlerin tasarımı anlaşılacağı gibi bir çok unsurun dikkatlice hesaplanması ile yapılabilmektedir ve ileri seviye moleküler mühendislik gerektiren uygulamalardır.

Birçok yarıiletken polimer, phenyl gibi halkalardan oluşur. Bu halkalar birleşerek farklı bölgelerde zincirler oluştururlar. Bilim insanları, para, meta ve ortho gibi kelimeleri bir halka da bağların nerede oluştuğunu belirtmek için kullanırlar. Bu kelimeler genellikle italik olarak p, m veya o ile molekülün kimyasal isminde yazılır. Bir polimerdeki yan zincirler ise numaralar ile belirtilir ve yarıiletken polimerlerin birçoğu yan zincirler barındırır. Bu zincirler yarıiletken polimere oldukça önemli özellikler katarlar. Yan zincirler polimeri çözünebilir yaptığı gibi, polimer zincirlerini birbirlerinden belirli bir uzaklıkta tutarak, polimer zincirler arasında oluşabilecek elektronik etkileşimi belirli bir ölçüde kontrol altında tutarlar (Köhler, A., Bäessler, H., 2015). Bu zincirler arası etkileşim güneş hücresinde yük-taşıyıcı oluşumunu belirlerler (Silva, C. vd., 2002).

2.4.1.2 Karbon

Organik yarıiletkenler karbon tabanlı malzemelerdir. Bir yarıiletken polimerin omurgası, tekrarlanan tek ve çift bağlardan oluşan karbon atomları zincirinden oluşur. Konjüge polimerlerin ayrıcalıklı elektrik ve mekanik özellikleri polimerlerde bulunan karbon-karbon bağlarının esnekliğinden kaynaklanır. Bu yüzden karbonun elektronik yapısı hakkında ön bilgi faydalı olacaktır.

Karbon, periyodik tablodaki altıncı elementtir ve taban durumunda altı elektronu bulunmaktadır ($1s^2 2s^2 2p^2$). Bunu biraz daha açarsak; $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$. Bu açılıma göre karbon 2p kabuğuna dört adet daha elektron alabilir. Ayrıca, eğer 2s elektronları 2p_z orbitaline transfer olurlar ise, karbon atomu dört kovalent bağ yapabilir. Valans bağ teorisine göre, iki atom eğer yarı dolu valans orbitali overlap olur ise Pauli prensibine göre bağ oluşturabilirler. Bu prensibe göre yarı-tam sayılı spine sahip iki veya daha fazla fermiyon aynı anda aynı kuantum durumunda bulunamazlar. Yani, bu fermiyonlar aynı dört kuantum numarasına sahip olamazlar. Bu kuantum numaraları: n, temel kuantum numarası, ℓ açıl momentum kuantum numarası, m_ℓ manyetik kuantum numarası, m_s spin kuantum numarası olmak üzere dört tanedir. Örnek olarak, eğer iki elektron aynı orbitalde ise ve n, ℓ , m_ℓ numaraları aynı ise m_s numaraları farklı olmak zorundadır. Böylece elektronlar zıt yarı-tamsayı spinlere sahip olur (Köhler, A., Bäessler, H., 2015).

2.5. Moleküler Titreşimler ve Kuramsal Temeller

2.5.1. Moleküler Titreşimler

Moleküllerin karakteristik titreşimlerinden kaynaklanan moleküler hareketler, iç serbestlik dereceleriyle tamamlanır. Moleküler titreşim çalışmalarında her atomun konumu x, y ve z olarak üç koordinat gerektirir. Bunun sonucu olarak, her atomun üç serbestlik derecesi vardır. Dolayısıyla, N atomu olan bir molekülün $3N$ serbestlik derecesi vardır.

Bu serbestlik derecelerinin altısı üç ana kartezyen eksenin etrafında transisyon ve rotasyon hareketlerini temsil etmektedir. Böylece geriye kalan $3N - 6$ derece normal titreşim modları veya fononlar olarak bilinen olası titreşim serbestlik derecesi sayısıdır ve molekülün titreşim modları olarak adlandırılır. Eğer molekül lineer ise, normal titreşim modlarının sayısı $3N - 5$ olur, çünkü moleküler rotasyonlar sadece moleküler eksene dik olarak

çizilebilen iki eksenden oluşabilir. Böylelikle üç transisyon ve iki rotasyon modları $3N$ serbestlik derecesinden çıkarılır ve böylece moleküler eksen etrafında dönme hesaba katılmaz.

Bahsi geçen bu normal modlar, molekülün tüm olası titreşimlerini açıklar. Bu modların titreşim enerjileri bir dizi $3N - 6$ titreşimsel kuantum sayısı $V_1, V_2, V_3, \dots, V_{3N-6}$ ile karakterize edilir. Tüm titreşimsel kuantum sayıları sıfıra eşit ise, karşılık gelen seviye taban durumu titreşim seviyesidir. Bu seviyenin enerjisi genellikle sıfır noktası olarak adlandırılır ancak E_v sıfıra eşit değildir. Sadece bir titreşimsel kuantum sayısının $V_k = 1$ ve diğer tüm titreşimsel kuantum sayılarının $V_l = 0$ olduğu bir poliatomik molekül için enerji seviyesi temel veya birinci harmonik seviyesi olarak adlandırılır. Zemin seviyesinden bir seviyeye titreşimsel bir geçişten kaynaklanan bant, temel bir bant veya basit bir temel olarak bilinir (Sathyanarayana, D.N., 1996).

Bu titreşimsel kuantum numaralarının her biri bağımsız olarak temel durumdan uyarılabilir ve bunların her biri normal bir titreşim moduna yol açan temel bir geçişi temsil eder. Titreşim sırasında sadece bir titreşimsel kuantum sayısının değişmesi, normal titreşimlerin bir özelliğidir (Sathyanarayana, D.N., 1996).

Normal modların bir diğer önemli unsuru frekanslar ise kuvvet sabitlerinin değerlerine, atomların kütlelerine ve molekülün geometrisine bağlıdır. Herhangi bir normal titreşimde, her bir atom aynı karakteristik frekansta basit bir harmonik hareket gerçekleştirir. Moleküllü bir arada tutan kuvvetler, çekirdeklerin denge konfigürasyonlarından dolayı yer değiştirmesinin doğrusal fonksiyonları ise, moleküler titreşimler harmonik olacaktır (Ball, D.W., 2001). Böylece bunlardan herhangi birindeki tüm çekirdekler, basit harmonik hareketlerle düz çizgiler içinde hareket eder ve her normal titreşim modunda, molekül içindeki tüm atomlar aynı frekansta titreşirler ve tüm atomlar aynı anda denge pozisyonlarından geçerler.

2.6. Kuramsal Temeller

Temel titreşim frekanslarını ve normal titreşimsel koordinatları hesaplamak için standart yöntem Wilson GF matris metodudur (Larkin, P., 2011; Wilson, E.B., vd., 1955; Diem, M., 1993). İlk olarak Wilson tarafından (Wilson, E. B., Jr., 1941) bir GF matris yöntemi ile geliştirilen ve deneysel moleküler kuvvet alanlarını kullanan normal koordinat

analizi, gözlemlenen bantların kesin belirlenmesini yapmada hayati bir rol oynamıştır. Normal koordinat hesaplaması, her bir normal titreşim modu için titreşim frekanslarının yani özdeğerler ve atomik yer değiştirmelerinin hesaplamasını içerir. Hesaplamanın kendisi atomik kütleler ve deneysel olarak türetilen kuvvet alanları gibi yapısal parametreleri kullanır. Ayrıca hassas titreşim analizi, molekülün minimum enerji durumunu elde etmek için moleküler yapı ve dalga fonksiyonlarını optimize etmeyi de gerektirmektedir.

Bununla birlikte, deneysel kuvvet alanları kullanıldığında önemli sınırlamalar vardır. Grafiksiz kullanıcı ara yüzleri ile çoklu yazılım platformları ile birlikte hesaplama gücündeki muazzam gelişmeler, titreşim analizi için ab initio kuantum mekaniksel hesaplama yöntemlerinin çok daha büyük bir potansiyel kullanımını mümkün kılmaktadır. Genel olarak, bu yöntemler bir vakumda izole edilmiş moleküllerin moleküler orbital hesaplarını içerir; öyle ki sıvı ve katı halde tipik olarak karşılaşılan çevresel etkileşimler hesaba katılmaz.

Genel olarak, titreşim frekanslarının hesaplamaları kuantum mekaniksel yöntemlerin deneysel kuvvet alanı yöntemi ile gerçekleştirilebilir (Chalmers, J.M., 2002; Meier, R.J., 2007). Kuantum mekanik yöntem en titiz yaklaşımdır ancak bu hesaplama için gerekli bilgisayar hesaplamaları yoğun olduğu için genellikle küçük ve orta boyutlu moleküller için kullanılır. Birden fazla elektron ile kimyasal sistemleri incelediğimizden, harmonik osilatör yaklaşımı kullanan ab initio yöntemleri olarak bilinen yaklaşık yöntemler kullanılmaktadır.

Kuantum mekanik ab initio yöntemleri ve hibrid metotları, Hartree-Fock (HF) ve yoğunluk fonksiyonel tabanlı yöntemler ile hesaplanan kuvvet sabitlerine dayanmaktadır. Hartree-Fock (HF) ab initio metodu eski bir kuantum mekaniği bazlı yaklaşımdır. HF metodolojisi frekans hesaplamalarının doğruluğunu etkileyen elektronlar arasındaki karşılıklı etkileşimi göz ardı eder. Genelde, HF hesaplamaları uygun bir küme ile kullanıldığında deney ve hesaplanan frekanslar arasında %10 - %15 gibi bir fark oluşacaktır ve bu 0.85 – 0.90 gibi bir ölçeklendirme faktörüdür. Bu durum, yapılandırma etkileşimi (CI), çoklu yapılandırma kendi kendine tutarlı olan (MCSF) ve Moller Plessant pertürbasyon (MP2) yöntemleri gibi post-HF yöntemleri kullanılarak biraz çözülebilir. Büyük bir temel set ile konfigürasyon etkileşiminin kullanılması 0.92 ve 0.96 arasından bir ölçeklendirme faktörüne yol açar. Bununla birlikte, bu post-HF yöntemlerinin kullanılması, molekülün büyüklüğünü sınırlayan önemli bir hesaplama maliyeti artışı ile birlikte gelir, çünkü

elektronların sayısı 5-7 arasındaki güce ulaşır (Larkin, P., 2011). Hartree-Fock metodu geometrilerde başarılı iken, bağ oluşumu veya kırılmasında yeterli değildir.

Ab initio yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) temelli yöntemler yüksek düzeyde hesaplama teknikleri olarak ortaya çıkmıştır. DFT yoğunluk fonksiyonel kuvvet sabitlerini hesaplamak için çeşitli gradyan düzeltmeli değişim fonksiyonlarına sahiptir. Popüler fonksiyonlar BLYP ve B3LYP'yi içerir (Becke, 1993; Lee., C., Yang., W., 1988; Vosko,S.H., vd., 1980; Stephens, P.J., vd., 1994; Miehlich, B., vd., 1989). Büyük bir taban kümesi ve BLYP veya B3LYP kullanılarak karşılaşılan ölçekleme faktörleri sıklıkla 1'e yaklaşır.

Temel set seçimi molekülün enerji durumunu en aza indirmek ve doğru bir frekans hesaplaması sağlamak için önemlidir. Temel kümeler, moleküler orbitalleri tanımlamak için lineer şekilde birleştirilmiş olan atomik orbitallerin temsil ettiği Gauss matematiksel fonksiyonlarıdır (Larkin, P., 2011). Temel setin HF veya DFT parametrelerinin seçimi deneysel IR ve Raman spektrumlarını atamak için gerekli ve kabul edilebilir hesaplanmış titreşim verilerinin elde edilmesinde önemlidir (Larkin, P., 2011).

2.7. Moleküler Spektroskopisi

Moleküler spektroskopisi ışığın moleküller ile etkileşimini inceleyen bir bilim dalıdır. Newton ışığın spektrumlarını kanıtladığından beri bilim insanları ışık spektrumunu incelemeye başlamışlardır. 1802 yılında William Wollaston ve 1814 yılında Joseph Fraunhofer, güneşin spektrumunda bazı karanlık çizgiler belirlediler. Böylece, farkında olunmadan bir spektroskopik analiz yapıldı.

Daha sonrasında Alman bilim adamları Robert Bunsen ve Gustav Kirchhoff, 1860 yılında bir spektrumun sistematik olarak incelenmesi için bir aygıt olan spektroskopu icat ettiler. Bu cihazda bir ışık kaynağından gelen ışık bir örnek cisimden (bazen yüksek sıcaklığa ısıtılan bir cisim) geçerek prizmaya varır ve buradan da bir ekrana yansıtılmıştır. Spektroskopla çeşitli örnekleri inceleyerek Bunsen ve Kirchhoff her bir elementin absorbe edilmiş bir ışık dalga boyunu karakterize edecek şekilde ışıklar saçtığını göstermiştir. Böylece, Bunsen ve Kirchhoff bir örnekte hangi elementlerin bulunduğunu belirleme yöntemi olan spektroskopiyi icat etmiştir.

1960'lı yıllardan beri spektroskopinin kullanımındaki artış, aletlerde olan gelişmelere çok şey borçludur. Moleküler yapının belirlenmesi ve anlaşılması için X-ışını, elektron ve nötron kırınım yöntemleri, titreşim, elektronik ve manyetik rezonans spektroskopik yöntemler ve ayrıca dipol momenti ve optik aktivite ölçümleri gibi çeşitli teknikler kullanılmıştır. Bu tür aletlerin ve bunların kullanımında gerekli olan tasarım, işletim ve sınırlamaların anlaşılması kullanımlar için oldukça önemlidir. Ucuz ve güvenilir bilgisayarların ve lazerler gibi yüksek enerji kaynaklarının kolay kullanılabilirliği, Fourier transform kızılötesi ve Raman spektrometreleri alanlarında kullanılan aletler içinde büyük bir etki yaratmıştır. Aynı şekilde bilgisayar teknolojisinin dikkate değer gelişimi sonucunda, spektrometreler artık veri depolama, okuma, spektral karşılaştırma, spektral simülasyon, spektrum genişletme ve azaltma vb. gibi verilerin çeşitli matematik işlemlerinin yapılmasına izin veren elektronikler, yazılımlar ve bilgisayarlar içerir. (Sathyanarayana, D.N., 1996).

Ben de yüksek lisansım sırasında üniversitemizin Fizik bölümü Atom ve Molekül Fiziği Spektroskopi Araştırma laboratuvarında 2016-1089 nolu proje kapsamında son günlerde yaygın olarak kullanılan Raspberry Pi ve 3D yazıcı teknolojileri ile ucuz ve kolay kullanımlı bir Raman spektrometresi geliştirdim. Bu, Raman spektrometresi sadece sıvı örneklerin incelenmesine uygun olarak yapılmıştır (Aydoğan, O., Tasal, E., 2018).

Bu alanda biraz daha bilgi vermeden önce, maddenin ışık ile etkileşimi konusunda ön bilgi yararlı olacaktır.

Işık, moleküller ile üç şekilde etkileşir:

- 1) Absorbsiyon (Soğurma)
- 2) Emisyon
- 3) Saçılma

Absorbsiyon sırasında moleküller ışık soğurarak daha yüksek bir enerji durumuna uyarılırlar. Uyarılma tipi ışığın dalga boyuna bağlıdır. UV ve görülebilir ışık elektronları daha yüksek orbitallere uyarır. Kızılötesi ışık, titreşimleri uyarır; Uzak kızılötesi ışık ve mikrodalgalar ise rotasyonları uyarır.

Bir fotonun sönümlenmesi yani absorblanması sırasında molekülün enerjisi artar ve bu olay rotasyonel, titreşimsel ya da elektronik enerji de bir değişime sebep olur. Rotasyonel, titreşimsel ve elektronik enerjiler hepsi toplanır ve molekülün toplam enerjisini oluşturur.

$$E_T = E_{el} + E_{vib} + E_{rot} \quad (2.1)$$

Yüksek enerjili bir foton elektronik transisyona sebep olur (E_{el}) ve düşük enerjili ışık ise rotasyonel transisyona sebep olur (E_{rot}). Maddenin gaz hali için ise IR ve Raman ölçümleri $E_{vib} + E_{rot}$ toplamını içerir.

Emisyon sırasında ise moleküller düşük enerji seviyelerine geçerler ve bu sırada bir foton yayarlar. Bu fotonun enerjisi iki enerji durumu arasındaki enerji farkına eşittir. Eğer saçılan ışığın enerjisi ile gelen ışığın enerjisi aynı ise buna Rayleigh saçılması denir. Bir atomdan veya molekülden saçılan ışıkların çoğu elastik olarak (Rayleigh Saçılımı) saçılır. Ancak, saçılan ışığın ufak bir bölümü inelastik olarak saçılır yani bu ışığın enerjisi gelen ışığın enerjisine eşit değildir. Bu tür saçılıma Raman saçılımı denir.

Elektronik enerji transferleri ultraviyole ve görünür bölgelerde emisyon ve absorpsiyona sebep olur. Saf rotasyonlar mikrodalga bölgesi ya da uzak kızılötesi dalga boyları ile oluşur. Moleküler titreşimler kızılötesi bölgede absorpsiyon bantlarına sebep olurlar (Colthup, N.B., vd. 1990).

Kuantum teorisine göre, bir fotonun enerjisi E_f aşağıdaki denklem ile verilir:

$$E_f = h\nu \tilde{\nu} \quad (2.2)$$

Bu denklemde h Planck sabitidir; 6.6256×10^{-34} Joule-saniye. Foton, bir atom veya molekül ile etkileştiğinde, fotonun enerjisi atom veya molekül tarafından absorbe edilir ya da yayılır. Bunun sonucu olarak da molekülün, rotasyonel, titreşimsel veya elektronik enerjisinde bir değişim olur. Eğer bu değer pozitif ise, foton absorbe edilmiştir ve molekül enerji kazanır. Eğer bu değer negatif ise, foton yayınlanmıştır ve molekül enerji kaybeder.

Bir molekül tarafından absorbe edilen ya da yayınlanan belirli bir enerjiye sahip foton bir enerji transferine neden olabilir. Eğer fotonun enerjisi ya da pozisyonu hakkında daha fazla bilgi sahibi olmak istenirse, Schrödinger denklemlerine gerek duyulur.

1926 yılında Erwin Schrödinger (Schrödinger, E., 1926) atomik sistemlerin davranışı üzerine Belirsizlik Prensipli ve De Broglie'nin teorisine dayanan ve ikinci dereceden diferansiyel denklemler ile matematiksel açıklamasını yaptığı bir teori yayınladı. Bu teoriye göre ψ dalga fonksiyonu bir kuantum sistemi hakkında tüm bilgiye sahiptir. Konum, momentum ve enerji gibi gözlemlenebilir değerler bir eigenvalue denkleminin eigenvalue değerleri olarak belirlenebilir. Bu denklem aşağıda verilmiştir:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.3)$$

Schrödinger'in teorisine göre, bir sistemin durumunu belirten dalga fonksiyonu enerji denkleminin eigenvalue denklemine uygun olmalıdır.

$$i\hbar \frac{d\Psi}{dt} = \hat{H}\Psi \quad (2.4)$$

Denklem (2.4)'te zamana bağlı Schrödinger denklemi verilmiştir. \hat{H} , Hamiltonyen operatörüdür ve sistemin toplam enerjisini temsil eder. Örnek olarak, tek boyutlu bir ortamda ilerleyen m kütleli bir parçacığın hamiltonyeni Denklem (2.5) ile verilir.

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \quad (2.5)$$

Burada $V(x)$ potansiyel enerji operatörüdür. Zamana bağlı Schrödinger denklemleri sabit sistemler için oldukça kullanışlıdır.

Spektroskopinin büyük bir bölümü elektromanyetik radyasyon altında bir sistemin belirli bir sabit durumundan diğerine geçişi sırasında olan enerji absorpsiyonu ile ilgilidir. Bu yüzden zamana bağlı Schrödinger denklemini toplam enerjinin transisyonundan sonra değiştiği ve elektromanyetik radyasyonun nasıl bir sistemi pertürbe ederek enerji değişimine sebep olduğunu göstermek yerinde olacaktır (Ball, D.W., 2001).

Denklem (2.5)'ten bir boyutta tek bir parçacık için zamandan bağımsız potansiyel enerjiye sahip, zamana bağlı Schrödinger denklemini elde ederiz:

$$i\hbar \frac{d\Psi}{dt} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} + V(x)\Psi \quad (2.6)$$

Artık pertürbasyon konusunda biraz daha açık olabiliriz. Elektromanyetik radyasyon moleküle ile etkileşime geçtiğinde, radyasyonun salınımlı elektrik alanı bazı durumlarda

molekülün potansiyel enerjisini değiştirerek, molekülün içsel sabit duruma geçmesine sebep olur. Örnek olarak, molekülün bulunduğu bir nokta için radyasyonun x elementi aşağıdaki gibi ifade edilir (Larkin, P., 2001).

$$E_x = 2E_x^0 \cos 2\pi vt \quad (2.7)$$

Bu zamana bağlı denklemini biraz daha açarsak:

$$E_x = E_x^0 (e^{2\pi i vt} + e^{-2\pi i vt}) \quad (2.8)$$

Elektrik alan E_x dipol moment μ_x üzerinde etki yaratarak $E_x \mu_x$ kadar bir enerji değişimine sebep olur. Bu, enerji sistemin potansiyel enerjisine eklenir ve Hamiltonyendeki değişimden sorumludur. Bunun sonucunda sistem pertürbe olmuş olur. Pertürbasyon teorisine göre bir sisteme çözülebilir bir sistem olarak yaklaşılır ve incelenen sistem ile bilinen sistem arasındaki farklar küçük ve eklenebilir pertürbasyonlar olarak ayrıca hesaplanabilir ve sisteme sonradan eklenebilir. Pertürbasyon teorisi gerçek bir sistemi ideal sistem olarak belirleme de ve gerçek sistemin enerjisini bulmakta kullanılabilir. Pertürbasyonlar sayıları ne kadar olursa olsun ideal bir Hamiltonyen operatörüne sonradan eklenebilir. Pertürbasyon teorisi kuantum mekaniğini atomlar ve moleküllere uygulamada oldukça kullanışlıdır ve spektroskopi ile doğrudan alakası vardır.

Spektroskopi de bir sistem zamanla değişime uğrayan, salınan bir elektromanyetik alana maruz kalır. Bu sisteme pertürbasyon teorisini uygulamak için sistemdeki pertürbasyona sebep olan sistemin salınan elektromanyetik alanın olduğunu söyleyebiliriz. Bu alan zamanla değişmektedir. Bu yüzden, zamana bağlı pertürbasyon teorisini uygulamak en doğrusu olacaktır.

Salınan elektrik alanın pertürbasyonunun hamiltoniyen operatörü $\hat{H}'(t)$ aşağıdaki gibi verilir:

$$\hat{H}'(t) = H' \cos 2\pi vt = H' \frac{(e^{i2\pi vt} + e^{-i2\pi vt})}{2} \quad (2.9)$$

Bu operatör pertürbasyon olarak kullanılabilir ve teori sisteme uygulandığında sistemin uyarılmış bir durumda olmasının olasılığının $P(t)$, hesaplamalar sonucunda sistemin ışık soğurma olasılığını verdiğini buluruz:

$$P(t) = \frac{4 \int \Psi_f^* \hat{H}(t) \Psi_i|^2}{(2\pi\nu_\Delta - 2\pi\nu)^2} \cdot \sin^2 \left[\frac{1}{2} (2\pi\nu_\Delta - 2\pi\nu) \cdot t \right] \quad (2.10)$$

Denklem (2.10)'da ν gelen ışığın frekansıdır ve ν_Δ da frekans mertebesinde son ve ilk durumlar arasındaki enerji farkıdır. $(2\pi\nu_\Delta - 2\pi\nu)$ sifira yaklaştıkça, sin fonksiyonu da maksimum değeri olan 1'e yaklaşır. Ancak $(2\pi\nu_\Delta - 2\pi\nu)$ sıfırdan uzaklaştıkça, sin fonksiyonu sifira doğru yaklaşır. Bu demek oluyor ki $(2\pi\nu_\Delta - 2\pi\nu)$ sifira yaklaştıkça, sistemin ışığı sönümlenme ve uyarılmış bir duruma geçme olasılığı artmaktadır. $(2\pi\nu_\Delta - 2\pi\nu)$ sifira yaklaşması $\nu_\Delta = \nu$ olması demektir. Eğer bu eşitliğin her iki tarafını Planck sabiti h ile çarparsak Denklem (2.11)'i elde ederiz:

$$h\nu_\Delta = h\nu \quad (2.11)$$

Bu demek oluyor ki bir sistemin ışık sönümlenmesi ve dalga fonksiyonunu değiştirmesi olasılıklarının, ışığın enerjisi, $h\nu$ 'nin iki durum arasındaki farkı $h\nu_\Delta$ 'ye eşit olduğunda en yüksek olduğudur (Larkin, P., 2001).

Bir spektroskopik etkileşimde bir sistem ışık yayınlaması ya da sönümlenmesi, eğer ışığın enerjisi sistemin iki (kararlı ve uyarılmış) durumları arasındaki enerji farkına eşit olursa olur. Ancak buna rağmen hala spektroskopik etkileşimin olmasının garantisi yoktur. Sönümlenme veya yayınımın olması için gerekli diğer kriterler seçme kuralları olarak bilinir. İlerleyen bölümlerde bu konuya değinilecektir.

2.7.1. Moleküler spektroskopi ve kuantum mekaniği

Spektroskopi ve kuantum mekaniği tamin edilmesi kolay olduğu üzere birbiriyle çok yakından ilişkilidir. Moleküler yapının anlaşılmasının temeli kuantum mekaniği ile yapılır. Kuantum mekaniği, spektroskopik sonuçların yorumlanmasına yardımcı olurken, spektroskopi, teoriyi doğrulamak ve tasfiye etmek için kuantum mekaniksel hesaplamaları test etmek için veri sağlar. Kısacası, spektroskopi uygulanabilir kuantum mekaniğidir.

1920'lerde kuantum mekaniğinin gelişmesi ile spektroskopi için tatmin edici teoriler geliştirilmeye başlamıştır. Spektroskopi sadece kuantum mekaniğinin gelişiminde değil, aynı zamanda o güne kadar ki en iyi atomik ve moleküler davranışları gösteren bir teoriydi.

O günlere kadar elektromanyetik spektrumun farklı bölgelerini kullanan spektroskopi, atomların ve moleküllerin enerji seviyelerinin başlangıçta sanılandan daha da karmaşık olduğunu gösteriyordu.

Kuantum mekaniği teriminin Bohr tarafından 1925 yılında yayınladığı “Zur Quantenmechanik” (Born, M., Jordan, P., 1925) adlı makalesinde kullanmasından tam 93 yıl oldu. Ertesi yıllarda kuantum mekaniğinin kimyasal yapıya, reaktiviteye ve yapıştırmaya uygulandığı uygulamalarla devam etti. 1926 yılında Erwin Schrödinger kuantum kimyası olarak bilinmeye başlayacak olan alanın matematiksel temelini hazırladı. Hesaplama sistemlerinin o zaman bu zamana muazzam bir şekilde artmış olmasına rağmen, Schrödinger denkleminin tam çözümü hala sadece bir elektronlu sistemler için yapılabilmektedir. Bu günümüzde kullanılan çeşitli yaklaşım hesaplama yöntemlerinin geliştirilmesine sebep olmuştur. Bu yöntemler kalitatif moleküler orbital diyagramlardan (Pearson, R.G., 1969; Bytheway, I., Hall, M.B., 1994; Wayland, B.B. vd., 1974) , genişletilmiş Hückel methodu (Favini, G., vd., 1965), SCF-MO hesaplamalarından (Arents, J., Allen, L.C., 1970) bugünlerde yaygın olarak kullanılan DFT (Ghosh, A., 1998; Liao, M.S., Scheiner, S., 2002; Liao, M.S., Scheiner, S., 2002; Scherlis, D.A., Estrin, D.A., 2002; Linnanto, J., Tommola, Korppi, 2006), Møller-Plesset pertürbasyon teorisi (MP_n) (Jewsbury, P., vd., 1995; Weigend, F., 1997; Ghosh, A., 1995; Shubina, T.E., 2010; Moller, C., 1934; Head Gordon, M., 1988) , konfigürasyon etkileşimi (CI) (Linnanto, J., 2006; Zwaans, R., vd., 1996; Parusel, A.B.J., vd., 2001; Edwards, W.D., vd., 1986; Rohner, M.M., 1985) , eşleşmiş küme (CC) (Strickland, N., vd., 2007; Johansson, M.P., vd., 2004) , aktif tutarlı alan (CASSCF) ikinci dereceden pertürbasyon teorisi (CASPT2) (Nelsen, S.F., vd., 2007; Arnold, P.A., vd., 2000; Radon, M., vd., 2007; Radon, M., vd., 2008; Radon, M., vd., 2010; Vancoillie, S., vd., 2010; Jaworska, M., 2007) ve CASSCF/çok değişkenli yapılandırma etkileşimi (MRCI34) (Opalka, D., vd., 2010).

Møller-Plesset teori seviyeleri gibi elektron korelasyonunun pertürbasyon yöntemleri genellikle spin etkilenmesinden muzdariptir. Bu durumda onları açık kabuk türlerini içeren reaksiyonlarda hataya açık hale getirir. Örneğin, kuadrisiklanın norbornadien radikal katyon yeniden düzenlenmesi durumunda, hesaplanan reaksiyon ve aktivasyon enerjilerinin hesaplamaların seviyesi (Clark, T., 1997; Shubina, T.E., vd., 2010) ve sıkışmadan kaynaklanan sınırsız MP_2 (UMP2) yönteminin güvenilirliği ile büyük ölçüde

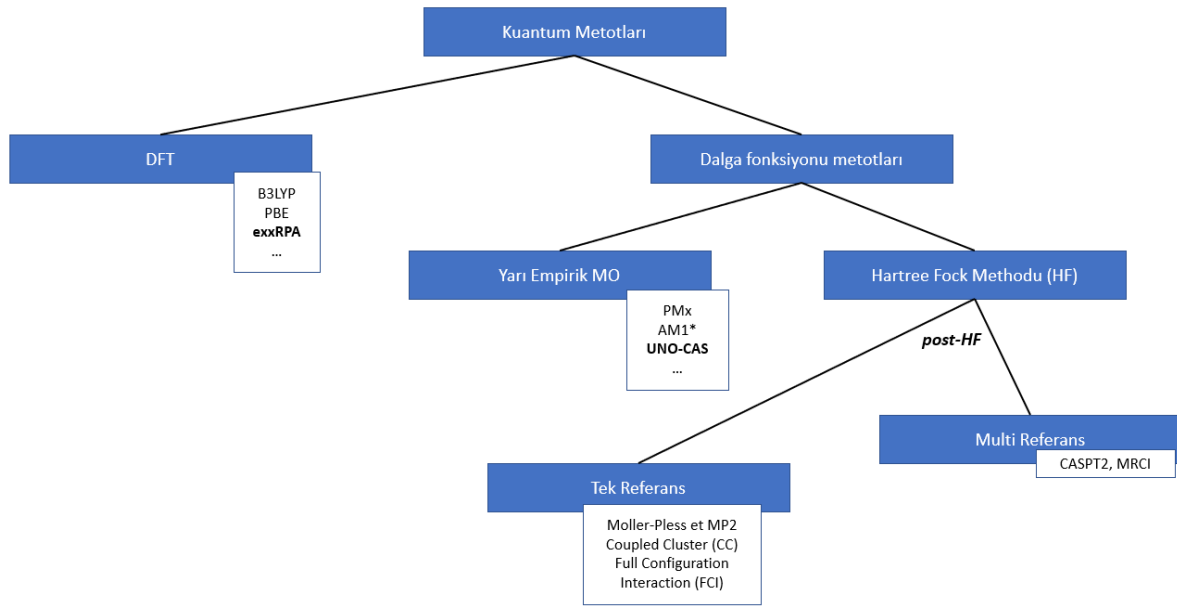
değiştirdiği gözlenmiştir. Bunun sebebi spin etkilemesinin sınırsız Hartree-Fock (UHF) (Clark, T., 1997) dalga fonksiyonunu etkilemesidir.

Ayrıca bu yöntemlerin yerel yapıların stabilitesini en üst seviyeye çıkardığı bilinmektedir. Bu da potansiyel enerji yüzeyi PES’de yüksek seviye hesaplamalar ile bulunmayan çok sayıda yerel minimuma yol açmaktadır. Yüksek seviyeli korelasyon yöntemleri kesinlikle çok daha iyi sonuçlar verir ancak hem büyük hem de açık kabuklu sistemler için kullanımı oldukça zordur.

Yıllar boyunca çok sayıda farklı DFT hesaplama türü ortaya çıkmıştır. Hemen hemen tüm mevcut DFT fonksiyonları özellikle de hibrit DFT metodları şimdilerde organik bileşiklerin, radikal iyonların ve ET reaksiyonlarının özelliklerini ve reaktivitesini tanımlamak için kullanılmıştır. Bununla birlikte, döndürme durumlarını ve yük aktarma reaksiyonlarını yorumlamak için DFT yöntemlerinin (örneğin B3LYP) (Becke, A.D., 1988; Lee, C., vd., 1988) uygulanmasıyla ilgili problemler de vardır. Süreklilik çözücü modellerle birleştirilmiş %35 Hartree-Fock ve standart olmayan hibrit DFT işlevselliği birleştirilmesi ile organik bileşiklerin tanımlanmasında özellikle iyi sonuçlar elde edilmiştir (Renz, M., vd., 2009; Renz, M., vd., 2012).

Sonuç olarak hesaplama yönteminin seçimi yalnızca kimyasal soruna ve cevaplanması gereken sorulara, sistemin veya model sistemin boyutuna bağlıdır ve hız, maliyet ve doğruluktan taviz verir.

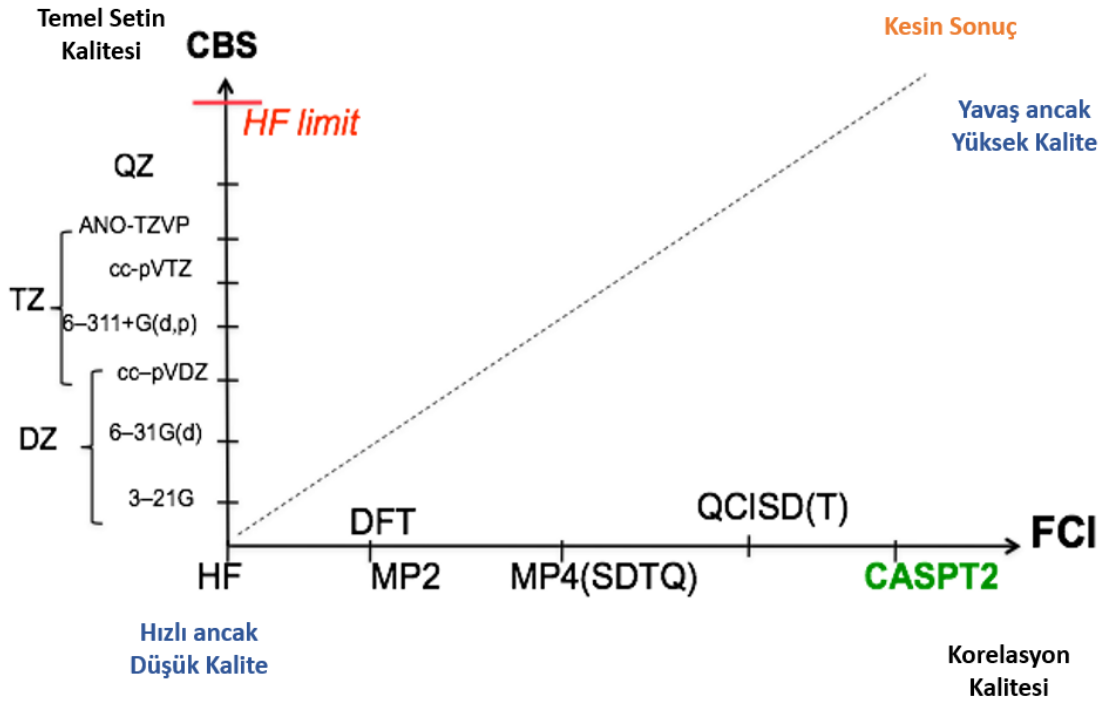
Yaygın olarak kullanılan kuantum kimyasal yöntemler Şekil 4.1’de verilmiştir. Çizelge 4.1’de ise bazı elektronik yapı hesaplama yöntemlerinin kısa açıklamaları bulunabilir. Şekil 4.2’de ise Pople Diyagramı verilmiştir.



Şekil 4.1 Yaygın Olarak Kullanılan Kuantum Kimyasal Metotlar.

Çizelge 4.1 Elektronik yapı hesaplama yöntemlerinin kısa bir açıklaması ve performans ve hassasiyetleri ile ilgili notlar.

Metot	Açıklama	Performans
SCF (HF)	Tek elektronlu konfigürasyon için yörünge (orbital) yaklaşımı.	Enerji için zayıf ancak yapılar ve titreşimsel frekanslar için iyi.
MP2	HF metodunun pertürbasyon teorisi ile geliştirilmiş hali	Enerji için uygun, yapılar ve frekanslar için iyi.
CCSD(T)	HF metodunun dalga fonksiyonunda uyarılmış Slater belirleyicileri içeren geliştirilmiş hali.	Tek bir elektronik konfigürasyon iyi bir yaklaşım olduğunda yapılar frekanslar ve enerji için mükemmeldir.
CASSCF	Çoklu-elektron konfigürasyonları kullanarak dalga fonksiyonu yaklaşımı.	Energiler, yapılar ve frekanslar için makul derecede iyi.
CASPT2	İkinci dereceden pertürbasyon teorisi kullanarak CASSCF teorisinin geliştirilmesi.	Yapılar, frekanslar ve uyarma enerjileri için iyi. Reaksiyon enerjileri için uygun.
DFT	Yoğunluk fonksiyon teorisi. Korelasyon ve etkileşime dayalı yoğunluğa dayalı yöntemler.	Yapılar ve frekanslar için iyi. Kullanılan fonksiyona bağlıdır.



Şekil 4.2: Pople Diyagramı olarak adlandırılan teori düzeyi (yöntem ve temel seti), doğruluk ve hesaplama maliyeti (zaman) arasındaki ilişki.

2.7.2. Seçme kuralları

Seçim kuralları, moleküller tarafından radyasyon emiliminin gerçekleşip gerçekleşmeyeceğini belirler. Bu kuralları çoğu moleküler sistemlerin kuantum mekaniksel olarak ideal sistemler olduklarını kabul eder. Yani gerçekte bu seçim kurallarının çoğuna moleküller tarafından itaat edilmez.

Spektroskopi uzmanları seçim kurallarını bir molekül sisteminde hangi değişimlerin uygun olup olmadığını öğrenme de kullanırlar. Eğer bir değişim bir seçim kuralını izlerse, bu değişime izin verilir ancak değişim seçim kuralını izlemezse bu duruma sistem izin vermez.

Bazı seçim kuralları ise kuantum numaralarında izin verilen değişimler ile alakalı daha genel kurallardır. Örnek olarak bunlardan iki tanesi molekülün dipol momentini ile alakalıdır:

- Titreşimsel spektrum için, molekülün dipol momentinde titreşim ile alakalı bir değişim olmalıdır.

- Rotasyonel spektrum için molekülün sabit bir dipol momenti olması gereklidir.

Kuantum numaralarında izin verilen değişimler sırasıyla titreşimler için $\Delta V = \pm 1$ ve rotasyonlar için $\Delta J = \pm 1$ dir. Burada V, titreşimsel kuantum numarası ve J rotasyonel kuantum numarasıdır.

Bir atom veya ufak bir molekülün dalga fonksiyonları dört kuantum numarası ile açıklanabilir. Temel kuantum numarası n, açılal momentum kuantum numarası l, açılal momentum kuantum numarasının z-parçası m_l , spin açılal momentum kuantum numarasının z-parçası m_s . Bu dört kuantum numarası Schrödinger denkleminin hidrojen atomu için matematiksel çözümünden gelirler. Atom numarası 20'den küçük olan atomlar için elektronları sanki kuantum numarası L ile verilen ve orbital açılal momentumları tündengelim bir orbital açılal momentum oluşturmak üzere bir araya gelen sistemler olarak kabul ederiz. Benzer olarak, spin açılal momentum için de aynı durum uygulanır ve S ile ifade edilir. Ve son olarak tündengelim spin açılal momentum ve tündengelim açılal momentum da bir araya gelerek J ile temsil edilen toplam elektronik açılal momentumu oluştururlar. Daha büyük atomlar için, eğer her bir elektronun orbital açılal momentum ve spin açılal momentumu bir araya gelerek j ile temsil edilen toplam bir elektronik açılal momentum oluşturduğunu kabul edersek sistemin elektronik davranışları hakkında daha iyi bir anlayış elde ederiz. Diatomik moleküllerin, Λ , Σ , Ω kuantum numaraları dışında, elektronik spektrası da aynı tür seçim kurallarını izler. Bu kuantum numaraları moleküler eksen boyunca sırasıyla orbital elektronik momentumun büyüklüğünü, spin açılal momentum yansımasını ve bu ilk iki bileşenin vektör kombinasyonunu temsil eder (Ball, D.W., 2001).

2.7.3. Moleküler Simetrisinin Önemi

Simetri, bir şeyin parçalarının büyüklük ve konum bakımından karşılıklı ilişkisini tanımlar. Simetrisinin matematiksel formülü 19.yüzyılda Alman matematikçi Hermann Weyl (1885 – 1955) tarafından geliştirilmiştir. Simetrisinin matematiksel tanımına göre simetri bir noktanın çizginin veya bir düzlemin karşıt tarafındaki konumlarının benzerliği ile alakalıdır ve bir nesne ancak aynı nesneyi elde edebilecek şekilde değiştirilebiliyorsa simetrik olarak adlandırılır. Hermann, simetri yoluyla insanların her zaman düzen, güzellik ve mükemmelliği algılamaya ve yaratmaya çalıştığını söylemiştir (Amer, M.S., 2010).

Simetri, moleküler dünyada da büyük bir rol oynar. Moleküler simetri, simetri kavramını niceliksel olarak tanımlar ve atomik çerçeveyi orijinaline eşdeğer bir pozisyona taşıyan bir eylemdir. Bir molekülün yüksek bir simetriye sahip olduğu söylendiğinde, genellikle molekülün içinde, uzayda eşdeğer konumlara sahip olan birkaç atom olduğu anlamına gelir. Bazı moleküllerin alanı oldukça simetriktir, bazıları daha az ve birçoğunun da simetrisi yoktur.

Spektroskopide bir molekülün sahip olduğu simetri, sistemin enerji seviyelerinin hesaplanmasını basitleştirmek ve hangi geçişlere izin verildiğini veya yasaklandığını belirlemek için kullanılmaktadır. Rijit bir sistemin simetrisi geometrik olarak kolayca tanımlanabilir. Rijit olmayan moleküller için moleküler konformasyonlar, iç rotasyonlar vb. gibi durumlarda moleküler simetriyi tanımlamak rijit moleküllerde olduğu gibi değildir. Simetriyi tanımlamak için kullanılan katı bir molekülün moleküler konfigürasyonu, tüm iç titreşimlerin ortalamasıdır. Spektroskopik çalışmaların temel amacı, genel olarak, grup pozisyonları ve bant yoğunlukları ile ilgili geçişleri anlamak ve sonuçları moleküler yapı açısından yorumlamaktır. Moleküler simetrinin bu amaçlar için yararlı olacağı hemen anlaşılmaktadır (Sathyanarayana, D.N., 1996).

Bir molekülün simetrisi, izin verilen ve verilmeyen titreşimler ile alakalı önemli bir role sahiptir. Bir molekülün simetrisi olması ya da olmaması, hangi titreşimlerin Raman ve IR aktif olduğunu tanımlar. Genel olarak simetrik veya faz içi titreşimler ve polar olmayan gruplar Raman tarafından en kolay şekilde incelenirken, asimetric veya faz dışı titreşimler ve polar gruplar en çok IR tarafından incelenir. Bir molekülün simetrisi ile sınıflandırılması, moleküler yapı ile titreşim spektrumu arasındaki ilişkinin anlaşılmasını sağlar. Titreşimsel olarak bozulmuş bir poliatomik molekül, denge konfigürasyonundaki molekülden daha az simetriye sahip olabilir. Bu titreşimsel olarak bozulmuş moleküllerin bir simetri merkezi yoktur. Bu titreşimler, simetrinin merkezine göre antisimetriktir ve kızılötesi aktif olabilir. Bir molekülün dengede olan bir simetri merkezi varsa, o zaman simetri merkezinin tutulduğu titreşimler kızılötesi inaktiftir. Bununla birlikte, bir simetri merkezi olmayan moleküller, düzlemler veya eksenler simetrisi gibi başka simetri türleri mevcutsa, kızılötesi inaktif titreşimlere de sahip olabilirler (Colthup, N.B., vd., 1990).

Molekülün sahip olduğu simetri elemanları, bir nokta grubu ile sınıflandırılmasına izin verir ve titreşim analizi bireysel moleküllere uygulanabilir. Bir simetri merkezine sahip

olan moleküller için karşılıklı dışlanma kuralı hiçbir titreşimin IR ve Raman spektrumlarında aktif olamayacağını belirtir. Raman aktif olan yüksek derecede simetrik moleküller IR aktif değildir ve bunun tam tersi de aynı şekilde geçerlidir. Ayrıca, bazı titreşimler hem IR ve Raman pasif olabilir. Bir simetri merkezine sahip bir molekülde simetri merkezini koruyan titreşimler IR aktif değildir ve ancak Raman aktif olabilir. Bu titreşimler titreşim sırasında kutuplaşma da (polarizite) bir değişim yaratır, ancak dipol momentinde bir değişiklik olmaz. Merkezi simetrisi olmayan moleküller için hem IR hem de Raman spektrumlarında bazı titreşimler aktif olabilir. Simetri merkezinde olmayan titreşimler Raman aktif olmayabilir ancak dipol momentinde bir değişiklik meydana gelebileceğinden dolayı IR aktif olabilir (Larkin, P., 2011). Molekülün geometrik yapısı bize elektronik yapısı hakkında birçok bilgi verdiğini belirtmek burada yerinde olacaktır.

2.7.3.1. Simetri Elemanları

Simetri elemanı, simetri işlemi ile alakalı bir unsurdur. Simetri elemanı, hareketin gerçekleştiği yerdeki bir nokta, bir eksen veya vücuttan geçen bir düzlem gibi geometrik bir unsurdur. Simetri unsurları ve simetri işlemleri aynı olmasa da birbirleriyle yakından alakalıdır, öyle ki birini bir diğeri olmadan tanımlamak zor bir işlemdir.

Simetri operasyonu işlemi öncesi ve sonrası molekül fiziksel olarak ayırt edilemez yani molekülün yapısı aynıdır. Yani kolayca anlaşılacağı gibi, simetri işlemlerinin, molekülün fiziksel özelliği üzerinde hiçbir etkisi yoktur.

Simetri elemanları ve simetri işlemleri arasında ayırım iyi anlaşılmalıdır. Bir simetri unsuru, molekülün tam şekline dayanan bir molekülün sahip olabileceği geometrik özelliktir. Bir simetri işlemi ise, molekülün ayırt edilemez bir konfigürasyonu ile sonuçlanan bir simetri elemanına dayanan bir eylemin uygulaması işlemidir. Sadece beş farklı simetri elemanı vardır ancak beşten fazla simetri işlemi vardır (Amer, M.S., 2010).

Kızılötesi ve Raman spektroskopisi açısından moleküller beş simetri elemanı kullanılarak sınıflandırılır (Amer, M.S., 2010):

- a) **Kimlik (Identity – E):** Evrendeki her şeyde kimlik simetrisi ögesi vardır. Kimlik, “birlik” anlamına gelen Einheit kelimesi ve sembolü (E) ile verilir. Bu simetri ögesi

tüm moleküller tarafından sahip olunan ve matematiksel grup teorisi amaçları sunulan bir ögedir.

- b) Simetri Merkezi (i):** İki ayırt edilemeyen konumu birleştiren bir çizgi üzerinde bir noktayı işgal eden noktadır. Simetrinin merkezi ayrıca tersine çevirme (inversion center) olarak da bilinir. Bu yüzden “i” ile temsil edilir. Bir molekül içindeki bir atomdan bir çizgiyi bir mekanda yer alan bir simetri merkezinden geçerek, eşdeğer, ayırt edilemez bir atom veya pozisyona eşdeğer mesafede uzatırsak, eşdeğer, ayırt edilemez bir atom veya pozisyona varılır. Örnek olarak, CO₂ molekülündeki bir karbon atomu bir simetri merkezi işgal eder.
- c) Dönme eksenleri (C_n):** Eğer bir molekülü saat yönünde veya bir eksen etrafında saat yönünün tersine, orijinal konfigürasyondan ayırt edilemeyen bir şekilde titreşim vektörü $q = 0$ (molekülün denge konfigürasyonu) olacak şekilde döndürürsek, bu molekül dönme eksenine göre simetriye sahip olur ve en yüksek simetri eksenini dikey olduğu kabul edilir.
- d) Simetri Düzlemleri (σ):** Bir moleküler konfigürasyon, bir düzlem tarafından birbirinin ayna görüntüleri olan iki parçaya bölünebilirse, o zaman molekül bir simetri düzlemine (σ) sahiptir. Bu simetri unsuru ayna düzlemi olarak bilinir ve üç farklı simetri düzlemi türüne ayrılmıştır: dikey, yatay ve çapraz düzlem.
- e) Döndürme Yansıtma Eksenleri (S_n):** S_n ile gösterilen simetri eksenini. S sembolü, ayna anlamına gelen Almanca sözcük Spiegel'dir; n ise eksenin sırasıdır. 360°/n ile bir dönme, ardından dönme eksenine dik olan bir düzlemde bir yansıma, orijinal molekülden ayırt edilemeyen bir yönelim üretir.

Simetrik moleküller, asimetric moleküllerden daha az kızılötesi aktif titreşime sahiptirler. Bu, simetrik titreşimlerin genellikle asimetric titreşimlerden daha zayıf olacağı sonucunu verir çünkü simetrik titreşim dipol momentte bir değişime sebep olmaz.

Moleküllerin elektronik transisyonları için seçim kurallarının temeli grup teorisidir ve molekülün simetrisine bağlıdır. Grup teorisi spektroskopi de oldukça kullanışlıdır çünkü dalga fonksiyonları da tıpkı bazı moleküller gibi bir simetriye sahiptirler.

2.8. Grup Teorisi

Moleküler simetri ve kuantum mekaniği arasındaki bağlantı grup teorisi ile sağlanmaktadır. Grup teorisi, simetri kavramlarını titreşimsel spektroskopiye uygulayan ve hangi titreşimlerin IR ve Raman aktif olacağını ön gören bir matematiksel alandır (Larkin, P., 2011). Kızılötesi ve Raman spektrumlarının atanması genellikle grup frekansı kavramı temelinde yapılır.

Bir molekül, gruplarından önemli ölçüde farklı olan bir titreşim frekansına sahip bir bağ veya grup içerdiğinde, titreşimler öncelikle bu grupta lokalizedir. Bu tür karakteristik IR ve Raman bantları özellikle bağ veya grup için “grup frekansları” olarak adlandırılır ve hem nitel hem de nicel analiz için son derece faydalıdır (Larkin, P., 2011). Grup frekansı kavramı, titreşim spektrumlarının yorumlanmasında son derece yardımcı bir kavramdır.

Grup frekansına göre, kimyasal gruplar karakteristik frekanslara sahiptir ve bu frekanslar grubun moleküler ortamından sadece belirli bir oranda etkilenir. Örnek olarak, bir poliatomik molekülün titreşimleri göz önüne alındığında, molekülü esneme titreşimleri için üç atomlu ve dört atomlu gruplara titreşimsel spektrumların alınması amacıyla farklı diatomik gruplar için parçalayabiliriz. Molekül titreşimlerinin ve moleküllerin IR ve Raman spektrumlarında gözlemlenen grup frekanslarının ortaya çıkmasına neden olan lokalize grup titreşimlerinin mevcut temel bilgisinin çoğu geçmişte yapılan titreşimsel spektrum hesaplamaları yapan çalışmalara dayanmaktadır (Barrow, G.M., 1962; Herzberg, G., 1945; Larkin, P., 2011).

Gerçek moleküler titreşimler hem harmonik hem de anharmonik bileşenleri içerdiğinden, deneysel ve hesaplanmış titreşim frekansları arasında bir fark olması beklenir. Hesaplanan ve deneysel frekanslar arasındaki farklılıklara katkıda bulunan diğer faktörlerden bir diğerleri ise ihmal edilen elektron korelasyonu ve temel setin sınırlı boyutu sayılabilir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Malzemeler Amerika'da Kaliforniya'da bulunan California Organic Semiconductors (Cal-OS) şirketinden temin edilmiştir.

3.1.1. PDTP-DFBT

DFBT: *Difluorobenzothiadiazole*

DFBT formülü: $C_6H_2F_2N_2S$

PDTP: *DTP dithienopyran*

Formülü $C_9H_6OS_2$

PDTP-DFBT elektron verici moleküde, DTP elektron-verici kısım ve DFBT elektron-alıcı kısım olarak çalışarak düşük bant aralıklı polimeri oluşturur.

Poly[2,7-(5,5-bis-(3,7-dimethyloctyl)-5H-dithieno[3,2-b:20,30-d]pyran)-alt-4,7-(5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazole)] (PDTP-DFBT).

3.1.2. PC₇₁BM

PC₇₁BM: [6,6]-phenyl-C₇₁-butyric acid methyl ester. Organik güneş hücrelerinde elektron alıcı olarak yaygın olarak kullanılmaktadır.

Formülü: $C_{82}H_{14}O_2$

3.2. Yöntem

- Moleküllerin Raman spektrumları İngiltere Southampton Üniversitesinde Nanoteknoloji enstitüsünde Renishaw inVia Raman mikroskobu ile 532nm, 633nm, 785nm lazerler ile alınmıştır.

- Moleküllerin kızılötesi spektrumları Anadolu Üniversitesi'nde Fizik bölümünde Prof. Dr. Murat Tanışlı'nın laboratuvarında alınmıştır.
- PDTP-DFBT ve PC₇₁BM moleküllerinin üç boyuttaki geometrileri Gaussian 16 programında Gaussian 16 paket programında DFT hesaplamaları yapılmıştır.
- Konformasyonel hesaplamalar Schrödinger Suite 2017-1 programında (Schrödinger Suite 2017-1, LLC, New York) MacroModel aracı kullanılarak OPLS3 kuvvet dosyaları kullanılarak hesaplanmıştır.
- Sistemler çok büyük olduğundan iyi seviyede hesaplama yapabilmek için uzun alkali zinciri kopartılıp bir metil grubu ile değiştirilmiştir. Daha sonra bunun iyonizasyon potansiyeli/elektron afinitesini nasıl etkilediğine bakılmıştır. Sonrasında, metil grubuyla dimer yapılıp ve bir önceki iki durum ile karşılaştırılmıştır.
- DFT hesaplamaları B3LYP, B3P86, OLYP, O3LYP, PBE0, M062X, CAM-B3LYP ve 6-31G*, cc-pVTZ ve aug-cc-pVTZ temel setli wB97XD fonksiyonları kullanılarak sekiz adet olmak üzere yapılmıştır.
- İncelenen moleküllerin büyüklüğü sebebiyle maalesef tüm model sistemler için cc-pVTZ ve aug-cc-pVTZ temel setleri ile hesaplama yapmak mümkün olmadı.
- PC₇₁BM moleküllerinin deneysel kızılötesi ve Raman spektrumları, hesaplanan teoriksel veriler ile karşılaştırılmış ve en iyi hesaplama yöntemi tespit edilmiştir.
- PDTP-DFBT moleküllerinin deneysel kızılötesi ve Raman spektrumları, hesaplanan teoriksel veriler ile karşılaştırılmış ve en iyi hesaplama yöntemi tespit edilmiştir.

3.2.1. Titreşimsel spektroskopisi

Titreşimsel spektroskopisi bir molekülün atomlarının denge pozisyonlarından yer değiştirmesi ile ilgilidir ve moleküler yapısal bilginin aydınlatılması için önemli bir yöntemdir. Titreşim spektroskopisi, polimer kimyası, kataliz, hızlı reaksiyon dinamiği, yük transfer kompleksleri gibi diğer alanların büyümesine önemli ölçüde katkıda bulunmuştur (Sathyanarayana, D.N., 1996).

Yüksek çözünürlüklü moleküler spektroskopisi, moleküler geometrinin ve potansiyel enerji fonksiyonunun belirlenmesini sağlar. Moleküler titreşimleri incelemek için, kızılötesi, Raman ve elastik olmayan nötron saçılma spektroskopileri olmak üzere üç ana yöntemi vardır. Nötron saçılma spektroskopisi bu tezin kapsamı dışındadır ancak Raman ve kızılötesi spektroskopileri hakkında ilerleyen bölümde bilgi verilecektir.

Titreşim spektroskopisi çok geniş uygulamalara sahiptir. Bu teknik, kristaller, toz, sıvılar, çözeltiler, gazlar ve yarıiletken filmlerde gibi farklı fazdaki maddelere uygulanabilir. Bu yöntem ile elde edilen titreşim spektrumunun sağladığı bilgiler oldukça fazla ve kullanışlıdır. Soğurma bantlarının sayısı, konumu, bant genişliği ve yoğunluğu, sistemin elektronik ve moleküler yapısı ile ilişkilendirilebilir. Aynı zamanda, bir moleküldeki atomlar arasındaki moleküller arası kuvvetler, yoğunlaşmış fazda moleküller arası kuvvetler ve kimyasal bağların doğası arasındaki kuvvetler hakkında önemli bilgiler sağlar.

Titreşim spektrumları molekülü tanımlamak ve karakterize etmek için moleküler parmak izi olarak doğrudan ve kolayca kullanılabilir.

Temel bir model ile başlayabilmek için, bir molekül, yay benzeri özelliklere sahip bağlarla birleştirilmiş bir kütle sistemi olarak düşünülebilir. Kızılötesi ve Raman spektrumlarında gözlemlenen karakteristik bantlardan sorumlu olan moleküler titreşimleri daha iyi anlamak için bir örnek olarak bir diatomik molekülü ele alalım. Bu diatomik molekülün kütleli bir yay, K , ile birbirine bağlı m_1 ve m_2 olarak adlandırılan iki kütlesi vardır. Her bir kütle yay eksenini boyunca dengeden kayarak yer değiştirmesine X_1 ve X_2 diyelim. İki kütle harmonik bir osilatör için zamanın bir fonksiyonu olarak yer değiştirmesi, periyodik olarak bir sinüs (veya kosinüs) fonksiyonu olarak gerçekleşir. Her bir kütle, eksen boyunca farklı genlikler ile salınmasına rağmen, her iki atom da aynı frekansı

ve faz sabitini paylaşır ve her iki kütle de aynı anda denge pozisyonuna geçer (Colthup, N.B., 1990).

Yayın Hooke yasasına uyduğunu düşündüğümüzde, bağın denge durumunda farklı bir uzunlukta olduğu durumda her kütle için bir sabit, K, çarpı denge durumundan bağda gerçekleşen uzunluk değişimi ($X_2 - X_1$) kadar bir kuvvete maruz kalacağı bulunur. Her bir kütle için iki denklem elde etmek üzere, Hooke'un her bir kütle üzerindeki yay eksenini boyunca uygulanan yasasını, aynı eksen boyunca kütle, m çarpı hızlanma ile uygulama yapabiliriz.

$$K(X_2 - X_1) = m \frac{d^2 X_1}{dt^2} \text{ ve } -K(X_2 - X_1) = m_2 \frac{d^2 X_2}{dt^2} \quad (3.1)$$

Gözlemlenen genlikler, kütle merkezini sabit tutan atomların kütleleri ile ters orantılıdır.

$$\frac{X_1}{X_2} = \frac{-m_2}{m_1} \quad (3.2)$$

Denklem (3.1)'i çözdüğümüzde diatomik bir molekül için klasik titreşim frekansını elde eden Denklem (3.3)'ü elde ederiz. Burada da görüldüğü gibi titreşim frekansı genlikten bağımsızdır.

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{K \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)} \quad (3.3)$$

Burada K, dynes/cm cinsinden kuvvet sabiti, m_1 ve m_2 gram cinsinden kütleler ve v saniyede bir devirdir.

Titreşim spektroskopisi dalga boyu birimlerinde \bar{v} (birim uzunluk başına dalgalar) birimi yaygın olarak kullanılır. Denklem (3.4) indirgenmiş kütle u ve dalga boyu birimleri kullanılarak şöyle yazılır:

$$\bar{v} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K}{u}} \quad (3.4)$$

\bar{v} santimetre başına dalga birimi ve ayrıca cm^{-1} olarak frekans birimi olduğu ve c'nin ışık hızı cm/s cinsinden ışık hızı olduğu durum yukarı da verilmiştir. Kütleler, birleşik atom kütle birimlerinde (u) ifade edildiğinde, kuvvet sabiti milidynes/Ångström olarak ifade edilir.

Moleküler kuvvet sabitleri ise çoğu zaman angström başına milidynelar olarak ifade edilir. Metre başına bir Newton, 10^{-2} mdyne Å^{-1} 'a eşittir. Daha büyük moleküller için, titreşim doğası oldukça karmaşık olabilir ve daha doğru hesaplamalar için, diatomik harmonik osilatör varsayımı uygun olmayacaktır (Colthup, N.B., 1990).

Titreşim spektroskopisi, büyük ölçüde kuantum teorisinin sağladığı teorik kavrayışa bağlıdır. Titreşim enerjisi sürekli değil, ancak belirli kesikli değerlere sahip olabilir. Belirli koşullar altında, bir molekül, bir enerji durumundan diğerine ($\Delta v = \pm 1$) geçiş yapabilir.

Spektroskopi tarafından incelenen bu enerji değerleri E ile verilir:

$$E_i = \left(v_i + \frac{1}{2} \right) h\nu \quad (3.5)$$

Burada h Planck sabitidir, ν osilatörün klasik titreşim frekansı ve v sadece tamsayı değerleri alabilen bir kuantum numarasıdır. Bu durumun harmonik bir osilatör modelinde sadece ($\Delta v = \pm 1$) olarak değişebileceğini ve sıfır noktası enerjisi $v = 0$ olduğunda ve $E = \frac{1}{2} h\nu$ olduğunda ve bu titreşim enerjisinin molekülden ayıramayacağına, dolayısıyla osilatörün her zaman çok az titreşim enerjisine sahip olduğuna dikkat edilmesi gerekir. Eğer titreşim sıfıra ulaşırsa, o zaman osilasyonun hem denge pozisyonunu hem de momentumunu biliriz. Bu, Heisenberg'in kuantum mekaniğinin temel prensiplerinden biri olan belirsizlik ilkesinin ihlali olurdu (Larkin, P., 2011).

Sadece harmonik bir osilatör düşünmüş olsak da daha gerçekçi bir yaklaşım anharmonisiteye sebep olur. Eğer dipol momentteki değişim nükleer yer değiştirme koordinatı ile doğrusal orantılı değil ise anharmonisite oluşur. Anharmonik osilatör, titreşimsel kuantum sayısı arttıkça harmonik salınımdan sapmanın daha büyük olduğu daha gerçekçi bir model sağlar. Anharmonik osilatör, harmonik osilatör ($\Delta v = \pm 2$) gibi kuantum sayılarının aynı kısıtlama değerlerine sahip değildir ve kombinasyon bantları da oluşturabilir. Bu mod, iki Raman aktif mod birleştiğinde ve spektrumda yeni bir Raman piki oluşturduğunda ortaya çıkar. Daha yüksek titreşim durumlarına geçişler, temellerden daha az olasıdır ve daha zayıf bir yoğunluğa sahiptir. Anharmonik osilatörün enerjisi şu şekilde verilir:

$$E = hc\bar{\nu}_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - hc x_e \bar{\nu}_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \dots \quad (3.6)$$

Poliatomik moleküllerde, anharmonisite sadece overtonların görünümüne değil aynı zamanda zayıf kombinasyon bantlarını ve fark bantlarını da oluşturur. İki veya üç temel bandın toplamının sıklığına yakın bir kombinasyon bandı ortaya çıkar. Örneğin, bir ikili kombinasyon seviyesi iki farklı titreşimsel kuantum sayısını içerir. Bu geçişe neden olacak doğru enerjiye sahip olan foton, iki titreşimi ayrı ayrı harekete geçirmek için gerekli olan iki foton frekansının toplamına yaklaşık olarak eşit bir frekansa sahiptir ve titreşimler harmonik ise, bu frekansta titreşen bir dipol moment bileşeni yoktur. Bununla birlikte, eğer titreşimler anharmonik ise, dipol momentini değişimi anharmonisite tarafından karmaşıklaşır ve kombinasyon geçişlerine izin verilir fakat genellikle geçişler zayıftır (Colthup, N.B., vd., 1990).

3.2.1.1. Kızılötesi spektroskopisi

Kızılötesi spektroskopisi bir molekülün atomlarının titreşimlerine dayanan bir tekniktir ve günümüzde mevcut olan en önemli analitik tekniklerden biridir. Bir kızılötesi spektrum, kızılötesi bir ışımının, bir örneğe gönderilmesi ve geri yansıyan radyasyonun hangi kısmının hangi belirli bir enerjide emildiğinin saptanmasıyla elde edilir. Kızılötesi soğurma (absorbsiyon) spektrumu, işte bu kızılötesi ışımının molekül tarafından kızılötesi radyasyonun emiliminden kaynaklanır.

Kızılötesi emilim sürecinin iki önemli bileşeni radyasyon frekansı ve moleküler dipol momentidir. Radyasyonun moleküller ile etkileşimi, spesifik salınan radyasyon frekansının bir molekülün belirli bir normal titreşim modunun doğal frekansı ile eşleştiği bir rezonans durumu ile açıklanır. Enerjinin IR fotonundan moleküle absorpsiyon yoluyla aktarılması için moleküler titreşimin molekülün dipol momentinde bir değişikliğe sebep olmalıdır. Bu kızılötesi spektroskopisi için seçim kuralıdır. Bu değişim ne kadar büyük olursa, absorpsiyon bandı da o kadar yoğun olacaktır. Absorpsiyon frekansı moleküler titreşim frekansına bağlıken, yoğunluğu kızılötesi foton enerjisinin moleküle ne kadar etkin bir şekilde aktarılabildiği ile alakalıdır ve bu moleküler titreşimin bir sonucu olarak meydana gelen dipol momentteki değişime bağlıdır (Colthup, N.B., vd., 1990). Kızılötesi radyasyonun madde ile etkileşimleri, titreşimler ve dönmelerle ilişkili moleküler dipollerdeki değişiklikler ile yorumlanabilir. Oldukça basit moleküllerin bile birçok farklı titreşimi vardır.

Kızılötesi spektrumu, temel ve uyarılan titreşim durumları arasındaki enerji farkıyla orantılı, yoğunluk – dalga numarası grafiği çizilmesi ile incelenir. Bir absorpsiyon

spektrumundaki herhangi bir pikin enerjisi bir molekülün bir kısmının titreşim frekansına karşılık gelir (Stuart, B.H., 2004). Kızılötesi spektral veriler sadece üç veya dört titreşim geçişini, yani zemin, birinci, ikinci ve üçüncü overtone bantlarının incelenmesine izin verir (Sathyanarayana, D.N., 1996). Bu kızılötesi absorpsiyonlar sınırsız değildir ve genişlemeye katkıda bulunan çeşitli faktörler vardır. Moleküller arasındaki çarpışmalardan dolayı bantların genişlemesi bu etkenlerden biridir. Çizgi genişlemesine neden olan bir başka durum ise, geçişlerde yer alan kuantum durumların sınırlı ömürleridir.

Bir molekülün yakınında bulunan bir fotonun oluşturduğu elektrik alan, tüm molekül üzerinde eşit olarak dağıldığı kabul edilebilir. Fotonun elektrik alanı moleküler yükler üzerine kuvvetler uygular. Zıt yönlerdeki kuvvetler zıt yönlerde uygulanır. Bu nedenle, fotonun salınan elektrik alanı, yükün proton ve elektron merkezleri arasındaki mesafeyi değiştirmeye eğilimli kuvvetler uygular ve molekülün dipol momentini, foton frekansında salınım yapmaya zorlar. Bir titreşim sırasında dipol moment değıştikçe fotonun elektrik alanı titreşimi daha kolay etkinleştirebilir. Eğer moleküler titreşim, dipol momentinde hiçbir değışikliğe yol açmazsa, o zaman bu zorlayıcı dipol moment salınımı titreşimi aktive edemez. Bu nedenle, seçim kuralı şu şekildedir: Kızılötesi radyasyonu soğurmak için moleküler titreşim, molekülün dipol momentinde bir değışikliğe sebep olmalıdır. Kuantum mekaniğine göre, IR absorpsiyonu dipol momentindeki (μ) değışimin titreşim genliğindeki (Q) bir değışime göre sıfırdan büyük olan bir elektrik dipol operatörünün aracılık ettiği bir geçiştir.

$$\left(\frac{d\mu}{dQ}\right)^2 \neq 0 \quad (3.7)$$

Bir kızılötesi absorpsiyon bandının yoğunluğu, normal koordinattaki değışime göre dipol momentteki değışimin karesi ile orantılıdır. Kızılötesi bantlar moleküler simetri ve grup teorisi anlayışı önemlidir.

Bir kızılötesi spektrumun karmaşıklığı, tam molekülün büyük bir kısmının veya üzerindeki titreşimlerin birleştirilmesinden ortaya çıkar. Bu tür titreşimlere iskelet titreşimleri denir. İskelet titreşimleriyle alakalı bantlar, molekülün içindeki belirli bir gruptan ziyade, bir bütün olarak molekülün parmak izini doğrulayabilir (Stuart, B.H., 2004). Tipik bir kızılötesi spektrometre geniş bant kaynağı, yakın kızılötesi bölgesinin $14,000 - 400\text{cm}^{-1}$ olduğu, orta kızılötesi bölgesinin $4000 - 400\text{cm}^{-1}$ olduğu ve uzak kızılötesi bölgesinin 400

– 10cm^{-1} olduğu yerlerde aynı anda tüm kızılötesi frekanslarını yayımlar. Olayın ve iletilen kızılötesi radyasyonunun yoğunlukları ve analitik konsantrasyonu arasındaki ilişki Lambert – Beer yasasına tabidir (Sathyanarayana, D.N., 1996).

Kızılötesi spektroskopisi, bu alanda kullanılan malzemelerin daha hızlı gelişmiş olmasından dolayı Raman spektroskopisine göre daha fazla katkıda bulunmuştur. Lazerin yaygın olarak kullanılmaya başlamasından sonra, Raman spektroskopisi de bu alanda yerini almıştır (Sathyanarayana, D.N., 1996).

3.2.1.2. Raman spektroskopisi

Tipik bir Raman deneyinde, numuneyi tek renkli radyasyonla ışınlamak için bir lazer kullanılır. Bir madde üzerine ışınlanan ışık sonucu maddeden yansıyarak saçılan fotonlar çoğunlukla Rayleigh ve çok az miktarda Raman saçılımı ile saçılmış fotonlar içerir. Rayleigh saçılımında enerji transferi olmazken, Raman saçılmış fotonlar, numunenin spesifik titreşimsel koordinatlarına göre uyarılmış enerjiye göre bir miktar enerji kaybederler. Raman saçılması, Rayleigh saçılmasından çok daha az olasılıkla meydana gelir (Colthup, N.B., vd., 1990).

Raman bantlarının gözlenmesi için, moleküler titreşimin polarizasyonda bir değişikliğe sebep olması gerekmektedir. İndüklenen dipol momenti, moleküler polarizasyonun α bir etkisi olarak ortaya çıkar. Burada polarizabilite molekülün elektron bulutunun dış bir elektrik alan etkisi ile deforme olmasıdır.

Elektromanyetik radyasyonun elektrik alanına bir molekül yerleştirilirse, o zaman elektronlar ve protonlar, elektrik alanı tarafından uygulanan zıt yönlü kuvvetlere maruz kalacaklardır. Bunun bir sonucu olarak elektronlar protonlara göre yer değiştirir ve polarize molekülün dış alandan kaynaklanan bir indüklenmiş dipol momenti olur. İndüklenmiş dipol momenti, μ , elektrik alan E 'nin mukavemeti, indüklenmiş dipol momentine ve polarizasyona α sebep olur:

$$\mu = \alpha E \quad (3.8)$$

Polarize edilebilirlik, molekülün elektron bulutunun bir elektrik alan tarafından deforme edilmesi olarak görülebilir. Moleküler titreşimin Raman aktif olması için titreşime molekülün polarizasyonundaki bir değişiklik eşlik etmelidir. Molekülün çevresindeki

elektromanyetik radyasyonun elektrik alanının zamana göre değişimi Denklem (3.20) ile verilir (Larkin, P., 2011).

$$E = E_0 \cos 2\pi vt \quad (3.9)$$

E_0 sabit olduğunda, alanın maksimum değeri, v , radyasyonun frekansdır ve t zamanıdır. Bu salınan elektrik alanı, molekülde, frekansı harici elektrik alanın ki ile aynı olacak şekilde salınan bir dipol momentini (μ) indükleyecektir (Larkin, P., 2011).

İnelastik, yani Raman saçılması olarak saçılan foton, moleküler titreşimin sanal durumundan ilk uyarılmış durumuna geçişinden kaynaklanır. Bu, molekülün farklı titreşimsel enerji kazanması ve saçılan fotonun artık farklı enerji ve frekansa sahip olması nedeniyle, foton ve molekül arasında esnek olmayan, inelastik bir etkileşim olarak tanımlanmaktadır (Larkin, P., 2011).

İki çeşit Raman saçılımı vardır: Stokes ve Anti-Stokes. Başlangıçta, temel titreşim durumunda bulunan moleküller Stokes Raman saçılmalarına neden olurken, başlangıçta uyarılmış titreşim durumunda bulunan moleküller anti-Stokes Raman saçılımına yol açar. Termal dengede Boltzmann'ın yasası Stokes ve anti-Stokes Raman hatları oranını açıklar. Stokes Raman çizgileri, anti-Stokes Raman çizgilerinden çok daha yoğundur çünkü ortam sıcaklığında çoğu molekül, temel durumda bulunur. Stokes bantlarının anti-Stokes bantlarına göre yoğunluk oranı, incelenen maddenin mutlak sıcaklığı, temel ve uyarılmış titreşim durumları arasındaki enerji farklarına bağlıdır (Larkin, P., 2011).

Raman saçılması I_R aşığıdaki denklem ile verilir:

$$I_R = \frac{1}{v^4 I_0 N \left(\frac{d\alpha}{dQ}\right)^2} \quad (3.10)$$

I_0 gelen ışığın lazer yoğunluğudur, N belirli bir durumda saçılma moleküllerinin sayısıdır, v uyarıcı lazerin frekansdır, α moleküllerin polarizasyonu ve Q titreşimsel genliktir.

Yukarıdaki ifade, Raman sinyalinin Raman spektroskopisi için birkaç önemli parametreye sahip olduğunu gösterir:

- 1) Daha kısa dalga boylu uyarım kullanılması veya lazer akısı güç yoğunluğunun artırılması Raman yoğunluğunu arttırabilir.
- 2) Sadece polarizasyonda bir değişikliğe neden olan moleküler titreşimler Raman aktiftir.

Titreşimsel genlikteki (Q) bir değişime göre polarizasyondaki bir değişim sıfırdan büyüktür. Genel olarak, monokromatik radyasyon frekansı, titreşim frekanslarından çok daha yüksektir, ancak elektronik frekanslarından daha düşüktür (Larkin, P., 2011).

Raman etkisi, gelen foton ve molekül arasında gerçekleşen esnek olmayan (inelastik) çarpışma sonucunda moleküllerin titreşimsel veya dönel enerjisinin, ΔE_m kadar değiştiği durumdur. Enerjinin korunabilmesi için saçılan fotonun $h\nu_s$ enerjisinin gelen fotonun $h\nu_i$ enerjisinden ΔE_m 'ye eşit miktarda farklı olmalıdır (Larkin, P., 2011).

$$h\nu_i = h\nu_s + \Delta E_m \quad (3.11)$$

Eğer molekül enerji kazanırsa, ΔE_m pozitifdir ve ν_s , Raman spektrumunda Stokes çizgilerine yol açan ν_i 'den küçüktür. Molekül enerji kaybederse ΔE_m negatifdir ve ν_s Raman spektrumunda anti-Stokes çizgilerine yol açan ν_i 'den büyüktür. Rayleigh ve Raman saçılımında, gelen fotonun frekansı ν_m 'den çok daha büyüktür. Gelen fotonun temel titreşim durumu $V = 0$ da ki bir molekül ile etkileşime girmesi durumunda molekül foton enerjisini emer ve anlık olarak belirli bir yüksek enerjiye yükselir. Molekül bu enerjiyi hemen kaybeder ve enerjisi ve frekansı gelen foton ile aynı olan bir foton yayarak temel duruma geri döner. Bu Rayleigh saçılımı olarak bilinir. Bununla birlikte, kararsız yüksek enerji seviyesindeki moleküllerin küçük bir kısmı temel titreşim seviyesine değil, $V = 1$ enerji seviyesine düşebilir. Bu durumda, saçılan foton uyarılmış fotondan daha az enerjiye sahiptir. Molekül temel titreşim seviyesine düştüğünde, enerji kaybı gelen fotonun enerjisinden daha büyük enerjiye sahip olan bir foton emisyonu tarafından oluşur. Bu saçılan foton, Raman spektrumunda bir anti-Stokes hattına sebep olur (Larkin, P., 2011).

3.2.1.3. Kızılötesi ve Raman spektrometreleri farkları

Kızılötesi ve Raman spektrumunun her ikisi de titreşimsel ve dönel enerji seviyelerinin içerirken, birbirlerinin kopyaları değildir. Bu spektrumlar birbirlerini tamamlayıcıdır ve bir sistemin titreşimsel spektroskopisini almak için iki ölçüme de gerek

vardır. Bunun nedeni, spektral bandın yoğunluğunun foton enerji transferine yönelik mekanizmanın iki teknikte farklı olmasındandır.

Raman ve Kızılötesi spektrumlarını ölçmek farklı ekipmanlar gerektirir. Kızılötesi spektroskopide, kızılötesi kaynağının bir örnekten geçen görüntüsü bir detektöre yansıtılırken, Raman spektroskopisinde incelenen örnekten gelen lazer ışınıdır. Her iki durumda da yayılan ışık toplanır ve bir dalga boyu sıralama aygıtına odaklanır.

Raman ekipmanları zayıf Raman saçılmış radyasyonu analiz ederken çok güçlü Rayleigh saçılmış radyasyonu filtre edebilmelidir. Bir Raman cihazı tipik olarak bir lazer uyarma kaynağı (UV, görünür veya yakın IR), toplayıcı/odaklayıcı optikler, bir spektral analiz cihazı (monokromatör veya interferometre) ve bir detektörden oluşur (Stuart, B.H., 2004; Schrader, B., 1995; Diem, M., 1993; Pelletier, M.J., 1999).

Optik malzemelerinin seçimi ve detektör tipi kullanılan lazerin dalga boyuna bağlıdır. Cihaz tasarımı, sıklıkla çelişen iki parametrenin nasıl en üst düzeye çıkarılacağını ele alır. Bu iki parametre optik çıktı ve spektral çözünürlüktür. Yakın zamana kadar çoğu Raman spektrası gözle görülebilir bölgede uyarım ile iki adet monokromatör kullanan sistemler ile kaydedilmiştir. Son derece hassas sıralı detektörler ve Rayleigh saçılan radyasyonunu seçici olarak reddetmek için yüksek verimli Rayleigh filtrelerinin markete sunulması, optik çıktı kalitesinin bu alanda büyük ölçüde geliştirilmesini sağladı (Pelletier, M.J., 1999).

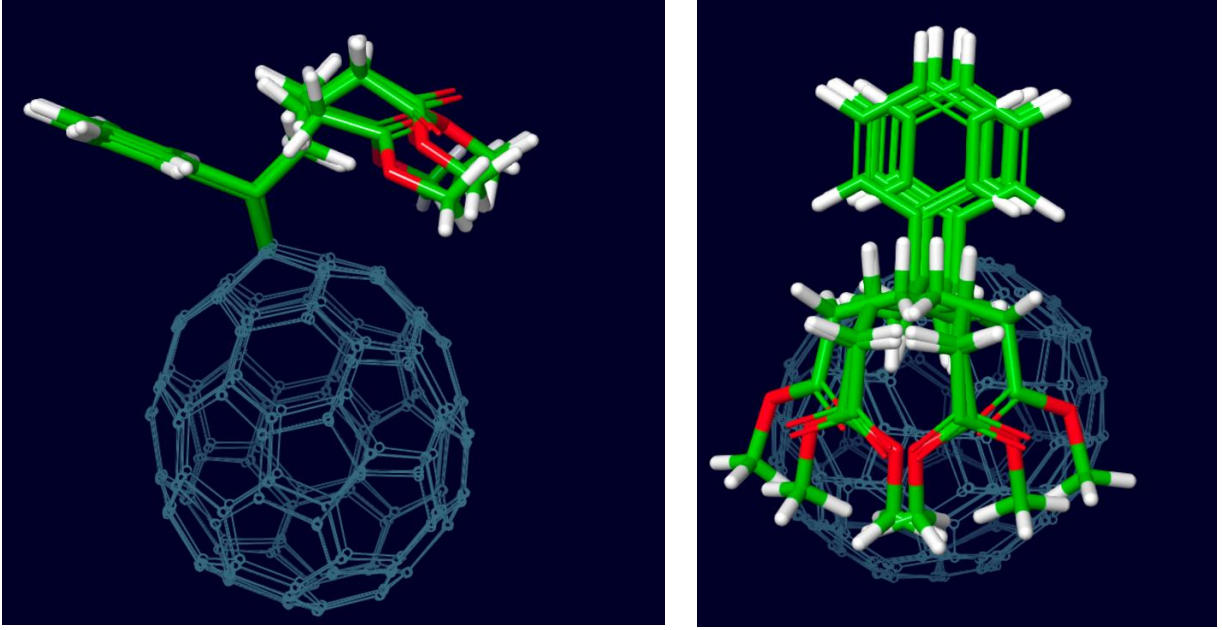
Spektroskopi görünür bölge ile sınırlı değildir ve elektromanyetik spektrumunun diğer bölgeleri bu alanda hızla kullanılmaya başlamıştır. Ancak görünmeyen fotonları tespit etmek için fotografik ve elektronik yöntemler gelişene kadar bu alanda ilerleme yavaş olmuştur. Artık günümüzde modern spektroskopi tüm elektromanyetik spektrumu kaplayacak şekilde geliştirilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada PC₇₁BM ve PDTP-DFBT model bileşiklerinin modellenmesi yapılmıştır. PDTP-DFBT sistemi için bir model olarak simülasyonda model bileşik olarak bir ve iki kere tekrar eden polimer birimleri ve uzun yan zincir grupları yerine metil grupları kullanılmıştır. Ayrıca “cut-off” modelleriyle karşılaştırmak için uzun yan zincirli monomer kullanıldı. Bunun sebebi ise sistemler büyük olduğundan kaynaklanmaktadır. Sistemler çok büyük olduğundan iyi seviyede hesaplama yapılabilmesi için uzun alkali zinciri kopartılıp bir metil grubu ile değiştirilmiştir. Daha sonra bunun iyonizasyon potansiyeli/elektron afinitesini nasıl etkilediğine bakılır. Sonrasında, metil grubuyla dimer yapılır ve bir önceki iki durum ile karşılaştırılır. Gerçek moleküller çok büyük olduğundan hesaplamalarda bu tür yaklaşık hesaplamalar yapılması gerekmektedir. Daha farklı yöntemler yapılabilirdi ancak bu bir yüksek lisans tezi için çok ilerlemiş bir seviyede çalışma olacağı için yapmamayı tercih ettik.

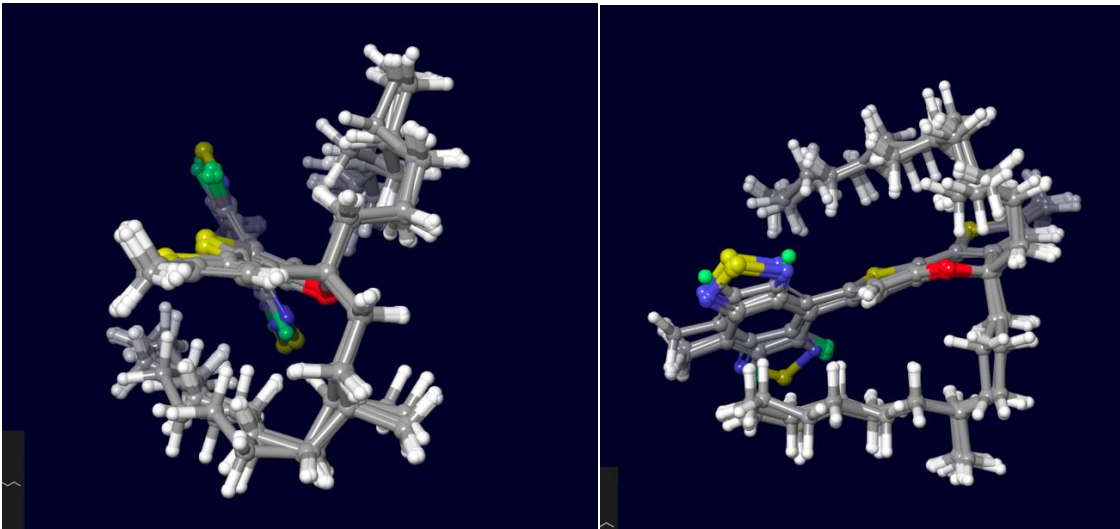
4.1. PDTP-DFBT ve PC₇₁BM Moleküllerinin Konformasyonel Araştırmaları

İlk önce, PC₇₁BM ve PDTP-DFBT modelleri için konformasyonel alan değerlendirmesi yapıldı. PC₇₁BM durumunda, 5 kcal/mol aralığında yalnızca 6 konformer uygun bulundu. Şekil 4.3’de bu konformerler gösterilmiştir. 5 kcal/mol aralığının seçilmesinin sebebi ise Arrhenius denkleminde gelir ve temel olarak 5 kcal/mol’den farklı iki konformer varsa, potansiyel enerji yüzeyinde iki farklı minimuma sahip olduğunuzu varsayabilir, bunları seçebilir ve bu minimumlar üzerine daha fazla çalışma yapılabilir. 5 kcal/mol aralığında olanların ise geometrilerine göre farklılık gösterip göstermediklerini kontrol etmek gerekir. Eğer geometrileri farklılık gösteriyorsa daha sonrasında bunlar üzerine çalışma yapılması gerekir.



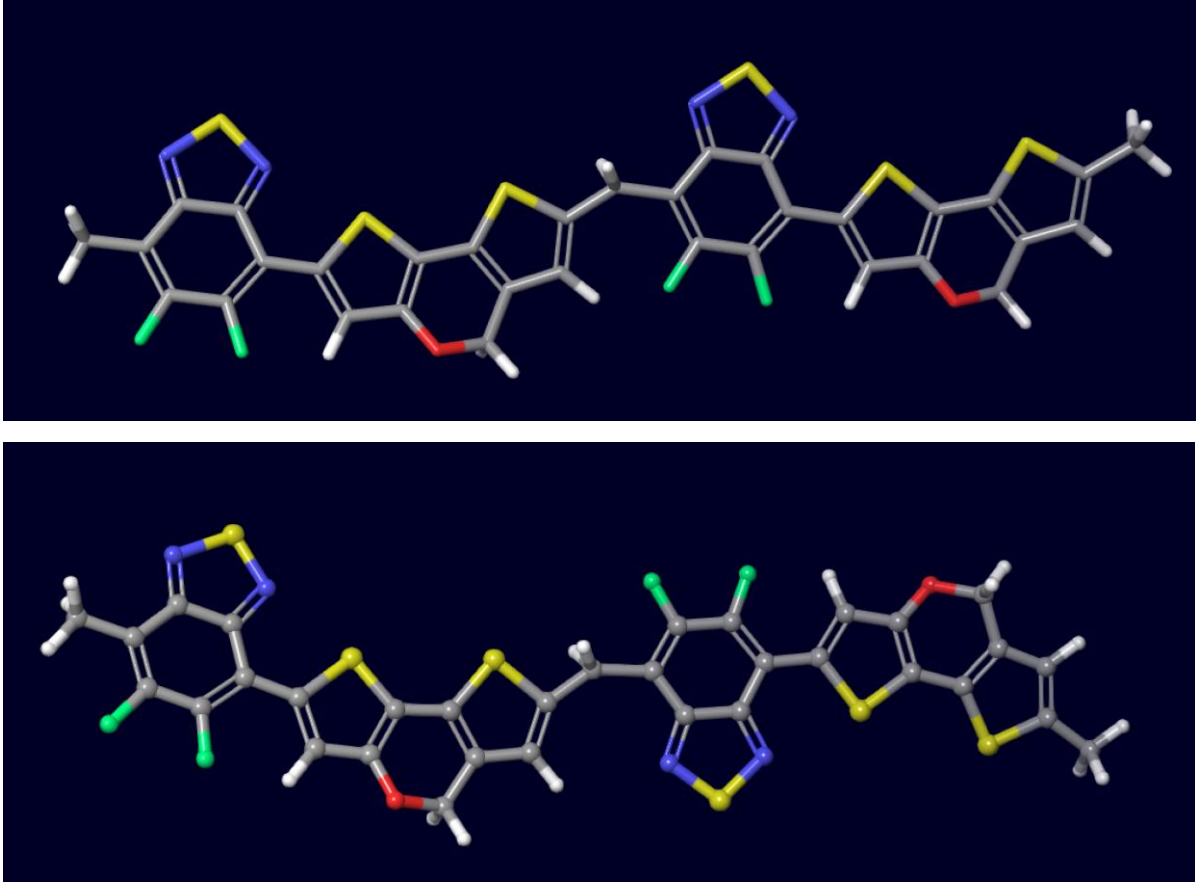
Şekil 4.3 Hizalanmış olarak PC₇₁BM'e ait 6 konformer.

Uzun alkil zincirine sahip PDTP-DFBT monomeri durumunda ise 5 kcal/mol nispi potansiyel enerjisine sahip 5 konformer bulundu. Beklendiği gibi, uzun alkil zinciri oldukça esnektir. Bundan sonra gelecek hesaplamalar için en kararlı konformer seçilmiştir. Şekil 4.4'te hizalanmış PDTP-DFBT monomeri gösterilmiştir.



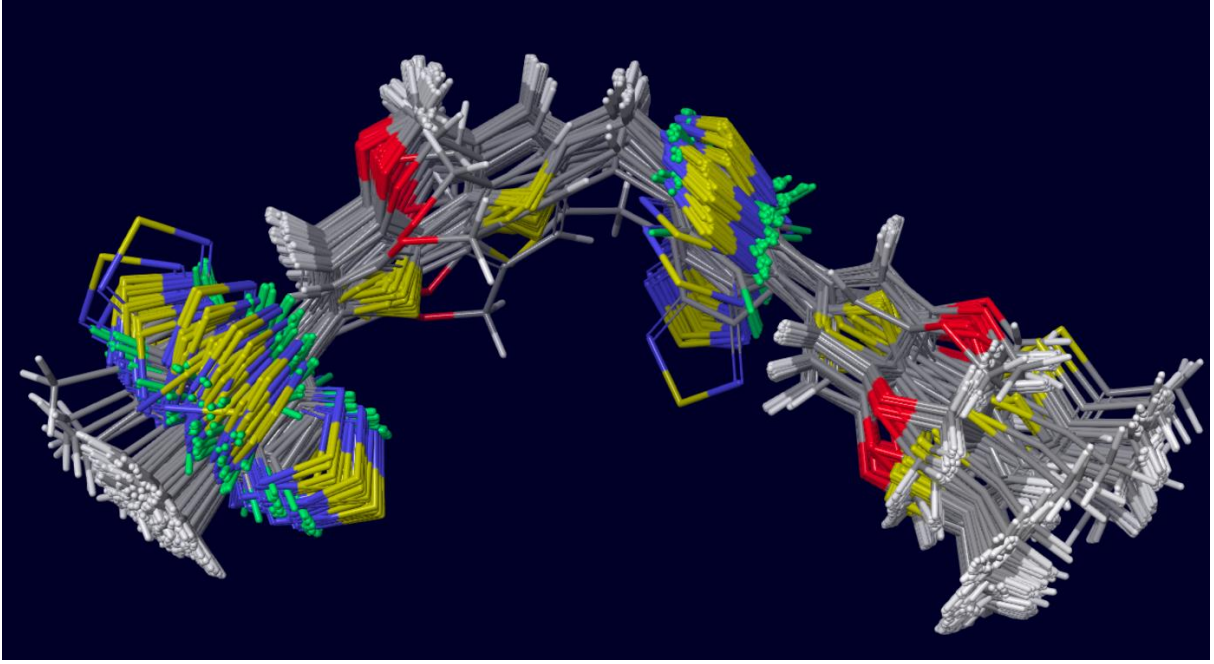
Şekil 4.4 Hizalanmış olarak PDTP-DFBT monomeri.

Metil grubuna sahip PDTP-DFBT monomeri durumunda ise 5 kcal/mol nispi potansiyel enerjisine sahip 5 konformer bulundu. Dimer için ise monomer biriminin iki oryantasyonu mümkündür (dimer1 ve dimer2). Bunlar Şekil 4.5'te verilmiştir.

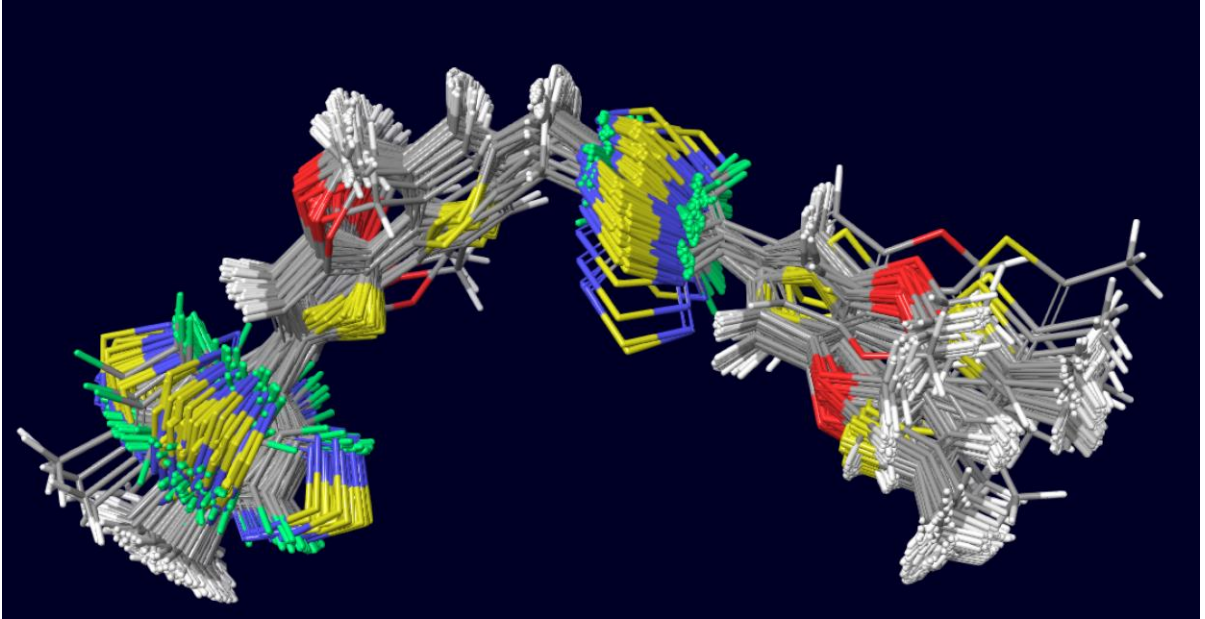


Şekil 4.5 PDTP–DFBT dimerinin iki mümkün oryantasyonu.

İki durum için de konformasyonel hesaplamalar yapılmıştır ve sırasıyla 5 kcal/mol aralığından bulunan 220 ve 226 adet konformer bulunmuştur. Aynı şekilde, daha sonraki hesaplamalar için dimer1 ve dimer2 için en stabil konformerler kullanılmıştır. Şekil 4.6 ve Şekil 4.7'de dimer1 ve dimer2 için hizalanmış konformerler verilmiştir.



Şekil 4.6. PDTP–DFBT dimer1 için hizalanmış konformerler.



Şekil 4.7 PDTP–DFBT dimer2 için hizalanmış konformerler.

DFT hesaplamaları B3LYP, B3P86, OLYP, O3LYP, PBE0, M062X, CAM-B3LYP ve 6-31G*, cc-pVTZ ve aug-cc-pVTZ temel setli wB97XD fonksiyonları kullanılarak sekiz adet olmak üzere yapılmıştır. İncelenen moleküllerin büyüklüğü sebebiyle maalesef tüm model sistemler için cc-pVTZ ve aug-cc-pVTZ temel setleri ile hesaplama yapmak mümkün olmadı. Tüm durağan noktaların harmonik yaklaşım içindeki normal titreşimleri

hesaplanarak minima olduğu doğrulandı. İyonlaşma potansiyeli (IP) ve elektron ilgisi (EA) bir moleküler sistemin ilk iyonlaşma enerjisinin en yüksek dolu olan moleküler orbitalin (HOMO) orbital enerjisinin negatifine eşit olduğunu belirten Koopman teoremine dayanılarak hesaplanmıştır. Aynı şekilde bu, en düşük dolu olmayan moleküler yörüngesinden ilk elektron afinitesinin hesaplamasında kullanılabilir. Bununla birlikte, Koopman'ın teoremi çok temel bir yaklaşım olduğundan ve HOMO ve LUMO seviyeleri DFT işlevselliğine büyük ölçüde bağımlı olduğundan dolayı dikey IP_v ve EA_v hesaplanmıştır. Bunun için, 6-31G* ve cc-pVTZ temel seti ile radikal katyonlar ve anyonların ek hesaplamaları yapılmıştır.

Dikey IP_v ve EA_v , nötr molekülün optimize edilmiş geometrisi ve nötr molekülün geometrisi (IP_v) ile tek noktadaki radikal katyon enerjisi arasındaki fark olarak hesaplandı. Radikal anyonun tek nokta enerjisi ile nötr molekülün optimize edilmiş geometrisi ve nötr molekülün geometrisi (EA_v) arasındaki fark olarak hesaplanmıştır:

$$IP_v = E_{\text{rad.cat}} - E_{\text{neut}} \quad (4.1)$$

$$EA_v = E_{\text{rad.an}} - E_{\text{neut}} \quad (4.2)$$

Tüm enerjiler, IP'ler, EA'lar, moleküler orbitallerin enerjileri ve HOMO-LUMO boşlukları, Ek kısmında verilmiştir.

4.1.1 PC₇₁BM molekülünün HOMO ve LUMO değerleri

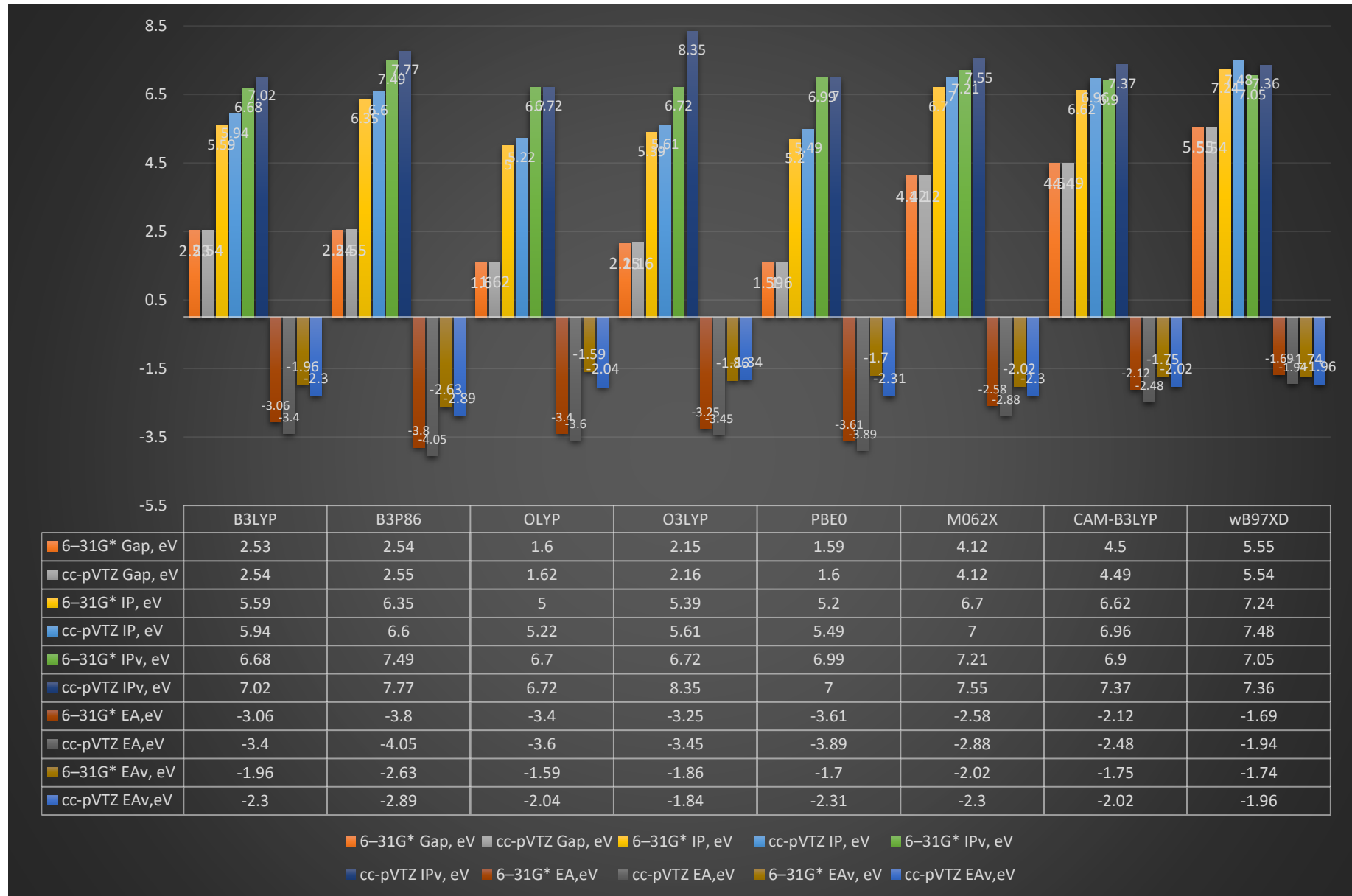
PC₇₁BM için hesaplamaların sonuçları aşağıdaki Şekil 3.6'da sunulmuştur. Şekil 3.6'dan da görülebileceği gibi HOMO-LUMO aralığı, IP, IP_v , EA, EA_v (dolayısıyla HOMO ve LUMO enerjisi) kullanılan fonksiyona büyük ölçüde bağlıdır. PC₇₁BM için deneysel olarak elde edilen HOMO ve LUMO enerjileri -5.67 ... -5.87 eV ve -3.91 eV; IP ve EA ise 5.85 eV ve 3.95 eV'dir. PBE0/cc-pVTZ, B3LYP/6-31G* ve B3LYP/cc-pVTZ sırasıyla -5.40 eV, -5.59 eV, -5.94 eV tahmin edici değerlerdedir. En uygun bir diğer hesaplama ise -5.61 eV değeri ile O3LYP/cc-pVTZ fonksiyonudur.

PC₇₁BM için deneysel olarak tahmin edilen HOMO-LUMO aralığı, 1.748-1.772 eV'dir ve en iyi sonuçlar PBE0/cc-pVTZ (1.6 eV) ve OLYP/cc-pVTZ (1.62 eV)'dir.

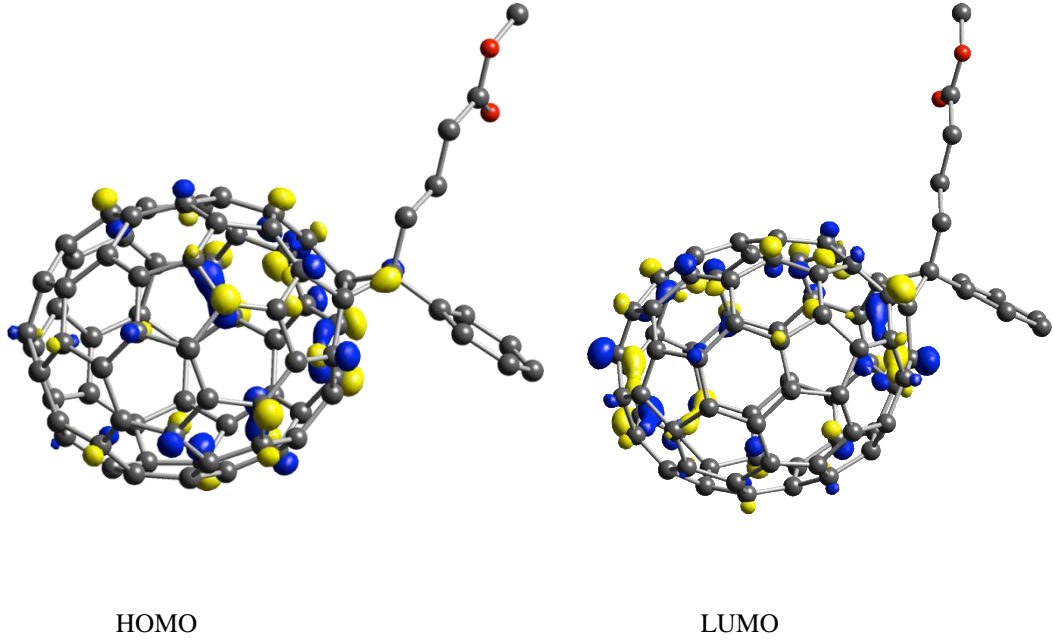
İlginç bir şekilde dikey IP değerleri yüksek olarak tahmin edilmişken, dikey EA değerleri alçak değerlerde hesaplanmıştır.

LUMO enerjisi durumunda ise deneysel değerlere en yakın olan değerleri sırasıyla B3P86/6-31G*, B3P86/cc-pVTZ, PBE/6-31G* ve PBE0/cc-pVTZ: -3.8 eV, -4.05 eV, -3.61 eV ve -3.89 eV'dir.

Çizelge 4.2 PC₇₁BM özelliklerinin (HOMO-LUMO aralığı, IP, IP_y, EA, EA_y) çeşitli DFT seviyelerinde temel set ve fonksiyonel bağımlılığı



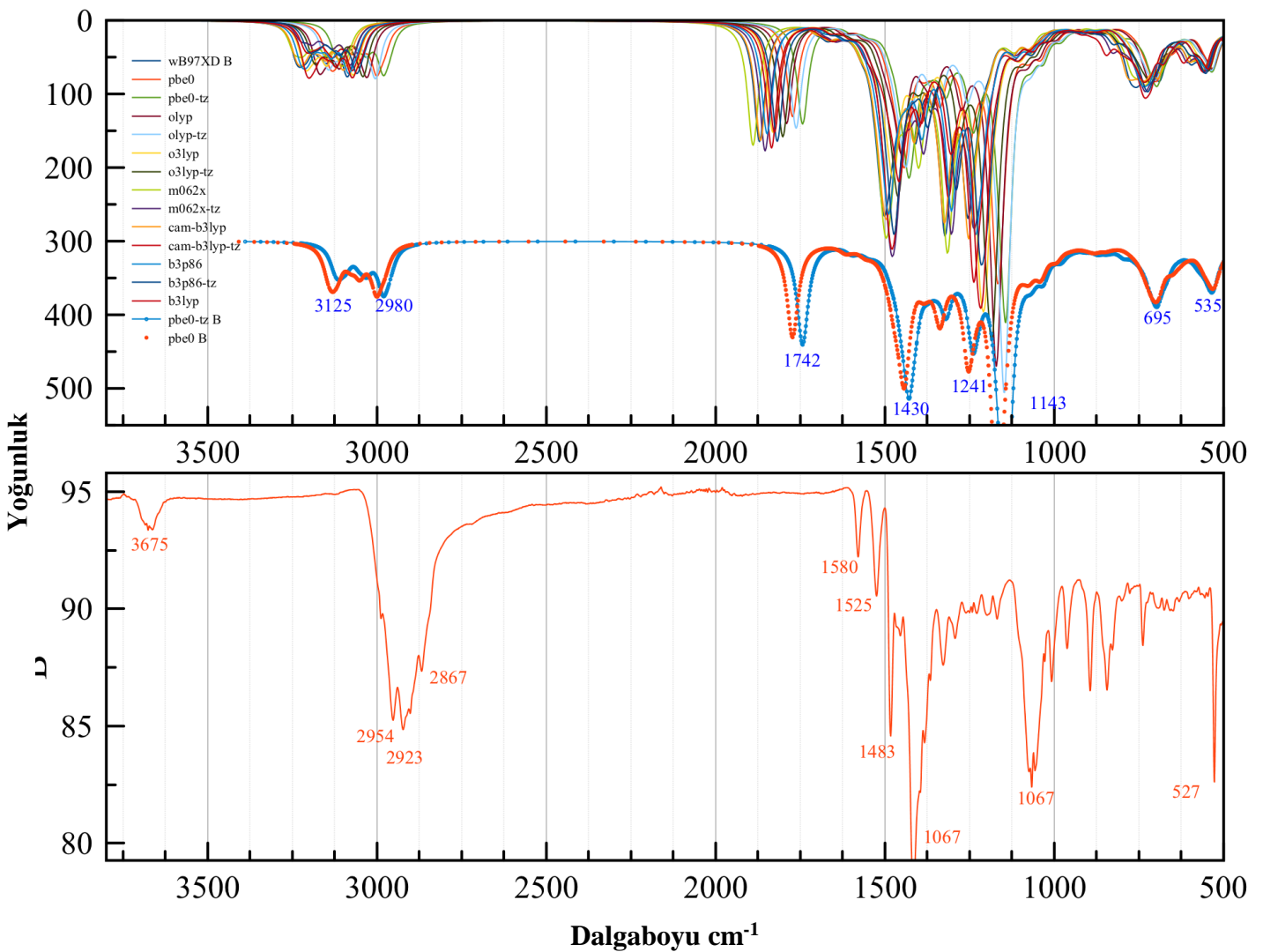
PC₇₁BM'nin çizilen yörüngeleri aşağıda gösterilmiştir. Burada sadece PBE0/cc-pVTZ seviyesindeki sonuçlar gösterilmiştir ve diğer seviyelerdeki sonuçlar benzerdir. Genel olarak hem HOMO hem de LUMO, C₇₁ kısmı üzerine dağılmıştır. Şekil 4.8'da HOMO ve LUMO orbitalleri gösterilmiştir.



Şekil 4.8 PC₇₁BM (PBE0/cc-pVTZ) için HOMO ve LUMO orbitalleri

4.1.2 PC₇₁BM molekülünün kızılötesi spektroskopisi

Deneysel olarak elde edilen kızılötesi spektrumu ve hesaplanan (teorik) kızılötesi spektrumları aşağıdaki grafikte alt alta verilmiştir. Hesaplanan titreşim verileri, hayali frekans olmadığını gösterir. Bu, optimize edilmiş yapıların potansiyel enerji yüzeyinin minimum değeri olduğu anlamına gelir. Hesaplanan kızılötesi spektrumları deneysel değerlere tatmin edici bir şekilde karşılık gelmektedir. Bu bize tekrardan yöntem ve temel set ayarına bağımlılığı göstermektedir. Şekil 4.9'da kızılötesi spektrum ölçümlerini görebilirsiniz.



Şekil 4.9 PC₇₁BM'in hesaplanan (üst grafik) ve deneysel olarak ölçülen (alt grafik) kızılötesi spektrumu. Y-ekseni yoğunluk ve X-ekseni cm⁻¹ cinsinden dalga boyudur.

527,17 cm^{-1} 'de deneysel olarak gözlemlenen tepe, hesaplanan teorik grafikte 535,2 cm^{-1} 'e (PBE0/cc-pVTZ) karşılık gelir ve C_{71} kısmı ve fenil halkası olan C-C titreşimlerini tarif eder. 695,5 cm^{-1} 'deki titreşim C-H bağının fenil halkasının düzlem dışı gerilmesini tarif eder ve muhtemelen 649,16 cm^{-1} – 893 cm^{-1} arasındaki özelliklere karşılık gelir. 1143,4 cm^{-1} ve 1241,1 cm^{-1} 'deki en güçlü kızılötesi zirveleri bütirik asit metil ester grubundaki C-H bağı bükme titreşim modlarına karşılık gelir. Ayrıca, M062X/cc-pVTZ seviyesindeki aynı değerler sırasıyla 1239,7 cm^{-1} ve 1304,4 cm^{-1} 'e karşılık gelir ve ölçümlerin yöntem bağımlılığını kanıtladığını gösterdiğini belirtmek faydalı olacaktır. 1742,9 cm^{-1} 'deki pik karbonil grubundaki C-O bağının gerilme modundan gelir. 2980 cm^{-1} ve 3125 cm^{-1} 'deki iki tepe noktası fulleren kafesi C-H titreşim modlarından ve fenil grubundaki C-H bağlarından gelir.

Genellikle 1000 – 4000 cm^{-1} arasındaki pikler deneysel değerlere kıyasla yaklaşık 150 cm^{-1} oranında kaydırılır. Hesaplanan kızılötesi spektrumunda iki ilginç özellik vardır: bunlardan birincisi 1500 cm^{-1} civarında piklerin varlığı ve deneysel koşullar için kaydedilen 3675,70 cm^{-1} pikinin hesaplanan değerlerde olmaması. İlk pik, karbonil grubundaki C-O bağının gerilme moduna ve 3675 cm^{-1} ise -OH kısmının (veya güçlü =O...H etkileşiminin varlığına) bağlanır. Bunlar, deneysel koşullar altında PC_{71}BM dolgulu kümelerin oluşumu olduğunu gösteriyor olabilir.

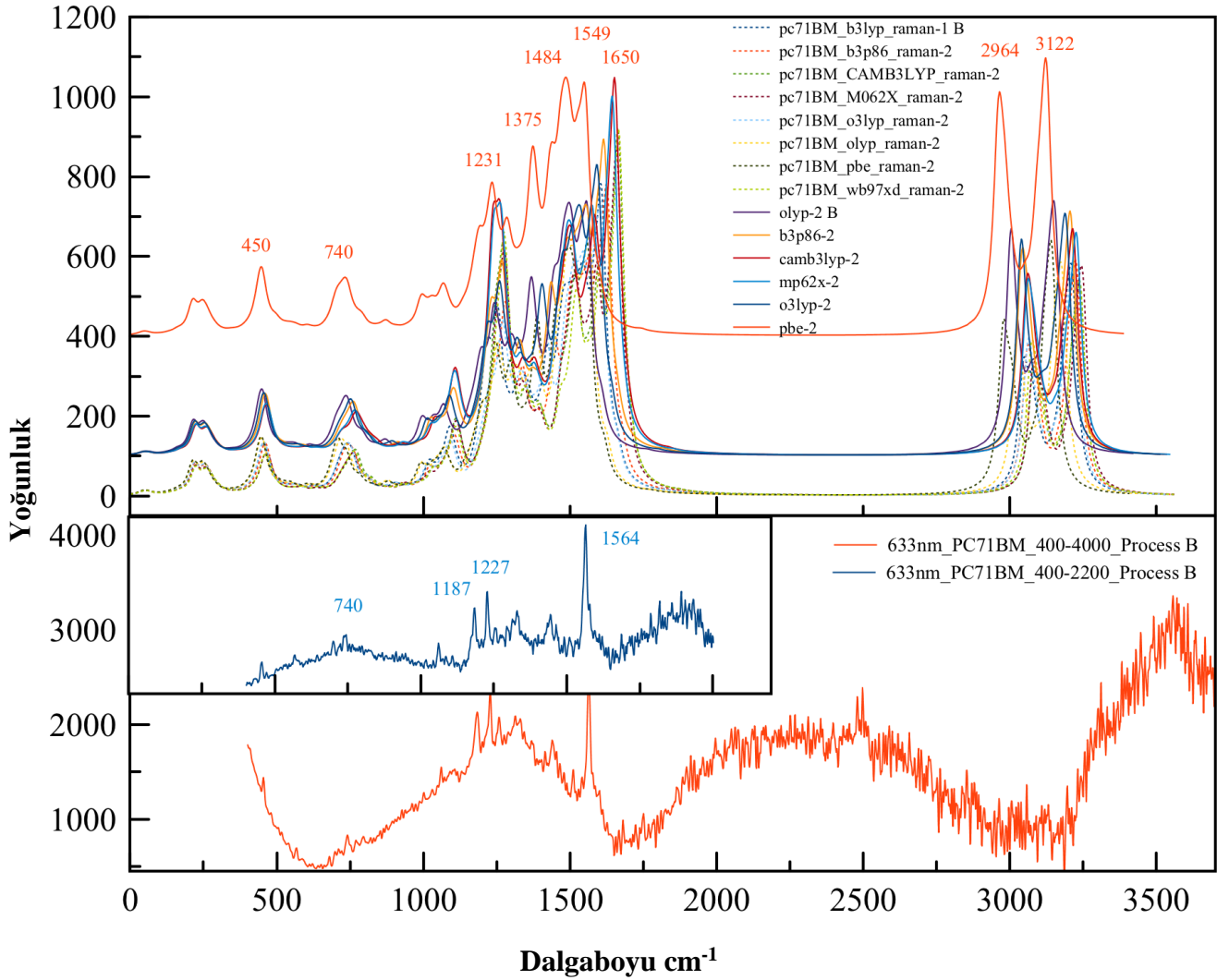
Sekiz fonksiyonel ve iki temel setin kombinasyonundan, PBE0/cc-pVTZ ve PBE0/6-31G*'nin deneysel verilere en yakın olan değerleri verdiği gözlemlenmiştir. Çizelge 4.3'te PC_{71}BM için kızılötesi spektrumu deneysel ve teoriksel değerleri ve yorumları verilmiştir.

Çizelge 4.3 PC₇₁BM Kızılötesi Spektrumu Deneysel/Teoriksel Değerleri ve Yorumları

Pik Değeri (Deneysel)	Pik Değeri (Teoriksel)	Bağ
527 cm ⁻¹	535 cm ⁻¹	C ₇₁ kafesi C – C gerilme titreşimi
695 cm ⁻¹	649 cm ⁻¹ 893 cm ⁻¹	C – H bağı düzlem dışı gerilmesi
-	1143 cm ⁻¹ 1241 cm ⁻¹	Bütirik asit metil ester grubu C – H gerilme titreşimi
-	1742 cm ⁻¹	Karbonil grubu C – O gerilme modu
-	2980 cm ⁻¹ 3125 cm ⁻¹	Fulleren kafesi C – H modları ve fenil grubu C – H bağları

4.1.3. PC₇₁BM molekülünün Raman spektroskopisi

Deneyssel olarak elde edilen ve hesaplanan Raman spektrumları aşağıdaki grafikte karşılaştırılmıştır. Ölçüm 633nm lazer ile 400-4000 cm⁻¹ aralığı için yapılmıştır. Grafiğin içerisindeki mavi grafik 400-2200 cm⁻¹ arasını yaklaştırılmış olarak göstermektedir. Y-ekseni yoğunluğu gösterirken x-ekseni cm⁻¹ cinsinden dalga boyunu göstermektedir.



Şekil 4.10 PC₇₁BM için hesaplanan (üst grafik) ve deneysel (alt grafik) Raman spektrumu.

Sonuçların düzgün yorumlanabilmesi için cc-pVTZ ile elde edilen sonuçlar 100 cm⁻¹ kadar ve PBE0/cc-pVTZ için Y-ekseninde 500 cm⁻¹ kadar kaydırılmıştır.

Deneyssel verideki 1564 cm⁻¹ en güçlü Raman sinyal piki C-C fulleren kafesindeki C-C bağlarının gerilme modundan gelmektedir. Bu pik değeri hesaplanan değerler

grafiğinde 1549 cm^{-1} 'e (PBE0/cc-pVTZ) denk gelmektedir. 1650 cm^{-1} 'deki pik fenil halkasındaki C – H bağlarının gerilmesini tarif eder. 1484 cm^{-1} 'de bir omuza sahip olan mod ise fenil halkasındaki C – H bağlarının simetrik titreşimlerine karşılık gelir. 1375 cm^{-1} ve 1231 cm^{-1} modları, bütirik asit metil ester grubundaki C – H titreşimlerini tarif eder ve deneysel olarak gözlemlenen 1187 cm^{-1} ve 1227 cm^{-1} değerlerine karşılık gelir. 740 cm^{-1} ise C_{71} kafesinin C – C titreşimin tanımlar. Son olarak, 450 cm^{-1} 'deki pik ise fulleren kafes ve butirik asit metil ester grubunun breathing modunu tarif eder. Çizelge 4.4'te Raman spektrumu için deneysel ve teoriksel değerleri ve yorumları verilmiştir.

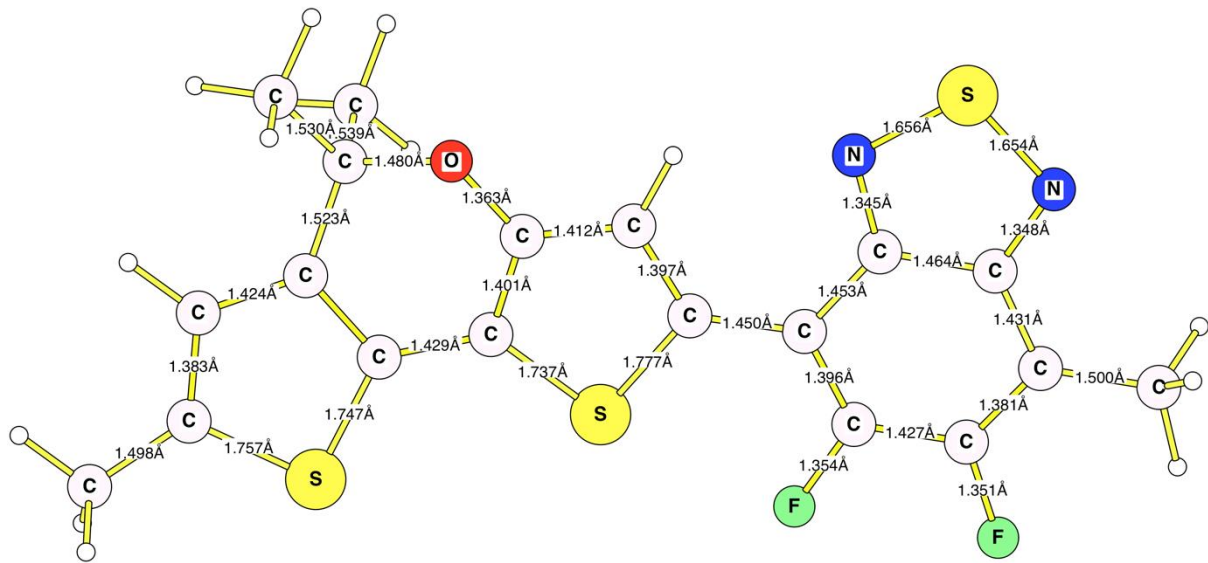
Çizelge 4.4 $PC_{71}BM$ Raman Spektrumu Deneysel/Teoriksel Değerleri ve Yorumları

Pik Değeri (Deneysel)	Pik Değeri (Teoriksel)	Bağ
-	450 cm^{-1}	Fulleren kafes ve butirik asit metil ester breathing modu
740 cm^{-1}	740 cm^{-1}	C_{71} kafesi C – C gerilme titreşimi
1187 cm^{-1} 1227 cm^{-1}	1231 cm^{-1} 1375 cm^{-1}	Bütirik asit metil ester grubu C – H gerilme titreşimi
-	1484 cm^{-1}	Fenil halkası C – H simetrik titreşimi
-	1650 cm^{-1}	C – H gerilme titreşimi
1564 cm^{-1}	1549 cm^{-1}	C – C fulleren kafesindeki C – C gerilme titreşimi

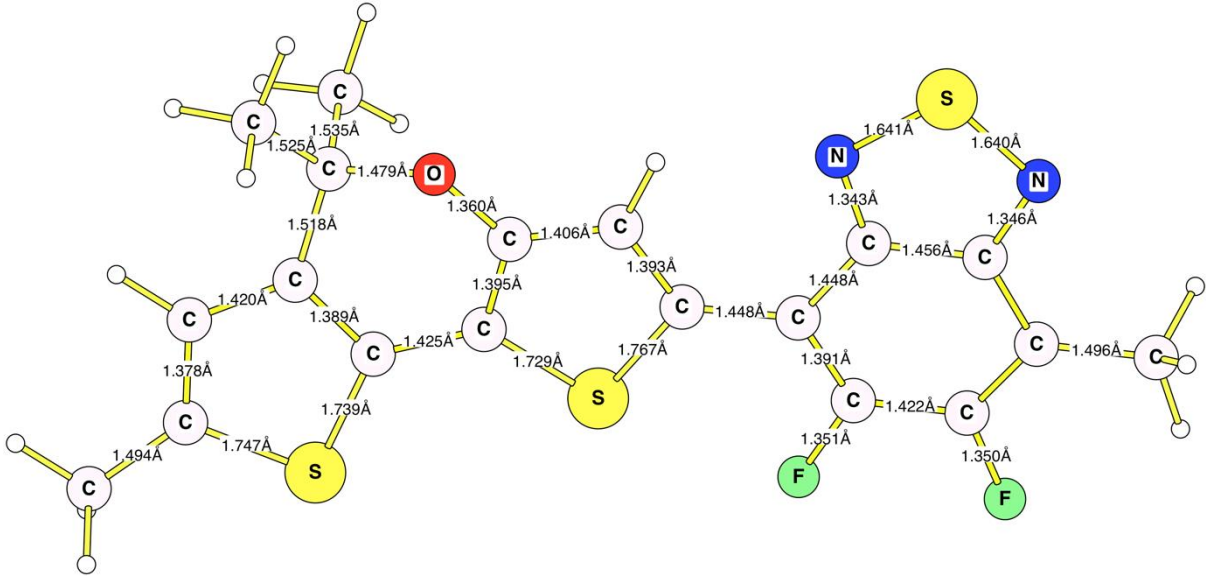
4.1.4. PDTP-DFBT HOMO ve LUMO Değerleri

PDTP-DFBT monomeri (alkil gruplar olmadan ve tam olarak) ve dimer için hesaplamaların sonuçları bu bölümde incelenmiştir. Dou önce ki çalışmalarında (Letian Dou, vd., 2013) PDTP-DFBT için elektronik özellikleri incelemiş ve yayınlamıştır. PDTP-DFBT'nin optik bant aralığı 1.38 eV olarak hesaplanmıştır. Böyle küçük bir bant aralığı, elektron verici DTP ünitesi ile elektron çeken DFBT ünitesi arasındaki moleküller içi yük transferine bağlıdır. PDTP-DFBT'nin HOMO ve LUMO enerji düzeyleri sırasıyla -5.26 ve 3.64 eV olarak ölçülmüş ve elektrokimyasal bant aralığı 1.6 eV civarında hesaplanmıştır.

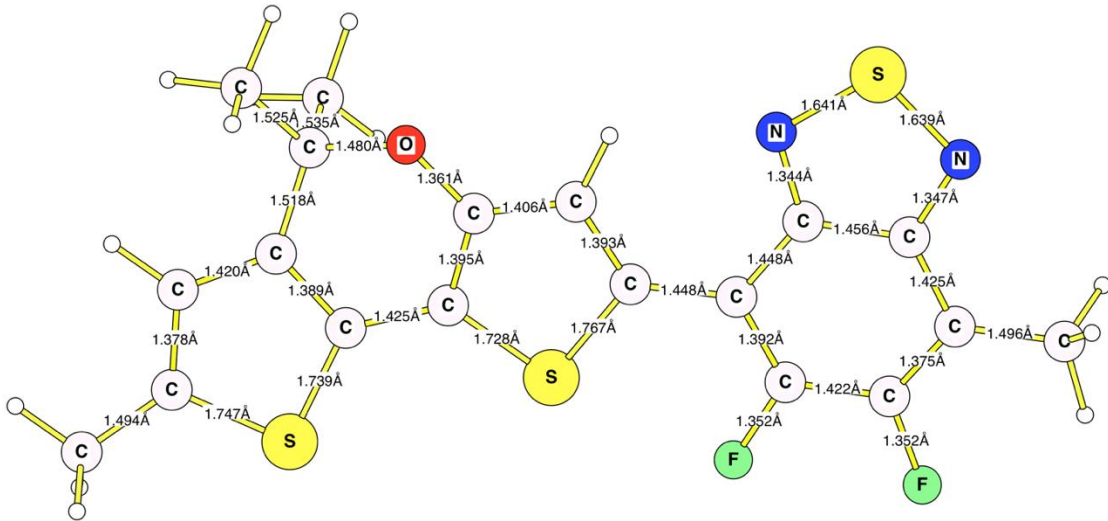
Alkil zincirlerine sahip olan PDTP-DFBT monomeri sistemin nispeten küçük olması nedeniyle temel set ve fonksiyonel bağımlılığı incelemek için ideal bir sistemdir. Bu durumda 6-31G* ve cc-pVTZ verilerini üçlü-zeta kalite temelli setle (aug-cc-pVTZ) karşılaştırmak mümkündür. Şekil 4.11, Şekil 4.12, Şekil 4.13, Şekil 4.14 ve Şekil 4.15'te optimize edilmiş geometriler gösterilmiştir.



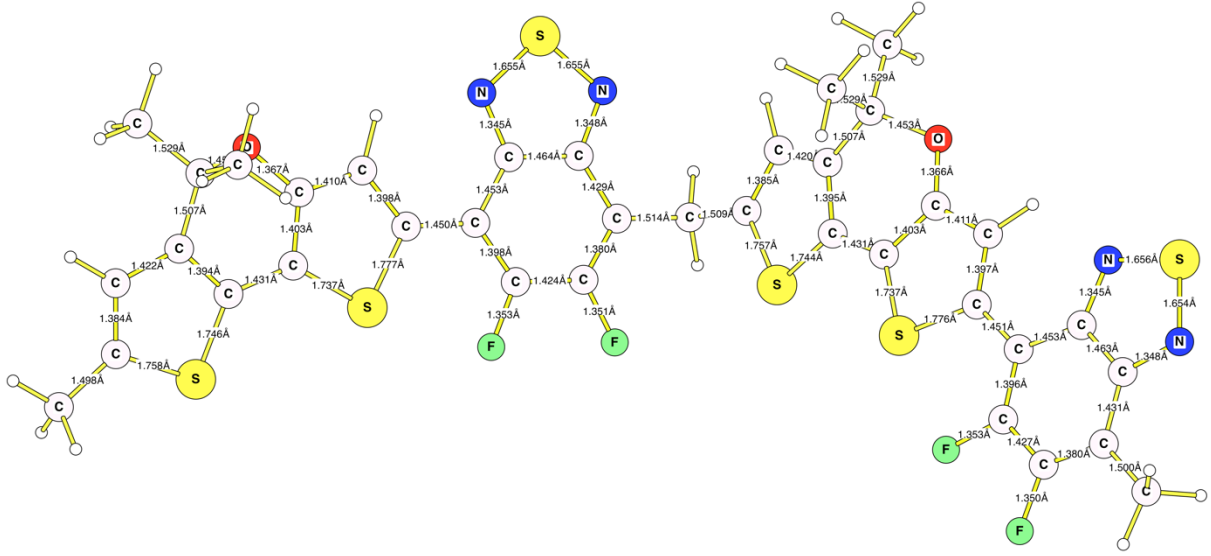
Şekil 4.11 PDTP-DFBT monomerinin PBE0 seviyesinde teori hesaplamasında 6-31G* ile optimize edilmiş geometrisi. Bağ uzunlukları Å cinsindedir.



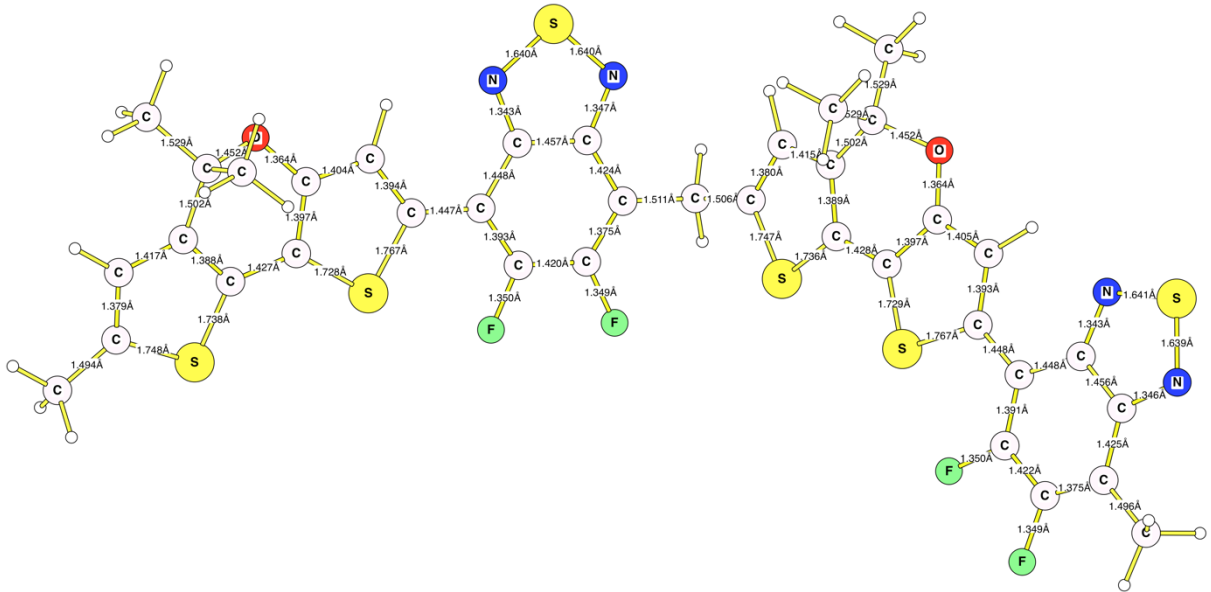
Şekil 4.12 PDTP-DFBT monomerinin PBE0 seviyesinde teori hesaplamasında cc-pVTZ ile optimize edilmiş geometrisi. Bağ uzunlukları Å cinsindedir.



Şekil 4.13 PDTP-DFBT monomerinin PBE0 seviyesinde teori hesaplamasında aug-cc-pVTZ ile optimize edilmiş geometrisi. Bağ uzunlukları Å cinsindedir.



Şekil 4.14 PDTP-DFBT dimerinin PBE0 seviyesinde teori hesaplamasında 6-31G* ile optimize edilmiş geometrisi. Bağ uzunlukları Å cinsindedir.



Şekil 4.15 PDTP-DFBT dimerinin PBE0 seviyesinde teori hesaplamasında cc-pVTZ ile optimize edilmiş geometrisi. Bağ uzunlukları Å cinsindedir.

PDTP-DFBT monomer ve dimerinin PBE0 seviyesinde teori hesaplamasında 6-31G*, cc-pVTZ ve aug-cc-pVTZ (sadece monomer) ile optimize edilmiş geometrileri. Bağ uzunlukları Å cinsindedir.

Monomer geometrilerinin üç farklı seviyede karşılaştırılması özellikle S-N bağı tanımlamak için (yukarıdaki Şekil 4.3) bağ uzunluklarına bağlı olarak ayarlanmış temel

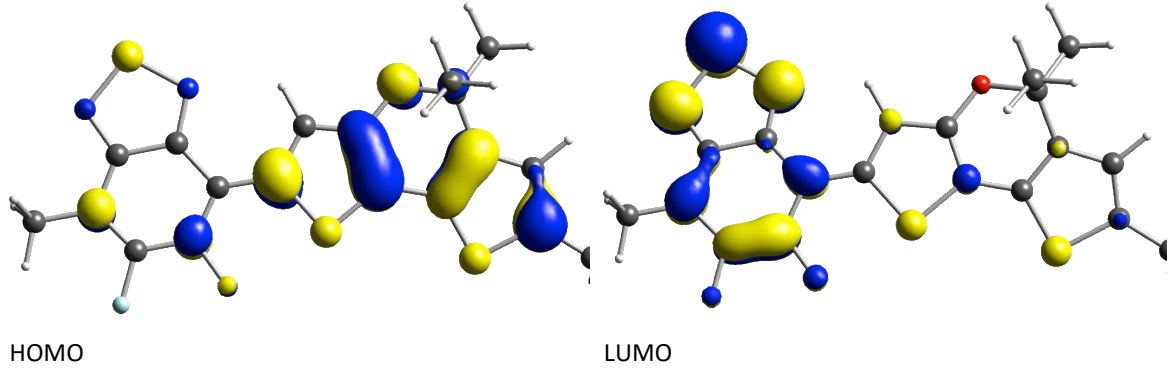
bağımlılığı göstermektedir. Bu, organik kimyada bilinen bir sorundur ve bu gibi durumlar için yüksek seviyeli metotların (dörtlü kalite baz kümeleri veya bazı durumlarda HF sonrası metotların, çok frekanslı CASPT2 gibi) gerekli olduğunu göstermiştir. Bu nedenle, PDTP-DFBT'nin hesaplanan özelliklerinin deneysel sonuçlarla daha iyi karşılaştırılması için, cc-pVTZ temel seti ile elde edilen sonuçlar dikkate alınmalıdır. Şekil 4.3'ten görülebileceği gibi B3LYP/aug-cc-pVTZ (-5.22 eV) ve B3LYP/cc-pVTZ (-5.16 eV), deneysel olarak elde edilen -5.26 eV değerine çok yakındır (Koopman teoreminin içinde olduğunu unutmayın) IP = - (HOMO). B3P86 ikinci olarak geliyor (sırasıyla -5.58 eV / -5.77 eV, 6-31G* ve cc-pVTZ).

OLYP, O3LYP ve PBE0 değerleri çok daha düşük (-4.11...-4.85 eV) ve M062X, CAM-B3LYP ve wB97XD – çok daha yüksek (-6.16 eV'den – 6.97 eV'ye kadar). Tüm yöntemler LUMO (-3.64 eV) enerjisini doğru şekilde üretmedi, en yakın eşleşme B3P86 ve PBE0 sonuçları, bant boşluğunu çoğaltmak için en yakın sonuçları veririrken, M062X, CAM-B3LYP ve wB97XD fonksiyonları ise daha yüksek çıkmıştır (4.45 eV...5.95 eV).

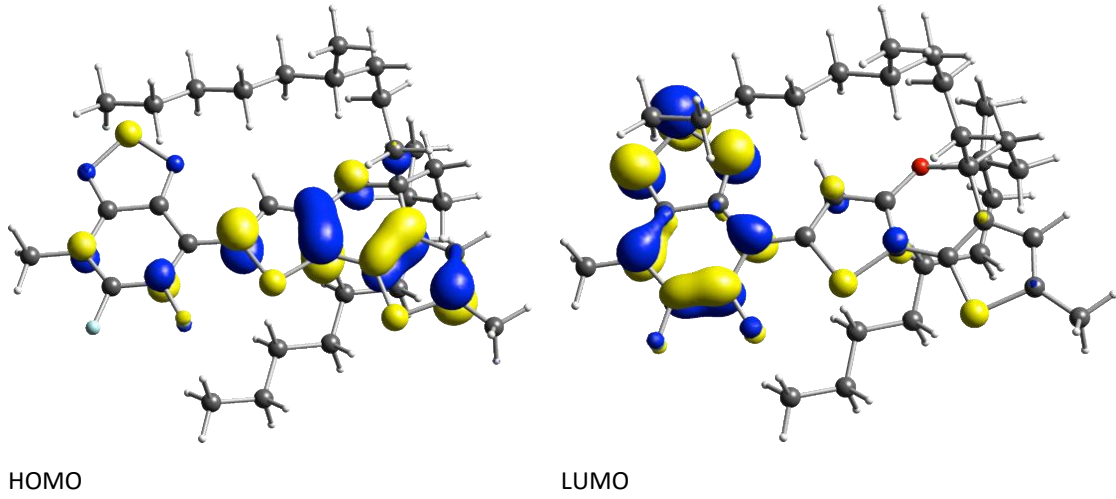
Burada belirtmek gerekir ki HOMO – LUMO boşluğu bir bant aralığı değil moleküllerdeki bant aralıklarını tahmin etmek için kabul edilmiş bir yaklaşımdır. Bant boşluğunun doğru bir şekilde hesaplanması radikal iyonların ve uyarılmış durumların çalışmalarını içermektedir ve bu çalışmanın kapsamı dışındadır.

Tam alkil zincirleriyle PDTP-DFBT monomeri için elde edilen sonuçlar çok benzerdir. İkinci monomer ünitesinin dahil edilmesi, HOMO/LUMO enerjilerinin ve bant aralıklarında bazı iyileşmelere yol açmıştır. Bununla birlikte, M062X, CAM-B3LYP ve wB97XD işlevleri çok tatmin edici sonuçlar vermemiştir. Bu nedenle, PC₇₁BM'in PDTP-DFBT ile karşılaştırılması için B3LYP/O3LYP/PBE0 fonksiyonu ile elde edilen sonuçların kullanılması tavsiye edilir.

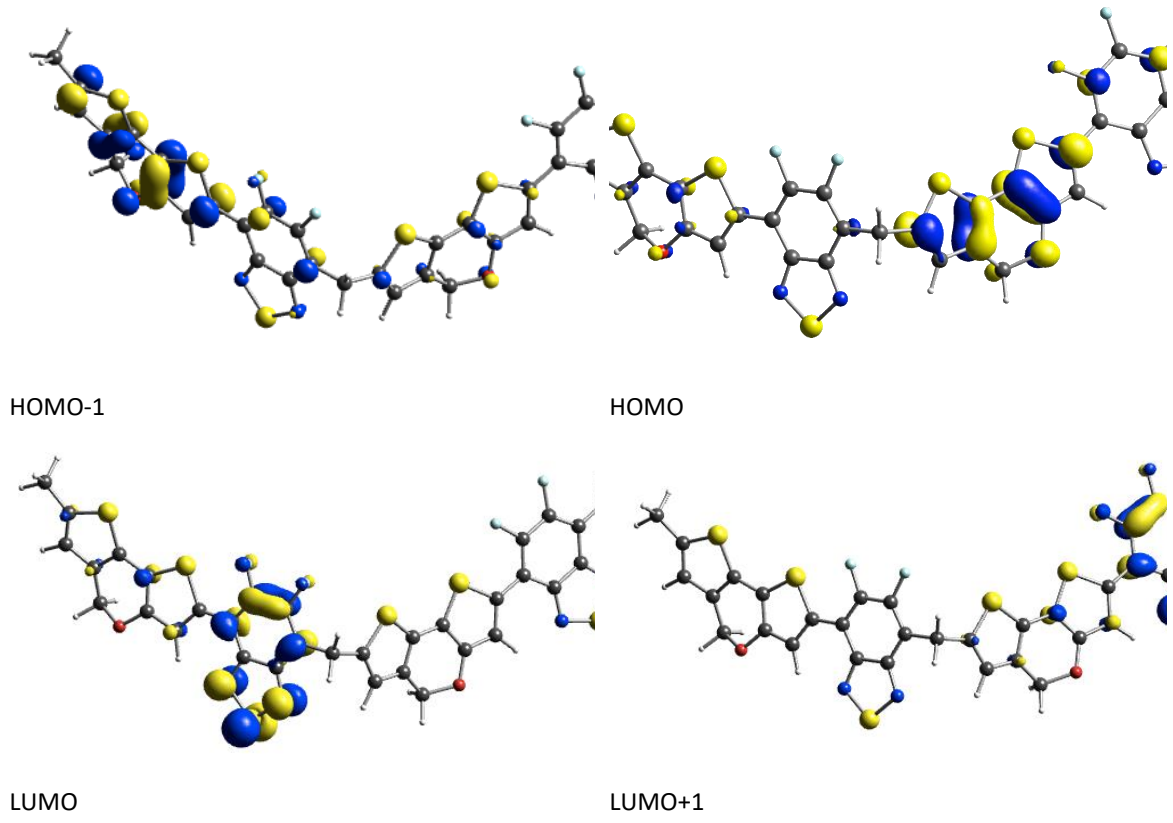
Şekil 4.16, 4.17, 4.18'de HOMO ve LUMO yörüngeleri ile ilgili grafikleri bulabilirsiniz.



Şekil 4.16 PDTP-DFBT monomerinin alkil zinciri eklenmemiş halinin HOMO ve LUMO orbitalleri.

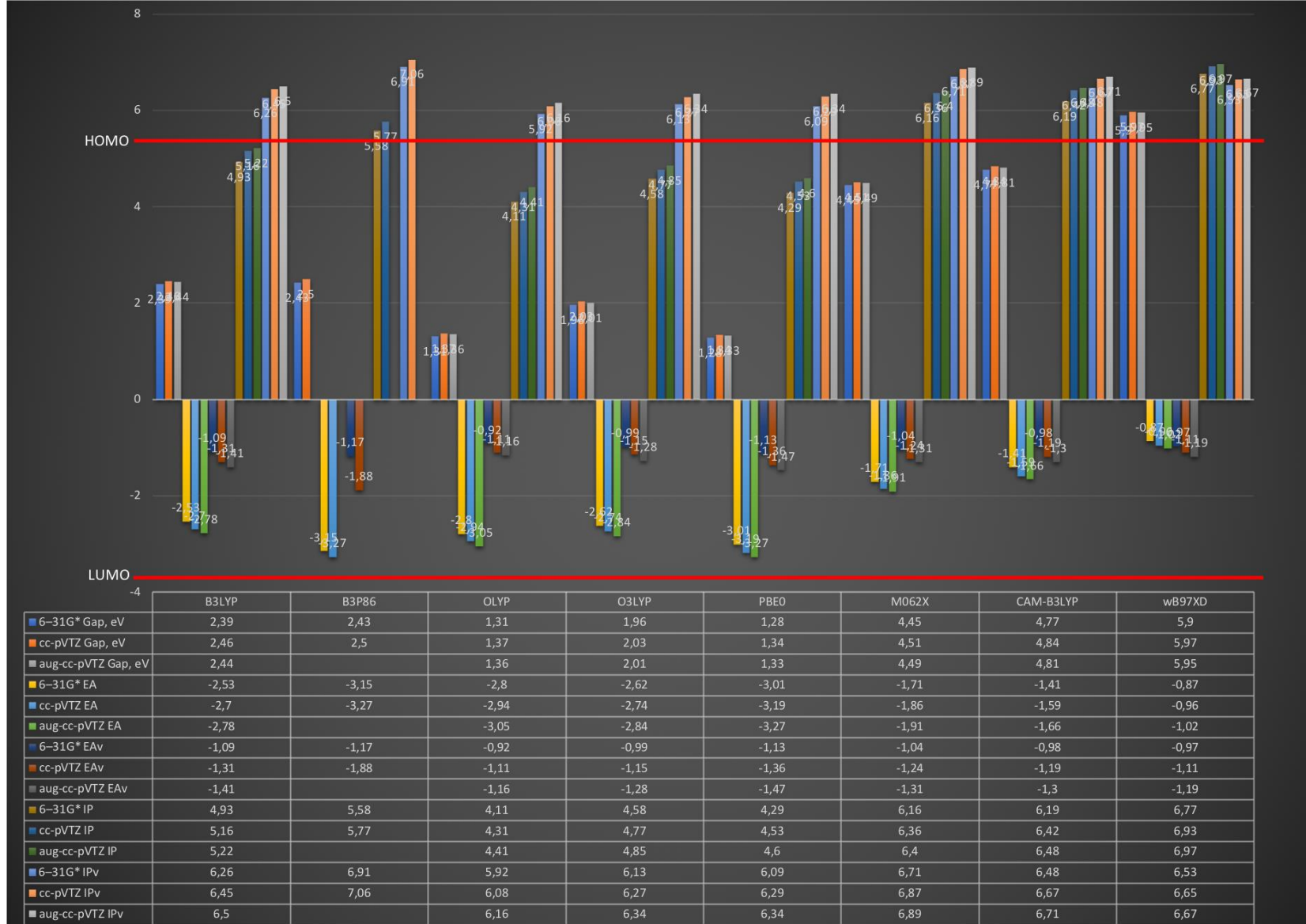


Şekil 4.17 PDTP-DFBT monomerinin HOMO ve LUMO yörüngeleri

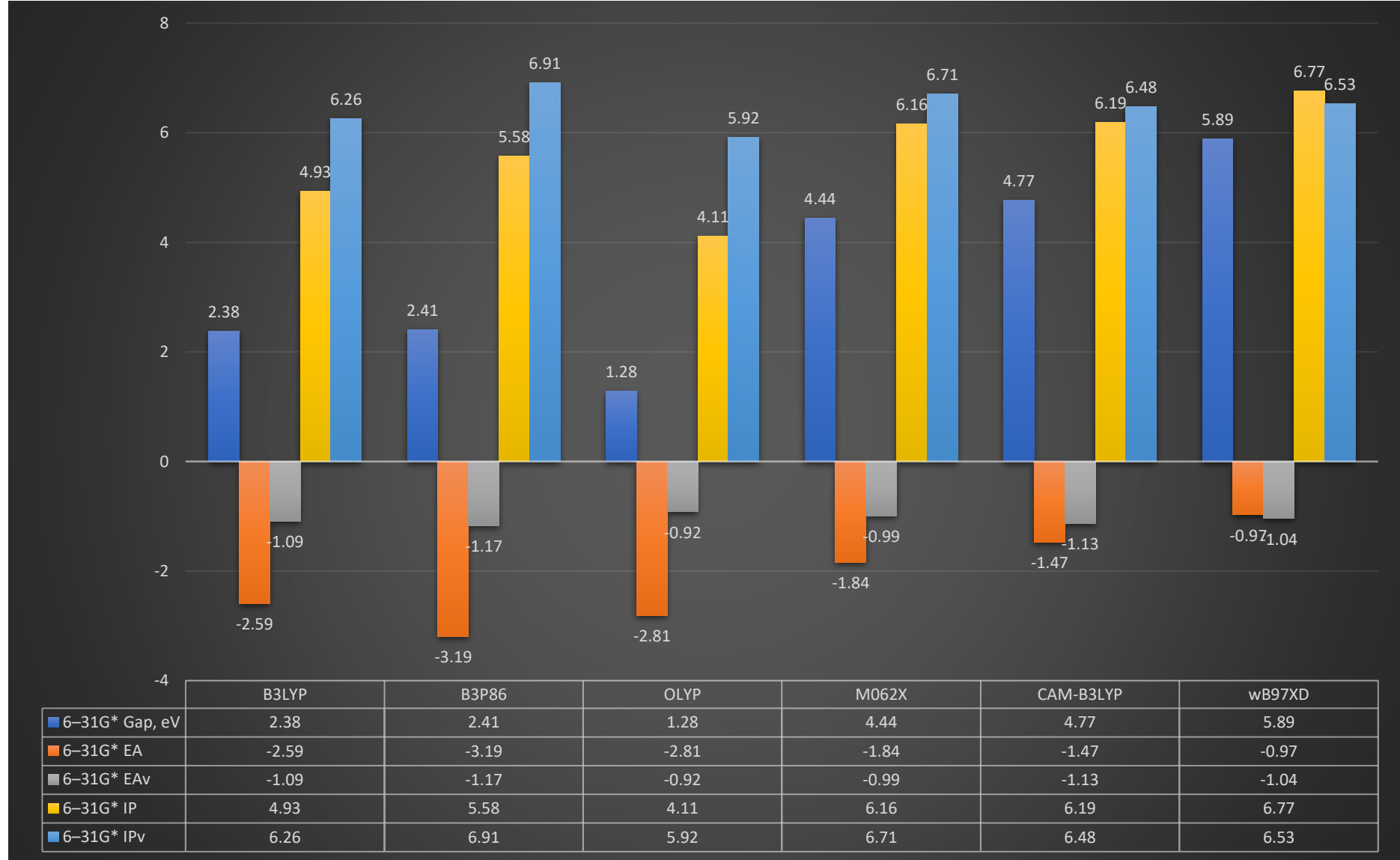


Şekil 4.18 PDTP-DFBT dimerinin HOMO ve LUMO Yörüngeleri

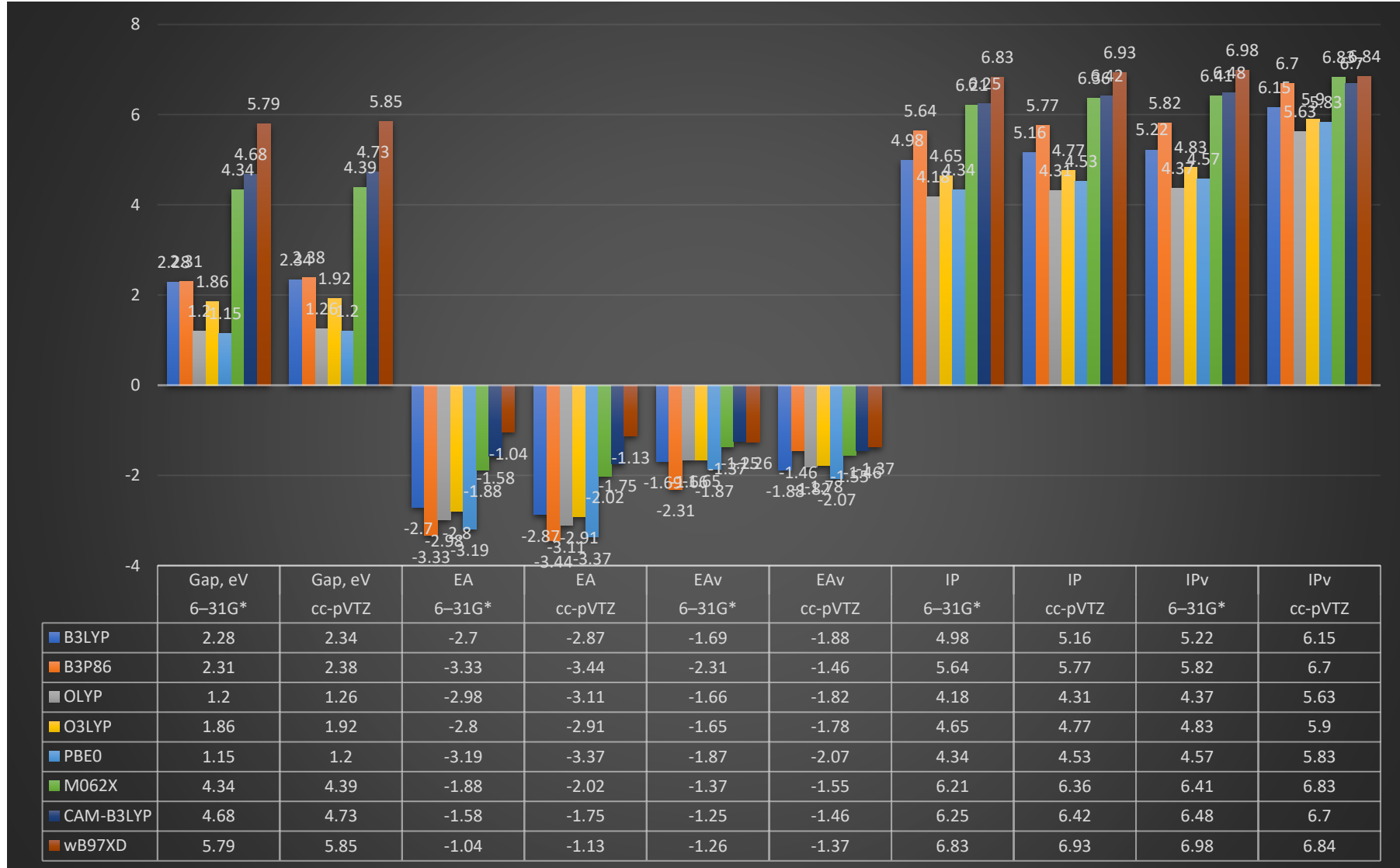
Çizelge 4.5 Temel DFT teorisi seviyelerinde PDTP-DFBT monomerinin HOMO-LUMO aralığı, IP, IP_v, EA, EA_v temel seti ve fonksiyonel bağımlılığı. HOMO ve LUMO için deneysel değerler kırmızı çizgilerle gösterilmiştir.



Çizelge 4.6 Çeşitli DFT teorisi seviyelerinde PDTP-DFBT tam monomer özelliklerinin (HOMO-LUMO aralığı, IP, IP_v, EA, EA_v) fonksiyonel bağımlılığı.

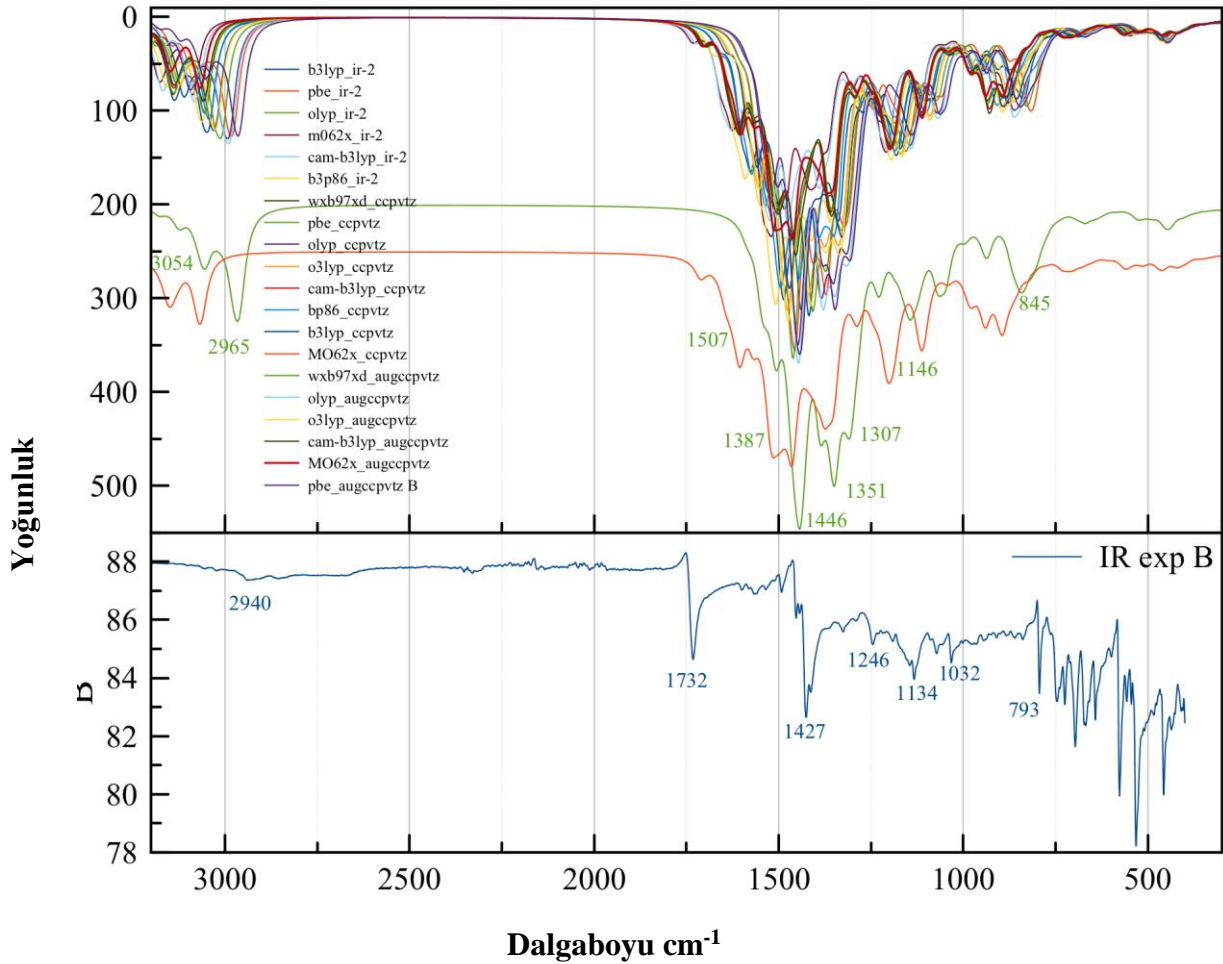


Çizelge 4.7 Temel DFT teorisi seviyelerinde PDTP-DFBT dimer özelliklerinin (HOMO-LUMO aralığı, IP, IP_v, EA, EA_v) temel seti ve fonksiyonel bağımlılığı.

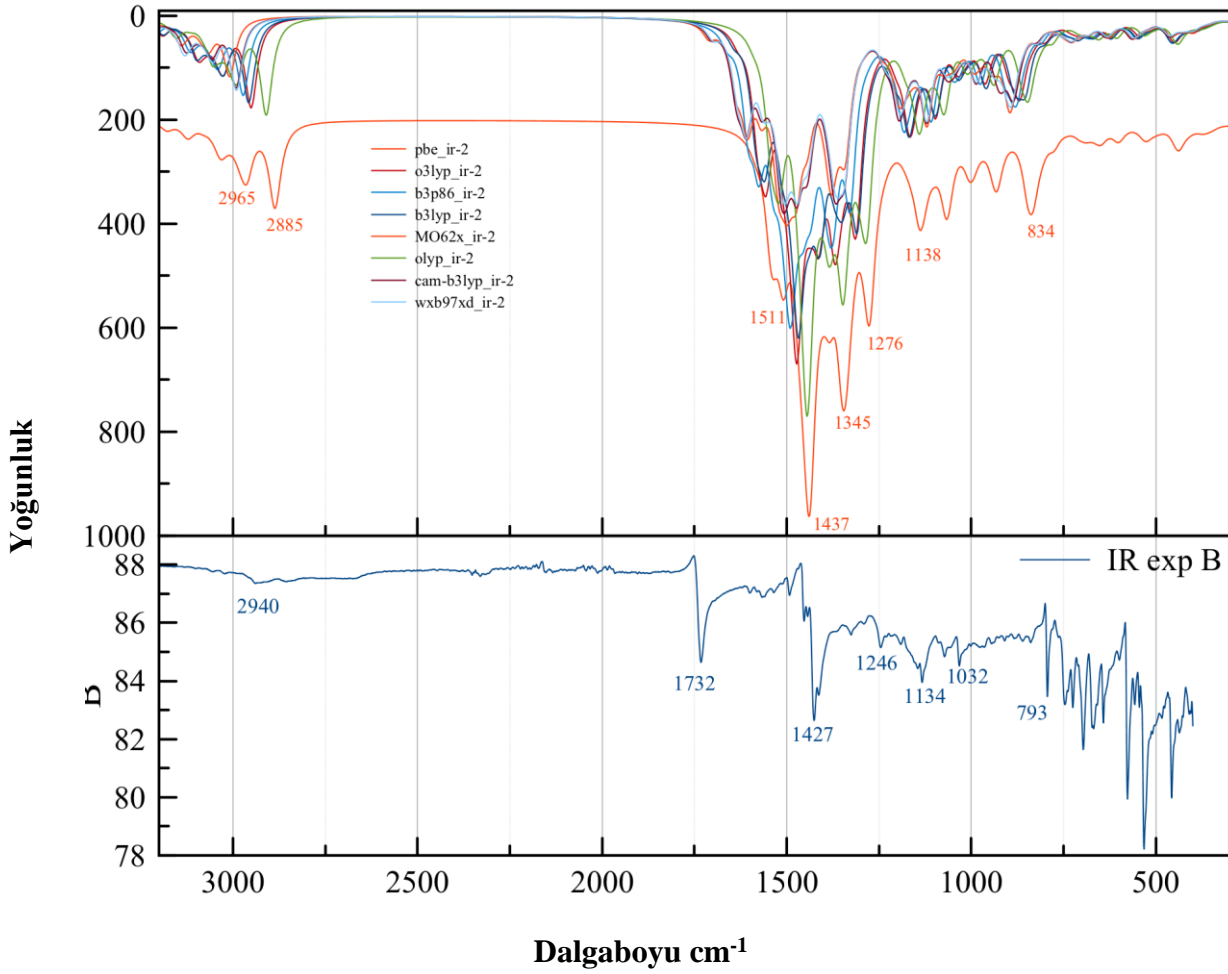


4.1.5. PDTP-DFBT molekülünün kızılötesi spektroskopisi

PDTP-DFBT monomer ve dimerinin hesaplanan ve deneysel kızılötesi spektrumu aşağıda Şekil 4.19 ve Şekil 4.20’de verilmiştir.



Şekil 4.19 PDTP-DFBT monomerinin deneysel olarak ölçülen (alt) kızılötesi spektrumuna karşı hesaplanan (üst) değerleri. M062X/cc-pVTZ’de (kırmızı eğri) ve PBE0/cc-pVTZ’de (yeşil eğri) elde edilen verilen daha net bir genel bakış için manuel olarak kaydırılmıştır. Y-ekseni yoğunluk, x-ekseni ise cm^{-1} cinsinden dalga boyudur.



Şekil 4.20 PDTP-DFBT dimerinin deneysel olarak ölçülen (alt) kızılötesi spektrumu ve hesaplanan (üst) değerleri. PBE0/cc-pVTZ seviyesinde (kırmızı eğri) elde edilen veriler daha net gözden geçirme için manuel olarak kaydırılmıştır. Y-ekseni yoğunluk, x-ekseni ise cm^{-1} cinsinden dalga boyudur.

Burada 2940 cm^{-1} C-H bağıyla alakalıdır; 1732 cm^{-1} C=N gerilme titreşimi; 1427 cm^{-1} C-S bağı gerilme titreşimi; 1246 cm^{-1} piki C-O gerilme titreşimi; 1134 cm^{-1} C-F gerilme titreşimi; 1032 cm^{-1} C-C bağı gerilme titreşimi; 1032 cm^{-1} piki de aynı şekilde C-C bağı gerilme titreşimi; 793 cm^{-1} piki ise C-H bağı gerilme titreşimi ile alakalıdır.

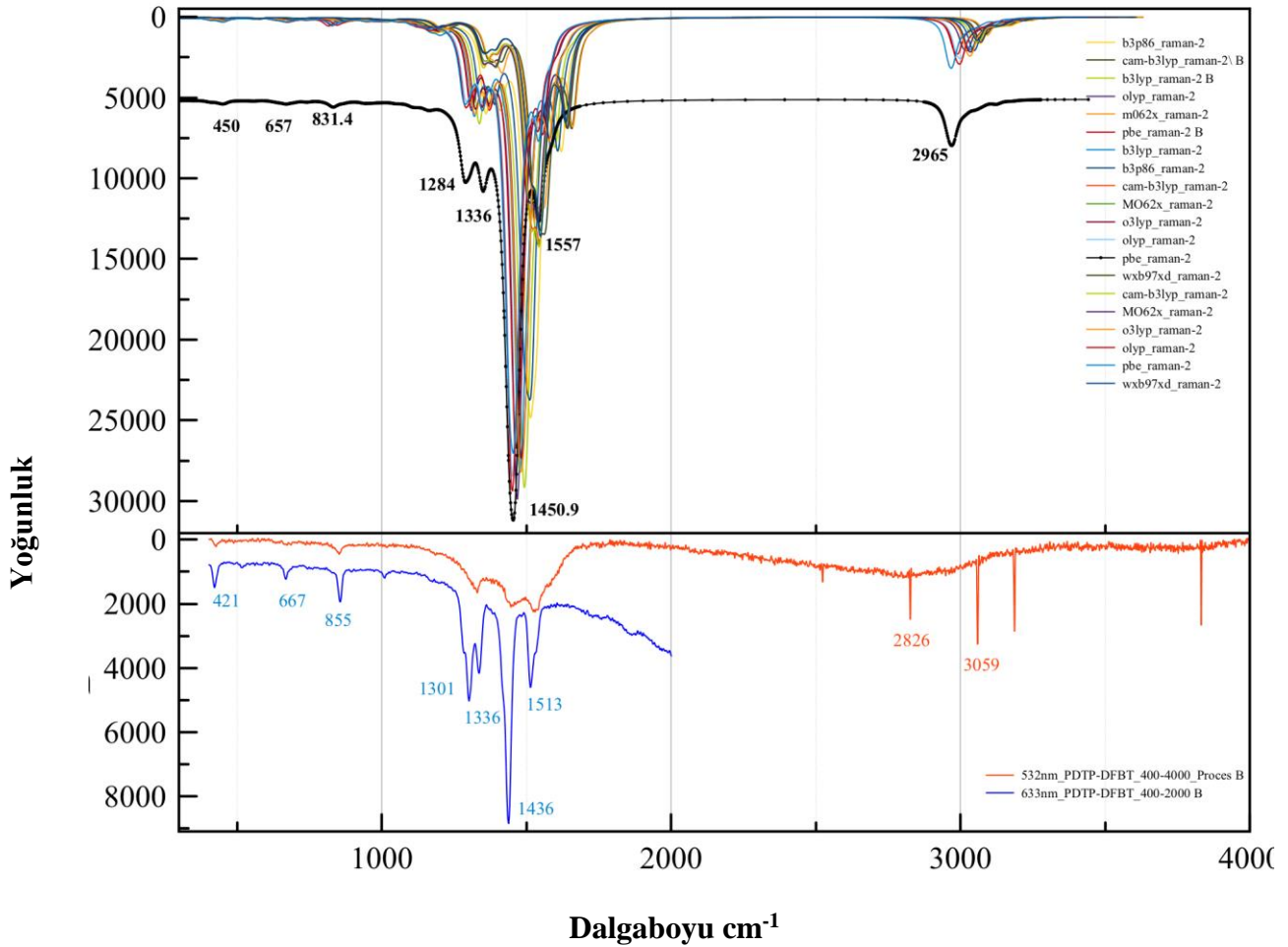
Çizelge 4.8’de PDTP-DFBT kızılötesi spektrumu deneysel ve teoriksel değerleri ve yorumları verilmiştir.

Çizelge 4.8 PDTP-DFBT Kızılötesi Spektrumu Deneysel/Teoriksel Değerleri ve Yorumları

Pik Değeri (Deneysel)	Pik Değeri (Teoriksel)	Bağ
2940 cm ⁻¹	2965 cm ⁻¹	C – H gerilme titreşimi
1732 cm ⁻¹	-	C = N gerilme titreşimi
1427 cm ⁻¹	1437 cm ⁻¹	C – S gerilme titreşimi
1246 cm ⁻¹	1276 cm ⁻¹	C – O gerilme titreşimi
1134 cm ⁻¹	1138 cm ⁻¹	C – F gerilme titreşimi
1032 cm ⁻¹	-	C – C gerilme titreşimi
793 cm ⁻¹	834 cm ⁻¹	C – H gerilme titreşimi

4.1.6. PDTP-DFBT molekülünün Raman spektroskopisi

Aşağıdaki grafiklerden PDTP-DFBT molekülünün monomer ve dimer için hesaplanan ve deneysel Raman spektrumu değerleri ve yorumları verilmiştir.



Şekil 4.21 PDTP-DFBT monomerinin deneysel olarak ölçülen (alt) Raman spektrumu ve hesaplanan (üst) değerleri.

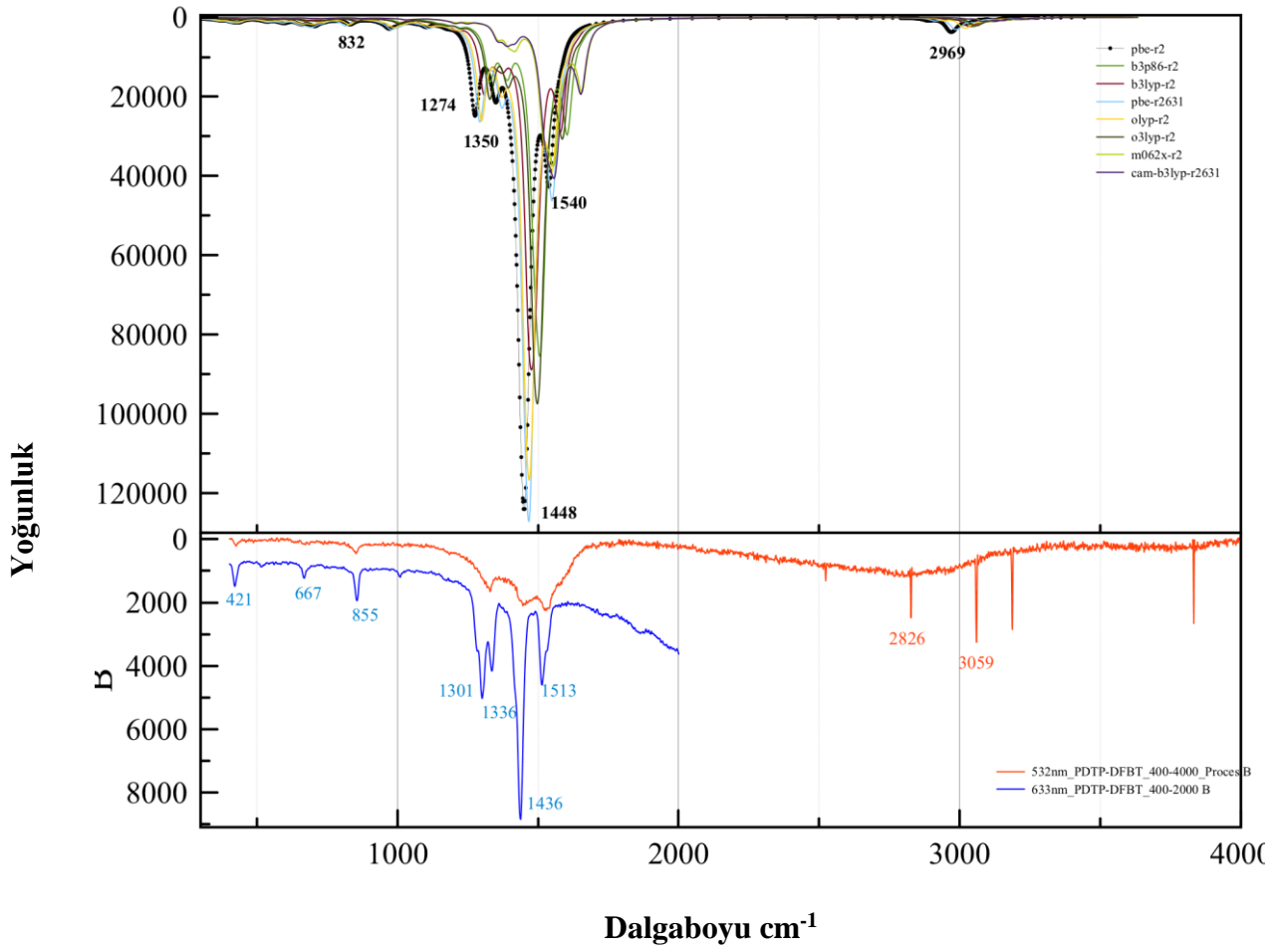
PBE0/cc-pVTZ seviyesinde (siyah eğri) elde edilen veriler daha net gözden geçirme için manuel olarak kaydırılmıştır. Y-ekseni yoğunluk, x-ekseni ise cm^{-1} cinsinden dalga boyudur.

Şekil 4.24'te farklı uyarma dalga boylarında (532nm ve 633nm) PDTP-DFBT monomerinin Raman spektrumunu göstermektedir. Spektrum, her iki uyarma dalga boyunda mevcut olan çeşitli karakteristik bantları gösterir. PBE0/cc-pVTZ fonksiyonu ile hesaplanan

ve elde edilen $831,4 \text{ cm}^{-1}$ 'deki değer, deneysel olarak elde edilen 855 cm^{-1} pikine denk gelir ve N-S bağ gerilmesine aittir. Teorik hesaplamalarda 1284 cm^{-1} ve 1336 cm^{-1} değerleri ve deneysel sonuçlardaki 1301 cm^{-1} ve 1336 cm^{-1} pikleri, dithienopyran parçasındaki C-H gerilmesine karşılık gelir. 1436 cm^{-1} 'deki deneysel ve 1450 cm^{-1} 'deki (PBE0/cc-pVTZ) teoriksel sonuçtaki yüksek yoğunluklu tepe noktaları dithienopyran ve diflorobenzotiadiazol ünitelerindeki C-H/C-C gerilme bağlarına karşılık gelir. 1513 cm^{-1} deneysel ve 1557 cm^{-1} PBE0/cc-pVTZ hesaplanan pik, diflorobenzotiadiazol halka gerilme modunu tarif etmektedir. 657 cm^{-1} 'deki pik, deneysel olarak 667 cm^{-1} 'de gözlenen diflorobenzotiadiazol ünitesinde C – H titreşimini tarif eder. 450 cm^{-1} 'deki tepe noktası, deneysel olarak 421 cm^{-1} gözlemlenen ditiyenopiran ünitesinde C – H titreşimini temsil eder. Son olarak 2965 cm^{-1} 'deki mod muhtemelen 2826 cm^{-1} ve 3059 cm^{-1} 'de deneysel olarak gözlemlenen zirvelere karşılık gelir ve tüm molekülün değerlik C – H titreşimini tarif eder.

PDTP-DFBT dimerinin hesaplanan Raman spektrumu, monomer ile karşılaştırıldığında, hemen hemen aynı davranışları ve aynı şekilde monomerin sonuçlarına yakın pik değerlerini göstermektedir. Hesaplanan monomer spektrumları ve hesaplanan dimer arasındaki tek önemli fark PDTP-DFBT dimer durumunda Raman yoğunluğu daha yüksektir. Dimer durumu için spektrum grafiği Şekil 4.25'te verilmiştir. Çizelge 4.9'da bu değerler tablo içerisinde görülebilir.

Çizelge 4.10, 4.11, 4.12 ve 4.13'te moleküller için mutlak enerjiler (Hartree), sıfır noktası enerjisi (Hartree), moleküler orbital seviyeleri (eV), HOMO – LUMO aralığı (eV), iyonlaşma potansiyelleri ve çeşitli teorik düzeylerde incelenen moleküllerin elektron afiniteleri (eV) ve deneysel olarak elde edilen moleküler orbital seviyeleri (ev), optik aralık (eV), iyonlaşma potansiyelleri ve elektron eğilimleri (eV).



Şekil 4.22 PDTP-DFBT dimerinin deneysel olarak ölçülen (alt) Raman spektrumları vs hesaplanan (üst) değerleri. PBE0/cc-pVTZ seviyesinde elde edilen verilen siyah eğri olarak gösterilmiştir. Y-ekseni yoğunluk, x-ekseni ise cm⁻¹ cinsinden dalga boyunu göstermektedir.

Çizelge 4.9 PDTP-DFBT Raman Spektrumu Deneysel/Teoriksel Değerleri ve Yorumları

Pik Değeri (Deneysel)	Pik Değeri (Teoriksel)	Bağ
421 cm ⁻¹	450 cm ⁻¹	C – H gerilme titreşimi
667 cm ⁻¹	657 cm ⁻¹	C – H gerilme titreşimi
855 cm ⁻¹	831 cm ⁻¹	N – S bağ gerilmesi
1301 cm ⁻¹ 1336 cm ⁻¹	1284 cm ⁻¹ 1336 cm ⁻¹	C – H gerilme titreşimi dithienopyran
1436 cm ⁻¹	1450 cm ⁻¹	C – H/C – C gerilme titreşimi
1513 cm ⁻¹	1557 cm ⁻¹	Diflorobenzotiadiazol halka gerilme modu
2826 cm ⁻¹ 3059 cm ⁻¹	2965 cm ⁻¹	C – H gerilme titreşimi

Çizelge 4.10: PC₇₁BM için mutlak enerjiler (Hartree), sıfır noktası enerjisi (Hartree), moleküler orbital seviyeler (eV), HOMO – LUMO aralığı (eV), iyonlaşma potansiyelleri ve çeşitli teorik düzeylerde incelenen moleküllerin elektron afiniteleri (eV) ve deneysel olarak elde edilen moleküler orbital seviyeleri (eV), optik aralık (eV), iyonlaşma potansiyelleri ve elektron eğilimleri (eV).

	PC ₇₁ BM		B3LYP	B3P86	OLYP	O3LYP	PBE0	M062X	CAM-B3LYP	wB97XD
	EXP	6-31G*								
Energy, H			-3283.46461	-3292.94526	-3282.50094	-3282.41582	-3279.69534	-3282.37852	-3281.71036	-3282.45413
ZPE, kcal/mol			423.85	427.16	415.77	423.46	412.66	430.64	432.31	431.78
HOMO, H			-0.20555	-0.23326	-0.18375	-0.19814	-0.19092	-0.24640	-0.24324	-0.26598
HOMO, eV	-5.4 .. -5.67 ⁶⁶		-5.59	-6.35	-5.00	-5.39	-5.2	-6.70	-6.62	-7.24
LUMO, H			-0.11243	-0.13981	-0.12487	-0.11928	-0.13253	-0.09484	-0.07777	-0.06196
LUMO, eV	-3.7...-3.9 ⁶⁶		-3.06	-3.8	-3.4	-3.25	-3.61	-2.58	-2.12	-1.69
Gap, H			0.09312	0.09345	0.05888	0.07887	0.05840	0.15157	0.16547	0.20402
Gap, eV	1.90 ⁶⁵ ; 1.75-1.77 ⁶⁶		2.53	2.54	1.60	2.15	1.59	4.12	4.50	5.55
IP	5.85 ⁶⁵		5.59	6.35	5.00	5.39	5.20	6.70	6.62	7.24
IP _v			6.68	7.49	6.70	6.72	6.99	7.21	6.90	7.05
EA	3.95 ⁶⁵		-3.06	-3.80	-3.40	-3.25	-3.61	-2.58	-2.12	-1.69
EA _v			-1.96	-2.63	-1.59	-1.86	-1.70	-2.02	-1.75	-1.74
	EXP	cc-pVTZ								

Çizelge 4.10: PC₇₁BM için mutlak enerjiler (Hartree), sıfır noktası enerjisi (Hartree), moleküler orbital seviyeler (eV), HOMO – LUMO aralığı (eV), iyonlaşma potansiyelleri ve çeşitli teorik düzeylerde incelenen moleküllerin elektron afiniteleri (eV) ve deneysel olarak elde edilen moleküler orbital seviyeleri (eV), optik aralık (eV), iyonlaşma potansiyelleri ve elektron eğilimleri (eV) (devamı).

Energy, H			-3284.42376	-3293.872139	-3283.38775	-3283.30692	-3280.61133	-3283.38937	-3282.68911	-3283.35569
ZPE, kcal/mol			413.52478	427.06797	414.88998	422.5912	412.52263	429.86393	432.0039	429.7653
HOMO, H			-0.218301	-0.242666	-0.191669	-0.20598	-0.201695	-0.257182	-0.25593	-0.274778
HOMO, eV	-5.4 ⁶⁵ ; -5.67 ⁶⁶		-5.94	-6.60	-5.22	-5.61	-5.49	-7.00	-6.96	-7.48
LUMO, H			-0.125016	-0.148959	-0.132264	-0.126734	-0.142797	-0.105942	-0.091055	-0.071178
LUMO, eV	-3.7 ⁶⁵ ; -3.9 ⁶⁶		-3.40	-4.05	-3.60	-3.45	-3.89	-2.88	-2.48	-1.94
Gap, H			0.093115	0.093452	0.058878	0.078866	0.058398	0.151569	0.165472	0.204021
Gap, eV	1.90 ⁶⁵ ; 1.75-1.77 ⁶⁶		2.54	2.55	1.62	2.16	1.60	4.12	4.49	5.54
IP	5.85 ⁶⁵		5.94	6.60	5.22	5.61	5.49	7.00	6.96	7.48
IP _v			7.02	7.77	6.72	8.35	7.00	7.55	7.37	7.36
EA	3.95 ⁶⁵		-3.40	-4.05	-3.60	-3.45	-3.89	-2.88	-2.48	-1.94
EA _v			-2.30	-2.89	-2.04	-1.84	-2.31	-2.30	-2.02	-1.96

Çizelge 4.11 PDTP-DFBT – Monomer (cut) için mutlak enerjiler (Hartree), sıfır noktası enerjisi (Hartree), moleküler orbital seviyeler (eV), HOMO – LUMO aralığı (eV), iyonlaşma potansiyelleri ve çeşitli teorik düzeylerde incelenen moleküllerin elektron afiniteleri (eV) ve deneysel olarak elde edilen moleküler orbital seviyeleri (ev), optik aralık (eV), iyonlaşma potansiyelleri ve elektron eğilimleri (eV).

	PDTP-DFBT – monomer-cut		B3LYP	B3P86	OLYP	O3LYP	PBE0	M062X	CAM-B3LYP	wB97XD
	EXP	6-31G*								
Energy, H			-2311.397959	-2315.339501	-2311.042913	-2310.964645	-2309.573564	-2310.869598	-2310.848267	-2310.996746
ZPE, kcal/mol			183.03842	184.10583	179.88118	182.96911	178.09171	185.92034	186.12677	185.84481
HOMO, H			-0.181008	-0.205089	-0.151071	-0.168436	-0.157577	-0.226262	-0.227445	-0.248684
HOMO, eV	$\frac{-5.26^{67}}{5.1^{68}}$		-4.93	-5.58	-4.11	-4.58	-4.29	-6.16	-6.19	-6.77
LUMO, H			-0.093018	-0.115776	-0.102875	-0.096259	-0.110591	-0.062751	-0.051974	-0.03195
LUMO, eV	$\frac{-3.61^{67}}{3.7^{68}}$		-2.53	-3.15	-2.8	-2.62	-3.01	-1.71	-1.41	-0.87
Gap, H			0.08799	0.089313	0.048196	0.072177	0.046986	0.163511	0.175471	0.216734
Gap, eV	1.38 ⁶⁷ , 1.4 ⁶⁸		2.39	2.43	1.31	1.96	1.28	4.45	4.77	5.90
EA			-2.53	-3.15	-2.80	-2.62	-3.01	-1.71	-1.41	-0.87
EA _v			-1.09	-1.17	-0.92	-0.99	-1.13	-1.04	-0.98	-0.97

Çizelge 4.11 PDTP-DFBT – Monomer (cut) için mutlak enerjiler (Hartree), sıfır noktası enerjisi (Hartree), moleküler orbital seviyeler (eV), HOMO – LUMO aralığı (eV), iyonlaşma potansiyelleri ve çeşitli teorik düzeylerde incelenen moleküllerin elektron afiniteleri (eV) ve deneysel olarak elde edilen moleküler orbital seviyeleri (ev), optik aralık (eV), iyonlaşma potansiyelleri ve elektron eğilimleri (eV). (devamı).

EA _v			-1.09	-1.17	-0.92	-0.99	-1.13	-1.04	-0.98	-0.97
IP			4.93	5.58	4.11	4.58	4.29	6.16	6.19	6.77
IP _v			6.26	6.91	5.92	6.13	6.09	6.71	6.48	6.53
	EXP	cc-pVTZ								
Energy, H			-2311.901121	-2315.827752	-2311.520651	-2311.442593	-2310.061947	-2311.405884	-2311.359675	-2311.478005
ZPE, kcal/mol			181.97431	182.97641	178.43985	181.5179	176.83753	184.8307	184.94859	184.77221
HOMO, H			-0.189718	-0.212013	-0.158446	-0.17522	-0.166526	-0.233823	-0.235955	-0.254808
HOMO, eV	$\frac{-5.26^{67}}{5.1^{68}}$ -		-5.16	-5.77	-4.31	-4.77	-4.53	-6.36	-6.42	-6.93
LUMO, H			-0.099288	-0.120117	-0.107971	-0.10059	-0.117209	-0.068224	-0.058254	-0.035402
LUMO, eV	$\frac{-3.61^{67}}{3.7^{68}}$ -		-2.70	-3.27	-2.94	-2.74	-3.19	-1.86	-1.59	-0.96
Gap, H			0.09043	0.091896	0.050475	0.07463	0.049317	0.165599	0.177701	0.219406
Gap, eV	$1.38^{67}, 1.4^{68}$		2.46	2.50	1.37	2.03	1.34	4.51	4.84	5.97
EA			-2.70	-3.27	-2.94	-2.74	-3.19	-1.86	-1.59	-0.96
EA _v			-1.31	-1.88	-1.11	-1.15	-1.36	-1.24	-1.19	-1.11
IP			5.16	5.77	4.31	4.77	4.53	6.36	6.42	6.93

Çizelge 4.11 PDTP-DFBT – Monomer (cut) için mutlak enerjiler (Hartree), sıfır noktası enerjisi (Hartree), moleküler orbital seviyeler (eV), HOMO – LUMO aralığı (eV), iyonlaşma potansiyelleri ve çeşitli teorik düzeylerde incelenen moleküllerin elektron afiniteleri (eV) ve deneysel olarak elde edilen moleküler orbital seviyeleri (ev), optik aralık (eV), iyonlaşma potansiyelleri ve elektron eğilimleri (eV). (devamı).

IP _v			6.45	7.06	6.08	6.27	6.29	6.87	6,67	6.65
	EXP	Aug-cc- pVTZ								
Energy, H			-2311.915707	No convergence	-2311.539681	- 2311.458731	-2310.078436	-2311.421096	-2311.374732	-2311.491967
ZPE, kcal/mol			177.23		178.3000	181.4177	176.7713	184.8176	184.9065	184.755
HOMO, H			-0.19192		-0.162023	-0.17822	-0.169135	-0.23521	-0.237984	-0.256311
HOMO, eV	<u>-5.26⁶⁷</u> , - 5.1 ⁶⁸		-5.22		-4.41	-4.85	-4.60	-6.40	-6.48	-6.97
LUMO, H			-0.102075		-0.112159	-0.104253	-0.120249	-0.070295	-0.061133	-0.037573
LUMO, eV	<u>-3.61⁶⁷</u> , - 3.7 ⁶⁸		-2.78		-3.05	-2.84	-3.27	-1.91	-1.66	-1.02
Gap, H			0.092632		0.054052	0.07763	0.051926	0.166986	0.17973	0.220909
Gap, eV	1.38 ⁶⁷ , 1.4 ⁶⁸		2.44		1.36	2.01	1.33	4.49	4.81	5.95
EA			-2.78		-3.05	-2.84	-3.27	-1.91	-1.66	-1.02
EA _v			-1.41		-1.16	-1.28	-1.47	-1.31	-1.30	-1.19
IP			5.22		4.41	4.85	4.60	6.40	6.48	6.97
IP _v			6.50		6.16	6.34	6.34	6.89	6.71	6.67

Çizelge 4.12 PDTP-DFBT – Monomer (full) için mutlak enerjiler (Hartree), sıfır noktası enerjisi (Hartree), moleküler orbital seviyeleri (eV), HOMO – LUMO aralığı (eV), iyonlaşma potansiyelleri ve çeşitli teorik düzeylerde incelenen moleküllerin elektron afiniteleri (eV) ve deneysel olarak elde edilen moleküler orbital seviyeleri (ev), optik aralık (eV), iyonlaşma potansiyelleri ve elektron eğilimleri (eV).

	PDTP-DFBT – monomer-full		B3LYP	B3P86	OLYP	O3LYP	PBE0	M062X	CAM-B3LYP	wB97XD
	EXP	6–31G*								
Energy, H			-3058.34680	-3065.07845	-3057.58118	Not converged	Not converged	-3057.45167	-3057.3276	-3057.78433
ZPE, kcal/mol			523.95516	525.82714	516.39110			-	530.86312	
HOMO, H			-0.182737	-0.20602	-0.15053			-0.23086	-0.22934	-0.25228
HOMO, eV	$\frac{-5.26^{67}}{5.1^{68}}$ –		-4.97	-5.61	-4.10			-6.28	-6.24	-6.86
LUMO, H			-0.09520	-0.11741	-0.10345			-0.06770	-0.05398	-0.03580
LUMO, eV	$\frac{-3.61^{67}}{3.7^{68}}$ –		-2.59	-3.19	-2.81			-1.84	-1.47	-0.97
Gap, H			0.08753	0.08861	0.04708			0.16317	0.17536	0.21647
Gap, eV	1.38 ⁶⁷ , 1.4 ⁶⁸		2.38	2.41	1.28			4.44	4.77	5.89
EA			-2.59	-3.19	-2.81			-1.84	-1.47	-0.97

Çizelge 4.12 PDTP-DFBT – Monomer (full) için mutlak enerjiler (Hartree), sıfır noktası enerjisi (Hartree), moleküler orbital seviyeler (eV), HOMO – LUMO aralığı (eV), iyonlaşma potansiyelleri ve çeşitli teorik düzeylerde incelenen moleküllerin elektron afiniteleri (eV) ve deneysel olarak elde edilen moleküler orbital seviyeleri (ev), optik aralık (eV), iyonlaşma potansiyelleri ve elektron eğilimleri (eV). (devamı).

EA _v			-1.23	-1.83	-0.99			-1.3	-1.13	-1.2
IP			4.97	5.61	4.10			6.28	6.24	6.86
IP _v			6.20	6.84	5.83				6.42	6.50

Çizelge 4.13 PDTP-DFBT – Dimer için mutlak enerjiler (Hartree), sıfır noktası enerjisi (Hartree), moleküler orbital seviyeler (eV), HOMO – LUMO aralığı (eV), iyonlaşma potansiyelleri ve çeşitli teorik düzeylerde incelenen moleküllerin elektron afiniteleri (eV) ve deneysel olarak elde edilen moleküler orbital seviyeleri (ev), optik aralık (eV), iyonlaşma potansiyelleri ve elektron eğilimleri (eV).

	PDTP-DFBT – dimer		B3LYP	B3P86	OLYP	O3LYP	PBE0	M062X	CAM-B3LYP	wB97XD
	EXP	6-31G*								
Energy, H			-4425.002584	-4432.115324	-4424.410703	-4424.222513	-4421.656535	-4424.059872	-4424.03482	-4424.255506
ZPE, kcal/mol			267.00179	268.89483	261.95281	266.84796	259.55795	271.8555	272.19166	271.73451
HOMO, H			-0.183177	-0.207192	-0.153618	-0.170995	-0.159493	-0.228331	-0.229764	-0.250855
HOMO, eV	<u>-5.26⁶⁷</u> , -5.1 ⁶⁸		-4.98	-5.64	-4.18	-4.65	-4.34	-6.21	-6.25	-6.83
LUMO, H			-0.099355	-0.122299	-0.109616	-0.102787	-0.117375	-0.068952	-0.057923	-0.038194
LUMO, eV	<u>-3.61⁶⁷</u> , -3.7 ⁶⁸		-2.70	-3.33	-2.98	-2.80	-3.19	-1.88	-1.58	-1.04
Gap, H			0.083822	0.084893	0.044002	0.068208	0.042118	0.159379	0.171841	0.212661
Gap, eV	1.38 ⁶⁷ , 1.4 ⁶⁸		2.28	2.31	1.20	1.86	1.15	4.34	4.68	5.79
EA			-2.70	-3.33	2-.98	-2.80	-3.19	-1.88	-1.58	-1.04
EA _v			-1.69	-2.31	-1.66	-1.65	-1.87	-1.37	-1.25	-1.26
IP			4.98	5.64	4.18	4.65	4.34	6.21	6.25	6.83

Çizelge 4.13 PDTP-DFBT – Dimer için mutlak enerjiler (Hartree), sıfır noktası enerjisi (Hartree), moleküler orbital seviyeler (eV), HOMO – LUMO aralığı (eV), iyonlaşma potansiyelleri ve çeşitli teorik düzeylerde incelenen moleküllerin elektron afiniteleri (eV) ve deneysel olarak elde edilen moleküler orbital seviyeleri (ev), optik aralık (eV), iyonlaşma potansiyelleri ve elektron eğilimleri (eV) (devamı).

IP _v			5.94	6.60	5.46	5.75	5.61	6.66	6.51	6.76
	EXP	cc-pVTZ								
Energy, H			-4425.934287	-4433.022269	-4425.296731	-4425.109938	-4422.562651	-4425.057044	-4424.982739	-4425.150104
ZPE, kcal/mol			266.04882	267.90915	260.4801	265.38144	258.37148	270.8526	271.06508	270.73074
HOMO, H			-0.191687	-0.213849	-0.160669	-0.177495	-0.168095	-0.235656	-0.238082	-0.256656
HOMO, eV	<u>-5.26⁶⁷</u> , -5.1 ⁶⁸		-5.22	-5.82	-4.37	-4.83	-4.57	-6.41	-6.48	-6.98
LUMO, H			-0.105543	-0.126529	-0.114438	-0.106885	-0.123811	-0.074378	-0.064197	-0.041546
LUMO, eV	<u>-3.61⁶⁷</u> , -3.7 ⁶⁸		-2.87	-3.44	-3.11	-2.91	-3.37	-2.02	-1.75	-1.13
Gap, H			0.086144	0.08732	0.046231	0.07061	0.044284	0.161278	0.173885	0.21511
Gap, eV	1.38 ⁶⁷ , 1.4 ⁶⁸		2.34	2.38	1.26	1.92	1.20	4.39	4.73	5.85
EA			-2.87	-3.44	-3.11	-2.91	-3.37	-2.02	-1.75	-1.13
EA _v			-1.88	-1.46	-1.82	-1.78	-2.07	-1.55	-1.46	-1.37
IP			5.22	5.82	4.37	4.83	4.57	6.41	6.48	6.98
IP _v			6.15	6.70	5.63	5.90	5.83	6.83	6.70	6.84

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, PC₇₁BM ve PDTP-DFBT'nin çeşitli özellikleri farklı DFT fonksiyonları ve temel setleri ile hesaplanan ve deneysel olarak ölçülen verilerle karşılaştırılmıştır. PBE0/cc-pVTZ seviyesinde elde edilen sonuçlar moleküler orbitalleri, HOMO-LUMO boşluklarını, iyonlaşma potansiyelleri, elektron yatkınlıkları ve spektroskopik özellikleri göstermede deneysel sonuçlara en yakın değerleri vermiştir.

PC₇₁BM molekülünün HOMO/LUMO (PBE0 / cc-pVTZ) seviyeleri sırasıyla -5,49 eV/-3,89 eV ve PDTP-DFBT dimerinin HOMO/LUMO değerleri sırasıyla -4,57 eV/-3,37 eV olmak üzere hesaplanmıştır. Bu değerlere göre PDTP-DFBT molekülünün PC₇₁BM gibi bir fullerin ünitesi ile oluşturacağı elektron verici-elektron alıcı ünitesi tandem güneş hücreleri için yeterlidir.

Bu tür güneş hücrelerinin güç dönüşüm değerlerinin iyileştirilmesi D-A ünitesinin çeşitli ornatıklar ile özel olarak tasarlanmasından gelebilir ve böylece bant boşluğu daha da daraltılabilir. Bu tür bir tasarımın DFT hesaplamaları yapılabilir ancak model sistemlerinin değerlendirilmesi her zaman sistemin doğru bir şekilde tanımlanması için çeşitli teorik seviyelerde yapılmalıdır. Titreşimsel spektroskopinin de yardımıyla moleküler seviyeden başlatılmalıdır.

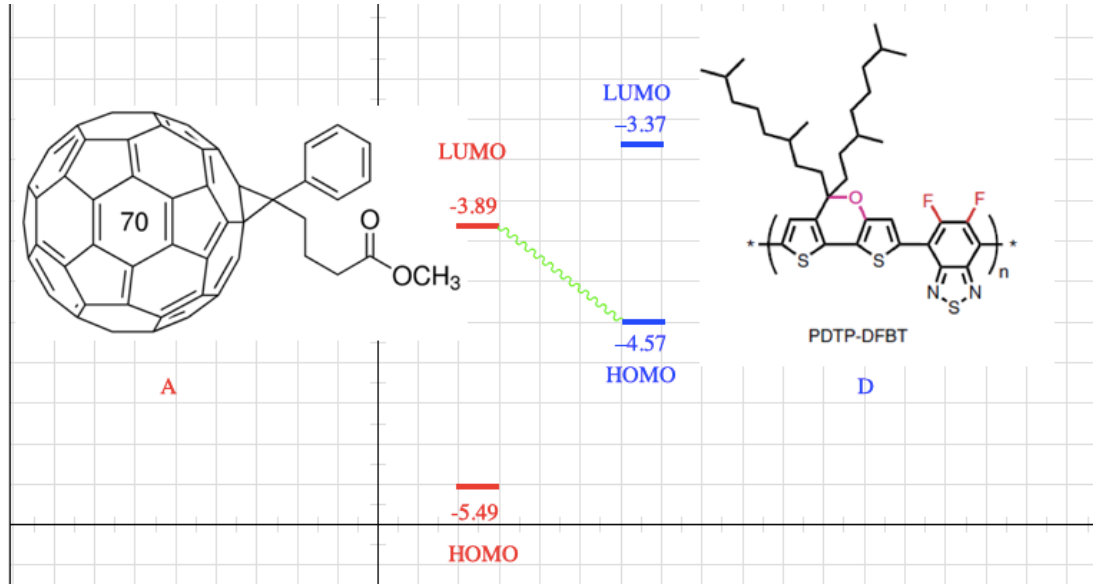
Organik güneş panelleri (OGP) son zamanlarda oldukça öne çıkan fotovoltaik teknolojilerinden biridir ve foton absorplayıcı tabaka olarak organik polimer malzeme kullanan üçüncü nesil güneş hücreleri olarak sınıflandırılır. Bu tip güneş panellerinin öne çıkmasının en önemli sebepleri ise kullanılan malzemelerin bolluğu, düşük maliyetleri ve kimyasal sentez kolaylığı nedeniyle güneş enerjisi üretiminin geleceği için oldukça umut vaat ediyorlar. Dahası, gerekli malzemelerin fabrikasyon olarak üretimi uygulanmış, yerleşik ve sağlam bir teknoloji ve sektörleri oluşturmaktadır.

Polimer güneş panelleri organik fotovoltaik sistemleri arasında hızla çalışan alanlardan biridir. Bulk-heterojunction (BHJ) katmanındaki elektron donör (D) ve elektron alıcı (A) malzemelerinin özellikleri oldukça önemlidir. Bu yüzden, hızla gelişmekte olan polimer donörleriyle uyumlu olarak gelişmesi için fonksiyonel fulleren türevlerine daha fazla araştırma yapılması gerekmektedir. BHJ katmanında veya malzeme arayüzlerinde cihaz performanslarına ilişkin spesifik veya çoklu fonksiyonlara sahip fullerenleri modifiye etmek

için yeni ve etkili sentez yaklaşımlarına ihtiyaç vardır. Bir BHJ katmanındaki yüksek verimli alıcıların ve donörlerin tasarımı yüksek cihaz performansı elde edebilme hedefinde oldukça zorlu bir alandır. Örneğin, ideal bir fulleren alıcısı, kloroform, toluen, klorobenzen ve o-diklorobenzen gibi yaygın olarak kullanılan organik çözücülerde düzgün bir şekilde çözünebilmesi gerekmektedir. Daha da önemlisi, enerji seviyelerinin yüksek açık-devre voltajı (V_{OC}) elde etmek amacıyla $\Delta E_{LUMO(A)-HOMO(D)}$ 'yi maksimum olacak şekilde optimize ederken, LUMO ofsetini ($\Delta E_{LUMO(D)-LUMO(A)}$) düzgün değerlerde tutarak eksiton ayrışmasına kolaylık sağlamalıdır.

Organik fotovoltaiklerin performansını arttırmak için deneysel seviyede uygulanan uygun bir strateji, izole edilmiş bileşenlerinin ilk optimizasyon çalışmalarına ve ardından derlemelerinin derin bir analizine ve uygun bir şekilde ayarlanmasına dayanır. Bu çizgiyi takiben, teorik düzeyde yapılan çalışmalar ile, izole edilmiş donörlerin ve alıcıların yapısal ve elektronik özellikleri etkili cihazlar için uygun malzemeleri önceden görüntülemek ve optimize etmek için analiz edilerek çalışılabilir.

Böylece, bu çalışmada bir BHJ alıcısı olarak $PC_{71}BM$ 'in ve bir BHJ elektron vericisi olarak PDTP – DFBT'nin çeşitli özellikleri, farklı DFT fonksiyonları ve temel setleri ile hesaplanmış ve elde edilen ve ölçülen deneysel verilerle karşılaştırılmıştır. PBE0/cc-pVTZ seviyesinde elde edilen sonuçlar elde edilen deneysel verilerle, moleküler orbital seviyelerini, HOMO – LUMO boşluklarını, iyonlaşma potansiyellerini, elektron eğilimlerini ve ayrıca spektroskopik özellikleri gösterme de en iyi benzerliği göstermektedir. Şekil 5.1'de moleküllerin HOMO ve LUMO değerleri diyagramlar üzerine gösterilmiştir.



Şekil 5.1 PC₇₁BM ve PDTP-DFBT Moleküllerinin HOMO ve LUMO Değerleri

PC₇₁BM'in HOMO/LUMO seviyelerinin (PBE0/cc-pVTZ) -5.49 eV/ -3.89 eV ve PDTP – DFBT dimerinin HOMO/LUMO seviyelerinin -4.57 eV / -3.37 eV olarak hesaplanması, bu düşük bant aralıklı PDTP-DFBT - PC₇₁BM, donör – alıcı, ünitesinin tandem güneş hücreleri için uygun olduğunu göstermektedir.

Burada çalışılan sistemler için, Koopman'ın teoremine dayanarak IP ve EA değerlendirmesinin, dikey IP ve EA hesaplamalarının yerine deneysel olarak elde edilenlere daha yakın sonuç verdiğini belirtmek ilginçtir.

PDTP – DFBT ve PC₇₁BM ile yapılan tandem güneş hücrelerinin daha da iyileştirilmesi D-A ünitesinin özel olarak farklı değişkenler ile tasarlanmasından gelebilir; böylece bant aralığı daha da daraltılabilir. Örneğin, PC₇₁BM ünitesini PC₆₁BM'e değiştirmek HOMO'nun enerjisini 0.4 eV kadar değiştirmektedir (PC₆₁BM'in HOMO'su PC₇₁BM'den daha yüksek olmaktadır).

Bu dizaynın DFT hesaplamaları yapılabilir ve verici-alıcı birimler için potansiyel adayların çok hızlı bir şekilde değerlendirilmesi için sadece standart hesaplamaların yani IP ve EA'ların moleküler orbitallerin enerjilerinden değerlendirilmesi yeterlidir. Ancak, model sistemlerinin değerlendirilmesi her zaman sistemlerin doğru şekilde tanımlanmasını sağlayacak çeşitli teorik seviyelerde yapılmalı ve deneysel verilerle karşılaştırılmalıdır. Böylece, model sistemler için uygun bir hesaplama bulunduğu (bu çalışmada PBE0/cc-pVTZ) donör-alıcı birimde bant aralığı eğilimi belirlenebilir.

Özetleyecek olursak, yeni organik fotovoltaiklerin tasarlamak için potansiyel donör ve alıcı moleküller DFT hesaplamaları yapılabilir ve yöntemin geçerliliğini (fonksiyon/baz seti) tespit etmek için kullanılacak deneysel IR/Raman spektrumları ile karşılaştırılabilir. Bu da bize donör-alıcı ünitesinin eğilimi hakkında bilgi verir. Bundan sonra, önceden seçilmiş D ve A molekülleri organik fotovoltaik güneş hücrelerinin yapılmasında ve hesaplamaları kontrol etmede kullanılabilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Adamo, C., Barone, V. “Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. *J. Chem. Phys.* 1999, 110, 6158-6169.
- Amer, M.S., 2010, “Raman Spectroscopy, Fullerenes and Nanotechnology”, Royal Society of Chemistry, ISBN: 978-1-84755-240-2.
- Ameri, T. et al., “Organic tandem solar cells: a review”, *Energy Environ. Sci.* 2, 347–363, 2009.
- Arbogast, J. W.; Foote, C. S. *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 886.
- Arents, J.; Allen, L. C., *The Journal of Chemical Physics* 1970, 53 (1), 73-78.
- Arkhipov, V.I., Heremans, P., Bäessler, H., “Why is exciton dissociation so efficient at the interface between a conjugated polymer and an electron acceptor?”, *Appl. Phys. Lett.*, Vol.82, pp. 4605-4607, 2003.
- Arnold, P. A.; Carpenter, B. K., *Chemical Physics Letters* 2000, 328 (1-2), 90-96.
- Askja Energy, 2016, “The Energy Sector”, erişim tarihi: 24/02/2019.
<https://askjaenergy.com/iceland-introduction/iceland-energy-sector/>
- Aydemir, M., 2016, “Investigation of delayed fluorescence phenomena in conjugated molecules using time-resolved laser spectroscopy.”, Durham theses, Durham University.
- Aydogan, Onur; Tasal, Erol. Designing and building a 3D printed low cost modular Raman spectrometer. *CERN IdeaSquare Journal of Experimental Innovation*, [S.l.], v. 2, n. 2, p. 3-14, dec. 2018. ISSN 2413-9505.
- Ball, D.W., “The Basic of Spectroscopy”, 2001.
- Barrow, G.M., *Introduction to Molecular Spectroscopy.*, McGraw-Hill, New York, NY. 1962.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Baynes, C., 2018, “Germany produces enough renewable energy in six months to power country’s households for an entire year.”
- <https://www.independent.co.uk/environment/renewable-energy-germany-six-months-year-solar-power-wind-farms-a8427356.html>, erişim tarihi: 22.01.2019
- Becke, A.D., “Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange.” J. Chem. Phys. Vol.98, Issue 7, 5648-5652, 1993.
- Becke, A. D., “Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior.”, Phys. Rev. A, 38, 3098, 1988.
- Becquerel, E., "Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires". Comptes Rendus. 9: 561–567, 1839.
- Boix, P.P., Agarwala, S., Koh, T.M., Mathews, N., Mhaisalkar, S.G.,
- “Perovskite Solar Cells: Beyond Methylammonium Lead Iodide.”, J. Phys. Chem. Lett. 6, 5, 898-907, 2015.
- Born, M.; Jordan, P., “Zur Quantenmechanik.”, Zeitschrift für Physik, 34 (1), 858-888, 1925.
- Brabec, C.J., “Organic photovoltaics: Technology and market,” Sol. Energy Mater. Sol. Cells, vol. 83, pp. 273–292, 2004.
- Brabec, C.J., G. Zerza, G. Cerullo, S. De Silvestri, S. Luzzati, J. C. Hummelen, and N. S. Sariciftci, “Tracing photoinduced electron transfer process in conjugated polymer/fullerene bulk heterojunctions in real time,” Chem. Phys. Lett., vol. 340, pp. 232–236, 2001.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Braun, D., Heeger, A.J., “Visible light emission from semiconducting polymer diodes”,
Appl. Phys. Lett., Vol.58, pp. 1982-1984, 1991.
- Breeze, P., “Solar Power Generation”, 2016.
- Bunz UHF. Poly(aryleneethynylene)s: syntheses, properties, structures, and applications.
Chem. Rev. 100:1605–44, 2000.
- Burroughes, J.H., Bradley, D.D.C., Brown, A.R., Marks, R.N., Mackay, K. Friend, R.H.,
Burns, P.L., Holmes, A.B., “Light-emitting diodes based on conjugated polymers”,
Nature, Vol. 347, pp. 539-541, 1990.
- Bytheway, I.; Hall, M. B., “Theoretical Calculation of Metal-Dioxygen Complexes.”,
Chem. Rev., 94, 639-658., 1998.
- Caughill, P., 2017, “Denmark Just Ran Their Entire Country on 100% Wind Energy”
<https://futurism.com/denmark-just-ran-their-entire-country-on-100-wind-energy>
erişim tarihi: 24.02.2019.
- Chai, J.D., Gordon-Head, M., “Long-range corrected hybrid density functionals with damped
atom-atom dispersion corrections.”, Phys.Chem.Chem.Phys., 10, 6615-6620, 2008.
- Chalmers, J.M., Griffiths, P.R., “Handbook of Vibrational Spectroscopy, Vol3, Sample
Characterization and Spectral Data Processing.”, 2002.
- Chang, Y.M., Leu, C.Y., 2013, “Conjugated polyelectrolyte and zinc oxide stacked structure
as an interlayer in highly efficient and stable organic photovoltaic cells,” Journal of
Materials ChemistryA, vol. 1, no. 21, pp. 6446–6451.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Chapin, D.M., Fuller, C.S., Pearson, G.L., 1954, “A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power”, *J. Appl. Phys.*, 25, 676.
- Chen, H.-C., Wu, I.-C., Hung, J.-H., et al., 2011, “Superiority of branched side chains in spontaneous nanowire formation: exemplified by poly(3-2-methylbutylthiophene) for high-performance solar cells,” *Small*, vol. 7, no. 8, pp. 1098–1107.
- Chen, H. Y. et al. “Polymer solar cells with enhanced open-circuit voltage and efficiency.” *Nat. Photon.* 3, 649–653 (2009).
- Chen, J.D., Cui, C., Li, Y.Q., Zhuo, L., Ou, Q.D., Li, C., Li, Y., J.X.T., “Single junction Polymer solar cells exceeding 10% power conversion efficiency.”, *Adv. Materials*, 27, pp.1035-1041, 2015.
- Chen, M., Fu, W., Shi, M., et al., 2013, “An ester-functionalized dike-topyrrolopyrrole molecule with appropriate energy levels for application in solution-processed organic solar cells,” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 1, no. 1, pp. 105–111.
- Chen, Y.-C., Yu, C.-Y., Fan, Y.-L., Hung, L.-I., Chen, C.-P., and Ting, C., 2010, “Low-bandgap conjugated polymer for high efficient photovoltaic applications,” *Chemical Communications*, vol. 46, no. 35, pp. 6503–6505.
- Chou, C. H. et al. “Metal-oxide interconnection layer for polymer tandem solar cells with an inverted architecture.” *Adv. Mater.* 23, 1282–1286 (2011).
- Chiang, C.K. et al. (1977) “Electrical conductivity in doped polyacetylene.” *Phys. Rev. Lett.*, 39 (17), 1098.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Chiang, C.K., C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, and A. G. MacDiarmid, “Electrical conductivity in doped polyacetylene,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 39, pp. 1098–1101, 1977.
- Cohen, A.J., Handy, N.C., “Dynamic Correlation”, *Molecular Physics*, 99, 607-615, 2001.
- Collins, P.G., Arnold, M.S., Avouris, P., 2001, “Engineering Carbon Nanotubes and Nanotube Circuits Using Electrical Breakdown.”, *Science*, Vol.292, Issue 5517, 706-709.
- Coren, M.J., 2018, “Portugal generated enough renewable energy to power the whole country in March.”
<https://qz.com/1245048/portugal-generated-enough-renewable-energy-to-power-the-whole-country-in-march/>, erişim tarihi: 22.01.2019.
- Colthup, N.B., Daly, L.H., Wiberley, S.E., “Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy.” 1990.
- Dai, L., Winkler, B., Dong, L., Tong, L., Mau, AWH., “Conjugated polymers for light emitting applications.” *Adv. Mater.*, 13, 915-925, 2001.
- Dale, M., Benson, S.M., 2013, “Energy Balance of the Global Photovoltaic (PV) Industry – Is the PV Industry a Net Electricity Producer?”, *Environ. Sci. Technol.*, 47 (7), 3482-3489.
- Dennler, G., Sariciftci, N.S., 2005, “Flexible Conjugated Polymer-Based Plastic Solar Cells.”, *Proceedings of the IEEE*, 93, 1429-1439.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Ditchfield, R., Hehre, W.J., Pople, J.A., “Self-consistent molecular-orbital methods. IX. An Extended Gaussian-type basis for molecular-orbital studies of organic molecules.”, *J.Chem.Phys.*, 54, 724-728., 1971.
- Diem, M., “Introduction to Modern Vibrational Spectroscopy”, John Wiley, New York, 1993.
- Dou, L. T. et al. “Tandem polymer solar cells featuring a spectrally matched lowbandgap polymer.” *Nat. Photon*, 6, 180-185 (2012).
- Dou, L., Chen, C.C., Yoshimura, K., Ohya, K., Chang, W.H., Gao, J., Liu, Y., Richard, E., Yang, Y., *Macromolecules* 2013, 46, 3384–3390.
- Dutta, P., Yang, W., Eom, S.H., Lee, S.-H., 2012, “Synthesis and characterization of triphenylamine flanked thiazole-based small molecules for high performance solution processed organic solar cells,” *Organic Electronics*, vol. 13, no. 2, pp. 273–282.
- Dyakonov, V., Frankevich, E., “On the role played by polaron pairs in photophysical processes in semiconducting polymers.”, *Chem. Phys.*, Vol. 227, pp. 203-217, 1998.
- Edwards, W.D., Weiner, B., Zerner, M.C., “On the low-lying states and electronic spectroscopy of iron(II) porphine.”, *J. Am. Chem. Soc.* 108, 2196-2204, 1986.
- Favini, G., Majorino, G., Simonetta, M., *Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat.* 38, 775, 1965.
- Forbes Magazine, 2014, “Trends in Silver Demand by the Solar Photovoltaic Industry”,
<https://www.forbes.com/sites/greatspeculations/2014/10/21/trends-in-silver-demand-by-the-solar-photovoltaic-industry/>

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Forrest, S.R., 2004, "The Path to Ubiquitous and Low-Cost Organic Electronics Appliances on Plastic.", *Nature*, Vol.428, No. 6986, 911-918.
- Friend, R.H. et al., 1999, "Electroluminescence in conjugated polymers.", *Nature*, Vol. 397, 121-128.
- Gaussian 16, Revision B.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
- Ghosh, A., "First-Principles Quantum Chemical Studies of Porphyrins.", *Acc.Chem.Res.*, 31(4), 189-198, 1998.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Ghost, A., Almloef, J., “Structure and Stability of cis-Porphyrin.”, *J. Phys. Chem.*, **99**, 1073-1075, 1995.
- Gilot, J., Wienk, M.M., Janssen, R.A.J., “Optimizing polymer tandem solar cell.”, *Adv. Mater.* **22**, E67-E71, 2010.
- Giustino, F., Snaith, H.J, 2016, “Toward Lead-Free Perovskite Solar Cells.”, *ACS Energy Lett.*, **1**, 6, 1233-1240.
- Gordon, M.S., 1980, “The isomers of silacyclopropane.”, *Chem. Phys. Lett.*, **76**, 163-168.
- Green, M. A. et al. Solar cell efficiency tables (version 39). *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **20**, 12–20, 2012.
- Gregg, B.A., Hanna, M.C., “Comparing organic to inorganic photovoltaic cells: Theory, experiment and simulation.”, *J. Appl. Phys.*, vol. **93**, pp. 3605-3614, 2003.
- Gunes, S., Neugebauer, H. & Sariciftci, N. S., “Conjugated polymer-based organic solar cells.”, *Chem. Rev.* **107**, 1324–1338, 2007.
- Gustafsson, G., Cao, Y., Treacy, G.M., Klavetter, F., Colaneri, N., Heeger, A.J., “Flexible Light-emitting diodes made from soluble conducting polymers.”, *Nature*, **357**, 477-479, 1992.
- Hadipour, A. et al. “Solution-processed organic tandem solar cells.”, *Adv. Funct. Mater.*, **16**, 1897-1903, 2006.
- Hailegnaw, B., Kirmayer, S., Edri, E., Hodes, G., Cahen, D., 2015, “Rain on Methylammonium Lead Iodide Based Perovskites: Possible Environmental Effects of Perovskite Solar Cells.”, *J. Phys. Chem. Lett.*, **6** (9), 1543-1547.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Hariharan, P.C., Pople, J.A., 1973, "The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies.", *Theoret. Chim. Acta*, 28: 213.

Hayer, A. et al., "Morphology dependence of the triplet excited state formation and absorption in polyfluorene.", *Phys. Rev. B.*, 71(24), 241302, 2005.

He. Z. et al., 2015, "Single-junction polymer solar cells with high efficiency and photovoltage.", *Nature Photonics* Vol.9, 174-179.

He, Z.C. et al., "Simultaneous enhancement of open-circuit voltage, shortcircuit current density, and fill factor in polymer solar cells." *Adv. Mater.*, 23, 4636-4643, 2011.

Head-Gordon, M., Pople, J.A., Frisch, M.J., "MP2 energy evaluation by direct methods.", *Chemical Physics Letters*, 153(6), 503-506, 1988.

Heeger, A.J., 2001, *Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials* *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40 (14), 2591.

Heeger, A.J., MacDiarmid, A.G., Shirakawa, H., 2000, *The Nobel Prize in Chemistry*.

<https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2000/summary/>, erişim tarihi: 22.01.2019.

Heisenberg, W., 1925, "Über quantentheoretische Umdeutung kinematischer und mechanischer Beziehungen.", *Z. Phys.* 33, 879-893 (1925)

Hennemann, M., Clark, T., "EMPIRE: a highly parallel semiempirical molecular orbital program: 1: self-consistent field calculations.", *J.Mol.Model.* 20, 2331, 2014.

Herzberg, G., "Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules.", D. Van Nostrand Company, New York, 1945.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang and A. J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1977, 578.

Hoeffler, S.F., Trimmel, G., Rath, T., “Progress on lead-free metal halide perovskites for photovoltaic applications: a review.”, *Monatsh Chem*, 148: 795, 2017.

Hu, B., Wu, Y., “Tuning magnetoresistance between positive and negative values in organic semiconductors.”, *Nat.Mater.*, 6, 985-991, 2007.

Jagadamma, L.K., Al-Senani, M., El-Labban, A., Gereige, I., Ngongang Ndjawa, G.O., Faria, J.C.D., Kim, T., Zhao, K., Cruciani, F., Anjum, D.H., McLachlan, M.A., Beaujuge, P.M., Amassian, A., 2015, “Polymer Solar Cells with Efficiency >10% Enabled via a Facile Solution-Processed Al-Doped ZnO Electron Transporting Layer.”, *Advanced Energy Materials* 5. p. DOI: 10.1002/aenm.201500204.

Jaworska, M., “Theoretical calculations for cobaltoporphyrin with nitric oxide as axial ligand.”, *Chem. Phys.* 332, 203-210, 2007.

Jewsbury, P.; Yamamoto, S.; Minato, T.; Saito, M.; Kitagawa, T., “The Proximal Residue Largely Determines the CO Distortion in Carbon Monoxy Globin Proteins. An ab initio Study of a Heme Prosthetic Unit.”, *J. Phys. Chem.*, 99, 12677, 1995.

Jo, J., Pron, A., Berrouard, P., et al., 2012, “A new terthiophene-thienopyrrolodione copolymer-based bulk heterojunction solar cell with high open-circuit voltage,” *Advanced Energy Materials*, vol. 2, no. 11, pp. 1397–1403.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Johansson, M.P., Sundholm, D., “Spin and charge distribution in iron porphyrin models:

A coupled cluster and density-functional study.”, J. Chem. Phys. 120, 3229-3236, 2004.

Jones-Bey, H.A., 2007, “Photovoltaics: Vibrational spectroscopy guides organic-solar-cell material design.”,

<https://www.laserfocusworld.com/articles/print/volume-43/issue-3/world-news/photovoltaics-vibrational-spectroscopy-guides-organic-solar-cell-material-design.html>, erişim tarihi: 22.01.2019.

Jordan, D.C., Kurtz, S.R., 2011, “Photovoltaic Degradation Rates – an Analytical Review.”,

Progress in Photovoltaics, Vol.21, Issue 1, 12-29.

Jørgensen, M., Norrman, K., Krebs, F.C., 2008, “Stability/degradation of polymer solar cells.”, Solar Energy Materials and Solar Cells, 92 (7), 686.

Kaltenbrunner, M., et al., 2012, “Ultrathin and lightweight organic solar cells with high flexibility,” Nat. Commun. 3, 770.

Kim, J. Y. et al., 2007, “Efficient tandem polymer solar cells fabricated by all-solution processing.”, Science 317, 222–225.

Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y., Miyasaka, T., 2009, "Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells". Journal of the American Chemical Society. 131 (17): 6050–6051.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Kola S., Sinha J., Katz H.E., 2012, "Organic transistors in the new decade:toward n-channel, printed, and stabilized devices.", J. Polym. Sci. PartB: Polym Phys 50:1090–120.
- Köhler, A., Bäessler, H., 2015, "Electronics Processes in Organic Semiconductors: An Introduction.", ISBN: 978-3-527-33292-2.
- Kroon, J. M., Veenstra, S.C., Sloof, L.H., Verhees, W.J.H., Koetse, M.M., Sweelssen, J., Schoo, H.F.M., Beek, W.J.E, Wienk, M.M., Janssen, R.A.J., Yang, X., Loos, J., Mihailetschi, V.D., Blom, P.W.M., Knol, J., Hummelen, J.C.Abst. Eur. Sol. Energy Conf.2005.
- Kroto, H.W. et al., 1985, "C₆₀ : Buckminsterfullerene.", Nature, 318 (6042), 162-163.
- Kymakis, E., Amaratunga, G., 2005, "Carbon nanotubes as electron acceptors in polymeric photovoltaics.", Adv. Mater. Sci., 10, 300-305.
- Landerer, D. et al. 2011, "Enhanced thermal stability of organic solar cells comprising ternary D-D-A bulk-heterojunctions." Flexible Electronics, 1, 11.
- Lane, P.A., Rostalski, J., Giebeler, C., Martin, S.J., Bradley, D.D.C., Meissner, D., Sol., 2000, "Electroabsorption studies of phthalocyanine/perylene solar cells.", Energy Mater. Sol. Cells., 63, 3-13.
- Larkin, P., 2011, "Infrared and Raman Spectroscopy 1st Edition Principles and Spectral Interpretation.", ISBN: 9780123869845.
- Lee, C., Yang, W., Parr, R. G., 1988, "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density.", Phys. Rev. B, 37, 785-789.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Lee, C.H., Yu, G., Moses, D., Pakbaz, K., Zhang, C., Sariciftci, N.S., Heeger, A.J., Wudl, F., 1993, "Sensitization of the photoconductivity of conjugated polymers by C: Photoinduced electron transfer," *Phys. Rev. B*, vol. 48, pp. 15425–15433.
- Li, G. et al., 2005, "High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends," *Nat. Mater.* 4, 864–868.
- Li, G., Zhu, R., Yang, Y., 2012, "Polymer Solar Cells", *Nature Photonics*, 6, 153-161.
- Li, Y., Lu, D., Wong, C.P., 2010, "Electrical Conductive Adhesives with Nanotechnologies", Springer, ISBN: 978-0-387-88783-8.
- Liao, M.-S., Scheiner, S., 2002, "Comparative study of metal-porphyrins, -porphyrazines, and -phthalocyanines.", *Journal of Computational Chemistry*, 23 (15), 1391-1403.
- Liao, M.-S., Scheiner, S., 2002, "Electronic structure and bonding in metal porphyrins, metal=Fe, Co, Ni, Cu, Zn.", *J. Chem. Phys.* 117 (1), 205-219.
- Liang, Y. Y. et al., 2010, "For the bright future—bulk heterojunction polymer solar cells with power conversion efficiency of 7.4%.", *Adv. Mater.* 22, E135–E138.
- Liedenbaum, A. J. F., Vleggaar, J. J. M., 1998, *Philips Journal of Research*, 51, 511.
- Lijima, S., 1991, "Helical microtubes of graphitic carbon", *Nature*, 354, (6348), 56-58.
- Lim, D.C., Kim, K.D., Park, S.Y., et al., 2012, "Towards fabrication of high-performing organic photovoltaics: new donor-polymer, atomic layer deposited thin buffer layer and plasmonic effects," *Energy & Environmental Science*, vol. 5, no. 12, pp. 9803

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Linnanto, J., Korppi-Tommola, J., 2006, "Quantum chemical simulation of excited states of chlorophylls, bacteriochlorophylls and their complexes.", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8, 663-687.
- Lu, S., 2007, "Solar Cells based on organic materials may provide low-cost power.", SPIE Newsroom.
- Lumo*, version 1.0.1; Matthew T. Kieber-Emmons: Ephrata, PA, 2012.
- Mankins, J.C., 2013, "The Case for Space Solar Power", Virginia Edition Publishing., ISBN: 9780991337002.
- Manser, J.S., Christians, J.A., Kamat, P.V., 2016, "Intriguing Optoelectronic Properties of Metal Halide Perovskites". *Chemical Reviews*. 116 (21): 12956–13008.
- Mayer, A.C., Scully, S.R., Hardin, B.E., Rowell, M.W., McGehee, M.D., 2007, "Polymer Based Solar Cells.", *Materials Today*, Vol.10, Number 11, 28-33.
- Meier, R.J., 2007, "Calculating the vibrational spectra of molecules: An introduction for experimentalists with contemporary examples.", *Vib. Spectrosc.*, 43, 26-37.
- Miehlich, B., Savin, A., Stoll, H., Preuss, H., 1989, "Results obtained with the correlation energy density functionals of Becke and Lee, Yang and Parr.", *Chem. Phys. Lett.*, 157-200.
- Moller, C., Plesset, M.S., 1934, "Note on an approximation treatment for many-electron systems.", *Phys. Rev.* 1934, 46, 618.
- National Renewable Energy Laboratory. Best research-cell efficiency chart, 2018, <https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png>

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Nature, 2019, <https://www.nature.com/subjects/conjugated-polymers>

Nelsen, S. F., Weaver, M. N., Yamazaki, D., Komatsu, K., Rathore, R., Bally, T., 2011,

“Calculations of the optical spectra of hydrocarbon radical cations based on Koopmans’ theorem.”, Journal of Physical Chemistry A., 111 (9), 1667-1676.

Nelson, J., 2011, “Polymer:fullerene bulk heterojunction solar cells.”, Materials Today, 14 (10): 462-470.

Neugebauer, H. Electrochem. Soc., Proc. 2002, 12, 19.

Norway, Ministry of Petroleum and Energy, 2016, “Renewable Energy Production Norway”, <https://www.regjeringen.no/en/topics/energy/renewable-energy/renewable-energy-production-in-norway/id2343462/>, erişim tarihi: 24/02/2019.

Opalka, D., Domcke, W., 2010, “High-order expansion of T-2 x e Jahn-Teller potential-energy surfaces in tetrahedral systems.”, Chemical Physics Letters, 494 (4-6), 134-138.

Padinger, F., Rittberger, R.S., Sariciftci, N.S., 2003, “Effects of Postproduction Treatment on Plastic Solar Cells.”, Adv. Funct. Mater. 13, 85.

Park, S., Jeong, J., Hyun, G., Kim, M., Lee, H., Yi, Y., 2016, “The origin of high PCE in PTB7 based photovoltaics: proper charge neutrality level and free energy of charge separation at PTB7/PC₇₁BM interface.” Scientific Reports, 6,35262

Parusel, A.B.J., Grimme, S., 2001, “DFT/MRCI calculations on the excited states of porphyrin, hydroporphyrins, tetrazaporphyrins and metalloporphyrins.”, J. Porph. Phthalocyan., 5, 225-232.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Pearson, R. G., 1969, "Symmetry rule for predicting molecular structures.", Journal of the American Chemical Society, 91 (18), 4947-4955.
- Pelletier, M.J., 1999, "Analytical Applications of Raman Spectroscopy.", Blackwell Science, London., ISBN: 978-0-632-05305-6.
- Perdew, J.P., 1986, "Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas.", Phys. Rev. B, 33, 8822-8824.
- Perepichka IF, Perepichka DF, Meng H, Wudl F., 2005, "Light-emitting poly-thiophenes.", Adv. Mater.,17:2281–305.
- Peterson, K.A, Dunning, T.H., 1997, Journal of Chemical Physics, 106, 4119-4140.
- Peumans, P.,Yakimov, A., Forrest, S. R., 2003, "Small molecular weight organic thinfilm photodetectors and solar cells.", J. Appl. Phys., 93, 3693–3723.
- Po, R., Carbonera, C., Bernardi, A., Tinti, F., Camaioni, N., 2012, "Polymer- and carbon-based electrodes for polymer solar cells: Toward low-cost, continuous fabrication over large area", Solar Energy Materials and Solar Cells., 100: 97.
- Popescu, L.M., 2008, "Fullerene based Organic Solar Cells.", PhD thesis, University of Groningen, 106.
- Pople, J. A., Lathan, W. A., Hehre, W. J., 1971, "Molecular orbital theory of the electronic structure of organic compounds. VI. Geometries and energies of small hydrocarbons.", Journal of the American Chemical Society, 93 (4), 808-815.
- Pulfrey, L.D., 1978, "Photovoltaic Power Generation.", New York: Van Nostrand Reinhold Co. ISBN 9780442266400.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Radon, M., Broclawik, E., 2007, "Peculiarities of the Electronic Structure of Cytochrome P450 Compound I: CASPT2 and DFT Modeling.", *Journal of Chemical Theory and Computation*, 3 (3), 728-734.
- Radon, M., Pierloot, K., 2008, "Binding of CO, NO, and O₂ to Heme by Density Functional and Multireference ab initio Calculation.", *J. Phys. Chem. A*, 112 (46), 11824-11832.
- Radon, M., Broclawik, E., Pierloot, K., 2010, "Electronics Structure of Selected {FeNO}⁷ Complexes in Heme and Non-Heme Architectures: A Density Functional and Multireference ab Initio Study.", *J. Phys. Chem. B* 114 (3), 1518-1528.
- Rajamanickam, N. et al., 2016, "Stable and durable CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells at ambient conditions.", *Nanotechnology*, Vol. 27, Number 23.
- Rassolov, V.A., Ratner, M.A., Pople, J.A., Redfern, P.C., Curtiss, L.A., 2001, "6-31G* basis set for third-row atoms.", *J. Comp. Chem.*, 22, 976-984.
- Renz, M., Theilacker, K., Lambert, C., Kaupp, M., 2009, "A reliable quantum-chemical protocol for the characterization of organic mixed-valence compounds.", *Journal of the American Chemical Society*, 131 (44), 16292-16302.
- Renz, M., Kess, M., Diedenhofen, M., Klamt, A., Kaupp, M., 2012, *Journal of Chemical Theory and Computation*, 8 (11), 4189-4203.
- Rohmer, M.-M., 1985, "Electronic ground state of iron(II)porphyrin. Ab initio SCF and CI calculations and computed electron deformation densities.", *Chem. Phys. Let.*, 116, 44-49.
- Rostalski, J., Meissner, D., 2000, "Photocurrent spectroscopy for the investigation of charge carrier generation and transport mechanisms in organic p/n-junction solar cells.", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 63, 37.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Sariciftci, N.S. et al., 1993, "Semiconducting polymer-buckminsterfullerene heterojunctions:

Diodes, photodiodes, and photovoltaic cells.", *Appl. Phys. Lett.* 62, 585.

Sariciftci, N.S., 1997, "Primary Photoexcitations in Conjugated Polymers: Molecular Exciton

Versus Semiconductor Band Model.", World Scientific, ISBN: 978- 9810228804.

Sariciftci, N.S., Smilowitz, L., Heeger, A.J., Wudl, F., 1993, "Semiconducting polymers (as

donors) and buckminsterfullerene (as acceptor): Photoinduced electron transfer and heterojunction devices," *Synth. Met.*, Vol. 59, 333–352.

Sathyanarayana, D.N., 1996, "Vibrational Spectroscopy: Theory and Applications.", New

Age Int. Pvt. Ltd. Publishers, ISBN: 978-8122409390.

Scharber, M. C., Mühlbacher, D., Koppe, M., Denk, P., Waldauf, C., Heeger, A. J., Brabec,

*C. J., 2006, "Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells—Towards 10 % Energy-Conversion Efficiency", *Advanced Materials*. 18 (6): 789.*

Scharber, M.C, Schultz, N.A., Sariciftci, N.S., Brabec, C.J., 2003, "Optical- and

photocurrent-detected magnetic resonance studies on conjugated polymer/fullerene composites," *Phys. Rev. B*, vol. 67, 852 021–852 027.

Scherf, U., Neher, D., editors, 2008, "Polyfluorenes.", *Adv Polym Sci*, 212:322.

Scherf, U., List, E.J.W., 2002, "Semiconducting polyfluorenes-towards reliable structure-

property relationships.", *Adv Mater*, 14:477–87.

Scherlis, D.A., Estrin, D.A., 2002, "Structure and spin-state energetics of an iron porphyrin

model: An assessment of theoretical methods.", *International Journal of Quantum Chemistry*, 87 (3), 158-166.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Schneider, A.M., “History and Function of Polymer-Based Organic Photovoltaic Cells.”,

<https://www.energy-learning.com/index.php/78-what-s-new/142-history-and-function-of-polymer-based-organic-photovoltaic-cells>, erişim tarihi: 22.01.2019.

Schrader, B., 1995, “Infrared and Raman Spectroscopy, Methods and Applications”, VCH, New York, NY., ISBN: 3-527-26446-9.

Schrödinger, E., 1926, “Quantisierung als Eigenwertproblem.”, Annalen der Physik, 384 (4), 273-376.

Schrödinger Release 2017-1: MacroModel, Schrödinger, 2017, LLC, New York, NY.

Seeley, J.A.B., A., 2003, “Ligth-Emitting Diodes from Polyfluorenes; Characterisation and Stability of Performance.”, PhD Thesis, University of Cambridge.

Shaheen, S.E., Radspinner, R., Peyghambarian, N., Jabbour, G.E., 2001, “Fabrication of bulk heterojunction plastic solar cells by screen printing,” Appl. Phys. Lett., vol. 79, pp. 2996–2998.

Shaheen, S.E. et al., 2001, “2.5% efficient organic plastic solar cells.”, Appl. Phys. Lett., 78, 841.

Sharp Corporation, 2012, Sharp Develops Concentrator Solar Cell with World’s Highest Conversion Efficiency of 43,5%,

<http://www.sharp-world.com/corporate/news/120531.html>

Shi. W., 2016, “Fullerene isomers for Organic Photovoltaics”, PhD Thesis, Queen Mary University of London.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Shubina, T. E., 2010, "Computational studies on properties, formation, and complexation of M(II)-porphyrins.", *Advances in Inorganic Chemistry*, Vol. 62, 261-299.
- Shubina, T. E., Clark, T., 2010, "Catalysis of the Quadricyclane to Norbornadiene Rearrangement by SnCl₂ and CuSO₄", *Zeitschrift fur Naturforschung - Section B Journal of Chemical Sciences*, 65 (3), 347-356.
- Silva, C. et al., 2002, "Exciton and polaron dynamics in a step-ladder polymeric semiconductor: the influence of interchain order.", *J. Phys. Condens. Matter*, 14 (42), 9803.
- Singh, U.C., Kollman, P.A., 1986, *J. Comput. Chem.*, 718, 7.
- Sirringhaus, H., Kawase, T., Friend, R.H., Shimoda, T., Inbasekaran, M., Wu, W., Woo, E.P., 2000, "High-resolution inkjet printing of all-polymer transistor circuits," *Science*, vol. 290, 2123–2126.
- Sista, S. et al., 2010, "Highly efficient tandem polymer photovoltaic cells.", *Adv. Mater.* 22, 380–383.
- Sista, S., Hong, Z. R., Chen, L. M., Yang, Y., 2011, "Tandem polymer photovoltaic cells- current status, challenges and future outlook." *Energy Environ. Sci.* 4, 1606–1620 .
- Small, C. E. et al., 2012, "High-efficiency inverted dithienogermolethienopyrrolodione-based polymer solar cells.", *Nat. Photon.*, 6, 115–120.
- Smee, A., 1849, "Elements of electro-biology; or the voltaic mechanism of man; of electro-pathology, especially of the nervous system; and of electro-therapeutics.", London: Longman, Brown, Green and Longmans, 15.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Sondergaard, R. et al., 2012, “Roll-to-roll fabrication of polymer solar cells.”, *Mater. Today*, 15, 36-49.
- Song, J., Yang, Y., Zhao, Y. L., Che, M., Zhu, L., Gu, X.Q., and Qiang, Y.H., 2017, *Mater.Sci. Eng. B* 217 18.
- Stephens, P.J., Devlin, F.J., 1994, Chabalowski, C.F., Frisch, M.J., “Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields.”, *J.Phys.Chem.* 98, 11623-11627.
- Strickland, N., Harvey, J.N., 2007, “Spin-Forbidden Ligand Binding to the Ferrous-Heme Group: Ab initio and DFT Studies.”, *Journal of Physical Chemistry B*, 111 (4), 841-852.
- Stuart, B.H., 2004, “Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications”, Wiley, ISBN: 978-0-470-85428-0.
- Su, W.P., Schrieffer, J.R., Heeger, A.J., 1979, “Solitons in polyacetylene,” *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 42, pp. 1698–1701.
- Sweden, Government Offices of Sweden, 2017, “The Climate Policy Framework”, <https://www.government.se/articles/2017/06/the-climate-policy-framework/> erişim tarihi: 24/02/2019.
- Sze, S.M., 1981, “Physics of Semiconductor Devices, 2nd Edition.”, John Wiley & Sons, New York.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- T. Clark, 1997, “The Quadricyclane to Norbornadiene Radical-Cation rearrangement – an ab initio and density functional study.”, *Acta Chemica Scandinavica*, 51 (5), 646-652.
- Taguchi, M., vd., 2014, “24.7% Record Efficiency HIT Solar Cell on Thin Silicon Wafer.”, *IEEE Journal of Photovoltaics*, 4, 96-99.
- Tang, C.W., 1986, “Two-layer organic photovoltaic cell.” *Applied Physics Letters* 48, Volume. 2, p.183-185.
- Taşal, E., Sıdır İ., Gülseven Sıdır., Y., Kumalar, M., 2010, *Journal of Molecular Structure* 964, 134 – 151.
- Taşal, E., Kumalar, M., 2012, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 96, 548 – 562.
- Taşal, E., vd., 2009, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 72, 4, 801-810.
- Taşal, E., Kumalar, M., 2012, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 95, 282-299.
- Taşal, E., vd., 2009, *Journal of Molecular Structure*, 923, 1-3, 141-152.
- Taşal, E., Kumalar, M., 2013, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 101, 204 – 217.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Taşal, E., Kumalar, M., 2014, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 124, 687 – 696.
- Tessler. N., 2015, “Adding 0.2 V to the open circuit voltage of organic solar cells by enhancing the built-in potential.”, *Jour. Appl. Phys.*, 118, 215501.
- Thompson, B.C., Frechet, J.M., 2008, “Polymer-fullerene composite solar cells.”, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47, 58–77.
- Vancoillie, S., Zhao, H., Radon, M., Pierloot, K., 2010, “Performance of CASPT2 and DFT for Relative Spin-State Energetics of Heme Models.”, *Journal of Chemical Theory and Computation*, 6 (2), 576-582.
- Vosko, S.H., Wilk, L., Nusair, M., 1980, “Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis.”, *Can. J. Phys.* 58, 1200-1211.
- Warshel, A., Levitt, M., 1976, “Theoretical studies of enzymic reactions: Dielectric, electrostatic and steric stabilization of the carbonium ion in the reaction of lysozyme”, *J. Mol. Biol.*, 227, 103 (1976)
- Wayland, B. B., Minkiewicz, J.V., Abd-Elmageed, M. E., 1975, *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 2795-2801.
- Wei, F. et al., 2017, “Synthesis and Properties of a Lead-Free Hybrid Double Perovskite: $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{AgBiBr}_6$.”, *Chem.Mater.*, 29, (3), 1089-1094.
- Weigend, F.; Häser, M., 1997, “RI-MP2: first derivatives and global consistency.”, *Theor. Chem. Acc.*, 97, 331-340.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Weinberger B.R.; et al., 1982, "Polyacetylene photovoltaic devices". Synth.Metals 4. 4(3): 187–197.
- Wienk, M.M. et al., 2003, "Efficient methano[70]fullerene/MDMO-PPV bulk heterojunction photovoltaic cells.", Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 42 (29), 3371-3375.
- Williams, R., 1960, "Becquerel Photovoltaic Effect in Binary Compounds.", J. Chem. Phys. 32, 1505.
- Wilson, A.K., Woon, D.E., Peterson, K.A., Dunning, T.H., 1999, Journal of Chemical Physics, 110, 7667-7676.
- Wilson, E. B., Jr., 1941, "Some Mathematical Methods for the Study of Molecular Vibrations". J. Chem. Phys. 9 (1), 76–84.
- Wilson, E.B., Decius, J.C., Cross, P.C., 1955, "Molecular Vibrations: The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra.", McGraw-Hill, New York, NY., ISBN: 9780486639413.
- Würfel, P., 2009, "Physics of Solar Cells: From Basic Principles to Advanced Concepts, 2nd Edition.", Wiley, ISBN: 978-3-527-40857-3.
- Xie LH, Ling QD, Hou XY, Huang W., 2008, J Am Chem Soc, 130, 2120–1.
- Xu, S., Kim., E.H., Wei, A., Negishi, E.-C., 2014, "Pd and Ni Catalysed cross-coupling reactions in the synthesis of organic electronic materials", Science and Technology of Adv. Mat. Vol.15, Number 4.
- Xue, J., Rand, B.P., Uchida, S., Forrest, S.R., 2005, "A Hybrid Planar-Mixed Molecular Heterojunction Photovoltaic Cell.", Adv.Mat., Vol.17, Issue.1, 66-71.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Yanai, T., Tew, D.P., Handy, N.C., 2004, “A new hybrid exchange-correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP).”, *Chemical Physics Letters*, 393, 51-57.
- Yang, J. et al., 2011, “A robust inter-connecting layer for achieving high performance tandem polymer solar cells.”, *Adv. Mater.* 23, 3465–3470.
- Yip, H.L., Yen, A.K.-Y., 2012, “Recent advances in solution-processed interfacial materials for efficient and stable polymer solar cells.”, *Energy and Environmental Science* 5, p.5594-6011.
- You, J. et al., 2013, “A polymer tandem solar cell with 10.6% power conversion efficiency.”, *Nature Comm.*, 4, 1446.
- Yu, G. et al., 1995, “Polymer photovoltaic cells: enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions.”, *Science* 270, 1789–1791.
- Zhang, S., Ye, L., Zhang, H., Hou, J., 2016, “Green-solvent-processable organic solar cells.”, *Materials Today*, 19, 9, 533-543.
- Zhao, Y., Truhlar, D.G., 2008, *Theoretical Chemistry Accounts*, 120, 215-241.
- Zhao, W., Zhang, S., Zhang, Y., Li, S., Liu, X., He, C., Zheng, Z., Hou, J., 2017, “Environmentally Friendly Solvent-Processed Organic Solar Cells that are Highly Efficient and Adaptable for the Blade-Coating Method.”, *Adv. Mat.* Vol.30, Issue 4, 1704837.
- Zu, H., Wei, J., Wang, K., Wu, D., 2009, “Applications of carbon materials in photovoltaic solar cells.”, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 93, 1461-1470.
- Zwaans, R., van Lenthe, J. H., den Boer, D. H. W., 1996, *J. Mol. Structure (Theochem)*, 367.