



Boyaya Duyarlı Güneş Pillerinde Trifenilamin Tabanlı Organik Boyaların Kuantum Kimyasal Hesaplamaları

Zeynep Şilan TURHAN¹

Makalenin Alanı: Kimya

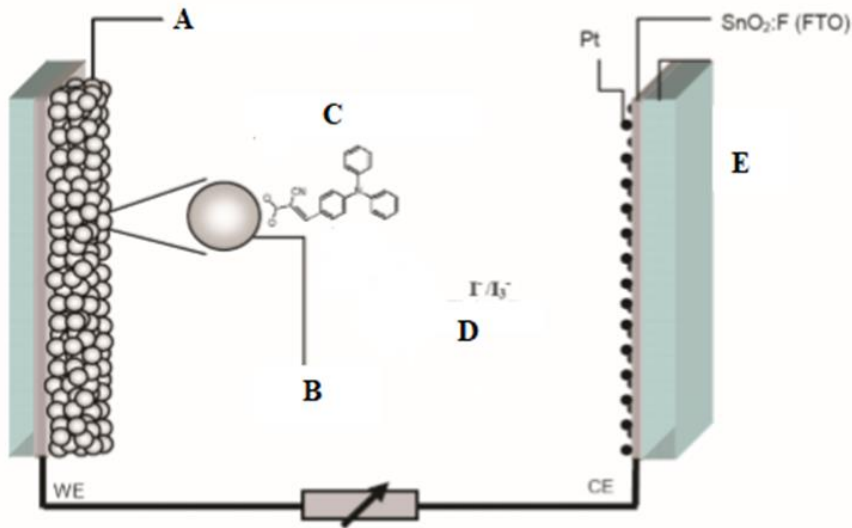
Makale Bilgileri	Öz
Geliş Tarihi 26.05.2021	Bu çalışmada organik boya esaslı güneş pili hücrelerinde (DSSC) kullanılmak üzere trifenilamin (TFA) tabanlı organik moleküllerin kuantum kimyasal hesaplamaları yapılmış ve yorumlanmıştır. DSSC molekülleri elektronu itme-çekme sistemi ile çalıştığı için TFA-1 bileşimini donör-akseptör (D-A), TFA-2 ve TFA-3 bileşiklerinin dizilimi donör- π köprü-akseptör (D- π -A) şeklinde tasarlanmıştır. Daha sonra çalışılan moleküller donör kısımlarına farklı ikame gruplarla zincir uzatma yapılarak TFA1a'dan TFA3c'ye genişletilmiştir. Tüm moleküllerin yapılarını ve absorpsiyon spektrumlarını araştırmak için yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) ve zamana bağımlı yoğunluk fonksiyonel teorisi (TD-DFT) hesapları kullanılmıştır. Sonuçta; geometriler, TFA tabanlı boyalarda kuvvetli eşleşmenin olduğunu; elektronik yapılar, donörden akseptöre molekül içi yük transferinin gerçekleştiğini göstermektedir.
Kabul Tarihi 22.06.2021	
Anahtar Kelimeler Organik boya Trifenilamin DSSC Donör Akseptör	
Article Info	Abstract
Received 26.05.2021	In this study, quantum chemical calculations of triphenylamine (TPA) based organic molecules for use in organic dye based solar cell (DSSC) have been made and interpreted. Since DSSC molecules work with the electron push-pull system, the TPA1 compound is designed as donor-acceptor (D-A), and the sequence of TPA2 and TPA3 compounds is donor- π bridge-acceptor (D- π -A). Later, the studied molecules were extended from TPA1a to TPA3c by chain extension with different substitution groups on the donor side. Density functional theory (DFT) and time dependent density functional theory (TD-DFT) calculations are used to investigate the structures and absorption spectra of all molecules. In the event; geometries show that there is a strong match in TPA based paints; electronic structures show that intramolecular charge transfer takes place from donor to acceptor.
Accepted 22.06.2021	
Keywords Organic dye Triphenylamine DSSC Donor Acceptor	

1. GİRİŞ

Geniş bant aralıklı yarıiletkenler, yüzeylerinde organik boyalar adsorplanarak görünür bölgeye duyarlı hale getirilebilirler. Daha önce, geniş bant aralıklı yarı iletkenlerin boya kullanarak görünür bölgeye duyarlı hale getirilmesi Fujihira (Fujihira et al., 1977) tarafından rapor edilmiştir. Organik boya esaslı güneş pili, diğer bir ifadeyle Grätzel pili, herhangi bir kimyasal dönüşüme gerek duymaksızın foton enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren yarıiletken, boya ve elektrolit gibi üç ayrı katmanı bir araya getiren bir yapıdır (Grätzel, 2005).

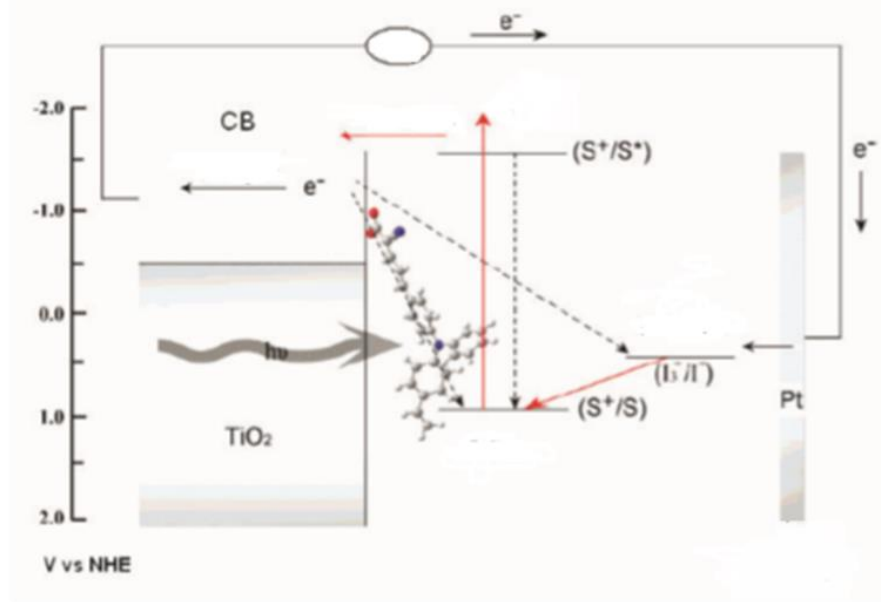
¹ İğdır Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü-İğdır; e-mail: zeynepilanturhan@hotmail.com;
ORCID: 0000-0002-3587-2576 (Sorumlu Yazar)

Boya sensörlü güneş pili, iletken cam yüzeyine kaplanmış nanokristal yapının (genelde TiO_2) organik boya ile duyarlaştırılması ile oluşturulan yarıiletken film (çalışma elektrotu), platin kaplı iletken cam (sayıcı elektrot) ve çalışma elektrotu ile sayıcı elektrotu birbirine bağlayan ve TiO_2 tabakasının gözeneklerini dolduran boşluk iletken malzemeden meydana gelmektedir. Sıvı elektrolitli pillerde, boşluk iletken malzeme, organik çözünen içerisinde (genelde nitriller) iyodür /triiodür (I^-/I_3^-) redoks çiftinden meydana gelmektedir. Uçuculuğu yüksek çözgenli elektrolitlerde iyi bir yalıtım gerekmektedir. Şekil 1’de organik boya sensörlü güneş pilinin şeması verilmiştir. TiO_2 ’e alternatif olarak, ZnO (Rensmo et al., 1997) ve SnO_2 yarıiletkenleri de (Stergiopoulos et al., 2003) sıklıkla kullanılmaktadır. Hangi yarıiletkenin kullanılacağı kullanılan boya ile de doğrudan ilişkilidir. Ancak, verim açısından şu ana kadar en iyi sonucu TiO_2 vermiştir.



Şekil 1. Organik boya esaslı güneş pilinin şematik gösterimi.

Şekil 2, organik boya esaslı güneş pili içerisinde meydana gelen elektron transfer sürecini göstermektedir. Organik boya esaslı güneş pilini meydana getiren malzemelerin indirgenme (LUMO) ve yükseltgenme (HOMO) enerji seviyeleri, elektron göçünün istenilen yönde ve istemli olarak gerçekleşmesine uygun olacak şekilde seçilmektedir.



Şekil 2. DSSC'nin çalışma prensibi

Organik boya esaslı güneş pilinin çalışmaya başlaması, ışığın nanokristal titanyum dioksit üzerine adsorblanmış olan boya molekülleri tarafından soğurulması ile olmaktadır. Işığı soğuran boya uyarılmış hale geçmektedir. Uyarılan boya molekülü bir elektronunu titanyum dioksidin iletkenlik bandına (CB) enjekte etmektedir. Enjekte edilen elektronlar, TiO₂ filmindeki nanokristal yapılı ağ boyunca ilerleyerek saydam elektroda ulaşmakta, buradan da dış devreye geçmektedirler. Bir elektronunu TiO₂'in iletkenlik bandına aktarmasıyla oluşan boya katyonları redoks çifti içeren elektrolit tarafından nötral hale indirgenmektedir (Zafer, 2006). Yükseltgenen elektrolit ise dış devre üzerinden platin ile kaplanmış elektroda gelen elektron tarafından indirgenmektedir. Bu şekilde organik boya esaslı güneş pilinin çalışması sırasında net yük her zaman sıfırdır ve kimyasal olarak bir değişme meydana gelmemektedir (Zafer, 2006). Bu elektron aktarım süreçleri sonunda foto-akım meydana gelmektedir. Organik boya esaslı güneş pilinde sürekli akım elde etmek için bu redoks reaksiyonlarının devamlı tekrarlanması gerekmektedir. Grätzel ve grubunun (2005) yapmış olduğu çalışmalarda (Nazeeruddin et al., 1993), Ru (DCBPY)₂ (NCS)₂ esaslı TiO₂ güneş pili performansında belirgin bir düşme meydana gelmeden en az 107 adet devir yaptığı ölçülmüştür.

Organik boya esaslı güneş pillerinin yapımında kullanılmak amacıyla çok değişik boya sentezleri yapılmaktadır. Bu boyaların organik güneş pillerinde verimli olabilmesi için bazı temel özelliklere sahip olması gerekir (Kim et al., 2006). Boyanın, görünür bölgede (400-700 nm) soğurma yapması gerekmektedir. Enerji kayıplarını azaltmak ve foto-voltajı mümkün olan

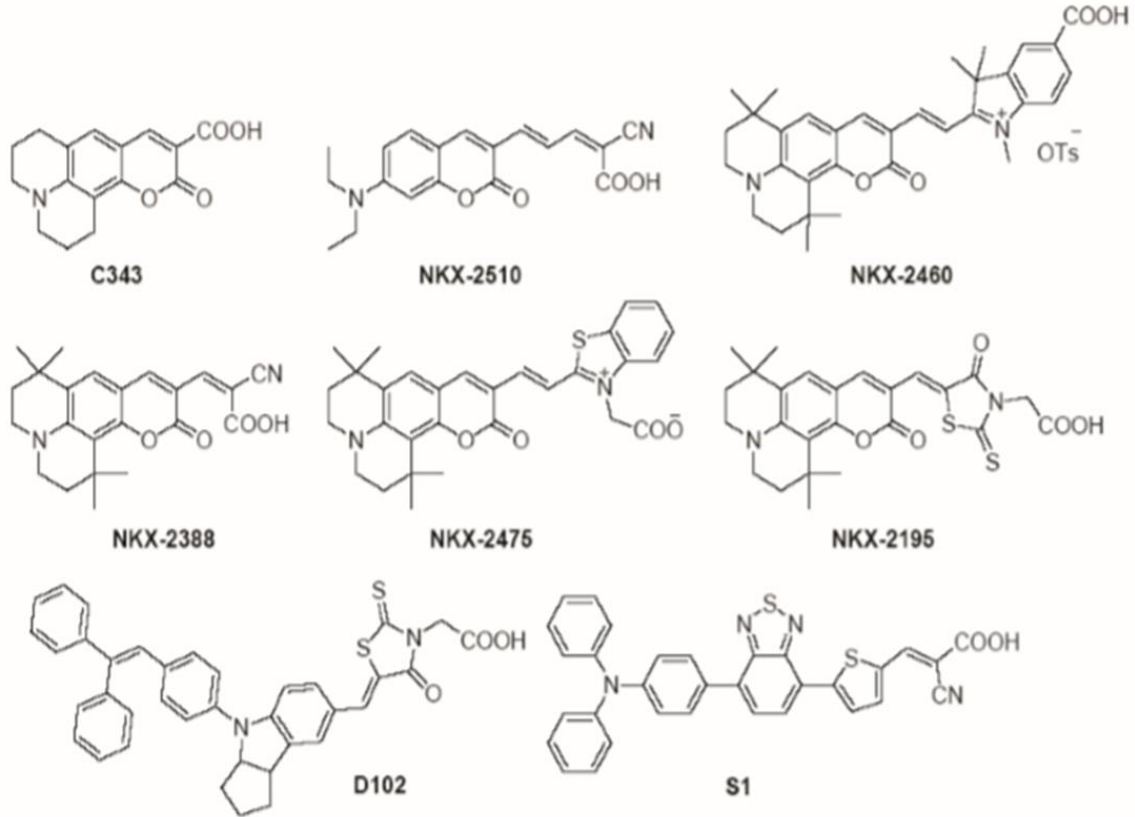
en yüksek seviyede tutmak için boyanın uyarılmış hal enerjisi (LUMO), TiO_2 'in iletkenlik bandının çok az üzerinde (daha negatif) ve enerji farkı da elektron transferine izin verecek yeterlilikte olmalıdır (Bignozzi et al., 2000). Aynı şekilde boyanın rejenere edilebilmesi için temel hal enerji düzeyi (HOMO) de elektrolitin redoks potansiyelinden daha pozitif olmalıdır (Qin et al., 2007). Boyanın uyarılmış halinden TiO_2 'in iletkenlik bandına yapılan elektron transferi, floresans, fosforesans veya karanlık süreç gibi sönmeme reaksiyonlarına imkan vermemek için çok hızlı olmalıdır. TiO_2 yüzeyine adsorplanmış olan boya, çalışma koşullarında (yarıiletken-elektrolit ara yüzeyinde) 20 yıl süreyle kararlı olmalıdır. Yarıiletken yüzeyine kuvvetli adsorpsiyon yapabilmelidir. Boya yüksek çözünürlüğe sahip olmalıdır ve yarıiletken yüzeyine tutunabilecek bağlayıcı grup içermelidir.

Boya duyarlaştırıcılı güneş hücreleri için boya tasarımında göz önüne alınması gereken birçok parametre vardır: Boya geniş bir absorpsiyon spektrumu içermeli ve mümkünse IR bölgesinde absorpsiyon yapmalıdır. Tasarlanan boya yüksek sönmeme katsayısına sahip olmalıdır (bu özelliğe sahip boya, ince yarı iletken film kullanımında dahi yüksek foton absorpsiyonu sağlar. Tasarlanan boya, metal oksit yarı iletkenin yüzeyine kuvvetlice bağlanabilmelidir. Dolayısıyla, tasarlanan boyada $-COOH$, $-H_2PO_3$, $-SO_3H$ gibi bağlayıcı grupların bulunması gereklidir. Boyanın enerji seviyeleri, anorganik yarı iletkenin iletkenlik bandı ve boşluk iletim malzemesi görevi de gören redoks çifti ile uyumlu olmalıdır. Olası büyük ölçek üretimi için, kolay ve anlaşılabilir sentez prosedürüne sahip olmalıdır. Geri dönüşüm kolaylığına ve düşük toksisiteye sahip olmalıdır. Tasarlanan boya yarıiletken yüzeyinde çökme yapmamalıdır. Boya, elektrokimyasal kararlılıkta olmalıdır. Kullanımının uzun ömürlü olması açısından, ışığa ve ısıya karşı dayanıklı olması gerekir.

Uchida'nın internet sayfasında boyalar genel olarak metal içeren organik boyalar (organometalik kompleksler) ve metal içermeyen organik boyalar olmak üzere iki grupta toplanmıştır. Organometalik kompleksler grubuna dahil olan rutenyum boyaları şimdiye kadar organik güneş pillerinde en yüksek verimliliğin sağlandığı boyalardır. Bilindiği gibi konjüge sistemin artmasıyla birlikte absorpsiyon bandı genişler (Chatterjee et al., 2010). Rutenyum polipiridil boyaları bugüne kadar en yüksek verim gösteren boyalar olmalarına rağmen ideal boyalar değildirler. Bu boyaları sınırlayan faktörler arasında sentezlerinin zor olması, çıkış maddelerinin pahalı olması, molar soğurma katsayılarının düşük olması ve güneş spektrumunun çok dar bir aralığında soğurma yapmaları sayılabilir.

Metal kompleksleriyle ilgili bahsedilen sınırlayıcı sebeplerden dolayı son yıllarda metal içermeyen organik kromoforlara olan ilgi artmıştır. 2000 yılında Sayama ve grubu "Mb(18)-N" olarak adlandırılan %4.2 lik verim gösteren bir merosiyanin türevi yayınlamıştır (Sayama et al.,

2000). Bilindiği gibi bu çalışmadan önce sentezlenen organik boyaların verimi %1,3 ü geçememiştir (Tsubomura et al., 1976; Rao et al., 1997; Nasr et al., 1996; Ferrere et al., 1997; Sayama et al., 1998). Bu boyalar; Ftalosiyanın boyaları, kumarin boyaları, indolin boyaları, triarilamin boyaları, karbazol boyaları, perilen boyalarıdır. Organik boyaların Rutenyum tabanlı kromoforlara göre bazı üstünlükleri vardır. Öncelikle daha yüksek molar soğurma katsayısına sahiptirler ve kısa sentez yöntemlerinden dolayı daha kolay modifiye edilebilirler.

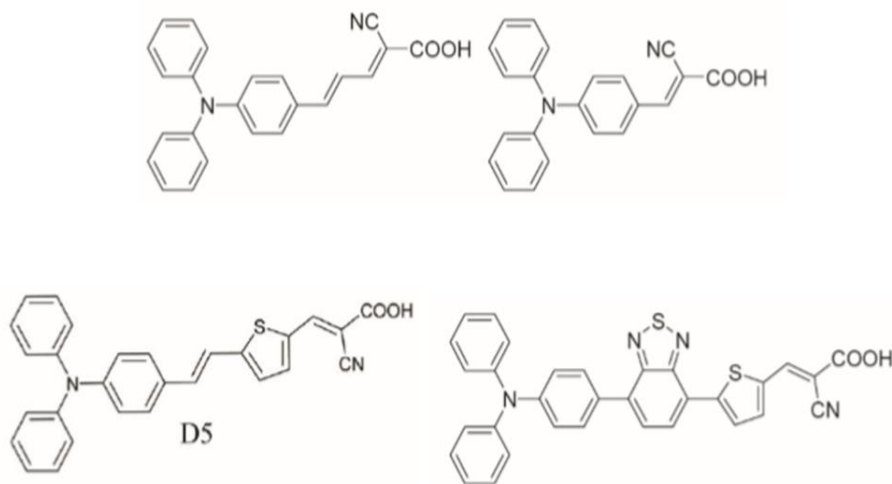


Şekil 3. Metal içermeyen organik boya örnekleri.

Organik boyalar üç temel yapıdan oluşurlar: donör (elektron verici) grubu, bağlayıcı (köprü) grup, akseptör (elektron çekici) grubu. Işık ile uyarılma sonucu donör ve akseptör grupları arasında molekül içi yük dağılımı meydana gelir, bu itme-çekme (push-pull effect) etkisi olarak da ifade edilebilir. Bağlayıcı grup absorpsiyon spektrumundaki daha uzun dalga boyuna kayma etkisini; yani batokromik etkiyi arttırmalı ve kararlı olmalıdır. Tahmin edileceği gibi farklı donör, akseptör ve bağlayıcılardan oluşan çok değişik moleküller sentezlemek mümkündür ancak deneme yanılma yöntemi zaman ve para kaybına yol açacaktır. Donör-Akseptör güneş pillerinin tasarımı için, yük transferi ve eksiton ayrışmasına izin verecek uygun malzeme bileşimi gerekmektedir. Eğer kullanılacak malzemelerin kimyasal yapıları göz

önünde bulundurulması sistem tasarımı yapılırsa daha fazla zaman ve malzeme tasarrufu yapılır. Organik fotovoltaiik malzemelerin D/A özelliklerinin yanısıra diğeri ilgili özellikleri hakkında da fikir yürütmenin yolları vardır.

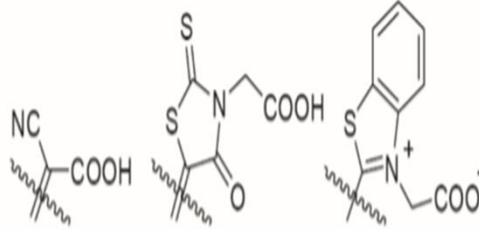
Yapılan çalışmada, trifenilaminlere dayalı donör-köprü-akseptör yapısındaki moleküllerin kuantum mekaniksel metotlar kullanılarak hesaplamaları yapılmıştır. Trifenilamin grupları donör grup ve siyanoakrilik asit akseptör uç olarak belirlenmiş ve bu gruplar birbirine vinil köprüsü ile bağlanmıştır. En basit yapıdaki TFA-1 molekülü diğeri türevlerle karşılaştırma yapmak amacıyla çalışılmıştır. Trifenilaminler elektron verici (donör) özelliklerinden dolayı, organik alan etkili transistörlerde (OFET), ışık yayan diyotlarda (OLED), katı hal güneş pillerinde (Tang, 1986; Saricifci et al., 1992; Bach et al., 1998; Peumans et al., 2001; Thelakkt et al., 2002), fotorefraktif sistemlerde, elektrofotografide vb. uygulamalarda boşluk iletken maddesi (hole transport material) olarak yaygın bir şekilde kullanılırlar (JustinThomas et al., 2001; Spraul et al., 2004; Cho et al., 2005; Li et al., 2008; Facchetti et al., 2005). Triarilaminlere dayalı bazı maddelerin uzun süreli yük transferi ve çoklu foton absorplama özellikleri daha önceden açıklanmıştır (Bonho'te et al., 1999; Belfield et al., 2000). Son yıllarda trifenilaminlere dayalı boyalar içeren fotovoltaiik pillere olan ilgi artmıştır (Kitamura et al., 2004; Velusamy et al., 2005; Jung et al., 2007; Liang et al., 2007).



Şekil 4. Donör olarak trifenilamin gruba sahip organik boya örnekleri

Karboksilik asit şimdiye kadar yarıiletken yüzeyine en iyi bağlanma özelliği gösteren gruptur. Bağlanma durumları Galoppini ve grubu tarafından incelenmiştir (Rochford et al., 2007). Akseptör görevi gören farklı moleküller dikkate alındığında siyanoakrilik asit kuvvetli elektron çekme özelliğinden dolayı şimdiye kadar en yaygın olarak kullanılan gruptur. Şimdiye

kadar bir dizi akseptör grubu yayınlanmıştır ve bunlardan bazıları ümit verici sonuçlar sergilemektedir. (Hara et al., 2001; Horiuchi et al., 2004; Otake et al., 2004).



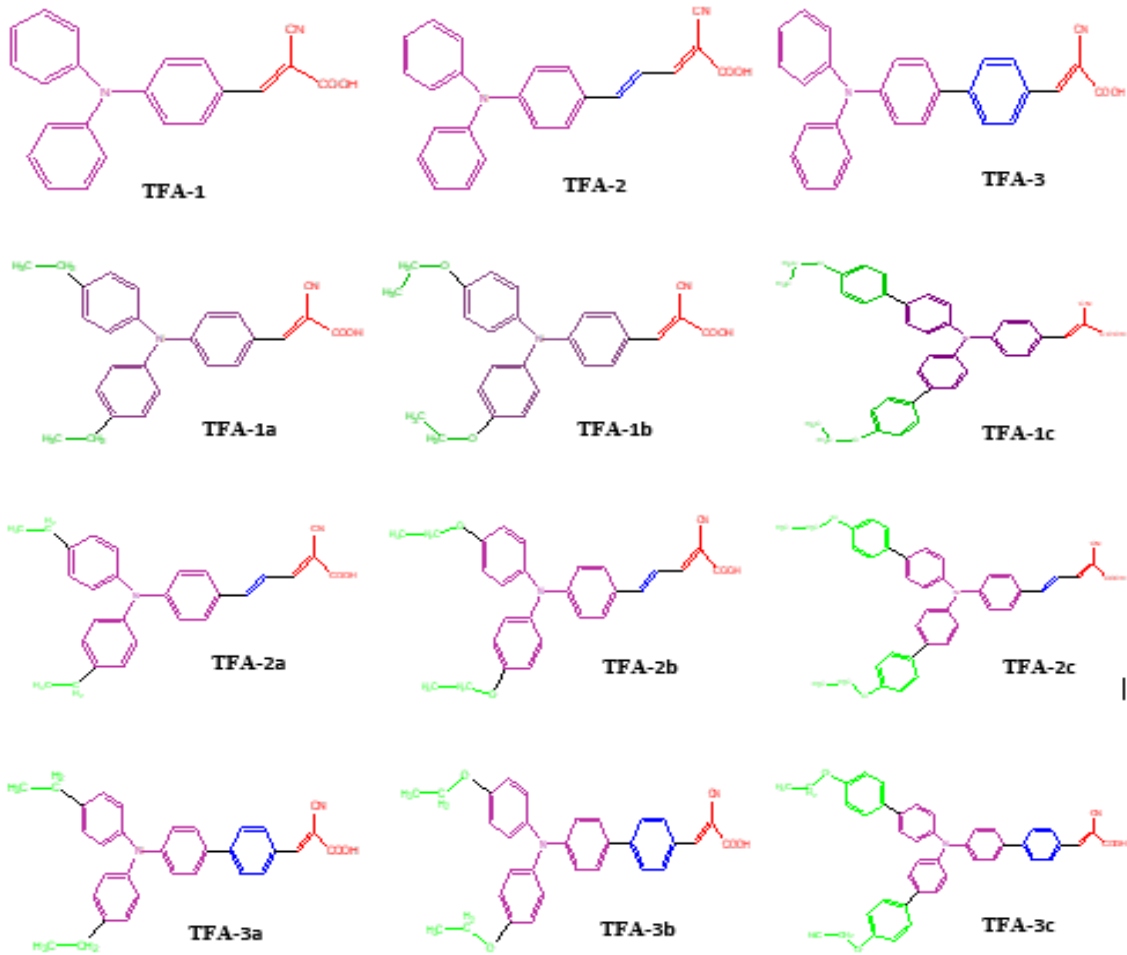
Şekil 5. Farklı akseptör grup örnekleri.

3. BULGULAR

Tüm hesaplamalar Gaussian 09W paketi aracılığıyla yapıldı (Frisch et al, 2009). Temel durum gaz fazı optimizasyonu için yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) yöntemi kullanılırken, uyarılmış durum hesaplamaları Zamana Bağlı DFT (TD-DFT) yöntemi kullanılarak yapılmıştır. DFT, 6-311 ++ G(d,p) temel seti ile hibrid fonksiyonel B3LYP'de (Becke3-Lee Yang-Parr hibrid fonksiyonel) hesaplanmıştır (Becke, 1993; Beytur et al., 2019; Beytur and Avınca, 2021). Temel durumdaki optimize edilmiş geometride en düşük 10 singlet-singlet geçişleri için uyarma enerjileri, osilatör güçleri ve yörünge katkısı, geometri minimizasyonu ile aynı temel seti kullanılarak TD-DFT hesaplamalarıyla elde edildi.

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Boya duyarlılaştırıcı güneş pilleri için çeşitli donör bağlayıcı akseptör grupları kullanılarak pek çok farklı kromofor sentezi yapmak mümkündür. Bu çalışmada donör olarak trifenilamin grupları içeren farklı π -bağlayıcı gruplarının sisteme ilavesiyle organik güneş pillerinde kullanılabilecek organik boyaların özellikleri kuantum kimyasal olarak çalışılmıştır. Bu bağlamda elektron sağlayıcı grup olarak trifenilamin türevleri, elektron aktarımını sağlayan π -köprüsü ve elektron çekici grup olarak da siyanoakrilat seçilmiştir. Böylece çeşitli boyaların rasyonel bir tasarımı için yol gösterici olabileceği düşünülmüştür.



Şekil 6: TFA esas alınarak tasarlanan boyaların kimyasal yapıları

Çalışmada seçilen TFA-1 molekülü daha önce farklı gruplar tarafından çalışılmış (Xu et al., 2008; Xu et al., 2010; Erten-Ela et al., 2010; Afrooz and Dehghani, 2014; Fonkem et al., 2020) ve bu çalışmada diğer türevlerle karşılaştırmak yapmak amacıyla çalışılmıştır. Sentezi yapılan trifenilaminlere dayalı boyalar genel olarak üç alt gruptan oluşmaktadır. Daha önceden yapılan çalışmalardan yola çıkarak farklı donör grup içeren (trifenilamin türevleri) boyaların tasarımı gerçekleştirilmiştir ve Şekil 6’de gösterilmektedir.

Tüm yapılar GaussView05’de çizildikten sonra Gaussian09W paket programında geometri optimizasyonları öncelikle MM2 yöntemi ve onu takip eden yarı ampirik PM3 kendi içinde tutarlı moleküler orbital (SCFMO) metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Irak and Gumus, 2017). Daha sonra daha ileri geometri optimizasyonları RHF ve B3LYP/6-311++G(d,p) düzeyleri kullanılarak elde edildi. Her bir yapı için normal mod analizleri her üç

hesaplama metodunda da hiçbir negatif frekansla sonuçlanmamıştır. Hesaplama sonuçları Tablo 1’de verilmiştir.

Tablo 1. TFA esas alınarak tasarlanan boyaların kuantum kimyasal hesaplama sonuçları

	$E_{(B3LYP)} (au)$	$E_{HOMO} (eV)$	$E_{LUMO} (eV)$	$E_{gap} (eV)$	μ (Debye)	Dalga Boyu (nm)	
						EST1	EST2
TFA-1	-1108.161	-5.7104	-2.4861	3.2243	8.4038	412.94	318.80
TFA-2	-1185.586	-5.5776	-2.7318	2.8458	9.6667	461,33	328.36
TFA-3	-1339.249	-5.4739	-2.7568	2.7171	9.6611	508.70	337.21
TFA-1a	-1265.455	-5.5852	-2.4139	3.1713	9.0661	420.45	322.03
TFA-1b	-1415.913	-5.3811	-2.3010	3.0801	9.2229	432.94	333.46
TFA-1c	-1878.124	-5.4129	-2.4077	3.0052	9.7908	450.74	371.68
TFA-2a	-1342.879	-5.4634	-2.6725	2.7909	10.3967	471.46	332.13
TFA-2b	-1493.343	-5.2862	-2.5626	2.7236	12.5758	482.58	344.49
TFA-2c	-1995.549	-5.3240	-2.6698	2.6542	10,9338	505.39	399.48
TFA-3a	-1496.543	-5.3479	-2.7152	2.6327	10.4974	525.09	341.92
TFA-3b	-1647.006	-5.1550	-2.6344	2.5206	13.2612	546.42	354.95
TFA-3c	-2109.212	-5.2116	-2.7128	2.4988	11.3941	554.53	405.76

Moleküllerin elektronik enerjilerine bakıldığında π -bağlayıcı grup ilaveleriyle (konjugasyon artışıyla) en düşük enerjiye sahip TFA-3 molekülü olarak bulunmuştur. TFA-1, TFA-2 ve TFA-3 moleküllerinin temel TFA yapısına donör kısımlarına $-CH_2CH_3$ (TFA-1a, TFA-2a, TFA-3a), $-OCH_2CH_3$ (TFA-1b, TFA-2b, TFA-3b), $-C_6H_4OCH_2CH_3$ (TFA-1c, TFA-2c, TFA-3c) ilaveleriyle tasarlanan yapılarından en kararlı olanı TFA-3c olarak bulunmuştur.

Trifenilaminlere dayalı boyaların sentezinde yapıya ilave edilen sübsituentler (π -bağlayıcı grup) absorpsiyon ve floresans spektrumlarında değişikliğe yol açar. Gaz fazı fotofiziksel özelliklerini incelemek için TD-DFT hesabı yapıldı. Tabloya baktığımızda EST1 birinci geçiş durumu dalga boyunu, EST2 ikinci tekli geçiş dalga boyunu vermektedir. Bu değerler 410-560 nm aralığında değişmektedir. Gelen pikler $\pi-\pi^*$ geçişlerinden, ikinci pikler ise donör akseptör arasındaki molekül içi yük transferinden (ICT) kaynaklanmaktadır. Tabloda da görüldüğü gibi π -bağlayıcı grup ilavesiyle artan konjugasyon sebebiyle absorpsiyon spektrumunda kırmızıya kayma yani batokromik etki gözlenmiştir. İlk üç yapıda da dalga boyu en yüksek olan TFA-3 molekülüdür. Yine trifenilamine eklenen sübsituentlerin etkisiyle kırmızıya kaymada hatırı sayılır artış görülmektedir. Çalışılan tüm moleküller güneş

spektrumunun görünür bölgede (400-750 nm aralığında) absorpsiyon yaptığı için fotovoltaik uygulamalarda uygulanabilme olanağı var denilebilir. En iyi aday TFA-3c molekülüdür.

Elektrokimyasal parametreler HOMO-LUMO değerleriyle yorumlanır. Elektron çekici grup olarak davranan; LUMO orbitallerinin delokalize olduğu siyanoakrilik asitten, elektron verici grup olan HOMO orbitallerinin delokalize olduğu triarilaminden hesaplanır. Genel olarak elektron verici grupların sayısı arttıkça HOMO ve LUMO enerji seviyeleride değişmektedir. Tabloya bakıldığında elde edilen sonuçlarda bunu desteklemektedir. Enerji bant aralığı LUMO enerjisinden HOMO enerjisinden çıkartılarak hesaplanmaktadır. Tablodan, hesaplanan band aralığının artan konjugasyonla azaldığı görülmektedir.

Bununla beraber en düşük bant aralığına sahip molekülün (TFA-3c) gaz fazında diğer yapılara göre daha uzun dalga boyu vermiştir. TFA-1 molekülünde sadece trifenilamin(verici)-siyanoakrilikasit (alıcı) grup vardır. Bu molekülde tek bir azot vardır. TFA-2 ve TFA-3 yapılarında da yine bir tane azot vardır ancak verici ve alıcı grup arasına eklenen değişik π -köprülerle sağlanan yükseltgenme potansiyeli trifenilamin tarafına sübsütient ilavesiyle yapıları daha da kararlı hale getirmiştir. Sonuç olarak hem konjugasyonu arttırmak hem de heteroatomlar yükseltgenme potansiyelini sağa kaydırarak yapıyı daha kararlı hale getirmiştir denilebilmektedir. Yükseltgenme potansiyeli molekülün HOMO enerjisi demektir. Güneş pilinde etkili rejenerasyon sağlayabilmesi için boyanın HOMO potansiyelinin elektrolitinkinden daha düşük olması gerekmektedir. I/I^{-3} sisteminde enerji düzeyi -4,8 eV'dir (Hagfeldt and Graetzel, 1995). π -köprüsü yani konjugasyonun artması ve yine ikame gruplar ilavesi bir molekülde indirgenme potansiyeline de etki etmektedir. Konjugasyon artmasıyla birlikte indirgenme potansiyelinin yani LUMO değeri daha negatif bölgeye kaymaktadır. LUMO değeri organik molekülden TiO_2 'nin iletkenlik bandına (CB) elektron aktarımının sağlanması için TiO_2 'nin iletkenlik bandından daha yukarıda olmalıdır (TiO_2 için -4.0 eV) (Asburg et.al, 2001). Böylece sentezlenen boyalar organik boya esaslı güneş pillerinde, ışığı absorblayıp, TiO_2 'nin iletkenlik bandına elektron transferi yapabilsin (kaynak yaz). Sonuç tablosuna bakıldığında TFA-1'de dahil olmak üzere bütün moleküllerin HOMO değerleri -4,8 eV'den düşük; tüm LUMO değerleri -4,0 eV'den daha yukarıdadır. Bu da tasarlanan ve çalışılan moleküllerin enerji düzeyleri ve band aralıkları organik boyaların DSSC'lerde uygulanabilir olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak, elektronik enerji, HOMO-LUMO enerjileri ve absorpsiyon dalga boyları hesaplanarak boya duyarlılaştırıcı güneş pilleri için çok farklı boyalar tasarlanabilir.

Bu yazıda, öncelikle alıcı üniteyi değiştirerek trifenilaminlere dayalı yeni verici-köprü-alıcı molekülleri içeren üç metal içermeyen organik boyayı (TPA1, TPA2 ve TPA3) tasarlandı.

TPA boylarının yan zincirinin donör birim özellikleri araştırıldı. $-C_6H_4OCH_2CH_3$ donör ünitesinden oluşan TPA3c boyası, TPA serileri arasında boyaya duyarlı güneş pilleri için en iyi verimi göstermektedir. Tasarlanan tüm yapıların HOMO ve LUMO enerji değerlerinin TFA-1'e göre değişimiyle organik boya esaslı güneş pillerinde, ışığı absorblayıp, TiO_2 'nin iletkenlik bandına elektron transferi yapabileceği söylenebilir. Sonuç olarak, elektronik enerji, HOMO-LUMO enerjileri ve absorpsiyon dalga boyları hesaplanarak boya duyarlılaştırıcı güneş pilleri için çok farklı boyalar tasarlanabilir.

KAYNAKLAR

- Afroz, M., & Dehghani, H. (2014). Enhanced photovoltaic properties of modified redox electrolyte in dye-sensitized solar cells using tributyl phosphate as additive. *Journal of Power Sources*, 262, 140-146.
- Asbury, J. B., Wang, Y. Q., Hao, E., Ghosh, H. N., & Lian, T. (2001). Evidences of hot excited state electron injection from sensitizer molecules to TiO_2 nanocrystalline thin films. *Research on Chemical Intermediates*, 27(4), 393-406.
- Bach, U., Lupo, D., Comte, P., Moser, J. E., Weissörtel, F., Salbeck, J., ... & Grätzel, M. (1998). Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO_2 solar cells with high photon to electron conversion efficiencies. *Nature*, 395(6702), 583-585.
- Becke, A. D. (1993). A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories. *The Journal of chemical physics*, 98(2), 1372-1377.
- Belfield, K. D., Schafer, K. J., Mourad, W., & Reinhardt, B. A. (2000). Synthesis of new two-photon absorbing fluorene derivatives via Cu-mediated Ullmann condensations. *The Journal of organic chemistry*, 65(15), 4475-4481.
- Beytur, M., Turhan Irak, Z., Manap, S., Yüksek, H. (2019). Synthesis, characterization and theoretical determination of corrosion inhibitor activities of some new 4, 5-dihydro-1H-1, 2, 4-Triazol-5-one derivatives. *Heliyon*, 5(6), e01809.
- Beytur, M., Avınca, I. (2021). Molecular, Electronic, Nonlinear Optical and Spectroscopic Analysis of Heterocyclic 3-Substituted-4-(3-methyl-2-thienylmethyleneamino)-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ones: Experiment and DFT Calculations. *Heterocyclic Communications*, 27, 1-16.
- Bignozzi, C. A., Argazzi, R., & Kleverlaan, C. J. (2000). Molecular and supramolecular sensitization of nanocrystalline wide band-gap semiconductors with mononuclear and polynuclear metal complexes. *Chemical Society Reviews*, 29(2), 87-96.
- Bonhôte, P., Moser, J. E., Humphry-Baker, R., Vlachopoulos, N., Zakeeruddin, S. M., Walder, L., & Grätzel, M. (1999). Long-lived photoinduced charge separation and redox-type photochromism on mesoporous oxide films sensitized by molecular dyads. *Journal of the American Chemical Society*, 121(6), 1324-1336.
- Chatterjee, T., Sarma, M., & Das, S. K. (2010). Synthesis and photo-physical properties of methoxy-substituted π -conjugated-2, 2'-bipyridines. *Tetrahedron Letters*, 51(15), 1985-1988.

- Cho, J. S., Kimoto, A., Higuchi, M., & Yamamoto, K. (2005). Synthesis of Diphenylamine-Substituted Phenylazomethine Dendrimers and the Performance of Organic Light-Emitting Diodes. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 206(6), 635-641.
- Erten-Ela, S., Marszalek, M., Tekoglu, S., Can, M., & Icli, S. (2010). Synthesis, characterization and photovoltaic properties of novel molecules based on triarylamine dyes. *Current Applied Physics*, 10(3), 749-756.
- Facchetti, A., Yoon, M. H., & Marks, T. J. (2005). Gate dielectrics for organic field-effect transistors: new opportunities for organic electronics. *Advanced Materials*, 17(14), 1705-1725.
- Ferrere, S., Zaban, A., & Gregg, B. A. (1997). Dye sensitization of nanocrystalline tin oxide by perylene derivatives. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(23), 4490-4493.
- Fonkem, C., Ejuh, G. W., Nya, F. T., Kamsi, R. Y., & Ndjaka, J. M. B. (2020). Theoretical study of optoelectronic properties of the molecule 2-cyano-3-[4-(diphenylamino) phenyl] acrylic acid. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 17(3), 533-543.
- Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K.N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09, Revision D.01; Gaussian, Inc.: Wallingford CT, 2009.*
- Fujihira, M., Ohishi, N., and Osa, T. (1977). Photocell using covalently-bound dyes on semiconductor surfaces. *Nature*, 268(5617), 226-228.
- Grätzel, M. (2005). Mesoscopic solar cells for electricity and hydrogen production from sunlight. *Chem. Lett.*, 34, 8-13.
- Grätzel, M. (2005). Solar Energy Conversion by Dye-Sensitized Photovoltaic Cells. *Inorg. Chem.*, 44, 6841-6851.
- Hagfeldt, A., & Graetzel, M. (1995). Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems. *Chemical reviews*, 95(1), 49-68.
- Hara, K., Sayama, K., Ohga, Y., Shinpo, A., Suga, S., & Arakawa, H. (2001). A coumarin-derivative dye sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cell having a high solar-energy conversion efficiency up to 5.6%. *Chemical Communications*, (6), 569-570.
- Horiuchi, T., Miura, H., Sumioka, K., & Uchida, S. (2004). High efficiency of dye-sensitized solar cells based on metal-free indoline dyes. *Journal of the American Chemical Society*, 126(39), 12218-12219.
- Irak, Z. T., & Gümüş, S. (2017). Heterotricyclic compounds via click reaction: A computational study. *Noble Int. J. Sci. Res*, 7, 80-89.

- Jung, I., Lee, J. K., Song, K. H., Song, K., Kang, S. O., & Ko, J. (2007). Synthesis and photovoltaic properties of efficient organic dyes containing the benzo [b] furan moiety for solar cells. *The Journal of organic chemistry*, 72(10), 3652-3658
- Justin Thomas, K. R., Lin, J. T., Tao, Y. T., & Ko, C. W. (2001). Light-emitting carbazole derivatives: potential electroluminescent materials. *Journal of the American Chemical Society*, 123(38), 9404-9411.
- Kim, S., Lee, J. K., Kang, S. O., Ko, J., Yum, J. H., Fantacci, S., ... & Grätzel, M. (2006). Molecular engineering of organic sensitizers for solar cell applications. *Journal of the American Chemical Society*, 128(51), 16701-16707.
- Kitamura, T., Ikeda, M., Shigaki, K., Inoue, T., Anderson, N. A., Ai, X., ... & Yanagida, S. (2004). Phenyl-conjugated oligoene sensitizers for TiO₂ solar cells. *Chemistry of Materials*, 16(9), 1806-1812.
- Liang, M., Xu, W., Cai, F., Chen, P., Peng, B., Chen, J., & Li, Z. (2007). New triphenylamine-based organic dyes for efficient dye-sensitized solar cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(11), 4465-4472.
- Li, G., Jiang, K. J., Li, Y. F., Li, S. L., & Yang, L. M. (2008). Efficient structural modification of triphenylamine-based organic dyes for dye-sensitized solar cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(30), 11591-11599.
- Nasr, C., Liu, D., Hotchandani, S., & Kamat, P. V. (1996). Dye-capped semiconductor nanoclusters. Excited state and photosensitization aspects of rhodamine 6G H-aggregates bound to SiO₂ and SnO₂ colloids. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(26), 11054-11061.
- Nazeeruddin, M. K., Kay, A., Rodicio, I., Humphry-Baker, R., Müller, E., Liska, P., ... & Grätzel, M. (1993). Conversion of light to electricity by cis-X₂bis (2, 2'-bipyridyl-4, 4'-dicarboxylate) ruthenium (II) charge-transfer sensitizers (X= Cl⁻, Br⁻, I⁻, CN⁻, and SCN⁻) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes. *Journal of the American Chemical Society*, 115(14), 6382-6390.
- Otaka, H., Kira, M., Yano, K., Ito, S., Mitekura, H., Kawata, T., & Matsui, F. (2004). Multi-colored dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 164(1-3), 67-73.
- Peumans, P., & Forrest, S. R. (2001). Very-high-efficiency double-heterostructure copper phthalocyanine/C 60 photovoltaic cells. *Applied Physics Letters*, 79(1), 126-128.
- Qin, P., Yang, X., Chen, R., Sun, L., Marinado, T., Edvinsson, T., ... & Hagfeldt, A. (2007). Influence of π -conjugation units in organic dyes for dye-sensitized solar cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(4), 1853-1860.
- Rao, T. N., & Bahadur, L. (1997). Photoelectrochemical studies on dye-sensitized particulate ZnO thin-film photoelectrodes in nonaqueous media. *Journal of the Electrochemical Society*, 144(1), 179.
- Rensmo, H., Keis, K., Lindström, H., Södergren, S., Solbrand, A., Hagfeldt, A., ... & Muhammed, M. (1997). High light-to-energy conversion efficiencies for solar cells based on nanostructured ZnO electrodes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(14), 2598-2601.
- Rochford, J., Chu, D., Hagfeldt, A., & Galoppini, E. (2007). Tetrachelate porphyrin chromophores for metal oxide semiconductor sensitization: effect of the spacer length and anchoring group position. *Journal of the American Chemical Society*, 129(15), 4655-4665.
- Sariciftci, N. S., Smilowitz, L., Heeger, A. J., & Wudl, F. (1992). Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene. *Science*, 258(5087), 1474-1476.

- Sayama, K., Sugino, M., Sugihara, H., Abe, Y., & Arakawa, H. (1998). Photosensitization of porous TiO₂ semiconductor electrode with xanthene dyes. *Chemistry letters*, 27(8), 753-754.
- Sayama, K., Hara, K., Mori, N., Satsuki, M., Suga, S., Tsukagoshi, S., ... & Arakawa, H. (2000). Photosensitization of a porous TiO₂ electrode with merocyanine dyes containing a carboxyl group and a long alkyl chain. *Chemical Communications*, (13), 1173-1174.
- Spraul, B. K., Suresh, S., Sassa, T., Herranz, M. Á., Echegoyen, L., Wada, T., ... & Smith Jr, D. W. (2004). Thermally stable triaryl amino chromophores with high molecular hyperpolarizabilities. *Tetrahedron letters*, 45(16), 3253-3256.
- Stergiopoulos, T., Arabatzis, I. M., Cachet, H., & Falaras, P. (2003). Photoelectrochemistry at SnO₂ particulate fractal electrodes sensitized by a ruthenium complex: solid-state solar cell assembling by incorporating a composite polymer electrolyte. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 155(1-3), 163-170.
- Tang, C. W. (1986). Two-layer organic photovoltaic cell. *Applied physics letters*, 48(2), 183-185.
- Thekkat, M., Schmitz, C., & Schmidt, H. W. (2002). Fully vapor-deposited thin-layer titanium dioxide solar cells. *Advanced Materials*, 14(8), 577-581.
- Tsubomura, H., Matsumura, M., Nomura, Y., & Amamiya, T. (1976). Dye sensitised zinc oxide: aqueous electrolyte: platinum photocell. *Nature*, 261(5559), 402-403.
- Velusamy, M., Justin Thomas, K. R., Lin, J. T., Hsu, Y. C., & Ho, K. C. (2005). Organic dyes incorporating low-band-gap chromophores for dye-sensitized solar cells. *Organic Letters*, 7(10), 1899-1902.
- Xu, W., Peng, B., Chen, J., Liang, M., & Cai, F. (2008). New triphenylamine-based dyes for dye-sensitized solar cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(3), 874-880.
- Xu, J., Wang, L., Liang, G., Bai, Z., Wang, L., Xu, W., & Shen, X. (2010). Density Functional Theory Study on Triphenylamine-based Dye Sensitizers Containing Different Donor Moieties. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 31(9), 2531-2536
- Zafer, C. (2006). Organik Boya Esaslı Nanokristal Yapılı ince Film Güneş Pili Üretimi. *Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Doktora tezi.