

**T.C.  
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
FİZİK ANABİLİM DALI**



**DÜŞÜK BOYUTLU TİTANYA KESİTLERİNDE SAFSIZLIK  
MODELLERİNİN ELEKTRON DİNAMİĞİ**

**DOKTORA TEZİ**

**HATİCE ÜNAL**

**BALIKESİR, MAYIS - 2015**

**T.C.  
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
FİZİK ANABİLİM DALI**



**DÜŞÜK BOYUTLU TİTANYA KESİTLERİNDE SAFSIZLIK  
MODELLERİNİN ELEKTRON DİNAMİĞİ**

**DOKTORA TEZİ**

**HATİCE ÜNAL**

**BALIKESİR, MAYIS – 2015**

## KABUL VE ONAY SAYFASI

Hatice Ünal tarafından hazırlanan “DÜŞÜK BOYUTLU TİTANYA KESİTLERİNDE SAFSIZLIK MODELLERİNİN ELEKTRON DİNAMİĞİ” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 15.05.2015 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / ~~oy çokluğu~~ ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman  
Prof. Dr. Ersen Mete

Üye  
Prof. Dr. Ali Teke

Üye  
Prof. Dr. Sibel Gökden

Üye  
Doç. Dr. Hasan Hüseyin Kart

Üye  
Doç. Dr. Halil Babacan

.....  
.....  
.....  
.....  
.....

Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Doç. Dr. Necati ÖZDEMİR

.....

**Bu tez çalışması TÜBİTAK tarafından BİDEB 2211 Yurt İçi Doktora Burs Programı ve ARDEB 1001 110T394 nolu Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projesi ile ayrıca Balıkesir Üniversitesi tarafından BAP 2011/03 nolu proje ile desteklenmiştir.**

## ÖZET

**DÜŞÜK BOYUTLU TİTANYA KESİTLERİNDE SAFSIZLIK  
MODELLERİNİN ELEKTRON DİNAMİĞİ  
DOKTORA TEZİ  
HATİCE ÜNAL  
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
FİZİK ANABİLİM DALI**

**(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. ERSEN METE)**

**BALIKESİR, MAYIS – 2015**

(101) ve (001) yüzey kesitli ince nanotel formundaki kuazi-bir-boyutlu anataz titanyum dioksit nanoyapıların elektronik özellikleri ve görünür fotoabsorpsiyon karakteristikleri standart, hibrit yoğunluk fonksiyoneli ve kuaziparçacık hesapları kullanılarak incelenmiştir.

Fotovoltaik uygulamalar için dikkat çekici olan Bodipy türevi boya moleküllerinin optik özellikleri üzerinde, perdelenmiş Coulomb etkileşimini etkisini çalışabilmek için lineer cevap zamana bağlı yoğunluk fonksiyoneli perturbasyon teorisi ve tam değiş-tokuş hibrit yoğunluk fonksiyoneli teorisi hesapları kullanılmıştır. Ayrıca lineer ve lineer olmayan çözünme modellerinin, boya moleküllerinin elektrokimyasal özellikleri üzerindeki etkileri tartışılmıştır.

Kumarin, C2-1, siyanidin glikozit ve TA-St-CA organik moleküllerinin, anataz (101) ve (001) yüzey kesitli nanoteller üzerindeki adsorpsiyonu standart ve menzil ayrımlı hibrit yoğunluk fonksiyoneli teorisi hesapları kullanılarak incelenmiştir. Ayrıca nanoteller üzerindeki boya kromoforlarının bağlanma karakteristikleri üzerine lineer olmayan çözünme etkileri çalışılmıştır. Bu fotokromoforlar kullanılarak oluşturulan boya-nanotel kombine sistemlerinin elektronik yapıları ve optik spektrumları farklı özellikler sergilemiştir. Bu boya duyarlılaştırıcıları en yüksek dolu ve en düşük dolu olmayan elektronik durumlar için farklı elektronik yük dağılımları göstermiştir. Elektronik yapılar, bant kenarlarının pozisyonları ve adsorban ilişkili yasak aralık durumları bakımından çalışılmış ve bunların boya-nanotel kombine sistemlerin soğurma spektrumları üzerindeki etkileri ele alınmıştır.

Bu bulgular daha iyi ışık hasatlama ve yük ayırıştırmanın yanısıra yarıiletken nanotele daha verimli yük taşıyıcı enjeksiyonu sağlama açısından tartışılmış ve yorumlanmıştır.

**ANAHTAR KELİMELER:** yoğunluk fonksiyoneli teorisi, kuaziparçacık hesapları, titanyum dioksit nanoteller, fotokromoforlar

## **ABSTRACT**

### **ELECTRON DYNAMICS OF IMPURITY MODELS ON LOW-DIMENSIONAL TITANIA FACETS**

**PH.D. THESIS**

**HATİCE ÜNAL**

**BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE**

**PHYSICS**

**(SUPERVISOR: PROF. DR. ERSEN METE)**

**BALIKESİR, MAYIS - 2015**

The electronic properties and visible photoabsorption characteristics of quasi-one-dimensional anatase titanium dioxide nanostructures, in the form of thin nanowires having (101) and (001) facets, have been systematically investigated using the standard, hybrid density functional and quasiparticle calculations.

In order to study the effect of screening of the Coulomb interaction on the optical properties of two Bodipy derivatives which are promising for photovoltaic applications, we have performed linear response time-dependent density functional perturbation theory and exact exchange hybrid density functional theory calculations. The effect of linear and non-linear solvation models on the electrochemical properties of the dyes has also been discussed.

The adsorption of organic molecules coumarin, C2-1, cyanidin glucoside and TA-St-CA on anatase (101) and (001) nanowires have been investigated using the standard and the range separated hybrid density functional theory calculations. Nonlinear solvation effects on the binding characteristics of the dye chromophores on the nanowire facets have also been examined. The electronic structures and optical spectra of resulting dye-nanowire combined systems show distinct features for these types of photochromophores. These dye sensitizers show different electronic charge distributions for the highest occupied and the lowest unoccupied electronic states. We studied the electronic structures in terms of the positions of the band edges and adsorbate related band gap states and their effect on the absorption spectra of the dye-nanowire combined systems.

These findings were interpreted and discussed from the view point of better light harvesting and charge separation as well as in relation to more efficient charge carrier injection into the semiconductor nanowire.

**KEYWORDS:** density functional theory, quasiparticle calculations, titanium dioxide nanowires, photochromophores

# İÇİNDEKİLER

## Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT .....	ii
İÇİNDEKİLER .....	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	iv
TABLO LİSTESİ .....	vi
KISALTIMA LİSTESİ .....	vii
ÖNSÖZ.....	viii
1. GİRİŞ .....	1
2. PERTÜRBATİF VE ZAMANA BAĞLI YOĞUN MADDE FİZİĞİ YÖNTEMLERİ .....	4
2.1 Green Fonksiyonu için Hareket Denklemi ve Self Enerji.....	4
2.1.1 Green Fonksiyonu .....	4
2.1.2 Green Fonksiyonunun Lehmann Temsili1 ... ..	3
2.1.3 Spektral Fonksiyonun Tanımı .....	16
2.1.4 Fotoemiyon Deneyleri ve Spektral Fonksiyon .....	17
2.1.5 Kuaziparçacıklar.....	19
2.1.6 Kuaziparçacık Denklemi .....	21
2.1.7 Self Enerjinin Türetilmesi .....	22
2.1.8 Hedin Denklemleri .....	26
2.1.9 GW Yaklaşımı (GWA).....	29
2.2 Runge-Gross Teoremi ve Zamana Bağlı Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi.....	33
3. ANATAZ TiO <sub>2</sub> (101) VE (001) NANOTELLERİN ELEKTRONİK YAPILARI İLE OPTİK SPEKTRUMLARI.....	37
3.1 Anataz TiO <sub>2</sub> (101) ve (001) Yüzey Kesitli Nanotellerin Elektronik ve Optik Özellikleri için Hibrit Yoğunluk Fonksiyoneli ve Kuaziparçacık Hesaplamaları.....	38
4. SAFSIZLIK MODELİ OLARAK FOTON HASATLAYICI KOMPLEKSLERİN ELEKTRON DİNAMİĞİ .....	48
4.1 Hibrit ve Zamana Bağlı Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi Yöntemleri ile Fotoabsorbans Hesaplamaları, Bodipy Örneği Çalışması.....	48
5. TİTANYA NANOTEL ORGANİK DUYARLILAŞTIRICI KOMBİNE SİSTEMLERİN YAPISAL, ELEKTRONİK VE OPTİK ÖZELLİKLERİ.....	55
5.1 C2-1 (C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> ) ve Kumarin (C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> ) tutunmuş Anataz (101) ve (001) Nanotellerde Fotouyarılma Süreçleri.. ..	55
5.2 Siyanidin-3-O-glikozit (C <sub>21</sub> O <sub>11</sub> H <sub>20</sub> ) ve TA-St-CA tutunmuş Anataz (101) ve (001) Nanotellerde Fotouyarılma Süreçleri .....	66
6. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	77
6.1 Anataz TiO <sub>2</sub> (101) ve (001) Yüzey Kesitli Nanoteller.....	77
6.2 Safsızlık Modeli Olarak Foton Hasatlayıcı Kompleksler.....	78
6.3 Organik Kökenli Duyarlılaştırıcılı Anataz TiO <sub>2</sub> (101) ve (001) Yüzey Kesitli Nanotellerin Elektronik Yapıları ve Optik Spektrumları .....	78
7. KAYNAKLAR .....	80
8. ÖZGEÇMİŞ.....	104

## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

- Şekil 3.1:** Anataz (101) ve (001)-nanotel modellerinin optimize edilmiş atomik yapıları.....43
- Şekil 3.2:** Yalın anataz TiO<sub>2</sub> (101) ve (001)ince nanotelleri için PBE, HSE0 fonksiyonelleri ve G<sub>0</sub>W<sub>0</sub>, GW<sub>0</sub>, scGW metodları kullanılarak hesaplanmış elektronik durum yoğunlukları (DOS) .....45
- Şekil 3.3:** Anataz TiO<sub>2</sub> nw(101) ve nw(001) nanotel modelleri için PBE, HSE, G<sub>0</sub>W<sub>0</sub>, GW<sub>0</sub>, ve scGW metodları ile hesaplanmış soğurma spektrumları .....46
- Şekil 4.1:** a) Bodipy1 ve b) Bodipy2 pankromatik boradiazaindacene boya moleküllerinin minimum enerji geometrileri .....49
- Şekil 4.2:** Bodipy duyarlılaştırıcı boya moleküllerinin hesapsal ve deneysel optik spektrumların karşılaştırmalı şemaları.Deneysel spektrumlar Ref. [32]'den alınmıştır .....52
- Şekil 5.1:** C2-1 boyasının anataz (001)-nanoteli (sol panel) ve(101)-nanoteli (sağ panel) üzerindeki optimize adsorpsiyon geometrilerinin iki farklı yönelimde gösterimleri. Kırmızı, açık-gri, koyu-gri, mavi, sarı ve beyaz renkli küreler sırasıyla O, Ti,C, N, S ve H atomlarını temsil etmektedir .....56
- Şekil 5.2:** Kumarin boyasının anataz (001) - nanoteli (sol panel) ve (101)-nanoteli (sağ panel) üzerindeki optimize adsorpsiyon geometrilerinin iki farklı yönelimde gösterimleri .....57
- Şekil 5.3:** (a)Kumarin+(001)nanotel, (c)C2-1+(001)nanotel sistemlerinin en yüksek dolu durumlarının ve (b) kumarin+ (001) nanotel, (d)C2-1 + (001) nanotel sistemlerinin en düşük boş durumlarının HSE fonksiyoneli kullanılarak hesaplanmış yük yoğunluğu dağılımı çizimleri. Kırmızı, açık-mavi, kahverengi, gri, sarı, beyaz renkli küreler sırasıylaO, Ti,C,N,S ve H atomlarını temsil etmektedir ....61
- Şekil 5.4:** (a)Kumarin+(101)nanotel, (c)C2-1+(101)nanotel sistemlerinin en yüksek dolu durumlarının ve (b)kumarin+(101) nanotel, (d)C2-1 +(101) nanotel sistemlerinin en düşük boş durumlarının HSE fonksiyoneli kullanılarak hesaplanmış yük yoğunluğu dağılımı çizimleri.....62
- Şekil 5.5:** Boya - nanotel kombine sistemlerinin hesaplanmış durum yoğunlukları (DOS). Boya moleküllerinin elektronik durumlara katkıları izdüşümsel olarak kırmızı gölgeler şeklinde gösterilmiştir. Enerjinin sıfırı en üst dolu enerji seviyesinde ayarlanmıştır .....63
- Şekil 5.6:** Anataz (001)-nanoteli ve (101)-nanoteli üzerinde (a) kumarin (b) monodentate bağlı C2-1 ve (c) bidentate bağlı C2-1 kombine sistemleri için PBE ve HSE fonksiyonelleri ile hesaplanmış soğurma spektrumları .....64
- Şekil 5.7:** TA-St-CA boya molekülünün anataz (001) nanoteli (sol panel)



	ve (101) nanoteli (sağ panel) üzerindeki HSE fonksiyoneli ile optimize adsorpsiyon geometrilerinin iki farklı yönelimde gösterimleri.....	67
<b>Şekil 5.8:</b>	Siyanidin - 3 - O - glikozit kompleksinin anataz (001) nanoteli ( sol panel ) ve (101) nanoteli ( sağ panel ) üzerindeki HSE fonksiyoneli ile optimize adsorpsiyon geometrilerinin iki farklı yönelimde gösterimleri.....	68
<b>Şekil 5.9:</b>	Siyanidin-3-O-glikozit boya molekülü (üst sıra), boya + (101) nanotel (orta sıra), boya+(001) nanotel (alt sıra) sistemlerinin en yüksek dolu (sol) ve en düşük boş (sağ) elektronik durumlarına ait yük yoğunluğu dağılımları .....	71
<b>Şekil 5.10:</b>	TA-St-CA molekülerkompleksi (üst sıra), boya+ (101) nanotel (orta sıra), boya+(001) nanotel (alt sıra) sistemlerinin en yüksek dolu (sol) ve en düşük boş (sağ) elektronik durumlarına ait yük yoğunluğu dağılımları .....	72
<b>Şekil 5.11:</b>	Siyanidin ve TA-St-CA duyarlılaştırıcıları için boya-nanotel kombine sistemlerinin PBE ve HSE fonksiyonelleri ile hesaplanmış durum yoğunlukları (DOS) ....	73
<b>Şekil 5.12:</b>	Siyanidin ve TA-St-CA bağlanma şekilleri için boya -nanotel sistemlerinin PBE ve HSE fonksiyonelleri ile hesaplanmış optik spektrumları.....	75

## TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
<b>Tablo 3.1:</b> TiO <sub>2</sub> nanotellerin farklı yöntemlerle hesaplanmış bant aralığı değerleri.....	44
<b>Tablo 4.1:</b> Bodipy1 ve Bodipy2 moleküler komplekslerinin $\lambda_{\max}$ (nm) maksimum optik dalgaboyları ve E <sub>gap</sub> (eV) HOMO-LUMO enerji aralıkları.....	53
<b>Tablo 5.1:</b> Boya-nanotel sistemleri için hesaplanmış adsorpsiyon enerjileri ..	59
<b>Tablo 5.2:</b> Boya-nanotel sistemleri için PBE ve HSE fonksiyonelleri ile hesaplanmış adsorpsiyon enerjileri.....	69

## KISALTIMA LİSTESİ

<b>BSE:</b>	Bethe-Salpeter denklemi
<b>DFT:</b>	Yoğunluk fonksiyoneli teorisi
<b>DSSC:</b>	Boya ile duyarlılaştırılmış güneş pili
<b>EELS:</b>	Enerji-kayıp spektroskopisi
<b>GF:</b>	Green fonksiyonu
<b>GGA:</b>	Genelleştirilmiş gradyen yaklaşımı
<b>GWA:</b>	GW Yaklaşımı
<b>HK:</b>	Hohenberg-Kohn
<b>HOMO:</b>	En yüksek dolu moleküler orbital
<b>HSE:</b>	Heyd-Scuseria-Ernzerhof
<b>IPCE:</b>	Gelen foton akım verimi
<b>IR:</b>	Kızılötesi
<b>KS:</b>	Kohn-Sham
<b>LDA:</b>	Yerel yoğunluk yaklaşımı
<b>LR:</b>	Uzun Menzil
<b>LUMO:</b>	En düşük boş moleküler orbital
<b>PAW:</b>	İzdüşümsel zenginleştirilmiş düzlem dalga metodu
<b>PBC:</b>	Periyodik sınır koşulları
<b>PBE:</b>	Perdew, Burke ve Ernzerhof
<b>PCM:</b>	Kutuplanabilir sürekli ortam modeli
<b>PL:</b>	Fotoluminisans
<b>QP:</b>	Kuaziparçacık
<b>scGW:</b>	Kendi içinde tutarlı bir GW yaklaşımı
<b>SR:</b>	Kısa Menzil
<b>TDDFT:</b>	Zaman bağımlı yoğunluk fonksiyoneli teorisi
<b>TDDFPT:</b>	Zaman bağımlı yoğunluk fonksiyoneli perturbasyon teorisi
<b>USPP:</b>	Ultrasoft psödo-potansiyel
<b>UV:</b>	Morötesi
<b>VASP:</b>	Vienna ab-initio simulation package
<b>XC:</b>	Değiş tokuş ve korelasyon enerjisi

## ÖNSÖZ

Doktora çalışmalarım süresince yaptığı yönlendirmeler, paylaştığı değerli bilgilerden dolayı danışman hocam Prof. Dr. Ersen Mete'ye teşekkür ederim. Kazandırdığı bakış açısı ve cesaret ile pek çok yönden kendimi geliştirmemde katkısı olmuştur.

Destek ve tecrübelerini çalışmalarım boyunca esirgemeyen Prof. Dr. Şinasi Ellialtıoğlu ve Prof. Dr. Oğuz Gülseren'e teşekkür ederim.

Deneyimlerini her zaman içtenlikle paylaşan hocalarım Yrd. Doç. Dr. Pınar Mete, Doç. Dr. Saime Kerman ve Prof. Dr. Levent Solmaz'a teşekkür ederim. Sohbetleri benim için her zaman yol gösterici olmuştur.

Motivasyonumun düşmesine izin vermeyen, beni destekleyen, cesaretlendiren Ömer, Seda ve Burcu'ya ayrıca bölüm arkadaşlarım Gülsün, Yaşar, Mustafa ve Veysel'e teşekkür ederim.

Her zaman aldığım kararları destekleyen, yardımlarını eksik etmeyen canım aileme teşekkür ederim. Sağladıkları çalışma ortamı olmasa tezimi tamamlayamazdım. Gösterdikleri sabır, destek ve anlayış için Ayaz Mert ve Akın'a özellikle teşekkür ederim. İyi varlar.

Bu tez çalışması TÜBİTAK tarafından BİDEB 2211 Yurt İçi Doktora Burs Programı ve ARDEB 1001 110T394 nolu Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projesi ile ayrıca Balıkesir Üniversitesi tarafından BAP 2011/03 nolu proje ile finansal olarak desteklenmiştir.

# 1. GİRİŞ

Son zamanlarda, boya ile duyarlılaştırılmış güneş pilleri (DSSC), güneş ışığından doğrudan enerji üretmede önemli bir araştırma alanı haline gelmiştir. Tipik bir sistemde, sıvı elektrolit içinde gözenekli TiO<sub>2</sub> nanoyapılara tutunan boya molekülleri, yarıiletkenin bant aralığında yer alan en yüksek dolu moleküler orbitalleriyle (HOMO) foton hasatlama işlevini gerçekleştirirler. En düşük boş moleküler orbitallerinin (LUMO) TiO<sub>2</sub>'in iletim bandıyla (CB) olan bağlaşması, boyadan alttaşın iletim bandına foto-uyarılmış yük enjeksiyonu için doğal bir yol görevi görmektedir. Elektrolit, o zaman uyarılmış boyanın bir redoks çiftiyle etkileşimi sayesinde temel durumuna geri dönmesini sağlar. [1, 2] Pil hücresinin açık devre voltajı olan V<sub>OC</sub>, boya-yarıiletken sistemin en yüksek dolu seviyesi ile elektrolitin (genellikle iyodid) redoks potansiyeli arasındaki farktır. Böyle bir güneş pili yapısı için titanyanın bant pozisyonları, diğer geniş bant aralıklı yarıiletkenler arasında en uygun olanlardan biridir.

Güneş enerjisinin verimli kullanımına yönelik talep, indirgenebilir metal oksitlere artan bir ilgi çekmektedir. Geniş bant aralıklı yarıiletken TiO<sub>2</sub>, katalitik olarak aktif ve indirgenebilir yüzeylerine, uzun süreli dayanıklılığına, geniş kullanım alanlarına ve toksik olmamasına bağlı olarak fotovoltaik ve fotokatalik uygulamalarda büyük önem kazanmıştır. [3] UV (morötesi) aydınlatması altında TiO<sub>2</sub>, iletim bandı hidrojenin oluşum enerjisiyle uygun hızda olduğundan, sudan hidrojen üretimini gerçekleştirmektedir. [2] Bunların yanında TiO<sub>2</sub> mükemmel yük taşıyıcı iletim özelliklerine sahiptir ve böylece boya ile duyarlılaştırılmış güneş pillerinde (DSSC) anot elektrot olarak en iyi tercihlerden biri olmaktadır. [1, 4] Çeşitli safsızlıklarla TiO<sub>2</sub>'in UV sınırlı fotoyanıtı görünür bölgeye çekilebilmektedir. [5–8] Elektronik yapıların bu tarz modifikasyonları ile

birlikte titanyanın zaten zengin olan fotokatalitik özellikleri daha da geliştirilebilmektedir. [9–11]

TiO<sub>2</sub>'in üç polimorfu arasından anataz fazı özellikle (001) ve (101) yüzeyleriyle en yüksek fotokatalitik aktiviteyi göstermektedir. [2, 5, 12–15] Rutil fazının (110) balk terminasyonu daha stabil yüzeyler oluştursa da [16] nano boyutlarda en stabil yapının anataz olduğu gösterilmiştir. [17–20] Kuazi-bir-boyutlu nanoyapılar geniş yüzey-hacim oranlarına sahiptirler. Yarıiletken malzemenin yüksek yüzey-hacim oranı, verim değerlendirmesindeki diğer bir unsurdur. Genel olarak TiO<sub>2</sub> nanoparçacıkları, çok sayıda aktif siteyi meydana getiren çoklu yüzeyler sağlar ve bu, fotovoltaik ve fotokatalitik uygulamaların verimlerinin geliştirilmesinde yararlı olmaktadır. Diğer yandan, kuazi-bir-boyutlu titanya nanoteller çok daha büyük alanlar sağlamanın yanı sıra foton ile üretilmiş yük tekrar birleşme hızlarını azaltarak n-tipi iletkenlikte daha üstündür.

Duyarlılaştırıcı kromoforlar TiO<sub>2</sub>'in UV sınırlı fotoyanıtını görülebilir aralığa getirmenin yanı sıra, yük taşıyıcı dinamiklerinde de önemli bir rol oynamaktadır. Aslında genel pil verimi, fotoelektrik dönüştürme, yük taşıyıcı enjeksiyonu, elektron-deşik yeniden birleşim oranları ve yük taşıma performansı gibi faktörlere ilişkin olarak boya-yarıiletken kompozit sistemin tercih edilebilir özelliklerine dayanmaktadır.

Anataz nanoyapılar ve boya duyarlılaştırıcılar arasındaki etkileşim DSSC'lerin verimini arttırmak için temel konulardan biridir. Bu doğrultuda ilk olarak anataz (101) ve (001) yüzey kesitli nanotel modellerinin elektronik bant aralığı ve soğurma özellikleri, tam değiş-tokuş karışımli hibrit DFT [21–27] ve çeşitli kendisiyle tutarlı şemalı kuaziparçacık hesaplamalar [28, 29] gerçekleştirilerek incelenmiştir. [30] DSSC'ler için yüksek verim sağlaması açısından, uyarılma durumuna yönlü yük transferini destekleyici mekanizmaları sayesinde fotoüretilmiş elektron-deşik çifti tekrar birleşmesini azaltan ve yük enjeksiyonu verimini genişleten, Boron dipyrin boya moleküllerinin [31, 32] soğurma spektrumları, zamana bağlı yoğunluk fonksiyoneli pertürbasyon teorisi (TDDFPT) [33–37] ve tam değiş-tokuş (XC) enerjisini kısmen dahil eden hibrit metod kullanılarak çalışılmıştır.

Öncelikli amacımız Coulomb etkileşiminin perdelenmesine bağlı olarak yük yerleşme etkileri üzerine bir vurgu ile bu tür moleküler yapıların yük transfer uyarılmaları ile optik soğurma spektrumlarını tanımlayabilmek için bu metodların nasıl işlediğine ışık tutmak olmuştur. Ayrıca, boyanın, içerisinde foton soğurduğu sulu çözeltinin etkisini betimleyen kutuplanabilir sürekli ortam (PCM) modeli [38] hesaplamaları da deneysel sonuçlarla uyumlu karşılaştırmalar yapabilmek için gerçekleştirilmiştir. [39] Bunun yanısıra yine foto-uyarılma üzerinde yönelimli yük dağılımı gerçekleştiren tetrahidrokuinolin esaslı C2-1 ( $C_{21}H_{20}N_2SO_2$ ) organik boya molekülü ve basit iskeletli bir boya molekülü ile karşılaştırmalar yapmak için, literatürde kapsamlı şekilde çalışılan kumarin ( $C_9H_6O_2$ ) molekülü, (101) ve (001) kesitlerine sahip anataz  $TiO_2$  nanoteller üzerinde, DFT, hibrit yoğunluk fonksiyoneli teorisi ve kutuplanabilir sürekli ortam modeli (PCM-polarizable continuum model) [38] kullanılarak incelenmiştir. [40,41] Son olarak D- $\pi$ -A tipi organik kompleks TA-St-CA ve doğal pigment siyanidin-3-glikozitin anataz nanoteller üzerindeki bağlanma modları, elektronik ve soğurma özellikleri PCM dahilinde standart ve hibrit yoğunluk fonksiyoneli teorisi ile çalışılarak mikroskobik bir teoriden pil verimine yönelik yorumlar ve sonuçlar elde edilmiştir. [42]

## 2. PERTÜRBATİF VE ZAMANA BAĞLI YOĞUN MADDE FİZİĞİ YÖNTEMLERİ

### 2.1 Green Fonksiyonu için Hareket Denklemi ve Self Enerji

#### 2.1.1 Green Fonksiyonu

$|\Psi_0\rangle$ , etkileşimli,  $N$  parçacıklı bir sistemin Heisenberg resmindeki temel durum dalga fonksiyonunu temsil etsin,

$$\hat{H}|\Psi_0\rangle = E_0|\Psi_0\rangle \quad (2.1)$$

$\hat{\psi}_s(\mathbf{r}, t)_H$ ,  $\hat{\psi}_s^\dagger(\mathbf{r}, t)_H$  Heisenberg resminde alan operatörleridir ve  $x = (\mathbf{r}, s)$  uzay-spin noktasında  $t$  zamanında sırasıyla bir alan yok eder, yaratırlar,

$$\hat{\psi}(x, t)_H = \hat{\psi}_s(\mathbf{r}, t)_H \quad (2.2)$$

$$\hat{\psi}^\dagger(x, t)_H = \hat{\psi}_s^\dagger(\mathbf{r}, t)_H \quad (2.3)$$

Tek-parçacık Green fonksiyonu bu durumda, [34, 43, 44]



$$iG_{ss'}(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t) \equiv \frac{1}{\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle} \langle \Psi_0 | T[\hat{\psi}_s(\mathbf{r}, t)_H \hat{\psi}_{s'}^\dagger(\mathbf{r}', t')_H] | \Psi_0 \rangle \quad (2.4)$$

ile tanımlanabilir. Tek parçacık operatörleri için zaman-sıralı çarpım,

$$T[\hat{A}(t)\hat{B}(t')] = \begin{cases} \hat{A}(t)\hat{B}(t') & t > t' \\ \pm \hat{B}(t')\hat{A}(t) & t' > t \end{cases} \quad (2.5)$$

ile tanımlanır. Bozonlar için artı-işareti, fermiyonlar için Pauli prensibi gereği eksi-işareti geçerlidir. Bu durumda fermiyonik Green fonksiyonu,

$$\begin{aligned} iG(xt, x't) &= \frac{1}{\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle} \begin{cases} \langle \Psi_0 | \hat{\psi}(x, t)_H \hat{\psi}^\dagger(x', t')_H | \Psi_0 \rangle & t > t' \\ -\langle \Psi_0 | \hat{\psi}^\dagger(x', t')_H \hat{\psi}(x, t)_H | \Psi_0 \rangle & t' > t \end{cases} \\ &= \frac{1}{\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle} [\theta(t - t') \langle \Psi_0 | \hat{\psi}(x, t)_H \hat{\psi}^\dagger(x', t')_H | \Psi_0 \rangle - \theta(t' - t) \\ &\quad \langle \Psi_0 | \hat{\psi}^\dagger(x', t')_H \hat{\psi}(x, t)_H | \Psi_0 \rangle] \end{aligned} \quad (2.6)$$

eşitliği ile yazılır. Burada

$$\theta(t - t') = \begin{cases} 1 & t - t' > 0 \\ 0 & t - t' < 0 \end{cases} \quad (2.7)$$

standart basamak fonksiyonudur. Temel durum ve alan operatörleri Schrödinger resmine transform edilirse,

$$|\Psi_0\rangle_s = e^{-iE_0 t} |\Psi_0\rangle \quad (2.8)$$

$$\begin{aligned} \hat{\psi}(x, t)_H &= e^{i\hat{H}t} \hat{\psi}(x)_s e^{-i\hat{H}t} \\ \hat{\psi}^\dagger(x, t)_H &= e^{i\hat{H}t} \hat{\psi}^\dagger(x)_s e^{-i\hat{H}t} \end{aligned} \quad (2.9)$$

tek-parçacık Green fonksiyonu,

$$\begin{aligned}
iG(xt, x't) &= \frac{1}{\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle} \\
&\times [\theta(t-t') \langle \Psi_0(t)_S | \hat{\psi}(x)_S \exp(-i\hat{H}(t-t')) \hat{\psi}^\dagger(x')_S | \Psi_0(t')_S \rangle \\
&- \theta(t'-t) \langle \Psi_0(t')_S | \hat{\psi}^\dagger(x')_S \exp(-i\hat{H}(t'-t)) \hat{\psi}(x)_S | \Psi_0(t)_S \rangle]
\end{aligned} \quad (2.10)$$

eşitliği ile yazılır ve bu eşitlik tek-parçacık Green fonksiyonunun yani bir yerden diğerine ötelenen bir parçacık için propagatörün daha iyi yorumlanabilmesini sağlar.  $t > t'$  için Green fonksiyonu,  $x'$  noktasında eklenen parçacığın  $x$  noktasına ötelenmesi için olasılık genliği iken,  $t' > t$  için  $x$  noktasında eklenen deşğin  $x'$  noktasına ötelenmesi için olasılık genliğidir.

Uzayda yerel, spin indislerine göre diyagonal olmayan bir parçacık-parçacık etkileşimi varlığında Hamiltonyen,

$$\begin{aligned}
\hat{H} &= \sum_{\alpha} \int d^3r \hat{\psi}_{\alpha}^{\dagger}(\mathbf{r}) \left( \frac{-\nabla_r^2}{2m} \right) \hat{\psi}_{\alpha}(\mathbf{r}) \\
&+ \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \alpha', \beta, \beta'} \int d^3r d^3r' \hat{\psi}_{\alpha}^{\dagger}(\mathbf{r}) \hat{\psi}_{\beta}^{\dagger}(\mathbf{r}') V_{\alpha, \alpha', \beta, \beta'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \hat{\psi}_{\beta'}(\mathbf{r}') \hat{\psi}_{\alpha'}(\mathbf{r})
\end{aligned} \quad (2.11)$$

ile yazılır,  $\alpha, \beta$  spin göstergeleridir. Heisenberg resminde tanımlanan alan operatörleri için hareket denklemi,

$$\begin{aligned}
i \frac{\partial}{\partial t} \hat{\psi}_{\alpha}(\mathbf{r}, t)_H &= [\hat{\psi}_{\alpha}^{\dagger}(\mathbf{r}, t)_H, \hat{H}] \\
&= e^{(i\hat{H}t)} [\hat{\psi}_{\alpha}^{\dagger}(\mathbf{r})_S, \hat{H}] e^{(-i\hat{H}t)}
\end{aligned} \quad (2.12)$$

eşitliği ile yazılır. Kinetik enerji  $T$  katkısı için,

$$[\hat{\psi}_\alpha(\mathbf{r}), \hat{T}] = \sum_\gamma \int d^3z [\hat{\psi}_\alpha(\mathbf{r}), \hat{\psi}_\gamma^\dagger(\mathbf{z})] \left(-\frac{\nabla_z^2}{2m}\right) \hat{\psi}_\gamma(\mathbf{z}) \quad (2.13)$$

bazı komutatör özdeşlikleri yardımıyla,

$$\begin{aligned} [\hat{\psi}_\alpha(\mathbf{r}), \hat{T}] &= \sum_\gamma \int d^3z \{\hat{\psi}_\alpha(\mathbf{r}), \hat{\psi}_\gamma^\dagger(\mathbf{z})\} \left(-\frac{\nabla_z^2}{2m}\right) \hat{\psi}_\gamma(\mathbf{z}) \\ &\quad - \sum_\gamma \int d^3z \hat{\psi}_\gamma^\dagger(\mathbf{z}) \{\hat{\psi}_\alpha(\mathbf{r}), \left(-\frac{\nabla_z^2}{2m}\right) \hat{\psi}_\gamma(\mathbf{z})\} \end{aligned} \quad (2.14)$$

yazılır. Fermiyonlar için,

$$\begin{aligned} [\hat{\psi}_\alpha(\mathbf{r}), \hat{\psi}_\gamma^\dagger(\mathbf{z})] &= \delta_{\alpha\gamma} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{z}) \\ [\hat{\psi}_\alpha(\mathbf{r}), \hat{\psi}_\gamma(\mathbf{z})] &= 0 \end{aligned} \quad (2.15)$$

eşitlikleri yardımıyla (2.14) denklemini,

$$\begin{aligned} [\hat{\psi}_\alpha(\mathbf{r}), \hat{T}] &= \sum_\gamma \int d^3z \delta_{\alpha\gamma} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{z}) \left(-\frac{\nabla_z^2}{2m}\right) \hat{\psi}_\gamma(\mathbf{z}) \\ &\quad - \sum_\gamma \int d^3z \hat{\psi}_\gamma^\dagger(\mathbf{z}) \left(-\frac{\nabla_z^2}{2m}\right) \{\hat{\psi}_\alpha(\mathbf{r}), \hat{\psi}_\gamma(\mathbf{z})\} \\ &= -\frac{\nabla_r^2}{2m} \hat{\psi}_\alpha(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.16)$$

şeklinde elde edilir. Etkileşim potansiyeli katkısı için,

$$[\hat{\psi}_\alpha(\mathbf{r}), \hat{V}] = \frac{1}{2} \sum_{\gamma, \alpha', \beta, \beta'} \int d^3z \int d^3y [\hat{\psi}_\alpha(\mathbf{r}), \hat{\psi}_\gamma^\dagger(\mathbf{z}) \hat{\psi}_\beta^\dagger(\mathbf{y}) V_{\gamma, \alpha', \beta, \beta'}(\mathbf{z}, \mathbf{y}) \hat{\psi}_{\beta'}(\mathbf{y}) \hat{\psi}_{\alpha'}(\mathbf{z})] \quad (2.17)$$

yine komutasyon özdeşlikleri yardımıyla,

$$[\hat{\psi}_\alpha(\mathbf{r}), \hat{V}] = \frac{1}{2} \sum_{\gamma, \alpha', \beta, \beta'} \int d^3z \int d^3y (\{\hat{\psi}_\alpha(\mathbf{r}), \hat{\psi}_\gamma^\dagger(\mathbf{z})\} \hat{\psi}_\beta^\dagger(\mathbf{y}) V_{\gamma, \alpha', \beta, \beta'}(\mathbf{z}, \mathbf{y}) \\ \times \hat{\psi}_{\beta'}(\mathbf{y}) \hat{\psi}_{\alpha'}(\mathbf{z}) - \hat{\psi}_\gamma^\dagger(\mathbf{z}) \{\hat{\psi}_\alpha(\mathbf{r}), \hat{\psi}_\beta^\dagger(\mathbf{y})\} V_{\gamma, \alpha', \beta, \beta'}(\mathbf{z}, \mathbf{y}) \hat{\psi}_{\beta'}(\mathbf{y}) \hat{\psi}_{\alpha'}(\mathbf{z})) \quad (2.18)$$

$$[\hat{\psi}_\alpha(\mathbf{r}), \hat{V}] = \frac{1}{2} \sum_{\alpha', \beta, \beta'} \int d^3y \hat{\psi}_\beta^\dagger(\mathbf{y}) V_{\alpha, \alpha', \beta, \beta'}(\mathbf{r}, \mathbf{y}) \hat{\psi}_{\beta'}(\mathbf{y}) \hat{\psi}_{\alpha'}(\mathbf{r}) + Z$$

yazılabilir ve

$$Z = \frac{1}{2} \sum_{\gamma, \alpha', \beta, \beta'} \int d^3z \int d^3y (-\hat{\psi}_\gamma^\dagger(\mathbf{z})) \underbrace{\{\hat{\psi}_\alpha(\mathbf{r}), \hat{\psi}_\beta^\dagger(\mathbf{y})\}}_{\delta_{\alpha\beta} \delta(\mathbf{r}-\mathbf{y})} V_{\gamma, \alpha', \beta, \beta'}(\mathbf{z}, \mathbf{y}) \\ \times \underbrace{\hat{\psi}_{\beta'}(\mathbf{y}) \hat{\psi}_{\alpha'}(\mathbf{z})}_{-\hat{\psi}_{\alpha'}(\mathbf{z}) \hat{\psi}_{\beta'}(\mathbf{y})} + \hat{\psi}_\gamma^\dagger(\mathbf{z}) \hat{\psi}_\beta^\dagger(\mathbf{y}) [\hat{\psi}_\alpha(\mathbf{r}), V_{\gamma, \alpha', \beta, \beta'}(\mathbf{z}, \mathbf{y}) \hat{\psi}_{\beta'}(\mathbf{y}) \hat{\psi}_{\alpha'}(\mathbf{z})] \quad (2.19)$$

elde edilir. Burada (2.19) eşitliğinin son terimindeki

$$[\hat{\psi}_\alpha(\mathbf{r}), V_{\gamma, \alpha', \beta, \beta'}(\mathbf{z}, \mathbf{y}) \hat{\psi}_{\beta'}(\mathbf{y}) \hat{\psi}_{\alpha'}(\mathbf{z})] = V_{\gamma, \alpha', \beta, \beta'}(\mathbf{z}, \mathbf{y}) [\hat{\psi}_\alpha(\mathbf{r}), \hat{\psi}_{\beta'}(\mathbf{y}) \hat{\psi}_{\alpha'}(\mathbf{z})] \quad (2.20)$$

komutasyon bağıntısı

$$[\hat{\psi}_\alpha(\mathbf{r}), \hat{\psi}_{\beta'}(\mathbf{y}) \hat{\psi}_{\alpha'}(\mathbf{z})] = \underbrace{\{\hat{\psi}_\alpha(\mathbf{r}), \hat{\psi}_{\beta'}(\mathbf{y})\}}_0 \hat{\psi}_{\alpha'}(\mathbf{z}) - \hat{\psi}_{\beta'}(\mathbf{y}) \underbrace{\{\hat{\psi}_\alpha(\mathbf{r}), \hat{\psi}_{\alpha'}(\mathbf{z})\}}_0 = 0 \quad (2.21)$$

şeklinde yazılabilir ve böylece,

$$Z = \frac{1}{2} \sum_{\gamma, \alpha', \beta'} \int d^3 z \psi_{\gamma}^{\dagger}(\mathbf{z}) V_{\gamma, \alpha', \alpha, \beta'}(\mathbf{z}, \mathbf{r}) \psi_{\alpha'}(\mathbf{z}) \psi_{\beta'}(\mathbf{r}) \quad (2.22)$$

elde edilir. İndisler  $z \rightarrow y, \gamma \rightarrow \beta, \alpha' \leftrightarrow \beta'$  olacak şekilde yeniden isimlendirildiğinde,

$$Z = \frac{1}{2} \sum_{\beta, \beta', \alpha'} \int d^3 y \psi_{\beta}^{\dagger}(\mathbf{y}) V_{\beta, \beta', \alpha, \alpha'}(\mathbf{y}, \mathbf{r}) \psi_{\beta'}(\mathbf{y}) \psi_{\alpha'}(\mathbf{r}) \quad (2.23)$$

ile yazılır. Tanımında iki yaratma iki yok-etme operatörü olmak üzere toplam dört tane tek-parçacık operatörü barındırdığından etkileşim potansiyeli koordinat değişimi altında simetriktir.

$$V_{\gamma, \gamma', \delta, \delta'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = V_{\delta, \delta', \gamma, \gamma'}(\mathbf{r}', \mathbf{r}) \quad (2.24)$$

Böylece,

$$Z = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta, \beta'} \int d^3 y \psi_{\beta}^{\dagger}(\mathbf{y}) V_{\alpha, \alpha', \beta, \beta'}(\mathbf{r}, \mathbf{y}) \psi_{\beta'}(\mathbf{y}) \psi_{\alpha'}(\mathbf{r}) \quad (2.25)$$

yazılabilir ve

$$[\psi_{\alpha}(\mathbf{r}), \hat{H}] = \left( -\frac{\nabla_{\mathbf{r}}^2}{2m} \right) \psi_{\alpha}(\mathbf{r}) + \sum_{\alpha, \beta, \beta'} \int d^3 y \psi_{\beta}^{\dagger}(\mathbf{y}) V_{\alpha, \alpha', \beta, \beta'}(\mathbf{r}, \mathbf{y}) \psi_{\beta'}(\mathbf{y}) \psi_{\alpha'}(\mathbf{r}) \quad (2.26)$$

elde edilir. Bu eşitlik, (2.12) Heisenberg hareket denkleminde yazılır ve

$$\begin{aligned}
i\frac{\partial}{\partial t}\hat{\psi}_\alpha(\mathbf{r},t)_H &= \left(-\frac{\nabla_r^2}{2m}\right)\hat{\psi}_\alpha(\mathbf{r},t)_H \\
&+ \sum_{\alpha,\beta,\beta'} \int d^3y \hat{\psi}_\beta^\dagger(\mathbf{y},t)_H V_{\alpha,\alpha',\beta,\beta'}(\mathbf{r},\mathbf{y})\hat{\psi}_{\beta'}(\mathbf{y},t)_H\hat{\psi}_{\alpha'}(\mathbf{r},t)_H
\end{aligned} \tag{2.27}$$

elde edilir. Green fonksiyonu için hareket denklemi türetilerek, iki parçacık Green fonksiyon elde edilebilir. Bunun için öncelikle Heisenberg resmindeki iki alan operatörünün zaman-sıralı çarpımlarının zamana göre türevi hesaplanmalıdır :

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t}T[\hat{\psi}(x,t)\hat{\psi}^\dagger(x',t')] &= \frac{\partial}{\partial t}[\theta(t-t')\hat{\psi}(x,t)\hat{\psi}^\dagger(x',t') - \theta(t'-t)\hat{\psi}^\dagger(x',t')\hat{\psi}(x,t)] \\
&= \delta(t-t')\hat{\psi}(x,t)\hat{\psi}^\dagger(x',t') + \delta(t'-t)\hat{\psi}^\dagger(x',t')\hat{\psi}(x,t) \\
&+ \theta(t-t')\frac{\partial\hat{\psi}(x,t)}{\partial t}\hat{\psi}^\dagger(x',t') - \theta(t'-t)\hat{\psi}^\dagger(x',t')\frac{\partial\hat{\psi}(x,t)}{\partial t} \\
&= \delta(t-t')\delta_{xx'} + T\left[\frac{\partial\hat{\psi}(x,t)}{\partial t}\hat{\psi}^\dagger(x',t')\right]
\end{aligned} \tag{2.28}$$

$$\begin{aligned}
i\frac{\partial}{\partial t}G(xt,x't') &= \frac{\partial}{\partial t}\langle T[\hat{\psi}(x,t)\hat{\psi}^\dagger(x',t')] \rangle \\
&= \delta(t-t')\delta_{xx'} - i\langle T\left[i\frac{\partial\hat{\psi}(x,t)}{\partial t}\hat{\psi}^\dagger(x',t')\right] \rangle
\end{aligned} \tag{2.29}$$

Burada  $\delta_{xx'} = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\delta_{ss'}$  şeklindedir. Uzayda ve spinde yerel bir potansiyel için (2.27) denklemi,

$$i\frac{\partial}{\partial t}\hat{\psi}(x,t) = -\frac{\nabla^2}{2m}\hat{\psi}(x,t) + \int dy v(x,y)\hat{\psi}^\dagger(y,t)\hat{\psi}(y,t)\hat{\psi}(x,t) \tag{2.30}$$

ile yazılır. Böylece,

$$\begin{aligned}
i \frac{\partial}{\partial t} G(xt, x't') &= \delta(t - t') \delta_{xx'} - \frac{\nabla^2}{2m} (-i) \langle T[\hat{\psi}(x, t) \hat{\psi}^\dagger(x', t')] \rangle \\
&\quad - i \int dy v(x, y) T[\hat{\psi}^\dagger(y, t) \hat{\psi}(y, t) \hat{\psi}(x, t) \hat{\psi}^\dagger(x', t')]
\end{aligned} \tag{2.31}$$

elde edilir.  $\hat{\psi}^\dagger(y, t) \hat{\psi}(y, t) \hat{\psi}(x, t)$  çarpımı, bir operatörden  $(\partial \hat{\psi}(x, t) / \partial t)$  elde edildiğinden bu sırada birarada kalmalıdır ve tek birim olarak düşünülmalıdır. Bu durumda zaman sıralaması,

$$\langle T[\hat{\psi}^\dagger(y, t) \hat{\psi}(y, t) \hat{\psi}(x, t) \hat{\psi}^\dagger(x', t')] \rangle \equiv \begin{cases} \langle \hat{\psi}^\dagger(y, t) \hat{\psi}(y, t) \hat{\psi}(x, t) \hat{\psi}^\dagger(x', t') \rangle & t > t' \\ -\langle \hat{\psi}^\dagger(x', t') \hat{\psi}^\dagger(y, t) \hat{\psi}(y, t) \hat{\psi}(x, t) \rangle & t' > t \end{cases} \tag{2.32}$$

şeklinde ifade edilebilir.

$$\lim_{\tau \rightarrow t^+} \langle T[\hat{\psi}(y, t) \hat{\psi}(x, t) \hat{\psi}^\dagger(y, \tau) \hat{\psi}^\dagger(x', t')] \rangle \tag{2.33}$$

Eşit zamanlardaki Heisenberg alan operatörlerinin antikomütasyon ilişkisi kullanılarak

$$\hat{\psi}(y, t) \hat{\psi}(x, t) = -\hat{\psi}(x, t) \hat{\psi}(y, t) \tag{2.34}$$

yazılır. Böylece (2.32) ifadesi,

$$- \lim_{\tau \rightarrow t^+} \langle T[\hat{\psi}(x, t) \hat{\psi}(y, t) \hat{\psi}^\dagger(y, \tau) \hat{\psi}^\dagger(x', t')] \rangle = G_2(xt, yt, yt^+, x't') \tag{2.35}$$

ifadesine dönüşür. Burada  $G_2$  iki-parçacık Green fonksiyonudur. Tek-parçacık Green fonksiyonu için hareket denklemi,

$$\left[ i \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\nabla^2}{2m} \right] G(xt, x't') = \delta(t - t') \delta_{xx'} - i \int dy v(x, y) G_2(xt, yt, yt^+, x't') \quad (2.36)$$

$$\left[ i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{h}_0(\mathbf{r}) \right] G(xt, x't') = \delta(t - t') \delta_{xx'} - i \int dy v(x, y) G_2(xt, yt, yt^+, x't') \quad (2.37)$$

biçiminde yazılabilir. [45] Burada,  $\hat{h}_0$  kinetik enerji ve tek-parçacık etkileri içeren tek parçacık operatörü iken eşitliğin sağ tarafındaki ikinci terim parçacık-parçacık etkileşmelerini içermektedir. Etkileşimsiz bir sistem için Green fonksiyonu  $G_0$  ile tanımlanırsa,

$$\left[ i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{h}_0(\mathbf{r}) \right] G_0(xt, x't') = \delta(t - t') \delta_{xx'} \quad (2.38)$$

yazılır. Operatör denklemi (2.36), etkileşimli sistemler için iki-parçacık Green fonksiyonunu içermektedir. Bu denklemden tek-parçacık Green fonksiyonunun elde edilebilmesi için öncelikle iki-parçacık Green fonksiyonu elde edilmiş olmalıdır. Bu durumda iki-parçacık Green fonksiyonu için hareket denklemi gereklidir ki bu denklem de üç-parçacık Green fonksiyonunu içerecektir. n-parçacık Green fonksiyonu,

$$\begin{aligned} (i^n)G_n(x_1t_1, \dots, x_nt_n; x'_1t'_1, \dots, x'_nt'_n) &\equiv \frac{1}{\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle} \\ &\times \langle \Psi_0 | T[\hat{\psi}(x_1t_1) \dots \hat{\psi}(x_nt_n) \hat{\psi}^\dagger(x'_1t'_1) \\ &\times \hat{\psi}^\dagger(x'_nt'_n)] | \Psi_0 \rangle \end{aligned} \quad (2.39)$$

denklemi ile tanımlanabilir. Hiyerarşiyi kırmak için iki-parçacık Green fonksiyonu, tek-parçacık Green fonksiyonları cinsinden ifade edilir. Bunun için bütün iki-parçacık



etkileri içeren yani parçacığı çevreleyen ortamdaki etkileşmelerin sebep olduğu potansiyeli temsil eden, self-enerji ( $\Sigma$ ) olarak adlandırılan bir operatör

$$\int d^3 \Sigma(1, 3)G(3, 2) = -i \int d^3 v(1, 3)G_2(1, 3^+, 2, 3^{++}) \quad (2.40)$$

tanımlanır. Burada  $1 \equiv (x, t)$ ,  $2 \equiv (x', t)$ ,  $3 \equiv (y, t)$  olarak kullanılmıştır. Bu tanım, (2.37) denkleminde yerine konulursa,

$$\left[ i \frac{\partial}{\partial t_1} - \hat{h}_0(\mathbf{r}_1) \right] G(1, 2) - \int d^3 \Sigma(1, 3)G(3, 2) = \delta(1, 2) \quad (2.41)$$

Dyson denklemi elde edilir. Etkileşimsiz durumda,

$$\left[ i \frac{\partial}{\partial t_1} - \hat{h}_0(\mathbf{r}_1) \right] G_0(1, 2) = \delta(1, 2) \quad (2.42)$$

olduğundan Dyson denklemi,

$$[G_0^{-1}(1, 2) - \Sigma(1, 3)] G(3, 2) = \delta(1, 2) \quad (2.43)$$

şeklinde ya da sembolik olarak

$$G = G_0 + G_0 \Sigma G \quad (2.44)$$

şeklinde gösterilebilir.

## 2.1.2 Green Fonksiyonunun Lehmann Temsili

Lehmann temsili, Green fonksiyonlarının fiziksel anlamı açısından önemlidir; Green fonksiyonlarının kutup noktalarının  $(N - 1)$  ve  $(N + 1)$  parçacıklı sistemlerin Fermi seviyelerine bağlı, uyarılma enerjilerinde bulunduğunu görmeyi sağlar. Herhangi zamana bağlı bir harici potansiyel bulunmaması durumunda, Green fonksiyonu sadece zaman farkı  $\tau = t_1 - t_2$ 'ye bağlı olacaktır. Fock uzayındaki kapalılık bağıntısı,

$$1 = |vakum\rangle\langle vakum| + \sum_i |\Psi_i^{(1)}\rangle\langle\Psi_i^{(1)}| + \dots + \sum_i |\Psi_i^{(N)}\rangle\langle\Psi_i^{(N)}| + \dots \quad (2.45)$$

Green fonksiyon tanımına uygulanırsa,

$$\begin{aligned} iG(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \tau) &= \theta(\tau) \sum_i \langle\Psi_0|\hat{\psi}(1)|\Psi_i^{(N+1)}\rangle\langle\Psi_i^{(N+1)}|\hat{\psi}^\dagger(2)|\Psi_0\rangle \\ &\quad - \theta(-\tau) \sum_i \langle\Psi_0|\hat{\psi}^\dagger(2)|\Psi_i^{(N-1)}\rangle\langle\Psi_i^{(N-1)}|\hat{\psi}(1)|\Psi_0\rangle \end{aligned} \quad (2.46)$$

eşitliği yazılır. Matris elemanlarının zamana bağlılığı, operatörlerin Schrödinger resmine transform edilmesiyle ele alınır (Denklem 2.9), böylece

$$\begin{aligned} iG(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \tau) &= \theta(\tau) \sum_i \langle\Psi_0|\hat{\psi}(\mathbf{r}_1)|\Psi_i^{(N+1)}\rangle\langle\Psi_i^{(N+1)}|\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_2)|\Psi_0\rangle e^{-i(E_i^{(N+1)} - E_0^{(N)})\tau} \\ &\quad - \theta(-\tau) \sum_i \langle\Psi_0|\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_2)|\Psi_i^{(N-1)}\rangle\langle\Psi_i^{(N-1)}|\hat{\psi}(\mathbf{r}_1)|\Psi_0\rangle e^{-i(E_0^{(N)} - E_i^{(N-1)})\tau} \end{aligned} \quad (2.47)$$

elde edilir. Buradaki enerji farkları uyarılma enerjileri olarak yorumlanabilir.  $\epsilon_i = E_i^{(N+1)} - E_0^{(N)}$ , temel durumunda bulunan sistemin, bir parçacık eklenmesiyle beraber  $(N + 1)$  parçacıklı sistemin uyarılmış durumuna geçmesini temsil eden uyarılma enerjisi iken  $\epsilon_i = E_0^{(N)} - E_i^{(N-1)}$  deşik enerjisidir. Sisteme bir parçacık eklemek için gereken minimum enerji  $\epsilon_c = E_0^{(N+1)} - E_0^{(N)}$  en düşük iletkenlik durumunun enerjisi olarak

adlandırılır. Bir parçacığı sistemden ayırmak için gereken minimum enerji  $\epsilon_v = E_0^{(N)} - E_0^{(N-1)}$  ise en üst değerlik durumunun enerjisi olarak adlandırılır. Söz konusu sistem örneğin metal ise,  $\epsilon_c = \epsilon_v$  enerjisi kimyasal potansiyele ( $\mu$ ) yani sisteme bir parçacık eklenmesi ya da sistemden bir parçacık ayrılması sonucu temel durum enerjisinde meydana gelen değişikliğe eşittir. Sistem eğer yalıtkan ise bant aralığı  $E_g$ , iletkenlik ve değerlik durumları arasındaki enerji farkı olarak tanımlanır  $E_g = \epsilon_c - \epsilon_v$  ve kimyasal potansiyel bu aralık içinde bir değerde yer almaktadır [46]. O halde,

$$\begin{aligned}\epsilon_i &= E_i^{(N+1)} - E_0^{(N)}, \epsilon_i > \mu \\ \epsilon_i &= E_0^{(N)} - E_i^{(N-1)}, \epsilon_i < \mu\end{aligned}\tag{2.48}$$

şeklinde özetlenebilir [28]. Lehmann genlikleri  $f_i(\mathbf{r})$

$$f_i(\mathbf{r}) = \begin{cases} \langle \Psi_0 | \hat{\psi}(\mathbf{r}) | \Psi_i^{(N+1)} \rangle & \epsilon_i > \mu \\ \langle \Psi_i^{(N-1)} | \hat{\psi}(\mathbf{r}) | \Psi_0 \rangle & \epsilon_i < \mu\end{cases}\tag{2.49}$$

olarak tanımlanırsa Green fonksiyonu

$$iG(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \tau) = \sum_i [\theta(\tau)\theta(\epsilon_i - \mu) - \theta(-\tau)\theta(\mu - \epsilon_i)] f_i(\mathbf{r}_1) f_i^*(\mathbf{r}_2) e^{-i\epsilon_i \tau}\tag{2.50}$$

şeklinde yazılabilir. Burada basamak fonksiyonunun

$$\begin{aligned}\theta(\tau) &= \lim_{\eta \rightarrow 0^+} -\frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{e^{-i\omega\tau}}{\omega + i\eta} \\ \theta(-\tau) &= \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{e^{-i\omega\tau}}{\omega - i\eta}\end{aligned}\tag{2.51}$$

temsilleri kullanılır, (2.48) ve (2.49) denklemleri göz önünde bulundurulur ve Green fonksiyonunun Fourier transformu yapılırsa [47],

$$iG(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \left[ \sum_i \frac{f_i(\mathbf{r}_1) f_i^*(\mathbf{r}_2)}{\omega - \epsilon_i + i\eta \operatorname{sgn}(\epsilon_i - \mu)} \right] \quad (2.52)$$

elde edilir. Böylece etkileşimli çok parçacıklı sistemin Green fonksiyonunun kutuplarının kimyasal potansiyele bağlı olarak uyarılma enerjilerinde olduğu görülür.

### 2.1.3 Spektral Fonksiyonun Tanımı

Yukarıda (2.52) denkleminde tanımlı  $G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega)$  Green fonksiyonu,

$$iG(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \left[ \int_{-\infty}^{\mu} d\omega' \frac{A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega')}{\omega - \omega' - i\eta} + \int_{\mu}^{\infty} d\omega' \frac{A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega')}{\omega - \omega' + i\eta} \right] \quad (2.53)$$

şeklinde yazılabilir (Cauchy bağıntısı). Burada,

$$A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega) = \sum_i f_i(\mathbf{r}_1) f_i^*(\mathbf{r}_2) \delta(\omega - \epsilon_i) \quad (2.54)$$

eşitliği ile tanımlanan  $A$  spektral fonksiyonu  $\omega$ 'nın pozitif fonksiyonudur. Genel formülden,

$$\lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{1}{x - x_0 \pm i\eta} = P \frac{1}{x - x_0} \mp i\pi \delta(x - x_0) \quad (2.55)$$

$$\text{Im } G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega) = \pi \text{sgn}(\mu - \epsilon_i) \sum_i f_i(\mathbf{r}_1) f_i^*(\mathbf{r}_2) \delta(\omega - \epsilon_i) \quad (2.56)$$

yazılır, böylece

$$A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega) = \frac{1}{\pi} \text{sgn}(\mu - \epsilon_i) \text{Im } G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega) \quad (2.57)$$

olduğu görülür.

Bazı gözlemlenebilirler, toplam-kuralını sağlayan,

$$\begin{aligned} \sum_i f_i(\mathbf{r}_1) f_i^*(\mathbf{r}_2) &= \sum_i \langle \Psi_0 | \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_2) | \Psi_i^{(N-1)} \rangle \langle \Psi_i^{(N-1)} | \hat{\psi}(\mathbf{r}_1) | \Psi_0 \rangle \\ &+ \sum_i \langle \Psi_0 | \hat{\psi}(\mathbf{r}_1) | \Psi_i^{(N+1)} \rangle \langle \Psi_i^{(N+1)} | \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_2) | \Psi_0 \rangle \\ &= \langle \Psi_0 | \{ \hat{\psi}(\mathbf{r}_1), \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_2) \} | \Psi_0 \rangle \\ &= \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \end{aligned} \quad (2.58)$$

spektral fonksiyon cinsinden hesaplanabilirler.

Benzer yolla, spektral fonksiyon temel-durum yoğunluğunun ( $\rho$ ) hesaplanmasını,

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\mu} d\omega A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1, \omega) &= \langle \Psi_0 | \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_1) \hat{\psi}(\mathbf{r}_1) | \Psi_0 \rangle \\ &= \rho(\mathbf{r}_1) \end{aligned} \quad (2.59)$$

sağladığı gibi, bir sonraki bölümde gösterildiği üzere fotoemisyon deneyleriyle elde edilen spektranın hesaplanmasına da olanak sağlar.

## 2.1.4 Fotoemisyon Deneyleri ve Spektral Fonksiyon

Spektral fonksiyon ile fotoemisyon spektrumları arasındaki bağlantı, spektral fonksiyonun fiziksel anlamını görebilmek açısından önemlidir. Fotoemisyon deneyinde bir detektör, katı bir cisme gelen foton neticesinde ortaya çıkan elektronları ölçer. Fotoakım, bir açı çözülmüş fotoemisyon deneyinde, gelen enerji ( $\omega$ ) ve ortaya çıkan elektronun momentumunun ( $\mathbf{k}$ ) fonksiyonu cinsinden ölçülür. Fermi'nin altın kuralı ile verilen fotoakım,

$$I_{\mathbf{k}}(\omega) = \sum_i |\langle \Psi_i^{(N-1)}, \mathbf{k} | \Delta | \Psi_0 \rangle|^2 \delta(E_{\mathbf{k}} - \epsilon_i - \omega) \quad (2.60)$$

şeklinde ifade edilir. Burada  $\Delta$  ikinci-kuantizasyon formundaki dipol geçiş operatörü,  $|\Psi_i^{(N-1)}, \mathbf{k}\rangle$   $N - 1$  elektron ile  $\mathbf{k}$  momentumlu bir fotoelektrona sahip katı cismin  $i$  uyarılmış durumu,  $E_{\mathbf{k}}$  da fotoelektronun enerjisidir (kinetik enerji ile vakum seviyesinin toplamı). Ani yaklaşıma (sudden approximation) göre fotoakım  $I_{\mathbf{k}}(\omega)$  spektral fonksiyon  $A$  cinsinden hesaplanabilmektedir [45]. Bu yaklaşım,

$$|\Psi_i^{(N-1)}, \mathbf{k}\rangle = c_{\mathbf{k}}^\dagger |\Psi_i^{(N-1)}\rangle \quad (2.61)$$

$c_{\mathbf{k}}^\dagger$ ,  $\mathbf{k}$  durumunun yaratma operatörü olmak üzere,  $\mathbf{k}$  durumundaki fotoelektronun, katı cismin  $N - 1$  parçacık durumuna hiçbir etkisinin olmadığını gösterir.  $\Delta$  operatörü tek-parçacık dalga fonksiyonlarının kapalı bir setinde açılır

$$\Delta = \sum_{lm} \Delta_{lm} c_l^\dagger c_m \quad (2.62)$$

ve komütasyon bağıntısından  $c_{\mathbf{k}} c_l^\dagger c_m = \delta_{\mathbf{k}l} c_m + c_l^\dagger c_m c_{\mathbf{k}}$  kullanılırsa

$$\begin{aligned}
\langle \Psi_i^{(N-1)} | \sum_{lm} \Delta_{lm} c_{\mathbf{k}} c_l^\dagger c_m | \Psi_0 \rangle &= \sum_{lm} \Delta_{lm} \langle \Psi_i^{(N-1)} | c_{\mathbf{k}} c_l^\dagger c_m | \Psi_0 \rangle \\
&= \sum_m \Delta_{\mathbf{k}m} \langle \Psi_i^{(N-1)} | c_m | \Psi_0 \rangle
\end{aligned} \tag{2.63}$$

yazılır.  $\Delta$  operatörünün açıldığı bu tek-parçacık dalgafonksiyonlarının seti spektral fonksiyon  $A$ 'yı diyagonal yapıyor olsun,  $A_{mn} = \delta_{mn} \langle m | A | m \rangle$ . Böylece

$$\begin{aligned}
I_{\mathbf{k}}(\omega) &= \sum_{im} \Delta_{\mathbf{k}m} \langle \Psi_0 | c_m^\dagger | \Psi_i^{(N-1)} \rangle \langle \Psi_i^{(N-1)} | c_m | \Psi_0 \rangle \delta(E_{\mathbf{k}} - \epsilon_i - \omega) \\
&= \sum_m |\Delta_{\mathbf{k}m}|^2 A_{mm}(E_{\mathbf{k}} - \omega)
\end{aligned} \tag{2.64}$$

yazılır. Fotoakımın, spektral fonksiyonun matris elemanlarının bir toplamı olarak verilebileceği görülür. Doğrudan doğruya neyin ölçüldüğünü hesaplamak için katı cismin dolu  $m$  durumları ile  $\mathbf{k}$  yüksek enerji durumları arasındaki dipol geçiş matris elemanlarının ( $\Delta_{\mathbf{k}m}$ ) da hesaba katılması gerekir. Çoğu zaman uygulamalarda, geçiş matris elemanlarının etkisi ihmal edilir.

### 2.1.5 Kuaziparçacıklar

Atomlar ve moleküller için uyarılma enerjileri kesiklidir bu durumda Green fonksiyonunun kutupları da kesiklidir. Kristallerde uyarılma enerjilerinin sürekli olmaya başlaması ile birlikte Green fonksiyonunun kutupları kesik çizgisi oluşturur. Bu durumda artık ayrı kutuplardan bahsetmek anlamsızdır ve devreye kuaziparçacık kavramı girer.

Etkileşimsiz bir sistem için spektral fonksiyon,

$$A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega) = \sum_i \Phi_i(\mathbf{r}_1) \Phi_i^*(\mathbf{r}_2) \delta(\omega - \epsilon_i) \tag{2.65}$$

ile yazılır.  $\Phi_i$  bağımsız-parçacık dalgafonksiyonları iken  $\epsilon_i$  karşılık gelen enerjilerdir:

$$\hat{h}_0 \Phi_i = \epsilon_i \Phi_i \quad (2.66)$$

O halde tek-parçacık dalgafonksiyonları bazında diyagonal olan spektral fonksiyon  $A_{ii}(\omega) = \langle i|A(\omega)|i \rangle$ ,  $\epsilon_i$  de yerleşen bir  $\delta$  pikidir.

Spektral fonksiyonları daha iyi yorumlayabilmek için  $\Sigma$  ve  $G$  tek-parçacık dalgafonksiyonları bazında diyagonal olarak düşünülebilir. (2.44) denkleminde spektral fonksiyon,

$$\begin{aligned} \langle i|A(\omega)|i \rangle = A_{ii}(\omega) &= \frac{1}{\pi} \text{Im} \left\{ \frac{1}{(\omega - \epsilon_i) - \Sigma_{ii}(\omega)} \right\} \\ &= \frac{1}{\pi} \frac{|\text{Im} \Sigma_{ii}(\omega)|}{|\omega - \epsilon_i - \text{Re} \Sigma_{ii}(\omega)|^2 + |\text{Im} \Sigma_{ii}(\omega)|^2} \end{aligned} \quad (2.67)$$

yazılır. Bir kristalde, durum etiketi  $i$ , dalga vektörü  $\mathbf{k}$  ve bant indeksi  $n$ 'ye karşılık gelmektedir.  $A$  genelde  $\text{Im} \Sigma(E_i)$ 'nin küçük olduğu her  $E_i = \epsilon_i + \text{Re} \Sigma_{ii}(E_i)$  enerjisinde pik verir.  $|\text{Im} \Sigma(E_i)|$  genişliğinde olan bu pik kuaziparçacık enerji olarak adlandırılır. Kuaziparçacığın ağırlığı,  $\text{Re} \Sigma$ 'nin kuaziparçacık enerji etrafında Taylor açılımı yapılmasıyla elde edilebilir,

$$\text{Re} \Sigma(\omega) = \text{Re} \Sigma(E_i) + (\omega - E_i) \frac{\partial \text{Re} \Sigma(E_i)}{\partial \omega} + \dots \quad (2.68)$$

$E_i$ 'ye yakın  $\omega$  için

$$A_{ii}(\omega) = Z_i \frac{|\text{Im} \Sigma_{ii}(\omega)|}{|\omega - E_i|^2 + |\text{Im} \Sigma_{ii}(\omega)|^2} \quad (2.69)$$

yazılır. Burada



$$Z_i = \left[ 1 - \frac{\partial \text{Re} \Sigma(E_i)}{\partial \omega} \right]^{-1} < 1 \quad (2.70)$$

şeklindedir. Etkileşimli sistemin spektral fonksiyonu kuaziparçacık pikin yanısıra satelit yapılar da gösterebilir. Renormalizasyon faktörü  $Z_i$ , kuaziparçacık pikinin altındaki alanı temsil ettiğinden kuaziparçacık piklerinin satelit yapılara göre bağıl ağırlığını verir. [48]  $Z_i \approx 1$  olması spektral ağırlığın çoğunun kuaziparçacık pikte olduğu anlamına gelirken daha küçük  $Z_i$  spektral ağırlığın satelit yapılara taşındığı anlamına gelir ki bu kuaziparçacık yaklaşımı daha az hassas kılar.

### 2.1.6 Kuaziparçacık Denklemleri

Daha önce tanımlanan (2.41) Green fonksiyonu hareket denkleminin Fourier transformunda, Green fonksiyonu yerine onun Lehmann temsili (2.52) yazılabilir [45]:

$$\int d^3 r_3 \left\{ [\omega - \hat{h}_0(\mathbf{r}_1)] \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3) - \Sigma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3, \omega) \right\} \times \sum_i \frac{f_i(\mathbf{r}_3) f_i^*(\mathbf{r}_2)}{\omega - \epsilon_i + i\eta \text{sgn}(\epsilon_i - \mu)} = \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \quad (2.71)$$

Burada sadece bir  $i$  durumuna yoğunlaşılır ve  $\Sigma$ 'nın  $\omega = \epsilon_i$  de bir kutbu olmadığı kabul edilirse eşitlik  $\omega \rightarrow \epsilon_i$  limitinde

$$\hat{h}_0(\mathbf{r}_1) f_i(\mathbf{r}_1) + \int d^3 r_3 \Sigma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3, \omega) f_i(\mathbf{r}_3) = \epsilon_i f_i(\mathbf{r}_1) \quad (2.72)$$

şeklinde yazılır ve böylece Lehmann genlikleri için bir Schrödinger benzeri denkleme yani kuaziparçacık denklemine ulaşılır. Burada  $\Sigma$  kompleks olduğu, Hermityen olmadığı için kuaziparçacık dalgafonksiyonları genel olarak ortogonal değildir, karşılık gelen

özdeğerler genelde kompleksdir ve kuaziparçacıklar için sonlu bir yaşam süresi anlamına gelirler.

### 2.1.7 Self Enerjinin Türetilmesi

Self enerji, Wick's teoremi [49] ya da Schwinger fonksiyonel türev tekniği gibi çeşitli yollar kullanılarak türetilebilir. Fonksiyonel türev tekniğinden ilerlemek için Hamiltonyen, bir matematiksel araç olarak görülebilecek, hesap sonunda sıfıra eşitlenecek olan bir alan  $\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)$  ile perturbe edilir.

Etkileşim resminde zaman evolüsyon operatörü  $\hat{U}(t, t')$ ,

$$|\Psi(t)\rangle_I = \hat{U}(t, t')|\Psi(t')\rangle_I \quad (2.73)$$

şeklinde tanımlanır. Bu ifade etkileşim resmindeki dalgafonksiyonları için türetilen hareket denklemi, Tomonaga-Schwinger denkleminde,

$$i \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle_I = \hat{V}(t)_I |\Psi(t)\rangle_I \quad (2.74)$$

yerine yazılırsa zaman evolüsyon operatörü  $\hat{U}(t, t')$  için hareket denklemi

$$i \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}(t, t') = \hat{V}(t)_I \hat{U}(t, t') \quad (2.75)$$

elde edilir.  $\hat{U}(t, t') = 1$  başlangıç koşuluyla bu diferansiyel denklem,

$$\hat{U}(t, t') = 1 - i \int_{t'}^t dt_1 \hat{V}(t_1)_I \hat{U}(t_1, t') \quad (2.76)$$

integral denklemine eşittir ve

$$\hat{U}(t, t') = T \exp[-i \int_{t'}^t d\tau V(\tau)_I] \quad (2.77)$$

çözümünü verir.

Perturbe edilmemiş sistemin Hamiltonyeni ( $t \rightarrow \pm\infty$ ) ile tamamen etkileşimli sistemin Hamiltonyeni ( $t \rightarrow 0$ ) yavaş bir zaman evolüsyonu ile ( $\epsilon \rightarrow 0$ ) birbirine bağlayan Hamiltonyen,

$$\hat{H} = \hat{h}_0 + e^{-\epsilon|t|} V \quad (2.78)$$

şeklinde yazılır.

$$\begin{aligned} \hat{H}|\Psi_i\rangle &= E_i|\Psi_i\rangle \\ \hat{h}_0|\Phi_i\rangle &= \epsilon_i|\Phi_i\rangle \\ \hat{H}_\epsilon(t \rightarrow \pm\infty) &= \hat{h}_0 \\ \hat{H}_\epsilon(t \rightarrow 0) &= \hat{H} \\ |\Psi_0\rangle &= \hat{U}(0, -\infty)|\Phi_0\rangle \end{aligned} \quad (2.79)$$

Gell-Mann ve Low teoremi  $\pm\infty$ 'dan 0'a ilerleyen durum  $\Psi^\pm$ 'ın

$$|\Psi^\pm\rangle = \frac{\hat{U}(0, \pm\infty)\Phi_0}{\langle\Phi_0|\hat{U}(0, \pm\infty)|\Phi_0\rangle} \quad (2.80)$$

tamamen etkileşimli Hamiltonyen  $\hat{H}$ 'in bir öz durumu olduğunu ifade eder [50]. Evolüsyonun adyabatik olduğu varsayılırsa, temel durum da enerji bakımından uyarılmış durumlardan daha düşük olacağından  $\hat{h}_0$ 'ın temel durumunun, etkileşimli sistemin temel durumuna evolüsyonundan başka seçeneği olmaz. Böylece Green fonksiyonun önemli bir temsiline ulaşılır:

$$iG(1, 2) = \frac{\langle\Phi_0|T[\hat{U}(-\infty, \infty)\hat{\psi}(1)\hat{\psi}^\dagger(2)]|\Phi_0\rangle}{\langle\Phi_0|\hat{U}(-\infty, \infty)|\Phi_0\rangle}. \quad (2.81)$$

Green fonksiyonunun  $\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)$  perturbasyonuna göre fonksiyonel türevi

$$\begin{aligned} i\delta G(1, 2) &= \frac{\langle\Phi_0|T[\delta\hat{U}(-\infty, \infty)\hat{\psi}(1)\hat{\psi}^\dagger(2)]|\Phi_0\rangle}{\langle\Phi_0|\hat{U}(-\infty, \infty)|\Phi_0\rangle} \\ &\quad - \frac{\langle\Phi_0|T[\hat{U}(-\infty, \infty)\hat{\psi}(1)\hat{\psi}^\dagger(2)]|\Phi_0\rangle\langle\Phi_0|\delta\hat{U}(-\infty, \infty)|\Phi_0\rangle}{(\langle\Phi_0|\hat{U}(-\infty, \infty)|\Phi_0\rangle)^2} \\ &= \frac{\langle\Phi_0|T[\delta\hat{U}(-\infty, \infty)\hat{\psi}(1)\hat{\psi}^\dagger(2)]|\Phi_0\rangle}{\langle\Phi_0|\hat{U}(-\infty, \infty)|\Phi_0\rangle} \\ &\quad - iG(1, 2)\frac{\langle\Phi_0|\delta\hat{U}(-\infty, \infty)|\Phi_0\rangle}{\langle\Phi_0|\hat{U}(-\infty, \infty)|\Phi_0\rangle} \end{aligned} \quad (2.82)$$

alınır. Burada  $U(-\infty, \infty)$ 'nin varyasyonu

$$\delta\hat{U}(-\infty, \infty) = -i \int_{-\infty}^{\infty} dt T \left[ \int d^3r_3 d^3r_4 \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_3, t^+) \delta\phi(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4, t) \hat{\psi}(\mathbf{r}_4, t) \right] \quad (2.83)$$

şeklindedir. Buradan,

$$\delta G(1, 2) = \int_{-\infty}^{\infty} dt \int d^3 r_3 d^3 r_4 \delta \phi(3, 4) [G(1, 4, 2, 3^+) - G(1, 2)G(4, 3^+)] \quad (2.84)$$

$$\frac{\delta G(1, 2)}{\delta \phi(3, 4)} = -G(1, 4, 2, 3^+) + G(1, 2)G(4, 3^+) \quad (2.85)$$

bulunur. Lokal bir potansiyelin özel durumu  $\phi(3, 4) = \phi(3)\delta(3 - 4)$  için,

$$\frac{\delta G(1, 2)}{\delta \phi(3)} = G(1, 2)G(3, 3^+) - G(1, 2, 3, 3^+) \quad (2.86)$$

yazılır. Bu durumda (2.37) Green fonksiyon hareket denklemi,

$$\begin{aligned} \left[ i \frac{\partial}{\partial t_1} - \hat{h}_0(\mathbf{r}_1) \right] G(1, 2) + i \int d3 v(1, 3) G(1, 2) G(3, 3^+) \\ - i \int d3 v(1, 3) \frac{\delta G(1, 2)}{\delta \phi(3)} = \delta(1 - 2) \end{aligned} \quad (2.87)$$

şeklinde yazılabilir. Burada fonksiyonel türevin zincir kuralı özelliği

$$\frac{\delta}{\delta \phi}(G^{-1}G) = 0 \Rightarrow \frac{\delta G}{\delta \phi} = G \frac{\delta G^{-1}}{\delta \phi} G \quad (2.88)$$

ifadesinde kullanılarak bu denklem

$$\begin{aligned} \left[ i \frac{\partial}{\partial t_1} - \hat{h}_0(\mathbf{r}_1) + i \int d3 v(1, 3) G(3, 3^+) \right] G(1, 2) \\ - i \int d5 \left[ d3 d4 v(1, 3) G(1, 4) \frac{\delta G^{-1}(4, 5)}{\delta \phi(3)} \right] G(5, 2) = \delta(1 - 2) \end{aligned} \quad (2.89)$$

şeklinde yazılabilir. Burada

$$V_H = i \int d3 v(1, 3)G(3, 3^+) \quad (2.90)$$

$V_H$  her parçacığın kendisi de dahil tüm özdeşleri ile Coulomb etkileşimini içeren Hartree potansiyeli ya da doğrudan etkileşimdir ve self enerji,

$$\Sigma(1, 2) = -i \int d3 d4 v(1, 3)G(1, 4) \frac{\delta G^{-1}(4, 2)}{\delta \phi(3)} \quad (2.91)$$

eşitliği ile tanımlanır.  $\delta G^{-1}/\delta \phi$  niceliği dielektrik ya da cevap fonksiyonu ile ilişkilidir.

### 2.1.8 Hedin Denklemleri

Green fonksiyonunun perturbatif açılımına yönelik Hedin tarafından önerilen yaklaşım, perdelenmiş Coulomb etkileşimi cinsinden yazılan beş denklem setine dayanmaktadır [29]. Harici etkileşimin Hartree terimi ile perdelenildiği düşünülürse,

$$\begin{aligned} V(1) &= \phi(1) + V_H(1) \\ V_H(1) &= i \int d2 v(1, 2)G(2, 2^+) \end{aligned} \quad (2.92)$$

Bu durumda self enerji

$$\Sigma(1, 2) = -i \int d3 d4 d5 v(1, 3) \frac{\delta G^{-1}(1, 4)}{\delta V(5)} \frac{\delta V(5)}{\delta \phi(3)} G(4, 2) \quad (2.93)$$

şeklinde yazılabilir. Ortamın harici alana cevabını ifade eden dielektrik fonksiyon  $\epsilon$ , perdelenmiş Coulomb potansiyeli  $W$  ve indirgenemeyen verteks fonksiyonu  $\Gamma$ ,

$$\begin{aligned}\epsilon^{-1}(1, 2) &= \frac{\delta V(1)}{\delta \phi(2)} \\ W(1, 2) &= \int d^3 v(1, 3) \epsilon^{-1}(3, 2) \\ \Gamma(1, 2, 3) &= -\frac{\delta G^{-1}(1, 2)}{\delta V(3)}\end{aligned}\tag{2.94}$$

eşitlikleri ile tanımlanırsa self enerji

$$\Sigma(1, 2) = i \int d^3 d^4 G(1, 4) W(3, 1^+) \Gamma(4, 2, 3)\tag{2.95}$$

şeklinde yazılabilir. Dielektrik fonksiyonun tersi  $\epsilon^{-1}$  de  $\phi$  perturbatif alana cevap fonksiyonu olarak düşünülebilecek polarizibilite  $\chi$  cinsinden yazılabilir:

$$\begin{aligned}\epsilon^{-1}(1, 2) &= \frac{\delta[\phi(1) - i \int d^3 v(1, 3) G(3, 3^+)]}{\delta \phi(2)} \\ &= \delta(1 - 2) + \int d^3 v(1, 3) \chi(3, 2)\end{aligned}\tag{2.96}$$

Burada

$$\chi(1, 2) = -i \frac{\delta G(1, 1^+)}{\delta \phi(2)}.\tag{2.97}$$

Benzer şekilde tüm potansiyele göre cevap fonksiyonu olan indirgenemeyen polarizibilite (bağımsız kuaziparçacık polarizibilitesi)  $\chi_0$ ,

$$\chi_0(1, 2) = -i \frac{\delta G(1, 1^+)}{\delta V(2)}\tag{2.98}$$

tanımlanabilir. Böylece aralarındaki ilişki,

$$\begin{aligned}\chi(1, 2) &= -i \int d3 \frac{\delta G(1, 1^+)}{\delta V(3)} \frac{\delta V(3)}{\delta \phi(2)} \\ &= \chi_0(1, 2) + \int d3 d4 \chi_0(1, 3) v(3, 4) \chi(4, 2)\end{aligned}\tag{2.99}$$

şeklinde yazılır. Ayrıca fonksiyonel türevin zincir kuralı özelliği uygulanarak,

$$\begin{aligned}\chi_0(1, 2) &= -i \int d3 d4 G(1, 3) \frac{\delta G^{-1}(3, 4)}{\delta V(2)} G(4, 1) \\ &= i \int d3 d4 G(1, 3) G(4, 1) \Gamma(3, 4, 2)\end{aligned}\tag{2.100}$$

elde edilir. Sonuç olarak perdelenmiş Coulomb etkileşimi

$$W(1, 2) = v(1, 2) + \int d3 d4 v(1, 3) \chi_0(3, 4) W(4, 2)\tag{2.101}$$

ve Dyson denklemi  $G^{-1} = G_0^{-1} - \Sigma$  kullanılarak verteks,

$$\begin{aligned}\Gamma(1, 2, 3) &= \delta(1 - 2) \delta(1, 3) + \frac{\delta \Sigma(1, 2)}{\delta V(3)} \\ &= \delta(1 - 2) \delta(1 - 3) + \int d4 d5 \frac{\delta \Sigma(1, 2)}{\delta G(4, 5)} \frac{\delta G(4, 5)}{\delta V(3)} \\ &= \delta(1 - 2) \delta(1 - 3) + \int d4 d5 d6 d7 \frac{\delta \Sigma(1, 2)}{\delta G(4, 5)} G(4, 6) G(7, 5) \Gamma(6, 7, 3)\end{aligned}\tag{2.102}$$

şeklinde yazılabilir. Özet olarak, beş tane denklemin kapalı seti Hedin denklemlerini oluşturur [29]:



$$G(1, 2) = G_0(1, 2) + \int d3 d4 G_0(1, 3) \Sigma(3, 4) G(4, 2) \quad (2.103)$$

$$W(1, 2) = v(1, 2) + \int d3 d4 v(1, 3) \chi_0(3, 4) W(4, 2) \quad (2.104)$$

$$\Sigma(1, 2) = i \int d3 d4 G(1, 4) W(3, 1^+) \Gamma(4, 2, 3) \quad (2.105)$$

$$\chi_0(1, 2) = -i \int d3 d4 G(1, 3) G(4, 1) \Gamma(3, 4, 2) \quad (2.106)$$

$$\Gamma(1, 2, 3) = \delta(1-2)\delta(1-3) + \int d4 d5 d6 d7 \frac{\delta \Sigma(1, 2)}{\delta G(4, 5)} G(4, 6) G(7, 5) \Gamma(6, 7, 3). \quad (2.107)$$

Bu denklem seti iteratif olarak çözülebilir: Green fonksiyonu ve self enerji için bir tahminden başlanarak (2.107) denklemden verteks fonksiyonu hesaplanır, ardından (2.106) denklemden kutuplanabilirlik (polarizability) ve (2.104) denklemden perdelenmiş Coulomb etkileşimi çözülebilir. Böylece elde edilen verilerle self enerji güncellenir, Green fonksiyon elde edilir ve kendi içinde tutarlılık (self-consistency) sağlanana kadar döngü devam eder.

### 2.1.9 GW Yaklaşımı (GWA)

Hedin denklemlerinin çözümündeki temel zorluk verteks fonksiyonunun varlığından kaynaklanmaktadır. Perturbatif potansiyel olarak  $v$  yerine  $W$  seçiminin daha hızlı bir yakınsamayı sağlaması beklenir. Bu, hesapların çoğu için standart bir yaklaşımın verteks fonksiyonuna katkıyı sadece sıfıncı mertebede sürdürmesinin sebebidir,  $\Gamma(1, 2, 3) = \delta(1-2)\delta(1-3)$ :

$$G(1, 2) = G_0(1, 2) + \int d3 d4 G_0(1, 3) \Sigma(3, 4) G(4, 2) \quad (2.108)$$

$$W(1, 2) = v(1, 2) + \int d3 d4 v(1, 3) \chi_0(3, 4) W(4, 2) \quad (2.109)$$

$$\Sigma(1, 2) = iG(1, 2)W(2, 1^+) \quad (2.110)$$

$$\chi_0(1, 2) = -iG(1, 2)G(2, 1) \quad (2.111)$$

Bu self enerji için GW yaklaşımıdır [28, 29].

GWA diğer tek-parçacık teorileri olan yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) ve Hartree-Fock yaklaşımı (HFA) [51, 52] ile kıyaslanırsa,

DFT:

$$\left( -\frac{\nabla^2}{2m} + V_{n-e}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \right) \Phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \Phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.112)$$

HFA:

$$\left( -\frac{\nabla^2}{2m} + V_{n-e}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) \right) \Phi_i(\mathbf{r}) + \int d^3 r' V_x(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \Phi_i(\mathbf{r}') = \epsilon_i \Phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.113)$$

GWA:

$$\left( -\frac{\nabla^2}{2m} + V_{n-e}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) \right) \Phi_i(\mathbf{r}) + \int d^3 r' \Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \Phi_i(\mathbf{r}') = E_i \Phi_i(\mathbf{r}). \quad (2.114)$$

Burada  $V_{n-e}$  elektron-iyon etkileşmelerini içeren potansiyel iken  $V_H$  Hartree potansiyelidir.  $V_x$  yerel olmayan değiş-tokuş potansiyeli,  $V_{xc}$  ise değiş-tokuş ve korelasyon potansiyelidir. HF yaklaşımındaki yerel olmayan yalın değiş-tokuş potansiyeli,

$$V_x = - \int d^3 r' \sum_i^N \frac{\Phi_i(\mathbf{r}) \Phi_i^*(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.115)$$

GW yaklaşımında yerini dinamik perdelenmiş Coulomb potansiyeline bırakır:

$$\begin{aligned}\Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) &= iGW \\ &= \left( \int d^3r' \sum_i \frac{\Phi_i(\mathbf{r})\Phi_i^*(\mathbf{r}')}{\omega - \epsilon_i + i\eta \operatorname{sgn}(\epsilon_i - \mu)} \right) \\ &\times \left( - \int d^3r'' \frac{\epsilon^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'', \omega)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}''|} \right).\end{aligned}\quad (2.116)$$

GW kuaziparçacık denklemini (2.114), Bölüm 2.1.5'de bahsedilen  $E_i = E_{n\mathbf{k}}$  kuaziparçacık enerjiler olmak üzere,

$$\left( -\frac{\nabla^2}{2m} + V_{n-e} + V_H \right) \Phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + \int d^3r' \Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E_{n\mathbf{k}}) \Phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}') = E_{n\mathbf{k}} \Phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.117)$$

şeklinde ve kuaziparçacık enerjiler,

$$E_{n\mathbf{k}} = \operatorname{Re} \left[ \langle \Phi_{n\mathbf{k}} | -\frac{\nabla^2}{2m} + V_{n-e} + V_H + \Sigma(E_{n\mathbf{k}}) | \Phi_{n\mathbf{k}} \rangle \right] \quad (2.118)$$

ile verilir. Bu denklem iterasyonla çözülebilir:

$$\begin{aligned}E_{n\mathbf{k}}^{N+1} &= \operatorname{Re} \left[ \langle \Phi_{n\mathbf{k}} | -\frac{\nabla^2}{2m} + V_{n-e} + V_H + \Sigma(E_{n\mathbf{k}}^N) | \Phi_{n\mathbf{k}} \rangle \right] \\ &+ (E_{n\mathbf{k}}^{N+1} - E_{n\mathbf{k}}^N) \operatorname{Re} \left[ \langle \Phi_{n\mathbf{k}} | \frac{\partial \operatorname{Re} \Sigma(\omega)}{\partial \omega} \Big|_{\omega=E_{n\mathbf{k}}^N} | \Phi_{n\mathbf{k}} \rangle \right] \\ &= E_{n\mathbf{k}}^N + Z_{n\mathbf{k}}^N \operatorname{Re} \left[ \langle \Phi_{n\mathbf{k}} | -\frac{\nabla^2}{2m} + V_{n-e} + V_H + \Sigma(E_{n\mathbf{k}}^N) | \Phi_{n\mathbf{k}} \rangle - E_{n\mathbf{k}}^N \right]\end{aligned}\quad (2.119)$$

Burada  $Z_{n\mathbf{k}}^N$  (2.70) denklemini ile de verilen renormalizasyon faktörüdür [48]:

$$Z_{n\mathbf{k}}^N = \left( 1 - \langle \Phi_{n\mathbf{k}} | \frac{\partial \operatorname{Re} \Sigma(\omega)}{\partial \omega} \Big|_{\omega=E_{n\mathbf{k}}^N} | \Phi_{n\mathbf{k}} \rangle \right)^{-1}. \quad (2.120)$$

İterasyon genelde  $\epsilon_{nk}$  DFT özdeğerleri ile başlar.

$G_0W_0$  [53, 54] yaklaşımı olarak adlandırılan standart perturbatif GW yaklaşımına (non-self-consistent GWA) göre kuaziparçacık enerjiler (2.119) denkleminin sağ tarafında  $E_{nk} = \epsilon_{nk}$  ile başlanarak tek iterasyonla hesaplanır:

$$E_{nk} = \epsilon_{nk} + Z_{nk} \text{Re}[\langle \Phi_{nk} | -\frac{\nabla^2}{2m} + V_{n-e} + V_H + \Sigma(\epsilon_{nk}) | \Phi_{nk} \rangle - \epsilon_{nk}] \quad (2.121)$$

burada

$$Z_{nk} = \left( 1 - \langle \Phi_{nk} | \frac{\partial \text{Re} \Sigma(\omega)}{\partial \omega} \Big|_{\omega=\epsilon_{nk}} | \Phi_{nk} \rangle \right)^{-1} \quad (2.122)$$

şeklindedir.

$GW_0$  yaklaşımına göre ise kuaziparçacık enerjiler sadece  $G$ 'nin içinde güncellenir,  $W$  ise sabit kalır:

$$G^N(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \sum_n \frac{\Phi_n(\mathbf{r})\Phi_n^*(\mathbf{r}')}{\omega - E_n^N + i\eta \text{sgn}(\epsilon_n - \mu)} \quad (2.123)$$

$$W(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \int d^3r'' \frac{\epsilon^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'', \omega)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}''|}. \quad (2.124)$$

Shishkin ve ekibi, bir  $E_{nk}^N$  referans enerjisi etrafında lineerizasyondan sonra, tek elektron teorisini genelleştirilmiş özdeğer problemine dönüştürerek kendi içinde tutarlı bir GW yaklaşımı (scGW-self-consistent GWA) önermişlerdir. [48]

$$\left[ -\frac{\nabla^2}{2m} + V_{n-e} + V_H + \Sigma(E_{n\mathbf{k}}^N) + \xi(E_{n\mathbf{k}}^N)E_{n\mathbf{k}}^N \right] |\Phi_{n\mathbf{k}}\rangle = E(1 - \xi(E_{n\mathbf{k}}^N))|\Phi_{n\mathbf{k}}\rangle \quad (2.125)$$

$$\hat{H}(E_{n\mathbf{k}}^N)|\Phi_{n\mathbf{k}}\rangle = \hat{S}(E_{n\mathbf{k}}^N)|\Phi_{n\mathbf{k}}\rangle \quad (2.126)$$

burada  $\hat{H}$  Hermityen olmayan Hamiltonyen,  $\hat{S}$  örtüşme operatörü ve  $\xi(E_{n\mathbf{k}}^N) = \frac{\partial \Sigma(E_{n\mathbf{k}}^N)}{\partial E_{n\mathbf{k}}^N}$ . O halde artık bu problem  $\hat{H}$  ve  $\hat{S}$  matrislerinin Hermityen kısımları  $H$  ve  $S$  kullanılarak DFT bazında  $\{\phi_n^N\}$  basit bir diyagonalizasyon problemine dönüştürülebilir.

$$S^{-1/2}HS^{-1/2}U = U\Lambda \quad (2.127)$$

burada  $U$  üniter bir matris ve  $\Lambda$  diyagonal özdeğer matrisidir. Dalga fonksiyonları iteratif olarak  $\phi_n^{N+1} = \sum_n U_{nm}\phi_n^N$  ile güncellenir ve karşılık gelen enerjiler  $E_n^{N+1} = \Lambda_{nn}$  ile verilir. (2.125) denklemini ile verilen Hermityen olmayan probleme getirilen bu yaklaşım bant aralıklarında yaklaşık %1 sapma ile sonuçlanır.

Elektron-deşik etkileşimleri iki parçacık Green fonksiyonu için Bethe-Salpeter denklemi (BSE) ile tanımlanabilir. Lineer-cevap zamana bağlı yoğunluk fonksiyoneli teorisinde (TDDFT), çok parçacık etkiler frekansa bağlı değiş-tokuş kerneli  $f_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega)$  içerisinde yer almaktadır. Reining ve ekibi, ekzitonik etkileri elde edebilmek için BSE'den bir TDDFT değiş-tokuş kerneli türetmişlerdir. Adragna ve Bruneval ekipleri GW çerçevesinde çok-parçacık sistemin polarizibilitesini hesaplamak için benzer bir yaklaşım önermişlerdir:

$$\chi = [1 - \chi_0(v + f_{xc})]^{-1}\chi_0 \quad (2.128)$$

burada  $\chi_0$  matrisi bağımsız kuaziparçacık polarizibilitesi ve  $v$  de  $1/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$  Coulomb kernelidir. scGW hesapları ilk iterasyondan itibaren  $f_{xc}$  içerecek şekilde gerçekleştirilir. Dalga fonksiyonları ve özdeğerlerin yanısıra  $f_{xc}$  de döngünün kendi içinde tutarlılığı (self-consistency) sağlanana kadar güncellenir. Elektron-deşik etkileşimleri scGW hesaplarımıza Vienna ab-initio simulation package (VASP) [55] içinde uygulandığı haliyle (2.128) denklemi kullanılarak dahil edilmiştir.

## 2.2 Runge-Gross Teoremi ve Zamana Bağlı Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi

Bu yaklaşım, zamana bağlı perturbasyonlarla ilgilenebilmek için standart temel durum DFT'nin bir uzantısıdır. Runge ve Gross statik Hohenberg-Kohn (HK) ve Kohn-Sham (KS) teoremlerinin [21, 22, 46] dinamik eşdeğeri olan bir seri teorem oluşturmuşlardır [33, 56]. Bazı varsayımlar altında, zamana-bağlı harici potansiyeller ve zamana-bağlı yoğunluklar arasında birebir eşleştirme olduğunu ispatlamışlardır.

$N$  elektronlu sistem için Schrödinger denklemi,

$$\hat{H}(t)\varphi(t) = i\frac{\partial}{\partial t}\varphi(t) \quad (2.129)$$

şeklinde ve burada Hamiltonyen,

$$\begin{aligned} \hat{H}(t) &= \hat{T} + \hat{V} + \hat{W}(t) \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1} \nabla_i^2 + \sum_{i<j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{i=1} V_{ext}(\mathbf{r}_i, t) \end{aligned} \quad (2.130)$$

şeklinde kinetik enerji, Coulomb potansiyeli ve harici potansiyelin (zamana-bağlı) toplamına eşittir. Birinci teoreme göre zamana-bağlı harici potansiyel  $t_0$  başlangıç zamanı etrafında Taylor serisine açılabilir olmak zorundadır. Runge ve Gross, her ikisi de  $t_0$

etrafında Taylor serisine açılabilir olan  $V_{ext}(\mathbf{r}, t)$  ve  $V'_{ext}(\mathbf{r}, t)$  harici potansiyellerinin etkisi altında, ortak başlangıç durumu  $\varphi(t_0) = \varphi_0$ 'dan gelişen,  $n(\mathbf{r}, t)$  ve  $n'(\mathbf{r}, t)$  yoğunluklarının, harici potansiyellerin tamamen zamana bağlı bir fonksiyon  $c(t)$ 'den daha fazla bir farklılığa sahip olması şartıyla daima birbirlerinden farklı olduklarını göstermişlerdir. Bu, birinci HK teoreminin benzeridir. Sonuç olarak zamana-bağlı yoğunluk benzersiz bir şekilde harici potansiyeli belirler. Diğer taraftan potansiyel, zamana-bağlı dalga fonksiyonunu yoğunluğun, zamana-bağlı bir faza kadar benzersiz fonksiyoneli olarak belirler:

$$\varphi(t) = \exp(-i\alpha(t))\varphi[n, \varphi_0](t) \quad (2.131)$$

Böylece zamanın fonksiyonu fakat  $t$  üzerine ne türev ne de integral operatörlerinin fonksiyonu olan bir  $\hat{O}(t)$  operatörü için ortalama değer alınırken bu faz faktörü dengelenir ve operatör yoğunluğun yegane bir fonksiyoneli haline gelir:

$$\langle \varphi(t) | \hat{O}(t) | \varphi(t) \rangle = \hat{O}[n](t) \quad (2.132)$$

Toplam enerji için Rayleigh-Ritz minimum prensibinin kullanıldığı, ikinci HK teoreminin benzeri, zamana-bağlı teoride minimum enerji prensibi uygun olmadığından, Hamiltonyen aksiyon integralinin durağan prensibi ile verilir. Kuantum mekaniğinde,  $\varphi(t_0) = \varphi_0$  başlangıç koşullu zamana-bağlı Schrödinger denkleminin, kuantum mekaniksel aksiyon integralinin durağan bir noktasına (minimum olma gerekliliği yoktur) karşılık geldiği bilinmektedir:

$$A = \int_{t_0}^{t_1} dt \langle \varphi(t) | i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}(t) | \varphi(t) \rangle \quad (2.133)$$

$A$  yoğunluğun bir fonksiyoneli ve doğru zamana-bağlı yoğunlukta durağan bir noktaya

sahiptir. O halde bu yoğunluk, Euler denklemlerinin uygun sınır şartları ile birlikte çözümlenmesiyle elde edilebilir. Zamandan bağımsız halde yapılanlara benzer olarak  $A$  fonksiyoneli,

$$A[n] = B[n] - \int_{t_0}^{t_1} dt \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}, t) V_{ext}(\mathbf{r}, t) \quad (2.134)$$

şeklinde yazılabilir. Burada  $B[n]$  evrensel fonksiyoneli,

$$B[n] = \int_{t_0}^{t_1} dt \langle \varphi(t) | i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{T} - \hat{V} | \varphi(t) \rangle \quad (2.135)$$

ile verilir. Zamandan bağımsız formülasyonda olduğu gibi, aynı yoğunluk  $n(\mathbf{r}, t)$ 'de etkileşimsiz bir sistem düşünülerek bir KS prosedürü oluşturulabilir. Zamana bağlı yoğunlukların  $V$ -temsilli olması halinde,

$$n(\mathbf{r}, t) = \sum_i |\varphi_i(\mathbf{r}, t)|^2 \quad (2.136)$$

şartı altında durağanlık koşulu, (2.134) denkleminde, zamana-bağlı KS denklemlerini elde etmek için uygulanabilir:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{tot}(\mathbf{r}, t) \right] \varphi_i(\mathbf{r}, t) = i \frac{\partial}{\partial t} \varphi_i(\mathbf{r}, t) \quad (2.137)$$

burada

$$V_{tot}(\mathbf{r}, t) = V_{ext}(\mathbf{r}, t) + \int d\mathbf{r}' \vartheta(\mathbf{r}, \mathbf{r}') n(\mathbf{r}', t) + V_{xc}(\mathbf{r}, t). \quad (2.138)$$



### 3. ANATAZ TiO<sub>2</sub> (101) VE (001) NANOTELLERİN ELEKTRONİK YAPILARI İLE OPTİK SPEKTRUMLARI

Nano-boyutlu materyaller tercih edilebilir ilginç fiziksel ve kimyasal özellikleriyle ortaya çıkmaktadırlar. [57–59] Örneğin, kuazi-bir-boyutlu periyodik yapılar yük taşıyıcılarının iletilmesine olanak sağlamaktadırlar. Bunun ötesinde, yarıiletken bir alttaş üzerinde nanotel büyütülmesi esnasındaki yüzey geriniminin optimizasyonu, ince film durumunda gözlenen örgü uyumsuzluk problemlerini doğal bir şekilde ortadan kaldırmaktadır. Bu ise kusur durumu olmayan materyallerin üretimine olanak sağlamaktadır. [60] Tek kristal anataz TiO<sub>2</sub> nanoteller Zhang ve ekibi tarafından anodik oksidatif hidroliz ve hidrotermal metod kullanılarak sentezlenmiştir. [61] Ayrıca sol-gel tabakalama [62,63] ve basit termal depozisyon [64] metodları da oldukça iyi kristalleşmiş anataz nanoteller hazırlamak için başarılı biçimde kullanılmıştır. Jankulovska ve ekibi yaklaşık 2 nm çapında iyi kristalize TiO<sub>2</sub> nanotelleri, düşük sıcaklıkta kimyasal banyo depozisyonu kullanarak üretmişlerdir. [65] Yuan ve ekibi kalıp-tabanlı hidroliz kullanarak ince-duvarlı anataz nanotüp ve nanotel dizilerinin kontrollü sentezini gerçekleştirmişlerdir. [66] Deneysel olarak hazırlanmış ince nanoteller nanotaneçikli TiO<sub>2</sub> elektrotlarından farklı fotoelektrokimyasal özellikler gösterirler. Özellikle bant aralığı enerjilerinde bir artış ve fotokatalitik oksidasyon güçlenmesi gözlenmiştir ki bunun nedeni kuantum kısıtlama (quantum confinement) etkisine dayanmaktadır. [65–68] Dahası nanotel sistemleri bir-boyutlu doğalarına bağlı olarak üstün yük taşıyıcı iletimi özellikleri açısından da elverişlidir.

Titanya naoyapıların bant aralığına bağlı özellikleri de çeşitli deneylerle çalışılmıştır. [65–69] Lee ve ekibi mezogözenekli TiO<sub>2</sub> nanomateryallerde parçacık boyutuna bağlı

(3 nm'den 12 nm'ye değişen) bant aralığı modülasyonu göstermek için UV-görünür spektrumu kullanmıştır. [68] Yuan ve ekibi TiO<sub>2</sub> nanotüp ve nanotellerin optik soğurma sınırının ayarlanabilirliğini, duvar kalınlığı ve iç çapa göre incelemiştir. [66] Benzer gözlemler Jankulovska ve ekibi tarafından çok ince anataz nanoteller için yapılmıştır. [65] Gloter ve ekibi, boylamsal uzunluğu yaklaşık 10 nm olan titanya-tabanlı nanotüplerin enerji bantlarını elektron enerji kayıp spektroskopisi (EELS) ile çalışmışlardır. [69]

Teorik olarak ise Szieberth ile ekibi lepidokrosit anataz nanotüplerin atomik ve elektronik yapısını incelemiştir. [70] Fuertes ile ekibi nanoyapılı titanyanın soğurma karakteristiklerini kendi içinde tutarlı yoğunluk fonksiyoneli sıkı bağ metodu kullanarak çalışmışlardır. [20] Tafen ile Lewis ve sonrasında Iacomino ile ekibi boyut ve kesit yapısının anataz TiO<sub>2</sub> nanotellerin elektronik özellikleri üzerindeki etkisini yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) çerçevesinde incelemiştir. [19, 71] Standart yoğunluk fonksiyoneli değiş-tokuş korelasyon parametrizasyonları, titanyanın bant aralığını 1 eV civarında eksik bulmaktadır. Ayrıca bu yöntem, kusur ilişkili yasak aralık durumlarının tanımlanmasında da yetersiz kalmaktadırlar. [11] Bu nedenle kuazi-tek-boyutlu TiO<sub>2</sub> nanomateryallerin elektronik ve optik yapılarının uygun teorik tanımları, daha verimli teknolojik uygulamalar geliştirmek açısından gereklidir. [30]

### **3.1 Anataz TiO<sub>2</sub> (101) ve (001) Yüzey Kesitli Nanotellerin Elektronik ve Optik Özellikleri için Hibrit Yoğunluk Fonksiyoneli ve Kuaziparçacık Hesaplamaları**

Bu çalışmada, toplam enerji yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) hesaplamaları Vienna ab-initio simulation package (VASP) [55] kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Düzlem dalga açılımında kesme enerji değeri 400 eV seçilerek, iyonik çekirdekleri ve değerlik elektronlarını tanımlamak için projektörce genişletilmiş dalga (PAW) [55, 72, 73] metodu uygulanmıştır. Bu metod ile değerlik elektronlarının çekirdek etrafında bir küresel bölgedeki potansiyelimsi yaklaşımının hatalı davranışı, gerçek atomun projektörleri ile

düzeltilmektedir. Böylece tüm elektron hesabına eşdeğer sonuçlar elde edilebilmektedir. Lokal olmayan değiş-tokuş ve korelasyon etkileri, genelleştirilmiş gradyan (GGA) tabanlı Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) fonksiyoneli [23] ile dahil edildi. Brillouin bölgesi  $10 \times 2 \times 2$  k-noktası ızgarası kullanılarak örneklendi. Hartree-Fock kuramında olduğu gibi aynı elektron için Hartree ve değiş-tokuş enerjileri birbirini olması gerektiği gibi yok etmediği için DFT zayıf bir yerelleşme vermektedir. Bu da iyi bilinen bant aralığı düşük tahminine yol açmaktadır. Ayrıca, standart DFT fonksiyonelleri Ti atomları üzerinde yerleşmiş olan yüksek korelasyonlu  $3d$  elektronlarını doğru bir şekilde tanımlayamamaktadır. Bu yerleşme eksikliğini giderebilmenin alternatif yollarından biri perdelenmiş Coulomb hibrit yoğunluk fonksiyoneli (HSE) [24–26] metodudur. Bu metotta Hamiltonyenin diğer bütün Coulomb terimleri arasında sadece değiş-tokuş etkileşimi perdelenmiş bir Coulomb potansiyeli kullanır. Değiş-tokuş ve korelasyon enerjisinin değiş-tokuş bileşeni uzun menzilli ve kısa menzilli olarak ayrılırken korelasyon bileşeni standart PBE fonksiyoneli [23] ile temsil edilir. Bu metod tam Fock değiş-tokuş ile yarı yerel PBE değiş-tokuş enerjilerini, kısa menzil (SR-short range) kısmı için,

$$E_x^{\text{HSE}} = aE_x^{\text{HF,SR}}(\omega) + (1 - a)E_x^{\text{PBE,SR}}(\omega) + E_x^{\text{PBE,LR}}(\omega) \quad (3.1)$$

şeklinde birleştirir. Burada  $a$  karıştırma katsayısı [27] ve  $\omega$  ayarlanabilir menzil ayırma parametresidir [24–26]. Değiş-tokuş ve bütün korelasyon enerjilerinin uzun menzil (LR-long range) kısmı standart PBE fonksiyoneli [23] kullanılarak tanımlanır.

Etkileşimli bir çok parçacıklı sistemde uyarılma süreçlerinin ifade edilebilmesi için Green fonksiyonu (GF) teorisi uygun yöntemlerden biridir. [74, 75] Bölüm 2’de bahsedildiği üzere kuaziparçacık (QP) kavramı, fiziksel sistemin cevap fonksiyonlarını bir dizi denklem yoluyla tanımlamayı mümkün kılar :

$$(T + V_{e-n} + V_H - E_{i\mathbf{k}})\psi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + \int \Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E_{i\mathbf{k}})\psi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}')d\mathbf{r}' = 0 \quad (3.2)$$

Burada,  $T$  kinetik enerji operatörünü  $V_{e-n}$  elektron-iyon etkileşimlerini,  $V_H$  Hartree potansiyelini,  $E_{i\mathbf{k}}$  ise durum numarası  $i$  ve dalga vektörü  $\mathbf{k}$  ile etiketlenmiş kuaziparçacık enerjilerini temsil eder. Değiş-tokuş etkilerinden sorumlu self enerji operatörü:

$$\Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega'\delta} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega + \omega')W(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega')d\omega' \quad (3.3)$$

ile verilir.  $G$  etkileşimli bir çok parçacıklı sistemin varlığında ek bir deşik ya da ek bir parçacığın propagasyonunu temsil eden Green fonksiyonu,  $W$  dinamik perdelenmiş Coulomb etkileşimidir. QP enerjileri iteratif olarak,

$$E_{i\mathbf{k}}^{N+1} = E_{i\mathbf{k}}^N + Z_{i\mathbf{k}}\text{Re}[\langle \psi_{i\mathbf{k}} | T + V_{e-n} + V_H + \Sigma(E_{i\mathbf{k}}) | \psi_{i\mathbf{k}} \rangle] \quad (3.4)$$

ile verilir.  $Z_{i\mathbf{k}}$  normalizasyon faktörüdür. [48] Başlangıç noktası olarak PBE enerji özdeğerleri kullanılmıştır ve birinci düzey perturbasyon teorisine varan tek sefer  $G_0W_0$  [53, 54] enerji düzeltmelerini elde etmek için (3.4) denkleminde  $E_{i\mathbf{k}}^1 = E_{i\mathbf{k}}^{\text{PBE}}$  uygulanmıştır.

$GW_0$  durumunda ise (3.3) denklemindeki propagatör ilk iterasyondan sonra güncellenirken perdelenmiş Coulomb terimi  $W$  sabit kalmıştır.

Bölüm 2.1.9'da bahsedildiği üzere Shishkin ve ekibi, bir  $E_{n\mathbf{k}}^N$  referans enerjisi etrafında linerazisyondan sonra, tek elektron teorisini genelleştirilmiş özdeğer problemine dönüştürerek kendi içinde tutarlı bir GW yaklaşımı (scGW-self-consistent GWA) önermişlerdir. [48] (2.125) denklemi ile verilen Hermityen olmayan probleme getirilen yaklaşım bant aralıklarında yaklaşık %1 sapma ile sonuçlanır. Yine Bölüm 2'de de bahsedildiği gibi elektron-deşik etkileşimleri iki parçacık Green fonksiyonu için

Bethe-Salpeter denklemi (BSE) ile tanımlanabilir. Lineer-cevab zamana bağlı yoğunluk fonksiyoneli teorisinde (TDDFT), çok parçacık etkiler frekansa bağlı değiş-tokuş kerneli  $f_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega)$  içerisinde yer almaktadır. Reining ve ekibi, ekzitonik etkileri elde edebilmek için BSE'den bir TDDFT değiş-tokuş kerneli türetmişler, Adragna ve Bruneval ekipleri GW çerçevesinde çok parçacıklı sistemin kutuplanabilirliğini (polarizability) hesaplamak için (2.128) denklemi ile verilen benzer bir yaklaşım önermişlerdir. scGW hesaplamaları ilk iterasyondan itibaren  $f_{xc}$  içerecek şekilde gerçekleştirilir. Dalga fonksiyonları ve özdeğerlerin yanısıra  $f_{xc}$  de döngünün kendi içinde tutarlılığı (self-consistency) sağlanana kadar güncellenir.

Soğurma spektrumları, birinci Brillouin bölgesinde dolu durumlardan boşlara geçişler düşünülerek elde edilebilir. Dielektrik fonksiyonun  $\varepsilon_2(\omega)$  sanal kısmı,

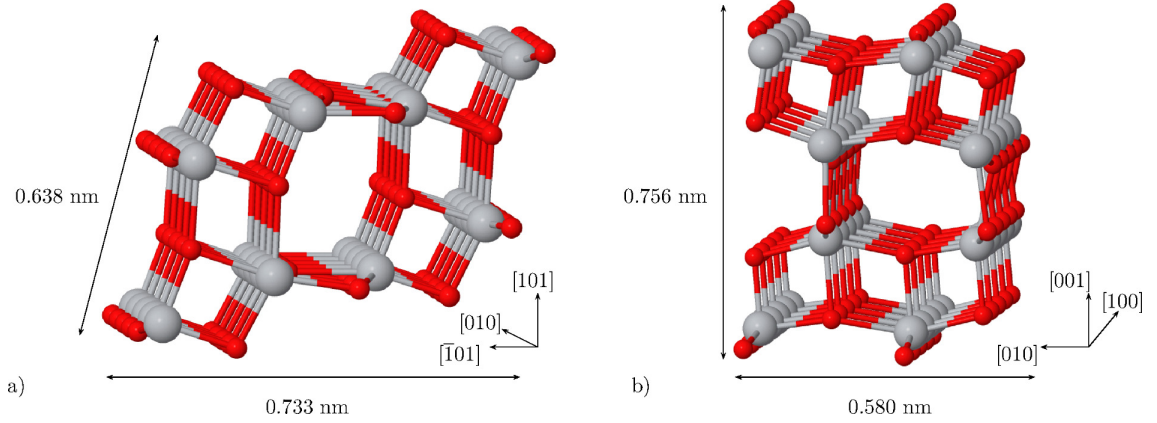
$$\varepsilon_{\alpha\beta}^{(2)}(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{\Omega} \lim_{q \rightarrow 0} \frac{1}{q^2} \sum_{c,v,\mathbf{k}} 2w_{\mathbf{k}} \delta(\epsilon_{c\mathbf{k}} - \epsilon_{v\mathbf{k}} - \omega) \times \langle u_{c\mathbf{k}+\mathbf{e}_\alpha q} | u_{v\mathbf{k}} \rangle \langle u_{c\mathbf{k}+\mathbf{e}_\beta q} | u_{v\mathbf{k}} \rangle^* \quad (3.5)$$

ile verilir. Burada  $c$  ve  $v$  sırasıyla boş ve dolu durumları ifade eden indislerken,  $u_{c\mathbf{k}}$  orbitallerin hücre periyodik kısımları,  $w_{\mathbf{k}}$  ise her bir  $\mathbf{k}$ -noktasındaki ağırlık faktörleridir. [76]

Balk anataz  $\text{TiO}_2$ 'nin direkt olmayan minimum enerji aralığı, standart PBE XC fonksiyoneli ile  $\Gamma$  ve  $X'$ e oldukça yakın bir nokta arasında 2.03 eV olarak bulunurken direkt bant aralığı  $\Gamma$  noktasında 2.35 eV olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar deneysel veriler (3.2–3.4 eV). [77, 78] ile tutarsız görünmektedir. Lokal yoğunluk yaklaşımı (LDA) homojen bir elektron gazının özelliklerine dayanarak yükü dağıtma eğilimindedir.  $\text{TiO}_2$  materyalinde bu yaklaşım Ti'nin yerleşmiş  $3d$  durumlarının yetersiz tanımına yol açmaktadır. Dolayısıyla,  $d$ -elektronları arasındaki itici korelasyon etkilerini açıklayabilmek için Hubbard  $U$  terimi eklenebilir. Biz  $U = 5$  seçerek basit bir PBE+ $U$  hesabı gerçekleştirdik ve balk anataz için bant aralığını 2.56 eV elde

ettik. İtici  $U$  potansiyeli için kullanılan daha büyük değerler bant aralığı değerini arttırmakta fakat örgü yapısını da bozmaktadır. Menzil-ayrımli hibrit DFT yaklaşımı, HF değiş-tokuş etkileşimini dahil ederek enerji aralığı ile ilgili özellikleri iyileştirme potansiyeline sahiptir. Daha önce  $a = 0.22$  [79] karıştırma katsayılı HSE metodu kullanılarak gerçekleştirilen hesap sonucunda 3.20 eV direkt olmayan bant aralığı değeri elde edilmişti. Diğer bir alternatif ise kuaziparçacık enerji düzeltmelerini bulmak için perturbasyon teorisini kullanmaktadır.  $TiO_2$  üzerine yapılan geçmiş çalışmalarda Chiodo [80], Landmann [81] ve Kang [82] ekipleri  $G_0W_0$  yöntemiyle direkt olmayan aralığı sırasıyla 3.83 eV, 3.73 eV ve 3.56 eV olarak hesaplamışlardır. Deneylerle olan belirgin farklılık, pertürbe edilmemiş başlangıç noktası seçimi olarak standart DFT dalga fonksiyonlarının  $Ti\ 3d$  durumlarını hatalı tanımlamasından kaynaklanmaktadır. Patrick ve ekibi [83]  $G_0W_0$  hesabını DFT+ $U$  bant yapısından başlayarak gerçekleştirmiş ve bant aralığını 3.3 eV olarak rapor etmişlerdir; bunun yanısıra DFT dalga fonksiyonları üzerine gerçekleştirdikleri tek adımlık GW hesaplaması sonucunda 3.7 eV bant aralığı değeri bulmuşlardır. Her ne kadar hesaplama açısından bir kolaylık getirse de bu yaklaşım hala amprik  $U$  parametresine bağlıdır. Parametreden bağımsız bir teori için kendisiyle tutarlı GW teorisine ihtiyaç vardır. Fakat sadece kendi içinde tutarlılık, elektron-deşik etkileşimlerini katmadan istenilen hassaslık derecesini veremez. Bu nedenle biz verteks düzeltmelerini [84,85] içeren kendisiyle tutarlı GW hesaplamaları gerçekleştirdik ve balk anataz için deneylerle [77,78] de uyumlu bir elektronik bant aralığı değeri olan 3.30 eV elde ettik.

Kuazi-iki-boyutlu durumlar için, anataz yüzeyinin optik spektrumları esasen balk soğurma ve fotolüminisans (PL) verilerine benzemektedir. [86] Giorgi ve ekibi [86] anataz (001)-(1×1) yüzeyi üzerinde QP hesaplar ile ilk ekzitonu yaklaşık 3.2 eV civarında elde etmiştir. Nano ölçekte materyal boyutlarının ekziton yarıçapından küçük olması kuantum sınırlama etkisi olarak bant aralığında bir artışa sebep olur. Titanya için ekziton yarıçapları 0.75 nm ve 1.9 nm arasında bulunmuştur. [87,88] Bant aralığının maviye kayması, tesir kesidi boyutları bu aralıkta bulunan materyaller için baskın olmaya başlar.



**Şekil 3.1:** Anataz (101) ve (001)-nanotel modellerinin optimize edilmiş atomik yapıları.

Elektronik yapı ve olası boyut etkisini yoğunluk fonksiyoneli teorilerinin farklı seviyelerinde tartışabilmek için, (001) ve (101) kesitli  $\text{TiO}_2$  anataz formundan nanotel modeller oluşturuldu (Şekil 3.1). Bunlar sırasıyla nw(001) ve nw(101) olarak adlandırılacaktır. Atomik modelleri kurarken sitokiyometri korundu ve kesit yüzeyleri hidrojenlenerek pasifleştirilmedi. Nanotel yapıları, periyodik sınır koşulları (PBC-periodic boundary conditions) kullanılarak bir tetragonal süperhücre geometrisinde temsil edilmiştir. PBC nanotel eksen boyunca sonsuz uzun tel etkisi yaratırken komşu izole teller arasındaki elektrostatik etkileşimi önlemek için eksene dik en az  $20 \text{ \AA}$  kadar bir boşluk bırakılmıştır. Geometrilerin optimizasyonu, her bir atom üzerindeki Hellman–Feynmann kuvvetlerinin  $0.01 \text{ eV/\AA}$ 'dan küçük olacak kadar minimizasyonuna dayanmaktadır. Anataz nw(101) ve nw(001) modellerinin optimize atomik konumları Şekil 3.1'de gösterildiği gibi balk yapılarından kesilmiş başlangıç konfigürasyonlarından farklı kaydadeğer bir yeniden yapılanma göstermemektedir. Kesitlerdeki Ti–O bağ uzunlukları balk değeri olan  $1.95 \text{ \AA}$ 'dan çok az miktarda büyüktür. Bu küçük sapma izole serbest 1D ince nanoteller için anataz formunu koruması anlamına gelmektedir. Yüzey atomlarının konumlarının optimizasyonu da bant aralığında görülmesi muhtemel olan yüzey durumlarını etkisizleştirmektedir (Şekil 3.2).

Bavykin ve ekibi [89, 90] yaptıkları soğurma ve PL çalışmaları sonucunda iç çapları  $2.5 - 5 \text{ nm}$  aralığında olan  $\text{TiO}_2$  nanotüplerin optik bant aralığını  $3.87 \text{ eV}$  olarak bulmuşlardır. Yuan ve ekibi [66] anataz nanotüplerde duvar kalınlığının  $45 \text{ nm}$ 'den

**Tablo 3.1:** TiO<sub>2</sub> nanotellerin farklı yöntemlerle hesaplanmış bant aralığı değerleri.

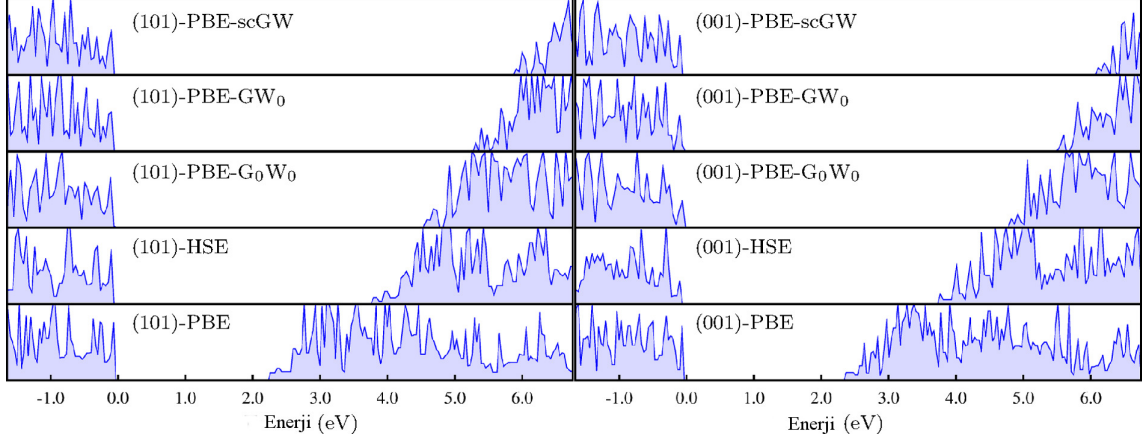
Nanotel	PBE	HSE06	G <sub>0</sub> W <sub>0</sub> @PBE	GW <sub>0</sub>	scGW
(101)	2.51	4.01	4.88	5.60	6.05
(001)	2.69	4.06	5.15	5.79	6.25

10 nm'ye düşerken optik soğurma sınırının belirgin şekilde maviye kayma gösterdiğini raporlamışlardır. Benzer şekilde 2D titanya nanolevhalar için enerji aralığı 3.84 eV [91] olarak, ince anataz TiO<sub>2</sub> filmler için ise 3.75 eV [92] olarak açıklanmıştır. Bu değerler balk değeri olan 3.2 eV'den dikkat çekici oranda büyüktür.

Teorinin çeşitli seviyelerinde hesapladığımız ince anataz nw(101) ve nw(001) yapılarının bant aralığı değerleri Tablo 3.1'de sunulmuştur. Bu değerler, 1D sistemler için hala beklenenin altında olsa da standart PBE fonksiyoneli, bant aralığı değerlerini, balk sonucu olan 2.03 eV'den büyük tahmin etmektedir. Tam değiş-tokuş enerjisinin perdelenmiş bir Coulomb etkileşimi vasıtasıyla kısmen eklenmesi ile HSE metodu, bant aralıklarını nw(101) ve nw(001) için sırasıyla 4.01 eV ve 4.06 eV olarak vermektedir. Yani hibrit HSE fonksiyoneli PBE sonuçlarını oldukça geliştirmektedir. Yaklaşık 0.7 nm çaplarına sahip nw(001) ve nw(101) için boyut etkisi hibrit DFT seviyesinde belirgin olmaktadır. Hibrit DFT her ne kadar soğurma süreçlerini açıklayabilmek için uygun değilse de en düşük soğurma piklerinin pozisyonları bu metod ile oldukça doğru biçimde bulunabilmektedir. [11, 79]

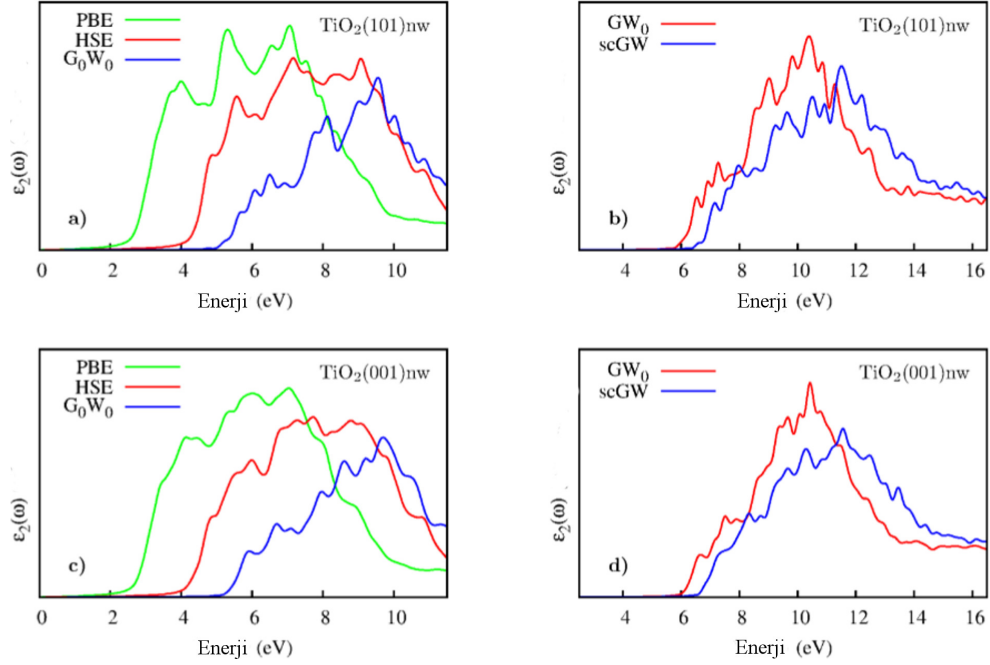
Fiziksel bir sistemin uyarılmış durum özelliklerini tanımlayabilmenin bir yolu da lineer cevap TDDFT metodudur. [33] Meng ve ekibi [185] sonlu bir sistem olarak anataz (101) kesitine sahip hidrojene edilmiş nanotel segmenti üzerinde TDDFT metodu kullanmışlardır. Nanotel segmentleri bizim model yapılarımızdan daha kalın olmasına rağmen, TDDFT kullanılarak elde edilen yalın nanotelin optik spektrumu balk değere göre bant aralığında bir artış göstermektedir. Fuertes ve ekibi [20] zamana bağlı yoğunluk fonksiyoneli sıkı bağ metodu kullanarak 34 TiO<sub>2</sub> biriminden oluşan bir anataz topağı için enerji aralığını 2.92 eV bulmuşlardır. Bununla beraber aralığı daraltan yüzey durumlarının muhtemel karışımından bahsetmişlerdir.





**Şekil 3.2:** Yalın anataz TiO<sub>2</sub> (101) ve (001) ince nanotelleri için PBE, HSE06 fonksiyonelleri ve G<sub>0</sub>W<sub>0</sub>, GW<sub>0</sub>, scGW metodları kullanılarak hesaplanmış elektronik durum yoğunlukları (DOS).

TiO<sub>2</sub> nanomateryal boyutları düştükçe optik aralığın maviye kaymasına dair çeşitli deneysel çalışmalar bulunmaktadır. [88, 93–95] Bundan sorumlu olan kuantum sınırlama etkisi, farklı boyutlar için rapor edilmiştir. Örneğin Kumar ve ekibi [95] fiber çapında 60 nm'den 150 nm'ye artış ile enerji aralığında meydana gelen 3.83 eV'den 3.70 eV'ye lineer düşüşü bildirmişlerdir. Anpo ve ekibi [93] birkaç nanometre büyüklüğündeki parçacıklarda boyut etkisini gözlemlerken Serpone ve ekibi [88] bunu nanometre boyutlu koloidal anataz parçacıkları için belirlemişlerdir. Lee ve ekibi [68] bant aralığı ile nanoparçacık boyutu arasında bir ters orantı formülasyonu önermişlerdir. Bu çalışmaya göre anataz için 2 nm parçacık boyutunda yasak enerji aralığı 4 eV kadar geniş olmalıdır. Szieberth ve ekibi [70] yoğunluk fonksiyoneli teorisi sıkı bağ metodu kullanarak 1.81 nm çapında (0,n) lepidokrosit tipli TiO<sub>2</sub> nanotüp için bant aralığını 5.64 eV bulmuşlardır. Mowbray ve ekibi [96] bir GW çalışmasında 0.8 nm çaplı (4,4) TiO<sub>2</sub> nanotüp için kuaziparçacık aralığını 7 eV olarak hesaplamışlardır. Bu yüksek QP aralığı tahmini, GW hesaplarındaki kendisiyle tutarlılık ve ekzitonik etkilerin eksikliğinin bağlantısını yansıtmaktadır. Bu nedenle optik aralık için üst sınır değeri olarak önerilmiştir. Yaklaşık 0.75 nm çapında ince (101) ve (001) nanoteller için yaptığımız G<sub>0</sub>W<sub>0</sub> hesabımızda QP aralıkları sırasıyla 4.88 eV ve 5.15 eV olarak bulunmuştur. Aralığın maviye kayması bu boyut değerlerinde baskın olan kuantum sınırlama etkisine dayanmaktadır. Bu bağlamda yalın nanoteller için bizim QP sonuçlarımızın bir miktar tam değiş-tokuş enerjisinin PBE



**Şekil 3.3:** Anataz TiO<sub>2</sub> nw(101) ve nw(001) nanotel modelleri için PBE, HSE, G<sub>0</sub>W<sub>0</sub>, GW<sub>0</sub>, ve scGW metodları ile hesaplanmış soğurma spektrumları.

değiş-tokuş enerjisi ile karıştırıldığı hibrit DFT metodlarına göre daha güvenli olduğu görülmektedir.

Hesaplanan enerji aralıkları ile beraber Şekil 3.2’de sunulduğu gibi durum yoğunluklarından (DOS) da benzer sonuçlar çıkarılabilir. O *2p* karakteri gösteren değerlik bant (VB) sınırı, XC fonksiyoneli ya da kuaziparçacık hesabı gerçekleştirilmesine bağlı olarak çok az miktarda değişmiştir. Öte yandan Ti *3d* durumlarından oluşan iletim bandı sınırı kaymış ve elektronik bant aralığının değerini belirlemiştir.

GW<sub>0</sub> hesaplarında tek parçacık propagatörü üzerinde devreye giren kendisiyle tutarlılık G<sub>0</sub>W<sub>0</sub> ile hesaplanana göre daha yüksek enerji düzeltmelerine sebep olmuştur. QP aralıklar nw(101) için 5.60 eV nw(001) için 5.79 eV olarak bulunmuştur. Hem tek parçacık propagatörü hem de dinamik perdeleme üzerindeki kendisiyle tutarlılık, boş Ti *3d* durumlarının daha yüksek enerjilere 3.1ne yol açmıştır. Elektron-deşik etkileşimlerini içeren scGW hesaplarımız ile QP aralıkları, (101) ve (001) nanotelleri için sırasıyla 6.05 eV ve 6.25 eV olarak elde edildi. Daha üst teorilere gidildikçe enerji düzeltmesinde

artış eğilimi görülmektedir. QP veya hibrit DFT sonuçlarının deneysel verilerle direkt karşılaştırılması stres, safsızlık ya da kusur durumlarının muhtemel karışımına bağlı olarak genellikle çok kolay değildir. Böyle olmasına rağmen scGW hesaplarımız QP aralıkları geçmiş deneysel [68] ve teorik [70,96] tahminlerle oldukça iyi bir uyumda vermiştir.

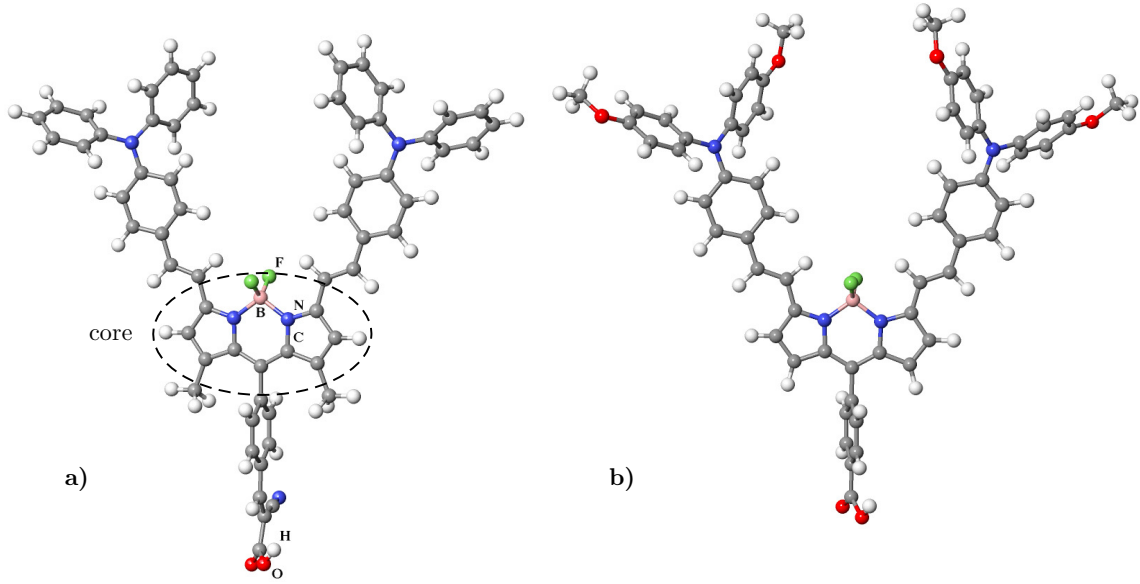
Soğurma spektrumlarını tartışabilmek amacıyla anataz (101) ve (001) nanoteller için hesaplanmış dielektrik fonksiyonlarının sanal kısımları (Şekil 3.3)'de verilmiştir. Her iki nanotel için farklı teorik yöntemlerle belirlenen soğurma, hesaplanan bant aralıkları ile de tutarlı olarak iletim bandı sınır enerjileri civarında başlamaktadır. Değerlik bandı maksimumu baskın olarak O  $2p$  elektronları ile doldurulmuştur. İletim bandı minimumu ise Ti  $3d t_{2g}$ -durumları ile karakterize edilir. Bu nedenle diyebiliriz ki ilk pike katkı değerlik bandının en üstündeki durumlardan iletim bandı sınırındaki durumlara geçişlerden gelmektedir. Bu nedenle bu geçişler dipol izinli ve de fotokatalitik uygulamalar için uygundur. scGW ile hesaplanan optik spektrumlar göstermektedir ki nanotel çapları kuantum sınırlama etkisinin etkin olduğu aralıkta iken kusursuz anataz TiO<sub>2</sub> nanotellerin foto-yanıtı UV bölgesinde belirgin şekilde maviye kaymıştır. Diğer bir deyişle standart PBE'den ekzitonik etkileri içeren scGW'ya uzanan daha hassas yoğunluk fonksiyoneli tabanlı teoriler uyguladıkça çapı 1nm civarında olan anataz nanotellerin bant aralıklarında maviye kaymada artış eğilimi gözlemledik. Böylesine büyük bir kuantum boyut etkisinin deneysel olarak gözlenmesi muhtemel stres, safsızlık ve kusur ilişkili aralık durumlarının varlığı ile engellenebilmektedir.

## 4. SAFSIZLIK MODELİ OLARAK FOTON HASATLAYICI KOMPLEKSLERİN ELEKTRODİNAMİĞİ

Duyarlılaştırıcı boya molekülü seçilirken, enerji dönüşümü süreçleri boyunca gösterdiği dayanıklılık, soğurma ve yük enjeksiyonu kabiliyetinin yanı sıra, üretim maliyeti ve kolaylığı da dikkate alınır. Gelen fotonu akıma çevirmede %11 verim oranına ulaşan (AM 1,5 aydınlatma altında) Ru esaslı foto duyarlılaştırıcılar, DSSC teknolojisinde kullanılan boya komplekslerinin önemli bir parçasını oluşturur. [1, 97–104] Araştırmalar, bu ünlü, metal içeren ve nispeten daha pahalı boya duyarlılaştırıcılarına alternatif bulma üzerine odaklanmış durumdadır. [105] Çeşitli organik boya moleküllerinin, foton toplamada çarpıcı şekilde verimli olduğu gözlemlenmiştir. [106–114] Örneğin indolin türevleri %9.52 oranında verim göstermiştir. [115] Ru komplekslerinin yüksek verimleri, metal-ligand yük transfer kabiliyetleriyle ilgili olarak,  $\text{TiO}_2$ 'in iletim bandına yüksek yük enjeksiyon hızlarına atfedilmektedir.

### 4.1 Hibrit ve Zamana Bağlı DFT Yöntemleri ile Fotoabsorbans Hesaplamaları, Bodipy Örneği Çalışması

Boron dipyrin genellikle Bodipy olarak bilinen moleküler yapılardır ve sağladıkları, gelen fotonu akıma çevirme verimleri (IPCE), DSSC'ler için elverişlidir. Bodipy boyaların ayarlanabilir yapıları, görünür bölgeden yakın kızılötesi (IR) bölgeye kadar bütün frekansları soğurmalarına olanak verir. [31, 32, 116–118] Bodipy kompleksleri, uyarılmış duruma geçerken uzaysal yük transferi gerçekleştirebilecek



**Şekil 4.1:** a) Bodipy1 ve b) Bodipy2 pankromatik boradiazaindacene boya moleküllerinin minimum enerji geometrileri.

özelliğe sahiptir. Böyle bir mekanizma foton ile üretilmiş elektron çifti tekrar birleşmesini azaltmaya ve yük enjeksiyonu verimini geliştirmeye yardım eder. Bu bağlamda Erten-Ela [31] ve Kolemen [32] ekipleri tarafından sentezlenmiş olan sırasıyla Bodipy1 ve Bodipy2 olarak adlandırılan iki boya bileşimi ele alınmıştır. Temel Bodipy iskeleti, donör gruplar olarak fenil radikalleri ve siyanoasetik asit tabanlı elektron çeken grupları ile sentezlenmiştir. [31, 32] Bodipy ana iskeletinden türetilmiş iki molekülün soğurma spektrumları, TDDFT [33–37] ve hibrit metod kullanılarak çalışılmıştır (Şekil 4.1). [24–27]

İlk prensipler toplam enerji hesaplamaları ultrasoft psödo-potansiyeller (USPPs) [119] kullanılarak düzlem dalga tabanlı DFT ile gerçekleştirilmiştir. Değiş-tokuş korelasyon katkıları Quantum Espresso paketinde yer aldığı haliyle PBE [23] genelleştirilmiş gradyen fonksiyoneli ile ele alınmıştır. [120, 121] Kohn-Sham (KS) durumları ve enerjileri elde edildikten sonra optik özellikler, Quantum Espresso kodunun bir modülü olan ve Liouville-Lanczos yaklaşımını [122, 123] TDDFT [33–36]'ye uygulayan, turboTDDFT kodu [37] kullanılarak hesaplanmıştır. Moleküler sistemlerin harici bir alana yanıtı dinamik moleküler kutuplanabilirlik ile ölçülebilir :

$$\alpha_{ij}(\omega) = \text{Tr}(X_i \rho'_j(\omega)). \quad (4.1)$$

Burada  $X_i$  konum operatörünün  $i$ 'nci bileşenidir.  $\rho'_j(\omega)$ ,  $j$ 'nci eksen boyunca polarize olmuş  $\omega$  frekansında salınım yapan sistemin yanıt yoğunluk matrisidir. [37] Kutuplanabilirlik, Liouvillian süper-operatörünün bileşenlerine ayırıcısının diyagonal olmayan bir matris elemanı olarak ifade edilebilir ve TDDFPT'den transfer edilen yoğunluk matrisleri temsilleri aracılığıyla Lanczos algoritması kullanılarak hesaplanabilir. [37, 122–125] Liouville-Lanczos metodu uygulanmış TDDFPT hesabı yüzlerce atomdan oluşan moleküler sistemlerin spektroskopik özelliklerinin elde edilmesini sağlar. Bu yaklaşım tek tek Liouvillian özdeğerlerinin hesaplanmasını gerektirmediğinden ve tüm optik spektruma doğrudan ulaşım sağladığından standart DFT hesabından çok da zor olmayan bir hesapsal çaba gerektirir. [37]

Kullandığımız diğer metod tam HF ve PBE değiş-tokuş enerjilerini kısmen karıştıran hibrit yoğunluk fonksiyoneli yaklaşımdır. Bunlar içinde çok bilinenlerden PBE0 değiş-tokuş korelasyon (XC) fonksiyoneli şu şekilde tanımlanır:

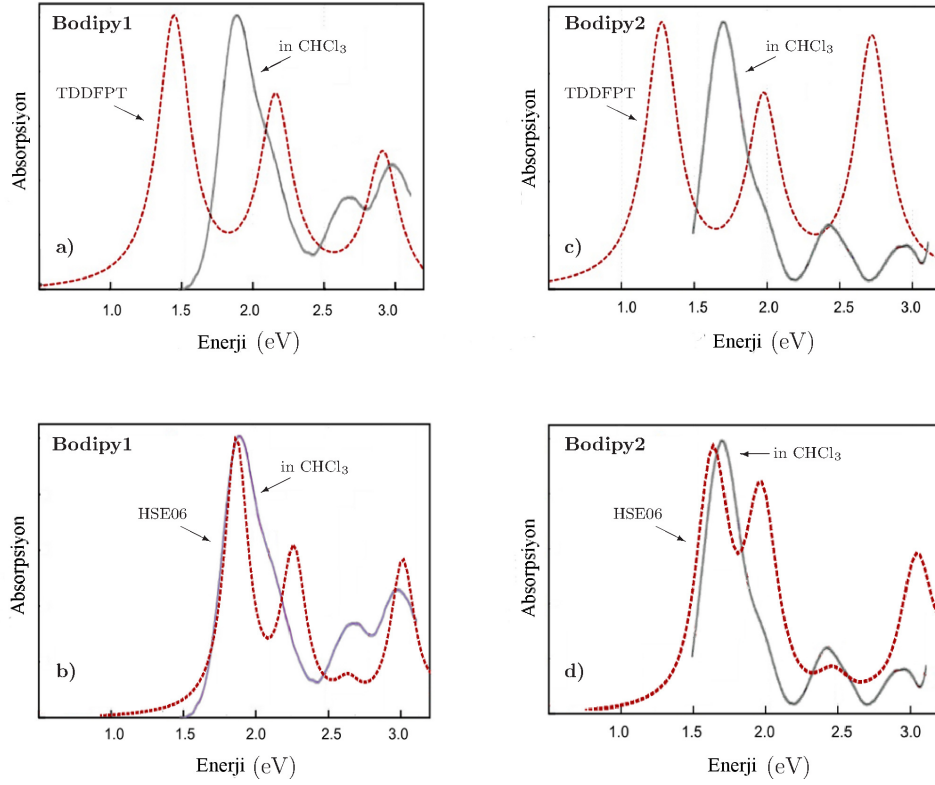
$$E_{\text{XC}}^{\text{PBE0}} = \frac{1}{4} E_{\text{X}}^{\text{HF}} + \frac{3}{4} E_{\text{X}}^{\text{PBE}} + E_{\text{C}}^{\text{PBE}}. \quad (4.2)$$

Bir diğeri ise Bölüm 3.1'de yer verilen, değiş-tokuş etkileşimleri için perdelenmiş Coulomb potansiyeline dayanan HSE metodudur (Denklem 3.1). [24–26] Heyd-Scuseria-Ernzerhof hibrit fonksiyoneli (HSE06) [24–26] hesaplamaları, Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) [55] ile gerçekleştirilmiştir. Projektörce genişletilmiş dalga (PAW) [55, 72, 73] veri setleri kullanılmıştır. Atomik pozisyonlar, çekirdeklere etkileyen kuvvetler 0.01 eV/Å hassasiyetle minimize edilmek suretiyle optimize edilmiştir. Yine Bölüm 3.1'de yer verilen hesaplamalarda olduğu gibi, soğurma spektrumlarının belirlenmesi için dolu durumlardan boş durumlara geçişler birinci Brillouin bölgesinde ele alınmıştır (Denklem 3.5).

Sulu çözeltilerin boya moleküllerinin elektronik yapıları üzerindeki etkisinin çalışabilmesi için JDFTx kodu içerisinde yer aldığı haliyle hem lineer hem de lineer olmayan yeni bir çözelti modeli kullanılmıştır. [38, 126, 127] Kutuplanabilir sürekli ortam modellerinde, çözücü ortamını yeniden oluşturmak için genellikle çözünen molekülü saran bir dielektrik ortam kullanılır. Bu nedenle serbest enerjiler, çözücü moleküllerin pek çok olası farklı konfigürasyonlarının açık termodinamik örnekleme ihtiyacı duyulmadan hesaplanabilir. Çözünenin etrafını saran boşluk, dielektrik fonksiyonun kritik bir yoğunluk değeri etrafında açıldığı elektron yoğunluğu ile modellenir. Deneysel çözünme enerjilerini yeniden oluşturmak için kritik elektron yoğunluğu ve çözünen-çözücü arayüzü içinde etkin gerilim parametrize edilmiştir. [38] Lineer olmayan PCM'ler [38] lineer olanlara göre daha avantajlıdır çünkü lineer olmayan modeller aynı zamanda dielektrik doyum etkisini dahil eder. Diğer bir deyişle dielektrik fonksiyona rotasyonel katkı, artan harici alanla beraber azalır. Bunun için biz rotasyonel katkıları elektronik/titreşimsel katkılardan ayırdık ve etkileşen dipollerin bir alanı olarak ilkinin modelledik. PCM'lerin daha detaylı bir tartışması ilgili referansta verilmektedir. [38]

Bodipy iskelet yapısına bağlı atom gruplarının yerleşimi (Şekil 4.1) etkili yük enjeksiyonu için oldukça önemlidir. Bu komplekslerin soğurma pikleri daha düşük enerjilere kayabilir. Bu piklerin boyu ve genişliği eklenen kolların artışına bağlı olarak artmaktadır. Temel Bodipy boyasının sadece daha düşük dalga boylarında zayıf soğurma gösterdiğini biliyoruz. [118] Stiril kollarının eklenmesi bu başlıca pikin şiddetlenmesine ve daha uzun dalga boylarına kaymasına yol açmasının yanısıra daha yüksek enerjilerde yeni zayıf soğurmaya sebep olur. [31, 118]

Ele aldığımız herbir bileşiğin dört soğurma piki bulunmaktadır (Şekil 4.2). Bodipy1 ve Bodipy2 bileşikleri sırasıyla 699 nm ve 746 nm civarında  $\text{CHCl}_3$  içerisinde güçlü bir biçimde soğurabilmektedirler. [31, 32] Bu en düşük enerjili uyarılmalar meso-karbon üzerinde asimetrik olarak yük yoğunluğunu arttıran ve diğer kısımlarda ise düşüren  $S_0 \rightarrow S_1$  geçişlerini içerir. [31] Böyle bir yönelimli yük dağılımının daha iyi yük enjeksiyonu sağlaması beklenir. TDDFPT, en düşük enerjili uyarılmalarının genişliği iyi tanımlanmış



**Şekil 4.2:** Bodipy duyarlılaştırıcı boya moleküllerinin hesapsal ve deneysel optik spektrumların karşılaştırmalı şemaları. Deneysel spektrumlar Ref. [32]'dan alınmıştır.

iken Bodipy1 ve Bodipy2 için de benzer şekilde kırmızıya kaymış olan üç ayrı soğurma piki vermektedir.

Bileşiklerin HOMO-LUMO enerji seviyesi karakterizasyonları devirsel-voltmetri deneyleriyle tespit edilmiştir. [31, 32] Standart DFT hesaplamaları, HOMO-LUMO aralıkları, Coulomb terimindeki kendisiyle etkileşim (SI) hatası sebebiyle değerinin altında tahmin etmektedir (Tablo 4.1). İlginç olmakla birlikte PBE ile Bodipy1 için hesaplanan 0.60 eV aralık Bodipy2 için bulunan 0.9 eV den çok daha düşük tahmin edilmiştir. Bunun yanısıra hesaplarımıza göre TDDFPT enerji aralığına gelen düzeltme Bodipy1 için daha fazladır. TDDFPT yaklaşımı, PBE ile elde edilmiş soğurma piklerini, IR bölgesi yakınına doğru daha yüksek dalga boylarına öterler (Şekil 4.2). TDDFPT, standart DFT ile bulunan enerji aralıklarını geliştirse de yük transfer (CT) hataları ile bağlantılı en düşük uyarılma enerjilerinde hala belirgin biçimde olması gerektiğinden daha düşük hesaplanmaya devam etmektedir. Hata, bir karbonil grubundan diğerine yük



**Tablo 4.1:** Bodipy1 ve Bodipy2 moleküler komplekslerinin  $\lambda_{\max}$  (nm) maksimum optik soğurma dalgaboyları ve  $E_{\text{gap}}$  (eV) HOMO-LUMO enerji aralıkları.

		DeneySEL	PBE	TDDFT	HSE06	PBE0	HSE06+PCM <sup>a</sup>	PB0+PCM <sup>a</sup>
Bodipy1	$E_{\text{gap}}$	1.57	0.60	1.21	1.58	2.15	1.61	2.17
	$\lambda_{\max}$	699 <sup>b</sup>	1542	867	695	450	684	522
Bodipy2	$E_{\text{gap}}$	1.43	0.90	0.96	1.39	1.95	1.41	1.97
	$\lambda_{\max}$	746 <sup>b</sup>	1040	960	764	568	755	563

<sup>a</sup> CHCl<sub>3</sub> için lineer olmayan PCM etkileri dahil edilmiş sonuçlar

<sup>b</sup> CHCl<sub>3</sub> çözeltisinde elde edilen soğurma verileri Ref. [32]

uyarılmasının uzaysal ayırımına bağlıdır. [128] CT durumlarının varlığının yanında böyle büyük bir moleküler sistemin geniş bir frekans aralığı üzerinden optik spektrumunun belirlenmesi lineer-yanıt TDDFT ile hesapsal olarak zordur. Bu, TDDFT sayesinde çok daha az hesapsal bir çaba ile gerçekleştirilir. Fakat hala devam eden sorun XC fonksiyonellerinin yerel operatör formunda yazılmasından kaynaklanmaktadır. Bu da orbital enerji farklarında değerinin altında tahmine yol açmaktadır. [37, 128–130] Bu problemi çözmek için yerel olmayan XC fonksiyonellerinin gerekliliği sebebiyle yarı-yerel değiş-tokuş terimli hibrit yaklaşımlar daha önceden kullanılmıştır. [128, 129] Hibrit fonksiyoneller uyarılma süreçlerini içermese de uzaysal orbital üst üste binmelerine bağlı olarak bazı CT durumlarını türetebilmektedir. [128] Burada ele aldığımız Bodipy1 ve Bodipy2 molekülleri için, dolu ve sanal orbitaller üst üste binmez. Ortalama orbital enerji farkları anlamına gelen CT uyarılma enerjileri, HSE06 hibrit XC fonksiyoneli kullanılmasıyla makul düzeyde iyileşmektedir. HSE06 metodu HOMO-LUMO aralıkları Bodipy1 ve Bodipy2 için sırasıyla 1.58 eV ve 1.39 eV olarak öngörmektedir (Tablo 4.1). Bu değerler deneysel eşdeğerleri ile iyi bir uyum göstermektedirler ki bu durum Şekil 4.2b ve Şekil 4.2d'de ön moleküler orbitaller arası uyarılmaları kapsayan ilgili optik soğurma eşiklerinden görülmektedir. Ayrıca, HSE06 hesaplamaları her iki molekül için de düşük enerjili piklerin genişliklerini oldukça makul bir şekilde vermiştir. Buna ilaveten, daha üst enerjilere uzanan soğurma piklerinin pozisyonları uygun bir şekilde tanımlanmıştır.

Diğer taraftan PBE0 hibrit XC fonksiyoneli hem Bodipy1 hem Bodipy2 için HOMO-LUMO aralıklarını belirgin şekilde değerlerinin üstünde vermektedir. En büyük soğurma pikleri görünür bölgedeki daha düşük dalgaboylarına kayar. Bu boya molekülleri

üzerinde bir foton hasatlayan uyarılma sonrasında gerçekleşen yönelimli yük dağılımı, yerelleşme etkilerinin uygun bir tanımı için ihtiyacı belirtir. HSE06 fonksiyonelinde karıştırma parametresi ve ayrılma-menzili, Coulomb etkileşiminin etkili bir perdelenmesi olarak düşünülebilir. Böylece bu şekilde yerelleşmiş durumların uygun bir tanımı elde edilebilir. HSE06'nın PBE0 dan temel farkı yerel olmayan tam değiş-tokuşun uzun menzil kısmının ihmal ve bunun yarı yerel PBE değiş-tokuşu ile telafi edilmesidir. Uzayda geniş yere uzanan durumlar ve materyaller için bu hal, hesaplanan özelliklerde fazla bir değişikliğe yol açmayabilir. Burada Bodipy molekülleri için perdelenmiş tam değiş-tokuş kerneli, HSE06 yaklaşımının lehine davranmaktadır. PBE0 fonksiyoneli Coulomb etkileşiminin yetersiz perdelenmesinin bir sonucu olarak güçlü yük yerelleşmesinden dolayı Bodipy boyalar için aralıkları, büyük ölçüde değerlerinin üzerinde bulmaya eğilim göstermektedir. Bizim PBE0 sonuçlarımız uzun-menzil HF değiş-tokuş varlığının bant aralıklarını oldukça geliştirdiğini ortaya koyan geçmiş teorik çalışmalarla uyum içerisindedir. [131]

Çözücü etkisini ölçebilmek için ayrıca lineer olmayan kutuplanabilir sürekli ortam modelinin (PCM), Bodipy türevlerinin HOMO-LUMO aralıkları üzerindeki etkisi çalışıldı. [38] Deneysel olarak soğurma spektrumları ölçümleri  $\text{CHCl}_3$  çözeltilisinde gerçekleştirilmiştir. [32] HOMO-LUMO aralığındaki artış her iki boya molekülü için PBE0 ve HSE06 ile 0.2 eV civarında elde edildi (Tablo 4.1). Farkın vakum içerisinde olan hesaplamalara göre küçük olmasının sebebi, balk dielektrik sabiti 4.81 olan  $\text{CHCl}_3$ 'ün zayıf bir polar çözücü olması ve boya ile güçlü etkileşmemesidir. Aynı sebepten lineer olmayan etkilerinin (dielektrik doyum etkileri) bu durum için daha az etkili olduğu görülmüştür. DSSC uygulamalarında iyonik elektrolitler için çözücü etkileri çok daha önemli olmaktadır.

## 5. TİTANYA NANOTEL, ORGANİK DUYARLILAŞTIRICI KOMBİNE SİSTEMLERİN YAPISAL, ELEKTRONİK VE OPTİK ÖZELLİKLERİ

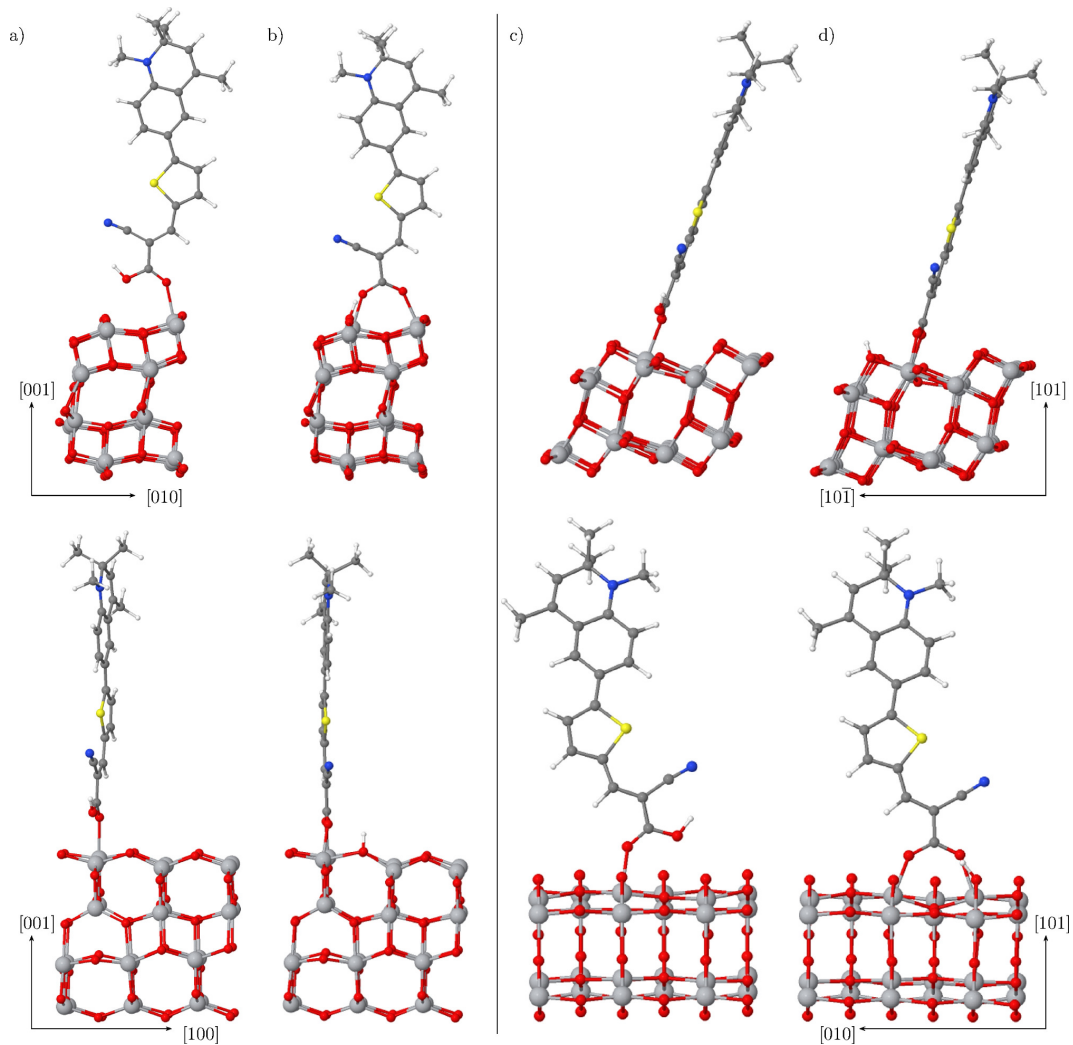
Işık hasatlayıcı molekül tasarımındaki gelişmeler, duyarlılaştırıcının sahip olduğu temel özellikler ile nanoyapılı yarıiletkenle olan etkileşiminin derin şekilde anlaşılmasına dayanmaktadır. Nicel olarak, gelişmiş kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip yeni organik boya molekülleri, teorik modellemenin yardımıyla tasarlanabilir. [58, 59] Teorik çalışmalar, kromoforların elektronik yapısı ile  $\text{TiO}_2$  alttaşıyla olan etkileşimlerinin belirlenmesi üzerine odaklanmıştır. [132–142]

### 5.1 C2-1 ( $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{SO}_2$ ) ve Kumarin ( $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2$ ) Tutunmuş Anataz $\text{TiO}_2$ (101) ve (001) Nanotellerde Fotouyarılma Süreçleri

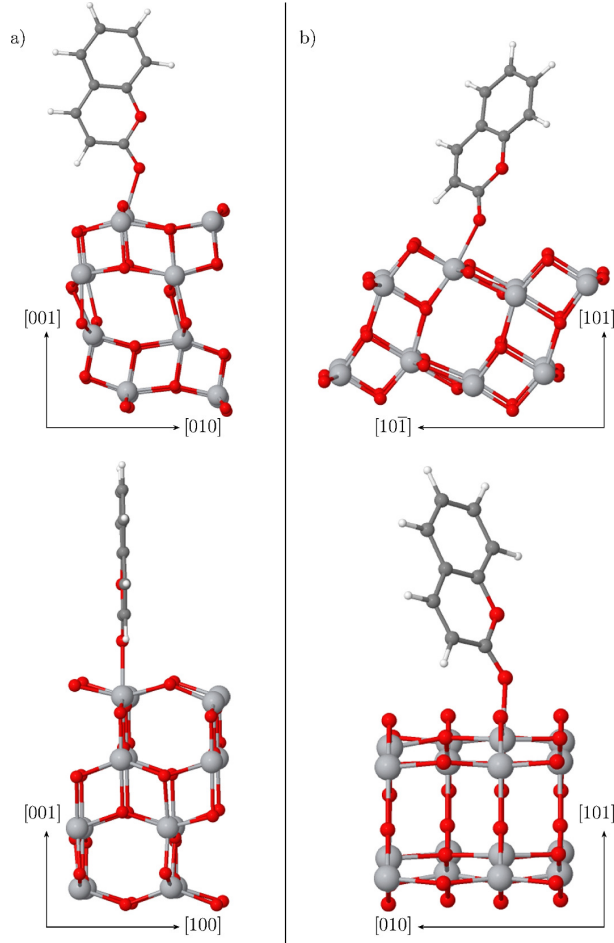
Tetrahidrokuinolinden türetilen, molekül içi yük ayrışmasını gerçekleştirmek üzere tasarlanan organik donör- $\pi$ -akseptör boya grubu *ab initio* hesaplamalarıyla çalışılmıştır. [143] O'Rourke ve arkadaşları, elektronik yapılarını tahmin etmek için bu boyaları  $\text{TiO}_2$  (101) yüzeyinde de dikkate almışlardır. [144] Boya duyarlılaştırıcıların (101) ve (001) kesitlerine sahip anataz  $\text{TiO}_2$  nanotelleri üzerindeki bağlantı modları, elektronik yapıları ve optik spektrumlarını standart yoğunluk fonksiyoneli teorisinin (DFT) yanısıra hibrit yoğunluk fonksiyoneli teorisi hesaplamaları ile anlamayı amaçladık. Foto-uyarılma üzerinde yönlü yük dağıtımını gerçekleştiren tetrahidrokuinolin esaslı C2-1 ( $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{SO}_2$ ) organik boyalar, nanoteller üzerinde adsorbe edilmiş foton hasatlayıcı moleküller olarak ele alındı (Şekil 5.1).

Basit bir boya molekülü ile karşılaştırmalar yapmak için ayrıca literatürde kapsamlı şekilde çalışılan kumarin ( $C_9H_6O_2$ ) de eklendi (Şekil 5.2). [115, 139, 145–161] DSSC, çözelti içinde çalıştığından, çözünme etkileri önemli hale gelmiştir. Bu durum, farklı iyonikliklere sahip çözücüler için yeni bir kutuplanabilir sürekli ortam modeli (PCM-polarizable continuum model) kullanılarak ele alınmıştır. [40,41]

Boya ve nanotel kompozit sistemlerinin geometrik ve elektronik özelliklerini araştırmak için standart ve hibrit DFT'ye dayanan psödo-potansiyel düzlem dalga



**Şekil 5.1:** C2-1 boyasının anataz (001)-nanoteli (sol panel) ve (101)-nanoteli (sağ panel) üzerindeki optimize adsorpsiyon geometrilerinin iki farklı yönelimde gösterimleri. Kırmızı, açık-gri, koyu-gri, mavi, sarı ve beyaz renkli küreler sırasıyla O, Ti, C, N, S, ve H atomlarını temsil etmektedir.



**Şekil 5.2:** Kumarin boyasının anataz (001)-nanoteli (sol panel) ve (101)-nanoteli (sağ panel) üzerindeki optimize adsorpsiyon geometrilerinin iki farklı yönelimde gösterimleri.

hesaplamaları, VASP [55] içerisinde yer aldığı haliyle PBE [23] ve HSE [24–26] XC fonksiyonelleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İyonik merkezler ve değerlik elektronlar, düzlem dalga açılımı için 400 eV enerji kesme değeri ile PAW metodu kullanılarak ele alınmıştır. [55, 72, 73] Hesapladığımız değerlerin yakınsamaları  $k$ -noktası örnekleme göre dikkatlice test edilmiştir. Standart DFT'ye ek olarak tam Fock değiş-tokuş ve PBE [23] değiş-tokuş enerjilerini kısmen karıştıran menzil-ayrımli hibrit yoğunluk fonksiyoneli (Denklem 3.1) kullanılmıştır. Bu tip hibritler, yerleşmiş  $d$  durumlarının daha iyi bir tanımını sunmakla beraber enerji aralığı ile ilgili özellikleri standart XC yaklaşımlarına göre geliştirmektedir. [24–26] HSE [24–26] fonksiyoneli, PBE [23] ile hesaplanmış elektronik ve optik özellikleri geliştirirken, her iki XC fonksiyoneli ile elde edilmiş örgü

yapılarının optimizasyonu arasındaki fark oldukça azdır ve benzer bağlanma modlarına ulaşılmıştır.

Dielektrik fonksiyonun,  $\varepsilon_2(\omega)$ , sanal kısmı olarak soğurma spektrumlarını, bir yoğunluk fonksiyoneli hesabından elde edebilmek için, birinci Brillouin bölgesindeki dolu durumlardan boş durumlara geçişler, (3.5) denklemi ile ele alınmıştır.

Çözücü ortamın (kloroform ve su) boya+nanotel sistemlerinin elektronik yapısı üzerindeki etkisini çalışmak için, hesaplar, Bölüm 4'te yer verdiğimiz hesaplarda olduğu gibi, hem lineer hem de lineer olmayan PCM yoluyla, açık-kaynak kodu JDFTx [38, 126, 127] içinde yer aldığı haliyle gerçekleştirilmiştir.

Sitokiyometrik (001) ve (101) kesitli nanotel modelleri  $\text{TiO}_2$  balk anataz formundan oluşturuldu ve sırasıyla nw(001) ve nw(101) olarak adlandırılmıştır. Testlerimiz kesitlerin pasivasyonunun gerekmediğini göstermiştir. Yalın ve boya adsorbe edilmiş nanotel modelleri periyodik tetragonal süper hücrelerde yerleştirilmiştir. Yapıların periyodik imajlarıyla olan etkileşimini önlemek için nanotel eksenine dik en az 20 Å kadar geniş vakum boşluğu kullanılmıştır. Benzer olarak, boya adsorbanı izole olarak düşünebilecek biçimde nanotel ekseni boyunca periyodiklik genişletilmiştir. Her bir atom üzerindeki Hellman-Feynmann kuvvetleri, başlangıç geometrilerini bütünüyle optimize etmek için konjuge-gradyen algoritmasına dayanılarak minimize edilmiştir ( $< 0.01$  eV/Å). Optimize edilmiş nanotel modelleri daha önce detaylıca açıkladığımız gibi [30] anataz yapısını korumuştur.

Kumarin iskeleti ( $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2$ ) pek çok deneysel ve teorik çalışmada [61, 115, 139, 145–158, 160, 161] yüksek verimli DSSC'ler yaratmak için aday bir duyarlılaştırıcı olarak ilgi odağı olmuştur. Herşeyden önce kumarin korunun  $\text{TiO}_2$  nanoteller üzerine soğurması, toplam enerji DFT hesaplamaları çerçevesinde boya duyarlılaştırmasını anlamak için minimal bir atomik model olarak çalışılmıştır. Kumarin molekülü, (001) ve (101) kesitli anataz nanotellerin üzerinde çeşitli adsorpsiyon sitlerinde ele alınmıştır. Her iki durum için kumarinin enerji bakımından uygun bağlanma modları Şekil 5.2'de verilmiştir. Kumarinin

**Tablo 5.1:** Boya-nanotel sistemleri için hesaplanmış adsorpsiyon enerjileri.

Dye	@ (001)				@ (101)			
	PBE	HSE	PBE+PCM <sup>a</sup>	PBE+PCM <sup>b</sup>	PBE	HSE	PBE+PCM <sup>a</sup>	PBE+PCM <sup>b</sup>
coumarin	-0.46	-0.63	-0.24	-0.05	-0.63	-0.70	-0.48	-0.23
C2-1(monodentate)	-0.72	-0.73	-0.71	-0.22	-0.57	-0.62	-0.44	-0.10
C2-1(bidentate)	-1.36	-1.25	-1.22	-0.71	-0.94	-0.83	-0.74	-0.37

<sup>a</sup>CHCl<sub>3</sub> için lineer olmayan PCM dahil edilmiş sonuçlar

<sup>b</sup>H<sub>2</sub>O için lineer olmayan PCM dahil edilmiş sonuçlar

kuyruğundaki oksijenin beşli koordineli yüzey Ti ile etkileşimi sebebiyle boya molekülü, her iki tip nanotelin üzerinde dik bir şekilde ve tek bir bağ oluşturarak (monodentate bağlanma) uzanır. Kumarinin soğurması her iki durumda nanotel yapısı üzerinde belirgin bir bozulmaya neden olmaz. Yüzey ve boya arasındaki bağın uzunluğu nw(101) ve nw(001) için sırasıyla 2.18 Å ve 2.21 Å olarak bulunmuştur.

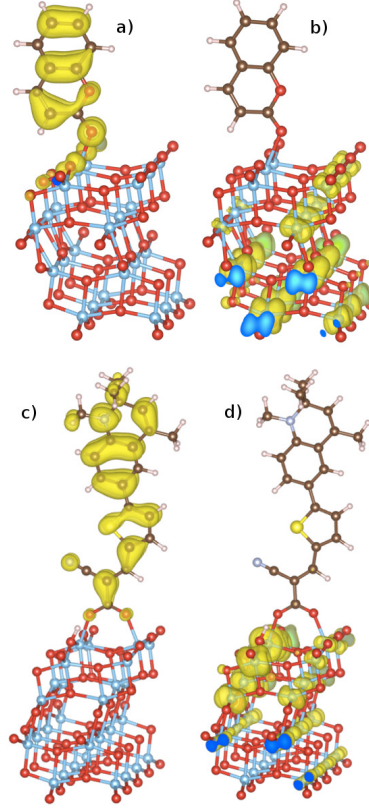
C2-1 boya moleküllerinde kuyruktaki oksijen ve OH grupları nanotel yüzeylerine adsorpsiyonda önemli bir rol oynar. C2-1'in TiO<sub>2</sub> nanoteller üzerindeki farklı bağlanma modlarının optimize edilmiş geometrileri Şekil 5.1'de gösterilmiştir. Burada iki farklı adsorpsiyon modu görülmektedir. Bunlardan biri, kumarin durumuna benzer olarak, C2-1'e nanotel eksenine dik bir duruş kazandıracak şekilde, kuyruktaki oksijenin yüzey Ti atomu ile tek bir bağ oluşturduğu monodentate bağlanmadır. İkincisinde O-Ti bağına ek olarak OH grubu hidrojenini en yakın yüzey oksijenine vererek boya ile nanotel arasında ikinci bir O-Ti bağı oluşturur. Bu bidentate modu kimyasal bir bağlanmadır ve bu nedenle monodentate bağlanmadan çok daha güçlüdür. Her iki nanotel tipi için monodentate bağ uzunluğu, bağ uzunluklarının balk yapıların tipik bir değeri olan ~ 2.0 Å olduğu bidentate oluşumdan bir miktar daha büyüktür. C2-1'in adsorpsiyonu nw(001) üzerinde yerel çevrede küçük bir değişiklik gösterir. Bunun yanında nw(101) üzerinde bidentate bağlar oluşturan iki Ti atomu arasındaki yüzey oksijeni, Şekil 5.1'de de görüldüğü gibi hafifçe aşağı doğru burkulmaktadır.

Bağlanma enerjilerini geçmiş çalışmalarda [58, 59] verildiği gibi biz de standart bir formulasyonla hesapladık. Bu değerler PBE ve HSE metodları kullanılarak hesaplanmış

ve Tablo 5.1'de sunulmuştur. Ayrıca kloroform ve su çözeltileri ile çözücü etkileri PBE sonuçlarına eklenmiştir. Tek bağ, her iki nanotel yüzey tipi üzerindeki her iki tip boya için makul ve benzer bağlanma enerjileri vermiştir. Bağlanma enerjilerine bakılarak HSE fonksiyonelinin PBE ile karşılaştırıldığında benzer değerler verdiği görülür. Güçlü çözelti etkilerinin, boyanın nanotel üzerine adsorpsiyonunda zayıflatıcı etkiye sahip olduğu bulunmuştur. Sonuçlar, azalan stabilite sebebiyle, tekli bağlı moleküler durumlar için düşük verimlere işaret etmektedir. Tablo 5.1'de yer alan boyaların nanotel üzerindeki bağlanma enerjileri düşünüldüğünde uygulamalarda basit kumarin boyasının elektrolit içinde ayrışmasının mümkün olabileceği görülür. Bu da DSSC'lerin fotovoltaj performansında belirgin bir düşüşe neden olur. Bunun yanısıra C2-1 boyasının bidentate bağ durumunda, OH grubundaki hidrojeni kaybının bir sonucu olarak ikinci bağın oluşması bağlanmayı kayda değer biçimde güçlendirir. Bu C2-1 bidentate modu, oldukça kuvvetli bağlanma enerjisini vermektedir. Bizim nw(101) üzerinde PBE ile hesaplanmış değerimiz 0.94 eV, O'Rourke ve ekibinin [144] (101) yüzeyi üzerinde gerçekleştirdiği molekülün izole adsorpsiyonunun GGA ile hesaplanmış bağlanma enerjisi ile uyum göstermektedir. Yüzey oksijeninin nw(101) üzerinde hafifçe aşağı burkulması C2-1 bidentate modunun bağlanma enerjisinde ek bir yükselme meydana getirir ki bu da nw(001) durumuyla karşılaştırıldığında adsorpsiyon enerjisinin düşüşüne neden olmaktadır. Sonuçlarımız kuyruktaki OH grubundan nanotel yüzeyine O kaybeden C2-1'in kimyasal bağ oluşturduğunu gösterir. Bu nedenle su gibi güçlü iyonik bir çözeltide ayrışmaya uğramadan dayanabilmektedir.

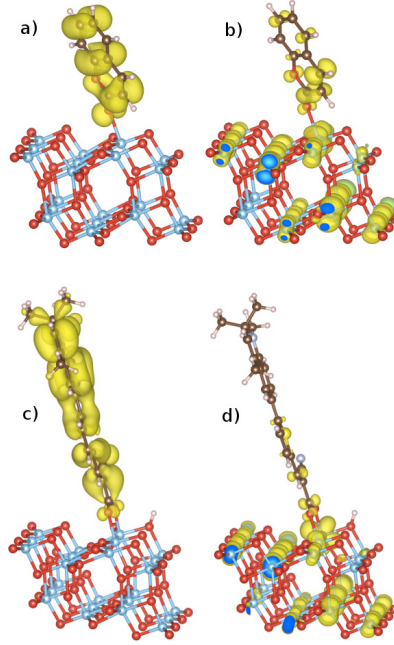
C2-1 kompleksi, gaz fazında, foton ile uyarılmış molekül içi yük transferine sahip olması ile bilinir. Diğer taraftan HOMO ve LUMO yük yoğunlukları bütün kumarin iskeleti üzerinde yerleşmiş kalmaktadır. Bu nedenle, izole olarak düşünüldüklerinde, yük dağılımları belirgin şekilde farklıdır. Bu moleküllerin oksit yüzeyine bağlı oldukları durumda, bir uyarılma sonucu yük yoğunluğu yer değiştirme karakteristikleri önemli olmaktadır. Bu iki farklı boyanın yük enjeksiyon özelliklerini yorumlayabilmek için, boya+nanotel kombine sistemlerinin en yüksek dolu ve en düşük boş durumlarının yük yoğunlukları hesaplanmıştır. (001) nanotel için HSE sonuçlarımız Şekil 5.3'de





**Şekil 5.3:** (a) Kumarin+(001) nanotel, (c) C2-1+(001) nanotel sistemlerinin en yüksek dolu durumlarının ve (b) kumarin+(001) nanotel, (d) C2-1+(001) nanotel sistemlerinin en düşük boş durumlarının HSE fonksiyoneli kullanılarak hesaplanmış yük yoğunluğu dağılımı çizimleri. Kırmızı, açık-mavi, kahverengi, gri, sarı ve beyaz renkli küreler sırasıyla O, Ti, C, N, S ve H atomlarını temsil etmektedir.

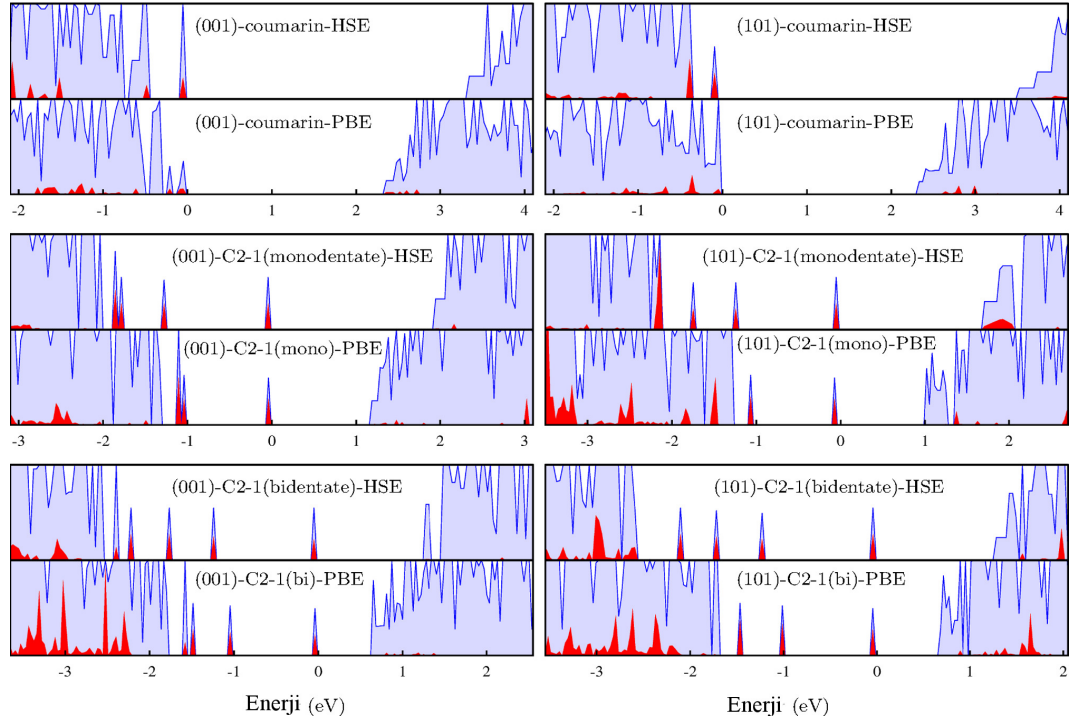
gösterilirken (101) nanotel için sonuçlarımız Şekil 5.4'de gösterilmektedir. C2-1 boyasının tetrahidrokuinolin parçasından  $\pi$  konjuge asidik parçasına molekül içi yük transferi olarak açıklanabilecek olan donörden akseptöre karakteri, molekül titanya yüzeylerine adsorb olduğu zaman belirgin şekilde modifiye olmuştur. Sistemin en yüksek dolu durumunun yük yoğunluğu, kumarinin nanoteller üzerindeki durumuna benzer olarak, bütün molekül üzerine dağılmıştır. Benzer davranış hem (001) nanotel hem de (101) nanotel için görülmektedir. Bunun yanında C2-1+(001) nanotel ve kumarin+(001) nanotel sistemlerinin en düşük boş durumlarının yük yoğunluğu dağılımları belirgin şekilde farklıdır. Kumarinin, (001) nanotelinin derinliklerine yük enjekte ettiği görülmektedir ki bu moleküler orbitallerin yarıiletkenin iletim bandı ile birlikte güçlü bir rezonansına işaret eder. (101) nanotel durumunda her iki boya da en yüksek dolu ve en



**Şekil 5.4:** (a) Kumarin+(101) nanotel, (c) C2-1+(101) nanotel sistemlerinin en yüksek dolu durumlarının ve (b) kumarin+(101) nanotel, (d) C2-1+(101) nanotel sistemlerinin en düşük boş durumlarının HSE fonksiyoneli kullanılarak hesaplanmış yük yoğunluğu dağılımı çizimleri.

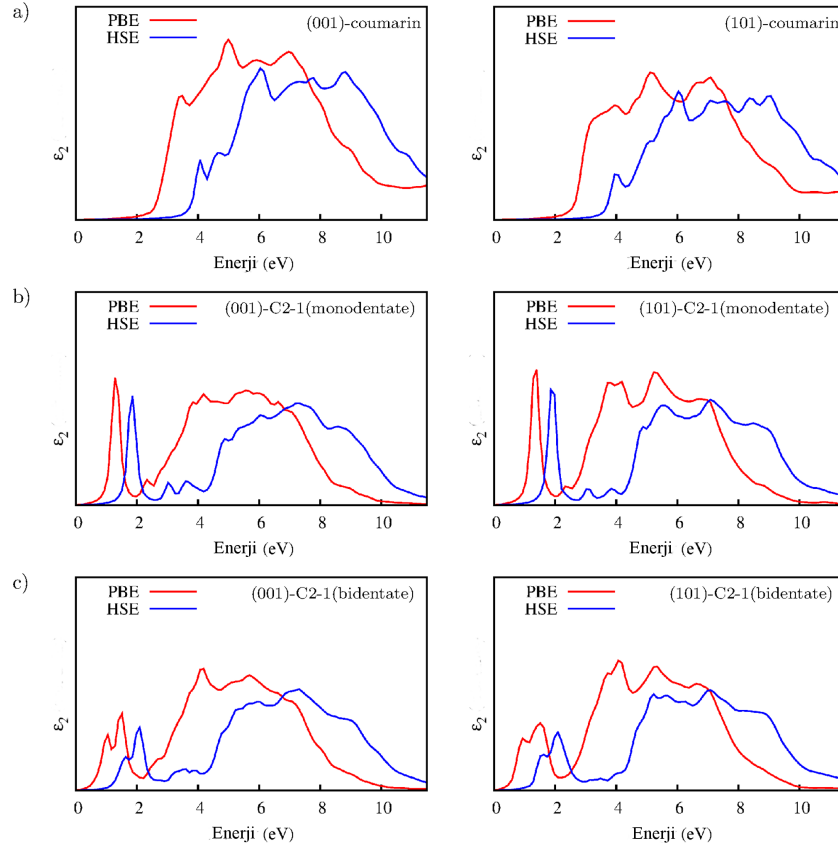
düşük boş durumlar arasında benzer yük yeniden dağılımı özellikleri sergilemektedir.

Boya+nanotel kombine sistemlerin durum yoğunlukları (DOS) Şekil 5.5’de gösterilmiştir. Yaklaşık 1 nm çapa sahip  $\text{TiO}_2$  nanotel modellerimiz, kuantum sınırlama etkisinin bir sonucu olarak balk ve yüzey yapılarına göre daha geniş bant aralığı değerleri verir. [30] Genelde derinde uzanan dolu moleküler orbitallerin çoğu değerlik bandında bir rezonant durum olarak kalır. Daha önemlisi, boya ilişkili izole durumların bir kısmı değerlik bandı kıyısı üstünde bant aralığı içinde, bağlanmanın doğasına bağlı olarak görülür. Sonuç olarak Fermi enerjisi, bir enerji aralığı daralmasına sebep olarak yukarı enerjilere doğru kayar ki bu da fotovoltaik özellikler için önemli bir faktördür. Dahası boya moleküllerinin en düşük boş moleküler seviyeleri, nanotellerin iletim bandı içindeki Ti 3d durumlarının üzerindeki yerleşmeyi bozar. HSE fonksiyoneli, standart PBE XC doğasında olan bant aralığı eksik tahminini düzeltir. Yalnız nw(101) ve nw(001)’lerin PBE bant aralıkları sırasıyla 2.51 eV ve 2.69 eV’dir. HSE metod nw(101) için 1.50 eV ve nw(001) için 1.37 eV enerji düzeltmesi verir. Aralıkların bu genişlemesi sonucu



**Şekil 5.5:** Boya-nanotel kombine sistemlerinin hesaplanmış durum yoğunlukları (DOS). Boya moleküllerinin elektronik durumlara katkıları izdüşümsel olarak kırmızı gölgeler şeklinde gösterilmiştir. Enerjinin sıfırını en üst dolu enerji seviyesinde ayarlanmıştır.

daha önceden değerlik bandında yer alan moleküler durumlar yasak enerji aralığı içerisine düşmektedir. PBE ve HSE ile hesaplanmış DOS yapılarını karşılaştırmak için onları derin kor enerji durumlarına göre hizaladık. Nanotellerin her ikisi için, kumarinin moleküler durumları değerlik bandı kıyısı civarında görünürken HSE ile bunlardan biri diğerlerinden izole olarak görünür. C2-1 monodentate mod için PBE, değerlik bandı üzerinde iki tane izole durum tahmin etmektedir. HSE fonksiyoneli ile aralık genişlemesine bağlı olarak, fazladan bir dolu izole durum her iki nanotel tipi için bant aralığı içerisine düşmektedir. Monodentate bağlanmadan bidentate bağlanmaya geçerken değerlik bandı üzerinde fazladan bir izole durum kendini gösterir. C2-1 bidentate modu için PBE fonksiyoneli ile hesapladığımız boya ilişkili enerji seviyelerinin sayısı ve pozisyonları O'Rourke ve ekibinin [144] GGA sonuçları ile uyum içindedir. Tek fark  $\text{TiO}_2$  enerji bantlarının, boyanın enerji seviyelerine göre sıralanışından gelmektedir ki bu da bizim nanotel onların ise yüzey hesaplamalarından kaynaklanmaktadır. Her iki nanotel üzerinde C2-1 durumunda belirgin bant aralığı daralması gözlenmiştir ve bu durum foton hasatı için



**Şekil 5.6:** Anataz (001)-nanoteli ve (101)-nanoteli üzerinde (a) kumarin (b) monodentate bağlı C2-1 ve (c) bidentate bağlı C2-1 kombine sistemleri için PBE ve HSE fonksiyonelleri ile hesaplanmış soğurma spektrumları.

önemlidir.

Kumarin ve C2-1 duyarlılaştırıcıları tutunmuş nw(001) ve nw(101) kombine sistemlerinin soğurma spektrumları PBE ve HSE seviyelerindeki hesaplar ile yalnız anataz nanoteller için tarif edildiği şekliyle elde edilmiştir. [30] Optik spektrumlardaki boya ilişkili katkılar Şekil 5.6’de gösterildiği gibi hem PBE hem HSE hesapları ile benzer karakter göstermiştir. Bu özellikler her iki durumda en üst dolu moleküler durumlardan, yarıiletkenin iletim bandıyla birleşen boş moleküler durumlara uyarılmalarla bağlantılı olan ilk soğurma piklerine karşılık gelir. Pek çoğu değerlik bandından iletim bandına interbant geçişleri ile alakalı olan benzer soğurma özellikleri UV bölgesinde elde edilmiştir. Temel karakteristikler uyuşmasına rağmen,  $\text{TiO}_2$  bant aralığının eksik tahminine yol açan yerel yoğunluk yaklaşımına (LDA) bağlı olarak,

PBE ile hesaplanmış spektrumlar HSE ile hesaplananlara göre belirgin şekilde kırmızıya kaymıştır. Kumarin yapısı Şekil 5.6'da görüldüğü üzere her iki tip nanotel için de soğurma eşiğini hafifçe görünür bölgeye uzatan en düşük enerjili piki getirmektedir. C2-1+nanotel kombine sistemi kumarin+nanotel yapılarına göre daha avantajlı optik özelliklere sahiptir. Fermi enerjisindeki dolu molekül kaynaklı durumdan, yarıiletkenin iletim bandı içerisinde yerleşmemiş olan boş durumlara uyarılmadan kaynaklanan ayrı ve güçlü bir soğurma piki getirmektedir. Donör kısmından akseptör kısmına yük yeniden dağıtımını gerçekleştirebilen D- $\pi$ -A tipli C2-1 boyasında böyle bir uyarılma, TiO<sub>2</sub>'nin iletim bandına yük enjeksiyonu için önemlidir. Bu yük transfer (CT) durumu ile bağlantılı olan pik, HSE seviyesinde  $\sim 2$  eV'de belirlenirken PBE tahmini, spektrumun yakın IR bölgesine düşmektedir. Enerji bakımından en tercih edilir C2-1 duyarlılaştırıcısının bidentate bağlı modunda, görünür bölgede kayda değer biçimde genişleyen iki soğurma piki belirir. Bu, C2-1'in anataz nanotelin hem (001) hem de (101) yüzeyleri üzerinde adsorpsiyonunun kimyasal doğasının göstergesidir. C2-1'in anataz nanotel yapıları üzerindeki HSE seviyesinde hesapladığımız ilk soğurma pik pozisyonlarının, Chen ve ekibinin nanokristal TiO<sub>2</sub> üzerindeki deneysel verilerine [8, 57] kıyasla, bir miktar kırmızıya kaymış oldukları gözlenmektedir.

Sonuç olarak hibrit DFT hesaplarımıza göre C2-1'in TiO<sub>2</sub> üzerine bidentate bağlı formu, çözelti içerisinde dayanabilmekte, bant aralığı içerisinde izole dolu molekül kaynaklı durumlar görülmesine sebep olmakta, anataz nanotelleri görünür bölgenin geniş bir kısmını soğurabilecek şekilde işlevselleştirebilmekte ve hem yük enjeksiyon verimlerinin iyileştirilmesi hem de yük taşıyıcı tekrar birleşme hızlarının azaltılması için umut verici olan yük ayrışmasını sağlayabilmektedir.

## 5.2 Siyanidin-3-O-glikozit (C<sub>21</sub>O<sub>11</sub>H<sub>20</sub>) ve TA-St-CA Tutunmuş Anataz TiO<sub>2</sub> (101) ve (001) Nanotellerde Fotouyarılma Süreçleri

Anten tipli organik D- $\pi$ -A boyaları, foton hasatlayan moleküller için temel özellik olan, tekrar birleşme hızlarını azaltarak yük transfer uyarılmalarını sağlamak üzere önerilmiştir. Örneğin donör olarak tetrahidrokuinolin esaslı  $\pi$ -konjuge organik kompleksler ve akseptör olarak siyanoakrilik asit esaslı organik kompleksler deneysel olarak sentezlenmiş ve teorik olarak çalışılmıştır. [40,41,113,114,144] Bu sınıftan yüksek verimli organik bir molekül olan TA-St-CA, bir  $\pi$ -konjuge oligofeylenevinlen elektron donör-akseptör parçası ve çapa olarak bir karboksil grubu içerir. [162–168] Hwang ve ekibi 743 mV açık devre voltajı ile düşük maliyetli TA-St-CA tabanlı bir DSSC dizayn ederek %9.1 foto-elektrik çevrim verimi elde etmiştir. [162]

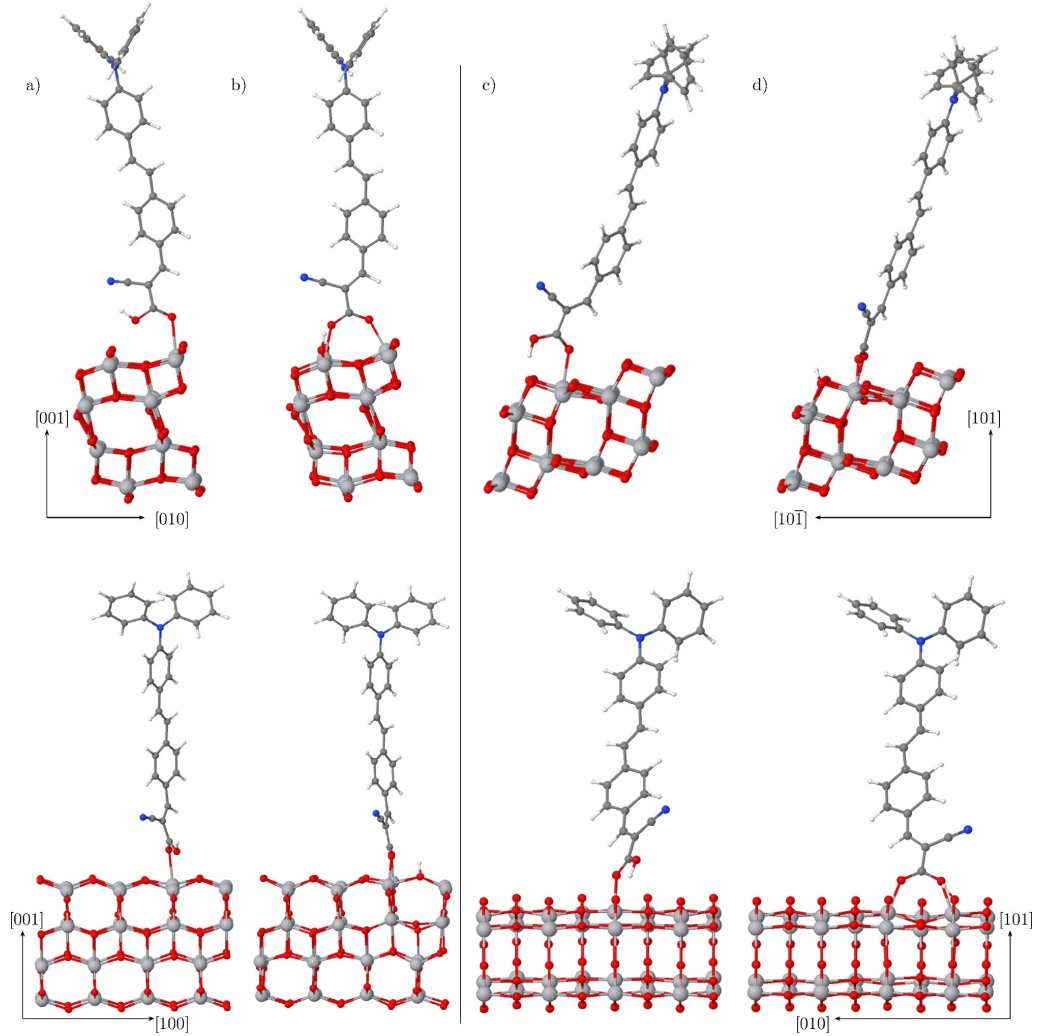
Siyanidin boyaları gibi basit karbon iskelet yapılı doğal boya pigmentleri çevre dostu, kolay bulunabilir ve ucuz üretilebilir. Örneğin antosiyenin (siyanidin-3-O-glikozit) (C<sub>21</sub>O<sub>11</sub>H<sub>20</sub>) kolaylıkla bitkilerden çıkarılabilir. [169] Siyanidin ailesi iyi bilinen ve diğer boya duyarlılaştırıcılarına alternatiftir. [146, 169–178, 180–191, 191–196] Ancak raporlar tüm solar-elektrik enerji dönüşüm verimlerinin gerekenden aşağıda olduğunu göstermektedir. DSSC uygulamalarında bu durumun yerinin daha derin araştırılması gerekmektedir.

Bu iki farklı boyanın, D- $\pi$ -A tipi organik kompleks TA-St-CA ve doğal kromofor antosiyenin, (101) ve (001) kesitli anataz TiO<sub>2</sub> nanotelleri üzerindeki adsorpsiyon modlarını (Şekil 5.7, Şekil 5.8), elektronik yapılarını ve soğurma spektrumlarını araştırdık. [42] Nanotel+boya kombine sistemleri arasındaki temel farklara ışık tutmak için hem standart hem de perdelenmiş değiş-tokuş hibrit DFT hesapları kullanılmıştır. Sistemler vakumun yanısıra solüsyon içerisinde lineer olmayan kutuplanabilir sürekli ortam modeli kullanılarak incelenmiştir.

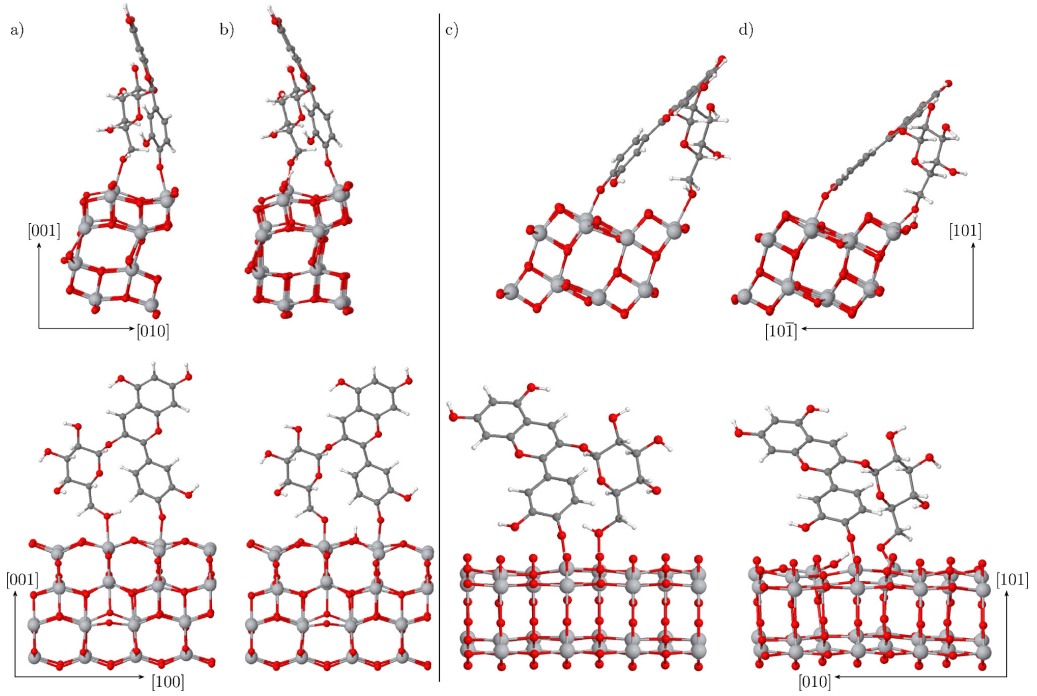
DFT hesapları, VASP [55] içerisinde yer aldığı haliyle, PAW [55, 72, 73] metodu

kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tek parçacık elektronik durumları, 400 eV kinetik enerji kesme değerine kadar düzlem dalga taban setleri kullanılarak açılmıştır. Çok parçacık XC etkileri, PBE [23] ve hibrit XC fonksiyoneli HSE [24–26] (Denklem 3.1) ile ele alınmıştır. HSE fonksiyoneli, PBE ile hesaplanmış elektronik ve optik özellikleri geliştirirken PBE ve HSE fonksiyonelleri, örgü yapılarının optimizasyonları arasında oldukça az bir farka yol açmaktadır. Bu çalışmada ele alınan boya+nanotel sistemleri için her iki XC fonksiyoneli de benzer optimize geometriler ve bağlanma modları vermiştir.

Soğurma spektrumlarını, dielektrik fonksiyonun sanal kısmı olarak, yoğunluk



**Şekil 5.7:** TA-St-CA boya molekülünün anataz (001) nanoteli (sol panel) ve (101) nanoteli (sağ panel) üzerindeki HSE fonksiyoneli ile optimize edilmiş adsorpsiyon geometrilerinin iki farklı yönelimde gösterimleri.



**Şekil 5.8:** Siyanidin-3-O-glikozit kompleksinin anataz (001) nanoteli (sol panel) ve (101) nanoteli (sağ panel) üzerindeki HSE fonksiyoneli ile optimize edilmiş adsorpsiyon geometrilerinin iki farklı yönelimde gösterimleri.

fonksiyoneli hesabından elde edebilmek için dolu durumlardan boş durumlara birinci Brillouin bölgesindeki geçişler Denklem 3.1 ile hesaplanır.

Önceki kısımda olduğu gibi  $nw(001)$  ve  $nw(101)$  nanotel modelleri anataz  $TiO_2$  balk yapılarından oluşturulmuştur. Yüzeğe tutunmuş boya adsorbanlarını izole kılmak için periyodikliği nanotel eksenini boyunca beş birim hücre uzunluğunda tetragonal süperhücrelerle ele alınmıştır (Şekil 5.7, Şekil 5.8). Boya+nanotel yapılarının periyodik imajları arasında fiziksel olmayan etkileşimlerini önleyebilmek için süperhücreler, nanotel eksenini boyunca uzanan örgü öteleme vektörüne dik olan her iki örgü öteleme vektörü boyunca, en az  $20 \text{ \AA}$  vakum boşluğu içermektedir. Başlangıç geometrileri, konjuge-gradyen algoritmasıyla herbir iyonik çekirdek üzerindeki Hellman-Feynmann kuvvetleri  $0.01 \text{ eV/\AA}$ 'dan az olacak şekilde minimize edilerek, optimize edilmiştir. Optimizasyon süreci boyunca hiçbir atom, balk pozisyonlarına sabitlenmemiştir. Bu yolla, yalın nanotel modellerinin, büyük bir örgü bozulmasına uğramadan, anataz yapısını koruduğu gösterilmiştir. [30]



Çözücü ortamın, boya+nanotel kombine sistemlerinin elektronik yapıları üzerindeki etkisi, Bölüm 4’de ve Bölüm 5.1’de yer verilen hesaplarda kullanıldığı ve açıklandığı gibi, JDFTx [38, 126, 127] kodu içerisinde yer alan haliyle, lineer olmayan ve onun lineer eşdeğerini içeren PCM [38] kullanılarak çalışıldı.

Doğal bir boya olan siyanidin-3-0-glikozit, DSSC uygulamaları için bir duyarlılaştırıcı olarak çeşitli gruplarca çalışılmıştır. [146, 169–178, 180–191, 191–196] Diğer organik boyalara olan üstünlüğü, basit ve düşük maliyetli üretiminin yanısıra doğada bulunabilirliğinin yüksek olmasıdır. Bu sınıftaki boyalar ile ilgili teori tabanlı çalışmalar oldukça nadir ve çoğunlukla gaz fazındaki izole moleküllerle sınırlıdır. Siyanidin boyasının hem (001) hem (101) nanotel modelleri üzerinde çeşitli olası başlangıç adsorpsiyon konfigürasyonları ele alınmıştır. Atomik koordinatların optimizasyonu hem PBE hem de HSE fonksiyonelleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Şekil 5.8’de gösterildiği gibi, her iki nanotel üzerinde enerji bakımından avantajlı iki farklı bağlanma modu vermiştir. Bu iki mod, ayırt edilebilmeleri için, fiziksel ve kimyasal bağlanmalar olarak adlandırılmıştır. Fiziksel bağlanmada, siyanidin kısmının kuyruktaki oksijeni ve glikozit parçasının sonundaki OH grubunun oksijeni, iki beşli koordineli yüzey Ti atomları ile etkileşir (Şekil 5.8(a) ve Şekil 5.8(c)). Hem (001) hem (101) nanotel modellerinde Şekil 5.8(b) ve Şekil 5.8(d)’de sırasıyla gösterildiği gibi kimyasal bağlanma modunda, OH grubu ek olarak hidrojenini en yakın yüzey oksijenine verir. Tablo 5.2’de sunulduğu gibi hesaplanan adsorpsiyon enerjileri, bahsedilen ikinci durum için güçlü bağlanmayı işaret eder. Fiziksel adsorpsiyon modu için siyanidin ile (001) nanotel arasındaki Ti–O bağ uzunlukları 2.04 Å (siyanidin kısmında) ve 2.22Å (glikozit kısmında)

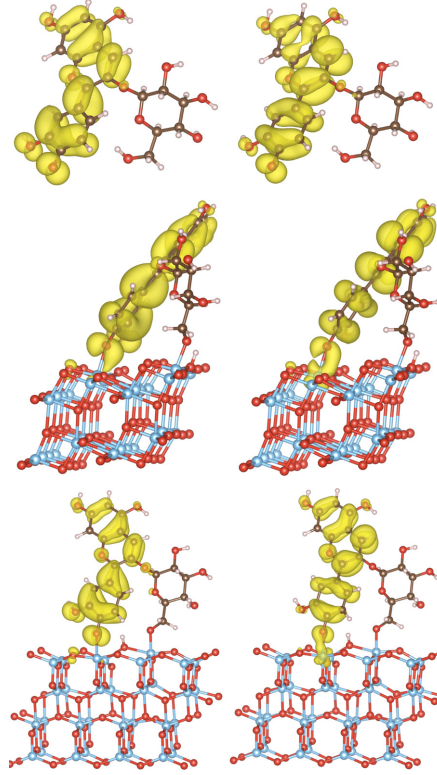
**Tablo 5.2:** Boya-nanotel sistemleri için PBE ve HSE fonksiyonelleri ile hesaplanmış adsorpsiyon enerjileri.

Dye	@ (001)			@ (101)		
	PBE	HSE	PBE+PCM <sup>a</sup>	PBE	HSE	PBE+PCM <sup>a</sup>
siyanidin glikozit (fiziksel)	-1.36	-1.22	-0.78	-1.40	-1.42	-0.74
siyanidin glikozit (kimyasal)	-1.58	-1.30	-0.89	-2.35	-1.20	-1.44
TA-St-CA (monodentate)	-0.33	-0.28	0.18	-0.69	-0.72	-0.26
TA-St-CA (bidentate)	-1.15	-1.02	-0.58	-0.79	-0.93	-0.43

<sup>a</sup>H<sub>2</sub>O için lineer olmayan PCM dahil edilmiş sonuçlar

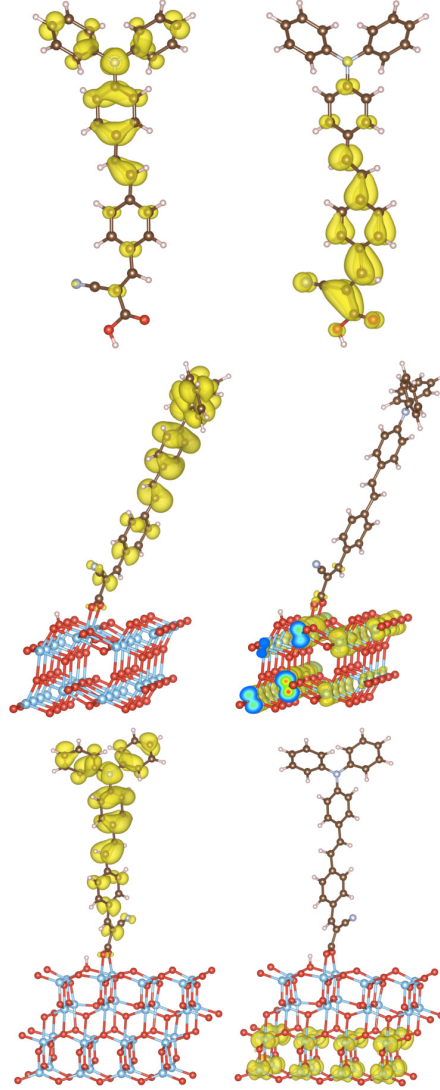
elde edilmiştir. İkinci bağ kimyasal bağlanma durumunda 1.88 Å'a kısalmaktadır. (101) nanoteli üzerinde karşılık gelen bağlar, fiziksel bağlanma için 2.35 Å ve 1.99 Å bulunmuşken kimyasal bağlanma için 1.97 Å ve 1.91 Å olarak bulundu. Standart PBE ve modern HSE fonksiyonellerini kullanarak yapılan geometri optimizasyonları (101) nanotel üzerinde siyanidin molekülünün kimyasal bağlanması dışında, benzer son konfigürasyonlar vermiştir. PBE hesapları, doğal boya ve oksidin (101) yüzeyi arasında daha güçlü bir etkileşim öngörmüştür. PBE fonksiyoneli, bağ uzunluklarının birden değiştiği adsorpsiyon sitelerinin etrafında belirgin bir yerel bozulmaya sebep olmaktadır. Örneğin PBE optimizasyonu, boyanın tutunduğu yüzey Ti ile boyadan hidrojeni alan komşu yüzey O arasındaki bağı kırmaktadır. Aralarındaki uzaklık tipik yüzey O-Ti bağ uzunluğu olan 1.97 Å'dan 3.81 Å'a yükselir. PBE böyle bir yerel yeniden yapılanmaya yol açarken HSE, (101) nanotelinin yalın yüzey yapısını koruduğu bir adsorpsiyon geometrisi ortaya koymaktadır. Dolayısıyla bu durum için hesaplanan bağlanma enerjileri PBE ve HSE ile sırasıyla 2.35 eV ve 1.20 eV olarak bulunmuştur (Tablo 5.2). Bu durum için, PBE tahminlerini destekleyecek şekilde kemisorpsiyon seviyesinde bir bağlanma, deneysel çalışmalarca rapor edilmemiştir. Dolayısıyla bu durum, standart değiş-tokuş korelasyon fonksiyonellerinin tuhaf sonuç verdiği örneklerden bir diğeri olarak görülebilir.

Anataz nanotellerinin (001) ve (101) kesitleri üzerinde TA-St-CA molekülünün iki farklı düşük enerjili adsorpsiyon yapısı gözlenmiştir. Bunlar, Şekil 5.7'da gösterildiği gibi monodentate ve bidentate bağlanma modlarıdır. Monodentate bağlanma kuyruk O ve yüzey Ti atomu arasındaki tek bağ oluşumunun bir sonucu olarak nanotel eksenine dik bir duruş sergiler. Bidentate modu, buna ilaveten, kuyruktaki OH grubundan her iki nanotel tipinde de en yakın yüzey O atomuna H transferinden dolayı, siyanidin durumuna benzemektedir. Boyadan yüzeye hidrojen kaybı, molekül ve oksit arasında yeni bir O-Ti bağı oluşumuna imkan tanır. Bidentate TA-St-CA, nw(101) ve nw(001) üzerinde sırasıyla 2.01 Å ve 2.03 Å uzunluğunda ikişer bağ oluştururken monodentate TA-St-CA, nw(101) ve nw(001) üzerinde sırasıyla 2.14 Å ve 2.36 Å uzunluğunda tek bağ oluşturur. Bu sonuçlar bidentate adsorpsiyonu avantajlı gösterecek yeterlilikte güçlü bağlanmalardır. Benzer sonuç Tablo 5.2'de verilen hesaplanmış bağlanma enerjilerinden de çıkarılabilir.



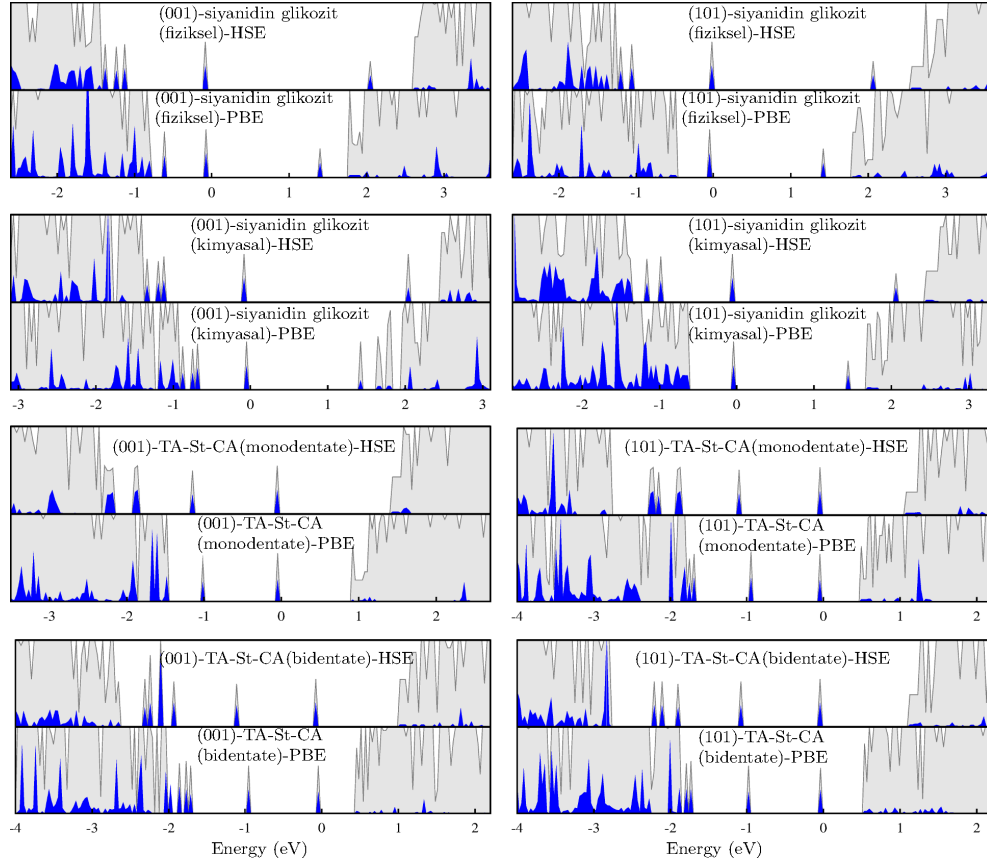
**Şekil 5.9:** Siyanidin-3-O-glikozit boya molekülü (üst sıra), boya+(101) nanotel (orta sıra) ve boya+(001) nanotel (alt sıra) sistemlerinin en yüksek dolu (sol) ve en düşük boş (sağ) elektronik durumlarına ait yük yoğunluğu dağılımları.

Oldukça açıktır ki çapa gruplu moleküler kompleksler daha kuvvetli bağlanma vermektedir. TA-St-CA ve siyanidin boyaları arasındaki temel fark ise boyutlarından kaynaklanmamaktadır. En önemli fark, TA-St-CA molekülü anten parçasından oksit yüzeye tutunan parçasına bir molekül içi yük ayrımı (elektron-deşik oluşumu) yapacak şekilde dizayn edilmişken, HOMO ve LUMO yük yoğunluklarının her ikisi de siyanidin-3-O-glikozit molekülünün siyanidin parçasında yerleşmişlerdir. Glikozit grubu, ön moleküler orbitallerine herhangi bir katkı vermemektedir. Şematik olarak, moleküllerin gaz fazlarına karşılık gelen durumlar için hesaplanan yük yoğunluğu dağılımlarının verildiği Şekil 5.9 ve Şekil 5.10'un ilk sırasında görülmektedir. Aslında, en düşük enerjili optik uyarılma altında yük yoğunluklarının yeniden dağılımı özelliklerinin karşılaştırılması, moleküller oksit yüzeylerine bağlı iken daha önemli hale gelmektedir. Bu nedenle bu iki tip farklı boyanın yük enjeksiyon özelliklerini tartışmak için boya+nanotel kombine sistemlerinin en yüksek dolu ve en düşük boş durumlarının uzaysal yük



**Şekil 5.10:** TA-St-CA moleküler kompleksi (üst sıra), boya+(101) nanotel (orta sıra) ve boya+(001) nanotel (alt sıra) sistemlerinin en yüksek dolu (sol) ve en düşük boş (sağ) elektronik durumlarına ait yük yoğunluğu dağılımları.

yoğunlukları hesaplanmıştır. (101) nanoteli için HSE sonuçları Şekil 5.9 ve Şekil 5.10'un orta sıralarında gösterilirken, (001) nanoteli için alt sırada gösterilmiştir. Her iki siyanidin+nanotel sisteminde de siyanidin anataz yüzeyleriyle iki O-Ti bağı oluştursa da en yüksek dolu ve en düşük boş durumların yük yoğunlukları gaz fazı dağılımlarına oldukça benzer kalmaktadır. Bunlar bant aralığında izole ve iyi yerleşmiş biri dolu biri boş durum olarak Şekil 5.11'de de görülmektedir. Yani en düşük uyarılma, yarıiletkenin iletim bandına bir yük enjeksiyonu içermemektedir. Böyle bir uyarılma sonrası elektron-deşik tekrar birleşme olasılığı yüksektir. Dolayısıyla HSE ile hesaplanmış



**Şekil 5.11:** Siyanidin ve TA-St-CA duyarlılaştırıcıları için boya-nanotel kombine sistemlerinin PBE ve HSE fonksiyonelleri ile hesaplanmış durum yoğunlukları (DOS).

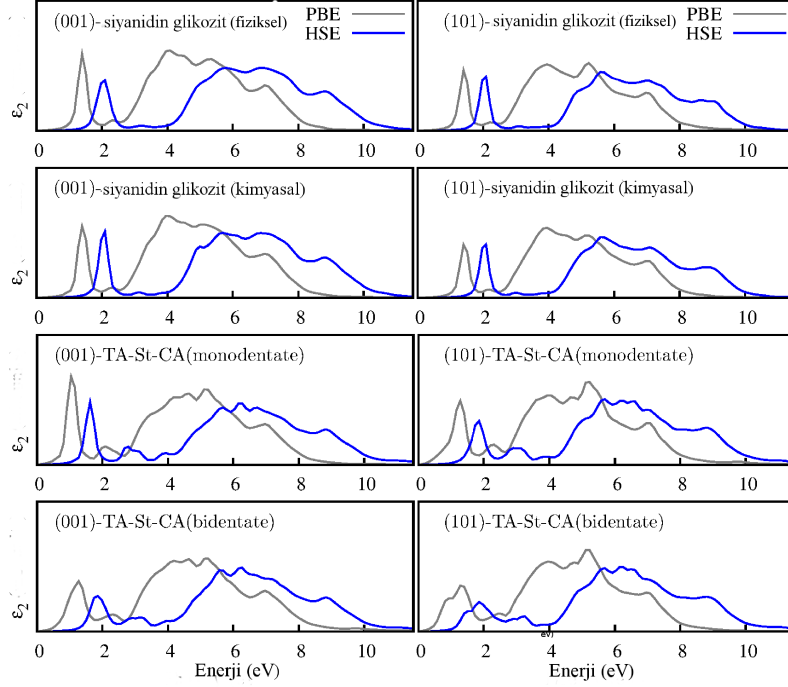
yük yoğunluğu sonuçları, neden bu tip doğal boya pigmentlerinin ışığı elektrik akımına çevirme verimlerinin düşük olduğunu kısmen açıklayabilmektedir.

TA-St-CA boya molekülünün, donör olarak triphenilamin parçasından, akseptör olarak siyanoakrilik asit grubuna molekül içi yük transferi kabiliyetine sahip olduğunu hesaplamalarımız göstermektedir. Ancak, bu özelliğin, molekülün, anataz nanotele tutunmasından sonra belirgin şekilde değiştiği bulundu. En düşük enerjili uyarılma, anten parçasında iyi yerleşmiş, HOMO-benzeri durumdan, TA-St-CA+nanotel kombine sistemler için anatazın iletim bandına bir geçiş içermektedir (Şekil 5.10). Dolayısıyla sonuçlarımız, TA-St-CA boyasının D- $\pi$ -A gaz fazı özelliğinin, adsorpsiyon sebebiyle oksitin iletim bandı içerisine daha iyi bir yük enjeksiyonu sağlaması açısından avantajlı bir yönde değiştiğini göstermektedir. Bu ayrıca, fenilenevinilen-konjuge D- $\pi$ -A tipi duyarlılaştırıcılar için tekrar birleşme oranlarındaki azalma olarak yorumlanabilir. Boya

molekülleri oksit yüzeyi ile etkileştiği için, boya ilişkili HOMO-benzeri seviyeler, izole ve iyi yerleşmiş durumlar olarak, oksidin bant aralığında görülmektedir. Ek olarak, LUMO seviyesi,  $\text{TiO}_2$ 'in iletim bandı ile güçlü bir rezonans vermektedir. Bu nedenle artık bir moleküler seviye olarak düşünülemez. Hesaplamalarımız, ilk optik geçişin iletim bandı kenarındaki durumlara, bu HOMO-benzeri boya ilişkili durumdan başladığını göstermektedir.

Verimli bir DSSC işleyişinde görünür bölgedeki en düşük enerjili soğurma pikleri temel olarak, VB üzerinde görünen HOMO-benzeri boya ilişkili durumlardan  $\text{TiO}_2$ 'in CB içindeki durumlarına geçişler içerir. Eğer boya molekülleri parçalanır ve çözelti içerisinde çözünür ise soğurma piklerinin temel özellikleri kaybolabilir. Hesaplarımızdan elde ettiğimiz sonuçlara göre su, moleküller ve  $\text{TiO}_2$  arasındaki bağları sadece zayıflatabilmektedir. Vakum ve çözelti içerisinde hesaplanmış KS özdeğerleri arasındaki farka baktığımızda, enerji seviyelerinin birbirine göre hafifçe kaydığını görmekteyiz. Bu ise vakum hesaplarımızdan elde ettiğimiz sonuçları belirgin şekilde değiştirmemektedir. Standart PBE ve modern HSE değiş-tokuş korelasyon şemaları ile hesaplanmış elektronik özellikler arasındaki fark daha fazla belirleyici olmaktadır.

PBE ve HSE fonksiyonelleri ile hesapladığımız DOS yapıları, karşılaştırılabilirlikleri için, derin iç durumların enerjilerine göre hizalanmıştır (Şekil 5.11). Her iki nanotel üzerindeki adsorpsiyon için ((001) nanotel üzerine kimyasal adsorpsiyon hariç), siyanidin kaynaklı durumlar VB kenarı civarında iken HSE ile ikisi diğerlerinden ayrılmış ve izole olarak görünmektedir. Ayrıca, iletim bandı kenarları da daha üst enerjilere taşınmıştır. (001) nanotel üzerine kimyasal bağlanmada, HSE hesabı sonucunda bant aralığının artmasına bağlı olarak VB'den ayrılan izole durumların sayısı değişmemiş CB kenarı altında da keskin ve izole pikler yer almaktadır. HSE fonksiyoneli standart PBE XC fonksiyonunun neden olduğu bilindik eksik bant aralığı tahminini gidererek bant sınırlarının tariflerini düzeltmiştir. Siyanidin+nanotel kombine durumunda en düşük uyarılma nanotelin iletim bandına bir yük enjeksiyonu içermemekte, elektron-deşik tekrar birleşmesine neden olmaktadır.



**Şekil 5.12:** Siyanidin ve TA-St-CA bağlanma şekilleri için boya-nanotel sistemlerinin PBE ve HSE fonksiyonelleri ile hesaplanmış optik spektrumları.

PBE XC fonksiyoneli, her iki tip nanotel üzerine TA-St-CA monodentate bağlanma halinde VB üzerinde iki izole durum ortaya koyarken HSE ile fazladan üç dolu durum bant aralığı içerisinde görünmektedir ((001) nanotel+TA-St-CA monodentate bağlanmada VB sınırındaki iki durum izole değil birleşmiş haldedir). TA-St-CA bidentate bağlanma modunda ise PBE hesabı sonucu VB sınırında görünen durumlar HSE hesabı ile ayrı birer izole durum olarak görünmektedir. TA-St-CA molekülünün her iki bağlanma modunda gözlenen belirgin yasak aralık daralması ve en düşük uyarılmanın nanotelin iletim bandına içerdiği yük enjeksiyonu, foton hasatı için avantajlı bir nitelik olarak öne çıkmaktadır. Dolayısıyla, elektron-deşik tekrar birleşmesi oranlarının düşmesi beklenir.

Duyarlılaştırıcıların nanoteller üzerindeki PBE ve HSE seviyelerindeki hesaplar ile elde edilen soğurma spektrumları benzer karakter göstermesine rağmen  $\text{TiO}_2$  bant aralığının eksik tahminine yol açan LDA sebebiyle, PBE ile hesaplamalar HSE ile hesaplamalara göre belirgin şekilde kırmızıya kaymıştır (Şekil 5.12). TA-St-CA+nanotel kombine sistemleri için elde edilen optik spektrumlarında görünen boya ilişkili katkılar,

en üst dolu HOMO-benzeri seviyelerden, yarıiletkenin iletim bandı boş durumlarına uyarılmalarla bağlantılı olan ilk soğurma piklerine karşılık gelir. Bunun yanısıra siyanidin molekülünün adsorpsiyonu sonucu optik spektrumlarda gözlenen katkılar için aynı yorumu yapmak mümkün değildir. Bu spektrumlarda gözlenen ilk soğurma pikleri siyanidin+nanotel sisteminin, boya ilişkili HOMO-benzeri seviyelerinden nanotelin iletim bandına uyarılmalarından kaynaklanmamaktadır. Siyanidin bağlanmalarında ilk uyarılmaların, elektron-deşik tekrar birleşmesi ile sonuçlanabileceği beklenebilir. Dolayısıyla, TA-St-CA+nanotel sistemleri daha avantajlı optik özelliklere sahiptir. Fermi enerjisindeki HOMO-benzeri seviyeden yarıiletkenin iletim bandı boş durumlarına uyarılmadan kaynaklanan ayrı soğurma piklerinin PBE fonksiyoneli ile pozisyonları spektrumun yakın IR bölgesine düşerken HSE ile  $\sim 2$  eV'de belirlenmiştir. Enerji bakımından en tercih edilir TA-St-CA duyarlılaştırıcısının bidentate bağlanma durumunda görünür bölgede belirgin şekilde genişleyen soğurma piki göze çarpmaktadır.

Çözücü etkilerini görebilmek için su içerisinde duyarlılaştırıcıların nanoteller üzerindeki bağlanma durumları, PBE sonuçlarına eklenmiştir (Tablo5.2). Buna dayanarak su gibi güçlü çözelti etkilerinin, boyanın nanotele adsorpsiyonunda zayıflatıcı rol oynadığını söyleyebiliriz. Siyanidin boyasının çözelti içerisinde daha sıkı tutunma gösterdiği görülse de tekrar birleşmeden dolayı bu duyarlılaştırıcının foton hasatında bir üstünlüğü bulunmamaktadır. Donörden akseptöre yapısının, nanotele bağlanma sonucu olumlu yönde değiştiği TA-St-CA ise iyonik çözeltide ayrılmaya uğramadan dayanabildiği için en uygun duyarlılaştırıcı grubuna yönelik ümit vadetmektedir.



## 6. SONUÇ VE ÖNERİLER

### 6.1 Anataz TiO<sub>2</sub> (101) ve (001) Yüzey Kesitli Nanoteller

(101) ve (001) kesitlerine sahip ince TiO<sub>2</sub> nanotellerin elektronik bant aralığı ve soğurma özelliklerini, tam değiş-tokuş karışımı hibrit DFT ve kendisiyle tutarlı şemalı çeşitli kuaziparçacık hesaplamalarıyla inceledik. [30] Periyodiklik, nanotel model yapılarında olduğu gibi tek boyuta düşürüldüğünde, küçük çaplar daha büyük elektronik bant aralıklarına yol açmaktadır. Bu yüzden nano malzemelerinin boyutu, titanyumun fotoyanıtında kritik bir rol oynar. Ayrıca, boya adsorbanları ya da geçiş metal dopanları, nanoölçekte görünür ışık aydınlatması altında bu yarıiletken metal oksitleri işlevselleştirmede kritik biçimde önem taşımaktadır. Bu gibi safsızlıklar ayrıca, fotovoltatik ve fotokatalitik uygulamaların verimlerini büyük oranda etkiler.

Menzil-ayrımli hibrit fonksiyoneller, tam değiş-tokuş ile  $1/r$  Coulomb terimini birleştirek TiO<sub>2</sub> nanotellerinin elektronik tasvirini ve temsilini geliştirmektedir. Uyarılmış durum özelliklerini elde etmek üzere tasarlanmamış olsalar da, foto soğurma karakteristikleri geleneksel yarı-yerel değiş-tokuş ve korelasyon şemalarına göre, boş durumların daha yüksek enerjilere kaymasından dolayı, iyileştirilmektedirler. Uyarılmış durum özelliklerinin uygun tanımını elde etmek için elektronik perdeleme etkilerinin dahil edilmesi gerekmektedir. Bu, ampirik olmayan menzil-ayrımli hibrit yaklaşımlar ya da self enerji katkılarını hesaplamaya yönelik çok parçacık perturbatif yöntemler sayesinde gerçekleştirilebilir. Yoğunluk fonksiyoneli teorisinin daha yüksek düzeyleri, hesapsal bir maliyet karşılığında daha hassas sonuçlar verebilmektedir. Nihai olarak, TiO<sub>2</sub>

nano-malzemelerdeki uyarılma aralıklarının boyuta bağıllığının güvenilir ve pratik olarak belirlenmesi hala önemlidir.

## 6.2 Safsızlık Modeli Olarak Foton Hasatlayıcı Kompleksler

Hesaplamalarımız, Bodipy türevlerinin, görünür bölge ve yakın-IR bölgesindeki daha uzun dalga boylarına doğru güçlü soğurma özellikleri sergileyen uygun duyarlılaştırıcılar olarak kullanılabilceğini ortaya koymuştur. [39] DSSC uygulamalarına yönelik aday boya moleküllerinin elektronik ve optik özelliklerini belirlemek için TDDFPT'nin yanı sıra HSE06 ve PBE0 hibrit fonksiyonelleriyle hesaplamalar gerçekleştirdik. Bodipy temelli duyarlılaştırıcılarda en düşük enerjili uyarılmalar, dolu ve sanal orbitaller arasında üst üste binmeye yol açmadan yönelimli yük dağılımı ortaya koymaktadır. Standart XC fonksiyonelleri kullanıldığında TDDFPT hesaplamaları, CT durumlarına ait uyarılma enerjilerini doğru olarak oluşturamamaktadır. PBE0 hibrit fonksiyoneli, güçlü yerelleşme etkilerine yol açan uzun-menzil tam değiş-tokuş varlığından dolayı, HOMO-LUMO aralıklarını büyük oranda fazla bulmaktadır. Perdelenmiş Coulomb HSE06 fonksiyoneli, değiş-tokuş terimindeki perdeleme etkisinin sonucu olarak aralıkları ve foto soğurma özelliklerini makul düzeyde tanımlamaktadır. Çözünme modellerinin, düşük dielektrik sabitli polar olmayan çözeltilerde bile Bodipy boyalarının bant aralıklarını geliştirmede göz ardı edilemez katkıları olduğunu gösterdik. Boya duyarlılaştırıcılarının soğurma özellikleri üzerindeki lineer olmayan PCM etkileri, kutuplu elektrolitler için daha belirgin hale gelebilir.

## 6.3 Organik Kökenli Duyarlılaştırıcılı Anataz TiO<sub>2</sub> (101) ve (001) Yüzey Kesitli Nanotellerin Elektronik Yapıları ve Optik Spektrumları

(101) ve (001) kesitli TiO<sub>2</sub> nanotelleri üzerindeki dört organik molekülün bağlanma geometrilerini, elektronik yapılarını ve soğurma özelliklerini, perdelenmiş Coulomb

hibrit yoğunluk fonksiyoneli hesaplamalarını kullanarak inceledik. [40–42] Kumarin, anataz  $\text{TiO}_2$  nanotellerin yasak enerji aralıklarında değerlik bandının üstünde izole yeni durumların görünmesine neden olmaktadır. Dolayısıyla, minimal boya-nanotel modelleri olarak seçtiğimiz bu sistemler,  $\text{TiO}_2$ 'nin elektronik bant aralığının daralmasına yol açmaktadır. Tetrahidrokuinolin C2-1 ve TA-St-CA moleküler komplekslerinin güçlü bidantate bağlanması, bant aralığının önemli ölçüde daralmasına yol açan boya kaynaklı birtakım izole ve dolu aralık durumlarına sebep olmaktadır. Bunun yanı sıra, oksit nanotelleri bütün görünür bölgede işlevselleştiren daha geniş bir soğurma yapısı sağlamaktadırlar. Lineer olmayan çözücü etkiler, kumarin ile C2-1 ve TA-St-CA boyalarının monodentate bağının, nanotellerden çözülmesinin gerçek bir elektrolitte mümkün olabileceğini, siyanidin boyasının ise güçlü bir bağlanma gösterebileceğini ortaya koymaktadır. Bunun yanında siyanidin+nanotel kombine sistemi için, en düşük optik uyarılmalar, anatazın iletim bandına bir yük enjeksiyonu gerçekleştirmemekte, elektron-deşik tekrar birleşmesi ile sonuçlanabilecek kendi üzerinde yerleşen bir yük yoğunluğuna sahip olmaktadır. Donör- $\pi$ -akseptör tipi C2-1 ve TA-St-CA moleküllerinin bidantate bağları, yük enjeksiyon olasılıklarını artırmak için yönelimli yük transferi gerçekleştirebilir, gelişmiş foton hasatlama elde etmek için görünür spektrumun tamamında soğurmaya izin verir ve olası cihaz operasyonunun sıvı çözeltilerde bozulmasını azaltmak için güçlü bağlanma gösterebilmektedir. Bu üstün özelliklerin geliştirilebilmesi için bu yönde hem teorik hem deneysel çalışmaların daha hassas gerçekleştirilmesine olan gereklilik devam etmektedir.

## 6. KAYNAKLAR

- [1] O'Regan, B., Grätzel, M., "A Low-Cost, High-Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO<sub>2</sub> Films", *Nature*, 353, 737-740, (1991).
- [2] Fujishima, A., Honda, K., "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode", *Nature (London)*, 238, 37-38, (1972).
- [3] Diebold, U., "The surface science of titanium dioxide", *Surf. Sci. Rep.*, 48, 53-229, (2003).
- [4] Hangfeldt, A. and Grätzel, M., "Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems", *Chem. Rev.*, 95, 49-68, (1995).
- [5] Fujishima, A., Zhang, X. T., Tryk, D. A., "TiO<sub>2</sub> Photocatalysis and Related Surface Phenomena", *Surf. Sci. Rep.*, 63, 515-582, (2008).
- [6] Grätzel, M., "Photoelectrochemical cells", *Nature (London)*, 414, 338-344, (2001).
- [7] Khan, S., Al-Shahry, J. M., and Ingler, W. B., "Efficient photochemical water splitting by a chemically modified n-TiO<sub>2</sub>", *Science*, 297, 2243-2245, (2002).
- [8] Chen, M., Cai, Y., Yan, Z., and Goodman, D. W., "On the origin of the unique properties of supported Au bilayers", *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 6341-6346, (2006).
- [9] Zhu, W. G., Qiu, X. F., Iancu, V., Chen, X. Q., Pan, H., Wang, W., N. M.

- Dimitrijevic, T. Rajh, H. M. Meyer, M. P. Paranthaman, G. M. Stocks, H. H. Weitering, B. H. Gu, G. Eres, and Z. Y. Zhang, "Band gap narrowing of titanium oxide semiconductors by noncompensated anion-cation codoping for enhanced visible-light photoactivity", *Phys. Rev. Lett.*, 226401-226404, (2009).
- [10] Yin, W.-J., Tang, H., Wei, Su-H., Al-Jassim, M. M., Turner, J., and Yan, Y., "Band structure engineering of semiconductors for enhanced photoelectrochemical water splitting The case of TiO<sub>2</sub>", *Phys Rev B*, 82 ,045106,(2010).
- [11] Çelik, V., Ünal, H., Mete, E., and Ellialtıoğlu, Ş., "Theoretical analysis of small Pt particles on rutile TiO<sub>2</sub> (110) surfaces" *Phys. Rev. B*, 82, 205113, (2010).
- [12] Hengerer, R., Bolliger, B., Erbudak, M., and Grätzel, M., "Structure and stability of the anatase TiO<sub>2</sub> (101) and (001) surfaces", *Surf. Sci.*, 460, 162-169, (2000).
- [13] Lazzeri, M., Vittadini, A., and Selloni, A., "Structure and energetics of stoichiometric TiO<sub>2</sub> anatase surfaces", *Phys. Rev. B*, 63, 155409, (2001).
- [14] Thomas, A. G., Flavell, W. R., Kumarasinghe, A. R., Mallick, A. K., Tsoutsou, D., and Smith, G. C., "Resonant photoemission of anatase TiO<sub>2</sub> (101) and (001) single crystals", *Phys. Rev. B*, 67, 035110, (2003).
- [15] Selloni, A., "Crystal growth: anatase shows its reactive side", *Nat. Mater.*, 7, 613-615, (2008).
- [16] Heinrich V. E., and Cox, P. A. *The Surface Science of Metal Oxides*, Cambridge: Cambridge Univ. Press, (1994).
- [17] Naicker, P. K., Cummings, P. T., Zhang, H., Banfield, J. F., "Characterization of Titanium Dioxide Nanoparticles Using Molecular Dynamics Simulations" *J. Phys. Chem. B*, 109, 15243-15249, (2005).

- [18] Boercker, J. E., Enache-Pommer, E., and Aydil, E. S., *Nanotechnology* **19**, 095604 (2008).
- [19] Iacomino, A., Cantele, G., Trani, F., Ninno, D., “DFT Study on Anatase TiO<sub>2</sub> Nanowires: Structure and Electronic Properties As Functions of Size, Surface Termination, and Morphology”, *J. Phys. Chem. C*, 114, 12389-12400, (2010).
- [20] Fuertes, V. C., Negre, C. F. A., Oviedo, M. B., Bonafé, F. P. Oliva, F. Y., Sánchez, C. G., “A Theoretical Study of the Optical Properties of Nanostructured TiO<sub>2</sub>”, *J. Phys. Condens. Matter*, 25, 115304, (2013).
- [21] Hohenberg, P., and Kohn, W., “Inhomogeneous Electron Gas”, *Phys. Rev.*, 136, B864 (1964).
- [22] Kohn, W., and Sham, L. J., “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects”, *Phys. Rev.*, 140, A1133 (1965).
- [23] Perdew, J. P., Burke, K., Ernzerhof, M., “Generalized Gradient Approximation Made Simple”, *Phys. Rev. Lett.*, 77, 3865-3868, (1996).
- [24] Heyd, J., Scuseria, G. E., Ernzerhof, M., “Hybrid Functionals Based on a Screened Coulomb Potential”, *J. Chem. Phys.*, 118, 8207, (2003).
- [25] Heyd, J., Scuseria, G. E., Ernzerhof, M., “Erratum: Hybrid Functionals Based on a Screened Coulomb Potential” *J. Chem. Phys.*, 124, 219906, (2006).
- [26] Paier, J., Marsman, M., Hummer, K., Kresse, G., Gerber, I. C., Ángyán, J. G., “Erratum: Screened Hybrid Density Functionals Applied to Solids”, *J. Chem. Phys.*, 125, 249901. (2006).
- [27] Perdew, J. P., Ernzerhof, M., Burke, K., “Rationale for Mixing Exact Exchange with Density Functional Approximations”, *J. Chem. Phys.*, 105, 9982-9985, (1996).

- [28] Hedin L., and Lundqvist, S., “Effects of electron-electron and electron-phonon interactions on the one-electron states of solids in Solid state physics”, New York: Academic Press, (1969).
- [29] Hedin, L., “New Method for Calculating the One-Particle Green’s Function with Application to the Electron-Gas Problem”, *Phys. Rev.*, 139, A796, (1965).
- [30] Ünal, H., Gülseren, O., Ellialtıoğlu, Ő., Mete, E., “Electronic structures and optical spectra of thin anatase TiO<sub>2</sub> nanowires through hybrid density functional and quasiparticle calculations”, *Phys. Rev. B*, 89, 205127, (2014).
- [31] Ela-Erten, S., Yilmaz, M. D., Icli, B., Dede, Y., Icli, S., Akkaya, E. U., “A panchromatic boradiazaindacene (BODIPY) sensitizer for dye-sensitized solar cells”, *Org. Lett.*, 10, 3299-3302, (2008).
- [32] Kolemen, S., Cakmak, Y., Erten-Ela, S., Altay, Y., Brendel, J., Thelakkat, M., Akkaya, E. U., “Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells Using Red and Near-IR Absorbing Bodipy Sensitizers”, *Org. Lett.*, 12, 3812-3815, (2010).
- [33] Runge, E., and Gross, E. K. U., “Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems”, *Phys. Rev. Lett.*, 52, 997 (1984).
- [34] Gross, E. K. U., Ullrich, C. A., and Gossmann, U. J., *in Density Functional Theory*, New York: NATO Advanced Studies Institute, Series B: Physics, (1994).
- [35] Casida, M. E., *in Recent Advances in Density Functional Methods*, Singapore: World Scientific, (1995).
- [36] Marques, M. A. L., and Gross, E. K. U., “Time-Dependent Density Functional Theory (TDDFT)”, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 55, 427-455, (2004).
- [37] Malcioglu, O. B., Gebauer, R., Rocca, D., Baroni, S., “turboTDDFT - A code

- for the simulation of molecular spectra using the Liouville-Lanczos approach to time-dependent density-functional perturbation theory”, *Comput. Phys. Comm.*, 182, 1744-1754, (2011).
- [38] Gunceler, D., Letchworth-Weaver, K., Sundararaman, R., Schwarz, K.A., Arias, T.A., “The Importance of Nonlinear Fluid Response in Joint Density-Functional Theory Studies of Battery Systems”, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, 21, 074005 (2013).
- [39] Ünal, H., Günceler, D., Mete, E., “A study of the density functional methods on the photoabsorption of Bodipy dyes”, *J. of Photochemistry and Photobiology A: Chem.*, 278, 14-18 (2014).
- [40] Ünal, H., Günceler, D., Gülseren, O., Ellialtıoğlu, Ő., Mete, E., “Range separated hybrid density functional study of organic dye sensitizers on anatase TiO<sub>2</sub> nanowires”, *J. Phys. Chem. C*, 118, 24776-24783, (2014).
- [41] Ünal, H., Günceler, D., Gülseren, O., Ellialtıoğlu, Ő., Mete, E., “Hybrid functional calculated optical and electronic structures of thin anatase TiO<sub>2</sub> nanowires with organic dye adsorbates”, *Applied Surface Science*, (*in press*), (2015).
- [42] Ünal, H., Günceler, D., Gülseren, O., Ellialtıoğlu, Ő., Mete, E., “Anatase TiO<sub>2</sub> Nanowires Functionalized by Organic Sensitizers for Solar Cells : A Screened Coulomb Hybrid Density Functional Study”, (*in preparation*), (2015).
- [43] Gross, E. K. U., Runge, E., and Heinonen, O., *Many-Particle Theory*, Bristol, Philadelphia and New-York: Adam Hilger, (1986).
- [44] Strinati, G., “Application of the Green’s functions method to the study of the optical properties of semiconductors”, *Rivista del Nuovo Cimento*, 11, 1-86, (1988).



- [45] Hedin, L., “On correlation effects in electron spectroscopies and the GW approximation”, *J. Phys.: Condens. Matter*, 11, R489-R528, (1999).
- [46] Sham, L. J., and Schülter, M., “Density-Functional Theory of the Energy Gap”, *Phys. Rev. Lett.*, 51, 1888, (1983).
- [47] Fetter, A. L., and Walecka, J. D., *Quantum Theory of Many-particle Systems*, San Francisco: McGraw-Hill, (1971).
- [48] Shishkin, M., Marsman, M., and Kresse, G., “Accurate Quasiparticle Spectra from Self-Consistent GW Calculations with Vertex Corrections” *Phys. Rev. Lett.*, 99, 246403, (2007).
- [49] Wick, G. C., “The Evaluation of the Collision Matrix”, *Phys. Rev.*, 80, 268, (1950).
- [50] Gell-Mann, M., and Low, F., “Bound States in Quantum Field Theory”, *Phys. Rev.*, 84, 350, (1951).
- [51] Hartree, D. R., “The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I: theory and methods”, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 24, 89, (1928).
- [52] Fock, V., “Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems”, *Z. Phys.*, 61, 126, (1930).
- [53] Hybertsen, M. S., and Louie, S. G., “Electron correlation in semiconductors and insulators: Band gaps and quasiparticle energies”, *Phys. Rev. B*, 34, 5390-5413, (1986).
- [54] Godby, R. W., Schlüter, M., and Sham, L. J., “Self-energy operators and exchange-correlation potentials in semiconductors”, *Phys. Rev. B*, 37, 10159-10175, (1988).

- [55] Kresse, G., Hafner, J., “Ab Initio Molecular Dynamics for Liquid Metals”, *Phys. Rev. B*, 47, 558-561, (1993).
- [56] Gross, E. K. U., and Kohn, W., “Local density-functional theory of frequency-dependent linear response”, *Phys. Rev. Lett.*, 55, 2850, (1985).
- [57] Chen, X., and Mao, S. S., “Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications and applications” *Chem. Rev.*, 107, 2891-2959, (2007).
- [58] Çakır, D., Gülseren, O., “First-Principles Study of Thin  $\text{TiO}_x$  and Bulk like Rutile Nanowires”, *Phys. Rev. B*, 80, 125424, (2009).
- [59] Çakır, D., Gülseren, O., Mete, E., Ellialtıoğlu, Ş., “Interaction of BrPDI, BrGly, and BrAsp with the Rutile  $\text{TiO}_2(110)$  Surface for Photovoltaic and Photocatalytic Applications: A First-Principles Study”, *J. Phys. Chem. C*, 115, 9220-9226, (2011).
- [60] Yang, P., Yan, R., and Fardy, M., “Semiconductor Nanowire: What’s Next?”, *Nano Lett.*, 10, 1529-1536, (2010).
- [61] Zhang, X. Y., Zhang, L. D., Chen, W., Meng, G. W., Zheng, M. J., Zhao, L. X., et al., “Electrochemical fabrication of highly ordered semiconductor and metallic nanowire arrays”, *Chem. Mater.*, 13, 2511-2515, (2001).
- [62] Caruso, R. A., Schattka, J. H., and Grenier, A., “Titanium Dioxide Tubes from Sol-Gel Coating of Electrospun Polymer Fibers”, *Adv. Mater.*, 13, 1577-1579, (2001).
- [63] Lei, Y., Zhang, L. D., Meng, G. W., Li, G. H., Zhang, X. Y., Liang, C. H., et al., “Preparation and photoluminescence of highly ordered  $\text{TiO}_2$  nanowire arrays”, *Appl. Phys. Lett.*, 78, 1125-1127, (2001).
- [64] Xiang, B., Zhang, Y., Wang, Z., Luo, X. H., Zhu, Y. W., Zhang, et al.,

- “Field-emission properties of TiO<sub>2</sub> nanowire arrays” *J. Phys. D*, 38, 1152-1155, (2005).
- [65] Jankulovska, M., Berger, T., Lana-Villarreal, T., and Gómez, R., “A comparison of quantum-sized anatase and rutile nanowire thin films: Devising differences in the electronic structure from photoelectrochemical measurements” *Electrochimica Acta*, 62, 172-180, (2012).
- [66] Yuan, L., Meng, S., Zhou, Y., and Yue, Z., “Controlled synthesis of anatase TiO<sub>2</sub> nanotube and nanowire arrays via AAO template-based hydrolysis”, *J. Mater. Chem. A*, 1, 2552-2557, (2013).
- [67] Berger, T., Lana-Villarreal, T., Monllor-Satoca, D, and Gómez, R., “Thin films of rutile quantum-size nanowires as electrodes: Photoelectrochemical studies”, *J. Phys. Chem. C*, 112, 15920-15928, (2008).
- [68] Lee, H.-S., Woo, C.-S., Youn, B.-K., Kim, S.-Y., Oh, S.-T., Sung, Y.-E., et al., “Bandgap modulation of TiO<sub>2</sub> and its effect on the activity in photocatalytic oxidation of 2-isopropyl-6-methyl-4-pyrimidinol”, *Top. Catal.*, 35, 255-260, (2005).
- [69] Gloter, A., Ewels, C., Umek, P., Arcon, D., and Colliex, C., “Electronic structure of titania-based nanotubes investigated by EELS spectroscopy”, *Phys. Rev. B*, 80, 035413, (2009).
- [70] Szieberth, D., Ferrari, A. M., Noel, Y., and Ferrabone, M., “Ab initio modeling of TiO<sub>2</sub> nanotubes”, *Nanoscale*, 2, 81-89, (2010).
- [71] Tafen, D. N., and Lewis, J. P., “Structure, stability, and electronic properties of thin TiO<sub>2</sub> nanowires”, *Phys. Rev. B*, 80, 014104, (2009).

- [72] Blöchl, P. E., “Projector Augmented-Wave Method”, *Phys. Rev. B*, 50, 17953-17978, (1994).
- [73] Kresse, G., Joubert, J., “From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method”, *Phys. Rev. B*, 59, 1758-1775, (1999).
- [74] Landau, L. D., “The properties of the green function for particles in statistics”, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, 34, 262, (1958). [*Sov. Phys. JETP*, 7, 182, (1958)].
- [75] Galitskii, V. M., Migdal, A. B., “Primenenie metodov kvantovoi teorii polya k zadache mnogikh tel”, *ZhETF*, 34(1), 139-150, (1958). [ Galitskii, V. M., Migdal, A. B., “Application of quantum field theory methods to the many body problem”, *Sov. Phys.*, JETP 7(1), 96-104, (1958)].
- [76] Gajdoš, M., Hummer, K., Kresse, G., Furthmüller, J., and Bechstedt, F., “Linear optical properties in the projector-augmented wave methodology”, *Phys. Rev. B*, 73, 045112, (2006).
- [77] Tang, H., Levy, F., Berger, H., and Schmid, P. E., “Urbach tail of anatase TiO<sub>2</sub>”, *Phys. Rev. B*, 52, 7771, (1995).
- [78] Kavan, L., Grätzel, M., Gilbert, S. E., Klemenz, C., and Schee, H. J., “Electrochemical and Photoelectrochemical Investigation of Single-Crystal Anatase”, *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 6716-6723, (1996).
- [79] Çelik, V., and Mete, E., “Range-separated hybrid exchange-correlation functional analyses of anatase TiO<sub>2</sub> doped with W, N, S, W/N, or W/S”, *Phys. Rev. B*, 86, 205112, (2012).
- [80] Chiodo, L., Garcia-Lastra, J. M., Iacomino, A., Ossicini, S., Zhao, J., Petek, H., et al., “Self-energy and excitonic effects in the electronic and optical properties of

- TiO<sub>2</sub> crystalline phases”, *Phys. Rev. B*, 82, 045207, (2010).
- [81] Landmann, M., Rauls, E., and Schmidt, W. G., “The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO<sub>2</sub>”, *J. Phys.: Condens. Matter*, 24, 195503, (2012).
- [82] Kang, W., and Hybertsen, M. S., “Quasiparticle and optical properties of rutile and anatase TiO<sub>2</sub>”, *Phys. Rev. B*, 82, 085203, (2010).
- [83] Patrick, C. E., and Giustino, F., “GW quasiparticle bandgaps of anatase TiO<sub>2</sub> starting from DFT + U”, *J. Phys.: Condens. Matter*, 24, 202201, (2012).
- [84] Adragna, G., Del Sole, R., and Marini, A., “Ab initio calculation of the exchange-correlation kernel in extended systems”, *Phys. Rev. B*, 68, 165108, (2003).
- [85] Bruneval, F., Sotille, F., Olevano, V., and Reining, L., “Many-Body Perturbation Theory Using the Density-Functional Concept: Beyond the G W Approximation”, *Phys. Rev. Lett.*, 94, 186402, (2005).
- [86] Giorgi, G., Palumbo, M., Chiodo, L., and Yamashita, K., “Excitons at the (001) surface of anatase: Spatial behavior and optical signatures”, *Phys. Rev. B*, 84, 073404 (2011).
- [87] Kormann, C., Bahnemann, D. W., and Hoffmann, M. R., “Preparation and Characterization of Quantum-Size Titanium Dioxide”, *J. Phys. Chem.*, 92, 5196-5201, (1988).
- [88] Serpone, N., Lawless, D., and Khairutdinov, R., “Previous Article Next Article Table of Contents Size Effects on the Photophysical Properties of Colloidal Anatase TiO<sub>2</sub> Particles: Size Quantization versus Direct Transitions in This Indirect

- Semiconductor?”, *J. Phys. Chem.*, 99, 16646-16654, (1995).
- [89] Bavykin, D. V., Gordeev, S. N., Moskalenko, A. V., Lapkin, A. A., and Walsh, F. C., “Apparent two-dimensional behavior of TiO<sub>2</sub> nanotubes revealed by light absorption and luminescence”, *J. Phys. Chem. B*, 109, 8565-9, (2005).
- [90] Bavykin, D. V., Friedrich, J. M., and Walsh, F. C., “Protonated titanates and TiO<sub>2</sub> nanostructured materials: synthesis, properties, and applications”, *Adv. Mater.*, 18, 2807-2824, (2006).
- [91] Sakai, N., Ebina, Y., Takada, K., and Sasaki, T., “Electronic band structure of titania semiconductor nanosheets revealed by electrochemical and photoelectrochemical studies”, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 5851-8, (2004).
- [92] Park, Y. R., and Kim, K. J., “Structural and optical properties of rutile and anatase TiO<sub>2</sub> thin films: Effects of Co doping”, *Thin Solid Films*, 484, 34-38, (2005).
- [93] Anpo, M., Shima, T., Kodama, S., and Kubokawa, Y., “Photocatalytic Hydrogenation of CH<sub>3</sub>CCH with H<sub>2</sub>O on Small-Particle TiO<sub>2</sub>: Size Quantization Effects and Reaction Intermediates”, *J. Phys. Chem.*, 91, 4305-4310, (1987).
- [94] Joselevich, E., and Willner, I., “Photosensitization of Quantum-Size TiO<sub>2</sub> Particles in Water-in-Oil Microemulsions”, *J. Phys. Chem.*, 98, 7628-7635, (1994).
- [95] Kumar, A., Jose, R., Fujihara, K., Wang, J., and Ramakrishna, S., “Structural and Optical Properties of Electrospun TiO<sub>2</sub> Nanofibers”, *Chem. Mater.*, 19, 6536-6542, (2007).
- [96] Mowbray, D. J., Martinez, J. I., García Lastra, J. M., Thygesen, K. S., and Jacobsen, K. W., “Stability and Electronic Properties of TiO<sub>2</sub> Nanostructures With and Without B and N Doping” *J. Phys. Chem. C*, 113, 12301-12308, (2009).

- [97] Nazeeruddin, M.K., Kay, A., Rodicio, I., Humphry-Baker, R., Müller, E., Liska, P., et al., "Conversion of Light to Electricity by Cis-X<sub>2</sub>bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate) Ruthenium (II) Charge-Transfer Sensitizers (X = Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on Nanocrystalline Titanium Dioxide Electrodes", *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 6382-6390, (1993).
- [98] Tachibana, Y., Moser, J. E., Grätzel, M., Klug, D. R., Durrant, J. R., "Subpicosecond Interfacial Charge Separation in Dye-Sensitized Nanocrystalline Titanium Dioxide Films", *J. Phys. Chem.*, 100, 20056-20062, (1996).
- [99] Thompson, D. W., Wishart, J. F., Brunschwig, B. S., Sutin, N., "Efficient Generation of the Ligand Field Excited State of Tris-(2,2'-bipyridine)-ruthenium (II) through Sequential Two-Photon Capture by [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> or Electron Capture by [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>", *J. Phys. Chem. A*, 105, 8117-8122, (2001).
- [100] Nakade, S., Kubo, W., Saito, Y., Kamzaki, T., Kitamura, T., Wada, Y., et al., "Influence of Measurement Conditions on Electron Diffusion in Nanoporous TiO<sub>2</sub> Films: Effects of Bias Light and Dye Adsorption", *J. Phys. Chem. B*, 107, 14244-14248, (2003).
- [101] Wang, P., Zakeeruddin, S. M., Moser, J. E., Nazeeruddin, M. K., Sekiguchi, T., Grätzel, M., "A Stable Quasi-Solid-State Dye-Sensitized Solar Cell with an Amphiphilic Ruthenium Sensitizer and Polymer Gel Electrolyte", *Nature Mater.*, 2, 402-407, (2003).
- [102] Benkö, G., Kallioinen, J., Myllyperkiö, P., Trif, F., Korppi-Tommola, J. E. I., Yartsev, A. P., Sundström, V. "Interligand Electron Transfer Determines Triplet Excited State Electron Injection in RuN<sub>3</sub>-Sensitized TiO<sub>2</sub> Films", *J. Phys. Chem. B*, 108, 2862-2867, (2004).
- [103] Wang, P., Klein, C., Humphry-Baker, R., Zakeeruddin, S., Grätzel, M., "Stable »8%

Efficient Nanocrystalline Dye-Sensitized Solar Cell Based on an Electrolyte of Low Volatility”, *Appl. Phys. Lett.*, 86, 123508, (2005).

- [104] Nazeeruddin, M. K., De Angelis, F., Fantacci, S., Selloni, A., Viscardi, G., Liska, P., et al., “Combined Experimental and DFT-TDDFT Computational Study of Photoelectrochemical Cell Ruthenium Sensitizers”, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 16835-16847, (2005).
- [105] Mishra, A., Fischer, M. K. R., Bäuerle, P., “Metal-Free Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells: From Structure: Property Relationships to Design Rules”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48, 2474-2499, (2009).
- [106] Khazraji, A. C., Hotchandani, S., Das, S., Kamat, P. V., “Controlling Dye (Merocyanine-540) Aggregation on Nanostructured TiO<sub>2</sub> Films. An Organized Assembly Approach for Enhancing the Efficiency of Photosensitization”, *J. Phys. Chem. B*, 103, 4693-4700, (1999).
- [107] Sayama, K., Hara, K., Mori, N., Satsuki, M., Suga, S., Tsukagoshi, “Photosensitization of a Porous TiO<sub>2</sub> Electrode with Merocyanine Dyes Containing a Carboxyl Group and a Long Alkyl Chain”, *Chem. Commun.*, 1173-1174, (2000).
- [108] Hara, K., Wang, Z.-S., Sato, T., Furube, A., Katoh, R., “Oligothiophene-Containing Coumarin Dyes for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells” *J. Phys. Chem. B*, 109, 15476-15482, (2005).
- [109] Wang, Z.-S., Cui, Y., Dan-oh, Y., Kasada, C., Shinpo, A., Hara, K., “Molecular Design of Coumarin Dyes for Stable and Efficient Organic Dye-Sensitized Solar Cells” *J. Phys. Chem. C*, 112, 17011-17017, (2008).
- [110] Qin, H., Wenger, S., Xu, M., Gao, F., Jing, X., Wang, P., et al., “An Organic Sensitizer with a Fused Dithienothiophene Unit for Efficient and Stable



- Dye-Sensitized Solar Cells”, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 9202-9203, (2008).
- [111] Koumura, N., Wang, Z., Mori, S., Miyashita, M., Suzuki, E., Hara, K., “Alkyl-Functionalized Organic Dyes for Efficient Molecular Photovoltaics” *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 14256-14257, (2006). correction: 130, 4202-4203, (2008).
- [112] Jiang, X., Marinado, T., Gabrielsson, E., Hagberg, D. P., Sun, L., Hagfeldt, A., “Structural Modification of Organic Dyes for Efficient Coadsorbent-Free Dye-Sensitized Solar Cells”, *J. Phys. Chem. C*, 114, 2799-2805, (2010).
- [113] Chen, R., Yang, X., Tian, H., Wang, X., Hagfeldt, A., Sun, L., “Effect of Tetrahydroquinoline Dyes Structure on the Performance of Organic Dye-Sensitized Solar Cells”, *Chem. Mater.*, 19, 4007-4015, (2007).
- [114] Chen, R., Yang, X., Tian, H., Sun, L., “Tetrahydroquinoline Dyes with Different Spacers for Organic Dye-Sensitized Solar Cells”, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 189, 295-300, (2007).
- [115] Ito, S., Miura, H., Uchida, S., Takata, M., Sumioka, K., Liska, P., et al., “High-Conversion-Efficiency Organic Dye-Sensitized Solar Cells with a Novel Indoline Dye”, *Chem. Comm.*, 5194-5196, (2008).
- [116] Hattori, S., Ohkubo, K., Urano, Y., Sunahara, H., Nagano, T., Wada, Y., et al., “Charge separation in a nonfluorescent donor-acceptor dyad derived from boron dipyrromethene dye, leading to photocurrent generation”, *J. Phys. Chem. B*, 109, 15368-15375, (2005).
- [117] Loudet, A., Burgess, K., “BODIPY dyes and their derivatives: syntheses and spectroscopic properties”, *Chem. Rev.*, 107, 4891-4932, (2007).
- [118] Kumaresan, D., Thummel, R. P., Bura, T., Ulrich G., and Ziessel, R., “Color Tuning

in New Metal-Free Organic Sensitizers (Bodipys) for Dye-Sensitized Solar Cells”, *Chem. Eur. J.*, 15, 6335-6339, (2009).

- [119] Vanderbilt, D., “Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism”, *Phys. Rev. B*, 41, 7892, (1990).
- [120] Scandolo, S., Giannozzi, P., Cavazzoni, C., Gironcoli, S., Pasquarello, A., Baroni, S., “First-principles codes for computational crystallography in the Quantum-ESPRESSO package”, *Z. Kristallog*, 220, 574, (2005).
- [121] Giannozzi, P., et al., “QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials”, *J. Phys. Condens. Matter*, 21, 395502, (2009).
- [122] Walker, B., Saitta, A. M., Gebauer, R., Baroni, S., “Efficient approach to time-dependent density-functional perturbation theory for optical spectroscopy”, *Phys. Rev. Lett.*, 96, 113001, (2006).
- [123] Rocca, D., Saad, Y., Gebauer, R., Baroni, S., “Turbo charging time-dependent density-functional theory with Lanczos chains”, *J. Chem. Phys.*, 128, 154105, (2008).
- [124] Walker, B., Gebauer, R., “Ultrasoft pseudopotentials in time-dependent density-functional theory”, *J. Chem. Phys.*, 127, 164106, (2007).
- [125] Rocca, D., “Time-dependent density-functional perturbation theory: new algorithms with applications to molecular spectra”, PhD Thesis, International School for Advanced Studies, Trieste, Italy, (2007).
- [126] Letchworth-Weaver, K., Arias, T. A., “Joint Density Functional Theory of the Electrode-Electrolyte Interface: Application to Fixed Electrode Potentials,

- Interfacial Capacitances, and Potentials of Zero Charge”, *Phys. Rev. B.*, 86, 075140, (2012).
- [127] Sundararaman, R., Letchworth-Weaver, K., and Arias, T. A., JDFTx. [http : // jdftx. sourceforge . net](http://jdftx.sourceforge.net), (2012).
- [128] Peach, M. J. G., Benfield, P., Helgaker, T., and Tozer, “Excitation energies in density functional theory: An evaluation and a diagnostic test”, *J. Chem. Phys.*, 12, 044118(1-8), (2008).
- [129] Dreuw, A., Weisman, J. L., and Head-Gordon, M., “Long-range charge-transfer excited states in time-dependent density functional theory require non-local exchange”, *J. Chem. Phys.*, 119, 6, (2003).
- [130] Dreuw, A., and Head-Gordon, M., “Previous Article Next Article Table of Contents Failure of Time-Dependent Density Functional Theory for Long-Range Charge-Transfer Excited States: The Zincbacteriochlorin-Bacteriochlorin and Bacteriochlorophyll-Spheroidene Complexes”*J. Am. Chem. Soc.*, 126, 4007-4016, (2004).
- [131] Gerber, I. C., Ángyán, J. G., Marsman, M., Kresse, G., “Range separated hybrid density functional with long-range Hartree-Fock exchange applied to solids”, *J. Chem. Phys.*, 127, 054101, (2007).
- [132] Daul, C., Baerends, E. J., Vernooijs, P., “A Density Functional Study of the MLCT States of [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> in D<sub>3</sub> Symmetry”, *Inorg. Chem.*, 33, 3538-3543, (1994).
- [133] Brocks, G., Tol, A., “Small Band Gap Semiconducting Polymers Made from Dye Molecules: Polysquaraines”, *J. Phys. Chem.*, 100, 1838-1846, (1996).
- [134] Naito, K., Sakurai, M., Egusa, S., “Molecular Design, Syntheses, and Physical

- Properties of Nonpolymeric Amorphous Dyes for Electron Transport”, *J. Phys. Chem. A*, 101, 2350-2357, (1997).
- [135] Gorelsky, S. I., Lever, A. B. P., “Electronic Structure and Spectra of Ruthenium Diimine Complexes by Density Functional Theory and INDO/S. Comparison of the Two Methods”, *J. Organomet. Chem.*, 635, 187-196, (2001).
- [136] Stier, W. Prezhdo, O. V., “Nonadiabatic Molecular Dynamics Simulation of Light-Induced Electron Transfer from an Anchored Molecular Electron Donor to a Semiconductor Acceptor”, *J. Phys. Chem. B*, 106, 8047-8054, (2002).
- [137] Acebal, P., Blaya, S., Carretero, L., “Ab Initio Study of Absorption and Emission Spectra of PM567”, *Chem. Phys. Lett.*, 374, 206-214, (2003).
- [138] Pasveer, W. F., Bobbert, P. A., Michels, M. A. J., Langeveld-Voss, B. M. W., Schoo, H. F. M., Bastiaansen, J. J. A. M., “Ab Initio Study of Energy-Level Alignments in Polymer-Dye Blends”, *Chem. Phys. Lett.*, 381, 392-396, (2003).
- [139] Hara, K., Sato, T., Katoh, R., Furube, A., Ohga, Y., Shinpo, A., et al., “Molecular Design of Coumarin Dyes for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells”, *J. Phys. Chem. B*, 107, 597-606, (2003).
- [140] Bañuelos Prieto, J., López Arbeloa, F., Martínez Martínez, V., López Arbeloa, I., “Theoretical Study of the Ground and Excited Electronic States of Pyrromethene 546 Laser Dye and Related Compounds”, *Chem. Phys.*, 296, 13-22, (2004).
- [141] Campbell, L., Mukamel, S., “Simulation of X-Ray Absorption Near Edge Spectra of Electronically Excited Ruthenium Tris-2,2-bipyridine”, *J. Chem. Phys.*, 121, 12323, (2004).
- [142] Persson, P., Lundqvist, M. J., Ernstorfer, R., Goddard III, W. A., Willig,

- F., “Quantum Chemical Calculations of the Influence of Anchor-Cum-Spacer Groups on Femtosecond Electron Transfer Times in Dye-Sensitized Semiconductor Nanocrystals”, *J. Chem. Theory Comput.*, 2, 441-451, (2006).
- [143] Zhang, C.-R., Liu, L., Zhe, J.-W., Jin, N.-Z., Ma, Y., Yuan, L.-H., et al., “The Role of the Conjugate Bridge in Electronic Structures and Related Properties of Tetrahydroquinoline for Dye Sensitized Solar Cells”, *Int. J. Mol. Sci.*, 14, 5461-5481, (2013).
- [144] O’Rourke, C., Bowler, D. R., “Adsorption of Thiophene-Conjugated Sensitizers on TiO<sub>2</sub> Anatase (101)”, *J. Phys. Chem. C*, 114, 20240-20248, (2010).
- [145] Wang, Z.-S., Li, F.-Y., Huang, C.-H., Wang, L., Wei, M., Jin, L.-P., et al., “Photoelectric conversion properties of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> electrodes sensitised with hemicyanine derivatives”, *J. Phys. Chem. B*, 104, 9676-9682, (2000).
- [146] Ehret, A., Stuhl, L., Spitler, M. T., “Spectral Sensitization of TiO<sub>2</sub> Nanocrystalline Electrodes with Aggregated Cyanine Dyes”, *J. Phys. Chem. B*, 105, 9960-9965, (2001).
- [147] Wang, Z.-S., Li, F.-Y., Huang, C.-H., “Photocurrent Enhancement of Hemicyanine Dyes Containing RSO<sub>3</sub><sup>-</sup> Group through Treating TiO<sub>2</sub> Films with Hydrochloric Acid”, *J. Phys. Chem. B*, 105, 9210-9217, (2001).
- [148] Wang, P., Zakeeruddin, S. M., Humphry-Baker, R., Moser, J. E., Grätzel, M., “Molecular-scale interface engineering of TiO<sub>2</sub> nanocrystals: Improving the efficiency and stability of dye-sensitized solar cells”, *Adv. Mater.*, 15, 2101-2104, (2003).
- [149] Wang, P., Zakeeruddin, S. M., Comte, P., Charvet, R., Humphry-Baker, R., Grätzel, M., “Enhance the Performance of Dye-Sensitized Solar Cells by Co-grafting

- Amphiphilic Sensitizer and Hexadecylmalonic Acid on TiO<sub>2</sub> Nanocrystals”, *J. Phys.Chem. B*, 107, 14336-14341, (2003).
- [150] Horiuchi, T., Miura, H., Sumioka, K., Uchida, S., “High efficiency of dye-sensitized solar cells based on metal-free indoline dyes”, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 12218-9, (2004).
- [151] Kitamura, T., Ikeda, M., Shigaki, K., Inoue, T., Anderson, N. A., Ai, X., et al., “Phenyl-Conjugated Oligoene Sensitizers for TiO<sub>2</sub> Solar Cells”, *Chem. Mater.*, 16, 1806-1812, (2004).
- [152] Wang, Z.-S., Sayama, K., Sugihara, H., “Efficient eosin y dye-sensitized solar cell containing Br<sup>-</sup>/Br<sub>3</sub><sup>-</sup> electrolyte”, *J. Phys. Chem. B*, 109, 22449-55, (2005).
- [153] Hagberg, D. P., Edvinsson, T., Marinado, T., Boschloo, G., Hagfeldt, A., Sun, L., “A novel organic chromophore for dye-sensitized nanostructured solar cells”, *Chem. Commun.*, 21, 2245-7, (2006).
- [154] Li, S.-L., Jiang, K.-J., Shao, K.-F., Yang, L.-M., “Novel Organic Dyes for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells”, *Chem. Commun.*, 2792-2794, (2006).
- [155] Chiba, Y., Islam, A., Watanabe, Y., Komiya, R., Koide, N., Han, L., “Dye-Sensitized Solar Cells with Conversion Efficiency of 11.1%”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 45, L638-L640, (2006).
- [156] Wang, Z.-S., Cui, Y., Hara, K., Dan-oh, Y., Kasada, C., Shinpo, A., “A High-Light-Harvesting-Efficiency Coumarin Dye for Stable Dye-Sensitized Solar Cells”, *Adv. Mater.*, 19, 1138-1141, (2007).
- [157] Kurashige, Y., Nakajima, T., Kurashige, S., Hirao, K., “Theoretical Investigation of the Excited States of Coumarin Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells”, *J. Phys.*

*Chem. A*, 111, 5544-5548, (2007).

- [158] Preat, J., Loos, P. -F., Assfeld, X., Jacquemin, D., “Perpète, E. A. A TD-DFT Investigation of UV Spectra of Pyranoidic Dyes: A NCM vs PCM Comparison”, *J. Mol. Struct. Theochem.*, 808, 85-91, (2007).
- [159] Zhang, X., Zhang, J. -J., Xia, Y. -Y., “Molecular Design of Coumarin Dyes with High Efficiency in Dye-Sensitized Solar Cells”, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 194, 167-172, (2008).
- [160] Sánchez-de-Armas, R., San Miguel, M. A., Oviedo, J., Sanz, J. F., “Coumarin Derivatives for Dye Sensitized Solar Cells: a TD-DFT Study”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14, 225-233, (2012).
- [161] Oprea, C. I., Panait, P., Cimpoesu, F., Ferbinteanu, M., Girtu, M. A., “Density Functional Theory (DFT) Study of Coumarin-based Dyes Adsorbed on TiO<sub>2</sub> Nanoclusters - Applications to Dye-Sensitized Solar Cells”, *Materials*, 6, 2372-2392, (2013).
- [162] Hwang, S., Lee, J. H., Park, C., Lee, H., Kim, C., Park, C., “A highly efficient organic sensitizer for dye-sensitized solar cells”, *Chem. Commun.*, 4887-4889, (2007).
- [163] Lee, G.-W., Kim, D., Ko, M. J., Kim, K., Park, N.-G., “Evaluation on over photocurrents measured from unmasked dye-sensitized solar cells, Solar Energy”, *Solar Energy*, 84, 418-425, (2010).
- [164] Zhang, C.-R., Liu, Z.-J., Chen, Y.-H., Chen, H.-S., Wu, Y.-Z., “DFT and TD-DFT study on structure and properties of organic dye sensitizer TA-St-CA”, *Current Applied Physics*, 10, 77-83, (2010).

- [165] Yang, F., Akhtaruzzaman, M., Islam, A., Jin, T., El-Shafei, A., Qin, C., *J. Mater. Chem.*, 22, 22550-22557 (2012).
- [166] Liang, G., Xu, J., Xu, W., Wang, L., Shen, X., and Yao, M., “Influence of para-orientating Methoxyl Units on the Electronic Structures and Light Absorption Properties of the Triphenylamine-based dyes by DFT Study”, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 32, 2279-2285, (2011).
- [167] Sharma, G. D., Singh, S. P., Nagarjuna, P., Mikroyannidis, J. A., Ball, R. J., and Kurchania, R., “Efficient dye-sensitized solar cells based on cosensitized metal free organic dyes with complementary absorption spectra”, *J. Renewable Sustainable Energy*, 5, 043107, (2013).
- [168] Mohammadi, N., Mahon, P. J., Wang, F., “Toward rational design of organic dye sensitized solar cells (DSSCs): an application to the TA-St-CA dye”, *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 40, 64-71, (2013).
- [169] Senthil, T. S., Muthukumarasamy, N., Velauthapillai, D., Agilan, S., Thambidurai, M., Balasundaraprabhu, R., “Natural dye (cyanidin 3-O-glucoside) sensitized nanocrystalline TiO<sub>2</sub> solar cell fabricated using liquid electrolyte/quasi-solid-state polymer electrolyte”, *Renewable Energy*, 36, 2484-2488, (2011).
- [170] Tennakone, K., Kumara, G. R. R. A., Kumarasinghe, A. R., Wijyantha, K. G. U., Sirimanne, P. M., “Dye-sensitized nano-porous solid-state photovoltaic cell”, *Semicond. Sci. Technol.*, 10, 1689-1693, (1995).
- [171] Cherepy, N. J., Smestad, G. P., Grätzel, M., and Zhang, J. Z., “Ultrafast electron injection: implications for a photoelectrochemical cell utilizing an anthocyanin dye-sensitized TiO<sub>2</sub> nanocrystalline electrode”, *J. Phys. Chem. B*, 101, 9342-9351, (1997).



- [172] Stintzing, F. C., Stintzing, A. S., Carle, R., Frei, B., Wrolstad, R. E., “Color and antioxidant properties of cyanidin-based anthocyanin pigments”, *J. Agric. Food Chem.*, 50, 6172-81, (2002).
- [173] Dai, Q., Rabani, J., “Photosensitization of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films by anthocyanin dyes”, *J. Photochem. Photobiol. A*, 148, 17-24, (2002).
- [174] Zheng, W., Wang, Y., “Oxygen radical absorbing capacity of phenolics in blueberries, cranberries, chokeberries, and lingonberries”, *J. Agric. Food Chem.*, 51, 502-509, (2003).
- [175] Kong, J.-M., Chia, L.-S., Goh, N.-K., Chia, T.-F., Brouillard, R., “Analysis and biological activities of anthocyanins”, *Phytochem.*, 64, 923-33, (2003).
- [176] Galvano, F., La Fauci, L., Lazzarino, G., Fogliano, V., Ritieni, A., Ciappellano, S., et al., “Cyanidins: metabolism and biological properties. Journal of Nutritional Biochemistry”, *J. Nutr. Biochem.*, 15, 2-11, (2004).
- [177] Hao, S., Wu, J. H., Huang, Y. F., Lin, J. M., “Natural dyes as photosensitizers for dye-sensitized solar cell”, *Sol. Energy*, 80, 209-214, (2006).
- [178] McGhie, T. K., Rowan, D. R., Edwards, P. J., “Structural identification of two major anthocyanin components of boysenberry by NMR spectroscopy”, *J. Agric. Food Chem.*, 54, 8756-8761, (2006).
- [179] Parry, J., Su, L., Moore, J., Cheng, Z., Luther, M., Rao, J. N., et al., “Chemical compositions, antioxidant capacities, and antiproliferative activities of selected fruit seed flours”, *J. Agric. Food Chem.*, 54, 3773-8 (2006).
- [180] Sirimanne, P. M., Senevirathna, M. K. I., Premalal, E. V. A., Pitigala, P. K. D. D. P., V. Sivakumar, Tennakone, K.J., “Utilization of natural pigment extracted from

- pomegranate fruits as sensitizer in solid-state solar cells”, *Photochem. Photobiol. A*, 177, 324-327, (2006).
- [181] Polo, A.S., Murakami Iha, N. Y., “Blue sensitizers for solar cells: natural dyes from Calafate and Jaboticaba” *Sol. Energy Mater. Sol. C*, 90, 1936-1944, (2006).
- [182] He, J., Rodriguez-Saona, E., Giusti, M. M., “Midinfrared Spectroscopy for Juice Authentication-Rapid Differentiation of Commercial Juices”, *J. Agric. Food Chem.*, 55, 4443-4452, (2007).
- [183] Wongcharee, K., Meeyoo, V., Chavadej, S., “Dye-Sensitized Solar Cell Using Natural Dyes Extracted from Rosella and Blue Pea Flowers”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 91, 566-571, (2007).
- [184] Duncan, W. R., Prezhdo, O. V., “Theoretical studies of photoinduced electron transfer in dye-sensitized TiO<sub>2</sub>”, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 58, 143-84, (2007).
- [185] Meng, S., Ren, J., and Kaxiras, E., “ Natural dyes adsorbed on TiO<sub>2</sub> nanowire for photovoltaic applications: enhanced light absorption and ultrafast electron injection”, *Nano Lett.*, 8, 3266-3272, (2008).
- [186] Calogero, G., Di Marco, G., “Red Sicilian orange and purple eggplant fruits as natural sensitizers for dye-sensitized solar cells”, *Sol. Energy Mater. Sol. C*, 92, 1341-1346, (2008).
- [187] Calzolari, A., Varsano, D., Ruini, A., Catellani, A., Tel-Vered, R., Yildiz, H. B., et al., “Optoelectronic Properties of Natural Cyanin Dyes”, *J. Phys. Chem. A*, 113, 8801-8810, (2009).
- [188] Furukawa, S., Iino, H., Iwamoto, T., Kukita, K., Yamauchi, S., “Characteristics of dye-sensitized solar cells using natural dye”, *Thin Solid Films*, 518, 526-529,

(2009).

- [189] Luo, P., Niu, H., Zheng, G., Bai, X., Zhang, M., Wang, W., “From salmon pink to blue natural sensitizers for solar cells: *Canna indica* L., *Salvia splendens*, cowberry and *Solanum nigrum* L.”, *Acta A*, 74, 936-942, (2009).
- [190] Chang, H., Lo, Y. J., “Pomegranate leaves and mulberry fruit as natural sensitizers for dye-sensitized solar cells”, *Sol. Energy*, 84, 1833-1837, (2010).
- [191] Parry, H. J., Su, L., Moore, J., Cheng, Z., Luther, M., Rao, J. N., et al., “Chemical compositions, antioxidant capacities, and antiproliferative activities of selected fruit seed flours”, *J. Agric. Food Chem.*, 54, 3773-3378, (2006).
- [192] Zhou, H., Wu, L., Gao, Y., Ma, T., “Dye-sensitized solar cells using 20 natural dyes as sensitizers”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 219, 188-194, (2011).
- [193] Buraidah, M. H., Teo, L. P., Yusuf, S. N. F., Noor, M. M., Kufian, M. Z., Careem, et al., “TiO<sub>2</sub>/Chitosan-NH<sub>4</sub>I(+I<sub>2</sub>)-BMII-Based Dye-Sensitized Solar Cells with Anthocyanin Dyes Extracted from Black Rice and Red Cabbage”, *International Journal of Photoenergy*, 2011, 273683-94, (2011).
- [194] Aduloju, K. A., Shitta, M. B., “Dye sensitized solar cell using natural dyes extracted from red leave onion”, *Int. J. Phys. Sci.*, 7, 709-712, (2012).
- [195] Calogero, G., Yum, J. H., Sinopoli, A., Di Marco, G., Grätzel, M., Nazeeruddin, M. K., “Anthocyanins and betalains as light-harvesting pigments for dye-sensitized solar cells”, *Sol. Energy*, 86, 1563-1575, (2012).
- [196] Chien, C.-Y., Hsu, B.-D., “Optimization of the dye-sensitized solar cell with anthocyanin as photosensitizer”, *Solar Energy*, 98, 203-211, (2013).

## **HATİCE ÜNAL**

Gazipaşa/Antalya  
23.07.1984

### **EĞİTİM**

#### **Katıhal Fiziğinde Doktora, Mayıs 2015**

Balıkesir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü  
Tez Konusu: Düşük Boyutlu Titanya Kesitlerinde Safsızlık Modellerinin Elektron Dinamiği  
Danışmanı: Prof. Dr. Ersen Mete

#### **Katı Hal Fiziğinde Yüksek Lisans, Temmuz 2009**

Balıkesir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü  
Danışmanı: Prof. Dr. Mustafa Göktepe

#### **Fizik Eğitiminde Lisans, 2007**

Balıkesir Üniversitesi Necatibey Eğitim Fakültesi Fizik Öğretmenliği

### **BURSLAR, PROJELER**

TÜBİTAK ARDEB 1001 110T394 nolu Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projesi.  
Balıkesir Üniversitesi BAP 2011/03 nolu proje.  
TÜBİTAK BİDEB 2211 Yurt İçi Doktora Burs Programı (2009).  
TÜBİTAK BİDEB 2228 Son sınıf Lisans Öğrencileri için Yurt İçi Lisansüstü Burs Programı (2007).

### **YAYINLAR**

Ünal, H., Günceler, D., Gülseren, O., Ellialtıoğlu, Ş., Mete, E., “Anatase TiO<sub>2</sub> nanowires functionalized by organic sensitizers for solar cells: A screened coulomb hybrid density functional study”, (in preparation), (2015).

Ünal, H., Günceler, D., Gülseren, O., Ellialtıoğlu, Ş., Mete, E., “Hybrid functional calculated optical and electronic structures of thin anatase TiO<sub>2</sub> nanowires with organic dye adsorbates”, Applied Surface Science, (in press), (2015).

Ünal, H., Günceler, D., Gülseren, O., Ellialtıoğlu, Ş., Mete, E., “Range separated hybrid density functional study of organic dye sensitizers on anatase TiO<sub>2</sub> nanowires”, J. Phys. Chem. C, 118, 24776-24783, (2014).

Ünal, H., Gülseren, O., Ellialtıoğlu, Ş., Mete, E., “Electronic structures and optical spectra of thin anatase TiO<sub>2</sub> nanowires through hybrid density functional and quasiparticle calculations”, Phys. Rev. B, 89, 205127, (2014).

Ünal, H., Günceler, D., Mete, E., “A study of the density functional methods on the photoabsorption of Bodipy dyes”, J. of Photochemistry and Photobiology A: Chem., 278, 14-18, (2014).

Ünal, H., Mete, E., Ellialtıoğlu, Ş., "Surface energy and excess charge in (1x2) reconstructed rutile TiO<sub>2</sub>(110) from DFT+U calculations", Phys. Rev. B, 84, 115417,(2011).

Çelik, V., Ünal, H., Mete, E., Ellialtıoğlu, Ş.," Theoretical analysis of small platinum particles on rutile TiO<sub>2</sub>(110)", Phys. Rev. B, 82, 205113, (2010).

### **ÇALIŞTAYLAR**

"GW Quasiparticle Calculations in Condensed Matter Physics and Nanoscience", CECAM, EPFL, Lausanne, Switzerland, (April 16 to April 20, 2012).

"Theoretical Spectroscopy Lectures: Theory and Codes", CECAM, EPFL, Lausanne, Switzerland, (May 2 to May 6, 2011).

"Physics of Fundamental Effects in Condensed Matter: Theory & Experiment", Institute of Theoretical and Applied Physics (ITAP) , Turunç/Marmaris, Turkey, (14-27 July 2010).

"Practical Statistics Lecture Series", Feza Gürsey Institute, İstanbul, Turkey, (30 April-3 May 2010).

### **KONFERANSLAR**

16th International Workshop on Computational Physics and Materials Science:, Total Energy and Force Methods, ICTP, Trieste, Italy, 10-12 January 2013, "A comparative study of density functional methods for the optical properties of TiO<sub>2</sub> nanowires" Hatice Ünal and Ersen Mete (poster presentation).

Türk Fizik Derneği 29. Uluslararası Fizik Kongresi, Bodrum, Türkiye, 5 Eylül-8 Eylül, "TiO<sub>2</sub> nanotellerin kuaziparçacık uyarılma enerjileri ve optiksel tepkileri" (sözlü sunum).

Yoğun Madde Fiziği İzmir Toplantısı, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, İzmir, Türkiye, 6 Nisan 2012, "Bodipy boya duyarlayıcılarının elektronik yapıları ve optik tayfları" (poster sunum).

18. Yoğun Madde Fiziği Ankara Toplantısı, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara, Türkiye, 25 Kasım 2011, "TiO<sub>2</sub>(110) yüzeyinde güneş pili uygulamaları için oluşturulmuş kusur durumlarının analizi", V. Çelik, H. Ünal, E. Mete, S . Ellialtıoğlu (sözlü sunum).

Gordon Research Conferences (GRC), Time-Dependent Density Functional Theory (TDDFT) 2011, University of New England, Biddeford, ME, USA, 14-19 August 2011"Electronic structure and optical spectra of Bodipy dye sensitizers" H. Ünal, E. Mete (poster presentation).

17. Yoğun Madde Fiziği Ankara Toplantısı, Ankara Üniversitesi, Ankara, Türkiye, 5 Kasım 2010, "Küçük Pt parçacıklarının rutil TiO<sub>2</sub>(110) yüzeylerinde LSDA+U tasviri", E. Mete, V. Çelik, H. Ünal, S . Ellialtıoğu (sözlü sunum). "TiO<sub>2</sub>(110) rekonstruksiyon modellerinin DFT+U analizi" ,H. Ünal, V. Çelik, E. Mete, S . Ellialtıoğu (poster sunum).