



**JANUS YEŞİLİ BOYASININ ELEKTRONİK YAPISININ KUANTUM  
KİMYASAL İNCELENMESİ**

**Dilara Berna YILDIZ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HAZİRAN 2020**

Dilara Berna YILDIZ tarafından hazırlanan “JANUS YEŞİLİ BOYASININ ELEKTRONİK YAPISININ KUANTUM KİMYASAL İNCELENMESİ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Ana Bilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

**Danışman:** Doç. Dr. Yavuz DEDE

Kimya Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

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

.....

**Başkan:** Dr. Ferdi KARADAŞ

Kimya Ana Bilim Dalı, Bilkent Üniversitesi

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

.....

**Üye:** Doç. Dr. Mehmet BAHAT

Fizik Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

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

.....

Tez Savunma Tarihi: 23/06/2020

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

.....

Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## ETİK BEYAN

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

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

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

Dilara Berna YILDIZ

23/06/2020



# JANUS YEŞİLİ BOYASININ ELEKTRONİK YAPISININ KUANTUM KİMYASAL İNCELENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Dilara Berna YILDIZ

GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Haziran 2020

## ÖZET

Janus Yeşili boyası biyolojik çalışmalarda supravital boya olarak kullanımın yanı sıra DNA tayininde, güçlü adsorpsiyon ve indirgenme davranışları sebebiyle elektrokaplama alanlarında kullanılan bir boyadır. Su oksidasyonu için tasarlanan boyaya duyarlı fotoanotta da ligand olarak kullanılmış ve verimli bir boya olarak tanımlanmıştır. Boyadaki diazo köprüsü ve kuarterner amonyum katyonu yapıdaki elektron transferlerinde büyük rol oynamaktadır. Bu tez çalışmasının kapsamında Janus Yeşili boyasının temel halleri DFT ile, uyarılmış halleri TD-DFT ve CASSCF metotları ile incelenmiştir. Janus yeşilinin yapısal ve elektronik özelliklerinin anlaşılması için bir seri yapı tasarlanmış ve bu yapıların temel halleri ve uyarılmış halleri çalışılmıştır.

Bilim Kodu : 20119  
Anahtar Kelimeler : Janus Yeşili, Uyarılmış Hal, DFT, MCSCF  
Sayfa Adedi : 126  
Danışman : Doç. Dr. Yavuz DEDE

QUANTUM CHEMICAL INVESTIGATION OF ELECTRONIC STRUCTURE OF THE  
JANUS GREEN DYE

(M. Sc. Thesis)

Dilara Berna YILDIZ

GAZİ UNIVERSITY  
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

July 2020

ABSTRACT

Janus Green is used as a supravital dye in biological studies, as well as for DNA labelling and as a coating reagent for electroplating due to its strong adsorption and reduction properties. It is also utilized as a ligand in dye-sensitized photoanode catalysts that are tuned for water oxidation. This thesis study focuses on the ground and excited states of the Janus Green dye by employing DFT, TD-DFT and CASSCF methodologies. The diazo bridge and the quaternary ammonium cation of the dye are shown to play a major role in the electron transfer processes. In order to further elucidate the structural and electronic properties of the Janus Green, a series of hypothetical chromophores were designed. The ground and excited states of these structures were also studied and contrasted with the Janus Green.

Science Code : 20119  
Key Words : Janus Green, Excited State, DFT, MCSCF  
Page Number : 126  
Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Yavuz DEDE

## TEŞEKKÜR

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca desteğini hep hissettiğim, bu süreç boyuncaengin bilgi ve birikimlerini esirgemeyen, her daim yanımda olduğunu hissettiren, her sorun yaşadığımda yanına çekinmeden gidebildiğim, güler yüzünü ve samimiyetini bir an olsun eksik etmeyen, bana yol gösteren, iyi bir bilim insanı örneği olan ve öğrencisi olmaktan büyük gurur ve onur duyduğum ve duyacağım çok değerli danışmanım Doç. Dr. Yavuz DEDE'ye teşekkürü bir borç biliyor ve şükranlarımı sunuyorum. Hayatım boyunca minnettar olacağım.

Tez kapsamındaki deneysel verilerin sağlanması konusunda Bilkent Üniversitesi'nden Dr. Ferdi KARADAŞ ve ekibine teşekkürlerimi sunuyorum.

Yüksek lisans eğitimimde finansal desteğinden dolayı "TÜBİTAK-BİDEB 2210-A Genel Yurt İçi Yüksek Lisans Burs Programı"na teşekkür ederim. Yine finansal desteğinden dolayı 117Z337 kodlu TÜBİTAK-1001 projesine ve TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

CPU zamanı sunan TÜBİTAK ULAKBİM'e (Ulusal Akademik Ağ ve Bilgi Merkezi, TR-Grid) teşekkürlerimi sunarım.

Sorduğum her soruyu bıkmadan cevaplayan ve yol gösteren, kendisinden çok şey öğrendiğim Muhammed BÜYÜKTEMİZ'e, laboratuvarında bulunduğum süreç boyunca her türlü yardıma koşan, desteğini bir an bile esirgemeyen, her derdimi çözmeye çalışan Yıldız OCAK'a müteşekkirim. Gazi Üniversitesi'nde edindiğim ve destek olan bütün arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca aldığım her kararda yanımda olan, desteklerini esirgemeyen ve bugün olduğum kişi olmama yardım eden aileme; meraklı bir bilim insanı olmamı sağlayan annem Nermin YILDIZ'a, iyi bir okuyucu ve yardımsever olmamı sağlayan babam Mesut YILDIZ'a ve yol arkadaşım, bana hayatı öğreten ablam Beyza Merve YILDIZ'a teşekkürü borç bilirim. Nazımı çeken Busenur TURGUT'a ve çalıştığım her anda yanımda olan kedilerime sıcak dostlukları için müteşekkirim.

Bütün bu fırsatları ve eğitim hakkımı borçlu olduğum Ulu Önder Gazi Mustafa Kemal ATATÜRK'e hayatım boyunca minnettar olacak ve onun izinden gideceğim.

## İÇİNDEKİLER

|                                                                                  | Sayfa |
|----------------------------------------------------------------------------------|-------|
| ÖZET .....                                                                       | iv    |
| ABSTRACT.....                                                                    | v     |
| TEŞEKKÜR.....                                                                    | vi    |
| İÇİNDEKİLER .....                                                                | vii   |
| ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....                                                        | ix    |
| ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....                                                          | xi    |
| SİMGELER VE KISALTMALAR.....                                                     | xiv   |
| 1. GİRİŞ.....                                                                    | 1     |
| 2. KURAMSAL TEMELLER .....                                                       | 3     |
| 2.1. Işık-Madde Etkileşimi .....                                                 | 3     |
| 2.1.1. Elektromanyetik ışının genel özellikleri ve elektromanyetik spektrum .... | 3     |
| 2.1.2. Uyarılmış haller ve elektronik yüzeyler arası geçişler .....              | 4     |
| 2.1.3. Floresans ve fosforesans.....                                             | 6     |
| 2.2. Janus Yeşili Boyası.....                                                    | 7     |
| 3. GEREÇ VE YÖNTEM .....                                                         | 11    |
| 3.1. Kuantum Kimyası ve Schrödinger Denklemi .....                               | 11    |
| 3.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı.....                                             | 12    |
| 3.3. Potansiyel Enerji Yüzeyi .....                                              | 13    |
| 3.4. Elektronların Spini ve Slater Determinantı.....                             | 14    |
| 3.5. Hartre-Fock Teorisi (HF).....                                               | 15    |
| 3.6. Elektron Korelasyonu .....                                                  | 16    |
| 3.7. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi .....                                         | 17    |
| 3.7.1. Hohenberg-Kohn teorisi .....                                              | 17    |
| 3.7.2. Kohn-Sham teoremi.....                                                    | 18    |

|                                                                            | <b>Sayfa</b> |
|----------------------------------------------------------------------------|--------------|
| 3.8. Zamana Bağlı Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi.....                       | 19           |
| 3.9. Fonksiyonel Tanımı .....                                              | 20           |
| 3.9.1. Yerel yoğunluk yaklaşımı.....                                       | 20           |
| 3.9.2. Genelleştirilmiş gradiyent yaklaşımı .....                          | 21           |
| 3.9.3. Meta-GGA fonksiyonelleri.....                                       | 21           |
| 3.9.4. Hibrit fonksiyoneller .....                                         | 22           |
| 3.10. Temel Set .....                                                      | 22           |
| 3.11. Çok-Konfigürasyonlu Metodlar.....                                    | 25           |
| 3.12. Pertürbasyon Teorisi.....                                            | 26           |
| 3.13. Hesapsal Detaylar .....                                              | 27           |
| <b>4. BULGULAR.....</b>                                                    | <b>29</b>    |
| 4.1. Janus Yeşili Boyasının Geometri Optimizasyonu .....                   | 30           |
| 4.2. Janus Yeşili Boyasının TD-DFT Spektrumları.....                       | 43           |
| 4.3. Janus Yeşili Boyasının CASSCF Hesapları ile Uyarılmış Halleri .....   | 55           |
| 4.4. Janus Yeşili Boyasının Adyabatik ve Dikey Geçişleri .....             | 65           |
| <b>5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....</b>                                           | <b>73</b>    |
| <b>KAYNAKLAR .....</b>                                                     | <b>79</b>    |
| <b>EKLER.....</b>                                                          | <b>83</b>    |
| EK-1. JY'nin ve çalışılan yapıların geometri optimizasyonu.....            | 84           |
| EK-2. JY'nin ve çalışılan yapıların TD-DFT spektrumları ve detayları ..... | 99           |
| EK-3. JY'nin CASSCF hesap detayları.....                                   | 113          |
| EK-4. Kartezyen Koordinatlar .....                                         | 114          |
| <b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>                                                      | <b>125</b>   |

## ÇİZELGELERİN LİSTESİ

| Çizelge                                                                                                                                                                                  | Sayfa |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Çizelge 4.1. JY'nin farklı seviyelerde hesaplanmış HOMO-LUMO enerji farkı (eV ve nm).....                                                                                                | 31    |
| Çizelge 4.2. JY'nin farklı seviyelerdeki geometri optimizasyonları sonucu elde edilen dihedral açılar .....                                                                              | 32    |
| Çizelge 4.3. JY'nin triplet halinin farklı seviyelerde hesaplanan Mulliken spin yoğunlukları.....                                                                                        | 33    |
| Çizelge 4.4. Diazo köprüsü içeren yapıların (U)B3LYP/cc-pVTZ seviyesinde hesaplanan seçilmiş geometrik parametreleri (Å) .....                                                           | 35    |
| Çizelge 4.5. Diazo köprüsü içeren yapıların (U)B3LYP/cc-pVTZ seviyesinde hesaplanan triplet hallerinin Mulliken spin yoğunlukları.....                                                   | 36    |
| Çizelge 4.6. Diazo köprüsü içeren yapıların (U)B3LYP/cc-pVTZ seviyesinde hesaplanan singlet ve triplet hallerinin ESP atomik yükleri.....                                                | 36    |
| Çizelge 4.7. -C=C- köprüsü içeren yapıların (U)B3LYP/cc-pVTZ seviyesinde hesaplanan seçilmiş geometrik parametreleri (Å) .....                                                           | 40    |
| Çizelge 4.8. -C=C- köprüsü içeren yapıların (U)B3LYP/cc-pVTZ seviyesinde hesaplanan triplet halinin Mulliken spin yoğunlukları.....                                                      | 41    |
| Çizelge 4.9. -C=C- köprüsü içeren yapıların (U)B3LYP/cc-pVTZ seviyesinde hesaplanan singlet ve triplet hallerinin ESP atomik yükleri.....                                                | 41    |
| Çizelge 4.10. Farklı Aktif Uzaylarda Uyarılmış Hallerin Rölatif Enerjileri (eV·mol <sup>-1</sup> )                                                                                       | 56    |
| Çizelge 4.11. CAS(8,8)/6-31G(d)/(U)B3LYP/cc-pVTZ seviyesinde S <sub>0</sub> , S <sub>1</sub> , S <sub>2</sub> ve S <sub>3</sub> hallerinin doğal orbitalleri ve doluluk sayıları .....   | 57    |
| Çizelge 4.12. CAS(8,8)/6-31G(d)/(U)B3LYP/cc-pVTZ seviyesinde S <sub>0</sub> , T <sub>1</sub> ve T <sub>2</sub> hallerinin doğal orbitalleri ve doluluk sayıları .....                    | 58    |
| Çizelge 4.13. CAS(10,10)/6-31G(d)/(U)B3LYP/cc-pVTZ seviyesinde S <sub>0</sub> , S <sub>1</sub> , S <sub>2</sub> ve S <sub>3</sub> hallerinin doğal orbitalleri ve doluluk sayıları ..... | 59    |
| Çizelge 4.14. CAS(10,10)/6-31G(d)/(U)B3LYP/cc-pVTZ seviyesinde S <sub>0</sub> , T <sub>1</sub> ve T <sub>2</sub> hallerinin doğal orbitalleri ve doluluk sayıları .....                  | 60    |
| Çizelge 4.15. CAS(12,12)/6-31G(d)/(U)B3LYP/cc-pVTZ seviyesinde S <sub>0</sub> , S <sub>1</sub> , S <sub>2</sub> ve S <sub>3</sub> hallerinin doğal orbitalleri ve doluluk sayıları ..... | 61    |
| Çizelge 4.16. CAS(12,12)/6-31G(d)/(U)B3LYP/cc-pVTZ seviyesinde S <sub>0</sub> , T <sub>1</sub> ve T <sub>2</sub> hallerinin doğal orbitalleri ve doluluk sayıları .....                  | 62    |

| Çizelge                                                                                                                                              | Sayfa |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Çizelge 4.17. CAS(14,14)/6-31G(d)/(U)B3LYP/cc-pVTZ seviyesinde $S_0$ , $S_1$ , $S_2$ ve $S_3$ hallerinin doğal orbitalleri ve doluluk sayıları ..... | 63    |
| Çizelge 4.18. CAS(14,14)/6-31G(d)/(U)B3LYP/cc-pVTZ seviyesinde $S_0$ , $T_1$ ve $T_2$ hallerinin doğal orbitalleri ve doluluk sayıları .....         | 64    |
| Çizelge 4.19. CAS(8,8)/6-31G(d) seviyesinde $S_0$ , $T_1$ ve $S_1$ yüzeyleri arasındaki geçişlere ait rölatif enerjiler .....                        | 68    |
| Çizelge 4.20. CAS(8,8)/6-31G(d) seviyesinde $S_0$ , $T_1$ ve $S_1$ geometrilerinde $S_0$ halinin doğal orbitalleri ve doluluk sayıları .....         | 69    |
| Çizelge 4.21. CAS(8,8)/6-31G(d) seviyesinde $S_0$ , $T_1$ ve $S_1$ geometrilerinde $S_1$ halinin doğal orbitalleri ve doluluk sayıları .....         | 69    |
| Çizelge 4.22. CAS(8,8)/6-31G(d) seviyesinde $S_0$ , $T_1$ ve $S_1$ geometrilerinde $T_1$ halinin doğal orbitalleri ve doluluk sayıları .....         | 70    |

## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

| Şekil                                                                                                                                       | Sayfa |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Şekil 1.1. Janus yeşili (JY) boyasının yapısı.....                                                                                          | 1     |
| Şekil 1.2. Bu çalışmada tasarlanan yapılar .....                                                                                            | 2     |
| Şekil 2.1. Elektromanyetik Spektrum .....                                                                                                   | 4     |
| Şekil 2.2. Elektronik Haller .....                                                                                                          | 5     |
| Şekil 2.3. Elektronik Enerji Yüzeyleri Arası Geçişler .....                                                                                 | 6     |
| Şekil 2.4. Safranin T ve Janus Yeşili Boyaları .....                                                                                        | 9     |
| Şekil 2.5. JY'nin UV-Görünür Bölge Absorpsiyon Spektrumu .....                                                                              | 9     |
| Şekil 3.1. İki çekirdek-iki elektron sistemi için moleküler koordinat sistemi .....                                                         | 12    |
| Şekil 3.2. Potansiyel Enerji Yüzeyi .....                                                                                                   | 14    |
| Şekil 3.3. Üç GTO'nin lineer kombinasyonu ile 1s-STO'nin modellenmesi.....                                                                  | 23    |
| Şekil 3.4. Hidrojen 1s orbitallerinin antisimetrik kombinasyonu ile oksijen $p_x$ orbitalinin etkileşimi ile oluşan moleküler orbital ..... | 24    |
| Şekil 3.5. a) CASSCF metodunda orbitallerin tanımı, b) CAS(4,4) aktif uzayında singlet spin yüzeyinde olası bazı konfigürasyonlar.....      | 26    |
| Şekil 4.1. Janus Yeşili Boyası.....                                                                                                         | 29    |
| Şekil 4.2. Çalışmada tasarlanan yapılar .....                                                                                               | 29    |
| Şekil 4.3. JY'nin diazo köprüsüne ait dihedral açı .....                                                                                    | 32    |
| Şekil 4.4. JY'nin bölgeleri .....                                                                                                           | 33    |
| Şekil 4.5. JY'nin (U)B3LYP/cc-pVTZ seviyesinde hesaplanan singlet ve triplet hallerine ait bağ uzunlukları (Å) .....                        | 34    |
| Şekil 4.6. Diazo köprüsü içeren yapıların bölgelerinin şematik gösterimi .....                                                              | 35    |
| Şekil 4.7. 4a ve 4c yapılarının (U)B3LYP/cc-pVTZ seviyesinde hesaplanan seçilmiş geometrik parametrelerinin karşılaştırılması.....          | 37    |
| Şekil 4.8. 4a ve 4c yapılarının (U)B3LYP/cc-pVTZ seviyesinde hesaplanan önemli bulguları ve öncül orbitaller .....                          | 39    |
| Şekil 4.9. $-C=C-$ köprüsü içeren yapıların bölgelerinin şematik gösterimi .....                                                            | 40    |



| Şekil                                                                                                                                                                                                        | Sayfa |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Şekil 4.10. 3c ve 4c yapılarının (U)B3LYP/cc-pVTZ seviyesinde hesaplanan seçilmiş geometrik parametrelerinin karşılaştırılması.....                                                                          | 42    |
| Şekil 4.11. 3c ve 4c yapılarının (U)B3LYP/cc-pVTZ seviyesinde hesaplanan önemli bulguları ve öncül orbitalleri .....                                                                                         | 43    |
| Şekil 4.12. JY'nin deneysel ve teorik absorpsiyon spektrumları.....                                                                                                                                          | 44    |
| Şekil 4.13. JY'nin (U)B3LYP/cc-pVTZ//cc-pVTZ seviyesinde singlet halde hesaplanan TD-DFT uyarılmaları ve ilişkili molekül orbitalleri.....                                                                   | 45    |
| Şekil 4.14. JY'nin (U)PBE1PBE/cc-pVTZ//(U)B3LYP/cc-pVTZ seviyesinde singlet halde hesaplanan TD-DFT uyarılmaları ve ilişkili molekül orbitalleri .....                                                       | 47    |
| Şekil 4.15. 1a-3a ve 2a-4a moleküllerinin (U)B3LYP/cc-pVTZ//cc-pVTZ seviyesinde hesaplanan TD-DFT spektrumları.....                                                                                          | 48    |
| Şekil 4.16. 2a ve 4a moleküllerinin (U)B3LYP/cc-pVTZ//cc-pVTZ seviyesinde hesaplanan uyarılma karakterleri.....                                                                                              | 49    |
| Şekil 4.17. 1a-2a, 1b-2b, 1c-2c ve 3a-4a moleküllerinin (U)B3LYP/cc-pVTZ//cc-pVTZ seviyesinde hesaplanan TD-DFT spektrumları .....                                                                           | 50    |
| Şekil 4.18. 2a ve 4a moleküllerinin (U)B3LYP/cc-pVTZ//cc-pVTZ seviyesinde hesaplanan uyarılma karakterleri.....                                                                                              | 51    |
| Şekil 4.19. 3b-4b ve 3c-4c moleküllerinin (U)B3LYP/cc-pVTZ//cc-pVTZ seviyesinde hesaplanan TD-DFT spektrumları.....                                                                                          | 52    |
| Şekil 4.20. 3b ve 4b moleküllerinin (U)B3LYP/cc-pVTZ//cc-pVTZ seviyesinde hesaplanan uyarılma karakterleri.....                                                                                              | 53    |
| Şekil 4.21. 3b-4b ve 3c-4c moleküllerinin (U)B3LYP/cc-pVTZ//cc-pVTZ seviyesinde hesaplanan TD-DFT spektrumları.....                                                                                          | 54    |
| Şekil 4.22. 2c ve 4c moleküllerinin (U)B3LYP/cc-pVTZ//cc-pVTZ seviyesinde hesaplanan uyarılma karakterleri.....                                                                                              | 55    |
| Şekil 4.23. CAS(8,8)/6-31G(d)/(U)B3LYP/cc-pVTZ seviyesinde S <sub>0</sub> , S <sub>1</sub> , S <sub>2</sub> , S <sub>3</sub> , T <sub>1</sub> ve T <sub>2</sub> hallerinin dalga fonksiyonu detayları .....  | 58    |
| Şekil 4.24. CAS(10,10)/6-31G(d)/(U)B3LYP/cc-pVTZ seviyesinde S <sub>0</sub> , S <sub>1</sub> , S <sub>2</sub> , S <sub>3</sub> , T <sub>1</sub> ve T <sub>2</sub> hallerinin dalga fonksiyonu detayları..... | 60    |
| Şekil 4.25. CAS(12,12)/6-31G(d)/(U)B3LYP/cc-pVTZ seviyesinde S <sub>0</sub> , S <sub>1</sub> , S <sub>2</sub> , S <sub>3</sub> , T <sub>1</sub> ve T <sub>2</sub> hallerinin dalga fonksiyonu detayları..... | 62    |
| Şekil 4.26. CAS(14,14)/6-31G(d)/(U)B3LYP/cc-pVTZ seviyesinde S <sub>0</sub> , S <sub>1</sub> , S <sub>2</sub> , S <sub>3</sub> , T <sub>1</sub> ve T <sub>2</sub> hallerinin dalga fonksiyonu detayları..... | 64    |

| Şekil                                                                                                                                                         | Sayfa |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Şekil 4.27. DFT ((U)B3LYP/cc-pVTZ) ve CASSCF (CAS(8,8)/6-31G(d)) metotları ile elde edilen temel singlet hal geometrilerinin karşılaştırılması .....          | 65    |
| Şekil 4.28. DFT ((U)B3LYP/cc-pVTZ) ve CASSCF (CAS(8,8)/6-31G(d)) metotları ile elde edilen temel triplet hal geometrilerinin karşılaştırılması .....          | 66    |
| Şekil 4.29. DFT ((U)B3LYP/cc-pVTZ) ve CASSCF (CAS(8,8)/6-31G(d)) metotları ile elde edilen $S_0$ ve $T_1$ geometrileri değişimlerinin karşılaştırılması ..... | 67    |
| Şekil 4.30. JY'nin $S_0$ , $T_1$ ve $S_1$ hallerinin CAS(8,8)/6-31G(d) seviyesinde hesaplanan geometrilerinin karşılaştırılması .....                         | 68    |
| Şekil 4.31. CAS(8,8)/6-31G(d) seviyesinde $S_0$ , $T_1$ ve $S_1$ yüzeyleri arasındaki geçişlere ait dalga fonksiyonu detayları .....                          | 70    |
| Şekil 4.32. CAS(8,8)/6-31G(d) seviyesinde $S_0$ - $T_1$ - $S_1$ yüzeyleri arasındaki adyabatik ve dikey geçişler .....                                        | 71    |
| Şekil 4.33. Deneysel Fotolüminesans Spektrumu.....                                                                                                            | 72    |

## SİMGELER VE KISALTMALAR

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

### Simgeler

### Açıklamalar

|              |                                |
|--------------|--------------------------------|
| $\text{\AA}$ | Ångstrom (10 <sup>-10</sup> m) |
| $ck$         | Konfigürasyon katsayısı        |
| $\hat{H}$    | Hamiltonian Operatörü          |
| $m_s$        | Spin Kuantum Sayısı            |
| $\Psi$       | Dalga Fonksiyonu               |

### Kısaltmalar

### Açıklamalar

|                |                                                                                                                                                                                         |
|----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>AU</b>      | Atomic Unit (Atomik Birim)                                                                                                                                                              |
| <b>B3LYP</b>   | Becke's three-parameter hybrid functional with Lee-Yang-Parr correlation functional (Becke'nin Lee-Yang-Parr korelasyon fonksiyoneli ile birlikte üç parametrelili hibrit fonksiyoneli) |
| <b>CAS</b>     | Complete Active Space (Tam Aktif Uzay)                                                                                                                                                  |
| <b>CASSCF</b>  | Complete Active Space Self-Consistent Field (Tam Aktif Uzay Öz-Uyumlu Alan)                                                                                                             |
| <b>CC</b>      | Coupled-Cluster                                                                                                                                                                         |
| <b>cc-pVTZ</b> | Correlation Consistent Polarized Valence Triple Zeta                                                                                                                                    |
| <b>CI</b>      | Configuration Interaction (Konfigürasyon Etkileşimi)                                                                                                                                    |
| <b>CSFs</b>    | Configuration State Functions                                                                                                                                                           |
| <b>DFT</b>     | Density Functional Theory (Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi)                                                                                                                               |
| <b>DNA</b>     | Deoksiribo Nükleik Asit                                                                                                                                                                 |
| <b>DZ</b>      | Double Zeta                                                                                                                                                                             |
| <b>DZP</b>     | Double Zeta plus Polarization                                                                                                                                                           |
| <b>ECP</b>     | Effective Core Potential (Etkin Çekirdek Yüğü)                                                                                                                                          |
| <b>eV</b>      | Elektronvolt                                                                                                                                                                            |
| <b>GGA</b>     | Generalized Gradient Approximation (Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı)                                                                                                                |

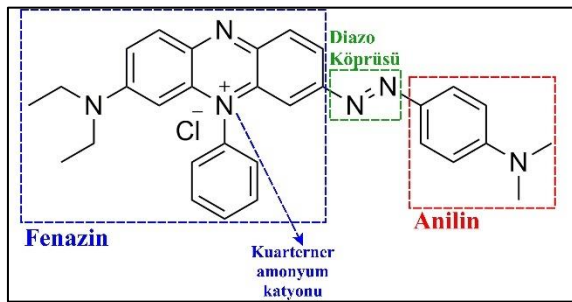
| <b>Kısaltmalar</b> | <b>Açıklamalar</b>                                                                    |
|--------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>GTO</b>         | Gaussian Type Orbital (Gaussian Tipi Orbital)                                         |
| <b>HF</b>          | Hartree-Fock                                                                          |
| <b>HOMO</b>        | Highest Occupied Molecular Orbital                                                    |
| <b>JY</b>          | Janus Yeşili                                                                          |
| <b>LDA</b>         | Local Density Approximation (Yerel Yoğunluk Yaklaşımı)                                |
| <b>LSDA</b>        | Local Spin-Density Approximation (Yerel Spin Yoğunluk Yaklaşımı)                      |
| <b>LUMO</b>        | Lowest Unoccupied Molecular Orbital                                                   |
| <b>MCSCF</b>       | Multiconfigurational Self-Consistent Field (Çok Konfigürasyonlu Öz-Uyumlu Alan)       |
| <b>MP</b>          | Møller-Plesset                                                                        |
| <b>NOON</b>        | Natural Orbital Occupancy Number (Doğal Orbital Doluluk Sayısı)                       |
| <b>RHF</b>         | Restricted Hartree-Fock (Spin Kısıtlı Hartree-Fock)                                   |
| <b>SCF</b>         | Self-Consistent Field (Öz-Uyumlu Alan)                                                |
| <b>STO</b>         | Slater Type Orbital (Slater Tipi Orbital)                                             |
| <b>TD-DFT</b>      | Time-Dependent Density Functional Theory (Zamana Bağlı Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi) |
| <b>TZ</b>          | Triple Zeta                                                                           |
| <b>TZ2P</b>        | Triple Zeta plus Double Polarization                                                  |
| <b>UHF</b>         | Unrestricted Hartree-Fock (Spin Kısıtsız Hartree-Fock)                                |

## 1. GİRİŞ

Işık ve madde etkileşimi literatürde geniş bir yere sahiptir. Işık ile moleküler hareket [1], fotokataliz [2-3], fotodinamik terapi [4-6], kanser tanısı ve tedavisi [7], biyolojik sistemlerdeki enzimatik aktiviteler [8-9], optogenetik [10] gibi alanlar ışık madde etkileşimini temel alır. Bu alanların gelişimi ve pratik uygulamaları ışık-madde etkileşiminin iyi anlaşılmasıyla mümkündür.

Bir kromoforun veya boyanın ışıkla etkileşimi sonucu oluşan uyarılmış hallerinin elektronik yapıları spektroskopi ile incelenebilir. Spektroskopik yöntemlerdeki gelişmelerle birlikte uyarılmış haller hakkında önemli bilgiler edinilebilse de uyarılmış hallerin kısa ömürlü olması deneysel bir dezavantajdır. Öte yandan kuantum kimyasal teknikler uyarılmış hallerin incelenebilmesi konusunda önemli avantajlara sahiptir. Uyarılmış hallere ait geometrik parametreler, elektronik yapı detayları ve bu haller arasındaki dönüşümler kuantum kimyası ile detaylı incelenebilir.

Janus yeşili boyası (JY) yüksek  $\pi$  elektronu yoğunluğuna sahip bir heterosiklik halkadan, diazo ( $-N=N-$ ) köprüsünden ve bu köprüye bağlı N,N-dimetilanilinden oluşmaktadır. Fenazin halkasında bir kuarterner amonyum katyonu bulunmaktadır ve bu tuzun anyonu klorürdür. Şekil 1.1’de JY’nin yapısı gösterilmektedir.

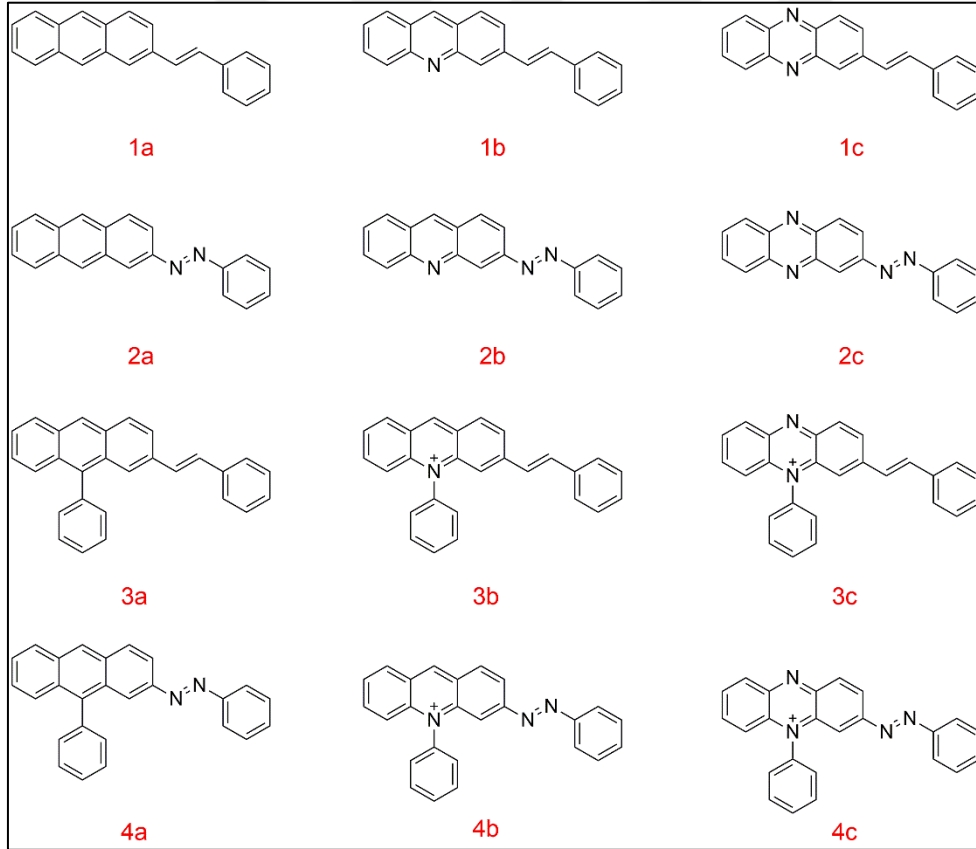


Şekil 1.1. Janus yeşili (JY) boyasının yapısı

Bu boya ilk defa 1899 yılında, canlıdan çıkarılan hücre veya dokuları zarar vermeden boyayabilen supravital bir boya olarak tanıtılmıştır [11]. Supravital belirteç olarak kullanımının yanı sıra DNA tayininde [12], güçlü adsorpsiyon ve indirgenme davranışları sebebiyle elektrokaplama alanında da [13] kullanılan bir boyadır. Yakın tarihte yapılan bir

çalışmada JY, su oksidasyonu için tasarlanan boyaya duyarlı fotoanotta organik ligand olarak kullanılmış ve elektron transferlerindeki rolüyle çekmiştir [14].

Bu tez çalışmasında JY'nin elektronik yapısının aydınlatılması amaçlanmıştır. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (*Density Functional Theory, (DFT)*), Zamana Bağlı Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (*Time-Dependent Density Functional Theory, (TD-DFT)*), Tam Aktif Uzak Öz-Uyumlu Alan (*Complete Active Space Self-Consistent Field, (CASSCF)*) metotları ile JY'nin temel ve uyarılmış halleri modellenmiştir. JY'nin yapısal ve elektronik özelliklerinin anlaşılması için JY'nin fenazin halkasında ve diazo köprüsünde modifikasyonlar yaparak yeni yapılar oluşturulmuş (Şekil 1.2.) ve bu yapıların temel halleri DFT ile ve uyarılmış halleri TD-DFT ile incelenmiştir. Sonuçlar Bulgular bölümünde detaylarıyla verilmiştir.



Şekil 1.2. Bu çalışmada tasarlanan yapılar

## 2. KURAMSAL TEMELLER

### 2.1. Işık-Madde Etkileşimi

Spektroskopik yöntemler bir madde hakkında bilgi edinmek için kimyada en çok kullanılan yöntemlerdir. Spektroskopi, maddenin elektromanyetik dalgayı (veya ışığı) soğurmasını veya yaymasını inceler. Bir başka deyişle spektroskopi, madde ve elektromanyetik dalga arasındaki etkileşimleri inceler. Spektroskopik yöntemlerle atomik, moleküler veya makro boyutlarda çalışılabilir.

Bir maddenin soğurduğu frekans dizisi absorpsiyon spektrumu olarak adlandırılır. Bunun tersine, yaydığı frekans dizisine de emisyon spektrumu denir. Bir dizi ayırık frekans dizisinden oluşan spektrum çizgi spektrumu, sürekli bir frekans aralığını kapsayan spektrum ise sürekli spektrum olarak adlandırılır. Bir molekülün elektronik seviyeleri arasındaki fark titreşim seviyeleri arasındaki farktan oldukça büyüktür. Benzer şekilde titreşim seviyeleri arasındaki fark da dönme seviyeleri arasındaki farktan büyüktür. Bu sebeptendir ki elektronik geçişler, titreşim seviyeleri arasındaki geçişler ve dönme seviyeleri arasındaki geçişler elektromanyetik ışının farklı bölgeleri ile ilişkilidir, dolayısıyla farklı spektroskopik metotlarla incelenir.

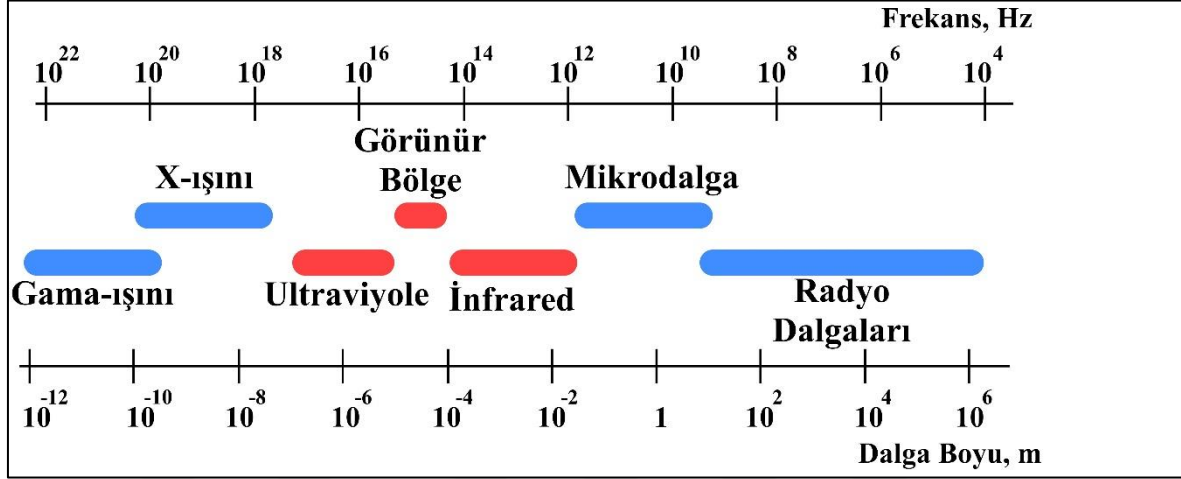
Bütün bu metotları anlayabilmek ve hatta geliştirebilmek için madde ile ışık etkileşiminin iyi anlaşılması gerekir. Bu da ışığın doğasının iyi bilinmesiyle mümkün olabilir. Bir madde elektromanyetik ışına maruz bırakıldığında ışının elektrik alanı moleküle zamanla değişen bir kuvvet uygular. Bu etkileşim spektroskopinin ana konusudur.

#### 2.1.1. Elektromanyetik ışının genel özellikleri ve elektromanyetik spektrum

Elektromanyetik dalga, salınım yapan manyetik ve elektrik alanlardan oluşmaktadır. Bu alanlar hem birbirlerine hem de dalganın hareketine dik konumdadır. Elektromanyetik dalga; dalga boyu, frekans ve genlik parametreleri ile tanımlanır.

Geniş bir frekans ve dalga boyu aralığında tanımlanan elektromanyetik spektrum ve belli bölgeleri Şekil 2.1.'de gösterilmiştir. Bu bölgeler arasında keskin bir sınır yoktur. Bu geniş

spektrumda ancak 400 nm ile 800 nm arasındaki dalga boyuna sahip elektromanyetik ışıma insan gözü ile görülebilir. Bu bölge Görünür Bölge olarak adlandırılır.



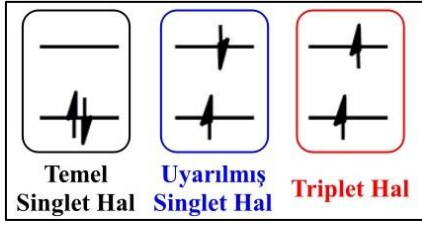
Şekil 2.1. Elektromanyetik Spektrum [15]

### 2.1.2. Uyarılmış haller ve elektronik yüzeyler arası geçişler

Pauli dışarlama ilkesi, herhangi iki elektronun dört kuantum sayısının birden aynı olamayacağını belirtir [16]. Bu ilkenin fiziksel anlamı bir orbitalde en fazla iki elektron bulunabildiği ve bu elektronların zıt spinli olmak zorunda olduğudur.

Spin çokluğu (*spin multiplicity*);  $S$ , toplam spin kuantum sayısı olmak üzere  $2S+1$  ile tanımlanır. Singlet hal spin çokluğunun 1 olduğu elektronik haldir. Bu halde sistemdeki alfa ve beta elektronlarının sayısı eşittir. Singlet temel halde, bir elektronun daha yüksek enerjili boş orbitallere geçişiyle elektronun spinindeki değişikliğe bağlı olarak singlet veya triplet uyarılmış haller oluşabilir. Yüksek enerjili orbitale geçen elektronun spini değişmemişse oluşan hal uyarılmış singlet haldir. Uyarılma sonucu yüksek enerjili orbitale geçen elektronun spin değiştirmesiyle eşleşmemiş elektronlar paralel spinde bulunur. Bu durumda spin çokluğu 3'tür ve bu hal triplet haldir. Şekil 2.2.'de elektronik haller şematik olarak gösterilmiştir.

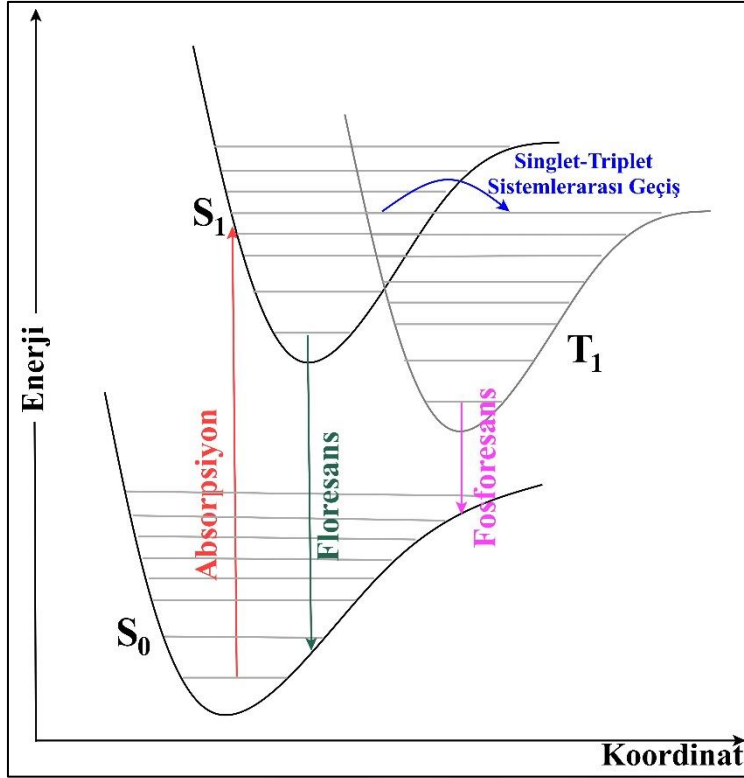




Şekil 2.2. Elektronik Haller

Uyarılmış singlet hal ile triplet hal arasında önemli farklar bulunmaktadır. Genel olarak triplet bir uyarılmış halin ömrü  $10^{-4}$  ile birkaç saniye arasında değişmekteyken uyarılmış bir singlet halin ömrü  $10^{-8}$  saniye civarındadır [15].

Şekil 2.3.'te bir sistemin elektronik yüzeyleri arasındaki geçişler şematik olarak gösterilmiştir. Diyagramda temel hal  $S_0$  ile belirtilen singlet haldir.  $S_1$ ; birinci uyarılmış singlet hali,  $T_1$ ; birinci uyarılmış triplet hali temsil eder. Diyagramdaki yatay çizgiler titreşim enerji düzeylerini belirtir. Temel elektronik haldeki bir molekülün ışığı soğurmasıyla uyarılmış singlet halin titreşim düzeylerine uyarılma gerçekleşir. Bu uyarılma molekülün nükleer konumunun değişmediği dikey bir uyarılma ve Franck-Condon (FC) uyarılması olarak adlandırılır. FC'den bulunduğu yüzeydeki en düşük enerjili titreşim seviyesine hızla geçer. Aynı elektronik hal içindeki temel titreşim düzeyine geçiş titreşimsel durulma olarak adlandırılır. Bu olay çok kısa sürede ( $10^{-12}$  s veya daha az) ve ışımasız gerçekleşir. Bu geçiş sırasında bulunduğu haldeki titreşim enerji düzeyleri ile triplet haldeki titreşim enerji düzeylerinin örtüşmesi sistemlerarası geçişi mümkün kılar. Sistemlerarası geçiş çoklukları farklı olan iki hal arasında gerçekleşir ( $S_1 \rightarrow T_1$ ). Bu geçiş spin ve orbital etkileşiminin daha fazla olduğu ağır atomları (iyot, brom gibi) içeren moleküllerde daha yaygındır [15].



Şekil 2.3. Elektronik Enerji Yüzeyleri Arası Geçişler

FC uyarılması sonrasında gerçekleşen titreşimsel durulma sonucu molekül farklı spin yüzeylerinde bulunabilir,  $S_1$  ve  $T_1$ . Bu yüzeylerden temel singlet hale ışımalı geçişte floresans ve fosforesans tanımları önemlidir.

### 2.1.3. Floresans ve fosforesans

Singlet uyarılmış halden singlet temel hale ışımalı geçiş floresans olarak adlandırılırken triplet uyarılmış halden singlet temel hale ışımalı gerçekleşen sönmelenmeye fosforesans denir. Fosforesans  $10^{-4}$ - $10$  saniye arasında gerçekleşir. Öte yandan floresans  $10^{-8}$  saniye civarında tamamlanır [15].

250 nm'den daha düşük dalga boylarındaki ultraviyole ışınların absorpsiyonu sonucu floresans çok nadirdir. Bu dalga boylarındaki ışınlar bir organik moleküldeki bağların kırılmasına sebep olabilecek enerjiye sahiptirler. Bu sebeple  $\sigma^* \rightarrow \sigma$  geçişi ile floresans çok nadir gerçekleşir. Genelde emisyon moleküle bağlı olarak  $\pi^* \rightarrow \pi$  veya  $\pi^* \rightarrow n$  geçişleri ile gerçekleşir.

Uyarılmış bir molekül genelde bir seri titreşim durulması ve iç dönüşümlerle ışımasız şekilde en düşük enerjili uyarılmış hale geçer. Işımalı durulmanın en düşük enerjili uyarılmış halden gerçekleşmesi Kasha kuralı olarak adlandırılır [17].

## 2.2. Janus Yeşili Boyası

Janus, Roma mitolojisinin önemli tanrılarından. Janus tanrısının biri sağa diğeri sola bakan iki çehresi vardır. Mitolojide “kapıların koruyucusu” olarak kabul edilmesinin sebebi koruduğu kapıların da kendisi gibi iki yöne bakıyor olmasıdır [18]. Janus Yeşili boyasının mevcut oksijen miktarına göre renk değiştiriyor olması, Janus ismini almasına sebep olmuştur. Boyanın asıl rengi koyu yeşil/kahverengi iken oksijen yokluğunda boya pembe renkli olmaktadır.

JY ilk defa 1899 yılında Michaelis tarafından supravital bir boya olarak tanıtılmıştır [11]. 1953 yılında Showcare kimyasalların ve ilaçların toksik etkilerini araştırmak için JY boyasını belirteç olarak kullanmış ve bu boyanın diğer boyalara kıyasla daha etkin bir supravital belirteç olduğunu raporlamıştır [19]. Nuyts ve arkadaşları deterjanların [20], Weidner ve arkadaşları ise kadmiyum klorürün [21] kornea endotelyumuna etkilerini JY’nin supravital belirteç özelliğinden faydalanarak incelemişlerdir. Raspotnig ve arkadaşları JY’yi sitotoksiste çalışmalarında yine aynı sebeple kullanmış ve hücre sayımı gerçekleştirmişlerdir [22]. Ghazi-Khansari ve arkadaşları parakuatin rat karaciğer mitokondrisine toksik etkisini yine bu boyayı kullanarak incelemişlerdir [23]. Bütün bu supravital çalışmalarda JY’nin yalnızca mitokondriyle etkileşmesi, geri dönüştürülebilir bir boyama sağlaması, farklı kültür formatlarını ve boyutlarını boyayabilmesi, stabil ve hızlı bir boyama sağlaması sebepleriyle JY’nin avantajlı bir boya olduğu raporlanmıştır.

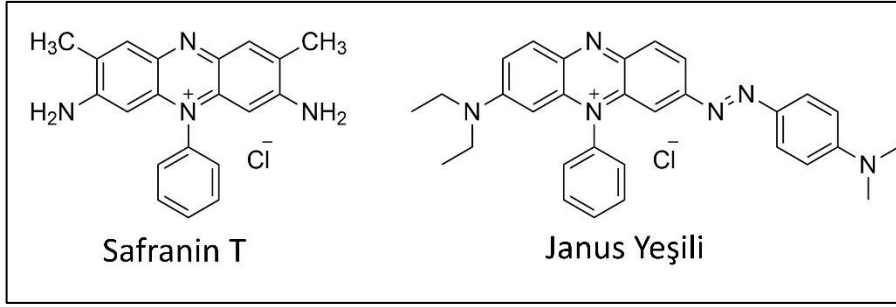
Supravital boya kullanımının yanı sıra DNA tayininde de kullanımı literatürde mevcuttur. 2000 yılında Huang ve arkadaşlarının yayınladığı çalışmada JY, DNA tayini için kullanılmıştır. DNA’nın görünür bölgede absorpsiyonu yoktur. Bu sebeple DNA, JY ile etkileştirilmiş ve DNA’nın görünür bölgede tayini mümkün kılınmıştır [12]. DNA’nın bu şekilde boyanması, mutasyon tespiti, karmaşık biyolojik problemlerin anlaşılması, moleküler tanı konularında kullanılabilir.

Hücre içi çalışmaların yanında JY'nin güçlü adsorpsiyon ve indirgenme davranışlarının önemli rol aldığı çalışmalar da yapılmıştır.

2007 yılında yayınlanan Bonancea ve arkadaşlarının çalışmasında JY'nin elektrokimyasal ve fotokatalitik parçalanması SERS (*Surface-enhanced Raman Scattering*) ile aydınlatılmıştır. Yapılan kırmızı lazer ile uyarma deneyi sonucunda azo ve fenazin bölgelerine ait bantlar gözlenmiştir. Raman spektroskopisi ile analiz sonucunda 670 nm'de beklenmedik bir şekilde iki set maksimum değere rastlanmıştır. Kırmızı lazer uyarılması sonucu gözlenen bantlar bu şekilde açıklanmıştır. Bu sonuçlarla geçişin azo ve fenazin bölgeleri arasında yük-transferi şeklinde gerçekleştiği ileri sürülmüştür. Aynı zamanda elektrokimyasal çalışmalar sonucu boyanın indirgenme ürünü ile fotokimyasal bozunma ürünü arasındaki benzerliğin dikkat çekici olduğu raporlanmıştır [24].

Li ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada JY'nin fenazin halkası üzerindeki yüksek elektron yoğunluğu sayesinde boyanın katodik yüzeye kolayca adsorbe olup indirgenebildiği, bu sayede bakır kaplamalarında kullanılabileceği raporlanmıştır. Aynı zamanda JY'nin indirgenmesiyle boyanın N=N çift bağ bölgesinden ayrılarak iki ürünün oluştuğu gösterilmiştir [13].

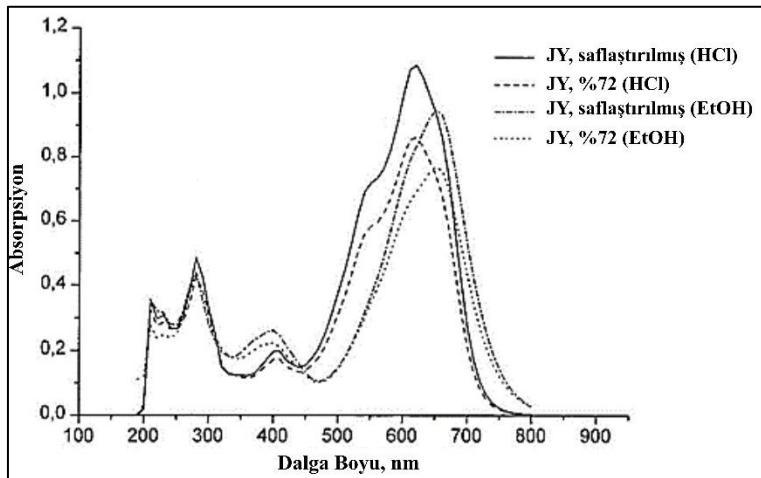
Wang ve arkadaşları Safranin T ve JY boyalarının (Şekil 2.4.) bakırın elektrokaplanmasındaki etkilerini yapısal benzerlikleri sebebiyle karşılaştırmalı incelemişlerdir. Safranin T'nin katodik polarizasyona etkisinin zayıf olduğunu JY'nin ise güçlü bir polarizasyon sağladığını gözlemlemişlerdir. JY ile bakır yüzeyi arasındaki elektron transferinin Safranin T'ye kıyasla daha olası olduğunu, bu sebeple katodik yüzeydeki adsorpsiyonun çok daha kuvvetli olduğunu kuantum kimyasal hesaplarla desteklemişlerdir [25].



Şekil 2.4. Safranin T ve Janus Yeşili Boyaları

Ulusoy Ghobadi ve arkadaşlarının çalışmasında su oksidasyonu için boyaya duyarlı fotoanot tasarlanmıştır. Kobalt ve metilen mavisini temelli fotoanotta kullanılacak organik liganda karar vermek için formal pozitif yüklü azot atomu içeren piridil temelli bir seri ligand kuantum kimyasal metotlarla detaylı incelenmiş ve JY'nin geniş bir absorpsiyon aralığına sahip olması sebebiyle hedef için uygun bir boya olduğuna karar verilmiştir. Kobalt bölgesinden Metilen mavisine, demirden JY'ye elektron transferi gerçekleşmiş ve kobalt bölgesinin su oksidasyonu için katalitik aktivasyonu gerçekleşmiştir. Böylece kobalt bölgesi katalitik su oksidasyonu prosesinde elektron verici grup olarak davranmış ve elektron akışını sağlamıştır [14].

Şekil 2.5.'te JY'nin deneysel UV-Görünür bölge absorpsiyon spektrumu verilmiştir. Etanolde çözülmüş JY'nin 650 nm, 400 nm, 280 nm ve 225 nm'de olmak üzere dört absorpsiyonu vardır [22]. Geniş bir absorpsiyon bandına sahip olması bir avantajdır.



Şekil 2.5. JY'nin UV-Görünür Bölge Absorpsiyon Spektrumu [22]

JY'nin birçok kullanım alanı mevcuttur. Benzer alanlarda kullanılan boyalarla ilgili çok fazla çalışma varken literatürde JY ile ilgili bir boşluk söz konusudur. Bu tez çalışmasının amacı, JY'nin yapısal, enerjistik ve elektronik özelliklerini kuantum kimyasal hesaplamalarla incelemektir.



### 3. GEREÇ VE YÖNTEM

#### 3.1. Kuantum Kimyası ve Schrödinger Denklemi

Makroskopik sistemlerin hareket kanunları olarak bilinen klasik mekanik 17. yüzyıl sonlarında Isaac Newton tarafından açıklanmıştır. Ancak klasik mekanik elektron, çekirdek gibi çok küçük sistemleri açıklamakta yetersiz kalmaktadır. Bu küçük sistemlerin davranışlarının açıklanabilmesi kuantum mekaniği ile mümkündür. Kuantum mekaniğinin temelleri Young'ın çift yarık kırınımı (1801), Planck'ın siyah cisim ışıması (1901), ve fotoelektrik etki (1905) deneyleri sonucunda ışığın doğasının araştırılmasıyla atılmıştır [26]. Kuantum mekaniğinin temel eşitliği Erwin Schrödinger tarafından tanımlanan dalga denklemidir [27]. Schrödinger denklemi, konum, kütle, toplam enerji ve potansiyel enerji ile sistemi tanımlar. Denklem,  $\Psi$  dalga fonksiyonu üzerine kurulmuştur (Eş. 3.1). Eşitlikteki  $\hat{H}$ , toplam enerjiyi veren Hamiltonian operatörü;  $\Psi$ , dalga fonksiyonu; E ise enerji öz-değeridir.

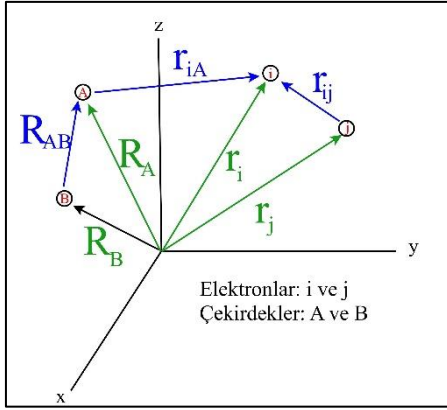
$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (3.1)$$

N elektronlu, M çekirdekli bir sistem için Hamiltonian operatörü

$$\hat{H} = T_e + T_n + V_{en} + V_{ee} + V_{nn}$$

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (3.2)$$

şeklinde yazılır. Bu denklemde  $M_A$ , A çekirdeğinin kütlelerini;  $Z_A$  ve  $Z_B$ , sırasıyla A ve B çekirdeklerinin atom numaralarını;  $r_{iA}$ , i elektronu ve A çekirdeği arasındaki uzaklığı;  $r_{ij}$ , i ve j elektronları arasındaki uzaklığı;  $R_{AB}$ , A ve B çekirdekleri arasındaki uzaklığı;  $\nabla$  ise Laplace işlemcisini tanımlar. Tanımlanan uzaklıkların şematik gösterimi Şekil 3.1.'deki gibidir. Eşitlik 3.2.'deki  $T_e$  elektronların kinetik enerjisini,  $T_n$  çekirdeklerin kinetik enerjisini,  $V_{en}$  elektron-çekirdek etkileşimini,  $V_{ee}$  ve  $V_{nn}$  ise sırasıyla elektron-elektron ve çekirdek-çekirdek etkileşimini temsil eder.



Şekil 3.1. İki çekirdek-iki elektron sistemi için moleküler koordinat sistemi

Kuantum kimyası, kuantum mekaniğinin kimya alanındaki problemlere uygulanmasıdır. Kimyasal bağ, spektral fenomenler, moleküler reaktivlik gibi kimyanın temel problemlerinin anlaşılmasında kuantum kimyası devrimsel niteliktedir.

### 3.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Çekirdeğin elektrona kıyasla çok daha ağır olması, çok daha yavaş hareket etmesine sebep olur. Bu gerekçeyle çekirdek, elektronun yanında hareketsiz kabul edilebilir. Bu,

$$\Psi \approx \Psi_{el} \Psi_{çek} \quad (3.3)$$

yaklaşımını yapmayı mümkün kılar. Born-Oppenheimer yaklaşımı sistemin dalga fonksiyonunun elektronik ve nükleer kısım olarak yazılabilmesi (Eş. 3.3.) varsayımına dayanmaktadır. Schrödinger denkleminin elektronik ve nükleer olmak üzere ikiye ayrılmasına Born-Oppenheimer yaklaşımı denir. Bu yaklaşımda çekirdeğin kinetik enerjisi ihmal edilir ve çekirdek-çekirdek etkileşiminden kaynaklanan potansiyel enerji sabit kabul edilir. Sonuçta Hamiltonian operatörü Eş. 3.4.'teki gibi modifiye edilmiş olur.

$$\hat{H}_{el} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.4)$$



Bu operatör elektronik Hamiltonian operatörü olarak adlandırılır. Schrödinger denklemi

$$\hat{H}_{el}\Psi = E_{el}\Psi \quad (3.5)$$

şeklinde ifade edilebilir. Elektronik dalga fonksiyonu elektronların konumuna bağlıdır ve çekirdeğin konumu fonksiyonda parametrik olarak yer alır.

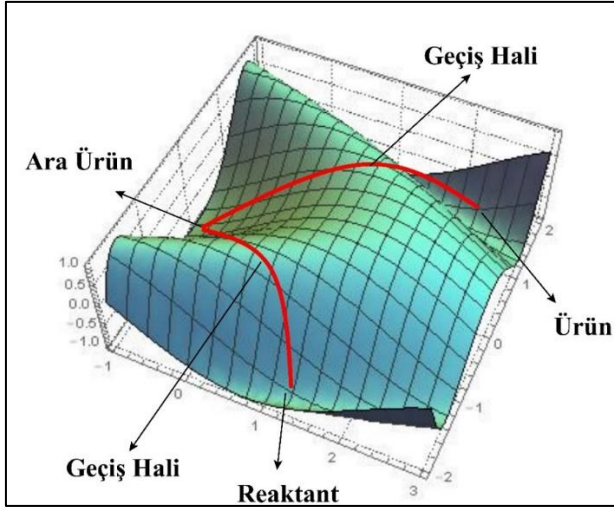
$$\Psi_{el} = \Psi_{el}(\{r_i\}; \{R_A\}) \quad (3.6)$$

### 3.3. Potansiyel Enerji Yüzeyi

Potansiyel enerji yüzeyi (*Potential Energy Surface, (PES)*), bir molekülün enerjisi ile geometrisi arasındaki ilişkiyi gösteren bir hiperyüzeydir. PES, reaksiyon mekanizması ile ilgili tüm teorik çalışmaların temel taşıdır. Potansiyel enerji yüzeyi ile yapısal parametreler, enerji, reaktivite, spektrum ve moleküler hareket gibi birçok önemli terim hakkında bilgi sahibi olunur.

PES, denge geometrilerine karşılık gelen lokal minimumları ve geçiş haline karşılık gelen eyer noktalarını içerir. Enerji ifadesinin birinci türevinin sıfır olduğu noktalar durağan nokta (*stationary point*) olarak adlandırılır. Bu noktalardaki ikinci türevin değeri pozitif ise bu nokta lokal minimumdur. İkinci türevin negatif olduğu noktalar maksimum olarak adlandırılır. Birinci dereceden eyer noktaları reaksiyondaki en düşük bariyeri gösterir, bu noktalar geçiş hali (*transition state, (TS)*) olarak adlandırılır. Daha yüksek dereceli eyer noktalarının fiziksel bir karşılığı yoktur.

Potansiyel enerji yüzeyi oluşturulurken iç koordinatlardan yararlanılabilir. PES, N atomlu ( $N \geq 3$ ) doğrusal olmayan bir molekül için  $3N-6$ , doğrusal bir molekül için  $3N-5$  koordinatlıdır. Şekil 3.2.'de iki iç koordinattaki değişim ile enerjinin değişimini veren şematik bir PES gösterilmektedir.



Şekil 3.2. Potansiyel Enerji Yüzeyi

### 3.4. Elektronların Spini ve Slater Determinantı

Otto Stern ve Walther Gerlach gümüş katyonları ile yaptıkları deneyler sonucunda manyetik alanda beklenmedik bir yarıma gözlemlerler [28]. Pauli bu durumu dördüncü kuantum sayısı olan spin kuantum sayısını ( $m_s$ ) tanımlayarak açıklar. Spin kuantum sayısının iki değeri olabilir;  $+1/2$  ve  $-1/2$ . Bu değerler alfa ve beta olarak gösterilir. Alfa ve beta birbirlerine göre ortonormaldir.

$$\begin{aligned} \langle \alpha | \alpha \rangle &= \langle \beta | \beta \rangle = 1 \\ \langle \alpha | \beta \rangle &= \langle \beta | \alpha \rangle = 0 \end{aligned} \quad (3.7)$$

Sonuçta dalga fonksiyonu elektronların hem konumuna hem de spinine bağlı yazılır. Dalga fonksiyonu antisimetrik olmalıdır. Dalga fonksiyonunun antisimetrik olması iki elektronun yer değiştirmesiyle dalga fonksiyonunun işaret değiştirmesi anlamına gelir. Dalga fonksiyonunun antisimetrik yazılmasının bir yolu fonksiyonun Slater determinantı şeklinde tanımlanmasıdır [29]. N elektronlu bir sistem için genelleştirilmiş Slater determinantı

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = (N!)^{-\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} \varphi_i(x_1) & \varphi_j(x_1) & \cdots & \varphi_k(x_1) \\ \varphi_i(x_2) & \varphi_j(x_2) & & \varphi_k(x_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \varphi_i(x_N) & \varphi_j(x_N) & \cdots & \varphi_k(x_N) \end{vmatrix} \quad (3.8)$$

şeklinde yazılır. Eşitlikteki  $(N!)^{-\frac{1}{2}}$  normalizasyon katsayısıdır. Slater determinantında iki satırın yer değiştirmesi, determinantın işaretinin değişmesine neden olur (Antisimetri Prensibi). Bir elektronun aynı spin orbitali paylaşması determinantın sıfır olmasına sebep olur, bu da iki elektronun aynı spin orbitalinde bulunamayacağını gösterir (Pauli Dışarlama İlkesi).

Normalizasyon katsayısını da içeren Slater determinantı diagonal elemanlar ile kısa notasyonla yazılabilir.

$$\begin{aligned}\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) &= |\varphi_i(x_1)\varphi_j(x_2) \dots \varphi_k(x_N) > \\ \Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) &= |\varphi_i\varphi_j \dots \varphi_k >\end{aligned}\tag{3.9}$$

### 3.5. Hartre-Fock Teorisi (HF)

Temel haldeki N elektronlu bir sistemin dalga fonksiyonu Slater determinantı şeklinde yazılabilir.

$$|\Psi_0 > = |\varphi_1\varphi_2 \dots \varphi_N >\tag{3.10}$$

Varyasyon prensibi, bu fonksiyonel formunun en iyi dalga fonksiyonunun mümkün olan en düşük enerjiyi veren fonksiyon olduğunu belirtir. Bir başka deyişle koşulları sağlayan herhangi bir dalga fonksiyonu seçildiğinde, bu fonksiyon ile hesaplanan enerji ( $E'$ ), gerçek temel hal enerjisi olan  $E_0$ 'dan küçük olamaz.

$$\begin{aligned}E_0 &= \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \\ E' &\geq E_0\end{aligned}\tag{3.11}$$

Dalga fonksiyonundaki esneklik spin orbitallerin seçimidir. Spin orbitallerin seçimi ile enerjiyi minimize eden eşitlik Hartree-Fock eşitliğidir. Hartree-Fock yaklaşımının özü, karmaşık çok elektronlu sistemlerdeki elektron-elektron etkileşiminin ortalama bir değer ile çözülmesidir.

$$\begin{aligned}\hat{f}(i)\varphi(x_i) &= E\varphi(x_i) \\ \hat{f} &= T_e + V_{en} + V^{HF}\end{aligned}\tag{3.12}$$

Bu eşitlikte  $\hat{f}$ , Fock operatörü;  $\varphi$ ,  $\hat{f}$  operatörünün öz-fonksiyonu;  $E$ , orbitalin enerjisi;  $V^{HF}$  ise Hartree-Fock potansiyelidir. HF potansiyeli bir elektrona diğer elektronlar tarafından uygulanan potansiyel olarak tanımlanır.

Hartree-Fock eşitliği lineer değildir ve çözümü iteratif yapılıdır. Bu iteratif çözüm öz-uyumlu alan (*Self-Consistent Field, (SCF)*) olarak adlandırılan nümerik bir çözümdür.

HF, spin kısıtlı (*Restricted Hartree-Fock, (RHF)*) ve kısıtsız (*Unrestricted Hartree-Fock, UHF*) olarak çözülebilir. RHF, orbitallerde bütün orbitallerin eşleşmiş olduğu durumlarda; UHF, orbitallerde eşleşmemiş elektron veya elektronların bulunduğu durumlarda kullanılır [30].

### 3.6. Elektron Korelasyonu

Hartree-Fock metodu ile hesaplanan enerjiler hafif atomlarda yaklaşık %0,5'lik hata ile hesaplanır ve bu oran nümerik olarak önemli olmamakla birlikte kimyasal olarak oldukça ciddi bir hatadır. Örneğin, karbon atomunun enerjisi bu metot ile 5 eV'lik bir hata ile yaklaşık -1000 eV olarak hesaplanır. Oldukça kuvvetli bir kimyasal bağa sahip azot gazının bağ enerjisi yaklaşık 6 eV'dir. Kimyasal bağlarla ilgilenen bir alanda hesaplanan bu hata oldukça fazladır. Bu Hartree-Fock metodunda enerjinin elektronlar arası etkileşimin ortalama hesaplanmasından kaynaklanır. Ancak elektronlar arasındaki anlık etkileşimler de dikkate alınmalıdır. Elektronlar birbirlerinden uzak durma eğilimindedirler. İki elektronlu bir sistemde elektronlardan biri çekirdeğe yakınsa diğer elektronun çekirdekten uzak olması enerjik olarak daha elverişlidir. Gerçekte de elektronlar birbirleri ile etkileşim (korelasyon) içinde hareket ederler. Hartree-Fock enerjisi sistemin gerçek enerjisinin üzerindedir ve HF enerjisi ile gerçek enerji arasındaki fark korelasyon enerjisi olarak tanımlanır [16].

Hartree-Fock metodunun bu korelasyonu dikkate almamasından kaynaklanan hataların elimine edilebilmesi için Konfigürasyon Etkileşimi (*Configuration Interaction, (CI)*), Çok Konfigürasyonlu Öz-Uyumlu Alan (*Multi-Configuration Self-Consistent Field, (MCSCF)*),

*Coupled-Cluster* (CC) ve Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (*Density Functional Theory*, (DFT)) gibi metotlar geliştirilmiştir. Bu Hartree-Fock sonrası metotlar sistemleri tanımlamada ve enerjilerini daha doğru hesaplamada başarılı olmakla birlikte bilgisayar zamanı bakımından masraflı olabilmektedir. Özellikle çok atomlu sistemlerde uygulanması her zaman mümkün olmayabilmektedir.

### 3.7. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi

Yoğunluk fonksiyonel teorisi sistemin dalga fonksiyonu yerine elektron olasılık yoğunluğunu kullanır. Çok elektronlu bir moleküldeki herhangi bir elektronun,  $x$ ,  $y$ ,  $z$  noktasında bulunan  $dx$ ,  $dy$ ,  $dz$  kenarlarına sahip kutu şeklindeki bir bölgede bulunma olasılığı  $\rho(x,y,z)dx dy dz$  ile tanımlanır. Yoğunluk fonksiyoneli teorisinin temelleri 1964 yılında Pierre Hohenberg ve Walter Kohn tarafından ispatlanmış bir teori ile atılmıştır.

#### 3.7.1. Hohenberg-Kohn teorisi

Hohenberg ve Kohn'un teorisine göre temel haldeki bir sistemin enerjisi temel hal elektron yoğunluğundan ( $\rho$ ) elde edilebilir [31]. Bu durumda temel hal elektronik enerjisinin ( $E_{th}$ ) elektron yoğunluğunun bir fonksiyoneli olduğu söylenebilir.

$$E_{th} = E_{th}[\rho] \quad (3.13)$$

Elektronik Hamiltonian operatöründe elektronların kinetik enerjisi ve elektron-elektron etkileşiminden kaynaklanan potansiyel enerji, elektron sayısının bilinmesiyle hesaplanabilir. Ancak elektron-çekirdek etkileşiminden kaynaklanan potansiyel, çekirdeğin yüküne ve konumuna bağlı bir fonksiyondur. Bu nicelik, elektronlara dahil olmayan parçacıklar tarafından oluşturulan alanların varlığından kaynaklandığından harici potansiyel (*external potential*,  $V_{ex}$ ) olarak adlandırılır.

$$E_0 = T_e[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + E_{Ne}[\rho_0] \quad (3.14)$$

Hohenberg ve Kohn temel hal elektron yoğunluğu ile harici potansiyel arasında birebir eşleşen bir ilişki olduğunu kanıtlamıştır. Elektron yoğunluğunun bulunmasıyla bu elektron yoğunluğuna özgü harici bir potansiyel yazılabilir. Bu potansiyelin birebir eşleşiyor

olmasıyla sistem için yazılan Hamiltonian da birebir eşleşmiş olur. Böylece temel hal enerjisi hesaplanabilir. Ancak burada iki problem vardır. Birincisi, elektron yoğunluğundan harici potansiyel ifadesi yazmak için bir prosedür yoktur. Harici potansiyel, elektron yoğunluğunun bir fonksiyoneli şeklinde tanımlanır. İkinci problem ise Hamiltonian'ın yazılması problemin geleneksel yolla çözülmesi gerekliliğini değiştirmez. Bu sebeple Hohenberg ve Kohn ikinci teoremlerini öne sürmüşlerdir. Bu teoremden yaklaşık bir elektron yoğunluğu fonksiyonu önerilir ve çözüm için varyasyon metodu uygulanır.

$$E_{0,yaklaşık} \geq E_0 \quad (3.15)$$

Enerji ifadesi, elektronların kinetik enerjisi, elektron-çekirdek etkileşiminden kaynaklanan potansiyel enerji ve elektron-elektron etkileşiminden kaynaklanan potansiyel enerji terimlerini içerir. Elektron-elektron etkileşim terimi Coulomb (J) ve değiş-tokuş korelasyon ( $E_{xc}$ ) terimlerine ayrılabilir.

$$E_{DFT}[\rho] = T_e[\rho] + E_{Ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (3.16)$$

### 3.7.2. Kohn-Sham teoremi

Hohenberg-Kohn teoremleri temel hal elektron yoğunluğundan temel hal enerjisinin nasıl hesaplanacağı hakkında bir şey söyleyemez. 1965 yılında Kohn ve Sham bunun için pratik bir metot geliştirmişlerdir [32]. Bu metotta hayali bir referans sistem kullanılır. Bu hayali sistem ile ilgilenilen sistemin elektron sayıları aynıdır. Referans sistemde, gerçek sistemden farklı olarak, elektronlar birbirleriyle etkileşmez ve her bir elektron aynı  $V_s$  potansiyeline maruz kalır. Burada  $V_s$ 'nin aynı olması gerçek sistem elektron yoğunluğu ile referans sistemdeki elektron yoğunluğunu eşit kılar. Referans sistemde elektronlar birbirleriyle etkileşim içinde olmadıkları için Hamiltonian,

$$\hat{H}_s = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V_{si} \quad (3.17)$$

şeklinde düzenlenir. Referans sistemde taneciklerin birbirleriyle etkileşmemesi sebebiyle spin kısıtları ve antisimetri koşulları ihmal edilebilir. Böylece bu sistemin dalga fonksiyonu

tek-elektron uzay dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak yazılabilir. Spin kısıtlarının ve antisimetri koşullarının sağlanması için bu sistemin dalga fonksiyonu, her bir elektron için bir tane spin orbitalinden oluşan Slater determinantı olarak yazılır.

$$\hat{f}_{KS}\varphi_i = E_i\varphi_i \quad (3.18)$$

Eşitlikteki  $\hat{f}_{KS}$  Kohn-Sham operatörünü ifade eder. Sonuçta DFT’de yazılan enerji ifadesi

$$E = T[\rho_0] + E_{NE}[\rho_0] + J[\rho_0] + E_{XC}[\rho_0] \quad (3.19)$$

şeklindedir. Burada kritik olan değiş-tokuş korelasyon enerjisidir ( $E_{XC}$ ). Değiş-tokuş korelasyon enerjisinin karşılığı için değişik yaklaşımlar mevcuttur.

### 3.8. Zamana Bağlı Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi

Moleküllerin uyarılmış halleri hakkında bilgi sahibi olmak için yaygın kullanılan yöntemlerden biri Zamana Bağlı Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (Time-Dependent Density Functional Theory, (TD-DFT)). Bu metotta, Kohn-Sham orbital enerjileri ve değiş-tokuş integralleri Hamiltonian matrisinde yer alır.

Bu metotta temel elektronik haldeki bir moleküle dış elektrik alan uygulandığı varsayılır. Uygulanan elektrik alanın elektron yoğunluğuna ( $\rho$ ) etkisi  $j$  uyarılmış hal ve temel hal arasındaki enerji farkına ( $E_j - E_0$ ) bağlıdır.  $j$  uyarılmış elektronik hal ile temel hal arasındaki enerji farkı ( $E_j - E_0$ ) ve bu uyarılmış hale geçişin olasılığı hesaplanabilir. Böylece bir absorpsiyon spektrumu hesaplanmış olur.

TD-DFT genellikle düşük enerjili uyarılmış hallerde daha gerçekçi sonuçlar verir. Yüksek enerjili uyarılmış hallerin tanımlanmasındaki temel problem enerjisi yüksek Kohn-Sham orbitallerinin iyi tanımlanamıyor olmasıdır. Yapılan çalışmalar uyarılma enerjisinin iyonlaşma potansiyelinden önemli ölçüde düşük olduğunda ve Kohn-Sham orbitallerinin pozitif öz-değerler almadığı durumlarda sonuçların daha güvenilir olduğunu göstermiştir [33].

### 3.9. Fonksiyonel Tanımı

Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisine göre yazılan enerji eşitliğindeki değiş-tokuş-korelasyon enerjisi ifadesi çeşitli yaklaşımlar ile parametrize edilerek yazılır. Bu yaklaşımlar, Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (*Local Density Approximation, (LDA)*), Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (*Generalized Gradient Approximation, (GGA)*), meta-GGA ve Hibrit yöntemler başlıkları altında toplanabilir.

#### 3.9.1. Yerel yoğunluk yaklaşımı

Kohn ve Sham, elektron yoğunluğunun konum ile çok yavaş değiştiğini ve değiş-tokuş korelasyon enerji ifadesinin

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho) dr \quad (3.20)$$

şeklinde yazılabileceğini öne sürmüşlerdir.  $\epsilon_{xc}(\rho)$ , değiş-tokuş ve korelasyon enerjisinin homojen bir elektron gaz bulutundaki her bir elektron için elektron yoğunluğuna bağlı tanımıdır. Kohn ve Sham aynı zamanda LDA yaklaşımı ile  $\epsilon_{xc}(\rho)$  ifadesinin değiş-tokuş ve korelasyon enerjilerinin toplamı olarak yazılabileceğini göstermişlerdir.

$$\epsilon_{xc}(\rho) = \epsilon_x(\rho) + \epsilon_c(\rho) \quad (3.21)$$

Bu fonksiyonelin de ayrılabilceğini gösterir.

$$E_{XC}^{LDA} = E_X^{LDA} + E_C^{LDA} \quad (3.22)$$

Açık kabuk (*open shell*) sistemlerde bu yaklaşım Yerel Spin Yoğunluk Yaklaşımı (*Local Spin-Density Approximation, (LSDA)*) olarak revize edilir. LDA'da elektronlar orbitallerde ters spinli eşleşmiş olarak bulunurken LSDA'da bu elektronların farklı Kohn-Sham orbitallerinde ve farklı spinlerde bulunmalarına izin verilir.



### 3.9.2. Genelleştirilmiş gradiyent yaklaşımı

Elektron yoğunluğunun konumla değişiminin tanımlanmasını iyileştirmek amacıyla spine bağlı elektron yoğunluklarının türevleri de fonksiyoneli tanımlamada kullanılır.

$$E_{xc}^{GGA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int f(\rho^\alpha(r), \rho^\beta(r), \nabla\rho^\alpha(r), \nabla\rho^\beta(r))dr \quad (3.23)$$

Eşitlikteki  $\rho^\alpha$  ve  $\rho^\beta$  spine bağlı elektron yoğunlukları,  $\nabla\rho^\alpha$  ve  $\nabla\rho^\beta$  ise bu ifadelerin birinci türevleridir.

LDA fonksiyoneli, elektron yoğunluğunu yalnızca konuma göre tanımladığı için lokal bir fonksiyoneldir. Öte yandan GGA fonksiyoneli yarı-lokal (*semilocal*) bir fonksiyoneldir. LDA’da olduğu gibi GGA fonksiyoneli de değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyonellerine ayrıştırılabilir.

$$E_{xc}^{GGA} = E_X^{GGA} + E_C^{GGA} \quad (3.24)$$

En çok kullanılan GGA değiş-tokuş fonksiyonelleri; Perdew ve Wang’ın 1986’da ürettikleri PW86, PWx86 [34]; Becke’nin 1988’de ürettiği B88, Bx88, Becke88 veya B [35] fonksiyonelleridir.

Literatürde sık kullanılan korelasyon fonksiyonellerine Lee-Yang-Parr (LYP) [36]; Perdew’in yayınladığı P86 veya Pc86 [37]; Perdew ve Wang’ın ürettiği PW91 veya PWC91 [38] fonksiyonelleri örnek verilebilir.

### 3.9.3. Meta-GGA fonksiyonelleri

GGA fonksiyoneli temel-hal elektron yoğunluğuna ve onun birinci türevine bağlıdır. GGA’yı geliştirmek amacıyla elektron yoğunluğunun ikinci türevinin ve/veya kinetik enerji yoğunluğunun da eklenmesiyle meta-GGA fonksiyonelleri elde edilir.

$$E_{xc}^{MGGA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int f(\rho^\alpha, \rho^\beta, \nabla\rho^\alpha, \nabla\rho^\beta, \nabla^2\rho^\alpha, \nabla^2\rho^\beta, \tau_\alpha, \tau_\beta)dr \quad (3.25)$$

Eşitlikteki  $\rho^\alpha$  ve  $\rho^\beta$  spine bağlı elektron yoğunlukları,  $\nabla\rho^\alpha$  ve  $\nabla\rho^\beta$  bu ifadelerin birinci türevleri,  $\nabla^2\rho^\alpha$  ve  $\nabla^2\rho^\beta$  ikinci türevleri,  $\tau_\alpha$  ve  $\tau_\beta$  kinetik enerji yoğunluklarıdır.

Sık kullanılan meta-GGA fonksiyonellerine Becke'nin geliştirdiği B95 [39] ve B98 [40] fonksiyonelleri örnek verilebilir.

### 3.9.4. Hibrit fonksiyoneller

Kuantum kimyasında en yaygın kullanılan fonksiyoneller hibrit fonksiyonellerdir. Hibrit fonksiyoneller Hartree-Fock değiş-tokuş enerjisi ile DFT değiş-tokuş korelasyon fonksiyonellerinin birlikte kullanılmasıyla elde edilir. Literatürde çok sık karşılaşılan B3LYP [36, 41-43] fonksiyoneli,

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a)E_x^{LSDA} + aE_x^{HF} + b\Delta E_x^{B88} + (1 - c)E_c^{LSDA} + a_cE_c^{LYP} \quad (3.26)$$

şeklinde tanımlanmıştır. Eşitlikteki denel parametrelerin değerleri  $a = 0,20$ ;  $b = 0,72$ ;  $c = 0,81$ 'dir.  $\Delta E_x^{B88} = E_x^{B88} - E_x^{LSDA}$  olarak tanımlanmıştır.

Literatürde sık kullanılan diğer hibrit fonksiyonellere Handy ve ekibinin ürettiği CAM-B3LYP [44]; Head-Gordon ve ekibinin ürettiği  $\omega$ B97XD [45]; Perdew, Burke ve Ernzerhof tarafından üretilen PBE1PBE [46] fonksiyonelleri örnek verilebilir.

### 3.10. Temel Set

Moleküler orbitaller, atomik orbitallerin lineer kombinasyonu (*Linear Combination of Atomic Orbitals, (LCAO)*) ile ifade edilir.

$$\phi_i = \sum_a c_{ai}\chi_a \quad (3.27)$$

Eşitlikte,  $\phi_i$ , moleküler orbitali;  $c_{ai}$ , orbital katsayılarını;  $\chi_a$ , atomik orbitalleri tanımlar. Atomik orbitaller bir atom için HF denkleminin çözümü ile bulunur. Dalga fonksiyonun

oluşturulması için kullanılan fonksiyonlara temel set denir. İki tip temel set vardır: Slater Tipi Orbitaller (STO) ve Gaussian Tipi Orbitaller (GTO) [16].

Slater Tipi Orbitaller,

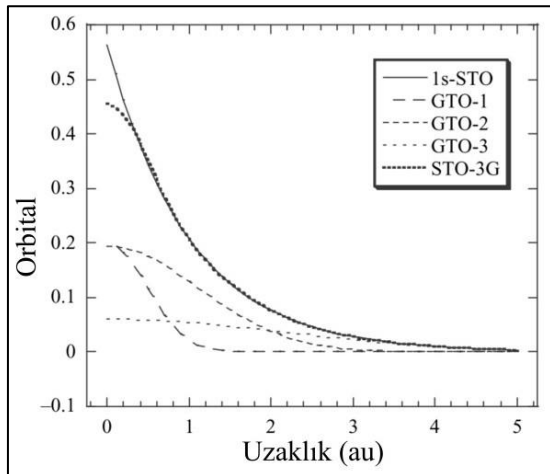
$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{n-1}e^{-\zeta r} \quad (3.28)$$

formundadır.  $n$ ,  $l$  ve  $m$  kuantum sayıları;  $\zeta$ , orbital sabiti;  $N$ , normalizasyon katsayısıdır.

Gaussian Tipi Orbitaller,

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{(2n-2-l)}e^{-\zeta r^2} \quad (3.29)$$

formundadır. GTO'ler  $r^2$ 'ye ekponansiyel bağıllığıyla STO'lerden farklıdır. Bu farklılık  $r=0$ 'da sistemi nasıl tanımladıklarıyla ilgilidir. Slater tipi orbitaller  $r=0$ 'da bir süreksiz türeve sahiptir. Öte yandan Gaussian tipi orbitaller  $r=0$ 'da bir eğime sahiptir. Fiziksel olarak STO daha anlamlı olmakla birlikte, GTO'ler hesapsal kolaylığı sebebiyle tercih edilir ve yaygın kullanılırlar. Bir Slater tipi orbitali taklit etmek amacıyla 4-5 Gaussian tipi orbitalin toplanması hesaplama maliyeti açısından STO'ya göre daha kullanışlıdır (Şekil 3.3).



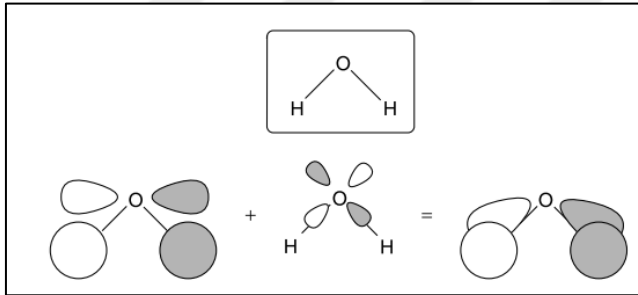
Şekil 3.3. Üç GTO'nin lineer kombinasyonu ile 1s-STO'nin modellenmesi (“Jensen, F. (2006), Introduction to Computational Chemistry” kitabından alıntıdır.) [47]

Mümkün olan en az sayıda fonksiyon sayısı minimum temel set olarak tanımlanır. Bu, hidrojen ve helyum atomları için yalnızca bir s-fonksiyonudur. Periyodik tablodaki birinci

sıra elementleri için 2 tane s-fonksiyonuna ( $1s$ ,  $2s$ ) ve 3 tane p-fonksiyonuna ( $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$ ) karşılık gelir. DZ (*Double Zeta*) temel setleri minimum temel settteki her bir temel fonksiyonun iki kez yazılmasıyla, TZ (*Triple Zeta*) temel setleri ise bu fonksiyonların üç kez yazılmasıyla elde edilir ve bu sayı genişletilebilir. Örneğin, birinci sıra elementleri için bir DZ temel seti 4 s-fonksiyonu ( $1s$ ,  $1s'$ ,  $2s$ ,  $2s'$ ) ve 6 p-fonksiyonu ( $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$ ,  $2p_x'$ ,  $2p_y'$ ,  $2p_z'$ ) ile tanımlanır. Ancak genelde valans elektronların bulunduğu orbitallerin daha fazla fonksiyonla tanımlanması tercih edilir.

Temel setlerin geliştirilmesi için uygulanan bir diğer yöntem polarizasyon fonksiyonu olarak tanımlanan yüksek açısal momentuma sahip fonksiyonların eklenmesidir. DZ fonksiyonlara tek bir polarizasyon fonksiyon seti eklenmesiyle DZP (*Double Zeta plus Polarization*) tipi temel setler elde edilir. TZ fonksiyonlarına iki set polarizasyon fonksiyonu eklenerek TZ2P (*Triple Zeta plus Double Polarization*) tipi temel setler oluşturulur.

Su molekülünde O–H bağı tanımlamak için oksijene eklenen d-fonksiyonunun p-fonksiyonunu nasıl polarize ettiği Şekil 3.4'te şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.4. Hidrojen 1s orbitallerinin antisimetrik kombinasyonu ile oksijen  $p_x$  orbitalinin etkileşimi ile oluşan moleküler orbital (“Cramer, C. J. (2002), *Essentials of Computational Chemistry; Theories and Models*” kitabından alıntıdır)[48]

Özellikle yüksek enerjili moleküler orbitallere elektron geçişleri ile oluşan uyarılmış hallerle ilgilenildiğinde bu orbitallerdeki elektron yoğunluğunu tanımlama esnekliğine sahip olmayan temel setlerle yapılan hesaplar önemli hatalar içerebilmektedir. Bu sebeple temel setlere difüz temel fonksiyonları eklenerek bu esneklik kazandırılır ve eklenen bu fonksiyon “+” ile belirtilir.

Korelasyon tutarlı (*correlation-consistent*, cc-) temel setler yalnızca HF metodu ile değil aynı zamanda elektron korelasyonunu içeren metotlarla da varyasyonel olarak optimize edilmiş temel setlerdir. Bu temel setler valans elektronlarının korelasyon enerjilerinin iyileştirilmesi için tasarlanmışlardır. cc-pVDZ, cc-pVTZ, cc-PVQZ, cc-pV5Z ve cc-pV6Z (*correlation consistent polarized Valence Double/Triple/Quadruple/Quintuple/Sextuple Zeta*) temel setleri mevcuttur ve bu sayılar valans elektronları için ayırma derecesini verir. cc-pVNZ Duning tipi temel setlerde tüm atomlara eklenen difüz fonksiyonları “aug” ön eki ile belirtilir.

Son olarak bahsedilmesi gereken temel set yaklaşımı etkin çekirdek yükü (*Effective Core Potential*, (ECP)) yaklaşımıdır. Bu yaklaşımla kimyasal olaylarda rol sahibi olmayan iç kabuk elektronları ortalama bir potansiyel ile temsil edilir. Böylece sistemde hesaba dahil edilen elektron sayısı azalmış olur ve hesap kolaylaşır.

### 3.11. Çok-Konfigürasyonlu Metodlar

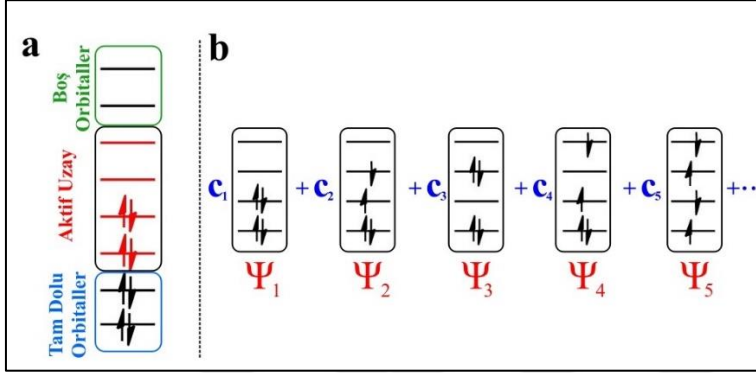
HF dalga fonksiyonunu oluşturan tek Slater determinantı kapalı kabuk (*closed-shell*) singlet atom ve molekülleri tanımlayabilir. Ancak radikalleri, uyarılmış halleri, geçiş hallerini tanımlamak için HF tek Slater determinantını kullanmak hatalara yol açar. Bu gibi durumlarda çok konfigürasyonlu öz-uyumlu alan dalga fonksiyonu (*Multi Configurational Self-Consistent Field*, (MCSCF)) tanımlanır [49].

$$\phi = \sum c_K \Psi_K \quad (3.30)$$

$\phi$ , MCSCF dalga fonksiyonunu;  $\Psi_K$ , konfigürasyon dalga fonksiyonunu;  $c_K$  ise konfigürasyon katsayısını temsil eder. MCSCF dalga fonksiyonu konfigürasyonların lineer kombinasyonu (*Configuration State Functions*, CSFs) şeklinde yazılır. Her bir CSF elektronların orbitallere nasıl yerleştiğini tanımlar. MCSCF yönteminde en büyük problem konfigürasyon seçimidir. En yaygın kullanılan yaklaşım CASSCF (*Complete Active Space Self-Consistent Field*) metodudur. Bu yöntemde aktif ve inaktif moleküler orbitaller tanımlanır ve böylece çözülmesi gereken determinant sayısı azalmış olur. Aynı zamanda CASSCF açılımını en kısa şekilde çözebilecek bir orbital seti hesaplanır. Çözüm sırasında

bu orbitaller de optimize edilir. Tanımlanan aktif uzayda (Şekil 3.5.a) tam CI (*full-configuration interaction*) açılımı yapılır.

CAS(n,m) gösterimi n elektronun m orbitale yerleşmesinin bütün olasılıklarını tanımlar. CAS(4,4) için bazı konfigürasyonlar Şekil 3.5.b’de gösterilmiştir.



Şekil 3.5. a) CASSCF metodunda orbitallerin tanımı, b) CAS(4,4) aktif uzayında singlet spin yüzeyinde olası bazı konfigürasyonlar

Tanımlanan CSF sayısı CAS(2,2) için 3; CAS(6,6) için 175; CAS(12,12) için 226512’dir. Aktif uzayda tanımlanan elektron ve orbital sayısı arttıkça olası konfigürasyon sayısı artar. Bu da hesapsal zorluklara neden olur.

### 3.12. Pertürbasyon Teorisi

Pertürbasyon metodunda Hamiltonian operatörü  $\hat{H}_0$  ve  $H'$  operatörlerine bölünür.  $\hat{H}_0$ , bilinen ve pertürbe olmamış kısım (*Unperturbed Hamiltonian*);  $H'$ , pertürbasyon Hamiltonian’ı (*Perturbed Hamiltonian*),  $\lambda$  pertürbasyonun büyüklüğünü tanımlayan parametredir.

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda H' \quad (3.31)$$

Taylor serisi açılımı ile enerji ve dalga fonksiyonları,  $\lambda$  pertürbasyon terimine bağlı yazılabilir.

$$\begin{aligned}
 E &= \lambda^0 E_0 + \lambda^1 E_1 + \lambda^2 E_2 + \lambda^3 E_3 + \dots \\
 \Psi &= \lambda^0 \Psi_0 + \lambda^1 \Psi_1 + \lambda^2 \Psi_2 + \lambda^3 \Psi_3 + \dots
 \end{aligned}
 \tag{3.32}$$

Møller-Plesset yaklaşımı [50] ile  $\hat{H}_0$  tek elektron Fock operatörlerinin toplamı olarak yazılır. Bu operatör dalga fonksiyonuna uygulandığında tam dolu orbitallerin enerjilerinin toplamını verir. Bu sıfırıncı dereceden çözümdür (MP0). İkinci derece Møller-Plesset (MP2) literatürde yaygın kullanılan hızlı bir metottur. Daha yüksek derecelerde (MP3, MP4...MPn) çözümler de yapılabilmekle beraber bilgisayar zamanı bakımından pahalı yöntemlerdir.

### 3.13. Hesapsal Detaylar

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi kullanılarak JY'nin singlet ve triplet hallerinin farklı seviyelerde geometri optimizasyonu yapılmıştır. Deneysel HOMO-LUMO enerji farkı ile en uyumlu sonuçları B3LYP [36, 41-43] ve PBE1PBE [46] fonksiyonellerinin spin kısıtsız halleri ile yapılan hesaplar vermiştir. (U)B3LYP/cc-pVTZ seviyesinde elde edilen singlet hal geometrisi kullanılarak farklı seviyelerde TD-DFT hesapları yapılmıştır. Bu hesaplarda PCM (*Polarizable Continuum Model*) solvent modeli ile dielektrik sabiti 24,852 olan etanol solventinin parametreleri kullanılmıştır. Deneysel UV-GB Absorpsiyon Spektrumu ile en uyumlu sonuçları B3LYP ve PBE1PBE fonksiyonelleri vermiştir.

JY'nin fenazin halkasında ve diazo köprüsündeki modifikasyonlarla tasarlanan yapıların (U)B3LYP/Def2TZV ve (U)B3LYP/cc-pVTZ seviyelerinde singlet ve triplet hal geometri optimizasyonları yapılmıştır. (U)B3LYP/cc-pVTZ seviyesinde elde edilen singlet hal geometrileri ile yine PCM ve etanol solventinin parametreleri kullanılarak (U)B3LYP/cc-pVTZ seviyesinde TD-DFT hesapları yapılmış ve bu yapıların uyarılmış hal karakterleri incelenmiştir.

JY'nin uyarılmış halleri CASSCF metodu ile de çalışılmıştır. (U)B3LYP/cc-pVTZ seviyesinde elde edilen singlet hal geometrisi kullanılarak  $S_0$ ,  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$ ,  $T_1$  ve  $T_2$  hallerinin CASSCF hesapları yapılmıştır. Dört farklı büyüklükte aktif uzay tanımlanmıştır. Parantez içindeki ilk sayı elektron sayısını, ikinci sayı orbital sayısını vermek üzere; CAS(8,8), CAS(10,10), CAS(12,12) ve CAS(14,14) aktif uzaylarında 6-31G(d) temel seti ile tek nokta enerji hesapları yapılmıştır.

Son olarak dikey ve adyabatik geçişleri incelemek üzere CAS(8,8)/6-31G(d) seviyesinde  $S_0$ ,  $T_1$  ve  $S_1$  hallerinin geometri optimizasyonları yapılmış ve her bir geometride  $S_0$ ,  $T_1$  ve  $S_1$  hallerinin tek nokta enerji hesapları yapılmıştır.

DFT ve TD-DFT hesapları Gaussian09 [51] paket programı ile, CASSCF hesapları ise MOLPRO [52] paket programı ile gerçekleştirilmiştir.

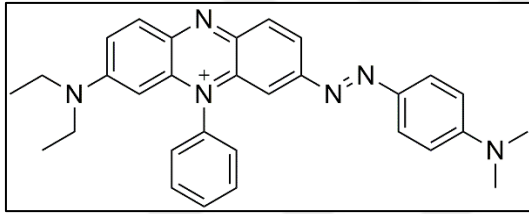




## 4. BULGULAR

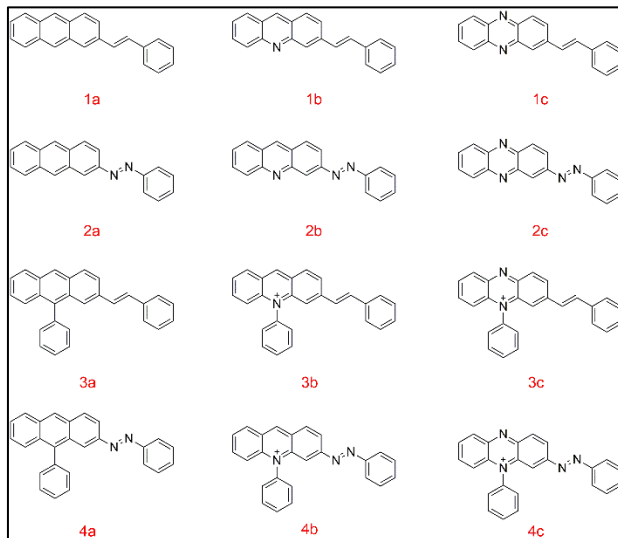
Şekil 4.1.'de gösterilen JY'nin yapısal özelliklerini, elektronik özelliklerini ve uyarılmış hallerinin karakterlerini aydınlatmak için yapılan hesapların detayları bu bölümde verilmiştir.

Öncelikle Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi kullanılarak farklı seviyelerde boyanın singlet ve triplet halleri için geometri optimizasyonları yapılmıştır. Bütün seviyelerde temel hal singlet olarak hesaplanmıştır. Deneysel olarak ölçülen HOMO-LUMO enerji farkı ile en uyumlu sonuçları veren seviye belirlenmiştir. Bu seviyedeki singlet hal geometrisi kullanılarak yine singlet halde TD-DFT hesapları yapılmış, absorpsiyon spektrumu hesaplanmış ve her bir geçişin karakteri aydınlatılmıştır.



Şekil 4.1. Janus Yeşili Boyası

JY'de yapılan bazı modifikasyonlarla tasarlanan yapılar Şekil 4.2.'de verilmiştir. Bu yapıların DFT ile temel halleri, TD-DFT ile de absorpsiyon karakterleri incelenmiştir.



Şekil 4.2. Çalışmada tasarlanan yapılar

CASSCF metodu ile JY'nin temel ve uyarılmış halleri çalışılmıştır. Dört farklı büyüklükte aktif uzaylar oluşturulmuş ve bu aktif uzaylarda boyanın  $S_0$ ,  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$ ,  $T_1$  ve  $T_2$  hallerinin enerjileri hesaplanmış, doğal orbitalleri ve dalga fonksiyonu detayları incelenmiştir. Son olarak 8 elektron-8 orbitalden oluşan aktif uzayda  $S_0$ ,  $T_1$  ve  $S_1$  optimizasyonları yapılmış ve bu haller arasındaki adyabatik ve dikey geçişler incelenmiştir.

#### **4.1. Janus Yeşili Boyasının Geometri Optimizasyonu**

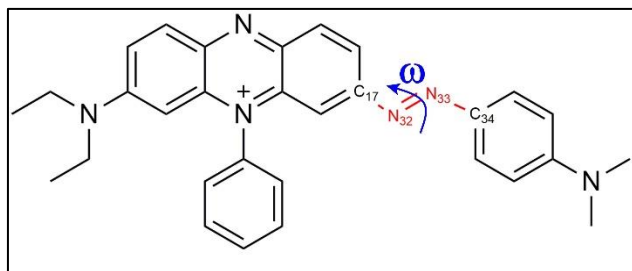
JY'nin singlet ve triplet spin hallerinin geometri optimizasyonları farklı seviyelerde yapılmıştır. Bütün seviyelerde temel hal singlet hal olarak hesaplanmıştır. EK-1, Çizelge 1.1.'de çalışılan seviyelerdeki singlet-triplet hallerin rölatif enerjileri verilmiştir.

Çalışılan bütün seviyelerdeki singlet haldeki HOMO-LUMO enerji farkları incelenmiş ve EK-1, Çizelge 1.2.'de verilmiştir. UV-Görünür Bölge absorpsiyon spektroskopisi ile bu enerji farkı ölçülmüş ve deneysel değer 650 nm olarak literatüre geçmiştir [22]. (U)B3LYP ve (U)PBE1PBE fonksiyonelleri ile yapılan hesaplar deneysel absorpsiyon spektrumu ile en uyumlu spektrumu vermiş ve bu sonuçlar Çizelge 4.1.'de özetlenmiştir.

Çizelge 4.1. JY'nin farklı seviyelerde hesaplanmış HOMO-LUMO enerji farkı (eV ve nm)

| Seviye                         | $\Delta E(\text{eV})$ | $\Delta E(\text{nm})$ |
|--------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| (U)B3LYP/6-31G                 | 1,90                  | 654                   |
| (U)B3LYP/6-31G(d)              | 1,92                  | 646                   |
| (U)B3LYP/6-31G(d,p)            | 1,92                  | 646                   |
| (U)B3LYP/6-31+G(d,p)           | 1,92                  | 647                   |
| (U)B3LYP/Def2TZV               | 1,90                  | 654                   |
| (U)B3LYP/cc-pVTZ               | 1,94                  | 638                   |
| (U)CAM-B3LYP/6-31G             | 3,72                  | 334                   |
| (U)CAM-B3LYP/6-31G(d)          | 3,77                  | 329                   |
| (U)CAM-B3LYP/6-31G(d,p)        | 3,77                  | 329                   |
| (U)CAM-B3LYP/6-31+G(d,p)       | 3,76                  | 329                   |
| (U)CAM-B3LYP/Def2TZV           | 3,72                  | 334                   |
| (U)CAM-B3LYP/cc-pVTZ           | 3,81                  | 325                   |
| (U) $\omega$ B97XD/6-31G       | 4,73                  | 262                   |
| (U) $\omega$ B97XD/6-31G(d)    | 4,79                  | 259                   |
| (U) $\omega$ B97XD/6-31G(d,p)  | 4,79                  | 259                   |
| (U) $\omega$ B97XD/6-31+G(d,p) | 4,79                  | 259                   |
| (U) $\omega$ B97XD/Def2TZV     | 4,74                  | 262                   |
| (U) $\omega$ B97XD/cc-pVTZ     | 4,83                  | 257                   |
| (U)PBE1PBE/6-31G               | 2,13                  | 583                   |
| (U)PBE1PBE/6-31G(d)            | 2,16                  | 575                   |
| (U)PBE1PBE/6-31G(d,p)          | 2,15                  | 576                   |
| (U)PBE1PBE/6-31+G(d,p)         | 2,15                  | 577                   |
| (U)PBE1PBE/Def2TZV             | 2,12                  | 584                   |
| (U)PBE1PBE/cc-pVTZ             | 2,18                  | 569                   |
| (U)BHandHLYP/6-31G             | 3,38                  | 367                   |
| (U)BHandHLYP/6-31G(d)          | 3,43                  | 361                   |
| (U)BHandHLYP/6-31G(d,p)        | 3,43                  | 361                   |
| (U)BHandHLYP/6-31+G(d,p)       | 3,42                  | 362                   |
| (U)BHandHLYP/Def2TZV           | 3,38                  | 367                   |
| (U)BHandHLYP/cc-pVTZ           | 3,47                  | 358                   |
| (U)M062X/6-31G                 | 3,36                  | 369                   |
| (U)M062X/6-31G(d)              | 3,42                  | 363                   |
| (U)M062X/6-31G(d,p)            | 3,42                  | 362                   |
| (U)M062X/6-31+G(d,p)           | 3,41                  | 363                   |
| (U)M062X/Def2TZV               | 3,37                  | 368                   |
| (U)M062X/cc-pVTZ               | 3,46                  | 358                   |

Singlet hal ile triplet hal arasındaki en önemli geometrik değişim Şekil 4.3.'te şematik olarak gösterilen diazo köprüsüne ait dihedral açıdadır. Çalışılan bütün seviyelerdeki dihedral açılar EK-1, Çizelge 1.3.'te verilmiştir. Singlet halde bütün seviyelerde bu açı yaklaşık  $0^\circ$  iken triplet halde bu açı  $30-60^\circ$  arasında değişmektedir.

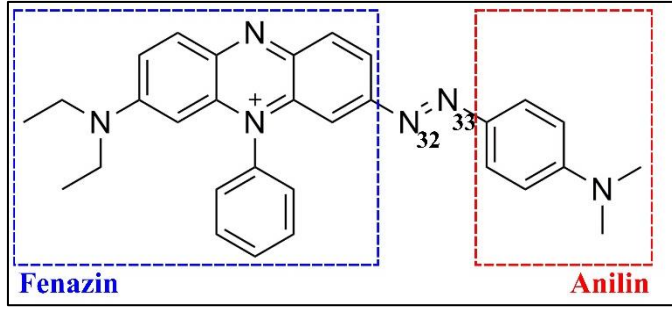


Şekil 4.3. JY'nin diazo köprüsüne ait dihedral açısı

Deneysel verilerle en uyumlu sonuçları veren fonksiyonellerle yapılan hesaplar sonucu elde edilen dihedral açılar ve Mulliken spin yoğunlukları sırasıyla Çizelge 4.2. ve Çizelge 4.3.'te verilmiştir. Çizelge 4.2.'de de özetlendiği gibi singlet halde boyanın diazo köprüsü ile bağlanan iki yapı arasındaki dihedral açısı ( $C_{17}-N_{32}-N_{33}-C_{34}$ ) yaklaşık  $0^\circ$  iken triplet hale geçtiğinde molekül diazo köprüsünden bükülmektedir ve bu açı yaklaşık  $30^\circ$  olmaktadır. Bu yapısal değişikliğin sebebi Çizelge 4.3'te özetlenen triplet haldeki Mulliken spin yoğunluklarından anlaşılabilir. Spin yoğunlukları fenazin üzerinde yaklaşık 0,6;  $N_{32}$  ve  $N_{33}$  üzerinde sırasıyla 0,4 ve 0,7; anilin üzerinde 0,4 olarak hesaplanmıştır. Bu değerler triplet halin diazo köprüsündeki  $\pi$  bağının kırılmasıyla oluştuğunu göstermektedir. Diğer seviyelerde de benzer sonuçlar elde edilmiş ve Mulliken spin yoğunlukları EK-1, Çizelge 1.4.'te verilmiştir.

Çizelge 4.2. JY'nin farklı seviyelerdeki geometri optimizasyonları sonucu elde edilen dihedral açılar

| Seviye                 | $\omega$ |       |
|------------------------|----------|-------|
|                        | $S_0$    | $T_1$ |
| (U)B3LYP/6-31G         | 0,1      | 33,2  |
| (U)B3LYP/6-31G(d)      | 0,1      | 35,1  |
| (U)B3LYP/6-31G(d,p)    | 0,1      | 35,2  |
| (U)B3LYP/6-31+G(d,p)   | 0,0      | 34,1  |
| (U)B3LYP/Def2TZV       | 0,1      | 32,1  |
| (U)B3LYP/cc-pVTZ       | 0,1      | 34,1  |
| (U)PBE1PBE/6-31G       | 0,2      | 34,2  |
| (U)PBE1PBE/6-31G(d)    | 0,0      | 37,4  |
| (U)PBE1PBE/6-31G(d,p)  | 0,2      | 37,2  |
| (U)PBE1PBE/6-31+G(d,p) | 0,1      | 36,5  |
| (U)PBE1PBE/Def2TZV     | 0,1      | 33,6  |
| (U)PBE1PBE/cc-pVTZ     | 0,2      | 35,8  |

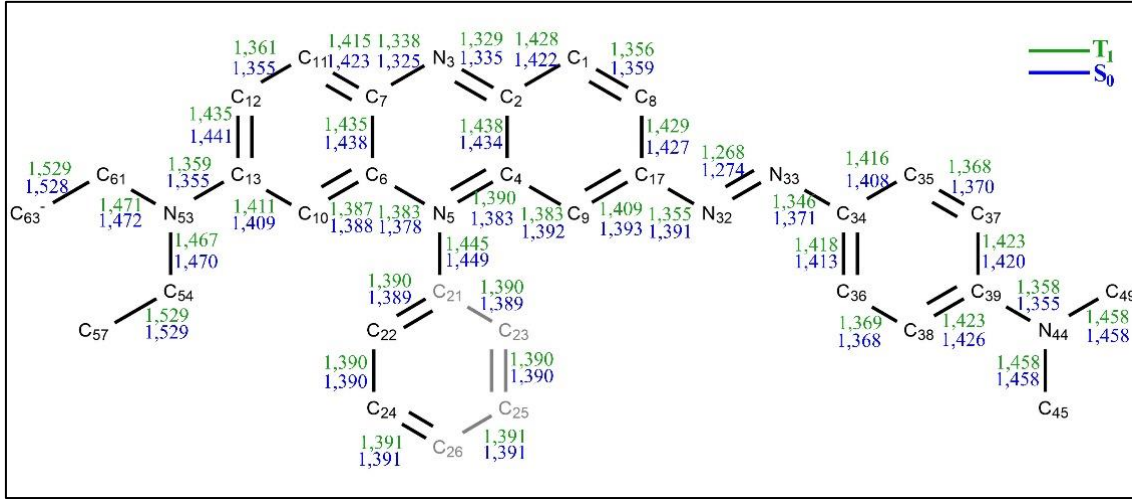


Şekil 4.4. JY'nin bölgeleri

Çizelge 4.3. JY'nin triplet halinin farklı seviyelerde hesaplanan Mulliken spin yoğunlukları

| Seviye                 | $\rho_{\text{Fenazin}}$ | $\rho_{\text{N32}}$ | $\rho_{\text{N33}}$ | $\rho_{\text{anilin}}$ |
|------------------------|-------------------------|---------------------|---------------------|------------------------|
| (U)B3LYP/6-31G         | 0,54                    | 0,39                | 0,66                | 0,41                   |
| (U)B3LYP/6-31G(d)      | 0,58                    | 0,36                | 0,59                | 0,47                   |
| (U)B3LYP/6-31G(d,p)    | 0,58                    | 0,36                | 0,59                | 0,46                   |
| (U)B3LYP/6-31+G(d,p)   | 0,58                    | 0,38                | 0,57                | 0,47                   |
| (U)B3LYP/Def2TZV       | 0,52                    | 0,41                | 0,64                | 0,43                   |
| (U)B3LYP/cc-pVTZ       | 0,61                    | 0,34                | 0,57                | 0,48                   |
| (U)PBE1PBE/6-31G       | 0,50                    | 0,40                | 0,71                | 0,39                   |
| (U)PBE1PBE/6-31G(d)    | 0,54                    | 0,38                | 0,64                | 0,44                   |
| (U)PBE1PBE/6-31G(d,p)  | 0,54                    | 0,38                | 0,64                | 0,44                   |
| (U)PBE1PBE/6-31+G(d,p) | 0,53                    | 0,41                | 0,62                | 0,44                   |
| (U)PBE1PBE/Def2TZV     | 0,48                    | 0,43                | 0,70                | 0,39                   |
| (U)PBE1PBE/cc-pVTZ     | 0,57                    | 0,35                | 0,63                | 0,45                   |

Singlet ve triplet hal geometrileri arasındaki en belirgin farkın dihedral açının değişimi olduğundan bahsetmiştik. Geometrilerle ilgili incelenmesi gereken bir diğer önemli bulgu ise bağ uzunluklarıdır. JY'nin (U)B3LYP/cc-pVTZ seviyesindeki geometrilerine ait bağ uzunlukları Şekil 4.5.'te gösterilmiştir. Çalışılan diğer seviyelerde seçilmiş bağ uzunlukları EK-1, Çizelge 1.6.'da verilmiştir.



Şekil 4.5. JY'nin (U)B3LYP/cc-pVTZ seviyesinde hesaplanan singlet ve triplet hallerine ait bağ uzunlukları (Å)

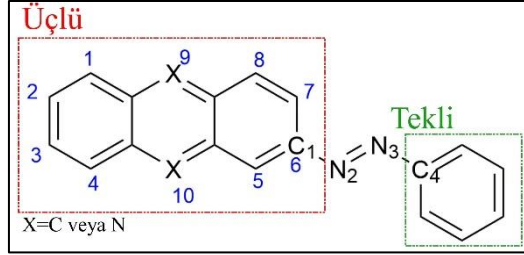
Bu iki halin bağ uzunluklarına ait en önemli farklar yine diazo köprüsündedir.  $C_{17}$ – $N_{32}$  ve  $N_{33}$ – $C_{34}$  bağları singletten triplete geçişte kısalmaktadır. Singlet halde bu bağlar sırasıyla 1,391 Å ve 1,371 Å iken triplet halde 1,355 Å ve 1,346 Å olmaktadır.  $N_{32}$ – $N_{33}$  bağında çok belirgin bir değişim olmamakla birlikte bir kısalma söz konusudur.

JY'nin singlet ve triplet halleri arasında önemli geometrik değişimler diazo köprüsünde olmaktadır. Köprüdeki bükülme ve bağ uzunluklarındaki değişimlerin sebebinin anlaşılması için tasarlanan yapılar incelenmiş ve karşılaştırılmıştır.

–N=N– köprüsü içeren 2a, 2b, 2c, 4a, 4b ve 4c yapılarının singlet ve triplet halleri (U)B3LYP/cc-pVTZ seviyesinde optimize edilmiştir. Sonuçlar, bu yapıların temel hallerinin singlet olduğunu göstermiştir. Rölatif enerjiler EK-1, Çizelge 1.7.'de verilmiştir.

Bu yapılara ait seçilmiş geometrik parametreler Çizelge 4.4.'te özetlenmiştir. İncelenen bu yapıların singlet hallerinde Şekil 4.6.'da şematik gösterilen,  $\omega$  ( $C_1$ – $N_2$ – $N_3$ – $C_4$ ) ile tanımlanan dihedral açı yaklaşık  $0^\circ$  iken triplet hallerinde bu açı yapının yüküne bağlı olarak  $30$ – $70^\circ$  arasında değişmektedir. Dihedral açılardaki bu değişim, incelenen yapılarda da triplet halin köprüdeki çift bağın kırılmasıyla oluştuğunu göstermektedir. Çizelge 4.5.'te verilen spin yoğunlukları da bu durumu kanıtlar niteliktedir. Nötr (2a, 2b, 2c, 4a) ve pozitif (4b, 4c) moleküllerin triplet hal spin yoğunlukları farklı trendler göstermektedir. Pozitif yapıların üçlü halkası nötr yapılara kıyasla daha fazla spin yoğunluğuna sahiptir. Pozitif yapılarda

köprüdeki azot atomlarının spin yoğunlukları görece daha düşüktür. Nötr yapılarda spin yoğunlukları köprüdeki azot atomları üzerine simetrik dağılmışken pozitif yapılarda fenil halkasına yakın azot atomundaki ( $N_3$ ) spin yoğunluğu daha yüksektir ve asimetrik bir dağılım söz konusudur.



Şekil 4.6. Diazo köprüsü içeren yapıların bölgelerinin şematik gösterimi

Çizelge 4.4.'teki bağ uzunlukları incelendiğinde  $C_1-N_2$  ve  $N_3-C_4$  bağlarının kısaldığı, öte yandan  $N_2-N_3$  bağ uzunluklarındaki değişimlerde yapıya göre farklılığın söz konusu olduğu anlaşılmaktadır. 2a, 2b, 2c ve 4a yapılarında  $N_2-N_3$  bağı uzarken pozitif yüklü olan 4b ve 4c moleküllerinde bu bağ uzunluğunda, JY'ye benzer şekilde, anlamlı bir fark olmamakla birlikte kısalmıştır. Bu bağın uzadığı yapılarda molekülün toplam yükü sıfırken anlamlı farkın olmadığı yapıların üçlü halkalarında kuarterner amonyum katyonu mevcuttur, moleküllerin toplam yükü +1'dir.  $\omega$  ile tanımlanan dihedral açılar da bağ uzunlukları gibi molekül yüküne bağlı değişmektedir.

Çizelge 4.4. Diazo köprüsü içeren yapıların (U)B3LYP/cc-pVTZ seviyesinde hesaplanan seçilmiş geometrik parametreleri (Å)

|    |       | $C_1-N_2$ | $N_2-N_3$ | $N_3-C_4$ | $\omega$ |
|----|-------|-----------|-----------|-----------|----------|
| 2a | $S_0$ | 1,409     | 1,242     | 1,416     | 0,0      |
|    | $T_1$ | 1,350     | 1,289     | 1,369     | 69,1     |
| 2b | $S_0$ | 1,412     | 1,251     | 1,416     | 0,0      |
|    | $T_1$ | 1,354     | 1,284     | 1,368     | 68,3     |
| 2c | $S_0$ | 1,412     | 1,251     | 1,415     | 0,0      |
|    | $T_1$ | 1,352     | 1,283     | 1,368     | 67,1     |
| 4a | $S_0$ | 1,409     | 1,252     | 1,416     | 0,0      |
|    | $T_1$ | 1,349     | 1,289     | 1,369     | 68,5     |
| 4b | $S_0$ | 1,408     | 1,257     | 1,398     | 0,0      |
|    | $T_1$ | 1,353     | 1,257     | 1,362     | 42,8     |
| 4c | $S_0$ | 1,404     | 1,260     | 1,395     | 0,1      |
|    | $T_1$ | 1,352     | 1,248     | 1,364     | 36,7     |
| JY | $S_0$ | 1,391     | 1,274     | 1,371     | 0,1      |
|    | $T_1$ | 1,355     | 1,268     | 1,346     | 34,1     |

Çizelge 4.5. Diazo köprüsü içeren yapıların (U)B3LYP/cc-pVTZ seviyesinde hesaplanan triplet hallerinin Mulliken spin yoğunlukları

|    | $\rho_{\text{Üçlü}}$ | $\rho_{\text{N2}}$ | $\rho_{\text{N3}}$ | $\rho_{\text{Tekli}}$ |
|----|----------------------|--------------------|--------------------|-----------------------|
| 2a | 0,41                 | 0,62               | 0,67               | 0,30                  |
| 2b | 0,38                 | 0,63               | 0,68               | 0,31                  |
| 2c | 0,39                 | 0,62               | 0,68               | 0,31                  |
| 4a | 0,41                 | 0,62               | 0,66               | 0,30                  |
| 4b | 0,46                 | 0,47               | 0,74               | 0,33                  |
| 4c | 0,56                 | 0,42               | 0,71               | 0,31                  |
| JY | 0,61                 | 0,34               | 0,57               | 0,48                  |

Singlet ve triplet haller için incelenmesi gereken bir başka parametre de Çizelge 4.6.'da özetlenen ESP atomik yükleridir. Nötr olan 2a, 2b, 2c ve 4a moleküllerinde singlet ve triplet haller arasındaki ESP yüklerinde anlamlı bir değişim yokken pozitif olan 4b ve 4c yapılarında singletten triplete geçişte üçlü halkadaki pozitif yük azalmakta, köprüdeki azot atomları daha pozitif hale gelmektedir. Tekli halkada anlamlı bir değişim yoktur. JY'de de pozitif yüklü yapılarda olduğu gibi fenazin halkasındaki pozitif yük azalırken köprüdeki azot atomları triplet halde görece daha pozitifdir.

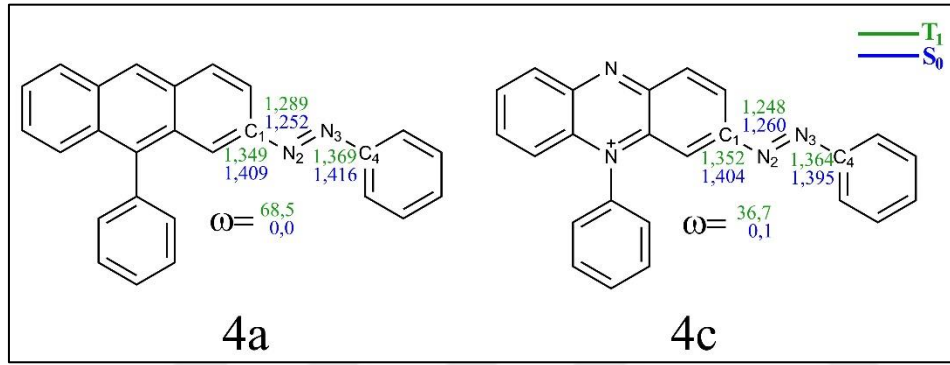
Çizelge 4.6. Diazo köprüsü içeren yapıların (U)B3LYP/cc-pVTZ seviyesinde hesaplanan singlet ve triplet hallerinin ESP atomik yükleri

|    |                | $q_{\text{Üçlü}}$ | $q_{\text{N2}}$ | $q_{\text{N3}}$ | $q_{\text{Tekli}}$ |
|----|----------------|-------------------|-----------------|-----------------|--------------------|
| 2a | S <sub>0</sub> | +0,24             | -0,22           | -0,24           | +0,22              |
|    | T <sub>1</sub> | +0,26             | -0,22           | -0,28           | +0,25              |
| 2b | S <sub>0</sub> | +0,21             | -0,21           | -0,24           | +0,23              |
|    | T <sub>1</sub> | +0,23             | -0,22           | -0,26           | +0,25              |
| 2c | S <sub>0</sub> | +0,17             | -0,17           | -0,22           | +0,22              |
|    | T <sub>1</sub> | +0,19             | -0,19           | -0,24           | +0,25              |
| 4a | S <sub>0</sub> | +0,23             | -0,18           | -0,28           | +0,23              |
|    | T <sub>1</sub> | +0,25             | -0,20           | -0,30           | +0,25              |
| 4b | S <sub>0</sub> | +1,07             | -0,22           | -0,24           | +0,39              |
|    | T <sub>1</sub> | +0,95             | -0,17           | -0,16           | +0,38              |
| 4c | S <sub>0</sub> | +1,04             | -0,20           | -0,25           | +0,41              |
|    | T <sub>1</sub> | +0,87             | -0,13           | -0,16           | +0,42              |
| JY | S <sub>0</sub> | +0,98             | -0,26           | -0,29           | +0,57              |
|    | T <sub>1</sub> | +0,86             | -0,23           | -0,18           | +0,55              |

Kuarterner amonyum katyonunun etkisini daha net anlamak adına 4a ve 4c yapıları model olarak seçilmiş ve dihedral açılar, bağ uzunlukları, Mulliken spin yoğunlukları, ESP atomik yükleri ve orbitaller karşılaştırılmıştır. Diğer yapılara ait öncül orbitaller EK-1'de verilmiştir. Bu iki yapının farklı elektronik hallerdeki seçilmiş bağ uzunlukları ve dihedral açılar Şekil 4.7.'de karşılaştırmalı verilmiştir. Nötr bir molekül olan 4a'da C<sub>1</sub>-N<sub>2</sub> ve N<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>



bağları singlet halde sırasıyla 1,409 Å ve 1,416 Å iken triplet halde kısalarak 1,349 Å ve 1,369 Å olmaktadır. Benzer bağ kısaltmaları 4c için de söz konusudur. Singlet halde C<sub>1</sub>–N<sub>2</sub> ve N<sub>3</sub>–C<sub>4</sub> bağları sırasıyla 1,404 Å ve 1,395 Å iken triplet halde 1,352 Å ve 1,364 Å olarak hesaplanmıştır. Öte yandan N<sub>2</sub>–N<sub>3</sub> bağ uzunluğu molekülün yüküne bağlı olarak değişmektedir. 4a’da singlet halde bu bağ 1,252 Å iken triplet halde uzayarak 1,289 Å olmuştur. 4c’de ise singlet halde 1,260 Å olan bağ uzunluğu triplet halde 1,248 Å olarak hesaplanmıştır.  $\omega$  dihedral açısı (C<sub>1</sub>–N<sub>2</sub>–N<sub>3</sub>–C<sub>4</sub>) her iki yapıda da singlet halde yaklaşık 0° iken triplet halde değişmektedir. Triplet hal için 4a’da ilgili açı 68,5°, 4c’de 36,7°’dir. Pozitif yüklü 4c molekülünde diazo köprüsündeki bükülme görece daha azdır.

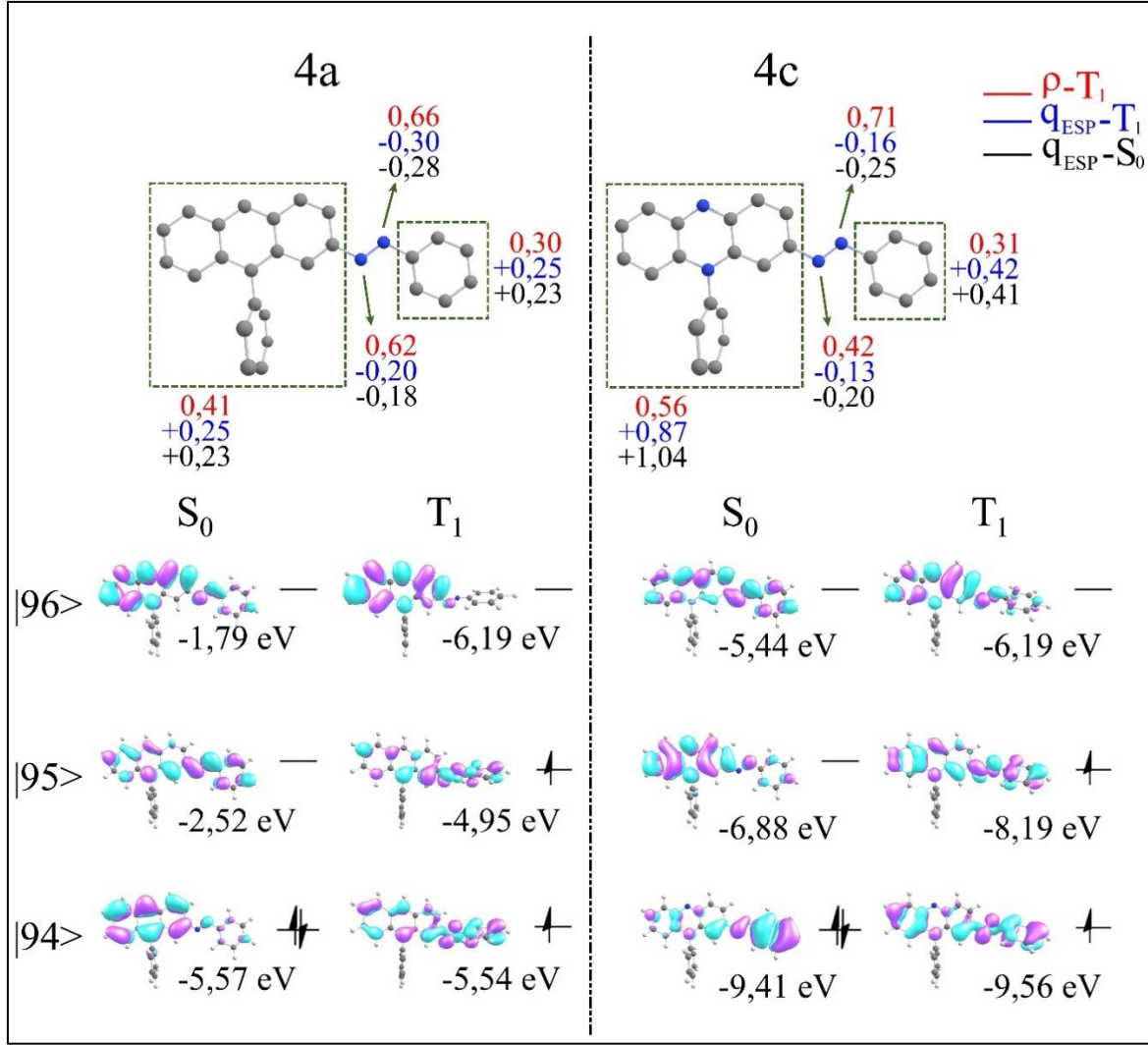


Şekil 4.7. 4a ve 4c yapılarının (U)B3LYP/cc-pVTZ seviyesinde hesaplanan seçilmiş geometrik parametrelerinin karşılaştırılması

4a molekülünde üçlü halkanın ve üçlü halkaya 10 konumundan bağlı fenil fonksiyonel grubunun toplam ESP atomik yükü singlet halde +0,23, triplet halde +0,25 olarak hesaplanmıştır. Diazo köprüsündeki azot atomları için bu yük singlet halde -0,18 ve -0,28 iken triplet halde -0,20 ve -0,30’dur. Tekli halkada toplam ESP atomik yükü singlet halde +0,23 iken triplet halde +0,25’tir. Kuarterner amonyum katyonu içeren 4c molekülünde singlet halde üçlü halkanın ve 10 konumundaki fenil fonksiyonel grubunun toplam ESP atomik yükü +1,04 iken triplet halde +0,87 olarak hesaplanmıştır. Singlet halde diazo köprüsündeki azot atomlarının ESP atomik yükleri sırasıyla -0,20 ve -0,25 iken triplet halde -0,13 ve -0,16’dır. Tekli halkanın toplam ESP atomik yükü singlet halde +0,41, triplet halde +0,42’dir. Sonuçta nötr bir molekül olan 4a’da singlet ve triplet hallerde ESP atomik yükleri arasında anlamlı bir değişiklik olmamaktadır. Aksine pozitif yüklü 4c molekülünde singletten triplete giderken üçlü halkadaki pozitif yük azalmakla birlikte diazo köprüsü üzerindeki azotlar görece daha pozitif hale gelmektedir. Tekli halkadaki yükler değişmemektedir. 4a ve 4c moleküllerinin triplet hallerindeki Mulliken spin yoğunlukları

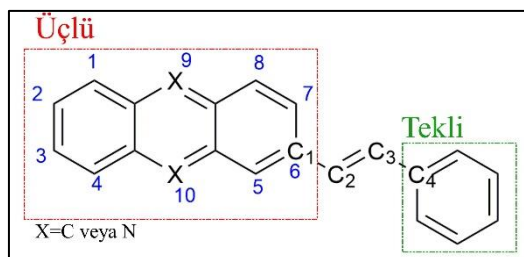
üçlü halka için sırasıyla 0,41 ve 0,56 olarak hesaplanmıştır. Bu 4c molekülünün triplet halinin 4a'nın triplet haline kıyasla üçlü halka üzerine daha lokalize olduğunu gösterir. Diazo köprüleri üzerindeki azot atomlarında 4a için 0,62 ve 0,66; 4c için 0,42 ve 0,71 spin yoğunlukları hesaplanmıştır. Nötr olan 4a'da köprüdeki azotlar spin yoğunluğunu simetrik paylaşırlarken pozitif bir molekül olan 4c'de spin yoğunlukları asimetric bir dağılım sergilemişlerdir. Yine tekli halkada sırasıyla 0,30 ve 0,31 spin yoğunlukları bulunmakta, bu halka üzerinde anlamlı bir fark yoktur. 4a ve 4c moleküllerinin triplet hallerindeki farkların üçlü halka ve diazo köprüsü üzerinde olduğu anlaşılmaktadır.

Bu yapıların öncül orbitalleri Şekil 4.8.'de belirtilmiştir. 4a'da HOMO antrasen halkası üzerine yoğunlaşırken 4c'de diazo köprüsüne ve tekli halkaya yoğunlaşmıştır. 4a'nın LUMO'sunun diazo köprüsündeki yoğunluğu daha fazladır. Triplet halde yarı dolu iki orbital de diazo köprüsü üzerinde yoğunlaşmışlardır. 4c'ye ait LUMO üçlü halka üzerine lokalize olmuştur. Triplet haldeki yarı dolu orbitallerde diazo köprüsünde belirgin bir yoğunluk vardır.



Şekil 4.8. 4a ve 4c yapılarının (U)B3LYP/cc-pVTZ seviyesinde hesaplanan önemli bulguları ve öncül orbitaller

Diazo köprüsünün elektronik yapıya etkisini anlamak adına bu köprü yerine  $-C=C-$  köprülerinin olduğu 1a, 1b, 1c, 3a, 3b ve 3c yapıları oluşturulmuş, (U)B3LYP/cc-pVTZ seviyesinde singlet ve triplet hallerinin geometri optimizasyonları yapılmıştır. Sonuçlar bütün moleküllerde temel halin singlet olduğunu göstermiştir. Rölatif enerjiler EK-1, Çizelge 1.7.'de verilmiştir. JY'nin singlet ve triplet geometrileri arasındaki en belirgin fark olan triplet haldeki bükülme  $-C=C-$  köprülerinin olduğu yapılarda söz konusu değildir. Her iki halde de dihedral açı yaklaşık  $0^\circ$ 'dir.



Şekil 4.9.  $-C=C-$  köprüsü içeren yapıların bölgelerinin şematik gösterimi

1a, 1b, 1c, 3a, 3b ve 3c yapılarında Şekil 4.9’da gösterilen bağların uzunlukları incelenmiştir (Çizelge 4.7.). Üçlü halka ile köprü arasındaki  $C_1-C_2$  bağı ve köprü ile tekli halka arasındaki  $C_3-C_4$  bağı singletten triplete geçişte kısılırken köprü karbonları arasındaki  $C_2-C_3$  bağı uzamaktadır. Diazo köprüsünün bulunduğu yapılarda gözlenen bağ uzunluklarındaki değişimin molekül yüküyle ilişkisi bu yapılarda gözlenmemiştir.

Çizelge 4.7.  $-C=C-$  köprüsü içeren yapıların (U)B3LYP/cc-pVTZ seviyesinde hesaplanan seçilmiş geometrik parametreleri (Å)

|    |       | $C_1-C_2$ | $C_2-C_3$ | $C_3-C_4$ |
|----|-------|-----------|-----------|-----------|
| 1a | $S_0$ | 1,457     | 1,343     | 1,462     |
|    | $T_1$ | 1,434     | 1,359     | 1,450     |
| 1b | $S_0$ | 1,457     | 1,343     | 1,461     |
|    | $T_1$ | 1,418     | 1,372     | 1,442     |
| 1c | $S_0$ | 1,457     | 1,343     | 1,461     |
|    | $T_1$ | 1,409     | 1,381     | 1,436     |
| 3a | $S_0$ | 1,457     | 1,343     | 1,462     |
|    | $T_1$ | 1,435     | 1,358     | 1,451     |
| 3b | $S_0$ | 1,443     | 1,352     | 1,450     |
|    | $T_1$ | 1,401     | 1,404     | 1,415     |
| 3c | $S_0$ | 1,438     | 1,355     | 1,447     |
|    | $T_1$ | 1,409     | 1,390     | 1,422     |

$-C=C-$  köprüsünün bulunduğu yapılar ile diazo köprüsü içeren yapıların triplet hallerinin karakterleri arasında önemli farklar bulunmaktadır. Diazo köprüsü içeren yapılarda triplet halde diazo köprüsü önemli rol oynamaktaydı. Aksine  $-C=C-$  köprüsünün bulunduğu yapılarda triplet hal Çizelge 4.8.’de özetlendiği gibi genelde üçlü halka üzerinde yoğunlaşmaktadır. Çizelge 4.9.’da da gösterildiği gibi nötr yapılarda singlet-triplet arasında ESP atomik yüklerinde anlamlı bir değişim olmamakta, pozitif yüklü yapılarda ise triplet halde üçlü halkadaki yük azalmaktadır. Buna karşılık köprü ve tekli halka daha pozitif hale gelmektedir.

Çizelge 4.8.  $-C=C-$  köprüsü içeren yapıların (U)B3LYP/cc-pVTZ seviyesinde hesaplanan triplet halinin Mulliken spin yoğunlukları

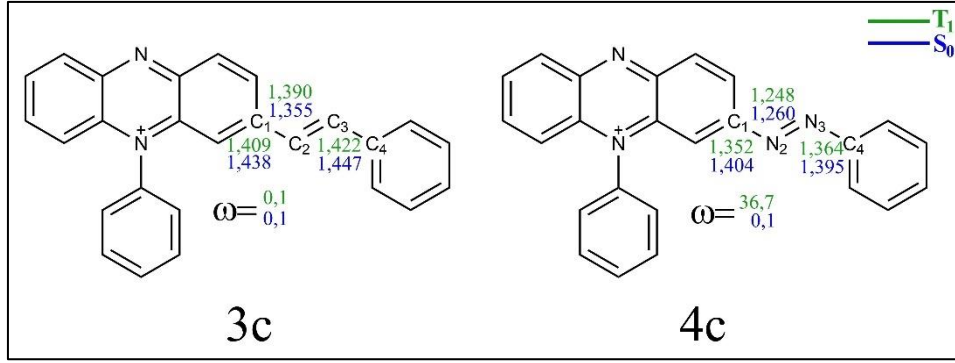
|    | $\rho_{Üçlü}$ | $\rho_{C2}$ | $\rho_{C3}$ | $\rho_{Tekli}$ |
|----|---------------|-------------|-------------|----------------|
| 1a | 1,78          | -0,09       | 0,21        | 0,10           |
| 1b | 1,64          | -0,08       | 0,29        | 0,15           |
| 1c | 1,54          | -0,06       | 0,34        | 0,19           |
| 3a | 1,79          | -0,09       | 0,21        | 0,09           |
| 3b | 1,11          | 0,16        | 0,33        | 0,40           |
| 3c | 1,28          | 0,10        | 0,28        | 0,34           |

Çizelge 4.9.  $-C=C-$  köprüsü içeren yapıların (U)B3LYP/cc-pVTZ seviyesinde hesaplanan singlet ve triplet hallerinin ESP atomik yükleri

|    |       | $q_{Üçlü}$ | $q_{C2}$ | $q_{C3}$ | $q_{Tekli}$ |
|----|-------|------------|----------|----------|-------------|
| 1a | $S_0$ | +0,09      | -0,07    | -0,14    | +0,12       |
|    | $T_1$ | +0,09      | -0,05    | -0,17    | +0,14       |
| 1b | $S_0$ | +0,06      | -0,05    | -0,14    | +0,13       |
|    | $T_1$ | +0,04      | -0,03    | -0,16    | +0,15       |
| 1c | $S_0$ | +0,02      | -0,00    | -0,15    | +0,14       |
|    | $T_1$ | -0,05      | +0,03    | -0,16    | +0,18       |
| 3a | $S_0$ | +0,10      | -0,08    | -0,15    | +0,12       |
|    | $T_1$ | +0,10      | -0,06    | -0,16    | +0,13       |
| 3b | $S_0$ | +0,90      | -0,10    | -0,07    | +0,26       |
|    | $T_1$ | +0,70      | +0,05    | -0,12    | +0,38       |
| 3c | $S_0$ | +0,86      | -0,09    | -0,05    | +0,27       |
|    | $T_1$ | +0,66      | +0,04    | -0,09    | +0,39       |

Köprülerin farklarını detaylı incelemek adına 3c ve 4c molekülleri model sistemler olarak seçilmiştir. Çalışılan diğer yapılara ait detaylar EK-1’de verilmiştir. Seçilen iki yapı da pozitif olup yapılar arasındaki tek fark üçlü halka ile tekli halkayı bağlayan köprünün 3c’de  $-C=C-$ , 4c’de  $-N=N-$  olmasıdır.

Diazo köprüsünün olduğu yapılarda incelenen bağlara karşılık gelen bağlar ve dihedral açılar 3c yapısı ile 4c yapısı için karşılaştırılmalı olarak Şekil 4.10.’da verilmiştir. 3c’de  $C_1-C_2$  ve  $C_3-C_4$  bağlarının uzunlukları singlet halde sırasıyla 1,438 Å ve 1,447 Å iken triplet halde 1,409 Å ve 1,422 Å olarak hesaplanmıştır. 4c molekülünde bu bağlara karşılık gelen  $C_1-N_2$  ve  $N_3-C_4$  bağları da singlet halden triplet hale geçerken benzer şekilde kısalmıştır. Buna karşın 3c’de  $C_2-C_3$  bağı singlet halden triplet hale geçerken uzarken (sırasıyla 1,355 Å ve 1,390 Å) 4c molekülünde  $N_2-N_3$  bağı kısalmıştır (sırasıyla 1,260 Å ve 1,248 Å). Singlet halden triplet hale geçişte  $\omega$  ile tanımlanan açı 4c’de 36,7° iken 3c’de 0,1°’dir. Bu sonuç triplet halin geometrisinde köprünün oldukça etkili olduğu göstermektedir.

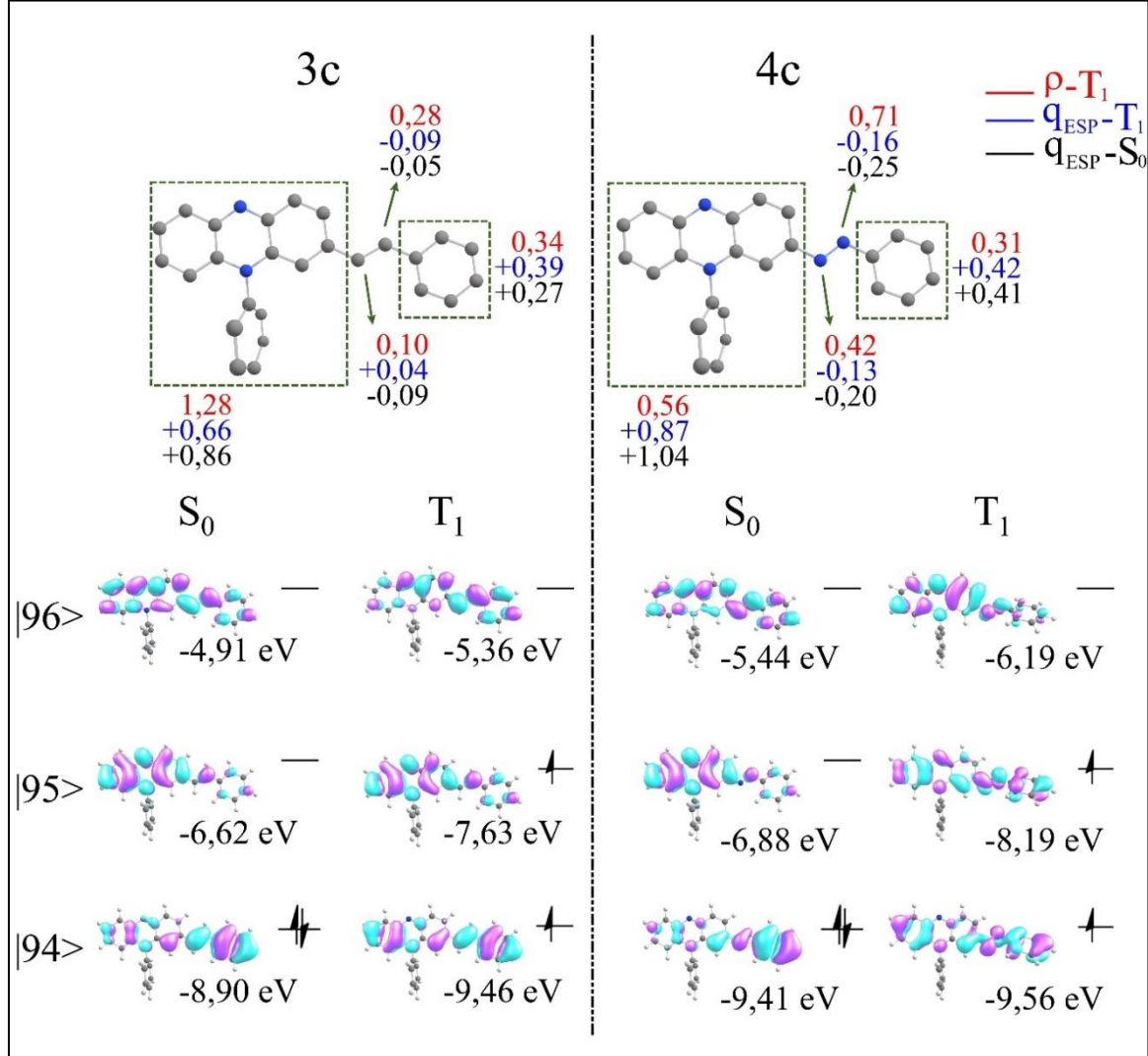


Şekil 4.10. 3c ve 4c yapılarının (U)B3LYP/cc-pVTZ seviyesinde hesaplanan seçilmiş geometrik parametrelerinin karşılaştırılması

3c ve 4c moleküllerine ait önemli elektronik bulgular Şekil 4.11’de özetlenmiştir. 3c molekülünde singlet halde üçlü halkanın toplam ESP atomik yükü +0,86 iken triplet halde +0,66 olarak hesaplanmıştır. Köprüdeki karbon atomlarının ESP atomik yükleri singlet halde sırasıyla -0,09 ve -0,05 iken triplet halde +0,04 ve -0,09’dur. Tekli halka üzerindeki toplam ESP atomik yükü singlet halde +0,39, triplet halde +0,27 olarak hesaplanmıştır. Diazo köprüsüne sahip 4c molekülünde üçlü halka ve 10 konumundaki fenil üzerindeki toplam ESP atomik yükleri singlet ve triplet hallerde sırasıyla +0,86 ve +0,66’tir. Diazo köprüsündeki azot atomları üzerindeki ESP yükleri singlet halde -0,20 ve -0,25 iken triplet halde bu yükler -0,13 ve -0,16 olarak hesaplanmıştır. Tekli halkadaki toplam ESP atomik yükü singlet ve triplet hallerde sırasıyla +0,41 ve +0,42’dir.  $-C=C-$  köprüsüne sahip 3c molekülünde üçlü halkadaki yükler singletten triplete geçerken azalmakta, öte andan tekli halkadaki pozitiflik artmaktadır. 4c yapısında ise tekli halkada anlamlı bir yük değişimi olmamakla birlikte köprü görece pozitif hale gelmektedir. Triplet hallerin karakterleri arasındaki farkın sebebi spin yoğunlukları incelendiğinde anlaşılabilir. 3c yapısında fenazin halkası üzerindeki spin yoğunluğu 1,28; 4c’de 0,56 olarak hesaplanmıştır. Tekli halkalardaki spin yoğunlukları sırasıyla 0,34 ve 0,31’dur. 3c’deki köprü üzerindeki karbonlardaki, spin yoğunlukları 0,10 ve 0,28 iken 4c’de 0,42 ve 0,71’dir. Bu sonuçlar moleküllerin triplet halleri için 3c yapısında üçlü halkanın ön planda olduğunu gösterirken 4c molekülünde diazo köprüsünün etkin olduğunu göstermektedir.

3c ve 4c moleküllerinin öncül orbitalleri Şekil 4.11.’de gösterilmiştir. 3c ve 4c yapılarının HOMO’larında köprüdeki  $\pi$  bağı ve fenil üzerinde belirgin bir yoğunluk söz konusudur. Her iki yapının da LUMO’ları fenazin halkası üzerine lokalizedir. 3c molekülünde yarı dolu

orbitaler singlet haldeki HOMO ve LUMO ile benzerdir. Aksine 4c’de yarı dolu orbitalerde diazo köprüsü üzerinde yoğunluk daha fazladır.



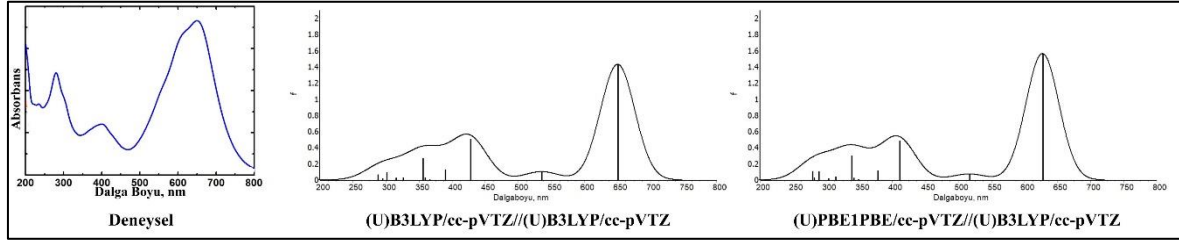
Şekil 4.11. 3c ve 4c yapılarının (U)B3LYP/cc-pVTZ seviyesinde hesaplanan önemli bulguları ve öncül orbitalleri

Şekil 4.11’deki orbitaller diazo köprüsünün triplet halin oluşumunda etkin olduğunu göstermektedir

#### 4.2. Janus Yeşili Boyasının TD-DFT Spektrumları

TD-DFT hesaplarında B3LYP/cc-pVTZ singlet geometrileri ve PCM (etanol,  $\epsilon = 24,852$ ) kullanıldı. TD-DFT spektrumları EK-2’de verilmiştir. Bilkent Üniversitesi Kimya Bölümü’nden Dr. Ferdi Karadaş’ın ekibinin sağladığı JY’nin etanol içerisindeki deneysel

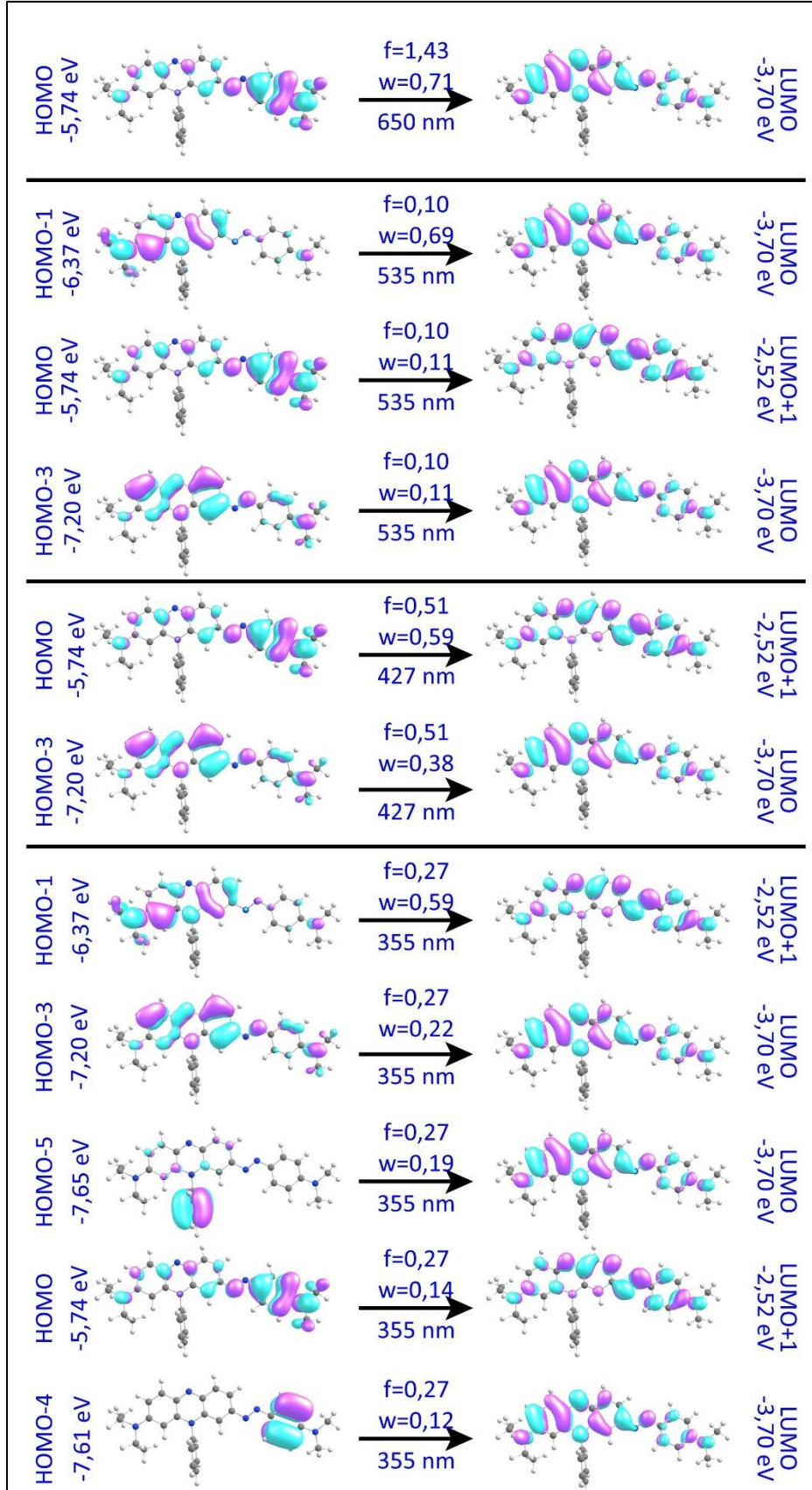
UV-Görünür Bölge Absorpsiyon Spektrumu ile en uyumlu sonuçlar Şekil 4.12.'de gösterildiği gibi B3LYP ve PBE1PBE fonksiyonelleri ile cc-pVTZ temel seti kullanıldığında elde edilmiştir.



Şekil 4.12. JY'nin deneysel ve teorik absorpsiyon spektrumları

Her iki seviyede hesaplanan geçişler incelendiğinde uyarılma karakterleri benzerdir. Şekil 4.13.'te (U)B3LYP/cc-pVTZ seviyesinde hesaplanan önemli geçişler gösterilmiştir. Majör pik 650 nm'de HOMO→LUMO geçişinden kaynaklanmaktadır. Bu geçiş diazenilanilin bölgesinden fenazin halkasına elektron transferi ile gerçekleşen bir molekül içi yük-transfer geçiştir. İkinci önemli geçiş 535 nm'dedir ve fenazin halkası üzerinde  $\pi \rightarrow \pi^*$  karakterinde gerçekleşmektedir. Üçüncü uyarılma 427 nm'de gerçekleşmektedir.  $\pi \rightarrow \pi^*$  karakterinde gerçekleşen iki geçişten ilki fenil ve diazo köprüsü üzerinde, ikincisi fenazin halkası üzerinde gerçekleşmektedir. Dördüncü uyarılma ise 355 nm'de fenazin halkasından diazenilanilin bölgesine geçiş ile domine edilmiştir.

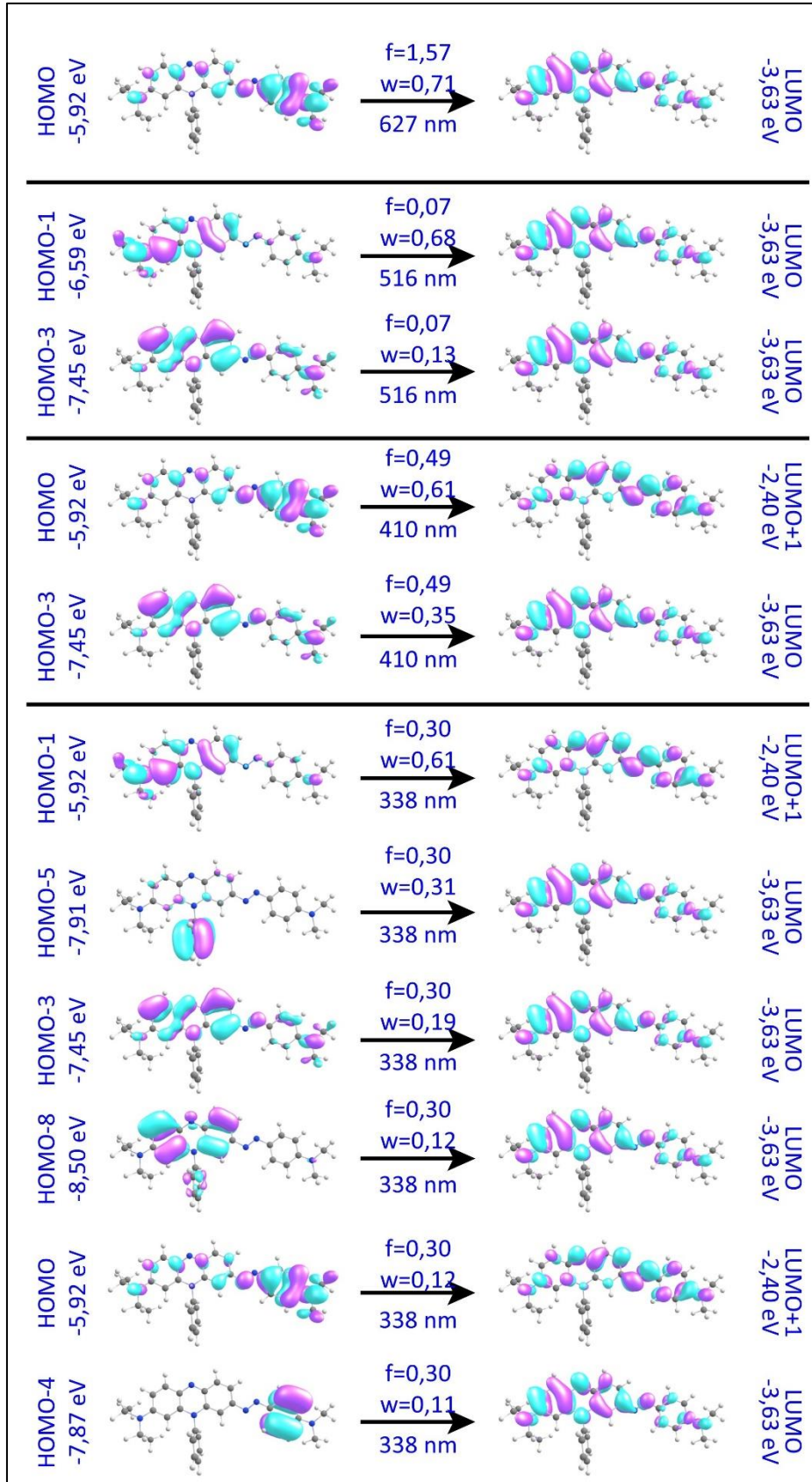




Şekil 4.13. JY'nin (U)B3LYP/cc-pVTZ//cc-pVTZ seviyesinde singlet halde hesaplanan TD-DFT uyarılmaları ve ilişkili molekül orbitalleri

Şekil 4.14.'te (U)PBE1PBE/cc-pVTZ seviyesinde hesaplanan önemli geçişler gösterilmiştir. İlk uyarılma yine HOMO→LUMO uyarılmasıdır ve 627 nm'de gerçekleşir. Burada boyanın diazo ve fenil bölgesinden fenazin halkasına molekül içi yük transferi söz konusudur. İkinci uyarılma da diğer seviyedeki sonuçlara benzer şekilde fenazin halkası üzerinde gerçekleşen  $\pi \rightarrow \pi^*$  karakterinde bir geçiştir ve 516 nm'de gerçekleşir. Üçüncü uyarılma 410 nm'de  $\pi \rightarrow \pi^*$  karakterinde gerçekleşen iki geçiş ile tanımlanmaktadır. Bu geçişlerden birisi fenil halkası üzerinde diğeri fenazin halkası üzerinde gerçekleşmektedir. Son uyarılma 338 nm'de fenazin halkasından fenil halkasına molekül içi yük transferi ile domine edilmiş bir uyarılmadır.

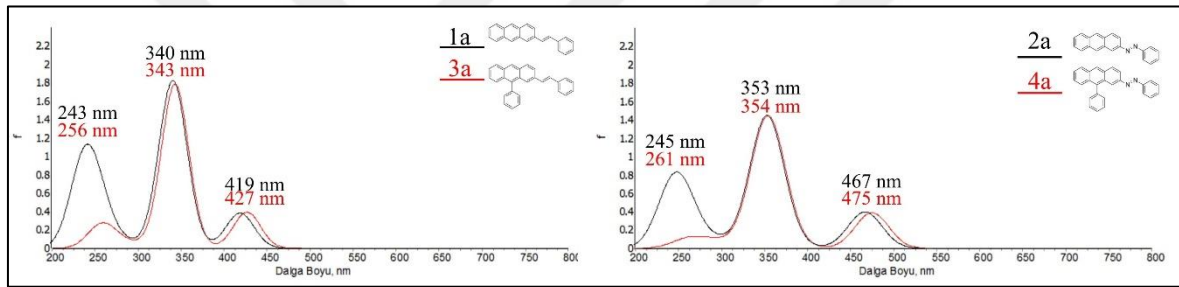




Şekil 4.14. JY'nin (U)PBE1PBE/cc-pVTZ//((U)B3LYP/cc-pVTZ seviyesinde singlet halde hesaplanan TD-DFT uyarılmaları ve ilişkili molekül orbitalleri

JY'nin absorpsiyon spektroskopisinde gözlenen uyarılmaların hangi yapısal ve elektronik özelliklerden kaynaklandığını anlamak adına, tasarlanan yapıların uyarılmış halleri TD-DFT ile incelenmiştir. B3LYP fonksiyoneli ve cc-pVTZ temel seti ile hesaplanan singlet hal geometrileri ve PCM (etanol,  $\epsilon = 24,852$ ) kullanılarak TD-DFT hesapları yapılmıştır.

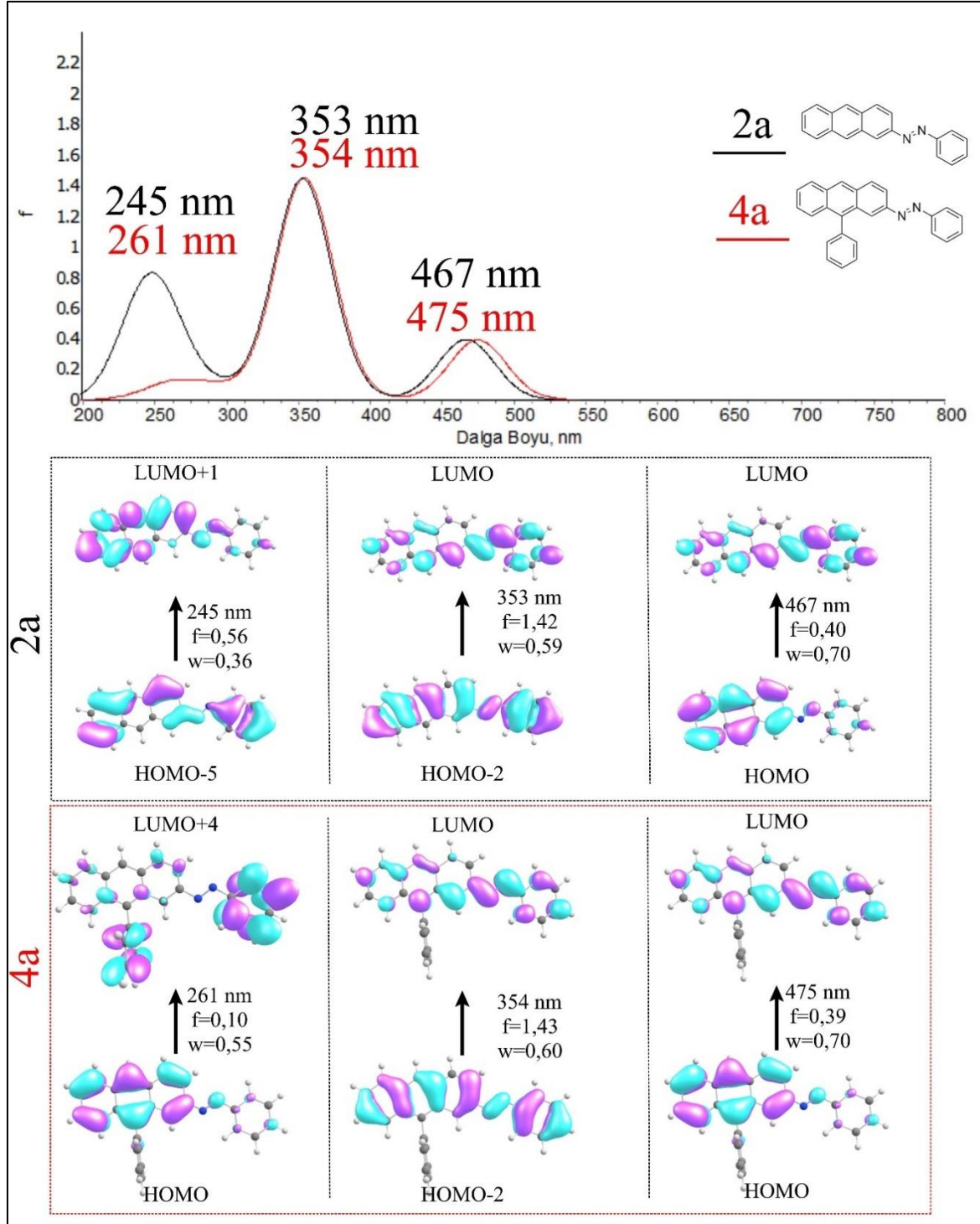
İncelenen ilk etki fonksiyonel grup etkisidir. Bu amaçla nötr bileşiklerden oluşan 1a-3a ve 2a-4a grupları oluşturulmuş ve TD-DFT ile elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır. Bu gruplarda 1a ve 2a molekülleri üçlü halkada bir fonksiyonel grup barındırmazken 3a ve 4a moleküllerinde üçlü halkaya 10 konumundan bağlı fenil fonksiyonel grupları vardır. Şekil 4.15.'te bu moleküllerin TD-DFT spektrumları gösterilmiştir. Her iki grupta da TD-DFT spektrumları çok benzerdir.



Şekil 4.15. 1a-3a ve 2a-4a moleküllerinin (U)B3LYP/cc-pVTZ//cc-pVTZ seviyesinde hesaplanan TD-DFT spektrumları

2a ve 4a moleküllerinin uyarılma karakterleri Şekil 4.16.'da gösterilmiştir. 1a ve 3a yapılarında da 2a ve 4a yapılarına benzer sonuçlar elde edilmiştir; detaylar EK-2'de verilmiştir. 2a'nın ilk uyarılması 467 nm'de iken 4a'nın 475 nm'dir. Her iki molekülde de bu uyarılma tipik HOMO→LUMO uyarılmasıdır ve yine her iki molekülde de HOMO antrasen halkasına lokalizeyken LUMO'larda köprü ve tekli halka üzerinde belirgin bir yoğunluk vardır. Bir sonraki uyarılmalar 2a'da 353 nm'de, 4a'da 354 nm'de gerçekleşmektedir. Her iki molekülde de uyarılma molekülün üçlü halka-diazo köprüsü-tekli halkadan diazo köprüsü ve tekli halkaya elektron transferi ile gerçekleşmektedir. Bu iki uyarılmada üçlü halkanın 10 konumundaki fenil grubu rol almamıştır. Üçüncü uyarılmada fonksiyonel grubun etkisi vardır. 2a'da bu uyarılma 245 nm'dedir. Uyarılma molekülün tamamından üçlü halkaya olmaktadır. Öte yandan 4a'da 261 nm'deki uyarılma üçlü halkadan fenil halkalarına gerçekleşmektedir.

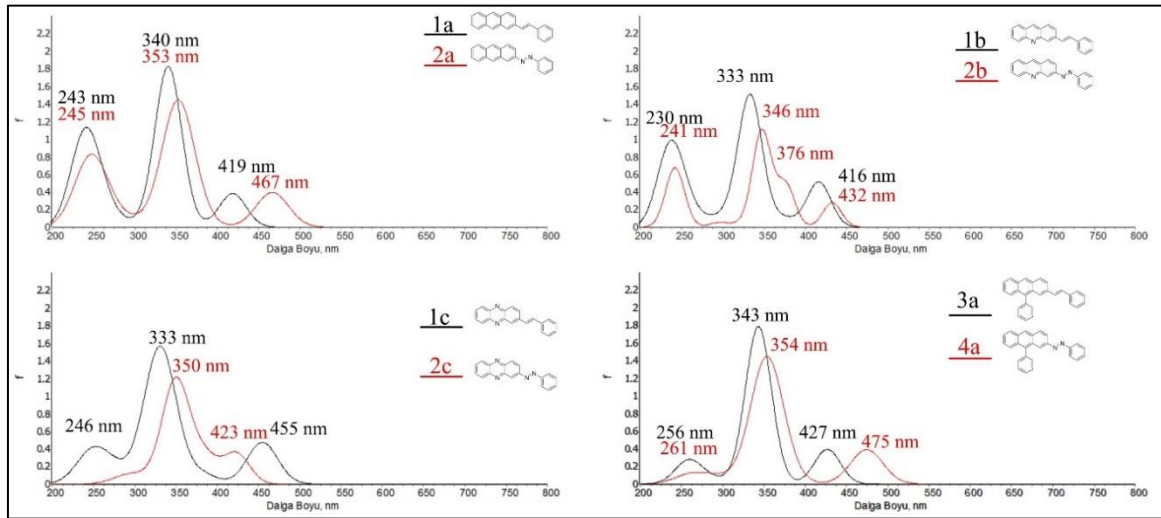




Şekil 4.16. 2a ve 4a moleküllerinin (U)B3LYP/cc-pVTZ//cc-pVTZ seviyesinde hesaplanan uyarılma karakterleri

Sonuçta nötr moleküllerde fenil fonksiyonel grubunun uyarılmış hallerin oluşumuna ve bu hallerin karakterlerine anlamlı bir etkisinin olmadığı net bir şekilde söylenebilmektedir.

Bölüm 4.1.'de detaylı incelenen ve triplet halin oluşumunda etkin olan köprünün uyarılmış hallerine etkisi incelenen ikinci etkidir. İlgili bölümdeki tartışmaya benzer şekilde nötr ve pozitif yapılar ayrı ayrı değerlendirilmiştir. Nötr yapılardan 1a-2a, 1b-2b, 1c-2c ve 3a-4a grupları oluşturulmuştur. Şekil 4.17.'de bu grupların TD-DFT spektrumları gösterilmiştir. Bu moleküllerin TD-DFT spektrumlarında genel trend diazo köprüsünün bulunduğu yapılarda ilk uyarılmanın daha düşük enerjili olduğu yönündedir. İkinci ve üçüncü uyarılmaların enerjileri grup içinde birbirlerine yakındır. Burada etki ilk uyarılmadır.

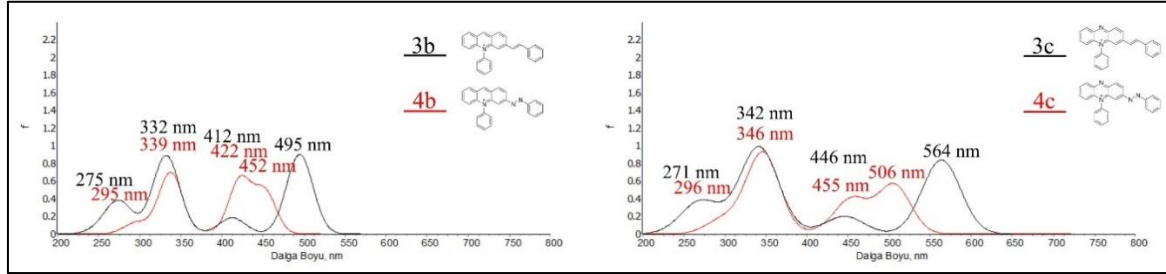


Şekil 4.17. 1a-2a, 1b-2b, 1c-2c ve 3a-4a moleküllerinin (U)B3LYP/cc-pVTZ//cc-pVTZ seviyesinde hesaplanan TD-DFT spektrumları

Şekil 4.18.'de 1a ve 2a yapılarının TD-DFT ile hesaplanan uyarılmış hallerinin karakterleri verilmiştir. Diğer gruplara ait detaylar EK-2'de verilmiştir. 1a yapısında ilk uyarılma 419 nm'de gerçekleşen  $\pi \rightarrow \pi^*$  uyarılmasıdır. Bu uyarılma beklendiği üzere HOMO  $\rightarrow$  LUMO uyarılmasıdır. 2a molekülünün ilk uyarılması 467 nm'de, HOMO  $\rightarrow$  LUMO karakterinde bir uyarılmadır. Bu uyarılma 1a'nın aksine üçlü halkadan köprüye ve tekli halkaya gerçekleşen molekül içi yük transferidir. İkinci uyarılmaların karakterleri birbirlerine benzer ve  $\pi \rightarrow \pi^*$  tipinde uyarılmalardır. Üçüncü uyarılma 1a molekülünde tekli halkadan bütün moleküle molekül içi yük transferi karakterindeyken 2a'da bütün molekülden üçlü halkaya geçiş gerçekleşmektedir.



enerjilidir. Diazo köprüsünün varlığında birinci ve ikinci uyarılmaların enerjilerinin oldukça yakın olduğu açıkça görülmektedir. Aynı zamanda grup içinde moleküllerin ikinci uyarılmalarının enerjileri yakındır.



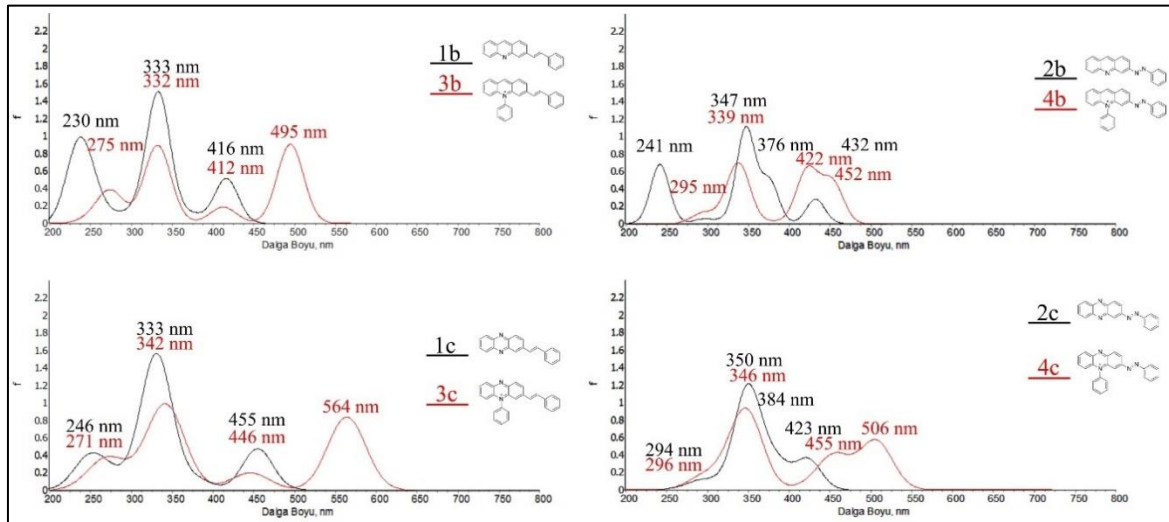
Şekil 4.19. 3b-4b ve 3c-4c moleküllerinin (U)B3LYP/cc-pVTZ//cc-pVTZ seviyesinde hesaplanan TD-DFT spektrumları

Şekil 4.20.'de 3b ve 4b yapılarının uyarılmış hallerinin karakterleri verilmiştir. Diğer moleküllere ait detaylar EK-2'dedir. 3b molekülünde ilk uyarılma 495 nm'de molekül içi yük transferi şeklinde gerçekleşmektedir. 4b molekülü de 452 nm'de benzer karakterde uyarılmaktadır. İkinci uyarılmalar sırasıyla 412 nm ve 422 nm'de  $\pi \rightarrow \pi^*$  karakterindedir. Üçüncü ve dördüncü uyarılmaların enerjileri de yakındır ve  $\pi \rightarrow \pi^*$  karakterinde gerçekleşmektedir.





1c-3c, 2b-4b ve 2c-4c grupları oluşturulmuştur. Şekil 4.21.'de ilgili moleküllerin TD-DFT spektrumları gösterilmiştir. Köprüye bağlı farklılıklar bulunmakla birlikte genel trend pozitif yüklü yapılarda ilk uyarılmanın daha düşük enerjide gerçekleştiği yönündedir. C=C köprüsü içeren moleküllerde pozitiflik TD-DFT spektrumunda bir fazla pike sebep olmaktadır. Diazo köprüsü içeren moleküllerde pozitiflik ilk iki uyarılmanın yakın enerjili olmasına sebep olmaktadır. Üçüncü ve dördüncü uyarılmalar da grup içindeki moleküllerde yakın enerjilerde gerçekleşmektedir.



Şekil 4.21. 3b-4b ve 3c-4c moleküllerinin (U)B3LYP/cc-pVTZ//cc-pVTZ seviyesinde hesaplanan TD-DFT spektrumları

Şekil 4.22.'de 2c ve 4c moleküllerinin uyarılmış hallerinin karakterleri gösterilmiştir. Nötr olan 2c molekülünde ilk uyarılma 423 nm'de gerçekleşen  $\pi \rightarrow \pi^*$  karakterinde bir HOMO  $\rightarrow$  LUMO geçişidir. Pozitif bir merkez içeren 4c molekülünde 506 nm'deki pik tekli halka ve diazo köprüsü üzerinden pozitif merkezi içeren üçlü halkaya gerçekleşen HOMO  $\rightarrow$  LUMO geçişinden kaynaklanmaktadır. İki molekülde de ikinci uyarılmalar  $\pi \rightarrow \pi^*$  karakterindedir ve sırasıyla 384 nm ve 455 nm'de gerçekleşmektedir. Üçüncü uyarılmalar da benzer şekilde  $\pi \rightarrow \pi^*$  karakterinde sırasıyla 350 nm ve 346 nm'de gerçekleşmektedir. 2c'de dördüncü uyarılma 294 nm'de  $\pi \rightarrow \pi^*$  karakterinde gerçekleşirken 4c'de 296 nm'de molekül içi yük transferi karakterindedir.



Bilgisayar gücü, bu metotların rutin bir şekilde kullanılabilmesinde bir engeldir. Örneğin, bir sistemin elektronik yapısı hakkında gerçeğe en yakın sonuca tam-CI (*full-CI*) metodu ile ulaşılabilir. Ancak bu metodun kullanılması bilgisayar gücü engelinden dolayı her zaman mümkün değildir. Tam-CI metodunun kullanılamayacağı durumlarda aktif uzayın belirlenmesi en kritik karardır (Bölüm 3.1.). Aktif uzay içerisine bütün valans elektronları ve orbitalleri dahil etmek iyi bir yaklaşım olmakla birlikte çoğu sistemde bilgisayar gücü engeline takılmaktadır. JY benzeri sistemlerde uyarılmış haller incelenirken aktif uzaya  $\pi$  elektronları ve orbitalleri dahil edilir. Çok fazla  $\pi$  elektronu içeren sistemlerde bütün  $\pi$  elektronlarını ve orbitallerini aktif uzaya dahil etmek yine bilgisayar gücü engeline takılmaktadır. JY,  $\pi$  elektronu yoğunluğunun oldukça fazla olduğu bir boyadır ve yapılan CASSCF hesaplarında bütün  $\pi$  elektronları ve orbitalleri aktif uzaya dahil edilememiştir. Bu sebeple aktif uzayın doğruluğundan emin olabilmek adına dört farklı büyüklükte aktif uzay tanımlanmıştır. Parantez içindeki ilk sayı aktif uzaydaki elektron sayısını, ikinci sayı orbital sayısını belirtmek üzere CAS(8,8), CAS(10,10), CAS(12,12) ve CAS(14,14) aktif uzaylarında 6-31G(d) temel seti ve (U)B3LYP/cc-pVTZ seviyesindeki singlet hal geometrisi kullanılarak  $S_0$ ,  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$ ,  $T_1$  ve  $T_2$  hallerinin tek nokta enerji hesapları yapılmıştır. Çalışılan seviyelerde elde edilen doğal orbitaller dalga fonksiyonu detayları incelenmiştir. Dalga fonksiyonu detaylarında konfigürasyon katsayısı 0,10'dan küçük olan konfigürasyonlar gösterilmemiştir. Çizelge 4.10.'da bu aktif uzaylarda çalışılan hallerin rölatif enerjileri verilmiştir.

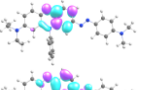
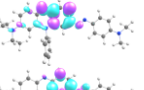
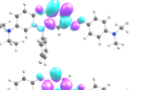
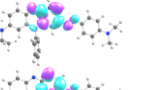
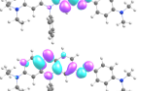
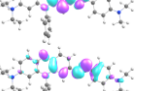
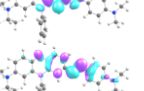
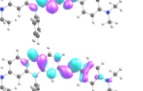
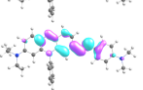
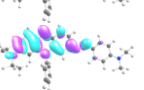
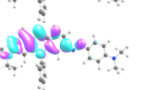
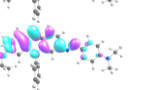
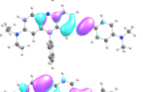
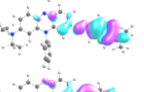
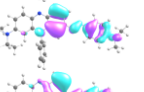
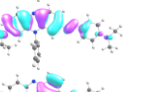
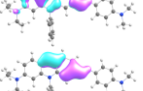
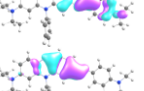
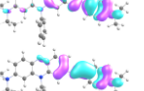
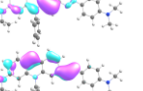
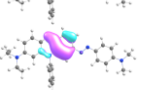
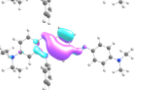
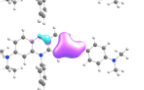
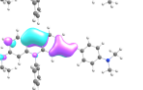
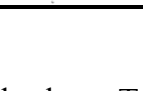
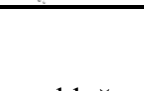
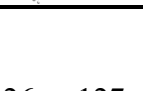
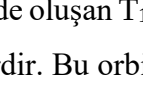
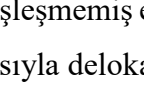
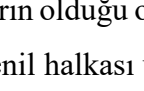
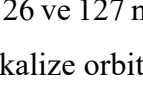
Çizelge 4.10. Farklı Aktif Uzaylarda Uyarılmış Hallerin Rölatif Enerjileri ( $\text{eV} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

|       | CAS(8,8) | CAS(10,10) | CAS(12,12) | CAS(14,14) |
|-------|----------|------------|------------|------------|
| $T_2$ | 3,64     | 3,80       | 2,97       | 2,93       |
| $T_1$ | 2,53     | 2,75       | 2,52       | 2,32       |
| $S_3$ | 5,32     | 5,14       | 4,57       | 4,19       |
| $S_2$ | 4,54     | 4,39       | 4,24       | 3,55       |
| $S_1$ | 3,10     | 3,18       | 2,86       | 2,85       |
| $S_0$ | 0,00     | 0,00       | 0,00       | 0,00       |

8 elektron, 8 orbital ile oluşturulan aktif uzayda yapılan hesaplar sonucu doğal orbitaller ve doğal orbital doluluk sayıları (*Natural Orbital Occupancy Number, (NOON)*) Çizelge 4.11. ve Çizelge 4.12.'de verilmiştir. Aktif uzaydaki orbitallerin hesaplanan bütün hallerde  $\pi$  orbitali olduğu ve istenmeyen orbitallerin aktif uzaya dahil olmadığı gösterilmiştir. Şekil 4.23.'te bu aktif uzayda hesaplanan hallerin dalga fonksiyonu detayları gösterilmiştir.

$S_1$  yüzeyine uyarılma 3,10 eV'de, 126→127 geçişi ile gerçekleşmektedir. Bu halin tek bir uyarılma ile domine edilmesi beklenirken geçişin konfigürasyon katsayısı 0,63 olarak hesaplanmıştır. Uyarılma N=N bağı ve anilin üzerinden köprü ve fenazin halkasına elektron transferi ile gerçekleşmektedir. Bu uyarılma molekül içi yük transferi olarak adlandırılır. TD-DFT sonucunda da benzer karakterde bir uyarılma söz konusuydu. 4,54 eV'de hesaplanan  $S_2$  halinin oluşumu iki uyarılma ile tanımlanmıştır. Birincisi 126→127 şeklinde gerçekleşen ve molekül içi yük transferi olarak adlandırılabilen bir uyarılmadır. İkincisi ise 125→127 geçişi olarak hesaplanan bir molekül içi yük transferi şeklindedir. İki uyarılma da anilinden fenazine geçmektedir.  $S_3$  hali 126 numaralı orbitalden 127 numaralı orbitale geçiş ile domine edilmiştir. Bu uyarılma fenazin halkası üzerinedir ve TD-DFT sonucunda da fenazin halkasına gerçekleşmiştir. Bu haldeki ikinci önemli geçiş 126→128 geçiştir ve  $\pi \rightarrow \pi^*$  karakterindedir. TD-DFT sonucunda da benzer karakterde bir geçiş söz konusudur. Bu halin rölatif enerjisi 5,23 eV olarak hesaplanmıştır.

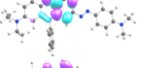
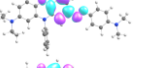
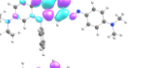
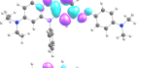
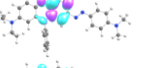
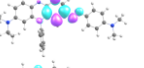
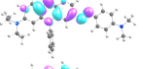
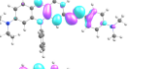
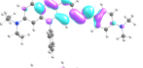
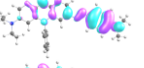
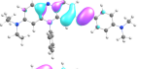
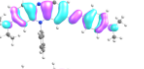
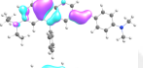
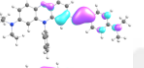
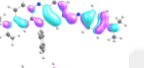
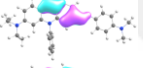
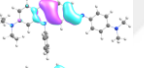
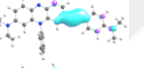
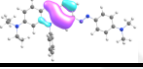
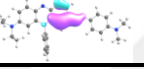
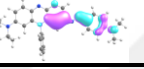
Çizelge 4.11. CAS(8,8)/6-31G(d)//(U)B3LYP/cc-pVTZ seviyesinde  $S_0$ ,  $S_1$ ,  $S_2$  ve  $S_3$  hallerinin doğal orbitalleri ve doluluk sayıları

|      | $S_0$                                                                               |      | $S_1$                                                                               |      | $S_2$                                                                                |      | $S_3$                                                                                 |      |
|------|-------------------------------------------------------------------------------------|------|-------------------------------------------------------------------------------------|------|--------------------------------------------------------------------------------------|------|---------------------------------------------------------------------------------------|------|
|      | NOON                                                                                |      | NOON                                                                                |      | NOON                                                                                 |      | NOON                                                                                  |      |
| 130> |  | 0,05 |  | 0,04 |  | 0,06 |  | 0,06 |
| 129> |  | 0,06 |  | 0,06 |  | 0,06 |  | 0,07 |
| 128> |  | 0,09 |  | 0,11 |  | 0,11 |  | 0,23 |
| 127> |  | 0,12 |  | 0,53 |  | 0,68 |  | 0,80 |
| 126> |  | 1,88 |  | 1,48 |  | 1,62 |  | 1,34 |
| 125> |  | 1,92 |  | 1,91 |  | 1,63 |  | 1,69 |
| 124> |  | 1,94 |  | 1,94 |  | 1,92 |  | 1,88 |
| 123> |  | 1,95 |  | 1,94 |  | 1,93 |  | 1,92 |

2,53 eV'de oluşan  $T_1$  halinde eşleşmemiş elektronların olduğu orbitaller 126 ve 127 numaralı orbitallerdir. Bu orbitaller sırasıyla delokalize ve fenil halkası üzerine lokalize orbitallerdir. 125→127 geçişi ile oluşan  $T_2$  halinin rölatif enerjisi 3,64 eV olarak hesaplanmıştır. Bu geçiş geçiş molekül içi yük transferi şeklinde gerçekleşmektedir ve anilin bölgesinden fenazine bir elektron transferi söz konusudur.



Çizelge 4.12. CAS(8,8)/6-31G(d)//(U)B3LYP/cc-pVTZ seviyesinde  $S_0$ ,  $T_1$  ve  $T_2$  hallerinin doğal orbitalleri ve doluluk sayıları

|      | $S_0$                                                                             |      | $T_1$                                                                             |      | $T_2$                                                                              |      |
|------|-----------------------------------------------------------------------------------|------|-----------------------------------------------------------------------------------|------|------------------------------------------------------------------------------------|------|
|      | NOON                                                                              |      | NOON                                                                              |      | NOON                                                                               |      |
| 130> |  | 0,05 |  | 0,05 |  | 0,03 |
| 129> |  | 0,06 |  | 0,05 |  | 0,06 |
| 128> |  | 0,09 |  | 0,10 |  | 0,14 |
| 127> |  | 0,12 |  | 0,99 |  | 0,96 |
| 126> |  | 1,88 |  | 1,01 |  | 1,44 |
| 125> |  | 1,92 |  | 1,91 |  | 1,51 |
| 124> |  | 1,94 |  | 1,94 |  | 1,93 |
| 123> |  | 1,95 |  | 1,95 |  | 1,94 |

|      | $S_0$ |      | $S_1$ |      |      | $S_2$ |      |      | $S_3$ |      |      |      |      |      |      | $T_1$ |      | $T_2$ |      |
|------|-------|------|-------|------|------|-------|------|------|-------|------|------|------|------|------|------|-------|------|-------|------|
|      | 0,92  | 0,16 | 0,63  | 0,20 | 0,11 | 0,47  | 0,42 | 0,12 | 0,50  | 0,32 | 0,24 | 0,16 | 0,15 | 0,14 | 0,13 | 0,94  | 0,13 | 0,90  | 0,22 |
| 130> | —     | —    | 0,05  | —    | —    | —     | —    | —    | —     | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —     | —    | —     | —    |
| 129> | —     | —    | 0,06  | —    | —    | —     | —    | —    | —     | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —     | —    | —     | —    |
| 128> | —     | —    | 0,09  | —    | —    | +     | —    | —    | —     | +    | —    | +    | —    | —    | +    | —     | +    | —     | +    |
| 127> | —     | +    | 0,12  | +    | —    | +     | —    | +    | +     | —    | +    | +    | —    | —    | +    | +     | +    | +     | —    |
| 126> | +     | —    | 1,88  | +    | +    | +     | +    | +    | +     | +    | +    | +    | +    | +    | +    | +     | +    | +     | +    |
| 125> | +     | +    | 1,92  | +    | +    | +     | +    | +    | +     | +    | +    | +    | +    | +    | +    | +     | +    | +     | +    |
| 124> | +     | +    | 1,94  | +    | +    | +     | +    | +    | +     | +    | +    | +    | +    | +    | +    | +     | +    | +     | +    |
| 123> | +     | +    | 1,95  | +    | +    | +     | +    | +    | +     | +    | +    | +    | +    | +    | +    | +     | +    | +     | +    |

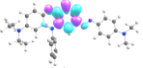
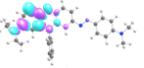
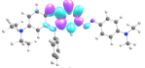
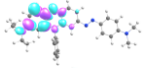
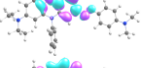
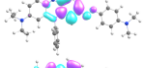
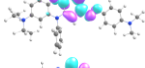
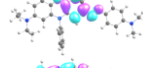
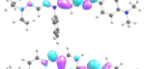
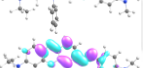
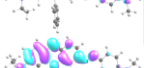
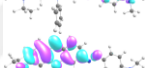
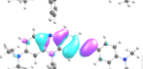
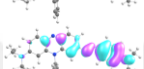
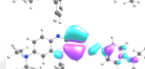
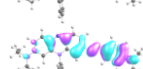
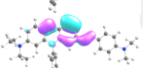
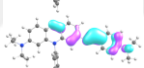
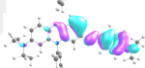
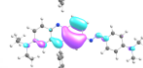
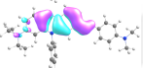
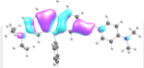
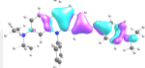
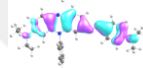
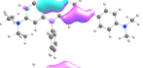
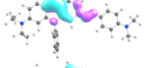
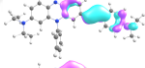
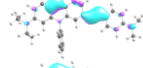
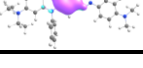
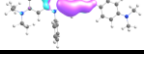
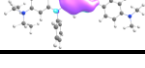
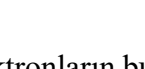
Şekil 4.23. CAS(8,8)/6-31G(d)//(U)B3LYP/cc-pVTZ seviyesinde  $S_0$ ,  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$ ,  $T_1$  ve  $T_2$  hallerinin dalga fonksiyonu detayları

10 elektron, 10 orbitalden oluşan aktif uzayda yapılan hesaplar sonucu elde edilen doğal orbitaller ve doluluk sayıları Çizelge 4.13. ve Çizelge 4.14.'te verilmiştir. Hesaplanan bütün hallerde aktif uzaya dahil olan orbitallerin  $\pi$  orbitali olduğu gösterilmiştir. Hesaplanan hallere ait dalga fonksiyonu detayları Şekil 4.24.'de verilmiştir.

$S_1$  hali 3,18 eV'de 126→127 geçişi ile oluşmaktadır. Bu geçiş TD-DFT'ye benzer şekilde anilin bölgesi ve N=N köprüsünden N=N anti bağ ve fenazin halkasına gerçekleşen molekül içi yük transferidir. Bu uyarılda da konfigürasyonun katsayısı beklenenden küçüktür. Rölatif enerjisi 4,39 eV hesaplanan  $S_2$  halinde konfigürasyon sayısı yüksek iki uyarılma söz konusudur. İlki fenazin halkası üzerinde gerçekleşirken ikincisi molekül içi yük transferi

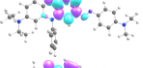
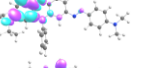
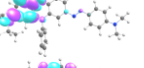
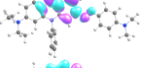
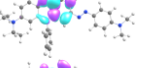
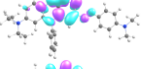
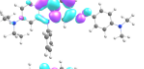
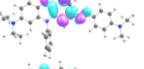
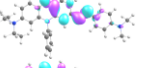
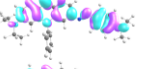
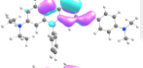
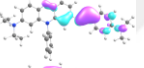
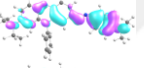
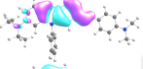
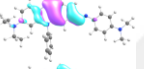
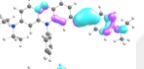
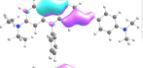
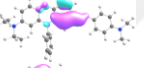
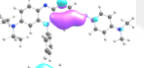
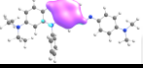
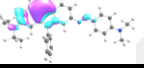
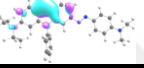
şeklindedir. 5,14 eV’de hesaplanan  $S_3$  halinde 125→127 geçişi baskındır. Bu geçiş TD-DFT sonucunda da hesaplandığı gibi fenazin halkası üzerinde  $\pi \rightarrow \pi^*$  karakterindedir.

Çizelge 4.13. CAS(10,10)/6-31G(d)//(U)B3LYP/cc-pVTZ seviyesinde  $S_0$ ,  $S_1$ ,  $S_2$  ve  $S_3$  hallerinin doğal orbitalleri ve doluluk sayıları

|      | $S_0$                                                                               |      | $S_1$                                                                               |      | $S_2$                                                                               |      | $S_3$                                                                                 |      |
|------|-------------------------------------------------------------------------------------|------|-------------------------------------------------------------------------------------|------|-------------------------------------------------------------------------------------|------|---------------------------------------------------------------------------------------|------|
|      | NOON                                                                                |      | NOON                                                                                |      | NOON                                                                                |      | NOON                                                                                  |      |
| 131> |    | 0,03 |    | 0,03 |    | 0,03 |    | 0,04 |
| 130> |    | 0,06 |    | 0,05 |    | 0,07 |    | 0,06 |
| 129> |    | 0,08 |    | 0,06 |    | 0,09 |    | 0,07 |
| 128> |    | 0,10 |    | 0,12 |    | 0,12 |    | 0,18 |
| 127> |    | 0,13 |    | 0,55 |    | 0,69 |    | 0,78 |
| 126> |   | 1,87 |   | 1,48 |   | 1,61 |   | 1,54 |
| 125> |  | 1,90 |  | 1,92 |  | 1,62 |  | 1,71 |
| 124> |  | 1,92 |  | 1,92 |  | 1,90 |  | 1,77 |
| 123> |  | 1,93 |  | 1,93 |  | 1,92 |  | 1,92 |
| 122> |  | 1,96 |  | 1,94 |  | 1,95 |  | 1,94 |

2,75 eV’de hesaplanan  $T_1$  halinde eşleşmemiş elektronların bulunduğu orbitaller 126 ve 127 numaralı orbitallerdir. Bu orbitaller sırasıyla anilin bölgesine lokalize ve bütün moleküle delokalize orbitallerdir.  $T_2$  halinde 125→127 geçişi baskındır ve rölatif enerjisi 3,80 eV olarak hesaplanmıştır. Bu halde anilin bölgesinden fenazin halkasına molekül içi yük transferi söz konusudur.

Çizelge 4.14. CAS(10,10)/6-31G(d)/(U)B3LYP/cc-pVTZ seviyesinde  $S_0$ ,  $T_1$  ve  $T_2$  hallerinin doğal orbitalleri ve doluluk sayıları

|      | $S_0$                                                                               |      | $T_1$                                                                               |      | $T_2$                                                                                |      |
|------|-------------------------------------------------------------------------------------|------|-------------------------------------------------------------------------------------|------|--------------------------------------------------------------------------------------|------|
|      | NOON                                                                                |      | NOON                                                                                |      | NOON                                                                                 |      |
| 131> |    | 0,03 |    | 0,03 |    | 0,03 |
| 130> |    | 0,06 |    | 0,05 |    | 0,05 |
| 129> |    | 0,08 |    | 0,06 |    | 0,06 |
| 128> |    | 0,10 |    | 0,11 |    | 0,14 |
| 127> |    | 0,13 |    | 1,00 |    | 0,98 |
| 126> |    | 1,87 |    | 1,01 |    | 1,45 |
| 125> |    | 1,90 |    | 1,92 |    | 1,50 |
| 124> |    | 1,92 |    | 1,93 |    | 1,92 |
| 123> |   | 1,93 |   | 1,95 |   | 1,94 |
| 122> |  | 1,96 |  | 1,95 |  | 1,95 |

| <div><div><div><div></div><div>n</div><div>c</div></div></div></div> | S <sub>0</sub> |      |      | S <sub>1</sub> |      |      | S <sub>2</sub> |      |      | S <sub>3</sub> |      |      |      |      |      | T <sub>1</sub> |      |      | T <sub>2</sub> |      |      |      |      |
|----------------------------------------------------------------------|----------------|------|------|----------------|------|------|----------------|------|------|----------------|------|------|------|------|------|----------------|------|------|----------------|------|------|------|------|
|                                                                      | 0,90           | 0,13 |      | 0,62           | 0,11 |      | 0,49           | 0,36 | 0,12 |                | 0,54 | 0,20 | 0,13 | 0,11 | 0,10 |                | 0,92 | 0,11 |                | 0,86 | 0,25 | 0,15 |      |
| 131>                                                                 | —              | —    | 0,03 | —              | —    | 0,03 | —              | —    | —    | 0,03           | —    | —    | —    | —    | —    | 0,04           | —    | —    | 0,03           | —    | —    | —    | 0,03 |
| 130>                                                                 | —              | —    | 0,06 | —              | —    | 0,05 | —              | —    | —    | 0,07           | —    | —    | —    | —    | —    | 0,06           | —    | —    | 0,05           | —    | —    | —    | 0,05 |
| 129>                                                                 | —              | —    | 0,08 | —              | —    | 0,06 | —              | —    | —    | 0,09           | —    | —    | —    | —    | —    | 0,07           | —    | —    | 0,06           | —    | —    | —    | 0,06 |
| 128>                                                                 | —              | —    | 0,10 | —              | +    | 0,12 | —              | —    | —    | 0,12           | —    | —    | —    | +    | —    | 0,18           | —    | +    | 0,11           | —    | —    | +    | 0,14 |
| 127>                                                                 | —              | +    | 0,13 | +              | +    | 0,55 | +              | +    | —    | 0,69           | +    | +    | +    | +    | +    | 0,78           | +    | +    | 1,00           | +    | +    | —    | 0,98 |
| 126>                                                                 | +              | —    | 1,87 | +              | +    | 1,48 | +              | +    | +    | 1,61           | +    | +    | —    | —    | +    | 1,54           | +    | +    | 1,01           | +    | +    | +    | 1,45 |
| 125>                                                                 | +              | +    | 1,90 | +              | +    | 1,92 | +              | +    | +    | 1,62           | +    | +    | +    | +    | +    | 1,71           | +    | —    | 1,92           | +    | +    | +    | 1,50 |
| 124>                                                                 | +              | +    | 1,92 | +              | +    | 1,92 | +              | +    | +    | 1,90           | +    | +    | +    | +    | +    | 1,77           | +    | +    | 1,93           | +    | +    | +    | 1,92 |
| 123>                                                                 | +              | +    | 1,93 | +              | +    | 1,93 | +              | +    | +    | 1,92           | +    | +    | +    | +    | +    | 1,92           | +    | +    | 1,95           | +    | +    | +    | 1,94 |
| 122>                                                                 | +              | +    | 1,96 | +              | +    | 1,94 | +              | +    | +    | 1,95           | +    | +    | +    | +    | +    | 1,94           | +    | +    | 1,95           | +    | +    | +    | 1,95 |

Şekil 4.24. CAS(10,10)/6-31G(d)/(U)B3LYP/cc-pVTZ seviyesinde  $S_0$ ,  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$ ,  $T_1$  ve  $T_2$  hallerinin dalga fonksiyonu detayları

12 orbital 12 elektronun dahil edildiği aktif uzayda  $S_0$ ,  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$ ,  $T_1$  ve  $T_2$  hallerinin hesapları sonucunda elde edilen doğal orbitaller ve doluluk sayıları Çizelge 4.15 ve Çizelge 4.16.'da verilmiştir. Çalışılan bütün hallerde aktif uzaydaki orbitallerin  $\pi$  orbitalleri olduğu gösterilmiştir. İlgili hallere ait dalga fonksiyonu detayları Şekil 4.25.'te verilmiştir.



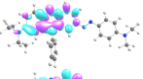
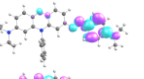
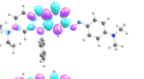
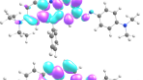
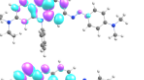
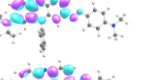
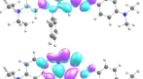
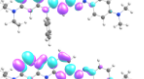
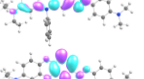
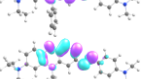
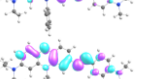
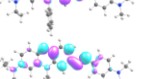
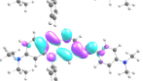
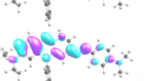
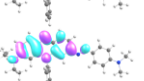
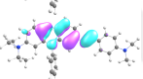
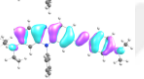
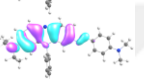
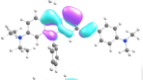
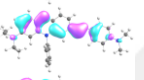
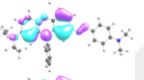
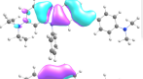
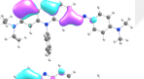
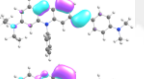
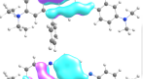
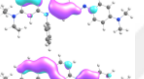
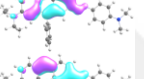
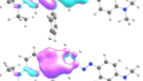
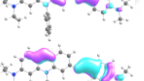
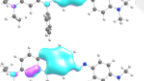
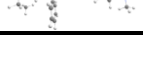
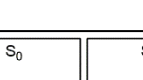
$S_1$  haline uyarılma 2,86 eV’de gerçekleşmektedir. CAS(8,8), CAS(10,10) ve TD-DFT sonuçlarıyla benzer şekilde 126→127 geçişi ile gerçekleşmektedir ve konfigürasyon sayısı 0,60 olarak hesaplanmıştır. Diazo köprüsü ve anilin üzerinden diazo antibağ ve fenazın halkasına molekül içi yük transferi söz konusudur.  $S_2$  haline geçiş 4,24 eV’de 125→127 geçişi ile fenazın halkası üzerinde gerçekleşmektedir.  $S_3$  haline geçiş 4,57 eV’de ve iki önemli geçiş ile gerçekleşir. Bunlardan ilki 124→127 uyarılmasıdır. Bu geçiş anilin bölgesinden fenazın halkasında gerçekleşen bir molekül içi yük transferidir. İkincisi fenazın halkası üzerine gerçekleşen 126→127 geçiştir.

Çizelge 4.15. CAS(12,12)/6-31G(d)/(U)B3LYP/cc-pVTZ seviyesinde  $S_0$ ,  $S_1$ ,  $S_2$  ve  $S_3$  hallerinin doğal orbitalleri ve doluluk sayıları

|      | $S_0$ |      | $S_1$ |      | $S_2$ |      | $S_3$ |      |
|------|-------|------|-------|------|-------|------|-------|------|
|      | NOON  |      | NOON  |      | NOON  |      | NOON  |      |
| 132> |       | 0,03 |       | 0,03 |       | 0,03 |       | 0,03 |
| 131> |       | 0,04 |       | 0,04 |       | 0,04 |       | 0,04 |
| 130> |       | 0,07 |       | 0,07 |       | 0,07 |       | 0,08 |
| 129> |       | 0,09 |       | 0,09 |       | 0,10 |       | 0,10 |
| 128> |       | 0,11 |       | 0,13 |       | 0,13 |       | 0,20 |
| 127> |       | 0,14 |       | 0,55 |       | 0,69 |       | 0,77 |
| 126> |       | 1,87 |       | 1,48 |       | 1,60 |       | 1,52 |
| 125> |       | 1,90 |       | 1,90 |       | 1,62 |       | 1,69 |
| 124> |       | 1,92 |       | 1,91 |       | 1,90 |       | 1,78 |
| 123> |       | 1,93 |       | 1,92 |       | 1,92 |       | 1,91 |
| 122> |       | 1,95 |       | 1,93 |       | 1,93 |       | 1,93 |
| 121> |       | 1,97 |       | 1,96 |       | 1,95 |       | 1,95 |

$T_1$  halinin enerjisi 2,52 eV olarak hesaplanmıştır. Bu haldeki eşleşmemiş elektronlar 126 ve 127 numaralı bütün moleküle delokalize ve fenazın üzerine lokalize orbitallerdedirler. 2,97 eV’deki  $T_2$  haline uyarılmada 125→127 geçişi baskındır. Bu geçiş fenazın halkası üzerinde gerçekleşir.

Çizelge 4.16. CAS(12,12)/6-31G(d)//(U)B3LYP/cc-pVTZ seviyesinde  $S_0$ ,  $T_1$  ve  $T_2$  hallerinin doğal orbitalleri ve doluluk sayıları

|      | $S_0$                                                                               |      | $T_1$                                                                               |      | $T_2$                                                                                |      |
|------|-------------------------------------------------------------------------------------|------|-------------------------------------------------------------------------------------|------|--------------------------------------------------------------------------------------|------|
|      | NOON                                                                                |      | NOON                                                                                |      | NOON                                                                                 |      |
| 132> |    | 0,03 |    | 0,05 |    | 0,04 |
| 131> |    | 0,04 |    | 0,05 |    | 0,06 |
| 130> |    | 0,07 |    | 0,07 |    | 0,09 |
| 129> |    | 0,09 |    | 0,08 |    | 0,10 |
| 128> |    | 0,11 |    | 0,18 |    | 0,18 |
| 127> |    | 0,14 |    | 0,93 |    | 0,91 |
| 126> |    | 1,87 |    | 1,08 |    | 1,43 |
| 125> |   | 1,90 |   | 1,83 |   | 1,51 |
| 124> |  | 1,92 |  | 1,91 |  | 1,88 |
| 123> |  | 1,93 |  | 1,93 |  | 1,93 |
| 122> |  | 1,95 |  | 1,94 |  | 1,93 |
| 121> |  | 1,97 |  | 1,95 |  | 1,95 |

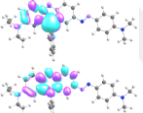
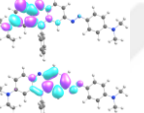
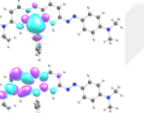
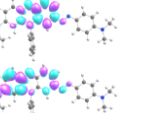
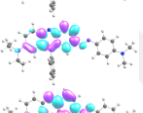
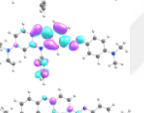
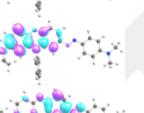
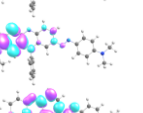
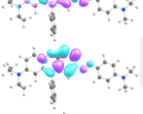
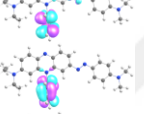
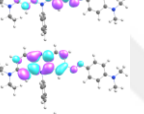
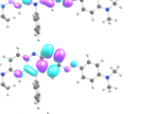
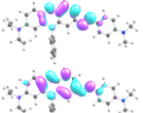
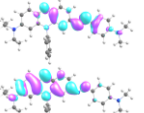
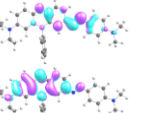
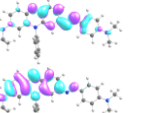
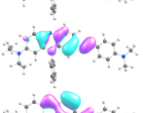
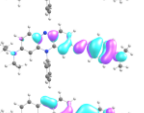
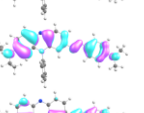
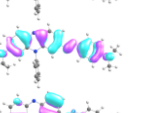
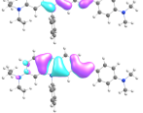
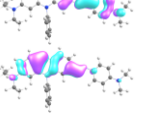
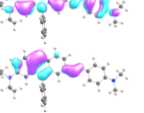
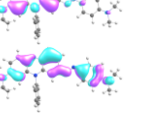
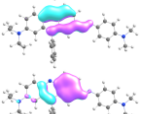
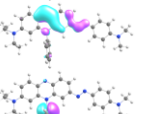
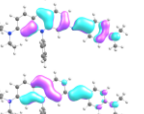
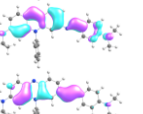
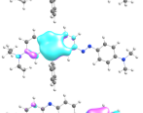
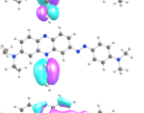
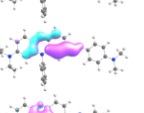
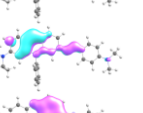
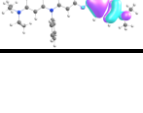
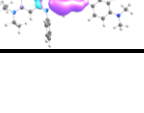
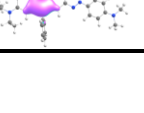
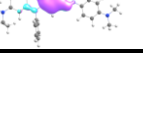
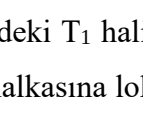
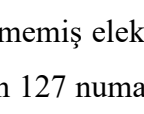
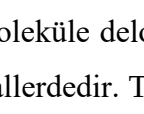
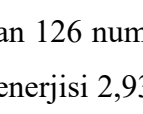
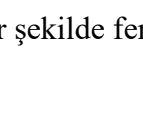
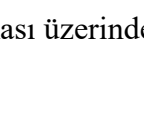
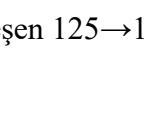
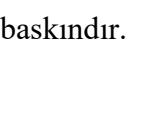
| $\begin{matrix} n \\ c \end{matrix}$ | $S_0$ |      | $S_1$ |      | $S_2$ |      | $S_3$ |      |      |      |      |      | $T_1$ |      |      |      | $T_2$ |      |      |      |
|--------------------------------------|-------|------|-------|------|-------|------|-------|------|------|------|------|------|-------|------|------|------|-------|------|------|------|
|                                      | 0,89  | 0,12 | 0,60  | 0,10 | 0,58  | 0,10 | 0,41  | 0,38 | 0,25 | 0,15 | 0,15 | 0,11 | 0,85  | 0,23 | 0,11 | 0,10 | 0,81  | 0,24 | 0,12 |      |
| 132>                                 | —     | —    | 0,03  | —    | —     | 0,03 | —     | —    | —    | —    | —    | 0,03 | —     | —    | —    | 0,05 | —     | —    | —    | 0,04 |
| 131>                                 | —     | —    | 0,04  | —    | —     | 0,04 | —     | —    | —    | —    | —    | 0,04 | —     | —    | —    | 0,05 | —     | —    | —    | 0,06 |
| 130>                                 | —     | —    | 0,07  | —    | —     | 0,07 | —     | —    | —    | —    | —    | 0,08 | —     | —    | —    | 0,07 | —     | —    | —    | 0,09 |
| 129>                                 | —     | —    | 0,09  | —    | —     | 0,09 | —     | —    | —    | —    | —    | 0,10 | —     | —    | —    | 0,08 | —     | —    | —    | 0,10 |
| 128>                                 | —     | —    | 0,11  | —    | +     | 0,13 | —     | —    | +    | +    | +    | 0,20 | —     | +    | +    | 0,18 | —     | +    | +    | 0,18 |
| 127>                                 | —     | +    | 0,14  | +    | +     | 0,55 | +     | —    | 0,69 | +    | +    | 0,77 | +     | —    | —    | 0,93 | +     | —    | —    | 0,91 |
| 126>                                 | +     | —    | 1,87  | +    | +     | 1,48 | +     | +    | 1,60 | +    | +    | 1,52 | +     | +    | +    | 1,08 | +     | +    | +    | 1,43 |
| 125>                                 | +     | +    | 1,90  | +    | +     | 1,90 | +     | +    | 1,62 | +    | +    | 1,69 | +     | +    | +    | 1,83 | +     | +    | +    | 1,51 |
| 124>                                 | +     | +    | 1,92  | +    | +     | 1,91 | +     | +    | 1,90 | +    | +    | 1,78 | +     | +    | +    | 1,91 | +     | +    | +    | 1,88 |
| 123>                                 | +     | +    | 1,93  | +    | +     | 1,92 | +     | +    | 1,92 | +    | +    | 1,91 | +     | +    | +    | 1,93 | +     | +    | +    | 1,93 |
| 122>                                 | +     | +    | 1,95  | +    | +     | 1,93 | +     | +    | 1,93 | +    | +    | 1,93 | +     | +    | +    | 1,94 | +     | +    | +    | 1,93 |
| 121>                                 | +     | +    | 1,97  | +    | +     | 1,96 | +     | +    | 1,95 | +    | +    | 1,95 | +     | +    | +    | 1,95 | +     | +    | +    | 1,95 |

Şekil 4.25. CAS(12,12)/6-31G(d)//(U)B3LYP/cc-pVTZ seviyesinde  $S_0$ ,  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$ ,  $T_1$  ve  $T_2$  hallerinin dalga fonksiyonu detayları

14 elektron, 14 orbitalden oluşan aktif uzayda yapılan hesaplar sonucu doğal orbitaller ve doluluk sayıları Çizelge 4.17. ve Çizelge 4.18.'de verilmiştir. Yine aktif uzay içerisinde istenmeyen orbitallerin olmadığı, bütün orbitallerin  $\pi$  orbitali olduğu gösterilmiştir.

$S_1$  yüzeyindeki uyarılma 2,85 eV’de hesaplanmıştır ve yine 126→127 geçişi söz konusudur, konfigürasyon katsayısı 0,60’tır. Bu geçiş anilin ve diazo köprüsünden diazo köprüsü ve fenazin halkasına gerçekleşen bir molekül içi yük transferi geçiştir. 3,55 eV’de hesaplanan  $S_2$  halinde molekül içi yük transferi olan 125→127 geçişi söz konusudur.  $S_3$  halinin enerjisi 4,19 eV’dir. Önemli iki uyarılma 124→127 ve 126→127 geçişleridir. İki geçişte molekül içi yük transferi karakterindedir ve transfer fenazin halkasına olmaktadır.

Çizelge 4.17. CAS(14,14)/6-31G(d)//(U)B3LYP/cc-pVTZ seviyesinde  $S_0$ ,  $S_1$ ,  $S_2$  ve  $S_3$  hallerinin doğal orbitalleri ve doluluk sayıları

|      | $S_0$                                                                               |      | $S_1$                                                                               |      | $S_2$                                                                                |      | $S_3$                                                                                 |      |
|------|-------------------------------------------------------------------------------------|------|-------------------------------------------------------------------------------------|------|--------------------------------------------------------------------------------------|------|---------------------------------------------------------------------------------------|------|
|      | NOON                                                                                |      | NOON                                                                                |      | NOON                                                                                 |      | NOON                                                                                  |      |
| 133> |    | 0,01 |    | 0,03 |    | 0,01 |    | 0,04 |
| 132> |   | 0,03 |   | 0,05 |   | 0,05 |   | 0,05 |
| 131> |  | 0,04 |  | 0,06 |  | 0,05 |  | 0,06 |
| 130> |  | 0,07 |  | 0,06 |  | 0,06 |  | 0,08 |
| 129> |  | 0,09 |  | 0,07 |  | 0,08 |  | 0,10 |
| 128> |  | 0,11 |  | 0,12 |  | 0,13 |  | 0,16 |
| 127> |  | 0,13 |  | 0,55 |  | 0,72 |  | 0,79 |
| 126> |  | 1,88 |  | 1,48 |  | 1,61 |  | 1,58 |
| 125> |  | 1,90 |  | 1,91 |  | 1,63 |  | 1,69 |
| 124> |  | 1,92 |  | 1,92 |  | 1,91 |  | 1,75 |
| 123> |  | 1,93 |  | 1,93 |  | 1,92 |  | 1,91 |
| 122> |  | 1,95 |  | 1,93 |  | 1,93 |  | 1,92 |
| 121> |  | 1,97 |  | 1,94 |  | 1,94 |  | 1,93 |
| 120> |  | 1,99 |  | 1,94 |  | 1,97 |  | 1,95 |

2,32 eV’deki  $T_1$  halinde eşleşmemiş elektronlar moleküle delokalize olan 126 numaralı ve fenazin halkasına lokalize olan 127 numaralı orbitallerdedir.  $T_2$  halinin enerjisi 2,93 eV’dir ve benzer şekilde fenazin halkası üzerinde gerçekleşen 125→127 geçişi baskındır.

Çizelge 4.18. CAS(14,14)/6-31G(d)/(U)B3LYP/cc-pVTZ seviyesinde  $S_0$ ,  $T_1$  ve  $T_2$  hallerinin doğal orbitalleri ve doluluk sayıları

|      | $S_0$ |      | $T_1$ |      | $T_2$ |      |
|------|-------|------|-------|------|-------|------|
|      | NOON  |      | NOON  |      | NOON  |      |
| 133> |       | 0,01 |       | 0,05 |       | 0,01 |
| 132> |       | 0,03 |       | 0,05 |       | 0,05 |
| 131> |       | 0,04 |       | 0,06 |       | 0,05 |
| 130> |       | 0,07 |       | 0,07 |       | 0,07 |
| 129> |       | 0,09 |       | 0,07 |       | 0,07 |
| 128> |       | 0,11 |       | 0,16 |       | 0,16 |
| 127> |       | 0,13 |       | 0,94 |       | 0,95 |
| 126> |       | 1,88 |       | 1,06 |       | 1,45 |
| 125> |       | 1,90 |       | 1,86 |       | 1,49 |
| 124> |       | 1,92 |       | 1,93 |       | 1,91 |
| 123> |       | 1,93 |       | 1,94 |       | 1,93 |
| 122> |       | 1,95 |       | 1,94 |       | 1,94 |
| 121> |       | 1,97 |       | 1,94 |       | 1,97 |
| 120> |       | 1,99 |       | 1,95 |       | 1,97 |

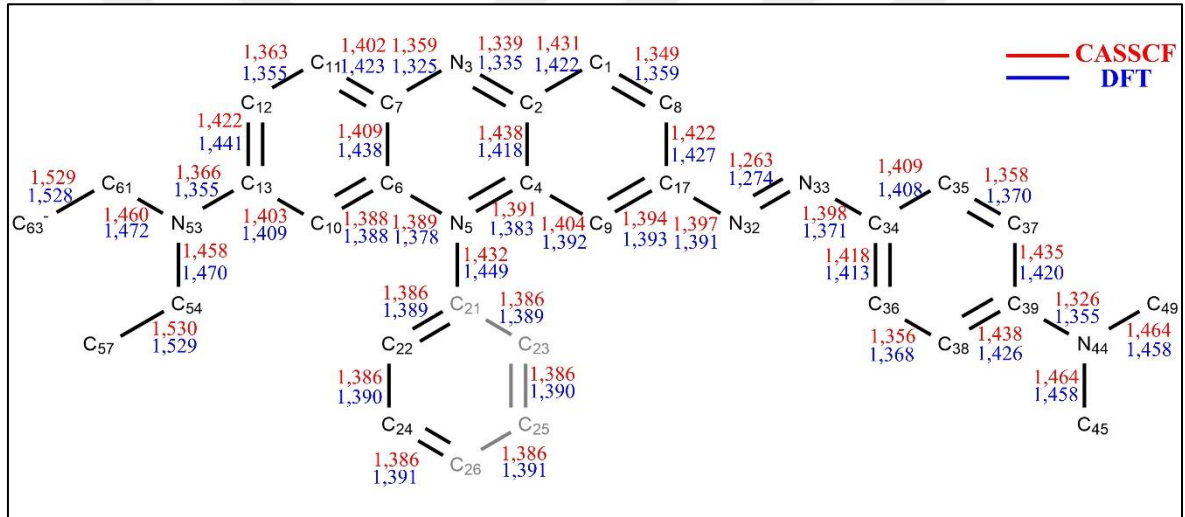
|      | $S_0$ |      | $S_1$ |      | $S_2$ |      |      | $S_3$ |      |      |      |      |      | $T_1$ |      |      | $T_2$ |      |      |
|------|-------|------|-------|------|-------|------|------|-------|------|------|------|------|------|-------|------|------|-------|------|------|
|      | 0,89  | 0,11 | 0,60  | 0,11 | 0,52  | 0,27 | 0,14 | 0,46  | 0,29 | 0,17 | 0,15 | 0,12 | 0,11 | 0,86  | 0,21 | 0,10 | 0,83  | 0,21 | 0,14 |
| 133> | —     | —    | 0,01  | —    | —     | —    | 0,01 | —     | —    | —    | —    | —    | 0,04 | —     | —    | 0,05 | —     | —    | 0,01 |
| 132> | —     | —    | 0,03  | —    | —     | —    | 0,05 | —     | —    | —    | —    | —    | 0,05 | —     | —    | 0,05 | —     | —    | 0,05 |
| 131> | —     | —    | 0,04  | —    | —     | —    | 0,06 | —     | —    | —    | —    | —    | 0,06 | —     | —    | 0,06 | —     | —    | 0,05 |
| 130> | —     | —    | 0,07  | —    | —     | —    | 0,06 | —     | —    | —    | —    | —    | 0,08 | —     | —    | 0,07 | —     | —    | 0,07 |
| 129> | —     | —    | 0,09  | —    | —     | —    | 0,07 | —     | —    | —    | —    | —    | 0,10 | —     | —    | 0,07 | —     | —    | 0,07 |
| 128> | —     | —    | 0,11  | —    | +     | —    | 0,12 | —     | —    | +    | —    | +    | 0,16 | —     | +    | 0,16 | —     | +    | 0,16 |
| 127> | —     | +    | 0,13  | +    | +     | +    | 0,55 | +     | +    | +    | —    | +    | 0,79 | +     | —    | 0,94 | +     | —    | 0,95 |
| 126> | +     | —    | 1,88  | +    | +     | +    | 1,48 | +     | +    | +    | +    | —    | 1,58 | +     | +    | 1,06 | +     | +    | 1,45 |
| 125> | +     | +    | 1,90  | +    | +     | +    | 1,91 | +     | +    | +    | +    | +    | 1,69 | +     | +    | 1,86 | +     | +    | 1,49 |
| 124> | +     | +    | 1,92  | +    | +     | +    | 1,92 | +     | +    | +    | +    | —    | 1,75 | +     | +    | 1,93 | +     | +    | 1,91 |
| 123> | +     | +    | 1,93  | +    | +     | +    | 1,93 | +     | +    | +    | +    | +    | 1,91 | +     | +    | 1,94 | +     | +    | 1,93 |
| 122> | +     | +    | 1,95  | +    | +     | +    | 1,93 | +     | +    | +    | +    | +    | 1,92 | +     | +    | 1,94 | +     | +    | 1,94 |
| 121> | +     | +    | 1,97  | +    | +     | +    | 1,94 | +     | +    | +    | +    | +    | 1,93 | +     | +    | 1,94 | +     | +    | 1,97 |
| 120> | +     | +    | 1,99  | +    | +     | +    | 1,94 | +     | +    | +    | +    | +    | 1,95 | +     | +    | 1,95 | +     | +    | 1,97 |

Şekil 4.26. CAS(14,14)/6-31G(d)/(U)B3LYP/cc-pVTZ seviyesinde  $S_0$ ,  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$ ,  $T_1$  ve  $T_2$  hallerinin dalga fonksiyonu detayları

#### 4.4. Janus Yeşili Boyasının Adyabatik ve Dikey Geçişleri

Bütün aktif uzaylarda benzer sonuçların elde edilmesi ve bilgisayar gücü göz önünde bulundurularak adyabatik ve dikey geçişlerin CAS(8,8)/6-31G(d) seviyesinde incelenmesine karar verilmiştir.  $S_0$ ,  $T_1$  ve  $S_1$  yüzeylerinde CAS(8,8)/6-31G(d) seviyesinde geometri optimizasyonu yapılmıştır.

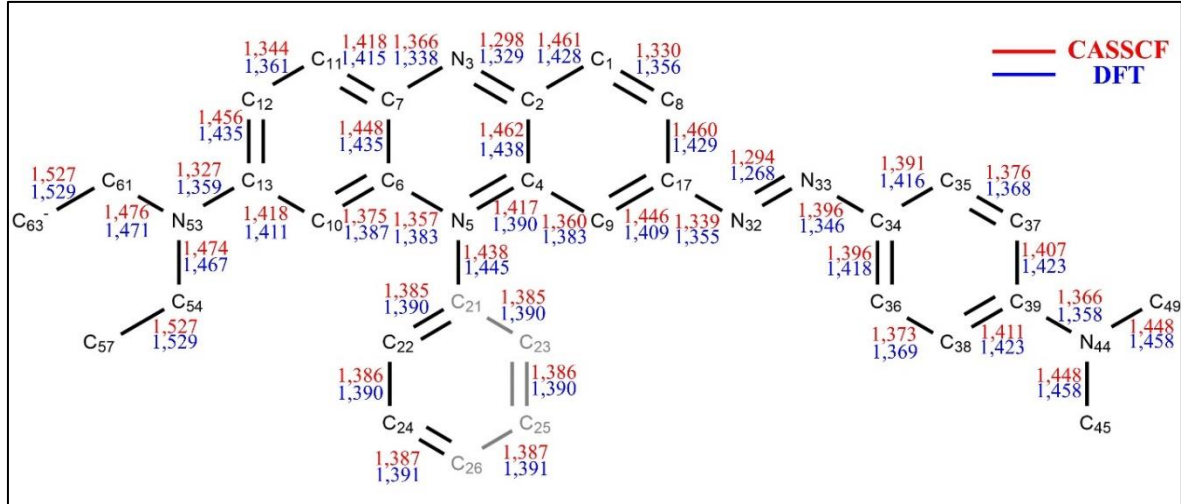
Şekil 4.27.'de CAS(8,8)/6-31G(d) ve (U)B3LYP/cc-pVTZ seviyelerinde hesaplanan singlet hal geometrileri karşılaştırılmıştır. Bağ uzunlukları kendi aralarında kıyaslanmıştır ve geometrilerin benzer olduğu gösterilmiştir.



Şekil 4.27. DFT ((U)B3LYP/cc-pVTZ) ve CASSCF (CAS(8,8)/6-31G(d)) metodları ile elde edilen temel singlet hal geometrilerinin karşılaştırılması

CAS(8,8)/6-31G(d) ve (U)B3LYP/cc-pVTZ seviyelerinde triplet hal için yapılan geometri optimizasyonu sonucu elde edilen geometriler Şekil 4.28.'de karşılaştırılmıştır. Bölüm 4.1.'de detaylı tartışılan ve triplet halin geometrisindeki en önemli fark olan diazo köprüsündeki bükülme CASSCF sonucunda söz konusu değildir. Bağ uzunlukları kendi aralarında karşılaştırıldığında benzerdir.

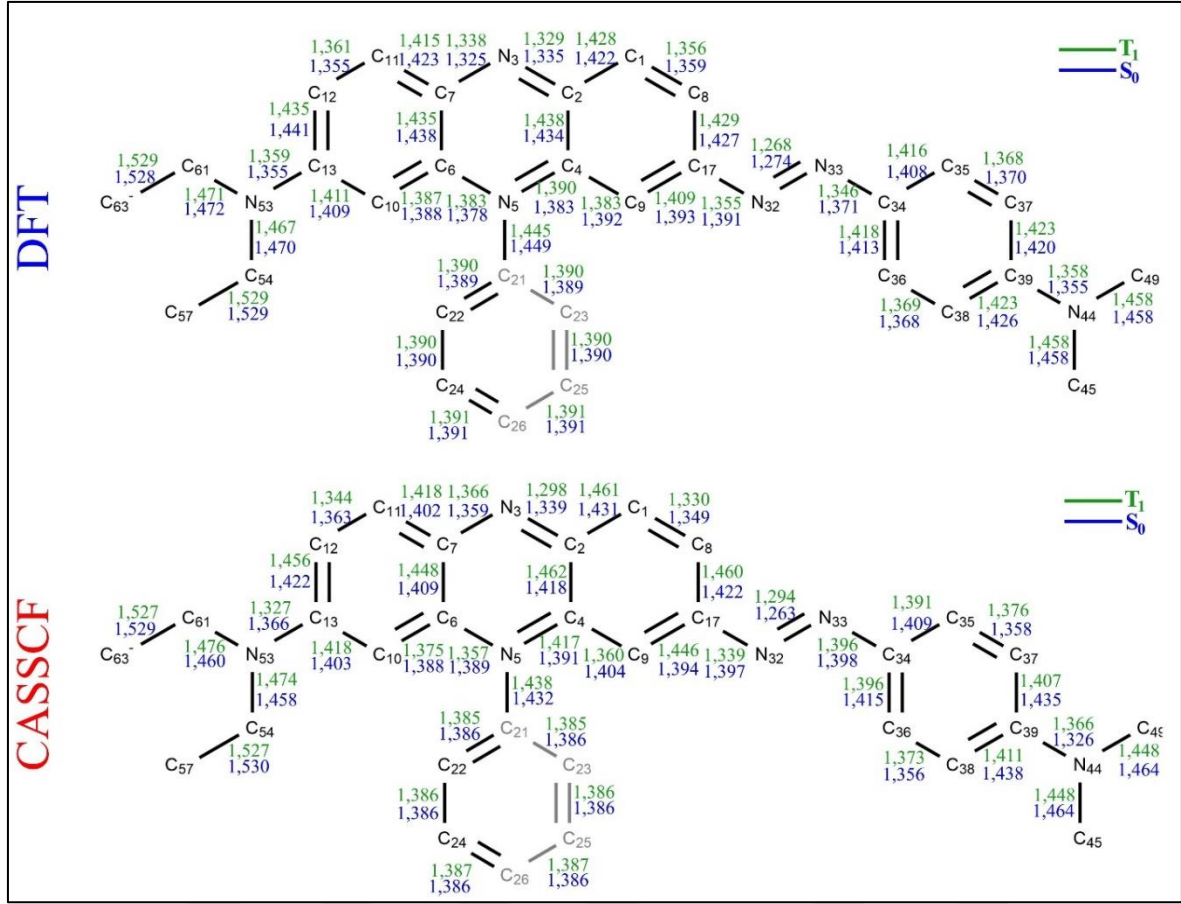




Şekil 4.28. DFT ((U)B3LYP/cc-pVTZ) ve CASSCF (CAS(8,8)/6-31G(d)) metotları ile elde edilen temel triplet hal geometrilerinin karşılaştırılması

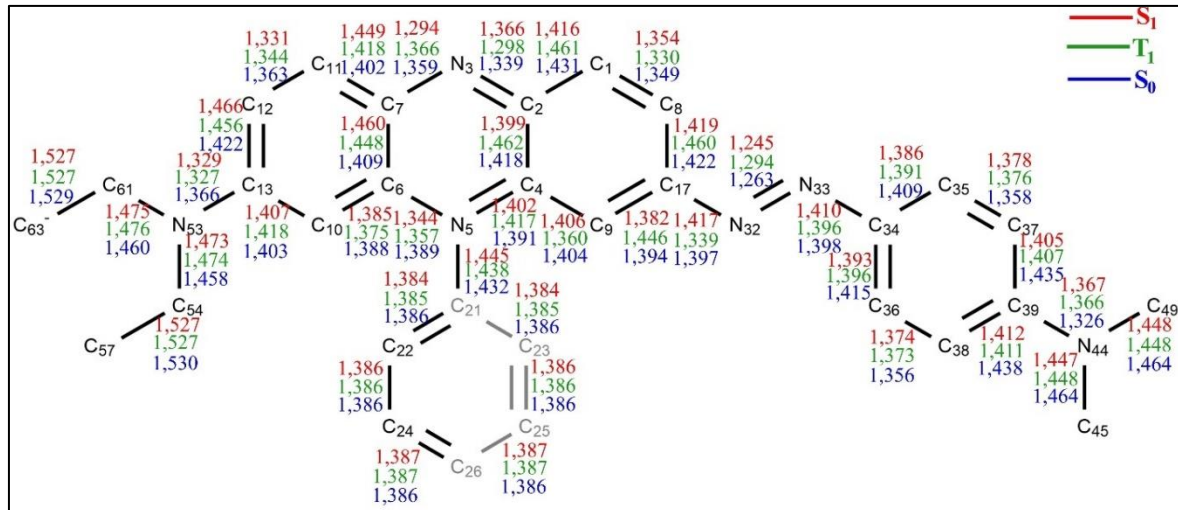
Geometri optimizasyonları ile ilgili incelenmesi gereken bir başka önemli bulgu da DFT ve CASSCF metotları ile hesaplanan singlet ve triplet geometrilerinin farkları arasındaki değişimdir. Şekil 4.29.'da DFT ve CASSCF sonucu elde edilen singlet ve triplet geometrileri karşılaştırılmalı verilmiştir.

DFT sonucunda triplet geometrisinde bükülmenin yanı sıra diazo köprüsündeki bağ uzunluklarındaki değişime dikkat çekmiştik. C<sub>17</sub>–N<sub>32</sub>, N<sub>32</sub>–N<sub>33</sub>, N<sub>33</sub>–C<sub>34</sub> bağları singlet halde sırasıyla 1,391 Å, 1,274 Å ve 1,371 Å iken triplet halde kısalmış ve 1,355 Å, 1,268 Å ve 1,346 Å olmuştur. Fenazin ve anilin bölgelerindeki bağlarda anlamlı değişimler yoktur. Öte yandan CASSCF sonucu elde edilen triplet geometrisinde DFT sonucunda olduğu gibi bir bükülme olmamakla birlikte bağ uzunlukları da DFT'deki trende benzememektedir. İlgili köprüdeki bağ uzunlukları CASSCF metodu ile singlet halde sırasıyla 1,397 Å, 1,263 Å ve 1,398 Å iken triplet halde bu bağlar 1,339 Å, 1,294 Å ve 1,396 Å olarak hesaplanmıştır. C<sub>17</sub>–N<sub>32</sub> bağı kısalırken N<sub>32</sub>–N<sub>33</sub> bağı uzamış, N<sub>33</sub>–C<sub>34</sub> bağında anlamlı bir değişim olmamıştır. CASSCF sonucunda singlet ve triplet hal geometrilerinde fenazin ve anilin bölgelerindeki bağ uzunluklarında da değişimler mevcuttur. Fenazin bölgesinde N<sub>53</sub>–C<sub>13</sub>, C<sub>11</sub>–C<sub>12</sub>, C<sub>2</sub>–N<sub>3</sub>, N<sub>5</sub>–C<sub>6</sub>, C<sub>4</sub>–C<sub>9</sub> bağları ve anilin bölgesinde C<sub>34</sub>–C<sub>36</sub>, C<sub>37</sub>–C<sub>39</sub>, C<sub>38</sub>–C<sub>39</sub> bağları kısalmıştır. Öte yandan fenazin bölgesindeki C<sub>12</sub>–C<sub>13</sub>, C<sub>7</sub>–C<sub>11</sub>, C<sub>1</sub>–C<sub>2</sub>, C<sub>8</sub>–C<sub>17</sub>, C<sub>9</sub>–C<sub>17</sub>, C<sub>4</sub>–N<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>–C<sub>7</sub> bağları ve anilin bölgesindeki C<sub>36</sub>–C<sub>38</sub>, C<sub>35</sub>–C<sub>37</sub>, C<sub>39</sub>–N<sub>44</sub> bağları uzamıştır.



Şekil 4.29. DFT ((U)B3LYP/cc-pVTZ) ve CASSCF (CAS(8,8)/6-31G(d)) metodları ile elde edilen  $S_0$  ve  $T_1$  geometrileri değişimlerinin karşılaştırılması

İrdelenmesi gereken bir diğer önemli bulgu da  $S_0$ - $T_1$ - $S_1$  geometrileridir. Şekil 4.30.'da bu geometrilere ait bağ uzunlukları gösterilmiştir. Burada incelenmesi gereken  $S_0$ - $T_1$  ve  $S_0$ - $S_1$  geometrilerinin farkları arasındaki trenddir. Anilin bölgesinde her iki durumda da  $C_{34}$ - $C_{36}$ ,  $C_{34}$ - $C_{36}$ ,  $C_{37}$ - $C_{39}$  ve  $C_{38}$ - $C_{39}$  bağları kısalmışken  $C_{36}$ - $C_{38}$  ve  $C_{35}$ - $C_{37}$  bağları uzamıştır. Fenazin bölgesinde  $C_{11}$ - $C_{12}$ ,  $N_5$ - $C_6$  bağları her iki durumda da kısalmışken  $C_7$ - $C_{11}$  ve  $N_5$ - $C_{21}$  bağları uzamıştır. Ancak bu bölgede farklılıklar da mevcuttur.  $N_3$ - $C_7$ ,  $C_1$ - $C_2$ ,  $C_8$ - $C_{17}$ ,  $C_9$ - $C_{17}$  ve  $C_4$ - $N_5$  bağları  $T_1$  halinde uzarken  $S_1$  halinde kısalmıştır. Aksine  $C_2$ - $N_3$ ,  $C_1$ - $C_8$ ,  $C_4$ - $C_9$  bağları  $T_1$  halinde kısalmışken  $S_1$  halinde uzamıştır. JY'nin diazo köprüsüne ait bağlarda da farklılıklar mevcuttur.  $C_{17}$ - $N_{32}$  bağı  $T_1$  halinde kısalmışken  $S_1$  halinde uzamış,  $N_{32}$ - $N_{33}$  bağı  $T_1$  halinde uzarken  $S_1$  halinde kısalmıştır.  $N_{33}$ - $C_{34}$  bağında anlamlı bir değişim olmamıştır.



Şekil 4.30. JY'nin  $S_0$ ,  $T_1$  ve  $S_1$  hallerinin CAS(8,8)/6-31G(d) seviyesinde hesaplanan geometrilerinin karşılaştırılması

Elde edilen bu geometriler ile adyabatik ve dikey uyarılmalar incelenmiştir. Çizelge 4.19.'da ilgili geçişlere ait rölatif enerjiler verilmiştir. Burada  $S_0@S_1$ ,  $S_1$  yüzeyinde elde edilen geometri ile yapılan  $S_0$  hal hesabını nitelemektedir. Elde edilen sonuçların doğruluğunu teyit etmenin bir yolu aktif uzaylardaki doğal orbitalleri ve doluluk sayılarını incelemektir. Çizelge 4.20., Çizelge 4.21. ve Çizelge 4.22.'de doğal orbitaller ve doluluk sayıları verilmiştir ve aktif uzayın doğru tanımlandığı buradan anlaşılmıştır.

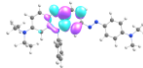
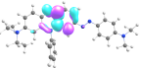
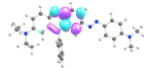
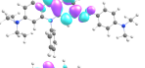
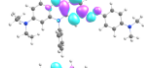
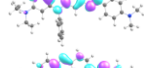
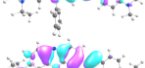
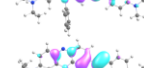
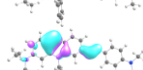
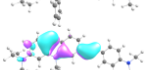
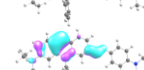
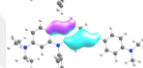
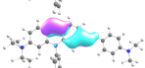
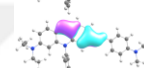
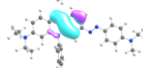
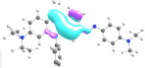
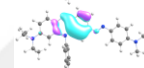
Çizelge 4.19. CAS(8,8)/6-31G(d) seviyesinde  $S_0$ ,  $T_1$  ve  $S_1$  yüzeyleri arasındaki geçişlere ait rölatif enerjiler

|           | $\Delta E$ (eV·mol <sup>-1</sup> ) |
|-----------|------------------------------------|
| $T_1@S_1$ | 2,64                               |
| $S_0@S_1$ | 0,42                               |
| $S_1$     | 3,13                               |
| $S_1@T_1$ | 3,53                               |
| $S_0@T_1$ | 0,60                               |
| $T_1$     | 2,24                               |
| $S_1@S_0$ | 3,62                               |
| $T_1@S_0$ | 2,81                               |
| $S_0$     | 0,00                               |

Çizelge 4.20.'de  $S_0$ ,  $T_1$  ve  $S_1$  hal geometrilerinde yapılan  $S_0$  hal hesabına ait doğal orbitaller ve doluluk sayıları verilmiştir. Üç hesapta da aktif uzaydaki orbitaller ve doluluk sayıları birbirleriyle uyumludur.

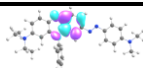
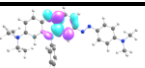
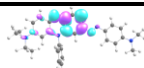
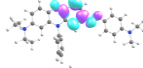
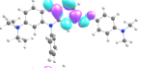
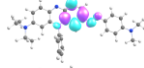
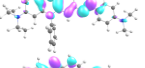
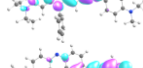
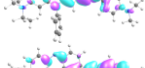
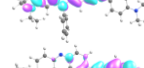
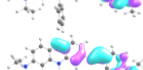
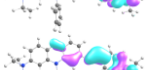
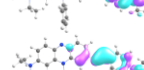
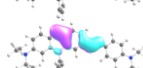
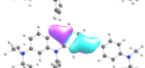
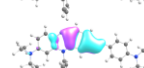
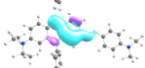
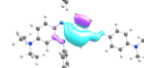


Çizelge 4.20. CAS(8,8)/6-31G(d) seviyesinde  $S_0$ ,  $T_1$  ve  $S_1$  geometrilerinde  $S_0$  halinin doğal orbitalleri ve doluluk sayıları

|      | $S_0$                                                                              |      | $S_0@T_1$                                                                          |      | $S_0@S_1$                                                                           |      |
|------|------------------------------------------------------------------------------------|------|------------------------------------------------------------------------------------|------|-------------------------------------------------------------------------------------|------|
|      | NOON                                                                               |      | NOON                                                                               |      | NOON                                                                                |      |
| 130> |   | 0,05 |   | 0,05 |   | 0,05 |
| 129> |   | 0,06 |   | 0,06 |   | 0,06 |
| 128> |   | 0,09 |   | 0,10 |   | 0,09 |
| 127> |   | 0,11 |   | 0,16 |   | 0,12 |
| 126> |   | 1,89 |   | 1,84 |   | 1,89 |
| 125> |   | 1,92 |   | 1,91 |   | 1,92 |
| 124> |   | 1,94 |   | 1,94 |   | 1,94 |
| 123> |  | 1,95 |  | 1,95 |  | 1,95 |

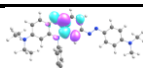
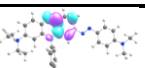
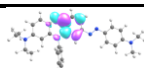
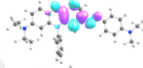
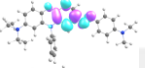
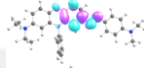
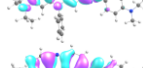
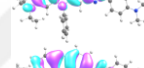
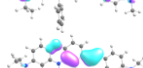
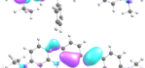
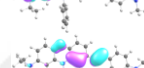
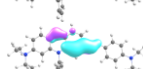
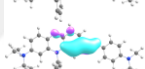
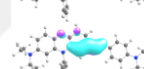
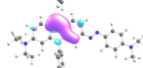
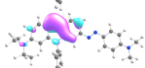
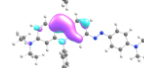
Çizelge 4.21.'de  $S_0$ ,  $T_1$  ve  $S_1$  hal geometrilerinde yapılan  $S_1$  hal hesabına ait doğal orbitaller ve doluluk sayıları verilmiştir. Üç hesapta da aktif uzaydaki orbitaller ve doluluk sayıları birbirleriyle uyumludur. Hem TD-DFT hem de CASSCF sonuçlarında da olduğu gibi bu hal 126→127 geçişi ile oluşmaktadır ve bu geçiş molekül içi yük transferi karakterinde gerçekleşir.

Çizelge 4.21. CAS(8,8)/6-31G(d) seviyesinde  $S_0$ ,  $T_1$  ve  $S_1$  geometrilerinde  $S_1$  halinin doğal orbitalleri ve doluluk sayıları

|      | $S_1$                                                                               |      | $S_1@T_1$                                                                           |      | $S_1@S_0$                                                                            |      |
|------|-------------------------------------------------------------------------------------|------|-------------------------------------------------------------------------------------|------|--------------------------------------------------------------------------------------|------|
|      | NOON                                                                                |      | NOON                                                                                |      | NOON                                                                                 |      |
| 130> |  | 0,04 |  | 0,04 |  | 0,05 |
| 129> |  | 0,06 |  | 0,06 |  | 0,06 |
| 128> |  | 0,11 |  | 0,11 |  | 0,10 |
| 127> |  | 0,54 |  | 0,55 |  | 0,52 |
| 126> |  | 1,48 |  | 1,48 |  | 1,49 |
| 125> |  | 1,91 |  | 1,90 |  | 1,91 |
| 124> |  | 1,93 |  | 1,93 |  | 1,94 |
| 123> |  | 1,94 |  | 1,95 |  | 1,94 |

Çizelge 4.22.'de  $S_0$ ,  $T_1$  ve  $S_1$  hal geometrilerinde yapılan  $T_1$  hal hesabına ait doğal orbitaller ve doluluk sayıları verilmiştir. Üç hesapta da aktif uzaydaki orbitaller ve doluluk sayıları birbirleriyle uyumludur. Bölüm 4.3.'te tartışılan CASSCF sonuçlarında olduğu gibi eşleşmemiş elektronlar 126 ve 127 numaralı orbitallerde bulunmaktadır.

Çizelge 4.22. CAS(8,8)/6-31G(d) seviyesinde  $S_0$ ,  $T_1$  ve  $S_1$  geometrilerinde  $T_1$  halinin doğal orbitalleri ve doluluk sayıları

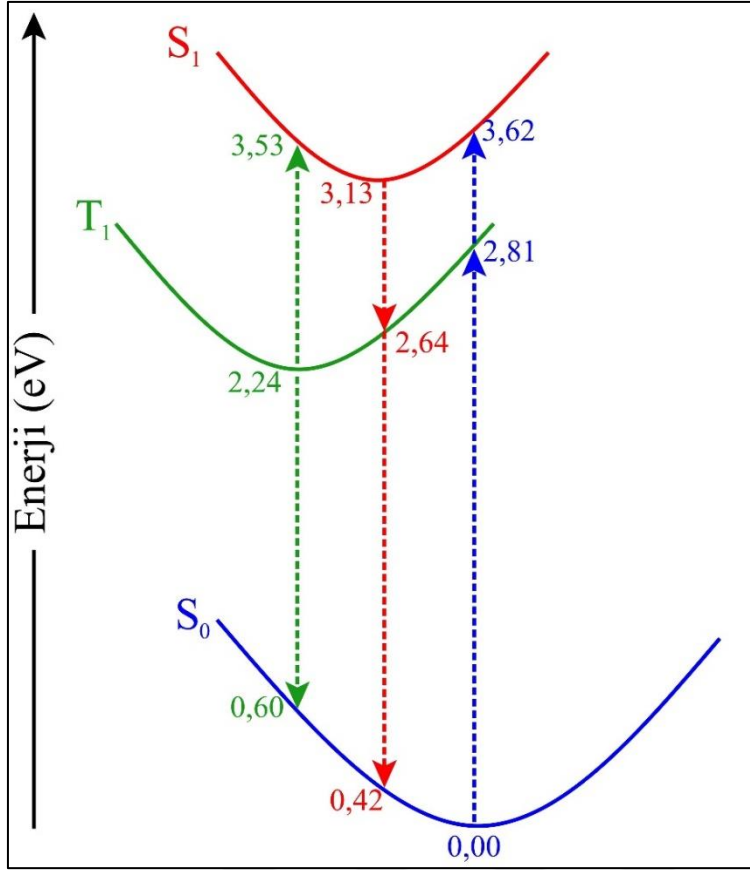
|      | $T_1$                                                                                    | $T_1@S_1$                                                                                | $T_1@S_0$                                                                                 |
|------|------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|
|      | NOON                                                                                     | NOON                                                                                     | NOON                                                                                      |
| 130> |  0,05   |  0,05   |  0,05   |
| 129> |  0,07   |  0,07   |  0,07   |
| 128> |  0,14   |  0,12   |  0,13   |
| 127> |  0,97   |  0,98   |  0,97   |
| 126> |  1,03  |  1,02  |  1,03  |
| 125> |  1,88 |  1,88 |  1,88 |
| 124> |  1,93 |  1,93 |  1,93 |
| 123> |  1,94 |  1,95 |  1,95 |

Şekil 4.31.'de bu hesapların dalga fonksiyonu detayları verilmiştir. Her bir halin kendi arasındaki dalga fonksiyonu detayları da birbirleriyle uyumludur.

|      | $S_0$     | $S_0@T_1$ | $S_0@S_1$ | $S_1$          | $S_1@T_1$      | $S_1@S_0$  | $T_1$          | $T_1@S_1$      | $T_1@S_0$      |
|------|-----------|-----------|-----------|----------------|----------------|------------|----------------|----------------|----------------|
|      | 0,92 0,13 | 0,91 0,19 | 0,92 0,14 | 0,61 0,26 0,12 | 0,63 0,13 0,10 | 0,64 0,15  | 0,91 0,15 0,12 | 0,92 0,13 0,12 | 0,92 0,15 0,11 |
| 130> | — — 0,05  | — — 0,05  | — — 0,05  | — — — 0,04     | — — — 0,04     | — — — 0,05 | — — — 0,05     | — — — 0,05     | — — — 0,05     |
| 129> | — — 0,06  | — — 0,06  | — — 0,06  | — — — 0,06     | — — — 0,06     | — — — 0,06 | — — — 0,07     | — — — 0,07     | — — — 0,07     |
| 128> | — — 0,09  | — — 0,10  | — — 0,09  | — — — 0,11     | — — — 0,11     | — — — 0,10 | — — — 0,14     | — — — 0,12     | — — — 0,13     |
| 127> | — 4 0,11  | — 4 0,16  | — 4 0,12  | — — — 0,54     | — — — 0,55     | — — — 0,52 | — — — 0,97     | — — — 0,98     | — — — 0,97     |
| 126> | 4 — 1,89  | 4 — 1,84  | 4 — 1,89  | 4 4 1,48       | 4 4 1,48       | 4 4 1,49   | 4 4 1,03       | 4 4 1,02       | 4 4 1,03       |
| 125> | 4 4 1,92  | 4 4 1,91  | 4 4 1,92  | 4 4 1,91       | 4 4 1,90       | 4 4 1,91   | 4 4 1,88       | 4 4 1,88       | 4 4 1,88       |
| 124> | 4 4 1,94  | 4 4 1,94  | 4 4 1,94  | 4 4 1,93       | 4 4 1,93       | 4 4 1,94   | 4 4 1,93       | 4 4 1,93       | 4 4 1,93       |
| 123> | 4 4 1,95  | 4 4 1,94  | 4 4 1,95  | 4 4 1,94       | 4 4 1,95       | 4 4 1,94   | 4 4 1,95       | 4 4 1,95       | 4 4 1,95       |

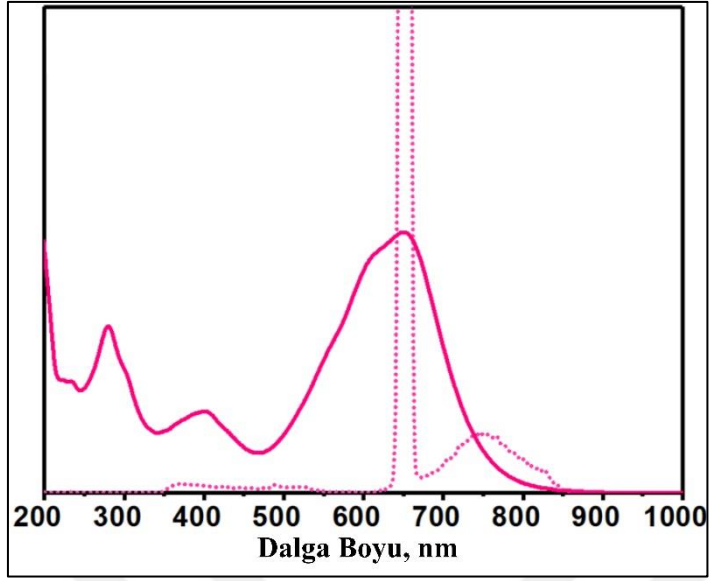
Şekil 4.31. CAS(8,8)/6-31G(d) seviyesinde  $S_0$ ,  $T_1$  ve  $S_1$  yüzeyleri arasındaki geçişlere ait dalga fonksiyonu detayları

Şekil 4.32.'de  $S_0$ ,  $T_1$  ve  $S_1$  yüzeylerine ait Jablonski diyagramı gösterilmiştir.  $S_1$  ve  $T_1$  geometrileri arasındaki önemli farklardan bahsetmiştik. Jablonski diyagramı da  $S_0$ 'dan  $S_1$ 'e ve  $T_1$ 'e geçişte farklı yönler izlediğini göstermektedir.



Şekil 4.32. CAS(8,8)/6-31G(d) seviyesinde  $S_0$ - $T_1$ - $S_1$  yüzeyleri arasındaki adyabatik ve dikey geçişler

Bu sonuçlar Bilkent Üniversite'sinden Dr. Ferdi Karadaş ve ekibinin sağladığı deneysel absorpsiyon ve fotolüminesans spektrumları ile karşılaştırılmıştır. Absorpsiyon spektroskopisinde yaklaşık 650 nm'de bir ana pikin olduğundan bahsetmiştik. Bu pik  $S_1$  halinin enerjisine karşılık gelmektedir. 650 nm'de bir uyarılma ile elde edilen denel fotolüminesans spektroskopisinde (Şekil 4.33.) 700-800 nm aralığında çok zayıf bir emisyon gözlenmiştir. Bu boyasının floresans bir boya olmadığını göstermektedir. CASSCF sonucunda  $S_1$  halinin enerjisi 3,62 eV, yani 343 nm olarak hesaplanmıştır. Yapılan CASSCF sonucunda  $S_1$  halinin temel titreşim düzeyinden  $S_0$ 'a geçiş sırasında 2,71 eV'lik bir enerjinin yani 458 nm dalga boyuna sahip bir ışının yayıldığı hesaplanmıştır. Bu sonuçlardaki enerjetik uyumsuzluk aktif uzayın tanımlanmasındaki zorluklardan ve olası hatalardan kaynaklanabilmektedir.



Şekil 4.33. Deneysel Fotolüminesans Spektrumu

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışmasında JY'nin elektronik ve yapısal özelliklerinin aydınlatılması amaçlanmıştır. Benzer alanlarda kullanılan boyalarla ilgili çok sayıda çalışma olmasına karşın JY ile ilgili literatürde, özellikle teorik kimya literatüründe büyük bir boşluk söz konusudur. JY'nin temel hallerdeki yapısal ve elektronik özellikleri DFT ile, uyarılmış halleri ve bu hallerin karakterleri TD-DFT ve CASSCF metotları ile incelenmiş, yapısındaki kimyasal bölgelerin etkisini anlamak amacıyla tasarlanan yapıların incelenmesinde DFT ve TD-DFT metotları kullanılmıştır.

İlk olarak JY'nin singlet ve triplet hallerdeki geometri optimizasyonu birçok seviyede yapılmış ve geometrik parametreleri incelenmiştir. Singlet ve triplet hal geometrileri arasındaki en önemli fark Bulgular bölümünde detayları verilen ve  $\omega$  ile tanımlanan dihedral açıdaki değişimdir. Diazo köprüsünün bükülmesiyle oluşan bir triplet hal söz konusudur. Mulliken spin yoğunlukları da diazo köprüsündeki çift bağın triplet halin oluşumunda etkin rol oynadığını göstermektedir. Bir başka geometrik değişim yine diazo köprüsü üzerindeki bağ uzunluklarındadır. Fenazin halkası ile köprüdeki azot atomu arasındaki bağ ve köprüdeki azot atomu ile anilin arasındaki bağ kısalırken köprüdeki azot atomları arasındaki bağ anlamlı olmamakla birlikte kısalmıştır.

Yapılan farklı seviyelerdeki hesapların sonucunda deneysel HOMO-LUMO enerji farkıyla en uyumlu sonuçları (U)B3LYP ve (U)PBE1PBE fonksiyonelleri vermiştir. Geometrik parametrelerde çok büyük değişimlerin olmaması sebebiyle (U)B3LYP/cc-pVTZ seviyesindeki geometrilerin ilerleyen aşamalarda kullanılmasına ve çalışılan diğer yapıların da bu seviyede incelenmesine karar verilmiştir.

JY'nin singlet ve triplet halleri arasındaki bu geometrik değişimlerin anlaşılması adına ilk aşamada tasarlanan yapılardan diazo köprüleri bulunan moleküllerin (2a, 2b, 2c, 4a, 4b, 4c) singlet ve triplet hallerinin geometrileri karşılaştırılmıştır. Köprüye ait dihedral açıda bükülme söz konusu olmakla birlikte sonuçlar bu açının yapının yüküne bağlı olduğunu göstermiştir. Nötr moleküllerde (2a, 2b, 2c, 4a) bu açı yaklaşık  $70^\circ$  iken kuarterner amonyum katyonu içeren moleküllerde (4b, 4c) yaklaşık  $30^\circ$ 'dir. Yine bağ uzunluklarındaki değişimler de yapının yüküyle ilişkilidir. Fenazin ile köprüdeki azot atomu ( $C_1-N_2$ ) ve köprüdeki azot

atomu ile anilin arasındaki ( $N_3-C_4$ ) bağlar benzer şekilde kısalmakta, köprüdeki azot atomları arasındaki bağ ( $N_2-N_3$ ) nötr moleküllerde uzamakta, pozitif moleküllerde anlamlı bir değişim olmamakla birlikte kısalmaktadır. Bu sonuçlar diazo köprüsü varlığında geometrilerdeki değişimleri kuarterner amonyum katyonunun yönettiğini göstermektedir. Pozitif yükün geometriye etkisinin yanı sıra elektronik yapıya etkisi de önemlidir. Triplet hallerdeki Mulliken spin yoğunlukları bu halin karakterini göstermektedir. Pozitif yapılarda üçlü halkadaki spin yoğunluğu nötr moleküllere kıyasla daha fazladır. Köprü azotlarının elektronik yapısında da amonyum katyonuna bağlı bir değişim söz konusudur. Nötr yapılarda köprü atomları üzerinde simetrik bir spin yoğunluğu dağılımı söz konusuysa pozitif yapılarda spin yoğunlukları antisimetrik dağılmıştır ve fenil halkasına yakın köprü atomundaki spin yoğunluğu daha fazladır. ESP atomik yüklerinde ise nötr moleküllerde singlet ve triplet haller arasında anlamlı bir farklılık yoktur. Öte yandan pozitif yapılarda singlet halden triplet hale geçişte fenazın üzerindeki pozitiflik azalırken köprü atomları daha pozitif hale gelmektedir. Bütün bu sonuçlar pozitif yüklü yapılarda triplet halin oluşumunun kuarterner amonyum katyonu içeren halkaya molekül içi bir yük transferi ile gerçekleştiğini göstermektedir. İlgili orbitaller de bu sonucu kanıtlar niteliktedir. Nötr moleküllerin singlet hallerinde HOMO'lar üçlü halkaya lokalizeyken LUMO'lar diazo köprüsüne ait anti-bağ ile birlikte moleküle dağılmıştır. Bunun aksine pozitif moleküllerin singlet hallerinde HOMO'lar tekli halka ve diazo üzerine lokalize, LUMO'lar ise üçlü halka üzerinde yoğunlaşmıştır.

Diazo köprüsünün triplet haldeki etkisini daha net anlamak adına diazo köprüsü yerine  $-C=C-$  köprüsü içeren yapılar (1a, 1b, 1c, 3a, 3b, 3c) incelenmiştir. Diazo köprüsü içeren moleküllerde singlet ve triplet haller arasındaki en önemli geometrik fark olan dihedral açıdaki değişim bu yapılarda söz konusu değildir. Bağ uzunlukları diazo köprüsü içeren moleküllerin aksine molekülün yüküne bağlı olmayan bir trende sahiptir. Üçlü halka ile köprü karbonu arasındaki ( $C_1-C_2$ ) ve köprü karbonu ile tekli halka arasındaki bağ ( $C_3-C_4$ ) kısalırken köprü karbonları arasındaki bağ ( $C_2-C_3$ ) uzamaktadır. Bu fark triplet hallerin karakteriyle açıklanabilir. Mulliken spin yoğunlukları triplet halin genelde üçlü halka üzerinde oluştuğunu göstermektedir. ESP atomik yükleri nötr moleküllerde (1a, 1b, 1c, 3a) anlamlı bir değişim göstermemekte, pozitif merkeze sahip moleküllerde (3b, 3c) ise singletten triplete geçişte üçlü halkanın pozitifliği görece azalırken tekli halkadaki pozitif yükün arttığını göstermektedir. Bu,  $C=C$  köprüsüne sahip pozitif moleküllerde triplet halin

tekli halkadan pozitif yüke sahip üçlü halkaya bir yük transferi ile oluştuğunu göstermektedir.

Sonuçta karşılaştırılan iki köprünün triplet hal oluşumuna etkileri belirgindir. Köprünün değişmesiyle triplet karakterleri de büyük ölçüde değişmektedir. İlgili orbitallerde de bu değişim net bir şekilde gözlenmektedir. Diazo köprüsünün bulunduğu moleküllerde triplet halin yarı dolu orbitalleri diazo anti-bağ orbitalleriyken C=C köprüsü içeren moleküllerde köprünün anti-bağ orbitallerinin rolü yoktur. Bütün bunlar diazo köprüsü içeren moleküllerde bu köprünün triplet halin oluşumuna doğrudan katkısının olduğunu, C=C köprüsünün ise pasif bir rol oynadığını göstermektedir. Bu roller geometrik parametreleri de oldukça belirgin etkilemektedir.

Söz konusu bir boya olduğunda bu boyanın uyarılmış hallerinden bahsetmenin gerekliliği tartışılmazdır. JY'nin uyarılmış halleri TD-DFT ile incelenmiştir. B3LYP fonksiyoneli ve cc-pVTZ temel seti ile hesaplanan singlet hal geometrisi kullanılarak farklı seviyelerde TD-DFT hesapları yapılmıştır. B3LYP ve PBE1PBE fonksiyonelleri ile elde edilen absorpsiyon spektrumları deneysel UV-GB absorpsiyon spektrumu ile en uyumlu sonuçları vermiştir. TD-DFT hesapları sonucunda deneysel olarak da gözlenen dört pikin enerjileri hesaplanmış ve bu uyarılmaların karakterleri incelenmiştir. Birinci pik olan majör pik tipik HOMO→LUMO geçişine aittir. Bu geçiş diazenilanilinden diazo anti-bağ ve fenazin bölgesine doğru gerçekleşen bir molekül içi yük transferi karakterindedir. İkinci uyarılma fenazin halkası üzerinde gerçekleşir ve  $\pi \rightarrow \pi^*$  karakterinde gerçekleşir. Üçüncü pik birincisi anilin bölgesi üzerinde, ikincisi fenazin bölgesi üzerinde gerçekleşen  $\pi \rightarrow \pi^*$  karakterindeki iki geçiş ile tanımlanmıştır. Son uyarılma fenazinden aniline gerçekleşen bir molekül içi yük transferi ile gerçekleşmiştir.

JY'deki kimyasal bölgelerin uyarılmış hallere etkilerinin anlaşılması için tasarlanan yapıların uyarılmış halleri TD-DFT ile hesaplanmıştır. Burada toplu bir karşılaştırma yapmanın karmaşasından ve anlaşmazlığından kaçınmak adına küçük yapısal değişimlerin etkileri incelenmiştir.

İncelenen ilk etki nötr moleküllerde üçlü halkadaki fenil fonksiyonel grubun yarattığı etkidir. Oluşturulan gruptaki moleküllerin (1a-3a, 2a-4a) TD-DFT spektrumları arasında anlamlı bir değişim gözlenmemiştir, uyarılmalar yakın enerjilerde gerçekleşmektedir. Bu hallerin

karakterleri arasında da belirgin bir fark yoktur. Sonuçta nötr moleküllerde fonksiyonel grubun uyarılmış hallerin enerjilerine ve karakterlerine etkisi yoktur.

Köprü etkisi incelenen diğer etkidir. Singlet ve triplet geometrilerinde yükün etkili olması sebebiyle nötr moleküllerde ve pozitif yüke sahip moleküllerde köprü etkisi ayrı ayrı değerlendirilmiştir. Nötr moleküllerde (1a-2a, 1b-2b, 1c-2c, 3a-4a) köprünün etkisi ilk uyarılmada gözlenmektedir. Genel trend diazo köprüsü içeren moleküllerde (2a, 2b, 2c, 4a) ilk uyarılmanın daha düşük enerjide gerçekleştiği yönündedir. Aynı zamanda bu uyarılmanın karakteri de değişmektedir. C=C köprüsü içeren moleküllerde (1a, 1b, 1c, 3a) ilk uyarılma  $\pi \rightarrow \pi^*$  karakterindeyken diazo köprüsü içeren moleküllerde molekül içi yük transferi ile gerçekleşmektedir. Pozitif moleküllerde (3b-4b, 3c-4c) ters bir etki söz konusudur. Nötr moleküllerin aksine diazo köprüsünün varlığı (4b, 4c) ilk uyarılmanın daha yüksek enerjide gerçekleşmesine sebep olmaktadır. Aynı zamanda diazo köprüsü birinci ve ikinci uyarılmaların enerjilerinin de yakın olmasını sağlamaktadır. Pozitif moleküllerde köprünün değişmesi uyarılmış hallerin karakterlerinde önemli bir fark yaratmamaktadır.

Son olarak incelenen etki kuarterner amonyum katyonunun etkisidir (1b-3b, 1c-3c, 2b-4b, 2c-4c). Üçlü halkada bir pozitif merkezin olması (3b, 3c, 4b, 4c) ilk uyarılmanın daha düşük enerjide gerçekleşmesine neden olmaktadır. Aynı zamanda uyarılma karakteri bazında da fark yaratmaktadır. Nötr yapılarda (1b, 1c, 2b, 2c) ilk uyarılma  $\pi \rightarrow \pi^*$  karakterindeyken pozitif merkezin varlığı bu merkeze doğru bir molekül içi yük transferi karakterinde bir geçişle ilk uyarılmanın gerçekleşmesine sebep olur.

Tasarlanan yapıların TD-DFT ile incelenen uyarılmış halleri, diazo köprüsünün ve kuarterner amonyum katyonunun bu hallere hem enerjistik hem de karakteristik anlamda doğrudan etkisinin olduğunu göstermektedir.

Uyarılmış hal hesaplarında MCSCF metotların avantajlarından ve dikkat edilmesi gereken noktalardan bahsetmiştik. JY'nin uyarılmış halleri CASSCF metodu ile incelenmiştir. CAS(8,8), CAS(10,10), CAS(12,12) ve CAS(14,14) olmak üzere dört farklı aktif uzay tanımlanmış ve bu aktif uzaylarda 6-31G(d) temel seti ile  $S_0$ ,  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$ ,  $T_1$  ve  $T_2$  hallerinin tek nokta enerji hesapları yapılmıştır. Her bir hal çalışılan bütün aktif uzaylarda  $\pi$  orbitallerini içermektedir.  $S_1$  hali çalışılan bütün aktif uzaylarda benzer uyarılmayla oluşmaktadır.  $S_1$  halinin tek bir uyarılma ile domine edilmesi beklenirken bu haldeki en



büyük konfigürasyon katsayısı 0,6 olarak hesaplanmıştır. Bu uyarılma TD-DFT sonucunda da hesaplandığı gibi anilin ve diazo köprüsünden diazo anti-bağ ve fenazine doğru gerçekleşen bir molekül içi yük transferi ile gerçekleşmektedir.  $S_2$  halinin CAS(8,8), CAS(10,10) ve CAS(14,14) aktif uzaylarındaki hesaplar molekül içi yük transferi ile oluştuğunu, CAS(12,12) aktif uzayındaki hesaplar bu halin  $\pi \rightarrow \pi^*$  karakterindeki bir uyarılma ile oluştuğunu göstermektedir.  $S_3$  hali CAS(8,8) ve CAS(10,10) aktif uzaylarında  $\pi \rightarrow \pi^*$  karakterindeki uyarılmayla, CAS(12,12) ve CAS(14,14) aktif uzaylarında molekül içi yük transferi karakterindeki uyarılmayla oluşmaktadır.  $T_1$  halinde eşleşmemiş elektronların bulunduğu orbitaller bütün aktif uzaylarda molekülde delokalize bir orbital ve anilin üzerinde lokalize bir orbital olarak hesaplanmıştır.  $T_2$  halinde CAS(8,8) ve CAS(10,10) aktif uzaylarında molekül içi yük transferi karakterinde bir geçiş söz konusuysen CAS(12,12) ve CAS(14,14) aktif uzaylarında  $\pi \rightarrow \pi^*$  karakterinde bir geçiş mevcuttur.

CASSCF metoduyla yapılan hesaplar sonucunda  $S_0$ ,  $S_1$  ve  $T_1$  hallerini TD-DFT ile ve diğer aktif uzaylarla benzer tanımlayan CAS(8,8) aktif uzayında 6-31G(d) temel setiyle bu hallerin geometri optimizasyonları yapılmıştır. (U)B3LYP/cc-pVTZ ve CAS(8,8)/6-31G(d) seviyelerinde optimize edilen singlet hallerin geometrik parametreleri kendi aralarında kıyaslanmış ve geometrilerin benzer olduğu gösterilmiştir. Öte yandan bu seviyelerde hesaplanan triplet hal geometrilerinde dramatik farklar söz konusudur. DFT sonucu en önemli fark olan dihedral açıdaki değişim CASSCF sonucunda olmamaktadır.  $S_0$ - $T_1$  geometri karşılaştırılmalarında da DFT ve CASSCF sonuçlarında farklı trendler vardır. Dihedral açıdaki değişimin yanı sıra bağ uzunlukları da farklılık göstermektedir. DFT sonucunda fenazin ile köprüdeki azot arasındaki bağ ve köprüdeki azot ile anilin arasındaki bağ kısalırken köprüdeki azot atomları arasındaki bağda da anlamlı olmamakla birlikte kısalma söz konusudur. CASSCF sonucunda fenazin ile köprü azotu arasındaki bağ kısalmış, köprüdeki azot atomları arasındaki bağ uzamış ve köprü azotu ile anilin arasındaki bağda anlamlı bir değişim olmamıştır. DFT sonucunda fenazin ve anilin halkalarındaki bağlarda anlamlı bir değişim olmazken CASSCF sonucunda bu bağlarda önemli değişimler vardır. Bu sonuç DFT ve CASSCF metodlarının triplet hali farklı tanımladığını göstermektedir. DFT'nin temel hal metodu olması, DFT sonucunun daha güvenilir olduğunu göstermektedir.

Adyabatik ve dikey geçişleri incelemek adına CAS(8,8)/6-31G(d) seviyesinde optimize edilen  $S_0$ ,  $T_1$  ve  $S_1$  hallerinin geometrileri kullanılarak  $S_0$ ,  $T_1$  ve  $S_1$  hal tek nokta enerji hesapları yapılmıştır. Aktif uzaydaki doğal orbitaller ve doluluk sayıları aynı hal hesapları

arasında incelenmiş ve aktif uzayın benzer tanımlandığı gösterilmiştir. Bu haller arasındaki geometrik parametrelerin değişimi kimyasal anlamda önemli sonuçlar verebilmektedir. Bu sebeple  $S_0$ - $T_1$  ve  $S_0$ - $S_1$  geometrileri arasındaki farklar incelenmelidir. Bu geometrilerde anilin bölgesindeki değişimler aynı yönde gerçekleşmektedir. Öte yandan fenazin halkasında ve köprüde trendler değişmektedir. Köprü azotları arasındaki bağ  $S_1$ 'e geçişte kısalmırken  $T_1$ 'e geçişte uzamaktadır. Bu farklılıklar  $S_1$  ve  $T_1$ 'in farklı yönler izlediğini göstermektedir. Bu hesaplar sonucu oluşturulan Jablonski diyagramı da  $T_1$  ve  $S_1$  hallerinin farklı yönler izlediğini göstermektedir.

Bütün bu hesaplar JY'nin yapısal ve elektronik özelliklerinde diazo bağının ve fenazin halkasındaki kuarterner amonyum katyonunun önemli rolü olduğunu göstermektedir.

Bu tez çalışmasında literatürde çalışmanın bulunmadığı JY'nin detaylı analizi yapılmış ve yapısal ve elektronik özellikleri incelenmiştir. Bu çalışma aynı zamanda elektron transferlerinin oldukça önemli olduğu alanlarda kullanılmak üzere sentetik boyaların tasarımında yol gösterebilecek bir çalışmadır.

## KAYNAKLAR

1. Bleger, D., and Hecht, S. (2015). Visible-Light-Activated Molecular Switches. *Angewandte Chemie International Edition*, 54(39), 11338-49.
2. Wang, C., Sun, Z., Zheng, Y., and Hu, Y. H. (2019). Recent progress in visible light photocatalytic conversion of carbon dioxide. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(3), 865-887.
3. Xiao, J. D., and Jiang, H. L. (2019). Metal-Organic Frameworks for Photocatalysis and Photothermal Catalysis. *Accounts of Chemical Research*, 52(2), 356-366.
4. Fan, W., Huang, P., and Chen, X. (2016). Overcoming the Achilles' heel of photodynamic therapy. *Chemical Society Reviews*, 45(23), 6488-6519.
5. Duman, S., Cakmak, Y., Kolemen, S., Akkaya, E. U., and Dede, Y. (2012). Heavy atom free singlet oxygen generation: doubly substituted configurations dominate S1 states of bis-BODIPYs. *The Journal of organic chemistry*, 77(10), 4516-27.
6. Cakmak, Y., Kolemen, S., Duman, S., Dede, Y., Dolen, Y., Kilic, B., Kostereli, Z., Yildirim, L. T., Dogan, A. L., Guc, D., and Akkaya, E. U. (2011). Designing excited states: theory-guided access to efficient photosensitizers for photodynamic action. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(50), 11937-41.
7. Gai, S., Yang, G., Yang, P., He, F., Lin, J., Jin, D., and Xing, B. (2018). Recent advances in functional nanomaterials for light-triggered cancer therapy. *Nano Today*, 19, 146-187.
8. Liu, H. W., Chen, L., Xu, C., Li, Z., Zhang, H., Zhang, X. B., and Tan, W., Recent progresses in small-molecule enzymatic fluorescent probes for cancer imaging. *Chemical Society Reviews*, 47(18), 7140-7180.
9. Zhang, J., Chai, X., He, X. P., Kim, H. J., Yoon, J., and Tian, H. (2019). Fluorogenic probes for disease-relevant enzymes. *Chemical Society Reviews*, 48(2), 683-722.
10. Ernst, O. P., Lodowski, D. T., Elstner, M., Hegemann, P., Brown, L. S., and Kandori, H. (2014). Microbial and animal rhodopsins: structures, functions, and molecular mechanisms. *Chemical reviews*, 114(1), 126-63.
11. Michaelis, L. (1899). Die vitale Färbung, eine Darstellungsmethode der Zellgranula. *Archiv für mikroskopische Anatomie*, 55(1), 558-575.
12. Huang, C. Z., Li, Y. F., Huang, X. H., and Li, M. (2000). Interactions of Janus Green B with double stranded DNA and the determination of DNA based on the measurement of enhanced resonance light scattering. *Analyst*, 125(7), 1267-72.
13. Li, Y. B., Wang, W., and Li, Y. L. (2009). Adsorption behavior and related mechanism of janus green b during copper via-filling process. *Journal of The Electrochemical Society*, 156(4), D119.

14. Ulusoy Ghobadi, T. G., Ghobadi, A., Buyuktemiz, M., Yildiz, E. A., Berna Yildiz, D., Yaglioglu, H. G., Dede, Y., Ozbay, E., and Karadas, F. (2020). A Robust, Precious-Metal-Free Dye-Sensitized Photoanode for Water Oxidation: A Nanosecond-Long Excited-State Lifetime through a Prussian Blue Analogue. *Angewandte Chemie International Edition*, 59(10), 4082-4090.
15. Skoog, D. A., Holler, F. J., and Nieman, T. A. (1992). *Principles of Instrumental Analysis*. New York: Saunders College Publisher. 335-360.
16. Levine, I. N. (2017). *Physical chemistry*. McGraw-Hill: Boston. 591-605.
17. del Valle, J. C., and Catalán, J. (2019). Kasha's rule: a reappraisal. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 21(19), 10061-10069.
18. Gürel, Ş. E. ve Muter Ş. C. (2007). Psikomitolojik Terimler: Psikoloji Literatüründe Mitolojinin Kullanılması. *Anadolu Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi*, 7(1), 548-549.
19. Showacre, J. L. (1953). A Critical Study of Janus Green B Coloration as a Tool for Characterizing Mitochondria. *JNCI: Journal of the National Cancer Institute*, 13(4), 829-845.
20. Nuyts, R. M. M. A., Edelhauser, H. F., Pels, E., and Breebaart, A. C. (1990). Toxic Effects of Detergents on the Corneal Endothelium. *JAMA Ophthalmology*, 108(8), 1158-1162.
21. Weidner, W. J., and Sillman, A. J. (1997). Low levels of cadmium chloride damage the corneal endothelium. *Archives of Toxicology*, 71(7), 455-460.
22. Raspotnig, G., Fauler, G., Jantscher, A., Windischhofer, W., Schachl, K., and Leis, H. J. (1999). Colorimetric Determination of Cell Numbers by Janus Green Staining. *Analytical Biochemistry*, 275(1), 74-83.
23. Ghazi-Khansari, M., Mohammadi-Bardbori, A., and Hosseini, M. J. (2006). Using Janus green B to study paraquat toxicity in rat liver mitochondria: role of ACE inhibitors (thiol and nonthiol ACEi). *Annals of the New York Academy of Sciences*, 1090, 98-107.
24. Bonancêa, C. E., Nascimento, G. M. d., de Souza, M. L., Temperini, M. L. A., and Corio, P. (2008). Surface-enhanced Raman study of electrochemical and photocatalytic degradation of the azo dye Janus Green B. *Applied Catalysis B: Environmental*, 77(3-4), 339-345.
25. Wang, C., Zhang, J., and Yang, P. (2013). An, M., Electrochemical behaviors of Janus Green B in through-hole copper electroplating: An insight by experiment and density functional theory calculation using Safranin T as a comparison. *Electrochimica Acta* 92, 356-364.
26. Lowe, J. P. (1978). *Quantum chemistry*. New York: Academic Press. 1-26.
27. Schrödinger, E. (1926). An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules. *Physical Review*, 28(6), 1049-1070.
28. McQuarrie, D. A. (2016). *Quantum Chemistry*. California: VIVA Books. 381-400

29. Slater, J. C. (1929). The Theory of Complex Spectra. *Physical Review*, 34(10), 1293-1322.
30. Szabo, A., & Ostlund, N. S. (1996). *Modern quantum chemistry: Introduction to advanced electronic structure theory*. Mineola, New York: Dover Publications. 40-80.
31. Hohenberg, P., and Kohn, W. (1964). Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, 136(3B), B864-B871.
32. Kohn, W., and Sham, L. J. (1965). Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, 140(4A), A1133-A1138.
33. Casida, M. E., Jamorski, C., Casida, K. C., and Salahub, D. R. (1998). Molecular excitation energies to high-lying bound states from time-dependent density-functional response theory: Characterization and correction of the time-dependent local density approximation ionization threshold. *The Journal of Chemical Physics*, 108(11), 4439-4449.
34. Perdew, J. P., and Yue, W. (1986). Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. *Physical Review B*, 33(12), 8800-8802.
35. Becke, A. D. (1988). Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, 38(6), 3098-3100.
36. Lee, C., Yang, W., and Parr, R. G. (1988). Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, 37(2), 785-789.
37. Perdew, J. P. (1986). Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Physical Review B*, 33(12), 8822-8824.
38. Perdew, J. P., Burke, K., and Wang, Y. (1996). Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system. *Physical Review B*, 54(23), 16533-16539.
39. Becke, A. D. (1996). Density-functional thermochemistry. IV. A new dynamical correlation functional and implications for exact-exchange mixing. *The Journal of Chemical Physics*, 104(3), 1040-1046.
40. Schmider, H. L., and Becke, A. D. (1998). Optimized density functionals from the extended G2 test set. *The Journal of Chemical Physics*, 108(23), 9624-9631.
41. Becke, A. D. (1993). Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98(7), 5648-5652.
42. Vosko, S. H., Wilk, L., and Nusair, M. (1980). Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of Physics*, 58(8), 1200-1211.

43. Stephens, P. J., Devlin, F. J., Chabalowski, C. F., and Frisch, M. J. (1994). Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(45), 11623-11627.
44. Yanai, T., Tew, D. P., and Handy, N. C. (2004). A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). *Chemical Physics Letters*, 393(1), 51-57.
45. Chai, J.-D., and Head-Gordon, M. (2008). Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10(44), 6615-6620.
46. Perdew, J. P., Burke, K., and Ernzerhof, M. (1996). Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, 77(18), 3865-3868.
47. Jensen, F. (2006). *Introduction to Computational Chemistry*. New York: John Wiley Sons. 93-98.
48. Cramer, C. J. (2002). *Essentials of computational chemistry : Theories and models*. New York: John Wiley Sons. 233-271.
49. Schmidt, M. W., and Gordon, M. S. (1998). The Construction and Interpretation of Mscf Wavefunctions. *Annual Review of Physical Chemistry*, 49(1), 233-266.
50. Møller, C., and Plesset, M. S. (1934). Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems. *Physical Review*, 46(7), 618-622.
51. Frisch, M. J., Trucks, G., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H. P., Izmaylov, A. F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J., Hada, M. and Fox, D. (2009). Gaussian 09 Revision A.1. Gaussian Inc. *Wallingford*, 32, 5648-5652.
52. Werner, H.-J., Knowles, P. J., Knizia, G., Manby, F. R., and Schütz, M. (2012). Molpro: a general-purpose quantum chemistry program package. *WIREs Computational Molecular Science*, 2(2), 242-253.



## EK-1. JY'nin ve çalışılan yapıların geometri optimizasyonu

Çizelge 1.1. JY'nin farklı seviyelerde singlet-triplet rölatif enerjileri ( $\text{eV} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

| Seviye                         | Hal            | E(a.u)       | $\Delta E(\text{eV})$ |
|--------------------------------|----------------|--------------|-----------------------|
| (U)B3LYP/6-31G                 | S <sub>0</sub> | -1489,759815 | 0,00                  |
|                                | T <sub>1</sub> | -1489,723551 | 0,99                  |
| (U)B3LYP/6-31G(d)              | S <sub>0</sub> | -1490,158303 | 0,00                  |
|                                | T <sub>1</sub> | -1490,118630 | 1,08                  |
| (U)B3LYP/6-31G(d,p)            | S <sub>0</sub> | -1490,203789 | 0,00                  |
|                                | T <sub>1</sub> | -1490,164119 | 1,08                  |
| (U)B3LYP/6-31+G(d,p)           | S <sub>0</sub> | -1490,240736 | 0,00                  |
|                                | T <sub>1</sub> | -1490,200252 | 1,10                  |
| (U)B3LYP/Def2TZV               | S <sub>0</sub> | -1490,151429 | 0,00                  |
|                                | T <sub>1</sub> | -1490,113460 | 1,03                  |
| (U)B3LYP/cc-pVTZ               | S <sub>0</sub> | -1490,655237 | 0,00                  |
|                                | T <sub>1</sub> | -1490,615674 | 1,08                  |
| (U)CAM-B3LYP/6-31G             | S <sub>0</sub> | -1488,909237 | 0,00                  |
|                                | T <sub>1</sub> | -1488,870454 | 1,06                  |
| (U)CAM-B3LYP/6-31G(d)          | S <sub>0</sub> | -1489,322038 | 0,00                  |
|                                | T <sub>1</sub> | -1489,279721 | 1,15                  |
| (U)CAM-B3LYP/6-31G(d,p)        | S <sub>0</sub> | -1489,366554 | 0,00                  |
|                                | T <sub>1</sub> | -1489,324228 | 1,15                  |
| (U)CAM-B3LYP/6-31+G(d,p)       | S <sub>0</sub> | -1489,403413 | 0,00                  |
|                                | T <sub>1</sub> | -1489,360049 | 1,18                  |
| (U)CAM-B3LYP/Def2TZV           | S <sub>0</sub> | -1489,306017 | 0,00                  |
|                                | T <sub>1</sub> | -1489,265148 | 1,11                  |
| (U)CAM-B3LYP/cc-pVTZ           | S <sub>0</sub> | -1489,826635 | 0,00                  |
|                                | T <sub>1</sub> | -1489,784089 | 1,16                  |
| (U) $\omega$ B97XD/6-31G       | S <sub>0</sub> | -1489,268547 | 0,00                  |
|                                | T <sub>1</sub> | -1489,229377 | 1,07                  |
| (U) $\omega$ B97XD/6-31G(d)    | S <sub>0</sub> | -1489,660823 | 0,00                  |
|                                | T <sub>1</sub> | -1489,622442 | 1,04                  |
| (U) $\omega$ B97XD/6-31G(d,p)  | S <sub>0</sub> | -1489,707429 | 0,00                  |
|                                | T <sub>1</sub> | -1489,664954 | 1,16                  |
| (U) $\omega$ B97XD/6-31+G(d,p) | S <sub>0</sub> | -1489,735319 | 0,00                  |
|                                | T <sub>1</sub> | -1489,691815 | 1,18                  |
| (U) $\omega$ B97XD/Def2TZV     | S <sub>0</sub> | -1489,635838 | 0,00                  |
|                                | T <sub>1</sub> | -1489,594700 | 1,12                  |
| (U) $\omega$ B97XD/cc-pVTZ     | S <sub>0</sub> | -1490,128938 | 0,00                  |
|                                | T <sub>1</sub> | -1490,086364 | 1,16                  |
| (U)PBE1PBE/6-31G               | S <sub>0</sub> | -1488,019449 | 0,00                  |
|                                | T <sub>1</sub> | -1487,983279 | 0,98                  |
| (U)PBE1PBE/6-31G(d)            | S <sub>0</sub> | -1488,418321 | 0,00                  |
|                                | T <sub>1</sub> | -1488,378780 | 1,08                  |
| (U)PBE1PBE/6-31G(d,p)          | S <sub>0</sub> | -1488,465512 | 0,00                  |
|                                | T <sub>1</sub> | -1488,425989 | 1,08                  |



EK-1. (devam) JY'nin ve çalışılan yapıların geometri optimizasyonu

Çizelge 1.1. (devam) JY'nin farklı seviyelerde singlet-triplet rölatif enerjileri ( $\text{eV} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

|                          |                |              |      |
|--------------------------|----------------|--------------|------|
| (U)PBE1PBE/6-31+G(d,p)   | S <sub>0</sub> | -1488,495111 | 0,00 |
|                          | T <sub>1</sub> | -1488,454774 | 1,10 |
| (U)PBE1PBE/Def2TZV       | S <sub>0</sub> | -1488,377653 | 0,00 |
|                          | T <sub>1</sub> | -1488,339650 | 1,03 |
| (U)PBE1PBE/cc-pVTZ       | S <sub>0</sub> | -1488,881379 | 0,00 |
|                          | T <sub>1</sub> | -1488,842095 | 1,07 |
| (U)BHandHLYP/6-31G       | S <sub>0</sub> | -1488,771922 | 0,00 |
|                          | T <sub>1</sub> | -1488,732393 | 1,08 |
| (U)BHandHLYP/6-31G(d)    | S <sub>0</sub> | -1489,234184 | 0,00 |
|                          | T <sub>1</sub> | -1489,184873 | 1,34 |
| (U)BHandHLYP/6-31G(d,p)  | S <sub>0</sub> | -1489,282639 | 0,00 |
|                          | T <sub>1</sub> | -1489,233304 | 1,34 |
| (U)BHandHLYP/6-31+G(d,p) | S <sub>0</sub> | -1489,313181 | 0,00 |
|                          | T <sub>1</sub> | -1489,264331 | 1,33 |
| (U)BHandHLYP/Def2TZV     | S <sub>0</sub> | -1489,126615 | 0,00 |
|                          | T <sub>1</sub> | -1489,085639 | 1,12 |
| (U)BHandHLYP/cc-pVTZ     | S <sub>0</sub> | -1489,719105 | 0,00 |
|                          | T <sub>1</sub> | -1489,669813 | 1,34 |
| (U)M062X/6-31G           | S <sub>0</sub> | -1489,140246 | 0,00 |
|                          | T <sub>1</sub> | -1489,096871 | 1,18 |
| (U)M062X/6-31G(d)        | S <sub>0</sub> | -1489,509952 | 0,00 |
|                          | T <sub>1</sub> | -1489,465622 | 1,21 |
| (U)M062X/6-31G(d,p)      | S <sub>0</sub> | -1489,546839 | 0,00 |
|                          | T <sub>1</sub> | -1489,499062 | 1,30 |
| (U)M062X/6-31+G(d,p)     | S <sub>0</sub> | -1489,576762 | 0,00 |
|                          | T <sub>1</sub> | -1489,531552 | 1,23 |
| (U)M062X/Def2TZV         | S <sub>0</sub> | -1489,543696 | 0,00 |
|                          | T <sub>1</sub> | -1489,498135 | 1,24 |
| (U)M062X/cc-pVTZ         | S <sub>0</sub> | -1490,028274 | 0,00 |
|                          | T <sub>1</sub> | -1489,983920 | 1,21 |

EK-1. (devam) JY'nin ve çalışılan yapıların geometri optimizasyonu

Çizelge 1.2. JY'nin farklı seviyelerde hesaplanmış HOMO-LUMO enerji farkı (eV ve nm)

| Seviye                         | $\Delta E(\text{eV})$ | $\Delta E(\text{nm})$ |
|--------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| (U)B3LYP/6-31G                 | 1,90                  | 654                   |
| (U)B3LYP/6-31G(d)              | 1,92                  | 646                   |
| (U)B3LYP/6-31G(d,p)            | 1,92                  | 646                   |
| (U)B3LYP/6-31+G(d,p)           | 1,92                  | 647                   |
| (U)B3LYP/Def2TZV               | 1,90                  | 654                   |
| (U)B3LYP/cc-pVTZ               | 1,94                  | 638                   |
| (U)CAM-B3LYP/6-31G             | 3,72                  | 334                   |
| (U)CAM-B3LYP/6-31G(d)          | 3,77                  | 329                   |
| (U)CAM-B3LYP/6-31G(d,p)        | 3,77                  | 329                   |
| (U)CAM-B3LYP/6-31+G(d,p)       | 3,76                  | 329                   |
| (U)CAM-B3LYP/Def2TZV           | 3,72                  | 334                   |
| (U)CAM-B3LYP/cc-pVTZ           | 3,81                  | 325                   |
| (U) $\omega$ B97XD/6-31G       | 4,73                  | 262                   |
| (U) $\omega$ B97XD/6-31G(d)    | 4,79                  | 259                   |
| (U) $\omega$ B97XD/6-31G(d,p)  | 4,79                  | 259                   |
| (U) $\omega$ B97XD/6-31+G(d,p) | 4,79                  | 259                   |
| (U) $\omega$ B97XD/Def2TZV     | 4,74                  | 262                   |
| (U) $\omega$ B97XD/cc-pVTZ     | 4,83                  | 257                   |
| (U)PBE1PBE/6-31G               | 2,13                  | 583                   |
| (U)PBE1PBE/6-31G(d)            | 2,16                  | 575                   |
| (U)PBE1PBE/6-31G(d,p)          | 2,15                  | 576                   |
| (U)PBE1PBE/6-31+G(d,p)         | 2,15                  | 577                   |
| (U)PBE1PBE/Def2TZV             | 2,12                  | 584                   |
| (U)PBE1PBE/cc-pVTZ             | 2,18                  | 569                   |
| (U)BHandHLYP/6-31G             | 3,38                  | 367                   |
| (U)BHandHLYP/6-31G(d)          | 3,43                  | 361                   |
| (U)BHandHLYP/6-31G(d,p)        | 3,43                  | 361                   |
| (U)BHandHLYP/6-31+G(d,p)       | 3,42                  | 362                   |
| (U)BHandHLYP/Def2TZV           | 3,38                  | 367                   |
| (U)BHandHLYP/cc-pVTZ           | 3,47                  | 358                   |
| (U)M062X/6-31G                 | 3,36                  | 369                   |
| (U)M062X/6-31G(d)              | 3,42                  | 363                   |
| (U)M062X/6-31G(d,p)            | 3,42                  | 362                   |
| (U)M062X/6-31+G(d,p)           | 3,41                  | 363                   |
| (U)M062X/Def2TZV               | 3,37                  | 368                   |
| (U)M062X/cc-pVTZ               | 3,46                  | 358                   |

EK-1. (devam) JY'nin ve çalışılan yapıların geometri optimizasyonu

Çizelge 1.3. JY'nin seviyelerde optimizasyonları sonucu elde edilen dihedral açısı ( $-C_{17}-N_{32}=N_{33}-C_{34}-$ )

| Seviye                   | S <sub>0</sub> | T <sub>1</sub> |
|--------------------------|----------------|----------------|
| (U)B3LYP/6-31G           | 0,1            | 33,2           |
| (U)B3LYP/6-31G(d)        | 0,1            | 35,1           |
| (U)B3LYP/6-31G(d,p)      | 0,1            | 35,2           |
| (U)B3LYP/6-31+G(d,p)     | 0,0            | 34,1           |
| (U)B3LYP/Def2TZV         | 0,1            | 32,1           |
| (U)B3LYP/cc-pVTZ         | 0,1            | 34,1           |
| (U)CAM-B3LYP/6-31G       | 0,1            | 44,8           |
| (U)CAM-B3LYP/6-31G(d)    | 0,1            | 50,8           |
| (U)CAM-B3LYP/6-31G(d,p)  | 0,1            | 50,8           |
| (U)CAM-B3LYP/6-31+G(d,p) | 0,0            | 50,1           |
| (U)CAM-B3LYP/Def2TZV     | 0,0            | 44,6           |
| (U)CAM-B3LYP/cc-pVTZ     | 0,1            | 47,9           |
| (U)ωB97XD/6-31G          | 0,5            | 52,1           |
| (U)ωB97XD/6-31G(d)       | 0,2            | 59,8           |
| (U)ωB97XD/6-31G(d,p)     | 1,0            | 60,1           |
| (U)ωB97XD/6-31+G(d,p)    | 1,0            | 57,4           |
| (U)ωB97XD/Def2TZV        | 0,7            | 52,2           |
| (U)ωB97XD/cc-pVTZ        | 1,5            | 55,9           |
| (U)PBE1PBE/6-31G         | 0,2            | 34,2           |
| (U)PBE1PBE/6-31G(d)      | 0,0            | 37,4           |
| (U)PBE1PBE/6-31G(d,p)    | 0,2            | 37,2           |
| (U)PBE1PBE/6-31+G(d,p)   | 0,1            | 36,5           |
| (U)PBE1PBE/Def2TZV       | 0,1            | 33,6           |
| (U)PBE1PBE/cc-pVTZ       | 0,2            | 35,8           |
| (U)BHandHLYP/6-31G       | 0,1            | 56,5           |
| (U)BHandHLYP/6-31G(d)    | 0,1            | 0,3            |
| (U)BHandHLYP/6-31G(d,p)  | 0,0            | 0,3            |
| (U)BHandHLYP/6-31+G(d,p) | 0,0            | 0,2            |
| (U)BHandHLYP/Def2TZV     | 0,0            | 57,2           |
| (U)BHandHLYP/cc-pVTZ     | 0,0            | 0,3            |
| (U)M062X/6-31G           | 0,3            | 36,7           |
| (U)M062X/6-31G(d)        | 0,2            | 43,6           |
| (U)M062X/6-31G(d,p)      | 0,2            | 43,1           |
| (U)M062X/6-31+G(d,p)     | 0,2            | 43,9           |
| (U)M062X/Def2TZV         | 0,2            | 39,0           |
| (U)M062X/cc-pVTZ         | 0,1            | 41,8           |

EK-1. (devam) JY'nin ve çalışılan yapıların geometri optimizasyonu

Çizelge 1.4. JY'nin triplet halinin farklı seviyelerde hesaplanan Mulliken spin yoğunlukları

| Seviye                         | $\rho_{\text{Fenazin}}$ | $\rho_{\text{N32}}$ | $\rho_{\text{N33}}$ | $\rho_{\text{diazenilanilin}}$ |
|--------------------------------|-------------------------|---------------------|---------------------|--------------------------------|
| (U)B3LYP/6-31G                 | 0,54                    | 0,39                | 0,66                | 0,41                           |
| (U)B3LYP/6-31G(d)              | 0,58                    | 0,36                | 0,59                | 0,47                           |
| (U)B3LYP/6-31G(d,p)            | 0,58                    | 0,36                | 0,59                | 0,46                           |
| (U)B3LYP/6-31+G(d,p)           | 0,58                    | 0,38                | 0,57                | 0,47                           |
| (U)B3LYP/Def2TZV               | 0,52                    | 0,41                | 0,64                | 0,43                           |
| (U)B3LYP/cc-pVTZ               | 0,61                    | 0,34                | 0,57                | 0,48                           |
| (U)CAM-B3LYP/6-31G             | 0,38                    | 0,44                | 0,81                | 0,37                           |
| (U)CAM-B3LYP/6-31G(d)          | 0,40                    | 0,43                | 0,74                | 0,42                           |
| (U)CAM-B3LYP/6-31G(d,p)        | 0,40                    | 0,43                | 0,74                | 0,42                           |
| (U)CAM-B3LYP/6-31+G(d,p)       | 0,39                    | 0,48                | 0,72                | 0,41                           |
| (U)CAM-B3LYP/Def2TZV           | 0,36                    | 0,48                | 0,80                | 0,37                           |
| (U)CAM-B3LYP/cc-pVTZ           | 0,44                    | 0,40                | 0,71                | 0,45                           |
| (U) $\omega$ B97XD/6-31G       | 0,36                    | 0,46                | 0,81                | 0,38                           |
| (U) $\omega$ B97XD/6-31G(d)    | 0,37                    | 0,45                | 0,75                | 0,42                           |
| (U) $\omega$ B97XD/6-31G(d,p)  | 0,37                    | 0,45                | 0,75                | 0,42                           |
| (U) $\omega$ B97XD/6-31+G(d,p) | 0,38                    | 0,49                | 0,71                | 0,42                           |
| (U) $\omega$ B97XD/Def2TZV     | 0,34                    | 0,49                | 0,80                | 0,38                           |
| (U) $\omega$ B97XD/cc-pVTZ     | 0,42                    | 0,41                | 0,72                | 0,45                           |
| (U)PBE1PBE/6-31G               | 0,50                    | 0,40                | 0,71                | 0,39                           |
| (U)PBE1PBE/6-31G(d)            | 0,54                    | 0,38                | 0,64                | 0,44                           |
| (U)PBE1PBE/6-31G(d,p)          | 0,54                    | 0,38                | 0,64                | 0,44                           |
| (U)PBE1PBE/6-31+G(d,p)         | 0,53                    | 0,41                | 0,62                | 0,44                           |
| (U)PBE1PBE/Def2TZV             | 0,48                    | 0,43                | 0,70                | 0,39                           |
| (U)PBE1PBE/cc-pVTZ             | 0,57                    | 0,35                | 0,63                | 0,45                           |
| (U)BHandHLYP/6-31G             | 0,29                    | 0,53                | 0,87                | 0,31                           |
| (U)BHandHLYP/6-31G(d)          | 0,71                    | 0,23                | 0,25                | 0,82                           |
| (U)BHandHLYP/6-31G(d,p)        | 0,70                    | 0,23                | 0,25                | 0,82                           |
| (U)BHandHLYP/6-31+G(d,p)       | 0,70                    | 0,22                | 0,27                | 0,82                           |
| (U)BHandHLYP/Def2TZV           | 0,25                    | 0,59                | 0,87                | 0,29                           |
| (U)BHandHLYP/cc-pVTZ           | 0,73                    | 0,21                | 0,25                | 0,82                           |
| (U)M062X/6-31G                 | 0,44                    | 0,39                | 0,78                | 0,40                           |
| (U)M062X/6-31G(d)              | 0,46                    | 0,37                | 0,72                | 0,45                           |
| (U)M062X/6-31G(d,p)            | 0,46                    | 0,37                | 0,72                | 0,45                           |
| (U)M062X/6-31+G(d,p)           | 0,44                    | 0,46                | 0,65                | 0,45                           |
| (U)M062X/Def2TZV               | 0,38                    | 0,44                | 0,79                | 0,39                           |
| (U)M062X/cc-pVTZ               | 0,47                    | 0,36                | 0,72                | 0,45                           |

EK-1. (devam) JY'nin ve çalışılan yapıların geometri optimizasyonu

Çizelge 1.5. JY'nin bölgelerinin farklı seviyelerde hesaplanan toplam Mulliken Atomik Yükleri

| Seviye                   | S <sub>0</sub>       |                             | T <sub>1</sub>       |                             |
|--------------------------|----------------------|-----------------------------|----------------------|-----------------------------|
|                          | q <sub>Fenazin</sub> | q <sub>diazenilanilin</sub> | q <sub>Fenazin</sub> | q <sub>diazenilanilin</sub> |
| (U)B3LYP/6-31G           | +1,02                | -0,02                       | +0,91                | +0,09                       |
| (U)B3LYP/6-31G(d)        | +1,05                | -0,05                       | +0,93                | +0,07                       |
| (U)B3LYP/6-31G(d,p)      | +1,05                | -0,05                       | +0,93                | +0,08                       |
| (U)B3LYP/6-31+G(d,p)     | +0,77                | +0,23                       | +0,57                | +0,43                       |
| (U)B3LYP/Def2TZV         | +0,48                | +0,52                       | +0,40                | +0,61                       |
| (U)B3LYP/cc-pVTZ         | +0,84                | +0,16                       | +0,73                | +0,27                       |
| (U)CAM-B3LYP/6-31G       | +1,07                | -0,07                       | +0,97                | +0,03                       |
| (U)CAM-B3LYP/6-31G(d)    | +1,09                | -0,09                       | +1,00                | -0,00                       |
| (U)CAM-B3LYP/6-31G(d,p)  | +1,09                | -0,09                       | +1,00                | -0,00                       |
| (U)CAM-B3LYP/6-31+G(d,p) | +0,82                | +0,18                       | +0,67                | +0,33                       |
| (U)CAM-B3LYP/Def2TZV     | +0,54                | +0,46                       | +0,48                | +0,53                       |
| (U)CAM-B3LYP/cc-pVTZ     | +0,89                | +0,11                       | +0,80                | +0,20                       |
| (U)ωB97XD/6-31G          | +1,09                | -0,09                       | +0,99                | +0,01                       |
| (U)ωB97XD/6-31G(d)       | +1,10                | -0,10                       | +1,02                | -0,02                       |
| (U)ωB97XD/6-31G(d,p)     | +1,10                | -0,10                       | +1,02                | -0,02                       |
| (U)ωB97XD/6-31+G(d,p)    | +0,81                | +0,19                       | +0,66                | +0,34                       |
| (U)ωB97XD/Def2TZV        | +0,54                | +0,46                       | +0,48                | +0,52                       |
| (U)ωB97XD/cc-pVTZ        | +0,91                | +0,09                       | +0,82                | +0,18                       |
| (U)PBE1PBE/6-31G         | +1,05                | -0,05                       | +0,93                | +0,07                       |
| (U)PBE1PBE/6-31G(d)      | +1,06                | -0,06                       | +0,94                | +0,07                       |
| (U)PBE1PBE/6-31G(d,p)    | +1,05                | -0,05                       | +0,93                | +0,07                       |
| (U)PBE1PBE/6-31+G(d,p)   | +0,70                | +0,30                       | +0,51                | +0,49                       |
| (U)PBE1PBE/Def2TZV       | +0,44                | +0,56                       | +0,35                | +0,65                       |
| (U)PBE1PBE/cc-pVTZ       | +0,86                | +0,14                       | +0,73                | +0,27                       |
| (U)BHandHLYP/6-31G       | +1,10                | -0,10                       | +1,06                | -0,06                       |
| (U)BHandHLYP/6-31G(d)    | +1,11                | -0,11                       | +0,95                | +0,05                       |
| (U)BHandHLYP/6-31G(d,p)  | +1,10                | -0,10                       | +0,95                | +0,05                       |
| (U)BHandHLYP/6-31+G(d,p) | +0,79                | +0,21                       | +0,63                | +0,37                       |
| (U)BHandHLYP/Def2TZV     | +0,51                | +0,49                       | +0,52                | +0,48                       |
| (U)BHandHLYP/cc-pVTZ     | +0,91                | +0,09                       | +0,72                | +0,28                       |
| (U)M062X/6-31G           | +1,07                | -0,07                       | +0,93                | +0,07                       |
| (U)M062X/6-31G(d)        | +1,10                | -0,10                       | +0,95                | +0,05                       |
| (U)M062X/6-31G(d,p)      | +1,09                | -0,09                       | +0,95                | +0,05                       |
| (U)M062X/6-31+G(d,p)     | +0,80                | +0,20                       | +0,59                | +0,41                       |
| (U)M062X/Def2TZV         | +0,59                | +0,41                       | +0,47                | +0,53                       |
| (U)M062X/cc-pVTZ         | +0,94                | +0,06                       | +0,80                | +0,21                       |

## EK-1. (devam) JY'nin ve çalışılan yapıların geometri optimizasyonu

Çizelge 1.6. JY'nin farklı seviyelerde optimizasyonları sonucu elde edilen önemli bağ uzunlukları (Å)

| Seviye                   | Hal            | C <sub>17</sub> -N <sub>32</sub> | N <sub>32</sub> -N <sub>33</sub> | N <sub>33</sub> -C <sub>34</sub> |
|--------------------------|----------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| (U)B3LYP/6-31G           | S <sub>0</sub> | 1,401                            | 1,304                            | 1,380                            |
|                          | T <sub>1</sub> | 1,369                            | 1,288                            | 1,360                            |
| (U)B3LYP/6-31G(d)        | S <sub>0</sub> | 1,394                            | 1,285                            | 1,374                            |
|                          | T <sub>1</sub> | 1,359                            | 1,280                            | 1,350                            |
| (U)B3LYP/6-31G(d,p)      | S <sub>0</sub> | 1,394                            | 1,285                            | 1,374                            |
|                          | T <sub>1</sub> | 1,359                            | 1,280                            | 1,350                            |
| (U)B3LYP/6-31+G(d,p)     | S <sub>0</sub> | 1,395                            | 1,282                            | 1,375                            |
|                          | T <sub>1</sub> | 1,360                            | 1,281                            | 1,351                            |
| (U)B3LYP/Def2TZV         | S <sub>0</sub> | 1,407                            | 1,307                            | 1,383                            |
|                          | T <sub>1</sub> | 1,372                            | 1,296                            | 1,361                            |
| (U)B3LYP/cc-pVTZ         | S <sub>0</sub> | 1,391                            | 1,274                            | 1,371                            |
|                          | T <sub>1</sub> | 1,355                            | 1,268                            | 1,346                            |
| (U)CAM-B3LYP/6-31G       | S <sub>0</sub> | 1,408                            | 1,283                            | 1,382                            |
|                          | T <sub>1</sub> | 1,361                            | 1,287                            | 1,354                            |
| (U)CAM-B3LYP/6-31G(d)    | S <sub>0</sub> | 1,402                            | 1,267                            | 1,378                            |
|                          | T <sub>1</sub> | 1,352                            | 1,283                            | 1,342                            |
| (U)CAM-B3LYP/6-31G(d,p)  | S <sub>0</sub> | 1,402                            | 1,267                            | 1,378                            |
|                          | T <sub>1</sub> | 1,352                            | 1,283                            | 1,342                            |
| (U)CAM-B3LYP/6-31+G(d,p) | S <sub>0</sub> | 1,403                            | 1,264                            | 1,379                            |
|                          | T <sub>1</sub> | 1,352                            | 1,284                            | 1,343                            |
| (U)CAM-B3LYP/Def2TZV     | S <sub>0</sub> | 1,414                            | 1,284                            | 1,386                            |
|                          | T <sub>1</sub> | 1,364                            | 1,296                            | 1,354                            |
| (U)CAM-B3LYP/cc-pVTZ     | S <sub>0</sub> | 1,399                            | 1,256                            | 1,376                            |
|                          | T <sub>1</sub> | 1,347                            | 1,271                            | 1,338                            |
| (U)ωB97XD/6-31G          | S <sub>0</sub> | 1,411                            | 1,284                            | 1,384                            |
|                          | T <sub>1</sub> | 1,364                            | 1,294                            | 1,354                            |
| (U)ωB97XD/6-31G(d)       | S <sub>0</sub> | 1,405                            | 1,266                            | 1,381                            |
|                          | T <sub>1</sub> | 1,355                            | 1,288                            | 1,343                            |
| (U)ωB97XD/6-31G(d,p)     | S <sub>0</sub> | 1,405                            | 1,266                            | 1,381                            |
|                          | T <sub>1</sub> | 1,355                            | 1,288                            | 1,343                            |
| (U)ωB97XD/6-31+G(d,p)    | S <sub>0</sub> | 1,406                            | 1,264                            | 1,382                            |
|                          | T <sub>1</sub> | 1,355                            | 1,288                            | 1,343                            |
| (U)ωB97XD/Def2TZV        | S <sub>0</sub> | 1,418                            | 1,285                            | 1,389                            |
|                          | T <sub>1</sub> | 1,367                            | 1,301                            | 1,354                            |
| (U)ωB97XD/cc-pVTZ        | S <sub>0</sub> | 1,404                            | 1,256                            | 1,379                            |
|                          | T <sub>1</sub> | 1,350                            | 1,276                            | 1,338                            |
| (U)PBE1PBE/6-31G         | S <sub>0</sub> | 1,396                            | 1,295                            | 1,374                            |
|                          | T <sub>1</sub> | 1,363                            | 1,278                            | 1,354                            |
| (U)PBE1PBE/6-31G(d)      | S <sub>0</sub> | 1,389                            | 1,276                            | 1,369                            |
|                          | T <sub>1</sub> | 1,353                            | 1,270                            | 1,344                            |
| (U)PBE1PBE/6-31G(d,p)    | S <sub>0</sub> | 1,389                            | 1,276                            | 1,369                            |
|                          | T <sub>1</sub> | 1,354                            | 1,269                            | 1,344                            |

## EK-1. (devam) JY'nin ve çalışılan yapıların geometri optimizasyonu

Çizelge 1.6. (devam) JY'nin farklı seviyelerde optimizasyonları sonucu elde edilen önemli bağ uzunlukları (Å)

|                          |                |       |       |       |
|--------------------------|----------------|-------|-------|-------|
| (U)PBE1PBE/6-31+G(d,p)   | S <sub>0</sub> | 1,390 | 1,274 | 1,370 |
|                          | T <sub>1</sub> | 1,354 | 1,270 | 1,345 |
| (U)PBE1PBE/Def2TZV       | S <sub>0</sub> | 1,402 | 1,298 | 1,379 |
|                          | T <sub>1</sub> | 1,366 | 1,286 | 1,355 |
| (U)PBE1PBE/cc-pVTZ       | S <sub>0</sub> | 1,387 | 1,267 | 1,367 |
|                          | T <sub>1</sub> | 1,351 | 1,259 | 1,341 |
| (U)BHandHLYP/6-31G       | S <sub>0</sub> | 1,396 | 1,274 | 1,373 |
|                          | T <sub>1</sub> | 1,358 | 1,293 | 1,351 |
| (U)BHandHLYP/6-31G(d)    | S <sub>0</sub> | 1,391 | 1,258 | 1,370 |
|                          | T <sub>1</sub> | 1,329 | 1,317 | 1,347 |
| (U)BHandHLYP/6-31G(d,p)  | S <sub>0</sub> | 1,391 | 1,258 | 1,370 |
|                          | T <sub>1</sub> | 1,329 | 1,317 | 1,348 |
| (U)BHandHLYP/6-31+G(d,p) | S <sub>0</sub> | 1,393 | 1,256 | 1,371 |
|                          | T <sub>1</sub> | 1,331 | 1,315 | 1,350 |
| (U)BHandHLYP/Def2TZV     | S <sub>0</sub> | 1,404 | 1,276 | 1,379 |
|                          | T <sub>1</sub> | 1,363 | 1,305 | 1,354 |
| (U)BHandHLYP/cc-pVTZ     | S <sub>0</sub> | 1,389 | 1,248 | 1,368 |
|                          | T <sub>1</sub> | 1,325 | 1,308 | 1,344 |
| (U)M062X/6-31G           | S <sub>0</sub> | 1,409 | 1,283 | 1,385 |
|                          | T <sub>1</sub> | 1,362 | 1,281 | 1,355 |
| (U)M062X/6-31G(d)        | S <sub>0</sub> | 1,404 | 1,265 | 1,381 |
|                          | T <sub>1</sub> | 1,353 | 1,274 | 1,343 |
| (U)M062X/6-31G(d,p)      | S <sub>0</sub> | 1,404 | 1,265 | 1,381 |
|                          | T <sub>1</sub> | 1,353 | 1,274 | 1,343 |
| (U)M062X/6-31+G(d,p)     | S <sub>0</sub> | 1,405 | 1,263 | 1,383 |
|                          | T <sub>1</sub> | 1,354 | 1,275 | 1,343 |
| (U)M062X/Def2TZV         | S <sub>0</sub> | 1,416 | 1,286 | 1,389 |
|                          | T <sub>1</sub> | 1,366 | 1,292 | 1,355 |
| (U)M062X/cc-pVTZ         | S <sub>0</sub> | 1,403 | 1,257 | 1,380 |
|                          | T <sub>1</sub> | 1,351 | 1,265 | 1,340 |

EK-1. (devam) JY'nin ve çalışılan yapıların geometri optimizasyonu

Çizelge 1.7. Çalışılan yapıların farklı seviyelerde singlet-triplet rölatif enerjileri ( $\text{eV} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

|    |                | (U)B3LYP/Def2TZV |                       | (U)B3LYP/cc-pVTZ |                       |
|----|----------------|------------------|-----------------------|------------------|-----------------------|
|    | Hal            | E(a.u)           | $\Delta E(\text{eV})$ | E(a.u)           | $\Delta E(\text{eV})$ |
| 1a | S <sub>0</sub> | -848,018134      | 0,00                  | -848,278259      | 0,00                  |
|    | T <sub>1</sub> | -847,952049      | 1,80                  | -848,213725      | 1,76                  |
| 1b | S <sub>0</sub> | -864,049551      | 0,00                  | -864,322609      | 0,00                  |
|    | T <sub>1</sub> | -863,981443      | 1,85                  | -864,254650      | 1,85                  |
| 1c | S <sub>0</sub> | -880,076920      | 0,00                  | -880,363429      | 0,00                  |
|    | T <sub>1</sub> | -880,012323      | 1,76                  | -880,298599      | 1,76                  |
| 2a | S <sub>0</sub> | -880,055929      | 0,00                  | -880,340297      | 0,00                  |
|    | T <sub>1</sub> | -880,013710      | 1,15                  | -880,295865      | 1,21                  |
| 2b | S <sub>0</sub> | -896,085916      | 0,00                  | -896,383407      | 0,00                  |
|    | T <sub>1</sub> | -896,043940      | 1,14                  | -896,339149      | 1,20                  |
| 2c | S <sub>0</sub> | -912,112652      | 0,00                  | -912,423807      | 0,00                  |
|    | T <sub>1</sub> | -912,071147      | 1,13                  | -912,380004      | 1,19                  |
| 3a | S <sub>0</sub> | -1079,075403     | 0,00                  | -1079,404424     | 0,00                  |
|    | T <sub>1</sub> | -1079,010962     | 1,75                  | -1079,341499     | 1,71                  |
| 3b | S <sub>0</sub> | -1095,505613     | 0,00                  | -1095,845677     | 0,00                  |
|    | T <sub>1</sub> | -1095,444807     | 1,65                  | -1095,785840     | 1,63                  |
| 3c | S <sub>0</sub> | -1111,522520     | 0,00                  | -1111,876660     | 0,00                  |
|    | T <sub>1</sub> | -1111,471097     | 1,40                  | -1111,826042     | 1,38                  |
| 4a | S <sub>0</sub> | -1111,113074     | 0,00                  | -1111,466384     | 0,00                  |
|    | T <sub>1</sub> | -1111,071030     | 1,14                  | -1111,422175     | 1,20                  |
| 4b | S <sub>0</sub> | -1127,535983     | 0,00                  | -1127,900967     | 0,00                  |
|    | T <sub>1</sub> | -1127,499150     | 1,00                  | -1127,861806     | 1,07                  |
| 4c | S <sub>0</sub> | -1143,551338     | 0,00                  | -1143,930637     | 0,00                  |
|    | T <sub>1</sub> | -1143,518076     | 0,91                  | -1143,894980     | 0,97                  |

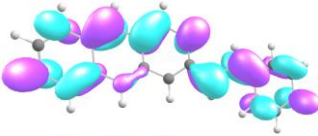
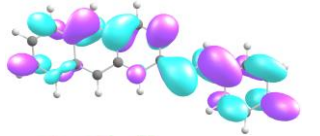
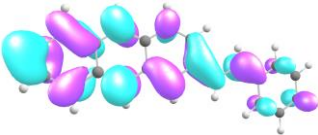
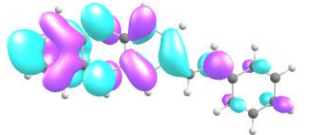
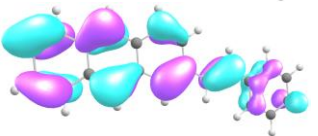
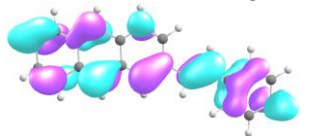


## EK-1. (devam) JY'nin ve çalışılan yapıların geometri optimizasyonu

Çizelge 1.8. Çalışılan yapıların farklı seviyelerde hesaplanmış HOMO-LUMO enerji farkı (eV ve nm)

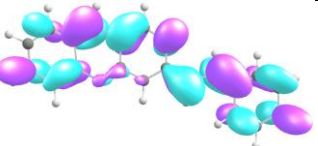
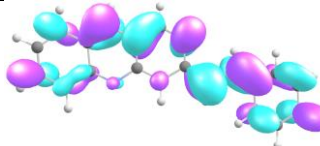
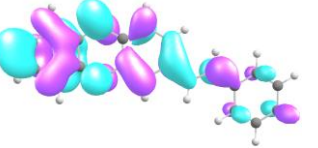
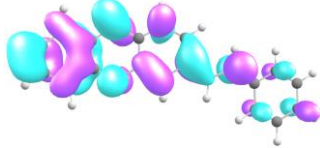
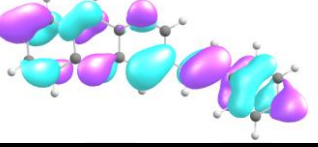
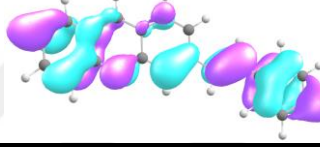
|    | (U)B3LYP/Def2TZV      |                       | (U)B3LYP/cc-pVTZ      |                       |
|----|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
|    | $\Delta E(\text{eV})$ | $\Delta E(\text{nm})$ | $\Delta E(\text{eV})$ | $\Delta E(\text{nm})$ |
| 1a | 3,34                  | 371                   | 3,28                  | 379                   |
| 1b | 3,35                  | 370                   | 3,32                  | 374                   |
| 1c | 3,17                  | 392                   | 3,16                  | 393                   |
| 2a | 3,07                  | 405                   | 3,09                  | 401                   |
| 2b | 3,27                  | 380                   | 3,29                  | 377                   |
| 2c | 3,31                  | 375                   | 3,33                  | 373                   |
| 3a | 3,30                  | 376                   | 3,23                  | 384                   |
| 3b | 2,50                  | 495                   | 2,52                  | 492                   |
| 3c | 2,25                  | 551                   | 2,28                  | 544                   |
| 4a | 3,03                  | 409                   | 3,05                  | 406                   |
| 4b | 2,70                  | 459                   | 2,81                  | 441                   |
| 4c | 2,81                  | 442                   | 2,52                  | 491                   |

Çizelge 1.9. 1a molekülünün öncül orbitalleri ve enerjileri (eV) ((U)B3LYP/cc-pVTZ)

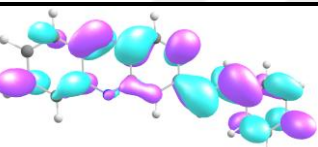
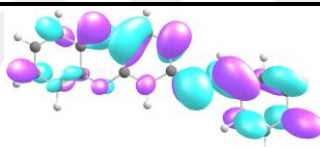
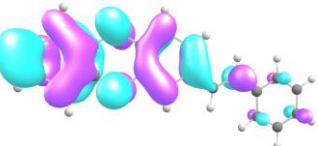
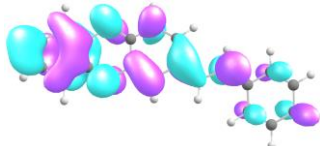
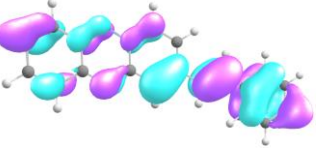
|    | $S_0$                                                                               |         | $T_1$                                                                                |         |
|----|-------------------------------------------------------------------------------------|---------|--------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| 76 |  | — -1,45 |  | — -1,69 |
| 75 |  | — -2,12 |  | ⬮ -3,68 |
| 74 |  | ⬮ -5,39 |  | ⬮ -5,68 |

EK-1. (devam) JY'nin ve çalışılan yapıların geometri optimizasyonu

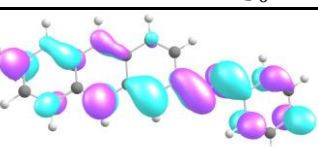
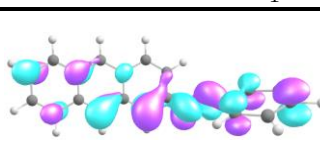
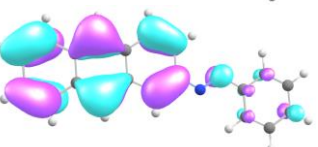
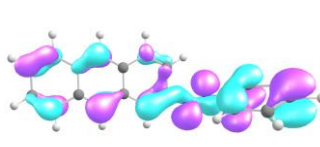
Çizelge 1.10. 1b molekülünün öncül orbitalleri ve enerjileri (eV) ((U)B3LYP/cc-pVTZ)

|    | $S_0$                                                                                     | $T_1$                                                                                      |
|----|-------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|
| 76 |  — -1,57 |  — -1.84 |
| 75 |  — -2,39 |  † -3.91 |
| 74 |  † -5,71 |  † -5.99 |

Çizelge 1.11. 1c molekülünün öncül orbitalleri ve enerjileri (eV) ((U)B3LYP/cc-pVTZ)

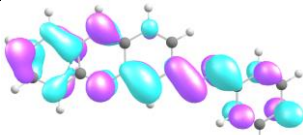
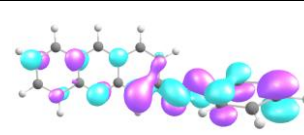
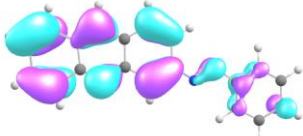
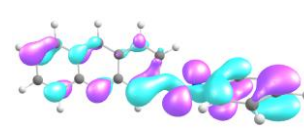
|    | $S_0$                                                                                       | $T_1$                                                                                        |
|----|---------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|
| 76 |  — -1,74 |  — -2,10 |
| 75 |  — -2,74 |  † -4,20 |
| 74 |  † -5,90 |  † -6,17 |

Çizelge 1.12. 2a molekülünün öncül orbitalleri ve enerjileri (eV) ((U)B3LYP/cc-pVTZ)

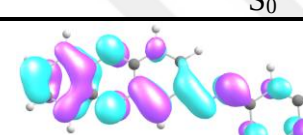
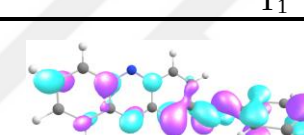
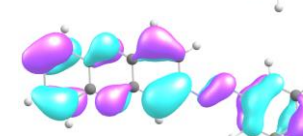
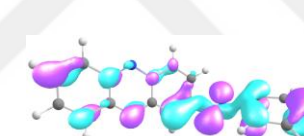
|    | $S_0$                                                                                       | $T_1$                                                                                        |
|----|---------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|
| 75 |  — -2,55 |  † -5,01 |
| 74 |  † -5,64 |  † -5,59 |

EK-1. (devam) JY'nin ve çalışılan yapıların geometri optimizasyonu

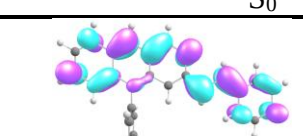
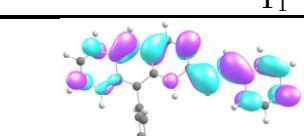
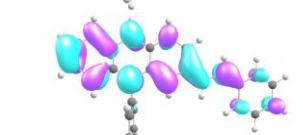
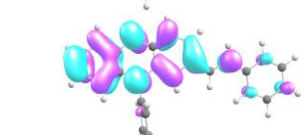
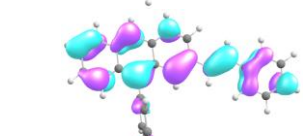
Çizelge 1.13. 2b molekülünün öncül orbitalleri ve enerjileri (eV) ((U)B3LYP/cc-pVTZ)

|    | $S_0$                                                                                     | $T_1$                                                                                      |
|----|-------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|
| 75 |  — -2,75 |  ✦ -5,20 |
| 74 |  ✦ -6,04 |  ✦ -5,83 |

Çizelge 1.14. 2c molekülünün öncül orbitalleri ve enerjileri (eV) ((U)B3LYP/cc-pVTZ)

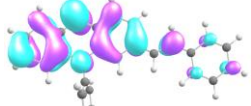
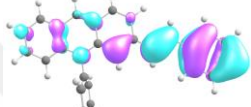
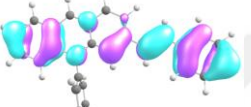
|    | $S_0$                                                                                       | $T_1$                                                                                        |
|----|---------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|
| 75 |  — -3,01  |  ✦ -5,33  |
| 74 |  ✦ -6,34 |  ✦ -6,00 |

Çizelge 1.15. 3a molekülünün öncül orbitalleri ve enerjileri (eV) ((U)B3LYP/cc-pVTZ)

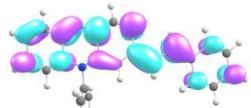
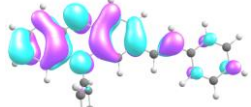
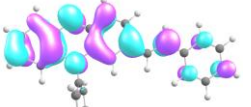
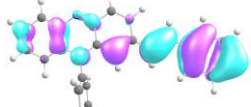
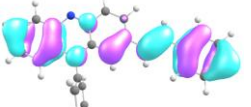
|    | $S_0$                                                                                       | $T_1$                                                                                        |
|----|---------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|
| 96 |  — -1,43 |  — -1,65 |
| 95 |  — -2,10 |  ✦ -3,65 |
| 94 |  ✦ -5,33 |  ✦ -5,60 |

EK-1. (devam) JY'nin ve çalışılan yapıların geometri optimizasyonu

Çizelge 1.16. 3b molekülünün öncül orbitalleri ve enerjileri (eV) ((U)B3LYP/cc-pVTZ)

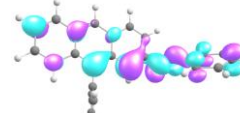
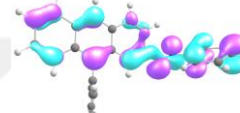
|    | $S_0$                                                                                     | $T_1$                                                                                      |
|----|-------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|
| 96 |  — -4,74 |  — -5,20 |
| 95 |  — -6,22 |  † -7,22 |
| 94 |  † -8,74 |  † -9,29 |

Çizelge 1.17. 3c molekülünün öncül orbitalleri ve enerjileri (eV) ((U)B3LYP/cc-pVTZ)

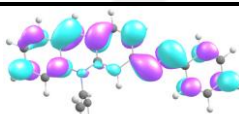
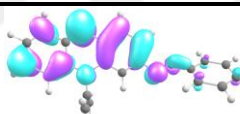
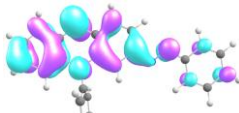
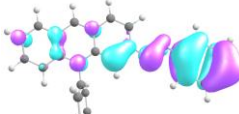
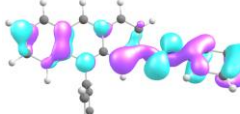
|    | $S_0$                                                                                       | $T_1$                                                                                        |
|----|---------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|
| 96 |  — -4,91 |  — -5,36 |
| 95 |  — -6,62 |  † -7,63 |
| 94 |  † -8,90 |  † -9,46 |

EK-1. (devam) JY'nin ve çalışılan yapıların geometri optimizasyonu

Çizelge 1.18. 4a molekülünün öncül orbitalleri ve enerjileri (eV) ((U)B3LYP/cc-pVTZ)

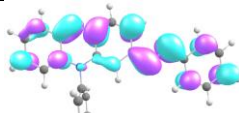
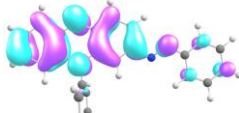
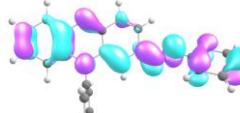
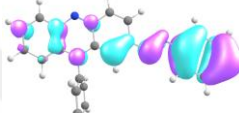
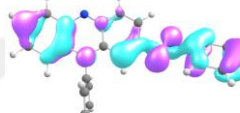
|    | $S_0$                                                                                     | $T_1$                                                                                      |
|----|-------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|
| 96 |  — -1,79 |  — -1,97 |
| 95 |  — -2,52 |  † -4,95 |
| 94 |  † -5,57 |  † -5,54 |

Çizelge 1.19. 4b molekülünün öncül orbitalleri ve enerjileri (eV) ((U)B3LYP/cc-pVTZ)

|    | $S_0$                                                                                       | $T_1$                                                                                        |
|----|---------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|
| 96 |  — -5,24 |  — -5,86 |
| 95 |  — -6,47 |  † -8,00 |
| 94 |  † -9,27 |  † -9,30 |

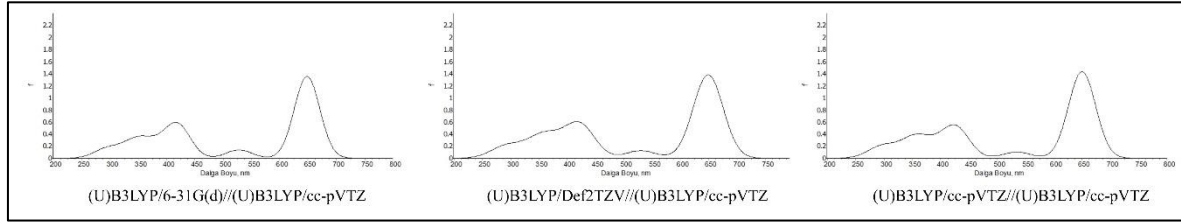
EK-1. (devam) JY'nin ve çalışılan yapıların geometri optimizasyonu

Çizelge 1.20. 4c molekülünün öncül orbitalleri ve enerjileri (eV) ((U)B3LYP/cc-pVTZ)

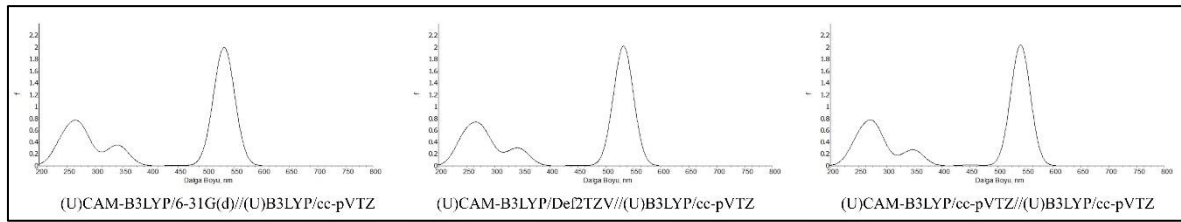
|    | $S_0$                                                                                     | $T_1$                                                                                      |
|----|-------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|
| 96 |  — -5,44 |  — -6,19 |
| 95 |  — -6,88 |  † -8,19 |
| 94 |  † -9,41 |  † -9,56 |



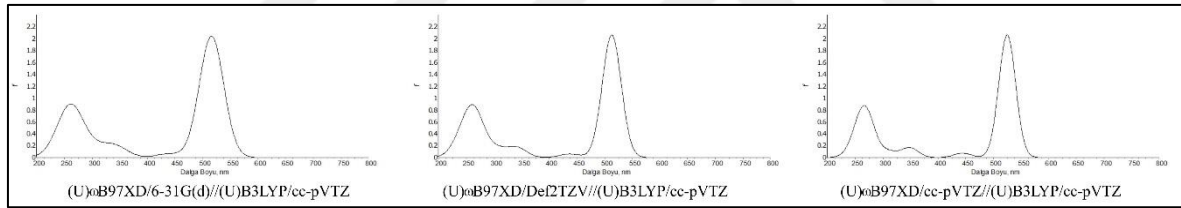
## EK-2. JY'nin ve çalışılan yapıların TD-DFT spektrumları ve detayları



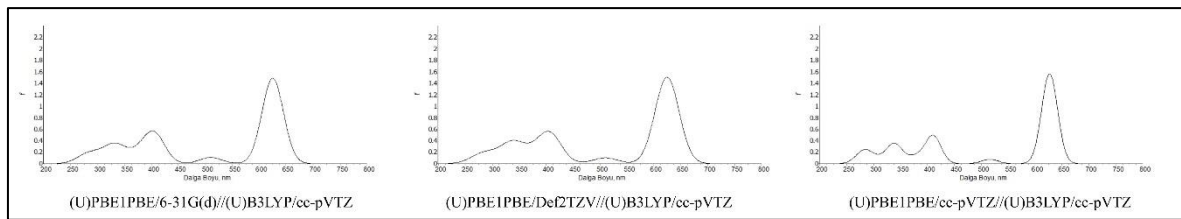
Şekil 2.1. (U)B3LYP fonksiyoneli ile hesaplanan TD-DFT spektrumları



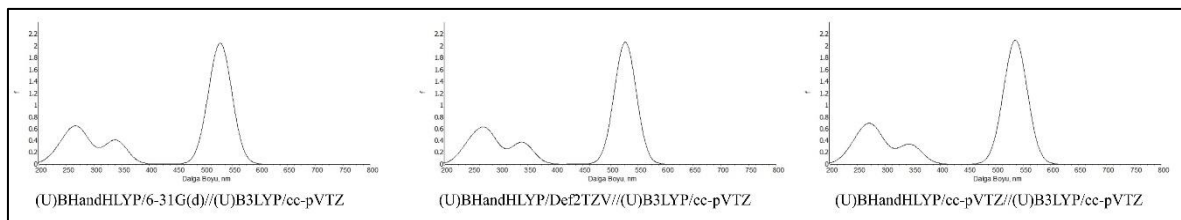
Şekil 2.2. (U)CAM-B3LYP fonksiyoneli ile hesaplanan TD-DFT spektrumları



Şekil 2.3. (U)ωB97XD fonksiyoneli ile hesaplanan TD-DFT spektrumları

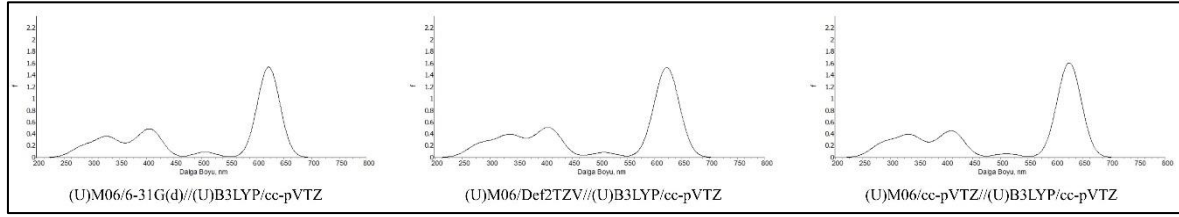


Şekil 2.4. (U)PBE1PBE fonksiyoneli ile hesaplanan TD-DFT spektrumları

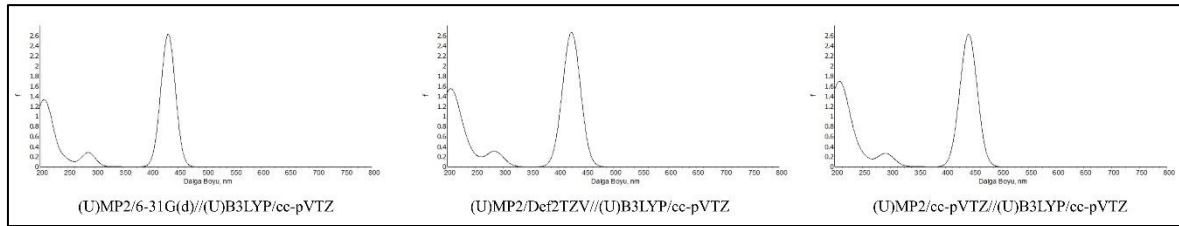


Şekil 2.5. (U)BHandHLYP fonksiyoneli ile hesaplanan TD-DFT spektrumları

EK-2. (devam) JY'nin ve çalışılan yapıların TD-DFT spektrumları ve detayları



Şekil 2.6. (U)M06 fonksiyoneli ile hesaplanan TD-DFT spektrumları

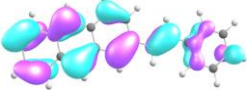
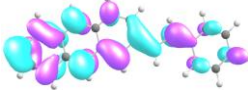
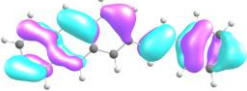
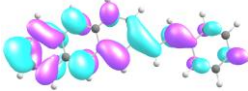
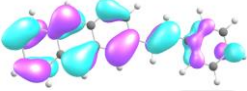
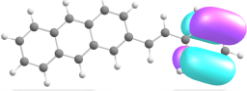
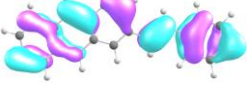
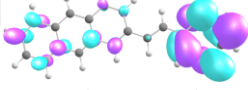
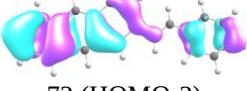
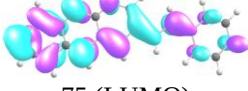
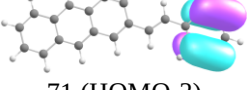
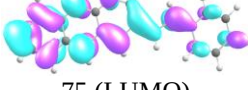


Şekil 2.7. (U)MP2 fonksiyoneli ile hesaplanan TD-DFT spektrumları



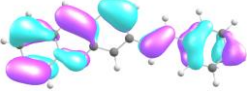
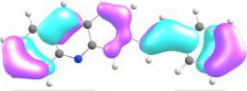
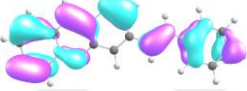
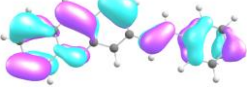
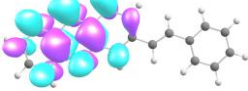
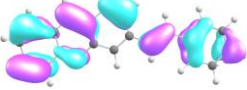
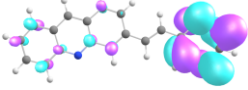
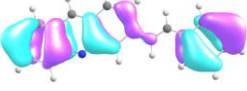
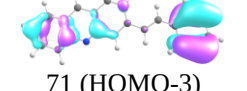
EK-2. (devam) JY'nin ve çalışılan yapıların TD-DFT spektrumları ve detayları

Çizelge 2.1. 1a molekülünün uyarılma karakterleri ((U)B3LYP/cc-pVTZ//cc-pVTZ)

| $\lambda$ (nm) | f    | E (eV) | Orbital                                                                             | Orbital                                                                              | E (eV) | w    |
|----------------|------|--------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|--------|------|
| 419            | 0,38 | -5,49  |    |    | -2,21  | 0,70 |
|                |      |        | 74 (HOMO)                                                                           | 75 (LUMO)                                                                            |        |      |
| 340            | 1,83 | -6,18  |    |    | -2,21  | 0,53 |
|                |      |        | 73 (HOMO-1)                                                                         | 75 (LUMO)                                                                            |        |      |
|                |      | -5,49  |    |    | -1,54  | 0,46 |
|                |      |        | 74 (HOMO)                                                                           | 76 (LUMO+1)                                                                          |        |      |
|                |      | -7,20  |    |    | -1,54  | 0,44 |
|                |      |        | 71 (HOMO-3)                                                                         | 76 (LUMO+1)                                                                          |        |      |
| 243            | 0,29 | -5,49  |   |   | -0,53  | 0,27 |
|                |      |        | 74 (HOMO)                                                                           | 77 (LUMO+2)                                                                          |        |      |
|                |      | -6,18  |  |  | -0,45  | 0,27 |
|                |      |        | 73 (HOMO-1)                                                                         | 78 (LUMO+3)                                                                          |        |      |
|                |      | -7,09  |  |  | -2,21  | 0,22 |
|                |      |        | 72 (HOMO-2)                                                                         | 75 (LUMO)                                                                            |        |      |
|                |      | -7,20  |  |  | -2,21  | 0,16 |
|                |      |        | 71 (HOMO-3)                                                                         | 75 (LUMO)                                                                            |        |      |
|                |      | -6,18  |  |  | -1,54  | 0,16 |
|                |      |        | 73 (HOMO-1)                                                                         | 76 (LUMO+1)                                                                          |        |      |
|                |      | -5,49  |  |  | -0,13  | 0,14 |
|                |      |        | 74 (HOMO)                                                                           | 79 (LUMO+4)                                                                          |        |      |
|                |      | -7,43  |  |  | -2,21  | 0,14 |
|                |      |        | 70 (HOMO-4)                                                                         | 75 (LUMO)                                                                            |        |      |

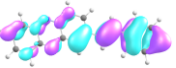
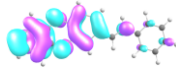
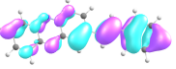
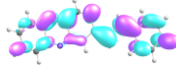
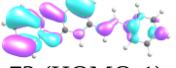
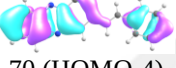
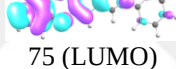
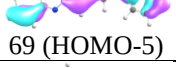
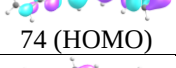
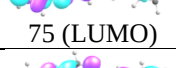
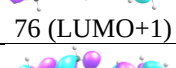
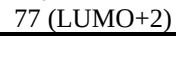
EK-2. (devam) JY'nin ve çalışılan yapıların TD-DFT spektrumları ve detayları

Çizelge 2.2. 1b molekülünün uyarılma karakterleri ((U)B3LYP/cc-pVTZ//cc-pVTZ)

| $\lambda$ (nm) | f    | E (eV) | Orbital                                                                             | Orbital                                                                              | E (eV) | w    |
|----------------|------|--------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|--------|------|
| 416            | 0,51 | -5,82  |    |    | -2,51  | 0,70 |
|                |      |        | 74 (HOMO)                                                                           | 75 (LUMO)                                                                            |        |      |
| 333            | 1,50 | -5,82  |    |    | -1,65  | 0,64 |
|                |      |        | 74 (HOMO)                                                                           | 76 (LUMO+1)                                                                          |        |      |
|                |      | -6,36  |    |    | -2,51  | 0,27 |
|                |      |        | 73 (HOMO-1)                                                                         | 75 (LUMO)                                                                            |        |      |
|                |      | -8,35  |    |    | -2,51  | 0,36 |
|                |      |        | 68 (HOMO-6)                                                                         | 75 (LUMO)                                                                            |        |      |
| 230            | 0,30 | -6,36  |   |   | -0,63  | 0,35 |
|                |      |        | 73 (HOMO-1)                                                                         | 77 (LUMO+2)                                                                          |        |      |
|                |      | -6,36  |  |  | -0,22  | 0,29 |
|                |      |        | 73 (HOMO-1)                                                                         | 79 (LUMO+4)                                                                          |        |      |
|                |      | -5,82  |  |  | 0,28   | 0,23 |
|                |      |        | 74 (HOMO)                                                                           | 80 (LUMO+5)                                                                          |        |      |
|                |      | -6,36  |  |  | -0,49  | 0,22 |
|                |      |        | 73 (HOMO-1)                                                                         | 78 (LUMO+3)                                                                          |        |      |
|                |      | -7,22  |  |  | -1,65  | 0,16 |
|                |      |        | 72 (HOMO-2)                                                                         | 76 (LUMO+1)                                                                          |        |      |
|                |      | -7,23  |  |  | -1,65  | 0,12 |
|                |      |        | 71 (HOMO-3)                                                                         | 76 (LUMO+1)                                                                          |        |      |

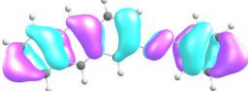
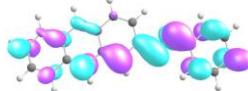
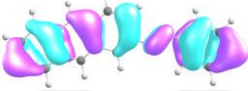
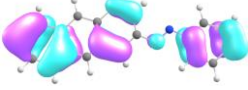
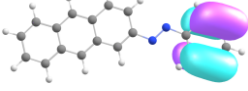
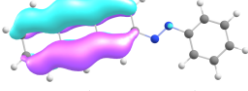
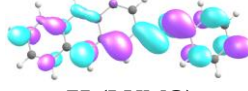
EK-2. (devam) JY'nin ve çalışılan yapıların TD-DFT spektrumları ve detayları

Çizelge 2.3. 1c molekülünün uyarılma karakterleri ((U)B3LYP/cc-pVTZ//cc-pVTZ)

| $\lambda$ (nm) | f    | E (eV) | Orbital                                                                                            | Orbital                                                                                             | E (eV) | w    |
|----------------|------|--------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|------|
| 455            | 0,47 | -5,97  | <br>74 (HOMO)     | <br>75 (LUMO)     | -2,88  | 0,70 |
|                |      | -5,97  | <br>74 (HOMO)     | <br>76 (LUMO+1)   | -1,80  | 0,67 |
| 333            | 1,35 | -6,67  | <br>73 (HOMO-1)   | <br>75 (LUMO)     | -2,88  | 0,16 |
|                |      | -7,36  | <br>70 (HOMO-4)   | <br>75 (LUMO)     | -2,88  | 0,11 |
|                |      | -7,25  | <br>71 (HOMO-3)   | <br>76 (LUMO+1)   | -1,80  | 0,33 |
|                |      | -5,97  | <br>74 (HOMO)    | <br>77 (LUMO+2)  | -0,75  | 0,30 |
| 246            | 0,25 | -8,54  | <br>68 (HOMO-6) | <br>75 (LUMO)   | -2,88  | 0,27 |
|                |      | -5,97  | <br>74 (HOMO)   | <br>78 (LUMO+3) | -0,52  | 0,25 |
|                |      | -7,67  | <br>69 (HOMO-5) | <br>76 (LUMO+1) | -1,80  | 0,21 |
|                |      | -5,97  | <br>74 (HOMO)   | <br>79 (LUMO+4) | -0,33  | 0,18 |
|                |      | -7,36  | <br>70 (HOMO-4) | <br>75 (LUMO)   | -2,88  | 0,16 |
|                |      | -6,67  | <br>73 (HOMO-1) | <br>76 (LUMO+1) | -1,80  | 0,14 |
|                |      | -7,36  | <br>70 (HOMO-4) | <br>76 (LUMO+1) | -1,80  | 0,13 |
|                |      | -6,67  | <br>73 (HOMO-1) | <br>77 (LUMO+2) | -0,75  | 0,10 |

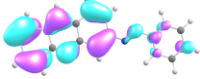
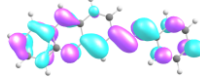
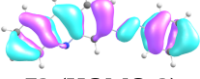
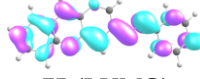
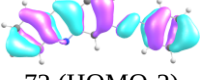
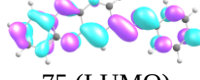
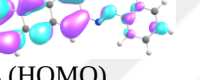
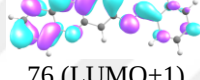
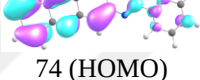
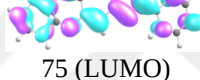
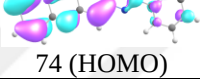
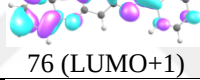
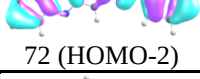
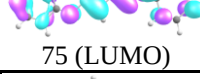
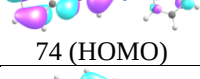
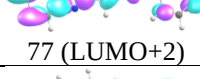
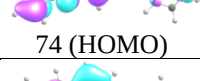
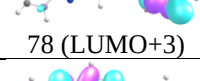
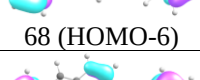
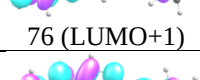
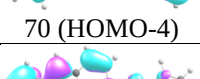
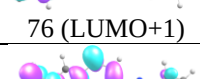
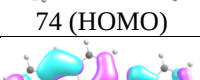
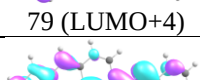
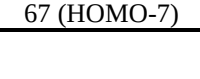
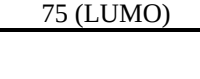
EK-2. (devam) JY'nin ve çalışılan yapıların TD-DFT spektrumları ve detayları

Çizelge 2.4. 2a molekülünün uyarılma karakterleri ((U)B3LYP/cc-pVTZ//cc-pVTZ)

| $\lambda$ (nm) | f    | E (eV) | Orbital                                                                             | Orbital                                                                              | E (eV) | w    |
|----------------|------|--------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|--------|------|
| 467            | 0,40 | -5,73  |    |    | -2,71  | 0,70 |
|                |      |        | 74 (HOMO)                                                                           | 75 (LUMO)                                                                            |        |      |
| 353            | 1,42 | -6,65  |    |    | -2,71  | 0,59 |
|                |      |        | 72 (HOMO-2)                                                                         | 75 (LUMO)                                                                            |        |      |
|                |      | -5,73  |    |    | -1,93  | 0,38 |
|                |      |        | 74 (HOMO)                                                                           | 76 (LUMO+1)                                                                          |        |      |
|                |      | -7,63  |    |    | -1,93  | 0,36 |
|                |      |        | 69 (HOMO-5)                                                                         | 76 (LUMO+1)                                                                          |        |      |
| 245            | 0,56 | -6,65  |   |   | -1,93  | 0,23 |
|                |      |        | 72 (HOMO-2)                                                                         | 76 (LUMO+1)                                                                          |        |      |
|                |      | -2,28  |  |  | -1,93  | 0,22 |
|                |      |        | 71 (HOMO-3)                                                                         | 76 (LUMO+1)                                                                          |        |      |
|                |      | -7,34  |  |  | -1,93  | 0,16 |
|                |      |        | 70 (HOMO-4)                                                                         | 76 (LUMO+1)                                                                          |        |      |
|                |      | -8,59  |  |  | -2,71  | 0,14 |
|                |      |        | 68 (HOMO-6)                                                                         | 75 (LUMO)                                                                            |        |      |
|                |      | -2,28  |  |  | -2,71  | 0,14 |
|                |      |        | 71 (HOMO-3)                                                                         | 75 (LUMO)                                                                            |        |      |
|                |      | -7,63  |  |  | -2,71  | 0,12 |
|                |      |        | 69 (HOMO-5)                                                                         | 75 (LUMO)                                                                            |        |      |

EK-2. (devam) JY'nin ve çalışılan yapıların TD-DFT spektrumları ve detayları

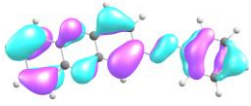
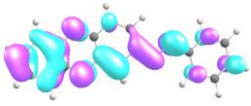
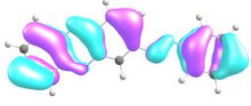
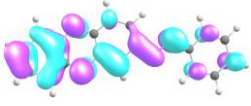
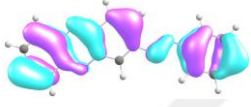
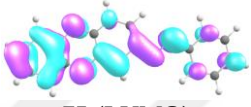
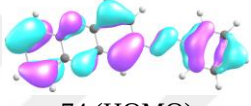
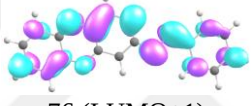
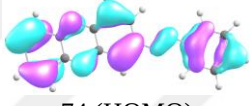
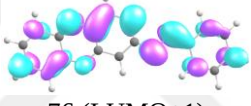
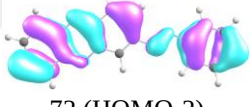
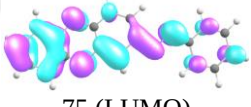
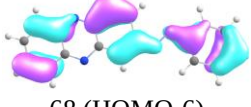
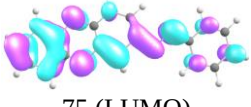
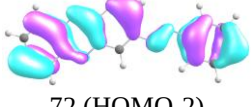
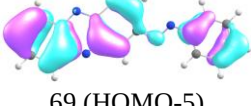
Çizelge 2.5. 2b molekülünün uyarılma karakterleri ((U)B3LYP/cc-pVTZ//cc-pVTZ)

| $\lambda$ (nm) | f    | E(eV) | Orbital                                                                                            | Orbital                                                                                             | E(eV) | w    |
|----------------|------|-------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|------|
| 432            | 0,28 | -6,16 | <br>74 (HOMO)     | <br>75 (LUMO)     | -2,92 | 0,69 |
|                |      | -6,77 | <br>72 (HOMO-2)   | <br>75 (LUMO)     | -2,92 | 0,13 |
| 376            | 0,48 | -6,77 | <br>72 (HOMO-2)   | <br>75 (LUMO)     | -2,92 | 0,59 |
|                |      | -6,16 | <br>74 (HOMO)     | <br>76 (LUMO+1)   | -2,14 | 0,35 |
|                |      | -6,16 | <br>74 (HOMO)    | <br>75 (LUMO)    | -2,92 | 0,14 |
| 347            | 1,09 | -6,16 | <br>74 (HOMO)   | <br>76 (LUMO+1) | -2,14 | 0,59 |
|                |      | -6,77 | <br>72 (HOMO-2) | <br>75 (LUMO)   | -2,92 | 0,36 |
| 241            | 0,53 | -6,16 | <br>74 (HOMO)   | <br>77 (LUMO+2) | -0,78 | 0,39 |
|                |      | -6,16 | <br>74 (HOMO)   | <br>78 (LUMO+3) | -0,61 | 0,37 |
|                |      | -7,73 | <br>68 (HOMO-6) | <br>76 (LUMO+1) | -2,14 | 0,31 |
|                |      | -7,40 | <br>70 (HOMO-4) | <br>76 (LUMO+1) | -2,14 | 0,20 |
|                |      | -6,16 | <br>74 (HOMO)   | <br>79 (LUMO+4) | -0,36 | 0,18 |
|                |      | -8,80 | <br>67 (HOMO-7) | <br>75 (LUMO)   | -2,92 | 0,12 |



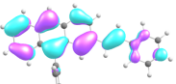
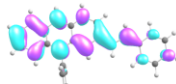
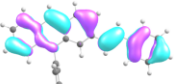
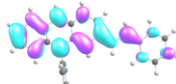
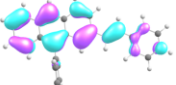
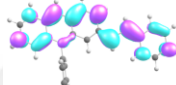
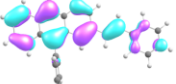
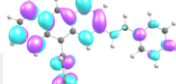
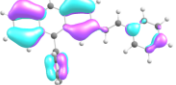
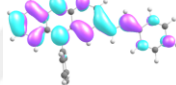
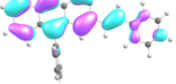
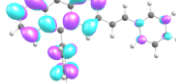
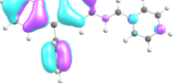
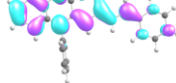
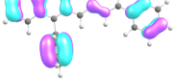
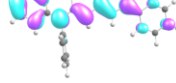
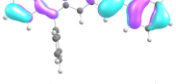
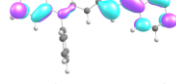
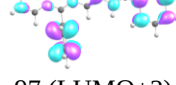
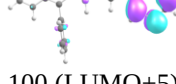
EK-2. (devam) JY'nin ve çalışılan yapıların TD-DFT spektrumları ve detayları

Çizelge 2.6. 2c molekülünün uyarılma karakterleri ((U)B3LYP/cc-pVTZ//cc-pVTZ)

| $\lambda$ (nm) | f    | E (eV) | Orbital                                                                             | Orbital                                                                              | E (eV) | w    |
|----------------|------|--------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|--------|------|
| 423            | 0,35 | -6,46  |    |    | -3,16  | 0,69 |
|                |      |        | 74 (HOMO)                                                                           | 75 (LUMO)                                                                            |        |      |
|                |      | -6,93  |    |    | -3,16  | 0,12 |
|                |      |        | 72 (HOMO-2)                                                                         | 75 (LUMO)                                                                            |        |      |
| 384            | 0,32 | -6,93  |    |    | -3,16  | 0,63 |
|                |      |        | 72 (HOMO-2)                                                                         | 75 (LUMO)                                                                            |        |      |
|                |      | -6,46  |    |    | -2,43  | 0,29 |
|                |      |        | 74 (HOMO)                                                                           | 76 (LUMO+1)                                                                          |        |      |
| 350            | 1,15 | -6,46  |   |   | -2,43  | 0,63 |
|                |      |        | 74 (HOMO)                                                                           | 76 (LUMO+1)                                                                          |        |      |
|                |      | -6,93  |  |  | -3,16  | 0,29 |
|                |      |        | 72 (HOMO-2)                                                                         | 75 (LUMO)                                                                            |        |      |
| 294            | 0,07 | -7,87  |  |  | -3,16  | 0,45 |
|                |      |        | 68 (HOMO-6)                                                                         | 75 (LUMO)                                                                            |        |      |
|                |      | -6,93  |  |  | -2,43  | 0,39 |
|                |      |        | 72 (HOMO-2)                                                                         | 76 (LUMO+1)                                                                          |        |      |
|                |      | -7,53  |  |  | -3,16  | 0,26 |
|                |      |        | 69 (HOMO-5)                                                                         | 75 (LUMO)                                                                            |        |      |
|                |      | -6,46  |  |  | -0,92  | 0,23 |
|                |      |        | 74 (HOMO)                                                                           | 77 (LUMO+2)                                                                          |        |      |

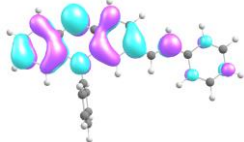
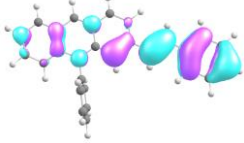
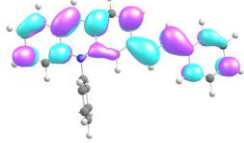
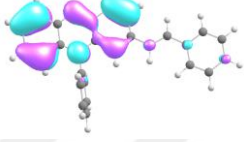
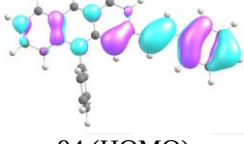
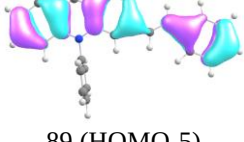
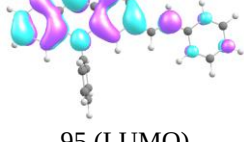
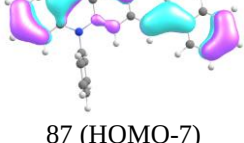
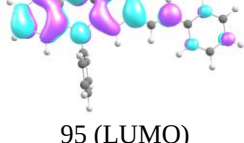
EK-2. (devam) JY'nin ve çalışılan yapıların TD-DFT spektrumları ve detayları

Çizelge 2.7. 3a molekülünün uyarılma karakterleri ((U)B3LYP/cc-pVTZ//cc-pVTZ)

| $\lambda$ (nm) | f    | E (eV) | Orbital                                                                             | Orbital                                                                              | E (eV) | w    |
|----------------|------|--------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|--------|------|
| 427            | 0,39 | -5,47  |    |    | -2,23  | 0,70 |
|                |      |        | 94(HOMO)                                                                            | 95 (LUMO)                                                                            |        |      |
| 343            | 1,78 | -6,17  |    |    | -2,23  | 0,53 |
|                |      |        | 93 (HOMO-1)                                                                         | 95 (LUMO)                                                                            |        |      |
|                |      | -5,47  |    |    | -1,55  | 0,46 |
|                |      |        | 94 (HOMO)                                                                           | 96 (LUMO+1)                                                                          |        |      |
|                |      | -5,47  |    |    | -0,01  | 0,46 |
|                |      |        | 94 (HOMO)                                                                           | 101 (LUMO+6)                                                                         |        |      |
| 256            | 0,18 | -7,46  |  |  | -2,23  | 0,27 |
|                |      |        | 88 (HOMO-6)                                                                         | 95 (LUMO)                                                                            |        |      |
|                |      | -5,47  |  |  | -0,49  | 0,26 |
|                |      |        | 94 (HOMO)                                                                           | 99 (LUMO+4)                                                                          |        |      |
|                |      | -7,03  |  |  | -2,23  | 0,19 |
|                |      |        | 92 (HOMO-2)                                                                         | 95 (LUMO)                                                                            |        |      |
|                |      | -7,24  |  |  | -2,23  | 0,17 |
|                |      |        | 89 (HOMO-5)                                                                         | 95 (LUMO)                                                                            |        |      |
|                |      | -6,17  |  |  | -1,55  | 0,16 |
|                |      |        | 93 (HOMO-1)                                                                         | 96 (LUMO+1)                                                                          |        |      |
|                |      | -5,47  |  |  | -0,63  | 0,16 |
|                |      |        | 94 (HOMO)                                                                           | 97 (LUMO+2)                                                                          |        |      |
|                |      | -5,47  |  |  | -0,44  | 0,12 |
|                |      |        | 94 (HOMO)                                                                           | 100 (LUMO+5)                                                                         |        |      |

EK-2. (devam) JY'nin ve çalışılan yapıların TD-DFT spektrumları ve detayları

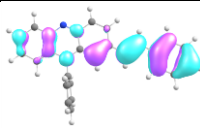
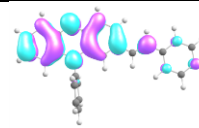
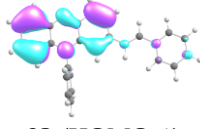
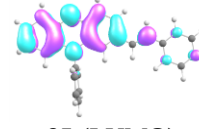
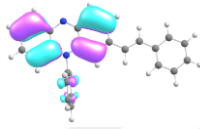
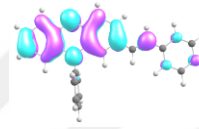
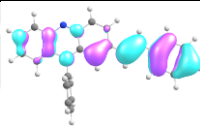
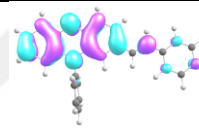
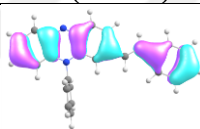
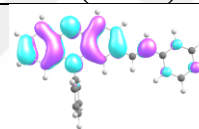
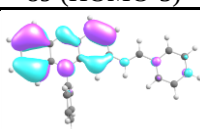
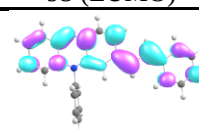
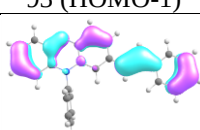
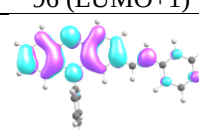
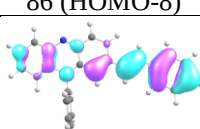
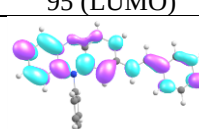
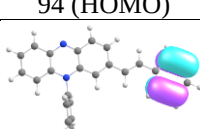
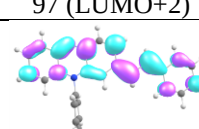
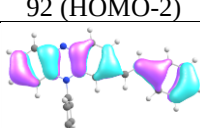
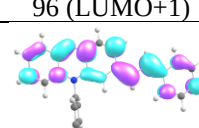
Çizelge 2.8. 3b molekülünün uyarılma karakterleri ((U)B3LYP/cc-pVTZ//cc-pVTZ)

| $\lambda$ (nm) | f    | E (eV) | Orbital                                                                             | Orbital                                                                              | E (eV) | w    |
|----------------|------|--------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|--------|------|
| 495            | 0,90 | -6,40  |    |    | -3,61  | 0,70 |
|                |      |        | 94 (HOMO)                                                                           | 95 (LUMO)                                                                            |        |      |
| 332            | 0,86 | -6,40  |    |    | -2,22  | 0,69 |
|                |      |        | 94 (HOMO)                                                                           | 96 (LUMO+1)                                                                          |        |      |
|                |      | -7,10  |    |    | -2,22  | 0,57 |
|                |      |        | 93 (HOMO-1)                                                                         | 96 (LUMO+1)                                                                          |        |      |
|                |      | -6,40  |  |  | -1,26  | 0,31 |
|                |      |        | 94 (HOMO)                                                                           | 97 (LUMO+2)                                                                          |        |      |
| 275            | 0,34 | -7,92  |  |  | -3,61  | 0,20 |
|                |      |        | 89 (HOMO-5)                                                                         | 95 (LUMO)                                                                            |        |      |
|                |      | -8,80  |  |  | -3,61  | 0,11 |
|                |      |        | 87 (HOMO-7)                                                                         | 95 (LUMO)                                                                            |        |      |



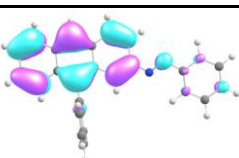
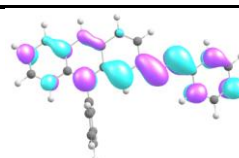
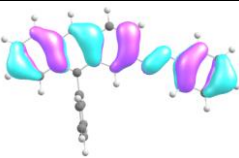
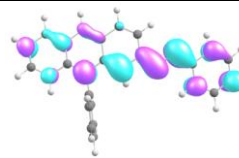
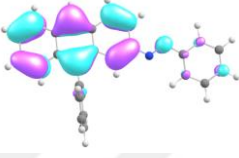
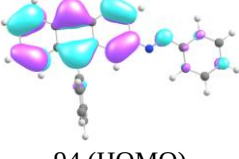
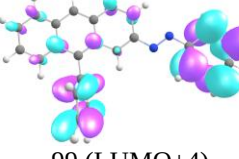
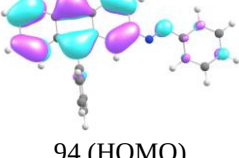
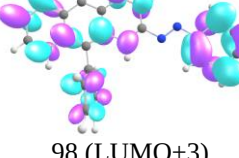
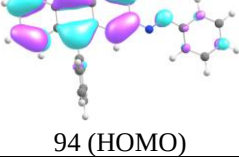
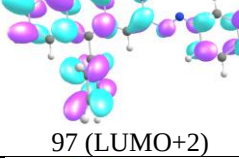
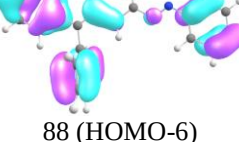
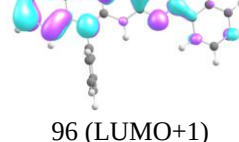
EK-2. (devam) JY'nin ve çalışılan yapıların TD-DFT spektrumları ve detayları

Çizelge 2.9. 3c molekülünün uyarılma karakterleri ((U)B3LYP/cc-pVTZ//cc-pVTZ)

| $\lambda$ (nm) | f    | E(eV)       | Orb. Plot                                                                           | Orb. Plot                                                                            | E(eV) | w    |
|----------------|------|-------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|-------|------|
| 564            | 0,84 | -6,49       |    |    | -4,06 | 0,70 |
|                |      |             | 94 (HOMO)                                                                           | 95 (LUMO)                                                                            |       |      |
| 446            | 0,20 | -7,37       |    |    | -4,06 | 0,70 |
|                |      |             | 93 (HOMO-1)                                                                         | 95 (LUMO)                                                                            |       |      |
| 342            | 0,59 | -8,38       |    |    | -4,06 | 0,49 |
|                |      | 88 (HOMO-6) | 95 (LUMO)                                                                           |                                                                                      |       |      |
|                |      | -6,49       |   |   |       | 0,44 |
|                |      | 94 (HOMO)   | 95 (LUMO)                                                                           |                                                                                      |       |      |
|                |      | -8,03       |  |  | -4,06 | 0,24 |
|                |      | 89 (HOMO-5) | 95 (LUMO)                                                                           |                                                                                      |       |      |
|                |      | -7,37       |  |  |       | 0,45 |
|                |      | 93 (HOMO-1) | 96 (LUMO+1)                                                                         |                                                                                      |       |      |
| 271            | 0,18 | -9,00       |  |  | -4,06 | 0,36 |
|                |      | 86 (HOMO-8) | 95 (LUMO)                                                                           |                                                                                      |       |      |
|                |      | -6,49       |  |  | -1,39 | 0,33 |
|                |      | 94 (HOMO)   | 97 (LUMO+2)                                                                         |                                                                                      |       |      |
|                |      | -7,51       |  |  | -2,40 | 0,16 |
|                |      | 92 (HOMO-2) | 96 (LUMO+1)                                                                         |                                                                                      |       |      |
|                |      | -8,03       |  |  | -2,40 | 0,10 |
|                |      | 89 (HOMO-5) | 96 (LUMO+1)                                                                         |                                                                                      |       |      |

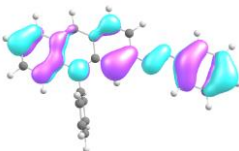
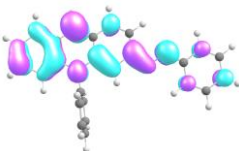
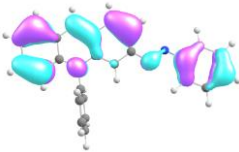
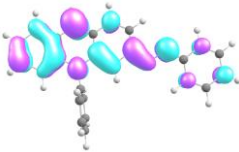
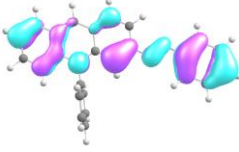
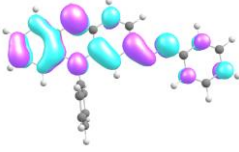
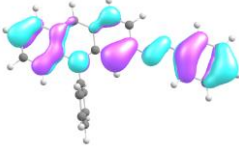
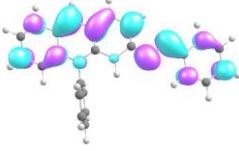
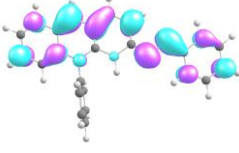
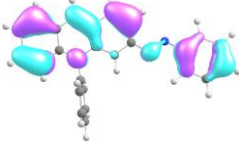
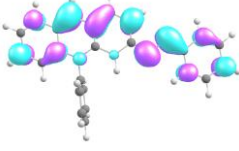
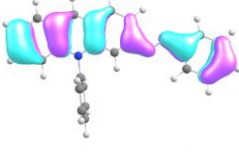
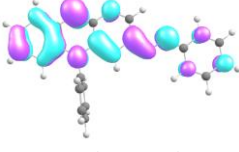
EK-2. (devam) JY'nin ve çalışılan yapıların TD-DFT spektrumları ve detayları

Çizelge 2.10. 4a molekülünün uyarılma karakterleri ((U)B3LYP/cc-pVTZ//cc-pVTZ)

| $\lambda$ (nm) | f    | E(eV) | Orb. Plot                                                                           | Orb. Plot                                                                            | E(eV) | w    |
|----------------|------|-------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|-------|------|
| 475            | 0,39 | -5,71 |    |    | -2,73 | 0,70 |
|                |      |       | 94 (HOMO)                                                                           | 95 (LUMO)                                                                            |       |      |
| 354            | 1,43 | -6,65 |    |    | -2,73 | 0,60 |
|                |      |       | 92 (HOMO-2)                                                                         | 95 (LUMO)                                                                            | -1,94 | 0,36 |
|                |      | -5,71 |    |    |       |      |
|                |      |       | 94 (HOMO)                                                                           | 96 (LUMO+1)                                                                          |       |      |
| 261            | 0,10 | -5,71 |  |  | -0,55 | 0,55 |
|                |      |       | 94 (HOMO)                                                                           | 99 (LUMO+4)                                                                          | -0,57 | 0,30 |
|                |      | -5,71 |  |  |       |      |
|                |      |       | 94 (HOMO)                                                                           | 98 (LUMO+3)                                                                          | -0,76 | 0,16 |
|                |      | -5,71 |  |  |       |      |
|                |      |       | 94 (HOMO)                                                                           | 97 (LUMO+2)                                                                          | -1,94 | 0,13 |
|                |      | -7,38 |  |  |       |      |
|                |      |       | 88 (HOMO-6)                                                                         | 96 (LUMO+1)                                                                          |       |      |

EK-2. (devam) JY'nin ve çalışılan yapıların TD-DFT spektrumları ve detayları

Çizelge 2.11. 4b molekülünün uyarılma karakterleri ((U)B3LYP/cc-pVTZ//cc-pVTZ)

| $\lambda$ (nm) | f    | E(eV) | Orb. Plot                                                                           | Orb. Plot                                                                            | E(eV) | w    |
|----------------|------|-------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|-------|------|
| 452            | 0,48 | -6,99 |    |    | -3,88 | 0,68 |
|                |      |       | 94 (HOMO)                                                                           | 95 (LUMO)                                                                            |       |      |
|                |      | -7,28 |    |    | -3,88 | 0,19 |
|                |      |       | 92 (HOMO-2)                                                                         | 95 (LUMO)                                                                            |       |      |
|                |      |       | 92 (HOMO-2)                                                                         | 95 (LUMO)                                                                            |       |      |
|                |      | -6,99 |  |  | -3,88 | 0,19 |
|                |      |       | 94 (HOMO)                                                                           | 95 (LUMO)                                                                            |       |      |
| 339            | 0,62 | -6,99 |  |  | -2,81 | 0,66 |
|                |      |       | 94 (HOMO)                                                                           | 96 (LUMO+1)                                                                          |       |      |
|                |      | -7,28 |  |  | -2,81 | 0,15 |
|                |      |       | 92 (HOMO-2)                                                                         | 96 (LUMO+1)                                                                          |       |      |
| 295            | 0,11 | -7,28 |  |  | -2,81 | 0,56 |
|                |      |       | 92 (HOMO-2)                                                                         | 96 (LUMO+1)                                                                          |       |      |
|                |      | -8,17 |  |  | -3,88 | 0,31 |
|                |      |       | 88 (HOMO-6)                                                                         | 95 (LUMO)                                                                            |       |      |

EK-2. (devam) JY'nin ve çalışılan yapıların TD-DFT spektrumları ve detayları

Çizelge 2.12. 4c molekülünün uyarılma karakterleri ((U)B3LYP/cc-pVTZ//cc-pVTZ)

| $\lambda$ (nm) | f    | E(eV) | Orb. Plot | Orb. Plot | E(eV) | w    |
|----------------|------|-------|-----------|-----------|-------|------|
| 506            | 0,56 | -7,09 |           |           | -4,30 | 0,68 |
|                |      | -7,53 |           |           | -4,30 | 0,18 |
| 455            | 0,38 | -7,53 |           |           | -4,30 | 0,68 |
|                |      | -7,09 |           |           | -4,30 | 0,17 |
| 346            | 0,81 | -7,09 |           |           | -3,03 | 0,59 |
|                |      | -8,29 |           |           | -4,30 | 0,38 |
| 296            | 0,10 | -7,53 |           |           | -3,03 | 0,59 |
|                |      | -8,29 |           |           | -4,30 | 0,23 |
|                |      | -7,65 |           |           | -3,03 | 0,21 |
|                |      | -7,09 |           |           | -1,67 | 0,14 |
|                |      | -7,09 |           |           | -3,03 | 0,10 |

## EK-3. JY'nin CASSCF hesap detayları

Çizelge 3.1. JY'nin Farklı Aktif Uzaylarda Hesaplanmış Uyarılmış Hallerinin Rölatif Enerjileri

|                | CAS(8,8)     |                 | CAS(10,10)   |                 | CAS(12,12)   |                 | CAS(14,14)   |                 |
|----------------|--------------|-----------------|--------------|-----------------|--------------|-----------------|--------------|-----------------|
|                | E (a.u.)     | $\Delta E$ (eV) | E (a.u.)     | $\Delta E$ (eV) | E (a.u.)     | $\Delta E$ (eV) | E (a.u.)     | $\Delta E$ (eV) |
| T <sub>2</sub> | -1480,514093 | 3,64            | -1480,539763 | 3,80            | -1480,592170 | 2,97            | -1480,601744 | 2,93            |
| T <sub>1</sub> | -1480,554757 | 2,53            | -1480,578268 | 2,75            | -1480,608768 | 2,52            | -1480,624285 | 2,32            |
| S <sub>3</sub> | -1480,452529 | 5,32            | -1480,490655 | 5,14            | -1480,533283 | 4,57            | -1480,555736 | 4,19            |
| S <sub>2</sub> | -1480,481065 | 4,54            | -1480,518000 | 4,39            | -1480,545481 | 4,24            | -1480,579174 | 3,55            |
| S <sub>1</sub> | -1480,533818 | 3,10            | -1480,562463 | 3,18            | -1480,596436 | 2,86            | -1480,605014 | 2,85            |
| S <sub>0</sub> | -1480,647864 | 0,00            | -1480,679490 | 0,00            | -1480,701375 | 0,00            | -1480,709574 | 0,00            |

Çizelge 3.2. JY'nin CAS(8,8)/6-31G(d) seviyesinde hesaplanan S<sub>0</sub>, T<sub>1</sub> ve S<sub>1</sub> yüzeyleri arasındaki geçişlere ait enerjiler

|                                | $\Delta E$ (a.u.) | $\Delta E$ (eV·mol <sup>-1</sup> ) |
|--------------------------------|-------------------|------------------------------------|
| T <sub>1</sub> @S <sub>1</sub> | -1480,559892      | 2,64                               |
| S <sub>0</sub> @S <sub>1</sub> | -1480,641615      | 0,42                               |
| S <sub>1</sub>                 | -1480,541795      | 3,13                               |
| S <sub>1</sub> @T <sub>1</sub> | -1480,527119      | 3,53                               |
| S <sub>0</sub> @T <sub>1</sub> | -1480,634859      | 0,60                               |
| T <sub>1</sub>                 | -1480,574490      | 2,24                               |
| S <sub>1</sub> @S <sub>0</sub> | -1480,523875      | 3,62                               |
| T <sub>1</sub> @S <sub>0</sub> | -1480,553776      | 2,81                               |
| S <sub>0</sub>                 | -1480,656903      | 0,00                               |

## EK-4. Kartezyen Koordinatlar

JY, (U)B3LYP/cc-pVTZ, S<sub>0</sub>

|   | x (Å)      | y (Å)     | z (Å)     |
|---|------------|-----------|-----------|
| C | -0.266367  | -3.113332 | -0.001221 |
| C | 0.889549   | -2.285835 | 0.045137  |
| N | 2.096635   | -2.855768 | 0.060697  |
| C | 0.715393   | -0.863019 | 0.074608  |
| N | 1.854209   | -0.079639 | 0.119573  |
| C | 3.110059   | -0.647605 | 0.139195  |
| C | 3.173113   | -2.084344 | 0.107360  |
| C | -1.514732  | -2.576928 | -0.016505 |
| C | -0.567951  | -0.324585 | 0.058350  |
| C | 4.272631   | 0.109410  | 0.185062  |
| C | 4.462225   | -2.686208 | 0.121377  |
| C | 5.593734   | -1.942895 | 0.170101  |
| C | 5.541017   | -0.503471 | 0.218558  |
| H | 4.186900   | 1.180230  | 0.195911  |
| H | 4.500834   | -3.765519 | 0.087404  |
| H | 6.545001   | -2.447305 | 0.165824  |
| C | -1.681555  | -1.160436 | 0.013976  |
| H | -0.102773  | -4.181484 | -0.022908 |
| H | -2.395551  | -3.197648 | -0.051307 |
| H | -0.733809  | 0.740395  | 0.080028  |
| C | 1.720844   | 1.362398  | 0.150878  |
| C | 1.638883   | 2.013082  | 1.375275  |
| C | 1.672599   | 2.069362  | -1.043741 |
| C | 1.508525   | 3.396709  | 1.400704  |
| C | 1.541908   | 3.452841  | -1.008585 |
| C | 1.461333   | 4.115537  | 0.211249  |
| H | 1.672083   | 1.443319  | 2.293687  |
| H | 1.731512   | 1.542739  | -1.986319 |
| H | 1.440238   | 3.910215  | 2.349574  |
| H | 1.499804   | 4.009888  | -1.934115 |
| H | 1.357891   | 5.191459  | 0.234916  |
| N | -2.914642  | -0.517259 | 0.001831  |
| N | -3.912589  | -1.308207 | -0.029003 |
| C | -5.157459  | -0.733697 | -0.043953 |
| C | -6.251634  | -1.619767 | -0.072675 |
| C | -5.422096  | 0.654703  | -0.032806 |
| C | -7.544343  | -1.163351 | -0.088948 |
| C | -6.707240  | 1.122484  | -0.049702 |
| C | -7.819314  | 0.229843  | -0.078125 |
| H | -6.046025  | -2.681205 | -0.081170 |
| H | -4.590794  | 1.343097  | -0.010751 |
| H | -8.351942  | -1.876680 | -0.110274 |
| H | -6.874451  | 2.187700  | -0.040771 |
| N | -9.091522  | 0.697362  | -0.094076 |
| C | -9.361484  | 2.130351  | -0.085072 |
| H | -8.930039  | 2.623994  | -0.958367 |
| H | -10.434559 | 2.287887  | -0.104936 |
| H | -8.965057  | 2.606589  | 0.814173  |
| C | -10.219108 | -0.227043 | -0.119690 |
| H | -11.143300 | 0.340863  | -0.125161 |
| H | -10.199940 | -0.855044 | -1.012941 |
| H | -10.222911 | -0.875239 | 0.759139  |
| N | 6.681548   | 0.222654  | 0.300962  |
| C | 6.648810   | 1.691690  | 0.321071  |
| H | 5.844020   | 2.016048  | 0.981094  |
| H | 7.573851   | 2.022255  | 0.788571  |
| C | 6.508092   | 2.342575  | -1.055540 |
| H | 5.603312   | 2.015611  | -1.566043 |
| H | 7.358802   | 2.107118  | -1.692927 |
| H | 6.461508   | 3.426296  | -0.944465 |
| C | 8.008134   | -0.412877 | 0.359634  |
| H | 8.666773   | 0.287927  | 0.868805  |
| H | 7.953205   | -1.290297 | 1.001863  |
| C | 8.600132   | -0.779370 | -1.000894 |
| H | 8.745384   | 0.102792  | -1.622690 |
| H | 7.960501   | -1.473559 | -1.545258 |
| H | 9.571897   | -1.253768 | -0.860929 |

JY, (U)B3LYP/cc-pVTZ, T<sub>1</sub>

|   | x (Å)     | y (Å)     | z (Å)     |
|---|-----------|-----------|-----------|
| C | 0.411911  | -2.971991 | -0.190634 |
| C | -0.786999 | -2.196810 | -0.158163 |
| N | -1.946394 | -2.817429 | 0.031729  |
| C | -0.688148 | -0.773043 | -0.335234 |
| N | -1.869130 | -0.041370 | -0.307216 |
| C | -3.088638 | -0.667854 | -0.121908 |
| C | -3.070308 | -2.091788 | 0.052070  |
| C | 1.623799  | -2.394486 | -0.382163 |
| C | 0.549513  | -0.187718 | -0.531091 |
| C | -4.286418 | 0.031014  | -0.098000 |
| C | -4.311223 | -2.741005 | 0.257520  |
| C | -5.485756 | -2.054586 | 0.280086  |
| C | -5.517428 | -0.633497 | 0.083986  |
| H | -4.259801 | 1.098419  | -0.218052 |
| H | -4.288953 | -3.812412 | 0.396386  |
| H | -6.399795 | -2.598808 | 0.445768  |
| C | 1.716132  | -0.978389 | -0.551914 |
| H | 0.303290  | -4.038801 | -0.056475 |
| H | 2.528437  | -2.983321 | -0.417793 |
| H | 0.654210  | 0.875833  | -0.674602 |
| C | -1.815272 | 1.392080  | -0.480514 |
| C | -1.896821 | 1.932358  | -1.758235 |
| C | -1.674937 | 2.210685  | 0.633647  |
| C | -1.838444 | 3.311772  | -1.919931 |
| C | -1.617617 | 3.589016  | 0.463683  |
| C | -1.699195 | 4.139171  | -0.810948 |
| H | -2.001736 | 1.278901  | -2.613389 |
| H | -1.609993 | 1.771460  | 1.619682  |
| H | -1.899116 | 3.737509  | -2.911838 |
| H | -1.507257 | 4.231019  | 1.326575  |
| H | -1.652674 | 5.211615  | -0.940059 |
| N | 2.885300  | -0.324132 | -0.755319 |
| N | 3.982570  | -0.948835 | -0.870141 |
| C | 5.196255  | -0.539203 | -0.456119 |
| C | 6.346716  | -1.133582 | -1.029365 |
| C | 5.380048  | 0.418328  | 0.573915  |
| C | 7.602380  | -0.786394 | -0.613265 |
| C | 6.637021  | 0.775739  | 0.980961  |
| C | 7.797839  | 0.185373  | 0.407445  |
| H | 6.213304  | -1.871688 | -1.807482 |
| H | 4.510130  | 0.878352  | 1.020347  |
| H | 8.451127  | -1.262026 | -1.077395 |
| H | 6.736838  | 1.526429  | 1.748719  |
| N | 9.043991  | 0.539265  | 0.815992  |
| C | 9.227945  | 1.527389  | 1.872041  |
| H | 8.765860  | 1.203092  | 2.806783  |
| H | 10.289352 | 1.663278  | 2.049300  |
| H | 8.803826  | 2.494053  | 1.591699  |
| C | 10.224054 | -0.065327 | 0.208991  |
| H | 11.112952 | 0.361380  | 0.660903  |
| H | 10.246052 | -1.145515 | 0.368506  |
| H | 10.262129 | 0.128138  | -0.864888 |
| N | -6.699076 | 0.036636  | 0.064598  |
| C | -6.750407 | 1.484975  | -0.165975 |
| H | -6.024699 | 1.742195  | -0.937346 |
| H | -7.729446 | 1.704022  | -0.588360 |
| C | -6.528401 | 2.340981  | 1.081910  |
| H | -5.563073 | 2.137950  | 1.544209  |
| H | -7.303116 | 2.164047  | 1.826590  |
| H | -6.558812 | 3.397110  | 0.811603  |
| C | -7.980632 | -0.648190 | 0.290705  |
| H | -8.750847 | -0.028534 | -0.164293 |
| H | -7.985922 | -1.586159 | -0.263332 |
| C | -8.322087 | -0.893494 | 1.760591  |
| H | -8.411750 | 0.043225  | 2.308802  |
| H | -7.564827 | -1.501527 | 2.254569  |
| H | -9.275827 | -1.417321 | 1.832811  |

## EK-4. (devam) Kartezyen Koordinatlar

1a, (U)B3LYP/cc-pVTZ, S<sub>0</sub>

|   | x (Å)     | y (Å)     | z (Å)     |
|---|-----------|-----------|-----------|
| C | -0.858014 | 0.004043  | -4.174197 |
| C | -0.872504 | -0.032997 | -2.751104 |
| C | -0.857547 | -1.232754 | -2.034158 |
| C | -0.903416 | 1.211513  | -2.029198 |
| C | -0.917937 | 1.187610  | -0.633478 |
| C | -0.902899 | -0.010992 | 0.080678  |
| C | -0.871747 | -1.253648 | -0.643258 |
| C | -0.872953 | 1.191483  | -4.846165 |
| C | -0.918141 | 2.428370  | -2.770339 |
| H | -0.941518 | 2.125195  | -0.090687 |
| C | -0.917150 | -0.050063 | 1.500850  |
| C | -0.856401 | -2.466701 | 0.109341  |
| C | -0.870310 | -2.459489 | 1.467381  |
| C | -0.901517 | -1.230419 | 2.207510  |
| H | -0.941070 | 0.890704  | 2.038206  |
| H | -0.832972 | -3.406494 | -0.428207 |
| H | -0.857785 | -3.400078 | 1.999146  |
| C | -0.903387 | 2.420003  | -4.134273 |
| H | -0.834640 | -0.932922 | -4.716417 |
| H | -0.833977 | -2.170338 | -2.577070 |
| H | -0.861690 | 1.204007  | -5.927838 |
| H | -0.941448 | 3.364842  | -2.227316 |
| H | -0.914885 | 3.352102  | -4.683326 |
| C | -0.917046 | -1.188232 | 3.663613  |
| H | -0.943371 | -0.186430 | 4.077788  |
| C | -0.901832 | -2.235090 | 4.505182  |
| H | -0.875077 | -3.236892 | 4.091947  |
| C | -0.916790 | -2.192429 | 5.966024  |
| C | -0.950428 | -1.002500 | 6.710161  |
| C | -0.896191 | -3.402116 | 6.674662  |
| C | -0.962522 | -1.027678 | 8.094847  |
| C | -0.908417 | -3.428104 | 8.062230  |
| C | -0.941604 | -2.239813 | 8.780783  |
| H | -0.967407 | -0.047600 | 6.203305  |
| H | -0.870033 | -4.333279 | 6.122266  |
| H | -0.988506 | -0.096626 | 8.645735  |
| H | -0.891827 | -4.376986 | 8.581925  |
| H | -0.951084 | -2.254505 | 9.862248  |

1a, (U)B3LYP/cc-pVTZ, T<sub>1</sub>

|   | x (Å)     | y (Å)     | z (Å)     |
|---|-----------|-----------|-----------|
| C | -0.860030 | 0.031454  | -4.164997 |
| C | -0.873782 | -0.000667 | -2.774457 |
| C | -0.860165 | -1.228741 | -2.034175 |
| C | -0.902455 | 1.235624  | -2.049884 |
| C | -0.916519 | 1.197325  | -0.632928 |
| C | -0.902633 | -0.028866 | 0.099074  |
| C | -0.873558 | -1.266145 | -0.641488 |
| C | -0.873651 | 1.247929  | -4.864529 |
| C | -0.915599 | 2.437559  | -2.770602 |
| H | -0.938565 | 2.130504  | -0.083889 |
| C | -0.915860 | -0.072706 | 1.479836  |
| C | -0.859806 | -2.474736 | 0.094222  |
| C | -0.873038 | -2.492437 | 1.476549  |
| C | -0.901136 | -1.305365 | 2.220677  |
| H | -0.937956 | 0.858097  | 2.034166  |
| H | -0.838183 | -3.410283 | -0.450647 |
| H | -0.861604 | -3.447142 | 1.983746  |
| C | -0.901242 | 2.442893  | -4.168264 |
| H | -0.838283 | -0.902004 | -4.713402 |
| H | -0.838292 | -2.160750 | -2.585994 |
| H | -0.862546 | 1.245670  | -5.945865 |
| H | -0.937349 | 3.374339  | -2.228178 |
| H | -0.911910 | 3.383961  | -4.701341 |
| C | -0.915911 | -1.244236 | 3.653036  |

|   |           |           |          |
|---|-----------|-----------|----------|
| H | -0.941613 | -0.239127 | 4.059279 |
| C | -0.900617 | -2.285778 | 4.526031 |
| H | -0.873075 | -3.293991 | 4.128476 |
| C | -0.916022 | -2.212698 | 5.974234 |
| C | -0.954453 | -1.005455 | 6.697402 |
| C | -0.891187 | -3.409463 | 6.712587 |
| C | -0.966595 | -1.003271 | 8.081091 |
| C | -0.903514 | -3.405316 | 8.098445 |
| C | -0.941201 | -2.201226 | 8.793000 |
| H | -0.975490 | -0.060998 | 6.171903 |
| H | -0.861457 | -4.351861 | 6.179880 |
| H | -0.996374 | -0.061296 | 8.612953 |
| H | -0.883539 | -4.342766 | 8.638420 |
| H | -0.950836 | -2.193333 | 9.874432 |

1b, (U)B3LYP/cc-pVTZ, S<sub>0</sub>

|   | x (Å)     | y (Å)     | z (Å)     |
|---|-----------|-----------|-----------|
| C | -0.861527 | 0.029458  | -4.159337 |
| C | -0.874083 | -0.077617 | -2.741181 |
| C | -0.856095 | -1.297876 | -2.066025 |
| C | -0.906728 | 1.123225  | -1.947774 |
| N | -0.920405 | 1.109389  | -0.609060 |
| C | -0.902806 | -0.070562 | 0.021805  |
| C | -0.869759 | -1.327258 | -0.678232 |
| C | -0.880063 | 1.252259  | -4.764223 |
| C | -0.925221 | 2.379060  | -2.620790 |
| C | -0.917263 | -0.086469 | 1.442507  |
| C | -0.852670 | -2.530757 | 0.086926  |
| C | -0.866987 | -2.500638 | 1.444540  |
| C | -0.900180 | -1.258283 | 2.163254  |
| H | -0.942553 | 0.871973  | 1.943559  |
| H | -0.827650 | -3.477961 | -0.437630 |
| H | -0.853113 | -3.431863 | 1.992088  |
| C | -0.912254 | 2.438899  | -3.983546 |
| H | -0.836911 | -0.878212 | -4.749529 |
| H | -0.831220 | -2.224897 | -2.627636 |
| H | -0.870389 | 1.325890  | -5.843320 |
| H | -0.949695 | 3.270743  | -2.010240 |
| H | -0.926592 | 3.398833  | -4.482611 |
| C | -0.916384 | -1.194180 | 3.619125  |
| H | -0.943095 | -0.186269 | 4.017044  |
| C | -0.901487 | -2.229479 | 4.474693  |
| H | -0.874565 | -3.237127 | 4.075899  |
| C | -0.917305 | -2.166896 | 5.934694  |
| C | -0.951326 | -0.966462 | 6.661524  |
| C | -0.897294 | -3.367022 | 6.659187  |
| C | -0.964363 | -0.972770 | 8.046326  |
| C | -0.910463 | -3.373988 | 8.046947  |
| C | -0.944024 | -2.175628 | 8.748501  |
| H | -0.967851 | -0.018836 | 6.141378  |
| H | -0.870848 | -4.305588 | 6.119491  |
| H | -0.990651 | -0.034408 | 8.584498  |
| H | -0.894335 | -4.315440 | 8.579887  |
| H | -0.954259 | -2.175342 | 9.830054  |

1b, (U)B3LYP/cc-pVTZ, T<sub>1</sub>

|   | x (Å)     | y (Å)     | z (Å)     |
|---|-----------|-----------|-----------|
| C | -0.863698 | 0.064721  | -4.140290 |
| C | -0.875257 | -0.052638 | -2.753816 |
| C | -0.857633 | -1.309702 | -2.069518 |
| C | -0.906319 | 1.138765  | -1.955022 |
| N | -0.919416 | 1.116113  | -0.600001 |
| C | -0.902078 | -0.095137 | 0.030936  |
| C | -0.870492 | -1.347892 | -0.691170 |
| C | -0.881864 | 1.319360  | -4.759051 |

## EK-4. (devam) Kartezyen Koordinatlar

|   |           |           |           |
|---|-----------|-----------|-----------|
| C | -0.924142 | 2.388897  | -2.603069 |
| C | -0.915415 | -0.116759 | 1.413674  |
| C | -0.854466 | -2.551423 | 0.072312  |
| C | -0.867882 | -2.548835 | 1.446353  |
| C | -0.898701 | -1.345062 | 2.179255  |
| H | -0.939325 | 0.833220  | 1.930771  |
| H | -0.830762 | -3.494427 | -0.459953 |
| H | -0.854416 | -3.495414 | 1.968313  |
| C | -0.912002 | 2.476275  | -3.990044 |
| H | -0.840219 | -0.832955 | -4.745849 |
| H | -0.834051 | -2.227392 | -2.644327 |
| H | -0.872412 | 1.384440  | -5.838606 |
| H | -0.947558 | 3.273791  | -1.982466 |
| H | -0.926129 | 3.445787  | -4.469163 |
| C | -0.914158 | -1.257475 | 3.594694  |
| H | -0.939242 | -0.246754 | 3.985355  |
| C | -0.900409 | -2.292627 | 4.494649  |
| H | -0.874315 | -3.306815 | 4.113542  |
| C | -0.916440 | -2.189396 | 5.932839  |
| C | -0.952265 | -0.964496 | 6.631598  |
| C | -0.895376 | -3.372412 | 6.698920  |
| C | -0.965583 | -0.933809 | 8.013874  |
| C | -0.908880 | -3.337627 | 8.082656  |
| C | -0.943996 | -2.117256 | 8.750986  |
| H | -0.970087 | -0.031495 | 6.086450  |
| H | -0.867751 | -4.325778 | 6.186235  |
| H | -0.993240 | 0.018859  | 8.526203  |
| H | -0.891907 | -4.262621 | 8.643609  |
| H | -0.954530 | -2.086129 | 9.831913  |

1c, (U)B3LYP/cc-pVTZ, S<sub>0</sub>

|   | x (Å)     | y (Å)     | z (Å)     |
|---|-----------|-----------|-----------|
| C | -0.856234 | -0.058020 | -4.071811 |
| C | -0.871354 | -0.083485 | -2.650134 |
| N | -0.853827 | -1.258876 | -2.007757 |
| C | -0.905183 | 1.162256  | -1.928437 |
| N | -0.920833 | 1.194022  | -0.591486 |
| C | -0.903367 | 0.020334  | 0.047366  |
| C | -0.869111 | -1.224193 | -0.676890 |
| C | -0.873439 | 1.132489  | -4.737732 |
| C | -0.922153 | 2.381800  | -2.662334 |
| C | -0.918746 | -0.009136 | 1.466027  |
| C | -0.851446 | -2.441200 | 0.067903  |
| C | -0.866516 | -2.424477 | 1.425157  |
| C | -0.901020 | -1.192911 | 2.166492  |
| H | -0.945039 | 0.942223  | 1.980697  |
| H | -0.825745 | -3.367912 | -0.488583 |
| H | -0.852478 | -3.362779 | 1.960739  |
| C | -0.906623 | 2.363320  | -4.025926 |
| H | -0.830809 | -1.005929 | -4.591133 |
| H | -0.861873 | 1.148515  | -5.819301 |
| H | -0.947478 | 3.305330  | -2.100857 |
| H | -0.919634 | 3.292466  | -4.579887 |
| C | -0.917965 | -1.156040 | 3.622555  |
| H | -0.947608 | -0.156228 | 4.040033  |
| C | -0.900262 | -2.207984 | 4.457912  |
| H | -0.869767 | -3.207493 | 4.039544  |
| C | -0.916759 | -2.173831 | 5.918485  |
| C | -0.956907 | -0.987695 | 6.668138  |
| C | -0.890981 | -3.388042 | 6.618890  |
| C | -0.970128 | -1.021028 | 8.052452  |
| C | -0.904323 | -3.421966 | 8.006170  |
| C | -0.943909 | -2.237498 | 8.730648  |
| H | -0.978289 | -0.030218 | 6.166492  |
| H | -0.859821 | -4.315679 | 6.060962  |
| H | -1.001215 | -0.093654 | 8.608997  |
| H | -0.883623 | -4.373367 | 8.520847  |
| H | -0.954324 | -2.258419 | 9.811979  |

1c, (U)B3LYP/cc-pVTZ, T<sub>1</sub>

|   | x (Å)     | y (Å)     | z (Å)     |
|---|-----------|-----------|-----------|
| C | -0.858494 | -0.024390 | -4.042967 |
| C | -0.872626 | -0.053327 | -2.651415 |
| N | -0.853744 | -1.269149 | -1.999415 |
| C | -0.906289 | 1.181661  | -1.925831 |
| N | -0.921538 | 1.217669  | -0.573930 |
| C | -0.902701 | 0.011465  | 0.059998  |
| C | -0.868310 | -1.232937 | -0.684834 |
| C | -0.876607 | 1.188485  | -4.731211 |
| C | -0.924017 | 2.394229  | -2.647178 |
| C | -0.916682 | -0.034446 | 1.440200  |
| C | -0.849977 | -2.459428 | 0.061012  |
| C | -0.863835 | -2.479332 | 1.426773  |
| C | -0.897704 | -1.279983 | 2.182614  |
| H | -0.942821 | 0.904407  | 1.977945  |
| H | -0.824332 | -3.376318 | -0.511975 |
| H | -0.848710 | -3.432444 | 1.936337  |
| C | -0.909269 | 2.394726  | -4.031903 |
| H | -0.832970 | -0.967902 | -4.570864 |
| H | -0.865238 | 1.191029  | -5.812739 |
| H | -0.949445 | 3.314818  | -2.080330 |
| H | -0.923220 | 3.331944  | -4.571557 |
| C | -0.913885 | -1.217730 | 3.589669  |
| H | -0.941148 | -0.216282 | 4.002612  |
| C | -0.898648 | -2.277395 | 4.474402  |
| H | -0.870520 | -3.282535 | 4.071584  |
| C | -0.915666 | -2.199798 | 5.908504  |
| C | -0.953912 | -0.985684 | 6.629316  |
| C | -0.893364 | -3.398470 | 6.653552  |
| C | -0.968324 | -0.980540 | 8.011081  |
| C | -0.907997 | -3.387777 | 8.036472  |
| C | -0.945521 | -2.178222 | 8.725757  |
| H | -0.972551 | -0.043215 | 6.101072  |
| H | -0.863949 | -4.341889 | 6.123218  |
| H | -0.997718 | -0.038034 | 8.541417  |
| H | -0.890083 | -4.321830 | 8.581835  |
| H | -0.956971 | -2.166681 | 9.806998  |

2a, (U)B3LYP/cc-pVTZ, S<sub>0</sub>

|   | x (Å)     | y (Å)     | z (Å)     |
|---|-----------|-----------|-----------|
| C | -0.866217 | -0.034762 | -4.048701 |
| C | -0.889364 | -0.063581 | -2.625862 |
| C | -0.933561 | -1.260321 | -1.903562 |
| C | -0.866467 | 1.185253  | -1.911814 |
| C | -0.888947 | 1.168875  | -0.516092 |
| C | -0.933170 | -0.026269 | 0.201829  |
| C | -0.956121 | -1.275882 | -0.513284 |
| C | -0.823363 | 1.149139  | -4.726133 |
| C | -0.821591 | 2.397961  | -2.657850 |
| H | -0.871625 | 2.107979  | 0.023833  |
| C | -0.956818 | -0.055596 | 1.621154  |
| C | -1.001753 | -2.490102 | 0.241069  |
| C | -1.023622 | -2.483372 | 1.598433  |
| C | -1.000865 | -1.241125 | 2.308517  |
| H | -0.940208 | 0.869550  | 2.181842  |
| H | -1.019028 | -3.428776 | -0.298843 |
| H | -1.058399 | -3.399651 | 2.167118  |
| C | -0.800720 | 2.381775  | -4.021659 |
| H | -0.883589 | -0.974262 | -4.586511 |
| H | -0.950942 | -2.199703 | -2.443283 |
| H | -0.806396 | 1.155211  | -5.807778 |
| H | -0.804228 | 3.336943  | -2.119145 |
| H | -0.766593 | 3.310151  | -4.575845 |
| N | -1.021262 | -1.135076 | 3.713433  |
| N | -1.063560 | -2.222489 | 4.331806  |
| C | -1.084071 | -2.117282 | 5.743569  |



## EK-4. (devam) Kartezyen Koordinatlar

|   |           |           |          |
|---|-----------|-----------|----------|
| C | -1.058407 | -0.910511 | 6.453307 |
| C | -1.133259 | -3.327644 | 6.436698 |
| C | -1.082144 | -0.929500 | 7.837074 |
| C | -1.156856 | -3.339164 | 7.824585 |
| C | -1.131328 | -2.140619 | 8.527510 |
| H | -1.020101 | 0.019138  | 5.905893 |
| H | -1.152367 | -4.245950 | 5.866167 |
| H | -1.062181 | 0.002316  | 8.386908 |
| H | -1.195148 | -4.280383 | 8.356212 |
| H | -1.149456 | -2.145607 | 9.609194 |

|   |           |           |           |
|---|-----------|-----------|-----------|
| H | -0.943182 | 0.859512  | 2.088944  |
| H | -1.018701 | -3.495272 | -0.302521 |
| H | -1.058503 | -3.422682 | 2.165630  |
| C | -0.800130 | 2.399618  | -3.874400 |
| H | -0.876112 | -0.923177 | -4.619195 |
| H | -0.948419 | -2.254243 | -2.489270 |
| H | -0.798444 | 1.272606  | -5.725910 |
| H | -0.811320 | 3.245429  | -1.906541 |
| H | -0.765707 | 3.355312  | -4.380360 |
| N | -1.023075 | -1.136573 | 3.673535  |
| N | -1.062850 | -2.216110 | 4.303644  |
| C | -1.083383 | -2.095034 | 5.714159  |
| C | -1.061941 | -0.879287 | 6.408525  |
| C | -1.127917 | -3.297734 | 6.420585  |
| C | -1.085211 | -0.882240 | 7.792235  |
| C | -1.150984 | -3.292930 | 7.808491  |
| C | -1.129670 | -2.085708 | 8.496509  |
| H | -1.027270 | 0.043756  | 5.849805  |
| H | -1.143782 | -4.222649 | 5.860771  |
| H | -1.068605 | 0.055858  | 8.331205  |
| H | -1.185561 | -4.227684 | 8.351525  |
| H | -1.147449 | -2.077859 | 9.578176  |

2a, (U)B3LYP/cc-pVTZ, T<sub>1</sub>

|   | x (Å)     | y (Å)     | z (Å)     |
|---|-----------|-----------|-----------|
| C | -0.023652 | -0.095830 | -3.689326 |
| C | -0.511922 | -0.068702 | -2.356984 |
| C | -0.459691 | -1.191416 | -1.515710 |
| C | -1.079246 | 1.152022  | -1.853516 |
| C | -1.562452 | 1.187909  | -0.542147 |
| C | -1.508413 | 0.068693  | 0.294446  |
| C | -0.937674 | -1.154683 | -0.216481 |
| C | -0.088705 | 1.014506  | -4.485254 |
| C | -1.128483 | 2.284972  | -2.713194 |
| H | -1.991078 | 2.107883  | -0.163303 |
| C | -1.996779 | 0.094749  | 1.618673  |
| C | -0.892504 | -2.297115 | 0.649172  |
| C | -1.358081 | -2.249153 | 1.918744  |
| C | -1.925418 | -1.030297 | 2.442653  |
| H | -2.432435 | 1.000685  | 2.017777  |
| H | -0.473218 | -3.216959 | 0.260348  |
| H | -1.324889 | -3.117016 | 2.561327  |
| C | -0.647887 | 2.218986  | -3.990297 |
| H | 0.403544  | -1.016249 | -4.067102 |
| H | -0.032516 | -2.111671 | -1.896478 |
| H | 0.287052  | 0.978651  | -5.498968 |
| H | -1.556034 | 3.204876  | -2.334793 |
| H | -0.692163 | 3.088544  | -4.632313 |
| N | -2.387767 | -0.925970 | 3.706915  |
| N | -2.476423 | -1.919259 | 4.523839  |
| C | -1.674427 | -2.030833 | 5.627243  |
| C | -0.629272 | -1.129475 | 5.927210  |
| C | -1.918370 | -3.112164 | 6.499579  |
| C | 0.140812  | -1.320314 | 7.059431  |
| C | -1.133497 | -3.291246 | 7.621976  |
| C | -0.100050 | -2.398819 | 7.910544  |
| H | -0.454624 | -0.290112 | 5.269725  |
| H | -2.726905 | -3.789791 | 6.263387  |
| H | 0.936717  | -0.623199 | 7.286841  |
| H | -1.325317 | -4.126522 | 8.282187  |
| H | 0.508041  | -2.539013 | 8.793639  |

2b, (U)B3LYP/cc-pVTZ, T<sub>1</sub>

|   | x (Å)     | y (Å)     | z (Å)     |
|---|-----------|-----------|-----------|
| C | -0.045367 | -0.023478 | -3.689456 |
| C | -0.524021 | -0.091418 | -2.355333 |
| C | -0.407461 | -1.233431 | -1.554940 |
| C | -1.163064 | 1.061779  | -1.780051 |
| N | -1.642477 | 1.079408  | -0.528714 |
| C | -1.522453 | -0.023516 | 0.223253  |
| C | -0.895953 | -1.230345 | -0.260735 |
| C | -0.187599 | 1.121165  | -4.422789 |
| C | -1.290259 | 2.234237  | -2.577612 |
| C | -2.034131 | -0.003835 | 1.540918  |
| C | -0.813254 | -2.362490 | 0.612572  |
| C | -1.299572 | -2.318424 | 1.874759  |
| C | -1.925378 | -1.117545 | 2.372224  |
| H | -2.508654 | 0.896611  | 1.901714  |
| H | -0.349925 | -3.267502 | 0.239006  |
| H | -1.241208 | -3.176098 | 2.528937  |
| C | -0.816663 | 2.260298  | -3.858163 |
| H | 0.434646  | -0.895337 | -4.116314 |
| H | 0.068374  | -2.122552 | -1.952672 |
| H | 0.179518  | 1.164667  | -5.439241 |
| H | -1.772708 | 3.091523  | -2.129649 |
| H | -0.919553 | 3.157400  | -4.454157 |
| N | -2.413358 | -1.022998 | 3.631685  |
| N | -2.451162 | -2.002364 | 4.461861  |
| C | -1.678984 | -2.050070 | 5.590457  |
| C | -0.706554 | -1.075929 | 5.906219  |
| C | -1.876752 | -3.134378 | 6.470217  |
| C | 0.039698  | -1.199394 | 7.063213  |
| C | -1.115447 | -3.245037 | 7.617464  |
| C | -0.153793 | -2.280834 | 7.922601  |
| H | -0.569611 | -0.234684 | 5.242172  |
| H | -2.630621 | -3.868074 | 6.221292  |
| H | 0.779098  | -0.446759 | 7.303575  |
| H | -1.270656 | -4.082563 | 8.284299  |
| H | 0.435208  | -2.368162 | 8.825174  |

2b, (U)B3LYP/cc-pVTZ, S<sub>0</sub>

|   | x (Å)     | y (Å)     | z (Å)     |
|---|-----------|-----------|-----------|
| C | -0.861802 | -0.011801 | -4.034619 |
| C | -0.888883 | -0.108667 | -2.615797 |
| C | -0.933007 | -1.323827 | -1.933254 |
| C | -0.870106 | 1.098619  | -1.831543 |
| N | -0.893170 | 1.094110  | -0.493295 |
| C | -0.935300 | -0.080938 | 0.143959  |
| C | -0.957209 | -1.344920 | -0.544849 |
| C | -0.818712 | 1.206750  | -4.646460 |
| C | -0.824954 | 2.349932  | -2.511707 |
| C | -0.959516 | -0.085151 | 1.565473  |
| C | -1.002269 | -2.548406 | 0.223130  |
| C | -1.024374 | -2.517106 | 1.580240  |
| C | -1.002580 | -1.261633 | 2.266963  |

## EK-4. (devam) Kartezyen Koordinatlar

2c, (U)B3LYP/cc-pVTZ, S<sub>0</sub>

|   | x (Å)     | y (Å)     | z (Å)     |
|---|-----------|-----------|-----------|
| C | -0.874522 | -0.099808 | -3.943729 |
| C | -0.896273 | -0.115249 | -2.521796 |
| N | -0.942411 | -1.285228 | -1.872461 |
| C | -0.868152 | 1.136497  | -1.809333 |
| N | -0.886925 | 1.177280  | -0.473354 |
| C | -0.932984 | 0.008720  | 0.172051  |
| C | -0.961219 | -1.243338 | -0.541046 |
| C | -0.827956 | 1.085988  | -4.616202 |
| C | -0.819538 | 2.351131  | -2.550235 |
| C | -0.954910 | -0.008669 | 1.591780  |
| C | -1.010423 | -2.459855 | 0.206539  |
| C | -1.030418 | -2.441515 | 1.563571  |
| C | -1.002312 | -1.196450 | 2.272806  |
| H | -0.933651 | 0.928654  | 2.128519  |
| H | -1.030985 | -3.386147 | -0.350996 |
| H | -1.067773 | -3.354285 | 2.137881  |
| C | -0.800212 | 2.322493  | -3.913192 |
| H | -0.896392 | -1.050826 | -4.457313 |
| H | -0.811735 | 1.094346  | -5.697799 |
| H | -0.799016 | 3.278040  | -1.994273 |
| H | -0.763250 | 3.246843  | -4.473860 |
| N | -1.020729 | -1.096776 | 3.681368  |
| N | -1.065991 | -2.188056 | 4.290564  |
| C | -1.084539 | -2.096183 | 5.702522  |
| C | -1.054109 | -0.895223 | 6.422096  |
| C | -1.136744 | -3.313571 | 6.383051  |
| C | -1.076210 | -0.927280 | 7.805300  |
| C | -1.158631 | -3.337762 | 7.770647  |
| C | -1.128383 | -2.145328 | 8.483700  |
| H | -1.013514 | -0.039211 | 5.883102  |
| H | -1.159477 | -4.226284 | 5.803864  |
| H | -1.052643 | -0.001093 | 8.364136  |
| H | -1.199259 | -4.283356 | 8.294019  |
| H | -1.145182 | -2.160252 | 9.565285  |

2c, (U)B3LYP/cc-pVTZ, T<sub>1</sub>

|   | x (Å)     | y (Å)     | z (Å)     |
|---|-----------|-----------|-----------|
| C | 0.008982  | -0.098181 | -3.572149 |
| C | -0.500674 | -0.091066 | -2.249176 |
| N | -0.379797 | -1.190981 | -1.483368 |
| C | -1.139173 | 1.097078  | -1.749834 |
| N | -1.637198 | 1.155180  | -0.508200 |
| C | -1.515575 | 0.059266  | 0.251550  |
| C | -0.872051 | -1.132070 | -0.254558 |
| C | -0.107314 | 1.012758  | -4.360425 |
| C | -1.239540 | 2.231974  | -2.600967 |
| C | -2.026244 | 0.060378  | 1.567115  |
| C | -0.771926 | -2.278315 | 0.601660  |
| C | -1.259535 | -2.252114 | 1.862664  |
| C | -1.900708 | -1.065526 | 2.380633  |
| H | -2.511749 | 0.949736  | 1.941158  |
| H | -0.294182 | -3.159256 | 0.195309  |
| H | -1.191129 | -3.116855 | 2.506882  |
| C | -0.736563 | 2.186845  | -3.869714 |
| H | 0.484395  | -1.003150 | -3.924140 |
| H | 0.282127  | 1.003643  | -5.369518 |
| H | -1.722923 | 3.114733  | -2.206266 |
| H | -0.815446 | 3.052449  | -4.513742 |
| N | -2.386430 | -0.999503 | 3.640978  |
| N | -2.414326 | -1.993295 | 4.451951  |
| C | -1.660262 | -2.052762 | 5.591401  |
| C | -0.707507 | -1.071069 | 5.941875  |
| C | -1.855949 | -3.158345 | 6.444732  |
| C | 0.021839  | -1.207851 | 7.108029  |
| C | -1.111089 | -3.281846 | 7.601282  |

|   |           |           |          |
|---|-----------|-----------|----------|
| C | -0.169170 | -2.309951 | 7.941422 |
| H | -0.572466 | -0.214474 | 5.297360 |
| H | -2.594382 | -3.897858 | 6.168490 |
| H | 0.746092  | -0.449869 | 7.375845 |
| H | -1.263729 | -4.135460 | 8.247872 |
| H | 0.407133  | -2.407577 | 8.851062 |

3a, (U)B3LYP/cc-pVTZ, S<sub>0</sub>

|   | x (Å)     | y (Å)     | z (Å)     |
|---|-----------|-----------|-----------|
| C | -0.865984 | -0.001948 | -4.157485 |
| C | -0.878058 | -0.015597 | -2.733839 |
| C | -0.867297 | -1.211468 | -2.015577 |
| C | -0.900575 | 1.235583  | -2.021623 |
| C | -0.913133 | 1.236771  | -0.612123 |
| C | -0.903331 | 0.019707  | 0.096810  |
| C | -0.878778 | -1.223945 | -0.627351 |
| C | -0.874513 | 1.171704  | -4.851427 |
| C | -0.907355 | 2.438247  | -2.790817 |
| C | -0.918375 | -0.039070 | 1.519018  |
| C | -0.867534 | -2.443234 | 0.115425  |
| C | -0.880243 | -2.450804 | 1.472410  |
| C | -0.906961 | -1.225998 | 2.216177  |
| H | -0.939601 | 0.889308  | 2.072204  |
| H | -0.848836 | -3.376398 | -0.433756 |
| H | -0.872052 | -3.395673 | 1.996625  |
| C | -0.894999 | 2.407146  | -4.155091 |
| H | -0.849392 | -0.949966 | -4.680413 |
| H | -0.849195 | -2.151248 | -2.554597 |
| H | -0.865163 | 1.166703  | -5.933171 |
| H | -0.922348 | 3.386760  | -2.274561 |
| H | -0.900482 | 3.333158  | -4.714650 |
| C | -0.923404 | -1.189836 | 3.672502  |
| H | -0.954581 | -0.189892 | 4.090528  |
| C | -0.901556 | -2.240485 | 4.509389  |
| H | -0.864623 | -3.240256 | 4.091920  |
| C | -0.918092 | -2.203915 | 5.970348  |
| C | -0.988709 | -1.018196 | 6.718715  |
| C | -0.861196 | -3.414940 | 6.674762  |
| C | -0.999198 | -1.048678 | 8.103315  |
| C | -0.871665 | -3.446164 | 8.062239  |
| C | -0.940428 | -2.261965 | 8.785040  |
| H | -1.038258 | -0.062778 | 6.214997  |
| H | -0.806959 | -4.342944 | 6.119075  |
| H | -1.054644 | -0.120816 | 8.657423  |
| H | -0.825984 | -4.395958 | 8.578564  |
| H | -0.949128 | -2.280760 | 9.866462  |
| C | -0.935379 | 2.533097  | 0.130501  |
| C | -2.145440 | 3.155051  | 0.445190  |
| C | 0.254219  | 3.150968  | 0.521881  |
| C | -2.165960 | 4.363529  | 1.132197  |
| C | 0.235316  | 4.359598  | 1.208602  |
| C | -0.975305 | 4.969698  | 1.515567  |
| H | -3.074784 | 2.686931  | 0.148176  |
| H | 1.198935  | 2.679703  | 0.284284  |
| H | -3.113114 | 4.830943  | 1.367310  |
| H | 1.167215  | 4.823991  | 1.503096  |
| H | -0.990826 | 5.910266  | 2.049808  |

3a, (U)B3LYP/cc-pVTZ, T<sub>1</sub>

|   | x (Å)     | y (Å)     | z (Å)     |
|---|-----------|-----------|-----------|
| C | -0.947928 | 0.016520  | -4.154300 |
| C | -0.931867 | 0.015005  | -2.761906 |
| C | -0.881902 | -1.205083 | -2.018529 |
| C | -0.948458 | 1.261219  | -2.054036 |
| C | -0.930104 | 1.255009  | -0.616743 |

## EK-4. (devam) Kartezyen Koordinatlar

|   |           |           |           |
|---|-----------|-----------|-----------|
| C | -0.893848 | 0.004359  | 0.113018  |
| C | -0.857219 | -1.232230 | -0.627704 |
| C | -0.971303 | 1.212667  | -4.882493 |
| C | -0.951650 | 2.443055  | -2.809346 |
| C | -0.923217 | -0.061218 | 1.494222  |
| C | -0.815585 | -2.446732 | 0.097176  |
| C | -0.823416 | -2.480168 | 1.477350  |
| C | -0.881872 | -1.297413 | 2.224574  |
| H | -0.983746 | 0.854393  | 2.064708  |
| H | -0.781826 | -3.374638 | -0.460005 |
| H | -0.792139 | -3.438235 | 1.977314  |
| C | -0.968221 | 2.418471  | -4.207736 |
| H | -0.936786 | -0.931388 | -4.677633 |
| H | -0.863064 | -2.140254 | -2.564776 |
| H | -0.984388 | 1.186886  | -5.963536 |
| H | -0.935438 | 3.395656  | -2.301411 |
| H | -0.974536 | 3.351096  | -4.755645 |
| C | -0.906099 | -1.242401 | 3.658588  |
| H | -0.976845 | -0.240751 | 4.067877  |
| C | -0.846997 | -2.285124 | 4.526664  |
| H | -0.763969 | -3.289080 | 4.125815  |
| C | -0.877009 | -2.218351 | 5.975821  |
| C | -1.005490 | -1.019114 | 6.701411  |
| C | -0.773411 | -3.412377 | 6.711140  |
| C | -1.025631 | -1.021564 | 8.085112  |
| C | -0.793795 | -3.413027 | 8.097091  |
| C | -0.919660 | -2.216624 | 8.794324  |
| H | -1.093464 | -0.077550 | 6.177658  |
| H | -0.674428 | -4.348914 | 6.176435  |
| H | -1.126188 | -0.085546 | 8.618854  |
| H | -0.711266 | -4.348356 | 8.634851  |
| H | -0.936315 | -2.212523 | 9.875713  |
| C | -0.944601 | 2.536854  | 0.130804  |
| C | -2.084901 | 3.347390  | 0.149062  |
| C | 0.183569  | 2.965263  | 0.839278  |
| C | -2.097656 | 4.544431  | 0.854485  |
| C | 0.174203  | 4.166210  | 1.537384  |
| C | -0.967582 | 4.959376  | 1.549506  |
| H | -2.968815 | 3.029147  | -0.387557 |
| H | 1.075750  | 2.353297  | 0.832396  |
| H | -2.992654 | 5.152570  | 0.861647  |
| H | 1.060623  | 4.482812  | 2.071137  |
| H | -0.976610 | 5.892904  | 2.096018  |

3b, (U)B3LYP/cc-pVTZ, S<sub>0</sub>

|   | x (Å)     | y (Å)     | z (Å)     |
|---|-----------|-----------|-----------|
| C | -0.861364 | -0.000582 | -4.117955 |
| C | -0.875146 | -0.029216 | -2.701225 |
| C | -0.858956 | -1.230575 | -1.984095 |
| C | -0.905401 | 1.199996  | -1.978446 |
| N | -0.918879 | 1.170983  | -0.597873 |
| C | -0.904196 | -0.007520 | 0.116129  |
| C | -0.872460 | -1.247963 | -0.603114 |
| C | -0.876730 | 1.188620  | -4.791978 |
| C | -0.920533 | 2.412887  | -2.692471 |
| C | -0.919270 | -0.025526 | 1.513908  |
| C | -0.855767 | -2.462108 | 0.145200  |
| C | -0.870002 | -2.454324 | 1.500240  |
| C | -0.903186 | -1.221592 | 2.228521  |
| H | -0.943720 | 0.904589  | 2.058594  |
| H | -0.831393 | -3.396338 | -0.399389 |
| H | -0.856974 | -3.392579 | 2.032930  |
| C | -0.906409 | 2.396416  | -4.067098 |
| H | -0.838198 | -0.941128 | -4.651436 |
| H | -0.834982 | -2.167433 | -2.526928 |
| H | -0.866233 | 1.208791  | -5.872014 |
| H | -0.943229 | 3.352257  | -2.165065 |
| H | -0.918467 | 3.336141  | -4.601814 |

|   |           |           |          |
|---|-----------|-----------|----------|
| C | -0.921745 | -1.166041 | 3.670260 |
| H | -0.952764 | -0.167912 | 4.088678 |
| C | -0.903171 | -2.227127 | 4.507990 |
| H | -0.869458 | -3.223598 | 4.083219 |
| C | -0.921837 | -2.204712 | 5.957711 |
| C | -0.972014 | -1.021245 | 6.715372 |
| C | -0.888281 | -3.430957 | 6.641724 |
| C | -0.987120 | -1.069962 | 8.096858 |
| C | -0.903278 | -3.477869 | 8.026522 |
| C | -0.952685 | -2.297197 | 8.758171 |
| H | -1.000396 | -0.059245 | 6.223229 |
| H | -0.849690 | -4.351769 | 6.073796 |
| H | -1.026187 | -0.151888 | 8.666724 |
| H | -0.876533 | -4.431569 | 8.534908 |
| H | -0.964693 | -2.328989 | 9.838924 |
| C | -0.946881 | 2.431073  | 0.127152 |
| C | -2.170160 | 3.002455  | 0.451617 |
| C | 0.250810  | 3.041749  | 0.474684 |
| C | -2.190807 | 4.211225  | 1.137814 |
| C | 0.219466  | 4.250375  | 1.160671 |
| C | -0.998715 | 4.834074  | 1.491134 |
| H | -3.091230 | 2.510796  | 0.169953 |
| H | 1.192484  | 2.580252  | 0.210685 |
| H | -3.138117 | 4.664929  | 1.393134 |
| H | 1.146586  | 4.734427  | 1.433716 |
| H | -1.019122 | 5.775007  | 2.022983 |

3b, (U)B3LYP/cc-pVTZ, T<sub>1</sub>

|   | x (Å)     | y (Å)     | z (Å)     |
|---|-----------|-----------|-----------|
| C | -0.862256 | 0.043126  | -4.122639 |
| C | -0.875000 | -0.012604 | -2.715774 |
| C | -0.857866 | -1.237395 | -2.012406 |
| C | -0.905494 | 1.212327  | -1.982667 |
| N | -0.918329 | 1.166387  | -0.595493 |
| C | -0.902138 | -0.038250 | 0.104033  |
| C | -0.870605 | -1.269370 | -0.630805 |
| C | -0.878577 | 1.248762  | -4.785076 |
| C | -0.921571 | 2.433477  | -2.674722 |
| C | -0.916010 | -0.071109 | 1.488530  |
| C | -0.853314 | -2.495657 | 0.112362  |
| C | -0.866316 | -2.519276 | 1.467728  |
| C | -0.898822 | -1.304147 | 2.217850  |
| H | -0.940067 | 0.852129  | 2.046473  |
| H | -0.829063 | -3.420132 | -0.448309 |
| H | -0.852350 | -3.469761 | 1.979816  |
| C | -0.908264 | 2.445670  | -4.054004 |
| H | -0.838996 | -0.886507 | -4.674806 |
| H | -0.834031 | -2.163816 | -2.570113 |
| H | -0.868515 | 1.276387  | -5.865309 |
| H | -0.944352 | 3.363374  | -2.130186 |
| H | -0.921017 | 3.393024  | -4.574126 |
| C | -0.915494 | -1.237032 | 3.616865  |
| H | -0.942667 | -0.238253 | 4.034391  |
| C | -0.900352 | -2.313985 | 4.516947  |
| H | -0.869736 | -3.317196 | 4.112906  |
| C | -0.920528 | -2.219452 | 5.928261  |
| C | -0.963555 | -0.987805 | 6.641863  |
| C | -0.896878 | -3.422221 | 6.689523  |
| C | -0.980769 | -0.972957 | 8.017448  |
| C | -0.914386 | -3.395588 | 8.064804  |
| C | -0.956332 | -2.171290 | 8.740027  |
| H | -0.983860 | -0.050300 | 6.106253  |
| H | -0.864146 | -4.368352 | 6.165738  |
| H | -1.013699 | -0.029970 | 8.545073  |
| H | -0.895632 | -4.320057 | 8.624631  |
| H | -0.970039 | -2.149917 | 9.820743  |
| C | -0.947214 | 2.408020  | 0.149439  |
| C | -2.170128 | 2.975362  | 0.486531  |

## EK-4. (devam) Kartezyen Koordinatlar

|   |           |          |          |
|---|-----------|----------|----------|
| C | 0.248742  | 3.017307 | 0.509272 |
| C | -2.192764 | 4.171753 | 1.194142 |
| C | 0.216857  | 4.213590 | 1.216692 |
| C | -1.001632 | 4.790184 | 1.558399 |
| H | -3.090466 | 2.489513 | 0.192485 |
| H | 1.190689  | 2.563717 | 0.232645 |
| H | -3.140732 | 4.620785 | 1.455729 |
| H | 1.143657  | 4.695082 | 1.495774 |
| H | -1.023018 | 5.722499 | 2.105311 |

|   |           |           |           |
|---|-----------|-----------|-----------|
| C | -0.902384 | 1.244344  | -1.960139 |
| N | -0.916082 | 1.247725  | -0.578155 |
| C | -0.900093 | 0.043488  | 0.122321  |
| C | -0.868420 | -1.175878 | -0.635536 |
| C | -0.872866 | 1.138763  | -4.750567 |
| C | -0.917595 | 2.433026  | -2.707850 |
| C | -0.914049 | -0.004605 | 1.503523  |
| C | -0.850974 | -2.409369 | 0.089835  |
| C | -0.864193 | -2.448586 | 1.448223  |
| C | -0.896837 | -1.247528 | 2.212067  |
| H | -0.938210 | 0.913217  | 2.072137  |
| H | -0.826696 | -3.313009 | -0.501876 |
| H | -0.850223 | -3.406035 | 1.947429  |
| C | -0.902996 | 2.375673  | -4.084423 |
| H | -0.833844 | -1.001024 | -4.519100 |
| H | -0.861740 | 1.112193  | -5.831029 |
| H | -0.940722 | 3.386581  | -2.204440 |
| H | -0.914935 | 3.293496  | -4.654704 |
| C | -0.914276 | -1.194236 | 3.619817  |
| H | -0.942022 | -0.199801 | 4.047710  |
| C | -0.899361 | -2.274901 | 4.494543  |
| H | -0.868507 | -3.271756 | 4.073992  |
| C | -0.919900 | -2.211204 | 5.914472  |
| C | -0.963483 | -0.997639 | 6.651267  |
| C | -0.895897 | -3.429625 | 6.642700  |
| C | -0.981123 | -1.013198 | 8.027515  |
| C | -0.913760 | -3.435760 | 8.020099  |
| C | -0.956373 | -2.228166 | 8.720957  |
| H | -0.983980 | -0.048715 | 6.135797  |
| H | -0.862688 | -4.363265 | 6.096988  |
| H | -1.014563 | -0.082822 | 8.576815  |
| H | -0.894761 | -4.372791 | 8.558397  |
| H | -0.970425 | -2.231384 | 9.801997  |
| C | -0.944297 | 2.500823  | 0.145021  |
| C | -2.167739 | 3.073423  | 0.471590  |
| C | 0.252955  | 3.114580  | 0.493190  |
| C | -2.188953 | 4.281944  | 1.158187  |
| C | 0.221100  | 4.322973  | 1.179558  |
| C | -0.997236 | 4.905720  | 1.511106  |
| H | -3.088378 | 2.583488  | 0.185484  |
| H | 1.194636  | 2.656270  | 0.223646  |
| H | -3.136524 | 4.736318  | 1.411680  |
| H | 1.148057  | 4.809169  | 1.449644  |
| H | -1.018054 | 5.847684  | 2.041191  |

3c, (U)B3LYP/cc-pVTZ, S<sub>0</sub>

|   | x (Å)     | y (Å)     | z (Å)     |
|---|-----------|-----------|-----------|
| C | -0.857345 | -0.083669 | -4.023250 |
| C | -0.872414 | -0.035085 | -2.607846 |
| N | -0.857355 | -1.188749 | -1.919202 |
| C | -0.902313 | 1.236501  | -1.952917 |
| N | -0.916432 | 1.252208  | -0.576594 |
| C | -0.902874 | 0.086592  | 0.144620  |
| C | -0.871466 | -1.149854 | -0.600843 |
| C | -0.871246 | 1.071571  | -4.753759 |
| C | -0.915878 | 2.411884  | -2.723249 |
| C | -0.917978 | 0.055219  | 1.538827  |
| C | -0.854953 | -2.376772 | 0.132045  |
| C | -0.869241 | -2.379782 | 1.484921  |
| C | -0.902288 | -1.153296 | 2.234171  |
| H | -0.942040 | 0.979877  | 2.093939  |
| H | -0.831077 | -3.290568 | -0.443779 |
| H | -0.856740 | -3.323493 | 2.008017  |
| C | -0.900568 | 2.319372  | -4.094966 |
| H | -0.834593 | -1.059699 | -4.485669 |
| H | -0.859852 | 1.037077  | -5.833546 |
| H | -0.938250 | 3.376612  | -2.242522 |
| H | -0.911332 | 3.227723  | -4.681336 |
| C | -0.921256 | -1.124047 | 3.672212  |
| H | -0.953191 | -0.134791 | 4.110979  |
| C | -0.901696 | -2.203680 | 4.490918  |
| H | -0.865950 | -3.191050 | 4.046046  |
| C | -0.921197 | -2.208937 | 5.937715  |
| C | -0.977486 | -1.039443 | 6.718219  |
| C | -0.882300 | -3.449264 | 6.597928  |
| C | -0.993061 | -1.115237 | 8.097840  |
| C | -0.897575 | -3.522650 | 7.980911  |
| C | -0.952943 | -2.355713 | 8.734631  |
| H | -1.010704 | -0.068439 | 6.244592  |
| H | -0.839232 | -4.358455 | 6.012083  |
| H | -1.036985 | -0.209114 | 8.686021  |
| H | -0.866564 | -4.485436 | 8.471427  |
| H | -0.965339 | -2.408456 | 9.814560  |
| C | -0.943302 | 2.527255  | 0.122208  |
| C | -2.167077 | 3.104297  | 0.434030  |
| C | 0.256179  | 3.141909  | 0.455800  |
| C | -2.185610 | 4.327102  | 1.094829  |
| C | 0.225195  | 4.364541  | 1.116358  |
| C | -0.992624 | 4.955761  | 1.434488  |
| H | -3.088614 | 2.608067  | 0.162275  |
| H | 1.197344  | 2.674497  | 0.200756  |
| H | -3.132337 | 4.787185  | 1.340515  |
| H | 1.152687  | 4.853633  | 1.378766  |
| H | -1.012049 | 5.907830  | 1.946087  |

4a, (U)B3LYP/cc-pVTZ, S<sub>0</sub>

|   | x (Å)     | y (Å)     | z (Å)     |
|---|-----------|-----------|-----------|
| C | -0.884024 | -0.040810 | -4.035007 |
| C | -0.900393 | -0.046047 | -2.611656 |
| C | -0.937410 | -1.238835 | -1.887636 |
| C | -0.876956 | 1.209430  | -1.907766 |
| C | -0.893546 | 1.218920  | -0.498144 |
| C | -0.932633 | 0.005268  | 0.214776  |
| C | -0.953547 | -1.245646 | -0.500028 |
| C | -0.845173 | 1.128978  | -4.734836 |
| C | -0.833993 | 2.407435  | -2.682316 |
| C | -0.956859 | -0.043548 | 1.636298  |
| C | -0.992349 | -2.465934 | 0.245194  |
| C | -1.011743 | -2.473645 | 1.601530  |
| C | -0.994640 | -1.235125 | 2.314752  |
| H | -0.946741 | 0.869772  | 2.211793  |
| H | -1.006686 | -3.398190 | -0.305852 |
| H | -1.041297 | -3.394294 | 2.163306  |
| C | -0.819001 | 2.368417  | -4.046382 |
| H | -0.903066 | -0.991277 | -4.553154 |
| H | -0.954254 | -2.180492 | -2.423097 |
| H | -0.833227 | 1.117312  | -5.816503 |
| H | -0.812575 | 3.358092  | -2.170407 |

3c, (U)B3LYP/cc-pVTZ, T<sub>1</sub>

|   | x (Å)     | y (Å)     | z (Å)     |
|---|-----------|-----------|-----------|
| C | -0.857385 | -0.037014 | -4.032263 |
| C | -0.871453 | -0.023415 | -2.628257 |
| N | -0.854667 | -1.208139 | -1.961299 |

## EK-4. (devam) Kartezyen Koordinatlar

|   |           |           |           |
|---|-----------|-----------|-----------|
| H | -0.786021 | 3.290439  | -4.611362 |
| N | -1.015253 | -1.135326 | 3.720279  |
| N | -1.049515 | -2.225748 | 4.334051  |
| C | -1.069515 | -2.125506 | 5.746314  |
| C | -1.052004 | -0.920830 | 6.459894  |
| C | -1.108886 | -3.338348 | 6.435728  |
| C | -1.073936 | -0.944486 | 7.843679  |
| C | -1.130752 | -3.354488 | 7.823612  |
| C | -1.113275 | -2.158052 | 8.530408  |
| H | -1.021279 | 0.010792  | 5.915286  |
| H | -1.121759 | -4.254984 | 5.862312  |
| H | -1.060265 | -0.014219 | 8.396360  |
| H | -1.161360 | -4.297695 | 8.352260  |
| H | -1.130024 | -2.166659 | 9.612109  |
| C | -0.870241 | 2.517918  | 0.239140  |
| C | -2.055913 | 3.201563  | 0.515902  |
| C | 0.337818  | 3.075181  | 0.662938  |
| C | -2.034379 | 4.412302  | 1.198571  |
| C | 0.360426  | 4.286231  | 1.345091  |
| C | -0.825853 | 4.958329  | 1.614701  |
| H | -2.999157 | 2.779901  | 0.194233  |
| H | 1.263815  | 2.555314  | 0.455042  |
| H | -2.962874 | 4.927672  | 1.405885  |
| H | 1.305736  | 4.703241  | 1.666273  |
| H | -0.808786 | 5.900173  | 2.146540  |

4a, (U)B3LYP/cc-pVTZ, T<sub>1</sub>

|   | x (Å)     | y (Å)     | z (Å)     |
|---|-----------|-----------|-----------|
| C | -0.184184 | -0.290017 | -3.672228 |
| C | -0.529896 | -0.148923 | -2.302981 |
| C | -0.739841 | -1.265382 | -1.482170 |
| C | -0.668619 | 1.169523  | -1.746564 |
| C | -1.012691 | 1.321844  | -0.385650 |
| C | -1.216050 | 0.185168  | 0.426866  |
| C | -1.074157 | -1.132253 | -0.147906 |
| C | 0.017491  | 0.804267  | -4.466067 |
| C | -0.451223 | 2.282070  | -2.610941 |
| C | -1.559284 | 0.283583  | 1.794715  |
| C | -1.290764 | -2.276955 | 0.688901  |
| C | -1.610252 | -2.157869 | 1.997266  |
| C | -1.747465 | -0.850872 | 2.588891  |
| H | -1.676724 | 1.250830  | 2.258886  |
| H | -1.192614 | -3.258258 | 0.241136  |
| H | -1.777378 | -3.026270 | 2.617740  |
| C | -0.118811 | 2.104754  | -3.924976 |
| H | -0.082814 | -1.288713 | -4.078127 |
| H | -0.635853 | -2.256533 | -1.907418 |
| H | 0.280762  | 0.681352  | -5.508032 |
| H | -0.553428 | 3.280507  | -2.212135 |
| H | 0.041435  | 2.965767  | -4.560166 |
| N | -2.046491 | -0.669345 | 3.892215  |
| N | -2.345358 | -1.626372 | 4.702401  |
| C | -1.519229 | -1.994880 | 5.729615  |
| C | -0.245380 | -1.426277 | 5.949947  |
| C | -1.982097 | -2.998642 | 6.605791  |
| C | 0.529554  | -1.861539 | 7.008964  |
| C | -1.190440 | -3.426668 | 7.653690  |
| C | 0.068790  | -2.862836 | 7.863645  |
| H | 0.101402  | -0.642511 | 5.292063  |
| H | -2.962707 | -3.419309 | 6.432116  |
| H | 1.502287  | -1.417541 | 7.175857  |
| H | -1.552480 | -4.200635 | 8.317259  |
| H | 0.682521  | -3.196337 | 8.689147  |
| C | -1.168455 | 2.688225  | 0.196176  |
| C | -2.415709 | 3.315939  | 0.210492  |
| C | -0.073575 | 3.364489  | 0.738129  |
| C | -2.564804 | 4.587491  | 0.751857  |
| C | -0.221612 | 4.636033  | 1.280382  |

|   |           |          |           |
|---|-----------|----------|-----------|
| C | -1.467929 | 5.251137 | 1.288803  |
| H | -3.272721 | 2.802042 | -0.204660 |
| H | 0.898544  | 2.889040 | 0.733829  |
| H | -3.538994 | 5.058243 | 0.755188  |
| H | 0.637650  | 5.144940 | 1.696813  |
| H | -1.583774 | 6.240191 | 1.711353  |

4b, (U)B3LYP/cc-pVTZ, S<sub>0</sub>

|   | x (Å)     | y (Å)     | z (Å)     |
|---|-----------|-----------|-----------|
| C | -0.869028 | -0.048804 | -3.997836 |
| C | -0.890841 | -0.064045 | -2.578864 |
| C | -0.931353 | -1.255535 | -1.853533 |
| C | -0.871364 | 1.174447  | -1.867084 |
| N | -0.892834 | 1.158808  | -0.489850 |
| C | -0.933139 | -0.011602 | 0.232208  |
| C | -0.953026 | -1.261311 | -0.468536 |
| C | -0.830063 | 1.132945  | -4.680432 |
| C | -0.830986 | 2.381242  | -2.593135 |
| C | -0.955349 | -0.013027 | 1.634358  |
| C | -0.994886 | -2.471376 | 0.285327  |
| C | -1.016086 | -2.454695 | 1.642096  |
| C | -0.996204 | -1.206502 | 2.329790  |
| H | -0.941557 | 0.905009  | 2.198215  |
| H | -1.009533 | -3.408038 | -0.255753 |
| H | -1.047972 | -3.363862 | 2.221163  |
| C | -0.811168 | 2.349685  | -3.965779 |
| H | -0.884325 | -0.994216 | -4.522767 |
| H | -0.946486 | -2.197529 | -2.387729 |
| H | -0.813722 | 1.143842  | -5.760539 |
| H | -0.815892 | 3.325257  | -2.073908 |
| H | -0.780234 | 3.283269  | -4.510408 |
| N | -1.015214 | -1.081481 | 3.732023  |
| N | -1.058108 | -2.179971 | 4.342084  |
| C | -1.078021 | -2.115247 | 5.738903  |
| C | -1.050745 | -0.924409 | 6.484273  |
| C | -1.128319 | -3.353362 | 6.391632  |
| C | -1.073971 | -0.989025 | 7.862947  |
| C | -1.151464 | -3.407063 | 7.775736  |
| C | -1.124239 | -2.226661 | 8.510631  |
| H | -1.011684 | 0.022681  | 5.968374  |
| H | -1.148444 | -4.252719 | 5.792510  |
| H | -1.053050 | -0.078844 | 8.446277  |
| H | -1.190487 | -4.361493 | 8.281340  |
| H | -1.141928 | -2.265011 | 9.591328  |
| C | -0.873360 | 2.425891  | 0.227092  |
| C | -2.074970 | 3.048067  | 0.537568  |
| C | 0.346472  | 2.986294  | 0.581040  |
| C | -2.050408 | 4.260250  | 1.217398  |
| C | 0.359362  | 4.198750  | 1.260731  |
| C | -0.836163 | 4.834340  | 1.577570  |
| H | -3.013641 | 2.593159  | 0.252367  |
| H | 1.270259  | 2.483713  | 0.329185  |
| H | -2.980006 | 4.753512  | 1.464010  |
| H | 1.303454  | 4.644162  | 1.541049  |
| H | -0.821554 | 5.777312  | 2.105866  |

4b, (U)B3LYP/cc-pVTZ, T<sub>1</sub>

|   | x (Å)     | y (Å)     | z (Å)     |
|---|-----------|-----------|-----------|
| C | -1.063913 | 0.327099  | -3.920601 |
| C | -1.129594 | 0.265643  | -2.508784 |
| C | -1.375736 | -0.936510 | -1.827960 |
| C | -0.943080 | 1.458488  | -1.750694 |
| N | -1.006618 | 1.398470  | -0.370415 |
| C | -1.247922 | 0.219562  | 0.307865  |
| C | -1.439588 | -0.986557 | -0.451286 |

## EK-4. (devam) Kartezyen Koordinatlar

|   |           |           |           |
|---|-----------|-----------|-----------|
| C | -0.825794 | 1.514464  | -4.559271 |
| C | -0.699545 | 2.667819  | -2.425345 |
| C | -1.317283 | 0.175422  | 1.697042  |
| C | -1.695621 | -2.205980 | 0.253288  |
| C | -1.757284 | -2.243882 | 1.603843  |
| C | -1.561476 | -1.038383 | 2.355134  |
| H | -1.188761 | 1.063709  | 2.292788  |
| H | -1.840107 | -3.106779 | -0.327908 |
| H | -1.958482 | -3.163151 | 2.133701  |
| C | -0.644182 | 2.685309  | -3.800386 |
| H | -1.207291 | -0.585625 | -4.482898 |
| H | -1.519383 | -1.844432 | -2.400115 |
| H | -0.777384 | 1.557709  | -5.637622 |
| H | -0.557221 | 3.579613  | -1.868792 |
| H | -0.456857 | 3.622891  | -4.305222 |
| N | -1.622811 | -1.003794 | 3.706698  |
| N | -1.894729 | -1.992181 | 4.433589  |
| C | -1.311361 | -2.391035 | 5.597849  |
| C | -0.071520 | -1.871580 | 6.032493  |
| C | -1.975013 | -3.370856 | 6.363689  |
| C | 0.471909  | -2.326012 | 7.216577  |
| C | -1.406119 | -3.818307 | 7.539048  |
| C | -0.185221 | -3.299720 | 7.971836  |
| H | 0.422614  | -1.114748 | 5.440630  |
| H | -2.922967 | -3.755007 | 6.015436  |
| H | 1.414059  | -1.922337 | 7.561159  |
| H | -1.913229 | -4.569647 | 8.127722  |
| H | 0.252345  | -3.649206 | 8.896294  |
| C | -0.815718 | 2.617817  | 0.395454  |
| C | -1.917592 | 3.399352  | 0.717679  |
| C | 0.465305  | 2.977961  | 0.793160  |
| C | -1.729595 | 4.564471  | 1.452053  |
| C | 0.643119  | 4.145091  | 1.526714  |
| C | -0.451958 | 4.936588  | 1.855745  |
| H | -2.906434 | 3.101031  | 0.397336  |
| H | 1.309932  | 2.355891  | 0.530281  |
| H | -2.581289 | 5.179549  | 1.706433  |
| H | 1.636723  | 4.434712  | 1.838740  |
| H | -0.309603 | 5.843873  | 2.425961  |

4c, (U)B3LYP/cc-pVTZ, S<sub>0</sub>

|   | x (Å)     | y (Å)     | z (Å)     |
|---|-----------|-----------|-----------|
| C | -0.882063 | -0.131170 | -3.901086 |
| C | -0.899449 | -0.070761 | -2.483396 |
| N | -0.943345 | -1.213521 | -1.788358 |
| C | -0.869757 | 1.210141  | -1.838584 |
| N | -0.888138 | 1.237164  | -0.467072 |
| C | -0.932888 | 0.079822  | 0.261737  |
| C | -0.960052 | -1.165787 | -0.465666 |
| C | -0.837459 | 1.016686  | -4.637919 |
| C | -0.823610 | 2.379664  | -2.619727 |
| C | -0.952671 | 0.065575  | 1.660961  |
| C | -1.006845 | -2.387977 | 0.272276  |
| C | -1.025375 | -2.381695 | 1.627225  |
| C | -0.998034 | -1.139541 | 2.337032  |
| H | -0.933345 | 0.977881  | 2.234843  |
| H | -1.026409 | -3.304416 | -0.299804 |
| H | -1.060714 | -3.296422 | 2.197462  |
| C | -0.808192 | 2.272753  | -3.988315 |
| H | -0.905612 | -1.110850 | -4.355531 |
| H | -0.824258 | 0.974566  | -5.717446 |
| H | -0.800666 | 3.348157  | -2.146791 |
| H | -0.772693 | 3.174449  | -4.583928 |
| N | -1.013301 | -1.039431 | 3.737150  |
| N | -1.061916 | -2.150727 | 4.328423  |
| C | -1.077312 | -2.112509 | 5.722946  |
| C | -1.038381 | -0.935752 | 6.492050  |

|   |           |           |          |
|---|-----------|-----------|----------|
| C | -1.135427 | -3.363976 | 6.351898 |
| C | -1.057880 | -1.027640 | 7.868561 |
| C | -1.154882 | -3.444444 | 7.734102 |
| C | -1.116026 | -2.278186 | 8.491481 |
| H | -0.993399 | 0.020860  | 5.994670 |
| H | -1.164397 | -4.250913 | 5.734970 |
| H | -1.027947 | -0.129843 | 8.470277 |
| H | -1.199947 | -4.407937 | 8.221540 |
| H | -1.130700 | -2.337604 | 9.571274 |
| C | -0.861380 | 2.518922  | 0.224597 |
| C | -2.060954 | 3.150711  | 0.522466 |
| C | 0.362764  | 3.077784  | 0.565092 |
| C | -2.028816 | 4.375923  | 1.178025 |
| C | 0.381245  | 4.303428  | 1.220442 |
| C | -0.811132 | 4.950642  | 1.525338 |
| H | -3.002030 | 2.695013  | 0.246828 |
| H | 1.283777  | 2.565846  | 0.322315 |
| H | -2.955605 | 4.878778  | 1.415433 |
| H | 1.327661  | 4.749916  | 1.490829 |
| H | -0.791363 | 5.904010  | 2.034384 |

JY, CAS(8,8)/6-31G(d), S<sub>0</sub>

|   | x (Å)     | y (Å)     | z (Å)     |
|---|-----------|-----------|-----------|
| C | 0.235031  | -3.128311 | -0.016287 |
| C | -0.900511 | -2.283726 | -0.059031 |
| N | -2.142364 | -2.852172 | -0.074481 |
| C | -0.733722 | -0.894740 | -0.083337 |
| N | -1.879031 | -0.086784 | -0.125433 |
| C | -3.108996 | -0.627204 | -0.145202 |
| C | -3.183440 | -2.084540 | -0.115587 |
| C | 1.485194  | -2.607632 | 0.001316  |
| C | 0.564187  | -0.353846 | -0.064941 |
| C | -4.273680 | 0.121283  | -0.188625 |
| C | -4.500654 | -2.689071 | -0.126658 |
| C | -5.608621 | -1.953516 | -0.169634 |
| C | -5.540999 | -0.490162 | -0.216132 |
| H | -4.191471 | 1.182381  | -0.197630 |
| H | -4.536922 | -3.761006 | -0.094868 |
| H | -6.557447 | -2.443496 | -0.165214 |
| C | 1.656670  | -1.199689 | -0.023333 |
| H | 0.065557  | -4.188077 | 0.001600  |
| H | 2.349899  | -3.238109 | 0.033667  |
| H | 0.734561  | 0.702332  | -0.082261 |
| C | -1.724398 | 1.349976  | -0.148680 |
| C | -1.623682 | 2.002316  | -1.365094 |
| C | -1.670570 | 2.045973  | 1.046444  |
| C | -1.467951 | 3.379120  | -1.382768 |
| C | -1.514625 | 3.422613  | 1.020442  |
| C | -1.413975 | 4.087568  | -0.192111 |
| H | -1.661087 | 1.441585  | -2.281106 |
| H | -1.742739 | 1.518522  | 1.980015  |
| H | -1.384528 | 3.893448  | -2.321981 |
| H | -1.467126 | 3.970625  | 1.942962  |
| H | -1.289086 | 5.154400  | -0.208998 |
| N | 2.916659  | -0.550836 | -0.008070 |
| N | 3.888195  | -1.328364 | 0.026802  |
| C | 5.166540  | -0.732633 | 0.043427  |
| C | 6.247883  | -1.598840 | 0.080935  |
| C | 5.413232  | 0.638071  | 0.025120  |
| C | 7.544320  | -1.131113 | 0.099995  |
| C | 6.699256  | 1.120359  | 0.043787  |
| C | 7.808840  | 0.248558  | 0.081886  |
| H | 6.063022  | -2.657477 | 0.095302  |
| H | 4.591238  | 1.326852  | -0.003850 |
| H | 8.345548  | -1.840764 | 0.129134  |
| H | 6.845971  | 2.181131  | 0.028570  |
| N | 9.088418  | 0.730533  | 0.100347  |
| C | 9.333934  | 2.156785  | 0.083652  |

## EK-4. (devam) Kartezyen Koordinatlar

|   |           |           |           |   |           |           |           |
|---|-----------|-----------|-----------|---|-----------|-----------|-----------|
| H | 8.898267  | 2.650647  | 0.947344  | N | 9.052184  | 0.752411  | 0.101424  |
| H | 10.398250 | 2.333230  | 0.105134  | C | 9.263805  | 2.184366  | 0.081366  |
| H | 8.938188  | 2.623393  | -0.813785 | H | 8.815581  | 2.669391  | 0.943554  |
| C | 10.209439 | -0.184614 | 0.137587  | H | 10.323585 | 2.386114  | 0.103180  |
| H | 11.128727 | 0.380407  | 0.144833  | H | 8.857551  | 2.638735  | -0.817566 |
| H | 10.192795 | -0.804541 | 1.029177  | C | 10.195456 | -0.135324 | 0.142132  |
| H | 10.225777 | -0.835268 | -0.731783 | H | 11.100541 | 0.452114  | 0.149092  |
| N | -6.662820 | 0.219732  | -0.287804 | H | 10.192666 | -0.753117 | 1.035242  |
| C | -6.633077 | 1.691506  | -0.331217 | H | 10.228512 | -0.787189 | -0.725743 |
| H | -5.847706 | 2.004552  | -1.004382 | N | -6.657323 | 0.226586  | -0.286550 |
| H | -7.559373 | 2.009619  | -0.784719 | C | -6.628343 | 1.699742  | -0.330460 |
| C | -6.478765 | 2.355310  | 1.035783  | H | -5.842824 | 2.012814  | -1.002794 |
| H | -5.570871 | 2.044554  | 1.538286  | H | -7.554925 | 2.015724  | -0.784556 |
| H | -7.316996 | 2.124594  | 1.681462  | C | -6.475210 | 2.362092  | 1.037300  |
| H | -6.442058 | 3.431899  | 0.909172  | H | -5.565096 | 2.054489  | 1.537692  |
| C | -7.997834 | -0.407174 | -0.315148 | H | -7.311723 | 2.128042  | 1.683892  |
| H | -8.660959 | 0.301640  | -0.786765 | H | -6.442593 | 3.438707  | 0.910660  |
| H | -7.975209 | -1.266384 | -0.968870 | C | -7.992764 | -0.400981 | -0.311419 |
| C | -8.541814 | -0.779302 | 1.061970  | H | -8.656882 | 0.306434  | -0.783520 |
| H | -8.659236 | 0.096250  | 1.688370  | H | -7.967472 | -1.261602 | -0.962941 |
| H | -7.893908 | -1.476907 | 1.580212  | C | -8.532642 | -0.771425 | 1.067894  |
| H | -9.515777 | -1.243376 | 0.951161  | H | -8.652754 | 0.104957  | 1.692480  |
|   |           |           |           | H | -7.881208 | -1.465760 | 1.585801  |
|   |           |           |           | H | -9.504980 | -1.239092 | 0.958742  |

JY, CAS(8,8)/6-31G(d), T<sub>1</sub>

|   | x (Å)     | y (Å)     | z (Å)     |
|---|-----------|-----------|-----------|
| C | 0.260842  | -3.180232 | -0.019552 |
| C | -0.917293 | -2.317865 | -0.062798 |
| N | -2.090997 | -2.870787 | -0.077529 |
| C | -0.709822 | -0.870367 | -0.086698 |
| N | -1.868856 | -0.055828 | -0.128546 |
| C | -3.106275 | -0.611427 | -0.148470 |
| C | -3.187529 | -2.057164 | -0.119400 |
| C | 1.494060  | -2.681691 | -0.001840 |
| C | 0.552388  | -0.365121 | -0.068425 |
| C | -4.263685 | 0.129529  | -0.191236 |
| C | -4.468214 | -2.665685 | -0.128418 |
| C | -5.598186 | -1.940063 | -0.171010 |
| C | -5.540290 | -0.486213 | -0.217110 |
| H | -4.184258 | 1.191172  | -0.201036 |
| H | -4.496630 | -3.737859 | -0.097600 |
| H | -6.539860 | -2.443458 | -0.166113 |
| C | 1.705165  | -1.237641 | -0.025383 |
| H | 0.070249  | -4.236002 | -0.003089 |
| H | 2.354029  | -3.318370 | 0.029842  |
| H | 0.742431  | 0.688259  | -0.084787 |
| C | -1.714709 | 1.373930  | -0.150551 |
| C | -1.611341 | 2.032630  | -1.364910 |
| C | -1.660753 | 2.074456  | 1.043562  |
| C | -1.455577 | 3.409534  | -1.382546 |
| C | -1.504805 | 3.451227  | 1.019930  |
| C | -1.402811 | 4.117680  | -0.191675 |
| H | -1.647231 | 1.472854  | -2.281744 |
| H | -1.733511 | 1.546578  | 1.977025  |
| H | -1.371064 | 3.924550  | -2.321465 |
| H | -1.458215 | 3.998541  | 1.943097  |
| H | -1.277968 | 5.184655  | -0.207647 |
| N | 2.899108  | -0.631646 | -0.010266 |
| N | 3.915176  | -1.431537 | 0.028193  |
| C | 5.162800  | -0.806373 | 0.044198  |
| C | 6.271518  | -1.645078 | 0.085007  |
| C | 5.380929  | 0.572080  | 0.022813  |
| C | 7.553893  | -1.146514 | 0.104164  |
| C | 6.654966  | 1.084778  | 0.041560  |
| C | 7.785470  | 0.240819  | 0.082897  |
| H | 6.112453  | -2.707782 | 0.101764  |
| H | 4.544515  | 1.242527  | -0.008684 |
| H | 8.372457  | -1.836031 | 0.135836  |
| H | 6.775854  | 2.148791  | 0.023847  |

JY, CAS(8,8)/6-31G(d), S<sub>1</sub>

|   | x (Å)     | y (Å)     | z (Å)     |
|---|-----------|-----------|-----------|
| C | 0.226642  | -3.229988 | -0.021390 |
| C | -0.917888 | -2.371530 | -0.065189 |
| N | -2.131946 | -2.935892 | -0.082729 |
| C | -0.717517 | -0.967723 | -0.087636 |
| N | -1.834508 | -0.139160 | -0.129517 |
| C | -3.104842 | -0.700111 | -0.151423 |
| C | -3.207341 | -2.105648 | -0.126516 |
| C | 1.484370  | -2.743709 | -0.001458 |
| C | 0.593580  | -0.464700 | -0.066929 |
| C | -4.248619 | 0.085540  | -0.193289 |
| C | -4.492795 | -2.665388 | -0.140965 |
| C | -5.621021 | -1.902553 | -0.182319 |
| C | -5.530338 | -0.484060 | -0.221342 |
| H | -4.134460 | 1.145109  | -0.200938 |
| H | -4.562659 | -3.736735 | -0.114869 |
| H | -6.570978 | -2.392669 | -0.180874 |
| C | 1.681429  | -1.335189 | -0.024563 |
| H | 0.034356  | -4.285834 | -0.005098 |
| H | 2.330109  | -3.400173 | 0.031353  |
| H | 0.782211  | 0.588879  | -0.083169 |
| C | -1.668364 | 1.283503  | -0.149804 |
| C | -1.567720 | 1.948762  | -1.361630 |
| C | -1.612019 | 1.988042  | 1.042612  |
| C | -1.410481 | 3.325628  | -1.379319 |
| C | -1.454654 | 3.364854  | 1.021266  |
| C | -1.354292 | 4.033773  | -0.188841 |
| H | -1.619084 | 1.389970  | -2.278227 |
| H | -1.696623 | 1.459322  | 1.974504  |
| H | -1.336155 | 3.842000  | -2.318813 |
| H | -1.414710 | 3.911647  | 1.945503  |
| H | -1.236045 | 5.101880  | -0.204111 |
| N | 2.931570  | -0.710810 | -0.007762 |
| N | 3.927873  | -1.485502 | 0.029223  |
| C | 5.160855  | -0.826938 | 0.045328  |
| C | 6.300248  | -1.654847 | 0.083268  |
| C | 5.331753  | 0.577596  | 0.026800  |
| C | 7.552534  | -1.130653 | 0.102062  |
| C | 6.573824  | 1.120964  | 0.045273  |
| C | 7.747415  | 0.291135  | 0.083905  |
| H | 6.152760  | -2.717702 | 0.097108  |
| H | 4.465311  | 1.206312  | -0.002062 |

## EK-4. (devam) Kartezyen Koordinatlar

|   |           |           |           |
|---|-----------|-----------|-----------|
| H | 8.394957  | -1.789027 | 0.131033  |
| H | 6.674259  | 2.185863  | 0.030403  |
| N | 8.963252  | 0.819954  | 0.102127  |
| C | 9.155488  | 2.271420  | 0.085373  |
| H | 8.697040  | 2.729978  | 0.952134  |
| H | 10.210555 | 2.483466  | 0.107745  |
| H | 8.739522  | 2.704081  | -0.815511 |
| C | 10.154134 | -0.031515 | 0.139889  |
| H | 11.030017 | 0.594104  | 0.146363  |
| H | 10.162908 | -0.640500 | 1.034796  |
| H | 10.197521 | -0.670271 | -0.732923 |
| N | -6.651302 | 0.292690  | -0.294086 |
| C | -6.564373 | 1.747873  | -0.321342 |
| H | -5.769409 | 2.047256  | -0.993005 |
| H | -7.478840 | 2.114492  | -0.767199 |
| C | -6.377463 | 2.405550  | 1.046833  |
| H | -5.480303 | 2.054432  | 1.542898  |
| H | -7.220063 | 2.199812  | 1.696653  |
| H | -6.299486 | 3.482405  | 0.930506  |
| C | -7.985775 | -0.298963 | -0.314448 |
| H | -8.647440 | 0.423699  | -0.772083 |
| H | -7.988424 | -1.156657 | -0.974345 |
| C | -8.536694 | -0.683617 | 1.058894  |
| H | -8.640174 | 0.187065  | 1.696156  |
| H | -7.892663 | -1.392527 | 1.566153  |
| H | -9.517456 | -1.136374 | 0.949672  |



## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : YILDIZ, Dilara Berna  
 Uyuğu : T.C.  
 Doğum tarihi ve yeri : 27.08.1997, Ankara  
 Medeni hali : Bekar  
 Telefon : 0(506)280 32 95  
 e-mail : dilarabernayildiz@gmail.com



### Eğitim

| Derece        | Eğitim Birimi                           | Mezuniyet Tarihi |
|---------------|-----------------------------------------|------------------|
| Yüksek lisans | Gazi Üniversitesi/ Kimya Ana Bilim Dalı | Devam ediyor     |
| Lisans        | Gazi Üniversitesi / Kimya               | 2018             |
| Lise          | Elvankent Bilgi Anadolu Lisesi          | 2014             |

### İş Deneyimi

| Yıl       | Yer                  | Görev                             |
|-----------|----------------------|-----------------------------------|
| 2018-2020 | Gazi Üniversitesi    | TÜBİTAK-1001<br>117Z337 Bursiyeri |
| 2017-2018 | Bilkent Üniversitesi | Stajyer                           |

### Yabancı Dil

İngilizce

### Yayınlar

1. Yıldız, D.B., Büyüktemiz, M. And Dede, Y. (2018, 12-13 October), Quantum Chemical Analysis of Intersystem Crossing in Organic Fluorophores, *CPC-XII 12<sup>TH</sup> Chemical Physics Congress*, Safranbolu/Karabük

2. Ulusoy Ghobadi, T. G., Ghobadi, A., Buyuktemiz, M., Yildiz, E. A., Berna Yildiz, D., Yaglioglu, H. G., Dede, Y., Ozbay, E. and Karadas, F., (2020). A Robust, Precious-Metal-Free Dye-Sensitized Photoanode for Water Oxidation: A Nanosecond-Long Excited-State Lifetime through a Prussian Blue Analogue. *Angewandte Chemie International Edition*, 59(10), 4082-4090.
3. Sahibbeyli, V., Yildiz, D. B., Papir, G., Dede, Y. and Demirel, G., (2020). The Role of Molecular Structure of Phenylalanine Peptides on the Formation of Vertically Aligned Ordered Bionanostructures: Implications for Sensing Application. *ACS Applied Nano Materials*, 3(5), 4305-4313.

## Hobiler

Tiyatro, Üflemeli ve vurmali çalgılar, Eski kitap koleksiyonerliđi





*GAZİ GELECEKTİR..*