

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BİFENİL ÇEKİRDEK GRUPLU KALAMİTİK SIVI KRİSTALLERİN  
ÖZELLİKLERİNİN MM ve QM YÖNTEMLERİYLE İNCELENMESİ**

Kimyager Ümit Nazlı TÜRK TEN

**FBE Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Programında  
Hazırlanan**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

Tez Danışmanı: Prof.Dr. Zekiye ÇINAR (YTÜ)

**İSTANBUL,2006**

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ .....	iii
ŞEKİL LİSTESİ .....	iv
ÇİZELGE LİSTESİ .....	v
ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR .....	vi
ÖZET .....	vii
ABSTRACT .....	viii
1. GİRİŞ.....	1
2. SIVI KRİSTALLER.....	3
2.1 Sıvı Kristallerin Tarihçesi.....	3
2.2 Genel Bilgi.....	3
2.3 Sıvı Kristallerin Sınıflandırılması.....	6
2.4 Sıvı Kristal Fazları.....	7
2.5 Sıvı Kristallerin Yapı ve Özellik İlişkisi.....	10
2.6 Sıvı Kristallerin Çekirdek Yapısı.....	13
2.7 Sıvı Kristallerde Uç Gruplar.....	13
2.8 Sıvı Kristallerde Bağlayıcı Gruplar.....	14
2.9 Sıvı Kristallerde Düzlemsel Sübstitüentler.....	15
3. HESAPSALYÖNTEMLER.....	19
3.1 Moleküler Mekanik Yöntemleri.....	19
3.1.1 Giriş.....	19
3.1.2 Moleküler Mekanik Kuvvet Alanı.....	23
3.2 Elektronik Yapı Yöntemleri.....	25
3.2.1 Giriş.....	25
3.2.1.1 Schrödinger Denklemi.....	27
3.2.1.2 Born-Oppenheimer Yaklaşımı.....	28
3.2.1.3 Varyasyon Teoremi.....	29
3.2.1.4 Atomik Orbitalerin Doğrusal Kombinasyonu (LCAO).....	30
3.2.1.5 Hartree-Fock Alan Teorisi, HF-SCF Yöntemi.....	31
3.2.1.6 Hartree-Fock Eşitlikleri.....	32
3.2.1.7 Toplam Elektronik Enerji.....	33
3.2.1.8 Kısıtlanmış ve Kısıtlanmamış Hartree Fock.....	34
3.2.2 Yarı-ampirik Yöntemler.....	34
3.2.3 <i>Ab initio</i> Yöntemler.....	36
3.2.4 Yoğunluk Fonksiyonel Yöntemleri (DFT).....	36
3.2.4.1 Spin Polarize DFT.....	41

3.2.4.2	Değişim Korelasyon Fonksiyoneli.....	41
3.2.4.3	Gradyen Düzeltmeli Fonksiyoneller.....	42
3.2.4.4	Hibridize Hartree-Fock.....	43
3.2.4.5	Temel Setler.....	44
4.	KURAMSAL ÇALIŞMA.....	47
4.1	Giriş.....	47
4.2	Kuramsal Yöntemler.....	47
4.2.1	Moleküler Mekanik Hesaplamaları.....	47
4.2.2	Moleküler Orbital Hesaplamaları.....	47
4.2.2.1	Programların Çalışma Esası.....	47
4.2.3	Z-Matrisinin Yazılışı.....	48
4.3	Hesaplamalar.....	48
4.3.1	İncelenen Sıvı Kristal Molekülleri.....	48
5.	SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....	50
5.1	Geometrik Parametreler.....	50
5.1.1	Prototip Yapılar .....	50
5.2.2	F5CSB, Cl5CSB ve Br5CSB Moleküllerinin Geometrik Parametreleri.....	51
5.2	Toplam Enerji.....	58
5.3	Sınır Orbital Enerjileri.....	60
5.3.1	Dolu Olan En Yüksek Enerjili Orbital Enerjisi ( $E_{HOMO}$ ).....	60
5.3.2	Boş Olan En Düşük Enerjili Orbital Enerjisi ( $E_{LUMO}$ ).....	60
5.3.3	Optik ve Fotokimyasal Dayanıklılık Ölçüsü ( $\Delta E$ ).....	60
5.4	Dipol Moment.....	62
5.5	Yük Yoğunlukları.....	64
5.6	Genel Sonuç.....	66
	KAYNAKLAR.....	67
	EK1 .....	69

## SİMGE LİSTESİ

5CSB	4-n-Pentil-4'-siyanobifenil molekülü
FCSB	4-n-Pentil-4'-siyanobifenilin mono ve difloro molekülleri
CICSB	4-n-Pentil-4'-siyanobifenilin mono ve dikloro molekülleri
BrCSB	4-n-Pentil-4'-siyanobifenilin mono ve dibromo molekülleri
DFT	Yoğunluk Fonksiyonel Yöntemi
LCD	Sıvı Kristal Göstergeleri
$r_{CN}$	Siyano-karbon bağ uzunluğunda
$r_{CC}$	Siyanodaki karbon ile fenil halkasındaki karbon arasındaki bağ uzunluğu
$r_{alkilCC}$	Alkil zincirindeki karbon ile fenil halkası arasındaki bağ uzunluğu
$r_{CF}$	Karbon-flor bağ uzunluğu
$r_{CCl}$	Karbon-klor bağ uzunluğu
$r_{CBr}$	Karbon-brom bağ uzunluğu
$E_{HOMO}$	Dolu olan en yüksek enerjili orbital enerjisi
$E_{LUMO}$	Boş olan en düşük enerjili orbital enerjisi
$\Delta E$	Sınır orbital enerjileri arasındaki fark

## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Şekil 2.1 Moleküllerin a) katı b) sıvı c) sıvı kristal fazlarında ortalama dizilişi .....	4
Şekil 2.2 Yönetici vektör ve yönelimsel düzen.....	5
Şekil 2.3 Disk şeklindeki sıvı kristaller.....	7
Şekil 2.4 Moleküllerin a) isotropik b) nematik c) simektik ortamlarda dağılımları.....	8
Şekil 2.5 Simektik A fazı.....	9
Şekil 2.6 Simektik C fazı.....	9
Şekil 2.7 Kalamitik sıvı kristallerin genel yapısı.....	10
Şekil 2.8 Nematojen faz özelliği gösteren bileşik.....	12
Şekil 2.9 1,4 fenil (aromatik çekirdek birimi).....	13
Şekil 2.10 Alkil zincirinin uzamasının nematikliğe etkisi.....	13
Şekil 2.11 Sıvı kristallerde kullanılan bağlayıcı gruplar.....	14
Şekil 2.12 a),b) Flor sübstitüentinin konumunun nematik ve simektik faz üzerine etkisi.....	17
Şekil 2.13 a),b) Flor sübstitüentinin konumunun nematik ve simektik faz üzerine etkisi.....	18
Şekil 4.1 4-n-Pentil-4'-siyanobifenil (5CSB).....	48
Şekil 5.1 5CSB'in geometrik yapısı.....	53
Şekil 5.2 Şekil.5.1 5CSB mono ve difloro, kloro ve bromo türevlerinin pozisyonları.....	54

## ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1 Düzlemsel süstitüsyon olasılıkları.....	15
Çizelge 2.2 Bazı düzlemsel süstitüentlerin boyutları.....	16
Çizelge 5.1 <i>orto</i> -florobenzonitrile, <i>meta</i> -florobenzonitrile, ve <i>para</i> -florobenzonitrile ilişkin geometrik parametreler.....	50
Çizelge 5.2 <i>orto</i> -klorobenzonitrile, <i>meta</i> -klorobenzonitrile, ve <i>para</i> -klorobenzonitrile ilişkin geometrik parametreler.....	50
Çizelge 5.3 <i>orto</i> -bromobenzonitrile, <i>meta</i> -bromobenzonitrile, ve <i>para</i> -bromobenzonitrile ilişkin geometrik parametreler.....	51
Çizelge 5.4 5CSB molekülüne ait geometrik parametreler.....	53
Çizelge 5.5 F5CSB serisine ait moleküllerin geometrik parametreleri.....	55
Çizelge 5.6 Cl5CSB serisine ait moleküllerin geometrik parametreler.....	56
Çizelge 5.7 Br5CSB serisine ait moleküllerin geometrik parametreler.....	57
Çizelge 5.8 F5CSB serisinin moleküllerinin toplam enerjisi.....	58
Çizelge 5.9 Cl5CSB moleküllerinin toplam enerjisi.....	58
Çizelge 5.10 Br5CSB moleküllerinin toplam enerjisi.....	59
Çizelge 5.11 F5CSB moleküllerinin sınır orbital enerjileri.....	61
Çizelge 5.12 Cl5CSB moleküllerinin sınır orbital enerjileri.....	61
Çizelge 5.13 Br5CSB moleküllerinin sınır orbital enerjileri.....	62
Çizelge 5.14 F5CSB moleküllerinin toplam dipol moment değeri.....	62
Çizelge 5.15 Cl5CSB moleküllerinin toplam dipol moment değeri.....	63
Çizelge 5.16 Br5CSB serisinin toplam dipol moment değeri.....	64
Çizelge 5.17 F5CSB moleküllerinin yük dağılımı.....	65
Çizelge 5.18 Cl5CSB moleküllerinin yük dağılımı.....	65
Çizelge 5.19 Br5CSB moleküllerinin yük dağılımı.....	66

## **ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR**

Öncelikle bana her konuda destek olan ve sıkıntılı dönemlerimde hep yanımda olan anneme, nineme ve dedeme çok teşekkür ederim.

Lisans ve yüksek lisans kimya öğrenimim boyunca gerek bilgisiyle gerek kişiliğiyle yol gösteren ve desteğini hiç esirgemeyen çok sevdiğim Danışman Hocam Prof.Dr. Zekiye ÇINAR'a teşekkürlerimi sunarım. Tezimin hazırlığında yaşadığım sorunları çözmemde ve tezimi kısa sürede yetiştirebilmeme yardım ettiği için de kendisine ayrıca teşekkür ederim.

Tez süresince bitmek bilmeyen sorularımı sabırla yanıtlayan ve tezimin oluşumunda yaptığı katkılardan dolayı arkadaşım Araş.Gör.Murat Kılıç'a ve çalışmam sırasında gösterdikleri yakınlık ve ilgiden ötürü Yrd.Doç.Dr.Arzu Hatipoğlu, Yrd.Doç.Dr.Nevim San ve arkadaşım Yelda Yalçın'a teşekkür ederim.

Daha iyi çalışmalar yapmak ümidiyle

Ü.Nazlı TÜRKTEN

## ÖZET

Yeni sıvı kristal bileşiklerin sentezi ve mesogen moleküllerin özelliklerinin belirlenmesi, display LCD cihazlarında yaygın kullanılmalarından dolayı son yıllarda büyük önem kazanmıştır. Bu maddelerin en ilginç özellikleri küçük boyutta oluşları ve çok güce gereksinim duymamalarıdır. Sıvı kristal materyallerin makroskopik özellikleri kimyasal yapılarına bağlı olduklarından, belirli özellikler gösteren yeni maddelerin tasarımı için kuantum mekaniksel hesaplamalara gereksinim duyulmaktadır.

Bu çalışmada 4-n-pentil-4'-siyanobifenilin özelliklerini geliştirebilmek amacıyla aromatik çekirdeğe bir ve iki halojen atomu, F, Cl ve Br takılmıştır. 5CSB'nin 29 adet mono ve di süstitüe türevinin en dayanıklı konformerleri Moleküler Mekanik MMFF yöntemi ile belirlenmiştir. En dayanıklı konformerlerin geometri optimizasyonları Yoğunluk Fonksiyonel Yöntemi (DFT) ile B3LYP ve 6-31 G\* temel seti kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İncelenen tüm moleküllerin optimum geometrik parametreleri termodinamik ve elektronik özellikleri hesaplanmıştır.

Sonuçlar düzlemsel halojen süstitüentlerinin geometrik parametreler üzerinde etkisinin olmadığını, fakat incelen tüm moleküllerin termodinamik dayanıklılığını arttırdığını göstermiştir. Ayrıca düzlemsel halojen atomları moleküldeki yük dağılımını modifiye ederek, dipol momentte bir artışa neden olmuştur. Böylece eklenen halojen atomunun elektronegativitesine ve büyüklüğüne bağlı olarak, incelen mesogen moleküllerinin nematik faz dayanıklılığının artacağı sonucuna varılmıştır.

## **ABSTRACT**

The synthesis of new liquid crystalline (LC) compounds and the determination of the properties of these mesogen molecules have gained considerable attention in the last decade due to the widespread use of such materials in display devices. The most interesting features of these materials are their small size and less power use. Since the macroscopic properties of such compounds are related to their chemical structures, quantum mechanical calculations are needed in order to design new LC structures that have specific properties.

In this study, with the intention of modifying the properties of 4-n-Pentyl-4'-cyanobiphenyl (5CSB), one and two halogen atoms, F, Cl and Br are attached on the aromatic core as lateral substituents. The most stable conformer for each of the 29 mono and disubstituted derivatives of 5CSB by carrying out a conformer search by means of the molecular mechanics MMFF methods. Geometry optimizations of the most stable conformers have been performed with the Density Functional Theory DFT by the hybrid B3LYP functional by using 6-31G\* basis set. The optimum geometric parameters, thermodynamic and electronic properties of the molecules have been calculated.

The results show that the lateral substituents do not have much effect on the geometric parameters but they increase the stability of the molecules investigated. Moreover, the lateral halogen atoms modify the charge distribution causing an increase in the dipole moments. Thus, the nematic phase stability of the mesogen molecules investigated increases depending upon the electronegativities and the sizes of the attached halogen atoms.

## 1.GİRİŞ

Gösterge cihazlarında geniş kullanım alanları bulmalarından dolayı, yeni sıvı kristal yapıların sentezi son yıllarda büyük ilgi çekmektedir. Sıvı kristal moleküllerinin çoğu yapısal olarak birbirlerine çok benzemekle birlikte, her molekülün özelliklerini belirleyen yapı taşı grupların dizilişi farklıdır. Mesogen moleküllerinin özelliklerine ilişkin eldeki deneysel bilgi son derece sınırlıdır.

Sıvı kristal yapıların başlıca araştırma alanları; yeni sıvı kristal moleküllerin sentezi ve moleküler yapı-sıvı kristal özellik ilişkisinin ortaya çıkarılmasına yöneliktir.

Elektrostatik etkileşimler mesogenik sistemlerde çok büyük rol oynarlar. Örneğin, birçok değişik simetik fazın ortaya çıkmasına neden olurlar. Simetik  $A_1$ ,  $A_2$  ve  $A_d$  fazlarındaki moleküler düzenlenme farklılıkları moleküler dipol etkileşimleri ile açıklanır (De Jeu, 1992).

Moleküllerdeki yük dağılımlarının, ferroelektrik, anti-ferroelektrik ve ferri-elektrik simetik fazların ortaya çıkışında önemli rollerinin olduğu düşünülmektedir. Moleküler polarlık esnek (flexo)-elektrik ve ferro-elektriklik gibi davranışların ortaya çıkışına neden olur (Kim vd.,1995).

Deneysel yöntemler genellikle molekülün toplam dipol momenti hakkında bilgi verirler. Fakat yük dağılımları ile ilgili bilgi edinilemez. Sonuçta deneysel yöntemler ile lokal elektrostatik etkileri açıklamak mümkün değildir (Eikelschulte vd.,2000).

Teorik hesaplamaların en büyük avantajı, molekülün yapısı, dipol momenti, bağ açısı, oluşum ısısı, iyonizasyon potansiyeli ve bağ uzunlukları gibi özelliklerin tek bir hesaplama yapılarak bulunulabilmesidir (Stewart,1990).

Alkilsiyano-bifeniller, 1972 yılında Gray ve arkadaşları tarafından keşfedilmiştir. Bu maddeler gösterge cihazlarında kullanılan ilk maddelerdir. Ergime noktaları çok düşüktür. Nematik faz dayanıklılıkları ise oldukça yüksektir. Uç bir siyano grubu ile konjugasyonda bulunan bir aromatik halkanın olması pozitif bir dielektrik ve oldukça yüksek bir anisotropiye neden olur (Bremer, Tarumi 1993).

Alkilsiyano-bifeniller için kullanılacak en uygun kuantum kimyasal yöntemi belirlemek için, en dayanıklı konformerlerin geometri optimizasyonları yarı-ampirik AM1 ve PM3, ab initio Hartree-Fock HF/3-21G ve HF/6-31G\* ve Yoğunluk Fonksiyonel Yöntemi DFT/B3LYP/6-31G\* olmak üzere değişik yöntem ve temel setlerle gerçekleştirilmiş ve DFT/B3LYP/6-31G\* hesaplamaları, ab initio HF ve yarı-ampirik yöntemlere kıyasla daha

güvenilir sonuçlar vermiştir (Kılıç, 2005).

Bu çalışmada, 4-n-pentil-4'-siyanobifenilin molekülünün değişik konumlarına flor, klor ve brom düzlemsel yan grupları eklenmiş; geometrik parametreleri, termodinamik ve elektronik özellikleri Yoğunluk Fonksiyonel Yöntemi DFT/B3LYP/6-31G\* ile incelenmiştir. Çalışma sonuçları, farklı konumlardaki halojen süstitüentlerinin, sıvı kristal yapıya olan etkisini göstermektedir.

## 2. SIVI KRİSTALLER

### 2.1 Sıvı Kristallerin Tarihçesi

Araştırmacılar, 1850 ile 1888 yılları arasında kimya, fizik, biyoloji ve tıp alanlarında bazı maddelerin ergime noktalarına yakın sıcaklıklarda değişik davranışlar sergilediklerini gözlemlemişlerdir. Örneğin; W. Heinz 1850'de stearinin 52 °C'de katıdan bulanık sıvıya geçtiğini, 58 °C'de opak sıvıya dönüştüğünü ve 62.5 °C'de berrak sıvı olduğunu belirtmiştir. Avusturyalı botanikçi Friedrich Reinitzer 1888'de bitkilerde kolesterolün biyolojik fonksiyonunu incelerken kolestiril benzoat adlı organik maddenin iki farklı ergime noktası olduğunu tespit etmiştir. F. Reinitzer, bu maddenin 145.5 °C'de katı fazdan bulanık bir sıvıya dönüştüğünü ve sıcaklığın artması ile bu bulanık sıvının 178.5 °C'de berrak bir sıvıya dönüştüğünü gözlemlemiştir. Lehmann, bulanık görümlü ara fazın, kolestiril benzoatın, kristale benzer molekül yapıya sahip alanlar içerdiğini göstermiştir. Maddenin bu yeni fazı kristal sıvı faz olarak adlandırılmıştır (Collings ve Hird, 2001).

Sıvı kristaller bilimsel ve teknolojik olarak maddenin önemli bir fazıdır. Birçok bileşikte kararlı bir faz olarak bulunmaktadır. Bu gelişme son 40 yılı kapsamaktadır. 1970' ler ve 1980' lerde sıvı kristaller ile yapılan araştırmalarda artış olmuştur. Günümüzde sıvı kristaller günlük yaşamımızın bir parçası haline geldiler. Saatlerde, hesap makinelerinde, bilgisayar ve televizyonlarda kullanılmaya başlandılar. En büyük avantajları ise düşük enerji tüketimi ve küçük boyutta oluşlarıdır.

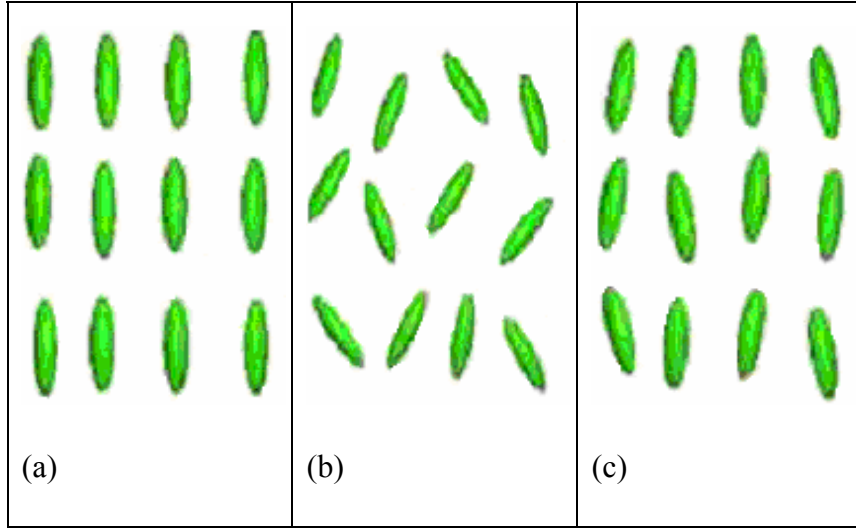
### 2.2. Genel Bilgi

Sıvı kristaller, klasik olarak bir katının ergimesi sırasında pozisyon ve öteleme düzeninin bozulması ile yönelimsel düzenlenmenin bozulması arasında meydana gelen bir yapı olarak tanımlanmaktadır (Demus, 1998).

Yoğunlaşmış fazlar grubunda olan katı ve sıvıların en önemli farkları; katıda moleküllerin düzenli oluşu, sıvıda ise böyle bir düzenin olmayışıdır. Katılardaki bu düzen yere ve yöne göre olabilir. Moleküller hem kristal şebekesinde belli noktalarda yer alırlar, hem de moleküler eksenleri belirli bir yöne doğru olur. Sıvılarda ise moleküller buldukları kap içerisinde düzensiz olarak hareket ederler ve bu hareketleri sırasında moleküler eksenleri her yönde olabilir.

Sıvılarda moleküller birbirinden uzaktadır. Eğer moleküller bir araya gelirse, aralarındaki etkileşimden dolayı bir düzenleniş gözlenir. Ayrıca sıvı molekülleri katı moleküllerin aksine her yöne hareket ederler. Sıvı ve katı kristallerin özelliklerini birlikte taşıyan fazlara sıvı

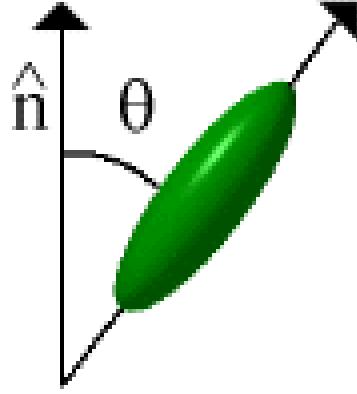
kristaller denilmektedir. Sıvı kristal fazdaki moleküller daha çok sıvılardaki moleküllerin hareketlerine benzer şekilde hareket ederler. Bununla birlikte az miktarda yönelimsel ve yerel düzen oluştururlar. Ama sıvı kristaldeki düzen katı bir kristaldekinden çok daha azdır. Sıvı kristaldeki moleküller, hareketleri sırasında bazı yerlerde daha uzun kalabilirler veya moleküler eksenleri çoğunlukla belirli bir yöne doğru olabilir. Bir katı kristalin düzeninin ölçüsü ergime ısısıdır. Bu değer yaklaşık olarak 250 J/g.'dır (Collings ve Hird, 2001).



Şekil 2.1 Moleküllerin a) katı b) sıvı c) sıvı kristal fazlarında ortalama dizilişi (1)

Şekil 2.1 de katı, sıvı kristal ve sıvı fazlarında moleküllerin ortalama dizilişi gösterilmiştir. Sıvı kristal fazların yönelimsel düzeni mükemmel değildir. Sıvı kristalin belirli bir bölgesi incelenecek olursa, burada moleküllerin düzenlenişleri arasında büyük farklar olduğu görülür. Fakat, yine de moleküllerin çoğunun düzenlendiği belirli bir yön vardır. Ortalama moleküler düzenleme  $n$  ile gösterilen ve “yönelimsi düzen vektörü” denilen bir birim vektör ile gösterilir. Bu özel bir vektördür,  $n = -n$  olması vektörün  $180^\circ$  dönmesinin bir simetri işlemi olduğunu, sıvı kristalin tüm fiziksel özelliklerinin bu işlem sonucunda aynı kaldığını gösterir.

Mükemmel bir kristal için yönelimsel düzen birdir. Sıvı kristalin yönelimsel düzeni için tipik değerler 0.3 ile 0.8 aralığındadır. Kinetik moleküler hareketin sonucu olarak yönelimsel düzen parametresi sıcaklığa bağlı bir fonksiyon olarak kullanılır (Collings ve Hird, 2001).



Şekil 2.2 Yönelimsel düzen vektörü ve yönelimsel düzen (1)

Sıvı kristalleri sıvılardan ayıran bir fark; az bir miktarda da olsa moleküllerin içindeki düzendir. Bu düzen sıvıların isotropisini (tüm yönelerin eşdeğer olmasını) yok eder ve anisotropiyi (tüm yönelerin eşdeğer olmaması) üretir. Katılar ya isotropik ya da anisotropik olabilirler. Örneğin kübik simetri gösteren katılar isotropik, diğer olası tüm simetrisini gösteren katılar ise anisotropiktir. Sıvı kristaller sıvı olduklarından, akışkan karakterinde anisotropi gösterirler. Değişik türde moleküller sıvı kristalleri meydana getirmektedirler. Bunların ortak özelliği anisotropik olmalarıdır. Bununla birlikte sıvı kristallerin, bir molekül eksenini diğer ikisinden oldukça farklı olup, şekilleri farklı olabilir. Bazı durumlarda da moleküllerin farklı kısımları çok farklı çözünürlük özellikleri gösterirler. Anisotropik moleküller arasındaki etkileşim yönelimsel ve bazen de yerel düzeni destekler. Sıvı kristalleri oluşturan moleküllere genellikle mesogen denir. Sıvı kristallerin sıvı ve katı durum arasında buldukları ekstra fazlarına sıvı kristal fazları veya mezofazlar denir (Collings ve Hird, 2001).

Sıvı kristallerde; moleküllerin pozisyonları düzensizdir, ama yönelimleri istenilen doğrultudadır. Bu özellik herhangi bir dış etkene gerek kalmadan gözlenir. Bununla birlikte, laboratuvar koşullarında elektrik alan uygulanması ile istenilen doğrultudaki dizilim elde edilir. Sıvı kristallerdeki bu dizilim; onların ilginç özelliklerinin olmasını ve teknolojide kullanışlı olmalarını sağlar. Örneğin göstergeli cihazlarda kullanılırlar. Sıvı kristal göstergelerde sıvı moleküllerinin optik özelliği, elektrik alanının uygulanıp, uygulanmamasına bağlıdır. Tipik bir cihazda, sıvı kristal tabakası birbiri ile  $90^\circ$  lik açı yapan iki polarizatörün arasındadır. Sıvı kristalin seçilmesinin nedeni, dönebilme özelliğine sahip oluşudur. Bu dönebilen faz; birinci polarizatörden geçen ışığı yeniden yönlendirir, onun ikinci polarizatörden geçirilmesini sağlar ve inceleme yapan kişiye geri yansıtılır. Bu şekilde cihaz ekranı aydınlık görünür. Sıvı kristal tabakasına elektrik alanı uygulandığında tüm mesogenler dizilir ve artık dönme gözlenmez.

Dizilimin gerçekleştiği aşamada mesogenler ışığı yeniden ynlendirmezler. Böylece birinci polarizatrde polarize edilen ışık, ikinci polarizatrde absorbe edilir ve tüm cihaz ekranı karanlık olur. Bu Şekilde elektrik alanı; ekranın aydınlığının ve karanlığını kumanda eden bir piksel anahtarını gibi uygulanabilmektedir. Renkli sıvı kristal sistemlerinde de aynı teknik kullanılmaktadır. Bunlarda renkli filtreler kırmızı, yeşil ve mavi pikseller oluşturmak için kullanılır.

### **2.3. Sıvı Kristallerin Sınıflandırılması**

Termotropik sıvı kristaller sıvı kristallerin önemli bir bölümünü oluştururlar. Belirli maddelerin katı kristallerinin kısmi ergimelerinden oluşurlar. Bunlar basit bileşenleri içerirler ve çoğu bilinen organik bileşiklerdir. Bu maddeler; yüksek sıcaklıklarda isotropik sıvı ve düşük sıcaklıklarda kristal katılardır .

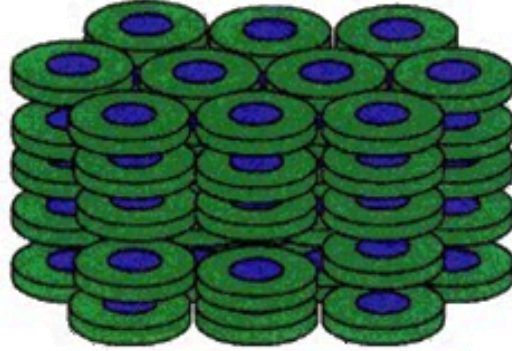
Termotropik bir sıvı kristal fazı; bazı maddelerde katı ve sıvı haller arasındaki bir sıcaklık aralığında meydana gelir. Bu sıcaklık aralığında madde, hem sıvı hem de katıların özelliklerinden bazısına sahiptir. Sıvı kristal; bir sıvı gibi akışkan olup, optik ve elektromanyetik karakter taşıyan bir katı gibi anisotropiktir (Sage, 1990).

Termotropik sıvı kristaller, enantiotropik ve monotropik sıvı kristaller olmak üzere ikiye ayrılırlar. Enantiotropik sıvı kristallerde; sıvının sıcaklığının düşürülmesi veya katının sıcaklığının arttırılması ile sıvı kristal hale dönüşebilirler. Monotropik sıvı kristallerde ise sıvı kristal hale dönüşüm; sadece katının sıcaklığının artmasından veya sıvının sıcaklığının düşmesinden oluşur. Ama ikisinden birden olmaz. Termotropik mesofazlar genellikle moleküller arasındaki anisotropik dispersiyon kuvvetleri ve yığılmalar arası kuvvetlerden oluşur.

Kalamitik ve diskotik sıvı kristallere aynı zamanda termotropik sıvı kristaller de denir. Sıvı kristal fazları meydana getiren başlıca molekül çeşidi ubuk Şeklindeki moleküldür. Bu tip maddelere kalamitik sıvı kristaller denir ve bunların birçok değişik fazları olabilir. Bunlarda önemli olan molekülün en azından belli bir uzunlukta rijit olması ve yönelimsel düzenlemeyi oluşturacak uzun bir Şekli korumasıdır. Genelde bu tür moleküller iki ya da daha fazla sayıda birbirlerine doğrudan veya rijit bağlayıcılar ile bağlanmış halkalı yapılar içerirler. Ayrıca bunların sonunda uzun bir hidrokarbon zinciri bulunur.

Diskotik sıvı kristaller uzun yan zincirlerle yassı disk Şeklindeki moleküller olarak tanımlanırlar ve bunlar üç sınıfa ayrılırlar: Nematik, kolumnar ve kiral nematik diskotik sıvı kristaller. Disk Şeklindeki moleküller kolonlarda paketlenmiş olarak bulunurlar. Bunlar

kolonlarda düzenli veya rastgele dağılmışlardır. Optikçe anisotropi ve nematik yapı sergilerler. Moleküller dışarıdan elektrik veya magnetik alan uygulandığında dizilirler.



2.3 Disk şeklindeki sıvı kristaller (2)

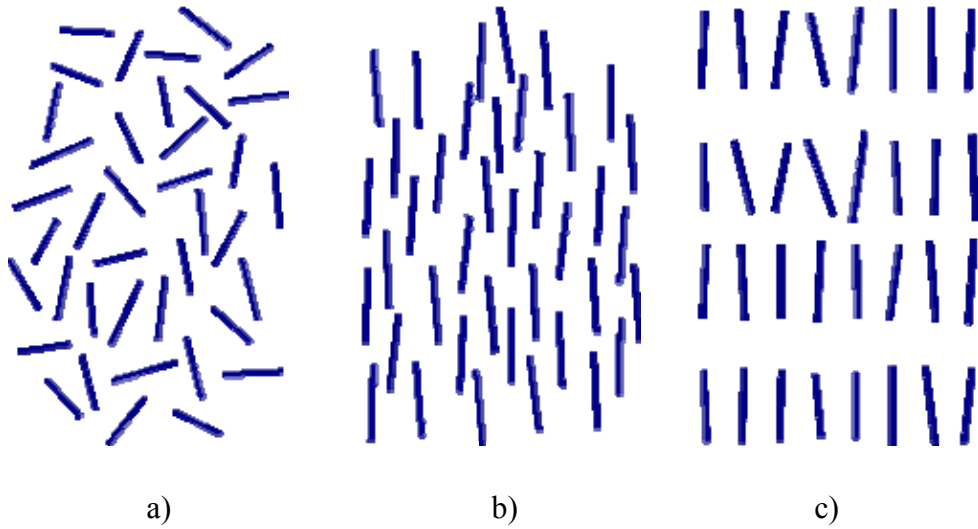
Disk şeklindeki moleküllerin; molekül eksenlerinden biri diğer ikisine göre oldukça kısadır. Bu tür bileşiklere, diskotik sıvı kristaller denir. Bunlarda molekül merkezlerinde rijitlik olmalıdır. Tipik bir diskotik sıvı kristal molekülünün çekirdeği benzene, trifenile benzer ve 6 veya 8 adet karbon içeren yan zincirleri ise kalamitik sıvı kristal moleküllerine benzer. Saf bileşikler veya bileşiklerden oluşan karışımlar termotropik sıvı kristallere girerler. Bir grup molekül ise sadece bir çözücü ile karıştırıldığında sıvı kristal özellik gösterir. Bu tür maddeler için sıvı kristalin dayanıklılığını, sıcaklıktan daha çok çözeltinin konsantrasyonu belirler. Bu maddeleri termotropik sıvı kristallerden ayırmak amacıyla liyotropik sıvı kristaller denmiştir (Collings ve Hird, 2001).

#### 2.4 Sıvı Kristal Fazları

Sıvı kristal fazları, nematik düzen ve simektik düzene göre başlıca iki gruba ayrılırlar. Nematik fazda moleküller serbestçe her yöne hareket ederler ve yerel düzen yoktur. Ama moleküller ortalama olarak uzun eksenlerine paralel olarak kalırlar. Simektik fazda ise; bir takım yapısal değişimler görülebilir ve bir doğrultuda yönelimsel düzen görülebilir. Bazı simektik fazların birden fazla doğrultuda düzenleri vardır. En basit simektik faz Simektik A fazıdır. Simektik A; moleküllerin paralel veya dik olarak yönlendikleri tabakalı bir yapıdır. Simektik A ve simektik C fazlarında; tabakalar içinde yerel düzen olmadığı için moleküller tabakalar içinde serbestçe dolaşırlar. Diğer tüm simektik fazlarda olduğu gibi; moleküllerin tabakalar arasında dolaşımı daha az serbesttir. Bu simektik fazlara sıvıların iki boyutlu yığını denilebilir ve tabakalar arasında kristal gibi davranırlar. Bazı simektik fazlarda; tabaka ile yönelimsel düzen vektörü ile yaptığı bükülme açısı bir tabakadan diğerine farklılık gösterir. Ayrıca herbir tabakadaki moleküllerin birleşmesi de farklılık gösterebilir.

Simektik A fazının özelliğini gösteren maddeler daha düşük sıcaklıkta sıklıkla Simektik C fazı özelliğini sergilerler. Bu fazda moleküller tabakada aynı rastgele düzene sahiptirler, ama tabakaya dik olarak bağlı bükülürler. Bükülme açısı normalde düşen sıcaklıkla yükselir. Diğer simektik fazlar daha fazla kristaldirler ve bu özelliklerinden dolayı tabakalarda bir kısım yerel düzen de göstermektedirler

Nematik faz simektik fazdan sonra ikinci bir grubu oluşturur ve optikçe tek eksenlidir. Bunlarda yönelimsel düzen gözlemlenmektedir. Ayrıca moleküllerde kalıcı dipol moment olabilir ve  $n = -n$  dir



Şekil 2.4 Moleküllerin a) isotropik b) nematik c) simektik ortamlarda dağılımları (2)

Nematik sıvı kristal fazı değişik sıvı kristal fazları içinde teknolojik olarak en önemlisidir. Nematik sıvı kristal fazı ticari olarak sıvı kristal göstergelerde kullanılmaktadır. Öte yandan, simektik kristal fazın ticari uygulama alanı çok azdır. Bununla birlikte kiral simektik C fazının ilerleyen zamanda ticari olarak kullanımı beklenmektedir. Bunların kullanım alanı hızlı açılıp kapanma özelliğine sahip gösterge üniteleri olacaktır.

Kalamitik sıvı kristallerin nematik fazı en basit sıvı kristal fazdır. Bu fazda moleküllerin yönelimsel düzenleri vardır fakat yerel düzenleri yoktur. Kalamitik sıvı kristallerin başlıca iki ayrı fazı daha vardır. Bunlarda nematiklerin yönelimsel düzenine ek olarak yerel düzen de vardır. Ayrıca ağırlık merkezleri tabakalar halinde düzenlenmiştir. Eğer yönelimsel düzen vektörü tabakalara dik ise, bu tabakaya simektik A denir. Eğer yönelimsel düzen vektörünün yaptığı açı  $90^\circ$  den farklı ise bu tabakaya Simektik C denir. Simektik A ve Simektik C fazlarına benzer fazlar bulunmuştur ve bunlara simektik sıvı kristaller denilmiştir. Tabaka düzleminde bazıları hegzagonal ve bazıları ise dikdörtgen düzen oluştururlar.

Kiral disk şeklindeki moleküller kiral fazlar meydana getirirler. Yönelimsel düzen vektörü açısından bu fazın yapısı, çubuk şeklindeki moleküllerin kiral nematik fazları ile aynıdır. Yani vektör kendisine dik olan vektör etrafında bir heliks meydana getirecek şekilde döner. (Collings ve Hird, 2001).



Şekil 2.5 Simektik A fazı (1)



Şekil 2.6 Simektik C fazı (1)

Kolesterik veya kiral nematik sıvı kristal fazda; bir kiral merkez içeren nematik mesogenik moleküller birleşmiştir. Oluşan moleküller arası kuvvetler, moleküllerin birbiri ile az bir açı yaparak dizilimin oluşmasını sağlarlar. Kolesterik mesofazın en önemli özelliği heliks adıdır. Heliks adımı  $p$  ile gösterilir ve yönelimsel düzen vektörünün heliks bir dönüş yapabilmesi için alınan mesafedir. Kiral nematik fazın oluşturduğu bu heliks yapının,  $p$  boyuna eşit olan dalga boyundaki ışığı seçerek yansıtma özelliği vardır. Heliks adımının eşit olduğu görünen spektrumdaki ışığın dalga boyu renk olarak yansıtılmaktadır. Bu etki sıcaklığa bağlıdır. Bu sıvı kristallerin değişik karışımları genellikle sıcaklık değişimine geniş bir aralıkta karşılık verebilen sensörlerin yapımında kullanılır. Bu sensörlerin uygulama alanı; sıklıkla sıcaklığa hassas filmlerin oluşturulmasında kullanılan termometrelerdir (Collings ve Hird, 2001).

Liyotropik sıvı kristallerde bir çözücünün eklenmesiyle sıvı kristal fazı oluşur. Bu sıvı

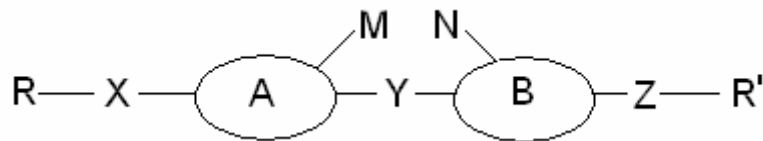
kristaller; bir uçtaki bir hidrofobik grupla diğer uçtaki hidrofilik grubu birleştirirler. Liyotropik sıvı kristallerin iki önemli sınıfı sabunlar ve fosfolipidlerdir (Wang ve Zhou, 2004). Liyotropik sıvı kristal fazları kalamitik ve diskotik sıvı kristallerden farklıdır. Düşük konsantrasyonlarda genellikle miseller meydana gelir. Bu yapılarda yönelimsel düzen, bazen de moleküllerin yerel düzeni bulunur. Fakat oluşan misellerin bir düzeni yoktur. Yüksek konsantrasyonlarda yapı değişir, misellerin kendileri de bir düzen oluşturabilirler. Bu anisotropik miseller çözücü içinde; termofilik fazlarda kristal moleküllerin düzeni gibi düzen oluştururlar (Collings ve Hird, 2001).

Sıvı kristaller; ana zincirlerinin ya da yan zincirlerinin yapısal düzenlenmeleriyle polimerlerden de elde edilebilirler. Bunlar çözücüsüz elde edilebilirler ve polimerik sıvı kristaller olarak adlandırılırlar (Demus vd., 1998).

Polimerlerin oluşturduğu sıvı kristal fazların en çok görüleni nematik ve simektik olanlardır. Bunların meydana getirdiği düzen, küçük moleküllerin nematik ve simektik fazlarda meydana getirdiği düzen ile aynıdır. Polimerin bazı bileşikleri kiral ise; kiral nematik ve kiral simektik fazlar da oluşabilir. Dikkat edilmesi gereken diğer bir nokta da; çoğu polimerlerde kristal faz yerine camsı geçiş fazının bulunmasıdır. Camsı fazın düzeni kristal faz düzenine çok benzer (Collings ve Hird, 2001).

## 2.5 Sıvı Kristallerin Yapı ve Özellik İlişkisi

Çubuk şeklindeki (kalamitik) sıvı kristal maddelerinin yapıları; belirli sıcaklıktaki belirli sıvı kristal fazlardan oluşturulabilir. Günümüzde sentezlenmiş olan sıvı kristal maddelerin çoğu birbirine benzemesine rağmen, içerdikleri yapısal grupların çeşit ve sayıları farklı olduğundan özellikleri birbirinden farklıdır. Bu nedenle sıvı kristal maddelerin sentezinde istenilen özellikte maddeler elde edebilmek için büyük özen gösterilmelidir. Maddenin istenilen molekül yapısının oluşturulmasında; istenilen sıcaklıkta istenilen sıvı kristal fazın oluşumu yeterli olmaz. Maddenin uygulama için uygun fiziksel özelliklere sahip olması gerekir. Sıvı kristallerde yapı özellik ilişkisinin bilinmesi önemlidir. Sıvı kristallerin oluşumu ve sentezinde bu bilgi kullanılmaktadır.



Şekil 2.7 Kalamitik sıvı kristallerin genel yapısı

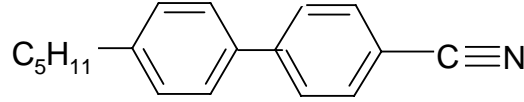
Şekil 2.7 kalamitik sıvı kristal maddenin yapısını göstermektedir. A ve B çekirdek birimleri olup, bağlayıcı grup olan Y ile bağlanmıştır. Bununla birlikte, sıklıkla doğrudan bağlanırlar. R ve R' uç zincirleri; çekirdeğe X ve Z grupları ile bağlanabildikleri gibi, genellikle çekirdeğe doğrudan bağlanırlar. M ve N süstitüentleri genellikle sıvı kristallerin fiziksel özelliklerini değiştirip, uygulamada özelliklerini arttırmak için kullanılırlar. Genel yapıda kullanılan bu birimler ve kombinasyonları bileşiğin göstereceği fiziksel özellikleri ve sıvı kristal faz çeşidini belirler. Molekül yapısındaki anisotropiyi sağlamak için belirli bir rijitlik gerekir. Bu nedenle yapının ana çekirdeği birbirine doğrusal olarak bağlanmış halka sistemi (A ve B) ile sağlanır. Genelde halkalar aromatik ya da 1,4-trans-sikloheksil gibi alisiklik yapıda olabilir. Halkalar birbirlerine doğrudan bağlı olabildikleri gibi doğrusal bir Y grubu yardımı ile de bağlanabilirler (-CO<sub>2</sub>, -C≡C-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-). Bu çekirdek yapı tek başına sıvı kristal fazı meydana getirmeye yeterli değildir. Düşük bir ergime noktasının olması ve yapıyı dayanıklı bir hale getirmek için bir esneklik gerekir. Bu esneklik de genellikle bir alkil veya alkoksi grubu içeren uç süstitüentler ile sağlanır. Bazen uç zincirler -CH<sub>3</sub> gibi polar olmayan ya da -CN, -F, -CF<sub>3</sub> gibi polar olan dallanmış yapıda olabilirler. Düzlemsel süstitüentler ise fiziksel özellikleri geliştirebilmek için konulur (F, Cl, CN, CH<sub>3</sub> gibi). Flor, hem küçük oluşu hem de elektronegativitesi bakımından kullanılmaya en uygun süstitüenttir.

Sıvı kristal maddeler genelde hem teknolojik açıdan büyük önemi olan nematik fazı, hem de simektik fazı meydana getirebilirler. Genellikle pek çok yapısal özellik iki fazın da ortaya çıkmasına neden olur. Fakat genel bir kural olarak, oldukça kısa uç zincirler, uzunluğuna polarizabilitesi olan bir çekirdek ile birlikte kullanıldığında nematik faz ortaya çıkar. Uzunlamasına polarizabiliteyi sağlamak için çekirdek mümkün olduğunca kısa tutulur ve konjugasyon yapabilecek bağlantı grupları kullanılır. Nematik faz oluşturan uç gruplar kararlılıklarına göre şu şekilde sıralanabilir;



Benzer yapısal özellikler simektik mesofazın oluşumu için de kullanılabilir. En yaygın simektik faz S<sub>A</sub> fazıdır ve belki de en düzensiz fazdır. S<sub>C</sub> fazla düzensiz oluşundan ötürü yine en yaygın fazdır. Birçok madde birkaç değişik simektik faz gösterir. Bununla birlikte; birçok simektik madde de yüksek sıcaklıkta nematik faz özelliği gösterir. Simektik fazlar tabakalı bir yapıya sahiptir ve nematik fazlardan daha düzenlidirler. Bundan dolayı, simektik bir fazı oluşturabilmek için molekül yapısının düzlemsel moleküller arası etkileşimler oluşturmaya elverişli olması gerekir. Bu koşullarda simektik molekül yapısı tercih edilir. Aromatik veya

tümü alisiklik çekirdeğe takılı iki uç alkil/alkoksi zincirinin tabakasal bir yapı oluşturması ile simetik fazlar oluşur. Eğer simetik fazların düzeni için yapısal koşullar sağlanmazsa, nematik faz oluşumu gözlenir.



Şekil 2.8 Nematojen faz özelliği gösteren bileşik

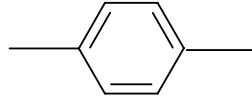
Birçok bileşiğin nematik faz özelliği gösterdiği bilinmektedir. Bu maddelerden bazılarında Şekil 2.8’de gösterilen bileşikte olduğu gibi nematojen denir. Bunlarda mesofaz olarak sadece nematik faz gözlenir. Bu bileşikler gibi olan diğer bileşikler ise yüksek sıcaklıklarda nematik faz, düşük sıcaklıklarda simetik mesofaz gözlenir. Maddelerin yapısına bağlı olarak; kalamitik sıvı kristal fazları (nematik ve simetik) değişim gösterebilir. Tüm farklı mesofazlarda, nematik sıvı kristal en yaygın gözlenendir. Nematik faz özelliği gösteren birçok maddenin sentezinde farklı amaçlar söz konusudur. İlk amaç; yapısal özelliklerin ve değişik kombinasyonların yapısal özelliklerinin erime noktasına, dayanıklılıklarına etkilerinin bilinmesidir. İkinci nedeni; birçok nematik sıvı kristal fazın birçok fiziksel özelliklerinin değerlendirilmesi ve sonuçların yapıyla ilişkilendirilmesidir. Üçüncü olarak; nematik maddelerin karışımlarının formüle edilip, uygulama alanlarında değerlendirilmesidir (gösterge cihazları gibi). Nematik sıvı kristallerin mezomorfik ve fiziksel özellikleri ve uygulama alanlarındaki kullanımı, kendisini oluşturan kimyasal yapıya bağlıdır. Nematik faz dayanıklılığı  $T_{N-I}$  değeri nematik fazın en yüksek sıcaklığıdır.

Sıvı kristal fazları birçok değişik moleküllerden oluşur ve bu da yapılarında farklılık yaratır. Molekül şekilleri karmaşık olmasına rağmen, genellikle çubuk şeklinde olanları veya disk şeklinde olanları tercih edilir. Örneğin değişik açılarda dizilmiş birkaç benzen halkasına sahip olan molekülün şekli çubuk şeklinde olmaktan oldukça uzaktır. Molekülün yapısındaki uzunluğun genişliğe oranı önemlidir. Sıvı kristal fazları oluşturan tüm bilinen moleküller asimetrik şekildedir. Bazıları uzun, rijit ve çubuk şeklinde ve bazıları da düz ve disk şeklindedir. Sıvı kristal fazları oluşturan diğer bir grup molekülde ise silindirik simetri yoktur. Bu sistemler bir veya daha fazla sıvı kristal faza sahip olabilir.

Kiral moleküller heliksal yapıda mesofazlar oluşturabilirler. Ayrıca mevcut mesofazların özelliklerini modifiye etmek için kiral moleküller eklenebilir (Collings ve Hird, 2001).

## 2.6 Sıvı Kristallerin Çekirdek Yapısı

Sıvı kristal maddenin en temel yapısal özelliği çekirdeğidir. Çekirdek doğrusal olarak bağlanmış halka birimlerinden oluşan rijit birimdir. Çekirdek sıklıkla halkalara bağlı bağlayıcı gruplar ve düzlemsel süstitüentler içerir. Kalamitik sıvı kristallerin çoğu aromatik halka içerir ve genellikle sentezi kolay olduğu için 1,4-fenil halkası seçilir.

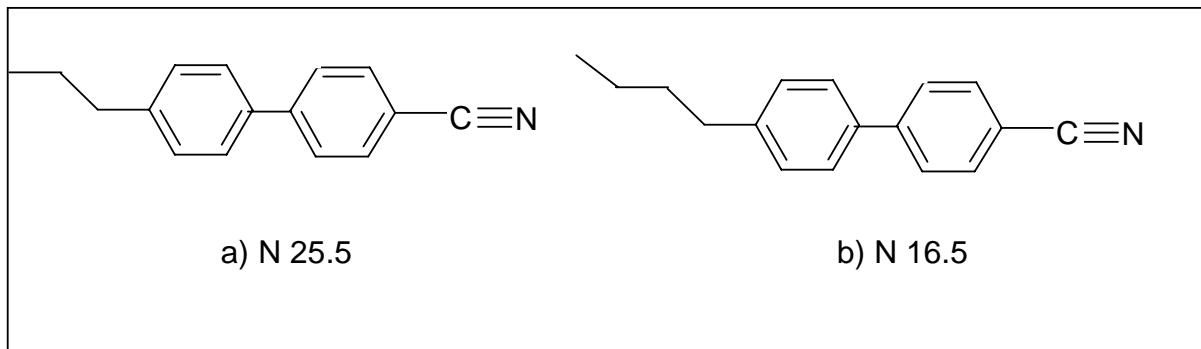


2.9 1,4 fenil (aromatik çekirdek birimi)

Terminal siyano grubu bulunan ve konjugasyonun olduğu aromatik çekirdek; pozitif dielektrik anisotropiye ve bunun sonucu yüksek optik anisotropiye sahiptir. Viskoziteleri düşük olup, kimyasal ve fotokimyasal olarak dayanıklıdır. Bu maddeler saat ve hesap makinesi göstergelerinde kullanılmaktadırlar (Collings ve Hird, 2001).

## 2.7 Sıvı Kristallerde Uç Gruplar

Şekil 2.7' den de görüldüğü gibi; sıvı kristallerde her zaman uç gruplar kullanılır. Çok sayıda değişik uç gruplar kullanılabilir. Bunların en önemlileri; küçük ve polar bir süstitüent veya alkil ya da alkoksi gibi uzun ve düz bir hidrokarbon zinciridir. Uzun alkil veya alkoksi zincirleri katı çekirdek yapısına esneklik sağlarlar. Alkil /alkoksi zincirleri moleküler yönelmeleri dayanıklı hale getirirler. Polar gruplar moleküller arası çekme kuvvetlerine neden olurlar ve moleküler yönelmeyi dayanıklı hale getirirler. Uç grupların seçimi, spesifik sıvı kristal fazın oluşumu için çok önemlidir (Collings ve Hird 2001).



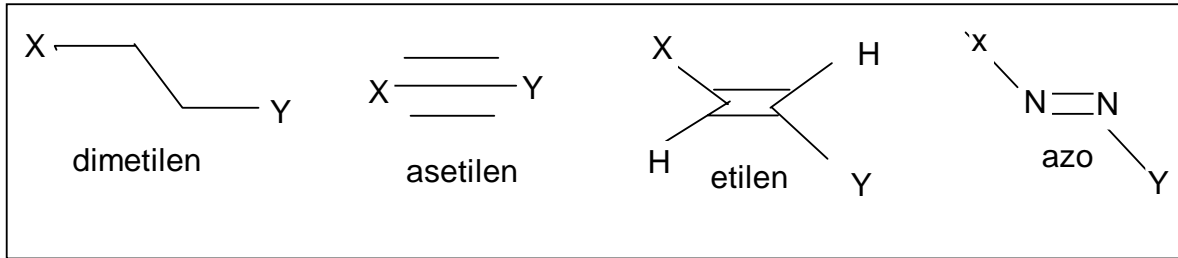
Şekil 2.10 Alkil zincirinin uzamasının nematikliğe etkisi

$T_{N-I}$  değerlerinde tek-çift etkisi gözlenir. Buna göre, tek üyeli zincirlerde çift üyeli zincirlerden daha yüksek  $T_{N-I}$  değeri oluşur. Bunun nedeni ekstra karbon atomu ile daha

elverişli olan tüm trans konformasyona geçilerek doğrusal yapıdan sapmadır. Şekil 2.9 daki bileşiklerde yapının doğrusallığından sapma  $T_{N-I}$  değerinin düşmesine ve bunun sonucu olarak da ergime noktasının düşmesine sebep olur. Uç zincirin uzunluğu arttıkça, simetlikliğe eğilim artar ve nematik faz yok olur.

Nematik maddelerin fiziksel özellikleri uç birim seçiminden etkilenir. Polar bir uç grup olan siyano grubu pozitif dielektrik anisotropiye neden olur. Öte yandan apolar alkil zinciri nötraldir. Uç gruplardaki sterik etki ve polarite maddenin viskozitesini etkiler. Uzun uç zincirler ve dallanmış uç zincirler; sterik engellemeden dolayı viskozitenin artmasına neden olur. Alkoksizincirindeki ve karbonil grubundaki polar oksijen viskoziteyi artırır. Çekirdek yapısına bağlı fiziksel özellikler de uzun zincirler tarafından seyreltilmiş olur. Bu nedenle optikçe yüksek anisotropi isteniyorsa, alkil zincirleri mümkün olduğunca kısa tutulmalıdır. Aromatik çekirdek ile konjugasyon oluşturan polar gruplar yüksek anisotropiyi oluştururlar. Örneğin siyano grubu alkil zincirinden daha fazla anisotropiye neden olur (Collings ve Hird).

## 2.8 Sıvı Kristallerde Bağlayıcı Gruplar



Şekil 2.11 Sıvı kristallerde kullanılan bağlayıcı gruplar

Şekil 2.11 da görüldüğü gibi bağlayıcı gruplar normalde çekirdeğin bir tarafını diğer tarafa bağlayan gruplardır. Bazen de uç zincirleri çekirdeğe bağlarlar. Sıvı kristal fazın oluşumu için bağlayıcı gruplar çekirdeğin doğrusallığını korumalıdır ve yapının diğer taraflarına da uygun olmalıdır. Bağlayıcı gruplar; sıvı kristal fazın dayanıklılığının artması ve molekül çekirdeğinin daha uzun, polar, anisotropik olması için kullanılırlar. Böylece ergime noktası yükselir ve sıvı kristal faz aralığı genişler. Bağlayıcı grup içeren maddelerin sentezi genellikle daha kolaydır. En çok kullanılan bağlayıcı gruplar  $-N\equiv N-$  ve  $-CH=N-$  dir. Bu bağlayıcı gruplar iki aromatik halkayı birleştirmek için kullanılırlar. Böylece konjugasyon daha uzun bir moleküle dağılmış olur.

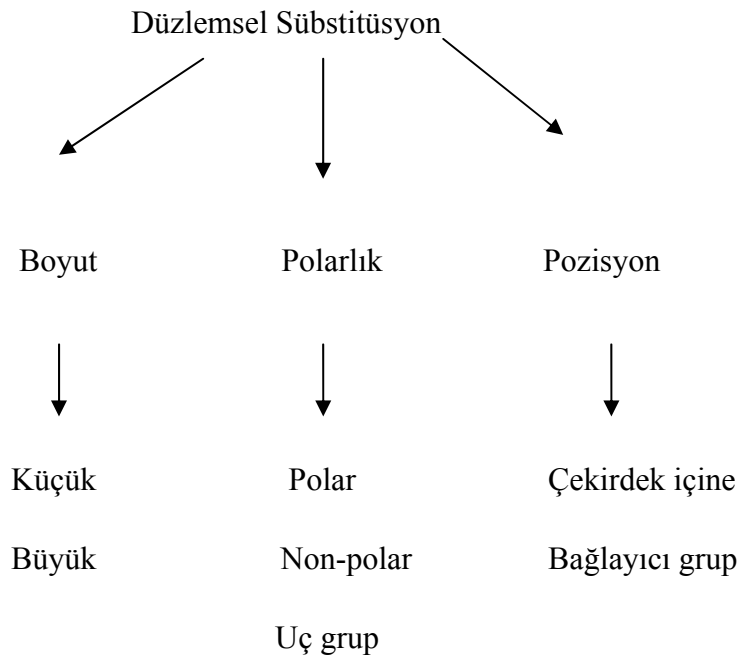
Bağlayıcı gruplar içeren moleküller daha dayanıklı nematik faza sahiptir ve ergime noktası daha yüksektir. Bağlayıcı gruplar fiziksel özelliklerinden dolayı, uygulamalar için maddelerin oluşturulmasında avantajlı değildirler. Bağlayıcı gruplar dayanıksız olmalarına rağmen ester

bağlayıcı birimi oldukça dayanıklıdır. Buna rağmen bağlayıcı gruplar daha çok fiziksel özellikleri etkileyerek, uygun ergime noktasını bulmak ve istenilen sıvı kristal davranışını sağlamak için kullanılırlar (Collings ve Hird, 2001).

## 2.9 Sıvı Kristallerde Düzlemsel Sübstitüentler

Değişik çevre koşullarında, birçok farklı sıvı kristale farklı düzlemsel sübstitüentler (örneğin F, Cl, CN, NO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>) katılabilir. Düzlemsel sübstitüentler molekülün doğrusal ekseninin dışına doğru ve genellikle bir aromatik çekirdeğin kenarına takılırlar. Bununla birlikte düzlemsel sübstitüentler siklik olmayan çekirdek birimlere de takılabilirler. Örneğin sikloheksan halkasında düzlemsel flor sübstitüenti ve düzlemsel siyano grupları olan birçok madde sentezlenmiştir. Molekülün bir kenarında olan sübstitüentin veya grubun, molekülün paketlenmesini engelleyeceği ve bu nedenle sıvı kristal fazın dayanıklılığını düşüreceği sanılırdı. Fakat moleküler paketlenmenin engellenmesinin uygulamada istenilen mezomorfik ve fiziksel özelliklere olumlu etkisi olduğu görülmüştür. Ayrıca düzlemsel sübstitüentlerin kullanılması ile birkaç ilginç ve kullanışlı madde oluşturulmuştur. Düzlemsel sübstitüsyon nematik ve simetik fazlar için önemlidir. Fakat, düzlemsel sübstitüent gruplarının varlığı tabakasal düzenlenmeyi bozduğundan simetik faz dayanıklılığı nematik faz dayanıklılığına kıyasla büyük ölçüde azalır.

Çizelge 2.1 Düzlemsel sübstitüsyon olasılıkları



Çizelge 2.1 düzlemsel sübstitüsyon olasılıklarını özetlemektedir. Genel olarak,  $T_{N-1}$  değerlerinin düzlemsel sübstitüent tarafından azaltılması polariteye bakılmaksızın doğrudan

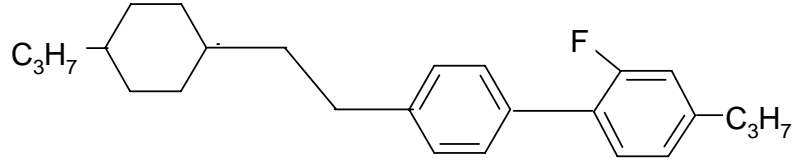
sübstitüentin büyüklüğü ile orantılıdır. Buna karşın, simetrik faz dayanıklılığındaki azalma sübstitüentin polaritesi ile giderilir. Tabakasal paketlenme sübstitüent büyüdükçe bozulur fakat sübstitüentin polaritesi ile düzen kazanır.

Çizelge 2.2 Bazı düzlemsel sübstitüentlerin boyutları

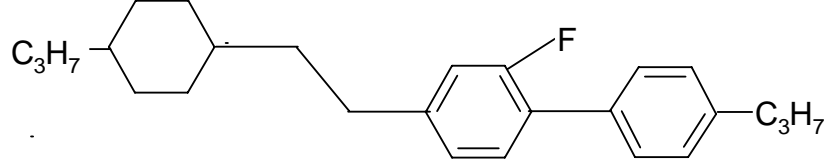
Düzlemsel Sübstitüent	Boyut (Å°)
H	1.20
F	1.47
Cl	1.75
Br	1.85
I	1.98
C	1.70
N	1.55
O	1.52

Flor sübstitüenti başlıca en çok kullanılan düzlemsel sübstitüenttir. Flor sübstitüenti çok küçük olup (1.47 Å°) ondan sadece H daha küçüktür. Düzlemsel flor sübstitüenti sterik etki göstermektedir. Buna ek olarak, flor sübstitüenti yüksek polariteye (bilinen en yüksek elektronegatif, 4.0) sahiptir. Düzlemsel flor sübstitüentinde sterik ve polarite etkilerinin bir arada olması; sıvı kristal fazın dayanıklılığına fazla zarar vermeden, istenilen belli fiziksel özelliklerin olmasını sağlar. Flor sübstitüentinin hidrojen (1.20 Å°) biraz daha büyük olduğu belirtilir ama Çizelge 2.2 den de görüldüğü gibi flor (1.47 Å°), oksijenden (1.52 Å°) biraz daha küçüktür. Bu nedenle, flor sübstitüentinin sterik etkisi polarite etkisi ile aynı derecede önemlidir. Düzlemsel flor sübstitüasyonu nematik karışımlarda çok önemlidir. Çünkü sübstitüasyon ile geliştirilen fiziksel özellikler bu maddelerin cihaz göstergelerinde kullanılmalarını sağlamaktadır. Klor sübstitüentinin genellikle dipol momenti flor sübstitüentinkinden daha büyüktür. Çünkü klor sübstitüenti karbon ile daha uzun bir bağ yapar. Bununla birlikte, klor sübstitüentinin daha büyük boyutta olması, onun sıvı kristal bileşiklerde düzlemsel sübstitüent olarak çok az kullanılmasına neden olur. Çünkü düşük sıvı kristal faz dayanıklılığına ve yüksek viskoziteye yol açar.

Bir bileşiğe düzlemsel flor sübstitüenti takıldığında ergime noktası ve  $T_{N-1}$  değerlerinde büyük bir düşüş yaşanır. İkinci flor sübstitüentinin takılması ise  $T_{N-1}$  değerlerini daha düşürür, ama ergime noktasında çok az bir değişiklik gözlenir. Takılan flor sübstitüentinin konumu önemlidir.



Şekil 2.12 a



Şekil 2.12 b

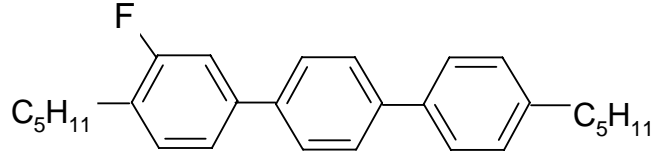
Şekil 2.12 a, b Flor süstitüentinin konumunun nematik ve simektik faz üzerine etkisi

Şekil 2.12 a' daki bileşikte, flor süstitüenti nematojenik madde üretir ve bunların ergime noktası düşüktür. Şekil 2.12 b'deki bileşikte, flor süstitüentinin pozisyonu daha yüksek bir ergime noktasının oluşmasını ve bir kısım simektik eğilimin korunmasını sağlar. Bununla birlikte her iki bileşikte  $T_{N-1}$  değerleri aynıdır. Her iki pozisyonda da flor molekülün içe doğru kıvrılmasına neden olur, böylece de uzunlamasına bir düzenin oluşumunu engeller. Bu sterik etki ile birleştiğinde tüm sıvı kristal fazın dayanıklılığının azalmasına neden olur.

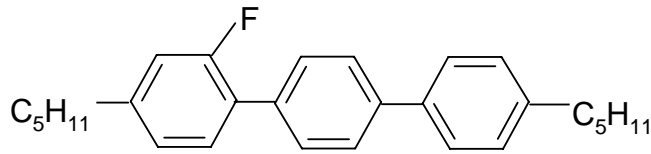
Bazı yapılarda düzlemsel flor süstitüenti  $T_{N-1}$  değerlerini sadece birkaç °C indirebilir veya tam tersine çok az arttırabilir. Bunun nedeni, bu yapılarda florun sterik etkisinin perdelenmiş olmasıdır. Sonuç olarak, molekül genişlemesi engellenir. Bu tür perdelenmiş pozisyonlar genellikle esterlerin kullanıldığı bağlayıcı gruplarda görülür. Perdelenmiş düzlemsel süstitüentlere diğer bir örnek ise naftoik asitlerdir. Çok geniş düzlemsel süstitüentler bile sıvı kristalin faz dayanıklılığını arttırırlar. Çünkü boş alanın verimli kullanımı, moleküller arası etkileşimi arttırır. Düzlemsel süstitüentin takılı olduğu naftoik asitlerin simektik faz meydana getirme eğilimleri oldukça yüksektir. Çünkü boş alanın doldurulma etkisi düzlemsel süstitüentlerin polaritesi ile birleşir ve bu da tabakalar arasındaki paketlemeyi destekler.

Flor süstitüentlerinin birbirlerine göre orto dizilimi, kuvvetli düzlemsel bir dipol oluşturur. Bu da yüksek negatif anisotropiye neden olur. Düzlemsel flor süstitüentlerinin pozisyonu geçiş sıcaklıklarında ve faz morfolojisinde önemlidir. Eğer florlama çekirdekten dışarı doğru ise, Şekil 2.13 a' daki bileşikte olduğu gibi simektik faz meydana getirir. Bunun nedeni; çekirdeğin köşesindeki boş alanın polar flor süstitüenti ile doldurulup, düzlemsel moleküller arası etkileşimin kuvvetlenmesidir. Öte yandan, florlamanın çekirdek içine doğru olduğu

pozisyonda boş alan doldurulamaz. Bu nedenle molekül genişlemesinin tüm etkileri görülür. Buna ek olarak, flor süstitüenti çekirdeğin polarlaşabilmesini engelleyen bir içe kıvrılmaya neden olur.



Şekil 2.13 a



Şekil 2.13 b

Şekil 2.13 a,b Flor süstitüentinin konumunun nematik ve simetik faz üzerine etkisi

Molekül genişliğinin artması, moleküllerin tabakalar arasındaki paketlenmesini ciddi şekilde engeller, polarlaşabilmeyi ve sıvı kristal fazın dayanıklılığını düşürür. Simetrik fazın bükülmesi Şekil 2.13 b deki bileşikte görülmektedir. Burada nematik aralık geniş olup, nematik faz dayanıklılığı yüksektir. Buna rağmen düzlemsel flor süstitüentinin başlıca kullanımı; simetik maddelerin düşük ergime noktalarındaki saf nematojenlere dönüşümüdür. Daha geniş olan klor süstitüenti sıvı kristal fazın dayanıklılığını azaltır. Klor süstitüentinin ekstra sterik etkisi viskozitenin yükselmesine yol açar.

### 3 HESAPSAL YÖNTEMLER

Hesapsal kimya, tüm kimyasal yapılara ve tepkimelere moleküler düzeyde bakar ve moleküler yapının en dayanıklı olduğu geometrik parametreleri kullanarak, tüm fiziksel ve kimyasal özellikleri bulmayı amaçlar.

#### 3.1 Moleküler Mekanik Yöntemleri

##### 3.1.1 Giriş

Moleküler mekanik yöntemleri, doğada belirlenebilen fizik yasaları ölçüsünde, kuantum mekaniğini kullanmaksızın, klasik fizik kanunlarına dayanarak moleküler özellik hakkında öngöründe bulunur (Popelier, 2000).

Moleküler mekanik yöntemleri oldukça hızlı yöntemler olup, enzimler gibi çok büyük moleküler sistemleri dahi kolaylıkla hesaplayabilirler. Fakat genellikle normal haldeki sistemlere ilişkin parametreleri kullanırlar ve sonuç olarak bağ oluşumu-bağ kırılması işlemlerine ilişkin geometrileri bulamazlar (Stewart, 1990).

Günümüzde pek çok değişik moleküler mekanik yöntemi vardır. Her yöntem tanımladığı kuvvet alanı ile karakterize edilir. Bir kuvvet alanı aşağıdaki özellikleri ile tanımlanır:

- i.) Bir molekülün potansiyel enerjisinin atomlarının pozisyonlarına göre nasıl değiştiğini gösteren bir seri denklem,
- ii.) Bir elementin tüm özelliklerini belirleyen bir seri atom tipi
- iii.) Atom tipleri çevresine de bağlı olarak bir elementin pek çok değişik özelliği ve davranışını belirler. Örneğin bir karbonil grubundaki karbon atomu, üç hidrojene bağlı olan metil grubundaki karbon atomundan farklı olarak düşünülür. Atom tipi hibridleşmeye, elektrik yüküne ve bağlı olduğu diğer atomlara göre değişir. Denklemleri ve atom tiplerini deneysel değerlere benzetmek için kullanılan parametre setleri kuvvet sabitlerini tanımlar.

Moleküler mekanik hesaplamaları moleküler sistemdeki elektronlarla hiç ilgilenmez. Bunun yerine çekirdekler arası etkileşimlere dayalı hesaplamaları gerçekleştirirler. Elektronik etkiler kullanılan parametreler yardımıyla kuvvet alanlarına katılmışlardır. Bu yaklaşım moleküler mekanik yöntemlerini hesapsal olarak kullanılmakta olan en ucuz yöntem haline getirir. Bu nedenle binlerce atom içeren çok büyük sistemler için dahi rahatlıkla kullanılmaktadır. Fakat bu yöntemlerin de bazı kısıtlamaları mevcuttur. Bunlar arasında en önemli olanları aşağıda sıralanmıştır:

i.) Her kuvvet alanı parametrelerine bağılı olarak sadece kısıtlı sayıda molekül grubu için doğru sonuçlar verebilmektedir. Her molekül için doğru sonuç verebilecek belirli bir kuvvet alanı yoktur.

ii.) Elektronların hesaba katılmaması moleküler mekanik yöntemlerinin elektronik etkilerin üstün olduğu kimyasal olayları açıklayamadığını gösterir. Bu yöntemler bağ oluşumlarını ve bağ kırılmalarını asla açıklayamazlar. Elektronik yapıdan kaynaklanan moleküler özellikler moleküler mekanik hesaplamalarıyla bulunamazlar (Foresman ve Frish, 1996).

Moleküler mekanikteki bakış açısı, bir molekülü aralarında elastik restore edici kuvvetlerin bulunduğu bir atomlar topluluğu olarak düşünmektir. Bu kuvvetler moleküldeki her yapısal özelliğin değişimi ile ilgili olan basit fonksiyonlarla tanımlanır. Genelde her bağ gerilmesi, bağ bükülmesi, dihedral açı ve bağılı olmayan atomlar arasındaki etkileşimler için ayrı fonksiyonlar kullanılır. Bu fonksiyonların tümü belirli bir molekül için kuvvet alanını tanımlar.

Sterik enerji,  $E$ , kuvvet alanına bağılı olarak tanımlanır. Bu enerjinin fiziksel bir anlamı yoktur. Fakat belirli bir moleküler konformasyonun tüm bağ uzunluklarının, bağ açılarının ideal değerlerinde olduğu ve ideal bir geometriden saptığındaki enerji değişimlerini simgeler.

$$E = \sum_B E_B + \sum_A E_A + \sum_D E_D + \sum_{i=1}^N \sum_{j<1} (E_{nbij} + E_{elij}) \quad (3.1)$$

$E_B$  kendi ideal değerinden sapsmış, gerilmiş veya gevşemiş olan bağıın enerjisi;  $E_A$  kendi ideal değerinden sapsmış olan bağ açısının enerjisi;  $E_D$  kendi ideal değerinden sapsmış, dönmüş olan dihedral açının enerjisi;  $E_{nbij}$  ve  $E_{elij}$  birbirine bağılı olmayan  $i$  ve  $j$  atom çiftleri arasındaki Lennard-Jones ve elektrostatik etkileşimleri simgelemektedir.  $N$  ise sistemdeki atom sayısıdır. Bağ gerilmeleri genellikle;

$$E_B = \frac{1}{2} k_b (l - l_0)^2 \quad (3.2)$$

şeklindeki harmonik potansiyelle gösterilir. Burada  $l$  gerilmiş veya gevşemiş olan bağ uzunluğunu  $l_0$  ise bu bağıın gerçek uzunluğunu gösterir.  $k_b$  bağ dönmesine ait olan kuvvet sabitidir. Eğer bir C-C bağı en düşük enerjili ideal değeri olan  $l_0 = 1.23 \text{ \AA}$ 'dan daha uzun bir değere gerilmiş olursa bunun sonucu olarak sterik enerjiye eşitlik (3.1)'in birinci terimiyle gösterilen bir katkı gelir. Aynı şekilde  $E_A$  ve  $E_D$  bağ açısı ve dihedral açıdaki değişimler harmonik bir potansiyel ve Fourier Serisi ile gösterilir.

$$E_B = \frac{1}{2} k_\theta (\theta - \theta_0)^2 \quad (3.3a)$$

$$E_D = \sum_m \frac{1}{2} k_{\phi_m} [1 + \cos(m\phi - \delta)] \quad (3.3b)$$

Bu eşitliklerde  $\theta$  ve  $\theta_0$  değişmiş ve gerçek bağ açılarını;  $\Phi$  dihedral açığı;  $\delta$  bir faz açısını;  $K_\Phi$ ,  $K_{\Phi_m}$  kuvvet sabitlerini göstermektedir.  $m$  ise bir katsayıdır. Son olarak 12-6 Lennard-Jones ve Coulomb potansiyelleri birbirlerine bağlı olmayan atomlar arasındaki etkileşimleri göstermek için kullanılır.

$$E_{nbij} = \frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (3.4a)$$

$$E_{elij} = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (3.4b)$$

Burada  $r_{ij}$ ,  $i$  ve  $j$  atomları arası uzaklıktır.  $q_i$  ve  $q_j$  kısmi elektronik yükleri göstermektedir.

$$A_{ij} = (A_{ii} A_{jj})^{1/2} \quad (3.5)$$

$$C_{ij} = (C_{ii} C_{jj})^{1/2} \quad (3.6)$$

$A_{ii}$  ve  $C_{ii}$  Lennard-Jones parametreleri ( $\epsilon$  ve  $\sigma$ ) cinsinden

$$A_{ii} = 4 \epsilon_{ii} \sigma_{ii}^{12} \quad (3.7)$$

$$C_{ii} = 4 \epsilon_{ii} \sigma_{ii}^6 \quad (3.8)$$

şeklinde yazılabilir. Bu eşitliklerde  $\epsilon$ , Lennard-Jones çukur derinliği;  $\sigma$ , iki nötral tanecik arası uzaklığı göstermektedir. Her moleküler konformasyon değişik bir enerjiye sahiptir. Bu nedenle  $E$ 'nin kendisinin fiziksel bir önemi yoktur. Fakat iki konformasyon arasındaki sterik enerji farkı iki yapı arasındaki enerji farkına eşdeğerdir. Bu eşitliklerdeki terimler tek bir şekle sahip değildir. Potansiyel fonksiyonlarının şekli bir kuvvet alanından diğerine değişim göstermektedir. Fakat tüm kuvvet alanları, her moleküldeki belirli bir etkileşimin aynı olduğu gerçeğine dayanır.

Etandaki bir C-C gerilmesi, dekan ya da daha büyük bir moleküldeki C-C gerilmesi ile aynıdır. Kuvvet alanına ait parametreler bulunurken tüm kuvvet sabitleri standart olarak kabul edilen bazı küçük moleküllerin yapı ve enerjilerini belirleyecek biçimde optimize edilebilirler. Günümüzde kullanılmakta olan pek çok kuvvet alanı bulunmaktadır. Düşük molekül ağırlıklı

organik moleküller için MM3, MM2 ve MM1 genellikle son derece doğru yapı ve konformasyonel enerji vermektedir. Alkil zincirleri ve doymuş halkalar içeren moleküller pek çok kuvvet alanı tarafından tam ve doğru olarak açıklanabilmektedir. Fakat  $-N=N$ ,  $-F$  ve  $-CN$  gibi fonksiyonel grup içeren moleküllerde bu yöntem hassaslığını kaybetmektedir. Bu tür gruplara ait parametreler kuvvet alanlarında belirtilmiştir. Bu da fonksiyonel grupları içeren molekül sayısının az oluşunu göstermektedir. Metallerin değişik valenslerinin oluşu, kuvvet alanlarını kontrol etmek için kullanılan molekül serilerinde metal bulunmayışı, metal iyonları tarafından meydana getirilen polarizasyon etkileri, moleküler mekanik yöntemlerinin metal içeren moleküllere ilişkin hassas sonuçlar vermesini kısıtlar. Uygun bir kuvvet alanı seçildiği zaman bir moleküler mekanik yönteminin amacı, enerjii minimize ederek moleküler geometriyi optimize etmektir. Minimum enerjili bir konformasyonda sterik enerjiden kaynaklanan gerilim molekülün her noktasına yayılmıştır.

Tipik bir moleküler mekanik hesaplaması sırasıyla başlangıç bir geometriden başlayarak enerjii minimize eder ve minimum enerjili konformasyonu bulur. Daha sonra moleküldeki dihedral açıları değiştirerek yeni minimumlar arar ve yine enerjii minimize eder. Sonuç olarak potansiyel enerjide bir seri minimum bulunur. Bunlardan bir tanesi molekülün en düşük enerjili konformasyonunu gösterir.

N tane minimumu olan bir molekülün herhangi bir j konformasyonunda olması ihtimali Boltzmann dağılımına göre açıklanır.

$$P_j = \frac{e^{(-\Delta E_j / k_B T)}}{\sum_{i=1}^{N_{conf}} e^{(\Delta E_i / k_B T)}} \quad (3.9)$$

Burada  $\Delta E_i$ , i konformasyonunun en düşük enerjili konformasyona göre bağıl enerjisini  $k_B$  ise Boltzmann sabitini göstermektedir. Bu eşitlik kullanılarak herhangi bir T sıcaklığında her değişik konformerin bulunabilme olasılığı belirlenebilir (Demus vd., 1998)

Moleküler mekanik yöntemlerinin başarısı kullanılan yaklaşımların başarısına bağlıdır. Moleküler mekanik, bir sistemdeki sadece etkileşimlerden oluşan basit bir modele dayanır. Bu etkileşimlere bağı gerilmeleri, açıların genişleme ve daralmaları ile tek bağlar etrafında yapılan dönme hareketlerinin katkıları neden olur. Bu katkılar Hooke Kanunu gibi çok basit teori ve fonksiyonlar ile ifade edilebilirler. Küçük moleküller için elde edilen deneysel bilgiler polimerler gibi büyük moleküllerin hesaplamalarında da rahatlıkla yazılabilir (Leach, 2001)

### 3.1.2 Moleküler Mekanik Kuvvet Alanı

Moleküler modellemede kullanılan pek çok kuvvet alanı, molekül içi ve moleküller arası kuvvetlerin dört bileşenli bir modeliyle açıklanır. Enerjideki hatalar bağ uzunluklarının ve bağ açılarının denge değerlerinden sapmaları sonucu oluşur. Bağların dönmesi ile enerjinin nasıl değiştiğini gösteren bir fonksiyon vardır. Ve ayrıca kuvvet alanı sistemin birbiri ile bağlı olmayan parçaları arasındaki etkileşimleri içeren terimleri de barındırır. Daha ileri kuvvet alanları bazı ek terimler de içerebilir. Fakat her zaman için bu dört bileşeni içermek durumundadır. Bu gösterimin en etkileyici özelliği bağ uzunlukları, bağ açıları ve bağlardaki dönmelerden dolayı değişen iç koordinatları rahatlıkla gösterebilmesidir. Bu da kuvvet alanı parametrelerindeki değişimlerin, sonuçları nasıl etkilediğini gösterir. Bu tür bir kuvvet alanı için fonksiyon aşağıda olduğu gibidir.

$$\begin{aligned} \tau(r^N) = & \sum_B \frac{k_i}{2} (l_i - l_{i,0})^2 + \sum_A \frac{k_i}{2} (\theta_i - \theta_{i,0})^2 + \sum_m \frac{1}{2} k_{\phi_m} [1 + \cos(m\phi - \delta)] \\ & + \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N (4\varepsilon_{ij} [(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}})^{12} - (\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}})^6] + \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}}) \end{aligned} \quad (3.10)$$

$\tau(r^N)$  potansiyel enerjiyi gösterir. N taneciğin r pozisyonlarının bir fonksiyonudur. Diğer katkılar Eşitlik 3.10'da gösterilmiştir. Eşitliğin birinci terimi, birbirine bağlı atom çiftleri arasındaki etkileşimi modeller. Burada bağ uzunluğu  $l_i$  referans bir değer olan  $l_{i,0}$ 'dan uzaklaştığında enerji artışını harmonik bir potansiyel olarak göstermektedir. İkinci terim yine harmonik bir potansiyel ile modellenmiş ve moleküldeki tüm açılar için alınmış olan bir toplamdır. Üçüncü terim bağ döndükçe enerjinin nasıl değiştiğini gösterir. Dördüncü ve beşinci terimler ise bağlı olmayan atomlardan kaynaklanan etkileşimi gösterirler. Bu katkılar, değişik moleküllerdeki tüm atom çiftleri için veya en az üç bağ ile birbirinden ayrılmış fakat aynı molekülde olan atom çiftleri için hesaba katılmıştır. Dördüncü terim, van der Waals etkileşimleri için Lennard-Jones potansiyelini, beşinci terim ise elektrostatik etkileşimler için Coulomb potansiyelini göstermektedir.

Bir kuvvet alanı tanımlamak için sadece fonksiyonel terimlerin tanımlanması yetersizdir. Aynı zamanda parametrelerin de tanımlanması gerekir. İki farklı kuvvet alanı aynı fonksiyonu kullandıkları halde değişik parametrelerden yararlanabilirler. Aynı fonksiyonu değişik parametrelerle kullanan kuvvet alanları ve değişik fonksiyonlar içeren kuvvet alanları

birbirine çok yakın sonuçlar verebilmektedir.

Moleküler modellemede kullanılan kuvvet alanları yapısal özellikleri belirlemek için tasarlanırlar. Fakat bunlar aynı zamanda moleküler spektra gibi değişik özelliklerin bulunması için de kullanılırlar. Ancak moleküler mekanik kuvvet alanları spektrayı çok doğru olarak veremezler. Genellikle bir kuvvet alanı belli özelliklerin bulunması için modellenir ve parametreleri de ona göre bulunur. Fonksiyonun ve parametrelerin taşınabilir olması kuvvet alanlarının en büyük özelliğidir. Taşınabilir olmak aynı parametre setinin her molekül için yeni bir parametre bulmak yerine birbirine benzer moleküllerden oluşan tüm bir seri için kullanılabilmesi anlamına gelmektedir. Örneğin normal alkanlar için hangi molekül olursa olsun hep aynı parametreler kullanılır. Teorik tahminler yapabilmek için taşınabilirliğin gerçekten önemli olduğu görülebilir. Sadece bazı küçük sistemler için çok hassas bir hesaplama yapılması gerekirse ancak o zaman o moleküle özgü ayrı bir modelin yapılması gerekir. Diğer önemli nokta, kuvvet alanlarının ampirik oluşudur. Bir kuvvet alanının doğru bir şekli yoktur. Tabii ki bir fonksiyonel şekil bir diğerinden daha iyi sonuçlar veriyorsa o fonksiyonel şekil kullanılır. Bugün kullanılan kuvvet alanlarının pek çoğu birbirine çok benzemektedir. Yeni molekül grupları için yeni kuvvet alanları geliştirilirken daha iyi fonksiyonlar da bulunabilir.

Örneğin, propanda iki C-C bağı, sekiz tane de C-H bağı olmak üzere, on adet bağ vardır. C-C bağları simetrik olarak birbirinin eşdeğeridir. Fakat C-H bağları iki ayrı gruba ayrılır. Bir grup merkezi karbon atomuna bağlı iki hidrojene karşılık gelir. Diğer grup ise metil karbonlarına bağlı olan altı hidrojene aittir. Bazı ileri kuvvet alanlarında bu iki değişik C-H bağı için değişik parametreler kullanılır. Fakat çoğu kuvvet alanlarında aynı bağ mertebeleri kullanılmaktadır. Bu da aynı parametrelerin pek çok değişik molekül için kullanılabilmesine örnek oluşturmaktadır. Propanda, bir tane C-C-C açısı, on tane C-C-H açısı ve yedi tane H-C-H açısı olmak üzere, 18 değişik açı bulunmaktadır. Bunlardan bazıları bağımsız olmamakla birlikte tüm açılar kuvvet alanı modelinde yer almaktadır. 18 adet dönme terimi bulunmaktadır. 12'si H-C-C-H dönmeleri, 6 tanesi ise H-C-C-C dönmeleridir. Bunların her biri trans ve gauche konformasyonlarında birer minimumları olan kosinüs serileri ile modellenmiştir. Son olarak hesaplanması gereken 27 adet bağı olmayan terim vardır. Bunların 21'i H-H etkileşimleri, 6'sı ise H-C etkileşimlerini göstermektedir. Elektrostatik katkı Coulomb Kanunu ve her atomdaki kısmi yük kullanılarak hesaplanır. Van der Waals katkısı ise uygun  $\epsilon_{ij}$  ve  $\sigma_{ij}$  parametrelerinin kullanımı ile birer Lennard-Jones potansiyeli olarak yazılır. Görüldüğü üzere propan gibi çok çok basit olan bir molekül için bile kuvvet

alanı modeline pek çok sayıda terim konulmuştur. Böyle bir yöntemde terim sayısı 73 olmasına rağmen, kuantum mekaniksel *ab initio* hesaplamasında çözülmesi gereken integral sayısından çok azdır.

Moleküler mekanik kuvvet alanlarında kullanılan fonksiyonel şekiller genelde bilgisayar verimliliği ile hassasiyet arasında bir noktada kalırlar. Çok hassas ve doğru sonuçlar veren bir fonksiyon bilgisayar verimliliği açısından tatminkâr olmayabilir. Bilgisayarların gücü arttıkça daha ileri modellerin geliştirilmesi mümkün olacaktır. Enerji minimizasyonu ve moleküler dinamik gibi teknikler kullanabilmek için enerjinin atomik koordinatlarına göre birinci ve ikinci türevinin kullanılması gerekir.

Moleküler mekanik kullanılırken tüm kuvvet alanlarının ortak noktası atom tiplerinin tanımlanmasıdır. Atom tipi, atomun numarasından daha fazla bilgi içerir. Bunun için de atomun hibridleşme durumu ve bazen de çevresi ile ilgili bilgi yer alır. Örneğin pek çok kuvvet alanında  $sp^3$  karbon,  $sp^2$  karbon ve  $sp$  karbonların birbirinden ayrılması gereklidir. Her kuvvet alanı parametresi de bu atom tipleri cinsinden ifade edilir. Bu durumda tetrahedral bir karbon atomu için referans açısı  $109.5^\circ$  olmasına rağmen  $sp^2$  hibrid karbon atomu için bu değer  $120^\circ$ 'dir. Bazı kuvvet alanlarında atom tipleri hibridleşme olduğu kadar komşu çevreyi de tanımlar. Örneğin, MM2, MM3, MM4 kuvvet alanlarında Allinger ve grubunun, küçük moleküller için yaptıkları hesaplarda  $sp^3$ ,  $sp^2$ ,  $sp$  karbonil, siklopropan, radikal ve karbonyum iyonundaki atom tiplerini birbirinden ayrı olarak hesaba katmışlardır. Kollman'ın AMBER kuvvet alanında altılı ve beşli iki halkanın birleştiği noktadaki karbon atomu, tek başına bulunan beşli bir halkadaki karbon atomundan daha farklı olarak tanımlanmıştır (Leach, 2001).

Diğer kuvvet alanları ise tüm atomları  $sp^2$  karbon tipi olarak kabul eder. Çok karakteristik yapıdaki moleküller için modelleme yapılırken daha karakteristik atom tipleri de tanımlanabilmektedir.

## **3.2 Elektronik Yapı Yöntemleri**

### **3.2.1 Giriş**

Elektronik yapı yöntemlerinin esas amacı atomların ve moleküllerin elektronik yapılarını belirlemektir. Elektronik yapı yöntemleri, kuantum mekaniği ilkelerini kullanarak moleküle ilişkin enerji ve diğer parametreleri Schrödinger denklemini çözerek elde eder.

Temelde elektronik yapı yöntemleri, moleküler orbitalleri atomik orbitallerin doğrusal bileşimleri olarak ifade ederek, çeşitli seküler determinantlar kurarlar. Bu determinantlardan

birçok integraller oluşur. Seküler determinantları çözerek dalga fonksiyonlarını belirlerler (Atkins, 1998).

Çok küçük sistemler için dahi hesapların yapılabilmesi ve belli sonuçların elde edilmesi oldukça zordur. Bu nedenle elektronik yapı yöntemlerinde çözüm için bazı matematiksel ve fizikokimyasal yaklaşımlar kullanılır. Tüm bu yaklaşımlarda, elektronik dalga fonksiyonu ve elektronik enerji hesaplanır. Bu büyüklüklere dayalı olarak molekülün tüm fiziksel ve kimyasal bilgileri elde edilir.

Bu hesaplamalar aşağıda sıralandığı şekilde gerçekleşir:

Sistemin Hamilton operatörü yazılır ve Schrödinger denklemi kurulur.

Dalga fonksiyonu için uygun bir matematiksel fonksiyon seçilir ve bu fonksiyonun değişken parametreleri bulunur.

Parametrelerdeki değişkenlere göre molekülün enerjisi için;

$$E = \frac{\int \Psi^* H \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} \quad (3.11)$$

eşitliğinin minimum değeri hesaplanır. Bu eşitlikte;

H: Hamilton Operatörü

$\psi$ : Moleküler dalga fonksiyonu

$\psi^*$ : Dalga fonksiyonunun eşlenik kompleksi

dir (Levine, 1983).

Elektronik Yapı Hesaplamaları, günümüzde kullanıldığı hali ile üç ana bölüme ayrılabilir.

1. Yarı ampirik yöntemler
2. *Ab initio* yöntemler
3. Yoğunluk Fonksiyonel yöntemi

Daha çok sayıdaki molekülün yapısını belirleyebilmek için yarı ampirik yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler bazı yaklaşımlara göre Hamilton operatörünün basitleştirilmiş şeklini kullanırlar. Aynı zamanda, deneysel bulgulara dayalı özel parametrelere ihtiyaç duyarlar. Her iki yöntemin sonucunda da esas olarak elektronik dalga fonksiyonu ve

elektronik enerji hesaplanır. Daha sonra bu büyüklüklere bağlı olarak molekülün tüm fiziksel ve kimyasal bilgileri elde edilebilir. Örneğin dayanıklı bir molekülün en düşük enerjisi bu molekülün temel konumundaki yapısına karşılık gelir ve bu şekilde moleküldeki tüm bağ uzunlukları ve bağ açıları hesaplanmış olur. Ayrıca bir reaksiyonda meydana gelen geçiş konumu komplekslerinin geometrik yapıları ve enerjileri de aynı yöntemlerle bulunabilir.

### 3.2.1.1 Schrödinger Denklemi

Kuantum mekaniksel hesaplamalarda, sistemlerin konumları dalga fonksiyonu ile gösterilir. Dalga fonksiyonu; sistemin koordinatlarına ve zamana bağlı olan bir fonksiyondur. Potansiyel enerji zamana göre değişmediğinden dalga fonksiyonu koordinatlara ve zamana bağlı olan iki ayrı fonksiyonun çarpımı olarak yazılabilir. Bunun sonucunda Schrödinger denklemi iki ayrı parçaya ayrılmış olur (Çınar, 1988). Kimyasal hesaplamalarda odak nokta, zamandan bağımsız olan olaylardır ve bu nedenle zamandan bağımsız Schrödinger denklemi kullanılır. Schrödinger denkleminin özdeğerleri değişik durağan hallere karşılık gelir (Foresman ve Frish, 1996).

Kuantum mekaniğinin temeli olan Schrödinger denklemi;

$$H\psi = E\psi \quad (3.12)$$

şeklinde yazılabilir. Bu eşitlikte; H, Hamilton operatörü; E, sistemin toplam enerjisi;  $\psi$ , dalga fonksiyonunu göstermektedir (Hanna,1981). Hamilton operatörü sistemin toplam enerji operatörüdür. E, sabit bir değer olup Hamilton operatörünün özdeğeridir. Dalga fonksiyonu ise Hamilton operatörünün öz fonksiyonudur. Moleküler sistemin Hamilton operatörü, elektronların ve çekirdeklerin kinetik enerji operatörleri, molekülde yer alan tüm yüklü tanecikler arasındaki elektrostatik etkileşimler, çekirdeklerin ve elektronların spin ve orbital hareketlerinden kaynaklanan manyetik momentler arasındaki etkileşimleri içerir. Bu nedenle, moleküler orbital hesaplamaları yapılırken moleküle ait olan Hamilton operatörünün tamamı kullanılmaz. İleride açıklanacak olan bazı yaklaşımların kullanımı ile çekirdeklere ait olan kinetik enerji operatörleri ihmal edilir ve manyetik etkileşimlerin olmadığı kabul edilir. Sonuçta, molekülün elektronik enerjisi E'ye karşılık gelen Hamilton operatörü;

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla^2 - \sum_{\mu=1}^N \sum_{i=1}^n \left( Z_{\mu} / r_{\mu i} \right) + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n 1 / r_{ij} \quad (3.13)$$

şeklini alır (Lowe, 1993). Bu eşitlikte  $i$  ve  $j$  altlıkları  $n$  tane elektron için,  $\mu$  ise  $N$  tane çekirdek için kullanılmıştır. Eşitlik (3.13)'deki birinci terim elektronların kinetik enerjisini, ikinci terim çekirdekler ile elektronlar arasındaki Coulomb çekme enerjisini, üçüncü terim ise elektronlar arasındaki itme enerjisini göstermektedir. Diğer taraftan çekirdekler arasındaki itme enerjisi bu eşitliğe konulmamıştır. Çekirdekler arasında itme enerjisi;

$$V_{nn} = \sum_{\mu=1}^{N-1} \sum_{\gamma=\mu+1}^N (Z_{\mu}Z_{\gamma} / r_{\mu\gamma}) \quad (3.14)$$

dir. Bu eşitlikte;

$V_{nn}$  : Çekirdek - çekirdek itme enerjisini,

$Z$  : Çekirdeklerin atom numarasını,

$r$  : Çekirdekler arası uzaklığı

göstermektedir. Moleküldeki toplam çekirdek sayısı  $N$ 'dir.  $\mu, \gamma$  altlıkları çekirdekler için kullanılmıştır.

### 3.2.1.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Kuantum mekaniği prensipleri ile molekülün yapısı açıklanırken, molekülü oluşturan atomların enerjileri ayrı ayrı hesaplanır. Daha sonra molekülün enerjisi bulunur. Molekülün enerjisi, atomların enerjilerinin toplamından küçükse molekül dayanıklıdır. İki enerji arasındaki fark moleküldeki bağ kuvvetinin bir ölçüsüdür. Fakat en basit molekül için bile kuantum mekaniği prensipleri kullanılarak hesapların yapılması ve sonuçların elde edilmesi çok zordur. Bu nedenle moleküler eşitliklerin yazılışında “Born-Oppenheimer Yaklaşımı” kullanılır.

Kuantum mekaniksel yarı - ampirik yöntemler ve *ab initio* yöntemlerin her ikisi de Born-Oppenheimer yaklaşımına dayanır. Hesaplamaların kolaylaşması açısından Born-Oppenheimer yaklaşımı büyük önem taşır. Elektronlar ve çekirdekler arasındaki kütle farkı göz önünde bulundurulduğunda, elektronlar çekirdeklere oranla çok daha hafiftir. Elektronların çekirdeklere göre çok büyük bir hızla hareket etmeleri Born-Oppenheimer yaklaşımının dayanak noktasını oluşturur. Born-Oppenheimer yaklaşımına göre, Schrödinger denklemini molekülde bulunan tüm tanecikler için çözmek yerine, çekirdekleri sabit noktalarda kabul ederek, sadece çekirdeklerin bu belirli yerlerinden doğan etki alanı içindeki elektronlar için çözmek yeterlidir (Lowe, 1993).

Moleküler orbital dalga fonksiyonu nükleer ve elektronik dalga fonksiyonunun çarpımı olarak;

$$\psi = \psi_N \cdot \psi_e \quad (3.15)$$

yazılabilir. Burada  $\psi_N$ , çekirdeklerin hareketini gösteren nükleer dalga fonksiyonu ve  $\psi_e$ , elektronların hareketini gösteren elektronik dalga fonksiyonudur. Born-Oppenheimer yaklaşımına göre, çekirdekler elektronlardan daha ağırdır ve bu nedenle hareketleri çok yavaştır. Çekirdeklerin hareketleri elektronların hareketleri yanında ihmal edilebilir v

e molekülün dalga fonksiyonu olarak  $\psi_e$  kullanılabilir. Born-Oppenheimer Yaklaşımının kullanılması ile molekülün enerjisi;

$$E = \int \psi^* H \psi d\tau \quad (3.16)$$

ile gösterilir. Bu eşitlikte;  $\psi$ , moleküldeki tüm elektronların hareketlerini gösteren dalga fonksiyonu; H, çekirdeğin etki alanı içinde hareket etmekte olan elektronların toplam enerji operatörüdür.

Daha sonra çekirdeklerin yerleri değiştirilerek aynı hesaplamalar tekrar edilebilir ve bu şekilde molekülün potansiyel enerji yüzeyi elde edilebilir. Born-Oppenheimer yaklaşımının güvenilirliği ekzite haller için az olup, normal haldeki moleküller için iyidir.

### 3.2.1.3. Varyasyon Teoremi

Bu teorem molekülün gerçek dalga fonksiyonu yerine uygun olan yaklaşık bir fonksiyonun kullanılmasını sağlar. Schrödinger denkleminin özelliğinden dolayı, Eşitlik (3.16)'da  $\psi$  yerine yaklaşık bir dalga fonksiyonu kullanılır ise (3.17) eşitliğindeki integralin değeri molekülün normal halindeki enerjisinden daima daha büyük olur.

$$\int \Phi^* H \Phi d\tau > E_0 \text{ 'dir.} \quad (3.17)$$

Burada,

$\Phi$  : Elektronların hareketini gösteren yaklaşık dalga fonksiyonu,

$E_0$ : Molekülün temel halindeki mümkün olan en düşük enerjisi

dir. Bu eşitlik "Varyasyon Teoremi" olarak bilinir. Varyasyon teoremi ile molekülün dalga fonksiyonu ve molekülün enerjisi kolaylıkla hesaplanabilir. İntegralin minimum değeri molekülün enerjisinden biraz daha yüksektir, fakat gerçek değerine oldukça yakın bir

değerdir. Varyasyon teoremi ile moleküler orbital dalga fonksiyonu ve molekülün enerjisi hesaplanır. Bu teorem ile moleküler orbital hesaplamalarında molekül bir bütün olarak düşünülür ve atomik orbitallerin kullanılması ile moleküler orbital ve moleküler enerji seviyeleri hesaplanır. (Hanna, 1981)

#### 3.2.1.4 Atomik Orbitallerin Doğrusal Kombinasyonu (LCAO)

LCAO "Atomik Orbitallerin Doğrusal Kombinasyonu" yöntemi; moleküllerin gerçek dalga fonksiyonları yerine kullanılabilecek uygun bir dalga fonksiyonu yazmak için kullanılan en yaygın yöntemdir. Buna göre, bir molekülde bulunan çekirdekler birbirlerinden çok uzak mesafelerde iseler kovalent bağları oluşturan elektronların atomik orbitallerde buldukları kabul edilir. Bu nedenle, LCAO metodunda molekülün dalga fonksiyonu, kendisini oluşturan atomların dalga fonksiyonlarının toplamı olarak yazılabilir (Levine, 1983).

$$\psi = C_1\chi_1 + C_2\chi_2 + C_3\chi_3 + \dots + C_n\chi_n \quad (3.18)$$

Bu eşitlikte;

$\psi$  = Moleküler dalga fonksiyonu

$\chi_1, \chi_2, \chi_3, \dots, \chi_n$  = Atomik orbital dalga fonksiyonları

$C_1, C_2, C_3, \dots, C_n$  = Dalga fonksiyonunun katsayıları

Bu eşitlikte gerçek dalga fonksiyonuna en yakın dalga fonksiyonunun bulunması için  $C_1, C_2, \dots, C_n$ , katsayılarının uygun şekilde belirlenmesi gerekir. Molekülün temel haldeki enerjisi minimum değerindedir. Bu nedenle, dalga fonksiyonunun katsayıları enerjiyi minimum yapacak şekilde belirlenir. Bunun için de önce molekülün enerjisi hesaplanır. Molekülün Schrödinger denklemi (3.12) eşitliğinde olduğu gibidir. Bu eşitliğin her iki tarafı  $\psi$  ile çarpılır,  $-\infty, +\infty$  arasında integral alınır ve enerji,  $E$  çözülür ise;

$$E = \frac{\int \psi^* H \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \quad (3.11)$$

olduğu bulunur. Moleküler orbital dalga fonksiyonu  $\psi$ 'nin (3.18) eşitliğindeki karşılığı yerine konulup gerekli düzenlemeler yapıldıktan sonra, elde edilen denklemler homojen bir denklem sistemi oluştururlar. Bu denklemleri sağlayan  $E$  değeri, katsayı determinantı sıfıra eşitlenerek bulunur.

$$\begin{vmatrix}
H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & H_{1n} - ES_{1n} \\
H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & H_{2n} - ES_{2n} \\
H_{31} - ES_{31} & H_{32} - ES_{32} & H_{3n} - ES_{3n} \\
\vdots & \vdots & \vdots \\
H_{n1} - ES_{n1} & H_{n2} - ES_{n2} & H_{nn} - ES_{nn}
\end{vmatrix} = 0 \quad (3.19)$$

Eşitlik (3.19) ile gösterilen determinanta molekülün "Seküler determinanı" denir. Burada

$$H_{ij} = \int \chi_i H \chi_j d\tau \quad (3.20)$$

$$S_{ij} = \int \chi_i \chi_j d\tau \quad (3.21)$$

dır.  $\chi_i$  ve  $\chi_j$  atomik orbital dalga fonksiyonlarını göstermektedir. Determinantın açılımı bir polinom verir. Polinomun kökleri ise bir seri E, enerji değeridir. En düşük değerler molekülün temel haline ait olan orbital enerjileridir. Bu değerlerin doğruluğu seçilen fonksiyona ve H'nin yazılışına bağlıdır.

### 3.2.1.5 Hartree-Fock Alan Teorisi, HF-SCF Yöntemi

Yarı-ampirik kuantum mekaniksel yöntemlerin ve *ab initio* yöntemlerin çoğunun başlangıç noktası Hartree-Fock alan yöntemidir. Yöntem ilk olarak D.R. Hartree tarafından ortaya atılmış ve daha sonradan V. Fock ve J.C. Slater tarafından geliştirilmiştir (Atkins ve Friedman, 1997).

Moleküler orbital hesaplarını en karmaşık hale getiren elektron-elektron itme enerjisinin varlığıdır. Bu enerji elektron-elektron uzaklığı olan  $r_{ij}$ 'ye bağlıdır. Hartree-Fock alan teorisinin dayandığı yaklaşım, moleküldeki bir elektronun, diğer elektronların ve çekirdeklerin etkilerinden doğan enerjinin, ortalaması kadar enerjili küresel bir alan içinde hareket ettiğidir. Bu yaklaşım kullanılarak Schrödinger denklemi sadece bu elektron ve ortalama potansiyel enerji için çözülür. Bu çözümde, kürenin içindeki toplam elektrik yükünün elektronun yerine bağlı olduğu, elektron ile çekirdek arasındaki uzaklık değiştikçe bu yükünde değişeceği kabul edilir. Bu yaklaşım, diğer elektronların dalga fonksiyonlarının bilindiğini kabul eder. Gerçekte bu doğru olmadığından hesaplamalar dalga fonksiyonlarının

yaklaşık şekillerinden başlar. Schrödinger denklemi bu elektron için çözülür ve atom veya moleküldeki tüm elektronlar için tekrarlanır. Birinci hesaplama aşamasının sonunda moleküldeki tüm elektronlar için geliştirilmiş dalga fonksiyonları elde edilir. Bu fonksiyonlar kullanılarak ortalama potansiyel enerji hesaplanır ve hemen ardından ikinci hesaplama aşamasına geçilir. Hesaplamalara, bir aşama sonunda elde edilen geliştirilmiş dalga fonksiyonları, aşamanın başlangıcındaki dalga fonksiyonları ile aynı kalıncaya kadar devam edilir.

### 3.2.1.6 Hartree-Fock Eşitlikleri

Moleküler orbital dalga fonksiyonu,  $\Phi$ , için genellikle atomik orbitallerin doğrusal kombinasyonu başlangıç şekil olarak seçilir. Atomik orbitaller  $\chi$  ile gösterilirse moleküler orbital için seçilen dalga fonksiyonu,

$$\Phi_i = \sum_j c_{ij} \chi_j \quad (3.22)$$

şeklinde yazılabilir. Varyasyon teoreminin kullanımı ile Schrödinger denklemi,

$$F\Phi_i = \varepsilon_i \Phi_i \quad (3.23)$$

şeklini alır. Bu tür eşitliklere "Hartree-Fock Eşitlikleri" denir. Burada F, "Fock operatörü"dür (Lowe, 1993). Fock operatörü F'i veren eşitlik aşağıda gösterilmiştir.

$$F(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{\mu} (Z_{\mu} / r_{\mu 1}) + \sum_{j=1}^n (2J_j - K_j) \quad (3.24)$$

Eşitlikte kullanılan  $J_j$  ve  $K_j$  sembolleri Hamilton operatöründeki  $1/r_{ij}$  terimi ile ilgili olan operatörlerdir.  $J_j$ , yük bulutları arasındaki itmeye ait olan enerji terimleri içerdiğinden Coulomb operatörü olarak bilinir.  $J_j$ 'nin tam karşılığını veren eşitlik,

$$J_j = \int \Phi^*(2) (1/r_{12}) \Phi_j(2) d\tau(2) \quad (3.25)$$

şeklinindedir.  $K_j$  değişim integrallerini meydana getirdiğinden değişim operatörleri olarak bilinir. Etkilediği bir  $\Phi_j(1)$  dalga fonksiyonuna bağlı olarak,

$$K_j \Phi_i(1) = \int \Phi_j^*(2) (1/r_{12}) \Phi_i(2) d\tau(2) \Phi_j(1) \quad (3.26)$$

şeklinde yazılabilir. (3.23) eşitliğinden de görüldüğü gibi  $\Phi$  moleküler orbitalleri Fock operatörünün öz fonksiyonlarıdır ve gerçekte Fock operatörü Hamilton operatöründen başka bir şey değildir. Ancak Fock operatörü, F, ile Hamilton operatörü, H, arasında çok önemli bir

farklılık bulunmaktadır. Fock operatörünün kendisi  $\Phi$  moleküler orbitalinin bir fonksiyonudur. "F" in yazılabilmesi için  $J_i$  ve  $K_i$  operatörlerinin bilinmesi gerekir. Fakat bu iki operatörde F'in özdeğeri olan  $\Phi$  moleküler orbitalini içermektedir. Sonuç olarak F'i bulabilmek için  $\Phi$ 'ye,  $\Phi$  için de F'e gerek vardır. Bu problemi çözebilmek için bir iterasyon yapılır. Önce,  $\Phi$  moleküler orbitallerinin bir başlangıç şekli tahmin edilir. Daha sonra bu moleküler orbitaller kullanılarak Fock operatörü yazılır. Fock operatörünün kullanımı ile yeni,  $\Phi'$ , moleküler orbitalleri bulunur ve sonra sırasıyla yeni moleküler orbitallerin kullanılması ile, yeni bir Fock operatörü yazılır. Bu işlem iterasyonun iki aşamasında da elde edilen,  $\Phi$  moleküler orbitalleri aynı kalıncaya kadar devam eder. Bu durumda çözümlere "kendince yeterli" denir ve bu nedenle yöntem de kendince yeterli olan (SCF) yöntemi olarak adlandırılır.

### 3.2.1.7 Toplam Elektronik Enerji

Hartree-Fock eşitliğinde yer alan  $\varepsilon_i$

$$\varepsilon_i = \int \Phi_i^* F \Phi_i d\tau \quad (3.27)$$

integrali ile hesaplanır. Bu integralin sonucunda;

$$\varepsilon_i = H_{ii} + \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (3.28)$$

elde edilir.  $H_{ii}$ ,  $\Phi_i$ 'deki elektronun ortalama kinetik enerjisi ve çekirdek-elektron etkileşim enerjisinin toplamını göstermektedir. Bu eşitlikteki  $J_{ij}$  ve  $K_{ij}$  terimleri aşağıdaki eşitliklerle tanımlanırlar;

$$J_{ij} = \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi_i J_j \Phi_i d\tau \quad (3.29)$$

$$K_{ij} = \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi_i K_j \Phi_i d\tau \quad (3.30)$$

Yukarıdaki eşitlikte  $J_{ij}$  Coulomb ve  $K_{ij}$  değişim integralleri tüm elektronik etkileşim enerjisini içermektedir. Sembollerdeki j indisi, tüm moleküler orbitalleri kapsamaktadır. Eşitlikteki toplam  $j = i$  olduğu durum için de geçerlidir. Bu da;  $\Phi_i$ 'deki elektronla,  $\Phi_i$ 'de bulunan diğer elektronun etkileşimine karşı gelir. Aynı orbitalde yer alan elektronların, spinlerinin zıt yönde olması gerektiğinden bu etkileşim için değişim enerjisi yoktur. Sonuç olarak;  $\varepsilon_i$ ,  $\Phi_i$ 'de bulunan bir elektronun kinetik enerjisini ve ayrıca moleküldeki çekirdekler ve diğer elektronlar arasındaki itme enerjilerinin tamamını içerir. Bu değere "orbital enerjisi" veya

"tek elektron enerjisi" denir (Atkins ve Friedman, 1997).

Molekülün toplam elektronik enerjisinin, tek elektron enerjilerinin toplamı olduğu düşünülebilir. Ancak SCF yönteminde durum farklıdır. İki elektronlu bir sistemi örnek olarak alalım. Birinci elektronun enerjisi, kinetik enerjisi, çekirdeğin çekme enerjisi ve ikinci elektron ile aralarında olan itme enerjisinin toplamından oluşur. Aynı şekilde, 2. elektronun enerjisi de kinetik enerjisi, çekirdeğin çekme enerjisi ve 1. elektron ile aralarında olan itme enerjisinin toplamından oluşmaktadır. Bahsedilen bu iki enerji toplanacak olursa elektronların kinetik enerjileri ve çekirdeğin çekme enerjisi tam olarak hesaba katılmış olur. Fakat elektronlar arası etkileşimler gerçek değerlerinin iki katı kadar toplama katılmış olur. Bu nedenle, tek elektron enerjilerinin toplamı alınır, toplam enerjiden daha büyük olan bir enerji elde edilir. Bu fazlalığın, aşağıdaki eşitlikte olduğu gibi, toplamdan çıkarılması gereklidir.

$$E_{elec} = \sum_{i=1}^n \left[ 2\varepsilon_i - \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \right] \quad (3.31)$$

### 3.2.1.8 Kısıtlanmış ve Kısıtlanmamış Hartree Fock

Kapalı-kabuklu sistemlerdeki elektron sayısı her zaman çifttir ve her orbital bir çift elektronla tamamen dolmuştur. Bu tür sistemler için Hartree-Fock hesaplamaları yapılırken her çift elektrondan  $\alpha$  spinli olanların spin-orbital uzay bileşenlerinin aynı ve  $\beta$  spinli elektronların da spin-orbital uzay bileşenlerinin aynı olduğu kabul edilir. Bu durumda yapılan hesaplama "kısıtlanmış Hartree-Fock", RHF hesapları denir. Tamamen dolmamış orbitalleri olan sistemlerde ise kullanılabilir olan yöntem "kısıtlanmamış Hartree-Fock" (UHF) hesaplamalarıdır. Bu durumda spin-orbital bileşenlerinin aynı olduğu kısıtlaması ortadan kaldırılır (Lowe, 1993). Özellikle radikaller ile hesap yapılırken UHF yönteminin kullanılması gerekli olmaktadır.

### 3.2.2 Yarı-ampirik Yöntemler

Yarı-ampirik yöntemler, moleküler mekanik yöntemleri gibi deneysel olarak belirlenmiş parametreleri kullanırlar. *Ab initio* yöntemleri gibi esas olarak kuantum mekaniksel yöntemlerdir. Yarı-ampirik yöntemlerle *ab initio* yöntemler arasındaki esas fark, yarı-ampirik yöntemlerde büyük ölçüde yaklaşımların yapılmış olmasıdır. Bu yaklaşımlar sonucu, çok büyük sayıdaki terim hesaplanmaz. Yaklaşımlarda kullanılan parametrelerin deneysel bilgiye dayanarak kullanılıyor olması yöntemin kimyasal açıdan kullanılabilir ve güvenilir olmasını sağlar.

Yarı-ampirik yöntemlerde integrallerin çoğu, spektroskopik veriler veya iyonlaşma enerjileri gibi fiziksel özelliklerden faydalanarak ve belli integralleri sifıra eşitlemek için bir dizi kural kullanılarak hesaplanır.

Daha önce açıklanmış olan hesaplama yöntemlerinin çok sayıda elektron içeren büyük moleküllere uygulanması imkansızdır. Bilgisayar teknolojisinin gelişimi, *ab initio* hesaplamaların yapılabilmesini sağlamış olsa da polimer ve biyolojik moleküller gibi düzinelere atom içeren büyük moleküller için bu yöntemler hala kullanılamamaktadır. Bu nedenle yarı-ampirik yöntemlerin geliştirilmesi zorunlu olmuştur.

Yarı-ampirik yöntemler bazı yaklaşımlara ve deney sonuçlarına dayalı olan parametrelere ihtiyaç duyarlar. Bu yöntemler, Hartree-Fock SCF yöntemi esasına dayanırlar. Yaklaşımlar yapılarak Fock matrisinin hesaplanması kolaylaştırılmıştır. Yöntemlerin güvenilirliği her şeyden önce parametrelerin doğru olmasına bağlıdır. Yarı-ampirik yöntemler günümüzde yaygın olarak kullanılan popüler yöntemler olmakla birlikte, yeterli deneysel bilginin olmaması, uygulamalarında sorunlar çıkarmaktadır. Ayrıca parametrelerin optimize edilmesi çok fazla zaman almakta, birden fazla parametrenin aynı anda optimize edilmesi bazı zorluklar çıkarmaktadır. Çünkü parametrelerin bir bölümü birbirine bağlıdır. Bir parametre optimize edilirken yapılan değişiklik, diğer parametrelerinde değişmesine neden olur. Kuantum mekaniksel yarı-ampirik yöntemler ilk olarak konjuge  $\pi$  sistemli moleküller için geliştirilmiştir. Aşağıda gelişim sırasına göre yarı-ampirik yöntemler açıklanmıştır.

Bütün yarı-ampirik yöntemler molekülün elektron dizilişine dayanan moleküler orbital yaklaşımını kullanırlar. Genel olarak elektron dizilişi, iç elektronlar ve dış elektronlar olmak üzere ikiye ayrılır. Elektronik dalga fonksiyonunda sadece dış elektronlar yer alır. İç elektronların ise sadece dıştaki elektronları etkilediği kabul edilir. Bunları basite indirgemek için sistematik yaklaşımların yapılması gerekmiştir. Bu integrallerin değeri çok küçük olduğundan integralleri hesaplayıp hangisinin büyük, hangisinin küçük olduğunu görmeden ihmal etmek hesaplama sonuçlarında büyük hatalara neden olur. Bu nedenle Pople ve arkadaşları tarafından bazı sistematik yaklaşımlar geliştirilmiştir (Rogers,1990).

Kullanılan ilk yarı-ampirik kuantum mekaniksel yöntemde, çakışma diferansiyelleri tümüyle ihmal edilmiştir. Bu yönteme “CNDO” adı verilmiştir. Çakışma diferansiyellerinin ihmal hesaplamaları kolaylaştırır, ama radikallerdeki elektronların spin durumlarını belirleyemez. Bu eksikliği gidermek amacıyla “INDO” yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntem ise, çakışma diferansiyellerinin tümüyle ihmal yerine kısmen ihmal ilkesine dayanmaktadır. İki ayrı elektron çifti arasındaki itmeyi hesaplamak için daha sonraları “NDDO” yöntemi

geliştirilmiştir (Clark,1985).

Dewar ve arkadaşları (1977) tarafından geliştirilen “MINDO/3” yönteminde deneysel sonuçlara dayalı parametreler kullanılarak ilk olarak değişik elementler için hesap yapılabilmektedir. MINDO/3’te hesaba katılmamış olan elektron çiftleri arasındaki etkileşim, yine Dewar ve arkadaşları (1977) tarafından gerçekleştirilen “MNDO” yönteminde hesaba katılmıştır. H- bağlarını da hesaplayarak yarı-ampirik yöntemlerin büyük moleküllere de uygulanmasını sağlayan “AM1(Austin Modeli)” yöntemi de (1985) Dewar ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir. “PM3” yönteminde, hesaplamalarda kullanılan üç parametre de optimize edilir. Diğer yöntemlere göre daha doğru sonuçlar vermesine karşın H- bağ “uzunluğunu gerçek değerinden daha kısa olarak hesaplamaktadır. Bunun nedeni; itme kuvvetlerinin değerini azaltmasıdır (Jurema ve Shields,1993).

### **3.2.3. *Ab initio* Yöntemler**

*Ab initio* yöntemlerde, seküler determinanttan çıkan tüm integrallerin çözümü denenmektedir.

*Ab initio* yöntemler, moleküler mekanik ve yarı-ampirik yöntemlerin aksine deneysel parametrelerden hiçbir şekilde yararlanmazlar. Bunun yerine tamamen kuantum mekaniği ilkelerini kullanırlar. *Ab initio* kelime anlamı olarak, başlangıçtan gelen, başlangıçtan itibaren demektir. *Ab initio* yöntemler, yalnızca üç temel sabit kullanırlar. Bunlar ışık hızı, elektron ve çekirdeklerin kütleleri ve Planck sabitidir(Stewart, 1990)

*Ab initio* yöntemlerle Schrödinger denklemi çözülürken, sadece matematiksel yaklaşımlar kullanılır. Yöntemin güvenilirliği dalga fonksiyonu için seçilen temele bağlıdır.

*Ab initio* yöntemler sayesinde binlerce integral olabildiğince verimli bir şekilde hesaplanır. Bu şekilde, LCAO’larda kullanılan moleküler orbitaller, Gauss orbitallerinin doğrusal kombinasyonları olarak ifade edilir. Gauss Tipi Orbitallerin (GTO) gerçek orbitallere üstünlükleri, iki Gauss fonksiyonunun çarpımının, katkıda bulunan iki fonksiyonun merkezinin arasında yer alan başka bir Gauss fonksiyonu olmasıdır.(Atkins,1998)

### **3.2.4 Yoğunluk Fonksiyonel Yöntemleri (DFT)**

DFT teorisi kuantum mekaniğinde Slater’in çalışmalarına göre geliştirilmiş bir yöntemdir. Bu yöntem elektron yoğunluğuna ait genel bazı fonksiyoneller ile elektron korelasyonunu modellemektedir.

Bu yöntemler gelişimleri, 1964 yılında yayınlanan Hohenberg-Kohn Teoreminden kaynaklanmıştır. Hohenberg-Kohn Yöntemi temel haldeki enerji ve yoğunluğu tam olarak

gösterebilecek tek bir fonksiyonelin olduğunu hesaplar. Fakat fonksiyonelin şekli hakkında tam bir bilgi vermez. Kohn-Sham'ın çalışmalarını takiben DFT yöntemlerinde kullanılan yaklaşık fonksiyoneller, enerjiyi bir takım değişik terimlere ayırırlar.

DFT, atom ve moleküllerin elektronik yapısını incelemek için geliştirilen bir yöntemdir. DFT yöntemleri çok elektronlu dalga fonksiyonu  $\psi(r_1, r_2, \dots)$ , yerine elektron yoğunluğunu  $\rho(r)$  kullanır. DFT ile HF yöntemi birbirinden çok farklı olmakla birlikte bazı bakımlardan da benzerlik göstermektedir.

DFT'nin HF yöntemi ile benzerlikleri şunlardır:

i.) Çok elektronlu dalga fonksiyonu, tek elektron orbitallerinden meydana gelir.

ii.) Elektron yoğunluğu ve dalga fonksiyonu SCF yaklaşımı ile bulunur.

Hohenberg, Kohn ve Sham'ın geliştirdiği DFT yöntemi, üniform bir elektron gazının “değişim” ve “korelasyon” enerjilerinin yoğunluğu ile hesaplanabileceği temeline dayanır (Foresman ve Frish, 1996).

HF teorisinde çok elektronlu bir dalga fonksiyonu bir Slater determinantı ile gösterilir. Bu determinant, moleküldeki elektron sayısına eşit sayıda, tek elektronlu dalga fonksiyonu ile kurulur. DFT tek elektronlu fonksiyonları düşünür. Fakat HF teorisi, n elektronlu dalga fonksiyonunu hesaplar, DFT sadece toplam elektronik enerji ve elektron yoğunluğu dağılımını hesaplamayı amaçlar. DFT'de temel prensip, molekülün toplam elektronik enerjisinin, toplam elektronik yoğunluğu ile bağlantılı oluşudur. Bu fikir 1964 yılında Hohenberg ve Kohn'un, bir sistemin temel hal ve enerjisini elektron yoğunluğu ile göstermeleri ile ortaya çıkmıştır.

Kohn-Sham formülüne göre temel halin elektronik enerjisi;

$$E = E_T + E_V + E_J + E_{XC} \quad (3.32)$$

Bu eşitlikte  $E_T$  kinetik enerji terimidir.  $E_V$  elektron-elektron etkileşimi ve çekirdekler arası itmeden kaynaklanan potansiyel enerjiyi tanımlar.  $E_J$  elektron-elektron itme terimidir.  $E_{XC}$  ise değişim-korelasyon terimidir. Çekirdek-çekirdek itme terimi dışında kalan bütün terimler, elektron yoğunluğu  $\rho$ 'nun bir fonksiyonudur.  $E_T, E_V, E_J$  yük dağılımından kaynaklanan klasik enerjiye karşılık gelir.  $E_{XC}$  ise aşağıdaki diğer enerji terimlerini içerir.

i.) Kuantum mekaniksel dalga fonksiyonunun anti simetrik oluşundan kaynaklanan değişim enerjisi

ii.)Elektronların hareketlerinden kaynaklanan dinamik korelasyon

Hohenberg ve Kohn  $E_{XC}$ 'nin elektron yoğunluğunun bir fonksiyoneli olarak bulunabileceğini saptamışlardır.  $E_{XC}$  genellikle sadece spin yoğunluklarını içeren bir integral ile tanımlanır. Elektron yoğunluğu,

$$\rho(r) = 2 \sum^{orb.} |\psi_i(r)|^2 \quad (3.33)$$

şeklinde yazılır. Bu eşitlikte  $\psi_i$  Kohn-Sham orbitali'ni göstermektedir. Enerji terimlerini veren eşitlikler

$$E_T = \sum_{\mu}^{Temel\ setler} \sum_{\gamma} \int \varphi_{\mu}(r) \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 \right] \varphi_{\mu}(r) . dr \quad (3.34)$$

$$E_V = \sum_{\mu}^{Temel\ setler} \sum_{\gamma} \rho_{\mu\gamma} \sum_A^{\epsilon} \int \varphi_{\mu}(r) \left| \frac{Z_A}{r - R_A} \right| \varphi_{\mu}(r) . dr \quad (3.35)$$

$$E_J = \frac{1}{2} \sum_{\mu}^{Temel\ setler} \sum_{\gamma} \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} \rho_{\mu\gamma} \cdot \rho_{\lambda\sigma} (\mu\gamma / \lambda\sigma) \quad (3.36)$$

$$E_{XC} = \int f(\rho(r), \nabla\rho(r), \dots) dr \quad (3.37)$$

dır. Bu eşitliklerde;  $Z$ , çekirdeğin yükü;  $R-r$  : çekirdek-elektron uzaklığı;  $\rho$ , yoğunluk matrisi;  $\mu\gamma / \lambda\sigma$ , iki-elektron integralleri;  $f$ , değişim-korelasyon fonksiyoneli göstermektedir.

Orbital katsayılarına göre  $E$  minimize edilirse, bir seri eşitlik elde edilir. Bunlara Kohn-Sham eşitlikleri denir. Bu eşitlikler Roothan-Hall eşitliklerine benzer. Ancak Fock matrisi;

$$F_{\mu\gamma} = H_{\mu\gamma}^{\epsilon} + J_{\mu\gamma} - F_{\mu\gamma}^{XC} \quad (3.38)$$

şeklinindedir. DFT hesaplamalarında 3 çeşit değişim/korelasyon fonksiyoneli kullanılır.

i)Lokal spin yoğunluğuna dayananlar

ii)Genel gradyen'e dayananlar

iii)HF değişimini kullananlar

Birinci fonksiyoneli kullanan yöntemlere “lokal yoğunluk yöntemleri”, diğer iki fonksiyoneli

kullanan yöntemlere ise “gradyen düzeltmeli yöntemler” adı verilir. Genellikle DFT hesapları iki aşamada yapılır:

i.) Değişim/korelasyon fonksiyoneli dışında her şey HF yönteminde olduğu gibi yapılır. Bu hesaplamalarda sadece Coulomb terimine gereksinim duyulur ( $J_{\mu\gamma}$ ),  $K_{\mu\gamma}$  gerekmez. Lokal yoğunluk yöntemleri, lokal-olmayan BP, BLYP, EDF1 yöntemleri bu şekildedir. Hibrid fonksiyoneller B3LYP ile hesap yapan yöntemler ise HF değişim terimini de kullanırlar.

ii.) Değişim/korelasyon fonksiyoneli kullanılır.

DFT enerji fonksiyoneli bu durumda iki terimin toplamı olarak yazılır.

$$E[\rho(r)] = \int V_{ext}(r)\rho(r)dr + F[\rho(r)] \quad (3.39)$$

Birinci terim, elektronların çekirdeklerin varlığından kaynaklanan bir dış potansiyeli, ikinci terim ise elektronların kinetik enerjisi ve elektronlar arası etkileşimlerin toplamıdır. Enerjinin minimum değeri elektron yoğunluğunun temel haldeki değerine karşılık gelir. Elektron sayısı sabit olduğundan elektron yoğunluğunda da bir kısıtlama vardır.

$$N = \int \rho(r)dr \quad (3.40)$$

Enerjiyi minimize edebilmek için bu kısıtlama bir Lagrange çarpanı olarak düşünülebilir.

$$\frac{\delta}{\delta\rho(r)} \left[ E[\rho(r)] - \mu \int \rho(r)dr \right] = 0 \quad (3.41)$$

$$\left( \frac{\rho E[\rho(r)]}{\rho(r)} \right)_{vd} = \mu \quad (3.42)$$

Eşitlik 3-36 Schrödinger denkleminin DFT eşdeğeridir.  $V_d$  bu denklemin sabit bir dış potansiyel için yazıldığını gösterir. Lagrange çarpanı  $\mu$ , bir elektronun kimyasal potansiyeli olarak tanımlanabilir. Sonuçta bu değer elektronegativiteye bağlıdır.

$$-\chi = \mu = \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_{vd} \quad (3.43)$$

DFT teorisinin gelişiminde ikinci büyük aşama Kohn ve Sham tarafından geliştirilmiştir. Denklem 3-43’ün çözümündeki güçlük  $F[\rho(r)]$  fonksiyonunun bilinmemesidir. Kohn ve Sham ise bu fonksiyonunun üç terimin toplamı olarak yazılabileceğini öne sürmüşlerdir.

$$F[\rho(r)] = E_{KE}[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)] \quad (3.44)$$

Birinci terim kinetik enerji, ikinci terim elektron-elektron Coulomb enerjisi ve üçüncü terim ise elektronik etkileşimlerden kaynaklanan etkiyi göstermektedir. Burada vurgulanması gereken önemli nokta, birinci terimin gerçek sistemle aynı yoğunluğa sahip fakat birbirleriyle etkileşmeyen elektronlardan oluşmuş bir sistemin kinetik enerjisini tanımladığıdır.

$$E_{KE}[\rho(r)] = \sum_{i=1}^N \int \psi_i(r) \left( -\frac{\nabla^2}{2} \right) \psi_i(r) dr \quad (3.45)$$

İkinci terim ise yine Hartree elektrostatik enerjisi olarak bilinen terimdir. Her çift için toplam alındığında bu enerji eşitlik 3-40'daki gibi elde edilir.

$$E_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \quad (3.46)$$

Bu iki terimin toplamına elektron-çekirdek etkileşimi eklenirse, n elektronlu bir sistemin enerjisini veren Kohn-Sham eşitliği elde edilir.

$$E[\rho(r)] = \sum_{i=1}^N \int \psi_i(r) \left( -\frac{\nabla^2}{2} \right) \psi_i(r) dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 + E_{XC}[\rho(r)] - \sum_{A=1}^M \int \frac{Z_A}{|r - R_A|} \rho(r) dr \quad (3.47)$$

Kohn ve Sham sistemin elektron yoğunluğunu tek elektronlu orbitaller cinsinden vermişlerdir. Elektron yoğunluğu yerine bu terim konulduğunda Kohn-Sham eşitliğine ulaşılır. Bu eşitlikte,  $\epsilon_{ei}$  orbital enerjilerini,  $v_{xc}$  yerdeğişim korelasyon fonksiyoneli aşağıdaki ifadeye olduğu gibi göstermektedir.

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \quad (3.48)$$

$$\left\{ -\frac{\nabla_i^2}{2} - \left( \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right) + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + V_{XC}[r_1] \right\} \psi_i(r_1) = \epsilon_i \psi_i(r_1) \quad (3.49)$$

$$V_{XC}[r] = \left( \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \right) \quad (3.50)$$

Toplam elektronik enerji eşitlik 3-41'in kullanılması ile bulunur. Kohn-Sham denklemleri çözmek için yine kendince yeterli alan yaklaşımını kullanılmalıdır. Elektronik yoğunluk için bir başlangıç tahmini yapılır ve 3-43 eşitliğinde yerine konularak bir seri orbital bulunur. Bu orbitaller kullanılarak, yoğunluk daha doğru hale getirilir. İkinci iterasyonda yeni yoğunluk

kullanılarak hesaplamaya devam edilir. Tüm bu olaylar kendince yeterli noktaya erişinceye kadar devam eder.

### 3.2.4.1 Spin Polarize DFT

Nasıl HF teorisinde tek elektronlu sistemler için kısıtlanmamış HF yöntemi geliştirilmişse bölgesel spin yoğunluğu fonksiyoneli de normal DFT teorisinin geliştirilmiş halidir. Bu teoride hem elektron yoğunluğu hem de spin yoğunluğu kullanılır. Net spin yoğunluğu iki farklı spine sahip elektron yoğunlukları arasındaki farka eşittir.

$$\sigma(r) = \rho_{\uparrow}(r) - \rho_{\downarrow}(r) \quad (3.51)$$

Toplam elektron yoğunluğu iki tip elektron yoğunluklarının toplamıdır. Yer değişim korelasyon fonksiyoneli, iki spin için farklı bir şekilde sahiptir. Sonuçta bir seri spin polarize Kohn-Sham eşitliği meydana gelir.

$$\left\{ -\frac{\nabla_1^2}{2} - \left( \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right) + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + V_{xc}[r_1, \sigma] \right\} \psi_i^{\sigma}(r_1) = \varepsilon_i^{\sigma} \psi_i^{\sigma}(r_1) \quad \sigma = \alpha, \beta \quad (3.52)$$

Böylece her spin için farklı olan iki seri dalga fonksiyonu elde edilir.

### 3.2.4.2 Değişim Korelasyon Fonksiyoneli

Yoğunluk fonksiyonel yaklaşımının başarısını sağlayan anahtar değişim korelasyon fonksiyoneli DFT'nin kabul görmesinin en büyük nedeni, değişim korelasyon fonksiyoneli için çok basit yaklaşımın dahi güvenilir sonuçlar vermesinden kaynaklanmaktadır. Bu katkıyı bulmanın en basit yolu bölgesel yoğunluk yaklaşımı yöntemini kullanmaktır. Bu yaklaşım uniform elektron gaz modeli denilen, elektron yoğunluğunun her noktada sabit olduğu bir modele dayanır. Toplam değişim korelasyon enerjisi  $E_{xc}$  tüm kainat için integral alınarak eşitlik 3-47'de olduğu gibi hesaplanır.

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) dr \quad (3.53)$$

Bu eşitlikte  $\varepsilon_{xc}(\rho(r))$  uniform elektron gazındaki bir elektronun, yoğunluğa bağlı olan değişim korelasyon enerjisidir. Değişim korelasyon fonksiyoneli aşağıdaki ifadenin türevi alınarak elde edilebilir.

$$V_{xc}[r] = \rho(r) \frac{d\varepsilon_{xc}(\rho(r))}{d\rho(r)} + \varepsilon_{xc}(\rho(r)) \quad (3.54)$$

Bölgesel yoğunluk yaklaşımında homojen olmayan elektron dağılımındaki yoğunluğu  $\rho(r)$

olan her  $r$  noktasında  $V_{xc}\rho(r)$  ve  $\epsilon_{xc}(\rho(r))$  'ın homojen elektron gazındaki değerlerle aynı olduğu kabul edilebilir. Diğer bir deyişle  $r$  noktasındaki bir hacim elemanındaki gerçek elektron yoğunluğu  $r$ 'deki sabit elektron yoğunluğu ile değiştirilir. Fakat bu sabit elektron yoğunluğu, uzaydaki her nokta için farklıdır.

Kohn-Sham eşitliklerinin çözümü için bir seri yaklaşım geliştirilmiştir. Bunlar arasındaki en önemli farklılık yaklaşımlar sırasındaki temel setin seçimidir. Yoğunluk Fonksiyonel Yöntemi programlarının çoğunda Kohn-Sham orbitalleri atomik orbital temel fonksiyonlarının doğrusal kombinasyonu olarak kabul edilir.

$$\psi_i(r) = \sum_{\nu=1}^K c_{\nu i} \phi_{\nu} \quad (3.55)$$

$\phi_{\nu}$  (atomik orbital dalga fonksiyonu)'ları için değişik fonksiyonel terimler kullanılmıştır. Genelde bunlar için Hartee-Fock Yönteminde olduğu gibi Gauss Fonksiyonları kullanılmıştır. Fakat sadece kullanılan fonksiyonlar bunlar değildir. Aynı zamanda Slater orbitalleri ve nümerik temel fonksiyonlar da kullanılmıştır. Nümerik temel fonksiyon, atomlar için Kohn-Sham eşitliklerinin çözümü ile elde edilir. Bunun sonucunda her atoma odaklanmış polar ve küresel bir bulut için bir seri değer elde edilir. Her noktadaki değişim kübik bir fonksiyon olarak depolanır ve böylece Gradyenler hesaplanmış olur.

Temel set eşitlik 3.53'deki Kohn-Sham orbitalleri için kullanıldığında bu orbitaller aynen Roothaan-Hall eşitliğinde olduğu gibi bir matris şeklinde tanımlanabilir (Eşitlik 3.54).

$$HC=SCE \quad (3.56)$$

### 3.2.4.3 Gradyen düzeltmeli fonksiyoneller/Bölgesel yoğunluk yaklaşımı

Yoğunluk Fonksiyonel Yöntemi teorisinin en önemli özelliği doğrudan değişim ve korelasyon etkilerini hesaplayabilmesidir. Çok basit olmasına karşın bölgesel yoğunluk yaklaşımı çok doğru sonuçlar vermektedir, fakat yine de bu yöntemin bazı problemlerin çözümünde yetersiz kaldığı görülmüştür. Bu yöntemi düzeltmek için Gradyen düzeltmeli bölgesel olmayan fonksiyoneller kullanılmıştır. Bu fonksiyoneller katinın her noktasındaki yoğunluğun gradyenine bağlıdır. Gradyen düzeltmeli fonksiyoneller, değişim ve korelasyondan oluşan iki ayrı katkıya bölünebilir. Değişim fonksiyonu için Beck'in öne sürdüğü gradyen düzeltmesi en çok kabul görendir.

$$E_X[\rho(r)] = E_X^{LSDA}[\rho(r)] - b \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \int \rho_{\sigma}^{\frac{4}{3}} \frac{x_{\sigma}^2}{(1 + 6bx_{\sigma} \sinh^{-1} x_{\sigma})} dr; \quad x_{\sigma} = \frac{|\nabla \rho_{\sigma}|}{\rho_{\sigma}^{4/3}} \quad (3.57)$$

Lee-Young-Parr'ın korelasyon fonksiyonu çok geniş olarak kullanılmaktadır. Bölgesel spin yoğunluk yaklaşımını Beck'in gradyen değişim düzeltmesi ve Lee-Young-Parr korelasyon fonksiyonu ile birlikte kullanmak en iyi çözümdür.

#### 3.2.4.4 Hibridize Hartree-Fock

Yoğunluk Fonksiyonel Yöntemi'nin en önemli noktası korelasyon faktörlerini devreye katmasıdır. Hartree-Fock' dan farklı olarak, korelasyon faktörünü eklemek çok büyük bir hesabı gerektirir. Fakat bu değişim katkısını tam olarak hesaplamak için bu teoriye ihtiyaç vardır. Bu durumda en uygun tercih Yoğunluk Fonksiyonel Yöntemi ile bölgesel yoğunluk yaklaşımı yöntemini kullanarak korelasyon faktörünü hesaplamak ve bu enerjiyi Hartree-Fock enerjisine eklemektir.

Bu yaklaşımda değişim korelasyon enerjisi tam değişim terimi ile bölgesel yoğunluk yaklaşımından elde edilen korelasyon enerjisi bileşenlerinden oluşur. Değişim enerjisi de Kohn-Sham orbitallerinden oluşan Slater determinantından elde edilir. Ne yazık ki bu basit yaklaşım çok iyi sonuçlar vermemektedir. Fakat Beck bir strateji ile sonuçların daha iyi olmasını sağlamıştır. Beck'in önerisine göre, korelasyon enerjisi aşağıdaki şekilde yazılır.

$$E_{xc} = \int_0^1 U_{xc}^\lambda d\lambda \quad (3.58)$$

Bu eşitlikte değeri 0 dan 1'e kadar olabilen bir  $\lambda$  parametresi bulunmaktadır.  $\lambda = 0$ ; hiçbir Coulomb itmesinin olmadığı sisteme karşı gelir.  $\lambda = 1$ 'e doğru arttıkça elektronlar arası Coulomb itmesi giderek büyür.  $\lambda = 1$  olduğunda ise tüm elektronik etkileşimlerin hesaba katıldığında gerçek sisteme ulaşılır.  $\lambda$ 'nın tüm değerleri için elektron yoğunluğu aynıdır ve gerçek sistemin elektron yoğunluğuna eşittir. Bu integralin analitik hesabı pratik değildir. Bu nedenle yaklaşık bir değerinin bulunması daha uygundur. En basit yaklaşım doğrusal bir enterpolasyondur.

$$E_{xc} = \frac{1}{2}(U_{xc}^0 + U_{xc}^1) \quad (3.59)$$

Bu  $U_{xc}^0$   $\lambda = 0$  içindir ve hiçbir etkileşimi olmayan referans sistemin değişim korelasyon enerjisini göstermektedir. Bu sistemde hiçbir elektronik etkileşim olmadığından hiçbir korelasyon terimi de yoktur.  $U_{xc}^0$ , Kohn-Sham determinantının sadece değişim enerjisine karşılık gelir.  $U_{xc}^1$  ise değişim korelasyon potansiyel enerjisidir. Ve tüm etkileşimlerin olduğu gerçek sisteme aittir. Beck bu terimin hesaplanması için Bölgesel spin yoğunluk yaklaşımını

önermiştir. Bu potansiyel enerji eşitlik 3.59' dan elde edilir.

$$U_{XC}^1 \approx U_{XC}^{LSDA} = \int u_{XC} [\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r)] dr \quad (3.60)$$

Yarı - Yarı Teori (Half and Half) tam değişim ve üstüne de korelasyon enerjisini ilave eder. Bu tabloyu düzeltmek için Beck  $\lambda = 0$ 'da modelle ilgili bazı problemlerin ortaya çıktığını öne sürmüştür. Bu problemler elektron-gaz modelinin moleküler bağlar için yeterli olmamasından kaynaklanır. Bu nedenle Beck modelindeki en önemli özellik  $U_{xc}^o$  terimini yok etmektedir. Ve değişim korelasyon enerjisini doğrusal bir toplam olarak yazmaktadır.

$$E_{XC} = E_{XC}^{LSDA} + a_0(E_X^{tam} - E_X^{LSDA}) + a_x \Delta E_X^{GC} + a_c \Delta E_C^{GC} \quad (3.61)$$

Bu eşitlikte  $E_X^{tam}$  Kohn-Sham eşitliklerinden oluşan Slater determinantından elde edilen tam ve doğru değişim enerjisidir.  $E_X^{LSDA}$  Bölgesel Spin Yoğunluk Yaklaşımı ile elde edilen değişim enerjisidir.  $\Delta E_X^{GC}$  değişim için gradyen düzeltmesidir.  $\Delta E_C^{GC}$  korelasyon için gradyen düzeltmesidir.  $a_0$ ,  $a_x$  ve  $a_c$  en küçük kareler yöntemi ile deneysel data için regresyon sonucunda elde edilen katsayıları göstermektedir ( $a_0 = 0.20$ ,  $a_x = 0.72$  ve  $a_c = 0.81$ ).

Beck'in değişim için önerdiği gradyen düzeltmesi ve korelasyon düzeltmesi; korelasyon için önerilen bir gradyen düzeltmesi ile birlikte kullanılmıştır. Bu yöntem Perdew ve Wang tarafından iyi bir yöntem olarak öne sürülmüştür. Bu yönteme alternatif olarak, Lee-Young-Parr korelasyon fonksiyonelinin ve bölgesel korelasyon fonksiyonelinin birarada kullanılması Vosko, Wilk ve Nusair (VWN) tarafından öne sürülmüştür ve bu yönteme B3LYP yoğunluk fonksiyoneli denir.

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a_0)E_X^{LSDA} + a_0 E_X^{HF} + a_x \Delta E_X^{B88} + a_c E_C^{LYP} + (1 - a_c)E_C^{VWN} \quad (3.62)$$

DFT yöntemi, ileri Hartree-Fock'a kıyasla çok büyük bilgisayar gücüne ihtiyaç duymaz. Buna karşın Möller-Plesset Pertürbasyon Teorisi'ne kıyasla çok daha doğru sonuçlar verir. Fakat henüz Hartree-Fock kadar literatürde adı geçen bir yöntem değildir, henüz gelişme aşamasındadır.

### 3.2.4.5 Temel Setler

*Ab initio* hesaplamalarda Slater tipi orbitaller Gauss tipi fonksiyonlarla değiştirilir. Bir Gauss tipi fonksiyon  $e^{-\alpha r^2}$  şeklindedir. *ab initio* hesaplamalarda ise kullanılan temel setler; x, y ve z koordinatlarının belli üstleri ile  $e^{-\alpha r^2}$  çarpılmasından oluşurlar.

$$x^a y^b z^c \exp(-\alpha r^2) \quad (3.63)$$

$\alpha$  Gauss fonksiyonunun yayılımını gösterir.  $\alpha$  büyük ise yayılım çok fazla değildir. Küçük bir  $\alpha$  değeri ise fonksiyonun büyük ölçüde yayıldığını gösterir. Gauss tipi fonksiyonlarının mertebeleri kartezyen koordinatlarının üstlerine göre belirlenir.  $a + b + c = 0$  ise sıfırıncı mertebededir.  $a + b + c = 1$  ise birinci mertebededir vb. Bir tane sıfırıncı mertebeden üç tane birinci mertebeden ve altı tane de ikinci mertebeden fonksiyon bulunmaktadır.

Kuantum mekaniğinde Gauss fonksiyonlarının kullanılma nedeni iki Gauss fonksiyonu çarpımı yerine iki fonksiyonun merkezlerini birleştiren doğru üzerinde bulunan bir tane Gauss fonksiyonu ile gösterilmesindedir.

Bir minimum temel set, her atomdaki dolu olan tüm orbitalleri göstermek için gerekli olan sayıda fonksiyonu içeren bir settir. Genelde minimum temel set, kabuktaki tüm atomik orbitalleri içerir. Örneğin H ve He için bir tane s tipi fonksiyon yeterlidir. Li'dan Ne'a kadar 1s, 2s ve 2p fonksiyonlarının kullanılması gerekir.

STO-3G minimum bir temel settir ve her orbital n tane Gauss fonksiyonu içerir. Her Slater orbitalini göstermek için en az 3 Gauss fonksiyonuna ihtiyaç olduğu bulunmuştur. STO-3G temel seti mutlak minimumdur. Gerekte STO-3G temel seti ile daha yüksek minimum setler kullanılarak yapılan hesap sonuçları arasında daha küçük farklar vardır. Fakat H bağı içeren moleküllerde STO-3G'nin kullanılması çok daha iyi sonuçlar verir.

Minimum temel set kullanmanın doğuracağı ilk eksiklik, bir periyodun sonunda bulunan atomlar için problemlidir. Bu atomlar periyodun başında bulunan atomlar ile aynı sayıda temel fonksiyon içerirler. Halbuki, periyodun sonunda bulunan atomların çok daha fazla sayıda elektronları vardır.

İkinci problem; her atomik orbital için tek bir temel setin kullanılmasıdır. Bundan dolayı tüm hesaplama boyunca radyal üstler değişmeden aynı kalır. Bu da moleküler çevreye bağlı olarak molekülün genişlemesi veya küçülmesine engel olur. Molekülün çevre ile etkileşimi belirsizdir.

Üçüncü eksiklik ise; minimum temel setin elektronik dağılımının küresel olmayışını tanımlayamayışdır.

Minimum temel setlerin kullanımında ortaya çıkan bu problemler, valens elektronlarını tanımlayan fonksiyon sayısının iki katını almakla ortadan kaldırılabilir. İç kabuklar için tek bir fonksiyon tanımlanır. Bunun ardındaki gerçek çekirdek orbitallerinin valens orbitallerinden farklı olarak kimyasal özellikleri etkilememesidir. Bu tür temel setler için

kullanılan sembol  $3-21G$ 'dir ve ayrılmış valens (split valens) çift zeta temel seti olarak adlandırılır. Bu temel sette çekirdek orbitalleri üç Gauss orbitali ile tanımlanır. Valens elektronları için de yine üç Gauss fonksiyonu kullanılır. Bunlardan bir tanesi yayılmış (difüz) kısım için, iki tanesi de geriye kalan kısım içindir. Temel fonksiyonların sayısını arttırmak bu modeli çok fazla geliştirmemiştir. Şimdiye kadar kullanılan temel setlerin tamamında, atom çekirdek merkezlerinin etrafında olan fonksiyonlar kullanılmıştır. Ayrılmış Valens temel setlerinin kullanımı ise yük dağılımlarını büyük ölçüde düzeltmiştir. Molekülde bulunan bir atomun yük dağılımı izole atomdan farklıdır. Örneğin izole bir H atomundaki elektron bulutu simetriktir. Fakat H başka bir molekülde bulunduğu anda elektronlar diğer çekirdekler tarafından çekilirler. Bu bozulma p tipi karakterin izole atomun 1s tipi orbitali ile karışması şeklinde düşünülür. Bunun sonucunda da sp hibridi meydana gelir. Aynı şekilde boş olan d orbitalleri de p orbitallerinin simetrisini bozar. Bu problemi çözmek için temel setlere polarizasyon fonksiyonları eklenir. Polarizasyon fonksiyonları yüksek açısız kuantum sayılarına sahiptir. Bu nedenle bunlar H için p orbitallerine birinci ve ikinci satır elementleri için de d orbitallerine karşılık gelirler. Polarizasyon temel fonksiyonları \* ile gösterilir.  $6-31G^*$ ,  $6-31G$  temel setinin ağır atomlara ait polarizasyon fonksiyonları için kullanılacağını gösterir. İki yıldız ( $G^{**}$ )'ın kullanılması H ve He için de p fonksiyonlarının kullanılacağını gösterir.  $6-31G^{**}$  Hidrojenin köprü vazifesi yaptığı durumlar için çok gereklidir. Ayrıca kısmi polarizasyonu olan temel setler de geliştirilmiştir.  $3-21G^*$  temel seti,  $3-21G$  temel setindeki Gauss fonksiyonları ile aynı fonksiyonlara sahiptir (iç kabuk üç fonksiyon, valens elektronları için iki tane sıkıştırılmış fonksiyon ve bir tane de yayılmış sıkıştırılmış fonksiyon). Bu temel set bu nedenle ikinci satır elementlerini içeren moleküllerdeki d orbital etkilerini hesaba katar. Birinci satır elementleri için belirli bir polarizasyon fonksiyonu yoktur. Şu ana kadar kullanılmakta olan temel setlerin en büyük problemi anyon gibi veya ortaklanmamış elektron çifti içeren moleküllerde görülmektedir. Bu taneciklerde çekirdeklerden uzakta, oldukça yüksek bir elektron yoğunluğu vardır. Bu eksikliği gidermek için oldukça yüksek yayılmış fonksiyonlar temel sete eklenebilir. Bunlarda bir + işaretinin konulması ile belirlenir. Bu durumda  $3-21+G$  temel seti ilave bir tek yayılmış s ve p tipi Gauss fonksiyonu içerdiğini göstermektedir. İki tane ++ ağır atomlar için olduğu gibi H için de yayılmış fonksiyonların hesaba katılmasını sağlar.  $6-311+G$  ( $3df$ ,  $3pd$ ) temel seti tek bir çekirdek ve üç tane de valens elektronları için fonksiyon kullanır. Ayrıca tüm atomlar için yayılmış fonksiyonlara sahiptir.  $3df$  ve  $3pd$  üç seri d fonksiyonu ve bir seri f fonksiyonunu göstermektedir. Sonra gelen sembol 3 seri p fonksiyonu ve bir seri H için d fonksiyonu demektir.

## 4. KURAMSAL ÇALIŞMA

### 4.1 Giriş

Bu çalışmada; daha önceki bir çalışmada optimum özellikler gösterdiği bulunmuş olan 4-n-Pentil-4'-siyanobifenil molekülünün (5CSB) özellikleri düzlemsel yan grupların ilavesi ile modifiye edilmiştir (Kılıç,2005). Bu amaçla, 4-n-Pentil-4'-siyanobifenilin mono ve difloro (F5CSB), kloro (Cl5CSB) ve bromo (Br5CSB) türevleri olan 29 adet sıvı kristal molekülünün geometrik yapı, termodinamik ve elektronik özellikleri Yoğunluk Fonksiyonel DFT Yöntemi ile incelenmiştir. İncelenen moleküller modellenerek, farklı konumlara farklı halojenlerin eklenmesi ile oluşan yapıların özelliklerine dayanarak düzlemsel yan halo grupların sıvı kristal özelliklerine etkisi belirlenmiştir.

### 4.2 Kuramsal Yöntemler

#### 4.2.1.Moleküler Mekanik Hesaplamaları

Yapılan çalışmada; incelenen her molekülün konformasyon analizi SPARTAN PRO (Wavefunction, Inc., CA, USA, 1999) paket programı ile yapılarak en dayanıklı konformer bulunmuştur.

#### 4.2.2 Moleküler Orbital Hesaplamaları

İncelenen moleküllerin bulunan dayanıklı konformerlerine Yoğunluk Fonksiyonel Yöntemi DFT/B3YLP uygulanmıştır. Tüm hesaplamalar Gaussian 98W (Revision 6.0, Pittsburg, USA, 1998) paket programı ile yapılmıştır.

##### 4.2.2.1 Programların Çalışma Esası

Gaussian programında giriş bilgileri kartezyen koordinatları şeklinde yazılabilmektedir. Z-matrisindeki bilgiler atomların koordinatlarını hesaplamak için kullanılırlar. *Ab initio* yöntemlerde deneysel veri kullanılmaz ve giriş geometrisinden itibaren SCF iterasyonu yapılır. Enerji minimize edilerek durağan bir nokta ve gerçek bir minimum elde edilmeye çalışılır. Durağan bir nokta için enerjinin geometrik parametrelerinden birine göre birinci türev sıfırdır. Gerçek bir minimum için enerjinin ikinci türevlerinin pozitif olması gerekir. Atomik yük, dipol moment parametrelerini hesaplamak için popülasyon analizi yapılır ve SCF korelasyon enerjisi hesaplanır. Atomik kuvvetler analitik belirlenerek, minimum enerjili geometri hesaplanır. Toplam enerji değişmeyinceye kadar bu işleme devam edilir ve optimize edilen parametrelerden özellikler tamamlanır (Stewart, 1990 a).

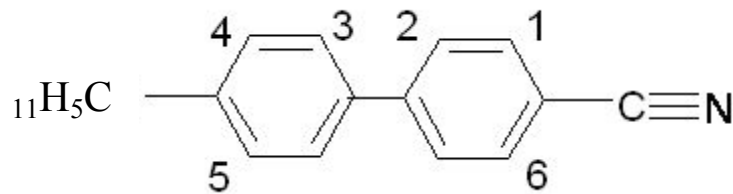
#### 4.2.2.2 Z-Matrisinin Yazılışı

Z-matrisi atomların geometrik konumlarını belirleyen bir matristir. Z- matrisi ile bir moleküldeki atomların uzaydaki konumları; bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açılar cinsinden tanımlanır. Gaussian programında Z- matrisinin birinci satırında; çalışılan yöntem ve hesaplanılması istenilenler ile ilgili anahtar kelimeler yazılır. İkinci satıra kullanıcı tarafından istenilen isim ve numaralar yazılabilir. Üçüncü satıra yük ve çoğaltılabilirlik yazılır. Dördüncü satırdan başlayarak, atomlara ait geometrik bilgiler yazılır. Buna göre birinci sütuna atomların sembolleri, ikinci sütuna bağlı oldukları atomun numarası, üçüncü sütuna bağ uzunlukları, dördüncü sütuna açı yaptığı atomun numarası, beşinci sütuna bağ açıları, altıncı sütuna dihedral açı yaptıkları atomların numaraları, yedinci sütuna da dihedral açılar yazılır.

#### 4.3 Hesaplamalar

Yapılan çalışmada DFT Yöntemi ile 29 adet sıvı kristal molekülün geometrik yapıları optimize edilerek, optimum moleküler özellikleri hesaplanmıştır. İncelenen serilerdeki her molekülün yapısı modellenip, SPARTAN PRO (Wavefunction, Inc., CA, USA, 1999) paket programı ile en dayanıklı konformer belirlenmiştir. Herbir molekülün yapıları optimize edilerek, kuantum mekaniksel hesaplamalar ile moleküllerin en düşük enerjili konumları, sınır orbital enerjileri, toplam dipol momentleri ve moleküle ait geometrik parametreler bulunmuştur. Tüm hesaplamalar Z Matrisleri yazılarak Gaussian 98W (Revision 6.0, Pittsburg, USA, 1998) paket programı kullanılarak yapılmıştır.

##### 4.3.1. İncelenen Sıvı Kristal Molekülleri



Şekil 4.1 4-n-Pentil-4'-siyanobifenil (5CSB)

Bu çalışmada incelenen moleküllerde; kuyruk grubu 5C'lu alkil zinciridir. Uç grup ise polar olan siyano grubudur. Bu moleküllerdeki çekirdek yapı olan bifenillerin farklı konumlarına flor, klor, brom düzlemsel yan grupları eklenmiş ve bu süstitüentlerin moleküler özelliklere etkisi incelenmiştir.

İncelenen moleküllerde, F5CSB, Cl5CSB ve Br5CSB de çekirdek yapısı birbirine doğrudan bağlı iki fenil halkasıdır. Fenil halkalarından birine trans konumunda olarak polar grup olan siyano grubu ve diğer fenil halkasına trans konumunda olan 5C'lu alkil zinciri konulmuştur. Bu yapılarda siyano grubu ile fenil halkaları arasında konjugasyon bulunmaktadır. F5CSB moleküllerinde, florların, Cl5CSB moleküllerinde klorların ve Br5CSB moleküllerinde bromların fenil halkalarındaki değişik pozisyonları incelenmiştir. Ayrıca 5CSB molekülü ile F5CSB, Cl5CSB, Br5CSB moleküllerin özellikleri arasındaki farklar karşılaştırılmıştır. Farklı konumlardaki halojen moleküllerinin neden olduğu farklılığın moleküler özelliklere olan etkisi incelenmiştir.

## 5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Bu çalışmada; DFT/B3LYP/6-31G\* temel seti kullanılarak kalamitik sıvı kristallerden 4-n-Pentil-4'-siyanobifenilin mono ve difloro (F5CSB), kloro (Cl5CSB) ve bromo (Br5CSB) türevlerinin moleküler yapıları ve özellikleri incelenmiştir. Sonuçta; değişik pozisyonlara farklı halojenlerin takılmasıyla oluşan sıvı kristal yapısındaki farklılığın, moleküler özelliklere etkisi incelenmiştir.

### 5.1. Geometrik parametreler

#### 5.2.1. Prototip Yapılar

Bu çalışmada incelenen moleküller için prototip olarak; *orto*-florobenzonitril, *meta*-florobenzonitril, *para*-florobenzonitril, *orto*-klorobenzonitril, *meta*-klorobenzonitril, *para*-klorobenzonitril, *orto*-bromobenzonitril, *meta*-bromobenzonitril ve *para*-bromobenzonitril molekülleri seçilmiştir. Bu moleküller için Yoğunluk Fonksiyonel Yöntemi (DFT) kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır. Moleküllerin geometrik yapıları Gaussview98 paket programı ile çizilmiştir. Çizelgeler 5.1, 5.2 ve 5.3'de bu moleküllerin optimum geometrik parametreleri gösterilmektedir.

Çizelge 5.1 *orto*-florobenzonitrile, *meta*-florobenzonitrile, ve *para*-florobenzonitrile ilişkin geometrik parametreler

Molekül	$r_{CN}/\text{Å}^\circ$	$r_{CC}/\text{Å}^\circ$	$r_{CF}/\text{Å}^\circ$	$r_{CC}^{\text{benz}}/\text{Å}$	$CCC/^\circ$
Benzonitril	1.163	1.430	-	1.400	120.08
<i>orto</i> -florobenzonitril	1.163	1.431	1.341	1.410	118.45
<i>meta</i> -florobenzonitril	1,163	1.435	1.346	1.404	120.51
<i>para</i> -florobenzonitril	1.164	1.433	1.344	1.401	119.85

Çizelge 5.2 *orto*-klorobenzonitrile, *meta*-klorobenzonitrile, ve *para*-klorobenzonitrile ilişkin geometrik parametreler

Molekül	$r_{CN}/\text{Å}$	$r_{CC}/\text{Å}^\circ$	$r_{CCl}/\text{Å}^\circ$	$r_{CC}^{\text{benz}}/\text{Å}$	$CCC/^\circ$
benzonitril	1.163	1.430	-	1.400	120.08
<i>orto</i> -klorobenzonitril	1.163	1.432	1.747	1.408	118.93
<i>meta</i> -klorobenzonitril	1.163	1.435	1.754	1.404	120.49
<i>para</i> -klorobenzonitril	1.163	1.434	1.752	1.405	119.78

Çizelge 5.3 orto-bromobenzonitrile, *meta*-bromobenzonitrile, ve *para*-bromobenzonitrile ilişkin geometrik parametreler

Molekül	$r_{CN}/\text{Å}$	$r_{CC}/\text{Å}^\circ$	$r_{CBr}/\text{Å}^\circ$	$r_{CC}^{\text{benz}}/\text{Å}^\circ$	CCC/ $^\circ$
benzonitril	1.163	1.430	-	1.400	120.08
<i>orto</i> -bromobenzonitril	1.163	1.432	1.899	1.407	118.91
<i>meta</i> -bromobenzonitril	1.163	1.435	1.907	1.405	120.45
<i>para</i> -bromobenzonitril	1.163	1.433	1.906	1.405	120.13

Benzonitrile flor, klor ve brom süstitüentlerinin eklenmesi, siyano-karbon bağ uzunluğunda ( $r_{CN}$ ) bir değişikliğe neden olmamıştır. Fakat beklenildiği gibi aromatik halka ile bağlı olan halojen atomu arasındaki konjugasyon sonucu, siyano grubundaki karbon ile fenil halkası arasındaki bağ 0.001-0.005 Å kadar uzamıştır. İncelenen tüm halojenli türevlerde, halojen atomu meta konumunda olduğunda en büyük bağ uzunluğu değeri gözlenmiştir.

### 5.2.2. F5CSB, Cl5CSB ve Br5CSB Moleküllerinin Geometrik Parametreleri

F5CSB, Cl5CSB ve Br5CSB moleküllerinin yapıları optimize edilmiştir. Çizelge 5.5’de F5CSB moleküllerinin, Çizelge 5.6’da Cl5CSB moleküllerinin ve Çizelge 5.7’de Br5CSB moleküllerinin geometrik parametreleri, Çizelge 5.4’de de kıyaslama yapabilmek için 5CSB molekülüne ait geometrik parametreler gösterilmiştir. Yoğunluk Fonksiyonel Yöntemine (DFT) göre incelenen F5CSB, Cl5CSB ve Br5CSB moleküllerinin geometrik parametreleri arasında çok belirgin bir fark gözlenmemiştir. C-N bağ uzunluğu 1.141 Å olan 5CSB molekülüne, flor, klor ve brom süstitüentlerinin eklenmesi ile elde edilen moleküllerde,  $r_{CN}$  bağ uzunluğu yaklaşık 0.022 Å kadar uzamıştır. Çizelgeler 5.5, 5.6 ve 5.7 de görüldüğü gibi, incelenen moleküllerdeki flor, klor ve brom süstitüent türevlerinde ise birbirine kıyasla,  $r_{CN}$  bağ uzunluğunun değişmediği gözlenmiştir.

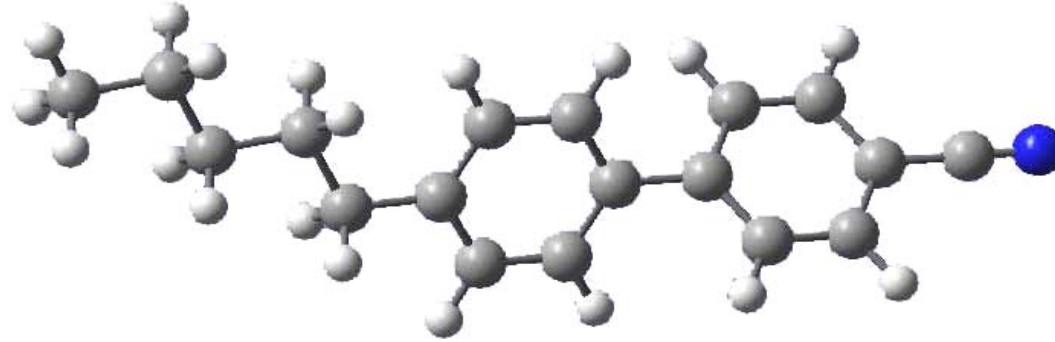
F5CSB, Cl5CSB ve Br5CSB moleküllerinde siyanodaki karbon ile fenil halkasındaki karbon arasındaki bağ uzunluğu ( $r_{CC}$ ) 1.425 Å-1.434 Å arasında değişmektedir ve 5CSB molekülünün  $r_{CC}$  bağından 0.005 Å- 0.014 Å daha uzundur. F5CSB, Cl5CSB ve Br5CSB moleküllerinin  $r_{CC}$  bağ uzunluğu 5CSB molekülüne göre yaklaşık 0.01 Å kadar artmıştır. Flor, klor ve brom süstitüentlerinin takıldığı moleküllerde, 5CSB molekülüne göre  $r_{CC}$  ve  $r_{CN}$  bağlarının uzamasının nedeni; bu süstitüentlerin p orbitallerindeki ortaklanmamış elektronların aromatik halka ile konjugasyona girmesidir. 5CSB molekülüne flor atomunun eklenmesinin iki fenil arasındaki uzaklığı değiştirmedeği görülmüştür. 5CSB molekülüne klor

ve brom atomlarının eklenmesi ise  $0.010 \text{ \AA} - 0.015 \text{ \AA}$  kadar, iki fenil arasındaki bağı uzunluğunun artmasına neden olduğu gözlenmiştir. Çizelge 5.6 ve Çizelge 5.7'e göre brom ve klor atomunun farklı pozisyonlara takılmalarıyla oluşan Cl5CSB ve Br5CSB moleküllerinde, iki fenil halkası arasındaki bağ uzunluk,  $1.482 \text{ \AA} - 1.495 \text{ \AA}$  arasında değişmektedir. 5CSB molekülüne flor, klor ve brom süstitüentlerinin eklenmesi alkil zincirindeki karbon ile fenil halkası arasındaki bağ uzunluğunu ( $r_{\text{alkilCC}}$ )  $0.006 \text{ \AA} - 0.012 \text{ \AA}$  kadar kısaltmıştır. Alkil zincirindeki karbon atomları arasındaki bağ uzunluğunda kayda değer bir değişim gözlenmemiştir.

İncelenen F5CSB moleküllerinde, karbon-flor arası bağ uzunluğu ( $r_{\text{CF}}$ ) mono süstitüe türevlerde  $1.342 \text{ \AA} - 1.356 \text{ \AA}$  arasında ve disüstitüe türevlerde ise  $1.337 \text{ \AA} - 1.355 \text{ \AA}$  arasında değişmektedir. Cl5CSB moleküllerinde ise  $r_{\text{CCl}}$  bağ uzunluğu mono süstitüe türevlerde  $1.749 \text{ \AA} - 1.766 \text{ \AA}$  arasında ve disüstitüe türevlerde  $1.739 \text{ \AA} - 1.765 \text{ \AA}$  arasında değişmektedir. Br5CSB moleküllerinde karbon-brom bağ uzunluğu ( $r_{\text{CBr}}$ ); mono süstitüe türevlerde  $1.901 \text{ \AA} - 1.919 \text{ \AA}$  arasında ve disüstitüe türevlerde ise  $1.893 \text{ \AA} - 1.919 \text{ \AA}$  arasında değişmektedir. Bunun nedeni halojen atomları ile aromatik halka arasındaki konjugasyon ile açıklanabilir.

Çizelge 5.5, Çizelge 5.6 ve Çizelge 5.7'de görüldüğü gibi iki fenil halka düzlemleri arasındaki açı yaklaşık  $27^\circ$  dir. Bu değer 5CSB molekülüne kıyasla ortalama  $4^\circ$  değiştiği gözlenmiştir.

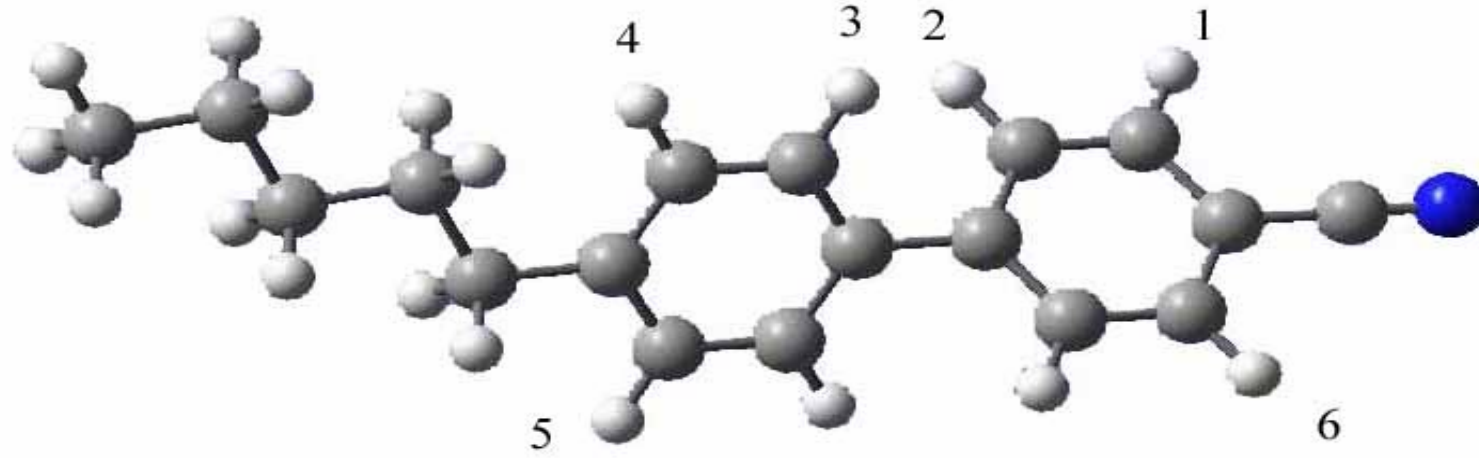
F5CSB serisinde mono ve disüstitüe türevlerde; 1-F5CSB, 2-F5CSB, 3-F5CSB ve 4-F5CSB moleküllerinde alkil zinciri zikzak yapısının korumaktadır. Fakat Br 5CSB moleküllerinde; 1,2-Br 5CSB molekülünde aynı yönde olan bromlar alkil zincirinin hidrojenini çekip, zincirin bükülmesini sağlamıştır. 2-Br5CSB molekülünde de bromun hidrojeni çekmesinden dolayı alkil zinciri bükülmüştür.



Şekil.5.1 4-n-Pentil-4'-siyanobifenilin (5CSB) geometrik yapısı

Çizelge 5.4 5CSB molekülüne ait geometrik parametreler (Kılıç, 2005)

Yöntem	$r_{CN}/\text{Å}^0$	$r_{CC}/\text{Å}^0$	$r_{CC}^{\text{benz}}/\text{Å}^0$	$CCC/^\circ$	Fenil Halkalarının Pozisyonları	Fenil Halkaları arasındaki uzaklık	Alkil zincirinin 2.fenil halkasına göre pozisyonu	C5-C4-C3-C2
PM3	1.160	1.424	1.398	120.50	-47.23	1.468	-179.69	179.99
AM1	1.160	1.424	1.402	119.84	-40.10	1.461	179.85	-179.87
HF/3-21G	1.141	1.420	1.380	119.80	-49.36	1.480	-179.94	180.00
HF/6-31G*	1.137	1.440	1.380	120.01	-44.07	1.480	178.53	180.00
DFT/B3LYP/6-31G*	1.141	1.420	1.380	119.64	-48.40	1.480	-179.56	1.342



Şekil 5.2 Şekil.5.1 5CSB mono ve difloro, kloro ve bromo türevlerinin pozisyonları

Çizelge 5.5 F5CSB moleküllerinin geometrik parametreleri

Molekül	$r_{CN}/$ $A^\circ$	$r_{CC}/$ $A^\circ$	Fenil Halkaları arasındaki uzaklık $A^\circ$	$r_{alkilCC}/$ $A^\circ$	$r_{CF}/$ $A^\circ$	$r_{CC}^{benz}/$ $A^\circ$	Alkil zincirinin 2.fenil halkasına göre pozisyonu	Alkil Zincirinin Pozisyonu	Fenil Halkalarının Pozisyonları
5CSB	1.141	1.420	1.480	1.520	-	1.380	-179.6	-178.12	31.7
1-F5CSB	1.163	1.429	1.482	1.512	1.342	1.400	-178.3	179.4	-27
2-F5CSB	1.163	1.433	1.483	1.512	1.350	1.400	178.0	-179.6	27.9
3-F5CSB	1.164	1.433	1.483	1.512	1.354	1.400	178.0	-179.9	25.9
4-F5CSB	1.164	1.433	1.483	1.510	1.356	1.400	179.0	-179.2	27.4
1,2-F5CSB	1.163	1.429	1.483	1.512	1) 1.337 2) 1.345	1.390	178.1	-179.4	27.8
1,4-F5CSB	1.163	1.429	1.483	1.510	1) 1.342 5) 1.355	1.400	-178.9	-179.1	26.9
1,6-F5CSB	1.163	1.425	1.482	1.512	1) 1.340 6) 1.339	1.400	178.2	-179.9	26.9
2,6-F5CSB	1.163	1.429	1.482	1.512	2) 1.350 6) 1.342	1,400	177.9	179.9	27.3
3,4-F5CSB	1.164	1.433	1.483	1.510	3) 1.348 4) 1.349	1.400	178.5	-178.9	26.3
4,5-F5CSB	1.164	1.433	1.483	1.508	4) 1.352 5) 1.352	1.400	178.5	179.8	27.1

Çizelge 5.6 Cl5CSB moleküllerinin geometrik parametreler

Molekül	$r_{CN}$ Å <sup>o</sup>	$r_{CC}$ Å <sup>o</sup>	Fenil Halkaları arasındaki uzaklık Å <sup>o</sup>	$r_{alkilCC}$ Å <sup>o</sup>	$r_{CCl}$ Å <sup>o</sup>	$r_{CC}^{benz}$ Å <sup>o</sup>	Alkil Zincirinin 2.fenil Halkasına göre Pozisyonu	Alkil Zincirinin Pozisyonu	Fenil Halkalarının pozisyonları
5CSB	1.141	1.420	1.480	1.520	-	1.380	-179.6	-178.12	31.7
1-Cl5CSB	1.163	1.430	1.482	1.512	1.749	1.400	178.3	-179.3	27.2
2-Cl5CSB	1.163	1.433	1.487	1.513	1.759	1.400	-178.3	179.8	30.7
3-Cl5CSB	1.164	1.434	1.488	1.513	1.764	1.400	-178.0	-179.6	29.1
4-Cl5CSB	1,164	1.433	1.483	1.511	1.766	1.400	-178.8	-179.4	27.2
1,2-Cl5CSB	1.163	1.432	1.495	1.513	1) 1.738 2) 1.745	1.400	-178.3	180	-31.9
1,4-Cl5CSB	1.163	1.431	1.483	1.511	1) 1.747 5) 1.765	1.400	-178.6	-179.8	27.1
1,6-Cl5CSB	1.163	1.428	1.482	1.512	1) 1.746 6) 1.746	1.410	178.2	-179.9	27.1
2,6-Cl5CSB	1.163	1.431	1.486	1.513	2) 1.756 6) 1.745	1.400	-178.2	180	30.6
3,4-Cl5CSB	1.163	1.434	1.490	1.513	3) 1.752 4) 1.755	1.400	-178.4	179.6	30.1
3,5-Cl5CSB	1.163	1.434	1.488	1.511	3) 1.760 5) 1.762	1.400	178.4	-179.9	29.1
4,5-Cl5CSB	1.163	1.433	1.484	1.510	4) 1.764 5) 1.764	1.400	-178.8	179.9	27.3

Çizelge 5.7 Br5CSB moleküllerinin geometrik parametreler

Molekül	$r_{CN}/A^{\circ}$	$r_{CC}/A^{\circ}$	Fenil Halkaları arasındaki uzaklık/ $A^{\circ}$	$r_{alkilCC}$ $A^{\circ}$	$r_{CBr}$ $A^{\circ}$	$r_{CC}^{benz}$ $A^{\circ}$	Alkil Zincirinin 2.fenil Halkasına göre Pozisyonu	Alkil Zincirinin Pozisyonu	Fenil Halkalarının Pozisyonları
5CSB	1.141	1.420	1.480	1.520	-	1.380	-179.6	-178.12	31.7
1-Br5CSB	1.163	1.431	1.482	1.513	1.901	1.400	-178.2	-179.9	27.2
2- Br5CSB	1.163	1.433	1.487	1.514	1.913	1.400	-179.2	66.1	30.7
3- Br5CSB	1.164	1.434	1.488	1.513	1.919	1.400	178.0	179.9	26.7
1,2-Br5CSB	1.163	1.432	1.489	1.514	1) 1.893 2) 1.903	1.400	-176.1	66.1	31.0
1,4-Br5CSB	1.163	1.431	1.483	1.510	1) 1.899 5) 1.920	1.400	-178.6	179.8	26.9
3,4-Br5CSB	1.164	1.434	1.490	1.512	3) 1.907 4) 1.911	1.400	178.9	-179.5	-29.9
3,5-Br5CSB	1.163	1.434	1.488	1.511	3) 1.914 5) 1.916	1.400	178.6	179.6	28.6
4,5-Br5CSB	1.164	1.433	1.484	1.509	4) 1.919 5) 1.919	1.400	178.5	-179.9	27.0

## 5.2 Toplam Enerji

Yoğunluk Fonksiyonel Yöntemi (DFT) yöntemi ile F5CSB, Cl5CSB ve Br5CSB moleküllerinin toplam enerjileri E hesaplanmıştır. Hesaplama sonuçları Çizelgeler 5.8, 5.9, 5.10'da gösterilmiştir.

Çizelge 5.8 F5CSB moleküllerinin toplam enerjisi

Molekül	Toplam Enerji (Hartree)
5CSB	-791.43723
1-F5CSB	-851.35436
2-F5CSB	-851.35409
3-F5CSB	-851.35592
4-F5CSB	-851.35776
1,2-F5CSB	-950.57790
1,4-F5CSB	-950.58837
1,6-F5CSB	-950.58434
2,6-F5CSB	-950.58374
3,4-F5CSB	-950.58283
4,5-F5CSB	-950.58923

Çizelge 5.9 Cl5CSB moleküllerinin toplam enerjisi

Molekül	Toplam Enerji (Hartree)
5CSB	-791.43723
1-Cl5CSB	-1211.71496
2-Cl5CSB	-1211.71233
3-Cl5CSB	-1211.71445
4-Cl5CSB	-1211.71824
1,2-Cl5CSB	-1671.29685
1,4-Cl5CSB	-1671.30931
1,6-Cl5CSB	-1671.30502
2,6-Cl5CSB	-1671.30281
3,4-Cl5CSB	-1671.30269
3,5-Cl5CSB	-1671.30817
4,5-Cl5CSB	-1671.31073

Çizelge 5.10 Br5CSB moleküllerinin toplam enerjisi

Molekül	Toplam Enerji (Hartree)
5CSB	-791.43723
1-Br5CSB	-3323.22464
2-Br5CSB	-3323.22163
3-Br5CSB	-3323.22464
1,2-Br5CSB	-5894.31871
1,4-Br5CSB	-5894.32998
3,4-Br5CSB	-5894.32513
3,5-Br5CSB	-5894.32935
4,5-Br5CSB	-5894.33227

5CSB molekülüne flor, klor ve brom atomlarının eklenmesiyle toplam enerji sırasıyla yaklaşık 60 Hartree, 420 Hartree ve 2532 Hartree kadar azalmıştır. Disüstitüe türevlerde ise 5CSB molekülüne flor, klor ve brom atomlarının eklenmesi ile toplam enerji sırasıyla yaklaşık 159 Hartree, 880 Hartree ve 5103 Hartree kadar azalmıştır. Bunun nedeni süstitüent atomlarının p orbitallerindeki ortaklanmamış elektronların aromatik halka ile konjugasyona girmesidir.

Disüstitüe floro molekülleri içinde en düşük enerjili olanı 4,5-F5CSB dur. Disüstitüe floro molekülleri içinde en yüksek enerjili olanı 1,2-F5CSB molekülüdür. Disüstitüentlerde enerji sıralaması 4,5-F5CSB < 1,4-F5CSB < 1,6-F5CSB < 2,6-F5CSB < 3,4-F5CSB < 1,2-F5CSB şeklindedir. 1,4-F5CSB, 1,5-F5CSB ve 5,6-F5CSB birbirinin izomeridir. F5CSB moleküllerinde toplam enerji sıralaması 4,5-F5CSB < 1,4-F5CSB < 1,6-F 5CSB < 2,6-F5CSB < 3,4-F5CSB < 1,2-F5CSB < 4-F5CSB < 3-F5CSB < 1-F5CSB < 2-F5CSB şeklindedir.

Çizelge 5.9'a göre Cl5CSB moleküllerinde mono süstitüe türevlerde enerji sıralaması 4-Cl5CSB < 1-Cl5CSB < 3-Cl5CSB < 2-Cl5CSB şeklindedir. F5CSB, Cl5CSB ve Br5CSB mono süstitüe moleküllerinde 1-Cl5CSB un toplam enerjisi ile 3-Cl 5CSB un toplam enerjisi ise birbirine çok yakındır. Cl5CSB disüstitüe moleküllerinin enerji sıralaması 4,5-Cl5CSB < 1,4-Cl5CSB < 3,5-Cl5CSB < 1,6-Cl5CSB < 2,6-Cl 5CSB < 3,4-Cl5CSB < 1,2-Cl5CSB şeklindedir. Cl5CSB serisinde mono ve disüstitüe türevleri bir arada sıralanacak olursa; 4,5-Cl5CSB < 1,4-Cl5CSB < 3,5-Cl5CSB < 1,6-Cl5CSB < 2,6-Cl5CSB < 3,4-Cl5CSB < 1,2-Cl5CSB < 4-Cl5CSB < 1-Cl5CSB < 3-Cl5CSB < 2-Cl5CSB elde edilir.

Çizelge 5.10'a göre Br5CSB moleküllerinin toplam enerji sıralaması; 4,5-Br5CSB < 1,4-Br5CSB < 3,5Br5CSB < 3,4-Br5CSB < 1,2-Br5CSB < 1-Br5CSB = 3-Br5CSB < 2-Br5CSB şeklindedir.

### 5.3 Sınır Orbitaleri

#### 5.3.1 Dolu Olan En Yüksek Enerjili Orbital Enerjisi ( $E_{HOMO}$ )

Yoğunluk Fonksiyonel Yöntemi (DFT) ile hesaplanan F5CSB, Cl5CSB ve Br5CSB moleküllerinin sınır orbital enerjileri  $E_{HOMO}$  ve  $E_{LUMO}$  değerleri Çizelgeler 5.11, 5.12, 5.13' de gösterilmiştir. 5CSB molekülüne flor, klor ve brom atomlarının eklenmesi,  $E_{HOMO}$  değerini azaltmıştır.  $E_{HOMO}$  değerini azaltması, elektronik açıdan dayanıklılığı artırır. F5CSB moleküllerinde  $E_{HOMO}$  değerleri -0.235 eV ile -0.243 eV arasında değişmektedir. F5CSB serisinde  $E_{HOMO}$  sıralaması 4,5-F5CSB < 3,4-F5CSB = 1,6-F5CSB = 1,4-F5CSB < 1,2-F5CSB < 2,6-F5CSB < 1-F5CSB = 4-F5CSB < 3-F5CSB < 2-F5CSB şeklindedir.

Çizelge 5.12 e göre Cl5CSB moleküllerinde  $E_{HOMO}$  değerleri -0.238 eV ile -0.250 eV arasında değişmektedir. Cl 5CSB moleküllerinde  $E_{HOMO}$  sıralaması; 1,2-Cl5CSB < 4,5-Cl5CSB < 3,5-Cl5CSB < 1,4-Cl5CSB < 1,6-Cl5CSB = 2,6-Cl5CSB < 3,4-Cl5CSB = 3-Cl5CSB < 4-Cl5CSB < 2-Cl5CSB < 1-Cl5CSB şeklindedir. Br5CSB moleküllerinin  $E_{HOMO}$  değerlerinin sıralaması ise; 4,5-Br5CSB < 3,4Br-Cl5CSB < 1,4-Br5CSB < 3,5-Br5CSB < 1,2-Br5CSB < 3,Br5CSB < 2-Br5CSB < 1- Br5CSB şeklindedir.

#### 5.3.2 Boş Olan En Düşük Enerjili Orbital Enerjisi ( $E_{LUMO}$ )

5CSB moleküllerine flor, klor ve brom atomlarının takılması ile  $E_{LUMO}$  değeri azalmıştır. F5CSB moleküllerinin  $E_{LUMO}$  sıralaması; 2,6-F5CSB < 1,6-F5CSB = 1,4-F5CSB < 1,2-F5CSB = 4,5-F5CSB < 1-F5CSB = 3,4-F5CSB < 2-F5CSB < 4-F5CSB < 3-F5CSB şeklindedir. Cl5CSB moleküllerinin  $E_{LUMO}$  sıralaması ise; 1,6-Cl 5CSB < 1,4-Cl5CSB < 2,6-Cl5CSB < 4,5-Cl5CSB < 1-Cl5CSB < 1,2-Cl5CSB < 4-Cl5CSB = 3,4-Cl5CSB = 3,5-Cl5CSB < 2-Cl5CSB < 3-Cl5CSB şeklindedir. BrCSB moleküllerinin  $E_{LUMO}$  sıralaması; 1,4-Br5CSB < 4,5-Br5CSB < 1,2Br5CSB < 1-Br5CSB < 3,5-Br5CSB < 2-Br5CSB < 3,4-Br5CSB < 3-Br5CSB şeklindedir.

#### 5.3.3 Optik ve Fotokimyasal Dayanıklılık Ölçüsü ( $\Delta E$ )

F5CSB, Cl5CSB ve Br5CSB moleküllerinin Çizelgeler 5.11, 5.12, 5.13 de sınır orbital enerjileri arasındaki fark ( $\Delta E$ ) gösterilmektedir.  $\Delta E$  değerleri ile moleküllerin optik ve fotokimyasal dayanıklılıkları belirlenebilmektedir. 5CSB molekülüne takılan flor, klor ve brom atomları 5CSB'ye kıyasla  $\Delta E$  değerini değiştirmemektedir.

Çizelge 5.11 F5CSB moleküllerinin sınır orbital enerjileri

Molekül	$E_{(HOMO)}$	$E_{(LUMO)}$ eV	$\Delta E$
5CSB	-0.232	-0.060	0.172
1-F5CSB	-0.237	-0.066	0.171
2-F5CSB	-0.235	-0.065	0.170
3-F5CSB	-0.236	-0.061	0.175
4-F5CSB	-0.237	-0.064	0.173
1,2-F5CSB	-0.240	-0.069	0.171
1,4-F5CSB	-0.242	-0.070	0.172
1,6-F5CSB	-0.242	-0.070	0.172
2,6-F5CSB	-0.239	-0.072	0.167
3,4-F5CSB	-0.242	-0.066	0.176
4,5-F5CSB	-0.243	-0.069	0.174

Çizelge 5.12 Cl5CSB moleküllerinin sınır orbital enerjileri

Molekül	$E_{(HOMO)}$	$E_{(LUMO)}$ eV	$\Delta E$
5CSB	-0.232	-0.060	0.172
1-Cl 5CSB	-0.238	-0.068	0.170
2-Cl 5CSB	-0.239	-0.065	0.174
3-Cl 5CSB	-0.242	-0.060	0.182
4-Cl 5CSB	-0.240	-0.066	0.174
1,2-Cl 5CSB	-0.250	-0.067	0.183
1,4-Cl 5CSB	-0.246	-0.074	0.171
1,6-Cl 5CSB	-0.244	-0.076	0.168
2,6-Cl 5CSB	-0.244	-0.073	0.171
3,4-Cl 5CSB	-0.242	-0.066	0.176
3,5-Cl 5CSB	-0.247	-0.066	0.181
4,5-Cl 5CSB	-0.248	-0.072	0.176

Çizelge 5.13 Br5CSB moleküllerinin sınır orbital enerjileri

Molekül	$E_{(HOMO)}$	$E_{(LUMO)}$ eV	$\Delta E$
5CSB	-0.232	-0.060	0.172
1-Br 5CSB	-0.238	-0.067	0.171
2-Br 5CSB	-0.239	-0.065	0.174
3-Br 5CSB	-0.240	-0.060	0.180
1,2-Br 5CSB	-0.242	-0.070	0.172
1,4-Br 5CSB	-0.244	-0.074	0.170
3,4-Br 5CSB	-0.246	-0.063	0.183
3,5-Br 5CSB	-0.243	-0.066	0.177
4,5-Br 5CSB	-0.247	-0.072	0.175

#### 5.4 Dipol Moment

F5CSB, Cl5CSB ve Br5CSB moleküllerine ait toplam dipol moment değerleri Çizelgeler 5.14, 5.15, 516 da görülmektedir.

Çizelge 5.14 F5CSB moleküllerinin toplam dipol moment değeri

Molekül	Toplam Dipol Moment (Debye)
5CSB	6.000
1-F5CSB	6.818
2-F5CSB	5.456
3-F5CSB	6.565
4-F5CSB	5.200
1,2-F5CSB	6.449
1,4-F5CSB	5.961
1,6-F5CSB	7.516
2,6-F5CSB	6.189
3,4-F5CSB	5.952
4,5-F5CSB	4.389

5CSB molekülüne flor ve klor atomlarının siyano grubuna orto konumunda takılmaları belirgin bir artışa neden olmuştur. Bu artış floro türevlerinde yaklaşık 1.5 D, kloro türevlerinde ise 2.0 D kadardır. Halojen atomları alkil zincirine orto konumunda bağlandıklarında ise dipol moment üzerinde olumsuz bir etki göstermektedirler. Floro türevlerinde 1.6 D kloro türevlerinde 2.1 D olmaktadır. Diğer pozisyonlarda ise büyük bir değişimin olmadığı görülmektedir. Dipol momentteki gözlenen bu değişimin nedeni, halojen atomlarının etkisi dolayısıyla moleküldeki yük dağılımından kaynaklanmaktadır. Mono floro sübstitüelerde toplam dipol moment sıralaması; 4-F5CSB < 2-FCSB < 3-F5CSB < 1-F5CSB şeklindedir. Disübstitüe floro türevlerinde toplam dipol moment sıralanması 4,5-F5CSB < 3,4-F5CSB < 1,4-F5CSB < 2,6-FCSB < 1,2-F5CSB < 1,6-F5CSB şeklindedir. Floro sübstitüe türevleri içinde toplam dipol moment sıralanması 4,5-F5CSB < 4-F5CSB < 2-F5CSB < 3,4-F5CSB < 1,4-F5CSB < 2,6-F5CSB < 1,2-F5CSB < 3-F5CSB < 1-F5CSB < 1,6-F5CSB şeklindedir.

Çizelge 5.15 Cl5CSB moleküllerinin toplam dipol moment değeri

<b>Molekül</b>	<b>Toplam Dipol Moment (Debye)</b>
5CSB	6.000
1-Cl5CSB	6.908
2-Cl5CSB	5.449
3-Cl5CSB	6.514
4-Cl5CSB	5.087
1,2-Cl5CSB	6.079
1,4-Cl5CSB	5.826
1,6-Cl5CSB	7.954
2,6-Cl5CSB	6.106
3,4-Cl5CSB	5.778
3,5-Cl5CSB	5.393
4,5-Cl5CSB	3.908

Çizelge 5.16 Br5CSB moleküllerinin toplam dipol moment değeri

<b>Molekül</b>	<b>Toplam Dipol Moment (Debye)</b>
5CSB	6.000
1-Br5CSB	6.739
2-Br5CSB	5.371
3-Br5CSB	6.456
1,2-Br5CSB	6.016
1,4-Br5CSB	5.683
3,4-Br5CSB	5.626
3,5-Br5CSB	5.373
4,5-Br5CSB	4.002

Mono süstitütentlerde toplam dipol moment sıralaması 4-Cl5CSB < 2-Cl5CSB < 3-Cl5CSB < 1-Cl5CSB şeklindedir. Disüstitüe klor türevleri toplam dipol moment sıralanması 4,5-Cl5CSB < 3,5-Cl5CSB < 3,4-Cl5CSB < 1,4-Cl5CSB < 1,2-Cl5CSB < 2,6-Cl5CSB < 1,6-Cl5CSB şeklindedir. Klor türevleri arasında toplam dipol moment sıralanması 4,5-Cl5CSB < 4-Cl5CSB < 3,5-Cl5CSB < 2-Cl5CSB < 3,4-Cl5CSB < 1,4-Cl5CSB < 1,2-Cl5CSB < 2,6-Cl5CSB < 3-Cl5CSB < 1-Cl5CSB < 1,6-Cl5CSB şeklindedir.

### 5.5 Yük Yoğunlukları

Çizelgeler 5.17, 5.18 ve 5.19 de F5CSB, Cl5CSB ve Br5CSB moleküllerinin yük dağılımları gösterilmiştir. İncelenen moleküllerin tümünde alkil grubu nötral özellik göstermektedir. Yük dağılımı halojen ve fenil grubu ile siyano grubu arasında olmuştur. Halojen atomları fenil grubunun pozitif yükünü azaltıcı bir rol oynamışlardır. Sonuç olarak halojen atomları, siyano grubu ile bifenil grubunun birbirini çekmesini azaltmış, böylece birbirine dikey konumda küçük ünitelerin oluşumunu engellemiştir. Daha çok siyano gruplarının birleşerek, çubuksu bir yapı oluşumuna neden olmuştur. Bu durum, halojen atomlarının eklendiği sıvı kristal moleküllerinin nematik faz dayanıklılığını arttırdığını göstermektedir. İncelenen atomlar arasında en büyük etki flor atomundan kaynaklanmaktadır.

Çizelge 5.17 F5CSB moleküllerinin yük dağılımı

<b>Molekül</b>	<b>Alkil Zinciri</b>	<b>Bifenil Grubu (Flor ile)</b>	<b>Siyano Grubu</b>	<b>Bifenil</b>	<b>Flor</b>
5CSB	0.32	-	-0.25	0.27	-
1-F5CSB	-0.03	0.24	-0.22	0.52	-0.27
2-F5CSB	-0.03	0.27	-0.24	0.55	-0.29
3-F5CSB	-0.02	0.26	-0.24	0.56	-0.29
4-F5CSB	-0.01	0.25	-0.24	0.55	-0.30
1,2-F5CSB	-0.03	0.24	-0.21	0.77	-0.53
1,4-F5CSB	-0.01	0.22	-0.21	0.78	-0.57
1,6-F5CSB	-0.03	0.21	-0.19	0.75	-0.53
2,6-F5CSB	-0.03	0.23	-0.21	0.79	-0.56
3,4-F5CSB	-0.01	0.24	-0.24	0.80	-0.56
4,5-F5CSB	0.02	0.22	-0.24	0.81	-0.59

Çizelge 5.18 Cl5CSB moleküllerinin yük dağılımı

<b>Molekül</b>	<b>Alkil Zinciri</b>	<b>Bifenil Grubu (Klor ile)</b>	<b>Siyano Grubu</b>	<b>Bifenil</b>	<b>Klor</b>
1-Cl5CSB	-0.03	0.26	-0.23	0.23	0.034
2-Cl5CSB	-0.03	0.26	-0.23	0.26	0.006
3-Cl5CSB	-0.02	0.26	-0.24	0.27	-0.01
1,2-Cl5CSB	-0.02	0.25	-0.23	0.13	0.12
1,4-Cl5CSB	-0.002	0.23	-0.23	0.21	0.02
1,6-Cl5CSB	-0.02	0.25	-0.23	0.16	0.09
2,6-Cl5CSB	-0.03	0.25	-0.26	0.19	0.06
3,4-Cl5CSB	0.01	0.23	-0.24	0.19	0.05
3,5-Cl5CSB	0.01	0.23	-0.24	0.24	-0.01
4,5-Cl5CSB	0.03	0.21	-0.24	0.22	-0.02

Çizelge 5.19 Br5CSB moleküllerinin yük dağılımı

Molekül	Alkil Grubu	Bifenil Grubu (Brom ile)	Siyano Grubu	Bifenil	Brom
1-Br5CSB	-0.03	0.26	-0.23	0.34	-0.08
2-Br5CSB	-0.03	0.27	-0.23	0.37	-0.11
3-Br5CSB	-0.02	0.26	-0.24	0.39	-0.13
1,2-Br5CSB	-0.03	0.26	-0.22	0.37	-0.12
1,4-Br5CSB	0.002	0.22	-0.23	0.43	-0.21
3,4-Br5CSB	0.005	0.23	-0.24	0.41	-0.18
3,5-Br5CSB	0.01	0.23	-0.24	0.46	-0.23
4,5-Br5CSB	0.03	0.21	-0.24	0.44	-0.23

### 5.6 Genel Sonuç

Halojen atomlarının 5CSB molekülüne yan grup olarak takılmaları molekülün geometrik yapısını etkilememekte, ancak termodinamik dayanıklılığını arttırmaktadır. Bu atomlar siyano grubuna göre orto konumunda takıldıklarında dipol moment değerini arttırmakta, fakat alkil zincirine göre orto konumunda takıldıklarında ise tam tersine dipol moment değerini azaltıcı bir etki göstermektedirler. Bifenil grubunun pozitif yükünü azaltmaları sonucu, sıvı kristalin nematik faz dayanıklılığının artacağı sonucuna varılabilir.

## KAYNAKLAR

Atkins, P.W., Physical Chemistry, Sixth edition, Oxford University Press,1998

Atkins,P.W. ve Friedman, R.S.(1997), Molecular Quantum Mechanics, 3rd Ed., Oxford University Pres Inc., New York

Bremer, M., And Tarumi, K., 1993, Adv. Matter., 5,842

Clark, T.(1995), A Handbook of a Computational Chemistry, John Wiley and SonsInc.,USA

Colling P. and Hird,M. ; (2001) “Introduction to Liquid Crystals, Chemistry And Physics”, Taylor & Francis Ltd

Çınar, Z., (1988), “Kuantum Kimyası”, Çağlayan Kitabevi, 2.Baskı, Beyoğlu, İstanbul

Demus D., Goodby J.,Gray G.W, Spiess H.-W., Vill, V.; (1998) “Handbook of Liquid Crystals”, Wiley-VCH

Dunmur, D.A., and Tomes, A.E., (1983), Mol.Cryst.liq.Cryst., 97,241

Gaussian 98W (Revision 6.0, Pittsburgh, USA, 1998 )

Eikelschulte, F., Yakovenko, S., Paschek, D., Geiger, A.:(2000) “Electrostatic properties of cyano-containing mesogens”, Liquid Crystals,Vol.27,No.9,1137-1146

Foresman J.B. ve Frish E., (1996); Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, Gaussian Inc.,USA

Hanna ,M.W. (1981), Quantum Mechanics in Chemistry, 3rd Ed., Benjamin/Cummings Pub. Co., Masachusetts.

Kılıç, M., Siyano Grubu İçeren Sıvı Kristal Moleküllerinin Elektronik Yapıları ve Mezomorfik Özelliklerinin Moleküler Mekanik ve Kuantun Kimyasal Yöntemlerle İncelenmesi, 2005

Kim, K.H., Ishikawa, K., Takezoe, H., And Fukuda, A., 1995, Phys.Rev. E, 51,2155

Leach, A.R., “Molecular Modelling Prenciples and Applications”,(2001)2<sup>nd</sup> Ed.,Pearson Education Limited,

Levine, I.N.(1983), Quantum Chemistry, Allyn and BaconInc., Boston

Lowe,J.P.(1993) Quantum Chemistry, 2<sup>nd</sup> Ed., Academic Press, USA

Moore, W.J. (1983), Basic Physical Chemistry, Prentice Hall Inc., USA.

Popelier, P., "Atom in Molecules"; (2000), Pearson Education, USA

Sage, I., (1990), Ullmann's Encyclopedia, A 15.

SPARTAN PRO (Wavefunction, Inc., CA, USA, 1999)

Stewart, J.J.P.; (1990) Reviews in Computational Chemistry, Edited by Lipkowitz, K.B., Boyd, D.B., VCH Publishers Inc., USA.

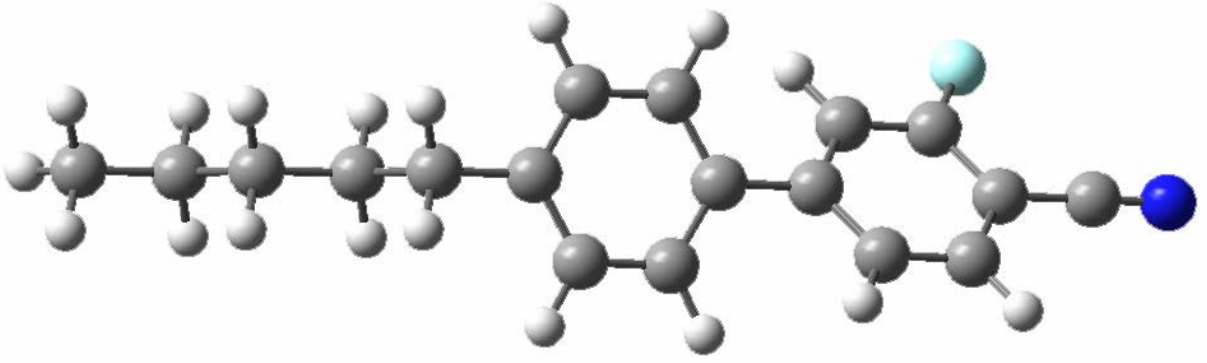
Stewart, J.J.P.; (1990a) Reviews in Computational Chemistry, Edited by Lipkowitz, K.B., Boyd, D.B., VCH Publishers Inc., USA.

Wang, X. ve Zhou, Q., (2004), Liquid Crystalline Polymers, World Scientific Printers (S) Pte Ltd, Singapore.

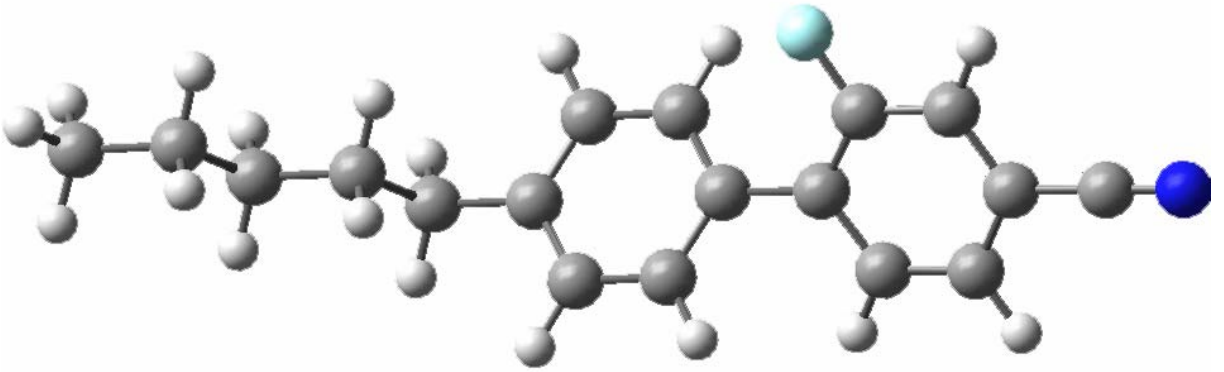
Zerner, M.C. (1990) Reviews in Computational Chemistry, edited by Lipkowitz, K.B., Boyd, D.B., VCH Publishers Inc., USA

1) <http://plc.cwru.edu/tutorial/enhanced/files/lc/phase/phase.htm>

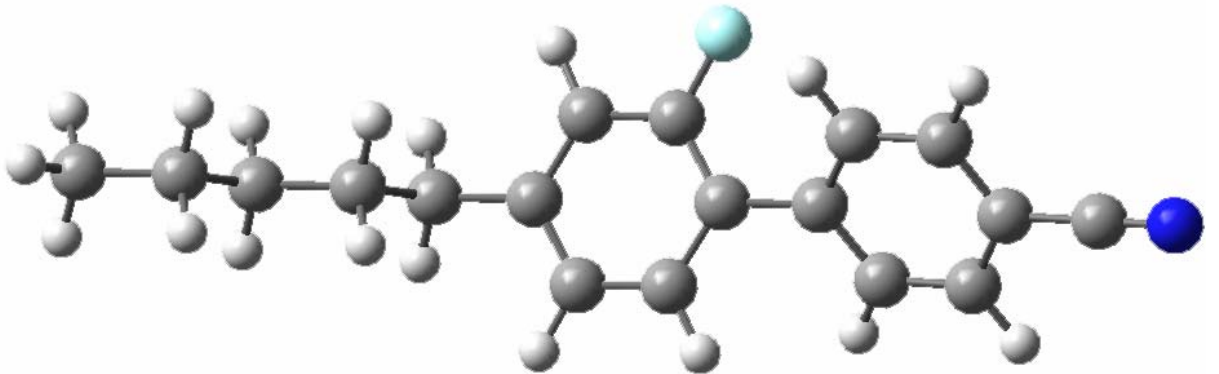
2) <http://www.elis.ugent.be/ELISgroups/lcd/lc/lc.php>



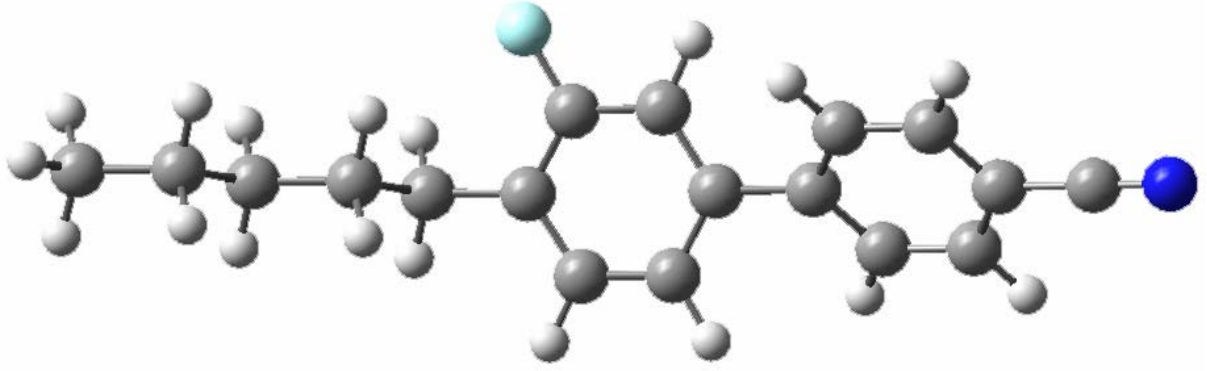
1-F5CSB'nin geometrik yapısı



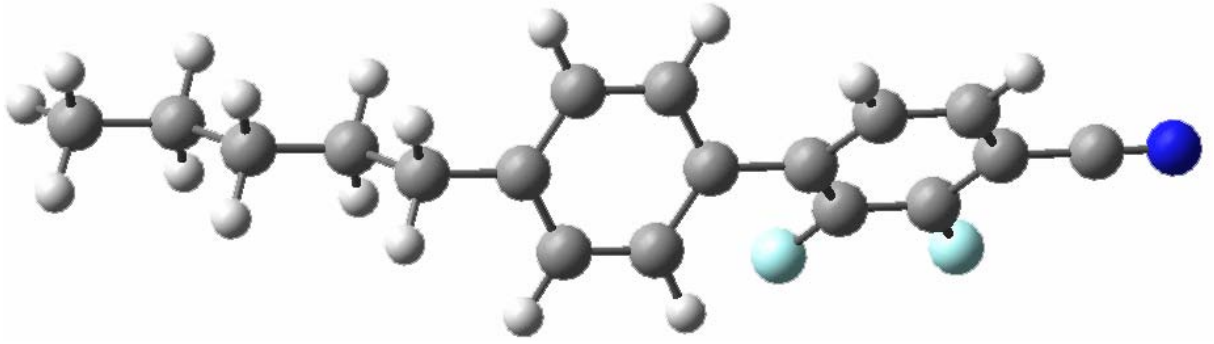
4-2-F5CSB'nin geometrik yapısı



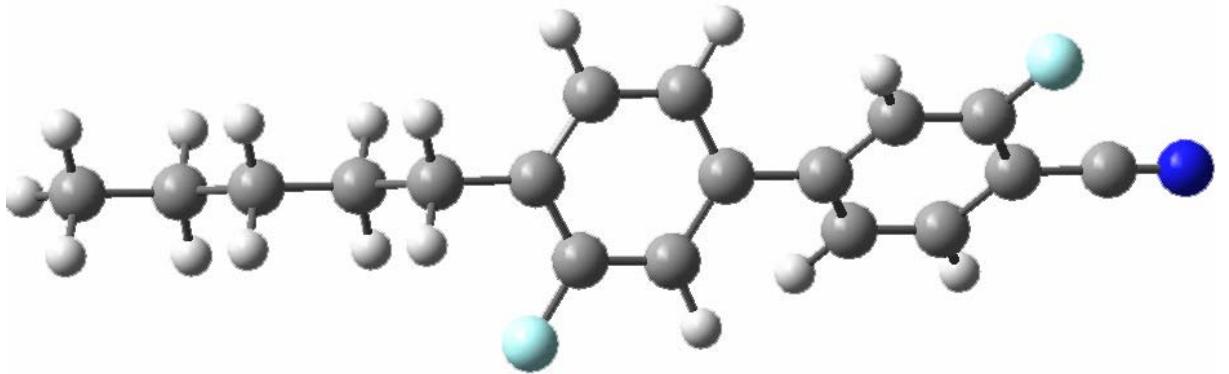
3-F5CSB'nin geometrik yapısı



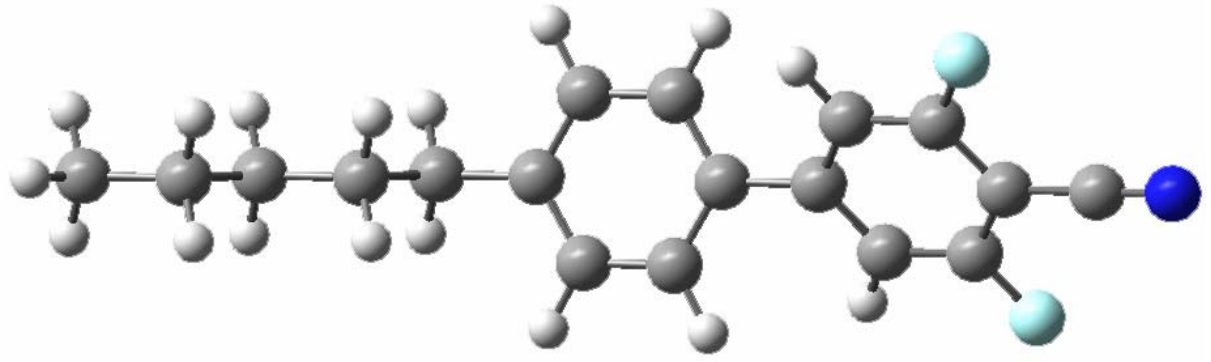
4-F5CSB'nin geometrik yapısı



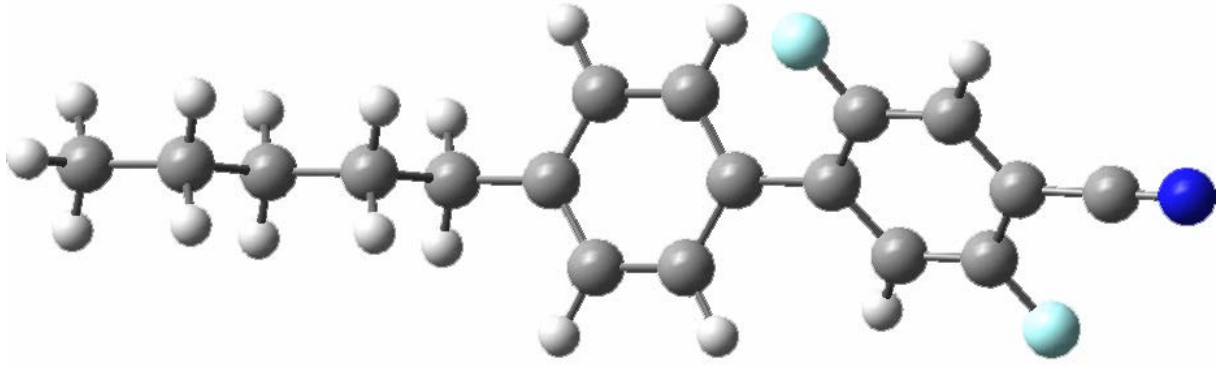
1,2-F5CSB'nin geometrik yapısı



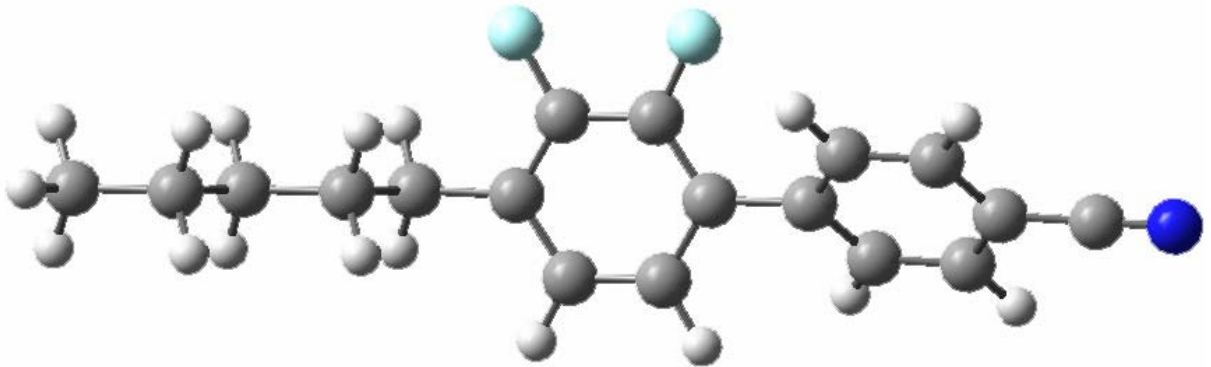
1,4-F5CSB'nin geometrik yapısı



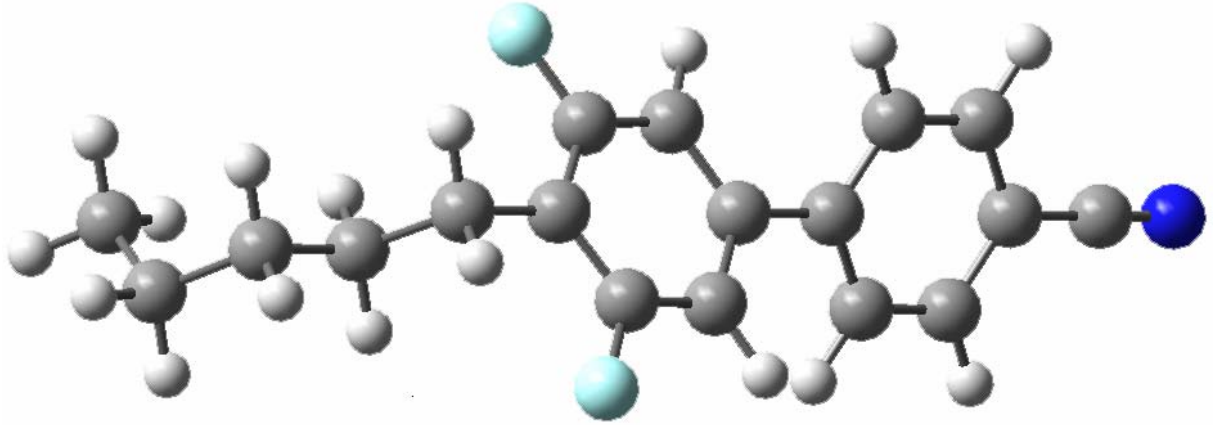
1,6-F5CSB'nin geometrik yapısı



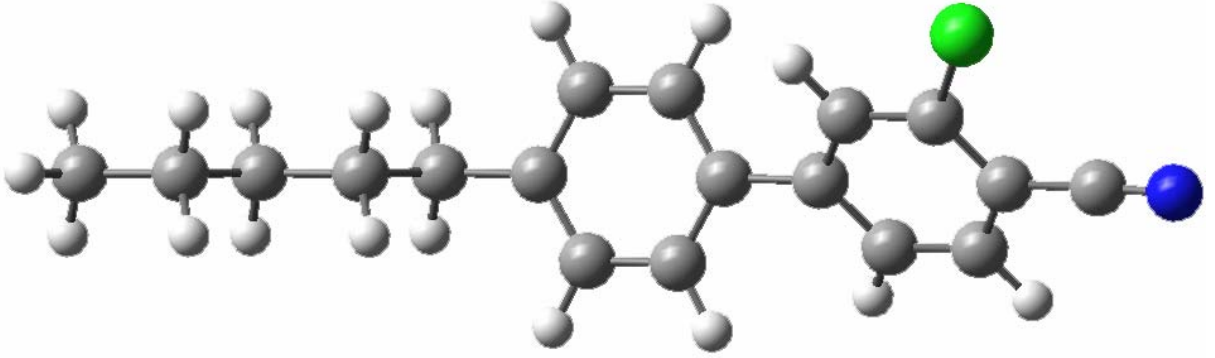
2,6-F5CSB'nin geometrik yapısı



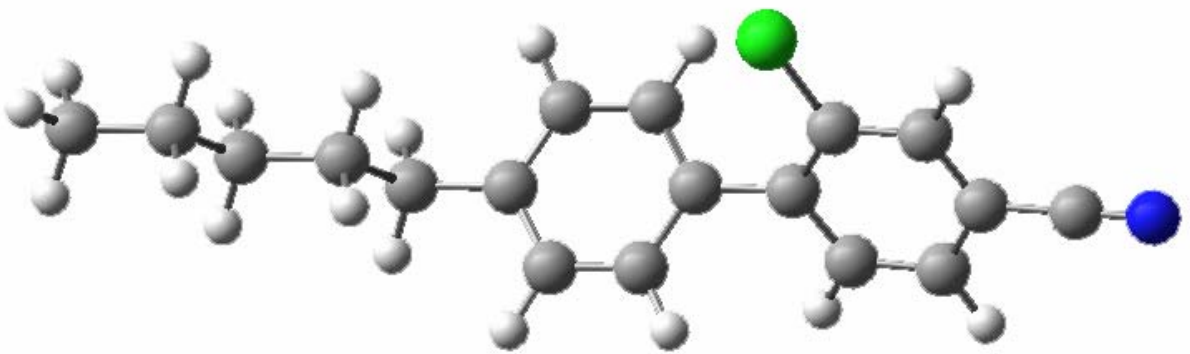
3,4-F5CSB'nin geometrik yapısı



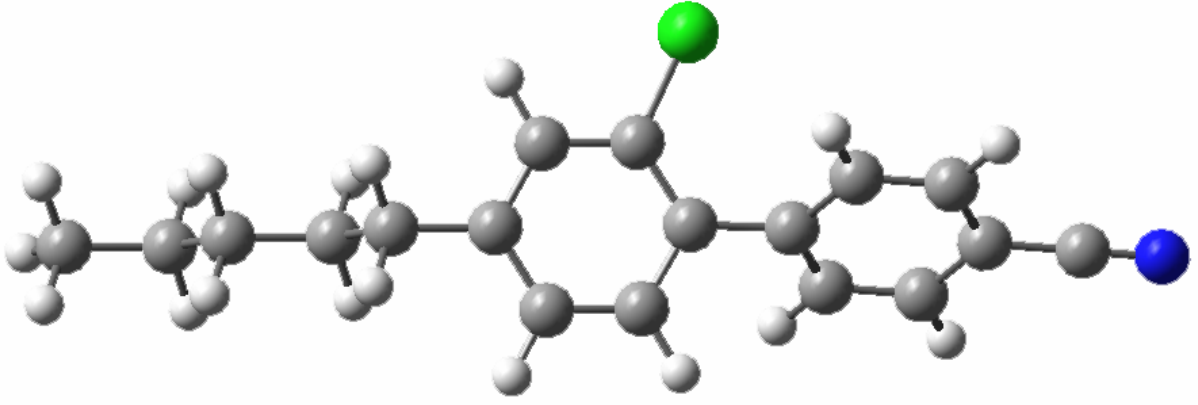
4,5-F5CSB'nin geometrik yapısı



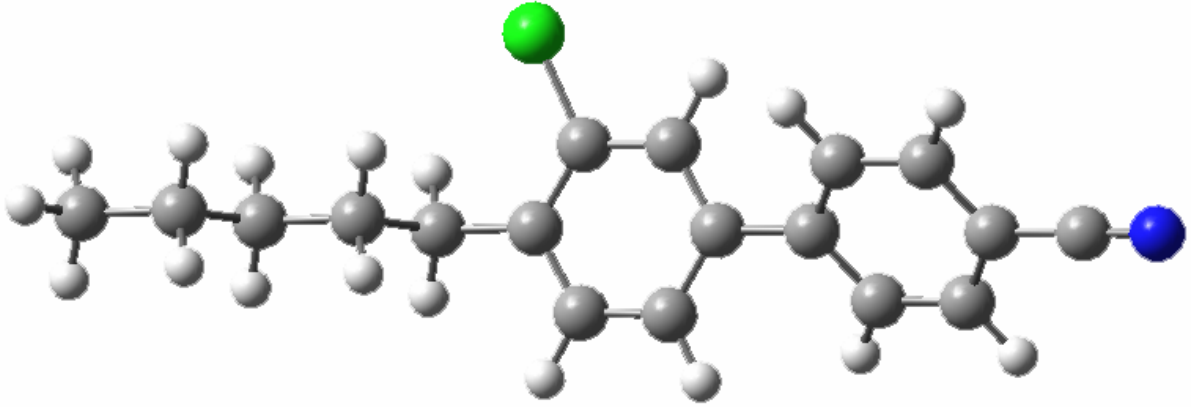
1-Cl5CSB'nin geometrik yapısı



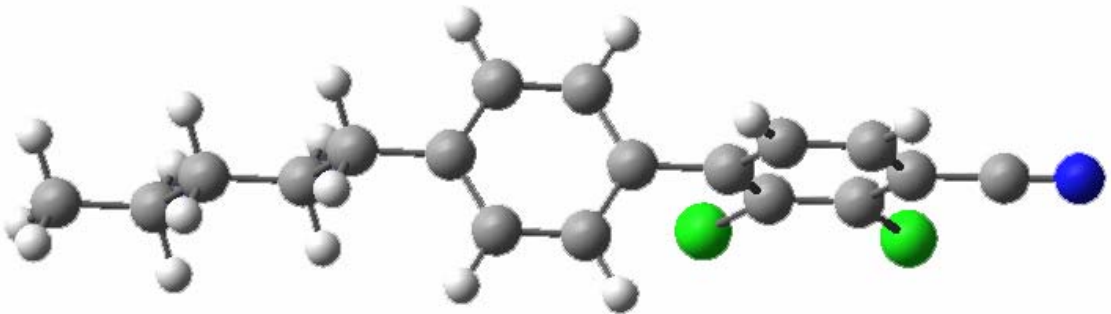
1-Cl5CSB'nin geometrik yapısı



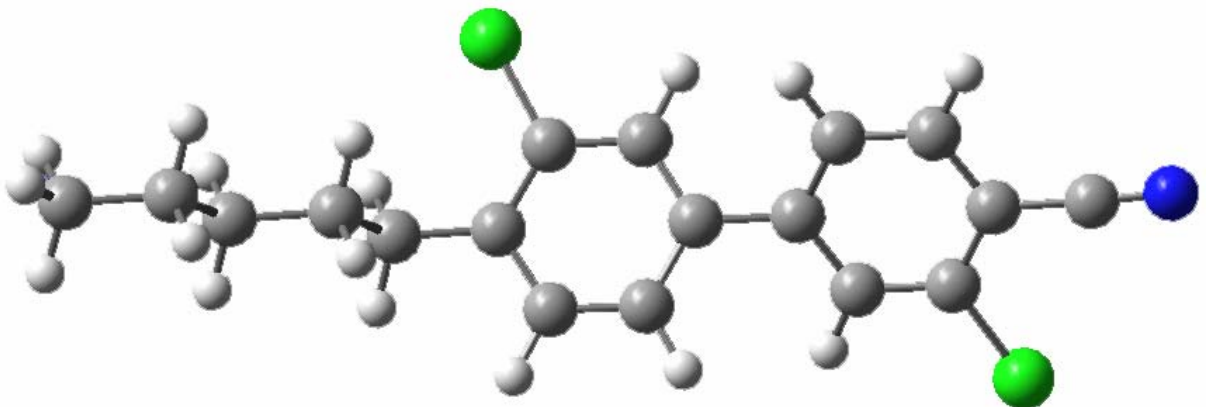
3-Cl15CSB'nin geometrik yapısı



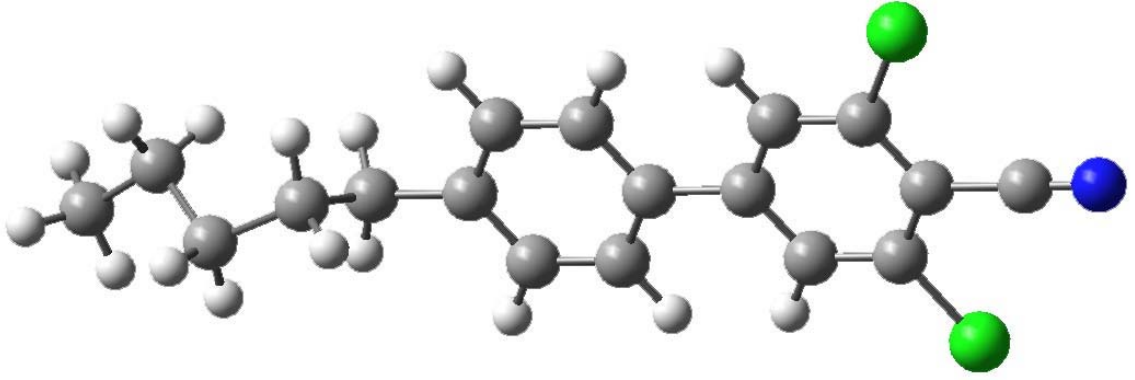
4-Cl15CSB'nin geometrik yapısı



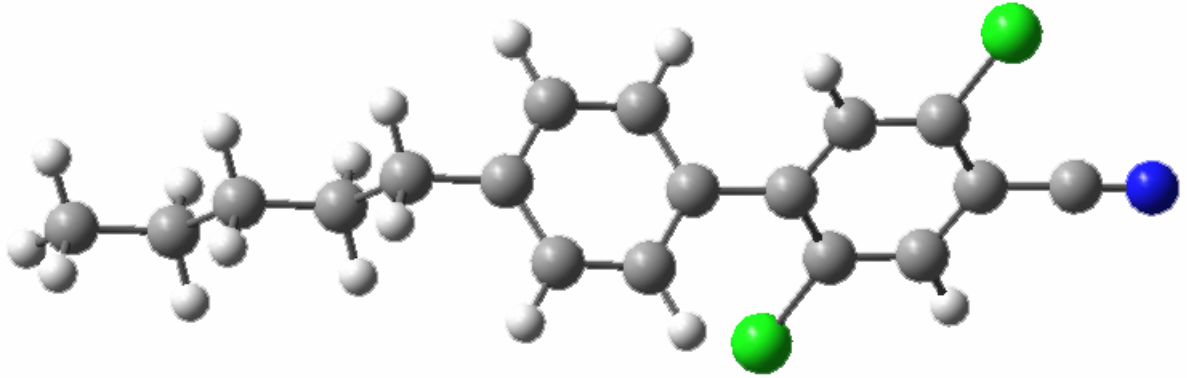
1,2-Cl15CSB'nin geometrik yapısı



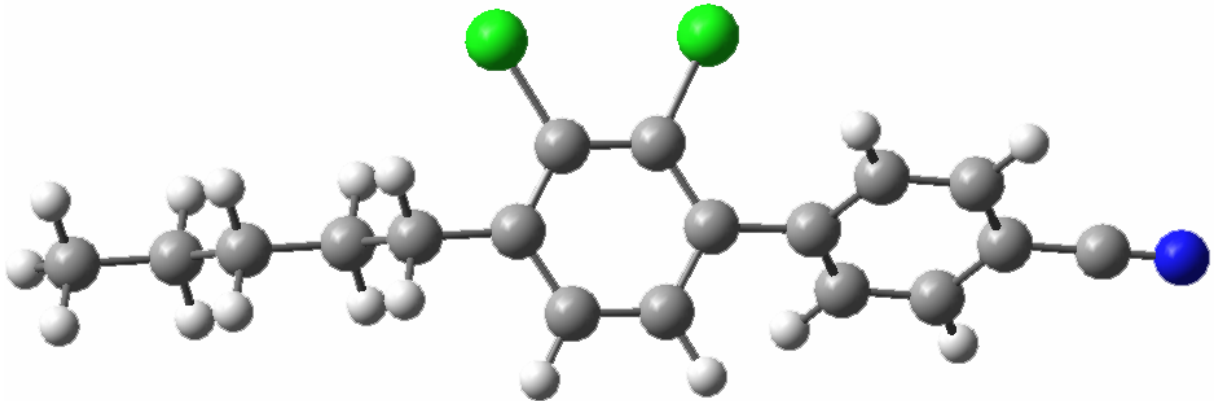
1,4-Cl15CSB'nin geometrik yapısı



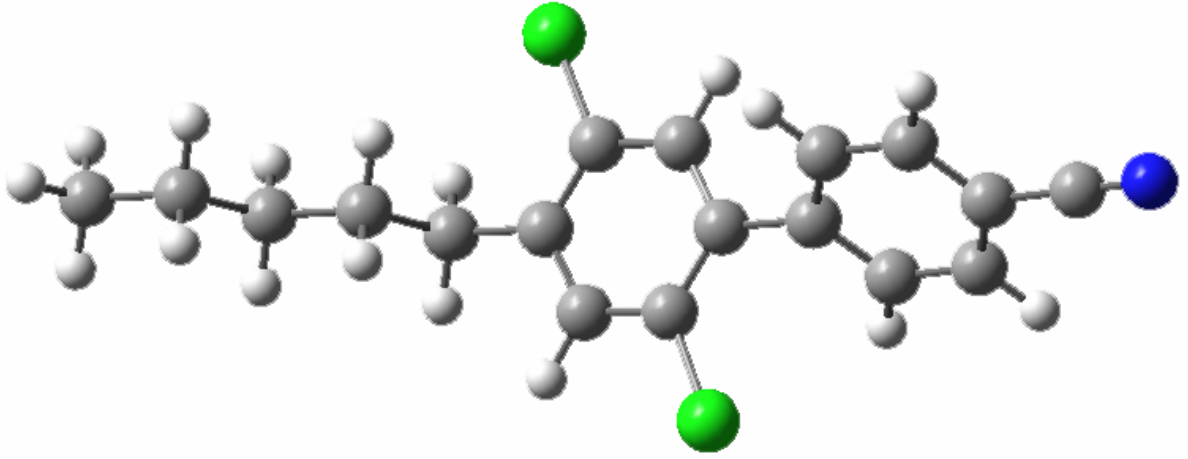
1,6-Cl<sub>2</sub>CSB'nin geometrik yapısı



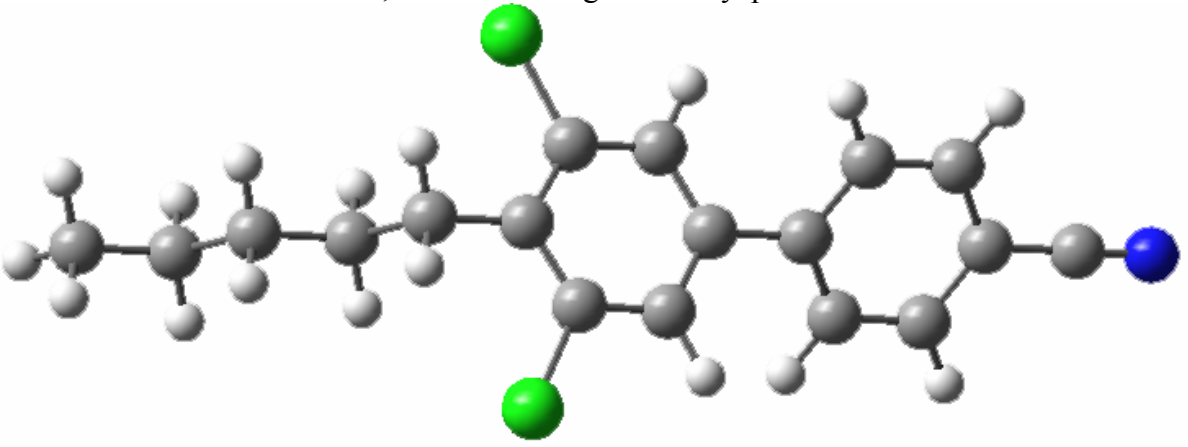
2,6-Cl<sub>2</sub>CSB'nin geometrik yapısı



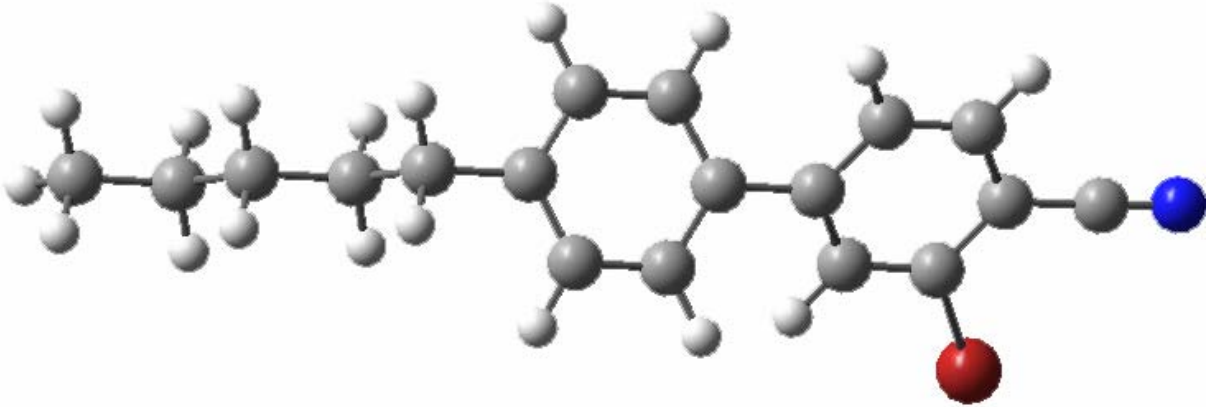
3,4-Cl<sub>2</sub>CSB'nin geometrik yapısı



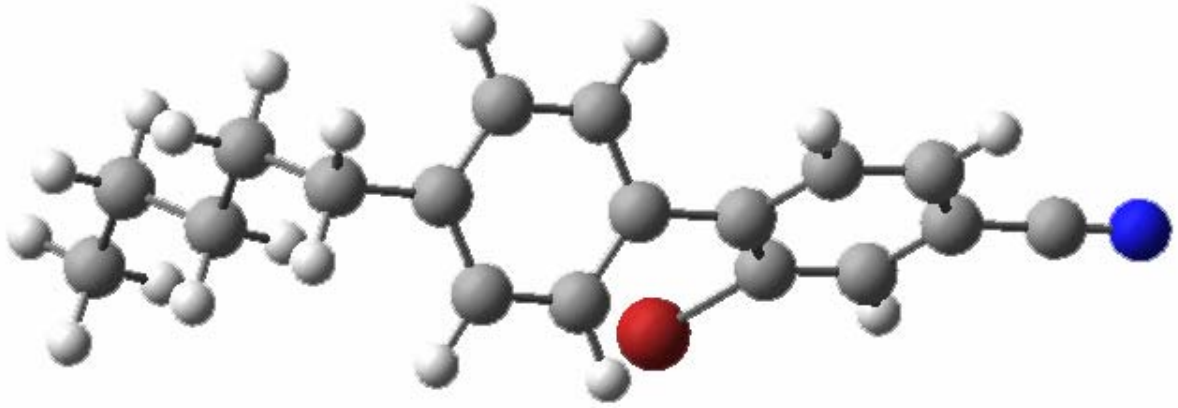
3,5-Cl<sub>2</sub>CSB'nin geometrik yapısı



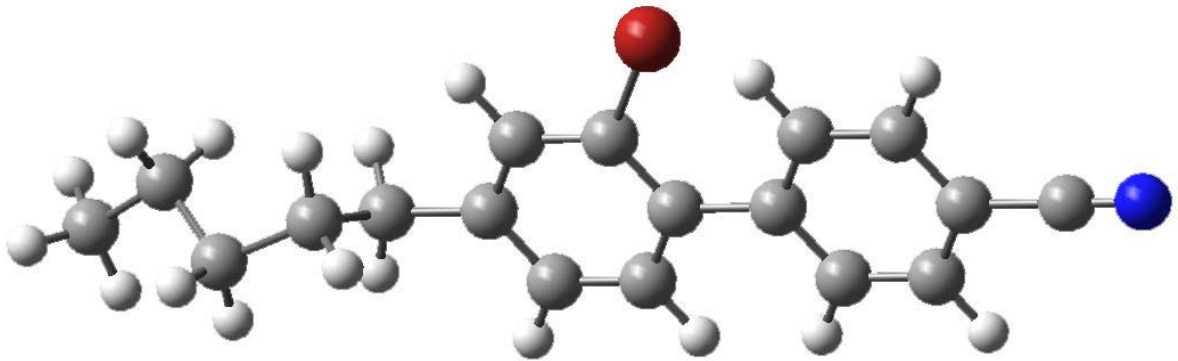
4,5-Cl<sub>2</sub>CSB'nin geometrik yapısı



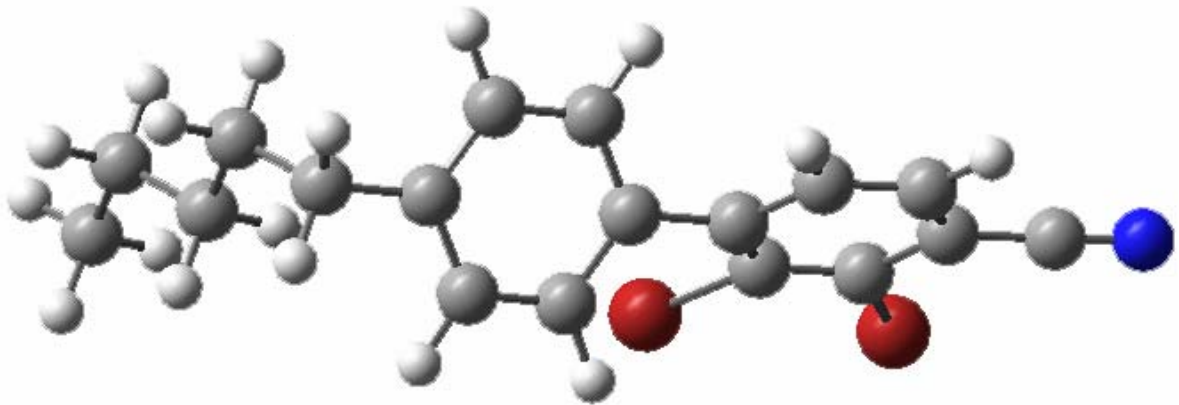
1-Br5CSB'nin geometrik yapısı



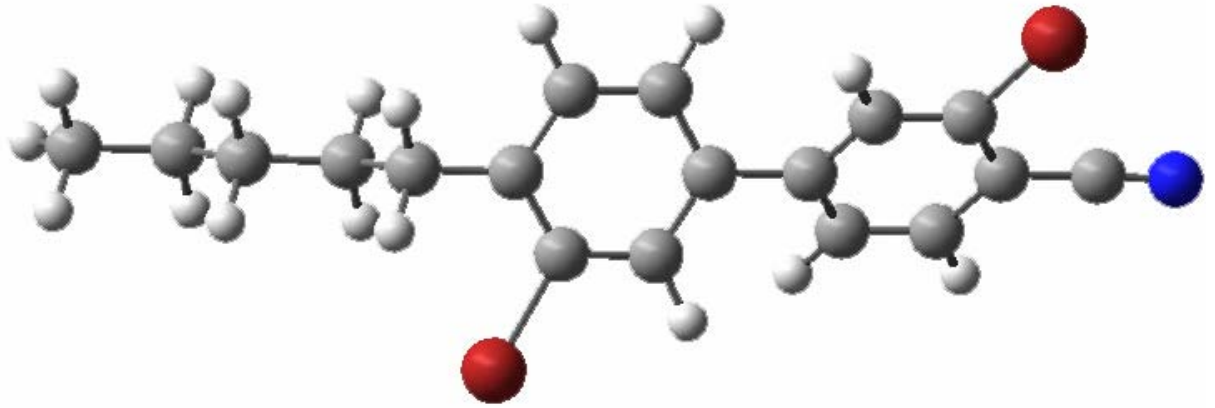
2-Br5CSB'nin geometrik yapısı



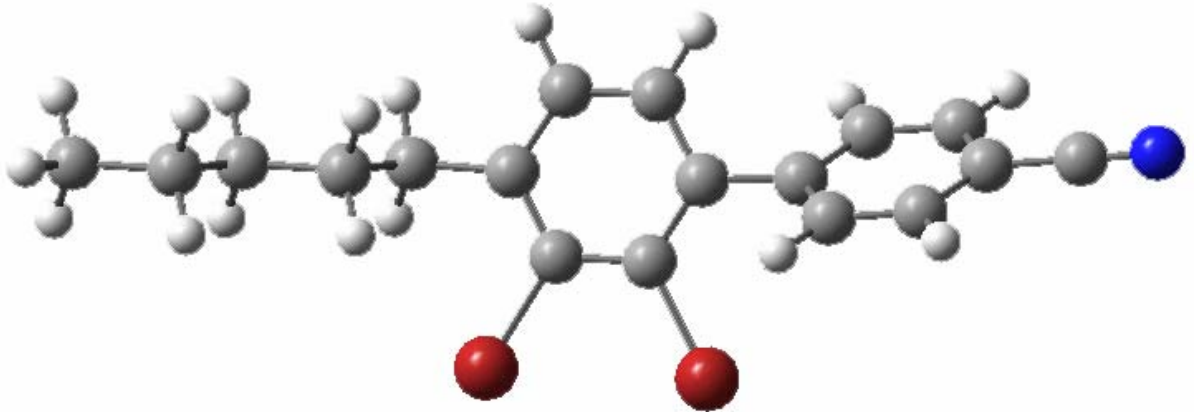
3-Br5CSB'nin geometrik yapısı



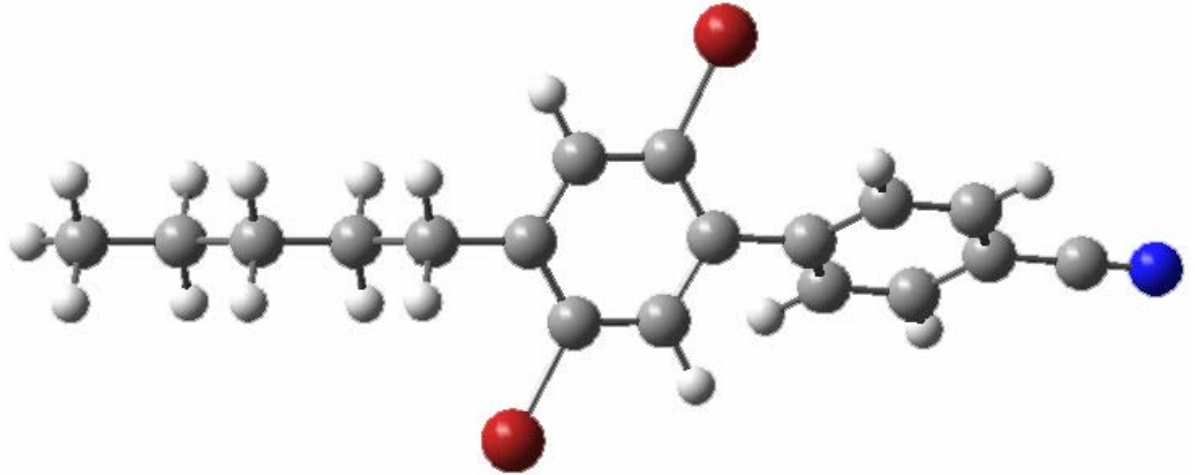
1,2-Br5CSB'nin geometrik yapısı



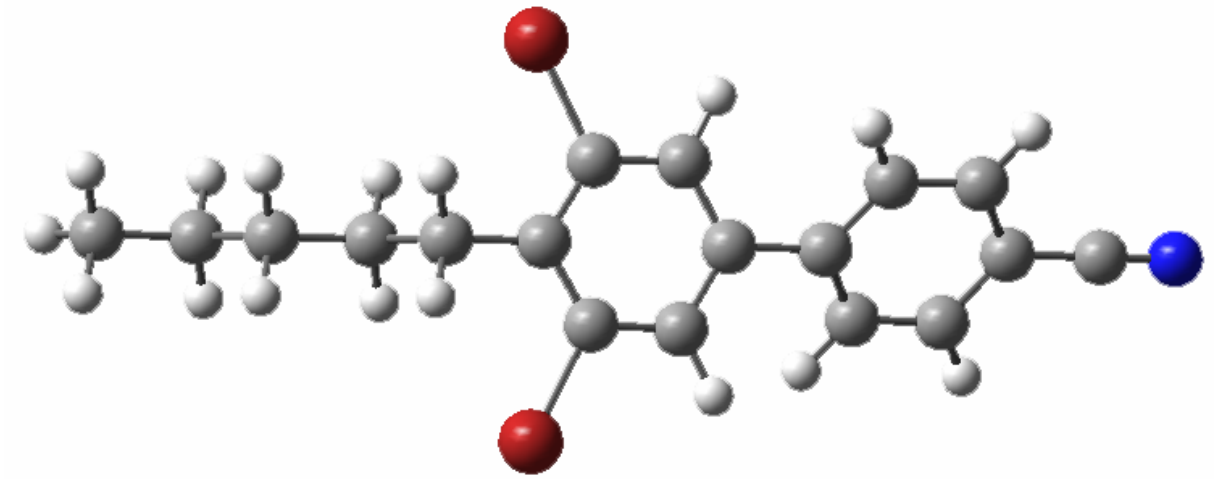
1,4-Br5CSB'nin geometrik yapısı



3,4-Br5CSB'nin geometrik yapısı



3,5-Br5CSB'nin geometrik yapısı



4,5-Br5CSB'nin geometrik yapısı

## ÖZGEÇMİŞ

Doğum Tarihi	15.03.1980	
Doğum Yeri	İstanbul	
Lise	1996-1998	Özel Eyüboğlu Lisesi
Lisans	1999-2003	Yıldız Teknik Üniversitesi
Yüksek Lisans	2003-2006	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Programı
Çalıştığı Kurumlar	2004-2005	Gözlem Gıda Kontrol ve Araştırma Laboratuvarları