

**Atıf İçin:** Özden, P. (2023). 4-buthoxyphenyl 4'-hexylbenzoate Sıvı Kristal Molekülünün Geometrik Yapısının İncelenmesi. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(4), 2604-2615.

**To Cite:** Özden, P. (2023). Investigation of the Geometric Structure of 4-buthoxyphenyl 4'-hexylbenzoate Liquid Crystal Molecule. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(4), 2604-2615.

## 4-buthoxyphenyl 4'-hexylbenzoate Sıvı Kristal Molekülünün Geometrik Yapısının İncelenmesi

Pınar ÖZDEN<sup>1</sup>

### **Öne Çıkanlar:**

- 4-buthoxyphenyl 4'-hexylbenzoate molekülü kullanıldı
- HOMO-LUMO enerjileri bulundu
- HF/6-31G(d,p) ve DFT/B3LYP/6-31G(d,p) yöntemleri karşılaştırıldı

### **ÖZET:**

Bu çalışmada, tek eksenli moleküler simetriye sahip bir termotropik nematik sıvı kristal olan BPHB (4-buthoxyphenyl 4'-hexylbenzoate) molekülünün geometrisi optimize edilmiştir ve spektral analizleri yapılmıştır. Bu amaçla Gaussian09 yazılım paketi ve GaussView 5.0 grafik ara yüz yazılım programları kullanılmıştır. Hesaplamalar Hartree-Fock HF/6-31G(d,p) ve yoğunluk fonksiyonel teorisi DFT/B3LYP/6-31G(d,p) yöntemleriyle gerçekleştirilmiştir. Optimize edilen yapının moleküler ve termodinamik yapısal parametreleri (elektronik özellikler, elektron ilgisi, elektronegatiflik, moleküler sertlik ve yumuşaklık, elektrofilik indeks, kimyasal potansiyel gibi), moleküler yük dağılımı (Mulliken atomik yükleri), FT-IR spektrumları, moleküler elektrostatik potansiyel haritası (MEP), HOMO-LUMO enerjileri, dipol momentleri, toplam enerjileri ve elektronik yapı parametreleri hesaplanmıştır. Her iki yöntem için hesaplanan değerler karşılaştırılarak analiz edilmiştir.

### **Anahtar Kelimeler:**

- HF
- DFT
- MEP
- FT-IR

### **Investigation of the Geometric Structure of 4-buthoxyphenyl 4'-hexylbenzoate Liquid Crystal Molecule**

### **Highlights:**

- 4-buthoxyphenyl 4'-hexylbenzoate molecule was used
- HOMO-LUMO energies were found
- HF/6-31G(d,p) and DFT/B3LYP/6-31G(d,p) methods were compared

### **ABSTRACT:**

In this study, the geometry of BPHB (4-buthoxyphenyl 4'-hexylbenzoate), a thermotropic nematic liquid crystal with uniaxial molecular symmetry, was optimized and spectral analyses were performed. Gaussian09 software package and GaussView 5.0 graphical interface software programs were used for this purpose. Calculations were performed by Hartree-Fock HF/6-31G(d,p) and density functional theory DFT/B3LYP/6-31G(d,p) methods. Molecular and thermodynamic structural parameters (electronic properties, electron affinity, electronegativity, molecular hardness and softness, electrophilic index, chemical potential), molecular charge distribution (Mulliken atomic charges), FT-IR spectra, molecular electrostatic potential map (MEP), HOMO-LUMO energies, dipole moments, total energies and electronic structure parameters of the optimized structure were calculated. The calculated values for both methods were compared and analyzed.

### **Keywords:**

- HF
- DFT
- MEP
- FT-IR

<sup>1</sup> Pınar ÖZDEN ([Orcid ID: 0000-0001-5308-2060](https://orcid.org/0000-0001-5308-2060)), Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, 48000, Muğla, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Pınar ÖZDEN, e-mail: pozden@mu.edu.tr

## GİRİŞ

Maddenin bilinen katı, sıvı ve gaz halleri dışında, kristal yapının düzen özelliklerini ve sıvıların akışkanlığını taşıyan malzemeler de vardır. Böyle ara fazlar, sıvı kristal faz veya mezofaz olarak adlandırılır ve bu tür fazları gösterebilen maddelere sıvı kristaller (LC'ler) veya mezojenler denir (Chandrasekhar, 1992; de Gennes, 1993; Sharma ve ark., 2019). Bu malzemelerin sergiledikleri ikili doğa ve özelliklerinin elektrik ve manyetik alanlara olan duyarlılıkları sıvı kristalleri birçok teknolojik uygulama için önemli bir aday haline getirir. Sıvı kristaller; LCD ekranlar, projeksiyon cihazları, süperkapasitör (Mamuk ve ark., 2021), ışık modülatörü (Mamuk ve ark., 2022), kimyasal sensör (Popov ve ark., 2017), biyosensör (Liu ve Jang, 2014; Lee ve ark., 2016) gibi birçok uygulamada kullanım potansiyeline sahip olmaları nedeniyle bu malzemelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri üzerine yapılan çalışmalar oldukça popülerdir (Carlton ve ark., 2013; Sharma ve ark., 2017).

Sıvı kristaller, moleküllerinin geometrik anizotropisi ve yüksek polarize olabilme özellikleri nedeniyle bir veya daha fazla mezofaz sergileyebilmektedir. Sıvı kristalin oluşumu ve farklı sıcaklıklardaki bu mezofazlar molekülün yapısıyla yakın ilişki içindedir (Gray, 1962; Sharma ve ark., 2017). Ana zincir ve yan gruplardaki değişiklikler molekülün birçok özelliği gibi sıvı kristalite özelliklerini de etkilemektedir. Fakat moleküler yapıya bağlı olarak oluşacak sıvı kristalite ve mezofazlarını tahmin etmek kolay bir iş değildir. Günümüzde kuantum kimyası konusundaki çalışmalar ve yüksek hızlı programlar yardımıyla çalıştırılan simülasyon programları bu korelasyonu kurmada yardımcı olabilmektedir (Bates ve Luckhursts, 1997; Luckhurst ve Romono, 1999; Smondyrev ve Phcovtis, 1999; Bharadwaj ve ark., 2000; Ojha ve ark., 2002; Sarman, 2000; Sharma ve ark., 2017). Bu uygulamalarla sadece sıvı kristal özellikleri değil moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) yüzeyleri, HOMO ve LUMO seviyelerinin belirlenmesi, moleküler reaktivite, yük transferi, etkileşimler, elektro-optik ve diğer özellikler de incelenebilmektedir (Scrocco ve Tomasi, 1973; Sanz ve ark., 1988; March, 1996; Abood ve Hilban, 2013; El-Mansy ve ark., 2013; Yang ve ark., 2014; Tiwari ve Sharma, 2015; Sharma ve ark., 2017).

Sıvı kristal moleküllerinin geometrik modellemesi, bu malzemelerin temel işleyişinin ve davranışının daha iyi anlaşılması açısından önemlidir. Moleküler seviyede yapılan bu modellemeler, sıvı kristallerin moleküler organizasyonunu ve etkileşimlerini açıklamak için temel bir araçtır. Bu, sıvı kristal sistemlerin termodinamik ve kinetik özelliklerinin daha iyi anlaşılmasına ve kontrol edilmesine katkı sağlar. Sıvı kristal moleküllerinin geometrik modellemesi, özellikle ekran teknolojileri ve optoelektronik cihazların geliştirilmesinde büyük bir rol oynar. Bu cihazların daha ince, daha hafif ve daha enerji verimli hale getirilmesi, sıvı kristal moleküllerinin geometrik özelliklerinin hassas bir şekilde anlaşılmasına dayanır. Sayılan nedenlerle, moleküler modelleme, yeni nesil ekran teknolojilerinin tasarımında ve geliştirilmesinde hayati bir öneme sahiptir (Chigrinov ve Yakovlev, 2006; Wilson, 2007).

Bu çalışmada BPHB (4-buthoxyphenyl 4'-hexylbenzoate) sıvı kristal molekülü Hartree Fock (HF) ve Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. Hartree-Fock (HF) yöntemi, atomlar ve moleküllerin incelenmesinde birçok yöntemin başlangıç noktasıdır. Kararlı bir kuantum sisteminin dalga fonksiyonunun ve enerjisinin tespiti için kullanılan bir yaklaşımdır (Young, 2001). Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT), organik bileşiklerin yapılarının, dipol momentlerinin, titreşim frekanslarının, nükleer manyetik rezonans kimyasal kaymalarının, optik özelliklerinin, moleküler elektrostatik potansiyellerinin, moleküler mekanizmalarının ve termodinamik özelliklerini yüksek doğrulukla analiz edilmesini sağlayan bir yöntemler bütünüdür (Beytur ve Avinca, 2021). Uzaydaki her bir atomun en kararlı konumlarını belirlemek için Gaussian 09W programı kullanılmıştır. Optimize edilmiş bileşiklerin minimum enerji alanı yapısı, (BPHB) moleküler yapısal parametreleri,

MEP yüzeyi, termo-kimyasal parametreleri, toplam dipol moment, HOMO, LUMO ve IR analizleri (titreşim spektrumları), HF ve DFT-B3LYP yöntemlerinde 6-31G(d,p) temel seti ile hesaplanmıştır.

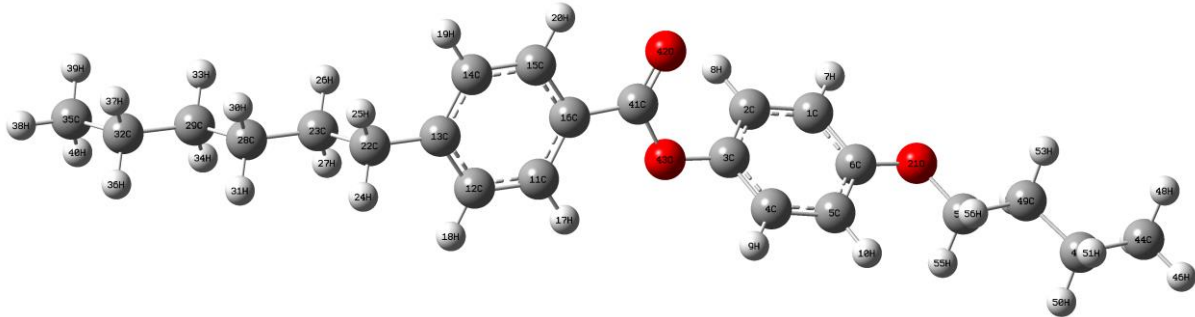
## MATERYAL VE METOT

### Optimizasyon

Bu çalışmada BPHB (4-buthoxyphenyl 4'-hexylbenzoate) sıvı kristal malzemesi incelemiştir. BPHB bileşiğinin moleküler geometrisi Şekil 1'de gösterilmiştir. BPHB molekülü tek eksenli moleküler simetriye sahip bir termotropik nematik sıvı kristaldir. Yaklaşık 350 K'de nematik-izotropik faz geçişi sergilemektedir. Nematik mezofazda 340 K sıcaklıkta yaklaşık  $\Delta n=0.12$  çift kırılma değerine sahiptir. Mezofaz bölgesinde birbirlerine göre çapraz konumda bulunan kutuplayıcılar arasında nematikler için karakteristik olan ipliksi tür tekstür vermektedir (Mamuk ve Nesrullajev, 2016). İlgili molekülün optimizasyonu ve spektral analizleri 11th Gen Intel(R) Core(TM) i5-1135G7 @ 2.40GHz 2.42 GHz kişisel bilgisayarı kullanılarak Gaussian09 yazılım paketiyle yapılmıştır. GaussView 5.0 grafik ara yüzü programıyla, girdi yapıları oluşturularak çıktı dosyaları yorumlanmıştır.

Analizler, 6-31G(d,p) temel seti baz alınarak hem birinci prensip olan HF hem de DFT-B3LYP yöntemleri kullanılarak yapılmıştır. İlerleyen aşamalarda bu iki yöntem ve temel setleri için HF/6-31G(d,p) ve DFT-B3LYP/6-31G(d,p) ifadeleri kısaltma olarak kullanılmıştır.

BPHB'in moleküler geometrisi C, O ve H atomları için ilk önce HF/6-31G(d,p) yöntemiyle optimize edilerek analizler yapılmıştır. Daha sonra optimize edilmiş bu geometri tekrar DFT-B3LYP/6-31G(d,p) yöntemi ile optimize edilerek sonuçlar incelenmiştir. Optimize edilmiş geometriler, DFT-B3LYP'nin titreşim frekanslarının hesaplamasında, tüm durağan noktaları minimum olarak karakterize etmek için giriş verisi olarak kullanılmıştır.



Şekil 1. HF/6-31G(d,p) ve DFT-B3LYP/6-31G(d,p) yöntemleri ile optimize edilmiş BPHB'nin moleküler geometrisi

### Konformasyonel, Moleküler Elektrostatik Potansiyel ve HOMO-LUMO Yüzey Çalışması

Elektrostatik potansiyel haritaları bilimsel çalışmalarda yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir ve potansiyel enerji yüzeyi (PES), her bir enerji noktasının sistemin olası bir konfigürasyonuna karşılık geldiği çok boyutlu bir yüzey olarak tanımlanır (Levine, 2003; Sharma ve ark., 2017). PES'te sistemin zamansal olarak çoğunlukla bulunduğu birkaç bölge vardır ve bu bölgeler genellikle sistemin kararlı durumlarına karşılık gelen yerel minimumlar ya da enerjisi düşük alanlardır. Sistem genellikle bu yerel minimumlar etrafında titreşirken, zaman zaman bir yerel minimumdan diğerine geçmektedir. İncelenen molekülün her atom merkezindeki net yük, dipol momentlerinin geometrik optimizasyonu ve hesaplanmaları HF/6-31G(d,p) ve DFT-B3LYP/6-31G(d,p) yöntemleri kullanılarak Gaussian programıyla yapılmıştır (Schmidt ve ark., 1993). Ayrıca, optimize edilmiş BPHB molekülünün moleküler elektrostatik potansiyeli (MEP) ve HOMO-LUMO yüzeyleri de incelenmiştir. HOMO ve LUMO enerjileri elektronegatiflik, sertlik, yumuşaklık, elektrofiliklik indeksi, lokal reaktivite gibi tanımlayıcıları belirlemek için kullanılmıştır. İyonlaşma potansiyeli (I), elektron ilgisi (A),

elektronegatiflik ( $\chi$ ), kimyasal sertlik ( $\eta$ ) ve yumuşaklık (S) gibi moleküler parametrelerin hesaplanmasında Koopmans teoremi kullanılmıştır (Scrocco ve Tomasi, 1973; Campanario ve ark., 1994; March, 1996; Geerlings ve ark., 2003; Sharma ve ark., 2017).

HOMO ve LUMO moleküler yörüngelerdir. Moleküllerin elektron verme yeteneği HOMO enerjisi, elektron alma yeteneği ise LUMO enerjisi olarak adlandırılır. HOMO-LUMO enerji farkları moleküllerin polarizasyonu ile bağlantılıdır. Bu fark küçükse polarizasyon yüksek ve elektron dağılımı kolayca yönlendirilebilirken büyük olduğu durumlarda ise polarizasyon düşük olur ve elektronların yönlendirilme yeteneği de azalır (Fukui, 1982; Pearson, 1989; Gümüş ve Atalay, 2017).

İyonlaşma potansiyeli (I) molekülden bir elektron koparmak için gerekli enerji iken elektron ilgisi (A) ise gaz fazındaki moleküle bir elektron eklendiği zaman enerjisindeki artıştır ve HOMO LUMO seviyeleriyle aşağıdaki gibi ilişkilidir (Pauling, 1960; Foresman ve Frisch, 1996; Senet, 1997; Gümüş ve Atalay, 2017; Sharma ve ark., 2017).

$$I = -E_{HOMO} \quad A = -E_{LUMO} \quad (1)$$

Elektronegatiflik moleküldeki bir atomun elektronları çekme gücüdür. Kimyasal sertlik ise molekül içerisindeki yük transferinin engellenmesidir. I ve A değerleri kullanılarak moleküllerin elektronegatifliği ( $\chi$ ) ve kimyasal sertliği ( $\eta$ ) aşağıdaki gibi hesaplanabilir (Pauling, 1960; Foresman ve Frisch, 1996; Senet, 1997; Gümüş ve Atalay, 2017; Sharma ve ark., 2017).

$$\chi = \frac{I+A}{2} \quad (2)$$

$$\eta = \frac{I-A}{2} \quad (3)$$

Kimyasal yumuşaklık ve elektrofilik indeks Parr ve diğerleri tarafından (Parr ve ark., 1978; Parr ve ark., 1999) şu eşitlikler ile verilmektedir:

$$S = \frac{1}{\eta} \quad (4)$$

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (5)$$

Kimyasal potansiyel ( $\mu$ ) ve elektronegatiflik ( $\chi$ ) arasındaki ilişki de yine Parr ve diğerleri tarafından (Parr ve ark., 1978; Parr ve ark., 1999) şu bağıntı ile verilmektedir:

$$\mu = \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(r)} = -\chi \quad (6)$$

### FT-IR Spektroskopisi

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FT-IR) spektroskopisi, kimyasal işlemler ve moleküler yapıların ayrıntılı analizi için yaygın kullanılan önemli bir araçtır. FTIR spektroskopisi, bir maddeye kızılötesi ışık gönderilerek ve bu ışığın madde tarafından saçılmasını veya soğurulmasını ölçerek çalışır. Elde edilen spektrum, farklı dalga boylarındaki kızılötesi ışığın soğurma veya saçılma desenini gösterir. Bu desen, örnek içindeki kimyasal bağların türünü, miktarını ve yapısal bilgilerini sağlar. FTIR spektroskopisi, sıvı kristal sistemlerin konformasyonel değişimlerini ve faz geçişlerini araştırmak amacıyla etkili bir biçimde kullanılır. Bu yöntem, kızılötesi spektrumun karakteristik piklerinin şekli, en yüksek soğurma noktası

ve soğurma yoğunluğu gibi özelliklerini kullanarak, moleküler etkileşimler ve sıvı kristal fazlarıyla ilgili önemli veriler sağlar. Dahası, FTIR spektroskopisi, sıvı kristal moleküllerin yapısal özelliklerinin belirlenmesi için de yaygın bir şekilde kullanılır (Martínez-Felipe ve ark., 2013; Avadanei ve ark., 2014; Osiecka ve ark., 2016; Singh ve ark., 2016; Mamuk ve Avcı, 2021).

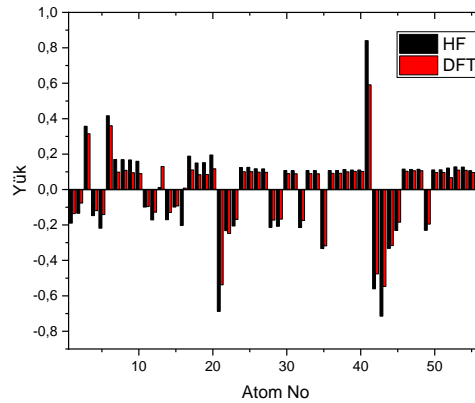
## BULGULAR VE TARTIŞMA

Heisenberg'in belirsizlik ilkesi nedeniyle atomların yükleri elektron yoğunluğu gibi kesin olarak gözlenip hesaplanamaz. Bu nedenle tüm hesaplama programların bir düzeyde belirsizlik içeren farklı yöntemler kullanılır. Atomik yük hesabı için; doğal yoğunluk analizi, Mulliken yoğunluk analizi, MerzKollman-Singh yöntemi ve Breneman'ın CHelpG yöntemi gibi farklı yaklaşımlar Gaussian 09W programının kullandığı metotlardır. Atomik yörüngelerin doğrusal olarak üst üste gelmesiyle moleküllerin yörüngelerinin elde edilmesini sağlayan Mulliken yoğunluk analizi bu yöntemler arasında en bilinenlerdendir (Mulliken, 1955; Hohenberg ve Kohn, 1964; Reed ve Weinhold, 1985; Reed ve ark., 1985; Reed ve ark., 1988; Gümüş ve Atalay, 2017).

**Çizelge 1:** BPHB molekülünün hesaplanan Mulliken atomik yükleri

Atom Numarası	Atom Sembolü	Atom Yüğü (e.u.)		Atom Numarası	Atom Sembolü	Atom Yüğü (e.u.)	
		HF/6-31G(d,p)	DFT-B3LYP/6-31G(d,p)			HF/6-31G(d,p)	DFT-B3LYP/6-31G(d,p)
1	C	-0.190	-0.136	29	C	-0.207	-0.167
2	C	-0.134	-0.076	30	H	0.107	0.090
3	C	0.357	0.315	31	H	0.107	0.089
4	C	-0.147	-0.119	32	C	-0.214	-0.174
5	C	-0.218	-0.141	33	H	0.107	0.090
6	C	0.417	0.360	34	H	0.107	0.089
7	H	0.170	0.098	35	C	-0.333	-0.318
8	H	0.169	0.109	36	H	0.107	0.092
9	H	0.167	0.095	37	H	0.108	0.092
10	H	0.159	0.090	38	H	0.113	0.100
11	C	-0.099	-0.096	39	H	0.110	0.103
12	C	-0.171	-0.128	40	H	0.110	0.102
13	C	0.011	0.130	41	C	0.840	0.591
14	C	-0.170	-0.129	42	O	-0.560	-0.476
15	C	-0.099	-0.092	43	O	-0.714	-0.547
16	C	-0.203	0.008	44	C	-0.332	-0.317
17	H	0.188	0.111	45	C	-0.231	-0.184
18	H	0.150	0.084	46	H	0.115	0.103
19	H	0.152	0.085	47	H	0.114	0.106
20	H	0.195	0.117	48	H	0.114	0.107
21	O	-0.688	-0.538	49	C	-0.230	-0.195
22	C	-0.232	-0.248	50	H	0.111	0.096
23	C	-0.206	-0.169	51	H	0.112	0.096
24	H	0.124	0.101	52	C	0.122	0.067
25	H	0.125	0.101	53	H	0.128	0.110
26	H	0.117	0.098	54	H	0.127	0.109
27	H	0.117	0.097	55	H	0.106	0.096
28	C	-0.214	-0.172	56	H	0.109	0.098

BPHB molekülünün atomik yük dağılımı, HF/6-31G(d,p) ve DFT-B3LYP/6-31G(d,p) yöntemleriyle Mulliken popülasyon analizi (MPA) şeması kullanılarak hesaplanmıştır. Çizelge 1, BPHB molekülünün çeşitli atomlarında bulunan kısmi yükleri göstermektedir. Karbon atomlarının hem pozitif hem de negatif yükler taşıdığı, hidrojen atomları üzerindeki yüklerin ise yalnızca pozitif değerlere sahip olduğu bulunmuştur (Şekil 2). Bu, farklı hidrojen atomlarından karbon atomlarına yük transferini açıkça göstermektedir.

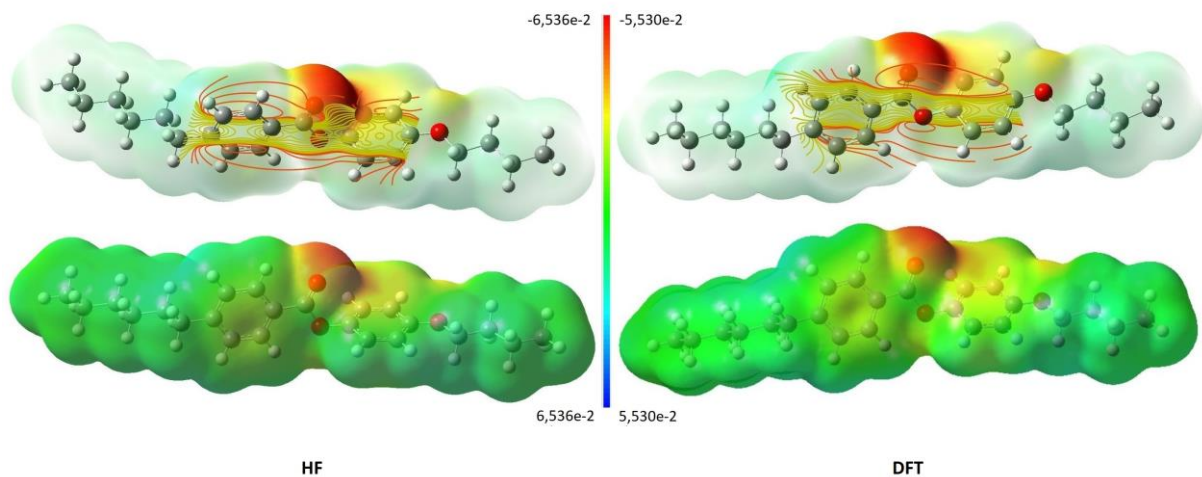


Şekil 2. BPHB molekülünün Mulliken grafiği

### Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) ve HOMO-LUMO Yüzey Analizi

MEP haritası, molekülün yapısı ve aktivitesi arasındaki ilişkiyi elektrostatik olarak incelemeyi sağlar. MEP yüzeyi, molekülerin boyut, şekil, proton ilgisi, çözünme süreci ve elektrostatik yüklerin tahmini hesaplamalarında yardımcı bir araçtır. Fiziko-kimyasal özellik ilişkileri ile moleküler yapının araştırılmasını da sağlar. MEP yüzey şekilleri pozitif, negatif ve nötr elektrostatik potansiyel bölgelerinde renk derecelendirmesi şeklinde gösterilir.

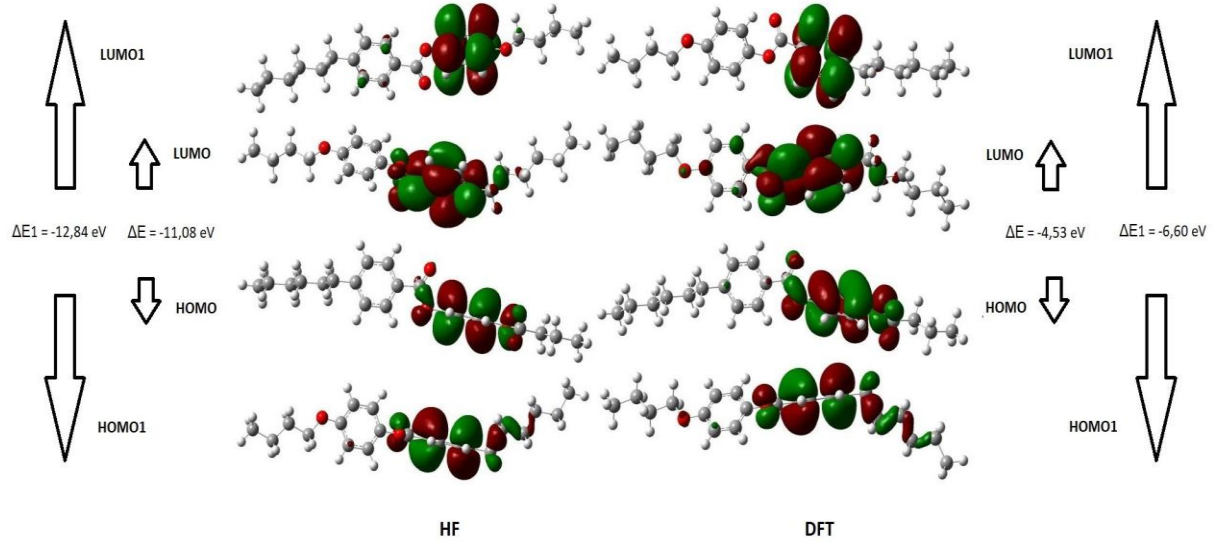
BPHB molekülünün MEP yüzeyi Şekil 3'de gösterilmektedir. Şekilden de anlaşılacağı gibi, elektron yoğunlukları dış yüzeyde ve hidrojen atomlarının yakınında (mavi ve açık mavi bölgeler) çok düşüktür. Dolayısıyla bu bölgelerin yakınındaki elektrostatik potansiyeller pozitifdir. Yeşil bölgelerde daha az elektronegatifliğe sahip karbon atomlarının varlığından dolayı elektron yoğunluklarının ortalaması daha yüksektir. Dolayısıyla elektrostatik potansiyel bu bölgelerin yakınında daha az negatifdir. Elektron yoğunlukları, sarı ve kırmızı bölgelerde çok yüksektir. Bunun nedeni oksijen gibi güçlü elektronegatif atomların varlığıdır. MEP haritası oksijen atomları üzerindeki negatif potansiyel bölgeleri gösterirken, pozitif potansiyel bölgeleri hidrojen atomlarının etrafında yer almaktadır. Bu Çizelge 1'de gösterildiği gibi doğal yük dağılımı analizi ile doğrulanır.



Şekil 3. BPHB molekülünün HF/6-31G(d,p) ve DFT-B3LYP/6-31G(d,p) yöntemiyle elde edilen MEP yüzeyleri

Bir molekülün diğer kimyasal türlerle reaksiyon ve/veya etkileşim şeklini belirlemesi nedeniyle en önemli yörüngeler en dışakilerdir (en yüksek dolu moleküler yörünge, HOMO'lar ve en düşük boş moleküler yörünge, LUMO'lar). Sınır yörünge boşluğu, molekülün kimyasal reaktivitesini ve kinetik

kararlılığını karakterize etmeye yardımcı olur. BPHB molekülünün sınır yörüngeleri Şekil 4'te gösterilmiştir. BPHB molekülünün daha küçük HOMO-LUMO boşluğu, fotokimyasal işlemlerde kimyasal olarak oldukça reaktif ve daha az kararlı olduğunu gösterir. HOMO'lar ve LUMO'ların bir bütün olarak moleküller üzerinde yerleştiği görülmektedir.



Şekil 4. HF ve DFT yöntemleri ile BPHB molekülünün HOMO ve LUMO yörüngelerinin gösterimi

BPHB molekülünün hesaplanan iyonlaşma potansiyeli, elektron ilgisi, elektronegatiflik, global sertlik ve yumuşaklık, HOMO-LUMO enerji aralığı ( $\Delta E$ ) Çizelge 2'de verilmiştir. Sabit basınçta özgül ısı, sabit hacimde özgül ısı, entalpi, entropi gibi termodinamik parametreler, Gibbs'in HF ve DFT yöntemleriyle hesaplanan serbest enerjisi, iç enerjisi, toplam enerjisi ve diğer elektronik parametreleri ise Çizelge 3'te listelenmiştir. Çizelge 3'ten de anlaşılacağı gibi, özgül ısılar ( $C_p$  ve  $C_v$ ), entropi, iç enerji, entalpi, Gibbs free HF yöntemiyle hesaplanan molekülün enerjisi ve toplam enerjisi, DFT yöntemiyle elde edilenlerden daha yüksek, HF yöntemiyle hesaplanan dipol momentini DFT yöntemiyle elde edilenden daha düşüktür.

Çizelge 2: BPHB molekülünün hesaplanan elektronik yapı parametreleri

Elektronik Yapı Parametreleri	HF/6-31G(d,p)	DFT-B3LYP/6-31G(d,p)
HOMO Enerjisi	-8.29 eV	-5.72 eV
LUMO Enerjisi	2.79 eV	-1.19 eV
Yörünge Enerji Boşluğu ( $\Delta E$ )	-11.08 eV	-4.53 eV
İyonizasyon Potansiyeli (I)	8.29 eV	5.72 eV
Elektron İlgisi (A)	-2.79 eV	1.19 eV
Elektronegatiflik ( $\chi$ )	2.75 eV	3.46 eV
Elektronik Kimyasal Potansiyel ( $\mu$ )	-2.75 eV	-3.46 eV
Kimyasal Sertlik ( $\eta$ )	5.54 eV	2.27 eV
Kimyasal Yumuşaklık (S)	0.18 eV <sup>-1</sup>	0.44 eV <sup>-1</sup>
Elektrofilik İndeksi ( $\omega$ )	0.68 eV	2.64 eV

Yine toplam enerji, sıfır noktası titreşim enerjisi, dönme sabitleri, entropi, toplam dipol momentini gibi hesaplanmış birkaç termodinamik parametre Çizelge 3'te verilmiştir. Hartree-Fock ve DFT (B3LYP) yöntemleri kullanılarak elde edilen  $C_p$ ,  $C_v$ , entalpi, entropi, Gibbs serbest enerjisi, iç enerji ve diğer parametreleri de Çizelge 3'te listelenmiştir.

**Çizelge 3:** BPHB molekülünün hesaplanan termodinamik ve diğer elektronik parametreleri (Sıcaklık 298.150 K)

Parametreler	HF/6-31G(d,p)	DFT-B3LYP/6-31G(d,p)
Sabit Basıncıta Özgül Isı ( $C_p$ ) [cal/(mol K)]	95.118	102.118
Sabit Hacimde Özgül Isı ( $C_v$ ) [cal/(mol K)]	93.133	100.132
Entalpi [Kcal/Mol]	340.716	321.269
Entropi [cal/(mol K)]	188.990	192.396
Gibbs Serbest Enerjisi [Kcal/Mol]	284.372	263.906
Isı Sığası [cal/(mol K)]	Öteleme	2.981
	Dönme	2.981
	Titreşim	87.172
Entalpi [Kcal/Mol]	Öteleme	0.889
	Dönme	0.889
	Titreşim	338.352
Entropi [cal/(mol K)]	Öteleme	43.488
	Dönme	36.717
	Titreşim	108.785
Dönme Sıcaklıkları [Kelvin]	1	0.04733
	2	0.00179
	3	0.00177
Dönme Sabitleri [GHz]	1	0.98610
	2	0.03724
	3	0.03684
Sıfır noktası titreşim enerjisi [Kcal/Mol]	X	-2.6624
	Y	0.2405
Dipol Moment [Debye]	Z	0.7232
	Toplam Dipol Moment [Debye]	2.7693

### FT-IR Spektroskopik İnceleme

BPHB molekülü, bir ucunda 6 diğer ucunda 4 karbon atomu içeren alkil zinciri ile birlikte iki benzen halkasından oluşmaktadır. Titreşim ataması,  $CH_3$  gruplarının CH gerilme modları,  $CH_3$  deformasyonları ve CC iskelet titreşimleri ile birlikte HCC eğilme titreşimleri dahil olmak üzere çeşitli modları içerir. BPHB molekülünün hesaplanan titreşim (IR) frekansları önceki çalışmalarda elde edilmiş deneysel verilerle birlikte Çizelge 4'te listelenmiştir (Yakubov, 2000; El-Mansy ve ark., 2013; Martínez-Felipe ve ark., 2013; Osiecka ve ark., 2016; Singh ve ark., 2016; Sharma ve ark., 2017; Sharma ve ark., 2019; Beytur ve Avinca, 2021; Mamuk ve Avcı, 2021). BPHB LC molekülünün hesaplanan kızılötesi spektrumu Şekil 5'te gösterilmiştir.

### Titreşim modları

Bu çalışmada CH germe bölgeleri DFT yönteminde  $2900\text{ cm}^{-1}$  ile  $3120\text{ cm}^{-1}$  arasında, HF yönteminde ise  $3170\text{ cm}^{-1}$  ile  $3200\text{ cm}^{-1}$  aralığında görünmektedir. CH germe titreşim frekanslarının literatürdeki deneysel değerleri  $3000\text{ cm}^{-1}$  ila  $3100\text{ cm}^{-1}$  aralığındadır. Metil grubunun aromatik kısmı nedeniyle ortaya çıkan CH simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri de bu bölgede mevcuttur. Metilenin teorik olarak hesaplanan CH simetrik ve asimetrik titreşimleri DFT yönteminde sırasıyla  $3028\text{ cm}^{-1}$  ve  $3116\text{ cm}^{-1}$ 'de, HF yönteminde ise  $3172\text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkmaktadır. Bu değerlere karşılık gelen daha önceki çalışmalardaki deneysel değerler sırasıyla  $3024\text{ cm}^{-1}$  ve  $3087\text{ cm}^{-1}$ 'de bulunur (Yakubov, 2000; El-Mansy ve ark., 2013; Martínez-Felipe ve ark., 2013; Osiecka ve ark., 2016; Singh ve ark., 2016; Sharma ve ark., 2017; Sharma ve ark., 2019; Beytur ve Avinca, 2021; Mamuk ve Avcı, 2021).

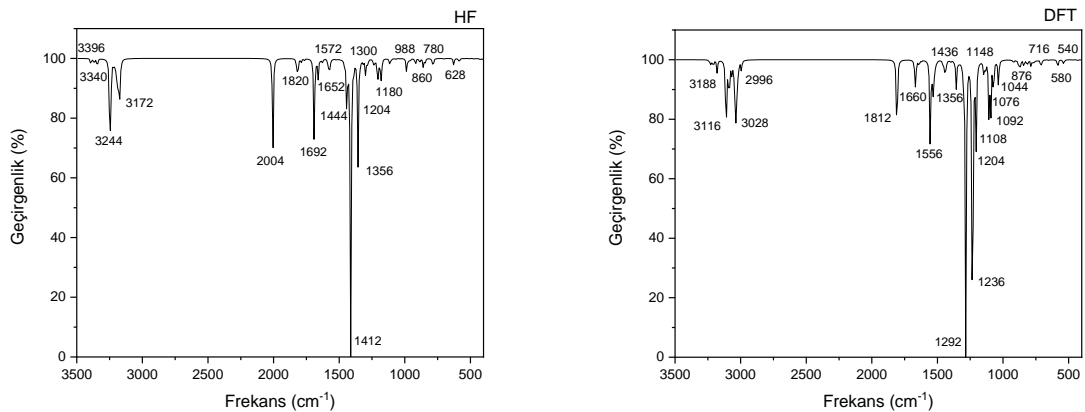
CH'nin düzlem dışı bükülmesi, halkalar arası C-C gerilmesi, CC gerilmesi ve düzlem içi halka HCC bükme modları gibi diğer titreşimler de aromatik kısımlarda gözlenir. Bu titreşim modları sırasıyla  $540\text{ cm}^{-1}$ ,  $580\text{ cm}^{-1}$ ,  $628\text{ cm}^{-1}$  ve  $780\text{ cm}^{-1}$ 'de bulunur.  $CH_3$  sallanma frekansı  $1356\text{ cm}^{-1}$ 'de görünür ve  $CH_3$  şemsiye deformasyon modu  $1444\text{ cm}^{-1}$ 'de elde edilir. COC gerilme titreşimleri  $1204\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir. Ayrıca, fenil halkasındaki gerilme frekansları  $1556\text{ cm}^{-1}$  ila  $1572\text{ cm}^{-1}$  aralığındadır. Hartree-Fock ve DFT yöntemlerinin her ikisi kullanılarak hesaplanan titreşim frekanslarının literatürdeki deneysel verilerle iyi bir uyum içinde olduğu görülmektedir.



Çizelge 4: BPHB molekülünün metinde verilen önceki çalışmalardaki deneysel veriler kullanılarak bulunan titreşim modları

Frekans Değerleri (cm <sup>-1</sup> ) ve Yüzde Hata Oranları (%)					
Literatürdeki Deneysel Veri	HF/6-31G(d,p)	Hata (%)	DFT-B3LYP/6-31G(d,p)	Hata (%)	Titreşim Modu
551	BM	BM	540 580	2.00 5.26	Halka dışı düzlem deformasyonu
626	628	0.32	BM	BM	Fenil halkasındaki C-C deformasyonu
750	BM	BM	716	4.53	CH <sub>2</sub> rocking
776	780	0.52	BM	BM	C-H düzlem dışı bükülme
861	860	0.12	876	1.74	
998	988	1.00	1044	4.21	CH bükülmesi+CH <sub>3</sub> rocking+CH <sub>2</sub> salınımı
1061	BM	BM	1076	1.41	C-C gerilmesi
1121	BM	BM	1092	2.59	
1179	BM	BM	1108	1.16	Düzlem içi halka HCC bükme
1179	1180	0.08	1148	2.63	
1247	1204	3.45	1204	3.45	C-O-C titreşimi
1300	BM	BM	1236	0.88	
1300	1300	0.00	1292	0.62	CH <sub>2</sub> salınımı
1348	1356	0.60	1356	0.60	HCC halka bükülmesi, COC gerilimi
1367		0.80		0.80	CH <sub>3</sub> çekirdek salınımı
1408	1412	0.28	BM	BM	CH salınımı
1421	BM	BM	1436	1.06	CH <sub>2</sub> makaslama titreşimi
1456	1444	0.82	BM	BM	CH <sub>3</sub> şemsiye deformasyonu
1568	1572	0.26	1556	0.77	Fenil halkasındaki gerilme
1576	1572	0.25	1556	1.27	C=C gerilme
1635	1652	1.04	1660	1.53	C=C gerilme
1713	1692	1.23	BM	BM	C=O gerilme
2960	BM	BM	2996	1.20	CH <sub>3</sub> asimetric gerilme titreşimi
3024	BM	BM	3028	0.13	
3087	3172	2.75	3116	0.94	CH fenil halkasındaki gerilme
3209	3244	1.09	3188	0.65	overtone CC fenil halkasındaki gerilme

\*BM: Bulunamadı



Şekil 5. HF ve DFT yöntemleri ile BPHB molekülünün kızılötesi spektrumu

## SONUÇ

Bu çalışmada BPHB sıvı kristal molekülü için optimize edilmiş moleküler yapısal parametreler, FT-IR spektrumları, termo-kimyasal parametreler, toplam dipol momentleri ve HOMO-LUMO enerji boşluğu için hesaplamalar yapılmıştır.

BPHB molekülünün 6-31G(d,p) temel seti kullanılarak Hartree Fock ve DFT-B3LYP tarafından elde edilen geometrik parametreleri iyi bir uyum içindedir. Yapısal analiz, BPHB molekülünün kararlı bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. MEP ve HOMO-LUMO analizi, BPHB molekülünün kimyasal reaktivitesini, yük transferini ve elektrostatik özelliklerini doğru bir şekilde tahmin etmek için kullanılabilir. MEP haritasından da anlaşılacağı gibi, molekülün merkezinden dışarı doğru hareket ederken nükleofilik yetenek zayıflar ve elektrofilik yetenek güçlenir. HOMO-LUMO enerji aralığının daha düşük değeri nedeniyle BPHB, kimyasal olarak reaktif bir sıvı kristal moleküldür. 298.15K sıcaklıkta ölçülen termokimya, sistem içinde ısının serbest bırakıldığı veya soğurulduğu belirli kimyasal reaksiyonların gerçekleşebileceğini düşündürmektedir. Yapı-aktivite ilişkisini aydınlatmak için 6-31G(d,p) temel seti kullanılarak HF ve DFT-B3LYP yöntemleri ile BPHB molekülünün tam bir titreşim analizi yapılmıştır. Ayrıca, BPHB nematojenin çeşitli titreşim modlarının Hartree-Fock ve DFT yöntemleri kullanılarak hesaplanan frekansları literatürdeki deneysel sonuçlarla iyi uyum içindedir.

Hesaplanan ve önceki çalışmalarda deneysel olarak ölçülen titreşim frekansları arasındaki farklılıkların, hesaplamaların hem toz hem de ince film halinde kaydedilen literatürdeki deneysel değerlerin aksine, gaz halindeki tek bir molekül üzerinde yapılmış olması nedeniyle moleküller arasındaki etkileşimlerden kaynaklandığı düşünülmektedir.

## KAYNAKLAR

- Abood, N.A. ve Hilban, S.H. (2013). Theoretical study of structures, IR and NMR of some aliphatic hydrazones derived from aliphatic aldehydes and hydrazine by DFT method. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 5, 324-331.
- Avadanei, M., Perju, E., Cozan, V., Bruma, M. (2014). Phase transitions of a monotropic azomethine liquid crystal investigated by ATR-FTIR spectroscopy. *Phase Transitions*, 87, 243-254.
- Bates, M.A. ve Luckhurst, G.R. (1997). Computer simulation studies of anisotropic systems. The density and temperature dependence of the second rank orientational order parameter for the nematic phase of a Gay-Berne liquid crystal. *Chemical Physics Letters*, 281, 193-198.
- Beytur, M. ve Avinca, I. (2021) Molecular, Electronic, Nonlinear Optical and Spectroscopic Analysis of Heterocyclic 3-Substituted-4-(3-methyl-2-thienylmethyleneamino)-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ones: Experiment and DFT Calculations. *De Gruyter Heterocyclic Communications*, 27, 1-16.
- Bharadwaj, R.K., Bunning, T.J. ve Farmer, B.L. (2000). A mesoscale modelling study of nematic liquid crystals confined to ellipsoidal domains. *Liquid Crystals*, 27, 591-603.
- Campanario, J.M., Bronchalo, E. ve Hidalgo, M. A. (1994). An Effective Approach for Teaching Intermolecular Interactions. *Journal of Chemical Education*, 71, 761-766.
- Carlton, R. J., Hunter, J. T., Miller, D. S., Abbasi, R., Mushenheim, P. C., Tan, L. N., Abbott, N. L. (2013). Chemical and biological sensing using liquid crystals. *Liquid Crystals Reviews*, 1, 29-51.
- Chandrasekhar, S. (1992). *Liquid Crystals*. Cambridge: Cambridge University Press.
- Chigrinov, V. G. ve Yakovlev, D. A. (2006). Optimization and Modeling of Liquid Crystal Displays. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 453, 107-121.
- de Gennes, P. G. (1993). *The Physics of Liquid Crystals*. Oxford: Clarendon Press.
- El-Mansy, M.A.M., El-Nahass, M.M., Khusayfan, N.M., El-Menyawy, E.M. (2013). DFT approach for FT-IR spectra and HOMO-LUMO energy gap for N-(p-dimethylaminobenzylidene)-p-nitroaniline (DBN). *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 111, 217-222.
- Foresman, J.B. ve Frisch, A. (1996). *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*. Pittsburg: Gaussian Inc.
- Fukui, K. (1982). Role of Frontier Orbitals in Chemical Reactions. *Science*, 218, 747-754.
- Geerlings, P., De Proft, F. ve Langenaeker, W. (2003). Conceptual Density Functional Theory. *Chemical Reviews*, 103, 1793-1873.
- Gray, G.W. (1962). *Molecular Structure and Properties of Liquid Crystals*. New York: Academic Press.
- Gümüş, H.P. ve Atalay, Y. (2017). 3-hidroksi-4-hidroksimiinometil-5-hidroksimetil-1,2-dimetilpiridinyum iyodid molekülünün geometrik yapısının incelenmesi. *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 21, 564-571.
- Hohenberg, P. ve Kohn, W. (1964). Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review B*, 136, 864-871.

- Lee, H-G., Munir, S. ve Park, S-Y. (2016). Cholesteric Liquid Crystal Droplets for Biosensors. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8, 26407-26417.
- Levine, I.N. (2003). *Quantum Chemistry* (5th ed.). Singapore: Pearson Education.
- Liu, D. ve Jang, C-H. (2014). A new strategy for imaging urease activity using liquid crystal droplet patterns formed on solid surfaces. *Sensors and Actuators B*, 193, 770-773.
- Luckhurst, G.R. ve Romono, S. (1999). Computer simulation study of a nematogenic lattice model based on an elastic energy mapping of the pair potential. *Liquid Crystals*, 26(6), 871-884.
- Mamuk, A. E. ve Nesrullajev, A. (2016). Refractive and birefringent properties and order parameter of nematic liquid crystal at the direct and reverse nematic  $\leftrightarrow$  isotropic liquid phase transition. *Journal Of Optoelectronics And Advanced Materials*, 18, 928-937.
- Mamuk, A. E. ve Avcı, N. (2021). 4-butoxybenzylidene-4'-butylaniline (BBBA) Sıvı Kristalinin Geniş Sıcaklık Aralığında İncelenmesi: Optik, Dielektrik, Kalorimetrik ve Kızılötesi Spektroskopik Analiz. *BEÜ Fen Bilimleri Dergisi*, 10, 311-324.
- Mamuk, A. E., Koçak, Ç. ve Demirci Dönmez, Ç. E. (2021). Production and characterization of liquid crystal/polyacrylonitrile nano-fibers by electrospinning method. *Colloid and Polymer Science*, 299, 1209-1221.
- Mamuk, A. E., Koçak, Ç., Aslan, S., Bal Altuntaş, D. (2022). Electrochemical Properties of Coumarin 500 Encapsulated in a Liquid Crystal Guided Electrospun Fiber Core and Their Supercapacitor Application. *ACS Applied Energy Materials*, 5, 12078-12089.
- March, N.H. (1996). Electrostatic Potential, Bond Density and Bond Order in Molecules and Clusters. *Molecular Electrostatic Potentials: Concepts and Applications Theoretical and Computational Chemistry*, 3, 619-647.
- Martínez-Felipe A., Imrie C.T. ve Ribes-Greus A. (2013). Study of structure formation in side-chain liquid crystal copolymers by variable temperature fourier transform infrared spectroscopy. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52, 8714-8721.
- Mulliken, R.S. (1955). Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. I. *The Journal of Chemical Physics*, 23, 1833-1840.
- Ojha, D.P., Kumar, D. ve Pisipati, V.G.K.M. (2002). Statistical Study of Molecular Ordering in a Nematogenic Compound – A Computational Analysis. *Crystal Research and Technology*, 37, 83-91.
- Osiecka N., Galewski Z., Juszyńska-Gałązka E., Massalska-Arodź M. (2016). Studies of reorganization of the molecules during smectic A–smectic C phase transition using infrared spectroscopy and generalized two-dimensional correlation analysis. *Journal of Molecular Liquids*, 224, 677-683.
- Pauling, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*. New York: Cornell University Press.
- Parr, R.G., Donnelly, R.A., Levy, M., Palke, W.E. (1978). Electronegativity: The Density Functional Viewpoint. *The Journal of Chemical Physics*, 68, 3801-3807.
- Parr, R.G., von Szentpaly, L. ve Liu, S. (1999). Electrophilicity Index. *Journal of the American Chemical Society*, 121, 1922-1924.
- Pearson, R.G. (1989). Absolute Electronegativity and Hardness: Applications to Organic Chemistry. *Journal of Organic Chemistry*, 54, 1423-1430.
- Popov, N., Honaker, L. W., Popova, M., Usoltseva, N., Mann, E. K., Jakli, A., Popov, P. (2017). Thermotropic Liquid Crystal-Assisted Chemical and Biological Sensors. *Materials*, 11(20), 1-28.
- Reed, A. E. ve Weinhold, F. (1985). Natural localized molecular orbitals. *The Journal of Chemical Physics*, 83, 1736-1740.
- Reed, A.E., Weinstock, R.B. ve Weinhold, F. (1985). Natural Atomic Orbitals and Natural Population Analysis. *The Journal of Chemical Physics*, 83, 735-746.
- Reed, A.E., Curtiss, L.A. ve Weinhold, F. (1988). Intermolecular Interactions from a Natural Bond Orbital, Donor-Acceptor Viewpoint. *Chemical Review*, 88, 899-926.
- Sanz, F., Manaut, F., Jose, J. Segura, J., Carbo, M. ve De La Torre, R. (1988). Automatic determination of MEP patterns of molecules and its application to caffeine metabolism inhibitors. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 170, 171-180.
- Sarman, S. (2000). Molecular dynamics simulation of thermomechanical coupling in cholesteric liquid crystals. *Molecular Physics*, 98, 27-35.
- Schmidt, M.W., Baldridge, K.K., Boatz, J.A., Elbert, S.T., Gordon, M.S., Jensen, J.H., Koseki, S., Matsunaga, N., Nguyen, K.A., Su, S.J., Windus, T.L., Dupuis, M., Montgomery, J.A. (1993). General atomic and molecular electronic structure system. *Journal of Computational Chemistry*, 14, 1347-1363.

- Scrocco, E., ve Tomasi, J. (1973). In: New Concepts II. Topics in Current Chemistry Fortschritte der Chemischen Forschung, The electrostatic molecular potential as a tool for the interpretation of molecular properties. 42, 95-170. Berlin, Heidelberg: Springer.
- Senet, P. (1997). Chemical hardnesses of atoms and molecules from frontier orbitals. Chemical Physics Letters, 275, 527-532.
- Sharma, D., Tiwari, G. ve Tiwari, S. N. (2019) . Electronic Structure and Thermodynamic Properties of 4-nheptyl-4'-cyanobiphenyl: A Computational Study. Materials Today: Proceedings, 15, 409–415.
- Sharma, D. Tiwari, G. ve Tiwari, S.N. (2017). Thermodynamical Properties and Infrared Spectra of 4-n-propoxy-4'-cyanobiphenyl: Hartree-Fock and Density Functional Theory Methods. International Journal of Electroactive Materials, 5, 19-30.
- Singh, S., Singh, H., Srivastava, A., Tandon, P., Deb, R., Debnath,,S., Rao, N.V.S., Ayala, A.P. (2016). Study of phase transitions in a bent-core liquid crystal probed by infrared spectroscopy. Vibrational Spectroscopy, 86, 24-34.
- Smondryev, A.M. ve Phcovtis, R.A. (1999). Nematic Structures in. Cylindrical Cavities. Liquid Crystals, 26, 235-240.
- Tiwari, S.N. ve Sharma, D. (2015). Molecular structure and interaction energy studies of 4, 4'-methoxy bis-hydrazone. Journal of Molecular Liquids, 207, 99-106.
- Wilson, M.R. (2007). Molecular simulation of liquid crystals: progress towards a better understanding of bulk structure and the prediction of material properties. Chemical Society Reviews, 36(12), 1881-8.
- Yakubov, A.A. (2000). Study of molecular structure and interactions in partially fluorinated liquid crystal by infrared spectroscopy. Journal of Molecular Structure, 519, 205–209.
- Yang, J., Yan, H., Wang, G., Zhang, X., Wang, T. ve Gong, X. (2014). Computational investigations into the substituent effects of –N3, –NF2, –NO2, and –NH2 on the structure, sensitivity and detonation properties of N, N'-azobis(1, 2, 4-triazole). Journal of Molecular Modeling, 20, 2148-2159.
- Young, D. (2001). Computational Chemistry: A Practical Guida for Aplying Tecniques to Real-World Problems. New York: Wiley-Interscience.