

T.C.
BİTLİS EREN ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

SIVI KRİSTALLERİN OPTİK, SOLVATOKROMİK VE
ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

GÜLŞEN PİRBUDAK ALTINTAŞ

DANIŞMAN
PROF. DR. YADIĞAR GÜLSEVEN SİDİR

AĞUSTOS 2024

BİTLİS

T.C.
BİTLİS EREN ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

SIVI KRİSTALLERİN OPTİK, SOLVATOKROMİK VE
ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

GÜLŞEN PİRBUDAK ALTINTAŞ

ORCID: 0000-0003-4479-2030

DANIŞMAN
PROF. DR. YADİGAR GÜLSEVEN SİDİR

AĞUSTOS 2024

BİTLİS

T.C.
BİTLİS EREN ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
DOKTORA TEZ ÇALIŞMASI
ETİK BEYANI

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Doktora öğrencisiyim. Hazırlamış olduğum “**Sıvı Kristallerin Optik, Solvatokromik ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi**” başlıklı tezde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi; tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu; tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi; kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı; bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim. 09/08/2024

İmza

Gülşen PİRBUDAK ALTINTAŞ

T.C.
BİTLİS EREN ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
TEZ YAZIM KILAVUZU UYGUNLUK BEYANI

“Sıvı Kristallerin Optik, Solvatokromik ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi”
başlıklı doktora tezi Bitlis Eren Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez Yazım
Kılavuzuna uygun olarak hazırlanmıştır. 09/08/2024

Tezi Hazırlayan

Danışman

İmza

İmza

Gülşen PİRBUDAK ALTINTAŞ

Prof. Dr. Yadigar GÜLSEVEN SIDIR

Fizik Anabilim Dalı Başkanı

İmza

Prof. Dr. Yadigar GÜLSEVEN SIDIR

T.C.
BİTLİS EREN ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
TEZ ONAY SAYFASI

Bitlis Eren Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı öğrencisi Gülşen PİRBUDAK ALTINTAŞ tarafından hazırlanan “**Sıvı Kristallerin Optik, Solvatokromik ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi**” adlı Doktora Tezi ile ilgili tez savunma sınavı, 9/08/2024 tarihinde yapılmış ve tezin oy birliği/ oy çokluğu ile kabul/ red edilmesine karar verilmiştir.

JÜRİ:

İMZA

Danışman: Prof. Dr. Yadigar GÜLSEVEN SIDIR
(Bitlis Eren Üniversitesi)

.....

Üye: Prof.Dr. Koray KÖKSAL
(Bitlis Eren Üniversitesi)

.....

Üye: Prof.Dr. Sabit HOROZ
(Sivas Bilim ve Teknoloji Üniversitesi)

.....

Üye: Prof.Dr. Fatih Ahmet ÇELİK
(Bitlis Eren Üniversitesi)

.....

Üye: Doç.Dr. Arzu EKİNCİ
(Siirt Üniversitesi)

.....

Bitlis Eren Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun tarih ve sayılı kararıyla jüri tarafından kabul edilmiş bu çalışmanın yüksek lisans / doktora tezi olarak kabulü onaylanmıştır.

Doç. Dr. Mehmet Bakır ŞENGÜL
Enstitü Müdürü

T.C.

Bitlis Eren Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

**SIVI KRİSTALLERİN OPTİK, SOLVATOKROMİK VE ELEKTRİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Gülşen PİRBUDAK ALTINTAŞ

Doktora Tezi

Danışman: Prof. Dr. Yadiğar GÜLSEVEN SİDİR

Ağustos 2024

ÖZET

Bifenil karbonitril yapısına sahip sıvı kristal bileşiklerin elektronik, fotofiziksel, solvatokromik ve optik özellikleri deneysel ve teorik metotlar kullanılarak incelenmiştir. İncelenen sıvı kristallerin farklı polariteye sahip 24 çözücü içerisinde absorpsiyon ve floresans spektrumları alınmıştır. Sıvı kristallerin moleküller arası etkileşimleri çözücüye bağlı olarak incelenmiştir. Çözücü-çözünen arasındaki etkileşim hem nitel hemde nicel olarak tayin edilmiştir. Spesifik ve spesifik olmayan etkileşimler LSERs (Doğrusal Çözünme Enerjisi İlişkileri) modelleri ve istatistiksel metotlar kullanılarak oluşturulmuştur.

Solvatokromik metotlar kullanılarak taban ve uyarılmış durum elektrik dipol momentleri bulunmuştur. Kuantum kimyasal hesaplamalar kullanılarak LCs'ler taban durumda moleküler yapıları bulunmuş olup elektrik dipol momentleri, sınır moleküler orbitalleri ve çözücü kabul yüzeyi hesaplanmıştır. LC'lerin reaktivite parametreleri bulunarak moleküller arası etkileşime girebilme kapasiteleri tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Sıvı kristal, solvatokromizm, dipol moment, doğrusal çözünme enerjisi ilişkisi

Republic of Türkiye

Bitlis Eren University Graduate School

Department of Physics

**INVESTIGATION OF OPTICAL, SOLVATOCROMIC AND ELECTRICAL
PROPERTIES OF LIUID CRYSTALS**

PhD. Thesis

Gülşen PİRBUDAK ALTINTAŞ

Supervisor: Prof.Dr. Yadigar GÜLSEVEN SIDIR

August 2024

ABSTRACT

Electronic, photophysical, solvatochromic and optical properties of liquid crystal compounds having biphenyl carbonitrile structure were investigated using experimental and theoretical methods. Absorbance and fluorescence spectra of the investigated liquid crystals were taken in 24 solvents of different polarity. Intermolecular interactions between the liquid crystals were investigated depending on the solvent. The interaction between solvent and solute was determined both qualitatively and quantitatively. Specific and non-specific interactions were established using LSER (Linear Solvation Energy Relationships) models and statistical methods. Ground and excited state electric dipole moments were found using solvatochromic methods. Using quantum chemical calculations, molecular structures of LCs in the ground state were found and electric dipole moments, frontier molecular orbitals, and solvent acceptance surfaces were calculated. By finding the reactivity parameters of LCs, their capacity to interact with molecules was determined.

Keywords: Liquid crystal solvatochromism, dipole moment, linear solvation energy relationship

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarında bana danışmanlık ederek, beni yönlendiren ve her türlü olanağı sağlayan danışmanım Sayın Prof. Dr. Yadigar GÜLSEVEN SIDİR'a en içten teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca çalışmamda bana yardımcı olan Prof. Dr. İsa SIDİR, Prof. Koray KÖKSAL, Prof. Dr. Sabit HOROZ'a ilgi ve desteklerinden dolayı teşekkür ederim. Hayatımın her aşamasında olduğu gibi bu aşamada da beni yalnız bırakmayan maddi ve manevi desteklerini her zaman hissettiğim eşim Veysi ALTINTAŞ'a, annem, babam ve kardeşlerime sonsuz teşekkürler.

Bu çalışma BEBAP 2021.06 proje kapsamında yapılmıştır. Desteklerinden dolayı BEBAP proje koordinatörlüğüne teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

ÖNSÖZ

Sıvı kristaller, hal değişimleri sırasında gösterdikleri molekül içi etkileşimlerinde dolayı çubuksu, katmanlı yapılar gibi farklı kristal yapılara benzer özelliklere sahip olmasının yanında, akışkan yapıya sahiptirler. Sıvı kristal bileşikler, molekül içi etkileşimlerden dolayı elektrik alan altında polarizabilite ve kırılma indisinin değişmesine neden olur.

”Sıvı Kristallerin Optik, Solvatokromik ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı tezde farklı yapıdaki bifenilkarbonitril yapısını içeren sıvı kristal bileşiklerinin molekül içi ve moleküller arası etkileşimleri incelenmek için solvatokromik metotlar kullanılmış olup, optik parametreleri hesaplanmıştır. Elektrik dipol momentleri deneysel olarak tayin edilmiştir. Kuantum kimyasal hesaplamalar ile elektronik yapıları aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Bu doktora tez çalışması “Sıvı Kristal Özellik Gösteren Bifenilkarbonitril Bileşiklerinin Optik, Solvatokromik ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı ve BEBAP 2021.06 nolu proje olarak Bitlis Eren Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET.....	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR	III
ÖNSÖZ.....	IV
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	V
ŞEKİLLER DİZİNİ	VII
ÇİZELGE DİZİNİ	XI
SİMGELER	XIII
KISALTMALAR	XV
1.GİRİŞ	1
1.1. Sıvı Kristal Moleküllerinin Genel Özellikleri.....	2
1.2. Nematik Fazlı Sıvı Kristaller	3
1.3. Sıvı kristallerin Manyetik, Elektriksel ve Optik özellikleri	4
1.4. Çalışmanın Amacı ve Önemi.....	5
2. MATERYAL VE YÖNTEM.....	6
2.1.UV Spektroskopisi.....	6
2.2.Optik Özellikler	6
2.2.1.Beer –Lambert Yasası	7
2.2.2.Tauc Yasası.....	7
2.3. Solvatokromizm	8
2.4.Lineer Çözünme Enerji ilişkisi (LSER)	9
2.5. Elektrik Dipol Moment.....	10
2.5.1.Bilot-Kawski Metodu.....	10
2.5.2.Uyarılmış Durumdaki Elektrik Dipol Momentlerinin Bilot-Kawski, Lippert-Mataga, Bakhsiev, Kawski-Chamma-Viallet ve Reichardt Yöntemleri Kullanılarak Hesaplanması.....	12
2.6.Kuantum Mekaniksel Yöntemler	13
2.7.Materyal ve Metotlar	14
2.7.1.Sıvı Kristal Moleküller	14
2.7.2. Deneysel Kısım	17
2.7.3.Teorik Kısım.....	17

3. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	18
3.1.Sıvı Kristallerin Çözücüye Bağlı Absorbans ve Floresans Spektrumları..	18
3.1.2.Doğrusal Çözünme Enerji İlişkisi (LSER)	35
3.2.Optik Parametreler	78
3.3. Dipol Momentler	89
3.4.Kuantum Kimyasal Hesaplamalar	105
4. SONUÇ.....	116
KAYNAKLAR	119



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Sıvı kristal türlerin sınıflandırılması.....	3
Şekil 3.1. 4F sıvı kristalinin farklı çözücü ortamındaki absorbands spektrumları a) Polar protik çözücüler, b) Polar olmayan çözücüler, c) Polar aprotik çözücüler; floresans spektrumları d) Polar protik çözücüler, e) Polar olmayan çözücüler, f) Polar aprotik çözücüler	18
Şekil 3.2. 4TB sıvı kristalinin farklı çözücü ortamındaki absorbands spektrumları a) Polar protik çözücüler, b) Polar olmayan çözücüler, c) Polar aprotik çözücüler; floresans spektrumları d) Polar protik çözücüler, e) Polar olmayan çözücüler, f) Polar aprotik çözücüler	19
Şekil 3.3. 4HB sıvı kristalinin farklı çözücü ortamındaki absorbands spektrumları a) Polar protik çözücüler, b) Polar olmayan çözücüler, c) Polar aprotik çözücüler; floresans spektrumları d) Polar protik çözücüler, e) Polar olmayan çözücüler, f) Polar aprotik çözücüler	21
Şekil 3.4. 4OB sıvı kristalinin farklı çözücü ortamındaki absorbands spektrumları a) Polar protik çözücüler, b) Polar olmayan çözücüler, c) Polar aprotik çözücüler; floresans spektrumları d) Polar protik çözücüler, e) Polar olmayan çözücüler, f) Polar aprotik çözücüler	23
Şekil 3.5. 4PB sıvı kristalinin farklı çözücü ortamındaki absorbands spektrumları a) Polar protik çözücüler, b) Polar olmayan çözücüler, c) Polar aprotik çözücü; floresans spektrumları d) Polar protik çözücüler, e) Polar olmayan çözücüler, f) Polar aprotik çözücüler	25
Şekil 3.6. 4HC sıvı kristalinin farklı çözücü ortamındaki absorbands spektrumları a) Polar protik çözücüler, b) Polar olmayan çözücüler, c) Polar aprotik çözücüler; floresans spektrumları d) Polar protik çözücüler, e) Polar olmayan çözücüler, f) Polar aprotik çözücüler	27
Şekil 3.7. 4TM sıvı kristalinin farklı çözücü ortamındaki absorbands spektrumları a) Polar protik çözücüler, b) Polar olmayan çözücüler, c) Polar aprotik çözücüler; floresans spektrumları d) Polar protik çözücüler, e) Polar olmayan çözücüler, f) Polar aprotik çözücüler	29
Şekil 3.8. 4H sıvı kristalinin farklı çözücü ortamındaki absorbands spektrumları a) Polar protik çözücüler, b) Polar olmayan çözücüler, c) Polar aprotik çözücüler; floresans spektrumları d) Polar protik çözücüler, e) Polar olmayan çözücüler, f) Polar aprotik çözücüler	31
Şekil 3.9. 4F'nin maksimum absorbands elektronik geçiş frekansı ile KAT parametreleri arasındaki korelasyonlar.....	35
Şekil 3.10. 4F'nin maksimum absorbands geçiş frekansı ile CAT parametreleri arasındaki korelasyonlar.....	36

Şekil 3.11. 4F'nin maksimum floresans geçiş frekansı ile KAT parametreleri arasındaki korelasyonlar	37
Şekil 3.12. 4F'nin maksimum floresans elektronik geçiş frekansı ile CAT parametreleri arasındaki korelasyonlar.....	38
Şekil 3.13. 4TB'nin maksimum absorbans geçiş frekansı ile KAT parametreleri arasındaki korelasyonlar.....	39
Şekil 3.14. 4TB'nin maksimum absorbans elektronik geçiş frekansı ile CAT parametreleri arasındaki korelasyonlar	40
Şekil 3.15. 4TB'nin maksimum floresans geçiş frekansı ile KAT parametreleri arasındaki korelasyonlar.....	41
Şekil 3.16. 4TB'nin maksimum floresans elektronik geçiş frekansı ile CAT parametreleri arasındaki korelasyonlar	42
Şekil 3.17. 4HB'nin maksimum absorbans1 geçiş frekansı ile KAT parametreleri arasındaki korelasyonlar.....	43
Şekil 3.18. 4HB'nin maksimum absorbans2 geçiş frekansı ile KAT parametreleri arasındaki korelasyonlar.....	44
Şekil 3.19. 4HB'nin maksimum absorbans1 elektronik geçiş frekansı ile CAT parametreleri arasındaki korelasyonlar	45
Şekil 3.20. 4HB'nin maksimum absorbans2 elektronik geçiş frekansı ile CAT parametreleri arasındaki korelasyonlar	46
Şekil 3.21. 4HB'nin maksimum floresans geçiş frekansı ile KAT parametreleri arasındaki korelasyonlar.....	47
Şekil 3.22. 4HB'nin maksimum floresans elektronik geçiş frekansı ile CAT parametreleri arasındaki korelasyonlar	48
Şekil 3.23. 4OB'nin maksimum absorbans geçiş frekansı ile KAT parametreleri arasındaki korelasyonlar.....	49
Şekil 3.24. 4OB'nin maksimum absorbans elektronik geçiş frekansı ile CAT parametreleri arasındaki korelasyonlar	50
Şekil 3.25. 4OB'nin maksimum floresans geçiş frekansı ile KAT parametreleri arasındaki korelasyonlar.....	51
Şekil 3.26. 4OB'nin maksimum floresans elektronik geçiş frekansı ile CAT parametreleri arasındaki korelasyonlar	52
Şekil 3.27. 4PB'nin maksimum absorbans geçiş frekansı ile KAT parametreleri arasındaki korelasyonlar.....	53
Şekil 3.28. 4PB'nin maksimum absorbans elektronik geçiş frekansı ile CAT parametreleri arasındaki korelasyonlar	54

Şekil 3.29. 4PB'nin maksimum absorbans geçiş frekansı ile KAT parametreleri arasındaki korelasyonlar.....	55
Şekil 3.30. 4PB'nin maksimum floresans elektronik geçiş frekansı ile CAT parametreleri arasındaki korelasyonlar	56
Şekil 3.31. 4HC'nin maksimum absorbans geçiş frekansı ile KAT parametreleri arasındaki korelasyonlar.....	57
Şekil 3.32. 4HC'nin maksimum absorbans elektronik geçiş frekansı ile CAT parametreleri arasındaki korelasyonlar	58
Şekil 3.33. 4HC'nin maksimum floresans geçiş frekansı ile KAT parametreleri arasındaki korelasyonlar.....	59
Şekil 3.34. 4HC'nin maksimum floresans elektronik geçiş frekansı ile CAT parametreleri arasındaki korelasyonlar	60
Şekil 3.35. 4TM'nin maksimum absorbans geçiş frekansı ile KAT parametreleri arasındaki korelasyonlar.....	61
Şekil 3.36. 4TM'nin maksimum absorbans elektronik geçiş frekansı ile CAT parametreleri arasındaki korelasyonlar	62
Şekil 3.37. 4TM'nin maksimum floresans geçiş frekansı ile KAT parametreleri arasındaki korelasyonlar.....	63
Şekil 3.38. 4TM'nin maksimum floresans elektronik geçiş frekansı ile CAT parametreleri arasındaki korelasyonlar	64
Şekil 3.39. 4H'nin maksimum absorbans geçiş frekansı ile KAT parametreleri arasındaki korelasyonlar.....	65
Şekil 3.40. 4H'nin maksimum absorbans elektronik geçiş frekansı ile CAT parametreleri arasındaki korelasyonlar	66
Şekil 3.41. 4H'nin maksimum floresans geçiş frekansı ile KAT parametreleri arasındaki korelasyonlar	67
Şekil 3.42. 4H'nin maksimum floresans elektronik geçiş frekansı ile CAT parametreleri arasındaki korelasyonlar.....	68
Şekil 3.43. 4F için $E=h\nu$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^2$ grafiği	78
Şekil 3.44. 4TB için $E=h\nu$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^2$ grafiği	79
Şekil 3.45. 4HB için $E=h\nu$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^2$ grafiği.....	79
Şekil 3.46. 4OB için $E=h\nu$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^2$ grafiği.....	80
Şekil 3.47. 4HC için $E=h\nu$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^2$ grafiği.....	80
Şekil 3.48. 4PB için $E=h\nu$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^2$ grafiği	81
Şekil 3.49. 4TM için $E=h\nu$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^2$ grafiği	81

Şekil 3.50. 4H için $E=h\nu$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^2$ grafiği	82
Şekil 3.51. 4F'nin kırılma indisi ile optik yasak enerji aralığı arasındaki ilişki	84
Şekil 3.52. 4TB'nin kırılma indisi ile optik yasak enerji aralığı arasındaki ilişki	84
Şekil 3.53. 4HB'nin kırılma indisi ile optik yasak enerji aralığı arasındaki ilişki.....	85
Şekil 3.54. 4OB'nin kırılma indisi ile optik yasak enerji aralığı arasındaki ilişki.....	85
Şekil 3.55. 4HC'nin kırılma indisi ile optik yasak enerji aralığı arasındaki ilişki.....	86
Şekil 3.56. 4PB'nin kırılma indisi ile optik yasak enerji aralığı arasındaki ilişki	86
Şekil 3.57. 4TM'nin kırılma indisi ile optik yasak enerji aralığı arasındaki ilişki	87
Şekil 3.58. 4H'nin kırılma indisi ile optik yasak enerji aralığı arasındaki ilişki	87
Şekil 3.59. Sıvı kristal moleküllerin çözücüye bağlı $E_g(eV)$ değişim grafiği	88
Şekil 3.60. 4F'nin elektrik dipol moment hesaplamalarında korelasyonlar	95
Şekil 3.61. 4TB'nin elektrik dipol moment hesaplamalarında korelasyonlar	96
Şekil 3.62. 4HB'nin elektrik dipol moment hesaplamalarında korelasyonlar	97
Şekil 3.63. 4OB'nin elektrik dipol moment hesaplamalarında korelasyonlar	98
Şekil 3.64. 4PB'nin elektrik dipol moment hesaplamalarında korelasyonlar.....	99
Şekil 3.65. 4HC'nin elektrik dipol moment hesaplamalarında korelasyonlar	100
Şekil 3.66. 4TM'nin elektrik dipol moment hesaplamalarında korelasyonlar	101
Şekil 3.67. 4H'nin elektrik dipol moment hesaplamalarında korelasyonlar.....	102
Şekil 3.68. Gaz fazında 4F, 4TB, 4HB ve 4OB'nin HOMO ve LUMO alanları.....	107
Şekil 3.69. Gaz fazında 4HC, 4PB, 4TM ve 4H'nin HOMO ve LUMO alanları.....	108
Şekil 3.70. Gaz fazında 4F'nin MEP ve SAS yapısı.....	109
Şekil 3.71. Gaz fazında 4TB'nin MEP ve SAS yapısı.....	109
Şekil 3.72. Gaz fazında 4HB'nin MEP ve SAS yapısı	110
Şekil 3.73. Gaz fazında 4OB'nin MEP ve SAS yapısı	110
Şekil 3.74. Gaz fazında 4HC'nin MEP ve SAS yapısı	111
Şekil 3.75. Gaz fazında 4PB'nin MEP ve SAS yapısı.....	111
Şekil 3.76. Gaz fazında 4TM'nin MEP ve SAS yapısı.....	112
Şekil 3.77. Gaz fazında 4H'nin MEP ve SAS yapısı.....	112

ÇİZELGE DİZİNİ

Çizelge 3.1. 4F'nin absorbands ve floresans spektrumunda gözlenen dalga boyları ve frekansları.....	18
Çizelge 3.2. 4TB'nin absorbands ve floresans spektrumunda gözlenen dalga boyları ve frekansları.....	20
Çizelge 3.3. 4HB'nin absorbands ve floresans spektrumunda gözlenen dalga boyları ve frekansları.....	22
Çizelge 3.4. 4OB'nin absorbands ve floresans spektrumunda gözlenen dalga boyları ve frekansları.....	24
Çizelge 3.5. 4PB'nin absorbands ve floresans spektrumunda gözlenen dalga boyları ve frekansları.....	26
Çizelge 3.6. 4HC'nin absorbands ve floresans spektrumunda gözlenen dalga boyları ve frekansları.....	28
Çizelge 3.7. 4TM'nin absorbands ve floresans spektrumunda gözlenen dalga boyları ve frekansları.....	30
Çizelge 3.8. 4H'nin absorbands ve floresans spektrumunda gözlenen dalga boyları ve frekansları.....	32
Çizelge 3.9. Araştırılan 4F ve 4TB türevlerinin KAT ve CAT solvatokromizminin parametreleri ve sonuçları	69
Çizelge 3.10. Araştırılan 4HC ve 4OB türevlerinin KAT ve CAT solvatokromizminin parametreleri ve sonuçları	70
Çizelge 3.11. Araştırılan 4HB ve 4PB türevlerinin KAT ve CAT solvatokromizminin parametreleri ve sonuçları	71
Çizelge 3.12. Araştırılan 4TM ve 4H türevlerinin KAT ve CAT solvatokromizminin parametreleri ve sonuçları	72
Çizelge 3.13. İncelenen bileşiklerin Moss, Ravindra, Herve-Vandamme, Kumar, Singh ve Reddy ilişkilerine göre bazı optik ve elektronik özellikler, yasak enerji aralığı ve kırılma indisi	83
Çizelge 3.14. 4F, 4H ve 4TB molekülleri için Bilot-Kawski-1, Bilot-Kawski-2, Lippert–Mataga, Bakhshiev, Kawski–Chamma–Viallet ve Reichardt korelasyon spektraları.....	91
Çizelge 3.15. 4TM,4HB ve 4OB moleküller için Bilot-Kawski-1, Bilot-Kawski-2, Lippert–Mataga, Bakhshiev, Kawski–Chamma–Viallet ve Reichardt korelasyon spektraları.....	92
Çizelge 3.16. 4HC ve 4PB moleküller için Bilot-Kawski-1, Bilot-Kawski-2, Lippert–Mataga, Bakhshiev, Kawski–Chamma–Viallet ve Reichardt korelasyon spektraları.....	93

Çizelge 3.17. İncelenen LCs için temel ve uyarılmış düzeyde hesaplanan Onsager kavite yarıçapı ve dipol moment değerleri.....	94
Çizelge 3.18. Çalışmamızda kullanılan tüm parametreler ve fonksiyonlar [5-8,22-34]	103
Çizelge 3.19. 4F, 4H, 4TB, 4TM, 4HB, 4HC ve 4PB 'nin gaz fazda, HOMO-LUMO, $\Delta E(E_{LUMO} - E_{HOMO})$, dipol momentleri, moleküler sertlik, iyonizasyon potansiyel, elektroilgisi, elektronegatiflik, moleküler yumuşaklık, elektrofolik indeks ve polarizabilite.....	114



SİMGELER

ϵ	Absorbtivite
$^{\circ}\text{C}$	Molar Santigrat derece
λ	Dalga boyu
ps	Piko saniye
V_m	Çözücünün molar hacmi
$z. e$	İyondaki yük
K	Kelvin
C_m	Coulomb metre
T	Sıcaklık
C_6H_6	Benzen
Na^+	Sodyum iyonu
$\text{H}_3\text{C-CO-CH}_3$	Aseton
μ	Dipol moment
ϵ_0	Vakumdaki atomun permitivitesi
γ	Aktiflik katsayısı
α	Polarizabilite
E	Elektrik alan
D	Debye
IP	İyonizasyon potansiyeli
α	Hidrojen bağ donör kapasitesi
β	Hidrojen bağ akseptör kapasitesi
δ	Ani polarizabilite değişimi düzeltme terimi
E_T^N	Reichardt çözücü polarite parametresi

h	Planck sabiti
α	Moleküler etkileşim küresinin ortalama yarıçapı
$f(\varepsilon)$	Polarite fonksiyonu
$f(n)$	Elektronik polarizabilite
SP	Çözücü polarizebilite
SdP	Çözücü dipolarite
SA	Çözücü hidrojen bağı akseptör
SB	Çözücü hidrojen bağı donör



KISALTMALAR

UV-Vis	Ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi
AAS	Atomik absorpsiyon spektroskopisi
LCAO	Atomik orbitallerin doğrusal bileşimi
ESIPT	Uyarılmış durum molekül içi proton transferi
LC	Sıvı kristal
HOMO	En yüksek dolu moleküler orbital enerjisi
DMF	Dimetilformamid
DMSO	Dimetilsulfoksit
g	Gram
AO	Atomik orbitaller
MO	Moleküller orbitaller
HBD	Hidrojen bağ donör
HBA	Hidrojen bağ akseptör
DFT	Yoğunluk fonksiyonel teorisi
LUMO	En düşük boş moleküler orbital
MEP	Moleküler elektrostatik Potansiyel
SAS	Çözücü kabul yüzeyi
LCD	Sıvı Kristal Görüntüleme
LC	Sıvı Kristal
OD	Optik Yoğunluk
A	Absorbans
NSK	Nematik sıvı kristaller

1.GİRİŞ

Sıvı kristal bileşikler, hal değişimleri sırasında gösterdikleri molekül içi etkileşimlerinde dolayı çubuksu veya katmanlı olan ara fazlar olarak görülen ve kristal yapılara benzer özelliklere sahip moleküler yapılardır. Bu bileşiklerin elektrik alan içinde polarizabilite ve kırılma indislerinde değişme meydana gelmektedir [1,2].

Sıvı kristaller, fotokromik yapısı nedeniyle, optik cihazlarda, optik sensör ve moleküler hafıza depolama gibi uygulama alanlarında kullanılır. Sıvı kristaller farklı çözeltilerdeki farklı dalga boyları ve elektronik geçişleri nedeniyle solvatokromik malzemelerdir [3,4].

Bu bileşiklerin elektronik yapılarının aydınlatılması, molekül içi ve moleküller arası etkileşimleri sıvı fazdaki moleküler yapıları hakkında bilgi sağlayacaktır. Benzonitril yapısı içeren sıvı kristal moleküllerin elektronik absorpsiyon ve floresans geçişleri polar protik, polar aprotik ve polar olmayan çözücü ortamında araştırılmış ve elektronik geçişleri yorumlanmıştır. Sıvı kristal bileşiklerin molekül yapıları solvatokromik özellikleri niceliksel ve niteliksel olarak incelenmiştir. Bu çalışmalar için Lineer çözünme enerji ilişkileri Kamlet-Aboud-Taft (KAT) ve Catalán parametreleri (CAT) kullanılarak yorumlanmıştır [5-12].

Moleküllerin optik özellikleri arasında, yasak enerji aralığı ve kırılma indisi temel parametrelerdir. Malzemelerin atomik polarizabilitesi ve dielektrik sabiti gibi elektronik yapı özellikleri kırılma indisine bağlı olarak belirlenir ve yasak enerji aralığı kullanılarak hesaplanabilir. Bu parametreler optik cihazların tasarımı için önemli tanımlayıcılardır [13-21]. Böylece incelenen benzonitril sıvı kristal türevlerinin optik özelliklerinden biri olan kırılma indisleri, n-hekzan, asidik asit, su ve 1,4-dioksan çözücülerinde Moss, Ravindra, Herve-Van Damme, Kumar-Singh ve Reddy ilişkileri ile deneysel yöntemler kullanılarak bulunmuştur [13-21].

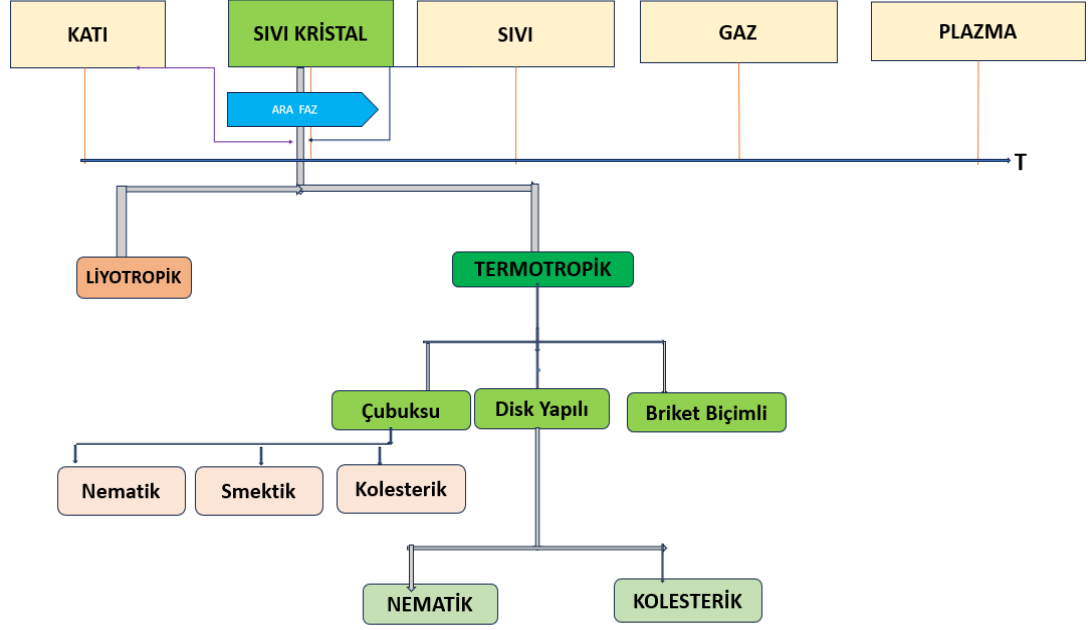
Elektrik dipol moment elektrik alan altındaki bir molekülün elektronik yapısındaki değişimin bir ölçüsüdür. Yüksek dipol momentli bileşikler, sıvı kristal fazında ortaya çıkan yüksek kütleli dielektrik anizotropi, uygulanan bir elektrik alana büyük bir yanıt verdiği için elektro-optik ekranlar için kritik bileşenlerdir. Solvatokromik metodlar kullanılarak taban durum elektrik dipol momentleri Bilot-Kawski ve uyarılmış

durum elektrik dipol momentleri Bilot-Kawski, Lippert–Mataga, Bakhshiev, Kawski–Chamma–Viallet ve Reichardt korelasyon metotları ile hesaplanmıştır [22-34].

İncelenen nematik LC moleküllerin kuantum kimyasal hesaplamalar ile geometrik yapıları gaz fazında bulunmuştur. Reaktivite parametreleri olan iyonizasyon potansiyeli, elektron ilgisi, elektronegatiflik, moleküler sertlik, elektrofilik indeks ve moleküler yumuşaklık hesaplanmıştır. Moleküller sınır orbitalleri, elektrostatik potansiyel ve çözücü kabul yüzeyleri moleküllerin üzerinde gösterilerek, molekülün etkileşim yapabileceği alanlar ve alıcı/verici kapasitesi belirlenmiştir. Bu bileşiklerin sıvı kristal ara fazındaki etkileşimleri yorumlanmaya çalışılmıştır [35-42].

1.1. Sıvı Kristal Moleküllerinin Genel Özellikleri

Maddeler katı, sıvı, gaz ve plazma fazlarına sahiptirler. Sıvı kristaller ise faz geçişleri sırasındaki ara bir faz olup düzenli ve belirli etkileşime sahip bileşiklerdir. Böylece sıvı kristaller, kristal kadar düzenli olmayan ancak belirli dizilişe sahip olan maddeler sıvı kristal olarak adlandırılmaktadır. Sıvı kristal malzemeler genellikle birkaç ortak özelliğe sahiptir. Bunlar arasında çubuk benzeri bir moleküler yapı, uzun eksenin rijitliği, güçlü dipol veya kolayca kutuplanmaları ortak özelliklerdir. Sıvı kristaller moleküler yapılarına göre ve etkileşim durumlarına göre iki ayrı sınıfa ayrılır. Bunlar termotropik ve liyotropik sıvı kristallerdir [1,2]. Şekil 1.1’de sıvı kristal türlerinin sınıflandırılması verilmektedir. Nematik sıvı kristaller ise çekirdek yapısı birbirine doğrudan bağlı iki benzen halkasıdır. Ayrıca zincir halkalarının devam ettiği bir gruptur. Bu tezde çalışılan nematik sıvı kristal bileşiklerin tüm bağlantıların trans konumunda olduğu siyan grubu içeren bileşiklerdir. Sıvı kristallerde genellikle uç gruplar kullanılır. Çok sayıda değişik uç grup kullanılmasına rağmen en önemli olanları küçük ve polar bir sübstituent şeklinde uzun ve düz bir hidrokarbon zinciridir [1-4].



Şekil 1.1.Sıvı kristal türlerin sınıflandırılması

1.2. Nematik Fazlı Sıvı Kristaller

Sıvı kristallerin meydana getirdiği fazların en basiti kalamitik sıvı kristallerin nematik fazıdır. Bu fazda LC molekülerin düzlemsel bir etkileşimi vardır. Fakat genel dizilimleri yoktur [1-4]. Nematik sıvı kristaller, birbirine paralel çubuksu yapıda olan moleküllerin ağırlık merkezleri gelişigüzel dağılmış düzen parametresine sahip akışkanlardır. Bu organik bileşikler ve bunların genel şekilleri çubuksu yapıli moleküllerdir. Kelime olarak-nematik Yunancadan NEMA’ dan gelmiş bir kelime olup çubuksu anlamına gelmektedir. Bu çubuksu desenli nematikler, polarize ışık altında bir mikroskop ile görüntülenebilmektedir [1-4].

Nematik sıvı kristaller (NSK), düzenli katı kristallerin erimesinden oluşur. NSK’ ların anizotropik yapılarından dolayı çift kırıcılık özellikleri bulunmaktadır. Sıvı kristal moleküler yapıdaki ara faz özelliklerinden dolayı elektriksel, manyetik ve optiksel olarak etkileri çeşitlilik göstermektedir. NSK’ların elektrik ve manyetik alan ile yönelimleri sağlanabilmektedir. Yapısında var olan moleküler yönelimleri, uygulanan dış bir elektrik alanla, manyetik alanla ve optiksel uyarmalarla değişebilmektedir [1-4].

1.3. Sıvı kristallerin Manyetik, Elektriksel ve Optik özellikleri

Sıvı kristal moleküllerin dipolü olsun ya da olmasın bir elektrik alan uygulandığında, elektriksel alanla moleküler yük dağılımı ile aynı yönde düzenlenirler [1,4]. Katı kristallerde ise örgü yapılarından dolayı uygulanan elektrik alan ile aynı yönde dizilim gösterir. Sıvılarda, sıvı moleküllerin sahip olduğu yüksek kinetik enerjisi nedeniyle uygulanan elektrik alan moleküllerin yönelmesini imkânsızlaştırır [1-4].

Sıvı kristaller NMR ölçümleriyle magnetik anizotropi işaretinin belirlenmesi ve polarizasyon mikroskobu ile de ‘birefringence’ (çift kırıcılık) incelenmesine göre de sınıflandırılabilir [1-4]. Sıvı kristaller çift kırıcılık özelliklerine sahip olduğu yapılan literatür taramasında görülmüştür [3,4]. LC’lerin doğrultu ve buna dik yönde ölçülen kırılma indisleri arasında belirgin bir fark ortaya çıkmaktadır. Sıvı kristaller akışkan özelliklerine sahip olduklarından dolayı elektrik, manyetik ve optik özellikleriyle anizotropi göstermektedirler [1-4]. Nematik sıvı kristaller elektrik ve manyetik alan gibi dış etkilere oldukça duyarlıdır. Bu durum sıvı kristallerin sahip olduğu anizotropi özelliğindendir.

Elektrik alan uygulaması sonucunda oluşan çift kırıcılık olayının başka yansıması olduğunu anlamak için kırılma indisi ile dielektrik sabiti arasındaki ilişkiyi anlamak gerekir. Polarize edilmiş bir ışık sıvı kristale girdiği zaman ikiye ayrılır. Elektrik alan vektörleri dik yönelimlerdir ve sıvı kristal ortamda farklı hızla yayılmaktadır. Bu nedenle iki farklı kırılma indisi olmaktadır. Aynı şekilde optik anizotropi değerlendirilirse; bu iki olayın birbirinin bir yansıması gibi olduğu düşünülebilir. Bu sıvı kristal yapıların hakkındaki bilgi bu olaya farklı açılardan bakılmasını sağlar [1-4].

Malzemelerin optik özellikleri, optik sensörlerin performanslarını etkiler. Malzemelerin optik özellikleri inceleyebilmek için farklı spektroskopik yöntemler içeren optik ölçümler gereklidir. Optik ölçümlerdeki absorpsiyon spektrumları sensör teknolojisinde hangi dalga boyu aralığında elektronik absorbans geçiş yaptığının bilinmesi, incelenen sıvı kristaller hakkında temel bilimsel bilgi verir. Optik özellikler, foto-detektörler, yüksek hızlı elektro-optik modülatörler ve uzak kızılötesi lazer amplifikatörler gibi birçok elektronik ve optoelektronik uygulamada yüksek potansiyele sahip uygulama alanı göstermiştir [13-21].

1.4. Çalışmanın Amacı ve Önemi

Çözücüler, kimyasal süreçlerde moleküllerin kinetiği ve termodinamiği üzerinde önemli bir etkiye sahip olabilmektedir. Bu etkiler, genellikle çözücünün genel çözücü yeteneğini tanımlayan dipol momenti, polarizebilite ve hidrojen bağı verici/alıcı kapasitesi gibi çözücü özelliklerine dayanarak açıklanmaktadır. Ayrıca çözücünün, sıvı kristallerin spektroskopik özelliklerini, örneğin absorbans ve floresans elektronik spektrumlarında gözlenen piklerin dalga boylarını ve yoğunluklarını güçlü bir şekilde etkilemektedir. Bileşiklerin elektronik yapılarının aydınlatılması için molekül içi ve moleküller arası etkileşimlerinin incelenmesi gerekmektedir. Sıvı kristal bileşiklerin solvatokromik özellik gösterdiği daha önceki çalışmalarda rapor edilmiştir [3,4].

Burada farklı yapıları benzonitril içeren sıvı kristallerin, çözücü ortamında elektronik absorbans ve floresans geçişleri incelenmiştir. İncelenen LC bileşiklerin kuantum kimyasal hesaplamalar ile moleküler yapı hesapları da yapılarak taban durumlarındaki geometrik yapı hakkında bilgi elde edilmiştir. Solvatokromizm, farklı çözücü parametreleri kullanarak oluşturulan istatistiksel modellerdir. Sıvı kristallerin hem molekül içi hem de moleküller arası etkileşimler doğrusal çözücü enerji ilişkisi (LSER'ler) yöntemi kullanılarak bulunmuştur. Çözücü-çözünen etkileşimlerinin KAT ve CAT solvatokromizm kullanılarak, çözücü-çözünen etkileşimleri tanımlayan istatistik modeller oluşturulmuştur [5-12]. Elektrik dipol momentleri yarı-kuantum mekaniksel yöntemler olan Bilot-Kawski ve uyarılmış durum dipol momentleri Bilot-Kawski, Lippert–Mataga, Bakhshiev, Kawski–Chamma–Viallet ve Reichardt korelasyon metotları ile hesaplanmıştır [22-34]. Optik özellikler için olan kırılma indisi ve yasak enerji aralığı bulunmuştur.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1.UV Spektroskopisi

UV spektroskopisi 400-800 nm aralığındaki elektromanyetik ışığın numune tarafından absorblanmasıdır. Dalga boyunun molekülün bulunduğu çözücü ortamının değişmesi ile absorbans spektrumu değişebilmektedir. Bu durum her molekül için aynı olmamakla birlikte, çözücüye bağlı olarak elektronik absorbans geçişleri değişen bileşikler, solvatokromik bileşikler olarak tanımlanır. Sıvı kristal bileşiklerde elektronik geçişlerdeki farklılıklar absorbans enerjilerindeki değişim ile bulunur. LC moleküller ışık ile uyarıldığında, ortamdaki elektronlar ışık ile etkileşir. Bir molekülün elektromanyetik dalga parçacığı ile uyarıldığında soğurulan ışık şiddeti Beer-Lambert yasası ile tanımlanır ve denklem 2.1’de gösterilmiştir [12].

$$I = I_0 e^{-\alpha t} \quad (2.1)$$

Bu denklemde I_0 gelen ışığın şiddetidir. Ayrıca I , t kalınlığındaki hücreden geçen ışığın şiddetini vermektedir. α ise absorbans katsayısını tanımlamaktadır. Denklem 2.2’de verilmektedir.

$$\alpha = \frac{\log(I/I_0)}{t} \ln e \frac{\log A}{T} 2.303 \quad (2.2)$$

2.2.Optik Özellikler

Malzemelerin temel iki optik parametresi yasak enerji aralığı ve kırılma indisidir. Malzemelerin ışık absorbans eşiği, yasak enerji aralığını belirler ve kırılma indisi, gelen ışığa karşı geçirgenliğin ölçüsüdür. Malzemelerin atomik polarizabilitesi ve dielektrik sabiti gibi elektronik yapı özellikleri kırılma indisine bağlı olarak belirlenir ve yasak enerji aralığı kullanılarak hesaplanır. Bu parametreler optik cihazların tasarımında temel parametreler olduğu daha önceki çalışmalarda rapor edilmiştir [13-21]. Optik ve elektronik özellikler, malzemeler üzerindeki kuantum mekaniksel etki ile tanımlanmaktadır. Kuantum mekaniksel etki ışığın bulunması, algılanması ve kontrol edilmesi olarak tanımlanmaktadır. Pek çok sistemde, başta görüntüleme teknolojisi olmak üzere optik ve elektronik özellikler, bütünleşmiş bilgisayar gibi cihazlarda elektronik devre elemanlarının üretiminin temelini oluşturur. Optik cihazlar LED, fotodedektörler (fotodiyot ve foto transistörler) gibi cihazlardır. Optoelektronik cihazlar optik sinyalleri elektrik sinyallerine ve elektrik sinyallerini optik sinyallere dönüştürebilen cihazlardır.

Optik malzemeler, fiber optik iletişim, lazer teknolojisi ve her türlü ışık ölçümü gibi çok çeşitli uygulama alanlarında kullanılırlar. Absorbans, kütle eksitasyon, kütle soğurma katsayısı, yasak enerji aralığı, kırılma indisi, geçirgenlik ve yansıma optik malzemelerin özellikleridir [13-21].

2.2.1. Beer –Lambert Yasası

Beer-Lambert yasası, ışığın bir madde içindeki geçişi olan T ile soğurulma katsayısı α ve ışığın madde içinde gittiği yol uzunluğu ℓ 'nin çarpımı arasında logaritmik bir ilişki olduğunu ifade eder. Beer-Lambert eşitliğinde, absorbans (A), Optik yoğunluk (OD) olarak tanımlanmaktadır. Bu denkleme göre, numuneye giren ve çıkan ışık şiddetlerinin logaritmalarının farkı ışıkla etkileşen moleküllerin birim hacimdeki sayısı ve değişimi ile doğru orantılıdır [13-21].

$$\text{Log}(I_0/I) = A = OD = \epsilon bc \quad (2.3)$$

I_0 numuneye giren ışık şiddet, I numuneden çıkan ışık şiddeti. Kullanılan kabın kalınlığı b ve birimi cm'dir. ϵ ifadesi ise molariteye bağlı absorbans katsayısıdır [13-21].

2.2.2. Tauc Yasası

Kütle eksitasyon katsayısı ($\alpha_{k\ddot{u}tle}(\text{Lg}^{-1}\text{cm}^{-1})$) optoelektronik uygulamalar için bir molekül tarafından kütle yoğunluğu başına belirli bir dalga boyunda absorbe edilen ışığı tanımlamaktadır. Kütle eksitasyon katsayısı denklem 2.4' verilmektedir.

$$\alpha_{k\ddot{u}tle} = \epsilon / M_A \quad (2.4)$$

Denklemden ϵ dielektrik katsayısı olup, birimi $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ dir. M_A , molar ağırlığı ifade etmektedir. Optik geçişin (E_g) yasak enerji aralığı absorbans katsayısına ($\alpha_{k\ddot{u}tle}(\text{cm}^{-1})$) ve fotonunun enerjisine ($h\nu$ (eV)) bağlıdır [13-21].

$$(\alpha h\nu) = A^* (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (2.5)$$

Denklemde A^* sabittir ve bant aralığı tipinin ölçümüyle ilgili parametredir. Bu denklemde 1/2 ve 2 alınarak incelendiğinde sırasıyla optik bant aralığından doğrudan ve dolaylı geçişler ile ilgili bilgi sunar.

Kırılma indisi n ve E_g (yasak enerji aralığı) arasındaki ilişki, Moss, Ravindra, Herve-Vandamme, Kumar Singh ve Reddy ilişkileri kullanılarak belirlenir [13-21].

Yarı iletkenler için, Moss ilişkisi Denklem 2.6' da ki gibidir;

$$n^4 = \frac{95eV}{E_g} \quad (2.6)$$

Ravindra ilişkisi, E_g 'deki varyasyonun n (Denklem (2.7)) belirlediği lineer bir ilişki ile ifade edilir [13-21];

$$n = 4.084 - 0.62E_g \quad (2.7)$$

Herve-Vandamme ilişkisi denklem 2.8' de verilmiştir;

$$n^2 = 1 + \left(\frac{A}{E_g + B}\right)^2 \quad (2.8)$$

Burada A , hidrojen atomunun temel durumunda iyonlaşma enerjisi ve B 'nin, E_g ve UV rezonans enerjisi arasındaki fark olduğu düşünülen bir sabittir [13-21].

Kumar Singh ilişkisi denklem 2.9'da verilmiştir [13-21];

$$n = \frac{3.3668}{(E_g)^{0.32234}} \quad (2.9)$$

Reddy ilişkisi denklem 2.10'da verilmiştir [13-21].

$$n = \left(\frac{154}{E_g - 0.365}\right)^{1/2} \quad (2.10)$$

2.3. Solvatokromizm

Solvatokromizm, molekülün çözündüğü ortamdaki elektronik ve moleküler değişimleri tanımlar. Bu olay birçok farklı moleküller arası kuvvetleri içerir ve çözücülerin dinamik süreçlerinden etkilenir. Absorbsiyon spektrumu hem ortamın etkisi altındaki uyarılmış durumun enerjisini etkiler hem de en düşük enerjiye sahip durumu belirler. Bu fenomen birçok farklı moleküller arası kuvveti içerir ve çözücülerin dinamik süreçlerinden etkilenir. Absorbsiyon spektrumu ortamın etkisi ile uyarılmış durumun

enerjisini etkiler [12]. Bir molekül bir foton tarafından uyarıldığında dipol momenti değişir. Çözücüler içerisindeki polarlanabilirlik&polarizabilite değişimi sonucunda, absorbans ve floresans elektronik geçiş enerjisindeki fark olarak tanımlanan Stokes kaymasına bağlıdır. Absorbsiyon ve floresans geçiş bandının konumu, şekli ve optik yoğunluğu değişikçe kaymalar meydana gelir.

Artan çözücü polaritesi ile çözücüye bağlı olarak meydana gelen batokromik (kırmızı) kayma ve hipsokromik (maviye) kayma olarak tanımlanmaktadır. Batokromik kaymaya pozitif solvatokromizm, hipsokromik kaymaya ise negatif solvatokromizm adı verilir. Çözücü polaritesindeki artış, batokromikten hipsokromiğe veya tam tersi yönde değişime ters solvatokromizm denir [12].

2.4. Lineer Çözünme Enerji ilişkisi (LSER)

Solvatokromizm hem spesifik hem de spesifik olmayan çözücü-çözünen arasındaki etkileşimleri sayısal olarak belirlemek için kullanılır. Kamlet ve diğerleri tarafından önerilen doğrusal çözünme enerji ilişkileri (LSER'ler), fizikokimyasal ve biyokimyasal olayların korelasyonu için geliştirilmiştir. Öte yandan, moleküller arası çözünen iyonik sıvı etkileşimlerini ölçmek için bazı termodinamik özelliklerin korelasyonu ile doğrusal çözücü enerji ilişkisi (LSER) geliştirilmiştir [5-12]. Solvatokromik parametreler kullanılarak elde edilen çoklu parametre denklemleri aşağıda verilmiştir. Kamlet-Abboud-Taft solvatokromizm modeli denklem 2.11'de verilen dört parametreden oluşmaktadır. KAT solvatokromizm analizinde α , β , $f(n)$ ve $f(\epsilon)$ simgeleri kullanılır. Bu simgeler sırasıyla hidrojen bağı, akseptör-donör kapasitesi ve dipolarite/polarizibilibiteyi ifade etmektedir. $f(\epsilon)$ ve $f(n)$ dipolarite ve polarizebilibite fonksiyonu kullanılmaktadır [5-8]. KAT ve CAT modellerinde incelenen tüm moleküller için geçişlerin dalga boyları bağımlı değişken, diğer çözücü parametreleri ise bağımsız değişkenler ve istatistiksel parametrelerdir [5-12].

Doğrusal çözünme enerji ilişkileri (LSERs) çoklu parametre denklemi 2.11 denkleminde gösterilmektedir.

$$\vartheta_{max} = C_0 + C_1 f(n) + C_2 f(\epsilon) + C_3 \beta + C_4 \alpha \quad (2.11)$$

Polarizebilite yönelmiş dispersiyon fonksiyonu ve polarite indüksiyon fonksiyonu sırasıyla $f(n) = (n^2 - 1) / (n^2 + 2)$ ve $f(\varepsilon) = (\varepsilon - 1) / (\varepsilon + 2)$ olarak tanımlanır [5-12].

Önemli solvatokromik yöntemlerden bir diğeri ise, CAT solvatokromizm ile hesaplanır. CAT solvatokromizmi; ν_{max} ifadesi çözücü değişimi ile değişen dalga sayısıdır [9,10].

$$\nu_{max} = C_5 + C_6 SP + C_7 SdP + C_8 SA + C_9 SB \quad (2.12)$$

Bu modelde birden fazla parametre kullanılmaktadır. Denklemden sırasıyla çözücü polarizebilitesi/ dipolaritesi ve spesifik olmayan etkileşimleri tanımlayan SA/SB parametreleridir.

KAT modeline ve CAT modeline göre, C katsayıları, çözücü parametrelerinin toplam spektral kaymaya katkılarını vermektedir. C_0 ve C_5 katsayıları sırasıyla araştırılan bileşiklerin gaz fazındaki veya izole edilmiş ortamdaki elektronik geçişlerine karşılık gelmektedir. C_1 değeri dispersiyon-polarizasyon etkileşiminin katkısını gösterirken, C_2 değeri yönelmiş-indüksiyon etkileşiminin katkısını verir.

Ayrıca çoklu lineer regresyon analizi sonucu elde edilen istatistiksel parametreler R^2 , R, F ve P, bağımlı ve bağımsız değişkenler arasındaki doğrusal ilişkilerin gücü, yönünün ve değişkenler arasındaki doğrusal korelasyon katsayılarını tanımlar. LSERs sonuçlarının geçerliliğinin tanımlar. R ve R^2 'nin 0,7' den büyük, P sıfıra yakın bir değere ve F ise mümkün olan en yüksek değeri ifade eder [5-12].

2.5. Elektrik Dipol Moment

2.5.1. Bilot-Kawski Metodu

Kawski ve çalışma arkadaşları; burada ε dielektrik katsayısı ve n kırılma indisidir. Ayrıca farklı polaritedeki çözücülerde absorbanans ($\tilde{\nu}_a$) ve floresans ($\tilde{\nu}_f$) geçiş bandı kaymalarını hesaplamak için yarı kuantum mekaniksel denklemleri daha önceki çalışmalarda rapor edilmiştir. Bu formüle göre, Stokes kayması ve toplamı $\tilde{\nu}_a$ ve $\tilde{\nu}_f$ (cm^{-1}) floresans maksimumu aşağıdaki gibi bulunmuştur

$$\tilde{\nu}_a - \tilde{\nu}_f = m^{(1)} f(\varepsilon, n) + \text{sabit} \quad (2.13)$$

$$\tilde{\nu}_a + \tilde{\nu}_f = -m^{(2)} [f(\varepsilon, n) + 2\rho(n)] + \text{sabit} \quad (2.14)$$

Stokes kayması ile Bilot-Kawski denklemi arasındaki doğrusal kayması sonucu elde edilen denklemler $m^{(1)}$ ve $m^{(2)}$ dır. Bu denklemler üzerinden moleküllerin temel durum ve uyarılmış durumda dipol momentler hesaplanabilmektedir [22-34].

$$f(\epsilon, n) = \frac{2n^2 + 1}{n^2 + 1} \left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \quad (2.15)$$

$$g(n) = \frac{3}{2} \left(\frac{n^4 - 1}{(n^2 + 1)^2} \right) \quad (2.16)$$

Onsager'in teorisine göre ise;

$$m^{(1)} = \frac{2(\mu_e - \mu_g)^2}{hca^3} \quad (2.17)$$

ve

$$m^{(2)} = \frac{2(\mu_e - \mu_g)^2}{hca^3} \quad (2.18)$$

Denklemden μ_g ve μ_e ifadeleri sırasıyla taban durum ve uyarılmış durumda polarizibiliteyi tanımlamaktadır. h ifadesi ise Planck sabitini vermektedir (6.63×10^{-34} js⁻¹). c ise vakumdaki ışık hızıdır (3×10^8 js⁻¹ ms⁻¹). Ayrıca, burada a ifadesi çözünen Onsager'in etkileşim yarıçapını ifade etmektedir [22-34].

Söz konusu $m^{(1)}$ ve $m^{(2)}$ parametreleri absorpsiyon ve floresans bandı maksimumlarının (Denk. (2.13) ve (2.14)) farkı ve toplamı düz çizgilerin eğimlerinin korelasyonu ile hesaplanmaktadır. Eğimlerin simetrisi dikkate alınarak incelenen molekülün elektronik geçişi değişmeden kalır. Uyarılmış durumların dipol momentleri paraleldir. Aşağıdaki denklem (2.19) ve (2.20)'e dayanarak elde edilmektedir [22-34].

$$\mu_g = \frac{m^{(2)} - m^{(1)}}{2} \left(\frac{hca^3}{2m^{(1)}} \right)^{1/2} \quad (2.19)$$

$$\mu_e = \frac{m^{(1)} + m^{(2)}}{2} \left(\frac{hca^3}{2m^{(1)}} \right)^{1/2} \quad (2.20)$$

Dipol moment μ_g ve μ_e birbirlerine paralel değildir.

$$\cos \varphi = \frac{1}{2\mu_g\mu_e} \left[(\mu_g^2 + \mu_e^2) - \frac{m^{(1)}}{m^{(2)}} (\mu_e^2 - \mu_g^2) \right] \quad (2.21)$$

2.5.2. Uyarılmış Durumdaki Elektrik Dipol Momentlerinin Lippert-Mataga, Bakhsiev, Kowski-Chamma-Viallet ve Reichardt Yöntemleri Kullanılarak Hesaplanması

Taban durum ve uyarılmış durumda deneysel olarak Lippert-Mataga (Denk.2.22), Bakhsiev (Denk.2.23) ve Kowski-Chamma-Viallet (Denk.2.24) aşağıdaki gibi verilmektedir [22-34].

$$\tilde{\nu}_a - \tilde{\nu}_f = m_{L-M} F_{Lippert-Mataga}(\varepsilon, n) + \text{sabit} \quad (2.22)$$

$$\tilde{\nu}_a - \tilde{\nu}_f = m_B F_{Bakhsiev}(\varepsilon, n) + \text{sabit} \quad (2.23)$$

$$\frac{\tilde{\nu}_a + \tilde{\nu}_f}{2} = -m_{K-C-V} F_{Kowski-Chamma-Viallet}(\varepsilon, n) + \text{sabit} \quad (2.24)$$

Burada;

$$m_{L-M} = \frac{2(\mu_e - \mu_g)^2}{hca^3} \quad (2.25)$$

$$m_B = \frac{2(\mu_e - \mu_g)^2}{hca^3} \quad (2.26)$$

$$m_{K-C-V} = \frac{2(\mu_e - \mu_g)^2}{hca^3} \quad (2.27)$$

Sırasıyla $\tilde{\nu}_a$ ve $\tilde{\nu}_f$ absorbans ve floresans maksimum dalga sayısıdır (cm^{-1}). $F_{Lippert-Mataga}(\varepsilon, n)$, $F_{Kowski-Chamma-Viallet}(\varepsilon, n)$ çözücü fonksiyonları sırasıyla denklem (2.28-30)'da verilmiştir. m_{L-M} , m_B ve m_{K-C-V} ise sırasıyla (Denk. (28-30)) doğrusal eğride bulunan eğimlerdir [22-34].

$$F_{Lippert-Mataga}(\varepsilon, n) = \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \quad (2.28)$$

$$F_{Bakhsiev}(\varepsilon, n) = \frac{2n^2+1}{n^2+1} - \frac{n^2-1}{2n^2+1} \quad (2.29)$$

$$F_{Kawski-Chamma-Viallet}(\varepsilon, n) = \left\lfloor \frac{2n^2+1}{2(n^2+1)} \left(\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} - \frac{n^2-1}{n^2+2} \right) + \frac{3(n^4-1)}{2(n^2+2)^2} \right\rfloor \quad (2.30)$$

E_T^N ifadesi, Reichardt tarafından geliştirilen yarı deneysel çözücü polarite parametresidir. Burada ε dielektrik sabiti tanımlarken ve (n) kırılma indisini yani çözücü hacim polarite fonksiyonları spektral kaymalarını vermektedir [33,34]. Dipol momentteki değişim, denklem 2.31 kullanılarak hesaplanmaktadır.

$$\tilde{\nu}_a - \tilde{\nu}_f = m_{E_T^N} E_{T+sabit}^N \quad (2.31)$$

$$E_T^N = \frac{E_T(30)\text{çözücü}-E_T(30)TMS}{E_T(30)su-E_T(30)TMS} = \frac{E_T(30)\text{çözücü}-30.7}{32.4} \quad (2.32)$$

TMS ifadesi (tetrametil-silane) iken, çözücüdeki $E_T(30)$ ifadesi ise yarı deneysel çözücü polaritesini tanımlamaktadır.

$$E_T(30)_i = hcN\tilde{\nu}_{ai} = 2.8591 \times 10^{-3} \tilde{\nu}_{ai} (kcalmol^{-1}) \quad (2.33)$$

$\tilde{\nu}_{ai}(cm^{-1})$, çözücü içinde (i) standart betaine rengin absorbasyon maksimumunu göstermektedir.

$$m_{E_T^N} = 11307.6 \left[\left(\frac{\delta\mu}{\delta\mu_B} \right)^2 \left(\frac{a_B}{a} \right)^3 \right] \quad (2.34)$$

Çözünen molekül için $\delta\mu = \mu_e - \mu_g$; betaine renk $\delta\mu_B = 9D$ 'dır. Ayrıca a ve a_B sırasıyla çözünen ve betainin Onsager'in yarıçap kavitelerini ifade etmektedir. Denklem 2.34'de gösterilmektedir [22-34].

$$\mu_e = \sqrt{\frac{m_{E_T^N} 81}{11307.6 (6.2/a)^3}} \quad (2.35)$$

2.6. Kuantum Mekaniksel Yöntemler

Kuantum kimyasal yöntemler moleküler enerji ve yapı analizinde kullanılmaktadır. Kuantum mekaniksel metotlar ile moleküldeki elektron konfigürasyonlar kullanarak hesaplanır. Böylece, elektronik konfigürasyon dikkate

alınarak sistemin özelliklerine uygun bir kuantum mekaniksel işlemci ile temel Schrödinger denklemi kullanılarak hesaplamalar yapılabilir. [35-42].

Kuantum kimyasal hesaplamalar yapılarak en düşük enerjili yapı bulunarak, dipol moment, moleküler atomik yükleri, çözücü kabul yüzeyi (SAS), elektrostatik potansiyeli (MEP) hesaplanmıştır. Ayrıca yasak enerji aralığı ($E_{LUMO}-E_{HOMO} = \Delta E$), HOMO ve LUMO'nun 3D grafikleri, B3LYP/6-31G++(d,p) temel seti ile kullanılarak hesaplanmıştır. Bu hesaplamalarda Chem Office 10 ve Gaussian09W paket programı kullanılmıştır. Giriş ve sonuç dosyalarını GaussView05 paket programı kullanılarak oluşturulmuştur [35-42].

Moleküllerin optik ve fotokimyasal etkilerini analizi için sınır yörünge enerjileri arasındaki yasak enerji aralığı ΔE bulunarak hesaplanmıştır. ΔE değerlerinin azalması, fotokimyasal ve optikçe dayanıklılığı azaltır. Dipol momentin yüksek olması, elektro-optik ekran malzeme için büyük öneme sahiptir [35-42]. Bu çalışmada incelenen benzonitril yapısı içeren, LC moleküllerinin elektronik yapısı ve moleküler yapısı DFT/B3LYP teorisi ile 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak, LC'lerin taban durumundaki yapısı hesaplanmıştır.

2.7. Materyal ve Metotlar

Bu tez çalışmasında, benzonitril içeren farklı yapılı ve nematik olan 8 sıvı kristal molekülün modellenmesi yapılarak, optik, elektronik, fotofiziksel, solvatokromizm ve elektrik dipol momentleri deneysel ve teorik olarak incelenmiştir.

2.7.1. Sıvı Kristal Moleküller

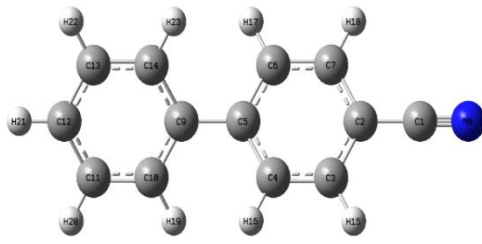
Şekil 2.1'de görüldüğü gibi çalışılan nematik sıvı kristal bileşiklerin tüm bağlantıların trans konumda olduğu azot grubu içeren polar bir gruptur. Sıvı kristallerde genellikle uç gruplar kullanılır. Çok sayıda değişik uç grup kullanılmasına rağmen en önemli olanları küçük ve polar bir süstitüent şeklinde uzun ve düz bir hidrokarbon zinciridir. 4TB molekülünde ise şekil 2.1.'de görüldüğü gibi, bir süstitüentli bir brom birimi ve bir azot benzen halkasında yer alır.

Ayrıca alkil zincirinin arttığı gruplar incelenmiştir. Bu da nematik sıvı kristal etkiyi artıran bir faktördür. Polar gruplar moleküller arası çekme kuvvetlerinin etkisi ile moleküler polarizasyonu rijit hale gelir [1,2]. Polar gruplar moleküller arası çekme kuvvetlerini ve moleküler yönelmeyi etkili hale getirmektedir. Yapılan literatür

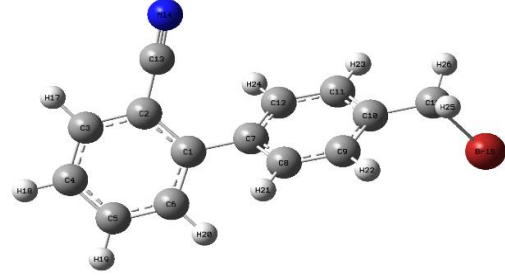
alışmasında benzer moleküllerin solvatokromik geçişleri incelendiğinde güçlü absorbans ve floresans özellik gösterdiği görölmüşür [3-4].

Bu çalışmada, incelenen sıvı kristal moleküllerin optik, solvatokromizm, elektrik dipol momentleri deneysel ve teorik olarak incelenmiştir.

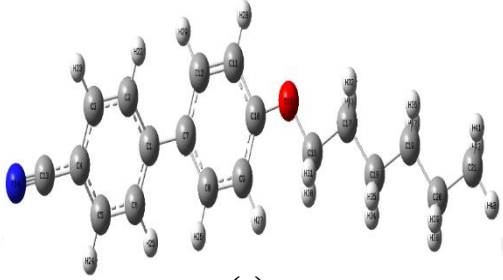




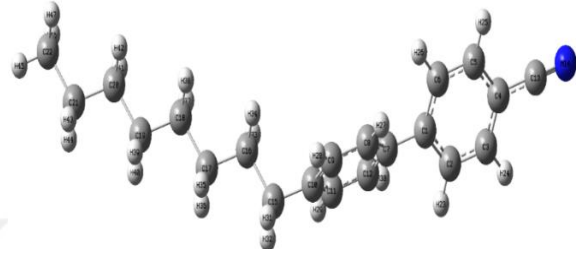
(a)



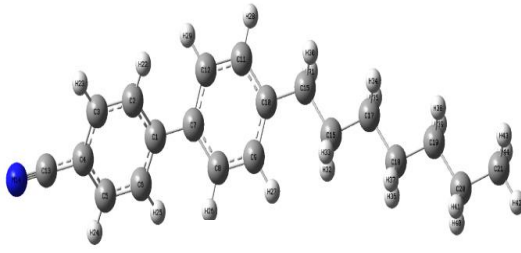
(b)



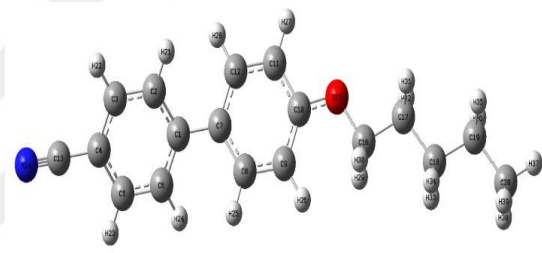
(c)



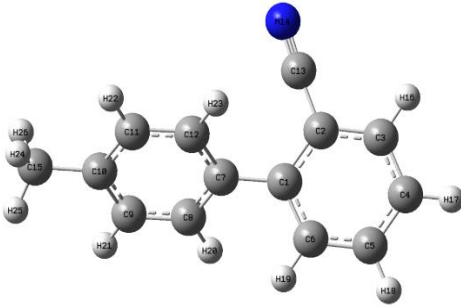
(d)



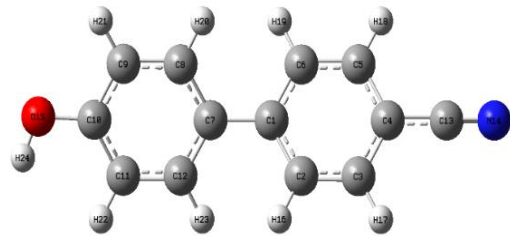
(e)



(f)



(g)



(h)

Şekil 2.1. a) 4-fenilbenzonitril (4F) **b)** 4'-Bromometil-2-bifenilkarbonitril (4TB) **c)** 4'-(Heksiloksi)-4-bifenil karbonitril (4HB) **d)** 4'-Oktil-4-bifenilkarbonitril (4OB) **e)** 4'-heptil-4-bifenil karbonitril (4HC) **f)** 4'-(Pentiloksi)-4-bifenil karbonitril (4PB) **g)** 4'-metil-2-bifenilkarbonitril (4TM) **h)** 4'-Hidroksi-4-bifenilkarbonitril(4H)

2.7.2. Deneysel Kısım

İncelenen LC molekülleri yaklaşık olarak 5×10^{-5} M olarak hazırlanmıştır. İncelenen çözücüler analitik olarak saf ve spektroskopik grade olup Sigma firmasından alınmıştır. Sigma firmasından alınan çözücüler: (n-Heptan n-Hekzan, Siklohekzan, Su, Dimetil Formamid (DMF), Dimetilsulfoksit (DMSO), Tetrahidrofuran (THF), Metanol, o-Ksilen, Benzen, n-Butil Asetat, 1,4-Dioksan, Dietil eter, Etil Asetat, Diklorometan (DCM), Toluen, 1-Oktan, Etilen Glikol, Kloroform, Asedik asit, Asetonitril, Etanol, 1-Butanol ve Aseton). 1 cm kalınlığındaki kuartz hücre içerisindeki numunelerin elektronik absorpsiyon spektrumları oda sıcaklığında UV- Perkin Elmer Lambda-35 UV-Vis spektrofotometre’de (200-500 nm)’de ölçüldü. Söz konusu çözeltilerin elektronik floresans spektrumları ise oda sıcaklığında 280 nm eksitasyon dalga boyu belirlenerek Perkin Elmer LS-55 Floresans spektrometre’de ölçülmüştür. Bu spektrumlar Spectragryph v 1. 2.17d ve Origin Pro9 paket programları kullanılarak işlenmiştir [43].

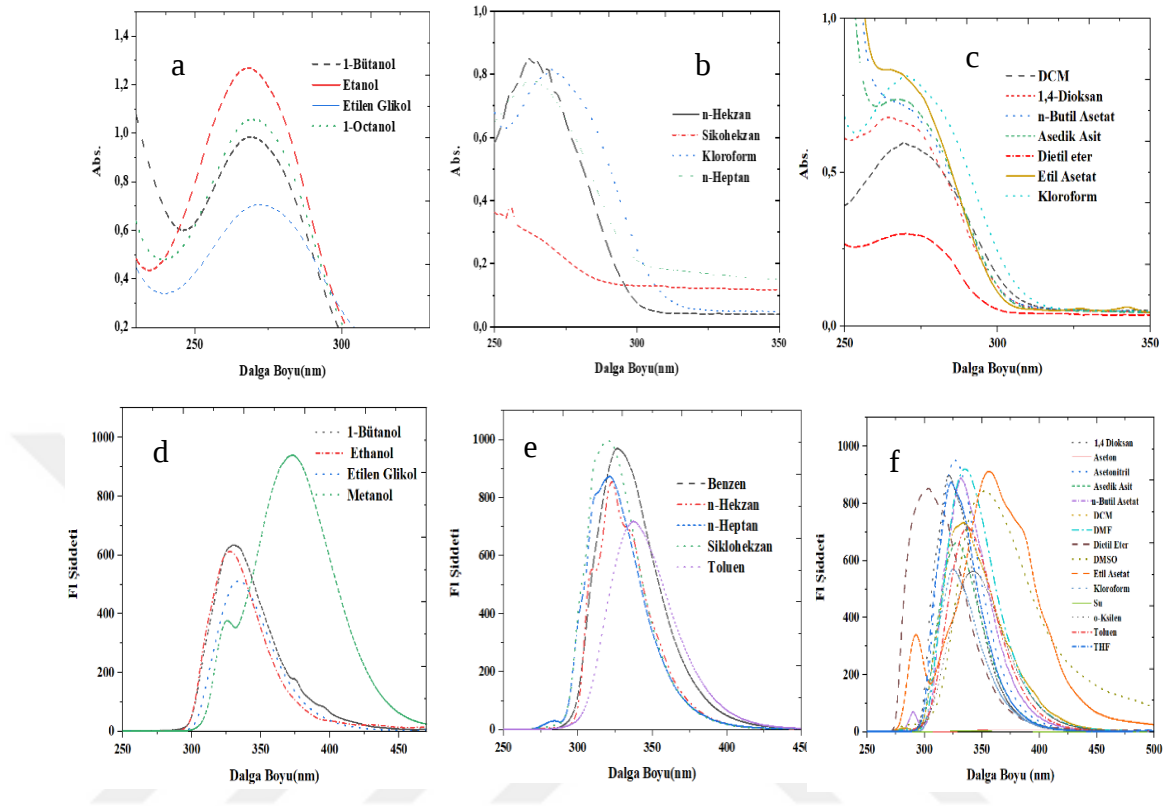
Moleküllerin çözücü-çözünen etkileşimleri, KAT ve CAT parametreleri doğrusal çözünme enerji ilişkisi (LSER) modelleri oluşturulmuştur. Uyarılmış durum ve taban durum dipol momentleri ise Bilot-Kawski, Lippert-Mataga, Bakhsiev ve Kawski-Chamma-Viallet metodu ile hesaplanmıştır [5-12].

2.7.3. Teorik Kısım

Bu çalışmada analiz edilen LC moleküllerinin elektronik yapısı ve moleküler yapısı DFT/B3LYP teorisi ve B3LYP/6-311G++(d,p) temel seti ile taban durumunda hesaplanmıştır [35-42]. Sıvı kristal moleküllerinin dipol momentleri, moleküler elektrostatik potansiyel (MEP), atom yükleri, çözücü kabul yüzeyi (SAS), yasak enerji aralığı ($E_{LUMO} - E_{HOMO} = \Delta E$), HOMO (en yüksek işgal edilmiş moleküler orbital) ve LUMO (en düşük işgal edilmemiş moleküler orbital) şekilleri Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi kullanılarak bulunmuştur [35,42]. Gaussian09W ve GaussView5.0 yazılımları Kuantum Kimyasal Hesaplamalarında kullanılmıştır [35, 36].

3. BULGULAR ve TARTIŞMA

3.1.Sıvı Kristallerin Çözücüye Bağlı Absorbans ve Floresans Spektrumları

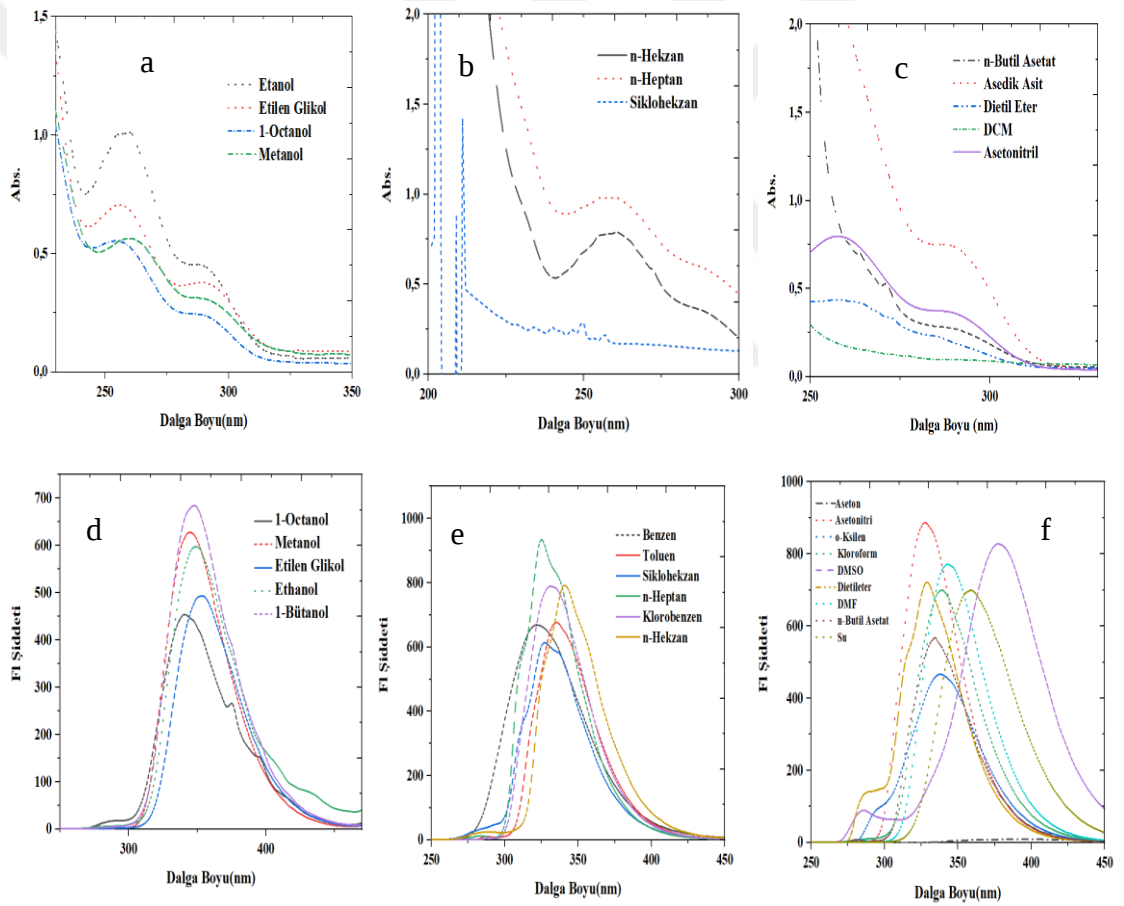


Şekil 3.1. 4F sıvı kristalinin farklı çözücü ortamındaki absorbans spektrumları a) Polar protik çözücüler, b) Polar olmayan çözücüler, c) Polar aprotik çözücüler; floresans spektrumları d) Polar protik çözücüler, e) Polar olmayan çözücüler, f) Polar aprotik çözücüler

Çizelge 3.1. 4F'nin absorbans ve floresans spektrumunda gözlenen dalga boyları ve frekansları

Çözücü	λ_{abs} (nm)	ν (cm^{-1})	ABS	λ_{PL1} (nm)	ν (cm^{-1})
n-Heptan	262	38167	0,77	321	31152
n-Hekzan	265	37735	0,84	323	30959
Sikloheksan	201	49751	0,64	321	31152
1,4-Dioksan	270	37037	0,65	321	31152
Benzen	290	34482	0,93	327	30581
Toluen	297	33670	81	337	29673
o-Ksilen	296	33783	0,63	342	29239
Dietileter	274	36496	0,29	303	33003
Kloroform	270	37037	0,8	325	30769
EtilAsetat	267	37453	0,82	336	29761

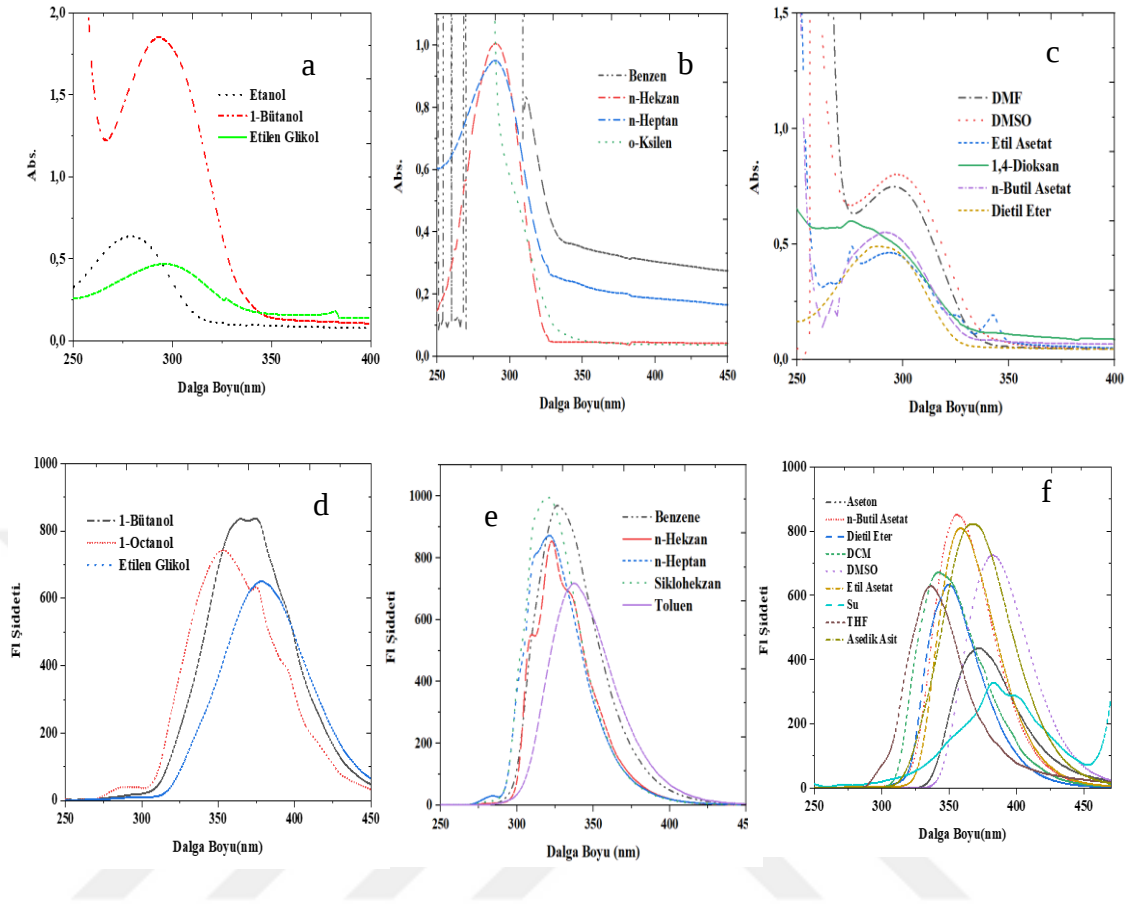
n- Butilasetat	270	37037	0,7	332	30120
Asedik asit	268	37313	0,73	328	30487
THF	280	35714	3,79	323	30959
DCM	269	37174	0,69	334	29940
1-Oktanol	270	37037	1,05	300	33333
1-Butanol	271	36900	0,97	330	30303
Etanol	269	37174	1,26	328	30487
Metanol	224	44642	0,51	336	29761
DMF	268	37313	1,08	335	29850
Asetonitril	238	42016	0,26	326	30674
Etilen glikol	270	37037	0,7	334	29940
DMSO	273	36630	1,74	353	28328
Su	270	37037	0,34	338	29585



Şekil 3.2. 4TB sıvı kristalinin farklı çözücü ortamındaki absorbans spektrumları a) Polar protik çözücüler, b) Polar olmayan çözücüler, c) Polar aprotik çözücüler; floresans spektrumları d) Polar protik çözücüler, e) Polar olmayan çözücüler, f) Polar aprotik çözücüler

Çizelge 3.2. 4TB'nin absorbans ve floresans spektrumunda gözlenen dalga boyları ve frekansları

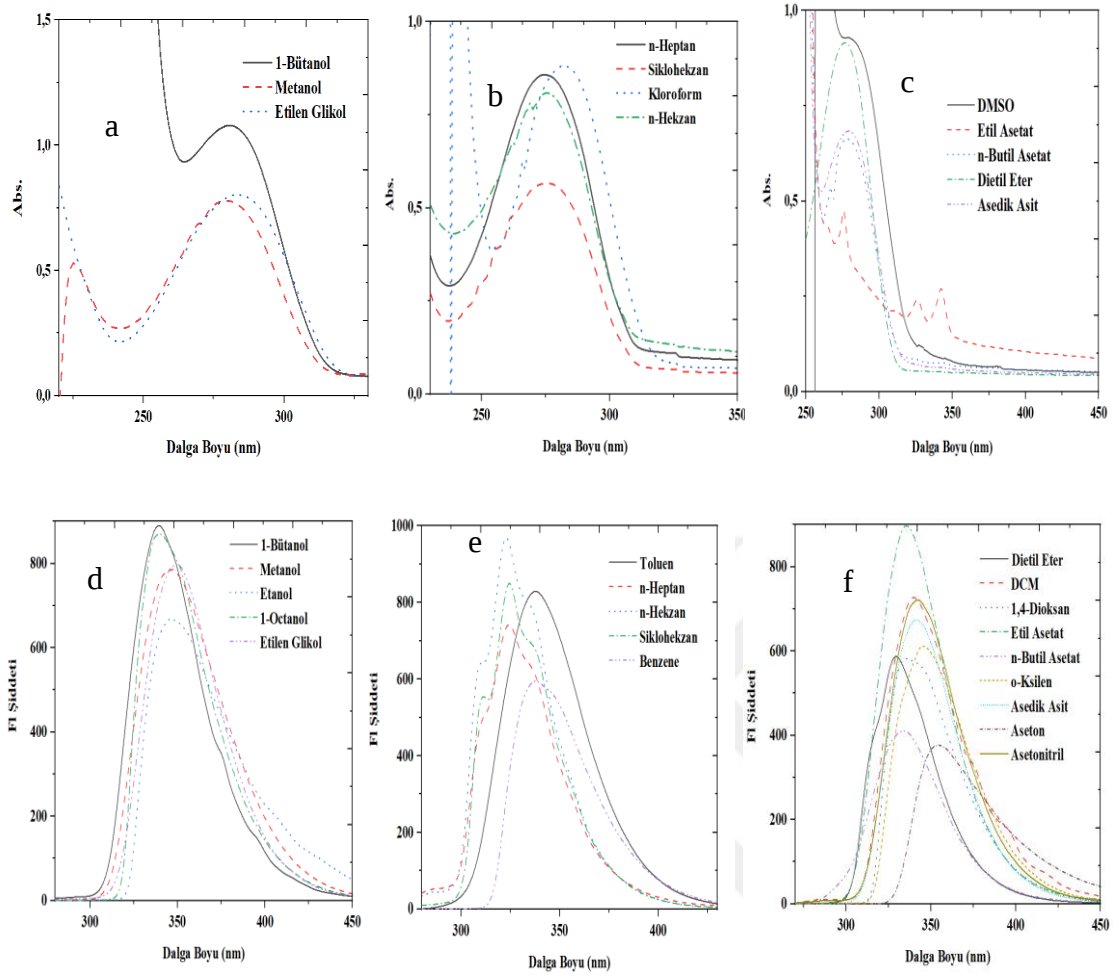
Çözücü	λ_{abs} (nm)	ν (cm^{-1})	ABS	λ_{abs} (nm)	ν (cm^{-1})	ABS	λ_{PL1} (nm)	ν (cm^{-1})
n-Heptan	258	38759	0,98	-	-	-	325	30769
n-Hekzan	261	38314	0,78	287	34843	0,36	324	30864
Sikloheksan	-	-	-	-	-	-	327	30581
1,4-Dioksan	260	38461	0,57	-	-	-	334	29940
Benzen	282	35460	0,81	-	-	-	322	31055
Toluen	-	-	-	308	32467	0,67	335	29850
Ksilen	297	33670	0,62	-	-	-	338	29585
Dietileter	263	38022	0,42	-	-	-	329	30395
Kloroform	264	37878	0,65	-	-	-	339	29498
Etilasetat	292	34246	0,38	-	-	-	335	29850
n- Butilasetat	-	-	-	-	-	-	334	29940
Asedik asit	290	34482	0,73	-	-	-	342	29239
THF	279	35842	2,78	-	-	-	336	29761
DCM	-	-	-	-	-	-	352	28409
1-Oktanol	260	38461	0,56	293	34129	0,29	341	29325
1-Butanol	262	38167	0,97	290	34482	0,36	348	28735
Aseton	-	-	-	-	-	-	394	25380
Etanol	257	38910	1,07	289	34602	0,47	349	28653
Metanol	254	39370	0,55	292	34246	0,23	345	28985
DMF	260	38461	1,08	268	37313	1,08	343	29154
Asetonitril	258	38759	0,21	-	-	-	328	30487
Etilen glikol	258	38759	0,7	-	-	0,36	353	28328
DMSO	274	36496	0,47	-	-	-	378	26455
Su	251	39840	0,13	-	-	-	359	27855



Şekil 3.3. 4HB sıvı kristalinin farklı çözücü ortamındaki absorbans spektrumları a) Polar protik çözücüler, b) Polar olmayan çözücüler, c) Polar aprotik çözücüler; floresans spektrumları d) Polar protik çözücüler, e) Polar olmayan çözücüler, f) Polar aprotik çözücüler

Çizelge 3.3. 4HB'nin absorbans ve floresans spektrumunda gözlenen dalga boyları ve frekansları

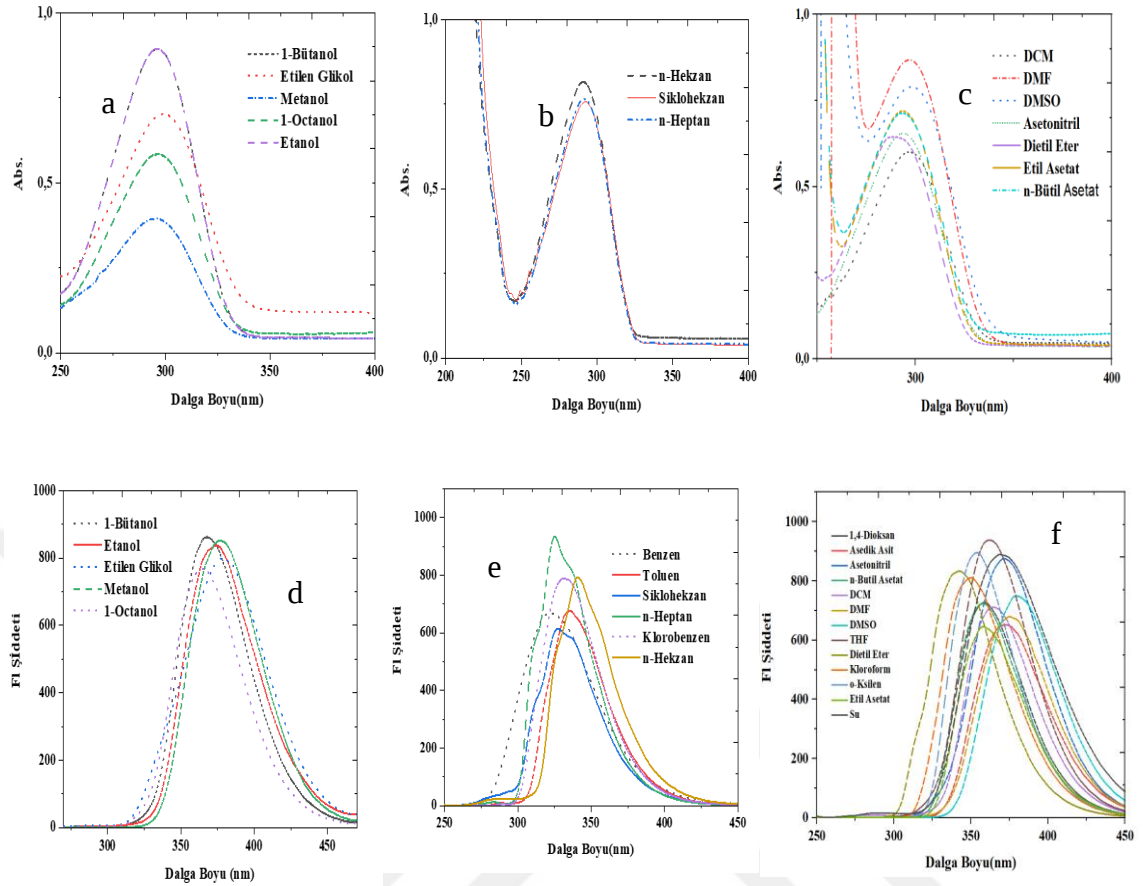
Çözücüler	λ_{abs} (nm)	ν (cm^{-1})	ABS	λ_{abs} (nm)	ν (cm^{-1})	ABS	λ_{PL1} (nm)	ν (cm^{-1})
n-Heptan	218	45872	1,24	290	34482	0,95	341	29325
n-Hekzan	221	45248	0,62	289	34602	1	290	34483
Sikloheksan	221	45248	0,56	291	34364	0,58	340	29411
1,4-Dioksan	276	36232	0,61	-	-	-	337	29673
Benzen	-	-	-	311	32154	0,83	339	29498
Toluen	-	-	-	288	34722	1,2	354	28248
Ksilen	-	-	-	300	33333	0,57	339	29498
Dietileter	-	-	-	287	34843	0,49	349	28653
Kloroform	-	-	-	288	3472	0,88	295	33898
EtilAsetat	245	40816	3,4	290	34482	0,48	358	27932
n- Butilasetat	267	37453	0,25	294	34013	0,55	356	28089
Asedik asit	-	-	-	290	34482	0,48	368	27173
THF	268	37313	3,2	295	33898	2,9	337	29673
DCM	278	35971	0,67	297	33670	0,73	342	29239
1-Oktanol	-	-	-	291	34364	0,47	353	28328
1-Butanol	-	-	-	292	34246	1,85	374	26737
Aseton	-	-	-	331	30211	0,92	372	26881
Etanol	278	35971	0,64	-	-	-	368	27173
Metanol	225	44444	0,79	292	34246	1,04	352	28409
DMF	-	-	-	295	33898	0,75	-	-
Asetonitril	212	47169	0,65	290	34482	0,42	374	26737
Etilen glikol	216	46296	1,18	296	33783	0,46	378	26455
DMSO	-	-	-	290	34482	0,8	372	26881
Su	280	37037	0,11	-	-	-	380	26315



Şekil 3.4. 4OB sıvı kristalinin farklı çözücü ortamındaki absorbans spektrumları a) Polar protik çözücüler, b) Polar olmayan çözücüler, c) Polar aprotik çözücüler; floresans spektrumları d) Polar protik çözücüler, e) Polar olmayan çözücüler, f) Polar aprotik çözücüler

Çizelge 3.4. 4OB'nin absorbans ve floresans spektrumunda gözlenen dalga boyları ve frekansları

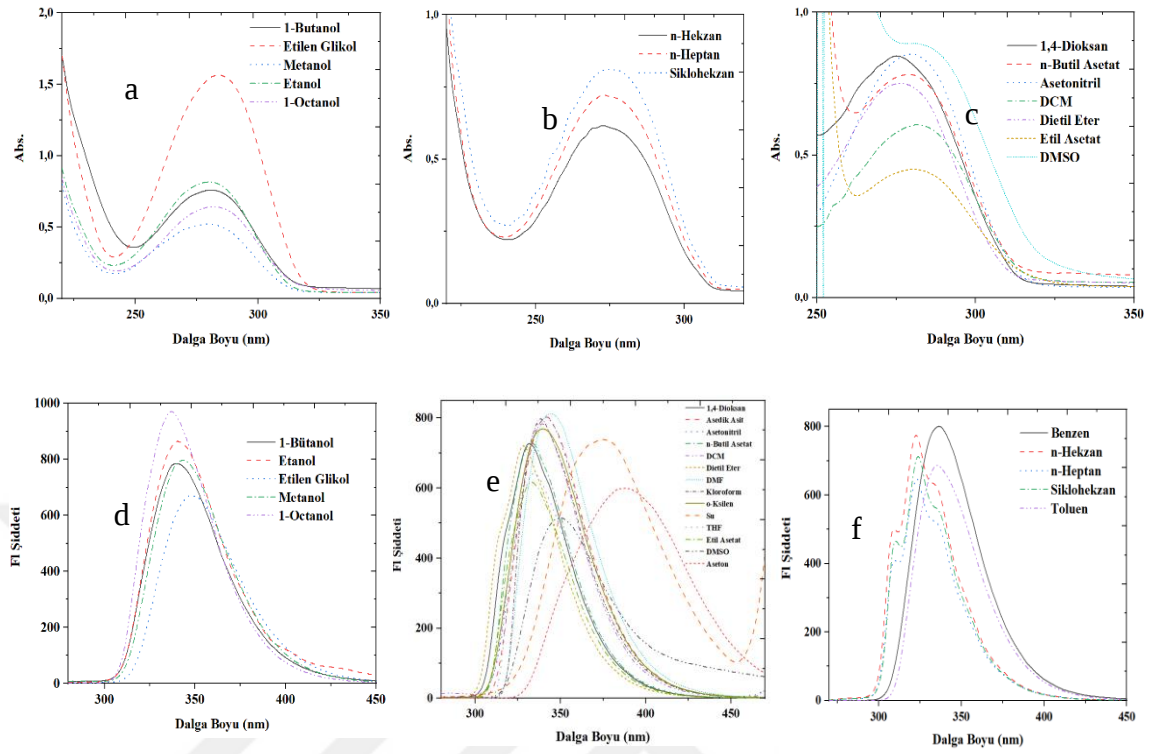
Çözücü	λ_{abs} (nm)	ν (cm^{-1})	ABS	λ_{PL1} (nm)	ν (cm^{-1})
n-Heptan	275	36364	0,75	324	30864
n-Hekzan	276	36232	0,81	323	30959
Sikloheksan	273	36630	0,56	324	30864
1,4-Dioksan	344	29069	0,33	336	29761
Benzen	-	-	-	338	29585
Toluen	292	34246	0,84	338	29585
Ksilen	296	33783	2,9	345	28985
Dietileter	277	36102	0,92	329	30395
Kloroform	288	34722	0,88	325	30769
EtilAsetat	342	29239	0,26	335	29850
n- Butilasetat	277	36101	0,66	334	29940
Asedik asit	280	35714	0,68	341	29325
THF	295	33898	2,9	335	29850
DCM	283	35335	0,92	340	29411
1-Oktanöl	282	35461	0,72	340	29411
1-Butanol	280	35714	1,07	340	29411
Aseton	-	-	-	353	28328
Etanol	279	35842	1,69	346	28901
Metanol	280	35714	0,77	347	28818
DMF	-	-	-	342	29239
Asetonitril	279	35842	0,62	342	29239
Etilen gliköl	280	35714	0,8	349	28653
DMSO	282	35460	0,92	360	27777
Su	272	36765	0,1	382	26178



Şekil 3.5. 4PB sıvı kristalinin farklı çözücü ortamındaki absorbans spektrumları a) Polar protik çözücüler, b) Polar olmayan çözücüler, c) Polar aprotik çözücü; floresans spektrumları d) Polar protik çözücüler, e) Polar olmayan çözücüler, f) Polar aprotik çözücüler

Çizelge 3.5. 4PB'nin absorbans ve floresans spektrumunda gözlenen dalga boyları ve frekansları

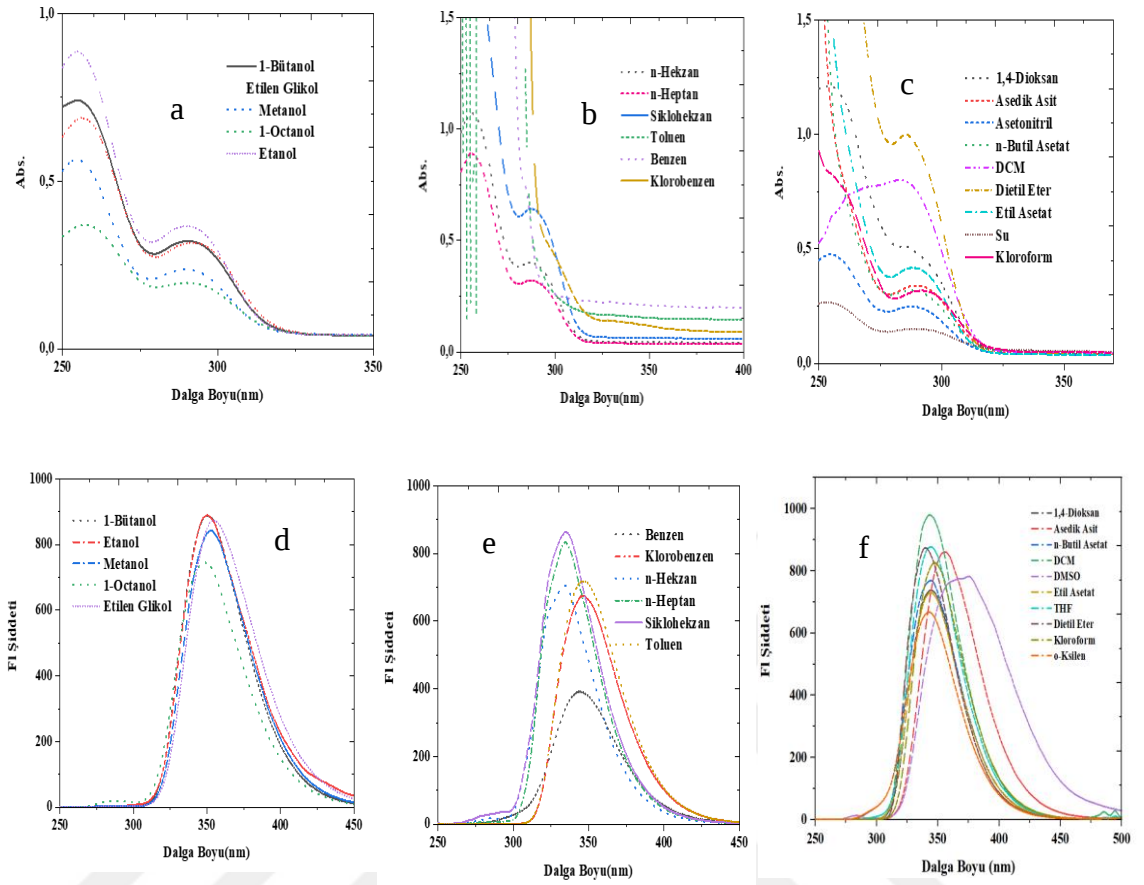
Çözücü	λ_{abs} (nm)	ν (cm^{-1})	ABS	λ_{PL1} (nm)	ν (cm^{-1})	λ_{PL2} (nm)	ν (cm^{-1})
n-Hekzan	291	34364	0,81	325	30769	338	29585
n-Heptan	292	34246	0,76	324	30864	339	29498
Sikloheksan	292	34246	0,75	341	29325	-	-
1,4-Dioksan	272	36764	0,69	359	27855	-	-
Benzen	-	-	-	353	28328	-	-
Toluen	289	34602	0,54	353	28328	-	-
o-Ksilen	299	33444	0,76	354	28248	-	-
Dietileter	290	34482	0,64	358	27932	-	-
Kloroform	297	33670	1,22	358	27932	-	-
Asedik asit	295	33898	0,79	372	26881	-	-
THF	278	35971	2,4	362	27624	-	-
DCM	297	33670	0,6	364	27472	-	-
1-Oktanol	297	33670	0,58	365	27397	-	-
1-Butanol	296	33783	0,89	367	27247	-	-
Aseton	-	-	-	373	26809	-	-
Etanol	296	33783	0,89	373	26809	-	-
Metanol	297	33670	0,4	377	26525	-	-
DMF	298	33557	0,86	375	26666	-	-
Asetonitril	294	34013	0,65	371	26954	-	-
Etilen glikol	300	33333	0,7	376	26595	-	-
DMSO	300	33333	0,78	379	26385	-	-
Su	-	-	-	369	27100	-	-



Şekil 3.6. 4HC sıvı kristalinin farklı çözücü ortamındaki absorbans spektrumları a) Polar protik çözücüler, b) Polar olmayan çözücüler, c) Polar aprotik çözücüler; floresans spektrumları d) Polar protik çözücüler, e) Polar olmayan çözücüler, f) Polar aprotik çözücüler

Çizelge 3.6. 4HC'nin absorbans ve floresans spektrumunda gözlenen dalga boyları ve frekansları

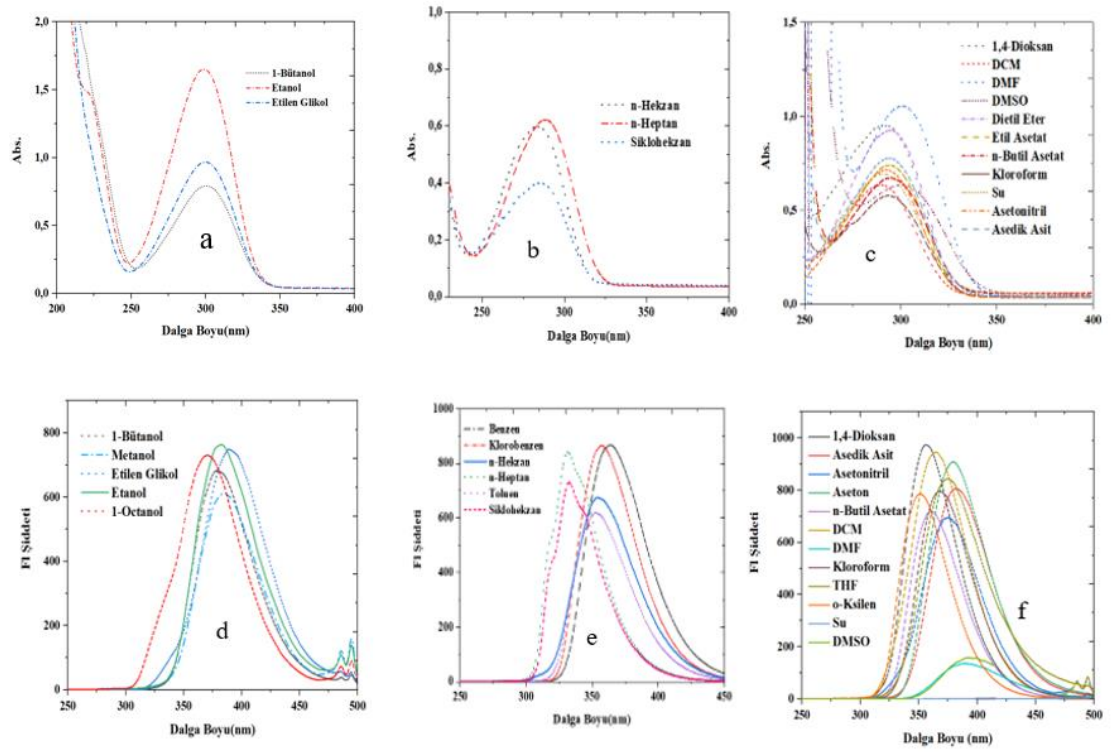
Çözücü	λ_{abs} (nm)	ν (cm^{-1})	ABS	λ_{PL1} (nm)	ν (cm^{-1})	λ_{PL2} (nm)	ν (cm^{-1})
n-Hekzan	273	36630	0,61	308	32467	323	30959
n-Heptan	273	36630	0,72	309	32362	323	30959
Sikloheksan	275	36363	0,85	310	32258	324	30864
1,4-Dioksan	278	35971	0,83	332	30120	-	-
Benzen	282	35460	0,74	336	29761	-	-
Toluen	-	-	-	335	29850	-	-
o-Ksilen	295	33898	0,83	340	29411	-	-
Dietileter	276	36231	0,75	328	30487	-	-
Kloroform	-	-	-	338	29585	-	-
Etil Asetat	281	35587	0,44	333	30030	-	-
n- Butilasetat	279	35842	0,78	333	30030	-	-
Asedik asit	278	35971	2,23	342	29239	-	-
THF	277	36101	2,85	335	29850	-	-
DCM	280	35714	0,61	339	29498	-	-
1-Oktanöl	278	35971	0,81	337	29673	-	-
1-Butanol	-	-	-	339	29498	-	-
Aseton	-	-	-	380	26315	-	-
Etanol	280	35714	0,81	340	29411	-	-
Metanol	281	35587	0,82	340	29411	-	-
DMF	286	34965	0,9	344	29069	-	-
Asetonitril	280	17241	0,75	340	29411	-	-
Etilen gliköl	284	35211	1,56	347	28818	-	-
DMSO	284	35211	0,88	350	28571	-	-
Su	278	35971	0,09	374	26737	-	-



Şekil 3.7. 4TM sıvı kristalinin farklı çözücü ortamındaki absorbans spektrumları a) Polar protik çözücüler, b) Polar olmayan çözücüler, c) Polar aprotik çözücüler; floresans spektrumları d) Polar protik çözücüler, e) Polar olmayan çözücüler, f) Polar aprotik çözücüler

Çizelge 3.7. 4TM'nin absorbans ve floresans spektrumunda gözlenen dalga boyları ve frekansları

Çözücü	λ_{abs} (nm)	ν (cm^{-1})	ABS	λ_{abs} (nm)	ν (cm^{-1})	ABS	λ_{PL1} (nm)	ν (cm^{-1})
n-Hekzan	256	39062	1,07	289	34602	0,4	334	29940
n-Heptan	255	39215	0,89	288	34722	0,31	335	29850
Sikloheksan	255	39215	1,75	287	34843	0,64	335	29850
1,4-Dioksan	254	39370	1,21	286	34965	1,77	344	29069
Benzen	-	-	-	-	-	-	344	29069
Toluen	-	-	-	-	-	-	346	28901
Ksilen	-	-	-	-	-	-	343	29154
Dietileter	255	39215	2,38	285	35087	1	340	29411
Kloroform	259	38610	0,77	293	34129	0,31	347	28818
Etil asetat	-	-	-	-	-	-	344	29069
n-Butil asetat	-	-	-	-	-	-	344	29069
Asedik asit	-	-	-	290	34482	0,33	356	28089
THF	-	-	-	278	35971	2,3	345	28985
DCM	-	-	-	286	34965	0,79	343	29154
1-Oktanöl	257	38910	0,36	290	34482	0,32	348	28735
1-Butanol	255	39215	0,74	290	34482	0,32	350	28571
Aseton	-	-	-	-	-	-	355	28169
Etanol	255	39215	0,88	289	34602	0,32	350	28571
Metanol	255	39215	0,56	290	34482	0,23	353	28328
DMF	-	-	-	281	35587	0,28	347	28818
Asetonitril	255	39215	0,47	287	34843	0,24	347	28818
Etilen gliköl	256	39062	0,68	293	34129	0,31	354	28248
DMSO	-	-	-	294	34013	0,48	376	26595
Su	253	39525	0,26	290	34482	0,16	366	27322



Şekil 3.8. 4H sıvı kristalinin farklı çözücü ortamındaki absorbans spektrumları a) Polar protik çözücüler, b) Polar olmayan çözücüler, c) Polar aprotik çözücüler; floresans spektrumları d) Polar protik çözücüler, e) Polar olmayan çözücüler, f) Polar aprotik çözücüler

Çizelge 3.8. 4H'nin absorbans ve floresans spektrumunda gözlenen dalga boyları ve frekansları

Çözücü	λ_{abs} (nm)	ν (cm^{-1})	ABS	λ_{PL1} (nm)	ν (cm^{-1})
n-Hekzan	284	35211	0,59	354	28248
n-Heptan	289	34602	0,62	331	30211
Siklohekzan	286	34965	0,39	332	30120
1,4-Dioksan	293	34129	0,94	356	28089
Benzen	282	35460	0,85	364	27472
Toluen	294	34013	0,79	353	28328
Ksilen	299	33444	0,61	351	28490
Dietileter	294	34013	0,92	355	28169
Kloroform	294	34013	0,57	368	27173
n- Butilasetat	294	34013	0,67	360	27777
Etil asetat	-	-	-	360	27777
Asedik asit	292	34246	0,74	382	26178
THF	278	35971	2,44	374	26737
DCM	290	34482	0,69	365	27397
1-Oktanol	305	32786	0,85	370	27027
1-Butanol	300	33333	0,79	378	26455
Aseton	-	-	-	379	26385
Etanol	300	33333	1,6	383	26109
Metanol	298	33557	1,1	384	26041
DMF	306	32679	1,02	389	25706
Asetonitril	293	34129	0,71	375	26666
Etilen glikol	301	33222	0,96	389	25706
DMSO	302	33112	0,63	395	25316
Su	291	34364	0,61	408	24509

İncelenen LCs farklı özelliklere sahip çözücü içerisindeki elektronik absorbans ve floresans spektrumları şekil 3.1-8'de verilmiştir. UV absorbans ve floresans spektrumunda gözlenen dalga boyları ve frekansları çizelge 3.1-8'te listelenmiştir. Absorbans spektrumu üzerindeki çözücü etkisi elektronik geçişlerden meydana gelmektedir [44-46]

Şekil 3.1-8'de polar protik çözücülerde sırasıyla absorpsiyonun maksimum değeri 4F için $\lambda_{max}=273$ nm, 4TB için $\lambda_{max}=262$ nm, 4HB için $\lambda_{max}=296$ nm, 4OB için $\lambda_{max}=282$ nm, 4HC için $\lambda_{max}=300$ nm, 4PB için $\lambda_{max}=284$ nm, 4TM için $\lambda_{max}=257$ nm ve 4H için $\lambda_{max}=306$ nm olarak bulunmuştur. LCs moleküllerinin polar olmayan çözücülerde absorpsiyonun maksimum değeri sırasıyla, 4F için $\lambda_{max}= 280$ nm, 4TB için $\lambda_{max}= 282$ nm, 4HB için $\lambda_{max}= 290$ nm, 4OB için $\lambda_{max}= 288$ nm, 4HC için $\lambda_{max}= 282$ nm, 4PB için $\lambda_{max}=$

292 nm, 4TM için $\lambda_{\max}$ = 256 nm ve 4H için $\lambda_{\max}$ = 299 nm olarak bulundu. Polar olmayan çözücülerde ölçülen bu değerler 300-310 nm değerine doğru düşmektedir. Polar aprotik çözücülerde LCs molekülleri için absorpsiyonun maksimum değeri sırasıyla 4F için $\lambda_{\max}$ = 307 nm, 4TB için $\lambda_{\max}$ = 297 nm, 4HB için $\lambda_{\max}$ = 290 nm, 4OB için $\lambda_{\max}$ = 295 nm, 4HC için $\lambda_{\max}$ = 295 nm, 4PB için $\lambda_{\max}$ = 300 nm, 4TM için $\lambda_{\max}$ = 294 nm ve 4H için $\lambda_{\max}$ = 294 nm, olarak bulunmuştur. Şekil 3.1-8'e dikkat edildiğinde bu değerler 300 -310 nm değerine doğru azalmaktadır.

Çizelge 3.1-8'de görüldüğü üzere 4F, 4OB, 4HC, 4PB ve 4H moleküllerinde genel olarak tek pik gözlenmiştir. 4F, 4OB, 4HC, 4PB, 4TM ve 4H molekülünde gözlenen pik sırasıyla 238-297 nm (5,2-4,17eV), 273-344 nm (4,54-3,6eV, 273-295 nm (4,54-4,2eV), 201-300 nm (6,1-4,1eV) ve 278-306nm (4,4-4,05eV) olarak hesaplanmıştır. Bu durum, aromatik halkalardaki delekolizasyon, sıvı kristal sistemindeki elektronik geçiş ve sıvı kristal ile aromatik halkaları arasındaki konjugasyondan kaynaklanan elektronik geçişten kaynaklı $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişidir. $\pi - \pi^*$ geçişi çözücü polarlığından etkilenmektedir. π orbitali daha kararludur ve polarize olması azdır. π^* orbitali kararsız olduğundan çözücü polarlığından daha çok etkilenir. Bu durum çözücü polarlığı arttıkça molekül içi yük transferi daha kolay gerçekleştiğinin göstergesidir. Yük transfer geçişleri sırasında ortamın polaritesi artarsa, solvatokromik bantlarda batokromik kayma meydana gelir [44-46].

4TB, 4TM ve 4HB moleküllerinde iki pik gözlenmiştir. 4TB, 4TM ve 4HB sıvı kristalinin yapısına dikkat edildiğinde, gözlenen iki pikten birincisi sırasıyla 251-308 nm (4,9-4,02 eV), 254-257(4,88eV-4,82) ve 212-309 nm (5,84-4,01eV) olarak hesaplanmış olup bağ yapmamış elektron çiftinden kaynaklı $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine denk gelmektedir. 4HB molekülünde birinci band, o-ksilen, dietileter, 1-butanol, aseton, DMSO ve DMF'de çözücülerinde gözlenmemiştir.

4TB, 4TM ve 4HB moleküllerinde ikinci pik ise sırasıyla 282-294 nm (4,39-4,21eV), 278-294(4,46eV-4,2eV) ve 287-331nm (4,3-3,7eV)'bulunmuş olup bu sonuç aromatik halkalardaki konjugasyondan kaynaklı $\pi - \pi^*$ elektronik geçişlerine karşılık gelir. İkinci pik ele alındığında 4TB molekülünde DMF, DMSO, THF, aseton, etil asetat, 1,4-dioksan, n-butil asetat, o-ksilen, dietileter, diklorometan (DCM), n-Heptan, toluen, sikloheksan, benzen, kloroform, su, asedik asit ve klorobenzen çözücülerinde

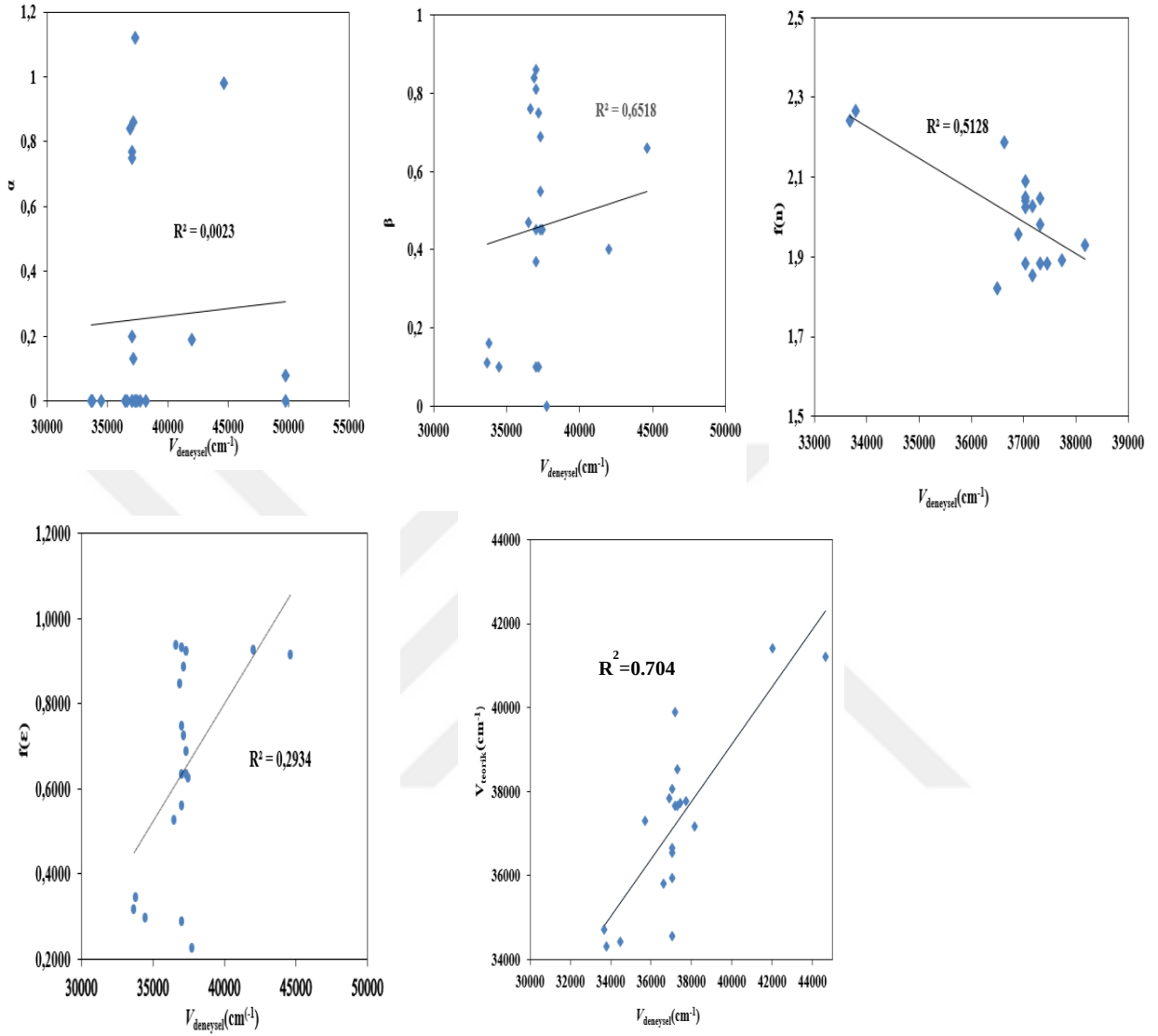
görülmemiştir. Ayrıca 4HB molekülünde ise ikinci pik, 1,4-dioksan,1-oktanol, etanol, kloroform ve su çözücülerinde gözlenememiştir.

Floresans spektrumunda 4F bileşiği DMSO çözücüsü ile elde edilen numune 353 nm (3.51 eV) olarak ölçülmüştür. 4TB floresans sektrumunda aseton çözücüsü ile elde edilen numune için $\lambda_{\max}=394$ nm (3,14 eV), 4OB su çözücüsü ile elde edilen numune için $\lambda_{\max}=382$ nm (3,24eV), 4HC aseton çözücü ile elde edilen numune için $\lambda_{\max}=380$ nm (3,26eV), 4PB, 4TM ve 4H molekülünde DMSO çözücüsü içerisinde sırasıyla $\lambda_{\max}=379$ nm(3,27ev), $\lambda_{\max}=374$ nm (3,331ev) ve $\lambda_{\max}=408$ nm (3,03 eV) değerleri elde edilmiştir.

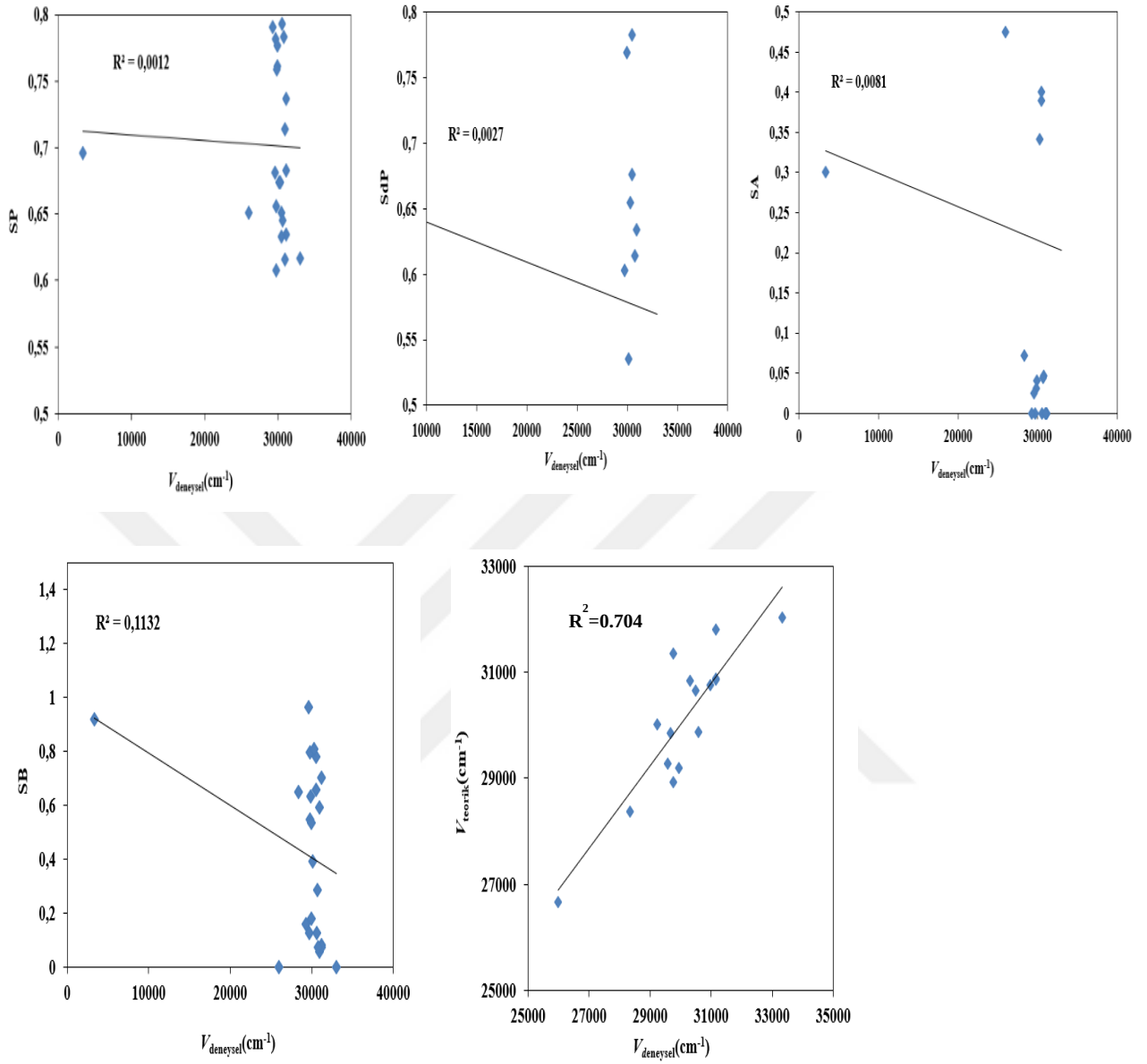
LC'lerin floresans spektrumunda artan çözücü polaritesinde batokromik kayma gözlenmiştir. Polarite arttıkça absorbans bandının dalga boyu daha yüksek bir değere doğru kayar. Bu durum batokromik kaymayı gösterir. Bu elektronik geçiş molekül içi uyarılmış durumun bir sonucudur [44-46]. Başka bir ifade ile elektronik geçiş, uyarılmış durumdaki molekül içi proton transferinin bir sonucudur. Polarite arttıkça bu geçişin enerjisi de artar. LCs'de absorbans spektrumlarına göre floresans spektrumlarının dalga boyu kaymalarının daha büyük olduğu görülmüştür.

Sonuç olarak, farklı polaritedeki çözücülerin, moleküllerin absorpsiyon ve floresans geçişleri üzerinde etkisi olduğu görülmüştür. Bu da incelenen LC'lerin solvatokromik özellikte olduğu ve ortam değişimi ile elektronik geçişleri etkilediği söylenebilir.

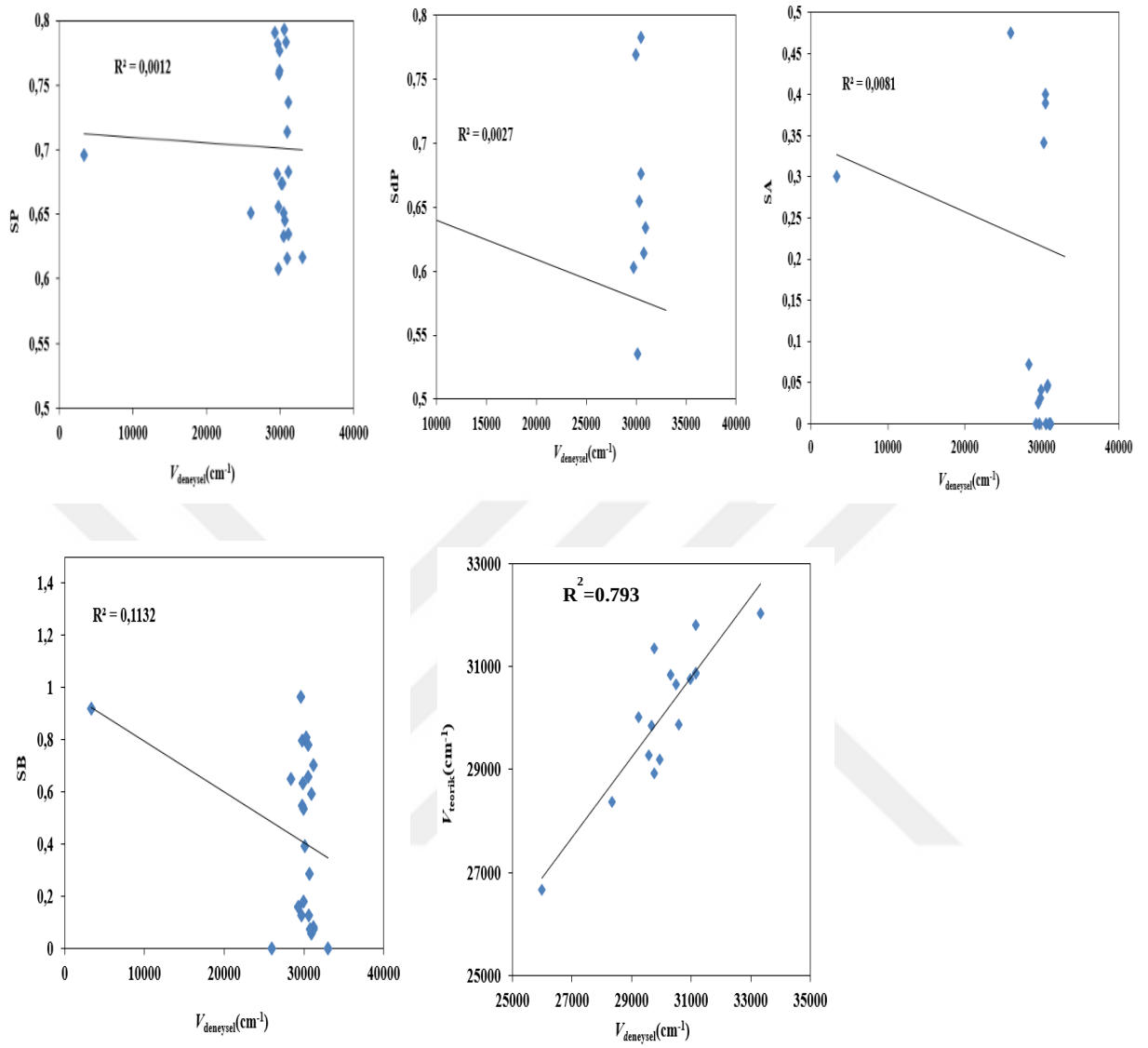
3.1.2.Doğrusal Çözünme Enerji İlişkisi (LSER)



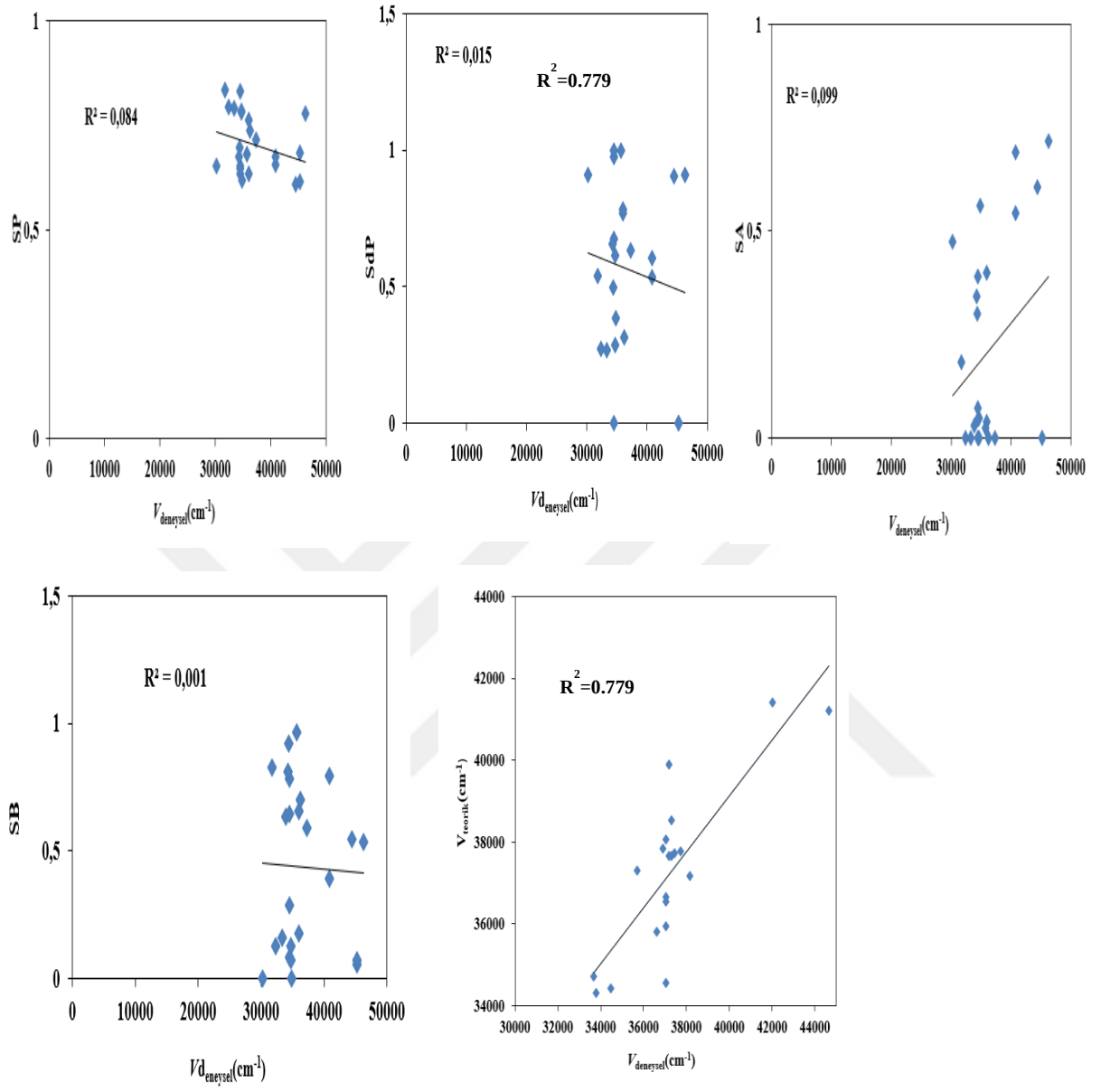
Şekil 3.9. 4F'nin maksimum absorbans elektronik geçiş frekansı ile KAT parametreleri arasındaki korelasyonlar



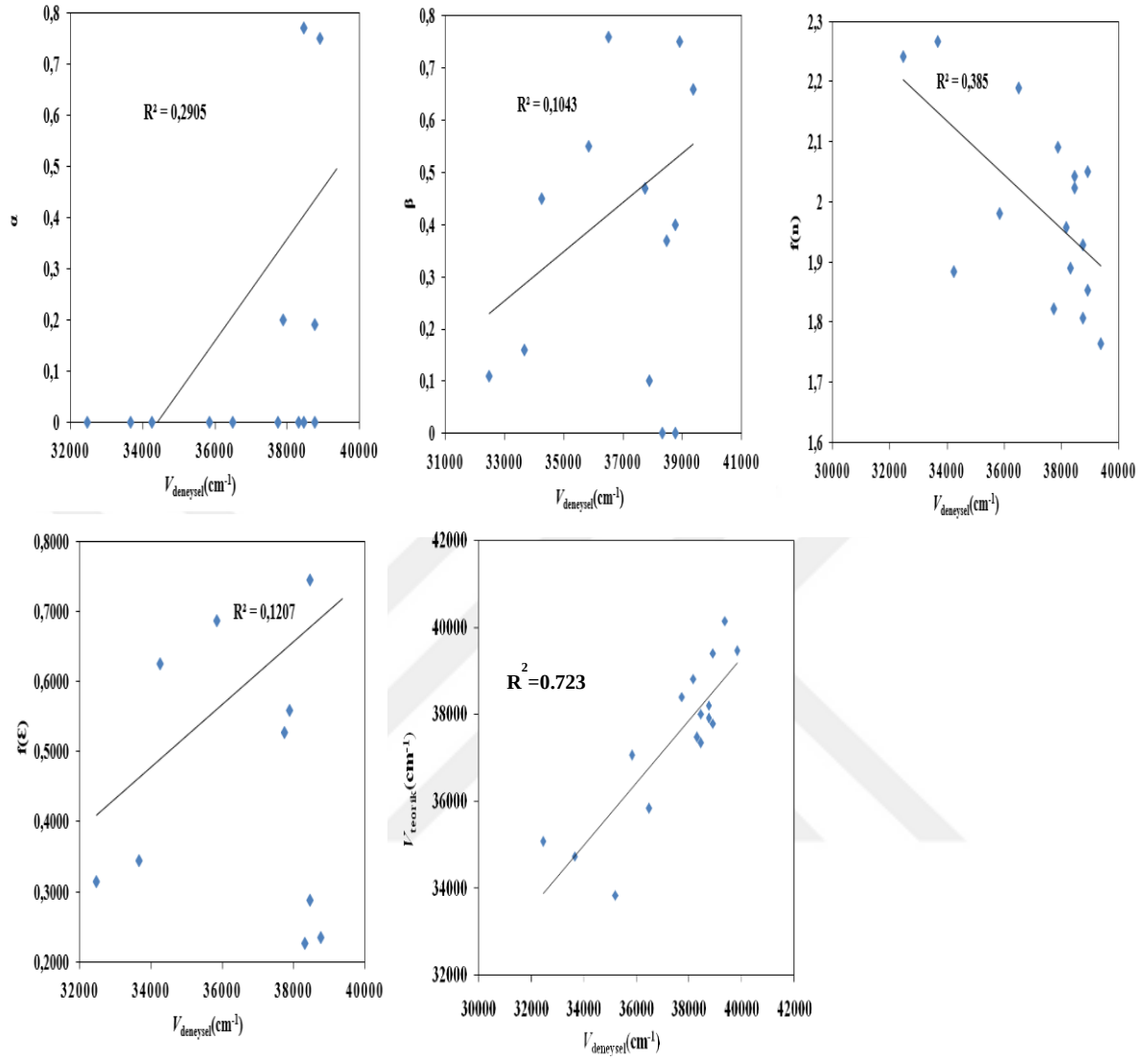
Şekil 3.10. 4F'nin maksimum absorbans geçiş frekansı ile CAT parametreleri arasındaki korelasyonlar



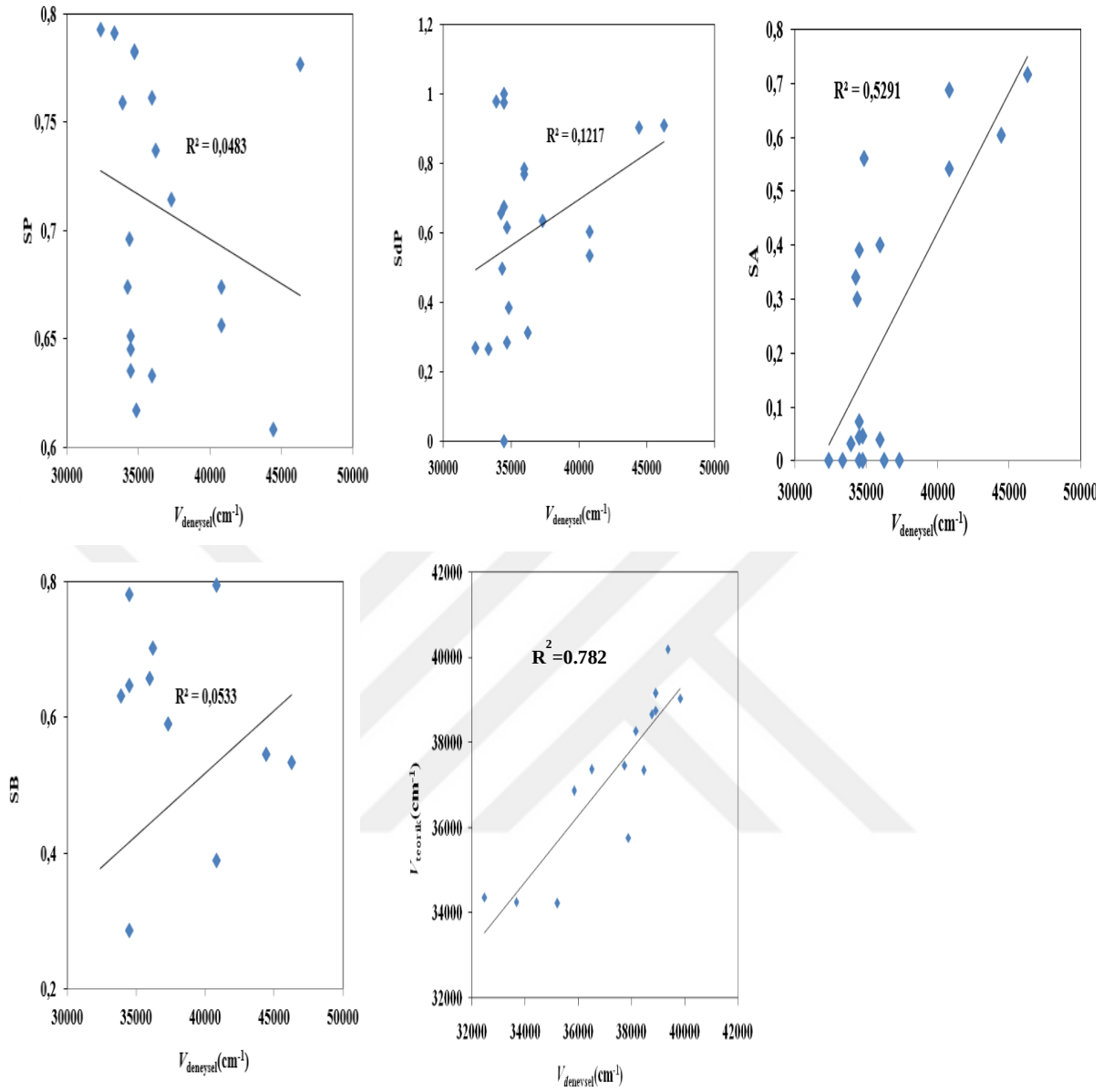
Şekil 3.11. 4F'nin maksimum floresans geçiş frekansı ile KAT parametreleri arasındaki korelasyonlar



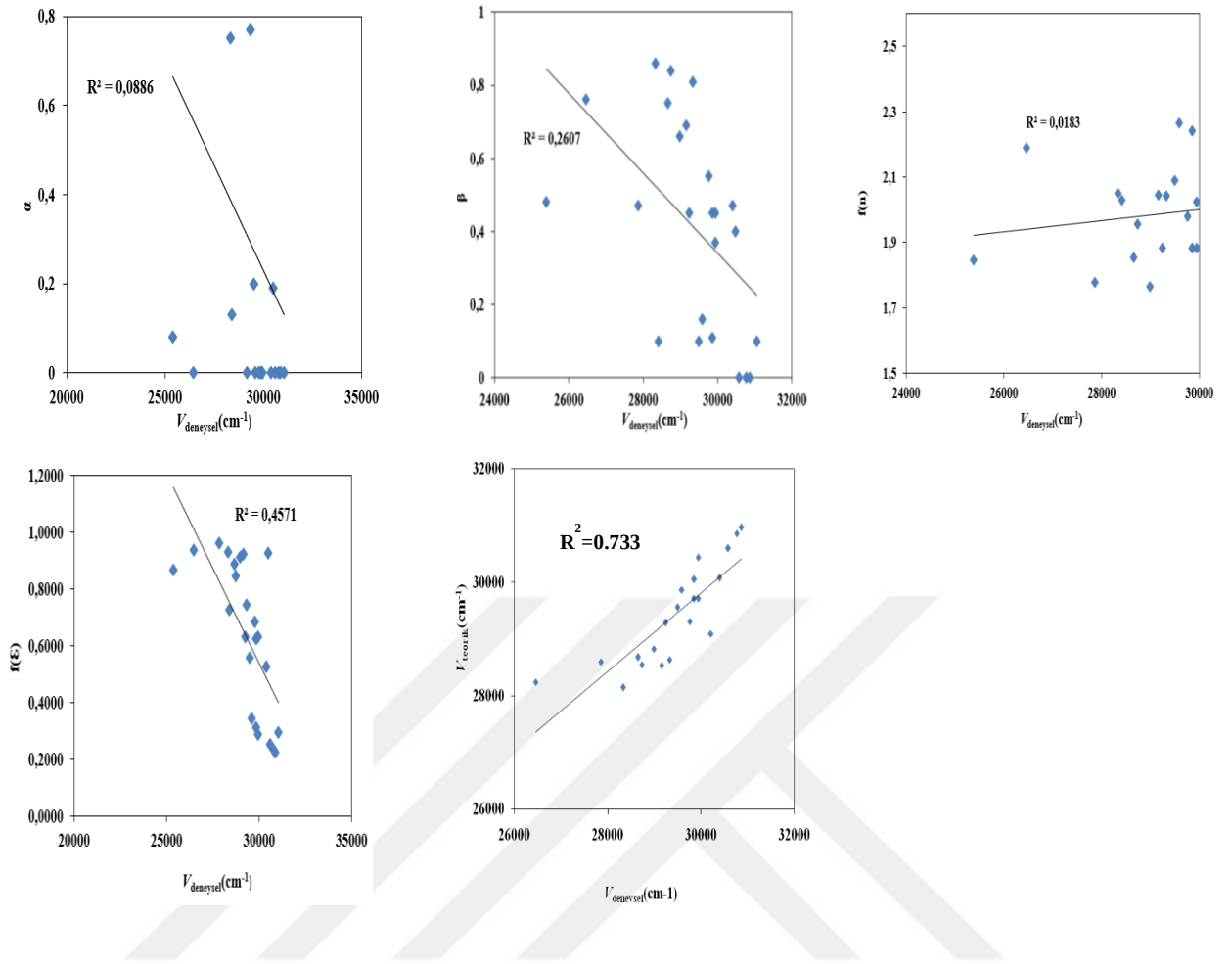
Şekil 3.12. $4F^2$ 'nin maksimum floresans elektronik geçiş frekansı ile CAT parametreleri arasındaki korelasyonlar



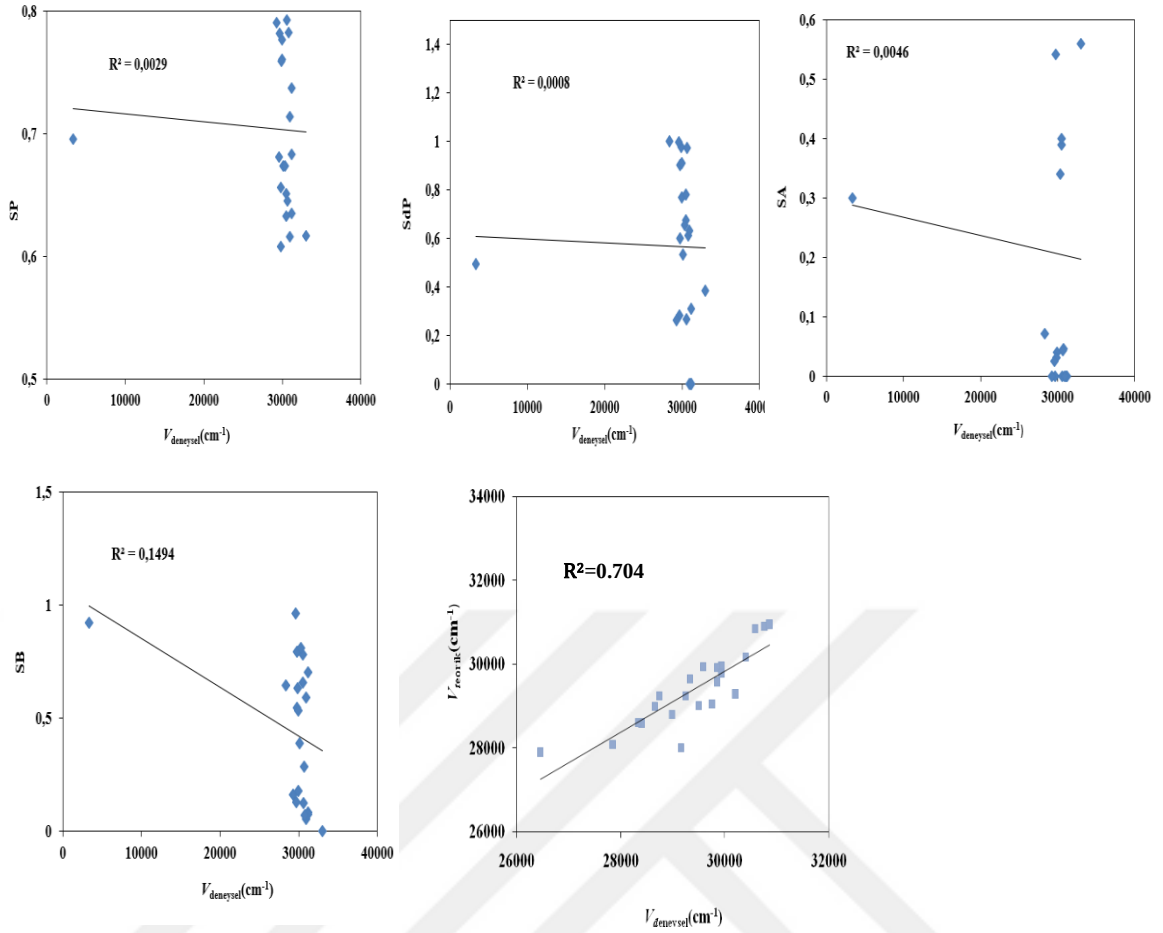
Şekil 3.13. 4TB'nin maksimum absorbans geçiş frekansı ile KAT parametreleri arasındaki korelasyonlar



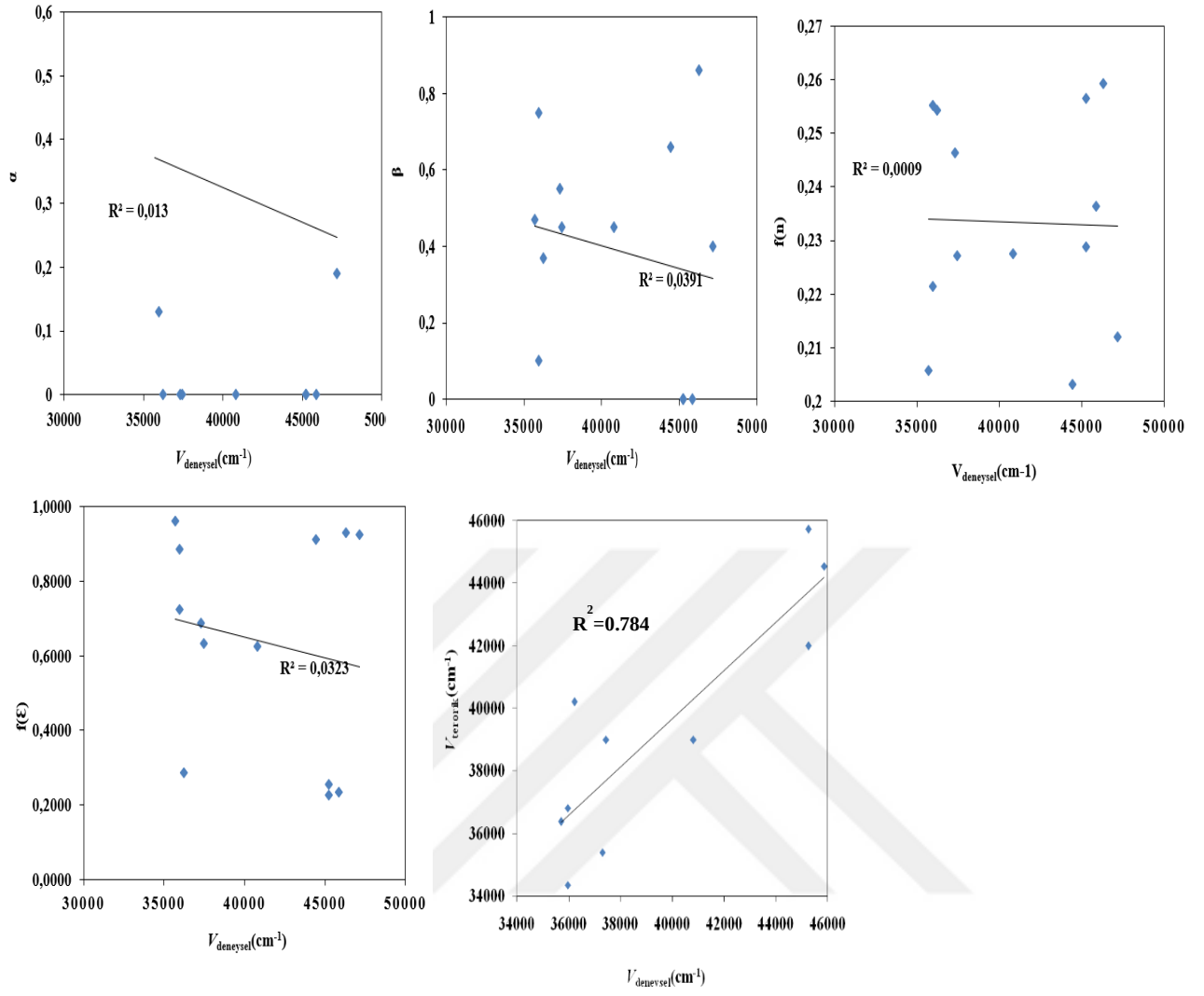
Şekil 3.14. 4TB'nin maksimum absorbans elektronik geçiş frekansı ile CAT parametreleri arasındaki korelasyonlar



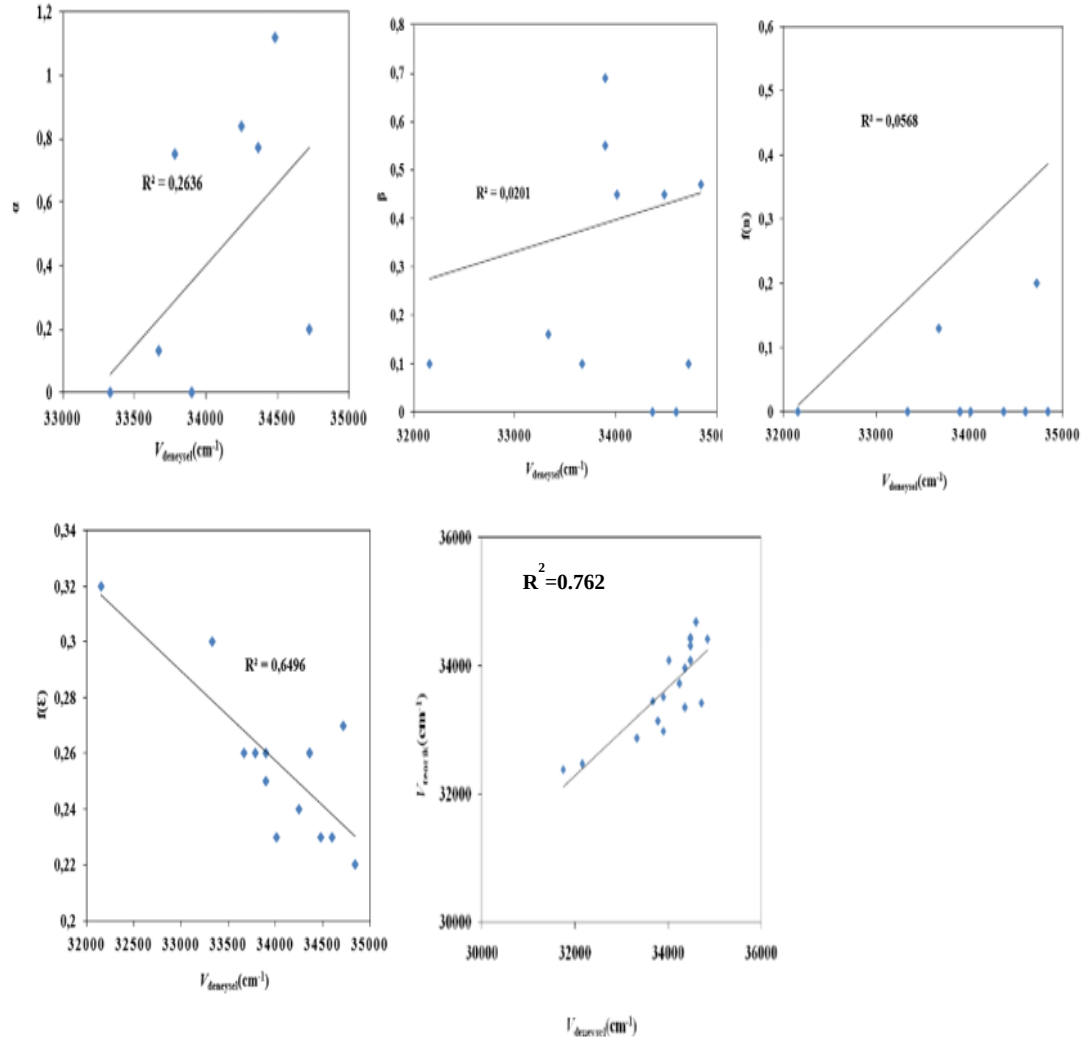
Şekil 3.15. 4TB'nin maksimum floresans geçiş frekansı ile KAT parametreleri arasındaki korelasyonlar



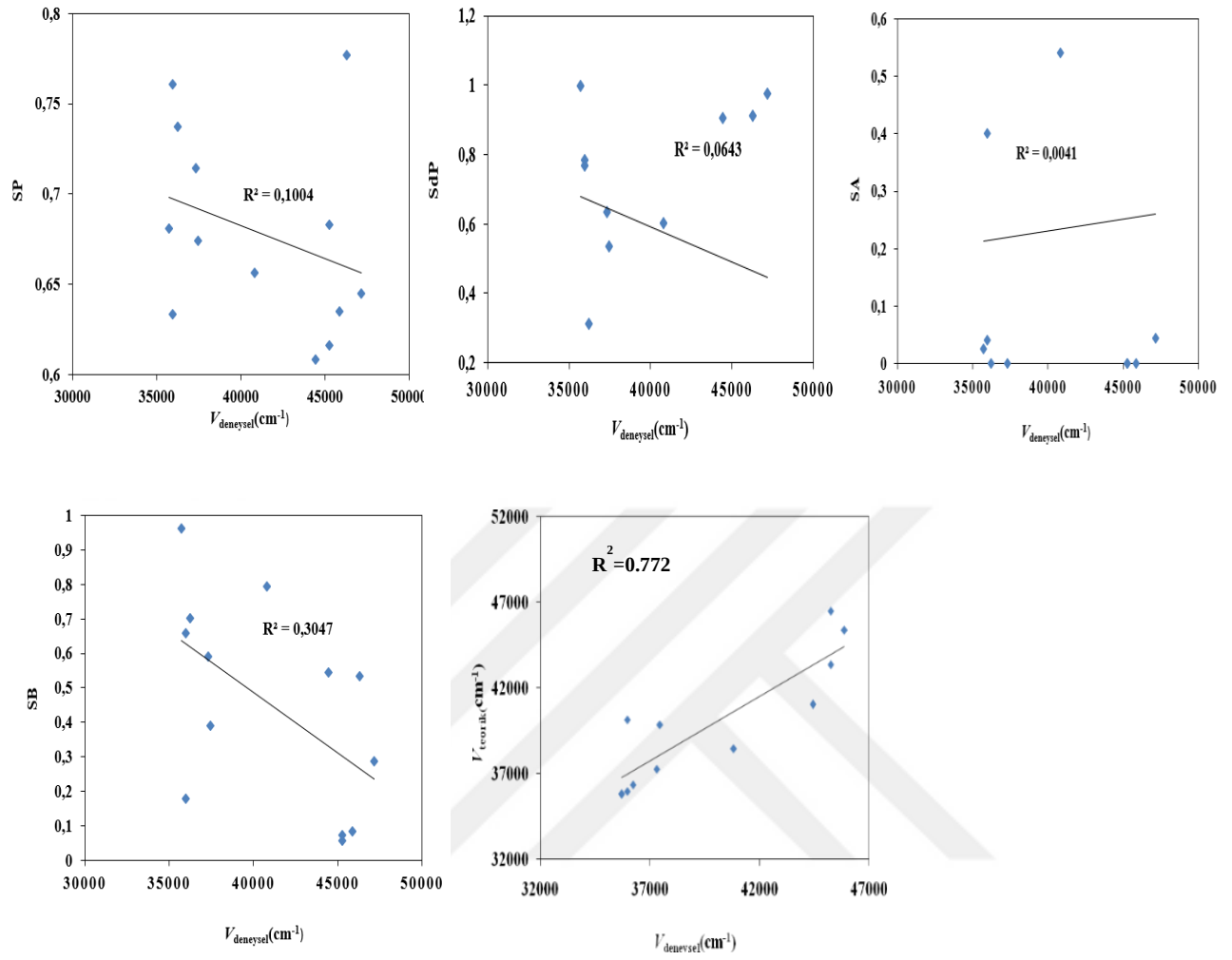
Şekil 3.16. 4TB'nin maksimum floresans elektronik geçiş frekansı ile CAT parametreleri arasındaki korelasyonlar



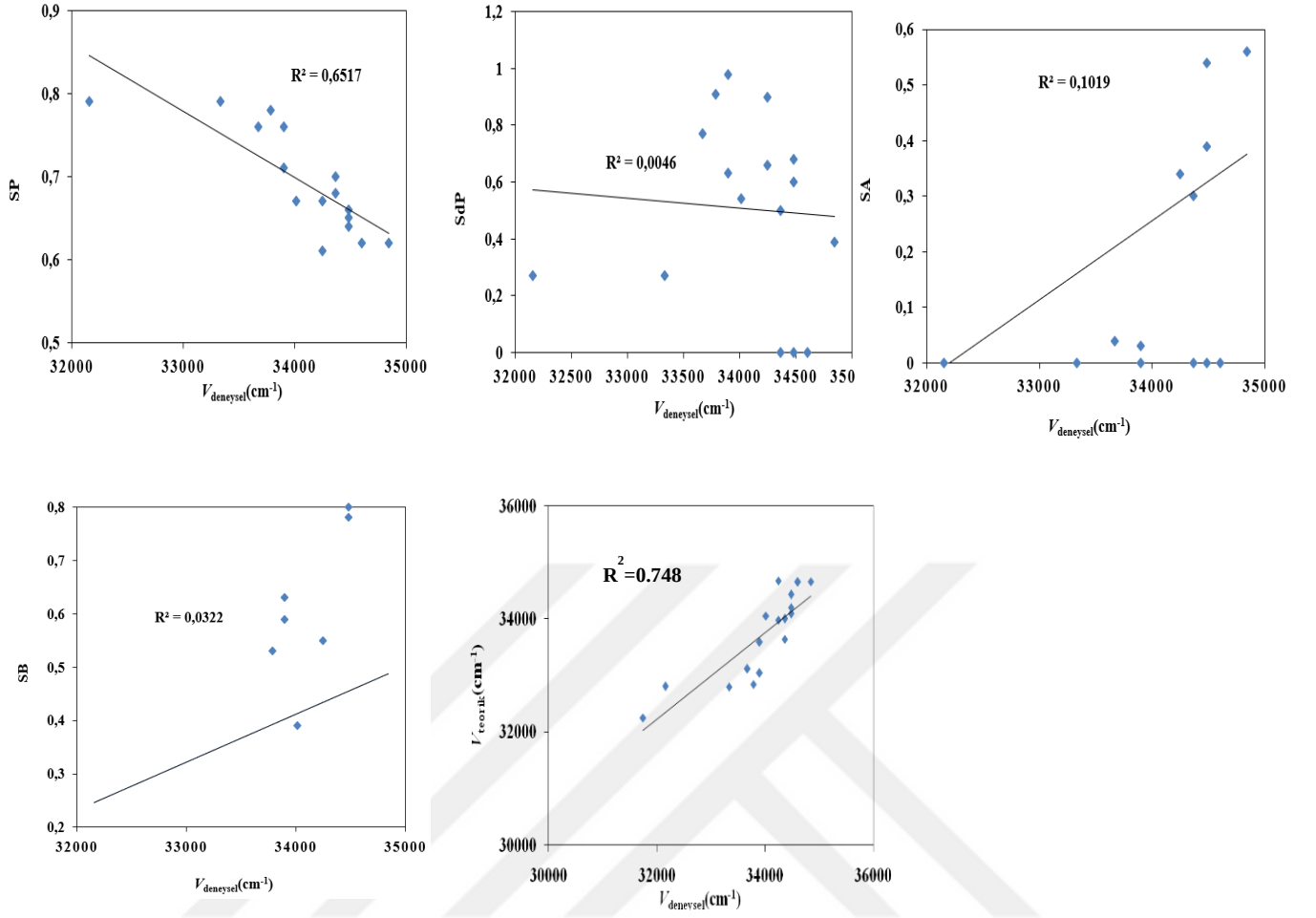
Şekil 3.17. 4HB'nin maksimum absorbans1 geçiş frekansı ile KAT parametreleri arasındaki korelasyonlar



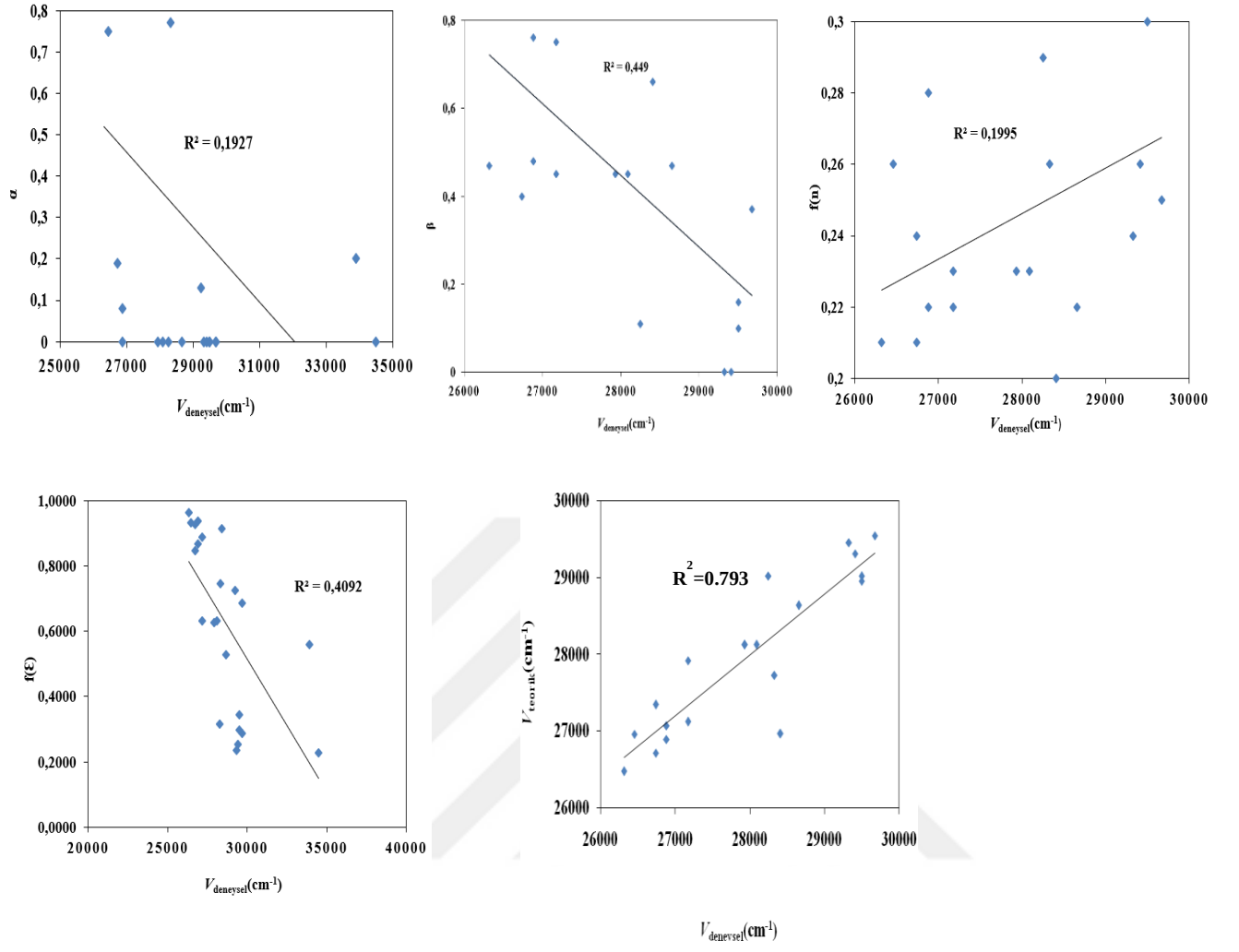
Şekil 3.18. 4HB'nin maksimum absorbans2 geçiş frekansı ile KAT parametreleri arasındaki korelasyonlar



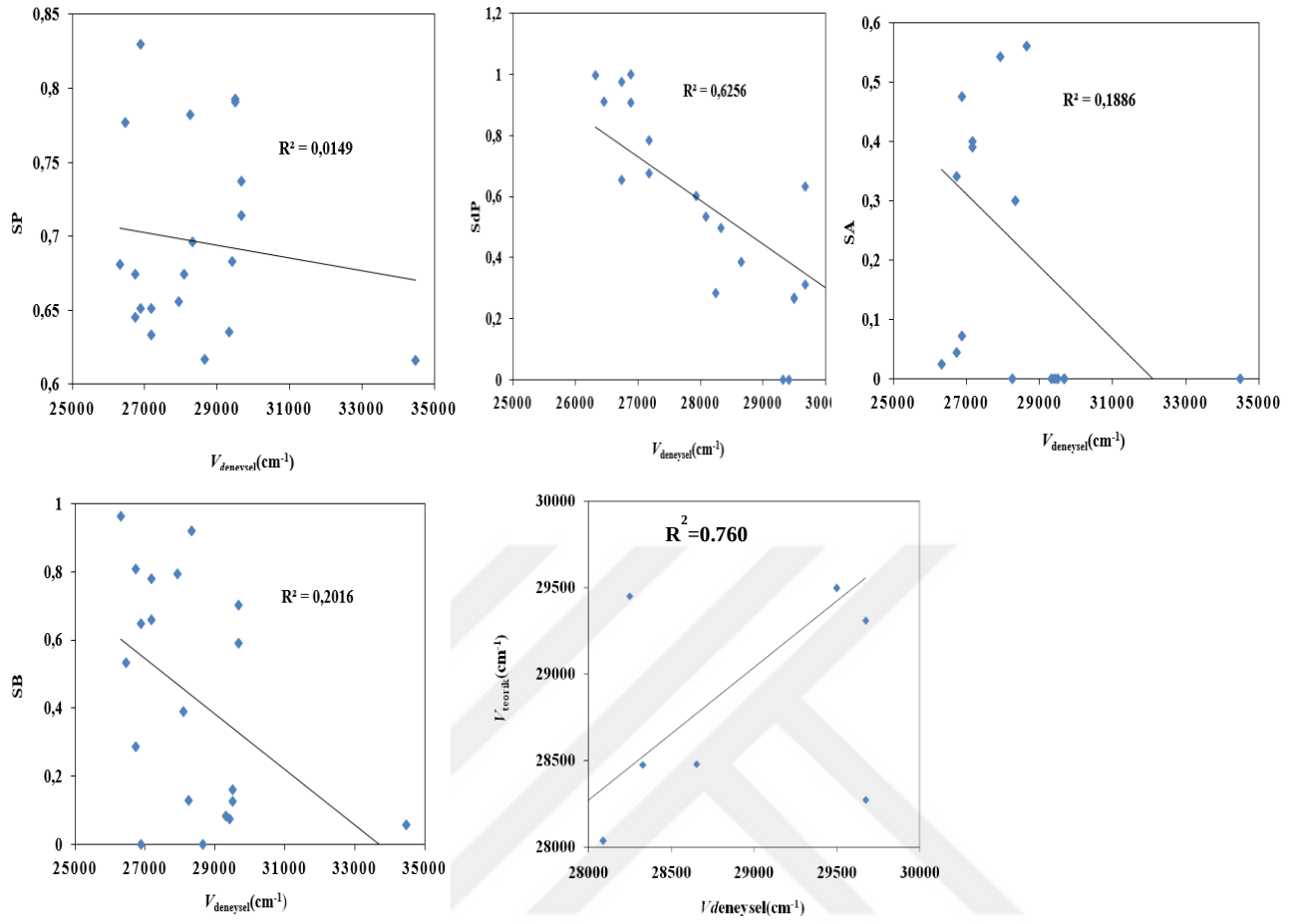
Şekil 3.19. 4HB'nin maksimum absorbans1 elektronik geçiş frekansı ile CAT parametreleri arasındaki korelasyonlar



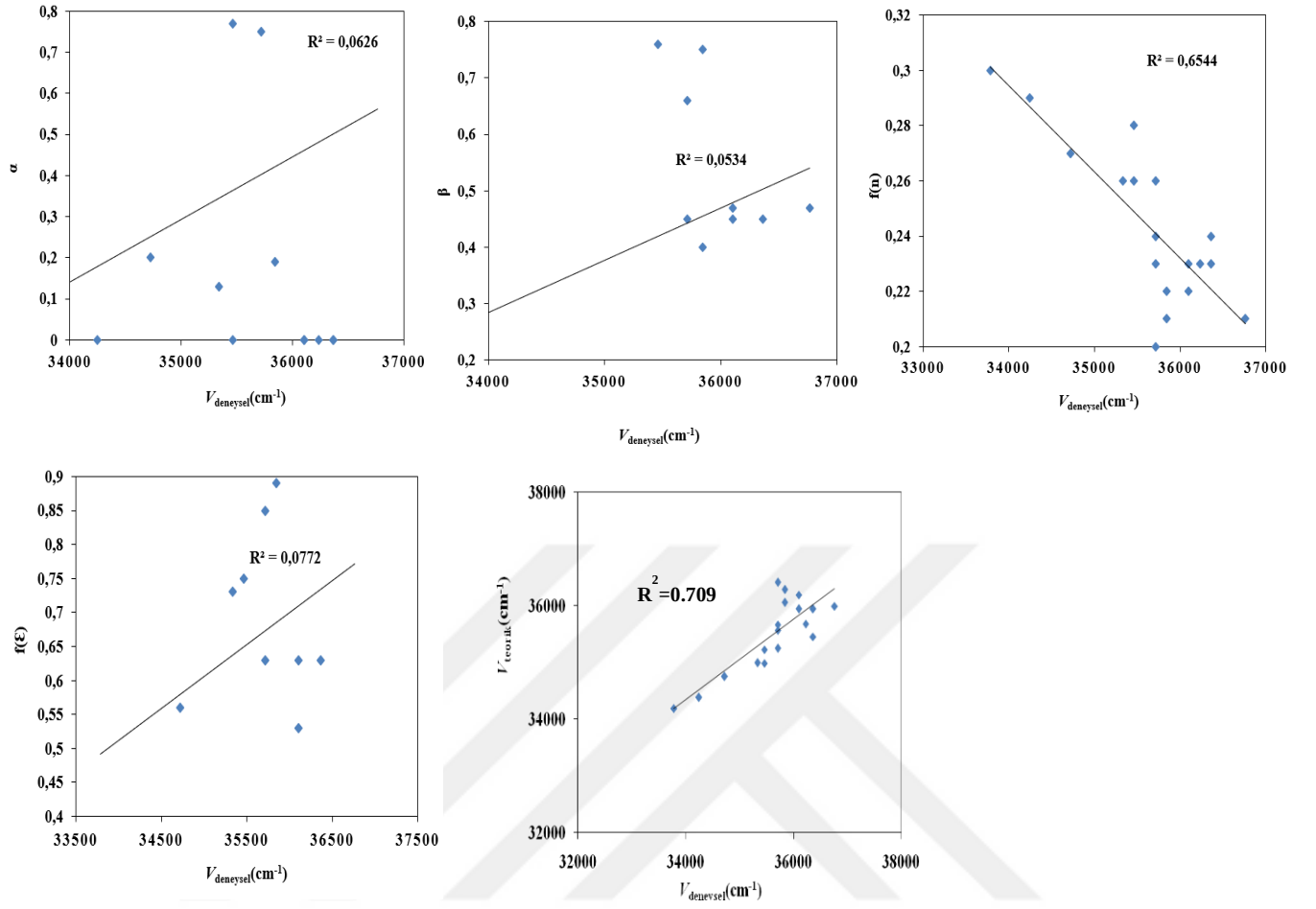
Şekil 3.20. 4HB'nin maksimum absorbans2 elektronik geçiş frekansı ile CAT parametreleri arasındaki korelasyonlar



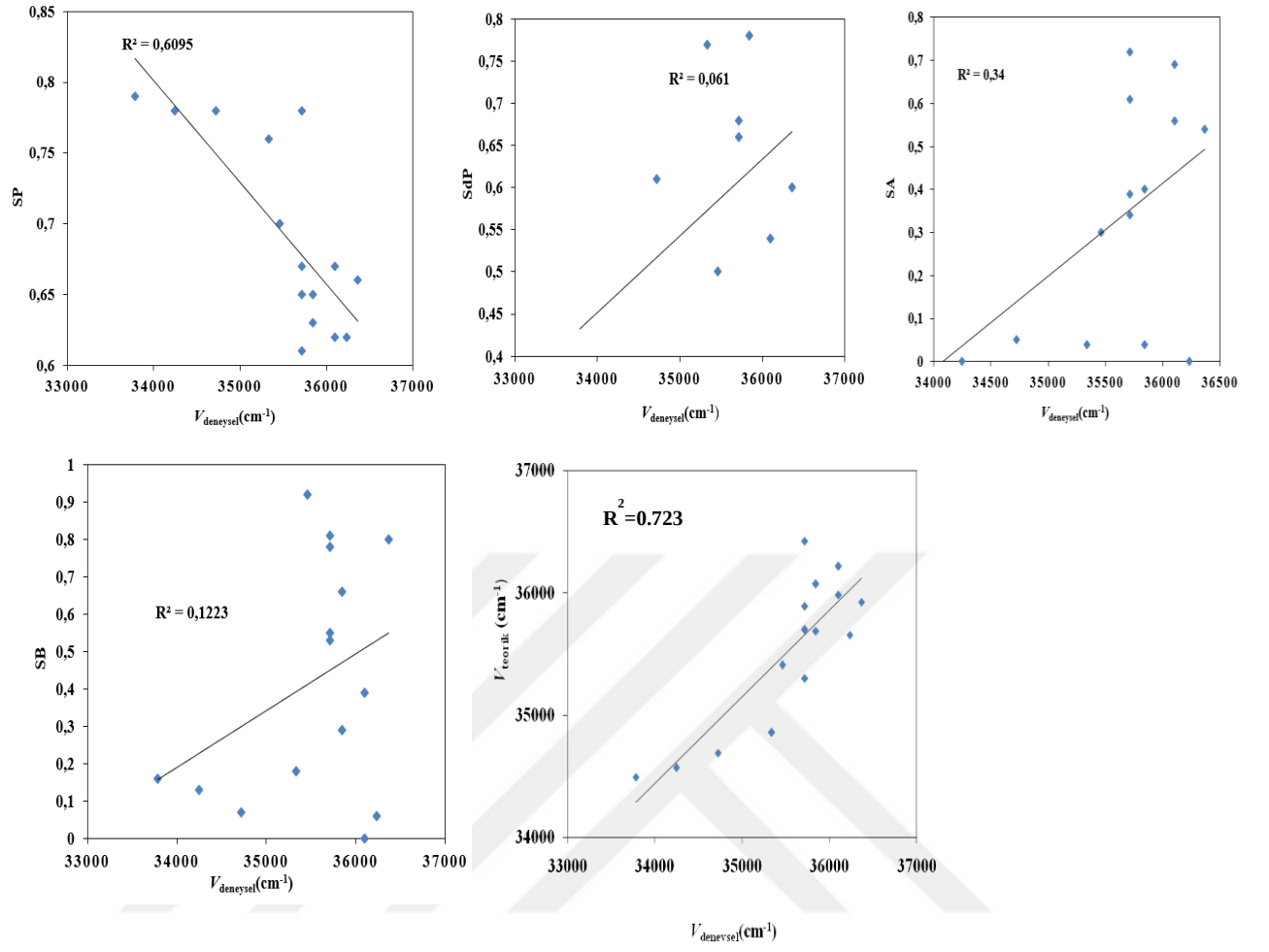
Şekil 3.21. 4HB'nin maksimum floresans geçiş frekansı ile KAT parametreleri arasındaki korelasyonlar



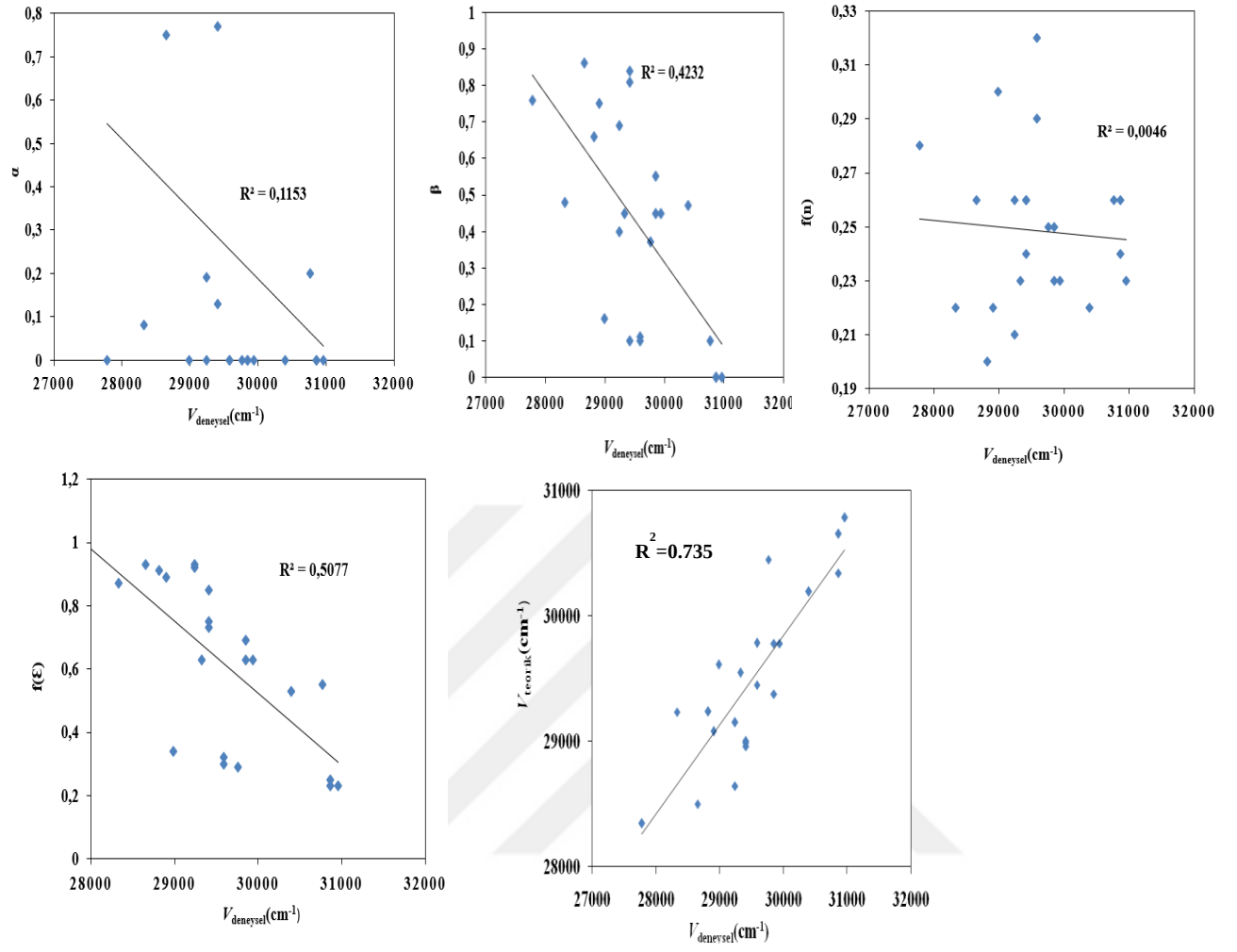
Şekil 3.22. 4HB'nin maksimum floresans elektronik geçiş frekansı ile CAT parametreleri arasındaki korelasyonlar



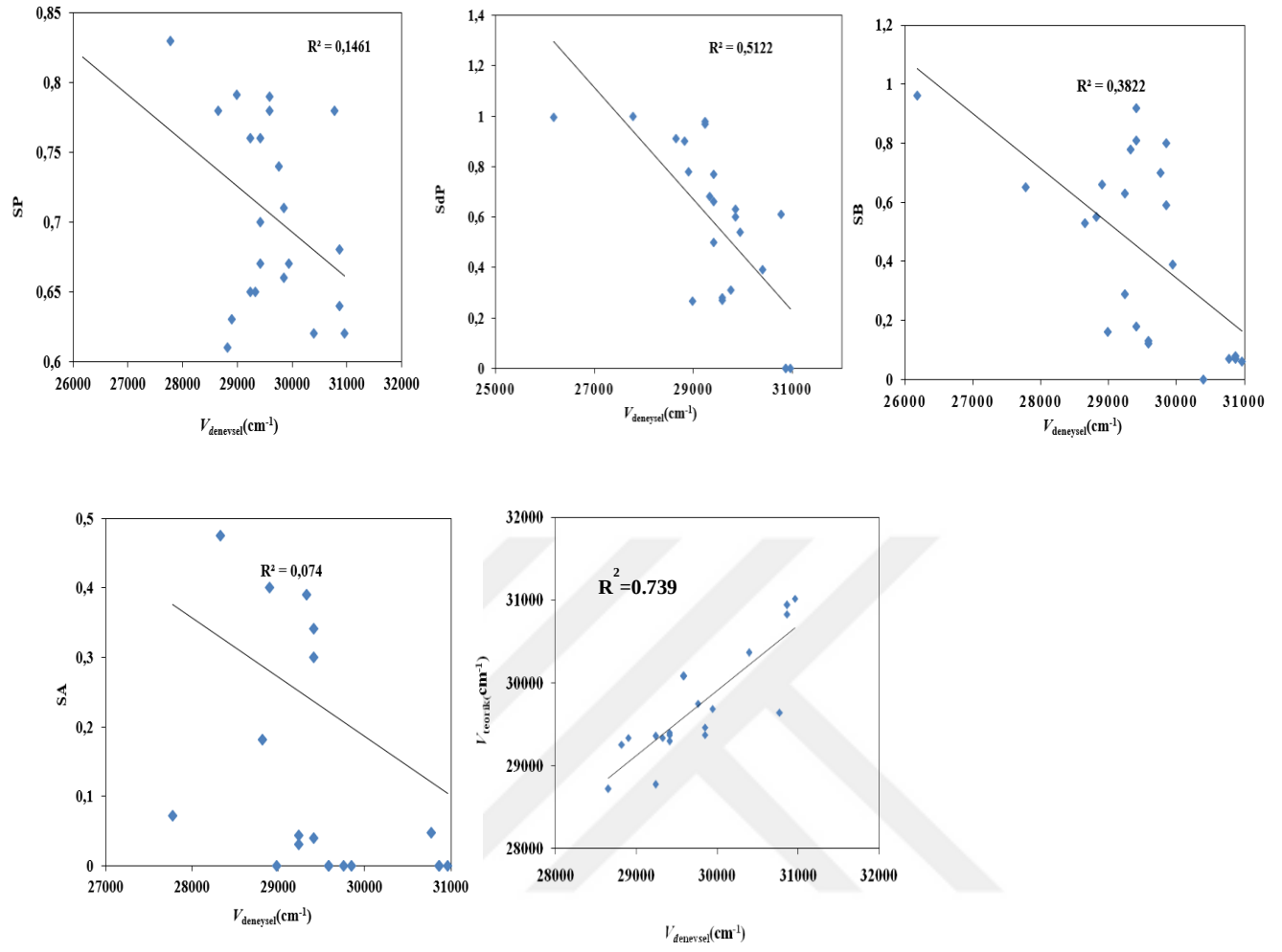
Şekil 3.23.4OB'nin maksimum absorbans geçiş frekansı ile KAT parametreleri arasındaki korelasyonlar



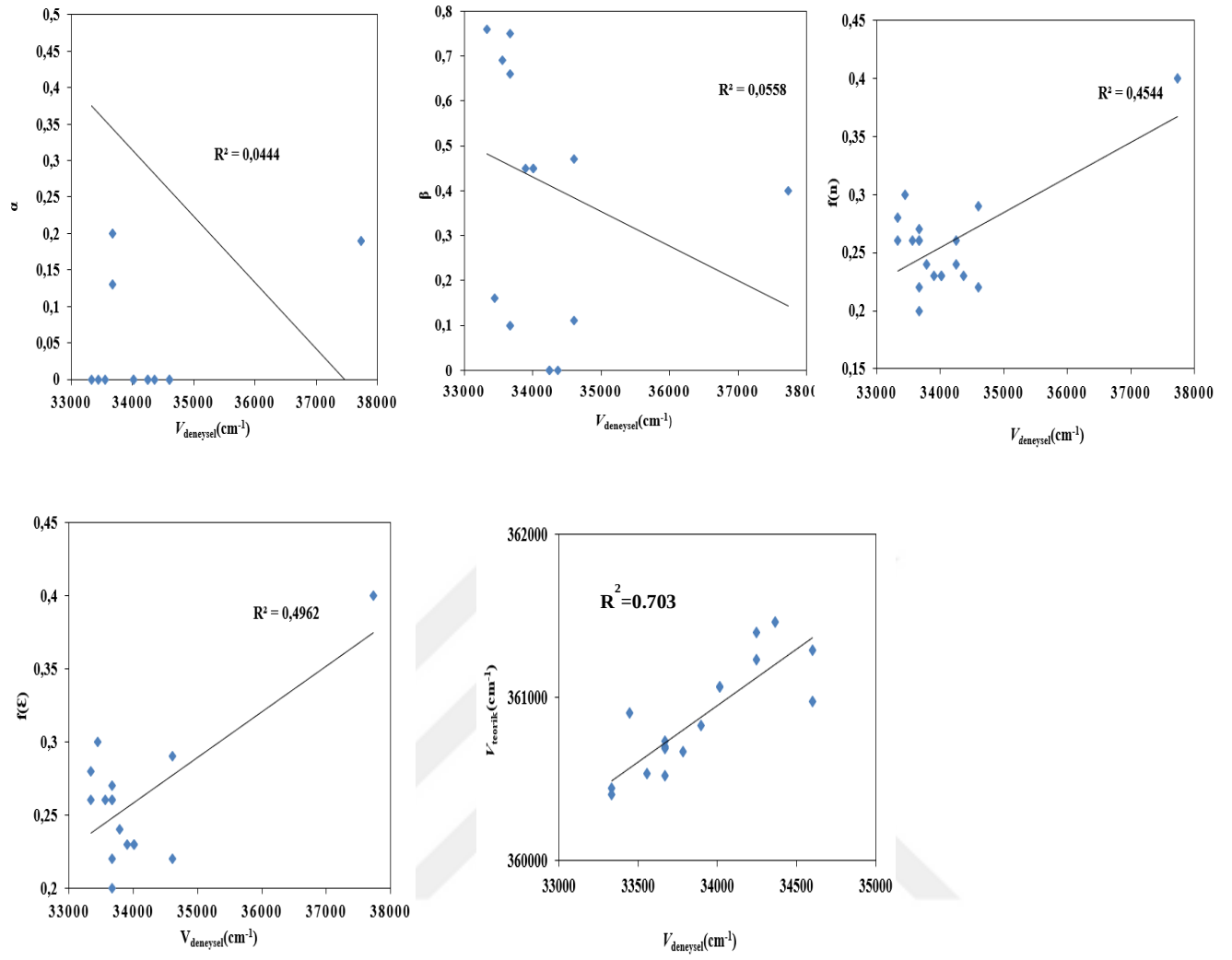
Şekil 3.24. 4OB'nin maksimum absorbans elektronik geçiş frekansı ile CAT parametreleri arasındaki korelasyonlar



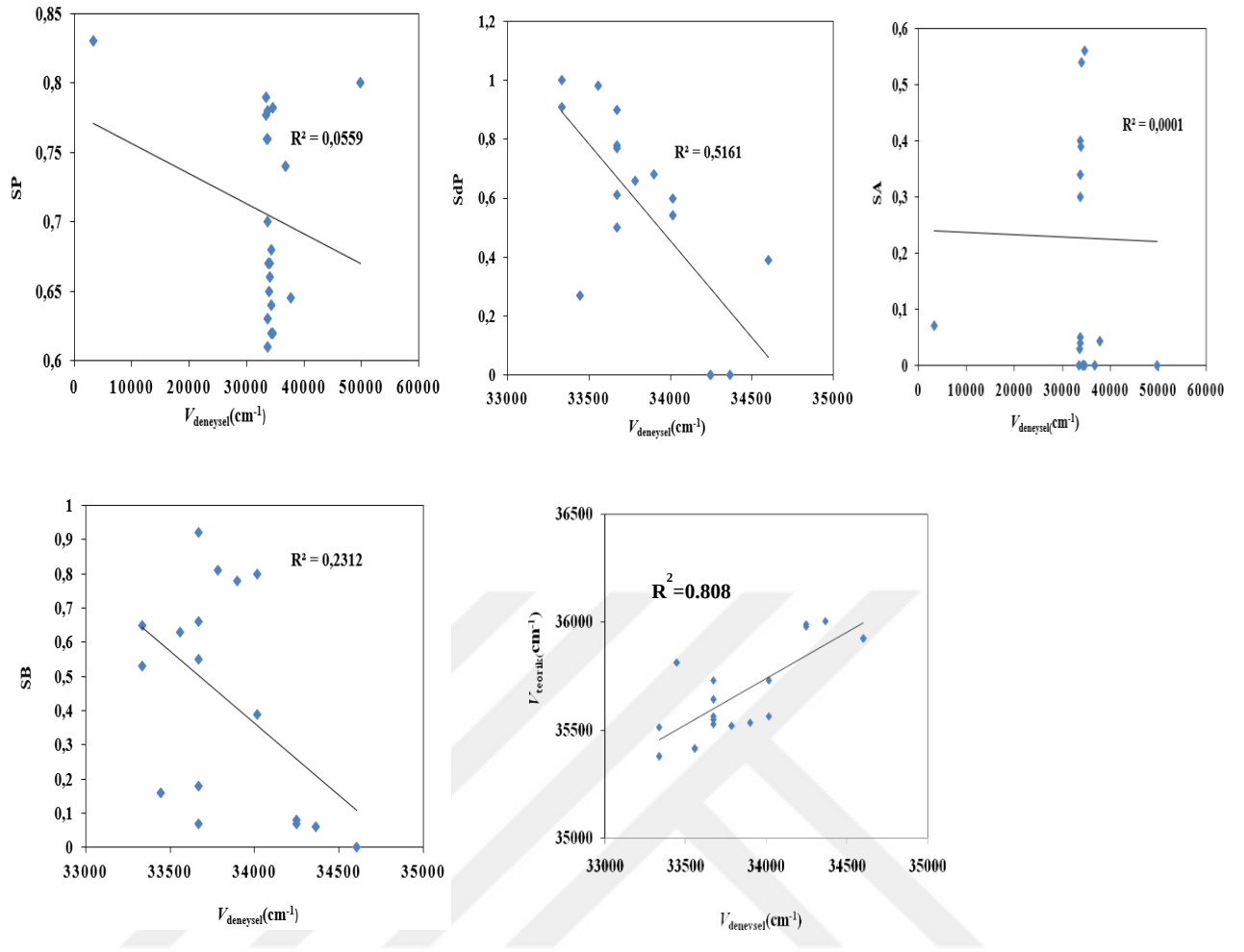
Şekil 3.25. 4OB'nin maksimum floresans geçiş frekansı ile KAT parametreleri arasındaki korelasyonlar



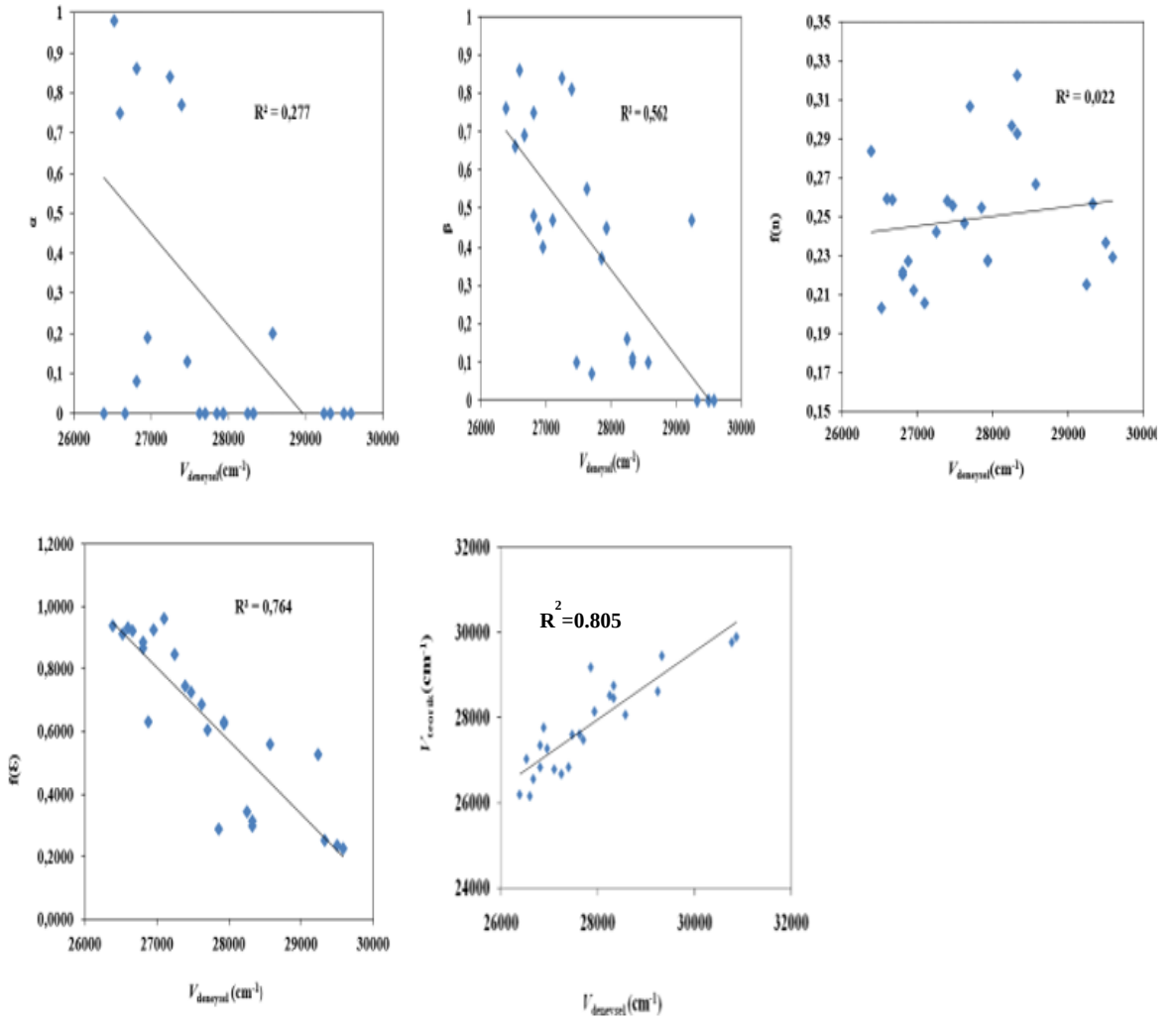
Şekil 3.26. 4OB'nin maksimum floresans elektronik geçiş frekansı ile CAT parametreleri arasındaki korelasyonlar



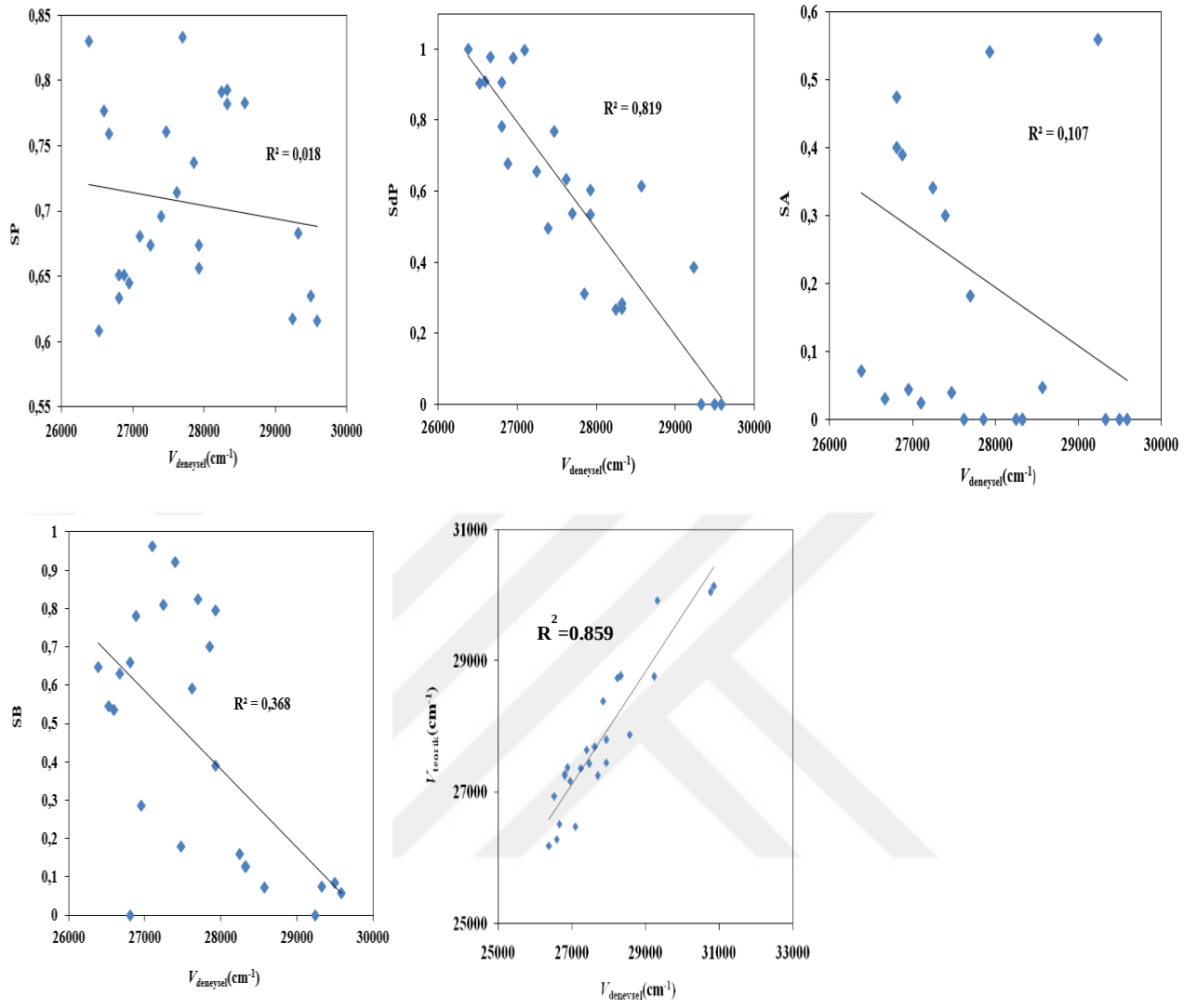
Şekil 3.27. 4PB'nin maksimum absorbans geçiş frekansı ile KAT parametreleri arasındaki korelasyonlar



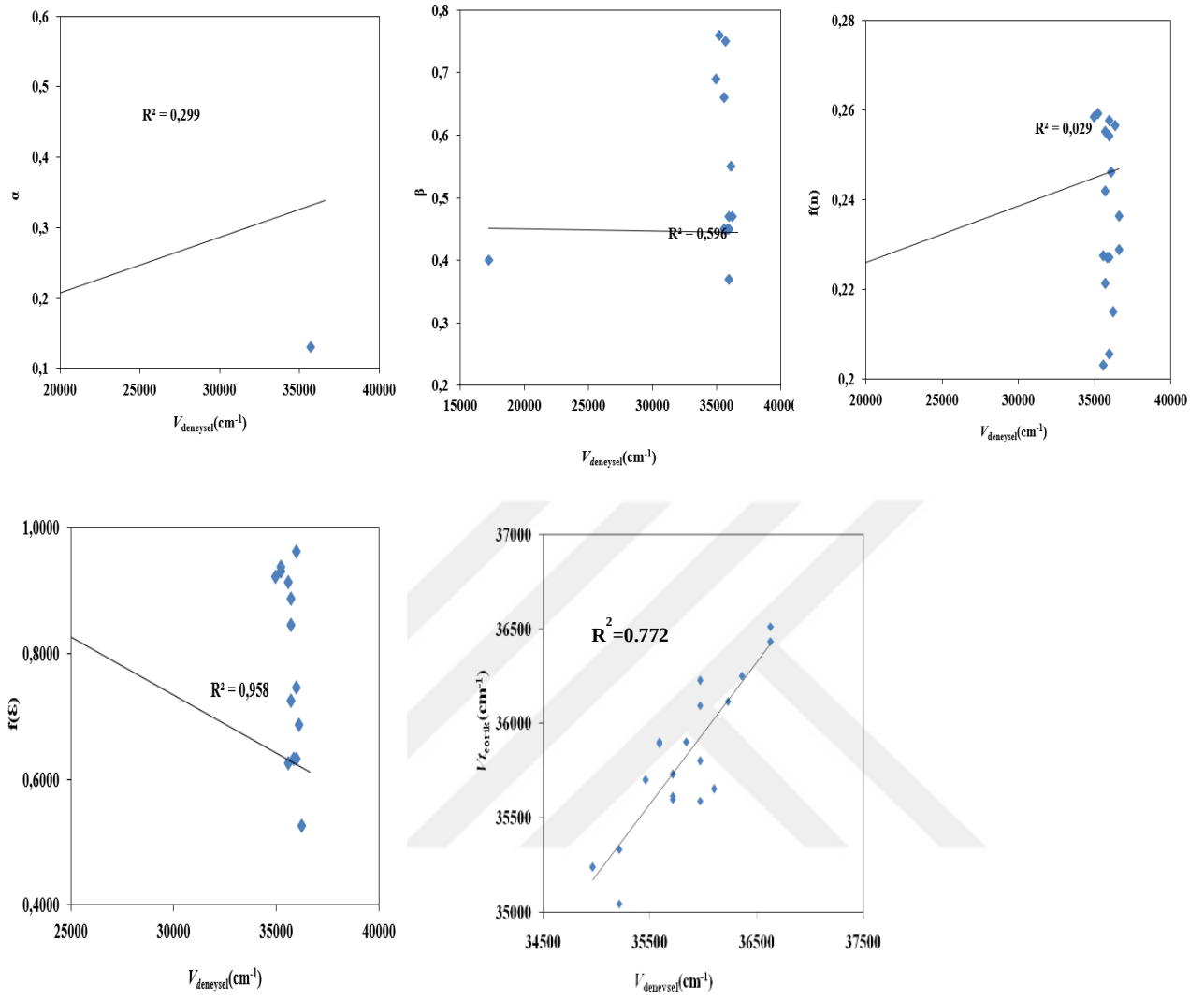
Şekil 3.28. 4PB'nin maksimum absorbans elektronik geçiş frekansı ile CAT parametreleri arasındaki korelasyonlar



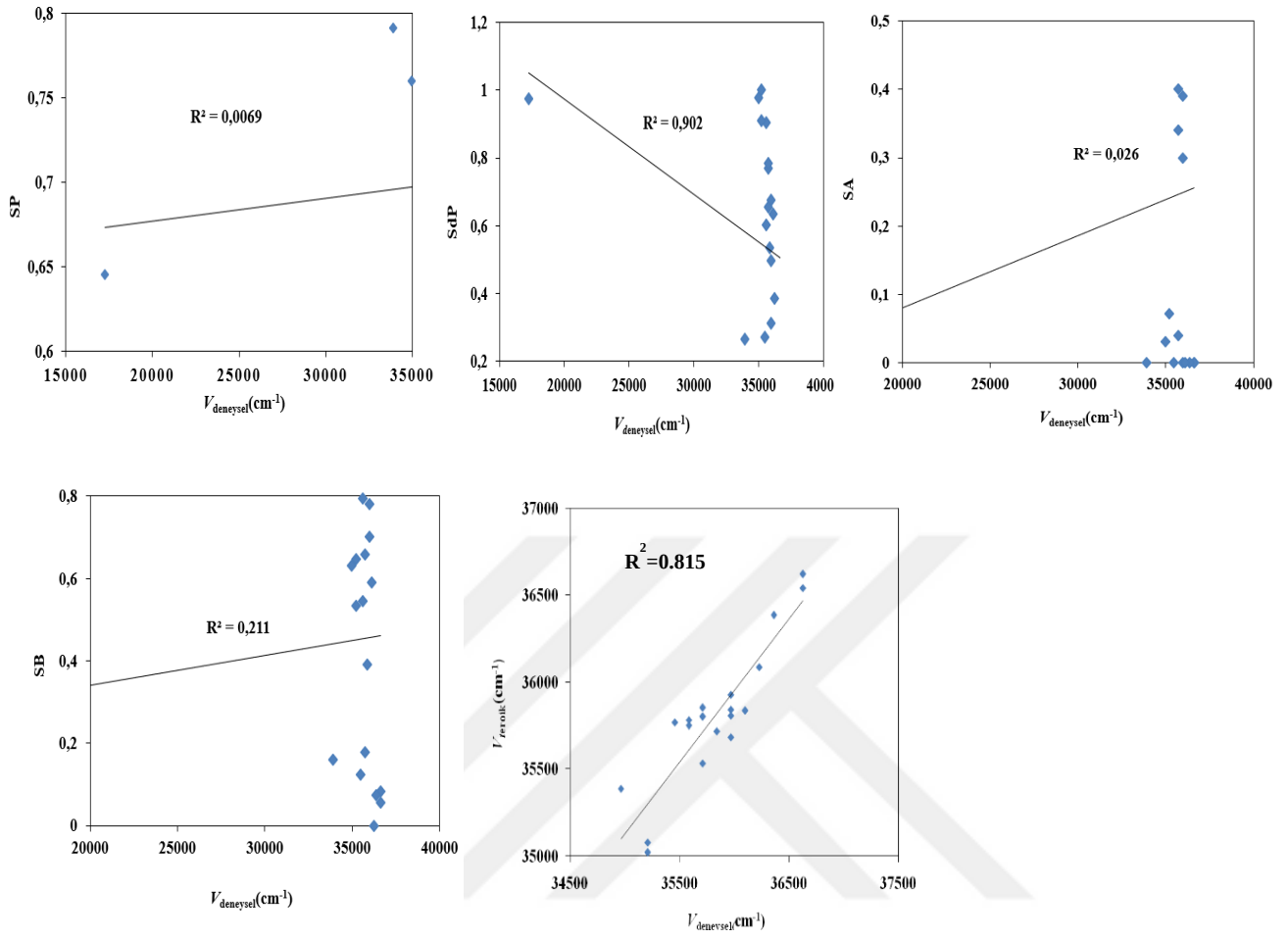
Şekil 3.29. 4PB'nin maksimum absorbans geçiş frekansı ile KAT parametreleri arasındaki korelasyonlar



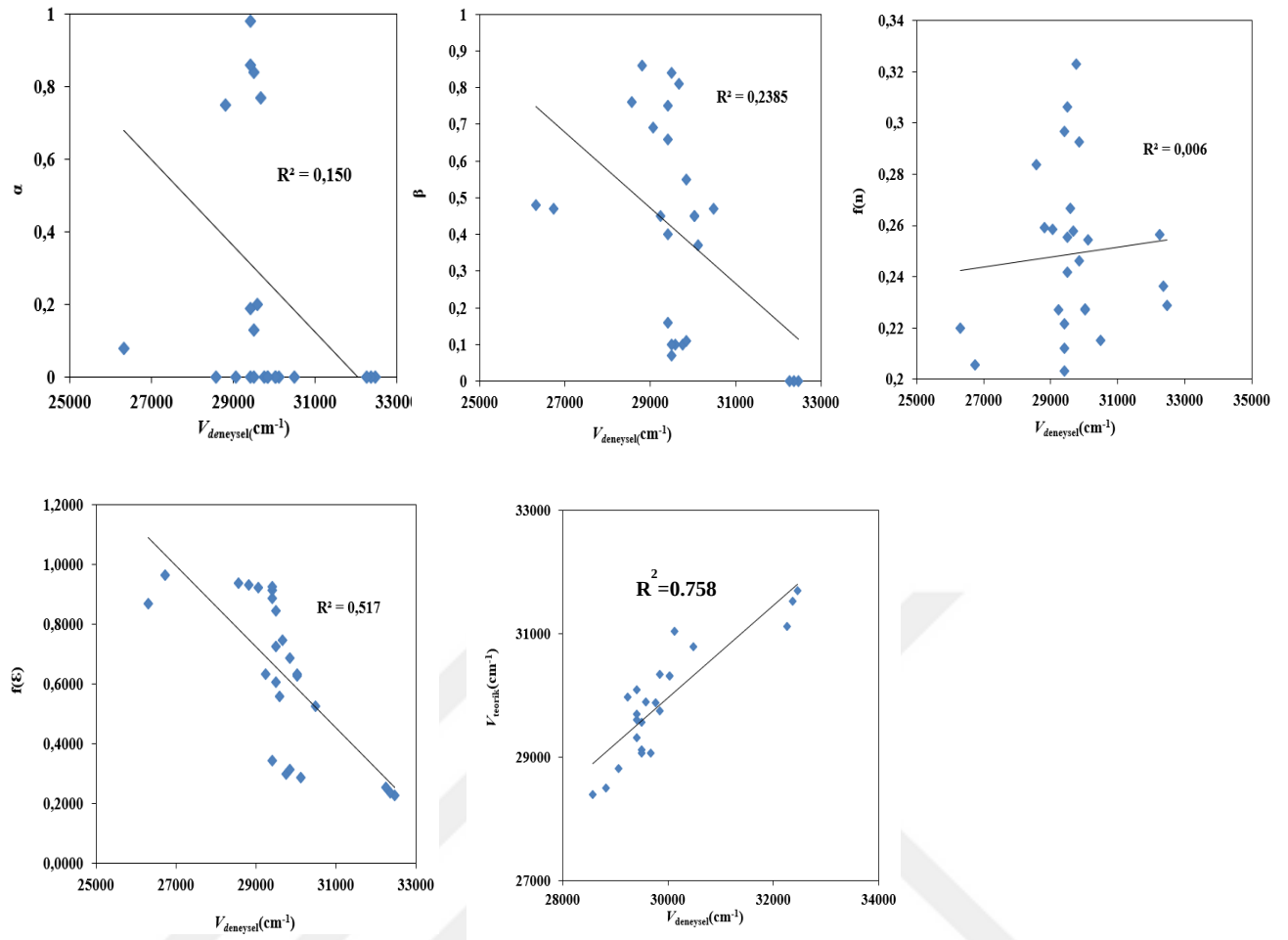
Şekil 3.30. 4PB'nin maksimum floresans elektronik geçiş frekansı ile CAT parametreleri arasındaki korelasyonlar



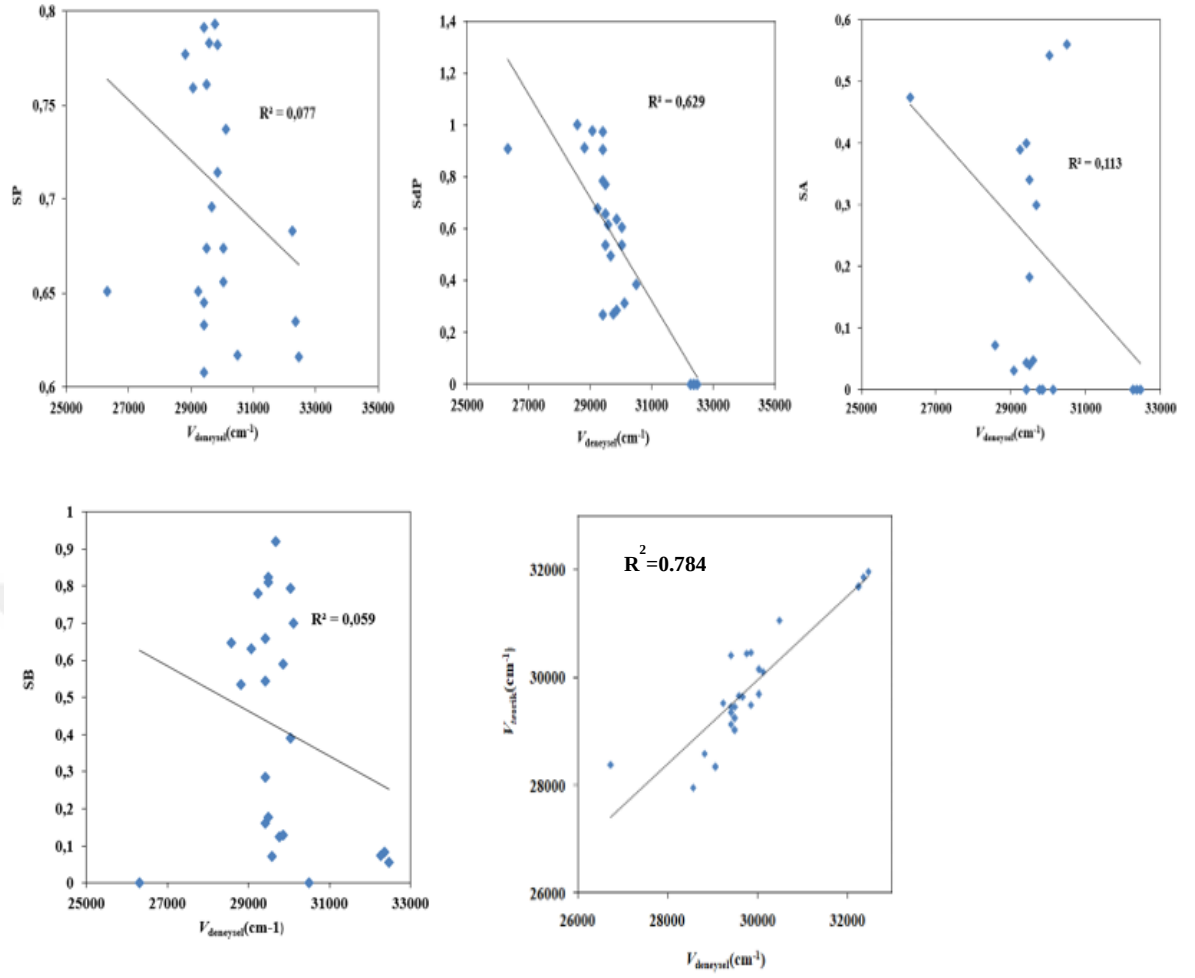
Şekil 3.31. 4HC'nin maksimum absorbans geçiş frekansı ile KAT parametreleri arasındaki korelasyonlar



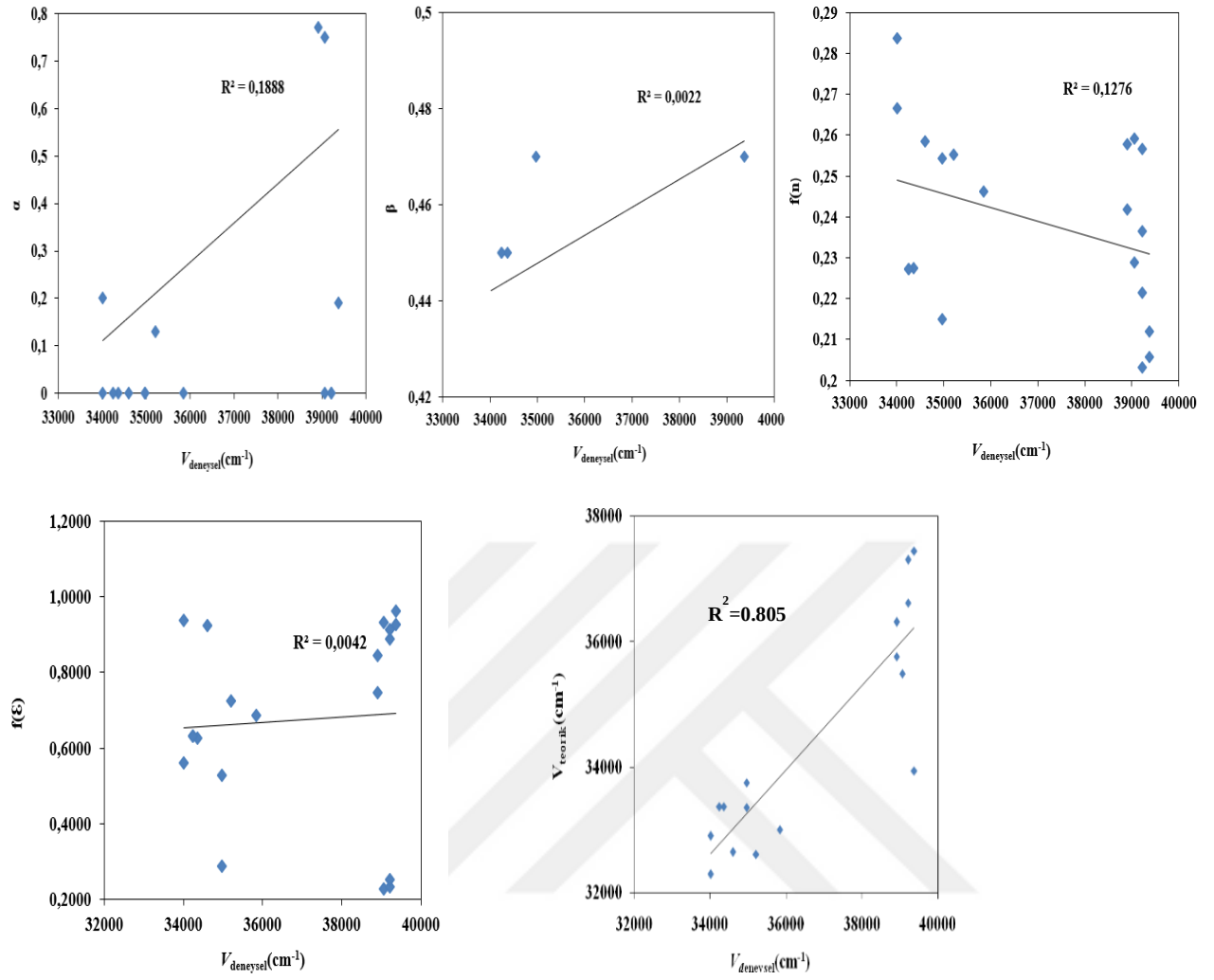
Şekil 3.32. 4HC'nin maksimum absorbans elektronik geçiş frekansı ile CAT parametreleri arasındaki korelasyonlar



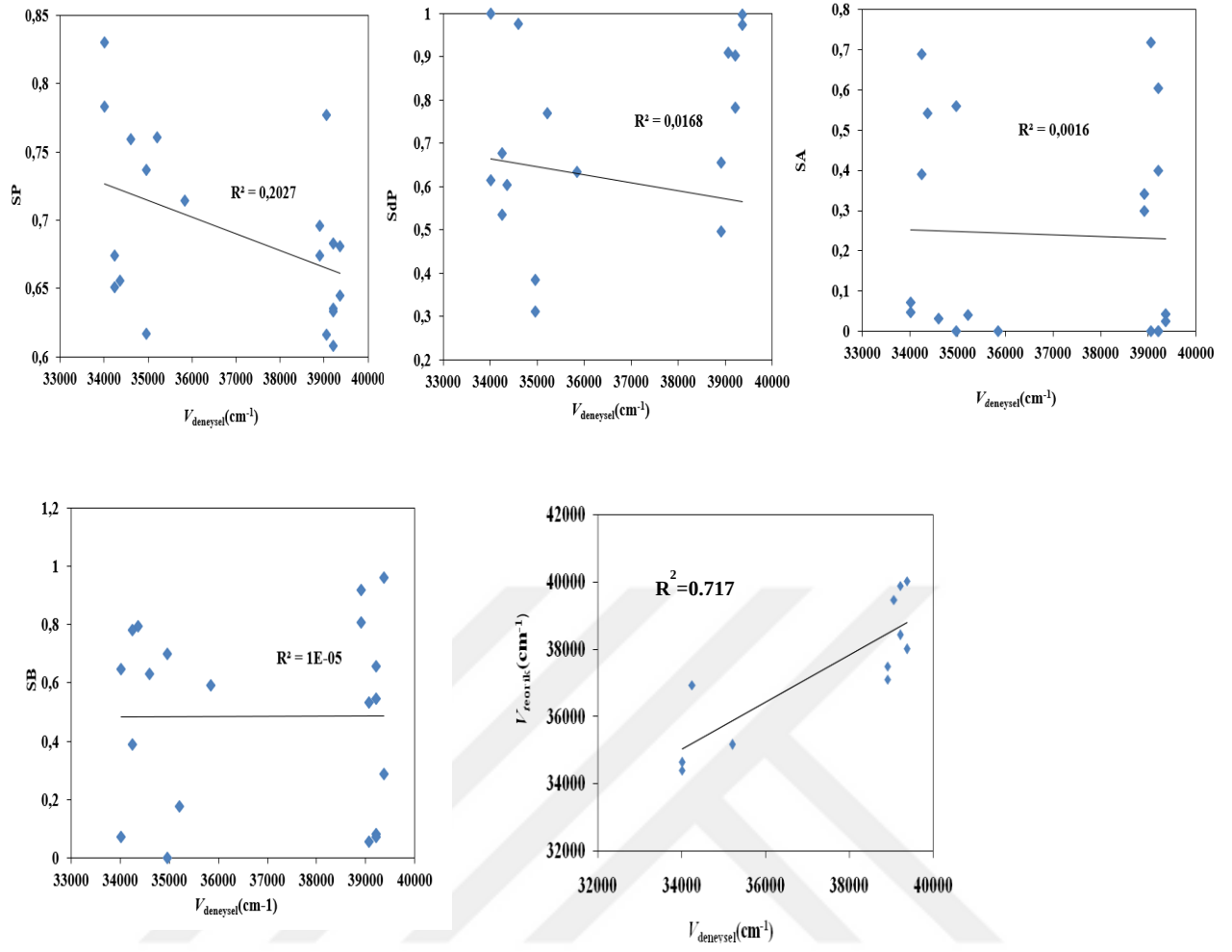
Şekil 3.33. 4HC'nin maksimum floresans geçiş frekansı ile KAT parametreleri arasındaki korelasyonlar



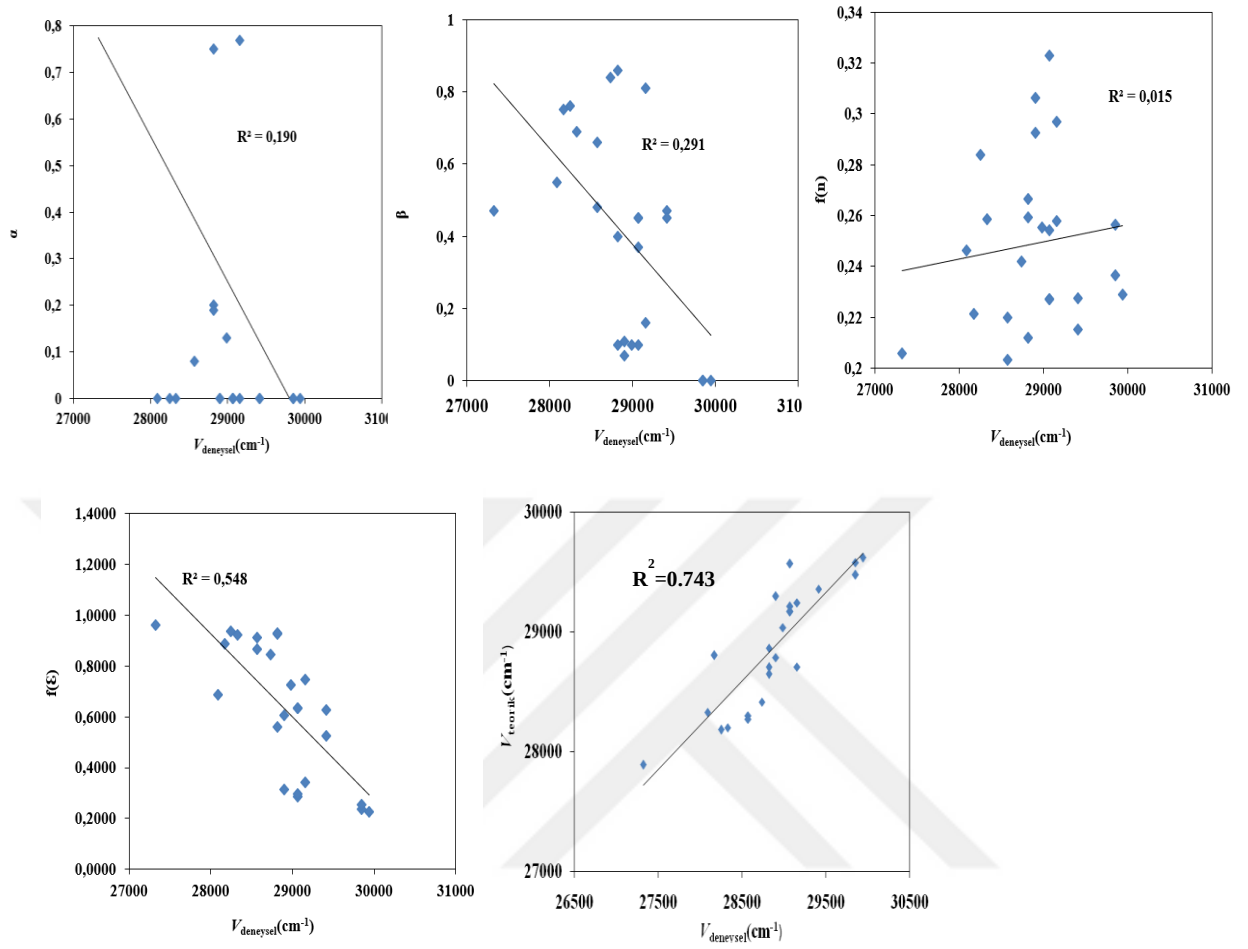
Şekil 3.34. 4HC'nin maksimum floresans elektronik geçiş frekansı ile CAT parametreleri arasındaki korelasyonlar



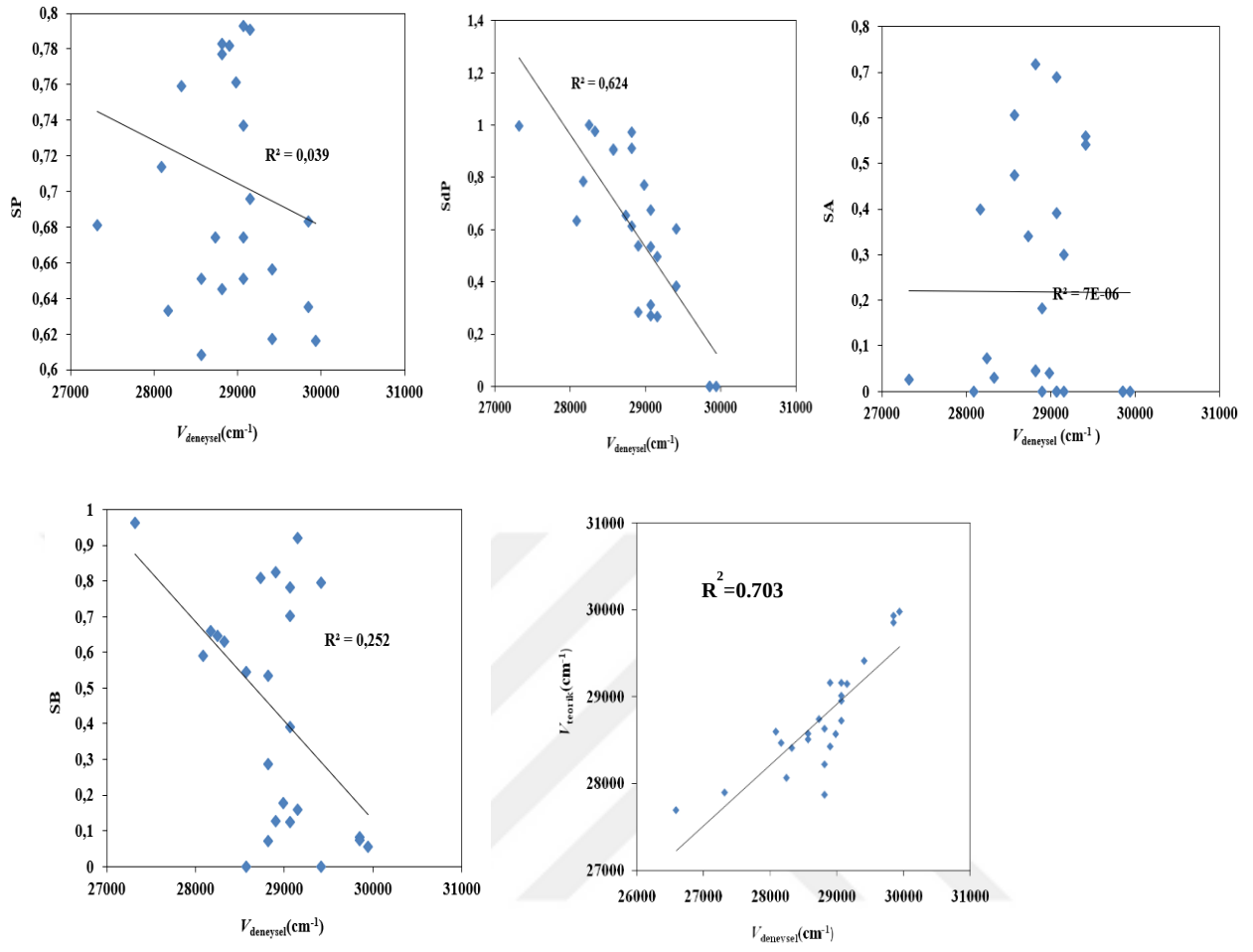
Şekil 3.35. 4TM'nin maksimum absorbans geçiş frekansı ile KAT parametreleri arasındaki korelasyonlar



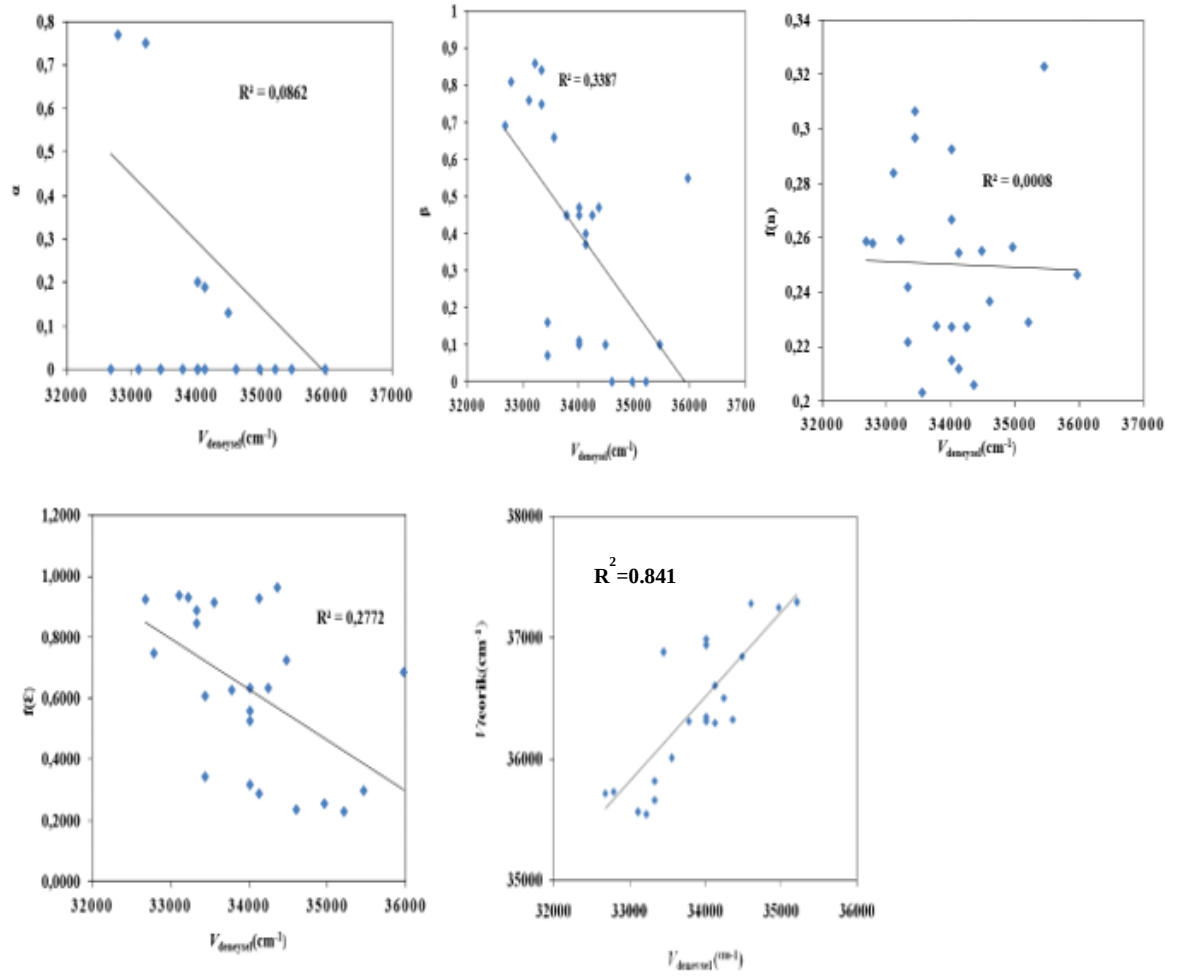
Şekil 3.36. 4TM'nin maksimum absorbans elektronik geçiş frekansı ile CAT parametreleri arasındaki korelasyonlar



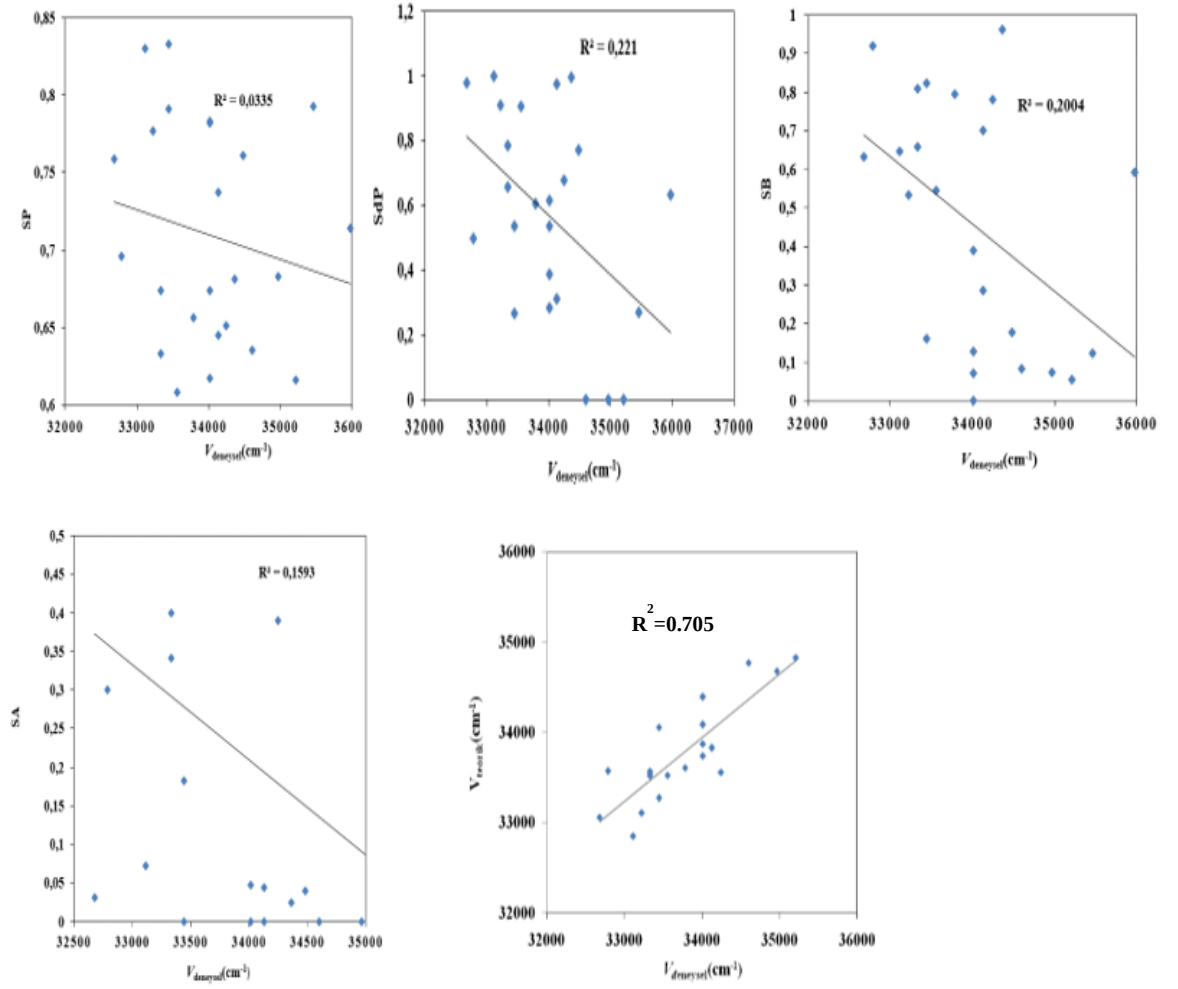
Şekil 3.37. 4TM'nin maksimum floresans geçiş frekansı ile KAT parametreleri arasındaki korelasyonlar



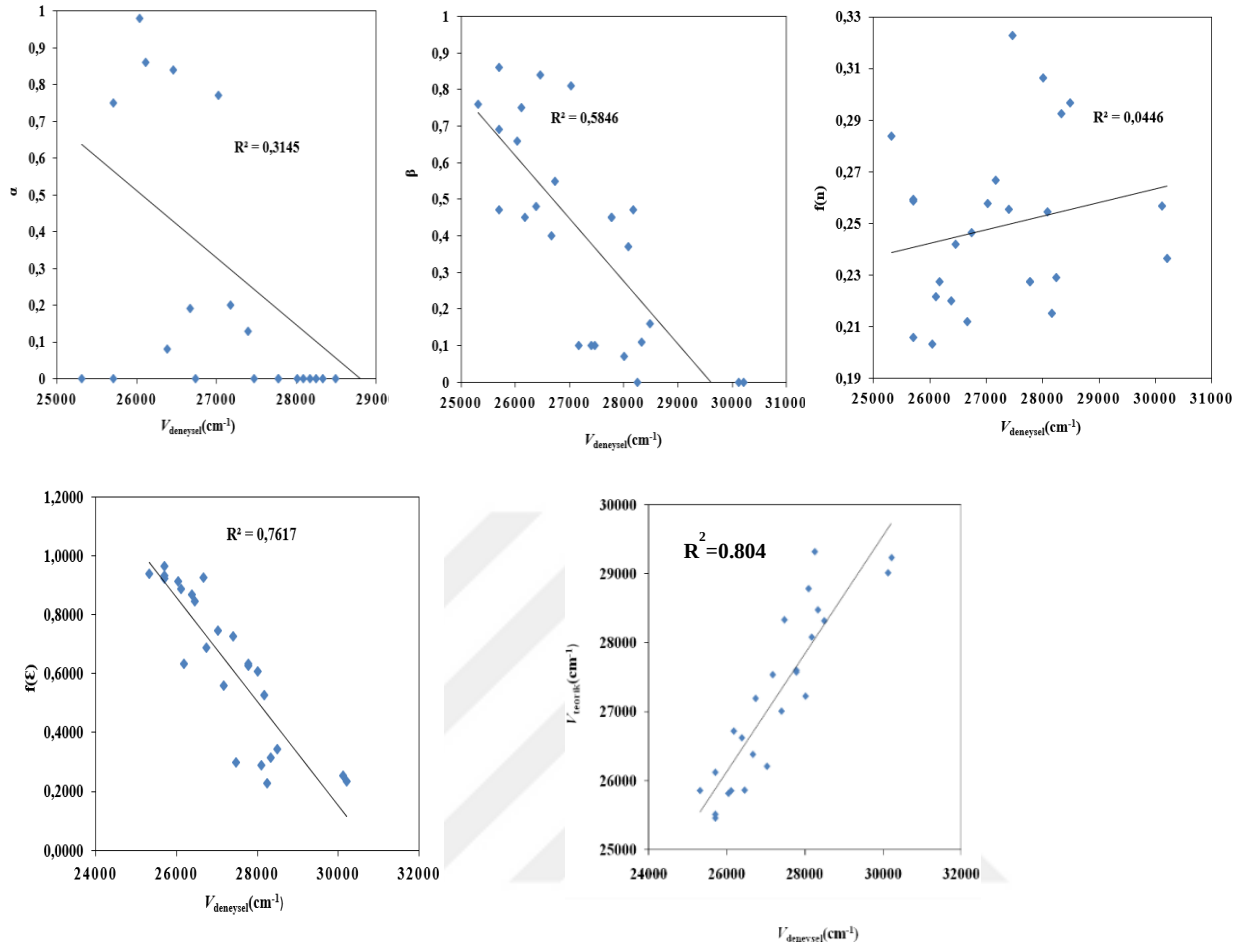
Şekil 3.38. 4TM'nin maksimum floresans elektronik geçiş frekansı ile CAT parametreleri arasındaki korelasyonlar



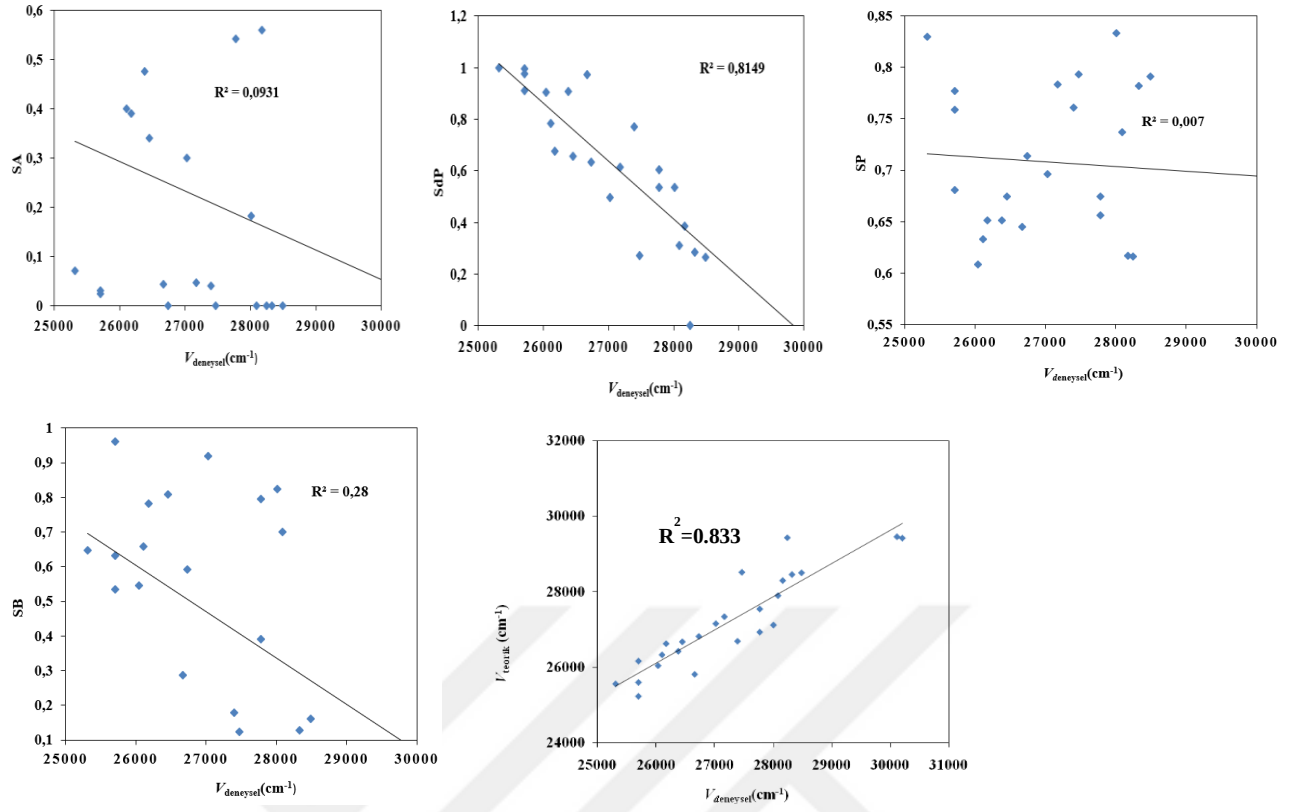
Şekil 3.39. 4H'nin maksimum absorbans geçiş frekansı ile KAT parametreleri arasındaki korelasyonlar



Şekil 3.40. 4H'nin maksimum absorbans elektronik geçiş frekansı ile CAT parametreleri arasındaki korelasyonlar



Şekil 3.41. 4H'nin maksimum floresans geçiş frekansı ile KAT parametreleri arasındaki korelasyonlar



Şekil 3.42. 4H'nin maksimum floresans elektronik geçiş frekansı ile CAT parametreleri arasındaki korelasyonlar

Çizelge 3.9. Araştırılan 4F ve 4TB türevlerinin KAT ve CAT solvatokromizminin parametreleri ve sonuçları

Molekül	C ₀	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	R ²	R	F	P	Kullanılan Çözücü Sayısı
Absorbans Spektrumu										
4F	45110	-38901	4399.24	-2444.54	-380.60	0.704	0.839	8.320	0.001	19
4TB	47402	-41502	-1695.2	2164.28	1177.6	0.723	0.850	7.182	0.004	16
Floresans Spektrumu										
4F	32302	-293.20	-2490.35	-245.17	459.79	0.793	0.890	10.52	0.001	16
4TB	33996	-10541	-2642.51	-427.11	-384.34	0.704	0.839	9.524	0.000	21
Molekül	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	R ²	R	F	P	
Absorbans spektrumu										
4F	54721	-27109	5203.53	-501.82	-2451	0.704	0.839	8.914	0.001	20
4TB	40900	-9962.7	4046.73	2078.95	839.25	0.782	0.884	8.062	0.005	14
Floresans Spektrumu										
4F	29632	1440.2	-5017.70	1385.75	3797	0.779	0.883	9.709	0.001	16
4TB	31775	-1369.5	-2849.20	633.47	66.48	0.733	0.856	11.64	0.000	22

Çizelge 3.10. Araştırılan 4HC ve 4OB türevlerinin KAT ve CAT solvatokromizminin parametreleri ve sonuçları

Molekül	C ₀	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	R ²	R	F	P	Kullanılan Çözücü Sayısı
Absorbans Spektrumu										
4HC	38628	-7809	-1382	-125.17	170.72	0.772	0.878	11.82	0.000	19
4OB	64	-22730	-214.4	634.38	-338.06	0.709	0.842	7.933	0.002	18
Floresans Spktrumu										
4HC	36380	-17308	-3062	351.63	305.225	0.758	0.871	14.09	0.000	23
4OB	34405	-12953	-2785	244.87	-208.47	0.735	0.857	11.76	0.000	22
Molekül	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	R ²	R	F	P	
Absorbans spektrumu										
4HC	39066	-3939	-669	-490	-19.6	0.815	0.903	15.45	0.000	19
4OB	40104	-7175	234.12	837.77	-46.81	0.723	0.850	6.516	0.008	15
Floresans Spektrumu										
4HC	34800	-4500	-2591	107.93	-809.60	0.784	0.885	17.20	0.000	19
4OB	32920	-2997	-1436	-240.21	-723.39	0.739	0.859	11.30	0.000	19

Çizelge 3.11. Araştırılan 4HB ve 4PB türevlerinin KAT ve CAT solvatokromizminin parametreleri ve sonuçları

Molekül	C ₀	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	R ²	R	F	P	Kullanılan Çözücü Sayısı
Absorbans Spektrumu										
4HB1	75033	-11855	-8876.2	-7062.74	-1643.1	0.784	0.866	4.548	0.064	10
4HB2	40299	-23351	-1068.5	2164.28	-383.53	0.762	0.873	10.39	0.004	18
4PB	36351	-6680.8	-1522.5	464.46	-209.11	0.703	0.839	7.705	0.002	18
Floresans Spektrumu										
4HB	31184	-2809.5	-4587.32	1056.95	-184.16	0.793	0.891	13.41	0.000	19
4PB	33564	-12360	-3617.20	-666.62	-336.58	0.805	0.897	20.61	0.000	24
Molekül	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	R ²	R	F	P	
Absorbans spektrumu										
4HB1	78660	-51443	-3565.39	-952.98	-4464.1	0.772	0.879	5.080	0.039	11
4HB2	41355	-10796	-571.62	-261.03	-174.45	0.748	0.865	8.884	0.001	17
4PB	33564	-12360	-3617.2	-666.62	-336.58	0.805	0.897	20.61	0.000	24
Floresans Spektrumu										
4HB	28967	1711.9	-3066.34	-634.03	33.93	0.760	0.872	11.11	0.000	19
4PB	32272	-3376.5	-2744.30	-625.15	-766	0.859	0.927	11.64	0.000	24

Çizelge 3.12. Araştırılan 4TM ve 4H türevlerinin KAT ve CAT solvatokromizminin parametreleri ve sonuçları

Molekül	C ₀	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	R ²	R	F	P	Kullanılan Çözücü Sayısı
Absorbans Spektrumu										
4TM	38434	-20510	1475.59	1305.24	3519.29	0.805	0.897	11.38	0.001	16
4H	37676	-1150.2	-523.29	-1710.7	169.74	0.841	0.917	22.41	0.000	22
Floresans Spektrumu										
4TM	30805	-3711.1	-1464.13	304.16	304.16	0.743	0.862	13.75	0.000	24
4H	31876	-7196.4	-4000.12	-297.78	-765.45	0.804	0.897	20.53	0.000	24
Molekül	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	R ²	R	F	P	
Absorbans spektrumu										
4TM	55016	-24820	-1712.21	-10146.6	4067.65	0.717	0.847	3.803	0.011	11
4H	36362	-2418.7	-1133.35	-53.58	-562.51	0.705	0.840	8.378	0.001	19
Floresans Spektrumu										
4TM	31284	-2045.7	-1685.15	125.64	-316.29	0.703	0.838	11.24	0.000	24
4H	29128	566.47	-3570.89	351.82	-759.65	0.833	0.913	24.97	0.000	24

Doğrusal çözenme enerji ilişkileri KAT ve CAT çözücü parametreleri kullanılarak doğrusal çözücü enerji ilişkileri kullanılması ile aşağıdaki denklemler her bir geçiş için oluşturuldu.

$$\vartheta_{max} = C_0 + C_1 f(\eta) + C_2 f(\epsilon) + C_3 \beta + C_4 \alpha \quad \text{KAT modeli} \quad (2.11)$$

$$\vartheta_{max} = C_5 + C_6 SP + C_7 SdP + C_8 SA + C_9 SB \quad \text{CAT modeli} \quad (2.12)$$

Elektronik absorbans ve floresans geçişleri frekansları kullanılarak türetilen ve çözücü-çözünen etkileşimleri nicel olarak tanımlanmasını sağlayan LSER istatistik modellerinin doğruluğu için R², R, F ve P değerleri kontrol edilmelidir [5-12].

KAT modeline göre C₀ molekülün gaz fazındaki maksimum absorpsiyon değerini temsil eder. LC'lerin dört parametresine ilişkin LSER sonuçları çizelge 3.9-12 'de listelenmiştir. KAT parametrelerinin absorbans spektrumu, LC moleküllerinin maksimum absorbans geçiş frekansına karşı korelasyon grafiklerini göstermektedir ve elde korelasyon sonuçları sırasıyla R²=0.704, R²=0.723, R²=0.784 R²=0.762, R²=0.709, R²=0.772, R²=0.703, R²=0.805 ve R²=0.705 olarak bulunmuştur. Şekil 3.9'de 4F için sıvı kristal sistemindeki elektronik geçiş ve sıvı kristal ile aromatik halkaları arasındaki konjugasyondan doğan elektronik geçişten kaynaklanan $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişlerinde

19 çözücü içerisindeki (Su, metanol, THF, sikloheksan hariç) elektronik indüksiyon polarizasyon katkısı $f(n)$ ve hidrojen bağ akseptör β ile lineer olarak bağlılığı vardır. 4F CAT parametresi; SdP, SP, S, SB ile $V_{deneyse}(cm^{-1})$ arasında herhangi bir uyum bulunamamıştır. İncelenen çözücülere su ve dietil eter hariç tutulmuştur. Şekil 3.13’de 4TB ise, $f(n)$ ile lineer olarak değişimi söz konusudur. Fakat α , β , $f(\epsilon)$ ve $V_{deneyse}(cm^{-1})$ arasında lineer bir değişim söz konusu değildir. Şekil 3.14’te CAT parametresi, 4TB için, $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişine SA çözücü hidrojen bağ akseptörün etkisi az da olsa görülmektedir ve $R^2=0,5291$ olarak hesaplanmıştır. Ancak, çözücü dipolarite SdP ifadesi, SP çözücü polarizabilite ifadesi, SB ise hidrojen bağ donör ile $V_{deneyse}(cm^{-1})$ arasında bir doğrusal bir değişim söz konusu değildir. Şekil 3.17’de 4HB abs1 için, α , β , $f(\epsilon)$ ve $f(n)$ ile $V_{deneyse}(cm^{-1})$ frekansı arasında herhangi bir uyum bulunmamışken 4H abs1 için, $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçiş SB katkısı görülmüştür. 10 çözücü içinde metanol, aseton, etilen glikol dahil edilmemiştir. Şekil 3.19’da SA SdP, SP ile $V_{deneyse}(cm^{-1})$ frekansı arasında bir uyum görülmemiştir (çıkartılan çözücüler; Asetonitril, etilen glikol). 4HB abs2 için α ve dielektrik katkısı $f(\epsilon)$ ile doğrusal olarak uyumlu olduğu görülmüşken. Fakat Şekil 3.18’ de görüldüğü gibi β ve $f(n)$ ile $V_{deneyse}(cm^{-1})$ arasında herhangi bir korelasyon görülmemiştir (Metanol, toluen, DMSO hariç tutulmuştur). 4HB için, $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişine SP çözücü polarizabilite fonksiyonun katkısı daha fazladır ($R^2=0,6517$). Ancak, SB ise hidrojen bağ veya baziklik donör, SA çözücü hidrojen bağ akseptör ya da asidikliği ve çözücü dipolarite SdP ile $V_{deneyse}(cm^{-1})$ arasında herhangi bir uyum gözlenmemiştir.

Şekil 3.23’den söyleyebilirizki 4OB için, $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçiş $f(n)$ ile doğrusal olarak bağlılığı varken α , β , $f(\epsilon)$ ile $V_{deneyse}(cm^{-1})$ frekansı arasında uyumlu bir korelasyon gözlenmemiştir. 4OB için, $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişine SP çözücü polarizabilite, fonksiyonun katkısı daha fazladır ve $R^2=0,6095$ olarak hesaplanmıştır. İncelenen 18 çözücüye sikloheksan, THF, aseton dahil edilmemiştir. Şekil 3.24’te görüldüğü gibi 4OB molekülünde $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçiş SdP, SA ve SB ile $V_{deneyse}(cm^{-1})$ frekansı arasında uyumlu bir korelasyon elde edilmemiştir (n-Heptane, sikloheksan, aseton, DMSO, su hariç).

4PB sıvı kristalinin elektronik polarizabilite $f(n)$ ve dielektrik fonksiyonu $f(\epsilon)$ etkileri ile doğrusal olarak bağlılığı varken α ve β ile $V_{deneyse}(cm^{-1})$ frekans arasında uyumlu bir korelasyon gözlenmemiştir. 4PB’nin maksimum absorbands elektronik geçiş

frekansına karşı CAT parametrelerinin korelasyonu $R^2=0,808$ olarak bulunmuştur. Bu korelasyon için THF, 1,4-dioksan, benzen asetonitril çözücüleri kullanılmamıştır. Şekil 3.28 görüldüğü gibi, 4PB için $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişine SdP ve SB katkısı daha fazladır ve korelasyonları sırasıyla $R^2 = 0,5161$ ve $R^2=2312$ 'dir. Ancak, SP, SA ile $V_{deneyse}(cm^{-1})$ arasında lineer bir değişim söz konusu değildir (çıkartılan çözücüler; 1,4-Dioksan, benzen, toluen, o-ksilen, su). Şekil 3.31'de görüldüğü gibi 4HC için $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişlerinde $f(\epsilon)$, β ve α ile doğrusal olarak bağlılığı vardır. Ancak ve $f(n)$ ile $V_{deneyse}(cm^{-1})$ fonksiyonu arasında doğrusal bir değişim bulunmamıştır (Çıkartılan çözücüler: o-Ksilen, asetonitril). Şekil 3.32'de görüldüğü gibi 4HC için, $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçiş SdP ve SB fonksiyonlarının etkisi daha fazladır ve korelasyon sırasıyla $R^2 = 0,902$ ve $R^2=0,299$ dir. Ancak, SP, SA ile $V_{deneyse}(cm^{-1})$ frekansı arasında herhangi bir korelasyon bulunamamıştır (Dahil edilmeyenler; Asetonitril, o-ksilen). 4TM için $f(n)$ ile lineer olarak bağlıdır. Ancak şekil 3.35'de görüldüğü gibi $f(\epsilon)$ ve β ve α ile $V_{deneyse}(cm^{-1})$ fonksiyonun frekansı ile uyumlu bir korelasyon bulunmamıştır (n-Hekzan, n-heptan, sikloheksan, asedik asit dahil edilmemiştir). Şekil 3.36'da görüldüğü üzere 4TM için, $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişine, SP fonksiyonun katkısı daha fazladır ve korelasyon $R^2 = 0,2027$ dir. Ancak, SdP, SB ve SA ile $V_{deneyse}(cm^{-1})$ frekansı arasında herhangi bir korelasyon bulunamamıştır (çıkartılan çözücüler;1,4-Dioksan, dietil eter, asedik asit, THF, etanol, metanol, DMF, etilen glikol). Şekil 3.41'de görüldüğü gibi 4H sıvı kristalinin, $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişine $f(\epsilon)$ ve β ile doğrusal olarak bağlılığı vardır. 4H molekülünde elektronik polarizabilite $f(n)$ ve hidrojen bağ donör α ile $V_{deneyse}(cm^{-1})$ fonksiyonu arasında uyumlu bir korelasyon tespit edilmemiştir (Benzen, THF dahil edilememiştir).

İncelenen LCs'lerin elektronik geçişleri için KAT ve CAT solvatokromizmde türetilen solvatokromizm katsayıları kullanılarak elde edilen LSER modeli çizelge 3.9-12'de listelenmiştir. C katsayıları, çözücü parametrelerinin toplam spektral kaymaya katkılarını verir. LC molekülleri için C_1 negatif olduğundan 8 molekül içinde maksimum absorbands bandında batokromik kayma gözlenmiştir. 4F ve 4H molekülleri için, $|C_2| > |C_1|$ değeri incelenen $\pi-\pi^*$ elektronik geçişte yönelmiş indüksiyon etkileşiminin kuvvetlerinin ($f(\epsilon)$), dispersiyon-polarizasyon katkısının $f(n)$ 'nin katkısında büyüklüğünün sonucudur. 4TM molekülü için $|C_4|$ 'ün $|C_3|$ 'den daha büyük olduğu gerçeği ortamın H-bağı yapmamanın, yapmaya göre daha istekli olduğunu gösterir. Diğer sıvı kristal molekülleri için, $|C_1| > |C_2|$ sonucu maksimum absorbands

bandında dispersiyon-polarizasyon etkileşimleri katkısının daha büyük olduğunu göstermektedir. Batokromik etki dispersiyon-polarizasyon etkisi ile meydana gelmiştir. 4TB, 4HBabs1, 4HBabs2, 4OB, 4PB, 4HC ve 4H için $|C_3| > |C_4|$ elde edilmiştir. Bu durum elektronik geçiş sırasında ortamın H-bağının bağ yapma isteğinin, yapmamaya göre daha büyük olduğunu ifade eder.

Tüm bu bileşiklerde meydana gelen elektronik geçiş absorbands spektrumu, CAT parametresine göre (Çizelge 3.9-12); $|C_5|$ gaz fazında maksimum soğurma değeri sırasıyla 54721, 40900, 78660, 41355, 40104, 36245, 39066, 36245, 55016 ve 36362 olarak hesaplanmıştır. C_6 katsayıları negatif (-) olup 8 molekülde de batokromik etkiyi gösterir. Tüm bu bileşiklerdeki $\pi-\pi^*$ elektronik geçiş absorbands spektrumu, $|C_6| > |C_7|$ olduğundan dolayı çözücü polarite etkisinden büyük olduğunu ancak 4PB için aynı durum söz konusu değildir. 4TB, 4HBabs2, 4OB, 4HC ve 4TM'de $|C_8|$ 'nin $|C_9|$ 'dan daha büyük değeri, çalışılan çözücülerde $\pi-\pi^*$ elektronik geçişinde hidrojen bağı alıcı katkısının daha büyük olduğunu gösterir. Ayrıca 4HC ve 4OB'de C_8 'in pozitif değeri molekülündeki pozitif solvatokromizmi gösterir. 4F, 4HB abs1, 4PB ve 4H moleküllerinde $|C_9| > |C_8|$ sonucu ise $\pi-\pi^*$ elektronik geçişinde hidrojen bağında akseptörün katkısının daha fazla olduğunu belirtir.

İncelenen sıvı kristallerin maksimum floresans geçiş frekansına karşı KAT ve CAT parametreleri hesaplanmıştır [5-12]. Böylece LC molekülleri için solvatokromik metodlar kullanılarak teorik olarak elde edilen dalga sayısı ve deneysel olarak elde edilen dalga sayıları korelasyonu sırasıyla $R^2=0,793$, $R^2=0,704$, $R^2=0,793$, $R^2=0,735$, $R^2=0,758$, $R^2=0,805$, $R^2=0,743$ ve $R^2=0,804$ elde edilmiştir. LC molekülleri için C_1 'in katsayısı negatif değer aldığından floresans bandında batokromik kayma gözlenmiştir. Benzonitril sıvı kristallerinde gözlenen floresans elektronik geçişi için Catalan parametreleri için oluşturulan istatistik modeller çizelge 3.9-12 görülmektedir. $R^2=0,779$, $R^2=0,733$, $R^2=0,760$, $R^2=0,739$, $R^2=0,815$, $R^2=0,859$, $R^2=0,703$ ve $R^2=0,833$ olarak elde edilmiştir. Şekil 3.11'de 4F için, sıvı kristal sistemindeki floresans geçiş için $f(\epsilon)$, α , β ve $f(n)$ ile $V_{deneyse}(cm^{-1})$ fonksiyonuna lineer olarak bağlı değildir (Toluen, o-ksilen, dietil eter, 1-oktanol, 1-butanol, aseton, metanol, asetonitril dahil edilmemiştir). Şekil 3.12'de görüldüğü gibi 4F'nin, floresans geçişinde SP, SdP SA ve SB ile $V_{deneyse}(cm^{-1})$ arasında herhangi bir korelasyon elde edilmemiştir (Çıkartılan çözücüler; Dietil eter, kloroform, THF, asetonitril yok). Şekil 3.15'de görüldüğü gibi 4TB için $f(\epsilon)$ 'fonksiyonuna doğrusal olarak bağlılığı vardır ve $R^2=0,4571$ olarak hesaplanmıştır. Fakat α , β ve $f(n)$ ile

$V_{deneysel}(cm^{-1})$ fonksiyonu ile doğrusal bir değişim söz konusu değildir (Toluen, DCM, asetonitril yok). Aynı zamanda, şekil 3.16'da 4TB için, SB fonksiyonu ile $V_{deneysel}(cm^{-1})$ olan korelasyon $R^2=0,1494$ olduğundan az da olsa linner bir değişim söz konusudur. Ancak SP fonksiyonu, SdP, SA ile $V_{deneysel}(cm^{-1})$ arasında herhangi bir korelasyon bulunamamıştır (Benzen, asetonitril, aseton dahil edilmemiştir). Şekil 3.21'de 4HB için, floresans geçişi $f(\epsilon)$ ve β doğrusal olarak bağıllığı vardır ($R^2=0,4092$ ve $R^2=0,1995$). Fakat 4HB için, (α) ve $f(n)$ ile $V_{deneysel}(cm^{-1})$ lineer bir değişim söz konusu değildir. İncelenen çözücüler içerisinde (n-Hekzan, kloroform, THF, DCM dahil edilmemiştir). Ayrıca 4HB için (Şekil 3.22), SdP ile $V_{deneysel}(cm^{-1})$ korelasyona katkısının büyük olduğu ve SB ise az da olsa bir $V_{deneysel}(cm^{-1})$ bir korelasyon görülmüştür ($R^2=0,6256$ ve $R^2=0,2016$). Ancak SP, SA ile $V_{deneysel}(cm^{-1})$ arasında herhangi bir korelasyon bulunamamıştır (n-Hekzan, kloroform, metanol ve DCM yok). Şekil 3.25'te 4OB için, $f(\epsilon)$ ve β lineer olarak bağıllığı vardır ($R^2=0,5077$ ve $R^2=0,4232$). Ancak 4OB için, α ve $f(n)$ ile $V_{deneysel}(cm^{-1})$ fonksiyonu ile bir doğrusal bir ilişki elde edilmemiştir (Kloroform dahil edilmemiştir). Şekil 3.26'da 4OB için, SdP ve SB ile az da olsa bir korelasyon görülmüştür ($R^2=0,5122$ ve $R^2=0,3822$). Ancak SP ve SA ile $V_{deneysel}(cm^{-1})$ fonksiyonu ile korelasyon elde edilememiştir (o-Ksilen ve su yok). 4PB için floresans geçişinde $f(\epsilon)$, β ve α lineer olarak bağıllığı vardır ($R^2=0,764$ $R^2=0,562$ ve $R^2=0,277$). Ancak, Şekil 3.29'da görüldüğü gibi 4PB için $f(n)$ ile $V_{deneysel}(cm^{-1})$ fonksiyonu ile doğrusal bir değişim tespit edilmemiştir (Kloroform dahil edilmemiştir). Şekil 3.30'da görüldüğü gibi 4PB için, SdP ve SB ile az da olsa bir korelasyon gözlemlenmiştir ($R^2=0,819$ ve $R^2=0,368$). Fakat SP ve SA çözücü hidrojen ile $V_{deneysel}(cm^{-1})$ fonksiyonun doğrusal değişimi tespit edilmemiştir (1,4-Dioksan, benzen, tolue, o-ksilen ve su dahil edilmemiştir). Şekil 3.33'de 4HC için floresans geçişleri $f(\epsilon)$, ile doğrusal olarak bağlı olduğu görülmüştür. Fakat $f(n)$, β ve α ile $V_{deneysel}(cm^{-1})$ fonksiyonu arasında bir ilişki bulunamamıştır (Aseton, su dahil edilmemiştir). 4HC için, SdP çözücü dipolarite fonksiyonun katkısı daha fazladır ($R^2 =0,629$) (Şekil 3.34). Ancak, SA, SB ve SP ile $V_{deneysel}(cm^{-1})$ arasında herhangi doğrusal bir ilişki elde edilmemiştir (THF, DCM, asetonitril yok). Şekil 3.37 'de 4TM için, $f(\epsilon)$ ile $V_{deneysel}(cm^{-1})$ arasında az da doğrusal bir değişim söz konusudur ($R^2 =0,517$). Ancak, α , β ve $f(n)$ ile $V_{deneysel}(cm^{-1})$ fonksiyonu arasında doğrusal bir değişim gözlenmemiştir (Su dahil edilmemiştir). Ayrıca 4TM için (Şekil 3.38), SdP çözücü dipolarite fonksiyonun katkısı daha fazladır ($R^2 =0,624$). Ancak, SA, SB ve SP ile $V_{deneysel}(cm^{-1})$ frekans ile uyumlu olmadığı görülmüştür (DCM dahil edilmemiştir). Şekil

3.41’de 4H için floresans geçişi dielektrik fonksiyonuna lineer olarak bağlıdır. Polarite indüksiyon $f(\epsilon)$ fonksiyonu ve β ve α ile $V_{\text{deneysel}}(\text{cm}^{-1})$ fonksiyonu ($R^2 = 0,7617$ ve $R^2 = 0,5846$) olarak elde edilmiştir. Ancak, $f(n)$ ile $V_{\text{deneysel}}(\text{cm}^{-1})$ fonksiyonu arasında lineer bir değişim söz konusu değildir. Ayrıca 4H için, $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişi SdP ve SB fonksiyonların katkısı daha fazladır ($R^2 = 0,8149$ ve $R^2 = 0,28$). Fakat, SA ve SP ile $V_{\text{deneysel}}(\text{cm}^{-1})$ arasında uyumlu bir korelasyon gözlenmemiştir.

Çizelge 3.9-12 ’de görüldüğü gibi floresans elektronik geçişlerinde incelenen sıvı kristal molekülleri için C_1 ’in katsayısı negatif olduğu için maksimum floresans bandında batokromik kayma gözlemlendi 4F, 4HB, 4OB ve 4H molekülleri için, $|C_2| > |C_1|$ ’den olması incelenen $\pi-\pi^*$ elektronik geçişte yönelmiş indüksiyon etkileşiminin kuvvetlerinin ($f(\mathcal{E})$), dispersiyon-polarizasyon katkısının $f(n)$ ’nin katkısından daha fazla olduğunu gösterir. 4F, 4PB, 4TM ve 4H molekülleri için $|C_4| > |C_3|$ olması, ortamın H-bağı yapmama isteğinin, yapma isteğinden büyük olduğunu belirtmektedir. 4TB, 4HC, 4TM ve 4PB, molekülleri için, $|C_1| > |C_2|$ olması maksimum floresans bandında dispersiyon-polarizasyon etkileşimleri katkısının daha büyük olduğunu göstermektedir. Batokromik kayma dispersiyon-polarizasyon etkisinden kaynaklı oluşmaktadır. 4TB, 4HB, 4OB ve 4HC için ise $|C_3| > |C_4|$ sonucu ortamın H-bağının bağ yapma isteğini daha etkili olduğunu göstermektedir.

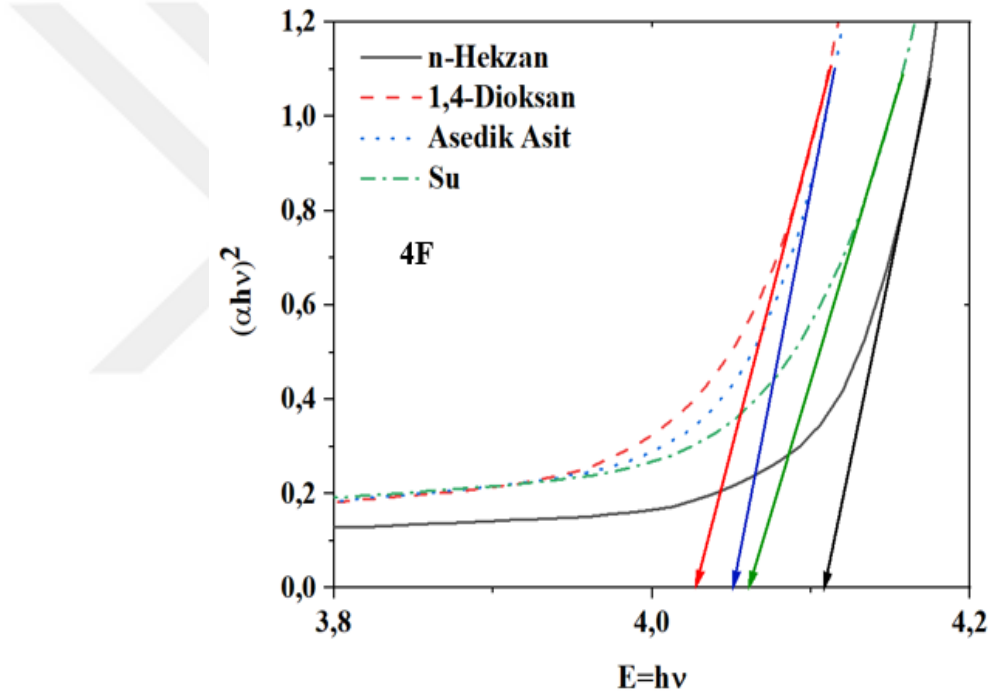
İncelenen benzonitril türevlerinin çizelge 3.9-12’de listelenen floresans spektrumu, CAT parametresine göre $|C_5|$ gaz fazında maksimum emisyon değeri sırasıyla 29632, 31775, 28967, 32920, 34800, 32272, 55016 ve 29128 olarak hesaplanmıştır. 4TB, 4OB, 4HC, 4PB ve 4TM için C_6 katsayıları negatif (-) olup batokromik etkiyi gösterir. Floresans spektrumunda 4F, 4HB ve 4H moleküllerinde C_6 katsayıları pozitif (+) olup hipsokromik etkiye sebep olur. 4OB, 4HC, 4TM ve 4PB’nin floresans spektrumu, $|C_6| > |C_7|$ çözücü polarite etkisinin, çözücü dipolarite etkisinden büyük olduğunu büyük olduğunu ifade eder. 4F, 4HB, 4TB ve 4H ise $|C_7| > |C_6|$ durumu çözücü dipolarite etkisinin çözücü polarite etkisinden daha büyük olduğunu gösterir. 4TB, 4HB ve 4PB’de $|C_8| > |C_9|$ sonucu çalışılan $\pi-\pi^*$ elektronik geçişinde hidrojen bağı donörün katkısının büyüklüğünü gösterir. 4F, 4TB, 4OB, 4HC, 4TM ve 4H ’de C_8 ’in pozitif değeri moleküllerde pozitif solvatokromizmi gösterir. 4F, 4OB, 4HC, 4TM ve 4H moleküllerinde $|C_9| > |C_8|$ sonucu ise incelenen çözücülerde $\pi-\pi^*$ elektronik geçişte hidrojen bağı akseptör katkısının büyüklüğünü göstermektedir.

3.2. Optik Parametreler

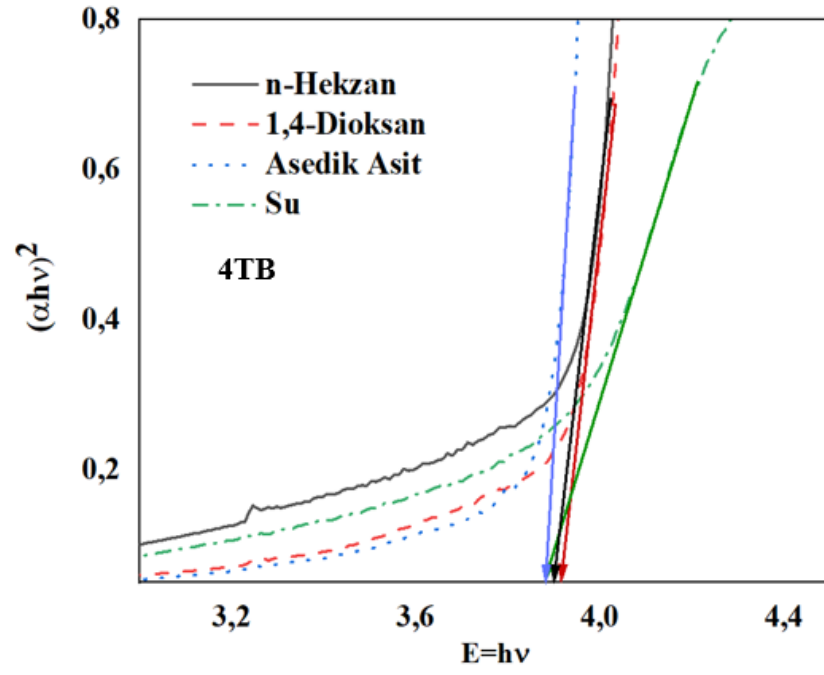
LC moleküllerinin deneysel yasak aenerji aralığı Tauc yöntemi ile hesaplanmıştır. Tauc yöntemi deneysel olarak $(\alpha h\nu)^2$ 'ye karşı $E=h\nu$ [20,21].

Denklem (2.6-10) kullanılarak, kırılma indisi ve E_g arasındaki ilişki Moss, Ravindra, Hervé-Vandamme, Kumar-Singh ve Reddy ilişkileri kullanılarak hesaplanmıştır [13-21].

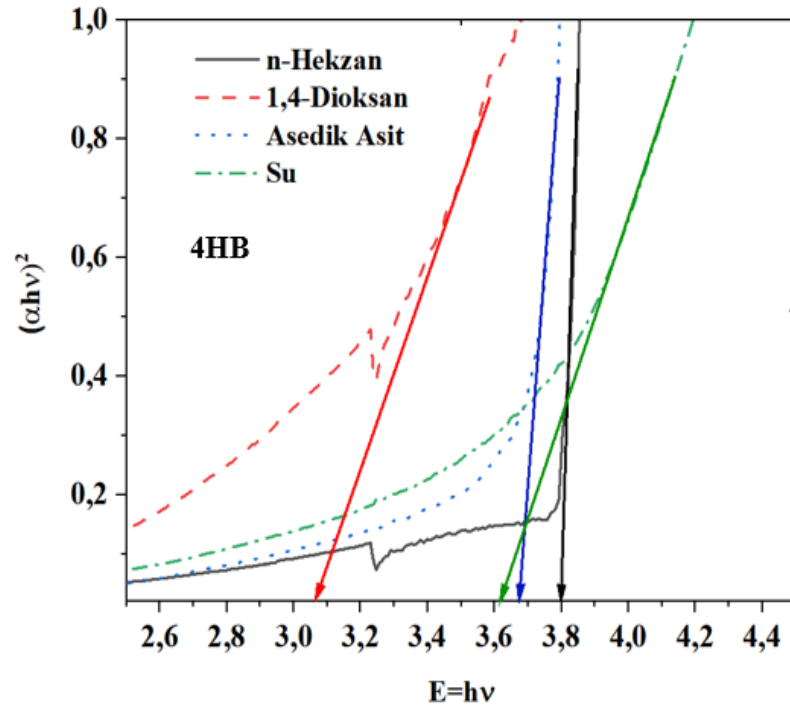
Şekil 3.43-50'de sıvı kristallerin sırası ile $E=h\nu$ 'ye karşı, $(\alpha h\nu)^2$ grafikleri verilmiştir. Şekil 3.43-50'de her bir sıvı kristal bileşiği için, polar olmayan çözücü n-hekzan ve polar aprotik çözücü olan 1,4-Dioksan, Asedik Asit ve su çözücülerinde $E=h\nu$ 'ye karşı, $(\alpha h\nu)^2$ grafikleri çizilmiştir.



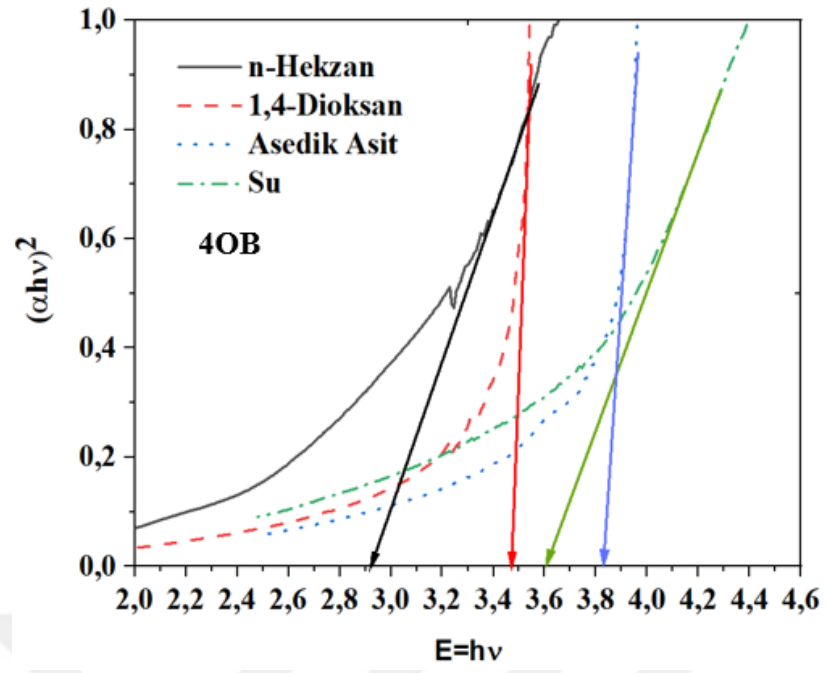
Şekil 3.43. 4F için $E=h\nu$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^2$ grafiği



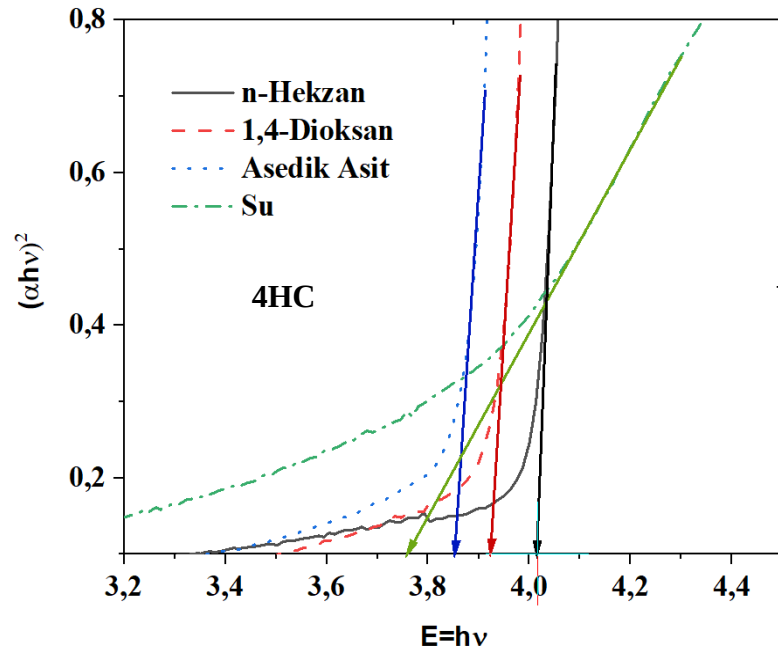
Şekil 3.44. 4TB için $E=h\nu$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^2$ grafiği



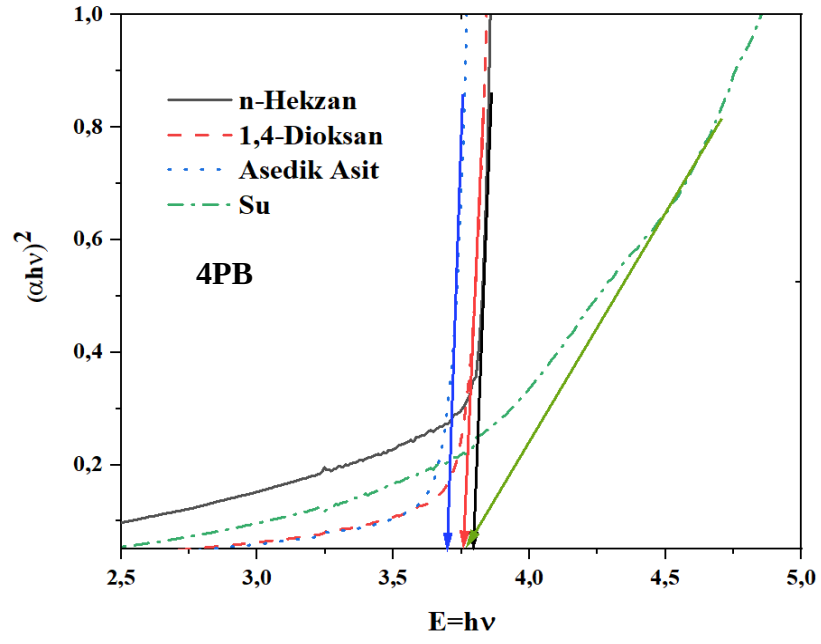
Şekil 3.45. 4HB için $E=h\nu$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^2$ grafiği



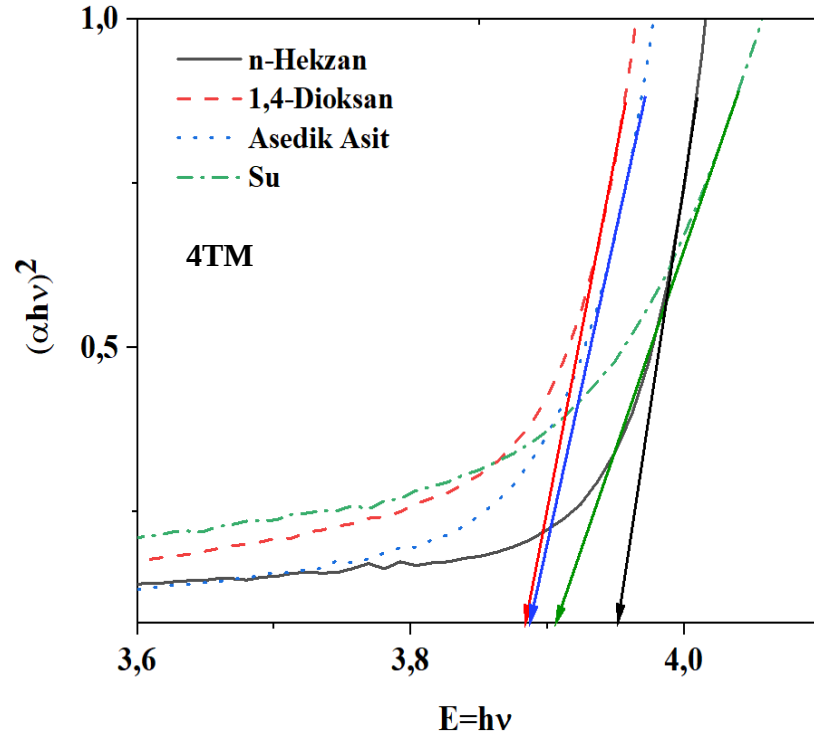
Şekil 3.46. 4OB için $E=h\nu$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^2$ grafiği



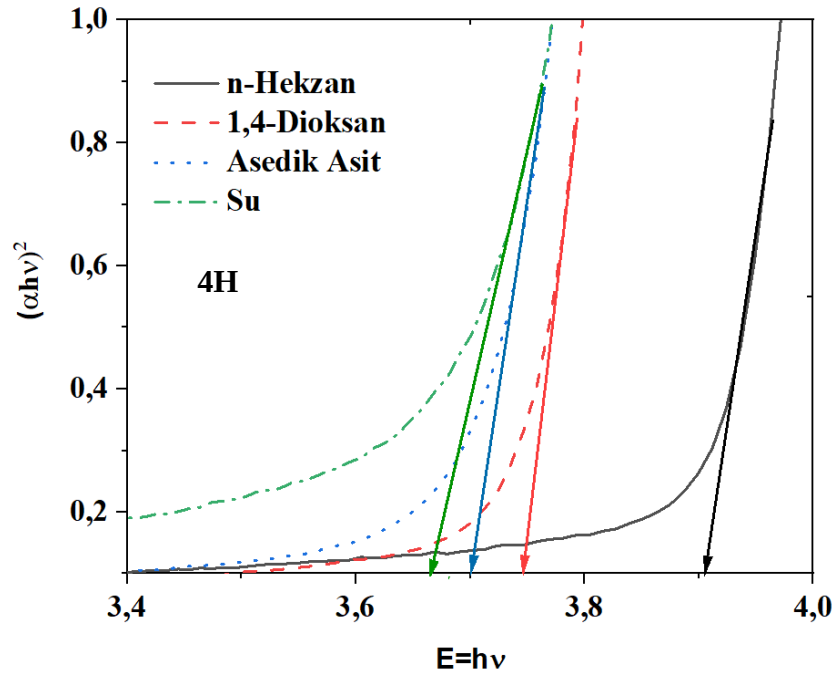
Şekil 3.47. 4HC için $E=h\nu$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^2$ grafiği



Şekil 3.48. 4PB için $E=h\nu$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^2$ grafiği



Şekil 3.49. 4TM için $E=h\nu$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^2$ grafiği

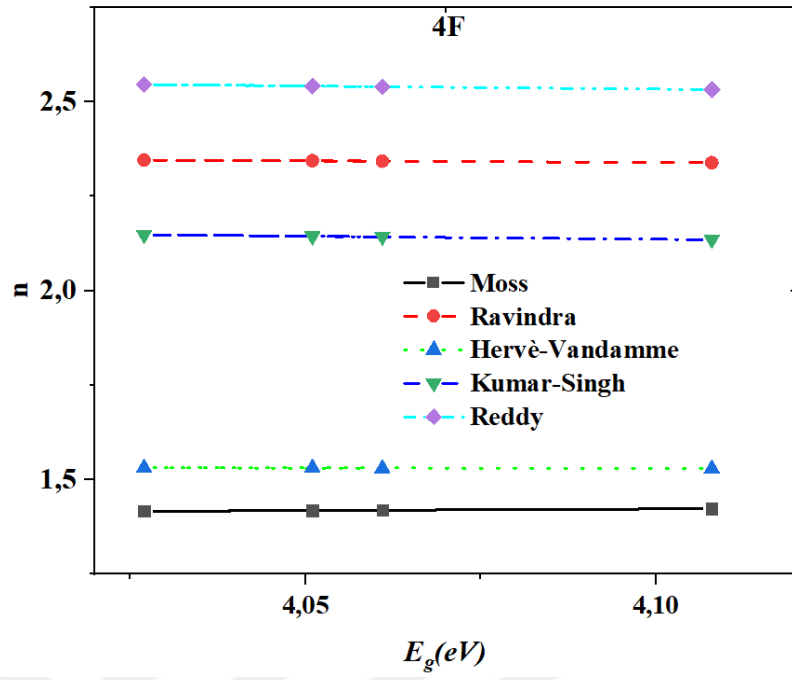


Şekil 3.50. 4H için $E=h\nu$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^2$ grafiği

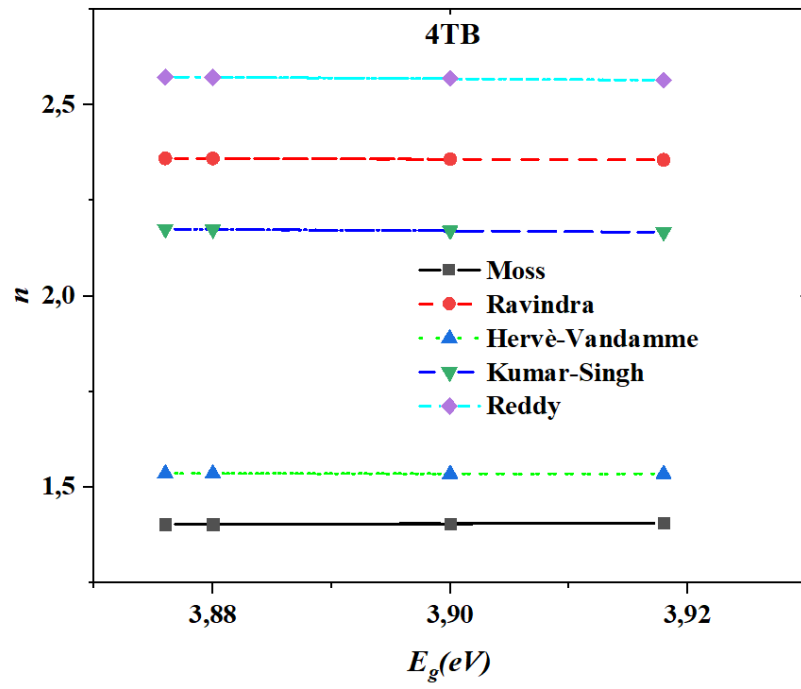
İncelenen sıvı kristal bileşiklerin deneysel kırılma indisi değerleri, n-hekzan, asedik asit, su ve 1,4-dioksan çözücülerinde hesaplanmıştır. Bulunan kırılma indisi değerleri çizelge 3.13'de listelenmiştir. Çizelgede görüldüğü gibi verilen bileşiklerin yasak enerji aralığının çözücüye bağlı olarak değiştiği söylenebilir. Analiz edilen çözücülere göre en yüksek E_g değeri 4F molekülünde n-hekzan çözücüsünde olduğu görülmüştür. İncelenen bileşiklerinin yasak enerji aralığı polar olmayan çözücülerde diğer çözücülere göre daha büyüktür. Polar çözücülerin yasak enerji aralığı değerlerini azalttığını söyleyebiliriz.

Çizelge 3.13. İncelenen bileşiklerin Moss, Ravindra, Herve-Vandamme, Kumar, Singh ve Reddy ilişkilerine göre bazı optik ve elektronik özellikler, yasak enerji aralığı ve kırılma indisi

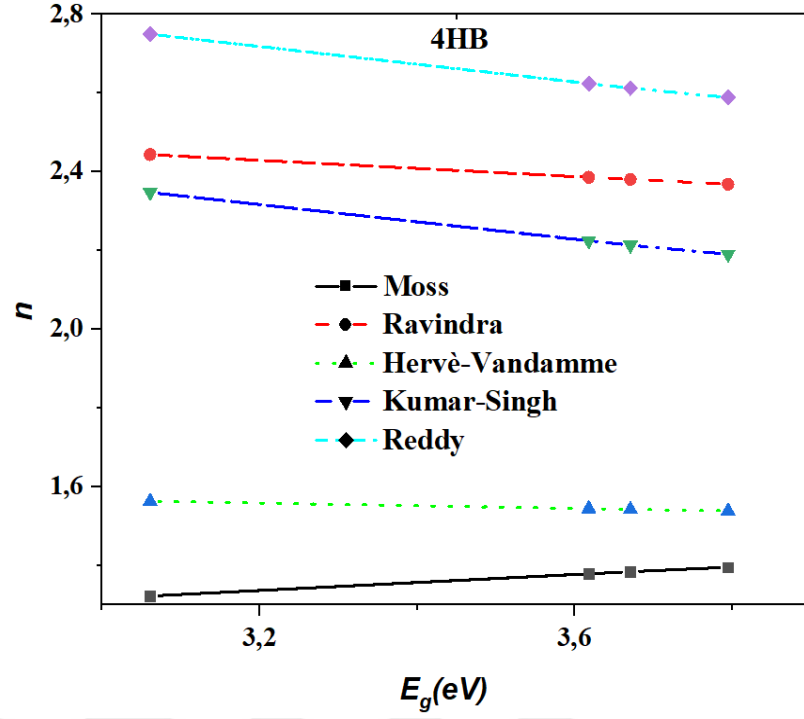
Çözücü	E _g (eV)	Moss	Ravindra	Hervè- Vandamme	Kumar- Singh	Reddy
4HB						
n-Hekzan	3,795	1,395	2,368	1,538	2,190	2,588
Asedik asit	3,671	1,384	2,380	1,542	2,213	2,612
1,4-Dioksan	3,061	1,322	2,443	1,563	2,347	2,749
Su	3,618	1,379	2,385	1,544	2,224	2,623
4H						
n-Hekzan	3,904	1,405	2,358	1,535	2,170	2,568
Asedik asit	3,700	1,386	2,377	1,541	2,208	2,606
1,4-Dioksan	3,746	1,391	2,372	1,540	2,199	2,597
Su	3,666	1,383	2,380	1,542	2,214	2,613
4OB						
n-Hekzan	2,924	1,307	2,458	1,567	2,382	2,785
Asedik asit	3,834	1,399	2,364	1,537	2,183	2,581
1,4-Dioksan	3,471	1,364	2,399	1,549	2,254	2,653
Su	3,602	1,377	2,386	1,544	2,227	2,626
4HC						
n-Hekzan	4,013	1,415	2,348	1,532	2,151	2,548
Asedik asit	3,855	1,401	2,362	1,537	2,179	2,577
1,4-Dioksan	3,924	1,407	2,356	1,534	2,166	2,564
Su	3,758	1,392	2,371	1,540	2,197	2,595
4TM						
n-Hekzan	3,952	1,409	2,353	1,534	2,161	2,559
Asedik asit	3,886	1,404	2,359	1,536	2,173	2,571
1,4-Dioksan	3,883	1,403	2,359	1,536	2,174	2,572
Su	3,906	1,405	2,357	1,535	2,170	2,568
4TB						
n-Hekzan	3,9	1,405	2,358	1,535	2,171	2,569
Asedik asit	3,876	1,403	2,360	1,536	2,175	2,573
1,4-Dioksan	3,918	1,406	2,356	1,535	2,167	2,565
Su	3,88	1,403	2,360	1,536	2,174	2,572
4PB						
n-Hekzan	3,799	1,396	2,367	1,538	2,189	2,587
Asedik asit	3,695	1,386	2,377	1,541	2,209	2,607
1,4-Dioksan	3,754	1,391	2,372	1,540	2,198	2,596
Su	3,776	1,393	2,369	1,539	2,193	2,592
4F						
n-Hekzan	4,108	1,423	2,339	1,529	2,135	2,532
Asedik asit	4,051	1,418	2,344	1,531	2,144	2,542
1,4-Dioksan	4,027	1,416	2,346	1,531	2,148	2,546
Su	4,061	1,419	2,343	1,530	2,143	2,540



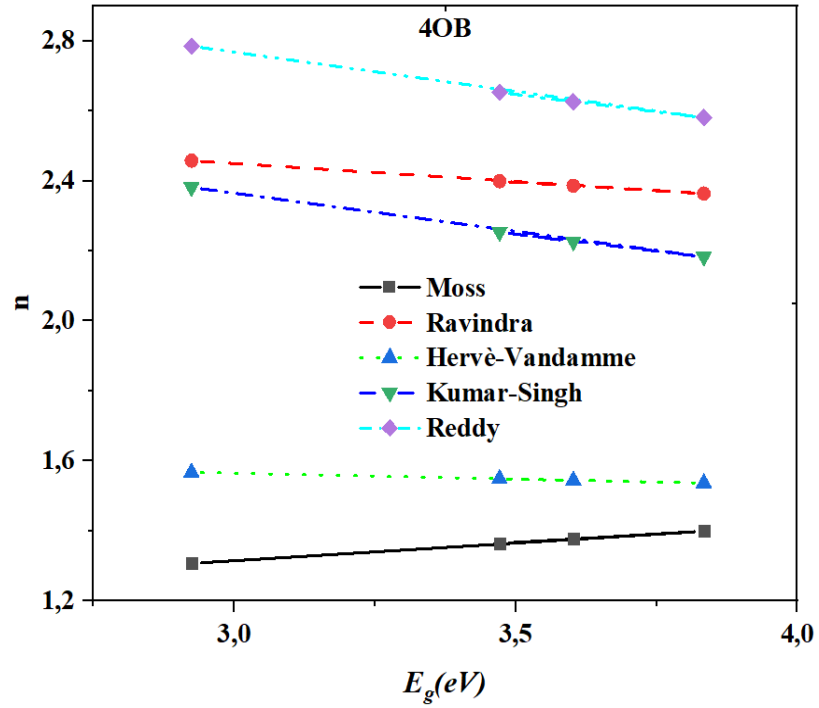
Şekil 3.51. 4F'nin kırılma indisi ile optik yasak enerji aralığı arasındaki ilişki



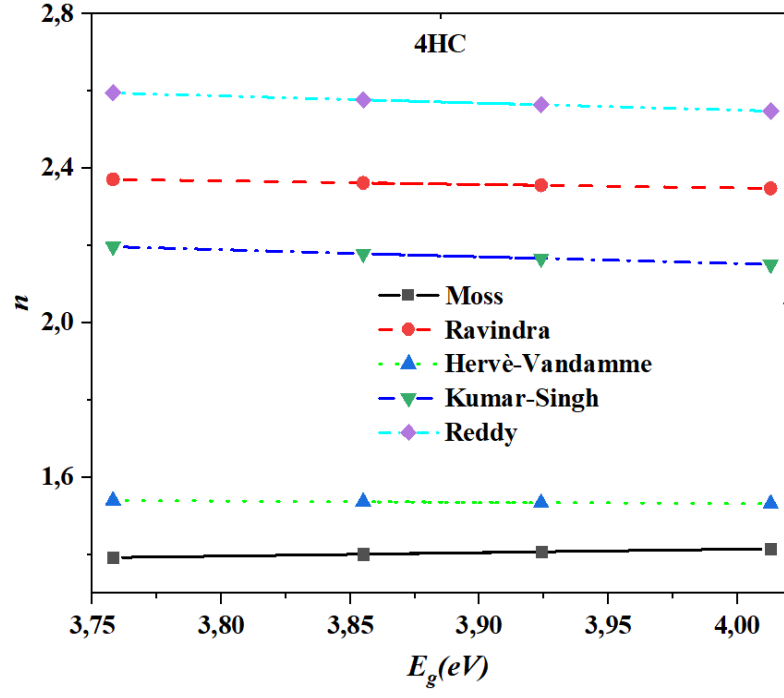
Şekil 3.52. 4TB'nin kırılma indisi ile optik yasak enerji aralığı arasındaki ilişki



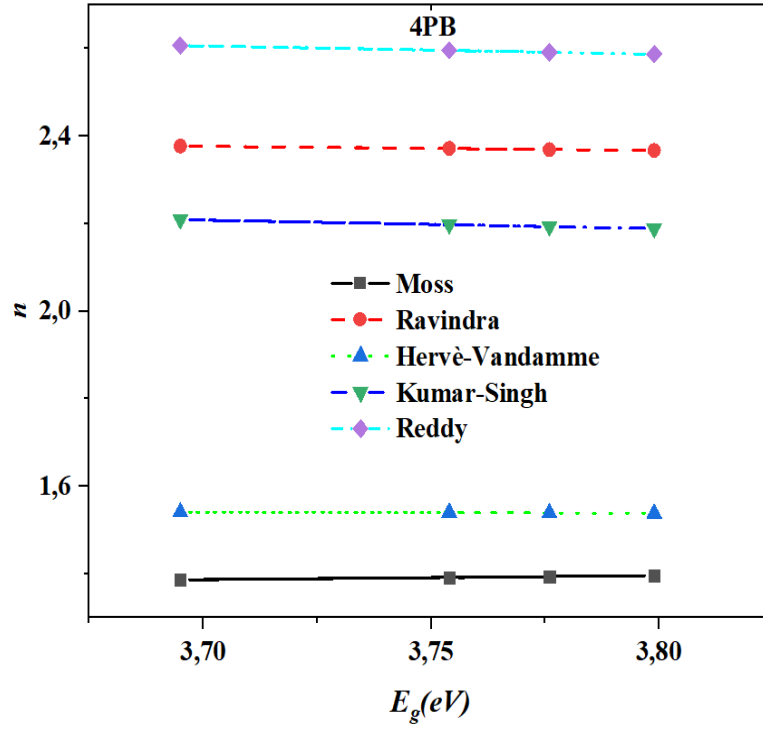
Şekil 3.53. 4HB'nin kırılma indisi ile optik yasak enerji aralığı arasındaki ilişki



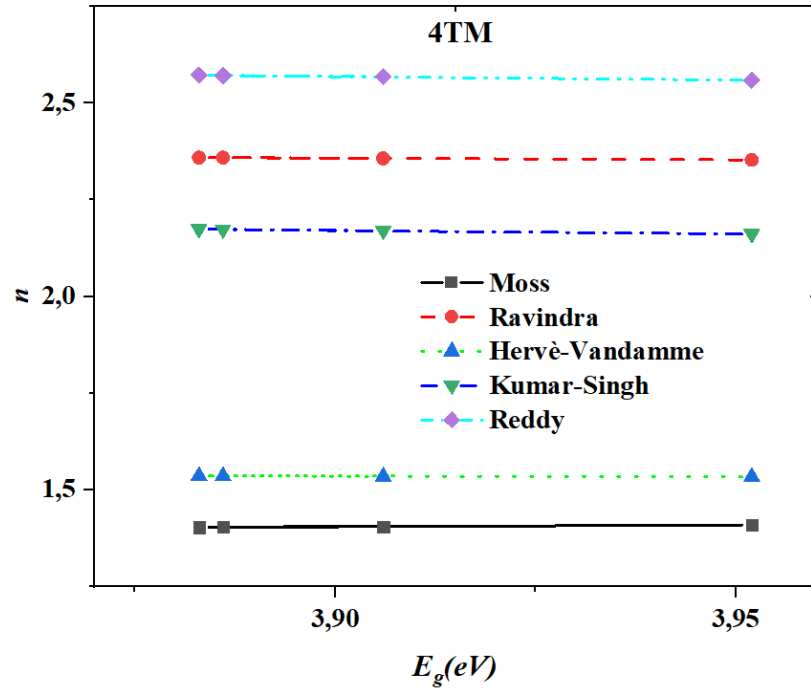
Şekil 3.54. 4OB'nin kırılma indisi ile optik yasak enerji aralığı arasındaki ilişki



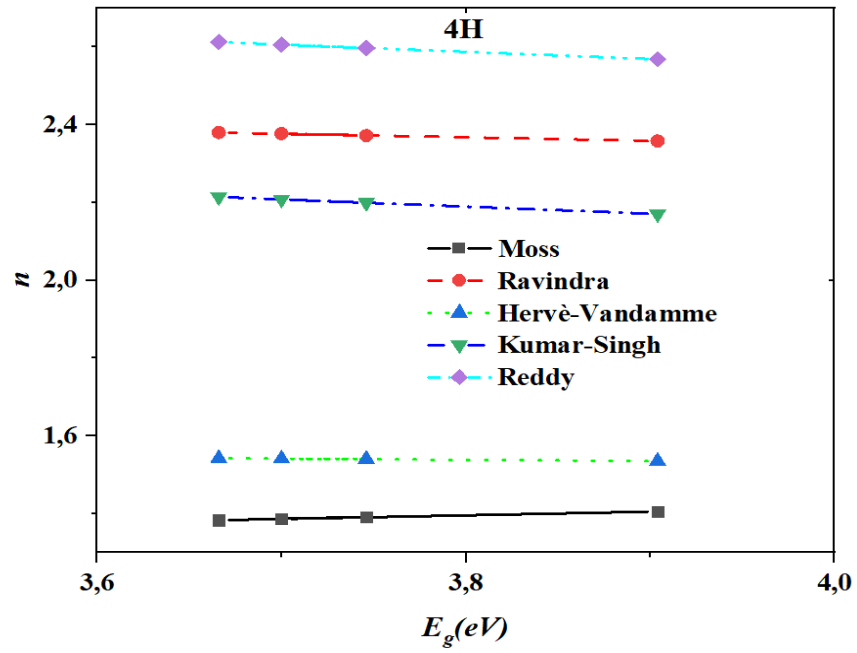
Şekil 3.55. 4HC'nin kırılma indisi ile optik yasak enerji aralığı arasındaki ilişki



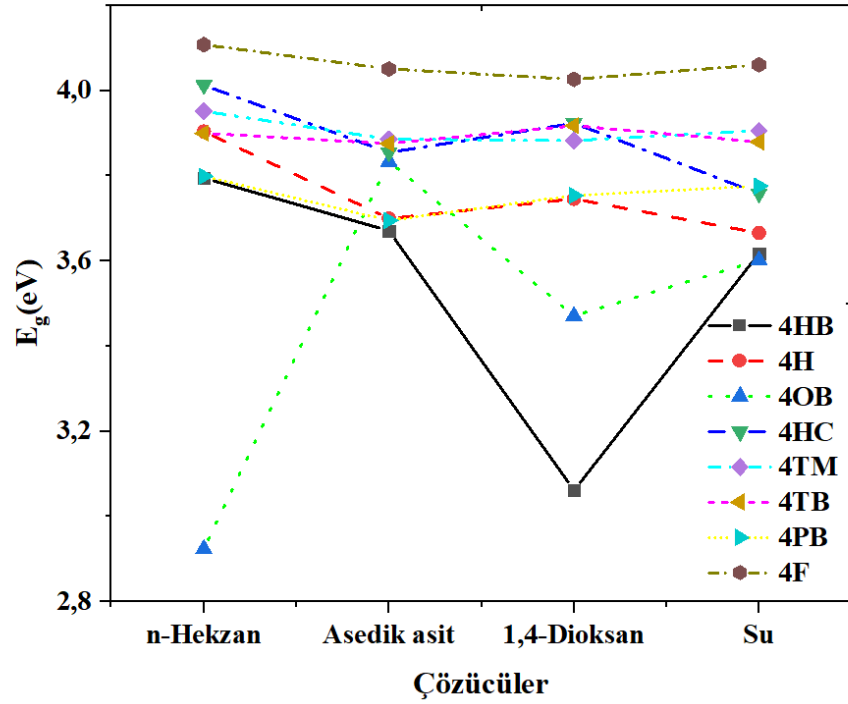
Şekil 3.56. 4PB'nin kırılma indisi ile optik yasak enerji aralığı arasındaki ilişki



Şekil 3.57. 4TM'nin kırılma indisi ile optik yasak enerji aralığı arasındaki ilişki



Şekil 3.58. 4H'nin kırılma indisi ile optik yasak enerji aralığı arasındaki ilişki



Şekil 3.59. Sıvı kristal moleküllerin çözücüye bağlı E_g (eV) değişim grafiği

Sıvı kristal bileşiklerin, kırılma indisi 1,3 ile 1,4 arasında Moss ilişkisi, Reddy ilişkisi ile hesaplanan kırılma indisinin 2,5 ile 2,6 arasında bulunduğunu söyleyebiliriz. Sıvı kristal bileşiklerin grafikleri, beş farklı yöntemle kırılma indisini hesapladığımız değerler şekil 3.51-58'de çözücüye bağlı olarak kıyaslanmıştır. Reddy yaklaşımıyla hesaplanan kırılma indisi değerlerinin diğer yaklaşımlara göre daha büyük olduğu görülmektedir. Genel olarak tüm bileşikler için en düşük kırılma indisi değerleri Moss yaklaşımıyla elde edilmiştir. İncelenen sıvı kristal bileşiklerinin çözücüye bağlı E_g (eV) değerlerinin grafiği şekil 3.59'da görülmektedir. Bu grafikte görüldüğü gibi ve sıvı kristal moleküllerden 4F en yüksek yasak enerji aralığının n-hekzan (4,103 eV) çözücü içerisinde, en düşük yasak enerji aralığına 4HB bileşiğinin ise 1,4-dioksan çözücüsü içerisinde olduğunu söyleyebiliriz. Bu bileşiğin yasak enerji aralığı, çözücüye bağlı olarak büyük bir değişiklik gösterdi; n-Hekzan çözücüsü içinde 3,795eV'iken 1,4-dioksan çözücüsünde ise 3,061eV olarak bulunmuştur.

3.3. Dipol Momentler

Benzonitril sıvı kristal molekülleri için Onsager kavite yarıçapı (a_o) değerleri denklem 3.1 kullanılarak bulunmuştur.

$$a_o = \left(\frac{3M}{4\pi d N_A} \right)^{1/3} \quad (3.1)$$

- d : Çözücü yoğunluğu(g/cm³)
- N_A : Avagadro sayısı
- M : Molekül ağırlığı(g/mol)

Taban ve uyarılmış durum dipol momentleri, solvatokromik kayma yöntemleri kullanılarak hesaplanmıştır. Taban durum dipol momenti Bilot-Kawski yöntemi kullanılarak hesaplanırken, uyarılmış durum dipol momentleri Bilot-Kawski, Lippert–Mataga, Bakhshiev, Kawski–Chamma–Viallet ve Reichardt kullanılarak hesaplanmıştır [22-34]. Şekil 3.60-67’de, incelenen sıvı kristallerin Bilot-Kawski, Lippert–Mataga, Bakhshiev, Kawski–Chamma–Viallet ve Reichardt yöntemlerinden türetilen korelasyon grafiklerini göstermektedir. Çizelge 3.14-16’da LC bileşiklerinin Bilot-Kawski, Lippert–Mataga, Bakhshiev, Kawski–Chamma–Viallet ve Reichardt metotları kullanılarak elde edilen lineer korelasyon eğimleri, korelasyon katsayısı ve kullanılan çözücüler görülebilir. Bu hesaplamalar Stokes kaymalarını, floresans ve absorban spektrumlarının dalga sayılarının farkı ve toplamını elde etmek için kullanılmıştır.

LC’lerin elektrik dipol momentleri bulmak için, bu hesaplamalarda dielektrik ve kırılma indisi fonksiyonlarını ve Onsager kavite yarıçapı kullanılmıştır. LCs’ler için Bilot-Kawski yöntemine göre temel durum dipol momentleri, uyarılmış durum dipol momentleri ise Bilot-Kawski, Lippert–Mataga, Bakhshiev, Kawski–Chamma–Viallet ve Reichardt korelasyon spektral sonuçları çizelge 3.17’de listelenmiştir [22-34]. Onsager denklem ile edilen kavite yarıçapı 4F, 4TB, 4HB, 4OB, 4HC, 4PB, 4TM ve 4H molekülleri için sırasıyla $a_o = 5,42$, $a_o = 5,08 A^0$, $a_o = 5,6 A^0$, $a_o = 5,71$, $a_o = 5,59 A^0$, $a_o = 5,36 A^0$, $a_o = 4,92 A^0$ ve $a_o = 4,82 A^0$ olarak bulunmuştur. Ayrıca deneysel dipol moment hesaplamalarında bulunan istatistiksel parametreler çizelge 3.17’de listelenmiştir.

Taban durumda dipol moment 4F, 4TB, 4HB, 4OB, 4HC, 4PB, 4TM ve 4H için sırasıyla $\mu_g = 0,720D$, $\mu_g = 3,929D$, $\mu_g = 1,735D$, $\mu_g = 1,371D$, $\mu_g = 2,715D$, $\mu_g = 1,477D$, $\mu_g = 0,702$ ve $\mu_g = 3,486D$ 'dir. Uyarılmış durumda dipol moment 4F, 4TB, 4HB, 4OB, 4HC, 4PB, 4TM ve 4H, için sırasıyla $\mu_e = 15,889D$, $\mu_e = 9,883D$, $\mu_e = 9,522D$, $\mu_e = 10,143D$, $\mu_e = 10,143D$, $\mu_e = 9,883D$, $\mu_e = 4,776$ ve $\mu_e = 9,538D$ 'dir. Bakhshiev metodu ile hesaplanan LCs'lerin uyarılmış dipol momentler sırasıyla $\mu_{e(B)} = 10,300 D$, $\mu_{e(B)} = 13,921D$, $\mu_{e(B)} = 11,760D$, $\mu_{e(B)} = 8,356 D$, $\mu_{e(B)} = 9,979 D$, $\mu_{e(B)} = 9,689 D$, $\mu_{e(B)} = 10,666 D$ ve $\mu_{e(B)} = 11,287 D$ olarak bulunmuştur. Lippert-Mataga metodu ile hesaplanan LCs'lerin uyarılmış durumda dipol momentler sırasıyla $\mu_{e(L-M)} = 16,497 D$, $\mu_{e(L-M)} = 23,498 D$, $\mu_{e(L-M)} = 19,044D$, $\mu_{e(L-M)} = 12,806D$, $\mu_{e(L-M)} = 14,962D$, $\mu_{e(L-M)} = 15,128D$, $\mu_{e(L-M)} = 25,448D$ ve $\mu_{e(L-M)} = 16,516D$ olarak bulunmuştur. Kawski-Chamma-Viallet metodu ile bulunan LCs'lerin uyarılmış durumda dipol momentler sırasıyla; $\mu_{e(K-C-V)} = 10,243D$, $\mu_{e(K-C-V)} = 20,812D$, $\mu_{e(K-C-V)} = 15,726D$, $\mu_{e(K-C-V)} = 8,460D$, $\mu_{e(K-C-V)} = 9,939D$, $\mu_{e(K-C-V)} = 9,473D$, $\mu_{e(K-C-V)} = 20,987D$ ve $\mu_{e(K-C-V)} = 6,811D$ olarak hesaplanmıştır. Uyarılmış durumda 4F, 4TB, 4HB, 4OB, 4HC, 4PB, 4TM ve 4H sıvı kristal molekülleri için Reichardt metodu ile bulunan dipol momentler sırasıyla $\mu_{e(R)} = 9,595D$, $\mu_{e(R)} = 9,258D$, $\mu_{e(R)} = 7,947D$, $\mu_{e(R)} = 4,819D$, $\mu_{e(R)} = 5,054D$, $\mu_{e(R)} = 5,312D$, $\mu_{e(R)} = 6,552$ ve $\mu_{e(R)} = 6,270D$ olarak hesaplanmıştır. Genel olarak taban ve uyarılmış durum dipol momentleri arasında önemli bir fark vardır. Taban durum dipol momentleri ile uyarılmış durum dipol momentleri farkı, benzen halkası ile aromatik halka sübstituent arasındaki konjugasyonun bozulmasına dayanmaktadır [22-34]. Uyarılmış durum yük dağılımında, taban durum yük dağılımına kıyasla bir artış olduğu gözlenmiştir. Böylece uyarılmış durumda elektronik yapıda büyük değişiklikler meydana geldiği söylenebilir.

Ayrıca çalışmamızda kullanılan tüm parametreler ve fonksiyonlar çizelge 3.18'de verilmiştir [5-8,22-34].

Çizelge 3.14. 4F, 4H ve 4TB molekülleri için Bilot-Kawski-1, Bilot-Kawski-2, Lippert–Mataga, Bakhshiev, Kawski–Chamma–Viallet ve Reichardt korelasyon spektraları

Denklem	Eğim(m)	Kor(R ²)	İncelenen çözücülerin korelasyon çözücüleri	N
4F				
Bilot-Kawski1	$m_{B-K}(1)= 14518$	0,800	1-Octanol,1-Butanol, Ethanol, DMF, DMSO, Su	6
Bilot-Kawski2	$m_{B-K}(2)=15921$	0,807	1-Octanol,1-Butanol, Ethanol, DMF, DMSO, Su	6
Lippert-Mataga	$m_{L-M} =15634$	0,970	Benzen, Toluen, o-Ksilen, Kloroform, Etil asetat, Butil asetat, Asedik asit, DCM, DMSO	9
Bakhshiev	$m_B =5265$	0,988	n-Butil Asetat Benzen, DMSO, Toluen, o-Ksilen, DCM, Kloroform, Asedik asit	8
Kawski-Chamma-Viallet	$m_{K-C-V}=6559$	0,916	Dietil ether, Kloroform, THF, Asedik asit, DCM, DMSO	6
Reichardt	$m_R=16423$	0,977	Benzen, Toluen, Kloroform, DCM, DMSO, THF, DMF, Metanol	8
4H				
Bilot-Kawski1	$m_{B-K}(1)= 3270$	0,954	n-Heptan, Sikloheksan, Dietil ether, Etil asetat, Butil asetat	5
Bilot-Kawski2	$m_{B-K}(2)= 7038$	0,986	n-Heptan, Sikloheksan, Dietil ether, Etil asetat, Butil asetat	5
Lippert Mataga	$m_{L-M} =15162$	0,986	Benzen, Toluen, o-Ksilen, Kloroform, Butil asetat, Asedik asit, DCM, DMSO	8
Bakhshiev	$m_B =5435$	0,949	Benzen, Toluen, o-Ksilen, Kloroform, Etil asetat, Butil asetat, Asedik asit, DCM, DMSO	9
Kawski-Chamma-Viallet	$m_{K-C-V}=3060$	0,97	n-Heptan, 1-Butanol, DCM, Su Asedik asit, Kloroform,	6
Reichardt	$m_R=4891$	0,956	Sikloheksan, 1,4Dioksan, Toluen, Kloroform, Etil asetat, Butil asetat, Dietil ether, Su, Asetonitril, DMSO, DMF, DCM.	12
4TB				
Bilot-Kawski1	$m_{B-K}(1)= 2705$	0,935	n-Heptan, n-Hekzan, Kloroform, DMSO	4
Bilot-Kawski2	$m_{B-K}(2)= 6278$	0,966	n-Heptan, n-Hekzan, Kloroform, DMSO	4
Lippert-Mataga	$m_{L-M} =29212$	0,985	Toluen, Dietileter, 1-Octanol, 1-Butanol, 1-Metanol, Etilenglikol, DMSO, Su	8
Bakhshiev	$m_B =7616$	0,976	Dietil ether, 1-Octanol, 1-Butanol, Etanol, Metanol, Etilen glikol, o-Ksilen, DMSO	8
Kawski-Chamma-Viallet	$m_{K-C-V}=31865$	0,974	THF, 1-Butanol, Etanol, Toluen, Asetonitril, Dietileter, DMSO	7
Reichardt	$m_R=7325$	0,970	THF,1-Octanol, 1-Butanol, Etanol, Metanol, Asetonitril, DMSO, Su,	8

Çizelge 3.15. 4TM,4HB ve 4OB moleküller için Bilot-Kawski-1, Bilot-Kawski-2, Lippert–Mataga, Bakhshiev, Kawski–Chamma–Viallet ve Reichardt korelasyon spektraları

Denklem	Eğim(m)	Kor(R ²)	İncelenen çözücülerin korelasyon çözücüleri	N
4TM				
Bilot-Kawski1	$m_{B-K}(1)= 1419$	0,975	1-Butanol, Etanol, Asetonitril, n-Heptan	4
Bilot-Kawski2	$m_{B-K}(2)= 1909$	0,965	1-Butanol, Etanol, Asetonitril, n-Heptan	4
Lippert-Mataga	$m_{L-M} =52055$	0,968	Etil asetat, Butil asetat, Asedik asit, THF, DCM, Etanol, Metanol, Asetonitril, Su	9
Bakhshiev	$m_B =8955$	0,975	Dietileter, Kloroform, Asedik asit, THF, 1-Butanol, Etanol, 1-Metanol, Asetonitril, Etilen glikol, Su	10
Kawski-Chamma-Viallet	$m_{K-C-V}=37427$	0,909	1-Butanol, Etanol, Metanol, DMF, Asetonitril, Etilen glikol, DMSO, Su	8
Reichardt	$m_R=9585$	0,986	Kloroform, Butil asetat, Etil asetat, DCM, Metanol, Etilen glikol, DMSO, Su	8
4HB				
Bilot-Kawski1	$m_{B-K}(1)= 3453$	0,978	Dietil eter, Etil Asetat, 1-Butanol, Asetonitril	4
Bilot-Kawski2	$m_{B-K}(2)= 4992$	0,999	Dietil eter, Etil Asetat, 1-Butanol, Asetonitril	4
Lippert-Mataga	$m_{L-M} =17062$	0,968	Butil asetat, Etil asetat, Asedik asit, DCM, THF, Etanol, Metanol, Asetonitril, Su	9
Bakhshiev	$m_B =5723$	0,975	Dietileter, Kloroform, THF, Asedik asit, 1-Butanol, Etanol, Metanol, Asetonitril, Etilen glikol, Su	10
Kawski-Chamma-Viallet	$m_{K-C-V}=13911$	0,903	n-Hekzan, o-Ksilen, Dietileter, n-Butil asetat, Asidik asit, Aseton	6
Reichardt	$m_R=7308$	0,981	Benzen, Asidik asit, THF, DCM,1-Octanol, Su	6
4OB				
Bilot-Kawski1	$m_{B-K}(1)= 4138$	0,980	Dietil ether, Etil asetat, Asidik asit, DMSO	4
Bilot-Kawski2	$m_{B-K}(2)= 5430$	0,956	Dietil ether, Etil asetat, Asidik asit, DMSO	4
Lippert-Mataga	$m_{L-M} =7024$	0,956	o-Ksilen, Dietileter, n-Butilasetat, DCM, 1-Octanol,1-Butanol, Metanol	7
Bakhshiev	$m_B =2620$	0,909	o-Ksilen, Dietileter, n-Butilasetat, DCM, 1-Octanol,1-Butanol, Etanol, Etilenglikol	8
Kawski-Chamma-Viallet	$m_{K-C-V}=3972$	0,972	Sikloheksan, Etil asetat, Dietileter, n-Butilasetat, DMSO, 1-Octanol,1-Butanol, Metanol	8
Reichardt	$m_R=2136$	0,975	Etilenglikol, Metanol, Etanol, Dietileter, n-Heptane, n-Hekzan	6

Çizelge 3.16. 4HC ve 4PB moleküller için Bilot-Kawski-1, Bilot-Kawski-2, Lippert–Mataga, Bakhshiev, Kawski–Chamma–Viallet ve Reichardt korelasyon spektralleri

Denklem	Eğim(m)	Kor(R ²)	İncelenen çözücülerin korelasyon çözücülleri	N
4HC				
Bilot-Kawski1	m _{B-K} (1)2941,8	0,981	n-Heptane, n-Hekzan, Sikloheksan, 1-Octanol,1-Butanol, DMSO.	6
Bilot-Kawski2	m _{B-K} (2)= 5171	0,995	n-Heptane, n-Hekzan, Sikloheksan, 1-Octanol,1-Butanol, DMSO.	6
Lippert-Mataga	m _{L-M} =8587,6	0,974	n-Heptane, Sikloheksan, Dietileter, n-Butilasetat, o-Ksilen, THF, n-Hekzan, DCM, 1-Butanol, 1-Octanol DMSO, Etilen glikol	12
Bakhshiev	m _B =3021,4	0,952	n-Heptane, THF, Sikloheksan, Dietileter, Etil asetat, Dietileter, 1-Octanol,1-Butanol, n-Hekzan, DCM, DMSO, o-Ksilen, Etilen glikol, n-Butilasetat,	14
Kawski-Chamma-Viallet	m _{K-C-V} =5234,5	0,985	n-Heptane, n-Hekzan, Sikloheksan, THF, DCM, 1-Octanol,1-Butanol, Metanol, Etanol, DMSO, DMF, Asetonitril, Etilen glikol,	13
Reichardt	m _R =1041,5	0,992	Benzen, Dietileter, n-Butilasetat, 1-Butanol, Etanol, Etilen glikol,	6
4PB				
Bilot-Kawski1	m _{B-K} (1)= 3972	0,961	n-Heptane, n-Hekzan, Kloroform, n-Butilasetat, Etil asetat, DMF, 1-Octanol,1-Butanol, Etanol, Etilen glikol DCM, DMSO	12
Bilot-Kawski2	m _{B-K} (2)= 5480	0,982	n-Heptane, n-Hekzan, Kloroform, n-Butilasetat, Etil asetat, DMF, 1-Octanol,1-Butanol, Etanol, Etilen glikol DCM, DMSO	12
Lippert-Mataga	m _{L-M} =12103	0,986	n-Heptane, n-Hekzan, Dietileter, Kloroform, n-Butilasetat, Etil asetat, DMF, DCM, 1-Octanol,1-Butanol, Metanol, Etanol, Etilen glikol, DMSO	14
Bakhshiev	m _B =4055	0,969	n-Heptane, n-Hekzan, Dietileter, Kloroform, n-Butilasetat, Etil asetat, DMF, DCM, 1-Octanol,1-Butanol, Metanol, Etanol, DMSO	13
Kawski-Chamma-Viallet	m _{K-C-V} =5686	0,986	n-Heptane, n-Hekzan, 1-4-Dioksan, Kloroform, n-Butilasetat, Etil asetat, DMF, DCM, 1-Octanol, Metanol, Etanol, Etilen glikol, DMSO	13
Reichardt	m _R =3170	0,967	Sikloheksan, Dietileter, Kloroform, 1-Octanol,1-Butanol, Metanol, Etanol, Su	8

Çizelge 3.17. İncelenen LCs için temel ve uyarılmış düzeyde hesaplanan Onsager kavite yarıçapı ve dipol moment değerleri

Molekül	$\alpha_o(A^0)$	μ_g^a	μ_e^a	$\mu_{e(L-M)}^b$	$\mu_{e(B)}^c$	$\mu_{e(K-C-V)}^d$	$\mu_{e(R)}^e$	$(\frac{\mu_e}{\mu_g})^f$
4F	5,42	0,720	15,889	16,497	10,300	10,243	9,595	22,06
4TB	5,08	3,929	9,883	23,498	13,921	20,812	9,258	2,51
4HB	5,6	1,735	9,522	19,044	11,760	15,726	7,947	5,48
4OB	5,71	1,371	10,143	12,806	8,356	8,460	4,819	7,39
4HC	5,59	2,715	9,883	14,962	9,979	9,939	5,054	3,64
4PB	5,36	1,477	9,263	15,128	9,689	9,473	5,312	6,27
4TM	4,92	0,702	4,776	25,448	10,666	20,987	6,552	6,8
4H	4,82	3,486	9,538	16,516	11,287	6,811	6,270	2,73

^aBilot-Kawski'ye göre hesaplanan taban durum ve uyarılmış durum dipol momenti

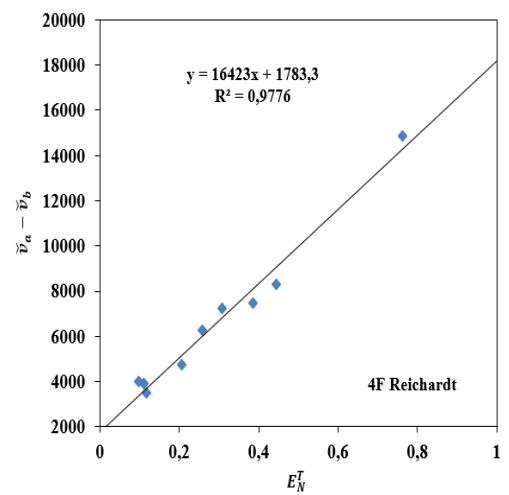
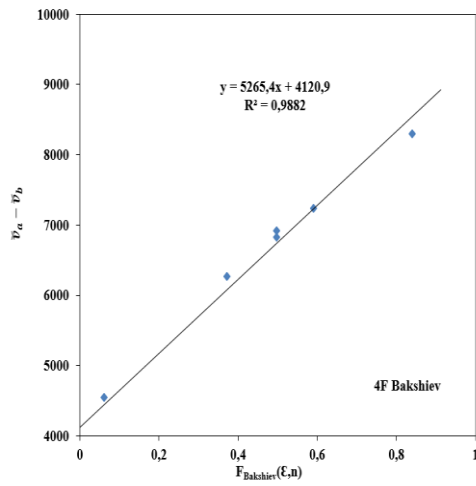
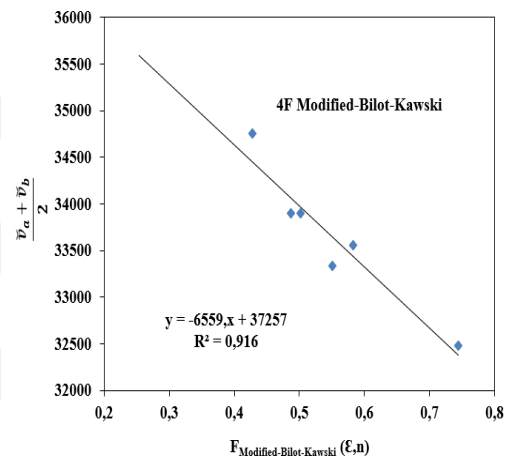
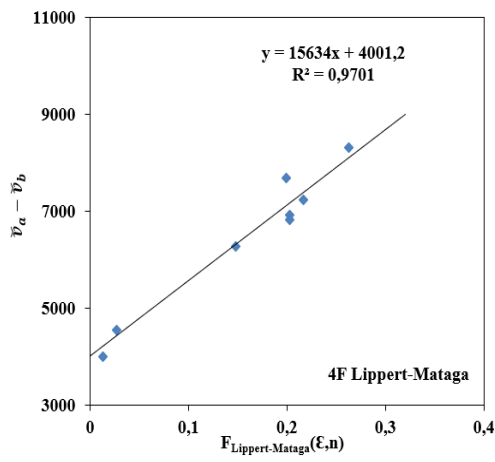
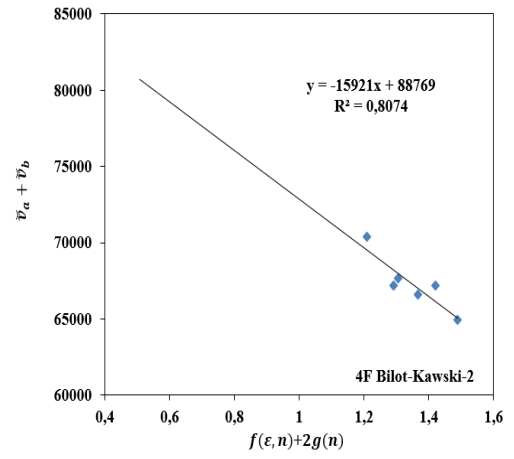
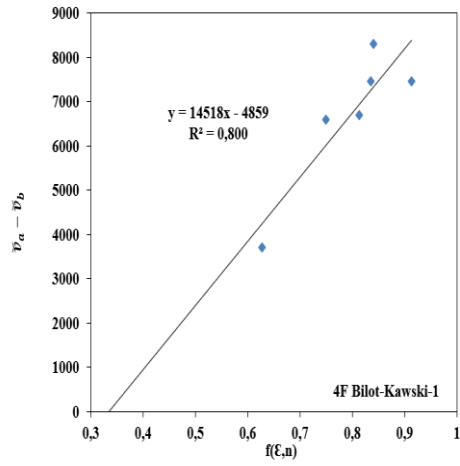
^bLippert-Mataga yöntemine göre hesaplanan uyarılmış durum dipol moment, i,

^cBakshiev yöntemine göre hesaplanan uyarılmış durum dipol moment, i,

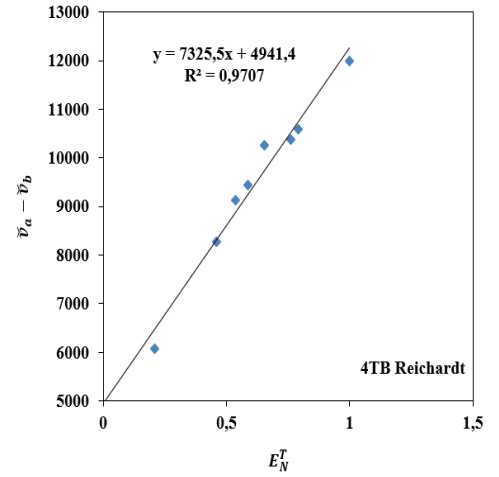
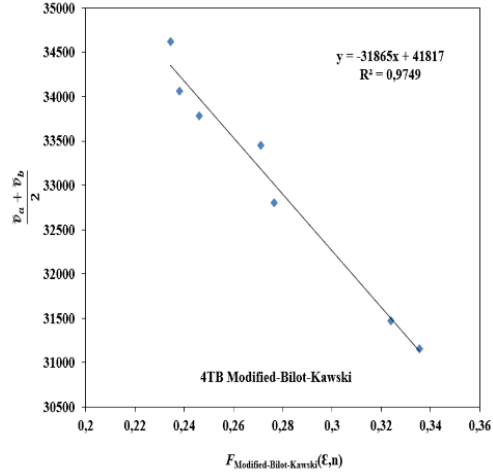
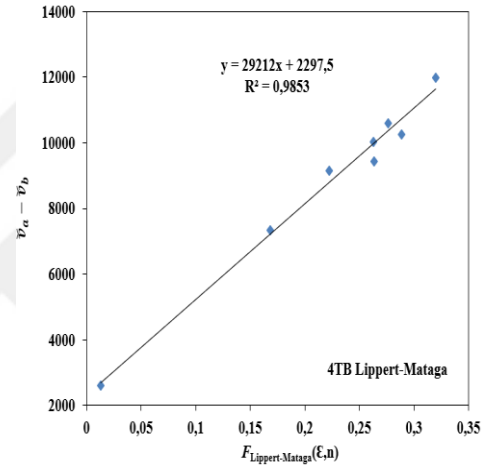
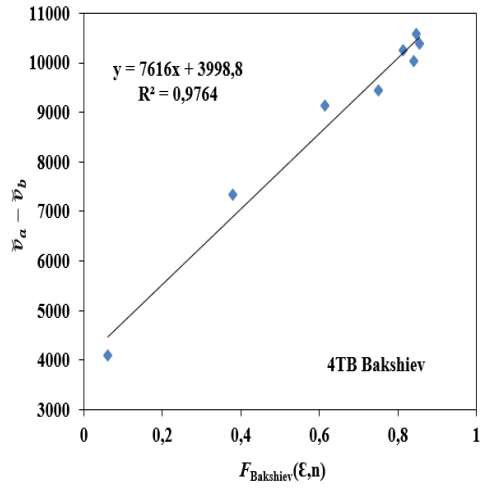
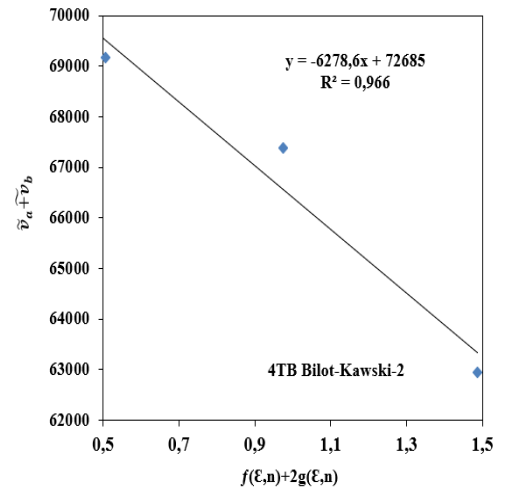
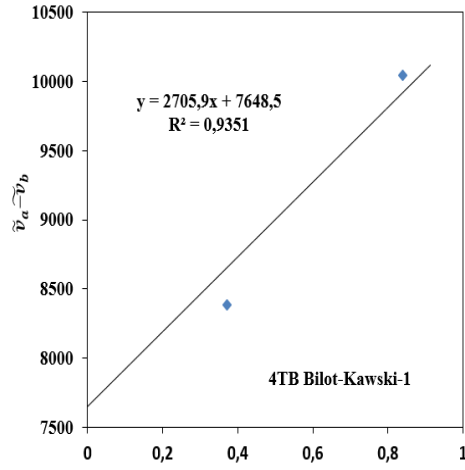
^dKawski-Chamma-Viallet'e göre hesaplanan uyarılmış durum dipol moment, i

^eReichardt yöntemine göre hesaplanan uyarılmış durum dipol moment, i,

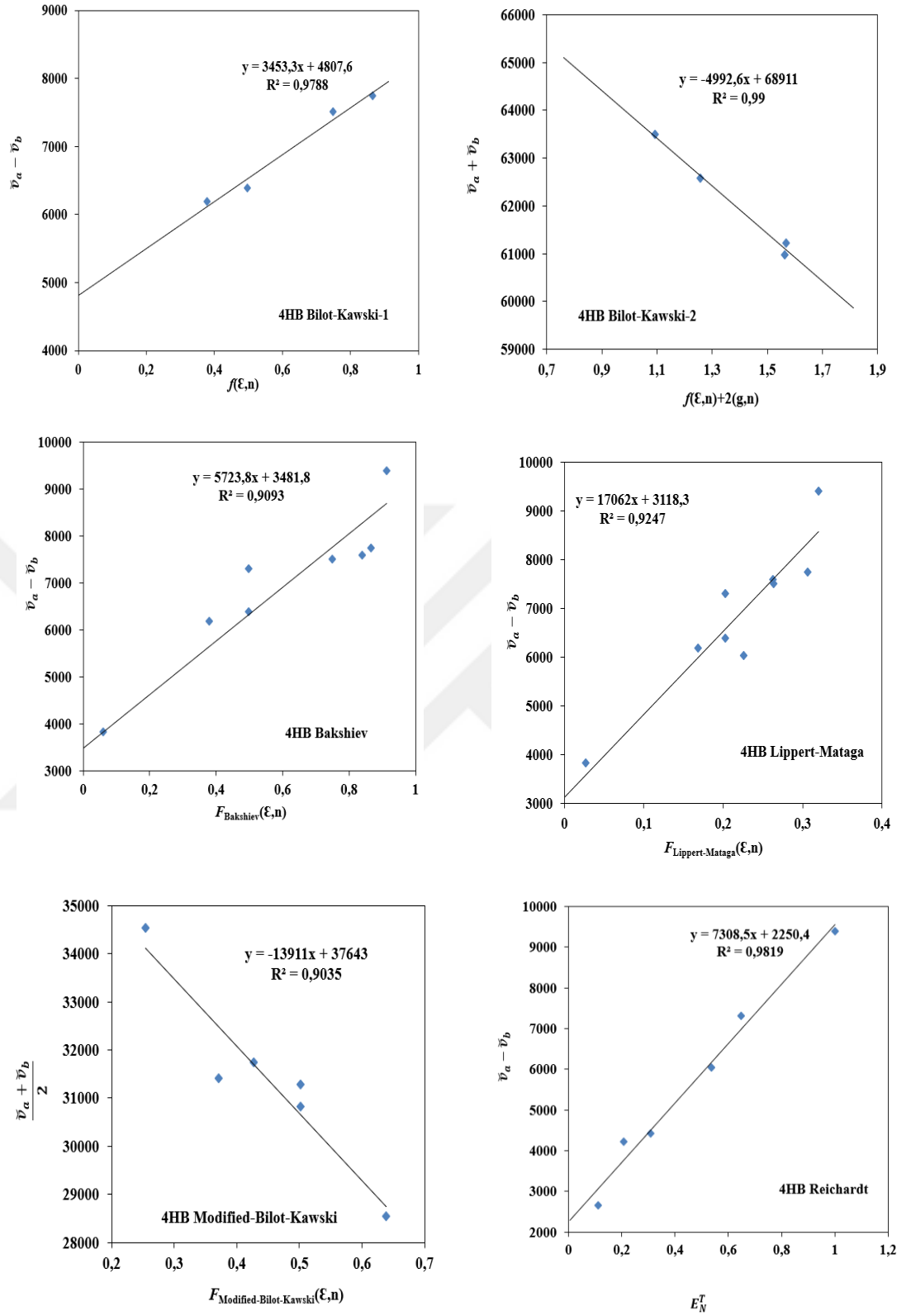
^f Uyarılmış ve taban durum dipol moment oranı.



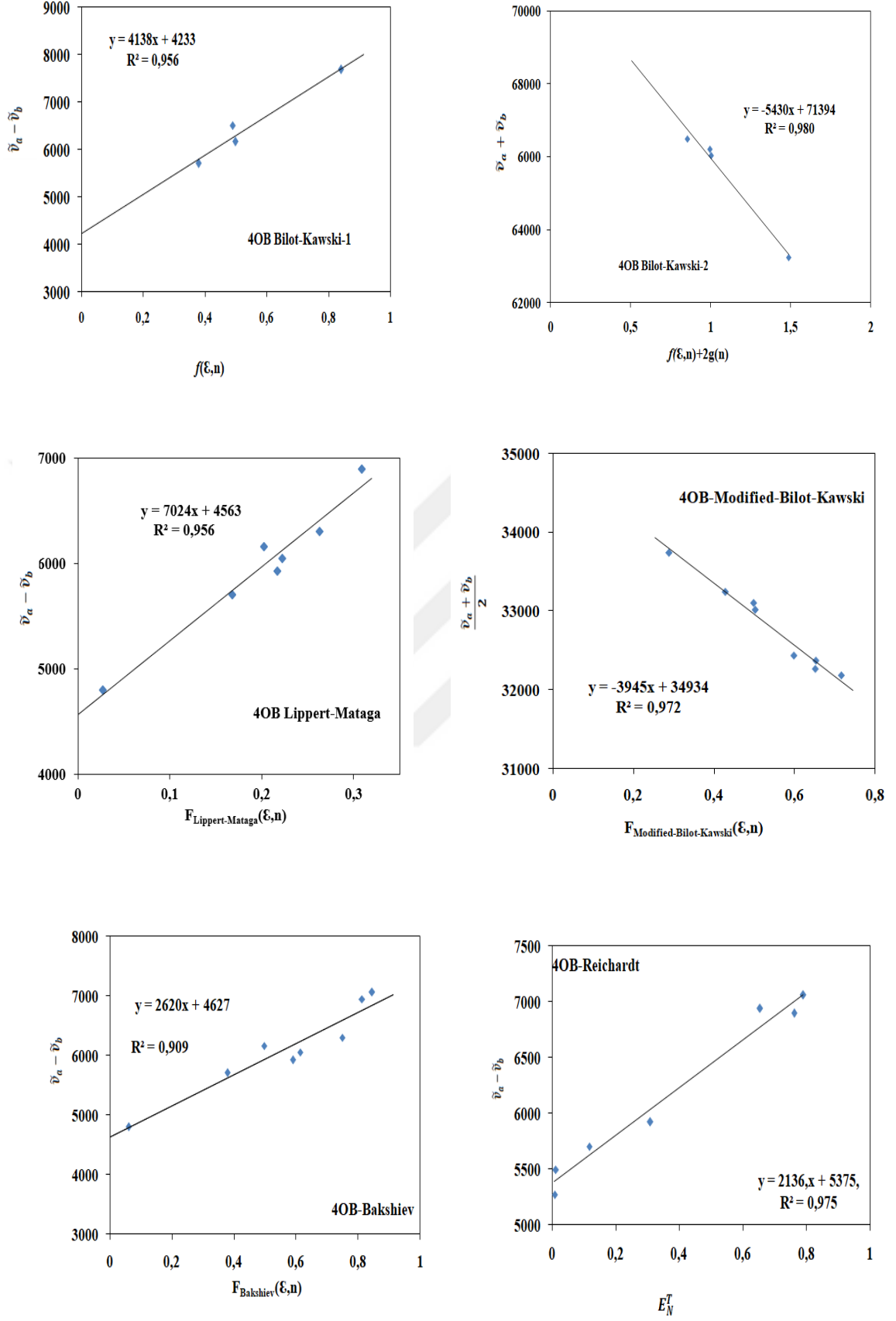
Şekil 3.60. 4F'nin elektrik dipol moment hesaplamalarında korelasyonlar



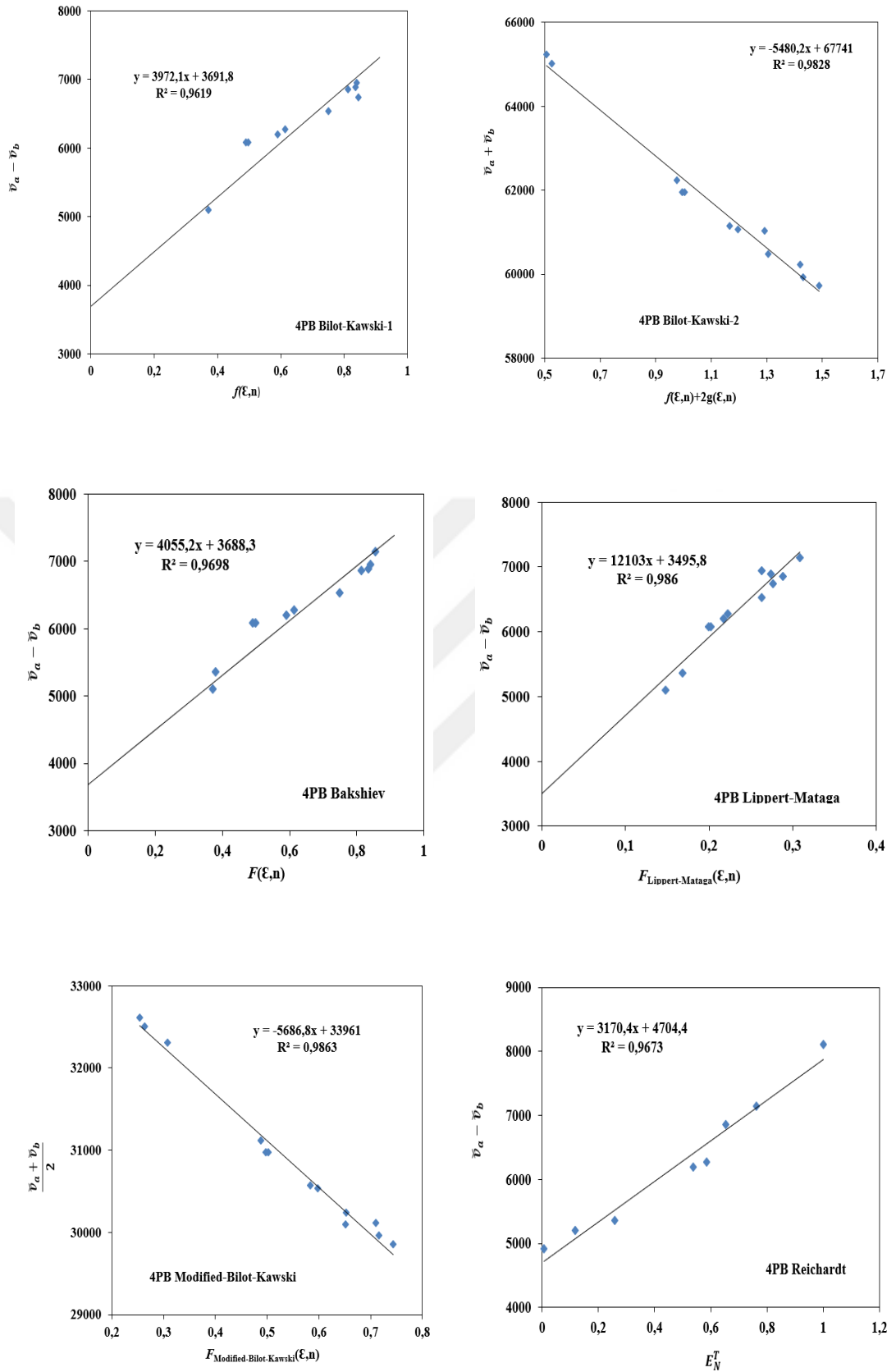
Şekil 3.61. 4TB'nin elektrik dipol moment hesaplamalarında korelasyonlar



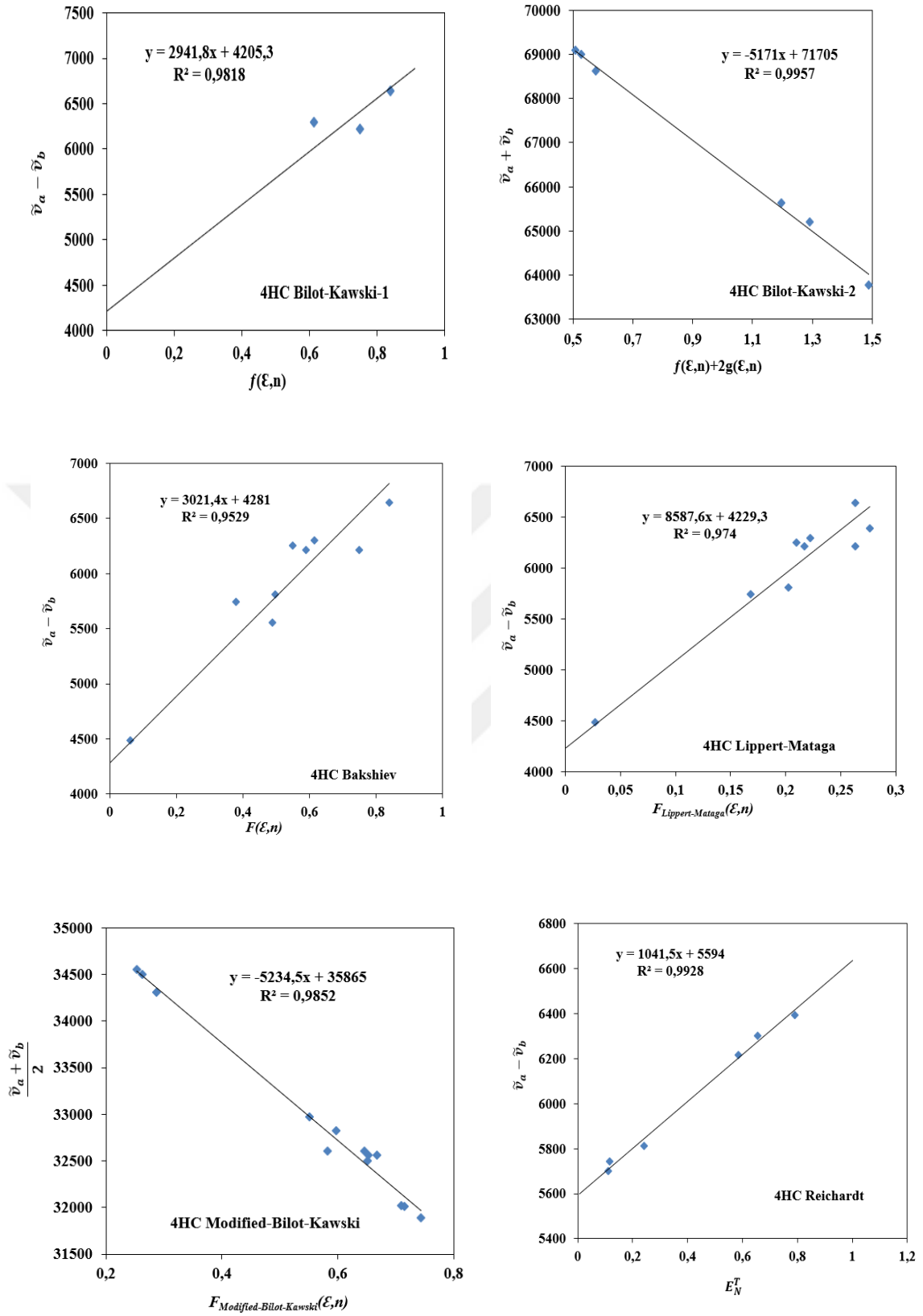
Şekil 3.62. 4HB'nin elektrik dipol moment hesaplamalarında korelasyonlar



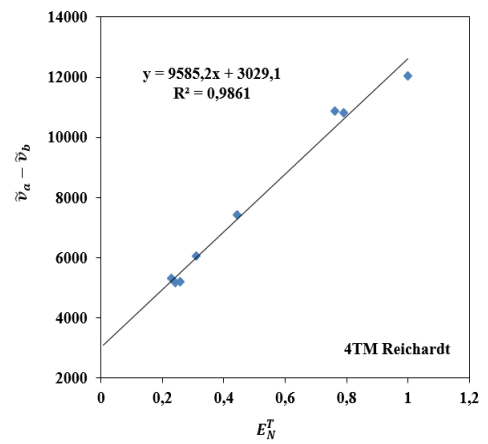
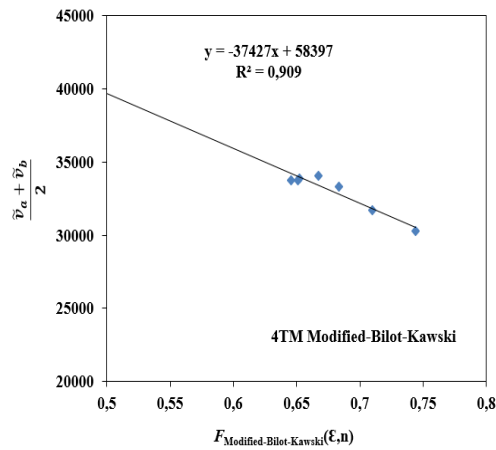
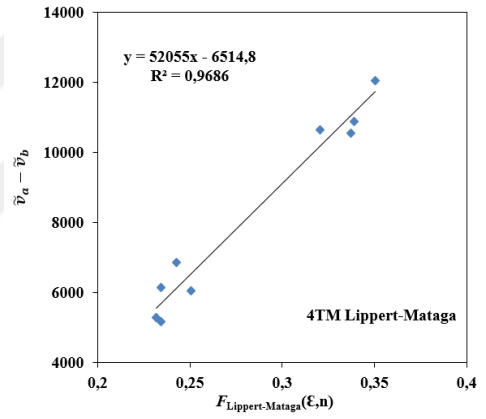
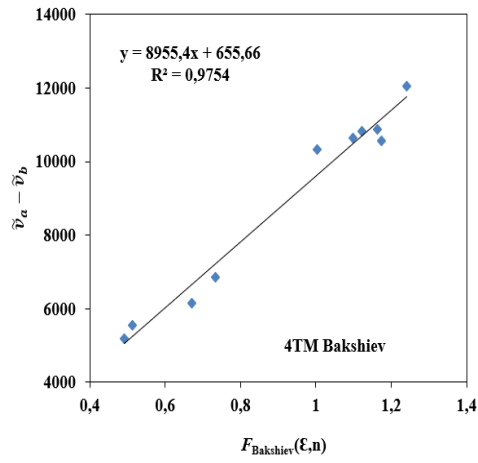
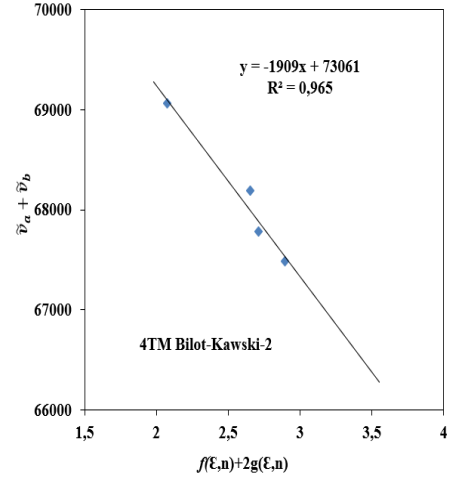
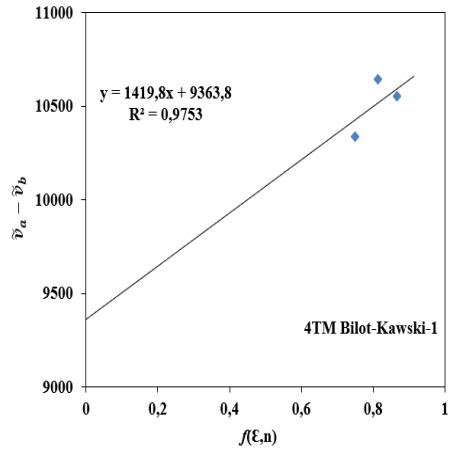
Şekil 3.63. 4OB'nin elektrik dipol moment hesaplamalarında korelasyonlar



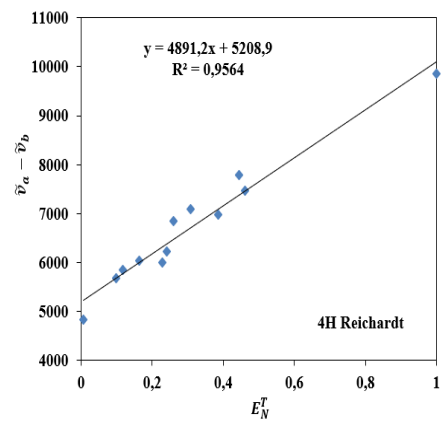
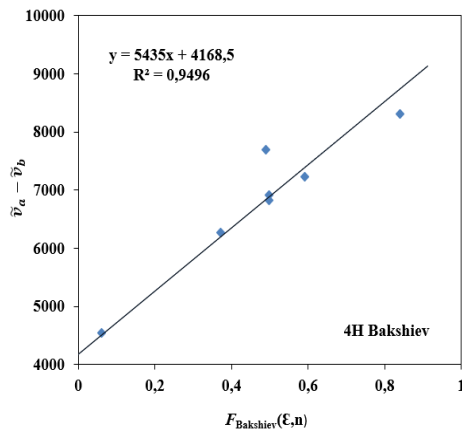
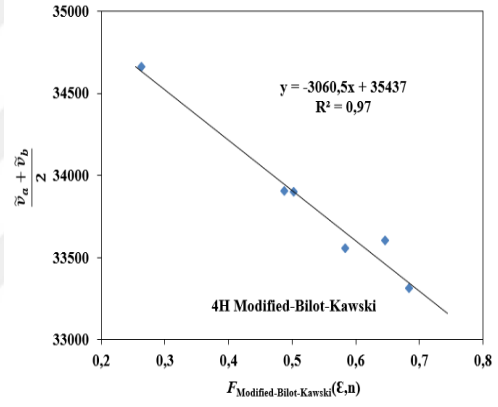
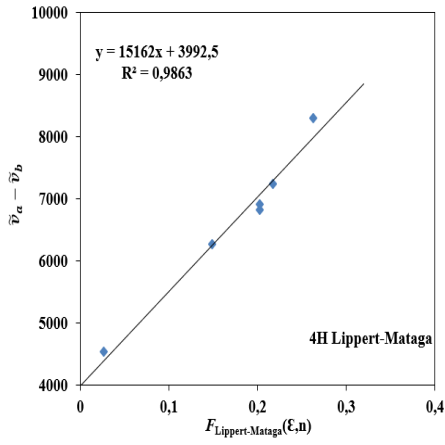
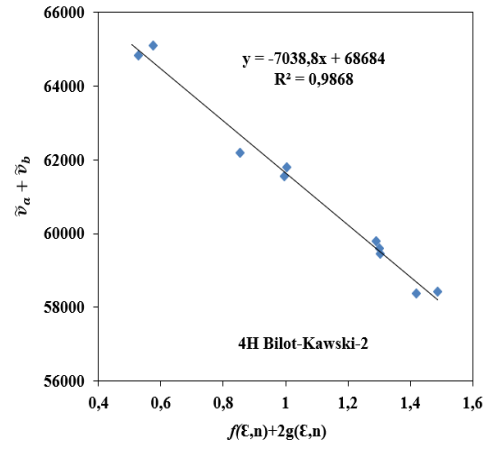
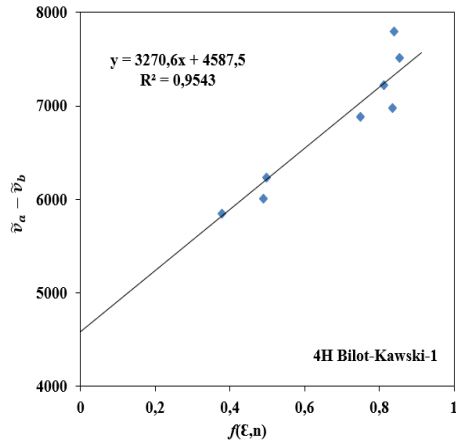
Şekil 3.64. 4PB'nin elektrik dipol moment hesaplamalarında korelasyonlar



Şekil 3.65. 4HC'nin elektrik dipol moment hesaplamalarında korelasyonlar



Şekil 3.66.4TM'nin elektrik dipol moment hesaplamalarında korelasyonlar



Şekil 3.67.4H'nin elektrik dipol moment hesaplamalarında korelasyonlar

Çizelge 3.18. Çalışmamızda kullanılan tüm parametreler ve fonksiyonlar [5-8,22-34]

Çözücüler	$\varepsilon^{a,b}$	$n^{a,b}$	$\beta^{a,b}$	$\alpha^{a,b}$	$f(\varepsilon)^{a,b}$	$f(n)^{a,b}$	SP^c	SdP^c	SA^c	SB^c	$f(\varepsilon,n)^{d,e,f}$	$g(n)^{d,e,f}$	$f(\varepsilon,n)+2g(n)^{d,e,f}$	$F_{L-M}(\varepsilon,n)^{g,h}$	$F_B(\varepsilon,n)^i$	$F_{K-C-V}(\varepsilon,n)^j$	$E_N^{T,b}$
<i>n</i> -Hekzan	1.88	1.3749	0	0	0.2268	0.616	0.616	0	0	0.056	-0.00253	0.25505	0.507572	-0.00136	-0.00253	0.253786	0.009
<i>n</i> -Heptan	1.92	1.3889	0	0	0.2347	0.635	0.635	0	0	0.083	-0.00218	0.264411	0.526644	-0.00115	-0.00218	0.263322	0.012
Sikloheksan	2.02	1.4266	0	0	0.2537	0.683	0.683	0	0	0.073	-0.00353	0.289447	0.575364	-0.00178	-0.00353	0.287682	0.006
1,4-Dioksan	2.21	1.4224	0.37	0	0.2874	0.737	0.737	0.312	0	0.701	0.041496	0.286671	0.614837	0.020486	0.041496	0.307418	0.164
Benzen	2.27	1.5589	0.1	0	0.2974	0.793	0.793	0.27	0	0.124	-0.0336	0.374933	0.716265	-0.0148	-0.0336	0.358132	-
O-Ksilen	2.57	1.5054	0.16	0	0.3435	0.791	0.791	0.266	0	0.16	0.060615	0.340849	0.742313	0.026828	0.060615	0.371156	0.111
Dietil eter	4.34	1.3497	0.47	0	0.5268	0.617	0.617	0.385	0.56	0	0.378848	0.238121	0.85509	0.168082	0.378848	0.427545	0.117
Etil Asetat	6.02	1.3724	0.45	0	0.6259	0.656	0.656	0.603	0.542	0.795	0.489081	0.253375	0.995831	0.199635	0.489081	0.497916	0.228
<i>n</i> -Butil Asetat	6.17	1.3719	0.45	0	0.6328	0.674	0.674	0.535	0.689	0.39	0.497736	0.25304	1.003815	0.202403	0.497736	0.501908	0.241
Asedik Asit	6.17	1.3719	0.45	1.12	0.6328	0.651	0.651	0.676	0.39	0.781	0.497736	0.25304	1.003815	0.202403	0.497736	0.501908	0.648
THF	7.58	1.4072	0.55	0	0.6868	0.714	0.714	0.634	0	0.591	0.549078	0.276596	1.10227	0.209572	0.549078	0.551135	0.207
DCM	8.93	1.4242	0.1	0.13	0.7255	0.761	0.761	0.769	0.04	0.178	0.590293	0.287861	1.166014	0.217103	0.590293	0.583007	0.309
1-Octanol	9.8	1.429	0.81	0.77	0.7458	0.696	0.696	0.496	0.3	0.92	0.613759	0.291031	1.195822	0.222223	0.613759	0.597911	0.537
1-Butanol	17.4	1.399	0.84	0.84	0.8454	0.674	0.674	0.655	0.341	0.809	0.749445	0.271143	1.291732	0.263326	0.749445	0.645866	0.586
Etanol	24.55	1.3614	0.75	0.86	0.8870	0.633	0.633	0.783	0.4	0.658	0.812933	0.245993	1.304918	0.288746	0.812933	0.652459	0.654

Metanol	32.66	1.3284	0.66	0.98	0.9134	0.608	0.608	0.904	0.605	0.545	0.85461	0.22374	1.302089	0.30856	0.85461	0.651045	0.762
DMF	36.71	1.4305	0.69	0	0.9225	0.759	0.759	0.977	0.031	0.631	0.835593	0.292021	1.419635	0.274386	0.835593	0.709818	0.386
Asetonitril	38.8	1.3442	0.4	0.19	0.9265	0.645	0.645	0.974	0.044	0.286	0.865962	0.234414	1.334789	0.306031	0.865962	0.667395	0.46
Etilen glikol	41.4	1.4318	0.86	0.75	0.9309	0.777	0.777	0.91	0.717	0.534	0.845734	0.292879	1.431491	0.276212	0.845734	0.715746	0.79
DMSO	46.45	1.4793	0.76	0	0.9381	0.83	0.83	1	0.072	0.647	0.840013	0.323973	1.48796	0.263009	0.840013	0.74398	0.444
Su	78.36	1.333	0.47	1.17	0.9627	0.681	0.681	0.997	0.025	0.962	0.912678	0.226851	1.36638	0.319886	0.912678	0.68319	1

3.4.Kuantum Kimyasal Hesaplamalar

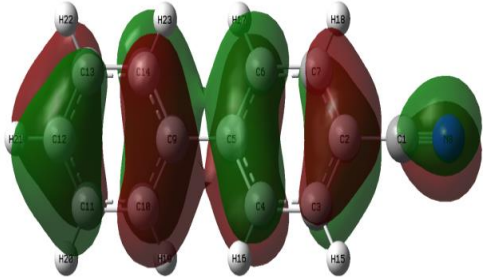
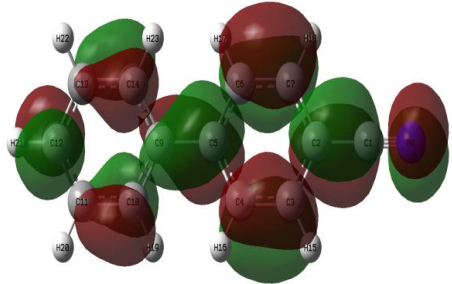
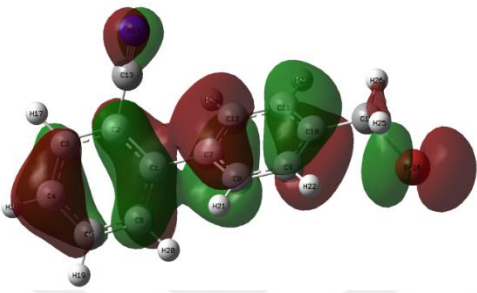
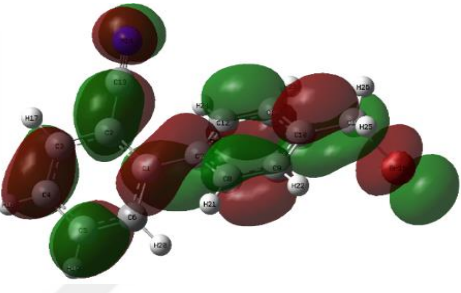
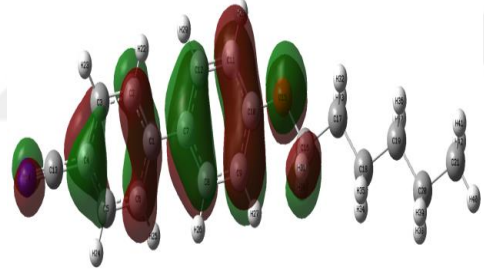
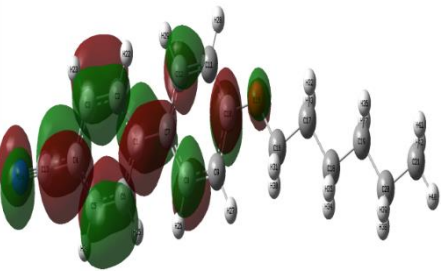
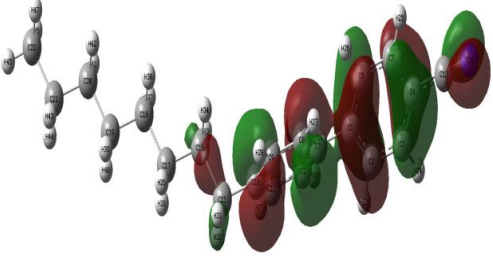
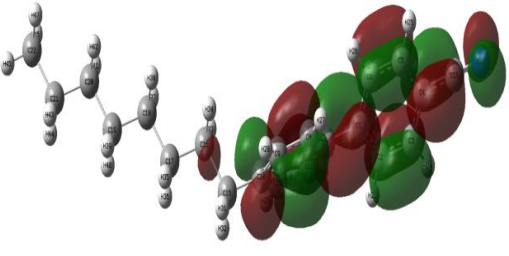
Bu çalışmada incelenen moleküllerinin moleküler yapısı ve elektronik yapısı, ilk olarak Chem Draw'da çizilerek, Chem Draw Ultra 8.0 3D ye aktarılarak, moleküler mekanik (MM2) kullanılarak enerji minimizasyonu yapılmış, Gauss View 5.0 paket programında giriş dosyası hazırlanarak B3LYP/6-311G++(d, p) yöntemi ve temel seti kullanılarak Gaussian 09W software ile moleküler parametreleri taban durumunda hesaplanmıştır [35-36].

Temel titreşimleri, moleküler yapıların gerçek minimum olup olmadığı kontrol edilmiştir. Gaussian 09 W out-put dosyalarından doğrudan dipol moment, polarizabilite, HOMO –LUMO değerleri ve bazı moleküler parametreleri doğrudan bulunmuştur. İyonizasyon potansiyeli, elektro ilgisi, elektronegatiflik, moleküller yumuşaklık, elektrofolik indeks ve moleküller sertlik aktivite parametrelerinin çıktı dosyasındaki verilerden hesaplanmıştır [35-42].

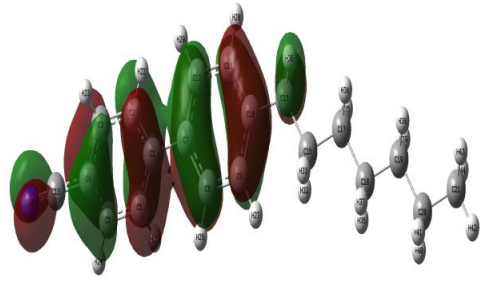
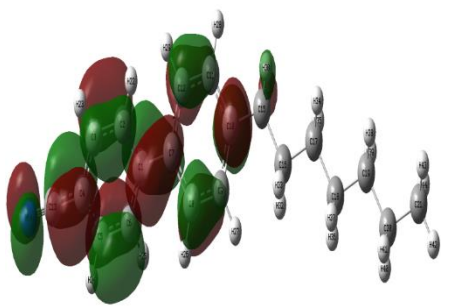
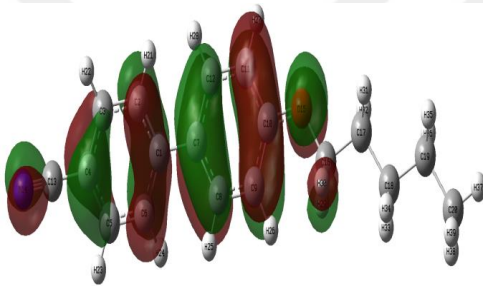
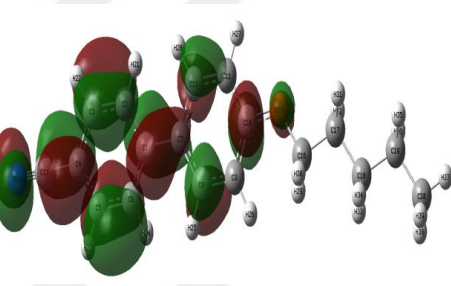
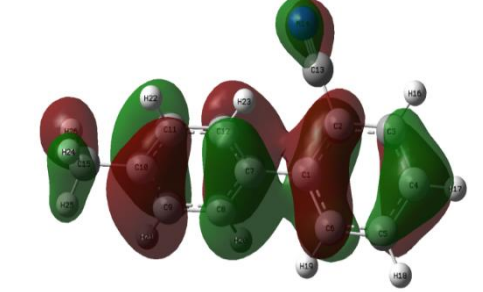
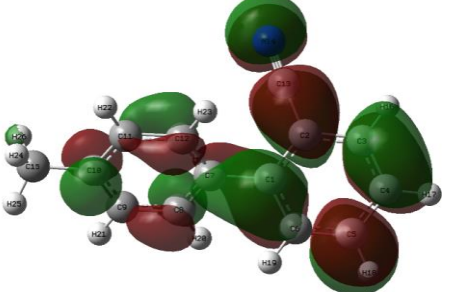
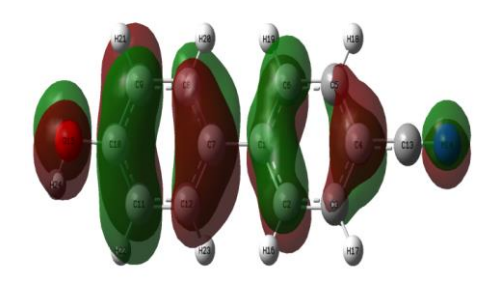
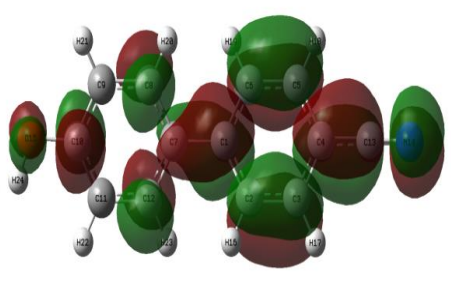
Sıvı kristal moleküllerinin HOMO (En yüksek dolu moleküler orbital) ve LUMO 'nun (En düşük boş moleküler orbital) 3D boyutlu grafikleri B3LYP/6-311G++ (d, p) temel seti kullanılarak hesaplanmıştır. Şekil 3.68-69 'da gösterilmektedir.

En yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ve en düşük boş moleküler orbital (LUMO) bir molekülün kimyasal reaksiyon potansiyeli, elektrokimyasal, optik ve UV-Vis elektronik geçiş enerjisi hakkında bilgi verir. HOMO ve LUMO moleküllerin birbirleri ile olan etkileşimlerinin molekülün hangi bölgesinde olabileceği ile ilgili bilgi verir. Görüldüğü üzere kırmızı renkli baloncuklar pozitif durumu gösterirken yeşil baloncuklar negatif durumu göstermektedir. Kimyasal tepkimelerde temel molekül orbitaller olarak HOMO elektron verici davranırken LUMO ise elektron alıcı gibi davranır. Molekülün iyonlaşma enerjisi HOMO enerji değeri verirken, elektron ilgisi ise LUMO enerji değerini verir. Molekülün kimyasal kararlılığı HOMO ve LUMO enerji farkı yani yasak enerji aralığı ile doğrudan ilgilidir [35-42]. Çalışılan benzonitril sıvı kristaller için gaz faz fazında hesaplanan HOMO-LUMO ve ΔE ($E_{LUMO}-E_{HOMO}$) çizelge 3.19' da gösterilmektedir. Şekil 3.68-69'da incelenen moleküllerin HOMO-LUMO şekilleri verilmiştir. 4F gaz faz için, $E_{HOMO}=-9,66$ eV ve $E_{LUMO}=-6,01$ eV ve ΔE ($E_{LUMO}-E_{HOMO}$) = 3,65 olarak elde edilmiştir. 4TB gaz faz için, $E_{HOMO}=-9,71$ eV ve $E_{LUMO}=-6,02$ eV olarak hesaplanmıştır. ΔE ($E_{LUMO}-E_{HOMO}$) = 3,79 eV olarak elde edilmiştir. 4HB gaz

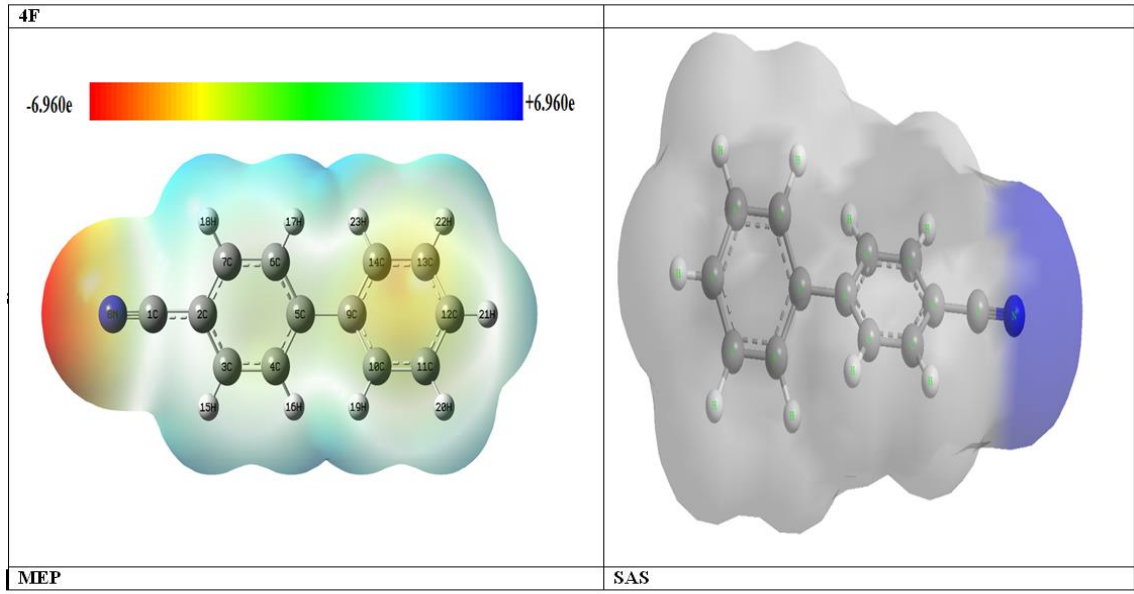
fazda, $E_{\text{HOMO}}=-6,2\text{eV}$ ve $E_{\text{LUMO}}=-1,85\text{eV}$ bulunmuştur, $\Delta E_{(\text{ELUMO-EHOMO})}=4,35\text{ eV}$ olarak hesaplanmıştır. 4OB gaz faz için, $E_{\text{HOMO}}=-9,5\text{eV}$ ve $E_{\text{LUMO}}=-5,93\text{ eV}$ ve $\Delta E_{(\text{ELUMO-EHOMO})}=3,57\text{ eV}$ bulunmuştur. 4HC gaz faz için, $E_{\text{HOMO}}=-9,5705\text{eV}$ ve $E_{\text{LUMO}}=-5,9892\text{eV}$ ve $\Delta E_{(\text{ELUMO-EHOMO})}=3,58\text{ eV}$ olarak hesaplanmıştır. 4PB gaz faz için, $E_{\text{HOMO}}=-9,0143\text{eV}$ ve $E_{\text{LUMO}}=-5,8772\text{ eV}$ ve $\Delta E_{(\text{ELUMO-EHOMO})}=3,1371\text{ eV}$ olarak hesaplanmıştır. 4TM gaz fazda, $E_{\text{HOMO}}=-9,68\text{ eV}$ ve $E_{\text{LUMO}}=-5,8\text{ eV}$ ve $\Delta E_{(\text{ELUMO-EHOMO})}=3,88\text{ eV}$ bulunmuştur. 4H gaz fazda, $E_{\text{HOMO}}=-8,6\text{ (eV)}$ ve $E_{\text{LUMO}}=-5,2\text{ eV}$ ve $\Delta E_{(\text{ELUMO-EHOMO})}=3,4\text{ eV}$ bulunmuştur. ΔE değerinin yüksek olması, yüksek enerji ile uyarılmayı veya molekülün kinetik olarak kararlı olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak 4F, 4TB, 4HB, 4OB, 4HC, 4PB, 4TM ve 4H molekülleri içinde en yüksek yasak enerji aralığı $\Delta E_{(\text{ELUMO-EHOMO})}$, 4HB’de görülmüştür. 4HB’de ΔE değerinin daha büyük olması hidroksil grubuna bağlı alkil zincirinin uzun olmasıdır.

LCs	HOMO	LUMO
4F		
4TB		
4HB		
4OB		

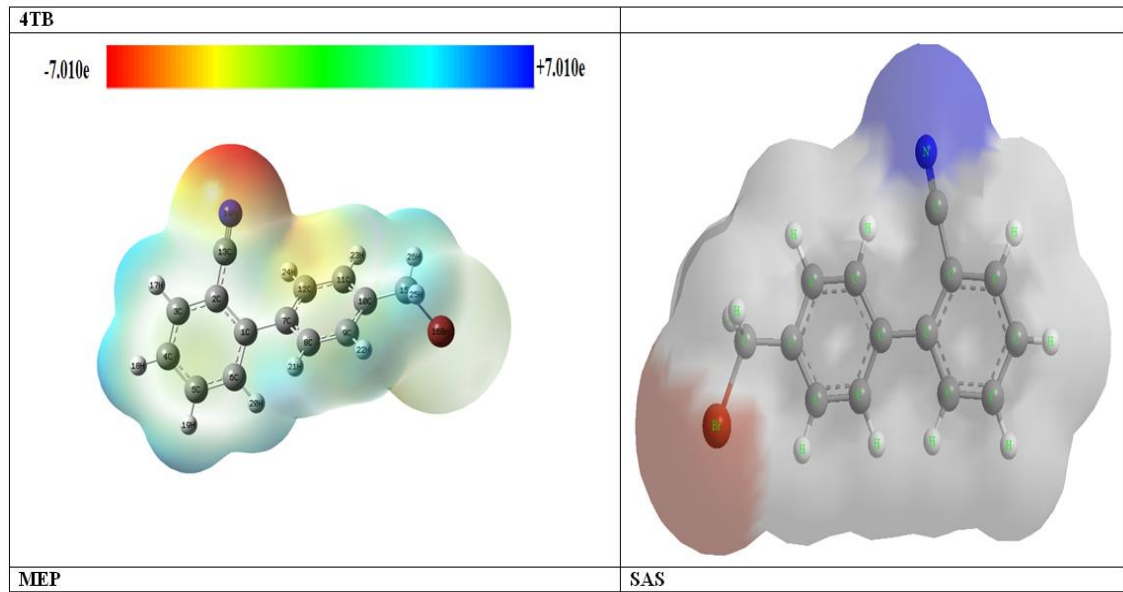
Şekil 3.68. Gaz fazında 4F, 4TB,4HB ve 4OB'nin HOMO ve LUMO alanları

LCs	HOMO	LUMO
4HC		
4PB		
4TM		
4H		

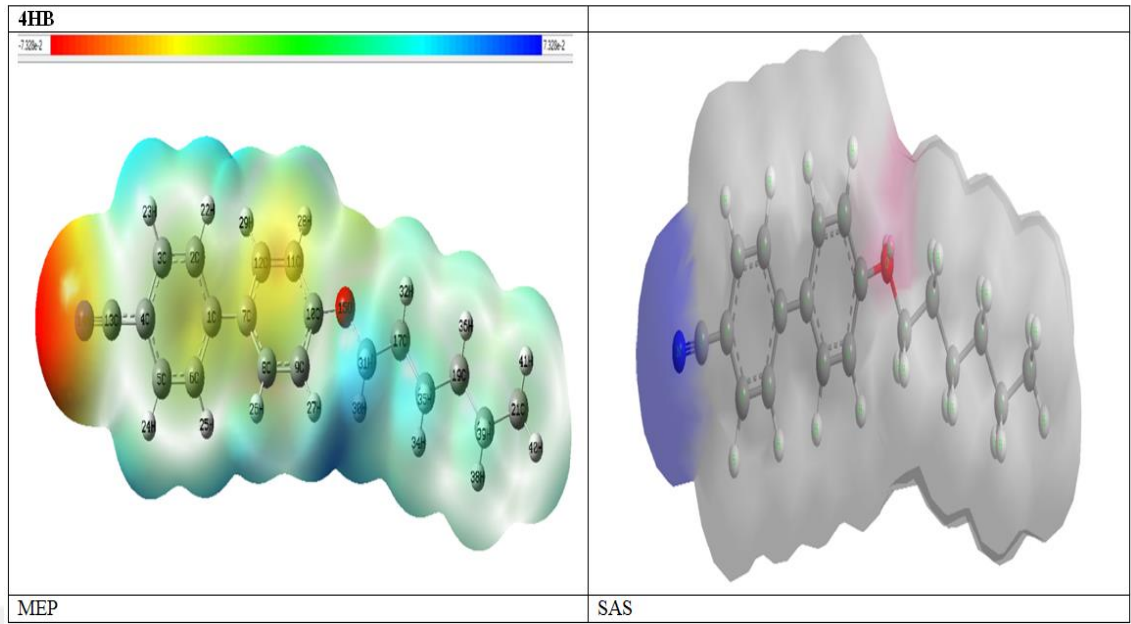
Şekil 3.69. Gaz fazında 4HC, 4PB,4TM ve 4H' nin HOMO ve LUMO alanları



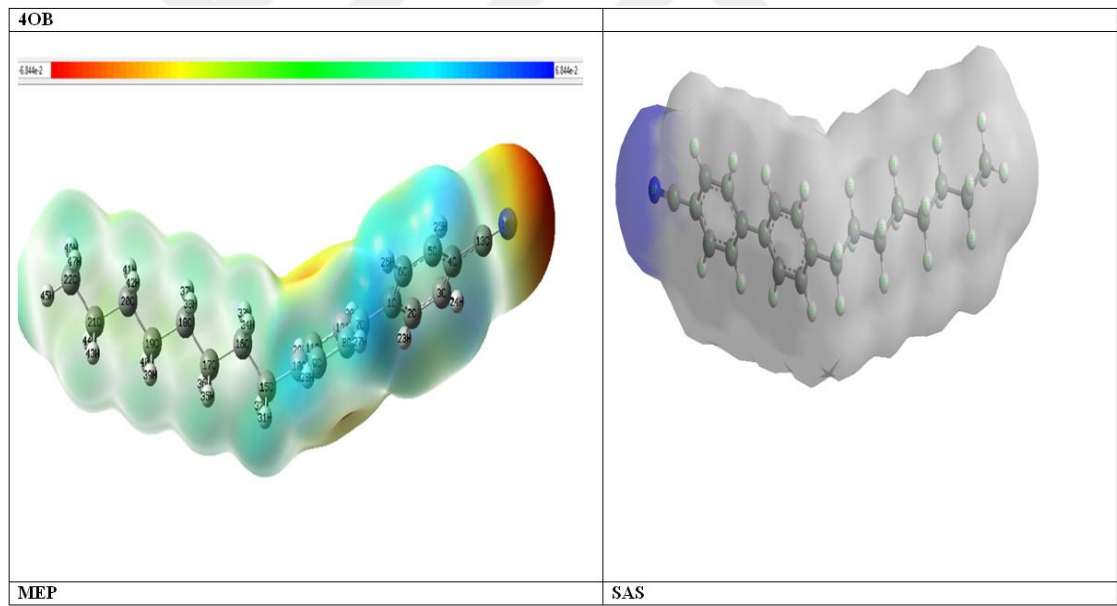
Şekil 3.70. Gaz fazında 4F'nin MEP ve SAS yapısı



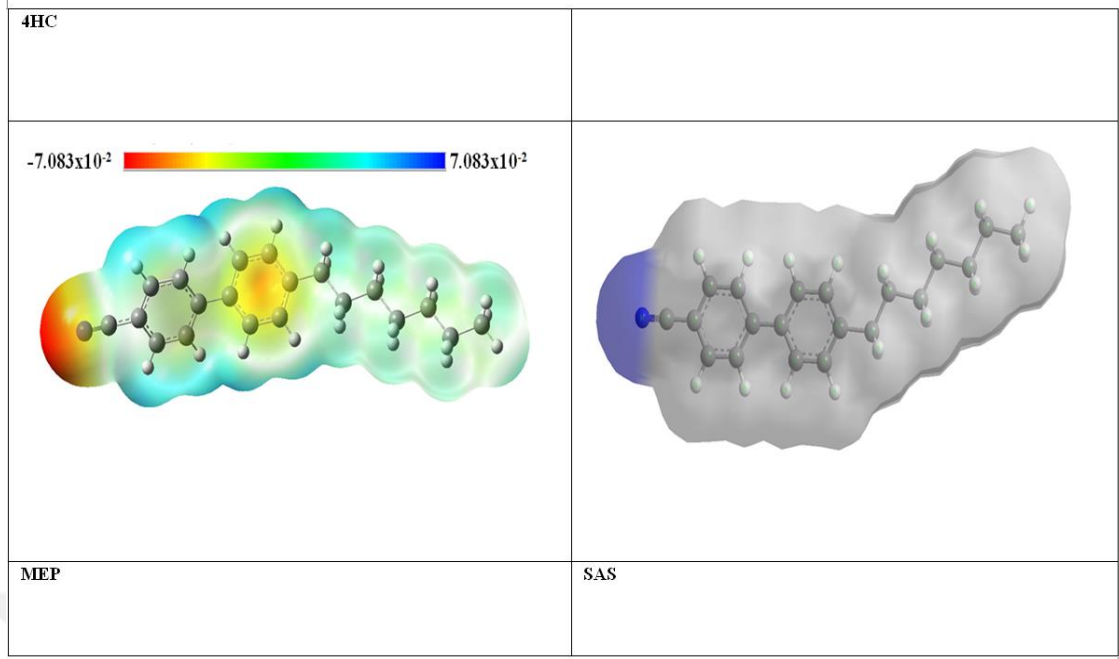
Şekil 3.71. Gaz fazında 4TB'nin MEP ve SAS yapısı



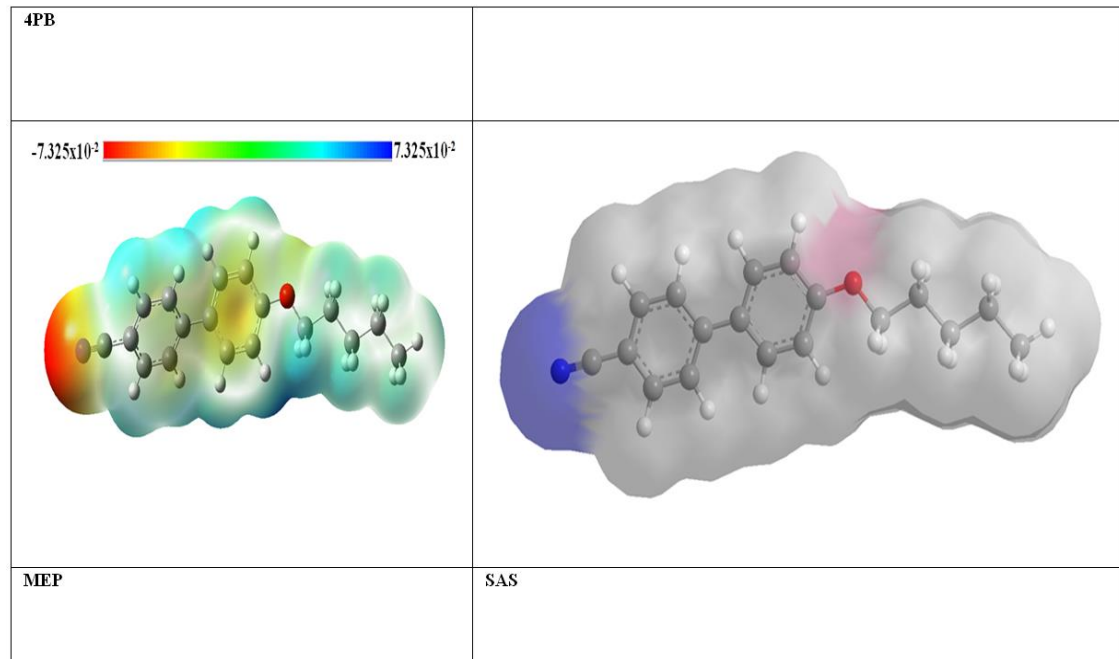
Şekil 3.72. Gaz fazında 4HB'nin MEP ve SAS yapısı



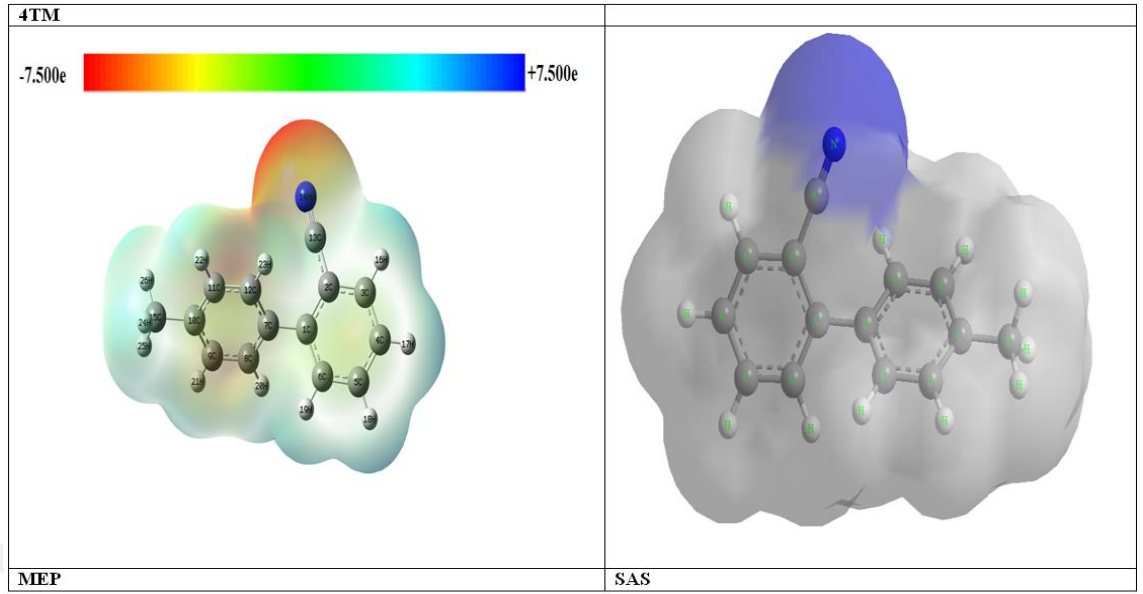
Şekil 3.73. Gaz fazında 4OB'nin MEP ve SAS yapısı



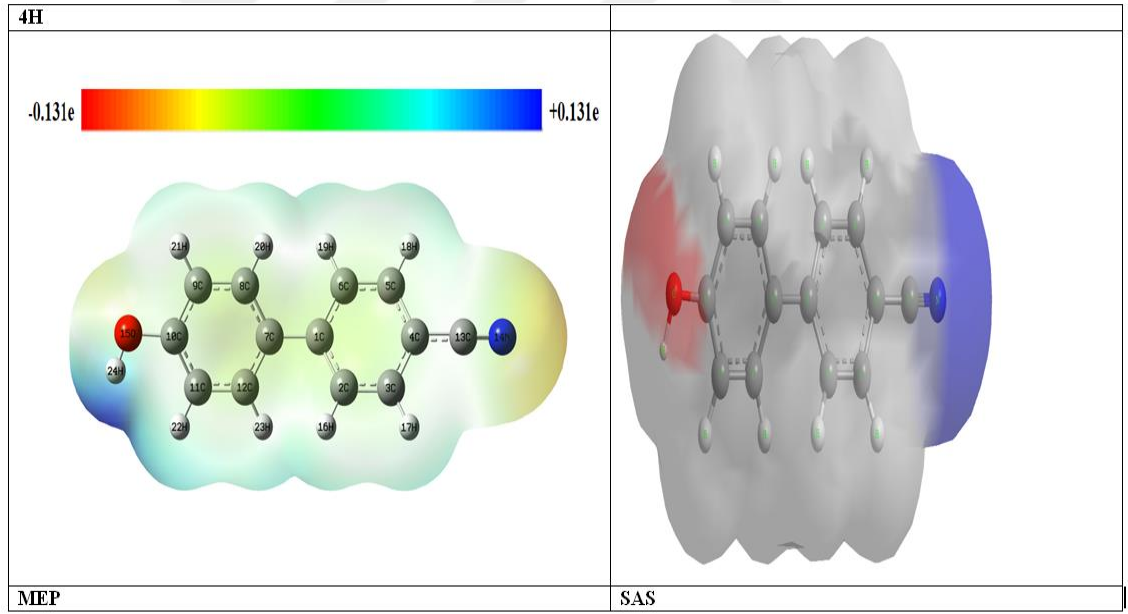
Şekil 3.74. Gaz fazında 4HC'nin MEP ve SAS yapısı



Şekil 3.75. Gaz fazında 4PB'nin MEP ve SAS yapısı.



Şekil 3.76. Gaz fazında 4TM'nin MEP ve SAS yapısı



Şekil 3.77. Gaz fazında 4H'nin MEP ve SAS yapısı

Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) bir molekülün yük dağılımlarını gösterir. İncelenen LC moleküllerinin elektrofilik etkileşimi, nükleofilik reaksiyonları, hidrojen-bağı etkileşimleri ve özellikle de diğer moleküllerle nasıl etkileşeceğini tespit edebilmek için bileşiğin moleküler elektrostatik potansiyeli (MEP) hesaplanmıştır. MEP, molekülde elektrofilik reaksiyonlar, nükleofilik ataklar ve ayrıca hidrojen bağı etkileşimleri için aktif olan bölgeleri gösterir [35-42].

Şekil 3.70-77 LCs moleküllerinin MEP gösterimleri elde edilmiştir. Şekil 3.70-77’de görüldüğü gibi MEP’deki kırmızı bölgeler (negatif, en fazla elektro negatif) elektrofilik aktifliği (moleküler arası etkileşimi) gösterirken, mavi bölgeler (pozitif) nükleofilik aktifliği ve yeşil/sarı bölgeler de nötr yerleri belirtmektedir. Bir başka deyişle, kırmızı bölgeler elektron yoğunluğunun yüksek olduğu, mavi bölgeler ise elektron yoğunluğunun az olduğu bölgeleri tanımlamaktadır. Halkaların merkezindeki negatif bölgeler sterik olarak itici etkiler gösterir. Fenil halkaları ile oksijen atomları arasındaki etkileşim bölgesi van der Waals etkileşimleri olarak tanımlanabilir. Pozitif potansiyele sahip bölgeler aromatik ve alifatik hidrojenler, nitrojenler ve klor atomları üzerindedir. Ancak, daha fazla mavi bölge moleküldeki daha güçlü itici etkileşimler anlamına gelir.

İncelenen moleküllerin çözücü kabul yüzeyi SAS Şekil 3.70-77’deki gösterimi elde edilmiştir. Çözücü ile etkileşim yapılarını ifade eden SAS, çözücüde çözünen bileşiğin etkileşim bölgelerini gösterir.

Şekil 3.70-77’de görüldüğü gibi, LCs bileşiklerinde kırmızı alanlar oksijen veya brom atomu ile çözücü etkileşim alanlarını göstermektedir. Brom atomunun yedi değerlik elektronu ve bir yarı dolu orbitali bulunmaktadır. Brom atomu kimyasal anlamda bağ yapma bakımından hidrojene oldukça benzerlik göstermektedir. Aralarındaki en önemli ayırt edici özellik hidrojenin elektron verip + (artı) değerli olmaya ve bromun elektron alıp -(eksi) değerli olmaya yatkın olmasıdır [35-42]. Şekil 3.70-77’de görüldüğü gibi, koyu kırmızı bölge çözücü ile oksijen atomu etkileşimlerini belirtmektedir. Mavi bölgeler ise çözücü yüzeyinin azot atomları ile etkileşimini belirtmektedir. 4F, 4TB, 4HB, 4OB, 4HC 4PB, 4TM ve 4H’ nin çözücü arasındaki etkileşiminin oksijen (O), azot (N) ve Brom (Br), atomları tarafından kontrol edildiği açıktır. Bu atomlar arasında elektron negativitesi sırayla O, N ve Br olarak sıralanabilir. En fazla bu etkileşimler belirgin çözücü-çözünen etkileşimlerinden kaynaklıdır.

Çizelge 3.19. 4F, 4H, 4TB, 4TM, 4HB, 4HC ve 4PB 'nin gaz fazda, HOMO-LUMO, $\Delta E(E_{LUMO} - E_{HOMO})$, dipol momentleri, moleküler sertlik, iyonizasyon potansiyel, elektroilgisi, elektronegatiflik, moleküler yumuşaklık, elektrofolik indeks ve polarizabilite

Parametre/Molekül adı	4F	4H	4TB	4TM	4HB	4OB	4HC	4PB
$\langle \alpha \rangle$	164.3	258.2	198.1	170.5	257.91	275.28	294.71	280.2
μ (Debye)	5.43	5.88	3.89	4.15	7.31	6.35	6.67	7.2
E_{HOMO} (eV)	-9.6	-8.6	-9.7	-9.6	-6.2	-9.5	-9.5	-9.2
E_{LUMO} (eV)	-5.2	-6.01	-6.02	-5.81	-1.85	-5.93	-5.9	-5.8
$\Delta E_{(LUMO-HOMO)}$	3.4	3.65	3.69	3.88	4.35	3.57	3.58	3.13
η (eV)	1.7	1.77	1.84	1.94	2.17	1.78	1.79	1.56
IP(eV)	8.6	9.66	9.71	9.68	6.2	9.5	9.57	9.01
EA(eV)	5.2	6.01	6.02	5.8	1.85	5.93	5.98	5.87
χ (eV)	6.91	7.83	7.86	7.74	4.02	7.71	7.77	7.44
δ (eV)	0.58	0.56	0.54	0.51	0.46	0.56	0.55	0.64
ω (eV)	14.0	17.3	16.7	15.4	13.7	16.6	16.9	17.7

Yapı aktivite özellikleri ise, iyonizasyon potansiyeli, elektro ilgisi, elektronegatiflik, moleküler sertlik, elektrofolik indeks ve moleküler yumuşaklık çizelge 3.19'da verilmiştir.

Bu parametrelere global reaktivite parametreleri adı verilir çünkü bize bileşiklerin herhangi bir ortamla veya başka bir bileşikle etkileşime girme yeteneği hakkında bilgi sağlarlar. Çizelge 3.19'da hesaplanan global reaktivite parametreleri ayrıntılı bir şekilde verilmektedir. Polarlanabilirlik yük dağılımının bağıl bir ölçüsünü ifade etmektedir. Çizelge 3.19'da LC moleküllerinin polarizabilite değerleri verilmiştir.

Polarizabilite 4F $\alpha=164,3$, 4TB $\alpha=198,1$, 4HB $\alpha=257,91$, 4OB $\alpha= 280,82$, 4HC $\alpha =294,7$, 4PB $\alpha =280,825$, 4TM $\alpha=170,5$ ve 4H $\alpha=258,2$ olarak bulunmuştur. Polarizabilite, elektronların elektrik alana gösterdikleri tepkiye karşılık olarak maddenin optik özelliklerini ifade etmektedir. Madde üzerine gönderilen ışığın elektrik alan vektörü o maddeyi kutuplaştırır. Bir atom veya molekülün polarizebilitesi ise çekirdek ve elektronların denge durumunda ne kadar kolayca yer değiştirebildiğinin bir ölçüsünü olarak kabul edilmektedir.

Moleküler sertlik(η): Sertlik moleküllerin dayanıklılığı olarak ifade edilir ve ve LUMO ile HOMO enerjileri arasındaki farkın yarısına eşittir [35-42]. Çizelge 3.19'da 4F, 4TB, 4HB, 4OB, 4HC, 4PB 4TM ve 4H moleküllerinin moleküller sertlik (η) , 4F(η)=1,775eV, 4TB(η)=1,845eV, 4HB(η)=2,17eV, 4OB(η)=1,78eV, 4HC(η)=1,79eV, 4PB(η)=1,56eV, 4TM(η)=1,95eV ve 4H(η)=1,7eV olarak hesaplanmıştır.

İyonizasyon potansiyeli (IP) sistemden bir elektron çıkarıldığı zamanki enerji farkını ifade etmektedir [35-42]. Çizelge 3.19’da 4F, 4TB, 4TM, 4HB, 4HC, 4PB ve 4H, 4H’nin, iyonizasyon potansiyeli, 4F IP=9,66eV, 4TB IP=9,71eV, 4HB IP=6,2eV, 4OB IP=9,5eV, 4HC IP=9,5705eV, 4PB IP=9,0143 eV, 4TM IP= 9,68eV ve 4H IP=8,6eV olarak bulunmuştur. Bir moleküldeki iyonlaşma potansiyeli ne kadar küçükse, moleküller arası etkileşiminin o kadar büyük olduğunu söyleyebiliriz. Yani iyonlaşma potansiyelini (IP) sıralarsak, 4HB en yüksek etkileşim olduğunu söyleyebiliriz.

İncelenen moleküler için elektro afinite, 4F EA=6,01eV, 4TB EA=6,02eV, 4HB EA=1,85 eV; 4OB EA=5,93eV; 4HC EA=5,99eV, 4PB EA= 5,87, 4TM EA=5,8eV ve 4H EA=5,2eV olarak bulunmuştur.

Elektrofolik indeks, donör ve akseptör arasındaki elektron alışverişi sırasında oluşan enerji azalmasının bir ölçüsü olarak kabul edilir [35-42]. Elektrofolik indeks, 4F için $\omega = 14,0$, 4TB için $\omega = 16,7$, 4HB $\omega = 13,7$, 4OB $\omega = 16,6$, 4HC $\omega = 16,9$ 4PB $\omega = 17,768$, 4TM $\omega = 15,4$, ve 4H $\omega = 17,3$ olarak bulunmuştur. Softness δ kimyasal reaktivitenin derecesini ölçen moleküller bir özelliğidir. İncelenen moleküller için yumuşaklık çizelge 3.19’ da görüldüğü gibi 4F $\delta = 0,58\text{eV}$, 4TB $\delta = 0,54\text{eV}$, 4HB $\delta = 0,46\text{eV}$, 4OB $\delta = 0,56\text{eV}$, 4HC $\delta = 0,55\text{eV}$, 4PB $\delta = 0,64\text{eV}$ 4TM $\delta = 0,51\text{eV}$ ve 4H $\delta = 0,56\text{ eV}$ olarak hesaplanmıştır. Elektronegatiflik (χ) çizelge 3.19’dan görüldüğü gibi, 4F için $\chi = 6,91\text{eV}$, 4TB $\chi = 7,86\text{eV}$, 4HB $\chi = 4,02\text{eV}$, 4OB $\chi = 7,71\text{eV}$, 4HC $\chi = 7,77\text{eV}$, 4PB $\chi = 7,44\text{eV}$, 4TM $\chi = 7,74\text{eV}$ ve 4H için $\chi = 7,83\text{ eV}$ olarak hesaplanmıştır.

4. SONUÇ

Bu tez çalışmasında nematik yapılı sıvı kristallerin optik ve elektronik, fotofiziksel, solvatokromik özellikleri, elektrik dipol momentleri deneysel ve teorik olarak incelenmiştir.

Farklı polariteye sahip çözücüler içinde incelenen LC moleküllerin elektronik absorbans ve floresans spektrumları analiz edilmiştir. İncelenen 8 sıvı kristalin farklı polariteye sahip çözücülerde absorbans oluşan band azot (N) ile aromatik halkaları arasındaki konjugasyondan doğan elektronik geçiş $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi görülmüştür. Azalan çözücü polaritesinde batokromik kayma görülmüştür. Lineer çözünme serbest enerji (LSER) ilişkileri, incelenen LC bileşiklerinin tamamı KAT ve CAT parametreleri kullanılarak hesaplanmıştır.

Çözücü-çözünen etkileşimleri sonucunda meydana gelen solvatokromik kaymalar, farklı polaritelerde taban ve uyarılmış durumlar arasında orbitaller arası geçişte yasak enerji aralığının değişmesinden kaynaklanır. Çözücü polaritesindeki bir değişiklik, bu elektronik durumların farklı stabilizasyonuna yol açmaktadır. Sonuç olarak, çözücü-çözünen etkileşimleri molekülleri arasındaki spesifik etkileşimler, dalga boyu, yoğunluk ve absorpsiyon şekli ve floresans spektrumunda değişikliklere neden olmaktadır. Değişiklikler optik uyarmı altındaki moleküllerin elektronik yapısı, oluşturulan Lineer çözünme enerji ilişkisi (LSER) kullanılarak analiz edilmiştir. Hem hidrojen donör hem de hidrojen akseptör bölgeleri ile moleküller arası hidrojen bağı (H-bağı) etkileşimleri oluşturma yeteneği tespit edilmiştir. LSER'den elde edilen sonuçlara göre bu moleküllerin elektronik geçişleri indüksiyon-dağılım etkileşime kıyasla dipolar yönelimli etkileşimleri tarafından kontrol edilmiştir. Solvatokromik davranışı yönlendirmede hidrojen bağı akseptör kapasitesinin hidrojen bağı donör kapasitesinden daha etkili olduğu bulunmuştur. LSER sonuçları pozitif solvatokromizmi desteklemiştir. Çözücülerin baziklik karakterinin, özellikle çözünen-çözücü arasındaki belirli etkileşimlerde, çözücülerin asitlik karakterinden daha etkili olduğu bulunmuştur. LC bileşiklerinin KAT ve CAT parametresi kullanılarak elde edilen korelasyon grafiklerinde global etkileşimler görülmüştür. Solvatokromik özelliklere sahip bileşiklerde, global etkiler, global olmayan etkilerden daha fazla elektronik geçiş etkisine sahiptir.

İncelenen sıvı kristal moleküllerin optik özelliklerini incelemek amacıyla kırılma indisi ve E_g (yasak enerji aralığı) arasındaki ilişki Moss, Ravindra, Hervé-Vandamme, Kumar-Singh ve Reddy ilişkileri ile hesaplanmıştır. Analiz edilen çözücülere göre, en yüksek E_g değeri n-hekzan çözücüsünde gözlenmiştir. LC bileşiklerinin yasak enerji aralığı, polar olmayan çözücülerde diğer çözücülere göre daha büyük bulunmuştur. Polar çözücülerin yasak enerji aralığı değerlerini azalttığını söyleyebiliriz. Reddy yaklaşımıyla hesaplanan kırılma indisi değerlerinin diğer yaklaşımlardan daha büyük olduğu bulunmuştur. Genel olarak, her sekiz bileşik için de en düşük kırılma indisi değerleri Moss yaklaşımıyla elde edilmiştir. Optik yasak enerji aralığı 3 ile 4 eV arasında olduğundan, yalıtkan olarak sınıflandırabiliriz. Alkil zincir uzamasının, reaktivite parametreleri üzerinde önemli bir etkisi yoktur.

Taban durum dipol momentini Bilot-Kawski yöntemi kullanılarak hesaplanırken, 4F, 4TB, 4HB, 4OB, 4HC, 4PB, 4TM ve 4H 'nin uyarılmış durum dipol momentini Bilot-Kawski, Lippert-Mataga, Bakshiev, Kawski-Chamma-Viallet ve Reichardt yöntemleri kullanılarak hesaplanmıştır. Solvatokromik kaymalar büyük dipol momentin özelliğini göstermektedir. 4F molekülü için μ_e 'nin μ_g 'den 22,06 kat daha büyük elde edilmiştir. Bu durum taban ve uyarılmış hallerdeki yük dağılımının farklı olduğunu göstermektedir. Genel olarak uyarılmış durum yük dağılımında, taban durum yük dağılımına kıyasla bir artış olduğu gözlenmiştir. Böylece uyarılmış durumdaki elektronik yapıda değişiklikler meydana geldiği tespit edilmiştir.

İncelenen LC moleküllerinin HOMO-LUMO değerleri hesaplanmıştır. ΔE değerinin yüksek olması, yüksek enerji ile uyarılmayı göstermektedir. İncelenen LC 'ler moleküller için, en yüksek yasak enerji band gap ΔE ($E_{LUMO} - E_{HOMO}$), 4HB'de elde edilmiştir. Ayrıca en düşük yasak enerji aralığı 4PB için 3,13 eV olarak elde edilmiştir.

Dipol moment molekül boyunca yük hareketini göstermek için tanımlayıcı olarak kullanılmaktadır. İncelenen LC moleküllerinde dipol moment 3,89D-7,31D aralığında bulunmuştur. 4HB molekülünde en yüksek dipol moment 7,31D olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar 4F, 4TB, 4HB, 4OB, 4HC, 4PB, 4TM ve 4H moleküllerinin üzerindeki indüktif ve sterik etkilerden kaynaklıdır.

İncelenen nematik sıvı kristallerin solvatokromik bir malzeme olduğu bulunmuştur. Elektronik absorpsiyon ve emisyon geçişleri, batokromik bir etkiyi göstermiştir. Polarite arttıkça absorbans bandının dalga boyu daha yüksek bir değere doğru kaymayı göstermektedir. Bu elektronik geçiş molekül içi uyarılmış durumun bir sonucudur. Polarite arttıkça bu geçişin enerjisi de artmaktadır.



KAYNAKLAR

- [1] S. Kapuscinski, P. Kaszynski, M. Jasiński and D. Pocięcha “Mesogenic behavior of a 6-oxoverdazyl diradical: towards organic high-spin liquid crystals”, *Materials Chemistry Frontiers*,. vol .8, no. 4, Jan. 2024, doi:10.1039/D3QM01196H.
- [2] I. Sage, in: G.W. GrayJr. (Ed.), “*Thermotropic Liquid Crystals*”, Wiley&Sons, New York, pp. 64–98, 1987.
- [3] A. S. Bhadwal, N. J. Mottram, A. Saxena, a I. C. Sagea and C. V. Brown, “Electrically controlled topological micro cargo transportation”, *Soft Matter*., vol.16, pp.2961-2970, 2020, doi: 10.1039/c9sm01956a.
- [4] M. H. Cho, K. Y. Choi, M. H. Yi, D. M. Shin, “Molecular orientation of 4-hydroxy-4 -biphenylcarbonitrile on the polyimide surfaces with long alkyl *chains*” *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*., vol. 284–285, pp.267–269 ,2006, Elsevier B.V. All rights reserved, doi: 10.1016/j.colsurfa.2006.03.030.
- [5] M.J. Kamlet, J.-L.M. Abboud, M.H. Abraham, R.W. Taft, “Linear Solvation Energy Relationships. 23. A Comprehensive Collection of the Solvatochromic Parameters, π^* , α , and β , and some Methods for simplifying the Generalized Solvatochromic Equation”, *J. Org. Chem.*, vol. 48, pp. 2877–2887,1983.
- [6] M.J. Kamlet, R.W. Taft, “The solvatochromic comparison method. 2. The. α -scale of solvent hydrogen-bond donor (HBD) acidities”, *J. Am. Chem.Soc.*, vol.98, no.10, pp. 377, 2886–2894,1976.
- [7] M.J. Kamlet, Abboud J.L.M, Abraham M.H, Taft R.W, “Linear Solvation Energy Relationships”, *J Org Chem*, vol. 48, pp.2877-2888, 1983.
- [8] M.J. Kamlet, J.L. Abboud, R.W. Taft, “The Solvatochromic Comparison Method. 6. The π^* Scale of Solvent Polarities”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol.99, pp.6027–6038,1977.
- [9] J. Catalán, “Toward a generalized treatment of the solvent effect based on four empirical scales: dipolarity (SdP, a New Scale), polarizability (SP), acidity (SA), and basicity (SB) of the medium”, *J. Phy. Chem. B*.,vol.113, no.17, pp.5951–5960, 2009, doi: <https://doi.org/10.1021/jp8095727>.

- [10] J. Catalan, 1997. On the ET (30), π^* , Py, S', and SPP Empirical Scales as Descriptors of Nonspecific Solvent Effects'', *J. Org. Chem.*, vol.62, pp.8231–823, 1997, doi.org/10.1002/chin.199814031.
- [11] J. Shorter, "Correlation Analysis in Organic Chemistry- An Introduction to Linear Free Energy Relationships'', *Clarendon Press*, Oxford. Paperback, 1973.
- [12] A. Marini, A. M. Losa, A. Biancardi, B. Mennucci, "What is solvatochromism?" *J. Phys. Chem.*, vol. 114, no .51, pp. 17128–17135, 2010, doi: 10.1021/jp1097487.
- [13] N.M. Ravindra, S. Auluck, V.K. Srivastava, *Status Solidi, Phys.*, 1979. B 93-K155-K160.
- [14] P. Herve, L.K.J. Vandamme, "General relation between refractive index and energy gap in semi conductors'', *Infrared Phys. Technol.*, vol.35, no.4, pp.609–615,1994.
- [15] K.N. Kumar ve R. Ramesh, "Synthesis, characterization, redox property and biological activity of Ru (II) carbonyl complexes containing O, N-donor ligands and heterocyclicbases'', *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.*, vol.60, no.12, pp.2913-2918, 2004.
- [16] R. Reddy, S. Anjaneyulu, "Analysis of the Moss and Ravindra relations'', *Phys. Status Solidi B.*, 174, K91,1992.
- [17] T.S Moss, "A relation ship between the refractive index and the infra-red threshold of sensitivity for photo conductors'', *Proc. Phys. Soc. London, Sect. B.*, vol.63, no.3, pp.167–176, 1950.
- [18] T.S. Moss, "Relations between the refractive index and energy gap of semiconductors'', *Phys. Status Solidi B.*, vol.131, no.415,1985.
- [20] J. Tauc, "Amorphous and Liquid Semiconductors'', *Plenum Press*, New York, 2000.
- [21] J. Tauc, Menth, A, States in the gap. *J. Non-Cryst. Solids.*, vol. 8, no.10, pp.569–585, 1972.
- [22] L. Bilot, A. Kawski, "Zur Theorie des Einflusses von Lösungsmitteln auf die Elektronenspektren der Moleküle''. *Zeitschrift für Naturforschung A.*, vol. 17, pp. 621-627, 1962, doi: <https://doi.org/10.1515/zna-1962-0713> .

- [23] A. Kowski, "Zur Lösungsmittelabhängigkeit der Wellenzahl von Elektronenbanden Lumineszierender Moleküle und über die Bestimmung der Elektrischen Dipolmomente im Anregungszustand". *Acta Physica Polonica.*, vol, 29, pp. 507-518, 1966, doi: 10.1515/zna-1965-1109.
- [24] A. Kowski, "*Progress in Photochemistry and Photophysics*". Boca Raton, FL, USA: CRC Press, 1992.
- [25] A. Kowski, "On the estimation of excited-state dipole moments from solvatochromic shifts of absorption and fluorescence spectra", *Zeitschrift für Naturforschung A.*, vol.57, pp.255-262, no. 1519, 2002, doi: 10.1515/zna-2002-0509.
- [26] A. Kowski, "Über die Anomale Stokessche Rotverschiebung der Absorptions- und Fluoreszenzmaxima von 4- Aminophthalimid in Mischungen aus Dioxan und Wasser", *Acta Physica Polonica.*, vol.25, pp.285-290, 1964.
- [27] A. Kowski, P. Bojarski, B. Kuklinski "Estimation of ground- and excited-state dipole moments of Nile Red dye from solvatochromic effect on absorption and fluorescence spectra". *Chemical Physics Letters.*, vol.463, pp. 410-412, 2008, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2008.08.088>.
- [28] A. Kowski, "Solvent-shift effect on electronic spectra and excited-state diople moments", In: Rabek JF (editor). *Progress in Photo chemistry and Photophysics*'', Boca Raton, FL, USA: CRC Press., vol. 5. pp. 1-48. 1992.
- [29] E. Lippert, "Dipol moment und Elektronen struktur von angeregten Molekülen'', *Zeitschrift für Naturforschung A.*, vol.10, pp.541-545. 1955, doi: <https://doi.org/10.1515/zna-1955-0707>.
- [30] N. Mataga, Y. Kaifu and M. Koizumi, "Solvent effects upon fluorescence spectra and the dipole moments of excited molecules'', *Bulletin of the Chemical Society, Japan.*, vol. 29, pp. 465-470, 1956, doi: <https://doi.org/10.1246/bcsj.29.465>.
- [31] N. G. Bakhshiev, "Universal intermolecular interactions and their effect on the position of the electronic spectra of molecules in two component solutions'', *Optical Spectroscopy.*, vol.16, pp.821-832, 1964.
- [32] A. Chamma, P. Viallet "Détermination du moment dipolaire d'une molécule dans un tat excit singule'', *Comptes rendus de l'Académie des Sciences.*, vol. 270, pp.1901-1904, 1970.

- [33] C. Reichardt, "Solvatochromic dyes as solvent polarity indicators", *Chemical Reviews*, vol. 94, pp. 2319-2358. 1994, doi: <https://doi.org/10.1021/cr00032a005>.
- [34] C. Reichardt, "*Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*" Third ed. Weinheim, Germany: Wiley-VCH., 2005, doi: 10.1002/9783527632220.
- [35] M.J. Frisch et al., Gaussian 09, *Revision A.02*; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, USA, 2009.
- [36] A.B. Nielsen et al, GaussView 5.0, *User's Reference*, GAUSSIAN Inc., Pittsburgh, 2009.
- [37] R.P. Verma, A. Kurup, C. Hansch, "On the role of polarizability in SAR", *Bio. Med. Chem.*, vol.13, pp. 237–255, 2005, doi: <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2004.09.039>.
- [38] L. J. Bartolotti, "The hydrodynamic formulation of time-dependent Kohn Sham orbital density functional theory", *The Journal of Physical Chemistry.*, vol.90, pp.5518–5523, doi: 10.1021/j100280a009.
- [39] İ. Sıdır, Y. G. Sıdır, M. Kumalar, and E. Taşal, "Ab initio Hartree-Fock and density functional theory investigations on the conformational stability, molecular structure and vibrational spectra of 7-acetoxy-6-(2,3-dibromopropyl)-4,8-dimethylcoumarin molecule," *J. Mol. Struct.*, vol. 964, no. 1–3, pp. 134-151, 2010, doi: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2009.11.023>.
- [40] A. Zangwill P. Soven, "*Density-functional approach to local-field effects in finite*" 1980. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.21.1561>.
- [41] F. Bloch, "Bremsvermögen von atomen mit mehreren elektronen", *Zeitschrift für Physik.*, vol.81, pp.363–376,1933, doi:10.4236/psych.2014.515190.
- [42] B. P Dash, R. Satapathy, J. A. Maguire and N.S. Hosmane, "Polyhedral boron clusters in materials science", *Received (in Montpellier, France) 12th March 2011, Accepted 6th May 2011* doi: 10.1039/c1nj20228f.
- [43] <https://www.originlab.com/index.aspx?go=Support&pid=1960> (accessed Aug 17, 2024).

- [44] Y. G. Sıdır, İ. Sıdır, “Solvent effect on the absorption and fluorescence spectra of 7-acetoxy-6-(2,3- dibromopropyl)-4,8-dimethylcoumarin: determination of ground and excited state dipole moments’’, *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol.102, pp.286–296 , 2013, doi:10.1016/j.saa.2012.10.018.
- [45] G. Pirbudak, “Bazı Schiff Baz Bileşiklerinin Elektronik ve Fotofiziksel Özellikleri Üzerine İncelemeler’’Yüksek Lisans tezi, Fen Bil. Ens., Bitlis Eren Üniv., Bitlis, Türkiye, 2016.
- [46] İ. Sıdır, Y. G. Sıdır, H. Berber, and R. Fausto, “Solvato-, thermo- and photochromism in a new diazo diaromatic dye: 2-(p-tolyldiazenyl) naphthalen-1-amine’’, *Journal of Molecular Structure.*, vol.1267, no.5, Nov. 2022. doi:10.1016/j.molstruc.2022.133595.