

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SIVI KRİSTALLERİN OPTİK VE KALORİMETRİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mehmet Can ÇETİNKAYA

Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı

Fizik Mühendisliği Programı

HAZİRAN 2013

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SIVI KRİSTALLERİN OPTİK VE KALORİMETRİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Mehmet Can ÇETİNKAYA
(509101130)**

Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı

Fizik Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Sevtap YILDIZ ÖZBEK

HAZİRAN 2013

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509101130 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Mehmet Can ÇETİNKAYA**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**SIVI KRİSTALLERİN OPTİK VE KALORİMETRİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Sevtap YILDIZ ÖZBEK**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Arif NESRULLAZADE**
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi

Doç. Dr. Esra ÖZKAN ZAYİM
İstanbul Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **3 Mayıs 2013**
Savunma Tarihi : **5 Haziran 2013**

Beni yalnız bırakmayan herkese,

ÖNSÖZ

Bu yüksek lisans tez çalışması İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Anabilim Dalında Doç. Dr. Sevtap YILDIZ ÖZBEK'in danışmalığında gerçekleştirilmiştir.

Akademik yaşamıma başlamamı ve devam ettirmemi sağlamış, tanıştığımızdan beri hiçbir desteği benden sakınmamış, güler yüzüyle bana hep cesaret vermiş değerli hocam Doç. Dr. Sevtap YILDIZ ÖZBEK'e teşekkür etmeyi borç bilirim.

Bilgisinden ve rehberliğinden çokça faydalandığım, zamanında kendisinden aldığım Modern Fizik dersiyle fiziğe olan ilgimi katlayarak fiziği bana daha da çok sevdirmiş hocam Doç. Dr. Haluk ÖZBEK'e teşekkür ederim.

Beni büyüten ve yetiştiren, şefkatlerini hiç eksik etmemiş sevgili anneme ve babama sonsuz teşekkür ederim.

Beni yalnız bırakmayan, benle beraber eğlenen, benle beraber üzülen, bana yardım eden ve benden yardım isteyen tüm arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Son olarak, tezimin en zor zamanlarında mutlulukla benim yanımda olmuş, beni çok mutlu etmiş Pelin'e tüm kalbimle teşekkür ederim.

Haziran 2013

Mehmet Can Çetinkaya

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ	xv
ŞEKİL LİSTESİ	xv
SEMBOL LİSTESİ	xv
ÖZET	xix
SUMMARY	xxxiii
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK BİLGİLER	7
2.1 Sıvı Kristal Nedir?	7
2.1.1 Termotrop sıvı kristaller	8
2.1.1.1 Nematikler	8
2.1.1.2 Smektikler	9
2.1.1.3 Kolesterikler	10
2.2 Hal Geçişleri	10
2.3 Kritik Üsteller	12
2.4 Evrensellik	14
2.5 Sıvı Kristallerde Hal Düzeni ve Hal Geçişleri	16
2.5.1 Nematik ve smektik A halleri için düzen parametreleri	16
2.5.2 Landau teorisi	17
2.5.2.1 Nematik – izotropik hal geçişi için Landau teorisi	17
2.5.3 İzotropik – nematik hal geçişinde çiftkırılcılığın davranışı	20
2.5.3.1 Nematik – smektik A hal geçişi için Landau teorisi	22
2.5.4 N – I ve N – SmA hal geçişinde ısı kapasitesinin davranışı	24
3. DENEY	25
3.1 Malzeme: 10. O. 4	25
3.2 Çiftkırılcılık – Sıcaklık Deneyi	28
3.2.1 Döner analizörlü deney düzeneği	28
3.2.2 Çiftkırılcılık verileri ve verilerin işlenmesi	30
3.2.2.1 Nematik – izotropik hal geçişi	31
3.2.2.2 Nematik – smektik A hal geçişi	33
3.3 Fotopyroelektrik AC Kalorimetri Deneyi	38
3.3.1 Pyroelektrik malzeme ve ters fotopyroelektrik geometrisi	38
3.3.2 PPE AC kalorimetri deney düzeneği	40
3.3.3 PPE AC Kalorimetri verileri ve verilerin işlenmesi	42
3.3.3.1 Nematik – izotropik hal geçişi	44
3.3.3.2 Nematik – smektik A hal geçişi	47
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	49
4.1 Çiftkırılcılık – Sıcaklık Deneyi	49
4.1.1 Nematik – izotropik hal geçişi	49

4.1.2 Nematik – smektik A hal geçişi.....	52
4.2. Özgöl Isı Kapasitesi - Sıcaklık Deneyi.....	53
KAYNAKLAR	55
ÖZGEÇMİŞ	59

KISALTMALAR

LCD	: Sıvı Kristal Ekran
I	: İzotropik hal
N	: Nematik hal
SmA	: Smektik A hali
SmB	: Smektik B hali
SmC	: Smektik C hali
$\overline{10.0.4}$	: Butiloksifenil desiloksibenzoat
TD	: Teorik Değer
DD	: Deneysel Değer
OAD	: Ortalama Alan Değeri
Ising2	: 2 boyutlu Ising modeli değeri
Ising3	: 3 boyutlu Ising modeli değeri
Heisenberg3	: 3 boyutlu Heisenberg modeli değeri
TCP	: Trikritik Nokta
AYN	: Ayna
BS	: Demet Ayırıcı
ANL	: Analizör
OP CHP	: Optik Kesici
FD	: Fotodedektör
PHASE	: Faz Sayacı
PC	: Bilgisayar
ASC	: Adiyabatik Taramalı Kalorimetri
DMM	: Dijital Multimetre
WP	: Dalga Plakası
L	: Lazer
POL	: Polarizör
Tcont	: Sıcaklık Kontrol
ITO	: İndiyum Kalay Oksit
VCM	: Vuks-Chandrasekhar-Madhusudana modeli
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
AC	: Alternatif akım
PPE	: Fotopyroelektrik
TMDSC	: Sıcaklık moduleli diferansiyel taramalı kalorimetri

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1: Farklı modeller için kritik üsteller	15
Çizelge 3.1: Fit parametreleri için hesaplanan değerler.....	32
Çizelge 3.2: Eşitlik (3.11) ve Eşitlik (3.12)'ye yapılan fitlerin sonuçları	36
Çizelge 3.3: Nematik – izotropik hal geçişi için nematik ve izotropik bölgelerde yapılan fitlerin sonuçları	45

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Termotropik sıvı kristal moleküllerinin şematik yapısı.....	8
Şekil 2.2: Değişik sıvı kristalik hallerde moleküllerin dağılımı	9
Şekil 2.3: Kolesterik halde moleküllerin dağılımı	10
Şekil 2.4: Suyun hal diyagramı	12
Şekil 2.5: Guggenheim'ın grafiği	15
Şekil 2.6: $\hat{n}$ direktörü	16
Şekil 2.7: Beş farklı sıcaklık için birim hacim başına düşen serbest enerjinin düzen parametresiyle değişimi.....	19
Şekil 3.1: $\overline{10.0.4}$ 'ün kimyasal formülü.....	25
Şekil 3.2: INSTEC' ten alınan sandviç hücrelerin yapısı	26
Şekil 3.3: Sandviç hücrelerin aralığını gösteren bir SEM fotoğrafı.....	26
Şekil 3.4: Sıvı kristal moleküllerin sandviç hücre içinde planar yönelimi	27
Şekil 3.5: Örnek haznesinde duran, örnek sürülmüş pyroelektrik sensör	27
Şekil 3.6: Çiftkırıcılık deney düzeneğinin şematik gösterimi.....	29
Şekil 3.7: Çiftkırıcılık deney düzeneğinin fotoğrafı	30
Şekil 3.8: Çiftkırıcılık – sıcaklık verisi	30
Şekil 3.9: T^{**} , S^{**} , β parametreleri için hata fonksiyonu profilleri.....	33
Şekil 3.10: $\Delta Q(T)$ 'nin nematik – smektik A hal geçişi civarında sıcaklıkla davranışı	34
Şekil 3.11: z 'nin hata fonksiyonu profili.....	35
Şekil 3.12: Eşitlik (3.11)'le yapılan fitlerden elde edilen z 'nin hata fonksiyonu profili	37
Şekil 3.13: Eşitlik (3.12)'yle yapılan fitlerden elde edilen z 'nin hata fonksiyonu profili	38
Şekil 3.14: Bir boyutlu ters PPE geometrisi	39
Şekil 3.15: PPE AC kalorimetri düzeneğinin şematik gösterimi	41
Şekil 3.16: PPE AC kalorimetri deneyinin şematik gösterimi.....	41
Şekil 3.17: PPE AC kalorimetri düzeneğinin bir fotoğrafı	42
Şekil 3.18: 0.07 Hz modüle ışıpta alınan genlik ölçümleri.....	43

Şekil 3.19: 0.07 Hz modüle ışıpta alınan faz ölçümleri	43
Şekil 3.20: Nematik – izotropik hal geçişinde özgül ısı kapasitesinin değişimi	44
Şekil 3.21: α (nematik) için hata fonksiyonu profili	46
Şekil 3.22: α (izotropik) için hata fonksiyonu profili.....	46
Şekil 3.23: Nematik – smektik A hal geçişinde özgül ısı kapasitesinin değişimi.....	47
Şekil 4.1: Değişik modeller için düzen parametresi.....	51

SEMBOL LİSTESİ

$\hat{n}$	: Direktör
θ	: Eğim açısı ve sapma açısı
d	: Tabakalar arası uzaklık, uzay boyutu ve örnek kalınlığı
$\hat{z}$	: Tabaka normali
β	: $1/kT$ ve efektif kritik üstel
T	: Sıcaklık
F	: Serbest enerji
U	: İç enerji
S	: Entropi ve nematik düzen parametresi
M	: Mıknatıslanma
P	: Basınç
V	: Hacim
T_c	: Kritik sıcaklık
P_c	: Kritik basınç
ρ	: Yoğunluk
ρ_c	: Kritik yoğunluk
t	: İndirgenmiş sıcaklık
$P_2(\cos\theta)$	: 2.Legendre Polinomu
ψ, S	: Smektik düzen parametresi
$\rho(z)$	: Yoğunluk dalgası
ρ_0	: Nematik fazın yoğunluğu
ρ_1	: Yoğunluk dalgasının birinci harmoniği
q_s	: Smektik dalga vektörü
α	: Keyfi faz sabiti ve efektif kritik üstel
ϕ	: Azimut açısı, düzen parametresi ve bağıl faz farkı
$\eta, \nu, \gamma, \delta$	: Efektif kritik üsteller
λ	: Genel kritik üstel ve dalga boyu
ξ	: Korelasyon uzunluğu
$G(\vec{r})$	: Korelasyon fonksiyonu
ρ_l	: Sıvı fazın yoğunluğu
ρ_g	: Gaz fazın yoğunluğu
ρ_0	: Nematik fazın yoğunluğu
n	: Konsantrasyon ve düzen parametresinin boyutu
n_c	: Kritik konsantrasyon
K_c	: Boyutsuz değiş tokuş etkileşme sabitinin kritik noktadaki değeri
J	: Ising modelinde değiş tokuş etkileşme sabiti
G	: Gibbs serbest enerjisi
T_{NI}	: Nematik – İzotropik faz geçiş sıcaklığı
G_0	: Landau Serbest enerjisi içerisinde nematik fazın serbest enerjisi
T_c	: Kritik Sıcaklık
A, B, C, a, c, h	: Landau serbest enerjisi içerisindeki sabitler
β, γ, j, k, u_0	: Landau serbest enerjisi içerisindeki sabitler

S_{NI}	: Düzen parametresinin Nematik – İzotropik faz geçişindeki değeri
T^*	: Nematik faz içerisinde izotropik fazın kararlı olduğu limit sıcaklık
T^{**}	: İzotropik faz içerisinde nematik fazın kararlı olduğu limit sıcaklık
φ, δ	: Faz farkı
$u(r)$	: Denge durumuna göre tabakanın yer değiştirmesi
T_{NA}	: Nematik – Smektik A faz geçiş sıcaklığı
G_N	: Landau serbest enerjisi
δS	: Nematik düzen çiftlenim kuvveti
$C_{p,0}$	: $t > 0$ için ısı kapasitesi
Δn	: Optik çift kırıcılık
$n_{\parallel}$	: Direktöre paralel kırma indisi
$n_{\perp}$	: Direktöre dik kırma indisi
E	: Elektrik alan
ω	: Açısal frekans
I	: Işık şiddeti
I_0	: Başlangıçtaki ışık şiddeti
R	: Direnç
K_V	: VCM modeline göre efektif düzen parametresi
$\Delta\alpha$	: Kutuplanabilirlikte kianizotropluk
$\langle\alpha\rangle$	: Ortalama kutuplanabilirlik
n_e, n_0	: Olağan dışı ve olağan kırma indisleri
S^{**}	: Düzen parametresinin T^{**} 'daki değeri
q	: Pyroelektrik malzeme üzerinde oluşan net yük
p	: Pyroelektrik katsayı
L_p	: Pyroelektrik malzeme kalınlığı
$\bar{\theta}$	: Ortalama sıcaklık dağılımı
$H(\omega)$	: Elektriksel transfer fonksiyonu
$ V(\omega) _{norm}$	: Normalize sinyal genliği
C_1, C_2	: Nematik – izotropik hal geçişi fit fonksiyonu parametreleri
χ_{r^2}	: Hata fonksiyonu
Δn_{exp}	: Deneysel çift kırıcılık verileri
Δn_{fit}	: Fit sonucu elde edilen çift kırıcılık verileri
A_+, A_-, B	: Nematik – smektik A hal geçişi fit fonksiyonu parametreleri
L_+, L_-, M	: Özgül ısı kapasitesi için fit fonksiyonu parametreleri
Q, Q_b	: $\Delta n(T)$ eğrisinde giriş eğimi
A_N, A_I, B_N, B_I	: Nematik – smektik A hal geçişi fit fonksiyonu parametreleri

SIVI KRİSTALLERİN OPTİK VE KALORİMETRİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Sıvı kristaller geometrik anizotropiye sahip organik moleküllerden oluşan maddelerdir. Moleküler anizotropileri katı ile sıvı arasında farklı iç düzenlere sahip, pek çok ara hal göstermelerini sağlar. Ara hallerin düzeni sıvı ile katı arasındadır. Ara hallerindeyken sıvı kristaller, izotrop sıvı gibi akabilmelerine rağmen yönelimsel ve sınırlı konumsal düzen gösterebilir. Sıvı kristaller, hal geçişlerini süren dış etmene bağlı olarak ikiye ayrılır: termotroplar ve liyotroplar. Termotroplarda sıvı kristal ara halleri arasındaki geçiş sıcaklık değişimiyle sürülürken, en az bir çözücü ve çözünen ikilisinden oluşan liyotroplarda sıcaklığa ek olarak çözünen konsantrasyonundaki değişimle sürülür.

Doğada en sık karşılaşılan sıvı kristalik haller nematik (N) ve smektik A'dır (SmA). Nematik halde sadece yönelimsel düzen vardır; moleküllerin uzun eksenleri direktör adı verilen seçili bir doğrultu boyunca uzanma eğilimindedir, ama kütle merkezlerinin dağılımı rastlantısaldır. Smektik A halinde yönelimsel düzene ek olarak tek boyutlu konumsal düzen vardır. Moleküller yöneldikleri doğrultu boyunca tabakalar oluşturur, moleküllerin kütle merkezleri bu tabakalara yerleşir. Bir tabaka içinde uzun erimli konumsal düzen yoktur.

Sıvı kristal malzemeler teknolojik uygulama alanları ve oda sıcaklığında bile gösterebildikleri hal çeşitliliği sebebiyle yoğun araştırmalara konu olmuştur. En bilinen teknolojik uygulama alanı sıvı kristal ekranlardır. Sahip oldukları hal zenginliği ise hal geçişi zenginliği anlamına gelmektedir, bu da sıvı kristalleri hal geçiş modellerini sınamak için ideal kılmaktadır. Bu tez çalışmasında nematik – izotropik ve nematik – smektik A hal geçişi optik ve kalorimetrik yöntemlerle incelenmiştir.

Nematik düzendeki yönelimsel düzen, nematik hal gösteren malzemelerde makroskopik anizotropiye sebep olur. de Gennes, nematik sıvı kristaller için herhangi bir anizotropik fiziksel büyüklüğün yönelimsel düzenin ölçüsü olarak kullanılabileceğini ortaya koymuştur. Hal geçiş bölgesinde bu parametrenin davranışı hal geçişinin türünü belirler. Nematik – izotropik hal geçişini inceleyebilmek için nematik düzen parametresi $S(T)$ ile orantılı, anizotropik davranış gösteren bir fiziksel büyüklük belirlenmelidir. Literatürde tek eksenli sıvı kristallerde düzen parametresi $S(T)$ 'nin sıcaklıkla değişimini inceleyen pek çok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalar, manyetik duygunluktaki, dielektrik sabitindeki, ısıl iletkenlikteki ve optik kırıcılıktaki anizotropiklik ölçümlerine dayanmaktadır. Bu tez çalışmasında döner analizör yöntemi ile yapılan yüksek çözünürlüklü optik anizotropi ölçümleri kullanılarak $10.0.4$ sıvı kristal malzemenin nematik – izotropik hal geçişi civarında düzen parametresi $S(T)$ 'nin davranışını belirleyen kritik üstel β belirlenmiştir. Veriyi

değerlendirmek için faydalanan model hem $T = 0$ K'da $S(T = 0) = 0$ ölçeklenme koşuluyla hem de nematik – izotropik hal geçişinin zayıfça birinci dereceden hal geçişi karakteriyle uyumludur. Kritik üstelin değeri $\beta = 0.25$ olarak bulunmuştur. Düzen parametresi kritik üsteli için bulunan bu değer, literatürde öngörülen trikritik değer ile uyumludur.

Nematik - smektik A hal geçişi civarında yüksek çözünürlüklü optik anizotropi ölçümleri üzerine literatür azdır. Bu tez çalışmasında kullanılan metotlarla nematik – smektik A hal geçişi üzerine literatür genişletilmesi amaçlanmıştır. Nematik ve smektik düzen parametreleri arasındaki çiftlenim sonucu, yönelimsel düzen ve ona bağlı olan çiftkırıcılık kullanılarak smektik A haline geçişi incelemek mümkün olmuştur. Nematik – smektik A hal geçişi sırasında çiftkırıcılıkta süreksizlik gözlemlenmediğinden $\overline{10.0.4}$ sıvı kristalinde nematik – smektik A hal geçişinin ikinci tür olduğu sonucuna varılmıştır. Bu sıvı kristalde, nematik - smektik A hal geçişi yakınlarında, nematik düzen parametresinin S 'nin sıcaklığa göre türevinin kritik üstelinin, $\alpha = 0.23$ özgül ısı kapasitesi kritik üsteliyle deneysel çözünürlük sınırları içinde eşit olduğu, yani $x = 1 - \alpha$ bağıntısının geçerli olduğu gösterilmiştir. $\overline{10.0.4}$ 'de nematik – smektik A hal geçişin ikinci türden olması nematik ve smetik hal arasındaki çiftlenim kuvvetinin düşük olmasından kaynaklanır. İki geçiş sıcaklığının oranı olan McMillan oranı $R_M = T_{NA}/T_{NI}$, $\overline{10.0.4}$ için 0.972 bulunmuştur. Bu oran, trikritik değer için verilen 0.99 oranına yakındır ve kritik üstel değerleriyle beraber değerlendirildiğinde bu hal geçişin evrensellik sınıfının 3-boyutlu XY ve trikritik arasında olduğuna delil olabilir.

Bu çalışmada $\overline{10.0.4}$ sıvı kristali için optik ölçümlerin yanı sıra kalorimetrik ölçümler de yapılmıştır. Kalorimetrik ölçümler için fotopyroelektrik ac kalorimetri tekniği kullanılmıştır. Bu teknik uygulama kolaylığı sebebiyle tercih edilmiştir. Bu teknik kullanılarak hem nematik – izotropik hem nematik – smektik A hal geçişi civarında özgül ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişimi gözlemlenmiştir. Nematik – izotropik hal geçişi için, hal geçiş sıcaklığının iki tarafında da kuvvet yasasının parametreleri veriye fit işlemi uygulanarak elde edilmiştir. Özgül ısı kapasitesi kritik üsteli nematik bölgede yapılan fitten $\alpha_N = 0.5553$, izotropik bölgede yapılan fitten $\alpha_I = 0.5702$ elde edilmiştir. Bu değerler trikritik hipotezin özgül ısı kapasitesi kritik üsteli için öngördüğü $\alpha = 0.5$ değeri ile uyumludur. Aynı zamanda fitlerden spinodal sıcaklıklar da elde edilmiştir. Spinodal sıcaklık T^{**} nematik halin süper ısıtma limiti, T^* izotropik halin süper soğutma limitidir. $T^{**} - T_N = 0.0880$ ve $T_{NI} - T^* = 0.2080$ bulunmuştur. Literatürde spinodal sıcaklıklar için bir görüş birliği oluşmamıştır, ancak bu çalışmadaki çiftkırıcılık verileri de göz önüne alındığında optik verilerden daha tutarlı sonuçlar elde edildiği gözlemlenmiştir.

Sonuç olarak, bu tez çalışmasında döner analizör yöntemiyle yapılan hassas çiftkırıcılık ölçümleri ve fotopyroelektrik ac kalorimetri ölçümleri $\overline{10.0.4}$ sıvı kristalinin nematik – izotropik ve nematik – smektik A hal geçişlerini incelemek için kullanıldı. Çiftkırıcılık verisinden hata fonksiyonunu minimize eden nonlinear fit işlemleri sonucu hesaplanan nematik düzen parametresi kritik üsteli trikritik hipotezle uyumlu bulundu. Nematik ve smektik düzen arasındaki çiftlenim sayesinde $\overline{10.0.4}$ sıvı kristali için nematik – smektik A hal geçişinin ikinci dereceden sürekli bir hal geçişi olduğu gözlemlendi. Nematik – smektik A hal geçişinde, çiftlenim olgusu ve ısı kapasitesi, entropi ve düzen parametresi arasındaki ilişkiler kullanılarak çiftkırıcılık ölçümlerinden özgül ısı kapasitesi kritik üsteli bulundu. Fotopyroelektrik ac kalorimetri yöntemi ile nematik – smektik A ve nematik – izotropik hal geçişleri incelendi. Nematik – izotropik hal geçişi için nematik ve izotropik bölgede özgül ısı

kapasitesi kritik üstelleri bulundu. Kritik üstellerin bulunduğu fit işleminden bulunan spinodal sıcaklıklar T^* ve T^{**} değerlendirildi.

OPTICAL AND CALORIMETRIC STUDY OF LIQUID CRYSTALS

SUMMARY

Liquid crystals are materials composed of geometrically anisotropic organic molecules. This molecular anisotropy results in a variety of phases which have orders intermediate between orders of liquid and crystal phases. These intermediate phases are called *mesophases*. The term “liquid crystal” is derived from the fact that internal orders of liquid crystal materials are between that of liquids and crystals when they are in one of their mesophases. When in one of these mesophases, they may flow freely, but still retain some sort of limited order: orientational and/or positional in one or more directions. Simplest of these mesophases is the nematic phase, in which rod-like molecules align together along a local director. Due to this alignment, physical properties of nematic liquid crystals exhibit macroscopic anisotropy. This anisotropy has been exploited to great effect in technological applications as well as in study of mesophase transitions.

First liquid crystalline phase was observed by Friedrich Reinitzer, a botanist, in 1888. The material he studied melted twice: first into a cloudy, viscous liquid then from there into a clear liquid. He contacted Otto Lehmann, a physicist who was then working on polarized microscopy. It was him who observed the anisotropy of this new cloudy liquid phase and coined the term “liquid crystal”. However, liquid crystals, without any foreseeable applications, garnered little interest from the physics community, which was then focused on developing quantum mechanics and theory of relativity. It was not before the publication of the historical paper by Freédericksz, liquid crystals became a popular research topic. In this paper, Freédericksz explained that liquid crystal alignment was subject to change by external magnetic and electric fields. Combined with optical anisotropy of liquid crystals, this effect, now known as “Freédericksz Effect”, became the foundation of modern liquid crystal display technology. From that point on, liquid crystal research intensified, spanning studies of universality in phase transitions to specialized liquid crystal sensors.

The internal order of liquid crystals may change with either temperature or solute concentration. Those with phase transitions driven by temperature are termed thermotropic liquid crystals. On the other hand, in binary systems of solvent and solute which exhibit liquid crystalline phases, phase transitions are driven by solute concentration and these systems of materials are called lyotropic liquid crystals.

Thermotropic liquid crystals, or thermotrops, are classified by the mesophases they exhibit: Nematics, smectics, cholesterics. Nematic liquid crystals only have long range orientational order. Smectic liquid crystals have 1-D positional order in addition to orientational order; their structure is layered. Cholesterics’ molecules form helixes; their orientation twists.

In nematic phase, liquid crystal molecules have only orientational order; centers of mass are distributed randomly. Molecules tend to align parallel to each other along

their longer axis. For a group of molecules, average direction of orientation is called director $\hat{n}$. Director is localized in untreated liquid crystal samples, but subject to adjustment with external effects. It is possible to adjust director in desired direction via chemical and physical treatments. Planar (parallel to substrate) or homemotropic (perpendicular to surface) alignment can be induced uniformly by treatment of substrate surface. In addition, it is possible to switch between alignments by electric and magnetic fields (Fréedericksz effect).

Smectic A phase is the most common smectic phase. In smectic A phase, molecules form layers in the direction of director. These layers can slide over one another, so smectic liquid crystal behaves like a 2-D liquid. Inside a single layer, there is no order in center of mass distribution. Orientational order is still present, and even enhanced by tighter packing of molecules, in smectic A phase.

Phase transitions are an important area of research and liquid crystals are ideal for studying them, for they exhibit a rich variety of phases that are achievable near room temperature. A material's behaviour around phase transitions is not decided by intrinsic properties of that material, but by dimension of its order parameter and degrees of freedom in that system. Many different kinds of phase transitions exhibit same critical behaviour around their transition temperatures. This is called "universality" and it is why studying liquid crystalline phase transitions may yield information on seemingly unrelated phenomena such as super conductivity.

In this thesis study, nematic – isotropic and nematic – smectic A phase transitions of 4-butyloxyphenyl-4'-decyloxybenzoate ($\overline{10}.O.\overline{4}$) is investigated by two different methods: rotating analyzer method, which is a high sensitivity birefringence measurement technique, and photopyroelectric ac calorimetry, which is an easy to implement calorimetric method. These methods are used to obtain temperature dependences of birefringence and specific heat capacity. $\overline{10}.O.\overline{4}$ is a smectic, non-polar liquid crystal. It forms single molecule wide layers because of its non-polarity as opposed to bilayer smectic liquid crystals such as 8CB.

Birefringence vs. temperature data is used to obtain nematic order parameter critical exponent β at nematic – isotropic phase transition and specific heat capacity critical exponent α at isotropic – smectic A phase transition. Specific heat capacity vs. temperature data is used to obtain α and spinodal temperatures T^* and T^{**} at isotropic – nematic phase transition.

In rotating analyzer method, the experimental setup is similar to regular cross-polarizers intensity measurement setups where birefringent sample is placed between a polarizer and an analyzer perpendicular to each other. However, analyzer is replaced by a quarterwave plate and a rotating analyzer. Rotating analyzer modulates intensity of the beam leaving the sample so any difference in birefringence of the sample is conveyed in the form of the phase of modulated light intensity. Instead of measuring intensity, phase difference between the beam leaving sample and a reference beam is measured by a lock – in amplifier. The temperature of the sample is controlled by Lakeshore 331 temperature control unit with its built in PID controller.

The birefringence vs. temperature data covers nematic and smectic A phases of $\overline{10}.O.\overline{4}$ compound. This data is used to investigate the temperature behavior of the nematic order parameter S in the vicinity of nematic-isotropic and nematic-smectic A phase transitions. To investigate the nematic – isotropic phase transition, a

temperature range where coupling between nematic and smectic phases is not observed is selected. The average value of the nematic order parameter critical exponent β is found to be 0.2507 ± 0.0010 . This value is in accordance with the tricritical hypothesis (TCH) which predicts $\beta = 0.25$. In this study, relation between birefringence and nematic order parameter is established by Vuks-Chandrasekhar-Madhusudana model, which assumes an internal isotropic field for every molecule in the liquid crystal. Through comparison with previous reports on the temperature behaviour of nematic order parameter VCM model is shown to be adequate to extract the critical behaviour of nematic order parameter $S(T)$ at the nematic – isotropic phase transition. Approximations simplifying $S(T) - \Delta n$ connection in this study are also validated by comparison with literature data. As for the nematic – smectic A phase transition, the effect of the coupling between nematic and smectic A order parameters are observed: Birefringence is enhanced in the temperature range of about $4K$ above and below the transition temperature. From the analysis of this birefringence data by means of various fitting expressions, validity of the scaling relation $x = 1 - \alpha$ between the critical exponent x describing the limiting behavior of the nematic order parameter and the specific heat capacity exponent α is tested. It is shown that the temperature derivative of the nematic order parameter $S(T)$ near nematic – smectic A transition temperature exhibits the same power law divergence as the specific heat capacity with an effective critical exponent of 0.2303 ± 0.0035 . This critical exponent value is between values for 3D XY and tricritical universality classes. Also, the nematic – smectic A phase transition of $\overline{10}.O.\overline{4}$ is observed to be second order phase transition, which is in accordance with what McMillan ratio (T_{NA}/T_{NI}) of $\overline{10}.O.\overline{4}$ suggests.

Calorimetric data was obtained by means of photopyroelectric (PPE) ac calorimetry in the temperature range of nematic – smectic A and nematic – isotropic phase transitions. PPE ac calorimetry makes use of photopyroelectric materials response to temperature change. When heated, a current is induced in a PPE material. In PPE ac calorimetry, the sample material is smeared on a thin disk made of PPE material. Then the disk is placed in temperature controlled environment and a modulated light beam is shone to periodically heat the disk and sample. Periodic heat change induces an alternative current with same frequency on the disk, which can be detected by a lock – in amplifier. By solving heat wave equations associated with gas-sample-PPE disk system, it is possible to relate specific heat capacity and signal amplitude. Modulated light causes very small temperature changes in the vicinity of a set environment temperature. A Lakeshore 335 temperature controller is used to control environment temperature with its built in PID controller. Sample temperature vs. signal amplitude data is logged.

The specific heat capacity vs. temperature data covers nematic and smectic A phases of $\overline{10}.O.\overline{4}$ compound. It is observed that nematic – isotropic phase transition is first order phase transition and nematic – smectic A phase transition is second order phase transition. The data above and below nematic – isotropic transition temperature was then fitted to power law expressions with specific heat capacity critical exponent α . α in the nematic region is found to be 0.5553 and α in the isotropic region is found to be 0.5702 . These specific heat capacity critical exponent values are in accordance with tricritical hypothesis, which predicts $\alpha = 0.5$ for nematic – isotropic phase transition.

Specific heat capacity vs. temperature data is also used to evaluate spinodal temperatures at nematic – isotropic phase transition of $\overline{10}.0.\overline{4}$. T^{**} is the super-heating upper temperature limit where nematic order can still be observed. T^* is the super-cooling lower temperature limit where material can still be an isotropic liquid. These temperatures are parameters in the power law expressions that is used to fit nematic and isotropic temperature ranges. In this study, $T^{**} = 85.4080^{\circ}\text{C}$ and $T^* = 85.1118^{\circ}\text{C}$ values are obtained. There are no established values for $T^{**} - T_{NI}$ and $T_{NI} - T^*$. It is inferred that the spinodal temperatures obtained through optical measurements, including the birefringence experiment in this study, are more reliable, since they are at least of the same order, as opposed to spinodal temperatures obtained from calorimetric measurements.

In conclusion, 4-butyloxyphenyl-4'-decyloxybenzoate ($\overline{10}.0.\overline{4}$) liquid crystal material's nematic – isotropic and nematic – smectic A phase transitions is investigated by optical birefringence and specific heat capacity measurements. Rotating analyzer method is used to obtain birefringence vs. temperature data, while photopyroelectric ac calorimetry is used to obtain specific heat capacity vs. temperature data. Birefringence is associated with nematic order parameter through Vuks-Chandrasekhar-Madhusudana model. Nematic order parameter critical exponent is evaluated at nematic – isotropic transition and result is in accordance with tricritical hypothesis. Due to coupling between nematic and smectic order parameters, birefringence data can also be used to investigate nematic – smectic A phase transition. Specific heat capacity critical exponent value is obtained by fitting various power law expressions, which yields results that lies between 3D XY and tricritical universality classes. Comparisons with literature validates the use of VCM model and approximations involved in calculations. Calorimetric data is obtained from PPE ac calorimetry. Temperature behaviour of specific heat capacity is used to evaluate specific heat capacity critical exponent and spinodal temperatures at nematic – isotropic phase transition. Critical exponents in nematic and isotropic ranges are in line with what tricritical hypothesis predicts. Literature review and comparison with birefringence experiment in this study suggest that spinodal temperatures are better evaluated from optical data.

1. GİRİŞ

Maddeler, onları oluşturan parçacıkların düzenlerine göre değişik hallerde bulunur. Bu hallerin ilk akla gelenleri katı, sıvı ve gazdır. Gaz ve sıvıda belirgin bir düzen, parçacıkların hareket ya da konumları arasında bir korelasyon yoktur, ancak sıvı halde parçacıklar bir yüzey oluşturabilecek kadar yakın etkileşimdedir ve bu sebeple gaz hale göre hareketlerinde daha sınırlıdır. Katı halde ise parçacıklar serbestliklerinin büyük kısmını yitirmişlerdir. Bir maddenin pek çok katı hali olabilir: Parçacıkların konumları arasında hiçbir ilintililik olmayabileceği gibi kendini tekrar eden, tamamen düzenli farklı farklı geometrik örgüler, yani kristalik yapılar oluşturabilir. Ne var ki, parçacıkların düzeni göz önüne alındığında haller katı, sıvı ve gazla sınırlı değildir. Parçacıkları disk ya da çubuk gibi olan bazı maddeler sıvı halden katı hale doğrudan geçmek yerine düzeni katı ile sıvı arasında olan ara haller gösterir. Bu ara hallerde tek ya da iki boyutta yönelimsel ve konumsal düzen gözlemlenmek mümkündür, ancak madde akışkanlığını korur. Bu ara halleri gösteren maddelere sıvı kristal maddeler denir.

Sıvı kristalik haller, malzemenin o halde sahip olduğu düzenin özelliklerine göre sınıflandırılır. Sıvı kristal özellik gösteren malzemelerin molekülleri yüksek geometrik anizotropiye sahiptir ve hal değişimi malzemenin cinsine göre sıcaklıkla ya da derişimle sürülebilir. Örnek olarak, nematik halde moleküllerin kütle merkezlerinin dağılımı bir düzen göstermezken, moleküllerin uzun eksenleri belli bir yönde uzanır; yönelimsel düzen vardır. Daha düzenli bir hal olan smektik halde, yönelimsel düzene ek olarak moleküller birbiri üstünde kayabilen tabakalar oluşturur. Bu düzenlerin kendi içlerinde alt kategorileri vardır. Smektik fazın bir alt kategorisi olan smektik C halinde tabakaların kendi içinde de yönelimleri vardır. Daha da düzenli olan kolesterik (kiral) hallerde ise yönelim bir doğrultu boyunca dönerek değişir[1,2].

Sıvı kristal fazların varlığına dair ilk gözlem 1888'de bir botanikçi olan Friedrich Reinitzer tarafından yapıldı. İncelediği maddenin soğutuldukça şeffaf bir sıvıdan bulanık bir sıvıya, o bulanık sıvıdan da katı hale geçtiğini gören Reinitzer,

bulgularını fizikçi Otto Lehman'la paylaştı. Bu hal geçişlerini polarize mikroskop altında inceleyen Lehman, aradaki bulanık sıvının maddenin yeni bir hali olduğu sonucuna vardı ve bu hali gösteren maddelere "sıvı kristal" ismini koydu. Başta bilim dünyası yeni ara haller fikrine dirense de, yeni sıvı kristal malzemelerin keşfi ve bu ara haller üzerine yapılan teorik çalışmalar sıvı kristalik hallerin varlığını doğruladı. Sıvı kristal malzemeler, 20. yüzyılın ilk yarısında kendilerine bir uygulama alanı bulunamadığından ve fizik dünyasının ilgisini kuantum mekaniği ve genel göreliliğe yoğunlaştırması üzerine, 1970'lere kadar etraflıca incelenmedi [3].

1970'lere gelindiğinde sıvı kristaller, ara hallerinin gösterdiği egzotik özellikler nedeniyle kendilerine ekran teknolojisinde yer bulabildi. Bu özelliklerden biri Freédericksz geçişi olarak adlandırılan dış alan hassasiyetidir. Sıvı kristalik özellik gösteren malzemelerin yönelimsel düzenini ve dolayısıyla yönelimsel düzen sonucu ortaya çıkan anizotropik özelliklerini elektrik ve manyetik alanlarla kontrol etmek mümkündür. Bu etkiden faydalanılarak ilk cep hesap makinelerindeki ekranlar geliştirilmiştir. Bir diğer egzotik özellik ise, kiral sıvı kristallerin dalga kılavuzu özelliği gösterebilmesidir. Bu özellik ekranların tepki süresinin ve kontrastının iyileştirilmesini sağlamış; günümüzdeki sıvı kristal ekran teknolojisinin önünü açmıştır. Bu icatlarla beraber sıvı kristal üzerine araştırmalar yoğunlaşmış ve sıvı kristallerle ilgili yeni pek çok şey öğrenilmiştir [2,3].

Sıvı kristallerin hassas metotlarla incelenmesi hem teknoloji için hem de genel olarak maddede hal geçişlerinin anlaşılması için önemlidir, çünkü sıvı kristaller kendine has özellikleri sebebiyle ekran ve sensör olarak kullanıldığı gibi hal geçişlerinde evrensellik olgusunu incelemek için kullanılır.

Sıvı kristal ekran teknolojisinin gelişmesi yeni sıvı kristal malzemelerin keşfi, bilinenlerinse daha iyi anlaşılmasına bağlıdır. Örnek olarak siyanobifenillerin keşfi verilebilir. Günümüzde sıvı kristal ekranların içini dolduran sıvı kristal malzeme değişik siyanobifenillerin karışımıdır. Siyanobifeniller kendilerinden önce gelen sıvı kristallere göre dış alana daha hızlı tepki vermektedirler. Siyanobifenillerden önce tepki süresinin yavaşlığı hareketli görüntüler oynatacak sıvı kristal ekranların önündeki en büyük engeldi. Siyanobifeniller üstüne yapılan araştırmalar onların üstün özelliklerini kanıtladıktan sonra siyanobifeniller, günümüzde en yaygın kullanılan sıvı kristal ekranları geliştirmekte kullanıldı [3]. Bu tez çalışmasında kullanılan çiftkırıcılık ölçüm ve özgül ısı kapasitesi ölçüm metotları siyanobifenille

rüzerine daha hassas ölçümler yapmakta ve daha yeni sıvı kristal malzemeleri karakterize etmekte kullanılabilir.

Bir sıvı kristal malzemeyi incelemek demek, onun iç düzenini ve bu iç düzenin sıcaklık, elektrik alan, basınç gibi dış etkilere hassasiyetini belirlemek demektir. Sıvı kristal malzemelerin teknolojik uygulamalar bulabilmesinin sebebi anizotropik özelliklerinin dış alan etkilerine gösterdikleri hassasiyettir: Sıvı kristal malzemelerin anizotropik özelliklerini elektrik, manyetik alan gibi dış alanlarla değiştirmek mümkündür [2,3]. Bu anizotropik özellikler, aynı zamanda sıvı kristallerin iç düzenlerinin de bir ölçüsüdür [1]. Sıvı kristallerin anizotropisinin bir sonucu çiftkırıcılıktır. Çiftkırıcı malzemeler iki farklı yönde iki farklı kırma indisine sahiptir. Dolayısıyla sıvı kristal bir malzemenin bir dış etki altında çiftkırıcılığı ölçmek demek o sıvı kristal malzemenin düzeninin bu dış etkiye nasıl cevap verdiğini ölçmek demektir. Bu şekilde sıvı kristal malzemeleri incelemek mümkündür.

Sıvı kristal düzeni belirlemenin yanı sıra, çiftkırıcılık ölçümü pratik sebeplerden de önemlidir. Çiftkırıcılık ölçümü polarize ışık içeren optik uygulamalar için önemli olduğu gibi, ışık geçiren malzemelerdeki iç alan etkilerini incelemek için de kullanılabilir. Bir malzemenin çiftkırıcılığı ölçülerek o malzemenin kristal düzeni, stres dağılımı, polimer molekül yönelimi ve ince film özellikleri hakkında bilgi edinilebilir. İzotropik malzemeler dış etkiler altında çiftkırıcı hale gelebilir ve çiftkırıcılık ölçümü bu dış etkiler için bir sensör görevi görebilir [22]. Hassas çiftkırıcılık ölçümü sıvı kristal ekran teknolojisi için de önemlidir, çünkü sıvı kristal ekranlarda en yüksek kontrast elde etmek için sıvı kristal malzemenin kırma indisinin optimize edilmesi gerekir [21]. Bu uygulamaların hepsi daha hassas çiftkırıcılık ölçüm metotlarıyla iyileştirilebilir.

Sıvı kristal araştırmalarının hal geçişi araştırmalarında önemli bir yeri vardır. Sıvı kristaller değişik karakterde pek çok hal geçişi gösterir. Bu hal geçişlerinin karakteri sıvı kristallerin anizotropik özellikleri ölçülerek tespit edilebilir [1]. Hal geçişini karakterize etmek için faydalanılabilen bir anizotropik özelliğe örnek olarak, bu çalışmada da faydalanılmış çiftkırıcılık verilebilir. Sıvı kristal malzemeyi terk eden ışık, sıvı kristalde çiftkırılmaya uğradığından sıvı kristal malzemenin iç düzeni ile ilgili bilgi taşır ve bu iç düzen, düzen parametresi ile karakterize edilir. Düzen parametresi hal geçişleri civarında kritik değişim gösterir. Bu kritik değişimlerin karakteri malzemeye has mikroskopik özelliklerle değil, sadece düzen parametresinin

ve uzayın boyutlarına bağılı evrensel modellerle gösterilir. Hal geçişlerinde aynı kritik karakteri gösteren sistemleri aynı modelle açıklamak mümkündür [23]. Bu demektir ki sıvı kristal malzemelerde incelenen hal geçişleri, başka malzemenlerin içyapısı ve simetrisi ile ilgili fikir edinmekte kullanılabilir; bu da sıvı kristallerdeki hal geçişi çeşitliliğinin hal geçişleriyle uğraşanlar için önemini göstermektedir.

Sıvı kristallerin hal geçişi davranışlarını incelemek için düzen parametresiyle ilişkilendirilebilir büyüklüklerin hassas ölçülmesi gerekmektedir. Bu büyüklüklerin ikisi, çiftkırıcılık ve özgül ısı kapasitesidir [1,23].

Çiftkırıcılık ölçümü için değişik yöntemler mevcuttur, ancak bu çalışmada kullanılan döner analizör yöntemi hassasiyeti sebebiyle daha üstündür. Diğer yaygın çiftkırıcılık ölçüm yöntemleri arasında kama metodu, konoskopi, doğrusal polarizoskop yöntemleri vardır [4,22]. Çiftkırıcılık doğrudan ölçülebildiği gibi farklı yönde yapılan kırma indisi ölçümlerinden de çıkarılabilir. Kırma indisi Newton halkaları, abbe refraktometresi gibi yöntemlerle ölçülebilir [4,15]. Doğrusal polarizoskop yöntemi ışık şiddeti ölçümü içermektedir. Daha önceki çalışmalarda ışık şiddeti ölçümlerindeki gürültünün hassasiyeti kısıtladığı görülmüştür. Kama, konoskopi, Newton halkaları, Abbe refraktometresi yöntemlerinde ise değerlerin bir gözlemci tarafından okunması gerekmektedir [4]. Bu tez çalışmasında çiftkırıcılık ölçümü için kullanılan döner analizör yöntemi ise 10^{-6} hassasiyettedir ve veri eldesi tamamen otomatize edilebilmektedir. Henüz literatürde pek kullanılmamış bu yöntem, bu tezde gösterildiği gibi sıvı kristallerin hal geçişlerini incelemede ve çiftkırıcılıktaki değişimlerin hassas tespiti için güçlü bir yöntemdir [4].

Özgül ısı kapasitesi hal geçişleri civarında kritik davranış gösteren bir büyüklüktür ve davranışı kalorimetrik yöntemlerle ölçülür. Bu tezde gösterildiği gibi, özgül ısı kapasitesinin kritik davranışını sıvı kristalin düzen parametreleriyle ilişkilendirmek mümkündür [1,4]. Dolayısıyla sıvı kristaldeki hal geçişlerinin incelenmesinde özgül ısı kapasitesi ölçümünün de yeri vardır.

Özgül ısı kapasitesini ölçmek için kullanılan yöntemlerden en yaygın olanları adiyabatik taramalı kalorimetri, diferansiyel taramalı kalorimetri ve AC (alternating current – alternatif akım) kalorimetridir. Bu tez çalışmasında ac kalorimetri yöntemi tercih edilmiştir. AC kalorimetri yönteminde periyodik olarak ısıtılan örnekte meydana gelen sıcaklık dalgalanmalarının genlik ve fazından örneğin özgül ısı

kapasitesi elde edilir. Bahsi geçen diğer iki yönteme kıyasla ac kalorimetri sistemini kurmak daha kolaydır, çünkü ısı yalıtım gerektirmez ve otomatize edilmesi kolaydır. Bu yöntemle az miktarda malzeme ile geniş bir sıcaklık aralığında çalışılabilir, hal geçişleri civarındaki küçük özgül ısı kapasitesi değişimleri, malzeme ısı dengedeysen gözlemlenebilir [5,6].

Bu tez çalışmasında $\overline{10}.O.\overline{4}$ olarak bilinen 4-butiloksifenil-4'-desiloksibenzoat sıvı kristal malzemenin nematik - izotropik ve nematik - smektik A hal geçişleri incelenmiştir. Bu geçişlerin tercih edilmesinin sebebi, daha önce $\overline{10}.O.\overline{4}$ 'ün izotropik – nematik ve nematik – smektikA hal geçişi Yıldız ve ekibi tarafından çiftkırıcılık ölçümleri ile [15], Denolf ve arkadaşları tarafından ise adiyabatik taramalı kalorimetre yöntemiyle incelenmiştir [7]. Bu tez çalışmasında, belirtilen çalışmaları yeni metotlarla tekrarlayarak sonuçların iyileştirilmesi ve bu yeni metotların güvenilirliğinin test edilmesi amaçlanmıştır. Bu amaca yönelik olarak izotropik, nematik ve smektik A halleri boyunca döner analizör yöntemiyle çiftkırıcılık ve PPE AC kalorimetre yöntemiyle özgül ısı kapasitesi ölçümleri yapılmış; iki ölçümde gözlemlenen hal geçişleri için kritik üsteller hesaplanmış ve geçişlerin davranışları karşılaştırılmıştır. İki deneyde de kritik davranışları yüksek çözünürlükte gözlemleyebilmek için Lakeshore sıcaklık kontrol üniteleri kullanılarak hassas sıcaklık kontrolü yapılmış ve ölçümler LABView kullanılarak otomatikleştirilmiştir. Vuks - Chandrasekhar - Madhusudana modelinden yola çıkılarak nematik düzen parametresi çiftkırıcılığa bağlanmış ve MATLAB'de yazılmış nonlineer fit programları kullanılarak kritik üsteller başta olmak üzere modelin belirlediği fit parametreleri elde edilmiştir. Nematik düzen parametresinin sıcaklıkla değişimini modelleyen Haller, Maier – Saupe, Picken ve etkin çiftkırıcılık yaklaşımları bu deneyden elde edilen çiftkırıcılık – sıcaklık verisi kullanılarak sınanmıştır. Nematik - smektik A hal geçişi için kritik üstelinin çift kırıcılık - sıcaklık verilerinden de yola çıkılarak hesaplanabileceği ve bu üstelin kalorimetrik ölçümlerden elde edilen kritik üsteliyle uyumlu olduğu gösterilmiştir.

2. TEORİK BİLGİLER

2.1 Sıvı kristal nedir?

Sıvı kristal haller, maddenin sıvı haliyle kristal hali arasında gösterdiği hallerdir. Sıvılar izotropiktir, her yönde aynı özellikleri gösterir. Buna ek olarak bir sıvı içinde seçilen iki nokta arasında uzaklıkla değişen bir ilintililik olması beklenmez: Sıvının içinde, parçacık yoğunluğu dışında, kendini tekrar eden bir düzen yoktur. Öte yandan kristallerde parçacıklar belli noktalara yerleşerek periyodik bir örgü oluştururlar. Bu durumda madde içinde seçilen iki nokta arasında uzaklığa bağlı ilintililikten söz edilebilir. Parçacıkların örgüdeki yerleşimlerine göre maddenin ışık kırıcılığı, dayanıklılık gibi bazı fiziksel özelliklerinin madde içinde seçilen farklı doğrultularda farklı olabilir. Bu, anizotropidir. Sıvı kristal haller, kristallerin anizotropisi ve periyodik düzeninin sıvının akışkanlığı ile beraber görüldüğü hallerdir. Bu hallerdeki anizotropinin kaynağı bir ya da iki boyutta kendini tekrar eden Kristal örgüler olabildiği gibi sadece farklı doğrultularda farklı ilintililik bağıntıları olabilir. Her bir durum ayrı bir sıvı kristal hale denk gelir. İltililik bağıntılarının farklı eksenler boyunca farklılaşmasında sadece malzemeleri oluşturan parçacıkların geometric anizotropisi rol oynar ve bu hal nematik hal olarak adlandırılır. Bir boyutta kendini tekrar eden bir düzenin olduğu haller ise smektik haller olarak adlandırılır. Kendini tekrar eden iki boyutlu yapıların olduğu sistemlerde kolesterik halleri oluşturur [1,2,8].

Sıvı kristal hallere geçiş malzemenin sıcaklığının değişmesi ya da malzemeye bir çözücü eklenmesiyle gerçekleşebilir. Hal geçişi sıcaklık değişimiyle gerçekleşen sıvı kristal malzemelere termotropik, sıcaklığa ek olarak çözücü etkisiyle gerçekleşenler ise liyotropik sıvı kristaller olarak adlandırılır. Liyotropik sıvı kristallerin moleküllerinin iki ucunun çözücüyle etkileşimi farklıdır: Molekölün bir ucu çözücü moleküllerine çekilirken diğer ucu çözücü moleküllerini iter. Liyotropik sıvı kristalde çözücü genellikle sudur ve çözünenin molekülleri hidrofobik (suyu iten) ve hidrofilik (suyu çeken) iki kutba sahiptir. Liyotropik sıvı Kristal hal geçişleri çözünen konsantrasyonu ile sürülür. Günlük hayatta geniş bir yere sahip liyotropik

sıvı kristal malzeme sabun – su karışımıdır. Suda çözünen sabun bir biri üstünde kayabilen tabakalar oluşturur ve kayganlık sağlar. Liyotropik sıvı kristal biri çözücü, biri çözünen olmak üzere en az iki malzemeden oluşur, ama daha fazla malzemenin karışımından oluşan liyotropik sıvı kristaller de vardır.

2.1.1 Termotrop Sıvı Kristaller

Termotropik sıvı kristallerde, diğer adlarıyla termotroplarda, faz geçişleri sıcaklıkla sürülür. Bu sıvı kristalleri oluşturan moleküllerin şekilleri genelde çubuk veya diske benzerlik gösterir. Termotroplar ara halleri gösterdikleri sıcaklık aralığının üstünde izotropik sıvı, altında ise kristalik katılardır. Bu tip sıvı kristallerde moleküller arasındaki dipol-dipol etkileşimleri molekülleri birbirine yakın ve paralel düzenler. Böylece madde izotrop sıvı halden sıvı kristal hale geçtiği zaman moleküller birbirine göre paralel olarak dizilir.

Termotropik sıvı kristalleri oluşturan moleküllerin temsili gösterimi Şekil (2.1)'de verilmiştir.



Şekil 2.1: Termotropik sıvı kristal moleküllerinin şematik yapısı.

Bu moleküllerde kenar gruplar alkil, alkoksil, siyano ve nitrodur. Bağlayıcı gruplar ise asetilen, ester, azoksi olabilir.

Termotrop sıvı kristaller gösterdikleri ara hallere göre üç sınıfta incelenir: nematikler, smektikler ve kolesterikler.

2.1.1.1 Nematikler

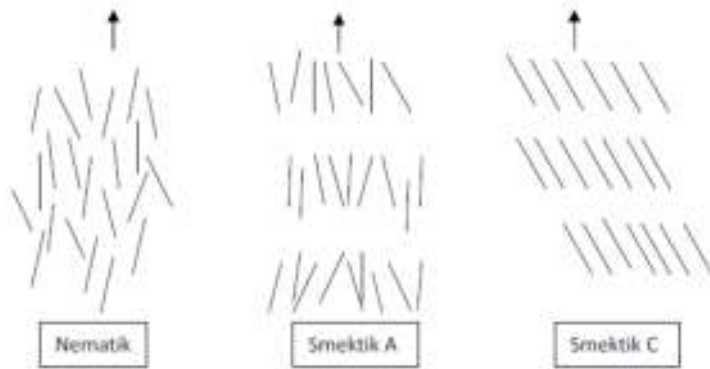
Nematik halde sıvı kristallerin molekülleri sadece yönelimsel düzen gösterir, molekül ağırlık merkezlerinin dizilimi, olası kısa erimli düzenlenmeler hariç, bir düzen göstermez. Moleküller birbirlerine paralel olarak uzun eksenleri boyunca yönelme eğilimindedir. Bir grup molekül için ortalama yönelim doğrultusu direktör $\hat{n}$ ile gösterilir. Direktör, işlem uygulanmamış örneklerde bölgeden bölgeye rastgele değişir ancak dış etkilere hassastır. Bir nematik sıvı kristal malzemede direktör

elektrik ve manyetik alanlarca yönetilebilir veya malzemenin konduğu yüzeye etkileşim ile belirlenebilir. Bu hassasiyet sıvı kristal örneklerde, örneğin içinde rastgele değişmeyen düzgün yönelim elde etmek için kullanılabilir. Düzgün yönelim, $\hat{n}$ 'in sıvı kristal malzemenin her yerinde aynı olmasıdır. Yönelim doğrultusu boyunca malzemenin fiziksel özellikleri yönelim doğrultusuna dik doğrultudaki özelliklerinden farklıdır. Direktör $\hat{n}$, yüzey etkileri ya da dış alanlar kullanılarak bir sıvı kristal örnek için planar, yani sıvı kristal malzemeni üstünde durduğu yüzeye paralel, ya da homeotropik, yani yüzeye dik, düzgün yönelim elde edilebilir.

2.1.1.2 Smektikler

Smektik halde, sıvı kristaller nematik hallerine göre daha düzenlidir ve nematik hale göre daha düşük sıcaklıklarda gözlemlenir. Yönelimsel düzene ek olarak moleküller tabakalar oluştururlar, bu da bir doğrultu boyunca konumsal düzen var demektir. Tabakalar birbirleri üstünde kayarak akabilir ve iki boyutlu bir sıvı gibi davranabilir. Smektik hallerin de kendi içinde, tabakalara ek olarak sahip oldukları düzenlere göre belirlenmiş, A, B, C gibi türleri vardır.

Smektik A halinde tabakalar yönelim direktör boyunca üst üste dizilir. Tabakaların içindeki moleküllerin yönelimi de direktör $\hat{n}$ boyuncadır. Tabaka içinde moleküllerin kütle merkezi dağılımında herhangi bir düzen söz konusu değildir.



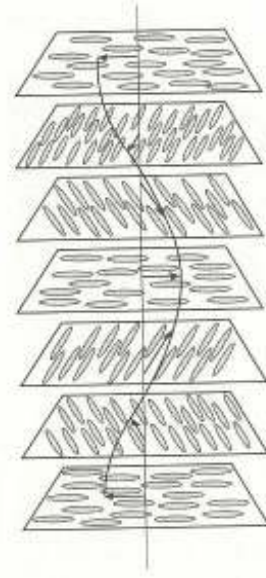
Şekil 2.2: Değişik sıvı kristalik hallerde moleküllerin dağılımı.

Smektik C halinde her tabakanın içindeki moleküllerin yönelimi genel yönelim doğrultusu $\hat{n}$ ile bir θ açısı yapar. Smektik C halinde de tabakaların içinde konumsal düzen yoktur.

Smektik B hali, A ve C hallerine göre daha düzenlidir ve daha düşük sıcaklıklarda görülür. Smektik B’de tabaka içi akışkanlık kaybolmuştur, tabakalar içinde uzun erimli ve bağlı düzen vardır. Yakın moleküllerin kütle merkezleri bir altıgenin kenarlarına yerleşerek paketlenir ve uzun eksenleri tabaka normali yönündedir. Tabakalar birbirinden bağımsız hareket edemez.

2.1.1.3 Kolesterikler

Kolesteriklerde yönelim doğrultusu bir doğrultu boyunca sabit kalmaz, sürekli dönerek bir helis oluşturur. Yönelim doğrultusunun bir tam turu tamamladığı mesafe spiral adımdır ve kolesterikleri karakterize eden özelliktir. Spiral adım elektrik alan, manyetik alan gibi dış etkilere hassastır. Bu hassasiyet kullanılarak kolesteriklerin helis yapısını bozarak nematik hal elde etmek mümkündür.



Şekil 2.3: Kolesterik halde moleküllerin dağılımı.

2.2 Hal Geçişleri

Hal geçişi bir maddenin içinde bulunduğu hali bırakıp diğerine geçmesidir. Haller birbirinden aralarındaki fiziksel farklılıklar ile ayırt edilir. Bir hal geçişi sırasında, sıcaklık, basınç, hacim gibi termodinamik değişkenlerin değişmesiyle beraber maddenin fiziksel özelliklerin birinde ya da birkaçında ani değişiklikler meydana gelir. Aralarında geçiş olan iki halin birbirinden ayırdedilebilmesinin mümkün olmadığı noktaya “kritik nokta” ve bu noktadaki sıcaklığa “kritik sıcaklık” (T_c) denir. Hal geçişleri katı – sıvı, sıvı – gaz ve katı – gaz gibi günlük hayatta karşılaşılan hal

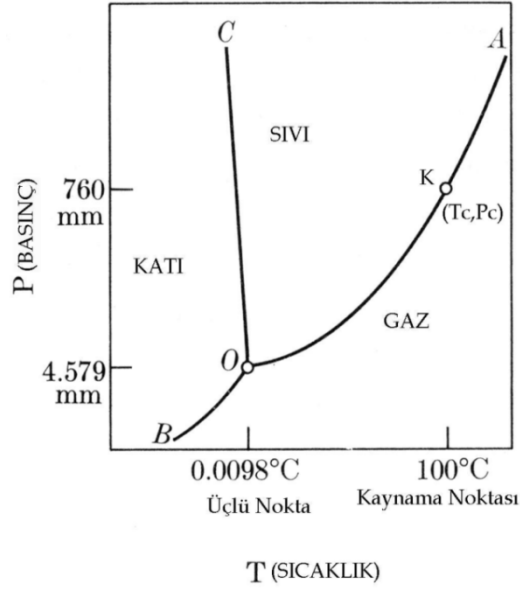
geçişleri ile sınırlı değildir. İnceleme konusu olmuş bazı hal geçişlerine örnek olarak,ferromanyetik – paramanyetik hal geçişi, iletken – süperiletken hal geçişi, sıvı helyumun süper akışkan hale geçişi, amorf – kristal hal geçişi, bozonyoğuşması verilebilir.

Hal geçişleri üzerine yoğun teorik ve deneysel araştırmalar yapılmaktadır ve sıvı kristaller bu araştırmalar için önemlidir. Sıvı kristaller, ara hal geçiş dizileri açısından oldukça zengindir ve hal geçiş sıcaklıkları laboratuarda kolay erişilebilen mertebelerdedir. Bu sayede sıvı kristal malzemeler hal geçişlerini betimleyen modellerin deneysel olarak sınanması, deneyle teori arasındaki uyumun ya da farklılıkların incelenmesi için tercih edilen malzemelerdir.

Hal geçişleri genel olarak iki sınıf altında incelenir: Birinci dereceden ve ikinci dereceden hal geçişleri. Hal geçişi sırasında entropi değişimi süresiz veya hal geçişi gerçekleşmesi için bir gizli ısı gerekiyorsa, o hal geçişi birinci dereceden hal geçişidir. Bu hal geçişlerine süresiz geçişler de denir. Hal geçişi esnasında bir gizli ısı gerekmiyorsa ve entropi değişimi sürekliyse bu hal geçişi ikinci dereceden hal geçişi, diğer adıyla sürekli hal geçişidir.

Birinci derece hal geçişlerinde iki hal aynı anda, bir arada bulunur. Bu hal geçişleri sırasında Gibbs serbest enerjisinde süresiz bir sıçrama vardır. Katı – sıvı, sıvı – gaz hal geçişleri birinci dereceden hal geçişlerinin en bilinenleridir. Sıvı kristallerde ise nematik – izotropik hal geçişi birinci dereceden hal geçişine örnektir.

İkinci dereceden hal geçişlerinde gizli ısı ya da entropide süresiz değişimler yoktur. İkinci dereceden hal geçişleri arasında iletken – süperiletken, akışkan – süper akışkan, polimer – cam hal geçişleri sayılabilir. Sıvı kristallerde nematik – smektik A ve smektik A – smektik C faz geçişleri ikinci dereceden hal geçişleri örnek olarak verilebilir.



Şekil 2.4: Suyun hal diyagramı.

Şekil (2.4)'teki hal diyagramında suyun üç halinin bir arada bulunduğu üçlü noktagösterilmiştir[9,10].

Şekil (2.4)'de O noktası üç halin aynı anda dengede bulunduğu nokta olan üçlü nokta olarak adlandırılır. K noktasında gerçekleşenler hariç bütün hal geçişleri birinci derecedendir. K noktası dışında sıvıdan gaza sürekli geçişler gerçekleşir. Sıvı ile gaz arasındaki sınır üzerinde daima birinci dereceden hal geçişleri gerçekleşir ve bu karakter kritik noktaya kadar bozulmaz.

2.3 Kritik Üsteller

Kritik nokta civarında hal geçişlerindeki tekilliklerin doğasını anlamak kritik üstel adı verilen büyüklüklerle mümkün olur. $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ sırasıyla ısı kapasitesi, düzen parametresi, duygunluk ve durum denkleminin tekilliklerini belirlemek için kullanılır [11].

$$t = \frac{T - T_c}{T_c} \quad (2.1)$$

olarak tanımlanan indirgenmiş sıcaklığa bağlı olarak λ kritik üstel olmak üzere, kritik üstellerin genel formülü $F(t)$ termodinamik bir fonksiyon olmak üzere,

$$\lambda = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{\ln|F(t)|}{\ln|t|} \quad (2.2)$$

veya

$$F(t) \sim |t|^\lambda \quad (2.3)$$

olarak verilir [12].

İndirgenmiş sıcaklığa bağlı olarak manyetik bir sistem için kritik üsteller aşağıdaki gibi verilebilir[12].

$$\text{Isı Kapasitesi: } C_H \sim |t|^{-\alpha} \quad (2.4)$$

$$\text{Mıknatıslanma: } M \sim |t|^\beta \quad (2.5)$$

$$\text{Duygunluk: } \chi \sim |t|^{-\gamma} \quad (2.6)$$

$$\text{Kritik izoterm: } (t = 0), H \sim |M|^\delta \text{sgn}(M) \quad (2.7)$$

$$\text{Korelasyon uzunluğu: } \xi \sim |t|^{-\nu} \quad (2.8)$$

$$\text{Korelasyon fonksiyonu: } G(\vec{r}) \sim 1/r^{d-2+\eta} \quad (2.9)$$

Aynı şekilde indirgenmiş sıcaklığa bağlı olarak akışkan sistem için kritik üsteller aşağıdaki gibi verilebilir[12].

$$\text{Isı Kapasitesi: } C_V \sim |t|^{-\alpha} \quad (2.10)$$

$$\text{Sıvı – gaz yoğunluk farkı: } (\rho_l - \rho_g) \sim (-t)^\beta \quad (2.11)$$

$$\text{İzotermal sıkıştırılabilirlik: } \kappa_T \sim |t|^{-\gamma} \quad (2.12)$$

$$\text{Kritik izoterm: } P - P_c \sim |\rho_l - \rho_g|^\delta \text{sgn}(\rho_l - \rho_g) \quad (2.13)$$

$$\text{Korelasyon uzunluğu: } \xi \sim |t|^{-\nu} \quad (2.14)$$

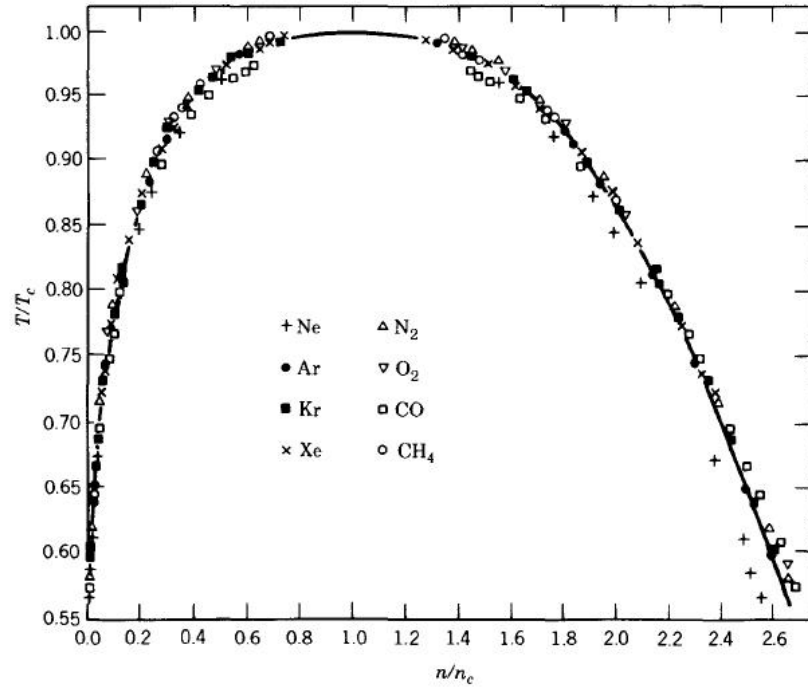
$$\text{Korelasyon fonksiyonu: } G(\vec{r}) \sim 1/r^{d-2+\eta} \quad (2.15)$$

2.4 Evrensellik

Kritik üsteller evrensellik olgusundan ötürü büyük öneme sahiptir. Kritik üsteller T_c kritik sıcaklığından bile daha önemlidir. Kritik sıcaklığı hassas bir şekilde atomlararası etkileşimlere bağlı iken, kritik üsteller yalnızca büyük dereceli evrensel temel parametrelere bağlıdır. Kısa erimli etkileşime sahip modellerde kritik üsteli belirleyen temel parametreler sadece uzay boyutu d ve düzen parametresinin simetrisidir. 1945 yılında Guggenheim tarafından çizilen grafik, evrensellik olgusunu ortaya koymuştur. Bu grafikte sekiz farklı akışkana ait hal birlikteliği T/T_c ve n/n_c birimlerinde verilmiştir. Kritik noktaya yakın yerlerdeki bütün veri noktaları aynı eğri üzerinde yer almakta ve aynı kritik üstel β ile tanımlanmaktadır. Bu grafikte fit değeri $\beta = 1/3$ olarak alınmıştır. Evrensellik testi, bu fit değerinin tamamen farklı bir sistem için düzen parametresinin hal geçişindeki kritik üstel değeriyle kıyaslanması esasına dayanır. Bir spin uzayında tek eksenli anizotropiye sahip mıknatıslar için Heller & Benedek tarafından yürütülmüş MnF_2 deneyi sonucu $\beta = 0.335$ değerini vermektedir. Öte yandan $CCl_4 + C_7F_{16}$ ikili akışkan karışıma ait deneysel sonuçtan da $\beta = 0.33$ değeri bulunmuştur.

Ising modelinin düzen parametresi skaler olup üç boyutta kesin çözümü yoktur. Ancak kritik üstellerin sayısal tahmini değerleri evrensellik testi için son derece kesin sonuçlar vermektedir. Sırasıyla basit kübik, cisim merkezli kübik ve yüzey merkezli kübik örgüler için $K_c = kT_c/J = 0.2216, 0.1574, 0.1021$ değerleri bulunmaktadır. Fakat bu üç durum için de $\beta = 0.327$ değeri elde edilmektedir.

Düzen parametresinin simetrisi bir model tarafından doğru bir şekilde gösterilip, doğru boyutlarda çalışıldıysa, aynı evrensellik sınıfına ait bütün farklı sistemler için aynı kritik üsteller elde edilir. Evrensellik sınıflarını belirleyen uzay boyutu d ve düzen parametresinin boyutu n 'dir [4]. Evrensellik sınıfları genelde kendilerine ait



Şekil 2.5: Guggenheim'in grafiği.

olan en basit model sistemlerle tasvir edilirler ve modeller kritik davranışları açıklamada yeterli olmaktadır.

Çizelge (2.1)'de farklı modellerin öngördüğü kritik üsteller ve kritik üsteller için bulunan deneysel değerler verilmiştir. TD, DD, OAD, Ising2, Ising3, Heisenberg3 sırasıyla teorik değerler, deneysel değerler, ortalama alan teorisi değerleri, 2 boyutlu Ising modeli değerleri, 3 boyutlu Ising modeli değerleri ve 3 boyutlu klasik Heisenberg modeli değerlerini göstermektedir [13].

Çizelge 2.1: Farklı modeller için kritik üsteller

Üstel	TD	DD	OAD	Ising2	Ising3	Heisenberg3
α		0-0.14	0	0	0.12	-0.14
β		0.32-0.39	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{8}$	0.31	0.3
γ		1.3-1.4	1	$\frac{7}{4}$	1.25	1.4
δ		4-5	3	15	5	
ν		0.6-0.7	$\frac{1}{2}$	1	0.64	0.7
η		0.05	0	$\frac{1}{4}$	0.05	0.04
$\alpha + 2\beta + \gamma$	2	2.00 ± 0.01	2	2	2	2
$(\beta\delta - \gamma)/\beta$	1	0.93 ± 0.08	1	1	1	
$(2 - \eta)\nu/\gamma$	1	1.02 ± 0.05	1	1	1	1
$(2 - \alpha)/\nu d$	1		$4/d$	1	1	1

2.5 Sıvı Kristallerde Hal Düzeni ve Hal Geçişleri

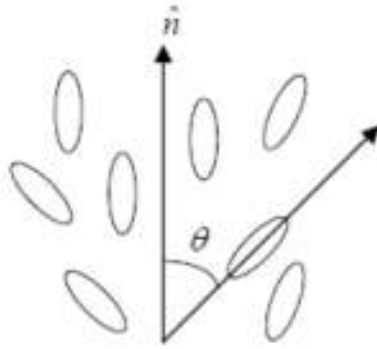
2.5.1 Nematik ve smektik A halleri için düzen parametreleri

Sıvı kristallik hallerin düzenleri, düzen parametreleriyle karakterize edilir. Düzen parametreleri hal geçişleri civarında kritik davranış gösterir. Bu çalışmada konu edilen ara haller, S , nematik düzen parametresi ve ψ , smektik A düzen parametresi ile karakterize edilir.

Sıvı kristal malzemede moleküllerin planar yönelim doğrultularının ortalaması, $\hat{n}$ direktörünün doğrultusuna yaklaştıkça düzen artar. Bu yönelimsel düzen “ S ” düzen parametresi ile ifade edilir:

$$S = \langle P_2(\cos \theta) \rangle = \frac{1}{2} \langle 3\cos^2 \theta - 1 \rangle \quad (2.16)$$

θ her bir molekülün uzun ekseninin direktör $\hat{n}$ ile arasındaki açıdır.



Şekil 2.6: $\hat{n}$ direktörü.

Düzen parametresi tüm moleküller üzerinden $f(\theta)$ yönelimsel dağılım fonksiyonuyla ortalama alınarak bulunur. Dağılım fonksiyonu $f(\theta)d\theta$, doğrultucuyla yaptıkları açı θ ve $\theta + d\theta$ arasında olan moleküllerin sayısını verir. Moleküller silindirik simetriye sahip olduğundan $f(\theta)$ azimutal açıdan bağımsızdır. Malzeme izotropik sıvıyken $S = 0$ olur. Tüm moleküller direktör boyunca hizalanırsa ($\theta = 0$), $S = 1$ olur [8, 14].

Smektik A ara hali, bir eksen boyunca üst üste dizilmiş tabakalardan oluşur, bu sebeple düzeni bir boyutlu yoğunluk dalgasıyla temsil edilir. Tabaka normalleri z -ekseni boyunca olmak üzere,

$$\rho = \rho_0(1 + \text{Re}(\psi e^{iqsz})) \quad (2.17)$$

yoğunluk dalga denklemdir. ρ_0 nematik haldeki ortalama yoğunluk, d tabakalar arası uzaklık olmak üzere, $q_s = 2\pi/d$ yoğunluk dalgasının dalga vektörüdür. Burada ψ smektik A halindeki yoğunluk dalgalanmasını karakterize eder ve,

$$\psi = |\psi|e^{-i\varphi} \quad (2.18)$$

ile ifade edilir. $|\psi|$ yoğunluk genliği, $\varphi = q_s u(r)$ yoğunluğun fazı, $u(r)$ tabakanın denge durumuna göre yer değiştirmesidir. ψ , smektik A hali için düzen parametresi olarak kullanılır. [8, 15]

2.5.2 Landau Teorisi

Nematik – izotropik ve nematik – smektik A hal geçişleri civarında nematik ve smektik A düzen parametrelerinin değişimi Landau teorisi ile betimlenebilir. Bu teoride her bir molekülün çevresindeki yerel değişimler ihmal edilir ve komşu atomlarla etkileşimleri bir ortalama alanla betimlenir. Bu teori hal geçişlerinin birinci dereceden mi ikinci dereceden mi hal geçişi olduğunu anlamak için oldukça kullanışlıdır. Birinci dereceden hal geçişlerinde serbest enerji G 'nin birinci türevlerinde süreksizlikler vardır. İkinci dereceden hal geçişlerde G 'nin birinci türevleri geçiş noktasında süreklidir ancak ikinci türevleri T_c kritik sıcaklığında sonsuz tekillikler gösterir. Düzen parametresi ikinci dereceden hal geçişlerinde değişimi sürekliyken, birinci dereceden hal geçişlerinde geçiş sıcaklığında süreksiz bir sıçrama vardır. Landau teorisi serbest enerjideki sıcaklık değişiminin faz geçiş bölgesi civarında düzen parametresinin bir kuvvet serisi olarak açılabilceğini öngörür [9, 16].

2.5.2.1 Nematik – izotropik hal geçişi için Landau teorisi

Nematik – izotropik hal geçişi Landau – deGennes ortalama alan teorisi kullanılarak incelenebilir [17]. Tek eksenli nematik hal göz önüne alınırsa, serbest enerjinin yönelimsel düzen parametresi S cinsinden açılımı,

$$G = G_{izo} + \frac{1}{2}AS^2 - \frac{1}{3}BS^3 + \frac{1}{4}CS^4 \quad (2.19)$$

olarak verilir. G_{izo} izotropik haldeki sıvı kristalin serbest enerjisidir. İzotropik halde $S = 0$, nematik halde $S \neq 0$ olur. Burada $A = a(T - T^*)/T_{NI}$ ve $B > 0$ 'dır. T_{NI} nematik – izotropik hal geçişi sıcaklığıdır. Yönelimsel düzende moleküller ortalama

olarak $\hat{n}$ direktörüne dik olursa S negatif olur $\left(-\frac{1}{2} < S < 0\right)$. Bu durumda pozitif ve negatif değerler farklı fiziksel sistemleri tanımladığından serbest enerji $S \rightarrow -S$ altında değişmez kalmaz. Bu sebeple kübik terime ihtiyaç vardır. T_{NI} 'da kaybolmayan kübik terimin varlığı, nematik – izotropik hal geçişini birinci dereceden geçiş yapar. Düzen parametresindeki sıçrama $S_{NI} = \frac{2B}{3C}$ ile verilir. T^* nematik hal içinde izotropik halin kararlı olduğu limit sıcaklıktır. $B = 0$ olduğunda ikinci derece hal geçişi gerçekleşir. T^* ile T_{NI} arasındaki ilişki,

$$T^* = T_{NI} \left(1 - \frac{2B^2}{9aC}\right) \quad (2.20)$$

ile verilir.

İzotrop haliçinde nematik halin kararlı olduğu limit sıcaklık,

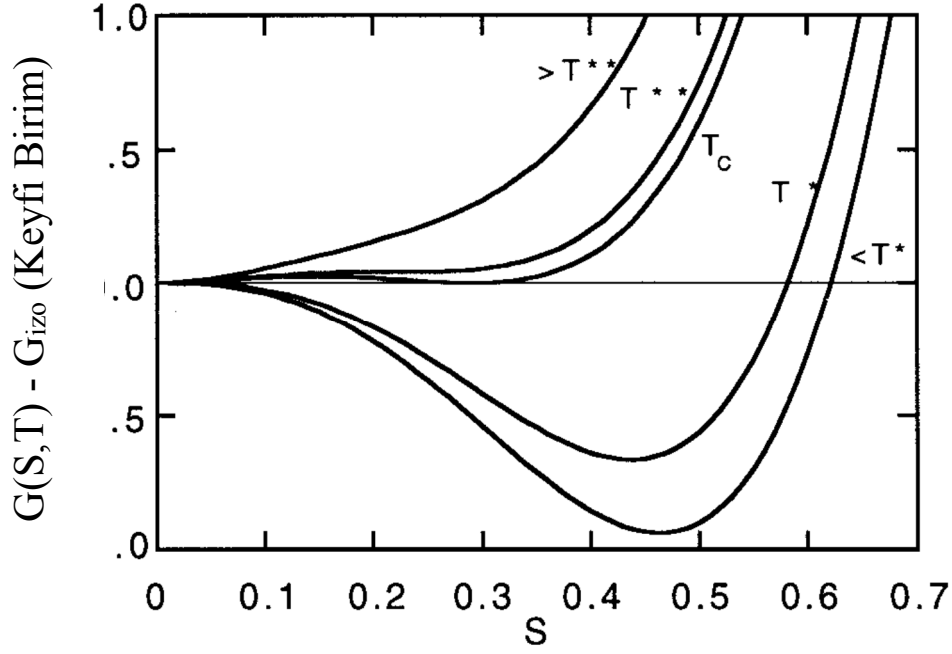
$$T^{**} = T^* + T_{NI} \frac{B^2}{4aC} = T_{NI} \left(1 + \frac{B^2}{36aC}\right) \quad (2.21)$$

denklemini ile verilir.

Nematik düzen parametresi,

$$S = \frac{B}{2C} \left(1 + \frac{2(aC)^{1/2}}{B} \left(\frac{T^{**} - T}{T_{NI}}\right)^{1/2}\right) \quad (2.22)$$

olarak elde edilir.



Şekil 2.7: Beş farklı sıcaklık için birim hacim başına düşen serbest enerjinin düzen parametresiyle değişimi.

Şekil (2.7)'de T_c 'nin altında ve üstündeki sıcaklıklarda birim hacim başına düşen serbest enerjinin düzen parametresi S nin aldığı değerlere göre değişimi verilmiştir [8].

Eşitlik (2.19) ile verilen serbest enerji açılımından hareketle nematik – izotropik hal geçişi için özgül ısı kapasitesi ve duygunluğun kritik davranışları da elde edilebilir. T_{NI} noktasında entalpideki süreksizlik,

$$H_I - H_N = \frac{2aB^2}{9C^2} \quad (2.23)$$

ile verilir. $B = 0$ için entalpi sıçraması (gizli ısı) yoktur ve bu kritik noktaya (Landau noktası) denk gelir. Landau – de Gennes teorisi bir ortalama alan teorisi olduğundan klasik kritik üsteller bulunur, ama sıvı kristallerde moleküller arası etkileşimler kısa erimli olduğundan dalgalanma etkilerinin önemli hale gelerek klasik olmayan üstellere sebep olması beklenir. Küçük kübik terimin varlığından dolayı beklenen zayıfça birinci dereceden hal geçişi deneysel olarak gözlemlenebilir. Nematik – izotropik hal geçişinde gizli ısı küçük olduğundan fiziksel büyüklüklerin kuvvet yasası davranışıyla temsil edilmesi mümkündür. Özgül ısı kapasitesi ölçümleri kuvvet yasasına fit edildiğinde $T < T_{NI}$ için özgül ısı kritik üsteli α 'nın tipik değerlerinin 0.3 – 0.4 civarında olduğu ve fit bölgesine hassas olduğu

gözlendi. $T > T_{NI}$ için α değerleri 0.1 (Ising) ile 0.5 (trikritik) arasındadır [9, 18, 19].

2.5.3 İzotropik – nematik hal geçişinde çiftkırıcılığın davranışı

Nematik hal gösteren malzemelerin optik anizotropilerindeki, yani çiftkırıcılıklarındaki değişimler kullanılarak düzen parametrelerinin davranışları belirlenebilir. Çiftkırıcılık özelliği gösteren malzemede, direktör gibi tercihli bir eksene dik ($n_{\perp}$) yönde kutuplanmış ışık, paralel ($n_{\parallel}$) yönde kutuplanmış ışıktan farklı hızda hareket eder, dolayısıyla malzemeyi terk ederken farklı açılarda kırılır. Çiftkırıcı malzemenin iki farklı yönde iki farklı kırma indisi vardır. Kutuplandığı doğrultu sayesinde malzeme içinde daha hızlı ilerleyen ışık olağan ışıktır, bu ışık için malzemenin kırma indisine “olağan kırma indisi (n_o)” denir. Daha yavaş ilerleyen ışığa ise olağandışı ışık, o doğrultudaki kırma indisine de “olağandışı kırma indisi (n_e)” denir. Nematik halde doğrultucu optik eksen olarak tanımlandığından $n_{\parallel} = n_e$ ve $n_{\perp} = n_o$ olur, çiftkırıcılıkta

$$\Delta n = n_e - n_o = n_{\parallel} - n_{\perp} \quad (2.24)$$

olarak tanımlanır. Düzen parametresi moleküller üzerinden bir dağılımla tanımlanırken çiftkırıcılık makroskopik bir özelliktir. Kırma indisi, dolayısıyla çiftkırıcılık, ile ilişkili moleküler büyüklük ise moleküler kutuplanabilirlik α 'dır. Moleküler kutuplanabilirlik Vuks-Chandrasekhar-Madhusudana (VCM) modeli [4,20,21] ile kırıcılığa bağlanabilir:

$$K_V = \frac{n_e^2 - n_o^2}{\langle n^2 \rangle - 1} = \frac{\Delta \alpha}{\langle \alpha \rangle} S(T) \quad (2.25)$$

VCM modelinde her molekülün bir izotropik alan etkisinde olduğu varsayılır. Burada

$$\langle n^2 \rangle = \frac{(n_e^2 + 2n_o^2)}{3} \quad (2.26)$$

olarak tanımlanır. Benzeri şekilde, moleküler kutuplanabilirlik anizotropisi, $\Delta \alpha = \alpha_l - \alpha_t$, ortalama moleküler kutuplanabilirlik $\langle \alpha \rangle = \frac{(\alpha_l + 2\alpha_t)}{3}$ olarak tanımlanır. α_l , moleküler eksenin boyuna (paralel), α_t ise enine (dik) kutuplanabilirliklerdir. Kırıcılıklar ve düzen parametresi sıcaklığa bağlı değişirken $\Delta \alpha$ ve $\langle \alpha \rangle$ moleküler özellikler olduklarından sıcaklıktan bağımsızdır.

Ortalama kırıcılık,

$$\bar{n} = \frac{(n_e + n_o)}{2} \quad (2.27)$$

olarak tanımlanırsa,

$$n_e^2 - n_o^2 = 2\bar{n}\Delta n \quad (2.28)$$

yazılabilir. n_I , nematik – izotropik hal geçiş sıcaklığı T_{NI} 'nin üstündeki bir sıcaklıkta gözlenen kırıcılık değeri olmak üzere, $\bar{n} \approx n_I$ ve $\langle n^2 \rangle \approx \bar{n}^2 \approx n_I^2$ yaklaşımları yapılabilir. Sonuç olarak,

$$K_V = \frac{2n_I\Delta n}{n_I^2 - 1} \quad (2.29)$$

elde edilir.

Düzen parametresinin kritik davranışı,

$$S(T) = A|\tau|^\beta + S^{**} \quad (2.30)$$

ile verilir. $T = 0$ K'de tüm moleküllerin direktör boyunca uzanacağı varsayılarak $S(T = 0) = 1$ koşulu da göz önüne alınarak düzen parametresi – sıcaklık bağıntısı,

$$S(T) = S^{**} + (1 - S^{**})|\tau|^\beta \quad (2.31)$$

yazılabilir. Burada β kritik üstel, $\tau = \frac{T-T^{**}}{T^{**}}$ ise indirgenmiş sıcaklıktır. T^{**} , nematik ara halinin süper ısıtma üst limitidir. Bu değer geçiş sıcaklığı T_{NI} 'dan biraz daha büyüktür. S^{**} ise T^{**} sıcaklığında düzen parametresinin aldığı değerdir. Düzen parametresi için bu bağıntı zayıfça birinci dereceden hal geçişlerinde hem kritik hem de üçlü kritik noktayı veren ortalama alan kuramıyla uyumludur.

Son olarak, çiftkırıcılık ve düzen parametresi Eşitlik (2.25), Eşitlik (2.29) ve Eşitlik (2.30) birleştirilerek,

$$\Delta n = \frac{n_I^2 - 1}{2n_I} \frac{\Delta\alpha}{\langle\alpha\rangle} [S^{**} + (1 - S^{**})|\tau|^\beta] \quad (2.32)$$

bağıntısı aracılığıyla birbirleriyle ilişkilendirilir [4].

2.5.3.1 Nematik – smektik A hal geçişi için Landau teorisi

Nematik halden smektik A haline geçişte malzemede tabakalanmanın sırayönelimsel düzende de artış görülür. Düzendeki artış, nematik ve smektik A düzen parametreleri arasındaki çiftlenimin kuvvetine bağlıdır. Nematik – smektik A hal geçişi birinci dereceden süreksiz veya ikinci dereceden sürekli hal geçişi olabilir. Sürekli bir nematik – smektik A hal geçişi nematik ve smektik düzen parametreleri arasındaki çiftlenimler sebebiyle birinci derece haline gelebilir. Smektik A halinde yönelimsel düzen, S_0 ise aynı sıcaklıkta, tabakalanmanın olmadığı durumdaki yönelimsel düzen olmak üzere, çiftlenim $\delta S = S - S_0$ ile verilir. Çiftlenim terimleri eklenmiş haliyle Landau serbest enerjisi,

$$G(\psi, T) = G_N + \frac{1}{2}\alpha(T)|\psi|^2 + \frac{1}{4}u_0|\psi|^4 + \frac{1}{6}\gamma|\psi|^6 - C\psi^2\delta S - \frac{1}{2\chi}\delta S^2 + \dots \quad (2.33)$$

olarak yazılır. G_N nematik haldeki Gibbs serbest enerjisidir. $u_0 > 0, C > 0$ olup χ sıcaklığa bağlı nematik duygunluktur. χ büyüklüğü nematik düzenin doyma derecesinin bir fonksiyonudur. Bu yüzden $\chi(T_{NA})$ nematik halin genişliğine bağlıdır. Dengedeki durum, serbest enerjinin çiftlenime göre minimize olduğu durumdur [6]. Serbest enerji çiftlenime göre minimize edilirse,

$$\delta S = S - S_0 = \chi C \psi^2 \quad (2.34)$$

ifadesine ulaşılır.

Eşitlik (2.34), Eşitlik (2.33)'de yerine koyulursa,

$$G = G_N + \frac{1}{2}a|\psi|^2 + \frac{1}{4}(u_0 - 2\chi C^2)|\psi|^4 + \frac{1}{6}\gamma|\psi|^6 \quad (2.35)$$

elde edilir. Bu eşitlik düzenlenerek,

$$G = G_N + \frac{1}{2}a|\psi|^2 + \frac{1}{4}\beta|\psi|^4 + \frac{1}{6}\gamma|\psi|^6 \quad (2.36)$$

yazılır. Burada $\beta = (u_0 - 2\chi C^2)$ 'dir ve hal geçişinin derecesini belirler. β katsayısı için üç durum vardır. $\beta > 0$: sürekli hal geçişi (küçük χ ve geniş nematik bölge); $\beta =$

0: trikritik nokta, $\beta < 0$: birinci dereceden hal geçişi (büyük χ ve dar nematik bölge). Nematik halaralığı genişse $\chi(T_{NA})$ küçük olur. $\chi(T_{NA})$, uç zincirin boyunu değiştirerek, karışımlar hazırlayarak veya basınç uygulayarak değiştirilebilir.

Nematik – smektik A hali arasındaki çiftlenim sayesinde nematik düzenin yönelim parametresiyle ilintili, çiftkırıncılık gibi, büyüklükler, smektik düzen parametresiyle ilişkilendirilebilir. Smektik düzen parametresinin kritik davranışı ise Landau – de Gennes serbest enerjisinden yola çıkarak hesaplanabilir [4, 22]:

$$U = \int d^3r [at|\psi|^2 + \delta U(\psi)] \quad (2.37)$$

ile verilen serbest enerjiden elde edilen bölüşüm fonksiyonu $Z = \int d\psi \exp(-U/k_B T)$ 'dir. Sıcaklığa göre alınan türev sonucu entropideki değişim $\Delta S^* \sim \langle |\psi|^2 \rangle$ olarak elde edilir. ΔS^* , özgül ısı kapasitesi $C_P \sim t^{-\alpha}$ 'nın tekil kısmının integralinden elde edilir. Buradan,

$$\Delta S^* \sim \langle |\psi|^2 \rangle \sim t^{1-\alpha} \quad (2.38)$$

sonucuna ulaşılır. Bu bağıntıyı test edebilmek amacıyla smektik düzenin kritik davranışı,

$$\langle |\psi|^2 \rangle \sim |t|^{1-z} \quad (2.39)$$

olarak tekrar tanımlanmıştır. Burada $t = \frac{T-T_{NA}}{T_{NA}}$, zise kritik üstelidir.

ψ , Eşitlik (2.34)'de gösterildiği gibi S ile ilişkilidir. Çiftkırıncılık ve düzen parametresi arasındaki ilişki iç alan problemi nedeniyle karışıktır, ancak birinci derece yaklaşıklık olarak doğru orantılı oldukları varsayılabilir. Eşitlik (2.38) göz önüne alındığı takdirde, özgül ısı kapasitesine benzer bir büyüklük çiftkırıncılıktan yola çıkarak tanımlanabilir:

$$Q(T) = -\frac{d(\Delta n)}{dT} \quad (2.40)$$

Bu büyüklükteki türevin sonucu olarak,

$$Q(T) = A_{\mp}|t|^{-z} + B_{\mp} \quad (2.41)$$

kuvvet yasası yazılabilir. Burada A kritik genlik, B arkaplan terimidir. $\mp$ ise T_{NA} sıcaklığının altında ve üstünde kalan sıcaklık bölgelerini ifade etmektedir. Kabul edilen yaklaşıklardan ötürü nematik – smektik A geçişi için $Q(T)$ 'nin kritik davranışını belirleyen z 'nin, özgül ısı kapasitesinin kritik davranışını belirleyen α 'ya eşit olması beklenir [4,23,24].

2.5.4 N – I ve N – SmA hal geçişinde ısı kapasitesinin davranışı

Özgül ısı kapasitesinin nematik – izotropik ve nematik – smektik A hal geçişleri civarındaki kritik davranışı daha önceden kısım (2.3) ve kısım (2.5.3.1)'de değinildiği gibi,

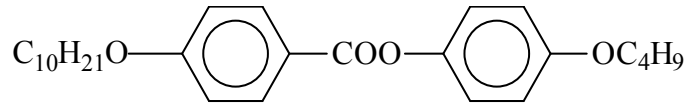
$$C(T) = L_{\mp}|t|^{-\alpha} + M_{\mp} \quad (2.42)$$

kuvvet yasası ile verilir. Burada, α özgül ısı kritik üsteli, L kritik genlik, M arka plan terimi, $t = \frac{T-T_c}{T_c}$ ise T_c kritik sıcaklığına göre indirgenmiş sıcaklıktır. $\mp$ ise sıcaklığının altında ve üstünde kalan sıcaklık bölgelerini ifade etmektedir.

3. DENEY

3.1 Malzeme: $\overline{10.O.4}$

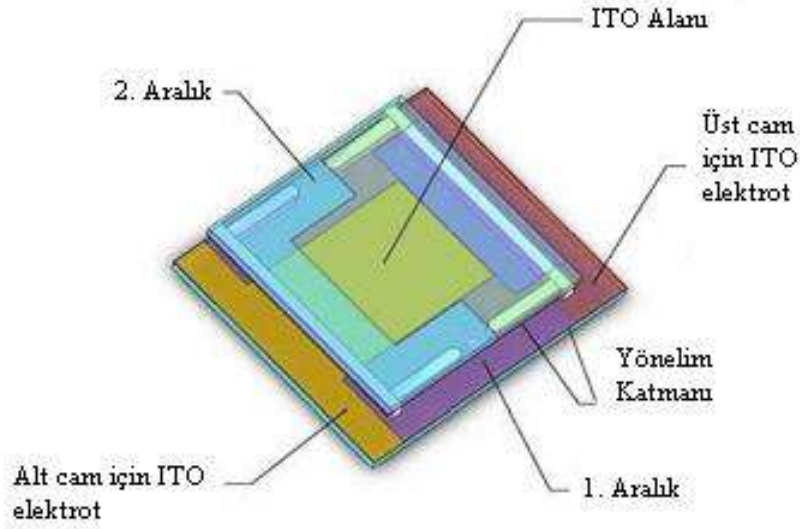
Deneyde kullanılan 4-butiloksifenil-4'-desiloksibenzoat ($\overline{10.O.4}$), Varşova, Polonya'daki Askeri Teknoloji Üniversitesi Kimya Enstitüsü'nde Dabrowski tarafından sentezlenmiş ve saflaştırılmıştır. Saflığı %99.8 olarak belirtilmiş ve alındığı gibi kullanılmıştır. $\overline{10.O.4}$ 'ün soğutulurkenki hal geçiş sıcaklıkları, izotropik – nematik hal geçişinde 359 K, nematik – smektik A hal geçişinde 350 K, smektik A – smektik C hal geçişinde 330.75 K, smektik C – kristal hal geçişinde 326.4 K'dir. $\overline{10.O.4}$ 'ün kimyasal formülü Şekil (3.1)'de verilmiştir [25]. $\overline{10.O.4}$ polar değildir; smektik A halinde bir molekülün boyu kalınlığında tabakalar oluşturur [4].



Şekil 3.1: $\overline{10.O.4}$ 'ün kimyasal formülü.

Çiftkırıcılık ölçümleri için sıvı kristal malzeme Instec Inc.'ten alınan ITO kaplamalı, sandviç tipi hücrelere doldurulmuştur. Bu hücreler, malzemeye değen iç yüzeyleri antiparalel olarak ovulduğundan içlerine doldurulan sıvı kristal malzemeye düzgün planar yönelim sağlamaktadır, yani bu tip hücrelere doldurulan sıvı kristal malzemelerin moleküllerinin uzun eksenleri cam yüzeye paralel olarak uzanmaktadır. Dolum işlemi, izotropik hale ısıtılan malzemenin hücre ağızlarından birine konması ve kapilyar hareketle hücrenin içini doldurmasından ibarettir. Bu çalışmada rapor edilen sonuçlar $10 \times 10 \text{ mm}^2$ yüzey alanına sahip, iç yüzeyleri arasında 18 μm mesafe olan sandviç hücrelere doldurulmuş $\overline{10.O.4}$ sıvı kristal malzeme içindir. Sandviç hücrelerin boşluk kalınlığı, T. Şişe ve Cam Fabrikaları A.Ş bünyesinde yer alan Cam Araştırma Merkezi'nde alınan SEM görüntüleri ile doğrulanmıştır. Böylece çiftkırıcılığı ölçülen $\overline{10.O.4}$ sıvı kristal örneğinin kalınlığının da 18 μm olması sağlanmıştır. Örnekler Olympos BHSP polarize

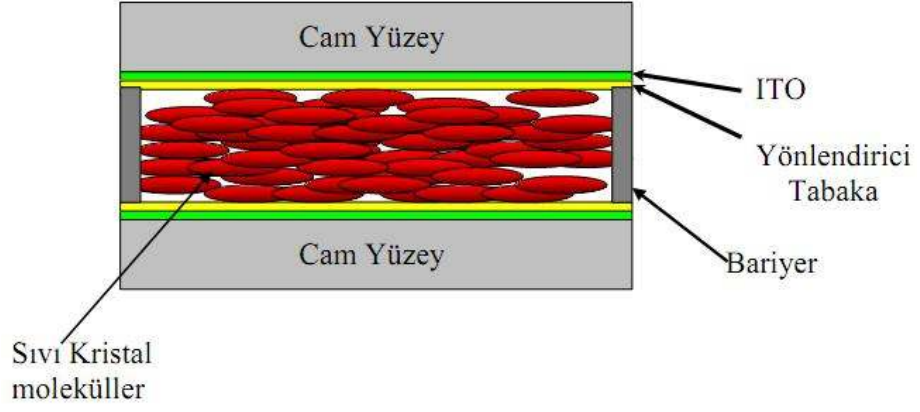
mikroskop altında da incelenmiş, yönelim düzgünlüğü ve ara hallerin varlığı doğrulanmıştır.



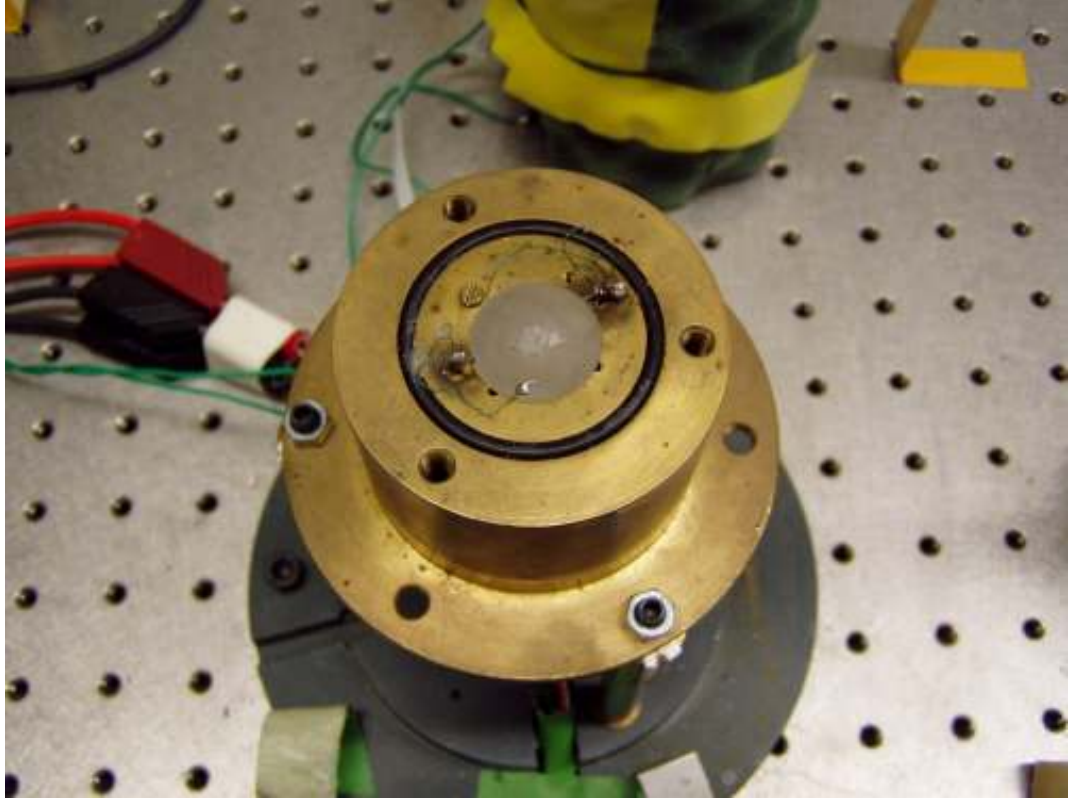
Şekil 3.2: INSTEC'ten alınan sandviç hücrelerin yapısı.



Şekil 3.3: Sandviç hücrelerin aralığını gösteren bir SEM fotoğrafı.



Şekil 3.4: Sıvı kristal moleküllerin sandviç hücre içinde planar yönelimi.



Şekil 3.5: Örnek haznesinde duran,örnek sürülmüş pyroelektrik sensör.

Fotopyroelektrik ackalorimetri deneyi için $\overline{10.0.4}$ sıvı hale gelene kadar ısıtılmış, bir damlası seramik pyroelektrik disk üzerinekonulmuş vedisk üstündeki malzemeyle beraber kalorimetri düzeneğindeki yerine yerleştirilmiştir.

3.2 Çiftkırıcılık – Sıcaklık Deneyi

3.2.1 Döner analizörlü deney düzeneği

Bu çalışmada çiftkırıcılık ölçümleri için döner analizör yöntemi kullanılmıştır [4, 26]. Bu yöntem için, dalgaboyu 632.8 nm olan bir lazer (JDS Uniphase) ışığı arka arkaya polarizörden (Thorlabs Inc.), örnekten, çeyrek dalga plakasından (Thorlabs Inc.) ve en son da ω açısal frekansı ile dönen döner analizörden geçip fotodiyota ulaşır. Polarizör ve çeyrek dalga plakası, örneğin optik eksen ile 45^0 yapacak şekilde ayarlanmıştır. Çiftkırıcı örnekten çıkan ışık eliptik polarizedir. Çeyrek dalga plakası eliptik polarize ışığı düzlem polarize ışığa çevirir. Örneğe giren düzlem polarize ışığın polarizasyon yönü bu işlemden sonra eliptik açısının yarısı kadar döner. Burada,

$$\theta = \left(\frac{\delta}{2}\right) \quad (3.1)$$

dir. Döner analizörün frekansı ω olmak üzere, ışık şiddeti I 'nin zamanla değişimi,

$$I = I_0[1 + \cos(2\omega t + 2\theta)] \quad (3.2)$$

olarak verilir. Fotodiyotadaki AC sinyali 2ω 'lık bir frekansa ve ϕ kadarlık bir bağıl faz farkına eşit olup,

$$\phi = 2\theta = \delta \quad (3.3)$$

dir. Pratikte, kalınlık d ,

$$\delta = \delta' + 2\pi N \quad (3.4)$$

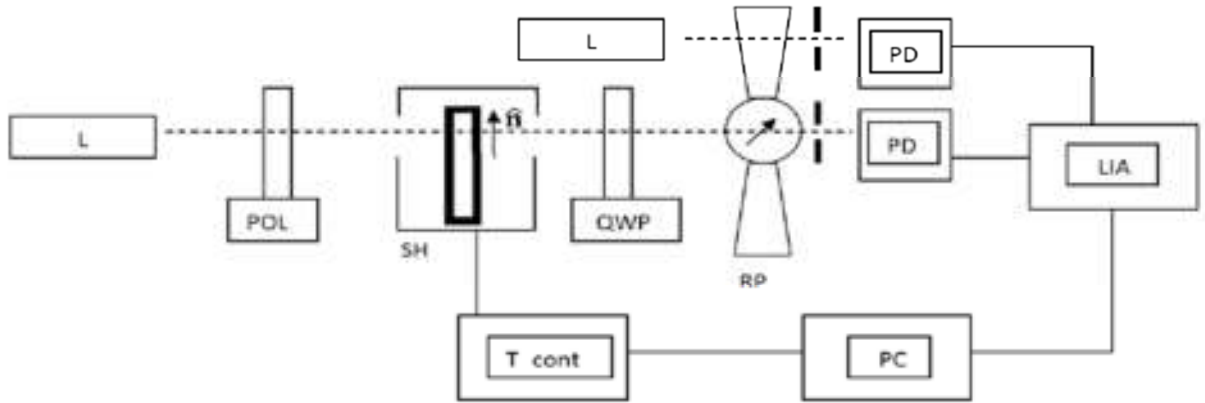
olarak verilirse, N ve δ' sırasıyla tam sayı ve faz sayacında ya da Lock – in yükselticide okunan faz farkı olmak üzere çiftkırıcılık,

$$\Delta n = \frac{\lambda \delta'}{2\pi d} + \frac{\lambda N}{d} \quad (3.5)$$

olarak yazılır [9, 26].

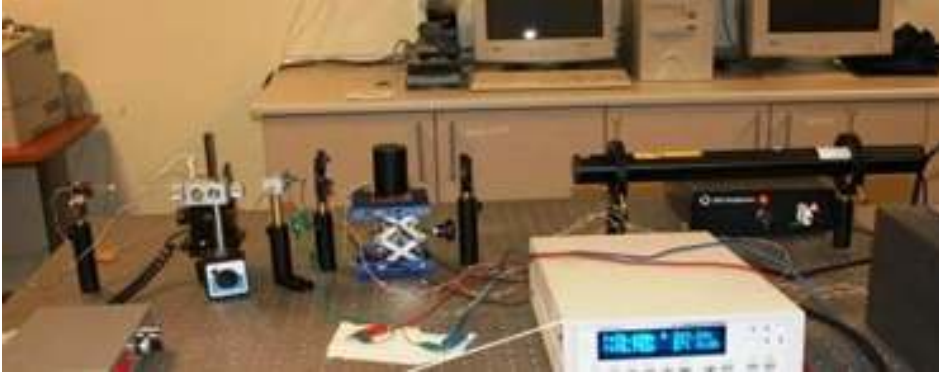
Lock – in yükselticide okunan δ' faz farkı değişimi, Δn 'deki değişim ile doğru orantılıdır. Bu faz farkı lock – in yükselticiyle (Stanford Research, SR830) 4×10^{-4} radyan isabetle ölçülmüştür. Δn 'deki gerçek değişim λ ve d değerleri kullanılarak hesaplanabilir. Δn değerinin elde edilebilmesi için N tam sayısının bilinmelidir. Eğer malzeme pozitif diamanyetik anizotropiye sahipse N , örnek malzemeye dik olarak uygulanan bir manyetik alan ile Fréedericksz kritik alanı ile doymuş bir homeotropik (dik) yönelme sağlayacak kadar büyük bir manyetik alan arasında okunan 2π 'lik değişimleri ile elde edilebilir. Diğer bir yöntem, seçilmiş bir sıcaklıkta Δn 'ı ölçüp o sıcaklıkta ölçülen δ ile Eşitlik (3.5)'da kullanarak N 'yi elde etmektir. Her iki yöntemde de N 'nin bir deney için bir kere hesaplanması yeterlidir [26].

18 μm kalınlığındaki örnek için, çift kırıcılıktaki değişimler 10^{-6} 'lık hassasiyetle ölçülmüştür [4]. Örneğin sıcaklık ölçümü ve kontrolü bir RTD sensörün (Omega Eng. Corp.) bağlı olduğu Lakeshore Model 331 sıcaklık kontrol cihazı yapılmıştır. Sıcaklık çözünürlüğü 1 mK'dir. 2 mK'de bir faz farkı okuması yapılmıştır. Veri toplama süreci LABView yazılımı ile otomatize edilmiştir.



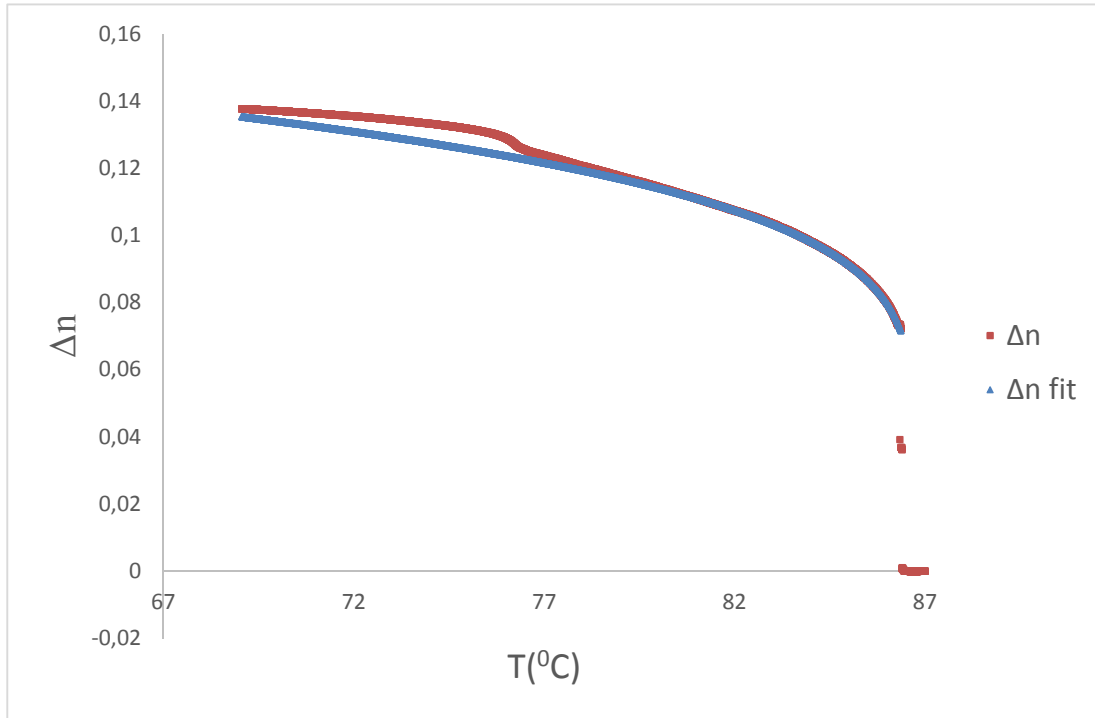
Şekil 3.6: Çift kırıcılık deney düzeneğinin şematik gösterimi.

Şekil (3.6)'da çift kırıcılık deney düzeneğinin şematik gösterimi verilmiştir. L, lazer; POL, polarizör; SH, örnek tutucu; QWP, çeyrek dalga plakası; RP, döner analizör; PD, fotodiyot; LIA, lock – in yükseltici; T cont, sıcaklık kontrol ünitesi; PC, bilgisayara karşılık gelmektedir.



Şekil 3.7: Çiftkırıcılık deney düzeneğinin fotoğrafı.

3.2.2 Çiftkırıcılık verileri ve verilerin işlenmesi



Şekil 3.8: Çiftkırıcılık – sıcaklık verisi.

Şekil (3.8)'de sıcaklığa karşılık çiftkırıcılık verisi verilmiştir. Bu veri, dakikada ortalama 1,8 mK'lık soğutmanın gerçekleştiği bir süreçten alınmıştır. Nematik – izotropik geçiş sıcaklığı sıcaklık düşerken çiftkırıcılık değerinin sıfır olduğu son sıcaklık kabul edilmiştir. Bu tanıma göre gözlemlenen geçiş sıcaklığı 359,54 K'dir. Çiftkırıcılık – sıcaklık profili diğer çubuk sıvı kristallerle yapılan çalışmalarda gözlemlenenlerle de uyumludur [27]. Şekil (3.8)'de görülebileceği gibi nematik – izotropik geçiş zayıfça birinci dereceden, nematik – smektik A geçişi ise sürekli,

ikinci dereceden geçiş özelliği göstermektedir. Smektik düzene geçişte yönelimsel düzenin artması sonucu çiftkırıcılıkta da artma gözlemlenmektedir. Grafikteki ince çizgi nematik bölge için yapılan çiftkırıcılık – sıcaklık fitinin smektik A halinin gözlemlendiği sıcaklıklara uzatıldığında nasıl davrandığını göstermektedir.

3.2.2.1 Nematik – izotropik hal geişı

Çiftkırıcılığın sıcaklığa göre nematik – izotropik hal geçişindeki kritik davranışını göstermek amacıyla deneysel veri Eşitlik (3.6)’ya fit edilir.

$$\Delta n(T) = C_1 [C_2 + (1 - C_2) \left(\frac{T - T^{**}}{T^{**}} \right)^\beta] \quad (3.6)$$

Fit işleminin için MATLAB ortamında yazılmış çok parametrelili nonlinear fit programını kullanılmıştır. Fitlerin başarısı indirgenmiş hata fonksiyonu olan,

kullanılarak test edilir. Burada N veri sayısı, p parametre sayısı olmak üzere $\nu = N -$

$$\chi_\nu^2 = \frac{\frac{1}{\nu} \sum_i (y_i - f_i)^2}{\sigma^2} \quad (3.7)$$

p serbestlik derecesi, σ^2 verinin varyansı, y_i i. veri noktası, f_i aynı değere karşılık gelen fit değeridir. $\chi_\nu^2 \approx 1 - 1.5$ iyi bir fit elde edildiğini göstermektedir [28]. Fitlerin kararlılığı, fit için seçilen verinin iki ucundan birer veri noktası atarak fit işleminin tekrarlanması ve sonuçların karşılaştırılması ile yapılır. Nematik – izotropik sıcaklığa yakın olan veri noktaları iki halin beraber gözlenebileceği bir bölgede kaldıklarından atılmıştır. Nematik – smektik A geişı yakınında ise geçiş öncesi smektik A davranışı gözlemlenmeye başladığından bu bölgeden de veri noktaları alınmamıştır. Nematik – izotropik hal geişı için çiftkırıcılık – sıcaklık verisi 5.9 K’lik bir sıcaklık aralığındadır ve yaklaşık 2950 veri noktası içermektedir.

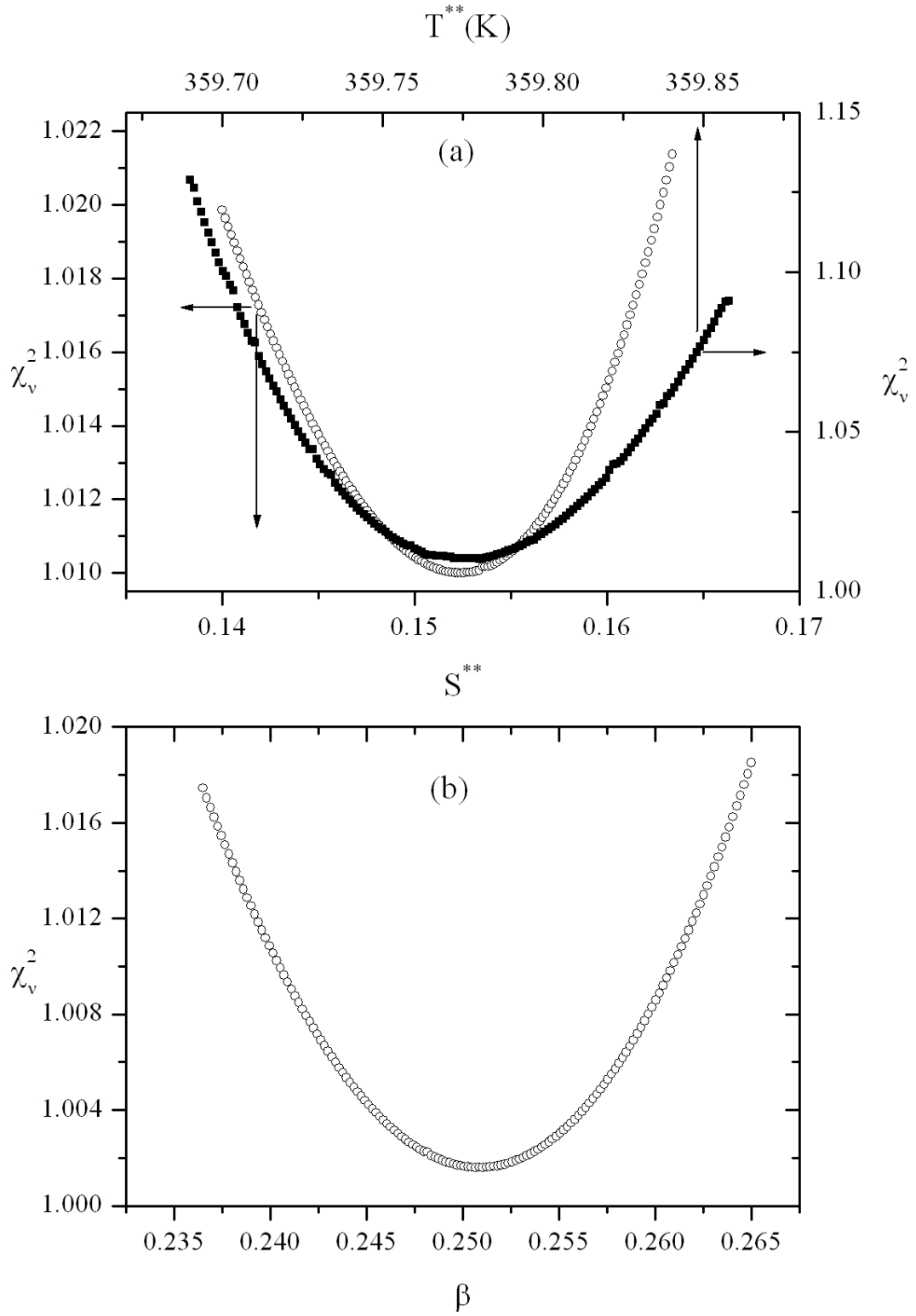
$T^{**} = 359.78 \pm 0.03$ K, izotropik haldeki kırıcılık $n_l = 1.5656$ alınarak, $\Delta\alpha/\langle\alpha\rangle = 0.5314 \pm 0.0002$ ve $\beta = 0.2507 \pm 0.0010$ bulunmuştur. β için bulunan bu değeri bu hal geişı için trikritik hipotezin öngördüğü 0.25 düzen parametresi kritik üsteli ile uyumludur [4].

Çizelge (3.1)'de $\overline{10.0.4}$ 'ün nematik bölgesi için yapılan 4 parametrelili ve β 'nın sabit tutulduğu 3 parametrelili fitlerin sonuçları hata fonksiyonu değerleriyle beraber karşılaştırma amacıyla verilmiştir.

Şekil (3.9)'de diğer parametreler sabit tutulurken T^{**} , S^{**} , β parametrelerinin teker teker 0.01'lik adımlarla değiştirilmesiyle elde edilen hata fonksiyonu profilleri verilmiştir. Bulunan parametre değerlerinin hepsi profilde hata fonksiyonunu minimum yapan değerlere karşılık gelmektedir. Bu durum yapılan fitin kararlılığını göstermektedir.

Çizelge 3.1: Fit parametreleri için hesaplanan değerler.

$\Delta\alpha/\langle\alpha\rangle$	S^{**}	$T^{**} (K)$	β	χ^2_v
0.5316 ± 0.0002	0.1523 ± 0.010	359.78 ± 0.11	0.251 ± 0.003	1.09
0.5312 ± 0.0018	0.1515 ± 0.010	359.77 ± 0.06	[0.25]	1.09



Şekil 3.9: T^{**} , S^{**} , β parametreleri için hata fonksiyonu profilleri.

3.2.2.2 Nematik – smektik A hal geçişi

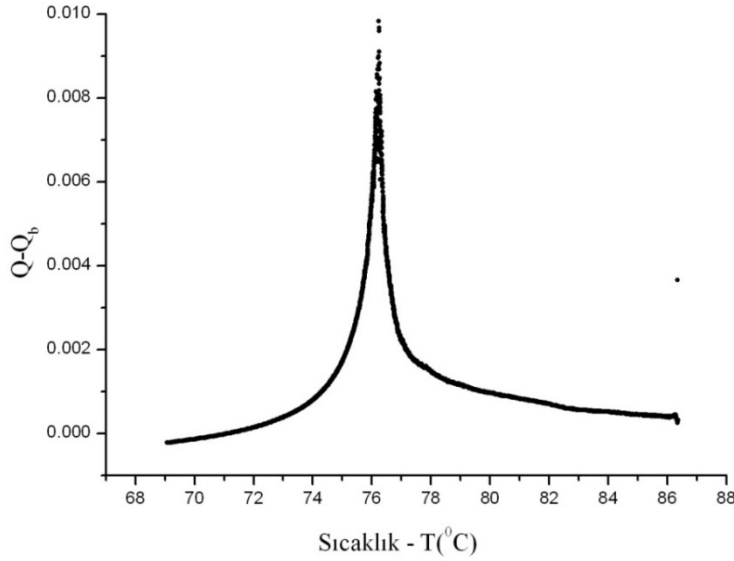
Nematik – smektik A geçişinde fit işleminden önce geçiş sıcaklığı civarındaki veri işlenmiştir. Veri noktalarının çok sık aralıklı olması sebebiyle $Q(T) = -d(\Delta n)/dT$ ifadesi yerine,

$$Q(T) = -\frac{\Delta n(T) - \Delta n(T_{NA})}{T - T_{NA}} \quad (3.8)$$

ifadesi kullanılır. Böylece çiftkırılcılık değerlerindeki dağınıklığın değerlerin türevine etkisi büyük ölçüde azaltılır. Buna ek olarak nematik düzenle çiftlenimden gelen sıcaklığa bağlı düzenli katkıyı atmak ve nematik – smektik A hal geçişine ait kritik olayı izole etmek için $Q_b(T) = -\frac{\Delta n_{fit}(T) - \Delta n_{fit}(T_{NA})}{T - T_{NA}}$ büyüklüğü tanımlanır. Burada $\Delta n_{fit}(T)$, nematik - izotropik hal geçişinden elde edilen fitin smektik A halini içeren sıcaklık bölgelerine uzatıldığında elde edilen değerlerdir. Buradan,

$$\Delta Q(T) = Q(T) - Q_b(T) \quad (3.9)$$

değeri tanımlanmıştır. Şekil (3.10)'da $\Delta Q(T)$ 'nin sıcaklıkla davranışı gösterilmektedir.

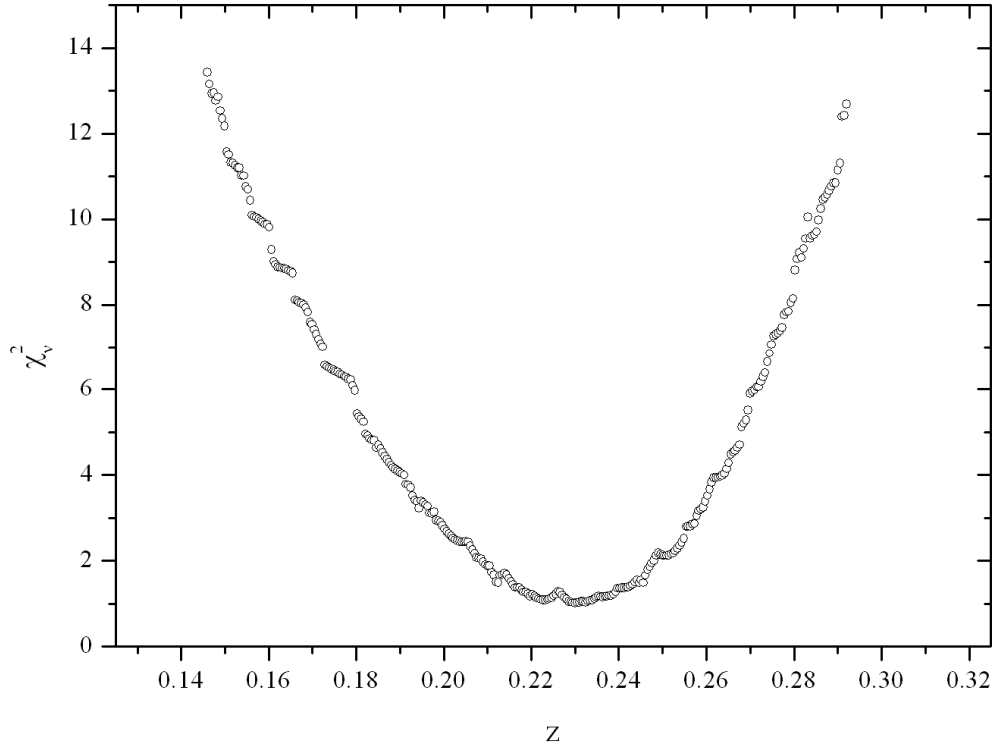


Şekil 3.10: $\Delta Q(T)$ 'nin nematik – smektik A hal geçişi civarında sıcaklıkla davranışı.

$\Delta Q(T)$, $Q(T)$ ile aynı kritik davranışa sahiptir. T_{NA} 'nın altı ve üstü için iki ayrı fit yapılmıştır. Eşitlik (3.8) fonksiyonundaki $Q(T)$ yerine bu büyüklük kullanılmıştır [24]:

$$\Delta Q(T) = A_{\mp}|t|^{-z} + B_{\mp} \quad (3.10)$$

Bu fit işlemleri ve fitin başarısının tesiti için nematik – izotropik hal geçişi için takip edilen prosedür tekrarlanmıştır. Nematik – smektik A hal geçişi için yapılan fitlerden elde edilen kritik üstellerin geçiş sıcaklığının altı ve üstü için aynı olması koşulu konulmuştur ve geçiş sıcaklığı $T_{NA} = 349.37$ K olarak sabitlenmiştir. Kritik üstel $z = 0.2301 \pm 0.0010$ olarak bulunmuştur. z 'nin hata fonksiyonu profili Şekil (3.11)'de verilmiştir. Bu değer, daha önceden $10.0.4$ üstünde Denolf ve arkadaşları tarafından yapılan kalorimetre çalışmasında elde $\alpha = 0.23 \pm 0.01$ değeri ile uyumludur [7].



Şekil 3.11: z 'nin hata fonksiyonu profili.

Nematik – smektik A geçişini daha yakından incelemek için literatürde molar hacim verisini incelemekte kullanılan denklemlere benzeyen

$$\Delta n(T) = \begin{cases} A_+|t|^{1-z}(1 + D'_+|t|^{0.5}) + B'_+|t| + C'_+, & T > T_{NA} \\ A_-|t|^{1-z}(1 + D'_-|t|^{0.5}) + B'_-|t| + C'_-, & T < T_{NA} \end{cases} \quad (3.11)$$

denklemleri kullanılabilir [69]. Bu denklemlerde t, T_{NA} 'ya göre indirgenmiş sıcaklık, $D'_\mp$ 'lar ise düzeltme terimleridir. Bu denklemler Eşitlik (3.10)'un integralin de elde edilebilir. Bu fitlerde $T_{NA} = 349.364 \text{ K}$ sabit tutulmuştur. Yapılan fitlerde düzeltme terimlerinin fitleri iyileştirmedeği görülmüş ve düzeltme terimleri 0'a sabitlenerek fitler tekrarlanmıştır.

Nematik halle çiftleniminden gelen sıcaklığa bağlı arka plan teriminin çiftkırıcılık üzerindeki etkisini görebilmek için, smektik bölgeye uzatılan nematik fit değerleri Δn_{fit} çiftkırıcılık verisinden çıkarılmış ve düzeltme terimlerinin göz önüne alınmadığı,

$$\Delta n - \Delta n_{fit} = \begin{cases} A_+|t|^{1-z} + B_+|t| + C_+, & T > T_{NA} \\ A_-|t|^{1-z} + B_-|t| + C_-, & T < T_{NA} \end{cases} \quad (3.12)$$

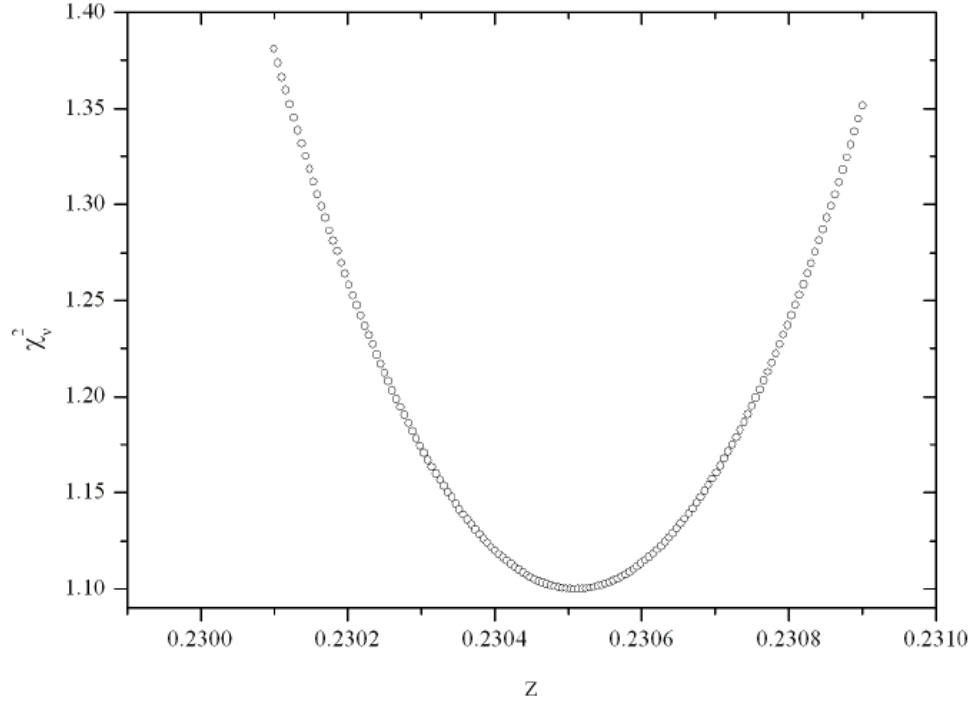
denklemleri çiftkırıcılık – sıcaklık verisine fit edilmiştir.

Çizelge (3.2)'de $10.0.4$ sıvı kristali için nematik – smektik A hal geçişi civarında Δn ve $\Delta n - \Delta n_{fit}$ 'e yapılan fitlerden elde edilen sonuçlar gösterilmektedir.

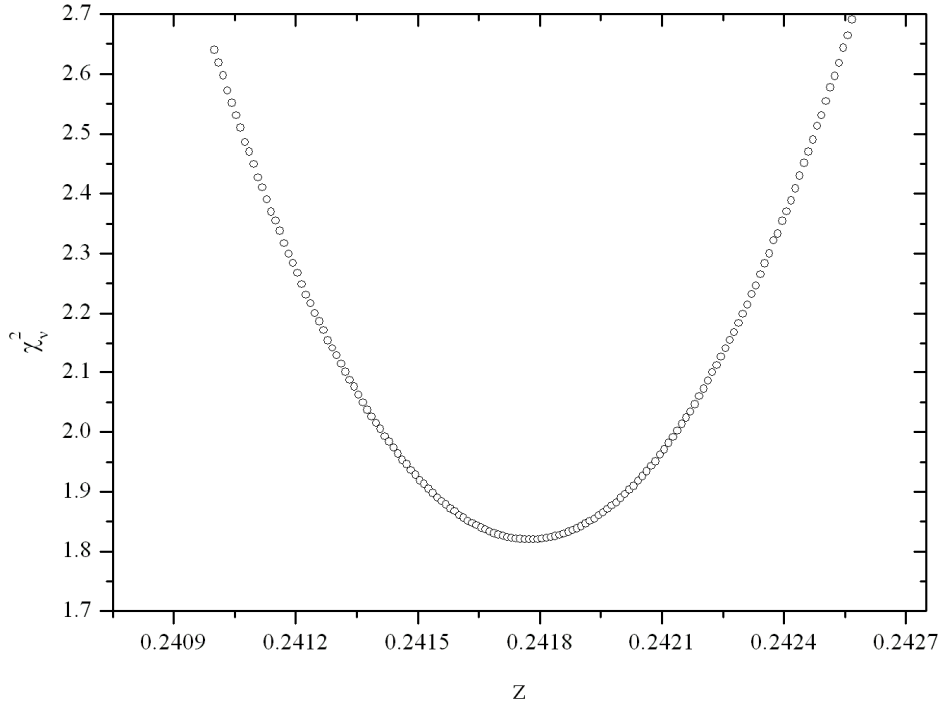
Çizelge 3.2: Eşitlik (3.11) ve Eşitlik (3.12)'ye yapılan fitlerin sonuçları.

Δn								
Hal	z, z'	A'_+	A'_-	B'_+	B'_-	C'_+	C'_-	χ^2_v
Nematik	0.2418 ± 0.0003	-0.6960 ± 0.0002		1.4642 ± 0.010		0.1274 ± 0.0001		1.85
Smektik A	0.2417 ± 0.0001	0.7658 ± 0.0009		0.1273 ± 0.0038		0.1273 ± 0.0001		1.76
$\Delta n - \Delta n_{fit}$								
Hal	z, z'	A'_+	A'_-	B'_+	B'_-	C'_+	C'_-	χ^2_v
Nematik	0.230 ± 0.003	-0.8188 ± 0.0002		2.481 ± 0.0001		0.0041 ± 0.0001		1.03
Smektik A	0.231 ± 0.002	0.8993 ± 0.0002		-2.666 ± 0.0001		0.0038 ± 0.0001		1.14

Çizelge (3.2)'de görülebileceği gibi, veriden nematik çiftlenimden gelen arka plan katkısı çıkarıldığında yapılan fitler α kritik üsteli için özgül ısı kapasitesi deneyleriyle daha uyumlu sonuçlar vermektedir. Bu da demektir ki, nematik – smektik çiftlenimden gelen katkının çıkarıldığı çiftkırıncılık verisi sıvı kristalin nematik – smektik A hal geçişindeki özgül ısı kapasitesinin kritik davranışını daha doğru gösterebilmektedir.



Şekil 3.12: Eşitlik (3.11)'le yapılan fitlerden elde edilen z 'nin hata fonksiyonu profili.



Şekil 3.13: Eşitlik (3.12)'yle yapılan fitlerden elde edilen z 'nin hata fonksiyonu profili.

Şekil (3.12)'de Δn 'e Eşitlik (3.11) ile yapılan fitten, Şekil (3.13)'de ise $\Delta n - \Delta n_{fit}$ 'e Eşitlik (3.12) ile yapılan fitten elde edilen z kritik üsteli için hata fonksiyonu profilleri verilmiştir. İki durumda da bulunan değerler profillerin minimum noktalarıyla uyumludur, ancak Eşitlik (3.12)'den yapılan fitin hata fonksiyonu değeri daha düşüktür.

3.3 Fotopyroelektrik AC Kalorimetri Deneyi

3.3.1 Pyroelektrik malzeme ve ters fotopyroelektrik geometrisi

Isı kapasitesi – sıcaklık ölçümleri için fotopyroelektrik (PPE) AC kalorimetri yöntemi kullanılmıştır. Klasik AC kalorimetride örnek malzeme periyodik olarak ısıtılır ve bu ısıtmanın örnek sıcaklığına etkisi bir termometre aracılığıyla gözlemlenir. PPE AC kalorimetrisinin farkı, ölçüm aleti olarak termometre yerine pyroelektrik malzeme kullanılması ve periyodik ısıtmanın modüle ışık kaynağı ile yapılmasıdır. Pyroelektrik malzemelerin özelliği, içlerindeki sıcaklık dağılımı $\theta(x, t)$ değiştiğinde pyroelektrik malzemeyi oluşturan moleküllerin polarizasyonlarının da değişmesidir [6]. Bu değişim pyroelektrik malzemenin üstünde,

$$q(t) = \frac{pA}{L_p} \int_0^{L_p} (\theta(x, t) - \theta(x, t_0)) dx = pA\bar{\theta}(t) \quad (3.13)$$

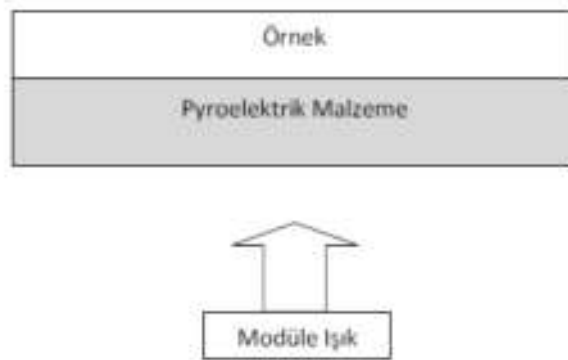
ile ifade edilen net yükü yaratır. Burada p pyroelektriksel katsayı, A yüzey alanı, L_p fotopyroelektrik malzemenin kalınlığı ve $\theta(x, t_0)$ başlangıçtaki sıcaklık dağılımıdır. Net yük zamanla değiştiğinde malzeme üstünde,

$$i(t) = pA \frac{d\bar{\theta}(t)}{dt} \quad (3.14)$$

kıymı oluşur. ω frekanslı periyodik ısıtma sonucu,

$$V(\omega) = pAH(\omega)\bar{\theta}(\omega)e^{i\omega t} \quad (3.15)$$

voltajı üretilir. Burada $H(\omega)$ elektriksel transfer fonksiyonu, $\bar{\theta}$ malzeme üstündeki ortalama sıcaklık dağılımıdır.



Şekil 3.14: Bir boyutlu ters PPE geometrisi.

Bu çalışmada sensör yerleşimi, Şekil (3.14)'de gösterilen bir boyutlu ters fotopyroelektrik geometrisinde yapılmıştır.

Az miktarda örnek fotopyroelektrik sensörün üstüne sürülmüş, sonra sensör alttan parlaklığı module edilen ışıkla aydınlatılmıştır. Düşük modülasyon frekanslarında örnek ve sensörün ısı difüzyon mesafeleri, örnek ve sensörün kalınlıklarından çok daha fazladır. Böylece örnek ve sensör içindeki ısı dalgaları baskılanmaz. Sensör ve örneğin kalınlığı, çaplarına göre çok kısa olduğundan ısı dağılımı olarak bir boyutlu bir sistem gibi davranırlar varsayılabilir. Buradan yola çıkarak pyroelektrik sensördeki ortalama sıcaklık dağılımı,

$$\bar{\theta}(\omega) = \frac{I_0}{4\pi i f} \frac{-1}{\rho_s C_s L_s + \rho_p C_p L_p} \quad (3.16)$$

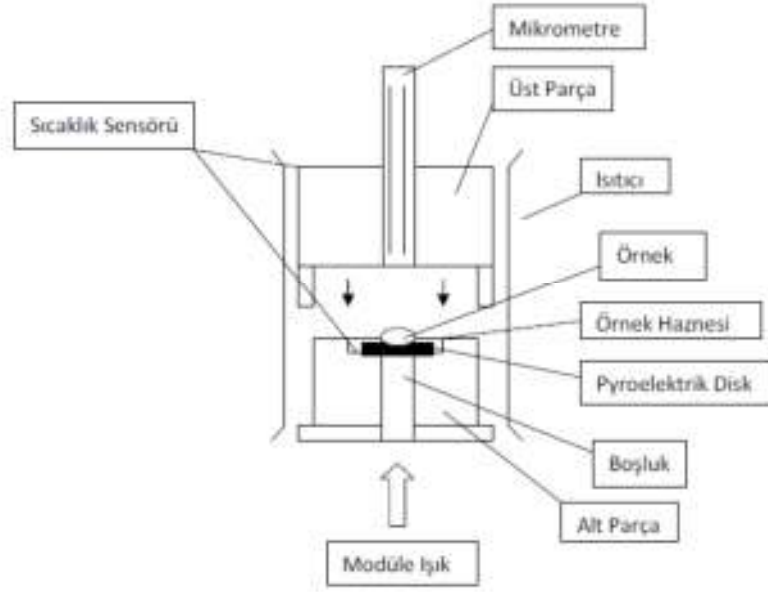
olarak verilir [6, 30]. Burada I_0 ışık parlaklığı, f modülasyon frekansı, ρ_s , C_s , L_s ve ρ_p , C_p , L_p , örnek, s , ve sensör, p , için sırasıyla yoğunluk, özgül ısı kapasitesi ve kalınlığa karşılık gelmektedir. Bu yaklaşımlarla pyroelektrik sinyalin fazı sabit, genliği ise,

$$|V(\omega)|_{norm} = \frac{\rho_p C_p L_p}{\rho_s C_s L_s + \rho_p C_p L_p} \quad (3.17)$$

ile ifade edilir.

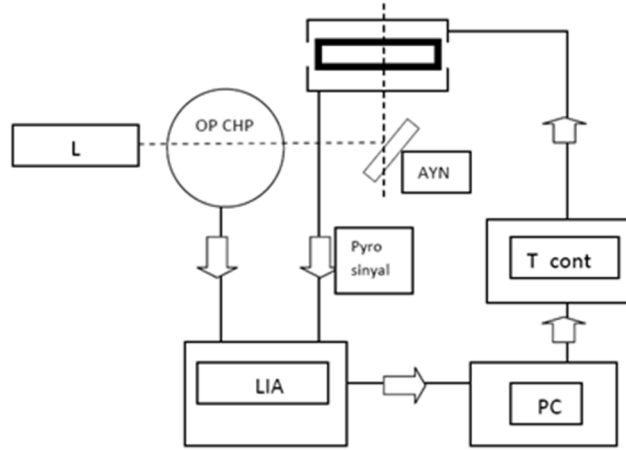
3.3.2 PPE AC kalorimetri deney düzeneği

Deney düzeneği pyroelektrik sensörün oturduğu bir alt kısım ve onun üstüne oturtulabilen, ortasında bir mikrometrenin dik olarak gömülü olduğu bir üst kısımdan oluşmaktadır. Bu iki parça pirinç alaşımdandır. Pyroelektrik sensör alt parçanın ortasına, içine oturmaktadır ve ışığı alttan almaktadır. Sensörün aydınlanmayan kısımları alt kısım ile temas halindedir. Sensörde oluşan elektrik sinyali her biri sensörün bir yüzüne lehimlenmiş iki telle lock – in yükselticiye (Stanford Research SR830) taşınmaktadır. Lock – in yükseltici ışığın modülasyon frekansına kilitlenmiştir. Sıcaklık kontrolü pirinç parçaları dışarıdan saran bir direnç, pirinç dış yüzeyle ısı temas halinde bir RTD sensör (Omega Eng. Corp.) ve bunların bağlı olduğu Lakeshore Model 338 sıcaklık kontrol cihazı ile yapılmıştır. Pyroelektrik sensörle ısı temas halinde ve aynı sıcaklık kontrol cihazına bağlı ikinci bir RTD sensör iç haznede örnek ve pyroelektrik sensörün oluşturduğu sistemin sıcaklığını belirlemekte kullanılmıştır. Model 338'in sıcaklık çözünürlüğü 1 mK, lock – in yükselticinin voltaj genliği hassasiyeti 2 nV'tur. Dış yüzeyin sıcaklığı 2 mK'lık adımlarla değiştirilmiş ve iç sensörden okunan sıcaklığa karşılık pyroelektrik sensördeki voltaj genliği kaydedilmiştir. Veri toplama süreci LABView yazılımı ile otomatize edilmiştir.



Şekil 3.15: PPE AC kalorimetri düzeneğinin şematik gösterimi.

Şekil (3.15)'de PPE AC kalorimetri deneyinin gerçekleştirildiği örnek tutucunun şematik kesit gösterimi gösterilmektedir. Bu örnek tutucusunda pyroelektrik disk lock – in yükselticiye bağlıdır. Isıtıcı, içteki ve dıştaki sıcaklık sensörleri ise sıcaklık kontrol ünitesine bağlıdır.



Şekil 3.16: PPE AC kalorimetri deneyinin şematik gösterimi

Şekil (3.16)'da PPE AC kalorimetri deney düzeneği şematik olarak gösterilmiştir. Kalın çizgilerle belirtilen kısım örnek tutucudur. L, lazer; OP CHP, ışık modülatörü; AYN, ayna, LIA, lock – in yükseltici; T cont, sıcaklık kontrol ünitesi; PC, bilgisayara karşılık gelmektedir.

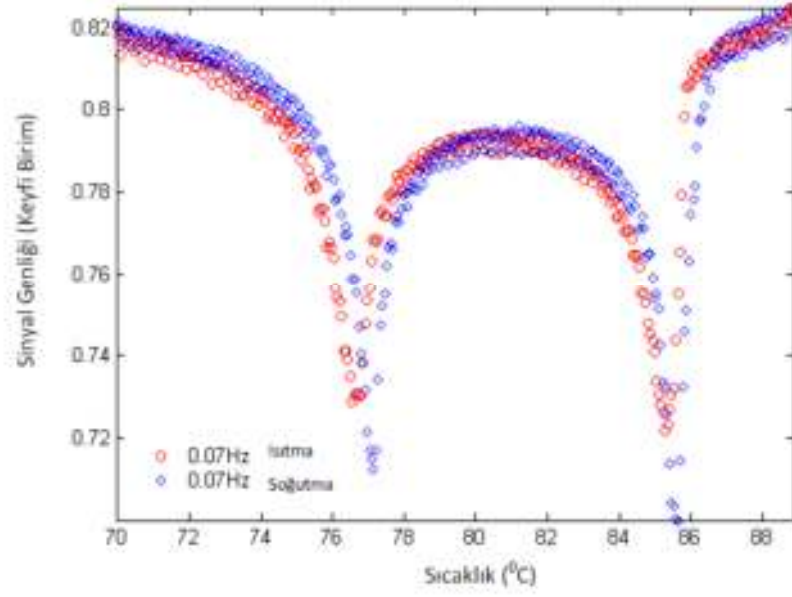


Şekil 3.17: PPE AC kalorimetri düzeneğinin bir fotoğrafı.

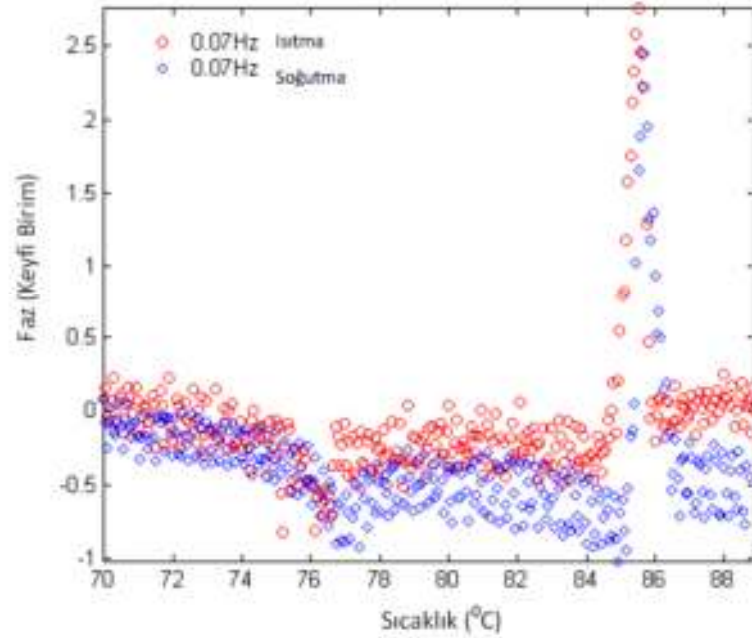
3.3.3 PPE AC Kalorimetri verileri ve verilerin işlenmesi

PPE AC kalorimetri ölçümlerinden modüle ışıkla aydınlatılan pyroelektrik sensörün ürettiği elektriksel sinyalin genliğinin (V) sıcaklıkla değişimi veri olarak elde edilir. İlk aşamada, pyroelektrik sensörün üzerine malzeme koyulmadan ilgilenilen sıcaklık aralığı için voltaj – sıcaklık verisi toplanır: Bu boş ölçümdür. İkinci aşamada, sensörün üzerine malzeme sürülür ve boş ölçümün alındığı sıcaklık aralığında ölçüm tekrarlanır. Malzemeli ölçümden alınan voltaj genliği verisi boş ölçümden alınan voltaj genliği verisine bölünür ve Eşitlik (3.17)’deki normalize genlik değerleri elde edilir. Pyroelektrik malzemenin yoğunluğu, özgül ısı kapasitesi, kalınlığı; sıvı kristal malzemenin yoğunluğu bilinen değerlerdir ve ilgilenilen sıcaklık aralığında kritikdeğişim göstermez. Sensör üzerine sürülen malzemenin ortalama kalınlığı ise ayrı bir işlemle hesaplanır. Malzemenin izotropik olduğu bir sıcaklıkta modülasyon frekansına karşılık sensör sinyalinin fazı kaydedilir. Faz – frekans verisi hem boş hem malzeme sürülmüş sensör için toplanır. Bu verilerden MATLAB ortamında yazılmış bir program aracılığıyla sensöre sürülmüş malzemenin ortalama kalınlığı elde edilir. Tüm bilinen değerler ve normalize genlik – sıcaklık verisi Eşitlik (3.17) kullanılarak malzemenin özgül ısı kapasitesi – sıcaklık verisi elde edilir. Özgül ısı kapasitesi – sıcaklık verisi, nematik – izotropik hal geçiş sıcaklığının altında ve

üstünde ayrı olmak üzere, Eşitlik (2.42) denklemine fit edilir. Fit işleminde ve fitin başarısının testinde çiftkırıcılık deneyindeki hal geçişleri için takip edilen prosedür tekrarlanmıştır.



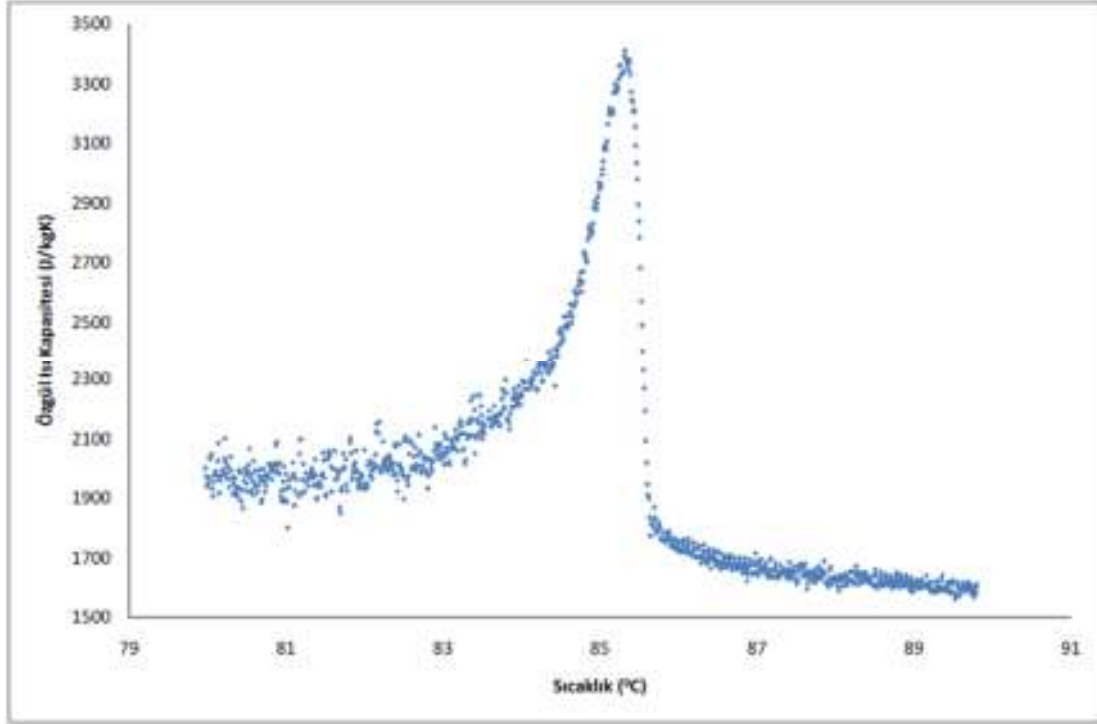
Şekil 3.18: 0.07 Hz modüle ışıktaki alınan genlik ölçümleri.



Şekil 3.19: 0.07 Hz modüle ışıktaki alınan faz ölçümleri.

Bu çalışmada rapor edilen veriler 0.07 Hz’de modüle edilmiş ışıkla aydınlatılmış malzemeden elde edilmiştir. Şekil (3.18)’de bu ışık altında toplanmış genlik – sıcaklık verisi, Şekil (3.19)’da ise faz – sıcaklık verisi gösterilmektedir.

3.3.3.1 Nematik – izotropik hal geçişi



Şekil 3.20: Nematik – izotropik hal geçişinde özgül ısı kapasitesinin değişimi.

Şekil (3.20)’de özgül ısı kapasitesi – sıcaklık verisinin son hali verilmiştir. Hal geçişinin süreksiz birinci derece karakteri gözlemlenebilmektedir.

Çiftkırılcılık ölçümlerinden nematik – izotropik hal geçişi civarında β kritik üstelinin trikritik değerle uyumlu olduğu bulunmuştur. Bu kesimde özgül ısı kapasitesinin nematik ve izotropik hallerdeki kritik davranışı incelenerek özgül ısı kapasitesi üsteli α ’nın davranışı belirlenmiştir. Isı kapasitesi verileri Denklem (2.42) kullanılarak değerlendirilmiştir, ancak nematik – izotropik hal geçişi zayıfça birinci dereceden hal geçişi olduğundan Denklem (2.42),

$$C = \begin{cases} A_I \left| \frac{T - T^*}{T^*} \right|^{-\alpha_I} + B_I \\ A_N \left| \frac{T - T^{**}}{T^{**}} \right|^{-\alpha_N} + B_N \end{cases} \quad (3.18)$$

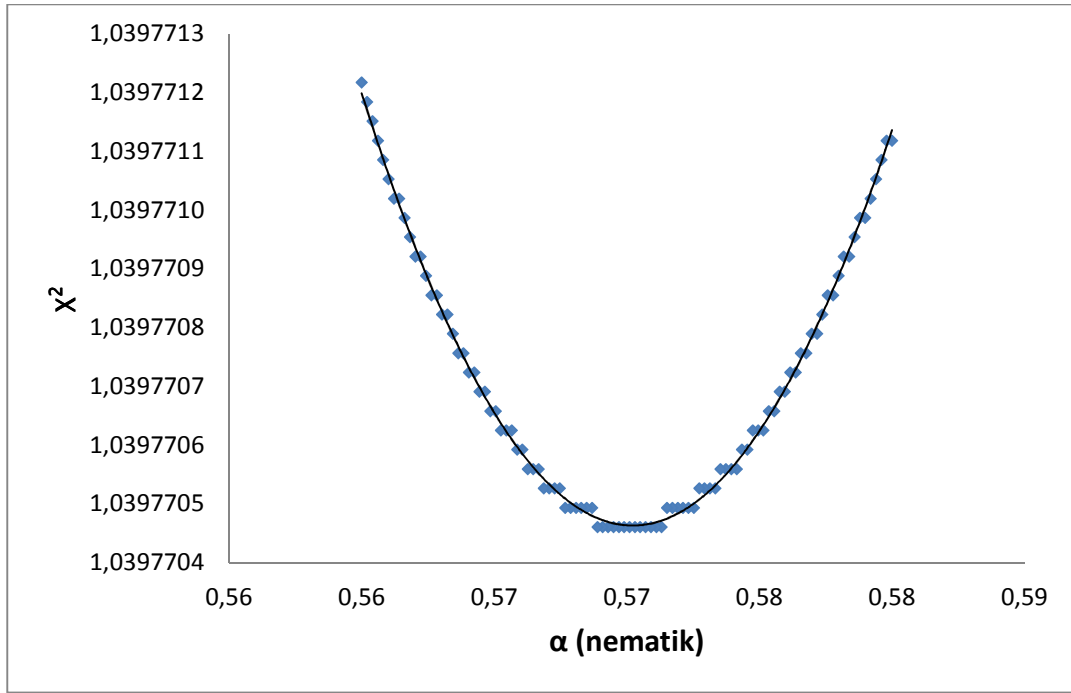
olarak izotropik ve nematik hal için ayrı ayrı yeniden düzenlenir. Burada T^* izotropik halin süper soğuma limiti, T^{**} da nematik halin karalı kalabildiği süper ısıtma

limitidir. T^* sıcaklığı hal geçiş sıcaklığı T_{NI} 'nin altında, T^{**} sıcaklığı ise üstündedir. A_I ve A_N nicelikleri sırasıyla izotropik ve nematik haldeki kritik genlikler, B_I ve B_N de arka plan terimleridir. A_N , B_N , T^{**} , A_I , B_I , T^* serbest fit parametreleridir. Literatürde nematik ve izotropik hallerdekritik üsteller eşit alınarak yapılan fit işlemleri olduğu gibi, her iki halde kritik üstelleri serbest parametre olarak yapılan fit işlemlerine de rastlamak mümkündür. Bu çalışmada nematik ve izotropik hallerde üsteller sırasıyla α_I ve α_N alınarak fit işlemi yapılmıştır. Parametreler için hesaplanan değerler Çizelge (3.5n)'de verilmiştir.

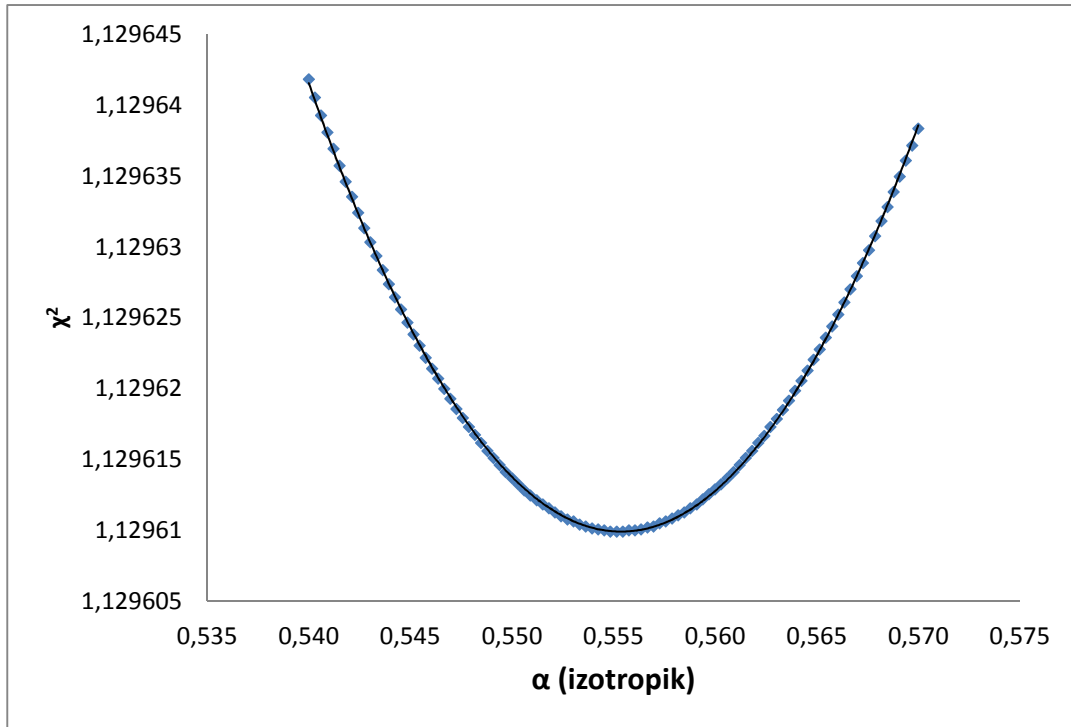
Çizelge 3.3: Nematik – izotropik hal geçişi için nematik ve izotropik bölgelerde yapılan fitlerin sonuçları

	$A_N(\text{J/kgK})$	$B_N(\text{J/kgK})$	α_N	$T^{**}(^{\circ}\text{C})$	$T^{**} - T_{NI} (^{\circ}\text{C})$
Nematik	33.5532	1823.3084	0.5553	85.4080	0.0880
	$A_I(\text{J/kgK})$	$B_I(\text{J/kgK})$	α_I	$T^*(^{\circ}\text{C})$	$T_{NI} - T^*(^{\circ}\text{C})$
İzotropik	7.2153	1520.0781	0.5702	85.1118	0.2080

Nematik ve izotropik bölgeler için kritik üstellerin hata fonksiyonu profilleri sırasıyla Şekil (3.21) ve Şekil (3.22)'de verilmiştir.

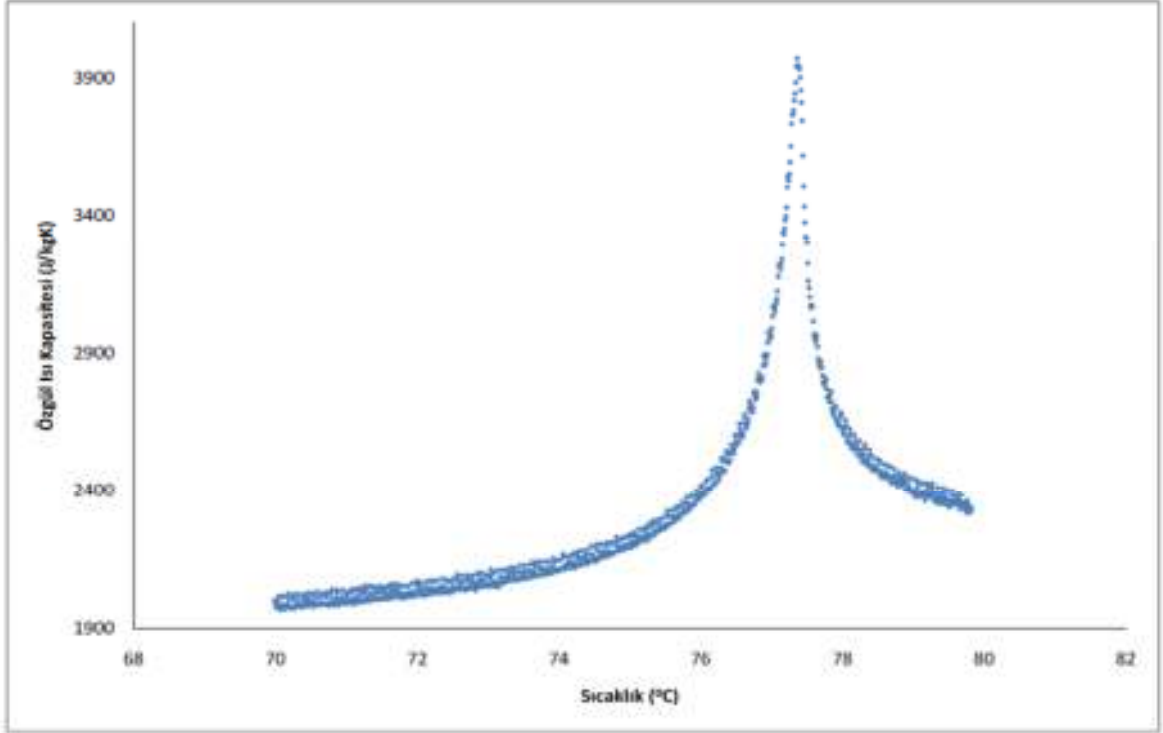


Şekil 3.21: α (nematik) için hata fonksiyonu profili.



Şekil 3.22: α (izotropik) için hata fonksiyonu profili.

3.3.3.2 Nematik – smektik A hal geçişi



Şekil 3.23: Nematik – smektik A hal geçişinde özgöl ısı kapasitesinin değışimi.

Şekil (3.23)’de nematik – izotropik hal geçişi için hesaplanmış özgöl ısı kapasitesi – sıcaklık verisi verilmiştir.Hal geçişinin ikinci derece karakteri gözlemlenebilmektedir.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında 4-butiloksifenil-4'-desiloksibenzoat ($\overline{10.0.4}$) sıvı kristal malzemesi için yüksek çözünürlüklü çiftkırıcılık – sıcaklık verisi ve özgül ısı kapasitesi – sıcaklık verisi elde edilmiştir. Bu veriler $\overline{10.0.4}$ 'ün nematik ve smektik A ara hallerini kapsamaktadır. Çiftkırıcılık ölçümleri için döner analizör yöntemi, özgül ısı kapasitesi ölçümleri için PPE AC kalorimetri yöntemi kullanılmıştır. Deneylerden elde edilen veriler, karşılık geldikleri hal geçişlerinin kritik davranışını betimleyen fonksiyonlar χ^2 hata fonksiyonunu minimize edecek şekilde fit edilmiştir.

4.1 Çiftkırıcılık – Sıcaklık Deneyi

4.1.1 Nematik – izotropik hal geçişi

Nematik – izotropik hal geçişinde VCM modelinden faydalanılarak çiftkırıcılığın kritik davranışını betimleyen bir kuvvet yasası yazılabilir. Bu davranışın kritik üsteli β , polar olmayan $\overline{10.0.4}$ için ortalama olarak 0.2507 bulunmuştur. Bu değer Keyes ve Anisimov'un nematik – izotropik hal geçişi için öngördüğü trikritik davranışla uyumludur. Simoes ve Simeao, dielektrik anizotropi, manyetik duygunluk anizotropisi, kırma indisi ve ısı iletkenlik anizotropisi verilerinden hareketle nematik düzen parametresinin sıcaklıkla davranışını incelemişlerdir. Ne var ki, bu incelemeleri sadece nematik – izotropik ve nematik – kristal hal geçişlerine sahip sıvı kristal malzemeler için yapmışlardır [9, 31]. Sonuçta, inceledikleri tüm malzemelerin nematik düzen parametrelerinin tek bir eğri üzerinde yer aldığını gözlemlemişlerdir. Nematik düzen parametresinin sıcaklıkla davranışını belirlemek için Eşitlik (3.6) ile aynı formda bir fit fonksiyonu kullanarak β kritik üstelinin tüm nematik hal bölgesi için 0.25 olduğunu göstermişlerdir. Simoes ve Simeao gözlemledikleri davranışı açıklayan bir teorinin henüz varolmadığını vurgulamışlardır [9, 32].

Bu tez çalışmasında incelenen $\overline{10.O.4}$ sıvı kristali Simoes ve ekibinin çalıştıkları malzemelerden farklı olarak smektik A ara haline sahiptir. Smektik düzenin nematikdüzenle çiftleniminematik – smektik A halgeçiş sıcaklığının üzerinde yaklaşık olarak 4 K'lık bölgede gözlemlenir. $\overline{10.O.4}$ malzemesi tek tabaka (mono layer) SmA_m hali gösterir. Bu tez çalışmasında, döner analizör yöntemiyle yapılan yüksek çözünürlüklü çiftkırıcılık ölçümleri kullanılarak nematik – smektik A hal geçişi gösteren malzemelerin trikritik davranışının deneysel olarak incelenebileceği gösterilmiştir. Döner analizör yönteminden elde edilen kritik parametreler literatürle uyumlu olduğu gibi, yöntemin yüksek çözünürlüğü sayesinde daha hassas sonuçlar elde edilmiştir [24,27].

Bu tez çalışmasında elde edilen çiftkırıcılık – sıcaklık verileri ve Çizelge (3.1)'de verilen parametre değerleri literatürde kullanılmış dört farklı yaklaşımı sınamak amacıyla kullanılmıştır. Bu modeller Haller yaklaşımı, Maier – Saupe modeli, Picken modeli ve Kityk ve ekibinin kullandığı etkin çiftkırıcılık yaklaşımıdır.

Haller yaklaşımı,

$$S \cong \left(1 - \frac{T}{T_{NI}}\right)^{\beta} \quad (4.1)$$

olarak verilir. Burada S nematik düzen parametresi, β nematik düzen kritik üsteli, T_{NI} nematik – izotropik hal geçişi sıcaklığıdır.

Maier – Saupe modeli,

$$S \cong \left(1 - \frac{yT}{T_{NI}}\right)^z \quad (4.2)$$

denklemleri ile ifade edilir. Burada $y \cong 0.98$ ve $z \cong 0.22$ olan parametrelerdir [33].

Picken yaklaşımı düzen parametresini,

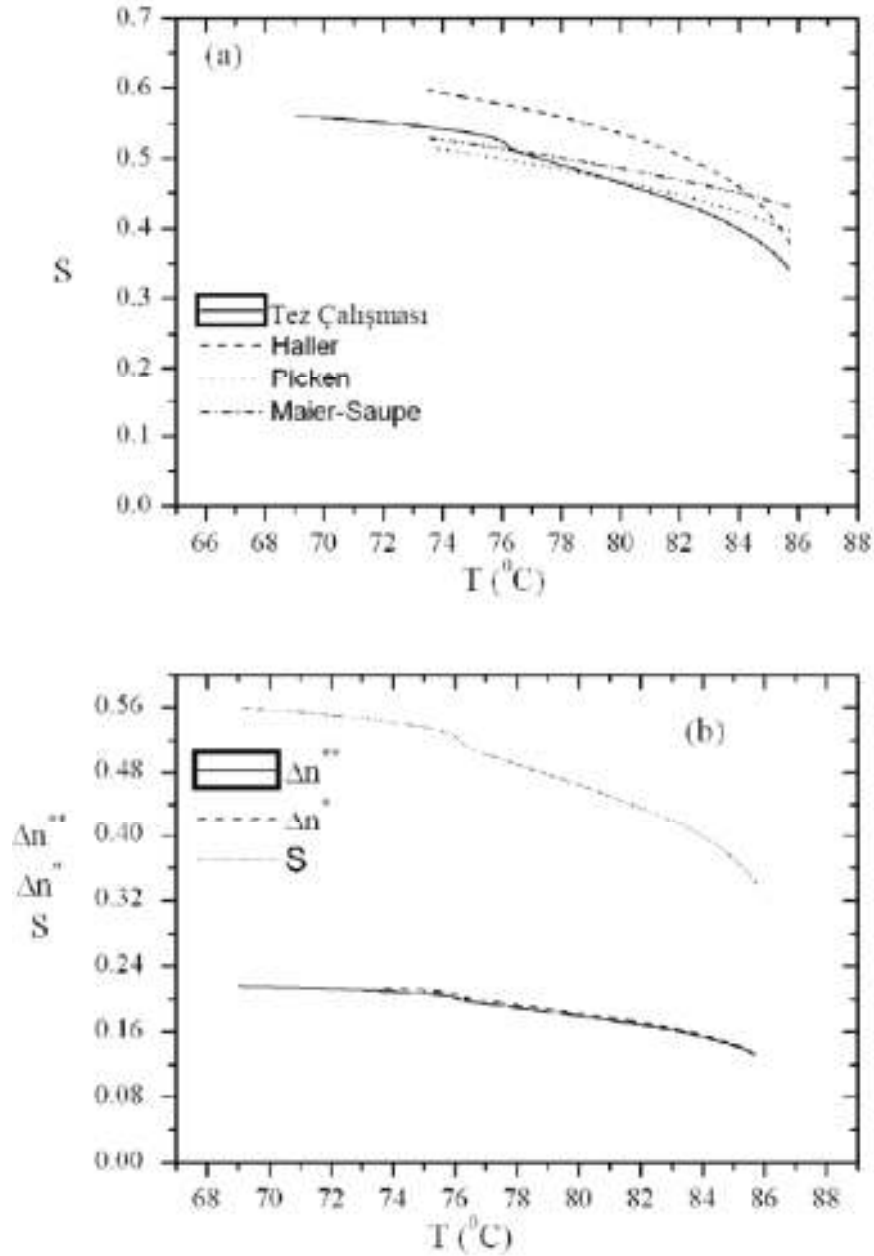
$$S = 0.1 + 0.9\left(1 - 0.99\frac{T}{T_{NI}}\right)^{0.25} \quad (4.3)$$

olarak verir [34].

Kityk ve ekibinin yaklaşımında,

$$\Delta n^* = \Delta n(T) \frac{[n_e(T) + n_o(T)]}{2} \quad (4.4)$$

olarak tanımlanan etkin çiftkırıcılığın S ile doğru orantılı olduğu varsayılmıştır [35, 36].



Şekil 4.1: Değişik modeller için düzen parametresi.

Bütün yaklaşımlar, Eşitlik (2.29) ve çiftkırıcılık – sıcaklık verisi kullanılarak yaratılan S – sıcaklık verisiyle Şekil (4.1)’de karşılaştırılmıştır. Kityk ve ekibinin yaklaşımını test etmek için ihtiyaç duyulan $n_e(T)$ ve $n_o(T)$ verileri Yıldız ve

arkadaşlarının çalışmasından [24] alınmıştır. Kityk ve ekibinin verisi aynı zamanda bu çalışmada kullanılan $\bar{n} = (n_e + n_o)/2 \approx n_l$ yaklaşıklığını test etmek için kullanılmıştır. Eğer yaklaşıklık iyiye, $\Delta n^{**} \propto \Delta n(T)n_l$ olarak tanımlanan büyüklüğün Kityk ve ekibinin tanımladığı Δn^* büyüklüğü ile örtüşmesi gerekmektedir. Şekil (4.1)'den görülebileceği gibi modellerin hiçbiri S nematik düzen parametresini iyi bir yaklaşıklıkla betimleyememektedir. Ne var ki, Δn^{**} büyüklüğü Δn^* ile örtüşmektedir; bu da $\bar{n} = (n_e + n_o)/2 \approx n_l$ yaklaşımının doğruluğunu göstermektedir.

4.1.2 Nematik – smektik A hal geçişi

$Q - Q_b$ niceliğinin nematik – smektik A hal geçişi civarındaki kritik davranışını veren z kritik üsteli, özgül ısı kapasitesinin kritik üsteli α ile aynı olmalıdır. Bu tez çalışmasında $\overline{10.0.4}$ malzemesi için $z = 0.23$ bulunmuştur. Doğrudan özgül ısı kapasitesini ölçen çalışmalara bakılırsa, Thoen ve ekibi yüksek çözünürlüklü adyabatik taramalı kalorimetre (ASC) deneylerinden $\overline{10.0.4}$ malzemesi için özgül ısı kapasitesi kritik üstelini $\alpha = 0.23$ olarak bulmuşlardır [7]. $\overline{10.0.4}$ sıvı kristali için α kritik üstelinin değeri trikritik ile 3-boyutlu XY değeri arasındadır. Bu çalışmada, Eşitlik (3.10) kullanılarak yapılan dört parametrelili fitlerden z parametresi için elde edilen sonuç, özgül ısı kapasitesi ölçümlerinden elde edilen α değeri ile uyumludur. Eşitlik (3.11) kullanılarak doğrudan çiftkırıncılık verisine yapılan fitler α için büyük değerler vermiştir. Smektik A hali içindeki nematik düzen katkısına karşılık gelen arka plan terimi çiftkırıncılık verisinden çıkarılarak Eşitlik (3.12) ile fit yapılmış; önceki fitlerle ve literatürle uyumlu değerlerin bu şekilde de elde edilebileceği gösterilmiştir.

Nematik – smektik A hal geçişi üzerin yapılan teorik çalışmalar, bu hal geçişinin 3-boyutlu XY evrensellik sınıfına dahil olması gerektiğini söylemektedir, ancak deneyler bunu açık biçimde doğrulayamamıştır [1, 4, 37, 38]. Önceden bahsedildiği gibi bu çalışmada da 3-boyutlu XY evrensellik sınıfına uygun bir kritik üstel bulunmamıştır. Literatürde nematik ve smektik düzen parametreleri arasındaki çiftlenim sebebiyle ikinci dereceden geçişler gözlemlenmiştir. Çiftlenimin kuvvetini nematik bölgenin genişliği belirler. Nematik bölge genişse, çiftlenim zayıftır ve nematik – smektik A hal geçişi ikinci dereceden hal geçişi olur; nematik bölge darsa çiftlenim kuvvetlidir ve geçiş birinci dereceden hal geçişi olur. Çiftlenimin olup

olmadığı ampirik olarak McMillan oranından, $R_M = T_{NA}/T_{NI}$, belirlenebilir. McMillan oranları 0.942 – 0.995 arasında olan sistemler trikritik noktaya sahipken daha düşük oranlarda genelde ikinci dereceden hal geçişleri görülür [4, 39, 40]. Bu deneyde gözlemlenen $R_M = 0.972$ değeri α 'nın 3-boyutlu XY evrensellik değerinin çok üstünde ve trikritik değere yakın olmasını açıklamaktadır.

4.2 Özgül Isı Kapasitesi – Sıcaklık Deneyi

PPE kalorimetri yönteminden elde edilen özgül ısı kapasitesi – sıcaklık verileri nematik – izotropik hal geçişinin iki tarafına da Denklem (3.18)'e fit edilmiştir. Çizelge (3.5)'den görüldüğü gibi $\alpha_N = 0.5553$ ve $\alpha_I = 0.5702$ kritik üstel değerleri beklendiği gibi birbirine yakın olup trikritik değerle ($\alpha_{TCP} = 0.5$) uyumludur. Böylece bu çalışmada yüksek çözünürlüklü optiksel ve kalorimetrik yöntemlerle nematik – izotropik hal geçişinin trikritik hipotezle uyumlu olduğu gösterilmiştir.

Literatürde kalorimetrik yöntemle nematik – izotropik hal geçişi Salud ve ekibi tarafından nOCB ($n = 6-7$) sıvı kristalleri için çalışılmış ve α kritik üsteli deneysel duyarlılık sınırları içinde $\alpha \approx 0.5$ olarak rapor edilmiştir [41]. Thoen ve grubu ASC yöntemle 8CB sıvı kristalinde nematik – izotropik hal geçişi için α kritik üstelini farklı sıcaklık aralıklarında 0.11 – 0.42 olarak rapor etmişlerdir [42]. Ancak [42]'de rapor edilen üstel değerleri için hata fonksiyonları incelendiğinde fit kalitesinin iyi olmadığı gözlemlenir. Yazarlar özgül ısı kapasitesi kritik üstelini $\alpha = 0.5$ değerinde sabit tuttuklarında fit kalitesi iyileştiğini, hata fonksiyonu değerinin 1-1.688 arasına düştüğünü gözlemlemişlerdir. Bu çalışmada, [43] ve [44]'deki çalışmalarda kalorimetrik yöntem olarak sırasıyla PPE AC kalorimetri, TMDSC ve ASC yöntemleri kullanılmıştır. Tüm yöntemlerde α trikritik hipotezle uyumlu bulunmuştur.

Literatürde farklı fiziksel büyüklükler için nematik – izotropik hal geçişi civarında yapılan fit işlemleri sonucu α ve β üstelleri trikritik hipotezle uyumlu gözlemlendiği halde spinodal sıcaklıklar T^* ve T^{**} için oldukça farklı değerler rapor edilmiştir. Örneğin, Cusmin ve arkadaşları özgül ısı kapasitesi, dielektrik sabiti ve molar hacim ölçümlerine dayanarak 9OCB için $T^{**} - T_{NI} \cong 0.073K$ ve $T_{NI} - T^* \cong 0.51K$ olarak rapor etmişlerdir [40]. Thoen ve ekibi 8CB için kalorimetrik ölçümlerden $T^{**} - T_{NI} \cong 0.09K$ ve $T_{NI} - T^* \cong 0.66K$ değerlerini bildirmişlerdir [42]. Rzoska ve arkadaşları izotropik halde dielektrik sabiti ölçümlerinden 5CB için

$\alpha \approx 0.5$ buldukları halde $T_{NI} - T^* \cong -1.05K$ olarak rapor etmişlerdir [43]. Dikkat edilirse $T_{NI} - T^* < 0$ olup fiziksel değildir. Jadzyn ve arkadaşları aynı 5CB sıvı kristali için dielektrik sabiti ölçümelerini nematik ve izotropik hallerde gerçekleştirerek α ve T^* değerlerini belirlemişlerdir. $\alpha = 0.54$ olarak verilmiş, $T_{NI} - T^* \cong 0.8K$ bulunmuştur [44]. 8CB sıvı kristal malzeme için dielektrik sabiti ölçümlerinden $T_{NI} - T^* \cong 0.95K$ olarak Rzoska ve ekibi tarafından rapor edilmiştir. Zywoćinski molar hacim ölçümlerinden 8CB sıvı kristali için $T^{**} - T_{NI} \cong 0.11K$ ve $T_{NI} - T^* \cong 0.37K$ olarak belirlemiştir [45]. Görüldüğü gibi kritik davranışı belirleyen kritik üsteller tüm çalışmalarda trikritik hipotez ile uyumlu gözlemlendiği halde spinodal sıcaklıklar için görüş birliği yoktur. Özellikle dielektrik sabiti ölçümlerinden belirlenen T^* , T^{**} ve $T_{NI} - T^*$ ya da $T^{**} - T_{NI}$ değerleri arasında birlik yoktur, hatta farklar için fiziksel olmayan negatif değerler bile rapor edilmiştir.

Bu çalışmada $\overline{10.0.4}$ için kalorimetrik ölçümlerden $T^{**} - T_{NI} = 0.09K$ bulunmuş olup, bu değer çiftkırıcılık verilerinden belirlenen değerden 2.5 kat azdır. Öte yandan $T_{NI} - T^* = 0.21K$ olarak belirlenmiş olup literatür değerleriyle aynı mertebededir. Şimdiye dek optik ölçümlerle gerek kalorimetrik gerekse dielektrik sabit ölçümlerinin sonuçlarının neden farklı olduğu konusunda bir açıklama getirilmemiştir. Buna rağmen çiftkırıcılık ya da kırma indisi ölçümlerine dayanan veri analizi sonuçları toplu olarak değerlendirildiğinde $T^{**} - T_{NI}$ farkı için aynı malzemelerde aynı mertebede sonuçlar rapor edilmiştir. Buna göre spinodal sıcaklıklar için optik ölçüm sonuçlarının daha güvenilir olduğunu söylemek mümkündür.

KAYNAKLAR

- [1]de Gennes, P. G., Prost, J., *The Physics of Liquid Crystals*, 2nd ed., Oxford University Press, (New York, 1993).
- [2]Chandrasekhar, S., *Liquid Crystals*, 2nd ed., Cambridge University Press, (Cambridge, 1992)
- [3]Kawamoto, H., The history of liquid-crystal displays, *Proceedings of the IEEE*, **90**, p. 460 – 500 (2002).
- [4]Erkan, S., Çetinkaya, M., Yildiz, S., Özbek, H., Critical behaviour of a non – polar smectogenfromhighresolutionbirefringencemeasurements, *Phys. Rev. E*, **86**, 041705 (2012).
- [5]Steele, L. M., Iannacchione, G. S., Finotello, D., Ac calorimetry technique. Applications to liquid helium films and liquid crystals, *Revista Mexicana de fisica*, **4**, p. 588-601 (1993)
- [6]Denolf, K., *Study by adiabatic scanning calorimetry of phase transitions in liquid crystals and liquid crystalline mixtures with nonmesogenic solutes*, Doktora tezi, Katholieke Universiteit Leuven, Fizik ve Astronomi Bölümü, Leuven, Belçika, 2007.
- [7]Denolf, K., Van Roie, B., Glorieux, C., Yildiz, S., Özbek, H., Thoen, J., An adiabatic scanning calorimetry study of the nematic-smectic A and nematic-isotropic phase transitions in 4-butyloxyphenyl-4'-decyloxybenzoate, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **477**, 497 (2007).
- [8]Yıldız, S., *Sıvı Kristal Polimerlerde Faz Geçişleri*, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Fizik Mühendisliği Programı, İstanbul, Türkiye, Ocak 2004.
- [9]Erkan, S., *Polar ve polar olmayan smektogen sıvı kristallerin yüksek çözünürlüklü çiftkırıcılık ölçümleri*, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Fizik Mühendisliği Programı, Mayıs 2012.
- [10]Karaoğlu, B., *İstatistik Mekaniğe Giriş*, Genişletilmiş 2. Baskı, Seçkin Yayıncılık (Ankara, 2009).
- [11]Cowan, B. P., *Topics in Statistical Mechanics*, Imperial College Press Advanced Physics Texts Series, (London, 2005).
- [12]Yeomans, J. M., *Statistical Mechanics of Phase Transitions*, Oxford Science Publications, Clarendon Press, Oxford
- [13]Huang, K., *Statistical Mechanics*, 2nd ed., John Wiley & Sons, (New York, 1987)
- [14]Maier, W., Saupe, A., *Z. Naturforsch.*, **A15**, 287 (1960).

- [15] **Martellucci, S., Chester, A. N.**, 1991 *Phase Transitions in Liquid crystals*, Plenum Press, (New York, 1992).
- [16] **Garland, C. W., Nibler, J. W., Shoemaker D. P.**, *Experiments in Physical Chemistry*, 8th ed., McGraw-Hill Science/Engineering/Math, (New York, 2008).
- [17] **de Gennes, P. G.**, Short-range order effects in the isotropic phase of nematics and cholesterics, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **12**, p. 193-214 (1971).
- [18] **Anisimov, M. A.**, Critical phenomena in liquid crystals, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **A162**, p. 1-96 (1988).
- [19] **Thoen, J.**, Thermal investigations of phase transitions in thermotropic liquid crystals, *International Journal of Modern Physics*, **B9**, p. 2157-2218 (1995).
- [20] **Vuks, M.**, *Opt. Spectrosc.*, **20**, 361 (1966).
- [21] **Chandrasekhar, S., Madhusudana, N. V.**, *J. Phys. Colloq.*, **30**, C4-24 (1969).
- [22] **de Gennes, P. G.**, Some remarks on the polymorphism of smectics, *Mol. Liq. Cryst.*, **21**, p. 49-76 (1973).
- [23] **Anesta, E., Iannacchione, G. S., Garland, C. W.**, Critical linear thermal expansion in the smectic-A phase near the nematic-smectic phase transition, *Phys. Rev. E*, **70**, 041703 (2004).
- [24] **Yıldız, S., Özbek, H., Glorieux, C., Thoen, J.**, Critical behaviour at the isotropic-nematic and nematic-smectic A phase transitions of 4-butyloxyphenyl 4'-decyloxybenzoate liquid crystal from refractive index data, *Liq. Cryst.*, **34**, 611 (2007).
- [25] **Keller, E. N., Nachaliel, E., Davidov, D., Böffel, C.**, Evidence for the "zigzag" model of the smectic-C phase in the liquid crystal 4'-butoxyphenylester 4-decyloxybenzoic acid (4OP10OB), *Phys. Rev. A*, **34**, 4363 (1986).
- [26] **Lim, K. C., Ho, J. T.**, Apparatus for high resolution birefringence measurements in liquid crystals, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **47**, 173 (1978).
- [27] **Chirtoc, I., Chirtoc, M., Glorieux, C., Thoen, J.**, Determination of the order parameter and its critical exponent for *n*CB (*n*=5-8) liquid crystals from refractive index data, *Liq. Cryst.*, **31**, 229 (2004).
- [28] **Bevington, P. R., Robinson, D. K.**, *Data Reduction and Error Analysis for The Physical Sciences*, 3rd ed., Mc Graw Hill, (New York, 2003).
- [29] **Zywocinski, A., Wieczorek, S. A.**, Critical exponents for thermal expansion and isothermal compressibility near the nematic to smectic A phase transition, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 6970 (1997).
- [30] **Caerels, J., Glorieux, C., Thoen, J.**, Absolute values of specific heat capacity and thermal conductivity of liquids from different modes of operation of a simple pyroelectric setup, *Rev. Sci. Instrum.*, **69**, 2452 (1998).
- [31] **Simões, M., Simeão, D. S.**, Corresponding states of order parameter in nematic liquid crystals, *Physical Review*, **E74**, 051701 (2006).

- [32]Simões, M., Simeão, D. S., Yamagutia, K.E., Global behaviour of the order parameter in nematic phase, *Liquid Crystals*, **38**, 935-94 (2011).
- [33]de Jeu, W. H., *Physical Properties of Liquid Crystalline Materials*, Gordon and Breach (New York 1980).
- [34]Picken, S., J., Noirez, L., Luckhurst, G., R., Molecular conformation of a polyaramid in nematic solution from small angle neutron scattering and comparison with theory, *J. Chem. Phys.*, **109**, 7612 (1998).
- [35]Kityk, A., V., Huber, P., Thermotropic nematic and smectic order in silica nanochannels, *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 153124 (2010).
- [36]Kityk, A. V., Knorr, K., Huber, P., Liquid n-hexane condensed in silica nanochannels: A combined optical birefringence and vapor sorption isotherm study, *Phys. Rev. B*, **80**, 035421 (2009).
- [37]Garland, C., W., *Liquid Crystals*, ed. Kumar, S., Cambridge University Press (Cambridge, 2001).
- [38]Thoen, J., Thermal investigations of phase transitions in thermotropic liquid crystals, *Int. J. Mod. Phys. B*, **9**, 2157 (1995).
- [39]Garland, C., W., Nounesis, G., Critical behavior at nematic–smectic-A phase transitions, *Phys. Rev. E*, **49**, 2964 (1994).
- [40]Cusmin, P., de la Fuente, M., R., Salud, J., Pérez-Jubindo, M., A, Diez-Berart, S., Lopez, D., O., Critical behavior and scaling relationships at the SmA_d–N and N–I transitions in nonyloxycyanobiphenyl (9OCB), *J. Chem. Phys. B*, **111**, 8974 (2007).
- [41]Salud, J., Cusmin, P., de la Fuente, M., R., Pérez-Jubindo, M., A., Lopez, D., O., Diez-Berart, S., Study of the critical behavior and scaling relationships at the N-to-I phase transition in hexyloxycyanobiphenyl, *J. Chem. Phys. B*, **113**, 15967 (2009).
- [42]Thoen, J., Marynissen, H., Van Dael, W., Temperature dependence of the enthalpy and the heat capacity of the liquid-crystal octylcyanobiphenyl (8CB), *Phys. Rev. A*, **26**, 2886 (1982).
- [43]Drodz-Rzoska, A., Rzoska, S., J., Ziola, J., Jadzyn, J., Quasicritical behavior of the low-frequency dielectric permittivity in the isotropic phase of liquid crystalline materials, *Phys. Rev. E*, **63**, 052701 (2001).
- [44]Jadzyn, J., Czechowski, G., Legrand, C., Douali, R., Static and dynamic dielectric properties of strongly polar liquids in the vicinity of first order and weakly first order phase transitions, *Phys. Rev. E*, **67**, 041705 (2003).
- [45]Zywcoinski, A., Spinodal temperatures at the nematic to isotropic phase transition from precise volumetric measurements, *J. Chem. Phys. B*, **107**, 9491 (2003).

ÖZGEÇMİŞ

AdSoyad : Mehmet Can Çetinkaya
DoğumYeriveTarihi : Üsküdar, 25/11/1985
E-Posta :mehmetcan.cetinkaya@gmail.com
Lisans : İstanbul Teknik Üniversitesi – Fizik Mühendisliği – 2010

YayınListesi:

- [1]Çetinkaya, M., Erkan, S., Özbek, H., Yıldız S., 30 Haziran – 2 Temmuz 2011. Investigations of phase transitions in liquid crystalline materials by photopyroelectric and optical methods, 18.İstatistik Fizik Günleri, Sabancı Üniversitesi, İstanbul.
- [2]Erkan, S., Çetinkaya, M.,Yildiz, S., Özbek, H., Critical behaviour of a non – polar smectogenfromhighresolutionbirefringencemeasurements, *Phys. Rev. E*, **86**, 041705 (2012).
- [3]Çetinkaya, M., Erkan, S., Yıldız, S., Özbek, H., 22 Aralık 2012, The effect of the coupling between the nematic and smectic-A order parameters on theopticalbirefringencenearthe N-SmAtransition of non-polar smecticliquidcrystal, 6. Traditional International “Mirror Conference”, Sabancı Üniversitesi, İstanbul.
- [4]Köseoğlu, I., Çetinkaya, M., Özbek, H., Yıldız, S., 22 Aralık 2012, Electro-optical characteristics of carbon nanotube doped octylecyanobiphenyl liquid crystal, 6. Traditional International “Mirror Conference”, Sabancı Üniversitesi, İstanbul.
- [5]Cetinkaya, M., Erkan, S.,Yildiz, S., Özbek, H., 18 – 22 Mart, Critical behaviour of a non-polar smectic liquid crystal via optical birefringence measurements, APS March Meeting 2013, APS, Baltimore.
- [6]Koseoglu, I.,Cetinkaya, M., Özbek, H., Yildiz, S., 18 – 22 Mart, Electro-opticalcharacteristics of carbonnanotubedoped polar smectic liquidcrystal, APS March Meeting 2013, APS, Baltimore.