

SIVI KRİSTAL KARIŞIMLARDA POLARİZASYONUN VE DUYGUNLUĞUN
ÜÇLÜ KRİTİK NOKTA YAKININDAKİ DAVRANIŞININ İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fizik Müh. Belgin BUMİN

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 26 Aralık 1995

Tezin Savunulduğu Tarih : 29 Aralık 1995

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Hamit Yurtseven

Diğer Jüri Üyeleri : Doç.Dr. Selami Salihoğlu

Doç.Dr. Ayşe Erzan

H. Yurtseven

S. Salihoğlu

Ayşe Erzan

ARALIK - 1995

ÖNSÖZ

Dört ana bölümden oluşan bu çalışmada sıvı kristal karışımların Sm A-Ferroelektrik-SmC faz geçişinde üçlü kritik nokta yakınlarındaki polarizasyonun ve duygunluğun davranışları incelenmiştir.

İlk bölümde çalışma konusuna bir giriş yapılmıştır.

İkinci bölümde sıvı kristal yapılar ve özelliklerinden sözedilmiştir.

Üçüncü bölümde ferroelektrik sıvı kristal karışımlarda ortalama alan Landau teorisi, P_0 , $P_2\theta^2$ ve $P_0+P_2\theta^2$ çiftlenimleri altında polarizasyonun ve duygunluğun üçlü kritik nokta yakınlarında davranışı incelenmiştir.

Dördüncü bölümde, önceki bölümdeki sonuçların değerlendirilmesi yapılmıştır.

Bu çalışmam sırasında göstermiş olduğu ilgi ve yardımlarından dolayı tez hocam Prof. Dr. Hamit Yurtseven'e ve Doç. Dr. Selami Salihoğluna teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Belgün Bumin

Aralık 95

İstanbul

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	vi
SUMMARY.....	vii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2. SIVI KRİSTAL YAPI VE ÖZELLİKLERİ.....	4
2.1. Liotrop Sıvı Kristaller.....	6
2.2. Termotrop Sıvı Kristaller.....	6
2.2.1 Nematik Faz.....	7
2.2.2. Smektik Faz.....	7
Smektik A.....	8
Smektik C.....	9
Smektik C*.....	9
Smektik B.....	10
Smektik D.....	10
Smektik E.....	10
Smektik F.....	10
2.2.3. Kolesterikler.....	11
BÖLÜM 3. SIVI KRİSTALLERDE Sm A - SmC* FAZ GEÇİŞLERİNİN İNCELENMESİ.....	12
3.1. Ferroelektrik Sıvı Kristallerde Landau Ortalama Alan Teorisi	15
3.2. Polarizasyon (P) ve Yönelim Açısı (θ) Arasındaki P θ Çiftlenimi.....	16
3.2.1. Deneysel veri kullanarak elektrik alanın (E), yönelim açısı (θ) cinsinden hesaplanması.....	16
3.2.2. Deneysel veri kullanarak polarizasyonun konsantrasyona göre hesaplanması.....	23

3.2.3. $P\theta$ çiftlenimine göre polarizasyonun kritik üssü β 'nın hesaplanması.....	26
3.2.4. $P\theta$ çiftlenimine göre duygunluğun kritik üssü γ 'nın hesaplanması.....	28
3.2.5. $P\theta$ çiftlenimine göre kritik izoterm δ 'nın hesaplanması.....	29
3.3. Polarizasyon (P) ve Yönelim Açısı (θ) Arasındaki $P^2\theta^2$ Çiftlenimi.....	31
3.3.1 Deneysel veri kullanarak birinci yöntemle elektrik alanın, yönelim açısına göre hesaplanması.....	31
3.3.2 Deneysel veri kullanarak polarizasyonun konsantrasyona göre hesaplanması.....	34
3.3.3 $P^2\theta^2$ çiftlenimine göre polarizasyonun kritik üssü β 'nın hesaplanması.....	35
3.3.4 $P^2\theta^2$ çiftlenimine göre duygunluğun kritik üssü γ 'nın hesaplanması.....	37
3.3.5 $P^2\theta^2$ çiftlenimi için kritik izoterm katsayısı δ 'nın hesabı.....	38
3.4 Polarizasyon (P) ve Yönelim Açısı (θ) Arasındaki $P\theta + P^2\theta^2$ Çiftlenimi.....	39
3.4.1 Deneysel veri kullanarak elektrik alanın, yönelim açısına göre birinci yöntemle hesaplanması.....	39
3.4.2 $P\theta + P^2\theta^2$ çiftlenimine göre polarizasyonun konsantrasyona göre hesaplanması.....	42
3.4.3. $P\theta + P^2\theta^2$ çiftlenimine göre polarizasyonun kritik üssü β 'nın hesaplanması.....	44
3.4.4 $P\theta + P^2\theta^2$ çiftlenimine göre duygunluğun kritik üssü γ 'nın hesaplanması.....	45
3.4.5 $P\theta + P^2\theta^2$ çiftlenimine göre kritik izoterm δ 'nın hesaplanması.....	46

3.5. Polarizasyon (P) ve Yönelim Açısı (θ) Arasındaki $P^2\theta^2$ Çiftlenimi için İkinci Yöntem.....	48
3.5.1. Deneysel veri kullanarak elektrik alanın, yönelim açısına göre ikinci yöntemle hesaplanması.....	48
3.6. Polarizasyon (P) ve Yönelim Açısı (θ) Arasındaki $P\theta + P^2\theta^2$ Çiftlenimi için İkinci Yöntem.....	53
3.6.1 Deneysel veri kullanarak elektrik alanın, yönelim açısına göre ikinci yöntemle hesaplanması.....	53
3.7. Polarizasyon (P) ve Yönelim Açısı (θ) Arasındaki $P\theta^2$ Çiftlenimi için İkinci Yöntem.....	54
3.7.1. Deneysel veri kullanarak elektrik alanın, yönelim açısına göre ikinci yöntemle hesaplanması.....	54
BÖLÜM 4.TARTIŞMA ve SONUÇLAR.....	56
KAYNAKLAR.....	58
EKLER.....	60
ÖZGEÇMİŞ.....	63

ÖZET

SmektikA-Ferroelektrik-SmektikC faz geçişi gösteren belli konsantrasyonlardaki sıvı kristal karışımı bu çalışmada üçlü kritik nokta civarında Landau ortalama alan teorisi ile incelenmiştir. SmA-SmC*geçişinde düzen parametreleri olarak tanımlanan polarizasyon (P) ve yönelim açısı (θ)'nın $P\theta$, $P^2\theta^2$, $P\theta+P^2\theta^2$ çiftlenim terimlerini içeren Landau serbest enerjisinden hareketle sistemi karakterize eden fiziksel niceliklerin kritik davranışı incelenmiştir. Uygulanan elektrik alanına (E) göre polarizasyonun ve yönelim açısının değişimi, ferroelektrik C7 sıvı kristalinin Sm A-SmC* faz geçişi bölgesinde literatürde verilen deneysel veriler kullanılarak incelenmiştir. 10.O.4 sıvı kristalinin farklı konsantrasyonlarında C7+10.O.4 sıvı kristal bileşiği için polarizasyon değerleri elde edilmiş ve literatürdeki deneysel değerlerle karşılaştırılmıştır.

Yukarıda verilen analizler sonucu polarizasyonun farklı konsantrasyonlarda kritik davranışını betimleyen β kritik üs değerleri üçlü kritik nokta yakınında C7+10.O.4 sıvı kristal bileşiği için elde edilmiştir. Polarizasyonun elektrik alana göre değişimi ile tanımlı uygunluğun kritik üssü γ ve kritik izoterm δ değerleri C7 sıvı kristali için elde edilmiştir. Bulunan β değerleri ortalama alan teorisinin öngördüğü değerlerle uyum içindedir. Bulunan δ değeri ise ortalama alan değerinden farklıdır.

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar C7 sıvı kristalinin SmA-SmC* ve C7+10.O.4 sıvı kristal bileşiğinin SmA-SmC faz geçişinin, Landau ortalama alan teorisi çerçevesi içinde betimlenebileceğini göstermektedir.

BEHAVIOR OF SUSCEPTIBILITY AND POLARIZATION NEAR TRICRITICAL POINT

SUMMARY

A binary liquid-crystal system possessing a tricritical point in its Smectic A-Smectic C* (SmA-SmC*) phase boundary is studied. The electronic tilt susceptibility and the spontaneous polarization behavior are analyzed near the tricritical point. The investigations of those tricritical systems are of interest with respect to the origin of the first order SmA-SmC behavior.

SmecticA (SmA) and SmecticC (SmC) liquid-crystal phases are orientationally ordered fluids. Director (average direction of the long molecular axes) is either parallel (SmA) or tilted by an angle θ (SmC) with respect to the density wave vector. If these phases are composed of chiral molecules, the reduced symmetry of the material leads to a coupling between the tilt angle and the electrical polarization. This results in the ferroelectric spontaneous polarization in the SmC phase and quasi piezoelectric behavior in the SmA phase which becomes tilted in an external electric field.

Binary systems consisting of a first order SmA-SmC compound and second order SmA-SmC compound exhibit a (TCP). Our binary system consists of the compound 4-(3-methyl-2-chloropentanoxy)-4-heptyloxybiphenyl (abbreviated C7), which shows a first order SmA-SmC phase transition and the compound 4-butyl-oxyphenyl-4-ethoxybenzoate (abbreviated as 10.O.4) which shows a second order SmA-SmC transition.

In the presence of a dc electric field applied parallel to the smectic layers SmA and SmC phase show a tilt angle with the same homogeneous tilt direction.

SmA-SmC transition of the C7 compound in an external electric field can be described by a simple Landau model using a free energy expanded in powers of the tilt angle and the polarization (where tilt angle is primary order parameter, polarization is the second order parameter) and the coupling between tilt angle and the polarization. Here we use in the Landau free energy with the three different coupling between the tilt angle and the polarization namely, $P\theta$, $P^2\theta^2$ and $P\theta+P^2\theta^2$. Also by adding a small amount of a second liquid crystal compound to the initial sample, the first order SmA-SmC transition tends to become a second order.

We then use this form of the Landau free energy to analyze the experimental data from the literature [2-4]. Landau free energy equations are obtained for each coupling in order to compare couplings. Using this

electric field equation, polarization is found as a function of concentration of 10.O.4 mixture C7+10.O.4. from this analyses we determine the critical behavior of polarization at various concentration and the tilt susceptibility.

For P θ coupling, Landau free energy is written as;

$$g = g_0 + \frac{1}{2}a(T - T_0)\theta^2 + \frac{1}{4}b\theta^4 + \frac{1}{6}c\theta^6 + \frac{1}{2\chi_0\epsilon_0}P^2 - CP\theta - EP$$

From this equation electric field equation is found.

$$E = \frac{1}{C\chi_0\epsilon_0} \left\{ [a(T - T_0) - C^2\chi_0\epsilon_0]\theta + b\theta^3 + c\theta^5 \right\}$$

By using E versus θ experimental data, coefficients are calculated by curve fitting method. Also using this electric field equation, polarization equation is calculated as a function concentration by

$$b = b_0 \left(\frac{10.5 - x}{10.5} \right) \quad C = C_0(100 - x)$$

$$\Delta P = C\chi_0\epsilon_0 \left(-\frac{3b}{4c} \right)^{\frac{1}{2}}$$

This polarization curve is compared with experimental polarization data. For P θ coupling, this two curves are similar of each other.

Polarization power coefficient β that is in the tricritical region is also found using polarization equation and temperature data. For the mixture far from the tricritical value of β depends on the closeness to the transition temperature ($\beta \approx 0.3$ for below transition $\beta \approx 0.7$ near the transition).

The electronic tilt susceptibility χ is described by $\frac{\partial \theta}{\partial E}$ (θ denotes the field induced tilt, E denotes the electric field) in the near tricritical point for the mixture (0 - %10). The linear behavior can be described by a simple power law of the form

$$\chi \approx \frac{\partial \theta}{\partial E} \propto (T - T^*)^\gamma$$

To determine γ , the critical point must be approached on a certain path in the P-T plane for $T > T_c$ or for $T < T_c$. For $T > T_c$, The tilt susceptibility χ versus T curves exhibit a maximum which increases as the critical point is approached. The best least square fit according equation of taking into account all experimental data given in (ref. 4) is obtained for $\gamma \approx 1$

The course of the critical isotherm is expected to follow a power law as

$$E-E_c \approx (P-P_c)^\delta$$

It is found that experimental data didn't fit well to this equation. when it is determined, it is found as 2.5 for all region of data.

This $P\theta$ coupling results compare with $P^2\theta^2$ coupling. For $P^2\theta^2$ coupling, Landau free energy is written as;

$$g = g_0 + \frac{1}{2}a(T - T_0)\theta^2 + \frac{1}{4}b\theta^4 + \frac{1}{6}c\theta^6 + \frac{1}{2\chi_0\epsilon_0}P^2 - DP^2\theta^2 + \frac{1}{4}eP^4 - EP$$

From this equation electric field equation is found.

$$E = \left\{ a(T - T_0) + \frac{D}{e\chi_0\epsilon_0} \right\} + \left(b - \frac{4D^2}{e} \right) \theta^2 + c\theta^4 \left\{ \frac{e\theta^2}{2D} - \frac{e}{4D^2\chi_0\epsilon_0} \right\}^{\frac{1}{2}}$$

By using E versus θ experimental data, coefficients are calculated by curve fitting method. Also using this electric field equation, polarization equation is calculated as a function concentration by

$$b = b_0 \left(\frac{10.5 - x}{10.5} \right) \quad C = C_0(100 - x)$$

$$P^2 = \frac{2D\theta^2}{e} - \frac{1}{e\chi_0\epsilon_0}$$

This polarization curve is compared with experimental polarization data. This two curves are similar of each other like $P\theta$ coupling but $P^2\theta^2$ coupling gives more close curve according to the $P\theta$ coupling curve.

Polarization power coefficient β that is in the tricritical region is also found using polarization equation and temperature data. For the mixture far from the tricritical value of β depends on the closeness to the transition temperature ($\beta \approx 0.3$ for below transition $\beta \approx 0.6$ near the transition).

The electronic tilt susceptibility χ is described by $\frac{\partial \theta}{\partial E}$ (θ denotes the field induced tilt, E denotes the electric field) in the near tricritical point for the mixture (0 - %10). The linear behavior can be described by a simple power law of the form

$$\chi \approx \frac{\partial \theta}{\partial E} \propto (T - T^*)^\gamma$$

To determine γ , the critical point must be approached on a certain path in the P-T plane for $T > T_c$ or for $T < T_c$. For $T > T_c$, The tilt susceptibility χ versus T curves exhibit a maximum which increases as the critical point is

approached. The best least square fit according equation of taking into account all experimental data given in (ref. 4) is obtained for $\gamma \approx 1$

The course of the critical isotherm is expected to follow a power law as

$$E - E_c \approx (P - P_c)^\delta$$

It is found that this equation didn't fit well to experimental data in all region

For $P\theta + P^2\theta^2$ coupling, Landau free energy is written as;

$$g = g_0 + \frac{1}{2}a(T - T_0)\theta^2 + \frac{1}{4}b\theta^4 + \frac{1}{6}c\theta^6 + \frac{1}{2\chi_0\epsilon_0}P^2 - CP\theta - KP^2\theta^2 - EP$$

From this equation electric field equation is found as

$$E = \frac{1}{\chi_0\epsilon_0 K} \left\{ \left[a(T - T_{c0}) + \frac{3}{16ac}(b - 4DK^2\chi_0^2\epsilon_0^2)^2 \right] \theta + (b - 4DK^2\chi_0^2\epsilon_0^2)\theta^3 + c\theta^5 \right\}$$

By using E versus θ experimental data, coefficients are calculated by curve fitting method. Also using these electric field equation, polarization equation is calculated as a function concentration by

$$b = b_0 \left(\frac{10.5 - x}{10.5} \right) \quad C = C_0(100 - x)$$

$$P = K\epsilon_0\chi_0 \left(-\frac{3}{4c}(b - 4DK^2\chi_0^2\epsilon_0^2) \right)^{\frac{1}{2}}$$

This polarization curve is compared with experimental polarization data. For $P\theta + P^2\theta^2$ coupling, this two curves are similar of each other.

Polarization power coefficient β that is in the tricritical region is also found using polarization equation and temperature data. For the mixture far from the tricritical value of β depends on the closeness to the transition temperature ($\beta \approx 0.18$ for below transition $\beta \approx 0.25$ near the transition).

The electronic tilt susceptibility χ is described by $\frac{\partial \theta}{\partial E}$ (θ denotes the field induced tilt, E denotes the electric field) in the near tricritical point for the mixture (0 - %10). The linear behavior can be described by a simple power law of the form

$$\chi \approx \frac{\partial \theta}{\partial E} \propto (T - T^*)^\gamma$$

To determine γ , the critical point must be approached on a certain path in the P-T plane for $T > T_c$ or for $T < T_c$. For $T > T_c$, The tilt susceptibility χ versus T curves exhibit a maximum which increases as the critical point is

approached. The best least square fit according equation of taking into account all experimental data given in (ref. 4) is obtained for $\gamma \approx 1$

The course of the critical isotherm is expected to follow a power law as

$$E-E_c \approx (P-P_c)^\delta$$

It is found $\delta \approx 2$. From our analysis we get the critical isotherm between 2 - 2.5 for all data region that does not agree with the mean field value of $\delta \approx 3$.

All calculations given above made with first method. That means polarization equations is calculated by using electric field equal to 0 ($E=0$). For second method polarization equation calculated by $E \neq 0$. In these method for $P^2\theta^2$ coupling, free energy equation

$$g = g_0 + \frac{1}{2}a(T - T_0)\theta^2 + \frac{1}{4}b\theta^4 + \frac{1}{6}c\theta^6 + \frac{1}{2\chi_0\epsilon_0}P^2 - DP^2\theta^2 - EP$$

Using this equation electric field equation is calculated as

$$E = \left(\frac{1}{\chi_0\epsilon_0} \right) \cdot \left(\frac{1}{2D} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left[a(T - T_{c0}) + \frac{2D}{e\chi_0\epsilon_0} - \frac{3\left(b - \frac{4D^2}{e}\right)}{c} + b\theta^2 + c\theta^4 \right]^{\frac{1}{2}}$$

But this it is found that this electric field equation didn't not comply with experimental data.

Calculation same with above is made for $P\theta + P^2\theta^2$ and $P\theta^2$ coupling, but results obtained by the second method are not meaningful.

Our analyses show that the Landau model considered here is adequate to describe the observed behavior of C7 and C7+10.O.4 liquid crystals near their phase transitions.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Sıvılar ve katılar arasındaki ara malzeme hali son zamanlarda, istatistik fiziğin temel problemlerini çalışmada, onların değeri ve önemli uygulamaları, açısından yoğun ilgi görmüştür. Sıvı kristal terimi ile aslında malzemenin belli sayıdaki farklı durumları kastedilir ki bu malzeme geleneksel katı ve sıvıların arasında bir yapısal dizilişe sahiptir. Sıvı kristaller en az 90 yıldır bilinmesine karşın onlara asıl ilgi son 15 yıldır başlamıştır. Bu ilgi çeşitli nedenlere bağlıdır. Monitör (display) sanayiinde bir devrimi hızlandırması, biyolojik etkin sistemlerde her yerde bulunmasından ve en önemlisi anlaşılması zor fiziksel davranışları nedeniyledir.

Son yıllarda özellikle 80' li yılların sonlarından itibaren elektro-optik aygıtlarda, ferroelektrik SmC (SmC*) sıvı kristalin kullanımından dolayı bu sistemlere ilgi giderek artmıştır. Sıvı kristaller üzerinde pek çok deneysel veri elde edilmiştir. Özellikle en azından bu sistemin birçok fiziksel niceliklerinin davranışını gösteren ölçümler yapılmıştır.[1]

Sıvı kristallerin fiziksel özellikleri kiral moleküllerin varlığından büyük ölçüde etkilenirler. Bazı nematiklerde ve yönelim açısına sahip smektik fazlarda oluşan helisel yapının yanısıra, kiral moleküllerin varlığı smektik sıvı kristallerde polarizasyon ve yönelim açısı arasında bir çiftlenime neden olur. Bundan dolayı polarizasyon, yapısal özellik olarak bir yönelim açısına sahip olan kiral molekülün smektik fazı ile birlikte görülür.

SmA(ferroelektrik.değil)-SmC*(ferroelektrik) geçişinin birincil düzen parametresi düzlem normali ve direktör arasındaki açı olan yönelim açısı olarak betimlenir. Yönelim açısı ikinci düzen parametresi olan polarizasyon ile bir çiftlenim yapar.

Yönelim açısı ve polarizasyon arasındaki çiftlenime dayanan deneysel çalışmalar genellikle Sm-C* fazındaki yönelim açısına göre polarizasyonun sıcaklık bağımlılığı ile ilgilidir [2,3]. Böyle bir sistemin yönelim açısı ve polarizasyon çiftleniminin, sistemin kirallığı üzerine bağımlılığı hakkında çok az şey bilinmektedir. Sistemin temel termodinamik özelliklerini

değiştirmeksizin, kirallığın değişimlerini olanaklı kılan sistemlerde de bu konu araştırılabilir [4].

Kiral sistemlerde ferroelektrik özelliklerin davranışı üzerine ayrıntılı bir çalışma yoktur. 1975'de Meyer göstermiştir ki, eğer moleküller kiral ise ve diğer bir dipole sahip ise Sm-C fazının her tabakası polarizasyon oluşturur. Polarizasyon vektörü de düzleme paralel ve yönelim direktörüne diktir [5]. Kiral sistemlerdeki ferroelektrik özelliklerin davranışı elektro-optik uygulamalardaki ferroelektrik karışımlar açısından da önemlidir. 1987-88 yıllarında ferroelektrik sıvı kristaller bulunmuştur ve bu yıllardan sonra bu konu üzerinde çalışmalar yoğunlaşmıştır.

Sm-A faz bölgesinin genişliği, polarizasyon miktarı ve moleküler dipol momentinin değeri gibi çeşitli faktörler faz geçişinin yapısına etki edebilir. Bunun sonucunda deneysel olarak gözlenmesi mümkün davranışların geniş varyasyonu olarak gözlenebilir.

Birinci derece SmA-SmC bileşeni ile ikinci derece SmA-SmC bileşeni içeren sistemlerde birinci fazdan ikinci faza geçişin yapısında SmA-SmC faz sınırında üçlü kritik sistemlerin araştırılması daha ilginçtir. Son yıllarda Shashidhar ve çalışma arkadaşları [6,7] üçlü kritik nokta yakınlarında SmA-SmC fazındaki yönelim açısının ayrıntılı çalışmasını sunmuştur. Onlar deneysel çalışmalarıyla ikinci derece faz geçiş bölgesinden yaklaşıp üçlü kritik noktaya geçiş elde ettiler. Ayrıca SmA-SmC faz geçişi üçlü kritik noktasının ayrıntılı kalorimetrik çalışmaları yapılmıştır.

Ters bir piezoelektrik etki olarak dışarıdan bir elektrik alanın uygulanması, $\vec{E}$ ile orantılı olarak sisteme bir yönelim açısı kazandırır. Birinci dereceden bir SmA-SmC* geçişi polarizasyon ve θ nın süreksiz yapısı ile karakterize edilir. Bu geçiş artarak uygulanan elektrik alan ile, her iki fazın ayırt edilemediği kritik noktaya yaklaşır. Son zamanlardaki çalışmalar göstermiştir ki bu faz geçişi düzen parametresinin 6.cı dereceden kuvvetini içeren bir Landau serbest enerji açılımı ile ifade edilebilir.

Ch.Bahr ve G.Heppke 1990 yılında yaptıkları çalışmalarda DC elektrik alan uygulayarak ferroelektrik sıvı kristallerde, kiral malzeme ilavesiyle yönelim açısı,polarizasyon ve duymunluğun kritik nokta yakınlarında [4,8] ayrıntılı ölçümlerini yapmıştır. Bu ölçümlerde birinci derece SmA-SmC

geçişine sahip C7+10.0.4 karışımı kullanılmıştır. Landau teorisi kullanılarak kritik noktanın basit ortalama alan tanımı yapılmıştır. Bu çalışmada buradan [4,5] elde edilen ölçüm değerlerini kullanarak farklı Landau teorileri ile uygulamalar yapılmış ve sonuçlar yorumlanmıştır.



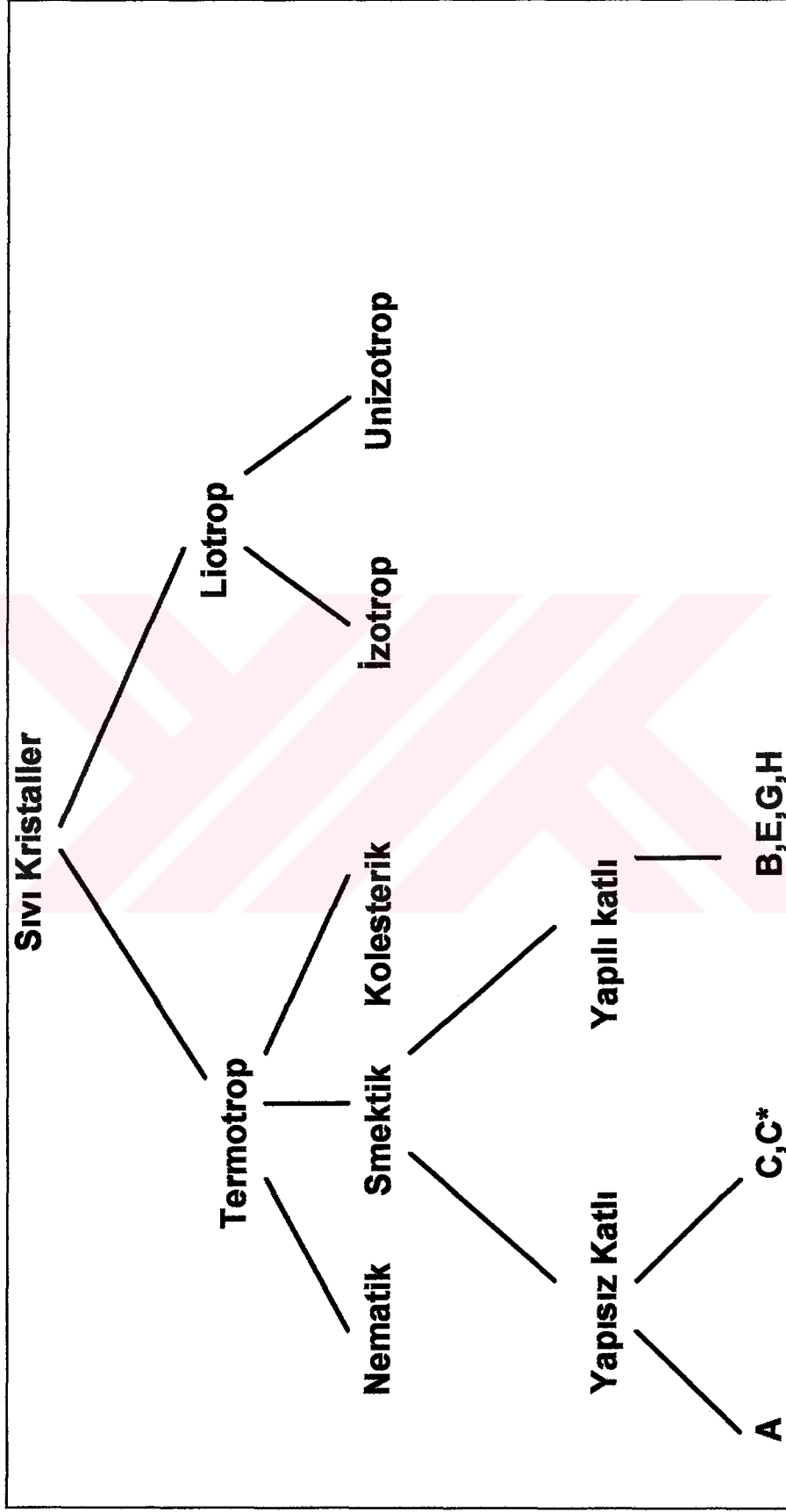
BÖLÜM 2. SIVI KRİSTAL YAPI VE ÖZELLİKLERİ

Genelde maddenin yalnızca üç halde bulunabileceği düşünülürdü. Fakat 1970'lerden sonra bazı organik maddelerin doğrudan katı fazdan sıvı faza geçmediği gözlenmiştir. Başka ara fazlarda da bulunduğu ve bu fazlardaki malzemeninde simetri ve mekanik özelliklerinin hem kristalin hem de sıvının özelliklerine benzemekte olduğu gözlemlendi. Bu nedenle böyle malzemelere sıvı kristal (liquid crystal) adı verilmiştir veya daha özel bir ad olarak mezomorfik faz denir. Maddenin bu yeni halini daha iyi anlayabilmek için "kristal yapı" ile "sıvı"ları birbirinden ayıran özelliklere bakmak yararlı olabilir.

Kristalde molekül veya molekül grupları düzenli dizilmişlerdir. Molekül gruplarının ağırlık merkezleri üç boyutlu periyodik örgü üzerinde yer alır. Sıvılarda ise ağırlık merkezleri bu şekilde dizilmezler. Ayrıca kristal ve sıvı malzemelerin mekanik özellikleri de birbirinden farklıdır. Sıvılar akıcıdır. Daha net olarak kristal yapılar, örgünün Bragg yansıma karakteristiklerini gösteren X-ışını saçılma desenleri ile sıvılarınkinden farklılık gösterirler. Bu temel ayırımla mezofazlar iki farklı yol ile saptanabilir. [9]

- 1) Üç boyuttan çok bir veya iki boyutta konumsal dizilişe sahiptirler.
- 2) Kütle merkezinin konumundan farklı olarak serbestlik dereceleri bulunur. Örneğin küresel olmayan moleküller için molekülün "yönelimi" doğaldır.

Sıvı kristaller genel olarak Termotrop ve Liotrop olarak ikiye ayrılırlar. Bunlar da kendi aralarında sınıflandırılırlar. Böyle bir sınıflandırma Şekil 2.1'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1 Sıvı kristallerin sınıflandırılması

2.1. Liotrop Sıvı Kristaller

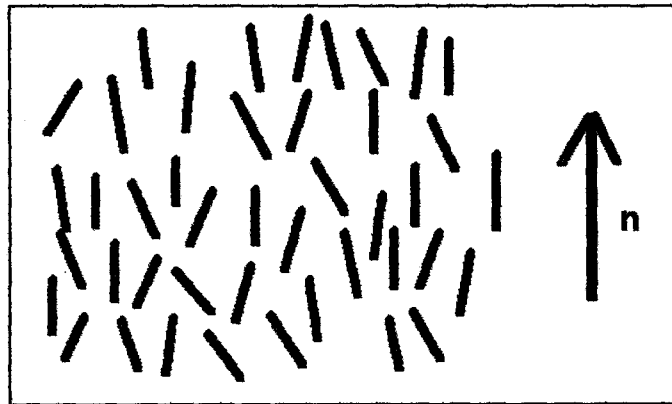
Bazı organik maddelerin (ampifillerin) polar veya polar olmayan çözeltilerde çözülmeleri liotrop sıvı kristalleri oluştururlar. Bunlar termotrop sıvı kristallerden farklı olarak yalnızca sıcaklığa bağlı olarak değilde belirli sınırlar içinde konsantrasyona da bağlıdır.

Ampifil maddelerin molekülleri belirli çözeltilerde ayrışarak polar baş ve polar olmayan kuyruk olmak üzere iki kısımdan oluşurlar. Ampifil maddelerin hidrofob ve hidrofil olan her iki kısmın bu özellikleri ne kadar belirgin olursa o kadar kolay liotrop sıvı kristal oluşur. Viskoziteleri 10^2 ile 10^4 arasındadır.

2.2. Termotrop Sıvı Kristaller

Bu grup sıvı kristaller liotrop gruptan farklı olarak faz geçişlerini sıcaklığa bağlı olarak oluştururlar. Bu grup sıvı kristallerdeki en geniş ve en önemli yeri işgal ederler. Bunlara örnek olarak saf organik molekülleri verebiliriz. PAA olarak isimlendirilen p-azoxyanisoole de bu gruptandır.

2.2.1 Nematik Faz



Şekil 2.2 Nematik yapı

Nematik fazda moleküllerin dizilişi şekildeki gibi olup aşağıdaki özellikleri göstermektedir:

- Moleküllerin ağırlık merkezleri uzun erimli (long range) dizilişe sahip değildirler. Ayrıca X-ışını saçılma deseninde Bragg piki yoktur. İki komşu molekülün ağırlık merkezleri arasındaki ilişki sıvılardakine benzer ve nematikler sıvılar gibi akıcıdır. Tipik bir nematik olan PAA'nın viskozitesi 0.1 poise olup buna karşın suyun viskozitesi 10^{-2} poisedir.

- Moleküllerin yöneliminde ise bir düzen vardır. Genelde ortadaki bir eksene paralel olmaya çalışırlar. Bu ortak eksene *direktör* denir ve $\vec{n}$ ile gösterilir.

- $\vec{n}$ 'in yönü uzayda rastgele yöndedir, fakat pratikte içinde bulundukları kabın duvarlarının neden olduğu küçük bir kuvvetin etkisi olur.

- $\vec{n}$ ile $-\vec{n}$ durumları arasında bir fark yoktur

- Nematik fazlar yalnızca moleküler düzeyde sağ ve solu arasında hiç fark olmayan malzemelerde görülür.

2.2.2. Smektik Faz

Smektik adı grekçe sabun sözcüğünden gelmektedir. Bu ad G. Fridel tarafından, sıvı kristallerin mekanik özellikleri sabununkine benzetildiği için verilmiştir. Smektikler nematik faza göre daha düzenli bir yapıya sahiptirler. Smektik yapı kiral molekülün karışımı ile veya elektrik alan etkisi ile polarizasyon ve direktörün yönelimi arasındaki çiftlenim ile oluşturulabilir.

Şekil 2.1'deki şemada görüldüğü gibi yapıları katlı ve yapısız katlı olarak iki ana grupta toplanabilirler:

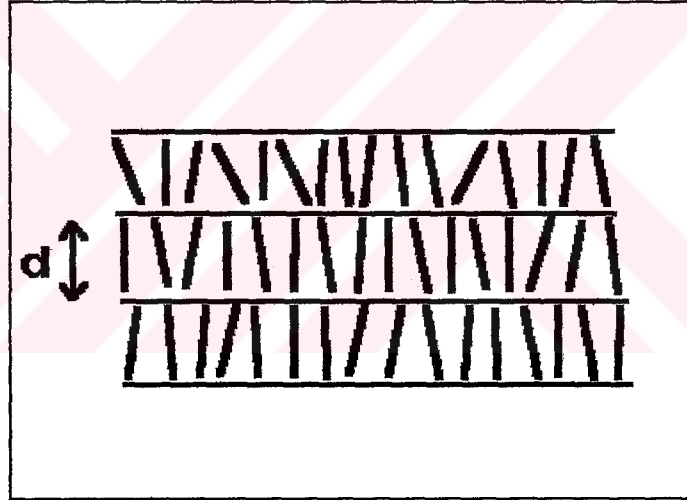
Yapısız Katlılar

- Smektik A
- Smektik C*
- Smektik C

Yapılı Katılar

- Smektik B
- Smektik D
- Smektik E
- Smektik F
- Smektik G
- Smektik H

Smektik A



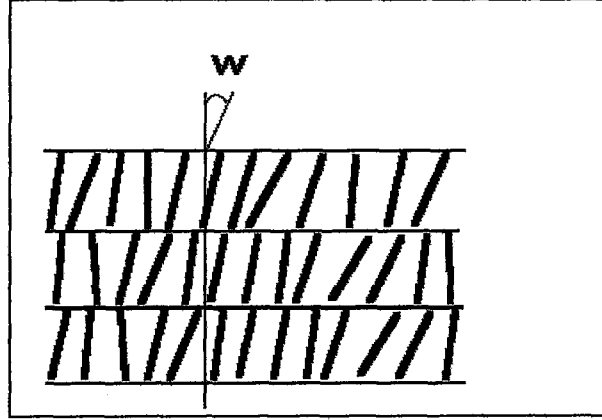
Şekil 2.3 Sm A fazında molekül yönelimi

Smektik A'nın yapısı Şekil 2.3'de görüldüğü gibidir. Başlıca özelliklerini şu şekilde sıralıyabiliriz:

- Madde düzlemsel bir yapıya sahiptir. Bu düzlemlerin kalınlıkları içerdiği molekülün boyları kadardır.
- Her tabakada ağırlık merkezleri uzun erimli diziliş göstermezler. Her tabaka iki boyutlu sıvı gibidir.
- Sistem optik olarak tek eksenli olup optik eksen düzleme diktir.

- Direktörün düzlem normali ile yaptığı açı $\omega=0'$ dır.

Smektik C



Şekil 2.4 SmC fazının moleküler yapısı

Bu yapının özelliklerini ise şu şekilde sıralıyabiliriz.

- Direktörün düzlem normali ile yaptığı açı $\omega \neq 0$ dır. Bu özellik X-ışını deneyleriyle görülebilir. Öyleki tabaka kalınlığı $d=L*\cos\omega$ ile verilir. Burada L molekül boyu , ω ise yönelim açısıdır.

- Moleküllerin dizilişi yüzeye diktir.

Smektik C*

Bu yapının özellikleri Sm C yapısına benzer. Sm C yapısına optik etkin molekül eklendiğinde Sm C yapısı bozulur ve yönelim açısı z eksenine etrafında helissel bir konfigürasyon oluşturur. Bu yapıya Sm C* adı verilir.

- Moleküllerin dizilişi yüzeye diktir.
- Direktörün düzlem normali ile yaptığı açı $\omega \neq 0$ dır.

- Moleküler kiralite : Böyle bir yapıda kiral moleküllerin yönelimleri, bir düzlemden diğer düzleme geçince değişiklik göstermektedir.
- Kendiliğinden polarizasyon özelliğine sahiptirler.

Smektik B

Yapılı katlılar grubundaki fazlardan biri olan Sm B grubunda, A ve C türü smektiklerdeki her tabakanın iki boyutlu sıvı gibi davranma özelliği yerine tabakaların iki boyutlu katının sertliğine ve periyodikliğine bağlı olduğu görülür. Tabakalar fazla esnekliğe sahip değildir. X-ışını yansımaları tabaka içinden gözlenir.

Smektik D

Kübik simetriye sahiptir.

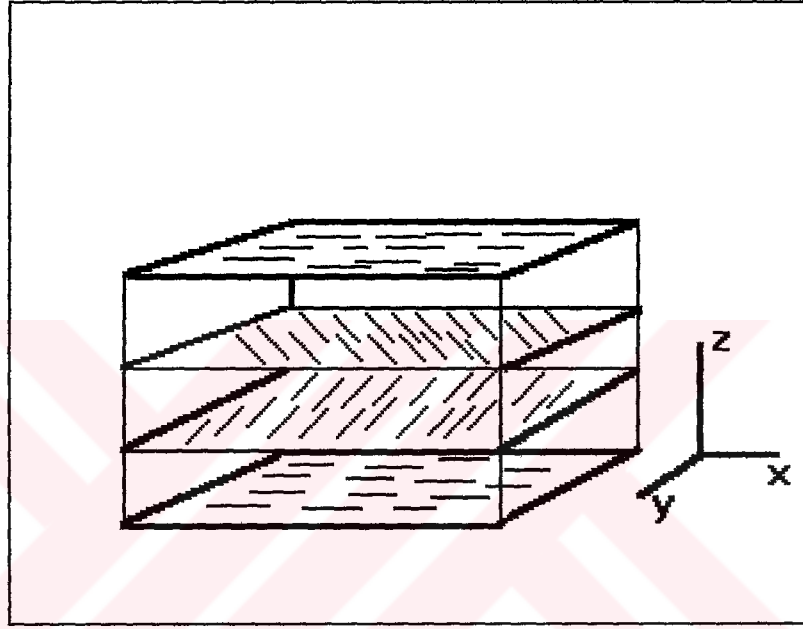
Smektik E

Bu faz her tabakada belli ölçüde konumsal dizilişe sahiptir. Smektik B fazının bir varyasyonu olarak bakılabilir.

Smektik F

Sm F fazı Sm B' ye benzer mozaik yapı gösterir.

2.2.3. Kolesterikler



Şekil 2.5 Kolesterik faz

Bu faza nematiklerin bozuk bir formu olarak bakılabilir. Eğer nematik bir sıvıda, kiral (ayna görüntüsünden farklı) bir molekülü çözersek helissel bozunuma uğrayan bir yapı elde ederiz. Aynı bozunuma saf "cholesterolester" lerde de görüldüğünden helisel yapıdaki fazlara "kolesterik" faz denir.

Bu fazda moleküller şekilde görüldüğü gibi düzleme paralel olarak uzanırlar ve bir düzlemden bir üst düzleme geçişte yönelimlerinde açısıl bir kayma olur . Özellikleri nematiklerinkine benzerdir:

- Uzun erimli dizilişe sahip değildir.
- Yapı z eksenine boyunca periyodiktir bu nedenle $n_z = -n_x$ eşittir.

BÖLÜM 3. SIVI KRİSTALLERDE Sm A - SmC* FAZ GEÇİŞLERİNİN İNCELENMESİ

Genellikle katı hal fiziğinde bazı dielektrik malzemelerin, uygulanan bir alanın olmadığı durumlarda, kesintisiz olarak sıfır olmayan ve anlık polarizasyon adı verilen elektrik polarizasyon değerini gösterdiği bilinir. Böyle dielektriklere polar malzemeler denir. Eğer anlık polarizasyonun yönü uygulanan elektrik alan ile değiştirilebilirse bu tür polar malzemelere ferroelektrikler denir.

Sm A ve SmC sıvı kristal fazları, tek boyutlu yoğunluk dalgası gösteren yönelimsel olarak dizilmiş sıvılardır. Direktör (moleküllerin uzun eksenlerinin ortalama yönelimi), dalga vektörüne paralel olabilir (SmA) veya onunla bir θ açısı yapabilir (SmC). Eğer bu fazlara kiral molekül katkısı yapılırsa, malzemenin azalan simetrisi nedeniyle, yönelim açısı θ ile elektrik polarizasyon arasında bir çiftlenim olur[4,8]. Bu da SmC fazındaki bir spontane polarizasyon ve bir dış elektrik alan ile yönelimlendirilen SmA fazındaki quazipiezoelektrik davranışın sonucunda oluşur. Moleküler kirallığın bir ileri adımında SmC* fazındaki yönelimin yönü yoğunluk dalga vektörü etrafında spirallik yapar ve burada birkaç mikronluk periyodiklikle helissel bir süper yapı oluşur. Yine de kiral bileşiklerdeki SmA dan ferroelektrik- SmC'ye geçiş, kiral olmayan moleküllerdeki SmA-SmC geçişi gibi aynı açı yönelimi üreten moleküler hareketler tarafından oluşturulur. Yönelim açısı θ , birinci derece düzen parametresine karşılık gelir.

SmA-SmC geçişinin doğası oldukça ilginçtir. Genellikle SmA-SmC ve SmA-ferroelektrik-SmC geçişi ikinci dereceden faz geçişi olarak gözlenir. Yinede 1986 dan beri yapılan çalışmalarda SmA-SmC birinci derece geçiş örnekleri bazı yüksek değerli spontane polarizasyonun varolduğu ferroelektrik sıvı kristallerde gözlenmiştir. Bu geçişde SmA faz bölgesinin genişliği, kendiliğinden polarizasyonun miktarı ve moleküler dipol momenti gibi çeşitli faktörler geçişin doğasına etki edebilir.

Sıvı kristallerin fiziksel özellikleri kiral moleküllerin varlığı ile daha önemli hale gelmiştir. Kiral moleküllerin varlığı, kendiliğinden polarizasyon

oluşturur. Polarizasyon vektörü de, smektik düzleme paralel olup yönelmiş direktöre diktir. Moleküler kirallığın bir diğer özelliğide, direktör düzleminin normal etrafında ilerliyen helissel bir yapı göstermesidir. Helis adımları yaklaşık birkaç μm civarındadır. Moleküler kısa erimli diziliş kiral olmayan SmC yapısı ile aynı olmaktadır. Yeterli şiddette bir elektrik alan ile alan yönüne paralel, smektik düzlemlerin polarizasyon vektörlerini düzenliyerek helissel yapının bozulmasını sağlayabilir.

Nematiklerde ve bazı yönelmiş smektik fazlarda oluşan helis yapının yanısıra kiral moleküllerin varlığı smektik sıvı kristallerde polarizasyon ve yönelim açısı arasında bir çiftlenimin oluşmasına neden olur. Kiral moleküllerin varlığı ile moleküler yönelimi olmayan smektik fazlarda da oluşan yönelim açısı ve polarizasyon arasında bir çiftlenim vardır. Yönelim açısı bir dış elektrik alanın uygulanması ile oluşturulur. Bu elektroklinik etki adı altında gözlenir. Ayrıca kiral SmC* daki ferroelektrikliğin görülmesiyle ilgili olgu, bu malzemelerin SmA fazındaki elektroklinik etkinin varlığıdır. Elektroklinik etki, moleküler simetri argümanına dayandırılarak anlaşılabilir.

SmA fazında düzlem normali $\vec{n}$ boyunca tek eksen vardır. Eğer bir elektrik alanı $\vec{E}$ 'e dik uygulanırsa moleküler dipol $\vec{P}$ nin bileşeni moleküler uzun eksen etrafında dönmeye çalışarak $\vec{E}$ 'ye paralel olmaya çalışır. Böylelikle $\vec{n}$ artık simetri ekseni olmaktan çıkar ve $\vec{E}$ yönü boyunca makroskopik polarizasyon olarak gözükür [10]. Eğer malzeme kiral moleküller ile karıştırılırsa $\vec{n}$ ve $\vec{P}$ yi içeren düzlem kiral olmayan SmA da olduğu gibi artık ayna simetri düzlemi olmaz. SmA fazın direktörü düzlem normaline paraleldir. Elektrik alan ile oluşturulan yönelim açısının yönü uygulanan elektrik alanın yönüne dik olup onun büyüklüğü ile orantılıdır. SmC'deki ferroelektriklik ve SmA'daki elektroklinik etki mikrosaniyeler mertebesinde elektro optik olayları mümkün kıldığından teknolojik alanda büyük önem taşır.

Yönelime sahip smektik faz, yapısal bir özellik olarak sıfır olmayan bir θ yönelim açısına sahip olur. Smektik C fazı gibi SmektikA fazı da spontane polarizasyon gösterir. Yönelim açısının sıfır olduğu ($\theta = 0$) bir ortogonal smektik faz olan SmA elektroklinik etki gösterir. Bir dış elektrik alanın $\vec{E}$ uygulanmasıyla sistemde $\vec{E}$ ile orantılı yönelim açısı oluşur. Buna göre $\vec{E}$

da, yönelim açısı gibi SmA-ferroelektrik-SmC faz geçişinin düzen parametresi olarak alınabilir.

SmA-SmC geçişinin doğası oldukça ilginçtir. Genellikle SmA-SmC ve SmA-ferroelektrik-SmC geçişleri ikinci derece olarak gözlenir. 1986 dan beri birinci derece Sm A-SmC geçişleri, yüksek değerli spontane polarizasyonun varlığı ile bazı ferroelektrik sıvı kristallerde bulunur.

Moleküler yapı üzerinde polarizasyonun işareti ve büyüklüğünün bağımlılığı hakkında çok az şey bilinmektedir. Böyle araştırmalar yalnızca yönelimi olan smektik faz gösteren saf kiral bileşikler üzerinde değil , keza içine az miktarda kiral malzeme katıldığında yönelmiş smektik faz gösteren kiral olmayan karışımlar üzerinde de yapılmaktadır.

Son yıllardaki bazı çalışmalara göre süreksiz SmA-SmC geçişi, yüksek değerdeki spontane polarizasyon gösteren bazı kiral malzemelerde gözlenmiştir [11-13]. İlkesel olarak kiral malzemelerdeki SmA-ferroelektrik-SmC geçişinin temel özelliklerinin, kiral olmayan malzemelerinki ile aynı olması beklenir. Çünkü ferroelektrik hal için faz geçişi, yönelim açısı sürekli dipoller arası etkileşmelerle değil, moleküler etkileşmeler sonucunda da oluşur.

SmA-ferroelektrik-SmC geçişi çoğu halde ikinci derece olur ve bu geçişi gösteren ferroelektrik sıvı kristal malzemeler, elektrik alan uygulamak suretiyle oluşan kritik nokta oluşumunun araştırılmasına olanak sağlarlar. SmA ve SmC sıvı kristal düzlemlerine paralel olarak uygulanan dc elektrik alanının varlığında yönelim açısı oluşur [14]. O zaman SmA ve SmC fazı ideal simetriye sahip olur. Eğer süreksiz davranış gösteren bir yönelim açısında birinci derece geçiş var ise bu hal termodinamik olarak farklıdır.

Birinci derece SmA-SmC bileşeni ile ikinci derece SmA-SmC bileşeni içeren ikili sistemler, birinci dereceden ikinci derece faza geçişte SmA-SmC fazının sınırında üçlü kritik nokta oluşturur. Yani iki birinci derece ve ,bir ikinci derece fazın birlikte bulunduğu haldir [15-17]. Sistemin birincii derece ve ikinci derece olup olmadığını sistemin düzen parametresine göre tanımlanır. Yani bizim sistemde yönelim açısı düzen parametresidir.

3.1. Ferroelektrik Sıvı Kristallerde Landau Ortalama Alan Teorisi

Sm A dan Sm C ye geçişin düzen parametresi iki bileşenli bir yönelim vektörüdür. Bu vektör yönelim açısının büyüklük ve yönünü betimler. Bu yönelim açısı kiral sistemlerde smektik düzlemlerin normal etrafında bir tabakadan diğerine geçtikçe kayma gösterir, böylece bir başka faz olan smektik C* fazı oluşur. Bu sistemin termodinamik özellikleri genellikle birincil düzen parametresi ile ikincil düzen parametresi arasında bilinen çiftlenimler içeren Landau modeli serbest enerji ile betimlenir. Bu çiftlenim kiral yapı özelliğidir ve kiral olmayan sistemlerde mevcut değildir [18].

En genel durumda Landau serbest enerjisi, düzen parametresi terimlerinde açılır. Bu seriye açılımda moleküler sistemdeki simetriyi korumak amacıyla çift dereceli terimler alınır [19-22].

$$g = g_0 + \alpha \theta^2 + \frac{1}{4} b \theta^4 + \frac{1}{6} c \theta^6 \quad (3.1)$$

Burada g_0 , fonksiyon sabiti olup sıfır olarak hesaplamalara katılır. Burada b nin işaretine bağlı olarak;

$b < 0$ ise birinci dereceden

$b > 0$ ise ikinci dereceden olduğunu gösterir.

$b = 0$ ise üçlü kritik faz geçişi tanımlanır.

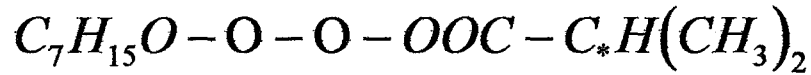
Sistemin kararlı durumunu koruyabilmesi açısından (3.1) ile verilen enerji, sisteme dışarıdan verilen pozitif enerji terimini de içerir. Uygulanan bir dış elektrik alan ile sistemin enerjisi, polarizasyon ve yönelim açısı arasındaki çiftlenim terimlerini içerebilir. Bu çiftlenim terimleri özellikle ferroelektrik yani kiral özellik taşıyan sıvı kristallere özgüdürler.

Bu eşitliğe eklenecek kiral terimlerle, sistemin enerjisinin kararlı duruma gelmesi sağlanır.

3.2. Polarizasyon (P) ve Yönelim Açısı (θ) Arasındaki P θ Çiftlenimi

3.2.1 Deneysel veri kullanarak elektrik alanın (E), yönelim açısı (θ) cinsinden hesaplanması

Bu çalışmada ikili sistem olarak kiral yapıda olan ferroelektrik birinci derece SmA-SmC geçişine sahip C7 adıyla bilinen 4-(3-methyl-2-chlorobutanoyl-oxy)-4'-heptyloxybiphenyl



yapısal formüllü sıvı kristale, ferroelektrik olmayan ve ikinci derece SmA-SmC geçiş gösteren 10.O.4 olarak bilinen 4-butyl-oxyphenyl-4-decyloxybenzoate karışımı seçilmiştir. Bu karışımda 10.O.4 sıvı kristalinden %0-20 oranında katılarak SmA-SmC karışımının birinci dereceden geçişinin, ikinci dereceye dönüştüğü gözlenmiştir. 10.O.4 oranı arttıkça SmA-SmC geçiş sıcaklığının, üçlü kritik nokta sıcaklığına yaklaştığı gözlenmiştir [4].

SmA-SmC birinci derece geçiş gösteren bu sisteme değişik sıcaklıklarda, düzlemlere paralel elektrik alan uygulanması, aynı homojen hareketi yapan yönelim açısının oluşmasına neden olur. SmA-SmC geçiş sıcaklığına göre farklı sıcaklıklarda yönelim açısının elektrik alana göre değişimi C7 sıvı kristali için daha önceki bir çalışmada [5] ölçülmüştür. Aynı çalışmada elektrik alanın yönelim açısına göre değişimi Landau modeline göre hesaplanarak deneysel ölçümler yorumlanmıştır.

Literatürde C7-10.O.4 sıvı kristal karışımı için deneysel değerler bu çalışmada Landau modeli kullanılarak birkaç metod ile yeniden analiz edilmiştir. Bu analizlerde Landau serbest enerjisi için literatürde verildiği üzere P θ çiftlenimi [5] ile birlikte polarizasyon ve yönelim açısı arasındaki diğer bazı çiftlenimler kullanılarak deneysel verilere en iyi uyabilecek Landau modeli geliştirilmiştir.

Bir ferroelektrik yapı için yönelim açısı ve polarizasyon arasında doğrusal çiftlenim [4,23,24] $P\theta$ gözönüne alınırsa Landau serbest enerji yoğunluğu aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$g = g_0 + \frac{1}{2}a(T - T_0)\theta^2 + \frac{1}{4}b\theta^4 + \frac{1}{6}c\theta^6 + \frac{1}{2\chi_0\epsilon_0}P^2 - CP\theta - EP \quad (3.2)$$

Bu eşitlikte ;

$\theta \rightarrow$ yönelim açısı,

$E \rightarrow$ elektrik alan,

$\chi_0 \rightarrow$ duygunluk

$P \rightarrow$ polarizasyon,

$\epsilon_0 \rightarrow$ geçirgenlik katsayısı

$C \rightarrow$ doğrusal yönelim-polarizasyon sabiti

$T_0 \rightarrow C=0, E=0$ hali için Landau ortalama alan teorisindeki geçiş sıcaklığı

olarak tanımlanır.

Bu serbest enerji eşitliğini kullanarak ve serbest enerjinin polarizasyona göre minimizasyon koşulundan $\frac{\partial g}{\partial P} = 0$ yararlanarak

$$P = C\chi_0\epsilon_0\theta$$

olarak bulunur.

Elde edilen polarizasyon eşitliği (3.2) nolu denklemde yerine yazılır ve sistemin denge hali serbest enerjinin minimumuna karşı geldiğinden $\frac{\partial g}{\partial \theta} = 0$ eşitliğini kullanarak elektrik alan eşitliği

$$E = \frac{1}{C\chi_0\epsilon_0} \left\{ \left[a(T - T_0) - C^2\chi_0\epsilon_0 \right] \theta + b\theta^3 + c\theta^5 \right\} \quad (3.3)$$

olarak bulunur.

Bu polarizasyon eşitliğini serbest enerjide yerine yazdığımızda elde ettiğimiz denklemi (3.1) nolu genel denkleme benzeterek ve (3.2) nolu eşitlikte birinci derece faz geçişi koşulu olan* (3.4) nolu eşitlik kullanıldığında

$$\frac{\alpha' \cdot c'}{b'^2} = \frac{3}{16} \quad (3.4)$$

yönelim açısı olarak

$$\theta^2 = -\frac{3b}{4c}$$

bulunur.

Yönelim açısını kullanarak polarizasyon ve serbest enerji eşitliklerini kullanarak (3.5) nolu sıcaklık eşitliği elde edilir.

Bu birinci derece faz geçiş koşulu ifadesinde $\alpha' \theta^2$ nin katsayısı olan $a(T - T_0)$ ifadesine eşdeğerdir ve ayrıca $b' \theta^4$ ün katsayısını ve c' ise θ^6 nin katsayısını gösterir.

$$T_{co} - T_0 = \frac{3b^2}{16ac} + \frac{C^2 \chi_0 \epsilon_0}{a} \quad (3.5)$$

bulunur. Buradaki T_0 'ı E ifadesinde (3.3) yerine yazdığımızda elektrik alan ifadesini T_{co} cinsinden

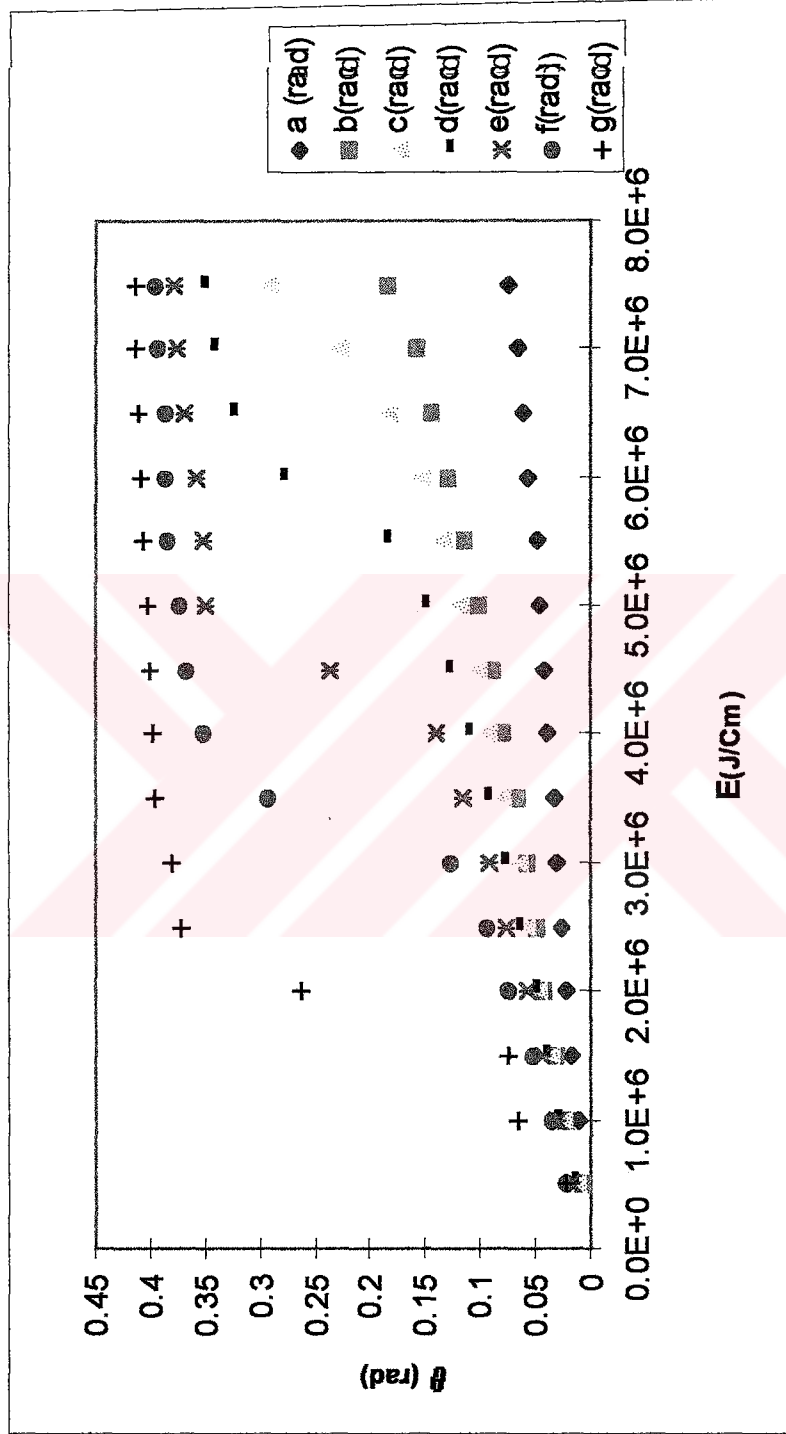
$$E = \frac{1}{C \chi_0 \epsilon_0} \left\{ \left[a(T - T_{co}) - \frac{3b^2}{16c} \right] \theta + b\theta^3 + c\theta^5 \right\} \quad (3.6)$$

olarak buluruz. Birinci derece faz geçişi için θ - E eğrileri [11] S şekline benzer olup sıcaklık T_{co} 'a ($E=0$ hali için kritik nokta sıcaklığı) yaklaştıkça faz geçişi süreksiz geçişe dönüşür.

* Ek -1'de ayrıntılı olarak verilmiştir.

Deneysel alışmalar sonucu dc elektrik alanının varlığında C7 sıvı kristalinin yönelim açısının süreksiz bir davranış gösterdiği, ölçülen verilerle yeniden çizilen şekil 3.1'de görülmektedir. Buradaki her bir eğri farklı sıcaklıkta, elektrik alan ile yönelim açısının değişimini göstermektedir. şekildende görüldüğü gibi değişik sıcaklıklarda eğriler süreksizlik göstermektedir. Buradaki süreksizlik, elektrik alanının artmasıyla ve kritik sıcaklığın uzağında daha çok azalma gösterir.

Bu deneysel verileri kullanarak, yeni elde edilen elektrik alan eşitliğine göre , eğri uydurma (curve fitting) yöntemiyle katsayılar bulunmuştur. Öncelikle her bir eğri için katsayılar bulunmuştur. Bunlardan en uygun eğri seçilmiş ve sadece bu eğrinin katsayıları kullanılmıştır. Bu katsayıları kullanarak $P\theta$ çiftlenimi için kritik nokta yakınlarında polarizasyonun, uygunluğun kritik davranışı C7-10.O.4 karışımı için kritik nokta yakınlarında incelenmiştir.



Şekil 3.1 C7 sıvı kristalinde yönelim açısının (θ) elektrik alana (E) göre değişimi [11]. Burada sıcaklık farkları **a** eğrisi için 3.1; **b** eğrisi için 1.3; **c** eğrisi için 1.1; **d** eğrisi için 0.9; **e** eğrisi için 0.7; **f** eğrisi için 0.5 ve **g** eğrisi için 0.3 Kelvin olarak alınmıştır.

Bu grafikteki veriler Tablo 3.1'de verilmiştir. Hesaplamalarda bu tablo değerleri kullanılmıştır.

Tablo 3.1 C7 sıvı kristalinde a-g eğrileri (şek 3.1) için elektrik alanın (E) fonksiyonu olarak ölçülen yönelim açısı değerleri

E (joule/m)	E (V/m=J/cm)	$\frac{\theta(\text{rad})}{a}$	$\frac{\theta(\text{rad})}{b}$	$\frac{\theta(\text{rad})}{c}$	$\frac{\theta(\text{rad})}{d}$	$\frac{\theta(\text{rad})}{e}$	$\frac{\theta(\text{rad})}{f}$	$\frac{\theta(\text{rad})}{g}$
8.0E-14	500000	0.0069	0.0069	0.0105	0.0139	0.0174	0.0209	0.0227
1.602E-13	1000000	0.0105	0.0209	0.0244	0.0279	0.0314	0.0349	0.0663
2.403E-13	1500000	0.0174	0.0314	0.0349	0.0384	0.0436	0.0523	0.0733
3.204E-13	2000000	0.0227	0.0419	0.0454	0.0489	0.0558	0.0733	0.2617
4.005E-13	2500000	0.0262	0.0488	0.0558	0.0628	0.0768	0.0942	0.3717
4.806E-13	3000000	0.0314	0.0575	0.0628	0.0768	0.0925	0.1256	0.3804
5.607E-13	3500000	0.0331	0.0663	0.0785	0.0907	0.1152	0.2932	0.3961
6.408E-13	4000000	0.0384	0.0785	0.0907	0.1082	0.139	0.3524	0.3979
7.209E-13	4500000	0.0419	0.0872	0.1012	0.1256	0.2356	0.3664	0.3996
8.010E-13	5000000	0.0454	0.1012	0.1187	0.1483	0.349	0.3734	0.4013
8.812E-13	5500000	0.0489	0.1134	0.1326	0.1832	0.3525	0.3839	0.4066
9.613E-13	6000000	0.0559	0.1291	0.1536	0.2774	0.3577	0.3856	0.4083
1.041E-12	6500000	0.0611	0.1431	0.1832	0.3228	0.3699	0.3874	0.4101
1.121E-12	7000000	0.0663	0.1570	0.2268	0.3403	0.3752	0.3926	0.4118

Bu deneysel değerleri kullanarak (3.3) nolu eşitlik aracılığıyla eğri uydurma yönteminden herbir eğri için a,b ve c katsayıları hesaplanmıştır. Bu işlem sırasında aşağıda verilen değerler sabit olarak alınmıştır[5]:

$$\begin{aligned}\chi_0 &= 4.2 \text{ ve} \\ \epsilon_0 &= 8.854187817 \cdot 10^{-12} \text{ Fm}^{-1} \\ C &= 8.58 \cdot 10^7 \text{ JC}^{-1}\text{m}^{-1}\text{rad}^{-1}\end{aligned}$$

Burada χ_0 llen elektriksel duygunluk olup C7 malzemesi için 4.2 değerine sahiptir. ϵ_0 geçirgenlik katsayısı ve C polarizasyonla yönelim açısı arasındaki doğrusal çiftlenim sabitidir.

Yukarıdaki eğrileri kullanarak (şekil 3.1) her bir eğri için Landau serbest enerji açılımındaki a, b ve c parametre değerleri Tablo3.2'de verilmiştir.

Tablo 3.2 Deneysel yönelim açısının (θ) elektrik alanına (E) göre eğri uydurma yöntemi ile değişimini veren a-e eğrileri için (şek.3.1) a,b ve c parametre değerleri

<u>a eğrisi için:</u>	<u>b eğrisi için:</u>	<u>c eğrisi için:</u>	<u>d eğrisi için:</u>
a=1.078 10^5	a=1.557 10^5	a=8.803 10^4	a=9.11 10^4
b=4.06 10^7	b=-9.388 10^5	b=-1.33 10^6	b=-1.35 10^6
c= -6.276 10^9	c=-4.74 10^6	c=6.08 10^6	c=6.7 10^6
<u>e eğrisi için:</u>			
a=8.93 10^4			
b=-1.515 10^6			
c=7.85 10^6			

Herbir eğri için hesaplanan katsayılardan görüldüğü gibi örneğin a eğrisi için birinci derece faz geçişi koşulu olarak istenen b katsayısının negatifiği elde edilememiştir. Bu nedenle hesaplamalara en uygun olan eğriler içinde e eğrisinin en iyi uyum gösterdiği görülmüş ve bu eğri için bulunan katsayılar diğer hesaplamalarda kullanılmıştır. Ayrıca bu katsayı, literatürde verilen önceki çalışmada [5] bulunan değerlerle de uyumludur.

3.2.2 Deneyisel veri kullanarak polarizasyonun konsantrasyona göre hesaplanması

C7 ve 10.O.4 sıvı kristal karışımında 10.O.4'ün konsantrasyonunun sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçülen değerlerini kullanarak buna karşı gelen polarizasyon değerleri serbest enerjinin minimizasyonu koşulundan hesaplanabilir. b ve C katsayılarının konsantrasyona bağlılıklarından hareketle polarizasyonun 10.O.4 konsantrasyonuna göre değişimi böylelikle bulunabilir. Aşağıda böyle bir analiz verilmiştir. Elektrik alan sıfır olduğunda ($E=0$) ve yönelim açısına göre serbest enerjinin minimumu sistemin kararlılığını verdiğiinden

$$\boxed{\frac{\partial g}{\partial \theta} = 0} \quad (3.7)$$

alınarak

$$\frac{\partial g}{\partial \theta} = a(T - T_0) - C^2 \chi_0 \epsilon_0 + b\theta^2 + c\theta^4 \quad (3.8)$$

bulunur. (3.8) nolu eşitliği genel durum için yazılan (3.1) nolu eşitliğe benzeterek ve $\alpha = a(T - T_0)$ ve birinci derece faz geçişi koşulu olan ve Ek-1'de elde edilişi detaylı olarak verilen

$$\frac{\alpha' \cdot c'}{b'^2} = \frac{3}{16}$$

bağıntısını kullanarak

$$\boxed{\theta^2 = -\frac{3b}{4c}} \quad (3.9)$$

bulunur. Buradaki katsayılardan b ve C nin konsantrasyona göre değişimleri $b = b_0 \left(\frac{10.5 - x}{10.5} \right)$ ve $C = C_0(100 - x)$ olarak yazılabilir. Burada kiral bir malzeme, kiral olmayan malzeme (ferroelektrik olmayan malzeme olup, çiftlenim sabiti $C=0$ olur) ile karıştırıldığında çiftlenim sabiti C 'nin (saf C7'ye

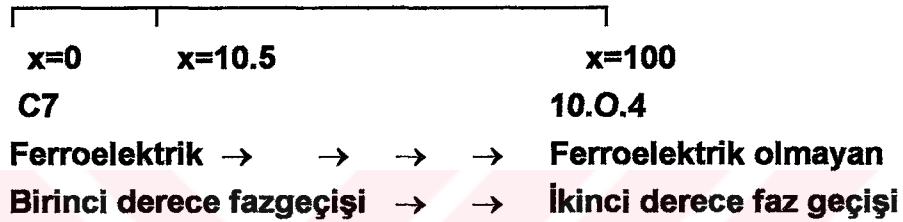
10.O.4 karıştırılması işlemi) konsantrasyonla doğrusal olarak değiştiği kabul edilmiştir.

$C_0 \rightarrow$ ilk bileşik değeridir ve $C=0$ de ise nonferroelektrik yapı oluşur.

$x \rightarrow$ 10.O.4 bileşeninin mol kesrini

$b_0 \rightarrow$ saf C7' nin miktarını gösterir.

Buna göre 10.O.4 malzemesi % 100 olarak karışıma katıldıysa $C=0$ olup malzeme ferroelektrik olmaktan çıkar. Şematik olarak



şeklinde ifade edebiliriz. $x=0$ iken, tümüyle karışım saf C7 malzemesi olarak ferroelektrik (kiral) bir malzemedir. Madde içine ferroelektrik olmayan 10.O.4 malzemesinin çeşitli yüzdelerle katılması ile malzeme birinci dereceden ikinci derece geçişe yaklaşır. 10.O.4 konsantrasyonunun % 10.5 değeri TCP üçlü kritik noktayı betimler. b katsayısının işareti ise karışımın birinci derece ($b<0$) veya ikinci derece ($b>0$) faz geçişini verir buna göre b katsayısının konsantrasyon ile değişimi yukardaki gibi ele alınmıştır. Konsantrasyonun %10.5'i aştığı durumlarda b 'nin işaret değişimi söz konusu olmaktadır. Buna göre konsantrasyonun değişmesiyle SmA-ferroelektrik-SmC $\rightarrow$ SmA-SmC ye geçiş sağlanır.

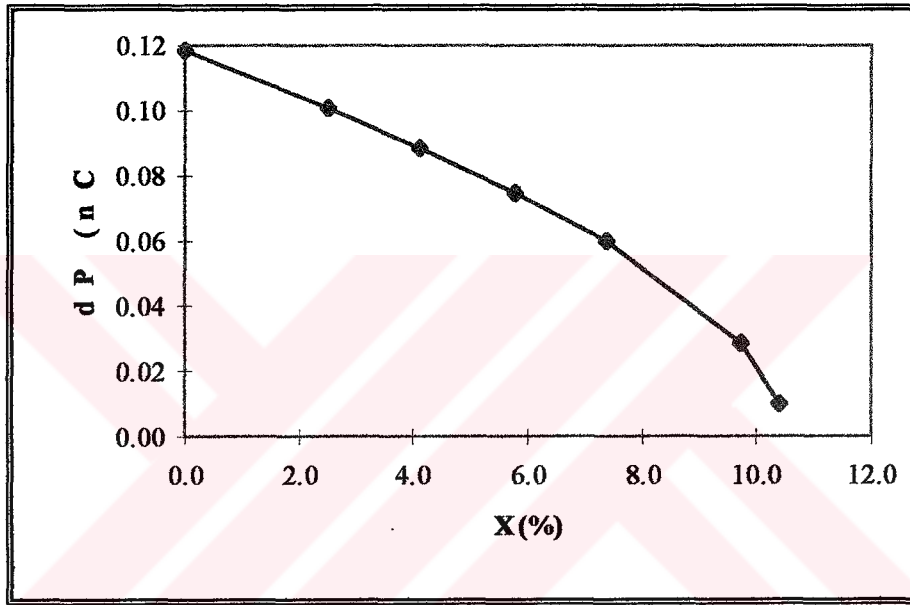
(3.2) no.lu eşitlikte, serbest enerjinin polarizasyona göre minimizasyon koşulu olan $\frac{\partial g}{\partial P}=0$ ile $E=0$ için bulunan

$$\Delta P = C\chi_0\epsilon_0\theta$$

polarizasyon ifadesinde θ yerine konduğunda ve de (3.8) nolu eşitliği kullanıldığında polarizasyon eşitliği aşağıdaki gibi bulunur.

$$\Delta P = C\chi_0\varepsilon_0\left(-\frac{3b}{4c}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.10)$$

Bu eşitlik, b ve C'nin konsantrasyona bağıllığı $b = b_0\left(\frac{10.5-x}{10.5}\right)$ ve $C = C_0(100-x)$ 'den hareketle P'nin x'e göre değişimi Şek.3.2'de verilmiştir. Burada b_0 olarak e eğrisinden elde hesaplanan değer ve C_0 olarak ise C sabit değeri alınmıştır.

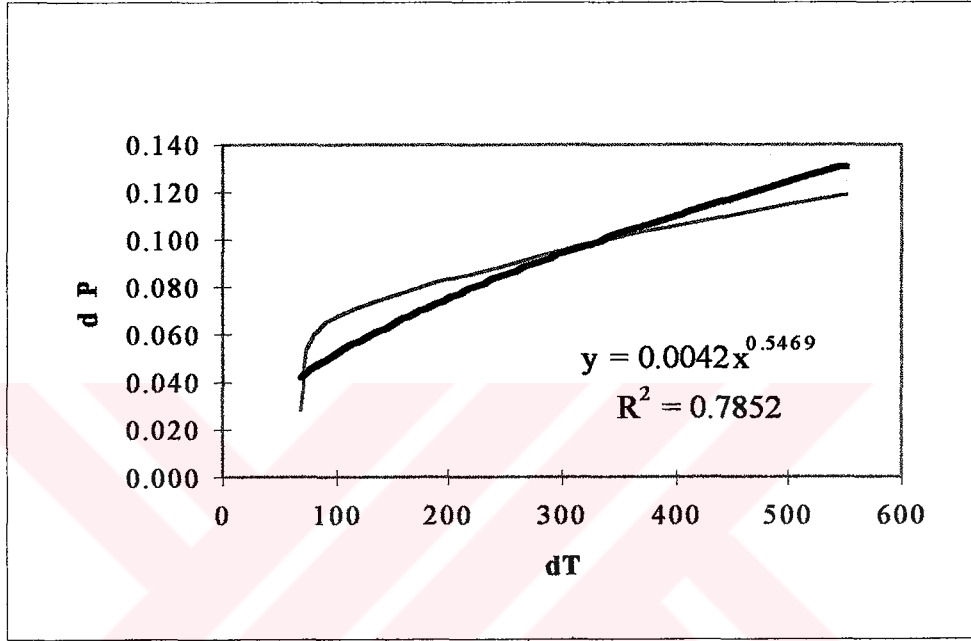


Şekil 3.2 C7+ 10.O.4 sıvı kristal karışımında serbest enerjideki Pθ çiftlenimi için polarizasyonun (P) 10.O.4 konsantrasyonuna (x) göre değişimi

Burada elde edilen eğrinin deneysel değerler ile ne oranda uyduğunu ilerki bölümlerde ayrıntılı verilecektir.

3.2.3 P0 çiftlenimine göre polarizasyonun kritik üssü β 'nın hesaplanması

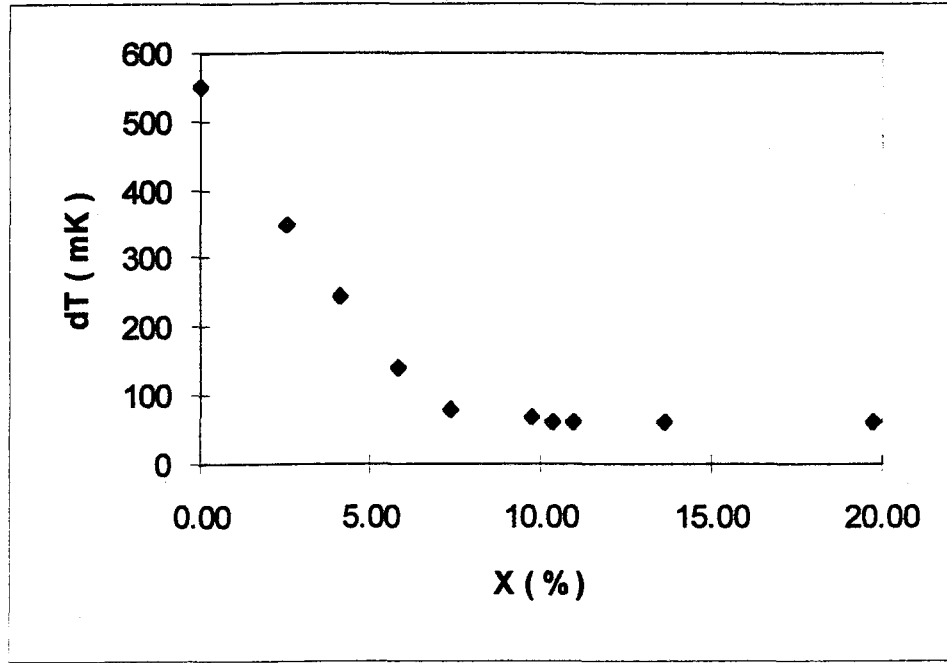
C7+10.O.4 sıvı kristal karışımında 10.O.4'ün konsantrasyon değerlerine karşı gelen polarizasyonun sıcaklığa göre grafiği Şek.3.3'de çizilmiştir. Bu sıvı kristal karışımı için $T_c=55.92 \pm 0.01$ °C olarak alınır.



Şekil 3.3 C7+10.O.4 sıvı kristal karışımı için polarizasyonun kritik üssü β 'yı hesaplamada kullanılan farklı sıcaklıklardaki deneysel polarizasyon değerleri

Polarizasyonun sıcaklıkla $\Delta P \propto (T_c - T)^\beta$ kuvvet yasası bağıntısı gereğince kritik davranışını betimleyen β kritik üssü bu grafikten yararlanılarak hesaplanmıştır. 10.O.4'ün % 10.5 kritik konsantrasyon yakınındaki geçiş sıcaklığına göre polarizasyon değişiminden β kritik üssü 0.33 ile 0.7 arasında değerler almaktadır.

Bu analizde kullanılan sıcaklık değerlerinin konsantrasyona göre değişimi (Şekil 3.4) de verilmiştir. Grafikteki sıcaklık değerleri %10.5 konsantrasyondaki üçlü kritik nokta yakınındaki T_{AC} geçiş sıcaklığına göre belirlenen değeridir. Saf C7 bileşiği için 550mK değerine göre diğer sıcaklık değerleri hesaplamalarda kullanılmıştır.



Şekil 3.4 C7+10.O.4 sıvı kristal bileşiğinde kritik nokta yakınlarında SmA - SmC faz geçişi için serbest enerjideki P θ çiftlenimine göre sıcaklığın 10.O.4 konsantrasyonuna bağlılığı.

C7+10.O.4 sıvı kristal bileşiğinde 10.O.4'ün konsantrasyon değişimi için $b = b_0 \left(\frac{10.5 - x}{10.5} \right)$ ve $C = C_0 (100 - x)$ bağıntılarına göre eşitlik (3.10) ile hesaplanan polarizasyon ΔP 'nin kritik davranışını betimleyen β kritik üssü değerleri farklı T_{AC} değerlerinde Tablo 3.3'de verilmiştir.

Tablo 3.3 C7+10.O.4 bileşiğinde farklı 10.O.4'ün konsantrasyonları için T_{AC} geçiş sıcaklık değerlerine göre deneysel veriden hesaplanan polarizasyon β kritik üs değerleri

ΔX (%)	T_{AC} (mK)	β
0 - 4.1	550 - 245	0.35
4.1 - 9.75	245-70	0.72
2.5 - 5.8	350- 140	0.32
0 - 10.4	550 - 70	0.54

Buradanda görüldüğü gibi kritik sıcaklığa yaklaştıkça β 'nın değeri 0.7' ye yaklaşmakta kritik noktadan uzaklaştıkça 0.3'e yaklaşmaktadır. β daki bu farklı değişim sıcaklık aralığını geniş tuttuğumuz için alınmıştır. β değerlerinin hesaplanmasında Tablo 3.2'deki e eğrisi için bulunan a, b ve c katsayıları kullanılmıştır.

3.2.4 $P\theta$ çiftlenimine göre duygunluğun kritik üssü γ 'nın hesaplanması

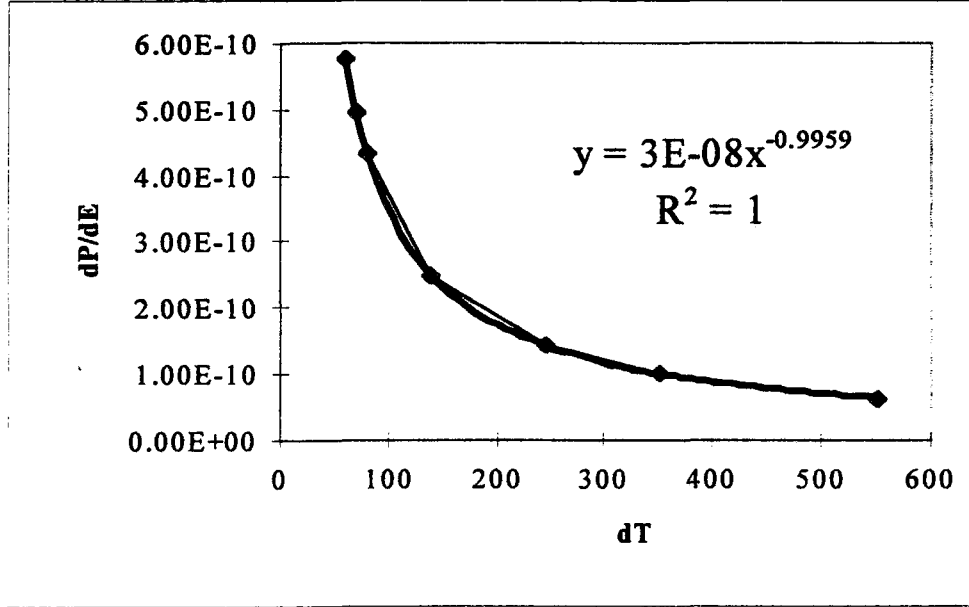
Kritik nokta civarında sıcaklığa bağlı olarak duygunluk (χ)'ın ölçümlerinden hareketle duygunluğun kritik davranışı betimlenebilir. Elektrik alanın yönelim açısı θ 'ya göre değişimini veren eşitlik (3.3) aracılığıyla duygunluğun tanımını kullanarak ($P = C\chi_0\epsilon_0\theta$ olarak)

$$\chi_\theta = \frac{\partial P}{\partial E} \cong \frac{C^2 \chi_0^2 \epsilon_0^2}{a(T - T_1) + \frac{3b^2}{16c}} \quad (3.11)$$

elde edilir.

Bu denklemde sabit katsayılar e eğrisinden hesaplanan değerler olup dT değişimine göre grafiğe geçirilmiştir. Bu elde edilen eğrininde kuvvet yasasına uyduğu görülmüştür.

Duygunluğun kritik davranışını betimleyen $\chi \propto A(T - T_1)^{-\gamma}$ eşitliği C7 için deneysel değerlerin analizinden yararlanarak $\gamma \cong 1$ olarak bulunmuştur. Ölçülen χ_0 değerleri sıcaklığın bir işlevi olarak Şekil 3.5'de çizilmiştir. Burada $T > T_c$ bölgesi için ölçülen duygunluk değerleri alınmıştır. Yani dT ile duygunluğun azaldığı bölge kullanılmıştır.

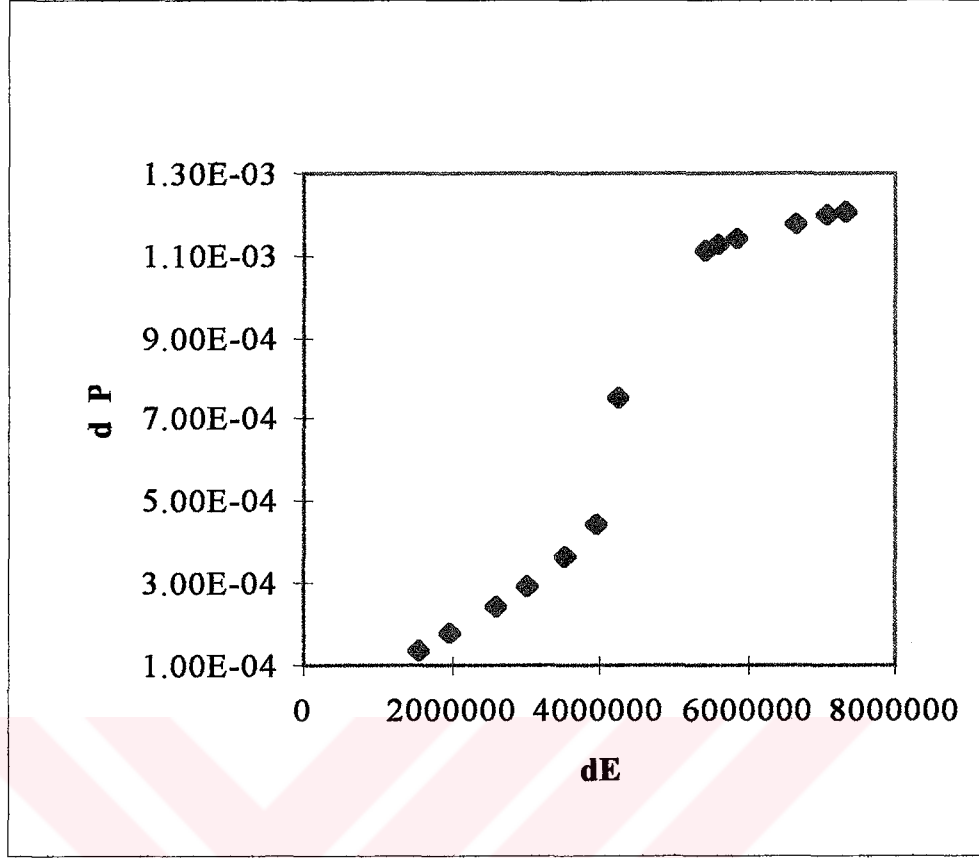


Şekil 3.5 C7 sıvı kristalinde serbest enerjideki $P\theta$ çiftlenimine göre duygunluğun kritik üssü γ 'yı hesaplamada kullanılan farklı sıcaklıklardaki deneysel duygunluk değerleri.

3.2.5. $P\theta$ çiftlenimine göre kritik izoterm δ nın Hesaplanması

Polarizasyon (P) ikincil düzen parametresidir. Birincil düzen parametresi ise yönelim açısını veren $\Delta\theta$ 'dır. İlk yaklaşım olarak P ve θ 'nın doğrusal olarak çiftlenim yaptığı kabul edilirse de tam ifadenin daha karmaşık olduğu düşünülebilir. E ve P arasındaki kritik izoterm eğrisi deneysel verilerden yararlanarak çizilebilir. Buradan $E - E_c \propto (P - P_c)^\delta$ bağıntısına göre δ kritik izotermi hesaplanabilir.

Eğri uydurma yöntemi ile C7 sıvı kristalinin kritik nokta yakınında elektriksel alanın polarizasyonla değişimi analiz edilmiş ve gözönüne alınan bölge için $\delta \cong 2.5$ olarak bulunmuştur. Bu bölge bütün deneysel dataların dahil edildiği bölgedir. Bu analizde kullanılan deneysel değerler Şek.3.6 da verilmiştir.



Şekil 3.6 C7 sıvı kristalinde serbest enerjideki $P\theta$ çiftlenimi için δ kritik izotermi hesaplamada kullanılan farklı elektrik alanlardaki deneysel polarizasyon değerleri.

Şekildedeki görüldüğü gibi grafik 3 farklı bölgede incelenebilir. Fakat asıl geçişin olduğu bölgede polarizasyonun elektrik alana göre değişiminin fazla olduğu geçiş bölgesidir. Bu bölgede kritik isoterm katsayısı grafikte anlaşılabileceği gibi yüksek değerde çıkmaktadır. Bu bölgede katsayı 2.5 'dan daha büyük değerde çıkmıştır.

3.3. Polarizasyon (P) ve Yönelim Açısı (θ) Arasındaki

P²θ² Çiftlenimi

3.3.1 Deneysel veri kullanarak birinci yöntemle elektrik alanın, yönelim açısına göre hesaplanması

Bir ferroelektrik sıvı kristalde yönelim açısı ve polarizasyon arasında kuadratik çiftlenim (P²θ²) olduğu takdirde Landau serbest enerji yoğunluğu aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$g = g_0 + \frac{1}{2}a(T - T_0)\theta^2 + \frac{1}{4}b\theta^4 + \frac{1}{6}c\theta^6 + \frac{1}{2\chi_0\epsilon_0}P^2 - DP^2\theta^2 + \frac{1}{4}eP^4 - EP \quad (3.12)$$

Bu eşitlikte ;

θ → Yönelim açısı,

E → Elektrik alan,

χ₀ → Duygunluk

P → Polarizasyon,

ε₀ → Geçirgenlik

D → Biquadratik çiftlenim

katsayısı

T₀ → E=0 için kararlılık yüksek sıcaklık sınırı

olarak tanımlanır. Bu eşitlik kullanılarak

$\frac{\partial g}{\partial P} = 0$ dan en genel hal için

$$\frac{1}{\chi_0\epsilon_0}P - 2DP\theta^2 - E + eP^3 = 0 \quad \text{denklemini edilir.} \quad \text{Burada}$$

polarizasyonun 3.cü dereceden denklemini elde edildiğinden vade bunun analitik çözümü zor olduğundan yaklaşık olarak E'yi θ'ya bağlı olarak iki ayrı yöntemle elde ediyoruz. 1.ci yöntemde E=0 alarak polarizasyon bulunur. Bu durumda polarizasyon eşitliği

$$\boxed{P^2 = \frac{2D\theta^2}{e} - \frac{1}{e\chi_0\epsilon_0}} \quad (3.13)$$

olarak bulunur. Bu eşitliği serbest enerjide yerine yazdığımızda

$$g = g_0 + \left\{ \frac{1}{2}a(T - T_0) + \frac{D}{e\chi_0\epsilon_0} \right\} \theta^2 + \left(\frac{1}{4}b - \frac{4D^2}{e} \right) \theta^4 + \frac{1}{6}c\theta^6 - \frac{1}{4e\chi_0^2\epsilon_0^2} \left\{ \frac{2D\theta^2}{e} - \frac{1}{e\chi_0\epsilon_0} \right\}^2$$

eşitliğini elde ederiz. Sistemin kararlı durumu yönelim açısına göre serbest

enerjinin minimumu olarak tanımlandığından $\frac{\partial g}{\partial \theta} = 0$ bağıntısından E'nin θ 'ya göre değişimi

$$E = \left\{ a(T - T_0) + \frac{D}{e\chi_0\epsilon_0} + \left(b - \frac{4D^2}{e} \right) \theta^2 + c\theta^4 \right\} \left(\frac{e\theta^2}{2D} - \frac{e}{4D^2\chi_0\epsilon_0} \right)^{\frac{1}{2}}$$

ile verilir. En genel durum için yazılan (3.1) nolu serbest enerji ifadesi ve

$$\frac{\alpha' \cdot c'}{b'^2} = \frac{3}{16} \quad \text{birinci derece faz geçişi koşulunu kullanarak}$$

$$\boxed{(T_{c0} - T_0) = \frac{3}{16} \frac{\left(b - \frac{4D^2}{e} \right)}{ac} - \frac{2D}{e\chi_0\epsilon_0 a}} \quad (3.14)$$

olarak bulunur. Buradaki T_0 'ı T_{c0} cinsinden E bağıntısında yerine yazdığımızda

$$\boxed{(3.15) \quad \left[a(T - T_{c0}) + \frac{3}{16c} \left(b - \frac{4D^2}{e} \right)^2 + \frac{2D}{e\chi_0\epsilon_0} + \left(b - \frac{4D^2}{e} \right) \theta^2 + c\theta^4 \right] \left[\frac{e}{2D} \theta^2 - \frac{e}{4D^2\chi_0\epsilon_0} \right]^{\frac{1}{2}}}$$

(3.15)

elde edilir.

Birinci derece faz geçişi gösteren yönelim açısının elektrik alana göre değişimini veren deneysel değerlerin grafiği Şek.3.1'de verilmiştir. Bu değerleri kullanarak yapılan çalışma sonucunda, bu bölümdeki diğer çiftlenimler için yapılan hesaplamalarda e eğrisinin değerleri kullanılmıştır. Bir başka deyişle $dT=0.7$ mK için ölçülen elektrik alan ve yönelim açısı değerleri kullanılmıştır. Bu değerleri kullanarak (3.15) no.lu eşitlikteki a, b, c, D ve e değerleri yapılan eğri uydurma metodu ile hesaplanarak aşağıdaki gibi bulunmuştur. Bu eğrinin seçilmesinin bir başka sebebi de bu eğrinin faz geçişini tam olarak karakterize etmesidir.

e eğrisi için

$$a = 8786.38$$

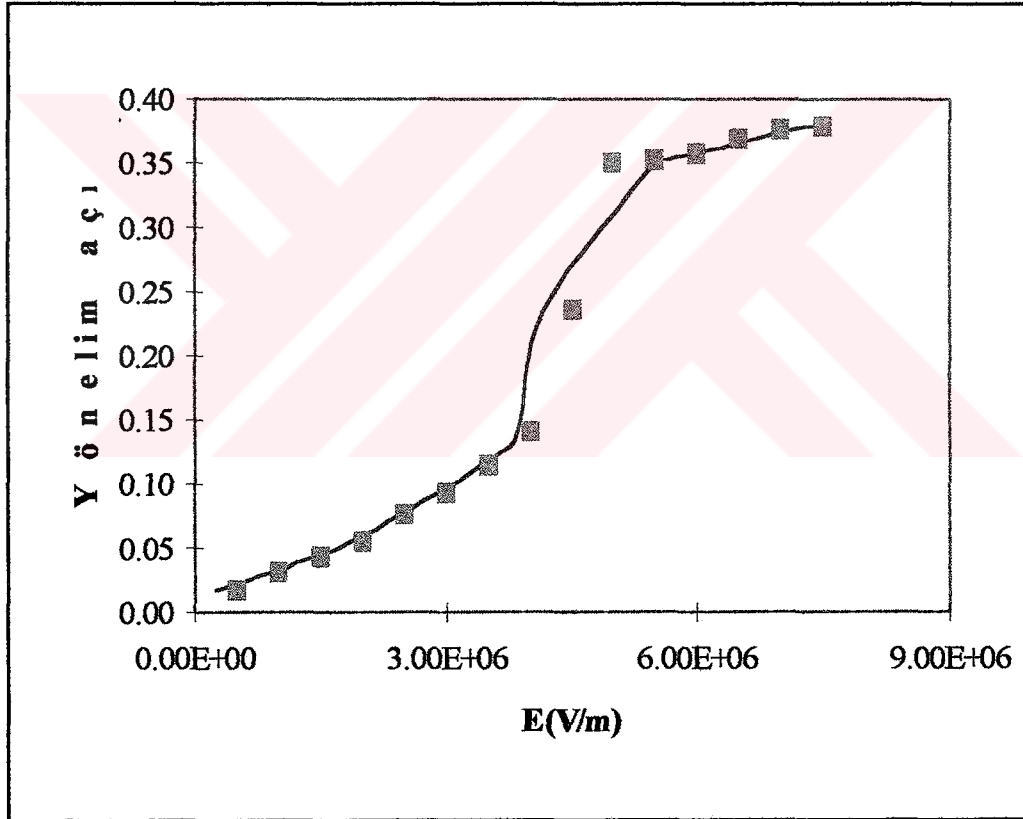
$$c = 7.543 \cdot 10^5$$

$$b = -10.844 \cdot 10^6$$

$$D = -53.5 \cdot 10^{12}$$

$$e = -10.7 \cdot 10^{20}$$

Bu katsayıları kullanarak $P2\theta^2$ çiftlenimi için elektrik alanın yönelim açısına göre değişimini veren (3.15) ile verilen elektrik alan eşitliğinin eğri uydurma metodu ile bulunan sabitler kullanılarak elde edilen yeni eğri hesaplanan değerlerle ölçülen değerler Şek.3.7'de birlikte çizilmiştir.. Şekilden görüldüğü gibi iyi bir uyum elde edilmiştir.



Şekil 3.7 C7 sıvı kristali için $P2\theta^2$ çiftlenimi kullanarak elde edilen elektrik alanın yönelim açısına göre değişimi. (■ deneysel, — hesaplanan değerler)

3.3.2 Deneysel veri kullanarak polarizasyonun konsantrasyona göre hesaplanması

P θ çiftleniminde olduğu gibi bu çiftlenim için polarizasyonun konsantrasyon ile değişimi aynı şekilde hesaplanır. Aşağıda verilen (3.16) no.lu eşitlik, polarizasyon P θ^2 çiftleniminin serbest enerjide yer aldığı durumda, konsantrasyon terimlerinde verir. Bu bağıntıda polarizasyonun konsantrasyona bağlılığı, b ve D katsayıları aracılığıyla sağlanır. Öyleki b ve D'nin konsantrasyona göre değişimi $b = b_0 \left(\frac{10.5 - x}{10.5} \right)$ ve $D = D_0 (100 - x)$ olarak seçilebilir. P θ^2 çiftlenimine göre polarizasyon P θ çiftlenimindeki b ve C'nin konsantrasyona olan bağlılığına benzer şekilde

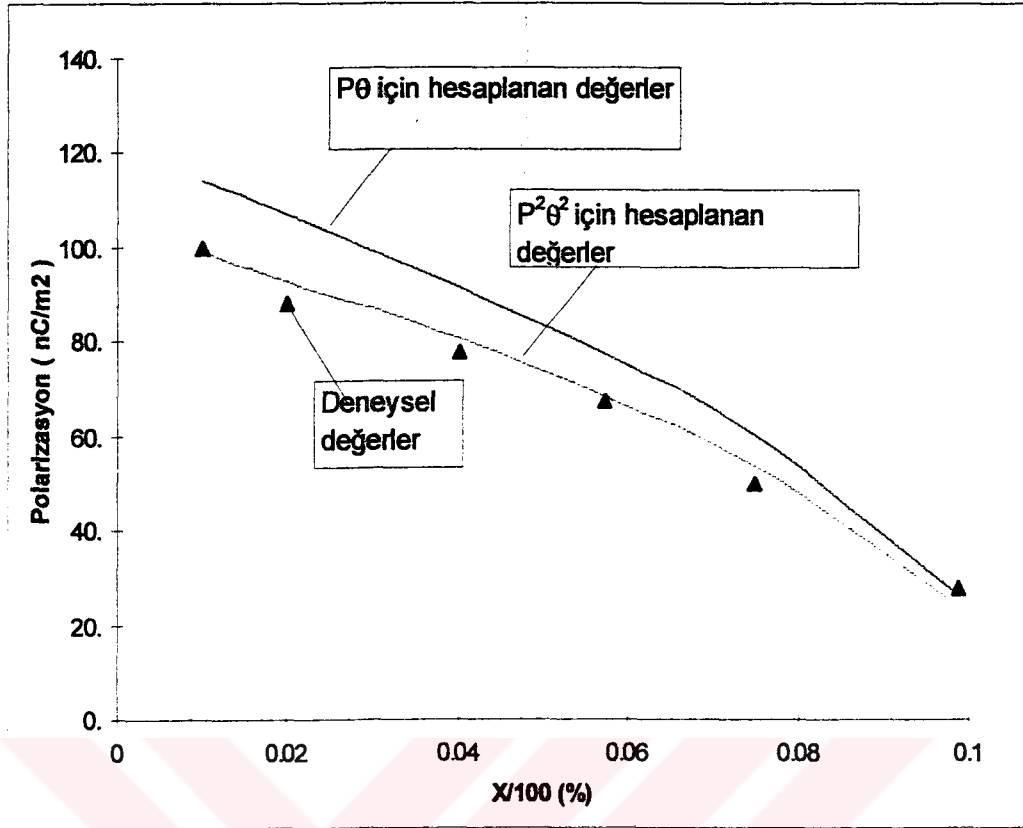
$$P^2 = \frac{2 D \theta^2}{e} - \frac{1}{e \chi_0 \epsilon_0} \quad (3.16)$$

ile verilir. Burada

$$\theta^2 = - \frac{3}{4 c} \left(b - \frac{4 D^2}{e} \right) \quad (3.17)$$

olarak hesaplanmıştır. Buna göre b ve D katsayılarının yukarıda verilen konsantrasyona bağlılıkları nedeniyle polarizasyon b ve D aracılığıyla konsantrasyona bağlanmış olur. Bu eşitlik vasıtasıyla e eğrisi için bulunan katsayılar kullanılarak polarizasyonun konsantrasyon ile değişimini veren değerler bulunur.

P θ^2 çiftlenimi için hesaplanan bu P-x değerleri ile elde edilen eğri deneysel değerlerle daha iyi uyum sağlamaktadır. Bu grafikte görüldüğü gibi P θ çiftleniminden elde edilen polarizasyonun (P) konsantrasyona (x) göre değişimini veren eğri deneysel değerlerle daha az uyumludur.



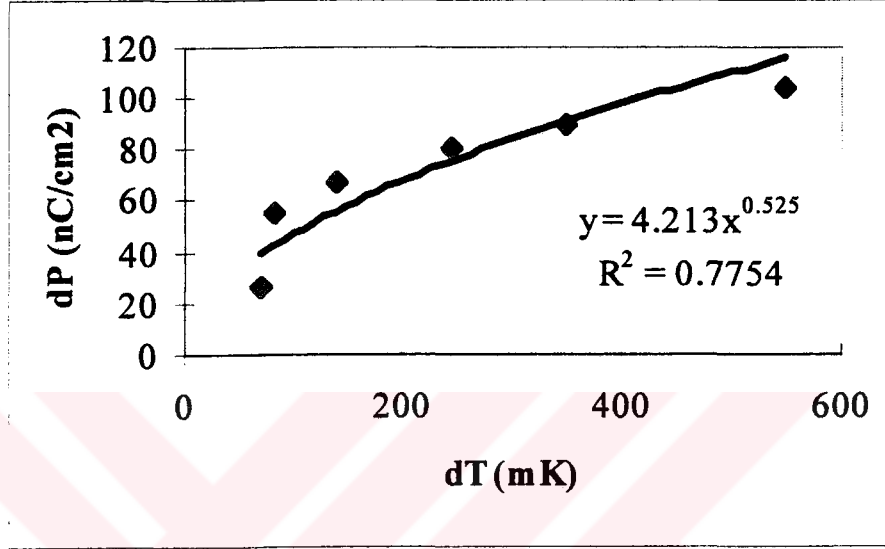
Şekil 3.8 C7+10.O.4 sıvı kristal bileşiminde serbest enerjinin $P^2\theta^2$ çiftlenimi terimi için polarizasyonun (P) 10.O.4 konsantrasyonuna (x) göre değişimi. Karşılaştırma amacıyla $P\theta$ çiftlenimi için elde edilen P-x eğrisine deneysel P-x verisi [2]'de gösterilmiştir. $P\theta$ ve $P^2\theta^2$ çiftlenimleri için P-x eğrileri Eş.(16)'dan elde edilmiştir

3.3.3 $P^2\theta^2$ çiftlenimine göre polarizasyonun kritik üssü β 'nın hesaplanması

Polarizasyonun β kritik üssünün hesaplanmasında C7-10.O.4 bileşiminde 10.O.4 bileşeninin % 10.5 kritik konsantrasyonu yakınlarında SmA-SmC geçişi için polarizasyonun sıcaklıkla değişimini veren deneysel değerler kullanılmıştır.

Polarizasyonun kritik davranışını veren $\Delta P \propto (T_c - T)^\beta$ bağıntısına göre deneysel $T_c = 55.92 \pm 0.01$ °C değerini kullanarak β kritik üssü 0.3 - 0.6 arasında değerler almaktadır.

polarizasyonun sıcaklığa göre değişimi veren (3.16) no.lu eşitliğinin β kritik üssü sabitinin hesaplanmasında kullanılan P-T eğrisi Şekil 3.9'de verilmiştir. Farklı 10.O.4 konsantrasyon değerleri için C7+10.O.4 sıvı kristal bileşiğinde P-T eğrilerinden elde edilen β kritik üs değerleri Tablo 3.4'de verilmiştir.



Şekil 3.9 C7+10.O.4 sıvı kristal bileşiği için P202 çiftlenimi terimine göre polarizasyonun (P) sıcaklığa (T) göre değişimi. Burada alınan P-T değerleri polarizasyonun β kritik üssünün hesaplandığı değerlerdir.

Tablo 3.4 C7+10.O.4 sıvı kristal bileşiği için 10.O.4 konsantrasyonuna göre geçiş sıcaklığı yakınında polarizasyonun kritik davranışını veren β kritik üs değerleri .

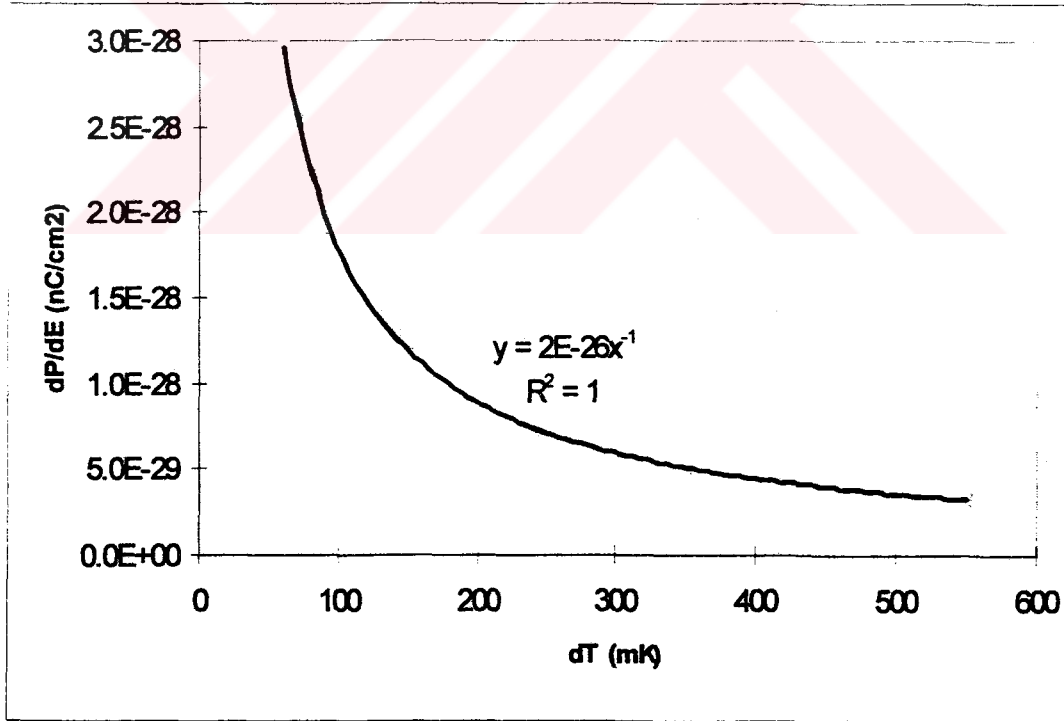
ΔX (%)	dT (mK)	β
0 - 4.1	550-245	0.31
4.1 - 9.75	245-70	0.69
2.5 - 5.8	350-140	0.3
0 - 9.75	550-70	0.52

3.3.4 P202 çiftlenimine göre duygunluğun kritik üssü γ' nın hesaplanması

(3.15) no.lu elektrik alan ve (3.16) no.lu polarizasyon eşitliklerinden yararlanarak duygunluk

$$\chi = \frac{\partial P}{\partial E} \cong \frac{D}{a(T - T_1)eP} \quad (3.18)$$

olarak bulunur. Duygunluğun kritik davranışını veren $\chi \propto A(T - T_1)^{-\gamma}$ bağıntısından yararlanarak sıcaklığa bağlı duygunluk ölçümlerinin analizinden $\gamma \cong 1$ olarak elde edilir. Bu analizde kullanılan duygunluğun sıcaklığa göre değişimini veren deneysel değerler Şek3.10'de verilmiştir. Şekildende görüldüğü gibi $T > T_c$ bölgesi için ölçülen duygunluk değerleri analizde kullanılmıştır.

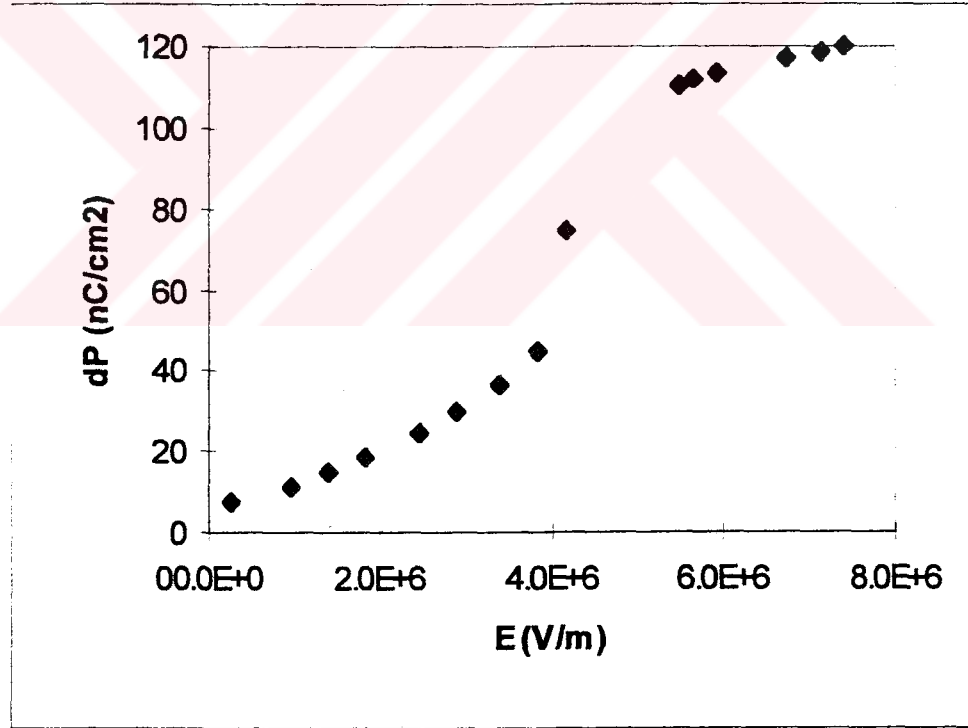


Şekil 3.10 C7 sıvı kristali için duygunluğun kritik davranışını veren γ kritik üs hesaplamasında kullanılan farklı sıcaklıklardaki deneysel duygunluk değerleri [3].

3.3.5 $P^{2\theta^2}$ çiftlenimi için kritik izoterm katsayısı δ 'nın Hesabı

Bu çiftlenim için E ve P arasındaki kritik izoterm eğrisi (3.15) no.lu elektrik alan ve (3.16) nolu polarizasyon eşitliklerinden yararlanarak elde edilebilir. Bu analiz için kullanılan Elektrik alan ve polarizasyon değerleri, aynı yönelim açısı için hesaplanmış olup oluşan eğri şek.3.11'de verilmiştir.

C7 sıvı kristali için $T_c=55.925^\circ\text{C}$ alınarak $E - E_c \propto (P - P_c)^\delta$ bağıntısına göre deneysel E ve P değerleri kullanılarak, bu bölgedeki bütün data değerleri için $\delta=1.9$ olarak bulunmuştur. Bu dataların daha dar aralığı için farklı δ değerleri elde edilebilmektedir.



Şekil 3.11 C7 sıvı kristali için $P^{2\theta^2}$ çiftlenimi terimine göre polarizasyonun (P), elektrik alana (E) göre değişimi.

3.4. Polarizasyon (P) ve Yönelim Açısı (θ) Arasındaki

Pθ+P²θ² Çiftlenimi

3.4.1 Deneyssel veri kullanarak elektrik alanın, yönelim açısına göre birinci yöntemle hesaplanması

Ferroelektrik sıvı kristal yönelim açısı θ ve polarizasyon P arasında (Pθ+P²θ²) çiftlenim terimleri olduğunda Landau serbest enerji yoğunluğu aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$g = g_0 + \frac{1}{2}a(T - T_0)\theta^2 + \frac{1}{4}b\theta^4 + \frac{1}{6}c\theta^6 + \frac{1}{2\chi_0\epsilon_0}P^2 - CP\theta - KP^2\theta^2 - EP \quad (3.19)$$

Burada ;

θ → yönelim açısı, P → polarizasyonu, E → elektrik alanı,
 ϵ_0 → geçirgenlik χ_0 → duygunluk K → kuadratik
 çiftlenim katsayısı

C → doğrusal çiftlenim katsayısı

T_0 → C=0 ve E=0 için Landau ortalama alan teorisindeki geçiş sıcaklığı

Bu eşitlik kullanılarak serbest enerji polarizasyona göre minimize edilirse $\frac{\partial g}{\partial P} = 0$ 'dan kısım 3.3'deki gibi aynı işlemleri uygulayarak E=0 için polarizasyon $P = \chi_0\epsilon_0 K\theta$ olarak bulunur. Sistemin kararlılığı yönelim açısına göre serbest enerjinin minimumu olarak tanımlandığından $\frac{\partial g}{\partial \theta} = 0$ değeri kullanarak

$$g' = g'_0 + \alpha' \theta^2 + \frac{1}{4}b' \theta^4 + \frac{1}{6}c' \theta^6$$

olarak verilen serbest enerji bağıntısı ile

$$\frac{\alpha' \cdot c'}{b'^2} = \frac{3}{16}$$

birinci derece faz geçişi koşulundan

$$\theta^2 = -\frac{3(b - 4DK^2\chi_0\epsilon_0)}{(4c)} \quad (3.20)$$

olarak bulunur. Yönelim açısı bağıntısından polarizasyon eşitliğini

$$P = K\epsilon_0\chi_0\left(-\frac{3}{4c}(b - 4DK^2\chi_0^2\epsilon_0^2)\right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.21)$$

olarak buluruz. P ve θ^2 yi Landau serbest enerji yoğunluğunun (3.19) no.lu eşitliğinde yerine koyarak sıcaklık farkı

$$(T_0 - T_{c0}) = \frac{K^2\chi_0\epsilon_0}{a} - \frac{3[b - 4DK^2\chi_0\epsilon_0]}{16ac} \quad (3.22)$$

olarak bulunur. Buradan Tco cinsinden E ifadesi ise

$$E = \frac{1}{\chi_0\epsilon_0 K} \left\{ a(T - T_{c0}) + \frac{3}{16ac}(b - 4DK^2\chi_0^2\epsilon_0^2)^2 \right\} \theta + (b - 4DK^2\chi_0^2\epsilon_0^2)\theta^3 + c\theta^5 \quad (3.23)$$

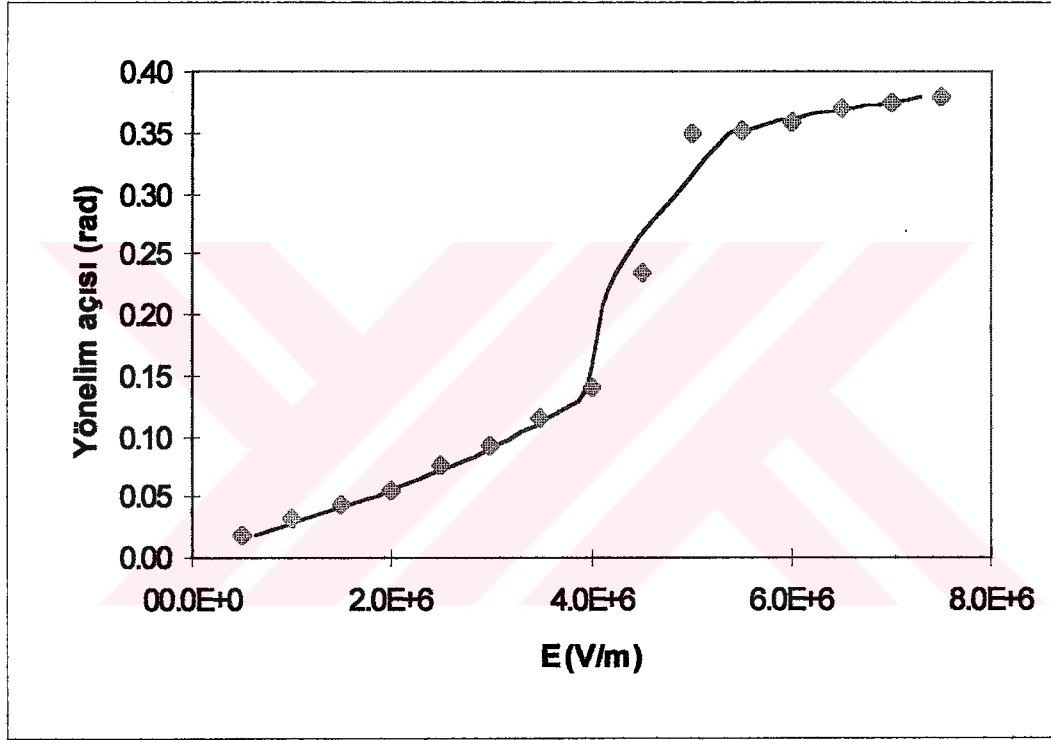
olarak elde edilir.

C7 sıvı kristalinde yönelim açısının (θ) elektrik alana (E) göre değişimini veren şekil 3.1'deki e eğrisine göre deneysel değerlerin [3] elektrik alanın (3.23)nolu eşitliğine göre analizinden bu eşitlikteki katsayılar eğri uydurma yöntemi ile elde edilmiştir. Elde edilen bu a, b, c, D ve K katsayı değerleri aşağıda verilmiştir.

e eğrisi için hesaplanan katsayılar;

$$a=1.247 \cdot 10^5 \quad b=-1.058 \cdot 10^6 \quad c=1.096 \cdot 10^7 \quad D=1.329 \cdot 10^{10} \\ K=1.2 \cdot 10^8$$

Bu katsayıları kullanarak hesaplanan eğri ile deneysel verileri aynı grafikde gösterdiğimizde şekil 3.12 deki grafik elde edilir. Bu grafiğe göre hesaplanan değerler ile deneysel değerler uyumlu çıkmıştır.



Şekil 3.12 C7sıvı kristali için $P_0+P_2\theta^2$ çiftlenimi kullanarak elde edilen elektrik alanın yönelim açısına göre değişimi. (◆deneysel, — hesaplanan değerler).

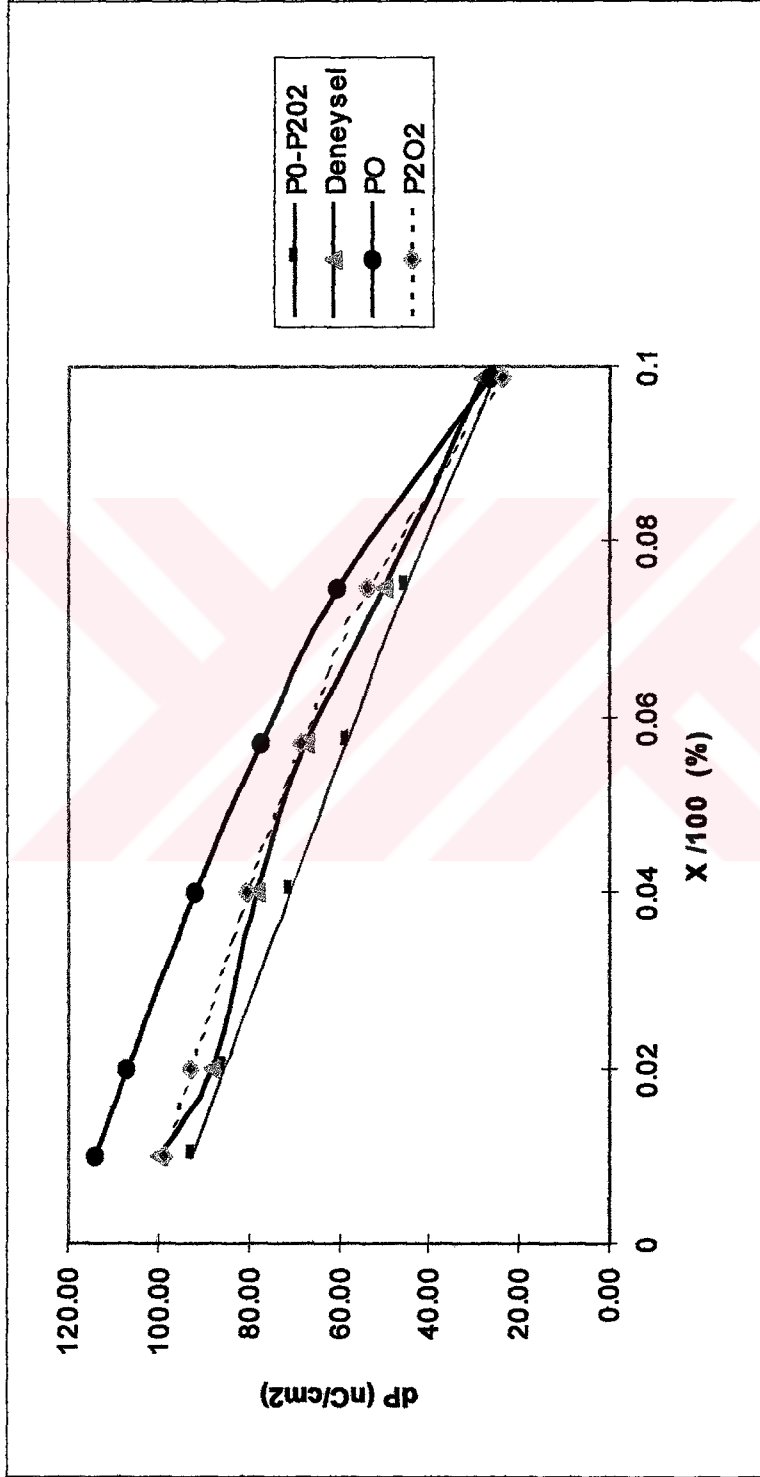
3.4.2 $P_0 + P^2_{\theta^2}$ çiftlenimine göre polarizasyonun konsantrasyona göre hesaplanması

C7-10.O.4 sıvı kristal bileşiğinde 10.O.4 konsantrasyonunun fonksiyonu olarak bulunan sıcaklık değerlerine karşılık gelen polarizasyon değerleri, (3.21) nolu formüle göre konsantrasyonun fonksiyonu olarak elde edilmiştir. b , D ve K 'nın konsantrasyona göre değişimlerini kullanarak

$$b = b_0 \left(\frac{0.105 - X}{0.105} \right) \text{ ve } D = D_0(1-X) \text{ ve}$$

$K = K_0(1-X)$ polarizasyonun farklı konsantrasyonlarda grafiği elde edilmiş ve Şekil4.2'de verilmiştir.

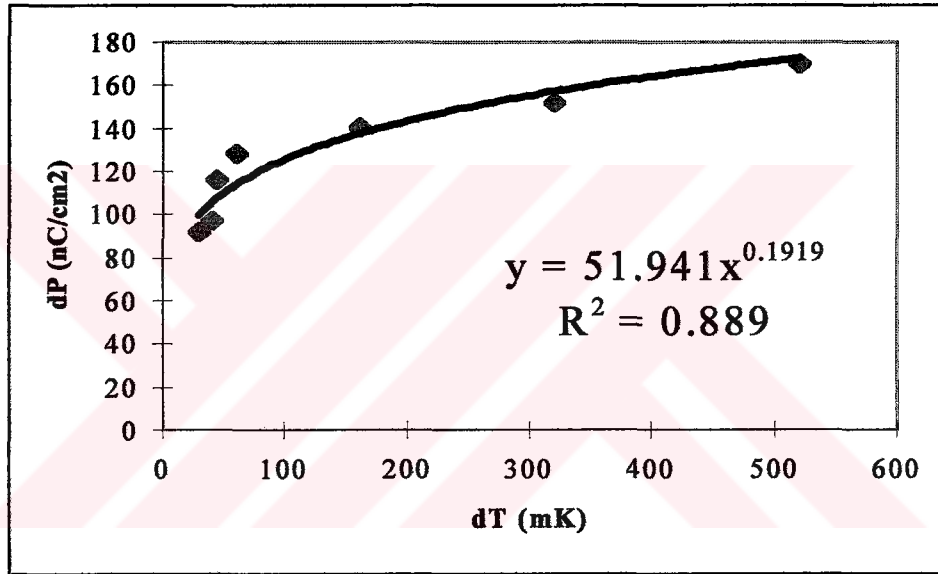
Karşılaştırmak açısından daha önceki bölümlerde verilen (Şek.3.2 ve Şek.3.8) serbest enerjideki P_0 ve $P^2_{\theta^2}$ çiftlenimleri için elde edilen polarizasyonun konsantrasyona göre $(P-X)$ değişim değerleri ile birlikte aynı grafikte verilmiştir (Şek.3.13). Bu grafikte görüldüğü üzere $P^2_{\theta^2}$ çiftlenimi için elde edilen eğri deneysel değerlere en uyumlu eğri olarak görülmektedir.



Şekil 3.13 C7+10.O.4 sıvı kristal bileşiği için serbest enerjide $P_0+P_{2O_2}$ çiftlenim terimleri kullanarak, deneyel veriden yararlanarak elde edilen polarizasyon değerleri P_0 çiftlenimi için (şek.3.2) ve P_{2O_2} çiftlenimi için (şek.3.8) elde edilen değerler ve deneyel değerler aynı grafikte verilmiştir. ($\diamond$) deneyel veriler ve (—) hesaplanan fonksiyon değerleri.

3.4.3 Polarizasyonun kritik üssü β 'nin hesaplanması

C7-10.O.4 sıvı kristal bileşiğinin SmA-SmC* faz geçişinde 10.O.4'ün % 10.5 konsantrasyonu civarında (Şekil 2.3), polarizasyonun farklı sıcaklıklarda ölçülen değerlerinin $\Delta P \propto (T_c - T)^\beta$ bağıntısına göre analizinden polarizasyonun kritik üssü $\beta \approx 0.1 - 0.3$ arasında değerler almaktadır. Bu analiz için kullanılan P-T değerleri Şek 3.14'de verilmiştir. Eş.(3.2)'e göre elde edilen farklı konsantrasyonlardaki polarizasyon değerlerinin kritik sıcaklık yakınında kuvvet yasası analiziyle bulunan β değerleri Tablo 4.1'de verilmiştir.



Şekil. 3.14 C7 sıvı kristalinde serbest enerjinin $P_0 + P_2 \theta^2$ çiftlenimi için, kritik sıcaklık yakınında polarizasyonun kritik üssü β 'yi hesaplamada kullanılan farklı sıcaklıklardaki polarizasyon değerleri.

Tablo 3.5 C7+10.O.4 sıvı kristal bileşiğinde serbest enerjinin $P_0+P_2\theta^2$ çiftlenimi için Eş.(3.21) ile elde edilen farklı konsantrasyonlardaki polarizasyonun kritik üssü β değerleri ile 10.O.4 konsantrasyonlarına karşılık gelen sıcaklık değerleri burada verilmiştir.

ΔX (%)	dT (mK)	β
0 - 4.1	550 - 245	0.23
4.1-9.75	245-70	0.25
2.5-5.8	350-140	0.18
0 - 10.4	550-60	0.25

3.4.4 $P_0+P_2\theta^2$ çiftlenimine göre duygunluğun kritik üssü γ' nın hesaplanması

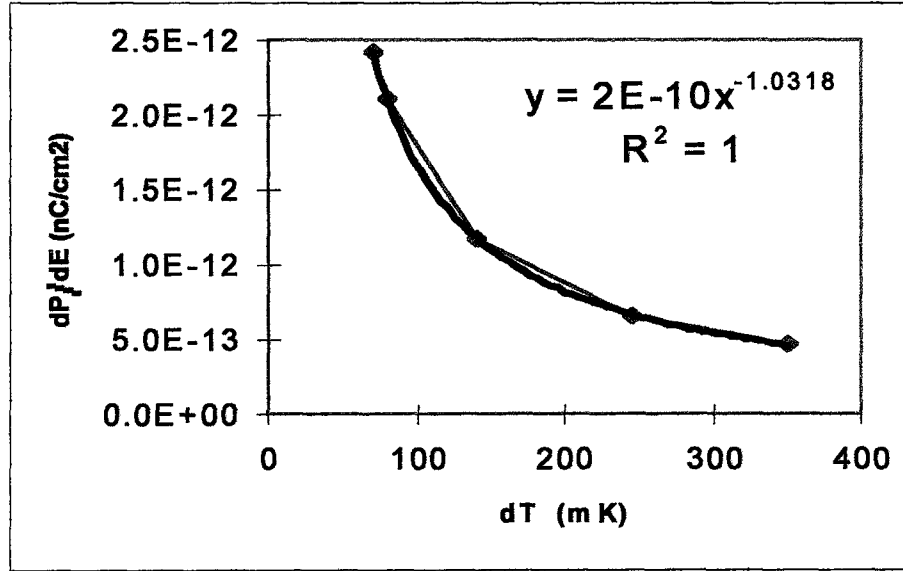
(3.15) no.lu elektrik alan ve (3.21) no.lu polarizasyon eşitliklerinden hareketle duygunluk hesaplandığında

$$\chi = \frac{\partial P}{\partial E} = \frac{(K\chi_0\epsilon_0)^2}{a(T - T_0) - K^2\chi_0\epsilon_0} \quad (3.24)$$

olarak bulunur.

Duygunluğun kritik davranışını veren $\chi \propto (T - T_{AC})^{-\gamma}$ kuvvet yasası bağıntısından sıcaklıkları $T_C=T_{AC}$ ve $T=T_0$ seçerek $\chi \propto A(T_c - T_0)^{-\gamma}$ yazabiliriz. Sıcaklığa bağlı C7 sıvı kristali için deneysel duygunluk değerlerini kullanarak $\gamma \approx 1$ bulunur.

Bu analiz için kullanılan farklı sıcaklıklardaki duygunluk değerleri Şek.3.15'de vermiştir. Şekilde görüldüğü gibi $T > T_c$ bölgesi için ölçülen duygunluk değerleri alınmıştır.

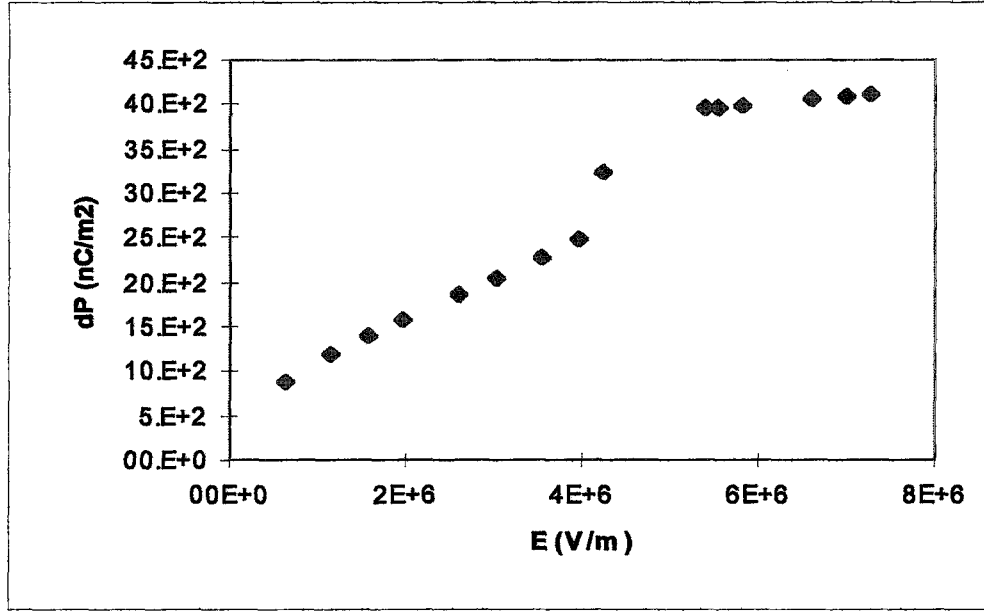


Şekil 3.15 C7 sıvı kristalinde serbest enerjinin $P_0 + P_0^2$ çiftlenimi için duygunluğun kritik üssü γ 'yı hesaplamada kullanılan farklı sıcaklıklarda duygunluk değerleri.

3.4.5 $P_0 + P_0^2$ çiftlenimine göre kritik isotherm δ 'nın hesaplanması

$P_0 + P_0^2$ çiftlenimini için elektrik alan ve polarizasyon arasındaki kritik isotherm eğrisi (3.15) no.lu elektrik alan ve (3.21) no.lu polarizasyon eşitliklerinden yararlanarak elde edilebilir.

Bu çiftlenim için e eğrisini kullanarak hesaplanan katsayıları kullanarak elektrik alanın polarizasyon ile kritik nokta yakınındaki değişimini veren, burada C7 sıvı kristali için $T_c = 55.925$ °C alınarak bulunan deneysel değerleri kullanarak $E - E_c \propto (P - P_c)^\delta$ bağıntısındaki kritik isotherm sabiti olarak adlandırılan δ 'nın değerleri bulunmuştur. Bu analiz için aynı yönelim açısı için yeniden hesaplanan E-P değerleri Şek.3.16'da verilmiştir. Buradan hareketle deneysel değerlerin analizinden eğri uydurma yöntemi ile bulunan kritik isotherm δ 'nın değeri 2 civarındadır.



Şekil 3.16 C7 sıvı kristalinde serbest enerjinin $P_0 + P^2$ çiftlenim terimleri için kritik isotherm δ 'nın hesaplanmasında kullanılan farklı elektrik alanlardaki polarizasyon değerleri.

Kritik isotherm katsayısının hesabında kullanılan bu grafikteki değerler kritik nokta yakınlarında yeterince fazla değildir. Bu nedenle hesaplamalarda kritik noktaya en yakın değerler alınmıştır.

3.5. Polarizasyon (P) ve Yönelim Açısı (θ) Arasındaki

P²θ² Çiftlenimi için İkinci Yöntem.

3.5.1 Deneyssel veri kullanarak elektrik alanın, yönelim açısına göre ikinci yöntemle hesaplanması

Bir ferroelektrik sıvı kristalde yönelim açısı ve polarizasyon arasında kuadratik çiftlenim (P²θ²) olduğu takdirde Landau serbest enerji yoğunluğunun

$$g = g_0 + \frac{1}{2}a(T - T_0)\theta^2 + \frac{1}{4}b\theta^4 + \frac{1}{6}c\theta^6 + \frac{1}{2\chi_0\epsilon_0}P^2 - DP^2\theta^2 + \frac{1}{4}eP^4 - EP \quad (3.25)$$

olarak verildiğini kısım 3.3 de belirtmiştik. Bu ve $\frac{\partial g}{\partial P} = 0$ eşitliğini kullanarak en genel hal için

$$\frac{1}{\chi_0\epsilon_0}P - 2DP\theta^2 - E + eP^3 = 0$$

denklemini elde edilir. Burada polarizasyonun 3.cü dereceden denklemini elde edildiğinden ve bunun analitik çözümü zor olduğundan yaklaşık olarak E'yi θ'ya bağlı olarak iki ayrı yöntemle elde ediyoruz. Bu yöntemle elektrik alanının hesaplanmasında $\frac{1}{4}eP^4$ terimi hesaplama katılmamıştır. Bu durumda serbest enerji yoğunluğunun

$$g = g_0 + \frac{1}{2}a(T - T_0)\theta^2 + \frac{1}{4}b\theta^4 + \frac{1}{6}c\theta^6 + \frac{1}{2\chi_0\epsilon_0}P^2 - DP^2\theta^2 - EP$$

durumuna gelir. Bu eşitliği kullanılarak serbest enerjinin polarizasyona göre minimizasyon koşulu olan $\frac{\partial g}{\partial P} = 0$ ile

$$\frac{1}{\chi_0 \epsilon_0} P - 2D P \theta^2 - E = 0$$

denklemini elde edilir. Bu kısımda E 'yi θ 'ya bağılı olarak ikinci yöntemle elde ediyoruz. İkinci yöntemde $E \neq 0$ alarak polarizasyon bulunur. Bu durumda polarizasyon eşitliği

$$P = \frac{E}{\left(\frac{1}{\epsilon_0 \chi_0} - 2D \theta^2 \right)} \quad (3.26)$$

olarak bulunur. Sistemin kararlı durumu yönelim açısına göre serbest enerjinin minimumu olarak tanımlandığından $\frac{\partial g}{\partial \theta} = 0$ bağıntısından

$$0 = a(T - T_0) + b\theta^2 + c\theta^4 - 2DP^2$$

eşitliği elde edilir. Bu eşitlikte polarizasyonu yerine yazarak E 'nin θ 'ya göre değişimi T_0 cinsinden bulunur. En genel durum için yazılan (3.1) nolu serbest enerji ifadesi ve $\frac{\alpha' \cdot c'}{b'^2} = \frac{3}{16}$ birinci derece faz geçişi koşulunu kullanarak

$$(T_{c0} - T_0) = \frac{3}{16} \frac{\left(b - \frac{4D^2}{e} \right)}{ac} - \frac{2D}{e\chi_0\epsilon_0 a} \quad (3.27)$$

olarak bulunur. Buradaki T_0 'ı T_{c0} cinsinden E bağıntısında yerine yazdığımızda (3.28) eşitliği elde edilir.

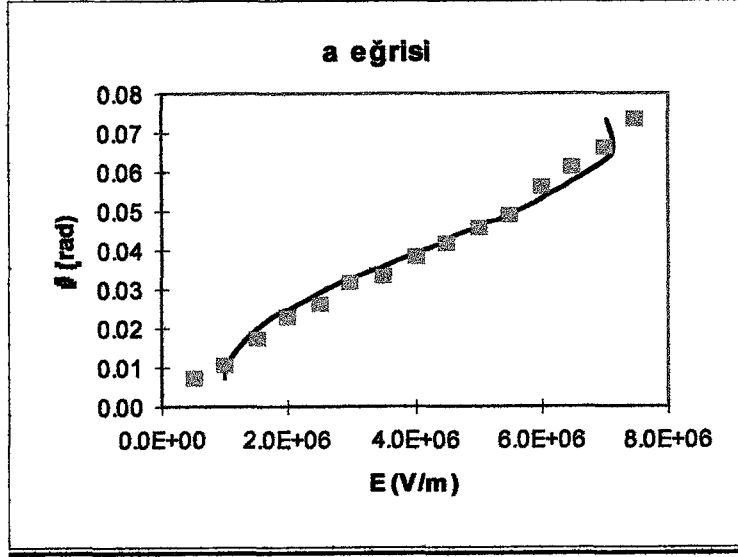
$$E = \left(\frac{1}{\chi_0 \epsilon_0} \right) \cdot \left(\frac{1}{2D} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left[a(T - T_{c0}) + \frac{2D}{e\chi_0\epsilon_0} - \frac{3\left(b - \frac{4D^2}{e} \right)}{c} + b\theta^2 + c\theta^4 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.28)$$

Birinci derece faz geçişi yönelim açısının, elektrik alana göre grafiği Şek.3.7'de verilmiştir. Bu grafikteki **a**, **b**, **c** ve **e** eğrilerini kullanarak, yönelim açısı ve polarizasyon arasında kuadratik çiftlenim ($P^2 \propto E^2$) olduğu takdirde bu eğrileri kullanarak ikinci bir yöntemle elektrik alan eşitliği hesaplanmıştır. (3.28) no.lu eşitlikteki yeni katsayılar **a**, **b**, **c**, **D** ve **e** değerleri aşağıdaki gibi bulunmuştur:

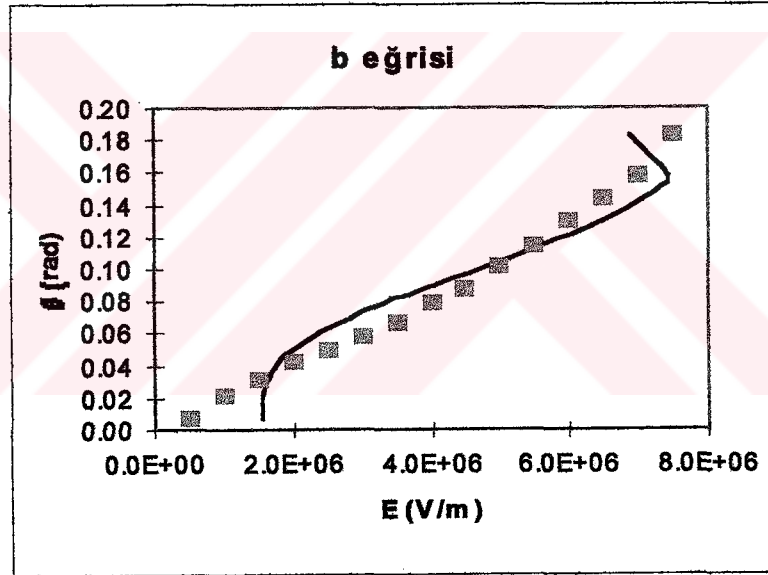
<u>a eğrisi için</u>	<u>b eğrisi için</u>	<u>c eğrisi için</u>	ve	<u>e eğrisi için</u>
a = $1.32 \cdot 10^3$	a = 482.67	a = 727.963		a = 378.5013
b = $-1 \cdot 10^3$	b = $-1 \cdot 10^3$	b = $-1 \cdot 10^3$		b = $-2 \cdot 10^3$
c = $3.558 \cdot 10^{10}$	c = $2.176 \cdot 10^8$	c = $2.732 \cdot 10^7$		c = $7.99 \cdot 10^5$
D = $1.421 \cdot 10^{12}$	D = $2.535 \cdot 10^{11}$	D = $1.158 \cdot 10^{11}$		D = $4.296 \cdot 10^{10}$

Birinci derece faz geçişini gösteren yönelim açısının elektrik alana göre grafiği **a**, **b**, **c** ve **e** eğrilerinden elde edilen datalar çizilmiştir. Bir nceki bölümde olduğu gibi bu eğriler farklı sıcaklık değerlerinde elde edilen yönelim açısı ve elektrik alan lme değerlerini göstermektedir. Bu grafikler Şek.3.17'de verilmiştir.

Bu grafiklerden görüldüğü gibi deneysel değerlerle bu metod sonucunda elde edilen değerler hemen hemen hiç bir eğri için uyum sağlamamıştır.

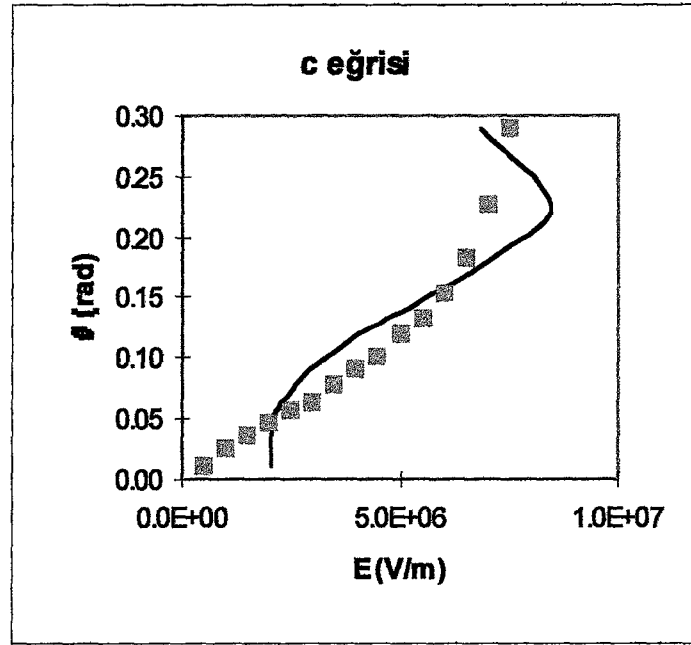


(a)

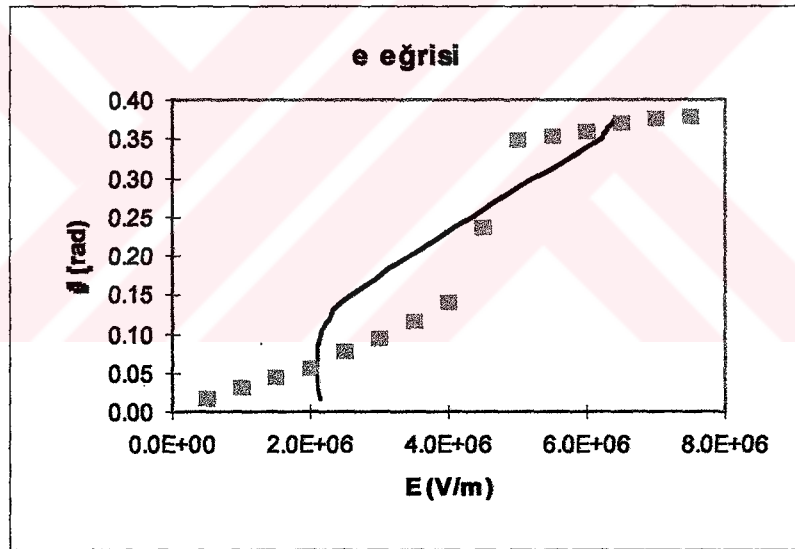


(b)

Şekil 3.17 C7 sıvı kristali için $P202$ çiftlenimi kullanarak ikinci yöntemle elde edilen elektrik alanın, yönelim açısına göre dört sıcaklık değerinde değişimi. Burada sıcaklık farkları (a) için 3.1 mK, (b) için 1.3 mK, (c) için 1.1 mK, (d) için 0.7 mK olarak alınmıştır. (■ deneysel, — hesaplanan değerler).



(c)



(d)

Şekil3.17 C7sıvı kristali için $P2\theta^2$ çiftlenimi kullanarak ikinci yöntemle elde edilen elektrik alanın, yönelim açısına göre dört sıcaklık değerinde değişimi. Burada sıcaklık farkları (a) için 3.1mK , (b) için 1.3 mK , (c) için 1.1mK, (d) için 0.7mK olarak alınmıştır. (■deneysel, — hesaplanan değerler). (devamı)

3.6. Polarizasyon (P) ve Yönelim Açısı (θ) Arasındaki

$P\theta + P^2\theta^2$ Çiftlenimi için İkinci Yöntem.

3.6.1 Deneysel veri kullanarak elektrik alanın, yönelim açısına göre ikinci yöntemle hesaplanması

Ferroelektrik sıvı kristal yönelim açısı θ ve polarizasyon P arasında ($P\theta + P^2\theta^2$) çiftlenim terimleri olduğunda Landau serbest enerji yoğunluğu eşitlik (3.19) daki gibi yazılabilir:

Bu eşitlik kullanılarak serbest enerji polarizasyona göre minimize edilirse $\frac{\partial g}{\partial P} = 0$ 'dan polarizasyon

$$P = \frac{E + k\theta}{\frac{1}{\chi_0 \epsilon_0} - 2D\theta^2}$$

olarak bulunur. Sistemin kararlılığı yönelim açısına göre serbest enerjinin minimumu olarak tanımlandığından $\frac{\partial g}{\partial \theta} = 0$ set değeri kullanarak

$$\frac{\partial g}{\partial \theta} = a\theta + b\theta^3 + c\theta^5 - kP - 2DP^2\theta$$

eşitliğinde polarizasyonu yerine yazarsak eşitlik

$$0 = a\theta + b\theta^3 + c\theta^5 - k \left(\frac{E + k\theta}{\frac{1}{\chi_0 \epsilon_0} - 2D\theta^2} \right) - 2D\theta \left(\frac{E + k\theta}{\frac{1}{\chi_0 \epsilon_0} - 2D\theta^2} \right)^2$$

olarak yazılır. Böylece elektrik alanın ikinci dereceden bir denklemi elde edilir. Bunun çözümüne gidilmemiştir.

3.7. Polarizasyon (P) ve Yönelim Açısı (θ) Arasındaki

Pθ² Çiftlenimi için İkinci Yöntem.

3.7.1 Deneysel veri kullanarak elektrik alanın, yönelim açısına göre ikinci yöntemle hesaplanması

Ferroelektrik sıvı kristal yönelim açısı θ ve polarizasyon P arasında (Pθ²) çiftlenim terimleri olduğunda Landau serbest enerji yoğunluğu

$$g = g_0 + \frac{1}{2}a(T - T_0)\theta^2 + \frac{1}{4}b\theta^4 + \frac{1}{6}c\theta^6 + \frac{1}{2\chi_0\epsilon_0}P^2 - 2KP\theta^2 - EP$$

gibi yazılabilir: Bu eşitlik kullanılarak serbest enerji polarizasyona göre minimize edilirse $\frac{\partial g}{\partial P} = 0$ 'dan polarizasyon

$$P = E\chi_0\epsilon_0 + K\chi_0\epsilon_0\theta^2$$

olarak bulunur. Sistemin kararlılığı yönelim açısına göre serbest enerjinin minimumu olarak tanımlandığından $\frac{\partial g}{\partial \theta} = 0$ set değeri kullanarak

$$\frac{\partial g}{\partial \theta} = a\Delta T\theta + b\theta^3 + c\theta^5 - 2KP\theta$$

eşitliğinde polarizasyonu yerine yazarsak elektrik alan eşitliği

$$E = \frac{1}{2K\chi_0\epsilon_0} \left\{ \left[a(T - T_0) + (b - 2K^2\chi_0\epsilon_0) \right] \theta^2 + c\theta^4 \right\}$$

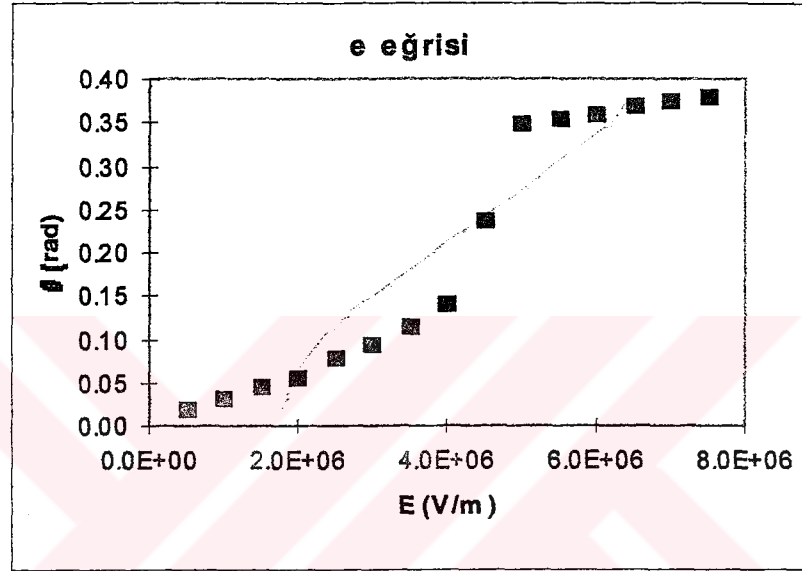
olarak elde edilir. E=0 için T_{c0} cinsinden sıcaklık farkı

$$(T_0 - T_{c0}) = -\frac{3[b - 2K^2\chi_0\epsilon_0]^2}{16ac} \quad (3.29)$$

olarak bulunur. Buradan T_{c0} cinsinden E ifadesi ise

$$E = \frac{1}{2K\chi_0\epsilon_0} \left\{ a(T - T_{c0}) + \frac{3}{16c} (b - 2K^2\chi_0\epsilon_0)^2 + (b - 2K^2\chi_0\epsilon_0)\theta^2 + c\theta^4 \right\} \quad (3.30)$$

olarak elde edilir.



Şekil 3.18 C7 sıvı kristali için $P\theta^2$ çiftlenimi kullanarak elde edilen elektrik alanın yönelim açısına göre değişimi (■ deneysel, — hesaplanan değerler).

Şekildende görüldüğü gibi bu çiftlenim için de bu metod ile elde edilen elektrik alan değerleri deneysel değerler ile pek uyum sağlamamıştır.

BÖLÜM 4. TARTIŞMA ve SONUÇLAR

Bu çalışmada ferroelektrik sıvı kristallerin SmA-SmC* faz geçişi, polarizasyon ile yönelim açısı arasındaki P_0 , $P_{2\theta^2}$ ve $P_0+P_{2\theta^2}$ terimlerini içeren genelleştirilmiş Landau serbest enerjisinden yararlanarak incelendi.

P_0 çiftlenim terimleri kiral yapı içinde ve değer olarak küçük olduğundan dolayı, $P_{2\theta^2}$ çiftlenim terimleri SmC* fazında daha önemlidir. Ferroelektrik olmayan SmC fazında kendiliğinden polarizasyonun olmaması nedeniyle uygulanan dış elektrik alan ile oluşturulan indüklenmiş polarizasyon ile P_0 çiftleniminin bu fazda daha baskın olduğu gözönüne alınır.

SmC* fazı sıfır elektrik alanda ferroelektrik özellik gösterdiğinden bu fazda $P_{2\theta^2}$ çiftlenim terimi P_0 çiftlenim terime göre daha baskındır. Böylelikle P_0 , $P_{2\theta^2}$ çiftlenimlerini kapsayan modelle kuadropolar ($P_{2\theta^2}$) düzenlilik dipolar (P_0) düzenliliğinden her zaman çok daha büyüktür.

Tüm bu nedenlerle 1.ci yöntemle özel bir durum olan $E=0$ alınarak elde edilen çözüm SmC* fazına uyar ve yazılan serbest enerji bağıntısı SmC* fazının serbest enerjisi olur. Bu yöntemle yapılan analiz sonucunda çiftlenimler arasındaki farkları belirten polarizasyonun konsantrasyona göre çizilen grafiğinde $P_{2\theta^2}$ çiftleniminin deneysel değerlere daha iyi uyum sağladığı görülmüştür.

İkinci yöntem olarak $E \neq 0$ alınmıştır. Bu yöntem 3.Bölüm 3.5, 3.6, 3.7 nolu kesimlerde uygulanmıştır. Buna göre kesim 3.5 de $P_{2\theta^2}$ çiftlenimi için elde edilen polarizasyonun 3. dereceden denkleminde analitik çözüm aramak gerekir. Elde edilecek bu çözüm ile P 'nin θ 'ya göre değişiminden hareketle E 'nin θ 'ya göre değişimini veren genel bir bağıntı elde edilebilir. Bu çalışmada elde edilen elektrik alan fonksiyonunun deneysel değerler ile uyuşmadığı görülmüştür. Aynı metod ile $P_0+P_{2\theta^2}$ çiftlenimi için elektrik alan eşitliğinin çözümüne gidilmemiştir ve aynı şekilde P_{θ^2} çiftlenimi için de elde edilen elektrik alan fonksiyonunun deneysel değerler ile uyuşmadığı gözlenmiştir.

C7 sıvı kristali için yönelim açısı değişik sıcaklık aralıklarında uygulanan elektrik alanın fonksiyonu olarak elde edildi. C7+10.O.4 karışımı için polarizasyonun kritik davranışını betimleyen β kritik üssü farklı deneysel verinin 10.O.4 konsantrasyonlarında analiziyle elde edildi. 0.3 -0.5 arasında değişen β değerlerinin, ortalama alan teorisinin, sırasıyla üçlü kritik faz geçişi ve ikinci derece faz geçişi için öngördüğü 0.25 ve 0.5 değerlerine yakın olması nedeniyle C7+10.O.4 sıvı kristal bileşiğinin bu faz geçişlerine sahip olduğu sonucuna varabiliriz. β 'nın ortaya konan tüm varyasyonlar için evrensellik kuramına göre aynı değere sahip olmalı fakat kritik nokta yakınlarında farklı bölgeler alındığından farklı β kritik üs değerleri bulunmuştur.

Duygunluğun kritik davranışını betimleyen deneysel verinin analizi ile elde edilen $\gamma=1$ değeri, ortalama alan teorisinin öngördüğü değerdir.

Elektrik alanın polarizasyona göre kritik davranışını betimleyen kritik izotermi δ için deneysel veriye dayalı olarak bulduğumuz 2 ve 2.5 değerleri, ortalama alan teorisinin öngördüğü $\delta=3$ değeriyle uyum göstermemektedir.

KAYNAKLAR

- [1] CARLSSON T. ZEKS B., Phys. Rev. A **42**,877 (1990)
- [2] DUMRONGRATTANA S.AND HUANG C.C., Phys. Rev.A **34**, 5010 (1986)
- [3] FLIPIC C., LEVSTIK A., LEVSTIK I., BLINC R.AND ZEKS B.,
Ferroelectrics, **73**, 295 (1987)
- [4] BAHR CH.AND HEPPKE G., Phys. Rev. Lett., **65**,3297 (1990)
- [5] BAHR CH.AND HEPPKE G., Phys. Rev. A **41**, 4335 (1990)
- [6] SHASHIDHAR R., BAHR CH.AND HEPPKE G., Phys. Rev. Lett., **61**,
547 (1988)
- [7] SHASHIDHAR R., BAHR CH.AND HEPPKE G., Phys. Rev.A **37**, 1824
(1988)
- [8] BAHR CH.AND HEPPKE G., Phys. Rev. A **44**, 3669 (1991)
- [9] DEGENNES P.G., The Physics of Liquid Crystals (Clarendon
Oxford,1974)
- [10] QIU R.,HO J. T ANDHARK S.K., Phys. Rev. A **38**, 1653 (1988)
- [11] BAHR CH.AND HEPPKE G., Phys. Rev. A **37**, 3179 (1988)
- [12] SKARP K.AND HANDSCHY M.A., Mol.Crys.Liq. Cryst., **165**, 439
(1988)

- [13] BAHR CH.AND HEPPKE G., Phys. Rev. A **37**, 1824 (1988)
- [14] LITSTER D. AND BIRGENEAU R. J., Physics Today, May (1982)
- [15] BAHR CH., HEPPKE G.AND SHARMA N.K., Ferroelectrics, **76**, 151 (1987)
- [16] LIU H.Y., HUANG C.C. AND MIN T., Phys. Rev. A **40**, (1989)
- [17] BAHR CH.AND HEPPKE G., Mol.Crys.Liq. Cryst., **148**, 29 (1987)
- [18] ZEKS B., Mol.Crys.Liq. Cryst., **114**, 259 (1984)
- [19] BLINC R., ZEKS B. AND CARLSSON T., Mol.Crys.Liq. Cryst., **151**, 1 (1987)
- [20] HUANG C.C.AND DUMRONGRATTANA S., Phys. Rev.A **34**, 5020 (1986)
- [21] LIEN S.C. AND HUANG C.C., Phys. Rev.A **30**,624 (1984)
- [22] CARLSSON T., ZEKS B. AND LEVSTIK A., Phys. Rev. A **36**, 1484 (1987)
- [23] LIU H.Y., HUANG C.C., BAHR CH.AND HEPPKE G., Phys. Rev. Lett., **61**,345 (1988)
- [24] BAHR CH.AND HEPPKE G., Ferroelectrics, **84**, 103 (1988)

EKLER



BİRİNCİ DERECE GEÇİŞ KOŞULUNUN ELDESİ

$$g = g_0 + \alpha \theta^2 + \frac{1}{4} b \theta^4 + \frac{1}{6} c \theta^6$$

$$\theta^2 \left(\frac{\alpha}{2} + \frac{b}{4} \theta^2 + \frac{c}{6} \theta^4 \right) = 0 \quad \theta^2 = x$$

$$\left(\frac{\alpha}{2} + \frac{b}{4} x + \frac{c}{6} x^2 \right) = 0$$

$$x = \frac{3b + \sqrt{9b^2 - 4(2c)(6\alpha)}}{4c}$$

$$x = -\frac{3b}{4c} + \frac{3b}{4c} \left(1 - \frac{48\alpha c}{9b^2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\frac{\partial g}{\partial \theta} = \alpha \theta + b \theta^3 + c \theta^5 = 0$$

$$\theta (\alpha + b \theta^2 + c \theta^4) = 0 \quad \theta^2 = x$$

$$x = \frac{-b + \sqrt{b^2 - 4\alpha c}}{2c}$$

$$x = -\frac{b}{2c} + \frac{b}{2c} \left(1 - 4 \frac{\alpha c}{b^2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\frac{\alpha c}{b^2} = u$$

$$-\frac{3b}{4c} + \frac{3b}{4c} \left(1 - \frac{48}{9} \frac{\alpha c}{b^2}\right)^{\frac{1}{2}} = -\frac{b}{2c} + \frac{b}{2c} \left(1 - 4 \frac{\alpha c}{b^2}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$-\frac{3}{4} + \frac{3}{4} \left(1 - \frac{48}{9} u\right)^{\frac{1}{2}} = -\frac{1}{2} + \frac{1}{2} (1 - 4u)^{\frac{1}{2}}$$

$$u = \frac{3}{16} \quad \Rightarrow \quad \boxed{\frac{\alpha c}{b^2} = \frac{3}{16}}$$

— o —



ÖZGEÇMİŞ

1962 de Balıkesir'de doğdu. İlk ve orta öğretimini Ankara'da tamamladı. 1979 yılında Lise öğretimini Samsun'da tamamladı. Aynı yıl Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi- Fizik Mühendisliği bölümüne girdi. 1986-1994 yılları arasında Gebze'de bulunan TÜBİTAK'a bağlı Ulusal Metroloji Enstitüsünde Araştırmacı olarak görev aldı. Halen Ankara'da Savunma Araştırma Geliştirme Enstitüsü'nde iç balistik bölümünde araştırmacı olarak çalışmaktadır.

