

**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**POLAR VE POLAR OLMAYAN SMEKTOJEN SIVI KRİSTALLERİN  
YÜKSEK ÇÖZÜNÜRLÜKLÜ ÇİFTKIRICILIK ÖLÇÜMLERİ**

**DOKTORA TEZİ**

**Selen ERKAN**

**Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Fizik Mühendisliği Programı**

**EYLÜL 2012**



**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**POLAR VE POLAR OLMAYAN SMEKTOJEN SIVI KRİSTALLERİN  
YÜKSEK ÇÖZÜNÜRLÜKLÜ ÇİFTKIRICILIK ÖLÇÜMLERİ**

**DOKTORA TEZİ**

**Selen ERKAN  
(509052104)**

**Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Fizik Mühendisliği Programı**

**Tez Danışmanı: Doç. Dr. Haluk ÖZBEK**

**EYLÜL 2012**



İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509052104 numaralı Doktora Öğrencisi **Selen ERKAN**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**POLAR VE POLAR OLMAYAN SMEKTOJEN SIVI KRİSTALLERİN YÜKSEK ÇÖZÜNÜRLÜKLÜ ÇİFTKIRICILIK ÖLÇÜMLERİ**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

**Tez Danışmanı :**      **Doç. Dr. Haluk ÖZBEK** .....  
İstanbul Teknik Üniversitesi

**Jüri Üyeleri :**            **Prof. Dr. Ferid SALEHLİ** .....  
İstanbul Teknik Üniversitesi

**Doç. Dr. Yeşim HEPUZER GÜRSEL** .....  
İstanbul Teknik Üniversitesi

**Prof. Dr. Matem ERDOĞAN** .....  
Balıkesir Üniversitesi

**Yrd. Doç. Dr. Saffettin YILDIRIM** .....  
İstanbul Üniversitesi

**Teslim Tarihi :**            **15 Mayıs 2012**  
**Savunma Tarihi :**        **21 Eylül 2012**



*Canım Annem'e ve Seymen'e,*





## ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasında, polar ve polar olmayan sıvı kristal malzemelerde faz geçişleri yüksek çözünürlüklü optik çiftkırıcılık yöntemiyle incelenmiştir.

Bu doktora tez çalışması İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Anabilim Dalında Doç. Dr. Haluk ÖZBEK'in danışmanlığında gerçekleştirilmiştir. Lisans eğitimimden başlayarak, bana Fizik bölümünü ve derslerini sevdiren, araştırmayı, analitik düşünmeyi öğreten, tez çalışmam sırasında beni daima destekleyen, her konuda bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, sahip olduğu düzenli ve titiz karakteri akademik ve iş yaşamımda örnek aldığım tez danışmanım sayın Doç. Dr. Haluk ÖZBEK'e teşekkür ederim.

Ayrıca tez çalışmam boyunca, bitmek tükenmek bilmeyen enerjisi, sabrı ve yardımlarıyla tez konusu içerisindeki deneylerimi sürdürmeme, deney sonrası veri analizlerimi değerlendirip, yorumlarıyla katkılarını esirgemeyen Doç. Dr. Sevtap YILDIZ ÖZBEK'e, çok teşekkür ederim.

Bu tez çalışması sırasında sağlamış oldukları katkılardan dolayı, Doç. Dr. Yeşim HEPUZER'e, tez ilerleme raporları içerisinde görüşlerini benimle paylaşan Prof. Dr. Ferid SALEHLİ'ye de teşekkür ederim.

Bu doktora tez çalışması sırasında tezimle ilgili sağlamış olduğu dokümanlar ve göstermiş olduğu ilgi için ŞİŞECAM Araştırma ve Teknolojik Geliştirme Başkanı sayın Prof. Dr. Şener OKTİK'e teşekkür ederim. Tez çalışmam sırasında göstermiş olduğu hoşgörüsü, iyi niyeti ve her zaman teşvik, takdir ve motive edici fikirleri ve yardımları için ŞİŞECAM Araştırma ve Teknoloji Direktörü sayın Gülçin ALBAYRAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak doğduğum günden bu yana, her zaman yanımda olan, ilkokuldan başlayarak, bu tez çalışmasında ve bütün eğitim aşamalarımda her zaman bütün desteğini hissettiğim canım anneme ve dünyanın en saf ve temiz varlığı kardeşime sonsuz teşekkür ederim.

Eylül 2012

Selen Erkan  
(Fizik Yüksek Mühendisi)



## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER .....	ix
KISALTMALAR .....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
SEMBOL LİSTESİ .....	xvii
ÖZET.....	xix
SUMMARY .....	xxiii
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
<b>2. KURAMSAL BİLGİLER.....</b>	<b>5</b>
2.1 Sıvı Kristaller Ve Sınıflandırılması.....	5
2.2 Termotropik Sıvı Kristaller .....	9
2.2.1 Nematik faz .....	9
2.2.2 Kolesterikler.....	9
2.2.3 Smektik faz .....	10
<b>3. FAZ GEÇİŞLERİ .....</b>	<b>13</b>
3.1 Termodinamik .....	13
3.2 Faz Geçişleri.....	15
3.3 Düzen Parametresi.....	19
3.4 Kritik Üsteller.....	20
3.5 Evrensellik.....	22
3.6 Landau Teorisi.....	23
3.6.1 Nematik – İzotropik faz geçişi için Landau teorisi .....	24
3.6.2 Nematik – Smektik A faz geçişi için Landau teorisi .....	25
<b>4. DENEYSEL YÖNTEMLER.....</b>	<b>35</b>
4.1 Çalışılan Malzemeler.....	35
4.1.1 8CB .....	35
4.1.2 $\overline{1004}$ .....	35
4.2 Sıvı Kristaller İçin Yüksek Çözünürlüklü Çiftkırıcılık Ölçüm Düzenegi.....	36
4.3 Cam Hücrelerin Hazırlanması .....	39
4.3.1 Laboratuarda hazırlanan cam hücreler .....	39
4.3.2 Dışarıdan alınan cam hücreler.....	41
4.4 Ölçüm Cihazları .....	44
4.5 Labview Arayüzü .....	48
<b>5. DENEY SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRME.....</b>	<b>51</b>
5.1 Motivasyon.....	51
5.2 Nematik Fazda Ölçümler Ve Veri Analizi.....	54
5.2.1 8CB .....	56
5.2.2 $\overline{1004}$ .....	59
5.3 Nematik Smektik A Geçişinin Kritik Davranışı .....	61
5.3.1 8CB için sonuçlar.....	66

5.3.2 $\overline{1004}$ için sonuçlar.....	69
<b>6. SONUÇLAR .....</b>	<b>71</b>
6.1 Nematik - İzotropik Geçişi.....	71
6.2 Nematik - Smektik A Geçişi .....	72
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>75</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>81</b>

## KISALTMALAR

<b>LCD</b>	: Sıvı Kristal Gösterge
<b>I</b>	: İzotropik faz
<b>N</b>	: Nematik faz
<b>SmA</b>	: Smektik A fazı
<b>SmB</b>	: Smektik B fazı
<b>SmC</b>	: Smektik C fazı
<b>8OCB</b>	: Oktiloksisianobifenil
<b>8CB</b>	: Oktilsianobifenil
<b><math>\overline{1004}</math></b>	: Butiloksifenildesiloksibenzoat
<b>nAB</b>	: <i>p, p'</i> -dialkilazoksibenzen homolog serileri
<b>TD</b>	: Teorik Değer
<b>DD</b>	: Deneysel Değer
<b>OAD</b>	: Ortalama Alan Değeri
<b>Ising2</b>	: 2 boyutlu Ising modeli değeri
<b>Ising3</b>	: 3 boyutlu Ising modeli değeri
<b>Heisenberg3</b>	: 3 boyutlu Heisenberg modeli değeri
<b>TCP</b>	: Trikritik Nokta
<b>AYN</b>	: Ayna
<b>BS</b>	: Demet Ayırıcı
<b>ANL</b>	: Analizör
<b>OP CHP</b>	: Optik Kesici
<b>FD</b>	: Fotodedektör
<b>PHASE</b>	: Faz Sayacı
<b>PC</b>	: Bilgisayar
<b>ASC</b>	: Adyabatik Tarama Kalorimetrisi
<b>DMM</b>	: Dijital Multimetre
<b>WP</b>	: Dalga Plakası
<b>L</b>	: Lazer
<b>POL</b>	: Polarizör
<b>Tcont</b>	: Sıcaklık Kontrol
<b>ITO</b>	: İndiyum Kalay Oksit
<b>VCM</b>	: Vuks-Chandrasekhar-Madhusudana modeli
<b>SEM</b>	: Taramalı Elektron Mikroskobu



## ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 3.1 : Manyetik sistemler için termodinamik değişkenler .....	14
Çizelge 3.2 : Akışkan sistem için termodinamik değişkenler.....	15
Çizelge 3.3 : Farklı kuramlar için kritik üsteller.....	22
Çizelge 5.1 : 8CB ve $\overline{1004}$ malzemelerine ait Nematik – İzotropik faz geçişi sabitleri. ....	61
Çizelge 5.2 : 8CB ve $\overline{1004}$ malzemelerine ait Nematik – Smektik A faz geçişi sabitleri. ....	70





## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 2.1: Üç farklı faza ait molekül dizilimi .....	5
Şekil 2.2: Sıvı kristal moleküllerde direktör $\hat{n}$ .....	6
Şekil 2.3: Farklı sıvı kristal direktörleri için uygulanan kuvvetler .....	7
Şekil 2.4: Termotropik sıvı kristal moleküllerinin şematik yapısı .....	8
Şekil 2.5: p-pentil-p'-siyanobifenil sıvı kristaline ait yapısal formül.....	8
Şekil 2.6: p-azosianizol sıvı kristaline ait yapısal formül.....	8
Şekil 2.7: Nematik, SmA, Sm B ve Sm C fazlarının şematik gösterimi .....	11
Şekil 2.8: Kolesterik yapının şematik gösterimi.....	12
Şekil 3.1: Basınç – Sıcaklık ( $P - T$ ) düzleminde suyun faz diyagramı .....	16
Şekil 3.2: İndirgenmiş yoğunluğun indirgenmiş sıcaklığa göre değişimi .....	17
Şekil 3.3: Ferromıknatis için faz diyagramı .....	18
Şekil 3.4: Ferromıknatisin kendiliğinden mıknatıslanması ( $H = 0$ ) .....	18
Şekil 3.5: İndirgenmiş değişkenler cinsinden faz birlikteliği eğrisi .....	23
Şekil 3.6: $b > 0$ için farklı sıcaklıklarda serbest enerjinin düzen parametresinin bir fonksiyonu olarak değişimi,(a), (b) $T > T_c$ , (c) $T = T_c$ , (d), (e) $T < T_c$ .30	
Şekil 3.7: $b < 0$ için farklı sıcaklıklarda serbest enerjinin Nematik - Smektik A geçişinde düzen parametresinin bir fonksiyonu olarak değişimi,(a) $T > T_k$ , (b) $T_k > T > T_1$ , (c) $T = T_1$ , (d) $T_1 > T > T_c$ , (e) $T < T_c$ .....	32
Şekil 4.1: 8CB sıvı kristalinin yapısal formülü .....	35
Şekil 4.2: $\overline{1004}$ sıvı kristalinin yapısal formülü .....	36
Şekil 4.3: Optik çift kırıcılık deney düzeneği.....	39
Şekil 4.4: Çalışmada kullanılan ovma makinesi.....	40
Şekil 4.5: Sıvı kristal moleküllerinin planar (paralel) yönelimi .....	41
Şekil 4.6: Sıvı kristal dolu planar yapıya sahip bir hücrenin kesit görüntüsü .....	41
Şekil 4.7: INSTEC firmasına ait bir cam hücrenin kesiti .....	42
Şekil 4.8: Çalışmada kullanılan bir cam hücre .....	42
Şekil 4.9: INSTEC firmasından alınan cam hücrelerdeki boşluk kalınlığı .....	43
Şekil 4.10: INSTEC firmasından alınan cam hücrelerdeki boşluk kalınlığı .....	43
Şekil 4.11: INSTEC firmasından alınan cam hücrelerdeki boşluk kalınlığı .....	44
Şekil 4.12: Sıcaklık kontrol düzeneği.....	46
Şekil 4.13: Çalışmada kullanılan deney düzeneğine ait sistem parçaları .....	46
Şekil 4.14: Çalışmada kullanılan deney düzeneğine ait sistem parçaları .....	47
Şekil 4.15: Çalışmada kullanılan deney düzeneğine ait sistem parçaları .....	47
Şekil 4.16: Labview arayüzü .....	48
Şekil 4.17: Labview blok diyagram.....	49
Şekil 5.1: N - SmA faz geçişine ait deney noktaları (düşük çözünürlük).....	53
Şekil 5.2: 8CB sıvı kristalinin 0.005 K/min hassasiyetli deneyinin $\Delta n - T$ grafiği.57	
Şekil 5.3: 8CB sıvı kristalinin 0.002 K/min hassasiyetli deneyinin $\Delta n - T$ grafiği.58	
Şekil 5.4: 8CB sıvı kristalinin N – I geçişi için Matlab programında elde edilen fit sonuçlarına ait indirgenmiş hata fonksiyonu $\chi_r^2(0.005 \text{ K/min})$ .....	58
Şekil 5.5: 8CB sıvı kristalinin N – I geçişi için Matlab programında elde edilen fit sonuçlarına ait indirgenmiş hata fonksiyonu $\chi_r^2(0.002 \text{ K/min})$ .....	59

<b>Şekil 5.6:</b> $\overline{1004}$ sıvı kristalinin $\Delta n - T$ grafiği .....	60
<b>Şekil 5.7:</b> $\overline{1004}$ sıvı kristalinin N – I geçişi için indirgenmiş hata fonksiyonu $\chi_r^2$	61
<b>Şekil 5.8:</b> 8CB sıvı kristalinin 0.005 K/min hassasiyetli deneyine ait $\Delta n_{exp} - \Delta n_{fit}$ olarak tanımlanmış rezidüsünün sıcaklığa göre değişimi .....	63
<b>Şekil 5.9:</b> 8CB sıvı kristalinin 0.002 K/min hassasiyetli deneyine ait $\Delta n_{exp} - \Delta n_{fit}$ olarak tanımlanmış rezidüsünün sıcaklığa göre değişimi .....	63
<b>Şekil 5.10:</b> $\overline{1004}$ sıvı kristalinin $\Delta n_{exp} - \Delta n_{fit}$ olarak tanımlanmış rezidüsünün sıcaklığa göre değişimi .....	64
<b>Şekil 5.11:</b> 8CB malzemesi için ORIGIN programında $Q(T) - Q_b(T)$ fonksiyonunun sıcaklıkla ( $T$ ) değişimi (0.005 K/min) .....	66
<b>Şekil 5.12:</b> 8CB malzemesi için fit sonucu kritik üstel $z = 0.305$ (0.005 K/min).	67
<b>Şekil 5.13:</b> 8CB malzemesi için ORIGIN programında $Q(T) - Q_b(T)$ fonksiyonunun sıcaklıkla ( $T$ ) değişimi (0.002 K/min) .....	68
<b>Şekil 5.14:</b> 8CB malzemesi için fit sonucu kritik üstel $z = 0.302$ (0.002 K/min hassasiyetli) .....	68
<b>Şekil 5.15:</b> $\overline{1004}$ malzemesi için ORIGIN programında $Q(T) - Q_b(T)$ fonksiyonunun sıcaklıkla ( $T$ ) değişimi .....	69
<b>Şekil 5.16:</b> $\overline{1004}$ malzemesi için fit sonucu kritik üstel $z = 0.23$ .....	70

## SEMBOL LİSTESİ

$\hat{n}$	: Direktör
$\theta$	: Eğim açısı ve sapma açısı
$d$	: Tabakalar arası uzaklık, uzay boyutu ve örnek kalınlığı
$F_x$	: Kuvvetin x bileşeni
$v_x$	: Hızın x bileşeni
$x, y, z$	: Koordinat eksenleri
$\hat{z}$	: Tabaka normali
$\beta$	: $1/kT$ ve efektif kritik üstel
$T$	: Sıcaklık
$k$	: Boltzmann sabiti
$Z(T, H)$	: Bölüşüm fonksiyonu
$F(T, H)$	: Serbest Enerji
$E_r$	: Her bir durumun enerjisi
$H$	: Dış manyetik alan ve Entalpi
$U$	: İç enerji
$S$	: Entropi
$M$	: Mıknatıslanma
$P$	: Basınç
$V$	: Hacim
$\tilde{U}$	: Uygulanan manyetik alandaki depolanan enerji
$C_H$	: Sabit dış manyetik alanda özgül ısı kapasitesi
$C_M$	: Sabit mıknatıslanma altında özgül ısı kapasitesi
$C_V$	: Sabit hacim altında özgül ısı kapasitesi
$C_P$	: Sabit basınç altında özgül ısı kapasitesi
$\chi_T$	: Sabit sıcaklıkta duygunculuk
$\kappa_T$	: Sabit sıcaklıkta sıkıştırılabilirlik
$T_c$	: Kritik sıcaklık
$P_c$	: Kritik basınç
$\rho$	: Yoğunluk
$\rho_c$	: Kritik yoğunluk
$t$	: İndirgenmiş sıcaklık
$M_{max}$	: Maksimum mıknatıslanma
$P_1(\cos\theta)$	: 1. Legendre Polinomu
$P_2(\cos\theta)$	: 2. Legendre Polinomu
$\psi, S$	: Düzen parametreleri
$\rho(z)$	: Yoğunluk dalgası
$\rho_0$	: Nematik fazın yoğunluğu
$\rho_1$	: Yoğunluk dalgasının birinci harmoniği
$q_s$	: Smektik dalga vektörü
$\alpha$	: Keyfi faz sabiti ve efektif kritik üstel
$\phi$	: Azimut açısı, düzen parametresi ve bağıl faz farkı
$\eta, \nu, \gamma, \delta$	: Efektif kritik üsteller
$\lambda$	: Genel kritik üstel ve dalga boyu

$\xi$	: Korelasyon uzunluğu
$G(\vec{r})$	: Korelasyon fonksiyonu
$\rho_l$	: Sıvı fazın yoğunluğu
$\rho_g$	: Gaz fazın yoğunluğu
$\rho_0$	: Nematik fazın yoğunluğu
$n$	: Konsantrasyon ve düzen parametresinin boyutu
$n_c$	: Kritik konsantrasyon
$K_c$	: Boyutsuz değiştokuş etkileşme sabitinin kritik noktadaki değeri
$J$	: Ising modelinde değiştokuş etkileşme sabiti
$G$	: Gibbs serbest enerjisi
$T_{NI}$	: Nematik – İzotropik faz geçiş sıcaklığı
$F_0$	: Landau Serbest enerjisi içerisinde nematik fazın serbest enerjisi
$T_c$	: Kritik Sıcaklık
$A, B, C, a, c, h$	: Landau serbest enerjisi içerisindeki sabitler
$\beta, \gamma, j, k, u_0$	: 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
$H_I$	: Entalpinin izotropik fazdaki değeri
$H_N$	: Entalpinin nematik fazdaki değeri
$\varphi, \delta$	: Faz farkı
$u(\vec{r})$	: Denge durumuna göre tabakanın yer değiştirmesi
$R_M$	: Mc Millan oranı
$T_{NA}$	: Nematik – Smektik A faz geçiş sıcaklığı
$F_N$	: Landau serbest enerjisi
$T_k, T_1$	: Efektif geçiş sıcaklıkları
$\delta S$	: Nematik düzendeki değişim
$C_{p,0}$	: $t > 0$ için ısı kapasitesi
$\Delta n$	: Optik çiftkırıcılık
$n_{\parallel}$	: Direktöre paralel kırma indisi
$n_{\perp}$	: Direktöre dik kırma indisi
$E$	: Elektrik alan
$\omega$	: Açısal frekans
$I$	: Işık şiddeti
$I_0$	: Başlangıçtaki işık şiddeti
$R$	: Direnç
$K_V$	: VCM modeline göre efektif düzen parametresi
$\Delta \alpha$	: Kutuplanabilirlikteki anizotropluk
$\langle \alpha \rangle$	: Ortalama kutuplanabilirlik
$n_e, n_0$	: Olağan dışı ve olağan kırma indisleri
$S^{**}$	: Düzen parametresinin $T^{**}$ 'daki değeri
$C_1, C_2$	: Nematik – İzotropik faz geçişi fit fonksiyonu parametreleri
$\chi_{r^2}$	: Hata fonksiyonu
$\Delta n_{exp}$	: Deneysel çiftkırıcılık verileri
$\Delta n_{fit}$	: Fit sonucu elde edilen çiftkırıcılık verileri
$A^+, A^-, B$	: Nematik – Smektik A faz geçişi fit fonksiyonu parametreleri
$Q, Q_b$	: $\Delta n(T)$ eğrisinde kiriş eğimi

## POLAR VE POLAR OLMAYAN SMEKTOJEN SIVI KRİSTALLERİN YÜKSEK ÇÖZÜNÜRLÜKLÜ ÇİFTKIRICILIK ÖLÇÜMLERİ

### ÖZET

Sıvı kristaller büyük, anizotropik organik moleküller olup ısıtıldıkça basamaklar halinde erirler. Yani katı kristal ve izotropik sıvı faz arasında hem katı hem de sıvı fazın özelliklerini gösteren, termodinamik açıdan kararlı ara fazlar (sıvı kristal fazlar, mezofazlar) oluşur. Sıvı kristal fazlar arasında her bir faz geçişi en azından bir tane ekstra düzen derecesine karşılık gelmektedir. Mezofazlar izotropik sıvı halden daha düzenli, katı kristal halden ise daha az düzenlidir. En yaygın olarak gözlenen sıvı kristal fazlar yönelimsel düzenli *nematik* (N) ve tabakalı *smektik A* (Sm A) fazdır. Smektik A fazında, nematik fazın yönelimsel düzenine ek olarak moleküller tabakalar oluşturacak şekilde düzenlenirler. Bu nedenle konumsal bir düzen söz konusudur. Smektik A (Sm A) fazında tabakaların kalınlığı yaklaşık olarak moleküllerin uzunluğuna eşittir. Moleküllerin kütle merkezleri bir tabakada yerleşir. Tabaka içinde uzun erimli konumsal düzen olmayıp, tabakalara dik yönde sanki uzun erimli düzen söz konusudur.

Nematik fazdaki yönelimsel düzen yüzünden bir nematik sıvı kristal optiksel olarak tek eksenli bir kristal gibi davranır ve fiziksel özelliklerde anizotropiklik gözlenir. İlk kez de Gennes tarafından ifade edildiği gibi herhangi bir anizotropik fiziksel büyüklük nematik fazdaki yönelimsel düzenin bir ölçüsü olarak kullanılabilir. Düzen parametresinin boyutu faz geçişinin ait olduğu evrensellik sınıfının belirlenmesinde anahtar rol oynar. Ayrıca faz geçiş bölgesinde bu parametrenin davranışı faz geçişinin türünü yani birinci tür mü yoksa ikinci tür mü olduğunu belirler.

Nematik-izotropik (N-I) faz geçişini inceleyebilmek için nematik düzen parametresi  $S(T)$  ile orantılı olan anizotropik davranış gösteren bir fiziksel büyüklük belirlenmelidir. Literatürde tek eksenli sıvı kristallerde düzen parametresi  $S(T)$ ' nin sıcaklıkla değişimini inceleyen bir çok çalışma bulmak mümkündür. Söz konusu çalışmalar, dielektrik sabitindeki, manyetik duygunculuktaki ve ısıl iletkenlikteki anizotropiklik ölçümlerine dayanmaktadır. Öte yandan en çok başvurulan yöntem optik anizotropi (çiftkırıcılık) ölçümleridir. Bu tez çalışmasında polar oktilsiyanobifenil (8CB) ile polar olmayan 4-butiloksifenil-4'-desiloksibenzoat  $\overline{1004}$  sıvı kristal bileşiklerin yüksek çözünürlüklü optik anizotropi ölçümlerinden, N-I faz geçişi civarında, düzen parametresi  $S(T)$ ' nin asimptotik davranışını belirleyen kritik üstel  $\beta$  belirlenmiştir. Bu çalışmalarda kullanılan veri analizi yöntemi hem  $T = 0 K$ ' de mükemmel nematik düzeni veren  $S(T = 0) = 1$  ölçeklenme koşulu hem de N-I faz geçişinin zayıfça birinci tür karakteriyle uyumlu olup kritik üstelin değeri  $\beta = 0.25$  olarak bulunmuştur. Kritik üstel için bulunan bu değer (0.25) literatürde öngörülen trikritik değer ile uyum içindedir.

Öte yandan literatürde N-Sm A faz geçişi civarında yüksek çözünürlüklü optik anizotropi ölçümleri oldukça sınırlıdır. Literatürde oktiloksisyanobifenil (8OCB) sıvı kristalinde çiftkırıcılık ölçümleriyle N-Sm A faz geçişi civarında yönelimsel düzen parametresinin davranışı incelenmiştir. Bu çalışmada, çiftkırıcılıkta süreksizlik

gözlenmediğinden N-Sm A faz geçişinin ikinci tür olduğuna işaret edilmiştir. Faz geçişi civarında çiftkırıcılıktaki geçiş-öncesi dalgalanmaları da dikkate alacak moleküler ortalama alan ve olgusal kuramların geliştirilmesi gerektiği öngörülmüştür. Bunun yanısıra, literatürde, polar olmayan  $p, \bar{p}$ -dialkilazoksibenzen ( $nAB$ ) homolog serilerinin ( $n = 7,8$ ) ikili karışımlarında, N-Sm A faz geçişi civarında çiftkırıcılık ölçümleri yapılmıştır. Bu çalışmada çiftkırıcılık, nematik düzen parametresiyle smektik düzen parametresi arasındaki çiftlenimi ortaya çıkarmak için kullanılmış ve karışımdaki  $8AB$ 'nin mol kesri 0.5 olduğunda bu çiftlenim yüzünden trikritik N-Sm A faz geçişi gözlenmiştir. Yine bu çalışmada N-Sm A geçişi civarında nematik düzen parametresinin kritik davranışını belirleyen  $x$  kritik üsteli belirlenmiştir. Daha düşük mol kesirlerinde ikinci tür geçişler için  $x$  üstelinin azalan  $8AB$  konsantrasyonuyla, trikritik mol kesri 0.464 yakınında  $x = 0.51$  değerinden itibaren artarak saf  $7AB$  bileşiğinde  $x = 0.64$  değerine ulaştığı gözlenmiştir. Ancak kalorimetrik ölçümler olmadığından,  $\alpha$  özgül ısı sığası kritik üsteli olmak üzere  $x = 1 - \alpha$  kuramsal bağıntısını test etmek mümkün olmamıştır. Öte yandan bu tez çalışmasında  $\bar{1004}$  ve  $8CB$  sıvı kristalinde, N-Sm A faz geçişi yakınında, nematik düzen parametresinin sıcaklık türevinin kritik üstelinin  $\alpha$  kritik üsteliyle deneysel çözünürlük sınırları içinde eşit olduğu yani  $x = 1 - \alpha$  bağıntısının geçerli olduğu gösterilmiştir.

N-Sm A faz geçişi sıvı kristal fiziğinde en aktif araştırma alanlarından biri olup, faz geçişinin derecesi ve evrensellik sınıfının belirlenmesi için birçok çalışma yapılmaktadır. Sm A fazı iki bileşenli kompleks düzen parametresiyle tanımlandığından söz konusu faz geçişinin 3-boyutlu XY evrensellik sınıfına girmesi beklenir. Oysa şimdiye kadar yapılan deneylerde evrensel olmayan bir kritik davranış görülmüştür. Ayrıca nematik ve Sm A düzen parametreleri arasındaki çiftlenimin faz geçişinin türünü değiştirdiği literatürde gösterilmiştir. Zayıf çiftlenim (geniş nematik faz bölgesi) ikinci tür faz geçişine sebep olurken kuvvetli çiftlenim (dar nematik faz bölgesi) birinci tür faz geçişi verir. Ayrıca Sm A düzen parametresiyle nematik direktör dalgalanmaları arasındaki çiftlenimin ikinci tür geçişi (zayıfça) birinci türe çevirebileceği yine literatürde gösterilmiştir. Bu amaçla incelenen oktilsiyanobifenil ( $8CB$ ) bileşiğinde adyabatik taramalı kalorimetri (ASC) deneylerinden N-Sm A faz geçişi için gizli ısının üst limiti  $1.4 J/kg$  olarak ölçülmüş ve geçişin ikinci tür olduğu gözlenmiştir. Bununla birlikte ( $8CB$ ) bileşiği üzerinde yapılan optik araştırmalarda, N-Sm A faz geçişinde, iki fazın birarada olduğu çok küçük bir bölge ve Sm A düzen parametresinde çok küçük bir süreksizlik gözlenmiştir.  $8CB$ 'nin N-Sm A faz geçişinde yukarıda bahsedilen çiftlenim yüzünden indüklenen bir gizli ısı mevcutsa bunun değeri ASC yönteminin vereceği üst limit değerinden de küçük olmalıdır. Yakın geçmişte literatürdeki bilgilere göre  $8CB$  bileşiğinde N-Sm A faz geçişi civarında çiftkırıcılık ölçümlerinden hareketle, faz geçişinin birinci tür olduğu ve geçişin ancak elektrik alan altında ikinci türe dönüştüğü rapor edilmiştir. Ancak söz konusu çalışmada çiftkırıcılık ölçümleri N-Sm A faz geçişi civarında yüksek çözünürlükte yapılmadığından geçişin birinci dereceden olduğunu iddia etmek güçtür.

Bu tez çalışmasında polar  $8CB$  ve polar olmayan  $\bar{1004}$  sıvı kristal bileşiklerinde izotropik, nematik ve smektik A fazlarında çiftkırıcılığın sıcaklıkla değişimi için yüksek çözünürlüklü yeni deneysel veriler verilmektedir. Yukarıda bahsedilen tüm çalışmalar göz önüne alındığında bu çalışmanın esas olarak iki amacı vardır; birincisi  $8CB$  ve  $\bar{1004}$  sıvı kristalinde özellikle N-Sm A geçişi yakınında yüksek

özünrlüklü çiftkırıcılık ölçümleriyle geçişin türünü belirlemek, ikincisi eğer geçiş ikinci tür ise, literatürde yüksek özünrlüklü deneylerden bulunan  $\alpha$  kritik üstelinin değerini kullanarak  $x = 1 - \alpha$  ölçeklenme bağıntısının geçerliliğini kontrol etmektir.





# HIGH RESOLUTION BIREFRINGENCE MEASUREMENTS OF POLAR AND NON-POLAR SMECTOGEN LIQUID CRYSTALS

## SUMMARY

Liquid crystals (LCs) constitute a state of matter which have properties between those of a crystalline solid and an isotropic liquid. Many liquid crystalline compounds exhibit one or more distinct mesophases between the crystalline solid and the isotropic liquid. These mesophases are classified on the basis of molecular order. Most common mesophases are orientationally ordered nematic (N) phase and the layered smectic (Sm) phases. Without any long-range positional order, the nematic phase is characterized by long-range orientational order where the molecules tend to align along a preferred direction so-called director. In smectic phases, in addition to long-range orientational order, partial positional order is present as well. In the smectic A (SmA) phase, one dimensional layering structure, normal to the layers parallel to the director, occurs.

A nematic liquid crystal, due to its orientational order, behaves like an optically uniaxial crystal and its physical properties exhibit anisotropy. As pointed out by de Gennes, any anisotropic physical quantity can be a measure of orientational ordering in the nematic phase. Among these quantities, the optical birefringence is a crucial parameter with respect to practical applications of liquid crystals, since in each type of nematic display an optimum birefringence value is required to obtain a maximum optical contrast. On the other hand, the birefringence is of large importance since it is directly proportional to the orientational order parameter of the N phase. Furthermore, worthwhile noting that the knowledge of the temperature dependence of the orientational order parameter is essential for testing any model of liquid crystalline behaviour.

It is well known that interference methods are often used to measure the optical birefringence. Up to date, the wedge method, light transmission method for plane-parallel liquid crystal cells, conoscopic method have been frequently used. More recently, a modulated polarization technique for birefringence measurements has been reported. Besides it should be noted that birefringence measurements have concentrated almost solely on homologous series of nCB and nOCB liquid crystalline compounds and their mixtures. nCB and nOCB compounds are known to have the strongly polar cyano end group. Thus the partial bilayer SmA phase, SmA<sub>d</sub>, forms due to an anti-parallel orientation between neighboring polar molecules such that the aromatic cores overlap. Nevertheless, in literature one can find numerous studies on the critical behavior of orientational (nematic) order parameter  $S(T)$  obtained from refractive index or birefringence measurements directly. Worthwhile recalling is the fact that the above mentioned studies on the critical behavior of order parameter,  $S(T)$  have been mostly focused on the nematic-isotropic (N-I) transition. Additionally, in the literature, the analysis of the order parameter  $S(T)$  has been performed via the Haller approximation which is known to be inconsistent with the weakly first-order character of the nematic-isotropic (N-I) transition. In fact the

critical exponents,  $\beta$  of the order parameter  $S(T)$  found by this approximation have values in between 0.14 and 0.2 that do not match any of the predicted theoretical values. Most recently, it has been shown that Haller approximation is not acceptable in the analysis of order parameter  $S(T)$  since it leads systematically lower values for  $\beta$ , namely  $\beta \leq 0.20$  than those extracted from refractive index, dielectric constant anisotropy, and anisotropy in thermal conductivity data. Another issue is that not only the temperature resolution but also resolutions in refractive index / birefringence measurements are not sufficient enough to extract limiting behavior of the exponent  $\beta$  since refractive index and birefringence measurements are based on the visual inspection by means of Abbe refractometer and wedge method for the former and Newton's rings technique for the latter. Thus, it should be emphasized that high-resolution (both in temperature and birefringence) measurements are essential in order to extract the critical behavior near the phase transition region. The nematic-smectic A (N-SmA) transition in liquid crystals has been extensively studied until now, but it still remains one of the most intriguing problems in the statistical mechanics of condensed matter. Although one can find several refractive index or optical birefringence studies covering the N and SmA phases in literature, quite surprisingly, the number of high-resolution (both in temperature and birefringence) optical studies is quite limited especially in the vicinity of the N-SmA transition.

In this study, we employed high-resolution (both in temperature and birefringence) optical birefringence measurements to reveal the critical behavior of  $\overline{1004}$  and  $8CB$  compounds. We performed the optical measurements via rotating analyzer method. In this method, light from a He-Ne laser (JDS Uniphase) at wavelength  $\lambda = 633 \text{ nm}$  passes successively through a polarizer (Thorlabs Inc.), the sample, a quarter-wave plate (Thorlabs Inc.) and a rotating polaroid with angular frequency  $\omega$  before reaching a photodiode (Thorlabs Inc.). The polarizer and the quarter-wave plate are both oriented at an angle of  $45^\circ$  to the optical axis of the planar-oriented sample. Notice that, the phase of the AC signal at the photodiode is directly proportional to the birefringence of the sample. A reference beam from another laser module passes through the rotating polaroid onto another photodiode. Thus two signals are modulated with an angular frequency  $2\omega$ . Note that the light transmitted by the sample is elliptically polarised with an ellipticity expressed as a phase retardation of  $\delta$ , given by  $\delta = (2\pi d/\lambda)\Delta n$ . Here  $d$  refers the sample thickness. Passing through the quarter-wave plate, the elliptically polarised light is converted to the plane polarised light rotated through half the ellipticity angle. This angle is very accurately determined via the rotating polaroid and thus the phase angle of the rotated light is measured relative to the reference beam. The phase measurements were made with an accuracy of  $10^{-4} \text{ rad}$ , with the help of lock-in detection (Stanford Research, SR830). In our set-up, a sensitivity in  $\delta$  of  $10^{-3} \text{ rad}$  was achieved, thus the sensitivity in  $\Delta n$  of  $10^{-6}$  was obtained for a  $20 \mu\text{m}$  thick sample. The temperature was measured and controlled by an RTD sensor (Omega Eng. Corp.) and a LakeShore Model 331 temperature controller with a resolution of  $0.001 \text{ K}$ , respectively. Worth recalling is that the rotating analyzer set-up is fully computer-controlled via LABVIEW (National Instruments) software. The resulting arbitrariness in  $\Delta n$  was removed by using the samples with various thickness, namely  $18 \mu\text{m}$  and  $20 \mu\text{m}$ .

It is well known that for accurate measurements of  $S$  and other relevant optical parameters the LC samples need to be well aligned.  $\overline{1004}$  and  $8CB$  samples were introduced by capillary filling in the isotropic phase into LC cells with thicknesses

18  $\mu\text{m}$  and 20  $\mu\text{m}$  separately, and then were prepared to produce planar orientation of LC molecules. The LC cells were purchased from Instec Inc. The exact thickness of empty cell was checked both interferometrically (Jasco V-530 UV/VIS spectrophotometer) and via SEM. Additionally, the microscopy observations were carried out with an Olympus BHSP polarising microscope equipped with a home made hot stage and with a EMKO ESM 9320 digital PID temperature controller in order to identify the structure of the mesophases, to confirm the phase transition temperatures and to check the planar alignment of the LC cells as well. The optical birefringence measurements were performed on both cooling and heating runs and reproducible results were obtained.

In order to reveal critical behavior of the nematic order parameter  $S(T)$  near the N-I transition the experimental  $\Delta n$  vs  $T$  data have been fitted to a 4-parameter fit function. For the fitting procedure, we have used a non-linear multi-parameter fitting program using a subroutine of Matlab<sup>TM</sup>, based on the conjugated gradient method. The stability of the fit results was tested by double range shrinking technique in which the points situated at both ends of the data set were gradually discarded and the data refitted. At the high temperature side some data points had to be eliminated due to the fact that they were very close to the transition temperature  $T_{NI}$  and probably in the coexistence region. Additionally, since both 8CB and  $\overline{1004}$  LCs exhibit the N-SmA transition at  $T_{NA} = 306.65\text{ K}$  and  $T_{NA} = 349.42\text{ K}$  respectively, the influence of the pretransitional behavior of the SmA phase was detected in the nematic phase. We observed that the pretransitional behavior continues to 4.1 K above the N-SmA transition temperature. Thus the range shrinking procedure at low temperature side of the nematic phase indicated that only 5.9 K-data range was available for the fitting procedure in the N phase. Due to high resolution we had enough data points to get reasonable fit results. Based on refractive index data, Chirtoc *et al.* reported a similar pretransitional behavior of the SmA phase for polar LC 8CB continuing up to 4 K above  $T_{NA}$ .

In the present work, the critical exponent  $\beta$  which determines the tricritical behavior of order parameter  $S(T)$  are obtained 0.246 and 0.251 for 8CB and  $\overline{1004}$  respectively. It can be concluded that within the limit of experimental uncertainties, the critical exponent of the nematic order parameter is in accordance with the value given by the tricritical hypothesis (TCH) with  $\beta = 0.25$  and excludes higher theoretical values. According to the conjectures by Keyes, two competing nematic order parameters, namely the uniaxial and biaxial order parameters, are expected to exhibit diverging fluctuations near the N-I transition even though the biaxial order parameter is zero in the nematic phase. Very recently, Simoes and Simeao studied the profile of the nematic order parameter derived from rescaled experimental data points by magnetic susceptibility anisotropy and dielectric anisotropy measurements. All investigated compounds present the N-I and the nematic-crystalline phase transitions, without any other liquid crystalline phase. They rescaled the data by defining the nematic temperature  $t = (T - T_{NC}) / (T_{NI} - T_{NC})$  where  $T_{NC}$  is the nematic-crystalline transition temperature. Henceforth they showed that all experimental data coalesce along a common line which extends from the N-I transition region to the nematic-crystalline transition region. They have found  $\beta = 0.21 \pm 0.02$  which is quite close to TCH value. Thereafter Simoes *et al.*, by using experimental refractive index and thermal conductivity anisotropy data, have investigated the behavior of the nematic order parameter in the entire nematic range

for the LC samples *exhibiting only isotropic liquid, nematic and crystalline phase sequence*. They improved a recursive process that makes an independent and local calculation of the order parameter exponent  $\beta$  in the entire range of the N phase. They concluded that along the entire N range  $\beta = 0.25$  which is value given by TCH.

However it should be pointed out that the data used by Simoes *et al* . were belonged to LC compounds having *only nematic phase* without any other liquid crystalline phase. On the other hand LCs compounds like 8CB and  $\overline{1004}$  exhibit pretransitional smectic behavior which continues up to 4 K above the N-SmA transition. It will be intriguing to investigate whether similar homogenous global behavior of the nematic order parameter  $S(T)$  would be seen for LC compounds exhibiting pretransitional smectic behavior and there would be universal pretransitional temperature range above  $T_{NA}$ . Noteworthy recalling that in order to decipher these behavior various high-resolution experimental data e.g. optical birefringence, dielectric anisotropy, thermal conductivity anisotropy, are needed. We think that at least the present work is the begining of high-resolution optical measurements to decipher the puzzle. As stated previously, the study of the critical behavior at the N-SmA transition is an active area of research. Most theoretical studies predict that this transition should belong to 3-dimensional (3D) XY universality class. However the experimental results up to date have not established a clear case of 3D XY universality. Owing to the coupling between the nematic and smectic A order parameters, strongly influenced by the width of the nematic range, a crossover behavior from second order transition up to a tricritical point (TCP), beyond which the N-SmA transition is of first order, has been observed . For wide nematic range (weak coupling) the N-SmA transition is of second order. When the nematic range is narrow (strong coupling) the transition is of first order. The McMillan ratio  $R_M = T_{NA}/T_{NI}$  accounts for the coupling. Although the ratio  $R_M$  determines the width of the nematic range, its value is not universal for different systems. Additionally the ratio  $R_M$  has been empirically used to locate the N-SmA TCP. Tricritical points have been characterized by the ratio of 0.942 to 0.995, and systems with smaller ratios usually exhibit second-order N-SmA transitions. In this work, we focus on the coupling between the nematic and smectic A order parameters near the N-SmA transition are based on the optical birefringence data.

Worthwhile pointing here out that the coupling, if exists, manifests itself by an enhancement in the nematic order parameter  $S$ , thus in  $\Delta n$  vs  $T$  data.  $\Delta n$  and  $S$  are proportional to each other in the nematic and smectic A phases through quantities such as density and the mean refractive index, which are known to be insensitive to temperature. Thus our high resolution  $\Delta n$  vs  $T$  data perfectly reflect the effect on the order parameter  $S$  by the buildup of smectic A ordering near the N-SmA transition. As one can infer from the fact that no thermal hysteresis was observed within the experimental resolution, the N-SmA transition of both  $\overline{1004}$  and 8CB LCs appear continous. Although possible to try numerical differentiation of  $\Delta n(T)$  data, it occurred that  $-d(\Delta n)/dT$  calculated successively from the pairs of neighboring data points are too scattered, especially when the points are measured at rather small temperature steps, namely 2 – 5 mK. Instead it is admissible to introduce a new quotient such that  $Q(T) = -[\Delta n(T) - \Delta n(T_{NA})]/(T - T_{NA})$ . One can easily show that if the  $-d(\Delta n)/dT$  vs  $T$  data follows a power-law behavior with the critical exponent  $z$ , then the limiting behavior of the quotient  $Q(T)$  follows a power law with

the same critical exponent and the background term but different critical amplitude. A point that may be emphasized here is that the quotient  $Q(T)$  is similar to the quantity  $C(T) = [H(T) - H_c]/(T - T_c)$ , with  $H(T)$  the enthalpy obtained as a function of temperature  $T$  by adiabatic scanning calorimetry. Likewise,  $C(T)$ , which is in fact the slope of the chord connecting  $H(T)$  at  $T$  with  $H_c$  at  $T_c$ , has a power-law behavior with the same critical exponent  $\alpha$  as the specific heat capacity  $C_p = dH/dT$ . It should be underlined here that since the quotient  $Q(T)$  has a regular background contribution resulting from the temperature dependence of  $\Delta n_{fit}$ , it is possible to eliminate of this effect by defining so-called background quotient  $Q_b(T) = -[\Delta n_{fit}(T) - \Delta n_{fit}(T_{NA})]/(T - T_{NA})$ . In this manner the anomaly in the quotient  $\Delta Q(T) = Q(T) - Q_b(T)$  can be observed more clearly. Notice that  $\Delta Q(T)$  exhibits critical behavior near the N-Sm A transition. As discussed previously, in our opinion that the critical exponent  $z$  describing the behavior of  $\Delta Q$  vs  $T$  data near  $T_{NA}$  should be the same as the critical exponent of the specific heat capacity and the volume thermal expansion coefficient, namely  $\alpha$ . Hence, one can expect  $z = \alpha = 1 - x$ . At this stage we would like to stress that the relationship between the critical exponents  $x$  and  $\alpha$  can be deduced via Lorenz-Lorentz relation between the refractive index and the density. When in going from the nematic phase to the smectic A phase, the increase in  $\Delta n(T)$  and  $S(T)$  is accompanied by an increase in the density. That is the increase in the order parameter  $S(T)$  is associated with a better packing of the molecules, due to induced smectic layering, and an associated density effect. Thus, on the basis of the generalized Pippard relations, the temperature behavior of the density and the volume thermal expansion coefficient has the same power law divergence near a second order phase transition as that of the specific heat capacity. As a first attempt to quantify the critical behavior of  $\Delta Q(T)$  associated with the N-Sm A transition the fitting equation  $\Delta Q = A_{\pm}|t|^{-z} + B$  has been applied. The critical amplitudes  $A_+$  and  $A_-$  above and below  $T_{NA}$  and a background term  $B$  as well. Here  $t = (T - T_{NA})/T_{NA}$  is the reduced temperature. Notice that while fitting  $\Delta Q$  vs  $T$  we have imposed the equality of the critical exponent below and above  $T_{NA}$ , and also, we fixed  $T_{NA}$  at 349.37 K and 306.65 K for  $\overline{1004}$  and 8CB respectively. From  $\chi^2$  error function profiles of simultaneous fits of  $\Delta Q(T)$  above and below  $T_{NA}$  with three free parameters,  $A_+$ ,  $A_-$ ,  $B$ , we observed that, the minimum of the profile is in good agreement with the value determined from the 4-parameter simultaneous fits. In the past adiabatic scanning calorimetry (ASC) measurements on both  $\overline{1004}$  and 8CB LC compounds were performed. It is well known that ASC yields temperature dependence of both heat capacity and enthalpy. It can easily distinguish between the first and second order transitions and reveals subtle features of heat capacity. Based on ASC data, the N-Sm A transition of  $\overline{1004}$  and 8CB LCs is of second order within the experimental resolution and the values of the effective specific heat capacity critical exponent were found to be 0.23 for  $\overline{1004}$  and 0.304 for 8CB respectively. Notice that there is an excellent agreement between the  $z$  value extracted from optical  $\Delta Q(T)$  data and the  $\alpha$  value from calorimetric data. Thus, it should be stressed that the temperature derivative of the nematic order parameter  $S(T)$  curve below and above  $T_{NA}$  has the same power law divergence as the specific heat capacity.



## 1. GİRİŞ

Sıvı kristaller büyük, anizotropik organik moleküller olup ısıtıldıkça basamaklar halinde erirler. Yani katı kristal ve izotropik sıvı faz arasında hem katı hem de sıvı fazın özelliklerini gösteren, termodinamik açıdan kararlı ara fazlar (sıvı kristal fazlar, mezofazlar) oluşur. Sıvı kristal fazlar arasında her bir faz geçişi en azından bir tane ekstra düzen derecesine karşılık gelmektedir [1]. Mezofazlar izotropik sıvı halden daha düzenli, katı kristal halden ise daha az düzenlidir. En yaygın olarak gözlenen sıvı kristal fazlar yönelimsel düzenli nematik (N) ve tabakalı smektik A (Sm A) fazdır. Smektik A fazında, nematik fazın yönelimsel düzenine ek olarak moleküller tabakalar oluşturacak şekilde düzenlenirler. Bu nedenle konumsal bir düzen sözkonusudur. Smektik A (Sm A) fazında tabakaların kalınlığı yaklaşık olarak moleküllerin uzunluğuna eşittir. Moleküllerin kütle merkezleri bir tabakada yerleşir. Tabaka içinde uzun erimli konumsal düzen olmayıp, tabakalara dik yönde sanki uzun erimli düzen söz konusudur [1,2].

Nematik fazdaki yönelimsel düzen yüzünden bir nematik sıvı kristal optiksel olarak tek eksenli bir kristal gibi davranır ve fiziksel özelliklerde anizotropluk gözlenir [1,3]. İlk kez de Gennes tarafından ifade edildiği gibi herhangi bir anizotropik fiziksel büyüklük nematik fazdaki yönelimsel düzenin bir ölçüsü olarak kullanılabilir [1]. Düzen parametresinin boyutu faz geçişinin ait olduğu evrensellik sınıfının belirlenmesinde anahtar rol oynar. Ayrıca faz geçiş bölgesinde bu parametrenin davranışı faz geçişinin türünü yani birinci tür mü yoksa ikinci tür mü olduğunu belirler.

Nematik-İzotropik (N-I) faz geçişini inceleyebilmek için nematik düzen parametresi  $S(T)$  ile orantılı olan anizotropik davranış gösteren bir fiziksel büyüklük belirlenmelidir. Literatürde tek eksenli sıvı kristallerde düzen parametresi  $S(T)$ ' nin sıcaklıkla değişimini inceleyen bir çok çalışma bulmak mümkündür. En çok başvurulan yöntem optik anizotropi (çiftkırıcılık) ölçümleridir.

Öte yandan literatürde N-Sm A faz geçişi civarında yüksek çözünürlüklü optik anizotropi ölçümleri oldukça sınırlıdır. N-Sm A faz geçişi sıvı kristal fiziğinde en aktif araştırma alanlarından biri olup, faz geçişinin derecesi ve evrensellik sınıfının belirlenmesi için birçok çalışma yapılmaktadır. Sm A fazı iki bileşenli kompleks düzen parametresiyle tanımlandığından söz konusu faz geçişinin 3-boyutlu XY evrensellik sınıfına girmesi beklenir [1, 2]. Oysa şimdiye kadar yapılan deneylerde evrensel olmayan bir kritik davranış görülmüştür. Ayrıca nematik ve Sm A düzen parametreleri arasındaki çiftlenimin faz geçişinin türünü değiştirdiği de Gennes tarafından gösterilmiştir [1]. Zayıf çiftlenim (geniş nematik faz bölgesi) ikinci tür faz geçişine sebep olurken kuvvetli çiftlenim (dar nematik faz bölgesi) birinci tür faz geçişi verir. Ayrıca Sm A düzen parametresiyle nematik direktör dalgalanmaları arasındaki çiftlenimin ikinci tür geçişi (zayıfça) birinci türe çevirebileceği literatürde gösterilmiştir.

Bu tez çalışmasında, polar bir sıvı kristal olan oktilsiyanobifenil (8CB) ile polar olmayan butiloksifenildesiloksibenzoat ( $\overline{1004}$ ) malzemelerinin nematik ve smektik A fazlarında çiftkırıcılığı sıcaklığın fonksiyonu olarak yüksek çözünürlükle ölçülmüştür. Nematik-Smektik A faz geçiş sıcaklığından yeterince uzak bir sıcaklık bölgesinde, nematik fazda düzen parametresinin N-I geçişi civarındaki kritik davranışını betimleyen  $\beta$  üsteli 4-parametrelili fit işlemiyle elde edilmiştir. Hata fonksiyonu profillerinin minimumlarından bulunan  $\beta$  değerinin fit işleminden bulunanla uyumlu olduğu gözlenmiştir. Her iki malzeme için de kritik üstel ortalama olarak  $\beta = 0.247$  bulunmuştur. Elde edilen değer N-I faz geçişinin trikritik davranış gösterdiği hipoteziyle uyumludur. N-Sm A faz geçiş sıcaklığının yaklaşık  $4 K$  üstünde ve altında nematik ve smektik düzen parametrelerinin çiftleniminin işareti olan geçiş öncesi davranış gözlenmiştir. Ayrıca N-Sm A faz geçişi civarında çiftkırıcılığın sürekli olduğu ve literatürde iddia edildiği gibi nematik düzen parametresinin süreksiz davranış göstermediği belirlenmiştir. Buna göre 8CB ve  $\overline{1004}$  sıvı kristal malzemelerinde N-Sm A geçişi gerek bu çalışmadaki ölçümlerden gerekse daha önceden adyabatik taramalı kalorimetre (ASC) deneylerinden de elde edilen bilgiler ışığında süreklidir. Öte yandan N-Sm A geçişinin üzerinde ve altında çiftkırıcılık verilerinden hareketle, Nematik – Sm A faz geçişi civarında nematik düzen parametresinin sıcaklık türevinin bir kuvvet yasası tipinde ıraksak davranış sergilediği gözlenmiştir. Söz konusu ıraksak davranışı betimleyen kritik üstel 8CB



malzemesi için  $z = 0.304$ ,  $\overline{1004}$  malzemesi için  $z = 0.23$  olarak bulunmuştur.  $z$  kritik üsteli için bulunan bu değerler deneysel duyarlılık sınırları içinde özgül ısı sığası için ASC deneylerinden elde edilen  $\alpha$  kritik üsteline eşittir. Bu tez çalışması  $8CB$  ve  $\overline{1004}$  sıvı kristal bileşiklerinde gerek N-Sm A geçişi civarında çiftkırıcılığın sıcaklıkla değişiminin ölçüldüğü gerekse  $z$  ve  $\alpha$  üstellerinin eşit olduğunun gösterildiği ilk kapsamlı çalışmadır.

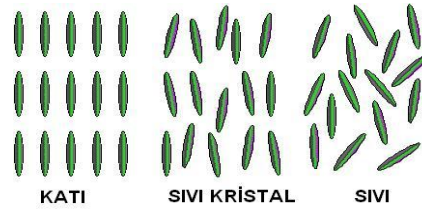


## 2. KURAMSAL BİLGİLER

### 2.1 Sıvı Kristaller Ve Sınıflandırılması

Yıllardır öğretilenin aksine; maddenin yalnızca üç fazda bulunmadığının bir kanıtı olan sıvı kristaller, özellikleri katı ile sıvı arasında kalan ve LCD ekranlar başta olmak üzere birçok kullanım alanları olan malzemelerdir. Sıvı kristaller, katı ile sıvı faz arasındadır ve katı fazdan sıvı faza kademeli olarak geçerler. Bu geçiş esnasında ortaya çıkan "ara fazlar" mekanik ve simetri yönünden katı veya sıvı faza tam anlamıyla benzemediklerinden *sıvı kristaller* adını alır.

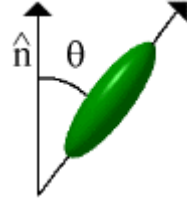
Maddenin bu yeni halinin daha iyi kavranması adına katı ve sıvı fazların arasındaki farkların hatırlanması gerekmektedir. Katı faz hem konumsal hem de yönelimsel düzene sahiptir. Yani moleküller, bir örgü üzerinde belirli noktalara yerleşirler ve moleküllerin eksenleri belirli bir doğrultu boyunca yönelir. Oysa sıvı fazdaki moleküller rastgele dağılırken, moleküllerin eksenleri de farklı doğrultularda yönelmektedir. Sıvı kristaller katı fazdan daha az düzenli, sıvı fazdan daha düzenli yapılardır. Katıdan sıvıya geçiş esnasında oluşan ara fazlar sıvı kristal faz veya mezofaz olarak adlandırılır. Sıvı kristal fazlarda moleküller, bir sıvının molekülleri gibi yayılırlarken bir yandan da bir doğrultu boyunca yönelimsel düzen gösterirler. Bazı durumlarda konumsal düzenlenme de görülür. Buna göre sıvı kristaller en az bir yönde sıvı gibi düzen gösterirler [1]. Şekil 2.1'de 3 farklı faza ait molekül dizilimi verilmiştir.



Şekil 2.1 : Üç farklı faza ait molekül dizilimi.

En basit sıvı kristal fazda, moleküller hareket halindeyken, moleküllerin bir eksenini tercihli bir doğrultu boyunca yönelme eğilimi gösterir. Bu tercihli doğrultuya “direktör” denir ve  $\hat{n}$  birim vektörüyle temsil edilir.

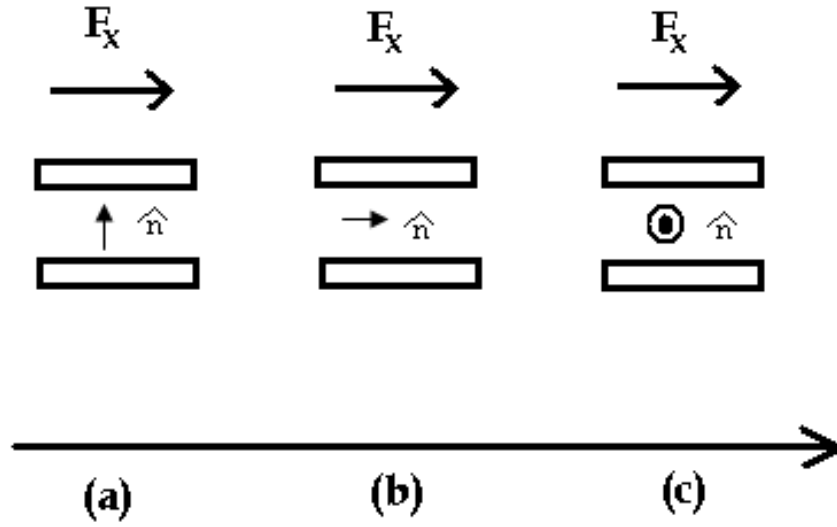
$\theta$  moleküllerin yönelimini gösteren eğim açısıdır. Bu sıvı kristal fazın şematik gösterimi ise Şekil 2.2’de verilmiştir.



**Şekil 2.2** : Sıvı kristal moleküllerde direktör  $\hat{n}$ .

Sıvı kristalleri sıvılardan ayıran özellik, moleküller arasındaki düzenin derecesiyle ilgilidir. Bu düzen derecesi sıvı kristallerde, sıvılara özgü olan izotropik hali bozar ve anizotropiyi ortaya çıkartır (Sıvı kristallerde bütün yönlerde eşdeğer durumlar bulunmaz). Katılar ise moleküllerinin latis örgüsünü doldurmasıyla veya kristal latisin kendisini oluşturmasıyla ilgili olarak izotropik veya anizotropik olabilirler. Örneğin, kübik simetriye sahip katılar izotropik iken diğer olası simetri durumlarında anizotropik özellikler gösterirler. Bu anizotropi durumu, kendini malzemenin elastik, elektrik, manyetik ve optik özellikleri olarak ortaya koyarken, sırasıyla elastisite modülü, dielektrik sabiti, manyetik duyunluk ve kırma indisi cinsinden belirlenen yönde ölçülebilmektedir.

Sıvı kristaller aynı zamanda akışkan olduklarından akışkan davranışlarıyla uyumlu olacak şekilde anizotropi gösterirler. Sıvı kristallerdeki anizotropi, iki düz plaka arasına yerleştirilmiş sıvı kristale ait viskozite ölçümü ile belli bir hızda plakalardan birinin hareket ettirilebilmesi için uygulanan kuvvetin ölçümüyle belirlenebilir. Şekil 2.3’de gösterilen plakalar  $xy$  düzleminde bulunmakta ve  $d$  uzaklığı ile birbirlerinden ayrılmaktadır. Alt plaka sabitlenmiş olup, üst plakaya uygulanan kuvvet  $x$  ekseninde  $F_x$  kuvveti olarak gösterilmektedir. Üst plakanın hızı da aynı zamanda  $x$  ekseninde olup  $v_x$  olarak verilir. Şekil 2.3’de farklı yönlerdeki sıvı kristal direktörlerine ait üç durum verilmiştir.



**Şekil 2.3:** Farklı sıvı kristal direktörleri için uygulanan kuvvetler [2].

Şekil 2.3’de verilen her bir direktör için farklı kuvvetlerin uygulanması gerektiği gözükmemekte ve bu durum anizotropiye işaret etmektedir [2]. Kısaca anizotropi, moleküllerin yönelimine bağlı olarak ölçülen özelliklerin farklı fazlarda farklı sonuçlar vermesidir. Sıvı kristaller için moleküler düzenler: yönelimsel düzen ve konumsal düzen olarak çeşitlilik gösterir. Yönelimsel düzen; uzun eksenli moleküllerin uzaysal yönelimlerinden kaynaklanır. Konumsal düzen ise, moleküllerin kütle merkezlerinin konumlarıyla ilintilidir.

Sıvı kristaller liyotropik ve termotropik sıvı kristaller olmak üzere iki ana gruba ayrılırlar. Liyotropik sıvı kristal molekülleri amfilik bileşikler olarak anılan bileşik ailesine mensuplardır. Molekül hidrofilik bir baş ve hidrofobik bir kuyruktan oluşur yani bir ucu suyu çekerken diğer ucu suyu iter. Liyotropik sıvı kristallerin özellikleri konsantrasyonla değişir. Liyotropik sıvı kristaller günlük hayatımızda pek çok yerde karşımıza çıkarlar. Örneğin, sabun ve deterjanlar su ile birleştiklerinde liyotropik sıvı kristalleri oluştururlar.

Termotropik sıvı kristaller (termotropolar) ise adından da anlaşıldığı üzere sıcaklık değişimi ile oluşurlar. Sıvı kristal yapısı gösteren anizotropik moleküller genellikle çubuk, ya da disk şeklindedirler. Termotropolar belirli bir sıcaklık aralığında kararlı olup, bu aralığın altında katı kristal, üstünde ise izotropik sıvıdır. Termotropik sıvı kristal molekülleri rijit ve çubuk biçimlidir.

Şekil 2.4’de termotropik sıvı kristal molekül yapısı gösterilmektedir.



**Şekil 2.4:** Termotropik sıvı kristal moleküllerinin şematik yapısı.

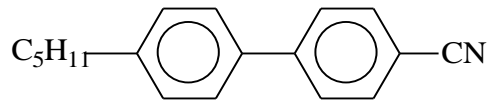
Burada n tekrar sayısıdır. Bazı kenar grup yapıları ise şunlardır:

1. alkil ( $C_nH_{2n+1}$ )
2. alkoksi ( $C_nH_{2n+1}O$ )
3. siyano ( $CN$ )
4. nitro

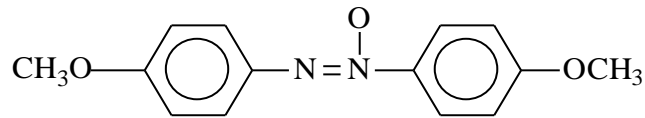
Bağlayıcı gruplar ise;

1. asetilen  $-C \equiv C-$
2. Ester  $-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-O$
3.  $-CH = N-$
4. Azoksi  $-N(O) = N-$

olabilir. Aşağıda birkaç termotropik sıvı kristalin yapısal formülleri örnek olarak verilmiştir.



**Şekil 2.5:** p-pentil-p'-siyanobifenil sıvı kristaline ait yapısal formül.



**Şekil 2.6:** p-azosianizol sıvı kristaline ait yapısal formül.

## 2.2 Termotropik Sıvı Kristaller

Termotrop sıvı kristaller moleküllerin dizilişine göre üç gruba ayrılırlar:

Nematikler, Kolesterikler ve Smektikler.

### 2.2.1. Nematik faz

Nematik Fazın özellikleri şu şekilde özetlenebilir (Bkz. (Şekil 2.7)).

- a) Çubuk şeklinde moleküllerden oluşur.
- b) Moleküllerin hepsinin paralel veya hemen hemen paralel bir yapı oluşturdukları sıvı kristal fazıdır.
- c) Moleküller üç eksende hareket yeteneğine, bir eksende dönme yeteneğine sahiptir.
- d) Çubuk şeklinde olduklarından dolayı moleküllerinin eksenleri uzundur.
- e) Diğer termotropik sıvı kristal grupları arasında en yüksek faz geçişi sıcaklığına sahiptir.
- f) Termotropik grup içindeki en düzensiz yapıdır.

### 2.2.2. Kolesterikler

Bu sıvı kristallerin yapıları nematiklere çok benzer. Fakat nematiklere göre daha simetriklerdir. Kolesteriklerde  $\hat{n}$  direktörünün yönü, bir helis oluşturur (Bkz.(Şekil 2.8)).

Kolesteriklerin başlıca özellikleri şunlardır:

- a) Çubuk şeklinde moleküllerden oluşmuştur.
- b) Bileşiklerin çoğu kolesterol ve türevlerinden oluşur.
- c) Optik olarak aktif bileşiklerden oluşabileceği gibi, sıradan nematik yapıya optik olarak aktif malzemeler katılmasıyla elde edilebilir.
- d) Sıradan nematik yapıya mekaniksel bir bükme (kuvvet) uygulanmasıyla da elde edilebilir.

- e) Helis şeklinde bir yapıya sahiptir.
- f) Bu helis formunda “helis adımı” olarak tabir edilen sıcaklığa duyarlı bir parametre bulunur.

### 2.2.3. Smektik faz

Smektik Fazın başlıca özellikleri şunlardır: (Bkz. (Şekil 2.7)).

- a) Çubuk şeklinde moleküllerden oluşmuştur.
- b) Moleküller tabakalı bir yapıdadır.
- c) Moleküllerin kendi tabakaları içinde düzenli ya da düzensiz olmasıyla düzenli smektikler veya düzensiz smektikler oluşur.
- d) Moleküller iki eksende hareket yeteneğine ve bir eksende dönme yeteneğine sahiptir.
- e) Tabakalar arası çekim kuvvetleri zayıftır.
- f) Tabakalar birbirleri üzerinde kolayca kayabilirler.
- g) Smektik yapılar akışkandır.
- h) Smektik yapılar nematik yapılara kıyasla daha viskoz bir haldedir.

*Smektik A* (Sm A) fazında tabakaların kalınlığı yaklaşık olarak moleküllerin uzunluğuna eşittir. Moleküllerin kütle merkezleri bir tabakada yerleşir. Tabaka içinde uzun erimli konumsal düzen olmayıp, tabakalara dik yönde sanki uzun erimli (quasi long-range) düzen söz konusudur. Moleküllerin yönelimini karakterize eden  $\hat{n}$  direktörü tabakalara dik olarak yönelmiştir.

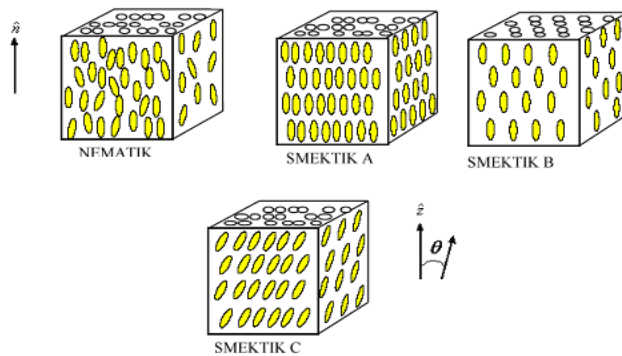
*Smektik C* (Sm C) fazında, moleküllerin tercihli yönü tabakalara dik değildir. Yani  $\hat{n}$  direktörü tabaka normaline göre bir  $\theta$  eğim açısı ile yönelmiştir (tilt angle). Tabakaların kalınlığı moleküllerin uzunluğundan küçüktür. Smektik C fazında da tabakalar içinde uzun erimli konumsal düzen yoktur.

Ayrıca moleküllerin tabakalar içinde 2-boyutlu şebekeler oluşturduğu düzenli smektik fazlar da vardır. Smektik B, smektik H, smektik J, hekzatik B, F, I, L gibi.

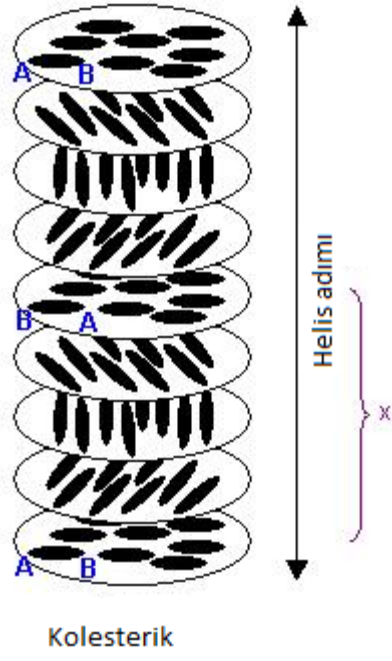


Bu fazlarla katı kristaller arasındaki fark; düzenli smektik fazlarda şebekeler arasında bağlantı olmadığından birbirleri üzerinde kolaylıkla kayabilirler. Smektik sıvı kristaller, cam plakalar arasına konulduğunda kendi kalınlıklarını koruyan tabakalar bozularak, birbirleri üzerinde kayabilirler böylece yüzey koşullarını ayarlamış olurlar.

Sm B fazı Sm A ve Sm C fazlarından daha düşük sıcaklıklarda meydana gelir (Bkz. (Şekil 2.7)).  $\theta$ , moleküllerin yönelimini gösteren eğim açısını,  $\hat{z}$  ise tabaka normalini göstermektedir. Çünkü Sm B fazında tabakalar Sm A ve Sm C fazına göre akışkan değildir,  $\hat{n}$  direktörü tabaka normaline dik olarak yönelmektedir. Bu tabakalar periyodik özelliğe sahip oldukları için iki boyutlu katı cismin sertliğini göstermektedir. Sm B fazında tabakalar içerisinde uzun erimli ve bağcık yönelimsel (bond orientational order) düzen vardır. Yani en yakın komşu moleküllerin merkezleri birbirine bağlanarak bir dizi oluştururlar. Bu fazda moleküller hegzagonal (balpeteği) olarak paketlenmektedirler. Sm C'den Sm B'ye geçişte moleküllerin ağırlık merkezleri yüzey merkezli örgünün düğüm noktalarıdır. Moleküller birlikte hareket ederler. Moleküllerin uzun eksenleri diktir ya da tabakalar birbirleriyle ilişkili olarak eğilirler. Sıcaklık azalırken smektik fazlar Sm A-Sm C-Sm B serisi şeklinde gözlenirler. Çünkü Sm A fazında tabakalar ayrı ayrı akışkandırlar ve tabakalar arası yayılma daha iyidir, Sm C fazında da tabakalar ayrı ayrı akışkandır fakat her tabakada farklı bir yönelim olduğundan tabakalar arası yayılma daha az olasılıkla söz konusudur. Sm B fazında ise tabakalar akışkan değildir. Tabakalar periyodik özelliğe sahip oldukları için iki boyutlu bir cismin sertliğini göstermektedir [3].



**Şekil 2.7 :** Nematik, SmA, Sm B ve Sm C fazlarının şematik gösterimi [3].



Şekil 2.8 : Kolesterik yapının şematik gösterimi.

### 3. FAZ GEÇİŞLERİ

#### 3.1 Termodinamik

Faz geçişlerinin yapısını anlamak ve cinsini belirlemek amacıyla termodinamik fonksiyonların geçiş civarında davranışlarını belirlemek gerekir. Sürekli bir faz geçişi civarında bu termodinamik fonksiyonların asimptotik davranışlarını açıklamak ve bunun sonucunda kritik nokta üstellerini belirlemek önem teşkil etmektedir. Kanonik bölüşüm fonksiyonu;

$$Z(T, H) = \sum_r e^{-\beta E_r} \quad (3.1)$$

olarak verilir. Eşitlik (3.1) içerisindeki toplam,  $E_r$  enerjili bütün  $r$  durumları üzerinden toplamdır.  $\beta = 1/kT$  ve  $k$ : Boltzmann sabiti ve  $T$ : sıcaklıktır. Bölüşüm fonksiyonu, manyetik sistemlere uygulanacağı hesaba katılarak sıcaklık ( $T$ ) ve dış manyetik alan ( $H$ ) cinsinden verilmiştir. Serbest enerji bölüşüm fonksiyonu cinsinden aşağıdaki gibi yazılır;

$$F(T, H) = -kT \ln Z(T, H) \quad (3.2)$$

Bütün makroskopik termodinamik büyüklükler serbest enerjinin türevlerinden türetilir. Manyetik bir sistem için termodinamiğin birinci yasası aşağıdaki şekilde verilir;

$$dU = TdS - MdH \quad (3.3)$$

veya,

$$d\tilde{U} = TdS + HdM \quad (3.4)$$

$dU, dS, dH, dM$  sırasıyla, iç enerji, entropi, manyetik alan ve mıknatıslanma için değişimlerdir. Sabit hacimli bir sistem düşünüldüğünden  $-PdV$  terimi ihmal edilmiştir. Birinci yasanın Eşitlik (3.3) ve Eşitlik (3.4)'teki gibi yazılması geçerli ancak farklı iç enerji anlamlarına işaret etmektedir. Uygulanan manyetik alanda depolanan enerji  $\tilde{U}$  olarak gösterilmiştir.

Eşitlik (3.1)'de verilen bölüşüm fonksiyonu dış manyetik alan ve sıcaklık cinsinden verilmiş olup, serbest enerji de aynı büyüklükler cinsinden yazılabilir.

Serbest enerjinin termodinamik tanımı;

$$F = U - TS \quad (3.5)$$

dir. Eşitlik (3.5)'in diferansiyeli alınıp Eşitlik (3.3) ile birleştirilirse,

$$dF = dU - TdS - SdT = -MdH - SdT \quad (3.6)$$

olarak elde edilir [4].

Çizelge 3.1 ve Çizelge 3.2 sırasıyla manyetik ve akışkan sistem için termodinamik değişkenlerin bölüşüm fonksiyonlarına bağlı olarak bağıntılarını içermektedir.

**Çizelge 3.1 :** Manyetik sistem için termodinamik değişkenler.

Tanım	Sembol	Formül
Birinci Yasa	$dU$	$TdS - MdH$
Bölüşüm Fonksiyonu	$Z(T, H)$	$\sum_r e^{-\beta E_r}$
Serbest Enerji	$F(T, H)$	$-kT \ln Z(T, H)$
İç Enerji	$U$	$-\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$
Özgül Isı (Sabit H)	$C_H$	$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_H$
Entropi	$S$	$-\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_H = (U - F)/T$
Özgül Isı (Sabit H, M)	$C_{H, M}$	$T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{H, M}$
Mıknatıslanma	$M$	$-\left(\frac{\partial F}{\partial H}\right)_T$
Duygunluk	$\chi_T$	$\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T$

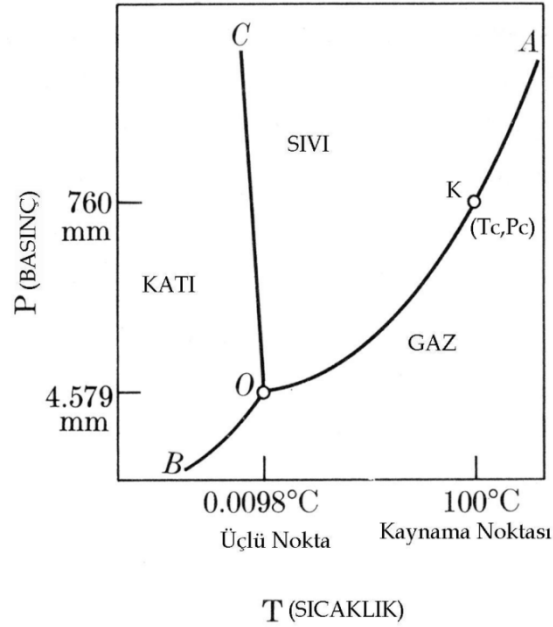
**Çizelge 3.2 : Akışkan sistem için termodinamik değişkenler.**

Tanım	Sembol	Formül
Birinci Yasa	$dU$	$TdS - PdV$
Bölüşüm Fonksiyonu	$Z(T, V)$	$\sum_r e^{-\beta E_r}$
Serbest Enerji	$F$	$-kT \ln Z$
İç Enerji	$U$	$-\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$
Özgül Isı (Sabit V)	$C_V$	$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$
Entropi	$S$	$-\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = (U - F)/T$
Özgül Isı (Sabit V,P)	$C_{V,P}$	$T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,P}$
Basınç	$P$	$-\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$
Sıkıştırılabilirlik	$\kappa_T$	$-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$

### 3.2 Faz Geçişleri

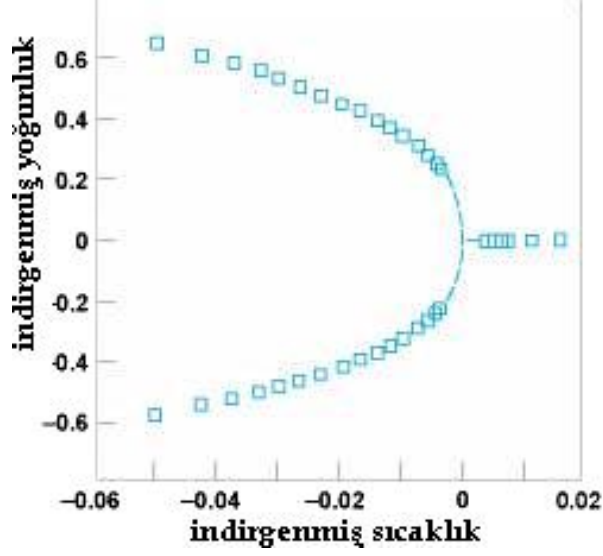
İstatistiksel Fiziğin günümüzde de aktif araştırma konusu olan “faz geçişleri”, sıcaklık değiştiğinde, maddenin içinde bulunduğu fazlardan birini bırakıp diğerine geçişi olarak genellenebilir. Bir faz geçişinin karakteristiğinin ayırdedilebilmesi fiziksel özelliklerinin bir veya birkaçında ani bir değişim ile birlikte sıcaklık, basınç ve hacim gibi termodinamik değişkenlerde küçük değişimlerin olmasıdır. İki fazın ayırdedilebilmesinin imkânsız olduğu noktaya “kritik nokta” ve bu noktadaki sıcaklığa “kritik sıcaklık” ( $T_c$ ) adı verilir. Doğada karşılaşılan başlıca faz geçişleri: katı - sıvı, sıvı - gaz ve katı - gaz faz geçişleri, ferromanyetik - paramanyetik faz geçişi, iletken - süperiletken faz geçişi, sıvı helyumun süper akışkan faza geçişi, amorf-kristal faz geçişi, kuantum bozon yoğunlaşması olarak verilebilir. Faz geçişleri üzerine birçok kuramsal ve deneysel araştırmalar sürmektedir. Sıvı kristaller, çoklu faz geçiş dizilerine sahip olduklarından ve faz geçiş sıcaklıkları laboratuarda erişilebilecek mertebede olduklarında faz geçişlerini betimleyen İstatistiksel Mekanik modellerin deneysel olarak sınanması, deneyle kuram arasındaki uyumun ya da farklılıkların araştırılması açısından oldukça uygun malzemelerdir. Sıvı kristallerin karakterize edilmesi yani ne tür mezofazlara ve geçiş sıcaklıklarına, geçiş derecelerine sahip oldukları belirlenmelidir [5,6]. Faz geçişinde entropi değişimi süreksiz veya faz geçişi esnasında bir gizli ısı gerekiyorsa bu duruma birinci derece faz geçişi veya süreksiz geçişler denir.

Birinci derece faz geçişleri aynı zamanda iki fazın bir arada bulunduğu faz geçişleri olmakla birlikte Gibbs serbest enerjisinde süresiz bir sıçrama içermektedir. Birinci derece faz geçişlerine en bilinen örnek olarak, katı-sıvı, sıvı-gaz faz geçişleri verilebilir. Sıvı kristallerde Nematik - İzotropik faz geçişi de birinci derece faz geçişine örnektir. Şekil 3.1'de üç fazın bir arada bulunduğu suyun üçlü noktası gösterilmiştir [5].



**Şekil 3.1 :** Basınç – Sıcaklık (P – T) düzleminde suyun faz diyagramı.

Şekil 3.1'de *O* noktası üç fazın aynı anda dengede bulunduğu nokta olan üçlü nokta olarak adlandırılır. Bütün faz geçişleri kritik nokta (*K* noktası) dışında birinci derecedir. *K* noktasının ötesinde sıvıdan gaza sürekli geçişler gözlenmektedir. Sıvı ile gaz arasındaki sınır daima birinci derece faz geçişi olarak değerlendirilir ve bu geçiş kritik noktaya kadar bozulmaz.



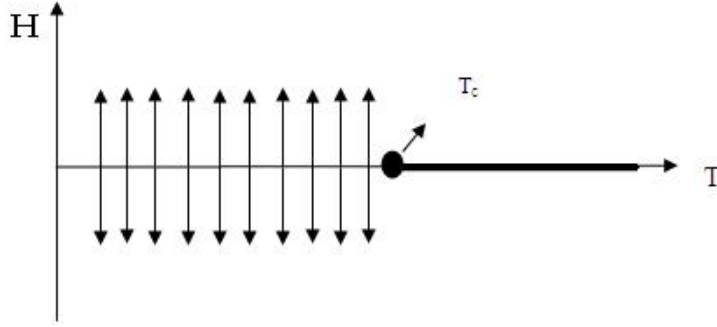
**Şekil 3.2 :** İndirgenmiş yoğunluğun indirgenmiş sıcaklığa göre değişimi.

Şekil 3.2’de sıvı (üst kısım) ve buhar (aşağı kısım) yoğunlukları kritik sıcaklık civarında verilmiştir. İndirgenmiş yoğunluk  $(\rho - \rho_c)/\rho_c$  ve indirgenmiş sıcaklık  $t = (T - T_c)/T_c$  olarak alınır. Burada  $\rho_c$  kritik noktadaki yoğunluğun değeridir. Faz geçişi esnasında bir gizli ısının gerekmediği, entropi değişiminin sürekli olduğu duruma ikinci derece faz geçişi veya sürekli geçişler denir. Paramanyetik – Ferromanyetik faz geçişi bu türdür, mıknatıslanma özelliği bir gizli ısı olmadan gelişir [5]. Bir katı, spinleri olan bir latis olarak düşünülebilir ve manyetik momentler aşağı veya yukarı olarak alınabilir. Yüksek sıcaklıktaki paramanyetik fazda, momentler rastgele aşağı veya yukarı yöneldikleri için net mıknatıslanma  $M = 0$  olur. Kritik sıcaklık  $T_c$ ’nin altında soğuma sırasında net bir mıknatıslanma değeri  $M$  gözlenir ve spin kümelerinin bir yönde sıralanma eğilimi gözükür. Bu paramanyetik - ferromanyetik geçişte düzen parametresi mıknatıslanmanın maksimum mıknatıslanmaya oranı olarak  $\phi$  değeri,

$$\phi = \frac{M}{|M_{max}|} \quad (3.7)$$

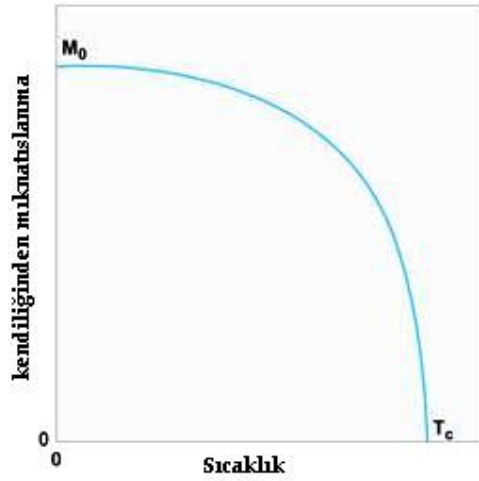
verilir. Kritik sıcaklığın altındaki ve üzerindeki sıcaklık değerleri için düzen parametresi  $\phi$  değeri Eşitlik (3.8)’de verildiği gibi değişmektedir [7].

$$\begin{aligned} \phi &= 0, & T > T_c \\ 1 \geq |\phi| > 0, & T < T_c \end{aligned} \quad (3.8)$$



**Şekil 3.3 :** Ferromıknatıs için faz diyagramı.

Şekil 3.3’de gösterilen  $T_c$  sıcaklığı paramanyetik - ferromanyetik kritik geçiş sıcaklığıdır.  $T_c$  sıcaklığının altı ferromanyetik fazı,  $T_c$  sıcaklığının üstü paramanyetik fazı göstermektedir.  $T_c$  kritik sıcaklığında birinci derece faz geçişi sonlanmaktadır.



**Şekil 3.4 :** Ferromıknatısın kendiliğinden mıknatıslanması ( $H = 0$ ).

Ferromanyetik faz geçişinde düzen parametresi mıknatıslanmadır ( $m$  veya  $M$ ). Şekil 3.4’de mıknatıslanmanın sıcaklıkla değişimi verilmiştir.  $T_c$  kritik sıcaklığına kadar mıknatıslanmada bir sonlu sıçrama gözükmemekte ancak  $T_c$  kritik sıcaklığı geçildikten sonra negatif ve pozitif mıknatıslanma arasında sürekli geçişler olmaktadır. Diğer ikinci derece faz geçişleri arasında iletken - süperiletken, akışkan - süper akışkan, polimer - cam faz geçişi sayılabilir. Aynı zamanda sıvı kristallerde Nematik - Smektik A ile Smektik A – Smektik C faz geçişleri ikinci derece faz geçişlerine örnek olarak verilebilir.



### 3.3 Düzen Parametresi

Faz geçişlerinin yapısını belirleyebilmek, sistemin düzenlenmesinin ölçüsünü anlayabilmek için Landau tarafından 1937 yılında düzen parametresi tanımlanmıştır. Düzen parametresinin davranışı, geçiş noktasında faz geçişinin derecesini anlamaya imkan verir.

İlk olarak nematik faz için düzen parametresini tanımlayalım. Nematik fazda moleküllerin uzun eksenleri tek bir simetri ekseni olarak nematik eksen direktör  $\hat{n}$  (moleküllerin ortalama hizalanma yönü) boyunca hizalanma eğilimindedir [6]. Nematik fazda  $\hat{n}$  direktörleri elektrik veya manyetik alan uygulanarak yönlendirilebilir veya cam üzerinde mikro olukların açılıp içine sıvı kristallerin yerleştirilmesiyle gerçekleştirilebilir. Bir molekülün  $\hat{n}$ 'ye göre yönelimi Legendre Polinomlarıyla verilir.  $P_1(\cos\theta)$  = dipol terimini,  $P_2(\cos\theta)$  = kuadropol terimini betimlemek için kullanılır. Dipol yönelimli çubuk eksenli moleküllerde sadece “aşağı” ve “yukarı” yönelim gözükmemektedir. Sonuç olarak  $\langle P_1 \rangle = \langle (\cos\theta) \rangle$  durumunda bütün moleküllerin istatistiksel ortalamaları = 0 (sıfır) olur. Buna göre yönelimsel düzen parametresi  $S$

$$S = \langle P_2(\cos\theta) \rangle = \frac{1}{2} \langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle \quad (3.9)$$

olarak verilir. Burada  $\theta$  uzun moleküler eksen ile  $\hat{n}$  direktör arasındaki açıdır. Parantezler tüm moleküller üzerinden ortalamayı simgelemektedir.  $S = 0$  ise yönelimsel düzen yoktur ve izotropik sıvıya karşılık gelir. Moleküller mükemmel hizalanırsa  $\theta = 0$  ve  $S = 1$  olur.  $S$  genel olarak sıcaklığın bir fonksiyonudur. Nematik fazda (N),  $S$  ortalama pozitif değerlere sahip olup sıcaklığa bağlıdır. Negatif  $S$  değerleri, moleküllerin eksenlerinin  $\hat{n}$  ile aralarındaki açının  $55^\circ - 125^\circ$  arasında olduğunu gösterir. En olası negatif değer olan  $S = 0,5$  ise bütün açı değerlerinin  $90^\circ$  olduğunu gösterir. Negatif  $S$  değerleri izotropik sıvı (I) fazına göre daha yüksek serbest enerjiye sahip olup kararlı değildir [7].

İzotropik sıvıda dipol-dipol etkileşimlerini göz önüne alarak nematik düzen parametresi ikinci derece tensör olarak da tanımlanabilir [1]. Smektik A fazı tabaka yapısında tek eksenli bir fazdır.

Tabaka normalini  $\hat{z}$  eksenini olarak seçersek smektik A fazı 1-boyutlu yoğunluk dalgasıyla karakterize edilir. Yani

$$\rho(z) = \rho_0 + \rho_1 \cos(q_s z - \alpha) \quad (3.10)$$

dir. Burada  $\rho_1$  yoğunluk dalgasının birinci harmoniği ve  $\alpha$  keyfi faz sabitidir. Smektik dalga vektörü  $q_s = 2\pi/d$  olup  $d$  tabakalar arası uzaklıktır. Nematik fazda  $\rho_1 = 0$  olduğundan  $\rho_1$ ' i smektik A fazı için düzen parametresi olarak seçmek mümkündür.

Smektik C fazında moleküllerin uzun eksenleriyle tabaka normalini arasında yönelim açısı vardır. Sm C fazı için eğim (tilt) düzen parametresi

$$\Psi = \Theta \exp(i\phi) \quad (3.11)$$

ile verilir. Burada  $\Theta$  eğim açısı,  $\phi$  ise direktör yönelimini veren azimut açısıdır.

### 3.4 Kritik Üsteller

Kritik nokta civarında faz geçişindeki tekilliklerin doğasını anlamak kritik üstel adı verilen büyüklüklerle mümkün olur. Kritik üsteller ailesinin ilk fertleri olarak  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$  sırasıyla ısı kapasitesi, düzen parametresi, duygunluk ve durum denkleminin tekilliklerini belirlemek için kullanılır [8].

$$t = \frac{T - T_c}{T_c} \quad (3.12)$$

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

$$\lambda = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{\ln|F(t)|}{\ln|t|} \quad (3.13)$$

veya

$$F(t) \sim |t|^\lambda \quad (3.14)$$

olarak verilir [4].

İndirgenmiş sıcaklığa bağlı olarak manyetik bir sistem için kritik üsteller aşağıdaki gibi verilebilir [4].

$$\text{Isı Kapasitesi } C_H \sim |t|^{-\alpha} \quad (3.15)$$

$$\text{Mıknatıslanma } M \sim |t|^\beta \quad (3.16)$$

$$\text{Duygunluk } \chi \sim |t|^{-\gamma} \quad (3.17)$$

$$\text{Kritik izoterm } (t = 0) \quad H \sim |M|^\delta \text{sgn}(M) \quad (3.18)$$

$$\text{Korelasyon uzunluğu } \xi \sim |t|^{-\nu} \quad (3.19)$$

$$\text{Korelasyon fonksiyonu } G(\vec{r}) \sim 1/r^{d-2+\eta} \quad (3.20)$$

Aynı şekilde indirgenmiş sıcaklığa bağlı olarak akışkan sistem için kritik üsteller aşağıdaki gibi verilebilir [4].

$$\text{Isı Kapasitesi } C_V \sim |t|^{-\alpha} \quad (3.21)$$

$$\text{Sıvı – gaz yoğunluk farkı } (\rho_l - \rho_g) \sim (-t)^\beta \quad (3.22)$$

$$\text{İzotermal sıkıştırılabilirlik } \kappa_T \sim |t|^{-\gamma} \quad (3.23)$$

$$\text{Kritik izoterm } P - P_C \sim |\rho_l - \rho_g|^\delta \text{sgn}(\rho_l - \rho_g) \quad (3.24)$$

$$\text{Korelasyon uzunluğu } \xi \sim |t|^{-\nu} \quad (3.25)$$

$$\text{Korelasyon fonksiyonu } G(\vec{r}) \sim 1/r^{d-2+\eta} \quad (3.26)$$

Çizelge 3.3’de TD, DD, OAD, Ising2, Ising3, Heisenberg3 sırasıyla teorik değerler, deneysel değerler, Ortalama Alan Teorisi değeri, 2 boyutlu Ising modeli değeri, 3 boyutlu Ising modeli değeri ve 3 boyutlu klasik Heisenberg modeli değerini göstermektedir [9].

**Çizelge 3.3 :** Farklı kuramlar için kritik üsteller.

Üstel	TD	DD	OAD	Ising2	Ising3	Heisenberg3
$\alpha$		0-0.14	0	0	0.12	-0.14
$\beta$		0.32-0.39	1/2	1/8	0.31	0.3
$\gamma$		1.3-1.4	1	7/4	1.25	1.4
$\delta$		4-5	3	15	5	
$\nu$		0.6-0.7	1/2	1	0.64	0.7
$\eta$		0.05	0	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

### 3.5 Evrensellik

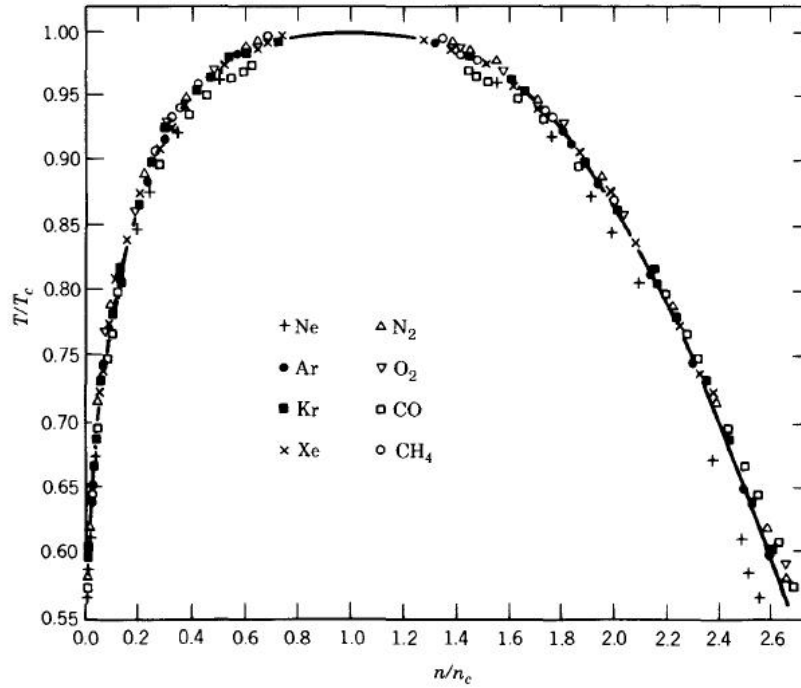
Bu kesimde kritik üstellerin tanımından sonra, nasıl kullanıldıkları ve neden önemli oldukları incelenecektir. Kritik üsteller  $T_c$  sıcaklığından bile önemli bir konumdadırlar. Kritik nokta sıcaklığı hassas bir şekilde atomlararası etkileşmelere bağlı iken, kritik üsteller yalnızca büyük dereceli evrensel temel parametrelere bağlıdır. Kısa erimli etkileşime sahip modellerde bunlar, uzay boyutu  $d$  ve düzen parametresinin simetrisidir. 1945 yılında Guggenheim tarafından ortaya çıkarılan grafik bu duruma güçlü bir örnek olarak teşkil eder. Şekil 3.5’de gösterilen grafikte sekiz farklı akışkana ait faz 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  $\beta$  ile tanımlanmaktadır. Fit değeri  $\beta = 1/3$  olarak alınmıştır. Evrensellik testi, bu fit değerinin tamamen farklı bir sistem için skaler düzen parametresinin faz geçişindeki kritik üstel değeri ile kıyaslanması esasına dayanır. Bir spin uzayında tek eksenli anizotropiye sahip miktatsızlar için Heller & Benedek tarafından yürütülmüş  $MnF_2$  deneyi sonucu da  $\beta = 0.335$  değerini vermektedir. Başka bir deneyde  $CCl_4+C_7F_{16}$  ikili akışkan karışıma ait deneysel sonuç  $\beta = 0.33$  olarak 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 örgüleri için  $K_c = k/T_c J = 0.2216, 0.1574, 0.1021$  değerleri bulunmaktadır. Fakat bu üç durumda  $\beta = 0.327$  değeri bulunmakta ve değişmemektedir.

Bu modeller kritik davranışı açıklamada yeterli olmaktadır. 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 sınıfları genelde kendilerine ait olan en basit model sistemlerle tasvir edilirler.

Özetle, evrensellik sınıflarını belirleyen uzay boyutu  $d$  ve düzen parametresinin boyutu  $n$ 'dir [4].



şekil 3.5 : İndirgenmiş değişkenler cinsinden faz birlikteliği eğrisi [4].

### 3.6 Landau Teorisi

Nematik – İzotropik ve Nematik – Smektik A faz geçişleri civarında nematik ve Smektik A düzen parametrelerinin değişimi Landau Teorisi ile betimlenebilir. Bu teoride her molekülün vresindeki yerel değişimler ihmal edilir ve komşu atomlarla etkileşmeleri bir ortalama alan ile betimlenir. Bu teori faz geçişinin cinsini anlamak için oldukça etkindir.

Faz geçişlerinde önemli olan birinci veya ikinci derece faz geçişi olup olmadığını anlamaktır. Birinci derece faz geçişlerinde, serbest enerjinin birinci türevlerinde süreksizlikler vardır. İkinci derece geçişlerde serbest enerjinin birinci türevleri geçiş noktasında sürekli ancak ikinci türevleri  $T_c$  kritik sıcaklığında sonsuz tekillikler gösterirler. Düzen parametresi ikinci derece faz geçişlerinde sürekli bir değişim gösterirken, birinci derece faz geçişlerinde geçiş sıcaklığında süreksiz bir sıçrama söz konusudur. Nematik – İzotropik geçişi “zayıfça birinci derece faz geçişi” olup geçiş sıcaklığında  $S$ 'de süreksiz bir sıçrama vardır [7].

Landau teorisi serbest enerjideki sıcaklık değişiminin faz geçiş bölgesi civarında düzen parametresinin bir kuvvet serisi olarak açılabilirliğini öngörür.

### 3.6.1 Nematik – İzotropik faz geçişi için Landau teorisi

Nematik – İzotropik faz geçişi Landau-de Gennes ortalama alan teorisi çerçevesinde incelenebilir [10]. Tek eksenli nematik fazı gözönüne alırsak, serbest enerjinin yönelimsel düzen parametresi  $S$  cinsinden açılımı

$$F = F_0 + \frac{1}{2}AS^2 - \frac{1}{3}BS^3 + \frac{1}{4}CS^4 \quad (3.27)$$

olarak verilir. İzotropik halde  $S = 0$ , nematik halde  $S \neq 0$  olur. Burada  $A = a(T - T^*)/T_{NI}$  ve  $B > 0$  dir.  $T_{NI}$  Nematik - İzotropik faz geçişi sıcaklığıdır. Yönelimsel düzende moleküller ortalama olarak  $\hat{n}$ ' ye dik olurlarsa  $S$  negatif olur ( $-\frac{1}{2} < S < 0$ ). Bu durumda pozitif ve negatif değerler farklı fiziksel sistemleri tanımladığından serbest enerji  $S \rightarrow -S$  altında değişmez kalmaz. Bu yüzden kübik terime ihtiyaç vardır.  $T_{NI}$ ' da kaybolmayan kübik terimin varlığı yüzünden Nematik - İzotropik geçişi birinci dereceden olur. Düzen parametresindeki sıçrama  $S_{NI} = \frac{2B}{3C}$  ile verilir.  $T^*$  nematik faz içinde izotropik fazın kararlı olduğu limit sıcaklıktır.  $B = 0$  için ikinci derece faz geçişi gerçekleşir.  $T^*$  ile  $T_{NI}$  arasındaki ilişki

$$T^* = T_{NI} \left( 1 - \frac{2B^2}{9aC} \right) \quad (3.28)$$

ile verilir.

Öte yandan izotrop faz içinde nematik fazın kararlı olduğu limit sıcaklığı

$$T^{**} = T^* + T_{NI} \frac{B^2}{4aC} = T_{NI} \left( 1 + \frac{B^2}{36aC} \right) \quad (3.29)$$

olarak verilir. Nematik düzen parametresi

$$S = \frac{B}{2C} \left( 1 + \frac{2(aC)^{1/2}}{B} \left( \frac{T^{**} - T}{T_{NI}} \right)^{1/2} \right) \quad (3.30)$$

olarak elde edilir. Benzer olarak Eşitlik (3.27) ile verilen serbest enerji açılımından hareketle Nematik - İzotropik geçişi için özgül ısı kapasitesi ve duygunluğun kritik davranışları da elde edilebilir.  $T_{NI}$  noktasında entalpideki süreksizlik aşağıdaki gibidir:

$$H_I - H_N = \frac{2aB^2}{9C^2} \quad (3.31)$$

$B = 0$  için entalpi sıçraması (gizli ısı) olmayıp kritik nokta (Landau noktası) elde edilir. Landau-de Gennes teorisi bir ortalama alan teorisi olduğundan klasik kritik üsteller bulunur. Ancak sıvı kristallerde moleküler etkileşmeler kısa erimli olduğundan dalgalanma etkilerinin önemli hale gelmesi ve klasik olmayan üstellerin bulunması beklenir. Küçük kübik terim yüzünden beklenen zayıfça birinci derece faz geçişi deneysel gözlemlerle uyumludur. Nematik - İzotropik geçişinde gizli ısı küçük olduğundan fiziksel büyüklüklerin kuvvet yasası davranışıyla temsil edilebileceğini ummak mümkündür. Gerçekten özgül ısı kapasitesi ölçümleri kuvvet yasasına fit edildiğinde  $T < T_{NI}$  için özgül ısı kritik üsteli  $\alpha'$  nın tipik değerlerinin 0.3 - 0.4 civarında olduğu ve fit bölgesine hassas olduğu gözlenmiştir.  $T > T_{NI}$  için  $\alpha$  değerleri 0.1 (Ising) ile 0.5 (trikritik) arasındadır [6,11].

### 3.6.2 Nematik – Smektik A faz geçişi için Landau teorisi

Nematik - Smektik A (N-Sm A) faz geçişi sıvı kristal fiziğinde en aktif araştırma alanlarından biri olup, faz geçişinin derecesi ve evrensellik sınıfının belirlenmesi için birçok çalışma yapılmaktadır [12-14].

Sm A fazında 1-boyutlu yoğunluk dalgasını

$$\rho(z) = \rho_0 [1 + Re(\Psi \exp(iq_s z))] \quad (3.32)$$

olarak yazmak mümkündür. Bu yazılım Eşitlik (3.10) ile aynıdır. Bu durumda Sm A düzen parametresi

$$\Psi = |\Psi|\exp(i\varphi) \quad (3.33)$$

olarak tanımlanır. Düzen parametresi iki bileşenlidir; büyüklük  $|\Psi|$  ve faz  $\varphi = q_s u(r)$ . Burada  $u$  bir tabakanın denge durumuna göre yerdeğiştirmesidir. N-Sm A faz geçişinin ilk teorileri Mc Millan ve Kobayashi tarafından geliştirilmiştir [15,16]. Söz konusu moleküler model aromatik öz (core) ile toplam molekül uzunluğu arasındaki orana sıkı bir şekilde bağlıdır. Bu oran küçükse N-Sm A geçişi ikinci derece, büyükse geçiş bir trikritik noktayla birinci derece olmaktadır. Trikritik nokta Mc Millan teorisine göre Mc Millan oranı  $R_M = \frac{T_{NA}}{T_{NI}} = 0.87$  (Mc Millan tarafından öngörülen kuramsal değer) ile belirlenir. Burada  $T_{NA}$  N-Sm A faz geçişi sıcaklığıdır. Söz konusu teorilerin temel yapısı de Gennes tarafından Landau açılımıyla ifade edilmiştir [17]. Bu açılımda nematik düzen parametresi  $S$  ile yoğunluk dalgasının genliği  $|\Psi|$  arasındaki çiftlenme de gözönüne alınmalıdır. N-Sm A geçişi civarında serbest enerji açılımı

$$F = F_N + h|\Psi| + \frac{1}{2}a|\Psi|^2 + \frac{1}{3}j|\Psi|^3 + \frac{1}{4}u_0|\Psi|^4 + \frac{1}{5}k|\Psi|^5 + \frac{1}{6}\gamma|\Psi|^6 + \dots \quad (3.34)$$

olarak verilir. Burada  $a = a_0(T - T_0)/T_{NA}$ ,  $F_N$  Nematik fazdaki Gibbs serbest enerjisi olup  $u_0 > 0$  dır. Eşitlik 3.34'de düzen parametresinin tek kuvvetleri ( $\psi \rightarrow -\psi$ ) işaret değişiminden etkilenmeyeceği için ihmal edilir. Dolayısıyla  $h, j, k$  katsayıları 0 olur.

$$F = F_N + \frac{1}{2}a|\Psi|^2 + \frac{1}{4}u_0|\Psi|^4 + \frac{1}{6}\gamma|\Psi|^6 + \dots \quad (3.35)$$

Nematik – Smektik A faz geçişi birinci derece veya sürekli olabilir. Sürekli bir Nematik- Smektik A faz geçişi nematik ve smektik düzen parametreleri arasındaki çiftlenimler sebebiyle birinci derece haline gelebilir.

Smektik fazdaki katmanlı yapı sebebiyle nematik düzende bir artış meydana gelmekte bu da serbest enerjide değişime sebep olmaktadır. Bu değişim Eşitlik 3.35'e eklenecek iki ekstra çiftlenim terimiyle gösterilebilir;



$$F = F_N + \frac{1}{2}a|\Psi|^2 + \frac{1}{4}u_0|\Psi|^4 + \frac{1}{6}\gamma|\Psi|^6 - \frac{1}{2\chi}(\delta S)^2 - C|\Psi|^2\delta S + \dots \quad (3.36)$$

$\delta S = S - S_0(T)$  smektik tabaka oluşumunca indüklenen nematik düzendeki değişim ve  $C > 0$  olup  $\chi$  sıcaklığa bağımlı nematik duygunluktur.  $\chi$  büyüklüğü nematik düzenin doyma derecesinin bir fonksiyonudur. Bu yüzden  $\chi(T_{NA})$  nematik fazın genişliğine bağımlıdır.  $F$ ,  $\delta S$ ' ye göre minimum yapılırsa sistem bir denge durumuna ulaşmaktadır [18].

$$\frac{\partial F}{\partial(\delta S)} = 0 \Rightarrow \delta S = C\chi|\Psi|^2 \quad (3.37)$$

Eşitlik (3.37) Eşitlik (3.36)'da yerine koyulursa

$$F = F_N + \frac{1}{2}a|\Psi|^2 + \frac{1}{4}(u_0 - 2\chi C^2)|\Psi|^4 + \frac{1}{6}\gamma|\Psi|^6 \quad (3.38)$$

elde edilir. Bu eşitlik yeniden düzenlenerek

$$F = F_N + \frac{1}{2}a|\Psi|^2 + \frac{1}{4}\beta|\Psi|^4 + \frac{1}{6}\gamma|\Psi|^6 \quad (3.39)$$

olarak yazılabilir. Burada  $\beta$  katsayısı  $\beta = (u_0 - 2\chi C^2)$  olarak verilmiş olup faz geçişinin derecesini belirlemektedir.  $\beta$  katsayısı için üç mümkün durum bulunmaktadır.  $\beta > 0$ : sürekli faz geçişi ( $\chi$  küçük ve geniş nematik düzen),  $\beta = 0$ : trikritik nokta,  $\beta < 0$ : birinci derece faz geçişi ( $\chi$  büyük ve dar nematik düzen). Nematik faz genişse  $\chi(T_{NA})$  küçük olur.  $\chi(T_{NA})$ , uç zincirin boyunu değiştirerek, karışımlar hazırlayarak veya basınç uygulayarak değiştirilebilir.

$$F - F_N \rightarrow L \quad (3.40)$$

$$\frac{1}{2}a \rightarrow at \quad (3.41)$$

$$\frac{1}{4}\beta \rightarrow b \quad (3.42)$$

$$\frac{1}{6}\gamma \rightarrow c \quad (3.43)$$

Eşitlik (3.40), (3.41), (3.42), (3.43) değişimleri yapıp Eşitlik (3.39) tekrar yazılırsa,

$$L = at|\Psi|^2 + b|\Psi|^4 + c|\Psi|^6 \quad (3.44)$$

elde edilir. Eşitlik (3.44)'de  $a, c > 0$  olup  $t = (T - T_c)/T_c$  indirgenmiş sıcaklıktır. Denge durumu serbest enerjinin minimize edilmesiyle elde edilir. Yani,

$$\begin{cases} \frac{\partial L}{\partial |\Psi|} = 0 \\ \frac{\partial^2 L}{\partial |\Psi|^2} > 0 \end{cases} \quad (3.45)$$

olmalıdır. Eşitlik (3.45)'deki ilk denklemin beş mümkün çözümü vardır. Söz konusu bu çözümler aşağıda verilmiştir.

$$|\Psi| = 0 \quad (3.46)$$

$$\Psi = \pm \sqrt{\frac{-4b + \sqrt{16b^2 - 48atc}}{12c}} \quad (3.47)$$

$$\Psi = \pm \sqrt{\frac{-b + \sqrt{b^2 - 3atc}}{3c}} \equiv \pm \sqrt{P_+} \quad (3.48)$$

$$\Psi = \pm \sqrt{\frac{-4b - \sqrt{16b^2 - 48atc}}{12c}} \quad (3.49)$$

$$\Psi = \pm \sqrt{\frac{-b - \sqrt{b^2 - 3atc}}{3c}} \equiv \pm \sqrt{P_-} \quad (3.50)$$

$b > 0, b < 0, b = 0$  durumları için kritik davranışları sırayla inceleyelim:

- $b > 0$

Bu durum  $T_c = T_{NA}$  geçiş sıcaklığının olduğu sürekli faz geçişini göstermektedir.

- $t > 0$  (nematik faz) durumunda serbest enerjinin sadece bir minimumu bulunmakta ve bu da  $|\Psi| = 0$  durumuna denk gelmektedir.
- $t \leq 0$  (smektik A fazı) durumunda  $\Psi = \pm \sqrt{\frac{-b + \sqrt{b^2 - 3atc}}{3c}} \equiv \pm \sqrt{P_+}$  olmak üzere iki adet fiziksel çözüm bulunmaktadır.

Bu durum  $t = 0$  yani  $T = T_{NA}$  noktasında bir faz geçişine işaret etmektedir. Şekil 3.6'da serbest enerji  $F$ 'nin düzen parametresi  $|\Psi|$ 'nin bir fonksiyonu olarak farklı sıcaklıklardaki değişimi verilmiştir.

Özgül ısı kapasitesi,

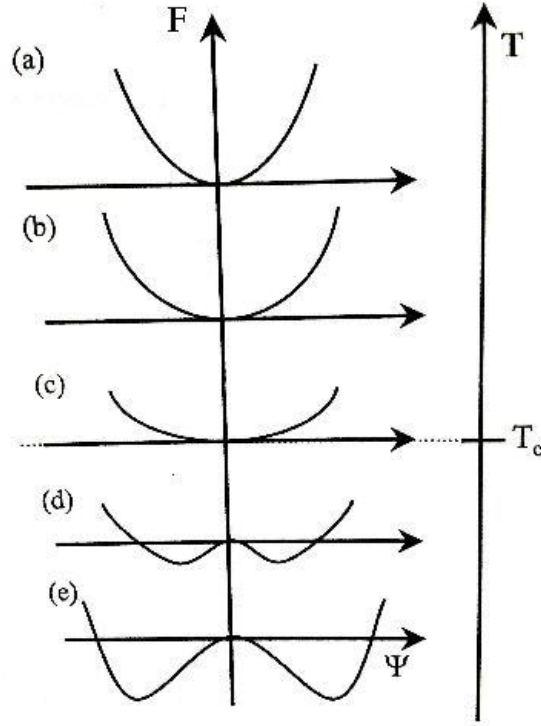
$$\Delta C_p = C_p - C_{p,0} \quad (3.51)$$

olarak verilir. Burada  $C_{p,0}$ ,  $t > 0$  için ısı kapasitesi olup,  $\Delta C_p = -T \frac{\partial^2 L}{\partial T^2}$  formülü kullanılarak hesaplanır.  $t \leq 0$  için Eşitlik (3.49) kullanılırsa,

$$\Delta C_p = \frac{a^2 T}{2bT_c^2} \left( \sqrt{\frac{T_c - 3acT + 3acT}{b^2 T_c}} \right)^{-1} \quad (3.52)$$

$$\Delta C_p = \frac{AT}{T_c} \sqrt{\frac{T_k - T_c}{T_k - T}} \quad (3.53)$$

elde edilir. Burada  $A = \frac{a^2}{2bT_c}$  ve  $T_k = T_c + \frac{b^2 T_c}{3ac}$  olarak alınmıştır.  $t > 0$  için  $\Delta C_p = 0$  olmakta ve  $T = T_c$  noktasında ısı kapasitesi  $\Delta C_p$ 'de bir sıçrama meydana gelmektedir.



**Şekil 3.6 :**  $b > 0$  için farklı sıcaklıklarda serbest enerjinin düzen parametresinin bir fonksiyonu olarak değişimi (a),(b)  $T > T_c$ ,(c)  $T = T_c$ ,(d),(e)  $T < T_c$  [18].

- $b < 0$

Bu durum, birinci derece faz geçişini göstermektedir.

- $T > T_k = T_c + \frac{b^2 T_c}{3ac}$  için: sadece bir tane mümkün denge durumu bulunmakta ve bu da  $|\Psi| = 0$  durumuna denk gelmektedir. (Şekil 3.7(a))
- $T_1 < T < T_k$  için: üç farklı minimum bulunur. Bu minimumlardan bir tanesi  $|\Psi| = 0$  ve diğer ikisi  $\Psi = \pm \sqrt{\frac{-b - \sqrt{b^2 - 3atc}}{3c}} \equiv \pm \sqrt{P_-}$  dir. İlk çözüm mutlak minimumu göstermekte diğerleri Şekil 3.7(b)'de gösterilen yerel minimuma denk gelmektedir.
- $T = T_1$  için:  $T_1$  faz geçiş sıcaklığını göstermekte ve bir önceki durumda  $T_1 < T < T_k$  bu sıcaklıkta yerel minimum ile mutlak minimum aynı enerjiye sahiptir. (Şekil 3.7(c)). Bu faz geçiş sıcaklığı aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$T_1 = T_c + \frac{b^2}{4ac} = T_k - \frac{b^2}{12ac} \quad (3.54)$$

- $T_c < T < T_1$  için: Şekil 3.7(d)'de gösterildiği üzere mutlak minimumlar  $\Psi = \pm \sqrt{\frac{-b - \sqrt{b^2 - 3atc}}{3c}} \equiv \pm \sqrt{P_-}$  olarak verilmekte, yerel minimum ise  $|\Psi| = 0$ 'a denk gelmektedir.
- $T < T_c$  için:  $\Psi = 0$ 'a denk gelen yerel minimum kaybolmakta ve diğer mutlak minimumlar kalmaktadır.  $T_c$  değeri yüksek sıcaklık fazı için alt denge limitini göstermekte ve faz bu sıcaklığın altına daha fazla soğutulamamaktadır.

Bir önceki durum için  $\Delta C_p$  tekrar hesaplanırsa,

$$\begin{cases} \Delta C_p = 0 & \Rightarrow (T > T_1) \\ \Delta C_p = -A \frac{T}{T_c} \sqrt{\frac{T_k - T_c}{T_k - T}} & \Rightarrow (T < T_1) \\ \Delta C_p = 2A \frac{T}{T_c} \sqrt{\frac{T_k - T_1}{T_k - T}} & \Rightarrow (T < T_1) \end{cases} \quad (3.55)$$

- $b = 0$

Bu durumda Eşitlik (3.44),

$$L = at|\Psi|^2 + c|\Psi|^6 \quad (3.56)$$

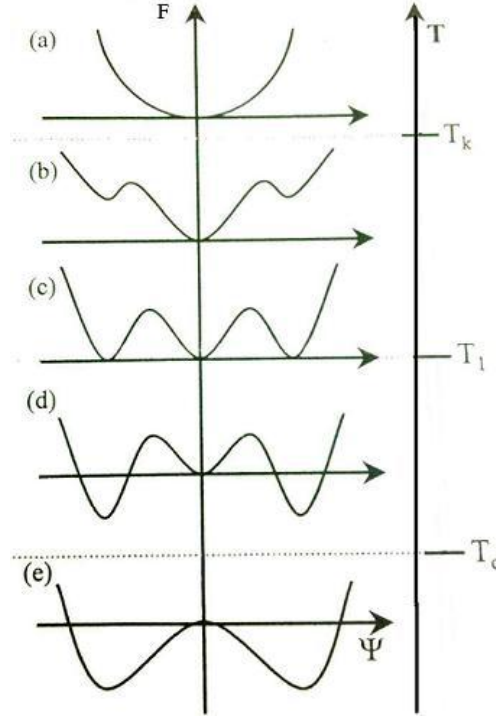
olarak yazılır. Denge durum minimumları,

$$\begin{cases} \frac{\partial L}{\partial |\Psi|} = |\Psi|(2at + 6c|\Psi|^4) = 0 \\ \frac{\partial^2 L}{\partial |\Psi|^2} = 2at + 30c|\Psi|^4 > 0 \end{cases} \quad (3.57)$$

eşitlikleriyle hesaplanır. Eşitlik (3.57), düzen parametresinin  $t > 0$  için (yüksek sıcaklıklı düzensiz faz)  $|\Psi| = 0$  ve  $t < 0$  için,

$$|\Psi| = \left(-\frac{at}{3c}\right)^{1/4} \quad (3.58)$$

olduğu iki denge durumuna işaret eder.



**Şekil 3.7 :**  $b < 0$  için farklı sıcaklıklarda serbest enerjinin Nematik - Smektik A geçişinde düzen parametresinin bir fonksiyonu olarak değişimi, (a)  $T > T_k$ , (b)  $T_k > T > T_1$ , (c)  $T = T_1$ , (d)  $T_1 > T > T_c$ , (e)  $T < T_c$  [18].

Eşitlik (3.58) düşük sıcaklıklı, düzenli smektik faza karşılık gelmektedir. Bu durum faz geçişinin  $t = 0$  noktasında meydana geldiğini gösterir. Bu noktaya trikritik (üçlü kritik) nokta ( $T_{TCP}$ ) adı verilir. Bu faz geçişi  $|\Psi|$ 'nin sifıra evrildiği,  $t \rightarrow 0$  limitinde  $t \leq 0$  için sürekli olmaktadır. Daha önceki durumlarda gösterildiği üzere, denge durum değerleri Eşitlik (3.56) içerisinde yerine yazılırsa  $\Delta C_p$ ,

$$\begin{cases} \Delta C_p = 0 \Rightarrow (T > T_c) \\ \Delta C_p = \sqrt{\frac{a^3}{12cT_c}} \left(\frac{T}{T_c}\right) \frac{1}{\sqrt{T_c - T}} \Rightarrow (T < T_c) \end{cases} \quad (3.59)$$

olarak hesaplanır. Eşitlik (3.59)'dan görüleceği üzere trikritik noktada ısı kapasitesi kritik üsteli  $\alpha = 0.5$  ve Eşitlik (3.58)'den görüleceği üzere  $\beta$  kritik üsteli 0.25 olarak bulunur [18].

Mc Millan teorisi ve de Gennes' in açılımı N-Sm A geçişi için klasik ortalama alan üstellerini öngörmektedir. Oysa faz geçişi yakınında smektik dalgalanmaları da gözönüne alarak daha fazla bilgi sahibi olabiliriz. Sm A düzen parametresi iki bileşenli olduğundan de Gennes ve Mc Millan N-Sm A geçişinin süperakışkan helyuma benzer olacağını öngördüler [19,20]. Bu nedenle N-Sm A faz geçişi 3-boyutlu XY evrensellik sınıfına girmelidir [21,22]. Smektik dalgalanmalarla direktör dalgalanmalarını gözönüne alan kuramsal yapı de Gennes tarafından geliştirilen Landau-Ginzburg serbest enerji fonksiyoneline dayanmaktadır [19]. Bu fonksiyonel normal-süperiletken geçişini tanımlayan ifadeyle yakından ilişkilidir. Ancak nematik direktör dalgalanmalarıyla ( $\delta\hat{n}_\perp$ ) smektik düzen parametresinin çiftlenimi karmaşık bir şekilde olduğundan benzerlik tam gerçekleşmez ve problemin çözümünü güçleştirir [22]. Söz konusu çiftlenim anizotropik yapıda olup smektik uygunluğun ve korelasyon uzunlukları  $\xi_\parallel$  ve  $\xi_\perp$ ' in davranışlarını etkiler. Burada  $\parallel$  ve  $\perp$  simgeleri sırasıyla direktöre paralel ve dik yönleri göstermektedir. Gözlenen kritik davranışı açıklamak için birçok teori geliştirilmiştir. Bu teoriler, N-Sm A geçişini tersyüz edilmiş (inverted) 3-boyutlu XY evrensellik sınıfına ya da anizotropik sınıfa sokmaktadırlar [21,23]. Halperin ve arkadaşları 4-boyut civarında ilk mertebeye dek hesapla direktör dalgalanmalarıyla smektik düzen parametresi çiftleniminin geçişi zayıfça birinci derece yaptığını gösterdiler [24]. Dasgupta ve Halperin sonucun 3-boyutta geçerliliğini sorgulayarak; süperiletken için geliştirdikleri bir örgü modelinin tersyüz edilmiş sıcaklık eksenine sahip süperakışkan modeline asimptotik olarak denk olan bir faz geçişi verdiğini ve birinci dereceden etkinin olmadığını gösterdiler [25].

N-Sm A geçişinin incelendiği X-ışını saçılması ve özgül ısı deneylerinde 3-boyutlu XY modeliyle tam uyum gözlenememiştir. Örneğin  $10^{-5} < t < 10^{-2}$  indirgenmiş sıcaklık aralığında özgül ısı kapasitesi üsteli  $\alpha$  için  $\alpha_{XY} = -0,007$  ile trikritik üstel  $\alpha_{TCP} = 0,5$  arasında değerler elde edilmiştir. Deneysel olarak efektif kritik üstellerin nematik fazın sıcaklık aralığıyla sistematik olarak değiştiği gözlenmiştir [26-28]. Ayrıca yukarıda da gösterildiği gibi nematik fazın genişliğine bağlı olarak N-Sm A geçişinin bir trikritik nokta ile birinci dereceden ikinci dereceye ötegeçisi (crossover)

yapabileceği deneysel olarak gösterilmiştir. Nematik fazın genişliğini yani N-Sm A geçişinin N-I geçişine yakınlığını belirleyen Mc Millan oranı  $R_M$ 'dir. Ancak bu oranın evrensel olmadığı sistemden sisteme değiştiği rapor edilmiştir.

Dar nematik fazlar için birinci derece geçiş gözlenmiştir [27-29]. Nematik faz genişse geçiş ikinci derece olmaktadır. Trikritik noktanın konumunu belirleyen Mc Millan oranının genellikle 0.942 ile 0.995 arasında olduğu rapor edilmiştir [27,30-32]. Daha küçük oranlara sahip sistemler ikinci derece hal geçişi verirler. N-Sm A hal geçişiyle ilgili deneysel sonuçların sistematik bir sunumu Garland ve Nounesis tarafından yapılmıştır [33]. N-I ve N-SmA faz geçişlerinde özellikle özgül ısı kapasitesi deney sonuçlarının geniş bir özeti Thoen ve Garland tarafından yapılmıştır [34,35].

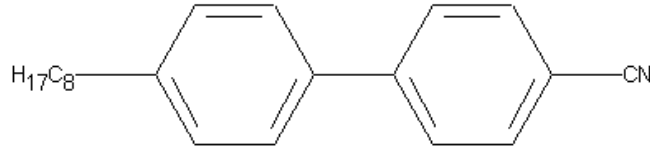


## 4. DENEYSEL YÖNTEMLER

### 4.1 Çalışılan Malzemeler

#### 4.1.1 8CB

Oktilsyanobifenil (8CB) sıvı kristaline ait literatür bilgilerine göre, bu malzemenin kısa aralıklı iki faz bölgesi bulunmaktadır. Literatür bilgileri ve optik bulgular bu malzemenin 40.76°C’de zayıfça birinci derece Nematik – İzotropik faz geçişine ve 33.77°C’de sürekli bir Nematik – Smektik A faz geçişine sahip olduğunu göstermektedir. Nematik – İzotropik faz geçişine ait  $\beta$  kritik üsteli 0.25 ve Nematik – Smektik A faz geçişine ait  $\alpha$  kritik üsteli 0.31±0.03 olarak bulunmuştur [18,36-38].



Şekil 4.1 : 8CB sıvı kristalinin yapısal formülü.

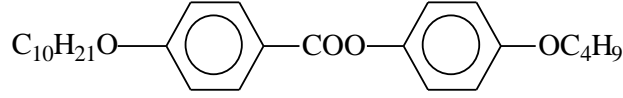
#### 4.1.2 $\overline{1004}$

(Butiloksifenildesiloksibenzoat)  $\overline{1004}$  sıvı kristaline ait literatür bilgilerine göre, bu malzemenin izotropik sıvı fazı ile katı kristal fazı arasında üç mezofazı bulunmaktadır. Bunlar, Nematik, Smektik A, Smektik C fazlarıdır. Literatür bilgileri ve optik bulgular bu malzemenin 85.85°C’de Nematik – İzotropik, 76.85°C’de Nematik – Smektik A faz geçişlerine sahip olduğunu göstermektedir.

Yüksek çözünürlüklü X- ışınları ölçümleri yöntemiyle Smektik A – Smektik C faz geçişine ait çalışmalar literatürde mevcuttur. Bunun yanı sıra  $\overline{1004}$  sıvı kristalinin farklı malzemelerle ikili karışımlarına ait Smektik A- Smektik C faz geçişinin incelendiği çalışmalar bulunmaktadır.

Yıldız, S. vd. tarafından yapılan çalışmada Nematik – İzotropik ve Nematik – Smektik A faz geçişleri incelenmiştir [39]. Gerek 8CB gerekse  $\overline{1004}$  sıvı kristal

bileşikleri Prof. R. Dobrowski (Institute of Chemistry, Military University of Technology, Warsaw, Poland) tarafından sentezlenmiş ve saflaştırılmıştır. Her iki bileşik için de saflık % 99.9 olup ilave saflaştırma işlemi yapılmamıştır.



Şekil 4.2 :  $\overline{1004}$  sıvı kristalinin yapısal formülü.

#### 4.2 Sıvı Kristaller İçin Yüksek Çözünürlüklü Çiftkırıcılık Ölçüm Düzeneği

Bu kesimde, sıvı kristallerde optik çiftkırıcılık ölçümlerinde kullandığımız “dönen – analizör” tekniği anlatılmıştır. Söz konusu deney düzeneği, sürekli kaydetmeye ve oldukça hassas ölçümler almaya elverişlidir. 20  $\mu m$  kalınlığın da bir örnek için, çift kırıcılığın değişiminde  $4 \times 10^{-6}$ 'lık bir çözünürlüğe sahiptir. Bu çözünürlük 1  $mK$ 'lık bir sıcaklık değişiminde ortaya çıkar.

Nematik ve Smektik A sıvı kristal fazları tek eksenli fazlardır. Optik çiftkırıcılık (optik anizotropi),  $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$ , yönelimsel düzen derecesinin bir ölçüsüdür. Burada  $n_{\parallel}$  ve  $n_{\perp}$  sırasıyla direktöre paralel ve dik kırma indisleridir. Optik çiftkırıcılık  $\Delta n$ 'deki küçük değişimler sıcaklığın bir fonksiyonu veya dış alanlar ( $E, H$ ) yardımıyla ölçülerek sıvı kristallerin özellikleri üzerine birçok çalışmalar yapılmıştır.  $\Delta n$  ölçümü için birçok yöntem kullanılmıştır. Bu yöntemler, Chatelain prizma yöntemi, sıcaklık tarama yöntemi, kama şeklinde örnek yöntemi, spektrofotometre yöntemi ve senkronize dedekte yöntemi'dir. Ancak bu tekniklerin birçoğu  $\Delta n$ 'deki değişimleri yüksek çözünürlükte göstermemektedir. Bunun için sürekli bir kayıt imkanı veren ve yüksek hassaslığa sahip bir deney düzeneği geliştirilmiştir. Deney düzeneği, elipsometride kullanılan dönen – analizör tekniğinden esinlenilerek kurulmuştur.(Bkz. Şekil 4.3). Dalgaboyu  $\lambda = 633$  nm olan He – Ne lazer ışık demeti polarize edildikten sonra, demet ayırıcı ile iki ayrı ışık demetine bölünür. Ana ışın, fotodiyot A'ya ulaşmadan önce, sırasıyla ilk olarak örnekten daha sonra  $\lambda/4$  dalga plakasından ve dönen polaroidten geçer. Sıvı kristal örneği, direktör cam referans yüzeylere paralel yöneltmiş (planar – düzlemsel yönelim) bir şekilde, cam yüzeyler arasında sandviç edilir. Yönelme eksenini lazer polarizasyon yönüne  $45^\circ$  olacak şekilde yönlendirilmiştir.  $\lambda/4$  dalga plakasının eksenini lazer polarizasyon boyunca ayarlanmış olmalıdır. Polaroid, 1800 rpm ile

çalışan eş zamanlı bir motora ait içi boş bir milin ucuna bindirilmiştir. Fotodiyot A'daki ışık şiddetinin zamana bağımlılığı sinüzoidaldir. Sinyalin frekansı motorun iki katı olmakla birlikte faz, örnek malzemenin çift kırıcılığına bağlıdır. Motorun mili aynı zamanda bir ışık kesicisi taşımakta olup, her devirde ikinci ışını fotodiyot B'ye ulaşmadan önce iki kere kesmektedir.

Fotodiyot B'deki sinyal sabit faza sahip bir kare dalga olup, frekansı fotodiyot A'daki frekans ile aynıdır. İki sinyal arasındaki bağıl faz farkı, hassas bir faz sayacı ya da kilitlemeli yükselteç (lock – in anfi) ile ölçülür, dijital olarak ekrana aktarılır ve kayıt altına alınır.  $d$  ve  $\Delta n$  sırasıyla örnek kalınlığı ve örneğin çift kırıcılığı olmak üzere, örneğin yönelme eksenine göre paralel ve dik polarize olmuş ışığın arasındaki faz farkı,

$$\delta = \left( \frac{2\pi d \Delta n}{\lambda} \right) \quad (4.1)$$

dır. Örnekten çıkan ışığın polarizasyonu eliptiktir.  $\lambda/4$  dalga plakası ışığı tekrar lineer polarize hale getirir, ancak polarizasyon yönü orjinal yönden  $\theta$  açısı kadar sapar. Burada,

$$\theta = \left( \frac{\delta}{2} \right) \quad (4.2)$$

dir. Motorun frekansı  $\omega$  olmak üzere, ışık şiddeti  $I$ 'nin dönen polaroid sonrası zamanla değişimi,

$$I = I_0 [1 + \cos(2\omega t + 2\theta)] \quad (4.3)$$

olarak verilir. Fotodiyot A'daki AC sinyali  $2\omega$ 'lık bir frekansa ve  $\phi$  kadarlık bir bağıl faz farkına eşit olup,

$$\phi = 2\theta = \delta \quad (4.4)$$

dir. Pratikte, kalınlık  $d$ ,

$$\delta = \delta' + 2\pi N \quad (4.5)$$

olarak verilirse,  $N$  ve  $\delta'$  sırasıyla tam sayı ve faz sayacında ya da kilitlemeli yükselteçte okunan faz farkı olmak üzere çiftkırıcılık,

$$\Delta n = \frac{\lambda \delta'}{2\pi d} + \frac{\lambda N}{d} \quad (4.6)$$

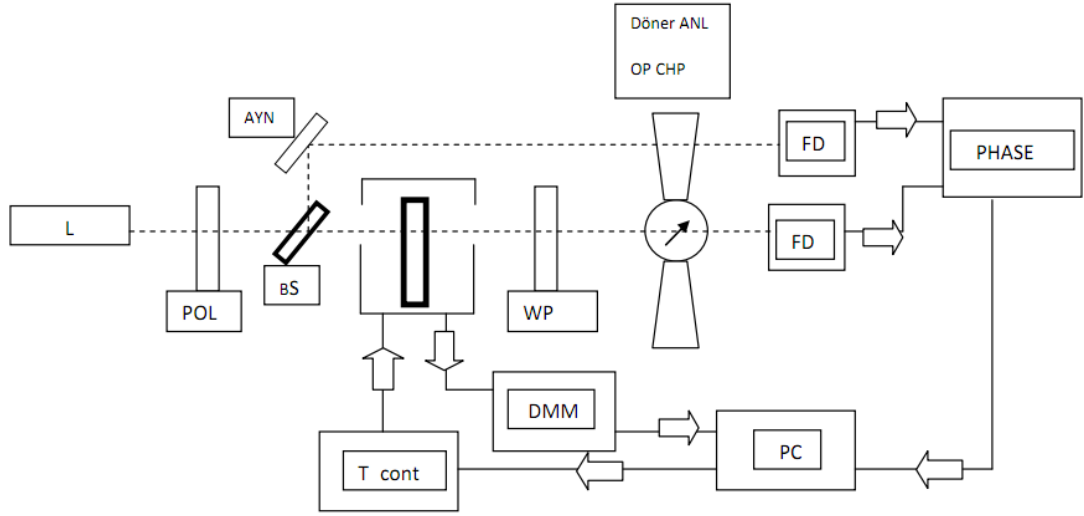
olarak yazılır.

Faz sayacında okunan  $\delta'$  faz farkı değişimi,  $\Delta n$ 'deki değişim ile doğru orantılıdır.  $\Delta n$ 'deki gerçek değişim  $\lambda$  ve  $d$ 'nin bilinmesiyle kolaylıkla hesaplanabilir.  $\Delta n$  değerinin elde edilebilmesi için  $N$  tam sayısı gerekmektedir. Eğer malzeme pozitif diamanyetik anizotropiye sahipse  $N$ , örnek malzemeye dik olarak uygulanan bir manyetik alan ve faz sayacında Fredericksz kritik alanı ile doymuş bir homeotropik (dik) yönelme sağlayacak kadar büyük bir manyetik alan arasında okunan  $2\pi$ 'nin değişimleri ile elde edilebilir. Veya verilen bir sıcaklıkta  $\Delta n$  ölçülür ve aynı sıcaklıkta Eşitlik (4.6) kullanılarak  $\delta$ 'nın ölçülmesiyle  $N$  elde edilebilir. Her iki durumda da  $N$ 'nin bulunması işlemi bir deney boyunca bir kere yapılmalıdır.

Birçok uygulamada,  $\Delta n$ 'nin sadece bağıl değeri yeterli olmaktadır. Bu durumda, faz sayacı, sadece direkt olarak  $\Delta n$ 'nin değişimiyle orantılı bir okuma sağlar. Eşitlik (4.6)'dan da görülebileceği gibi deney düzeneğinin kalibrasyonu örnek kalınlığı  $d$ 'ye bağlıdır. Kalınlıktaki bir belirsizlik,  $\Delta n$ 'in ölçümündeki kesinliği direkt olarak etkileyecek ancak bu durum  $\Delta n$ 'deki bağıl değişimlerin ölçümündeki kesinliği değiştirmeyecektir.

Uygun koşullar altında, faz farkı ölçümleri  $10^{-4}$  rad'lık bir hassasiyetle bir lock-in dedekte sistemi ile yapılabilmektedir.

Sistemimizde,  $\delta$ 'nın hassasiyeti  $2 \times 10^{-3}$  rad kadardır. Bu düzenek, yüksek çözünürlüklü çiftkırıcılık ölçümleri için ideal bir deney sistemi olup, yüksek hassasiyette faz geçişlerinin incelenmesine izin vermektedir [40].



**Şekil 4.3 :** Optik çiftkırıcılık deney düzeneği.

Şekil 4.3 optik çiftkırıcılık ölçümleri için bu çalışmada kullanılan deney düzeneğini göstermektedir. Şekil 4.3'te verilen kısaltmalar AYN: ayna, BS: ışın ayırıcı, ANL: analizör, OP CHP: optik kesici, FD: fotodedektör, PHASE: faz sayacı, PC: bilgisayar, DMM: dijital multimetre, WP: dalga plakası, L: lazer, POL: polarizator, T cont: sıcaklık kontrol birimidir.

Bu çalışmada faz farkı kilitlemeli yükselteç yardımıyla ölçülmüş, sıcaklık ölçümleri ve kontrolü sıcaklık kontrol birimiyle gerçekleştirilmiştir [41].

### 4.3 Cam Hücrelerin Hazırlanması

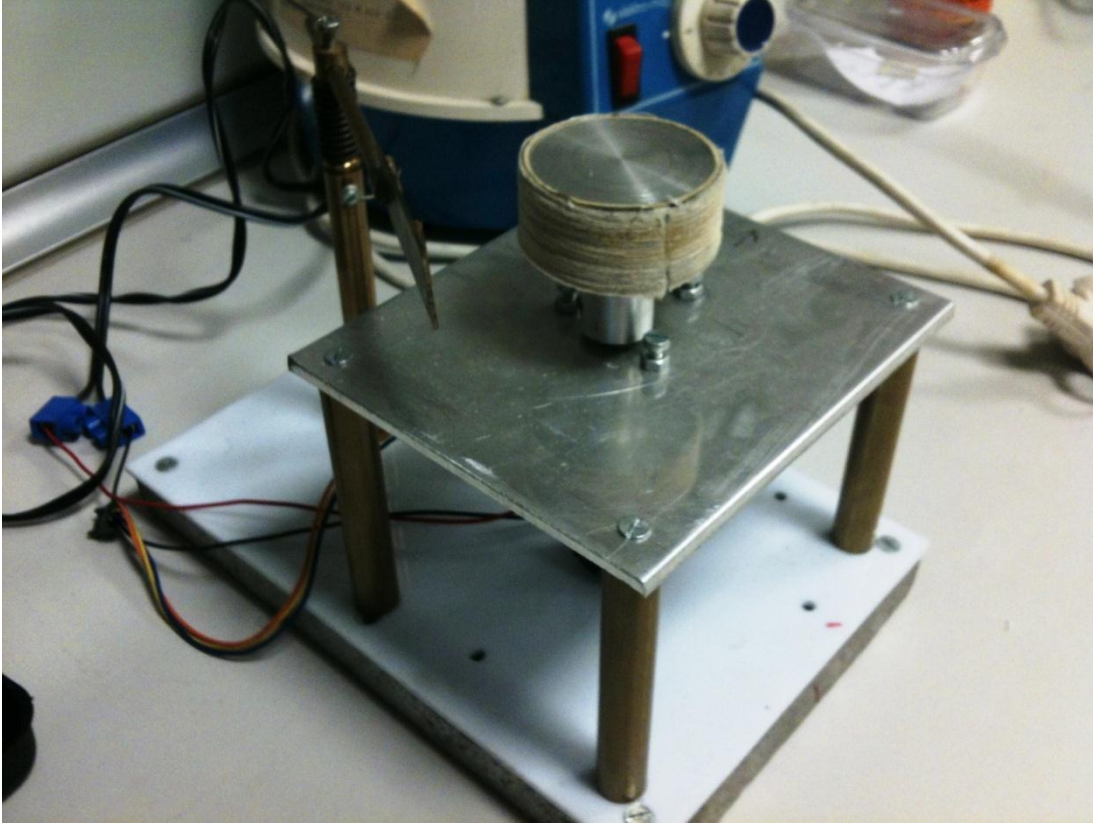
#### 4.3.1 Laboratuarda hazırlanan cam hücreler

Bu çalışmamızda, çiftkırıcılık ölçümleriyle kritik davranışları incelenecek olan sıvı kristal örnekler ayrı ayrı yassı kapilyar (sandwich-cell tipi örnek) içine yerleştirildiler. Yassı kapilyar; referans yüzeyleri iki cam plaka üzerine, referans yüzeyler arasına yerleştirilen ince Mylar film ( $50 \mu\text{m}$  kalınlığında ısıya dayanıklı parafilm benzer bir film) şeritlerden oluşmaktadır. Bu şeritler, yüzey kuvvetlerinden yararlanarak sıvı kristal malzemenin camlar yüzeyinde oluşmuş kanallar içine homojen olarak dağılmasını sağlar. Referans yüzeyler bir örnek sabitleyici yardımıyla kenarlardan yapıştırılırlar.

Referans yüzeyleri yapıştırılmadan önce alkol ve aseton kullanılarak temizlenmiş ve ultrasonik banyoda, deiyonize ve iki kez damıtılmış suyla yıkanmıştır. Sıvı

kristal malzeme yassı kapilyar içine yerleştirilmeden, referans yüzeylerin örnek malzemeyle temas eden kısımları kimyasal yöntemle “planar olarak” yöneltir. Cam yüzeyler ince polimer bazlı “polyimid” veya “polyviniyl alcohol” ile kaplandıktan sonra yumuşak ve lifli bir kumaşla (tercihen kadife) aynı yönde ovulur [42]. Bu süreç için laboratuvarımızda bulunan kendi tasarımımız olan şekil 4.4’de gözüken ovma makinesi kullanılmıştır.

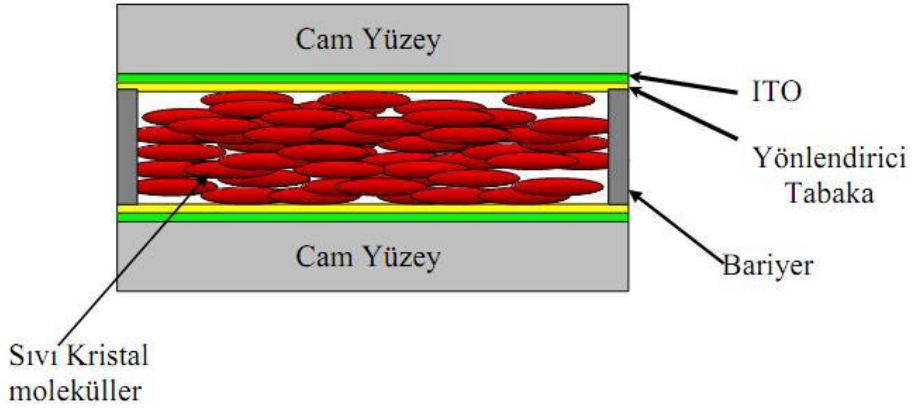
Şekil 4.5 ve Şekil 4.6’da sıvı kristal moleküllerin yönelimi ve hücre kesiti verilmiştir.



**Şekil 4.4 :** Çalışmada kullanılan ovma makinesi.



Şekil 4.5 : Sıvı kristal moleküllerinin planar (paralel) yönelimi [42].

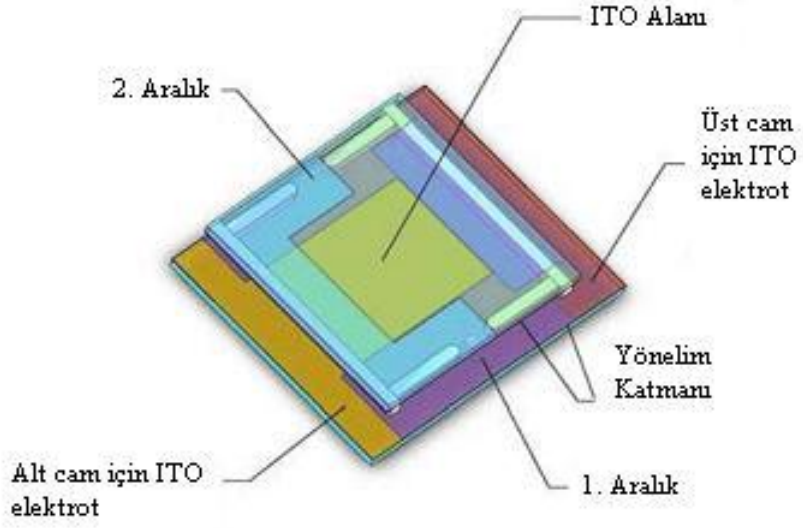


Şekil 4.6 : Sıvı kristal dolu planar yapıya sahip bir hücrenin kesit görüntüsü [42].

### 4.3.2 Dışarıdan alınan cam hücreler

Çalışmamızda kullanılan cam hücrelerin bir kısmı INSTEC firmasından satın alınmıştır. Şekil 4.7’de INSTEC firmasına ait bir cam hücrenin kesiti verilmiştir. Şekil 4.8’de ise çalışmada kullanılan bir cam hücresi örneği verilmiştir. Hazır cam hücrelerin birbirine bakan kısımları  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  yüzey alanına sahip ITO kaplı olup, kalınlıkları  $18 \mu\text{m} - 20 \mu\text{m}$ ’dir. Cam hücreler anti-paralel ovulmuş, homojen (planar) yönlendirilmiştir. Boş cam hücreye ait boşluk kalınlığı, laboratuvarımızda bulunan Jasco V-530 UV/VIS spektrometre kullanılarak interferometrik yöntemle test edilmiş ve T. Şişe ve Cam Fabrikaları A.Ş bünyesinde yer alan Cam Araştırma Merkezi’nde SEM görüntüleri ile teyit edilmiştir. Şekil 4.9, Şekil 4.10 ve Şekil 4.11 boşluk kalınlığına ait görüntüler içermektedir. İnterferometrik yöntemde kullanılan kalınlık formülü Eşitlik (4.7)’de verilmiştir.

$$d = \frac{\lambda_{max}\lambda_{min}}{4|\lambda_{min} - \lambda_{max}|} \quad (4.7)$$

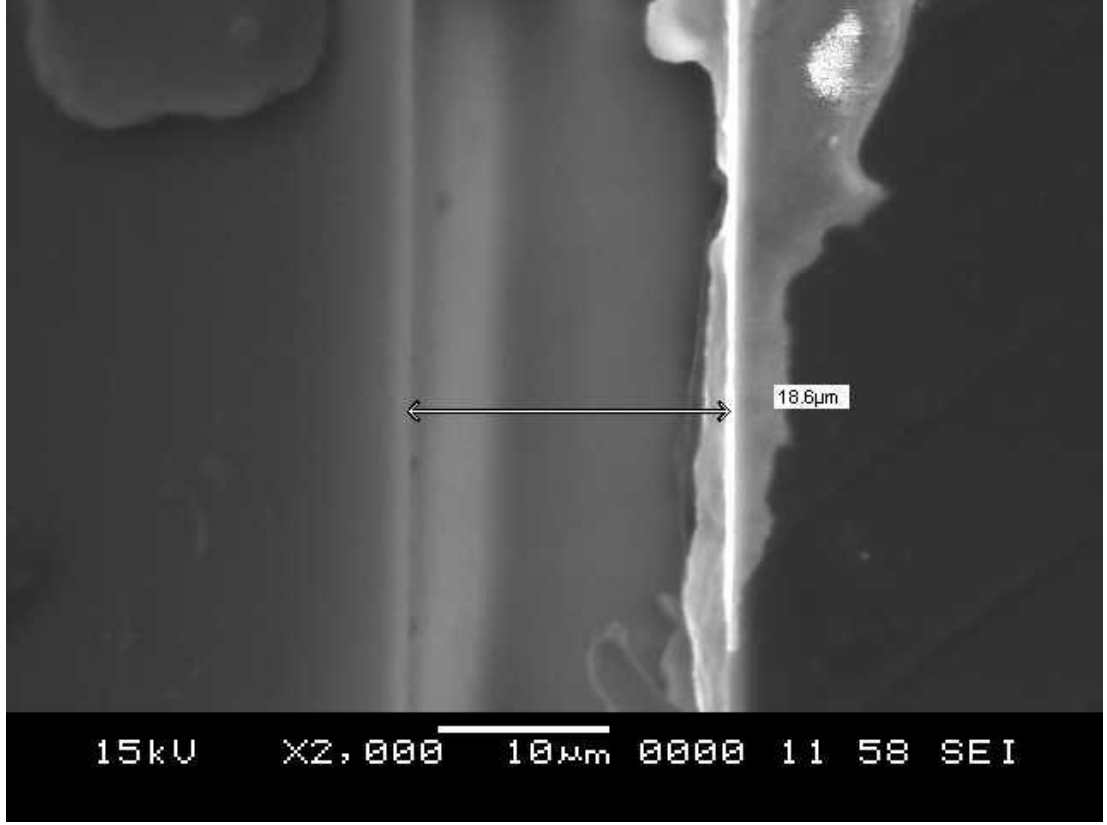


Şekil 4.7 : INSTEC firmasına ait bir cam hücrenin kesiti.

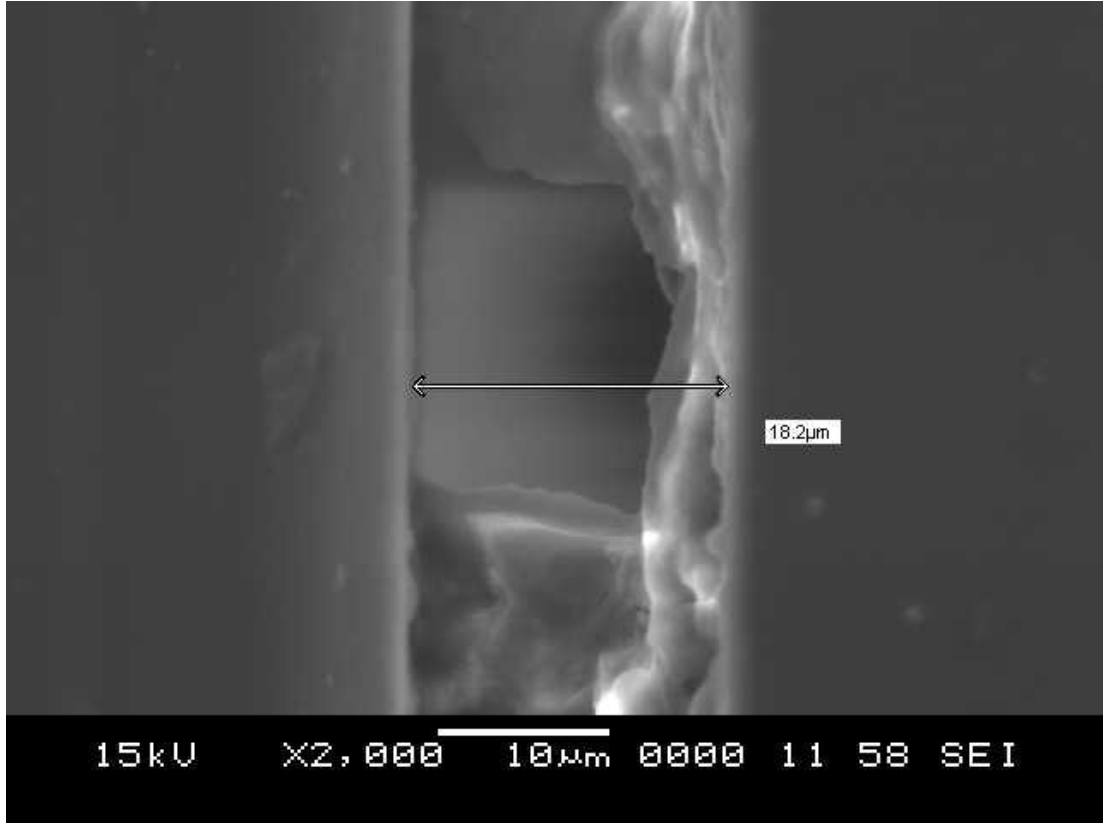


Şekil 4.8 : Çalışmada kullanılan bir cam hücre.





Şekil 4.9 : INSTEC firmasından alınan cam hücrelerdeki boşluk kalınlığı.



Şekil 4.10 : INSTEC firmasından alınan cam hücrelerdeki boşluk kalınlığı.



Şekil 4.11 : INSTEC firmasından alınan cam hücrelerdeki boşluk kalınlığı.

#### 4.4 Ölçüm Cihazları

Bu kesimde, bu çalışmaya ait ölçüm cihazları ve temel özellikleri verilmiştir. Sıcaklık kontrol düzeneği olarak Lakeshore Model 332S sıcaklık kontrolünde kullanılmıştır. Cihaz laboratuvarında kapalı devre soğutma ünitesi ve titreşimli örnek magnetometresi ile birlikte çalışmaya uygun olup, standart 2 giriş sensörü bulunmaktadır. Ayrıca cihaz 10 adet sensör girişine isteğe bağlı aksesuarlarla imkan sağlayabilmektedir. Cihazın ölçümü 4 tel diferansiyel tiptedir. Cihaz Silikon Diyod, GaAlAs Diyod, Platin RTD, Cernox RTD, Germanyum RTD, NTC resistif sensörleri desteklemektedir. Ayrıca isteğe bağlı bir aksesuarla termoçift ve kapasitans sensörleri desteklemektedir. Cihazda iki kontrol döngüsü bulunmakta, ilk kontrol döngüsünde 40 W ısıtıcısı, ikincisinde 1 W ısıtıcısı bulunmaktadır. Cihazın manuel çıkışı Dijital PID'li kontrol tipidir. Cihaz 0.3 K'den 1000 K'e kadar sıcaklık aralığında yüksek performans göstermektedir. Cihazda IEEE-488 ve seri arayüzey, analog, dijital çıkışlar ve alarm rölesi bulunmaktadır. Cihaz dijital 3 ½ dijital LCD ekranlıdır. Arayüz olarak LabVIEW programı kullanılmıştır.

Kilitlemeli yükselteç olarak SR 830 Stanford Research System Lock-in Amplifier kullanılmıştır. Cihaz laboratuvar tipi, yüksek performanslı ve tam donanımlıdır. Referans kanalı Frekans aralığı 1 mHz - 102 kHz arasında ve Referans giriş TTL veya sinüs (400 mV p-p minimum), giriş empedansı 1 MΩ, 25 pF'dır. Sinyal kanalı voltaj girişi tek sonlu veya diferansiyel olup, hassasiyeti 2 nV-1V'dur. Akım girişi 106 veya 108 V/A olarak verilmiştir. Dahili osilatör aralığı 1 mHz – 102 kHz ve hassasiyeti 25 ppm + 30 μHz olup cihaz çift fazlıdır. Cihazın 16 kB hafızaya sahip olmakla birlikte ve aynı anda iki ölçümü kaydetmektedir. Cihaz dijital ekrana sahip ve ekran formatı tek veya çift ekran olabilmektedir. Cihaz IEEE 488 ve RS 232 çıkışlara sahip olup, 220 V / 50 Hz şehir şebeke cıreyanı ile çalışmaktadır.

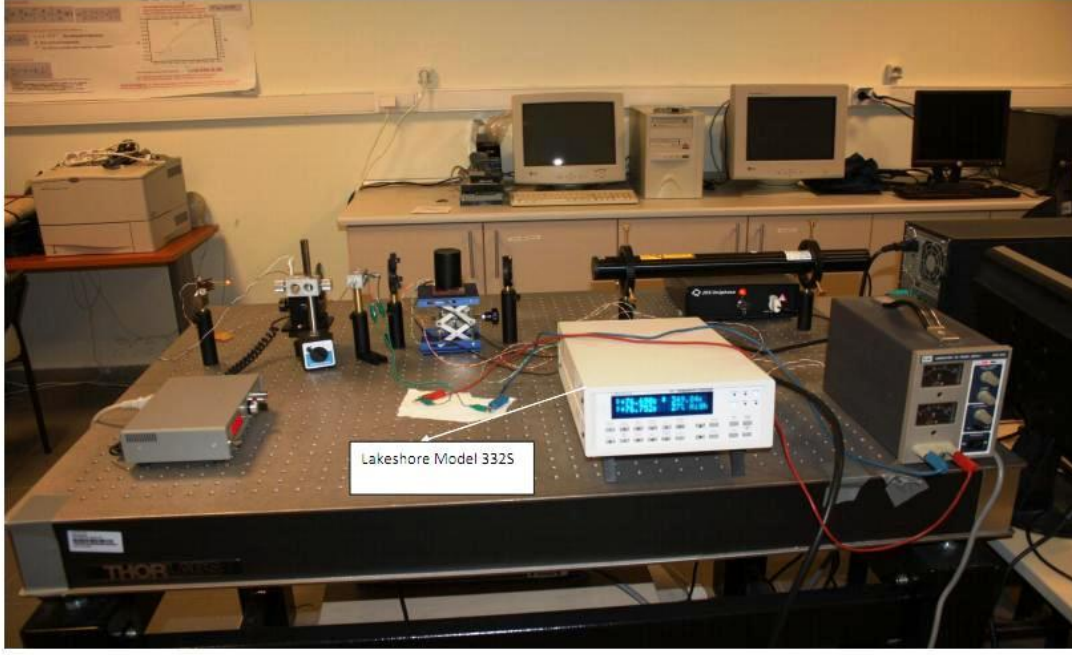
Işık kaynağı olarak, JDSU He-Ne Lazer 632.8 nm polarize lazer modeli kullanılmıştır.

Çalışmada ayrıca optik kesici kullanılmıştır. Cihaz laboratuvar tipte olup, frekans kesimi 4 Hz ila 3.7 kHz arasındadır. Cihazla tekli ve çift ışınli deneyler yapılabilmektedir. Cihazın toplam ve fark referans çıkışı bulunmaktadır. 4 dijit 1 Hz çözünürlüklü ekrana sahiptir. 220 V/50 Hz şehir şebeke cıreyanı ile çalışmaktadır.

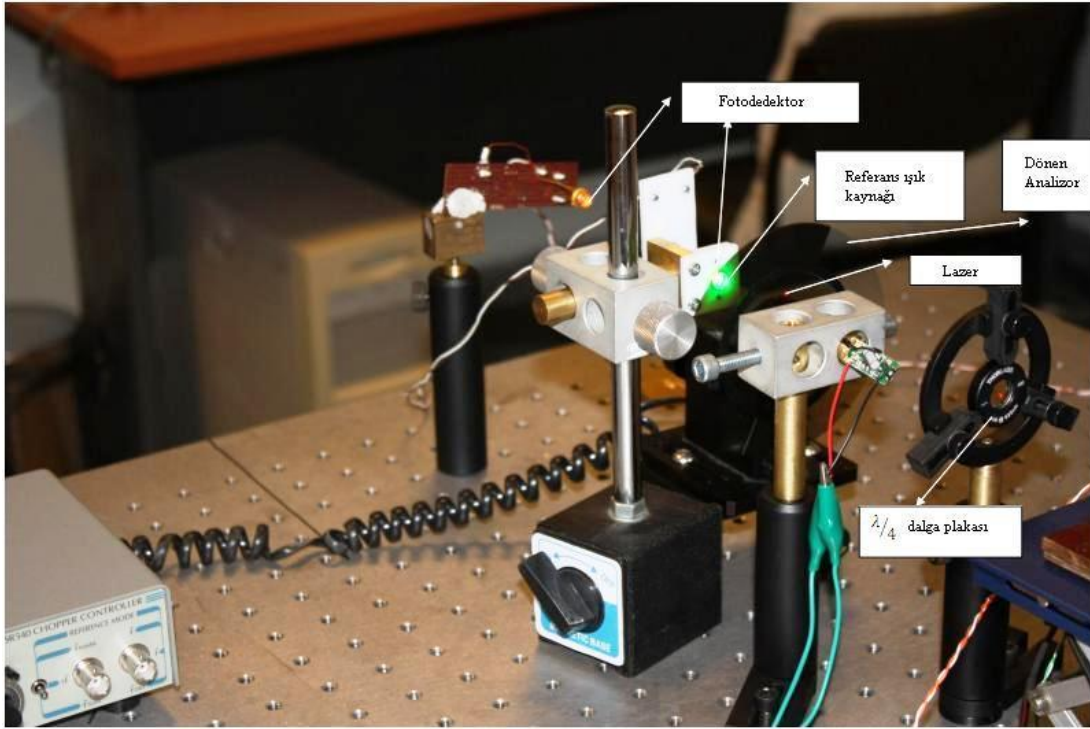
Sıcaklık ölçümlerinde, PT 100/111 Sıcaklık sensörü kullanılmıştır. Sensör PT-Rhodium tipte olup kalibreli ve kalibrasyon aralığı 14 K – 325 K'dir. Sensörün termal ölçüm zamanı 2.5 saniye olup düşük manyetik alan bağımlılığı sayesinde manyetik alandaki ölçümlerde de kullanılabilir. Kalibrasyon denklemi Eşitlik (4.8)'de verilmiştir.

$$T = -194.46016 + 0.11066R + 1.0667210^{-4}R^2 - 2.3352410^{-8}R^3 \quad (4.8)$$

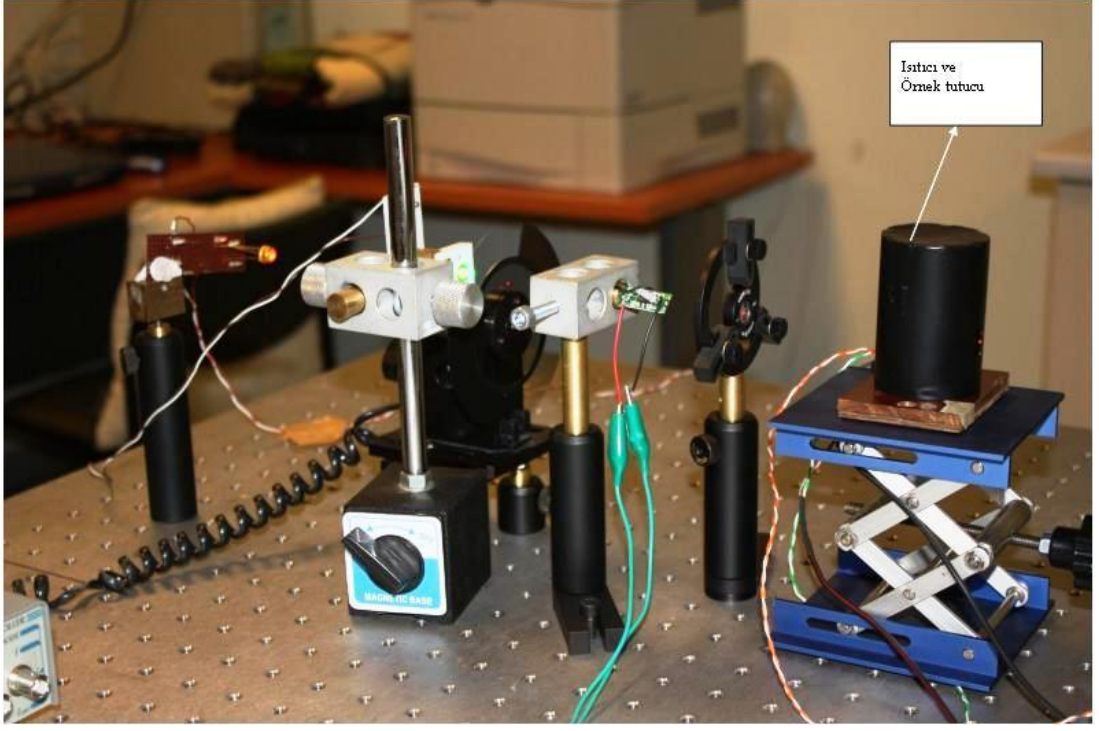
Burada  $T$ 'nin birimi °C,  $R$ 'ninki de Ω'dur. Şekil 4.12, 4.13, 4.14 ve 4.15 çalışmada kullanılan ölçüm cihazlarını ve deney düzeneklerini göstermektedir.



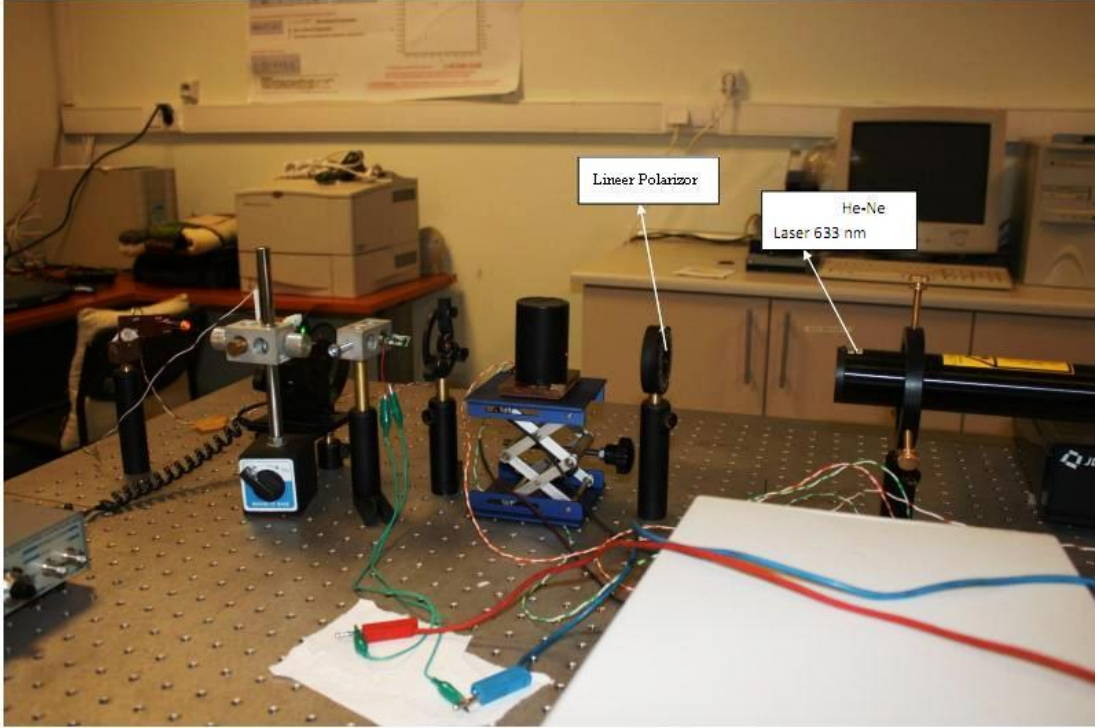
Şekil 4.12 : Sıcaklık kontrol düzeneği.



Şekil 4.13 : Çalışmada kullanılan deney düzeneğine ait sistem parçaları.



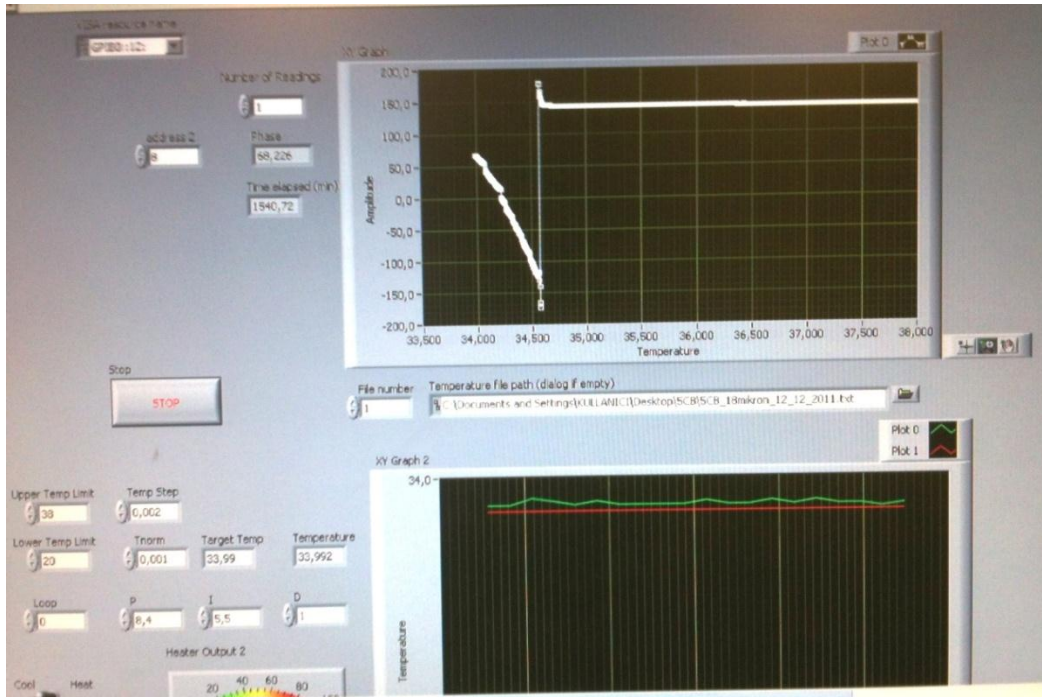
Şekil 4.14 : Çalışmada kullanılan deney düzeneğine ait sistem parçaları.



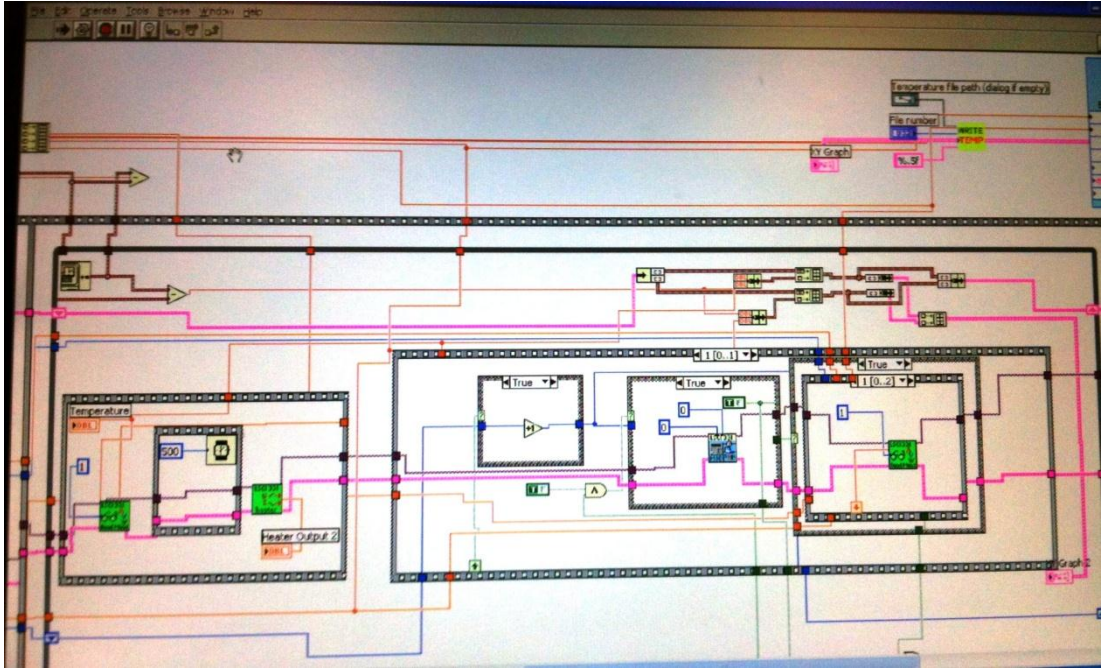
Şekil 4.15 : Çalışmada kullanılan deney düzeneğine ait sistem parçaları.

## 4.5 Labview Arayüzü

LabVIEW programları sanal aletler (virtual instruments – VI) olarak adlandırılmaktadır, çünkü onların görüntüsü ve işletim sistemleri osiloskop ve multimetre gibi fiziksel aletlerin işletim sistemini taklit etmektedir. LabVIEW, veri almak, analiz etmek, görüntülemek ve depolamak için kapsamlı araç seti içermektedir. LabVIEW programında kullanıcı, kontrol ve göstergelerden oluşan kullanıcı arayüzü veya ön panel oluşturmaktadır. Kontroller; düğmeler, itme düğmeleri, çevirmeler ve diğer girdi mekanizmalarıdır [43]. Göstergeler ise grafikler, LED'ler ve diğer çıktı görüntülemelerdir. LabVIEW programı, veri alma, görme ve hareket kontrol araçları ile PC'nin donanım sistemi arasında bağlantı kurmaktadır. Şekil 4.16 ve Şekil 4.17 sırasıyla Labview arayüzünü ve blok diyagramını göstermektedir.



Şekil 4.16 : Labview arayüzü.



Şekil 4.17 : Labview blok diyagram.





## 5. DENEY SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRME

### 5.1 Motivasyon

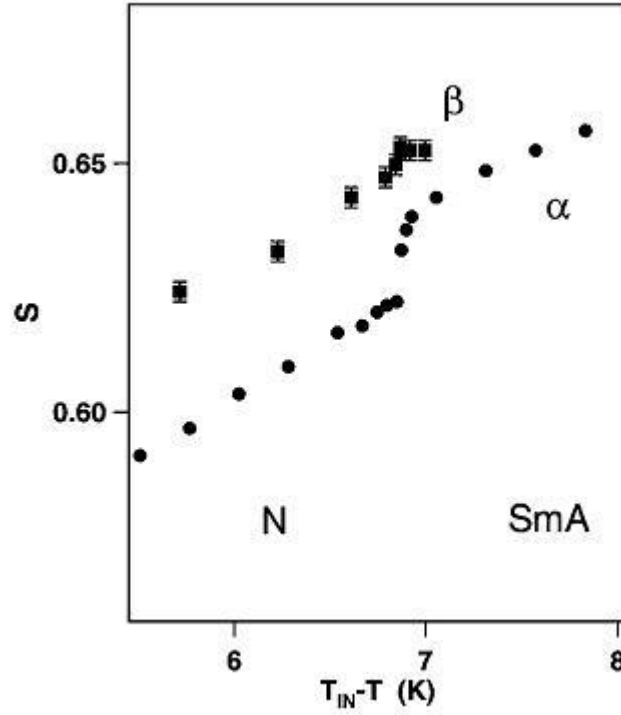
Bu çalışmada Nematik, Smektik A fazları gösteren polar ve polar olmayan sıvı kristal malzemelerde yüksek çözünürlüklü çiftkırıcılık ölçümleri yapılmıştır. Bu deney verilerinden hareketle, Nematik – İzotropik ve Nematik – Smektik A geçişleri civarında malzemelerin kritik davranışları incelenmiştir. Nematik-izotropik (N-I) faz geçişini inceleyebilmek için nematik düzen parametresi  $S(T)$  ile orantılı olan anizotropik davranış gösteren bir fiziksel büyüklük belirlenmelidir. Literatürde tek eksenli sıvı kristallerde düzen parametresi  $S(T)$ ' nin sıcaklıkla değişimini inceleyen birçok çalışma bulmak mümkündür [44,45]. Söz konusu çalışmalar, dielektrik sabitindeki, manyetik uygunluktaki ve ısı iletkenlikteki anizotropik ölçümlerine dayanmaktadır [38,46-48]. Öte yandan en çok başvurulan yöntem optik anizotropi (çiftkırıcılık) ölçümleridir [37,49-51]. Yakın zamanda polar alkilsianobifenil ( $nCB$ ) homolog serileri ( $n = 5 - 8$ ) [11] ile polar olmayan 4-butiloksifenil-4'-desiloksibenzoat ( $\overline{1004}$ ) sıvı kristal bileşiklerin yüksek sıcaklık çözünürlüğüne sahip kırma indisi ölçümlerinden, N-I faz geçişi civarında, düzen parametresi  $S(T)$ ' nin asimptotik davranışını belirleyen kritik üstel  $\beta$  belirlenmiştir [50]. Bu çalışmalarda kullanılan veri analizi yöntemi hem  $T = 0 K$ ' de mükemmel nematik düzeni veren  $S(T = 0) = 1$  ölçeklenme koşulu hem de N-I faz geçişinin zayıfça birinci tür karakteriyle uyumlu olup kritik üstelin değeri  $\beta = 0.25$  olarak bulunmuştur. Kritik üstel için bulunan bu değer (0.25) Keyes ile Anisimov ve arkadaşları tarafından da öngörülen üçlü kritik (trikritik) değer ile uyum içindedir [52-54]. Öte yandan literatürde N-Sm A faz geçişi civarında *yüksek çözünürlüklü* optik anizotropi ölçümleri oldukça sınırlıdır. Lim ve Ho oktiloksisianobifenil (8OCB) sıvı kristalinde çiftkırıcılık ölçümleriyle N-Sm A faz geçişi civarında yönelimsel düzen parametresinin davranışını incelemişlerdir [55].

Bu çalışma, çiftkırıcılıkta süreksizlik gözlenmediğinden N-Sm A faz geçişinin ikinci tür olduğunu işaret etmektedir.

Lim ve Ho, faz geçişi civarında çiftkırıcılıktaki geçiş-öncesi dalgalanmaları da dikkate alacak moleküler ortalama alan ve olgusal kuramların geliştirilmesi gerektiğini işaret etmişlerdir. Gramsbergen ve de Jeu, polar olmayan  $p, \dot{p}$ -dialkilazoksibenzen ( $nAB$ ) homolog serilerinin ( $n = 7,8$ ) ikili karışımlarında, N-Sm A faz geçişi civarında çiftkırıcılığı ölçtüler [51]. Bu çalışmada çiftkırıcılık, nematik düzen parametresiyle smektik düzen parametresi arasındaki çiftlenimi ortaya çıkarmak için kullanılmış ve karışımdaki  $8AB$ 'nin mol kesri 0.5 olduğunda bu çiftlenim yüzünden trikritik N-Sm A faz geçişi gözlenmiştir. Yine bu çalışmada N-Sm A geçişi civarında nematik düzen parametresinin kritik davranışını belirleyen  $x$  kritik üsteli belirlenmiştir. Gramsbergen ve de Jeu, daha düşük mol kesirlerinde ikinci tür geçişler için  $x$  üstelinin azalan  $8AB$  konsantrasyonuyla, trikritik mol kesri 0.464 yakınında  $x = 0.51$  değerinden itibaren artarak saf  $7AB$  bileşiğinde  $x = 0.64$  değerine ulaştığını gözlediler. Ancak kalorimetrik ölçümler olmadığından,  $\alpha$  özgül ısı sığası kritik üsteli olmak üzere  $x = 1 - \alpha$  kuramsal bağıntısını test etmek mümkün olmamıştır [56]. Öte yandan yakın geçmişte grubumuz tarafından ilk olarak ( $\overline{1004}$ ) sıvı kristalinde, N-Sm A faz geçişi yakınında, nematik düzen parametresinin sıcaklık türevinin kritik üstelinin  $\alpha$  kritik üsteliyle deneysel çözünürlük sınırları içinde eşit olduğu yani  $x = 1 - \alpha$  bağıntısının geçerli olduğu gösterildi [50,57].

N-Sm A faz geçişi sıvı kristal fiziğinde en aktif araştırma alanlarından biri olup, faz geçişinin derecesi ve evrensellik sınıfının belirlenmesi için birçok çalışma yapılmaktadır. Sm A fazı iki bileşenli kompleks düzen parametresiyle tanımlandığından söz konusu faz geçişinin 3-boyutlu XY evrensellik sınıfına girmesi beklenir [1,58]. Oysa şimdiye kadar yapılan deneylerde evrensel olmayan bir kritik davranış görülmüştür [33]. Ayrıca Nematik ve Sm A düzen parametreleri arasındaki çiftlenimin faz geçişinin türünü değiştirdiği de Gennes tarafından gösterilmiştir [1,17,19]. Zayıf çiftlenim (geniş nematik faz bölgesi) ikinci tür faz geçişine sebep olurken kuvvetli çiftlenim (dar nematik faz bölgesi) birinci tür faz geçişi verir. Ayrıca Sm A düzen parametresiyle nematik direktör dalgalanmaları arasındaki çiftlenimin ikinci tür geçişi (zayıfça) birinci türe çevirebileceği Halperin ve arkadaşları tarafından gösterilmiştir [24]. Bu amaçla incelenen oktilsiyanobifenil ( $8CB$ ) bileşiğinde adyabatik taramalı kalorimetri (ASC) deneylerinden N-Sm A faz geçişi için gizli ısının üst limiti  $1.4 J/kg$  olarak ölçülmüş ve geçişin ikinci tür olduğu gözlenmiştir [59]. Bununla birlikte ( $8CB$ ) bileşiği üzerinde yapılan optik

araştırmalarda, N-Sm A faz geçişinde, iki fazın birarada olduğu çok küçük bir bölge ve Sm A düzen parametresinde çok küçük bir süreksizlik gözlenmiştir [60]. 8CB'nin N-Sm A faz geçişinde yukarıda bahsedilen çiftlenim yüzünden indüklenen bir gizli ısı mevcutsa bunun değeri ASC yönteminin vereceği st limit değerinden de küçük olmalıdır [61]. Yakın geçmişte Lelidis 8CB bileşişinde N-Sm A faz geçişi civarında çiftkırıcılık ölçümlerinden hareketle, faz geçişinin birinci tür olduğunu ve geçişin ancak elektrik alan altında ikinci türe dönüştüğünü rapor etmiştir [62]. Ancak söz konusu çalışmada çiftkırıcılık lmleri N-Sm A faz geçişi civarında yüksek çözünürlükte yapılmadığından (Bkz. Şekil 5.1) geçişin birinci dereceden olduğunu iddia etmek güçtür.



**Şekil 5.1** : N - SmA faz geçişine ait deney noktaları (düşük znrlk) [62].

Bu çalışmada polar 8CB ve polar olmayan  $\overline{1004}$  sıvı kristalinde izotropik, nematik ve smektik A fazlarında çiftkırıcılığın sıcaklıkla değişimi için hem sıcaklık hem de optik ölçümler açısından yüksek çözünürlüklü yeni deneysel veriler verilmektedir. Yukarıda bahsedilen tüm çalışmalar göz önüne alındığında bu çalışmanın esas olarak iki amacı vardır.

Birincisi 8CB sıvı kristalinde özellikle N-Sm A geçişi yakınında yüksek çözünürlüklü çiftkırıcılık ölçümleriyle geçişin türünü belirlemek, ikincisi eğer geçiş ikinci tür ise, literatürde yüksek çözünürlüklü deneylerden bulunan  $\alpha$  kritik üstelinin değerini kullanarak  $x = 1 - \alpha$  ölçeklenme bağıntısının geçerliliğini kontrol etmektir.

## 5.2 Nematik Fazda Ölçümler Ve Veri Analizi

Nematik fazda moleküllerin uzun eksenleri tek bir simetri ekseni olarak nematik eksen (optik eksen)  $\hat{n}$  (moleküllerin ortalama hizalanma yönü) boyunca hizalanma eğilimindedir. Buna göre nematik düzen parametresi  $S$  eşitlik (3.9)'da tanımlanmıştır.  $S(T)$ 'nin davranışını belirlemek için seçilecek en ideal büyüklük optik anizotropi yani çiftkırıcılıktır çünkü *çiftkırılma* sıvı kristallerin karakteristik özelliğidir. Çiftkırılma, moleküler hizalanma eksenine dik ( $n_{\perp}$ ) ve paralel ( $n_{\parallel}$ ) yönde kutuplanmış ışık için kırma indislerinin farklı olmasıdır. Nematik fazda  $\hat{n}$  direktör vektörü optiksel ekseni ( $\hat{z}$ ) tanımladığından  $n_{\parallel} = n_e$  ve  $n_{\perp} = n_o$  olur. Burada  $n_e$  ve  $n_o$  sırasıyla, olağandışı ve olağan kırma indisleridir. Çiftkırıcılık ya da optik anizotropi

$$\Delta n = n_e - n_o = n_{\parallel} - n_{\perp} \quad (5.1)$$

olarak tanımlanır. Çiftkırıcılık ölçümlerinden nematik düzen parametresinin kritik davranışını çıkarabilmek için, çiftkırıcılık  $\Delta n$  ile düzen parametresi  $S$  ilişkilendirilmelidir.  $\Delta n$  ile düzen parametresi  $S$ 'yi ilişkilendirmek için makroskopik bir özellik olan  $n'$  yi ilgili moleküler özellik olan kutuplanabilirlik  $\alpha'$  ya bağlayacak moleküler bir model gereklidir. Bu tür moleküler modeller molekülü çevreleyen yerel alan  $E_i$  ile sıvı kristalin optik ve elektriksel özelliklerini birbirine bağlarlar. Yaygın olarak kullanılan Vuks-Chandrasekhar-Madhusudana (VCM) modeli yardımıyla

$$K_V = \frac{n_e^2 - n_o^2}{\langle n^2 \rangle - 1} = \frac{\Delta \alpha}{\langle \alpha \rangle} S(T) \quad (5.2)$$

elde edilir [37,49,63,64]. Burada  $\langle n^2 \rangle = (n_e^2 + 2n_o^2)/3$  dir. Kutuplanabilirlikteki anizotropiklik  $\Delta \alpha = \alpha_l - \alpha_t$  ve ortalama kutuplanabilirlik  $\langle \alpha \rangle = (\alpha_l + 2\alpha_t)/3$  olarak

tanımlanır. Burada  $\alpha_l$  ve  $\alpha_t$  sırasıyla moleküler eksene göre ölçülen boyuna (paralel) ve enine (dik) kutuplanabilirliklerdir.  $n$  ve  $S$  sıcaklığın ( $T$ ) fonksiyonları olduğu halde  $\Delta\alpha$  ve  $\langle\alpha\rangle$  sıcaklıktan bağımsızdır.  $\bar{n} = (n_e + n_o)/2$  olarak tanımlanırsa,  $n_e^2 - n_o^2 = 2\bar{n} \Delta n$  yazılabilir.  $n_I$ , N - I faz geçiş sıcaklığı  $T_{NI}$ 'nin hemen üzerindeki bir sıcaklıkta gözlenen  $n$  değeri olmak üzere,  $\bar{n} \approx n_I$  ve  $\langle n^2 \rangle \approx \bar{n}^2 \approx n_I^2$  yaklaşımlarını yaparsak

$$K_V = \frac{2n_I \Delta n}{n_I^2 - 1} \quad (5.3)$$

olur [29].  $T = 0$  K' de mükemmel nematik düzeni veren  $S(T = 0) = 1$  ölçeklenme koşulu da göz önüne alınarak düzen parametresinin sıcaklıkla değişimi

$$S(T) = S^{**} + (1 - S^{**})|\tau|^\beta \quad (5.4)$$

şeklinde yazılabilir [37,50]. Burada  $\beta$  kritik üstel ve  $\tau = 1 - T/T^{**}$  indirgenmiş sıcaklık farkıdır.  $T^{**}$  etkin ikinci tür faz geçiş sıcaklığı eşdeyişle nematik fazın süper ısıtma üst limitidir. Bu değer gözlenen geçiş sıcaklığı  $T_{NI}$ 'dan biraz daha büyüktür.  $S(T)$  için verilen (5.4) nolu eşitlik zayıfça birinci tür faz geçişinde hem kritik hem de trikritik noktayı veren ortalama alan kuramıyla uyumludur [37,46,50,54,65,66]. Deneysel olarak belirlenen  $K_V$  büyüklüğü ile düzen parametresi arasındaki ilişki eşitlik (5.2) ve eşitlik (5.4) yardımıyla

$$K_V = \frac{\Delta\alpha}{\langle\alpha\rangle} [S^{**} + (1 - S^{**})|\tau|^\beta] \quad (5.5)$$

olarak elde edilir [37,50]. Eşitlik (5.3) ve eşitlik (5.5) birleştirilerek çiftkırıncılık  $\Delta n$  sıcaklığın bir fonksiyonu olarak yazılabilir.

$$\Delta n = \frac{\Delta\alpha}{\langle\alpha\rangle} \left( \frac{n_I^2 - 1}{2n_I} \right) [S^{**} + (1 - S^{**})|\tau|^\beta] \quad (5.6)$$

$$\Delta n = C_1 [C_2 + (1 - C_2) \left( 1 - \frac{T}{T^{**}} \right)^\beta] \quad (5.7)$$

Eşitlik (5.7) içerisindeki  $C_1, C_2, T^{**}, \beta$  fit parametreleridir.  $C_1 = \frac{\Delta\alpha}{\langle\alpha\rangle} \left( \frac{n_I^2 - 1}{2n_I} \right)$ ,  $C_2 = S^{**}$  olarak alınmıştır.  $C_1$  parametresi içerisindeki  $n_I$ , izotropik fazdaki kırma indisi ölçümlerinden elde edilir. Yaklaşık olarak 1.56 değerinde belirlenmiştir [50]. Sıcaklıklar  $K$  cinsindedir.

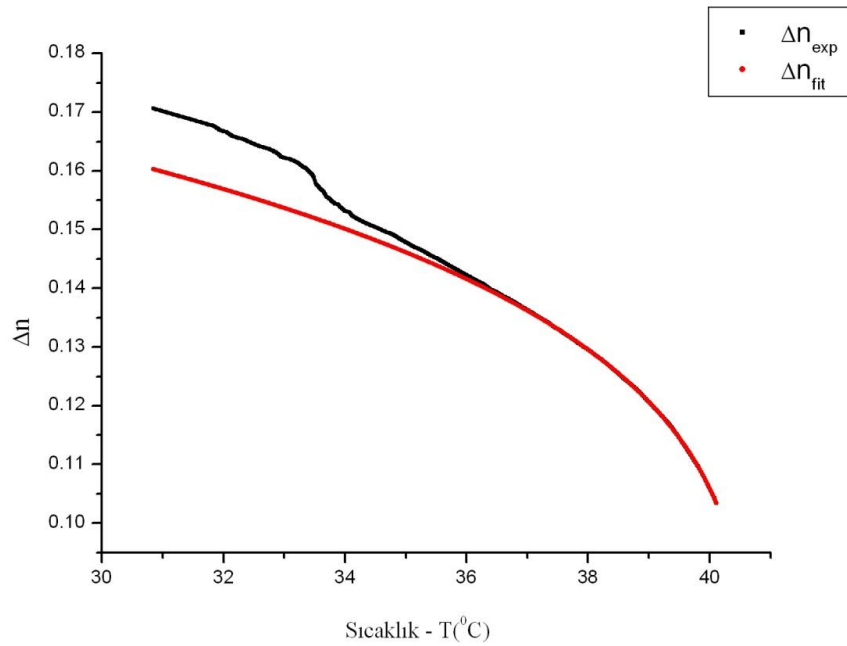
### 5.2.1 8CB

Bu kesimde 8CB sıvı kristaline ait 0.005 K/min ve 0.002 K/min hassasiyetli deneylerin N – I geçişine ait ölçüm ve fit sonuçları verilmiştir. Şekil (5.2) ve şekil (5.3) sırasıyla 0.005 K/min ve 0.002 K/min hassasiyetli deneylerin optik çiftkırıcılık  $\Delta n$ 'nin sıcaklık ( $T$ )'ye göre değişimini göstermektedir. Sm A fazına doğru yaklaşıldığında sıcaklığın düşmesiyle birlikte optik çiftkırıcılıkta bir artış meydana gelmektedir. Bu artışın sebebi smektik düzenin yönelimsel (nematik) düzen parametresi üzerinde bir artış oluşturmasından kaynaklanmaktadır. Şekil (5.2) ve (5.3)'den de görülebileceği gibi 8CB sıvı kristal malzemesi için N – I geçiş sıcaklığı, izotropik fazda optik çiftkırıcılığın sıfır olduğu en düşük sıcaklık değerine denk gelmekte olup, her iki deneyde de  $T_{NI} = 313.36$  K olarak gözlenmiştir. Şekil (5.2) ve (5.3)'deki kırmızı çizgiler Eşitlik (5.7)'de verilen fit fonksiyonunun SmA fazına uzatılmasıyla elde edilmiştir. Fit işlemi için Matlab™ programlama dilinde yazılmış çok parametrelili çizgisel olmayan fit programı kullanılmıştır [37,50]. Fit işleminin kalitesi Eşitlik (5.8)'de tanımlanan indirgenmiş hata fonksiyonu  $\chi_r^2$ 'in minimum olup olmadığı kontrol edilerek belirlenmiştir [37,50,67].

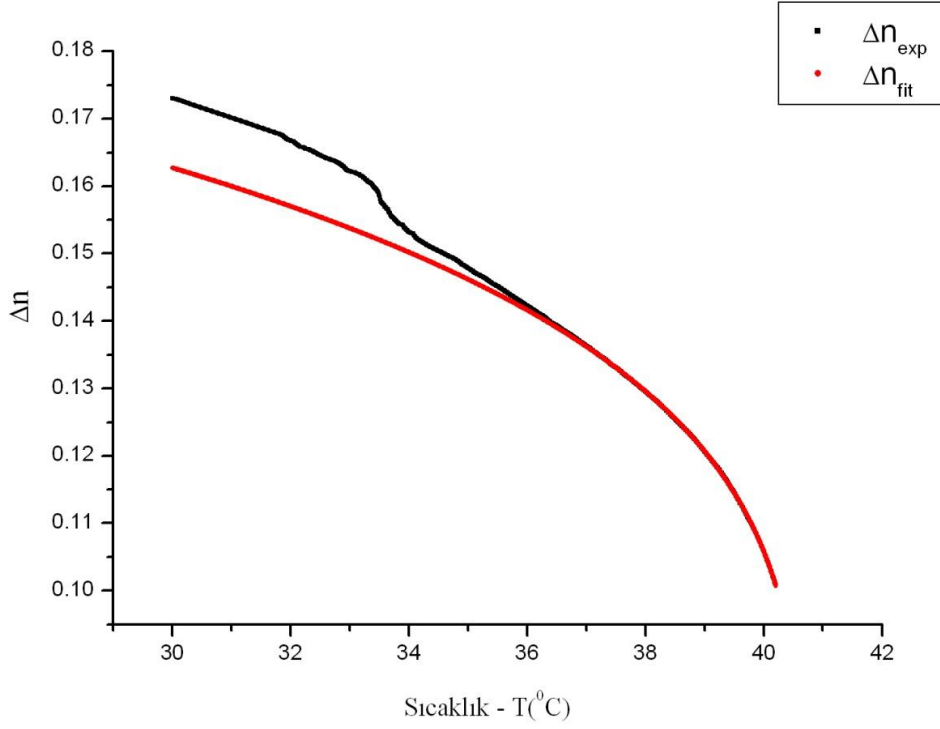
$$\chi_r^2 = \frac{\frac{1}{r} \sum_i (y_i - f_i)^2}{\sigma^2} \quad (5.8)$$

Burada  $\sigma$  deneysel verilerin varyansı ve  $r = N - p$ 'dir.  $N$  fit işlemindeki veri noktası sayısı,  $p$  fit parametrelerinin sayısıdır. Fit sonuçlarının tutarlılığını kontrol etmek için “aralık daraltma” işlemi uygulanmıştır. Bu işlemde verilerin her iki ucundan noktalar yavaş yavaş azaltılarak fit sonuçlarının kararlılığı gözlenmiş ve  $T_{NI}$  civarındaki iki fazın bir arada bulunduğu yüksek sıcaklık kısmından veri noktaları atılmıştır. Ayrıca 8CB sıvı kristali N-Sm A geçişi gösterdiğinden Sm A fazındaki geçiş öncesi (pretransitional) etkilerin fit işlemini etkilememesi için düşük sıcaklık bölgesinden de veri noktaları atılmıştır. Dolayısıyla 8CB sıvı kristali için N – SmA

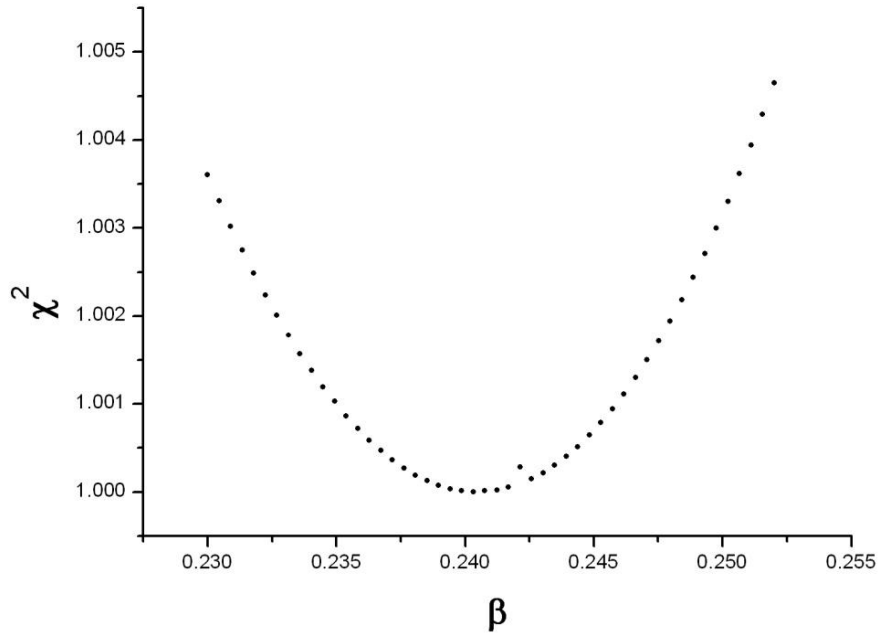
geçiş sıcaklığı olan  $T_{NA} = 306.65 \text{ K}$ 'nin üzerinde her iki farklı sıcaklık hassasiyetli deney için yaklaşık  $3.7 \text{ K}$ 'lik bir sıcaklık bölgesi atılmıştır.  $8CB$  için benzer davranış daha düşük çözünürlüklü kırma indisi ölçümlerinin veri analizinde de gözlenmiştir [37]. Adı geçen çalışmadaki analizler Abbe refraktometresiyle ölçülen kırma indisi ölçümlerine dayanmaktadır. Bilindiği gibi bu tarz ölçümler “çıplak göz” ile yapıldığından kırma indisi ölçümlerinden elde edilen  $\Delta n$  değerleri bu çalışmadaki gibi yüksek çözünürlüğe sahip değildir. Bu tez çalışmasında sıcaklık ölçümleri de yüksek çözünürlüklü olduğundan fit işleminden elde edilen parametre değerleri daha güvenilirdir. Fit işlemi sonucunda elde edilen değerler  $0.005 \text{ K/min}$  hassasiyetli deney için  $C_1 = 0.3087$ ,  $C_2 = 0.1497$ ,  $\beta = 0.2406$ ,  $T^{**} = 313.82 \text{ K}$ ,  $0.002 \text{ K/min}$  hassasiyetli deney için  $C_1 = 0.3127$ ,  $C_2 = 0.1609$ ,  $\beta = 0.2505$ ,  $T^{**} = 313.79 \text{ K}$ 'dir. Şekil (5.4) ve (5.5)'de indirgenmiş hata fonksiyonunun kritik üstel  $\beta$  ile değişimi verilmiştir. Şekil (5.4) ve (5.5)'de verilen hata fonksiyonu profilleri çıkarılma aşamaları şöyledir: Eşitlik (5.7)'deki dört parametrelili fit fonksiyonu kullanılmış  $\beta$  parametresi sabit tutularak  $0.01$  adımlarla arttırılmış, üç parametrelili fit sonuçlarının hata fonksiyonu elde edilerek  $\beta$ 'ya göre çizilmiştir. Şekil (5.4) ve (5.5)'den görüldüğü gibi hata profil parabollerinin minimumları fit işleminden elde edilen  $\beta$  değerleri ile uyumludur. Elde edilen  $\beta$  değerleri N – I faz geçişinin trikritik olduğuna işaret etmektedir. Detaylar bir sonraki bölümde verilecektir.



**Şekil 5.2** :  $8CB$  sıvı kristalinin  $0.005 \text{ K/min}$  hassasiyetli deneyinin  $\Delta n - T$  grafiği.

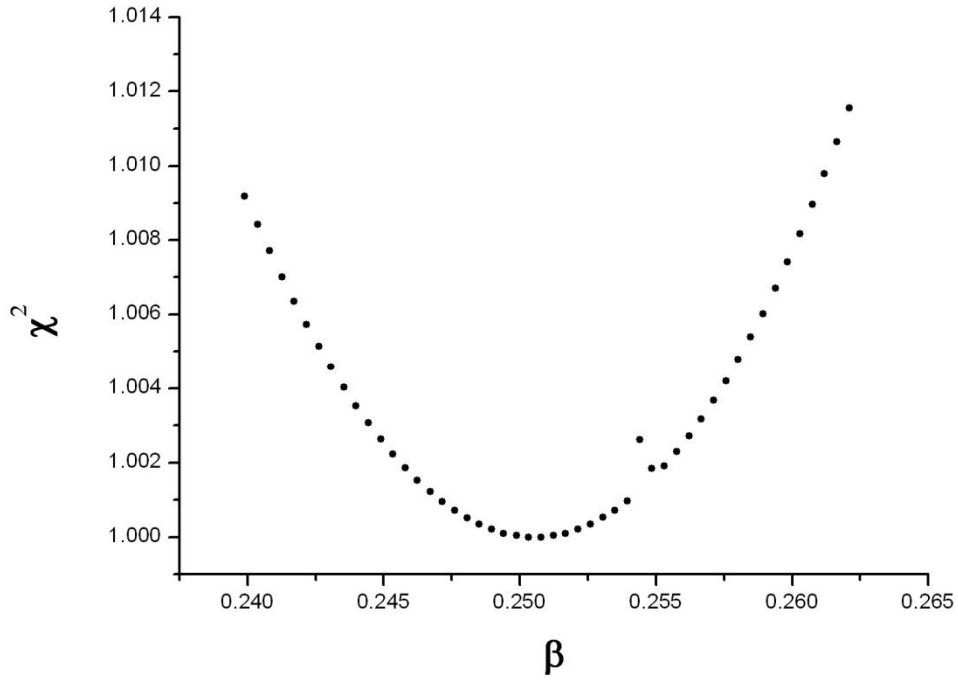


**Şekil 5.3 :** 8CB sıvı kristalinin 0.002 K/min hassasiyetli deneyinin  $\Delta n - T$  grafiği.



**Şekil 5.4 :** 8CB sıvı kristalinin N-I geçişi için Matlab programında elde edilen fit sonuçlarına ait indirgenmiş hata fonksiyonu  $\chi_r^2$  (0.005 K/min).





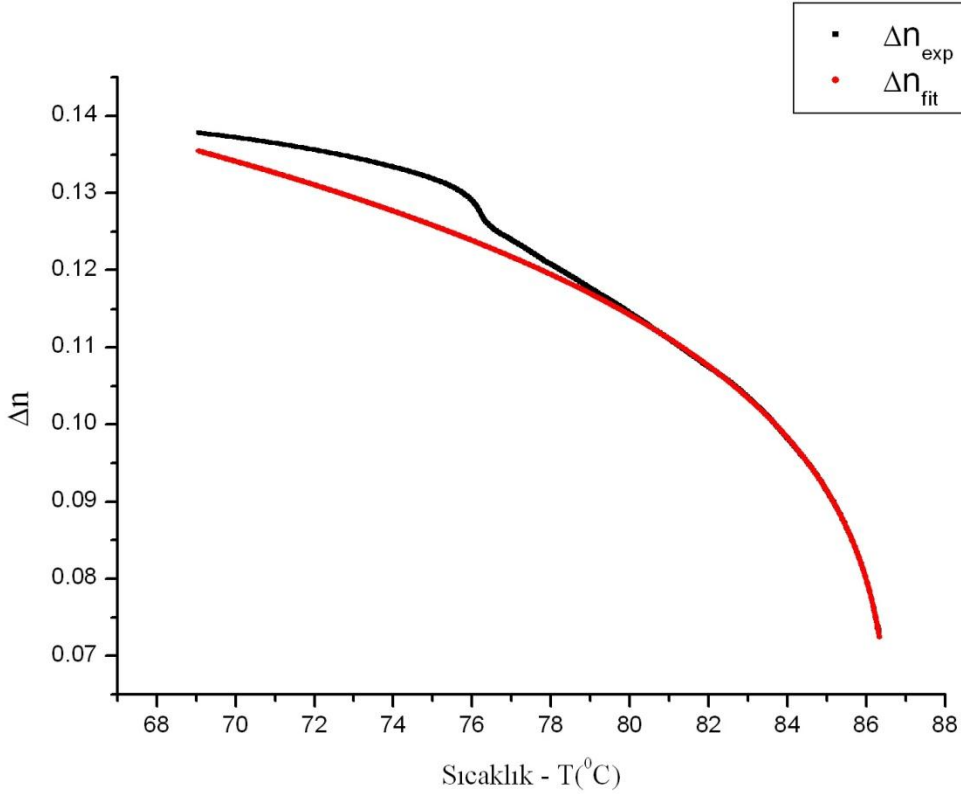
**Şekil 5.5 :** 8CB sıvı kristalinin N–I geçişi için Matlab programında elde edilen fit sonuçlarına ait indirgenmiş hata fonksiyonu  $\chi_r^2(0.002 \text{ K/min})$

### 5.2.2 $\overline{1004}$

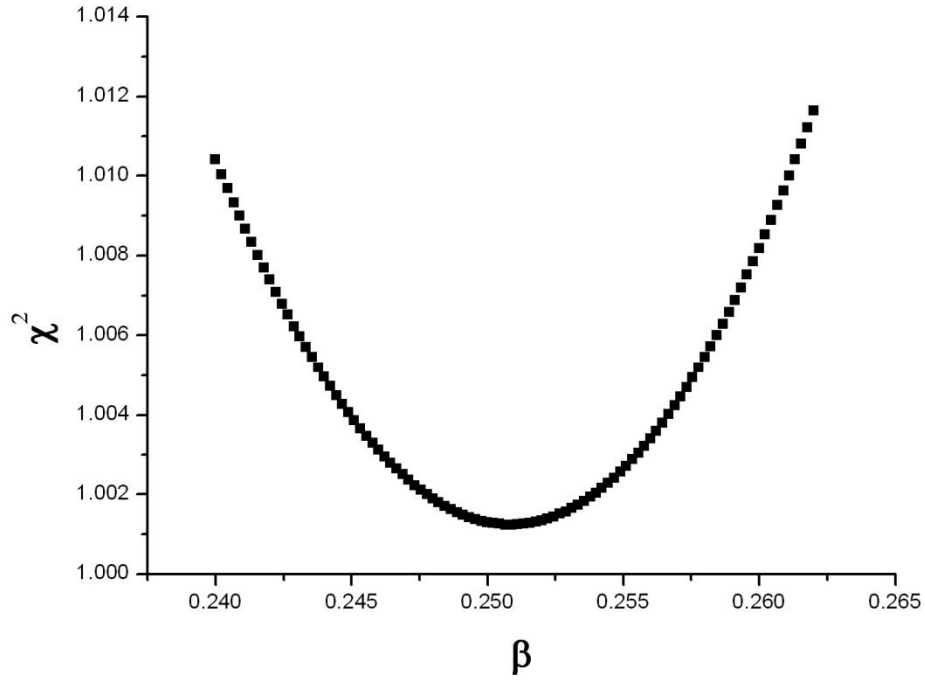
Bu kesimde ise polar olmayan  $\overline{1004}$  sıvı kristal malzemesine ait Nematik – İzotropik faz geçişi kritik üsteli belirlenmiş ve fit sonuçları verilmiştir. Bir önceki kesimde olduğu ve Şekil (5.6)'dan da görüldüğü gibi  $\overline{1004}$  sıvı kristalinde de optik çift kırıcılık  $\Delta n$ 'nin sıcaklık ( $T$ )'ye göre değişimi gözükmekte ve Sm A fazına doğru yaklaşıldığında sıcaklığın düşmesiyle birlikte optik çift kırıcılıkta bir artış meydana gelmektedir. Bu artışın sebebi 8CB sıvı kristalinde olduğu gibi smektik tabakalanmadan kaynaklanmaktadır. Şekil (5.6)'dan görülebileceği gibi  $\overline{1004}$  sıvı kristal malzemesi için N – I geçiş sıcaklığı, izotropik fazda optik çift kırıcılığın sıfır olduğu en düşük sıcaklık değerine denk gelmekte olup,  $T_{NI} = 359.54 \text{ K}$  olarak gözlenmiştir. Şekil (5.6)'daki kırmızı çizgi Eşitlik (5.7)'de verilen fit fonksiyonunun SmA fazına uzatılmasıyla elde edilmiştir. Bir önceki kesimde olduğu gibi  $\overline{1004}$  sıvı kristal malzemesi için de fit sonuçlarının kararlılığı gözlenmiş ve  $T_{NI}$  civarındaki iki fazın bir arada bulunduğu yüksek sıcaklık kısmından veri noktaları atılmıştır.

Ayrıca N-Sm A geçişi bu malzemede de bulunduğundan Sm A fazındaki geçiş öncesi etkilerin fit işlemini etkilememesi için düşük sıcaklık bölgesinden de veri noktaları atılmıştır.

Dolayısıyla N – SmA geçiş sıcaklığı olan  $T_{NA} = 349.37 \text{ K}$ 'nin üzerinde yaklaşık 4.1 K'lik bir sıcaklık bölgesi atılmıştır. Fit prosedürü bir önceki kesimde anlatılan adımları içermektedir. Aynı şekilde Eşitlik (5.7)'deki dört parametrelili fit fonksiyonu kullanılmış  $\beta$  parametresi sabit tutularak 0.01 adımlarla arttırılmış, üç parametrelili fit sonuçlarının hata fonksiyonu elde edilerek  $\beta$ 'ya göre çizilmiştir. Şekil (5.7)'den görüldüğü gibi hata profil parabolünün minimumu fit işleminden elde edilen  $\beta$  değeri ile uyumludur. Fit işlemi sonucunda elde edilen değerler  $C_1 = 0.2463$ ,  $C_2 = 0.1523$ ,  $\beta = 0.2508$ ,  $T^{**} = 359.78 \text{ K}$ 'dir.



**Şekil 5.6 :**  $\overline{1004}$  sıvı kristalinin  $\Delta n - T$  grafiği.



**Şekil 5.7 :**  $\overline{1004}$  sıvı kristalinin N-I geçişi için indirgenmiş hata fonksiyonu  $\chi_r^2$ .

Çizelge 5.1’de 8CB ve 1004 sıvı kristal malzemelerine ait N – I faz geçişi civarında düzen parametresi  $S(T)$ ’nin davranışını veren fit değerleri gösterilmiştir. Eşitlik (5.7)’de verilen fit fonksiyonu içerisindeki  $C_1$  parametresinden  $\frac{\langle \alpha \rangle}{\alpha}$  bulunurken 8CB ve 1004 sıvı kristal malzemesi için izotropik fazdaki kırma indisi  $n_i$  sırasıyla 1.5645 ve 1.5654 alınmıştır [37,50].

**Çizelge 5.1 :** 8CB ve  $\overline{1004}$  malzemesine ait Nematik - İzotropik faz geçişi sabitleri

	$\frac{\Delta\alpha}{\langle\alpha\rangle}$	$S^{**}$	$T^{**}(K)$	$\beta$
8CB-0.005 K/mn	0.6673	0.1497	313.82	0.2406
8CB -0.002 K/mn	0.6759	0.1609	313.79	0.2505
$\overline{1004}$	0.5317	0.1523	359.78	0.2508

### 5.3 Nematik – Smektik A Geçişinin Kritik Davranışı

Nematik faz ile birlikte Smektik A fazı gösteren sıvı kristal bileşiklerin yönelimsel düzenlerindeki artış smektik tabakalanmanın varlığının yanı sıra Nematik ve Smektik A düzen parametrelerinin çiftlenimlerine de bağlıdır.

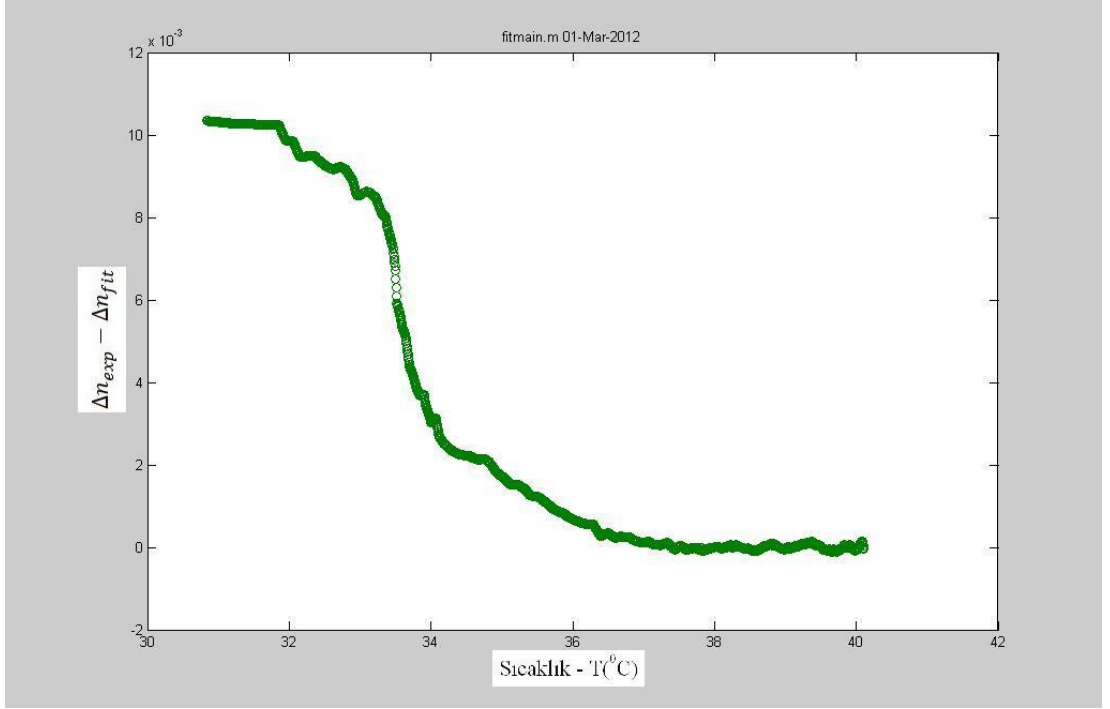
Nematik düzen parametresi  $S$  ile Smektik A düzen parametresi  $\Psi$ 'nin çiftlenimleri için de Gennes  $S - S_0 = C\chi\langle|\Psi|^2\rangle$  ortalama alan yaklaşırtmasını kullanmıştır [17].

Bu bağıntıdaki  $S_0$ , smektik düzenlenme olmadığı zamanda  $S$ 'nin aldığı değer,  $C$  çiftlenim sabiti ve  $\chi$  tepki fonksiyonu olup, bu büyüklükler kesim 3.6.2'de incelenmiştir. Kısa erimli smektik düzenlenmenin etkileri ile düzen parametrelerinde dalgalanmalar da dahil edilerek bu bağıntı  $S - S_0 \sim \langle|\Psi|^2\rangle$  şeklinde yazılabilir [55]. Landau-de Gennes serbest enerjisinin [17, 56, 68] genel sonucuna dayanarak aşağıdaki eşitlik yazılabilir,

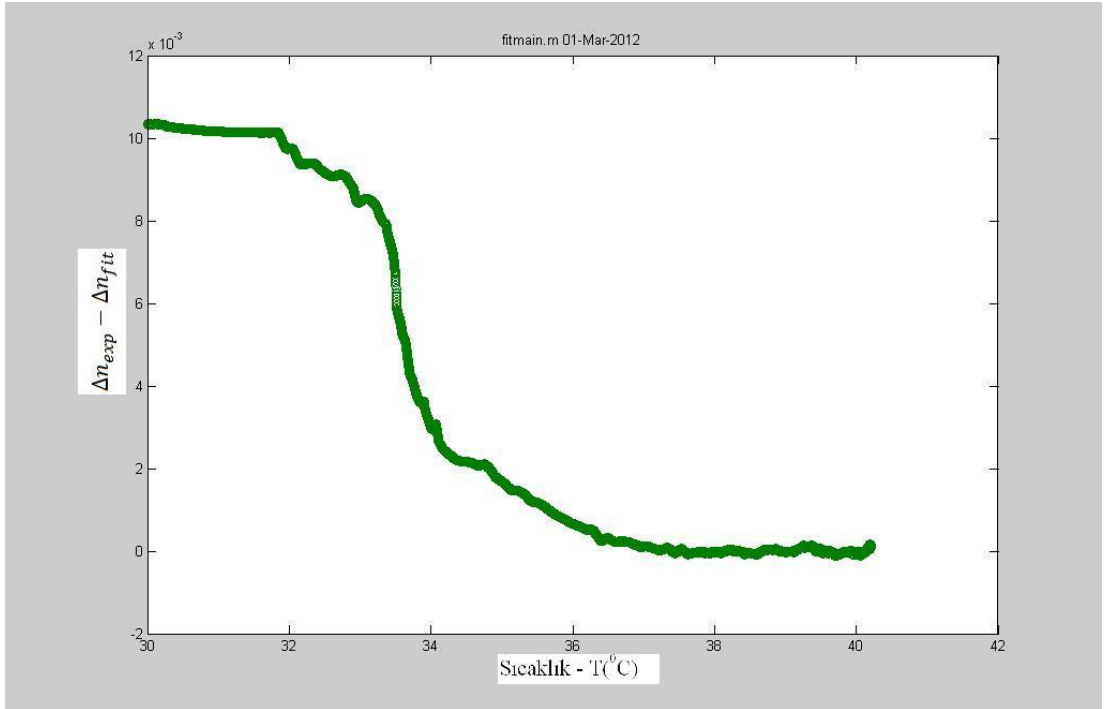
$$\langle|\Psi|^2\rangle = A + B_{\pm}|t|^x \quad (5.9)$$

Burada,  $t = (T - T_{NA})/T_{NA}$ ,  $T_{NA}$  N-SmA geçiş sıcaklığı,  $x = 1 - \alpha$ ,  $\alpha$  özgül ısı kapasitesi üsteli,  $\pm$  ise sırasıyla  $T_{NA}$  üstü ve altı sıcaklıkları işaret etmektedir. Daha önce de bahsedildiği üzere, Landau-de Gennes serbest enerjisi yardımıyla  $x = 1 - \alpha$  bağıntısını doğrulamak için aşağıdaki argümanı kullanalım. Buna göre,

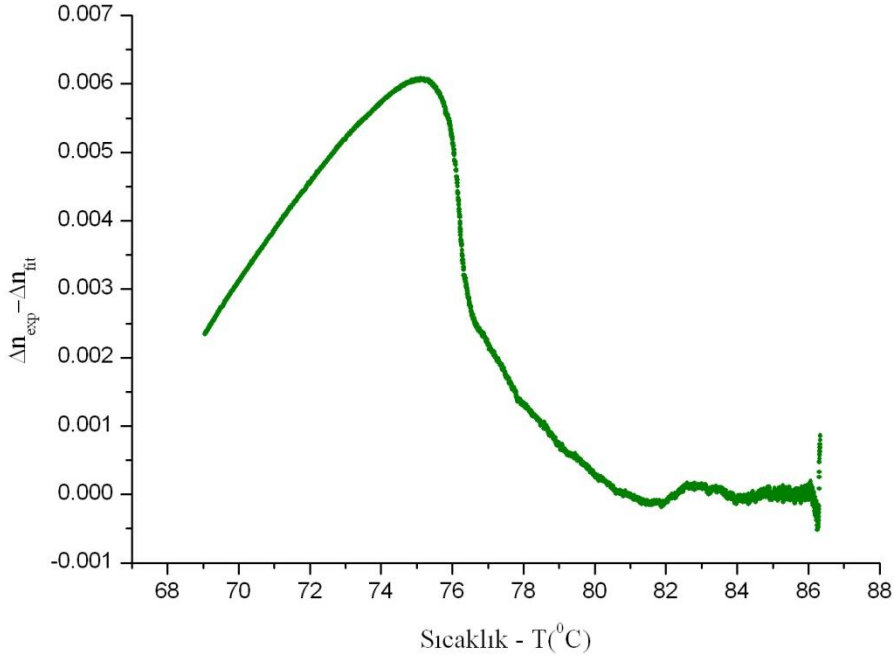
$U = \int d^3r [at|\Psi|^2 + \delta U(\Psi)]$  ile formüle edilen serbest enerjiden hareketle, bölüşüm fonksiyonu  $Z = \int d\Psi \exp(-U/k_B T)$  hesaplanabilir. Sıcaklığa göre alınan türev sonucu entropideki değişim  $\Delta S^* \sim \langle|\Psi|^2\rangle$  olarak elde edilir.  $\Delta S^*$ , özgül ısı kapasitesi  $C_p \sim t^{-\alpha}$ 'nin tekil kısmının integre edilmesiyle hesaplanır. Dolayısıyla  $\Delta S^* \sim \langle|\Psi|^2\rangle \sim t^{1-\alpha}$  elde edilir ve buradan da  $x = 1 - \alpha$  bağıntısına ulaşılır. Optik çiftkırıcılık  $\Delta n$  ile düzen parametresi  $S$  arasındaki bağıntı iç alanlar problemi sebebiyle karmaşık olup, ilk yaklaşım olarak bu iki büyüklüğün birbiriyle orantılı olduğunu kullanmak makuldür.  $S - S_0 \sim \langle|\Psi|^2\rangle$  bağıntısı yardımıyla Eşitlik (5.9)'da gözükten kritik üstel  $x$ , yüksek çözünürlüklü  $\Delta n$ 'e karşılık  $T$  verilerinin N-SmA geçişi yakınında analiz edilmesi ve  $x = 1 - \alpha$  bağıntısının özgül ısı kapasitesi üsteli  $\alpha$  ile karşılaştırılmasıyla bulunmaktadır.



**Şekil 5.8 :** 8CB sıvı kristalinin 0.005 K/min hassasiyetli deneyine ait  $\Delta n_{exp} - \Delta n_{fit}$  olarak tanımlanmış rezidüsünün sıcaklığa göre değişimi.



**Şekil 5.9 :** 8CB sıvı kristalinin 0.002 K/min hassasiyetli deneyine ait  $\Delta n_{exp} - \Delta n_{fit}$  olarak tanımlanmış rezidüsünün sıcaklığa göre değişimi.



**Şekil 5.10 :**  $\overline{1004}$  sıvı kristalinin  $\Delta n_{exp} - \Delta n_{fit}$  olarak tanımlanmış rezidüsünün sıcaklığa ( $T$ ) göre değişimi.

Daha önceden de bahsedildiği gibi çiftkırıcılıkta yani nematik düzen parametresi  $S(T)$ ' de,  $8CB$  malzemesi için  $T_{NA} \approx 306.65 K$  (Şekil 5.2 ve Şekil 5.3) ile  $\overline{1004}$  malzemesi için  $T_{NA} \approx 349.37 K$  (Şekil 5.6) sıcaklığının üstünde ve altında smektik tabakalanma yüzünden bir artış söz konusudur. Bu artışın daha rahat gözükmesi için Şekil (5.2),(5.3) ve (5.6)'da nematik fazda yapılan  $\Delta n_{fit}(T)$  fonksiyonu SmA fazına uzatılarak çizilmiştir. Benzer davranış 5.8, 5.9, 5.10 nolu şekillerdeki  $\Delta n_{exp} - \Delta n_{fit}$  olarak tanımlanan rezidülerde de görülmektedir. Burada  $\Delta n_{fit}$  nematik bölgede yapılan fit işleminin rezidüsünün düşük sıcaklıklara uzatılmasıyla elde edilmiştir. Bu büyüklüğün sıcaklıkla değişiminden hareketle  $P = -d(\Delta n)/dT$  olarak tanımlanan niceliğinde,  $T_{NA}$  sıcaklığının altında ve üstünde anormal bir davranış gözlenecektir. Öte yandan deney verilerindeki özellikle  $T_{NA}$  civarındaki saçılmalar yüzünden söz konusu anormal davranış tam olarak görülmemektedir [50]. Bunun yerine Eşitlik (5.10)'da verilen şekilde yeni bir nicelik tanımlayalım.

$$Q(T) = - [\Delta n(T) - \Delta n(T_{NA})]/(T - T_{NA}) \quad (5.10)$$

Eğer  $P(T)$  niceliğinin davranışı, kritik üsteli  $z$  ile verilen bir kuvvet yasası şeklinde ise  $Q(T)$  niceliğinin asimptotik davranışının da aynı kritik üstel ile belirlenen kuvvet yasası formunda olduğu gösterilebilir.  $Q(T)$  niceliği ASC deneylerinden sıcaklığın fonksiyonu olarak elde edilen entalpi  $H(T)$  için yazılan  $C(T) = [H(T) - H(T_{NA})]/(T - T_{NA})$  niceliğine benzemektedir [34,59].  $C(T)$  niceliğinin asimptotik davranışı, özgül ısı sığası  $C_p = dH/dT$ 'nin de davranışını betimleyen aynı  $\alpha$  kritik üsteli ile belirlenen kuvvet yasası formundadır [11]. Öte yandan  $Q(T)$  niceliği  $\Delta n_{fit}$ ' in sıcaklığa bağımlılığından kaynaklanan düzgün bir arka fona sahiptir. Bu nedenle  $Q(T)$ ' deki anomali

$$Q(T) - Q_b(T) = - \frac{[\Delta n(T) - \Delta n(T_{NA})]}{T - T_{NA}} + \frac{[\Delta n_{fit}(T) - \Delta n_{fit}(T_{NA})]}{T - T_{NA}} \quad (5.11)$$

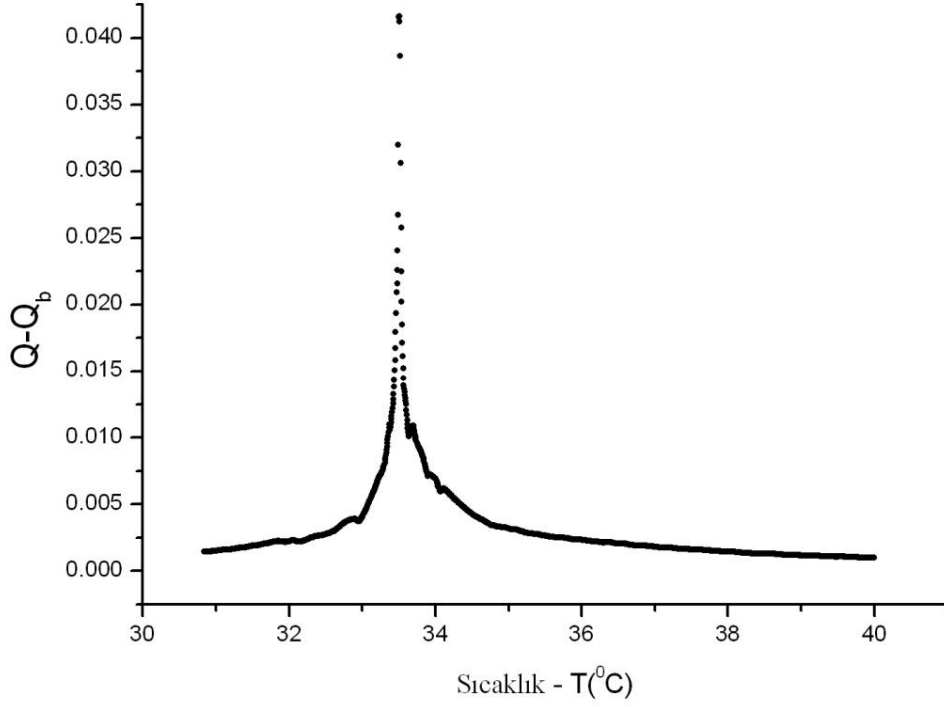
ifadesi sayesinde açıkça görülebilir.  $Q(T) - Q_b(T)$ ' nin ıraksak davranışını betimleyen kritik üstel  $z$ , özgül ısı sığası ve hacimsel ısı genleşme katsayısının kritik davranışı betimleyen  $\alpha$  kritik üsteline eşit olmalıdır yani  $z = \alpha = 1 - x$  dir. Nematik düzen parametresi  $S(T)$ ' deki, dolayısıyla  $\Delta n(T)$ ' deki artış moleküllerin daha sıkı paketlenmesi ve buna karşılık yoğunluktaki artışla ilişkilendirilebilir. İkinci tür bir faz geçişi civarında, genelleştirilmiş termodinamik Pippard bağıntıları ışığında, yoğunluğun ya da hacimsel ısı genleşme katsayısının sıcaklıkla değişimindeki ıraksak davranış özgül ısı sığasının kritik davranışındaki ile aynıdır [69]. Bu çalışmada  $z$  kritik üstelini belirlemek için

$$Q(T) - Q_b(T) = A^{\pm} \left| \frac{T - T_{NA}}{T_{NA}} \right|^{-z} + B \quad (5.12)$$

fit fonksiyonu kullanılmıştır. Buradaki  $A^+$  ve  $A^-$  sırasıyla  $T_{NA}$  sıcaklığının üzerindeki ve altındaki kritik genlikler,  $B$  ise arka fon terimidir.

### 5.3.1 8CB için sonuçlar

Nematik – Smektik A faz geçişine ait  $z$  kritik üstelini bulmak için kullanılan fit fonksiyonu Eşitlik (5.12)'deki gibi alınmıştır. Fit işleminde  $T_{NA}$  faz geçiş sıcaklığı  $T_{NA} = 33.50$  °C'de sabit tutulmuştur. Buna göre, 0.005 K/min hassasiyetli deneye ait Nematik – Smektik A faz geçişi bulguları aşağıdaki gibidir.



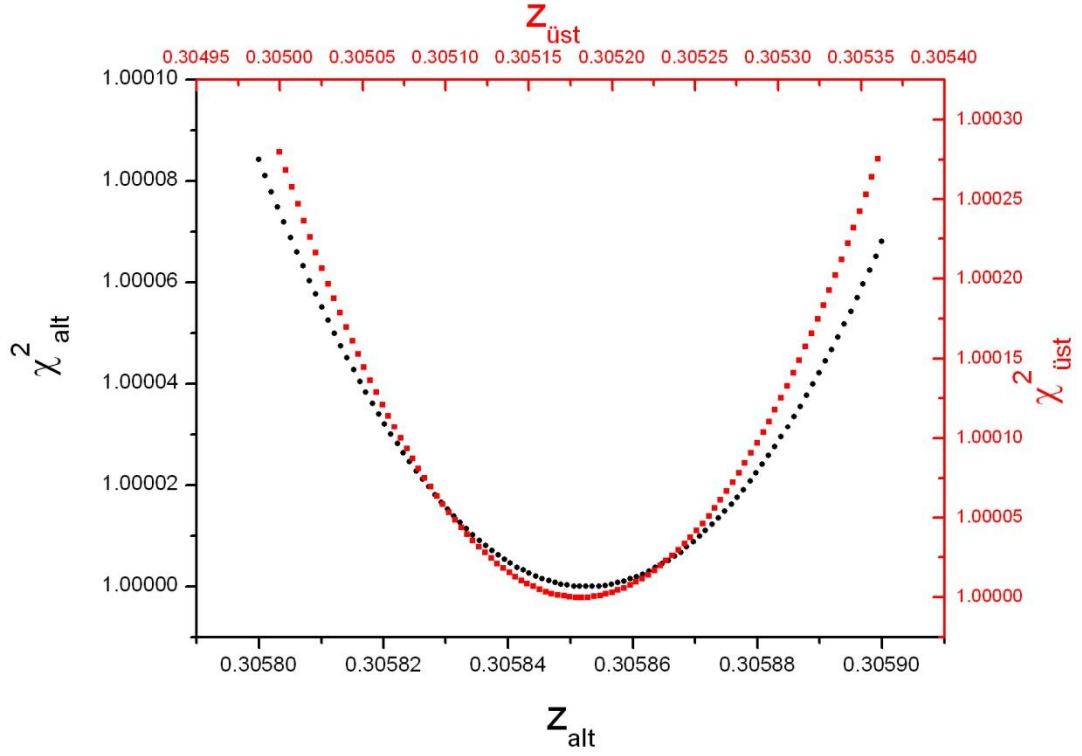
**Şekil 5.11** : 8CB malzemesinin ORIGIN programında  $Q(T) - Q_b(T)$  fonksiyonunun sıcaklıkla ( $T$ ) değişimi (0.005 K/min).

Şekil 5.11'de gözükten eğrinin Nematik - Smektik A faz geçişi sıcaklığı olan 33.50 °C' nin alt ve üst kısımlarında kalan sıcaklık bölgelerine ayrı ayrı Eşitlik (5.12)'de verilen fonksiyonla fit yapıldığında bulunan fit sonuçları şöyledir:

Sm A fazında,  $T < T_{NA} = 33.50$  °C için,  $A^- = 0.0014$ ,  $B^- = -0.0054$ ,  $z^- = 0.3059$  ve nematik fazda  $T > T_{NA} = 33.50$  °C için,  $A^+ = 0.0016$ ,  $B^+ = -0.0046$ ,  $z^+ = 0.3052$  olarak bulunmuştur.

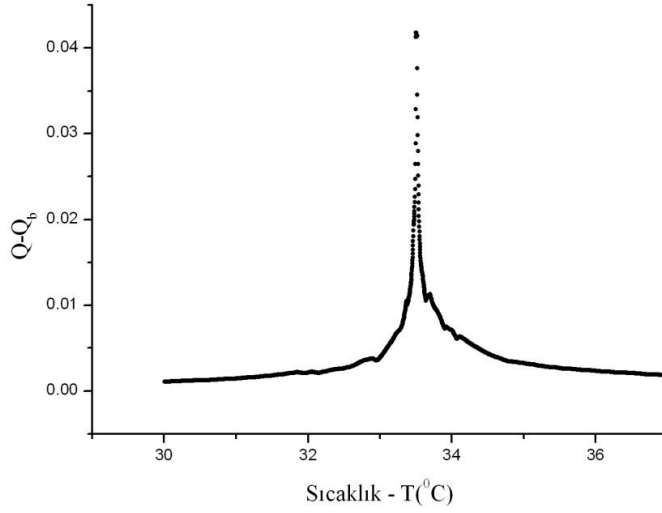
Kritik sıcaklığın altındaki ve üstündeki sıcaklıklar için kritik üstel  $z = 0.305$  olarak bulunmuştur.





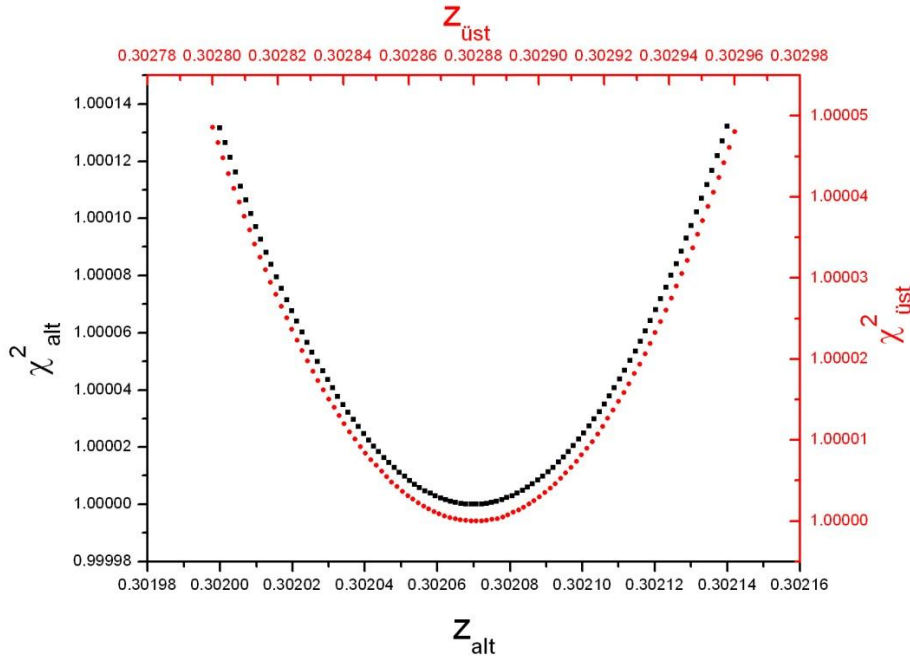
**Şekil 5.12** : 8CB malzemesi için fit sonucu kritik üstel  $z = 0.305$  (0.005 K/min).

Şekil 5.12’de 3 serbest parametrelili ( $A^+$ ,  $A^-$ ,  $B$ ) fit işleminde  $\chi_r^2$  hata fonksiyonunun  $z$  kritik üsteline göre değişimi verilmiştir.  $z_{alt}$ ,  $z^-$ ’yi  $z_{üst}$ ,  $z^+$ ’yi simgelemektedir. Adı geçen hata fonksiyonu profili çıkarılırken  $z$  kritik üsteli 0.01 adımlarla arttırılırken 3 parametrelili fit işlemi gerçekleştirilmiştir. 0.002 K/min hassasiyetli deneye ait Nematik – Smektik A faz geçişinde kritik parametre hesaplamaları bir önceki deneye ait verilerin işlendiği yolla yapılmıştır. Şekil 5.13’de 0.002 K/min hassasiyetli deney için 8CB malzemesinin  $Q(T) - Q_b(T)$  fonksiyonunun sıcaklığa ( $T$ ) göre değişimi verilmiştir. 33.50 °C Nematik - Smektik A faz geçişi sıcaklığıdır. Bu sıcaklığın alt ve üst kısımlarında kalan sıcaklık bölgelerine ayrı ayrı Eşitlik (5.12)’de verilen fonksiyonla fit yapıldığında bulunan fit sonuçları, Smektik A fazında,  $T < T_{NA} = 33.50$  °C için,  $A^- = 0.0014$ ,  $B^- = -0.0051$ ,  $z^- = 0.3027$  ve nematik fazda  $T > T_{NA} = 33.50$  °C için,  $A^+ = 0.0018$ ,  $B^+ = -0.0059$ ,  $z^+ = 0.3029$ ’dur.



**Şekil 5.13 :** 8CB malzemesi için ORIGIN programında  $Q(T) - Q_b(T)$  fonksiyonunun sıcaklıkla ( $T$ ) değişimi (0.002 K/min).

Kritik sıcaklığın altındaki ve üstündeki sıcaklıklar için kritik üstel  $z = 0.302$  olarak bulunmuştur. Bu sıcaklıklar için kritik üstelin hesabında yapılan fit işleminin doğruluğunun tespiti için kullanılan indirgenmiş hata fonksiyonuna göre grafikleri Şekil 5.14’de verilmiştir.

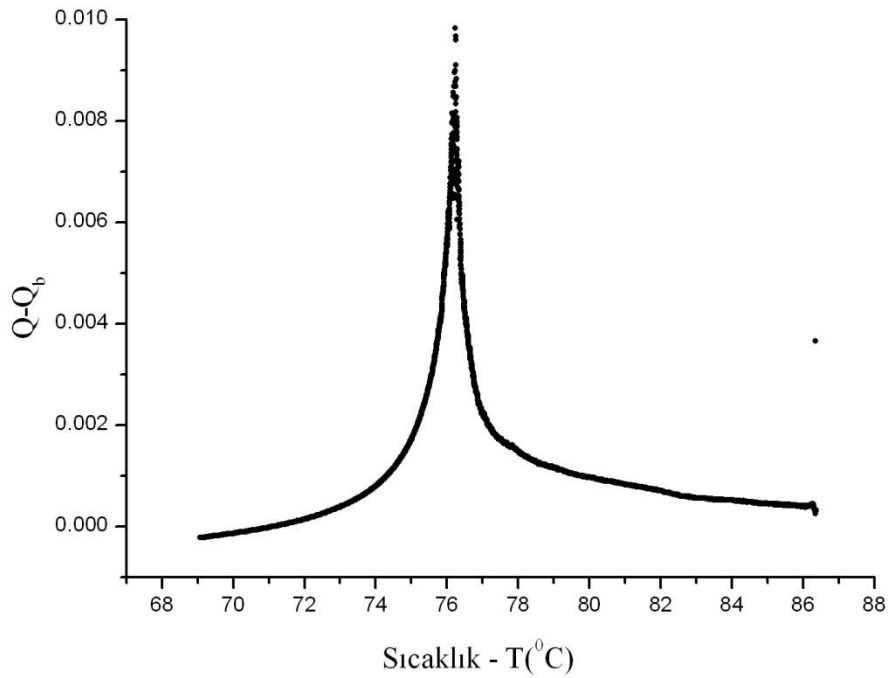


**Şekil 5.14 :** 8CB malzemesi için fit sonucu kritik üstel  $z = 0.302$  (0.002 K/min).

### 5.3.2 $\overline{1004}$ için sonuçlar

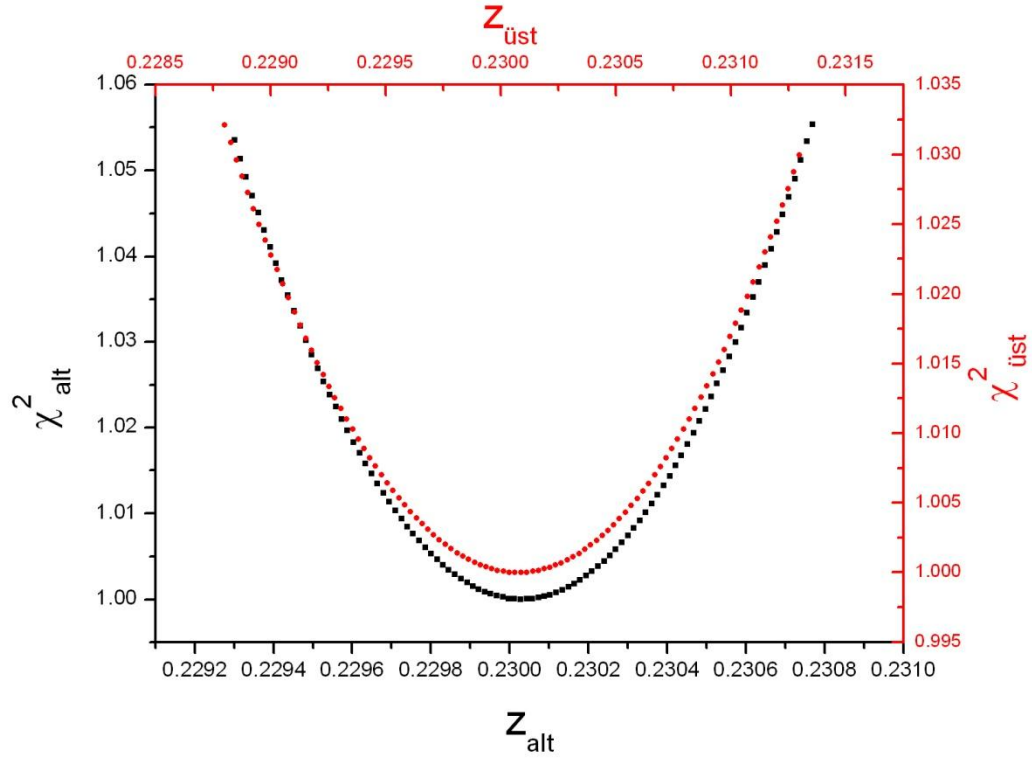
Bu kesimde ise, polar olmayan  $\overline{1004}$  sıvı kristal malzemesine ait Nematik – Smektik A faz geçişi bölgesinde bir önceki kesimde verilen prosedür yardımıyla belirlenen kritik parametreler verilmiştir. Eşitlik (5.12)'de verilen fit fonksiyonu Şekil 5.15'de verilen eğrinin N - SmA faz geçişi sıcaklığı olan  $76.222^\circ\text{C}$  nin alt ve üst kısımlarında kalan sıcaklık bölgelerine ayrı ayrı uygulandığında elde edilen fit sonuçları,

SmA fazında,  $T < T_{NA} = 76.222^\circ\text{C}$  için,  $A^- = 0.0019$ ,  $B^- = -0.0055$ ,  $z^- = 0.2300$  ve nematik fazda  $T > T_{NA} = 76.222^\circ\text{C}$  için,  $A^+ = 0.0014$ ,  $B^+ = -0.0033$ ,  $z^+ = 0.2301$ 'dir.



**Şekil 5.15 :**  $\overline{1004}$  malzemesi için  $Q(T) - Q_b(T)$  fonksiyonunun sıcaklıkla ( $T$ ) değişimi

Kritik sıcaklığın altındaki ve üstündeki sıcaklıklar için kritik üstel  $z = 0.23$  olarak bulunmuştur. Bu sıcaklıklar için kritik üstelin hesabında yapılan fit işleminin doğruluğunun tespiti için kullanılan ve bir önceki kesimde anlatıldığı gibi belirlenen indirgenmiş hata fonksiyonunun kritik üstel  $z$  ile değişimi Şekil 5.16'da verilmiştir.



**Şekil 5.16 :**  $\overline{1004}$  malzemesi için fit sonucu kritik üstel  $z = 0.23$ .

Çizelge 5.2’de yer alan  $A^-, B^-, z^-$  ve  $A^+, B^+, z^+$  sabitleri Nematik –Smektik A faz geçişi sıcaklığının altında ve üstünde kalan sıcaklıklar için yapılan fit sonucunda elde edilmiş parametrelerdir.

**Çizelge 5.2 :** 8CB ve  $\overline{1004}$  malzemesine ait Nematik – Sm A faz geçişi sabitleri

	$A^+$	$A^-$	$B^+$	$B^-$	$z^+$	$z^-$
8CB-0.005 K/min	0.0016	0.0014	-0.0046	-0.0054	0.3052	0.3059
8CB-0.002 K/min	0.0018	0.0014	-0.0059	-0.0051	0.3029	0.3027
$\overline{1004}$	0.0014	0.0019	-0.0033	-0.0055	0.2301	0.2300

## 6. SONUÇLAR

### 6.1 Nematik – İzotropik Geçişi

Çizelge 5.1’de polar  $8CB$  ve polar olmayan  $\overline{1004}$  malzemeleri için  $\beta$  kritik üstelinin deneysel duyarlılık sınırları içinde ortalama olarak 0.247 olduğu gözlenmektedir. Bu değer kesim 5.1’de bahsedilen Keyes ve Anisimov’un Nematik - İzotropik faz geçişi için öngördüğü trikritik davranışla uyumludur. Yakın zamanda Simoes ve Simeao, manyetik duygunluk anizotropisi, dielektrik anizotropi, kırma indisi ve ısı iletkenlik anizotropisi verilerinden hareketle nematik düzen parametresinin sıcaklıkla davranışını sadece *Nematik- İzotropik ve Nematik-Kristal faz geçişlerine sahip olan* sıvı kristal malzemelerde incelemiştirler [70]. Bu çalışmalarda yazarlar  $t = (T - T_{NC}) / (T_{NI} - T_{NC})$  şeklinde nematik sıcaklık tanımlayarak inceledikleri tüm malzemeler için nematik düzen parametresinin tek bir eğri üzerine düştüğünü gözlemlemiştirler. Burada  $T_{NC}$ , nematik - kristal faz geçiş sıcaklığıdır. Nematik düzen parametresinin nematik sıcaklıkla davranışını belirlemek için Eşitlik 5.5 ile aynı formda bir fit fonksiyonu kullanarak  $\beta$  kritik üstelinin tüm nematik faz bölgesi için 0.25 olduğunu göstermişlerdir. Yazarlar gözledikleri davranışı açıklayan şu an için bir teori olmadığını vurgulamışlardır [71].

Bu tez çalışmasında, incelenen  $8CB$  ve  $\overline{1004}$  malzemeleri Simoes ve ekibinin çalıştıkları malzemelerden farklı olarak smektik A fazı gösterirler ve smektik davranış Nematik - Smektik A faz geçiş sıcaklığının üzerinde her iki bileşik için de yaklaşık olarak 4 K’lik bölgede etkindir. Bu aşamada vurgulanması gereken diğer bir nokta; polar  $8CB$  malzemesi yapısı gereği anti paralel düzenlenmeyi tercih ettiğinden “kısmen çift tabakalı” (partial bilayer)  $Sm A_d$  fazı gösterirken polar olmayan  $\overline{1004}$  malzemesi tek tabaka (mono layer)  $Sm A_m$  fazı gösterir. Çalışılan sıvı kristal bileşikler farklı  $Sm A$  fazları sergiledikleri halde smektik davranışın etkinlik bölgesi ( $\sim 4 K$ ) sanki benzer davranış sergilemektedir. Bilindiği kadarıyla, şimdiye kadar  $Sm A$  fazı da gösteren sıvı kristaller için nematik düzen parametresinin kritik davranışı Simoes ve ekibinin yaptığına benzer şekilde sistematik olarak incelenmemiştir. Bu tez çalışması yüksek çözünürlüklü ölçümler içerdiğinden elde edilen Nematik –

Smektik A faz geçişi de gösteren malzemelerde trikritik davranışı kuramsal olarak destekleyecek çalışmalara bir öncü niteliğindedir.

8CB malzemesi ve  $\overline{1004}$  için kırma indisi ölçümlerinden nematik düzen parametresinin kritik davranışı incelenmiş ve Eşitlik (5.6)'daki fit fonksiyonunda verilen  $\frac{\langle \alpha \rangle}{\alpha}$  ve  $S^{**}$  parametrelerinin rapor edilen değerleri Çizelge 5.1'de verilenlerle uyumlu olduğu gözlenmiştir [37,50]. Ancak, bu çalışmadaki ölçümler yüksek çözünürlüklü olduğundan elde edilen  $\beta$  kritik üstel değerleri adı geçen çalışmalardan daha güvenilirdir.

Yakın zamanda, çeşitli gruplar tarafından farklı sıvı kristal malzemelerde çiftkırıcılık ve/veya kırma indisi ölçümleri gerçekleştirilmiştir [72-78]. Fakat tüm bu çalışmalarda, deney verilerinin analizinde Haller yaklaşımı kullanılmıştır [79]. Haller yaklaşımında kullanılan fit fonksiyonu Eşitlik (5.4)'de verilen fonksiyona oldukça benzer olup  $S^{**} = 0$  ve  $T^{**} = T_{NI}$  alınır. Ayrıca bu fit fonksiyonu sadece,  $T_{NI}$  faz geçiş sıcaklığından uzak bölgelerde kullanılır. Öte yandan, Haller yaklaşımı  $\beta$  kritik üstelini 0.14 - 0.20 arasında verir ve bu değerler trikritik davranışı betimlemekten oldukça uzak olduğu bu çalışmayla da kanıtlanmıştır.

## 6.2 Nematik – Smektik A Geçişi

Kesim 5.3'de de tartışıldığı gibi, Eşitlik (5.12) ile verilen  $Q - Q_b$  niceliğinin Nematik – Smektik A faz geçişi civarındaki kritik davranışını veren,  $z$  kritik üsteli aynı zamanda özgül ısı kapasitesinin  $\alpha$  üsteli ile aynı olmalıdır. Bu tez çalışmasında, 8CB için  $z$  kritik üsteli ortalama olarak  $z = 0.304$ ,  $\overline{1004}$  malzemesi için  $z = 0.23$  (Bkz. Çizelge 5.2) bulunmuştur. Bu iddiayı kontrol etmek için, doğrudan ısı kapasitesi ölçümlerinin sonuçlarına bakılmalıdır. Thoen ve ekibi yüksek çözünürlüklü adyabatik tarama kalorimetrisi (ASC) deneylerinden 8CB malzemesi için  $\alpha = 0.31$  ve  $\overline{1004}$  malzemesi için  $\alpha = 0.23$  olarak bulunmuştur [57,59]. Eşitlik (5.12) kullanılarak dört parametrelilik eş zamanlı yapılan fitlerden  $z$  parametresi için elde edilen sonuçlar yukarıda verilen  $\alpha$  değerleri ile örtüşmektedir.

Görüldüğü gibi, gerek 8CB gerekse  $\overline{1004}$  malzemeleri için etkin  $\alpha$  kritik üstelinin üçlü kritik değer ile 3-boyutlu XY değeri arasındadır. Öte yandan smektik A düzen parametresinin kare ortalaması  $\langle |\Psi|^2 \rangle$ 'nin sıcaklıkla değişimi X-ışınları saçılması deneylerinden de ölçülebilir [80]. Sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçülen saçılan ışık

şiddetinden hareketle eşitlik (5.9)'da fit fonksiyonu olarak kullanılarak  $x$  kritik üsteli belirlenebilir. Chan ve arkadaşları, izotropik ve smektik A fazları arasında farklı sıcaklık genişliklerine sahip sıvı kristal bileşikler üzerinde bu tür ölçümler yaptılar [80]. Nematik faz bölgesi dar olan ve trikritik rejime ( $\alpha = 0.5$ ) yakın olan bileşiklerde  $x$  üsteli  $1 - \alpha'$  ya oldukça yakın bulunmuştur. Öte yandan oldukça geniş bir nematik faz bölgesine sahip olan bileşiklerde (bu durumda  $\alpha$  üsteli 3-boyutlu XY değeri  $-0.02'$  ye yakındır)  $x$  üsteli  $1 - \alpha'$  ya eşit olmayıp 1'den küçük bulunmuştur.  $z$  üsteli ile  $\alpha$  üsteli arasındaki ilişkinin çok sayıda ve farklı nematik faz genişliğine sahip bileşikler için yüksek çözünürlüklü deneylerle sınanması gerekmektedir. Chan ve ekibi tarafından tartışıldığı gibi Landau-de Gennes serbest enerji fonksiyonelinin de sınaması yapılmış olur. Bu aşamada literatürde bu tür sınamaların yapıldığı sistematik çalışmalar yoktur.

Daha önceden belirtildiği gibi Lelidis 8CB bileşiğinde N-Sm A faz geçişi civarında çiftkırıncılık ölçümlerinden hareketle, faz geçişinin birinci tür olduğunu ve geçişin ancak elektrik alan altında ikinci türe dönüştüğünü rapor etmiştir[62]. Ancak söz konusu çalışmada çiftkırıncılık ölçümleri N-Sm A faz geçişi civarında yüksek çözünürlükte yapılmadığından (Bkz. Şekil 5.1) geçişin birinci dereceden olduğunu iddia etmek güçtür. Bu çalışmada, yapılan yüksek çözünürlüklü çiftkırıncılık ölçümlerinden 8CB malzemesinin N- SmA geçişinin ikinci tür olduğu gösterilmiştir.





## KAYNAKLAR

- [1] de Gennes, P. G., & Prost, J. (1993). *The Physics of Liquid Crystals.* , New York: Oxford University Press.
- [2] Collings, P. J., & Hird, M. (1997). *Introduction to Liquid Crystals: Chemistry and Physics*, London: Taylor & Francis.
- [3] Yıldız, S. (2004). *Sıvı kristal polimerde faz geçişleri.* (Doktora Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Fizik Mühendisliği Programı, İstanbul, Ocak 2004. Bölüm 2, sf. 9-12.
- [4] Yeomans, J. M. (1992). Statistical mechanics and thermodynamics. *Statistical Mechanics of Phase Transitions* (pp. 15-27). Oxford: Oxford Science Publications, Clarendon Press.
- [5] Karaoğlu, B. (2009). Faz geçişleri. *İstatistik Mekaniğe Giriş* (sf. 166-179). Ankara: Seçkin Yayıncılık.
- [6] Anisimov, M. A. (1988). Critical phenomena in liquid crystals. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **A162**, 1-96.
- [7] Garland, C. W., Nibler, J. W., & Shoemaker D. P. (2008). Ordering in nematic liquid crystals. *Experiments in Physical Chemistry* (pp. 215-222). New York: McGraw-Hill Science/Engineering/Math.
- [8] Cowan, B. P. (2005). Phase transitions. *Topics in Statistical Mechanics* (pp. 152-154). London: Imperial College Press Advanced Physics Texts Series.
- [9] Huang, K. (1987). Critical phenomena. *Statistical Mechanics* (pp. 397-398). New York: John Wiley & Sons.
- [10] de Gennes, P. G. (1971). Short-range order effects in the isotropic phase of nematics and cholesterics. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **12**, 193-214.
- [11] Thoen, J. (1995). Thermal investigations of phase transitions in thermotropic liquid crystals. *International Journal of Modern Physics*, **B9**, 2157-2218.
- [12] Chaikin, P. M., & Lubensky, T. C. (1995). *Principles of Condensed Matter Physics*. Cambridge: Cambridge University Press.
- [13] Patton, B. R., Andereck, B. S. (1992). Extended isotropic to anisotropic crossover above the nematic smectic-A phase transition. *Physical Review Letters*, **69**, 1556-1559.
- [14] Andereck, B. S., Patton, B. R. (1994). Anisotropic renormalization of thermodynamic quantities above nematic smectic-A phase transition. *Physical Review*, **E49**, 1393-1403.
- [15] Mc Millan, W. L. (1971). Simple molecular model for the smectic-A phase of liquid crystals. *Physical Review*, **A4**, 1238-1246.

- [16] **Kobayashi, K.** (1970). On the theory translational and orientational melting with application to liquid crystals I. *Physics Letters*, **A31**, 125-126.
- [17] **de Gennes, P. G.** (1973). Some remarks on polymorphism of smectics. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **21**, 49-76.
- [18] **Denolf, K.** (2007). *Study by adiabatic scanning calorimetry of phase transitions in liquid crystals and liquid crystalline mixtures with nonmesogenic solutes* (PhD Thesis). University of Leuven, Department of Physics and Astronomy, Leuven, Belgium, Chapter 2, pp.36-43.
- [19] **de Gennes, P. G.** (1972). An Analogy between superconductors and smectics-A. *Solid State Communications*, **10**, 753-756.
- [20] **Mc Millan, W. L.** (1972). X-ray scattering from liquid crystals I Cholesterly nonanoate and myristate. *Physical Review*, **A6**, 936-947.
- [21] **Lubensky, T. C.** (1983). The nematic to smectic-A transition: a theoretical overview. *Journal of Chemical Physics*, **80**, 31-43.
- [22] **Prost, J.** (1984). The smectic state. *Advances in Physics*, **33**, 1-46.
- [23] **Nelson, D.R., Toner, J.** (1981). Bond-orientational order, dislocation loops, and melting of solids and smectic-A liquid crystal. *Physical Review*, **B24**, 363-387.
- [24] **Halperin, B. I., Lubensky, T. C., and Ma, S. K.** (1974). First order phase transitions in superconductors and smectic-A liquid crystals. *Physical Review Letters*, **32**, 292-295.
- [25] **Dasgupta, C., Halperin, B. I.** (1981). Phase transitions in a lattice model of superconductivity. *Physical Review Letters*, **47**, 1556-1560.
- [26] **Garland, C. W., Meichle, M., Ocko, B. M., Kortan, A. R., Safinya, C. R., Yu, L. J., Litster, J. D., and Birgeneau, R. J.** (1983). Critical behavior at the nematic- smectic-A transition in butyloxybenzylidene heptylaniline (4O.7). *Physical Review*, **A27**, 3234-3240.
- [27] **Thoen, J., Marynissen, S., and Van Dael, W.** (1984). Nematic-smectic-A tricritical point in alkylcyanobiphenyl liquid-crystals. *Physical Review Letters*, **52**, 204-207.
- [28] **Ocko, B. M., Birgeneau, R. J., and Litster, J. D.** (1986). Crossover to tricritical behavior at the nematic to smectic-A transition: an X-ray scattering study. *Zeitschrift für Physik*, **B62**, 487-497.
- [29] **Marynissen, H., Thoen, J., and Van Dael, W.** (1985). Experimental evidence for a nematic to smectic-A tricritical point in alkylcyanobiphenyl mixtures. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **124**, 195-203.
- [30] **Brisbin, D., de Hoff, R. J., Lockhart, T. E., and Johnson, D.L.** (1979). Specific heat near the nematic smectic-A tricritical point. *Physical Review Letters*, **43**, 1171-1174.
- [31] **Stine, K. J., Garland, C. W.** (1989). Calorimetric study of nematic to smectic-A tricritical behavior. *Physical Review*, **A39**, 3148-3156.

- [32] Nounesis, G., Garland, C. W., and Shashidhar, R. (1991). Crossover from three dimensional XY to tricritical behavior for the nematic-smectic- $A_1$  phase transition. *Physical Review*, **A43**, 1849-1856.
- [33] Garland, C. W., Nounesis, G. (1994). Critical behavior at nematic-smectic-A phase transition. *Physical Review*, **E49**, 2964-2971.
- [34] Thoen, J. (1992). Calorimetric studies of liquid crystals phase transition. Martellucci, S., & Chester, A. N. (Eds), *Phase Transitions in Liquid Crystals* (pp. 155-174). New York: Plenum Press.
- [35] Garland, C. W. (2001). Kumar, S. (Ed.) in *Liquid Crystals* Cambridge: Cambridge University Press.
- [36] Url-1 < <http://liqcryst.chemie.uni-hamburg.de/lolas-www/main.html> >, alındığı tarih: 08.03.2012.
- [37] Chirtoc, I., Chirtoc, M., Glorieux, C., and Thoen, J. (2004). Determination of the order parameter and its critical exponent for nCB (n=5-8) liquid crystals from refractive index data. *Liquid Crystals*, **31**, 229-240.
- [38] Marinelli, M., Mercuri, F. (2000). Effects of fluctuations in the orientational order parameter in the cyanobiphenyl (nCB) homologous series. *Physical Review*, **E61**, 1616-1621.
- [39] Yıldız, S., Zayim, E. O., Pekcan, O., and Ozbek, H. (2010). The effect of surfaces on the orientational properties and phase transitions peculiarities of a nonpolar smectogen. *International Journal of Modern Physics*, **B24**, 4305-4323.
- [40] Lim, K. C., Ho, J. T. (1978). Apparatus for high-resolution birefringence measurement in liquid crystals. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **47**, 173-177.
- [41] Lim, K. C., Ho, J. T. (1978). Coupling between orientational and translational order in a liquid crystal. *Physical Review Letters*, **40**, 944-947.
- [42] Koysal, O. (2007). *Azo boya ve fulleren (C60) katkılı nematik sıvı kristallerin elektro-optik özelliklerinin incelenmesi*, (Doktora Tezi), Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Gebze, Bölüm 2, 5, sf. 28, 108.
- [43] Emek, M. (2007). *Faz dönüşümlerinin nematik sıvı kristallerin elektrooptik özelliklerine etkisi*, (Doktora Tezi), Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Adana, Bölüm 3, sf. 95-97.
- [44] Urban, S., Gestblom, B., and Wurfliinger, A. (1999). On the derivation of the nematic order parameter from the dielectric relaxation times. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **1**, 2787-2791.
- [45] Picken, S. J. (2002). Measurements and values for selected order parameters. Dunmur, D. A., Fukuda, A., & Luckhurst, G. R. (Eds.), *Physical Properties of Liquid Crystals: Nematics* (pp. 89-102). London: INSPEC Publication.

- [46] **Thoen, J., & Bose, T.** (1999). Dielectric behavior in liquids: critical mixtures and liquid crystals. **Nalwa, H. S.** (Ed.) *Handbook of Low and High Dielectric Constant Materials and Their Applications, Vol. 1* (pp. 501-561). London: Academic Press.
- [47] **Thoen, J., Menu, G.** (1983). Temperature dependence of the static relative permittivity of octylcyanobiphenyl (8CB). *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **97**, 163-176.
- [48] **Buka, A., de Jeu, W. H.** (1982). Diamagnetism and orientational order of nematic liquid crystals. *Journal de Physique (Paris)*, **43**, 361-367.
- [49] **Vertogen, G., de Jeu, W. H.** (1988). *Thermotropic Liquid Crystals: Fundamental.*, New York: Springer-Verlag.
- [50] **Yıldız, S., Ozbek, H., Glorieux, C., and Thoen, J.** (2007). Critical behaviour at the isotropic-nematic and nematic-smectic A phase transitions of 4-butyloxyphenyl 4'-decyloxybenzoate liquid crystal from refractive index data. *Liquid Crystals*, **34**, 611-620.
- [51] **Gramsbergen, E. F., de Jeu, W. H.** (1988). First and second order smectic-A to nematic phase transitions in p,p'- dialkylazoxybenzenes studied by birefringence. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2*, **84**, 1015-1021.
- [52] **Keyes, P. H.** (1978). Tricritical behavior at the isotropic-nematic transition. *Physics Letters*, **A67**, 132-134.
- [53] **Anisimov, M. A., Garber, S. R., Esipov, V. S., Mammitskii, V. M., Ovodov, G. I., Smolenko, L. A., and Sorkin, E. L.** (1977). Anomaly in the Heat Capacity and the Nature of the phase transition from an Isotropic liquid to a nematic liquid crystal. *Soviet Physics - JETP*, **45**, 1042-1047.
- [54] **Anisimov, M. A.** (1990). *Critical Phenomena in Liquids and Liquid Crystals*. Philadelphia: Gordon and Breach.
- [55] **Thoen, J.** (1997) Thermal methods. **Demus, D., Goodby, J., Gray, G. W., Spiess, H. W., & Vill, V.** (Eds.), *Physical Properties of Liquid Crystals*, pp. (208-232). Weinheim: Wiley-VCH.
- [56] **Fisher, M. E., Aharony, A.** (1973). Scaling function for critical scattering. *Physical Review Letters*, **31**, 1238-1241.
- [57] **Denolf, K., Van Roie, B., Glorieux, C., Thoen, J., Yıldız, S., and Ozbek, H.** (2007). An adiabatic scanning calorimetry study of the nematic-smectic A and nematic-isotropic phase transitions in 4-butyloxyphenyl-4'-decyloxybenzoate. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **477**, 497-510.
- [58] **Chandrasekhar, S.** (1992). *Liquid Crystals*. New York: Cambridge University Press.
- [59] **Thoen, J., Marynissen, S., and Van Dael, W.** (1982). Temperature dependence of the enthalpy and the heat capacity of the liquid-crystal octylcyanobiphenyl (8CB). *Physical Review*, **A26**, 2886-2905.

- [60] **Yethiraj, A., Bechhoefer, J.** (2000). Two experimental tests of the Halperin-Lubensky-Ma effect at the nematic–smectic- A phase transition, *Physical Review Letters*, **84**, 3642-3645.
- [61] **Anisimov, M. A., Cladis, P. E., Gorodetskii, E. E., Huse, D.A., Podneks, V. E., Taratuta, V. G., Van Saarloos, W., Voronov, V. P.** (1990). Experimental test of a fluctuation-induced first-order phase transition: The nematic–smectic-A transition. *Physical Review*, **A41**, 6749-6762.
- [62] **Lelidis, I.** (2001). Experimental evidence of the Halperin-Lubensky-Ma effect in liquid crystals. *Physical Review Letters*, **86**, 1267-1270.
- [63] **Vuks, M. F.** (1966). Determination of the optical anisotropy of aromatic molecules from the double refraction of crystals. *Optics and Spectroscopy*, **20**, 361-368.
- [64] **Chandrasekhar, S., Madhusudana, N. V.** (1969). Orientational Order in p-Azoxyanisole, p-Azoxyphenetole and their mixtures in the nematic phase. *Journal de Physique Colloques*, **30(C4)**, C4-24.
- [65] **Cordoyiannis, G., Thoen, J., and Glorieux, C.** (2009). Investigations of phase transitions in liquid crystals by means of adiabatic scanning calorimetry. *Liquid Crystals*, **36**, 669-684.
- [66] **Gramsbergen, E.F., Longa, L., and de Jeu, W.H.** (1986). Landau theory of the nematic-isotropic phase transition. *Physics Reports*, **135**, 197-257.
- [67] **Bevington, P. R., & Robinson, D. K.** (2003). *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*. New York: McGraw Hill.
- [68] **Chan, K. K., Deutsch, M., Ocko, B. M., Pershan, P. S., and Sorensen, L. B.** (1985). Integrated x-ray-scattering intensity measurement of the order parameter at the nematic-to-smectic-A phase transition. *Physical Review Letters*, **54**, 920-923.
- [69] **Anesta, E., Iannacchione, G. S., and Garland, C. W.** (2004). Critical linear thermal expansion in the smectic-A phase near the nematic-smectic phase transition. *Physical Review*, **E70**, 041703 (8 pages).
- [70] **Simões, M., Simeão, D. S.** (2006). Corresponding states of order parameter in nematic liquid crystals. *Physical Review*, **E74**, 051701 (7 pages).
- [71] **Simões, M., Simeão, D. S., and Yamagutia, K. E.** (2011). Global behaviour of the order parameter in nematic phase. *Liquid Crystals*, **38**, 935-941.
- [72] **Sreehari Sastry, S., Vindhya Kumaria, T., Salma Beguma S., and Venkata Raob, V.** (2011). Investigations into effective order geometry in a series of liquid crystals. *Liquid Crystals*, **38**, 277-285.
- [73] **Sreehari Sastry, S., Vindhya Kumaria, T., Mallikaa, K., Sankara Raoa, B. G., Hab, S.T., and Lakshminarayanac, S.** (2012). Order parameter studies on EPAP alkanooate mesogens. *Liquid Crystals*, **39**, 295-301.
- [74] **Kumari, J. L., Datta Prasada, P.V., Madhavi Lathab, D., and Pisipatib, V. G. K. M.** (2012). Orientational order parameter estimated from molecular polarizabilities – an optical study. *Phase Transitions*, **85**, 52-64.

- [75] Zakerhamidi, M. S., Ebrahimi, Z., Tajalli, H., Ghanadzadeh, A., Moghadam, M., and Ranjkesh, A. (2010). Refractive indices and order parameters of some tolane-based nematic liquid crystals. *Journal of Molecular Liquids*, **157**, 119-124.
- [76] Prasad, A., and Dasa, M.K. (2010). Refractive index and orientational order parameter of a polar–polar binary system showing induced smectic Ad and re-entrant nematic phases. *Phase Transitions*, **83**, 1072-1084.
- [77] Chakraborty, S., Mukhopadhyay, A. (2009). The effect of non-mesogenic biphenyl impurity on the orientational order parameter of 4-cyano-4'-n-octyl-biphenyl (8CB). *Phase Transitions*, **82**, 115-122.
- [78] Sarkar, S. D., Choudhury, B. (2012). Phase transition and some physical properties of binary mixtures of two nematogenic compounds showing induced smectic phase. *Phase Transitions*, **85**, 85-95.
- [79] Haller, I. (1975). Thermodynamic and static properties of liquid crystals. *Progress in Solid State Chemistry*, **10**, 103-118.
- [80] Chan, K.K., Deutsch, M., Ocko, B.M., Pershan, P.S., and Sorensen, L.B. (1985). Integrated x-ray scattering intensity measurement of the order parameter at the nematic to smectic-A phase transition. *Physical Review Letters*, **54**, 920-923.

## ÖZGEÇMİŞ



**Ad Soyad:** Selen Erkan

**Doğum Yeri ve Tarihi:** İstanbul 08/11/1980

**E-Posta:** serkan@sisecam.com

**Lisans:** İstanbul Teknik Üniversitesi – Fizik Mühendisliği - 2002

**Yüksek Lisans:** İstanbul Teknik Üniversitesi – Fizik Mühendisliği - 2005

### Yayın Listesi:

[1] Erkan, S., Özbek, H. ve Yıldız S. 01-03 Temmuz 2010. Investigation of nematic-isotropic and nematic-smectic A phase transitions in polar liquid crystals via optical anisotropy measurements, 17. İstatistik Fizik Günleri, Sabancı Üniversitesi, İstanbul.

[2] Erkan, S., Özbek, H. ve Yıldız S. 14-17 Eylül 2010. Investigation of nematic-isotropic and nematic-smectic A phase transitions of octylcyanobiphenyl polar liquid crystal via birefringence measurements, 27. Uluslararası Türk Fizik Derneği Kongresi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul.

[3] Erkan, S., Özbek, H. ve Yıldız S. (2012). BERKERFEST Nihat Berker'in 60' ıncı Yılı Anı Kitabı, Sabancı Üniversitesi, İstanbul, Polar sıvı kristallerde optik anizotropi ölçümleriyle Nematik-İzotropik ve Nematik-Smektik A faz geçişlerinin incelenmesi, sf. 104-113.

[4] Çetinkaya, M., Erkan, S., Özbek, H. ve Yıldız S. 23-25 Aralık 2010. Investigations of phase transitions in polar liquid crystals via birefringence measurements, XIV. Ulusal Sıvıhal Sempozyumu, Trakya Üniversitesi, Edirne.

[5] Çetinkaya, M., Erkan, S., Özbek, H. ve 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.

[6] Erkan, S. (2010). Çok Katmanlı Filmlerde Transfer Matris Metodu ve Yansıtımcı Filmlere Uygulanması, ŞİŞECAM Teknik Bülten, **39**, syf. 29

[7] **Erkan, S.** (2011). Çev. Mimaride Cam - Bölüm: 1, ŞİŞECAM Teknik Bülten, **40**, syf. 31

[8] **Erkan, S.** (2011). Çev. Mimaride Cam - Bölüm: 2, ŞİŞECAM Teknik Bülten, **40**, syf. 32

#### **TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR**

[1] **Erkan, S., Çetinkaya, M., Yıldız, S., and Ozbek, H.** (2012). Critical behavior of a non-polar smectogen from high-resolution birefringence measurements. *Physical Review, E*, (Baskıda).