

T.C.

KİLİS 7 ARALIK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

4'-OKTOLOKSİ-4-BİFENİL KARBONİTRİL NEMATİK SIVI
KRİSTALİN ELEKTRO-OPTİK ÖZELLİKLERİİNİN FARKLI
ÇÖZÜCÜLER İÇERİSİNDE İNCELENMESİ

EMRULLAH AKYOL

FİZİK ANABİLİM DALI

KİLİS

2012

T.C.
KİLİS 7 ARALIK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

4'-OKTOLOKSİ-4-BİFENİLKARBONİTRİL NEMATİK SIVI
KRİSTALİN ELEKTRO-OPTİK ÖZELLİKLERİİNİN FARKLI
ÇÖZÜCÜLER İÇERİSİNDE İNCELENMESİ

EMRULLAH AKYOL

FİZİK ANABİLİM DALI

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Mustafa YAZICI

KİLİS

2012

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Yrd. Doç. Dr. Mustafa YAZICI danışmanlığında, Emrullah AKYOL tarafından hazırlanan “4'-OKTOLOKSİ-4-BİFENİLKARBONİTRİL NEMATİK SIVI KRİSTALİN ELEKTRO-OPTİK ÖZELLİKLERİİNİN FARKLI ÇÖZÜCÜLER İÇERİSİNDE İNCELENMESİ” adlı tez çalışması 19/06/2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı' da YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri üyeleri

Unvanı, Adı Soyadı

İmza

(Kurumu)

Başkan

Prof. Dr. Bilal ACEMİOĞLU

(Kilis 7 Aralık Üniv. Fen-Edebiyat Fak. Kimya Bölümü)

Üye

Yrd. Doç. Dr. Mustafa YAZICI

(Sütçü İmam Üniv. Eğitim Fak. O.Ö.F.M. Bölümü)

Üye

Doç. Dr. Kani ARICI

(Kilis 7 Aralık Üniv. Fen-Edebiyat Fak. Fak. Fizik Bölümü)

Bu tezin kabulu, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun/...../201... tarih ve/..... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Tez No:

Prof. Dr. Ahmet ÇAKIR

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

4'-OKTOLOKSİ-4-BİFENİLKARBONİTRİL NEMATİK SIVI KRİSTALİN ELEKTRO-OPTİK ÖZELLİKLERİİNİN FARKLI ÇÖZÜCÜLER İÇERİSİNDE İNCELENMESİ

Emrullah AKYOL

Kilis 7 Aralık Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Ana Bilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Mustafa YAZICI

Yıl: 2012

Sayfa: 43

4'-(oktoloksi)-4-bifenilkarbonitril nematik sıvı kristal kloroform, diklorometan ve tetrahydrofuran çözücüleri ile ultrasonik effect ve Vortex de karıştırıldı. Sırasıyla N1, N2 ve N3 numuneleri $10^{-3}M$ olarak elde edildi. Numunelerin floresans ve absorbans spektrumları, kırılma indisleri ve floresans spektrumu altındaki alanları ölçüldü. Sonuçlar Parker - Rees denkleminde kullanılarak numunelerin kuantum verimleri hesaplandı. Ayrıca numunelerin sığa değerleri Keithley 4200-SCS cihazı ile 200 Hz.-1MHz. frekans aralığında ölçüldü. Bu değerler kullanılarak dielektrik sabitleri bulundu. Elde edilen deneysel verilere bağlı olarak temel halin dipol momenti Guggenheim-Smith eşitliği ile, uyarılmış halin dipol momenti de Lippert eşitliği ile hesaplandı. Çözücü farklılığının hem kuantum verimi hem de dipol moment değerleri üzerindeki etkisi incelendi.

Anahtar Kelimeler: 4'-(oktoloksi)-4-bifenilkarbonitril, absorbans, floresans, kırılma indis, kuantum verimi, dipol moment, dielektrik.

ABSTRACT

MSc. Thesis

NEMANTIC LIQUID CRYSTAL 4'-OKTOLOKSİ-4-BİFENİLKARBONİTRİL INVESTIGATION OF ELECTRO-OPTICAL PROPERTIES IN DIFFERENT SOLVENTS

Emrullah AKYOL

Kilis 7 Aralık Üniversity

Institute of Science

Department of Physics

Süervisor: Assoc. Prof. Dr. Mustafa YAZICI

Year: 2012

Page: 43

4'-(oktoloksi)-4-bifenilkarbonitril nematic liquid crystal was dissolved in chloroform, dichloromethane and tetrahydrofuran solvents and the vortex effect of the ultrasonic stirring, Respectively, to N1, N2 and N3 the samples were recovered as a 10^{-3} M. Fluorescence and absorbance spectra of samples, indices of refraction and fluorescence spectra were measured in the fields below. Results Parker - Rees quantum yields of the samples was calculated using the equation. Keithley 4200-SCS device capacitance values of the samples with the addition 200 Hz. - 1MHz. was measured in the frequency range. These values are found using the dielectric constant. Depending on the experimental data obtained from the Guggenheim-Smith equation with the dipole moment of the ground state, excited state dipole moment was calculated using the Lippert equation. Solvent dipole moment values of diversity and its impact on both the quantum yield were investigated.

Key Words: Liquid crystal, 4'-Octoloxo-4-biphenylcarbonitrile, absorbance, fluorescence, refractive index, quantum yield, dielectric, dipole moment.

TEŞEKKÜR

Bu tezin konusunu veren ve bana akademik çalışma yapmak için bütün imkânları sağlayan, sadece bilimsel çalışmalarımda değil, hayatımın bütün alanlarında kelimenin tam anlamıyla “danışmanım” olan, değerli hocam, Yrd. Doç. Dr. Mustafa YAZICI’ ya;

Laboratuar çalışmalarımda eşsiz yardımcılarından dolayı değerli hocalarım Prof. Dr. Bilal ACEMİOĞLU’ na, Prof. Dr. Fahrettin YAKUPHANOĞLU’ na ve Doç. Dr. Mustafa ARIK’ a;

Maddi, manevi desteklerini benden esirgemeyen ve her zaman yanında olan, hayatı en büyük destekçilerim Babam Vadi AKYOL ve Annem Sultan AKYOL’ a teşekkür ediyorum.

Emrullah AKYOL

Kilis, Haziran 2012

İÇİNDEKİLER

| | |
|--|-----|
| ÖZET..... | i |
| ABSTRACT..... | ii |
| TEŞEKKÜR..... | iii |
| İÇİNDEKİLER..... | iv |
| SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ..... | vii |
| ŞEKİLLER DİZİNİ..... | ix |
| RESİMLER DİZİNİ..... | xi |
| ÇİZELGELER DİZİNİ..... | xii |
| 1. GİRİŞ..... | 1 |
| 1.1. Sıvı Kristallerin Genel Özellikleri..... | 3 |
| 1.2. Sıvı Kristallerin Sınıflandırılması..... | 4 |
| 1.3. Sıvı Kristal Çeşitleri..... | 5 |
| 1.3.1. Termotropik Sıvı Kristaller..... | 5 |
| 1.3.1.1. Simektik Faz..... | 6 |
| 1.3.1.2. Kolesterik Faz..... | 7 |
| 1.3.1.3. Nematik Faz..... | 8 |
| 1.3.2. Lyotropik Sıvı Kristaller..... | 9 |
| 1.4. Sıvı Kristallerin Optik Özellikleri..... | 11 |
| 1.5. Sıvı Kristallerin Kimyasal Özellikleri..... | 13 |
| 1.6. Sıvı Kristallerin uygulama Alanları..... | 13 |
| 1.7. Kuantum verimi..... | 16 |
| 1.8. Kırılma indis..... | 18 |
| 1.9. Spektroskopi..... | 18 |
| 1.10. Dielektrik..... | 19 |
| 1.10.1. Dielektrik sabiti ölçümleri..... | 20 |

| | |
|--|-----------|
| 1.11. Dipol Moment..... | 20 |
| 2. MATERİYAL VE METOD..... | 25 |
| 2.1. Kullanılan Alet ve Cihazlar..... | 25 |
| 2.1.1. Keithley 4200-SCS (Semiconductor Charactarization System)..... | 25 |
| 2.1.2. UV-VIS Spektrofotometre..... | 25 |
| 2.1.3. Spektroflorofotometre | 26 |
| 2.1.4. Refraktometre..... | 27 |
| 2.1.5. Manyetik Karıştırıcı..... | 27 |
| 2.1.6. Kuartz Küvetler..... | 28 |
| 2.1.7. Hassas Terazi..... | 28 |
| 2.1.8. İnsülin Şırıngası..... | 29 |
| 2.1.9. ITO lameller..... | 29 |
| 2.1.10. Diğer Malzemeler..... | 30 |
| 2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler..... | 30 |
| 2.2.1. Sıvı Kristaller..... | 30 |
| 2.2.1.1. 4'-octoloxo-4- biphenylcarbonitrile..... | 30 |
| 2.2.2. Çözücüler..... | 31 |
| 2.3. Numunelerin Hazırlanması..... | 31 |
| 3. BULGULAR VE TARTIŞMA..... | 32 |
| 3.1. Farklı çözücülerle elde edilen sıvı kristal numunelerinin floresans ve absorbsiyon spektrumlarının alınması ve ölçümleri..... | 32 |
| 3.1.1. N1 Numunesi (4'-(oktolaksi)- 4- bifenilkarbonitril'e kloroform)..... | 32 |
| 3.1.2. N2 Numunesi (4'-(oktolaksi)- 4- bifenilkarbonitril'e diklorometan)..... | 32 |
| 3.1.3. N3 Numunesi (4'-(oktolaksi)- 4- bifenilkarbonitril'e THF)..... | 33 |
| 3.1.4. Kırılma indisi ölçümleri ve kuantum verimleri..... | 36 |
| 3.1.5. Dielektrik sabiti ölçümleri..... | 37 |

| | |
|---|-----------|
| 3.1.6. Temel ve uyarılmış halin dipol momentlerinin hesaplanması..... | 37 |
| 4. SONUÇ VE ÖNERİLER..... | 39 |
| 5. KAYNAKLAR..... | 40 |
| ÖZGEÇMIŞ..... | 43 |

ŞEKİLLER DİZİNİ

| | |
|---|----|
| Şekil 1.1. Sıvı kristallerin genel şekilleri..... | 4 |
| Şekil 1.2. Çeşitli fazlarda sıvı kristal moleküllerin dizilişi..... | 5 |
| Şekil 1.3. Smectik yapıda moleküllerin katmanlar halinde ve n^{\wedge} direktörü boyunca yönelimi..... | 6 |
| Şekil 1.4. Smectik C (SC) fazında moleküller normalden belli bir ϕ açı degeriyle saparak yönelmiştir..... | 7 |
| Şekil 1.5 Kolesterik fazda moleküllerin katmanlar halinde ve her katmandaki moleküllerin birbirlerine göre küçük bir açı yaparak istiflenisi..... | 7 |
| Şekil 1.6. Nematic fazda moleküllerin aynı doğrultuda yönelimi..... | 9 |
| Şekil 1.7. Sabunların Lamellar veya Düzgün (neat) fazı (Chandrasekhar, 1992)..... | 10 |
| Şekil 1.8. Sabunların Hegzagonal veya orta fazı (Chandrasekhar, 1992)..... | 10 |
| Şekil 1.9. Lyotropik bir sıvı kristalin şekli ve açık formülü sodium dodecyl sulfate (Sabun)..... | 11 |
| Şekil 1.10. Sıvı kristal ortamındaki polarize olmayan ışığın davranışları..... | 12 |
| Şekil 1.11. Sıvı kristalde ışığın moleküller eksen boyunca yayılması; (a) sıradan huzme, (b) sıradan olmayan huzme; n_o sıradan kırılma indisi, n_e sıradan olmayan kırılma indisi..... | 12 |
| Şekil 1.12. Sıvı Kristal Display Hücresi..... | 14 |
| Şekil 1.13. Dipol momentin vektörel gösterimi..... | 21 |
| Şekil 2.1. 4'-(oktolaksi)- 4- bifenilkarbonitril kimyasal yapısı..... | 30 |

| | |
|---|----|
| Şekil 3.1. 4'-Oktoloksi-4-bifenilkarbonitril nematik sıvı kristal N1, N2 ve N3 numuneleri için Absorbansın dalgaboyuna bağlı değişim grafikleri (İnce düz çizgi,N1; Kesikli çizgi,N2; Kalın düz çizgi,N3)..... | 34 |
| Şekil 3.2. 4'-Oktoloksi-4-bifenilkarbonitril nematik sıvı kristal N1, N2 ve N3 numuneleri için Floresans şiddetinin dalgaboyuna bağlı değişim grafikleri..... | 34 |
| Şekil 3.3. 4'-Oktoloksi-4-bifenilkarbonitril nematik sıvı kristal N1 numunesi için absorbans ve floresans spektrumunun normalize edilmiş biçim..... | 35 |
| Şekil 3.4. 4'-Oktoloksi-4-bifenilkarbonitril nematik sıvı kristal N2 numunesi için absorbans ve floresans spektrumunun normalize edilmiş biçim | 35 |
| Şekil 3.5. 4'-Oktoloksi-4-bifenilkarbonitril nematik sıvı kristal N3 numunesi için absorbans ve floresans spektrumunun normalize edilmiş biçim..... | 36 |

RESİMLER DİZİNİ

| | |
|---|----|
| Resim 2.1: Keithley 4200-SCS (Semiconductor characterization system)..... | 25 |
| Resim 2.2.UV-VIS Spektrofotometre..... | 26 |
| Resim 2.3. Spektroflorofotometre (RF-5301) | 26 |
| Resim 2.4. Refraktometre..... | 27 |
| Resim .2.5. Deneyde kullanılan manyetik karıştırıcı..... | 27 |
| Resim .2.6. Kuartz küvet..... | 28 |
| Resim 2.7. Hassas terazi..... | 28 |
| Resim 2.8. Deneyde kullanılan ITO lamelin şematize edilmiş hali..... | 29 |
| Resim 2.9. Deneyde kullanmak için sıvı kristal numune ile doldurulan ITO lameller.. | 29 |

ÇİZELGELER DİZİNİ

| | |
|--|----|
| Çizelge 2.2.1. 4'-(oktolaksi)- 4- bifenilkarbonitril' nin bazı fiziksel özellikleri..... | 30 |
| Çizelge 2.2.2. Çözücülerin bazı fiziksel sabitleri..... | 31 |
| Çizelge 3.1.1. Referans maddenin (hekzan içinde disiyanoantresen (DCNA)) bazı Fiziksel Sabitleri..... | 36 |
| Çizelge 3.1.2. Sıvı kristal numunelerin kırılma indisleri, kuantum verimleri, absorbans ve floresans spektrum değerleri..... | 37 |
| Çizelge 3.1.3. Sıvı kristal numunelerin dielektrik sabiti değerleri..... | 37 |
| Çizelge 3.1.4. Sıvı kristal numunelerin temel ve uyarılmış halin dipol momentlerinin değerleri..... | 38 |

1. GİRİŞ

Hemen hemen bütün maddeler molekül yapılarına göre farklılıklar göstermekte olup yapıları katıdan sıvıya veya gaza geçişleri ısiya bağlı olarak değişmektedir. Örneğin su 100°C de buharlaşır, 0°C de ise katı duruma gelir. Bazı istisnai durumlar vardır, yani katı ve sıvı maddeler arasında, onun için bir gruba dahil etmek zordur. Yapı olarak katı özellikler taşırlar fakat görünüş olarak sıvıdır. Yukarda açıklanmış olan karakterdeki materyaller Kristal Sıvı olarak adlandırılırlar (LC Liquid Crystal). Likit kristal 1888 yılında Avusturyalı bitki bilimci Fredreich Rheinizer tarafından keşfedildi. Sabunlu suya benzeyen bu yarı katı yarı likit madde 1960'lı yılların ortalarında farklı bir özelliği ile ön plana çıktı. 1963'de bir araştırmacı olan Williams, kristal sıvıdan geçen ışığın değiştiğini ve bir elektrik gücüne dönüştüğünü keşfetti. Beş yıl sonra, bir başka araştırmacı Heilmeyer bu buluşlardan yararlanarak bir prototip ekran gerçekleştirdi. Bu prototipin başarısı sıvı kristalli ekranların modern teknolojisi ile yeni bir çığır açmıştır. Dışardan verilen bir elektrik akımı ile uyarıldığında, likit kristaller; üzerinden geçen ışığın özelliğini değiştirebiliyordu. Kristal sıvının oluşumu için belli bir ısı ve sabit ısı aralıklarına ihtiyaç vardır. Bu özellik, ekranın gerçekleştirilemesinde de önemli bir rol oynamaktadır (Akçay, 2007).

Bilim adamları uzun yıllar maddenin doğadaki halleri için genellikle sınır hallerini göz önüne almışlardır. Bunlar atomların periyodik bir örgü içinde üç boyutlu bir yerleşim gösterdiği kristal yapılı katılar ve diğer taraftan atom ve moleküllerin tümüyle düzensiz bir yerleşim gösterdiği akışkanlardır. Sıvı kristallerde kristal yapılı katılardaki konumsal düzenden dolayı anizotropik bir davranış sergilerken, akışkanda herhangi bir düzenin olmaması nedeniyle izotrop bir karakter mevcuttur. Yani; madde her doğrultuda aynı özelliğe sahiptir. Katı fazda madde belirli bir yapıya sahip olup maddeyi oluşturan moleküller arasındaki bağ enerjileri oldukça büyütür. Bir katının molekülleri üç boyutta düzenli tekrarlanıyorsa kristal, molekülleri arasında uzun mesafe düzeni yoksa amorf (şekilsiz) katı olarak bilinirler. Demir, bakır, altın gibi metaller kristallere; cam, kâğıt, odun gibi katılar amorf katılarla örnktir. Sıvıların ise belirli bir şekli yoktur, ancak bulundukları kabın şeklini alırlar. Molekülleri çubuksudur ve aralarındaki bağ enerjisi küçük olduğundan kolay buharlaşabilir.

Bir sıvı kristal ortam, sıvıların tüm özelliklerini bünyesinde taşıır. Buna karşın, örneğin kırılma indisleri, dielektrik sabiti ve manyetik duyguluk gibi bazı fizikal parametreleri, belirlenen doğrultulara bağlı olarak değiştiğinden anizotropik karakterdedir (Peter, 1947).

Ortaya çıkışı çok öncelere dayanan sıvı kristal maddelerin, gelişen laboratuvar olanaklarına paralel olarak son yıllarda önem kazandığı görülmüştür. Sıvı kristaller, anizotropik kristal yapılı katıların ve izotropik sıvıların özelliklerini taşımmanın yanı sıra, onlardan farklı olarak katı ve sıvılarda gözlenemeyen bazı özelliklere de sahiptirler. Böyle bir ortamda moleküller düzen, küçük bir elektrik veya manyetik alan etkisi ile kolayca bozulabilir. Elektrik alan uygulanması ile moleküller düzende meydana gelen değişimler cihaz amaçlı çeşitli uygulamaların gelişimine neden olmuştur. Moleküllerin ortalama yöneliminin bölgeye göre değişimi, maddenin o bölgedeki özelliklerini değiştirerek, bölgede kararlık ve aydınlatma alanları oluşturur. Böylece bu özelliklerden yararlanılarak çeşitli endüstriyel cihazlar yapılmaktadır (Özaydın, 2007).

Sıvı kristallerde moleküller arası kuvvetler zayıf olduğundan dış etkilere karşı yüksek hassasiyet gösterirler. Bu özelliklerinden yararlanılarak sıcaklık, basınç, elektrik ve manyetik alan gibi dış etkileri izlemek için çeşitli sensor uygulamalarında kullanılırlar (Köysal, 2007).

Günümüzde sıvı kristal gösterge cihazları (LCD'ler), teknolojinin birçok alanında kendine uygulama sahası bulmuştur. Amerika, Japonya ve Avrupa'nın birçok ülkesinde bu alanda devamlı ve sürekli araştırmalar başlatılmış çok yönlü gelişmeler sağlanmıştır. Sıvı kristallerin elektro-optik, manyeto-optik özellikleri üzerinde yoğunlaşan çalışmalar, hızlı anahtarlama, yüksek çözünürlüklü renkli görüntü cihazlarının yapımı için önemini daha da arttırmıştır. Sıvı kristal ekranların düşük güç tüketimi gerektirmeleri, küçük boyutları ve karmaşık devre elemanları ile uyumlu çalışabilmeleri onların önemini bir kat daha artmasını sağlamış yakın gelecekte teknolojik uygulamalardaki yerini daha da sağlamıştır (Priestley ve ark., 1975).

Özellikle görüntü teknolojisindeki uygulamaları ile sıvı kristaller son yıllarda büyük ilgi odağı haline gelmiştir. Yolcu-Hancı (Y-H) tipi sıvı kristal göstergeler geniş görüş açısı,

düşük maliyet, mükemmel renk tonu ve yüksek parlaklıkları sebebiyle yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu çalışmanın amacı, Y-H tipi sistemlerde farklı moleküller yapıda boyalar ile tek duvarlı karbon nanotüp kullanarak moleküller yönlenmeyi geliştirmek ve nematic-izotropik faz geçiş sıcaklığı üzerine etkilerini incelemektir. Bu amaçla farklı kimyasal yapıdaki üç boyarmadde, farklı bileşimdeki iki nematic sıvı kristale ayrı ayrı eklenerek düzen parametreleri ve faz geçiş sıcaklıklarını belirlenmiştir. Bir sonraki aşamada bu karışımın her birine iki farklı oranda tek duvarlı karbon nanotüp ilave edilmiş ve deneyler tekrarlanmıştır. Sonuç olarak sıvı kristal için düzen parametresi, boyaya bağlı olarak farklı değerler almakla birlikte en yüksek değerini antrakinon yapılı boyada bulmuş; karbon nanotüp ilavesi farklı etkilere sebep olmuştur. Katkılı sıvı kristallerin nematic-izotropik faz geçiş sıcaklığındaki değişim, katkısız hale kiyasla kabul edilebilir sınırlar içerisinde kaldığından, sıvı kristal fazın kararlılığı üzerine olumsuz etkilerinin olmadığı sonucuna varılmıştır (Doğaç ve Ark., 2010).

1.1. Sıvı Kristallerin Genel Özellikleri

Sıvı kristaller; vizkoz, jelatimsi materyaller olup, sıcaklığı arttırıldığında saydam hale dönüşerek sıvılara benzerler. Sıvı kristaller ilk olarak, 1888'de Avusturyalı Botanikçi Friedrich Reinitzer tarafından keşfedilmiştir (Reinitzer, 1888). Reinitzer, Cholesteryl-Benzoate incelemesinde iki farklı erime noktası gözlemlemiştir. Birinci 145°C'de kristal fazdan sıvı kristal hale ve 178°C'de sıvı kristal halden izotropik sıvı hale geçer. İki yıl sonra Gatterman, P-azoxyanisole ve P-azoxyphenetole maddelerinde aynı davranış gözlemlenmiştir. Genel olarak sıvı kristal halden izotropik sıvı hale geçiş -30 °C ile 100 °C aralığını kapsar (Bilen, 1994).

Diğer yandan, sıvı kristallerde katı kristallere benzer bir yönelim düzeni vardır ve bu yüzden ışığın kırılmasına ve yansımmasına neden olur. Bu özelliklerinden dolayı ise kristallere benzerler. Ayrıca sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ışığın özel bir dalga boyunu kırması seçici yansıtma özelliğine sahip olduğunu gösterir. Sıvı kristallerin en genel karakteristikleri arasında; çubuk-benzeri moleküller yapıda olmaları, uzun eksenlerinin kararlılığı, kuvvetli dipollere sahip olması veya kolay polarize olabilir. Sıvı kristaller polarize ışıkta çift kırılma özelliğine sahip olup, girişim renkleri verebilir. Üzerine düşen ışığa göre spektrumdaki renkleri sırasıyla sergiler.

Soğutmadan gösterdiği renkler tersinirdir. Karakteristik yönelim düzeni, genel olarak, düzenli yapıdaki kristaller ile düzensiz yapıdaki sıvılar arasındadır. Buna mezojenik faz denir. Bu fazda moleküller sıralı düzene sahip olmasına rağmen hareketlidirler. Sıvı kristalin özellikleri, ölçülen yönelime bağlıdır. Moleküller yönelimin genel ekseni direktör olarak isimlendirilir ve n ile gösterilir. Geometrik olarak anizotropiktirler. Yani sıvı kristaller optik özellikleri moleküllerin ışık kaynağına göre yönelimlerine bağlıdır (Bahadır, 1995).

1.2. Sıvı Kristallerin Sınıflandırılması

Sıvı kristal yapıları sıvıların akıcı özelliklerine sahip olmaları ve kristallerinkine benzer optik özellik göstergeleri sebebi ile ara faz (mezofaz) olarak da adlandırılır. Bu yapılar genellikle çubuk (rod-like) veya disk (disk-like) şeklindeki moleküllerin arasındaki zayıf moleküler kuvvetlerin etkisiyle kendi kendilerine uzun mesafe üzerinde olma eğilimindedirler. Dışarıdan uygulanan elektrik alana birlikte cevap verebilme özellikleri de aralarındaki bu zayıf moleküler bağ ile sağlanır.



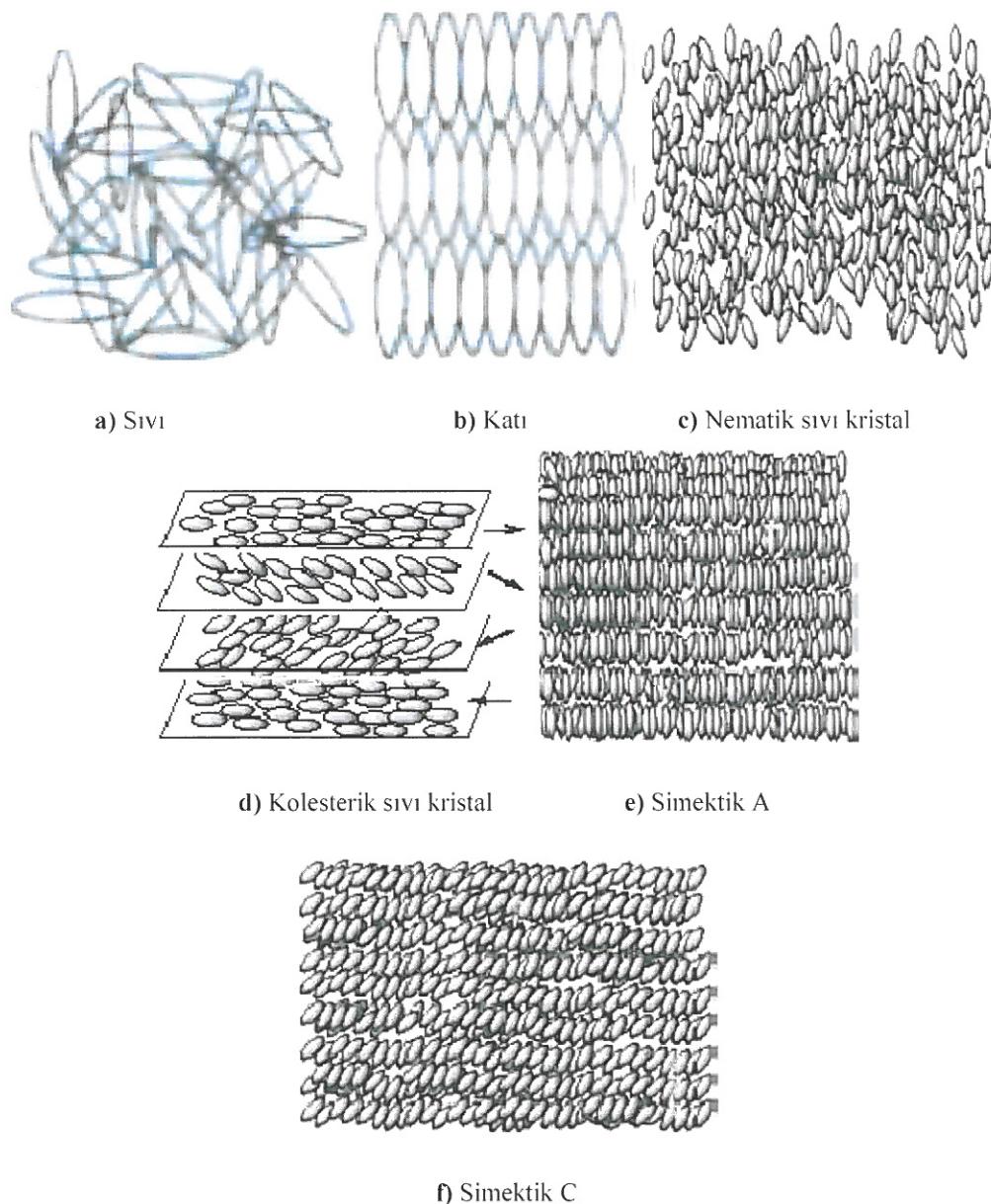
Şekil 1.1. Sıvı kristallerin genel şekilleri

Sıvı kristallerde çubuksu (Rod-like) ve disk biçimli (disc-like) moleküllerinin 3-D görünümü ve açık formülleri Şekil 1.1. de gösterilmiştir. (a) 5CB sıvı kristalinin moleküler yapısı, (b) benzene-hexan-alkanoate türevi, (c) muz şekilli sıvı kristal.

1.3. Sıvı Kristal Çeşitleri

1.3.1. Termotropik Sıvı Kristaller

Termotropik sıvı kristaller; simektikler, nematikler ve kolesterikler olmak üzere üç guruba ayrırlırlar. Şekil 1.2.'de normal sıvı, katı ve termotropik sıvı kristal yapılarının molekülleri görülmektedir (Özgan ve Yazıcı, 2003).



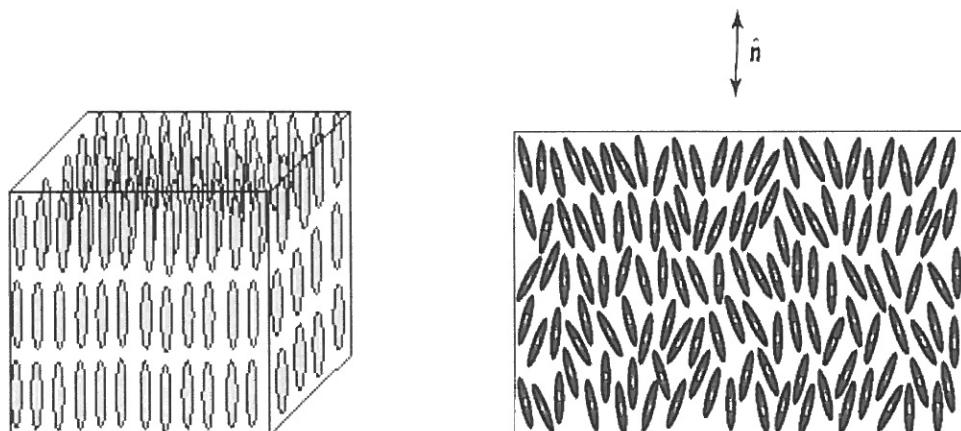
Şekil 1.2. Çeşitli fazlarda sıvı kristal molekülerin dizilişi

Kristal yapı ısındığında izotropik sıvuya doğru olan geçişte tek basamaklı bir geçiş yerine birkaç ara faz oluşuyorsa bu tip sıvı kristallere termotropik sıvı kristaller denir. Termotropik sıvı kristallerde bu arafazların oluşumunun ana sebebi sıcaklıktır. Bu tip sıvı kristallerin molekül yapılarına bakıldığında moleküllerin ince çubuksu veya disk şeklinde olduğu görülür (Priestley ve ark., 1975).

Termotropik sıvı kristaller sıcaklıkla olan ara değişim fazlarına göre üç gruba ayrırlar. Bunlar; nematic, simektik ve kolesterik tipteki sıvı kristallerdir (Şekil 1. 2).

1.3.1.1. Simektik Faz

Simektik yapıda çubuksu veya disk şeklindeki moleküllerin uzun eksenleri katman düzlemine dik olacak şekilde yerleşirler. Moleküller bu katmanlar içinde belli aralıklarda yerleşirken ve aynı doğrultu boyunca yönelirler.

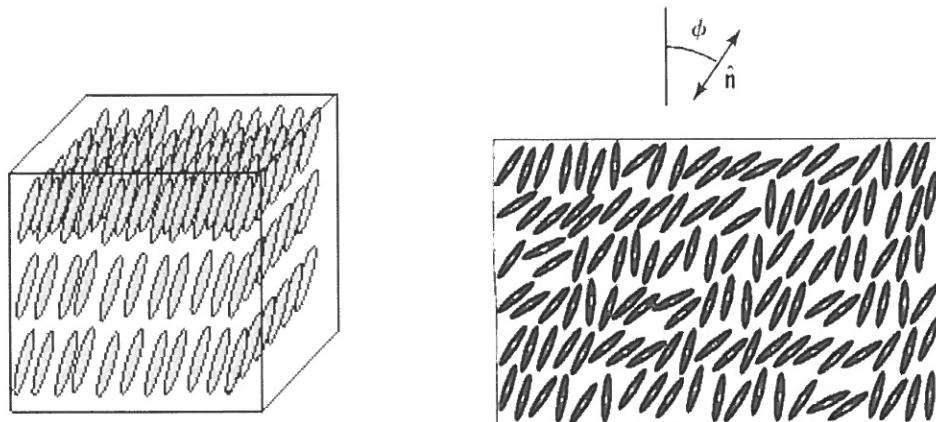


Şekil 1. 3. Simektik yapıda moleküllerin katmanlar halinde ve n^{\wedge} direktörü boyunca yönelimi.

Bu yapıda moleküller kendi katmanları içinde hareket ederken, katmanlar arasında hareket edemezler. Yapı moleküllerin katman düzlemindeki yönelimlerine göre kendi arasında iki ana gruba ayrılmıştır.

Simektik A fazında molekül eksenleri tabaka normali boyunca yönelirler (Şekil 1.3). Aynı tabaka içinde hareket edebilen moleküllerin tabakalar arasındaki hareketi yasaklanmıştır. Yapıda viskozitenin çok yüksek değerde olması nedeniyle cihazlardaki uygulamaları pek kullanışlı değildir. Simektik B fazı ise hekzagonal bir paketleme düzeni göstermektedir.

Simektik B fazının bazı özellikleri sıvı kristallerden çok, katı kristale benzemektedir. Simektik C yapısı X-ray saçılmasından elde edilen veriler sonucunda belirlenmiştir. Bu verilerden bazı simektik fazların moleküller uzunluğunun tabaka kalınlığından daha fazla olduğu görülmüştür. Bu durumda moleküller eksenlerin tabaka normali ile açı yapacak şekilde bulunabileceği Şekil 1.4 da ortaya çıkmıştır.

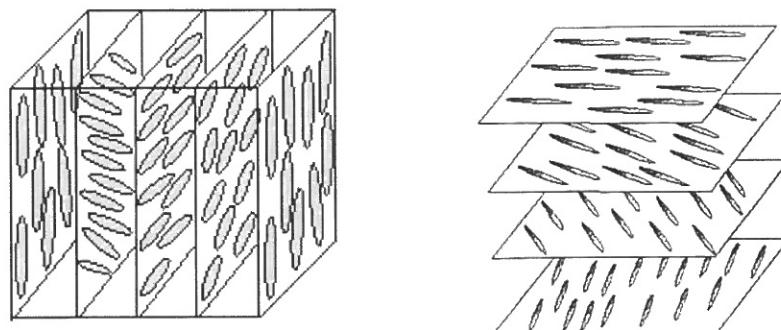


Şekil 1.4. Simektik C fazında moleküller normalden belli bir ϕ açı değeriyle saparak yönelmiştir.

Moleküllerin katman düzlemeyle yaptığı bu açıya eğilme (tilt) açısı denir. Eğilme π açısı kadar değişebilir. Bazı simektik C fazlarında eğilme açısı sıcaklıkla değişebilmektedir. Bu faz optiksel olarak çift eksenli (biaxial) yapı gösterir (Priestley ve ark., 1975).

1.3.1.2. Kolesterolik Faz

Kolesterolik faz tabakalarındaki moleküllerin farklı aralıklarla fakat aynı yönde kalmak koşulu ile çok küçük bir açı farkı ile bu tabakaların üst üste istiflenmesinden oluşur.



Şekil 1.5. Kolesterolik fazda moleküllerin katmanlar halinde ve her katmandaki moleküllerin birbirlerine göre küçük bir açı yaparak istiflenmesi.

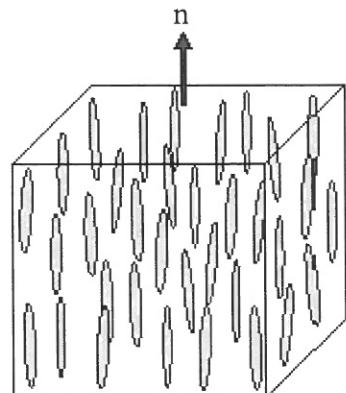
Bu yapıda her katmandaki moleküller yönelim çok küçük bir açı farkıyla Şekil 1.5 deki gibi birbirinden farklıdır. Böylece her katmandaki molekül demeti doğrultusu bir alttakine göre belli büyüklükte küçük bir açı kadar hep aynı yöne doğru dönerek helozonik bir yapı oluşturur.

Kolesterolik sıvı kristaller ilginç renk etkileri sergilemektedir. Eğer λ dalga boylu ışık katmanlar üzerine dik olarak gelirse $L = n\lambda$ (n = tamsayı, L =‘pitch’ mesafesi (Helis adımı)) olmak şartıyla Bragg Yansımı gerçekleştirmektedir. Yapıldığı güçlü Bragg Yansımaları periyodikliğin bir sonucudur. L mesafesinin sıcaklığa bağlı olduğu göz önüne alınırsa bu tür malzemelerin sıcaklık sensörü olarak kullanılabilirliği dikkat çekmektedir. Helis adımının, sıcaklıkla değişmesi gün ışığında 0.01°C lik monokromatik ışıkta ise 0.001°C lik sıcaklık farklılıklarının kolesterolik sıvı kristallerin maddelerle ayırt edilebilmesine imkân sağlamaktadır. Kolesterolik sıvı kristallerin bu özelliğinden faydalananın, elektronik devrelerin veya mikro yapıların kusurlarının belirlenmesinde, şok dalgalarının uçakların yüzeylerindeki etkilerinin incelemesinde ve hastalıklı dokuların teşhisinde bu malzemelerden yararlanılmaktadır (Karapınar, 1996).

1.3.1.3. Nematik Faz

Nematik adı, bu tür yapıların polarize bir mikroskop altında gösterdikleri ipliksi görünümünden dolayı, iplik anlamına gelen Grekçe bir sözcükten türetilmiştir. Nematik sıvı kristal faz, hiç bir yerleşim düzene sahip olmayan fakat aynı istikamette (direktör boyunca) yönelmeye meyilli moleküller tarafından karakterize edilmiştir Şekil 1.6. da.

Nematik sıvı kristallerin en belirgin özelliği, ortam içinde uzun-menzilli bir yönelim düzeninin mevcut olmasıdır. Moleküllerin uzun eksenleri ortaklaşa olarak bir n yön vektörü (direktörü) boyunca dizilirler. Nematik sıvı kristaller sıvılardan farklı olarak anizotrop özellikler de sergiler (Nesrullahzade ve ark., 2000).



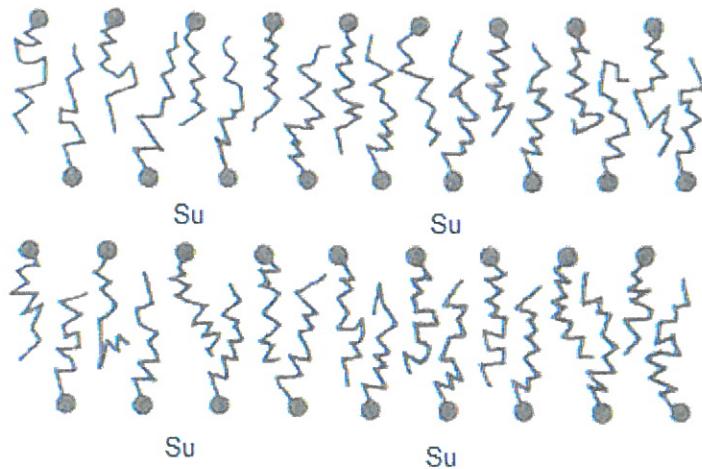
Şekil 1.6. Nematik fazda moleküllerin aynı doğrultuda yönelimi.

Nematik fazlar, yüksek sıcaklıkta mezofaz oluşturan termotropik sıvı kristallerdir. Daha yüksek sıcaklıklara ısıtma ile izotropik sıvı elde edilebilir. Sıcaklığın düşürülmesine bağlı olarak simektik fazdan hegzyatik faza, hegzyatik fazdan da sıvı kristallerin sahip olmuş olduğu en kararlı faz olan kristal fazlara geçişler gözlenir (Pershan, 1988). Herhangi bir maddenin nematik sıvı kristal olabilmesi için genel olarak yapısında bir ana gurup, iki de terminal gurup olması gereklidir (Değirmenci, 1996).

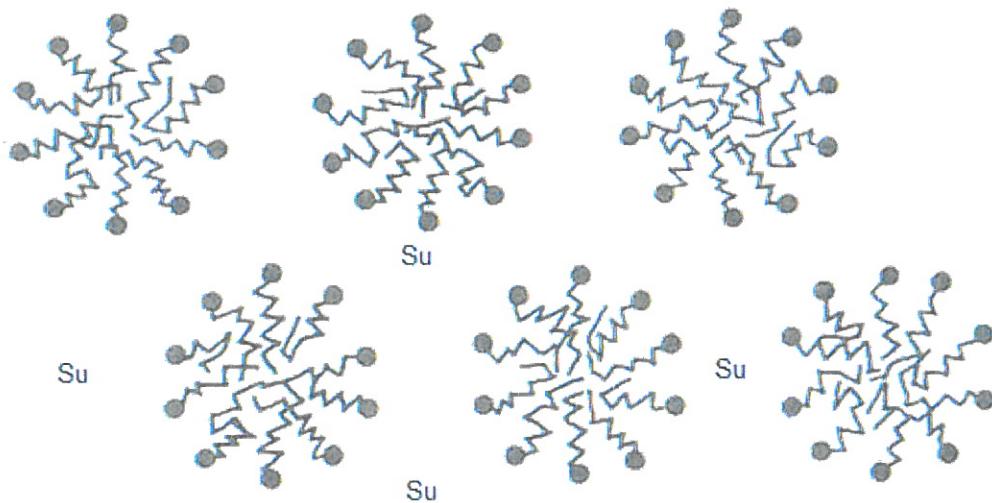
1.3.2. Lyotropik Sıvı Kristaller

Bir grup molekül ise sadece bir çözücü ile karıştırıldığında sıvı kristal özellik gösterir. Bu tür maddeler için sıvı kristalin dayanıklılığını, sıcaklığından daha çok çözeltinin konsantrasyonu belirler. Bu maddeleri termotropik sıvı kristallerden ayırmak amacıyla liyotropik sıvı kristaller denmiştir (Colling, 2001).

Liyotropik sıvı kristaller iki veya daha çok bileşenlerden oluşur (Chandrasekhar, 1992). Genellikle bileşenlerden biri amphilik moleküler (suyla güçlü bir şekilde etkileşen hidrofilik ve suyla etkileşmeyen hidrofobik kısma sahip moleküler) ve diğerisi ise sudur. Böyle bir sisteme benzer örnek su içinde sabundur (sodium dodecyl sulphate, $C_{12}H_{25}NaSO_4$). Suyun miktarı arttırıldığı zaman birkaç mezofaz elde edilir. Bu mezofazlarda molekülerin yerleşme çeşitleri Şekil 1.7 ve Şekil 1.8'da şematik olarak gösterilmiştir, fakat bu yapıların bazı değişik şekilleri mevcuttur.



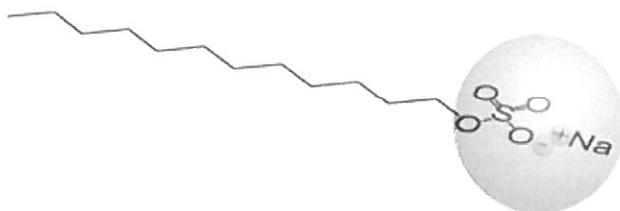
Şekil 1.7. Sabunların Lamellar veya Düzgün (neat) fazı



Şekil 1.8. Sabunların Hexagonal veya orta fazı

Lamellar veya Düzgün (neat) fazda, su komşu katmanların polar uçları arasında sandviçlenirken, düzensiz olan hidrokarbon uçları non-polar ortamdadır. Şekil 1.7 de. Hexagonal veya orta fazda katmanlar yuvarlanarak silindir oluştururlar Şekil 1.8 de. Belirsiz uzunlukta olan silindirik birimler, diskotiklerin sütunumsu (columnar) fazına benzer bir şekilde hexagonal dizilim oluşturacak şekilde paralel dizilirler. Bazı sabun sistemlerinde nematic düzen de gözlenmiştir. Liyotropik sıvı kristaller, bütün canlı sistemlerde olmak üzere doğada bol miktarda mevcutturlar.

Bu sebeple biyolojik araştırmalarda yeni gelişmelere açık bulunmaktadır. Onların yapıları oldukça karmaşıktır ve açıklanmaya başlanmış olmaları daha çok yenidir. Lyotropik sıvı kristaller genellikle birden fazla organik bileşigin çeşitli konsantrasyonlarda karışmasıyla elde edilir. Sıcaklık bu tip için fazla önemli bir parametre değildir. Bunlara en güzel örnek bildiğimiz sabundur. Şekil 1.9 de görüldüğü gibi molekül polar bir baş kısmına bir hidrokarbon grubunun eklenmesiyle oluşmuştur.



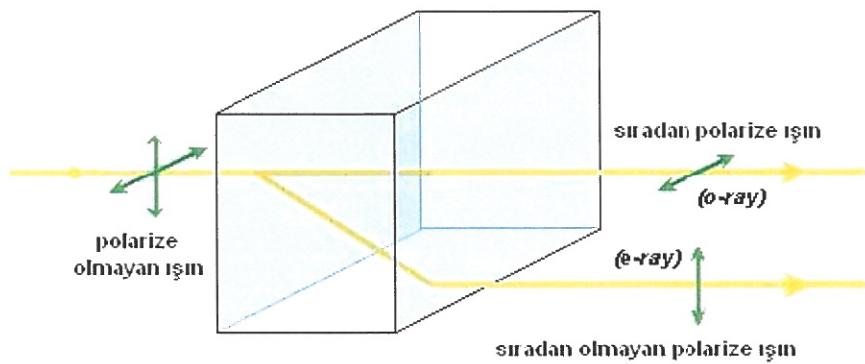
Şekil 1. 9. Lyotropik bir sıvı kristalin şékli ve açık formülü sodium dodecyl sulfate (Sabun).

Liyotropik sıvı kristaller deterjanlar, gıda endüstrisi, petrol çıkarma endüstrisi, tıp teknolojisi potansiyel uygulamalarında kullanılmaktadırlar (O. Lehmann, 1889).

1.4. Sıvı Kristallerin Optik Özellikleri

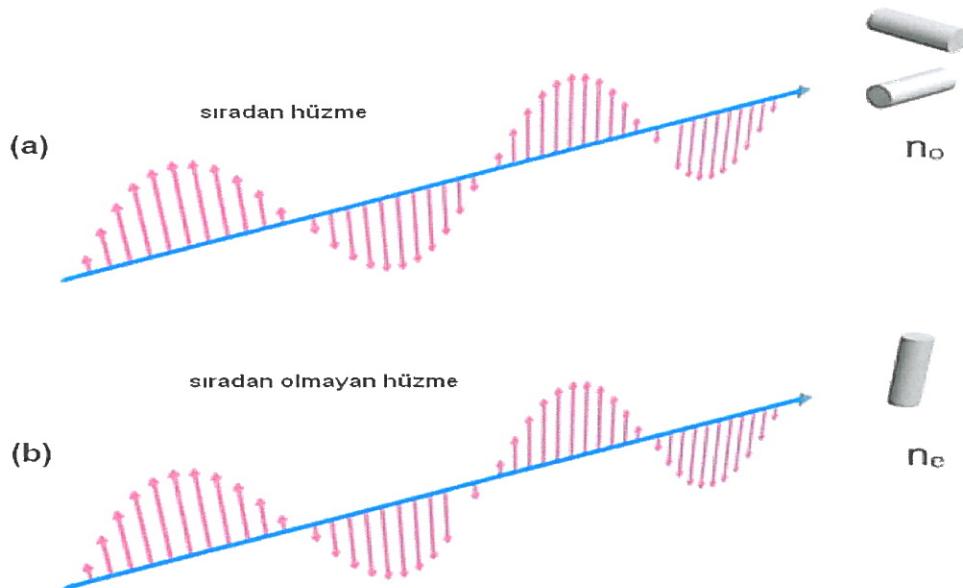
Nematic sıvı kristaller çift kirici özelliktidir. Bundan dolayı, direktör ve buna dik yönde ölçülen kırılma indisleri arasında belirgin bir fark ortaya çıkmaktadır. Böyle bir madde sıvılara ait akışkanlık özelliklerine sahip olmakta ancak elektrik, magnetik ve optik özellikliyle anizotropi göstermektedir. Nematic sıvı kristaller elektrik ve magnetik alan gibi dış etkilere karşı son derece hassastır. Sahip olunan moleküller yönelim uygulanan bir elektrik alanla değişimekte bu da az önce bahsedilen anizotropiden ileri gelmektedir. Nematic sıvı kristal üzerine bir dış elektrik alan uygulandığı zaman, ortamındaki esneklik kuvvetleri molekülleri önceki konumlarını muhafaza etmeye zorlamaktadır. Bu zorlamayı yenmek için elektrik alanın bir eşik değeri söz konusudur. Sıvılarda moleküllerin düzensiz hareketleri alan boyunca yönelme şansını ortadan kaldırırken katılarda moleküller arası bağ kuvvetli olduğundan yönelimin gerçekleşmesi zordur. Sıvı kristal ortamındaki moleküller ise uygulanan dış alana karşı tepki göstermektedirler.

Polarize olmayan bir ışık huzmesi sıvı kristal' e girdiği zaman iki hüzmeye ayrılr, bu hüzmeler de düzlem polarizedir. Elektrik alan vektörleri dik yönelimlerdedir ve sıvı kristal ortamda farklı hızlarda yayılmaktadır, dolayısıyla n_o ve n_e olmak üzere iki farklı kırılma indisleri oluşmaktadır Şekil 1. 10 de görülmektedir.



Şekil 1.10. Sıvı kristal ortamındaki polarize olmayan ışığın davranışları.

Bunlardan ilkinde, n_o , gelen polarize ışığın elektrik alan vektörünün titreşim doğrultusu sıvı kristalin direktör eksenine dik olacak şekilde Şekil 1.11 a da görülmektedir. n_e 'de ise gelen ışığın elektrik alan vektörünün titreşim doğrultusu sıvı kristalin optik eksenine paralel olacak şekilde Şekil 1.11 b de görülmektedir.



Şekil 1.11. Sıvı kristalde ışığın moleküller eksen boyunca yayılması; (a) sıradan huzme, (b) sıradan olmayan huzme; n_o sıradan kırılma indis, n_e sıradan olmayan kırılma indis.

Nematis ince filmler, bilgi gösterimi amacıyla çeşitli göstergeler amaçlı elektro-optik devrelerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Nematis bir ortamda moleküllerin ortalama yönelim doğrultusundaki bir değişim, maddenin özelliklerini ortam içinde aydınlatır ve karanlık alanlar oluşturacak biçimde değiştirir.

1.5. Sıvı Kristallerin Kimyasal Özellikleri

Sıvı kristaller iki temel kategoride sınıflandırılmıştır. Termotropik sıvı kristaller ve liyotropik sıvı kristaller. Sıvı kristalin bu iki özelliği kendi kendini düzene sokma mekanizmasıyla ayırt edilir. Fakat sıvı kristallerin aynı zamanda çoğu davranışları benzerdir.

Termotropik hareketler en çok sıvı kristallerde oluşur ve termotropik hareketler sıvı kristal durumlar için ısı indüklenmesine göre tanımlanmıştır. Bu da termotropik hareketlerin bir katının sıcaklığının artmasıyla veya bir sıvının sıcaklığının düşürülmesiyle sıvı kristal duruma varabilir.

Termotropik mezofazların aksine liyotropik sıvı kristal geçişler sıcaklıkta bir sıcaklık değişimi olması ve çözeltilerin etkisiyle oluşur. Liyotropik mezofazlar misellar yapıları içindeki mezogen bileşenlerin toplanmasıyla indüklenen çözeltinin bir sonucu olarak oluşur.

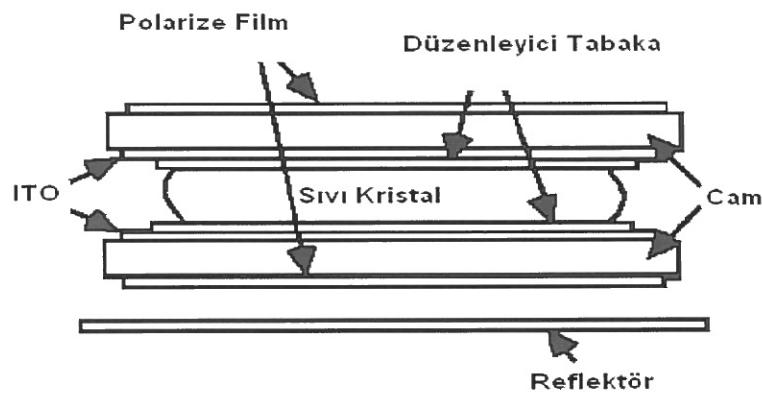
Liyotropik mezofazlar tipik amfiliktir. Bunun anlamı hem liyotropik hem de liyofobik bölümden oluşur. Bu onların oluşumunda micellar yapı içerisinde kurumaya neden olan bir çözücüdür. Çünkü liyofobik kenarlar çözeltinin dışa doğru uzamasıyla liyofobik kenarlar olarak birlikte kalacaklardır. Çözelti yoğunluk olarak arttırılır ve çözelti soğutulduğunda miceller ölçümlü artar ve sonucunda birleşir. Bu çözücü yeni oluşan sıvı kristalden ayrılır.

1.6. Sıvı Kristallerin Uygulama Alanları

Sıvı kristaller yaklaşık yüz yıldır biliniyor olmasına karşın, son yirmi beş yılda oldukça büyük ilgi toplamıştır. Bu ilginin artışı birkaç nedene dayanır. Birincisi, sıvı kristaller ekran endüstrisinde yeni bir devir açmış olması ve bu yüzden temel bilimcilerde büyük bir ilgi uyandırmıştır. İkincisi, insan vücutu gibi canlı sistemlerde bulunması ve hücre

yapısı içindeki biyolojik olayları kontrol işlevlerinde de biyofizik alanındaki araştırmalara yeni bir kapı açmasıdır. Sonuncu ve en önemli olanı ise, sıvı kristallerin fiziksel özelliklerinin son derece ilginç olmasıdır (Gündüz ve ark., 1992).

Bir sıvı kristal ekran elde etmek için birkaç yöntem vardır. En çok bilineni “büklümlü nematic sıvı kristal” yöntemidir. Bu yöntemde nematic sıvı kristal madde iki cam levha arasına konularak bir nematic sıvı kristal hücre **Şekil 1.12** elde edilir.



Şekil 1.12. Sıvı Kristal Display Hücresi

Sıvı kristal organik bir yapıya sahiptir ve bundan dolayı yüksek ısuya, havadan ya da sudan elde ettiği oksijende değişiklik meydana gelir. Işıktan (UV ışınları) etkilendiği için özelliklerinde değişikler meydana gelir. Bu nedenle kristal sıvı moleküllerine sahip bir ekran; havadan, sudan, yüksek sıcaklıktan ve ultraviyole ışınlardan korunması amacıyla tasarlanmıştır. Ekran paneli iki cam arasına yerleştirilmiş ve iyice izole edilmiş kristal sıvıdan oluşmaktadır; camların iç kısmında elektronlar vardır, dışında ise iki kat olmak üzere polarizatör bulunmaktadır ve camın üzerinde yansıtıcı ya da kaynak aydınlatır. Camın iç tarafında kalan kısmı önce indiyum kalay oksit (ITO) ile daha sonra da bir yüzey aktif madde ile kaplanır (Collings P. and Hird, 2001). Cam levhalardan biri diğerine göre 90° döndürülür. Bu durumda üst levha yakınındaki moleküller levhalara paralel, alt levha yakınındakiler ise dik olarak dizilirler. Nematic sıvı kristal hücrenin kalınlığı ($20\text{-}100\mu\text{m}$) optik dalga boyalarından çok büyük olduğundan, moleküllerin hücre içinde yönelimsel hareketi sonucu sıvı kristal hücre üzerine düşen polarize ışığın polarizasyon düzleminin 90° dönmesine neden olur.

Sıvı kristal görüntülerde kullanılan bir diğer yöntem bazı yönleriyle yukarıdaki olaya benzeyen “kolesterik nematic faz geçisi ” olayıdır. Kolesterik bir sıvı kristal hücreye elektrik alanı uygulanır. Uygulanan alanın belirli bir eşik değerini aşması ile kolesterik sıvı kristalin helis adımı değişir. Bu nedenle bir renk değişimini gözlenir (Gündüz, 1992). Her kolesterik sıvı kristalin artan ısuya bağlı olarak uğradığı renk değişimini başka başkadır. Bazıları artan ısıyla sırayla kırmızı, sarı, yeşil, mavi, mor olmak üzere belli başlı renkleri alırken bazıları ise sadece sınırlı sayıda bir iki renge dönüştürür. Ayrıca bu renk değişimine uğradıkları sıcaklıklarda, bir kolesterik sıvı kristalden diğerine değişir. Bazıları 40°C civarında renk değişimine uğrarken bazıları bu özelliği, belki de 100°C civarında gösterirler. Kolesteriklerin sıcaklığa olan hassasiyetleri de değişik değişiktir. Renk değişimini görebilmek için 1°C den az sıcaklık artışlarının yettiği kolesterikler olduğu gibi, $50\text{-}60^{\circ}\text{C}$ lik sıcaklık artışlarını gerektiren kolesterikler de vardır.

Bugüne kadar yapılan çalışmaların sonucu olarak, değişik hassasiyette, değişik derecelerde renk değişimini gösteren kolesterik sıvı kristaller bulunmuştur. Ayrıca çeşitli kolesterikler karıştırılarak istenen ısı derecelerinde tepki gösterecek ve istenen hassasiyete sahip kolesterik sıvı kristaller de yapılabilir.

Kolesterik sıvı kristallerin bu özelliklerinden çeşitli sahalarda faydalанılmaktadır. Uçak sanayiinde uçağın ek yerlerinin hatalı olup olmadığını anlamak için kolesterik sıvı kristaller (CLC) kullanılmaktadır. Hata aranan yüzey CLC ile kaplanır. Yüzey bir yandan ısıtılrken bir yandan da soğutulur. Bir müddet sonra yüzeydeki hararet dağılımı dengeye ulaşır. Eğer ekler hatasız yapılmışsa bütün yüzeyin aynı sıcaklıkta olması, dolayısıyla CLC'in bir renk, örneğin, kırmızı olması lazımdır. Fakat bir ek hatası varsa bu nokta ısını iyi iletemeyeceğinden dolayı diğer noktalara nazaran daha yüksek bir sıcaklığa erişir. Bunun sonucu olarak CLC'in ek hatası olan yerlerin rengi değişir. Böylelikle, örneğin, bütün yüzey kırmızı iken ek hatası olan yerler maviye dönüşür. Bu suretle hatalı ekler, ortaya çıkarılmış olur.

Kolesterik sıvı kristallerin bu vasıflarından yarı iletkenler endüstrisinde de faydalанılmaktadır. Güç transistörlerindeki ısı dağılışı CLC kullanılarak bulunmaktadır. 50°C civarında renk değiştiren kolesterikler güç transistörlerinin üstüne tatbik

edildiğinde transistörlerin yüzeyinde değişik renkleri ihtiva eden bazı şekillerin meydana geldiği görülür. Her değişik renk başka bir sıcaklığı karşı geldiğinden transistörün hangi bölgelerinin daha fazla ıstdığı, bu “ısı haritasından” kolaylıkla tespit edilir. Böylelikle transistörün hangi bölgesinden daha fazla akımın geçtiği ve hangi kısımların hataya sebep olduğu ortaya çıkar (Refioğlu, 1992).

Son yıllarda oldukça popüler olan bir diğer yöntem de “Dinamik Saçılma” olayıdır. Bu yöntemde sıvı kristal hücre hazırlaması oldukça kolaydır. Ancak, sıvı kristal ekranların yanıt süresi biraz büyütür. Negatif dielektrik anizotropiye sahip nematic sıvı kristal (NLC) hücreye voltaj uygulanırsa, moleküller uygulanan alana dik olarak dizilirler. Diğer taraftan elektriksel iletim, bu moleküler diziliimi bozacak biçimde davranışır ve bir düzensizlik hareketi ortaya çıkar. Bu durumda, NLC hücre üzerine düşen ışığı kuvvetle saçarak süt beyazı bir renge dönüşür. Amaca uygun şekilde hazırlanan elektrotlar kullanılarak bir LCD ekran elde edilir.

Sıvı kristaller, sıcaklık sensoru olarak da yaygın bir kullanım alanına sahiptir. Tıpta, hastalıklı dokuların teşhisinde sıvı kristalli sensorlar kullanılır. Deri sıcaklığındaki değişimlerini gözleyerek, sinir ve damar yollarının açık olup olmadığı hekim tarafından belirlenebilir. Deri enfeksiyonları ve tümörlerinin sıcaklığı bunları çevreleyen derinin sıcaklığından iki üç derece daha büyütür. Bu sıcaklık farkı sıvı kristalli sensorla tespit edilebilmektedir. Sıvı kristal displaylerin gelecekteki kullanım alanlarının artacağı umut edilmektedir. Bunlar temel bilimcilerin olduğu kadar mühendislerin ve tıp araştırmacılarının yoğun ilgisine neden olmaktadır.

1.7. Kuantum Verimi

Floresans kuantum verimi, fotofizik ve fotokimyada önemli bir parametre olup sistemin moleküler seviyedeki davranışını hakkında bilgi verir. Kuantum verimini belirlemeye çeşitli metodlar vardır. Saf bir sistemin kuantum verimini belirlemeye kullanılan metod, bir organik reaksiyon sisteminin kuantum veriminin belirlenmesinde kullanılan metottan farklıdır. Fotofiziksel olayların gerçekleştiği bir sistem dikkate alındığında; sistemin floresans emisyon özelliği varsa, floresans kuantum veriminden (Φ_s), fosforesans emisyon özelliği varsa referans maddenin kuantum veriminden (Φ_r)

bahsetmek gerekir. Buna göre floresans kuantum verimi, sistemden yayılan foton sayısının molekül tarafından absorplanan foton sayısına oranı şeklinde tanımlanır.

Saf sistemlerin kuantum verimleri Parker-Rees metoduyla belirlenir (Oganer, 1992; Dewar, 1971). Bu metodun en büyük özelliği bir standart bileşike ihtiyaç duyulmasıdır. Standart bileşikten kasıt fotofiziksel özelliği iyi belirlenmiş bir kimyasal bileşik olmalıdır. Bu fiziksel özelliklerin başında bileşığın kuantum veriminin hemen hemen her çözücü içerisinde aynı değere sahip olması ve bu değerlerin çözüclere göre en doğru şekilde belirlenmiş olması gerekir. Diğer bir özellik ise kuantum veriminin sıcaklıktan bağımsız olması yani, çözücü sistemlerinde sıcaklık değiştirildiğinde referans bileşığın kuantum veriminin (Φ_s) değişmemesi ve kuantum verimi belirlenecek bileşikle yaklaşık aynı bölge aralığında absorpsiyon spektrumu ve floresans spektrumuna sahip olması gerekir. Belirtilen bu özellikler dikkate alındığında ilgilenilen molekülün kuantum verimi en doğru şekilde belirlenebilir (Parker, 1960; Oganer, 1992; Umberger, 1945).

Parker – Rees denklemi,

$$\Phi_s = \Phi_r \left(\frac{D_s}{D_r} \right) \left(\frac{n_s}{n_r} \right)^2 \left(\frac{1 - 10^{-OD_r}}{1 - 10^{-OD_s}} \right) \quad (1.7.1)$$

şeklinde ifade edilir.

Burada, Φ_s ve Φ_r sırasıyla, numune ve referansın kuantum verimi; D_s ve D_r , sırasıyla numune ve referansın düzeltilmiş floresans spektrumu altındaki alanları; n_s ve n_r , sırasıyla numune ve referansın çözucusunun kırılma indisini, OD_s ve OD_r , sırasıyla numune ve referansın uyarılma dalgaboyunda ölçülen optik yoğunluğu, yani absorbans değeridir.

Eğer referans ve numune aynı çözücü içerisinde incelenirse $\left(\frac{n_s}{n_r} \right)^2$ ifadesi denklemde 1' e karşılık gelecek ve bu sayede kırılma indisinin katkısı elimine edilmiş olacaktır. Eğer, kuantum verimleri sıcaklığın bir fonksiyonu olarak belirlenecek olursa bu durumda kırılma indislerinin sıcaklıkla değişimlerinin bilinmesi gerekir.

1.8. Kırılma İndisi

Çözücü polaritesinin belirlenmesinde kırılma indisinin önemli bir yeri vardır. Kırılma indisi; ışığın vakumdaki hızının, bulunduğu ortamda hızına oranı olarak tarif edilir.(Atkins, 1990).

Kırılma indisi, çözücü molekülleri içerisindeki elektronların hareketinin bir fonksiyonu olarak değişir.(Lakowicz, 1983). Kırılma indisinin değişmesi maddenin çözücü molekülleri ile olan etkileşimi etkiler. Bu nedenden dolayı çözücü polaritesinin belirlenmesinde dielektrik sabiti kadar, kırılma indisinde bilinmesi önemlidir. Bu amaçla numunelerin kırılma indisine gerek duyulmuştur.

1.9. Spektroskopİ

Spektroskopİ, elektromanyetik radyasyonun madde ile etkileşimi neticesinde meydana gelebilecek olayları inceleyen bir bilim dalıdır. Elektromanyetik radyasyonun spektrumu oldukça geniş bir aralığı içermesine rağmen insan gözünün secebileceği aralık oldukça küçük bir kısmını oluşturur.

Işık, uzayda dalgalar halinde sinüzoidal şekilde büyük bir hızla hareket eden ve belli bir enerjiye sahip olan elektromanyetik bir radyasyon şeklidir. Işık ile bir molekül arasındaki etkileşim, moleküldeki titreşim hareketinden kaynaklanan frekans ile ışığın frekansının birbirileyle aynımasına bağlıdır. Molekül ile ışığın frekansının karşılıklı olarak etkileşmesi ve molekülün uyarılmasına karşılık gelecek enerjinin sağlanması sonucunda bir absorpsiyon gerçekleşir ve molekülün temel elektronik enerji seviyesinde bulunan valans elektronu, uyarılmış elektronik enerji seviyesine geçer (Kopecky, 1992; Turro, 1978). Işığın absorpsiyonu; en düşük elektronik titreşimsel enerji seviyesinden, uyarılmış elektronik enerji seviyelerinin herhangi bir titreşimsel enerji seviyesine olabilir (Lakowicz, 1983; Dewey, 1991).

Fosforesans, farklı elektronik haller arasında meydana gelen geçişlerden kaynaklanan emisyondur. Genellikle triplet uyarılmış halden singlet temel hale olan bir geçiştir.

Bu geçişlerin emisyon hızı çok düşüktür ve fosforesans ömürleri de mikrosaniye veya saniye mertebesindedir (Turro, 1978; Lakowicz, 1983; Kalyanasundaram, 1987).

Elektromanyetik dalganın dalga özelliklerini; Elektromanyetik spektrum, ışının kırınımı (difraksiyon), dalgaların çakışması; ışının kırılması, ışının yansıması, ışının saçılması, ışının polarizasyonu, gibi dalga parametreleri ile incelenir.

Elektromanyetik dalganın tanecik (kuantum mekaniksel) özellikleri; Fotoelektrik olay Kimyasal türlerin enerji durumları, ışının Emisyonu, ışının Absorpsiyonu, Durulma süreçleri, Belirsizlik ilkesi gibi parametrelerle incelenir.

Floresans spektroskopi tekniği; biyokimyasal, biyofiziksel, tıbbi ve kimyasal araştırmalarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Dewey, 1991). Floresans, elektromanyetik radyasyonun moleküldeki elektronlarla etkileşimi sonucu meydana gelen proseslerden biridir. Floresans, singlet uyarılmış halden singlet temel hale spin değişimi olmaksızın gerçekleşen bir elektronik geçişten kaynaklanan ışimalı bir geçistir (Lakowicz, 1983). Sıvı kristallerle ilgili birçok deneyel çalışma yapılmıştır (J.Osterman, 2005; Süleyman Y., 2008).

1.10. Dielektrik

Dielektrik; uygulanan bir elektrik alan tarafından polarize olabilen elektriksel bir yalıtkanlıktır. Bir elektrik alanda bir dielektrik yerleştirildiğinde, dielektrik polarizasyon nedeniyle ortalama pozitif alan ve dengede çok az değişme olur.

Bu; dielektrik içerisindeki dış elektrik alan bölümünü dengelemek için bir iç elektrik alan oluşturur. Eğer bir dielektrik zayıf bağlı moleküllerden oluşmuşsa bu moleküller yalnızca polarizasyon olmayıpabilir, aynı zamanda tekrar yönelebilir, böylece simetri ekseni boyunca dizilir. Elektrik iletkenlik derecesi düşük olanlar tipik olarak yalıtkan terimi olarak ifade edilirken dielektrik terimi yüksek bir kutuplanabilirlik ile maddelerin tanımı için kullanılır. Dielektrik sabiti bir sayı numarası ile ifade edilir. Henüz kayda değer olmayan örnek bir dielektrik bir kapasitörün metalik düzlemler arasında maddelerin elektriksel yalıtkanlığıdır. Elektrik uygulamasıyla dielektrik alan kutuplanması kapasitörün kapasitesini arttırmır.

Dielektrik özellik çalışmalarında elektriğin manyetik enerjisini ve elektriğin depolanması ve dağılımı ile ilgilidir. Bu elektronik, optik ve katı hal fiziğinde çeşitli olguları açıklamak için çok önemlidir.

1.10.1. Dielektrik sabiti ölçümleri

Bu numunelerin sığaları yani kapasitans ölçümleri Resim 2.1.'de gösterilen kapasitör vasıtasyyla Keithley 4200-SCS (Semiconductor characterization system) cihazında 200 Hz.-1MHz. Aralığında ölçüldü.

$$\frac{C_0 = \epsilon_0 \frac{A}{d}}{C = \epsilon \frac{A}{d}} \rightarrow \frac{C_0}{C} = \frac{\epsilon_0}{\epsilon} \rightarrow C = \frac{C_0 \cdot \epsilon}{\epsilon_0}$$

veya

$$\epsilon = \frac{C \cdot \epsilon_0}{C_0} \quad 1.10.1$$

Denklemine göre dielektrik sabitleri belirlendi. Bu denklemde;

ϵ : Dielektrik sabiti

ϵ_0 : Hava veya vakum ortam için dielektrik sabiti. (havanın dielektrik sabiti 1'dir.)

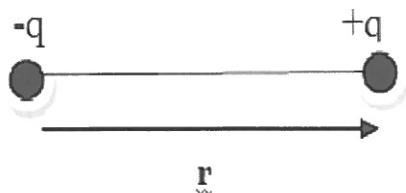
C_0 : Kapasitör boşken ölçülen kapasitans

C : Kapasitörde numune varken ölçülen kapasitans

1.11. Dipol Moment

Bir elektrik dipolü, bir R mesafesiyle ayrılmış $+q$ ve $-q$ yüklerinden ibarettir. Bir dipol, Şekil 1. 13' te gösterildiği gibi yönü negatif yükten pozitif yüke doğru işaret edilen bir vektörle temsil edilir ve μ ile gösterilir. Bu vektörün büyüklüğü qR ' dir ve elektrik dipol moment (μ) olarak isimlendirilir. Dipol moment genellikle Debye birimiyle verilir.

$$1D = 3,33 \times 10^{-30} \text{ C.m dir.}$$



Şekil: 1. 13: Dipol momentin vektörel gösterimi.

Dipol moment birimi Debye, moleküllerin dipol momentini ilk kez inceleyen Alman bilim adamı Peter DEBYE'den sonra verilmiştir. Birbirinden 1 Å mesafede bulunan bir çift elektron yükünün dipol momenti $1,6 \times 10^{-29}$ C.m, yani 4,8 D bulunmuştur. HBr ve HCl gibi küçük moleküllerin dipol momentleri genellikle 1 D civarındadır (Acemoğlu, 2000).

Polar bir molekül, atomları birbirine polar bağlarla bağlı olan ve üzerlerinde kısmi yüklerden dolayı belli bir elektrik dipol momente sahip olan bir moleküldür (Atkins, 1990). Aslında bir molekül birkaç dipol moment (bağ dipoller) ihtiva eder. Toplam dipol moment o vektörlerin toplamına eşittir. Benzer bir şekilde bir çözücü de, polar moleküllerden ibaretse polar olduğu söylenir. Böyle moleküller ve çözüçüler dipolar olarak tarif edilir (Suppan, 1990). Polar olmayan bir molekül ise, elektrik dipol momenti sıfır olan moleküllerdir (Atkins, 1990).

Moleküllerin temel ve uyarılmış halleri arasında önemli birkaç farklılık vardır (Suppan, 1994). Bunlar; moleküllerin geometrik yapılarında, bağ uzunluklarında ve yük dağılımlarında meydana gelen değişimlerden kaynaklanır. Bu değişimlerin bir sonucu olarak, moleküllerin uyarılmış haldeki dipol momentleri temel haldeki dipol momentlerinden farklıdır.

Moleküllerin uyarılmış hallerinin dipol momenti floresans spektroskopı tekniğiyle iki farklı şekilde tayin edilebilir. Birinci metoda göre; güclü bir elektriksel alan içerisinde ilgili molekülün floresansını lineer polarizasyonla ölçmekten ibarettir (Czekalla, 1960). Böyle bir alanda molekülün, ilgilenilen düzlemden yönlenmesinin derecesi uyarılmış singlet haldeki dipol momentinin bir fonksiyonudur.

Diğer metod ise, uyarılmış halinin dipol momentinin çözücü polaritesiyle etkileşmesi neticesinde absorpsiyon ve floresans spektrumlarının bandlarında kaymaları dikkate alır (Lippert, 1957).

4'-(oktoloksi)- 4- bifenilkarbonitril maddenin uyarılmış hallerinin dipol momentlerinin belirlenmesinde ikinci metod esas alınmıştır. Buna göre, deneyel çalışmalar yürütülerek, ilgili metodlara göre hesaplamalar yapılmış ve uyarılmış halin dipol momenti aşağıdaki Lippert eşitliği yardımıyla hesaplanmıştır (Lakowicz, 1983).

$$V_a - V_f = \frac{2}{hc} \left(\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right) \frac{(\mu^* - \mu)^2}{a^3} + Sb \quad (1.11.1)$$

Burada;

$$\Delta f = \left(\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right) \quad (1.11.2)$$

Çözücü polaritesini ifade eder.

Denklemde verilen $V_a - V_f$ ifadesi, absorpsiyon ve emisyon spektrumlarında absorbans ve floresans şiddetine karşılık gelen dalgasayısı değerleri arasındaki farkı ifade eder ve 'Stokes Kayması' (Stokes' shift) olarak adlandırılır. Stokes kaymasına, uyarılmış halin titreşimsel enerji seviyelerinde meydana gelen vibrasyonal reaksiyonlarla (titreşimsel durulma) enerji harcanması neden olur.

V_a : Absorpsiyon spektrumunda maksimuma karşılık gelen dalga sayısı,

V_f : Floresans spektrumunda maksimuma karşılık gelen dalga sayısı,

h : Plank sabiti,

c : Işık hızı,

ε : Çözücüün dielektrik sabiti,

n : Çözücüün kırılma indisı,

μ^* : Uyarılmış halin dipol momenti,

μ : Temel halin dipol momenti,

Sb : Çözücüden bağımsız bir sabit.

1.11.1 denkleminde $(\mu^* - \mu) = \Delta\mu$ olarak ifade edilmektedir. a ise çözücü içerisinde çözünen molekül tarafından işgal edilen boşluğun yarıçapı (cavity radius) olup;

$$a = \left(\frac{3M}{4\pi\delta N} \right)^{1/3} \quad (1.11.3)$$

eşitliğiyle hesap edilir (Suppan, 1983).

Burada, δ molekülün yoğunluğu, N avagadro sayısı, M ise çözünen maddenin molekül ağırlığını ifade etmektedir. Ayrıca temel halin dipol momenti deneysel olarak Guggenheim-Smith eşitliği olarak bilinen;

$$\mu^2 = \frac{27kTM}{4\pi N\delta(\varepsilon_1 + 2)^2} (a_\varepsilon - a_n) \quad (1.11.4)$$

bağıntısıyla hesaplanır (Moll et. ark., 1954). Bu eşitlikte;

M: Çözünen maddenin molekül ağırlığı,

ε_1 : Çözücüün dielektrik sabiti,

ε : Çözeltilinin dielektrik sabiti,

k: Boltzmann sabiti,

N: Avagadro sayısı,

δ : çözücüün yoğunluğu,

T: Kelvin cinsinden sıcaklık değeri.

Burada a_ε ve a_n sırasıyla çözücüün dielektrik sabiti kırılma indisinden elde edilen sabit değerler olup;

$$a_\varepsilon = \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_1}{W} \right)_{W \rightarrow 0} = \left(\frac{d\varepsilon}{dW} \right)_{W=0} \quad (1.11.5)$$

$$a_n = \left(\frac{n_D^2 - n_{1D}^2}{W} \right)_{W \rightarrow 0} = \left(\frac{dn_D^2}{dW} \right)_{W=0} \quad (1.11.6)$$

eşitliklerine göre hesaplanır. Bu denklemlerde;

W: Çözünen maddenin ağırlık kesri

n_D : Çözeltilinin kırılma indisı,

n_{1D} : Çözücüün kırılma indisı.

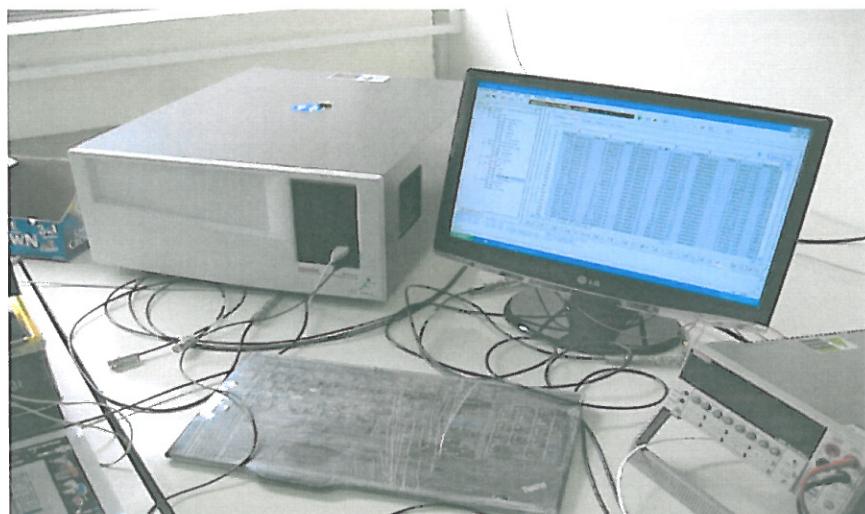
Literatürde 4'-(oktoloksi)- 4- bifenilkarbonitril bileşığının dipol momentleri ile ilgili herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Buna karşılık, floresans spektroskopi tekniği ve Guggenheim-Smith denklemi kullanılarak uyarılmış halin dipol momentlerinin belirlenmesi ile ilgili olarak yapılan çalışmalar mevcuttur.

2. MATERİYAL VE METOT

2.1. Kullanılan Alet ve Cihazlar

2.1.1. Keithley 4200-SCS (Semiconductor Charactarization System).

Yarı iletken maddelerin karakterizasyon özelliklerini inceleyen Resim 2.1. deki Keithley 4200-SCS markalı cihazla ölçüm yapıldı. Hazırlanan numunelerin sığaları yani kapasitans değerleri 200 Hz.-1MHz. Aralığında ölçüldü.

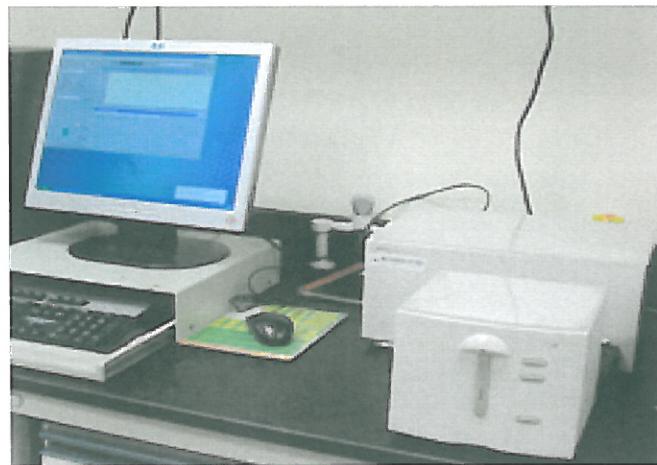


Resim 2.1: Keithley 4200-SCS (Semiconductor charactarization system).

2.1.2. UV-VIS Spektrofotometre

Çözelti içindeki madde miktarını, çözeltiden geçen veya çözeltinin tuttuğu ışık miktarından faydalananak ölçme işlemine fotometri, bu tip ölçümde kullanılan cihazlara da fotometre denir. Fotometrik ölçümde, renksiz çözeltilerin konsantrasyonu da ölçülebilir. Analiz edilen örnek üzerine ışık demetinin bir kısmını filtreler kullanarak ayıran ve gönderen aletler fotometre olarak adlandırılırken, yarıklar ya da prizmalar aracılığı ile bu seçiciliği yapan aletler spektrofotometre olarak adlandırılırlar. Numune, kullanılan dalga boyu bölgesinde ışığı geçiren maddeden yapılmış örnek kaplarına (küvet) konularak ışık yoluna yerleştirilir.

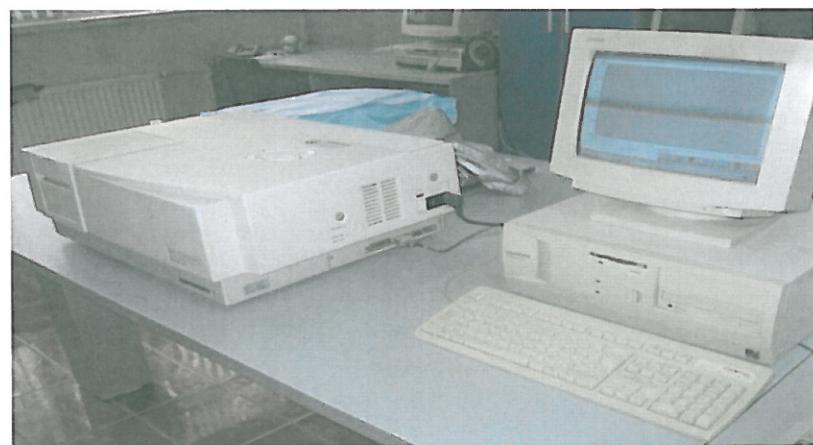
Resim 2.2 deki UV-VIS Spektrofotometre ile 4-4'-(oktoloksi)- 4- bifenilkarbonitril numunesinin saf hallerinin ve belirli oranlarda % lik derişimlerinin absorbans ölçümleri yapıldı.



Resim 2.2.UV-VIS Spektrofotometre

2.1.3. Spektroflorofotometre

Hazırlanan numunelerin floresans ölçümlerini pikogram ve nanogram mertebelerine kadar hassasiyetle ölçen bir cihazdır. Hazırlanan 4'-(oktoloksi)- 4- bifenilkarbonitril numunesinin saf halinin ve belirli oranlarda % lik derişimlerinin floresans ölçümleri Resim 2.3 deki Spektroflorofotometre cihazıyla ölçüldü.



Resim 2.3.: Spektroflorofotometre (RF-5301 PC)

2.1.4. Refraktometre

Işık saydam bir ortamdan diğer saydam bir ortama geçerken yolundan sapar, bu olaya ışığın kırınımı olayı denir. Işığın kırınımı ortamların yoğunluğu ile değişir. İşte bu olaydan yararlanılarak yapılan konsantrasyon belirlemelerine refraktometri, bu amaçla kullanılan aletlere de refraktometre denir. Hazırlanan 4'-(oktoloksi)-4- bifenilkarbonitril numunesinin saf hallerinin ve belirli oranlarda % lik derişimlerinin kırılma indisi ölçümleri Resim 2.4. deki Refraktometre cihazıyla ölçüldü.



Resim 2.4. Refraktometre

2.1.5. Manyetik Karıştırıcı

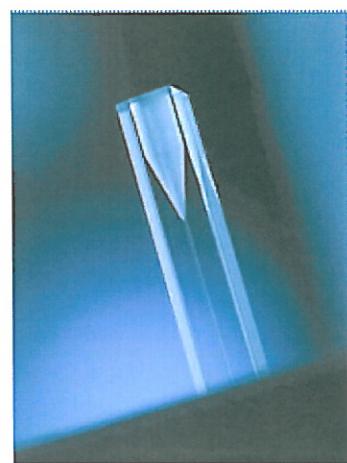
Oluşturulan sıvı kristal numunelerin homojen karışım hale gelmesi için Resim 2.5. deki manyetik karıştırıcı kullanıldı.



Resim 2.5. Deneyde kullanılan manyetik karıştırıcı

2.1.6. Kuartz Küvetler

Bu küvetler; numunelerin seyreltik çözeltilerinin konulduğu 1 cm ışık yolu kare prizma şeklindeki aletlerdir. Sıvı kristal numunelerin spektrometre ve spektroflorofotometre cihazında ölçümü için Resim 2.6. deki kuartz küvete konuldu.



Resim 2.6.Kuartz küvet

2.1.7. Hassas Terazi

4'-(oktoloksi)- 4- bifenilkarbonitril numunesini tartmak için Resim 2.7. deki cihaz kullanılmıştır.



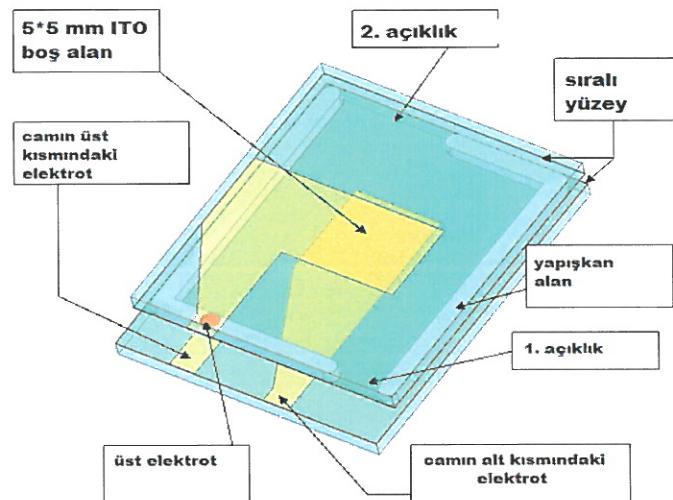
Resim 2.7. Hassas terazi

2.1.8. İnsulin Şırıngası

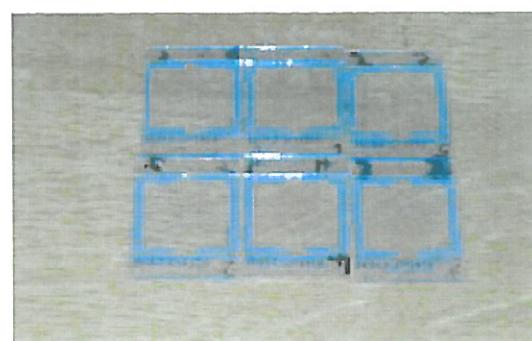
İnsilün şırıngası bilindiği gibi çapraz kesik uçlu ve çok ince olan bir şırınga türüdür. İnsilün şırıngası sıvı kristal numuneleri ITO lamellere doldurmada kullanıldı.

2.1.9. ITO lameller

Sıvı kristal ile doldurulmuş ITO lameller Resim 2.8 de gösterilmektedir. İki ITO lamel arasını ayıran d kalınlığında yalıtkan mayler sheets bulunmaktadır. Numunenin doldurulması için ITO lameller arasındaki iki küçük mayler sheetssiz delik konmuş. Böylece hazırlanan numune lameller arasına enjekte edilirken içerisindeki havanın boşalmasını sağlamıştır.



Resim 2.8. Deneye kullanılan ITO lamelin şematize edilmiş hali



Resim 2.9. Deneye kullanmak için sıvı kristal numune ile doldurulan ITO lameller.

2.1.10. Diğer Malzemeler

Bu deneyde, laboratuarda bulunan karıştılmak üzere konulan beher, spatula, cam şişeler pipet gibi malzemelerde kullanılmıştır.

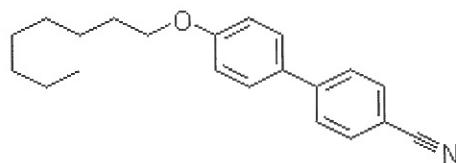
2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneyclerde kullanılan 4'-(oktolaksi)- 4- bifenilkarbonitril numunesi Sigma-Aldrich firmasından temin edildi. Bu numunelerin %'lik derişimleri için Tetrahydrofuran (THF), kloroform, diklorometan çözücüleri kullanıldı.

2.2.1. Sıvı Kristaller

Sıvı kristal olarak kullanılan 4'-(oktolaksi)- 4- bifenilkarbonitril'in kimyasal yapısı Şekil 2.1 de, bazı fiziksel özellikleri Çizelge 2.2.1 de gösterilmiştir.

2.2.1.1. 4'-(oktolaksi)- 4- bifenilkarbonitril



Şekil 2.1. 4'-(oktolaksi)- 4- bifenilkarbonitril kimyasal yapısı

Sıvı kristalin faz geçiş sıcaklıkları aşağıdaki gibidir (Khoo, 1993):

Çizelge 2.2.1. 4'-(oktolaksi)- 4- bifenilkarbonitril'in bazı fiziksel özellikleri

| Numuneler | Donma Noktası | Kaynama Noktası |
|---------------------------------------|---------------|-----------------|
| 4'-(oktolaksi)- 4- bifenilkarbonitril | 51 °C | 77 °C |

2.2.2. Çözüçüler

Kullandığımız çözüçüler ve bazı fiziksel özellikleri Çizelge 2.2.2' de gösterilmiştir.

Çizelge 2.2.2. Çözüçülerin bazı fiziksel sabitleri

| Çözücü | n(indis) | (dielektrik sabiti) | Çözücü polaritesi | d(yoğunluk) | Viskozite |
|-----------------------|----------|---------------------|-------------------|------------------------|------------|
| Kloroform | 1.4459 | 4.80 | 4.4 | 1.483 g/cm^3 | 0.56 mPa-s |
| Diklorometan | 1.4241 | 8.93 | 3.4 | 1.33 g/cm^3 | 0.43 mPa-s |
| Tetrahydrofuran (THF) | 1.4050 | 7.40 | 4.2 | 1.179 g/cm^3 | 0.47 mPa-s |

2.3. Numunelerin Hazırlanması

2.3.1. Kloroform çözücüsü kullanılarak 4'-(oktoloksi)- 4- bifenilkarbonitril nematic sıvı kristalın 10^{-3}M çözeltisi hazırlandı ve N1 Numunesi olarak adlandırıldı.

2.3.2. Diklorometan çözücüsü kullanılarak 4'-(oktoloksi)- 4- bifenilkarbonitril nematic sıvı kristalın 10^{-3}M çözeltisi hazırlandı ve N2 Numunesi olarak adlandırıldı.

2.3.3. Tetrahydrofuran (THF) çözücüsü kullanılarak 4'-(oktoloksi)- 4- bifenilkarbonitril nematic sıvı kristalın 10^{-3}M çözeltisi hazırlandı ve N3 Numunesi olarak adlandırıldı.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Farklı Çözüçülerle Elde Edilen Sıvı Kristal Numunelerinin Floresans Ve Absorbsiyon Spektrumlarının Alınması Ve Ölçümleri

Çalışmamızda fluoresans ölçümü için spektroflorofotometre, absorbsiyon ölçümü için UV-VIS spektrofotometre kullanıldı. Ölçümler 20⁰C sıcaklıkta ve laboratuar şartlarında yapıldı. Numunelerin seyreltik çözeltileri (10⁻³ M) hazırlanarak ultrasonik effect ve vortex'de ayrı ayrı 30 dakika karıştırıldı. 1 cm ışık yollu kuartz küvetlerle ölçümler alındı

3.1.1. N1 Numunesi

N1 Numunesinin dalga boyuna göre absorbans grafiği elde edildi. Absorpsyonun maksimum değeri $\lambda_{max} = 294$ nm değerinde elde edilmektedir. Bu değer 305 nm değerine doğru azalmaktadır. Bu durum bu noktadan sonra optik geçirgenliğin arttığını göstermektedir.

Aynı nümenenin fluoresans ölçümleri ise yine ayrı ayrı kuartz küvetlere konularak spektroflorofotometrede emisyonu (250-500) nm iken uyarılma 325 nm dalga boyunda gerçekleşti. Dalga boyuna göre fluoresans grafiği elde edildi. Floresansın maksimum değerleri kloroform çözücüsü ile elde edilen numune için $\lambda_{max} = 356$ nm dalga boylarında elde edilmektedir.

3.1.2. N2 Numunesi

Saf 4'-(oktoloksi)-4-bifenilkarbonitril sıvı kristal numunesinden 30,74 mg alındı ve 100 ml diklorometan içinde çözüldü ve N2 çözeltisi elde edildi. N2 çözeltisi ile çözücü diklorometan ayrı ayrı kuartz küvetlere konularak UV-VIS spektrometresinde 200nm-500nm dalgaboyu aralığında absorbans ölçümleri alındı. Dalga boyuna göre absorbans grafiği elde edildi. Absorpsyonun maksimum değeri $\lambda_{max} = 296$ nm değerinde elde edilmektedir. Bu değer 305 nm değerine doğru azalmaktadır. Bu durum bu noktadan sonra optik geçirgenliğin arttığını göstermektedir.

N2 numunesinin fluoresans ölçümleri ise yine ayrı ayrı kuartz küvetlere konularak spektroflorofotometrede emisyonu (250-500) nm iken uyarılma 325 nm dalga boyunda

gerçekleşti. Dalga boyuna göre floresans grafiği elde edildi. Floresansın maksimum değerleri diklorometan çözücüsü ile elde edilen numune için $\lambda_{max}=359$ nm dalga boyalarında elde edilmektedir. Dalgaboyunun değişiminden dolayı enerjinin kaydığı görülmektedir.

3.1.3. N3 Numunesi

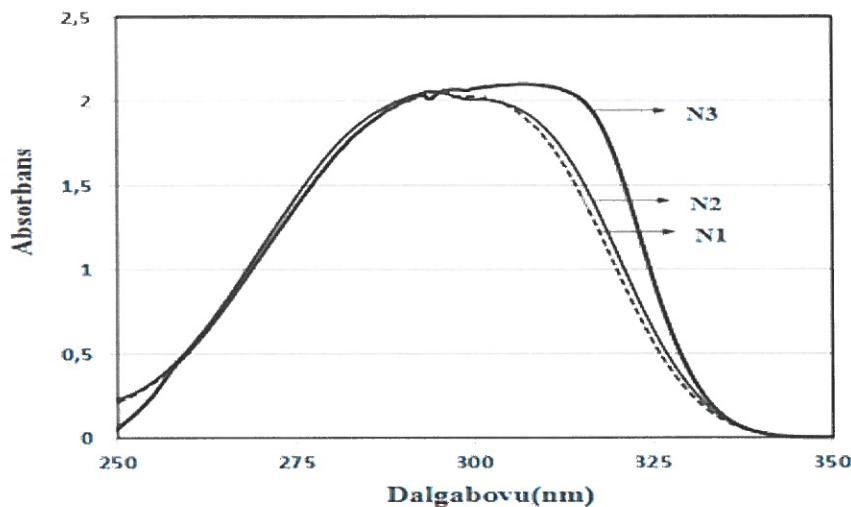
Saf 4'-(oktoloksi)- 4- bifenilkarbonitril sıvı kristal numunesinden 30,74 mg alındı ve 100ml thf içinde çözüldü ve 10^{-3} M N3 çözeltisi elde edildi. N3 çözeltisi ile çözücü thf ayrı ayrı kuartz küvetlere konularak UV-VIS spektrometresinde 200nm-500nm dalgaboyu aralığında absorbans ölçümleri alındı. Dalga boyuna göre absorbans grafiği elde edildi. Absorpsiyonun maksimum değeri $\lambda_{max} =307$ nm değerinde elde edilmektedir. Bu değer 310 nm değerine doğru azalmaktadır. Bu durum bu noktadan sonra optik geçirgenliğin arttığını göstermektedir.

Yine N3 numunesinin floresans ölçümleri ise yine ayrı ayrı kuartz küvetlere konularak spektroflorofotometrede emisyonu (250-500) nm iken uyarılma 325 nm dalga boyunda gerçekleşti. Dalga boyuna göre floresans grafiği elde edildi. Floresansın maksimum değerleri kloroform çözücüsü ile elde edilen numune için $\lambda_{max}=354$ nm dalga boyalarında elde edilmektedir. Dalgaboyunun değişiminden dolayı enerjinin kaydığı görülmektedir.

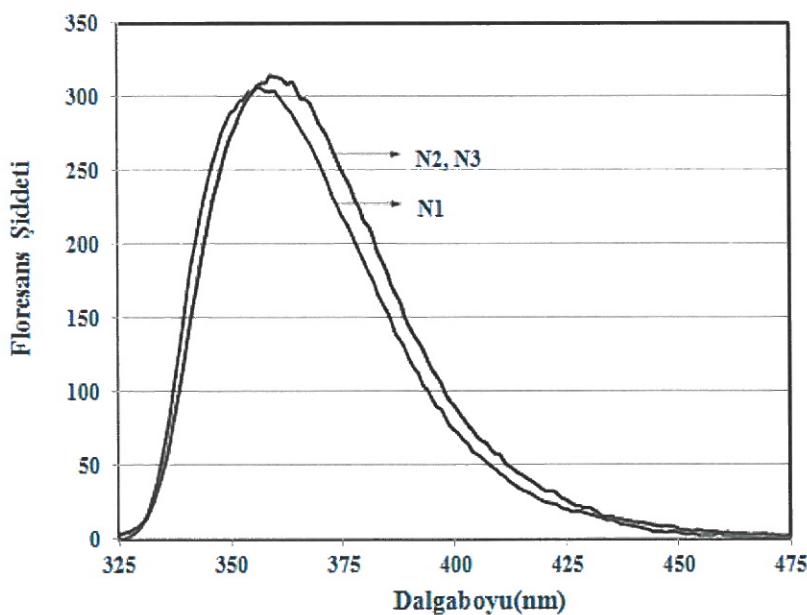
4'-(oktoloksi)- 4- bifenilkarbonitril nematic sıvı kristalin üç ayrı çözücüde elde edilen çözeltilerinin (N1, N2, N3) dalga boyuna bağlı absorbans grafikleri Şekil 3.1 de birlikte verilmiştir. Grafikten çözücüye bağlı olarak maksimum dalga boylarının değiştiği görülmektedir (N1 için $\lambda_{max}=294$ nm, N2 için $\lambda_{max}=296$ nm, N3 için $\lambda_{max}=307$ nm). Bu durum bize aynı sıvı kristal için çözücü farklılığının enerjide kayma meydana getirdiğini göstermektedir.

Şekil 3.2'de de yine N1, N2 ve N3 numunelerinin floresans şiddetlerinin dalga boyuna göre grafikleri birlikte verilmiştir. Grafikten aynı sıvı Kristal için çözücü farklılığının maksimum dalga boylarını çok az değiştirdiği N1 için $\lambda_{max}=356$ nm, N2 için $\lambda_{max}=359$ nm, N3 için $\lambda_{max}=354$ nm) görülmektedir.

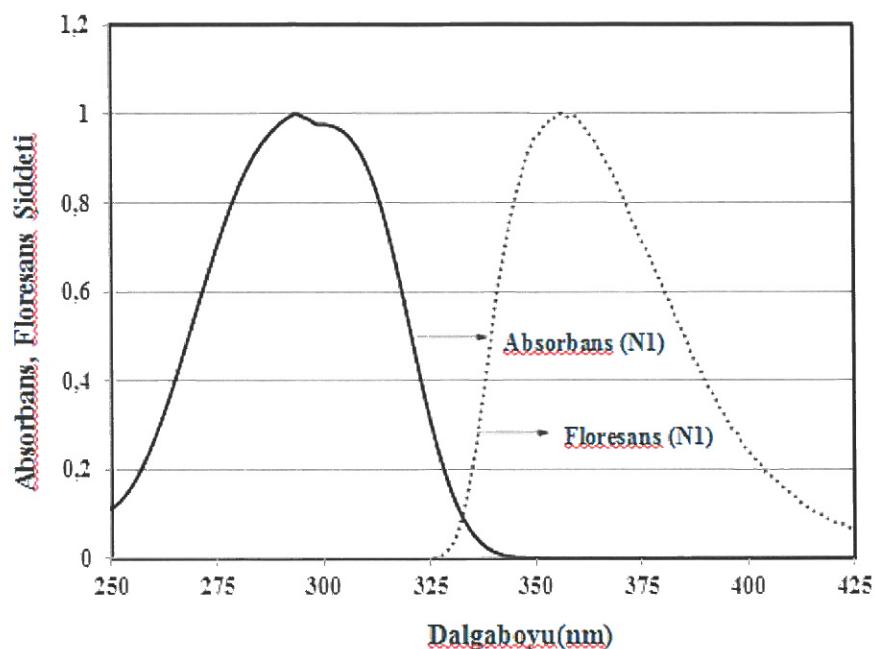
Şekil 3.3, Şekil 3.4 ve Şekil 3.5 de N1, N2 ve N3 numunelerinin absorbans ve floresans şiddetlerinin dalga boyuna bağlı değişim grafikleri normalize edilmiş şekilde görülmektedir. Dalgalı boyuna bağlı değişim grafikleri normalize edilmiş biçimde verilmektedir. Grafiklerden floresans spektrumunun absorbans spektrumunun ayna görüntüsü olduğu açıkça görülmektedir.



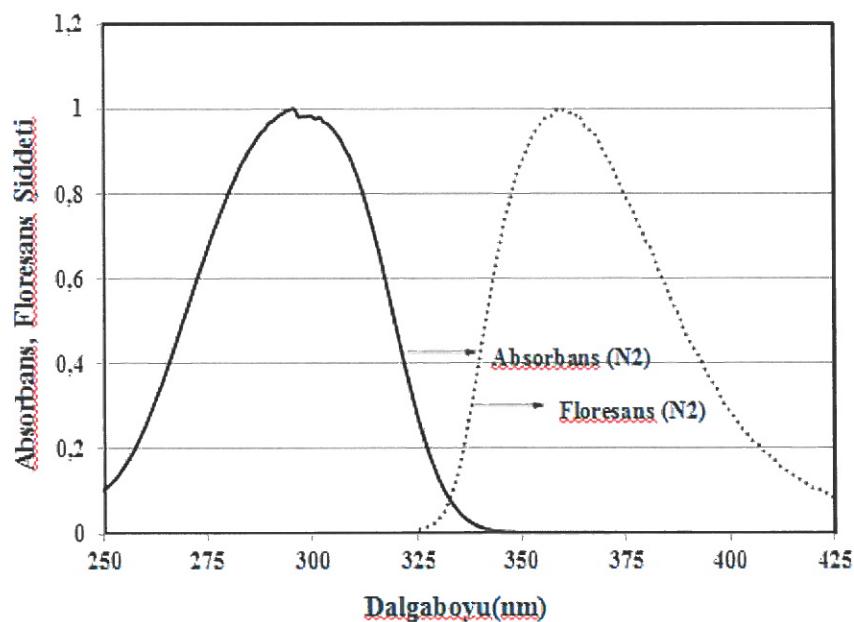
Şekil 3.1. 4'-Oktoloksi-4-bifenilkarbonitril nematic sıvı kristal N1, N2 ve N3 numuneleri için Absorbansın dalgalı boyuna bağlı değişim grafikleri (İnce düz çizgi.N1; Kesikli çizgi.N2; Kalın düz çizgi.N3)



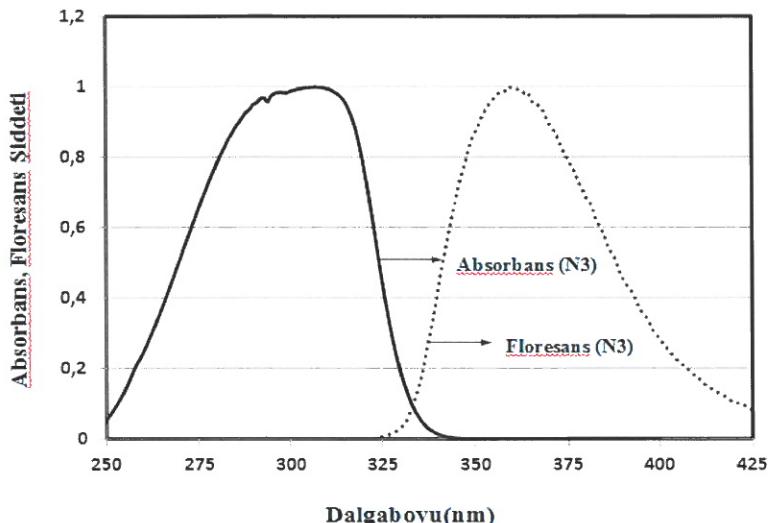
Şekil 3.2. 4'-Oktoloksi-4-bifenilkarbonitril nematic sıvı kristal N1, N2 ve N3 numuneleri için Floresans şiddetinin dalgalı boyuna bağlı değişim grafikleri.



Şekil 3.3. 4'-Oktoloksi-4-bifenilkarbonitril nematic sıvı kristal N1 numunesi için absorbans ve floresans spektrumunun normalize edilmiş biçimi.



Şekil 3.4. 4'-Oktoloksi-4-bifenilkarbonitril nematic sıvı kristal N2 numunesi için absorbans ve floresans spektrumunun normalize edilmiş biçimi.



Şekil 3.5 4'-Oktoloksi-4-bifenilkarbonitril nematik sıvı kristal N3 numunesi için absorbans ve floresans spektrumunun normalize edilmiş biçimi.

3.1.4. Kırılma indisleri ölçümleri ve kuantum verimleri

Çözücü polaritesi, kırılma indisleri ve viskozitenin artışına bağlı olarak kuantum verimi artar. Kuantum verimini hesaplamak için kullandığımız referans maddenin (hekzan içinde disiyanoantresen (DCNA)) özellikleri Çizelge 3.1.1' de verildi.

Çizelge 3.1.1. Referans maddenin (hekzan içinde disiyanoantresen (DCNA)) bazı Fiziksel Sabitleri.

| Referans Madde | n_r (indis) | D_r | Φ_r | OD_r |
|--------------------------------|---------------|---------|----------|--------|
| Hekzan içinde disiyanoantresen | 1,375 | 3316,01 | 1 | 0,018 |

N1, N2 ve N3 numunelerinin floresans ve absorbans spektrumları ile kırılma indisleri ölçüldü. Ayrıca numunelerin floresans spektrumu altındaki alanları hesaplandı. Sonuçlar Parker - Rees denkleminde yerlerine yazılarak numunelerin kuantum verimleri hesaplandı. Sonuçlar Çizelge 3.1.2' de verildi.

Çizelge 3.1.2. Sıvı kristal numunelerin kırılma indisleri, kuantum verimleri, absorbans ve floresans spektrum değerleri.

| Numune | λ_{max} (nm) | Abs | λ_{max} (nm) (floresans) | n | D _s | intensity | OD _s (OD _r = 0.018) | Φ_s |
|--------|-----------------------------|-------|--|--------|----------------|-----------|--|----------|
| N1 | 294 | 2.061 | 356 | 1.4482 | 15008.60 | 305.936 | 1.841 | 0,2144 |
| N2 | 296 | 2.064 | 359 | 1.4272 | 15933.75 | 314.303 | 1.781 | 0,2127 |
| N3 | 307 | 2.102 | 354 | 1.4109 | 16104.12 | 333.624 | 2.092 | 0,2076 |

3.1.5. Dielektrik sabiti ölçümeleri

N1, N2 ve N3 numunelerinin sığaları Resim 2.1' de gösterilen kapasitör vasıtayıla Keithley 4200-SCS (Semiconductor characterazition system) cihazında 200 Hz.-1MHz. frekans aralığında ölçüldü. Denklem 1.10.1 kullanılarak numunelerin dielektrik sabitleri belirlendi. Sonuçlar Çizelge 3.1.3' de verilmiştir.

Çizelge 3.1.3. Sıvı kristal numunelerin dielektrik sabiti değerleri.

| Numuneler | C ₀ (pF) | C _r (pF) | ϵ (dielektrik sabiti) |
|-----------|---------------------|---------------------|--------------------------------|
| N1 | 60,0 | 301,80 | 5,03 |
| N2 | 60,0 | 541,80 | 9,03 |
| N3 | 60,0 | 456,0 | 7,60 |

3.1.6. Temel Ve Uyarılmış Halin Dipol Momentlerinin Hesaplanması

N1, N2 ve N3 nüümelerinin deneysel verilere bağlı olarak denklem (1.11.1-6) kullanılarak elde edilen temel ve uyarılmış halin dipol momentlerinin değerleri Çizelge 3.1.4' de verilmiştir.

Çizelge 3.1.4. Sıvı kristal numunelerin temel ve uyarılmış halin dipol momentlerinin değerleri.

| Numune | $\nu_a - \nu_f$ | n | (f=3kHz) $C_0 = 60\text{pf}$ | W (Ağırlık kesri) | Temel hal dipol momenti (debye) | Uyarılmış hal dipol momenti (debye) |
|--------|-----------------|--------|---------------------------------|----------------------|---------------------------------|-------------------------------------|
| N1 | 5923,72 | 1,4482 | 5.03 | $2.07 \cdot 10^{-3}$ | 8.37 D | 15.79 D |
| N2 | 5928,63 | 1,4272 | 9.03 | $2.31 \cdot 10^{-3}$ | 2.73 D | 10.26 D |
| N3 | 4324,70 | 1,4109 | 7.60 | $2.62 \cdot 10^{-3}$ | 5.46 D | 12.50 D |

N1, N2 ve N3 numunelerinde uyarılmış hal dipol momentinin temel hal dipole momentinden daha büyük olduğu görülmektedir. Bu durum uyarılmış durumda tam bir yük ayrimının meydana geldiğini göstermektedir.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

N1, N2 ve N3 numuneleri için absorbans ve floresans spektrumu normalize edilerek Şekil 3.3, Şekil 3.4 ve Şekil 3.5 de aynı grafikte verilmiştir. Floresans spektrumunun absorbans spektrumunun ayna görüntüsü olduğu açıkça görülmektedir.

Çözücü polaritesi artınca kuantum verimi artar. N1, N2 ve N3 numuneleri çözücü polaritesi açısından incelendiğinde N1 ve N3 numuneleri için çözücü polaritesine bağlı olarak kuantum verimini arttığı görülmektedir. Çözücü kırılma indisleri yönüyle sonuçlar incelendiğinde kırılma indisinin azalmasına bağlı olarak kuantum verimlerinin de azaldığı görülmektedir. Bu durum literatur sonuçlarıyla uyumludur. Çözücü vizkositesi yönüyle N1 ve N2 numunelerinin vizkositenin azalmasına bağlı olarak kuantum verimlerinin azaldığı görülmektedir.

Çözücü polaritesi arttığında absorbans spektrumu daha kısa dalga boylu bölgeye kaymışsa (blue shift) temel hal dipol momenti uyarılmış hal dipol momentinden daha büyük olur. Diğer taraftan absorbans spektrumu daha uzun dalga boylu bölgeye kaymışsa (red shift) uyarılmış hal dipol momenti temel hal dipol momentinden daha büyük olur. Numuneler çözücü polariteleri yönüyle incelendiğinde absorbans spektrumunun daha uzun dalga boylu bölgeye kaydığını (red shift) görülmektedir. Bunun sonucu olarak $\mu_{N1}^* > \mu_{N1}$, $\mu_{N2}^* > \mu_{N2}$ ve $\mu_{N3}^* > \mu_{N3}$ olur. Bu sonuçlara göre çözücü farklılığının hem kuantum verimi hem de dipol moment değerleri üzerinde etkisi olduğu anlaşılmaktadır. Floresans kuantum verimi, fotofizik ve fotokimya da önemli bir parametre olup sistemin moleküller seviyedeki davranışını hakkında bilgi verir. Ayrıca dielektrik ve dipol moment elektronik, optik ve katı hal fiziğinde çeşitli olguları açıklamada önemli parametrelerdir.

Farklı sıvı kristaller ile farklı çözücüler kullanılarak bu alanda çalışmalar yapılabılır. Teknolojik kullanıma daha uygun sıvı kristaller elde edilebilir. Bu çalışmanın bu alanda yapılacak çalışmalara ışık tutacağı kanaatindeyim.

5. KAYNAKLAR

Acemioğlu, B. 2000. Ksenten Türevlerinden Pyronin B ve Floresin Bileşiklerinin Çeşitli çözücü Ortamlardaki Fotofiziksel Özellikleri, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü Doktora Tezi, Erzurum, 171 sh.

Akçay, C. 2007, Sıvı Kristal ve Plazma Görüntü Teknolojileri, Gazi Üniversitesi Eğitim Fakültesi Orta Öğretim Fen Ve Matematik alanları Eğitimi Bölümü Fizik Eğitimi Anabilim Dalı, Ankara.

Atkins, P. W., 1990, Physical Chemistry, Fourth Edition, W. H. Feeman and Company, New York.

Bahadır, B., 1995, Liquid Crystals Applications and uses, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.

Bilen,K., 1994. Isıtılan Düzlem Bir Plakaya Dik ve Eğik Hava Jeti Çarpmasındaısı Transfer Karakteristiklerinin Deneysel İncelenmesi, KTÜ Fen Bilimler Enstitüsü, Doktora Tezi, Trabzon, 86s.

Chandrasekhar, S., 1992, Liquid Crystals, Cambridge University Pres, Cambridge.

Colling P. And Hird, M.; 2001 ‘Introduction to Liquid Crystals, Chemistry And Physics’, Taylor & Francis Ltd.

Czekalla, J. Z., 1960, Electrochem, 64, 1221.

Çağıl, D., Kaya, N. ve Alıcılar, A., Y-H tipi sıvı kristal sistemlere karbon nanotüp ilavesinin moleküler yönelme ve faz geçisi üzerine etkileri, Kimya Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Gazi Üniversitesi, Maltepe, 06570, Ankara, Türkiye,(2010).

Değirmenci, M., 1996. Sıvı Kristal Polimerler, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Yüksek Lisans Semineri, Elazığ 58s.

Dewar, J. N., and Crossby, G.A., 1971, J. Phys. Chem., 75,991-996.

Dewey, T. G., 1991, Biophysical and Biochemical Aspects of Fluorescence Spectroscopy, Plenum Press, New York.

Fünfschilling, J., 1991. Liquid crystals and liquid crystal displays. Condensed Matter News, 1:12-16.

Gündüz E ., Karapınar R. , Bilim ve Teknik, Ağustos,17-18, 1992.

Gündüz E., Bilim ve Teknik, Eylül 1992, (43,44)

J. Osterman, PhD Thesis, Investigations of Optical Properties and Photo-Alignment Bistable Nematic Liquid Crystal Displays, Uppsala University, 2005.

Kalyanasundaram, K., 1987, Potochemistry in Microheterogeneous System, Academic Press, , INC., New York.

Karapınar, R., Gündüz; E., 1992. Sıvı Kristal Displayler. YYU, Fen-Edb. Fak. Fen Derg., 3:93-105.

Karapınar, R., Gündüz, E., 1996. Light Scattering Measurements in Nematic Liquid Crystals II, Trj. Phys. 20.

Khoo, I. C., and WU, S. T., 1993. Optics and Nonlinear Optics of Liquid Crystals, World Sientific, New Jersey, p.90.

Kimya Yayınları, 2010. Malatya. Fen ve Mühendislik Bilimleri İçin Enstrumental Analiz.

Kopecky, J., 1992, Organic Potochemistry: A Visual Approach, VCH Publishers, Inc., New York.

Köysal, O. 2007. Azo boyalar ve fulleren katkılı nematic sıvı kristallerin elektro-optik özelliklerinin incelenmesi. Gebze yüksek teknoloji enstitüsü mühendislik ve fen bilimleri enstitüsü Fizik Anabilim Dalı doktora tezi.

Lakowicz, J.R., 1983. Principles of Fluorescence Spectroscopy, Plenumpress, New York.

Lippert, E. Z., 1957, Electrochem, 61, 962.

Moll, F., and Lippert, E. Z., 1954, Electrochem, 58, 853.

Nesrullahzade, A., 2000. Sıvı Kristaller: Yapıları, Özellikleri, Uygulamaları, Ege Üniversitesi Basım Evi, İzmir, 436s.

Onganer, Y., and Quitevis, E. L., 1992, J. Phys. Chem. 96, 20,7996.

O. Lehmann, Über fliessende Krystalle, Zeitchriff für physikalische Chemie, 4, 1889.

Özaydin, S, 2007. Bazı karışım Nematic Sıvı Kristallerde Elektrooptik Özelliklerinin Faz Sıcaklığında İncelenmesi, Harran Üniversitesi, Şanlıurfa.

Özgan, Ş., Yazıcı, M., 2003. Sıvı Kristaller ve Faz Geçişleri, KSÜ Fen ve Mühendislik Dergisi, 6(2): 20-26.

Parker, C. A., Rees, W. T., 1960, Analyst., 85, 587-601.

Peter J. Collings, Liquid Crystals, Princeton University Press, New Jersey, ch. 4-6, 1947.

Priestley, E. B., Peter J. Wojtowicz, PingSheng, Introduction Liquid Crystals, Plenum Press, New York, ch. 1, (1975).

Refioğlu İ. H. , Bilim ve Teknik , Eylül 1992 (11-15)

Suppan, P., 1990, Journal of Photochemistry and Photobiology, A : Chemistry, 50, 293.

Suppan, P., 1994, Chemistry and Light, Published by The Royal Society of Chemistry, Cambridge.

Suppan, P., 1983, Chemical Physical Letters, 3, 94, 272.

Turro, N. J., 1978, Modern Moleküler Photochemistry., The Benjamin / Cummings Publishings Company, INC., New York.

Umberger, J. N., and La Mer, V. L., 1945, J. Am. Chem. Soc., 67, 1099.

Yılmaz, S. 2008. Materials Chemistry and Physics 110- 140.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Emrullah AKYOL
Doğum Yeri : Mardin
Doğum Tarihi : 18/04/1985
E posta : eakyol@hotmail.com.tr
Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Okul, başlama ve mezuniyet yılı, şehir) :

Lisans : Gaziantep üniversitesi, 2005-2009, Gaziantep-Kilis
Yüksek Lisans : Kilis 7 Aralık Üniversitesi, 2009-2012, Kilis