

TOBB EKONOMİ VE TEKNOLOJİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÖTEKTİK SIVI KRİSTAL NANOTEL KARIŞIMLARININ FAZ
GEÇİŞLERİNİN TERMO-OPTİK YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tolga YILDIRIM

Mikro ve Nanoteknoloji Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Hatice DURAN DURMUŞ

HAZİRAN 2017

Fen Bilimleri Enstitüsü Onayı

.....
Prof. Dr. Osman EROĞUL
Müdür

Bu tezin Yüksek Lisans derecesinin tüm gereksinimlerini sağladığımı onaylarım.

.....
Prof. Dr. Hamza KURT
Anabilimdalı Başkan Vekili

TOBB ETÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 141611012 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Tolga YILDIRIM** 'ın ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "**ÖTEKTİK SIVI KRİSTAL NANOTEL KARIŞIMLARININ FAZ GEÇİŞLERİNİN TERMO-OPTİK YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**" başlıklı tezi **12.06.2017** tarihinde aşağıda imzaları olan jüri tarafından kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Hatice DURAN DURMUŞ**
TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Ömer DAĞ (Başkan)**
Bilkent Üniversitesi

Doç. Dr. Fatih BÜYÜKSERİN
TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, alıntı yapılan kaynaklara eksiksiz atıf yapıldığını, referansların tam olarak belirtildiğini ve ayrıca bu tezin TOBB ETÜ Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlandığını bildiririm.

TOLGA YILDIRIM

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ÖTEKTİK SIVI KRİSTAL KARIŞIMLARIN FAZ GEÇİŞLERİNİN TERMO-OPTİK YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ

Tolga YILDIRIM

TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Mikro ve Nanoteknoloji Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Hatice DURAN DURMUŞ

Tarih: Haziran 2017

Sıvı kristaller, yönelime bağlı olarak değişen optik ve elektriksel özelliklerinden dolayı günümüz ekran teknolojisinde ve diğer elektro-optik uygulamalarda en fazla kullanılan malzemelerden birisidir. Bu özelliklerin yönelime bağlı olması, sıvı kristal moleküllerinin yönelimini kontrol edebilme zorunluluğunu beraberinde getirmiştir. Sıvı kristaller, nematik fazda düşük viskoziteye sahiptirler. Düşük viskozite ise moleküllerin dış bir etken ile kolayca yönelimlerinin değişmesini sağlar. Mekanik, elektrik ve manyetik alan, yüzey etkisi moleküllerin yönelimini kontrol edebilmek için uygun yöntemlerdir. Fakat, bu yöntemler ile moleküllerin oluşturduğu düzende hatalar oluşabilmektedir. Bu nedenle moleküllerin yönelimini daha etkili bir şekilde kontrol edebilmek için sıkıştırma yöntemi kullanılmaktadır. Sıvı kristal uygulamalarına bakıldığında (LCD, sensör, optik anahtarlama, termometre) sıkıştırma etkisinin etkili bir yöntem olduğunu görürüz. Bu sebeple sıkıştırma ortamlarında moleküllerin fiziksel özellikleri önem kazanmaktadır. Bu tez çalışmasında ötektik E7 sıvı kristal karışımı, nano boyutta ve sert yüzeyi olan silindirik porlara sahip alümina (AAO) membranlar kullanılarak sıkıştırmanın sıvı kristal karışımının termal, yapı ve moleküler dinamik özelliklerine olan etkisi

incelenmiştir. Karışımın karakterizasyonu diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), X ışını kırınımını (XRD), dielektrik spektroskopisi (DS) ile incelenmiştir. DSC ile elde edilen faz geçiş sıcaklıklarını incelendiğinde sıkıştırılan E7 sıvı kristali için nematik-izotropik faz geçiş sıcaklığının 65 nm, 35 nm ve 25 nm çapları için por çapından bağımsız olduğu görülmüştür. Ayrıca boyut etkisi ile DSC sonuçlarında ve XRD kırınım desenlerinde 25 nm ve 35 nm çapları için nematik fazdan farklı olarak yeni bir faz geçişi gözlenmiştir. Dielektrik spektroskopisi ile incelenen moleküler dinamik özelliklerine bakıldığında ise por içerisine sıkıştırılan sıvı kristal moleküllerin dinamiğinin hızlandığı ve alfa relaksasyon sürecinin baskın olduğu gözlenmiştir. DSC ve DS ile elde edilen camsı geçiş sıcaklıklarına bakıldığında sıkıştırılmış olan E7 sıvı kristalinin camsı geçiş sıcaklığı por çapı azaldıkça düştüğü görülmüştür.

Bu tez çalışmasının sonuçları, nematik faz aralığı geniş olduğundan teknolojik uygulamalar için uygun olan ötektik E7 sıvı kristal karışımının sıkıştırma ortamlardaki özellikleri açısından önem taşımaktadır.

Anahtar Kelimeler: E7 ötektik sıvı kristal, Sıkıştırma etkisi, Alümina porlu membran, Faz geçiş sıcaklığı, Moleküler dinamik.

ABSTRACT

Master of Science

THERMO-OPTICAL METHODOLOGY OF PHASE TRANSITIONS OF EUTECTIC LIQUID CRYSTAL MIXTURES

Tolga YILDIRIM

TOBB University of Economics and Technology
Institute of Natural and Applied Sciences
Micro and Nanotechnology Science Programme

Supervisor: Associate Professor Dr. Hatice DURAN DURMUŞ

Date: June 2017

Liquid crystals are one of the most used materials in today's display technology and other electro-optical applications due to their optical and electrical properties, which change depending on orientation. The fact that these properties are directionally related entails the necessity to control the orientation of liquid crystal molecules. Liquid crystals have low viscosity in the nematic phase. Low viscosity allows molecules to easily change their orientation with an external factor. Mechanical, electrical and magnetic fields are suitable methods for controlling the orientation of molecules. However, these methods can lead to the deformations in the formation of molecules. For this reason, confinement method is used to control the orientation of the molecules more effectively. When we look at liquid crystal applications (LCD, sensor, optical switching, thermometer), we see that the confinement effect is an effective method. For this reason, the physical properties of the molecules become important in confinement areas. In this thesis study, the effect of confinement on the thermal, structure and molecular dynamic properties of the liquid crystal mixture was investigated by using eutectic E7 liquid crystal mixture, nano sized alumina (AAO) membranes with hard surface cylindrical pores. Characterization of the mixture was investigated by differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffraction (XRD),

dielectric spectroscopy (DS). When the phase transition temperatures obtained by DSC were examined, it was found that the nematic-isotropic phase transition temperature for the confined E7 liquid crystal was independent of pore diameter for 65 nm, 35 nm and 25 nm diameters. In addition, a new phase transition which is different from nematic phase for diameters of 25 nm and 35 nm was observed in the DSC results and XRD patterns due to size effect. When the molecular dynamic properties investigated by dielectric spectroscopy, dynamics of liquid crystal molecules confined into the pores accelerate and the alpha relaxation process becomes dominate. When the glassy transition temperatures investigated with DSC and DS, it has been found that the glassy transition temperature of the confined E7 liquid crystal decreases as the pore diameter decreases.

The results of this thesis work are important in terms of the characteristics of the eutectic E7 liquid crystal mixture which is suitable for technological applications because of its wide nematic phase range.

Keywords: E7 eutectic liquid crystal, Confinement effect, Alumina porous membrane, Phase transition temperature, Molecular dynamics.

TEŞEKKÜR

Çalıőmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren hocam Doç Dr. Hatice DURAN'a, kıymetli tecrübelerinden faydalandığım TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi Mikro ve Nanoteknoloji Bölümü öğretim üyelerine, değerli yardımları için grup arkadaşım Eylül TUNCEL Çetindağ'a, dielektrik spektroskopisi analizleri için Aristoula Selevou'ya ve destekleriyle her zaman yanımda olan aileme ve arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Ayrıca finansal destek için TOBB ETÜ-MPG Partner Group Grant'a ve yüksek lisans öğrenimim boyunca bana burs sağlayan TOBB ETÜ'ye çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
TEZ BİLDİRİMİ	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİL LİSTESİ	x
ÇİZELGE LİSTESİ	xiii
KISALTMALAR	xiv
SEMBOLE LİSTESİ	xv
RESİM LİSTESİ	xvii
1. GİRİŞ	1
1.1 Sıvı Kristaller.....	1
1.2 Sıvı Kristal Karışımları.....	13
1.3 Sıvı Kristallerin Sıkıştırılması.....	22
1.3.1 Yumuşak ara yüzey (polimer) ile sıkıştırma.....	22
1.3.2 Sert ara yüzey (porlu metal oksit membranlar) ile sıkıştırma.....	23
2. GEREÇ VE YÖNTEM	35
2.1 Deney İçin Gerekli Kimyasallar.....	35
2.2 Alümina Membranların Üretilmesi.....	35
2.3 Alümina Membranların İnfiltrasyon İşlemi İçin Hazırlanması.....	37
2.3.1 Yüzey modifikasyonu.....	37
2.3.2 E7 infiltrasyonu.....	37
2.3.3 Alüminyum alttaşın uzaklaştırılması.....	38
2.4 Karakterizasyon Cihazları.....	38
2.4.1 Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC).....	38
2.4.2 X ışını kırınımı (XRD).....	38
2.4.3 Dielektrik spektroskopisi (DS).....	39
2.4.4 X ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS).....	40
3. BULGULAR	41
3.1 AAO Por Gözeneklerinin ODPA İle Kaplanması.....	41
3.2 Diferansiyel Taramalı Kalorimetri Ölçümleri.....	42
3.3 X Işını Kırınımı Ölçümleri.....	43
3.4 Dielektrik Spektroskopisi Ölçümleri.....	45
4. SONUÇLAR	49
KAYNAKLAR	57
ÖZGEÇMİŞ	61

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1:	Su-sabun karışımındaki liyotropik sıvı kristal fazları..... 2
Şekil 1.2:	a) Disk şeklindeki sıvı kristaller b) Disk şeklindeki sıvı kristallerin sergilediği mezofazlar c) Disk şeklindeki polimerik sıvı kristaller..... 4
Şekil 1.3:	Termotropik sıvı kristallerde mezofazların oluşumu..... 5
Şekil 1.4:	Sıvı kristalin genel yapısı..... 5
Şekil 1.5:	Smektik fazda bulunan sıvı kristallerin X ışını kırınım desenleri..... 5
Şekil 1.6:	a) Smektik A fazı, b) Smektik C fazlarında bulunan moleküller..... 6
Şekil 1.7:	Nematik faz ve yön birim vektörü..... 6
Şekil 1.8:	Nematik fazdaki sıradan bir sıvı kristalin X ışını kırınım deseni..... 7
Şekil 1.9:	Manyetik alan altında nematik fazdaki sıvı kristalin X ışını kırınım deseni..... 7
Şekil 1.10:	Kolesterik fazdaki sıvı kristal molekül düzeni..... 8
Şekil 1.11:	(a) Yayılma K_{11} , (b) burulma K_{22} , (c) bükülme K_{33} elastik modülleri..... 9
Şekil 1.12:	Yüzeyin sıvı kristal molekülleri üzerine etkisi..... 10
Şekil 1.13:	Dielektrik anizotropisine göre moleküllerin elektrik alana verdikleri tepki..... 10
Şekil 1.14:	Moleküllerin elektrik alan göre yönelimlerine bağlı olarak gerçekleşen relaksasyon durumları..... 12
Şekil 1.15:	Ötektik sıvı kristal karışımının nematik faz sıcaklık aralığı..... 13
Şekil 1.16:	a) Elektrik alan uygulanmadığında ışığın film üzerinden geçişi b) Elektrik alan uygulandığında ışığın ışığın film üzerinden geçişi..... 14
Şekil 1.17:	Elektrik alan uygulanmadığında sıvı kristal konsantrasyonunun fonksiyonu olarak ışığın film üzerindeki geçirgenliği..... 15
Şekil 1.18:	Farklı konsantrasyonlardaki PMMA/7CB (a) ile PS/7CB (b) karışımlarının DSC sonuçları..... 16
Şekil 1.19:	PMMA/7CB karışımının faz diyagramı, camsı bölge (a), PMMA-katı kristal 7CB (b), PMMA- nematik 7CB bölgesi (c), PMMA-izotropik 7CB bölgesi (d)..... 16
Şekil 1.20:	E7/MWNT karışımının farklı konsantrasyonlardaki DSC sonuçları..... 17
Şekil 1.21:	E7/MWNT karışımının faz diyagramı..... 18
Şekil 1.22:	Karbon nanotüp yöneliminin indüklenmesi..... 19

Şekil 1.23:	Yapılan gözlem sayısı ile karbon nanotüplerin yüzeydeki kanallara göre yönelimini gösteren histogramlar a) izotropik faz aralığında b) nematik faz aralığındaki ve c) kanallara dik bir şekilde yüzeye uygulanan manyetik alan altında.....	20
Şekil 1.24:	Kütlece 0.2% alümina nanoparçık bulunan karışımın (1) ve 0.6% konsantrasyona sahip karışımın (2) ısıtma ve soğutma DSC sonuçları.....	21
Şekil 1.25:	0.2% ve 0.6% nanoparçacık konsantrasyonlarına sahip karışımların yön vektörüne paralel ve dik dielektrik geçirgen bileşenlerin sıcaklığa bağlı değişimi.....	21
Şekil 1.26:	a) Damla yarıçapına bağlı olarak moleküllerin düzeni b) Sıkıştırma ile oluşan molekül düzenleri.....	23
Şekil 1.27:	Silindirik porlar içerisinde moleküllerin farklı düzenleri, a) radyalden uzaklaşan b) düzlemsel radyal c) düzlemsel polar d) paralel aksenal.....	24
Şekil 1.28:	Moleküllerin oluşturduğu düzene göre faz geçiş sıcaklıkları, radyal (+), aksenal (□), yığın (○).....	25
Şekil 1.29:	a) Silindirik boşluk yüzeylerinde nematik faz, b) paranematik faz, c) boşluk çapı büyük olan silindirik ortamdaki nematik düzen, d) boşluk çapı küçük olan silindirik ortamdaki nematik faz.....	26
Şekil 1.30:	5CB ve 6CB sıvı kristallerinin optik anizotropisinin boşluk boyutlarına göre değişimi.....	27
Şekil 1.31:	PAA sıvı kristal moleküllerinin (a) büyük boşluklu, (b) küçük boşluklu cam yapıları içerisindeki düzenleri.....	28
Şekil 1.32:	a) saf PAA, b) 3125 Å çapa sahip boşluklardaki, c) 347 Å çapa sahip boşluklardaki ve d) 156 Å çapa sahip boşluklardaki PAA' ya ait DSC sonuçları.....	28
Şekil 1.33:	Yığın ve farklı çaplara sahip boşluklardaki 5CB' nin DSC sonuçları (üst), dielektrik geçirgenliğinin sıcaklığa bağlı değişimi (alt).....	29
Şekil 1.34:	Yığın ve yüzeyi işlenmemiş boşluk boyutlarına göre N-I faz geçiş sıcaklıkları.....	30
Şekil 1.35:	a) Siyano tabanlı sıvı kristal molekülü, b) elektrik alana paralel şekilde yönelmiş molekülün rotasyonel hareketi c) elektrik alana dik bir şekilde yönelmiş molekülün yuvarlanma hareketi.....	31
Şekil 1.36:	Yığın, yüzeyi işlenmiş ve işlenmemiş membranlardaki moleküllerin dielektrik kayıp spektrumları.....	32
Şekil 2.1:	a) AAO membranların şematik gösterimi b) AAO membranların SEM görüntüleri.....	36
Şekil 2.2:	İkili anodizasyon ile yüksek düzende porlu membran oluşumu.....	36
Şekil 2.3:	E7 ile doldurulmuş alümina membranın XRD tarama geometrisi.....	39
Şekil 3.1:	ODPA ile modifiye edilmiş 25 nm çaptaki porlara sahip alümina membranların karbon durumuna göre XPS sonuçları..	41
Şekil 3.2:	ODPA ile modifiye edilmiş 25 nm çaptaki porlara sahip alümina membranların oksijen durumuna göre XPS sonuçları..	42

Şekil 3.3:	ODPA ile modifiye edilmiş 25 nm çaptaki porlara sahip alümina membranların fosfor durumuna göre XPS sonuçları..	42
Şekil 3.4:	Yığın ve farklı çaplara sahip alümina membranlar içerisindeki E7 ötektik sıvı kristal karışımının nematik-izotropik faz geçiş sıcaklıklarını gösteren DSC ölçümleri.....	43
Şekil 3.5:	Yığın ve farklı çaplara sahip alümina membranlar içerisindeki E7 ötektik sıvı kristal karışımının camsı geçiş sıcaklıklarını gösteren DSC ölçümleri.....	43
Şekil 3.6:	Yığın ve farklı çaplara sahip alümina membranlar içerisindeki E7 ötektik sıvı kristal karışımının XRD kırınım desenleri.....	44
Şekil 3.7:	E7 sıvı kristal karışımının 223.15 K (üst) ve 243.15 K (alt) sıcaklıklarındaki dielektrik spektrumları.....	46
Şekil 3.8:	E7 sıvı kristal karışımının Vogel-Fulcher-Tammann denkleminde fit edilmiş relaksasyon zamanlarına göre α relaksasyon süreci için (a) ve δ relaksasyon süreci için (b) elde edilen camsı geçiş sıcaklıkları.....	47
Şekil 3.9:	E7 sıvı kristal karışımı için elde edilen camsı geçiş sıcaklığı ve faz geçiş sıcaklıklarına göre hazırlanan faz diyagramı.....	48
Şekil 4.1:	Konsantrasyona bağlı olarak karışımın camsı geçiş ve nematik-izotropik faz geçiş sıcaklıklarının değişimi.....	52
Şekil 4.2:	PEHA/E7 karışımının farklı konsantrasyonlardaki DSC sonuçları.....	52
Şekil 4.3:	PPNPP sıvı kristaline ait farklı sıcaklıklardaki XRD kırınım deseni.....	53
Şekil 4.4:	$C_{41}H_{36}N_2O_6$ ve $(C_{53}H_{60}N_2O_6)_x$ yan zincir sıvı kristalleri.....	55

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 1.1: Yapısına göre farklı özellik gösteren polimerik sıvı kristaller..	2
Çizelge 1.2: E7 sıvı kristal karışımının bileşenleri ve nematik faz aralıkları.....	13
Çizelge 2.1: DSC termograflarını normalize edebilmek için elde edilen örnek kütleleri.....	38
Çizelge 2.2: DSC ölçüm prosedürü.....	38
Çizelge 3.1: 25 nm çapındaki porlara sahip alümina membranların yüzeyindeki atom yüzdeleri.....	41
Çizelge 3.2: Yığın ve farklı çaplara sahip alümina membranlar içerisindeki E7 ötektik sıvı kristal karışımının XRD kırınım desenlerindeki pik açıları.....	45
Çizelge 3.3: XRD kırınım deseninden elde edilen molekül veya düzlem kalınlıkları ve moleküller veya düzlemler arası mesafeler.....	45
Çizelge 3.4: Yığın ve farklı çaplara sahip alümina membranlar içerisindeki E7 ötektik sıvı kristalin α ve δ süreçlerine göre elde edilen camsı geçiş sıcaklıkları.....	47

KISALTMALAR

AAO	: Alümina
AFM	: Atomik kuvvet mikroskobu
DS	: Dielektrik spektroskopisi
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetri
Exo	: Ekzotermik
HCl	: Hidroklorik asit
MWNT	: Çok duvarlı karbon nanotüp
ODPA	: Oktadesil fosfonik asit
ODSE	: Oktadesiloksilan
PAA	: p-azoksianisol
PEHA	: 2-etilheksil-akrilat
PMMA	: Poli (metil akrilat)
PPNPP	: 2,6-bifenil-napithalen
PS	: Polistiren
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
XPS	: X ışını fotoelektron spektroskopisi
XRD	: X ışını kırınımı
CuCl₂. 2H₂O	: Bakır (II) klorür dihidrat

SEMBOL LİSTESİ

Bu çalışmada kullanılmış olan simgeler açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
N	Yön birim vektörü
S	Düzen parametresi
K_{11}	Yayıma elastik sabiti
K_{22}	Burulma elastik sabiti
K_{33}	Bükülme elastik sabiti
N	Kırma indisi
Δn	Optik anizotropi
Δn_{nex}	Fazlalık optik anizotropi
C_r	Kristal faz
N	Nematik faz
I	İzotropik faz
ϵ	Dielektrik geçirgenlik
ϵ'	Dielektrik geçirgenliğin reel kısmı
ϵ''	Dielektrik geçirgenliğin sanal kısmı
ϵ_f	Boş uzayın dielektrik geçirgenliği
$\Delta\epsilon$	Dielektrik anizotropi
G	Dipollere sahip mezogenik grupların konsantrasyonuna bağlı sabit katsayı
k_B	Boltzman sabiti
T	Sıcaklık
μ	Dipol momentini
C	Korelasyon fonksiyonu
ϵ_∞	Yüksek frekanslardaki dielektrik geçirgenliği
E	Elektrik alan
R	Yarıçap
D	Por çapı
α	Alfa relaksasyon süreci
δ	Delta relaksasyon süreci
V	Hacim
ξ_α	Alfa sürecinin karakteristik uzunluğu
T	Relaksasyon süresi
τ_0	Yüksek sıcaklık limitindeki relaksasyon süresi
B	Aktivasyon parametresi
T_{IN}	Nematik-izotropik faz geçiş sıcaklığı
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı
T_0	İdeal camsı geçiş sıcaklığı

Z	Empedans
Φ	Hacimsel oran
Σ	DC iletkenlik
ω	Açısal frekans
F	Frekans



RESİM LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Resim 1.1: 0.1% nanotüp içeren E7/MWNT karışımının farklı sıcaklıklardaki optik mikroskop görüntüleri.....	18
Resim 1.2: Yüzeğe yerleştirilen elektrotlar sayesinde kanallara dik bir şekilde uygulanan elektrik alan altındaki nanotüp yönelimi.....	20
Resim 1.3: Ticari anapor membranların yanal alan SEM görüntüsü.....	25



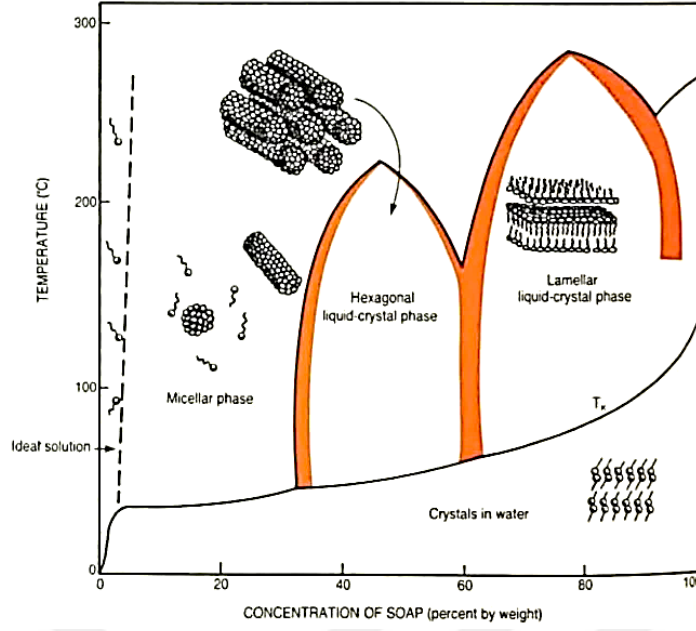
1. GİRİŞ

1.1 Sıvı Kristaller

Sıvı kristaller, kristal ve sıvı fazlarının yanı sıra sıvıların akışkan özelliğini ve kristallerin uzun mesafeli düzen özelliğini gösterebilen arafazlara sahip malzemelerdir. Sıvı kristaller, ilk defa Reinitzer tarafından kolesterol benzoat malzemesinin eritilip ve ısıtılması ile kristal ve sıvı fazlar arasındaki arafazların gözlenmesiyle ortaya çıkmıştır [1]. Alman fizikçi Lehmann bu malzemedeki arafazları anlamlandırmak için malzeme sıcaklığını değiştirerek polarizasyon mikroskobu ile gözlem yaptığında, faz geçişlerinde renk değişimi gözlemlemiştir ve bu arafazlara sahip malzemeleri 'akışkan kristal' veya 'sıvı kristal' olarak isimlendirmiştir [2,3].

Sıvı kristallerin sergilemiş olduğu arafazlara mezofazlar denir. Bu mezofazları sergileyen malzemeler ise mezomorfik olarak adlandırılabilirler [4]. Mezofazlar, sıcaklığa, konsantrasyona ve malzemenin içeriğine bağlı olarak ortaya çıkarlar. Sıvı kristaller mezofazın ortaya çıkmasını sağlayan baskın parametreye göre ve molekül şekillerine göre sınıflandırılabilirler.

Liyotropik sıvı kristallerde oluşan mezofazlar, konsantrasyona ve sıcaklığa bağlıdır, fakat baskın olan fiziksel parametre konsantrasyondur [5,6]. Tipik bir liyotropik sıvı kristal amfifilik moleküllerin su içerisinde çözünmesinden meydana gelir ve misel, hegzagonal, katmansal fazlarını sergileyebilir. Şekil 1.1' de su-sabun karışımındaki liyotropik sıvı kristal fazlarının konsantrasyona bağlı değişimleri gösterilmektedir. Ayrıca liyotropik sıvı kristaller kübik ve hegzagonal fazlarına sahip olabilmeleri ve molekül grubunun şeklinin kontrol edilebilmesi sebebi ile ilaç taşınımı uygulamalarında kullanılabilirler [7].



Şekil 1.1: Su-sabun karışımındaki liyotropik sıvı kristal fazları [6].

Sıvı kristallerin diğer bir çeşidi olan polimerik sıvı kristaller, amfifilik ve amfifilik olmayan monomerlerin yan zincir veya ana zincir şeklinde mezogenik polimeri oluşturma biçimine göre sınıflandırılırlar ve konsantrasyona bağlı olarak liyotropik veya sıcaklığa bağlı olarak termotropik sıvı kristallerin faz özelliklerini sergileyebilirler [5,8]. Çizelge 1.1’ de polimerik sıvı kristal çeşitleri gösterilmektedir.

Çizelge 1.1: Yapısına göre farklı özellik gösteren polimerik sıvı kristaller [8].

Monomer Birimi	Amfifilik		Amfifilik Olmayan	
Polimer	 Yan Zincir	 Ana Zincir	 Yan Zincir	 Ana Zincir
Faz Davranışı	Liyotropik		Termotropik	Termotropik Liyotropik

Sıvı kristal molekülleri ayrıca çubuk benzeri ve disk olmak üzere şekillerine göre de sınıflandırılabilirler. Disk şeklindeki sıvı kristaller, ilk defa Chandrasekhar ve arkadaşlarının sıcaklığa bağlı olarak mezofazlar sergileyen benzen-hekza-n-alkanotlar üzerinde yaptıkları çalışma sonucu tanımlanmıştır [9]. Yassı bir çekirdek, uzun zincir bileşenlerinden ve ester, eter gibi bağlanma gruplarından oluşan diskotik sıvı kristaller sıcaklığa bağlı olarak nematik ve sütünsal fazlar sergileyebilirler [10]. Çubuk benzeri sıvı kristallerde olduğu gibi disk şeklindeki monomerlerde polimer omurgasına ana zincir veya yan grup halinde eklenerek polimerik sıvı kristal halinde bulunabilirler (Şekil 1.2).

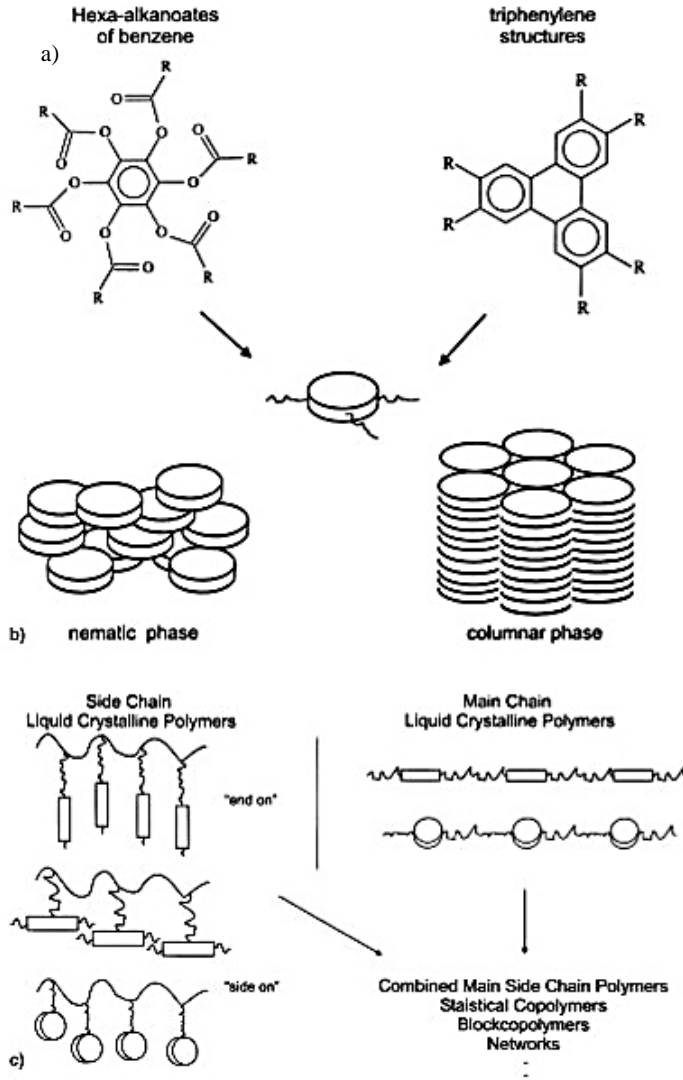
Termotropik sıvı kristaller, sıcaklığa bağlı olarak farklı mezofazlar sergileyen malzemelerdir. Şekil 1.3' te bu sıvı kristallerin sergiledikleri mezofazların oluşumu gösterilmiştir [11].

Tipik bir termotropik sıvı kristal sert bir çekirdek ve esnek terminal zincirlerin birleşiminden oluşur [5]. İçerik olarak yan zincir ve terminal grupları alkil (-R), alkoksi (-RO), siyano (OCN), alkilkarbonat (ROCOOR'), asiloksi (R - C = O - O - R') gruplarından oluşurken aromatik halkalar bifenil (C₁₂H₁₀), fenil (R - C₆H₅), terfenil (C₈H₁₄) gibi gruplardan oluşmaktadır. Bağlantı grupları ise basit bağlardan veya Schiff bazları (R₂C = NR'), asetilen (H - C ≡ C - H), ester (RCOOR), azoksi (RN = N⁺ (O⁻)R) gruplarından oluşabilir. Sıvı kristallerin fiziksel ve faz özellikleri bu grupların nasıl birleştiğine, sert çekirdek ile esnek olan kısımların dengesine bağlıdır. Şekil 1.4' te tipik bir sıvı kristalin yapısı gösterilmiştir.

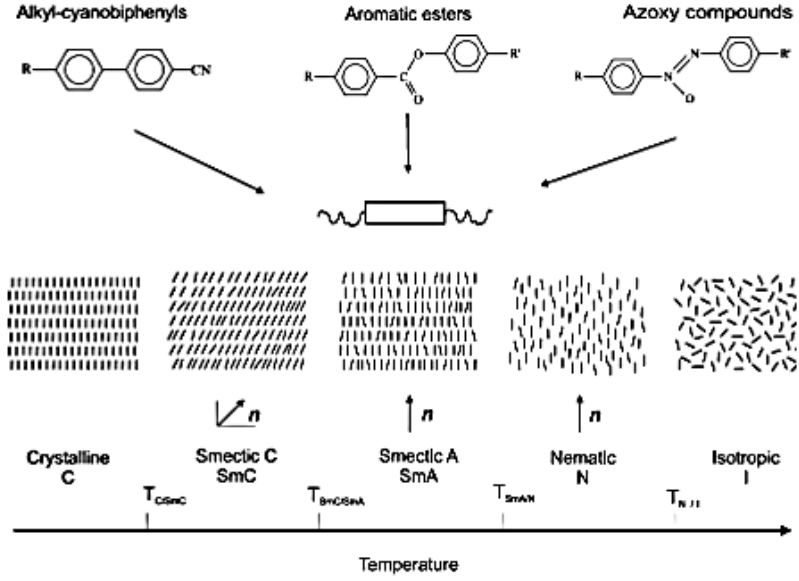
Termotropik sıvı kristal molekülleri sıcaklığa bağlı olarak birbirleri ile etkileşerek farklı düzenlerde farklı arafazlara sahiptirler. Bu mezofazlar, uzun ve kısa mesafeli düzen, yönelimsel dağılım fonksiyonu gibi fiziksel parametrelere bağlı olarak smektik, nematik ve kolesterik olmak üzere sınıflandırılırlar.

Smektik faz, malzemenin erime noktasından hemen sonra oluşan fazdır. Bu faz içerisinde bulunan moleküller hem konumsal hem de yönelimsel düzene sahiptirler ve diğer sıvı kristal fazlara göre daha viskozduurlar [5,12]. Moleküller, kalınlığı molekül uzunluğu ile karşılaştırılabilir olan tabakalar halinde organize olurlar. X ışını kırınım deseni (Şekil 1.5), küçük açılarda tabaka kalınlığı ile ilişkilendirilen keskin bir pik verir [13]. Ayrıca düzen şekillerine göre ve yapısal simetrilerine göre çok sayıda farklı smektik fazlar bulunur [12]. En çok bilinenler ise smektik A ve smektik

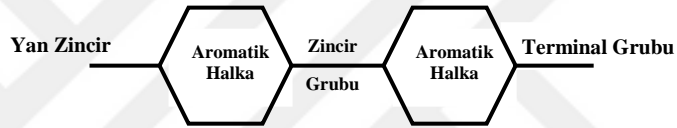
C fazlarıdır. Şekil 1.6' da bu fazlarda bulunan sıvı kristallerin moleküler düzenleri verilmiştir [14]. Smektik A fazında moleküller, konumsal olarak rastgele dağılmışlardır ve tabaka yüzeyine dik olacak şekilde yönelirler. Smektik C fazında olan moleküller, tabaka yüzeyi ile belirli bir açı yapacak şekilde yönelirler.



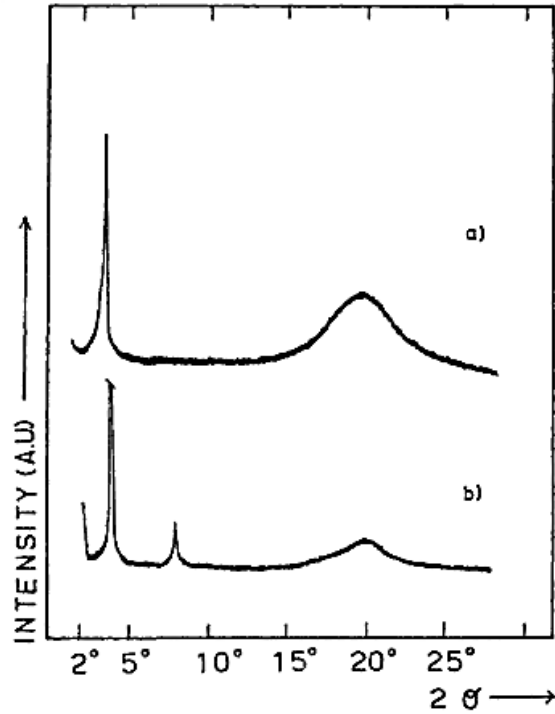
Şekil 1.2: a) Disk şeklindeki sıvı kristaller b) Disk şeklindeki sıvı kristallerin sergilediği mezofazlar c) Disk şeklindeki polimerik sıvı kristaller [11].



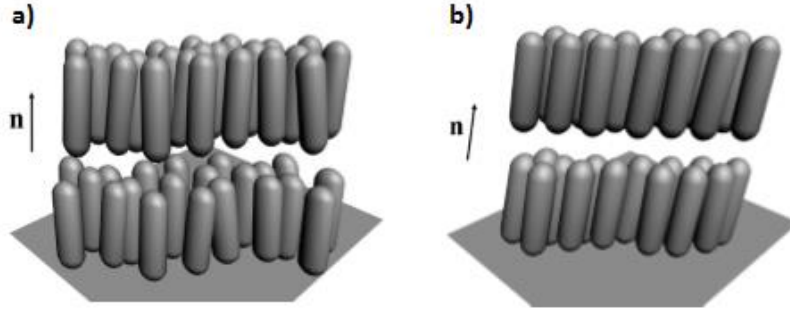
Şekil 1.3: Termotropik sıvı kristallerde mezofazların oluşumu [11].



Şekil 1.4: Sıvı kristalin genel yapısı [5].



Şekil 1.5: Smektik fazda bulunan sıvı kristallerin X ışını kırınım desenleri a) Sinuzoidal yoğunluk dalga yapısı b) Gaussian benzeri yoğunluk dalga yapısı [13].



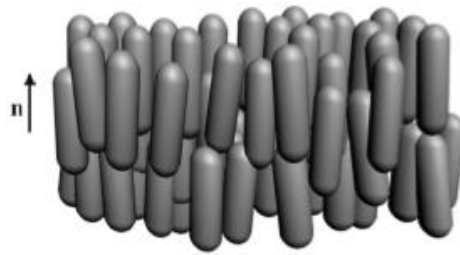
Şekil 1.6: a) Smektik A fazı, b) smektik C fazlarında bulunan moleküller [14].

Nematik faz, en düşük düzene sahip olmasından dolayı en basit mezofazdır [15]. Faz içerisinde moleküller, uzun mesafeli yönelimsel düzende organize olurlar ve konumsal düzenleri yoktur. Moleküller arası etkileşimler sonucu moleküller genel olarak ortak bir yön birim vektörü (\mathbf{n}) yönünde yönelmişlerdir. Yönelimsel düzenin derecesi ise düzen parametresi (1.1) ile belirlenir [16].

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \vartheta - 1 \rangle \quad (1.1)$$

ϑ : Molekülün uzun eksenini ile yön birim vektörü arasındaki açı

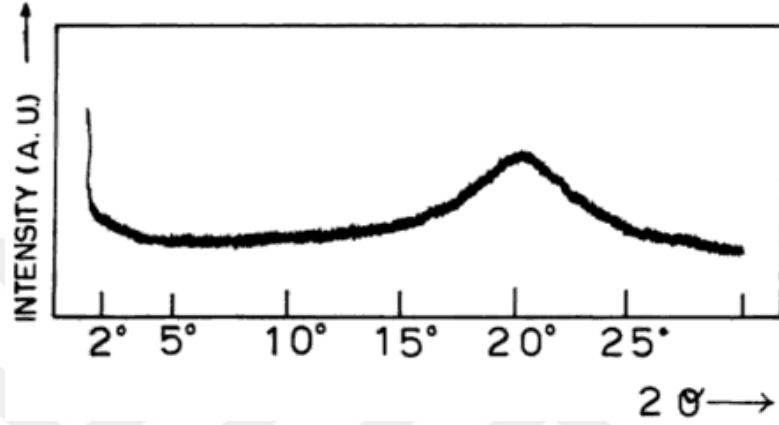
Düzen parametresi, her bir molekülün uzun aksisinin ortak yön birim vektörü ile yaptığı açığa bağlı olarak ortalama moleküller düzen hakkında bilgi verir [17]. Örneğin ideal bir düzene sahip nematik malzemenin düzen parametresi 1 iken, moleküller düzen olmayan izotropik sıvı malzemenin düzen parametresi 0' dır. Şekil 1.7' de nematik fazdaki sıvı kristal molekülleri ve yön birim vektörü gösterilmiştir [14].



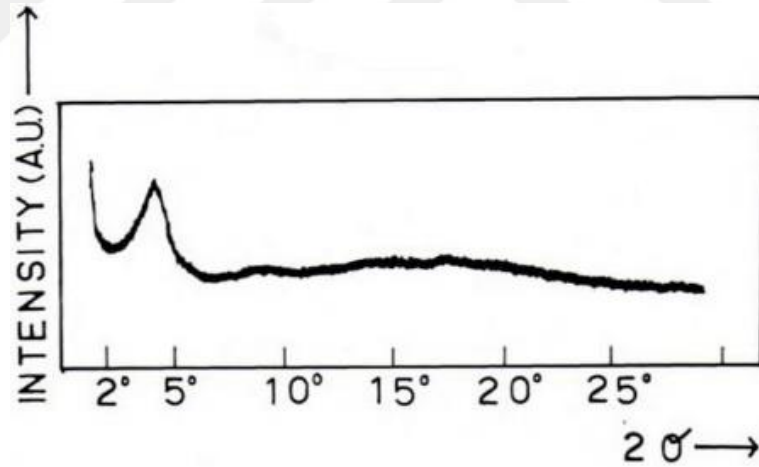
Şekil 1.7: Nematik faz ve yön birim vektörü [14].

Nematik faz, en düşük dereceli düzene sahip olmasından dolayı X ışını kırınım deseni Şekil 1.8' deki gibi izotropik sıvı fazdaki malzemelere veya amorf katı malzemelerinki ile benzerdir [13]. Yüksek açılarda moleküller arası mesafe hakkında bilgi veren geniş bir pik bulunurken, düşük açılarda düşük şiddetli olduğu için nadir

olarak görülebilen ve molekül uzunluğu hakkında bilgi veren bir pik bulunur. Düşük manyetik alan (0.1 T) altında yönelimsel ve konumsal düzeni artan nematik sıvı kristallerin X ışını kırınım deseni ise Şekil 1.9'daki gibi görünür. X ışını kırınım deseni direkt olarak faz hakkında bilgi veremez. Fazın belirlenebilmesi için ek olarak faz geçiş sıcaklıklarını gösteren kalorimetrik yöntemlere ve mikroskopik gözlemlere ihtiyaç vardır.



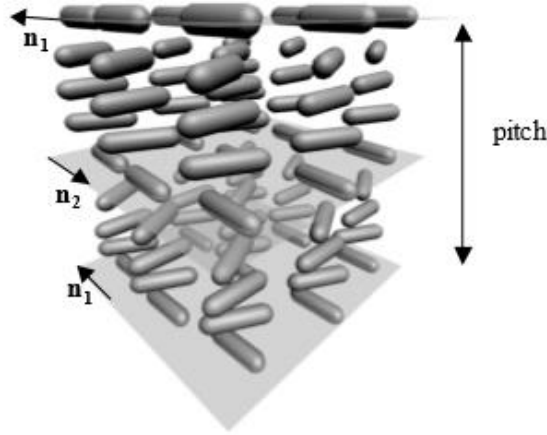
Şekil 1.8: Nematik fazdaki sıradan bir sıvı kristalin X ışını kırınım deseni [13].



Şekil 1.9: Manyetik alan altında nematik fazdaki sıvı kristalin X ışını kırınım deseni [13].

Kolesterik veya kiral nematik faz, nematik mezofaz özelliği gösteren sıvı kristal içerisine kolesterol ester gibi kiral bileşiklerin eklenmesi ile ortaya çıkar [18]. Kolesterik fazda moleküller, tabakalar halinde ve tabaka yüzeyine paralel olacak şekilde dizilirler. Bu fazın karakteristik özelliği her bir tabakada bulunan moleküllerin yönü bir önceki tabakadaki moleküllerin yönü ile belirli bir açı yapmasıdır ve bu açığa bağlı olarak moleküller, Şekil 1.10' daki gibi belirli bir adım

uzunluğuna sahip heliks yapısı oluştururlar [14]. Adım uzunluğu, sıcaklık ve kiral bileşiğin çözelti içerisindeki konsantrasyonu ile ters orantılı olarak değişir [18]. Tipik adım uzunluğu yaklaşık 500 nm' dir. Bu sayede kolesterik fazda bulunan moleküller, elektromanyetik spektrumun görünür bölge aralığındaki dalgaboyları ile etkileşim halindedirler. Fakat adım uzunluğunun sıcaklığa bağlı olması, kolesterik fazdaki renk değişiminin çok kısa bir sıcaklık aralığında olmasına neden olur.



şekil 1.10 : Kolesterik fazdaki sıvı kristal molekül düzeni [14].

Sıvı kristaller akışkan ve belirli bir düzene sahip, anizotropik malzemelerdir. Anizotropiklik ve sıvı kristallerin sahip oldukları düzen, sıvı kristallere uygulama yönünden önemli olan karakteristik mekanik, optik, elektrik ve manyetik özellikler sağlamaktadır [14,19]. Örneğin kolesterik fazda bulunan sıvı kristaller, optik aktiflik ve seçici yansıtma özelliklerinden dolayı ekran teknolojisi ve termometre uygulamalarında kullanılmaktadırlar. Kolesterik sıvı kristaller, heliks yapısından dolayı adım uzunluğuna bağlı olarak malzeme üzerinden yansıyan ve geçen dalganın polarizasyon durumlarını değiştirirler [20]. Örneğin adım uzunluğunun gelen dalganın dalga boyundan büyük olması yansıyan ve geçen dalgaların düzlemsel kutuplanmasına, küçük olması ise dairesel kutuplu olmalarına neden olur. Bu durum, sıvı kristal termometrelerin de çalışma prensibini oluşturan seçici yansıtma özelliğinin ortaya çıkmasını sağlar [21,22]. Yani gelen ışık iki bileşene ayrılarak, bileşenlerden biri dairesel kutuplu olarak tamamen yansırken diğeri polarizasyonunda herhangi bir değişiklik olmadan geçer. Malzemedен geri yansıyan ışık, heliks adımına dolayısıyla sıcaklığa bağlı olarak belirli bir renk oluşturur.

Nematik ve kolesterik sıvı kristallerin viskozitelerinin düşük olması ve moleküllerin basit bir dış etki (mekanik, elektrik ve manyetik alan, yüzey işlemleri) ile serbest

enerjilerinin minimum olacak şekilde yönelimlerinin değişmesi ve kontrol edilebilmesi, bu moleküllerin elektro-optik uygulamalarda kullanılmasının en önemli nedenlerindedir. Böylece yönetime ve düzene bağlı olarak değişen fiziksel özellikler kontrol edilebilmektedir.

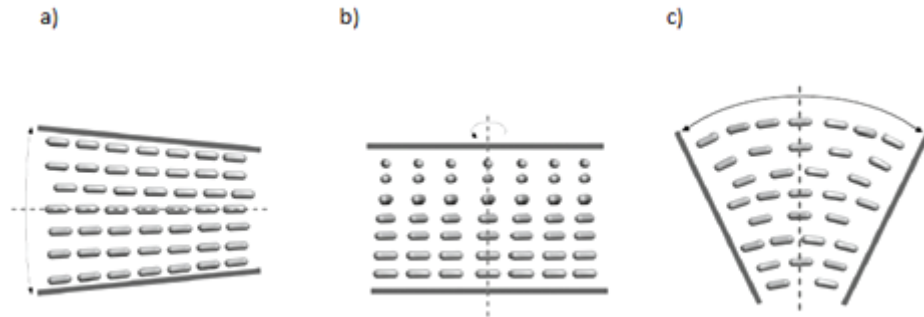
Nematik faz aralığındaki moleküller dış bir mekanik etkiye maruz kaldığında, elastik kuvvetlerin etkisi görülür [14]. Bu kuvvetlere bağlı olarak moleküllerin yönelim düzenleri elastik serbest enerjisi (1.2) ile tanımlanmaktadır. Serbest enerji formülündeki K_{11} , K_{22} , K_{33} , farklı durumlardaki elastik sabitlerini ifade ederler, birim ve mertebeleri ise pikoNewtondur (Şekil 1.11).

$$F_v = \frac{1}{2} \int_{\text{vol}} \{K_{11}(\text{div}\mathbf{n})^2 + K_{22}(\mathbf{n} \cdot \text{curl}\mathbf{n})^2 + K_{33}(\mathbf{n} \times \text{curl}\mathbf{n})^2\} dV \quad (1.2)$$

K_{11} : Yayılma elastik sabiti

K_{22} : Burulma elastik sabiti

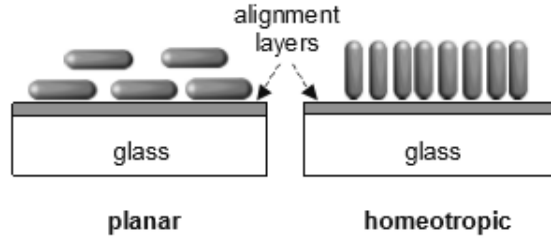
K_{33} : Bükülme elastik sabiti



Şekil 1.11 : (a) Yayılma K_{11} , (b) burulma K_{22} , (c) bükülme K_{33} elastik modülleri [14].

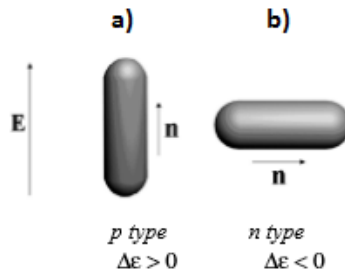
Alttaş yüzeylerinin organik ve inorganik kaplanması ile veya yüzeyin işlenmesi ile nematik sıvı kristal moleküllerinin yüzey ile etkileşimine bağlı olarak serbest enerjileri minimum olacak şekilde moleküllerin yönelimleri değişebilmektedir. Yüzey etkisi sayesinde moleküller, Şekil 1.12'deki gibi yüzeye yakın olan bölgelerde yüzeye paralel (düzlemsel) veya dik (homeotropik) konumlanabilirler. Moleküllerin yüzeye paralel olmasını sağlayacak basit bir yöntem, ekran teknolojisinde de kullanılan polimerden yapılmış bir yüzey üzerinde yumuşak doku ile mikro boyutta kanallar açılmasıdır. Moleküller bu kanallar sayesinde kanalın olduğu yönde yönelirler. Homeotropik bir düzen sağlamak için ise yüzeyin oktalesiloksilan

(ODSE), lesitin gibi yüzey etkinleştirici malzemeler ile yüzeyin işlenmesi gerekir. Oktadesil zincirlerinin yüzeye dik bir şekilde tutunması ile sıvı kristal molekülleri de homeotropik bir şekilde yönelirler.



Şekil 1.12 : Yüzeyin sıvı kristal molekülleri üzerine etkisi [14].

Nematik fazdaki moleküllerin uygulama açısından en önemli özelliği optik ve dielektrik anizotropisine sahip olmalarıdır [19]. Bu özellikler, sıvı kristallerin kırma indislerinin ve dielektrik geçirgenliklerinin yönetime bağlı olmasından, yani anizotropik olmasından kaynaklanmaktadır. Moleküller, birim yön vektörüne paralel ve dik olan kırma indisi (n_{\parallel}, n_{\perp}) ve dielektrik geçirgenliği ($\epsilon_{\parallel}, \epsilon_{\perp}$) bileşenlerine sahiplerdir. $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$ optik anizotropi, $\Delta \epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$ ise dielektrik anizotropi olarak adlandırılır. Optik anizotropi ve dielektrik anizotropi sıcaklığa, molekül yapısına, molekülün içerdiği atomlara bağlıdır. Sıvı kristaller aynı zamanda manyetik anizotropi özelliği de göstermektedirler. Manyetik ve dielektrik anizotropi, sıvı kristal moleküllerinin manyetik ya da elektrik alan altındaki yönelimlerini belirler. Dış alan uygulandığında moleküller, serbest enerjileri minimum olacak şekilde anizotropi değerine göre yönelim sergilerler. Şekil 1.13' te görüldüğü gibi anizotropi pozitif olduğunda moleküllerin uzun eksenleri alana paralel yönelirken, negatif olduğu durumda uzun eksenleri alana dik olacak şekilde yönelir [14,19].



Şekil 1.13 : Dielektrik anizotropisine göre moleküllerin elektrik alana verdikleri tepki [14].

Sıvı kristallerdeki dielektrik anizotropi özelliği ve moleküllerin dipol momentlerinin bileşenlerinin uzun eksenlerine göre boyuna ve enine olması, moleküllerin elektrik alan ile etkileşmesi esnasında moleküler dalgalanmalara sebep olur ve dolayısıyla molekülde dielektrik bir tepki meydana gelir [11,23]. Dielektrik bileşenleri bu durumda (1.3) (1.4), moleküllerin elektrik alana göre yönelimine, dipol moment bileşenlerinin hangi eksen ile ilişkili olarak hareket ettiğine bağlı olarak değişen korelasyon fonksiyonları ile belirlenir. C_{\parallel}^L ve C_{\parallel}^T fonksiyonları moleküllerin elektrik alan ile aynı yönde olduğu durumda gerçekleşen relaksasyon durumlarını belirler. C_{\parallel}^L fonksiyonu, dipol momentinin uzun aksis boyunca olan bileşeni μ_L ' nin kısa eksen etrafındaki hareketleri içerirken, C_{\parallel}^T fonksiyonu, dipol momentinin kısa eksen boyunca olan bileşeni μ_T ' nin dalgalanmalarını içerir. C_{\perp}^L ve C_{\perp}^T fonksiyonları moleküllerin elektrik alana dik olduğunda gerçekleşen relaksasyon durumlarını belirler. C_{\perp}^L fonksiyonu dipol momentinin uzun aksis boyunca olan bileşeni μ_L ' nin uzun aksise göre olan dalgalanmaları içerir. Son olarak C_{\perp}^T fonksiyonu da kısa eksen etrafındaki yönelimleri içerir. Bu dielektrik tepkiler, dalgalanmaların korelasyon fonksiyonlarının belirli ağırlıklarına göre dört farklı relaksasyon durumu meydana getirir (Şekil 1.14). En düşük frekanslarda meydana gelen relaksasyon durumu molekülün kısa eksen etrafındaki rotasyonel dalgalanmalar yani C_{\parallel}^L ile ilişkilendirilir ve moleküllerin bu hareketi yön birim vektörüne paralel olan dielektrik bileşeni ile ilişkilidir. Bu relaksasyon durumu delta (δ) modu olarak adlandırılır. Diğer relaksasyon durumları ise molekülün uzun eksen etrafındaki dalgalanmaları içerir. Bu dalgalanmalar, δ moduna göre daha yüksek frekanslarda gerçekleşir. Modların birbirlerine göre şiddeti ise moleküler düzen parametresine bağlıdır.

$$\varepsilon_{\parallel}^*(\omega) = \varepsilon_{\infty,\parallel} + \frac{G}{3k_B T} [(1 + 2S)\mu_L^2 C_{\parallel}^L(\omega) + (1 - S)\mu_T^2 C_{\parallel}^T(\omega)] \quad (1.3)$$

$$\varepsilon_{\perp}^*(\omega) = \varepsilon_{\infty,\perp} + \frac{G}{3k_B T} [(1 - S)\mu_L^2 C_{\perp}^L(\omega) + (1 + \frac{S}{2})\mu_T^2(\omega) C_{\perp}^T(\omega)] \quad (1.4)$$

G : Dipollere sahip mezogenik grupların konsantrasyonuna bağlı sabit katsayı

S : Düzen parametresi

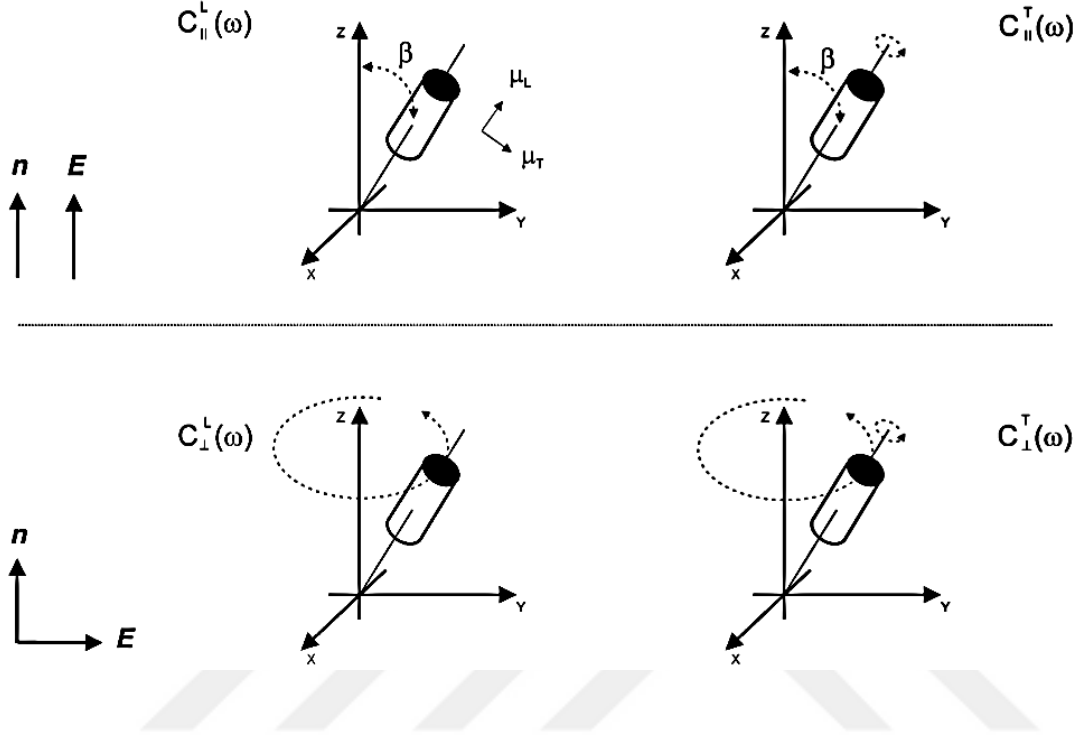
k_B : Boltzmann sabiti

T : Sıcaklık

$\mu_{T,L}$: Molekülün uzun eksene göre dik ve paralel dipol moment bileşenleri

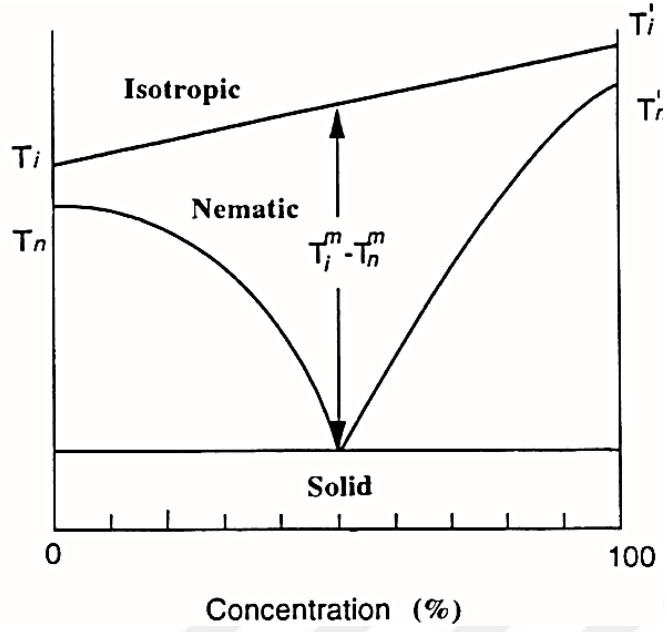
$C_{\perp,\parallel}^{T,L}(\omega)$: Korelasyon fonksiyonları

$\epsilon_{\infty,\parallel}$, $\epsilon_{\infty,\perp}$: Yüksek frekanslarda yön birim vektörüne paralel ve dik yöndeki dielektrik sabitleri



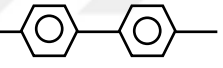
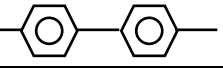
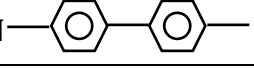
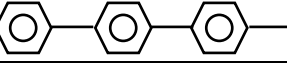
Şekil 1.14 : Moleküllerin elektrik alana göre yönelimlerine bağlı olarak gerçekleşen relaksasyon durumları [11].

Literatüre bakıldığında termotropik sıvı kristaller ile ilgili yapılan birçok çalışmada fiziksel özellikleri bileşenlerinden farklı olan ötektik sıvı kristal karışımları kullanılır [24-27]. Ötektik karışımlarda bileşenler arasında herhangi bir kimyasal tepkime bulunmadığından karışımın fiziksel özellikleri, her bir bileşenin konsantrasyonu ile doğru orantılı olduğu düşünülebilir [5]. Fakat moleküler etkileşimlerden dolayı bu durum ideal olarak gerçekleşemez. Ötektik sıvı kristal karışımların birçok çalışmada ve uygulamada kullanılmasının sebebi ise bileşenlerinin doğru konsantrasyonda karıştırılması ile, bileşenlerine göre daha geniş bir nematik faz sıcaklık aralığı elde edilebilir olmasıdır (Şekil 1.15). Örneğin E7 karışımı, siyanobifenil ve siyanoterfonol bileşenlerinden oluşan, pozitif dielektrik anizotropiye ve geniş nematik faz sıcaklık aralığına sahip bir karışımdır. Nematik fazdan izotropik faza geçiş sıcaklığı 60°C , camsı geçiş sıcaklığı ise -62°C ' dir. Çizelge 1.2' de ötektik sıvı kristal karışımı E7' nin bileşenleri ve nematik-izotropik faz geçiş sıcaklıkları verilmiştir.



Şekil 1.15 : Ötektik sıvı kristal karışımının nematik faz sıcaklık aralığı [5].

Çizelge 1.2 : E7 sıvı kristal karışımının bileşenleri ve nematik faz aralıkları [14].

Tekil Bileşik	Nematik Aralık (°C)	Miktar
5CB $C_5H_{11}CN$ 	22-35	51%
7CB $C_7H_{15}CN$ 	28-42	25%
80CB $C_8H_{17}OCN$ 	54-80	16%
5CT $C_5H_{11}CN$ 	130-239	8%

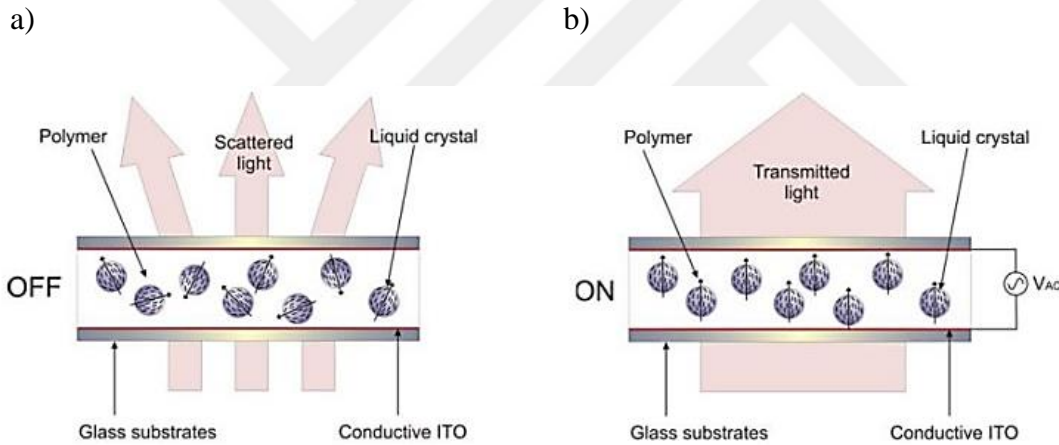
1.2 Sıvı Kristal Karışımları

Literatürde sıvı kristallerin termodinamik, mekanik, optik davranışlarını geliştirmek ve diğer malzemelerin fiziksel özellikleri üzerine etkisini incelemek için sıvı kristallerin diğer malzemeler ile karışımları üzerine çalışmalar yapılmıştır [24-26,28-30].

Polimer-sıvı kristal karışımları genel olarak optik ve termodinamik özellikleri bakımından önemli malzemelerdir. Polimer içerisinde karışmış olan sıvı kristaller mikro boyutta damlacıklar halinde bulunurlar. Karışım film halinde üretilir ve

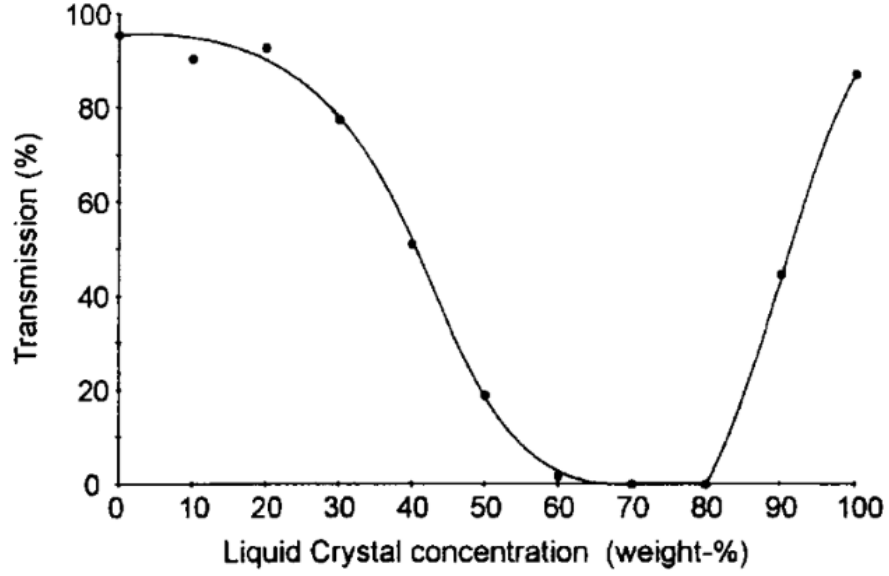
polimerizasyon süreci radyasyon tabanlıdır [30]. Polimerizasyon süreci için genelde elektron demeti sertleştirme yöntemi kullanılır [31].

Bu malzemelerin optik özellikleri elektrik alan altında uzun optik eksen yönünde yönelen pozitif dielektrik anizotropisine sahip nematik sıvı kristaller ile incelenir [30,32]. İki elektrot arasına konan film üzerinde bulunan damlacıklar içerisindeki sıvı kristal molekülleri elektrik alan uygulanmadığı durumda rastgele yönelirler ve moleküllerin optik anizotropi özelliği ile beraber polimer ve sıvı kristalin kırma indislerindeki farklılıktan dolayı film üzerine gelen bir ışığın saçılmasına neden olurlar. Elektrik alan uygulandığında ise film üzerine gelen ışık, damlacıklardan geçerken yön birim vektörüne dik yöndeki kırma indisi ile etkileşir ve maksimum geçirgenlik değerine ulaşılır (Şekil 1.16). Ayrıca sıvı kristal ile polimer arasındaki kırma indisi farkı düşükse malzeme şeffaf bir hal alır. Elektrik alan kesildiğinde ise malzemenin şeffaf durumu kaybolur.



Şekil 1.16 : a) Elektrik alan uygulanmadığında ışığın film üzerinden geçişi b) Elektrik alan uygulandığında ışığın film üzerinden geçişi [URL].

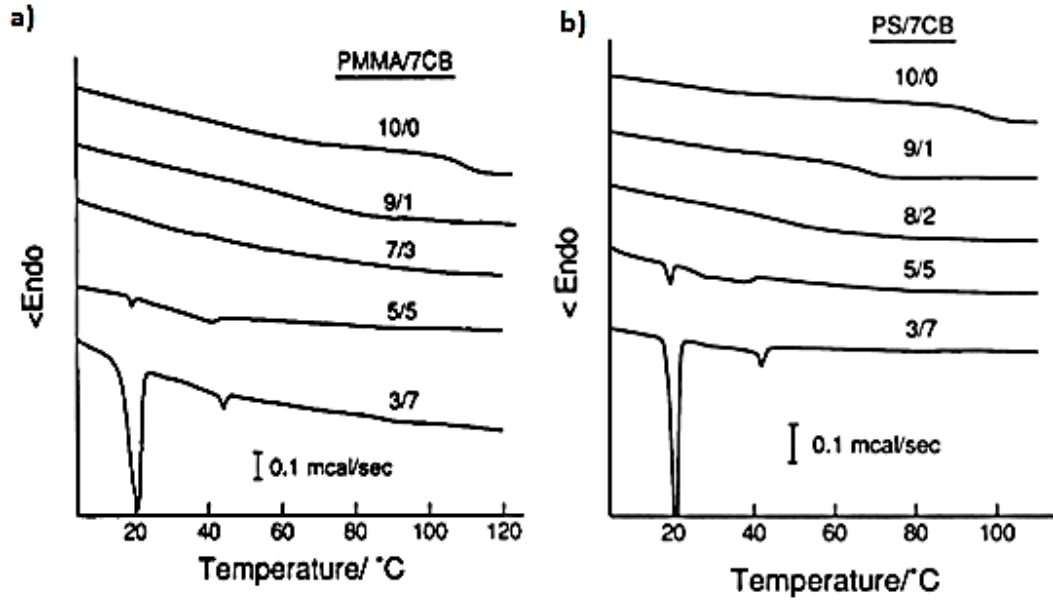
Maschke ve arkadaşları E7 sıvı kristal karışımı ile polyster akrilat karışımının polimerizasyon işlemi gerçekleştikten sonra konsantrasyona bağlı olarak optik özelliklerini incelemiştir [32]. Elektrik alan uygulanmayan durumda alınan geçirgenlik grafiğine bakıldığında belirli bir konsantrasyondan sonra, yani çözünürlük limitine ulaşıldıktan sonra geçirgenliğin azalmaya başladığı ve daha yüksek bir konsantrasyonda gelen ışığın tamamının saçıldığı görülmüştür (Şekil 1.17). 30% konsantrasyonda faz ayrımı meydana gelmiş ve bu durum, sıvı kristallerin polimer içerisinde damlacık halinde bulunmalarını dolayısıyla gelen bir ışığın saçılmasına neden olmuştur.



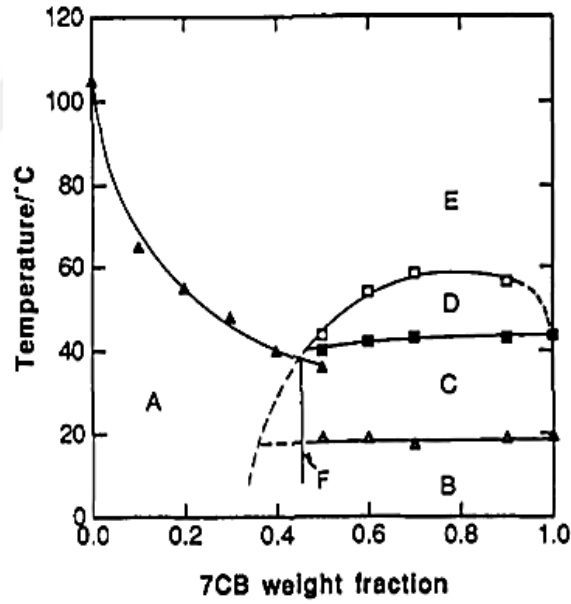
Şekil 1.17 : Elektrik alan uygulanmadığında sıvı kristal konsantrasyonunun fonksiyonu olarak ışığın film üzerindeki geçirgenliği [32].

Sıvı kristal-polimer karışımlarında termodinamik özellikleri bakımından, karışım içerisindeki sıvı kristal konsantrasyonu arttıkça polimerlerin camsı geçiş sıcaklıklarının azaldığı ve sıvı kristallerin plastikleştirici bir etkisinin olduğu literatürde belirlenmiştir. Ahn ve çalışma arkadaşları, 7CB sıvı kristalini, poli(metil metakrilat) (PMMA) ve polistiren (PS) malzemeleri ile çeşitli konsantrasyonlarda birleştirerek sıvı kristal-polimer karışımların termodinamik özellikleri üzerine çalışmışlardır [28]. Diferansiyel taramalı kalorimetri, optik mikroskop ve ışık saçılma cihazları kullanılarak karışımların faz diyagramları çıkarılmıştır.

PMMA-7CB ve PS-7CB karışımlarının konsantrasyona bağlı olarak DSC sonuçları incelendiğinde polimerlerin camsı geçiş sıcaklıklarının belirli bir konsantrasyona kadar 7CB' nin kütlece konsantrasyonu arttıkça camsı geçiş sıcaklıklarının azaldığı görülmüştür (Şekil 1.18). 7CB sıvı kristalinin kristal fazından nematik faza geçiş sıcaklığı neredeyse değişmezken, nematik fazdan izotropik faza geçiş sıcaklığı sıvı kristal konsantrasyonu ile artmaktadır. Bu durum ise karışım içerisinde sıvı kristal bakımından zengin olan kümelenmelerin, sınırlarda biriken polimer moleküllerine sahip olmaları ile açıklanabilmektedir. Ayrıca Şekil 1.19' daki faz diyagramı incelendiğinde belirli sıcaklık ve konsantrasyonlarda PMMA/7CB karışımının iki fazlı veya homojen tek fazlı oldukları görülmüştür.



Şekil 1.18 : Farklı konsantrasyonlardaki PMMA/7CB (a) ile PS/7CB (b) karışımlarının DSC sonuçları [28].



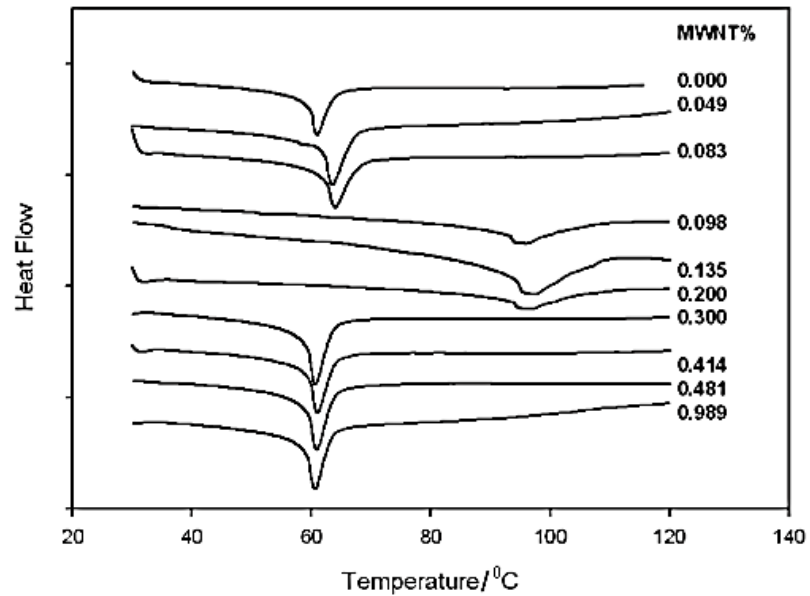
Şekil 1.19 : PMMA/7CB karışımının faz diyagramı, camsı bölge (a), PMMA-katı kristal 7CB (b), PMMA- nematik 7CB bölgesi (c), PMMA-izotropik 7CB bölgesi (d) [28].

Duran ve çalışma arkadaşları diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ve polarize optik mikroskop kullanarak çok duvarlı karbon nanotüplerin E7 ötektik sıvı kristal karışımının nematik-izotropik faz geçiş sıcaklığı üzerine etkisini ve oluşturulan karışımın faz diyagramını incelemek için çalışmalar yapmışlardır [25]. Çapları 30-40 nm, boyları yaklaşık 10-100 mikrometre olan çok duvarlı karbon nanotüpler ile

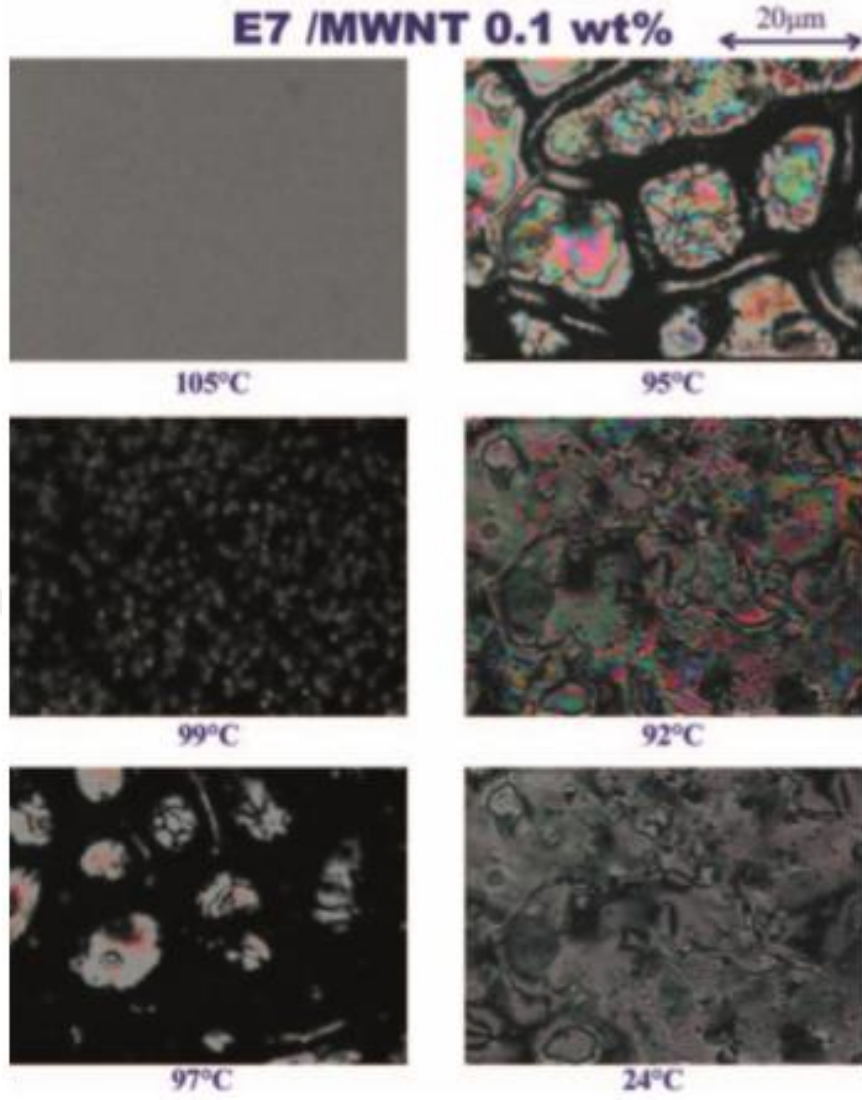
ortalama çapları 7-15 Å olan fullerenler çeşitli konsantrasyonlarda E7 ile karıştırılarak karışımların DSC sonuçları (Şekil 1.20) ve optik mikroskop görüntüleri (Resim 1.1) elde edilmiştir.

Sonuçlara göre karışımdaki belirli bir nanotüp konsantrasyonuna kadar (0.083%) yaklaşık 5°C' lik artış ve kütlece 0.1% - 0.2% konsantrasyonlarda nematik-izotropik faz geçiş sıcaklığının yaklaşık 100°C' ye kadar arttığı görülmüştür. Nanotüp konsantrasyonu daha fazla olan karışımlarda ise faz geçiş sıcaklığı tekrardan düşmeye başlamıştır. Faz geçiş sıcaklığındaki yüksek artış, nanotüplerin sıvı kristallerin anizotropik yönelimini indüklemesi ve moleküller arasındaki etkileşimlerin artışı ile ilişkilendirilmiştir.

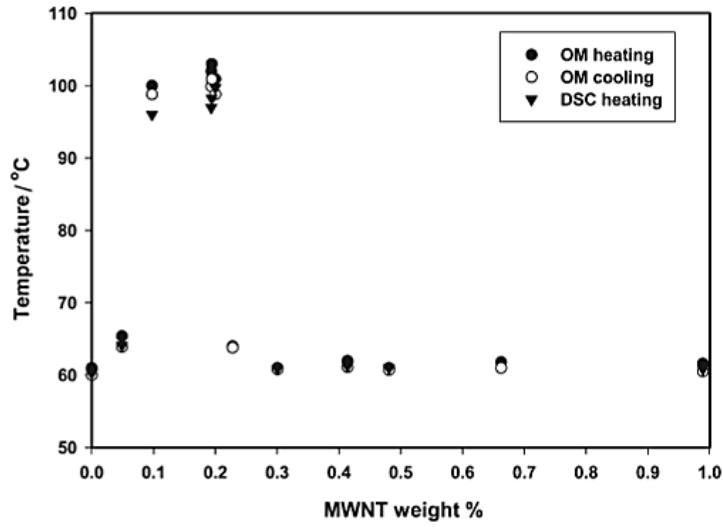
Optik mikroskop ve DSC sonuçlarına göre elde edilen nematik-izotropik faz geçiş sıcaklıkları kullanılarak, sıcaklık ve konsantrasyona bağlı olarak bir faz diyagramı ortaya çıkarılmıştır (Şekil 1.21). Oluşan şekle göre belirli konsantrasyon aralığında yüksek faz geçiş sıcaklıkları görülmektedir. Bu konsantrasyon aralığı ise karışım içerisindeki nanotüp kümelenmeleri ile ilişkilendirilmiş ve kümelenme boyutuna göre konsantrasyon aralığının değişebileceği belirtilmiştir.



Şekil 1.20 : E7/MWNT karışımının farklı konsantrasyonlardaki DSC sonuçları [25].



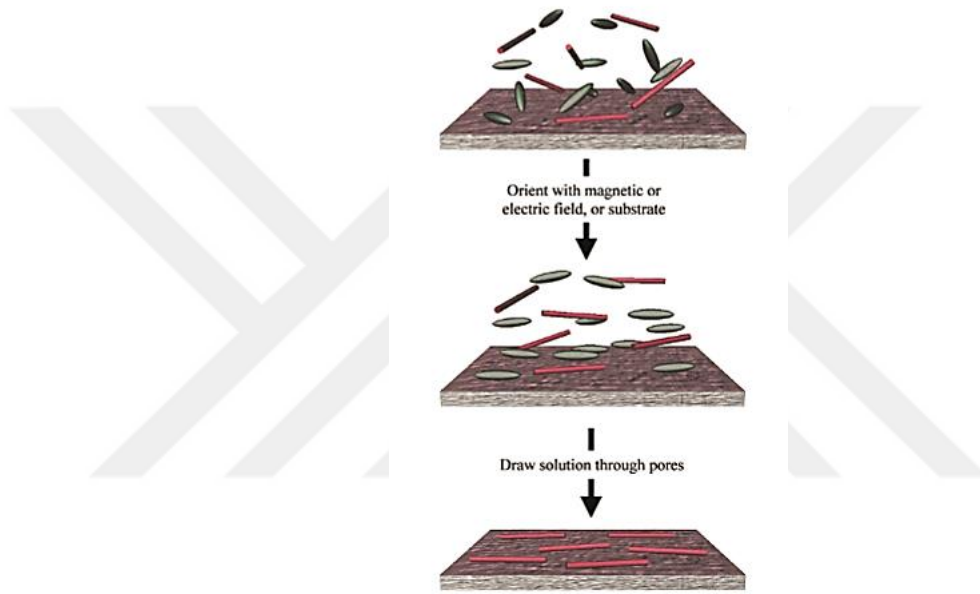
Resim 1.1 : 0.1% nanotüp içeren E7/MWNT karışımının farklı sıcaklıklardaki optik mikroskop görüntüleri [25].



Şekil 1.21 : E7/MWNT karışımının faz diyagramı [25].

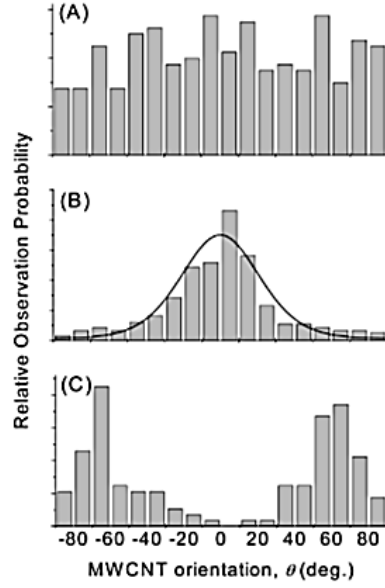
Termotropik sıvı kristaller nematik faz aralığında, yüzey ve dış alan etkisi altında kolayca yönelimleri değişebildiğinden, karbon nanotüp gibi molekül simetrisi ve yöne bağlı olarak özelliği değişen malzemelerin uygun karışımlarında moleküllerin sıvı kristal yön birim vektörü yönünde yönelimleri sağlanabilmektedir.

Lynch ve çalışma arkadaşları, çok ve tek duvarlı nanotüpleri 5CB ve E7 sıvı kristal malzemeleri ile karıştırarak, sıvı kristal moleküllerinin tek ve çok duvarlı karbon nanotüp molekülleri ile etkileşerek sıvı kristal moleküllerinin yöneliminin nanotüp yönelimini indüklediğini gözlemişlerdir (Şekil 1.22) [26].

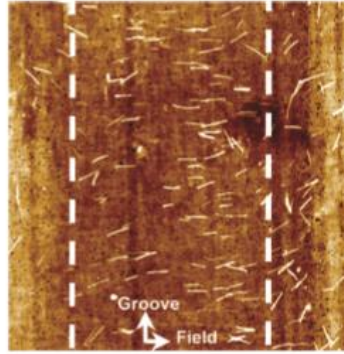


Şekil 1.22 : Karbon nanotüp yöneliminin indüklenmesi [26].

Nanotüplerin sıvı kristal moleküllerini yönlendirme yöntemlerine göre elde edilen yönelim histogramları (Şekil 1.23), izotropik faz sıcaklık aralığında sıvı kristal moleküllerinin rastgele yönelimleri sonucu nanotüplerin de rastgele yönlendiğini, fakat nematik faz aralığında nanotüplerin sıvı kristal molekülleri gibi yüzeye paralel yönlendiği görülmüştür. Ayrıca yüzeye kanallara dik bir şekilde manyetik alan uygulandığında ise moleküllerin hem manyetik alanın büyüklüğüne hem de oluşturulan kanalların özelliklerine bağlı olarak çift tepeli bir dağılım gözlenmiştir. Karışımın elektrik alan altındaki davranışını incelemek için ise kanallara paralel yönde iki elektrot yerleştirilerek elektrik alan oluşturulmuştur. Elde edilen atomik kuvvet mikroskobu (AFM) görüntülerine göre moleküllerin elektrik alan yönünde olduğu gösterilmiştir (Resim 1.2).



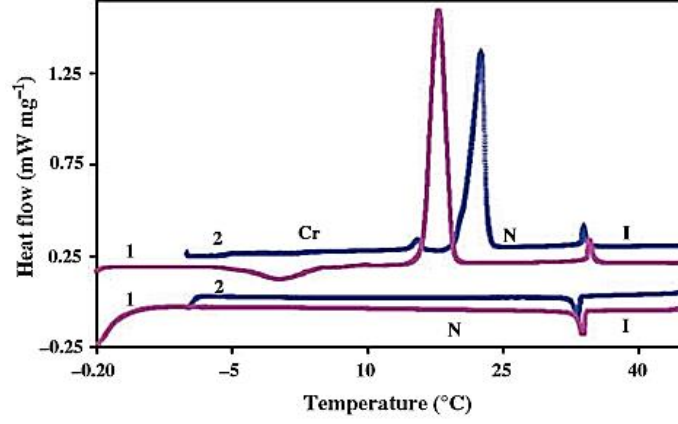
Şekil 1.23 : Yapılan gözlem sayısı ile karbon nanotüplerin yüzeydeki kanallara göre yönelimini gösteren histogramlar a) izotropik faz aralığında b) nematik faz aralığındaki ve c) kanallara dik bir şekilde yüzeye uygulanan manyetik alan altında [26].



Resim 1.2 : Yüzeye yerleştirilen elektrotlar sayesinde kanallara dik bir şekilde uygulanan elektrik alan altındaki nanotüp yönelimi [26].

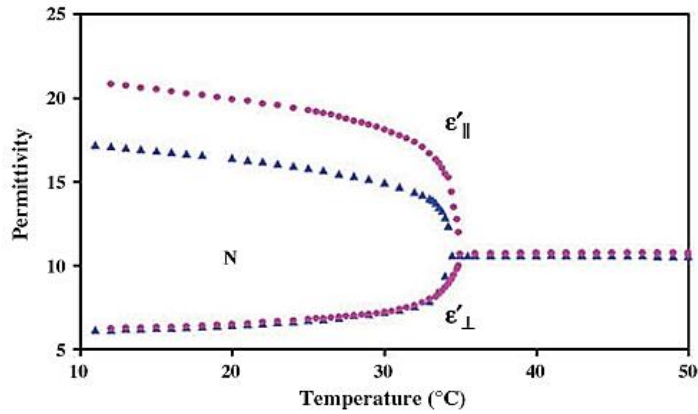
Polimer, nanotüp gibi malzemelerin yanısıra nanoparçacıklarında sıvı kristallerin termodinamik, optik, elektriksel özellikleri üzerine etkileri vardır. Yadav ve arkadaşları, alümina nanoparçacıkları farklı konsantrasyonlarda 5CB sıvı kristali ile karıştırarak, nanoparçacıkların etkilerini incelemişlerdir [29]. Hem soğutma hem de ısıtma sırasında alınan DSC sonuçlarında (Şekil 1.24), sıvı kristal içerisindeki nanoparçacık konsantrasyonu arttıkça, nematik-izotropik faz geçiş sıcaklığının azaldığı görülmektedir. Ayrıca ısıtma sırasında 16°C ' de faz geçiş sıcaklığından farklı olarak bir pik gözlenmiştir. Bu fazlardan olan pik, malzemenin kristalize olması için yeterli süre olmamasından kaynaklanmaktadır. Soğutulurken alınan verilerde ise

kristalizasyon piki görülmemiştir. Bunun sebebi kristalizasyonun oluşabilmesi için uzun süre gerekmesidir.



Şekil 1.24 : Kütlece 0.2% alümina nanoparçık bulunan karışımın (1) ve 0.6% konsantrasyona sahip karışımın (2) ısıtma ve soğutma DSC sonuçları [29].

Karışımın dielektrik sabiti ölçümlerine göre (Şekil 1.25), saf 5CB sıvı kristalinin pozitif dielektrik anizotropisi devam ettiği belirtilmiştir. Yüksek konsantrasyonlarda yön birim vektörüne paralel dielektrik sabiti belirgin bir şekilde azalırken, yön birim vektörüne dik olan dielektrik geçirgenlik bileşeni aynı kalmıştır. Malzemenin dielektrik anizotropisi, düzen parametresine ve birim hacimdeki sıvı kristal molekülü miktarına bağlıdır. Alümina nanoparçacık konsantrasyonu arttıkça, birim hacim başına sıvı kristal molekülü sayısı düşeceğinden ve nanoparçacıklar etrafında bozulmalar olacağından dolayı düzen parametresi azalacağından dielektrik anizotropisi de azalacaktır.



Şekil 1.25 : 0.2% (daire) ve 0.6% (üçgen) nanoparçacık konsantrasyonlarına sahip karışımların yön vektörüne paralel ve dik dielektrik geçirgenliği bileşenlerinin sıcaklığa bağlı değişimi [29].

1.3 Sıvı Kristallerin Sıkıştırılması

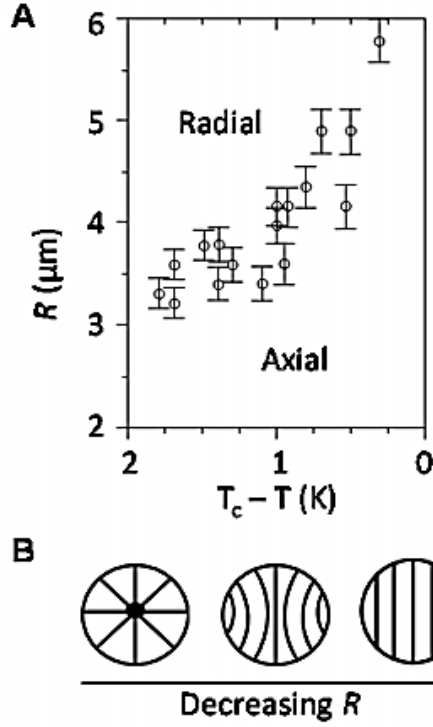
Nematik sıvı kristaller teknolojik uygulamalarda sıkıştırma ortamlarında kullanılırlar. Çünkü sıvı kristal moleküllerinin yönelimleri yüzey, mekanik ve elektrik alan gibi dış etkenlerin birleşimi ile kontrol edilebilmektedir. Özellikle yüzey etkisi altında moleküllerin düzenini kontrol edebilmek için, moleküller arasındaki elastik enerji ile molekül-yüzey arasındaki bağlanma enerjisi dengede olmalıdır [33]. Fakat yüzey etkisi ile moleküllerin yönelimi homojen bir şekilde kontrol edilemediğinden, yani moleküllerin düzeninde hatalar oluşabildiğinden sıkıştırma yöntemi ile yüzey/hacim oranı artırılarak yüzey etkisi maksimum hale getirilir ve molekül düzeni daha kontrollü bir şekilde gerçekleştirilir. Ayrıca sıkıştırma yöntemi sayesinde moleküller, boyut etkisi ile yığın halde gözlenemeyen faz ve mekanik özellikler sergilemeye başlarlar.

Literatürde sıkıştırmanın sıvı kristallerin fiziksel özellikleri üzerine etkisini incelemek amacıyla birçok çalışma yapılmıştır. Bu etkiyi incelemek için yumuşak ara yüzeylere sahip polimerler [34,35] ile katı ara yüzeylere ve nano boyutta porlara sahip olan alümina (AAO) [27,36], cam [37] ve silika [38] membranlar kullanılmıştır.

Nematik sıvı kristaller, nano boyutta silindirik porlar ve polimerler içerisinde küresel damlacıklar içerisinde sıkıştırıldığında moleküllerin simetrisi bozulur ve farklı düzenlerde konfigürasyonlar sergilerler [39,40].

1.3.1 Yumuşak ara yüzey (polimer) ile sıkıştırma

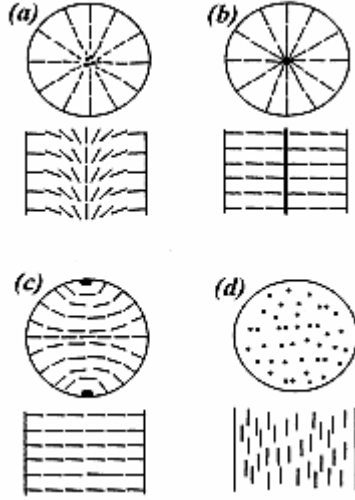
Sıvı kristaller polimer matrisleri içerisinde küresel damlacıklar şeklinde sıkıştırılırlar. Damlacıkların boyutuna ve sıcaklığa bağlı olarak ortaya çıkan moleküler düzen konfigürasyonları Şekil 1.26'da verilmiştir [34]. Sıvı kristal moleküllerinin yüzeye dik olduğu radyal düzende ve serbest enerjinin minimize olma durumunda serbest enerji boyuta bağlıdır. Bu nedenle yüksek yarıçaplı damlacıklarda radyal düzen daha karardır. Eksenel düzende ise hem yüzey hem de boyut etkisi, yani hem elastik enerji hem de yüzey bağlanma enerjisi bu düzeni tetiklemektedir. Yarıçap azaldıkça eksenel düzen daha kararlı hale gelir.



Şekil 1.26 : a) Damla yarıçapına bağlı olarak moleküllerin düzeni b) Sıkıştırma ile oluşan molekül düzenleri [34].

1.3.2 Sert ara yüzey (porlu metal oksit membranlar) ile sıkıştırma

Yüzeyine herhangi bir işlem yapılmamış alümina porlar içerisine sıkıştırılan sıvı kristal molekülleri genel olarak por eksenine paralel olan aksel düzen sergilerler (Şekil 1.27 d). Porların lesitin, alifatik asit gibi malzemeler ile kaplanması sonucu ise sıvı kristaller, homeotropik yani yüzeye dik bir şekilde yönelirler ve elastik ile bağlanma enerjilerine göre radyalden uzaklaşan, düzlemsel radyal, düzlemsel polar düzen sergilerler (Şekil 1.27 a-c). Yüksek yarıçap ve yüksek bağlanma dayanımı koşullarında radyalden uzaklaşan faz meydana gelirken, yaklaşık 100 nm çapa sahip boşluk yarıçaplarında düzlemsel radyal düzene geçiş olmaktadır [41]. Düşük bağlanma dayanımı ve yarıçaplarda ise moleküller, düzlemsel polar düzene sahiptirler.



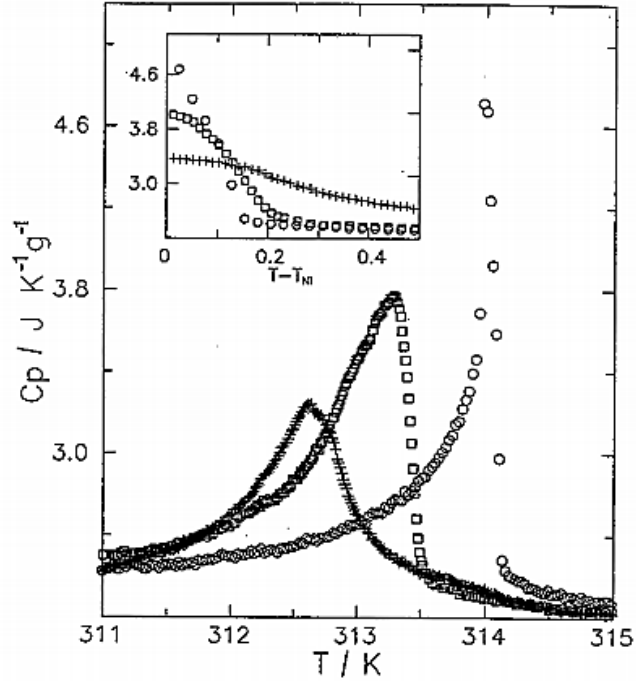
Şekil 1.27 : Silindirik porlar içerisinde moleküllerin farklı düzenleri, a) radyalden uzaklaşan b) düzlemsel radyal c) düzlemsel polar d) paralel aksenal [39].

Sıkıştırmanın sıvı kristal moleküllerinin termal özelliklerine olan etkisine bakıldığında nematik-izotropik faz geçiş sıcaklığı düşerken, por yüzeyinin farklı malzemeler ile işlenmesi, moleküllerin aksenal düzenden homeotropik radyal düzene geçmesine neden olur ve faz geçiş sıcaklığının da daha fazla düşmesine neden olur.

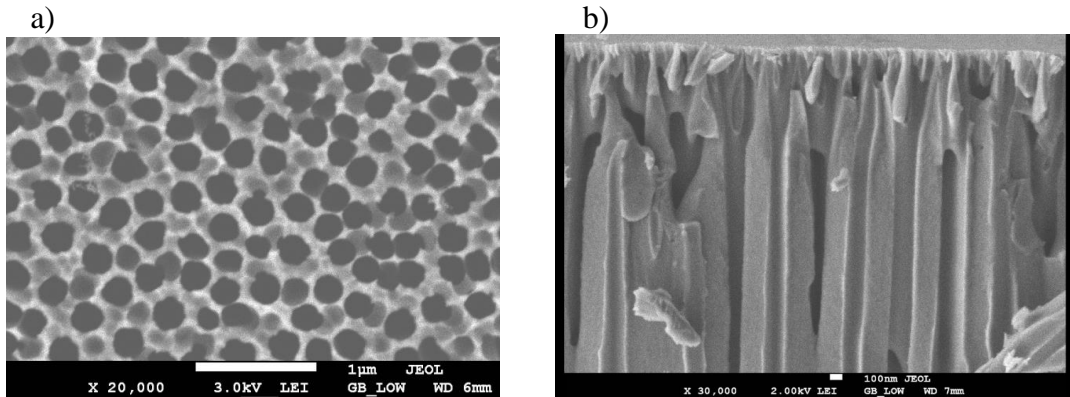
Iannacchione' nin yapmış olduğu çalışmada, 8CB sıvı kristali 200 nm çapında porlara sahip anapor (ticari alümina) membran içerisinde sıkıştırılarak, yüzey etkisinin molekül düzenini değiştirmesine bağlı olarak sıvı kristalin termal özelliklerine olan etkisi incelenmiştir [42]. 8CB sıvı kristali yüzeyi herhangi bir işlem görmemiş ve lesitin ile işlem görmüş porlara sahip iki farklı membrana yerleştirilmiştir. Moleküller, yüzeyinde işlem yapılmamış porlar içerisine konularak aksenal düzen elde edilirken, lesitin etkisi sonucu radyal düzen elde edilmiştir. Kalorimetrik olarak yapılan ölçümlerde sıkıştırma ile nematik-izotropik faz geçiş sıcaklığı düşerken radyal düzende faz geçiş sıcaklığının aksenal düzene göre daha düşük olduğu görülmüştür (Şekil 1.28).

Kalorimetrik ölçümlerdeki diğer bir önemli nokta ise, radyal düzendeki sıvı kristalin faz geçişinin yığın ve aksenal düzene göre sürekli olduğudur. Yani faz geçiş sıcaklığının üzerinde tamamen izotropik fazda bulunması gereken malzemede, hala bir miktar düzenin devam ettiği görülmüştür. Gözlenen bu durum prenematik faz olarak adlandırılmaktadır. Ancak kendi yaptığımız analiz sonucunda ticari olan anapor membranların yanal alan taramalı elektron mikroskop (SEM) görüntülerine bakıldığında porların düzenli bir biçimde oluşmadığı görülmektedir (Resim 1.3). Bu

durum çalışmanın güvenilirliğine gölge düşürmektedir. Porların giriş çapı 200 nm olmasına rağmen derinlik arttıkça bu boyuttan büyük oranda saptığı hatta 300 nm'ye kadar çıktığı tespit edilmiştir.



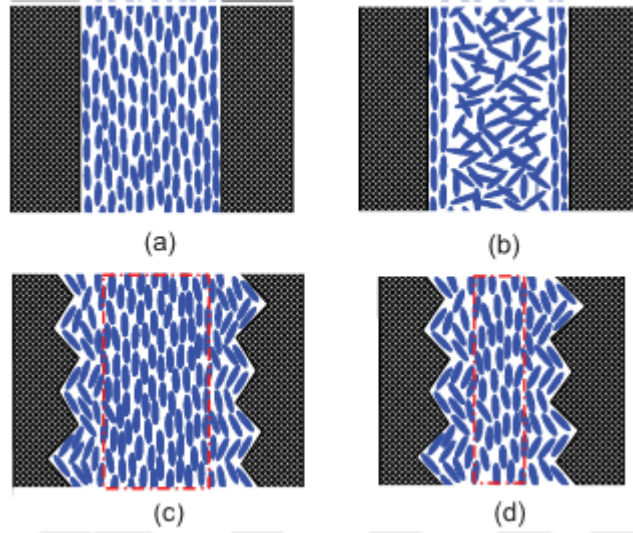
Şekil 1.28 : Moleküllerin oluşturduğu düzene göre faz geçiş sıcaklıkları, radyal (+), aksel (□), yığın (○) [42].



Resim 1.3 : Ticari anapor membranların üst (a) ve yanıl alan (b) SEM görüntüsü .

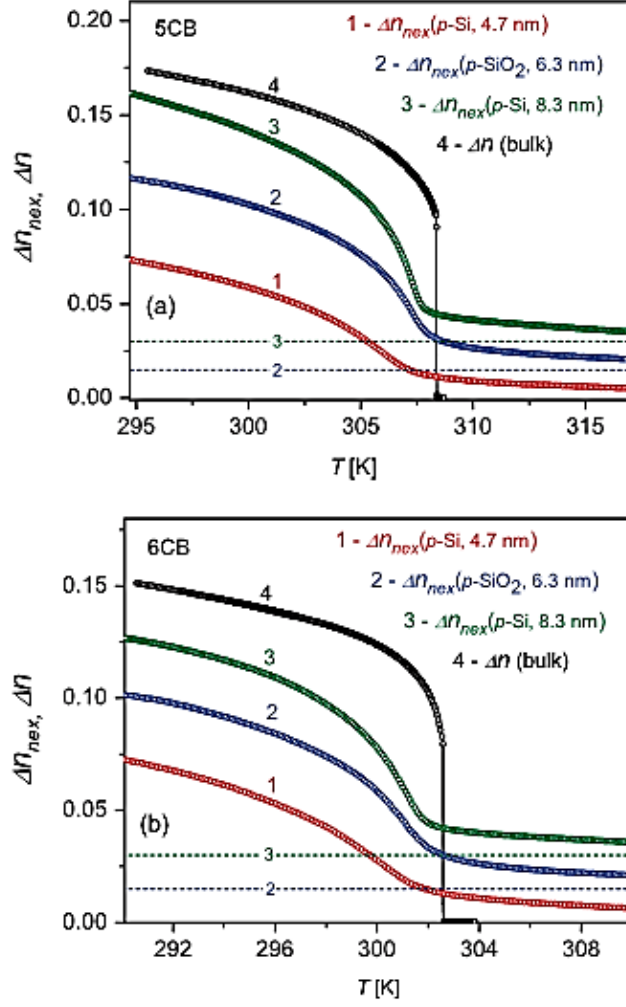
Sıkıştırmaya bağılı olarak yönelim ve düzen değışiminden dolayı malzemenin optik özellikleri de değışmektedir. Calus ve çalışma arkadaşları nematik düzene sahip çubuk benzeri 5CB ve 6CB sıvı kristallerini, por yarıçapları nano boyutta olan silikon ve silika membranlar içerisine sıkıştırarak sıkıştırmanın moleküler düzene ve sıvı kristallerin optik anizotropilerine olan etkisini incelemişlerdir [38]. Sıvı kristal molekülleri, moleküler çapın yaklaşık birkaç on katı kadar büyüklükteki karakteristik

boşluk boyutunda sıkıştırıldığında sıvı kristalin nematik-izotropik faz geçiş sıcaklığının üstündeki sıcaklıklarda izotropik fazdaki gibi tamamen düzensiz değil, por yüzeyine yakın bölgelerde belirli bir düzene sahip olurlar (Şekil 1.29). Bu düzenden dolayı yumuşak bir faz geçişi olur.



Şekil 1.29 : a) Silindirik boşluk yüzeylerinde nematik faz, b) paranematik faz, c) boşluk çapı büyük olan silindirik ortamdaki nematik düzen, d) boşluk çapı küçük olan silindirik ortamdaki nematik faz [38].

Yığın durumundaki sıvı kristallerde nematik-izotropik faz geçişinde moleküller anizotropi özelliklerini kaybettiklerinden dolayı yön birim vektörüne paralel olan kırma indisi bileşeni ve dik olan bileşen birbirlerine eşit olurlar ve dolayısıyla çift kırılma durumu ortadan kalkar. Fakat çalışmada alınan optik ölçümlerde moleküllerin faz geçiş sıcaklığının üstünde dahi optik anizotropinin devam ettiği görülmüştür. Aynı zamanda sıkıştırma etkisinin optik anizotropinin artışına neden olduğu ve bu durumun düzen parametresi ile ilişkili olduğu belirtilmiştir (Şekil 1.30). Nano kanalların boyutlarına bakıldığında ise yarıçap azaldıkça yüzey pürüzlülüğünün etkisinin arttığı ve düzen parametresinin azalması ile optik anizotropinin azaldığı düşünülebilir. Fakat bu membranlardaki porların çaplarının çok küçük olması ve por yüzeylerinin pürüzlü olabilmesinden dolayı bu çalışmanın da sonuçlarında hatalar olabileceği düşünülebilir.

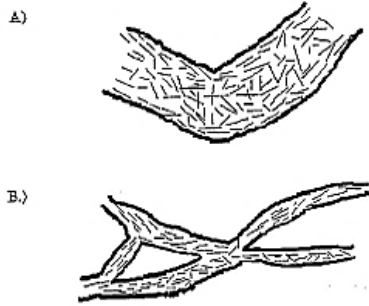


Şekil 1.30 : 5CB ve 6CB sıvı kristallerinin optik anizotropisinin boşluk boyutlarına göre değişimi [38].

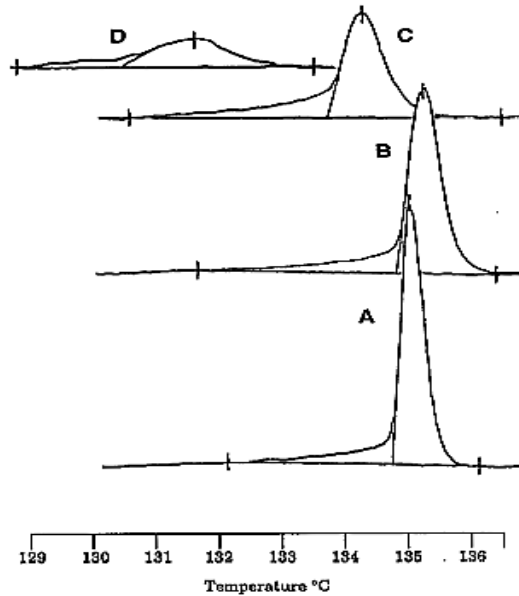
Nematik sıvı kristaller, fiziksel özelliklerinin uygun olmasından dolayı uygulama yönünden çok geniş bir alana sahiptirler. Bundan dolayı nematik fazın sıcaklık aralığı büyük önem taşımaktadır. Sıkıştırmanın da yüzey ve boyut etkisine bağlı olarak sıvı kristallerin faz geçiş özelliklerine etkisi bulunmaktadır. Dadmun ve Muthukumar, yüzeye bağlanma ve sonlu boyutun nematik-izotropik faz geçişine olan etkisini incelemek amacı ile Şekil 1.31' de görüldüğü üzere saf haldeki faz geçiş sıcaklığı 409 K olan p-azoksianisol (PAA) sıvı kristalini ve farklı boşluk boyutlarına sahip kıvrımlı camları kullanmışlardır [37].

DSC sonuçları incelendiğinde 3125 Å çapındaki yüksek boyutlu ortamda, nematik-izotropik faz geçiş sıcaklığının arttığı ve boşluk boyutu düştüğünde giderek azaldığı ve genişlediği görülmektedir (Şekil 1.32). 347 Å ve 156 Å çapındaki düşük boyutlu ortamlarda sıkıştırma etkisi, ortamda sıvı kristal kümelenmeleri ortaya çıkması ve

yüzeyde yığın halden daha düzenli bir sıvı kristal tabaka ortaya çıkması halinde nematik-izotropik faz geçiş sıcaklığının azalması ile kendini göstermektedir. Yapılan incelemede nematik-izotropik faz geçiş sıcaklığının yüksek boyuta sahip boşluklu ortamda artmasının sebebi olarak yüzey etkisinin sonlu boyut etkisinden daha baskın olması, düşük boyutlu boşluklu ortamda bu faz geçiş sıcaklığının azalması ise sonlu boyut etkisinin daha baskın hale gelmesi olarak belirtilmiştir. Fakat yapılan bu çalışmada ticari alümina membranlardaki gibi silindirik gözenek boyutlarında bir düzensizlik söz konusudur. Yapı içerisinde por çaplarının homojen olarak dağılmadığı gözlemlenmiştir. Bu yüzden çalışma sonuçlarının tam olarak doğru olamayacağı düşünülebilir.



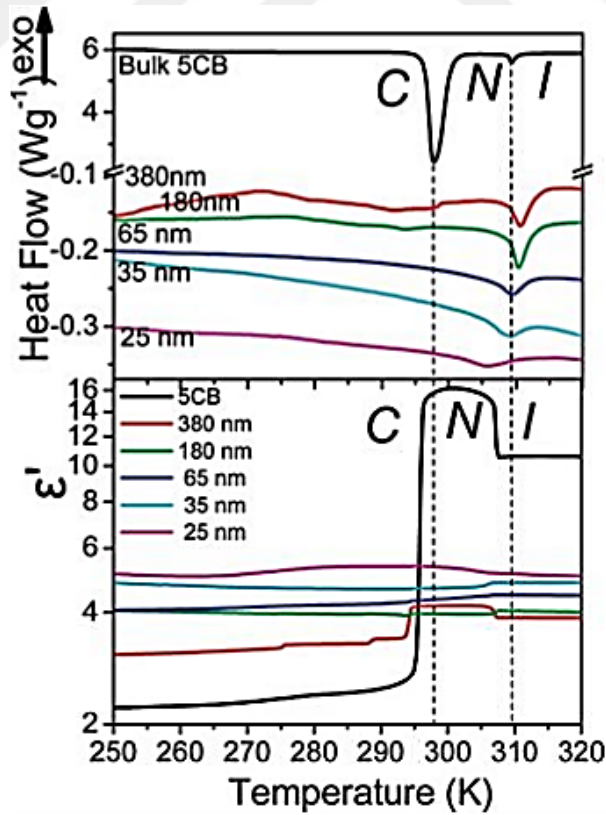
Şekil 1.31 : PAA sıvı kristal moleküllerinin (a) büyük boşluklu, (b) küçük boşluklu cam yapılar içerisindeki düzenleri [37].



Şekil 1.32 : a) saf PAA, b) 3125 Å çapa sahip boşluklardaki, c) 347 Å çapa sahip boşluklardaki ve d) 156 Å çapa sahip boşluklardaki PAA'ya ait DSC sonuçları [37].

Grigoriadis ve çalışmaları, nano boyutta düzenli porlara sahip alümina membranları kullanarak sıkıştırmanın ve yüzeyin çubuk benzeri 5CB sıvı kristalinin faz geçiş sıcaklığı üzerine etkisini incelemiştir [36]. Bu amaçla por çapları 25 nm, 35 nm, 65 nm, 180 nm ve 380 nm olan alümina membranlar kullanmışlardır.

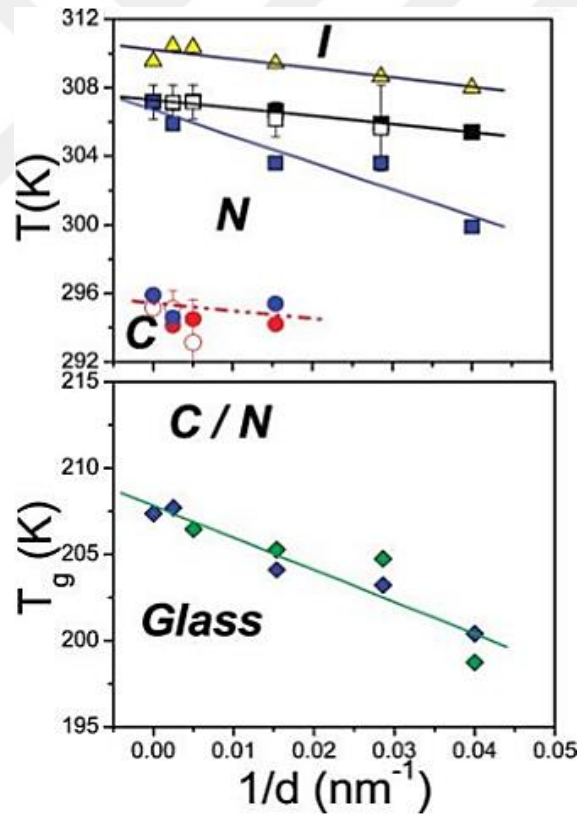
Nematik-izotropik faz geçiş sıcaklığının farklı boyutlardaki değeri, 380 nm por çapı için artarken diğer por çapları için, por çapı azaldıkça azalmaktadır. Ayrıca kristal-nematik faz geçişi genişleyerek 35 nm ve altındaki boşluk çapları için kaybolmuştur. Büyük çaptaki boşluklarda meydana gelen artış, bu boyutlarda yüzey etkisinin baskın olması ile, küçük çaplardaki azalış ise boyutun etkisinden dolayı oluşan elastik kuvvetler ile açıklanabilir. Her iki durumda da boşluk yüzeyinde sıvı kristallerin yoğunluğunda değişimler olmaktadır. Faz geçişlerinde moleküllerin dinamiğine ve yerel kümelenmelere göre değişen dielektrik sabitinin reel kısmının sıcaklığa bağlı olarak değişimine göre, moleküller kristal-nematik faz geçişinde hareketlenmeye başladığından ani bir artış görülürken, nematik-izotropik faz geçişinde azalma görülmüş ve bu durum antiparalel dipol-dipol etkileşimlerine sahip 5CB gruplarının konsantrasyonunun artışı ile açıklanmıştır (Şekil 1. 33).



Şekil 1.33 : Yığın ve farklı çaplara sahip boşluklardaki 5CB' nin DSC sonuçları (üst), dielektrik geçirgenliğinin sıcaklığa bağlı değişimi (alt) [36].

Yüzeyi işlenmiş ve işlenmemiş olan boşluklardaki sıvı kristalin faz geçiş sıcaklıklarının boşluk boyutuna bağlılığına bakıldığında, por yüzeyi oktadesil fosfonik asit (ODPA) ile işlenmiş olan membranlardaki nematik-izotropik faz geçiş sıcaklığında düşüş görülmüş ve bu düşüşün yüzeyi işlenmemiş membranlara göre daha keskin olduğu görülmüştür (Şekil 1.34). Bu durumun sebepleri, aktif boşluk çapının yüzeyin ODPA molekülleri ile kaplanmasından dolayı azalması ve ODPA içerisindeki oktadesil kısmı ile 5CB moleküllerinin arafaz oluşturmasından dolayı boşluk eksenine yakın olan bölgelerde düzen bozulmalarının olmasıdır. Bu durum küçük çapa sahip porlarda daha fazla olmaktadır.

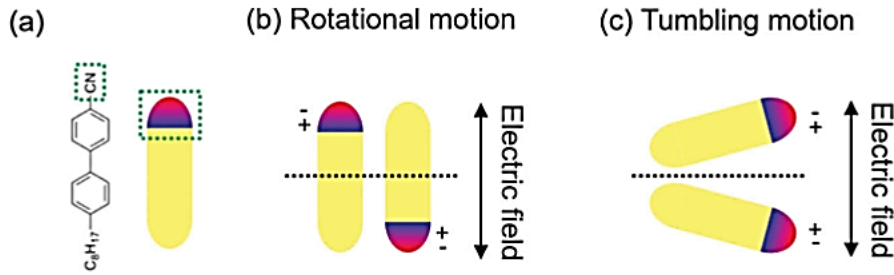
Camsı geçiş sıcaklığı malzemenin moleküler dinamiği ile ilgilidir ve sıvı kristal moleküllerinin uzun eksenleri etrafındaki yuvarlanma hareketlerinin hızı por çapı azaldıkça artmasından dolayı porlar içerisindeki sıvı kristalin camsı geçiş sıcaklığı por boyutunun azalması ile giderek azalmıştır.



Şekil 1.34 : Yığın ve yüzeyi işlenmemiş boşluk boyutlarına göre N-I faz geçiş sıcaklıkları (içi dolu üçgenler DSC, siyah kareler eş süreli DS, içi boş kareler eş sıcaklıkta DS), C-N faz geçiş sıcaklıkları (kırmızı küreler eş süreli DS, içi boş kırmızı küreler eş sıcaklıkta DS); yüzeyi işlenmiş boşluk boyutlarına göre N-I faz geçiş sıcaklıkları (mavi kareler eş süreli DS), C-N faz geçiş sıcaklıkları (mavi küreler eş süreli DS ; camsı geçiş sıcaklıkları (yeşil dörtgen işlenmemiş alümina membran, mavi dörtgen yüzeyi ODPA ile işlenmiş membranlar) [36].

Sıkıştırma ve yüzey işlemlerinin molekül dinamiği üzerine etkisini görebilmek için ideal bir yöntem dielektrik spektroskopisidir [27,33,36]. Siyano grupları gibi (OCB) kalıcı ve moleküllerin uzun eksenlerine paralel olan dipollere sahip sıvı kristal molekülleri, uygulanan elektrik alanın frekansına (MHz) bağlı olarak, molekülün kısa ve uzun eksenine göre rotasyonel ve yuvarlanma hareketleri yaparlar (Şekil 1.35) [33]. Düşük frekanslarda meydana gelen kısa eksen etrafındaki rotasyonel hareketler delta (δ) relaksasyon modunu tanımlar ve elektrik alanın molekül ile paralel olduğu durumda meydana gelir, uzun eksen etrafındaki yuvarlanma hareketleri ise alfa (α) relaksasyon modunu tanımlar ve elektrik alanın molekül ile dik olduğu durumda meydana gelir.

Moleküller porlu ortamda sıkıştırıldığında, düşük frekanslarda oluşturdukları relaksasyon modları aksenal, yani por yüzeyine paralel olacak şekilde düzen oluşturduklarını gösterirken yüksek frekansta oluşan modlar ise por yüzeyine dik olacak şekilde radyal düzen oluşturduklarını göstermektedir.

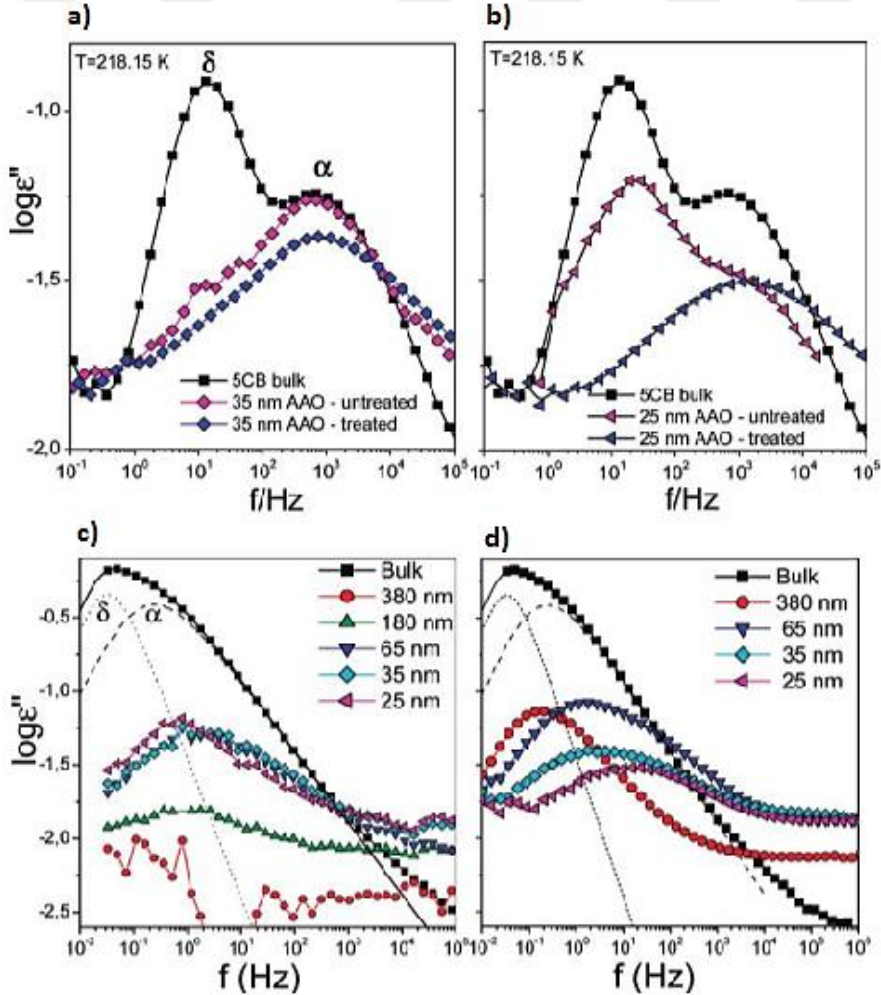


Şekil 1.35 : a) Siyano tabanlı sıvı kristal molekülü, b) elektrik alana paralel şekilde yönelmiş molekülün rotasyonel hareketi c) elektrik alana dik bir şekilde yönelmiş molekülün yuvarlanma hareketi [33].

5CB sıvı kristalinin moleküler dinamiği incelendiğinde 35 nm çapında boşluklara sahip yüzeyi işlenmemiş alümina membran için α modu baskın durumdayken 25 nm için δ modu daha baskındır (Şekil 1.36 a-b). Modların baskın olma durumuna göre moleküller, 35 nm için elektrik alana dik bir şekilde yönelmiş ve planar radyal şeklinde organize olmuşlardır. 25 nm için ise elektrik alana paralel ve aksenal veya radyalden uzaklaşan konfigürasyonu oluşturmuşlardır. Por çapının azalması ile oluşan moleküllerin yönelimindeki bu değişiklik literatürde ilk defa görülmüştür ve membranlardaki por düzeninin kısıtlı olması ile ilişkili olabileceği düşünülmüştür. Yüzeyleri oktadesil fosfonik asit ile modifiye edilmiş olan 25 nm ve 35 nm çapındaki porlar için böyle bir durum gözlenmemiştir. Her iki por çapı için de alfa modu baskın

durumdadır. Ayrıca 208.15 K sıcaklığında yüzeyi işlenmemiş ve yüzeyi ODPA ile modifiye edilmiş membranlar için elde edilmiş olan dielektrik kayıp spektrumlarına göre, modifiye edilmemiş 380 nm çapa sahip porlarda kristalizasyon görülürken, ODPA modifiye edilmiş porlarda böyle bir durum görülmemiştir (Şekil 1.36 c-d). Bu durum ODPA modifikasyonunun kristal fazın bastırılmasındaki etkisini göstermektedir.

Sıvı kristal molekülleri, dielektrik spektroskopisi ile incelenirken AC olarak verilen elektrik alanın bir periyotluk döneminde belirli bir relaksasyon süresinde yönelimlerini tamamlarlar. Her mod için ayrı relaksasyon süreleri ise Havriliak-Negami eşitliği ile belirlenir. Bu fit yöntemi ile spektrumda bir arada görülen modların birbirinden ayrı olarak incelenmesi sağlanır.



Şekil 1.36 : Yığın, yüzeyi işlenmiş ve işlenmemiş membranlardaki moleküllerin dielektrik kayıp spektrumları a) 35 nm b) 25 nm, 218.15 K sıcaklığındaki boyuta bağlı dielektrik kayıp spektrumları c) yüzeyi işlenmemiş membranlar d) yüzeyi ODPA ile işlenmiş membranlar için 208.15 K sıcaklığındaki dielektrik kayıp spektrumları [36].

Relaksasyon zamanının sıcaklığa bağılılığı, moleküllerin ortak hareketleri ile ilişkilidir [27]. Dolayısıyla camsı geçiş sıcaklığı moleküllerin hareketi ile ilişkilendirilebilir. Bu hareketler, camsı geçiş sıcaklığına yakın sıcaklıklarda en küçük sayıda ve komşu moleküllerden bağımsız olarak yeniden düzenlenen moleküllerin oluşturduğu bölge olarak tanımlanan ortak yeniden düzenleme bölgesine bağlıdır [43]. Bu bölgenin hacmi, $V_\alpha = \xi_\alpha^3$ 'dir [27]. ξ_α ise α relaksasyonunun karakteristik uzunluğu olarak adlandırılır. Sonuç olarak camsı geçiş sıcaklığı α relaksasyonu ile ilişkilidir.

Camsı geçiş sıcaklığına yakın olan bölgelerde relaksasyon zamanının sıcaklığa olan bağımlılığı Vogel-Fulcher-Tammann denlemi (Denklemler 1.5) ile tanımlanır. α ve δ relaksasyon modları bu denkleme uyarlar [36].

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{B}{T-T_0}\right) \quad (1.5)$$

τ_0 : Yüksek sıcaklık limitindeki relaksasyon zamanı

B: Aktivasyon parametresi

T_0 : İdeal camsı geçiş sıcaklığı



2. GEREÇ VE YÖNTEM

2.1 Deney İçin Gerekli Kimyasallar

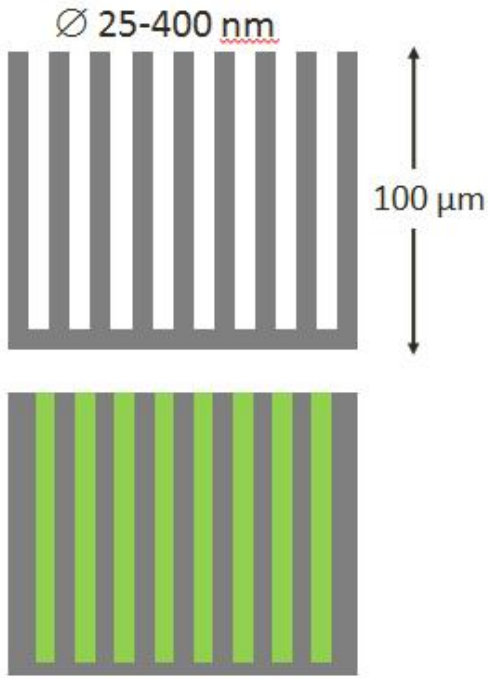
Tez çalışması için deney esnasında kullanılan kimyasallar; E7 ötektik sıvı kristal karışımı ve hidrojen peroksit (H_2O_2) (35%) Merck firmasından, n-heptan (99%), izopropil alkol ($\geq 99.5\%$) ve oktadesil fosfonik asit (ODPA) Sigma Aldrich firmasından alınmıştır. Ayrıca aşındırma çözeltisi yapabilmek için Sigma Aldrich firmasından bakır (II) klorür dihidrat ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$) ($\geq 99.0\%$) ve hidroklorik asit (HCl) ($\geq 37\%$) kullanılmıştır.

2.2 Alümina Membranların Üretilmesi

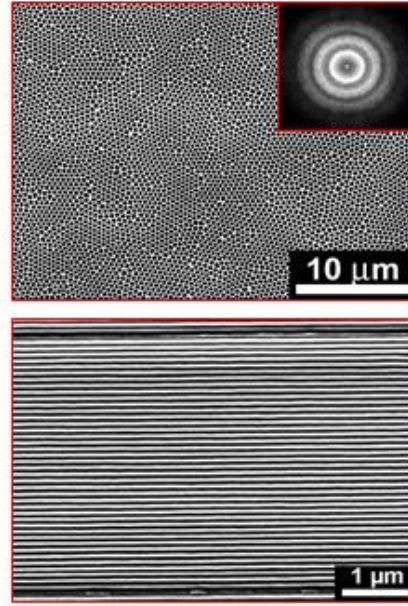
E7 sıvı kristallerin infiltrasyonunda ve sıkıştırmanın moleküller üzerindeki etkisini incelemek için kullanılan 25 nm, 35 nm, 65 nm, 200 nm, 400 nm çaplara ve 100 μm derinliğe sahip membranlar Prof. Dr. Martin Steinhart ve grubu tarafından ikili anodizasyon yöntemi uygulanarak üretilmiştir.

Yüksek düzene sahip porlu alümina membranlar üretmek için uygun bir yöntem ikili anodizasyon yöntemidir. Bu yöntem, metalik tabakanın bir elektrolit çözelti içerisindeki anodizasyon tepkimesine dayanır [44]. Prosedür uygulanırken istenilen por boyutlarını elde etmek için farklı sabit çıkış gerilimi, anodizasyon süresi, sıcaklık, elektrolitin türü ve konsantrasyon parametreleri uygulanır. İkili anodizasyon yönteminde ilk başta ince alüminyum tabakalar (0.5 mm) temiz hale getirilir ve elektro-parlatma yöntemi uygulanır. Ardından doğrusal gerilim altında asidik elektrolit çözeltisi içerisinde ilk anodizasyon gerçekleşir. Anodizasyon sonucunda düzenli olmayan hekzagonal porlar ortaya çıkar. İlk anodizasyonun yapılması ile birlikte porların başlangıç noktalarının belirli bir bölgede oluşmasını sağlayan yarı küresel konkavlar elde edilir. Düzensiz yönelime sahip porlar çözüldükten sonra ikinci anodizasyon işlemi gerçekleşir. Porlar, konkavlar üzerinde düzenli bir şekilde büyürler.

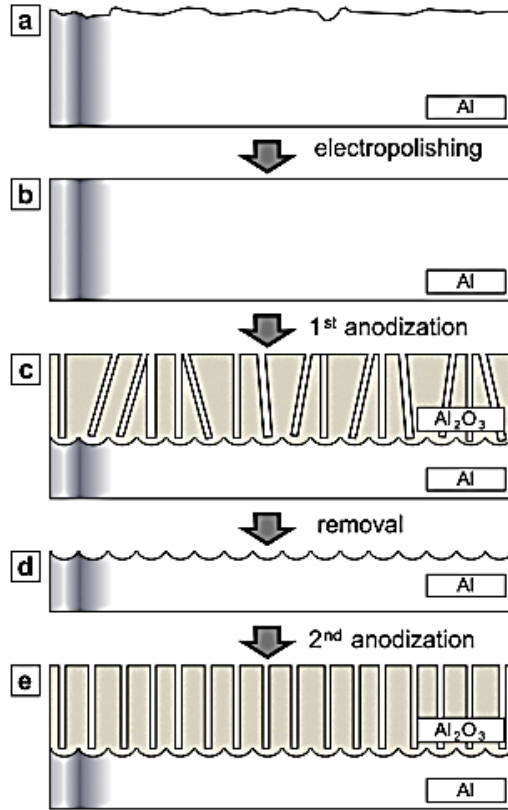
a)



b)



Şekil 2.1 : a) AAO membranların şematik gösterimi b) AAO membranların SEM görüntüleri



Şekil 2.2 : İkili anodizasyon ile yüksek düzende porlu membran oluşumu [44].

2.3 Alümina Membranların İnfiltrasyon İşlemi İçin Hazırlanması

25 nm, 35 nm, 65 nm, 200 nm ve 400 nm çapında porlara sahip membranlar gece boyunca porlar içerisinde herhangi bir safsızlık kalmaması için önce oksijen plazma ile 2 dakika daha sonra 200 °C’ de vakumda bekletilmiştir. Bu şekilde porların içerisinde hapsolan nemin de uzaklaştırılması hedeflenmiştir.

2.3.1 Yüzey modifikasyonu

Alümina porların yüzeyindeki anyon etkisini yok etmek için por yüzeyine oktadesil fosfonik asit modifikasyonu yapılmıştır. ODPA’ nın por yüzeylerine tutunmasını sağlamak için membranlar önce 30%’ luk hidrojen peroksit çözeltisi içerisinde 45 °C ‘de 2 saat bekletildi ve ardından 120 °C’ de 15 dakika boyunca kurutuldu. Aktif hale gelen AAO membranlar, hazırlanan 4.2 mM’lık n-heptan/izopropil alkol (v:v/5:1) karışımı içerisinde ODPA çözeltisinde 25 °C’ de 48 saat bekletildi. Sonrasında membranlar n-heptan/izopropil alkol karışımı ile bol miktarda yıkandı ve 2 dakika sonik karıştırıcı ile yüzeye tutunamayan ODPA molekülleri sistemden uzaklaştırıldı. Ardından membranlar aseton ve n-heptan/izopropil alkol ile bol miktarda yıkandı. Kurutma işlemi için membranlar, tüm gece boyunca oda sıcaklığında ve 200 mbar vakum altında bekletildi.

2.3.2 E7 infiltrasyonu

Literatüre göre, yığın halde nematik-izotropik faz geçiş sıcaklığı 333 K ve camsı geçiş sıcaklığı 211 K olan E7 ötektik sıvı kristal karışımı Merck firmasından alındı. E7 sıvı kristal karışımının infiltrasyonundan önce ODPA ile yüzey modifiyesi yapılmış olan membranların kütlesi, hassas terazi ile üçer defa tartıldı ve ortalamaları alındı. Sonrasında E7 sıvı kristal karışımı 338 K sıcaklığında, yani izotropik fazda iken porların üzerine enjekte edildi. Üzerinde sıvı kristal olan membranlar, 24 saat 200 mbar vakum altında 343 K sıcaklığında bekletildi. Vakumdan çıkarılan membranların porlarına girmeyen artık E7, sıvı azot ortamında jilet bıçağı ve yumuşak doku ile membran yüzeyi zımparalandı. E7 infiltrasyonu yapılmış alümina membranların kütlesi hassas terazi ile tekrar üçer defa tartıldı ve infiltrasyon yapılmamış membran kütleleri arasındaki fark alınarak porlu membran içerisindeki E7 sıvı kristal miktarı hesaplandı.

2.3.3 Alüminyum alttaşın uzaklaştırılması

Alümina membranların arkasında bulunan kalın alüminyum tabakayı membranlardan uzaklaştırabilmek için 13,6 g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + 400 ml H_2O + 400 ml HCl (37% v/v) karışımı hazırlanmıştır. Aşındırma işlemi yapıldıktan sonra alümina porlar içerisindeki sıvı kristal örnekler pellet haline getirilmiştir.

2.4 Karakterizasyon Cihazları

2.4.1 Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)

Yığın ve farklı por çaplarına sahip membranlar içerisindeki ötektik E7 sıvı kristal karışımının termal özellikleri diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) yöntemi ile incelenmiştir. Mettler Toledo (DSC-822) marka diferansiyel taramalı kalorimetri cihazı kullanılmıştır. Farklı boyutlardaki membranlardan elde edilen örneklerin kütleleri Çizelge 2.1’ de ve uygulanan prosedür Çizelge 2.2’ de verilmiştir.

Çizelge 2.1 : DSC termograflarını normalize edebilmek için elde edilen örnek kütleleri.

Por Çapları (nm)	Kütle (mg)
400	8.0 ± 0.05
200	3.2 ± 0.05
65	5.6 ± 0.05
35	2.0 ± 0.05
25	1.6 ± 0.05

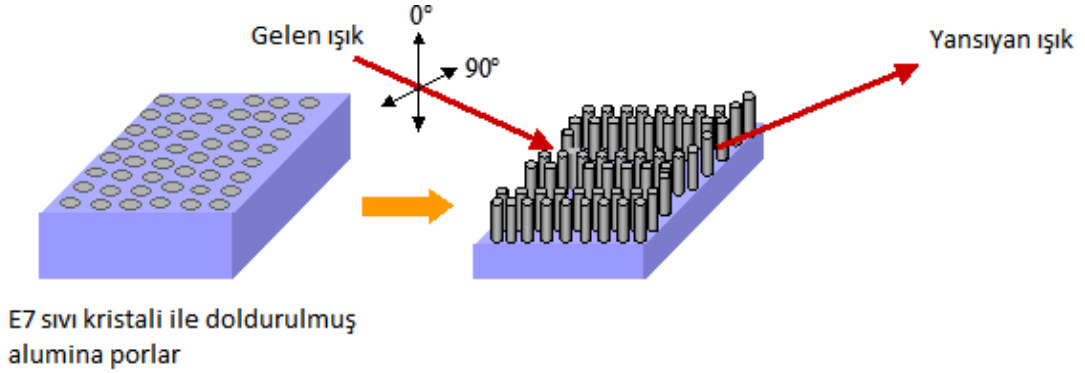
Çizelge 2.2 : DSC ölçüm prosedürü.

	Başlangıç Sıcaklığı (°C)	Bitiş Sıcaklığı (°C)	Isıtma-Soğutma Hızı (°C / dk)
1. Soğutma	25	-100	10
1. Isıtma	-100	80	10
2. Soğutma	-80	-100	10
2. Isıtma	-100	80	10
3. Soğutma	80	25	10

2.4.2 X ışını kırınımı (XRD)

Ötektik E7 sıvı kristal karışımının yığın ve farklı boyutlardaki porlar içerisinde sıkıştırılmış durumdaki yapılarını karşılaştırmak amacı ile X ışını kırınım desenleri elde edilmiştir. Desenler XPERT-PRO kırınımölçer sistemi PW3050/60 $\theta/2\theta$

gonyometresi ile elde edilmiştir. Anot malzemesi olarak bakır kullanılmıştır ($\lambda=1.54$ Å). $2^\circ - 60^\circ$ tarama aralığında veriler alınmıştır. Tarama geometrisi ise Şekil 2.3'te gösterilmiştir.



Şekil 2.3 : E7 ile doldurulmuş alümina membranın XRD tarama geometrisi

2.4.3 Dielektrik spektroskopisi (DS)

Dielektrik spektroskopisi ölçümleri, atmosfer basıncında 123-473 K sıcaklık aralığında alınmıştır. $10^{-2} - 10^6$ frekans aralığında alınan ölçümler için frekans tepki analizörü, geniş band dielektrik çevirici ve örnek tutucusundan oluşan Novocontrol BDS sistemi kullanılmıştır. Membran içerisine koyulan sıvı krisal molekülleri, iki paralel elektrot içeren bir hücre içerisinde, por eksenine elektrotlara dik olacak şekilde incelenmiştir. Ölçüm alınırken iki paralel plaka ile oluşturulan kapasitörün toplam empedansı ölçülmüş ve toplam empedansın alümina membranın ve sıvı kristalin empedansından oluştuğu göz önünde bulundurulmuştur.

$$\frac{1}{Z_{total}^*} = \frac{1}{Z_{5CB}^*} + \frac{1}{Z_{AAO}^*} \quad (2.1)$$

Bu sayede dielektrik sabitinin reel ve sanal kısımları hacimsel oranların bir fonksiyonu olarak hesaplanabilmektedir.

$$\epsilon_{5CB}' = \frac{\epsilon_{total}' - \varphi_{AAO}\epsilon_{AAO}'}{\varphi_{5CB}} \quad (2.2)$$

$$\epsilon_{5CB}'' = \frac{\epsilon_{total}''}{\varphi_{5CB}} \quad (2.3)$$

Malzemenin dielektrik sabitine iki mekanizma katkı yapmaktadır. Birincisi, kalıcı dipollerin yönelimsel polarizasyonu, diğeri ise iletkenlik katkısıdır.

$$\varepsilon^*(\omega, T, P) = \varepsilon_{dip}^*(\omega, T, P) - i\sigma(T, P)/(\varepsilon_f \omega) \quad (2.4)$$

σ : DC iletkenlik

ε_f : Boş uzayın elektriksel geçirgenliği

Yönelimsel polarizasyon katkısı, Havriliak-Negami denklemi ile fit edilir.

$$\varepsilon_{dip}^*(\omega, T, P) = \varepsilon_{\infty}(T, P) + \sum_{k=1}^2 \frac{\Delta\varepsilon_k(T, P)}{[1 + (i\omega\tau_{HN}(T, P))^{m_k}]^{n_k}} \quad (2.5)$$

$\varepsilon_{dip}^*(\omega, T, P)$: Yönelimsel polarizasyonun dielektrik sabitine katkısı

$\varepsilon_{\infty}(T, P)$: Yüksek frekans limitindeki dielektrik geçirgenliği

$\Delta\varepsilon_k(T, P)$: Relaksasyon şiddeti

τ_{HN} : Relaksasyon süresi

ω : Açısal frekans

m, n : ($0 < m ; mn \leq 1$), relaksasyon süre dağılımlarının simetrik ve asimetric genişliğini tanımlayan şekil parametreleri

Maksimum dielektrik kayıptaki relaksasyon zamanı (τ_{max}) ise, denklem 2.6 ile bulunur.

$$\left[\sin\left(\frac{\pi m}{2+2n}\right)\right]^{\frac{1}{m}} \tau_{max} = \tau_{HN} \left[\sin\left(\frac{\pi mn}{2+2n}\right)\right]^{\frac{1}{m}} \quad (2.6)$$

2.4.4 X ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS)

XPS ölçümleri porların yüzeylerinin ODPA molekülüyle başarılı bir şekilde kaplanıp kaplanmadığını tespit etmek için kullanılmıştır. Analiz için Thermo Scientific K-Alpha cihazı ve 300 W Mg K α (1253.6 Ev) X ışını kaynağı kullanılmıştır. Spektrum yüzeye 60°'lik açıda alınmıştır.

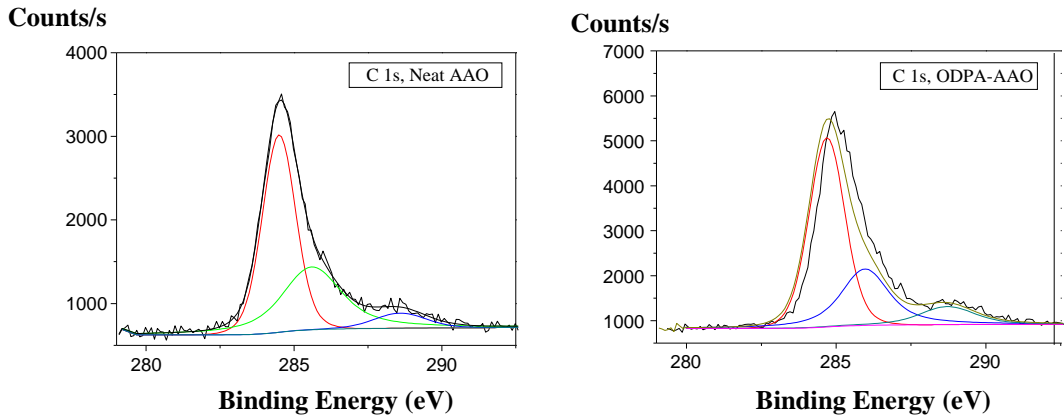
3. BULGULAR

3.1 AAO Por Gözeneklerinin ODPa İle Kaplanması

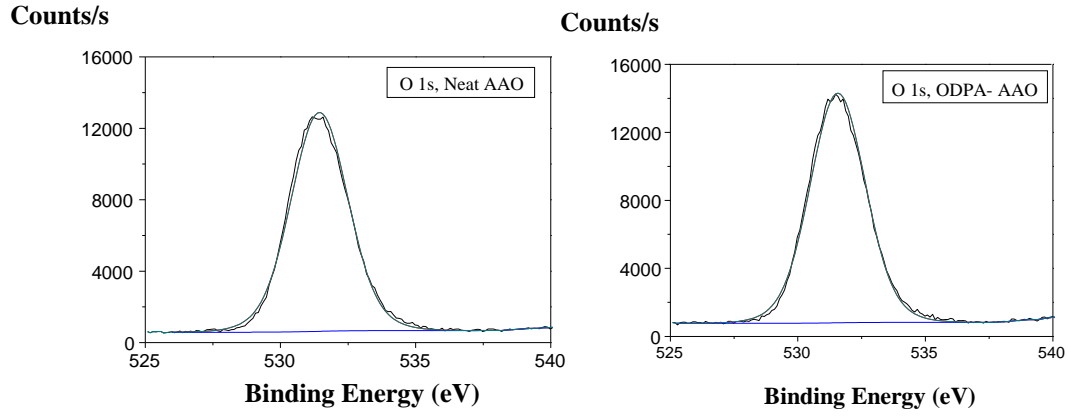
ODPA ile modifiye edilmiş 25 nm çapındaki porlara sahip alümina membranların karbon (Şekil 3.1), oksijen (Şekil 3.2) ve fosfor (Şekil 3.3) durumlarına göre XPS analizi sonuçları verilmiştir. Hesaplanan atomik yüzdelere ise Çizelge 3.1’ de verilmiştir. Atomik yüzdelere bakıldığında içi boş olan 25 nm çapındaki porlara sahip olan membranda 53% oksijen, 36% alüminyum ve karbon içerikli bileşenlerden kaynaklanan 11% karbon bulunmaktadır. ODPa modifiye edildikten sonra ise ortamdaki karbon ve fosfor miktarının arttığı görülmüştür.

Çizelge 3.1 : 25 nm çapındaki porlara sahip alümina membranların yüzeyindeki atom yüzdeleri.

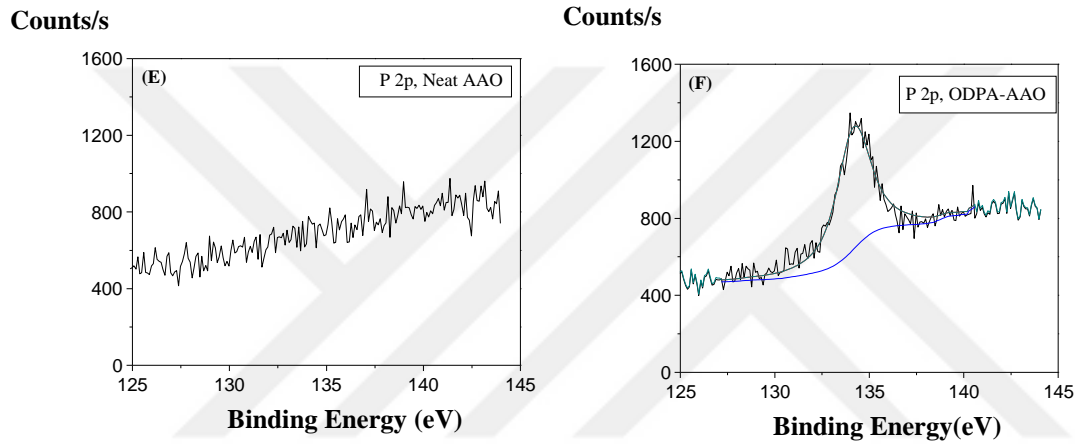
	C 1s	O 1s	Al 2p	P 2p
Saf AAO (25 nm)	10.94	53.09	35.96	0
ODPA-AAO	37.99	36.3	22.04	3.67



Şekil 3.1 : ODPa ile modifiye edilmiş ve edilmemiş 25 nm çaptaki porlara sahip alümina membranların karbon durumuna göre XPS sonuçları.



Şekil 3.2 : ODPA ile modifiye edilmiş ve edilmemiş 25 nm çaptaki porlara sahip alümina membranların oksijen durumuna göre XPS sonuçları.

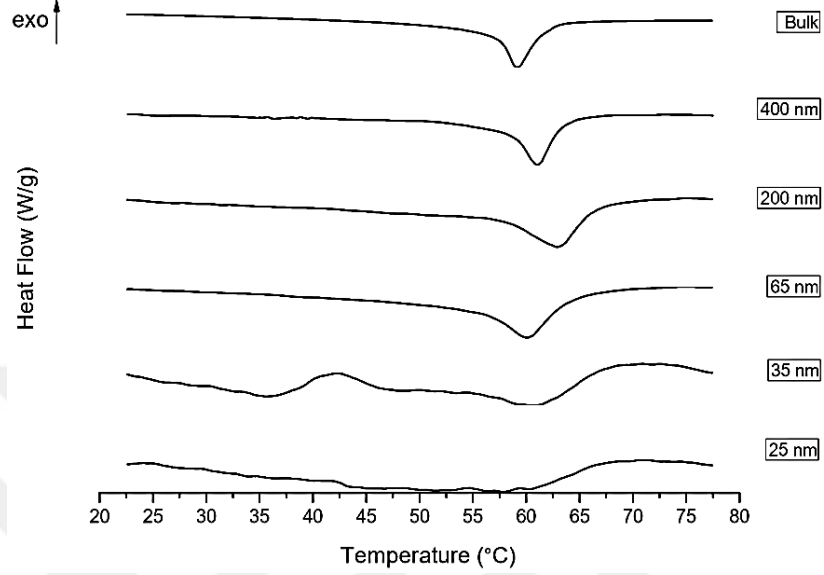


Şekil 3.3 : ODPA ile modifiye edilmiş ve edilmemiş 25 nm çaptaki porlara sahip alümina membranların fosfor durumuna göre XPS sonuçları.

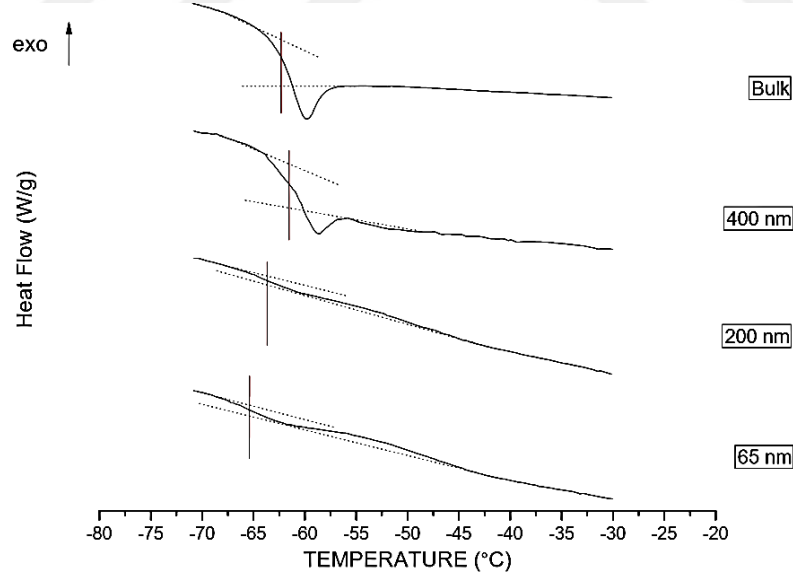
3.2 Diferansiyel Taramalı Kalorimetri Ölçümleri

Diferansiyel taramalı kalorimetri yöntemiyle yığın ve por çaplarına göre nematik-izotropik faz geçiş sıcaklıkları (Şekil 3.4) ve camısı geçiş sıcaklıkları (Şekil 3.5) ölçülmüştür. Ölçümlere göre yığın haldeki E7 ötektik sıvı kristal karışımının nematik fazdan izotropik faza geçiş sıcaklığı 59.2°C ' dir. Sıvı kristal karışımını 400 nm, 200 nm, 65 nm, 35 nm ve 25 nm çapındaki porlara sahip alümina membranlar içerisine doldurduğumuzda ise faz geçiş sıcaklığı, 200 nm'ye kadar 62.9°C ' ye yükselmektedir. 65 nm'lik porlara sahip örneklerin geçiş sıcaklığına bakıldığında ise nematik faz geçiş sıcaklığı yaklaşık 60°C ' ye düşmektedir. Daha düşük por çaplarında ise dikkate değer bir değişiklik görülmemektedir. Bu durumlara ek olarak 35 nm ve 25 nm çaplara sahip porlardaki örneklerde yaklaşık 45°C ' de farklı bir faz geçişine ait olabilecek bir geçiş daha görülmektedir. Yığın haldeki E7 ötektik sıvı kristal karışımının camısı geçiş sıcaklığı -62.2°C olarak belirlenmiştir. Sıvı kristalin nano boyutta sıkıştırılması sonucunda ise camısı geçiş sıcaklığının por çapının

azalmasıyla giderek azaldığı görülmüştür. 400 nm çapındaki porlar içerisinde E7' nin camsı geçiş sıcaklığı -61.5°C iken 200 nm içerisinde -63.6°C ve 65 nm için -65.4°C olarak belirlenmiştir. Bu boyuttan daha küçük porlar için yeterli T_g sinyali elde edilememiştir.



Şekil 3.4 : Yığın ve farklı çaplara sahip alümina membranlar içerisindeki E7 ötektik sıvı kristal karışımının nematik-izotropik faz geçiş sıcaklıklarını gösteren DSC ölçümleri.



Şekil 3.5 : Yığın ve farklı çaplara sahip alümina membranlar içerisindeki E7 ötektik sıvı kristal karışımının camsı geçiş sıcaklıklarını gösteren DSC ölçümleri.

3.3 X Işını Kırınımı Ölçümleri

E7 ötektik sıvı kristal karışımlarının yığın ve nano boyutta sıkıştırılmış durumlarındaki XRD kırınım desenlerine bakıldığında üç tip pik gözlenmiştir (Şekil 3.6). Tüm durumlarda ortak olarak yaklaşık 6° de dar bir aralıkta bulunan a piki ve

yaklaşık 20°’ de bulunan geniş c piki görülmüştür. 25 nm ve 35 nm por çapları için ise diğerlerinden farklı olarak 10°’ de b piki görülmüştür. Por çapına bağlı olarak piklerin dağılımı Çizelge 3.2’ de verilmiştir. Ayrıca Bragg eşitliği ile molekül uzunluğu veya düzlem kalınlıkları ve moleküller veya düzlemler arasındaki mesafeler hesaplanmış Çizelge 3.3’ te verilmiştir.

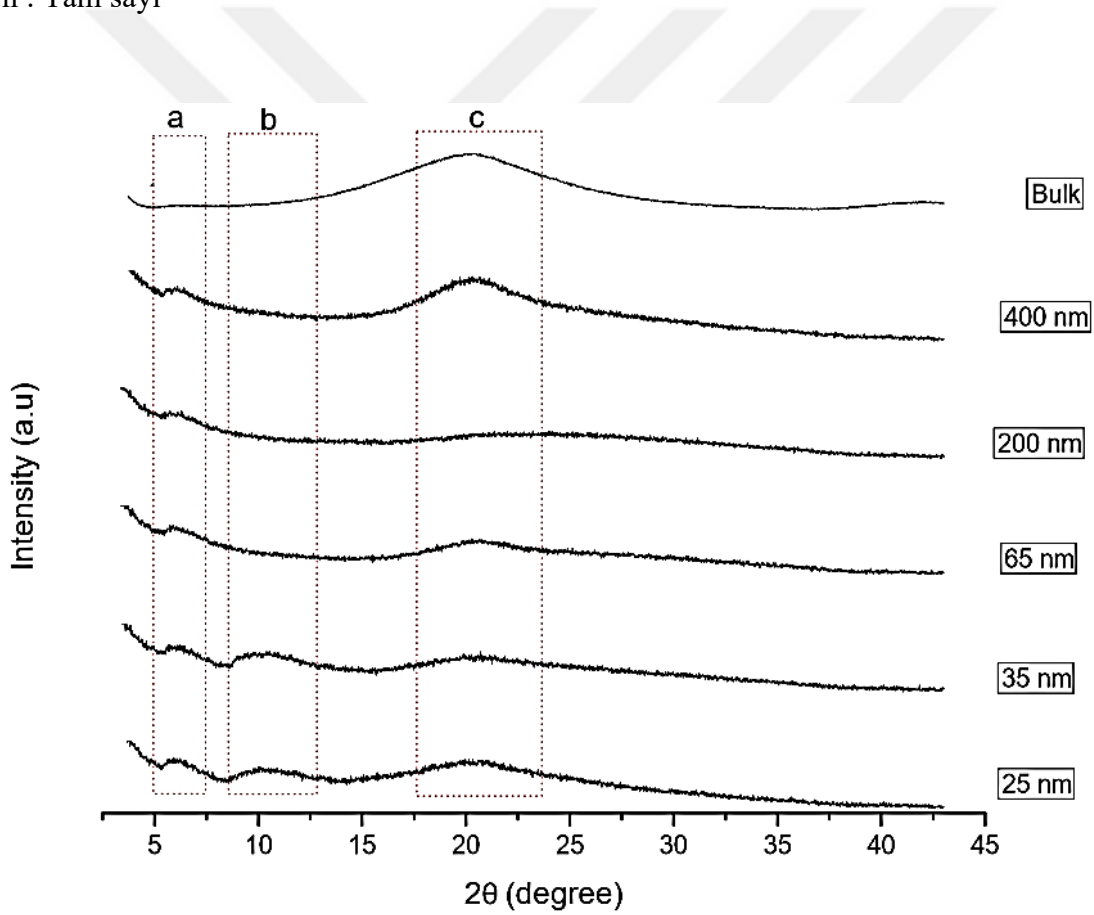
$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (3.1)$$

d : Molekül uzunluğu ve moleküller arası mesafe

θ : X ışınının düzlem ile yaptığı açı

λ : X ışını dalga boyu

n : Tam sayı



Şekil 3.6 : Yığın ve farklı çaplara sahip alümina membranlar içerisindeki E7 ötektik sıvı kristal karışımının XRD kırınım desenleri.

Çizelge 3.2 : Yığın ve farklı çaplara sahip alümina membranlar içerisindeki E7 ötektik sıvı kristal karışımının XRD kırınım desenlerindeki pik açıları.

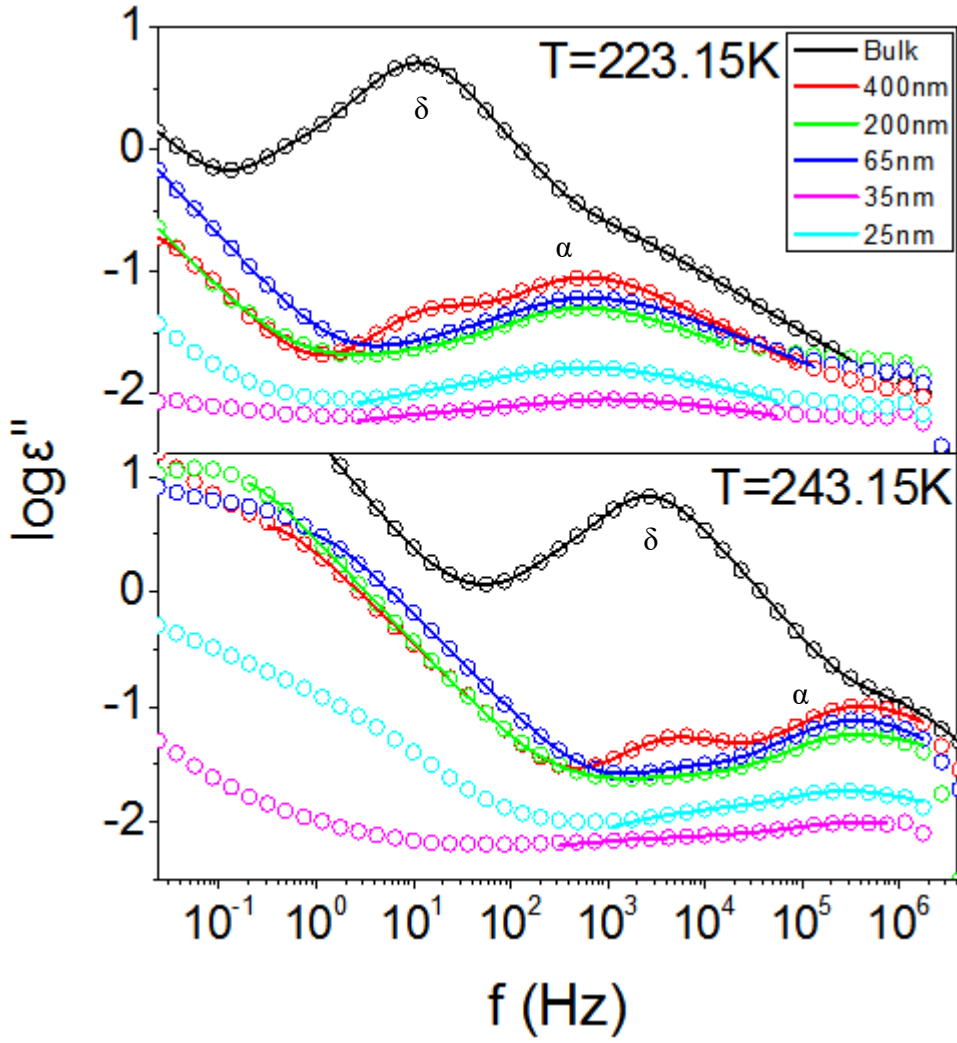
Por Çapı	Pik a (2 θ) (derece)	Pik b (2 θ) (derece)	Pik c (2 θ) (derece)
Yığın	-	-	20.01
400 nm	6.01	-	20.45
200 nm	5.87	-	23.66
65 nm	5.97	-	20.69
35 nm	6.03	10.29	20.85
25 nm	5.99	10.57	20.23

Çizelge 3.3 : XRD kırınım deseninden elde edilen molekül veya düzlem kalınlıkları ve moleküller veya düzlemler arası mesafeler

Por Çapı	d_a (Å)	d_b (Å)	d_c (Å)
Yığın	-	-	4.43
400 nm	14.7	-	4.33
200 nm	15.0	-	3.76
65 nm	14.8	-	4.29
35 nm	14.6	8.58	4.25
25 nm	14.7	8.36	4.38

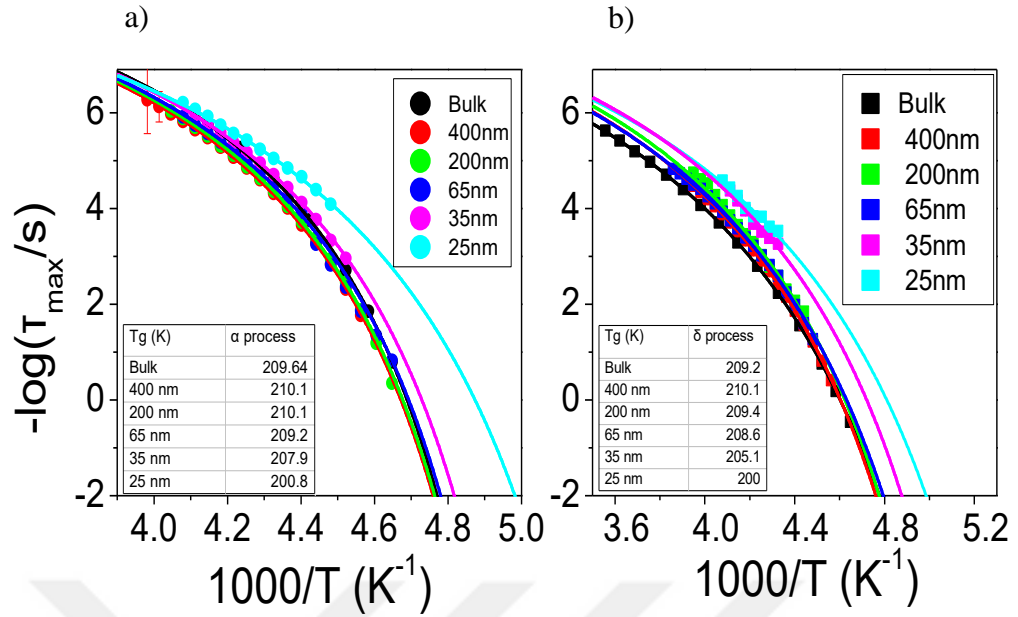
3.4 Dielektrik Spektroskopisi Ölçümleri

E7 ötektik sıvı kristal karışımının yığın ve porlar içerisindeki molekül dinamiğini incelemek için dielektrik spektroskopisi kullanılmıştır. Şekil 3.7' deki 223.15 K ve 243.15 K sıcaklığında alınan spektrumlara bakıldığında yığın durumundaki moleküllerde δ relaksasyon süreci olduğu açıkça görülmektedir. Moleküller, porlar içerisine sıkıştırıldığında ise 400 nm için δ sürecinin bastırıldığını ve α sürecinin baskın hale geldiği görülmektedir. Daha düşük çaplar için ise α sürecinin baskın olduğu görülmektedir.



Şekil 3.7 : E7 sıvı kristal karışımının 223.15 K (üst) ve 243.15 K (alt) sıcaklıklarındaki dielektrik spektrumları.

Havriliak-Negami denkleminde (2.5) göre her sıcaklık için bulunan relaksasyon zamanları camsı geçiş sıcaklığına yakın sıcaklıklarda Vogel-Fulcher-Tammann denkleminde fit edilmiştir. Camsı geçiş sıcaklığı için alınan relaksasyon zamanı ise 100 s olarak belirlenmiştir. Şekil 3.8' de hem α hem δ süreçleri için bulunan camsı geçiş sıcaklıkları birbirleri ile yaklaşık olarak benzer çıkmış ve por çapı düştükçe camsı geçiş sıcaklığının azaldığı görülmüştür. Camsı geçiş sıcaklıkları, relaksasyon zamanlarının 100 s' ye fit edilmesi ile hesaplanmıştır (Çizelge 3.4). Yığın haldeki E7 sıvı kristalinin camsı geçiş sıcaklığı, 25 nm çaptaki porlara sıkıştırıldığında yaklaşık 9 °C azaldığı görülmüştür.

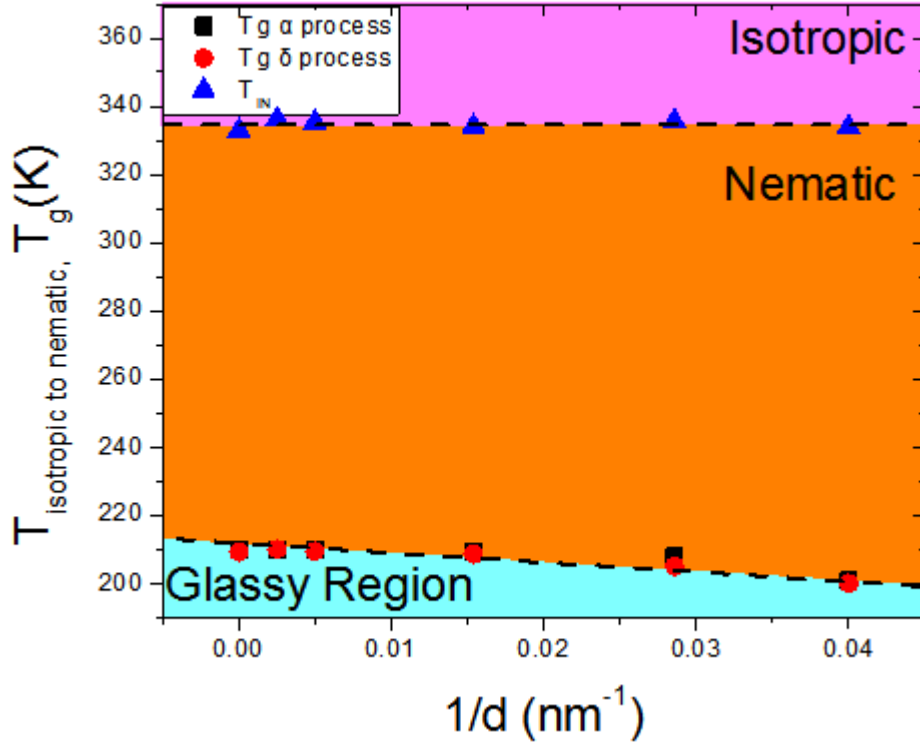


Şekil 3.8 : E7 sıvı kristal karışımının Vogel-Fulcher-Tammann denkleminde fit edilmiş relaksasyon zamanlarına göre α relaksasyon süreci için (a) ve δ relaksasyon süreci için (b) elde edilen camsı geçiş sıcaklıkları.

Çizelge 3.4 : Yığın ve farklı çaplara sahip alümina membranlar içerisindeki E7 ötektik sıvı kristalinin α ve δ süreçlerine göre elde edilen camsı geçiş sıcaklıkları.

Por Çapı	T_g (α) ($^{\circ}C$)	T_g (δ) ($^{\circ}C$)
Yığın	209.6	209.2
400 nm	210.1	210.1
200 nm	210.1	209.4
65 nm	209.2	208.6
35 nm	207.9	205.1
25 nm	200.8	200.0

Farklı por çapındaki E7 sıvı kristal karışımının faz diyagramı (Şekil 3.9) hem DSC hem de dielektrik spektroskopisi analiz sonuçlarından faydalanılarak hazırlanmıştır. Faz diyagramına bakıldığında ise camsı geçiş sıcaklığının por çapı azaldıkça azaldığı, nematik-izotropik faz geçiş sıcaklığının ise por çapından bağımsız olduğu görülmektedir.



Şekil 3.9 : E7 sıvı kristal karışımı için elde edilen camsı geçiş sıcaklıkları ve faz geçiş sıcaklıklarına göre hazırlanan faz diyagramı.

4. SONUÇLAR

E7 sıvı kristal karışımının porlu alümina membranlar içerisine infiltrasyonundan önce membranların anodizasyon ile üretilmesinden kaynaklanan por yüzeyindeki anyon etkisini yok etmek için oktadesil fosfonik asit (ODPA) modifiyesi yapılmıştır. ODPA'nın por yüzeyine tutunduğunu görmek için yapılan XPS analizi sonuçları ve elde edilen atomik yüzdeler (Çizelge 3.1) incelendiğinde modifiye edildikten sonra ortamda fosfor ve karbon oranının arttığı görülmüştür. Bu durum ODPA'nın por yüzeyine bağlandığını göstermiştir.

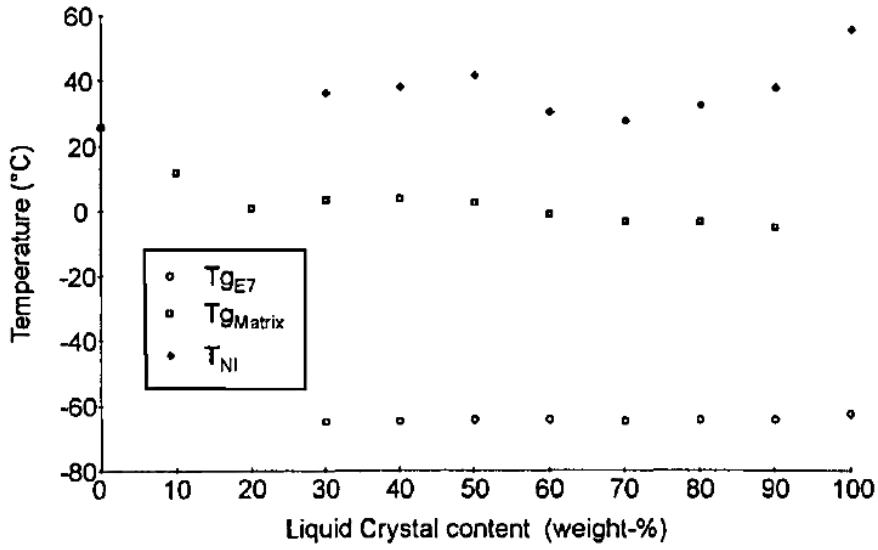
Yığın haldeki E7 ötektik sıvı kristal karışımının DSC (Şekil 3.4) sonuçlarına bakıldığında nematik-izotropik faz geçiş sıcaklığı, literatür ile yaklaşık olarak uyumlu olduğu görülmüştür [5]. Sıvı kristaller alümina membran porları içerisinde sıkıştırıldığında moleküllere etki eden iki kuvvet bulunmaktadır. Bu kuvvetler, por yüzeyi ile moleküller arasındaki bağlanma dayanımı ve moleküllerin düzensizliğine neden olan elastik kuvvetlerden kaynaklanır. Literatüre göre yüzey etkisinden kaynaklı olarak por yüzeyinde artan molekül düzeni sıvı kristal karışımının nematik-izotropik faz geçiş sıcaklığını arttırabilmektedir [36]. Düzensizliğe neden olan elastik kuvvetler ise bu faz geçiş sıcaklığını azaltmaktadır. Yine aynı literatüre bakıldığında por çapı ile doğru orantılı bir şekilde bu faz geçiş sıcaklığının giderek azaldığı görülmüştür. Yani por çapı küçüldükçe elastik kuvvetlerin etkisinin arttığı anlaşılmaktadır. Bu iki etkende por yüzeyinde molekül yoğunluğunda değişikliklere neden olmaktadır. Alümina membran içerisinde sıkıştırılmış olan E7 ötektik sıvı kristal karışımının DSC sonuçlarına bakıldığında 400 nm çaplı porlardaki örnek için faz geçiş sıcaklığı yığın durumuna göre hafif artış göstermektedir. Buradan moleküller üzerinde yüzey etkisinin elastik kuvvetlerden daha etkili olduğu düşünülebilir. Literatüre bakıldığında por çapı azaldıkça nematik-izotropik faz geçiş sıcaklığının azalması beklenmektedir [36]. Fakat sonuçlara bakıldığında 200 nm'lik porlardaki örnekler için tersi bir durum gözlenmiştir. Bu durumun, membranların infiltrasyonundan sonra zımparalama işlemi yapılırken membran üzerinde hala bir miktar sıvı kristal kalmasından kaynaklı olabileceği düşünülmüştür. Daha küçük

porlardaki örneklerin DSC sonuçları incelendiğinde ise faz geçiş sıcaklıklarında düşüş gözlenmiştir ve sonrasında faz geçiş sıcaklığı neredeyse sabitlenmiştir. Bu durumun ise yüzey etkisi ile elastik kuvvetlerin dengede olması ile açıklanabileceği düşünülmüştür. Ayrıca 25 nm ve 35 nm çapındaki porlar için yaklaşık 45 °C' de yeni bir faz geçişi gözlenmiştir. Bu yeni faz geçişi moleküllerin yeniden düzenlenmesiyle ilişkilendirilmiştir ve bu geçişin boyut etkisinden dolayı por yüzeyi ile moleküller arasındaki etkileşim sonucu ortaya çıkabilen farklı bir molekül düzeni ile ilişkili olabileceği düşünülmüştür. 5CB sıvı kristali ile karşılaştırıldığında ise bu durum 5CB için ölçülen DSC sonuçlarında görülmemiştir. Bunun sebebi olarak E7 sıvı kristal karışımının içerisinde nCB sıvı kristal moleküllerinden farklı bileşenlere sahip 8OCB ve 5CT sıvı kristal bileşenlerini de içermesinden dolayı olabileceği düşünülmüştür.

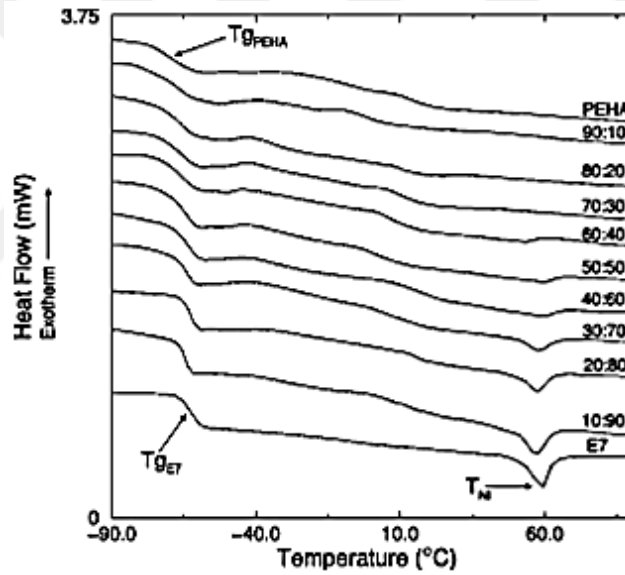
E7 ötektik sıvı kristal karışımının alümina membran içerisindeki DSC sonuçlarında camsı geçiş sıcaklıkları (Şekil 3.5) incelendiğinde bu sıcaklığın por çapı ile giderek azaldığı gözlenmiştir. 25 nm ve 35 nm örnekler için ise por çaplarının küçülmesi ve ODP A'nın por açıklıklarını doldurması ile birlikte sıvı kristal moleküllerinin porlara girmesi zorlaştığından dolayı az miktarda sıvı kristal molekülünün porlara girmesi sonucunda camsı geçiş sıcaklıkları gözlenememiştir. Fakat 400 nm, 200 nm ve 65 nm örnekleri için elde edilmiş sonuçların literatür ile uyduğu görülmüştür [36].

Maschke ve arkadaşları E7 sıvı kristal karışımı ile polyster akrilat karışımını polimerizasyon işlemi gerçekleştikten sonra konsantrasyona bağlı olarak termodinamik özelliklerini inceledikleri çalışmaya bakıldığında karışımın belirli bir konsantrasyonundan sonra sıvı kristal moleküllerinin damlacıklar halinde sıkıştırıldığı anlaşılmaktadır [32]. Karışımın DSC verilerine bakıldığında ise karışımın camsı geçiş sıcaklığının kütlece 20% konsantrasyona, yani polimer içerisindeki sıvı kristalin çözünürlük limitine ulaşmaya kadar azaldığı görülmüştür (Şekil 4.1). Daha yüksek konsantrasyonlarda ise sabitlenmiştir. 30% konsantrasyonda faz ayrımı meydana gelmiş ve sıvı kristalin camsı geçiş sıcaklığı ve polimerin nematik-izotropik faz geçiş sıcaklığı belirginleşmiştir. Polimerler içerisinde sıvı kristallerin sıkıştırma çalışmalarına bakıldığında karışımın sıvı kristal konsantrasyonu artarken sıkıştırma boyutunun da arttığı görülmüştür [35]. O yüzden Maschke'nin yaptığı çalışma için de aynısını söylemek mümkündür. DSC sonuçlarından nematik-izotropik faz geçiş sıcaklığı incelendiğinde en yüksek değerin 50% konsantrasyondaki örneğe ait olduğu görülmektedir. Konsantrasyon daha

yüksek değerlere çıktığında ise faz geçiş sıcaklığı düşmekte ve 70% konsantrasyonda tekrar yükselişe geçmektedir. Bunun sebebi ise örnek içerisinde artık gözle görülebilir şekilde faz ayrımı, yani saf sıvı kristallerin olduğu bölgelerin oluşmasıdır. Sonuç olarak faz geçiş sıcaklığı sıkıştırma boyutunun ötesinde karışımdaki faz ayrımı gerçekleştikten sonraki saf sıvı kristal konsantrasyonu ile ilişkilidir. Sıkıştırma boyutunun konsantrasyon ile arttığını düşündüğümüzde polimer-sıvı kristal karışımındaki sıvı kristal moleküllerinin sıkıştırılmış olduğu damlacıkların boyutu ile nematik-izotropik faz geçiş sıcaklığı arasında doğrudan bir ilişki bulunmadığı söylenebilir. Literatüre bakıldığında, sert por yüzeylerine sahip alümina membran ile yapılan çalışmada sıkıştırma boyutu azaldıkça faz geçiş sıcaklığının da azaldığı görülmektedir [36]. Yani sıkıştırma boyutu ile faz geçiş sıcaklığının arasında belirli bir ilişki vardır. Bu tez çalışmasında yapılan deneyde ise sıvı kristallerin bazı porlara kısmen dolması, yüzeyde sıvı kristal yığınlarının kalması bu durumun gözlenememesinde etkili olmuştur. Ayrıca Maschke'nin yapmış olduğu çalışmada karışımın camsı geçiş sıcaklığının belirli bir konsantrasyona kadar azaldığı ve faz ayrımından sonra sabit kaldığı görülmektedir. Faz ayrımı oluşmaya başladıktan sonra ise damlacıklar içerisinde sıkışmış olan sıvı kristal moleküllerinin camsı geçiş sıcaklığında ne konsantrasyona ne de boyuta bağımlılık görülmemektedir. E7 sıvı kristaller için ise camsı geçiş sıcaklığının boyut azaldıkça camsı geçiş sıcaklığının giderek azaldığı, böylece camsı geçiş sıcaklığının alümina porlar içerisinde yapılan sıkıştırma işleminde boyuta bağlı olduğu anlaşılmaktadır. Roussel ve çalışma arkadaşlarının polimer-sıvı kristal karışımlarının termodinamik özelliklerini görmek için optik mikroskop ve DSC cihazlarını kullanarak polimerize olmuş 2-etilheksilakrilat (PEHA) ile E7 ötektik sıvı kristal karışımını farklı konsantrasyonlarda inceledikleri çalışmada polimer ve sıvı kristalin camsı geçiş sıcaklıkları (-60°C), yaklaşık olarak aynı olduğu için karışımın farklı oranları arasında gözle görülür bir değişim olmazken, faz geçiş sıcaklıklarının yine boyuttan çok faz ayrımı sonucunda oluşan saf sıvı kristallerin bulunduğu bölgelerin konsantrasyonundaki artışa bağlı olduğu görülmektedir (Şekil 4.2) [24].



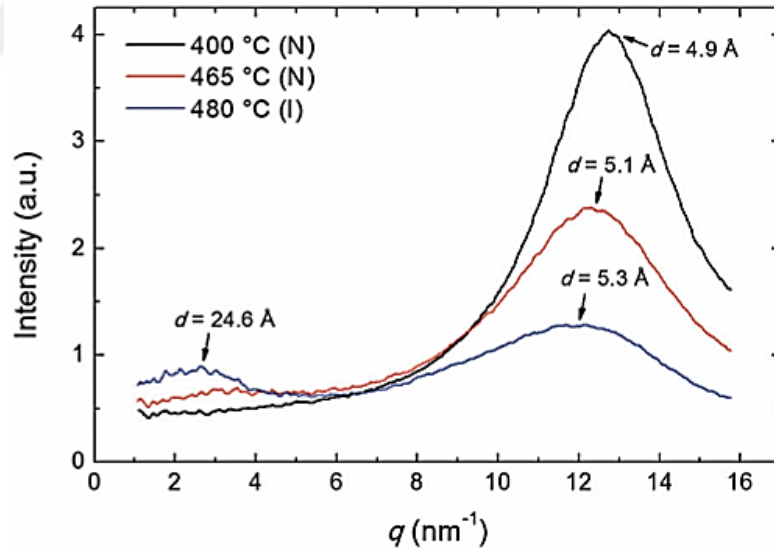
Şekil 4.1 : Konsantrasyona bağlı olarak karışımın camsı geçiş ve nematik-izotropik faz geçiş sıcaklıklarının değişimi [32].



Şekil 4.2 : PEHA/E7 karışımının farklı konsantrasyonlardaki DSC sonuçları [24].

Nematik fazda bulunan termotropik sıvı kristallerin XRD kırınım desenlerinde ortak olarak yüksek derecelerde, moleküller arası mesafe ile ilişkili olan geniş bir pik bulunurken, küçük değerlerdeki manyetik alan etkisi altındayken (0.1 T), nadir olarak görülen ve küçük açılarda bulunan bir pik bulunur [13]. Bu pik ise moleküllerin boyutu ile ilişkilidir. E7 ötektik sıvı kristal karışımlarının XRD kırınım desenleri (Şekil 3.6) incelendiğinde sıvı kristallerin nematik faz sıcaklık aralığında bulunduğu a ve c piklerinden anlaşılmaktadır. Fakat 25 nm ve 35 nm'lik porlardaki sıvı kristal moleküllerinin XRD kırınım desenlerinde yaklaşık 10° de, yığın ve diğer por çaplarına sahip membranlardaki moleküllerden farklı olarak b piki gözlenmiştir.

Buna benzer bir durum Vita ve arkadaşlarının yapmış olduğu bir çalışmada gözlenmiştir [45]. Vita ve arkadaşları aromatik halkalara sahip 2,6-bifenil-napithalen (PPNPP) sıvı kristalinin farklı sıcaklıklarda XRD kırınım desenlerini incelemişlerdir. XRD kırınım desenlerine göre sıvı kristal nematik fazda iken beklenen bir XRD kırınım deseni gözlenirken, sıcaklık artırılarak faz değişimi gerçekleştikten sonra bir pikin daha ortaya çıktığı gözlenmiş (Şekil 4.3) ve bu durum izotropik fazda olan moleküllerin arasında hala artık bir uzunsal etkileşimin devam etmesi ile ilişkilendirilmiştir. Bu sonuç ile E7 sıvı kristallerinin 25nm ve 35 nm'lik porlar içerisindeki sıvı kristallerin XRD kırınım desenleri karşılaştırıldığında, porlar içerisindeki örneklerde izotropik faz ile nematik faz arasında gerçekleşebilecek moleküller arası etkileşimlerin olduğu, yani ara bir fazın olduğu düşünülebilir. Literatürde bu durum prenematik faz olarak isimlendirilmiştir [38,42]. Ayrıca yüzey ve boyut etkisi sonucunda ufak boyutlu porlar içerisinde de gerçekleşebilmektedir. Bu durum DSC sonuçlarında 25 nm ve 35 nm' de gözlenen yeni faz geçişini doğrular niteliktedir.



Şekil 4.3 : PPNPP sıvı kristaline ait farklı sıcaklıklardaki XRD kırınım deseni [45].

Dielektrik spektroskopisi sonuçlarına bakıldığında ise yığın ve porlar içerisine sıkıştırılmış E7 sıvı kristal moleküllerinin farklı relaksasyon süreçleri içerisinde bulunduğu görülmektedir. Şekil 3.7' de yığın halde bulunan moleküller için düşük frekanslarda, yani uzun sürede gerçekleşen delta relaksasyonu baskın durumdayken, porlar içerisinde sıkıştırılmış moleküllerin relaksasyon süreçleri daha hızlı gerçekleşerek alfa relaksasyon süreci baskın hale gelmiştir. Yığın haldeki E7 sıvı

kristali nematik sıcaklık aralığında, nematik fazın özelliklerinden olan uzun mesafeli düzen sergilemesi beklenmektedir ve dielektrik spektroskopisi sonuçlarına bakıldığında delta relaksasyon süreci baskındır. Yani moleküller birbirine paralel durumda ve uzun mesafeli bir düzen bulunmaktadır. Fakat moleküllerin porlar içerisinde sıkıştırılması moleküllerin düzeninde değişikliğe neden olmaktadır. 400 nm çapındaki porlar için moleküllerin hala bir kısmı birbirlerine ve por yüzeyine paralel iken, por yüzeyine dik konumundaki moleküller baskın haldedir, yani radyal düzene doğru bir geçiş olmaktadır. Daha düşük por çapları için ise radyal düzen tamamen görülmektedir.

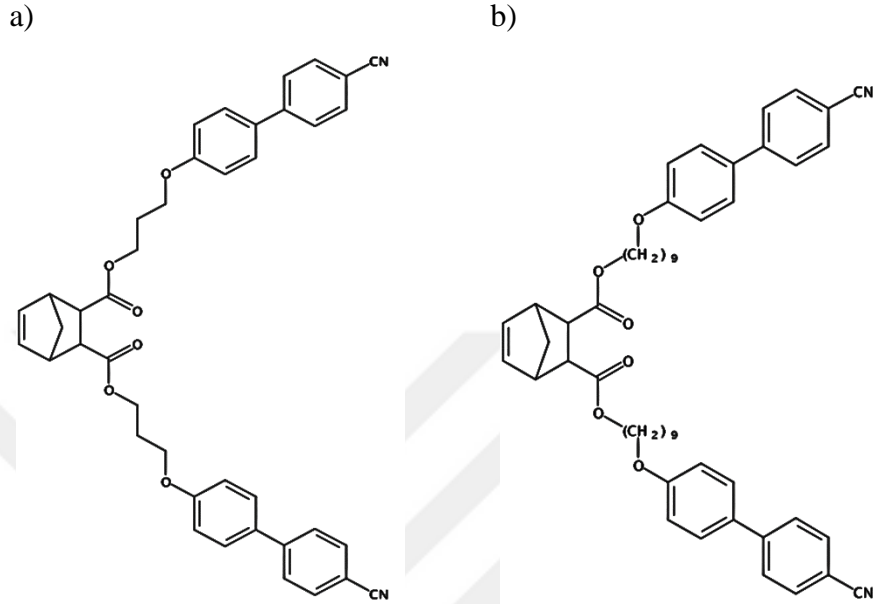
5CB sıvı kristal molekülleri ile E7 ötektik sıvı kristal karışımlarının ODPa ile modifiye edilmiş porlar içerisinde sıkıştırılmış durumdaki moleküller dinamik özellikleri karşılaştırıldığında, benzer relaksasyon süreçleri gerçekleşmiştir. İki sıvı kristal molekülleri içinde yığın halde baskın olan delta süreci sıkıştırıldıkları por çapı küçüldükçe etkisiz hale gelmiş ve moleküller radyal düzene doğru geçiş yapmıştır. 5CB için 380 nm çapındaki porlarda ve E7 için 400 nm çapındaki porlarda moleküller hala yığın etkisi devam etmekte olup delta süreçleri baskın haldedir. Boyut etkisi ile por çapları azaldıkça molekül dinamiği hızlanmış ve iki sıvı kristal çeşidi içinde alfa süreci baskın hale gelmiştir.

E7 sıvı kristal molekülleri için dielektrik spektroskopisi ile elde edilen camsı geçiş sıcaklıklarına bakıldığında por çapı azaldıkça camsı geçiş sıcaklığının azaldığı görülmektedir (Çizelge 3.4). Bu durum rotasyonel difüzyon modeli ile açıklanmaktadır [36]. Modele göre kavisli bir ortamda sıkıştırılmış olan silindirik simetriye sahip dipol momentli olan moleküller, daha hızlı bir şekilde dönme hareketi yaparlar, yani dinamikleri artar ve relaksasyon süreleri 5CB moleküllerinde olduğu gibi azalır. Relaksasyon sürelerinin kısılmasının sonucunda ise camsı geçiş sıcaklıkları azalmaktadır.

DSC ve DS analizlerinden elde edilen camsı geçiş sıcaklıkları karşılaştırıldığında DSC analizinden 25 nm ve 35 nm çaptaki porlar için camsı geçiş sıcaklığı sinyali bulunamadığından dolayı DS analizinin daha hassas olduğu gözlenmiştir. Fakat buna rağmen iki analiz sonucunda bulunan camsı geçiş sıcaklıklarının por çapı azaldıkça azaldığı görülmüştür.

Şu ana kadar grup olarak 5CB ve E7 sıvı kristalleri ile çalışıldı. Yani önce basit bir madde ile daha sonra bünyesinde bu basit madde barındıran kompleks ötektik bir sıvı kristal (E7) çalışıldı. Bundan sonraki aşama pratik uygulamalar açısından asıl ticari

öneme sahip ve bünyesinde 5CB ve E7 bileşenlerinden en az birini bulandıran bir yan zincirli polimerik sıvı kristali (molekül 1 veya molekül 2) (Şekil 4.4) düzenli AAO porlar içerisine yerleştirilerek sıkıştırma etkisinin bu moleküllerin termal ve dinamik davranışlarına etkisinin incelenmesidir.



Şekil 4.4 : $C_{41}H_{36}N_2O_6$ ve $(C_{53}H_{60}N_2O_6)_x$ yan zincir sıvı kristalleri

Polimerik sıvı kristaller hem sıvı kristallerin hem de polimerlerin özelliklerini taşıyan malzemelerdir. Ana zincirli ve yan zincirli olarak ikiye ayrılan bu sıvı kristaller tıpkı E7 sıvı kristal karışımı gibi kristal ve izotropik fazlar arasında sıvı kristal fazları sergilemektedirler. Fakat sıvı kristallere ait bu faz aralığı yan zincirli polimerik sıvı kristallerde ana zincirli sıvı kristallere göre daha geniş bir aralıktadır. Ayrıca yan zincirli polimerik sıvı kristaller, elastik özellikleri bakımından deformasyona dayanıklı malzemelerdir. Sıvı kristal faz aralıklarının geniş olması ve mekanik özellikleri bakımından sıkıştırma ortamlarının sıkça kullanıldığı pratik uygulamalar (bilgi depolama sistemleri, ekran teknolojisi) için oldukça faydalıdır. Bu sebeple yan zincirli polimerik sıvı kristallerin sıkıştırma ortamlarındaki fiziksel özelliklerinin anlaşılması büyük önem taşımaktadır.



KAYNAKLAR

- [1] **Reinitzer, F.**, (1888). Beitrage zur Kenntniss des Cholesterins, Monatshefte für Chemie, 9, 421-441.
- [2] **Lehmann, O.**, (1889). Über fließende Kristalle., Zs. Phys. Chem., 4, 510-514.
- [3] **Lehmann, O.**, Die Flüssige Kristalle, Wilhelm Engelmann, 1904.
- [4] **Friedel, G.**, (1922). The Mesomorphic States of Matter, Ann. Phys., 18, 273-474.
- [5] **Khoo I.**, Liquid Crystals, Wiley, 2007, 1-21.
- [6] **Pershan, P. S.**, (1982). Lyotropic Liquid Crystals, Physics Today, 35, 34-39.
- [7] **Guo, C. Y., Wang, J., Cao F., Lee, R. J., Zhai G.**, (2010). Lyotropic Liquid Crystal Systems in Drug Delivery, Drug Discovery Today, 15, 1032-1040.
- [8] **Ciferri, A., Krigbaum, W. R., Meyer, R. B.**, Polymer Liquid Crystals, Academic Press, 2012, 35-36.
- [9] **Chandrasekhar S., Sadashiva, B. K., Suresh, K. A.**, (1977). Liquid Crystals of Disc-Like Molecules, Pramana, 9, 471-480.
- [10] **Chandrasekhar S.; Ranganath, G. S.**, (1990). Discotic Liquid Crystals, Rep. Prog. Phys., 53, 57-84.
- [11] **Kremer, F.; Schönhals, A.**, Broadband Dielectric Spectroscopy, Springer, 2003, 386.
- [12] **De Jeu, W. H.**, Physical Properties of Liquid Crystalline Materials, Gordon Breach, 1980, 6-7.
- [13] **Khoo, I.; Simoni, F.**, Physics of Liquid Crystalline Materials, Gordon Breach, 1991, 12-18.
- [14] **Cristaldi, D. J. R.; Pennisi, S.; Pulvirenti, F.**, Liquid Crystal Display Drivers, Springer, 2011, 2-55.
- [15] **Lagerwall, J. P. F., Scalia G.**, (2012). A New Era for Liquid Crystal Research: Applications of Liquid Crystals in Soft Matter Nano-, Bio- and Microtechnology, Current Applied Physics, 12, 1387-1412.
- [16] **Zwetkoff, W.**, (1942). Über die Molekülanordnung in der Anisotropflüssigen Phase. Acta Physicochim. URSS, 16, 132.
- [17] **Blinov, L. M.**, Structure and Properties of Liquid Crystals, Springer, 2011, 1-3.

- [18] **Sluckin, T. J.**, (2000). The Liquid Crystal Phases: Physics and Technology, Contemporary Physics, 41, 37-56.
- [19] **Ermakov, S.; Beletskii, A.; Eismont, O.; Nikolaev, V.**, Liquid Crystals in Biotribology, Springer, 2016, 37-56.
- [20] **Khoo, I.; Wu S.**, Optics and Nonlinear Optics of Liquid Crystals, World Scientific, 1993, 4.
- [21] **Vries, H.**, (1951). Rotatory Power and Other Optical Properties of Certain Liquid Crystals, Acta Cryst., 4, 219-226.
- [22] **Jones, W. J.**, Thermometer, US 3440882 A, 1969.
- [23] **Bras., A. R., Dionisio, M., Huth, H., Schick, C., Schönhals, A.**, (2007). Origin of Glassy Dynamics in a Liquid Crystal Studied by Broadband Dielectric and Specific Heat Spectroscopy, Physical Review E, 75, 061708.
- [24] **Roussel, F.; Buisine, J.; Maschke, U.; Coqueret, X.**, (2000). Phase Diagrams and Morphology of Polymer Dispersed Liquid Crystals Based on Nematic Liquid Crystal-Monofunctional-Acrylate Mixtures, Physical Review E, 62, 2310-2316.
- [25] **Duran, H., Gazdecki, B., Yamashita A., Kyu, T.**, (2005). Effect of Carbon Nanotubes On Phase Transitions of Nematic Liquid Crystals, Liquid Crystals, 32, 815-821.
- [26] **Lynch, M. D., Patrick D. L.**, (2002). Organizing Carbon Nanotubes with Liquid Crystals, Nano Letters, 2, 1197-1201.
- [27] **Bras, A. R., Dinisio, M., Schönhals, A.**, (2008). Confinement and Surface Effects on the Molecular Dynamics of Nematic Mixture Investigated by Dielectric Relaxation Spectroscopy, J. Chem. Phys., 112, 8227-8235.
- [28] **Ahn, W., Kim C. Y., Kim, H.; Kim, S. C.**, (1992). Phase Behaviour of Polymer/LiquidCrystal Blends, Macromolecules, 25, 5002-5007.
- [29] **Yadav, N., Dabrowski, R., Dhar, R.**, (2014). Effect of Alumina Nanoparticles on Dielectric Permittivity, Electrical Conductivity, Director Relaxation Frequency, Threshold and Switching Voltages of a Nematic Liquid Crystalline Material, Liquid Crystals, 41, 1803-1810.
- [30] **Maschke, U.; Gloaguen, J.; Turgis, J.; Coqueret, X.**, (1996). Electro-optical and Morphological Characterization of Electron Beam Cured Liquid Crystal-Polymer Composite Materials, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 282, 407 - 417.
- [31] **Vaz., N. A., Smith, G. W., Montgomery Jr., G. P.**, (1991). Polymer-Dispersed Liquid Crystals Films Formed By Electron-Beam Cure, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 197, 83-101.

- [32] **Maschke, U., Roussel, F., Buisine, J., Coqueret, X.,** (1998). Liquid Crystal-Polymer Composite Materials A Thermophysical and Electro-optical Study, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 51, 737-746.
- [33] **Ryu, S. H., Yoon, D. K.,** (2016). Liquid Crystal Phases in Confined Geometries, *Liquid Crystals*, 43, 1951-1972.
- [34] **Miller, D. S., Wang, X., Abbott, N. L.,** (2014). Design of Functional Materials based On Liquid Crystalline Droplets, *Chem. Mater.*, 26, 496-506.
- [35] **Roussel, F.; Canlet, C.; Fung, B. M.,** (2002). Morphology and Orientational Order of Nematic Liquid Crystal Droplets Confined in a Polymer Matrix, *Physical Review E*, 65, 021701.
- [36] **Grigoriadis, C., Duran, H., Steinhart, M., Kappl, M., Butt, H.J., Floudas, G.,** (2011). Suppression of Phase Transitions in a Confined Rodlike Liquid Crystal, *Acs Nano*, 5, 9208-9215.
- [37] **Dadmun, M. D.; Muthukumar, M.,** (1993). The Nematic to Isotropic Transition of Liquid Crystal in Porous Media, *J. Chem. Phys.*, 98, 4850-4852.
- [38] **Calus, S.; Rau, D., Huber, P., Kityk, A. V.,** (2012). Influence of Nanoconfinement on the Nematic Behavior of Liquid Crystals, *Physical Review E*, 86, 021701.
- [39] **Crawford, G.P., Crawford R. J. O., Doane, J. W.,** (1996). Systematic Study of Orientational Wetting and Anchoring at a Liquid Crystal –Surfactant Interface , *Physical Review E*, 53, 3647-3661.
- [40] **Erdmann, J. H., Zumer S., Doane, J. W.,** (1990). Configuration Transition in a Nematic Liquid Crystal Confined to a Small Spherical Cavity, *Physical Review Letters*, 64, 1907-1910.
- [41] **Crawford, G. P.; Allender D. W., Doane J. W.,** (1992). Surface Elastic and Molecular-Anchoring Properties of Nematic Liquid Crystals, *Physical Review A*, 45, 8693-8708.
- [42] **Iannacchione G., Finotello D.,** (1993). Confinement and Orientational Study at Liquid Crystal Phase Transitions, *Liquid Crystals*, 14, 1135-1142.
- [43] **Adam, G., Gibbs, J. H.,** (1965). On The Temperature Dependence of Cooperative Relaxation Properties in Glass-Forming Liquids, *The Journal of Chemical Physics*, 43, 139-146.
- [44] **Martín, J., Maiz, J., Sacristan, J., Mijangos, C.,** (2012). Tailored Polymer-based Nanorods and Nanotubes by "Template Synthesis": From Preparation to Applications, *Polymer*, 53, 1149-1166.

[45] **Vita, F., Hegde, M., Portale, G., Bras, W., Ferrero, C., Samulski, E. T., Francescangeli, O., Dingemans, T.,** (2016). Molecular Ordering in the High Temperature Nematic Phase of An All Aromatic Liquid Crystal, *Soft Matter*, 12, 2309-2314.

[URL] http://www-g.eng.cam.ac.uk/CMMPE/res_mat_pdlc.html.



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Tolga Yıldırım
Uyruğu : T.C.
Doğum Tarihi ve Yeri : 20.09.1991 - Ankara
E-posta : t.yildirim@etu.edu.tr

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2014, Hacettepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Fizik Mühendisliği

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

Yıl	Yer	Görev
2015-2017	TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi	Burslu Y. Lisans Öğrencisi

YABANCI DİL: İngilizce

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- Duran, H., **Yıldırım, T.**, Steinhart, M., Butt, H., Floudas G., 2017. Structure formation, phase behaviour, and dynamics of liquid crystals confined to nanopores, 253rd American Chemical Society National Meeting and Exposition, April 2-6, San Francisco, USA.
- **Yıldırım, T.**, Selevou, A., Tuncel, E., Steinhart, M., Butt, H., Duran, H. and Floudas, G., 2017, Phase behaviour and dynamics of eutectic liquid crystals confined to alumina nanopores – Makale hazırlık aşamasında