

Sıvı Kristaller ve Faz Geçişleri

Şükrü ÖZGAN

Mustafa YAZICI

KSÜ Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Kahramanmaraş

ÖZET

Katı fazdan izotropik sıvıya geçiş birden bire olmamakta, bazı ara fazlardan geçerek izotropik sıvı meydana gelmektedir. Bu ara fazlar smektik, kolesterik ve nematik sıvı kristal fazlardır. Sıvı kristallerin molekülleri yönelimde düzenli fakat konumda düzensizdirler. Sıcaklığın artırılması ile katı-nematik ve nematik-izotropik sıvı faz geçişleri elde edilmektedir. Modife Pople ve Karasz modeli kullanılarak düzen parametrelerin sıcaklıkla değişimi, katı-nematik ve nematik-izotropik sıvı faz geçişleri ve teorik faz diyagramları incelendi.

Anahtar Kelimeler: Sıvı kristaller, düzen parametreleri, katı-nematik ve nematik-izotropik sıvı faz geçişi, kümesel değişim metodu.

Liquid Crystals and Phase Transitions

ABSTRACT

Transition from solid phase to isotropic liquid phase is not been suddenly, it is been passing from interval phases. These interval phases are smectic, cholesteric and nematic liquid crystal phases. Molecules of liquid crystals indicate orientational order and positional disorder. With increasing temperature, solid-nematic and nematic-isotropic phase transitions are obtained. Using the modified Pople and Karasz model, the variation of order parameters with temperature, solid-nematic and nematic-isotropic liquid phase transitions and theoretical phase diagrams are studied.

Key Words: Liquid crystals, order parameters, solid-nematic and nematic-isotropic liquid phase transition, the cluster variation method.

GİRİŞ

Madde katı, sıvı ve gaz ana fazları ve plastik ve sıvı kristal ara fazlarından birisinde bulunmaktadır. Bundan dolayı mekanik, elektrik, manyetik, optik, termodinamik olarak farklı fiziksel özellikler göstermektedirler. Bu farklı özellikleri ortaya çıkarma ve teknolojiye kullanmak üzere fizikçiler, kimyacılar, malzeme bilimciler ve mühendisler yoğun bir çalışma içerisindeyler. Hem teorik hem de deneysel çalışmalarda sıvı kristaller büyük bir ilgi görmektedir. Sıvı kristaller, tıpta termogravür, mamografi, elektronik gösterge sistemlerinde, savunma sanayinde, kol saatleri, hesap makineleri ve TV’de kullanılmaktadır. Sıvı kristallerle ilgili bazı kitap ve makaleleri vermek yararlı olacaktır. Sıvı kristaller ve temel özelliklerini veren bazı kitaplar, Gray 1961, Temperley 1978, Collings 1990, Chandrasekhar 1992 ve makaleler Mcmillan 1974, Smith 1978, Gramsbergen 1986, Brock 1989, Özgan 1995, Zheliaskova 1999, Singh 2000 olarak verilebilir. 1991 de Fizik Nobel ödülünü Fransız de Gennes “basit sistemlerde düzen olgularının araştırılması için geliştirilmiş yöntemlerin, özellikle sıvı kristallere ve polimerlere uygulanabilirliği” çalışmasıyla almıştır.

Bu çalışmada, Özgan'ın (1992) yeni bir enerji parametresi ilave ederek değiştirdiği Pople ve Karasz modeli (1961) kullanılarak katı-nematik ve nematik-izotropik sıvı kristal faz geçişleri teorik olarak incelenecektir. Önce kısaca temel bilgiler ve metot verilecektir. Daha sonra konum ve yönelim düzen parametrelerinin indirgenmiş sıcaklıkla değişimi, indirgenmiş basıncın indirgenmiş hacme göre değişimi olan izotermeler ve teorik faz diyagramları elde edilerek sıvı kristal faz geçişleri incelenecektir.

MATERYAL VE METOT

Sıvı Kristaller

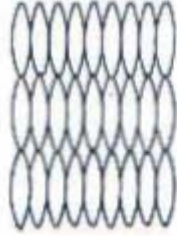
Madde katı, sıvı, gaz ve plazma olarak dört ana fazdan oluşmaktadır. Katı fazda madde belirli bir şekle sahip olup molekülleri arasındaki bağ enerjileri ile atom ve moleküllerinin potansiyel enerjileri büyük, kinetik enerjileri ise küçüktür. Katıların molekülleri üç boyutta düzenli tekrarlanıyorsa kristal, molekülleri arasında uzun mesafe düzeni yoksa amorf (şekilsiz) katı olarak bilinirler. Demir, bakır, altın gibi metaller kristal; cam, kağıt, odun gibi katılar amorf katılardır. Sıvıların belirli bir şekli yoktur ve buldukları kabın şeklini alırlar. Molekülleri çubuksu ve aralarındaki bağ enerjisi küçük olduğundan buharlaşabilir. Üzerine etkiyen basıncı aynen iletir ve sıkıştırılmazlar. Gazların ise molekülleri arasındaki bağ çok daha zayıftır.

Katıdan sıvıya geçiş, sıvı kristal faz denilen ara fazlardan geçerek oluşmaktadır. Sıvı kristal fazların birisinden diğerine geçişte kullanılan metotlara göre ara fazların özellikleri değişmektedir. Örneğin ısı yöntem kullanılırsa termotropik sıvı kristaller, çözücüler kullanılırsa liyotropik sıvı kristaller elde edilir. Termotropik sıvı kristaller genel olarak ; a) Nematik, b) Kolesterik ve c) Smektik olmak üzere üçe ayrılmaktadır. Nematik sıvı kristaller, molekülleri uzun mesafe yönelim düzenine sahip fakat konum uzun mesafe düzenine sahip değildirler. Bundan dolayı izotropik sıvıdan farklıdır. Yeteri kadar yüksek sıcaklıklarda numune izotropik sıvı, daha düşük sıcaklıklarda nematik, daha da düşük sıcaklıklarda smektik A ve sıcaklık düştükçe diğer smektik sıvı kristaller oluşmaktadır (Smektik B, C, D, H). Bazı smektikler kısmen konum düzenine de sahip olduklarından katı kristallerden ayırt etmekte güçlük çekilmektedir. Kolesterik sıvı kristaller nematik sıvı kristallerine benzemektedir, fakat optiksel olarak farklı görünümlere sahiptirler.

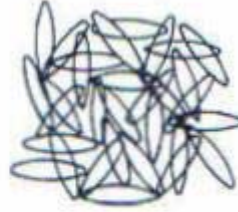
Liyotropik sıvı kristaller genellikle birisi kutupsal karakterde iki veya daha fazla bileşenden oluşurlar. Liyotropik sıvı kristallere örnek su içerisinde sabunun çözülmüş halidir. Sıvı kristaller teknolojiye oldukça önemlidirler. a) Daha net bir görüntü elde edilmesi ve daha az enerji kullanılması bakımından, elektronik gösterge sistemlerinde, kol saatleri, hesap makineleri ve televizyonlarda sıvı kristaller kullanılmaktadır. b) Termogravürlerde, meme tümörlerinin tespitinde sıvı kristaller büyük bir kullanım potansiyeline sahiptir. Çeşitli fazlarda moleküllerin dizilişi Şekil-1' de şematik olarak görülmektedir.

Metot

Katı-nematik ve nematik-izotropik sıvı faz geçişlerini incelemek için, Özgan'ın (1992) geliştirdiği model kullanılacağından burada kısaca verilecektir.



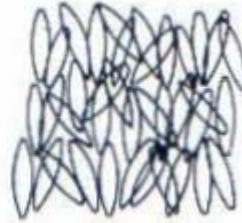
Katı Kristal



İzotropik Sıvı



Plastik Kristal



Sıvı Kristal

Şekil 1. Çeşitli fazlarda moleküllerin dizilişi.

Faz geçişlerine imkan tanımak için, modelde iç içe girmiş simetrik iki tür örgü (A ve B gibi) vardır ve her bir örgü konumunda bulunan molekül yukarı veya aşağı yönelebilir. A tür örgüdeki bir molekül için, X_1 yukarı yönelme, X_2 aşağı yönelme, X_3 boş konum ihtimalini göstermektedir. Benzer şekilde, B tür örgüdeki bir molekül için, X_4 yukarı yönelme, X_5 aşağı yönelme, X_6 boş konum ihtimalini göstermektedir. X_i 'lere iç değişkenler denilir ve normalizasyon şartını sağlarlar.

$$X_1 + X_2 + X_3 = 1 \quad , \quad X_4 + X_5 + X_6 = 1 \quad (1)$$

Modelde iki düzen parametresi, konum uzun mesafe düzen parametresi Q ve yönelim uzun mesafe düzen parametresi S kullanılmaktadır. Düzen parametrelerinin 1 olması tamamen düzenliliği, 0 olması düzensizliği göstermektedir. İç değişkenler düzen parametrelerine bağlı olarak;

$$\begin{aligned} X_1 &= QS & , & & X_2 &= Q(1-S) & , & & X_3 &= (1-Q) \\ X_4 &= (1-Q)S & , & & X_5 &= (1-Q)(1-S) & , & & X_6 &= Q \end{aligned} \quad (2)$$

şeklinde verilir.

Sistemin denge durumu Kümesel Değişim Metoduyla inceleneceğinden (Kikuchi 1977), bu metoda göre sistemin iç enerjisi, entropisi ve serbest enerjisini ifade etmek gerekmektedir. N tane molekülden oluşan bir sistem için, iç enerji iç değişkenlere bağlı olarak aşağıdaki şekilde verilir.

$$E = -N[z(X_1X_4 + X_2X_5)W + z'(X_1X_2 + X_4X_5)W' + (X_1X_5 + X_2X_4)W''] \quad (3)$$

Burada z ve z', A ve B tür örgülerdeki en yakın komşu molekül sayısıdır. W, bir molekülün konum değiştirmesi için gerekli enerjisi; W' yönelim değiştirmesi için gerekli enerjisi; eş zamanlı olarak hem konum hem de yönelim değiştirmesi için gerekli enerji W'' dir. W ve W', P-K modelinde de bulunmakta ve hacme bağlılıkları aşağıda verilmektedir. W'' ise Özgan (1992) tarafından P-K modeline ilave edilen yeni enerji parametresidir, önceki iki enerji parametrelerine düzeltme parametrelili aritmetik ortalama kullanılarak bağlanmıştır.

$$W = W_o (V_o/V)^4, \quad W' = W_o' (V_o/V)^4, \quad W'' = r \left(\frac{zW + z'W'}{2} \right) \quad (4)$$

Denklemler (2), denklemler (3) de yerine yazılırsa düzen parametreleri cinsinden iç enerji;

$$E = -NkT \{ [(1-2S+2S^2) + rS(1-S)]Q(1-Q) + v[(1-2Q+2Q^2) + rQ(1-Q)]S(1-S) \} \quad (5)$$

olarak elde edilir. Burada r düzeltme parametresi olup çalışmada r=1.6 alındı. $v = z'W'/zW$ modelde anahtar parametre olup, molekülün dönmesi için gereken enerjinin ötelenmesi için gereken enerjiye oranıdır.

Entropiyi hesaplamak için Ω ağırlık faktörünün yani girilebilir durum sayısının iç değişkenlere bağlı olarak ifade edilmesi gerekir. Ağırlık faktörü iç değişkenlere bağlı olarak ;

$$\Omega = \frac{(M!)^2}{\prod_{i=1}^3 (X_i M)! \prod_{i=4}^6 (X_i M)!} \quad (6)$$

ile verilir. Sistemin düzensizliğinin katkısı olan entropi ve serbest enerji sırasıyla

$$S_e'' = k \ln \Omega, \quad F'' = E - T S_e'' \quad (7)$$

formülleri ile verilir. Stirling yaklaşımı ($\ln N! = N \ln N - N$) kullanılır ve entropi ifadesinde yazılır. Entropi ve iç enerji denklemleri serbest enerji ifadesinde yerine yazılır. Birim molekül başına düşen serbest enerji, düzen parametrelerine bağlı olarak;

$$\frac{F''}{NkT} = (zW/kT) \{ [(1-2S+2S^2) + rS(1-S)]Q(1-Q) + v[(1-2Q+2Q^2) + rQ(1-Q)]S(1-S) \} + [S \ln S + 2Q \ln Q + (1-S) \ln(1-S) + 2(1-Q) \ln(1-Q)] \quad (8)$$

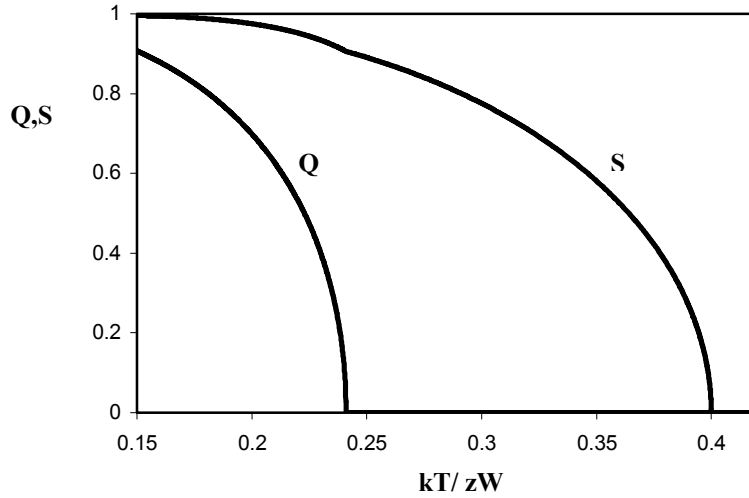
şeklinde yazılır.

Sistemin denge durumunu incelemek için serbest enerji ifadesi düzen parametrelerine göre minimize edilerek öz bağıllık denklemleri elde edilir.

$$\ln \frac{Q}{1-Q} = (zW/2kT) (2Q-1) \{[(1-2S+2S^2)+r S (1-S) + v S (1-S) (r-2)]\},$$

$$\ln \frac{S}{1-S} = (zW/kT) (2S-1) \{Q (1-Q) (r-2) + v [(1-2Q+2Q^2)+r Q(1-Q)]\} \quad (9)$$

Öz bağıllık denklemleri Newton-Raphson nümerik çözümleme metoduyla çözülerek sistemin denge durumu incelendi. Şekil-2'de $v=1.0$ için düzen parametreleri S ve Q'nun indirgenmiş sıcaklık kT/zW ile değişimi görülmektedir. Küçük sıcaklıklarda $S=Q=1.0$ olup sistem hem yönelim hem de konum olarak düzenlidir ve bu durum bir kristal katıya karşılık gelmektedir. Sıcaklık arttıkça düzen parametrelerinin değeri küçülmekte ve önce Q konum düzen parametresi sıfır olmakta, fakat hala $S=0.905$ olduğundan sistem konumda düzensiz, yönelimde düzenli bir nematik sıvı kristale karşılık gelmektedir. Sistem hem konum hem de yönelim düzenine sahip kristal katıdan, yönelimde düzenli konumda düzensiz sıvıya, nematik sıvı kristale, dönüşmüştür.



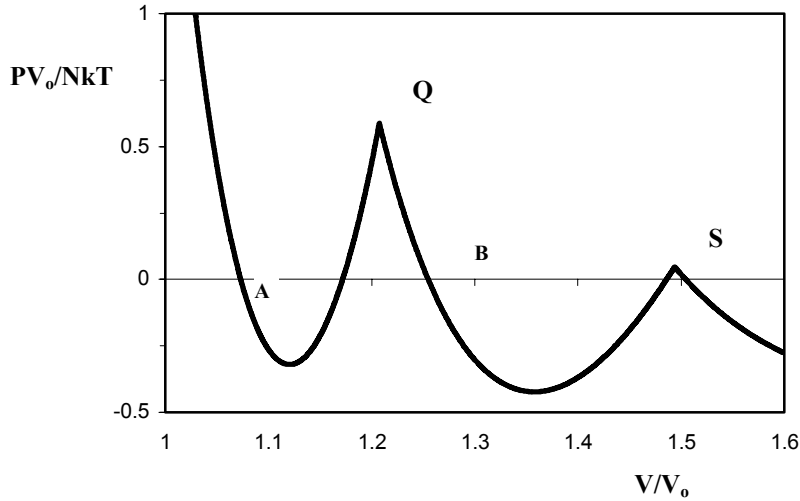
Şekil 2. Düzen parametrelerinin indirgenmiş sıcaklıkla değişimi.

Katı-nematik faz geçişi meydana gelmiştir. Sıcaklık artırılmaya devam edilirse yönelim düzeni de gittikçe azalarak ve sıfır olmaktadır. Bu durumda sistem hem konum hem de yönelimde düzensiz olmakta ve nematik-isotropik sıvı faz geçişi gerçekleşmektedir.

Faz geçişlerini daha açık bir şekilde görmek için sistemin düzensizliğinin basınca katkısı düzen parametrelerine bağlı olarak aşağıdaki şekilde verilir.

$$\frac{P''V_o}{NkT} = \frac{V_o}{N} \left(\frac{\partial F''}{\partial V} \right)_T = 4 \frac{V_o}{V} \frac{zW}{kT} \{ [rS(1-S) + (1-2S+2S^2)] Q(1-Q) + \nu [(1-2Q+2Q^2) + rQ(1-Q)] S(1-S) \} \quad (10)$$

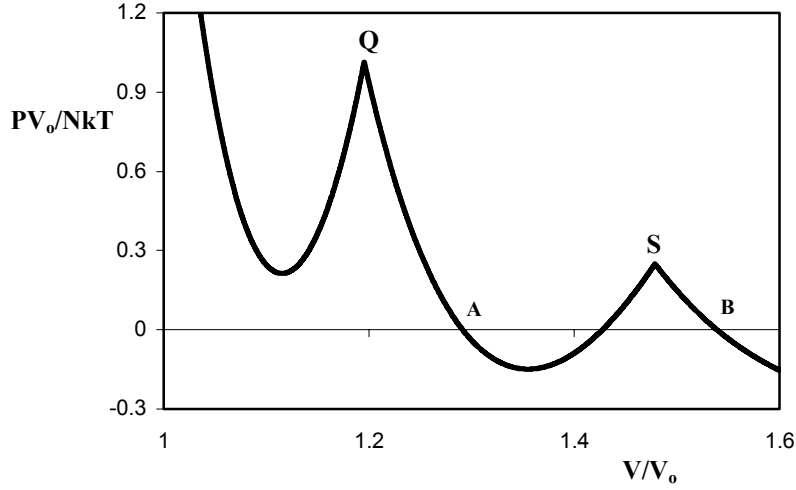
Düzenli kısmın basınca katkısı $P''V_o/NkT$, Wentorf ve arkadaşlarının (1950) tablo değerlerinden ekstrapolasyon yapılarak kullanıldı. Şekil-3'de indirgenmiş basınç'ın indirgenmiş hacme göre değişim izotermi, $\nu=1.4$ ve $kT/\varepsilon=0.683$ değerleri için görülmektedir. Q ve S, sırasıyla konum ve yönelim düzen parametrelerinin yok olduğu hacim ve basıncı göstermektedir. Maxwell eşit alanlar kuralı kullanılarak, sıfır basınç çizgisi altında ve üzerinde kalan alanlar eşitlendi, böylece dengede iki faz elde edildi. A ve B harfleri dengede iki faz, A konum ve yönelimde düzenli bir katı (Q=0.948, S=0.999), B sadece yönelimde düzenli (Q=0.0, S=0.979) nematik sıvı kristal göstermektedir. Burada katı-nematik faz geçişi elde edilmektedir.



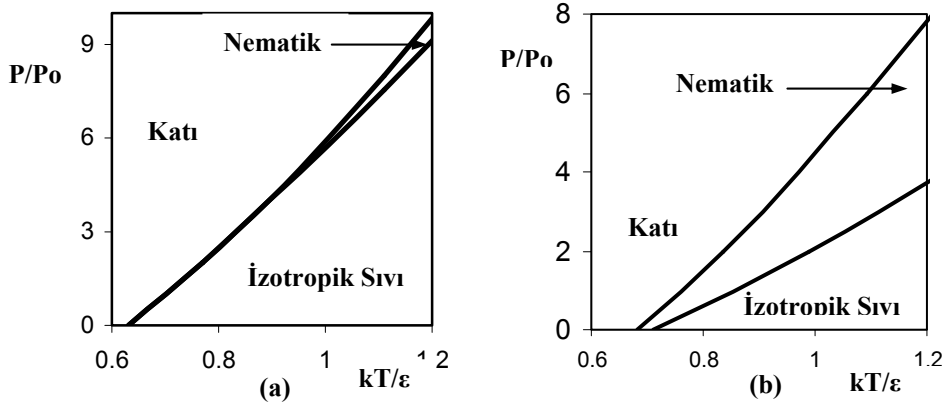
Şekil 3. Katı-Nematik faz geçiş sıcaklığında teorik izoterm.

Şekil -4'de aynı $\nu=1.4$ değerinde sıcaklık yükseltirse, $kT/\varepsilon=0.711$ için, nematik-izotropik sıvı faz geçişi elde edilmektedir.

Yüksek basınçlarda faz geçişlerini incelemek için indirgenmiş basınç ve sıcaklık koordinatlarında teorik faz diyagramları elde edildi. Şekil-5 a'da $\nu=0.7$ için faz diyagramı görülmektedir. Şekilde belli bir basınç'a kadar tek faz geçişi, katı-İzotropik sıvı, daha yüksek basınçlarda iki faz geçişi, katı-nematik ve nematik-izotropik sıvı elde edilmektedir. Şekil-5 b'de $\nu=1.4$ için faz diyagramında, hem sıfır basınçta hem de yüksek basınçlarda iki faz geçişi, katı-nematik ve nematik-izotropik sıvı, faz geçişi, elde edilmektedir.



Şekil 4. Nematik-izotropik faz geçiş sıcaklığında teorik izoterm.



Şekil 5. Katı-nematik ve nematik-izotropik sıvı faz diyagramları.

SONUÇLAR

Bu çalışma ile teorikçilerin ve deneyçilerin yoğun olarak ilgi duyduğu, teknolojiye birçok uygulama alanı bulan sıvı kristaller ve faz geçişleri teorik olarak incelendi. İki uzun mesafe düzen parametresi kullanılarak katı-nematik ve nematik-izotropik sıvı faz geçişleri elde edildi. Sıvıların molekül yapısı çubuksu olup molekülerinin ötelenmesi için gereken enerji, dönmesi için gerekli enerjiden daha küçüktür. Bu sebeple maddede, sıcaklığın artması ile önce konum uzun mesafe düzen parametresi yok olmakta ve katı-nematik faz geçişi, daha sonra yönelim uzun mesafe düzen parametresi yok olmakta ve nematik-izotropik sıvı faz geçişi elde edilmektedir. Sıfır basınçta tek geçiş olurken, yüksek basınçta iki faz geçişinin elde edilmesi basıncın faz geçişlerin oluşmasındaki etkisini göstermektedir.

KAYNAKLAR

- Brock, J.D., Birgeneau R.J., Litster J.D. 1989. Liquids, crystals and liquid crystals, Phys. Today, 52.
- Chandrasekhar, S. Shashidhar, R., Tara, N. 1972. Theory of Melting of Molecular Crystals III: The Effect of Short Range Orientational Order on Liquid Crystalline Transitions. Mol. Cryst. Liq. Cryst. 16, 21.
- Chandrasekhar, S. 1980. Liquid Crystals, Cambridge Univ. Press. Collings, P. J., 1990. Liquid Crystals, Adam Hilger, Bristol.
- Gray, G.W. 1972. Molecular Structure and the Properties of Liquid Crystals, Academic Press, New York.
- Gramsberge, E.F., Longa, L., de Jue W.H. 1986. Landau theory of nematic isotropic phase transitions, Physics Reports, 135, 195.
- Karasz, F.E., Pople, J.A. 1961. Theory of Fusion of Molecular Crystals-II: Phase Diagrams and Relations with Solid State Transitions. J. Phys. Chem. Solids, 20, 294 .
- Kikuchi, R. 1977. The Cluster Variation Method, Journal de Physique, 7 , 307.
- McMillan, W.L. 1974. Simple Molecular Model for the Smectic A Phase. Phys. Rev. A, 8, 1921.
- Özgan, Ş. 1992. Moleküler Kristallerin Erime Teorisi. Katı-Katı, Katı-Sıvı ve Sıvı Kristal Faz Geçişleri. Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 102s.
- Özgan, Ş., Keskin, M. 1995. Theory of Melting of Molecular Crystals III: the Liquid Crystalline Phase. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 270, 147.
- Özgan, Ş., Keskin, M. 1996. Theory of Melting of Molecular Crystals IV: the Complete Picture of Transition Temperatures, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 287, 268.
- Pople J. A., Karasz, F.E. 1961. Theory of Fusion of Molecular Crystals-I: the Effects of Hindered Rotation, J. Phys. Chem. Solids, 18, 28.
- Shing, S. 2000. Phase Transitions in Liquid Crystals, Physics Reports, 324, 107.
- Smith, G.W. 1975. Plastic Crystals, liquid Crystals and the Melting Phenomenon. The Importance of Order, Advanced in Liquid crystals, ed. G. H. Brown, 1, 187.
- Wentorf, R.H., Buehler, R.J., Hirschfelder, J.O., Curtiss, C.F. 1950. Lennard-Jones and Devonshire Equation of State of Compressed Gases and Liquids, J. Chem. Phys., 18, 1484 .
- Zheliaskova, A., Marinov, R., Derzhanski, A. 1999. Phase stability of three component lyotropic liquid crystals, Journal of Molecular Structure, 513, 9.