

Yönelimsel Düzensiz Katılar ve Faz Geçişleri

Şükrü ÖZGAN

KSÜ Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Kahramanmaraş.

ÖZET

Bazı katıların molekülleri konumda düzenlilik fakat yönelimde düzensizlik göstermektedir ki bu durum katıya farklı özellikler kazandırmaktadır. Erime sıcaklığı altında sıcaklığın artırılması ile katının bir fazdan diğerine, yani moleküllerinin hem konum hem de yönelim düzenine sahip olduğu fazdan konumda düzenli fakat yönelimde düzensiz katı faza geçmesi teorik olarak incelendi. Modife Pople ve Karasz modeli kullanılarak düzen parametrelerinin sıcaklıkla değişimi, katı-katı faz geçişleri ve faz diyagramları incelendi.

Anahtar Kelimeler: Plastik kristaller, Düzen parametreleri, Katı-katı faz geçişi

Orientalional Disorder Solids and Phase Transitions

ABSTRACT

Molecules of some solids indicate positional order and orientational disorder which gives to solid different properties. With increasing temperature under melting temperature, changing of solid from a phase to the other, namely from a phase for which the molecules of solid have both position and orientation order, to a phase for which they have positional order but not orientational order, is studied theoretically. The variation of order parameters with temperature, solid-solid phase transitions and phase diagrams are studied by using modified Pople and Karasz model.

Key Words: Plastic crystals, Order parameters, Solid-solid phase transitions.

GİRİŞ

Bir kristal katı üç boyutta tekrarlı ve molekülleri hem konum hem de yönelim düzenine sahiptir. Plastik kristallerin molekülleri yönelimde düzensiz fakat konumda düzene sahiptirler. Sıvı kristallerin molekülleri ise konumda düzensiz fakat yönelimde düzene sahiptirler. İzotropik sıvı molekülleri ise hem konum hem de yönelim düzenine sahip değildirler (Smith 1975).

Yeterli bir teori kristal katı, plastik kristal, sıvı kristal ve izotropik sıvı arasındaki farkı ve bunlar arasındaki faz geçişlerini açıklayabilmelidir. Bu konuda bir çok teori geliştirilmesine rağmen hala yeterli bir teori yoktur. Katıdan sıvıya doğru geçiş ile, sıvıdan katıya doğru geçiş başlangıç olarak alan teoriler farklı sonuçlar vermektedir. Teoriler, çıkış düşüncesine göre uygun olan bazı doğru sonuçlar verse de, uzaklaştıkça sonuçlarında sapmalar oluyor.

Katıdan sıvıya geçiş dikkate alan, erime olayını açıklamakta önemli teorilerden birisi Lennard-Jones ve Devonshire (1939) teorisidir. Fakat bu teori molekülü tek atomlu olan yani molekülü küresel olan katılar için iyi sonuç verdiği halde, molekülü iki veya daha fazla atomdan oluşan katılar için iyi sonuç vermemektedir. Bu teori sadece konum uzun mesafe düzen parametresine sahiptir.

Pople ve Karasz (1961), Lennard-Jones ve Devonshire teorisine yönelim uzun mesafe düzen parametresini ilave ederek teoriyi geliştirdiler. Pople ve Karasz, spin sistemine benzeterek moleküllerin iki yönelime (aşağı veya yukarı) sahip olabileceğini kabul ettiler.

Deneyel sonuçlarla daha iyi uyum sağlamak için Pople ve Karasz (P-K) modeli bir çok araştırmacı tarafından farklı şekillerde değiştirildi. Amzel ve Becka (1969), P-K modelindeki molekülün yönelim sayısını $D \geq 2$ olarak değiştirdi. Uzun mesafe yönelim düzen parametresinin moleküllerin yönelim sayısına çok hassas olarak bağlı olduğunu tespit ettiler.

Chandrasekhar ve arkadaşları (1970), moleküllerin yönelim değiştirmesi için gerekli enerjinin hacme bağlılığını V^{-3} olarak kabul edip P-K modelini modife ettiler ve sıvı fazları incelediler. Yine Chandrasekhar ve arkadaşları (1971), uzun mesafe konum ve yönelim düzen parametresine bir de kısa mesafe yönelim düzen parametresi ilave ederek P-K modelini değiştirdiler.

Özgan (1988), Keskin ve Özgan (1990), P-K modelindeki konum ve yönelim düzen parametrelerinin kararlı, yarı kararlı ve kararsız çözümlerini incelediler. Yine Özgan (1992), Özgan ve Keskin (1995) düzelme parametrelili aritmetik ortalama kullanarak P-K modeline yeni bir enerji parametresi ilave ederek modeli değiştirdiler. Bu modeli kullanarak katı-sıvı (erime), katı-katı, katı-nematik ve nematik-izotropik sıvı faz geçişlerini incelediler.

Bu çalışmada, Özgan'ın (1992) modife ettiği Pople ve Karasz modeli kullanılarak molekülleri yönelimsel düzensiz katılar incelenecektir. Model kısaca verilecek, konum ve yönelim uzun mesafe düzen parametrelerinin sıcaklıkla değişimi, katı-katı faz geçiş izotermi ve katı-katı faz geçiş diyagramı ele edilecektir.

MATERYAL VE METOT

Faz geçişlerine imkan tanımak için, modelde iç içe girmiş simetrik iki tür örgü (A ve B gibi) 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. 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 Metodu (Kikuchi 1977) kullanılarak inceleneceğinden, sistemin iç enerji, entropi ve serbest enerji ifadeleri bu metoda

göre elde 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 parametrelere aritmetik ortalama kullanılarak bağlanmıştır. Bir molekülün konum, yönelim ve eşzamanlı olarak hem konum hem de yönelim değiştirmesi için gerekli enerjiler hacme bağlı olarak sırasıyla

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

bağıntıları ile verilmektedir. Burada W_o ve W_o' maddenin özelliğine bağlı sabit parametreler, V_o denge durumunda ve V herhangi bir durumdaki hacimlerdir.

İç enerji düzen parametreleri cinsinden ifade etmek için denklem (2), (3) de yazılırsa

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

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. Sistemin davranışını belirlemede oldukça önemli bir rol oynamaktadır.

Entropiyi hesaplamak için girilebilir durum sayısı yani ağırlık faktörü iç değişkenlere bağlı olarak ,

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

verilir. Sistemin düzensizliğinin katkısı olan entropi (S_e^{cc}) ve serbest enerji (F^{cc}) sırasıyla

$$S_e^{cc} = k \ln \Omega, \quad F^{cc} = E - T S_e^{cc} \quad (7)$$

formülleri ile verilir. Stirling yaklaşımı (lnN != N lnN - N) kullanılır ve entropi ifadesinde yazılır, entropi ve iç enerji denklemleri serbest enerji ifadesinde yerine yazılırsa, birim molekül başına düşen serbest enerji düzen parametrelerine bağlı olarak aşağıdaki şekilde elde edilir.

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

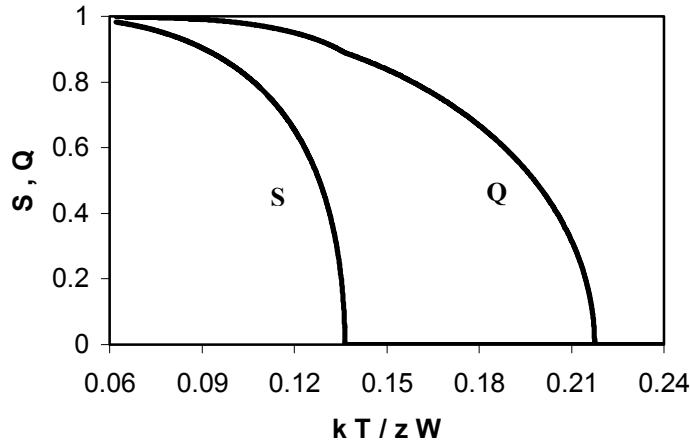
Sistemin denge durumunu incelemek için serbest enerji ifadesi düzen parametrelerine göre minimize edilerek lineer olmayan iki cebirsel denklem yani öz bağıllık denklemleri elde edilir.

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

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

BULGULAR VE TARTIŞMA

Elde edilen öz bağıllık denklemleri (9a-b), Newton-Raphson nümerik çözümlenme metoduyla çözümlenerek sistemin denge durumu incelendi. $v=0.3$ için düzen parametreleri S ve Q 'nun indirgenmiş sıcaklık kT/zW ile değişimi görülmektedir (Şekil-1). Küçük sıcaklıklarda $S=Q=1$ ve sistem hem yönelim hem de konum olarak düzenlidir ve bir kristal katıya karşılık gelir. Sıcaklık arttıkça düzen parametreleri küçülmekte ve önce S yönelim düzen parametresi sıfır olmaktadır, fakat hala $Q=0.89$ olduğundan sistem yönelimde düzensiz konumda düzenli bir katıya karşılık gelmektedir. Sistem hem konum hem de yönelim düzenine sahip kristal katıdan, konumda düzenli yönelimde düzensiz katıya, plastik kristale, dönüşmüştür yani bir katı-katı faz geçişine uğramıştır. Sıcaklık artırılmaya devam edilirse konum düzeni de gittikçe azalarak ve sıfır olmaktadır ki sistem hem konum hem de yönelimde düzensiz olmaktadır ve katı-sıvı (erime) faz geçişi oluşmaktadır.

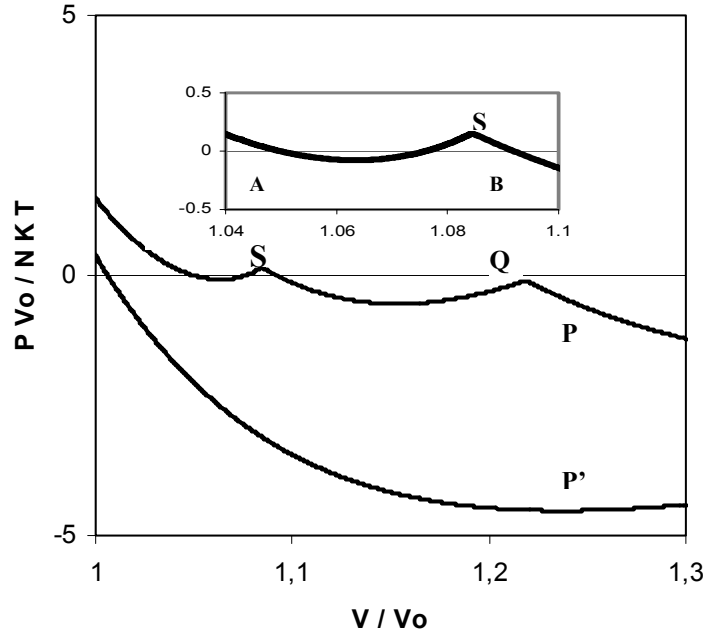


Şekil 1. Düzen parametrelerinin indirgenmiş sıcaklıkla değişimi.

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

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

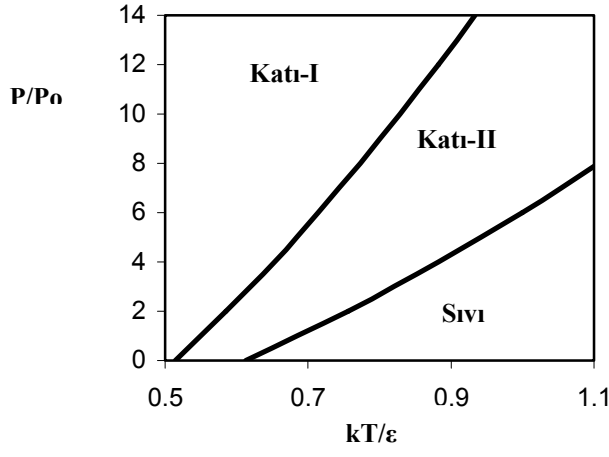
Düzenli kısmın basınca katkısı $P''V_o/NkT$, Wentorf ve arkadaşlarının (1950) tablo değerlerinden ekstrapolasyon yapılarak kullanıldı. Şekil-2 'de indirgenmiş basınç'ın indirgenmiş hacme göre değişim izotermi, $\nu=0.3$ ve $kT/\varepsilon=0.578$ değerleri için görülmektedir. Üsteki eğri P toplam basıncı, alttaki eğri P' sistemin düzenli kısmının basınca etkisidir. S ve Q, sırasıyla yönelim ve konum düzen parametrelerin 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 katıyı, B sadece konumda düzenli, yönelimde düzensiz başka bir katıyı göstermektedir. Burada katı-katı faz geçişi elde edilmektedir. Sıcaklık değeri artırılırsa konum düzeni de kaybolur ve katı-sıvı (erime) faz geçişi gerçekleşmiş olur.



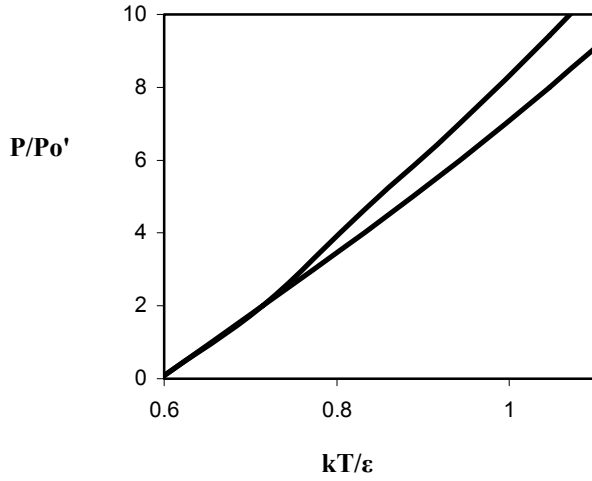
Şekil 2. Katı-katı faz geçiş sıcaklığında teorik izoterm.

Yüksek basınçlarda faz geçişlerini incelemek için, denklem (10) yüksek basınçlar için çözümlenerek, indirgenmiş basınç ($P/P_o = PV_o/N\varepsilon$) ve sıcaklık (kT/ε)

koordinatlarında teorik faz diyagramları elde edildi. Şekil-3 a 'de $v=0.2$ için faz diyagramı görülmektedir. Şekilde sıfır basınçta ve yüksek basınçlarda iki faz geçişi, katı-katı ve katı-sıvı, elde edilmiştir. Şekil-3 b 'de $v=0.4$ için faz diyagramında, sıfır basınçtan belli bir basınç'a kadar sadece katı-sıvı faz geçişi, daha yüksek basınçlarda katı-katı ve katı-sıvı olmak üzere iki faz geçişi elde edilmektedir.



(a)



(b)

Şekil 3. Katı-katı ve katı-sıvı faz diyagramları.

SONUÇ

Bazı maddelerin moleküllerinin öteleme hareketi için gerekli enerji, yönelim değiştirmesi için gerekli enerjiden büyük olduğundan, verilen ısı enerjisine bağlı olarak önce yönelimde düzensiz hale geliyor ki bunlara yönelimsel düzensiz katılar yada plastik kristaller denmektedir. Şekil-1'de $v=0.3$ için düzen parametrelerinin sıcaklıkla değişimi grafiğinde önce yönelim düzen parametresinin sonra konum düzen parametresinin sıfır olduğu görülmektedir. Oysa sıvıların molekül yapısı çubukumsu olduğundan molekülün ötelenmesi için gerekli enerji, dönmesi için gerekli enerjiden küçük olduğundan sıvı kristaller yönelimde düzenli, fakat konumda düzensizdirler. Bir izotropik sıvı hem konum hem de yönelimde düzensizdir. Katı kristalin molekülleri ise hem konum hem de yönelimde düzene sahiptirler. Basıncın etkisi hangi tür faz geçişi, katı-katı veya katı-sıvı faz geçişi, oluşacağına önemlidir. Sıfır basınçta katı-sıvı geçişi olurken, daha yüksek basınçlarda katı-katı faz geçişi de oluşabilmektedir (Şekil-3b). Katı- katı faz geçişine uğrayan maddelerin bazı fiziksel özellikleri de değişmektedir.

KAYNAKLAR

- Amzel, L.M., Becca, L.N. 1969. A Model for the evaluation of the Thermodynamic Properties for the solid-solid and Melting Transitions. *J. Phys. Chem. Solids*, 30, 521.
- Chandrasekhar, S., Shashidhar, R., Tara, N. 1970. Theory of Melting of Molecular Crystals: The Liquid Crystalline Phase. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 10, 337.
- 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., 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.
- 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 .
- Keskin, M., Özgan, Ş. 1990. The Model for Studying How to Obtain the Metastable State. *Physica Scripta*, 42, 349.
- Keskin, M., Özgan, Ş. 1995. Theory of Melting of Molecular Crystals I: Theory and Evaluation of the Thermodynamic Properties of Melting. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 269, 149.
- Kikuchi, R. 1977. The Cluster Variation Method, *Journal de Physique*, 7 , 307
- Lennard-Jones J.E., Devonshire, A.F. 1939. Critical and Co-operative Phenomena - III. Theory of Melting and the Structure of Liquids. *Proc.Roy. Soc.A* 169, 317.
- Lennard-Jones, J.E., Devonshire, A.F. 1939. Critical and Co-operative Phenomena - IV. Theory of Disorder in Solids and Liquids and the Process of Melting, *Proc.Roy. Soc.A* 170, 446.
- 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 II: Phase Diagrams and Relations with Solid State Transitions. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 270, 135.
- 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.
- 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 .