TÜRKİYE CUMHURİYETİ
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SIVI KRİSTALLERDE FAZ GEÇİŞLERİNİN DİELEKTRİK SPEKTROSKOPİ YÖNTEMİ İLE İNCELENMESİ

Alptekin YILDIZ

DOKTORA TEZİ
Fizik Anabilim Dalı
Fizik Programı

Danışman
Doç. Dr. Mustafa OKUTAN

Eş-Danışman
Doç. Dr. Nimet YILMAZ CANLI

Ocak, 2019

TÜRKİYE CUMHURİYETİ
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SIVI KRİSTALLERDE FAZ GEÇİŞLERİNİN DİELEKTRİK SPEKTROSKOPİ YÖNTEMİ İLE İNCELENMESİ

Alptekin YILDIZ tarafından hazırlanan tez çalışması 08.01.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Fizik Programı **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Mustafa OKUTAN
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Doç. Dr. Nimet YILMAZ CANLI
Yıldız Teknik Üniversitesi
Eş-Danışman

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Mustafa OKUTAN, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Belkız BİLGİN ERAN, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Bahire Filiz ŞENKAL, Üye
İstanbul Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Yeşim HEPUZER GÜRSEL, Üye
İstanbul Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Ahmet ALTINDAL, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Danışmanım Doç. Dr. Mustafa OKUTAN sorumluluğunda tarafımca hazırlanan Sıvı Kristallerde Faz Geçişlerinin Dielektrik Spektroskopi Yöntemi İle İncelenmesi başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Alptekin YILDIZ

İmza

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimince Desteklenmiştir. Proje Numarası: **2016–01–01–DOP01**

Sevgili oğlum Selman Evren Bey'e

TEŞEKKÜR

Doktora çalışmalarımı sunduğum bu tezde, ilk olarak kıymetli hocalarım Doç. Dr. Mustafa OKUTAN ve Doç. Dr. Nimet YILMAZ CANLI'ya canı gönülden teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarıma sundukları katkılar için, Sayın hocalarım Prof. Dr. Belkız BİLGİN ERAN'a, Doç. Dr. Hale Ocak'a ve Arş. Gör. Gürkan KARANLIK'a teşekkürü bir borç bilirim.

Son olarak, adlarını tek tek saymakta zorlanacağım tüm dostlarıma, kıymetli eşim Sultan Hanım'a, biricik oğlum Selam Evren Bey'e ve aileme minnettarlığımı belirtir, yaptıkları tüm vefakârlıklar için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Alptekin YILDIZ

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ ix

KISALTMA LİSTESİ xi

ŞEKİL LİSTESİ xii

TABLO LİSTESİ xvi

ÖZET xvii

ABSTRACT xviii

1 Giriş 1
- 1.1 Literatür Özeti . . . 1
- 1.2 Tezin Amacı . . . 2
- 1.3 Hipotez . . . 3

2 Sıvı Krıstaller 4
- 2.1 Kısa Tarihçe . . . 4
- 2.2 Sıvı Kristal Tanımı ve Sınıflandırılmaları . . . 5
- 2.3 Sıvı Kristal Molekül Geometrileri ve Mezofazları . . . 7
  - 2.3.1 Çubuk Şekilli Mezogenler . . . 7
  - 2.3.2 Disk Şekilli Mezogenler . . . 9
  - 2.3.3 Geleneksel Şekilde Olmayan Mezogenler . . . 9
- 2.4 Sıvı Kristallerin Fiziksel Özellikleri . . . 12
  - 2.4.1 Optiksel Özellikleri . . . 13
  - 2.4.2 Dielektrik Özellikleri . . . 15
  - 2.4.3 Sıvı Kristal Tekstürleri . . . 16
  - 2.4.4 Ferroelektrik, Antiferroelektrik ve Anahtarlama Özellikleri . 16

3 Dielektrik Spektroskopisi 20
- 3.1 Dielektrik Malzemeler . . . 20
- 3.2 Polarizasyon . . . 20
- 3.3 Bağlı Yükler ve Elektrik Yer Değiştirme . . . 23

3.4 Alınganlık, Geçirgenlik ve Dielektrik Sabiti 25
3.5 Dielektrik Teorisindeki Temel Denklemler 26
3.6 Kompleks Dielektrik Sabiti 28
3.6.1 Fiziksel Anlamı ve Deneysel Tayini 31
3.7 Dielektrik Rahatlama ve Cole–Cole Eğrileri 33
3.7.1 Cole–Cole Denklemi 36
3.7.2 Cole–Davidson Denklemi 36
3.7.3 Havriliak–Negami Denklemi 38
3.8 AC İletkenlik 39
3.9 Sıcaklığa Bağlı Ölçümler ve Aktivasyon Enerjisi 41

4 Materyaller Ve Yöntemler 43
4.1 Karakterize Edilen Sıvı Kristaller 43
4.1.1 ENBC Sıvı Kristali 43
4.1.2 NBCA Sıvı Kristali 45
4.1.3 DHB Sıvı Kristali 47
4.1.4 DBB Sıvı Kristali 49
4.2 Sıvı Kristal Hücrelerin Hazırlanması 51
4.3 Dielektrik Spektroskopisi Ölçüm Düzeneği 52

5 Deneysel Sonuçlar Ve Tartışmalar 54
5.1 ENBC Sıvı Kristali 54
5.1.1 Sönümleme Analizleri ve Cole-Cole Eğrileri 57
5.1.2 İletkenlik Mekanizmaları 59
5.1.3 Seçili Frekanslarda Aktivasyon Enerjileri 60
5.2 NBCA Sıvı Kristali 61
5.2.1 Sönümleme Analizleri ve Cole-Cole Eğrileri 64
5.2.2 İletkenlik Mekanizmaları 66
5.2.3 Seçili Frekanslarda Aktivasyon Enerjileri 67
5.3 DHB Sıvı Kristali 68
5.3.1 Sönümleme Analizleri ve Cole-Cole Eğrileri 71
5.3.2 İletkenlik Mekanizmaları 74
5.3.3 Seçili Frekanslarda Aktivasyon Enerjileri 76
5.4 DBB Sıvı Kristali 77
5.4.1 Sönümleme Analizleri ve Cole-Cole Eğrileri 79
5.4.2 İletkenlik Mekanizmaları 82
5.4.3 Seçili Frekanslarda Aktivasyon Enerjileri 83

6 Sonuç Ve Öneriler 85

Referanslar **87**

Tezden Üretilmiş Yayınlar **93**

SİMGE LİSTESİ

$\mathbf{F}$	Kuvvet vektörü
$\mathbf{E}$	Elektrik alan vektörü
$\mathbf{P}$	Kutuplanma vektörü
W	İş
V	Elektrik potansiyel
τ	Tork vektörü (Elektrik alan kaynaklı)
α	Kutuplanabilirlik
μ	Dipol moment
ρ_f	Serbest yük yoğunluğu
ρ_b	Bağlı yük yoğunluğu
ε_0	Boşluğun dielektrik geçirgenliği
μ_0	Boşluğun manyetik geçirgenliği
$\mathbf{D}$	Elektrik yer değiştirme
χ_e	Elektrik alınganlığı
$\mathscr{L}$	Laplace dönüşümü
ε_r	Bağıl geçirgenlik
ε^*	Kompleks dielektrik katsayısı
ε'	Kompleks dielektrik katsayısının reel kısmı
ε''	Kompleks dielektrik katsayısının sanal kısmı
ε_s	Düşük frekanslarda dielektrik katsayısı
ε_∞	Yüksek frekanslarda dielektrik katsayısı
ω	Açısal frekans
τ	Durulma zamanı

σ_{DC}	DC iletkenlik
σ_{AC}	AC iletkenlik
s	İletkenlik üssel yasa katsayısı
E_a	Aktivasyon enerjisi
k_B	Boltzman sabiti
Cr	Kristal faz
SmA	Smektik A
SmC	Smektik C
SmC*	Kiral Smektik C
$DC_{FE}^{[*]}$	Ferroelektrik anahtarlama gösteren koyu küme faz
$DC_{g}^{[*]}$	Anahtarlama göstermeyen camsı-hal koyu küme faz
M	Bilinmeyen mezofaz
Iso	İzotropik faz

KISALTMA LİSTESİ

3B	3-boyutlu
AC	Alternatif akım
DC	Doğru akım
DSC	Diferansiyel tarama kalorimetrisi (Differential scanning calorimetry)
CBH	İlişkili bariyer boşaltma mekanizması(Correlated barrier hoping mechanism)
EPA	Uzatılmış çift yaklaşımı (Extended pair approximation)
NCL	Takriben sabit kayıp modeli (Nearly constant loss model)
SLPL	Süper lineer güç kanunu (Super linear power law)
QMT	Kuantum mekanik tünelleme modeli (Quantum mechanical tunneling model)
Ayar. R^2	Ayarlanmış R^2 değeri
ENBC	Etil–4–(7,7,8,8,9,9,10,10,10–nonafluorodesiloksi)bifenil–4'–karboksilat
NBCA	4–(7,7,8,8,9,9,10,10,10–nonafluorodesiloksi)bifenil–4'–karboksilik asit
DHB	3'–{4–[4–(3,7–Dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi}–4–{4–[4–[11–(1,1,1,3,5,5,5–heptametiltrisiloksan–3–il)undes–1–iloksi]benzoiloksi]benzoiloksi}bifenil
DBB	3'–{4–[4–(3,7–Dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi}–4–{4–[4–[6–(1,1,3,3,5,5,5–heptametiltrisiloksan–1–il)heks–1–iloksi]benzoiloksi]benzoiloksi}bifenil

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Sıvı kristal faza sahip bir malzemede faz geçişi. 6
Şekil 2.2 Çubuk şekilli mezogen örnekleri. 7
Şekil 2.3 Çubuk şekilli mezogenlerde nematik, smektik A ve smektik C mezofaz dizilimleri. 8
Şekil 2.4 Yapısal olarak izomer olan iki farklı geometriye sahip, V–şekilli ve muz–şekilli mezogenler. 10
Şekil 2.5 Çeşitli B–fazlara ait betimlemeler. Bu şekil, bükülmüş–çekirdek moleküllerin, makroskopik bir kutup düzeninden kaçışı ve sahip oldukları mezofazlar öne çıkarılarak hazırlanmıştır [7]. 11
Şekil 2.6 Temel kırılma indislerinin n_1, n_2 ve n_3 olarak etiketlendiği optik belirteç yüzey (indikatriks). Dalga cephesinin, OP yönü normaline karşılık gelen kırılma indisleri n' ve n'' olarak gösterilmektedir. 14
Şekil 2.7 Çözülmemiş, helezonik olmayan hallerinde ferroelektrik, ferrielektrik ve antiferroelektrik SmC* fazlarının şematik gösterimi. 17
Şekil 2.8 Bükülmüş–çekirdek moleküller için ferroelektrik ve antiferroelektrik katman organizasyonu. 18
Şekil 2.9 İki tip polar anahtarlama; a) koni etrafında, b) moleküler uzun eksen etrafında. Açık ve dolu molekül sembolleri, karşıt kiraliteyi temsil eder. 18
Şekil 3.1 Dış bir elektik alanı altında, bir dipole uygulana kuvvetler. 22
Şekil 3.2 Kutuplanmış bir dielektrik malzeme ve oluşturduğu alan hesabı. 23
Şekil 3.3 ε_3 geçirgenliğine sahip bir ortamda, kabuk geçirgenliği ε_2 ve çekirdek geçirgenliği ε_1 olan küresel cisim. 27
Şekil 3.4 Yüzey alanı A, plakalar arası mesafesi d olan ve içerisinde yalıtkan bulunan paralel plakalı bir kapasitör. 33
Şekil 3.5 (a) Debye tipi dielektrik rahatlama. Bu grafikte kompleks dielektrik sabitinin reel ve sanal kısımlarının açısal frekansa göre değişimi görülmektedir. (b) Aynı veriler ile çizilen Cole-Cole eğrisi. Bu eğriler için zaman sabiti $\tau = 1 \times 10^{-5}$ değerine sahiptir. 35

Şekil 3.6 (a) Cole–Cole tipi ve Debye tipi dielektrik rahatlama. Bu grafikte kompleks dielektrik sabitinin reel ve sanal kısımlarının açısal frekansa göre değişimi görülmektedir. (b) Aynı veriler ile çizilen Cole-Cole eğrileri. Bu eğriler için zaman sabiti $\tau = 1 \times 10^{-5}$ ve $\alpha = 0.5$ değerlerine sahiptir. 37
Şekil 3.7 Cole–Davidson denklemi için Cole–Cole eğrisi. Burada $\beta = 0.5$ değerine sahiptir. 38
Şekil 3.8 Havriliak–Negami denklemi için Cole–Cole eğrisi. Burada $\alpha = 1/3$ ve $\beta = 0.5$ değerlerine sahiptir. 38
Şekil 3.9 Debye denklemine uygun çizilen kompleks dielektrik sabitinin bileşenleri ve AC iletkenlik eğrileri. Sağ ve soldaki eksenler kendi verilerine uygun şekilde normalize edilmiştir. 40
Şekil 4.1 **ENBC** bileşiğine ait, kimyasal yapı, faz geçiş sıcaklıkları ve entalpi değerleri. 44
Şekil 4.2 **ENBC** bileşiğine ait ikinci ısıtma ve ikinci soğutma eğrileri. 44
Şekil 4.3 Solda ısıtma sırasında 152°C'de, sağda ise soğutma sırasında 158°C'de, **ENBC** bileşiğine ait tekstürler. 45
Şekil 4.4 **NBCA** bileşiğine ait kimyasal yapı, faz geçiş sıcaklıkları ve entalpi değerleri. 46
Şekil 4.5 **NBCA** bileşiğine ait ikinci ısıtma ve ikinci soğutma eğrileri. 46
Şekil 4.6 Soğutma sırasında 226°C'de, **NBCA** bileşiğine ait tekstürler. . . . 47
Şekil 4.7 **DHB** bileşiğine ait kimyasal yapı, faz geçiş sıcaklıkları ve entalpi değerleri. 48
Şekil 4.8 Soğutma sırasında 120°C'de, **DHB** bileşiğinin $DC_{FE}^{[*]}$ mezofazına ait, çaprazlanmamış polarizatörler arasındaki (±4°) tekstürler. . 49
Şekil 4.9 **DBB** bileşiğine ait kimyasal yapı, faz geçiş sıcaklıkları ve entalpi değerleri. 50
Şekil 4.10 Soğutma sırasında 109°C'de, **DBB** bileşiğinin $DC_{FE}^{[*]}$ mezofazına ait, çaprazlanmamış polarizatörler arasındaki (±4°) tekstürler. . 51
Şekil 4.11 Instec, Inc firması tarafından sağlanan hücrelere ait çizim ve ölçüler. 51
Şekil 4.12 Hücrelere sıvı kristal örneklerin konulması sırasında kullanılan, sıcaklık gradyenine sahip Kohler bankası. 52
Şekil 4.13 Isıtma düzeneğine sahip, vakumlanabilir Faraday kafesi. Soldaki resimde, ölçüm için yerleştirilmiş hücre görülmektedir. 53
Şekil 4.14 Sıvı kristal örneklere ait dielektrik ölçümlerinde kullanılan deney düzeneği. 53
Şekil 5.1 **ENBC** sıvı kristaline ait dielektrik sabitinin gerçek kısmının frekansa bağlı ölçümleri. 55

Şekil 5.2 **ENBC** sıvı kristaline ait dielektrik sabitinin sanal kısmının frekansa bağlı ölçümleri. 55
Şekil 5.3 Seçili frekanslarda, **ENBC** sıvı kristaline ait dielektrik sabitinin reel kısmının sıcaklığa bağlı değerleri. 56
Şekil 5.4 **ENBC** sıvı kristaline ait dielektrik sabitinin reel kısmının sıcaklığa ve frekansa ait davranışını gösteren 3B grafik. 56
Şekil 5.5 **ENBC** için, yüksek frekanslarda eğri uydurma sonucunda hesaplanan α ve τ değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi. 57
Şekil 5.6 **ENBC** sıvı kristaline ait, seçili sıcaklıklarda çizdirilen Cole–Cole eğrileri. 59
Şekil 5.7 **ENBC** sıvı kristaline ait, seçili sıcaklıklarda $\ln\omega$ değerlerine karşılık $\ln(\sigma_{AC})$ değerleri. 60
Şekil 5.8 **ENBC** sıvı kristaline ait, seçili frekanslarda, $1000/T$ değerlerine karşılık $\ln(\sigma_{AC})$ değerleri. 61
Şekil 5.9 **NBCA** sıvı kristaline ait dielektrik sabitinin gerçek kısmının frekansa bağlı ölçümleri. 62
Şekil 5.10 **NBCA** sıvı kristaline ait dielektrik sabitinin sanal kısmının frekansa bağlı ölçümleri. 62
Şekil 5.11 Seçili frekanslarda, **NBCA** sıvı kristaline ait dielektrik sabitinin reel kısmının sıcaklığa bağlı değerleri. 63
Şekil 5.12 **NBCA** sıvı kristaline ait dielektrik sabitinin reel kısmının sıcaklığa ve frekansa ait davranışını gösteren 3B grafik. 63
Şekil 5.13 **NBCA** için, orta frekanslarda eğri uydurma sonucunda hesaplanan α ve τ değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi. 64
Şekil 5.14 **NBCA** sıvı kristaline ait, seçili sıcaklıklarda çizdirilen Cole–Cole eğrileri. 65
Şekil 5.15 **ENBC** sıvı kristaline ait, seçili sıcaklıklarda $\ln\omega$ değerlerine karşılık $\ln(\sigma_{AC})$ değerleri. 66
Şekil 5.16 **NBCA** sıvı kristaline ait, seçili frekanslarda, $1000/T$ değerlerine karşılık $\ln(\sigma_{AC})$ değerleri. 67
Şekil 5.17 **DHB** sıvı kristaline ait dielektrik sabitinin gerçek kısmının frekansa bağlı ölçümleri. 69
Şekil 5.18 **DHB** sıvı kristaline ait dielektrik sabitinin sanal kısmının frekansa bağlı ölçümleri. 69
Şekil 5.19 Seçili frekanslarda, **DHB** sıvı kristaline ait dielektrik sabitinin reel kısmının sıcaklığa bağlı değerleri. 70
Şekil 5.20 **DHB** sıvı kristaline ait dielektrik sabitinin reel kısmının sıcaklığa ve frekansa ait davranışını gösteren 3B grafik. 70

Şekil 5.21 **DHB** için, yüksek frekanslarda eğri uydurma sonucunda hesaplanan α ve τ değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi. 71
Şekil 5.22 **DHB** sıvı kristaline ait, seçili sıcaklıklarda çizdirilen Cole–Cole eğrileri. 72
Şekil 5.23 **DHB**'de, çift rahatlama için yapılan eğri uydurma örneği. 73
Şekil 5.24 Eps2 verisi. 74
Şekil 5.25 **DHB** sıvı kristaline ait, seçili sıcaklıklarda $\ln\omega$ değerlerine karşılık $\ln(\sigma_{AC})$ değerleri. 75
Şekil 5.26 **DHB** sıvı kristaline ait, seçili frekanslarda, $1000/T$ değerlerine karşılık $\ln(\sigma_{AC})$ değerleri. 76
Şekil 5.27 **DBB** sıvı kristaline ait dielektrik sabitinin gerçek kısmının frekansa bağlı ölçümleri. 77
Şekil 5.28 **DBB** sıvı kristaline ait dielektrik sabitinin sanal kısmının frekansa bağlı ölçümleri. 78
Şekil 5.29 Seçili frekanslarda, **DBB** sıvı kristaline ait dielektrik sabitinin reel kısmının sıcaklığa bağlı değerleri. 78
Şekil 5.30 **DBB** sıvı kristaline ait dielektrik sabitinin reel kısmının sıcaklığa ve frekansa ait davranışını gösteren 3B grafik. 79
Şekil 5.31 **DBB** için, yüksek frekanslarda eğri uydurma sonucunda hesaplanan α ve τ değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi. 80
Şekil 5.32 **DBB** sıvı kristaline ait, seçili sıcaklıklarda çizdirilen Cole–Cole eğrileri. 81
Şekil 5.33 **DBB** sıvı kristaline ait, seçili sıcaklıklarda $\ln\omega$ değerlerine karşılık $\ln(\sigma_{AC})$ değerleri. 82
Şekil 5.34 **DBB** sıvı kristaline ait, seçili frekanslarda, $1000/T$ değerlerine karşılık $\ln(\sigma_{AC})$ değerleri. 83

TABLO LİSTESİ

Tablo 3.1 *s* değerine bağlı iletkenlik mekanizmaları. 41
Tablo 5.1 **ENBC** için dispersiyon eğrileri ile hesaplanan dielektrik parametreleri. 58
Tablo 5.2 **ENBC** sıvı kristaline ait farklı sıcaklık aralıklarında iletkenlik mekanizmaları. 59
Tablo 5.3 **ENBC** sıvı kristaline ait, seçili frekanslarda hesaplanan aktivasyon enerjileri. 61
Tablo 5.4 **NBCA** için dispersiyon eğrileri ile hesaplanan dielektrik parametreleri. 65
Tablo 5.5 **NBCA** sıvı kristaline ait farklı sıcaklık aralıklarında iletkenlik mekanizmaları. 66
Tablo 5.6 **NBCA** sıvı kristaline ait, seçili frekanslarda hesaplanan aktivasyon enerjileri. 68
Tablo 5.7 **DHB** için, dispersiyon eğrileri ile yüksek frekans aralığında hesaplanan dielektrik parametreleri. 72
Tablo 5.8 **DHB** için, çift dispersiyon eğrileriyle hesaplanan dielektrik parametreleri. 73
Tablo 5.9 **DHB** sıvı kristaline ait farklı sıcaklık aralıklarında iletkenlik mekanizmaları. 75
Tablo 5.10 **DHB** sıvı kristaline ait, seçili frekanslarda hesaplanan aktivasyon enerjileri. 76
Tablo 5.11 **DBB** için, dispersiyon eğrileri ile yüksek frekans aralığında hesaplanan dielektrik parametreleri. 80
Tablo 5.12 **DBB** için, çift dispersiyon eğrileriyle hesaplanan dielektrik parametreleri. 81
Tablo 5.13 **DBB** sıvı kristaline ait farklı sıcaklık aralıklarında iletkenlik mekanizmaları. 83
Tablo 5.14 **DBB** sıvı kristaline ait, seçili frekanslarda hesaplanan aktivasyon enerjileri. 84

ÖZET

Sıvı Kristallerde Faz Geçişlerinin Dielektrik Spektroskopi Yöntemi İle İncelenmesi

Alptekin YILDIZ

Fizik Anabilim Dalı
Doktora Tezi

Danışman: Doç. Dr. Mustafa OKUTAN
Eş-Danışman: Doç. Dr. Nimet YILMAZ CANLI

Bu tez çalışmasında, sıvı kristal faza sahip farklı moleküllerin, faz geçiş sıcaklıklarını kapsayacak aralıkta, sıcaklığa ve frekansa bağlı dielektrik ölçümleri alınmıştır. Yapılan ölçümler ile, sıvı kristallere ait, kompleks dielektrik sabitinin reel ve sanal kısımları, dielektrik rahatlama mekanizmaları, Cole–Cole eğrileri ve davranışları, iletkenlik mekanizmaları ve seçili frekanslarda aktivasyon enerjileri tespit edilmiştir. Çalışma kapsamında, çubuk şekilli yaygın bir geometriyle, Smektik A ve C fazlarına sahip iki sıvı kristale ek olarak, günümüzde oldukça geniş bir çalışma sahası bulunan, bükülmüş–çekirdek veya diğer ismiyle muz–şekilli geometriye sahip, koyu faz (dark conglomerate) sergileyen iki sıvı kristal daha olmak üzere, toplamda 4 farklı sıvı kristal molekül analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlar ile, sıvı kristallerin sahip oldukları farklı fazlara ait, faz geçiş sıcaklıklarının tayin edilmesinde, dielektrik spektroskopinin oldukça etkili bir araç olduğu kanıtlanmış, buna ek olarak da, alanlarında özgün olan bu sıvı kristallere ait dielektrik analizler literatüre kazandırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Sıvı kristal, Faz geçiş sıcaklıkları, Dielektrik spektroskopisi, Dielektrik sabiti, Dielektrik rahatlama, Cole–Cole eğrileri, İletkenlik mekanizmaları, Aktivasyon enerjisi

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ABSTRACT

Investigation of Phase Transitions of Liquid Crystals by Dielectric Spectroscopy Method

Alptekin YILDIZ

Department of Physics
Doctor of Philosophy Thesis

Advisor: Assoc. Prof. Mustafa OKUTAN
Co-advisor: Assoc. Prof. Nimet YILMAZ CANLI

In this thesis, dielectric measurements of different molecules with liquid crystal phase, depending on temperature and frequency, have been taken to include phase transition temperatures. With the completed measurements, the different physical properties of the liquid crystals such as the real and imaginary parts of the complex dielectric constant, dielectric relaxation mechanisms, Cole–Cole curves and behaviors, conductivity mechanisms, and activation energies at selected frequencies have been determined. In the scope of the study, a total of four different liquid crystal molecules have been analyzed: Two liquid crystals having a traditional rod–shaped geometry with Smectic A and C mesophases, and two liquid crystals having a geometry called bent–core, also known as banana–shape, with dark conglomerate mesophase. As a conclusion, with the results obtained, dielectric spectroscopy has proven to be a highly effective tool to determine the phase transition temperatures of the different phases of liquid crystals. In addition, the dielectric analyses of these liquid crystals, which are outstanding in their fields, have been introduced into the literature.

Keywords: Liquid crystal, Phase transition temperatures, Dielectric spectroscopy, Dielectric constant, Dielectric relaxation, Cole–Cole curves, Conductivity mechanisms, Activation energy

YILDIZ TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

1
Giriş

1.1 Literatür Özeti

İlk olarak 19. yüzyılın sonralarında keşfedilen, sıvı kristal faz sergileyen moleküller [1], üzerine birçok kıymetli bilim insanın çalıştığı, neredeyse önemini hiç kaybetmeden günümüze kadar gelen bir bilim alan olmuştur [2, 3]. 1970'li yıllarında ardından, özellikle ekran uygulamalarında kullanılabilmeleriyle, sıvı kristal moleküller [1], teknolojik uygulamaların da en önemli çalışma alanlarından biri haline gelmiştir [4, 5]. 20 yüzyılın sonlarına doğru, bu alandaki yoğun mesaisi Nobel ödülü ile onurlandırılan de Gennes, sıvı kristal konusunun önemine dair en iyi örneklerden biri olmuştur. Yakın tarihte, geleneksel şekilli olmayan, V–şekilli ve muz–şekilli (bükülmüş–çekirdek) geometrilere sahip sıvı kristal mezogenlerin keşfi ile, özellikle sıvı kristal sentezi ve karakterizasyonları gibi alanların önemi bir kez daha artmıştır [6, 7].

Mezofaza sahip moleküller, karakteristik birçok özellikleriyle, hem bilimsel hem de teknolojik uygulamaların en önemli konumlarından birine oturmaktadır. Bu nedenle, tensör ve anizotropi, manyetik, optiksel ve dielektrik özellikleri, akışkanlık ve viskozite, difüzyon, elastisite özellikleri, kusurlar ve tekstürler şeklinde [8], çeşitli farklı alanlardaki, fiziksel ve kimyasal özeliklerinin bilinmesi gereken sıvı kristallerin, karakterizasyonları da bir o kadar önem arz etmektedir.

İlgilenilen kimyasal veya fiziksel özelliğe göre değişen karakterizasyon yöntemleri ve araçları içerisinde, sıvı kristal faza sahip moleküllerin analizinde, dielektrik spektroskopisi önemli bir yer tutmaktadır [8]. Bilhassa, mesogenik moleküllerin teknolojik uygulamaları için önem arz eden elektro-optiksel nitelik ve nicelikler, bu yöntem ile en uygun ve hassas bir şekilde tayin edilebilmektedir.

[1] Sıvı kristal terimi, esasen maddenin sergilemiş olduğu faza ait bir isimlendirme olsa da, kullanım kolaylığı açısından, literatürde sıvı kristal faza (mezofaza) sahip olan molekülleri nitelemek için de *sıvı kristal* isimlendirilmesi sıklıkla kullanılmaktadır. Başka bir deyişle bu moleküller, kendilerine ait fiziksel bir nicelikle isimlendirilmektedir. Tez kapsamında her iki ifade de, sıvı kristal faza sahip molekül veya sıvı kristal molekül, yer yer kullanılacaktır.

Temelde, bir elektrik alan altında malzemenin davranışını inceleyen dielektrik (veya empedans) spektroskopisi, malzemenin uygulanan alana verdiği cevabı, uygulanan alanın fonksiyonuna bağlı olarak ölçme ilkesiyle çalışmaktadır [9]. Sıvı kristallere ait, yönelim davranışı, dielektrik katsayı, iletkenlik, aktivasyon enerjisi gibi çeşitli bilgilerin tespitini sağlayan bu yöntem, literatürde de bir çok farklı çalışma da kullanılmıştır [10–22].

1.2 Tezin Amacı

Dielektrik spektroskopisi, her ne kadar sıvı kristal analizinde önemli bir yer tutsa da, doğrudan sıvı kristal moleküllerin sahip oldukları tüm fazları kapsayan çalışmalara literatürde pek rastlanmamaktadır. Yapılan çalışmalar ekseriyetle sıcaklıktan bağımsız veya sadece sınırlı bir sıcaklık aralığını içerecek şekilde yapılmıştır. Çoğu durumda da analizler, ölçümler ile elde edilen bilgiyi, malzemeye ait tüm dielektrik ve iletkenlik mekanizmalarını tanımlayacak şekilde kullanılmamaktadır. Ek olarak, faz tayinleri yapılırken de, genellikle Diferansiyel tarama kalorimetrisi (Differential scanning calorimetry – DSC) ve tekstür bilgisine başvurulmakta, dielektrik ölçümlerinden çok fazla faydalanılmamaktadır.

Bu tezin temel amacı, dielektrik analizleri, ilgili sıvı kristale ait tüm faz geçişlerini kapsayacak bir sıcaklık aralığında gerçekleştirmektir. Alınan frekansa ve sıcaklığa bağlı ölçümlerle, ilgili sıvı kristale ait kompleks dielektrik sabitinin reel ve sanal kısımları, dielektrik rahatlama ve Cole–Cole analizleri, iletkenlik mekanizmaları ve son olarak seçili frekanslarda aktivasyon enerjileri tespit edilecektir. Böylelikle, hem faz geçişlerini tayin etmede alternatif ve/veya destekleyici bir yöntem ortaya konmuş olacak, hem de ele alınan özgün sıvı kristal moleküller, uygun bir karakterizasyon protokolüyle, çok yönlü olarak incelenerek, elde edilen bu kıymetli bilgilerin literatüre kazandırılması sağlanacaktır [2].

Bu amacı gerçekleştirmek adına, en yaygın termotropik sıvı kristal molekül geometrisine sahip, Smektik A ve C fazlarını sergileyen iki farklı sıvı kristal (**ENBC**, **NBCA**) ve günümüzde oldukça önemli bir yere sahip bükülmüş–çekirdek veya muz–şekilli olarak tabir edilen, yine iki farklı sıvı kristal molekül olmak üzere (**DHB**, **DBB**), 4 farklı ve özgün sıvı kristal molekül, kapsamlı şekilde analiz edilmiştir.

[2] Tez kapsamında ele alınan sıvı kristallere ait çalışmaların sonuçları, uluslararası seçkin hakemli dergilerde yayımlanmıştır [23–27].

1.3 Hipotez

Sıvı kristaller, dielektrik özellikler sergileyen malzemelerdir. Bu karakterlerini doğru şekilde analiz etmenin en uygun yollarından biri, dielektrik spektroskopisi yöntemini kullanmaktır. Bu yöntemle, malzemeye ait, yalıtkanlık, iletkenlik ve aktivasyon enerjisi gibi mekanizmalar rahatlıkla tayin edilebilir.

Sıvı kristallerin bir elektrik alan altındaki davranışları, elektro–optiksel özelliklerini belirleyen en önemli faktördür. Bu davranış ise, sıvı kristalin iç yapısıyla doğrudan ilgili olup, moleküler yapısı, moleküller arası etkileşimi ve sıcaklık gibi değişkenlere bağlıdır. Bu nedenle, sıvı kristalin içerisinde bulunduğu faz, doğrudan dielektrik karakteristiğini etkileyecek bir potansiyele sahiptir. Başka bir şekilde ifade etmek gerekirse, bir sıvı kristalin dielektrik karakterindeki kritik değişiklikler, onun farklı bir faza geçtiğinin de bir kanıtı olarak kullanılabilir. Öyleyse, ilgili sıvı kristale ait, sıcaklığa ve frekansa bağlı yapılan dielektrik ölçümler, malzemenin elektro-optiksel yapısını ortaya koyarken, esasen farklı fazlarına veya faz geçişlerine ait de bilgiler içermektedir. Bu tez çalışmasında, bahsedilen bu temel yaklaşıma bağlı kalınarak, farklı moleküler yapıdaki farklı sıvı kristallere ait dielektrik analizler yapılmış ve sonuçlar kapsamlı bir şekilde tartışılarak ortaya konmuştur.

2
Sıvı Kristaller

2.1 Kısa Tarihçe

Yıllar boyunca maddeleri çeşitli yönleriyle tanımaya çalışan insanoğlu, bir maddenin en temel özelliklerinden biri olan fiziksel fazını üç temel şekilde gözlemlemiş ve sınıflandırmıştır. Bunlar maddenin sıcaklık artışına karşın girdiği fazlar olarak, sırasıyla katı, sıvı ve gaz olarak adlandırılmıştır. Fakat bundan yüzyılı aşkın bir süre önce, Avusturyalı botanik fizyolojisti Friedrich Reinitzer, kolesterollerin çeşitli türevlerine ait kimyasalların fizikokimyasal özelliklerini incelerken, özelikle katı–sıvı arası faz geçişlerinde normalden farklı davranışlar sergilediklerini fark etmiştir. Yapmış olduğu, alanlarında ilk olan bildiri ve yayında, bu malzemeler hakkında üç temel farka işaret etmiştir: ilgili malzemelere ait iki erime noktasının var olduğu, malzemelerin dairesel olarak polarize ışık yansıması yaptıkları ve ışığın polarizasyon yönünün döndürülebilir oldukları [1].

Reinitzer'in araştırmaları sırasında kendisine danışmanlık yapan fizikçi meslektaşı Otto Lehmann, maddelerin fazına ait oldukça ilginç bir fenomen ile karşı karşıya olduğuna karar vererek, çalışmalarını bu alanda geliştirmiştir. Reinitzer'den almış olduğu örnekleri incelerken gözlemlediği akışkan kristalimsi yapı, en çok merakını uyandıran konu olmuş ve bilinen iki faz arasında bulunan bu fazı *sıvı kristal* olarak adlandırmaya başlamıştır. Doktora sonrası çalışmalarında çift–erime sergileyen malzemelere yer veren Lehmann, incelemelerini polarize ışık ve farklı fazlarda gözlem yapabilmek adına ısıtıcı bir yüzey kullanarak, mikroskop altında gözlemler yapabilmiştir. Günümüz sıvı kristal çalışma protokollerinin ilk örneğini uygulayan Lehmann, çalışmalarını daha sonra bir yayına çevirmiştir [2]. Burada, malzemenin o güne kadar gözlemlenen fazlardan farklı bir faza ait davranış sergilemesi oldukça dikkat çekici olsa da maalesef bu konu üzerine çalışmalar uzun yıllar çok ileriye taşınamamış ve kayda değer bir uygulama alanı tanımlanamamıştır.

1940'lı yılların sonlarına doğru tekrar canlanan sıvı kristal çalışmaları, İngiltere'de çalışmalarını yürüten George William Gray ve grubu ile yeni bir noktaya taşınmıştır.

Yapılan çalışmalarda birçok yeni madde sentezlenirken, bu sıvı kristal faz gösteren malzemelerin nasıl sentezlenebileceği çok daha iyi anlaşılmış ve yayınlanan "Moleküler Yapı ve Sıvı Kristallerin Özellikleri" isimli kitap ile rehber niteliğinde bir kaynak oluşturulmuştur [3].

Sıvı kristallerin uygulama alanlarının en önemli adımları, fizikokimyacı Richard Williams'ın, sıvı kristal fazdaki bir malzemeye uyguladığı elektrik alan ile malzeme içerisinde oluşan bölgeleri (domains) gözlemlemesiyle atılmış oldu. Bu keşif, meslektaşı George H. Heilmeier'ın sıvı kristallerin temel alındığı ekranların geliştirilmesi üzerine çalışmalar yapmasına vesile olmuştur. Böylelikle ilerleyen yıllarda yapılan gelişmeler sayesinde, katot tüpü yerine geçecek ekranların geliştirilmesi üzerine yapılacak çalışmaların önleri açılmıştır [4, 5].

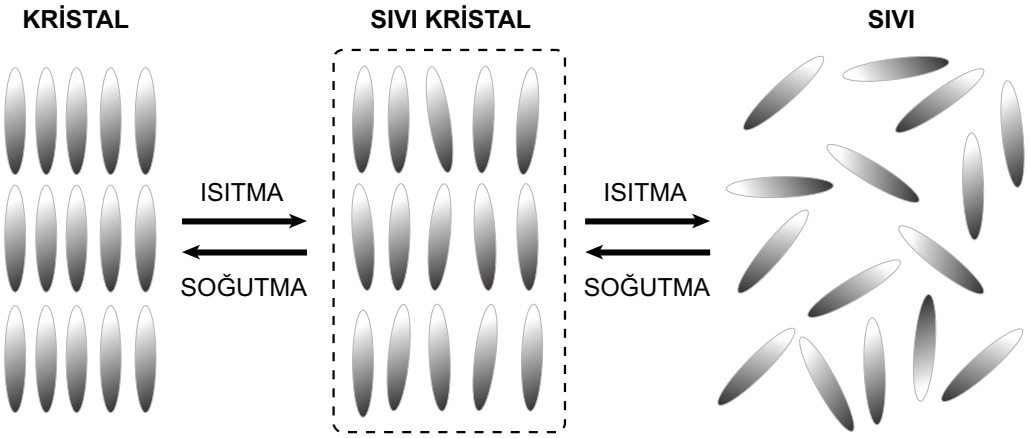
1991 yılına gelindiğinde, Pierre–Gilles de Gennes'in sıvı kristaller üzerine yaptığı çalışmalardan ötürü Nobel ile ödüllendirilmesi, sıvı kristaller konusundaki çalışmaların sahip önemi bir kez daha göstermiştir.

Günümüzde ise sıvı kristal çalışmalarına yeni bir soluk getiren geleneksel şekilli olmayan, V–şekilli ve muz–şekilli (bükülmüş–çekirdek) geometrilere sahip moleküllerdir. Her ne kadar 20. yüzyılın başlarında benzer şekillere sahip birkaç mezogen sentezlenmiş olsa da [28], muz–şekilli sıvı kristallerin özel karakterleri esasen 1996 yılında keşfedilmiştir [6, 7]. Ayrıntılı olarak ilerleyen bölümlerde işlenecek olan bu bükülmüş–çekirdek moleküllere ait daha özgün özellikler, günümüze çok daha yakın zamanlarda, 21. yüzyılın şahitliğinde gerçekleşmiştir ve halen bu alandaki çalışmalar hız kesmeden devam etmektedir.

Tüm bu anlatılanlarla birlikte, pek çok farklı konuda uygulama alanı bulanan, sıvı kristal fazı sergileyen moleküller üzerine çalışmalar değişik kulvarlarda devam etmekte olup, bu faza sahip olan malzemelerin sentezlenmesi ve en uygun şekilde karakterize edilmesi önemini her geçen gün artırmaktadır.

2.2 Sıvı Kristal Tanımı ve Sınıflandırılmaları

Genel yargının aksine bazı organik materyaller, katı halden sıvı hale geçiş yaparken tek bir geçiş ile değil, farklı bir faz da dönüşerek geçerler. Bu fazların mekanik özellikleri ve simetri özellikleri, bir sıvı ve bir kristalin arasında bulunur. Böylelikle bu malzemeler, maddenin dördüncü bir halini sergilemeleri nedeniyle **sıvı kristal** olarak adlandırılırlar. Sahip oldukları faz ise *sıvı kristal faz* veya daha uygun bir isimlendirme ile *mezoformik faz* veya *mezofaz* olarak adlandırılırken, yine bu faza sahip moleküller ise *mezogen* olarak adlandırılırlar [29].



Şekil 2.1 Sıvı kristal faza sahip bir malzemede faz geçişi.

Sıvı kristal faz, malzemenin ne bir katı kristal kadar sert blok, ne de bir sıvı kadar esnek olmadığı, her ikisi arasında bulunduğu özel bir hale karşılık gelmektedir. Şekil 2.1'de iki aşamalı bu faz geçişi şematize edilmiştir. Üç boyutlu örgü düzenine sahip katı faz, sıcaklığın artışı ile yerini iki boyutlu düzene sahip mezofaza bırakır. Burada halen moleküller arası düzen ve belirli yönelimler gözlemlenecektir. Eğer sıcaklık artmaya devam ederse moleküller arası etkileşim giderek zayıflayarak malzeme izotropik yapıda olan sıvı faza geçecektir [29].

Mezofazların oluşum şekilleriyle sınıflandırılabilirler. Her ne kadar Enantiyotropik, Ampitropik, Monotropik gibi farklı mezofazlar bulunsa da temel de iki yaygın mezofaz oluşumu gözlemlenir. Bunlar **Termotropik** ve **Liyotropik** mezofazlar olarak adlandırılırlar.

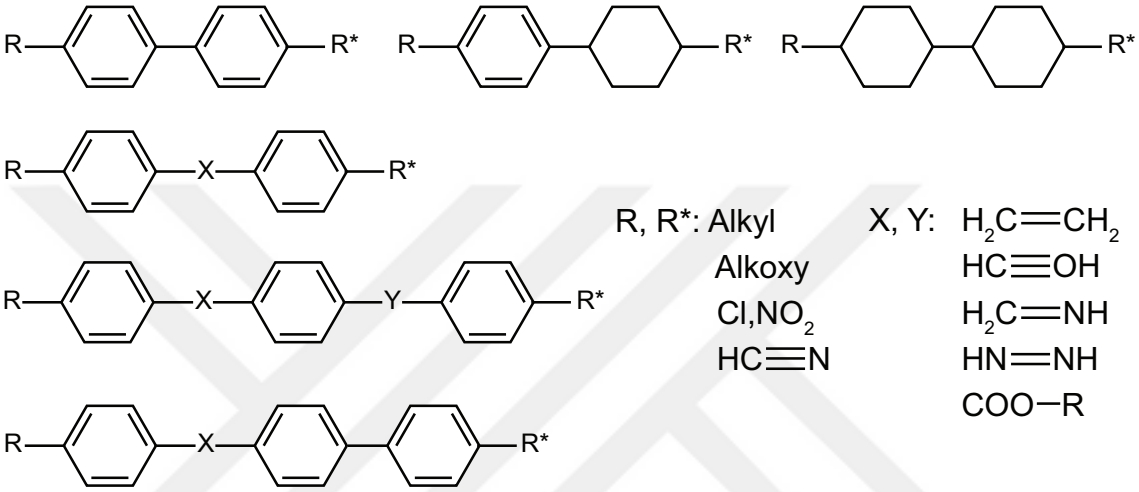
Liyotropik faz, ilgili mezogenin sıcaklık ve konsantrasyonuna bağlı olarak gözlenir. Bu fazın oluşması için, hidrofilik ve hidrofobik gibi iki özelliği birden taşıyan amfifilik bir mezogenin uygun bir çözücü içinde, uygun bir sıcaklıkta çözünmesi gereklidir. Bu fazda meydana gelen yapısal ve fiziksel özellikler, mezogendeki bileşen sayısına, türüne ve konsantrasyonuna bağlı olarak oluşmaktadır.

Termotropik faz, katı haldeki bir malzemenin ısıtılmasıyla veya izotropik haldeki malzemenin soğutulması oluşan termodinamik dengede bir fazdır. Her iki yönde ısı akışıyla oluşan kararlı fazlara *enansiyotropik*, sadece sıvıdan katıya geçiş sırasında oluşan faza ise *monotropik* faz denir [3].

Termotropik sıvı kristaller, yüksek ve düşük molariteye sahip oluşlarıyla sınıflandırılabilirler. Yüksek molekül ağırlıklı polimerik türde, mezogenler ya ana zincirde ya da yan grup zincirde bulunabilirler. Düşük molekül ağırlığına sahip mezogenler ise, çubuk benzeri (kalamitik), disk şeklindeki (diskolit) ve geleneksek yapıda olmayanlar olarak V–şekilli ve muz şekilli geometrilere sahip olabilirler.

2.3 Sıvı Kristal Molekül Geometrileri ve Mezofazları

Sıvı kristal faza sahip moleküller genellikle anizotropik bir şekle sahiptir, zira mezofaz özellikleri kovalent olmayan etkileşimlere dayanmaktadır. Her ne kadar sadece bir moleküler şekle dayanan mezofaz tipini tahmin etmek her zaman mümkün olmasa da, yukarıda da bahsedildiği gibi, temelde birkaç şekil tanımlanabilir ve sergilemiş oldukları mezofazlar sınıflandırılabilir. Bu bölümde tez kapsamını aşmamak adına ekseriyetle termotropik mezogenlerin genel olarak moleküler şekillerinden ve sergilemiş oldukları mezofazlardan bahsedilecektir.



Şekil 2.2 Çubuk şekilli mezogen örnekleri.

2.3.1 Çubuk Şekilli Mezogenler

Kalamitik olarak da isimlendirilen bu moleküller, en geleneksel sıvı kristal fazlarına sahiptirler. Bu fazlar, nematik, kolesterik ve smektik fazlar olarak isimlendirilirler (Şekil 2.2). Bu mezogenler genellikle iki veya daha fazla aromatik grubun merkez çekirdeği oluşturduğu ve bunun yanı sıra bir veya iki esnek alkil kuyruğun eklendiği moleküller şeklindedirler [3].

2.3.1.1 Nematik Faz

İsim kökeni Yunanca'da iplik anlamına gelen nematik faz sergileyen mezogenler, uzun menzilli oryantasyon düzenine sahipken, uzun menzilli pozisyonel düzene sahip değildirler. Sıvı kristal fazlar içerisinde en az düzene sahip olan fazdır. Yapı içerisinde moleküller yer değiştirebilirler ve uzun eksenleri çevresinde dönebilirler. Nematik fazlı moleküller ekseriyetle optiksel olarak tek eksenli olmaları nedeniyle, özelikle ekran teknolojilerinde kullanılmaktadırlar (Şekil 2.3).

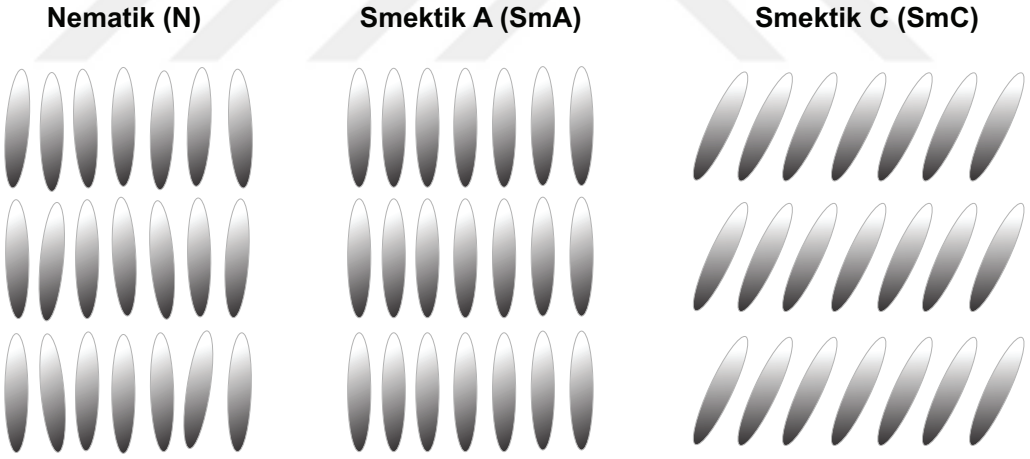
2.3.1.2 Kolesterik Faz

Bu mezofaz, kiral moleküllerden oluşan veya kiral moleküllerin varlığı ile indüklenen nematik bir fazdır. Böylelikle moleküllerin uzun eksenine dik bir sarmal düzen oluşur. Oluşan bu heliks yapı, moleküler kiralitesine bağlı olarak, sağa veya sola bağlı yönelim gösterir. Bu malzemelerin en önemli özelliği, sahip oldukları eğime eşit bir dalga boyuna sahip ışığı seçici olarak yansıtması ve dairesel olarak polarize etmesidir [30].

2.3.1.3 Smektik Faz

Smektik faz gösteren mezogen moleküller tabakalar şeklinde sıralanırlar ve düzen nematik fazdan daha fazladır. Bu tabakalar arası molekül geçişleri oldukça sınırlıdır [31]. Bu tabakalı sistemde birçok moleküler hizalanma mümkündür ve farklı yerleşimlere karşın çeşitli isimlendirmeler yapılmaktadır.

En temel türlerden biri olan ve smektik A (SmA) olarak isimlendirilen mezofazda, mezogenler oluşan tabaka düzlemine dik olarak yerleşirler. Bu faza çok benzer olan smektik C (SmC) fazında ise moleküller tıpkı SmA fazında olduğu gibi dizilmiş olup tek farkları tabaka düzlemine belirli bir açıyla durmalarıdır (Şekil 2.3).



Şekil 2.3 Çubuk şekilli mezogenlerde nematik, smektik A ve smektik C mezofaz dizilimleri.

Kiral smektik C fazı (SmC*) ise sarmal bir yapı sergiler. Kolesterik fazın aksine, eğik moleküllerden oluşan tabakalar birbirlerine göre hafifçe dönerler. Bu tür malzemelerde eğimin yönelimi bir elektrik alan ile değişebilir ve geleneksel nematik kristallerden daha hızlı tepki vermelerinden ötürü gelecekte ekran teknolojilerinde kullanılabilirler [30].

2.3.2 Disk Şekilli Mezogenler

Genel olarak diskotik mezofazların türetildiği mezogenler olan disk şeklindeki sıvı kristaller, üstüne asılan bir esnek zincir ile aromatik bir çekirdekten oluşur. Yığınlar halinde biriken disk benzeri moleküller sütunlu fazı oluştururlar. Moleküller bu yığınlarda farklı şekillerde bulunarak farklı sütunlu fazların oluşmasını sağlarlar. Eğimli veya eğilmemiş şekilde oluşabilen bu sütunlar veya kolonlar, altıgen veya dörtgen şeklinde dizilebilirler. Disk benzeri moleküller, çeşitli varyantların bilindiği daha düşük düzenli nematik fazları da oluşturabilir [32].

2.3.3 Geleneksel Şekilde Olmayan Mezogenler

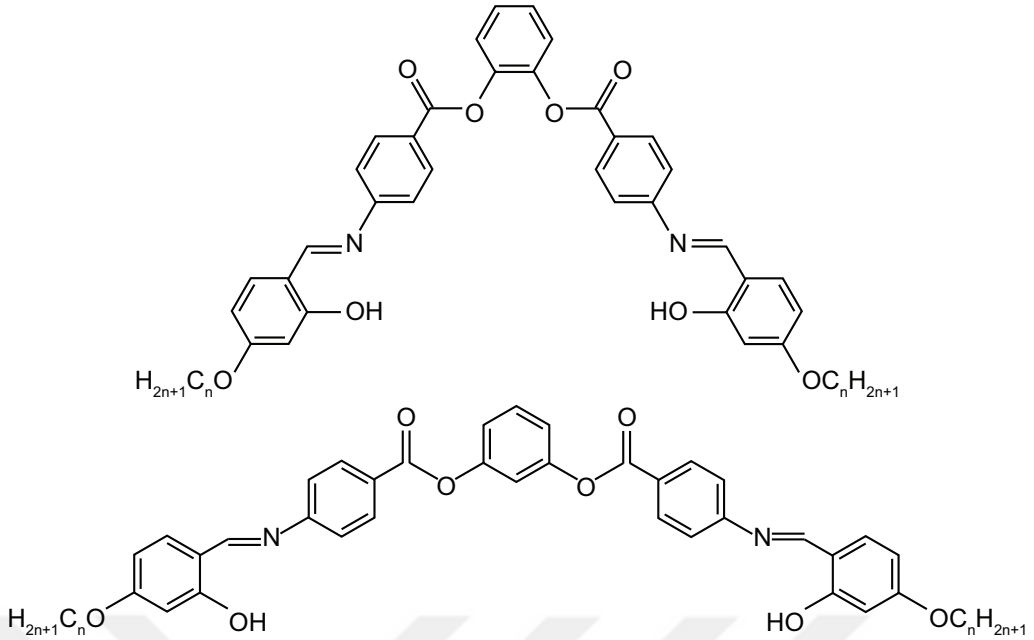
Günümüzde sıvı kristal alanında yeni bir alt alan haline gelen, geleneksel olmayan şekilli bu sıvı kristaller, klasik disk ve çubuk şeklindeki moleküllerden farklı bir anizotropik şekle sahip moleküllerdir. Oldukça sıra dışı mezofaz morfolojileri sergileyen bu moleküllerin bazıları, lamiler ve kolumnar organizasyonları birleşimine dahi sahip olabilirler [33]. Geometrik şekilleri ile isimlendirilen bu mezogenler, temelde V–şekilli ve muz–şekilli olarak iki başlık altında toplanabilirler.

V–şekilli mezogenler genellikle 1,2–pozisyonlarında iki mezogenik birim ile ikame edilmiş bir benzen halkasından oluşur. Yaklaşık 70°'lik bükülme açılarına rağmen, klasik çubuk tipli sıvı kristallere benzer mezofazlar sergilerler [34].

Muz–şekilli veya diğer bir isimleriyle bükülmüş–çekirdek (bent-core) mezogenler, V–şekilli mezogenlerin aksine, iki esnek kuyruk ile bükülmüş merkezi bir aromatik kısımdan oluşurlar. Bu bileşiklerin sıvı kristal fazlarının simetrisi, yönelmeye dik olan eş zamanlı yönelim eğimi ve polar düzeninin sonucu olarak kırılabilir. Bu nedenle oldukça sıra dışı sıvı kristal fazlar mevcut olabilir ve daha önce sadece kiral bileşikler için bulunan bir özellik olan (anti)ferroelektriklik dahi bazen muz–şekilli mezogenlerde gözlenebilir [35].

Şekil 2.4, sadece iki kolun merkezi fenil grubuna bağlandığı yerde farklı olduğu iki homolog seri bileşiğini göstermektedir. Burada 1,2–ornatım V–şekilli bileşiğe yol açarken, 1,3–ornatım ise muz şeklindeki bileşiğin oluşmasını sağlamaktadır. Açıkça görülmektedir ki her ne kadar bu iki dizi yapısal izomerler olmasına rağmen, kendilerine ait mezofaz davranışları tamamen farklıdır [30].

Normalde doğrusal (1,4; *para*) ornatımlı bileşikler için beklenebilecek tipik kalamitik fazlar, burada V–şekilli moleküllerin terminal zincirlerinin uzunluğunun arttırılmasıyla nematik ($n \leq 6$) ve SmA fazları ($n \geq 3$) olarak da gözlemlenmiştir.



Şekil 2.4 Yapısal olarak izomer olan iki farklı geometriye sahip, V–şekilli ve muz–şekilli mezogenler.

Diğer taraftan, muz şeklindeki bileşikler, artan kuyruk uzunluğu üzerinde B_6-B_1-B_2 faz dizisini gösterir ve daha uzun zincirlere (B_2) sahip bileşikler, antiferroelektrik anahtarlama özellikleri sergilerler [36].

Bu alt başlığın devamında, tez kapsamını aşmayacak şekilde, sadece muz–şekilli sıvı kristallere ait mezofazlar incelenecektir.

2.3.3.1 B_1 Faz

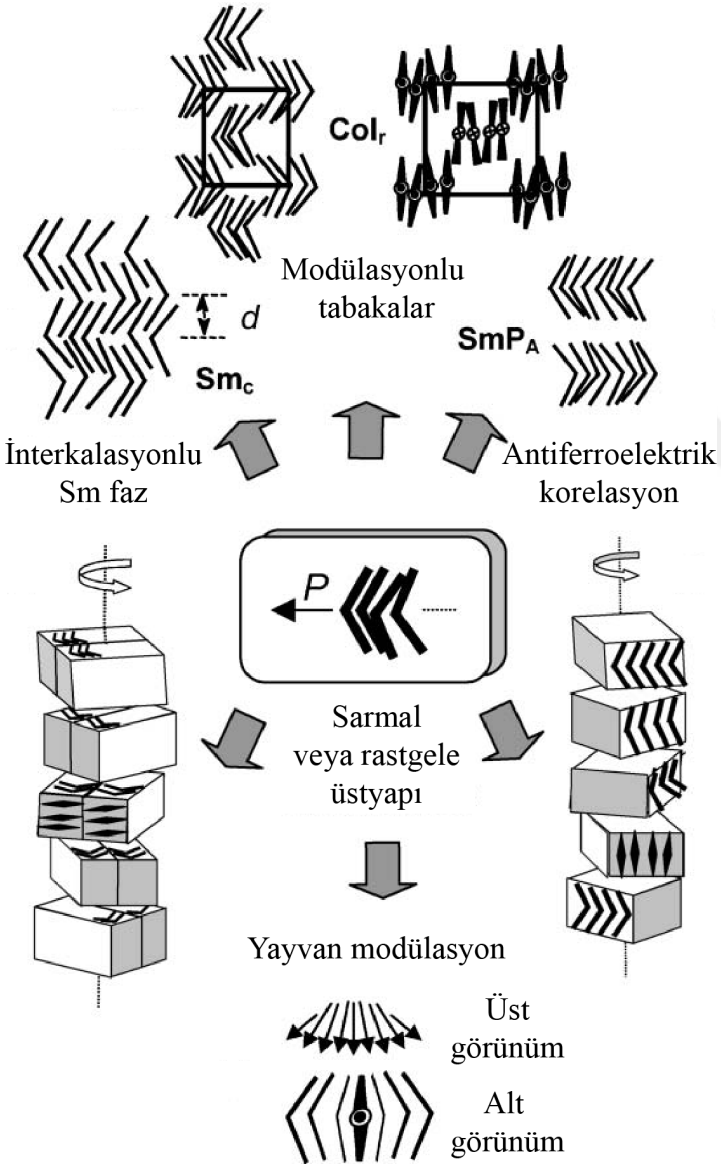
Genellikle, nispeten kısa terminal (alkil) kuyruklu bileşiklerde görülen B_1 fazı, bir dikdörtgen kolumnar (Col_r) mezofaz olarak kabul edilebilir. Tipik olarak birim hücre başına molekül sayısı 6–10 şeklinde olup, bu yapı bloğu başına 3–5 moleküle tekabül etmektedir. Bu moleküllerde kutuplanma yönü ise 2-boyutlu örgüye veya kolonlara dik veya paralel olmaktadır (Şekil 2.5).

İzotropik fazdan soğutulan B_1 fazına ait polarizasyon optik mikroskopisi, mozaik benzeri bir paterne bağlanan küçük çubukların oluşumunu göstermektedir. Bir B_1 mezogeninin karakteristik XRD paterni ise, 11 ve 20 derecede olmak üzere, küçük açıda iki yansımayı ve geniş açılı bölgede geniş bir tepeyi içermektedir [30].

Son olarak yakın zamanlarda yapılan çalışmalarda, B_1 fazının bazen anahtarlama özelliklerini, 3–boyutlu modüle edilmiş bir faz yapısını veya eğimli bir yapıyı gösteren birkaç alt–faz sergileyebildiği de gösterilmiştir [37].

2.3.3.2 B_2 Faz

Yapısı 1997 yılında tamamen aydınlatılan [38] B_2 fazı, polar düzende eğik bir smektik mezofazdır. Polar ve kiral tabaka yapıları iki simetri kırma olayından kaynaklıdır. Bunlardan ilki, tüm bükülmüş moleküllerin tek bir katmanda aynı yönü işaret etmesidir. İkincisi ise moleküllerin uzun eksen boyunca, SmC-benzeri olacak şekilde, katman normaline eğilmeleridir. Burada B_2 fazındaki kiralliğin, SmC* fazında olduğu gibi helezonik bir organizasyondan kaynaklanmadığına dikkat edilmelidir. Diğer taraftan, bazı bükülmüş–çekirdek moleküllerin kiral konfirmasyonel durumları olabileceği ve sadece ortalamada kiral oldukları öne sürülmüştür [30].



Şekil 2.5 Çeşitli B–fazlara ait betimlemeler. Bu şekil, bükülmüş–çekirdek moleküllerin, makroskopik bir kutup düzeninden kaçışı ve sahip oldukları mezofazlar öne çıkarılarak hazırlanmıştır [7].

2.3.3.3 B_3, B_4 ve B_5 Fazlar

Daha önceleri SmX_2 veya $HexB_b$ olarak da anılan B_3 fazı, anahtarlama davranışı sergilemeyen eğimli bir lamellar kristal fazdır. Bazı bilim insanlarına göre, B_3 fazının kristalin karakteri nedeniyle bu isimlendirme, bükülmüş–çekirdek mezogenler için son sınıflandırma olarak kabul edilmemelidir, öyle ki onlara göre bu faz, gerçek bir mezofaz olarak dahi kabul edilmemelidir [30].

Tıpkı B_3 fazında olduğu gibi kristalin bir faz olan ve gerçek bir mezofaz olarak pek de kabul edilmeyen B_4 fazında, moleküller heliksel bir düzene sahiptir ve en belirgin özelliklerinden biri de yapının yoğun mavi rengidir. Burada dikkat edilmesi gereken nokta, B_4 fazı için kullanılan SmBlue isimlendirmesi, kiral kalamitik moleküller tarafından oluşturulan geleneksel smektik mavi fazlarla karıştırılmamalıdır [36]. Her ne kadar B_4–B_7 geçişleri de gözlenmiş olmasına rağmen, bu faz genellikle B_2 bileşiklerinde düşük sıcaklık fazı olarak oluşmaktadır.

Elektro-optik cevabı, polarizasyon optik mikroskopi paterni ve simetrisi, B_2 fazıyla hemen hemen aynı olan B_5 fazı, mezogen B_2 fazından soğutulurken sonra gözlemlenir ve bu faz ile birçok benzerlik gösterir. Bir B_2–B_5 geçişi ile viskozite artış ve geniş açı bölgesinde keskin bir XRD paterni gözlemlenir.

2.3.3.4 B_6 ve B_7 Fazlar

Tıpkı B_1 fazında olduğu gibi B_6 fazı, B_2 fazındaki polar smektik tabakaların yığılmasından kaynaklanır. Tipik olarak çok kısa terminal zincirlerine sahip muz–şekilli bileşiklere ait bir mezofazdır. Esasen bu faz, moleküllerin uzunluğunun yarısından daha küçük katman aralıklarına sahip bir eğik interkalasyonlu smektik (SmC_c, Sm_{int} veya Sm_c) fazdır [30].

B_7 fazında ise, lokal splay, tabaka salınım dalgalarına bağlanmış periyodik supermoleküler ölçekli polarizasyon modülasyon şeritleri şeklinde baskındır. Yakın zamanda akışkan polar smektik sıvı kristal faz olduğu tespit edilen B_7 mezofazı, sarmal filamentler, dama tahtası veya muz yaprağı şekilli paternleri ile en etkileyici optik mikroskopi paternine sahip fazlardan biridir [30].

2.4 Sıvı Kristallerin Fiziksel Özellikleri

Sıvı kristal faza sahip mezogenler oldukça farklı ve dikkat çekici birçok fiziksel özellik sergilerler. Gözlemlenen bu fiziksel nicelikler, tensör ve anizotropi, manyetik, optiksel ve dielektrik özellikleri, akışkanlık ve viskozite, difüzyon, elastisite özellikleri, kusurlar ve tekstürler şeklinde, çeşitli farklı alanlarda

incelenmektedir [8]. Bu bölümde, mezofaz sergileyen moleküllerin, tez kapsamını gözeterek, sadece ilgili fiziksel özellikleri ele alınacaktır.

Sıvı kristallerin sergilemiş oldukları birçok fiziksel özellik, esasında sahip oldukları düzenli yapılarından kaynaklanmakta olup, yönelim vektörlerine göre de tespit edilen nicelikler farklılık göstermektedir. Moleküllerin bu yönelimleri, referans yüzeye dik ve paralel oluşlarına göre isimlendirilmektedir. Referans yüzeye dik yönelim *homeotropik*, paralel yönelimde ise *planar* yönelim olarak tanımlanır [39].

Mezogenik moleküller, yassı kılcal veya kapiller gibi kalıplarda yönlendirilebilirler. Bu yönlendirme için, sisteme elektrik veya manyetik alan uygulanması, yüzeyin mekanik veya kimyasal yollarla hazırlanması örnek olarak verilebilir.

2.4.1 Optiksel Özellikleri

Sıvı kristallere ait en bilinen fiziksel özellik, sahip oldukları optiksel davranışlardır. Bahsedilen bu optik özellikleri, yüksek frekanslı elektromanyetik radyasyona tepkilerini belirlemekle birlikte, yansıma, kırılma, optik absorbsiyon, optik aktivite, doğrusal olmayan tepki (harmonik üretim), optik dalga kılavuzu ve ışık saçılımı gibi özelliklerini de kapsamaktadır. Bu optiksel özellikler arasında çift kırınımlı yapıları en dikkat çekici özelliklerinin başında gelir.

Aynı dalga normaline karşın, dikey polarizasyonlara sahip farklı hızdaki iki dalga, iki farklı yön boyunca optik olarak anizotropik bir ortam içinde yayılabilirler. Çift kırıcı ortama giren polarize olmamış bir ışın, böyle iki ayrı dalgaya ayrılır. Bu iki ışın farklı kırılma indislerine sahip olup, optik eksene paralel olan ve *sıradan* (ordinary) olarak adlandırılan ışın, Snell yasası gereği, dalga normali boyunca yayılırken, *sıradışı* (extraordinary) ışın, yönü dalga normaline paralel olmayacak şekilde ilerler.

Bahsedilen bu optik özellikler kırılma indisleri açısından açıklanabilir ve üç bağımsız ana kırılma indisine sahip bir kırılma indeksi elipsoidi ile anizotropik malzemeler tanımlanabilir [40]. Bu elipsoit,

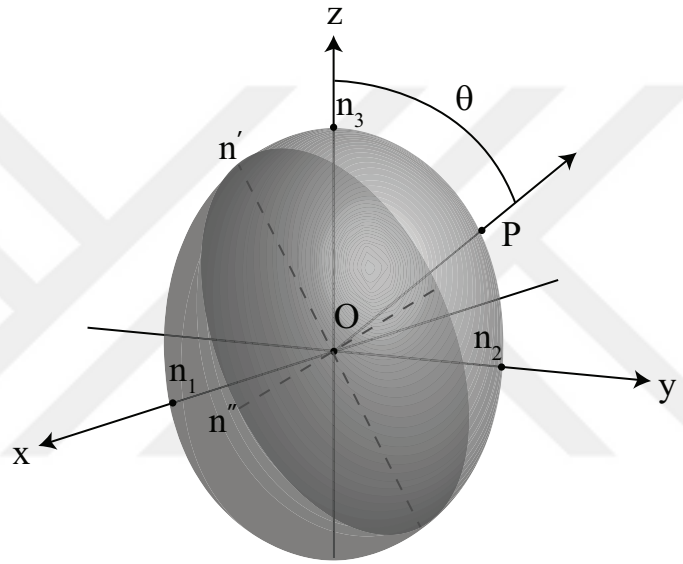
$$\frac{x^2}{n_1^2} + \frac{y^2}{n_2^2} + \frac{z^2}{n_3^2} \tag{2.1}$$

denklemi ile tanımlanabilir. Burada n_1, n_2 ve n_3 üç temel kırılma indisi olup, x, y, z yönleri ise elektrik geçirgenlik tensörünün ana eksenleridir (Şekil 2.6) [8]. Esasında burada tanımlanan kırılma indisleri, bir ışık dalgasının vakumdaki

hızının ilgili ortamdaki hızına oranı olup, ortamdaki hız $v^2 = (\mu\varepsilon)^{-1}$ ve ışık hızı $c^2 = (\mu_0\varepsilon_0)^{-1}$ olmak üzere, kırılma indisi

$$n = \frac{c}{v} = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}}, \quad \mu \approx \mu_0 \tag{2.2}$$

şeklinde tanımlanır. Burada ε_0 ve ε sırasıyla boşluğun ve malzemenin dielektrik geçirgenlik katsayıları iken, μ_0 ve μ ise sırasıyla boşluğun ve malzemenin manyetik geçirgenlik katsayılarıdır. Bu denklemde μ_0 ve μ eşit kabul edilmekte olup, ferromanyetik malzemeler dışında bu kabul geçerlidir.



Şekil 2.6 Temel kırılma indislerinin n_1, n_2 ve n_3 olarak etiketlendiği optik belirteç yüzey (indikatriks). Dalga cephesinin, OP yönü normaline karşılık gelen kırılma indisleri n' ve n'' olarak gösterilmektedir.

Şekil 2.6'da, OP bir kristal içindeki herhangi bir yön olmak üzere, uzun ve kısa eksenleri OP'ye dik olan bir elipsin üzerinde ilerleyebilen iki dalgaya ait dalga cephesinin kırılma indisleri tanımlanmıştır. Tek eksenli bir yapıda, $n_1 = n_2$ olup n_o olarak gösterilebilir. İndikatriksin simetri ekseni olan z yönünde yayılan ışık içinse, en büyük kırılma indisi (n_3) n_e olarak tanımlanır. Böyle malzemeler tek eksenli (uniaxial) olarak adlandırılır ve z yönü optik eksendir. Bir ışın, polarizasyonunda herhangi bir değişiklik olmadan bu optik eksen boyunca ilerleyebilir. Bu yön dışındaki ışınlarda ise sıradan ve sıradışı ışınlar çakışmaz ve farklı kırılma indislerine karşılık gelen farklı hızlarla hareket ederler.

Herhangi bir yönde, bir ışının n_o kırılma indisine sahipken, sıradışı ışının kırılma

indisi yöne bağlıdır. Bu bağımlılık,

$$n_e(\theta) = \frac{n_1 n_3}{\sqrt{n_1^2 \sin^2\theta + n_3^2 \cos^2\theta}} \tag{2.3}$$

eşitliği ile tanımlanır. Denklemde θ, ilerleme yönünün z ekseni ile yaptığı açıyı temsil eder. Eğer $n_1 \neq n_2 \neq n_3$ ise, indisatrisin dikey enine kesitinin dairesel olduğu iki optik eksen vardır, bu malzemeler iki eksenlidir ve malzemenin optik olarak izotropik olduğu iki yön mevcuttur.

Sıvı kristallere ait en önemli optiksel özelliklerden biri de optik aktiflik veya optik rotasyondur. Kiral yapılarından kaynaklı bu olgu, esasında bir ışının kutuplaşma durumunu değiştiren diğer çift kırılma kaynaklarının aksine, akışkanlarda da gözlemlenebilir. Optik aktivite, yayılan ışığın polarizasyon düzleminin bir ϕ açısı ile döndürülmesine neden olur. Bu açı,

$$\phi = \frac{\pi d}{\lambda}\left(n_{\text{sol}} - n_{\text{sa}}\right) \tag{2.4}$$

şeklinde sol ve sağ (n_{sol}, $n_{\text{sağ}}$) kırılma indislerinin farkı olacak şekilde tanımlanır. d gidilen yolu nitelerken, λ ise ilgili ışığın vakumdaki dalga boyudur. Optik aktivite, lineer çift kırılma ile etkileşir ve belirli bir dalga normaline karşılık gelerek yayılan iki dalga eliptik olarak polarize edilir. Burada elipslerin eksenleri ise diktir [8].

2.4.2 Dielektrik Özellikleri

Sıvı kristal faz sergileyen maddelerin en önemli özelliklerinden biri de dielektrik yani yalıtkanlık özellikleridir. Dielektrik özelliklerinin karakterize edilmesi ile sıvı kristallere ait doğrudan ve dolaylı bir çok fiziksel nicelik de karakterize edilmiş olur. Bu tezde, genel olarak dielektrik spektroskopisi ve analizi bir bölüm olarak ele alınacak ve ilgili ayrıntılar bu bölümde tartışılacaktır (Bkz. Bölüm 3).

Sıvı kristallere ait dielektrik analizlerde, moleküler dinamikler ve rahatlama (sönümlenme veya durulma) gibi mekanizmalar tespit edilir. Özellikle mezofaz sergilediği sıcaklık aralığında moleküller, ne bir katı kadar durağan ne de bir sıvı kadar serbest olmadıkları için, dış alan altında özgün davranışlar sergilerler. Bu mezofaza ait, frekansa bağlı veya bağımsız dielektrik sabitleri, rahatlama frekansları, kayıp sabitleri gibi dielektrik büyüklükler, ilgili sıvı kristallerin elektro–optiksel karakterlerini belirler. Bu tezde de, ele alınan özel sentezlenmiş sıvı kristallerin dielektrik özellikleri ayrıntılı olarak karakterize edilecektir.

2.4.3 Sıvı Kristal Tekstürleri

Sıvı kristal faz sergileyen moleküllere ait, bu alt başlığa kadar kısaca anlatılan fiziksel özellikler, makro dünyada oldukça ilginç sonuçlar doğururlar. Öyle ki sıvı kristallere ait pratik uygulamaların yüksek oranı bu özellikler sayesinde mümkündür. Bu karakterlerin en önemli yansımalarından biri de sıvı kristallerin polarizasyon mikroskobu altında sergiledikleri davranışlarıdır. Mezogenin sahip olduğu moleküler düzen sayesinde, polarizasyon mikroskobu altında alınan görüntülerde karakteristik tekstürler çıkarmaktadır. Elde edilen bu tekstürler esasen sahip olunan sıvı kristal fazla doğrudan ilişkili olduğundan, tekstür tespiti ve sınıflandırılması, sıvı kristallere ait önemli karakterizasyon yöntemi haline gelmektedir [39].

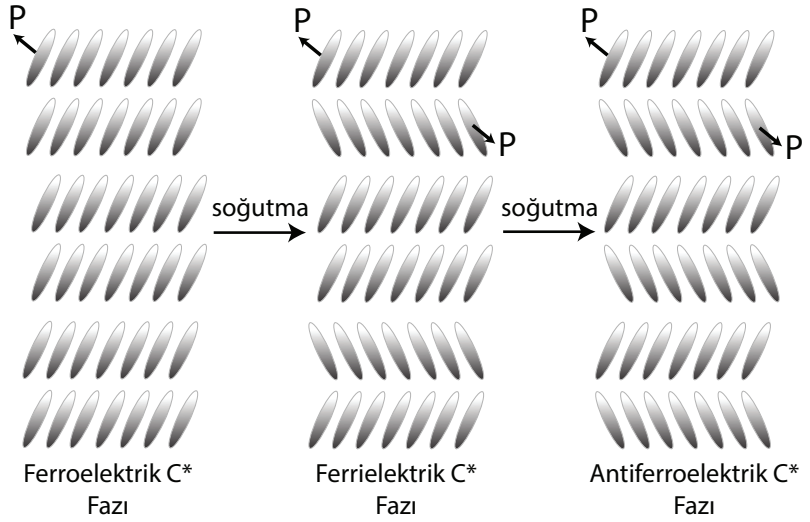
Tekstür tayinleri, sıvı kristal moleküllerin yassı kılcal veya kapiller gibi kalıplara doldurulmasının ardından, polarizasyon mikroskopun altında yapılır. Gözlemlenen ölçümlerde oluşan tekstürler her ne kadar moleküllerin dizilmesi ile belirleniyor olsa da, farklı yüzey etkileşmeleri de oluşan şekilleri etkileyebilir. Zira düzenin deformasyonuna gereken enerji nispeten düşüktür.

Elde edilen tekstürler, özgül ve özgül olmayanlar olarak iki ana gruba ayrılır. Kesin bir şekilde bir mezofaza ait olan tekstürler özgün tekstürler olarak adlandırılırken, bir mezofaza doğrudan karşılık gelmeyenler özgül olmayanlar olarak adlandırılırlar. Özgül olmayanlar genellikle birden farklı sıvı kristal faza karşılık gelen şekillerden oluşmaktadır [41]. Sıvı kristallere ait tekstürlerin tespiti ve faz tayini gibi yorumlanmaları oldukça geniş bir konu olup, daha ayrıntılı bilgiler tezin kapsamını aşmaktadır.

2.4.4 Ferroelektrik, Antiferroelektrik ve Anahtarlama Özellikleri

Üzerine uygulanan bir elektrik alanının kaldırılmasının ardından, halen kalıcı bir polarizasyona sahip bir mezofaz, *ferroelektrik mezofaz* olarak adlandırılır. Malzemenin böyle net bir polarizasyona sahip olabilmesi için, moleküller kendiliğinden (spontaneous) polarizasyon (P_S) sergilemelidir. Moleküllerin uzun eksenleri etrafında dönüşünün engellenmesi, bahsedilen P_S'nin ortaya çıkmasında önemli bir rol oynar. Spontane polarizasyona sahip bir molekül yığınının yönelimi, uygun bir elektrik alanın uygulanmasıyla değiştirilebilir. Fakat çoğu yaygın sıvı kristal fazında (N, SmA, SmC), simetri o kadar yüksektir ki uygulanan bir elektrik alan altında oluşan, uzun moleküler eksen etrafında dönüş, ferroelektrik etkinin oluşmasını engellemektedir.

Bir malzemenin ferroelektrik karakter sergilemesi, ilk olarak 20. yüzyılın



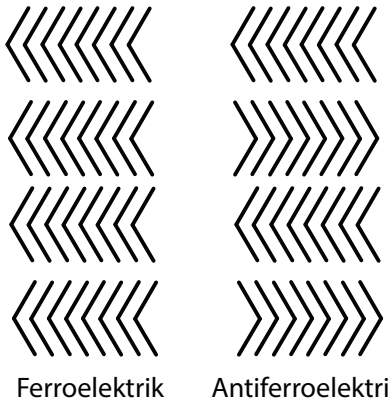
Şekil 2.7 Çözülmemiş, helezonik olmayan hallerinde ferroelektrik, ferrielektrik ve antiferroelektrik SmC* fazlarının şematik gösterimi.

başlarında Valasek tarafından kristallerde gözlenirken, daha sonraları sıvı kristallerde, Meyer ve çalışma arkadaşları tarafından, SmC* fazında keşfedilmiştir [42]. SmC* fazının kutuplanma yöneliminde, katmandan katmana rotasyona uğradığından, helezonik bir düzenleme oluşur ve böylece sistem makro polarizasyondan kaçabilir. Bu düzeniyle SmC* fazı, dış bir elektrik alan altında ferroelektrik davranışa sürüklenebilir. Uygulanan alan altında, sarmal gevşer ve tüm katmanlardaki moleküller aynı yöne doğru yönlendirilir. Ayrıca, uygulanan alanın işaretinin değişmesiyle de, polarize faz (ferroelektrik) diğer ferroelektrik duruma geçecektir. Bu davranış genellikle iki taraflı anahtarlama (bistable switching) olarak adlandırılmaktadır. [30].

Bu smektik malzemelerin temel avantajı, geleneksel nematiklere kıyasla, nispeten daha hızlı anahtarlama özelliliği sergilemeleridir. Moleküllerin yeniden yönlendirilmesi, nematiklerde olduğu kadar, çok fazla enerji gerektirmemektedir. Esasen bu fayda, moleküllerin bir koni etrafında topluca dönmesi gerçeğinden kaynaklanmaktadır [43].

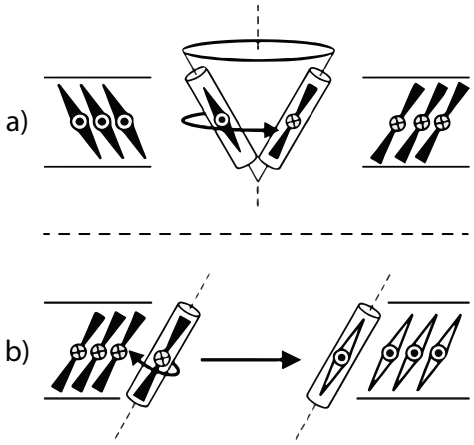
Kutuplaşmanın (ve ayrıca eğilmenin) yönünün tüm tabakalarda aynı olduğu, ferroelektrik katman organizasyonundan başka, herhangi bir alan uygulanmadığında, eğimin katmandan katmana dönüş yaptığı antiferroelektrik (tristable) yapılar da mevcuttur. Ara ferri–elektrik fazlarında, bir yön tercihiyle, eğriler rastgele değişir. Bu nedenle, ferroelektrik fazdan, antiferroelektrik faza geçerken, bu durum genellikle ferri–elektrik durumla gerçekleşebilmektedir. Şekil 2.7'de bu geçişlere ait şematik anlatım görülebilir [44].

Fazın simetrisi, kiralite ve eğimli moleküler hizalanma kombinasyonu sonucu



Şekil 2.8 Bükülmüş–çekirdek moleküller için ferroelektrik ve antiferroelektrik katman organizasyonu.

bozulabilirken, eğimli hizalanma ve molekülün yönelime dik olarak kutuplanmış bir bileşenle de kırılabilir. Bu durum, kase–şekilli moleküllerin sütunlarında gözlemlenmiştir ve kolonların ferroelektrik veya antiferroelektrik bir ambalajını oluşturabilmektedir [45]. Ferroelektrik fazlar aynı zamanda, bükülmüş–çekirdek veya yay–şekilli moleküllere ait sıvı kristal fazları için de tespit edilmiştir. Klasik SmC* bileşiklerinde olduğu gibi, muz–şekilli bileşikler de ferroelektrik ve antiferroelektrik yapılara dönüşebilir [46, 47]. Şekil 2.8'de şematik olarak, bükülmüş–çekirdek moleküller için ferroelektrik ve antiferroelektrik katman organizasyonu görülebilir.



Şekil 2.9 İki tip polar anahtarlama; a) koni etrafında, b) moleküler uzun eksen etrafında. Açık ve dolu molekül sembolleri, karşıt kiraliteyi temsil eder.

Bir elektrik alanının etkisi altında, muz–şekilli bileşiklerde oluşan anahtarlamanın, uzun eksenler etrafında sınırlı bir moleküler dönme ile sonuçlanan, aromatik çekirdeklerin güçlü $\pi - \pi$ istiflenmesi ile bağlantılı olduğu düşünülmüştür. Dolayısıyla, alanın neden olduğu yönlendirme, moleküllerin koni etrafında dönmesiyle gerçekleşmekte ve tabakadaki kiralite aynı kalmaktadır (Bu durumda,

eğim ve kutup yönü tersine çevrilmektedir). Bununla birlikte, son zamanlarda, alanın indüklediği kiralite anahtarlamalar da tespit edilmiştir [30]. Bu durumda anahtarlama, yönelimin koninin etrafında dönmesiyle değil, moleküllerin uzun eksenleri etrafında kolektif olarak döndürülmesiyle meydana gelir (Şekil 2.9) [48]. Bunlara ek olarak, literatürde, terminal alkil kuyruklarının uzunluğuna [49] veya paritesine [50] bağlı, anahtarlama davranışında bir değişiklik olduğuna dair raporlar da mevcuttur.

3
Dielektrik Spektroskopisi

3.1 Dielektrik Malzemeler

Doğal olsun veya teknolojik imkânlarla geliştirilmiş olsun, elimizdeki bir malzemeyi karakterize etmek, esasen malzemenin sahip olduğu özellikleri en doğru şekilde sınıflandırmanın ilk adımını atmak demektir. Bahsedilen bu özelliklerin en önemlilerinden biri de malzemenin dış bir elektrik alan altında verdiği tepkidir. Bu davranış genel olarak *iletkenlik* olarak isimlendirilip, malzemeler bu özelliği itibariyle bir *iletken* veya kötü bir iletken yani *yalıtkan* olarak sınıflandırılırlar. İşte bu şekilde bir dış elektrik alan altında yalıtkan olarak davranan ve kutuplanan malzemelere **dielektrik malzeme** adı verilir.

İletken olduğunu kabul ettiğimiz malzemelerin en belirgin özellikleri, her yöne rahatça hareket edebilen, neredeyse sınırsız sayıda yüke sahip olmalarıdır. Adeta başıboş, yani bir çekirdeğe bağı yokmuş gibi davranan bu yükler, dış bir elektrik alanın cazibesine hemen kapılarak malzeme üzerinde akım oluşmasına neden olurlar. Bunun aksine, dielektrik malzemelerde bulunun yükler kendi atomlarına oldukça sıkı bağlı olduklarından, malzeme boyunca hareket edemeyerek net bir akımın oluşmasına izin vermezler. Dielektrik malzemedeki bu yükler, dış alan etkisi altında sadece mikroskobik yer değiştirmeler sergileyebilirler [51]. Bu küçük yer değiştirmeler ve dış alanla ilişkileri, dielektrik malzemelerin karakterizasyonundaki en önemli cevap verilmesi gereken soruların başında gelmektedir.

3.2 Polarizasyon

Nötr bir atom, sabit bir **E** elektrik alanına maruz bırakıldığında, ilk akla gelenin aksine tepkisiz kalmayacaktır. Zira bir atom aslında pozitif yüklü ağır bir çekirdek ve negatif yüklü, nispeten daha esnek bir elektron bulutuna sahiptir. Atoma ait bu kısımlar, elektrik alandan kendi karakterleri gereğince etkilenirler. Bu etkinin en yıkıcı olan durumunda oluşan etkileşim, atoma ait elektronların tamamen

koparılması, yani iyonlaşma ile sonuçlanır. Böyle bir etki için ilgili atoma ait eşik değerini aşacak şekilde bir elektrik alan uygulanmalıdır. Fakat çok daha ilginç etkileşmeler bu eşik değerinden daha düşük alanlarda gözlemlenir. Pozitif ve negatif yükleri zıt şekilde etkileyen alan, kutupları birbirinden ayırmaya başlayarak aralarındaki mesafenin artmasına neden olur. Fakat atom içi etkileşim bu sırada devam etmekte olup, içeriden kaynaklanan çekme kuvveti ve yükleri ayırmaya zorlayan dış alan kaynaklı bu kuvvet belli bir noktada dengeye gelecektir. Bu şekilde pozitif ve negatif yüklerin zıt noktalara çekilmesi sonucu dış alanla dengeye gelen atom kutuplanmış olur. Artık atoma ait bir *dipol momenti* mevcuttur. Bu dipol moment, μ ile simgelenir ve dış alanla orantılı bir değer sahiptir:

$$\boldsymbol{\mu} = \alpha \mathbf{E} \tag{3.1}$$

Bu denklemde α atomik *kutuplanabilirlik* olarak isimlendirilir ve ilgili atoma özgü bir değerdir.

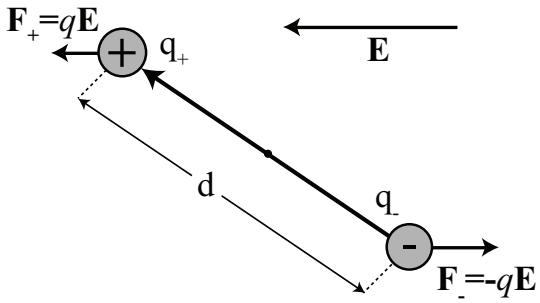
Bir atom üzerinden ele alınan bu yaklaşım, birden fazla atoma ev sahipliği yapan moleküller için bu kadar basit değildir. Moleküller sahip oldukları geometrik şekilleri ve/veya fiziksel-kimyasal özellikleri ile belirli yönlerde kutuplanmaya diğerlerine göre daha yatkındırlar. Bu nedenle alan ilgili eksene bir açı ile etki ettiğinde, alanın eksene dik ve paralel bileşenleri tespit edilerek işlem yapılmalıdır. Böylelikle $\boldsymbol{\mu}$, $\alpha_{\perp}\mathbf{E}_{\perp} + \alpha_{\parallel}\mathbf{E}_{\parallel}$ değerine eşit olur. Fakat en genel durumu ifade etmek adına, herhangi bir simetriye sahip olmadığını kabul ettiğimiz bir malzemede, bu eşitlik yerine

$$\begin{aligned} \mu_x &= \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z \\ \mu_y &= \alpha_{yx}E_x + \alpha_{yy}E_y + \alpha_{yz}E_z \\ \mu_z &= \alpha_{zx}E_x + \alpha_{zy}E_y + \alpha_{zz}E_z \end{aligned} \tag{3.2}$$

ifadeleri kullanılır. Burada α_{ij} moleküle ait kutuplanabilirlik tensörüne karşılık gelir.

Buraya kadar anlatılan kısım, başlangıçta bir dipol momentine sahip olmayan sistemler üzerinden ele alındı. Doğada öyle moleküller vardır ki bu dipol momente kendiliğinden sahiptirler. Bu tip moleküllere en güzel örnek su molekülüdür. Ortak oksijen atomlarına, birbirleri arasındaki açı 105° olacak şekilde bağlanan hidrojen atomları, su molekülünü inşa ederken doğal bir dipolün de var olmasını sağlarlar.

Burada cevap verilmesi gereken soru ise, böyle doğal bir dipolün dış bir elektrik alan altındaki davranışının ne olduğudur.



Şekil 3.1 Dış bir elektik alanı altında, bir dipole uygulana kuvvetler.

Düzgün bir alan altında kalan dipolün her iki ucuna farklı kuvvetler uygulanır (Şekil 3.1). Dolayısıyla bu etki sonucu dipol üzerinde bir tork oluşur:

$$\boldsymbol{\tau} = (\mathbf{r}_+ \times \mathbf{F}_+) + (\mathbf{r}_- \times \mathbf{F}_-) = q\mathbf{d} \times \mathbf{E} \tag{3.3}$$

Buna göre $\boldsymbol{\mu} = q\mathbf{d}$ eşitliği ile tasvir edilen dipole,

$$\boldsymbol{\tau} = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{E} \tag{3.4}$$

şeklinde bir tork etki edecektir. Açıkça görülmektedir ki dış alan tarafından uygulanan bu tork, dipolün yönünü alanın yönüne doğru çevirmeye çalışmaktadır. Eğer bu dipol serbest ise, yönelimi dış alana paralel oluncaya kadar salınım yapmaya devam edecektir [52].

Yapılan bu tartışmaları özetlenirse eğer, kendiliğinden belirli bir dipol momente sahip veya nötr yapı taşlarından oluşuyor olsa bile, bir dış elektrik alan altına konan dielektrik malzemede, içerisinde bulunan (veya oluşan) dipoller alan doğrultusunda yönelerek bir kutuplanma meydana getirirler. Bu durumda malzeme *kutuplanmış* olarak nitelendirilir. N_V birim hacim başına kutuplanmış molekül sayısı olmak üzere, kutuplanma,

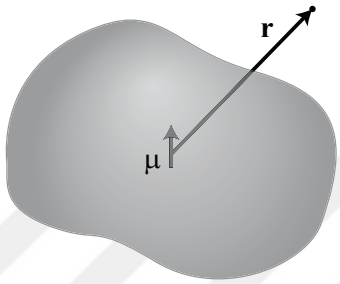
$$\mathbf{P} = N_V \boldsymbol{\mu} \tag{3.5}$$

şeklinde ifade edilir. Buna göre kutuplanma, birim hacim başına dipol momenti olarak tanımlanmış olur.

3.3 Bağlı Yükler ve Elektrik Yer Değiştirme

Gelinen nokta itibariyle, kutuplanmış bir dielektrik malzemenin oluşturduğu potansiyel veya elektrik alan artık hesaplanabilir. Burada ele alınmak istenen alan, malzemeye uygulanan alan değil, kutuplanmış malzemedeki dipollerin doğurduğu alandır.

Böyle bir alanın hesabı için, basitçe bir dipolün oluşturduğu alan üzerinden yola çıkılabilir. Eğer tüm dipollerin etkisi toplanır ise kutuplanan malzeme tarafından oluşan alan tespit edilmiş olur.



Şekil 3.2 Kutuplanmış bir dielektrik malzeme ve oluşturduğu alan hesabı.

Şekil 3.2'deki örnek malzeme parçası üzerindeki bir $\boldsymbol{\mu}$ dipolünün oluşturduğu potansiyel ve ardından toplam potansiyel,

$$V(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\boldsymbol{\mu}}{r^2}\hat{\mathbf{r}} \quad \Rightarrow \quad V_T(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\int_v \frac{\mathbf{P}}{r^2}\hat{\mathbf{r}}dv \tag{3.6}$$

olarak yazılabilir. Burada dv hacim elemanında $\boldsymbol{\mu} = \mathbf{P}dv$, dipol momenti olarak kabul edilmiştir. Bu integral, çarpım kuralları ve diverjans teoremi ile daha anlaşılır bir hal alabilir. Sadeleştirmeler sonucu toplam potansiyel,

$$V_T(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\left[\oint_s \frac{1}{r}\mathbf{P}d\mathbf{a} - \int_v \frac{1}{r}(\nabla\cdot\mathbf{P})\,dv\right] \tag{3.7}$$

şeklinde oluşur. Burada integralin ikiye bölünmüş olan terimlerine daha dikkatli bakıldığında, ilk kısmın esasen $\sigma_b \equiv \mathbf{P}\cdot\hat{\mathbf{r}}$ şeklinde bir yüzey yükü potansiyeline, ikinci kısmın ise $\rho_b \equiv -\nabla\cdot\mathbf{P}$ şeklinde bir hacim yüküne ait potansiyeline ait olduğu görülür. Bu nedenle toplam potansiyel denklemini,

$$V_T(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\left[\oint_s \frac{\sigma_b}{r}da + \int_v \frac{\rho_b}{r}dv\right] \tag{3.8}$$

haliyle nihayete erdirilebilir.

Bu tartışma açıkça göstermektedir ki kutuplanmış bir dielektrik malzemenin oluşturacağı alan, hacimsel bir yük yoğunluğu ve yüzeysel bir yük yoğunluğunun toplamından oluşmaktadır. *Bağlı yükler* (bound charges) olarak tanımlanan bu yükler sayesinde, dipoller üzerinden integral almak yerine, bu bağlı yüklerin oluşturacağı alanlar üzerinden hesaplamalar yapılabilir.

Bu noktadan sonra, kutuplanmış bir malzeme tarafından oluşturulan alan için tüm etkiler göz önüne alınabilir. Kutuplanmış bir dielektrik için bu etkiler, yukarıdaki tartışma da göz önüne aldığında, bağlı yükler ve serbest yüklerin toplamı olacaktır. Serbest yük olarak tanımlanan yükler, malzemede kutuplanma durumu dışında bulunan, örneğin iyonlar gibi, yüklerdir. Bu durumda, ρ_f serbest yükler olmak üzere, malzeme içindeki toplam yük, $\rho = \rho_b + \rho_f$ şeklinde kabul edilebilir.

Bu bilgi tek başına çok anlamlı görünmese de, esas faydası, Gauss yasası veya malzeme içerisinde Maxwell denklemleri konusunda anlaşılır. Gauss yasası $\varepsilon_0 \nabla \cdot \mathbf{E} = \rho$ olmak üzere, bir dielektrik malzeme için

$$\varepsilon_0 \nabla \cdot \mathbf{E} = \rho_b + \rho_f = -\nabla \cdot \mathbf{P} + \rho_f \quad \Rightarrow \quad \nabla \cdot \left(\varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}\right) = \rho_f \tag{3.9}$$

yazılabilir. Parantez içindeki ifade *elektrik yer değiştirme* (electric displacement) olarak tanımlanır ve **D** sembolü ile gösterilir:

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \tag{3.10}$$

Buna göre Gauss yasası, $\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho_f$ denklemi ile kolayca ifade edilmiş olur.

Burada elektrik yer değiştirme (**D**), elektrik alan ile benzer gibi gözükse de, iki ifade birbirleriyle kesinlikle karıştırılmamalıdır. Zira, elektrik yer değiştirmeye ait ne bir Coulomb yasası vardır ne de **E**'nin aksine **D**'nin rotasyoneli her zaman sıfırdır [51].

3.4 Alınganlık, Geçirgenlik ve Dielektrik Sabiti

Yapılan gözlemler doğada bulunan bir çok yalıtkan için, çok yüksek alanlar dışında, oluşan kutuplanmanın dış alan ile orantılı olduğunu göstermektedir. Bu ilişki,

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi_e \mathbf{E} \tag{3.11}$$

şeklinde ifade edilir. Bu denklemde χ_e boyutsuz bir katsayı olup, ortamın *elektrik alınganlığı* olarak isimlendirilir. Bu katsayı, malzemeye ve bulunduğu ortamdaki dış koşullara bağlı olarak değişir.

Bu şekilde ifade edilen kutuplanma, elektrik yer değiştirme eşitliğinde yerine konulursa,

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \varepsilon_0 \chi_e \mathbf{E} = \varepsilon_0 \left(1 + \chi_e\right) \mathbf{E} \quad \Rightarrow \quad \mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E} \tag{3.12}$$

olarak bulunur. Burada,

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \left(1 + \chi_e\right) \tag{3.13}$$

olup, malzemenin *elektrik geçirgenliği*dir. Açıkça görülmektedir ki alınganlığı sıfır olan boş uzayın geçirgenliği ε_0 olur. Bu nedenle ε_0, "serbest uzayın elektriksel geçirgenliği" olarak adlandırılır.

Bu denklemde her iki tarafta ε_0'a bölünerek boyutsuz bir ifade elde edilebilir:

$$\varepsilon_r = 1 + \chi_e = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \tag{3.14}$$

ε_r ifadesi, malzemenin *bağıl geçirgenliği* veya **dielektrik sabiti** olarak isimlendirilir. (3.11) ifadesi tekrar yazılırsa,

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \left(\varepsilon_r - 1\right) \mathbf{E} \tag{3.15}$$

olduğu görülür. Dielektrik sabitinin polarizasyon üzerindeki etkisi veya dış bir elektrik alan altındaki dielektrik malzemenin tepkisini bu ifade daha iyi açıklamaktadır.

Buraya kadar türetilen denklemlerin MKS (metre-kilogram-saniye) veya SI birim sisteminde tanımlandığı gözden kaçmamalıdır. Literatürde ise bu konu ekseriyetle cgs (santimetre-gram-saniye) birim sisteminde tartışılır. Zira cgs'de $\varepsilon_0 = 0$ olup, bu nedenle bağıl geçirgenlik, dilelektrik geçirgenliğe eşittir ($\varepsilon_r = \varepsilon$). Buradan itibaren, denklemlerdeki sadelik nedeniyle, sonraki bölümler cgs birim sistemiyle devam edecektir.

3.5 Dielektrik Teorisindeki Temel Denklemler

Dielektrik geçirgenliğin, yalıtkan malzemelerin gerçek dipol momenti cinsinden değerlendirilmesi için, molekül üzerinde etki eden lokal alanın ve kutuplanabilirliğinin veya ortalama momentler üzerinden, moleküldeki dipol moment oranının belirlenmesi gerekir. Bir çok bilim insanı tarafından farklı sistemler için derinlemesine irdelenen bu konu, tezin kapsamını oldukça aştığı için bu kısım sadece özet niteliğinde tartışılacaktır.

Statik dielektrik teorisindeki temel ilişkiler esasen birkaç denklem ile ifade edilebilir. Bunlaradan ilki Claussius–Mossotti denklemidir. Düşük basınçta polar olmayan gazlar için geçerli olan bu denklem, aynı zamanda yüksek frekans sınırı için de geçerlidir. Burada çözülecek olan problem, kutuplaşabilirliğe dipolar katkının hesaplanmasıdır:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi N_A \rho \alpha}{3M} \tag{3.16}$$

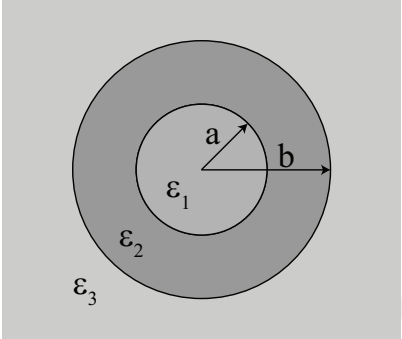
Burada M, molekül ağırlığı, N_A Avogadro sayısı ve ρ yoğunluktur. Statik durum için bu soruna ilk çözüm, distorsyonel kutuplaşabilirlik (α_d) katkısı ile Debye [53] tarafından önerilir:

$$\frac{\varepsilon_s - 1}{\varepsilon_s + 2}\frac{M}{\rho} = \frac{4\pi}{3} N_A \left(\alpha_d + \frac{\mu^2}{3kT} \right) \tag{3.17}$$

Bu ifade, statik geçirgenlik için Debye denklemi olup Clausius–Mossotti denkleminin genelleştirilmiş halidir ve denklemin sol tarafı molar kutuplaşmayı ifade eder. Denklemdeki ε_s ifadesi ise, durgun veya düşük frekanslardaki geçirgenliktir.

Bu teorilerde yaklaşımlar Lorentz alanlarını kullanmaktadır. Fakat Lorentz alanı, kendiliğinden ferroelektrikliği öngördüğü için bazı noktalarda geçerliliğini

yitirmektedir. Oryantasyonsal polarizasyon teorisi bağlamında, yerel alan problemine alternatif çözüm Onsager tarafından gelir [54]. Ele alınan yaklaşımda, yarıçapı a olan ve ε_1 geçirgenliğine sahip bir küre şeklindeki kavite, yarıçapı kendi yarıçapından oldukça büyük bir kabuk ($b \gg a$) ile sarılmış olup, bu kabuğun da geçirgenliği ε_2 şeklindedir. Ayrıca kavite, kabuğuyla birlikte, geçirgenliği ε_3 olan bir ortamda bulunmaktadır (Şekil 3.3).



Şekil 3.3 ε_3 geçirgenliğine sahip bir ortamda, kabuk geçirgenliği ε_2 ve çekirdek geçirgenliği ε_1 olan küresel cisim.

Bu sistemde yapılan çeşitli hesaplamalar sonucu Onsager denklemi

$$\frac{(\varepsilon_1-\varepsilon_\infty)(2\varepsilon_1+\varepsilon_\infty)}{\varepsilon_1(\varepsilon_\infty+2)^2}=\frac{4\pi N_1\mu_v^2}{9kT} \tag{3.18}$$

olarak bulunur. Denklemde ε_∞ çok yüksek frekanslardaki geçirgenliktir.

Onsager, tıpkı Debye'nin yaptığı gibi, dipolar yönlendirme kutuplanmasını istatistiksel temeller üzerine inceler. Fakat burada boşluk için yapmış olduğu yaklaşımı Lorentz'den farklıdır, zira boşluk makroskopik dielektrik geçirgenliğe sahip bir dielektrik malzeme gibi varsayılmaktadır. Bununla birlikte, boşluğun dielektrik problemini analiz etmek için makroskobik argümanın kullanılması, yoğun madde fiziğinde önemli olan lokal etkilerin dikkate alınmasını önlemektedir. Bu sorun, Kirkwood [55] ve ardından Fröhlich'in tarafından [56, 57], kısa menzilli dipol–dipol etkileşimini belirlemek için tam bir istatistiksel argümanın geliştirilmesiyle aşılmıştır.

Dipol-dipol etkileşmesi, $\langle \boldsymbol{\mu}\cdot\overline{\boldsymbol{\mu}}\rangle = g\mu^2$ olmak üzere, Kirkwood-Fröhlich denklemi,

$$\frac{(\varepsilon_1-\varepsilon_\infty)(2\varepsilon_1+\varepsilon_\infty)}{\varepsilon_1(\varepsilon_\infty+2)^2}=\frac{4\pi N g\mu_v^2}{9kTV} \tag{3.19}$$

olup, esasen Onsager denkleminin genelleştirilmiş bir halidir. Burada g,

malzemedeki lokal düzenin bir ölçüsü olan korelasyon parametresidir. Sonsuz bir ortamda, sabit bir molekülü çevreleyen sonlu bir kürenin ortalama momentumu, bu molekül ile aynı ise g değeri 1'e eşittir. Bu durumda, komşu moleküller arasında bir dipolar korelasyon yoktur veya bir dipol, komşuların pozisyonlarını ve yönlerini etkilemez. Eğer dipolün etkisi kendisini çevreleyen dipolleri aynı yönde yönlendiriyorsa g değeri 1'den büyük, aksi takdirde, yani ters yönde ise g değeri 1'den küçük olacaktır.

3.6 Kompleks Dielektrik Sabiti

Dinamik bir alana maruz bırakılan malzemeye ait dielektrik cevabın analizi, polarizasyon açısından veya alternatif olarak dielektrik geçirgenlik açısından incelenebilir. Lineer sistemlerin süperpozisyon ilkesine uyması nedeniyle [58], (3.12) ile verilen, elektriksel yer değiştirme ve elektrik alan arasındaki doğrusal ilişki,

$$D(t) = \int_{-\infty}^{t} \varepsilon(t-\theta) dE(\theta) \tag{3.20}$$

şeklinde verilir. Denklemde ε, esasen izotropik materyaller için bir skaler olan, tensörel bir fonksiyondur. Bu ifade $t - \theta = \tau$ değişken değişimi ile daha işlevsel bir hal alır:

$$D(t) = \varepsilon_{\infty} E(t) + \int_{0}^{t} E(t-\tau)\dot{\varepsilon}(\tau)\mathrm{d}\tau \tag{3.21}$$

Burada ε_{∞}, elektronların ve çekirdeklerin elektrik alanına anlık tepkisi için $\varepsilon(t=0)$ hesaplarıdır. Böylece malzemedeki ani kutuplanmaya karşılık gelir [52].

Lineer sönümlenme sistemlerinde [59], $\dot{\varepsilon}$ ifadesi, ilgili argümanını indirgeyen bir monoton fonksiyondur:

$$(-1)^n \varepsilon^{(n)}(t) < 0 \tag{3.22}$$

$E = E_0 \exp(i\omega t)$ olduğu sinüzoidal alanlar ve yer değiştirmeyi de sinüzoidal yapacak kadar büyük olması için, mevcut geometrik durumda sönümlenme

fonksiyonu $\Phi(t)$,

$$\frac{\mathrm{d}\Phi}{\mathrm{d}t} = -\frac{\dot{\varepsilon}}{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty} \tag{3.23}$$

olacaktır. Böylelikle (3.21) denklemi, sönümlenme fonksiyonu cinsinden yeniden yazılabilir:

$$D(t) = E_0 \exp(i\omega t)\left[\varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\int_0^\infty \exp(i\omega t)\left(-\frac{\mathrm{d}\Phi}{\mathrm{d}t}\right)\mathrm{d}t\right] \tag{3.24}$$

Öyleyse, kompleks dielektrik geçirgenlik, sinüzoidal alan ile yer değiştirme arasındaki oran olarak tanımlanırsa,

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\mathscr{L}\left(-\frac{\mathrm{d}\Phi}{\mathrm{d}t}\right)\mathrm{d}t \tag{3.25}$$

olarak yazılır. Burada $\mathscr{L}$, Laplace dönüşümüdür. Esasen Φ fonksiyonu, uygulanmış bir sabit alanın etkisinin kaldırılmasının ardından, oryantasyon polarizasyonunun bozulmasını açıklamakta olup, normalleştirilmiş ve makroskopik korelasyon fonksiyonu olarak tanımlanabilir. [52].

Φ fonksiyonu en basit ifadesiyle ele alındığında ki bu $\Phi = \exp(-t/\tau)$ gibi temel bir üssel ifade ifadeden farklı bir fonksiyon değildir, (3.25) eşitliği Debye denklemine döner. Fakat ileride daha net görüleceği üzere Φ, farklı ve daha genel fonksiyonlar ile de tanımlanmıştır.

(3.25) denkleminin farklı bir formu,

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \tag{3.26}$$

şeklinde yazılabilir. Burada $\varepsilon^*(\omega)$ ifadesi **kompleks dielektrik sabiti** [1] olarak isimlendirilir. $\varepsilon'(\omega)$ kompleks dielektrik geçirgenliğinin *reel* veya gerçek kısmı iken, $\varepsilon''(\omega)$ ise *sanal* kısmıdır.

[1] Her ne kadar *sabit* olarak nitelense de, bu fiziksel niceliğin sıcaklığın ve frekansın bir fonksiyonu olduğu açıktır. Fakat literatürde *kompleks dielektrik fonksiyonu* şeklinde kullanımı yaygın değildir ve bu tez kapsamında da sabit olarak isimlendirilmeye devam edilecektir.

Kompleks dielektrik geçirgenliğinin reel kısmı, Φ fonksiyonuna ait Laplace dönüşümünün gerçek kısmı ile ilişkilidir:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \int_0^\infty \Phi \cos \omega\tau \mathrm{d}\tau \tag{3.27}$$

Aynı şekilde sanal kısım da, Φ fonksiyonuna ait Laplace dönüşümünün negatif sanal kısmı ile ilişkilidir:

$$\varepsilon''(\omega) = \int_0^\infty \Phi \sin \omega\tau \mathrm{d}\tau \tag{3.28}$$

Bu bilgiler ışında, zamana bağlı yer değiştirme ile harmonik bir elektrik alanın ilişkisini yeniden ele alınırsa, harmonik bir alan için,

$$E(t) = E_0 e^{i\omega t} = E_0 \cos \omega t + iE_0 \sin \omega t \tag{3.29}$$

olmak üzere, (3.12) denklemi,

$$D(t) = \varepsilon'(\omega) E_0 \cos \omega t + \varepsilon''(\omega) E_0 \sin \omega t \tag{3.30}$$

olarak yazılır. Eğer $D_0 = E_0 \sqrt{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2}$ kabul edilirse, yer değiştirme denklemi,

$$D(t) = D_0 \cos \delta \cos \omega t + D_0 \sin \delta \sin \omega t = D_0 \cos(\omega t - \delta) \tag{3.31}$$

şeklinde yazılabilir. Burada δ,

$$\tan \delta(\omega) = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)} \tag{3.32}$$

eşitliğine sahiptir.

(3.30) eşitliğine göre, elektrik yer değiştirmenin, aynı frekansa sahip iki harmonik alanın bir süperpozisyonu olarak tanımlanabileceği açıkça görülmektedir. Bu alanların genlikleri ise $\varepsilon' E_0$ ve $\varepsilon'' E_0$ değerine sahiptir [60].

3.6.1 Fiziksel Anlamı ve Deneysel Tayini

Bir önceki kısımda her ne kadar kompleks dielektrik sabitinin matematiksel ifadesi türetilmiş olsa da, fiziksel olarak reel ve sanal kısımların ne anlama geldiği üzerinde çok durulmamıştır. Bu başlıkta bu konu ele alınarak, bir malzemeye ait kompleks dielektrik sabitinin nasıl tespit edileceği de tartışılacaktır.

Bir çevrim sırasında, dielektrik malzeme üzerine uygulanan toplam iş miktarı,

$$\begin{aligned}\Delta W &= \frac{1}{4\pi}\int_{t=0}^{2\pi/\omega} E\mathrm{d}D \\ &= \frac{1}{4\pi}E_0^2\left[\varepsilon'(\omega)\int_{t=0}^{2\pi/\omega}\cos\omega t\,\mathrm{d}\cos\omega t\right. \\ &\qquad\left.+\,\varepsilon''(\omega)\int_{t=0}^{2\pi/\omega}\cos\omega t\,\mathrm{d}\sin\omega t\right] \\ &= \frac{1}{4\pi}\varepsilon''(\omega)E_0^2\end{aligned} \tag{3.33}$$

şeklinde hesaplanabilir. E ve D alanları, başlangıçta olduğu gibi çevrimin sonunda aynı değere sahip olduğundan, dielektrik potansiyel enerjisi de aynıdır. Bu nedenle, alanın dielektrik üzerindeki net işi, enerjinin absorblanmasına karşılık gelir. Burada harcanan enerji ε'' ile orantılı olduğundan, bu ifade *kayıp faktörü* olarak adlandırılır. Aynı şekilde, birim zaman başına ortalama enerji harcanımı,

$$\dot{W} = \frac{\omega E_0^2}{8\pi}\varepsilon''(\omega) = \frac{\omega}{8\pi}D_0E_0\sin\delta \tag{3.34}$$

olarak verilir. Burada δ ise *kayıp açısı* olarak isimlendirilir.

Kayıp faktörünün (ε'') fiziksel anlamına dair daha derin bir tartışma için (3.29) ile verilen harmonik alan tekrar ele alınabilir. Malzeme içinde Maxwell denklemlerinin dördüncüsü olan Amper–Maxwell denklemi,

$$\nabla\times\mathbf{H} = \mathbf{J}_\mathrm{f} + \frac{\partial\mathbf{D}}{\partial t} = \sigma\mathbf{E} + \varepsilon_0\varepsilon_r\frac{\mathrm{d}\mathbf{E}}{\mathrm{d}t} \tag{3.35}$$

olarak SI birim sisteminde yazılabilir. Burada, $\mathbf{H}$ madde içinde manyetik alan, $\mathbf{J} =$

$\sigma\mathbf{E}$ ise akım yoğunluğudur. Harmonik elektrik alan bu ifadede yerine yazabilmesi için tekrar düzenlenirse,

$$\frac{\mathrm{d}\mathbf{E}}{\mathrm{d}t} = i\omega\mathbf{E_0}e^{i\omega t} \quad \Rightarrow \quad \mathbf{E} = \frac{1}{i\omega}\frac{\mathrm{d}\mathbf{E}}{\mathrm{d}t} \tag{3.36}$$

olduğu görülür. Harmonik alanın bu ifadesi (3.35) denkleminde yerine yazılırsa,

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{\sigma}{i\omega}\frac{\mathrm{d}\mathbf{E}}{\mathrm{d}t} + \varepsilon_0\varepsilon_r\frac{\mathrm{d}\mathbf{E}}{\mathrm{d}t} = \left(\frac{\sigma}{i\omega\varepsilon_0} + \varepsilon_r\right)\varepsilon_0\frac{\mathrm{d}\mathbf{E}}{\mathrm{d}t} \tag{3.37}$$

olarak bulunur. Burada parantez içindeki ifade yeniden düzenlendiğinde,

$$\begin{aligned}\nabla \times \mathbf{H} &= \left(\varepsilon_r - i\frac{\sigma}{\omega\varepsilon_0}\right)\varepsilon_0\frac{\mathrm{d}\mathbf{E}}{\mathrm{d}t} \\ &= \varepsilon^*\varepsilon_0\frac{\mathrm{d}\mathbf{E}}{\mathrm{d}t}\end{aligned} \tag{3.38}$$

şeklinde olur. Burada parantez içindeki ifade kompleks dielektrik sabiti olup, reel ve sanal kısımlar (3.26) denklemine göre eşitlenirse,

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \left(\varepsilon_r - i\frac{\sigma}{\omega\varepsilon_0}\right) \quad \Rightarrow \quad \varepsilon' = \varepsilon_r, \quad \varepsilon'' = \frac{\sigma}{\omega\varepsilon_0} \tag{3.39}$$

sonucu bulunmuş olur. Öyleyse bu sonuçlar açıkça göstermektedir ki kompleks dielektrik sabitinin reel kısmı bağıl geçirgenliğe eşitken, sanal kısmı ise iletkenliğin açısal frekansa oranına eşittir.

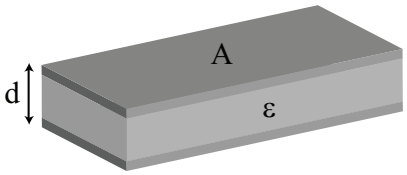
Bu bilgiler ışında, kompleks dielektrik sabitinin deneysel olarak nasıl ölçüleceği üzerine basit bir örnek verilebilir. Şekil 3.4'deki gibi bir paralel plakalı kapasitörün içine, kompleks dielektrik sabiti tespit edilmek istenilen yalıtkan malzeme yerleştirilsin. Böyle bir kapasitör için,

$$C = \frac{\varepsilon A}{d} = \frac{\varepsilon_0\varepsilon_r A}{d} \tag{3.40}$$

olarak verilir. Bu durumda $\varepsilon' = \varepsilon_r$ olduğuna göre, dielektrik sabitinin reel kısmı,

$$\varepsilon' = \frac{C}{\varepsilon_0}\frac{d}{A} \tag{3.41}$$

şeklinde bulunur. Diğer bir deyişle, sistemin kapasitans ölçümü yapılarak ilgili malzemeye ait dielektrik sabitinin reel kısmı tespit edilebilir.



Şekil 3.4 Yüzey alanı A, plakalar arası mesafesi d olan ve içerisinde yalıtkan bulunan paralel plakalı bir kapasitör.

Benzer şekilde bu sistemin direnci ve/veya iletkenliği,

$$R = \rho\frac{d}{A} \quad \Rightarrow \quad \sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{d}{A}R \tag{3.42}$$

olarak yazılır. Denklemde ρ özdirenç olup, iletkenliğin tersine eşittir. Buna göre, (3.39) denklemi göz önüne alınırsa,

$$\varepsilon'' = \frac{\sigma}{\omega\varepsilon_0} = \frac{d}{A}\frac{1}{\omega\varepsilon_0 R} \tag{3.43}$$

sonucuna varılır. Öyleyse yapılacak olan direnç (veya iletkenlik) ölçümü ile ilgili malzemeye ait dielektrik sabitinin sanal kısmı tespit edilebilir [61, 62].

3.7 Dielektrik Rahatlama ve Cole–Cole Eğrileri

Bu başlıkta zamana bağımlı alanlar altında özgün bir dielektrik davranışı olan rahatlama ele alınacaktır. Bu konu ele alınırken, Pellat'ın kabulü olan, öncesine bir alanın ortaya çıkmasının ardından, elektrik alanının yokluğunda kutuplaşmanın azalması, dielektriğin geçmişinden bağımsızdır ve sadece o anda oryantasyon polarizasyonunun değerine bağlıdır [63, 64], ilkesi göz önünde bulundurulacaktır [60].

Orantısallık sabiti $1/\tau$ ile ifade edilirse, bir zaman boyutuna tekabül ettiğinden, elektrik alanının yokluğunda yönlendirme polarizasyonu için aşağıdaki

diferansiyel denklem ve ona ait olan çözüm,

$$\dot{\mathbf{P}}(t) = -\frac{1}{\tau}\mathbf{P}(t) \quad \Rightarrow \quad \mathbf{P}(t) = -\frac{1}{\tau}\mathbf{P}_0 e^{-t/\tau} \tag{3.44}$$

şekillinde elde edilir. Bu durumda, yönelim polarizasyonunun adım–cevap fonksiyonu,

$$\alpha_p(t) = e^{-t/\tau} \tag{3.45}$$

olacak şekilde üstel bir bozulma ile verilir. Burada zaman sabiti τ, *rahatlama zamanı* olarak isimlendirilir.

Böyle bir eşitlik, (3.23) ile tanımlanan fonksiyon için de aynı zaman sabitiyle verilebilir:

$$\Phi = \alpha_P(t) = e^{-t/\tau} \tag{3.46}$$

Buna göre (3.25) ile verilen kompleks dielektrik sabiti

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\frac{1}{\tau}\mathscr{L}\left(e^{-t/\tau}\right)\mathrm{d}t = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \tag{3.47}$$

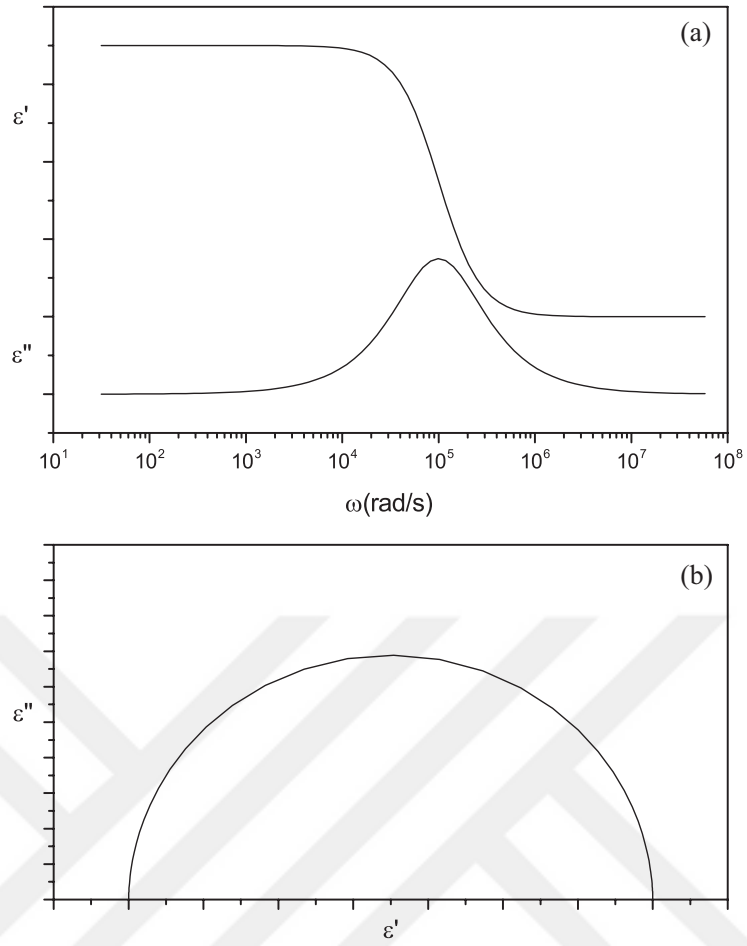
olarak bulunur. Bu eşitliğe göre kompleks dielektrik sabitinin reel ve sanal kısımları,

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad \varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \tag{3.48}$$

denklemlerine eşit olurlar. Bu ifadeler, bir önceki bölümde de açıklandığı gibi, *Debye formülleri* olarak tanımlanırlar.

Debye yaklaşımı deneysel rahatlama verilerinin açıklaması için kullanılabilecek en basit ifadelerin başında gelmektedir. Bu eşitlik aynı zamanda tekli rahatlama zamanı olarak da tanımlanabilir. Şekil 3.5a'da bu formüllere uygun şekilde, kompleks dielektrik sabitinin reel ve sanal kısımlarının açısal frekansa göre değişimi görülebilir.

1941 yılında K. S. Cole ve R. H. Cole [65], $\varepsilon'(\omega)$ ve $\varepsilon''(\omega)$ için deneysel



Şekil 3.5 (a) Debye tipi dielektrik rahatlama. Bu grafikte kompleks dielektrik sabitinin reel ve sanal kısımlarının açısal frekansa göre değişimi görülmektedir. (b) Aynı veriler ile çizilen Cole-Cole eğrisi. Bu eğriler için zaman sabiti $\tau = 1 \times 10^{-5}$ değerine sahiptir.

sonuçlarının, tek bir rahatlama formülüne uygun olup olmadığı anlatabilen bir grafik teklifinde bulundular. Günümüzde Cole–Cole eğrileri olarak adlandırılan bu temsil, $\varepsilon''(\omega)$'nın deneysel değerlerinin $\varepsilon'(\omega)$ değerlerine karşı çizilmesi ile elde edilir.

(3.48) denklemindeki eşitlikler göz önünde bulundurularak, Cole–Cole tarafından önerildiği şekilde, $\varepsilon''(\omega)$ denklemi $\varepsilon'(\omega)$ cinsinden yazılırsa,

$$\left[\varepsilon''(\omega)\right]^2 = \left[\varepsilon_s - \varepsilon'(\omega)\right]\left[\varepsilon'(\omega) - \varepsilon_\infty\right] \tag{3.49}$$

olduğu görülür. Bu denklemler ışında, Debye tipi bir rahatlama için çizilen Cole-Cole eğrisi Şekil 3.5b'de görülebilir.

Deneysel ölçümler göstermektedir ki doğada bulunan dielektrik malzemeler her

zaman Debye tipi rahatlama sergilememektedir. Farklı davranışlar sergileyen bu tip rahatlamalar için literatürde çeşitli ampirik denklemler önerilmiştir. Bu bölümde, ilgili bu yaklaşımlar alt başlıklar halinde ele alınacaktır.

3.7.1 Cole–Cole Denklemi

Debye tipi veya tek zamanlı rahatlama denklemine ilk alternatif ampirik denklem yine Cole ve Cole ikilisi tarafından önerilmiştir. Buna göre kompleks dielektrik sabiti,

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}} \tag{3.50}$$

olarak verilir. Burada α, 0 ile 1 arasında değerler almakta olup, açıkça görülmektedir ki $\alpha = 0$ olduğu durumda, bu denklem Debye denklemine dönmektedir. Bu nedenle yapılan deneysel analizlerde Cole–Cole denklemi rahatlıkla öncelenebilir. Zira sistemin Debye tipi rahatlama sergilediği durumlarda α değeri 0 veya sıfıra çok yakın bir büyüklük alacaktır (Şekil 3.6).

(3.50) eşitliğine göre kompleks dielektrik sabitinin reel kısmı,

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\frac{1 + (\omega\tau)^{1-\alpha}\sin\frac{1}{2}\alpha\pi}{1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha}\sin\frac{1}{2}\alpha\pi + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)}} \tag{3.51}$$

ve sanal kısmı,

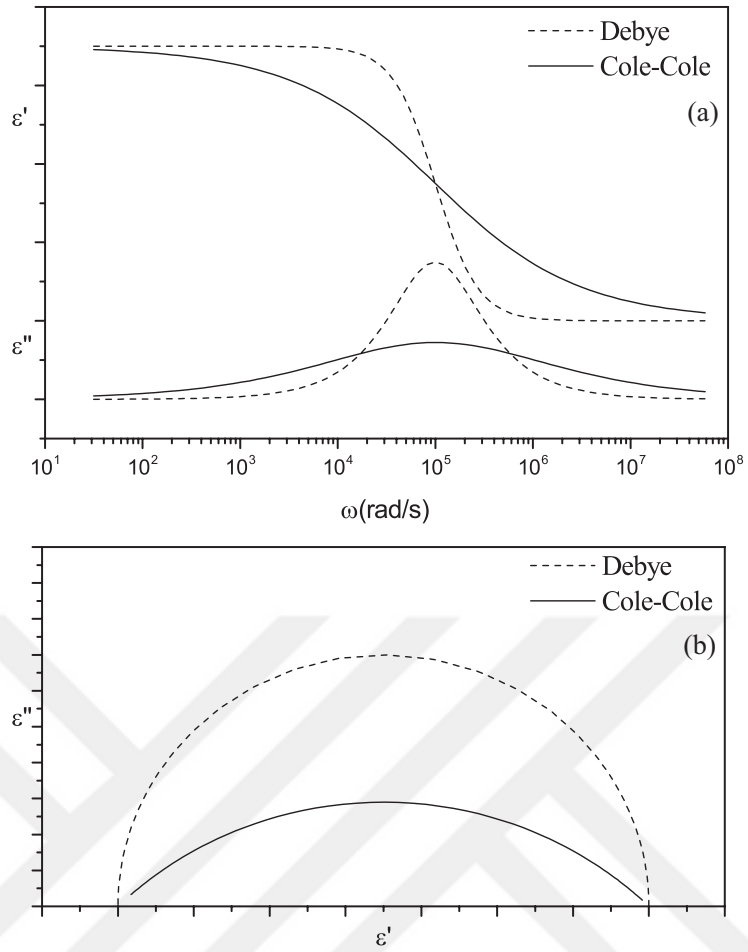
$$\varepsilon''(\omega) = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\frac{1 + (\omega\tau)^{1-\alpha}\cos\frac{1}{2}\alpha\pi}{1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha}\sin\frac{1}{2}\alpha\pi + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)}} \tag{3.52}$$

denklemlerine eşit olurlar. Yapılan deneysel ölçümlerde, ilgili malzemeye ait deneysel rahatlama verileri bu fonksiyonlara fit edilerek analiz edilebilirler.

3.7.2 Cole–Davidson Denklemi

İkinci ampirik denklem, Cole ve Davidson ikilisi tarafından 1950 yılında önerilir [66, 67]. Buna göre kompleks dielektrik sabiti,

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau)^{\beta}} \tag{3.53}$$



Şekil 3.6 (a) Cole–Cole tipi ve Debye tipi dielektrik rahatlama. Bu grafikte kompleks dielektrik sabitinin reel ve sanal kısımlarının açısal frekansa göre değişimi görülmektedir. (b) Aynı veriler ile çizilen Cole-Cole eğrileri. Bu eğriler için zaman sabiti $\tau = 1 \times 10^{-5}$ ve $\alpha = 0.5$ değerlerine sahiptir.

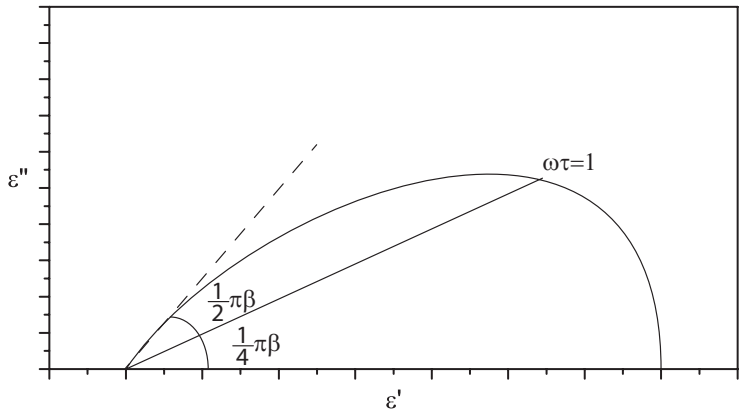
şeklindedir. Bu ifade de $\beta = 1$ değerinde Debye denklemine eşitlenir. $\phi = \arctan \omega\tau$ olmak üzere,

$$1 + i\omega\tau = e^{i\phi}\sqrt{1+\omega^2\tau^2} = \frac{e^{i\phi}}{\cos\phi} \tag{3.54}$$

eşitliği sağlanır.

Buna göre kompleks dielektrik sabitinin reel ve sanal kısımları,

$$\begin{aligned} \varepsilon'(\omega) &= \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\cos\phi^\beta \cos\beta\phi \\ \varepsilon''(\omega) &= (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\cos\phi^\beta \sin\beta\phi \end{aligned} \tag{3.55}$$



Şekil 3.7 Cole–Davidson denklemi için Cole–Cole eğrisi. Burada $\beta = 0.5$ değerine sahiptir.

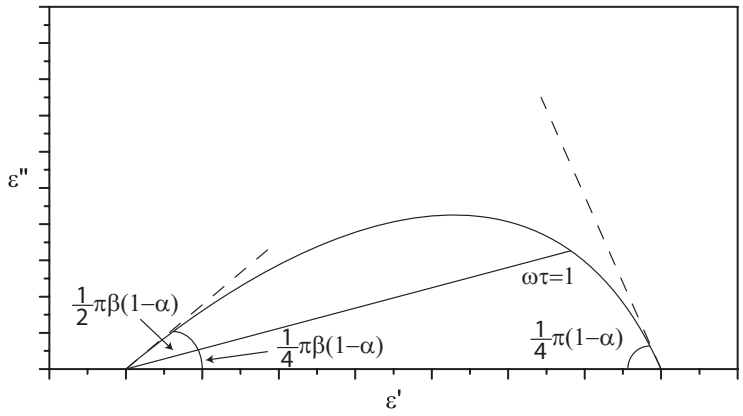
şeklinde hesaplanabilir. Şekil 3.7'de Cole–Davidson denklemi ait Cole–Cole eğrisi görülebilir.

3.7.3 Havriliak–Negami Denklemi

Dielektrik rahatlama için bir diğer ampirik denklem, Havriliak ve Negami tarafından önerilir [68, 69]. Buna göre kompleks dielektrik sabiti,

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{\left[1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}\right]^\beta} \tag{3.56}$$

eşitliğine sahiptir. Bir genelleştirilmiş yaklaşım olan bu denklemin, $\beta = 1$ değerinde Cole–Cole denklemine, $\alpha = 0$ içinse Cole–Davidson denklemine döneceği açıkça görülmektedir.



Şekil 3.8 Havriliak–Negami denklemi için Cole–Cole eğrisi. Burada $\alpha = 1/3$ ve $\beta = 0.5$ değerlerine sahiptir.

Havriliak–Negami denklemi için kompleks dielektrik sabitinin reel ve sanal

kısımları,

$$\begin{aligned}\varepsilon'(\omega) &= \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\frac{\cos\beta\phi}{\left[1+2(\omega\tau)^{1-\alpha}\sin\frac{1}{2}\alpha\pi+(\omega\tau)^{2(1-\alpha)}\right]^{\beta/2}} \\ \varepsilon''(\omega) &= (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\frac{\sin\beta\phi}{\left[1+2(\omega\tau)^{1-\alpha}\sin\frac{1}{2}\alpha\pi+(\omega\tau)^{2(1-\alpha)}\right]^{\beta/2}}\end{aligned} \tag{3.57}$$

olarak yazılabilir. Şekil 3.8'de Havriliak–Negami denklemi ait Cole–Cole eğrisi görülebilir.

3.8 AC İletkenlik

Açısal frekansa bağlı kompleks dielektrik sabitinin, sanal kısmının iletkenlik ile orantılı olduğu önceki bölümlerde gösterilmiştir. (3.39) denklemine göre alternatif akım (AC) iletkenliği,

$$\sigma_{AC} = \omega\varepsilon_0\varepsilon'' \tag{3.58}$$

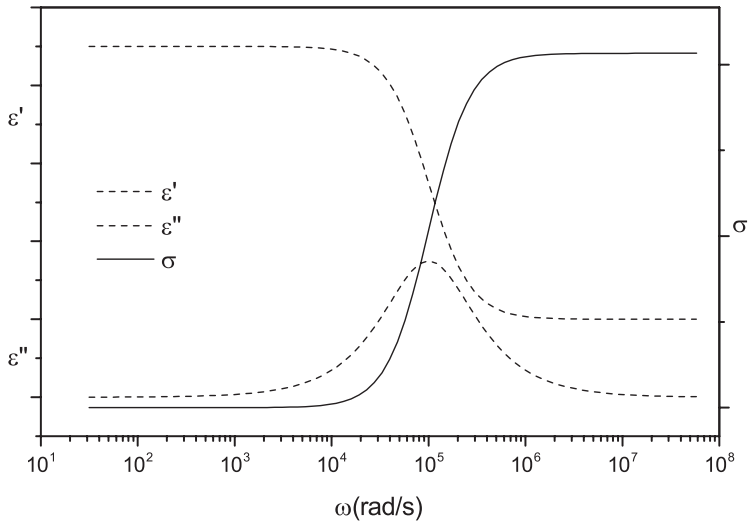
şeklinde yazılabilir. Şekil 3.9'da Debye ve (3.58) denklemlerine uygun şekilde çizilen kompleks dielektrik bileşenleri ve AC iletkenli eğrisi görülebilir. Burada dielektrik geçirgenliğin (ε') ve AC iletkenliğin zıt karakterleri rahatlıkla görülebilir.

AC iletkenlik (3.58) denklemine uyduğu gibi,

$$\sigma_{AC} = \sigma_{DC} + A\omega^s \tag{3.59}$$

denklemine de uyar [62]. Bu eşitliğe, iletkenliğin üssel yasası denir. Burada σ_{DC} doğru akım (DC) iletkenlik, A sıcaklığa bağlı bir sabittir. s ise, sıcaklık ve frekansın bir fonksiyonu olup, değeri hareketli iyonlar arasındaki korelasyon derecesi ile ilgilidir [70]. Denkleme ait ilk kısım DC bileşeni ihtiva ederken, üssel ikinci kısım ise AC iletkenlik karakterine karşılık gelir.

Üssel yasada bulunan s terimi almış olduğu değerlere göre sistemin iletkenlik karakterini temsil eder. İletkenlik mekanizmalarına ait konu tez kapsamını oldukça aşacağı için, burada sadece deneysel sonuçlardan s değerlerinin nasıl hesaplanacağı tartışılacak ve farklı s değerine karşılık gelen yasaların isimleri



Şekil 3.9 Debye denklemine uygun çizilen kompleks dielektrik sabitinin bileşenleri ve AC iletkenlik eğrileri. Sağ ve soldaki eksenler kendi verilerine uygun şekilde normalize edilmiştir.

verilecektir.

(3.58) denklemi için, iletkenlik ifadelerinin sol tarafta toplayarak logaritma alınırsa,

$$\sigma_{AC} - \sigma_{DC} = A\omega^s \quad \Rightarrow \quad \ln(\sigma_{AC} - \sigma_{DC}) = \ln(A\omega^s) \tag{3.60}$$

olup, çok küçük ω değerleri dışında,

$$\ln \sigma_{AC} \approx \ln A + s \ln \omega \tag{3.61}$$

denkliği sağlanmış olur. Açıkça görülmektedir ki (3.61), $y = mx + b$ gibi bir birinci dereceden denklem şeklindedir. Öyleyse, $\ln \omega$ verilerine karşın çizdirilen $\ln \sigma_{AC}$ çizgisinin eğimi, ilgili s değerine eşit olacaktır.

Çizelge 3.1'de tespit edilen s değerlerine karşılık gelen iletkenlik mekanizmaları[2] görülebilir. Böylelikle alınan deneysel verilen sayesinde, kompleks dielektrik sabitinin sanal kısmından yararlanılarak sistemin iletkenlik mekanizmasına

[2]Literatürde İngilizce isimleriyle bilinen iletkenlik mekanizmaları, bu çizelgede Türkçe olarak verilmiştir. Çizelgede yukarıdan aşağıya doğru verilen mekanizmaların isimleri sırasıyla şu şekildedir: "DC conductivity", "Correlated barrier hoping mechanism (CBH)", "Quantum mechanical tunneling model (QMT)", "Nearly constant loss model (NCL)", "Super linear power law (SLPL)", "Extended pair approximation (EPA)"

ulaşılabilir.

Tablo 3.1 s değerine bağlı iletkenlik mekanizmaları.

Üssel Değeri	Mekanizma	Kısaltması
$s = 0$	DC iletkenlik	DC
$s = 0.5$	İlişkili bariyer boşaltma mekanizması	CBH
$0.7 < s < 1$	Kuantum mekanik tünelleme modeli	QMT
$s = 1$	Takriben sabit kayıp modeli	NCL
$s > 1$	Süper lineer güç kanunu	SLPL
$s = 2$	Uzatılmış çift yaklaşımı	EPA

3.9 Sıcaklığa Bağlı Ölçümler ve Aktivasyon Enerjisi

Bir dielektrik malzemenin kompleks dielektrik sabitinin, başka bir deyişle dielektrik geçirgenliğinin ve iletkenliğinin malzeme üzerine uygulanan alana bağlılığı Bölüm 3.5 ve 3.6'da tartışılmıştır. Bu bölümlerde dielektrik sabitinin açısal frekansa bağımlılığı olduğunun açıklanmasının yanı sıra, geçirgenliğin malzemenin sıcaklığının da bir fonksiyonu olduğu, bahsedilen temel denklemler ile açıkça gösterilmiştir.

1889'da Svante Arrhenius, oran sabitleri ve sıcaklıklara ait grafiklere ilişkin gözlemlerinden yola çıkarak, kendi ismi ile anılan Arrhenius denklemini önermiştir. Bu denklem yardımıyla ilgili örneğe ait aktivasyon enerjisi hesaplanabilmektedir. Burada aktivasyon enerjisi (E_a), ilgili molekülün, iletkenliğe katkıda bulunabilmesi için gereken minimum enerji olarak tanımlanabilir. Eğer iletkenlik üzerinden Arrhenius denklemi yazılırsa,

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \tag{3.62}$$

olarak ifade edilir [62]. Bu denklemde, k_B Boltzman sabiti olup, değeri 8.6173303×10^{-5} eV·K^{-1} büyüklüğüne eşittir. Aynı şekilde, σ_0, üssel katsayısı ve T, Kelvin cinsinden sıcaklıktır.

Açısal frekansa ve sıcaklığa bağlı kompleks dielektrik geçirgenliği, deneysel olarak tespit edilen malzemeye ait aktivasyon enerjisi, Arrhenius denkleminden faydalanılarak çizilen Arrhenius grafikleri ile hesaplanabilir. Söz konusu grafikler için (3.62) denklemi tekrar ele alınırsa, bir önceki bölümde olduğu gibi, eşitliğin

her iki tarafı için logaritma alındığı durumda,

$$\ln\sigma = -\frac{E_a}{k_B}\frac{1}{T} + \ln\sigma_0 \tag{3.63}$$

sonucu bulunur. Yine bu denklem de, $y = \ln\sigma$, $x = 1/T$ ve $\ln\sigma_0$ bir sabit olmak üzere, $y = -mx + b$ gibi, bir birinci dereceden denklem olacaktır. Öyleyse, eğer deneysel sonuçlardan türetilen sıcaklığa bağlı $\ln\sigma$ verileri, $1/T$ değerlerine karşı çizilirse, elde edilen grafiğin eğimi E_a/k_B değerine eşit olacaktır.

Arrhenius grafikleri genellikle daha uygun bir görsellik için $1000/T$ değerlerine karşılık çizdirilmektedir. Zira yapılan ölçümlerde seçilen sıcaklıklara ait $1/T$ değerleri, görece oda sıcaklığına yakın civarlarda, ekseriyetle çok küçük değerlere sahiptir. Bu nedenle, değerler doğal sayılar mertebesine gelmesi için 1000 ile çarpılırlar.

Bir malzemeye ait dielektrik ölçümleri yapılırken genellikle yüksek frekans aralıkları seçilmektedir. Dolayısıyla oldukça fazla sayıda frekansa karşı sonuçlar elde edilmektedir. Fakat sıcaklığa bağlı ölçümlerde, frekansa nispeten daha az sayıda ölçüm alınmaktadır. Alınan bu ölçümlerde, diğer terimlerin aksine, aktivasyon enerjisi her bir frekans için sıcaklığa bağlı bir veri seti içermektedir. Bu durum, hesaplanabilen çok sayıda veri olduğu anlamına gelir. Yapılan hesaplamalar bu nedenle, tüm frekanslara karşı değil, genellikle seçili frekanslara karşı yapılmaktadır.

4
Materyaller Ve Yöntemler

4.1 Karakterize Edilen Sıvı Kristaller

Çalışmada ele alınan, sıvı kristal faza sahip moleküllere ait ayrıntılı bilgiler bu başlık altından ele alınacaktır. Tezde 4 farklı sıvı kristalin dielektrik özellikleri karakterize edilmiştir. Bunlar,

- Etil–4–(7,7,8,8,9,9,10,10,10–nonafluorodesiloksi)bifenil–4'–karboksilat (**ENBC**)
- 4–(7,7,8,8,9,9,10,10,10–nonafluorodesiloksi)bifenil–4'–karboksilik asit (**NBCA**)
- 3'–{4–[4–(3,7–Dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi}–4–{4–[4–[11–(1,1,1,3,5,5,5–heptametiltrisiloksan–3–il)undes–1–iloksi]benzoiloksi]benzoiloksi}bifenil (**DHB**)
- 3'–{4–[4–(3,7–Dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi}–4–{4–[4–[6–(1,1,3,3,5,5,5–heptametiltrisiloksan–1–il)heks–1–iloksi]benzoiloksi]benzoiloksi}bifenil (**DBB**)

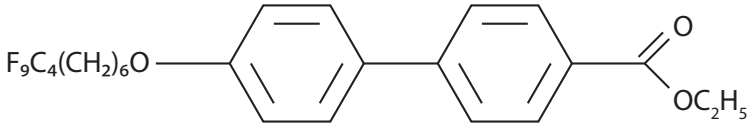
şekilde sıralanabilir. Parantez içindeki ifadeler, ilgili sıvı kristal için tez boyunca kullanılacak kısaltmalardır. Devam eden alt başlıklarda, her bir moleküle ait ayrıntılı özellikler açıklanacaktır.

4.1.1 ENBC Sıvı Kristali

ENBC bileşiği, baz olarak K_2CO_3 ve çözücü olarak 2-Bütanonun kullanılmasıyla, Etil 4–hidroksi–4'–bifenilkarboksilat (4 mmol) ve 7,7,8,8,9,9,10,10,10–nonafluorodesil bromit (6 mmol) reaksiyonundan elde edilmiştir. Çözelti, Argon atmosferi altında, 150°C sıcaklıkta, 10 saat geri akış (reflaks) ve kristalleştirme ile etanolden saflaştırılmıştır [23, 24].

ENBC bileşiğine ait ^{1}H–, ^{13}C–NMR tabanlı ölçümler, Bruker Avance III 500 spektrometre kullanılarak, DMSO–d_6 veya $CDCl_3$ çözeltilerinde, tetrametilsilan ile yapılmıştır [24]:

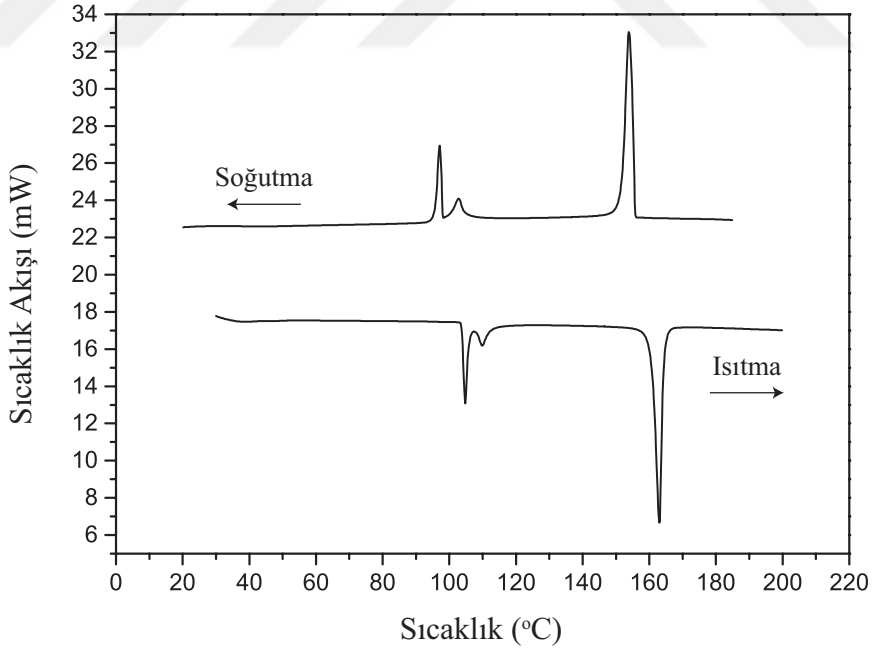
ENBC: ^{1}**H–NMR:** (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.11 (d, $J \approx 8.3$ Hz; 2H, 2 Ar–H), 7.64 (d, $J \approx 8.3$ Hz; 2H, 2 Ar–H), 7.59 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2H, 2 Ar–H), 7.01 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2H, 2 Ar–H), 4.42 (q, $J \approx 7.1$ Hz; 2H, 2 $COOCH_2$), 4.04 (t, $J \approx 6.4$ Hz; 2H, OCH_2), 2.16-2.05 (m; 2H, CH_2), 1.89-1.83 (m; 2H, CH_2), 1.72-1.65 (m; 2H, CH_2), 1.61-1.49 (m; 4H, 2 CH_2), 1.42 (t, $J \approx 7.1$ Hz; 3H, OCH_2CH_3).



Bileşik	T(°C) [ΔH (kJ mol^{-1})][a]
ENBC	Cr 102.3 [2.6] M 107.4 [0.7] SmA 160.6 [11.1] Iso

[a]Faz geçiş sıcaklıkları, mezofaza ait kısalmaların ardından, entalpi değerleri ise kare pantezler içerisinde verilmektedir. Kısaltmalar: Cr: kristal fazı, SmA: smektik A fazı, M: bilinmeyen yapısıyla düşük sıcaklık mezofazı, Iso: izotropik fazdır.

Şekil 4.1 ENBC bileşiğine ait, kimyasal yapı, faz geçiş sıcaklıkları ve entalpi değerleri.

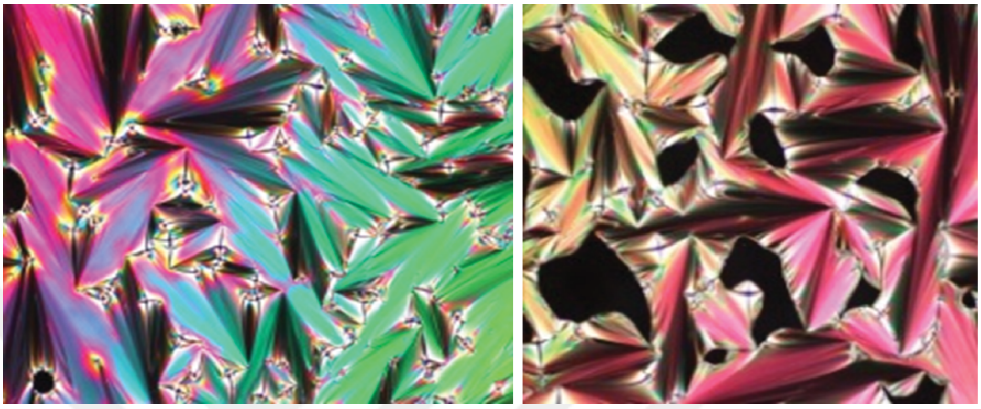


Şekil 4.2 ENBC bileşiğine ait ikinci ısıtma ve ikinci soğutma eğrileri.

ENBC'ye ait mezomorfik özellikler, Leitz Laborlux 12 Pol polarizasyon mikroskobu ile birlikte Linkam THMS600 sıcaklık kademesi ve Linkam TMS 93 sıcaklık kontrol ünitesi kullanılarak yapılmıştır. DSC ölçümleri ise, azot atmosferi altında, ısıtma ve soğutma hızı 10°C dk^{-1} olmak üzere, Perkin-Elmer DSC–6 cihazı kullanılarak

kaydedilmiştir. **ENBC** için kimyasal yapı, geçiş sıcaklıkları ve karşılık gelen entalpi değerleri Şekil 4.1'de görülebilir.

ENBC, yüksek sıcaklık fazı olarak SmA mezofazını sergilerken, SmA mezofazına ait sıcaklığın altında bilinmeyen yapıya sahip bir M mezofazı sergilemektedir. Şekil 4.2'de, bu faz geçişlerine ait sıcaklıkların ve entalpi değerlerinin tespit edildiği, ikinci ısıtma ve ikinci soğutmaya ait DSC eğrileri görülmektedir.



Şekil 4.3 Solda ısıtma sırasında 152°C'de, sağda ise soğutma sırasında 158°C'de, **ENBC** bileşiğine ait tekstürler.

Polarizasyon mikroskopu altında, SmA mezofazındaki **ENBC** molekülleri, Şekil 4.3'de gösterildiği gibi, eğik olmayan smektik faz için karakteristik olan, fan biçimli doku görüntüleri sergilemektedir.

4.1.2 NBCA Sıvı Kristali

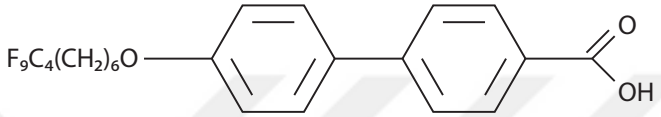
NBCA bileşiğinin sentezi için, 2.5 mmol Etil–4–(7,7,8,8,9,9,10,10,10–nonafluorodesiloksi)bifenil–4'–karboksilat (**ENBC**), 40 ml EtOH içinde çözülüp, bu çözeltiye 5 mmol NaOH eklenmiştir. Karışım reflaks altında 12 saat ısıtılmış ve sonuç reaksiyon TLC ($CHCl_3$) yardımıyla gözlenmiştir. Ardından sıcak çözelti suya dökülmüş ve 1 N HCI eklenmesiyle pH değeri 1–2 arasında ayarlanmıştır. Elde edilen ham ürün süzülmüş ve etanolden kristalleştirilmiştir [25].

NBCA bileşiğine ait ^{1}H–, ^{13}C–NMR tabanlı ölçümler de **ENBC** için yapıldığı gibi, Bruker Avance III 500 spektrometre kullanılarak, DMSO–d_6 veya $CDCl_3$ çözeltilerinde, tetrametilsilan ile yapılmıştır [25]:

NBCA: ^{1}H–NMR: (500 MHz, DMSO–d_6): δ (ppm) = 8.02 (d, $J \approx 8.3$ Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.65 (d, $J \approx 8.3$ Hz; 2H, 2 Ar–H), 7.60 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2H, 2 Ar–H), 7.00 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2H, 2 Ar–H), 4.03 (t, $J \approx 6.4$ Hz; 2H, OCH_2), 2.20-2.09 (m; 2H, CH_2), 1.84-1.79 (m; 2H, CH_2), 1.67-1.61 (m; 2H, CH_2), 1.57-1.50 (m; 4H, 2 CH_2).

^{13}C–NMR: (125 MHz, DMSO–d_6): δ (ppm) = 167,30 (COOH), 158.81, 144.08, 131.34, 128.72 (4s; 4 Ar-C), 129.77, 127.81, 125.77, 114.61 (4d; 8 Ar-CH), 67.26 (t; OCH_2), 30.12, 29.95, 29.77 (3s; 3 CF_2), 28.39, 28.11, 25.16 (3t; 5 CH_2), 19.55 (s; CF_3).

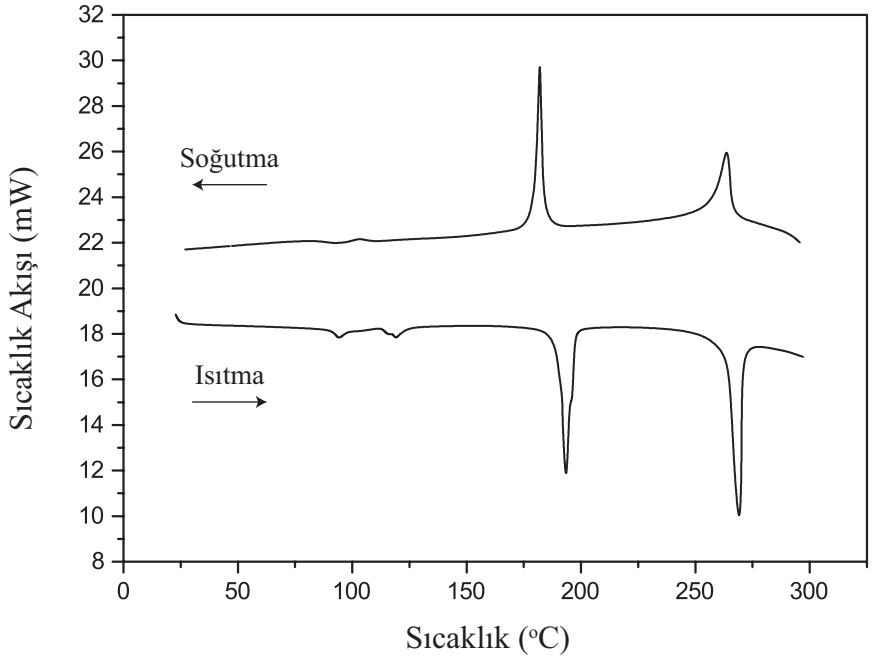
NBCA'ye ait mezomorfik özellikler, Leica DM2700P polarizasyon mikroskobu ile birlikte Mettler FP–82 HT sıcaklık kademesi ve kontrol ünitesi kullanılarak yapılmıştır. DSC ölçümleri ise, azot atmosferi altında, ısıtma ve soğutma hızı 10°C dk^{-1} olmak üzere, Perkin-Elmer DSC–6 cihazı kullanılarak kaydedilmiştir. **NBCA** için kimyasal yapı, geçiş sıcaklıkları ve karşılık gelen entalpi değerleri Şekil 4.4'de görülebilir.



Bileşik	T(°C) [ΔH (kJ mol^{-1})][a]
NBCA	Cr 194 [4.69] SmC [12.40] 269 Iso

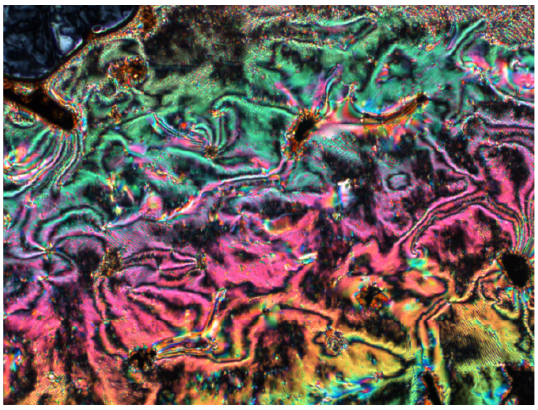
[a]Faz geçiş sıcaklıkları, mezofaza ait kısalmaların ardından, entalpi değerleri ise kare pantezler içerisinde verilmektedir. Kısaltmalar: Cr: kristal fazı, SmC: smektik C fazı, Iso: izotropik fazdır.

Şekil 4.4 NBCA bileşiğine ait kimyasal yapı, faz geçiş sıcaklıkları ve entalpi değerleri.



Şekil 4.5 NBCA bileşiğine ait ikinci ısıtma ve ikinci soğutma eğrileri.

NBCA bileşiği, **ENBC** bileşiğinin aksine SmC mezofazı sergilemektedir. Şekil 4.5'de, faz geçişlerine ait sıcaklıkların ve entalpi değerlerinin tespit edildiği, ikinci ısıtma ve ikinci soğutmaya ait DSC eğrileri görülmektedir.



Şekil 4.6 Soğutma sırasında 226°C'de, **NBCA** bileşiğine ait tekstürler.

Polarizasyon mikroskopu altında, SmC mezofazındaki **NBCA** molekülleri, Şekil 4.6'da gösterildiği gibi, eğilmiş smektik faz için karakteristik olan, kırık fan biçimli tekstürünü sergilemektedir.

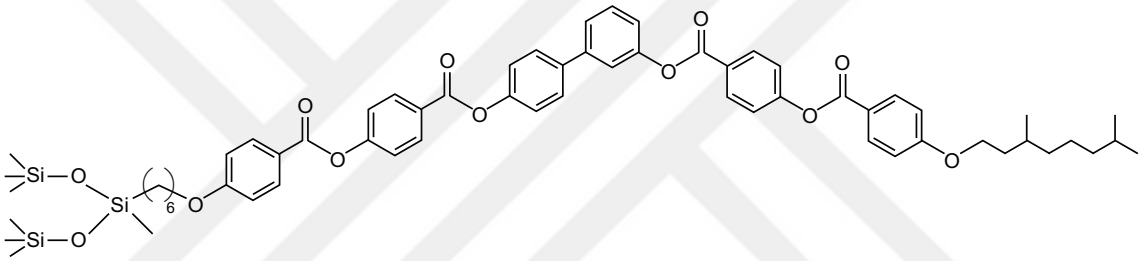
4.1.3 DHB Sıvı Kristali

DHB bileşiğinin sentezi için, atılan ilk adımda, 4'–Benziloksi–3–[4–(3,7–Dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoiloksibifenil elde edilmesi için, 4–[4–(3,7–Dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoik asit, katalizör olarak 4-dimetilaminopiridin (DMAP) kullanımı ve disikloheksilkarbodiimid (DCC) esterleşmesi yardımıyla, 4'–benziloksibifenil–3–ol [71] bileşiğine eklenmiştir. Benzilatlanmış ara maddenin hidrojenolitik debenzilasyonundan (H_2, THF'de %10 Pd/C) ve 4–[4–(10–Undeseniloksi)benzoiloksi]benzoik asit ile DCC esterleşmesinin ardından [72], olefin sonlu bükülmüş–çekirdek bileşik 3'–{4–[4–(3,7–Dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi}–4–{4–[4–(10–Undesenil-oksi)benzoiloksi]benzoiloksi}bifenil elde edilmiştir. Son aşamada, 1,1,1,3,3,5,5–heptametiltrisiloksan, hedef siloksanın yerine geçerek **DHB** bileşiğini vermesi için, Karstedt'in katalizörünü kullanan bir hidrosililasyon reaksiyonu ile olefinik öncüye bağlanmıştır[26, 46].

DHB bileşiğine ait ^{1}H–, ^{13}C–NMR ve ^{29}Si–NMR tabanlı ölçümleri, Varian Unity 500 and Varian Unity 400 spektrometre kullanılarak, $CDCl_3$ çözeltisinde, tetrametilsilan ile yapılmıştır [26]:

DHB: ^{1}H–NMR: δ (ppm) = 8.29 (d, $J \approx 8.7$ 2 Ar-H), 8.28 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar–H), 8.15 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar–H), 8.14 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar–H), 7.65 (d,

$J \approx 8.5$ Hz; 2 Ar–H), 7.51–7.50 (m; 2 Ar–H), 7.45 (broad s; 1 Ar–H), 7.37 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar–H), 7.36 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar–H), 7.30 (d, $J \approx 8.5$ Hz; 2 Ar–H), 7.23–7.20 (m, 1 Ar–H), 6.98 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar–H), 6.97 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar–H), 4.11–4.08 (m; 2H OCH_2), 4.04 (t, $J \approx 6.5$ Hz; 2H, OCH_2), 1.85–1.79 (m; 3H, CH_2, CH), 1.69–1.45, 1.33–1.15 (2m; 25H, CH, 12 CH_2), 0.95 (d, $J \approx 6.4$ Hz; 3H, CH_3), 0.87 (d, $J \approx 6.4$ Hz; 6H, 2 CH_3), 0.44–0.42 (m; 2H, $SiCH_2$), 0.07 [s; 18H, 2 Si-–$(CH_3)_3$], –0.02 (s; 3H, Si-–CH_3). **^{13}C–NMR:** δ (ppm) = 164.46, 164.44, 164.32, 164.30 (CO), 163.82, 163.79, 155.42, 151.32, 150.63, 142.06, 138.01, 126.84, 126.80, 120.96 (Ar–C), 132.40, 131.82, 129.84, 128.31, 124.67, 122.10, 122.05, 120.60, 120.43, 114.42, 114.41 (Ar–CH), 68.45, 66.81 (OCH_2), 39.20 (CH_2), 37.23, 35.97 (CH), 33.20, 29.81, 29.58, 29.54, 29.34, 29.07, 27.94, 25.96, 24.62, 23.04 (CH_2), 22.67, 22.57, 19.62 (CH_3), 17.60 ($SiCH_2$), 1.83, –0.28 (CH_3). **^{29}Si–NMR:** δ (ppm) = 6.83, 21.17, –21.17. **$C_{68}H_{88}O_{12}Si_3$** (1181.69 g/mol); Anal. Hes.: C 69.11; H 7.50. Bul. 69.18; H, %7.43.



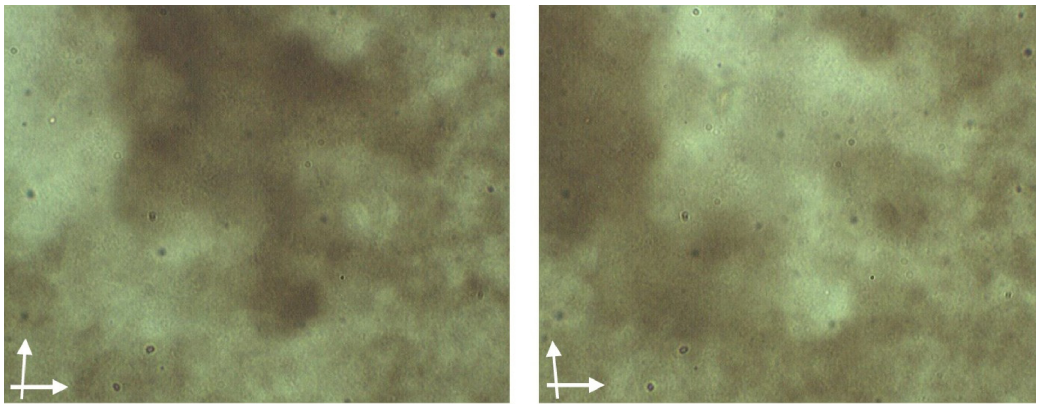
Bileşik	T(°C) [ΔH (kJ mol^{-1})][a]
DBB	Isıtma: DC_{FE}[*] 150 [18.2] Iso Soğutma: Iso 146 [17.3] DC_{FE}[*] 70 $DC_{(g)}$[*]

[a]Faz geçiş sıcaklıkları, mezofaza ait kısalmaların ardından, entalpi değerleri ise kare pantezler içerisinde verilmektedir. Kısaltmalar: DC_{FE}[*]: Elektrik alan altında ferroelektrik anahtarlama gösteren koyu küme faz, $DC_{(g)}$[*]: anahtarlama göstermeyen camsı-hal koyu küme faz, Iso: izotropik fazdır.

Şekil 4.7 DHB bileşiğine ait kimyasal yapı, faz geçiş sıcaklıkları ve entalpi değerleri.

DHB'ye ait mezomorfik özelliklerde, Leica DM2700P polarizasyon mikroskobu ile birlikte Mettler FP–82 HT sıcaklık kademesi ve kontrol ünitesi kullanılarak yapılmıştır. DSC ölçümleri ise, azot atmosferi altında, ısıtma ve soğutma hızı 10°C dk^{-1} olmak üzere, Perkin-Elmer DSC–7 cihazı kullanılarak kaydedilmiştir. **DBB** için kimyasal yapı, geçiş sıcaklıkları ve karşılık gelen entalpi değerleri Şekil 4.7'da görülebilir.

Bir rasemik dallanmış zincir içeren **DHB**, karşıt kiraliteye sahip kiral bölgelerden



Şekil 4.8 Soğutma sırasında 120°C'de, **DHB** bileşiğinin $DC_{FE}^{[*]}$ mezofazına ait, çaprazlanmamış polarizatörler arasındaki (±4°) tekstürler.

oluşan koyu mezofaz (dark conglomerate) sergiler. Şekil 4.8'da görüldüğü gibi, koyu küme fazlar için tipik bir doku olan koyu ve parlak alanlar, polarizörün ters yönde küçük bir açıyla (±4°) döndürülmesiyle gözlemlenmiştir.

4.1.4 DBB Sıvı Kristali

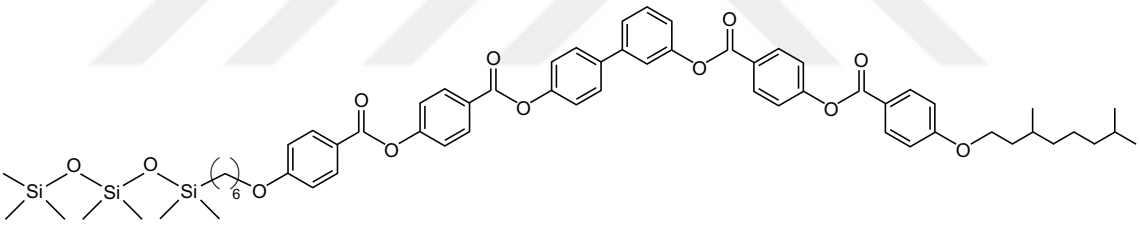
DBB bileşiğinin sentezi için, **DHB** bileşiğinin sentezine benzer şekilde, ilk olarak, 4'–Benziloksi–3–[4–(3,7–Dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoiloksibifenil elde edilmesi için, 4–[4–(3,7–Dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoik asit, katalizör olarak 4-dimetilaminopiridin (DMAP) kullanımı ve disikloheksilkarbodiimid (DCC) esterleşmesi yardımıyla, 4'–benziloksibifenil–3–ol [71] bileşiğine eklenmiştir. Benzilatlanmış ara maddenin hidrojenolitik debenzilasyonundan (H_2, THF'de %10 Pd/C) ve 4–[4–(5–hekseniloksi)benzoiloksi]benzoik asit ile DCC esterleşmesinin ardından [72], olefin sonlu bükülmüş–çekirdek bileşik 3'–{4–[4–(3,7–Dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi}–4–{4–[4–(5–hekseniloksi)benzoiloksi]benzoiloksi}bifenil elde edilmiştir. Son aşamada, 1,1,1,3,3,5,5–heptametiltrisiloksan, hedef siloksanın yerine geçerek **DBB** bileşiğini vermesi için, Karstedt'in katalizörünü kullanan bir hidrosililasyon reaksiyonu ile olefinik öncüye bağlanmıştır[27, 46].

DBB bileşiğine ait ^{1}H–, ^{13}C–NMR ve ^{29}Si–NMR tabanlı ölçümler, Varian Unity 500 and Varian Unity 400 spektrometre kullanılarak, $CDCl_3$ çözeltisinde, tetrametilsilan ile yapılmıştır [27]:

DBB: ^{1}H–NMR: δ (ppm) = 8.29 (d, $J \approx 8.7$ 2 Ar-H), 8.28 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar–H), 8.15 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar–H), 8.14 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar–H), 7.66 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar–H), 7.51–7.50 (m; 2 Ar–H), 7.45 (broad s; 1 Ar–H), 7.37 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar–H), 7.36 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar–H), 7.30 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar–H),

7.37–7.19 (m, 1 Ar–H), 6.98 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar–H), 6.97 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar–H), 4.11–4.08 (m; 2H, OCH_2), 4.04 (t, $J \approx 6.5$ Hz; 2H, OCH_2), 1.85–1.79 (m; 3H, CH_2, CH), 1.66–1.47, 1.39–1.15 (2m; 15H, CH, 7 CH_2), 0.95 (d, $J \approx 6.4$ Hz; 3H, CH_3), 0.87 (d, $J \approx 6.6$ Hz; 6H, 2 CH_3), 0.57–0.53 (m; 2H, $SiCH_2$), 0.08 [s; 9H, Si–$(CH_3)_3$], 0.06 [s; 6H, Si–$(CH_3)_2$], 0.02 [s; 6H, Si–$(CH_3)_2$]. **^{13}C–NMR:** δ (ppm) = 164.45, 164.43, 164.31, 164.30 (CO), 164.16, 163.69, 155.34, 151.26, 150.58, 141.99, 137.95, 126.86,126.82,121.99,120.97 (Ar–C), 132.32, 131.74, 129.77, 128.24, 124.60, 122.08, 122.03, 120.62, 120.38, 114.42, 114.41 (Ar–CH), 68.45, 66.81 (OCH_2), 39.31 (CH_2), 37.35, 36.10 (CH), 33.15, 29.96, 29.13, 28.07, 25.80, 24.75, 23.26 (CH_2), 22.78, 22.69, 19.76 (CH_3), 18.35 ($SiCH_2$), 1.95, 1.41, 0.34 (CH_3). **^{29}Si–NMR:** δ (ppm) = 7.37, 7.09, –20.97. **$C_{63}H_{78}O_{12}Si_3$** (1111.56 g/mol); Anal. Hes.: C 68.07; H 7.07. Bul. 68.36; H, %6.76.

DBB'ye ait mezomorfik özellikler, Leica DM2700P polarizasyon mikroskobu ile birlikte Mettler FP–82 HT sıcaklık kademesi ve kontrol ünitesi kullanılarak yapılmıştır. DSC ölçümleri ise, azot atmosferi altında, ısıtma ve soğutma hızı 10°C dk^{-1} olmak üzere, Perkin-Elmer DSC–7 cihazı kullanılarak kaydedilmiştir. **DBB** için kimyasal yapı, geçiş sıcaklıkları ve karşılık gelen entalpi değerleri Şekil 4.9'de görülebilir.



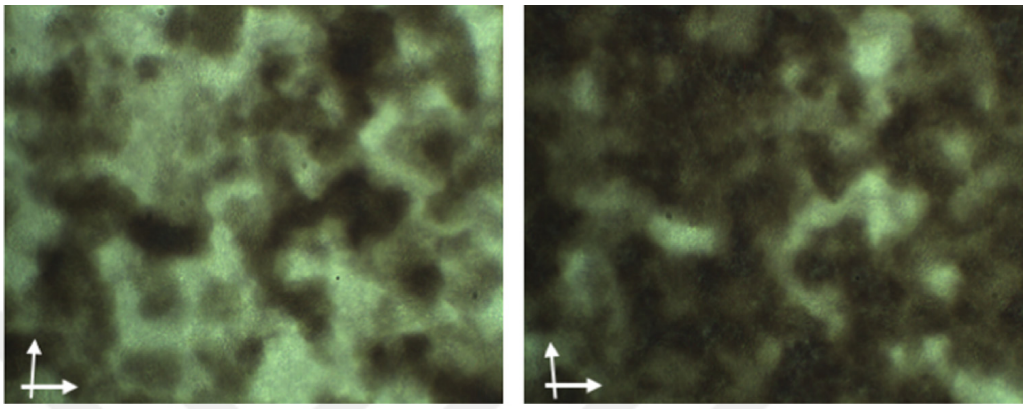
Bileşik	T(°C) [ΔH (kJ mol^{-1})][a]
DBB	Isıtma: DC_{FE}[*] 140 [14.6] Iso Soğutma: Iso 141 [15.0] DC_{FE}[*] 72 $DC_{(g)}$[*]

[a]Faz geçiş sıcaklıkları, mezofaza ait kısalmaların ardından, entalpi değerleri ise kare pantezler içerisinde verilmektedir. Kısaltmalar: DC_{FE}[*]: Elektrik alan altında ferroelektrik anahtarlama gösteren koyu küme faz, $DC_{(g)}$[*]: anahtarlama göstermeyen camsı-hal koyu küme faz, Iso: izotropik fazdır.

Şekil 4.9 DBB bileşiğine ait kimyasal yapı, faz geçiş sıcaklıkları ve entalpi değerleri.

DBB bileşiği, ferroelektrik anahtarlama ile koyu faz (dark conglomerate phase) sergilemektedir [46]. Bileşik izotropik sıvıdan soğutulurken, polarizasyon mikroskobu altında, polarizörün küçük bir açıyla döndürülmesi sonucu karanlık

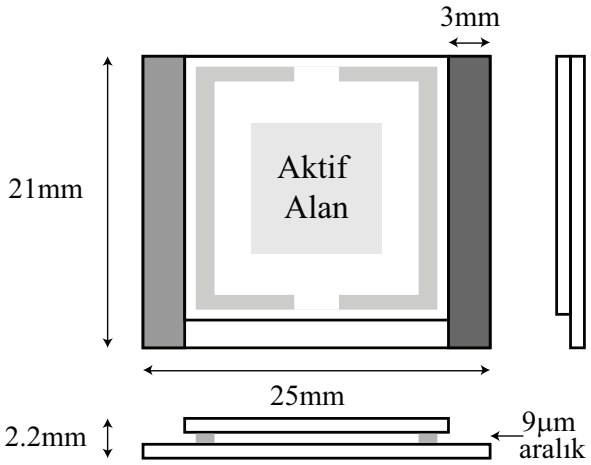
ve parlak alanlar gözlemlenmiştir. Polarizörün tersi yönde döndürülmesiyle, bu alanların parlaklığı değişmektedir. Eğer numune, çaprazlanmaları hafifçe azaltılmış polarizatörlerin arasında döndürülürse, kiral alanların parlaklığı değişmemektedir. Bu durum, koyu fazlar için tipik olarak karşıt kiraliteye sahip alanların kümelenmesine işaret etmektedir. Soğutmada sırasında polarize ışık optik fotomikrografları Şekil 4.10'de görülebilir.



Şekil 4.10 Soğutma sırasında 109°C'de, **DBB** bileşiğinin $DC_{FE}^{[*]}$ mezofazına ait, çaprazlanmamış polarizatörler arasındaki (±4°) tekstürler.

4.2 Sıvı Kristal Hücrelerin Hazırlanması

Dielektrik ölçümlerin yapılması adına, tez kapsamındaki tüm sıvı kristal örnekler sandviç-hücrelere konulmuştur. Instec, Inc firması tarafından sağlanan bu hücreler, düşeyde 21mm, yatayda 25mm ve yükseklikte 2.2mm ölçülerine sahiptir. Sıvı kristal numunelerin yerleştirildiği bölge için 10mm–10mm büyüklüğünde bir alan hazırlanan bu hücrelerin iç yüksekliği 9μm kadardır (Şekil 4.11).



Şekil 4.11 Instec, Inc firması tarafından sağlanan hücrelere ait çizim ve ölçüler.

Bu sandiviç hücreler, indiyum kalay oksit (indium–tin–oxide, ITO) kaplı cam plakalardan oluşmaktadır. Cam plakaların iç yüzeyleri, farklı hizalama gösteren

poliimid tabakalarla kaplanmıştır [73]. Yapılmış olan tüm çalışmalarda düzlemsel olarak hizalanmış hücreler kullanılmıştır.

Hücreler doldurulurken, kılcal etki (capillary action) kullanılmıştır. Bu etki, sıvı haldeki bir maddeye, farklı bir madde tarafından uygulanan moleküler kuvvetlerin, kendi iç molekülleri arasındakilerden daha yüksek olması durumunda ortaya çıkmaktadır. Böylelikle sıvı madde, ilgili kılcal boyunca ilerleyecektir.

Kılcal etkinin oluşması için, numuneler sıvı faza getirilmiştir. Sıvı faza geçmelerine yardımcı olmak adına, numuneler bir sıcaklık gradyenine sahip Kohler bankasının üzerine yerleştirilmiştir (Şekil 4.12). Hücre ağızlarına konulan numunelerin, yavaş yavaş bank üzerinde kaydırılması sonucu faz geçişi yapmaları ve kılcal etki ile hücrelerin içlerine dolmaları sağlanmıştır.



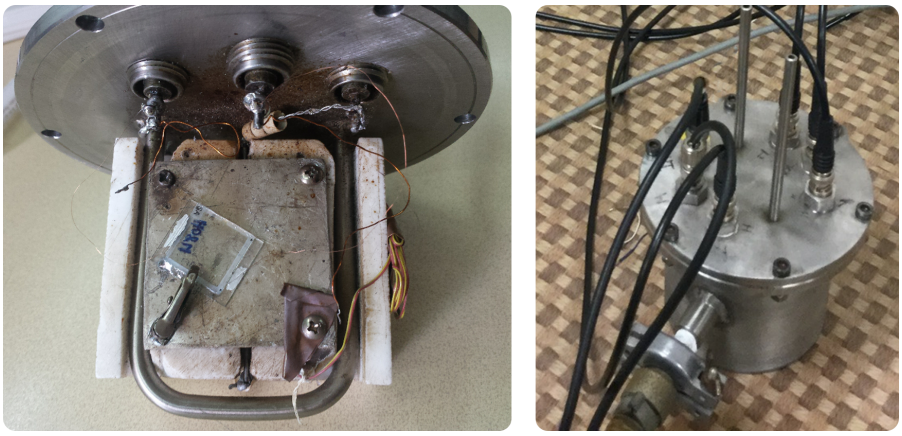
Şekil 4.12 Hücrelere sıvı kristal örneklerin konulması sırasında kullanılan, sıcaklık gradyenine sahip Kohler bankası.

4.3 Dielektrik Spektroskopisi Ölçüm Düzeneği

Sıvı kristal numunelerin hücrelere konulmasının ardından dielektrik ölçümlerine geçilmiştir. Yapılan ölçümlerin ilgili sıvı kristale ait tüm fazları kapsaması için, hücrelerin ısıtılabileceği bir deney düzeneği kurulmuştur. Buna ek olarak, hücrelerin herhangi bir dış alana maruz kalmamaları adına, ölçüm sırasında sürekli vakumlanan bir Faraday kafesinde tutulmuştur (Şekil 4.13).

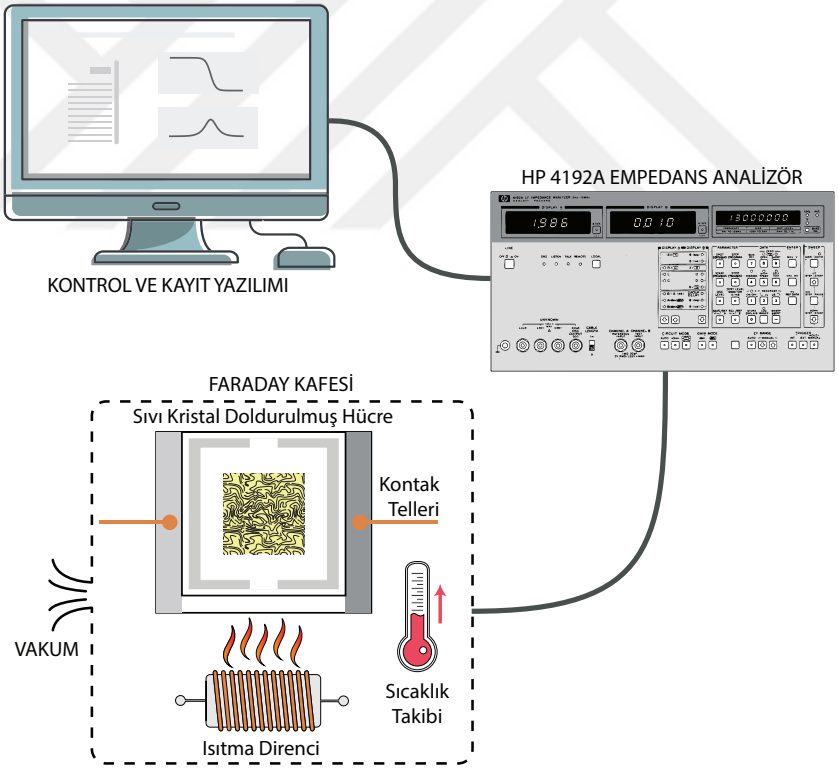
Ölçümlerin yapıldığı Faraday kafesinde, hücrelerin ısıtılması için bir direnç düzeneği kurulu olup, sıcaklık kontrolü için *k* tipi bir termoçift (thermocouple) kullanılmıştır. Şekil 4.13'de ısıtıcı üzerine konulmuş numune hücresi görülebilir. Şekilden de açıkça görüldüğü üzere, hücre kenarlarına gümüş pasta ile tutturulan ölçüm tellerinin, ısıtıcı direnç bağlantılarının ve termoçifte ait kabloların, vakumu engellemeyecek şekilde, kafesin üst kısmından çıkışları sağlanmıştır.

Tez kapsamında çalışılan sıvı kristal numunelere ait dielektrik özellikler, HP 4192A empedans analiz cihazı ile, 5 Hz–15 MHz aralığında, herhangi bir bias voltaj



Şekil 4.13 Isıtma düzeneğine sahip, vakumlanabilir Faraday kafesi. Soldaki resimde, ölçüm için yerleştirilmiş hücre görülmektedir.

uygulanmadan karakterize edilmiştir. Bu cihaz, bir arayüz bağlantısı ile bilgisayar yardımıyla kontrol edilmektedir. Şekil 4.14'de, bahsedilen tüm cihazlarla kurulan deney düzeneğine ait kurgu görülebilir.



Şekil 4.14 Sıvı kristal örneklere ait dielektrik ölçümlerinde kullanılan deney düzeneği.

5
Deneysel Sonuçlar Ve Tartışmalar

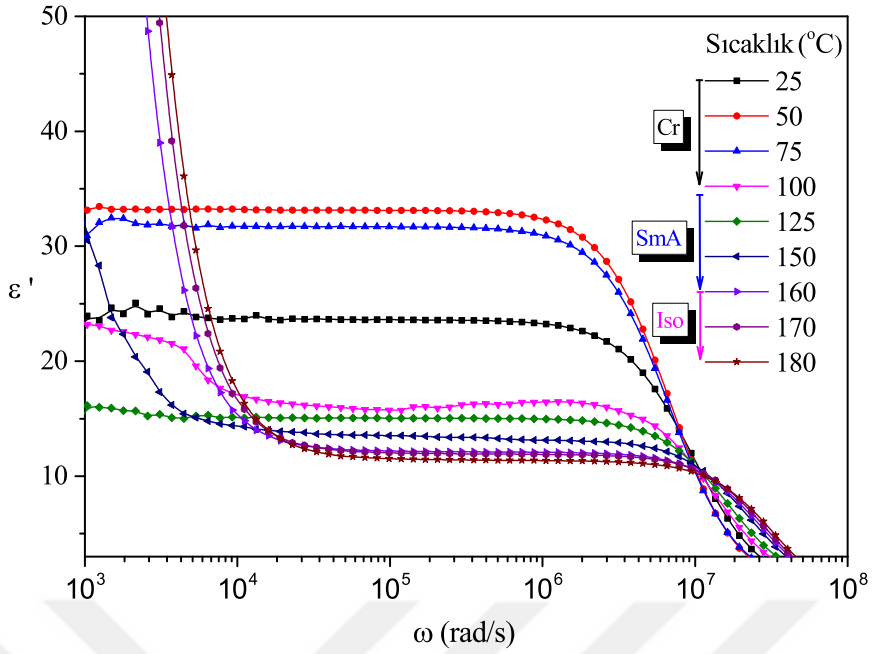
Bu bölümde tez kapsamında ele alınan sıvı kristal örneklere ait ölçüm sonuçları tartışılacaktır. Ölçümler, bir önceki bölümde anlatıldığı şekilde ve Bölüm 3.6.1'de anlatılan kapasitans metodu kullanılarak yapılmıştır. Ardından ilgili formülasyonlar ile hesaplanan dielektrik parametreler, her bir sıvı kristal için ayrıntılı olarak ele alınmıştır.

5.1 ENBC Sıvı Kristali

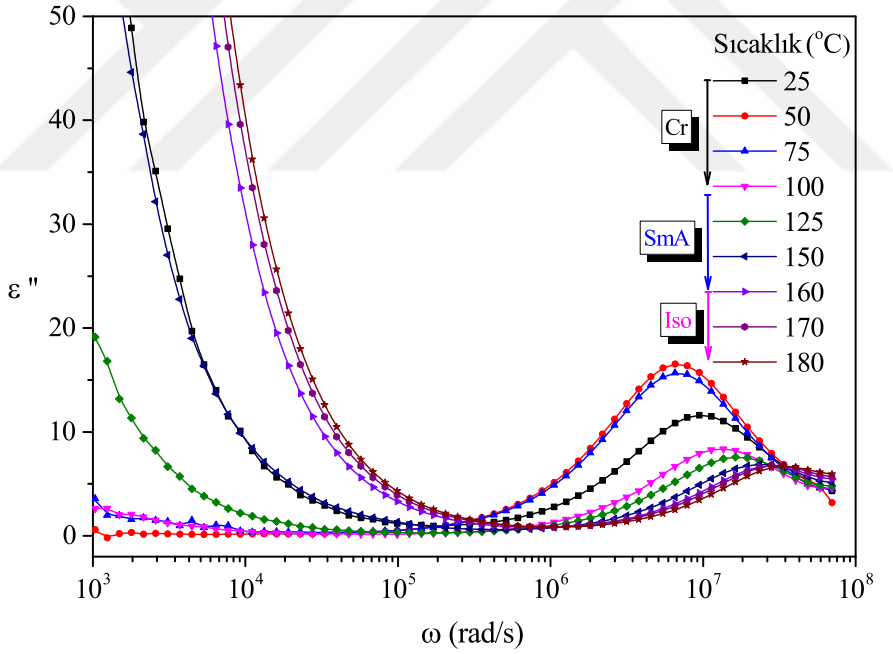
ENBC sıvı kristaline ait dielektrik parametreleri, HP 4192A Empedans Analizörü tarafından, faz geçiş sıcalıklarını içerecek şekilde, 25°C ila 180°C arasında değişen çeşitli sıcaklıklarda ve 100Hz–13MHz frekans aralığında ölçülmüştür [24]. **ENBC**'nin dielektrik sabitinin gerçek ve sanal kısımlarının frekans bağımlılıkları, sırasıyla Şekil 5.1 ve Şekil 5.2'de görülebilir.

Burada ilk dikkat çeken husus, kompleks dielektrik sabitinin değerleri, beklendiği gibi sıcaklığa ve frekansa bağlı olarak değişmektedir. Grafiklerden açıkça görüldüğü üzere, frekans arttığında dielektrik sabitinin gerçek kısmı azalmakta olup, diğer yandan düşük frekanslarda maksimum değerine sahiptir. Bunun aksine sanal kısımda, düşük frekanslarda yine ekseriyetle yüksek olan değerler, ardından yüksek frekanslarda tekrar artarak bir pikten geçmektedir. Çok yüksek frekanslar dışında, 45°C'ye kadar yavaş yavaş artış gösteren reel kısım, ardından hafifçe azalmaya başlamakta ve faz geçişinin ardından (102.3°C) ciddi bir düşüş yaşamaktadır. Bu noktadan itibaren azalma hızı yavaşlayan değerler, ikinci faz geçişinin ardından (160.6°C) tekrar yükselişe geçmektedir. Sıcaklığa bağlı bu etki, seçili frekanslarda, dielektrik sabitinin sıcaklığa bağlı değişimini gösteren Şekil 5.3'de açıkça görülebilir.

Şekil 5.3, **ENBC**'ye ait faz geçişlerini, dielektrik sabiti ile tespiti açısından ele alınabilir. Yüksek frekanslar haricinde DSC ile tespit edilen faz geçiş

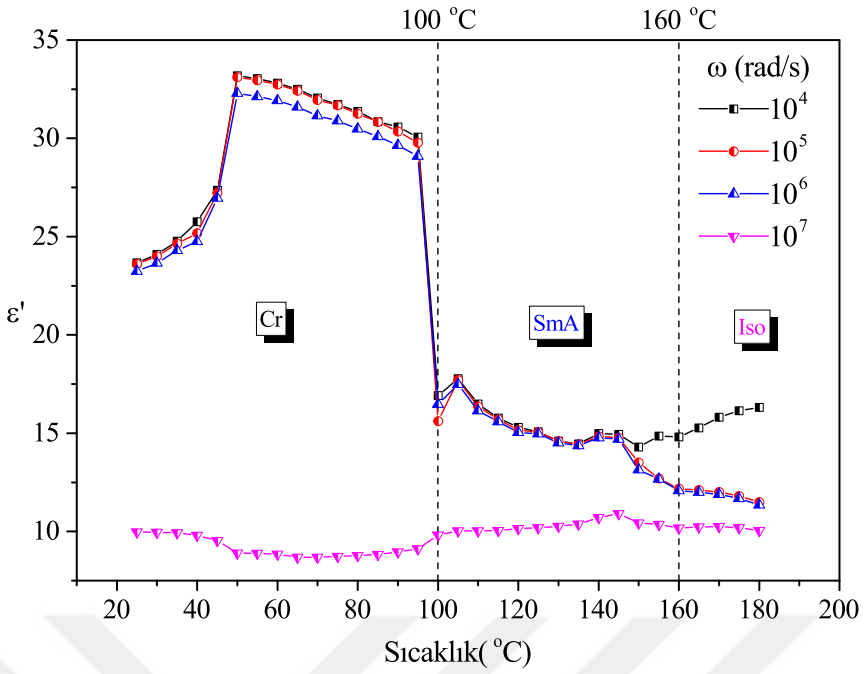


Şekil 5.1 ENBC sıvı kristaline ait dielektrik sabitinin gerçek kısmının frekansa bağlı ölçümleri.

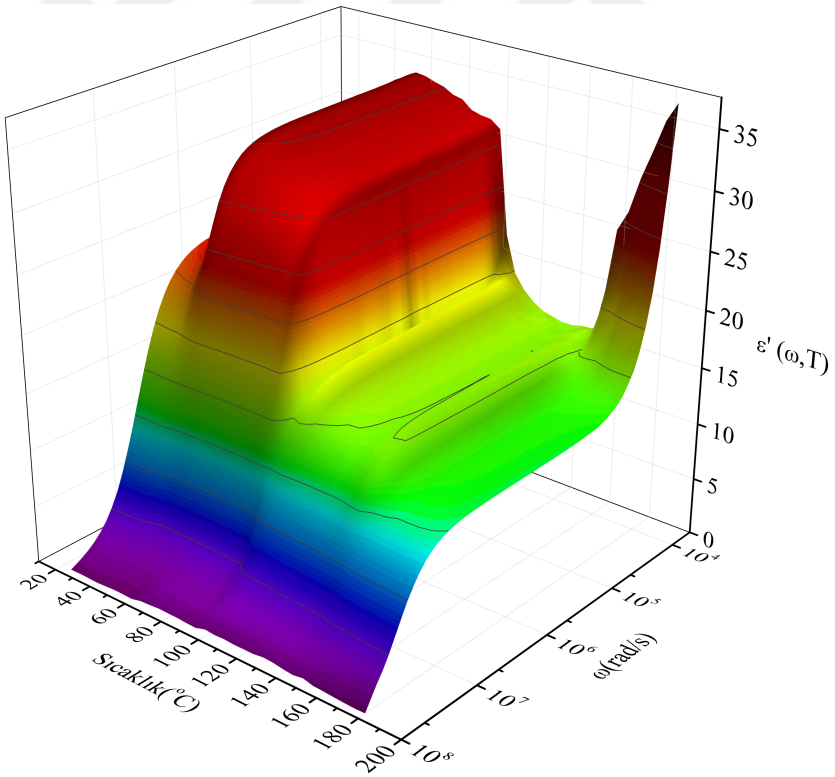


Şekil 5.2 ENBC sıvı kristaline ait dielektrik sabitinin sanal kısmının frekansa bağlı ölçümleri.

sıcaklıklarındaki ani değişimler rahatlıkla görülmektedir. Nispeten düşük frekanslarda moleküllerin karakteristik davranışları daha belirginken, yüksek frekanslarda moleküllerin verdiği tepki, çok yüksek hızla değişen alana ayak uyduramamak da ve sıcaklığa bağlı davranış pek farklı olmamaktadır. Fakat, faz geçişlerine bağlı değişimler kısmen de olsa, bu yüksek frekanslardaki değerlerde,



Şekil 5.3 Seçili frekanslarda, **ENBC** sıvı kristaline ait dielektrik sabitinin reel kısmının sıcaklığa bağlı değerleri.



Şekil 5.4 ENBC sıvı kristaline ait dielektrik sabitinin reel kısmının sıcaklığa ve frekansa ait davranışını gösteren 3B grafik.

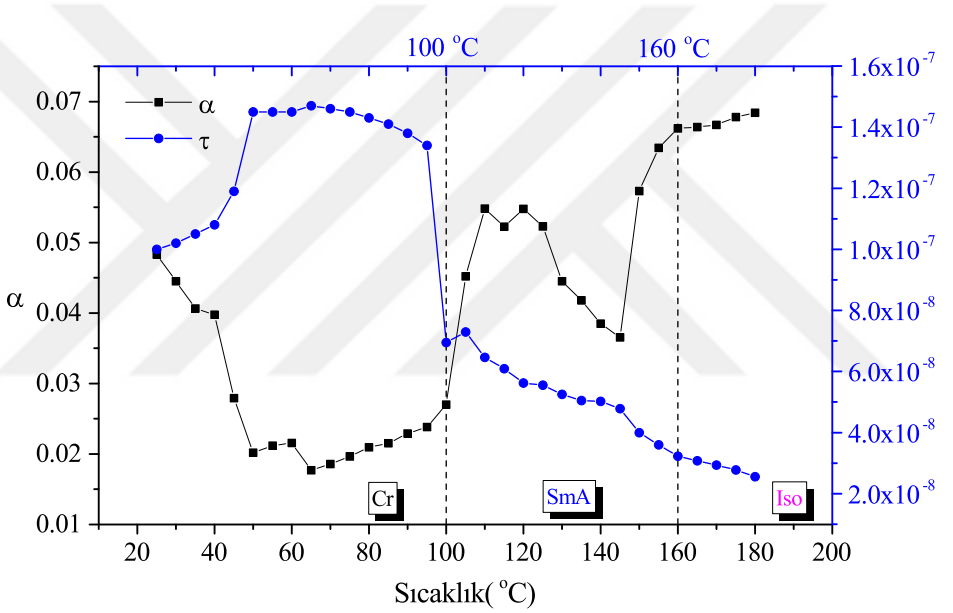
yine de görülebilmektedir (Şekil 5.3).

Şekil 5.4'de, dielektrik sabitinin reel kısmının sıcaklığa ve frekansa ait davranışını

gösteren 3B grafik görülebilir. Bu grafikte, ölçüm sırasında alınan bütün değerler kullanılmıştır. Bu şekilde, mezogenin farklı fazlarına ait faz platoları açıkça görülebilmektedir.

5.1.1 Sönümleme Analizleri ve Cole-Cole Eğrileri

Sıcaklığın **ENBC** sıvı kristalinin dielektrik rahatlama tipi üzerindeki etkisini tanımlamak için, her bir sıcaklığa ait reel kısım dielektrik eğrileri, Origin Pro programı kullanılarak, (3.51) denkleminde görülen fonksiyona fit edilmiştir. Eğri uydurma (fit etme) sonucunda ulaşılan değerler Çizelge 5.1'de görülebilir. Burada $\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty$ olarak hesaplanmıştır. Aynı şekilde α ve τ değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi Şekil 5.5'de görülebilir.



Şekil 5.5 ENBC için, yüksek frekanslarda eğri uydurma sonucunda hesaplanan α ve τ değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi.

Burada, Bölüm 3.7'de anlatılan modeller içinden, neden Cole–Cole denklemi seçildiği sorusu akıllara gelebilir. Öncelikle yapılan eğri uydurmaları sonucu elde edilen değerlerin seçilen modele oldukça uygun olduğu Çizelge 5.1'de verilen değerler üzerinden okunabilir. Tabloda da görüleceği üzere, ilgili parametrelere ait hata değerleri oldukça düşüktür ve yapılan bir eğri uydurmanın uygunluğunu açıklayan ayarlanmış R^2 değerleri[1], her bir fit için 1 değerine oldukça yakındır.

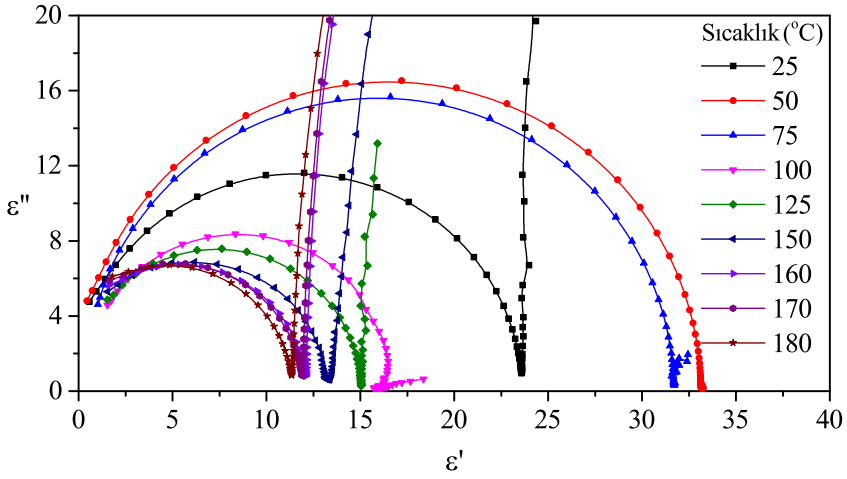
[1]Bir modelin verilere ne kadar iyi uyduğunu ölçmek için kullanılan R^2, yeni bir prediktör (tahmin edici) eklendiğinde değeri her zaman artmaktadır. Daha fazla tahmin ediciye sahip bir modelin, daha iyi eğri uydurmaya karşılık geldiği fikri esasen doğru değildir. Ayarlanmış (Adjusted) R^2, R^2'nin modifiye edilmiş bir versiyonu olup fitteki tahmin edicilerin sayısına göre ayarlanmıştır. Böylece, farklı sayıdaki tahmin edicilerle donatılmış eğrileri karşılaştırmak için kullanılabilir. Origin Pro programı ile yapılan fitlerde, öncelikli olarak ayarlanmış R^2 değerleri hesaplanmaktadır.

Tablo 5.1 ENBC için dispersiyon eğrileri ile hesaplanan dielektrik parametreleri.

Sıcaklık	α		τ(s)		$\Delta\varepsilon$		Ayar. R^2
	Değer	Std Hata	Değer	Std Hata	Değer	Std Hata	
25°C	0.032	0.011	1.03E-07	2.11E-09	24.077	0.258	0.9976
30°C	0.023	0.008	1.05E-07	1.58E-09	24.286	0.192	0.9986
35°C	0.030	0.009	1.08E-07	1.75E-09	25.186	0.211	0.9984
40°C	0.035	0.013	1.11E-07	2.57E-09	25.873	0.306	0.9969
45°C	0.012	0.009	1.21E-07	1.95E-09	27.654	0.228	0.9983
50°C	0.010	0.001	1.47E-07	2.76E-10	33.247	0.031	0.9999
55°C	0.011	0.002	1.47E-07	4.84E-10	33.094	0.054	0.9999
60°C	0.010	0.002	1.47E-07	4.27E-10	32.822	0.047	0.9999
65°C	0.006	0.001	1.50E-07	3.12E-10	32.168	0.033	0.9999
70°C	0.007	0.002	1.49E-07	4.68E-10	31.665	0.049	0.9999
75°C	0.008	0.006	1.48E-07	1.51E-09	31.395	0.158	0.9992
80°C	0.011	0.005	1.46E-07	1.11E-09	30.993	0.115	0.9996
85°C	0.013	0.007	1.45E-07	1.79E-09	30.659	0.187	0.9989
90°C	0.014	0.006	1.41E-07	1.48E-09	30.217	0.157	0.9992
95°C	0.018	0.004	1.37E-07	8.48E-10	29.733	0.091	0.9997
100°C	0.006	0.007	7.24E-08	2.23E-09	15.907	0.261	0.9936
105°C	0.021	0.004	7.80E-08	5.65E-10	17.542	0.072	0.9997
110°C	0.036	0.007	6.98E-08	9.08E-10	16.418	0.122	0.9992
115°C	0.017	0.007	6.62E-08	8.77E-10	15.583	0.123	0.9991
120°C	0.028	0.008	6.13E-08	1.03E-09	15.287	0.154	0.9986
125°C	0.021	0.010	6.06E-08	1.22E-09	15.130	0.184	0.9980
130°C	0.025	0.014	5.70E-08	1.65E-09	14.800	0.263	0.9962
135°C	0.024	0.012	5.47E-08	1.32E-09	14.749	0.220	0.9974
140°C	0.038	0.025	5.36E-08	2.89E-09	15.638	0.514	0.9886
145°C	0.048	0.027	5.04E-08	3.08E-09	15.998	0.596	0.9869
150°C	0.039	0.009	4.31E-08	8.39E-10	14.259	0.183	0.9990
155°C	0.009	0.005	4.01E-08	4.11E-10	13.517	0.098	0.9996
160°C	0.021	0.007	3.58E-08	5.85E-10	13.414	0.156	0.9993
165°C	0.024	0.008	3.38E-08	6.83E-10	13.633	0.198	0.9991
170°C	0.028	0.009	3.21E-08	7.91E-10	13.831	0.247	0.9987
175°C	0.032	0.011	3.01E-08	9.27E-10	13.956	0.315	0.9983
180°C	0.037	0.012	2.75E-08	1.01E-09	14.022	0.382	0.9979

İkinci olarak, kompleks dielektrik sabitinin bileşenlerinin birbirlerine göre değişimi olarak tanımlanan Cole–Cole eğrileri ile seçilen modelin uygunluğu hakkında konuşulabilir. Şekil 5.6'da, **ENBC** sıvı kristaline ait, seçili sıcaklıklarda Cole–Cole eğrileri çizilmiştir. Buradaki eğrilerde, Şekil 3.7 ve Şekil 3.8'de verilen eğrilerde olduğu gibi, sağ veya sol tarafa herhangi bir bükülme görülmemektedir. Bu eğriler Debye eğrilerine (yarım çember) oldukça benzer olup, fit sonucu tespit edilen α değerlerinin sıfıra çok yakın olması bunun en büyük kanıtlarından biridir.

Sonuç olarak söylenebilir ki yapılan fitler ve uydurulan eğrilerden elde edilen parametreler, **ENBC** sıvı kristalinin Debye tipi bir rahatlama eğrisine sahip



Şekil 5.6 ENBC sıvı kristaline ait, seçili sıcaklıklarda çizdirilen Cole–Cole eğrileri.

olduğunu göstermektedir. Bu durum her üç faz için de geçerlidir. İkinci bir sonuç olarak, moleküle ait faz geçişleri, Şekil 5.5'de de görüleceği üzere, oldukça belirgindir ve faz geçişine ait sıcaklıkların tayini için, DSC verilerine destek olarak kullanılabileceği söylenebilir. Zira her bir faz geçiş sıcaklığında, hem α hem de τ değerlerine ait eğilim, ilgili fazın bir karakteristiği olarak değişmektedir.

5.1.2 İletkenlik Mekanizmaları

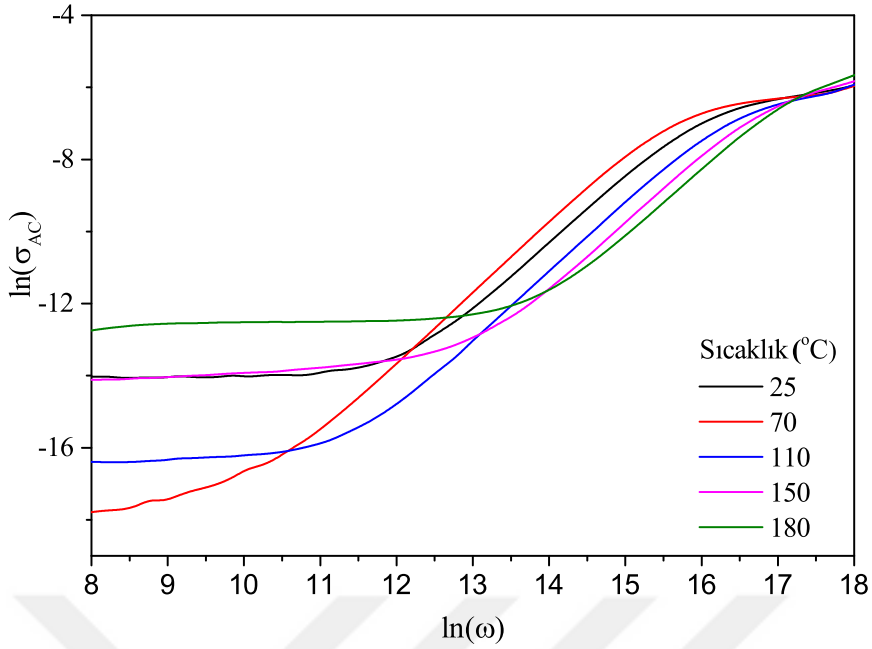
Bölüm 3.8 anlatıldığı üzere, **ENBC** sıvı kristaline ait ölçülen ε'' değerleri kullanılarak iletkenlik mekanizmaları tespit edilmiştir. Her bir sıcaklığa ait σ_{AC} değerleri, Denklem (3.58) kullanılarak hesaplanmıştır. Mekanizmaların tanımlanmasında kullanılan s değerlerinin hesaplanması için $\ln\omega$ değerlerine karşılık $\ln(\sigma_{AC})$ değerleri çizdirilmiştir. Seçili sıcaklıklarda çizdirilen eğriler Şekil 5.7'de görülebilir.

Tablo 5.2 ENBC sıvı kristaline ait farklı sıcaklık aralıklarında iletkenlik mekanizmaları.

Sıcaklık	Düşük Frekans	Orta Frekans	Yüksek Frekans
25 – 45 (°C)	DC[a]	SLPL	CBH
50 – 95 (°C)	DC[a]	SLPL	CBH
100 – 155 (°C)	DC[a]	SLPL	CBH
160 – 180 (°C)	DC[a]	SLPL	QMT

[a] Bu frekans aralığında bulunan s değeri sıfıra oldukça yakın olup, iletkenlik mekanizması neredeyse DC kabul edilebilir.

Çizelge 5.2, Şekil 5.7'de görülen eğrilere, düşük, orta ve yüksek frekans aralıklarında yapılan fitler sonucu tespit edilen iletkenlik mekanizmalarını içermektedir. Bu mekanizmalar, bulunan s değerlerine karşılık gelen ve



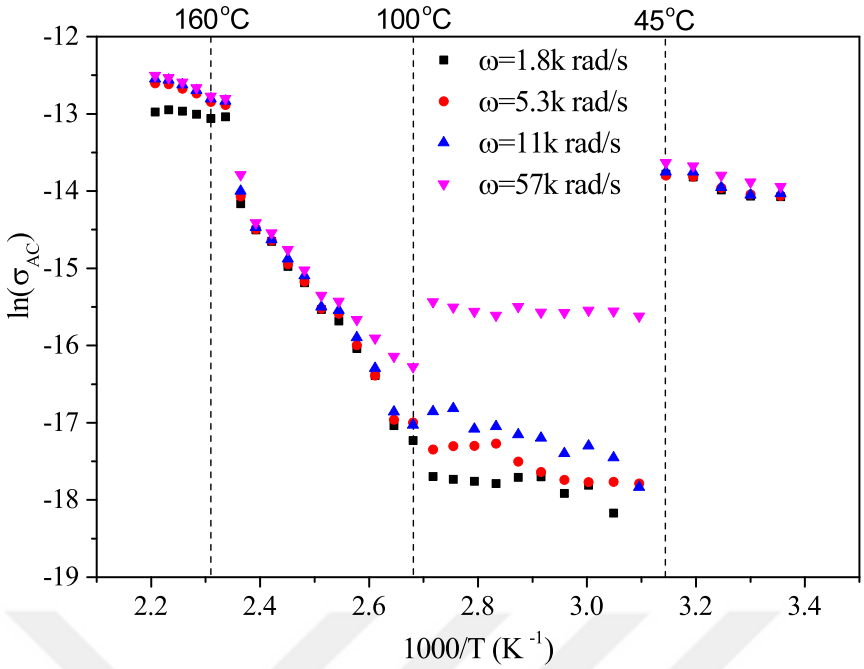
Şekil 5.7 ENBC sıvı kristaline ait, seçili sıcaklıklarda $\ln\omega$ değerlerine karşılık $\ln(\sigma_{AC})$ değerleri.

Çizelge 3.1'de verilen mekanizmaların seçilmesiyle oluşturulmuştur. Tablodan da görüleceği üzere, iletkenlik mekanizmaları ilgili frekans aralıklarında, sıcaklığa bağlı olarak pek fazla değişmemektedir. Sadece yüksek sıcaklık ve yüksek frekans aralığında, s değeri diğerlerine nispeten biraz artmakta ve bir mekanizma farklılaşması oluşmaktadır.

5.1.3 Seçili Frekanslarda Aktivasyon Enerjileri

İletkenlik mekanizmalarında olduğu gibi, Bölüm 3.9'de anlatıldığı üzere, **ENBC** sıvı kristaline ait aktivasyon enerjileri, seçili frekanslar için hesaplanmıştır. Bu hesaplar için, $1000/T$ değerlerine karşılık $\ln(\sigma_{AC})$ değerleri çizdirilmiştir. Şekil 5.8'de seçili frekanslar için bu değerler görülebilir. Frekanslar, düşük değerlerde, tamamen rastgele seçilmiştir. İstenildiği takdirde tüm frekanslar için bu hesaplar yapılabilir.

Şekil 5.8'de göze ilk çarpan durum, tüm eğrilerin 45°C'de aniden bir kırılmaya uğramalarıdır. Esasen bu noktaya kadar değinilmemiş olsa da, diğer birçok grafikte de bu nokta kırılmalar içermektedir. Şekil 4.1 verilen faz geçiş sıcaklıklarında görülmeyen bu nokta, yüksek ihtimalle faz içi farklı bir kristal konfigürasyona tekabül etmektedir. Zira DSC ile alınan verilerde, bu noktada bir faz geçişi olduğuna dair bilgi bulunmamaktadır. Bölüm 3.9'de anlatıldığı şekilde yapılan hesaplamalarda da 25–45 (°C) ve 50–95 (°C) aralıklarına ait aktivasyon



Şekil 5.8 ENBC sıvı kristaline ait, seçili frekanslarda, $1000/T$ değerlerine karşılık $\ln(\sigma_{AC})$ değerleri.

enerjilerinde ciddi bir fark görülmemektedir. İlgili frekanslara ait hesaplanan tüm değerler Çizelge 5.3'de görülebilir.

Tablo 5.3 ENBC sıvı kristaline ait, seçili frekanslarda hesaplanan aktivasyon enerjileri.

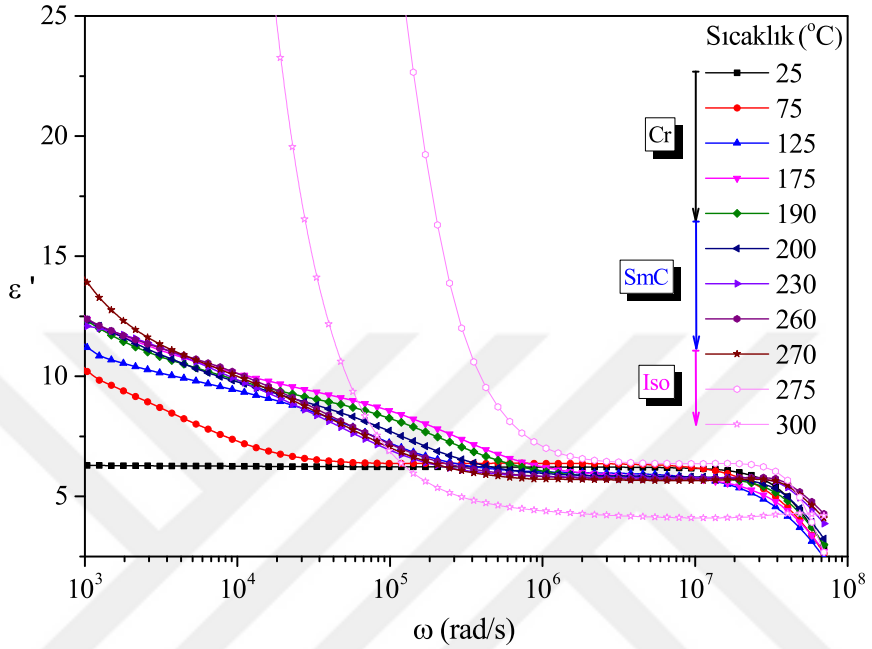
Sıcaklık	**ω (rad/s)**			
	1.8k	**5.3k**	**11k**	**57k**
25 – 45 (°C)	0.1348 eV	0.1240 eV	0.1405 eV	0.1341 eV
50 – 95 (°C)	0.1369 eV	0.2751 eV	0.1937 eV	0.0235 eV
100 – 155 (°C)	0.8262 eV	0.7989 eV	0.7976 eV	0.6084 eV
160 – 180 (°C)	0.0660 eV	0.2057 eV	0.2153 eV	0.2179 eV

45°C'de olduğu gibi, gerçek faz geçiş sıcaklıklarında da eğrilerin süreksizlik yaşadığı görülmektedir. Beklendiği gibi, farklı fazlarda, sıvı kristale ait aktivasyon enerjisi de değişmekte olup, faz geçişlerine ait sıcaklıkların tayinin de bu grafikler de destekleyici unsur olarak kullanılabilir.

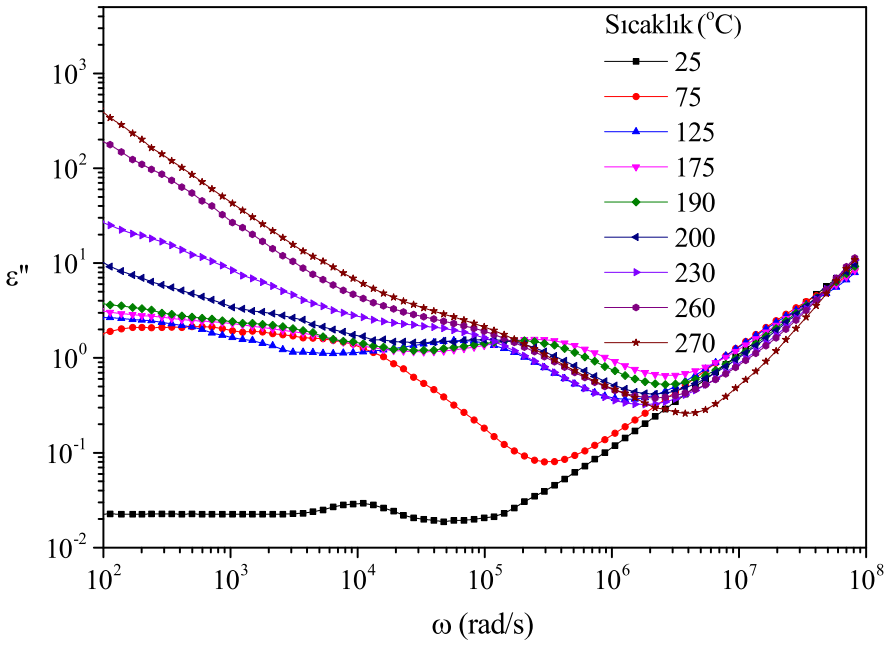
5.2 NBCA Sıvı Kristali

NBCA sıvı kristaline ait dielektrik parametreleri, HP 4192A Empedans Analizörü tarafından, faz geçiş sıcalıklarını içerecek şekilde, 25°C ila 300°C arasında değişen çeşitli sıcaklıklarda ve 100Hz–13MHz frekans aralığında ölçülmüştür [25]. **NBCA**'nin dielektrik sabitinin gerçek ve sanal kısımlarının frekans bağımlılıkları,

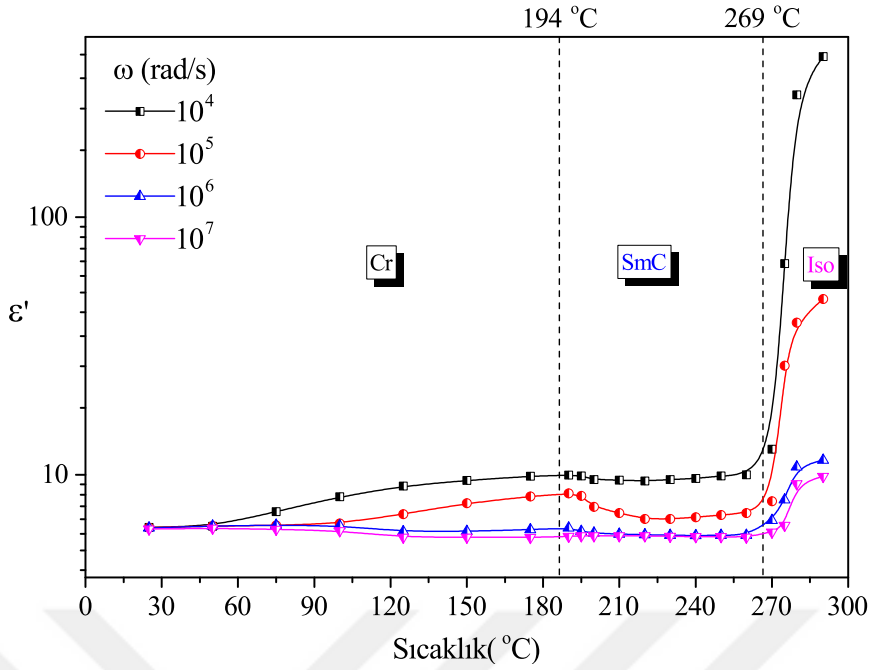
sırasıyla Şekil 5.9 ve Şekil 5.10'de görülebilir. Grafiklerden açıkça görüldüğü üzere, frekans arttığında dielektrik sabitinin gerçek kısmı azalmakta olup, diğer yandan düşük frekanslarda maksimum değerine sahiptir. Bunun aksine sanal kısımda, düşük frekanslarda yine ekseriyetle yüksek olan değerler, ardından yüksek frekanslarda tekrar artarak bir pike doğru yükselmektedir.



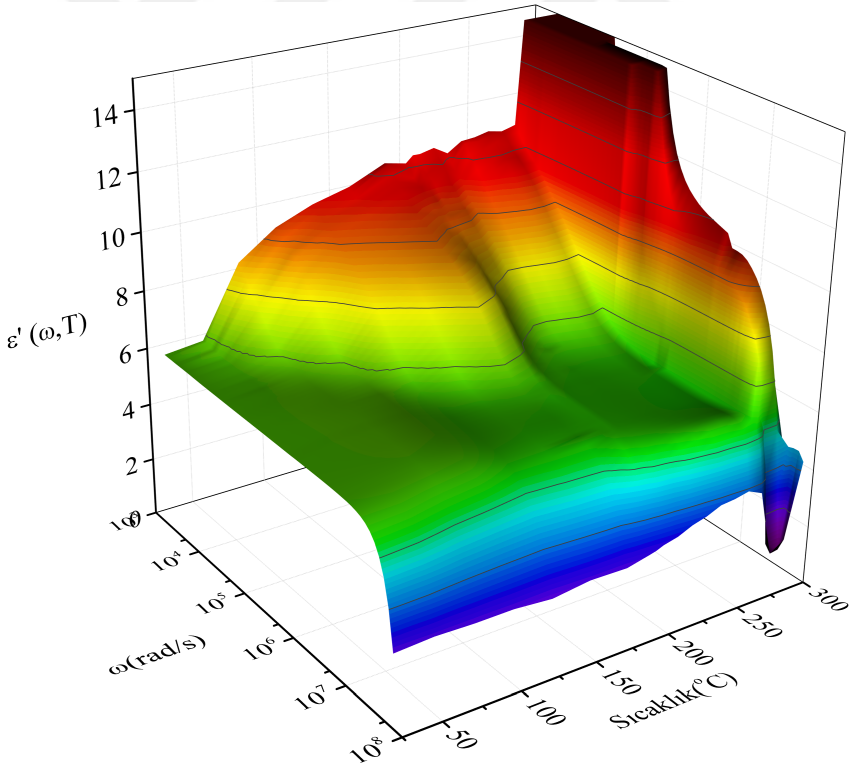
Şekil 5.9 NBCA sıvı kristaline ait dielektrik sabitinin gerçek kısmının frekansa bağlı ölçümleri.



Şekil 5.10 NBCA sıvı kristaline ait dielektrik sabitinin sanal kısmının frekansa bağlı ölçümleri.



Şekil 5.11 Seçili frekanslarda, **NBCA** sıvı kristaline ait dielektrik sabitinin reel kısmının sıcaklığa bağlı değerleri.



Şekil 5.12 NBCA sıvı kristaline ait dielektrik sabitinin reel kısmının sıcaklığa ve frekansa ait davranışını gösteren 3B grafik.

Yüksek frekanslar dışında, yavaş yavaş artış gösteren reel kısım, ilk faz geçişinin ardından (194°C) hafifçe azalmaya başlamakta ve ikinci faz geçişinden sonra (269°C) ciddi bir yükseliş yaşamaktadır. Sıcaklığa bağlı bu etki, seçili frekanslarda,

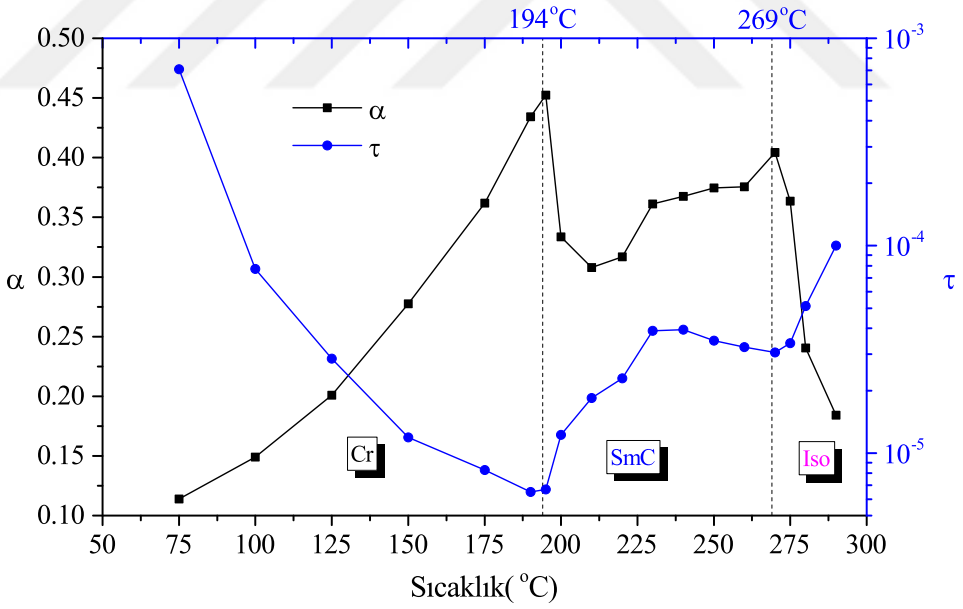
dielektrik sabitinin sıcaklığa bağlı değişimini gösteren Şekil 5.11'de açıkça görülebilir.

Şekil 5.11, burada da **NBCA**'ya ait faz geçişlerini, dielektrik sabiti ile tespiti açısından ele alınabilir. Yüksek frekanslar haricinde DSC ile tespit edilen faz geçiş sıcaklıklarındaki ani değişimler rahatlıkla, **ENBC**'de olduğu gibi görülmektedir.

Şekil 5.12'de, dielektrik sabitinin reel kısmının sıcaklığa ve frekansa ait davranışını gösteren 3B grafik görülebilir. Bu grafikte, ölçüm sırasında alınan bütün değerler kullanılmıştır. Bu şekilde de, mezogenin farklı fazlarına ait faz platoları açıkça görülebilmektedir.

5.2.1 Sönümleme Analizleri ve Cole-Cole Eğrileri

NBCA sıvı kristali için de, her bir sıcaklığa ait reel kısım dielektrik eğrileri, Origin Pro programı kullanılarak, (3.51) denkleminde görülen fonksiyona fit edilmiştir. Eğri uydurma (fit etme) sonucunda ulaşılan değerler Çizelge 5.4'de görülebilir. Yine α ve τ değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi Şekil 5.13'de görülebilir.

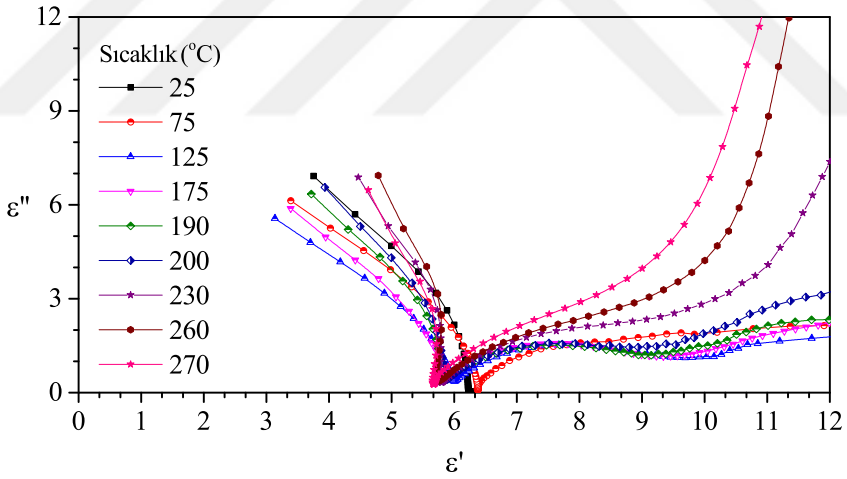


Şekil 5.13 NBCA için, orta frekanslarda eğri uydurma sonucunda hesaplanan α ve τ değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi.

NBCA sıvı kristalinde yapılan fitler, **ENBC**'nın aksine orta frekanslarda yapılmıştır. Zira **ENBC**'de yüksek frekanslarda oluşan rahatlama eğrileri, **NBCA**'da daha yüksek frekanslara kaymış ve orta frekanslarda yeni bir rahatlama mekanizması oluşmuştur. Bu rahatlama mekanizmaları, Şekil 5.14'de verilen Cole–Cole eğrileri

Tablo 5.4 NBCA için dispersiyon eğrileri ile hesaplanan dielektrik parametreleri.

Sıcaklık	α		τ(s)		$\Delta\varepsilon$		Adj. R2
	Değer	Std Hata	Değer	Std Hata	Değer	Std Hata	
75°C	0.1139	0.0313	7.08E-04	1.55E-04	7.3009	0.7391	0.992
100°C	0.1491	0.0092	7.72E-05	1.47E-06	3.8157	0.0388	0.999
125°C	0.2009	0.0111	2.86E-05	3.33E-07	3.9706	0.0510	0.999
150°C	0.2775	0.0184	1.19E-05	2.69E-07	4.5226	0.0949	0.998
175°C	0.3619	0.0414	8.29E-06	6.85E-07	7.0280	0.5992	0.998
190°C	0.4342	0.0389	6.50E-06	6.09E-07	5.9452	0.3779	0.997
195°C	0.4524	0.0388	6.68E-06	6.49E-07	6.0320	0.3510	0.997
200°C	0.3336	0.0256	1.22E-05	5.60E-07	5.0529	0.1598	0.998
210°C	0.3078	0.0188	1.85E-05	7.39E-07	4.9799	0.1211	0.998
220°C	0.3169	0.0142	2.30E-05	7.35E-07	4.5187	0.0871	0.999
230°C	0.3611	0.0190	3.89E-05	2.54E-06	6.9841	0.1804	0.998
240°C	0.3676	0.0157	3.93E-05	1.66E-06	6.9320	0.1400	0.998
250°C	0.3744	0.0142	3.49E-05	1.26E-06	6.9929	0.1248	0.999
260°C	0.3755	0.0115	3.24E-05	8.89E-07	6.6837	0.0924	0.999
270°C	0.4043	0.0217	3.06E-05	2.63E-06	7.5386	0.2262	0.998
275°C	0.3635	0.0201	3.39E-05	3.86E-06	113.0105	3.7296	0.991
280°C	0.2405	0.0178	5.12E-05	3.88E-06	626.4023	17.231	0.994
290°C	0.1841	0.0262	1.00E-04	1.07E-05	953.7738	49.0837	0.989



Şekil 5.14 NBCA sıvı kristaline ait, seçili sıcaklıklarda çizdirilen Cole–Cole eğrileri.

ile rahatlıkla görülebilir. Bu noktada en dikkat çeken sonuç, α değerlerinin 0 değerinden daha yüksek değerlere sahip olmasıdır. Diğer bir deyişle buradaki sönümlenme mekanizmaları Debye tipi değildir. Özellikle ilk faz geçişine kadar kritik frekans τ düşerken, mekanizmalar giderek Debye'den uzaklaşmaktadır. Ardından ikinci faz geçişinde, kritik frekans τ artışa geçmekte ve sönümleme mekanizmaları Debye'den uzakta kalmaya devam etmektedir. Son olarak burada, rahatlama mekanizmaları açısından dielektrik analizin, sıvı kristale ait faz geçişlerinin tespitinde diğer metotlara destekleyici olarak kullanılabileceği bir kez

daha görülmüştür.

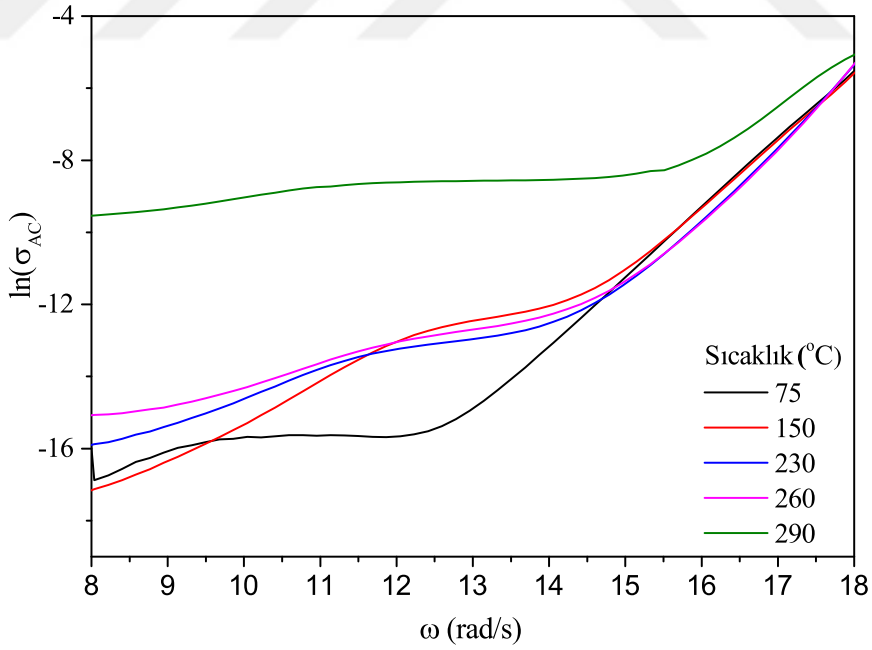
5.2.2 İletkenlik Mekanizmaları

Bölüm 3.8 anlatıldığı üzere, **NBCA** sıvı kristali için de, ölçülen ε'' değerleri kullanılarak iletkenlik mekanizmaları tespit edilmiştir. Her bir sıcaklığa ait σ_{AC} değerleri, Denklem (3.58) kullanılarak hesaplanmıştır. Mekanizmaların tanımlanmasında kullanılan s değerlerinin hesaplanması için $\ln\omega$ değerlerine karşılık $\ln(\sigma_{AC})$ değerleri çizdirilmiştir. Seçili sıcaklıklarda çizdirilen eğriler Şekil 5.15'de görülebilir.

Tablo 5.5 NBCA sıvı kristaline ait farklı sıcaklık aralıklarında iletkenlik mekanizmaları.

Sıcaklık	Düşük Frekans	Orta Frekans	Yüksek Frekans
25 – 100 (°C)	DC[a]	SLPL	SLPL
101 – 193 (°C)	SLPL	DC[a]	SLPL
194 – 268 (°C)	CBH–QMT	DC[a]	SLPL
269 – 300 (°C)	DC[a]	DC[a]	SLPL

[a] Bu frekans aralığında bulunan s değeri sıfıra oldukça yakın olup, iletkenlik mekanizması neredeyse DC kabul edilebilir.



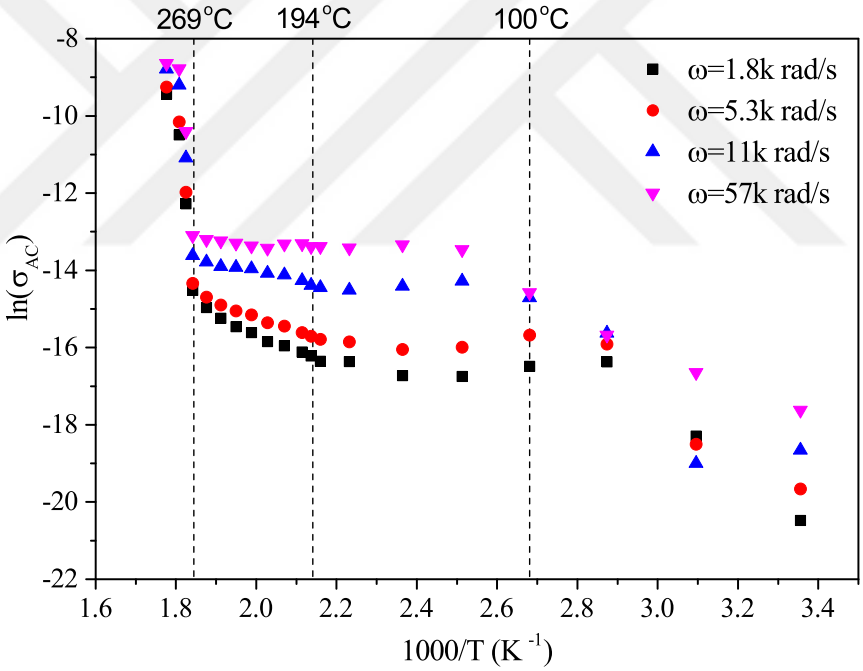
Şekil 5.15 ENBC sıvı kristaline ait, seçili sıcaklıklarda $\ln\omega$ değerlerine karşılık $\ln(\sigma_{AC})$ değerleri.

Çizelge 5.5'de, Şekil 5.15'de görülen eğrilere, düşük, orta ve yüksek frekans aralıklarında yapılan fitler sonucu tespit edilen iletkenlik mekanizmalarını içermektedir. Bu mekanizmalar, **ENBC**'de olduğu gibi, bulunan s değerlerine

karşılık gelen ve Çizelge 3.1'de verilen mekanizmaların seçilmesiyle oluşturulmuştur. Burada sıcaklık değişiminin, yüksek frekanslardaki mekanizmaya etkisi olmazken, orta frekanslarda ise sadece düşük sıcaklıklarda mekanizma farklı olup (SLPL) daha sonra yeni mekanizma (DC iletkenlik) sıcaklığa bağlı bir değişim sergilememiştir. Fakat düşük frekanslarda iletkenlik mekanizmalarının sıcaklığa bağlı olduğu açıkça görülmüştür.

5.2.3 Seçili Frekanslarda Aktivasyon Enerjileri

ENBC sıvı kristalinde olduğu gibi, Bölüm 3.9'de anlatıldığı üzere, **NBCA** sıvı kristaline ait aktivasyon enerjileri, seçili frekanslar için hesaplanmıştır. Bu hesaplar için, $1000/T$ değerlerine karşılık $\ln(\sigma_{AC})$ değerleri çizdirilmiştir. Şekil 5.16'de seçili frekanslar için bu değerler görülebilir. Frekanslar, düşük değerlerde, tamamen rastgele seçilmiştir. İstenildiği takdirde tüm frekanslar için bu hesaplar yapılabilir.



Şekil 5.16 NBCA sıvı kristaline ait, seçili frekanslarda, $1000/T$ değerlerine karşılık $\ln(\sigma_{AC})$ değerleri.

Şekil 5.16'da ilk dikkat çeken durum, eğrilerin 100°C sıcaklıkta eğimlerini değiştirmeleridir. Esasen bir faz değişimine tekabül etmeyen bu noktadaki davranışın sorumlusu, sıvı kristale ait DSC eğrilerinde (Şekil 4.5) 100°C civarında görülen ve bir kristal faz içindeki dizilim değişimi olabilir.

Bu değişim, Çizelge 5.5'de verilen iletkenlik mekanizmalarında da görülebilir. Kristal faza ait iki sıcaklık aralığında, özellikle düşük ve orta frekans aralığında

iletkenlik mekanizmaları da değişmektedir.

Seçili frekanslarda hesaplanan ve farklı sıcaklık aralıklarına karşılık gelen aktivasyon enerjisi değerleri Çizelge 5.6'da görülebilir.

Tablo 5.6 NBCA sıvı kristaline ait, seçili frekanslarda hesaplanan aktivasyon enerjileri.

Sıcaklık	**ω (rad/s)**			
	5.3k	**11k**	**23k**	**47k**
25 – 100 (°C)	0.5440 eV	0.5606 eV	0.5737 eV	0.4494 eV
101 –193 (°C)	0.1124 eV	0.0672 eV	0.0219 eV	0.0115 eV
194 – 268 (°C)	0.3939 eV	0.3199 eV	0.1776 eV	0.0646 eV
269 – 300 (°C)	4.7302 eV	4.4979 eV	3.6778 eV	2.7501 eV

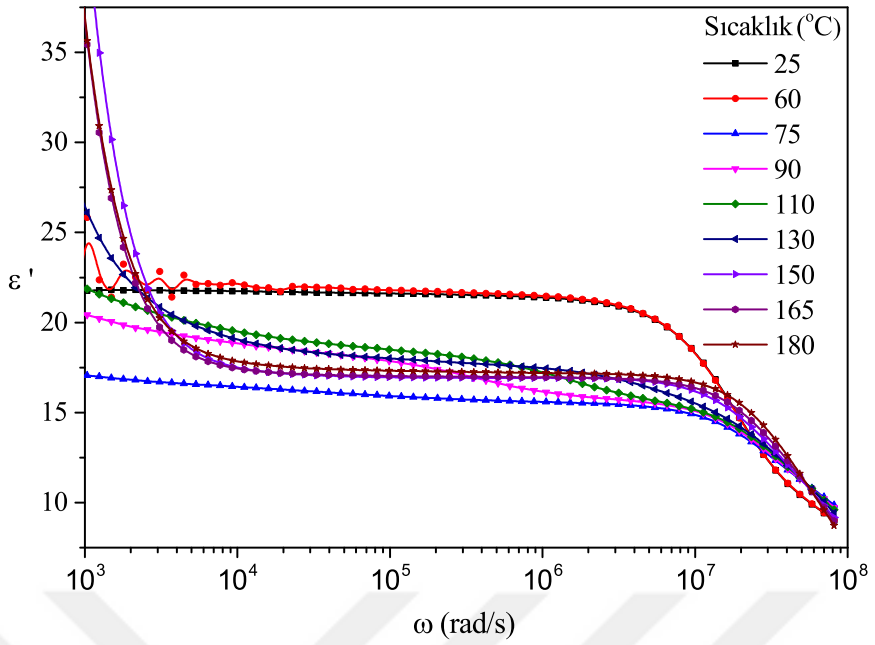
Bu noktada bir kez daha vurgulanabilir ki sıcaklığa bağlı olarak yapılan dielektrik spektroskopisi, sıvı kristal faz içeren moleküllerin faz geçiş analizlerinde, bazı durumlarda tespiti zor olan, faz içi konfigürasyon değişimlerinin tespitinde oldukça kullanışlı olup, hem DSC ölçümlerine hem de tekstür analizlerine destekleyici bir enstrümandır.

5.3 DHB Sıvı Kristali

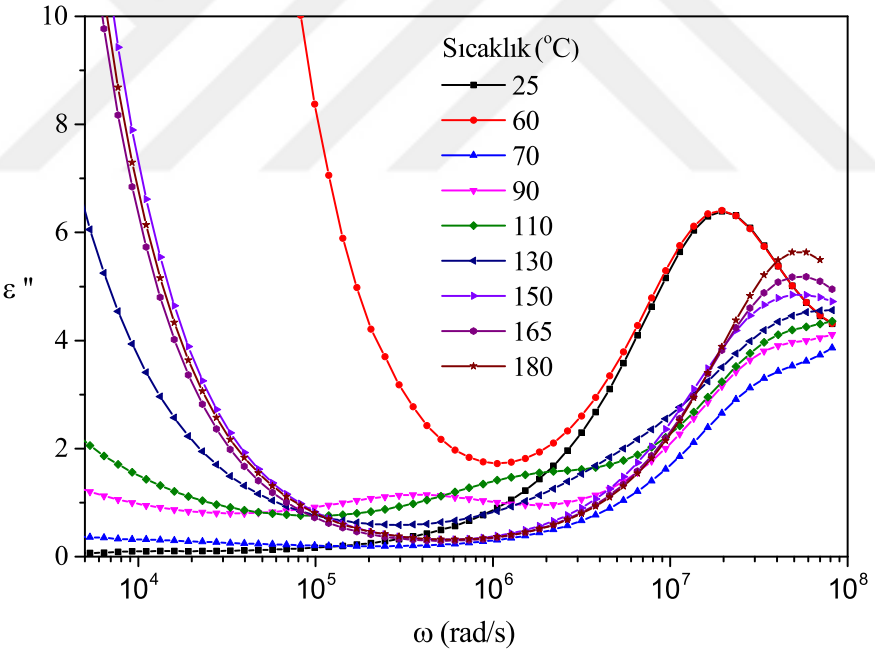
Bir önceki bölümde ayrıntılı tanıtımı yapılan **DHB** sıvı kritaline ait dielektrik analizi, HP 4192A Empedans Analizörü tarafından, faz geçiş sıcalıklarını içerecek şekilde, 25°C ila 180°C arasında değişen çeşitli sıcaklıklarda ve 100Hz–13MHz frekans aralığında ölçülmüştür [26]. **DHB**'nin dielektrik sabitinin gerçek ve sanal kısımlarının frekans bağımlılıkları, sırasıyla Şekil 5.17 ve Şekil 5.18'de görülebilir.

Grafiklerden açıkça görüldüğü üzere, **DHB** için de frekans arttığında dielektrik sabitinin gerçek kısmı azalmakta olup, düşük frekanslarda ise maksimum değerine sahiptir. Bunun aksine sanal kısımda, düşük frekanslarda çoğunlukla yüksek olan değerler azalarak gelen değerler, ardından yüksek frekanslarda tekrar artarak bir pikten geçmektedir. Burada, 70°C'ye kadar yavaş yavaş artış gösteren reel kısımlar, bu noktadan itibaren ciddi bir düşüş yaşamaktadır. Ardından değerlerde tekrar bir artış olup 115°C'den itibaren, değerler yavaşça düşüşe geçmektedir. 150°C'de oluşan faz geçişinin sonrasında, değerler neredeyse sabit kalacak şekilde çok hafif bir artış sergilemektedirler. Sıcaklığa bağlı bu etki, seçili frekanslarda, dielektrik sabitinin sıcaklığa bağlı değişimini gösteren Şekil 5.19'de açıkça görülebilir.

Bu sonuçlarda en dikkat çeken nokta, literatürde de karşılaşıldığı gibi, ilk faz geçişinin ardından görülen çift dielektrik rahatlama eğrileridir. İlgili rahatlama



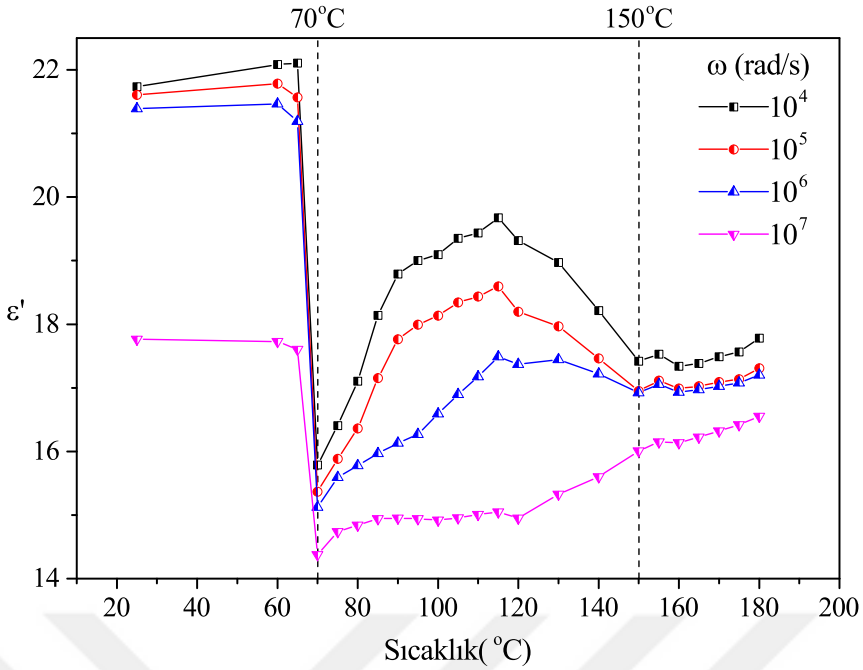
Şekil 5.17 DHB sıvı kristaline ait dielektrik sabitinin gerçek kısmının frekansa bağlı ölçümleri.



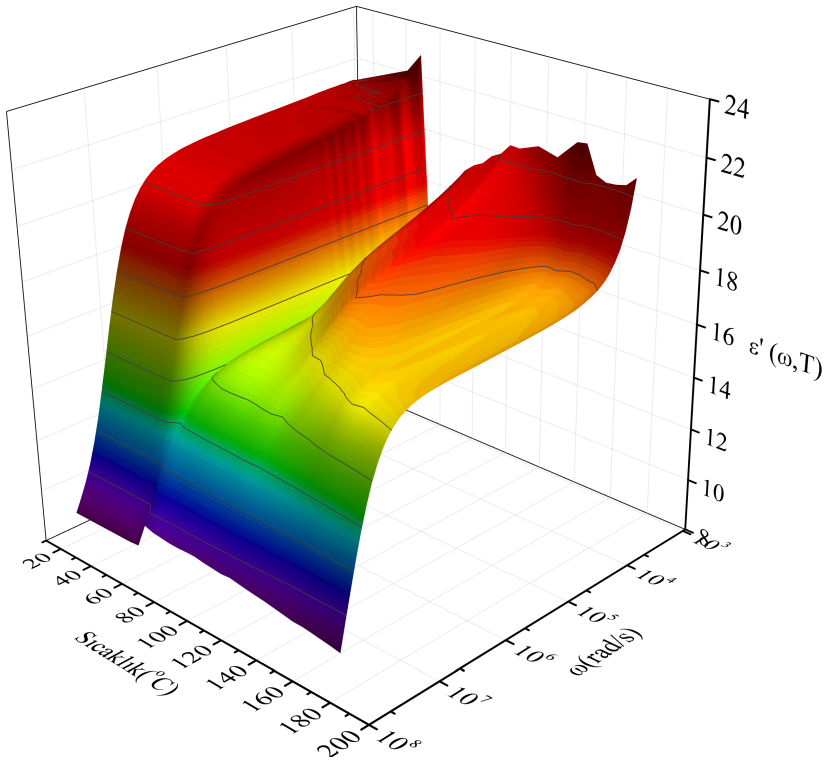
Şekil 5.18 DHB sıvı kristaline ait dielektrik sabitinin sanal kısmının frekansa bağlı ölçümleri.

eğrilerindeki bu mekanizmalar, moleküler oryantasyonlar ve ferroelektrik bölgelerde oluşan kolektif dalgalanmalara bağlıdır.

İkili rahatlama eğrilerinin oluştuğu sıcaklıklarda, yüksek frekanslardaki rahatlama mekanizması, temelde molekülün uzun eksen etrafındaki oryantasyonu ile



Şekil 5.19 Seçili frekanslarda, **DHB** sıvı kristaline ait dielektrik sabitinin reel kısmının sıcaklığa bağlı değerleri.



Şekil 5.20 DHB sıvı kristaline ait dielektrik sabitinin reel kısmının sıcaklığa ve frekansa ait davranışını gösteren 3B grafik.

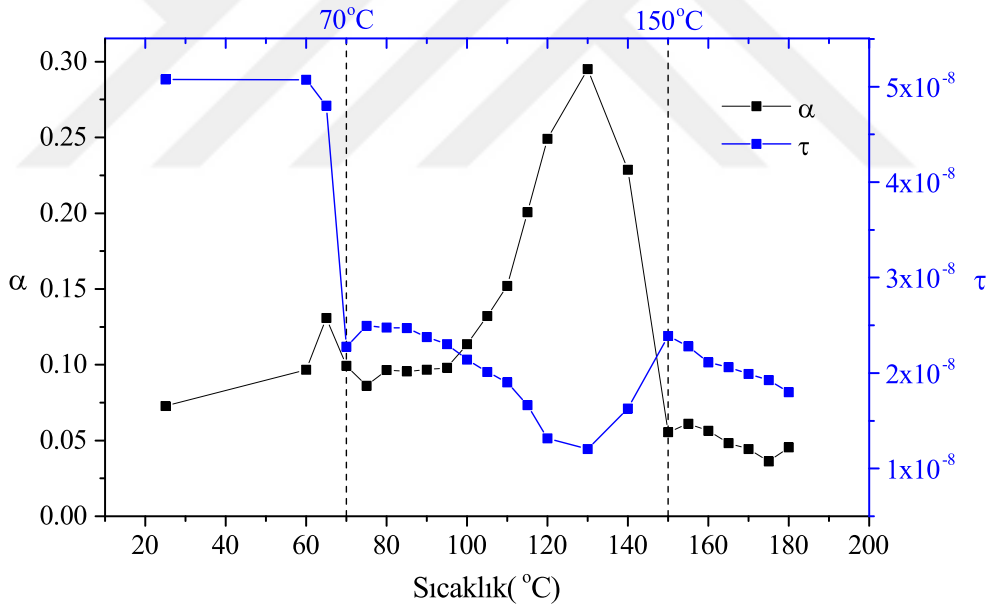
bağlantılı iken, düşük frekanslarda ise dalgalanmalara bağlıdır. Ayrıca molekülün bükülmüş–çekirdek şekliyle ilgili olarak, yüksek sıcaklıklara çıkıldığında, rahatlama mekanizmasının kısa eksen etrafındaki oryantasyonu ile de bağlantılı

olduğu durumlar mevcuttur [74]. Bu rahatlama mekanizmaları bir sonraki alt başlıkta daha ayrıntılı olarak incelenecektir.

Şekil 5.20'de ise, dielektrik sabitinin reel kısmının sıcaklığa ve frekansa ait davranışını gösteren 3B grafik görülebilir. Bu grafikte, ölçüm sırasında alınan bütün değerler kullanılmıştır. Bu şekilde, molekülün sahip olduğu farklı fazlarına ait faz platoları açıkça görülebilmektedir.

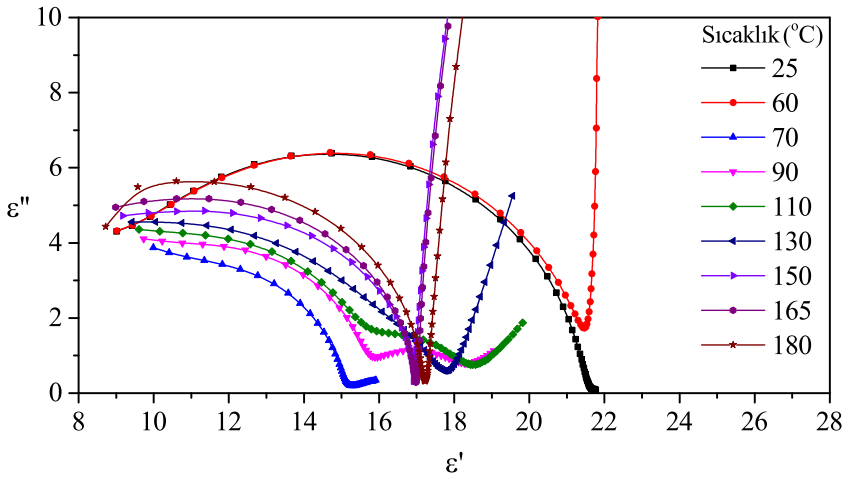
5.3.1 Sönümleme Analizleri ve Cole-Cole Eğrileri

Sıcaklığın **DHB** sıvı kristalinin dielektrik rahatlama tipi üzerindeki etkisini tanımlamak için, her bir sıcaklığa ait reel kısım dielektrik eğrileri, Origin Pro programı kullanılarak, (3.51) denkleminde görülen fonksiyona fit edilmiştir. Eğri uydurma (fit etme) sonucunda ulaşılan değerler Çizelge 5.7'de görülebilir. Burada $\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty$ olarak hesaplanmıştır. Aynı şekilde α ve τ değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi Şekil 5.21'de görülebilir.



Şekil 5.21 DHB için, yüksek frekanslarda eğri uydurma sonucunda hesaplanan α ve τ değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi.

Çizelge 5.7'de ve Şekil 5.21'de görülen sonuçlar, tüm sıcaklıklarda gözlemlenen yüksek frekanslardaki rahatlama mekanizmalarına aittir. Görüldüğü üzere yaklaşık 90°C'ye kadar α değerleri sıfıra oldukça yakın olup, bu sönümlenmeler Debye tipi olarak kabul edilebilir. Aynı şekilde ikinci faz geçişinin ardından da rahatlama mekanizması rahatlıkla Debye tipi şeklinde kabul edilebilir. Fakat 90°C ile faz geçiş sıcaklığı olan 150°C arasında Debye'den sapmalar gözlenmekte ve



Şekil 5.22 DHB sıvı kristaline ait, seçili sıcaklıklarda çizdirilen Cole–Cole eğrileri.

mekanizma Cole–Cole şekline dönmektedir. Şekil 5.22'de seçili sıcaklıklarda **DHB** sıvı kristaline ait Cole–Cole eğrileri görülebilir.

Tablo 5.7 DHB için, dispersiyon eğrileri ile yüksek frekans aralığında hesaplanan dielektrik parametreleri.

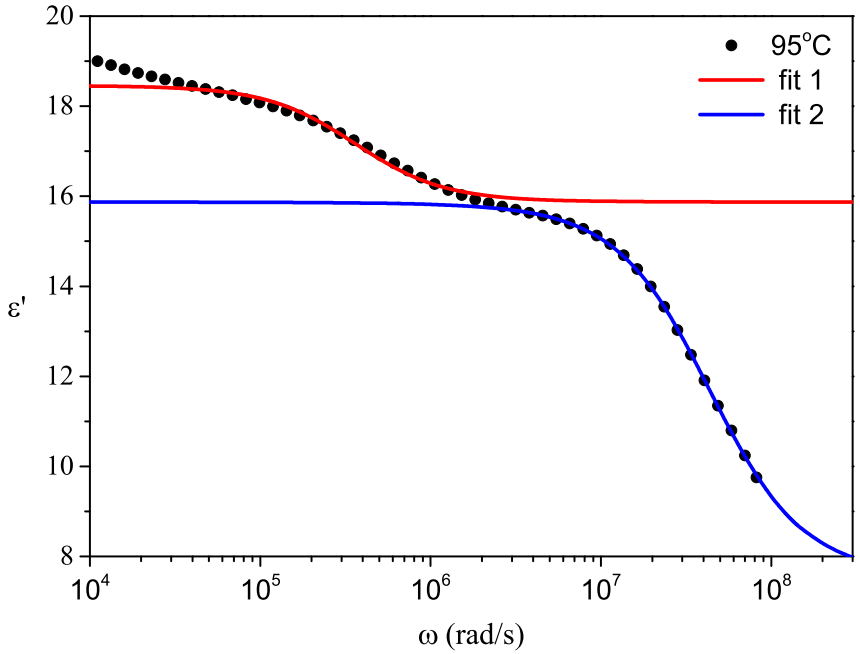
Sıcaklık	α		τ(s)		$\Delta\varepsilon$		Ayar. R^2
	Değer	Std Hata	Değer	Std Hata	Değer	Std Hata	
25°C	0.0729	0.004	5.08E-08	5.40E-10	13.8045	0.0869	0.9997
60°C	0.0968	0.008	5.07E-08	1.17E-09	14.2638	0.1882	0.9988
65°C	0.1308	0.017	4.80E-08	2.41E-09	14.6098	0.4007	0.9958
70°C	0.0994	0.005	2.28E-08	4.09E-10	7.07640	0.0931	0.9999
75°C	0.0861	0.005	2.50E-08	4.02E-10	7.53150	0.0899	0.9999
80°C	0.0966	0.005	2.48E-08	4.39E-10	7.91840	0.1022	0.9998
85°C	0.0956	0.011	2.47E-08	5.96E-10	8.15140	0.1688	0.9998
90°C	0.0967	0.010	2.38E-08	5.68E-10	8.28810	0.1679	0.9998
95°C	0.0981	0.010	2.30E-08	5.58E-10	8.33620	0.1698	0.9998
100°C	0.1137	0.009	2.14E-08	5.53E-10	8.75580	0.1827	0.9999
105°C	0.1322	0.010	2.01E-08	6.56E-10	9.43030	0.2388	0.9998
110°C	0.1520	0.011	1.90E-08	7.04E-10	10.1296	0.2789	0.9998
115°C	0.2006	0.014	1.66E-08	1.02E-09	11.7080	0.4853	0.9998
120°C	0.2490	0.016	1.31E-08	1.15E-09	13.5159	0.7282	0.9998
130°C	0.2952	0.011	1.20E-08	8.22E-10	16.2816	0.6221	0.9999
140°C	0.2288	0.007	1.63E-08	4.98E-10	13.9998	0.2787	0.9999
150°C	0.0555	0.005	2.39E-08	4.90E-10	10.0853	0.1549	0.9996
155°C	0.0610	0.004	2.28E-08	3.88E-10	10.6637	0.1360	0.9997
160°C	0.0564	0.004	2.11E-08	3.33E-10	10.9162	0.1334	0.9998
165°C	0.0482	0.003	2.06E-08	2.99E-10	11.134	0.1285	0.9998
170°C	0.0443	0.003	1.99E-08	2.99E-10	11.5257	0.1402	0.9998
175°C	0.0361	0.003	1.93E-08	2.82E-10	11.8721	0.1447	0.9998
180°C	0.0455	0.005	1.80E-08	4.02E-10	12.8322	0.2393	0.9997

85°C ve 115°C sıcaklıkları arasında, hem düşük frekansta gerçekleşen hem

de yüksek frekansta gerçekleşen çift rahatlama eğrilerine, ayrı ayrı (3.51) denkleminde verilen fonksiyonu temel alan eğriler uydurulmuştur. Şekil 5.23, böyle bir çifte eğri uydurma işlemine örnek olarak verilmiştir. Çizelge 5.8'de yapılan fitlerin ardından bulunan, her bir sıcaklığa ait iki rahatlama mekanizmasına ait sonuçlar görülebilir.

Tablo 5.8 DHB için, çift dispersiyon eğrileriyle hesaplanan dielektrik parametreleri.

Sıcak.	#	α		τ(s)		$\Delta\varepsilon$		Ayar. R^2
		Değer	Std Hata	Değer	Std Hata	Değer	Std Hata	
85°C	1	0.051	0.039	5.22E-06	4.46E-07	1.839	0.0904	0.9781
	2	0.095	0.011	2.47E-08	5.96E-10	8.151	0.1688	0.9998
90°C	1	0.070	0.031	3.59E-06	2.32E-07	2.418	0.0809	0.9851
	2	0.096	0.010	2.38E-08	5.68E-10	8.288	0.1679	0.9998
95°C	1	0.075	0.030	2.77E-06	1.69E-07	2.593	0.0769	0.9848
	2	0.098	0.010	2.30E-08	5.58E-10	8.336	0.1698	0.9998
100°C	1	0.093	0.032	1.99E-06	1.29E-07	2.620	0.0750	0.9806
	2	0.113	0.009	2.14E-08	5.53E-10	8.755	0.1827	0.9999
105°C	1	0.101	0.036	1.71E-06	1.21E-07	2.677	0.0824	0.9755
	2	0.132	0.010	2.01E-08	6.56E-10	9.430	0.2388	0.9998
110°C	1	0.101	0.040	1.49E-06	1.14E-07	2.555	0.0850	0.9684
	2	0.152	0.011	1.90E-08	7.04E-10	10.129	0.2789	0.9998
115°C	1	0.107	0.050	1.47E-06	1.42E-07	2.3988	0.1072	0.9519
	2	0.200	0.014	1.66E-08	1.02E-09	11.708	0.4853	0.9998

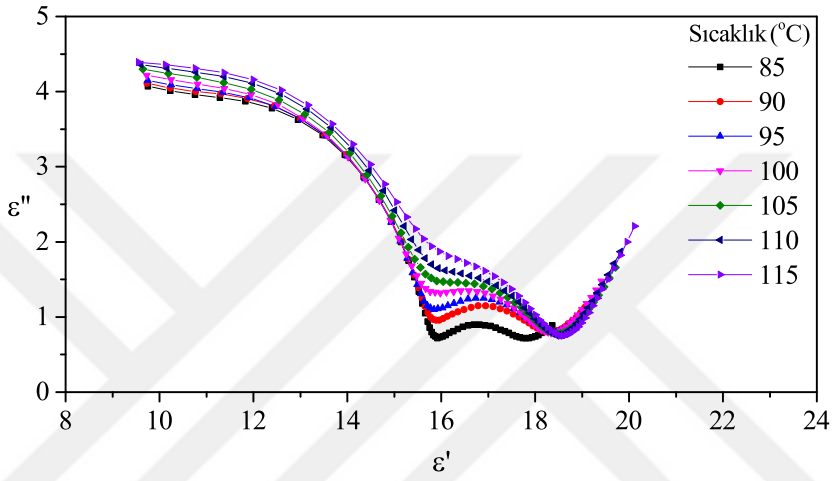


Şekil 5.23 DHB'de, çift rahatlama için yapılan eğri uydurma örneği.

Düşük frekanslarda gerçekleşen rahatlama eğrileri, çizelgeden de rahatlıkla görüleceği üzere, görece düşük sıcaklıklarda Debye tipindedir. Fakat düşük

frekanslardaki sönümleme, yüksek frekanslardaki kadar olmasa da, sıcaklık artışıyla birlikte bir miktar Debye'den uzaklaşmaktadır.

Çift rahatlama eğrilerinin görüldüğü sıcaklık aralığına ait Cole–Cole eğrileri Şekil 5.24'de verilmektedir. Yüksek frekanlarda gerçekleşen rahatlamaya tekabül eden soldaki geniş yarım çemberlerin yarı çapları, bu sıcaklık aralığında neredeyse sabit kalırken, düşük frekanslardaki ilk rahatlamaya karşılık gelen küçük yarım çemberlerin yarı çapları giderek büyüyerek formları biraz daha Cole-Cole tipine kaymaktadır.



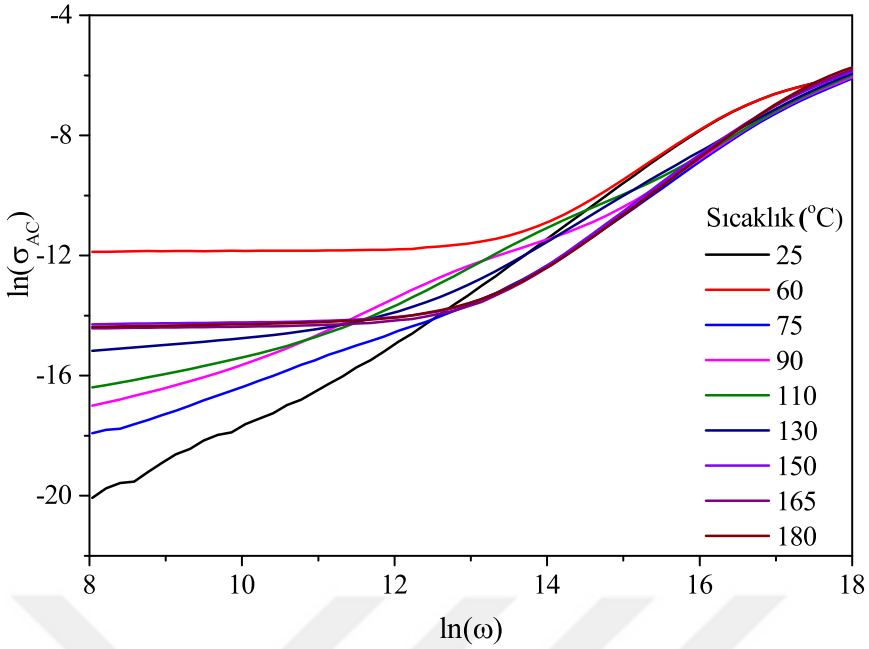
Şekil 5.24 Eps2 verisi.

5.3.2 İletkenlik Mekanizmaları

Tıpkı simektik faz gösteren örneklerde olduğu gibi, **DHB** sıvı kristali için de, ölçülen ε'' değerleri kullanılarak iletkenlik mekanizmaları tespit edilmiştir. Her bir sıcaklığa ait σ_{AC} değerleri, Denklem (3.58) kullanılarak hesaplanmıştır. Mekanizmaların tanımlanmasında kullanılan s değerlerinin hesaplanması için $\ln \omega$ değerlerine karşılık $\ln(\sigma_{AC})$ değerleri çizdirilmiştir. Seçili sıcaklıklarda çizdirilen eğriler Şekil 5.25'de görülebilir.

Çizelge 5.9'da, Şekil 5.25'de görülen eğrilere, düşük, orta ve yüksek frekans aralıklarında yapılan fitler sonucu tespit edilen iletkenlik mekanizmalarını içermektedir. Bu mekanizmalar, diğer analizlerde olduğu gibi, bulunan s değerlerine karşılık gelen ve Çizelge 3.1'de verilen mekanizmaların seçilmesiyle oluşturulmuştur.

İlgili sıcaklık aralığında oluşan çift rahatlama eğrilerinin iletkenlik mekanizmalarına etkisi özellikle orta frekanslarda görülmektedir. Görülen çift rahatlama mekanizması, iletkenlik mekanizmalarında da farklılığa sebep olup,



Şekil 5.25 DHB sıvı kristaline ait, seçili sıcaklıklarda $\ln \omega$ değerlerine karşılık $\ln(\sigma_{AC})$ değerleri.

iletkenlik eğrilerinin ortalarında dalgalanmalara sebep olmaktadır. Bu nedenle, Çizelge 5.9'da da görüldüğü gibi, çift sönümlenmelerin gözlemlendiği sıcaklık aralığında, orta frekanslara ait iletkenlik mekanizmaları, bir kez daha düşük ve alçak frekanslara bölünerek incelenmiştir.

Tablo 5.9 DHB sıvı kristaline ait farklı sıcaklık aralıklarında iletkenlik mekanizmaları.

Sıcaklık	**Düşük Frekans**	**Orta Frekans**		**Yüksek Frekans**
		Düşük	**Yüksek**	
25–55 (°C)	SLPL	SLPL		CBH
60–65 (°C)	DC[a]	SLPL		CBH
70–80 (°C)	QMT	SLPL		SLPL
85–95 (°C)	QMT	SLPL	QMT	SLPL
100–115 (°C)	CBH	SLPL	SLPL	SLPL
120–145 (°C)	DC[a]	SLPL		SLPL
150–180 (°C)	DC[a]	SLPL		NCL

[a] Bu frekans aralığında bulunan s değeri sıfıra oldukça yakın olup, iletkenlik mekanizması neredeyse DC kabul edilebilir.

İletkenlik mekanizmalarında dikkat çeken nokta, özellikle düşük frekanslarda iletkenliğin sıcaklığa bağlı şekilde oldukça etkilenmesidir. Aynı faza ait sıcaklık aralıklarında dahi mekanizmalarda değişiklik gözlemlenmektedir. Yüksek frekanslarda ise bu durum sadece farklı fazlarda gözlemlenmektedir. Bu etki, önceki başlıklarda bahsedildiği gibi, iki temel dielektrik mekanizmanın

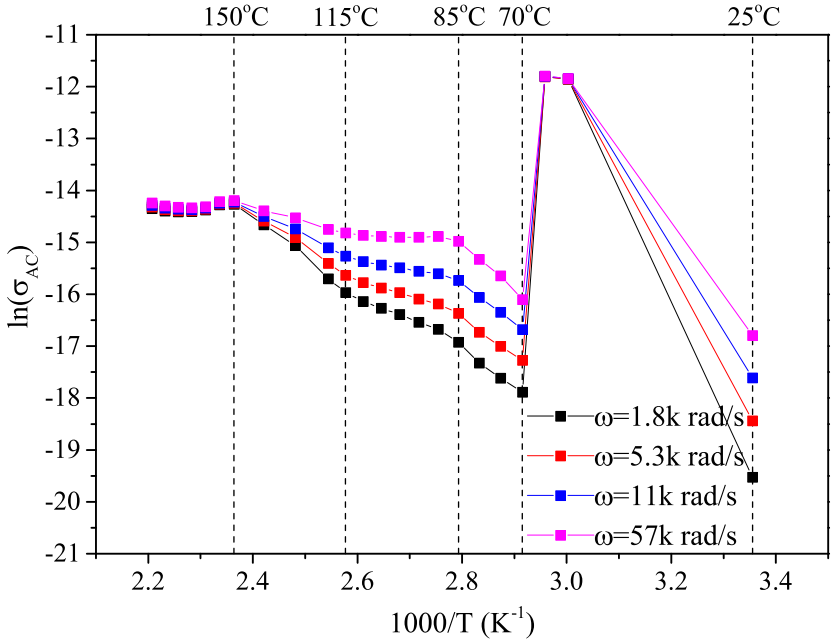
farklı frekans aralıklarında aktif olmasından kaynaklanabilir. Zira, ferroelektrik bölgelerde oluşan kolektif dalgalanmalar, düşük frekanslarda baskın ve farklı sıcaklık aralıklarında farklı karaktere sahipken, moleküler oryantasyondan kaynaklı etkiler, orta ve daha yüksek frekanslarda, genellikle faza bağlı davranışlar sergilemektedir. Her iki dielektrik etkinin de görülmeye başlandığı 85–115 (°C) sıcaklık aralığında ise, orta şiddetli frekanslardaki iletkenlik mekanizmaları farklılık göstermektedir.

5.3.3 Seçili Frekanslarda Aktivasyon Enerjileri

Diğer sıvı kristallerde olduğu gibi, Bölüm 3.9'de anlatıldığı üzere, **DHB** sıvı kristaline ait aktivasyon enerjileri, seçili frekanslar için hesaplanmıştır. Bu hesaplar için, $1000/T$ değerlerine karşılık $\ln(\sigma_{AC})$ değerleri çizdirilmiştir. Şekil 5.26'da seçili frekanslar için bu değerler görülebilir.

Tablo 5.10 DHB sıvı kristaline ait, seçili frekanslarda hesaplanan aktivasyon enerjileri.

Sıcaklık	**ω (rad/s)**			
	5.3k	**11k**	**23k**	**47k**
25 – 69 (°C)	1.7516 eV	1.5037 eV	1.3180 eV	1.1338 eV
70 – 84 (°C)	0.5841 eV	0.5655 eV	0.6460 eV	0.8083 eV
85 – 115 (°C)	0.3604 eV	0.2711 eV	0.1710 eV	0.0468 eV
116 – 149 (°C)	0.7282 eV	0.5889 eV	0.4231 eV	0.2508 eV
150 – 180 (°C)	0.0213 eV	0.0328 eV	0.0443 eV	0.0612 eV

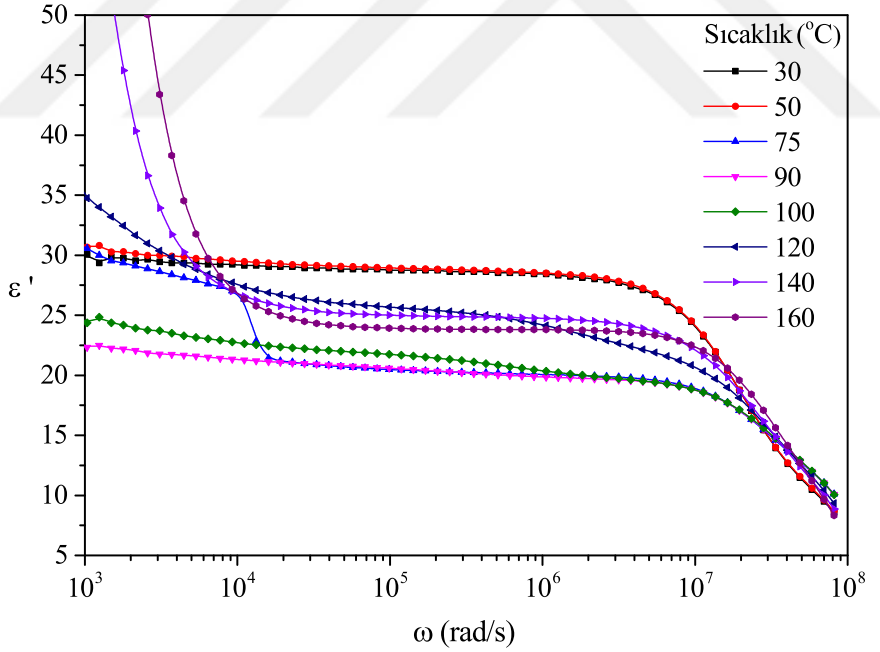


Şekil 5.26 DHB sıvı kristaline ait, seçili frekanslarda, $1000/T$ değerlerine karşılık $\ln(\sigma_{AC})$ değerleri.

Bu eğrilerde de dikkat çeken nokta, ikili rahatlama mekanizmasının görüldüğü sıcaklıkların iletkenlik mekanizmalarına ve dolayısıyla aktivasyon enerjilerine etkisidir. 85–115 (°C) aralığında görülen bu durum, herhangi bir faz geçişine tekabül etmese de, $1000/T$ değerlerine karşılık çizdirilen $\ln(\sigma_{AC})$ eğrilerinde, başlangıç ve bitiş noktalarında kırılmalara sebep olmaktadır. Böylelikle moleküle ait aktivasyon enerjilerinde, sadece fazlara ait sıcaklık aralığında değil, faz içi sıcaklık aralığında da aktivasyon enerjisinde farklılık görülmektedir. Çizelge 5.10'de, ilgili sıcaklık aralıkları için hesaplanan aktivasyon enerjileri görülebilir.

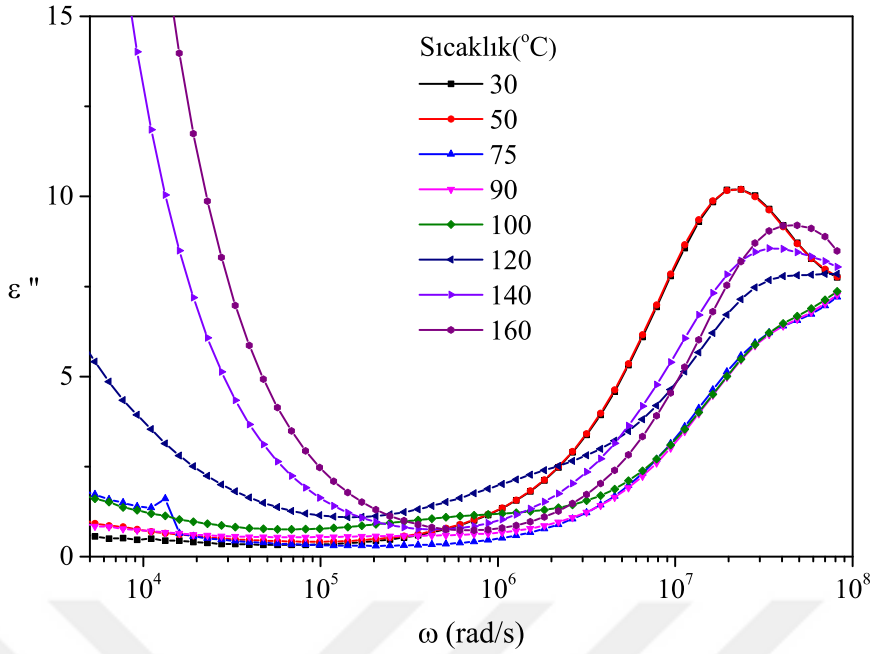
5.4 DBB Sıvı Kristali

Bir önceki bölümde ayrıntılı tanıtımı yapılan **DBB** sıvı kritaline ait dielektrik analizi, **DHB** sıvı kritalinde olduğu gibi, HP 4192A Empedans Analizörü tarafından, faz geçiş sıcalıklarını içerecek şekilde, 25°C ila 180°C arasında değişen çeşitli sıcaklıklarda ve 100Hz–13MHz frekans aralığında ölçülmüştür. **DHB**'nin dielektrik sabitinin gerçek ve sanal kısımlarının frekans bağımlılıkları, sırasıyla Şekil 5.27 ve Şekil 5.28'de görülebilir.

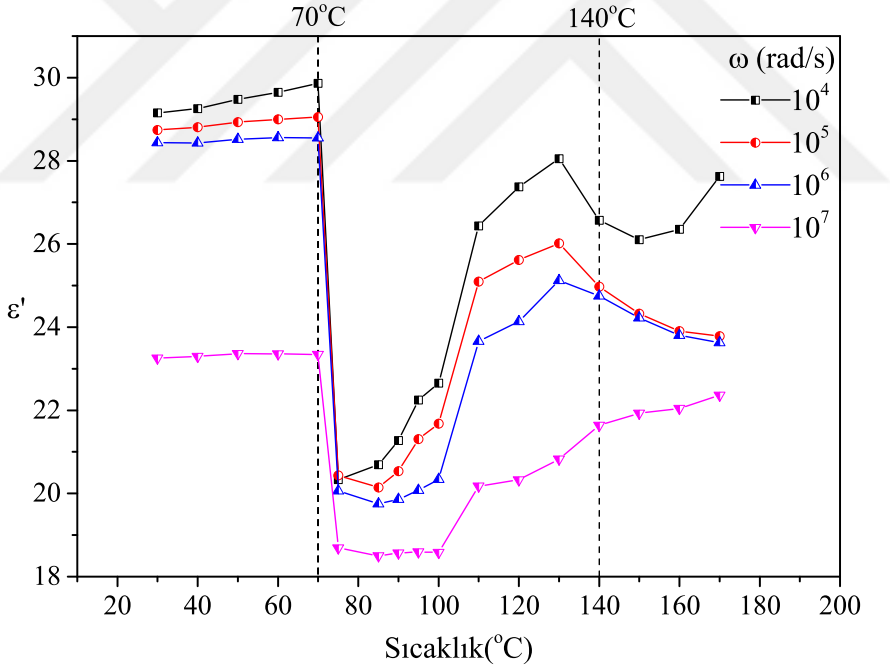


Şekil 5.27 DBB sıvı kristaline ait dielektrik sabitinin gerçek kısmının frekansa bağlı ölçümleri.

Grafiklerden açıkça görüldüğü üzere, **DBB** için de frekans arttığında dielektrik sabitinin gerçek kısmı azalmakta olup, düşük frekanslarda ise maksimum değerine sahiptir. Bunun aksine sanal kısımda, düşük frekanslarda çoğunlukla yüksek olan değerler, azalarak değişmekte, ardından yüksek frekanslarda tekrar artarak bir



Şekil 5.28 DBB sıvı kristaline ait dielektrik sabitinin sanal kısmının frekansa bağlı ölçümleri.



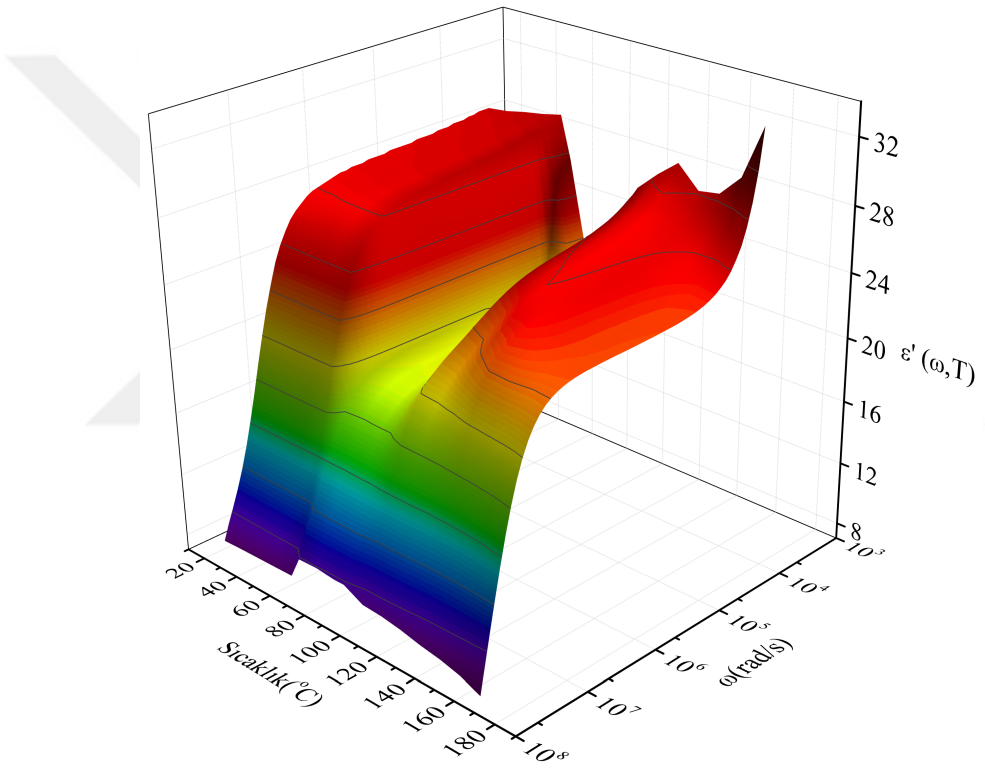
Şekil 5.29 Seçili frekanslarda, **DBB** sıvı kristaline ait dielektrik sabitinin reel kısmının sıcaklığa bağlı değerleri.

pikten geçmektedir. Burada, 70°C'ye kadar yavaş yavaş artış gösteren reel kısımlar, tıpkı **DHB**'de olduğu gibi, bu noktadan itibaren ciddi bir düşüş yaşamaktadır. Ardından değerlerde tekrar bir artış olup 130°C'den itibaren, değerler yavaşça düşüşe geçmektedir. 140°C'de oluşan faz geçişinin sonrasında, düşük ve yüksek frekandaki değerler yavaşça artış segilerken, orta frekanslardaki değerler hafifçe

azalmaya devam etmektedir. Sıcaklığa bağlı bu etki, seçili frekanslarda, dielektrik sabitinin sıcaklığa bağlı değişimini gösteren Şekil 5.29'de açıkça görülebilir.

DHB sıvı kristali ile aynı aileden gelen **DBB** sıvı kristalinde de, belirli sıcaklık aralığında çift rahatlama eğrileri gözlemlenmiştir ve bir sonraki alt başlıkta ayrıntılı olarak işlenecektir.

Şekil 5.30'de, dielektrik sabitinin reel kısmının sıcaklığa ve frekansa ait davranışını gösteren 3B grafik görülebilir. Bu grafikte, ölçüm sırasında alınan bütün değerler kullanılmıştır. Bu şekilde de diğer sıvı kristallerde olduğu gibi, molekülün sahip olduğu farklı fazlarına ait faz platoları açıkça görülebilmektedir.



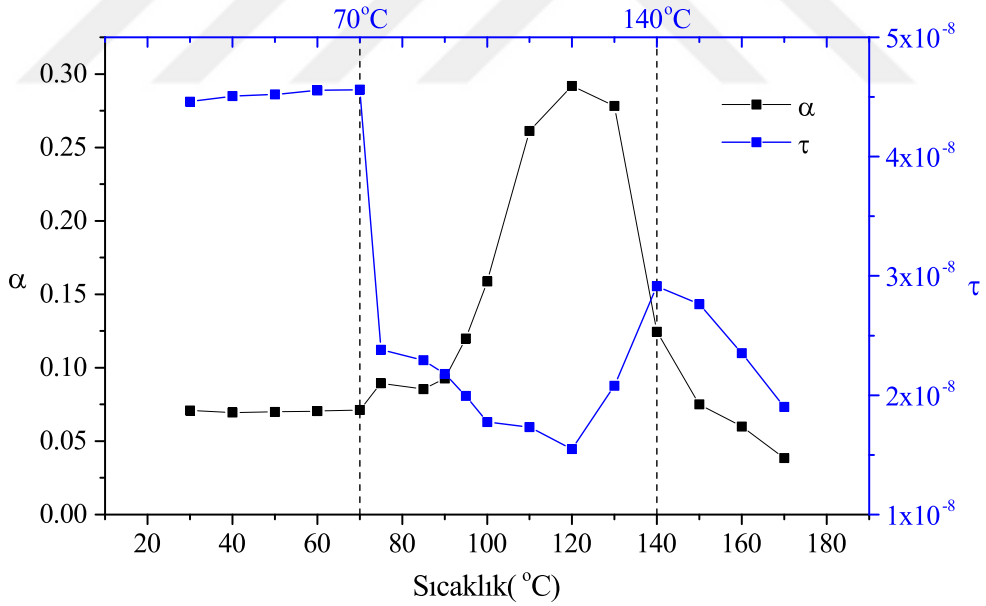
Şekil 5.30 DBB sıvı kristaline ait dielektrik sabitinin reel kısmının sıcaklığa ve frekansa ait davranışını gösteren 3B grafik.

5.4.1 Sönümleme Analizleri ve Cole-Cole Eğrileri

Sıcaklığın **DBB** sıvı kristalinin dielektrik rahatlama tipi üzerindeki etkisini tanımlamak için, her bir sıcaklığa ait reel kısım dielektrik eğrileri, Origin Pro programı kullanılarak, (3.51) denkleminde görülen fonksiyona fit edilmiştir. Eğri uydurma sonucunda ulaşılan değerler Çizelge 5.11'de görülebilir. Burada $\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty$ olarak hesaplanmıştır. Aynı şekilde α ve τ değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi Şekil 5.31'de görülebilir.

Tablo 5.11 DBB için, dispersiyon eğrileri ile yüksek frekans aralığında hesaplanan dielektrik parametreleri.

Sıcaklık	α		τ(s)		$\Delta\varepsilon$		Ayar. R^2
	Değer	Std Hata	Değer	Std Hata	Değer	Std Hata	
30°C	0.0708	0.0064	4.46E-08	5.16E-10	22.0992	0.1894	0.9998
40°C	0.0695	0.0066	4.51E-08	5.28E-10	22.0099	0.1912	0.9998
50°C	0.0699	0.0070	4.52E-08	5.68E-10	22.0602	0.2056	0.9997
60°C	0.0706	0.0074	4.55E-08	5.97E-10	22.0451	0.2143	0.9997
70°C	0.0713	0.0077	4.56E-08	6.21E-10	21.9832	0.2214	0.9997
75°C	0.0894	0.0099	2.38E-08	7.52E-10	13.2806	0.3112	0.9995
85°C	0.0854	0.0099	2.29E-08	7.40E-10	12.9557	0.3139	0.9995
90°C	0.0926	0.0095	2.18E-08	7.19E-10	13.5520	0.3345	0.9996
95°C	0.1198	0.0106	2.00E-08	8.55E-10	14.7148	0.4542	0.9995
100°C	0.1588	0.0143	1.78E-08	1.24E-09	16.3232	0.7718	0.9992
110°C	0.2612	0.0224	1.73E-08	2.33E-09	24.4639	1.8172	0.9987
120°C	0.2918	0.0245	1.55E-08	2.63E-09	27.2322	2.4213	0.9986
130°C	0.2783	0.0134	2.08E-08	1.48E-09	26.2443	0.9856	0.9996
140°C	0.1244	0.0086	2.91E-08	7.19E-10	20.4456	0.3457	0.9997
150°C	0.0750	0.0095	2.76E-08	7.08E-10	19.5854	0.3753	0.9995
160°C	0.0600	0.0087	2.35E-08	6.17E-10	20.4273	0.4205	0.9996
170°C	0.0385	0.0046	1.90E-08	3.08E-10	22.9451	0.3181	0.9999



Şekil 5.31 DBB için, yüksek frekanslarda eğri uydurma sonucunda hesaplanan α ve τ değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi.

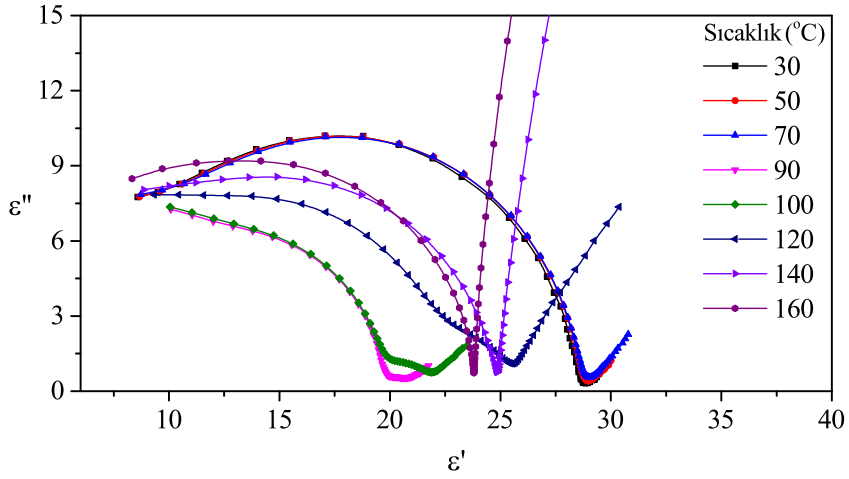
Çizelge 5.11'de ve Şekil 5.31'de görülen sonuçlar burada da, tüm sıcaklıklarda gözlemlenen yüksek frekanslardaki rahatlama mekanizmalarına aittir. Görüldüğü üzere yaklaşık 90°C'ye kadar α değerleri sıfıra oldukça yakın olup, bu sönümlenmeler Debye tipi olarak kabul edilebilir. Aynı şekilde, **DHB**'ye benzer

şekilde, ikinci faz geçişinin ardından da rahatlama mekanizması rahatlıkla Debye tipi şeklinde kabul edilebilir. Fakat 90°C ile faz geçiş sıcaklığı olan 150°C arasında Debye'den sapmalar gözlenmekte ve mekanizma Cole–Cole şekline dönmektedir. Şekil 5.32'de seçili sıcaklıklarda **DBB** sıvı kristaline ait Cole–Cole eğrileri görülebilir.

Tablo 5.12 DBB için, çift dispersiyon eğrileriyle hesaplanan dielektrik parametreleri.

Sıcak.	#	α		τ(s)		$\Delta\varepsilon$		Ayar. R^2
		Değer	Std Hata	Değer	Std Hata	Değer	Std Hata	
85°C	1	0.518	0.0350	7.65E-04	6.01E-04	3.5467	0.8198	0.9753
	2	0.085	0.0099	2.29E-08	7.40E-10	12.955	0.3139	0.9995
90°C	1	0.521	0.0273	1.78E-04	6.61E-05	3.4216	0.3142	0.9822
	2	0.085	0.0099	2.29E-08	7.40E-10	12.955	0.3139	0.9995
95°C	1	0.640	0.0344	1.47E-03	2.16E-03	8.7610	2.7987	0.9715
	2	0.119	0.0106	2.00E-08	8.55E-10	14.714	0.4542	0.9995
100°C	1	0.645	0.0291	1.13E-03	1.33E-03	8.8825	2.1839	0.9786
	2	0.158	0.0143	1.78E-08	1.24E-09	16.323	0.7718	0.9992
110°C	1	0.418	0.0198	2.26E-03	9.00E-04	19.019	3.3213	0.9991
	2	0.261	0.0224	1.73E-08	2.33E-09	24.463	1.8172	0.9987
120°C	1	0.345	0.0061	1.24E-03	9.39E-05	21.569	0.8035	0.9999
	2	0.291	0.0245	1.55E-08	2.63E-09	27.232	2.4213	0.9986

85°C ve 120°C sıcaklıkları arasında, hem düşük frekansta gerçekleşen hem de yüksek frekansta gerçekleşen çift rahatlama eğrilerine, ayrı ayrı (3.51) denkleminde verilen fonksiyonu temel alan eğriler uydurulmuştur (Örn: Şekil 5.23). Çizelge 5.12'de yapılan fitlerin ardından bulunan, her bir sıcaklığa ait iki rahatlama mekanizmasına ait sonuçlar görülebilir.



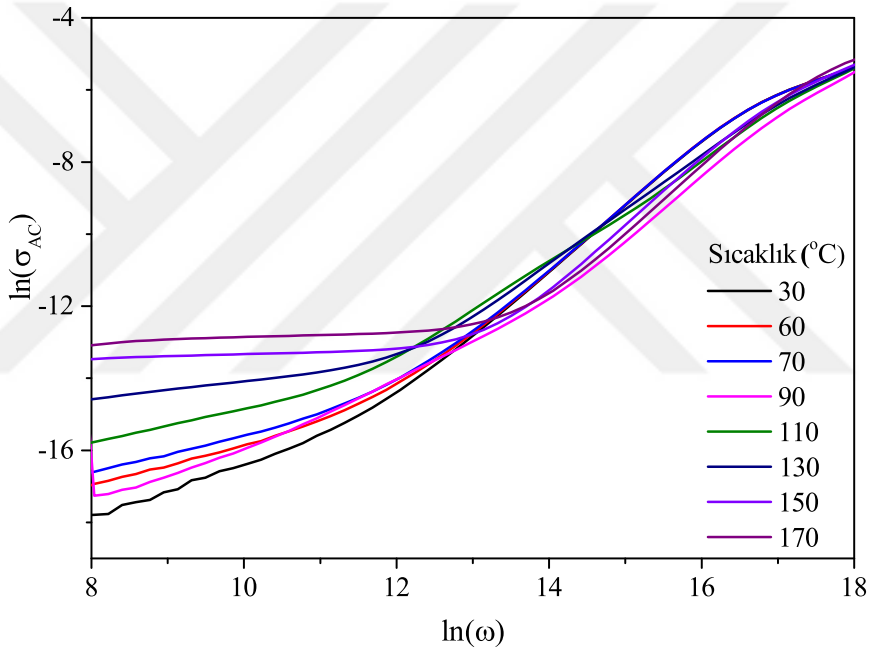
Şekil 5.32 DBB sıvı kristaline ait, seçili sıcaklıklarda çizdirilen Cole–Cole eğrileri.

Buradaki sonuçların **DHB** sıvı kristalinde görülenlerden farkı, düşük frekanslarda meydana gelen ilk rahatlama eğrilerinin, Debye tipinden uzaklaşarak Cole–Cole

tipine dönmeleridir. Yüksek frekanslarda oluşan rahatlama eğrileri ise, tıpkı **DHB**'de olduğu gibi genellikle Debye tipi bir mekanizma sergilerken, sıcaklığın artışıyla birlikte Debye'den nispeten uzaklaşmaktadır.

5.4.2 İletkenlik Mekanizmaları

DHB örneğinde olduğu gibi, **DBB** sıvı kristali için de, ölçülen ε'' değerleri kullanılarak iletkenlik mekanizmaları tespit edilmiştir. Her bir sıcaklığa ait σ_{AC} değerleri, Denklem (3.58) kullanılarak hesaplanmıştır. Mekanizmaların tanımlanmasında kullanılan s değerlerinin hesaplanması için $\ln\omega$ değerlerine karşılık $\ln(\sigma_{AC})$ değerleri çizdirilmiştir. Seçili sıcaklıklarda çizdirilen eğriler Şekil 5.33'de görülebilir.



Şekil 5.33 DBB sıvı kristaline ait, seçili sıcaklıklarda $\ln\omega$ değerlerine karşılık $\ln(\sigma_{AC})$ değerleri.

Çizelge 5.13'da, Şekil 5.33'de görülen eğrilere, düşük, orta ve yüksek frekans aralıklarında yapılan fitler sonucu tespit edilen iletkenlik mekanizmalarını içermektedir. Bu mekanizmalar, bulunan s değerlerine karşılık gelen ve Çizelge 3.1'de verilen mekanizmaların seçilmesiyle oluşturulmuştur.

İlgili sıcaklık aralığında oluşan çift rahatlama eğrilerinin iletkenlik mekanizmalarına etkisi, **DHB**'de olduğu gibi, özellikle orta frekanslarda görülmektedir. Yine bu nedenle, Çizelge 5.13'de de görüldüğü gibi, çift sönümlenmelerin gözlemlendiği sıcaklık aralığında, orta frekanslara ait iletkenlik mekanizmaları, bir kez daha düşük ve alçak frekanslara bölünerek incelenmiştir.

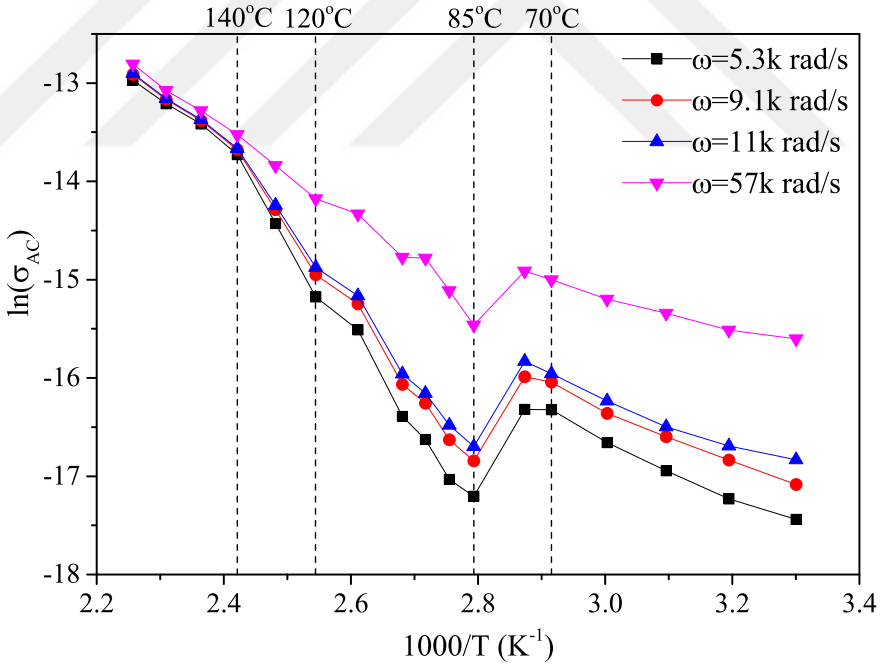
Tablo 5.13 DBB sıvı kristaline ait farklı sıcaklık aralıklarında iletkenlik mekanizmaları.

Sıcaklık	Düşük Frekans	Orta Frekans		Yüksek Frekans
		Düşük	Yüksek	
25 – 70 (°C)	CBH	SLPL		QMT
70 – 85 (°C)	QMT	SLPL		SLPL
85 – 100 (°C)	CBH	NCL	SLPL	SLPL
100 – 120 (°C)	CBH	SLPL	SLPL	SLPL
130 – 145 (°C)	CBH	SLPL		NCL
150 – 180 (°C)	DC[a]	SLPL		NCL

[a] Bu frekans aralığında bulunan s değeri sıfıra oldukça yakın olup, iletkenlik mekanizması neredeyse DC kabul edilebilir.

5.4.3 Seçili Frekanslarda Aktivasyon Enerjileri

DHB olduğu gibi, Bölüm 3.9'de anlatıldığı üzere, **DBB** sıvı kristaline ait aktivasyon enerjileri, seçili frekanslar için hesaplanmıştır. Bu hesaplar için, $1000/T$ değerlerine karşılık $\ln(\sigma_{AC})$ değerleri çizdirilmiştir. Şekil 5.34'de seçili frekanslar için bu değerler görülebilir.



Şekil 5.34 DBB sıvı kristaline ait, seçili frekanslarda, $1000/T$ değerlerine karşılık $\ln(\sigma_{AC})$ değerleri.

Burada da, ikili rahatlama mekanizmasının görüldüğü sıcaklıkların iletkenlik mekanizmalarına ve dolayısıyla aktivasyon enerjilerine etkisi oluşmaktadır. 85–120 (°C) aralığında görülen bu durum, yine herhangi bir faz geçişine tekabül etmese de, $1000/T$ değerlerine karşılık çizdirilen $\ln(\sigma_{AC})$ eğrilerinde, başlangıç ve bitiş noktalarında kırılmalara sebep olmaktadır. Çizelge 5.14'de, ilgili sıcaklık

aralıkları için hesaplanan aktivasyon enerjileri görülebilir.

Tablo 5.14 DBB sıvı kristaline ait, seçili frekanslarda hesaplanan aktivasyon enerjileri.

Sıcaklık	**ω (rad/s)**			
	5.3k	**9.1k**	**11k**	**57k**
25 – 69 (°C)	0.2279 eV	0.2092 eV	0.1726 eV	0.1192 eV
70 – 84 (°C)	0.0061 eV	0.1172 eV	0.2550 eV	0.1809 eV
85 – 120 (°C)	0.6540 eV	0.6232 eV	0.5850 eV	0.5551 eV
121 – 139 (°C)	0.7168 eV	0.6354 eV	0.6102 eV	0.3253 eV
140 – 180 (°C)	0.3913 eV	0.3961 eV	0.3948 eV	0.3725 eV

6
Sonuç Ve Öneriler

Bu tez çalışması kapsamında, farklı sıvı kristal fazlara (mezofaz) sahip moleküllerin, dielektrik spektroskopisi kullanılarak, ayrıntılı karakterizasyonları başarıyla tamamlanmıştır. Uygulanan deney protokolü ile, sıvı kristallere ait farklı fazları içerecek şekilde tayin edilen sıcaklık aralığında, ölçümler yapılmış ve alınan veriler titizlikle ele alınmıştır. Sonuçlar açıkça göstermektedir ki uygulanan ölçüm ve analiz metodu, hem diğer karakterizasyonları destekleyici hem de ek bilgilerin alınabileceği en uygun şekilde kurgulanmıştır.

Özellikle sıvı kristal faz sergileyen moleküllere ait faz geçişlerinin doğru şekilde tayin edilebilmesi için DSC gibi cihazlara, yerine göre alternatif olarak da kullanılabilecek olan bu yöntem, DSC ile birlikte kullanıldığında çok daha değerli sonuçlar verecektir. Zira, her ne kadar DSC faz geçiş tayinleri için yeterli bir enstrüman olsa da, bu mezogenlerin genellikle elektro-optiksel cihazlarda kullanılması nedeniyle, moleküllere ait yalıtkanlık, polarizasyon ve iletkenlik gibi diğer davranışların da bilinmesi gerekmektedir. Burada uygulanan analiz protokolü sayesinde, yapılan temel ölçümlerin işlenmesiyle, ihtiyaç olan bu konularda oldukça kapsamlı bilgiler elde edilebilmektedir.

İlk kez karakterize edilen bir sıvı kristal için, faz geçiş tayinlerinde en geçerli yöntem halen DSC olsa da, ilk etapta sıcaklığa bağlı dielektrik ölçümler ile faz geçiş sıcaklıkları da tayin edilmek istenebilir. Bu durumda iki yol izlenebilir. Kısa yol olarak, sıcaklığa bağlı herhangi seçili bir veya bir kaç frekansta, kapasitans (bağıl geçirgenlik veya kompleks dielektrik sabitinin reel kısmı) ölçümleri yapılarak, faz geçişleri tespit edilmeye çalışılabilir. Böyle bir ölçümün sonucu, Şekil 5.3 (veya Şekil 5.11, Şekil 5.19, Şekil 5.29)'de görüldüğü gibi bir veri setinin elde edilmesini sağlayacaktır. Bu veriler faz geçişleri hakkında bir bilgi verecek olsa da, diğer dielektrik ve iletkenlik karakterizasyonlarının da olması daha net sonuçlar verecektir. Bu nedenle ikinci bir yol olarak, (eğer ilk yol da yapıldıysa, eldeki veri setinin işaret ettiği sıcaklıklara dikkat edilerek) her sıcaklığa ait, frekansa bağlı tam dielektrik spektrumlarının alınması sağlanır. Böylelikle, ek olarak,

faz geçiş sıcaklıklarının tespitini destekleyecek, 3B grafikler, sönümlenme eğrileri ve Cole–Cole dinamikleri, iletkenlik mekanizmaları ve aktivasyon enerjileri elde edilmiş olacaktır.

Referanslar

[1] F. Reinitzer, "Beiträge zur kenntniss des cholesterins," *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*, vol. 9, no. 1, pp. 421–441, 1888.

[2] O. Lehmann, "Über fliessende krystalle," *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 4, pp. 462–472, 1889.

[3] G. W. Gray, *Molecular Structure and Properties of Liquid Crystals*. New York: Clarendon Press, 1962.

[4] H. Kelker ve B. Scheurle, "A liquid–crystalline (nematic) phase with a particularly low solidification point," *Angewandte Chemie International Edition in English*, vol. 8, no. 11, pp. 884–885, 1969.

[5] G. W. Gray, K. Harrison, ve J. Nash, "New family of nematic liquid crystals for displays," *Electronics Letters*, vol. 9, pp. 130–131, 1973.

[6] T. Niori, T. Sekine, J. Watanabe, T. Furukawa, ve H. Takezoe, "Distinct ferroelectric smectic liquid crystals consisting of banana shaped achiral molecules," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 6, pp. 1231–1233, 1996.

[7] R. A. Reddy ve C. Tschierske, "Bent–core liquid crystals: polar order, superstructural chirality and spontaneous desymmetrisation in soft matter systems," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 16, pp. 907–961, 2006.

[8] G. Gray, V. Vill, H. Spiess, D. Demus, ve J. Goodby, *Physical Properties of Liquid Crystals*. Manchester: Wiley, 2009.

[9] F. Kremer ve A. Schönhals, *Broadband Dielectric Spectroscopy*. Springer Berlin Heidelberg, 2012.

[10] S. Urban ve A. Wurflinger, "Dielectric properties of liquid crystals under high pressure," *Advances in Chemical Physics, Vol 98*, vol. 98, pp. 143–216, 1997.

[11] J. P. F. Lagerwall, D. D. Parghi, ve G. Heppke, "On the coexistence of smc and smca phases in binary chiral–dopant antiferroelectric mixtures," *Ferroelectrics*, vol. 244, no. 1–4, pp. 211–221, 2000.

[12] P. Perkowski, "Dielectric spectroscopy of liquid crystals. theoretical model of ito electrodes influence on dielectric measurements," *Opto–Electronics Review*, vol. 17, no. 2, pp. 180–186, 2009.

[13] P. Perkowski, "Dielectric spectroscopy of liquid crystals. electrodes resistivity and connecting wires inductance influence on dielectric measurements," *Opto–Electronics Review*, vol. 20, no. 1, pp. 79–86, 2012.

[14] P. Perkowski, A. Bubnov, W. Piecek, K. Ogrodnik, V. Hamplova, ve M. Kaspar, "Dielectric spectroscopy of the smq* phase," *Phase Transitions*, vol. 84, no.

11–12, pp. 1098–1107, 2011.

[15] P. K. Mukherjee ve A. K. Das, "Linear dielectric response of antiferroelectric liquid crystals," *Physica B–Condensed Matter*, vol. 403, no. 19–20, pp. 3627–3630, 2008.

[16] M. B. Pandey, R. Dabrowski, ve R. Dhar, "Investigation of relaxation processes in anticlinic smectic c* (smc*(a)) phase of liquid crystals by dielectric spectroscopy," *Physica B–Condensed Matter*, vol. 387, no. 1–2, pp. 25–31, 2007.

[17] M. Krueger ve F. Giesselmann, "Dielectric spectroscopy of de vries–type smectic–a(*)–smectic–c–* transitions," *Physical Review E*, vol. 71, no. 4, 2005.

[18] T. Furukawa, O. Uchinokura, Y. Takahashi, M. Tokita, K. Osada, ve J. Watanabe, "Dielectric relaxation and molecular motion in the chiral main–chain liquid crystalline copolyester, bb–4*(2–me)/bb–6," *Polymer Journal*, vol. 32, no. 2, pp. 122–126, 2000.

[19] J. Hemine, A. Daoudi, R. Douali, A. El Kaaouachi, A. Nafidi, C. Legrand, ve A. Bouajaj, "Dielectric spectroscopy of the electroclinic effect in the ferroelectric liquid crystal materials," *Spectroscopy Letters*, vol. 47, no. 5, pp. 341–347, 2014.

[20] J. Hemine, A. Daoudi, M. Zazoui, C. Legrand, N. Isaert, A. El Kaaouachi, ve H. T. Nguyen, "Dynamical properties of ferroelectric chiral liquid crystals by electro–optical and dielectric spectroscopy," *Spectroscopy Letters*, vol. 41, no. 6, pp. 285–291, 2008.

[21] S. Urban, T. Bruckert, ve A. Wurflinger, "Dielectric studies on liquid–crystals under high–pressure .6. low–frequency relaxation process in the nematic and smectic a phase of 4–n–octyl–4'–cyanobiphenyl (8cb)," *Zeitschrift Fur Naturforschung Section a–a Journal of Physical Sciences*, vol. 49, no. 4–5, pp. 552–558, 1994.

[22] S. Urban, B. Gestblom, H. Kresse, ve R. Dabrowski, "Dielectric relaxation studies of 4–n–alkyloxy–4'–cyanobiphenyls (nocb, n=5 divided by 8)," *Zeitschrift Fur Naturforschung Section a–a Journal of Physical Sciences*, vol. 51, no. 7, pp. 834–842, 1996.

[23] N. Y. Canli, A. Yıldız, G. Karanlik, B. B. Eran, ve M. Okutan, "Conductivity mechanism of ethyl–4–(7,7,8,8,9,9,10,10,10–nonafluorodecyloxy)biphenyl–4'–carboxylate (enbc)," *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, vol. 11, no. 1, pp. 36–40, 2016.

[24] A. Yıldız, N. Y. Canli, G. Karanlik, H. Ocak, M. Okutan, ve B. B. Eran, "The determination of the phase transition temperatures of a semifluorinated liquid crystalline biphenyl ester by impedance spectroscopy as an alternative method," *Physica B–Condensed Matter*, vol. 503, pp. 152–156, 2016.

[25] G. Karanlik, A. Yıldız, N. Y. Canli, H. Ocak, M. Okutan, ve B. B. Eran, "The analysis of temperature effect on frequency dependent dielectric parameters of semifluorinated liquid crystalline biphenyl carboxylic acid," *Physica B–*

Condensed Matter, vol. 555, pp. 85–90, 2019.

[26] N. Y. Canli, H. Ocak, A. Yıldız, M. Okutan, ve B. B. Eran, "The temperature effect on dielectric parameters of bent–core liquid crystal (dhb)," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 238, pp. 370–378, 2017.

[27] A. Yıldız, N. Y. Canli, Z. G. Ozdemir, H. Ocak, B. B. Eran, ve M. Okutan, "The role of temperature on dielectric relaxation and conductivity mechanism of dark conglomerate liquid crystal phase," *Physica B–Condensed Matter*, vol. 485, pp. 21–28, 2016.

[28] D. Vorländer ve A. Apel, "Die richtung der kohlenstoff–valenzen in benzolabkömmlingen (ii.)," *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, vol. 65, no. 7, pp. 1101–1109, 1932.

[29] P. de Gennes, *The Physics of Liquid Crystals*, ser. The International series of monographs on physics. New York: Clarendon Press, 1974.

[30] R. Achten, *Banana–shaped liquid crystals*. Wageningen: Online Press, 2006.

[31] S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals*, 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1992.

[32] N. H. Tinh, C. Destrade, ve H. Gasparoux, "Nematic disc–like liquid crystals," *Physics Letters A*, vol. 72, no. 3, pp. 251–254, 1979.

[33] C. Tschierske, "Micro–segregation, molecular shape and molecular topology–partners for the design of liquid crystalline materials with complex mesophase morphologies," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 11, pp. 2647–2671, 2001.

[34] C. V. Yelamaggad, I. Shashikala, D. S. Shankar, ve S. Krishna Prasad, "Bent–core v–shaped mesogens consisting of salicylaldimine mesogenic segments: synthesis and characterization of mesomorphic behaviour," *Liquid Crystals*, vol. 31, no. 7, pp. 1027–1036, 2004.

[35] G. Pelzl, S. Diele, ve W. Weissflog, "Banana–shaped compounds–a new field of liquid crystals," *Advanced Materials*, vol. 11, no. 9, pp. 707–724, 1999.

[36] C. Tschierske ve G. Dantlgraber, "From antiferroelectricity to ferroelectricity in smectic mesophases formed by bent–core molecules," *Pramana*, vol. 61, no. 2, pp. 455–481, 2003.

[37] J. Szydlowska, J. Mieczkowski, J. Matraszek, D. W. Bruce, E. Gorecka, D. Pociecha, ve D. Guillon, "Bent–core liquid crystals forming two– and three–dimensional modulated structures," *Physical Review E*, vol. 67, p. 031702, 2003.

[38] D. R. Link, G. Natale, R. Shao, J. E. Maclennan, N. A. Clark, E. Körblova, ve D. M. Walba, "Spontaneous formation of macroscopic chiral domains in a fluid smectic phase of achiral molecules," *Science*, vol. 278, no. 5345, pp. 1924–1927, 1997.

[39] I. Dierking, *Textures of Liquid Crystals*. New York: Wiley, 2006.

[40] J. Nye ve P. Nye, *Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices*, ser. Oxford science publications. London: Clarendon Press,

1985.

[41] A. Nesrullazade, H. Yurtseven, ve H. Kazancı, *Sıvı Kristaller: Yapıları, Özellikleri, Uygulamaları*. İzmir: Ege Üniversitesi Basımevi, 2000.

[42] Meyer, R.B., Liebert, L., Strzelecki, L., ve Keller, P., "Ferroelectric liquid crystals," *J. Physique Lett.*, vol. 36, no. 3, pp. 69–71, 1975.

[43] G. Heppke ve D. Moro, "Chiral order from achiral molecules," *Science*, vol. 279, no. 5358, pp. 1872–1873, 1998.

[44] J. W. Goodby, J. S. Patel, ve E. Chin, "Ferroelectric, ferrielectric and antiferroelectric properties in the (r)– and (s)–1–methylalkyl 4'–(4"–n–alkoxybenzoyloxy)biphenyl–4–carboxylate liquid crystals," *J. Mater. Chem.*, vol. 2, pp. 197–207, 1992.

[45] K. Kishikawa, S. Nakahara, Y. Nishikawa, S. Kohmoto, ve M. Yamamoto, "A ferroelectrically switchable columnar liquid crystal phase with achiral molecules: superstructures and properties of liquid crystalline ureas," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, no. 8, pp. 2565–2571, 2005.

[46] H. Ocak, B. Bilgin-Eran, M. Prehm, S. Schymura, J. P. F. Lagerwall, ve C. Tschierske, "Effects of chain branching and chirality on liquid crystalline phases of bent–core molecules: blue phases, de vries transitions and switching of diastereomeric states," *Soft Matter*, vol. 7, no. 18, pp. 8266–8280, 2011.

[47] H. Ocak, B. Bilgin-Eran, M. Prehm, ve C. Tschierske, "Effects of molecular chirality on superstructural chirality in liquid crystalline dark conglomerate phases," *Soft Matter*, vol. 8, pp. 7773–7783, 2012.

[48] W. Weissflog, U. Dunemann, M. W. Schröder, S. Diele, G. Pelzl, H. Kresse, ve S. Grande, "Field-induced inversion of chirality in smcpa phases of new achiral bent-core mesogens," *J. Mater. Chem.*, vol. 15, pp. 939–946, 2005.

[49] R. Amaranatha Reddy, M. W. Schröder, M. Bodyagin, H. Kresse, S. Diele, G. Pelzl, ve W. Weissflog, "Field-induced switching of chirality in undulated ferroelectric and antiferroelectric smcp phases formed by bent-core mesogens," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 44, no. 5, pp. 774–778, 2005.

[50] I. Wirth, S. Diele, A. Eremin, G. Pelzl, S. Grande, L. Kovalenko, N. Pancenko, ve W. Weissflog, "New variants of polymorphism in banana-shaped mesogens with cyano-substituted central core," *J. Mater. Chem.*, vol. 11, pp. 1642–1650, 2001.

[51] D. Griffiths, *Introduction to Electrodynamics*. London: Prentice Hall, 1999.

[52] E. Riande ve R. Diaz-Calleja, *Electrical Properties of Polymers*. New York: Taylor & Francis, 2004.

[53] P. Debye, *Polar Molecules*. New York: Dover Publications, 1945.

[54] L. Onsager, "Electric moments of molecules in liquids," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 58, no. 8, pp. 1486–1493, 1936.

[55] J. G. Kirkwood, "The dielectric polarization of polar liquids," *The Journal of*

Chemical Physics, vol. 7, no. 10, pp. 911–919, 1939.

[56] H. Fröhlich, "General theory of the static dielectric constant," *Transactions of the Faraday Society*, vol. 44, pp. 238–243, 1948.

[57] H. Fröhlich, *Theory of Dielectrics: Dielectric Constant and Dielectric Loss*, ser. Monographs on the physics and chemistry of materials. London: Clarendon Press, 1949.

[58] E. Riande, R. Diaz-Calleja, M. Prolongo, R. Masegosa, ve C. Salom, *Polymer Viscoelasticity: Stress and Strain in Practice*, ser. Plastics Engineering. New York: Taylor & Francis, 1999.

[59] R. d. L. Kronig, "On the theory of dispersion of x–rays," *Journal of the Optical Society of America*, vol. 12, no. 6, pp. 547–557, 1926.

[60] C. Böttcher ve O. vanBelle, *Theory of Electric Polarization*. New York: Elsevier Scientific Publishing Company, 1973.

[61] B. M. G. Melo, M. P. F. Graça, P. R. Prezas, M. A. Valente, A. F. Almeida, F. N. A. Freire, ve L. Bih, "Study of structural, electrical, and dielectric properties of phosphate–borate glasses and glass–ceramics," *Journal of Applied Physics*, vol. 120, no. 5, p. 051701, 2016.

[62] J. Macdonald ve W. Kenan, *Impedance Spectroscopy: Emphasizing Solid Materials and Systems*. New Jersey: Wiley, 1987.

[63] H. Pellat, "Polarisation réelle res diélectriques. conséquences de cette polarisation," *Annales de Chimie et de Physique*, vol. 18, p. 150, 1899.

[64] H. Pellat, "Des diélectriques et de leur polarisation réelle," *Physique*, vol. 9, p. 313, 1900.

[65] K. S. Cole ve R. H. Cole, "Dispersion and absorption in dielectrics i. alternating current characteristics," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 9, no. 4, pp. 341–351, 1941.

[66] D. W. Davidson ve R. H. Cole, "Dielectric relaxation in glycerine," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 18, no. 10, pp. 1417–1417, 1950.

[67] D. W. Davidson ve R. H. Cole, "Dielectric relaxation in glycerol, propylene glycol, and n–propanol," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 19, no. 12, pp. 1484–1490, 1951.

[68] S. Havriliak ve S. Negami, "A complex plane analysis of α–dispersions in some polymer systems," *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, vol. 14, no. 1, pp. 99–117, 1966.

[69] S. Havriliak ve S. Negami, "A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers," *Polymer*, vol. 8, pp. 161–210, 1967.

[70] Y. Ben Taher, A. Oueslati, N. K. Maaloul, K. Khirouni, ve M. Gargouri, "Conductivity study and correlated barrier hopping (cbh) conduction mechanism in diphosphate compound," *Applied Physics A*, vol. 120, no. 4, pp. 1537–1543, 2015.

[71] C. Keith, R. A. Reddy, A. Hauser, U. Baumeister, ve C. Tschierske,

"Silicon–containing polyphilic bent–core molecules: The importance of nanosegregation for the development of chirality and polar order in liquid crystalline phases formed by achiral molecules," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 128, no. 9, pp. 3051–3066, 2006.

[72] B. Schiewe, A. Hohmuth, W. Weissflog, ve H. Kresse, "Molecular zip–fasteners," *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology Section a–Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 287, pp. 115–127, 1996.

[73] B. B. Eran, A. Nesrullajev, ve N. Y. Canli, "Characterization and investigation of the mesogenic, thermo–morphologic and thermotropic properties of new chiral (s)–5–octyloxy–2–[4–(2–methylbuthoxy)–phenylimino(methyl]phenol liquid crystalline compound," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 111, no. 2–3, pp. 555–558, 2008.

[74] S. Wróbel, J. Chruściel, M. Wierzejska-Adamowicz, M. Marzec, D. M. Ossowska-Chruściel, C. Legrand, ve R. Douali, *Ferroelectric Liquid Crystals Composed of Banana-Shaped Thioesters*, M. Lallart, Ed. Rijeka: IntechOpen, 2011.

Tezden Üretilmiş Yayınlar

İletişim Bilgileri: alptekin_yildiz@hotmail.com

Makale

1. **A. Yıldız**, N. Y. Canli, G. Karanlik, H. Ocak, M. Okutan, ve B. B. Eran, "The determination of the phase transition temperatures of a semifluorinated liquid crystalline biphenyl ester by impedance spectroscopy as an alternative method," *Physica B–Condensed Matter*, vol. 503, pp. 152–156, 2016.
2. **A. Yıldız**, N. Y. Canli, Z. G. Ozdemir, H. Ocak, B. B. Eran, ve M. Okutan, "The role of temperature on dielectric relaxation and conductivity mechanism of dark conglomerate liquid crystal phase," *Physica B–Condensed Matter*, vol. 485, pp. 21–28, 2016.
3. N. Y. Canli, H. Ocak, **A. Yıldız**, M. Okutan, ve B. B. Eran, "The temperature effect on dielectric parameters of bent–core liquid crystal (DHB)," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 238, pp. 370–378, 2017.
4. G. Karanlik, **A. Yıldız**, N. Y. Canli, H. Ocak, M. Okutan, ve B. B. Eran, "The analysis of temperature effect on frequency dependent dielectric parameters of semifluorinated liquid crystalline biphenyl carboxylic acid," *Physica B–Condensed Matter*, vol. 555, pp. 85–90, 2019.

Konferans Bildirisi

1. N. Y. Canli, G. Karanlik, **A. Yıldız**, H. Ocak, M. Okutan, ve B. B. Eran, "The Temperature Effect on Dielectric Behaviour of Ethyl–4–(7,7,8,8,9,9,10,10,10–nonafluorodecyloxy)biphenyl–4'–carboxylate (ENBC) Liquid Crystal", *2nd International Conference on Organic Electronic Material Technologies (OEMT2016)*, Çanakkale, Türkiye, 2016.
2. N. Y. Canli, **A. Yıldız**, G. Karanlik, M. Okutan, ve B. B. Eran, "Conductivity Mechanism of of Smectic A Liquid Crystal ENBC", *1st International Conference on Organic Electronic Material Technologies (OEMT2015)*, Elazığ, Türkiye, 2015.

Proje

1. **A. Yıldız**, N. Y. Canli, M. Okutan, "Smektogenik Sıvı kristal Moleküllerin Elektro–Optiksel İncelenmesi", YTÜ–BAP, 2016–2019.