MAVİ - KIRMIZI BOYA VE KARBON NANOTÜP KATKILI NEMATİK SIVI KRİSTALLERİN KARAKTERİZASYONU VE UYGULANABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

NİHAN KAYA

DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ŞUBAT 2010
ANKARA

MAVİ - KIRMIZI BOYA VE KARBON NANOTÜP KATKILI NEMATİK SIVI KRİSTALLERİN KARAKTERİZASYONU VE UYGULANABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

NİHAN KAYA

DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ŞUBAT 2010
ANKARA

Nihan KAYA tarafından hazırlanan MAVİ - KIRMIZI BOYA VE KARBON NANOTÜP KATKILI NEMATİK SIVI KRİSTALLERİN KARAKTERİZASYONU VE UYGULANABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI adlı bu tezin Doktora tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Ahmet ALICILAR ……..
Tez Danışmanı, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu çalışma jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Emine KILIÇ ……..
Kimya Anabilim Dalı, Ankara Üniversitesi
Prof. Dr. Ahmet ALICILAR ……..
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi
Prof. Dr. Tuncer ÇAYKARA ……..
Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi
Prof. Dr. Atilla M. MURATHAN ……..
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi
Doç. Dr. Sait Eren SAN ..…….……..
Fizik Anabilim Dalı, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü

Tarih: 05/02/2010

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Doktora derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Bilal TOKLU ……..
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Nihan KAYA

MAVİ - KIRMIZI BOYA VE KARBON NANOTÜP KATKILI NEMATİK SIVI KRİSTALLERİN KARAKTERİZASYONU VE UYGULANABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

(Doktora Tezi)

Nihan KAYA

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Şubat 2010

ÖZET

Özellikle görüntü teknolojisindeki uygulamaları ile sıvı kristaller son yıllarda büyük ilgi odağı haline gelmiştir. Yolcu-Hancı (Y-H) tipi sıvı kristal göstergeler geniş görüş açısı, düşük maliyet, mükemmel renk tonu ve yüksek parlaklıkları sebebiyle çok fazla ilgi çekmektedirler. Y-H tipi uygulamalar için sıvı kristal matris içerisinde yüksek yönlenim becerisine sahip boyaların seçimi çok önemlidir.

Bu doktora tez çalışmasının amacı Y-H tipi sistemlerde tekli boyalar ile bunların ikili karışımlarını ve karbon nanotüpleri kullanarak moleküler yönlenmeyi geliştirmek ve katkısız sıvı kristalin nematik-izotropik faz geçiş sıcaklığı üzerine etkilerini incelemektir. İlk olarak sekiz farklı boya (metil kırmızısı, dispers kırmızı 1, 13, 60 ve dispers mavi 1, 3, 14, 134) dört farklı nematik sıvı kristalin (E7, E8, E63 ve ZLI-1132) her birine ayrı ayrı eklenmiştir. Bunların çözünürlükleri, tekstürleri, faz geçiş sıcaklıkları, düzen parametreleri ve düzen parametrelerinin uygulanan gerilimle değişimi belirlenmiştir. Bir sonraki aşamada bu karışımların her birine ayrı ayrı az miktarda tek duvarlı karbon nanotüp ilave edilmiş ve bir önceki aşamada gerçekleştirilen,

çözünürlük hariç tüm deneyler benzer şekilde tekrarlanmıştır. Son olarak ikili boya çiftleri kullanılarak deneyler tamamlanmıştır.

Sonuç olarak şu söylenebilir ki; oda sıcaklığında dispers mavi 1 boya hariç tüm boyaların çözünürlüğü iyi bir kontrast oranı için uygundur. Nematik matrisde ikili boya çiftleri kullanıldığında, düzen parametresinin değerinde tek boya içeren karışımlara kıyasla dikkate değer bir artış gözlenmiştir. Nanotüp ilavesiyle de düzen parametre değerleri önemli oranda artmıştır. Boya ve nanotüp ilave edildiğinde, sıvı kristallerin tekstürlerinde fark edilir bir değişiklik gözlenmemiştir. Polarize mikroskop ve DSC ölçümleri, dispers mavi 134 boya katkılı sıvı kristal karışımlar hariç tüm numunelerde faz geçiş sıcaklıklarının gereken limit değerler arasında kaldığını göstermektedir. Gerilime bağlı olarak düzen parametrelerinde çok küçük oranda değişimler gözlemlenmiş, yüksek gerilimlerde doygunluğa erişilmiştir. Dispers mavi 1 ve 3 boyalarını içeren karışımlarda gerilim değiştirilmesine rağmen düzen parametreleri sabit kalmıştır. Karışımlarda az miktarda karbon nanotüpün bulunması, doygunluk için eşik voltaj değerini önemli ölçüde düşürmüştür.

Bilim Kodu : **912.1.094**
Anahtar Kelimeler : **Nematik sıvı kristal, Düzen parametresi, Tekstür, Dispers boya, Nanotüp, Yolcu-Hancı tipi sistemler, Faz geçişi**
Sayfa Adedi : **253**
Tez Yöneticisi : **Prof. Dr. Ahmet ALICILAR**

INVESTIGATION OF CHARACTERIZATION AND APPLICABILITY OF NEMATIC LIQUID CRYSTALS DOPED WITH BLUE - RED DYES AND CARBON NANOTUBES
(Ph.D. Dissertation)

Nihan KAYA

GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

February 2010

ABSTRACT

Especially with applications of the display technology in recent years, liquid crystals have become the focus of great interest. Guest-host liquid crystal displays (GH-LCDs) have attracted much attention because of their wide viewing angle, lower costs, excellent hues and high brightness levels. For G-H applications, it is very important to choose dyes with a high ability of orientation in the liquid crystal matrix.

The aim of this Ph.D. dissertation is to improve the molecular orientation in the GH-LCDs with single dyes, their binary mixtures and carbon nanotubes to examine the influence on the nematic-isotropic phase transition temperature of the pure hosts. Firstly, eight different dyes (methyl red, disperse red 1, 13, 60 and disperse blue 1, 3, 14, 134) were separately doped to each of four different nematic liquid crystals (E7, E8, E63 and ZLI-1132). Their solubilities, textures, phase transition temperatures, order parameters and its change with applied voltage were determined. At the second stage, single-walled carbon nanotubes in a small amount were separately added to each of these solutions and the experiments except solubilities were repeated as similar to previous ones. Finally experimental studies were completed by using couple of dyes.

It can be said that as a result; the solubility of dyes at room temperature was appropriate for a good contrast ratio except disperse blue 1 dye. When using a couple of dyes in nematic matrice, a notable increase in value of order parameter was observed by comparing to the results obtained with single dye. The order parameters increased remarkably by addition of nanotubes. When adding dyes and nanotubes, an appreciable change in textures of liquid crystals was not observed. The evaluation of polarizing microscope and DSC results showed that the phase transition temperatures stayed within the limitations required, except liquid crystals doped with disperse blue 134 dye. The changes observed in order parameters depending on the voltage were in very small size and it saturated in higher voltages. Order parameters remained constant for mixtures containing disperse blue 1 and 3 dyes although changes in DC voltage. The threshold voltage for saturation was significantly reduced in the presence of a small amount of CNT.

Science Code : 912.1.094
Key Words : Nematic liquid crystal, Order parameter, Texture, Disperse dye, Nanotube, Guest-Host systems, Phase transition
Page Number : 253
Adviser : Prof. Dr. Ahmet ALICILAR

TEŞEKKÜR

Doktora çalışmalarım süresince beni yönlendiren, bilgisini, emeğini ve desteğini hiç bir zaman esirgemeyen ve öğrencisi olmakla daima gurur duyduğum danışmanım Sayın Prof. Dr. Ahmet ALICILAR hocama, tez izleme komitesi üyeleri Sayın Prof. Dr. Tuncer ÇAYKARA ve Sayın Doç. Dr. Sait Eren SAN hocalarıma sonsuz teşekkürü bir borç bilirim. Tez çalışmalarım esnasında tüm sorularıma anında, eksiksiz cevap veren, önerileri ile yol gösteren ve bilgisi, desteği ile üzerimde emeği geçen Sayın Doç. Dr. Sait Eren SAN hocama ayrıca teşekkür ederim. Deneyler esnasında her zaman yanımda olan arkadaşım Fatih AKKURT' a da katkılarından ötürü minnettarım.

Ayrıca çalışmalarımın gerçekleşmesi için tüm ihtiyaçları bize sağlayan T.C. Devleti'ne ve onun değerli bir eğitim kurumu olan Gazi Üniversitesi'nin başta Rektörü Sayın Prof. Dr. Rıza AYHAN hocam nezdinde tüm çalışanlarına sonsuz şükranlarımı sunarım.

Hayatımın her aşamasında destek, ilgi ve sevgilerini hiç bir zaman esirgemeyen sevgili aileme teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET…. iv

ABSTRACT vi

TEŞEKKÜR viii

İÇİNDEKİLER ix

ÇİZELGELERİN LİSTESİ xiv

ŞEKİLLERİN LİSTESİ xvi

RESİMLERİN LİSTESİ xx

SİMGELER VE KISALTMALAR xxi

1. GİRİŞ…. 1

2. SIVI KRİSTALLER 6

2.1. Sıvı Kristallerin Tarihçesi 6

2.2. Sıvı Kristal Tanımı ve Özellikleri 7

2.3. Faz Geçişleri 11

2.4. Sıvı Kristallerin Kullanım Alanları 12

2.5. Sıvı Kristallerin Sınıflandırılması 13

2.5.1. Termotropik sıvı kristaller 14

2.5.2. Liyotropik sıvı kristaller 23

2.6. Sıvı Kristallerin Kimyasal Yapıları 28

2.7. Sıvı Kristallerin Fiziksel Özellikleri 29

2.7.1. Sıvı kristallerin optik özellikleri 29

2.7.2. Sıvı kristallerin elektriksel özellikleri 32

Sayfa

2.7.3. Sıvı kristallerin manyetik özellikleri 33
2.8. Sıvı Kristal Yönelimleri 34
2.9. Elektrik Alanda Sıvı Kristallerin Davranışları 36
2.9.1. Freedericksz geçişi 38
2.10. Sıvı Kristal Gösterge (LCD) Teknolojisinin Temel Prensipleri 40
2.11. Nematik Sıvı Kristal Göstergeler 43
2.11.1. Yolcu-Hancı (Y-H) sistemleri 45
2.11.2. Polimer dispers sıvı kristal göstergeler (PDLCDs) 49
3. RENK VE BOYARMADDELER 53
3.1. Renk ve Renklilik 53
3.2. Boyarmaddeler 53
3.2.1. Boyarmaddelerin sınıflandırılması 54
3.3. Sıvı Kristal Göstergelerde Kullanılan Boyarmaddeler 73
3.3.1. Azometinler 75
3.3.2. İndigoid ve tiyoindigoid boyalar 75
3.3.3. Merosiyanin boyalar 76
3.3.4. 1,3-bis(disiyanometilen)indan boyalar 76
3.3.5. Azulenler 76
3.3.6. Kinoftalonik boyalar 76
3.3.7. Perilen boyalar 77
3.3.8. Ftaloperinler 77
3.3.9. Trifenodioksazinler 77

Sayfa

3.3.10. İndolo[2,3-B] kinokzalinler 77

3.3.11. İmidazol [1,2-B]-1,2,4-triazinler 78

3.3.12. Tetrazinler 78

3.3.13. Azo boyalar 78

3.3.14. Benzo ve naftokinonlar 81

3.3.15. Antrakinon Boyalar 81

4. KARBON NANOTÜPLER 85

4.1. Nanoteknolojinin Doğuşu ve Gelişimi 85

4.2. Nanoteknolojinin Uygulama Alanları 88

4.3. Karbon Nanotüplerin Yapısı ve Özellikleri 89

4.4. Karbon Nanotüplerin Sıvı Kristallerde Yönlenimi 94

5. KARAKTERİZASYON TEKNİKLERİ 96

5.1. Boyarmaddenin Sıvı Kristaldeki Çözünürlüğü 96

5.2. Dikroik Boyanın Düzenlilik Parametresi 96

5.2.1. Düzenlilik parametresinin boyarmaddenin kimyasal yapısına bağlılığı… 101

5.2.2. Düzenlilik parametresinin sıcaklığa bağlı değişimi 104

5.2.3. Düzenlilik parametresinin uygulanılan elektrik alanla değişimi 106

5.3. Polarize Mikroskobik Teknikler 106

5.3.1. Polarize mikroskop 107

5.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ile Yapılan Tayinler 109

6. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI 113

Sayfa

7. MATERYAL VE METOT 140
7.1. Araç ve Gereçler 140
7.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler..... 140
7.1.2. Kullanılan cihazlar 145
8. DENEYSEL ÇALIŞMALAR 146
8.1. Boyarmaddelerin Sıvı Kristaldeki Çözünürlüklerinin Belirlenmesi 146
8.2. Boyarmadde ve Karışımlarının Düzen Parametre Değerlerinin Belirlenmesi… 148
8.3. Numunelerin Düzen Parametre Değerlerinin Voltaja Bağlı Değişimi..... 150
8.4. Numunelere Ait Tekstürlerin Eldesi 151
8.5. Numunelerin Isıl Özelliklerinin Belirlenmesi 152
8.6. Elektriksel Karakterizasyon İşlemi 152
9. BULGULAR VE TARTIŞMA 154
9.1. Boyarmaddelerin Çözünürlükleri..... 154
9.2. Boyarmadde ve Karışımlarının Düzen Parametre Değerleri 158
9.3. Boyarmadde ve Karışımlarının Düzen Parametre Değerlerinin Voltajla Değişimi 173
9.4. Boyarmadde ve Karışımlarının Tekstürlerinin İncelenmesi 178
9.5. İkili Boyarmadde Karışımlarının Isıl Özellikleri 183
9.6. Boyarmadde ve Karışımlarının Elektriksel Özellikleri..... 185
10. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 189
KAYNAKLAR 195

Sayfa

EKLER… 206
EK-1 Boyarmaddelerin Absorbans (A)-Dalga Boyu (λ) grafikleri 207
EK-2 Boyarmaddelerin kalibrasyon grafikleri 211
EK-3 Boyarmaddelerin çözünürlük tayinleri için örnek hesaplama, ayrıntılı deney verileri ve çalışma şartları 215
EK-4 Farklı çözücü ortamında boyarmaddelere ait absorpsiyon spektrumları 219
EK-5 Boyarmadde ve karışımlarının düzen parametre değerlerinin voltaja bağlı değişim grafikleri 223
EK-6 Katkısız sıvı kristallere ait tekstürler 228
EK-7 Boyarmadde ve karışımlarına ait nematik-izotropik faz geçiş sıcaklıkları 233
EK-8 Boyarmadde ve karışımlarına ait tekstür örnekleri 237
EK-9 Katkısız ve ikili boya katkılı sıvı kristallere ait DSC termogramları 245

ÖZGEÇMİŞ 251

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 3.1. Heterosiklik aril karbonyum boyarmadde türevleri 68

Çizelge 3.2. Aminoantrakinon boyaların renkleri 82

Çizelge 4.1. Karbon nanotüplerin bazı özellikleri 89

Çizelge 5.1. E7 içinde azo boyalar için S değerleri 104

Çizelge 8.1. Boyarmaddelerin standart çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan çözücüler 146

Çizelge 9.1. DB1 için deneysel veriler ve çözünürlük değerleri..... 154

Çizelge 9.2. Boyarmaddelerin çözünürlük değerleri (% m/m) 155

Çizelge 9.3. Boyarmaddelerin farklı çözücülerdeki λ_{max} değerleri (nm)…..…..…161

Çizelge 9.4. Boyarmaddelerin farklı sıvı kristal ortamlardaki batokromik kayma değerleri (nm)……..162

Çizelge 9.5. Çalışılan boyarmaddelere ait düzen parametre değerleri..... 163

Çizelge 9.6. Karbon nanotüp katkılı numunelere ait düzen parametre değerleri.... 168

Çizelge 9.7. İkili boya karışımlarına ait λ_{max} değerleri……..……171

Çizelge 9.8. İkili boya karışımlarına ait düzen parametre değerleri 171

Çizelge 9.9. Karbon nanotüp (SWCNT) ve ikili boya katkılı numunelere ait düzen parametre değerleri..... 173

Çizelge 9.10. Boyarmadde katkılı numunelerde düzen parametresinin doygunluğa ulaşım noktası 175

Çizelge 9.11. İkili boya katkılı numunelerde düzen parametresinin doygunluğa ulaşım noktası 176

Çizelge 9.12. Nanotüp ve boya katkılı numunelerde düzen parametresinin doygunluğa ulaşım noktası..... 176

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 9.13. Nanotüp ve ikili boya katkılı numunelerde düzen parametresinin doygunluğa ulaşım noktası..... 176

Çizelge 9.14. Boya katkılı E7 sıvı kristali için faz geçiş sıcaklıkları (^{o}C) 180

Çizelge 9.15. Boya ve karbon nanotüp katkılı E7 sıvı kristali için faz geçiş sıcaklıkları (^{o}C) 180

Çizelge 9.16. İkili boyarmadde katkılı numunelerin DSC analiz sonuçları..... 184

Çizelge 9.17. Katkısız sıvı kristallere ait eşik voltaj değerleri..... 187

Çizelge 9.18. Boya katkılı sıvı kristallere ait eşik voltaj değerleri 187

Çizelge 9.19. Boya ve nanotüp katkılı sıvı kristallere ait eşik voltaj değerleri..... 188

Çizelge 9.20. İkili boya katkılı sıvı kristallere ait eşik voltaj değerleri 188

Çizelge 9.21. Nanotüp ve ikili boya katkılı sıvı kristallere ait eşik voltaj değerleri 188

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil **Sayfa**

Şekil 2.1. Katı faz 8

Şekil 2.2. Simektik faz 8

Şekil 2.3. Nematik faz 9

Şekil 2.4. Kolesterik faz. 9

Şekil 2.5. İzotropik (sıvı) faz 9

Şekil 2.6. Katı kristal ile izotropik sıvı faz arasındaki sıcaklığa bağlı geçiş. 11

Şekil 2.7. Sıvı kristallerin sınıflandırılması. 14

Şekil 2.8. (a) Kalamitik ve (b) Diskotik moleküler yapıya sahip termotropik sıvı kristallere örnek kimyasal yapılar, dolgulu modeller ve fiziksel görünümler. 16

Şekil 2.9. Simektik A (S_A) fazında moleküllerin tabaka normali (direktör) boyunca yönelimi ve polarize mikroskop kullanılarak çekilmiş fotoğrafı. 17

Şekil 2.10. Simektik C (S_C) fazında moleküllerin normalden belli bir açıyla sapan yönelimi ve polarize mikroskop kullanılarak çekilmiş fotoğrafı. 18

Şekil 2.11. Nematik fazın şematik gösterimi ve nematik sıvı kristalin polarize mikroskop kullanılarak çekilmiş fotoğrafı. 19

Şekil 2.12. Moleküler yönelimin uygulanılan elektrik alana göre; a) paralel b) dik olma durumu. 20

Şekil 2.13. Sıvı kristal moleküllerin elektriksel alanda yeniden yönlenmeleri 21

Şekil 2.14. Kolesterik sıvı kristallerde moleküllerdeki helezonik yönelim değişimi .22

Şekil 2.15. Kolesterik sıvı kristalin polarize mikroskop kullanılarak çekilmiş fotoğrafı. 22

Şekil 2.16. Amfibilik bir molekülün yapısı. 24

Şekil 2.17. Liyotropik fazda konsantrasyona bağlı faz geçişleri 26

Şekil **Sayfa**

Şekil 2.18. Sabunların lamellar fazı 27

Şekil 2.19. Sabunların heksagonal fazı 27

Şekil 2.20. Tipik bir sıvı kristal molekülünün kimyasal yapısı..... 28

Şekil 2.21. Sıvı kristal ortamdaki polarize olmayan ışığın davranışı..... 30

Şekil 2.22. Sıvı kristalde ışığın moleküler eksen boyunca yayılması 31

Şekil 2.23. İndiyum kalay oksit (ITO) ile numune slayt hazırlanması. 33

Şekil 2.24. Planar hücrede sıvı kristal moleküllerinin yönlenimi 34

Şekil 2.25. Homeotropik hücrede sıvı kristal moleküllerinin yönlenimi 35

Şekil 2.26. Pozitif dielektrik anizotropiye sahip sıvı kristal molekülünün yönlenimi37

Şekil 2.27. Negatif dielektrik anizotropiye sahip sıvı kristal molekülünün yönlenimi……..38

Şekil 2.28. Planar yönelime sahip sıvı kristalde Freedericksz geçişi..... 39

Şekil 2.29. Sıvı kristal moleküllerin oluklu yüzey boyunca dizilimi..... 40

Şekil 2.30. Kolesterik sıvı kristal moleküllerin birbirine dik oluklu iki yüzey arasında dizilimi 41

Şekil 2.31. Kolesterik sıvı kristal moleküllerin ışığı yönlendirmesi..... 41

Şekil 2.32. Elektrik alan altında sıvı kristal moleküllerin dizilimi 42

Şekil 2.33. Sıvı kristal ekran 43

Şekil 2.34. Boya katkılı nematik sıvı kristal. 46

Şekil 2.35. Elektrik alan uygulanmasına göre ışığın geçişi ve polarizasyonu ……..49

Şekil 2.36. Polimer dispers sıvı kristal malzemenin şematik gösterimi..... 50

Şekil 2.37. PDLCD hücrenin ortam ışığı ile işletilmesi..... 51

Şekil 3.1. Nitro ve nitrozo boyarmaddelerin genel yapısı..... 66

Şekil **Sayfa**

Şekil 3.2. İndigoid kromofor grup 66

Şekil 3.3. Metal kompleks kromofor grup 67

Şekil 3.4. Ftalosiyanin kromofor grup 69

Şekil 3.5. Azo kromofor grup 71

Şekil 3.6. Antrakinon kromofor grup 73

Şekil 4.1. Karbon nanotüpün biçimlenim şeması. 90

Şekil 4.2. Zigzag karbon nanotüp 90

Şekil 4.3. Kiriş karbon nanotüp..... 91

Şekil 4.4. Kiral karbon nanotüp 91

Şekil 4.5. Tek ve çok duvarlı karbon nanotüpler 92

Şekil 5.1. Düzen parametresini tanımlamak için kullanılan geometri. 97

Şekil 5.2. Dikroik boya tipleri..... 99

Şekil 5.3. Farklı düzen parametre değerleri (S) için moleküler yönlenim. 100

Şekil 5.4. Dikroik boya modelleri ve sıvı kristal tabaka içindeki düzenleri 103

Şekil 5.5. Düzen parametresinin sıcaklığa bağlı değişimi 105

Şekil 5.6. Polarize mikroskobun şematik gösterimi..... 107

Şekil 5.7. Diferansiyel taramalı kalorimetre 111

Şekil 5.8. DSC' nin çalışır hali 111

Şekil 7.1. Kullanılan boyarmaddelerin moleküler yapıları 140

Şekil 7.2. Kullanılan nematik sıvı kristallerin moleküler yapıları 143

Şekil 8.1. Kloroform içinde çözünmüş MR boyarmaddesine ait A-λ grafiği……147

Şekil 8.2. Kloroform içinde çözünmüş MR boyarmaddesine ait kalibrasyon grafiği……..……147

Şekil **Sayfa**

Şekil 8.3. Sıvı kristal ile doldurulmuş planar yönelime sahip bir hücrenin kesiti . 149

Şekil 8.4. Empedans analizörü 153

Şekil 9.1. DB3' ün farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları ……..….161

Şekil 9.2. İkili boya karışımlarına ait absorpsiyon spektrumları……170

Şekil 9.3. E7/DR13 karışımına ait S-V grafiği 174

Şekil 9.4. E7/DB3 karışımına ait S-V grafiği 175

Şekil 9.5. (MR+DB14) katkılı E7 sıvı kristal karışımına ait DSC termogramı 183

Şekil 9.6. Empedans analizöründen alınan kapasitans-bias voltaj grafiği 187

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim **Sayfa**

Resim 8.1. Deneylerde kullanılan boya ve nanotüp katkılı bazı SK hücrelerin fotoğrafları..... 150

Resim 9.1. MR katkılı E7 sıvı kristaline ait farklı sıcaklıklardaki tekstürler..... 182

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	**Açıklama**
$\mathbf{A_{\perp}}$	Dik yöndeki absorbans
$\mathbf{A_{II}}$	Paralel yöndeki absorbans
D	Optik yoğunluk
$\mathbf{D_{\perp}}$	Dik yöndeki optik yoğunluk
$\mathbf{D_{II}}$	Paralel yöndeki optik yoğunluk
E	Elektriksel alan
$\mathbf{E_c}$	Kritik elektrik alan
I-	İzotropik
L-	Boyuna
n	Direktör; moleküler yönelimin genel ekseni
x	DB molekülünün uzun geometrik ekseni
N	Nematik
$\mathbf{n_{\perp}}$, $\mathbf{n_o}$	Optik eksene dik olan kırılma indisi
$\mathbf{n_{II}}$, $\mathbf{n_e}$	Optik eksene paralel olan kırılma indisi
R, N, D	Dikroik oran
S	Düzen parametresi
$\mathbf{S^G}$	Geometrik düzenlenme derecesi
$\mathbf{S_A}$	Simektik A fazı
$\mathbf{S_B}$	Simektik B fazı
$\mathbf{S_C}$	Simektik C fazı
$\mathbf{T_{cl}}$	Berraklaşma sıcaklığı
$\mathbf{T_I}$	İzotropik faz sıcaklığı
$\mathbf{T_N}$	Nematik faz sıcaklığı
$\mathbf{T_M}$	Erime noktası

Simgeler	**Açıklama**
$\mathbf{T_{NI}}$	Ortalama nematik-izotropik faz geçiş sıcaklığı
$\mathbf{T_{CS}}$	Kristal - Smektik A faz geçiş sıcaklığı
$\mathbf{T_{SN}}$	Simektik A - nematik faz geçiş sıcaklığı
T-	Enine
V	Voltaj
X	Yan halka
$\boldsymbol{\varepsilon_{\perp}}$	Dik yöndeki dielektrik sabiti
$\boldsymbol{\varepsilon_{II}}$	Paralel yöndeki dielektrik sabiti
$\boldsymbol{\beta}$	LETO ile DB molekülü arasındaki açı
$\boldsymbol{\eta}$	Refraktif indeks
$\boldsymbol{\lambda}$	Dalga boyu
$\boldsymbol{\Delta\varepsilon}$	Dielektrik anizotropi
$\boldsymbol{\Delta n}$	Optik anizotropi
$\mathbf{\Delta T_I}$	Katkılı sıvı kristale ait T_I sıcaklığındaki kayma
$\mathbf{\Delta T_N}$	Katkılı sıvı kristale ait T_N sıcaklığındaki kayma
$\triangle\mathbf{T_{NI}}$	Ortalama berraklaşma sıcaklığındaki kayma

Kısaltmalar	**Açıklama**
3B	Üç boyutlu
2B	İki boyutlu
1B	Tek boyutlu
0B	Boyutsuz
AC	Alternatif akım
CNT	Karbon nanotüp
CR	Kontrast oranı
$\mathbf{C_{60}}$	Fulleren

Kısaltmalar	Açıklama
nCB	Siyanobifenil homolog serileri
DB	Dikroik boya
DB1	Dispers mavi 1
DB3	Dispers mavi 3
DB14	Dispers mavi 14
DB134	Dispers mavi 134
DC	Doğru akım
DR1	Dispers kırmızı 1
DR13	Dispers kırmızı 13
DR60	Dispers kırmızı 60
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetre
FTIR	Fourier dönüşümlü infrared spektrometresi
HTAB	Hekzadesil trimetil amonyum bromür
ITO	İndiyum kalay oksit
LCD	Sıvı kristal gösterge
LETO	Uzun dalga elektron geçiş osilatörü
MNLC	Karışık nematik sıvı kristal
MR	Metil kırmızısı
MWCNT	Çok duvarlı karbon nanotüp
NMR	Nükleer manyetik rezonans
PDLC	Polimer yayılmış sıvı kristal
PDLCD	Polimer yayılmış sıvı kristal gösterge
SK, LC	Sıvı kristal
SWCNT	Tek duvarlı karbon nanotüp
TN	Çapraz – dönmeli nematik
TN-LCD	Çapraz – dönmeli nematik sıvı kristal gösterge
UV	Ultraviyole
Y-H	Yolcu-Hancı
YH-SKG	Yolcu-Hancı tipi sıvı kristal gösterge

1. GİRİŞ

Maddeler katı, sıvı ve gaz olmak üzere üç ana fazdan oluşmaktadırlar. Bilim adamları maddenin doğadaki halleri için uzun yıllar genellikle sınır hallerini göz önüne almışlardır. Bunlar atomların periyodik bir örgü içinde üç boyutlu bir yerleşim gösterdiği kristal yapılı katılar ile atom ve moleküllerin tümüyle düzensiz bir yerleşim gösterdiği akışkanlardır. Katı yapıda atom veya moleküller belirli konumlarda örgü titreşimleri yaparak dururlarken, dönme hareketi yapamazlar. Sıvı fazda ise moleküller ötelenme hareketi ile birlikte dönme hareketini de yapabilmektedirler. Dolayısıyla kristal yapılı katılar konumsal düzenlenmeden dolayı anizotropik bir davranış sergilerlerken, akışkanlarda herhangi bir düzenin olmaması nedeniyle izotrop bir karakter mevcuttur [Aldanma, 2007]. Genellikle anizotropi özelliği kristal yapıda atom veya atom gruplarının ardışık ve periyodik bir yerleşime sahip olması olarak ifade edilmekte ve katının fiziksel özellikleri (kırılma indisi, dielektrik sabiti… vb.) doğrultuya bağlı olarak değişmektedir. Akışkanlarda ise herhangi bir düzenin olmaması sonucu sahip oldukları izotrop karakter nedeniyle madde her doğrultuda aynı özelliğe sahiptir [Akar, 2006].

Maddenin bir ara halinin de var olabileceği önceleri teorik olarak öngörülmüş ise de, bu konu üzerinde pek fazla durulmamıştır. Bu ara halde, atom veya moleküller bir akışkanda olduğu gibi gelişi güzel bir yerleşim göstermekte, ancak sistem kristal yapılı bir katıda olduğu gibi, makroskopik ölçekte bir yönelimsel düzenlenmeden dolayı, farklı doğrultularda farklı fiziksel özelliklere sahip bir anizotropik davranış sergilemektedir. Bu türden bir davranışa sahip, maddenin katı ve sıvı fazı arasındaki hali sıvı kristal faz olarak bilinmektedir [Aldanma, 2007].

Sıvı kristallerin keşfi yaklaşık olarak 120 yıl öncesine dayanmasına rağmen bu malzemelerin önemi keşfinden 70 yıl sonra anlaşılmıştır. Sıvı faz ile kristalimsi katı faz arası yapı düzenine sahip maddeler olarak tanımlanan sıvı kristallerin, moleküler düzenlenme özellikleri katılara benzese de sıvı gibi akıcı özelliğe sahiptirler. Katı kristallere benzer bir yönelim düzenine sahip olmaları sebebiyle ışığın kırılmasına ve yansımasına neden olurlar. En genel karakteristikleri arasında; çubuk benzeri

moleküler yapıda olmaları, çoğunlukla organik maddeler olmaları, uzun eksenlerinin kararlılığı, kuvvetli dipollere sahip olmaları veya kolay polarize olabilmeleri sayılabilir. Polarize ışığı çift kırma özelliğine sahip olmaları sebebiyle iletkenlik, kırma indisi vb. özellikleri doğrultuya bağlı olarak değişim gösterebilir ve girişim renkleri verebilirler. Optik özellikleri, moleküllerin ışık kaynağına göre yönelimlerine bağlıdır. Bu moleküler yönelimin genel ekseni 'doğrultu' olarak isimlendirilir ve n ile gösterilir. Özellikleri moleküler yönlenime göre değişim gösteren sıvı kristallerin elektriksel ve manyetik duyarlılık parametreleri, doğrultu vektörü boyunca ve buna dik doğrultularda farklı değerler alır [Özaydın, 2007].

Karakteristik yönelim düzenleri, genel olarak düzenli yapıdaki kristaller ile düzensiz yapıdaki sıvılar arasında olduğundan moleküller arası kuvvetler çok güçlü değildir. Bu nedenle dış etkilere karşı yüksek hassasiyet gösterirler. Bu özelliklerinden yararlanılarak sıcaklık, basınç, elektrik ve manyetik alan gibi dış etkileri izlemek için çeşitli sensör uygulamalarında kullanılırlar [Köysal, 2007]. Türkiye'de üretimi olmamakla birlikte çok yaygın kullanıma sahip sıvı kristaller hesap makinalarında, saatlerde, bilgisayarlarda, televizyonlarda vb. sistemlerde kullanılırlar ve bu cihazlarda görüntünün kaynağıdırlar. Daha net bir görüntü elde edilmesi ve daha az enerji kullanılması bakımından elektronik gösterge sistemlerinde, sıvı kristaller tercih edilmektedir. Farklı alanlarda kullanılabilmeleri sebebiyle de gün geçtikçe hayatımızda daha fazla yer edinmektedirler [Aldanma, 2007].

Sıvı kristallere uygulanan elektrik alan ile moleküllerin yeniden düzenlenmesi sağlanabilmekte ve ortamın anizotropisini değiştirmek mümkün olabilmektedir. Moleküler düzende meydana gelen bu değişmeler gösterge amaçlı çeşitli cihazların gelişimine yol açmıştır. Günümüzde sıvı kristal gösterge cihazları (LCD'ler), yukarıda verilen alanlara ek olarak teknolojinin birçok alanında kendine uygulama sahası bulmuştur. Amerika, Japonya ve Avrupa'nın birçok ülkesinde bu alanda devamlı ve sürekli araştırmalar başlatılmış, çok yönlü gelişmeler sağlanmıştır.

Son yıllarda yapılan çalışmalarda ise sahip oldukları sıra dışı mekaniksel ve elektriksel özellikleri sebebiyle muazzam ilgi toplayan karbon nanotüplerin (CNT)

çeşitli çözgenler içerisinde zayıf çözünebilirlik özellik gösterdiği anlaşılmış; daha önceden belirlenen bir yöne doğru yönlenebilme yeteneklerinin keşfedilmesi ile çeşitli sıvı kristal ortamlardaki yönelimlerinin elektriksel özelliklerde değişiklikler meydana getirdiği belirlenmiştir. Karbon nanotüplerde elektriksel iletkenlik tüp ekseni boyunca büyük, buna dik yönde ise oldukça küçük değerlere sahiptir. Bu nedenle karbon nanotüpler iletken veya yarı iletken davranış sergileyebilirler. Bu farklı özelliklerinden dolayı kimyasal ve biyolojik moleküllerin belirlenmesi için tasarlanan nano-sensörlerde ve nano ölçekli elektronikleri içeren farklı uygulamalarda kullanılarak bu alanda çığır açmışlardır. Karbon nanotüpler tek duvarlı (SWCNT) ve çok duvarlı (MWCNT) olmak üzere iki sınıfa ayrılabilirler ve normal şartlarda ark boşalımı ve lazer kesme ya da kimyasal buhar uygulanması teknikleri ile üretilirler. Bu yöntemlerin tamamı genellikle nanotüplerin gelişi güzel yönlenimlerine neden olur. Yapılan çalışmalar bu yönelimlerin dış alanlar (elektrik, manyetik vb.) etkisiyle değiştirilebildiğini göstermektedir. Bu özellikleri sebebiyle sıvı kristal ortamlar içinde yönelimleri elektriksel parametreler kullanılarak modifiye edilebilmektedir [Akar, 2006].

Renkli sıvı kristal göstergeler, sıvı kristali renklendirerek veya zor bulunsa da renkli sıvı kristal kullanarak üretilebilirler. Boya katkılı sistemler Yolcu-Hancı (Guest-Host) sistemleri diye bilinmektedir. Maliyet ve kontrast yönüyle bu tip göstergeler bazı avantajlara sahiptir [Bauman ve Moryson, 1997]. Bu sistemlerde hancı nematik sıvı kristal olup, yolcu olarak dikroik veya pleokroik boyalar kullanılmaktadır. Bu boyalar, farklı şartlarda iki veya daha fazla sayıda farklı renk sergileyebilmektedirler.

Bu tez çalışmasında, farklı yapılı bazı dispers mavi ve kırmızı boyarmaddeler ile metil kırmızısı ve bunların ikili karışımlarının sıvı kristal boyası olarak yolcu-hancı (Y-H) sistemlerde kullanılabilirliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla ilk olarak dört tanesi kırmızı (dispers kırmızı 1, 13, 60 ve metil kırmızısı) ve dört tanesi mavi (dispers mavi 1, 3, 14 ve 134) olan sekiz adet azo ve antrakinon yapıda boyarmaddeler seçilerek, farklı yapıdaki sıvı kristaller (E7, E8, E63 ve ZLI-1132) içerisindeki çözünürlükleri belirlenmiştir. Çalışmaların devamında hazırlanan boya katkılı sıvı kristal numunelerin düzen parametreleri tespit edilmiştir. Uygulanılan dış

elektriksel alanla moleküler yönlenimdeki değişimin belirlenebilmesi amacıyla farklı gerilimler uygulanarak, düzen parametresindeki değişim belirlenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla deneyler farklı voltajlarda tekrarlanmış ve düzen parametresinin voltajla değişimi incelenmiştir. Bu işlemin ardından hazırlanan numunelerin faz geçiş sıcaklıkları ve tekstürleri polarize mikroskop yardımı ile belirlenmiştir.

Çalışmanın ikinci aşamasında hazırlanan boya katkılı sıvı kristal numunelere tek duvarlı karbon nanotüp eklenerek düzen parametreleri, faz geçiş sıcaklıkları, tekstürler ve düzen parametresinin voltajla değişimi belirlenmiş; deneysel çalışmalardan elde edilen bulgular sayesinde ilave edilen nanotüpün moleküler yönlenim ile sıvı kristalin termal kararlılığı üzerine etkileri tartışılmıştır.

Çalışmaların son aşamasında ise bazı boyaların ikili karışımları oluşturularak deneyler tekrarlanmıştır. Hazırlanan ikili boya karışımı içeren sıvı kristal numunelere tekrar tek duvarlı karbon nanotüp ilave edilerek, yüksek kontrast oranına sahip yolcu-hancı sistemlerin eldesi amaçlanmıştır. Deneylerin devamında ikili boya karışımı ve nanotüp ihtiva eden numunelerin ve katkısız sıvı kristallerin ısıl özellikleri DSC cihazı yardımı ile belirlenerek, elde edilen sonuçların polarize mikroskopta yapılan çalışmalar sonucu elde edilen deneysel sonuçlarla tutarlılığı tartışılmıştır. Hazırlanan tüm numunelerde elektriksel karakterizasyon işlemi gerçekleştirilerek, Freedericksz geçişi belirlenmiş ve çalışmalar tamamlanmıştır.

Deneysel çalışmalar tamamlandığında çalışılan boyarmaddeler;

- Sıvı kristal içerisindeki çözünürlükleri,
- Kimyasal ve termal kararlılıkları,
- Düzenlilik parametreleri,
- Düzenlilik parametrelerinin voltajla değişimi

gibi özellikleri bakımından incelenmiş ve Y-H sistemlerinde kullanılıp kullanılamayacağı belirlenmiştir. Hazırlanan ikili boya karışımları ile de hem düzen

parametre değerleri iyileştirilmeye çalışılmış, hem de monokrom (tek renkli) sıvı kristal göstergelerde kullanılmak üzere farklı renk tonlarında boyarmaddeler elde edilmeye çalışılmıştır.

2. SIVI KRİSTALLER

2.1. Sıvı Kristallerin Tarihçesi

Sıvı kristaller, sıvı ve katı fazlar arasında yer alırlar ve mezofaz olarak adlandırılırlar. Sıvı kristallerde moleküllerin sahip olduğu düzenliliğin derecesi, katı kristallerin üç boyutlu düzeni ile izotropik bir sıvının düzensizliği arasında yer alır ve her iki fazın özelliklerini taşır.

Sıvı kristal yapı, 1888 yılında Avusturyalı botanist ve kimyacı Friederich Reinitzer tarafından keşfedilmiştir. Reinitzer, bitkilerde ve hayvanlarda doğal olarak oluşan kolesterolün değişik ürünlerini (kolesteril asetat ve kolesteril benzoat) sentezlemiş ve bu esterlerde 'çift erime' olayını gözlemlemiştir. Kolesterol benzoatın 145,5 ^{o}C' de tam ve keskin bir şekilde eridiği, fakat elde edilen sıvının tam olarak berrak olmadığı tespit edilmiştir. Sıvı 178,5 ^{o}C' ye ısıtıldığında bulanık hal yok olmuş ve bu sıcaklıkta berrak bir sıvı gözlenmiştir. Bu tür hal değişimleri, artan ve azalan sıcaklık değişimleri ile tekrarlanabilirlik göstermiştir. Reinitzer çift erime olayını ve bulanık sıvının varlığını açıklayamadığından bu bileşikleri incelemesi için Alman fizikçi Otto Lehmann'a göndermiştir. Lehmann, numuneleri polarize mikroskopta inceledikten sonra, kolesterol esterlerin bulanık sıvı hallerinin optik anizotropisini bulmuş ve bu sıvıların anizotropisinin, uzun eksene paralel olarak yönlenmiş moleküller nedeniyle olduğunu ifade etmiştir. 'Akışkan kristaller' ve 'sıvı kristaller' terimleri ilk defa Lehmann tarafından ortaya atılmıştır [Wang ve ark., 2002].

Sıvı kristallerin (SK) tarihi gelişimi on dokuzuncu yüzyılın son zamanlarından başlayıp günümüze kadar devam etmiştir. Özellikle 1960 yılından sonraki dönemde sıvı kristaller için teknolojik uygulamaların bulunması ile bu sahada hızlı bir gelişme kaydedilmiştir. 1963 yılında Williams, RCA (Radio Corporation of America) için çalışırken; ışığın bir elektrik şarj ile uyarıldığı zaman sıvı kristalden geçerek değiştiğini bulmuştur. Beş yıl sonra bir başka RCA araştırmacısı olan Heilmeyer ve çalışma arkadaşları bu konuyu inceleyerek bir prototip yapmışlardır. Bu prototipin başarısı, modern sıvı kristal ekranlı teknolojinin başlangıcı için bir örnek

teşkil etmiştir. Başlangıçta üretilen LCD (Liquid Crystal Display – Sıvı Kristal Ekranlar) ünitelerinde, materyal olarak kullanılan sıvı kristaller çok kararsızdı ve ticari anlamda pek çok problemler yaratmıştı. Ancak Hull Üniversitesinden bir profesörün yapmış olduğu bilimsel çalışmalar sonucu bulunan kararlı sıvı kristal materyaller bu problemleri ortadan kaldırmıştır [Giden, 2000].

Yapılan tüm çalışmalar bugünkü güçlü elektro-optik görüntü endüstrisine ön ayak olmuştur. Yeni uygulamalar için arayış, kimya, fizik, elektrik-elektronik mühendisliği ve biyoloji gibi pek çok ilgili bilim dalının disiplinlerarası çalışmaları ile sürekli artış göstermiştir. Bu çalışmaların göstergesi olarak 1968 yılında 2000 civarında patent basılmış olmakla beraber bu rakam 1995 yılında 6500'e yükselmiştir.

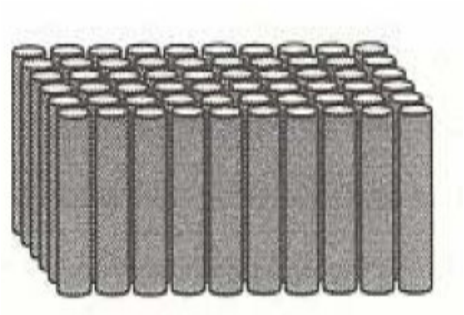
2.2. Sıvı Kristal Tanımı ve Özellikleri

Hemen hemen bütün maddeler molekül yapılarına göre farklılıklar göstermektedirler. Bu yapılar katı, sıvı ve gaz hallerdir ve bu haller çeşitli dış etkenlerle (ısı, basınç, kimyasal etkileşim vb.) değişikliğe uğramaktadırlar. Sıvı kristal hali maddenin katı ve sıvı hal durumlarının birleştiği özel bir durum olarak ifade edilebilir ve bu iki hal arasında madde hem sıvı fazın hem de katı fazın özelliklerini bir arada taşıyabilmektedir.

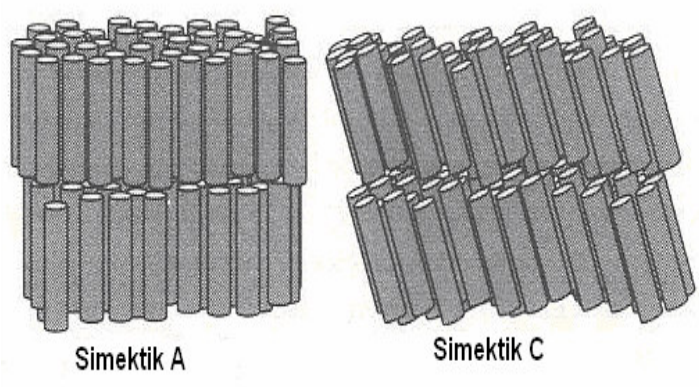
Sıvı kristal terimi önceleri şaşırtıcı ve karışık, kendi kendine aykırı gibi görünen bir terim olmasına rağmen, bu isim gerçekten maddenin özel durumunun niteliklerini tanımlamaktadır. Sıvı kristal hal; yönlenmiş bir düzenliliğe sahip olmayan izotropik sıvı hal ile üç boyutlu uzun mesafeli periyodik bir düzenliliğe sahip katı (kristal) hal arasında oluşan özel bir fiziksel durumdur. Sıvı kristaller (mesojenik bileşikler) kendiliğinden anizotropi gösteren kondense olmuş akışkan olarak tanımlanabilir. Sıvı kristaller için ilk kez George Friedel tarafından kullanılan ve arafaz anlamına gelen mezofaz terimine de literatürde sıkça rastlanmaktadır. Bu ara fazda yapı olarak katı

özellikleri taşırlar, fakat görünüş olarak sıvıdırlar. Dolayısıyla moleküller arası düzenlilik ve yönelim en belirgin özellik olup, bu yapı anizotropiktir [Gürek, 1994].

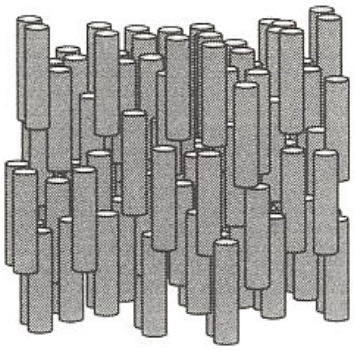
Katı kristal yapıda (Şekil 2.1) moleküllerin üç boyutlu örgü düzeni sıcaklık artıkça iki boyutlu örgü düzenine geçiş yapmaktadır. Bu ısıtma sırasında katı faz önce akıcı, bulanık bir sisteme dönüşür. Katı ile sıvı arasındaki bu ara fazda madde sıvı kristal halde bulunmaktadır. Bu ara fazda moleküller dizili olmalarına rağmen hareketlidirler. Bundan dolayı moleküllerin düzenlenme ve yönlenme şekillerine bağlı olarak simektik, nematik ve kolesterik faz olarak adlandırılan bazı mezofazlar gözlemlenir (Şekil 2.2, Şekil 2.3 ve Şekil 2.4). Bu sistem ısıtılmaya devam edilirse bulanık yapı, saydam sıvıya dönüşecektir ve moleküller rast gele bir yerleşim gösterecektir (Şekil 2.5). Böylece izotropik sıvı faza geçilmiş olur [Eser, 2006].



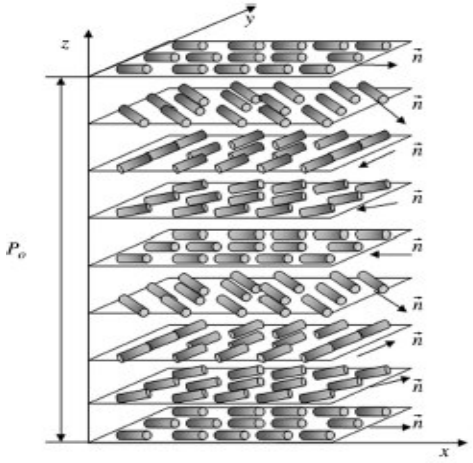
Şekil 2.1. Katı faz



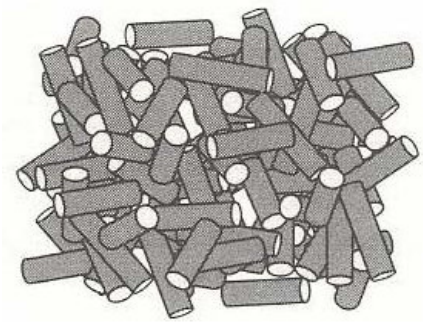
Şekil 2.2. Simektik faz



Şekil 2.3. Nematik faz



Şekil 2.4. Kolesterik faz [Yang ve Wu, 2006].



Şekil 2.5. İzotropik (sıvı) faz

Soğutma durumunda ise proses tersinir bir davranış göstermektedir. Bu faz değişiklikleri şematik olarak aşağıdaki gibi gösterilebilir [Gürek, 1994]:

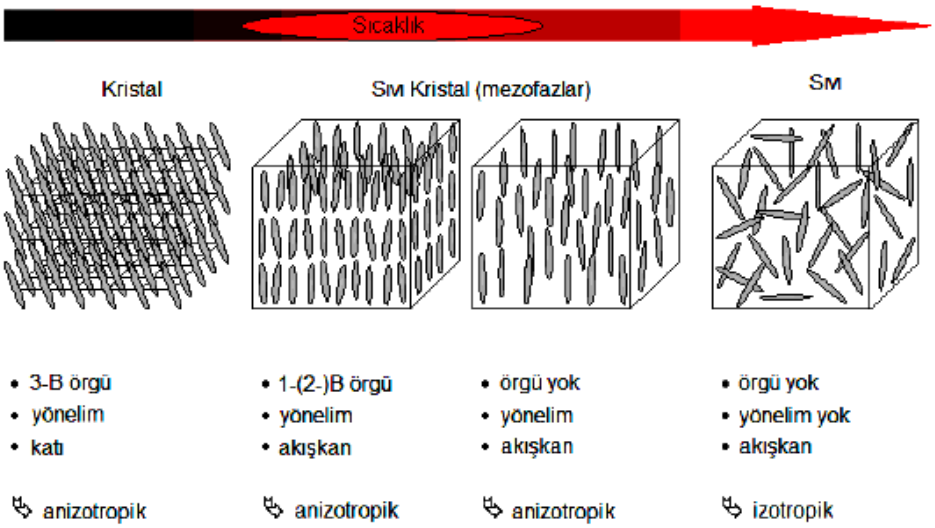


Sıvı kristallerin bazı özellikleri şunlardır:

1- Normal bir manyetik veya elektrik alan uygulaması ile monokristalleri oluşturma isteği,
2- Kolesterik ve nematik sıvı kristallerde optik aktivite,
3- Renk değişikliği ile sonuçlanan ısıya karşı duyarlılık,
4- Nanopartiküllerle karışımlarında yönlendirmeye katkısı ve onun sonucunda önemli dielektrik ve elektriksel özellikler sağlaması [Akkurt, 2009].

Katı kristal yapıya özgü uzun erişimli yönelimsel molekül düzeninin yanı sıra sıvılara özgü akma ve damlacık oluşturma gibi özellikleri de vardır. Bu nedenle ileri düzeyde anizotropik sıvı olarak adlandırılmaktadır.

Sıvı kristaller genellikle çubuksu yapıda moleküller içermekte olup, güçlü dipollere veya kolayca polarize olabilir gruplara sahiptir. Polarize ışığı çift kırma özelliğine sahip olup, girişim renkleri verebilir. Optik özellikleri, moleküllerin ışık kaynağına göre yönelimlerine bağlıdır [Özaydın, 2007]. Bu ara fazı farklı yapan unsur moleküllerin, yönlendirici diye adlandırılan ortak eksen boyunca yönelme eğilimleridir. Her bir faz için moleküllerin bu karakteristik yönelimleri Şekil 2.6' da verilmiştir.



Şekil 2.6. Katı kristal ile izotropik sıvı faz arasındaki sıcaklığa bağlı geçiş [Emek, 2007].

Sıvı kristal malzemelerde moleküller arasındaki kuvvetler zayıf olduğundan, dış etkilere karşı yüksek hassasiyet gösterirler. Örneğin nematik sıvı kristal içeren 10-25 μm kalınlığındaki bir hücreye 1,5 V'luk bir elektriksel alan uygulandığında, sıvı kristalin optik özelliklerinde belirgin bir değişikliğe neden olur [Gürek, 1994].

2.3. Faz Geçişleri

Sıcaklığın düşürülmesine bağlı olarak, izotropik fazdan nematik faza geçiş gözlenir. Moleküler simetrinin gereği olarak izotropik fazdan nematik faza geçişte birinci dereceden geçiş gözlenir. Bunun nedeni ise izotropik fazdan nematik faza geçiş sırasında entalpinin yüksek, entropinin ise düşük olmasıdır. İzotropik sıvı ile simektik A fazı arasındaki geçişler yine birinci dereceden geçişlerdir. Nematik fazdan simektik A fazına geçişte ise hem birinci dereceden hem de ikinci dereceden geçişler vardır. Bu geçişler özellikle nematik fazın genişliğine, moleküllerin yönelim düzeni ve yerleşim düzenine bağlı geçişlerdir. Sıcaklığın daha da düşürülmesi ile simektik fazdan en kararlı faz olan kristal faza geçiş gözlenir [Özaydın, 2007].

2.4. Sıvı Kristallerin Kullanım Alanları

Sıvı kristaller sıcaklık, basınç, elektriksel veya manyetik alan, yabancı gazlar gibi dış etkilere karşı aşırı derecede hassastırlar. Bu özellikleri onlara çok geniş bir alanda kullanım imkânı sunmaktadır.

Sıvı kristaller; dijital saatlerde, hesap makinalarında, osilografik göstergelerde, radyasyon ve basınç sensörlerinde, otomobil ve uçakların gösterge panellerinde, dizüstü ve masaüstü bilgisayar ekranları ile televizyon ekranlarında geniş kullanım alanı bulmaktadır. Sıvı kristal göstergelerin yaptığı bu atılım ve başarıya ana sebep olarak, görünüm hoşluğu ve daha da önemlisi taşınabilir birimler için daha uzun batarya ömrüyle sonuçlanan çok küçük boyuttaki güç tüketimleri ve düşük voltajlarda çalışmaları gösterilebilir [Gümüş, 1999].

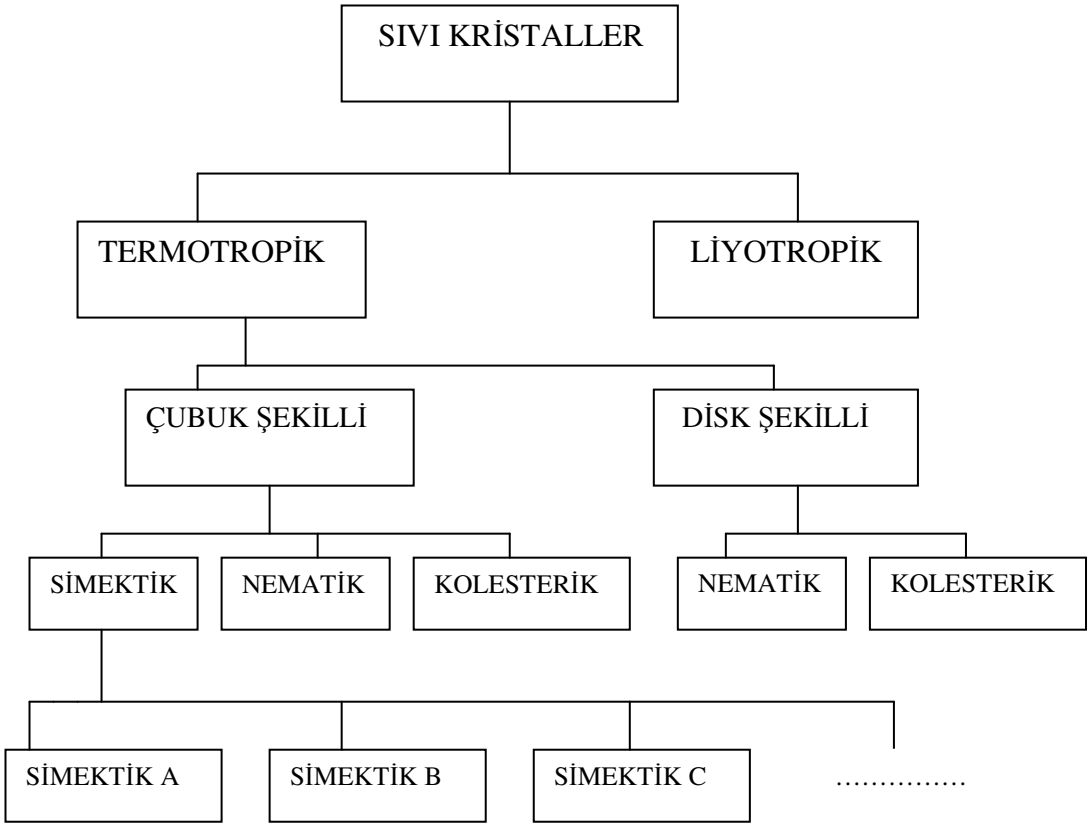
Sıvı kristallerin elektro-optik, manyeto-optik özellikleri üzerinde yoğunlaşan çalışmalarda genellikle elektriksel alan ve manyetik alana duyarlı oldukları bilinen nematik sıvı kristaller kullanılmış ve yüksek çözünürlüklü renkli görüntü cihazlarının üretimi için yapılan bu çalışmaların önemi daha da artmıştır. Sıvı kristal ekranların düşük güç tüketimi gerektirmeleri, küçük boyutları ve karmaşık devre elemanları ile uyumlu çalışabilmeleri onların öneminin bir kat daha artmasını sağlamış, yakın gelecekte teknolojik uygulamalardaki yerini daha da sağlamlaştırmıştır [Köysal, 2007].

Sıvı kristallerin kullanımı sadece ekran yapısında olmayıp, gündelik hayatımızda pek çok alanda kullanımı her geçen gün biraz daha artmaktadır. Özellikle sıcaklık değişimine bağlı olarak renk değiştirmeleri sıcaklık sensörü olarak kullanımına imkân sağlamıştır. Bu sayede elektronik bir devre içindeki elemanların sıcaklık dağılımı ve bozuk devre elemanlarının tespiti yapılabilmektedir. Havacılık sektöründe ise uçağın ek yerlerinin hatalı olup olmadığının anlaşılmasında sıvı kristaller kullanılmaktadır. Yine aynı prensibe dayanarak, sayısal göstergeli sıvı kristal termometreler geliştirilmiştir. Bunların dışında tıpta; hastalıklı dokuların teşhisinde, sinir ve damar yollarının açık olup olmadığının belirlenmesinde, deri

enfeksiyonları ve tümörlerin teşhisinde de sıvı kristalli sensörler kullanılmaktadır. Ayrıca sıvı kristallere karışan yabancı gazlar da yapıda değişmelere ve dolayısıyla renk değişimine neden olduğundan, hava kirliliğinin büyük sorun olduğu günümüzde çevresel değişiklikleri izlemek ve hava kirliliğini tespit etmek için de kullanılabilmektedir [Tan, 2005].

2.5. Sıvı Kristallerin Sınıflandırılması

Sıvı kristal özellik gösteren maddelerin molekülleri genellikle ya çubuk (kalamitik), ya da disk şeklindedir. Yapıları dikkate alınarak sıvı kristal maddeler kalamitik, diskotik, sanidik, kübik kristaller ve benzeri şeklinde gruplanabilir. Bu tür sınıflamanın dışında amfibilik (yarısı suyu seven, yarısı sevmeyen) olan ve olmayan, metal içeren ve içermeyen, düşük molekül ağırlıklı veya polimerik sıvı kristaller şeklinde sınıflamalar da mümkündür [Gümüş, 1999]. Ancak en çok kullanılan sınıflama şekline göre, sıvı kristaller katı hal düzeninin bozulma prensibi esas alınarak termotropik ve liyotropik sıvı kristaller olmak üzere iki ana gruba ayrılırlar. Termotropik sıvı kristaller sıcaklık ve ikinci dereceden basınç etkisi ile ortaya çıkan, ince-uzun çubuksu yapıda veya disk biçimindeki moleküllerden oluşan ve farklı alt gruplar içeren sistemlerdir (Şekil 2.7). Bu tür sıvı kristallerde fazlar arasındaki geçişler sıcaklık değişimi ile gerçekleşmektedir. Ancak bu faz geçişleri sıvı kristal yapıdaki yüksek polariteye sahip bileşikler ile belirli çözücüler arasındaki kuvvetli etkileşimler ile gerçekleşiyorsa, bu tür sıvı kristaller liyotropik sıvı kristaller olarak isimlendirilmektedir. İki veya daha fazla bileşenin karıştırılmasıyla elde edilen ve uzun zincirli moleküllerden oluşan liyotropik sıvı kristallerde ana değişken konsantrasyondur. Termotropik sıvı kristaller teknik uygulamalarda kullanılırken, liyotropikler yaşam mekanizmasındaki fiziksel ve biyolojik özellikleri sebebiyle biyolojik sistemlerde ve özellikle insan vücudu gibi canlı sistemlerde oldukça önemlidir.



Şekil 2.7. Sıvı kristallerin sınıflandırılması [San, 2002].

2.5.1. Termotropik sıvı kristaller

Kristal yapı ısıtıldığında izotropik sıvıya doğru olan geçiş, tek basamak yerine birkaç ara faz içeren basamaklı bir geçiş sergiliyorsa, bu tip sıvı kristallere termotropik sıvı kristaller denir. Bu ara fazların oluşmasının sebebi sıcaklıktır. Termotropik sıvı kristaller belirli sıcaklık değerleri arasında kararlı olup, bu sıcaklığın altında katı kristal, üstünde ise izotropik sıvıdırlar. Bu sıvı kristal faz, izotropik sıvıdan bulanık görünüşüyle ve katı kristalden de akıcı özellikleriyle ayırt edilir.

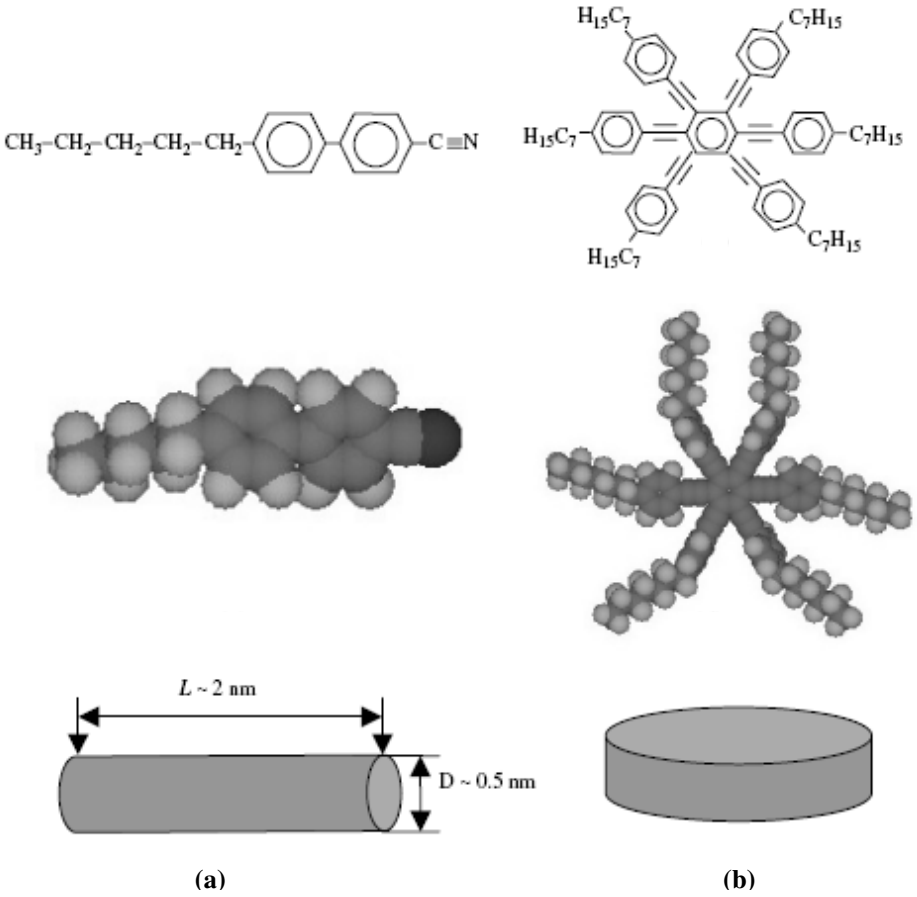
Kristal yapıda konumsal düzenin yanı sıra moleküllerin yönelimlerinden ileri gelen uzun menzilli bir yönelimsel düzen de söz konusudur. Bu tür bir kristalin erime noktasında konumsal düzen ortadan kalkmasına rağmen, moleküllerin yönelimsel

düzeni mevcut kalabilmektedir. İşte bu düzenden dolayı ortam akışkan niteliğinde olmakla birlikte anizotropik özellikler taşımaktadır. Biraz daha ısıtmayla, her türlü simetri ve yönelim düzeni ortadan kalkar ve madde tümüyle normal sıvı karaktere ulaşmış olur. Bundan dolayıdır ki termotropik sıvı kristal faz gösteren bir madde ısıtıldığında, erime noktasında kristal yapısı bozunarak bulanık bir sıvıya dönüşmektedir. Çapraz polarizörler arasında incelendiğinde, bu akışkanın kuvvetli çift kırıcı özellik taşıdığı gözlenir. Bu nedenle sıvı kristal madde polarize mikroskop altında incelendiğinde, oldukça ilginç desenler sergiler. Sıcaklığın daha da arttırılması halinde ikinci bir faz geçiş noktasına ulaşılır ki, bu geçiş noktası "berraklaşma (durulanma) sıcaklığı" olarak adlandırılır. Bu noktada akışkan berrak görünümlü bir sıvı kimliği kazanır. Erime ve berraklaşma sıcaklıkları sıvı kristal fazın termodinamik olarak kararlı olduğu sıcaklık bölgesini tanımlamaktadır.

Termotropik sıvı kristalleri oluşturan bileşiklerin bazı ortak özellikleri vardır. Bunlar; bileşiği oluşturan moleküllerin genellikle ince-uzun çubuksu yapıda olması, uzun ekseni boyunca yer alan aromatik halkalar nedeniyle oldukça rijit bir yapı göstermesi, molekül yapılarında polar gruplar ve kalıcı dipoller bulunması ve genelde moleküllerin merkezinde veya merkeze yakın yerlerde (molekül ekseni boyunca) kuvvetli, molekül uçlarında ve kenarlarında ise zayıf polar grupların olmasıdır. Molekül ekseni boyunca kuvvetli dipollerin yer alması sıvı kristal fazın oluşumunda oldukça etkilidir. Dipoller arasındaki çekici kuvvetler moleküllerin birbirlerine yakın ve paralel olarak düzenlenmesine neden olur. Bu kuvvetler hidrojen bağlarıyla birlikte sıvı kristal yapının oluşmasına yol açar. Molekül uçlarında zayıf polar grupların bulunması sıvı kristal fazın oluşumu açısından ikinci derecede bir öneme sahiptir. Termotropik sıvı kristal sistemlerin meydana gelmesinde; dipol-dipol etkileşimleri ve iyon-dipol etkileşimleri etkin olan faktörlerdir [Akar, 2006].

Lineer olduğu kadar non-lineer optik özelliklerinden dolayı çok fazla incelenen ve en geniş kullanım alanına sahip olan sıvı kristaller termotropik sıvı kristallerdir [Khoo, 2007]. Bu tip sıvı kristallerin molekül yapılarına bakıldığında, moleküllerin ince

çubuksu (kalamitik) veya disk şeklinde (diskotik) olduğu görülür (Şekil 2.8). Çoğunlukla "katı çubuklar" olarak bilinmektedirler.



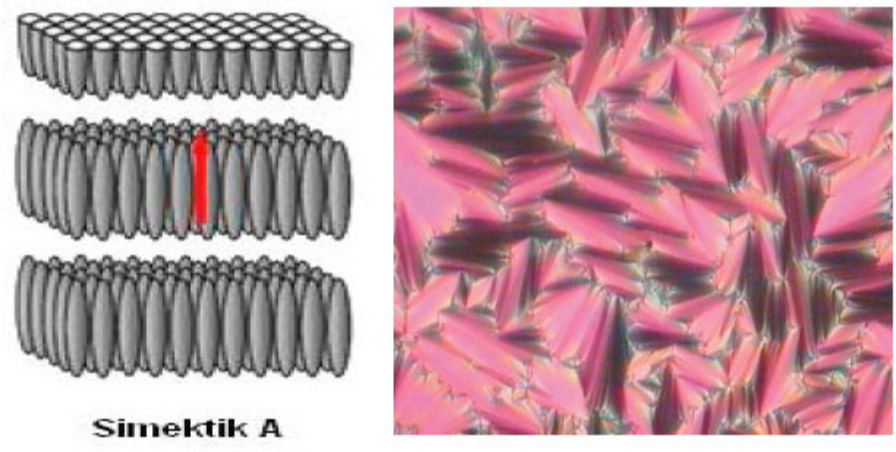
Şekil 2.8. (a) Kalamitik ve (b) Diskotik moleküler yapıya sahip termotropik sıvı kristallere örnek kimyasal yapılar, dolgulu modeller ve fiziksel görünümler [Yang ve Wu, 2006].

Termotropik sıvı kristaller sıcaklık değişimine bağlı olarak farklı yapısal özellikler sergilemektedirler. Konumsal veya yönelimsel düzenlenmeler sergileyen termotropik sıvı kristaller içerisinde en yaygın olanı kalamitik (çubuk şekilli) sıvı kristaller olup; bunlar simektik, nematik ve kolesterik olarak üçe ayrılırlar. Diskotik (disk şekilli) termotropik sıvı kristaller ise nematik ve kolesterik olmak üzere ikiye ayrılırlar.

Simektik sıvı kristaller

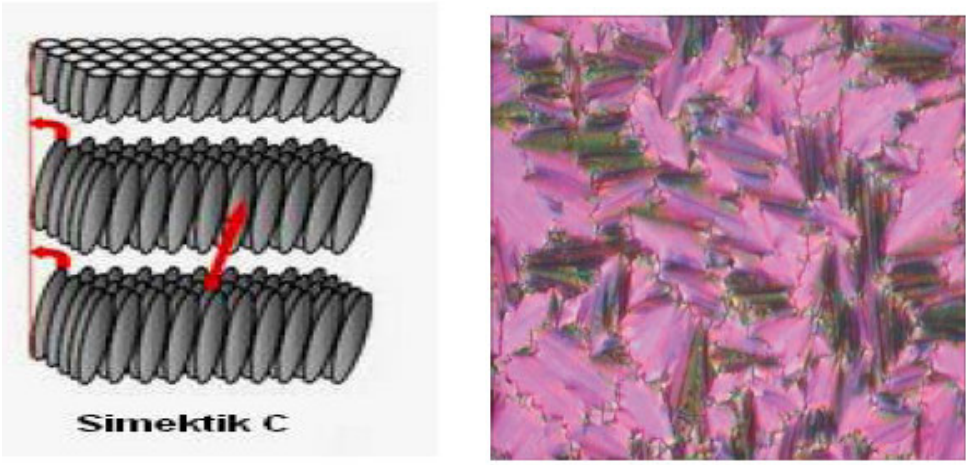
Simektik faz katıya ısı verildikten sonra ilk gözlenen fazdır. Ortam içinde moleküllerin tabakalı bir yerleşim sergilediği gözlenir. Böylece moleküllerin kendi eksenleri etrafında dönmeleri serbest olmakla beraber tabakalar arası geçişleri sınırlanmaktadır. Bu fazda tabaka düzlemlerinin birbiri üzerinden serbestçe hareket edebildikleri varsayılmaktadır. {A, B, C……K} ile simgelenen on bir farklı tipte simektik alt sınıf kategorize edilmiştir [Chandrasekhar, 1992]. Bu kategorizasyon X-ışını kırınım deneyleri ile optik polarize mikroskop ve diferansiyel taramalı kalorimetre ile yapılan çalışmalar sonucu gerçekleştirilmiştir. Bu türler, moleküllerin tabaka içindeki yerleşim düzenlerine bağlı olarak tanımlanmışlardır. A, B ve C dışındaki simektik türlerin yapısal özellikleri ve fiziksel davranışları hakkında henüz fazla bilgi elde edilebilmiş değildir [Akar, 2006].

Simektik A (S_A) fazında moleküller iki boyutlu düzen gösterirler. Moleküller tabaka düzlemine dik olacak şekilde yönelmişlerdir (Şekil 2.9).



Şekil 2.9. Simektik A (S_A) fazında moleküllerin tabaka normali (doğrultu) boyunca yönelimi ve polarize mikroskop kullanılarak çekilmiş fotoğrafı [Dierking, 2003].

Simektik B fazı (S_B) hekzagonal bir paketleme düzeni göstermektedir. Bu fazın bazı özellikleri sıvı kristalden çok katı kristale benzemektedir. Simektik C fazında ise moleküllerin yönelimi tabaka düzlemiyle açı yapmaktadır (Şekil 2.10). Eğilim açısı, molekül geometrisine ve sıcaklığa bağlıdır.



Şekil 2.10. Simektik C (S_C) fazında moleküllerin normalden belli bir açıyla sapan yönelimi ve polarize mikroskop kullanılarak çekilmiş fotoğrafı [Dierking, 2003].

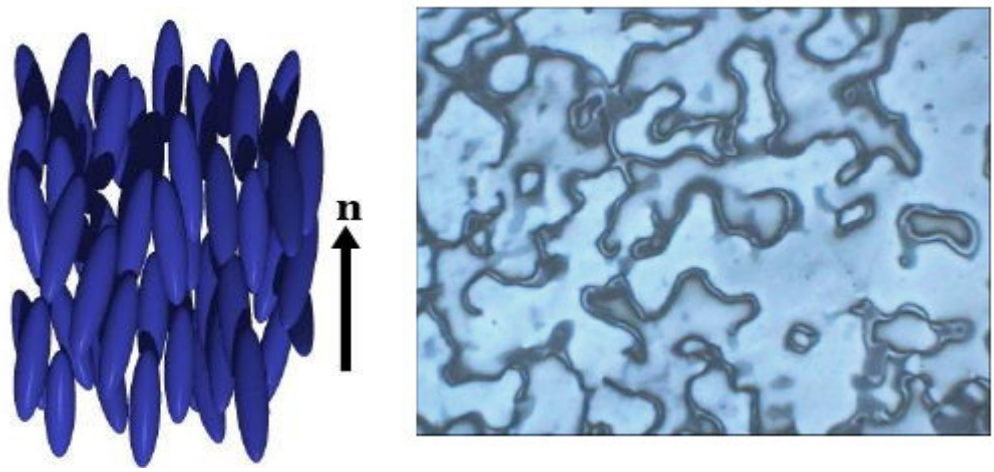
Simektik faz diğer termotrop çeşitlerine (nematik ve kolesterik) göre daha fazla viskozite özelliğine ve daha üst dereceden simetriye sahiptir. Viskozitenin çok yüksek değerde olması nedeniyle cihazlardaki uygulamaları pek kullanışlı değildir.

Nematik sıvı kristaller

Nematik kelimesi ipliğimsi anlamına gelir. Bu terim nematik sıvı kristallerin mikroskop altında ipliksi desenler göstermesi nedeniyle ilk kez Friedel tarafından kullanılmıştır. Nematik özelliğe sahip bir bileşikte moleküller, düz ve ortalama bir yön veya doğru boyunca yönlenmiştir. Bu uzun moleküler eksenler, ortalama olarak paraleldirler. Bununla birlikte, moleküller uzun eksen yönünde serbestçe hareket etme imkânına sahiptirler. Bu hareketlilik nedeniyle nematik fazlar, oldukça düşük viskozitelere sahiptirler. Ayrıca çift kırınım gibi optik özelliklere sahip olup, elektrik ve manyetik alana duyarlıdırlar. Elektriksel ve termal iletkenliğe göre farklı yönlerde

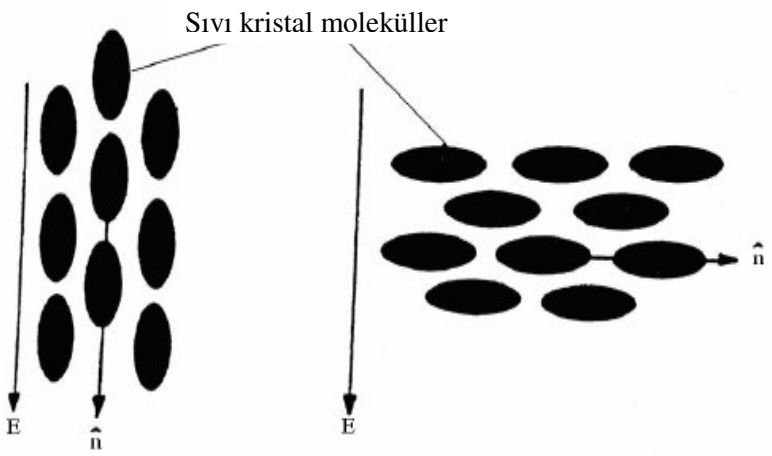
farklı özellikler gösterirler. Bu nedenle anizotropik maddelerdir. Moleküllerin birbirlerine göre paralelliği tam olmamakla birlikte, sıcaklığa oldukça bağımlıdır. En belirgin özellikleri sahip oldukları uzun erişimli yönelimsel düzendir [Uzuner, 2001]. Bu yönüyle nematik sıvı kristaller, gerekli nonlineer optik fonksiyonların üretilmesindeki kullanımlarından ötürü büyük öneme haizdirler [Ono ve Ito, 2003] ve elektronik gösterge cihazlarında büyük kullanım alanı bulmuşlardır. Doğrultu ekseni boyunca optik olarak indüklenen nematik sıvı kristal yönlenmesi, olağanüstü nonlineer refraktif indeks değişimi ve holografik depolamaya yol açar. Bu durum, uygun boya ve/veya nanopartiküler katkılar ile daha da iyileştirilebilmektedir [San, 2002].

Simektik fazdan daha yüksek sıcaklıklarda gözlenen nematik faz, aynı istikamette yönlenmeye meyilli moleküller tarafından karakterize edilmektedirler. Moleküllerin yönlenimi doğrultu olarak isimlendirilen bir $\vec{n}$ vektörü ile temsil edilir (Şekil 2.11). Nematik sıvı kristallerin yapısı tabakalı değildir. Moleküller konumsal bir düzene sahip olmayıp, rastgele dizilmişlerdir. Moleküller üç yönde hareket edebilmektedirler ve uzun eksenleri etrafında dönebilmektedirler. Dolayısıyla sıvılara oldukça benzemektedirler; ancak yönelimsel düzene sahip olmaları onları diğer sıvılardan ayırt etmektedir.



Şekil 2.11. Nematik fazın şematik gösterimi ve nematik sıvı kristalin polarize mikroskop kullanılarak çekilmiş fotoğrafı [Dierking, 2003].

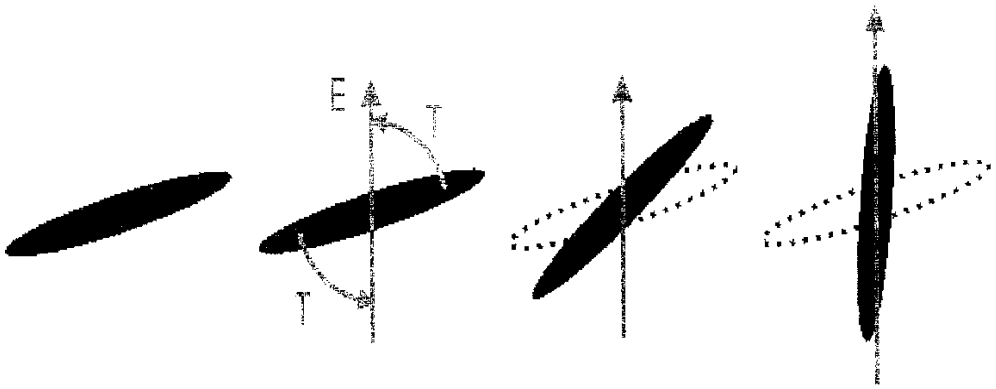
Genel olarak kalıcı veya indüklemeli elektriksel dipol momente sahip moleküller hangi fazda olursa olsun uygulanan bir alan boyunca yönelmek eğilimindedir. Sıvılarda moleküllerin düzensiz hareketleri alan boyunca yönelme şansını ortadan kaldırırken, katılarda moleküller arası bağ kuvvetlerinin güçlü olması nedeniyle istenilen türde bir yönelim engellenebilmektedir. Oysa sıvı kristal ortamdaki moleküller, yönelimlerinde serbest olmalarına rağmen, moleküller arasında ortaklaşa bir yönelim düzeni vardır. Bu düzen uygulanan bir elektrik alana karşı tepki gösterir. Dielektrik sabiti, uygulanan alan ile sıvı kristal madde arasındaki etkileşmenin bir ölçüsüdür. $\triangle\varepsilon=\varepsilon_{//} - \varepsilon_{\perp}$ ortamın dielektrik anizotropisidir. Burada $\varepsilon_{//}$ ve $\varepsilon_{\perp}$ elektrik alana paralel ve dik doğrultuda ölçülen dielektrik sabitleridir. $\triangle\varepsilon > 0$ ise doğrultu vektörü elektrik alana paralel, $\triangle\varepsilon < 0$ ise alana dik yönlenir (Şekil 2.12) [Akar, 2006].



Şekil 2.12. Moleküler yönelimin uygulanılan elektrik alana göre; a) paralel b) dik olma durumu [Özaydın, 2007].

Pozitif anizotropiye sahip bir sıvı kristal yeterince yüksek bir elektriksel alanla temas ettirilir ise moleküller alan yönünde yönlenme eğilimi gösterir. Şekil 2.13' den görüldüğü gibi yönlenme hemen hemen düzdür. E yönünde bir alan uygulandığında, molekülü alana paralel yönlenmeye zorlayan bir T kuvveti vardır. Alan yeterince yüksek olduğunda molekül hemen hemen alana paralel olacaktır. Ancak sıvı kristal

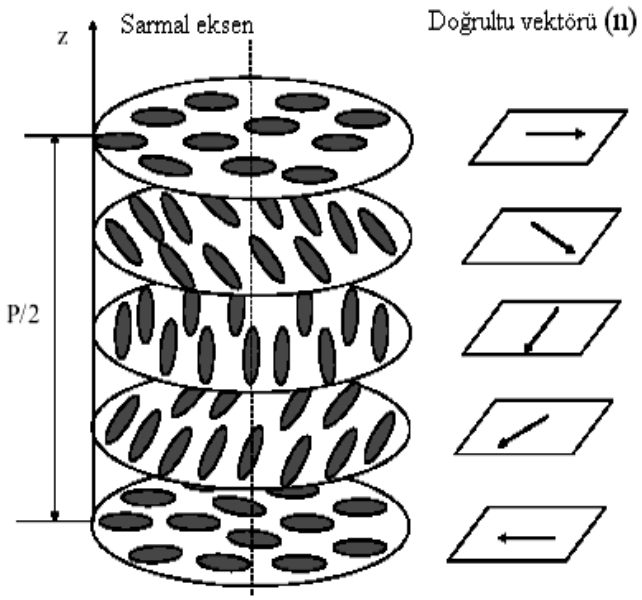
negatif anizotropiye sahipse (genellikle diskotik moleküller), alana dik yönlenmeye meyleder. Bu yönüyle nematik fazın en faydalı özelliklerinden birisi uygulanan manyetik veya elektriksel alanla moleküllerin yeniden yönlendirilebilmeleridir. Böyle bir değişim için de, uygulanan elektrik alanın bir eşik değeri söz konusudur. Buradan hareketle nematik sıvı kristal ortamdaki elektro-optik olayın temel ilkesi, yönlenmiş ince sıvı kristal tabakası elde etmeye ve daha sonra bir elektrik alan uygulayarak bu yönelimi dolayısıyla optik özellikleri değiştirmeye dayanmaktadır. Nematik sıvı kristallerin elektrik alana cevap sürelerinin milisaniye mertebelerinde olması, bu tip kristalleri elektro-optik cihazlarda yaygın olarak kullanılır hale getirmiştir.



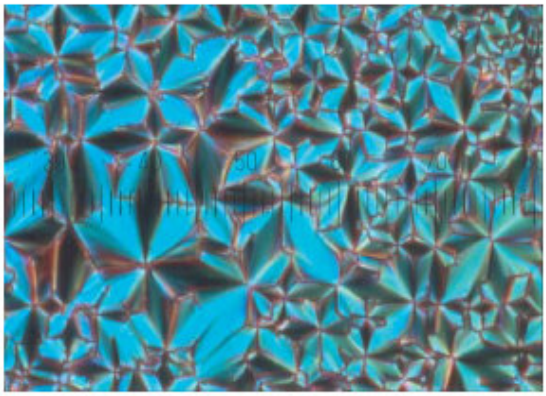
Şekil 2.13. Sıvı kristal moleküllerin elektriksel alanda yeniden yönlenmeleri [Ghent University (Belgium), 2009].

Kolesterik sıvı kristaller

Bu tür sıvı kristaller genel olarak kolesterol türevlerinde gözlendiğinden bu adı almıştır. Bunlar kompleks moleküler yapıya sahiptirler. Kolesterik faz, tabakalar içindeki moleküllerin farklı aralıklarla aynı yönde kalmak koşuluyla, çok küçük bir açı farkı ile tabakaların üst üste istiflenmesinden oluşur. Kolesterik sıvı kristal bir ortamda moleküllerin doğrultu boyunca yönelimleri söz konusu olmakla beraber doğrultu, ortam içerisinde sabit kalmayarak helisel bir dönüş sergilemektedir. Şekil 2.14' de kolesterik sıvı kristallerin yapısı şematik olarak gösterilmektedir. Şekil 2.15' de ise bu fazın polarize mikroskop altındaki görüntüsü verilmiştir.



Şekil 2.14. Kolesterik sıvı kristallerde moleküllerdeki helezonik yönelim değişimi



Şekil 2.15. Kolesterik sıvı kristalin polarize mikroskop kullanılarak çekilmiş fotoğrafı [Dierking, 2003].

Bu yapıda her katmandaki moleküler yönlenim çok küçük bir açı farkıyla birbirinden farklıdır. Böylece her katmandaki molekül demeti doğrultusu bir alttakine göre belli bir büyüklükte ve küçük bir açı ile hep aynı yöne doğru dönerek optik olarak iki eksenli olan helezonik bir yapı oluşturur. Bu yapı vidaya benzetilebilir; sağa veya sola çevrilmesi mümkündür.

Helezon eksenine dik yönde belli büyüklükte manyetik veya elektrik alan uygulayarak kolesterik yapıyı bozup nematik yapılı sistem oluşturmak mümkündür. Ya da nematik sıvı kristal ortamlara molekülleri ayna simetrisine sahip olmayan optikçe aktif maddeler ilave edildiğinde ortam içinde helezonik bir düzenlemenin oluştuğu gözlenebilir. Bundan dolayı kolesterik fazın bozulmuş bir nematik faz olduğu bazı araştırmacılar tarafından ileri sürülmektedir [Akar, 2006]. Kolesterik sıvı kristallerin doğadaki en iyi bilinen örneği DNA molekülüdür.

Kolesterik fazda, madde her biri nematik benzeri yapıya sahip tabakalardan oluştuğundan, yapı termodinamik özellikleri ve elastik sabiti yönüyle nematiklere benzemektedir. Sıcaklık ve basınç değişimlerine, dışarıdan etkiyen elektrik ve manyetik alanlara son derece duyarlıdırlar. Kolesterik sıvı kristallerin bu özelliklerinden dolayı elektronik devrelerin veya mikro yapıların kusurlarının belirlenmesinde, şok dalgalarının uçakların yüzeylerindeki etkilerinin incelemesinde ve hastalıklı dokuların teşhisinde yararlanılmaktadır [San, 2002]. Ayrıca sıcaklık değişimine hassas olmaları; hem sıcaklık sensörü olarak kullanılabilmelerini hem de çevrenin sıcaklığını renk yansıması ile gösteren sıvı kristal termometrelerdeki kullanımını mümkün kılmaktadır.

2.5.2. Liyotropik sıvı kristaller

Liyotropik sıvı kristaller bir veya birkaç bileşiğin karışımından oluşmaktadır ve amfibilik nitelikli uzun zincirli moleküllerdir. Amfibilik (çift karakterli) moleküllerde, suda çözünmeyen uzun bir organik zincirin yanı sıra suda çözünmeye meyilli hidrofilik ve polar bir uç bulunur. Yani aynı molekülde çözünebilirlik özelliğinden dolayı iki farklı grup yer almaktadır. Şekil 2.16’ da amfibilik bir molekülün yapısı görülmektedir.

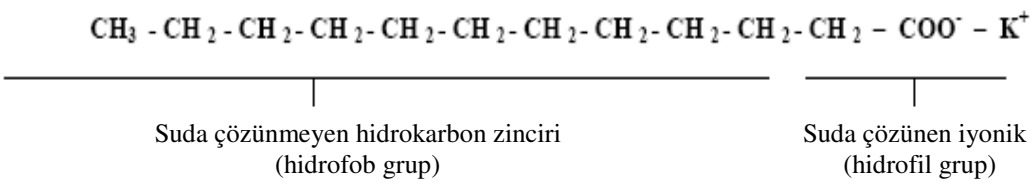


Şekil 2.16. Amfibilik bir molekülün yapısı [Eser, 2006].

İzotermal şartlar altında anizotropik bileşenin konsantrasyonu, mevcut düzenlenme derecesini belirleyen ve dolayısıyla faz değişimine sebebiyet veren faktördür. Sabun, deterjan ve benzeri birçok madde, genelde standart çözelti olarak kullanılan su gibi herhangi bir polar çözücü içerisinde çözündüğünde, çözücü konsantrasyonuna bağlı olarak liyotropik sıvı kristal fazlar oluşur. Çözünen maddeler polimer veya monomer olabilmekte, ama genellikle yüzey aktif maddelerden oluşmaktadırlar. Ayrıca su içinde yağ asitlerinin tuzları ve su içinde fosfolipitler, liyotropik yapı için yaygın örneklerdir.

Liyotropik sıvı kristal fazın oluşumunda etkili olan faktörler; çözücünün cinsi, karışımı oluşturan bileşiklerin sayısı, türü, konsantrasyonu ve sıcaklıktır. Bu sistemleri termotroplardan ayıran tek fark, yalnızca belirli sıcaklık aralığında değil; aynı zamanda belirli konsantrasyon aralığında da mezomorf özellik göstermeleridir [Gürek, 1994]. Liyotropik sıvı kristaller, yüzey aktif madde (surfaktan), emülsiyon ve biyoloji çalışmalarında büyük önem taşır. Canlı hücrelerde özellikle hücre zarındaki lipidlerin liyotropik yapıda olduğu gözlemlenmiştir. Bu özelliğinden dolayı biyolojik açıdan büyük öneme sahiptir [Eser, 2006]. Ayrıca gıda endüstrisi, petrol çıkarma ve tıp gibi pek çok alanda kullanım yeri bulmaktadır.

Polar ya da iyonik uç grup ve uzun bir hidrokarbon zinciri içeren moleküllerin (çift karakterli moleküller) belirli oranlarda uygun bir çevrede (su) çözünmeleri sonucu liyotropik sıvı kristal sistemleri elde edilir. Çift karakterli moleküllere potasyum lavrat (potasyum dodekanoat) örnek verilebilir.



Amfibilik moleküllerin çözücü ile olan karşılıklı etkileşmeleri çok önemlidir. Çözücünün molekülleri düzenli olarak dağılmazlar ve sistemin bazı kısımlarında diğer kısımlarına göre daha fazla birikim oluştururlar. Sulu faz durumunda su molekülleri amfibilik maddenin polar uç kısmında toplanır. Çözücü organik madde ise, moleküller fazın hidrokarbon kısımlarında (alkil kuyruk etrafında) toplanır. Amfibilik moleküllerin önemli bir özelliği hidrokarbon kısımların birlikte toplanarak ve düzenlenerek su ile temastan kaçınması, hidrofil kısımların ise mümkün olduğunca su ile temasta olma eğilimidir. Bu özellik çok büyük çeşitlilikte olan grupların ve liyotrop fazların ortaya çıkmasını sağlamıştır.

Liyotrop sıvı kristalleri oluşturan yapı elemanları arasındaki etkileşmeler iki türlüdür.

1. Uzun erimli moleküller arası kuvvetler yani elektrostatik kuvvetler (hidrofil etkileşmeler),
2. Van der Waals kuvvetleri (lipofil etkileşmeler).

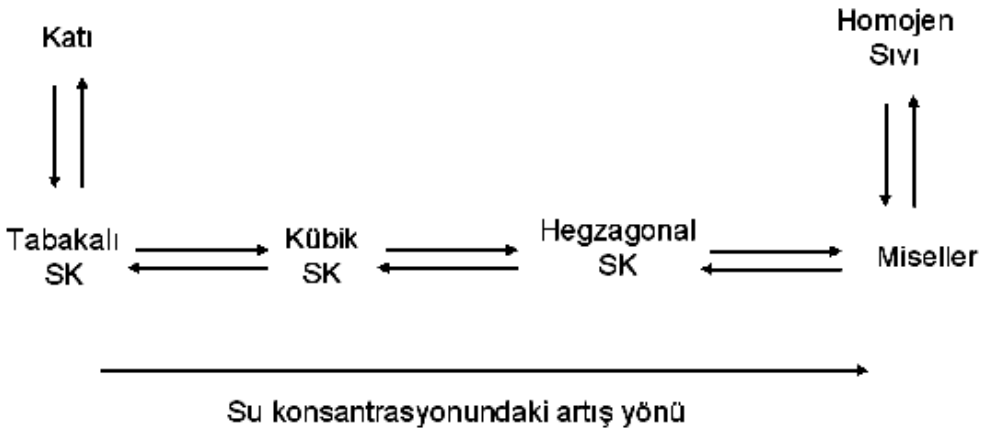
Miselli sıvı kristal yapan çift karakterli moleküller belli bir miktar suda çözündükleri zaman uç gruplar (hidrofil gruplar) su içinde çözünür. Hidrokarbon kısımları ise suda çözünmedikleri için sudan uzaklaşarak bir arada toplanır. Suda çözünmeyen bu hidrokarbon zincirine suyu sevmeyen hidrofob kısım da denir.

Uç grupların su içinde çözünmesi ve hidrokarbon kısımlarının su tarafından itilerek bir arada kümeleşmeleri sonucu ortaya çıkan yapıya “misel” adı verilir. İki türlü misel oluşabilir:

a. Normal Misel: Hidrofil gruplar miselin dış sınırında toplanır, hidrofob kısımlar ise miselin iç kısmını doldurur.

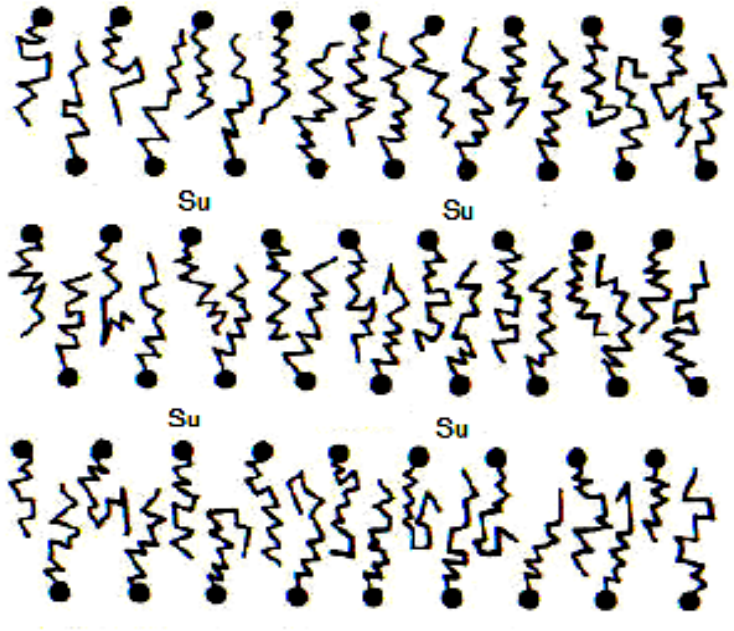
b. Ters Misel: Hidrofil gruplar miselin içinde hapsettikleri su çevresinde toplanır, hidrofob kısımlar ise dışa doğru yönlenir.

Misel oluşması, çözücü ve polar gruplar arasındaki çekim kuvveti ile çözücü ve hidrofob gruplar arasındaki itme kuvvetlerine bağlıdır. Bu etkiyle, hidrofil polar uç gruplar bir arada, hidrokarbon kısımları da bir arada toplanırlar. Bunun sonucu, su miktarına bağlı olarak izotrop ya da anizotrop çözeltiler oluşur. Misel yapısına sahip anizotrop çözeltilere miselli sıvı kristaller ya da liyotropik sıvı kristaller adı verilir. Fazların oluşum sırası yoğunluk takibi ile gözlenebilir. Karışımdaki su konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak ortaya çıkan fazların oluşum sırası Şekil 2.17'deki gibidir [Akar, 2006].

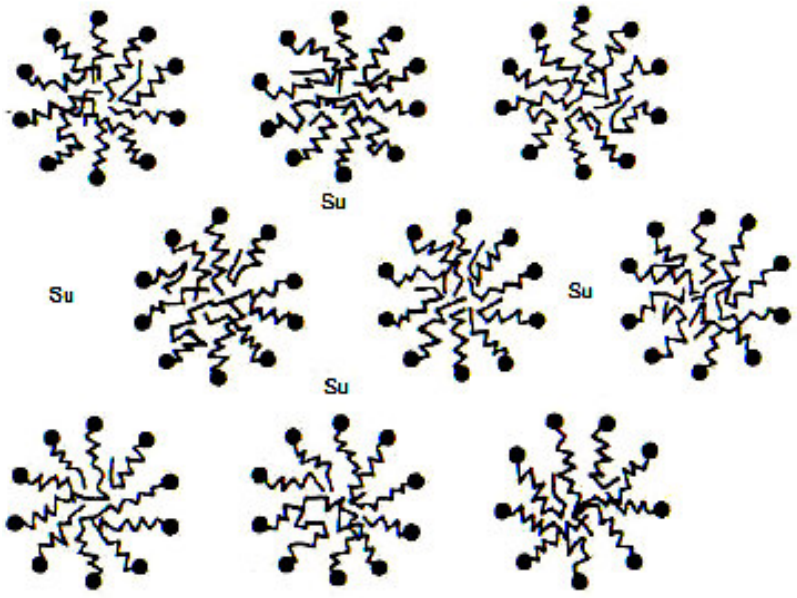


Şekil 2.17. Liyotropik fazda konsantrasyona bağlı faz geçişleri

Oluşan bu mezofazlarda moleküllerin yerleşme biçimleri, liyotropik sıvı kristallere yaygın olarak örnek gösterilen su/sabun sistemi için Şekil 2.18 ve Şekil 2.19' da şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.18. Sabunların lamellar fazı



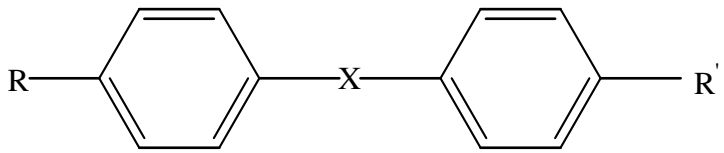
Şekil 2.19. Sabunların heksagonal fazı

Lamellar fazda, su komşu katmanların polar uçları arasında sıkıştırılırken, düzensiz olan hidrokarbon uçları polar olmayan ortamdadırlar (Şekil 2.18). Heksagonal fazda ise katmanlar yuvarlanarak silindir oluştururlar (Şekil 2.19). Belirsiz uzunlukta olan silindirik birimler, diskotiklerin sütunumsu fazına benzer bir şekilde heksagonal dizilim oluşturacak şekilde paralel dizilirler [Chandrasekhar, 1992].

2.6. Sıvı Kristallerin Kimyasal Yapıları

Mezomorfik özellik gösteren bileşikler değişik kimyasal yapılara sahip olup, genellikle organik bileşiklerdir. Bu organik mezomorfik bileşiklerin büyük çoğunluğu karakter itibariyle aromatiktir. Bir bileşiğin mezomorfik olup olmadığını önceden söyleyebilmek için moleküller arası kuvvetlerin netliği, şiddeti ve moleküllerin geometrik özelliği göz önünde tutulmalıdır. Bir moleküle büyük bir atom veya atom gruplarının bağlanması polarlığı arttırır. Molekül içinde kolaylıkla polarlaşabilen aromatik halkaların, atomların ve grupların varlığı molekülün gerekli doğrusallığını bozmadan moleküller arası çekimleri arttırarak sistemi mezomorfik hale getirir [Uzuner, 2001]. Dolayısıyla her madde bir sıvı kristal faza sahip olamaz. Böyle bir faz oluşturmaya aday olma eğiliminde olan moleküller uzundur. Hafifçe eğilebilen uçlara ve eğilmez bir merkez bölgeye sahiptirler.

Organik bileşiklerin sıvı kristal özellik göstermeleri için çeşitli gruplara ihtiyaç vardır. Aromatik halkalar, esterler, nitril grupları, çok esnek n-alkil veya n-alkoksi grupları bunlara örnektir. Herhangi bir maddenin sıvı kristal olabilmesi için genel olarak yapısında bir köprü grubu, iki de terminal grup olması gerekir (Şekil 2.20).



Şekil 2.20. Tipik bir sıvı kristal molekülünün kimyasal yapısı

Burada X köprü grubu olup, R ve R' uçları ise terminal gruptur. Yapıda köprü grubu olarak genellikle -CH=N-, -N=N-, -COO-, -CH=CH-, -N=NO-, -C=C- ve -CH=N(O)- grupları yer alırken, R ve R' uçları alkil ($-C_nH_{2n+1}$) ve alkoksi ($-OC_nH_{2n+1}$) grupları olmaktadır [Tan, 2005].

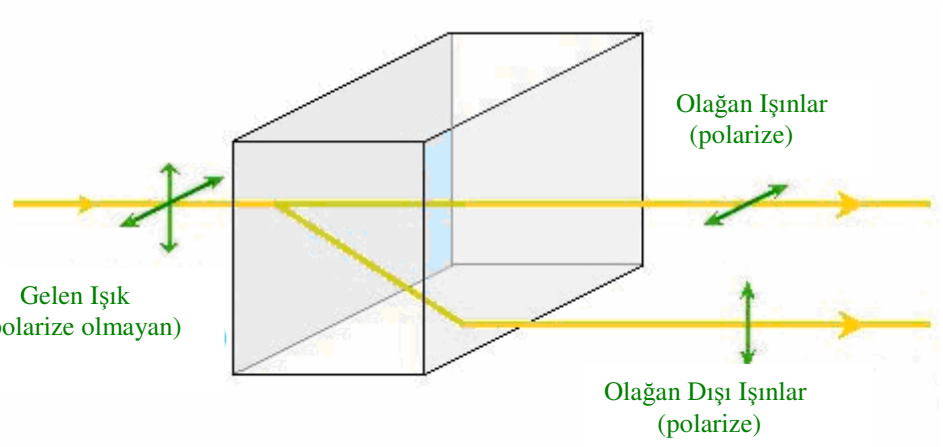
2.7. Sıvı Kristallerin Fiziksel Özellikleri

Lazer teknolojisindeki ilerlemeler sonrasında, materyallerin optik özelliklerinde ışıkla meydana gelen değişiklikler kolaylıkla incelenebilmektedir. Sıvı kristaller de görüntü amaçlı cihazlarda kullanım için pek çok özgün karakteristiğe sahiptir. Bu karakteristiklerin çoğu sıvı kristallerin anizotropik bir materyal oluşundan kaynaklanır. Bunun anlamı şudur: Bu tip materyalin özellikleri ölçüldüğü yöne bağlı olarak farklılaşır. Bu sıra dışı özellikleri onları optik yönden ilginç materyaller haline getirmiştir. Çünkü bu malzemelerde, moleküler yönelim mertebesi ve ortalama moleküler yönelim manyetik veya elektrik alan gibi dış etkilerle değişebilir. Ayrıca sıvı kristaller ileri seviyede çift kırıcı maddeler olup, optik eksen doğrultusu (n) ve buna dik doğrultuda ölçülen kırılma indisleri arasında belirgin bir fark ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle yüksek elektrooptik ve manyetooptik katsayılara sahiptirler [Aldanma, 2007].

2.7.1. Sıvı kristallerin optik özellikleri

Sıvı kristaller, anizotropik yapılarından dolayı çift kırılmaya neden olan malzemelerdir. Bu yüzden onlara çift kırılmalı denir. Sıvı kristallerin iki kırma indisi vardır. Çünkü yönlendiriciye (n) paralel bir şekilde polarize olan ışık, yönlendiriciye dik şekilde polarize olan ışıktan daha farklı bir kırılma indisine sahiptir. Bunun anlamı şudur: Bu tip materyalin özellikleri, bu özelliklerin ölçüldüğü yöne bağlı olarak farklılaşır. Sıvı kristaller; doğrultu vektörüne göre, uygulanan elektrik veya manyetik alanların yönüne bağlı olarak farklı şekilde davranır. Çünkü ışık elektromanyetik bir dalgadır.

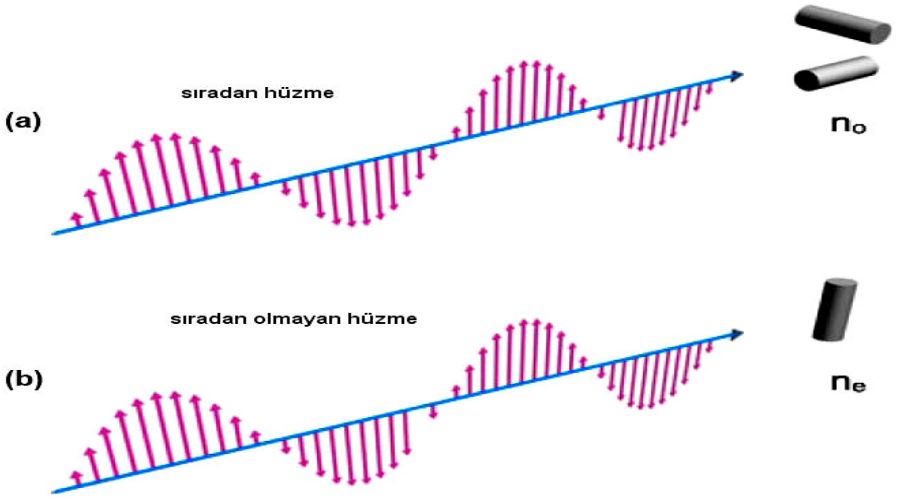
Şekil 2.21' de sıvı kristal gibi çift kırmalı bir malzemeye giren ışığın, polarizasyona bağlı olarak takip edebileceği yollar görülmektedir.



Şekil 2.21. Sıvı kristal ortamdaki polarize olmayan ışığın davranışı

Sıvı kristal gibi çift kırmalı bir malzeme boyunca ilerleyen polarize olmayan bir ışık demeti, elektrik alan vektörünün dik yönelimde olduğu böyle bir ortamda olağan ışınlar ve olağan dışı ışınlar olmak üzere iki bileşene ayrılmaktadır [Emek, 2007]. Bu bileşenler farklı hızlarla ilerledikleri için, dalgalar arasında faz farkı ortaya çıkmaktadır. Bu ışınlar çift kırmalı malzemeyi terk etmek üzere tekrar birleştiklerinde, bu faz farkından dolayı polarizasyon durumları değişmektedir. Bunlardan ilkinde, gelen polarize ışığın elektrik alan vektörünün titreşim doğrultusu, sıvı kristalin doğrultu eksenine dik olacak şekildedir (Şekil 2.22-a). İkincisinde ise gelen ışığın elektrik alan vektörünün titreşim doğrultusu, sıvı kristalin optik eksenine paralel olacak şekildedir (Şekil 2.22-b). Dolayısıyla n_0 ve n_e olmak üzere iki farklı kırma indisi oluşmaktadır. Bu nedenle optik anizotropi, $\triangle n = n_e - n_o$, olarak da adlandırılan çifte kırınım, sıvı kristallerin karakterizasyonunda önemli rol oynamaktadır. Şayet optik eksene paralel yayılan hüzmenin kırılma indisi diğer bileşenden daha büyükse optik anizotropi pozitiftir ($\Delta n>0$); tam tersi durumda ise negatiftir ($\Delta n<0$).

Sıvı kristallerin ikili doğasına –akıcılık ve kristalik yapı- en iyi şekilde örnek olması sebebiyle en çok incelenen ve uygulamalarda en çok kullanılan nematik sıvı kristaller pozitif dielektrik anizotropiye sahip olup, $n_e > n_o$' dır. Genelde nematik sıvı kristaller için n_o yaklaşık olarak 1,5 ve maksimum fark, $\triangle n$, 0,05 ile 0,5 arasında değişmektedir.



Şekil 2.22. Sıvı kristalde ışığın moleküler eksen boyunca yayılması; (a) Olağan ışınlar (sıradan hüzme) (b) olağan dışı ışınlar (sıradan olmayan hüzme); n_0 sıradan kırılma indisi, n_e sıradan olmayan kırılma indisi

Çift kırmalı böyle bir madde sıvılara ait akışkanlık özelliklerine sahip olmakta; ancak elektrik, manyetik ve optik özellikleriyle anizotropi göstermektedir. Elektrik ve manyetik alan gibi dış etkilere karşı son derece hassastır ve tepki göstermektedirler. Sıvı kristal üzerine bir dış elektrik alan uygulandığı zaman, ortamdaki esneklik kuvvetleri molekülleri önceki konumlarını muhafaza etmeye zorlamaktadır. Bu zorlamayı yenmek için elektrik alanın bir eşik değeri söz konusudur. Sıvılarda moleküllerin düzensiz hareketleri alan boyunca yönelme şansını ortadan kaldırırken, katılarda moleküller arası bağ kuvvetli olduğundan yönelimin gerçekleşmesi zordur. Ancak sıvı kristallerdeki normal olarak kalıcı veya indüklenmeli elektriksel dipole sahip olan moleküller hangi fazda olursa olsunlar uygulanan bir alan boyunca yönelmek eğilimindedirler. Bu da az önce bahsedilen anizotropiden ileri gelmektedir. Dolayısıyla sıvı kristallerin karakterizasyonunda önemli rol oynayan optik anizotropi

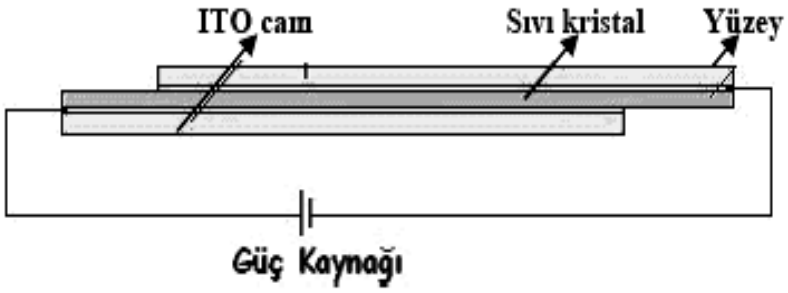
özelliği optik anahtarlamada, SK ekranlarda, faz geciktiricilerde ve elektriksel olarak kontrol edilebilen uzaysal ışık modülatörü gibi birçok cihazda geniş uygulama alanına sahiptir [Akkurt, 2009].

2.7.2. Sıvı kristallerin elektriksel özellikleri

Sürekli elektriksel iki kutupluluğa sahip bir SK molekülüne bir elektrik alan uygulama, dipolü (iki kutuplu molekül) elektriksel alanla aynı yönde yönlenmeye sevk eder. Bu da sıvı kristal doğrultu vektörünün uygulanan elektriksel alanla aynı yöne gelmesi demektir. Çok zayıf bir elektriksel alanla bile SK içerisinde doğrultu vektörünün yeniden yönlendirilmesi sağlanabilirken, katılarda ve sıvılarda bu mümkün olmamaktadır. Çünkü katılarda moleküller arası kuvvetlerin büyük ve bağların kuvvetli olması nedeniyle elektriksel alan uygulansa bile çok az bir etki yaratır. Sıvılarda ise moleküllerin sahip olduğu yüksek kinetik enerji elektriksel alan uygulayarak moleküllerin yönlendirilmesini imkânsız kılar.

Sıvı kristal moleküllerine dik elektriksel dipol, molekülün genişlik ve uzunluğu boyunca derece derece değiştiği için, doğrultu vektörünü yönlendirmek amacıyla bazı tür sıvı kristaller daha düşük elektriksel alan gerektirirken, bazıları çok daha büyük elektriksel alana ihtiyaç duyar. Bu kapsamda "elektriksel duyarlılık" terimi tanımlanmış ve birim kristal hacmi başına alan kuvvetine karşı elektriksel dipol şeklinde ifade edilmiştir. Dolayısıyla elektriksel duyarlılık, materyali elektriksel olarak polarize etmenin bir ölçüsüdür [Akar, 2006].

Elektrik alan etkisi altında sıvı kristal moleküllerin yönelimlerinin değişmesi sonucu ortaya çıkan elektro-optik etkilerin incelenmesinde, hazır olarak iletken kaplanmış indiyum kalay oksitler (ITO) kullanılabilmektedir. Şekil 2.23' de ITO kullanılarak numune slayt hazırlanması gösterilmektedir. ITO ile hazırlanan slayt arasına incelemek istediğimiz numuneyi yerleştirip, kaplanmış yüzeye kontak yapmak suretiyle elektrik alan ortamı oluşturmak mümkündür.



Şekil 2.23. İndiyum kalay oksit (ITO) ile numune slayt hazırlanması [Özaydın, 2007].

2.7.3. Sıvı kristallerin manyetik özellikleri

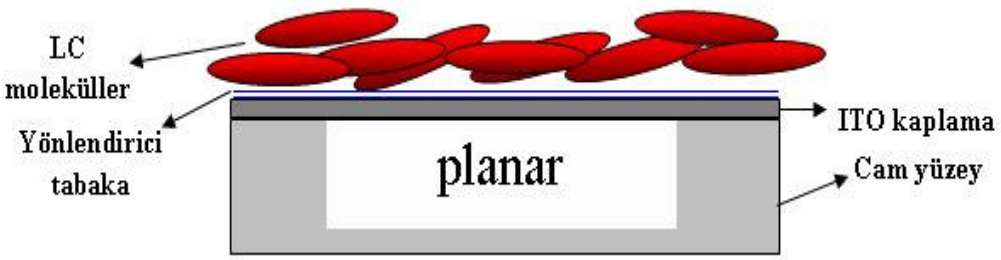
Madde, manyetik alan içindeki davranışına göre temel olarak paramanyetik veya diamanyetik olarak sınıflandırılmaktadır. Çoğu organik malzemeler gibi sıvı kristaller de diamanyetiktir. Yani uygulanan manyetik alanın moleküller üzerindeki etkisi sonucunda manyetik alana ters yönde yönlenmiş manyetik moment indüklenmektedir. Sıvı kristal malzemede moleküller anizotropik olduğundan indüklenen manyetik momentin büyüklüğü, uygulanan alanın molekül eksenine göre nasıl yönlendiğine bağlıdır. Bu noktada başka bir nicelik diamanyetik anizotropi olarak tarif edilebilir. Diamanyetik anizotropinin işareti optik anizotropi ile aynıdır. Hidrokarbon zincirlerinin diamanyetik anizotropisi, aromatik halkaların anizotropi değerinden iki derece daha düşüktür. Dolayısıyla moleküler yapıda benzen halkaları mevcut ise, moleküllerin diamanyetik davranışında üstünlükler görülür. Sıvı kristallerin manyetik anizotropi işaretinin belirlenmesi NMR (nükleer manyetik rezonans) ölçümleriyle gerçekleştirilmektedir [Eser, 2006].

Manyetik etkileşimler, elektrik etkileşimlerinden birkaç derece daha düşüktür. Bu nedenle de elektromanyetik dalganın ötelenmesi tartışılırken manyetik etkileşimler tamamen ihmal edilmektedir. Ayrıca diamanyetik malzemelerde indüklenmiş manyetik dipol momentleri arasındaki etkileşim zayıf olduğundan iç manyetik alan ihmal edilebilir.

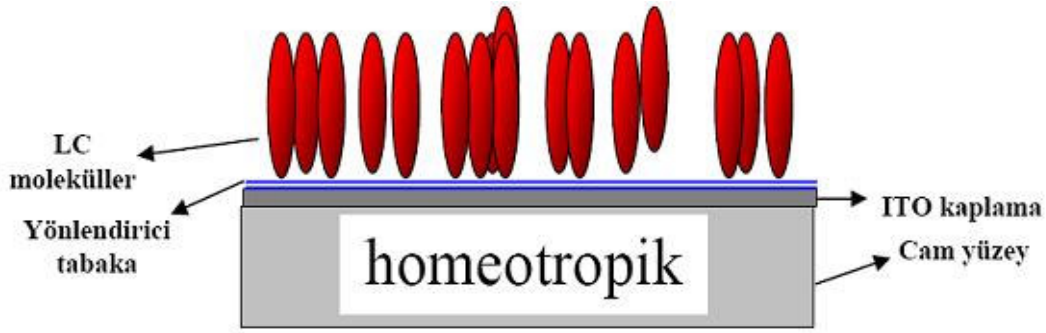
Elektrik alanların tersine statik manyetik alanlar, elektrotlarda yük toplanmasına veya kimyasal reaksiyonlara neden olmasalar da ya da manyetik alanlar kullanılarak yapılan deneysel ve teorik çalışmalar, elektriksel alanlardan daha önemli avantajlar sunsa da, manyetik alanlar ekran yapısındaki uygulamalarda anahtarlama (switching) için pratik değildir [Emek, 2007].

2.8. Sıvı Kristal Yönelimleri

Sıvı kristal numuneler ile yapılan tüm çalışmalar, bu malzemelerin optik anizotropilerine göre seçilen ve moleküler yönlenimin farklı olduğu iki ayrı hücre kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Pozitif dielektrik anizotropiye sahip bir sıvı kristal ile çalışılırken, sıvı kristal (LC) moleküllerinin yönlendirici tabakaya paralel yönlendiği planar hücreler (Şekil 2.24) kullanılırken; negatif dielektrik anizotropiye sahip bir sıvı kristal ile çalışılırken, LC moleküllerinin yönlendirici tabakaya dik yönlendiği homeotropik hücreler [Ghanadzadeh ve Beevers, 2001] (Şekil 2.25) kullanılmaktadır.



Şekil 2.24. Planar hücrede sıvı kristal moleküllerinin yönlenimi [GYTE, 2009].



Şekil 2.25. Homeotropik hücrede sıvı kristal moleküllerinin yönlenimi [GYTE, 2009].

Moleküllerin hücre içerisinde yönelimi başlı başına bir araştırma konusudur ve hem deneysel hem de teorik olarak kapsamlı araştırmalara konu olmuştur. Nematik sıvı kristallerde moleküler yönelimde belirleyici olan faktörlerin hidrojen bağı, Van der Waals bağı, dipol-dipol etkileşimi gibi SK moleküller arasında olan veya cam yüzeyle olan etkileşimler ya da yüzey geometrisi ve SK moleküllerin anizotropik elastiklikleri arasındaki mekanik etkileşimler olduğu bilinmektedir. Moleküllerin kısa ekseni boyunca olan etkileşim uzun eksen boyunca olana göre daha kuvvetli olduğundan SK molekülleri ile yüzey yönelimi şu şekilde ilişkilendirilmiştir: SK hücre yüzeyinin (cam) yüzey enerjisi nispeten düşük olunca SK moleküller arasındaki moleküler kuvvetler yüzeyle olana nispeten daha kuvvetli olur, dolayısıyla nematik moleküller uzun eksenleri yüzeye dik olacak şekilde yönlenerek moleküller arası kuvvetleri maksimize ederler. Katı yüzeyin kritik yüzey gerilimi sıvı kristalinkinden daha büyük ise bu sefer yüzeydeki kuvvet baskınlık kazanır. Böylece yüzey serbest enerjisi minimize olarak SK moleküller yüzeye paralel olarak yönlenirler [San, 2002].

Termotropik sıvı kristal numunede, destekleyici (yönlendirici) alt tabakayı mekanik ve/veya kimyasal olarak farklı şekillerde işleyerek molekül dizilimlerinin çeşitli türleri elde edilebilir. Eğer alt tabaka, polar uçları bu tabaka tarafında toplanan amfibilik moleküllerin ince bir filmi örneğin, HTAB (hexadecyl-trimethyl-ammonium-bromide) ile kaplanırsa, termotropik sıvı kristal molekülleri yönlendirici alt tabakaya dik olacak şekilde dizileceklerdir. Bu yapılandırmaya homeotropik

dizilim denir. Eğer alt tabaka düzenli bir şekilde sürülürse, termotropik sıvı kristal molekülleri yönlendirici alt tabakanın sürülme yönüne paralel olacak şekilde dizilirler. Bu yapılandırma ise homojen veya planar dizilim olarak adlandırılır [Emek, 2007].

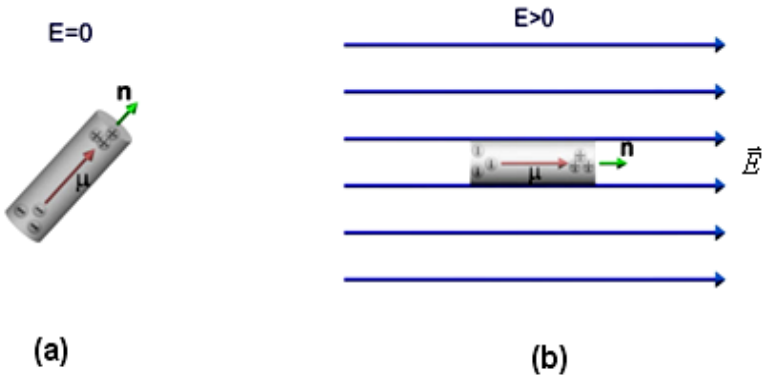
Sıvı kristalin dielektrik anizotropisine bağlı olarak moleküllerin planar ya da homeotropik dizilimine göre seçilen farklı SK hücrelerde, hücre kalınlığı μm mertebesindedir. Hücreler kullanım amacına göre tasarlanmakta, örneğin elektrik iletkenliği gerektiren ölçümlerde ve uygulamalarda cam plakalar iletken, ince film ile kaplanmakta; yansıtma ölçümleri için ise plakalardan bir tanesi alüminyum benzeri yansıtıcı özellik gösteren filmlerle kaplanmaktadır. Hücreyi oluşturan cam ise alkali iyonlarını içermemekte ve bu nedenle alınan ölçümlere bozucu etkisi bulunmamaktadır. Ölçümlerin sağlıklı olması için de yüzey parlaklığının arttırılması ve düzgünlüğünün sağlanması kritik önem taşımaktadır. Şayet hücrelerdeki SK moleküllerin uyarılması voltaj uygulayarak gerçekleşecekse, iletken elektrotların yüzeye kaplanması gerekmektedir. Kaplama iletken olmasının yanı sıra ışığı da geçirmelidir. Günümüzde gerek teknolojik uygulamalarda, gerekse araştırma amaçlı ölçümlerde kullanılan hücrelerde kaplama malzemesi olarak en çok ITO (Indium Tin Oxide) tercih edilmektedir. Kaplanan filmin kalınlığı istenen özdirence bağlı olarak ayarlanmaktadır. SK göstergelerde ITO kaplı cam kullanılmasının çeşitli nedenleri vardır. Öncelikle geçirgenliğinin yüksek olması sayesinde kaplamanın kalınlığı, diğer benzer amaçlı kaplama malzemelerindeki (altın, bakır, gümüş, çinko ve platinyum) gibi kısıtlanmamaktadır, çünkü kalın kaplamalarda bile ışığı rahatlıkla geçirebilmektedir. Ayrıca ITO kaplama malzemesi hem nispeten ucuz, hem de dayanıklıdır. Bunların yanı sıra ITO, SK malzemelerde çözülmemekte ve etkileşime girmemektedir [San, 2002].

2.9. Elektrik Alanda Sıvı Kristallerin Davranışları

Sıvı kristal malzemeler polar ve polar olmayan moleküller içerebilir. Polar moleküller molekül içindeki küçük yük ayrılmaları ile kalıcı dipol momentler

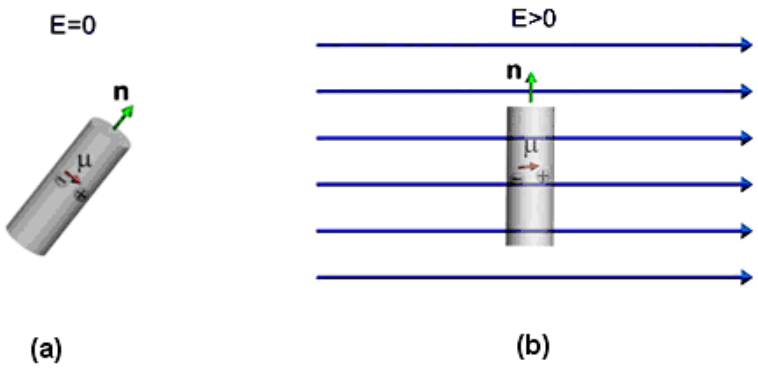
sağlarlar. Polar olmayan moleküllerde ise dışarıdan uygulanan harici bir elektrik alan ile negatif ve pozitif yük ayrımı sağlanıp elektriksel dipol oluşturulabilir. Etkiyle oluşturulan dipol moment genelde kalıcı dipol momentten daha zayıftır.

Sıvı kristal molekülde kalıcı veya etkiyle oluşturulan dipol, molekül ekseni boyunca veya molekül eksenine dik olabilir. Eğer dipol moment moleküler eksene paralel veya paralele yakınsa $\Delta\varepsilon>0$ pozitif olur ve molekül dışarıdan uygulanan elektrik alana paralel olacak şekilde yönlenir (Şekil 2.26).



Şekil 2.26. Pozitif dielektrik anizotropiye sahip sıvı kristal molekülünün yönlenimi; (a) $E = 0$ (elektrik alan yok), (b) $E \neq 0$

Eğer molekülün taşıdığı dipol moment az ya da çok molekülün uzun eksenine dik olacak şekilde yönlenmiş ise Şekil 2.27'de de görüldüğü gibi $\Delta\varepsilon<0$ olur ve sıvı kristal molekül elektrik alana dik konumlanır.



Şekil 2.27. Negatif dielektrik anizotropiye sahip sıvı kristal molekülünün yönlenimi; (a) $E = 0$ (elektrik alan yok), (b) $E \neq 0$

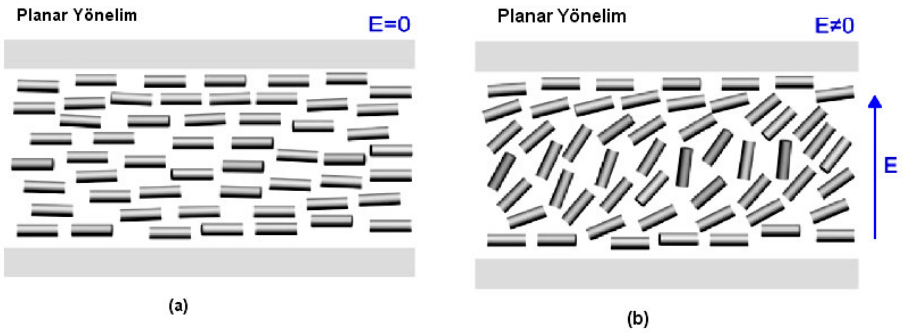
SK molekülleri, elektrik alana *n* vektörünün yöneliminin bozulmasıyla kolektif olarak tepki verecekler ve sistemin serbest enerjisini minimize edecek şekilde bir yönlenim oluşturacaklardır. Sıvı kristalin dielektrik anizotropisi ne kadar büyük olursa moleküllerin oryantasyonu için o kadar küçük elektrik alan gerekli olacaktır [Akkurt, 2009].

2.9.1. Freedericksz geçişi

Ortamın dielektrik anizotropisi $\triangle\varepsilon=\varepsilon_{//} - \varepsilon_{\perp}$ ile verilir ve sıcaklık artışı ile azalır. İzotropik faza geçiş sıcaklığının üstünde bu değer yaklaşık sıfır değerini alır. Uygulanan elektrik alan bileşenleri moleküler eksene paralel olduğu zaman polarizasyon da moleküler yönelim eksenine paralel olur.

Elektrik alanın yokluğunda sıvı kristal moleküller bu enerjiyi minimize edecek şekilde yöneleceklerdir. Diğer bir deyişle elektrik alan sıvı kristal yönlenimini bozacaktır. Örneğin pozitif dielektrik anizotropiye sahip bir sıvı kristalde moleküller uygulanan alan yönüne paralel olacak şekilde yönelirler. Tabi ki bu yönlenimin sağlanabilmesi için sıvı kristalin elastik ve viskoelastik kuvvetlerinin üstesinden gelinmesi gerekir. Bu eşik değeri Freedericksz eşiği, olay ise Freedericksz etkisi

olarak adlandırılmıştır (Şekil 2.28). Eğer uygulanan dış alan optik alan ise bu *Optik Freedericksz Geçişi* adını alır [Köysal, 2007].



Şekil 2.28. Planar yönelime sahip sıvı kristalde Freedericksz geçişi; (a) E=0 (elektrik alan yok), (b) $E \neq 0$ kritik elektrik alan değerinde moleküler yönlenim

Dolayısıyla elektrik alan indüklemeli Freedericksz geçişi, pozitif dielektrik anizotropiye sahip sıvı kristallerde eşik alanın üstündeki değerlerde uygulanılan elektriksel alanla hücre kalınlığına bağlı olarak sıvı kristal moleküllerin yönlenme doğrultusu boyunca yeniden yönlenmesini ifade etmektedir [Dierking ve San, 2005].

Sıvı kristal sistemlere elektrik alan uygulandığında, sıvı kristal molekülleri ile elektriksel alan arasındaki etkileşim iki mekanizmaya göre açıklanabilmektedir. Bunlardan birincisi sıvı kristallerin dielektrik sabitinin moleküler anizotropiye bağımlı olması ($\varepsilon_{\perp} \neq \varepsilon_{//}$: Bu malzemenin çiftkırma özelliğine sahip olduğunu göstermektedir. Burada $\varepsilon_{\perp}$ ve $\varepsilon_{//}$, sıvı kristal moleküllerinin yön vektörüne (n) dik ve paralel olduğu durumlardaki dielektrik sabitlerini ifade etmektedir). İkincisi ise katı malzemelerdeki piezo-elektrik mekanizması ile aynı olup, küçük deformasyonların polarizasyonun oluşumuna sebep olmasıdır. Bu mekanizma şu şekilde açıklanabilir: Nematik sıvı kristaller iki cam plaka arasına yerleştirilip düzenli elektrik alan uygulandığında, sıvı kristal molekülleri ile cam yüzey arasında meydana gelen bağlanma ile aralarında kuvvetli bir bağ oluşur. Eğer uygulanılan elektrik alanın yönü sıvı kristalin yön vektörüne dik ise sıvı kristal molekülleri yönlerini değiştirmeye çalışacaklardır. Diğer sıvıların aksine nematik sıvı kristal moleküllerinin yönlenmelerindeki bu değişim tork oluşumuna sebep olmakta ve bu

tork da Hook yasasına göre deformasyon meydana getirmektedir. Sonuç olarak nematik sıvı kristal moleküllerde mekanik gerilim kuvvetleri ile elektrik alan kuvvetleri arasında bir çekişme meydana gelecektir. Zayıf elektrik alan altında mekanik gerilim kuvvetleri baskın olacak ve moleküler yön vektörünün yönlenmesi aynı kalacaktır. Bununla birlikte Freedericksz geçişi olarak bilinen kritik bir değerin (E_C) üzerinde elektrik alan uygulandığında yön vektörünün yönlenmesi başlayacaktır. Kritik elektrik alan sıvı kristal moleküllerinin yön vektörüne (n) paralel ve dik olduğu durumlardaki dielektrik sabitlerinin farkına ($\varepsilon_a=\varepsilon_{\parallel}-\varepsilon_{\perp}$) ve malzemenin kalınlığına (hücre kalınlığına) bağlı olarak değişim gösterecektir [Yılmaz, 2008].

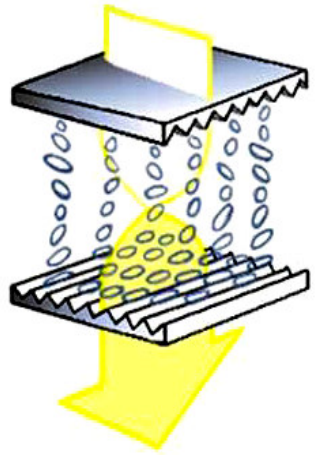
2.10. Sıvı Kristal Gösterge (LCD) Teknolojisinin Temel Prensipleri

Sıvı kristal molekülleri genellikle uzun ve ince bir şekle sahiptirler. İnce oyuklardan oluşmuş bir yüzeyle karşılaştıkları zaman, bu moleküller oyuklar boyunca sıralanmaya eğilimlidirler (Şekil 2.29).



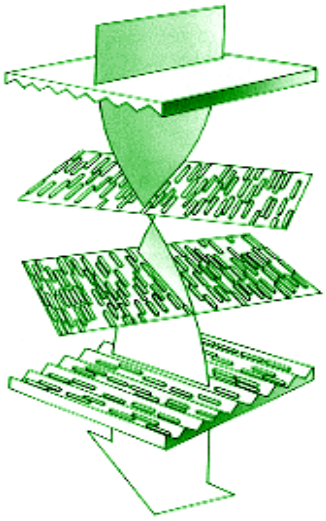
Şekil 2.29. Sıvı kristal moleküllerin oluklu yüzey boyunca dizilimi

Sıvı kristal birbirine dikey oyuklarda iki yüzey arasına kapatıldığında, moleküller her iki yüzeyin oyuklarına göre sıralanabilmek için bükülmelere, kıvrılmalara maruz kalır (Şekil 2.30).



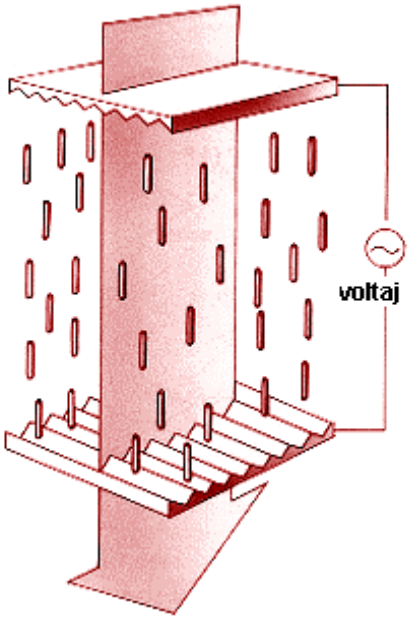
Şekil 2.30. Kolesterik sıvı kristal moleküllerin birbirine dik oluklu iki yüzey arasında dizilimi

Şeffaf iletken kaplama yapılan bu cam yüzeyler, iki polarizör arasına yerleştirilir. Oluşan sandvich tipi bükümlü nematik yapı, üzerine gelen ışığın polarizasyon doğrultusunu çevirir ve moleküllerin yönelim eksenini izleyen ışık hücreden geçer. Moleküller 90^{o} dönebilme ve kıvrılma özelliğine sahiptirler. Işık da sıvı kristal tabakalardan geçtiği için aynı dönüşe maruz kalır (Şekil 2.31) ve ortam şeffaf görünür.



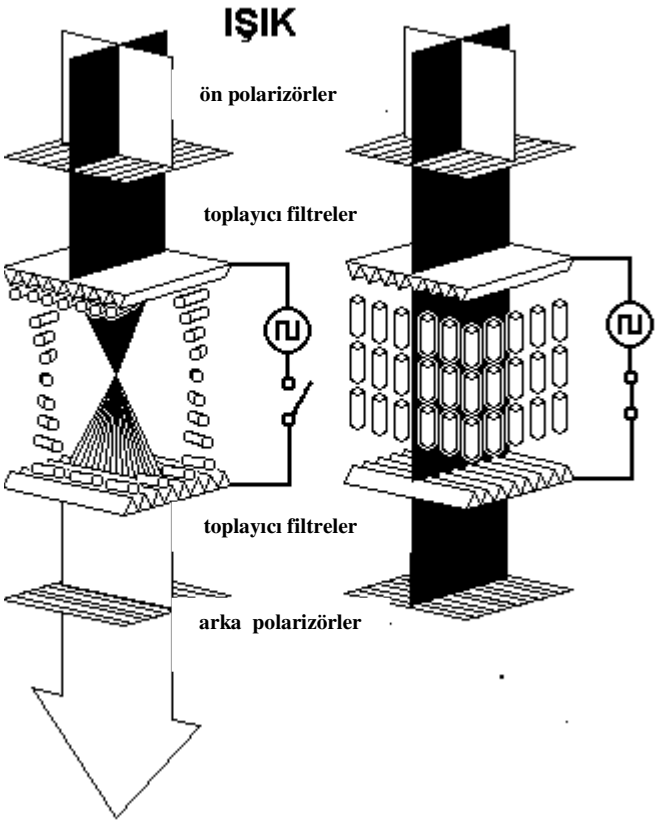
Şekil 2.31. Kolesterik sıvı kristal moleküllerin ışığı yönlendirmesi

Sıvı kristal hücreye elektrik alan uygulandığında, moleküller tekrar düzenlenmeye meyillidir ve uygulanılan elektriksel alan boyunca hepsi aynı yöne doğru sıralanırlar. Bu durumda ışık moleküller boyunca düz bir hat takip ederek geçer (Şekil 2.32). Böylece gelen ışığın polarizasyonu değişmez ve ortam karanlık görünür.



Şekil 2.32. Elektrik alan altında sıvı kristal moleküllerin dizilimi

Sıvı kristal hücreye giren ışığı, tek bir yönde hareket eden çizgisel bir dalgaya dönüştürmek için polarizatörler kullanılmaktadır. Işığın geçmesi için polarizatörler (yönlendiriciler) ile ışığın aynı polarizasyon eksenine sahip olması gerekmektedir. Birbirine dikey polarizasyon eksenlere sahip olduklarında ışık bloke olur (Şekil 2.33). Sonuç itibariyle polarize filtreler ve bükülmüş kristallerin bir kombinasyonu sonucu aşağıdaki şekilde görülen sıvı kristal ekran ortaya çıkmaktadır [Eser, 2006; Giden, 2000].



Şekil 2.33. Sıvı kristal ekran

2.11. Nematik Sıvı Kristal Göstergeler

İki değişik nematik sıvı kristal gösterge kullanılmaktadır. Bunlardan ilki Yolcu-Hancı (Y-H) sistemleridir ki; bu sistemlerde hancı nematik sıvı kristal içinde yolcu olarak dikroik veya pleokroik boyalar bulunmaktadır. Bu sistemlerde temel prensip ev sahibi olan nematik sıvı kristalin, konuk (boya) ve katkılardan dolayı lineer ve non-lineer optik özelliklerinin değiştirilebilmesidir. İkinci tip ise polimer dispers sıvı kristal göstergelerdir ki; bir polimer içerisinde gömülü bulunan nematik sıvı kristal damlacıklarından müteşekkildir.

Pratik uygulamalarda, nematik sıvı kristal göstergelerde kullanılan sıvı kristal malzemelerin -40 ^{o}C' den 100 ^{o}C' ye kadar uzanan geniş bir aralıkta sıvı kristal özellik göstermesi arzu edilmektedir [Ivashchenko, 1994]. Ancak tek sıvı kristal

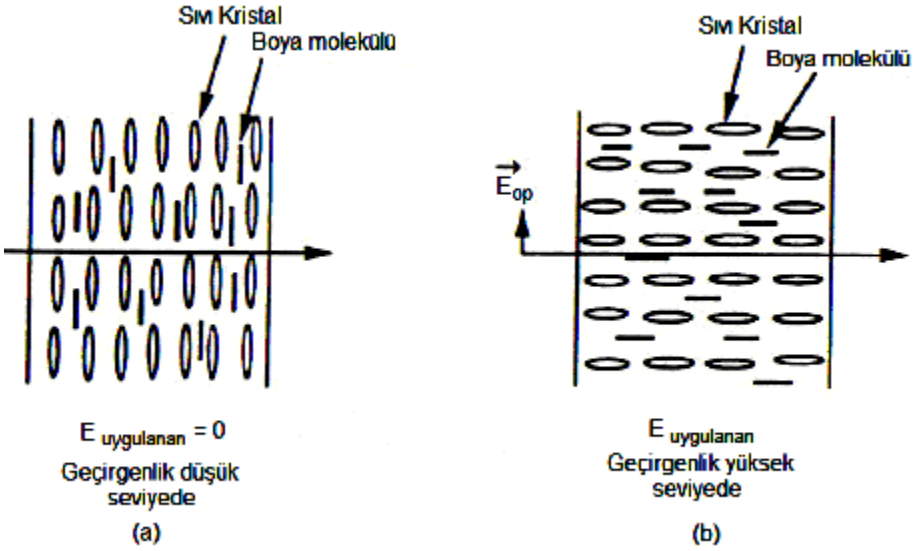
malzemenin sıvı kristal sıcaklık aralığı genellikle sınırlıdır. Örneğin, 4-n-pentil-4'-siyanobifenil (5CB) sıvı kristali 24 ^{o}C' de erime noktasına (kristal halden nematik hale geçiş noktası) ve 35,2 ^{o}C' de ise berraklaşma noktasına (nematik halden izotropik hale geçiş noktası) sahiptir. Ancak uygulamada, aygıtların donmaması için düşük erime noktası ve işlem esnasında fiziksel özelliklerdeki dalgalanmayı azaltmak için yüksek berraklaşma noktası gerekmektedir. Bu da sıvı kristal aralığı geniş olan malzemelerin kullanımıyla mümkündür. Bu nedenle tek sıvı kristal yerine erime noktaları ve $\triangle H$ değerleri göz önünde bulundurularak farklı bileşenlerden hazırlanan ötektik karışımlar ile istenilen özellikte ve endüstriyel uygulamalarda zorluk çıkarmayan sıvı kristal malzemeler elde edilebilmektedir. Özellikle günümüzde ekran yapısında kullanılan sıvı kristallerin önemli miktarını ötektik karışımlar oluşturmaktadır. Buna dört farklı sıvı kristalin karşımı olan E7 örnek verilebilir. E7' nin optik özellikleri, dielektrik anizotropisi, viskozitesi karışımda bulunan maddelerin özelliklerinden çok farklıdır. Eğer karışımdaki bileşenler kimyasal olarak etkileşime girmiyorlarsa, karışımın tüm özellikleri karışımı oluşturan bileşenlerin konsantrasyonları (c_i) ile orantılıdır. Dolayısıyla sıvı kristal karışımlar fiziksel ve optik olarak kendilerini oluşturan bileşenlerden farklı malzemelerdir [Khoo, 2007].

Sıvı kristalin fiziksel özelliklerini değiştirmenin çok sayıda yolu vardır. En temel düzeyde kimyasal bağlar veya atomik gruplar sıvı kristallerin özel bir sınıfına yerleştirilebilir. Bunlara siyanobifenil homolog serileri, nCB (n=1, 2, 3,……) iyi bir örnektir. Sentezler yoluyla n arttıkça anizotropi, viskozite, moleküler büyüklükler ve çok sayıda parametre büyük ölçüde değişmektedir. Örneğin, $n \leq 4$ olduğunda malzeme nematik faz sergilemez. n=5, 6, 7 olduğunda malzeme nematik faza sahiptir. $n > 8$ olduğunda ise simektik faz gözlenmeye başlanır [Özaydın, 2007]. Sıvı kristal yapıda yer alan bu siyano grupları moleküle eksen boyunca kuvvetli bir dipol moment sağladığı gibi siyano grubunun çözme gücü de bir seri boya yapısı için sıvı kristali uygun bir çözücü yapar [Heilmeier ve ark., 1969]. Fiziksel özelliklerin bazıları yerine koyma yöntemi ile de değiştirilebilir. Örneğin, fenil zincirinin 2, 3 ve 4 konumlarındaki hidrojen florür, F veya Cl grubu ile yer değiştirilebilir.

2.11.1. Yolcu-Hancı (Y-H) sistemleri

Renkli sıvı kristal göstergeler, boyarmadde ile sıvı kristali renklendirerek veya renkli sıvı kristal kullanarak üretilebilir. Boyarmadde ile sıvı kristali renklendirerek oluşturulan sistemler Yolcu-Hancı veya kısaltılmış olarak Y-H sistemleri diye bilinir. Maliyet ve kontrast yönüyle bu tip göstergeler bazı avantajlara sahiptir. Konvansiyonel olanlara kıyasla Y-H tipi sıvı kristal göstergelerin en büyük avantajları; polarizörlerden bir veya ikisinin olmayışı (ki bu daha parlak görünüm ve düşük maliyet sağlar) ve bakış açısından bağımsız kontrast olarak verilebilir [Bauman ve Moryson, 1997]. Bu sistemlerde hancı nematik sıvı kristal olup, yolcu olarak dikroik veya pleokroik boyalar kullanılmaktadır. Bu boyalar, optik absorpsiyon spektrumu moleküler yönlenmeye göre gün ışığının polarizasyonuna kuvvetli derecede bağımlı olan boyalardır. Dolayısıyla bu boyalar farklı şartlarda iki veya daha fazla sayıda farklı renk sergileyebilmektedirler.

Optik ve elektrooptik uygulamalarda sık kullanılan yolcu-hancı etkisi, çözünmüş boyaların absorpsiyon katsayılarının, boya moleküllerinin uzun (optik) eksenine paralel veya dik polarize olmuş optik alanlar için farklı olması gerçeğini kullanmaktadır. Genel olarak boya molekülü uzun eksenine paralel polarizasyona sahip optik alanda, uzun eksenine dik polarizasyona sahip optik alandakinden daha çok soğurma yapmaktadır. Bu boya molekülleri, ev sahibi nematik sıvı kristaller tarafından yeniden yönlendirilebilmekte ve hücrenin geçirgenliği dış alanın uygulanması ile değiştirilebilmektedir (Şekil 2.34).



Şekil 2.34. Boya katkılı nematik sıvı kristal; a) Elektrik alan uygulanmadan önce, b) Elektrik alan uygulandıktan sonra [Khoo, 2007].

Nematik sıvı kristallerde bu tarz bir etkileşim üzerine yapılan ilk araştırmalardan birisi Heilmeier ve Zanoni'nin çalışmalarıdır. Bu çalışmada dikroik boyanın, DB, (yolcu - metil kırmızısı) yönlenmesinin, uygulanan elektrik alan içinde nematik hancı tarafından kontrol edildiği deneyler gerçekleştirilmiştir [Heilmeier ve Zanoni, 1968]. Bu araştırmacılar yaptıkları diğer bir çalışmada elektriksel alandaki bu yönlenmenin malzemenin optik yoğunluğunda ve sonuç olarak ortamdan geçen ışığın renginde değişimle sonuçlandığını ileri sürmüşlerdir. Bu çalışmada pleokroizm sergileyen malzemelerin genellikle uzun, silindirik şekilli ve kromofor gruplar içeren maddeler olduğunu vurgulayan araştırmacılar pleokroik molekülün uzun ekseniyle polarize gün ışığının elektrik vektörüne paralel yönlendiği durumda molekül tarafından ışığın soğurulacağını (düşük enerji geçişi) ve boyanın karakteristik renginin gözleneceğini söylemişlerdir. Tersi, yani dik yönlendiği durumda ise az soğurma gerçekleşir veya hiç soğurulma olmaz ki gün ışığı değişmeden geçirilir [Heilmeier ve ark., 1969].

Y-H tipi SK göstergelerin diğerlerinden farkı bir veya daha fazla sayıda dikroik boya (DB) içermeleridir. DB dışında pleokroik boyalar da kullanılabilmektedir. Ancak iyonik boyalar tersinmez elektrokimyasal proses gerçekleştirerek, malzemeyi bozacağı için bu tipteki elektrooptik hücrelerde kullanılmamalıdır. Bilinen birçok

pleokroik boya da iyonik olduğu için bu amaçla kullanılamaz [Heilmeier ve ark., 1969]. Göstergeyi oluşturan hücredeki işlemler dikkate alındığında, Y-H sistemlerinde kullanılacak boyarmaddeler için aşağıdaki şartlar aranır:

- Yüksek düzenlilik parametresi,
- Sıvı kristalde iyi çözünürlük,
- Noniyonik yapı,
- Ultra saflık,
- Kimyasal, fotokimyasal ve termal kararlılık gibi operasyonel karakteristikler üzerinde bir bozulmaya veya faz geçiş sıcaklıkları üzerinde bir değişime sebep olmamaları,
- Belli bir renk aralığında kullanılabilir ve siyah renk oluşturmak üzere karıştırılabilir olmaları,
- Boya tüketimini ve sıvı kristal viskozitesine etkiyi minimize etmek için molar absorpsiyon katsayısının yüksek olması [Bamfield, 2001].

Boya moleküllerinin sıvı kristal üzerindeki en önemli etkisi, onların lineer ve non-lineer optik özelliklerini değiştirmesidir. Boya karışımı belirli dalga boyu aralığında sıvı kristalin soğurmasını arttırmaktadır. Çünkü boya molekülleri foton soğurulması sonucu bazı fiziksel veya yönelimsel değişimlere uğramakta ve sıvı kristalin yönelimini etkilemektedir. Dolayısıyla da non-lineer optik etkilerin ortaya çıkmasına neden olmaktadırlar [Emek, 2007].

Yolcu-Hancı sıvı kristal göstergelerin kalitesi, hancı sıvı kristal ile yolcu boya molekülleri arasındaki etkileşimlere bağlıdır. Y-H tipi sıvı kristal göstergelerde dikroik boyanın (yolcu) küçük bir miktarı, bu molekülleri yönlendiren bir matris olarak davranan hancı sıvı kristal içinde çözünür. Göstergeye uygulanan elektrik alan, sıvı kristal ve boya moleküllerini alan yönü boyunca ve dikroik boyanın seçimli absorpsiyonunu değiştirerek yeniden yönlendirir. Bu sistemlerde dikroik oranı artırmak amacıyla yapılan çalışmalarda çok farklı boyalar kullanılmıştır. Bu sistemlerde aşağıdaki parametreler öncelikli öneme haizdir:

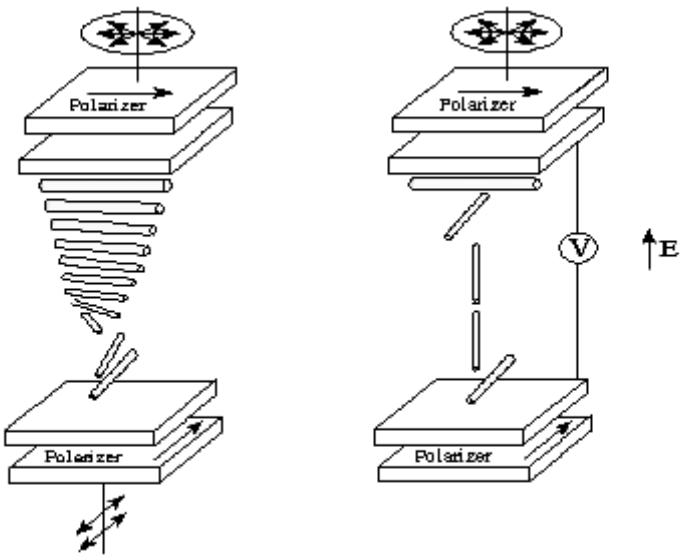
- Boya molekülleri sıvı kristalde iyi çözünmelidirler,
- Y-H sistemleri ışığa karşı kararlı olmalıdırlar,
- Sistem yüksek kontrast oranına sahip olmalıdır [Bagheri ve ark., 2001].

Bunlara ilave olarak Y-H tipi gösterge ekranlarının performansını etkileyen bir diğer parametre kullanılan sıvı kristal karışımların viskozitesidir. Viskozite sıvı kristali oluşturan bileşenlere, içerisinde çözünen boyanın yapısına ve miktarına bağlı olarak değişmektedir. Bu kapsamda literatürde yapılan çalışmalar antrakinon boyaların, azo boyalara kıyasla karışımın viskozitesini daha fazla arttırdığını göstermektedir. Ayrıca karışım içerisindeki boya konsantrasyonu arttıkça da viskozitenin arttığı gözlemlenmiştir. Viskozitedeki bu belirgin artış göstergelerin işletme sıcaklık aralığının düşmesine ve ağır işlemesine sebep olmaktadır [Bahadur, 1992]. Bu nedenle uygulamada düşük viskoziteye sahip sıvı kristal karışımlar tercih edilmektedir.

Sıvı kristal göstergelerde istenen parametrelerin ortaya çıkmasını sağlamak için çalışılan sıvı kristal matris içinde yolcu olarak bulunan boyanın iyi seçilmesi gerekir. Bu nedenle boya molekülleri ile sıvı kristal molekülleri arasındaki etkileşimin çok iyi bir şekilde bilinmesi gerekir.

Y-H sistemlerinde elektrooptik özellikler incelenirken, sıvı kristal materyal (hancı) ve uygun bir boya (yolcu) karışımı birbirlerine dik açılarda yönlendirici ve analizörden oluşan tabakanın arasına yerleştirilir. Alttaki yönlendirici tabaka ile üstteki yönlendirici tabaka birbirlerine göre dik açılı konumda yerleştirildiğinden başlangıçta moleküller helezonik bir şekilde bükülerek, kıvrılmış bir yapıya sahiptir. Polarize ışık da sıvı kristal malzeme içerisinden geçtiğinden moleküllerin kıvrılan yönünü izler ve 90 derece bükülür. Eğer elektrik alan uygulanırsa, moleküller oluşan elektrik alanın etkisiyle kendi kendilerini düzene sokmaya ve malzeme boyunca uygulanan alana paralel yönde sıralanmaya başlarlar. Bu durumda boya katkılı sıvı kristal moleküller artık ışığı yönlendiremez ve bükemezler. Bu olayda çapraz yönlendiriciler etkili olarak ışık geçişine engel olur ve bu durum iki plaka arasında

karanlık alan oluşturur ve analizör siyah renkli gözükür. Şekil 2.35' de boya içeren sıvı kristal hücrenin nasıl çalıştığı gösterilmektedir.



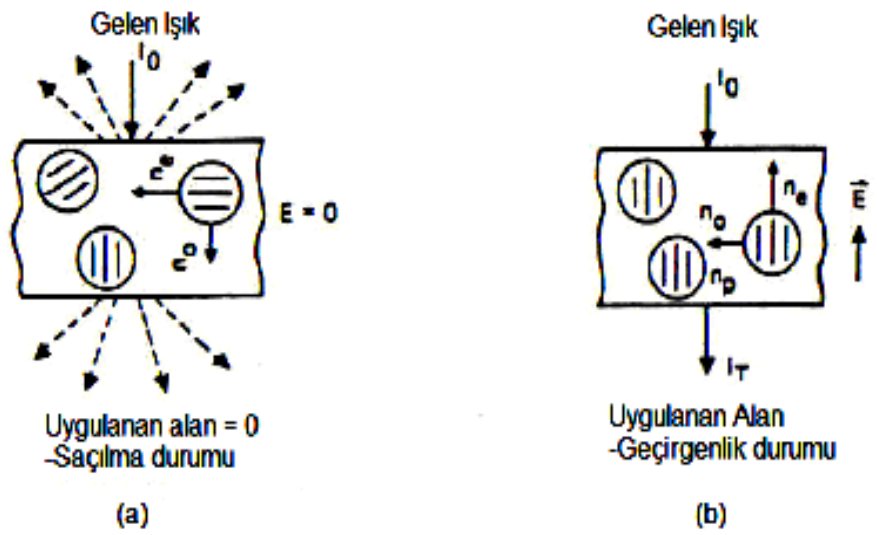
Şekil 2.35. Elektrik alan uygulanmasına göre ışığın geçişi ve polarizasyonu
a) elektrik alan yokken, b) elektrik alan uygulandığında [Özaydın, 2007].

2.11.2. Polimer dispers sıvı kristal göstergeler (PDLCDs)

Boya moleküllerinin varlığı sıvı kristallerin soğurma özelliklerini değiştirdiği gibi sıvı kristallerin içerisine dağılmış farklı kırma indisine sahip malzemeler de karışımın saçılma özelliklerini değiştirmektedir. Polimer dispers sıvı kristaller, mikron boyutlarındaki sıvı kristal damlacıklarının polimer matrisinin içine yerleştirilmesiyle oluşturulur. Bu tip göstergeler prensipte çift kırılma özelliğini kullanmaktadır [Khoo, 2007].

Polimer - sıvı kristal karışımı iletken iki cam lamel arasına yerleştirildiğinde ilk etapta berrak renkte gözükür, fakat karışım zamanla matlaşır. Çünkü polimerin uzun zinciri ile sıvı kristal molekülleri birbirinden ayrılmaya başlar. Sıvı kristal molekülleri küçük damlacıklar oluşturur, bu da polimer molekülleriyle birleşmesine

engel olur. Bu sıvı kristal damlacıklarının optik indisleri, dış alanın yokluğunda, sınırda kristal-polimer etkileşimine bağlı olmakta ve rastgele dağılım kabul görmektedir. Rastgele yönlenmiş bu sıvı kristal damlacıklara gelen polarize olmayan ışık da kırılarak yansımakta ve büyük saçılmaya neden olmaktadır. Sonuçta izleyiciye doğru geniş bir açıda dalgalanma meydana gelir. Bu durum karanlığa işarettir. Açıkçası bu renk zayıf siyahtır ve opak ya da mat bir görünüş hâkimdir (Şekil 2.36-a). Doygun voltajın uygulandığı hallerde sıvı kristal moleküllerinin doğrultu vektörleri elektriksel alana paralel olacak biçimde yönlenirler. Sistem sıvı kristal damlacıklarının kırma indisinin izotropik polimer zeminin kırma indisi ile uyum sağlamasından dolayı şeffaf görünmekte, sonuçta çift kırınım etkisinin kaybolmasıyla ışık çok canlı beyazlık sağlayarak geçebilmektedir (Şekil 2.36-b).



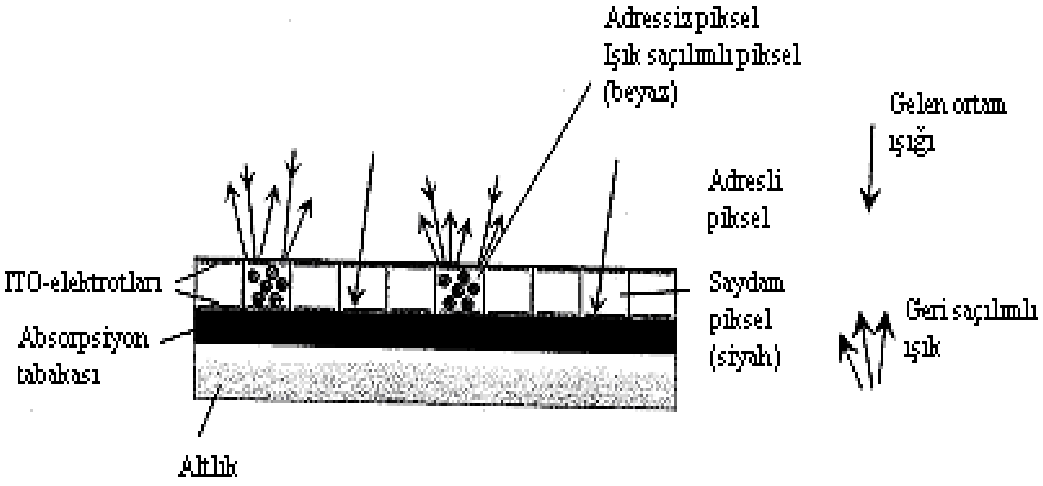
Şekil 2.36. Polimer dispers sıvı kristal malzemenin şematik gösterimi; a) dış alanın yokluğunda, yüksek saçılma durumu; b) dış alanın varlığında, geçirgenlik durumu [Khoo, 2007].

Holografik polimer dispers sıvı kristalin açma voltajı ve tepki süresi farklı faktörlere bağlıdır, ancak en etkin faktör sıvı kristal ve polimerin direnç ve dielektrik özellikleridir. Bu özellikler haricen voltajın uygulanması ile damlacığın dış bölümündeki elektriksel alandan farklılaşan iç kısımdaki elektriksel alanı etkiler. Bu iki alan moleküllerin dizilimini ve sonuçta verilen kontrast ve tepki süresi için

gerekli voltajı belirler. Damlacıkların şekli ve boyutu ile viskoz tork ve damlacığın elektriksiz denge haline dönmesini sağlayan elastik tork daha ileri faktörlerdir. Kontrast PDLC tabakasının kalınlığı ve damlacıkların yoğunluğunun artması ile artış gösterir. Bununla beraber daha kalın PDLC tabakası daha fazla voltaj gerektirir [Lueder, 2001].

Polimer dispers sıvı kristal göstergelerin çalışma prensibi ve kullanım alanları

Şekil 2.37' de verilen yansıtıcı PDLCD'lerin işletimi, diğer yansıtıcı göstergelerin işletimi ile terstir. Voltajın uygulanmadığı durumda damlacıklar ışığı geri saçar ve pikseller parlak görünür. Parlaklık hem hücre kalınlığının artması, hem de daha büyük damlacık yoğunluğu ile artmaktadır. Voltajın uygulandığı durumda ise PDLC tabakası saydamdır, izleyici göstergenin gerisindeki siyah absorplayıcıyı görebilir. Pikseller, sadece elektriksel alana tamamen paralel olarak hizalanamayan sıvı kristal moleküllerince çok az oranda bozulan siyahı oldukça iyi bir şekilde ortaya çıkarır.



Şekil 2.37. PDLCD hücrenin ortam ışığı ile işletilmesi

PDLCD hücreler çok ekonomik aygıtlardır. Bunlar pahalı polarizörlere ihtiyaç duymazlar ve çok parlaktırlar. Polimerin PDLC'yi katılaştırmasından ötürü hücreler,

bükülmüş nematik hücreler gibi sıkıca kapatılmaya ihtiyaç duymaz. Buna ilaveten yönlendirme tabakası ve bu tabakanın sürülmesi gibi işlemlere de gerek yoktur. Bu özellikler geniş alanlı görüntülerde kendilerine olumlu katkı sağlamaktadır. Bu nedenle canlı renklere sahip PDLCD'ler, ayarlanabilir saydamlık ve geniş görüş açılı parlak görüntüler gerektiren pek çok alanda geniş kullanım alanına sahiptir [Lueder, 2001].

3. RENK VE BOYARMADDELER

3.1. Renk ve Renklilik

Renk, madde üzerine düşen ışınların absorpsiyon, yansıma değerleri ile ilgili olarak ortaya çıkar. Bir bileşiğin üzerine düşen ışınların absorbe edilmesi, ışının enerjisinin bileşiğin moleküllerindeki elektronların aktifleşmesi için gerekli enerjiyi karşılaması ile mümkündür. Yani elektronlar, aktifleşmeleri için gerekli enerjiye tekabül eden ışınları absorbe ederler, geri kalanını yansıtırlar. Çift bağlardaki π elektronlarının kolaylıkla aktifleştirilmeleri nedeniyle, görünür spektrum bölgesinde (400-700 nm) bir absorpsiyon için, bileşikte çift bağların bulunması şarttır. Bugün kullanılan sentetik boyarmaddelerin çoğunda çift bağ içeren molekül olarak; benzen, naftalin, antrasen gibi aromatik çekirdekler kullanılmaktadır. Mor ötesi ışınları absorbe ederek aktifleşmeleri nedeniyle, bu çekirdekler tek başlarına renksiz olarak görünürler. İnsan gözünün bunların rengini fark edebilmesi kromofor denilen ve aromatik çekirdeklerin mor ötesi ışınlar bölgesinde olan absorpsiyonu görünür spektrum bölgesine kaydıran belirli grupların moleküle bağlanması ile mümkündür. Kromofor, organik bir molekül içinde renkli görünümü sağlayan atom, atom grubu veya elektronlardır. Kromofor gruplarının hepsi azot, nitro, nitrozo ve karbonil grubu gibi çift bağ içerirler. Boyarmadde yapısında yer alan ve kromofor içeren aromatik halkalı bileşiklere kromojen denir. Genellikle bunların renkleri soluk olduğundan oksokrom denilen elektron verici hidroksil, amin, karboksil, sülfo gibi birinci dereceden substituentlerin ve antioksokrom denilen karbonil, nitrozo gibi ikinci dereceden substituentlerin bağlanmasıyla hem renk koyulaşır, hem de renkli bileşik boyarmadde niteliği kazanır [Akın, 2006].

3.2. Boyarmaddeler

Değişik materyalleri renklendirmek amacıyla kullanılan maddeler renklendirici olarak isimlendirilmektedir. Renklendirici maddeler, boyarmaddeler ve pigmentler

olmak üzere iki gruba ayrılır. Pigmentler, uygulandıkları ortamda hiç çözünmeyen bileşiklerdir. Pigment partikülleri substrata polimer, plastik gibi bir katkı maddesiyle bağlanır. Pigmentlerin aksine boyarmaddelerin kullanıldıkları substratlara karşı özel bir ilgileri vardır. Dolayısıyla boyarmaddeler substratla çeşitli fiziksel ve kimyasal etkileşimler yapabilen ve uygun ortamlarda az ya da çok çözünebilen renklendiricilerdir [Seferoğlu, 2006]. Genellikle çözeltiler ve süspansiyonlar halinde çeşitli boyama yöntemleriyle uygulanırlar. Bütün boyarmaddeler organik bileşiklerdir.

19. yüzyıl ortalarına kadar renklendirme amacıyla bitkisel ve hayvansal kaynaklardan elde edilen doğal boyarmaddeler kullanılmaktaydı. Doğal kaynaklardan boyarmadde elde etmek için fazla miktarda bitkisel ve hayvansal kaynak kullanılmasına karşın, az miktarda boyarmadde elde ediliyordu. Bundan dolayı 1856 yılında W.H. Perkin tarafından ilk sentetik boyarmadde sentezlendi ve bu tarihten sonra bilim adamları yeni boyarmaddeler geliştirmek için çalışmalarını sürdürdüler. Bu yönüyle 1856 yılı sentetik boyarmadde endüstrisinin başlangıcı kabul edilmektedir.

Başlangıçta tekstil, kağıt, plastik gibi geleneksel ürünler için yapılan boyarmadde üretimi günümüzde elektronik, tıp ve ileri teknoloji ürünlerine kadar uzanmaktadır. Ülkemizde boyarmadde üretimi yapan az sayıda firma olup, ihtiyaç duyulan boyarmaddenin çoğunluğu ithal yolu ile karşılanmaktadır [Tutak, 2006].

3.2.1. Boyarmaddelerin sınıflandırılması

Boyarmaddeleri çözünürlüklerine, kimyasal yapılarına, kullanım yerlerine ve uygulama tekniklerine göre sınıflamak mümkündür. Ancak doktora çalışmasının kapsamına uygun olarak kimyasal yapıya göre sınıflandırmadan daha detaylı bahsedilecektir.

Boyarmaddelerin çözünürlüklerine göre sınıflandırılması

Suda çözünen boyarmaddeler

Boyarmadde molekülü en az bir tane tuz oluşturabilen grup taşır. Sentez esnasında kullanılan başlangıç maddeleri suda çözünen grup içermiyorsa, bu grubu boyarmadde molekülüne sonradan ilave etmek suretiyle çözünürlük sağlanabilir. Ancak boyarmadde sentezinde tercih edilen yöntem, başlangıç maddelerinin iyonik grup içermeleridir. Suda çözünebilen boyarmaddeler tuz teşkil edebilen grubun karakterine göre üçe ayrılır.

Suda çözünen anyonik boyarmaddeler

Suda çözünen grup olarak en çok sülfonik, kısmen de karboksilik asitlerin sodyum tuzlarını içerirler ($-SO_3Na$ ve –COONa). Renk, anyonun mezomerisinden ileri gelir. Boyama özelliklerine göre sınıflandırmada yer alan asit ve doğrudan boyarmaddeler bu tipin örnekleridir.

Suda çözünen katyonik boyarmaddeler

Moleküldeki çözünürlüğü sağlayan grup olarak bir bazik grup ($-NH_2$), asitlerle tuz teşkil etmiş halde bulunur. Asit olarak anorganik asitler HCl veya HCOOH gibi organik asitler kullanılır.

Zwitter iyon karakterli boyarmaddeler

Moleküllerinde hem asidik, hem de bazik gruplar bulunur ve bir iç tuz oluştururlar. Boyama esnasında bazik veya nötral ortamda anyonik boyarmadde gibi davranırlar.

Suda çözünmeyen boyarmaddeler

Tekstilde ve diğer alanlarda kullanılan ve suda çözünmeyen boyarmaddeleri çeşitli gruplara ayırmak mümkündür.

Substratda çözünen boyarmaddeler

Suda çok ince süspansiyonları halinde dağıtılarak, özellikle sentetik elyaf üzerine uygulanan dispersiyon boyarmaddeleri bu sınıfa girer.

Organik çözücülerde çözünen boyarmaddeler

Bu sınıfa giren boyarmaddeler her çeşit organik çözücüde çözünürler. Solvent boyarmaddeleri de denilen bu boyarmaddeler püskürtme veya lak halinde uygulanır. Vaks, petrol ürünleri ve matbaa mürekkebinin renklendirilmesinde kullanılırlar.

Geçici çözünürlüğe sahip olan boyarmaddeler

Çeşitli indirgeme maddeleri ile suda çözünebilir hale getirildikten sonra elyafa uygulanabilir. Daha sonra elyaf içinde iken yeniden yükseltgenerek suda çözünmez hale getirilirler. Küp ve kükürt boyarmaddelerinin uygulanması bu prensibe göredir.

Polikondensasyon boyarmaddeleri

Elyaf üzerine uygulanırken veya uygulandıktan sonra birbiriyle veya başka moleküllerle kondanse olarak büyük moleküller oluşturan boyarmaddelerdir. Bunlardan tiyonit boyarmaddeleri, elyaf üzerinde sodyum sülfür ile polimer yapıda disülfürleri oluştururlar.

Elyaf içinde oluşturulan boyarmaddeler

Elyaf içinde kimyasal bir reaksiyon ile iki ayrı bileşenden oluşturulan boyarmaddelerdir. Azoik boyarmaddeler ve ftalosiyaninler bu sınıfa girer.

Pigmentler

Boyarmaddelerden farklı yapıda, elyafa ve diğer substratlara karşı ilgisi olmayan bileşiklerdir. Pigmentler süspansiyonları halinde kuruyan yağlar ve reçineler içinde uygulanırlar [Nas, 2006].

Boyarmaddelerin kullanım yerlerine göre sınıflandırılması

Tekstil boyarmaddeleri

Tekstil boyarmaddeleri pamuklu, keten, yün, ipek gibi doğal kumaşların ve viskon, poliamid, poliakrilik gibi sentetik elyafların renklendirilmesinde kullanılır. Tekstil boyarmaddelerinin seçiminde afinite (ilgi), haslıklar (yıkama, ışık ve renk), kullanım yeri, boyama yöntemi, renk, işlem kolaylığı gibi faktörler önem kazanır. Bu gruptaki bazı boyarmaddeler şunlardır:

Kükürt boyarmaddeleri

Aromatik aminlerin, fenollerin, kükürt ve sodyum sülfür veya sodyum polisülfür ile reaksiyonundan meydana gelen, suda çözünmeyen, makromolekül yapılı, renkli organik bileşiklerdir. Selülozik elyafın boyanmasına yararlar. Renkleri parlak olmamakla beraber yıkama ve ışık haslıkları çok yüksek, fiyatları düşüktür. Uzun zaman depolanırsa kumaşlarda zayıflama görülür [Akın, 2006].

Reaktif boyarmaddeler

Reaktif boyarmaddeler uygun koşullar altında lif ile kimyasal tepkimeye girerek, kovalent bağ kurma özelliğine sahip tek boyarmadde sınıfıdır. Karakteristikleri küçük ve basit molekül yapılarına sahip olmalarıdır. Küçük tanecik özelliği, life hızlı bir şekilde yayılmalarını sağlar. Çok parlak renklere sahip reaktif boyarmaddeler basit yapılarının sonucu olarak spektrumlarında çok dar ve yüksek pikler gösterirler. Suda kolay çözünen reaktif boyarmaddeler; selülozun –OH, poliamitin $–NH_2$, protein esaslı liflerin $–NH_2$ ve merkaptan (-SH) grupları ile kovalent bağlar oluşturarak liflere bağlanırlar. Bütün reaktif boyarmaddelerde ortak olan özellik, hepsinin kromoforu taşıyan renkli bir grup yanında, bir reaktif ve bir de moleküle çözünürlük sağlayan grup içermesidir. Kromoforu taşıyan moleküller genellikle azo, antrakinon ve ftalosiyanin türevleridir. Boyarmaddenin tepkime yeteneğini ve tepkime hızını ise reaktif grup tayin eder. Genellikle reaktif grubun kimyasal yapısına göre ya da bu grubun kimyasal reaktivitesinin derecesine göre reaktif boyarmaddeler sınıflandırılmaktadır. Önceleri selüloz esaslı lifler için geliştirilen bu boyarmaddeler günümüzde yün, ipek, orlon, akrilik ve karışımları için de kullanılmaktadır. Yaş haslıkları çok yüksek olan reaktif boyarmaddeler birçok halde soğuk çözeltide boyayabildiklerinden ısıdan tasarruf sağlarlar, sürekli boyama yöntemleri için uygun olan boyarmaddelerdir.

Asit (anyonik) boyarmaddeler

Asidik ortamda boyama yapmaları ve hemen hemen hepsinin organik asitlerin tuzları oluşu nedeniyle bu boyarmaddelere asit boyarmaddeler ismi verilmiştir. Bunlar da direkt boyarmaddeler gibi sülfonik asitlerin veya çok ender olarak karboksilli asitlerin sodyum tuzları şeklindedirler ve çoğunlukla azo boyarmaddelerdir. Bu boyarmaddeler yün, ipek, poliamit, katyonik modifiye akrilonitril elyafı ile kağıt, deri ve besin maddelerinin boyanmasında kullanılır. Asit boyarmaddelerle elyaf ilişkisi iyonik bağ şeklindedir.

Krom boyarmaddeleri

Asit mordan boyarmaddeleri de denilen bu grup, yün ve naylon elyafın boyanmasında kullanılır. Tekstil lifi üzerinde, boyarmadde krom kompleksi oluşturacak şekilde, krom atomu ile etkileşebilen ve orta kuvvetteki asidik ortamda boyayan boyarmaddelerdir.

Metal-Kompleks boyarmaddeler

Metallerle kompleks oluşturabilecek molekül yapısına sahiptir. Belirli gruplara sahip bazı azo boyarmaddeleri ile metal iyonlarının kompleks teşkili ile oluşturdukları boyarmaddelerdir. Kompleks oluşumunda azo grubu rol oynar. Asıl renk veren maddenin yanı sıra, yapısında krom, nikel ya da kobalt metallerinin bir ya da daha fazla atomunu içeren, oldukça büyük moleküllerden oluşurlar. En fazla yün, ipek ve poliamidde kullanılırlar. Poliüretan için de uygundurlar ve doğrudan boyamaya imkân sağlarlar. Işık ve yıkama haslıkları yüksektir.

Pigment boyarmaddeler

Pigment; karıştırıldığı kimyasal madde içinde çözünmeyen, ancak bu ortamda mekanik olarak dağıtılarak, çözeltinin rengini ve ışık dağıtma özelliklerini değiştiren, özel yapıdaki beyaz ya da renkli maddedir. Boyarmaddelerin özel bir grubu olan pigment boyarmaddelerinin tekstil elyafa karşı ilgisi yoktur. Bu nedenle reçine gibi bağlayıcı bir madde yardımıyla elyafa fikse edilirler. Bunların üstünlüğü elyafın kimyasal bileşimine ve histolojik yapısına bakmaksızın basit bir teknikle her cins elyafa uygulanabilmeleridir. Özellikle açık renklerde yıkama ve ışık haslıkları iyidir. Sürtünme haslığının yüksek olmayışı, koyu renklerin elde edilememesi, bağlayıcı filmin hava etkisiyle parçalanması ve bağlayıcının kumaşa sertlik vermesi gibi sakıncaları vardır.

Direkt boyarmaddeler

En önemli özellikleri suda çözünmeleri ve herhangi bir özel işlem yapılmadan elyaf tarafından tutulabilmeleridir. Bu yüzden direkt boyarmaddeler adını almıştır. Suda çözünmelerini yapılarındaki sülfo grupları, nadiren de karboksil grupları sağlar. Molekül yapıları bakımından büyük bir kısmı disazo ve poliazodur. Bu boyarmaddelerle pamuk ve rejenere selüloz elyafların boyanması ucuz ve basit bir şekilde yapılabilir. Suya karşı dayanıklılığı (yaş haslıkları) sınırlıdır. Fakat boyama sonrası yapılan ek işlemlerle yaş haslıkları düzeltilebilir [Koca, 2005].

Küp boyarmaddeler

Küp boyarmaddeleri karbonil grubu içeren ve suda çözünmeyen pigmentlerdir. Ancak kuvvetli bir indirgen madde kullanılarak suda çözünür hale getirilirler ve bu halde iken elyafa çekilirler. Daha sonra oksidasyonla yeniden çözünmez hale getirilirler. İndirgeme aracı olarak sodyum ditiyonit ($Na_2S_2O_4$), oksidasyon için de havanın oksijeni kullanılır. Yapay ve selülozik elyafın boyanmasında kullanılırlar.

Bazik (katyonik) boyarmaddeler

Organik bazların hidroklorürleri şeklinde olup, katyonik grubu renkli kısımda taşırlar. Pozitif yük taşıyıcı olarak N ve S atomu içerirler. Yapılarından dolayı bazik (proton alan) olarak etki ettiklerinden anyonik grup içeren liflerle bağlanırlar. Başlıca poliakrilonitril, kısmen de yün ve pamuk elyafın boyanmasında kullanılırlar. Elyaf-boyarmadde ilişkisi iyoniktir. Boyarmadde katyonu, elyafın anyonik gruplarıyla tuz oluşturur. Işık ve yıkama haslıkları düşüktür.

Mordan boyarmaddeler

Mordan sözcüğü, boyarmaddeyi elyafa tespit eden madde veya bileşim anlamını taşır. Birçok doğal ve sentetik boyarmaddeler bu sınıfa girer. Bunlar asidik veya bazik fonksiyonel gruplar içerirler ve bitkisel ve hayvansal elyaf ile kararsız

bileşikler oluştururlar. Bu nedenle, hem elyafa hem de boyarmaddeye karşı aynı kimyasal ilgiyi gösteren bir madde (mordan) önce elyafa yerleştirilir; daha sonra, elyaf ile boyarmadde suda çözünmeyen bir bileşik vermek üzere reaksiyona sokulur. Böylece boyarmaddenin elyaf üzerinde tutunması sağlanır. Mordan olarak suda çözünmeyen hidroksitler oluşturan Al, Sn, Fe ve Cr tuzları kullanılır. Bu tuzların katyonları ile boyarmadde molekülleri elyaf üzerinde suda çözünmeyen kompleksler oluşturur. Günümüzde yalnız krom tuzları yün boyamada önem taşımaktadır [Pekkuz, 2006].

Azoik boyarmaddeler

Bu sınıf başlıca pamuk kısmen de ipek, asetat ipeği, naylon ve poliester elyafın boyanmasına yarar. Bu boyarmadde karakterlerinde olmayan ve suda çözünen bir diazonyum tuzu ile bir beta-naftol türevinin elyaf üzerinde reaksiyona sokulmasıyla elde edilir. Bu bileşik suda çözünmez. Yıkanmaya karşı dayanıklıdır. Renk parlaklığı ve solmazlığı vardır [Tantekin, 2006].

Dispers boyarmaddeler

Dispers boyarmaddeler oda sıcaklığında suda çözünmeyen, non-iyonik, küçük parçacıklı ve hidrofobik liflere substantiviteye sahip boyarmaddelerdir. Liflere, az miktarda çözünmüş boyarmadde içeren küçük tanecikli dispersiyonlar halinde uygulanırlar. Pigment boyarmaddeler gibi tamamen çözünmez olmadıklarından, boyama sırasında banyoda eser miktarda çözünmüş halde bulunur. Bu boyarmaddelerin sudaki az miktardaki çözünürlükleri, moleküllerinde iyonik olmayan fakat su ile hidrojen bağı yapabilen –OH veya $–NH_2$ gibi grupların bulunmasından ileri gelir. Ayrıca son yıllarda bu sınıf boyarmaddelerin sudaki çözünürlüklerini arttırmak için $–SO_3H$ grupları ve bu grupların türevlerini içeren dispers boyarmaddeler de sentezlenmiştir [Seferoğlu, 2006].

Dispers boyarmaddeler başlangıçta selüloz asetat ve selüloz triasetat liflerinin boyanması için 1920’ lerde geliştirilmiş olsalar da, bu boyarmaddeler günümüzde

özellikle poliester ve karışımlarının boyanması için kullanılmaktadır. Bunlar sentetik lifler için en önemli boyarmadde sınıfını temsil etmektedir ve poliamit, akrilik, modakrilik ve poliolefin liflerinin boyanması için de kullanılmaktadırlar. Poliester liflerinin boyanması sırasında, boyarmadde ile birlikte banyoda dispersiyon ajanlarının da bulunması gerekmektedir. Dispersiyon ajanları, boyama işlemi boyunca boya partiküllerinin stabil dispersiyonunu sağlamak amacıyla kullanılırlar.

Bugün yaklaşık 250' si Colour Index (CI) numarası ile adlandırılmış 750' ye yakın dispers boyarmadde bulunmaktadır. Bu boyarmaddelerin %30' a yakını mavi, %25' i kırmızı, %20' si sarı , %8' i viole ve oranj ve %3' ü kahverengi renklerini vermektedir.

Dispers boyarmaddeler katı halden gaz fazına geçme olarak adlandırılan süblimleşme özelliğine sahip tek boyarmadde sınıfıdır. 80 ^{o}C' de 0,2-100 mg/L çözünürlüğe, 25 ^{o}C' de ise 3×10^{-6} - 3×10^{-7} M arasında çözünürlüğe sahiptirler. Ortamın pH' ına karşı oldukça hassastırlar. pH nötrden alkaliye doğru kaymaya başladığında boyarmadde hidroliz olmaya başlar ve hidroliz olan dispers boyarmadde, poliester liflerine karşı farklı ilgi gösterdiğinden farklı tonda yer alır. Boyamanın alkali ortamda yapılması durumunda, hidroliz olayını engellemek için boya banyosuna uygun tampon sisteminin ilave edilmesi tavsiye edilmektedir. Ayrıca pH' ın 5' i geçtiği bazı durumlarda boyama ortamında metal iyonları varsa, bazı azo dispers boyarmaddelerde renk kaybı oluşmaktadır. Bu boyarmaddeler kimyasal yapılarına bakılmaksızın, ışık ve ısı haslıklarına ve boyama özelliklerine göre sınıflandırılmaktadır.

Kullanılan en önemli dispers boyarmaddelerin kimyasal tipleri monoazo, antrakinon ve bisazo yapılardır. Bu üç tipteki kimyasal yapıya sahip boyarmaddeler, tüm dispers boyarmaddelerin toplamının %85' ini oluşturmaktadır. Monoazo boyarmaddeler, düşük molekül ağırlıklı ve non-iyonik yapıda olup, dispers azo boyarmaddelerin yaklaşık %50' sini oluşturmaktadır. Bisazo boyarmaddeler ise dispers azo boyarmaddelerin yaklaşık %10' unu teşkil etmektedir. Günümüzde kullanılan dispers boyarmaddelerinin %25' i α-yerinde elektron donör grup taşıyan antrakinon

bileşikleridir. Bu sübstitüentlerin absorpsiyon spektrumlarına etkisi elektron donörün kuvveti ile artmaktadır. Antrakinon esaslı dispers boyarmaddeler genellikle mavi, viole, mavimsi kırmızı ve yeşillerdir. Antrakinon esaslı dispers boyarmaddeler parlak renkler vermeleri ve iyi ışık haslığı gibi avantajlara sahip olmakla birlikte, kötü yaş haslığı, pahalı olması ve üretim sırasında çevre problemi yaratma gibi bir takım dezavantajlara da sahiptir [Uğur, 2004].

Tekstil dışında kullanılan boyarmaddeler

Bu grup boyarmaddeler deri, kürk, kağıt, saç, gıda, mürekkep, fotoğraf, indikatör vb. boyaları şeklinde sınıflandırılabilir.

Fonksiyonel boyalar

Son yıllarda atılım yapan ve yüksek teknoloji ürünlerinde kullanılan boyalardır. Bu kapsamda lazer baskı ve fotokopi, termal baskı, ink-jet vb. görünür imaj boyaları; optik bilgi depolama, IR absorber vb. görünmez imaj boyaları; katot ışın tüpü, sıvı kristal, elektrokromik vb. gösterge boyaları; organik yarı iletkenler, güneş hücreleri, nonlineer optik ve lazer gibi elektronik sistem boyaları; floresan sensörler ve problar, fotodinamik terapi gibi biyomedikal uygulama boyaları sayılabilir.

Optik parlatıcılar

Gün ışığından UV ışınları absorplayan ve absorpladığı enerjinin büyük bir kısmını mavi floresan ışık şeklinde tekrar neşreden reaktiflerdir. Bu yolla tekstil elyaf, kağıt ve plastik gibi malzemelerde görülen sararma etkileri giderilebilmektedir [Akkurt, 2009].

Boyarmaddelerin uygulama sahasına göre sınıflandırılması

Boyarmaddeler boyayabildikleri elyaf türüne göre de son yıllarda sınıflandırılabilmektedirler. Bu tür sınıflamaya göre boyarmaddeler 3 başlık altında toplanabilir [Akkurt, 2009].

Selülozik esaslı elyaf boyamada kullanılan boyalar

- Direkt (substantif) boyarmaddeler
- Azoik (naftol) boyarmaddeler
- Küp boyarmaddeler
- Reaktif boyarmaddeler
- Kükürt boyarmaddeler

Protein esaslı elyaf boyamada kullanılan boyalar

- Asit boyarmaddeler
- Metal-kompleks boyarmaddeler
- Krom boyarmaddeler
- Reaktif boyarmaddeler

Sentetik esaslı elyaf boyamada kullanılan boyalar

Bu tür sınıflamada, kullanılan sentetik elyaf türüne göre boyarmaddeler üç grup altında toplanabilir.

- Poliamit elyaf için
  - Dispers boyarmaddeler
  - Asit boyarmaddeler
  - Metal-kompleks boyarmaddeler

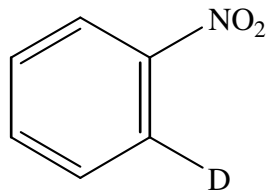
- Poliester elyaf için
  - Dispers boyarmaddeler
- Poliakrilonitril elyaf için
  - Katyonik boyarmaddeler

Boyarmaddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması

Boyarmaddeleri yapısal olarak sınıflandırırken, molekülün temel yapısı esas alınabildiği gibi molekülün kromojen ve renk verici özellikteki kısmı da esas kabul edilebilir. Aşağıda boyarmaddelerin sentez ve pratik uygulamalarının göz önüne alındığı bir kimyasal sınıflandırma verilmiştir.

Nitro ve nitrozo boyarmaddeleri

Bu sınıf boyarmaddeler kimyasal yapılarında nitro veya nitrozo grubu ile birlikte elektrodonör grup (-OH, $-NR_2$) içerir (Şekil 3.1). Bu gruplar birbirlerine göre orto pozisyonunda bulunmaktadır. Nitrozo bileşikleri yalnız başlarına hiçbir boyarmadde özelliği taşımazlar; çoğu kez diğer boyarmaddelerin sentezinde kullanılırlar. o-nitrozo bileşikleri kompleks teşkil edici karaktere sahiptir. Ağır metal tuzları ile meydana getirdikleri kompleksler boyarmadde özelliği gösterir. Yün, ipek ve kağıt boyamasında uygundur [Kılınçarslan, 1999]. Oldukça basit bir kromofor grup olan nitro boyaları ticari açıdan çok önemli bir sınıf değildir. Tipik olarak iki ya da daha fazla nitro grubu içeren aromatik halkadan meydana gelmektedir. Ticari olarak ilk kullanılan nitro boyarmaddesi pikrik asittir. Pirlik asit ipek lif boyamasında parlak sarı renk elde etmek için kullanılmıştır. Nitro boyarmaddeleri zayıf haslık özelliklerine sahiptir.

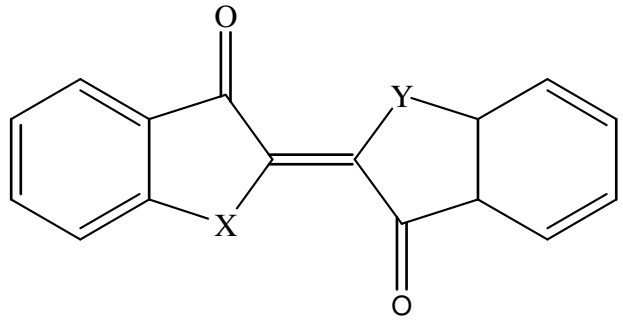


D= elektro donör grup, -OH, -NR_2

Şekil 3.1. Nitro ve nitrozo boyarmaddelerin genel yapısı

İndigoid boyarmaddeler

Bütün indigoid boyarmaddeler Şekil 3.2' deki temel yapıyı içerirler. İndigoid boyarmaddeler bilinen en eski boyarmadde olarak kabul edilmektedir. Yaklaşık olarak 5000 yıldır yün, pamuk ve doğal bir selülozik lif olan linen boyamasında kullanılmaktadır. Bu boyarmaddelerin en önemli üyesi indigodur. İndigo boyarmaddeleri suda çözünmezler. Boyama yapmak için bazik ortamda indirgenerek suda çözünür hale getirilirler. Bu aşamada boyarmadde life karşı substantivite de kazanmaktadır. Boyama işlemi tamamlandıktan sonra indirgenmiş olan boyarmadde molekülü, hava oksijeni veya bir yükseltgeyici madde ile yükseltgenerek tekrar suda çözünmez hale getirilir. Bu şekilde yüksek yıkama haslıkları elde edilmektedir.

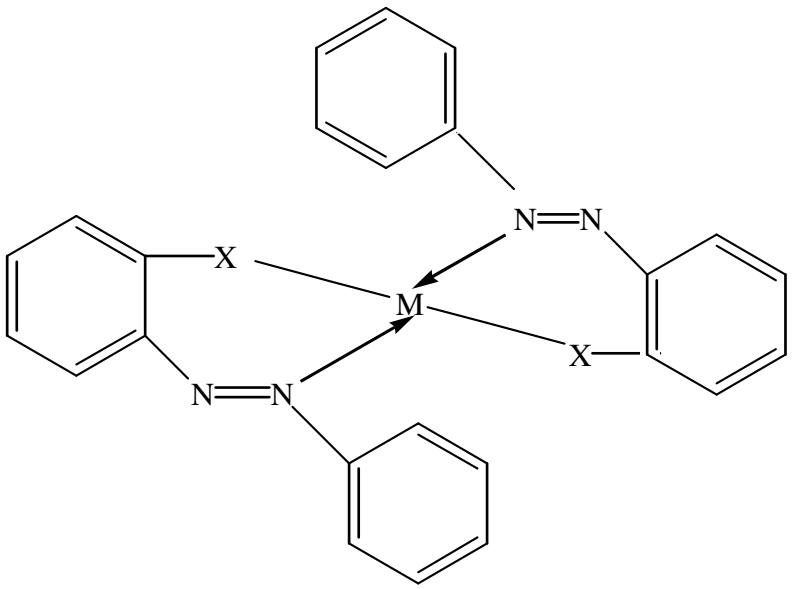


X, Y : O, S, Se, NH

Şekil 3.2. İndigoid kromofor grup

Metal kompleks boyarmaddeler

Metal kompleks boyarmaddeleri tekstil ürünlerinin renklendirilmesinde, derin renk sağlaması ve haslık özelliklerinin yüksek olmasından dolayı çok geniş uygulama alanı bulmuştur (Şekil 3.3). Sadece renk tonları metal kompleksinden dolayı biraz matlaşmakta, yani renk parlaklığı azalmaktadır. Başlıca yün ve poliamit olmak üzere selülozik lifler, ipek, deri, kağıt, polipropilen gibi birçok malzeme metal kompleks boyarmaddeler ile boyanabilir ve baskı işlemi yapılabilir. Kullanılan en önemli metal iyonları; krom, kobalt, bakır, demir ve nikeldir. Nikel kompleksleri organik pigmentlerde ticari öneme sahiptir.



M=Cu^{+2}, Ni^{+2}, Co^{+2}

X=O, NH

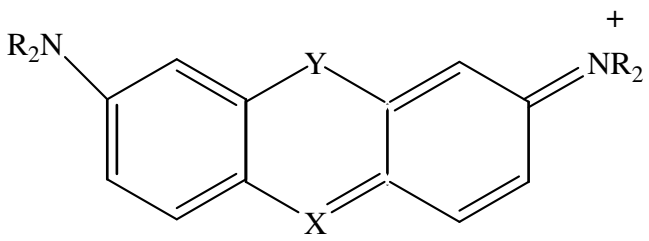
Şekil 3.3. Metal kompleks kromofor grup

Aril karbonyum boyarmaddeler

Aril karbonyum boyarmaddeleri, tarihi olarak tekstil lifleri için ilk elde edilen sentetik boyarmaddelerdir. Aril karbonyum kromofor grubun önemi azalmakla birlikte özellikle bazik boyarmaddeler sınıfında kullanılmaktadır. En iyi bilinen aril

karbonyum boyarmaddesi Auramin O (C.I. Bazik Sarı 2) dır. Bu boyarmaddenin farklı türevleri ise Çizelge 3.1' de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Heterosiklik aril karbonyum boyarmadde türevleri

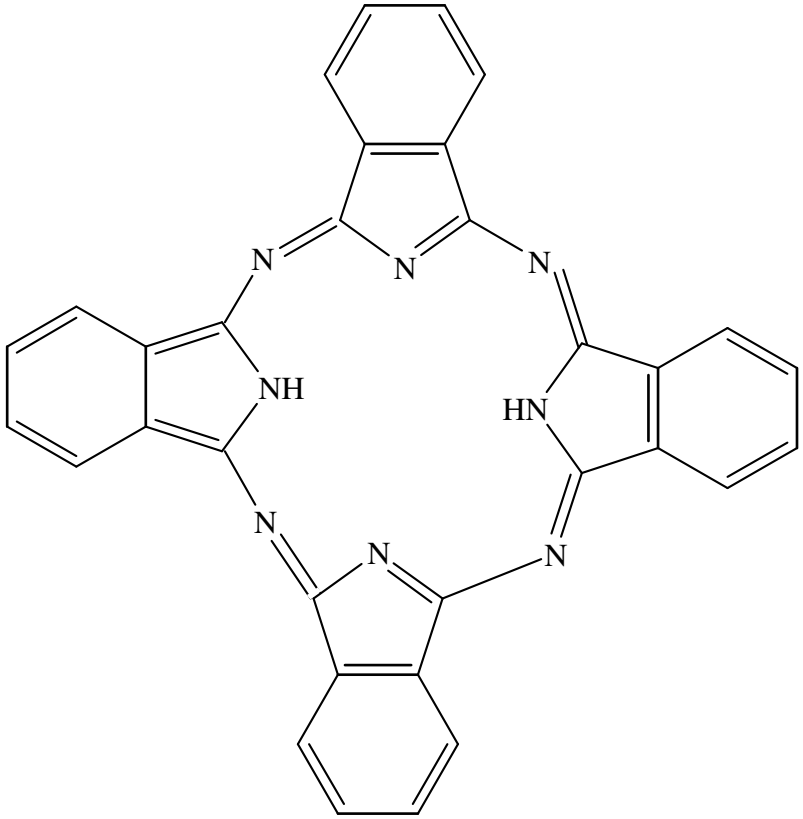


X	Y	Boyarmadde Türü
-C(Ar)=	-O-	Ksanten
-C(Ar)=	-S-	Tiyoksanten
-C(Ar)=	-NR-	Akridin
-N=	-O-	Oksazin
-N=	-S-	Tiyazin
-N=	-NR-	Azin

Ftalosiyanin boyarmaddeler

Ftalosiyanin kromofor grubu 20. yüzyılda keşfedilen en önemli kromofor grup olarak kabul edilmektedir. Hem boyarmaddelerde hem de pigmentlerde önemlidir. Temel ftalosiyanin yapısı Şekil 3.4' de görülmektedir. Ftalosiyanin türevli boyarmaddeler metal içermeyebilirler ya da dört merkezi azot atomu ile koordine olmuş metal içerebilirler. Metal ftalosiyaninler parlak ve keskin renk verme kabiliyetine sahiptirler. Güçlü renk verme kabiliyetleri ftalosiyanin kromoforları ekonomik olarak cazip hale getirmektedir. Ticari olarak kullanılan ftalosiyaninler mavi ve yeşil renklerde önem kazanmıştır. Metal ftalosiyaninlerde maksimum absorpsiyon noktası kompleks oluşturduğu metal atomuna bağlı olarak değişmektedir. En çok kullanılan metal atomları bakır, demir, kobalt, nikel ve çinkodur. Ftalosiyanin boyarmaddelerin

en önemli üyeleri suda çözünmeyen pigmentlerdir. Ancak bunlardan küp, mordan, kükürt, direkt ve solvent boyarmaddeler de elde edilebilmektedir [Tutak, 2006].



Şekil 3.4. Ftalosiyanin kromofor grup

Polimetin boyarmaddeler

Bir amonyum grubu ile biten, konjuge karbon atomları zinciri içeren bir kromofor grupla karakterize edilirler. Buna ilave olarak; bir azot, kükürt ya da oksijen atomu içerirler. Tekstil materyallerinin boyanmasında polimetin boyarmaddelerinin kullanılması, çok zayıf ışık haslıkları dolayısıyla sınırlıdır. En önemli kullanım alanı fotoğrafçılıktır.

Kinolin boyarmaddeler

2-4 metilkinolin, türevleri ve benzerlerinin ftalik anhidrit ve benzeri maddelerle kondense edilmesiyle elde edilir. Bunlar; solvent ve bazik tip boyarmaddelerde sarı

ve kırmızı renkleri verirler. Sülfone edildiklerinde önemli asit boyarmaddeleri oluştururlar.

Aminoketon ve hidroksiketon boyarmaddeler

Birbirine çok benzeyen bu iki grup boyarmadde, kromofor grup olarak karbonil, oksokrom grup olarak da amino veya substitue amino grubu ya da hidroksil grubu içerirler. Aminoketon boyarmaddeler, küp ve dispers boyarmaddeleri içerir. Hidroksiketonlar ise doğal bir takım boyarmaddeleri içeren mordan boyarmaddelerdir [Akın, 2006].

Azo boyarmaddeler

Organik boyarmaddelerin en önemli sınıfını oluştururlar. Küp ve kükürt boyarmaddeleri ile yapılan boyamalar dışında, diğer tüm boyama yöntemlerinde kullanılırlar ve büyük bir bölümü suda çözünür. Azo boyarmaddeleri, yapısı en geniş sentetik boyarmadde sınıfını oluşturur ve en geniş uygulama yöntemlerine sahiptir. Azo boyarmaddeler endüstriyel olarak da en çok kullanılan boyarmaddelerdir. Dünya piyasasında %60-70' lik bir pazar payına sahiptir [Koca, 2005]. Yapılarındaki kromofor grup olan azo (-N=N-) grubu ile karakterize edilirler. Oksokrom grup olarak da genelde hidroksil ya da amino grupları bulunur. Moleküldeki azo grubunun sayısına göre mono-, bis-, tris-, tetrakis-….. azo boyarmaddeleri olarak tanımlanırlar. Azo grubunu üç veya daha fazla sayıda içerenlere poliazo boyarmadde de denilir. Azo boyarmaddeleri, birçok boyarmaddenin temelini teşkil etmektedir ve bu oran mevcut boyarmaddelerin %70-80' ini kapsayacak kadar büyüktür [Akın, 2006].

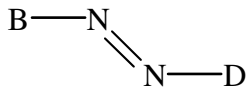
Azo boyarmaddelerinin tercih edilmesinin nedenleri şöyle sıralanabilir:

- Boyama güçleri yüksektir (azo boyarmaddeleri, boyarmaddelerin diğer önemli sınıfı olan antrakinon boyarmaddelerinin boyama gücünün yaklaşık iki katıdır).

- Bu boyarmaddeler kolaylıkla elde edilebilir, ucuz başlangıç maddelerinden sentezlenebilirler.
- Tüm renk aralığını kapsarlar.

İlk iki özellik azo boyarmaddelerini birçok boyarmadde sınıfından özellikle antrakinon boyarmaddelerden üstün kılmaktadır. Diğer taraftan azo boyarmaddelerin uygun ara ürünlerden elde edilebilme kolaylıkları onların her kullanımda tercih edilen bir grup olmalarını sağlamıştır. Bununla birlikte azo boyarmaddelerinin de bazı eksikleri bulunmaktadır. Asıl rakipleri olan antrakinon tipi boyarmaddeler ile karşılaştırıldığında azo boyarmaddeleri daha donuk renk verme eğilimindedirler ve bazı boyarmaddeler gibi üstün bir ışık haslığı gösteremezler. Özellikle mavi renk tonunda son zamanlarda yapılan araştırmalar bu iki eksikliğin giderilebileceğini öne sürmektedir. Bu eksiklikler azo boyarmaddelerinin sahip olduğu fiyat avantajı yanında önemsiz olmaktadır.

Tüm azo boyarmaddeleri azo gruplarına bağlı en az bir, fakat daha çok iki tane aromatik halka içerirler. Yapılarındaki karbon-azot bağ açıları 120^{o} dir. Azo boyarmaddeleri, azot atomları arasındaki çift bağ ve azot atomu üzerindeki elektron çiftleri nedeniyle geometrik izomeri göstererek cis- ve trans- izomerlerine sahip olurlar. Çoğunlukla cis formundan daha kararlı trans formunda bulunurlar. Azo grupları başlıca benzen ve naftalin halkalarına bağlıdır. Ancak azo grubunun aromatik heterosiklik halkalara ve enol tipinde alifatik gruplara bağlı olduğu azo bileşikleri de sentezlenmiştir [Seferoğlu, 2006]. B ve D aromatik halkaları temsil etmek üzere azo boyarmaddesinin en basit gösterimi Şekil 3.5' deki gibidir.



Şekil 3.5. Azo kromofor grup

B grubu elektron kabul eden, D grubu ise elektron veren tarafı göstermektedir.

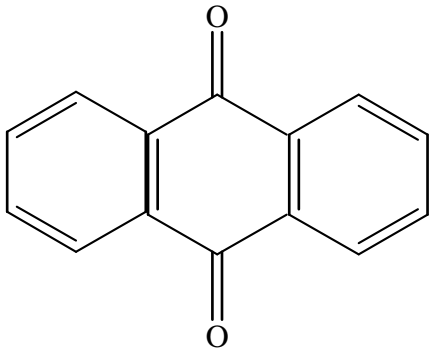
Azo boyarmaddelerinin yapılarında oksi- ya da amino- grupları bulunduğundan, asidik veya bazik özelliğe sahiptirler. Sülfo- grup içeren azo boyarmaddeler Na tuzları şeklinde (çözünen boyalar) ve çözünmeyen Ba ve Ca tuzları şeklinde kullanılırlar. Yapılarında sülfo ($–SO_3$), karboksil ($–COO^-$) grupları gibi asidik ve amin ($-NH_2$, $-NH_xR_y$) gibi bazik karakterli grup varsa bu tür azo boyarmaddelerin tuzları suda çözünür. Çözünürlük, çözücü ve çözünen madde arasındaki ilişkiye bağlıdır. Benzer benzeri çözer kuralından hareketle suda çözünen azo boyarmaddeler olduğu gibi suda çözünmeyip organik çözücülerde çözünen azo boyarmaddeleri de vardır. Suda çözünmeyenler yağlarda, alkollerde, benzende ve diğer organik çözücülerde çözünürler. Bu boyarmaddelerin yapılarında sülfo-, nitro-, halojen gibi gruplar bulunmaz. Bu yüzden sudaki çözünürlükleri hidrofob grupların etkisi nedeniyle düşüktür. Azo boyarmaddelerinden, anyonik ve katyonik iyon oluşturabilen fonksiyonlu grup içerenler suda çözünürler. Yapılarında hem asidik hem de bazik özelliğe sahip fonksiyonlu grup bulunduran boyarmaddeler de iç tuz oluşumu nedeniyle suda çözünürler.

Azo boyarmaddeler sınıfına bütün renkli boyarmaddeler (sarı, kırmızı, mor, mavi, yeşil, kahverengi, siyah) dahildir. Azo grubunun yan taraflarına çeşitli aromatik grupların girmesiyle veya farklı sayıda azo grubunun bulunmasıyla hemen hemen tüm renklerin oluşması sağlanabilir. Azo boyarmaddeleri, bileşiğin türüne göre değişen ve renkliliği sağlayan yapısal özelliklerin farklı sayıda olması ve molekülde farklı yerlerde bulunmalarına göre çeşitlilik göstermektedir. Azo boyarmaddelerinin yapılarından kaynaklanan bir renk ilişkisi vardır. Bu durum moleküldeki azo grubundan kaynaklanır ve moleküldeki azo grubu sayısı arttıkça renk koyulaşır [Kılınçarslan, 1999].

Azo bileşiklerinin konjuge asit-baz özelliği renkte değişmeye neden olduğundan elyaf boyamada istenmeyen bir durumdur, ancak bu renk değişimi pH indikatörü olarak kullanımda yararlıdır.

Antrakinon boyarmaddeler

Azo boyalardan sonra en önemli ikinci kromofor grubu temsil etmektedir. Renk verme kabiliyeti azo boyarmaddelerin yaklaşık yarısı kadardır. Elde edilmesi azo boyalara göre daha pahalıdır. Yüksek yıkama ve ışık haslıklarına sahiptirler. Mavi ve kırmızı renklerde önemli olup, maliyeti yüksek olduğundan tekstil ürünlerinin renklendirilmesinde açık tonlarda tercih edilmektedirler. Ticari öneme sahip antrakinon boyarmadde üretmek için antrakinon yapıya (Şekil 3.6) NH_2 ve OH gibi güçlü elektron veren gruplar eklenir [Tutak, 2006]. Antrakinon ve buna bağlı boyarmaddelerin karakteristik kromofor grubu karbonil grubudur ve aynı molekülde bir ya da birkaç tane bulunabilir. Bu gruptaki boyarmaddeler, molekül yapıları açısından çok büyük çeşitlilik gösterirler. Antrakinon boyarmaddeler sınıf olarak "has boyarmaddeler" diye anılan küp, suda çözünmeyen mordan ve asit boyarmaddeleri içerirler [Koca, 2005].



Şekil 3.6. Antrakinon kromofor grup

3.3. Sıvı Kristal Göstergelerde Kullanılan Boyarmaddeler

Bu boyalar, optik absorpsiyon spektrumu moleküler yönlenmeye göre gün ışığının polarizasyonuna kuvvetli derecede bağımlı olan boyalardır. Dolayısıyla bu boyalar farklı şartlarda iki ya da daha fazla sayıda farklı renk sergileyebilen boyalardır.

LCD lerde sıvı kristal malzemeye boya ilavesi; malzemenin kimyasal ve fotokimyasal özellikleri üzerinde veya iletkenlik ve termal kararlılık gibi bazı

karakteristikleri üzerinde bozulmaya veya faz geçiş sıcaklıkları üzerinde sıvı kristal aralığını azaltıcı bir değişime sebep olmamalıdır. Ayrıca boyaların kullanılan sıvı kristal malzeme içerisinde yüksek çözünürlüğe sahip olması gerekmektedir. Bu sistemlerde polarize gün ışığının elektrik alan vektörüne paralel yönlendiği durumda ışık boya molekülü tarafından absorplanacak ve boyanın karakteristik rengi gözlenebilecektir. Tersi söz konusu olursa yani ışığın elektrik alan vektörüne dik yönlenmesi durumunda az absorpsiyon gerçekleşir veya hiç absorpsiyon olmaz ki bu durumda gün ışığı ortamdan değişmeden geçer ve boyanın karakteristik rengi gözlenemez.

Sıvı kristal sistemde kullanılan bazı boyalar şunlardır:

1. Azometinler
2. İndigoid ve tiyoindigoid boyalar
3. Merosiyanin boyalar
4. 1,3-bis (disiyanometilen) indan boyalar
5. Azulenler
6. Kinofitalonik boyalar
7. Perilen boyalar
8. Ftaloperinler
9. Trifenodioksazinler
10. İndolo[2,3-B]kinokzalinler
11. İmidazol [1,2-B]-1,2,4-triazinler
12. Tetrazinler
13. L-tipi azo boyalar
    - Monoazo boyalar
    - Bisazo boyalar
    - Trisazo ve poliazo boyalar
    - Metal kompleksi oluşturan azo boyalar
14. T-tipi azo boyalar
15. L,T-tipi azo boyalar

16. I-tipi azo boyalar
17. Benzo- ve naftokinonlar
18. Antrakinon boyalar
    - Aminoantrakinonlar
    - Aminohidroksiantrakinonlar
    - S-arilaminotioantrakinonlar
    - S-arilaminohidroksiantrakinonlar
    - T-tipi antrakinonlar
    - Antraprimidinonlar
    - Izotropik antrakinon boyalar

Bifenil azo ve difenildiasetilen gibi nitro – amino boyalar uygulama aşamasında daha fazla kullanılmaktadır. Diğer boyaların uygulanabilirliği konusunda çalışmalar devam etmektedir [Ivashchenko, 1994].

3.3.1. Azometinler

Azometinlerin polarizasyon spektrumu ile ilgili yapılan çalışmaların sayısı oldukça azdır. Özellikle 2-(4-dimetilaminobenzilidenamino)benzotiazoller sarı ve L-tipli boyalar olup, S değeri 0,68 ile 0,70 arasında değişmektedir. Azometinlerdeki düşük düzenlilik (S) değeri sıvı kristaldeki moleküllerin dolgulanmasında boyarmadde yapısının yeterli olmamasına bağlanmaktadır.

3.3.2. İndigoid ve tiyoindigoid boyalar

Bu serideki boyaların dikroizm üzerine olan bilgileri sınırlıdır.

3.3.3. Merosiyanin boyalar

Bu boyaların incelenen en önemli özellikleri, sıvı kristallerde düşük pozitif dikroizm göstermeleridir. 4-metoksibenziliden-4-bütilanilin boyasının S değeri 0,170 ile 0,375 arasındadır. Polimetilen halkasının uzunluğuna bağlı olarak bu değer 0,46 ile 0,59 arasında olmaktadır. İlk ortaya çıkan T-boyalar bismerosiyanin ve katyon boyalardır.

3.3.4. 1,3-bis(disiyanometilen)indan boyalar

Çoğunlukla 2-sübstitüe 1,3-bis(disiyanometilen)indan boyalar sentezlenmiş ve polarizasyon spektrumları çalışılmıştır. Bu boyarmaddeler 1,3-bis(disiyanometilen)indanların kondensasyonu ile elde edilmiştir. Bu gruptaki boyaların uygulamaları, yüksek ışık hassasiyeti ve düşük S değerlerinden ötürü pek pratik olmamıştır.

3.3.5. Azulenler

Sübstitüe olmamış azulen 600 nm civarında bir absorpsiyon bandına sahiptir. Genelde çözücünün yapısına ve kayıt edilen spektrumlarda şartlara bağlı olarak absorpsiyon bantları farklı şekillerde oluşabilir. Apolar çözücülerde açık absorpsiyon bandı söz konusudur. Daha polar çözücüler bandı daha düzgün hale getirir ve dielektrik sabitlerinin artması ile hipsokromik kayma söz konusu olur. Bantların yerleşimi ve yapısı önemli ölçüde sübstitüentlerin pozisyonu ve yapısından etkilenir. Genelde S değerleri -0,05 ile 0,1 arasında değişmektedir.

3.3.6. Kinoftalonik boyalar

Bu boyalar yaklaşık 100 bileşeni ile, 446 ile 454 nm arasında geniş bir sarı renk yelpazesine sahiptirler. Bu boyalar genelde iki tiplidirler ve düşük pozitif dikroizme sahiptirler. S değerleri 0,51 ile 0,70 arasında değişmektedir**.**

3.3.7. Perilen boyalar

Perilen yapılı boyaların arasında perilen-3,9-dikarboksilik asit esterler ve tioesterler detaylı çalışılan yapılardır. L tipli boyalar oldukça yüksek dikroizm ve mükemmel kararlılık gösterirler. Ayrıca sıvı kristalde iyi ışık haslığına sahiptirler. 475 ile 480 nm aralığında keskin bir absorpsiyon bandına sahiptirler ve sıvı kristalde orta derecede çözünürler.

3.3.8. Ftaloperinler

Fitaloperin grubundan oluşan turuncu boyaların böyle bir grubu 1,8-diaminoftalenlerin ve kendi analoglarının ftalik anhidrit ile kondensasyonu vasıtasıyla hazırlanmaktadır. Yapılan çalışmalarda S değerleri, ZLI-1691 içinde 0,64-0,82 arasında bulunmuştur. ZLI-1132 sıvı kristalinde L-boyaların daha yüksek dikroizme sahip olduğu vurgulanmıştır. Polikondensasyon ürünü boyalar da incelenmiş olup, düzenlilik parametre değeri 0,64-0,76 olarak açıklanmıştır.

3.3.9. Trifenodioksazinler

2,9-disübstitüe trifenodioksazinler oldukça yüksek geometrik anizotropiye sahip olmalarına rağmen düşük kroizme sahiptirler ve S değeri 0,68'ler düzeyindedir. Bu düşük değer, bileşiğin uzun geometrik ekseninden uzun dalga elektron geçiş osilatörünün (LETO) sapmasıyla açıklanabilir.

3.3.10. İndolo[2,3-B] kinokzalinler

Bu gruptaki bazı boyaların polarizasyon spektrumlarının incelenmesinde bu boyaların düşük pozitif dikroizmlerinden ötürü pratikte ilgi çekmediği görülmüştür. S değerlerinin 0,18 ile 0,33 arasında değiştiği tespit edilmiştir.

3.3.11. İmidazol [1,2-B]-1,2,4-triazinler

Sarı ve turuncu boyalar bir imidazol [1,2-B]-1,2,4-triazin grubunun içerilmesi ile sentezlenmiştir. S değerleri aynı kristalde indolo[2,3-B]kinoksalinlere göre daha yüksek olmuştur. Ancak genelde düzenlilik değeri 0,7'yi aşamamıştır.

3.3.12. Tetrazinler

Tetrazin polarize y ekseni boyunca n-π^* geçişinden ötürü, görünür bölgede bir absorpsiyon bandına sahiptir. Bu nedenle fenil grubunun yer değiştirmesi ile sadece yeni kristaller değil; yeni yüksek negatif dikroizmli boyalar da oluşur. Yüksek geometrik düzene sahip tetrazinlerde S değeri 0,79'a kadar çıkabilmektedir [Ivashchenko, 1994].

3.3.13. Azo boyalar

Azo ve antrakinon boyalar uygulamada kullanılan boyarmaddelerin iki ana grubunu teşkil etmektedir. Bilindiği üzere azo boyaların yapıları sıvı kristal moleküle benzerdir ve bu nedenle mesojenik özellikleri antrakinonlardan daha iyidir [Jia ve ark., 2003].

Negatif dikroizme sahip azo boyalar da çalışılmış olmasına rağmen [Ivashchenko ve ark., 1984], azo boyaların pozitif dikroik boyalar olarak göstergelerde kullanılabilecekleri önerilmektedir. Perfloroalkil sübstitüe disazo boyalar alkil türevlerine nazaran daha yüksek çözünürlüğe sahiptirler. Ayrıca perfloro-p-fenilen disazo boyalar p-fenilen türevlerine nazaran, ariloksi disazo boyaları trisazo boyalara göre daha fazla çözünürler. Azo boyarmaddelerin molekül yapısı inceldikçe daha yüksek dikroizm ile daha düşük çözünürlük meydana gelir. Perfloroalkil sübstitüe disazo boyaların düzen parametre değerleri alkil sübstitüe değerlerinden daha fazladır [Matsui ve ark., 2002].

Bunların yanı sıra tri, tetra ve penta azo boyalar da pozitif dikroik boyalar olarak bilinmektedir. Dikroik azo boyaların kimyasal yapıları güçlü elektron verici grupların (N,N-dialkilamino ya da hidroksi) türevleri ile sınırlıdır. Bu gruplar azo kenetleme işlemi için önemlidir. Ancak bu konuda detaylı pek bilgi bulunmamaktadır. Azolama ve kenetleme işleminin oluşması için aminlerin nitrozo ve nitro bileşikleri ile kondensasyonu, aromatik nitro türevlerinin indirgenmesi ve aromatik aminlerin oksidasyonu kullanılan tepkimelerdir. Bu tepkimelerden oksidasyon tepkimesi daha az sayıda basamak içermesinden ötürü avantajlı görülmektedir [Matsui ve ark., 1999].

L-tipi azo boyalar

Çalışmaların önemli bir bölümü L tipi azo boyaların araştırılmasını içermektedir. Bu, sıvı kristal için tipik bir durum olan boyarmadde yapısı ile öncelikli olarak açıklanabilir. Bunun yanı sıra çok sayıda 4,4'-disübstitüe azobenzenler sıvı kristaldirler ve hem pozitif hem de negatif anizotropiye sahiptirler. Sıvı kristal azobenzenler elektrooptik aygıtlarda pratik uygulama imkânı bulamamışlardır. Azo boyaların sıvı kristal boyası olarak kullanılmasının en önemli nedeni renklendirmedir. Bunlara ek olarak azo boyalar, boyaların geometrik anizotropisi ile S değeri arasındaki bağıntının araştırılmasında da rol oynamıştır.

Monoazo boyalar

Dikroik monoazo boyalar çoğu durumda aril ya da heteroarilaminin nitrolu ya da nitrozilsülfürikasit ile diazolanması ve arkasından azo bileşeninin diazonyum tuzu ile kenetlenmesi ile elde edilirler. Diazolama ve kenetlemenin şartları reaktiflerin yapısına son derece bağlıdır. Sübstitüe anilinler ve naftilaminler kolaylıkla hidroklorik asit içinde nitroz asitle diazolanır. Sonuçta bazik, nötr ve asidik ortamdaki azo bileşenleri ile bağlanan diazonyum klorürler ortaya çıkar. Diazolama ve kenetleme reaksiyonları normalde düşük sıcaklıkta gerçekleşir.

Bisazo boyalar

Dikroik bisazo boyalar, farklı p-fenilen diaminler veya benzidinlerin tetrazolanmasını izleyen tetrazonyum tuzları ile azo bileşenlerin kenetlenmesi yoluyla hazırlanmaktadır.

Tris- ve poliazo boyalar

Tris ve poliazo boyaların sentezindeki en yaygın yöntem ya 4,4'-diaminobenzenlerin, veya 4,4'-diaminobisazobenzenlerin tetrazolanması, diazonyum tuzlarının farklı azo bileşenleriyle kenetlenmesi, 4-aminoazo veya 4-aminopoliazo boyaların tetrazolanmasını izleyen farklı aminlerin ve son olarak uygun azo bileşenlerin kenetlenmesidir. Trisazo boyalar hidroklorik asidin bulunduğu ortamda 4,4'-diaminobenzenlerin nitrik asitle tetrazolanmasını takip eden tetrazonyum tuzlarının m-krezol ve N-etil-1-naftilamin ile kenetlenmesi ile elde edilir.

Trisazo boyalar uç sübstitüentlere bağlı olarak 505 ile 575 nm arasında absorpsiyon yaparlar. Pentazo boyalar ise 325 ile 620 nm arasında absorpsiyon gerçekleştirirler. Bazı poliazo boyalarda S değeri 0,81' e kadar çıkmaktadır.

Metal-kompleks azo boyalar

Azo boyaların düzen parametre değerinin metal komplekslerle artırılması araştırılmıştır. Yapıya nikel eklendiğinde düzen değeri 0,49 olurken, bakırın kompleks olduğu durumda bu değer 0,72'ye kadar çıkmıştır.

T-tipi azo boyalar

T tipi azo boyaların sentezi ilk olarak 1981 yılında yapılmıştır. Daha sonra bu sentez dikroik boyaların tasarımında hem teorik hem de deneysel olarak doğrulanmıştır. Bu amaçla kullanılan anizoller ve analogları azobenzenlere nazaran daha uygun görülmüştür. Bunun nedenlerinden birisi geometridir. Yapılan çalışmalarda LETO

yönü ile dikroik boyadaki uzun geometrik eksen arasındaki açının artırılması yoluyla daha etkin azo boyalar elde edilebilmektedir.

L,T-tipi azo boyalar

L,T tip azo boyalar sadece 1,1'-bisarilidenamino-4,4'-diaril-2,2-azoimidazoller ile ortaya çıkmıştır ve bu yapı hem α-bromoasetofenonların kuanil hidrazonlarının reaksiyonu ile, hem de 2-amino-1-arilidenamino-4-anilimidazollerin aktif mangan dioksit ile okdidasyonundan elde edilir.

I-tipi azo boyalar

Sarı, kırmızı ve mavi renkli I-azo boyalar mevcuttur. 2-[4-(4-oktilfenil)fenil]-3-fenilazoimidazol[1,2-b]-1,2,4-triain grubu sarı renklidir ve 413 nm'deki düzenlililk parametresinin değeri sıfırdır. Benzer yapılarda da S değeri -0,09'lar civarındadır [Ivashchenko, 1994].

3.3.14. Benzo ve naftokinonlar

Yaklaşık olarak 140 boyarmadde diazonyum tuzlarının 1,4-benzokinonlar ile reaksiyonundan elde edilir [Ivashchenko, 1994]. 1,4 naftokinonların E43 sıvı kristalindeki düzen değerleri 0,25-0,60 aralığında bulunmuştur. Maksimum absorbans sağlanan dalga boyu ise 465-535 nm arasında değerler almıştır [Jones ve Kirkby, 1984].

3.3.15. Antrakinon Boyalar

Antrakinon boyalar yüksek kimyasal, ışık ve elektrokimyasal kararlılıklarından ötürü büyük önem arz ederler. Ayrıca bu serideki boyalar görünür bölgenin tamamında absorpsiyon yapan boyaların sentezini mümkün kılmaktadır. Bu nedenle, sadece aminoantrakinonlar sarıdan maviye yaklaşık tam renk aralığını içermektedirler

(Çizelge 3.2) [Ivashchenko, 1994]. Bununla birlikte antrakinon boyaların düşük molekül ağırlıklı sıvı kristallerdeki çözünürlükleri her zaman memnun edici olmayıp sıklıkla yetersizdir ve sıcaklığa oldukça bağımlıdır [Jia ve ark., 2003].

Tekstil endüstrisinde kullanılan yaygın antrakinon boyalar göstergeler için uygun olmamaktadır. Normal olarak bunlar tek bir bileşiği temsil ederler ve düşük düzen değerine ve sıvı kristalde düşük çözünürlüğe sahiptirler. Bu nedenlerden dolayı sıvı kristalde istenilen çözünürlüğe ve yüksek S değerine sahip, özel gruplar içeren dikroik antrakinon serilerinin sentezlenmesi için girişimler başlamıştır.

Çizelge 3.2. Aminoantrakinon boyaların renkleri

Sıra	**Bileşik**	**Renk**
1	2-Aminoantrakinon	Sarı
2	2,6-Diaminoantrakinon	Sarı
3	1,7-Diaminoantrakinon	Sarı
4	2,3-Diaminoantrakinon	Sarı-turuncu
5	2,7-Diaminoantrakinon	Turuncu
6	1,5-Diaminoantrakinon	Turuncu
7	1,6-Diaminoantrakinon	Turuncu
8	1,8-Diaminoantrakinon	Kırmızı
9	1,4-Diaminoantrakinon	Menekşe
10	1,4,5-Triaminoantrakinon	Menekşe-mavi
11	1,4,5,8-Tetraminoantrakinon	Mavi-yeşil

Sübstitüe olmamış 9,10-antrakinonların elektron spektrumlarında n-π^* geçişlerinden (400 nm) kaynaklanan bir absorpsiyon serisi mevcuttur. Maksimum dalga boyu, polarize x ekseni boyunca π-π geçişlerinden dolayı 324 ve 252 nm'dir, halbuki polarize y ekseni boyunca π-π geçişlerinden kaynaklanan bantlar 249 ve 272 nm'de görülmektedir.

Aril, alkil gruplarının ya da halojenlerin antrakinon moleküllerine girmesi elektron spektrumu üzerinde çok az etkiye sahiptir. Güçlü elektron verici sübstitüentler ise görünür spektral bölgede şiddetli absorpsiyon bantlarının oluşumuna yol açar [Ivashchenko, 1994].

Büyük oranda delokalize olmuş π elektron sistemli ve mükemmel termal karalılığa sahip boyarmaddelerin önemli bir grubu olan antrakinon türevleri nonlineer optik uygulamalarında büyük önem arz etmektedir. Önerilen antrakinon yapılar tipik olarak elektron çeken merkez halka ve yan halkalardaki bazı elektron veren gruplardan oluşur ve neticede yapı D-A-D (verici-alıcı-verici) şeklindedir. Bu tür türevler klasik olarak halojenlenmiş antrakinonlardan ya da leuko kinizarinlerden hazırlanır [Meng ve ark., 2003].

1,4- ve 1,5-disübstitüe antrakinonların düzen parametre değerlerinin yüksek olduğu belirtilmektedir. Azo boyaların aksine antrakinon boyaların moleküler yapısı sıvı kristalinki ile benzerlik göstermez [Foitzik ve Haase, 1983].

Mono- ve polioksiantrakinon boyalar

Dikroik oksiantrakinonların arasında en çok incelenen bileşikler 2-benziltio-1,4-dihidroksiantrakinon türevleridir ve bunlar 1,4-dihidroksi-2-merkaptoantrakinonun sübstitüe benzil halojenürlerle, ya potasyum ya da sodyum karbonatlı ortamda arilsülfonik asit benzil esterleri ile olan reaksiyonundan hazırlanır.

S-Sübstitüe mono- ve polimerkaptoantrakinonlar

Bu gruptaki L tipi antrakinon boyalar 1,4,5-tri- ve 1,4,5,8-tetraarilantrakinon yapılılar kadar 1,4-, 1,5- ve 1,8-diarilantrakinonlardan oluşmaktadır. Diarilantrakinonlar 430 ile 455 nm aralığında absorpsiyon yaparlar, oysa tri- ve tetraariltioantrakinonlar sırasıyla 500-520 ve 520-550 nm aralıklarında absorpsiyon gerçekleştirirler.

Mono ve poliariltiyoantrakinonlar uygun kloroantrakinonlar ve arilmerkaptanlardan hazırlanır. Bu reaksiyon dimetilformamitli ortamda potasyum karbonat eşliğinde 120 ile 140°C aralığında gerçekleşir. Bu yöntem 1,5-bis-feniltiyo-, 1,5-bis-4-alkilfeniltiyo-, 1,5-bis-4-alkoksifeniltiyo-, 1,4,5-tris-4-alkilfeniltiyo-, 1,4,5,8-tetra-(4-alkilfeniltiyo) antrakinonların ve diğer poliariltiyoantrakinonların sentezinde kullanılmaktadır.

S-Sübstitüe hidroksitiyoantrakinonlar

S-sübstitüe hidroksitiyoantrakinonların büyük bir bölümü sentezlenerek araştırılmıştır. Bunlar arasında 4,8-di(ariltiyo)-1-hidroksiantrakinonlar, 1,5-, 1,8-dihidroksi-4-feniltiyoantrakinonlar ve 1,5-dihidroksi-4,8-diariltiyoantrakinonlar yer almaktadır. Maksimum dalga boyları sübstitüentlere bağlı olarak 540 ile 610 nm arasında, S değerleri ise 0,8'ler düzeyindedir.

Aminoantrakinonlar

Bu gruptaki boyarmaddeler beş yüzün üzerinde bileşiği kapsayan L boyaların en büyük gruplarından bir tanesini temsil etmektedir. Sübstitüe 1-amino-2-okso(tia)diazol-2-il-antrakinonların ZLI-1691'deki S değerinin incelenmesi sonucu umut verici kırmızı bir dikroik boya ortaya çıkmıştır.

Bu bileşiklerin serileri için S değeri alkil ve sübstitüe gruplara bağlı olarak 0,75-0,78 aralığında farklılık göstermektedir. Sübstitüenlerin dikroizm üzerine etkisi LETO'nun yönündeki değişimlerden veya antrakinonun daha düşük geometrik anizotropiye sahip olmasından kaynaklanmaktadır.

Farklı sübstitüentleri içeren 1,4-diaminoantrakinonların büyük bir bölümü hem amino grubunda, hem de antrakinon kısmında dikroik boyalar olarak çalışılmıştır. Alkil olarak bir metil ya da fenil grubu içeren 1-amino-4-(R-amino)antrakinonların düzenlilik parametre değeri sırasıyla 0,53 ve 0,38 olarak belirlenmiştir [Ivashchenko, 1994].

4. KARBON NANOTÜPLER

4.1. Nanoteknolojinin Doğuşu ve Gelişimi

Nanoteknoloji; maddenin nanometre ($1nm=10^{-9}m$) ölçeğinde yani atomsal, moleküler ve supramoleküler yapılar düzeyinde denetlenmesi yoluyla yeni malzeme, cihaz ve sistemlerin tasarlanmasını ve üretilmesini konu alan bir teknoloji dalıdır. Nanoteknoloji kelimesini ilk kez Kaliforniya'daki Foresight Enstitüsü başkanı Dr. Eric Drexler, Massachusetts Teknoloji Enstitüsü'ndeki eğitimi sırasında ortaya çıkarmıştır. Bu teknoloji dalında amaç nanometre ölçeğindeki fiziksel, kimyasal ve biyolojik olayların anlaşılması, kontrolü ve üretimi amacıyla, fonksiyonel materyallerin, cihazların ve sistemlerin geliştirilmesidir. Bu nedenle nanoteknoloji kimya, biyoloji, uygulamalı fizik içeren çoğu konuyla kesişir. Bu şimdiki var olan bilimlerin nano boyuta genişlemesi veya var olan bilimlere daha yeni ve modern bir terimle yeniden şekil verilmesi olarak görülebilir.

Maddeleri moleküler ya da nanometre düzeyinde ele alan bir mühendislik bilimi olan nanoteknoloji, daha güçlü ve daha hafif elektronik materyallerin kullanıldığı yeni bir çağ vaat ederek bilim adamlarının son yıllarda umutlarını arttırmaya devam etmektedir. Bilim insanlarını ve mühendisleri her gün daha küçük boyutlara inmeye, daha az yer kaplayan, daha az enerji harcayarak daha hızlı çalışabilen aygıtlar yapmaya zorlamıştır.

Bir aygıtta kullanılan malzemenin boyutu küçüldükçe çalışma hızı da artmakta ve boyutlar nanometre ölçeklerine yaklaşırken malzemenin fiziksel özellikleri kuantum mekaniğinin kontrolüne girmektedir. Nanoölçeklerdeki bir yapıya yeni eklenen her atomun fiziksel özelliklerde neden olduğu değişiklikler, bu atomun cinsine, nanoyapının türüne ve geometrisine bağlı olarak belirginleşmektedir. Örneğin, nanoyapının iletkenliği, o yapıya tek bir atom eklense bile değişebilmektedir. Benzer şekilde, nanoölçeklerde atomlar arası bağ yapısı da değişikliğe uğrayabilmekte; mekanik olarak malzeme güçlenirken ya da zayıflarken, elektronik olarak iletkenlik özelliği tümüyle değişebilmektedir. Örneğin, yarıiletken olarak bilinen ve çağımızın

en önemli malzemesi olan silisyumdan yapılan bir telin çapı nanometreye yaklaşırken tel iletken bir karakter sergilemektedir. Diğer ilginç bir yapı da karbon elementidir. Çünkü nanoteknoloji çağının başlamasında en önemli rolü oynayan karbon nano yapılarda karbon elementi önemli bir yere sahiptir. Karbon atomları karmaşık, uzun zincirli moleküller oluşturacak biçimde birbirlerine bağlanabilir ve bunu yaparken her bir karbon atomunun, kendisine başka atomlarında bağlanmasına izin verecek şekilde boş yeri kalır. Bu özellik tüm elementler arasında karbona özgü karakteristik bir özelliktir. Karbon, üç boyutlu (3B), bilinen en sert ve yalıtkan malzeme olan elmas yapıdan; iki boyutlu (2B), yarı metalik, yumuşak ve iletken grafite; bir boyutlu (lB), çelikten çok daha yüksek bir çekme mukavemetine sahip olan ve normal koşullarda çok iyi bir iletken olan nanotüplere ve sıfır boyutlu (OB) nanotoplara kadar farklı kararlı yapılara ve birçok ilginç özelliğe sahip bir elementtir. Karbonun lB ve OB yapıları nanometre düzeyinde oldukları için, bu sistemlere nanotüpler ve nanotoplar denir. Nanoteknoloji de karbonun yapısal özelliklerinden dolayı; özellikle karbona dayalı nanomalzemelerde ilerleme alanları bulmaktadır. Çünkü karbona dayalı yapılar çok daha sağlam ve yüksek elastikiyet göstermektedir. Özellikle önemli optik ve elektronik özelliklerinden dolayı karbon nanotüpler teknolojinin yeni taleplerine yanıt verebilen olağanüstü özelliklere sahip olmaları nedeniyle son yıllarda nanometre boyutlarında yapay malzeme sentezlenmesini özendirmektedir.

Nanoteknolojinin amaçları kısaca aşağıdaki gibi verilebilir:

•Nanometre ölçekli yapıların analizi,

•Nanometre boyutunda yapıların fiziksel özelliklerinin anlaşılması,

•Nanometre ölçekli yapıların imalatı,

• Nano hassasiyetli cihazların geliştirilmesi,

• Nano ölçekli cihazların geliştirilmesi,

• Uygun yöntemler bulunarak nanoskopik ve makroskopik dünya arasındaki bağın kurulması [Cenger, 2006].

Nanoteknoloji ve nano bilim 1980'lerin ilk yıllarında iki büyük gelişimle başladı: önce taramalı tünelleme mikroskobunun daha sonra ise atomik kuvvet mikroskobunun keşfi. Böylece yüzeyde bulunan atomların ve moleküllerin gözlenmesi ve atomsal düzeyde tepkimelerin izlenmesi mümkün oldu. Bu gelişme ile 20. yüzyılın son çeyreğinde, doğada bulunmayan yeni nanoyapıların atomsal düzeyde tasarlanarak sentezlenmesi devri başlamış oldu. 1986'da, 60 ya da daha fazla karbon atomunun birleştirilmesiyle oluşan futbol topu şeklindeki moleküller (fulleren) keşfedildi. Bu keşiften sonra birçok laboratuar sıcak karbon buharını yoğunlaştırarak fullereni elde etmeye çalışmış; bu elde etme işleminden küçük değişikliklerle çeşitli şekil ve boyutlarda küreye benzer yapılar elde edilmiştir. İlk tüp şeklindeki molekülleri, 1991' de elektron mikroskobu uzmanı Sumia Iijima, fullerenlerin ark boşalımı sentezi sırasında katotda biriken malzemeyi incelerken gözlemlemiştir. Kısa bir süre sonra Thomas Ebbesen ve Pulickel Ajayan çeşitli ark boşalımı koşulları altında büyük miktarlarda nanotüp üretilebileceğini göstermişlerdir. Ama standart ark boşalımı metoduyla ancak çok katmanlı tüpler (MWCNT) üretilebilmiştir. 1993' de tek katmanlı nanotüplerin (SWCNT) elde edilmesi, karbon nanotüplerin gelişmesinde büyük bir aşama olmuştur. 1996' da Rice Üniversitesi araştırma grubunun tek katmanlı nanotüp grupları oluşturmada daha etkin bir yöntem bulmasıyla, çok sayıda karbon nanotüp deneylerinin önü açılmıştır. Arzu edilen nanotüpler 1200 ^{o}C fırında karbonun lazer-buharlaştırılmasıyla elde edilmiştir [Eser, 2006].

Karbon nanotüpler tesadüfen keşfedilmiş olmasına rağmen dünyanın dört bir yanında özellikleri yoğun bir şekilde araştırılmaya başlanmıştır. Çelikten daha sert, plastik kadar esnek ve enerjiyi şimdiye kadar keşfedilen tüm maddelerden daha iyi ileten karbon nanotüp (CNT) adı verilen ürün endüstriyel bir devrim niteliği taşımaktadır. Böylece bilim adamları karbon nanotüplerin nano ölçekte birçok fiziksel, kimyasal, yapısal, elektronik, ve optik özellikleri olduğunu keşfetmiştir. Son 10 yılda nanoparçacıklar, nanokatmanlı yapılar, elektrik-optik-mekanik nanocihazlar ve nano yapılı biyolojik malzemeler olmak üzere nanoteknolojinin her alanında kayda değer ilerlemeler görülmüştür. Buna dayanarak nanoteknolojinin etkilerinin gelecek 20-30 yıl bilim ve teknolojinin bütün alanlarında özellikle haberleşme, malzeme bilimi,

uzay araştırmaları, ulusal güvenlik, enerji ve çevre olmak üzere yer alacağı söylenebilir [Akar, 2006].

4.2. Nanoteknolojinin Uygulama Alanları

Nanoteknolojinin potansiyel kullanım alanları aşağıda özetlenmiştir.

- Mikrosensörlerin, mikromakinaların, optoelektronik elemanların imalatı ve uygun şekilde bir araya getirilmesinde,
- Lazer yapımında,
- Manyetikleştirilmiş nano katmanları en ufak değişiklikleri farkedecek şekilde bir çip içine entegre edip, trafik sensörü olarak uçak ve otomobilleri tanımada ve manyetik alanlarına bakarak tiplerini de belirleyebilmede,
- Medikal alanda: Mikrocerrahide (göz, beyin vb.), diagnostik kitlerde, yüzey karakterizasyonu ve modifikasyonu, mikroorganizmaların taşınmasında, kanserli hücrelerin tedavisinde,
- DNA modifikasyonu vb. bölümlerde,
- Kozmetik endüstrisinde,
- Dokumada kullanılacak olan elektronik fiberler sayesinde, istenildiğinde renk değiştirebilen, vücudumuzu zararlı ışınlardan koruyan hatta özel polimerler sayesinde terin emilip vücudumuzun kuru kalmasını sağlayan, su tutmayan giysilerin üretiminde,
- Mikromakinalar sayesinde bilgisayar teknolojisinde,
- Kapasitör, transistör ve fotodiyot yapımında,
- Güneş pillerinde,
- İlaç endüstrisinde,
- Yüksek çözünürlüğe sahip cihazların yapımında uygulama alanları bulunmaktadır [Cenger, 2006].

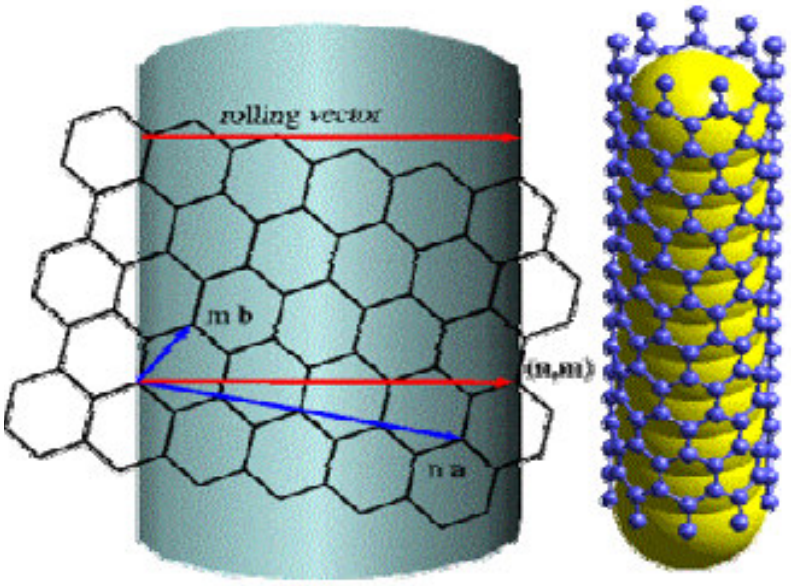
4.3. Karbon Nanotüplerin Yapısı ve Özellikleri

Karbon nanotüpler karbon atomlarının çapı 1 nm den küçük olan silindir şeklindeki bir tüp biçiminde şekillenmesi sonucunda oluşan uzunluğu birkaç mikrondan birkaç nanometreye kadar olabilen ve sadece karbon atomlarından meydana gelen yapılardır. Nanotüpler silindirik eşmerkezli kabukların birleşmesiyle oluşmaktadırlar [Akar, 2006]. Nanoteknolojinin en önemli konularından biri olan karbon nanotüpler çelikten daha sert olup, plastik kadar esnektir. Enerjiyi, şimdiye kadar keşfedilen tüm maddelere göre daha iyi iletmektedirler. Bu nedenle önemli elektronik ve mekanik özelliklere sahiptirler. Çizelge 4.1' de olağanüstü özelliklere sahip bu karbon allotropunun en önemli özellikleri görülmektedir.

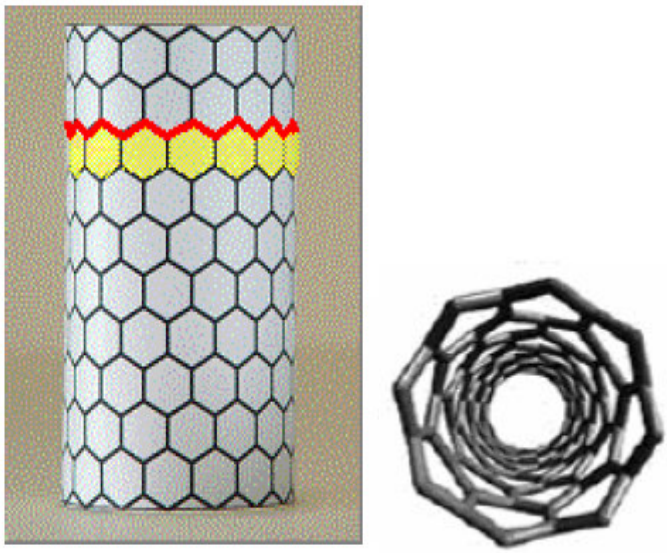
Çizelge 4.1. Karbon nanotüplerin bazı özellikleri [Burghard, 2005]

Özellik	**Değerlendirme**
Isıl iletkenlik: ~6000 W m^{-1} K^{-1}	> Elmas
Young modülü: ~ 1TPa	Diğer maddelerden daha katı
Çekme dayanımı: 150 GPa	~Çelikten 100 kat daha sert
Desteklenen maksimum akım yoğunluğu: >10^9 A/cm^2	~Bakır telden 100 kat daha büyük
Taşıma kabiliyeti: ~105 cm^2/Vs (oda sıcaklığında)	>Si içinde delik hareketliliği

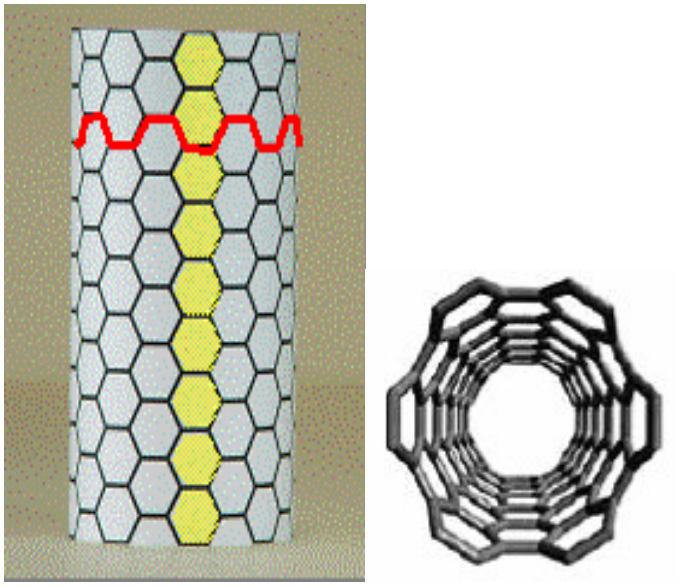
Karbon nanotüplerin yapısını anlamak için altıgen biçimindeki benzen halkalarından meydana gelen iki boyutlu bir grafit yaprağının bir eksen etrafında dönerek silindir şeklinde katlanmasını hayal etmek yardımcı olabilir (Şekil 4.1). Bu altıgen benzen halkalarının yerleşimini temel alarak da kendi içerisinde bir sınıflandırma yapmak mümkün olabilmektedir. Buna göre benzen halkalarının yerleşimi tüp eksenine paralel ise zigzag karbon nanotüp diye isimlendirilir ve nanotüp yarı iletken gibi davranır (Şekil 4.2). Yerleşim eksene dik olduğunda kiriş karbon nanotüp olarak adlandırılır ve nanotüp metal özellik gösterir (Şekil 4.3). Eğer iki sınır şart arasında ise kiral karbon nanotüptür ve yarı metal özellik sergiler (Şekil 4.4).



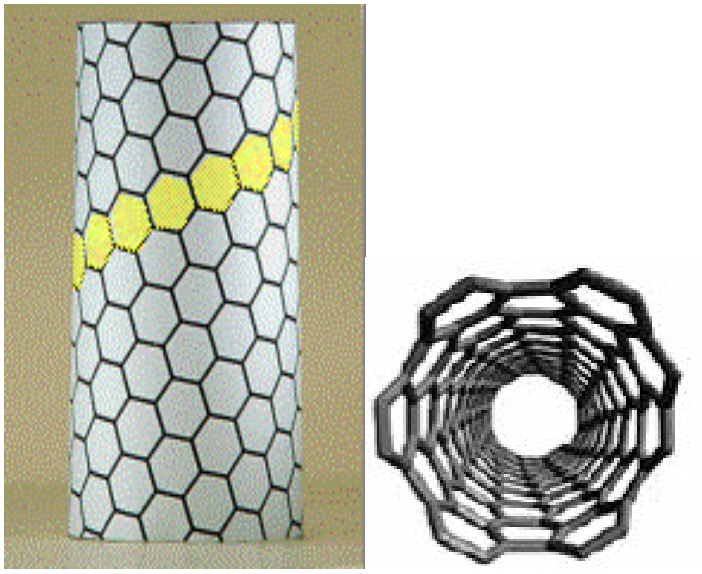
Şekil 4.1. Karbon nanotüpün biçimlenim şeması [Akar, 2006].



Şekil 4.2. Zigzag karbon nanotüp



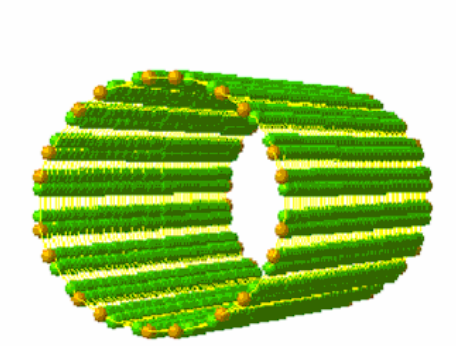
Şekil 4.3. Kiriş karbon nanotüp



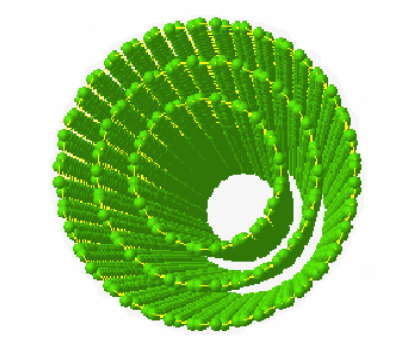
Şekil 4.4. Kiral karbon nanotüp

Grafit yaprağının boyutlarına ve nasıl katlandığına bağlı olarak nanotüplerin birkaç çeşidi olabileceği gibi grafitin doğası gereği tek veya çok katmanlı olmasına benzer şekilde nanotüpler tek veya çok duvarlı (SWCNT veya MWCNT) (Şekil 4.5-a, b) olarak da sınıflandırılabilmektedir [Eser, 2006].

a)



b)



Şekil 4.5. Tek ve çok duvarlı karbon nanotüpler
a) SWCNT b) MWCNT

Karbon nanotüplerin, makroskopik büyüklüklerde oluşmaları mümkünse de bunlar çok kırılgan olmaktadır. Nanometre düzeyindeki boyutlara sahip tüpler ise çok esnek ve sağlam özelliklere sahiptir. Şerit halinde ve helezon şekilde üretilebilen nanotüplerin farklı çaplarda olanları birbirine eklenebilir. Bükülme, kıvrılma veya eklem yerlerinde farklı geometrik şekiller (beşgen, yedigen gibi) oluşturur. Karbon nanotüplerin çapları nanometre, boyları mikrometre düzeyinde olabilir. Karbon nanotüplerin yarıiletken teknolojisinde kullanılmaya başlanması bu alanda çok büyük bir atılıma neden olabilecektir; çünkü nanotüplerin çok ilginç elektronik özellikleri vardır. Tüpün geometrisine (çapına ve silindir yüzeyinin kıvrılma yönüne) bağlı olarak nanotüpler metal veya yarıiletkenlik özelliği gösterebilirler. Tüpün elektronik özellikleri, katkı maddesi olmaksızın yalnızca geometrik parametrelerle ayarlanabilir.

Tek duvarlı karbon nanotüpler ilginç mekanik ve elektro-mekanik özelliklere sahiptir. Ortalama çapları 1,3 nm'dir [Plewa ve ark., 2004]. Fiziksel eğme ve

bükmeye inanılmaz derecede dayanıklıdırlar. 120 derecelik açıyla eğilmekte, sonra hasarsız olarak eski durumuna gelmektedirler. Araştırmacılar 4 mikron uzunluğunda hatasız nanotüpler üretmişlerdir. Bazı küçük kusurları olan nanotüplerin uzunluğu 120 mikrona çıkabilmektedir. Tek duvarlı nanotüpler üzerinde fiziksel ölçüm yapmanın zorluğu nedeniyle, tüpsel demetler üzerinde yapılmış birkaç çalışma bulunmaktadır. Teorik çalışmalar karbon nanotüplerin fiziki özelliklerinin büyük oranda tüpsel çapa bağlı olduğunu göstermiştir. Aslında tek duvarlı nanotüpler koşulların hazırlanışına bağlı olarak çok daha dar bir çap dağılımına sahiptir.

İçiçe geçmiş karbon nanotüplerde (çok duvarlı nanotüpler) iki tüp arasındaki uzaklık, genellikle tüpü oluşturan karbon atomları arasındaki bağ uzaklığından büyüktür. Eğer iç içe geçmiş tüplerde, tüplerin duvarları arasındaki uzaklık, karbon atomlarının bağ yapmalarına olanak verecek kadar azsa (0,15 nm), karbon atomları birbirleriyle (sp^3 gibi) bağlanır; başka bir deyişle, her karbon atomunun bağlı dört komşusu bulunur. Bu durumda oluşan çok duvarlı tüp yapısına "karbon nanoçubuk" denir. Çubuklar içi tamamen boş veya içi kısmen dolu tüp yapılardan oluşmaktadır. Bu yapıların esnekliği tüplere göre daha az olmakla birlikte; tek duvarlı nanotüplerden farklı mekanik ve elektronik özellikler göstermektedirler [Cenger, 2006].

1990'ların başlarında, onlu grafit tabakalardan oluşan çok duvarlı karbon nanotüpler ile ilgili nanotüp araştırmalarının ilk aşamasının ardından ilgi tek kabuktan oluşan tek duvarlı karbon nanotüplere (SWCNTs) kaymıştır ve en son aktiviteler iki kabuklu yapılardan oluşan tüplere odaklanmıştır. Bu arada ortaya çıkan çalışmalar, karbon nanotüplerin temel mekanik ve elektronik özelliklerine ilaveten sentez ve karakterizasyonu ile ilgilidir. Ayrıca sahip oldukları çok yüksek yüzey-hacim oranı karbon nanotüpleri, gaz adsorpsiyonu araştırmaları için uygun hale getirmiştir. İç bölümleri, mikro gözenekli malzemeler için iyi bir örnek teşkil ettiğinden fiziksel adsorpsiyon için derin bir olanak sunmaktadır [Burghard, 2005].

4.4. Karbon Nanotüplerin Sıvı Kristallerde Yönlenimi

Karbon nanotüpler sıra dışı mekanik, kimyasal, termal, elektriksel ve optik özellikleri sebebiyle sıvı kristaller üzerine son yıllarda yapılan araştırmalarda ilgi odağı olmuştur. Özellikle karbon nanotüp katkılı sıvı kristaller pratik uygulamalarda kullanılmaktadır. Çünkü nanotüp ilavesi nematik yapının fotoiletkenliğini değiştirmekte ve bu yolla sıvı kristallerin lineer olmayan özelliklerini iyileştirmektedir [Köysal ve San, 2008].

Karbon nanotüpler oldukça yüksek anizotropiye sahip malzemelerdir. Tüp ekseni boyunca yüksek elektriksel iletkenliğe, mekanik dayanıklılığa ve elastik modüle sahipken, tüp eksenine dik yönde iletken olmayan özellik sergilemektedirler. Nanometre mertebesinde çapa sahip olmalarına rağmen boyları mikrometre mertebelerinde olabilmektedir. Dolayısıyla karbon nanotüpler geleceğin cihazlarındaki minyatürleştirme çalışmaları için potansiyel malzeme konumundadır. Tüp eksenleri boyunca düzenli sıralanmış olan nanotüpler ile sıvı kristal molekülleri arasındaki elastik etkileşimler sebebiyle, karbon nanotüpler uygulanılan elektrik alanla sıvı kristal moleküllerin baskın yönlenme doğrultusu boyunca daha iyi yönlenmelerini sağlamaktadırlar. Bu iki malzemenin birleşimiyle oluşan sıvı kristal-nanotüp karışımları, günümüzde nanoelektronikten biyokimyasal sensörlere kadar pek çok alanda kullanılabilmektedir [Dierking ve San, 2005].

Nematik sıvı kristaller uzun moleküler eksenleri boyunca yönelimsel düzen sergilemektedirler. Moleküllerin istatiksel yönlenim doğrultusu “direktör” olarak isimlendirilmektedir. Sıvı kristaller gerek teknolojik uygulamalarında gerekse bilimsel araştırmalarda iletken ve geçirgen olan İndiyum Tin Oksit (ITO) kaplanmış cam elektrotların arasına sıkıştırılmakta; böylelikle moleküllere hem elektrik alan uygulanabilmekte, hem de moleküllerin ışıkla yani optik alanla etkileşmesi sağlanabilmektedir. Sıvı kristal hücrelerde iki temel yönlenim söz konusudur. Birinde moleküller hücre çeperlerine paralel olmaktadır. Bu geometri “planar” olarak isimlendirilmektedir. Moleküllerin hücre çeperlerine dik olduğu yönlenim geometrisi ise“homeotropik” yönlenim olarak bilinmektedir [Akar, 2006]. SK-Karbon nanotüp

karışımlarında, karbon nanotüpler de sıvı kristalin doğrultu ekseni boyunca yönlenmekte, dolayısıyla düzenli bir yönlenim sergilemektedir. SK indüklemeli karbon nanotüp yönlenimini gözlemlemek için polarize mikroskop veya voltaj uygulamalı elektriksel ölçümler kullanılabilir. Elektrik alan altında gerçekleştirilen iletkenlik ölçümleri vasıtasıyla sıvı kristallerin sadece kendilerini değil; karbon nanotüpleri de yönlendirdikleri gözlemlenmiştir. Planar yönlenimde (moleküllerin hücre çeperlerine paralel olduğu geometri); ilk beklenti nanotüplerin de sıvı kristaller gibi hücre çeperlerine paralel olarak yönleneceği ve tüp eksenine dik doğrultuda nanotüplerin iletken olmayacağı yönündedir. Çeperlerden moleküllere elektrik alan uygulanmasını takiben belli bir eşik voltajının sonrasında (Freedericksz etkisi), sıvı kristaller hücre çeperlerine dik olacak şekilde yönlenmektedir. Elastik etkileşmeler vasıtasıyla karbon nanotüpler de sıvı kristalin uzun moleküler ekseni boyunca yönlenecek şekilde zorlanmakta ve numunenin iletkenliğinde kayda değer bir artışı beraberinde getirmektedir. Çünkü artık moleküller çeperlere diktir ve karbon nanotüpler boyunca iletkenlik yüksektir. Yani SK-karbon nanotüp karışımları belirli bir eşik voltajını aştığı zaman düzlemsel (planar) durumdan dikey (homeotropik) duruma geçen moleküller sebebiyle iletkenlik değerleri artar [Eser, 2006].

Literatür incelendiğinde karbon nanopartiküller ile katkılandırılmış nematik sıvı kristallerin elektriksel iletkenlik ve dielektrik ölçümleri ile faz geçişlerinin belirlenebildiği anlaşılmaktadır [Okutan ve ark., 2005]. Ayrıca nanotüp katkılı sıvı kristallerin sıcaklığa bağlı olarak elektriksel karakterizasyon işlemi de gerçekleştirilmiş olup, tek duvarlı karbon nanotüp katkısı ile iletkenliğin arttığı sonucuna ulaşılmıştır [San ve ark., 2007]. Tek duvarlı karbon nanotüp kullanılarak yapılan çalışmalarda genellikle %0,05 oranında nanotüp ilavesi gerçekleştirilmiş ve ilave edilen nanotüplerin, düşük konsantrasyonlarda birbirlerine göre paralel sıralandığı gözlemlenmiştir [Russell ve ark., 2006; Köysal ve ark., 2008].

5. KARAKTERİZASYON TEKNİKLERİ

5.1. Boyarmaddenin Sıvı Kristaldeki Çözünürlüğü

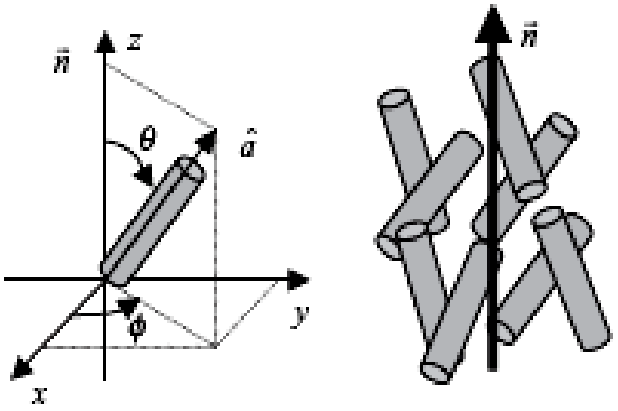
Y-H tipi elektrooptik cihazlarda iyi bir kontrast elde etmek için boyarmaddenin düşük ve yüksek sıcaklıklar dahil geniş bir sıcaklık aralığında sıvı kristal içerisinde yüksek çözünürlüğe sahip olması gerekmektedir. Özellikle otomobil ve uçak gibi taşıtlar ile dolum istasyonları gibi dış çevre uygulamalarında çalışma sıcaklık aralığı çok geniş olduğundan, bu aralıkta boyarmaddelerin sıvı kristal içerisinde çözünürlüklerini korumaları ve kristalize olmamaları gerekmektedir.

Sıvı kristal göstergelerde kullanılan boyarmaddeler için bu çözünürlük problemi yıllarca halledilememiştir. Ancak son yıllarda pratik uygulamalar için yeterli çözünürlüğe sahip azo ve antrakinon boyalar ile bunların karışımları kullanılarak bu sorun giderilmeye çalışılmıştır. Sıvı kristalin yapısına ve boyarmaddedeki uç bileşenlerin türü, sayısı ve konumuna bağlı olarak çözünürlük değerleri değişmekte olup, Y-H tipi sıvı kristal göstergelerin performansları da kullanılan boyarmaddelerin çözünürlüğüne ve çözünürlükteki kararlılığına bağlı olarak değişim göstermektedir [Ivashchenko, 1994].

5.2. Dikroik Boyanın Düzenlilik Parametresi

Nematik sıvı kristaller genellikle rijid çubuklar olarak kabul edilen moleküllerden oluşmaktadır. SK halinin ayırt edici karakteristiği, “doğrultu” adı verilen bir ortak eksen boyunca moleküllerin yönelme eğiliminde olmasıdır. Moleküllerin yönelimleri ortamın akışkanlığı hakkında bir fikir vermekte olup, bir nematik sıvı kristali kristal yapılı katıdan veya izotropik bir sıvıdan ayırt edebilmek için ortamdaki moleküllerin bu uzun erişimli yönelim düzenleri kullanılmıştır. Bu düzen, S ile temsil edilen düzen parametresi ile tanımlanmıştır. Sırasıyla katı ve sıvı hale karşılık gelen tam düzenli S=1 ve tam düzensiz S=0 durumları, SK fazda sıcaklığa bağımlı olarak 1 ve 0 arasında değişmektedir.

Çubuksu yapılı moleküllerin bu uzun erişimli düzenlenme derecelerini tanımlayan S niceliğini bir bağıntı ile verebilmek için, Şekil 5.1' deki gibi moleküler düzen göz önüne alınabilir.



Şekil 5.1. Düzen parametresini tanımlamak için kullanılan geometri [Yang ve Wu, 2006].

Burada θ molekülün çubuk ekseni ile yönlendirici arasındaki açıdır. Nematik sıvı kristallerde, moleküllerin uzun mesafe bazında yönlendirici yönünde yönelme eğilimini ifade eden düzen parametresi, makroskopik moleküler yönelimin bu yöne göre ortalamasının alınmasıyla elde edilebilir.

$$S = \langle P_2(\cos\theta)\rangle = \frac{1}{2}\langle 3\cos^2\theta - 1\rangle \qquad (5.1)$$

Eşitlik 5.1' de $\theta = 0$ ve $\theta = \pi$ için $\cos\theta = \mp 1$ ve dolayısıyla S=1' dir. Bu durum moleküllerin tümünün aynı doğrultuda olduğu kristal hale karşılık gelmektedir. $\langle\cos^2\theta\rangle = 1/3$ durumunda ise S=0' dır ve moleküllerin gelişigüzel yönelim dağılımı sergilediği izotropik sıvı hal söz konusudur. Genellikle nematik sıvı kristal fazda, kinetik moleküler hareketin bir sonucu ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak S değeri 0,3-0,9 arasında değişmektedir [Khoo, 2007]. Kapalı ve açık devreler arasındaki kontrastı maksimize etmek için yüksek bir düzenlilik parametresi gereklidir.

Maksimum S değeri 1' dir, ancak 0,73' den daha yüksek bir değerin iyi kontrast verdiği gözlenmiştir [Bamfield, 2001].

Geometrik olarak anizotrop bir boya sıvı kristalde çözündüğü zaman, boya molekülleri sıvı kristal yönünde (yani sıvı kristalin uzun moleküler ekseninin baskın yönlenme doğrultusu n boyunca) sıralanmaya meyleder. Dikroik boya etkinliğini değerlendirmede de ana kriterlerden birisi, sıvı kristal yönüne göre boyanın renginden sorumlu olan uzun dalga elektron geçiş osilatörünün (LETO : Long-wave electron transition oscillator) düzenlenme derecesi veya diğer bir deyimle düzenlilik parametresidir. Bu parametre (S), DB'nın sıvı kristal içindeki çözeltisinin elektron polarizasyon spektrumundan aşağıdaki formül kullanılarak kolaylıkla bulunabilir [Ivashchenko, 1994]:

$$S = (D_{II} - D_{\perp})/(D_{II} + 2D_{\perp}) \tag{5.2}$$

Burada D_{II} ve $D_{\perp}$; sıvı kristal çözeltisi içindeki DB çözeltisinin, sırasıyla sıvı kristal yönüne paralel ve dik konumda ışık polarizasyonu için ölçülen optik yoğunluklarıdır. Kural olarak bu yoğunluklar maksimum absorpsiyon bandında ölçülür.

DB etkinliğini karakterize etmek için sıkça dikroik oran ($R = D_{II} / D_{\perp}$) kullanılır ki R'nin S ile ilişkisi şu şekildedir:

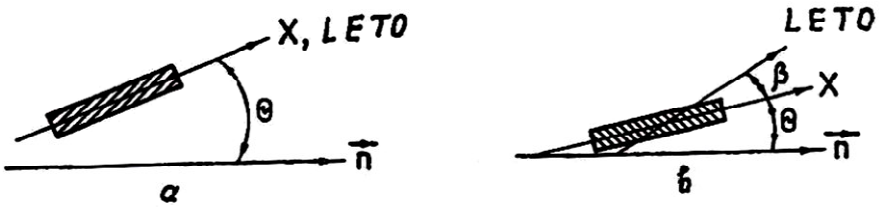
$$S = (R - 1)/(R + 2) \tag{5.3}$$

LETO, dikroik boya molekülünün uzun geometrik ekseni x ile çakışırsa (Şekil 5.2-a), S'in değeri sıvı kristaldeki DB uzun molekül eksenlerinin geometrik düzenlenme derecesine (S^G) eşittir ve sıvı kristalin düzenlilik parametresi Eşitlik 5.4 yardımıyla bulunabilir:

$$S = S^G = \frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1) \tag{5.4}$$

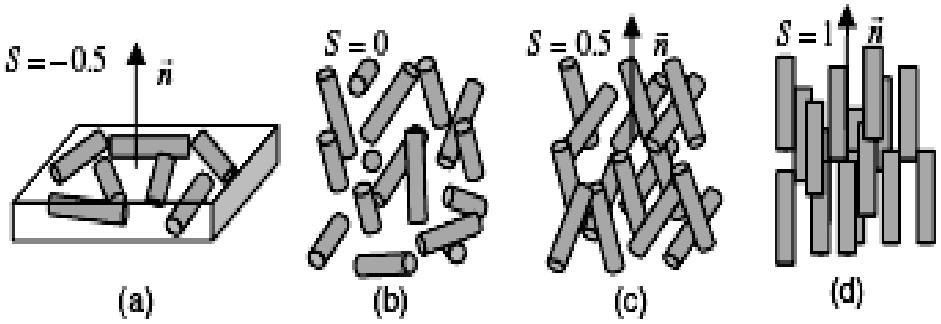
DB moleküllerinin çoğunluğunun çakışmaması durumunda DB LETO'su x eksenine göre β açısıyla polarize edilir (Şekil 5.2-b) ve bu nedenle S ile S^G arasındaki ilişki şöyle verilebilir:

$$S = S^G (1-\frac{3}{2}\sin^2\beta)^{-1} \tag{5.5}$$



Şekil 5.2. Dikroik boya tipleri : a) x ile LETO çakışık, b) x ile LETO çakışmaz

β açısının 0-54 derece aralığındaki değerleri için S>0'dır. S>0 olan boyalar pozitif dikroik boyalar veya L boyalar (L : Longitudinal yani boyuna) olarak bilinir. β açısının 54-90 derece aralığında ise S<0'dır ki bu boyalar negatif dikroik veya T boyalar (T : Transverse yani enine) diye adlandırılır. S=0 olan ($D_{II}=D_{\perp}$) boyalara ise izotropik boyalar veya I boyalar denilir. Genelde S'in -0,05 ile +0,10 arası değerlere sahip olduğu boyalar I boyalar olarak verilir [Ivashchenko, 1994]. Dolayısıyla düzen parametresi pozitif ya da negatif değerler alabilmektedir. Sayısal olarak aynı değere sahip fakat işaretleri farklı iki düzen parametresi, iki farklı moleküler yönlenmeyi ifade etmektedir. Şekil 5.3' te bu duruma örnek olarak S= +0,5 ve S= -0,5 için moleküler yönlenim gösterilmektedir.



Şekil 5.3. Farklı düzen parametre değerleri (S) için moleküler yönlenim [Yang ve Wu, 2006].

Kaynaklarda S parametresi için farklı semboller ve farklı tanımlamalar da vardır. Absorptiviteye bağlı olarak bu eşitliği;

$$S = (A_{II} - A_{\perp})/(A_{II} + 2A_{\perp}) \tag{5.6}$$

şeklinde yazmak da mümkündür. Burada A_{II}; gün ışığının elektrik vektörü moleküler yöne paralel olduğu zaman kristaldeki boya için maksimum dalga boyunda ölçülen absorbans, $A_{\perp}$ ise dik durumdaki absorbansdır. Bu absorbans ölçümlerinde kör çözelti olarak boya çözünmemiş sıvı kristal kullanılmaktadır [Pellatt ve Roe, 1980; Ghanadzadeh ve Beevers, 2001].

Bazı kaynaklarda [Cox, 1979] ise;

$$S = (A_{II}\eta_{II} - A_{\perp}\eta_{\perp})/(A_{II}\eta_{II} + 2A_{\perp}\eta_{\perp}) \tag{5.7}$$

şeklinde verilir ki burada η refraktif indekstir.

Dikroik oran (R) veya kontrast oranı (CR) da ilgili bir parametre olup Y-H hücredeki boyanın etkinliğini değerlendirmede kullanılmıştır:

$$R = A_{II} / A_{\perp} \tag{5.8}$$

Kontrast oranı (CR) ise farklı tanımlanabilmektedir [Ghanadzadeh ve Zanjanchi, 2001].

$$CR = A_{off} / A_{on} \tag{5.9}$$

veya [Cox, 1979]:

$$CR = A_{II} / A_{\perp} \tag{5.10}$$

Bir başka izah ile dikroik oran, boyanın sıvı kristaldeki absorpsiyon karakteristiğinin bir ölçüsüdür ve;

$$CR = A_{II} / A_{\perp} = (1 + 2S)/(1 - S) \tag{5.11}$$

şeklinde ifade edilir [Wu ve Yang, 2001]. Yolcu-hancı sistemi kullanan aygıtların kontrast oranı, boya moleküllerinin yoğunluğu ve hücre kalınlığına bağlıdır. Genelde bu oran 50:1 civarındadır [Khoo, 2007]. Literatürdeki değerlendirmeler ışığında düzenlilik parametresi ve kontrast oranı, gösterge hücresinin etkinliğini belirleme açısından oldukça büyük öneme sahiptir.

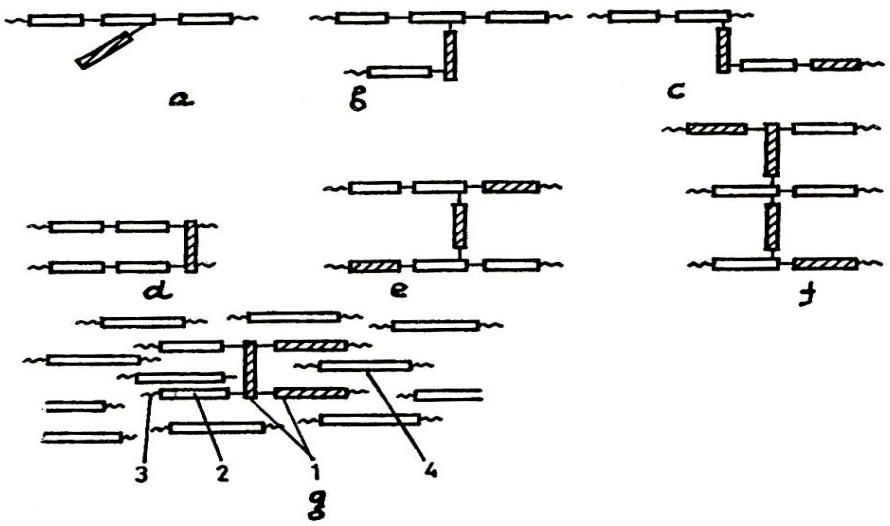
5.2.1. Düzenlilik parametresinin boyarmaddenin kimyasal yapısına bağlılığı

Nematik sıvı kristal moleküller çoğunlukla çubuğumsu yapıdadır. Boya molekülü sıvı kristal içinde çözündüğü zaman bu yapıya benzer şekilde düzenlenmesi beklenir. Bu düşünceden hareketle uzun yıllar boya araştırmalarında farklı konumlarına farklı sübstitüentler eklenerek yapısı modifiye edilen, çubuğumsu molekül yapılarına sahip boyarmaddeler kullanılmıştır. Ancak gerçekleştirilen çalışmalar, bu yaklaşımın sadece L boyalar için gelişme kaydettiğini göstermiştir.

Çubuğumsu dikroik boya olarak birçok boyarmadde, özellikle antrakinon ve azo yapılılar kullanılmıştır. Bu çalışmalar göstermiştir ki çubuğumsu boyaların düzenlenme derecesi; boyanın yapısına ve özellikle geometrik anizotropi gibi özelliklerine, molekülün ana kısmının uzunluğuna, sübstitüentlerin tabiatı ve konumuna kuvvetli derecede bağlıdır. Sadece azo ve antrakinon yapılı boyarmaddeler değil; diğer boyarmaddeler için de benzer kurallar geçerlidir. Örneğin benzen halkası eklenerek boya molekülünün ana kısmı üzerinde yapılan değişiklikler, nitro, amino, alkil, dialkil amino ve alkoksi gibi sübstitüentler ekleyerek yapılan modifikasyonlar, boyanın geometrik anizotropisini arttırmak için molekülün doğrusallığını sağlayacak konumu ve sayısı farklı değişik uç bileşenlerin kullanılması düzen parametresinin değişmesine sebep olacaktır.

Çubuğumsu DB lar sadece pozitif dikroik boya açısından etkin olarak bilinir. Boya analizcileri, bu yaklaşımla negatif dikroik boya elde etmenin imkânsız veya çok zor olduğunu gördüler. Nitekim 1990'ların başında negatif dikroizm sergileyen bir absorpsiyon bandına sahip sadece birkaç seri boya bilinmektedir.

Bu yıllarda boya üretimi için yeni bir yaklaşım önerilmiş; kompleks yapıdaki bir boyanın dizaynının bir seri blok şeklinde gerçekleştirilebileceği düşünülmüştür. Her bir blok belli bir fonksiyonu icra edecek ve hepsi beraber boyanın istenen tüm özelliklerini karşılayacak denmiştir. Bu tür bazı modeller Şekil 5.4' de gösterilmiştir.



Şekil 5.4. Dikroik boya modelleri (a-f) ve sıvı kristal tabaka içindeki düzenleri (g) (1,2:DB blokları; 3: sıvı kristalde çözünürlüğü artıran DB grupları; 4: sıvı kristal molekülleri) [Akkurt, 2009].

Bu tür DB yapısı, belli bir yöne sahip olan LETO ile izole edilmiş kromofor sistemi bulunduran bir (Şekil 5.4-a,b,d) veya birkaç bloktan oluşur. Diğer bloklar (Şekil 5.4-g) ve kısımlar, sıvı kristalde uygun çözünürlük ve dolgu düzeni sağlar. Sıvı kristalde DB çözünürlüğünü artıran bileşenler genelde alkil grupları veya RO-, RS-, RCOO-, ROOC-, RHN- ve R_2N- gibi diğer sübstitüenleri içeren gruplardır. Aromatik, heterosiklik, sikloalifatik ve diğerleri gibi bir seri blok, DB' ya sıvı kristal içinde iyi dolgu düzeni sağlar. Azo, nafto ve antrakinon boyalar, Schiff bazları gibi birçok farklı sınıfın boyar kısımları, görünür bölgede absorpsiyon bandına sahip olan kromofor sistemli blokları oluşturur. DB molekülündeki bloklar farklı gruplarla; örneğin $-CH_2-$, $-CH_2CH_2-$, -COO-, CONH-, -COS-, -O-, -S- vb. ile veya basit C-C hatlarıyla bağlanabilir. Bu tür bir yapının belirgin özelliği sıvı kristal molekülleriyle yakinen sarılmasına izin vermemesi, ancak sıvı kristalin DB molekülü içine yerleştirilmesidir. Bu yaklaşım özellikle, boyanın ana molekülündeki LETO'nun yönünü bulmaya ve sonuç olarak istenen karakteristikleri elde etmek için uygun blok ve sübstitüenler sokularak DB' yı modifiye etmeye imkân sağlayan kuantum kimyacılarıyla kombine düşünüldüğü zaman etkilidir [Ivashchenko, 1994] .

S değeri 0,77'ye varan bazı sıvı kristal azo boyalar hazırlanmış olmasına rağmen, 415 nm'deki absorpsiyon maksimumlarından dolayı uygun bulunmamışlardır [Pellat ve Roe, 1980]. 1- ve 1,5-sübstitüe alkil gruplu antrakinon boyaların negatif, 2- ve 2,6- boyaların ise pozitif S değerine sahip oldukları ileri sürülmüştür. E7 içinde azo boyalar için S değerleri belirlenmiş ve Çizelge 5.1' deki genellemeler yapılmıştır [Cognard ve Phan, 1981].

Çizelge 5.1. E7 içinde azo boyalar için S değerleri

Azo Boya	**Düzenlilik Parametresi**
Mono azo	0,45 – 0,60
Di azo	0,60 – 0,72
Tri azo	0,70 – 0,80

5.2.2. Düzenlilik parametresinin sıcaklığa bağlı değişimi

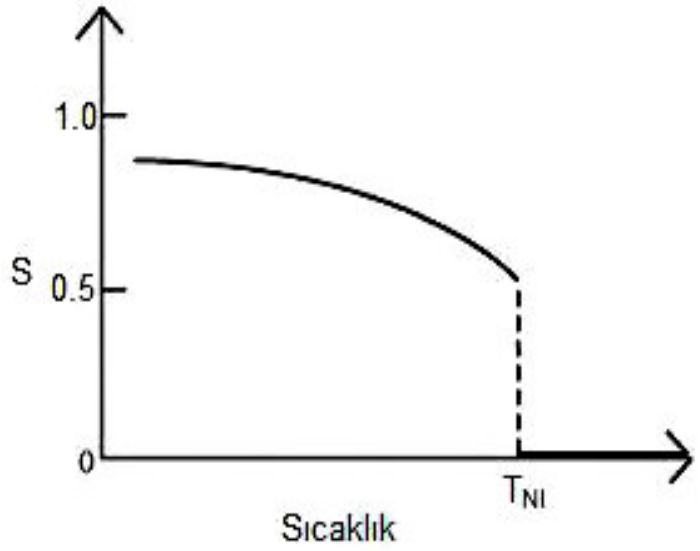
Nematik mezofazda sıvı kristal düzenlilik parametresi sadece geometrik anizotropiye değil; sıcaklığa da önemli ölçüde bağlıdır. Literatüre bakıldığında;

$$S_{LC} = \left(1 - 0{,}98\,T / T_{cl}\right)^{0{,}22} \tag{5.12}$$

olduğu görülmektedir ki burada T_{cl}: nematik fazdan izotropik faza geçiş sıcaklığı yani berraklaşma noktasıdır. Benzer bir bağımlılık nematik sıvı kristal fazdaki DB düzenlilik parametresi için de doğrudur. Yani (5.12) eşitliği, DB içerenler de dahil bütün nematik sıvı kristaller için geçerlidir. Ancak bu eşitlik sadece kalitatif değerlendirmede kullanılmalıdır. Çünkü birçok farklı durumda deneysel verilerle uyuşmayabilir. Örneğin yapılan bazı çalışmalarda bu eşitlik göstermektedir ki belli bir sıcaklıkta boyalı sıvı kristal için daha yüksek berraklaşma noktası, dikroik boya için daha yüksek düzenlilik parametresine işarettir. Deneysel veriler bu sonucu kuvvetli bir şekilde desteklemektedirler. Ancak yapılan başka çalışmalarda ise

berraklaşma noktası düşük olan SK karışımdaki DB için S değeri, berraklaşma noktası yüksek olan başka SK karışımdaki aynı boyanınkinden daha yüksek olabilmektedir. Bu örnekler boyanın S değerine sadece sıcaklığın değil; SK yapısının da etkisi olduğunu gösteren inandırıcı örneklerdir. Bu sonuçların izahı muhtemelen boya molekülleri ile SK karışımın bileşenleri arası molekül içi etkileşimlerle yapılacaktır [Ivashchenko, 1994].

Düzen parametresi moleküllerin kinetik hareketlerinin bir sonucu olarak ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak değişim göstermektedir (Şekil 5.5). Düzen parametresinin (S) nümerik değeri katı halden izotropik faza yaklaştıkça azalmakta, izotropik faza geçiş sıcaklığında süreksiz bir şekilde kaybolmakta ve izotropik fazda sıfıra eşit olmaktadır. Bu da berraklaşma sıcaklığı olarak da bilinen nematik-izotropik faz geçiş sıcaklığına (T_{NI}) karşılık gelmektedir [Emek, 2007].



Şekil 5.5. Düzen parametresinin sıcaklığa bağlı değişimi

5.2.3. Düzenlilik parametresinin uygulanılan elektrik alanla değişimi

Bilimsel araştırmalarda ve endüstriyel uygulamalarda önem taşıyan sıvı kristal malzemelerin karakterizasyonu için cihaz uygulamalarına yönelik yapılan çalışmalarda, sıvı kristallerin maruz bırakıldıkları dış etkilere karşı gösterdikleri ilginç tepkiler ve moleküller arası etkileşimler, sıvı kristal moleküllerin moleküler yönlenmesini etkilemekte ve sistemlerin elektro-optik davranışlarını belirlemektedir. Sıvı kristallerin uygulama alanlarından bir tanesi de holografi ve optik veri depolanması uygulamaları olduğundan özellikle bu uygulamalarda malzemenin maruz bırakıldığı dış etkiler ve bu etkilere karşı sergiledikleri optik nonlineer karakter büyük önem taşımaktadır.

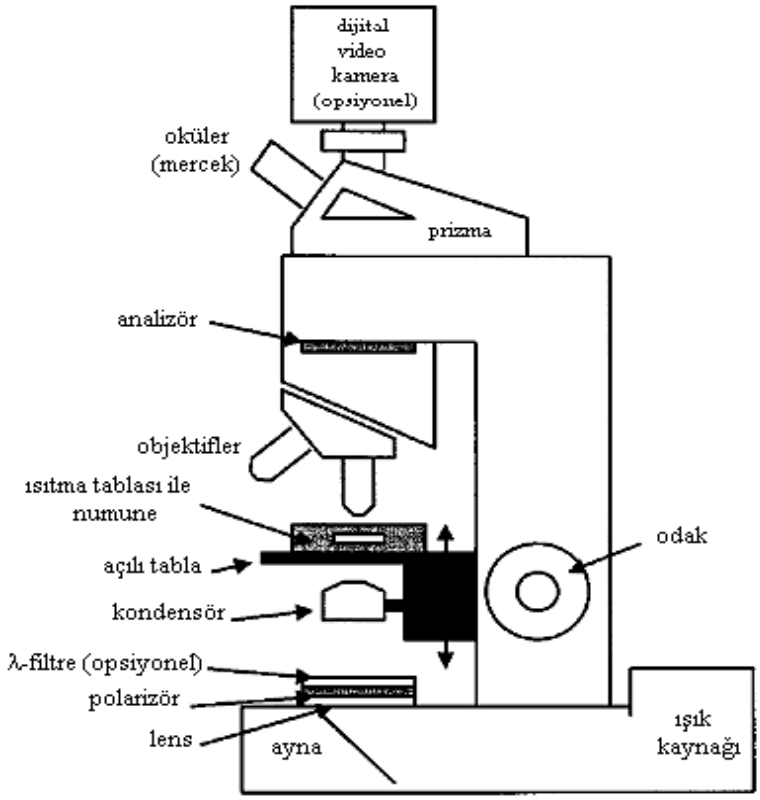
5.3. Polarize Mikroskobik Teknikler

Sıvı kristal fazların belirlenmesinde tek bir metot kullanılabileceği gibi daha kesin sonuçların elde edilebilmesi için birkaç farklı teknik bir arada da kullanılabilir. Polarize mikroskobi, DSC ve X-ışınları araştırmaları ile birlikte yeni sentezlenen mesojenik maddelerin karakterizasyonu için kullanılan en yaygın metotlardan bir tanesidir. Bu yöntemle her farklı sıvı kristal fazın, farklı optik yapıya sahip olduğu belirlenebilmektedir. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC), optik polarize mikroskobun tamamlayıcısı olarak kullanılır ve faz geçişinde görülen entalpi değişimiyle sıvı kristal faz ve mezofazların varlığını gösterir. DSC analizleri basit ve hızlı biçimde gerçekleştirilirken, bu yöntemle sadece faz geçiş sıcaklıkları ile geçişlerin derecesi hakkında bilgi temin edilebilmektedir. Ancak bu teknik sıvı kristal faz tipini belirleyemez. Mezofazların (arafaz) belirlenmesi ve sınıflandırılması gibi gerçek yapısal değerlendirme için kullanılan esas teknik X-ışını analizidir. Bir kristalin X-ışını analizi ile mezofaz içindeki moleküllerin pozisyonlarını ayrıntılı olarak belirlemek mümkündür. Ancak bu teknik mikroskobik olarak iyi yönlenmiş numunelerde gerçekleştirilmelidir ki, bu da zaman kaybı ve bazen de anlaşılması zor bir duruma yol açar. Bu nedenle X-ışınları çalışmaları sıcaklıkla yönlenmemiş numunelere uygulanır. Bu şekilde, sonuçta sadece yapısal özelliklerin sınırlı karakterizasyonu ortaya çıkar. Diğer yandan polarize mikroskobi hem faz geçiş

sıcaklıklarının, hem de faz tipinin tayinine olanak sağlayabilmektedir. Bu, çapraz polarizörlerin arasında sıcaklığa bağlı tekstür incelemeleri ile elde edilir. Karakteristik tekstürler, gözlemlenen fazın açığa çıkmasına neden olurlar. Bu tekstürler bir faz geçişi sırasında değişime uğrarlar.

5.3.1. Polarize mikroskop

Optik polarize mikroskopla mezofazların belirlenmesi, mikroskobun camlarının arasına yerleştirilen mesojenik maddenin ince örneğinin büyütülmüş görünüşü ile mümkün olmaktadır. İyi yönlenmiş homojen bir yapı eldesi için cihaza bağlı ısıtma ve soğutma ünitelerinin yardımıyla numune izotropik sıcaklığa kadar ısıtılıp tekrar oda sıcaklığına kadar soğutularak, tekstür çalışmaları gerçekleştirilebilmekte ve nematik-izotropik faz geçiş sıcaklıkları belirlenebilmektedir. Şekil 5.6' da polarize mikroskobun şematik gösterimi yer almaktadır.



Şekil 5.6. Polarize mikroskobun şematik gösterimi

Cihaz, üretici tarafından sağlanan karakteristik dalga boyunda beyaz ışık yayan, genellikle halojen ampul biçimindeki ışık kaynağını içerir. Bu ışık bir lens içerisinden geçerek bir ayna vasıtasıyla yukarı yansıtılır ve levha polarizör aracılığıyla doğrusal olarak polarize hale geçer. Buradaki polarizör 360° döndürülebilmektedir. Beyaz ışık kaynağı için dalga boyuna bağlı deneyler gerçekleştirilecekse bu noktaya bir dalga boyu filtresi yerleştirilebilir. Bu filtreler görünür bölgedeki elektronik geçişlere karşılık gelen farklı dalga boyları için kullanılır ve bu filtrelerin bant genişliği 10 nm'ye eşit ya da daha küçük olmalıdır.

Işık daha sonra kondensöre girer. Bu bölüm, örneğin en uygun görüntüsü için önemli olmasına rağmen muhtemelen polarize mikroskopta en fazla ihmal edilen bölümdür. Kondensör ışık kaynağından ışığı toplar ve numunenin düzgün olarak aydınlanmasını sağlar. Bu nedenle iris açıklığı doğru ayarlanmalıdır. Çok geniş bir açıklığa sahip seçim, görüntünün bulanıklaşmasıyla oluşan kırılmadan kaynaklanan ışık sapmasına yol açabilir ki bu da kontrastı düşürür.

Küçük iris açıklığı seçimi görüntüde çarpıklık, çözünürlükte azalma ile birlikte çok karanlık bir görüntü ile sonuçlanır. Ayrıca kondensör ve numune arasındaki mesafe ayarı, ışık demetinin doğru biçimde odaklanması ve tam aydınlanmayı sağlamak için iyi yapılmalıdır. Kondensör bazen her bir objektif için ayarlanmalıdır.

Sıvı kristal araştırmaları için mikroskoplar genellikle üzerinde ısıtıcı ve dönebilen bir tabla bulunan düzenekle donatılmıştır. Bu tabla aynı zamanda numuneyi de içine alır ve ışığın yayılma yönüne dik düzlemdeki numunenin kusursuz dönüşü için güvenli bir şekilde monte edilmelidir. İletilen ışık daha sonra objektifin içinden geçer. Burası da mikroskobun diğer önemli parçalarından biridir; çünkü görüntü kalitesini kesin olarak tayin eden bölüm burasıdır. Tekstür çalışmaları için genellikle üç farklı objektif kullanılır. Bunlardan x5 (kırmızı) düşük büyütme için, x10 (sarı) ve x20 (yeşil) orta ölçekli büyütme içindir. Bazen x40 (mavi) objektif de küçük yapıları çözümlemek ya da konoskopik çalışmalar için kullanışlı olabilmektedir. Her halükarda geniş çalışma aralıklı objektifler önerilir; çünkü sıklıkla ısıtma tablaları merceğe çok yakın olan numune tablasının odaklanmasına izin vermez.

Objektiften geçen ışık daha sonra analizörden geçer. Tekstür çalışmalarında analizör, polarizöre doğru açılarla yönelir. Örneğin: numunede çift kırılma yok ve görüş alanı siyah renktedir. Oküler ya da mercek, görüntüyü daha fazla büyütmeye yardımcı olur. Oküler aynı zamanda görüş sahasını da temin eder.

Başka bir seçenek olarak objektif kapağının açılmasından ya da yarı geçirgen bir aynanın kullanımından sonra görüntü, ayarlanabilir bir tüp vasıtasıyla mikroskoba bağlı kamera üzerine yansıtılabilir. Kalitesi yüksek görüntüler genellikle ince filmler ile kolayca elde edilebilir. Eğer dinamik etkileri çalışmak için zamana bağlı görüntü eldesi gerekli ise yazılım ve donanımla birleşik analog kamera kullanılır. Bunlar saniyede 25 karelik bir zaman netliği sağlar; fakat bunlar sadece 760 x 580 piksellik düşük dijital çözünürlüklerde geçerlidir. Daha ileri bir seçenek dijital CCD (yük çiftli aygıt) kameralarıdır, ancak yüksek dijital çözünürlük ile birleşik zaman netliğinin sağlanması oldukça pahalı olabilmektedir [Dierking, 2003].

5.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ile Yapılan Tayinler

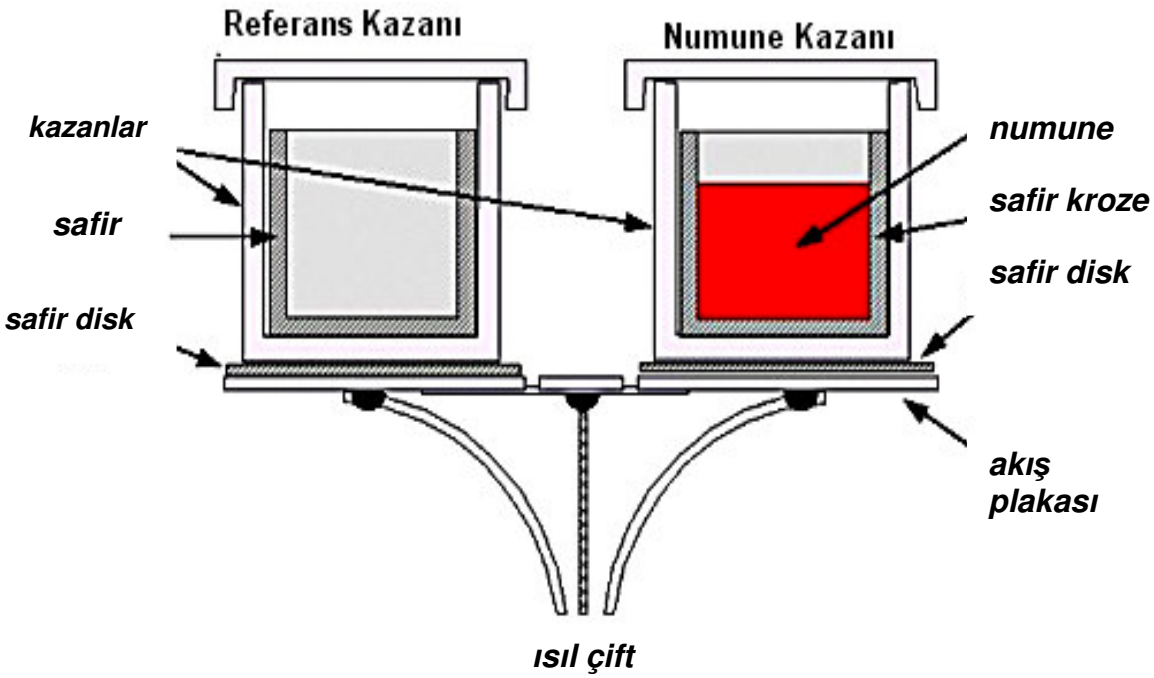
Numune sıcaklığı kontrollü bir şekilde değiştirilirken numunenin herhangi bir fiziksel özelliğinin (ağırlık, enerji, boyut, iletkenlik, manyetik özellik v.b.) sıcaklıkla değişiminin sürekli bir şekilde ölçüldüğü yöntemler topluluğuna termal yöntemler denilmektedir.

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC), mezofazların belirlenmesinde önemli bir araçtır. DSC, her faz geçişinin habercisi olan entalpi değişiminin belirlenmesiyle bir maddede faz geçişlerinin olup olmadığını gösterir. Fazların tam benzerleri elde edilemeyebilir, fakat karışık faz geçişlerindeki entalpi değişim seviyesi faz tiplerinin bazı işaretlerini verir. DSC, mezofaz tipinin belirlenmesinde optik polarize mikroskop ile bağlantılı kullanılır.

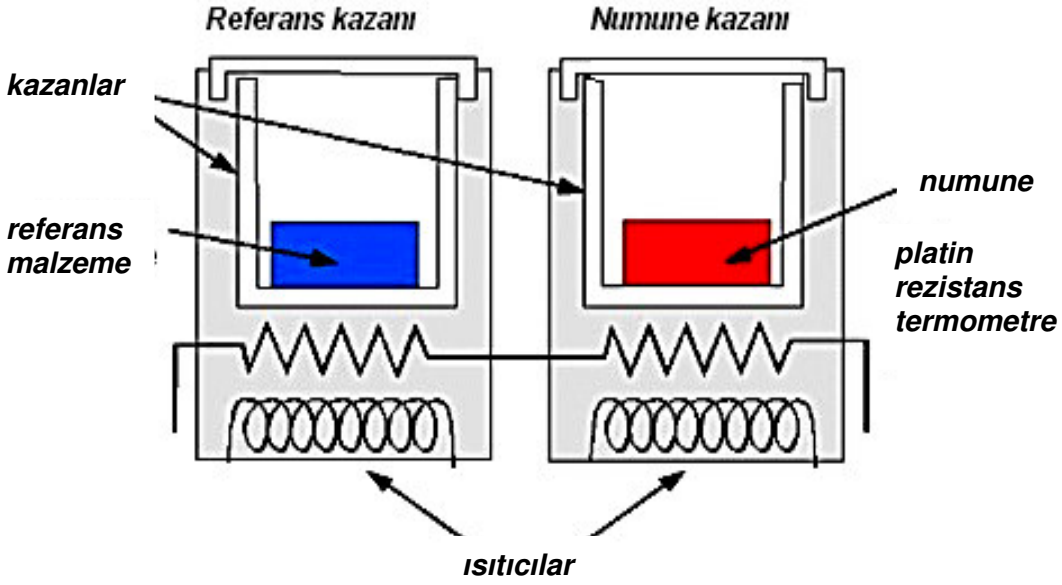
Madde eridiğinde katıdan sıvıya bir hal değişimi meydana gelir ve bu erime olayı çevreden enerjiye ihtiyaç duyar. Bir örnek ısıtıldığı ya da soğutulduğu zaman DSC

cihazı bu örnek tarafından soğurulan veya yayılan enerjiyi ölçer. Katıdan sıvıya geçiş şiddetli bir faz geçişidir ve bunun yüksek enerjiyle sağlandığı bilinir. Sıvı kristal faz geçişlerinde karmaşık yapısal değişiklikler küçük entalpi değişimleriyle gösterilir.

DSC cihazında iki fırın vardır. Biri araştırılacak örneği, diğeri referans olan (genellikle altın) maddeyi ısıtmak içindir. Kristal bir katıdan S_A fazına bir örnek erirse, örnek ve referans arasındaki sıcaklık dengesizliğini önlemek için enerji sağlanmalıdır. Örnek ve referans maddeye aynı anda sıcaklık programı uygulanırken örnekte bir değişiklik olması halinde örneğe ve referansa bir elektrik devre yardımı ile dışarıdan ısı aktarılarak her ikisinin de aynı sıcaklıkta kalması sağlanır. Belirli sıcaklıkta tutmak için gerekli olan bu enerji bir pik olarak cihazla ölçülür ve kaydedilir. DSC eğrileri eklenen ısının sıcaklığa karşı çizilen grafikleridir. Pikin altında kalan alan, tepkimede absorplanan veya açığa çıkan ısı ile, pik yükseklikleri ise tepkime hızı ile doğru orantılı olup bir k orantı sabiti geçerlidir. DSC nin en önemli üstünlüğü k değerinin büyük ölçüde sıcaklıktan bağımsız olmasıdır. $\triangle H$ pozitif ise (endotermik tepkime) örnek ısıtıcısına ısı aktarılır ve pozitif sinyal elde edilir. $\triangle H$ negatif ise referans ısıtıcısına ısı aktarılır ve negatif sinyal elde edilir. Cihaz, geçiş entalpisi bilinen bir örnekle kalibre edilir. Örnek genellikle 5-10 mg arasında küçük alüminyum panlarda (kefe) tartılır, yerine yerleştirilir ve sıvı azotla soğutulur (Şekil 5.7). Şekil 5.8' de ise çalışır haldeki DSC cihazı görülmektedir.



Şekil 5.7. Diferansiyel taramalı kalorimetre



Şekil 5.8. DSC' nin çalışır hali

Bir kristal katıdan, sıvı kristal faza ya da izotropik sıvı faza geçiş hali 30-50 kJ/mol arasında bir entalpi değişimi meydana getirir. Sıvı kristal-izotropik sıvı geçişleri ise çok küçük entalpi değişimleriyle karakterize edilir [Eser, 2006].

6. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Konu içinde atıf yapılan literatüre ilave olarak aşağıdaki çalışmalardan bahsedilebilir.

Yim ve Gilson (1987), EBBA (N-(p-etoksi-benzilidin)-p'-n-bütilanilin) ve ZLI-1132 (siyanofenilsiklohekzan ve siyanobifenilsiklohekzan karışımı) nematik sıvı kristallerinde çözünmüş monoklorbenzenin düzenlilik parametre değerlerini sıcaklığın ve konsantrasyonun fonksiyonu olarak belirlemişlerdir. Düzenlilik parametresinin konsantrasyona bağımlılığı, potansiyel enerji parametresi değerleri göz önüne alınarak belirlenmiştir. Monoklorbenzenin iki farklı nematik yapı içerisindeki düzenlilik parametre değerleri arasında belirgin farklar gözlenmiştir. Bu farklılığın monoklorbenzendeki aromatik halka ile ZLI-1132 sıvı kristali arasındaki kuvvetli etkileşimlerden kaynaklandığı bildirilmiştir. Deneysel sonuçlar yönlenme potansiyelindeki değişim üzerine, moleküler polarizasyonun ve moleküler şeklin baskın rol oynadığını göstermektedir. Ayrıca nematik-izotropik faz geçiş sıcaklıklarının monoklorbenzen konsantrasyonuna bağımlılığının belirlenebilmesi amacıyla ZLI-1132 sıvı kristali içerisinde molce % 15,5; 7,1; 2,9 ve 1,1 olacak şekilde ve EBBA sıvı kristali içerisinde ise molce % 12,7; 7,2; 3,8 ve 2,2 olacak şekilde monoklorbenzen çözülmüştür. ZLI-1132 sıvı kristalinde 326,2-344 K arasında değişen nematik-izotropik faz geçiş sıcaklıkları elde edilirken, EBBA sıvı kristalinde 325,3-349 K arasında değişen değerler bulunmuştur. Her iki nematik sıvı kristalde monoklorbenzen konsantrasyonu azaldıkça nematik-izotropik faz geçiş sıcaklığında artış gözlenmiştir [Yim ve Gilson, 1987].

Yim ve Gilson (1989), EBBA (N-(p-etoksibenzilidin)-p'-n-bütilanilin) ve ZLI-1132 (siyanofenilsiklohekzan ve siyanobifenilsiklohekzan karışımı) nematik sıvı kristal içerisinde çözünmüş orto-, meta- ve para- diklorbenzenin düzenlilik parametrelerini sıcaklığın ve konsantrasyonun fonksiyonu olarak belirlemişler ve her bir ikili karışım için potansiyel enerji parametresini ve nematik-izotropik faz geçiş sıcaklıklarını tespit etmişlerdir. Deneysel sonuçlar göstermektedir ki sıvı kristal çözücünün düzenlilik parametresi (S) sıcaklıkla değişirken, ilave edilen bileşenin (yolcu)

konsantrasyonu ile değişmemektedir. Her iki sıvı kristalde de en yüksek S değerlerine meta- ve özellikle orto- pozisyonlarında ulaşılmış, para- durumunda ise en az düzenlilik gözlemlenmiştir. Özellikle ZLI-1132 sıvı kristalinde orto- durumunda 0,806 gibi çok yüksek düzenlilik parametre değerlerine ulaşılırken, EBBA sıvı kristalinde aynı durumda 0,549 değeri elde edilmiştir. Sonuçlar EBBA sıvı kristaline göre ZLI-1132 sıvı kristalinde diklorbenzen moleküllerinin yönlenmelerinin daha iyi olduğunu göstermektedir. Ayrıca ZLI-1132 sıvı kristali pozitif, EBBA ise negatif dielektrik anizotropiye sahiptir. Dolayısıyla sıcaklık arttıkça EBBA sıvı kristalinde düzenlilik parametre değeri artarken, ZLI-1132 sıvı kristalinde bu değer azalmaktadır. Belirlenen nematik-izotropik faz geçiş sıcaklıkları göstermektedir ki, yolcu bileşenin sıvı kristal içerisinde konsantrasyonu arttıkça nematik fazın kararlı olduğu sıcaklık aralığı değişmekte ve olumsuz yönde etkilenmektedir. Çünkü konsantrasyon arttıkça berraklaşma noktaları düşmüş, dolayısıyla nematik fazın kararlı yapısı bozulmuştur [Yim ve Gilson, 1989].

Fiksinski ve arkadaşları (1991), bikarboksilik asit türevi bazı floresan boyaların izotropik çözücülerde ve nematik sıvı kristallerde spektral özelliklerini belirlemişler ve boya katkılı sıvı kristal karışımların faz geçiş sıcaklıklarını tespit etmişlerdir. İzotropik çözücü olarak polar yapıdaki etanol ile apolar yapıdaki toluen kullanılırken, sıvı kristal olarak 6CB (p-hekzilo-p'-siyanobifenil) ve W52 nematik karışımı kullanılmıştır. Boya konsantrasyonu, izotropik çözücülerde absorpsiyon ölçümleri için 10^{-5} M iken, floresan ölçümleri için 10^{-6} M olarak ayarlanmıştır. Sıvı kristallerde ise boyaların çözünürlüğü 10^{-2} M mertebelerinde olduğundan absorpsiyon ve floresan ölçümleri için boya konsantrasyonu yaklaşık 10^{-3} M olacak şekilde sıvı kristal-boya karışımları hazırlanmıştır. Bu karışımlar oda sıcaklığında hazırlanmış olup, optik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla 10 μm kalınlığındaki planar yönlenimli hücrelere doldurulmuştur. Ölçümlere başlamadan önce doldurulan bu hücreler izotropik faza kadar ısıtılmış ve tekrar oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Öncelikle çalışılan boyaların bazı spektral özellikleri ile absorpsiyon ve floresan yaptığı maksimum dalga boyları, kullanılan izotropik çözücülerin ve sıvı kristallerin tümü için ayrı ayrı belirlenmiştir. Farklı polaritelere sahip izotropik çözücülerde çözülmüş olan boyaların spektral özellikleri, polariteye bağlı olarak değişim

göstermiştir. Polarite arttıkça boyaların absorpsiyon ve floresan yaptığı maksimum dalga boyları da artış göstermiştir. Çalışmaların devamında boya-sıvı kristal karışımı içeren hücreler kullanılarak, polarize ışığın sıvı kristalin yönlenme eksenine dik ve paralel durumunda belirlenen absorpsiyon ve floresan ölçümlerinden, her bir boya-sıvı kristal karışımı için düzenlilik parametre değeri hesaplanmıştır. İncelenen boyaların sıvı kristal matris içerisinde yönlenmelerine, boyaların yapılarındaki farklılıklar ve nematik hancı ile yolcu boya molekülleri arasındaki moleküler etkileşimler etkili olmuştur. Dolayısıyla 6CB sıvı kristali için 0,35-0,61 arasında değişen düzenlilik parametre değerleri elde edilirken, W52 sıvı kristali için 0,44-0,67 arasında değişen değerlere ulaşılmıştır. Elde edilen sonuçlar sıvı kristal gösterge uygulamalarında kabul edilebilir değerlerdir. Çalışılan tüm sıvı kristal-boya karışımları için absorpsiyon ölçümleri ile belirlenen düzenlilik parametre değerleri, floresan ölçümleri ile belirlenen düzenlilik parametre değerlerinden yüksek çıkmıştır. Bunun sebebi de özellikle 6CB sıvı kristalinde olduğu gibi absorpsiyon ve emisyon geçiş momentleri arasındaki açının büyük olmasıdır. Çalışmaların devamında polarize mikroskop kullanılarak, saf nematikler ve boya katkılı nematikler için nematik-izotropik faz geçiş sıcaklıkları belirlenmiştir. Sonuçlar göstermektedir ki, çalışılan boyalar saf sıvı kristalin nematik-izotropik faz geçiş sıcaklığının artmasına ya da azalmasına neden olmuştur. Bu da nematik fazın kararlı olduğu sıcaklık aralığının değişmesine sebep olmaktadır. Özellikle yüksek düzenlilik parametresine sahip boyalar nematik fazın kararlılığını etkilemekte ve berraklaşma noktasının yükselmesine sebep olmaktadır. Düşük düzenlilik parametresine sahip boyalar ise berraklaşma noktasının düşmesine neden olmaktadır [Fiksinski ve ark.,1991].

Martynski ve arkadaşları (1994), üç farklı nematik sıvı kristal (W52, E7 ve ZLI-2359) içerisinde kütlece %0,5 oranında çözünmüş 4-amino-N-etilnaftalimit türevi bazı dikroik floresan boyaların düzenlilik parametrelerini optik spektroskopi yöntemiyle belirlemişler ve boya ilavesinin nematik-izotropik faz geçiş sıcaklığına etkilerini araştırmışlardır. Boya-sıvı kristal karışımlarında karakteristik gerilimlere elektrik alanın etkisi incelenmiş ve kullanılan boyaların yolcu-hancı tipi sıvı kristal göstergelerde kullanılabilirliği belirlenmiştir. Kullanılan sıvı kristallerin tümü geniş ve sabit nematik faz aralığına sahip, kimyasal kararlılıkları iyi ve yüksek pozitif

dielektrik anizotropiye sahip malzemelerdir. Sentezlenen boyalar ilk olarak belirli konsantrasyonda 1,2-dikloroetan içerisinde çözülerek, boyaların spektral özellikleri ve görünür bölgede maksimum absorpsiyon ve floresan yaptığı dalga boyları belirlenmiştir. 10μm kalınlığındaki sıvı kristal/boya içeren hücreler kullanılarak ve daha önceden belirlenen maksimum dalga boylarında çalışılarak, polarizör hücreye paralel ve dik konumda iken absorbans ve floresans ölçümleri üç farklı indirgenmiş sıcaklıkta yapılmış, elde edilen ölçümlerden düzenlilik parametre değerleri farklı sıcaklıklar için (S_A ve S_F) hesaplanmıştır. Ancak boya-sıvı kristal karışımları için düzenlilik parametre değerleri çok yüksek çıkmamıştır ($S_{A,F}\approx0,4$). Düşük düzenlilik parametre değerleri de anizotropik matris içerisinde boya moleküllerinin yönlenmelerinin tamamlanmadığını ya da elektronik geçişlerin boyaların uzun moleküler eksenlerine paralel olmadığını göstermektedir. Ayrıca boyaların moleküler yapılarının ve simetrilerinin farklı oluşu sterik etkiye sebep olmakta, bu da boya molekülü ile sıvı kristal matris arasındaki van der Waals etkileşimlerini azaltmakta ve boyanın sıvı kristal molekülü ile uyumlu bir şekilde sıralanmasını önlemektedir. Genel olarak hesaplanan S_F değerleri S_A değerlerinden düşük çıkmıştır. Bunun sebebi olarak sıvı kristal molekülleri ile hücre yüzeyi arasındaki etkileşimler gösterilmektedir. Bu kuvvetli yüzey etkileşimleri yığın fazda sıvı kristal moleküllerinin yönlenmesine engel olmakta ve moleküler yönlenme yığın faza nazaran yüzey tabakada olmaktadır. Dolayısıyla yığın fazdaki moleküler dizilim, hücre yüzeyindeki moleküler dizilimden farklıdır. Bu nedenle düzenlilik parametre değerinin belirlenmesinde absorbans ölçümleri ile elde edilen sonuçlar (S_A) nematik fazda yolcu-hancı karışımları için uzun moleküler yönlenme ekseni boyunca dizilimin gerçek değerini daha iyi yansıtmaktadır. Deneysel sonuçlar incelendiğinde boyaların moleküler yapılarındaki alkil zincirinin uzunluğunun artmasıyla düzenlilik parametre değerinin artış gösterdiği ortaya çıkmıştır. Deneylerin devamında polarize mikroskop kullanılarak saf sıvı kristal ve sıvı kristal-boya karışımları için nematik-izotropik faz geçiş sıcaklıkları belirlenmiştir. Nematik sıvı kristale dikroik boya ilave etmenin mezofaz aralığını etkilediği ve saf sıvı kristalin nematik-izotropik faz geçiş sıcaklığının artmasına ya da azalmasına sebep olduğu gözlemlenmiştir. Deneysel sonuçlar düzenlilik parametre değeri yüksek olan boyaların, saf sıvı kristal için gözlemlenen berraklaşma sıcaklığının (T_{NI}) pozitif yönde veya düşük aralıkta negatif

yönde değişimine sebep olduğunu gösterirken, düzenlilik parametre değeri düşük olan boyalar ise nematik fazın kararlılığını olumsuz yönde etkilemişlerdir. $\triangle T_{NI}$ (sıvı kristal- boya karışımı için ortalama berraklaşma sıcaklığının, saf sıvı kristalin ortalama berraklaşma sıcaklığına göre değişimi) değeri -1,4K' den düşük olmamak kaydıyla ($\triangle T_{NI} \geq$ -1,4 K), kullanılacak tüm boyalar sıvı kristalin nematik fazında dengenin korunmasını, bu fazın kararlılığının yani istikrarının bozulmamasını sağlayacaklardır. Sıvı kristal göstergelerde bir diğer önemli parametre de uygulanacak voltajın belirlenmesidir. Çünkü hücreye gerilim uygulamak, sıvı kristal içerisinde çözünmüş halde olan boyanın absorpsiyonunu etkilemekte ve bu da boya moleküllerinin sıvı kristalin uzun moleküler ekseni boyunca yönlenmelerini yani düzenlilik parametre değerlerini değiştirmektedir. Deneysel sonuçlar bu voltajların, kullanılan sıvı kristal matrise göre ve az da olsa boya molekülündeki alkil zincirinin uzunluğuna göre değişim gösterdiğini ortaya koymuştur [Martynski ve ark., 1994].

Martynski ve arkadaşları (1994), daha önce sentezlenen 4-amino-(N-etilnaftalimit)in sekiz farklı alkil türevini kullanarak, bu sarı renkli dikroik floresan boyaların çeşitli nematik sıvı kristal matris içerisindeki yönlenmelerini ve temel spektral özelliklerini belirlemişlerdir. Boya-sıvı kristal karışımları için nematik-izotropik faz geçiş sıcaklıkları tespit edilmiş ve boyaların konuk-ev sahibi sıvı kristal göstergelerde kullanılabilirliği araştırılmıştır. Sıvı kristal matris olarak W52, E7 ve ZLI-2359 sıvı kristal karışımları ile bu karışımların bir bileşeni olan 4-n-pentil-4'-siyanobifenil (5CB) ve 4-(trans-4'-n-hekzilsiklohekzil)izotiosiyanatobenzen (6CHBT) kullanılmıştır. Çalışılan tüm sıvı kristaller kimyasal kararlılıkları iyi olan, yüksek pozitif dielektrik anizotropiye ve belirli sıcaklık aralığında kararlı nematik faza sahip malzemelerdir. Boyalar 5CB ve 6CHBT sıvı kristallerinde kütlece %0,25 oranında çözülürken; W52, E7 ve ZLI-2359 sıvı kristal karışımlarında kütlece %0,5 oranında çözülmüş ve hazırlanan karışımlar 40 μm (5CB, 6CHBT) ve 20 μm (W52, E7, ZLI-2359) kalınlığındaki hücrelere konulmuştur. Daha önceden belirlenen maksimum dalga boylarında çalışılarak, polarizör hücreye paralel ve dik konumda absorbans ve floresans ölçümleri gerçekleştirilmiş ve bu ölçüm sonuçlarına göre düzenlilik parametre değerleri her bir sıvı kristal-boya karışımı için ayrı ayrı hesaplanmıştır. Deneysel sonuçlar göstermektedir ki, yan alkil zincirinin uzunluğunun artması

absorpsiyon ve floresan yapılan maksimum dalga boyunu etkilememekte; ancak düzenlilik parametre değerlerinde artışa sebep olmaktadır. W52, E7 ve ZLI-2359 sıvı kristal karışımlarında oda sıcaklığında nematik ev sahibi ile boya moleküllerinin yönlenmesi, 5CB ve 6CHBT sıvı kristal bileşenlerine göre daha iyi olmuştur. Ayrıca polarize mikroskop ile saf nematikler ve boya katkılı nematikler için nematik-izotropik faz geçiş sıcaklıkları belirlenmiş ve sıvı kristal matrise dikroik boya ilave etmenin saf sıvı kristalin faz geçiş sıcaklığında artış ya da azalışa sebep olması nedeniyle mezofaz aralığını değiştirdiği gözlemlenmiştir. Deneysel sonuçların tümü göz önüne alındığında genellikle boya katkılı sıvı kristallerde berraklaşma noktası saf sıvı kristale göre daha düşük çıkmıştır. Ancak aralarındaki bu fark -1,4 K' den daha düşük olduğu için ilave edilen boyanın nematik fazın kararlılığını çok değiştirmediği kabul edilmiştir. Düzenlilik parametre değerleri, kimyasal kararlılıkları ve boya moleküllerinin sıvı kristal matrisle aynı yönde sıralanmaları üzerine uygulanılan elektrik alanın etkileri dikkate alındığında, çalışılan tüm boyaların yolcu-hancı tipi sıvı kristal göstergelerde kullanılabilirliğine karar verilmiştir [Martynski ve ark., 1994].

Bauman ve Moryson (1997), 4'-n-oktil-4-siyanobifenil (8CB) ve 4'-n-oktiloksi-4-siyanobifenil (8OCB) sıvı kristalleri içerisinde kütlece %0,3 oranında çözünmüş, moleküler büyüklükleri ve şekilleri birbirinden farklı altı tane azo boyarmaddenin değişik sıcaklıklarda smektik A ve nematik fazlarda polarize absorpsiyon spektrumlarından, her bir boyarmadde için düzenlilik parametre değerini hesaplamışlar ve boya moleküllerinin sıvı kristal matris içerisindeki yönlenmelerinin sıcaklığa bağımlılığını belirlemişlerdir. Dikroik boyanın saf sıvı kristalin faz geçiş sıcaklığına etkilerini incelemişler ve boyanın moleküler geometrisi ile sıvı kristal faz içerisindeki yönlenmeleri arasındaki ilişkileri açıklamışlardır. Deneysel çalışmaların ilk aşamasında polarizör donanımlı spektrofotometre cihazı kullanılarak, sıvı kristal/boya karışımlarının görünür bölgede absorpsiyon spektrumları elde edilmiştir. Bu spektrumlar alınırken polarizör açısı öncelikle 0^o olarak ayarlanmış, ölçümler alındıktan sonra 90^o' ye çıkarılarak deneyler tekrarlanmıştır. Polarizör 10μm kalınlığındaki sıvı kristal/boya içeren hücreye paralel ve dik konumda iken dalga boyuna karşı ölçülen absorbans değerlerinden, maksimum absorpsiyonun

gerçekleştiği dalga boyundaki absorbans belirlenerek dikroik oran ve düzenlilik parametre değerleri hesaplanmıştır. 8CB sıvı kristalinde nematik fazda düzenlilik parametre değeri S=0,43-0,69 arasında değişirken, 8OCB sıvı kristalinde S=0,44-0,72 arasında değişen değerler almıştır. Deneysel sonuçlar göstermektedir ki, kullanılan boyaların moleküler yapılarında benzen halkası gibi ağır uç grupların bulunması ya da –Cl gibi yan bileşenlerin olması sterik etkiye sebep olacağından, sıvı kristal matris içerisinde boya moleküllerinin yönlenmesini azaltmaktadır. Ancak $–NO_2$ gibi polar uçların bulunması sıvı kristaldeki –CN grubuyla kuvvetli etkileşim yapacağından yönlenme üzerinde de olumlu etkileri vardır. Bu deneyler farklı sıcaklıklarda tekrarlandığında, nematik fazda sıcaklık arttıkça düzenlilik parametre değerinin azaldığı görülmektedir. Deneysel çalışmaların ikinci aşamasında ise ısıtma tablalı polarize mikroskop kullanarak, saf sıvı kristallerin ve boya katkılı sıvı kristallerin faz geçiş sıcaklıklarını tespit etmişlerdir. Kristal-smektik A (T_{CS}), simektik A-nematik (T_{SN}) ve nematik-izotropik (T_{NI}) faz geçiş sıcaklıkları sırasıyla saf 8CB sıvı kristali için 294,2; 305,3 ve 313,2 K bulunurken; saf 8OCB sıvı kristali için 327,7; 340,7 ve 354,2 K olarak tespit edilmiştir. Dikroik boya ilave edilmiş sıvı kristal matrislerde faz geçiş sıcaklıkları saf hale göre değişim göstermiş, boya molekülünün şekline, büyüklüğüne, boya konsantrasyonuna ve boya molekülleri ile sıvı kristal molekülleri arasındaki etkileşime bağlı olarak boya katkılı sıvı kristallerin faz geçiş sıcaklıkları saf haldeki sıvı kristalin faz geçiş sıcaklığına göre artış ya da azalış göstermiştir. Bu artış ya da azalış saf haldeki sıvı kristal ile boya katkılı sıvı kristalin düzenlilik parametre değerleri ile ilişkilendirilmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlar göstermektedir ki, boya katkılı sıvı kristalin düzenlilik parametresi saf haldeki sıvı kristalin düzenlilik parametresinden düşükse ($S_G<S_H$), sıvı kristale boya ilave etmek berraklaşma noktasının düşmesine sebep olmaktadır. Eğer boya katkılı sıvı kristalin düzenlilik parametresi saf haldeki sıvı kristalin düzenlilik parametresinden büyükse ($S_G>S_H$), sıvı kristale boya ilave etmek berraklaşma noktasının yükselmesine sebep olmaktadır [Bauman ve Moryson, 1997].

Iwanaga ve arkadaşları (1998), kumarin boyalarda oksijen atomunun yerine sülfür atomunun gelmesi ile moleküler yapıda heteroatomun yer değiştirmesi sonucu dikroik boyaların çözünürlüğünde etkili bir artış gözlendiği ayrıca antrakinon ve

kumarin karışımından oluşan boyaların daha yüksek çözünürlüğe ve daha yüksek absorpsiyon katsayısına sahip olmaları sebebiyle bu ikili boya karışımının yolcu-hancı tipi sıvı kristal göstergelerde (GH-LCD) daha kullanışlı olduğu sonucuna varmıştır [Iwanaga ve ark., 1998].

Naito ve Iwanaga (1998), büyük hacimli, asimetrik ve esnek olmayan moleküler yapıya sahip boyaların flor katkılı sıvı kristallerde yüksek çözünürlüğe sahip olduğunu ve boya molekülleri ile sıvı kristal molekülleri arasındaki büyük elektrostatik etkileşimlerin boyaların çözünürlüğünü arttırdığını tespit etmişlerdir [Naito ve Iwanaga, 1998].

Iwanaga ve Naito (1998), -CF_3 grubu içeren antrakinon boyaların flor katkılı sıvı kristallerde düşük sıcaklıklarda bile yüksek çözünürlüğe sahip olduğunu belirlemişlerdir [Iwanaga ve Naito, 1998].

Ghanadzadeh ve arkadaşları (2000), hancı olarak ticari olarak temin ettikleri negatif dielektrik anizotropiye sahip 4-metoksibenzilidin-4-n-bütilanilin (MBBA) nematik sıvı kristali ile pozitif dielektrik anizotropiye sahip siyanobifenil ve terfenilin ötektik nematik karışımı (E7), yolcu olarak da yine ticari olarak temin ettikleri beş farklı yapıda Sudan boyası kullanarak, çalışılan boyaların Y-H tipi sıvı kristal göstergelerde kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Nematik çözücüler içerisinde, beş farklı yapıda fenolik ve azo boyarmaddelerin yer aldığı karışımların dikroik oran (R=3,2-5,8) ve düzenlilik parametre değerleri (S=0,42-0,62), görünür bölgede gerçekleştirilen absorpsiyon ölçümleri ile belirlenmiştir. Deneysel sonuçlar göstermektedir ki, çözücünün yapısına, boya molekülünün şekline, büyüklüğüne, polaritesine ve yapısındaki uç bileşenlerin sebep olduğu sterik etkiye göre düzenlilik parametre değerleri değişim göstermektedir. Çalışılan boyarmaddelerden fenolik yapıda olanların çözünürlükleri yüksek olsa bile elektrokimyasal ve fotokimyasal kararlılıklarının düşük olması sebebiyle ticari uygulamalarda (LCD) kullanılamayacağı, azo yapıda olanın ise yüksek çözünürlüğe, dikroik orana ve düzenlilik parametresine ve ayrıca yüksek kararlılığa sahip olması sebebiyle LCD ekranlarda kullanılabileceği sonucuna varılmıştır. Bu boya diğer dört farklı yapıdaki

Sudan boyası ile kıyaslandığında, moleküler yapıda yan dalların az oluşu ve uzun moleküler bir yapıya sahip oluşu sebebiyle daha yüksek düzenlilik parametre değerine sahip olduğu sonucu ortaya çıkmaktadır. Diğer boyalarda ise moleküler yapıda, hacimce büyük radikal grupların varlığı sterik etkiye sebep olmakta ve boyanın düzen parametresini düşürmektedir [Ghanadzadeh ve ark., 2000].

Grabchev ve arkadaşları (2000), 1,8-naftalimit floresan boyaların 4-(N-allilamino) grubu içeren beş farklı aromatik yapıda türevini sentezleyerek, sıvı kristal göstergelerde uygulanabilirliği konusunda çalışmalar yapmışlardır. Sentezlenen yapıların farklı polaritelerdeki organik çözücülerde ve ticari olarak temin edilen, -15 – 90 ^{o}C sıcaklık aralığında kararlı nematik faza sahip ZLI-1840 nematik sıvı kristali içerisinde göstermiş oldukları optik özelliklerini belirleyerek, yolcu-hancı tipi renklendirilmiş sıvı kristal göstergelerde kullanılabilirliği tespit edilmiştir. Bu amaçla boyaların absorpsiyon ve emisyon spektral özellikleri belirlenmiş ve gösterge hücrelerinde sıvı kristalin faz geçiş sıcaklıkları ile yönlenme düzenlilik parametre değerleri üzerine etkileri araştırılmıştır. Sentezlenen tüm boyalar yapılarındaki amino ve alkoksi grupların varlığı ile floresan özellik göstermekte ve ışığa maruz kaldıklarında ışın saçılmasına sebep olmaktadırlar. Öncelikle boyalar toluen, 1,4-dioksan, kloroform, aseton, etanol, dimetilformamit (DMF) ve asetonitril organik çözücüleri ile ZLI-1840 nematik sıvı kristali içerisinde çözülerek, görünür bölgede maksimum absorpsiyon yaptıkları dalga boyları ($\lambda_{A,\ etanol}$ =436-437 nm ve $\lambda_{A,\ sıvı\ kristal}$ =430-434 nm) belirlenmiştir. Kullanılan çözücülerin polaritelerine bağlı olarak 415-440 nm aralığında değişen değerler elde edilmiştir. Sonuçlar göstermektedir ki, çözücülerin polaritesi arttıkça maksimum absorpsiyon yaptıkları dalga boyları da artmaktadır. Sadece çözücülerin polaritesi değil; moleküller arası etkileşimler de, özellikle boya molekülleri ile çözücü molekülleri arasında oluşan hidrojen bağı, moleküllerin polarizasyonlarında değişime sebep olabilmektedir. Örneğin, ZLI-1840 nematik sıvı kristalinin moleküler yapısındaki C≡N ve C=O grupları moleküller arası hidrojen bağı oluşumunu mümkün kılmaktadır. Deneylerin devamında kütlece %0,5 boya içeren sarı-yeşil renkli sıvı kristal/boya karışımları hazırlanmış ve 20 μm kalınlığındaki hücrelere doldurulmuştur. Boya katkılı bu sıvı kristallerin düzenlilik parametre değerleri (S), polarizör donanımlı spektrofotometrede, boyaların sıvı

kristal içerisinde maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boyunda çalışılarak belirlenmiş olan absorbans ölçümlerinden hesaplanmış ve bu sonuçlardan polarize ışık altında boya moleküllerinin dikroik oranlarına (N) geçilmiştir. Saf nematik sıvı kristallerin moleküler yönlenme düzenine, ilave edilen boyanın etkilerinin incelendiği bu çalışmada 0,45-0,67 arasında değişen S değerleri ve 3,44-7,20 arasında değişen N değerleri elde edilmiştir. Deneysel sonuçlar beş farklı aromatik yapıda, moleküllerin uç bileşenleri değiştikçe elektronik yapılarının da değişmesi sebebiyle düzenlilik parametre değerlerinin farklılıklar gösterdiğini ortaya koymaktadır. Yapıda metil veya metoksi grupları gibi elektron veren bileşenlerin yer alması yüksek düzenlilik parametresine sebep olurken, moleküler yapıya Cl atomu gibi elektron alan atom ya da atomların eklenmesi, sıvı kristal ile boya molekülleri arasında itici kuvvetlerin oluşumuna ve düzenlilik parametresinde düşüşe sebep olmaktadır. Ayrıca yapıya meta pozisyonunda bağlanan hidroksi grubu moleküler simetriyi azaltacağından, sıvı kristal molekülleri ile boya moleküllerinin bir arada uyumlu bir şekilde sıralanmasına engel olacak ve düzenlilik parametre değerinin düşmesine yol açacaktır. Deneysel çalışmaların son aşamasında ise saf sıvı kristal ve boya katkılı sıvı kristal karışımları için nematik-izotropik faz geçiş sıcaklıkları belirlenmiştir. Nematik sıvı kristal yapıya dikroik boya ilave edildiğinde, berraklaşma sıcaklığında değişiklikler gözlenmekte ve genellikle faz geçiş sıcaklığının düşmesine sebep olmaktadırlar. Çalışılan boya katkılı sıvı kristal karışımları için belirlenen faz geçiş sıcaklıkları saf sıvı kristal için belirlenen faz geçiş sıcaklığı ile kıyaslandığında, saf hale göre 0,0-0,4 K civarında değişimler gözlemlenmiştir. Ancak çok düşük aralıkta belli belirsiz olan bu değişimlerin, nematik fazın kararlılığı üzerine olumsuz etkilerinin olmayacağı sonucuna varılmıştır. Tüm sonuçlar bir arada değerlendirildiğinde, çalışılan boyaların yolcu-hancı tipi elektro-optik sıvı kristal göstergelerde kullanılabilmesini mümkün kılmaktadır [Grabchev ve ark., 2000].

Iwanaga ve arkadaşları (2000), elektron alıcı-verici grupları içeren bitiofen ve tertiofen bileşiklerinin üç farklı çeşidini dikroik boya olarak kullanarak, LIXON 5052 sıvı kristali içerisinde çözmüşler ve bu oligotiofen boyaların sıvı kristal içerisindeki çözünürlüklerini, kontrast oranlarını ve solvatokromik davranışlarını

incelemişlerdir. LIXON 5052 sıvı kristalinin dışında LIXON 4033, E7, ZLI-4900-000 ve MLC-6041-000 sıvı kristallerini de kullanarak, boyaların dielektrik sabitlerini belirlemişlerdir. Ayrıca hem sıvı kristaller içerisinde, hem de siklohekzan içerisinde maksimum absorpsiyon yaptıkları dalga boylarını tespit etmişlerdir. Oligotiofen boyaları ise yüksek absorpsiyon katsayısı ile yüksek dikroik orana ve kusursuz renk tonuna sahip olmaları sebebiyle yolcu-hancı tipi sıvı kristal göstergelerde kullanmışlardır. Bu boyalar hem sıvı kristalde, hem de siklohekzan çözücüsü içerisinde iyi solvatokromik davranış göstermiş ve bu özellikleri ile sıvı kristal içerisindeki çözünürlükleri arasında yakın bir ilişki bulunmuştur. Deneysel çalışmaların ilk aşamasında LIXON 5052 sıvı kristali içerisinde kütlece farklı oranlarda çözülmüş üç farklı dikroik boya için, sıvı kristal moleküllerinin sıralanma yönüne paralel ve dik yönde gönderilen polarize ışığın absorpsiyon ölçümlerinden, dikroik oran (D) ve düzenlilik parametre değerleri (S) hesaplanmıştır. 5,78-8,29 arasında değişen D ve 0,61-0,71 arasında değişen S değerleri elde edilmiştir. Çalışılan üç farklı moleküler yapıdaki boyalar bir arada değerlendirildiğinde, yapıya eklenen tiofen halkasının sayısı ve dolayısıyla molekül uzunluğu arttıkça düzenlilik parametre değeri ve dikroik oran artmıştır. Bulunan bu düzenlilik parametre değerleri ve dikroik oranlar da, oligotiofen bileşiklerinin yolcu-hancı tipi sıvı kristal göstergelerde kullanılabilmesi için uygun bulunmuştur. Oligotiofen boyalarda elektro-optik etkilerin belirlenebilmesi amacıyla dikroik oran ve düzenlilik parametresinin hesaplanabilmesi için yapılan absorpsiyon ölçümleri hücreye 30 V' luk gerilim uygulanarak tekrar edilmiştir. Bu gerilim değerinde gerilim-absorpsiyon eğrisi doygunluğa ulaştığından daha yüksek gerilimlere gerek kalmamıştır ve tüm ölçümler 30 V da tekrarlanarak, kontrast oranı hesaplanmıştır. Ancak teorik olarak dikroik oran ve kontrast oranının birbirine eşit olması gerekirken, deneysel sonuçlar kontrast oranının dikroik orandan daha düşük çıktığını göstermiştir. Yüksek gerilimlerde boya moleküllerinin hareketsiz kaldığı bilindiğine göre sonuçların aynı çıkmaması iki ihtimalle açıklanmıştır. Birinci olasılık, hücrelerin polimer tabaka (yönlendirici tabaka) ile kaplanmış yüzeyinde boya moleküllerinin çok küçük bir kısmının absorpsiyon yapması, ikinci olasılık ise polimer yüzeyi ile sıvı kristal tabakası arasında kuvvetli gerilim olmasıdır. Bu sebeplerden dolayı aynı çıkmayan dikroik oran ve kontrast oranı boya moleküllerinin yüksek gerilimlerde tamamıyle

hareketsiz olmadığını göstermektedir. Deneysel çalışmaların devamında oligotiofen boyaların çözünürlükleri oda sıcaklığında ve -5 ^{o}C' de belirlenmeye çalışılmıştır. Ancak çözünürlük değerleri çok yüksek çıkmamıştır. Oda sıcaklığında %0,063-0,16 arasında değişen çözünürlük değerleri gözlenirken, -5^{o}C' de %0,020-0,024 arasında değişen değerler elde edilmiştir. Çözünürlük değerlerinin düşük çıkması boya molekülünün yapısındaki rijid (esnek olmayan) bileşenlere bağlanmıştır. Çünkü boyaların moleküler yapılarında esnek bileşenlerin olması, oda sıcaklığında çözünürlüklerinin artmasına sebep olmaktadır. Ancak düşük sıcaklıklarda bu yüksek çözünürlük değerlerinde belirgin şekilde azalma gözlenmekte ve dolayısıyla çözünürlük sıcaklığın bir fonksiyonu olmaktadır. Çalışılan üç farklı yapıdaki oligotiofen boyaların düşük sıcaklıklarda çözünürlükleri birbirine yakın çıkarken ($\approx$%0,02), oda sıcaklığında sonuçlar farklılık göstermiştir. Bu üç boya çözünürlükleri bakımından kıyaslandığında ve en yüksek çözünürlüğe sahip olan boya dikkate alındığında, boyaların göstermiş olduğu solvatokromik davranış ile çözünürlükleri arasında yakın bir ilişki olduğu görülmektedir. Boyaların solvatokromik davranışları, çözücü ortamında maksimum absorpsiyon yaptıkları dalga boyu ile sıvı kristal içerisinde maksimum absorpsiyon yaptıkları dalga boyu arasındaki fark olup, dalga boyundaki değişimin bir ölçüsüdür. Deneysel sonuçlar, solvatokromik davranışlar arttıkça çözünürlüğün arttığını göstermektedir. Ayrıca bir molekülün veya bir kimyasal bileşiğin polaritesi arttıkça, dipol momenti artmakta böylece boyaların sıvı kristal içerisinde çözünürlükleri de artmaktadır. Sonuç itibariyle yüksek dipol momente sahip çözücüler yüksek miktarlarda boya çözmekte ve solvatokromik davranışlarda artışa sebep olmaktadır. Bu da sıvı kristal molekülleri ile boya molekülleri arasındaki ortak etkileşimle yakından ilgilidir. Dolayısıyla solvatokromik davranışla, boyaların çözünürlüğünün yanında sıvı kristalin dielektrik sabiti arasında da bir ilişki vardır. Siyanobifenil tipi E7 sıvı kristalinde solvatokromik davranışlar flor katkılı diğer sıvı kristallere göre daha etkindir. Ayrıca siyanobifenil tipi sıvı kristallerin dipol momenti flor katkılı sıvı kristallerden daha büyük olduğu için boyaların siyanobifenil tipi sıvı kristaller içerisindeki çözünürlüğü diğer sıvı kristallere göre daha fazladır. Iwanaga ve Naito (1988) tarafından daha önce yapılan bir çalışma sonucuna göre tiofenil grupları içeren antrakinon boyaların çözünürlüğü siyanobifenil tipi sıvı kristallerde kütlece %2 iken LIXON 5052 sıvı kristalinde

kütlece %0,01 den daha düşük çıkmıştır. Buradan şu sonuca ulaşılabilmektedir; çözücülerin dielektrik sabitleri ve dipol momentleri ile boyaların çözünürlüğü ve göstermiş oldukları solvatokromik davranışlar arasında yakından bir ilişki vardır. Tüm bu bilgilerin ışığında boyaların göstermiş oldukları solvatokromik davranışlardan yola çıkarak çözünürlüklerini tahmin etmek mümkündür. Ayrıca yolcu-hancı (Y-H) tipi sıvı kristal göstergelerde kaliteli bir renk tonu yakalanmak isteniyorsa, sıvı kristal ve çözücü içerisinde ayrı ayrı çözünmüş boyalar için elde edilen absorpsiyon pikleri mümkün olabildiğince dar olmalıdır. Boyaların absorpsiyon spektrumlarının bilinmesi ile iyi bir renk tonu yakalamak için hangi tür sıvı kristal göstergelerin kullanılacağına da karar verilebilmektedir. Bu çalışmada absorpsiyon piki geniş olan boyanın Y-H tipi sıvı kristal göstergelerin renkli filtre tipi için, absorpsiyon piki dar olan boyaların ise Y-H tipi sıvı kristal göstergelerin üç katmanlı tipi için uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Deneysel çalışmaların sonunda çözünürlükleri düşük de olsa elektron alıcı-verici gruplara sahip, çizgisel olmayan optik özellik (lazer ışığı gibi kuvvetli bir ışığın varlığında maddelerin optik özelliklerinin değişmesi) gösteren bu organik moleküllerin, optik değişiklik ve veri işlemeleri içeren çeşitli fotonik teknolojilerde potansiyel uygulama alanı bulabileceği tespit edilmiştir [Iwanaga ve ark., 2000].

Grabchev ve arkadaşları (2001), bazı 3-alkilamino benzantron türevlerinin sentezi ve bu boyaların fotofiziksel özelliklerinin belirlenmesi konusunda çalışmışlardır. İlk olarak 3-N,N-dimetilamino benzantron, 3-N,N-dietilamino benzantron, 3-N-etilamino benzantron, 3-N-bütilamino benzantron, 3-N-hekzilamino benzantron ve 3-N-2-hidroksietil-amino benzantron olmak üzere altı farklı yapıda boyayı yüksek verimle ve yüksek saflıkta sentezlemişlerdir. Bu boyaların bazı organik çözücülerdeki, polistiren filmdeki ve ticari olarak temin edilen ZLI-1840 sıvı kristalindeki spektral karakteristikleri belirlenmiş, polistirenin renklendirilmesi ve yolcu-hancı tipi sıvı kristal göstergelerde kullanılabilirliğinin araştırılması konusunda çalışmışlardır. UV spektrofotometre kullanılarak boya katkılı sıvı kristallerde düzenlilik parametre değerleri tespit edilmiş, polarize mikroskop kullanılarak boyaların ve polimerik yapının sıvı kristal faz geçiş sıcaklıkları üzerine etkileri incelenmiştir. Deneysel çalışmaların ilk aşamasında organik çözücü olarak toluen

kullanılmış ve çalışılan farklı yapılardaki turuncu-kırmızı renkli benzantron boyaların yapılarındaki konformasyonel değişikliklere bağlı olarak görünür bölgede 450-486 nm aralığında maksimum absorpsiyon yaptığı, oda sıcaklığında ise 564-574 nm aralığında maksimum ışıma yaptığı belirlenmiştir. Bu sonuçlar kullanılarak, temel halde ve uyarılmış halde boyaların yapılarına ve özelliklerine bağlı olarak değişim gösteren Stokes değişimi her bir boya için hesaplanmıştır. Hesaplanan Stokes değişimi değerleri 3154-4492 cm^{-1} arasında olmakla birlikte bu sonuçlardan özellikle 3-N,N-dimetilamino benzantron ve 3-N,N-dietilamino benzantron boyalara ait değerler yüksek çıkmıştır. Bu sonuçlardan her iki boya için uyarılmış seviyeye geçiş sırasında enerji kaybının daha fazla olduğu sonucuna varılmıştır. Buradan hareketle uyarılma seviyesinde aktivasyon enerjisi hesaplanmış ve 216-222 kJ mol^{-1} arasında değişen değerler elde edilmiştir. Çalışmanın devamında ise çözücünün polaritesindeki değişikliğin, boyaların maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boyuna etkisinin belirlenebilmesi amacıyla sadece 3-N-hekzilamino benzantron boya ile çalışılarak, toluen dışında hekzan, benzen, diklorometan, dikloroetan, N,N-dimetil formamit, etanol ve asetonitril gibi polariteleri farklı olan çözücüler kullanılmış ve maksimum absorpsiyon dalga boyundaki değişimler belirlenmiştir. Deneysel çalışmaların ikinci aşamasında, sentezlenen amino benzantron boyaların varlığında stirenin serbest radikal polimerizasyonu kullanılarak turuncu-kırmızı renkte ışık saçan transparan polimerler üretilmiş ve katı polistiren filmde benzantron boyaların spektral özellikleri belirlenmiştir. Buna göre boyalar ince polistiren film içerisinde, görünür bölgede 462-484 nm aralığında maksimum absorpsiyon yapmakta, oda sıcaklığında ise 572-590 nm aralığında maksimum ışıma yapmaktadır. Stokes değişim değerleri ise 3712-4256 cm^{-1} arasında bulunmaktadır. Sonuç itibariyle toluen ve katı polistiren filmin absorpsiyon özelliklerinin benzer olması, her iki ortamın polaritelerinin ve dielektrik sabitlerinin yakın olması sebebiyle, katı polimer film kullanılarak elde edilen sonuçlar toluen kullanılarak elde edilen sonuçlara yakın çıkmıştır. Deneysel çalışmaların son aşamasında ise benzantron boyaların sıvı kristal sistemlerde fonksiyonel özellikleri, iki (sıvı kristal/boya) ve üç (sıvı kristal/boya/polistiren) bileşenli sistemlerde çalışılarak belirlenmiştir. İlk olarak kütlece %0,5 boya içeren sıvı kristal/boya karışımları hazırlanmış ve 20 μm kalınlığındaki hücrelere doldurulmuştur. Sıvı kristal olarak -15/90 ^{o}C sıcaklık

aralığında nematik fazın kararlı olduğu, yüksek pozitif dielektrik anizotropiye sahip ve ticari olarak temin edilen ZLI-1840 kullanılmıştır. Her bir boya için dikroik oran ve düzenlilik parametre değerleri polarize absorpsiyon ölçümleri ile hesaplanmış ve 3-alkilamino benzantron türevlerinde uç bileşenlerin değişmesiyle 0,46-0,63 arasında değişen düzenlilik parametre değerleri elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlardan görülmektedir ki, 3-N-bütilamino benzantron ve 3-N-hekzilamino benzantron boyalarda uzun alkil zincirinin bulunması en yüksek düzenlilik parametre değerlerine ulaşılmasına (S=0,60-0,63) sebep olmuştur. 3-N,N-dimetilamino benzantron ve 3-N,N-dietilamino benzantron boyalarda ise sterik etki sebebiyle en düşük düzenlilik parametre değerine (S=0,46) ulaşılmıştır. Ayrıca deneysel çalışmalar sırasında elde edilen sonuçlar yapıda amino gruplarının varlığının da düzenlilik parametresini etkilediğini göstermektedir. Çalışmaların devamında iki ve üç bileşenli sistemlerde sıvı kristal faz geçiş sıcaklığındaki değişimler belirlenmiştir. İki bileşenli sistemlerde (sıvı kristal/boya) faz geçiş sıcaklıklarında saf sıvı kristale göre az miktarda düşüşler (0,6-1,5 K) gözlenirken, üç bileşenli sistemlerde (sıvı kristal/boya/polistiren) ortama ilave edilen polimerik yapı saf sıvı kristale göre faz geçiş sıcaklıklarının oldukça yüksek miktarda düşmesine (4,0-4,6 K) sebep olmuştur [Grabchev ve ark., 2001].

Wang ve Carlisle (2002), ticari olarak temin ettikleri E7 sıvı kristali içerisinde dispers kırmızı 1 (DR1) azo boyarmaddeyi %0,3-1 arasında değişen farklı konsantrasyonlarda çözerek, optik özelliklerdeki değişimi belirlemişlerdir. Polarize absorpsiyon ölçümleri ile düzenlilik parametre değeri S = 0,569 bulunmuş ve bu sonuç boya moleküllerinin, sıvı kristalin uzun moleküler ekseninin baskın yönlenme doğrultusu (n) boyunca iyi sıralandığını göstermiştir. Birinci dereceden difraksiyon veriminin boya konsantrasyonuna bağlı olarak lineer değişim gösterdiği sonucuna ulaşılmıştır. DR1 moleküllerinin trans-cis fotoizomerizasyon etkisinin sıvı kristal fazın yeniden yönlenmesi üzerine etkilerinin olduğu belirlenmiştir [Wang ve Carlisle, 2002].

Grabchev ve arkadaşları (2003), bazı 3-oksi benzantron türevlerinin sentezi ve bu floresan boyaların optik özelliklerinin belirlenmesi konusunda çalışmışlardır. Bu boyaların organik çözücüdeki (etanol), polimer filmdeki (polistiren) ve ticari olarak

temin edilen ZLI-1840 sıvı kristalindeki spektral karakteristikleri belirlenmiş, yolcu-hancı tipi sıvı kristal göstergelerde kullanılabilirliğinin araştırılması konusunda çalışmışlardır. UV spektrofotometre kullanılarak boya katkılı sıvı kristallerde düzenlilik parametre değerleri tespit edilmiş, polarize mikroskop kullanılarak boyaların ve polimerik yapının sıvı kristal faz geçiş sıcaklıkları üzerine etkileri incelenmiştir. Benzantron boyaların sıvı kristal sistemlerde optik, termal ve elektrooptik özellikleri, iki (sıvı kristal/boya) ve üç (sıvı kristal/boya/polistiren) bileşenli sistemlerde çalışılarak belirlenmiştir. Deneysel çalışmaların ilk aşamasında 3-bromo benzantrondaki bromo grubunun ara yüzey kataliz reaksiyonu sonucu alkoksi ve ariloksi gruplarıyla yer değiştirmesi ile 3-oksi benzantron boyanın üç farklı türevi sentezlenmiştir. 1 numaralı boyada yapıya $–CH_3$ ve 2 numaralı boyada $–CH_2CH_2OCH_3$ eklenmiş, 3 numaralı boyada ise uç yapı $–C_6H_5$ olmuştur. Öncelikle çalışılan farklı yapılardaki sarı-yeşil renkli benzantron boyalar etanol, polistiren ve sıvı kristal içerisinde çözülerek, bu boyaların maksimum ışıma ve maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boyları belirlenmiştir. Boyalar etanol çözeltisinde görünür bölgede 430-436 nm aralığında maksimum absorpsiyon yaparken, maksimum ışımayı 525-530 nm aralığında yapmıştır. Sonuç olarak, boyaların yapılarındaki konformasyonel değişikliklere bağlı olarak organik çözücüde, polimer filmde ve sıvı kristalde farklı dalga boylarında ışıma ve absorpsiyon yaptıkları gözlenmiştir. Deneysel çalışmaların ikinci aşamasında kütlece %0,5 boya içeren sıvı kristal/boya karışımları hazırlanmış ve 20 μm kalınlığındaki hücrelere doldurulmuştur. Sıvı kristal olarak -15/90 ^oC sıcaklık aralığında nematik fazın kararlı olduğu, yüksek pozitif dielektrik anizotropiye sahip ve ticari olarak temin edilen ZLI-1840 kullanılmıştır. Her bir boya için dikroik oran ve düzenlilik parametre değerleri polarize absorpsiyon ve floresan ölçümleri ile hesaplanmış ve 3-oksi benzantron türevlerinde uç bileşenlerin değişmesiyle S_A=0,35-0,48 ve S_F=0,22-0,38 arasında değişen düzenlilik parametre değerleri elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre 3 numaralı boyada en yüksek düzenlilik parametre değerine ulaşılmıştır. Bunun nedeni de yapıda bulunan fenil halkasının moleküllerin yönlenmesinde olumlu etkilerinin olması ve kromoforik sistemde yönlenmenin devamlılığını sağlaması şeklinde açıklanmıştır. En düşük düzenlilik parametre değerine ise 1 numaralı boyada ulaşılmıştır. Bu sonuç daha önce yapılan çalışmaları desteklemekte ve uç yapının

boya moleküllerinin yönlenmesine etki ettiğini göstermektedir. Yapıya eklenen $–CH_3$ ucunun kısa olması sebebiyle düzenlilik parametre değerinin düşük çıkması, moleküler yapının düzenlilik parametresine etki eden faktörlerden biri olduğunu bir kez daha göstermiştir. Sıvı kristal/boya karışımları için farklı sıcaklıklarda elde edilen düzenlilik parametre değerlerinden yola çıkarak, düzenlilik parametresinin sıcaklığın bir fonksiyonu olduğu ve sıcaklık arttıkça düzenlilik parametre değerinin azaldığı belirtilmiştir. Deneysel çalışmaların son aşamasında ise iki ve üç bileşenli sistemlerde çalışılarak, sıvı kristal faz geçiş sıcaklığındaki değişimler belirlenmiştir. İki bileşenli sistemlerde (sıvı kristal/boya) faz geçiş sıcaklıklarında saf sıvı kristale göre az miktarda düşüşler (0,3-0,6 K) gözlenirken, üç bileşenli sistemlerde (sıvı kristal/boya/polistiren) ortama ilave edilen polimerik yapı saf sıvı kristale göre faz geçiş sıcaklıklarının oldukça yüksek miktarda düşmesine (2,8-4,0 K) sebep olmuştur. Gerilim uygulandığında moleküllerin yeniden yönlenmesi teknik açıdan önem arz ettiği için de sıvı kristal/boya karışımları farklı gerilimler altında incelenmiş, absorpsiyon ve floresan ölçümlerinin değişmesi ile yönlenme düzenlilik parametre değerlerinin değiştiği gözlemlenmiştir. Bu değişimden yola çıkarak 1,2-1,3 V civarında eşik etkisinin gözlendiği belirtilmiştir [Grabchev ve ark., 2003].

Dierking ve arkadaşları (2004), tek duvarlı ve çok duvarlı karbon nanotüplerin, elektrik alan uygulandığında moleküllerin sıvı kristalin uzun moleküler ekseninin baskın yönlenme doğrultusu (n) boyunca yeniden yönlenmeleri üzerine etkilerini incelemişlerdir. Pozitif dielektrik anizotropiye sahip nematik sıvı kristalde Freedericksz geçişi, uygulanılan elektrik alan ile iletkenlik ölçümlerindeki değişimler yardımıyla tespit edilmiştir. Eşik voltajının altında uygulanılan elektrik alanda sıvı kristalin iletkenliğinin düşük olduğu, uygulanan gerilimin arttırılmasıyla iletkenlik değerinde de artış gözlendiği ve eşik değerini geçtikten sonra uygulanan yüksek gerilimlerde doygunluğa ulaşıldığından iletkenlik değerinde bir değişim gözlenmediği tespit edilmiştir [Dierking ve ark., 2004].

Duran ve arkadaşları (2005), siyanobifenil (CB), oksisiyanobifenil (OCB) ve siyanoterfenil (CT) türevlerinin kütlece belirli oranlarda karışımından oluşan ve -30 / 61 ^{o}C sıcaklık aralığında nematik özellik gösteren E7 sıvı kristali ile çalışmışlar,

çok duvarlı karbon nanotüp (MWNT) ve fulleren (C_{60}) kullanarak hazırladıkları ikili sistemler için faz diagramlarını polarize mikroskop ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) kullanarak incelemişlerdir. Sıvı kristal yapıya kütlece %0-1 arasında değişen oranlarda MWNT ilave ederek nematik-izotropik faz geçiş sıcaklıkları (T_{NI}) belirlenmiş ve MWNT konsantrasyonu yaklaşık olarak %0,1-0,2 gibi dar bir aralıkta iken değişim gösteren faz geçiş sıcaklıkları ve buna bağlı olarak bu aralıkta chimney tipi bir faz diagramı elde edilmiştir. Ancak MWNT/E7 karışımı için faz geçiş sıcaklığında meydana gelen bu yüksek artışın gerçekleştiği aynı konsantrasyon aralığında, sıvı kristal yapıya fulleren (C_{60}) ilave etmek nematik-izotropik faz geçiş sıcaklığında fark edilebilir bir değişiklik yaratmamıştır. Bu sonuç, nanotüplerin anizotropisinden dolayı moleküller arası etkileşimi ve dolayısıyla entalpiyi arttırdığından, sıvı kristal moleküllerini içeren sistemin entropisinde de değişikliğe sebep olmakta ve sıvı kristal moleküllerinin karbon nanotüp yığını boyunca anizotropik sıralanmasına bağlanmaktadır. E7 ile MWNT arasındaki bu ortaklaşa anizotropik dizilim de nematik-izotropik geçiş sıcaklığını arttırmaktadır. Burada nanotüplerin anizotropisi kritik bir rol oynamaktadır. Fulleren ise izotropik bir molekül olduğundan sıvı kristal molekülleri ile birlikte sıralanamamakta ve faz geçişi üzerine ayırt edilebilir bir etkisi gözlenmemektedir. İzotropik yapıya sahip olan fullerenin E7 sıvı kristali ile kuvvetli moleküller arası etkileşiminin nematik düzenin bozulmasına ve dolayısıyla T_{NI} sıcaklığının azalmasına sebep olacağı ileri sürülmüştür. Ayrıca nematik-izotropik faz geçişinin termal olarak tersinir olması sebebiyle hazırlanan ikili karışımlar için polarize mikroskopta ısıtma ve soğutma işlemleri yapılarak, farklı sıcaklıklarda tekstürler elde edilmiştir [Duran ve ark., 2005].

Dierking ve San (2005), E7 nematik sıvı kristali ile az miktarda tek duvarlı karbon nanotüp içeren karışım hazırlayarak, hücre kalınlığı 15-50 μm arasında değişen farklı hücrelerle çalışmışlar ve uygulanılan manyetik alanla iletkenlik ve direnç ölçümlerinden, nanotüplerin yönlenme üzerine etkilerini gözlemleyerek, planar yönelimden homeotropik yönlenmeye geçişteki Freedericksz etkisini belirlemişlerdir. Deneysel çalışmalar göstermektedir ki, nanotüpler ile sıvı kristal moleküller arasındaki elastik etkileşimler, sıvı kristal içerisinde dağılmış halde bulunan

nanotüpler üzerinde tork etkisi yaratmaktadır. Dolayısıyla belirli bir eşik değerinin üzerindeki manyetik alanda nanotüpler yalıtkan halden iletken hale doğru yeniden yönlenmekte, bu da sıvı kristal moleküllerinin planarden homeotropik düzene doğru yönlenmesine sebep olmaktadır. Bu yönlenme doygunluğa erişinceye kadar artış göstererek devam etmekte olup doygunluk noktasından sonra herhangi bir değişim olmamaktadır. Manyetik alan için bu eşik değer manyetik Freedericksz geçişi olarak bilinmektedir. Saf sıvı kristal için iletkenlik, uygulanılan manyetik alandan bağımsız olup, moleküllerin yönlenmesi değişen direnç değerlerinden takip edilebilmektedir. Oysaki sıvı kristal-nanotüp karışımında uygulanılan alanla iletkenlik değerinde artış gözlenmekte, nanotüplerin elektrotlara dik yönde tüp ekseni boyunca yönlenmelerine sebep olmaktadır. Sabit gerilimde gerçekleşen ve hücre kalınlığından bağımsız olan elektrik alan indüklemeli Freedericksz geçişinin tersine, manyetik Freedericksz geçişinin gerçekleştiği eşik değer, hücre kalınlığı ile ters orantılı olarak değişim göstermektedir. Bu nedenle sıvı kristal-nanotüp karışımının manyetik alan etkisinde olan herhangi bir cihazda, örneğin elektrik sensörlerinde kullanılması durumunda uygun hücre kalınlığının seçilmesi gerekmektedir [Dierking ve San, 2005].

Lee ve Shih (2005), E7 nematik karışımı ve çok duvarlı karbon nanotüp içeren hücrelerde çalışarak, uygulanılan AC (alternatif akım) voltajı altında 90^{o} kıvrımlı nematik sıvı kristal göstergelerin (TN-LCD) elektro-optik özelliklerini belirlemişlerdir. Çalışılan şartlarda deneysel sonuçlar göstermektedir ki, nanotüp katkılı hücrelerde uygulama voltajı, katkısız hücrelere oranla daha düşük çıkmıştır [Lee ve Shih, 2005].

Dierking ve arkadaşları (2005), tek duvarlı ve çok duvarlı karbon nanotüplerin, sıvı kristalin uzun moleküler ekseninin baskın yönlenme doğrultusu boyunca sıralanmasını ve bu yönlenmeye elektrik alanın etkisini incelemişlerdir. Ticari olarak temin edilen çok duvarlı karbon nanotüpler tedarik edildiği şekliyle kullanılırken, tek duvarlı karbon nanotüpler, tüp uzunluğunun düzgün dağılımının sağlanması amacıyla kullanım öncesi bazı işlemlerden geçirilerek iyileştirilmeye çalışılmıştır. Öncelikle yükseltgemeyle uzun yapıların daha kısa parçalara dönüşmesi sağlanmıştır. Bu işlemin ardından kuvvetli asitle muamele edilerek tekrar saflaştırılan nanotüpler,

santrifüjlenerek ayrılmış ve 400-800 nm arasında değişen tüp uzunluğuna sahip bir dağılım elde edilmiştir. Sıvı kristal – nanotüp karışımları, az miktarda tek duvarlı veya çok duvarlı nanotüplerin sıvı kristal malzemeye ilave edilmesiyle hazırlanmıştır. Ancak sıvı kristal içerisinde nanotüplerin yığılmasını engellemek ve çözünürlüklerini arttırmak için 1 saat boyunca 40 kHz de ultrasonik titreşim sağlanarak homojen bir karışım elde edilmeye çalışılmıştır. Karışımlar hazırlanırken ticari olarak temin edilen E7 ve ZLI-2806 sıvı kristalleri kullanılmıştır. E7 sıvı kristali pozitif ($\Delta\varepsilon>0$), ZLI-2806 sıvı kristali negatif dielektrik anizotropiye($\Delta\varepsilon<0$) sahiptir. Dolayısıyla E7-nanotüp karışımı için planar hücre kullanılırken, ZLI-2806-nanotüp karışımı için homeotropik hücre kullanılmıştır. Öncelikle çok duvarlı karbon nanotüp kullanılarak, anizotropik E7 sıvı kristalinde ve viskoz izotropik sıvı gliserinde çözünmesi sağlanmıştır. Her iki karışım için yönelimsel düzendeki dağılım frekans ölçümü ile belirlenmiş olup; E7-çok duvarlı karbon nanotüp karışımı için düzenlilik parametre değeri S=0,9 bulunurken, gliserin- çok duvarlı karbon nanotüp karışımı için düzenlilik parametre değeri S=0,36 olarak belirlenmiştir. Çalışmaların devamında ise tek duvarlı karbon nanotüp kullanılarak hazırlanmış karışımlar kullanılmış, sabit frekansta (2 kHz) uygulanılan gerilimle iletkenlik ölçümleri gerçekleştirilmiş ve Freedericksz geçişleri belirlenerek nanotüplerin yönlenmesi incelenmiştir. Nematik sıvı kristalin ortalama uzun moleküler ekseninin yönlenme doğrultusu n vektörü ile gösterilmekte ve bu doğrultu uygulanılan elektrik ya da manyetik alanla tekrar yönlendirilebilmektedir. Bu işlem Freedericksz geçişi olarak bilinir. E7 sıvı kristali pozitif dielektrik anizotropiye sahip olduğu için elektrik alan uygulandığında belirli bir eşik voltajından sonra moleküller planar yönelimden homeotropik yönelime geçerler. ZLI-2806 için durum bunun tam tersidir. Çünkü negatif dielektrik anizotropiye sahip olan bu sıvı kristal için homeotropik hücre kullanıldığından, elektrik alan uygulandığında belirli bir eşik voltajından sonra moleküller homeotropik yönelimden planar yönelime geçerler. Saf E7 sıvı kristalinde homeotropik yönelime geçiş için eşik voltajı yaklaşık 3V bulunmuştur. Nanotüp ilaveli karışımda ise saf haldeki eşik voltajına göre 3 katı kadar bir gerilim uygulanmasına rağmen iletkenlik artmaya devam etmekte; homeotropik yönelime geçiş 9V civarında olmaktadır. Saf ZLI-2806 sıvı kristalinde planar yönelime geçiş için eşik voltajı yaklaşık 2V bulunmuştur. Nanotüp ilaveli karışımda ise planar

yönelime geçiş 3,5V civarında olmaktadır. Deneysel sonuçlar göstermektedir ki, pozitif ya da negatif dielektrik anizotropiye sahip tüm sıvı kristallerde nanotüp ilavesi moleküler yönlenmeyi olumlu etkilemekte ve iletkenliği arttırmaktadır [Dierking ve ark., 2005].

Baik ve arkadaşları (2005), tek duvarlı ve çok duvarlı karbon nanotüp ilaveli yüksek dielektrik anizotropiye sahip ($\Delta\varepsilon$=7,4) 5CB sıvı kristalinde kapasitans ve transmittansın gerilime bağımlılığını AC (alternatif akım) ve DC (doğru akım) elektrik alan altında incelemişlerdir. Karbon nanotüplerin uygulanılan gerilim altında sistemin elektriksel ve elektro-optik özellikleri üzerine etkilerinin belirlendiği bu çalışmada, az miktarda bile olsa ortamda karbon nanotüpün varlığı, nanotüplerin yüksek elektron ilgileri sebebiyle sıvı kristal moleküllerinden büyük oranda yük transferine sebep olduğunu göstermektedir [Baik ve ark., 2005].

Ghosh ve Carlisle (2005), ticari olarak temin ettikleri E7 sıvı kristali içerisine metil kırmızısı azo boyarmaddeyi %0,4-0,8 arasında değişen farklı konsantrasyonlarda ilave ederek ve 300-1000 nm uzunluğunda ve ~ 1-1,5 nm çapında %0,002 oranında tek duvarlı karbon nanotüp ile karıştırarak optik özelliklerdeki değişimi belirlemişlerdir. Polarize absorpsiyon ölçümleri ile düzenlilik parametre değeri S = 0,605 bulunmuş ve bu sonuç boya moleküllerinin, sıvı kristalin uzun moleküler ekseninin baskın yönlenme doğrultusu (n) boyunca çok iyi sıralandığını göstermiştir. Difraksiyon veriminin boya konsantrasyonuna bağlı olarak arttığı belirlenmiş ve karbon nanotüp ilaveli hücrelerde maksimum difraksiyon verimi %5,8 iken, karbon nanotüp içermeyen hücrelerde bu değer %3,2 olmuştur. Bu sonuçlar karbon nanotüpün varlığında difraksiyon veriminin 1,8 kat arttığını göstermektedir. Metil kırmızısı moleküllerinin trans-cis fotoizomerizasyon etkisinin sıvı kristal fazın yeniden yönlenmesi üzerine etkilerinin olduğu da belirlenmiştir [Ghosh ve Carlisle, 2005].

Jafari ve arkadaşları (2006), yüksek dielektrik anizotropiye ($\triangle\varepsilon$>15) sahip 0-155 ^{o}C sıcaklık aralığında nematik fazın kararlılığını koruduğu, Polonya, Varşova Teknoloji Üniversitesi Sıvı Kristal Laboratuarında üretilen 1294-1b kodlu sıvı kristali ile 8-

dihidroksi 5-diamino, 7-diizopentil antrakinon boyayı kullanarak oluşturdukları boya katkılı nematik karışımda, uygulanılan gerilimle çiftkırılım, refraktif indeks ve düzenlilik parametre değerlerinin nasıl değiştiğini gözlemlemişlerdir. Kütlece %0,2 boya içeren nematik karışım kullanılarak 24 ^{o}C' de farklı voltajlarda gerçekleştirilen polarize absorpsiyon ölçümlerinden düzenlilik parametre değerlerine geçmişlerdir. 0V da belirlenen düzenlilik parametre değeri 0,65 olup, artan gerilimle birlikte doygunluk noktasına kadar değişim göstermiştir. Doygunluk noktası 7V olarak tespit edilmiştir. Deneysel sonuçlar uygulanılan gerilimin, boya moleküllerinin yönlenmeleri üzerine direk etkisinin olduğunu göstermektedir [Jafari ve ark., 2006].

Ghanadzadeh ve arkadaşları (2007), moleküler büyüklüğü ve alkil uçları birbirinden farklı olan üç ayrı yapıda aminoazobenzen boya (dimetil-aminoazobenzen, oktadekan-aminoazobenzen ve aminoazobenzen) sentezlemişler ve saflaştırmışlardır. Sentezlenen bu boyalar öncelikle farklı polaritelerde (dipolar, polar ve polar olmayan) ve farklı kimyasal yapılarda üç ayrı organik çözücü (aseton, etanol ve siklohekzan) içerisinde çözünmüş, daha sonra yüksek ve pozitif dielektrik anizotropiye ($\Delta\varepsilon$>0) sahip siyanobifenil ve terfenil ötektik karışımından oluşan E8 nematik sıvı kristali ile karıştırılarak, kütlece %1' lik sıvı kristal-boya karışımı hazırlanmıştır. Oda sıcaklığında farklı çözücülerde ve E8 sıvı kristali içerisinde çözünmüş aminoazobenzen boyaların 350-500 nm aralığında absorpsiyon spektrumları alınmış ve her bir durum için maksimum absorpsiyonun gerçekleştiği dalga boyu belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlardan görülmektedir ki, E8 nematik sıvı kristali içerisinde çözünmüş boyalar, diğer izotropik çözücüler içerisinde çözünmüş boyalarla kıyaslandığında absorpsiyon spektrumlarında değişimler gözlenmekte ve dolayısıyla maksimum absorpsiyon dalga boyları da değişmektedir. Bu değişim boya molekülleri ile nematik sıvı kristal arasındaki kuvvetli moleküler etkileşimlerden kaynaklanmaktadır. Deneysel çalışmaların devamında ise hazırlanan sıvı kristal-boya karışımları kapiler etki ile hücrelere doldurulmuştur. Hazırlanan hücrelerin 22^{o}C' de polarizör donanımlı UV spektrofotometre cihazı ile polarize absorpsiyon ölçümleri gerçekleştirilmiş ve düzenlilik parametre değerleri belirlenmiştir. Üç farklı yapıdaki aminoazobenzen boyalar içerisinde en yüksek düzenlilik parametre değerine oktadekan-aminoazobenzen boyada (S=0,6) ulaşılmış ve çıkan bu yüksek sonuç

boyadaki amino grubuna eklenen uzun alkil ucun varlığı ile açıklanmıştır [Ghanadzadeh ve ark., 2007].

Suleiman ve arkadaşları (2008), trans-cis fotoizomerizasyon etkisinin en iyi gözlemlendiği azo boyalardan biri olan metil kırmızısı ve tek duvarlı karbon nanotüp içeren E7 nematik sıvı kristali ile çalışmışlardır. Belirlenen düzenlilik parametre değeri (S = 0,605) göstermektedir ki boya molekülleri, sıvı kristalin uzun moleküler ekseninin baskın yönlenme doğrultusu (n) boyunca çok iyi sıralanmaktadır. 0,6 civarındaki bu düzenlilik parametre değerinin, E7 sıvı kristalinde moleküllerin iyi dizilimleri için yeterli olduğu bildirilmiştir. Planar hücre (sıvı kristal moleküllerinin yönlendirici tabaka boyunca paralel yönlenmesi) kullanılarak yapılan bu deneysel çalışmalarda %0,6 metil kırmızısı içeren sıvı kristalde kırınım ağı difraksiyon verimi %0,39 bulunmuştur. Ancak %0,6 metil kırmızısı içeren sıvı kristale 300-1000 nm uzunluğunda ve ~ 1 nm çapında %0,002 karbon nanotüp ilave edildiğinde %2,6 ile maksimum kırınım ağı difraksiyon verimine ulaşılmıştır. Elde edilen sonuçlar göstermektedir ki, çok düşük konsantrasyonda bile olsa ortamda karbon nanotüpün varlığı kırınım ağı difraksiyon veriminde yaklaşık yedi kat artışa, dolayısıyla optik tepkilerin artmasına sebep olmaktadır. Ayrıca bu çalışmada sıvı kristalin yapısına, nanotüpün boyutlarına ve kullanım öncesi yapılan ön işlemlere bağlı olarak karbon nanotüpün sıvı kristal içerisindeki çözünürlüğü değişmekle birlikte genellikle %0,0001-0,05 arasında değişen değerlerde kullanılmasının gerektiği ileri sürülmüştür [Suleiman ve ark., 2008].

Köysal ve arkadaşları (2008), kütlece %0,05 tek duvarlı karbon nanotüp içeren NEMLC kodlu nitril-ester karışımı sıvı kristalinin elektro-optik özelliklerini belirlemişlerdir. Difraksiyon veriminin nanotüp ilavesiyle arttığını gözlemlemişlerdir. Saf sıvı kristalde maksimum difraksiyon verimi %7 iken, nanotüp ilaveli sıvı kristalde %15 değerine ulaşılmıştır. Kütlece %0,05 tek duvarlı karbon nanotüp içeren NEMLC de iletkenlik değeri de saf hale göre yaklaşık 20 kat artış göstermiştir [Köysal ve ark., 2008].

Lebovka ve arkadaşları (2008), çok duvarlı karbon nanotüp (MWNT) katkılı p-etoksibenzilidin-p'-bütilanilin (EBBA) sıvı kristali ile çalışarak, katkılı nematik sıvı kristal yapının faz geçişleri, moleküller arası etkileşimleri ve elektriksel iletkenlik gibi davranışlarını incelemişlerdir. Nanotüp konsantrasyonunun %0,05-1 arasında ve sıcaklığın 273-363 K arasında değiştiği deneysel şartlarda çalışılarak, diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve Fourier dönüşümlü infrared spektrometresi (FTIR) kullanılarak elde edilen deneysel sonuçlar yardımıyla çok duvarlı karbon nanotüp/EBBA karışımından oluşan nanokompozitdeki moleküller arası etkileşimler ve faz geçiş sıcaklıkları tespit edilmiştir. FTIR ile yapılan deneysel çalışmalarda kompozit yapıda çok duvarlı karbon nanotüp konsantrasyonunun artmasıyla (%0,05-0,5) EBBA ve MWNT arasında kuvvetli bağlanma etkileşimlerinin arttığı ve bunun da elektriksel iletkenliğe fark edilir şekilde etki ettiğini, ayrıca aktivasyon enerjisini düşürdüğünü belirlemişlerdir. Nematik sıvı kristal ile nanotüp arasındaki bu kuvvetli etkileşim van der Waals etkileşiminden daha kuvvetli olup, sıvı kristal molekülden karbon nanotüpe elektrostatik yük transferinin gerçekleşmesi ile oluşmaktadır. Çalışmada saf EBBA ve MWNT/EBBA nanokompozitleri (kütlece %0,05 ve 0,5 MWNT içeren nematik karışım) için verilen DSC termogramlarından görülmektedir ki, saf sıvı kristalin katı-nematik ve nematik-izotropik faz geçiş sıcaklıları sırasıyla 308,9 ve 351,7 K iken kütlece %0,05 MWNT katkılı sıvı kristalde faz geçiş sıcaklıkları 309,7 ve 352,7 K olmaktadır. Nanotüp konsantrasyonunun %0,05-1 arasında değiştiği diğer numunelerle yapılan çalışmalar sonucu elde edilen deneysel veriler göstermektedir ki, nanotüp miktarına bağlı olarak (%0,05-0,5) izotropik-nematik faz geçiş sıcaklıkları 0,5-1 K, nematik-katı faz geçiş sıcaklıkları ise 1,5-3 K artış göstermektedir. Ancak yapılan çalışmalarda kütlece %0,5' den daha yüksek miktarlarda MWNT içeren numunelerde nematik-izotropik faz geçiş sıcaklıklarında az da olsa düşüş (~0,5 K) gözlenmiştir. Deneysel çalışmaların devamında katı-nematik faz geçiş sıcaklığına (T_{SN}=308,5-310 K) yakın bir sıcaklıkta T=313 K çalışılarak, MWNT konsantrasyonu değiştikçe EBBA/MWNT kompozitindeki elektriksel iletkenliğin değişimi belirlenmiştir. Buradan elde edilen sonuçlara göre MWNT konsantrasyonunun %0,05-0,1 arasında değiştiği konsantrasyonlarda çalışıldığında iletken hale geçiş gerçekleşmekte olup, yüksek iletkenlik konumu yakalanmıştır. Ayrıca katı-nematik faz geçiş noktasında (T_{SN}) belirlenen elektriksel

iletkenliğin, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak artış gösterdiği nematik-izotropik geçiş sıcaklığına (T_{NI}~351-353 K) kadar yapılan elektriksel iletkenlik ölçümleri ile belirlenmiştir. Bu ölçümler elektriksel iletkenliğin sıcaklığa bağımlılığının, Arrhenius teoremiyle uyumlu olduğunu ve çalışılan sıcaklık aralığında artan MWNT konsantrasyonu ile aktivasyon enerjisinin azaldığını göstermektedir. Elektriksel iletkenlik lineer olmayan davranışın bir göstergesi olup, sıcaklık ve MWNT konsantrasyonuna bağlı olarak değişim göstermektedir. Ancak uygulanılan gerilim arttıkça elektriksel iletkenliğin arttığı da Dierking ve arkadaşları (2004) tarafından yapılan çalışmalardan bilinmektedir. Dolayısıyla gerilim uygulandıkça dış alanın etkisiyle karbon nano parçacıklar sıvı kristalin ortalama uzun moleküler ekseninin yönlenme doğrultusu boyunca yeniden yönleneceklerdir. Bu etki Freedericksz geçişi olarak bilinen eşik değerin düşmesine neden olmaktadır [Lisunova ve ark., 2007; Du ve ark., 2005; Lebovka ve ark., 2006; Lebovka ve ark., 2008].

Yılmaz (2008), 4'-(oktiloksi)-4-bifenilkarbonitril ($C_{21}H_{25}NO$) ve 4'-izotiosiyanatofenil-4-pentilbisiklo[2.2.2]oktan-1-karboksilat ($C_{21}H_{27}NO_2S$) sıvı kristallerinin farklı oranlarda karıştırılması ile elde edilen altı tane karışık nematik sıvı kristalin (MNLCs) uygulanılan DC (doğru akım) elektrik alan altında optik geçirgenliklerinin sıcaklığa ve polarizörün dönme açısına bağlı olarak değişimini elektrooptik yöntemlerle incelemiştir. Optik geçirgenlikler nematik fazda ve faz geçiş bölgesinde belirlenmiş, elde edilen ölçüm sonuçlarına göre nematik fazda optik geçirgenlik düşük seviyede iken nematik-izotropik faz geçişi sırasında yüksek mertebelere ulaştığı gözlemlenmiştir. Uygulanılan elektrik alan altında sıvı kristal karışımların yapıları sıcaklık değiştikçe farklılıklar göstermiştir. Saf sıvı kristale göre karışık nematik sıvı kristallerde nematik fazdan izotropik faza geçiş sıcaklıkları değişerek, daha geniş bir sıcaklık aralığında faz geçişleri gözlemlenmiştir. Dolayısıyla bu çalışmada sıvı kristal malzemelere DC elektrik alan uygulandığında moleküler yönlenmedeki değişimler ile elektrooptik etkilerin varlığında malzemenin anizotropisinin değiştiği ve optik cihazlarda kullanımının etkilendiği belirlenmiştir [Yılmaz, 2008].

Akkurt ve arkadaşları (2009), deneysel çalışmaların ilk aşamasında Y-H sistemlerinde kullanılmak üzere kütlece % 1 oranında üç farklı tekstil boyası (dispers turuncu 11, 13 ve 37) ile katkılandırdıkları E7 nematik sıvı kristali ile çalışmışlardır. İkinci aşamada nematik karışımlara az miktarda (kütlece % 0,05) tek duvarlı karbon nanotüp ve fulleren (C_{60}) ilave etmişler ve hazırlanan tüm nematik karışımların düzen parametre ve eşik voltaj değerlerini tespit etmişlerdir. Polarize mikroskop ve DSC kullanılarak, karışımların nematik-izotropik faz geçiş sıcaklıkları (berraklaşma sıcaklığı) ve tekstürleri elde edilmiştir. Deneysel sonuçlar, nematik sıvı kristale boya ile nanotüpün ya da fullerenin birlikte katkılandırılması ile düzen parametresinde belirgin bir artış olduğunu göstermektedir. Bu sonuç sıvı kristal ile boya molekülleri arasında oluşması muhtemel hidrojen bağlarının ilave edilen nanopartiküllerle daha da kuvvetlenmesi ve nanotüp/fulleren köprüleriyle konjuge yapının sürekliliğinin sağlanması ile açıklanmıştır. Elde edilen yüksek düzen parametre değerleri de ilave edilen boya ve nanopartikülün sıvı kristalin doğrultu ekseni boyunca iyi yönlendiğini göstermektedir. Aynı zamanda nanopartikül katkılı numunelerde düzen parametresinin doygunluğa eriştiği eşik voltaj değerinde de düşüş gözlenmiştir. Saf sıvı kristale ilave edilen tüm katkılar (boya, nanotüp, fulleren), sıvı kristallerin tekstürlerinde fark edilir bir değişikliğe sebep olmamış ve sıvı kristallerin faz geçiş sıcaklıklarında meydana getirdikleri belli belirsiz değişimler limit değerler arasında kalmıştır [Akkurt ve ark., 2009].

Zhao ve arkadaşları (2009), hidrojen bağlı organik asitler içeren iki farklı seri tolen tipi sıvı kristal sentezlemişlerdir. IR spektroskopisi ile sentezlenen sıvı kristal bileşiklerin yapısal özellikleri tespit edildikten sonra, DSC ve polarize mikroskop ile mesomorfik özellikleri incelenmiştir. Deneysel çalışmalar sonucu sıvı kristallerin yapılarındaki -C=C-, -C≡C- gibi doymamış rijid merkezler ile birlikte alkil zincirlerinin uzunluğu değiştikçe, kristal-nematik ve nematik-izotropik faz geçiş sıcaklıklarının da değiştiği belirlenmiştir. Ayrıca bu faz geçişi sırasındaki entalpi değişimleri DSC ile belirlenirken, nematik fazda gözlemlenen tipik şileren tekstürler polarize mikroskop ile elde edilmiştir [Zhao ve ark., 2009].

Abbasov ve arkadaşları (2009), AC ve DC elektrik alan uygulamaksızın öncelikle %0,6 oranında metil kırmızısı ihtiva eden E7 nematik sıvı kristali ile daha sonra ise %0,002 oranında tek duvarlı karbon nanotüp ilave ettikleri katkılı sıvı kristal karışım ile çalışarak, her iki durumda difraksiyon verimlerini belirlemişlerdir. Nanotüp katkılı karışımda difraksiyon veriminde önemli artışlar gözlenmiş ve nanotüpün holografik özellikleri geliştirdiği belirlenmiştir. Özellikle sadece metil kırmızısı katkılı sıvı kristal karışıma nazaran karbon nanotüp katkılı sıvı kristal karışım kullanıldığında elde edilen hologramların daha sağlam olduğu ve iki yıldan fazla dayanıklı kalabildiği tespit edilmiştir [Abbasov ve ark., 2009].

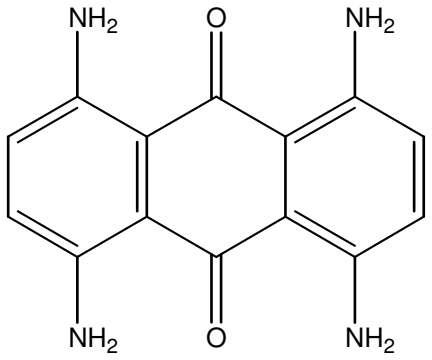
Iwanaga (2009), renk filtresi ve polarizör gerektirmeyen üç tabakalı Y-H tipi sıvı kristal göstergelerde kullanılmak üzere yüksek çözünürlüğe sahip sarı, morumsu kırmızı ve yeşile çalan mavi renklerinde farklı antrakinon yapılı dikroik boyarmaddeler ile çalışarak, bu boyarmaddelerin karakterizasyonu ve uygulanabilirliği üzerine çalışmalar yapmıştır. Boyarmaddelerin moleküler yapıları ile absorpsiyon spektrumları, çözünürlük ve dikroik oran gibi bazı özellikleri arasındaki ilişkiyi belirlemeye çalışmıştır. Özellikle geliştirilen bir prototip ekranda bu boyaların ikili karışımlarını kullanarak, parlak renklere ve yüksek görüntü kalitesine ulaşmıştır [Iwanaga, 2009].

7. MATERYAL VE METOT

7.1. Araç ve Gereçler

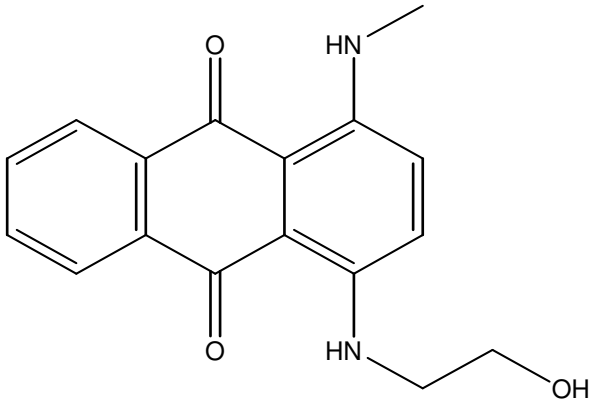
7.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Bu çalışmada dört tanesi mavi, dört tanesi ise kırmızı olan azo ve antrakinon tipi sekiz farklı boyarmadde kullanılmıştır. Kullanılan tüm boyarmaddeler ve tek duvarlı karbon nanotüp Sigma-Aldrich firmasından satın alınmıştır. Sıvı kristal olarak Merck firmasından temin edilen E7, E8, E63 ve ZLI-1132 kullanılmıştır. Bunun yanı sıra çözünürlük tayininde kullanılan aseton, kloroform, metanol ve etanol gibi organik çözücüler de Merck firmasından satın alınmıştır. Düzen parametresinin tayin edildiği planar yönelime sahip hücreler ForeSea Technologies firmasınca hazırlanmıştır. Boyarmaddelerin yapıları Şekil 7.1' de, üç sıvı kristalin (E7, E8 ve ZLI-1132) yapısı ise Şekil 7.2' de görülmektedir. E63 sıvı kristalinin yapısı da az farkla E7' ye benzemekte olup, ilerleyen bölümlerde açıklanacaktır.

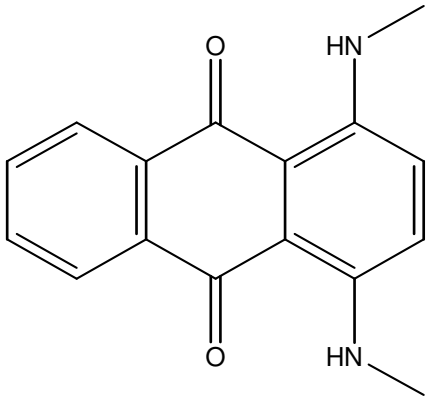


Dispers Mavi 1 (DB1)

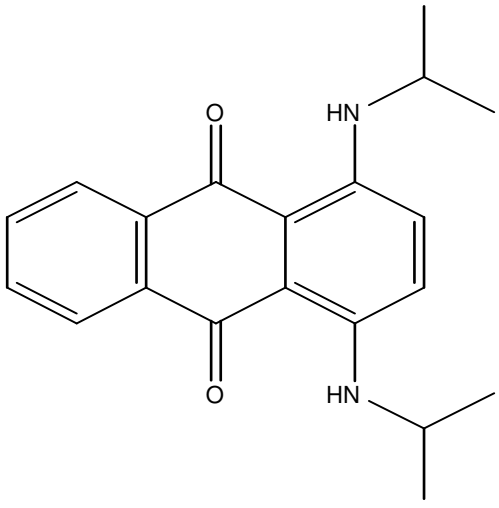
Şekil 7.1. Kullanılan boyarmaddelerin moleküler yapıları



Dispers Mavi 3 (DB3)

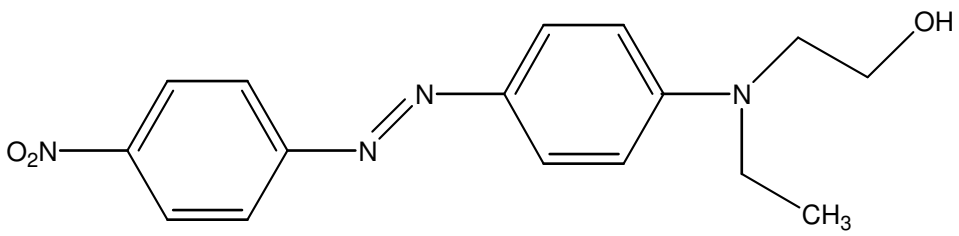


Dispers Mavi 14 (DB14)

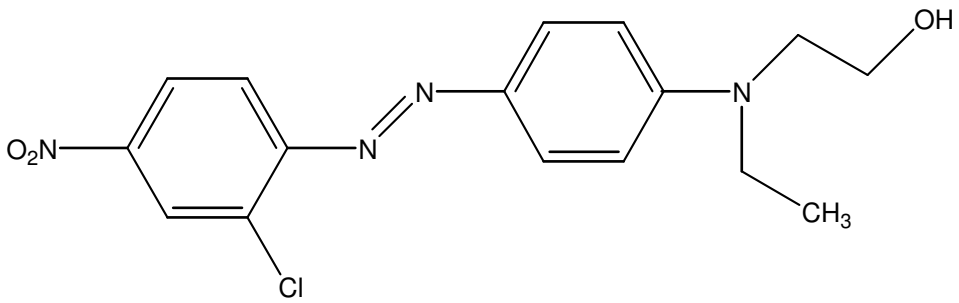


Dispers Mavi 134 (DB134)

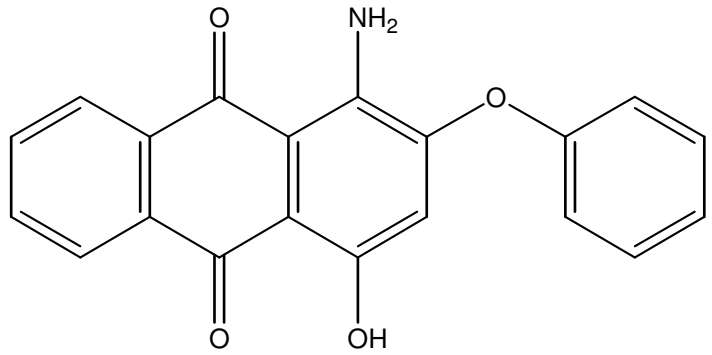
Şekil 7.1. (Devam) Kullanılan boyarmaddelerin moleküler yapıları



Dispers Kırmızı 1 (DR1)

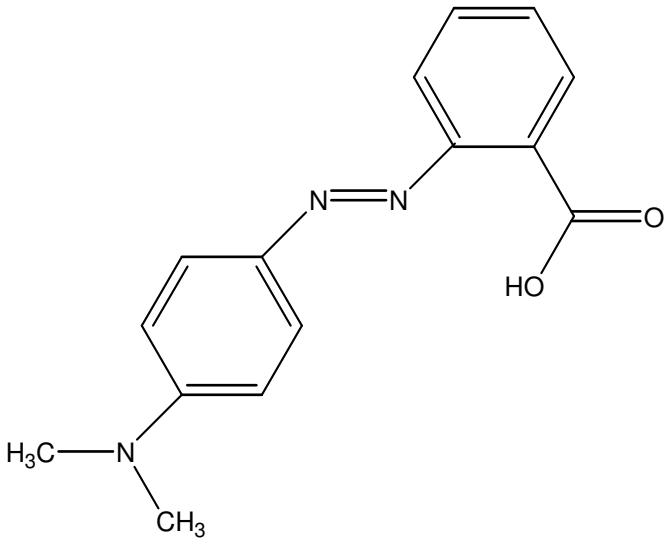


Dispers Kırmızı 13 (DR13)



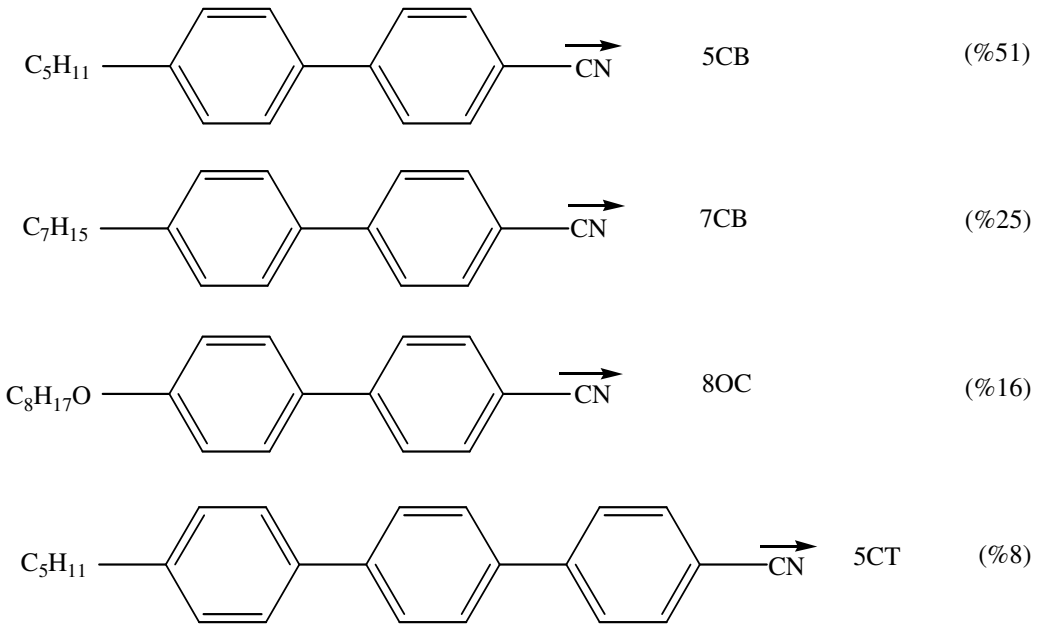
Dispers Kırmızı 60 (DR60)

Şekil 7.1. (Devam) Kullanılan boyarmaddelerin moleküler yapıları



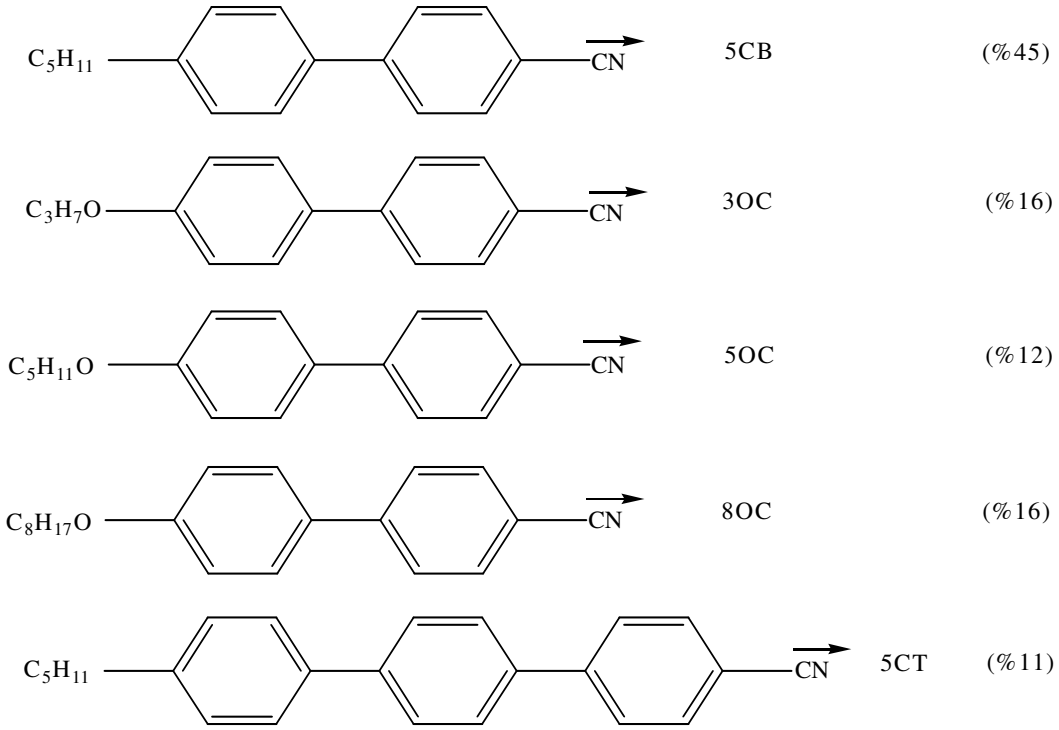
Metil Kırmızısı (MR)

Şekil 7.1. (Devam) Kullanılan boyarmaddelerin moleküler yapıları

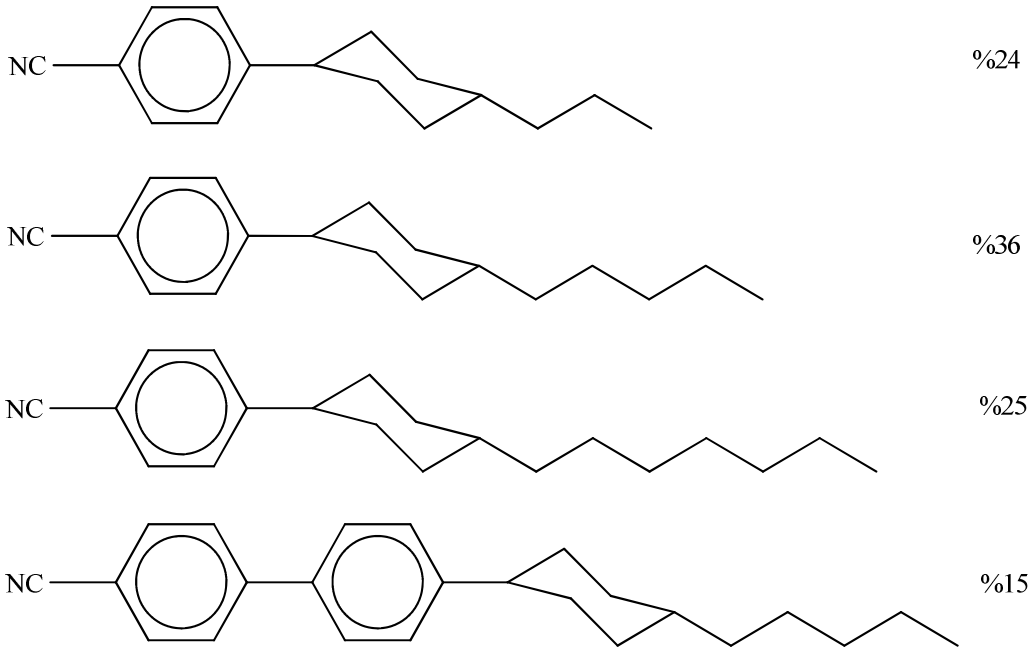


E7 nematik sıvı kristali

Şekil 7.2. Kullanılan nematik sıvı kristallerin moleküler yapıları



E8 nematik sıvı kristali



ZLI-1132 nematik sıvı kristali

Şekil 7.2. (Devam) Kullanılan nematik sıvı kristallerin moleküler yapıları

7.1.2. Kullanılan cihazlar

- Boyarmaddelerin çözünürlük tayinlerine dayalı absorpsiyon spektrumları ile düzenlilik parametresinin belirlendiği absorbans ölçümleri Perkin Elmer Lambda 900 UV-VIS-NIR cihazı ile tayin edildi.
- Düzen parametresinin voltaja bağlı tayini için voltaj değişimleri GW Instek marka DC Supplier ile gerçekleştirildi.
- Numunelerin çalkalama işlemi Selecta marka su banyosu ile gerçekleştirildi.
- Çözünürlük tayininde gerçekleştirilen ayırma işlemleri için Eppendorf marka yüksek devirli santrifüj cihazı kullanıldı.
- Termal özellikler Perkin Elmer marka DSC cihazı ile belirlendi.
- Numunelere ait tekstürler (desenler) Linkam marka ısıtma-soğutma tablasına sahip Leica (DFC 280) marka polarize mikroskop ile elde edildi.
- Elektriksel karakterizasyon işlemi Hewlett Packard 414194 A empedans analizörü ile gerçekleştirildi.

8. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

8.1. Boyarmaddelerin Sıvı Kristaldeki Çözünürlüklerinin Belirlenmesi

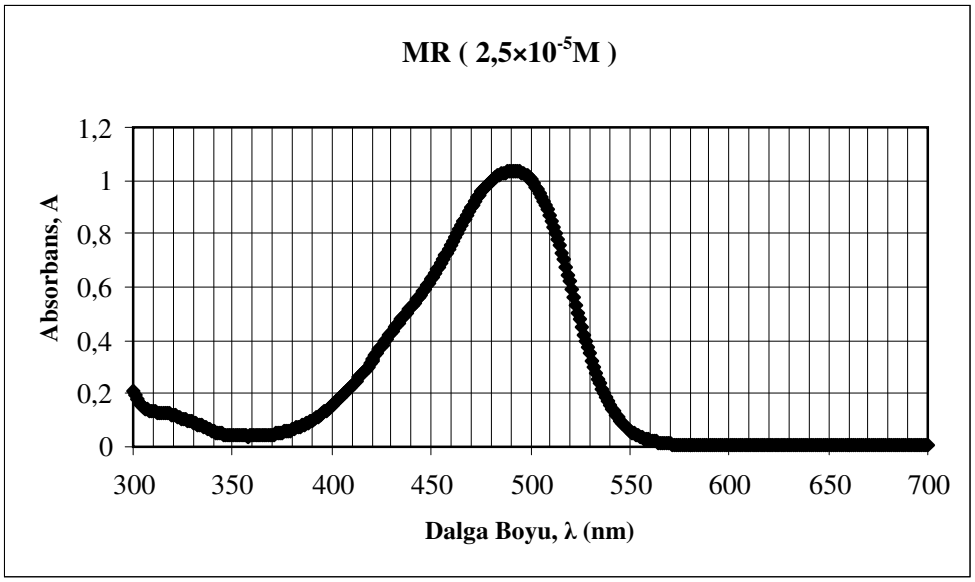
Yapılması planlanan deneysel çalışmaların ilk aşamasında azo ve antrakinon tipi sekiz farklı boyarmadde kullanılarak, farklı sıvı kristaller içerisindeki çözünürlüklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda sekiz adet boyarmaddenin dört tanesi mavi, dört tanesi ise kırmızı olarak seçilmiştir.

Öncelikle her bir boyarmadde için 10^{-3}–10^{-6} M arasında değişen farklı konsantrasyonlarda standart çözeltiler hazırlanmıştır. Bu standart çözeltilerin hazırlanması sırasında kullanılan çözücüler Çizelge 8.1' de verilmiştir.

Çizelge 8.1. Boyarmaddelerin standart çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan çözücüler

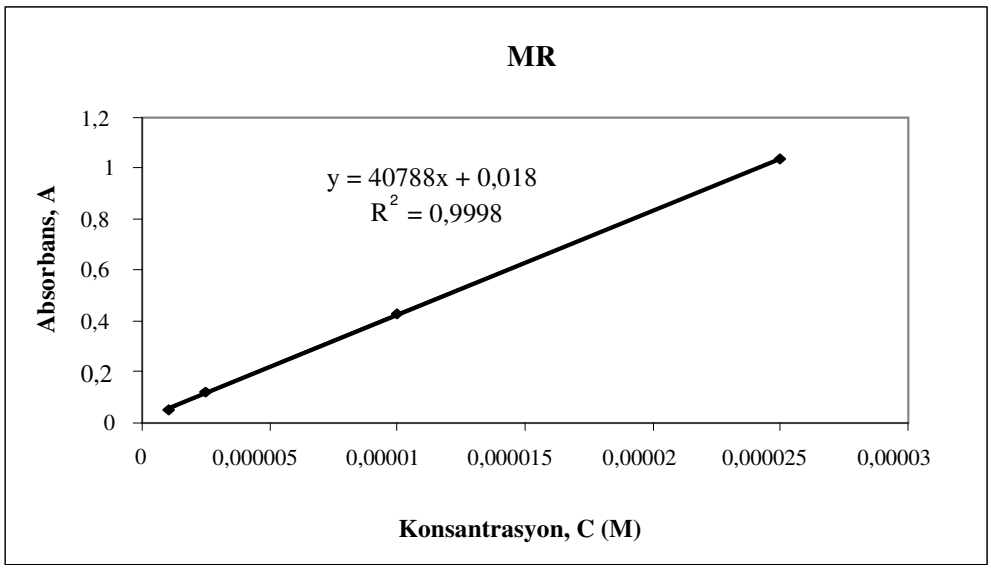
Boyarmadde	**Çözücüsü**
Dispers Mavi 1 (DB1)	Metanol içinde hacimce %20 su
Dispers Mavi 3 (DB3)	Metanol
Dispers Mavi 14 (DB14)	Kloroform
Dispers Mavi 134 (DB134)	Kloroform
Dispers Kırmızı 1 (DR1)	Aseton
Dispers Kırmızı 13 (DR13)	Etanol
Dispers Kırmızı 60 (DR60)	Metanol
Metil Kırmızısı (MR)	Kloroform

Hazırlanan çözeltiler kullanılarak, UV-Visible-NIR spektrofotometre cihazı ile 300-700 nm arasında 1 nm' lik dalga boyu aralıklarıyla tarama yapılıp absorbansları ölçülmüş ve her bir boyarmadde için maksimum absorpsiyonun gerçekleştiği dalga boyu belirlenmiştir. Şekil 8.1' de kloroform içerisinde çözünmüş MR boyarmaddesine ait absorbans (A) - dalga boyu (λ) grafiği verilmiş olup, farklı organik çözücüler içerisinde çözünmüş diğer boyarmaddelere ait grafikler Ek-1' de yer almaktadır.



Şekil 8.1. Kloroform içinde çözünmüş MR boyarmaddesine ait A-λ grafiği

Her bir boyarmadde için belirlenen bu dalga boyunda çalışılarak, konsantrasyonu bilinen standart çözeltilerin absorbans değerleri ölçülmüştür. Konsantrasyon değerine karşılık okunan bu absorbans değerleri kullanılarak, her bir boyarmadde için kalibrasyon grafikleri hazırlanmıştır. Şekil 8.2' de MR boyarmaddesine ait kalibrasyon grafiği verilmiş olup, diğer boyarmaddelere ait kalibrasyon grafikleri Ek-2' de yer almaktadır.



Şekil 8.2. Kloroform içinde çözünmüş MR boyarmaddesine ait kalibrasyon grafiği

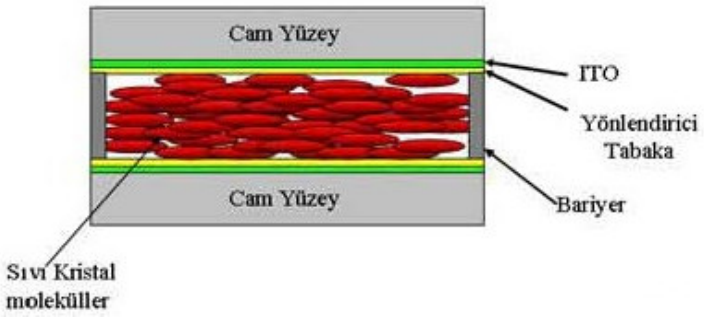
Kalibrasyon grafikleri oluşturulduktan sonra boyarmaddelerin sıvı kristal içerisindeki çözünürlüklerinin belirlenmesine geçilmiştir. Sıvı kristal olarak; yüksek ve pozitif dielektrik anizotropiye sahip, farklı oranlarda siyanobifenil ve siyanoterfenil bileşenlerinin ötektik karışımından oluşan E7 ve E8 [Ghanadzadeh ve Beevers., 2001; Özder ve ark., 2007], yapı olarak E7 nematik sıvı kristale benzeyen, ana bileşeni siyanobifenil olup az miktarda siklohekzan içeren ve yüksek pozitif dielektrik anizotropiye sahip E63 [Celebre ve ark., 2000] ile esas itibariyle siyano-fenil-siklohekzan bileşenlerinden oluşan, alkilsiklohekzilsiyanobenzen ve alkilsiklohekzilsiyanobifenilin ötektik karışımı olan pozitif dielektrik anizotropiye sahip ZLI-1132 [Wu, 1986; Celebre ve ark., 2000; Celebre ve De Luca, 2003] kullanılmıştır. Yaklaşık olarak kütlece % 5 oranında boyarmadde ihtiva edecek şekilde hazırlanan sıvı kristal–boyarmadde karışımları (1 g SK + 0,05 g boya) Eppendorf marka santrifüj cihazında kullanılabilen 1,5 mL'lik santrifüj tüplerine konulmuştur. Bu karışımlar 20 ^{o}C' de Selecta marka su banyosunda 18 saat süre ile çalkalama işlemine tabii tutulmuş ve boyarmaddenin sıvı kristal içerisinde çözünmesi sağlanmıştır. 18 saat sonunda karışım içerisinde çözünmeden kalan boyarmadde 14000 devir/dakika' da 15 dakika santrifüjlenerek ayrılmıştır. Sıvı kristal içerisinde çözünmeden kalan kısım, her bir boyarmadde için kalibrasyon grafiği oluşturulurken kullanılan organik çözücülerde çözülmüş ve UV-Visible-NIR spektrofotometre cihazı ile çözeltilerin absorbansları, uygun seyreltmeler yapılarak önceden belirlenen dalga boylarında ($\lambda_{max.}$) ölçülmüştür. Bu absorbans değerine karşı gelen konsantrasyon miktarı kalibrasyon doğrusundan bulunmuş ve 20 ^{o}C' de her bir boyarmaddenin dört farklı sıvı kristal içerisindeki çözünürlük yüzdeleri hesaplanmıştır [Iwanaga ve ark., 2000; Thote ve Gupta, 2004].

8.2. Boyarmadde ve Karışımlarının Düzen Parametre Değerlerinin Belirlenmesi

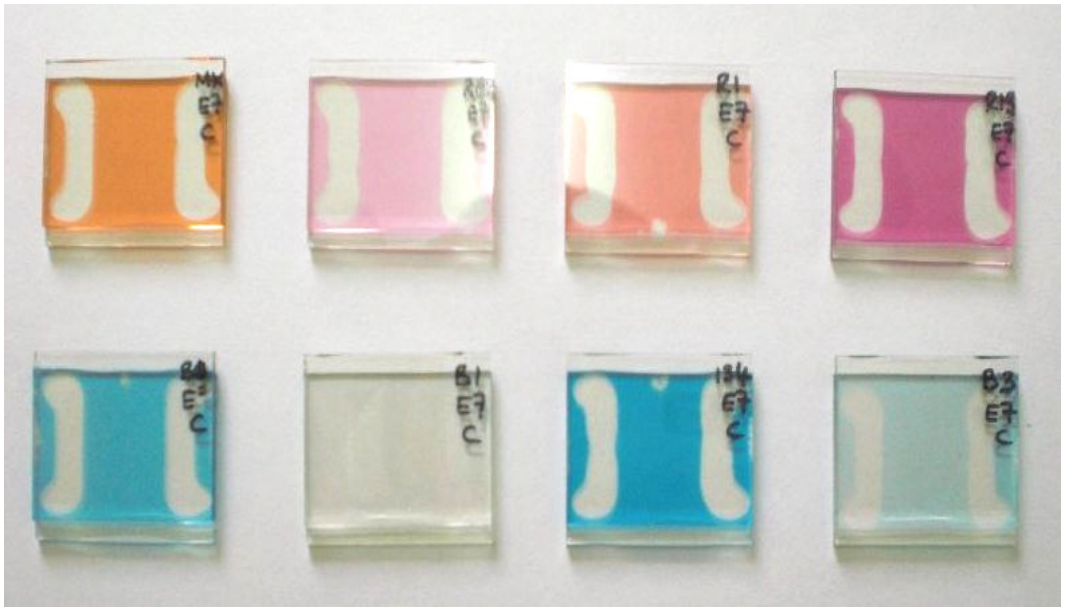
Çalışmaların devamında boya etkinliğini değerlendirmede ana kriterlerden biri olan düzenlilik parametresi (S) her bir boyarmadde ve ikili karışım için polarizör donanımlı UV spektrofotometre cihazı yardımıyla belirlenmiştir [Martynski ve ark., 1994; Bauman ve Moryson, 1997].

Bu kapsamda sıvı kristal-boyarmadde ve sıvı kristal-boyarmadde-karbon nanotüp ihtiva eden numuneler ayrı ayrı hazırlanmıştır. İlk olarak boyarmaddelerin ticari olarak temin edilen sıvı kristaller içerisindeki çözünürlük yüzdeleri dikkate alınarak; yüksek çözünürlüğe sahip boyarmaddeler için kütlece %1' lik, düşük çözünürlüğe sahip boyarmaddeler için doygun çözeltileri hazırlanmış ve hazırlanan bu sıvı kristal-boyarmadde karışımları çalkalamalı banyoda 20 ^{o}C' de 18 saat süre ile çalkalanmıştır. Hazırlanan bu sıvı kristal-boyarmadde karışımlarına kütlece %0,05 oranında tek duvarlı karbon nanotüp (SWCNT) ilave edilerek, nanotüp içeren karışımlar hazırlanmıştır. Karbon nanotüp katkılı bu sıvı kristal karışımlar hazırlanırken, öncelikle sıvı kristal+boyarmadde içeren karışımlar 17 saat süre ile çalkalamalı banyoda tutulmuştur. Bu işlemin ardından karbon nanotüp ilavesi yapılmış, nanotüplerin sıvı kristal içerisinde topaklaşmasını engellemek ve dağılımını homojenize etmek için 1 saat daha çalkalamalı banyoda bekletilmiştir. Böylece karbon nanotüplerin yapısını bozmadan, homojen bir karışım elde edilmeye çalışılmıştır [Dierking ve ark., 2005].

Hazırlanan katkılı sıvı kristal karışımlar ile katkısız sıvı kristaller, ticari olarak temin edilen planar yönlenime sahip sıvı kristal hücrelere kapiler yöntem tekniği ile ve kılcal pipet yardımıyla ayrı ayrı doldurulmuştur. Hücreler 1cmx1cm aktif alana sahip, 10μm kalınlığındadır. Şekil 8.3' de, kullanılan sıvı kristal hücrenin kesit görüntüsü verilmiştir. Resim 8.1' de ise ölçüm için hazırlanan sıvı kristal hücrelerden bazılarının gerçek fotoğrafları görülmektedir.



Şekil 8.3. Sıvı kristal ile doldurulmuş planar yönelime sahip bir hücrenin kesiti



Resim 8.1. Deneylerde kullanılan boya ve nanotüp katkılı bazı SK hücrelerin fotoğrafları

Katkılı hücreler spektrofotometrenin numune kısmına yerleştirilirken, referans kısmına saf sıvı kristal doldurulmuş hücre konulmuştur. Polarizörün radyal konumu hücrelere paralel olacak şekilde ayarlanarak maksimum absorbans yakalanmaya çalışılmıştır. Yapılan absorbans ölçümleri kayıt edildikten sonra polarizör bir önceki konumuna göre dik duruma getirilerek ikinci ölçüm gerçekleştirilmiş ve bu iki ölçümden düzenlilik parametre değerleri hesaplanmıştır.

Çalışmaların devamında farklı sıvı kristal ortamlarda en yüksek düzen parametre değerine sahip kırmızı boyarmaddeler ile DB14 eşit oranda karıştırılmış ve ikili boya karışımları elde edilmiştir. Bu karışımlara da tek duvarlı karbon nanotüp ilave edilerek daha önce uygulanan deneysel yöntem tekrarlanmıştır.

8.3. Numunelerin Düzen Parametre Değerlerinin Voltaja Bağlı Değişimi

Sıvı kristal moleküllerin moleküler yönlenmesi, sistemin elektro-optik davranışını belirlemektedir. Maruz bırakılan dış etkilerle de moleküller arası etkileşimler olmakta, bu da moleküllerin yönlenmesine sebep olabilmektedir [Köysal ve San, 2008]. Düzenlilik parametre değerinin (S) uygulanılan gerilimle değişiminin

belirlenebilmesi amacıyla önceden hazırlanan sıvı kristal hücreler tekrar kullanılmış ve kablo bağlantıları ile GW Instek marka DC Supplier güç kaynağına temasları sağlanmıştır. Hücrelere uygulanan voltaj değerleri; 0-5 V aralığında 0,5 V artış, 5-10 V aralığında ise 1 V artış olacak şekilde ayarlanmıştır. Dolayısıyla 0 Volttan başlayarak 10 Volta kadar 16 farklı gerilimde (0; 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 3,5; 4; 4,5; 5; 6; 7; 8; 9 ve 10 V) düzen parametre değerleri ölçülmüş ve parametredeki ani değişime karşılık gelen voltaj değerleri belirlenmiştir.

8.4. Numunelere Ait Tekstürlerin Eldesi

Deneysel çalışmaların bu kısmında Linkam marka ısıtma-soğutma tablalı Leica marka polarize mikroskop kullanılarak, katkısız sıvı kristal ile boya ve nanotüp katkılı sıvı kristal malzemelerin ısınma ve soğuma işlemleri sırasındaki nematik-izotropik faz geçişlerinin gözlendiği sıcaklıklar belirlenmiş ve bu sıvı kristal sıcaklık aralığında görüntüler (tekstürler) elde edilmiştir. Elde edilen tekstürlerde faz dönüşümlerinin gerçekleştiği anda domain yapıların oluşumu ve sıcaklıkla birlikte bu yapıların gözden kaybolarak, yapının saydam hale gelişi görüntülenmiştir.

Deneysel çalışmalar sırasında polarize mikroskopta öncelikle -45/100 ^{o}C sıcaklık aralığında çalışılarak, ısıtma-soğutma işlemi sırasında katkısız sıvı kristallerin nematik-izotropik faz geçiş sıcaklıkları ve tekstürleri elde edilmiştir. Daha sonra boya ve nanotüp katkılı her bir numunede ısıtma boyunca oluşan yapısal değişiklikler monitörden takip edilerek oluşan görüntülerin fotoğrafları çekilmiş ve faz geçiş sıcaklıkları tespit edilmiştir. Isıtma işleminin ardından polarize mikroskobun soğutma ünitesi açılmıştır. Numuneler tekrar oda sıcaklığına kadar soğurken meydana gelen değişiklikler yine monitörden takip edilerek oluşan görüntülerin fotoğrafları çekilmiştir. Isıtma sırasında belirlenen faz geçiş sıcaklıklarının soğutma sırasında da belirlenen faz geçiş sıcaklıkları ile tutarlılığı kontrol edilmiştir. Böylece katkılı sıvı kristal numunelerde de ısınma ve soğuma işlemleri sırasındaki nematik-izotropik faz geçişlerinin gözlendiği sıcaklıklar tespit edilmiş ve farklı fazlarda (nematik-izotropik) görüntüler alınarak kaydedilmiştir. Sonuç olarak çalışılan katkılı

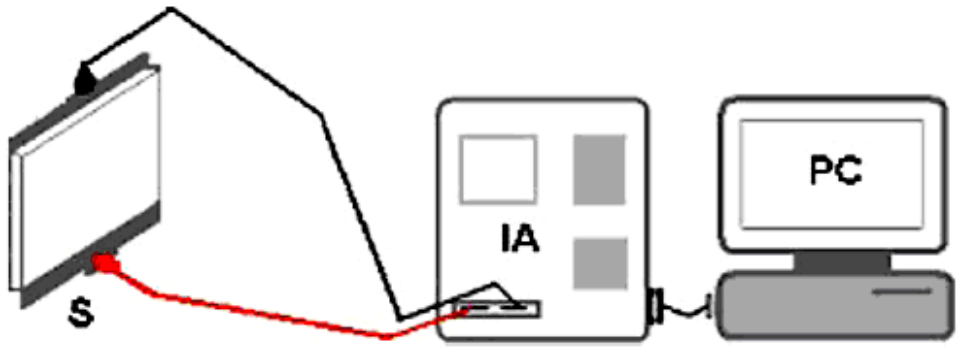
ve katkısız sıvı kristal malzemelerin erime ve berraklaşma noktaları belirlenerek, bu malzemelerde nematik fazın kararlı olduğu sıcaklık aralığı bulunmuştur.

8.5. Numunelerin Isıl Özelliklerinin Belirlenmesi

Deneysel çalışmaların bu kısmında katkısız sıvı kristaller ile ikili boya karışımlarını ihtiva eden sıvı kristal numunelerin ısıl özelliklerinin belirlenmesi amacıyla DSC analizleri gerçekleştirilmiştir. 50-100°C sıcaklık aralığında 10°C/dakika ısıtma hızı ile gerçekleştirilen analizler sonucu elde edilen termogramlardan, çalışılan numunelere ait nematik-izotropik faz geçiş sıcaklıkları, bu sıcaklık değerlerinin polarize mikroskop ile belirlenen sonuçlarla tutarlılığı, ilave edilen boya karışımlarının ve nanotüpün sıvı kristalin faz geçiş sıcaklığını etkileyip etkilemediği ve faz geçişi sırasında meydana gelen entalpi değişimleri belirlenmiştir.

8.6. Elektriksel Karakterizasyon İşlemi

Deneysel çalışmaların son aşamasında Hewlett Packard 414194 A empedans analizörü (Şekil 8.4) kullanılarak katkısız ve katkılı sıvı kristal numunelerde, sabit frekansta uygulanılan gerilimle voltaja bağlı kapasitans ölçümleri yapılmış ve elektriksel karakterizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Sabit 100 kHz frekans değerinde çalışılan numuneler üzerinde 0-40 V arasında uygulanan bias voltaja göre alınan kapasitans ölçümlerinden her bir numune için uygulanılan elektrik alanla SK moleküllerin planar yönelimden homeotropik yönelime geçtiği (Freedericksz geçişi) gerilim değeri (eşik voltaj) belirlenmiştir.



Şekil 8.4. Empedans analizörü

IA: Empedans analizör
S: Sıvı kristal hücre
PC: Bilgisayar

9. BULGULAR VE TARTIŞMA

9.1. Boyarmaddelerin Çözünürlükleri

Çözünürlük tayinleri literatüre benzer tarzda gerçekleştirilmiştir [Basturk ve ark., 1983; Iwanaga ve ark., 2000]. Literatürde en fazla 10000 devir/dakika'lık santrifüj hızı gözlenirken, deneylerde 14000 devir/dakika hız ile santrifüj işlemi gerçekleştirilmiştir. Çözünürlük değerleri ise literatürde olduğu gibi sıvı kristal içerisinde çözünmeden kalan boyarmadde miktarı üzerinden hesaplanmıştır.

Örnek olarak; dispers mavi 1 (DB1) için belirtilen çalışma şartlarında, dört farklı sıvı kristal içerisindeki çözünürlük değerleri ve bu değerlerin belirlenebilmesi için kullanılan deneysel veriler Çizelge 9.1' de görülmektedir.

Çalışma şartları:

$\lambda_{max.}$= 620 nm
Çözücü: Metanol – su karışımı
Çözücü miktarı:100 mL
T= 22 ^{o}C

Çizelge 9.1. DB1 için deneysel veriler ve çözünürlük değerleri

Sıvı Kristal	**Seyreltme Oranı**	**Başlangıçtaki Boyarmadde Miktarı (g)**	**Seyreltik Çözelti İçin Absorbans**	**Çözünmeyen Boyarmadde Miktarı (g)**	**Çözünürlük (%)**
E7	0,5/25	0,050	0,0790	0,0475	0,24
E8	0,5/25	0,067	0,1072	0,065	0,14
E63	0,5/25	0,044	0,0684	0,041	0,32
ZLI-1132	1/20	0,0398	0,1536	0,0379	0,23

Yapılan deneysel çalışmalar sonucu diğer boyarmaddeler için elde edilen ayrıntılı deney verileri, çalışma şartları ve örnek hesaplama Ek-3' de verilmiştir. Çizelge 9.2' de ise çalışılan her bir boyarmaddenin hesaplanan çözünürlük değerleri görülmektedir.

Çizelge 9.2. Boyarmaddelerin çözünürlük değerleri (% m/m)

	E7	**E8**	**E63**	**ZLI-1132**
DB1	0,24	0,14	0,32	0,23
DB3	0,48	0,34	0,27	0,53
DB14	0,53	0,61	0,44	0,72
DB134	2,32	2,37	1,65	2,33
DR1	0,59	0,64	0,66	1,23
DR13	1,17	0,75	1,08	0,86
DR60	1,15	1,02	0,87	1,26
MR	2,58	2,94	2,42	2,74

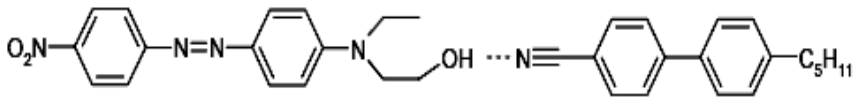
Yolcu-Hancı (Y-H) tipi sıvı kristal göstergelerde saf ve parlak renkler elde edebilmek için kullanılan boyaların büyük absorpsiyon katsayısına, sıvı kristal içerisinde yüksek çözünürlüğe ve uygun spektral özelliklere sahip olması gerekmektedir. Bu nedenle Y-H sistemlerinde genellikle mükemmel foto kararlılığa ve renk tonuna sahip olan azo ve antrakinon boyalar ile bu boyaların karışımları kullanılmaktadır [Bahadur, 1992; Iwanaga ve ark., 2000]. Bu bilgilerin ışığında deneysel çalışmalarda kullanılacak olan boyarmaddelerin tamamı azo ve antrakinon yapıda seçilmiştir.

Y-H sistemlerinin performansı, sıvı kristal ortamdaki dikroik boyanın kararlılığı, çözünürlüğü gibi faktörlere bağlı olarak değişim göstermektedir. Boyarmaddelerin sıvı kristal ortamdaki çözünürlükleri ise kimyasal yapı benzerliği, hidrojen bağı oluşumu ve benzeri etkileşimlere bağlı olarak değişmektedir.

Hidrojen bağı, iki elektronegatif atom arasında oluşan ve sıvı kristal sistemlerde önemli rol oynayan bir bağdır. Sıvı kristal ile içerisinde çözünmüş halde bulunan

boya molekülleri arasında meydana gelen hidrojen bağının, boyarmaddenin sıvı kristal içerisindeki çözünürlüğünü ve sıvı kristal göstergelerin performanslarını arttırdığı yapılan çalışmalarla belirlenmiştir [Kadowaki ve Sato, 2000; Matsude, 2000; Kobayashi ve ark., 2001].

Bu kapsamda çalışılan boyarmaddeler ile sıvı kristallerin moleküler yapıları dikkate alındığında, aralarında hidrojen bağının oluşabileceği görülmekte ve buna bağlı olarak çözünürlük değerleri hakkında yorum yapılabilmektedir. Örneğin E7 sıvı kristali içerisinde kütlece %51 oranında bulunan 5CB bileşenindeki siyano (–CN) grubu ile dikroik boya olarak kullanılan DR1' in yapısındaki hidroksi (–OH) fonksiyonel grubu arasında hidrojen bağı oluşumu mümkün olabilmektedir. Oluşacak hidrojen bağı şu şekilde gösterilebilir.



DR1----4-pentil-4'-siyanobifenil (5CB)

Oluşan bu hidrojen bağının kararlılığı ve dayanıklılığı, sıvı kristal göstergelerin performansını arttırmaktadır. Sıvı kristali oluşturan diğer bileşenler de göz önüne alınırsa, yapıdaki –CN fonksiyonel gruplarının ve boya molekülünde hidrojenle birlikte elektronegatif atom taşıyan grupların artmasıyla, boya molekülü ile sıvı kristal arasında hidrojen bağı yapma olasılığı, hidrojen bağı sayısı ve dolayısıyla etkinliği artacaktır [Grabchev ve ark., 2000; Thote ve Gupta, 2004]. Bu da sıvı kristal ile boya molekülleri arasındaki elektrostatik etkileşimleri arttırarak, boyarmaddelerin çözünmelerini kolaylaştıracaktır [Naito ve Iwanaga, 1998]. Tez çalışması kapsamında kullanılan sıvı kristallerin ve boyarmaddelerin moleküler yapıları incelendiğinde bu etkileşimin birçok durumda gerçekleşeceği görülmektedir. Ancak çözünürlükte hidrojen bağının yanı sıra etkili olan başka faktörler de mevcut olup, en önemlilerinden birisi yapısal benzerliktir. Antrakinonlara kıyasla azo boyaların yapıları sıvı kristal moleküle daha benzer olup, mesojenik özellikleri de

antrakinonlardan daha iyidir [Jia ve ark., 2003]. Çizelge 9.2 incelendiğinde, en yüksek çözünürlük değerine MR boyanın sahip olduğu görülür ki; bu boyada sıvı kristallerle yapısal benzerlik, hidrojen bağı oluşumu ve daha sonra açıklanacak olan dipol etki sözkonusudur. MR boyaya kıyasla düşük, ancak diğerlerine kıyasla daha yüksek çözünürlüğe sahip olan DB134'ün çözünürlük değeri ise kullanılan mavi boyarmaddeler içerisinde en yüksek değer olup, antrakinonlar için iyi bir sonuç olan %1,5 düzeyinden daha iyi durumdadır [Pellatt ve Roe, 1980].

Moleküller arası bağlara kıyasla, molekül içi hidrojen bağlarının daha etkin olması ise yapıya kararlılık vermekte; bu yönüyle dış etkileşimi azaltarak çözünürlük gibi bazı özelliklerde düşmeye sebep olmaktadır [Griffiths ve Feng, 1999]. Düşük çözünürlüğe sahip olan DB1' de bu etkinin önemli olduğu söylenebilir.

Diğer taraftan boya molekülünün yapısındaki fonksiyonel gruplar ile bu grupların sayılarının ve pozisyonlarının değişmesi ile boyanın moleküler özellikleri değişmekte, bu da sıvı kristal içerisindeki çözünürlüklerini etkilemektedir [Iwanaga ve Naito, 1998; Iwanaga ve ark., 1998; Grabchev ve ark., 2000]. Deneysel sonuçlardan görüldüğü gibi boyalarda moleküler yapı değiştikçe çözünürlük değerleri de değişmektedir.

Ayrıca sıvı kristal moleküllerinde sterik etki azaldıkça (sıvı kristal bileşiklerin yapılarındaki grupların hacimsel büyüklükleri azaldıkça), moleküllerin hareket kabiliyeti artmakta; bu artış boya molekülleri ile daha iyi etkileşime ve boyarmaddenin çözünürlüğünün artmasına sebep olmaktadır [Thote ve Gupta, 2004]. ZLI-1132 sıvı kristalinde genelde yüksek olan çözünürlük değerleri bu etkileşimle açıklanabilir.

Çözünürlüğü etkileyen bir diğer faktör de moleküllerin polaritesidir. Çünkü polarite arttıkça dipol moment artmakta, böylece boyaların bazı sıvı kristaller içerisindeki çözünürlükleri artmaktadır. Örneğin siyanobifenil tipi sıvı kristallerin dipol momenti, bazı sıvı kristallerden daha büyük olduğu için polar yapıdaki boyaların bu tip sıvı

kristaller içerisindeki çözünürlüğü diğerlerine göre daha fazladır [Iwanaga ve ark., 2000].

E7 ve E8' de dipol momente etkiyen –CN ve $–OC_nH_{2n+1}$ olmak üzere iki tane polar grup bulunmaktadır. Ancak bu iki grup arasında dipol momenti daha çok etkileyen grup alkoksi ($–OC_nH_{2n+1}$) grubudur. E7' de sadece $–OC_8H_{17}$ grubu bulunurken, E8' de E7' ye oranla daha fazla sayıda ve daha yüksek oranda alkoksi grubu ($–OC_8H_{17}$, $–OC_5H_{11}$ ve $–OC_3H_7$) bulunmaktadır [Ghanadzadeh ve Beevers, 2001]. Dolayısıyla nematik yapıdaki alkil ya da alkoksi grubunun oranına bağlı olarak boyaların çözünürlüğü değişmektedir. MR boyanın yüksek dipole sahip olan E8 sıvı kristali içinde iyi çözünmesinde ve en yüksek değere sahip olmasında dipol etkinin önemi büyüktür denilebilir.

Çalışılan boyarmaddelerin sıvı kristallerle hidrojen bağı yapma olasılıkları ve yapısal benzerlikleri dikkate alınarak, moleküllerin polariteleri ve yapılarındaki fonksiyonel grupların türü, sayısı ve pozisyonu göz önünde tutularak çözünürlük değerleri incelendiğinde, değişken sonuçların elde edilmesi sürpriz olmayacaktır. Ancak çalışılan birçok boyarmaddenin Y-H sistemlerinde kullanılabilmesi için yeterli çözünürlüğe sahip olduğu söylenebilir. Çözünürlüğü düşük olan boyarmaddeler ise Y-H tipi göstergeler için uygun olmasa da, literatürde yapılan çalışmalar ışığında [San ve ark., 2004; San ve ark., 2005; Kayacan ve ark., 2007; Köysal ve ark., 2007; San ve ark., 2008; Köysal ve ark., 2009] bu boyarmaddelerin holografik ve benzeri bazı çalışmalarda kullanılabileceği söylenebilir.

9.2. Boyarmadde ve Karışımlarının Düzen Parametre Değerleri

Y-H tipi sıvı kristal gösterge sistemlerinde, aygıtların kalite ve performans ölçütü olarak öncelikle düzen parametresi ve kontrast oranı gibi karakteristikleri baz alınmaktadır [Ghanadzadeh ve ark., 2007]. Literatür araştırmalarında, sıvı kristalde kütlece % 0,2-1 arasında değişen farklı oranlarda boyarmadde çözülerek düzen parametre değerleri belirlenmiştir [Jones ve Reeve, 1980; Ivashchenko ve ark., 1985; Haase ve ark., 1987; Martynski ve ark., 1994; Bauman ve Moryson, 1997; Grabchev

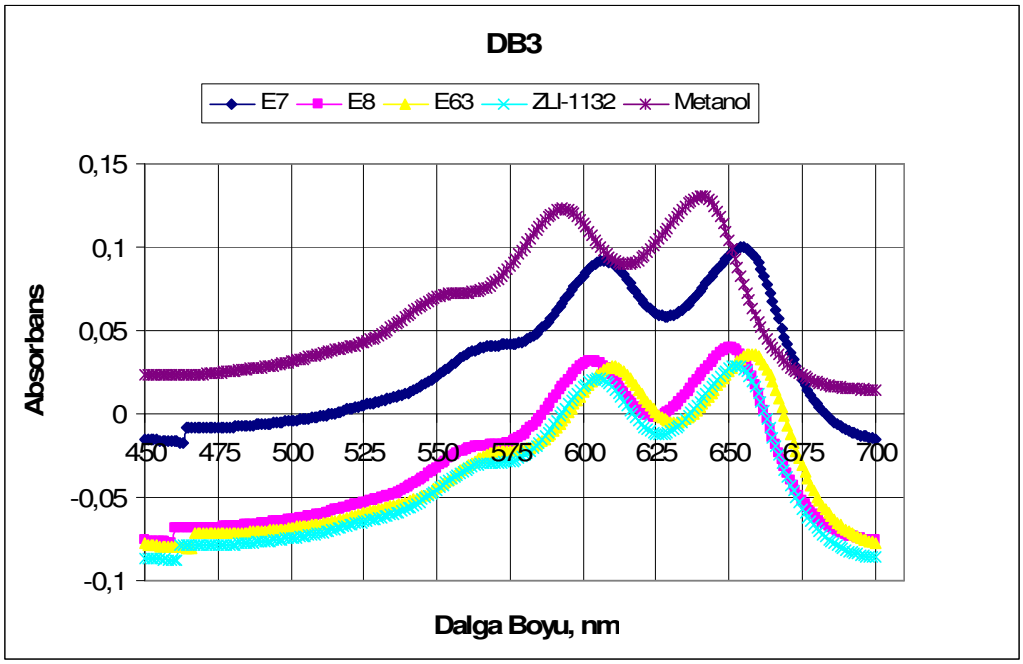
ve ark., 2000, 2001; Wang ve Carlisle, 2002; Grabchev ve ark., 2003; Ghosh ve Carlisle, 2005; Jafari ve ark., 2006; Ghanadzadeh ve ark., 2007; Suleiman ve ark., 2008]. Deneysel çalışmalarımızda yüksek çözünürlüğe sahip boyarmaddeler sıvı kristalde kütlece % 1 oranında, düşük çözünürlüğe sahip boyarmaddeler ise doygun bir karışım elde edilecek oranda sıvı kristal içerisinde çözülerek, numuneler hazırlanmıştır. Hazırlanan karışımlara ikinci aşamada kütlece % 0,05 oranında tek duvarlı karbon nanotüp (SWCNT) ilave edilerek, literatüre benzer oranda boya+nanotüp ihtiva eden sıvı kristal karışımlar elde edilmiştir [Suleiman ve ark., 2008; Köysal ve ark., 2008; Lebovka ve ark., 2008]. Bu karışımlar ultrasonik banyoda belirli sürelerde bekletilmiştir. Böylece hem boyarmaddelerin sıvı kristal içerisindeki çözünürlükleri, hem de nanotüplerin dağılımları iyileştirilmiştir. Özellikle ultrasonik etki, kümeleşmiş haldeki nanotüplerin homojen şekilde dağıtılması için yaygın biçimde kullanılan bir yöntemdir [Park ve ark., 2002; Dierking ve ark., 2005].

Yapılan çalışmada, boya etkinliğini değerlendirmede ana kriterlerden biri olan düzenlilik parametresi (S) her bir boyarmadde, ikili boya karışımı ve boya+nanotüp karışımları için polarizör donanımlı UV spektrofotometre cihazı yardımıyla belirlenmiştir. Sıvı kristal ve dikroik boya içeren bir karışımda, sıvı kristal moleküllerinin yönlenmesi boya moleküllerini de etkilemekte ve ortaklaşa yönlenim söz konusu olmaktadır. Böylece ortamda dikroik boyanın varlığı, sıvı kristalin refraktif indis ve düzenlilik parametresi gibi bazı özelliklerini değiştirebilmektedir [Köysal ve San, 2008]. Boya katkılı sıvı kristal karışımlar kırma indislerinin ileri seviyede değişmesi yönüyle ilgi çekicidir. Işık şiddetiyle moleküller yönlenmekte (optik Freedericksz etkisi) ve bu etki boya katkısıyla kolaylaşmaktadır [San, 2002]. Boya katkılı sıvı kristal malzemelerde düzenlilik parametre değeri 0,3 ile 0,9 arasında değişen değerler alabilmektedir. İyi bir kontrast elde edebilmek için de S değerinin mümkün olduğunca yüksek olması gerekmekte olup, uygulama tarzına bağlı olarak 0,4-0,6 arasında değişen düzen parametre değerleri yeterli görülebilmektedir [Fiksinski ve ark., 1991]. Düşük düzenlilik parametre değerleri ise anizotropik matris içerisinde boya moleküllerinin yönlenmelerinin

tamamlanmadığını ya da elektronik geçişlerin boyaların uzun moleküler eksenlerine paralel olmadığını göstermektedir [Martynski ve ark., 1994].

Düzen parametre değeri belirlenirken katkılı ve katkısız sıvı kristallerle doldurulmuş hücreler kullanılmış, polarizörün radyal konumu hücrelere paralel olacak şekilde ayarlanarak maksimum absorbans yakalanmaya çalışılmıştır. Bu ölçüm kayıt edildikten sonra polarizör, hücrelere dik duruma getirilerek ikinci ölçüm gerçekleştirilmiş ve bu iki ölçümden düzenlilik parametre değerleri hesaplanmıştır. Boyarmaddelerin yapısına ve içerisinde çözündüğü çözücülerin polaritesine bağlı olarak maksimum absorpsiyon yaptıkları dalga boylarında değişimler yani absorpsiyon spektrumlarında kaymalar gözlenmiştir. Solvatokromik davranış olarak isimlendirilen bu değişim; polarite, viskozite, hidrojen bağı oluşumu ve moleküller arası etkileşime bağlıdır. Çözücü ve sübstitüent etkisiyle absorpsiyonun daha uzun dalga boyuna kaymasına batokromik kayma (pozitif solvatokromik davranış), daha kısa dalga boyuna kaymasına ise hipsokromik kayma (negatif solvatokromik davranış) denilmektedir. Özellikle boyarmaddeye rengini veren kromofor grubu destekleyen ve bu grubun renk özelliklerini arttıran -OH, $-NH_2$, -NHR gibi elektron veren oksokromik grupların boyarmaddenin yapısında yer alması batokromik kaymaya, elektron alan grupların bulunması ise hipsokromik kaymaya neden olmaktadır [Bahadur, 1990]. Bu kapsamda çalışılan boyarmaddelerin moleküler yapıları incelendiğinde, sahip oldukları oksokromik gruplar nedeniyle pozitif solvatokromik davranış sergileyecekleri düşünülmektedir. Şekil 9.1' de organik çözücüde (metanol) ve dört farklı sıvı kristal matris (E7, E8, E63 ve ZLI-1132) içerisinde çözünmüş DB3 boyarmaddesine ait absorpsiyon spektrumları görülmektedir. Farklı çözücü ortamında diğer boyarmaddelere ait spektrumlar ise Ek-4' te verilmektedir. Absorpsiyon spektrumlarından görüldüğü gibi boyarmaddeler, sıvı kristale kıyasla daha düşük polariteye sahip kloroform, etanol, metanol gibi organik çözücülerde çözündüklerinde ölçülen $\lambda_{max.}$ değeri, yüksek dipol momente sahip sıvı kristal matris içerisinde ölçülen $\lambda_{max.}$ değerinden daha düşük çıkmıştır (Çizelge 9.3). Dolayısıyla çözücülerin polaritesi arttıkça, boyarmaddelerin absorpsiyonu daha uzun dalga boyuna kaymakta, pozitif solvatokromik davranış sergilemektedirler. Ayrıca boyarmaddelerin yapılarındaki farklı sübstitüentler

sebebiyle moleküller arası etkileşim ve hidrojen bağı oluşumu değişmekte, bu da her bir boyarmaddenin batokromik kayma değerlerini birbirinden farklı kılmaktadır [Bahadur, 1990; Grabchev ve ark., 2000; Iwanaga ve ark., 2000; Ghanadzadeh ve ark., 2007]. Çizelge 9.4' te boyarmaddelere ait batokromik kayma değerleri görülmektedir.



Şekil 9.1. DB3' ün farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Çizelge 9.3. Boyarmaddelerin farklı çözücülerdeki λ_{max} değerleri (nm)

	DB1	**DB3**	**DB14**	**DB134**	**DR1**	**DR13**	**DR60**	**MR**
E7	633	655	655	650	508	535	521	507
E8	630	650	654	651	508	534	521	507
E63	629	657	654	650	509	534	522	503
ZLI-1132	635	652	655	651	511	535	523	508
Organik çözücü	620	640	649	648	489	504	517	491

Çizelge 9.4. Boyarmaddelerin farklı sıvı kristal ortamlardaki batokromik kayma değerleri (nm)

	DB1	**DB3**	**DB14**	**DB134**	**DR1**	**DR13**	**DR60**	**MR**
E7	13	15	6	2	19	31	4	16
E8	10	10	5	3	19	30	4	16
E63	9	17	5	2	20	30	5	12
ZLI-1132	15	12	6	3	22	31	6	17

Düzen parametresi belirlenirken, elektronik geçişlerin boyaların uzun moleküler eksenlerine paralel olmadığı durumlar için Eşitlik 9.1 kullanılır [Grabchev ve ark., 2001].

$$S = \frac{(A_{II} - A_{\perp})}{(A_{II} + 2A_{\perp})}\left[1 - \frac{3}{2}\sin^2\beta\right]^{-1} \tag{9.1}$$

$\beta = 0^{o}$ için Eşitlik 9.1, Eşitlik 9.2' ye indirgenebilmektedir.

$$S = (A_{II} - A_{\perp})/(A_{II} + 2A_{\perp}) \tag{9.2}$$

Burada A_{II}; gün ışığının elektrik vektörü moleküler yöne paralel olduğu zaman sıvı kristal içerisinde çözünmüş boya için maksimum dalga boyunda ölçülen absorbans, $A_{\perp}$ ise dik durumdaki absorbansdır. Bu absorbans ölçümlerinde kör çözelti olarak boya çözünmemiş (katkısız) sıvı kristal kullanılmaktadır. Deneysel çalışmalarda elektronik geçişlerin boyaların uzun moleküler eksenlerine paralel olduğu kabulü yapılarak Eşitlik 9.2 yardımıyla düzen parametre değerleri hesaplanmıştır [Pellatt ve Roe, 1980; Ghanadzadeh ve Beevers, 2001]. Çizelge 9.5' de sıvı kristal+boyarmadde karışımlarına ait, bu tez çalışmasında elde edilen düzen parametre değerleri görülmektedir.

Çizelge 9.5. Çalışılan boyarmaddelere ait düzen parametre değerleri

	E7	**E8**	**E63**	**ZLI-1132**
DB1	0,39	0,39	0,38	0,36
DB3	0,42	0,41	0,42	0,38
DB14	0,43	0,49	0,48	0,5
DB134	0,25	0,28	0,29	0,30
DR1	0,59	0,61	0,57	0,59
DR13	0,53	0,59	0,58	0,58
DR60	0,59	0,68	0,66	0,48
MR	0,60	0,54	0,53	0,54

En yüksek düzen parametre değerine (S=0,68), E8 nematik sıvı kristalinde çözünmüş DR60 boyarmaddesinde ulaşılmıştır. En düşük değer ise (S=0,25) E7 nematik sıvı kristalinde çözünmüş DB134 boyarmaddesinde gözlenmiştir. Literatürde çok çeşitli sınıftaki boyarmaddeler sıvı kristale katkı olarak kullanılmakla beraber azo ve antrakinon boyalar bu açıdan özel bir yere sahiptir. Azo boyalar genellikle yüksek çözünürlük ve düzen parametre değerleri ile ön plana çıkarken; yüksek kimyasal, foto ve elektro-kimyasal kararlılıkları antrakinon boyaları ilgi çekici duruma getirmektedir [Ivashchenko, 1994]. Yapılan çalışmada en yüksek değerin antrakinon yapılı boyarmaddede elde edilmesi de ilginç bir sonuç olarak değerlendirilebilir.

Sıvı kristal içerisinde dikroik boya çözündüğünde, boya molekülleri sıvı kristal moleküllerinin uzun moleküler eksenleri boyunca yeniden yönlenmektedirler. Bazı optik özelliklere sahip ve belirli dalga boyu aralığında absorpsiyon yapan bu boyaların molekül yapısı değiştikçe, sıvı kristal ile aralarındaki etkileşimler de (hidrojen bağı vb.) değişmekte; bu değişim her bir boyanın düzen parametre değerini birbirinden farklı kılmaktadır [Marjanska ve ark., 2003; Grabchev ve ark., 2003; Thote ve Gupta, 2004; Ghanadzadeh ve ark., 2007]. Elde edilen deneysel sonuçlar da Y-H sistemlerinin düzen parametre değerlerinin boyanın moleküler yapısından etkilendiğini göstermektedir.

Özellikle boyarmaddelerin molekül uzunluğu ve genişliği düzen parametresini etkileyen temel faktördür. Farklı boy/en oranına sahip boyarmaddeler aynı sıvı kristal matris içerisinde farklı düzen parametre değerlerine sahiptirler. Yapılan çalışmaların bazıları boya molekülünün uzunluğu arttıkça yani boy/en oranı arttıkça, düzen parametre değerinin de arttığını göstermiştir [Bahadur, 1992]. Bu kapsamda uç bileşenlerdeki dallanmalar sebebiyle molekül genişliğinin artmasıyla boy/en oranının azaldığı DB134' de düşük düzen parametre değerlerine ulaşılması bu sonucu desteklemektedir. Boy/en oranının düzen parametresinin dışında çözünürlük üzerine de etkilerinin olduğu bilinmektedir. Literatürde, boya molekülünde uzunluk arttıkça çözünürlüğün azalacağı belirtilmektedir [Bahadur, 1992]. Bu kapsamda DB134'e ait çözünürlük ve düzen parametre değerleri birlikte incelendiğinde, boy/en oranının azalmasıyla düşük S değerlerine sahip olan bu boyanın farklı sıvı kristal matrislerdeki çözünürlüğünün aynı sebeple yüksek olduğu görülür ki bu sonuç literatürle uyumludur. Azo boyarmaddelerde ise yapıdaki azo gruplarının sayısı arttıkça, boy/en oranı ve dolayısıyla düzen parametre değerleri artmaktadır. Yapısında bir tane azo grubu içeren boyarmaddelerde 0,45-0,60 arasında değişen S değerleri elde edilirken, iki tane azo grubunun varlığında 0,60-0,72 ya da üç tane azo grubunun bulunmasıyla 0,70-0,80 arasında değişen sonuçlar elde edilmiştir [Bahadur, 1992]. Bu bilgilerin ışığında deneysel sonuçlar incelendiğinde, kullanılan boyarmaddelerden monoazo yapıda olan DR1, DR13 ve MR için farklı sıvı kristal matrislerde belirlenen düzen parametrelerinin 0,53-0,60 aralığında değerler aldığı ve sonuçların literatürle uyumlu olduğu görülmektedir.

Düzen parametresinin moleküler yapıya bağlılığı, boyarmaddenin içerdiği farklı uç bileşenlerle de ilgilidir. Örneğin, moleküler yapıya –Cl atomu gibi elektron alan atom ya da atomların eklenmesi, sıvı kristal ile boya molekülleri arasında itici kuvvetlerin oluşumuna ve düzenlilik parametresinde düşüşe sebep olmaktadır. Yapıda metil veya metoksi grupları gibi elektron veren yapıların yer alması ise yüksek düzen parametre değerine sebep olur [Grabchev ve ark., 2000]. Çalışılan boyarmaddelerin moleküler yapıları incelendiğinde yapı olarak DR1' e çok benzeyen ancak farklı olarak yapısında –Cl atomu bulunduran DR13' ün düzen parametre değerlerinin, çalışılan

sıvı kristaller içerisinde DR1' e göre genelde daha düşük çıkması bunun bir göstergesi olabilir.

Boya moleküllerinde, kutuplanabilir aromatik halkaya -para konumunda bağlı –OH grubu mevcutsa molekülde boy/en oranı ve dolayısıyla dikroik oran yüksek olacağından, bu tür boyaların sıvı kristal göstergelerde kullanımı daha iyi sonuçlar verecektir. Çünkü kutuplanabilir aromatik halkaya bağlı bu –OH grupları, elektron bulutlarının yayılmasına ve böylece hidrojen bağlarının oluşumuna sebep olmaktadır [Thote ve Gupta, 2004]. Özellikle DR60 katkılı bazı sıvı kristallerde elde edilen yüksek düzen parametresine, çalışılan boyarmaddeler içerisinde sadece bu boyada görülen ve aromatik halkaya -para konumunda bağlı olan bu –OH fonksiyonel grubunun etkisinin olabileceği de söylenebilir.

Nematik yapıdaki alkil ya da alkoksi grubunun oranına ve konformasyonel değişimine bağlı olarak boyarmaddelerin sıvı kristal içerisindeki çözünürlükleri değiştiği gibi boya moleküllerinin sıvı kristalin uzun moleküler ekseni etrafında yönlenmeleri de değişmektedir. Bu yönlenim E8' deki alkoksi gruplarının yüksek oranda olması sebebiyle E7' ye göre genelde daha iyi olmaktadır [Ghanadzadeh ve Beevers, 2001]. E8' de sıvı kristal molekülleri ile boya molekülleri birbirlerine göre daha paralel konumda olup, aralarında kuvvetli dipol-dipol etkileşimleri söz konusudur [Iwanaga ve ark., 2000]. Çalışılan boyarmaddelerin genelinde bu sonuçla tutarlı düzen parametre değerlerinin elde edilmesi, E8 sıvı kristali içerisinde E7' ye göre daha iyi bir yönlenim olduğunu düşündürmektedir. Özellikle çalışılan boyarmaddeler içinde diğerlerine kıyasla daha yüksek düzen parametre değerine sahip olan DR60' ın da E8 sıvı kristali ile oluşturduğu karışımda en yüksek S değerine ulaşılması sürpriz olmamıştır.

Ayrıca literatürde yapılan çalışmalarda, boya moleküllerinin trans-cis fotoizomerizasyon etkisinin sıvı kristal fazın yeniden yönlenmesi üzerine etkilerinin olduğu belirlenmiştir [Wang ve Carlisle, 2002; Ghosh ve Carlisle, 2005; Suleiman ve ark., 2008]. Fotoizomerizasyon sıvı kristalde çözülmüş olan boya moleküllerinin fotoindüklemeli olarak konformasyonal değişime uğramasıdır. Azobenzen türevleri,

trans ve cis formunda iki farklı geometrik izomer olarak bulunabilir. Bu iki konfigürasyon merkez bağların yönü bakımından farklıdır. Enerjik olarak daha kararlı olan trans durumunda azo grubunu aromatik halkalara bağlayan iki bağ paraleldir ve bu durum molekülün uzunlamasına bir şekle sahip olmasına neden olmaktadır. Cis durumunda ise iki bağ arasındaki açı 120^{o} dir ve moleküller V şeklinde düzenlenir. Bu iki izomerin sıvı kristaldeki yönelimsel düzenleri ve soğurma spektrumları birbirinden farklıdır, yani trans formu cis formundan daha düzenlidir. Çalışılan boyarmaddeler içerisinde DR1 ve MR boyarmaddelerinde bu etkiden bahsetmek mümkündür. Bu mekanizmaya göre polarize ışık boya moleküllerine döndürücü bir tork uygulamakta ve boya molekülleri de nematik sıvı kristal molekülleri ile bir arada olduğundan söz konusu tork boyadan sıvı kristalin doğrultusuna aktarılmaktadır. Böylece boya moleküllerinin ışık soğurması vasıtasıyla polarize ışık nematik sıvı kristal moleküller üzerine tork uygular ve moleküllerin yeniden yönlenmesini sağlar. Bu kapsamda DR1 ve MR katkılı sıvı kristal karışımlarda ulaşılan yüksek düzen parametre değerleri üzerine trans-cis fotoizomerizasyon etkisinin olabileceği de söylenebilir. Literatürde tersinir bir proses olan fotoindüklemeli azobenzen izomerizasyonu ile veri depolanması, holografik kayıt ve pek çok nonlineer optik uygulamalar gerçekleştirilmiştir [San, 2002]. Dolayısıyla DR1 ve MR boyarmaddelerinin gösterge ekranları dışında nonlineer optik uygulamalarında da kullanılabileceği görülmektedir.

Sıvı kristal ile içerisinde çözünmüş halde bulunan boya molekülleri arasında meydana gelebilecek hidrojen bağı, boyarmaddenin sıvı kristal içerisindeki çözünürlüğünü etkilediği gibi düzen parametre değerlerini de değiştirmektedir. Boyarmaddelerin moleküler yapılarında mevcut olan -OH, $-NH_2$ ve -NHR gibi fonksiyonel gruplar ile sıvı kristallerin yapısındaki siyano (-CN) grupları arasında hidrojen bağı oluşumu söz konusudur. Moleküller arası etkileşimle oluşabilecek bu muhtemel hidrojen bağlarının sayısı ve kararlılığı ile konjuge yapının sürekliliği sağlanabilecek ve düzen parametresi olumlu yönde etkilenecektir [Bahadur, 1992]. Bu kapsamda çalışılan boyarmaddelerin açık yapıları incelendiğinde, hepsinde hidrojen bağı yapma olasılığının olduğu görülmekte ve yüksek düzen parametre değerleri beklenmektedir. Ancak özellikle DB1 ve DB3' te düşük düzen parametre

değerlerine ulaşılması dikkat çekmektedir. Bu sonuç moleküller arası etkileşime kıyasla molekül içi hidrojen bağlarının bu boyarmaddelerde daha baskın olduğunu düşündürmektedir. Çünkü molekül içi etkileşimle oluşabilecek hidrojen bağı boya molekülünde, yüksek ve düşük elektron yoğunluğuna sahip bölgelerin oluşumunu engelleyebilir ve/veya boya molekülünün toplam dipol momentini azaltabilir. Dolayısıyla sıvı kristal molekülleriyle boya molekülleri arasındaki moleküller arası etkileşim ve hidrojen bağı yapma olasılığı azalabilir ve düzen parametre değerleri de düşük çıkabilir [Griffiths ve Feng, 1999].

Sonuç itibariyle sıvı kristal karışımların düzen parametre değerleri, boyarmaddelerin moleküler yapısına; sıvı kristal ile boyarmadde arasında oluşması muhtemel hidrojen bağı sayısına ve bu bağın kararlılığına; boya molekülünün boy/en oranına; boyarmaddenin yapısındaki uç bileşenlerin türü, sayısı ve pozisyonuna; nematik sıvı kristaldeki alkil ve/veya alkoksi gruplarının oranına; nematik yapı ile boyarmadde arasındaki yapısal benzerliğe; moleküller arası etkileşimlerle konjuge yapının sürekliliğinin sağlanmasına veya boyarmaddelerde gerçekleşebilecek molekül içi etkileşimlere bağlı olarak farklı değerler alabilmektedir. O nedenle bir boyarmaddenin düşük ya da yüksek çıkan düzen parametre değeri irdelenirken, tüm bu etkenlerin bir arada değerlendirilmesi gerekmektedir. Dolayısıyla bulunan sonucu tek bir nedene dayandırmanın hata getireceği unutulmamalıdır.

Katkılı sıvı kristal sistemler, teknolojik uygulamalara imkân vermeleri sebebiyle son zamanlarda en çok araştırılan konulardan biri olmuştur. Karbon nano parçacıkların katılmasıyla sıvı kristallerin fotorefraktif, holografik, elektro-optik ve yeniden yönlenme gibi lineer olmayan özellikleri iyileştirilmeye çalışılmaktadır [Köysal ve San, 2008]. Özellikle karbon nanotüpler mekanik ve elektriksel özellikleri sebebiyle yoğun bir şekilde çalışılmaktadır. Dayanımları, iletkenlikleri, esnek bir yapıya ve kendilerine özgü elektriksel karakteristiklere sahip olmaları sebebiyle karbon nanotüpler sıvı kristallerde önemli bir katkı maddesi olmuştur. Nematik sıvı kristaller, optik alanla yönlendirici eksenlerinin yeniden yönlenmeleri sebebiyle çok büyük doğrusal olmayan optik davranışlar sergilemektedirler. Sıvı kristallerin bu yönlendirici uzun moleküler eksenlerinin yeniden yönlenmelerini arttırmak amacıyla

boyalar kullanılmakta ve moleküllerin yönlenmeleri büyük oranda arttırılmaktadır. Dolayısıyla büyük çiftkırılım özelliğine sahip olan nematik sıvı kristaller, bu özellikleri sayesinde son yıllarda pek çok fotonik uygulamalarda kullanım alanı bulmuştur. Özellikle karbon nanotüpler de sıvı kristallerin ışığın kırılma oranını ve dolayısıyla fotorefraktif verimini arttıran en iyi katkı maddelerinden biri olmuştur. Yapılan çalışmalar, karbon nanotüp içermeyen sıvı kristallerde yönlendirici eksenin yeniden yönlendirilebilmesi ve karbon nanotüp katkılı sıvı kristallerle aynı yönlenmeyi sağlayabilmek amacıyla üç katı kadar daha fazla elektrik alanda çalışılması gerektiğini göstermiştir [Kissinger, 2003]. Ancak bu sonuç karbon nanotüplerin sıvı kristal içerisinde tam olarak dağıldığı durum için geçerlidir. Dolayısıyla tek duvarlı karbon nanotüplerin dağılımı, çok duvarlı karbon nanotüplere kıyasla çok daha iyi olduğundan, çalışmalarda tek duvarlı karbon nanotüplerin kullanımı tercih edilmiştir. Literatürde yapılan çalışmalar sıvı kristal karışımlardaki karbon nanotüp konsantrasyonunun da fotorefraktiviteyi etkilediğini göstermiştir. Karbon nanotüple aşırı doyurulmuş sıvı kristallerde kırılma oranının (refraktif indeks) düşük çıkması bunun bir kanıtıdır. Bu nedenle sıvı kristal karışıma ilave edilecek olan karbon nanotüpler uygun bir konsantrasyon aralığında ve optimum bir değerde olmalıdır. Bu kapsamda hazırlanan katkılı sıvı kristal karışımlarda karbon nanotüp miktarı kütlece %0,05 olarak ayarlanmıştır. Bu numunelere ait dört farklı sıvı kristal içerisindeki düzen parametre değerleri Çizelge 9.6' da verilmiş olup, nanotüp katkılı sıvı kristallerde moleküllerin yönlenme mekanizmaları üzerine katkı maddesinin etkisi belirlenmiştir.

Çizelge 9.6. Karbon nanotüp katkılı numunelere ait düzen parametre değerleri

	E7	**E8**	**E63**	**ZLI-1132**
DB1	0,41	0,41	0,39	0,37
DB3	0,44	0,43	0,43	0,39
DB14	0,49	0,53	0,54	0,54
DB134	0,27	0,29	0,34	0,35
DR1	0,66	0,65	0,66	0,68
DR13	0,57	0,60	0,68	0,65
DR60	0,67	0,72	0,77	0,56
MR	0,71	0,57	0,57	0,59

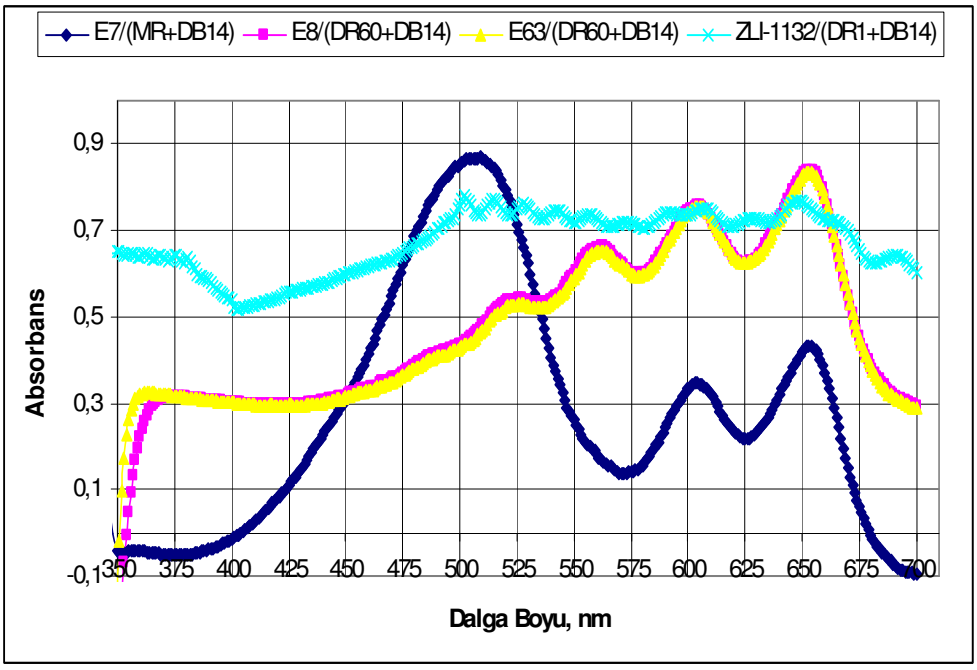
Deneysel sonuçlar göstermektedir ki, çalışılan tüm boyarmaddeler için ilave edilen karbon nanotüp moleküllerin aynı yöne yönelmesinde olumlu etki göstermiştir. Dolayısıyla katkısız hale göre S değerlerinde de yükselmeye sebep olmuştur. Planar nematik hücrede boya ile katkılandırılmış sıvı kristal içerisinde çok düşük miktarlarda karbon nanotüp bulunduğu durumda düzen parametresinde gözlenen bu artış literatür ile uyumludur [Ghosh ve Carisle, 2005; Dierking ve ark., 2005; Suleiman ve ark., 2008]. Bu sonuç şu şekilde açıklanabilir: sıvı kristal molekülden karbon nanotüpe elektrostatik yük transferi gerçekleşmekte ve sıvı kristal ile nanotüp arasında kuvvetli etkileşim meydana gelmektedir. Bu etkileşim van der Waals etkileşiminden daha kuvvetlidir. Dolayısıyla elektriksel iletkenliğe fark edilir şekilde etki ederek, aktivasyon enerjisini düşürür ve moleküllerin aynı yöne yönelimlerini iyileştirir [Dierking ve San, 2005; Lebovka ve ark., 2008].

Sekiz farklı yapıda boyarmadde, dört farklı sıvı kristal ve tek duvarlı karbon nanotüp kullanılarak yapılan ve S değerinde artış gözlenen tekli boyarmadde çalışmalarında en yüksek düzen parametresi değerine (S=0,77), DR60 katkılı E63 nematik sıvı kristali içerisine karbon nanotüp ilave edildiği durumda erişilmiştir. Bu artışlar tüm boyarmaddelerde görünmesine karşın, antrakinon yapılı DR60 ile azo yapılı DR1, DR13 ve MR boyarmaddelerde daha baskındır ve bu durumun sıvı kristal ile boya molekülleri arasında kararlı, dayanıklı hidrojen bağlarının oluşumundan ve aralarındaki kuvvetli elektrostatik etkileşimlerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Kırmızı renkli boyarmaddelerdeki kadar olmasa da belirgin artış mavi renkli boyarmaddelerden DB14 ve DB134' de de görülmektedir. Ancak DB1 ve DB3 boyarmaddelerinde çok belirgin bir artış olmamıştır. Nanotüp katkılı numunelerde elde edilen yüksek düzen parametre değerleri, nanotüp/boya karışımlarının sıvı kristalin doğrultu ekseni boyunca iyi yönlendiğini yansıtmaktadır.

Her bir boyarmadde için belirlenen düzenlilik parametre değerleri ışığında, özellikle mavi boyalar içerisinde en yüksek ancak kırmızı boyalara kıyasla daha düşük düzen parametre değerine sahip olan mavi renkli bir boyarmadde (DB14) ile her bir sıvı kristal içerisinde en yüksek düzen parametre değerine sahip kırmızı renkli boyarmaddeler eşit oranda karıştırılarak, deneyler tekrarlanmıştır. Bu kapsamda

hazırlanan ikili boya karışımları ile düzen parametre değerleri daha da iyileştirilmeye çalışılmış ve monokrom ekranlarda da kullanılabilecek sıvı kristal karışımların elde edilmesi planlanmıştır. İkili karışımlar oluşturulurken seçilecek olan boyarmaddelerin düzen parametre değerleri ile çözünürlük yüzdeleri dikkate alınmıştır. Mavi boyarmaddeler içerisinden DB14' ün seçilmesinin nedeni, diğer boyarmaddelere (DB1, DB3 ve DB134) göre kısmen daha yüksek (S≅0,5) düzen parametre değerine ve yüksek çözünürlüğe sahip olmasıdır. Aslında mavi renkli boyarmaddeler içerisinde en yüksek çözünürlük DB134' de gözlemlense de, bu boyarmadde çok düşük düzen parametre değerine (S≅0,28) sahip olması sebebiyle tercih edilmemiştir.

Farklı yapıdaki nematik sıvı kristallerde çözünmüş halde bulunan ikili boya karışımları için düzen parametre değerleri belirlenirken, yapılan absorpsiyon ölçümlerinde maksimum absorbans değerlerine farklı çözücülerde farklı dalga boylarında ulaşılmıştır. Şekil 9.2' de ikili boya karışımları için absorpsiyon spektrumları, Çizelge 9.7' de ise maksimum absorpsiyon yaptıkları dalga boyları görülmektedir.



Şekil 9.2. İkili boya karışımlarına ait absorpsiyon spektrumları

Çizelge 9.7. İkili boya karışımlarına ait λ_{max} değerleri

	λ_{max} (nm)
E7/(MR+DB14)	509
E8/(DR60+DB14)	654
E63/(DR60+DB14)	653
ZLI-1132/(DR1+DB14)	502

İkili boya karışımlarına ait düzen parametre değerleri Çizelge 9.8' de verilmektedir.

Çizelge 9.8. İkili boya karışımlarına ait düzen parametre değerleri

SK / İKİLİ BOYA KARIŞIMI	**S**
E7 / (MR+DB14)	0,68
E8 / (DR60+DB14)	0,70
E63 / (DR60+DB14)	0,68
ZLI-1132 / (DR1+DB14)	0,66

Deneysel sonuçlar ışığında; Y-H tipi sıvı kristal göstergelerde ikili boya karışımları ile katkılandırılmış sıvı kristallerin, tek boya ile katkılandırılmış sıvı kristallere göre daha yüksek kontrast sağlayabileceği görülmektedir. Bu artışın hem iki boya molekülü arasında hem de sıvı kristal matris ile içerisinde çözünmüş halde bulunan boya karışımları arasında oluşması muhtemel hidrojen bağları ile açıklanabileceği düşünülmektedir. İkili karışımları oluşturan boyarmaddelerin moleküler yapıları incelendiğinde, örneğin DB14' deki -O=C grubu ile kırmızı boyarmaddelerdeki -OH grubu arasında hidrojen bağı oluşumu söz konusudur. Diğer taraftan çözünürlük bölümünde açıklandığı gibi sıvı kristallerin yapısındaki siyano (-CN) gruplarıyla da hidrojen bağı oluşumu mümkün olabilmektedir. Bu bağ oluşumu sırasında -OH grubu elektron verici, -CN grupları ise elektron alıcı grup olarak davranmaktadır. Dolayısıyla tekli boyarmadde içeren sıvı kristal karışımlara nazaran ikili boyarmadde içeren nematik karışımlarda hidrojen bağı yapma olasılığı ve hidrojen bağı sayısı artmaktadır. Oluşan bu hidrojen bağlarıyla da konjuge yapının sürekliliği sağlanabilmektedir [Thote ve Gupta, 2004; Ha ve Ahn, 2006]. Konjuge sistemler

elektrostatik yük transferini arttırdıklarından [Yim ve ark., 2008; Fages ve ark., 2008], düzen parametre değerlerini yükselteceklerdir. Bu beklentiye paralel olarak deneysel çalışmalarda ikili boyarmadde karışımlarının kullanıldığı numunelerde daha yüksek düzen parametre değerlerine ulaşılmıştır. Elde edilen bu yüksek düzen parametre değerleri de boya moleküllerinin sıvı kristalin uzun moleküler ekseni boyunca birbirlerine paralel yönde çok iyi sıralandığını ve aralarında kuvvetli etkileşimlerin olduğunu göstermektedir.

Biri düşük diğeri ise yüksek S değerli iki boyarmaddenin karışımına nanotüp ilave edildiğinde ise Çizelge 9.9' da görülen sonuçlar elde edilmiştir. Tek boyarmadde içeren sıvı kristal karışımlarda olduğu gibi ikili boya karışımları içeren numunelerde de nanotüp ilavesi ile S değerinde belirgin artışlar gözlenmiştir. En yüksek S değerine (S=0,79) ise E63 / (DR60+DB14) / SWCNT içeren karışımda ulaşılmıştır. Bu sonuç şu şekilde açıklanabilmektedir: tekli boyarmadde kullanılarak hazırlanan nematik karışımlarda boya molekülü ile sıvı kristalin siyano grupları arasında oluşması muhtemel hidrojen bağlarının (OH----N≡C, NH_2----N≡C) doğurduğu etkinin ilave edilen karbon nanotüp ile kuvvetlendirilmesi düzen parametre değerinde artışa sebep olduğu gibi benzer etki ikili boyarmadde karışımları kullanıldığında oluşabilecek hidrojen bağlarında da görülebileceğinden, CNT ilavesi ile ikili karışımlarda da tekli karışımlarda olduğu gibi düzen parametre değeri artmıştır.

CNT ile SK molekülleri arasındaki elastik etkileşimlerle karbon nanotüp molekülleri sıvı kristalin uzun moleküler ekseni boyunca yeniden yönlenebilmekte ve düzen parametre değerinde artışa sebep olmaktadır [Dierking ve ark., 2004]. Bilindiği üzere sıvı kristal bileşikler π-π etkileşimleri ile sütunsal (istiflenmiş) yapılar oluştururlar. Dolayısıyla sıvı kristal molekülleri ile CNT arasında meydana gelebilecek bu tarz bir etkileşim, SK moleküllerin CNT duvarına bağlanmasını sağlayacak ve birlikte ortaklaşa bir yönlenim söz konusu olacaktır. Aromatik kısımlar içeren organik bileşikler arasında meydana gelen ve hidrojen bağları, van der Waals kuvvetleri, yük transfer etkileşimi ve dipol-dipol gibi etkileşimlerden daha kuvvetli olan bu π-π etkileşimleri (aromatik etkileşim) göstermektedir ki, karbon nanotüpün π-elektron sistemi, çevresindeki sıvı kristal moleküllerinden etkilenmekte ve aralarında

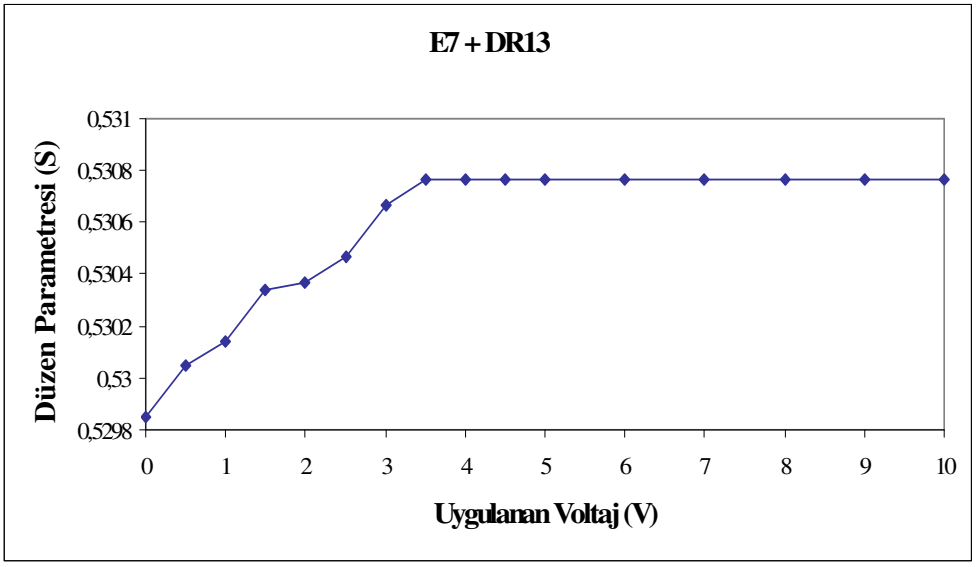
meydana gelen kuvvetli bağlanma ile karbon nanotüp moleküllerinin sıvı kristal ortamda tek başlarına değil de, sıvı kristal molekülleri ile birlikte yönlenmelerini sağlamaktadır [Lebovka ve ark., 2008]. Böylece gerek tek, gerekse ikili boya karışımı olsun; çalışılan tüm sıvı kristal numunelerde nanotüp ilavesi ile moleküllerin daha iyi yönlenmeleri sağlanabilmektedir [Dierking ve San, 2005].

Çizelge 9.9. Karbon nanotüp (SWCNT) ve ikili boya katkılı numunelere ait düzen parametre değerleri

SK / İKİLİ BOYA KARIŞIMI / SWCNT	**S**
E7 / (MR+DB14) / SWCNT	0,78
E8 / (DR60+DB14) / SWCNT	0,75
E63 / (DR60+DB14) / SWCNT	0,79
ZLI-1132 / (DR1+DB14) / SWCNT	0,75

9.3. Boyarmadde ve Karışımlarının Düzen Parametre Değerlerinin Voltajla Değişimi

Sıvı kristal hücrelere uygulanılan elektrik alanla kontrast oranı arasında lineer olmayan bir ilişki vardır. Literatür çalışmaları göstermektedir ki, uygulanılan elektrik alanla gerilim arttıkça kontrast oranı artmakta ve yüksek gerilimlerde doygunluğa ulaşıldığında kontrast oranı değişmemektedir [Karapınar ve ark., 2002]. Bu kapsamda düzen parametre değerlerinin belirlenmesi için kullanılan sıvı kristal hücrelere 0-10 V aralığında doğru akım (DC) uygulayarak, deneyler tekrarlanmıştır. Elde edilen S değerleri uygulanan gerilimin fonksiyonu olarak grafiğe geçirilmiştir. Şekil 9.3' de E7 sıvı kristali içerisinde çözünmüş DR13 boyarmaddesine ait grafik verilmiş olup, diğer numunelere ait grafiklerden bazıları Ek-5' de yer almaktadır. Nanotüp katkılı ve katkısız her bir boyarmadde ve ikili karışım için voltaja bağlı olarak düzen parametresindeki değişim, bu tarzda yapılan çalışmalarla belirlenmiş olup, doygunluk noktasındaki gerilim değerleri tespit edilmiştir (Çizelge 9.10-9.13).

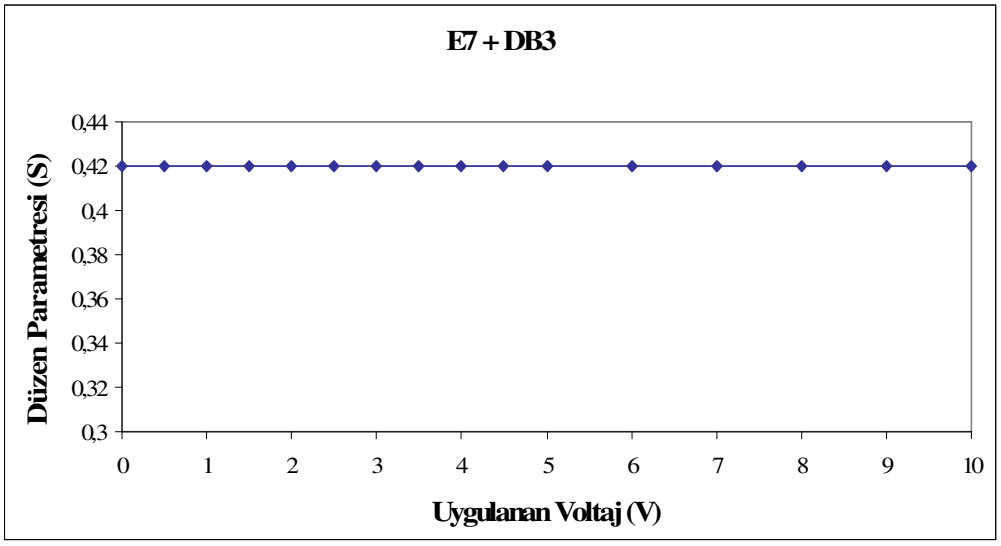


Şekil 9.3. E7/DR13 karışımına ait S-V grafiği

Grafikten de anlaşılacağı üzere belli bir voltaj değerine kadar artış gösteren düzen parametre değeri bu noktadan sonra kararlı hale erişerek sabit kalmaktadır. Böylece uygulanılan gerilimin boya moleküllerinin yönlenmeleri üzerine direk etkisi olduğu ve yüksek gerilimlerde doygunluğa ulaşıldığında boya moleküllerinin doğrultularının sabit kaldığı belirlenmiştir. Her ne kadar düzen parametresindeki bu artış küçük bir aralıkta da olsa voltaja bağlı bu değişimin, literatürle uyumlu olduğu görülmüştür [Iwanaga ve ark., 2000; Karapinar ve ark., 2002; Suzuki ve ark., 2003; Yang ve Wu, 2006; Jafari ve ark., 2006; Chigrinov ve ark., 2008; Jo ve ark., 2009; Akkurt ve ark., 2009].

Gerilim uygulandığında moleküllerin yeniden yönlenmesi teknik açıdan önem arz ettiği için boya ve nanotüp katkılı sıvı kristal karışımlar farklı gerilimler altında incelenmiş, absorpsiyon ölçümlerinin değişmesi ile yönlenme düzenlilik parametre değerlerinin değiştiği gözlemlenmiştir [Grabchev ve ark., 2003]. Ancak Şekil 9.4 ve Çizelge 9.10 ile Çizelge 9.12' de görüldüğü üzere çalışılan boyarmaddelerden DB1 ve DB3 için farklı sıvı kristal ortamlarda hazırlanan, nanotüp katkılı ve katkısız tüm karışımlarda uygulanılan farklı gerilimlerde düzenlilik parametre değerlerinde herhangi bir değişim olmamıştır. Dolayısıyla bu boyarmaddelerin doygunluğa ulaşım noktası belirlenememiştir. Buradan şu sonuca ulaşmak mümkündür: DB1 ve DB3

içeren karışımlarda uygulanılan gerilimin, boya moleküllerinin sıvı kristal molekülleri ile birlikte ortaklaşa yönlenmeleri üzerine direk etkisi yoktur. Bu boyalarda destekleyici yönlenim voltajı olmaksızın sadece ışığın boya molekülleri ile etkileşerek boya moleküllerini uyarması ve bu enerjinin nematik moleküllere açısal momentum korunumu çerçevesinde iletilmesi, nematik SK moleküllerin ışık indüklemeli yönlenmesine sebep olmaktadır [San, 2002]. Dolayısıyla optik-moleküler etkileşimli bu boyarmaddeler ekran yapısından çok optiksel değişiklik ve veri işlemeleri içeren çeşitli fotonik teknolojilerde potansiyel uygulama alanı bulabilirler [Iwanaga ve ark., 2000].



Şekil 9.4. E7/DB3 karışımına ait S-V grafiği

Çizelge 9.10. Boyarmadde katkılı numunelerde düzen parametresinin doygunluğa ulaşım noktası

	E7	**E8**	**E63**	**ZLI-1132**
DB1	—	—	—	—
DB3	—	—	—	—
DB14	4V	4V	4V	4V
DB134	5V	4,5V	5V	7V
DR1	6V	4V	4V	5V
DR13	3,5V	3,5V	4V	3,5V
DR60	4,5V	3V	4,5V	3,5V
MR	5V	4,5V	5V	4V

Çizelge 9.11. İkili boya katkılı numunelerde düzen parametresinin doygunluğa ulaşım noktası

SK / İKİLİ BOYA KARIŞIMI	**V**
E7 / (MR+DB14)	1,5
E8 / (DR60+DB14)	2
E63 / (DR60+DB14)	6
ZLI-1132 / (DR1+DB14)	2

Çizelge 9.12. Nanotüp ve boya katkılı numunelerde düzen parametresinin doygunluğa ulaşım noktası

	E7	**E8**	**E63**	**ZLI-1132**
DB1/SWCNT	–	–	–	–
DB3/SWCNT	–	–	–	–
DB14/SWCNT	4V	3,5V	4V	4V
DB134/SWCNT	4V	4V	4,5V	6V
DR1/SWCNT	5V	3,5V	3,5V	4,5V
DR13/SWCNT	2,5V	3,5V	3,5V	3V
DR60/SWCNT	3V	2,5V	4V	3V
MR/SWCNT	5V	4V	4,5V	4V

Çizelge 9.13. Nanotüp ve ikili boya katkılı numunelerde düzen parametresinin doygunluğa ulaşım noktası

SK / İKİLİ BOYA KARIŞIMI / SWCNT	**V**
E7 / (MR+DB14) / SWCNT	1
E8 / (DR60+DB14) / SWCNT	2
E63 / (DR60+DB14) / SWCNT	5
ZLI-1132 / (DR1+DB14) / SWCNT	1,5

Sonuçlardan görüldüğü üzere dış etkenlere (elektrik alan, manyetik alan vb.) duyarlı olan sıvı kristallerde, uygulanılan gerilim moleküllerin elektrik alan boyunca yeniden yönlenmelerini sağlamakta [Griffiths ve Feng, 1999; Ghanadzadeh ve ark., 2000; Ghanadzadeh ve Beevers, 2001; Thote ve Gupta, 2004] ve sıvı kristalin doğrultusunu

düzenli hale getirmektedir. Bu moleküler yönlenme belirli bir gerilim değerine kadar devam etmekte, daha sonra doygunluğa ulaşarak sabit kalmaktadır. Böylece uygulanılan elektrik alanın değiştirilmesi ile sıvı kristalin optik tepkisi geliştirilebilmektedir [Kato ve ark., 2003; Thote ve Gupta, 2004]. Düzen parametresinin sabit kaldığı bu değer (eşik voltaj) nanotüp katkılı ve nanotüp katkısız numuneler için ayrı ayrı incelendiğinde, nanotüp ilavesi ile bu değerin azaldığı görülmektedir. Yani nanotüp ilavesi moleküler yönlenmeyi daha düşük gerilim değerlerinde doygunluğa eriştirmektedir. Bu sonuç karbon nanotüplerin büyük elektron ilgileriyle ve sıvı kristal molekülden kuvvetli yük transferine sebep olmalarıyla açıklanabilir [Baik ve ark., 2005]. CNT katkılı SK malzemelerde gözlenen bu düşük eşik voltaj değeri de uygulanan elektrik alana daha hızlı tepki verdiğinin bir göstergesidir [Suzuki ve ark., 2003; Mizoshita ve ark., 2003]. Dolayısıyla SK moleküllerin doğrultu ekseni boyunca sıralanan karbon nanotüpler nematik karışımın eşik voltajını düşürürken, elektro-optik tepkiyi arttırmaktadır.

Diğer taraftan eşik voltajındaki bu düşüş SK, boya ve CNT den oluşan kompozit sistemlerin etkin dielektrik anizotropisi (ε) ile de ilgili olabilir. CNT katkılı karışımların etkin dielektrik anizotropileri katkısız hale göre daha büyük olduğundan ($\varepsilon_{CNT,\ boya,\ SK} > \varepsilon_{boya,\ SK}$) uygulanılan gerilimle nematik sıvı kristal karışımın üzerinde büyük tork oluşumuna sebep olmakta ve bu da hızlı yönlenmeyi (sıralanmayı) beraberinde getirmektedir. Dolayısıyla yönlenmiş nanotüplerin doğal bir dipol momente sahip olması ve uygulanan alan boyunca hızlı bir şekilde sıralanması, nematik karışımların daha hızlı yönlenmesine ve eşik voltajının düşmesine sebep olabilmektedir. Bu nedenle sadece boya katkılı sıvı kristallerle kıyaslandığında, nanotüp katkılı olanların elektro-optik özelliklerinin daha iyi olduğu deneysel sonuçlardan ve literatür çalışmalarından görülmektedir. Düşük eşik voltajı ise uygulama aşamasında gösterge cihazlarının güç tüketiminde azalmaya sebep olduğundan büyük önem arz etmektedir [Acharya ve ark., 2009].

9.4. Boyarmadde ve Karışımlarının Tekstürlerinin İncelenmesi

Katı fazdan izotropik sıvıya geçiş birden bire olmamakta, bazı ara fazlardan geçerek izotropik sıvıya erişilmektedir. Bu ara fazlar smektik ve nematik sıvı kristal fazlardır. Dolayısıyla katı faz ile sıvı faz arasında yer alan sıvı kristaller farklı yapısal özelliklere sahip olan anizotropik mezofazlar sergilemektedirler. Bu mezofazlar arasında gerçekleşen faz geçişleriyle yapılarında, fiziksel özelliklerinde ve simetrilerinde değişim meydana gelmektedir. Düşük sıcaklıklarda S=1 olup, sistem hem yönelim hem de konum olarak düzenlidir ve bu durum bir kristal katıya karşılık gelmektedir. Sıcaklık arttıkça konum ve yönelim düzen parametrelerinin değeri küçülmektedir. Katı fazda moleküllerin ötelenmesi için gereken enerji, dönmesi için gerekli enerjiden daha küçük olduğundan önce konum düzen parametresi sıfır olmaktadır. Bu durumda sistem konumda düzensiz, yönelimde düzenli bir nematik sıvı kristale karşılık gelmektedir. Yani katı-nematik faz geçişi meydana gelmiştir. Sıcaklık arttırılmaya devam edilirse yönelim düzeni de gittikçe azalarak sıfır olacaktır. Bu durumda sistem hem konum hem de yönelimde düzensiz olmakta ve nematik-izotropik sıvı faz geçişi gerçekleşmektedir. Deneysel çalışmalarda kullanılan ve molekül yapısı genellikle çubuksu olan nematik sıvı kristallerin molekülleri ise yönelimde düzenli fakat konumda düzensizdirler. Dolayısıyla sıcaklığın arttırılması ile yönelim düzenleri bozularak, nematik-izotropik faz geçişi gerçekleşmektedir.

Pratik uygulamalar için geniş sıvı kristal aralık arzu edilmektedir. Akışkanın donmaması için düşük erime noktası (T_M) (kristal halden nematik hale geçiş noktası) ve işlem esnasında fiziksel özelliklerdeki dalgalanmayı azaltmak için yüksek berraklaşma (durulanma) noktası (T_{NI}) (nematik halden izotropik hale geçiş noktası) gerekmektedir [Özgan ve Yazıcı, 2003].

Bu kapsamda polarize mikroskop ile sıvı kristal malzemelerin nematik-izotropik faz dönüşümlerinin gerçekleştiği sıcaklıklar belirlenmiş ve sıvı kristal yapının çalışılan sıcaklık aralığında görüntüleri elde edilmiştir. Elde edilen tekstürlerde faz

dönüşümlerinin gerçekleştiği anda domain yapıların oluşumu ve sıcaklıkla birlikte bu yapıların gözden kaybolarak yapının saydam hale gelişi görüntülenmiştir.

Deneysel çalışmalara öncelikle -50^{o}C/100^{o}C sıcaklık aralığında gerçekleştirilen ısıtma-soğutma işlemi ile katkısız sıvı kristallerin faz geçiş sıcaklıklarının belirlenmesi ve tekstürlerinin eldesiyle başlanmıştır. Saf sıvı kristallere ait tekstürler Ek-6' da verilmektedir. E7, E8, E63 ve ZLI-1132 sıvı kristalleri için nematik-izotropik faz geçiş sıcaklıkları sırasıyla 59,7; 71,4; 86,5 ve 73,75 ^{o}C olarak belirlenmiştir. Bulunan sonuçlar literatürle uyumludur [Wu, 1986; Celebre ve ark., 2000; Ghanadzadeh ve Beevers, 2001; Marjanska ve ark., 2003]. Soğutma işlemi ile de nematik fazın kararlılığını koruduğu sıcaklık aralığı tespit edilmiştir. Bu deneylerde -40 ^{o}C' ye kadar yapının bozulmayıp, malzemenin sıvı kristal özellik gösterdiği belirlenmiştir. Ancak literatürde yapılan çalışmalarda -10 ^{o}C' nin altındaki sıcaklıklara pek inilmemiştir [Ghanadzadeh ve Beevers, 2001].

Çalışmaların devamında hazırlanan sıvı kristal-boya ve sıvı kristal-boya-karbon nanotüp karışımları için deneyler tekrarlanmıştır. Polarize mikroskopta incelenen ve sıvı kristal özellik gösteren bu maddeler, ilk izotropik sıvı damlacığının görüldüğü sıcaklıkta (T_N) nematik yapıyı kaybetmeye başlamakta ve bulanık görünümlü bir sıvıya dönüşmektedir. Sıcaklık biraz daha arttırıldığında ikinci bir faz geçiş noktasına ulaşılır ki bu geçiş noktasında son izotropik sıvı damlacığı ile nematik yapının tamamen kaybolduğu görülür. Bu sıcaklık berraklaşma (durulanma) sıcaklığı (T_I) olarak isimlendirilmektedir. (T_I-T_N) sıvı kristal fazın termodinamik olarak kararlı olduğu sıcaklık bölgesini tanımlar. ΔT_N katkılı sıvı kristalin T_N değerinin, katkısız sıvı kristalin T_N değerine göre değişimini ifade etmektedir. ΔT_I ise katkılı sıvı kristalin T_I değerinin, katkısız sıvı kristalin T_I değerine göre değişimini ifade eder. T_{NI} sıcaklığı ise katkılı sıvı kristal karışımları için ortalama berraklaşma (durulanma) sıcaklığını ya da ortalama nematik-izotropik faz geçiş sıcaklığını belirtmektedir [T_{NI}=(T_I+ T_N)/2]. ΔT_{NI} sıcaklığı da katkılı sıvı kristal karışımları için ortalama berraklaşma sıcaklığının, katkısız sıvı kristalin ortalama berraklaşma sıcaklığına göre değişimini vermektedir. Her bir boyarmadde ve karışımları için belirlenen bu ΔT_{NI} sıcaklığı dikkate alınarak, çalışılan boyarmaddelerin ve karışımlarının Y-H sistemleri

için uygun olup olmadığına karar verilebilmektedir [Wolarz ve ark., 1992, Grabchev ve ark., 2003]. Örnek olarak Çizelge 9.14' de boya katkılı E7 sıvı kristali, Çizelge 9.15' de ise boya ve nanotüp katkılı E7 sıvı kristali için polarize mikroskop ile belirlenen faz geçiş sıcaklıkları görülmekte olup, diğer sıvı kristal karışımlara ait deneysel sonuçlar Ek-7' de verilmiştir.

Çizelge 9.14. Boya katkılı E7 sıvı kristali için faz geçiş sıcaklıkları (^{o}C)

	T_N	T_I	$T_I - T_N$	ΔT_N	ΔT_I	T_{NI}	ΔT_{NI}
E7	58,7	60,7	2,0	-	-	59,70	-
E7+DB1	58,7	60,7	2,0	+0,0	+0,0	59,70	+0,00
E7+DB3	58,6	60,6	2,0	-0,1	-0,1	59,60	-0,10
E7+DB14	58,4	60,3	1,9	-0,3	-0,4	59,35	-0,35
E7+DB134	56,3	58,6	2,3	-2,4	-2,1	57,45	-2,25
E7+DR1	58,2	60,1	1,9	-0,5	-0,6	59,15	-0,55
E7+DR13	58,1	59,6	1,5	-0,6	-1,1	58,85	-0,85
E7+DR60	58,8	60,8	2,0	+0,1	+0,1	59,80	+0,10
E7+MR	58,1	60,0	1,9	-0,6	-0,7	59,05	-0,65

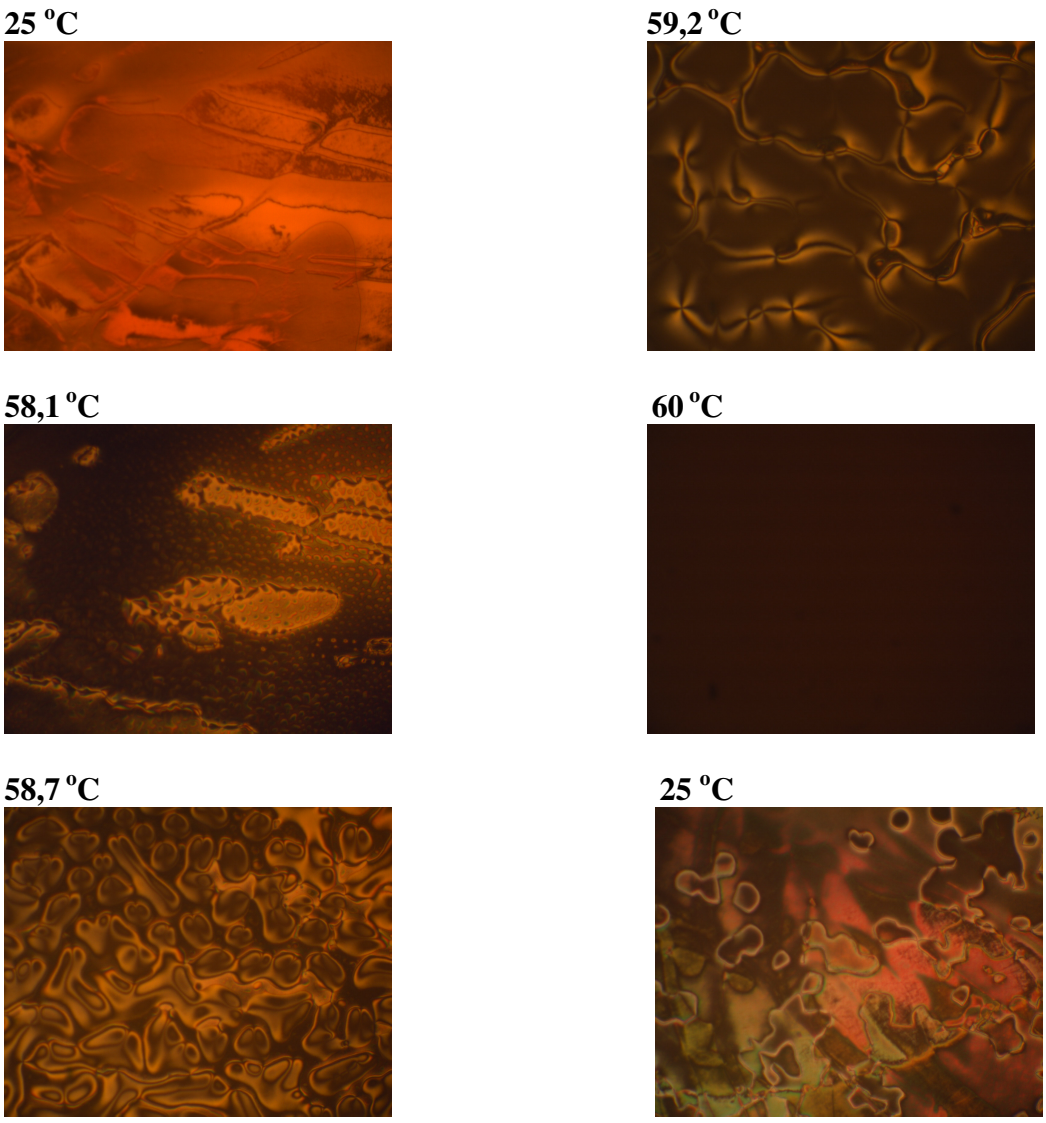
Çizelge 9.15. Boya ve karbon nanotüp katkılı E7 sıvı kristali için faz geçiş sıcaklıkları (^{o}C)

	T_N	T_I	$T_I - T_N$	ΔT_N	ΔT_I	T_{NI}	ΔT_{NI}
E7	58,7	60,7	2,0	-	-	59,70	-
E7+DB1+CNT	58,8	60,7	1,9	+0,1	+0,0	59,75	+0,05
E7+DB3+CNT	58,6	60,7	2,1	-0,1	+0,0	59,65	-0,05
E7+DB14+CNT	58,3	60,2	1,9	-0,4	-0,5	59,25	-0,45
E7+DB134+CNT	56,3	58,6	2,3	-2,4	-2,1	57,45	-2,25
E7+DR1+CNT	58,1	59,9	1,8	-0,6	-0,8	59,00	-0,70
E7+DR13+CNT	58,1	59,7	1,6	-0,6	-1,0	58,90	-0,80
E7+DR60+CNT	58,6	60,6	2,0	-0,1	-0,1	59,60	-0,10
E7+MR+CNT	58,1	60,0	1,9	-0,6	-0,7	59,05	-0,65

Elde edilen sonuçlardan nematik sıvı kristale boya ve nanotüp ilave etmenin mezofaz aralığını belirli ölçüde etkilediği ve saf sıvı kristalin nematik-izotropik faz geçiş sıcaklığının artmasına ya da azalmasına sebep olduğu görülmüştür. Nematik-izotropik faz geçiş sıcaklığındaki değişimlerin; boya molekülünün şekline ve büyüklüğüne, sıvı kristal içerisindeki boya derişimine ve sıvı kristal ile boya molekülü arasındaki etkileşimlere bağlı olduğu bilinmektedir [Bauman ve Moryson, 1997]. Bu değişim negatif yönde olabileceği gibi pozitif yönde de olabilir. Yani ortalama nematik-izotropik faz geçiş sıcaklığındaki fark (ΔT_{NI}) artabilir veya azalabilir. Buna göre $\Delta T_{NI} \geq$ -1,4 °C olmak üzere kullanılacak tüm katkılar (boyarmadde, nanotüp vb.), sıvı kristalin nematik fazında dengenin korunmasını ve nematik fazın kararlılığının bozulmamasını sağlayabileceğinden Y-H sistemleri için uygundur denilebilir [Martynski ve ark., 1994]. Bu yönüyle incelendiğinde kullanılan boyarmaddelerden sadece biri (DB134) hariç tamamının ΔT_{NI} değerinin -1,4 °C' den daha küçük olmamasından ötürü çok düşük aralıkta sebep oldukları bu değişimlerin nematik fazın kararlılığı üzerine olumsuz etkilerinin olmayacağı sonucuna varılmıştır [Grabchev ve ark., 2000, 2001 ve 2003].

Literatürde düzen parametre değeri ile ortalama berraklaşma noktası arasında bir ilginin olduğu ve düzen parametresi yüksek olan karışımların berraklaşma noktasının da daha yüksek olduğu ileri sürülmüştür [Fiksinski ve ark., 1991; Bahadur, 1992; Bauman ve Moryson, 1997]. Ayrıca yüksek düzen parametre değerine sahip olan boyaların faz geçiş sıcaklığını ya çok az miktarda düşürdüğü ya da tam tersi artışa neden olduğu belirtilmiştir. [Martynski ve ark., 1994]. Deneysel çalışmalarda bu görüşleri destekleyici sonuçlara ulaşılmıştır. Şöyle ki, E8/DR60 karışımı çalışılan numuneler içerisinde en yüksek düzen parametresine (S=0,68) sahiptir. DR60' ın diğer sıvı kristal ortamlardaki düzen parametre değerleri E7, E63 ve ZLI-1132 için sırasıyla 0,59; 0,66 ve 0,48 olup, bu numunelere ait ΔT_{NI} değerleri incelendiğinde, düzen parametresi arttıkça faz geçiş sıcaklığının yükseldiği görülmüştür. İlave edilen nanotüpün ise hemen hemen tüm boyalar için faz geçiş sıcaklıklarında olumlu etkilere sebep olduğu tespit edilmiştir.

Polarize mikroskop ile yapılan tayinlerde faz geçiş sıcaklıklarının yanısıra tekstürler de elde edilmiştir. Nematik-izotropik faz geçişinin termal olarak tersinir olması sebebiyle katkılı ve katkısız tüm sıvı kristal karışımlar için polarize mikroskopta ısıtma ve soğutma işlemleri yapılarak, farklı sıcaklıklarda tekstürler elde edilmiştir [Duran ve ark., 2005]. Resim 9.1' de sadece MR katkılı E7 sıvı kristaline ait farklı sıcaklıklarda alınan görüntüler verilmekte olup, diğer numunelere ait bazı tekstür örnekleri Ek-8' de yer almaktadır. Bu görüntülerin tamamı incelendiğinde, tekstürlerin literatürdekiler ile benzer olduğu sonucuna ulaşılmıştır [Dierking, 2003].

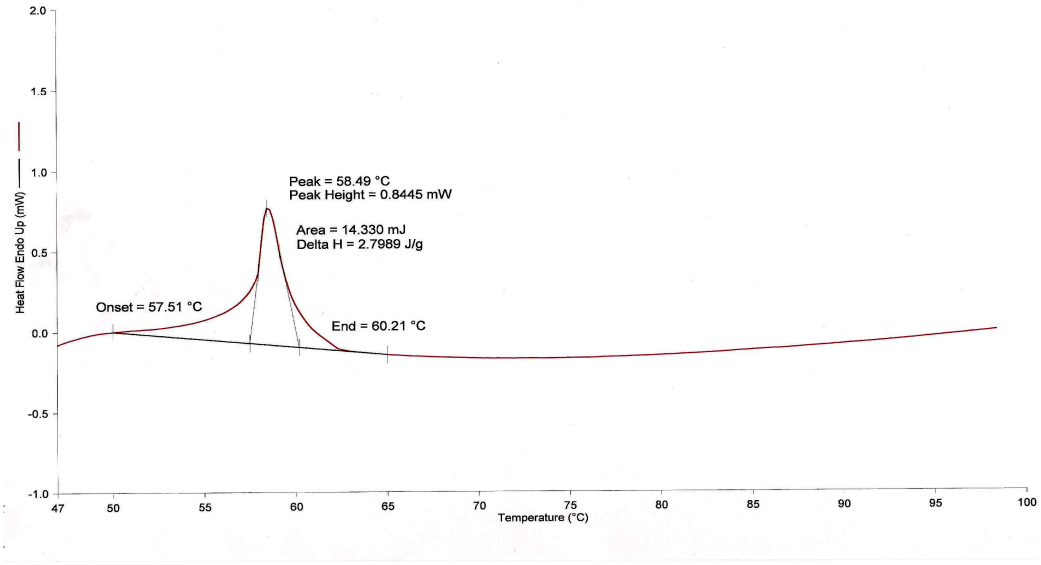


Resim 9.1. MR katkılı E7 sıvı kristaline ait farklı sıcaklıklardaki tekstürler

9.5. İkili Boyarmadde Karışımlarının Isıl Özellikleri

Y-H sistemlerinde kullanılabileceği düşünülen boyarmaddelerin ikili karışımları oluşturularak, özellikle kontrast oranları iyileştirilmeye çalışılmıştır. Bu amaçla hazırlanan ikili boya karışımlarının nematik-izotropik faz geçiş sıcaklıkları ise polarize mikroskop ile belirlenmiştir. Ancak yapılan literatür araştırmalarından görülmektedir ki, numunelerin ısıl özelliklerinin belirlenmesi amacıyla DSC analizleri de yapılmaktadır [Duran ve ark., 2005; Lebovka ve ark., 2008]. Bu nedenle deneysel çalışmaların bu aşamasında katkısız ve katkılı sıvı kristallerin faz geçiş sıcaklıkları DSC cihazı ile belirlenerek, polarize mikroskop ile bulunan sonuçlarla tutarlılığı karşılaştırılmıştır.

Literatürde ısıl özelliklerin DSC ile belirlendiği çalışmalarda 10°C/dak [Hattori ve Uryu, 1999] ve 5°C/dak [Ghanadzadeh ve Beevers, 2001] gibi farklı tarama hızları göze çarpmaktadır. Yapılan çalışmada ise 50-100°C sıcaklık aralığında 10°C/dakika ısıtma hızı ile analizler gerçekleştirilmiştir. E7/(MR+DB14) sıvı kristal karışımına ait DSC termogramı Şekil 9.6' da verilmiş olup, diğer numunelere ve saf sıvı kristallere ait termogramlar Ek-9' da yer almaktadır.



Şekil 9.5. (MR+DB14) katkılı E7 sıvı kristal karışımına ait DSC termogramı

Numunelere ait nematik-izotropik faz geçiş sıcaklıkları (T_{NI}) ve ilave edilen boya karışımları ile nanotüpün sıvı kristalin faz geçiş sıcaklığını olumsuz etkileyip etkilemediği bu termogramlar üzerindeki pik değerlerinden belirlenmiştir. Çizelge 9.16' da DSC analizlerinin sonuçları verilmektedir.

Çizelge 9.16. İkili boyarmadde katkılı numunelerin DSC analiz sonuçları

	T_{NI} (^oC)	ΔT_{NI} (^oC)	ΔH (J/g)
E7	58,9	-	1,9609
E8	71,52	-	2,1418
E63	84,53	-	2,0126
ZLI-1132	72,45	-	2,9744
E7+(MR+DB14)	58,49	-0,41	2,7989
E8+(DR60+DB14)	70,78	-0,74	2,0678
E63+(DR60+DB14)	83,40	-1,13	1,1569
ZLI-1132+(DR1+DB14)	72,37	-0,08	3,6000
E7+(MR+DB14)+SWCNT	58,51	-0,39	1,9901
E8+(DR60+DB14) +SWCNT	70,79	-0,73	1,9994
E63+(DR60+DB14) +SWCNT	84,22	-0,31	1,7164
ZLI-1132+(DR1+DB14) +SWCNT	72,38	-0,07	3,3549

Çizelge 9.16 incelendiğinde, tüm numunelerde ilave edilen katkıların sıvı kristalin faz geçiş sıcaklığını çok az miktarda düşürdüğü, ancak bu değişim kabul edilebilir sınırlar içerisinde olduğundan olumsuz etkilerinin olmadığı sonucuna varılmıştır. Ayrıca DSC ile bulunan sonuçların polarize mikroskop ile belirlenen sonuçlarla da tutarlı olduğu görülmüştür.

Özellikle boya katkılı sıvı kristal karışımlara karbon nanotüp ilave etmenin nematik-izotropik faz geçiş sıcaklığında artışa sebep olduğu DSC verilerinden daha net görülebilmektedir. Bu etki muhtemelen CNT ile SK molekülleri arasındaki kuvvetli etkileşimlerle ve nanotüp katkısız hale göre moleküler yönlenim açısından daha düzenli bir yapının oluşması ile açıklanabilir [Lebovka ve ark., 2008]. En belirgin

değişim ise E63/(DR60+DB14) karışımına ait nanotüp katkılı ve katkısız numunelerin deneysel sonuçları karşılaştırıldığında gözlenmiştir.

Ayrıca DSC analizleri ile nematik-izotropik faz geçiş sıcaklıklarının dışında bu faz geçişi sırasında gerçekleşen entalpi değişimi de belirlenmiştir. Bu küçük entalpik değişimlerin, sıvı kristallerin yapısal özelliklerine (uç alkil zincirlerinin uzunluğu vb.) ve nematik fazdaki moleküler düzene bağlı olarak değişim gösterdiği söylenebilir [Galyametdinov ve ark., 2008].

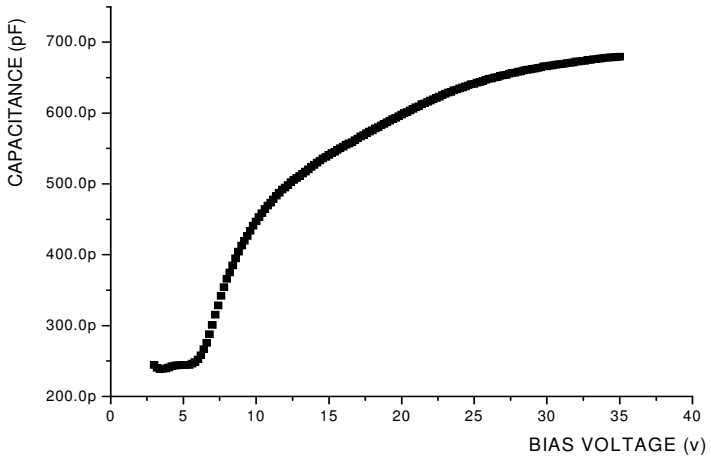
Nematik-izotropik faz geçişinin termodinamik olarak tersinir olması sebebiyle izotropik fazda sıcaklığın düşürülmesiyle tekrar nematik faza geçiş gözlenir. Moleküler simetrinin gereği olarak izotropik fazdan nematik faza geçişte birinci dereceden geçiş gözlenir. Bunun nedeni ise izotropik fazdan nematik faza geçiş sırasında entalpinin yüksek, entropinin ise düşük olmasıdır. Nematik fazın termal kararlılığının bir göstergesi olan nematik-izotropik faz geçiş derecesi üzerine terminal gruplardaki veya yan zincirde yer alan gruplardaki atomların türü önemli rol oynamakta ve atom grubunun kutuplaşmasındaki artış ile geçiş derecesinde de artış görülmektedir [Emek, 2007].

9.6. Boyarmadde ve Karışımlarının Elektriksel Özellikleri

Elektriksel karakterizasyon işleminde numuneler üzerinde 100 kHz sabit frekansta voltaja bağlı kapasitans ölçümleri yapılarak, elektriksel özellikler yönelimsel açıdan değerlendirilmiştir. Uygulanılan elektrik alanla moleküllerin planar yönelimden homeotropik yönelime geçtiği eşik voltaj (Freedericksz geçişi) belirlenmiştir [Dierking ve ark., 2005]. Freedericksz geçişi, farklı gerilimlerde yapılan kapasitans ölçümlerinin dışında iletkenlik ve empedans ölçümleri ile de belirlenebilmektedir [Dierking ve ark., 2004; Dierking ve San, 2005].

Şekil 9.6' da empedans analizöründen alınan kapasitans-bias voltaj grafiği görülmektedir. SK hücreye bias voltajı uygulanmaya başlandığında belirli bir kritik voltaja kadar kapasitans değerinde büyük çapta değişme gözlenmemektedir. Kritik

değere ulaştığında ise şekilden de görüldüğü üzere moleküllerin elektrik alan boyunca yönelmeye başlamalarıyla kapasitans değerleri artmaya başlamaktadır. Bu bize bir alan etkisinde yönelme eğiliminde olan SK moleküllerin, çeperlerden moleküllere elektrik alan uygulanmasını takiben belli bir eşik voltajının sonrasında uygulanan alan yönünde hücre çeperlerine dik olacak şekilde yönlenmekte olduğunu göstermektedir. Dolayısıyla kapasitansın artmaya başladığı bu nokta Freedericksz voltajını vermektedir. Çizelge 9.17-9.19' da sırasıyla çalışılan 100 kHz sabit frekansta katkısız sıvı kristallere, boya ve boya/nanotüp katkılı sıvı kristal karışımlara ait eşik voltaj değerleri verilmektedir. Çizelgelerde X işareti ile gösterilen sonuçlar, cihazdaki gürültü nedeniyle ölçüm alınamayan numunelere aittir. Benzer çalışmalar ikili boya karışımları için de gerçekleştirilmiş olup, sonuçlar Çizelge 9.20-9.21' de verilmektedir. Deneysel olarak, katkısız nematiklere göre katkılı numunelerde Freedericksz eşiğinin arttığı gözlenmiştir. Voltaja bağlı olan bu Freedericksz etkisinin hücre kalınlığı ile lineere yakın değişim gösterdiği [Dierking ve San, 2005] ayrıca sıvı kristal hücrelerin imalat kalitesine, kullanılan ITO ların direncine ve uygulanılan yüzey etkinlik işlemlerine bağlı olarak değiştiği bilinmektedir. Diğer taraftan kritik elektrik alan sıvı kristal moleküllerinin yön vektörüne (n) paralel ve dik olduğu durumlardaki dielektrik sabitlerinin farkına ($\varepsilon_a=\varepsilon_{\parallel}-\varepsilon_{\perp}$) bağlı olarak da değişim göstermektedir. Ancak katkılı numunelerde sıvı kristalin yanında boya ve nanotüpün bulunması maddesel farklılıkları oluşturduğundan ve her bir maddenin kendine ait dielektrik sabitlerinin olması sebebiyle katkısız nematiklere nazaran katkılı numunelerde eşik değerinin artmasına sebep olmuştur [Dierking ve San, 2005].



Şekil 9.6. Empedans analizöründen alınan kapasitans-bias voltaj grafiği

Çizelge 9.17. Katkısız sıvı kristallere ait eşik voltaj değerleri

	Freedericksz Geçişi (V)
E7	8,8
E8	10,4
E63	10
ZLI-1132	9,2

Çizelge 9.18. Boya katkılı sıvı kristallere ait eşik voltaj değerleri

Freedericksz Geçişi (V)				
	E7	**E8**	**E63**	**ZLI-1132**
DB1	7,2	10,4	X	6
DB3	12,8	14	10,8	7,2
DB14	11,4	13,6	10,4	X
DB134	17,8	16,8	13,8	10
DR1	22,4	22	X	18,2
DR13	16	20,8	X	19,6
DR60	19	X	8,2	X
MR	17,8	19,6	20,6	17,6

Çizelge 9.19. Boya ve nanotüp katkılı sıvı kristallere ait eşik voltaj değerleri

Freedericksz Geçişi (V)				
	E7	**E8**	**E63**	**ZLI-1132**
DB1+SWCNT	X	10,8	12	6
DB3+SWCNT	21,6	X	X	8,6
DB14+SWCNT	12,2	17,2	14,6	8,2
DB134+SWCNT	X	X	14,2	16,6
DR1+SWCNT	X	17,4	X	22,2
DR13+SWCNT	X	20,2	23,4	19,6
DR60+SWCNT	X	X	14	X
MR+SWCNT	23,4	X	21,8	20,8

Çizelge 9.20. İkili boya katkılı sıvı kristallere ait eşik voltaj değerleri

	Freedericksz Geçişi (V)
E7+(MR+DB14)	18,4
E8+(DR60+DB14)	14,8
E63+(DR60+DB14)	12,6
ZLI-1132+(DR1+DB14)	17,4

Çizelge 9.21. Nanotüp ve ikili boya katkılı sıvı kristallere ait eşik voltaj değerleri

	Freedericksz Geçişi (V)
E7+(MR+DB14)+SWCNT	X
E8+(DR60+DB14)+SWCNT	14,8
E63+(DR60+DB14)+SWCNT	13,4
ZLI-1132+(DR1+DB14)+SWCNT	15,6

10. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Sıvı kristaller uzun yıllardır sayısal gösterge cihazları olarak dijital saatler, hesap makinaları, otomobil ve uçak gösterge panelleri gibi pek çok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Sıvı kristallerin ekran yapısında kullanımı ise sürekli geliştirilmekte olup, günümüzde kameralar, televizyonlar ve monitör ekranları gibi birçok sahada kullanım alanı bulmaktadır.

Renkli sıvı kristal göstergeler değişik tarzda oluşturulabilirler. Renkli sıvı kristal kullanarak veya boyarmadde ile sıvı kristali renklendirerek bu sonuca ulaşmak mümkündür. Boyarmadde ile sıvı kristali renklendirerek oluşturulan sistemler yolcu-hancı veya kısaca Y-H sistemleri diye bilinir. Bu sistemler düşük maliyetin yanı sıra daha parlak görünüme imkân sağlamaktadırlar. Pek çok avantaja sahip olmaları sebebiyle de tercih edilmektedirler. Bu sistemlerde hancı nematik sıvı kristal olup, yolcu olarak boyarmadde bulunmaktadır. Kullanım alanları giderek artan Y-H tipi sistemlerde sıvı kristalin yanında bir veya daha fazla sayıda boyarmadde bulunmaktadır. Bu amaçla, çok farklı yapılardaki değişik boyarmaddeler çalışılmış ve çalışılmaktadır. Araştırılan boya sayısı çok fazla olmasına rağmen sistemlerde kullanılabilen boyalar sınırlı sayıdadır. Çünkü kullanım için birçok parametrenin yeterli olması ve bu yeterliliğin değişik disiplinler tarafından doğrulanması gerekmektedir. Pratikte uygulanabilirlik açısından Y-H sistemlerinde kullanılması düşünülen bir boyarmaddenin öncelikle yüksek düzenlilik parametresi, yüksek kararlılık ve çözünürlük, iyonik olmama gibi şartları sağlaması gerekmektedir.

Bu doktora çalışması kapsamında daha önce çalışılmayan bazı dispers mavi ve kırmızı tekstil boyarmaddelerinin Y-H sistemlerinde kullanılabilirliği araştırılmıştır. Yapılan çalışmalarda, kullanılan boyarmaddelerin; sıvı kristal içerisinde çözündükten sonra yapıyı ve sıvı kristal sıcaklık aralığını değiştirip değiştirmediği, sıvı kristal içerisindeki çözünürlüklerinin iyi bir kontrast oranı için yeterli olup olmadığı, düzenlilik parametre değerinin yüksek olup olmadığı ve analiz sonuçları birlikte değerlendirilerek bu tür sıvı kristalleri renklendirmede kullanılıp kullanılamayacağı belirlenmeye çalışılmıştır. Ayrıca sıvı kristal-boya karışımlarının nanotüp ile

katkılandırılması işlemi ve yüksek düzen değerine sahip sistemlerin eldesi için ikili boya karışımlarının kullanılması çalışmayı özgün kılmaktadır.

Çalışmanın ilk aşamasında boyarmaddelerin pozitif dielektrik anizotropiye sahip dört farklı sıvı kristal içerisindeki çözünürlükleri spektrofotometrik yöntemle tayin edilmiştir. Bu aşamanın ardından boyarmaddelerin düzen parametre değerleri (S) belirlenmiş ve bu değerlerin uygulanılan gerilimle değişimi incelenerek, doygunluğa ulaşılan voltaj değerleri tespit edilmiştir. Bu işlemler sıvı kristal numunelere tek duvarlı karbon nanotüp (SWCNT) eklenerek tekrar edilmiştir. Belirlenen düzen parametre değerleri dikkate alınarak, kontrast oranını iyileştirmek ve monokrom ekranlarda da kullanılmak üzere çalışılan boyarmaddelerin ikili karışımları hazırlanmıştır. Nanotüp katkılı ve katkısız olarak ayrı ayrı hazırlanan bu numuneler için de deneyler tekrarlanmıştır.

Çalışmaların devamında sıvı kristal/boya ve sıvı kristal/boya/nanotüp karışımlarının nematik-izotropik faz geçiş sıcaklıkları polarize mikroskop ile belirlenmiş ve çalışılan sıcaklık aralığında numunelerin tekstürleri elde edilmiştir.

İkili boya karışımlarını içeren numunelerin termal özellikleri DSC cihazı yardımı ile de belirlenmiştir. Bulunan sonuçların polarize mikroskop ile belirlenen sonuçlarla tutarlılığı tartışılmıştır.

Son olarak numunelerin elektriksel karakterizasyon işlemleri, sabit frekansta voltaja bağlı kapasitans ölçümleri yapılarak gerçekleştirilmiş ve uygulanılan elektrik alanla moleküllerin planar yönelimden homeotropik yönelime geçtiği eşik voltaj (Freedericksz geçişi) değerleri belirlenerek, çalışma tamamlanmıştır.

Çözünürlük ile ilgili deney sonuçları irdelendiğinde sıvı kristal molekülleri ile boya molekülleri arasındaki hidrojen bağı etkileşimlerine bağlı olarak çözünürlük değerlerinin arttığı görülmektedir. Hidrojen bağı oluşumu, sıvı kristal ile dikroik boyanın yapısındaki iki fonksiyonel grup arasında hidrojen atomunun ortak kullanımıyla mümkün olabilmektedir. Hidrojen bağı yapma olasılığı ve dolayısıyla

hidrojen bağı sayısı arttıkça, boya molekülü ile sıvı kristal arasında elektrostatik etkileşimler artmakta; bu da boyarmaddelerin çözünürlüklerini yükseltmektedir. Ayrıca boyarmaddelerin yapısına, nematik yapıdaki alkil ya da alkoksi grubunun oranına ve konformasyonel değişimine, sıvı kristal ile boyarmadde arasındaki kimyasal yapı benzerliğine, moleküllerin polaritesine ve yapılarındaki fonksiyonel grupların türü, sayısı ve pozisyonuna bağlı olarak da boyaların çözünürlüğü değişmektedir. Sonuç itibariyle etki eden tüm faktörler göz önünde tutularak, çözünürlük değerleri incelendiğinde, çalışılan birçok boyarmaddenin Y-H sistemlerinde kullanılabilmesi için yeterli çözünürlüğe sahip olduğu görülmektedir. Düşük çözünürlüğe sahip olan boyarmaddeler ise Y-H tipi göstergeler için uygun olmasa da holografik ve benzeri bazı çalışmalarda kullanılabilmektedir.

Y-H tipi sıvı kristal gösterge sistemlerinde, aygıtların kalite ve performans ölçütü olarak düzen parametresi değerleri göz önüne alınmaktadır. Antrakinon boyalara nazaran azo boyalar genellikle yüksek çözünürlük ve düzen parametre değerleri ile ön plana çıkarken, yapılan çalışmalarda en yüksek düzen parametre değerinin antrakinon yapılı boyarmaddede elde edilmesi ilginç bir sonuç olarak değerlendirilmektedir. Boyarmaddenin yapısına bağlı olarak ve sıvı kristal molekülü ile etkileşimine (hidrojen bağı yapma olasılığı ve bu sayede konjuge yapının sürekliliğinin sağlanması) göre düzen parametre değerleri değişmektedir. Örneğin, boya moleküllerinde, kutuplanabilir aromatik halkaya -para konumunda bağlı –OH grubu mevcutsa molekülde boy/en oranı ve dolayısıyla dikroik oran yüksek olacağından, bu tür boyaların sıvı kristal göstergelerde kullanımı daha iyi sonuçlar vermektedir. Ya da nematik yapıdaki alkil/alkoksi grubunun oranına ve konformasyonel değişimine bağlı olarak boyarmaddelerin sıvı kristal içerisindeki çözünürlükleri değiştiği gibi boya moleküllerinin sıvı kristalin uzun moleküler ekseni etrafında yönlenmeleri de değişmektedir. Dolayısıyla moleküllerin polaritesi arttıkça sıvı kristal molekülleri ile boya molekülleri birbirlerine göre daha paralel konumda olup, aralarında kuvvetli dipol-dipol etkileşimleri söz konusu olmaktadır. Moleküllerin yapısal benzerliği ise çözünürlükte olduğu gibi düzen parametre değerleri üzerinde de etkili olmaktadır. Bu doğrultuda deneysel çalışmalar sonucu belirlenen düzen parametre değerleri incelenirken, sonuçlar tek bir nedene

dayandırılarak yorumlanmamış; etki edebilecek pek çok faktör göz önünde bulundurulmuştur.

Çalışmaların devamında her bir boyarmadde için belirlenen düzenlilik parametre değerleri ışığında, farklı sıvı kristal ortamlarda hazırlanan ikili boya karışımları ile düzen parametre değerleri daha da iyileştirilmiş ve monokrom göstergelerde kullanılabilecek sıvı kristal karışımlar oluşturulmuştur. Özellikle düzen parametre değerlerinin iyileştirilmesinin, karışımı teşkil eden iki boyarmadde arasında ve bu boyarmaddeler ile sıvı kristal arasında oluşması muhtemel hidrojen bağları ile meydana gelebilecek daha uzun moleküler zincirli konjüge yapıdan kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu sayede sıvı kristal karışımlar yeterli kontrastı sağlayabilecek duruma getirilebilmektedir.

Katkılı sıvı kristal sistemler ise teknolojik uygulamalara imkân vermeleri sebebiyle son zamanlarda en çok araştırılan konulardan biri olmuştur. Karbon nano parçacıkların katılmasıyla sıvı kristallerin fotorefraktif, holografik, elektro-optik ve yeniden yönlenme gibi lineer olmayan özellikleri iyileştirilmeye çalışılmaktadır. Özellikle dayanımları, iletkenlikleri, esnek bir yapıya ve kendilerine özgü elektriksel karakteristiklere sahip olmaları sebebiyle karbon nanotüpler sıvı kristallerde önemli bir katkı maddesi olmuştur. Bu kapsamda yapılan deneysel çalışmalarda ilave edilen karbon nanotüp sıvı kristalin yapısının düzenli hale gelmesinde ve moleküllerin aynı yöne yönelmesinde olumlu etki göstermiş olup, katkısız hale göre düzen parametre değerlerinde artışa sebep olmuştur.

Dış etkenlere (elektrik alan, manyetik alan vb.) duyarlı olan sıvı kristallerde, uygulanılan gerilim moleküllerin elektrik alan boyunca yeniden yönlenmelerini sağlamakta ve sıvı kristalin yapısını düzenli hale getirmektedir. Böylece uygulanılan elektrik alanın değiştirilmesi ile sıvı kristalin optik tepkisi geliştirilebilmekte ve bu durum teknik açıdan büyük önem arz etmektedir. Uygulanılan elektrik alan boyunca moleküler yönlenme belirli bir gerilim değerine kadar devam etmekte, daha sonra ise doygunluğa ulaşarak sabit kalmaktadır. Düzen parametresinin sabit kaldığı bu değer boyalı sıvı kristal karışımlarda nanotüp katkılı ve nanotüp katkısız numuneler için

ayrı ayrı incelendiğinde, nanotüp ilavesi ile bu değerin azaldığı görülmektedir. Yani katkılı numunelerde nanotüp ilavesi moleküler yönlenmeyi daha düşük gerilim değerlerinde doygunluğa eriştirmektedir. Ancak çalışılan boyarmaddelerden DB1 ve DB3 için, farklı sıvı kristal ortamlarda hazırlanan nanotüp katkılı ve katkısız tüm karışımlarda, uygulanılan farklı gerilimler için düzenlilik parametre değerlerinde herhangi bir değişim olmamıştır. Buradan şu sonuca ulaşmak mümkündür: DB1 ve DB3 içeren karışımlarda uygulanılan gerilimin boya moleküllerinin sıvı kristal molekülleri ile birlikte ortaklaşa yönlenmeleri üzerine direk etkisi yoktur. Dolayısıyla bu boyarmaddeler ekran yapısından çok veri işlemeleri içeren çeşitli fotonik teknolojilerde potansiyel uygulama alanı bulabileceklerdir.

Polarize mikroskop ile yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre nematik sıvı kristale boya ve nanotüp ilave etmenin mezofaz aralığını belirli ölçüde etkilediği ve katkısız sıvı kristalin nematik-izotropik faz geçiş sıcaklığının artmasına ya da azalmasına sebep olduğu görülmektedir. Nematik-izotropik faz geçiş sıcaklığındaki değişimlerin; boya molekülünün şekline ve büyüklüğüne, sıvı kristal içerisindeki boya derişimine ve sıvı kristal ile boya molekülü arasındaki etkileşime bağlı olduğu bilinmektedir. Bu değişim negatif yönde olabileceği gibi pozitif yönde de olabilmektedir. Deneysel sonuçlar boyarmaddelerden sadece biri (DB134) hariç tamamının çok düşük aralıkta sebep oldukları değişimler sebebiyle nematik fazın kararlılığı üzerine olumsuz etki etmediklerini göstermiştir. Ayrıca düzen parametre değeri ile berraklaşma noktası arasında bir ilginin olduğu ve düzen parametresi yüksek olan karışımların berraklaşma noktasının da daha yüksek olduğu DR60 katkılı sıvı kristal numunelere ait deneysel sonuçlardan açıkça görülmektedir.

Numunelerin ısıl özelliklerinin belirlenmesi amacıyla polarize mikroskop dışında DSC analizleri de yapılmış olup, ikili boya karışımları için elde edilen DSC termogramları, sonuçların polarize mikroskop verileri ile tutarlı olduğunu göstermektedir. Ayrıca DSC analizleri ile nematik-izotropik faz geçiş sıcaklıklarının dışında bu faz geçişi sırasında gerçekleşen entalpi değişimleri de belirlenmiştir. Bu küçük entalpik değişimlerin, sıvı kristallerin yapısal özelliklerine ve nematik fazdaki

moleküler düzene bağlı olarak değişim gösterdiği deneysel sonuçlardan görülmektedir.

Elektriksel karakterizasyon ise sabit frekansta voltaja bağlı kapasitans ölçümleri yapılarak, elektriksel özelliklerin yönelimsel açıdan değerlendirilmesiyle mümkün olmuştur. Böylece uygulanılan elektrik alanla moleküllerin planar yönelimden homeotropik yönelime geçtiği eşik voltaj (Freedericksz geçişi) belirlenebilmiştir. Deneysel sonuçlardan, katkısız nematiklere göre katkılı numunelerin kullanımıyla Freedericksz eşiğinin arttığı gözlenmiştir.

Bu çalışmanın farklı kalınlıklardaki sıvı kristal hücrelerle tekrarlanabileceği düşünülmektedir. Ayrıca boyarmadde karışımları farklı yüzdelerde hazırlanarak düzen parametre değerleri belirlenebilir ve farklı sıcaklıklarda çalışılarak da düzen parametresinin sıcaklıkla değişimi incelenebilir. Bunlara ek olarak bu boyarmadde ve karışımları negatif dielektrik anizotropiye sahip bir sıvı kristalde de çalışılabilir.

KAYNAKLAR

Abbasov, M.E., Ghosh, S., Quach, A. and Carlisle, G.O., "Hybrid carbon nanotube and dye-doped liquid crystal material for holographic imaging", ***Journal of Material Science: Materials in Electronics***, DOI 10.1007/s10854-009-0007-0 (2009).

Acharya, S., Kundu, S., Hill, J.P., Richards, G.J. and Ariga, K., "Nanorod-driven orientational control of liquid crystal for polarization-tailored electro-optic devices", ***Advanced Materials***, 21(9): 989-993 (2009).

Akar, B., "Nematik sıvı kristallerin tek duvarlı karbon nanotüplerin yönleniminde kullanılması", Yüksek Lisans Tezi, ***Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü***, Gebze, 1-46 (2006).

Akın, A. B., "Farklı yöntemlerle hazırlanmış aktif çamur biyosorbentleriyle reaktif boyarmaddelerin gideriminde adsorpsiyon hız ve verimliliklerinin karşılaştırılması", Yüksek Lisans Tezi, ***Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, Ankara, 3-9 (2006).

Akkurt, F., "Dispers turuncu boya ve karbon nanopartikül katkılı nematik sıvı kristallerin karakterizasyonu ve uygulanabilirliğinin araştırılması", Doktora Tezi, ***Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, Ankara, 6-31 (2009).

Akkurt, F., Kaya, N. and Alicilar, A., "Phase transitions, order parameters and threshold voltages in liquid crystal systems doped with disperse orange dye and carbon nanoparticles", ***Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures***, 17(6): 616-624 (2009).

Aldanma, T., "Lazerin polimer, boya maddesi ve karbon tanecikleri katkılandırılmış sıvı kristallerin dielektrik anizotropi özellikleri üzerindeki etkisinin araştırılması", Yüksek Lisans Tezi, ***Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, Elazığ, 1-15 (2007).

Bagheri, M., Entezami, A. and Ghanadzadeh, A., "Synthesis and Guest-Host interaction of liquid crystal like materials", ***Journal of Molecular Liquids***, 94(3): 249-259 (2001).

Bahadur, B., "Liquid Crystals: Applications and Uses", Volume: 1-3, ***World Scientific Publishing Co.***, Singapore, 71-182 (1992).

Baik, I.-S., Jeon, S.Y., Lee, S.H., Park, K.A., Jeong, S.H., An, K.H. and Lee, Y.H., "Electrical-field effect on carbon nanotubes in a twisted nematic liquid crystal cell", ***Applied Physics Letters***, 87(26): 263110 (1-3) (2005).

Bamfield, P., "Chromic Phenomena: Technological Applications of Colour Chemistry", ***RSC***, Cambridge, 305-322 (2001).

Basturk, N., Cognard, J. and Phan, T. H., "Ester-substituted anthraquinone dyes soluble in nematic liquid crystal", ***Mol. Cryst. Liq. Cryst***, 95: 71-89 (1983).

Bauman, D. and Moryson, H., "Guest-host interactions in dichroic dye-liquid crystal mixtures in smectic A and nematic phases", ***Journal of Molecular Structure***, 404: 113-120 (1997).

Burghard M., "Electronic and vibrational properties of chemically modified single-wall carbon nanotubes", ***Surface Science Reports***, 58: 1-109 (2005).

Celebre, G. and De Luca, G., "The orientational behaviour of 1, 4-difluorobenzene and p-benzoquinone in ZLI-1132 and EBBA nematic solvents", ***Chemical Physics Letters***, 368: 359-364 (2003).

Celebre, G., De Luca, G. and Longeri, M., "The temperature dependence of biaxiality of solutes dissolved in nematic solvents", ***Physical Chemistry Chemical Physics (PCCP)***, 2: 1883-1888 (2000).

Cenger, Y., "Nanoteknoloji ve karbon nano yapılar", Bitirme Tezi, ***Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi***, Ankara, 4-31 (2006).

Chandrasekhar, S., "Liquid Crystals 2nd ed.", ***Cambridge University Press***, Cambridge, Great Britain, 12-14, 300-302 (1992).

Chigrinov, V. G., Kozenkov, V. M. and Kwok, H.-S., "Photoalignment of Liquid Crystalline Materials: Physics and Applications", ***John Wiley & Sons***, England, 55-57 (2008).

Cognard, J. and Phan, T. H., "The use of azo dyes in guest-host displays", ***Mol. Cryst. Liq. Cryst.***, 68: 207-229 (1981).

Cox, R. J., "Liquid crystal guest-host systems", ***Mol. Cryst. Liq. Cryst.***, 55: 1-32 (1979).

Dierking, I. , Scalia, G. and Morales, P., "Liquid crystal - carbon nanotube dispersions", ***Journal of Applied Physics***, 97: 044309 (1-5) (2005).

Dierking, I. and San, S.E., "Magnetically steered liquid crystal-nanotube switch", ***Applied Physics Letters***, 87(23):233507 (1-3) (2005).

Dierking, I., "Textures of Liquid Crystals 1st ed.", ***Wiley-VCH***, Germany, 33-36, 172-212 (2003).

Dierking, I., Scalia, G., Morales, P. and LeClere, D., "Aligning and reorienting carbon nanotubes by nematic liquid crystals", ***Advanced Materials***, 16(11): 865-869 (2004).

Du, F., Fischer, J.E. and Winey, K.I., "Effect of nanotube alignment on percolation conductivity in carbon nanotube/polymer composites", ***Physics Review B***, 72(12) R121404 (1-4) (2005).

Duran, H., Gazdecki, B., Yamashita, A. and Kyu, T., "Effect of carbon nanotubes on phase transitions of nematic liquid crystals", ***Liquid crystals***, 32(7): 815-821 (2005).

Emek, M., "Faz dönüşümlerinin nematik sıvı kristallerin elektrooptik özelliklerine etkisi", Doktora Tezi, ***Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, Adana, 2-35 (2007).

Eser, H. M., "Karbon nanotüp-sıvı kristal karışımlarının elektriksel özellikleri", Yüksek Lisans Tezi, ***Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü***, Gebze, 3-67 (2006).

Fages, F., Wytko, J.A. and Weiss, J., "Minireview: From molecular nanowires to molecular nanocables: Synthetic strategies and conducting properties", ***C.R.Chimie***, 11(10): 1241-1253 (2008).

Fiksinski, K., Bauman, D., Skibinski, A. and Stolarski, R., "Fluorescent dyes for guest-host applications", ***Dyes and Pigments***, 15(3): 203-214 (1991).

Foitzik, J. K. and Haase, W., "On the solubilities of pleochroic dyes in liquid crystalline phase", ***Molecular Cryst. Liq. Cryst***., 97: 231-240 (1983).

Galyametdinov, Y.G., Knyazev, A.A., Dzhabarov, V.I., Cardinaels, T., Driesen, K., Görller-Walrand, C. and Binnemans, K., "Polarized luminescence from aligned samples of nematogenic lanthanide complexes", ***Advanced Materials***, 20(2): 252-257 (2008).

Ghanadzadeh, A. and Zanjanchi, M. A., "Self-association of rhodamine dyes in different host materials", ***Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy***, 57(9): 1865-1871 (2001).

Ghanadzadeh, A. and Beevers, M. S., "The low-frequency dielectric response of aligned supercooled nematic mixtures", ***Journal of Molecular Liquids***, 94(2): 97-112 (2001).

Ghanadzadeh, A., Ghanadzadeh, H. and Ghasmi, G., "On the molecular structure and aggregative properties of Sudan dyes in the anisotropic host", ***Journal of Molecular Liquids***, 88: 299-308 (2000).

Ghanadzadeh, A., Shahzamanian, M. A., Shoarinejad, S., Zakerhamidi, M.S. and Moghadam, M., "Guest-host interaction of some aminoazobenzene dyes doped in liquid crystalline matrix", ***Journal of Molecular Liquids***, 136(1-2): 22-28 (2007).

Ghosh, S. and Carlisle, G. O., "Carbon nanotube enhanced diffraction efficiency in dye-doped liquid crystal", ***Journal of Materials Science: Materials in Electronics***, 16(11-12): 753-759 (2005).

Giden, Z., "LCD dünyası ve LCD projektörler", Yüksek Lisans Tezi, ***Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, İstanbul, 60-67 (2000).

Grabchev, I., Bojinov, V. and Moneva, I., "The synthesis and application of fluorescent dyes based on 3-amino benzanthrone", ***Dyes and Pigments***, 48(2): 143-150 (2001).

Grabchev, I., Moneva, I., Bojinov, V. and Guittonneau, S., "Synthesis and properties of fluorescent 1,8-naphthalimide dyes for application in liquid crystal displays", ***Journal of Materials Chemistry***, 10: 1291-1296 (2000).

Grabchev, I., Moneva, I., Wolarz, E. and Bauman, D., "Fluorescent 3-oxy benzanthrone dyes in liquid crystalline media", ***Dyes and Pigments***, 58(1): 1-6 (2003).

Griffiths, J. and Feng, K.C., "The influence of intramolecular hydrogen bonding on the order parameter and photostability properties of dichroic azo dyes in a nematic liquid crystal host", ***J. Mater. Chem.***, 9: 2333-2338 (1999).

Gümüş, G., "Oksimlerin renkli sıvı kristal özelliği gösteren metal komplekslerinin sentezi", Yüksek Lisans Tezi, ***Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü***, Gebze, 1-10 (1999).

Gürek, A. G., "Oktakis (alkiltiyo)-substitue ftalosiyaninlerin sentezi ve Ag(I), Pd(II) iyonlarıyla etkileşimleri", Yüksek Lisans Tezi, ***İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, İstanbul, 19-27 (1994).

Ha, K., Ahn, H.-J. and Son, C., "Studies on the E7 liquid crystal orientations confined to perfluorinated carboxylic acid-treated cylindrical cavities of Anodisc membranes by FTIR spectroscopy", ***Liquid Crystals***, 33(8): 935-940 (2006).

Haase, W., Trinquet, U., Quotschalla, U. and Foitzik, J. K., "Properties of guest-host systems with higher concentrations of pleochroic dyes", ***Mol. Cryst. Liq. Cryst.***, 148: 15-27 (1987).

Hattori, H. and Uryu, T., "Synthesis and characterization of polimerizable photochromic liquid crystals containing a spiro-oxazine group", ***Liquid Crystals***, 26(7): 1085-1095 (1999).

Heilmeier, G. H. and Zanoni, L. A., "Guest-host interactions in nematic liquid crystals. A new electro-optic effect", ***Applied Physics Letters***, 13(3): 91-92 (1968).

Heilmeier, G. H., Castellano, J. A. And Zanoni, L. A., "Guest-host interactions in nematic liquid crystals", ***Molecular Crystals and Liquid Crystals***, 8: 293-304 (1969).

Ivashchenko, A. V., Lazareva, V. T., Prudnikova, E. K., Rumyantsev, V. G. and Titov, V. V., "Anthraquinone dyes exhibiting negative dichroism in liquid crystals I. Derivatives of 1-amino- and 1,4-diaminoanthraquinones", ***Mol. Cryst. Liq. Cryst.***, 129: 259-266 (1985).

Ivashchenko, A. V., Petrova, O. S. and Titov, V. V., "Heteroaromatic azo dyes exhibiting negative dichroism in liquid crystals", ***Mol. Cryst. Liq. Cryst***., 108: 165-175 (1984).

Ivashchenko, A.V., "Dichroic Dyes for Liquid Crystal Displays 1st ed.", ***CRC Press***, USA, 1-155 (1994).

Iwanaga, H., "Development of highly soluble anthraquinone dichroic dyes and their application to three-layer guest-host liquid crystal displays", ***Materials***, 2: 1636-1661 (2009).

Iwanaga, H. and Naito, K., "Highly soluble anthraquinone dyes with CF_3-groups for guest-host liquid crystal displays", ***Japanese Journal of Applied Physics***, 37: L356-L358 (1998).

Iwanaga, H., Naito, K. and Effenberger, F., "Oligothiophene dyes for guest-host liquid crystal displays", ***Liquid Crystals***, 27(1): 115-123 (2000).

Iwanaga, H., Naito, K., Sunohara, K. and Okajima, M., "Coumarin and thiocoumarin dyes for guest-host type liquid crystal displays", ***Bulletin of the Chemical Society of Japan***, 71(7): 1719-1723 (1998).

İnternet: Ghent University (Belgium) "Liquid Crystals"
http://www.elis.ugent.be/ELISgroups/lcd/lc/lc2.html (2009).

İnternet: GYTE "Sıvı Kristaller"
http://www.polimerler.com/sivikristaller/sivikristaller.htm (2009).

Jafari, A., Tajalli, H. and Ghanadzadeh, A., "The effects of external applied voltage on the nonlinear refractive index and the birefringence of a dye-doped nematic mixture", ***Optics Communications***, 266: 207-213 (2006).

Jia, Y., Zhang, B., Feng, Z. and Guan, Y., "Synthesis and characterization of side chain liquid crystalline polymer containing dichroic dye monomer", ***European Polymer Journal***, 39(8): 1701-1706 (2003).

Jo, E. M., Srivastava, A. K., Bae, J. J., Kim, M., Lee, M.-H., Lee, H. K., Lee, S.-E., Lee, S. H. and Lee, Y. H., "Carbon nanotube effects on electro-optic characteristics of twisted nematic liquid crystal cells", ***Mol. Cryst. Liq. Cryst.***, 498: 74-82 (2009).

Jones, F. and Kirkby, F. A., "Naphthoquinone dyes in liquid crystalline media", ***Molecular Cryst. Liq. Cryst***., 108: 165-175 (1984).

Jones, F. and.Reeve, T. J., "Order parameters of dyes in a biphenyl/terphenyl liquid crystal mixture", ***Mol. Cryst. Liq. Cryst.***, 60: 99-110 (1980).

Kadowaki, M. and Sato, H., "Dichroic azo dye for liquid crystal composition", ***Japanese Patent JP***, 044955 (2000).

Karapinar, R., Neill, M. O. and Hird, M., "Polymer dispersed ferroelectric liquid crystal films with high electro-optic quality", ***Journal of Physics D: Applied Physics***, 35(9): 900-905 (2002).

Kato, T., Moriyama, M. and Mizoshita, N., Eur. Pat. Appl., ***European Patent***, 1338639 (2003).

Kawaguri, M., Ohtake, T. and Wakita, N., Jpn. Kokai Tokyo Koho, ***Japanese Patent***, 2001013527 (2001).

Kayacan, O., San, S. E. and Okutan, M., "Temperature dependency of phase transitions in polymer-dispersed nematic liquid crystal mediums", ***Physica A: Statistical Mechanics and its Applications***, 377(2): 523-530 (2007).

Khoo, I.-C., "Liquid Crystals 2nd ed.", ***John Wiley & Sons***, New Jersey, 1-62 (2007).

Kılınçarslan, R., "Yeni bazı azoboyarmaddelerin metal komplekslerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılması", Yüksek Lisans Tezi, ***Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, Denizli, 5-27 (1999).

Kissinger, D.M., "Investigation of the photorefractivity of carbon nanotube doped nematic liquid crystal", ***NSF EE REU Penn State Univ. Annual Research Journal***, 1:112-116 (2003).

Kobayashi, S., Miyazaki, Y. and Motomura, T., "Liquid-crystal display with simple structure", ***Japanese Patent JP***, 100254 (2001).

Koca, Ö., "İyon değişimi yöntemi ile sulu çözeltiden boyarmadde giderimi", Yüksek Lisans Tezi, ***Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, Eskişehir, 6-21 (2005).

Köysal, O. and San, S. E., "Effect on response time and diffraction efficiency of co-usage azo dye and carbon nanoparticle in nematic liquid crystal", ***Synthetic Metals***, 158: 527-531 (2008).

Köysal, O., "Azo boya ve fullerene (C_{60}) katkılı nematik sıvı kristallerin elektro-optik özelliklerinin incelenmesi", Doktora Tezi, ***Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü***, Gebze, 1-66 (2007).

Köysal, O., Okutan, M., San, S. E., Dabrowski, R. and Ecevit, F. N., "Molecular orientation and photorefractive effects in single-wall carbon nanotubes doped nitrile-ester mixture liquid crystals", ***Materials Chemistry and Physics***, 109(2-3): 253-256 (2008).

Köysal, O., Okutan, M., San, S. E., Nyokong, T. and Durmus, M., "Diffraction efficiency and I-V characteristics of metal-free phthalocyanine doped nematic liquid crystals", ***Materials Chemistry and Physics***, 114(2-3): 815-820 (2009).

Köysal, O., San, S. E., Okutan, M. and Ozder, S., "Molecular reorientation based diffraction in a hybrid liquid system applicable for two different laser sources simultaneously", ***Dyes and Pigments***, 73(1): 65-68 (2007).

Lebovka, N., Dadakova, T., Lysetskiy, L., Melezhyk, O., Puchkovska, G., Gavrilko, T., Baran, J. and Drozd, M., "Phase transitions, intermolecular interactions and electrical conductivity behavior in carbon multiwalled nanotubes/nematic liquid crystal composites", ***Journal of Molecular Structure***, 887: 135-143 (2008).

Lebovka, N., Lisunova, M., Mamunya, Y.P. and Vygornitskii, N., "Scaling in percolation behaviour in conductive-insulating composites with particles of different size", ***Journal of Physics D:Applied Physics***, 39: 2264-2271 (2006).

Lee, W. and Shih, Y.C., "Effects of carbon-nanotube doping on the performance of a TN-LCD", ***Journal of the Society for Information Display***, 13(9): 743-747 (2005).

Lee, W. and Shih, Y.C., "Effects of carbon-nanotube doping on the performance of a TN-LCD", ***Journal of the Society for Information Display***, 13(9): 743-747 (2005).

Lisunova, M.O., Mamunya, Y.P., Lebovka, N.I. and Melezhyk, A.V., "Percolation behaviour of ultrahigh molecular weight polyethylene/multi-walled carbon nanotubes composites", ***European Polymer Journal***, 43: 949-958 (2007).

Lueder, E., "Liquid Crystal Displays: Addressing Schemes and Electro-Optical Effects", ***John Wiley & Sons***, Chichester, 123-128 (2001).

Marjanska, M., Goodson, B.M., Castiglione, F. and Pines, A., "Inclusion complexes oriented in thermotropic liquid-crystalline solvents studied with carbon-13 NMR", ***Journal of Physical Chemistry B***, 107: 12558-12561 (2003).

Martynski, T., Mykowska, E. and Bauman, D., "Spectral properties of fluorescent dyes in nematic liquid crystals", ***Journal of Molecular Structure***, 325: 161-167 (1994).

Martynski, T., Mykowska, E., Stolarski, R. and Bauman, D., "Derivatives of 4-amino-N-ethylnaphthalimide for use in nematic liquid crystals", ***Dyes and Pigments***, 25(2): 115-129 (1994).

Matsude, M., **"**Reflective liquid crystal display device having nematic liquid crystal and dichroic dye", ***Japanese Patent JP***, 019564 (2000).

Matsui, M., Okada, S., Kadowaki, M. and Yamada, M., "Synthesis of perfluorobuthyl-substituted ester-disazo dyes and their application to guest-host liquid crystal displays", ***Liquid Crystals***, 29(5): 707-712 (2002).

Matsui, M., Shirai, K., Tanaka, N., Funabiki, K., Muramatsu, H., Shibata, K., Abe, Y. and Ohgomori, Y., "Synthesis of tris-, tetrakis-, and pentakisazo dyes and their application to guest-host liquid crystal displays", ***Journal of Materials Chemistry***, 9(11): 2755-2763 (1999).

Meng, Q., Yan, W., Yu, M. and Hunag, D., "A study of third-order nonlineer optical porperties for anthraquinone derivatives", ***Dyes and Pigments***, 56(2): 145-149 (2003).

Mizoshita, N., Hanabusa, K. and Kato, T., "Fast and high-contrast electro-optical switching of liquid-crystalline physical gels: Formation of oriented microphase-separated structures", ***Advanced Functional Materials***, 13(4): 313-317 (2003).

Naito, K. and Iwanaga, H., "Relation between molecular structures of dichroic dyes and their solubilities in fluorinated liquid crystals", ***Japanese Journal of Applied Physics***, 37: 3422-3427 (1998).

Nas, M. Z., "Tekstil boyalarının sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemiyle giderimi", Yüksek Lisans Tezi, ***Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü***, Gebze, 12-13 (2006).

Okutan, M., San, S. E., Basaran, E. and Yakuphanoglu, F., "Determination of phase transition from nematic to isotropic state in carbon nano-balls' doped nematic liquid crystals by electrical conductivity-dielectric measurements", ***Physics Letters A***, 339(6): 461-465 (2005).

Ono, H., and Ito, M., "Characteristics of all-optical switching properties in a guest-host liquid crystal Fabry-Perot device", ***Optics Communications***, 223: 399-409 (2003).

Ozder, S., Okutan, M., Köysal, O., Goktaş, H. and San, S. E., "Effect of an azo dye (DR1) on the dielectric parameters of a nematic liquid crystal system", ***Physica B***, 390: 101-105 (2007).

Özaydın, S., "Bazı karışım nematik sıvı kristallerde elektrooptik özelliklerin faz sıcaklığında incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, ***Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, Şanlıurfa, 4-27 (2007).

Özgan, Ş. ve Yazıcı, M., "Sıvı kristaller ve faz geçişleri", ***KSÜ Fen ve Mühendislik Dergisi***, 6(2): 20-27 (2003).

Park, C., Ounaies, Z., Watson, K. A., Crooks, R. E., Smith, J., Lowther, S. E., Connell, J. W., Siochi, E. J., Harrison, J. S. and Clair, T. L., "Dispersion of single wall carbon nanotubes by in situ polymerization under sonication", ***Chem.Phys.Lett.***, 364(3-4): 303-308 (2002).

Pekkuz, H., "Talaşın yüzey özelliklerinin boyarmadde adsorpsiyonu ile belirlenmesi", Yüksek Lisans Tezi, ***Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, Diyarbakır, 23-29 (2006).

Pellatt, M. G. and Roe, I. H. C., "Photostable anthraquinone pleochroic dyes", ***Mol. Cryst. Liq. Cryst.***, 59: 299-316 (1980).

Plewa, J., Tanner, E. , Mueth, D.M. and Grier, D.G., "Processing carbon nanotubes with holographic optical tweezers", ***Optics Express***, 12(9): 1978-1981 (2004).

Russell, J. M., Oh, S., Larue, I., Zhou, O. and Samulski, E. T., "Alignment of nematic liquid crystals using carbon nanotube films", ***Thin Solid Films***, 509: 53-57 (2006).

San, S. E., "Boya katkılı nematik sıvı kristallerde optik nonlinearitenin kırınım ağı difraksiyonu yöntemi ile incelenmesi", Doktora Tezi, ***Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü***, Gebze, 1-36 (2002).

San, S. E., Köysal, O. and Okutan, M., "Molecular reorientation based diffraction in dihydropyridin doped nematic liquid crystal film", ***Dyes and Pigments***, 63(3): 239-242 (2004).

San, S. E., Köysal, O., Okutan, M. and Ecevit, F. N., "Diffraction efficiency and conductivity enhancement of nematic liquid crystals by doping star-like fullerenes", ***Dyes and Pigments***, 76(1): 13-16 (2008).

San, S. E., Okutan, M., Köysal, O. and Ono, H., "Dielectric properties of laser-induced conditions in a hybrid composite made by doping a side chain liquid crystalline polymer", ***Journal of Non-Crystalline Solids***, 351(33-36): 2764-2767 (2005).

San, S. E., Yerli, Y., Okutan, M., Yılmaz, Y., Gunaydın, O. and Hames, Y., "Temperature dependency of electrical behaviors in single walled carbon nanotube/conductivity polymer composites", ***Materials Science & Engineering B***, 138(3): 284-288 (2007).

Seferoğlu, Z., "Bazı indol türevlerinden heterosiklik azo boyarmaddelerin sentezi ve özelliklerinin incelenmesi", Doktora Tezi, ***Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, Ankara, 5-12 (2006).

Suleiman, Y. S., Ghosh, S., Abbasov, M. E. and Carlisle, G. O., "Optical properties of permanent gratings in liquid crystal doped with dye and carbon nanotube", ***Journal of Materials Science: Materials in Electronics***, 19(7): 662-668 (2008).

Suzuki, Y., Mizoshita, N., Hanabusa, K. and Kato, T., "Homeotropically oriented nematic physical gels for electrooptical materials", ***Journal of Materials Chemistry***, 13: 2870-2874 (2003).

Tan, A., "Poli (etilen tereftalat) ile doğrusal aromatik yapıda üç farklı monomerden türetilmiş termotropik sıvı kristal kopoliesterlerin sentezi ve karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, ***Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, Kırıkkale, 18-21 (2005).

Tantekin, T., "Malatya tekstil fabrikalarında kullanılan çeşitli boyaların atık kayısıdan elde edilen aktif karbon ile adsorpsiyonunun incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, ***İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, Malatya, 2-12 (2006).

Thote, A. and Gupta, R.B., "Hydrogen-bonding between a dichroic dye and a liquid crystal-forming molecule, for application to LCDs", ***Fluid Phase Equilibria***, 220: 47-55 (2004).

Tutak, M., "Reaktif tekstil boyalarında alternatif reaktif grupların denenmesi", Doktora Tezi, ***Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, Ankara, 1-30 (2006).

Uğur, Ş. S., "Poliesterin dispers boyarmaddelerle boyama yöntemlerinin karşılaştırılması", Yüksek Lisans Tezi, ***Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, Isparta, 8-14 (2004).

Uzuner, H., "m-Hidroksibenzoik asit içeren termotropik sıvı kristal kopoliesterlerin sentezi ve bazı özelliklerinin incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, ***Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, Ankara, 7-15 (2001).

Wang, X.-J. and Zhou, Q.-F., "Liquid Crystalline Polymers 1st ed.", ***World Scientific***, Singapore, 1-3 (2002).

Wang, Y.-J. and Carlisle, G.O., "Optical properties of disperse-red-1-doped nematic liquid crystal", ***Journal of Materials Science: Materials in Electronics***, 13: 173-178 (2002).

Wolarz, E., Moryson, H., Bauman, D., "Dichroic fluorescent dyes for 'guest-host' liquid crystal displays", ***Displays***, 13(4): 171-178 (1992).

Wu, S. T. and Yang, D. K., "Reflective Liquid Crystal Displays", Lowe, A. C., ***New York***, 125-148 (2001).

Wu, S.-T., "Birefringence dispersions of liquid crystals", ***Physical Review A***, 33(2): 1270-1274 (1986).

Yang, D.-K. and Wu, S.-T., "Fundamentals of Liquid Crystal Devices 1st ed.", ***John Wiley & Sons***, England, 2-22, 201-203 (2006).

Yilmaz, S., "Optical properties of some mixed nematic liquid crystals in electric field", ***Materials Chemistry and Physics***, 110: 140-144 (2008).

Yim, C.T. and Gilson, D.F.R., "Orientation behaviour of chlorobenzene in nematic solvents", ***Canadian Journal of Chemistry***, 65: 2513-2518 (1987).

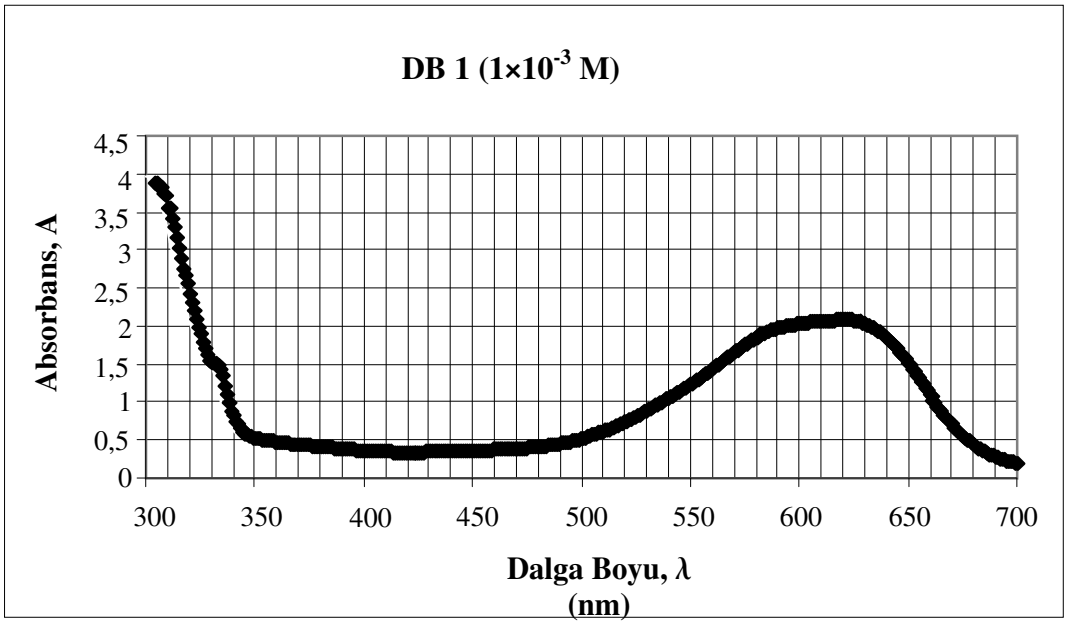
Yim, C.T. and Gilson, D.F.R., "The orientational behaviour of dichlorobenzenes in nematic liquid crystal solvents", ***Canadian Journal of Chemistry***, 67: 54-59 (1989).

Yim, K.H., Whiting, G.L., Murphy, C.E., Halls, J.M., Burroughes, J.H., Friend, R.H.and Kim, J.S., "Controlling electrical properties of conjugated polymers via a solution-based p-type doping", ***Advanced Materials***, 20(17): 3319-3324 (2008).

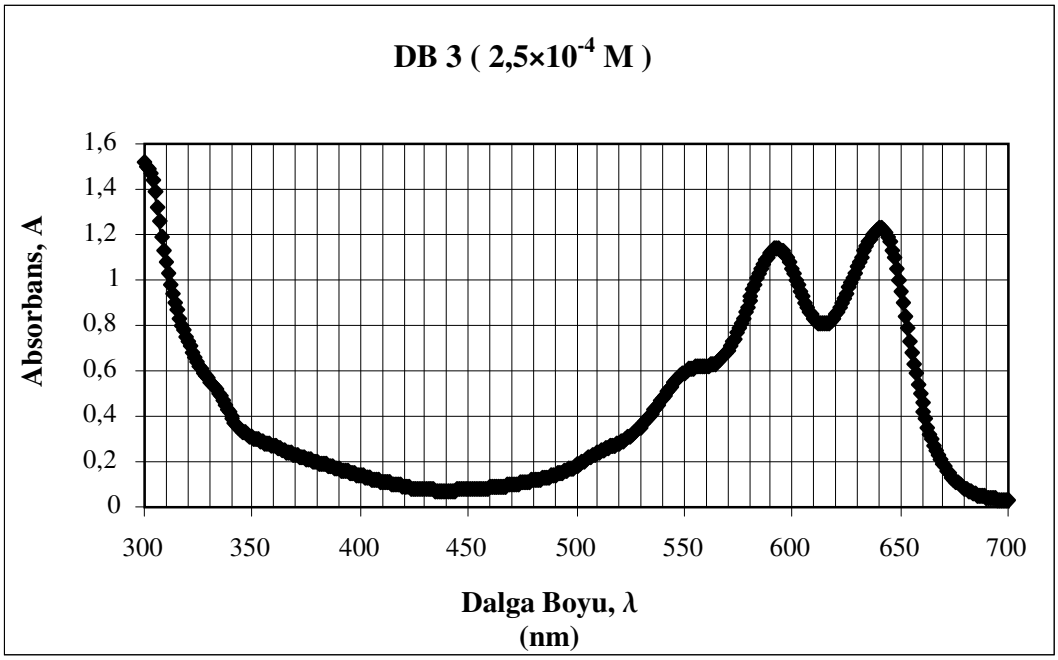
Zhao, D.Y., Meng, Q.Y., Cui, X.P. and Yang, H., "Synthesis and mesomorphic properties of novel tolane-type liquid crystals", ***Chinese Chemical Letters***, 20: 1283-1286 (2009).

EKLER

EK-1 Boyarmaddelerin Absorbans (A)-Dalga Boyu (λ) grafikleri

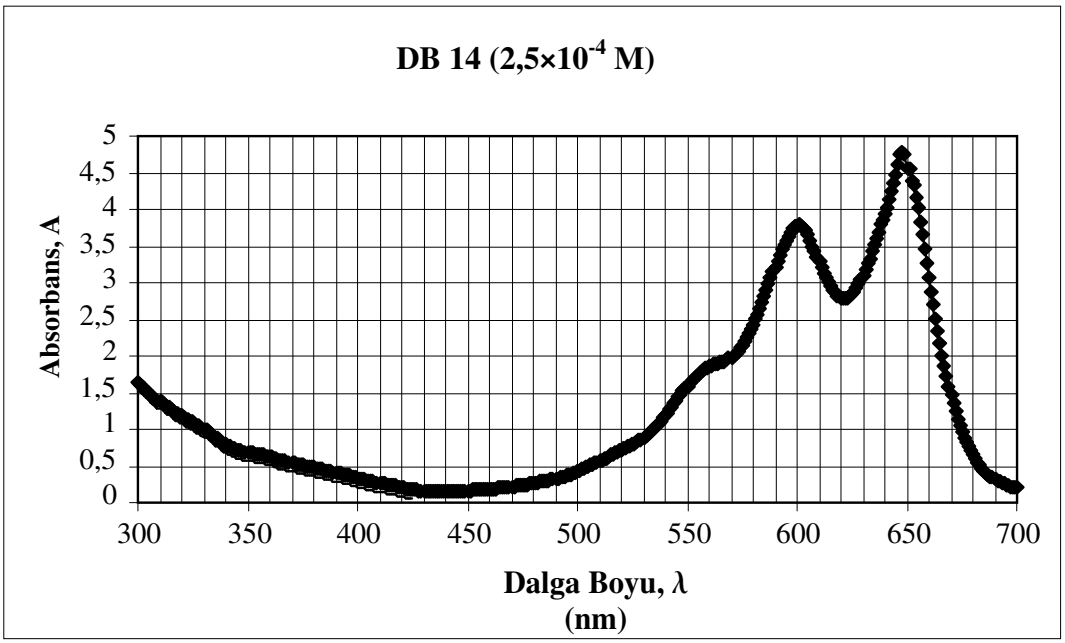


Şekil 1.1. (Metanol + su) karışımında çözünmüş DB1 boyarmaddesine ait A-λ grafiği

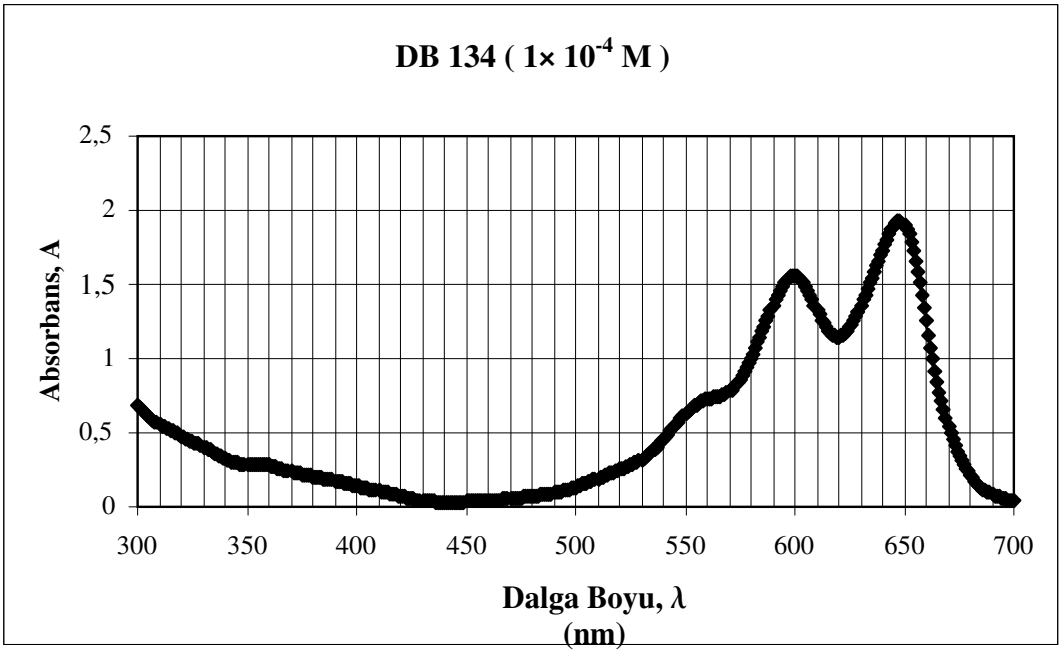


Şekil 1.2. Metanol içinde çözünmüş DB3 boyarmaddesine ait A-λ grafiği

EK-1 (Devam) Boyarmaddelerin Absorbans (A)-Dalga Boyu (λ) grafikleri

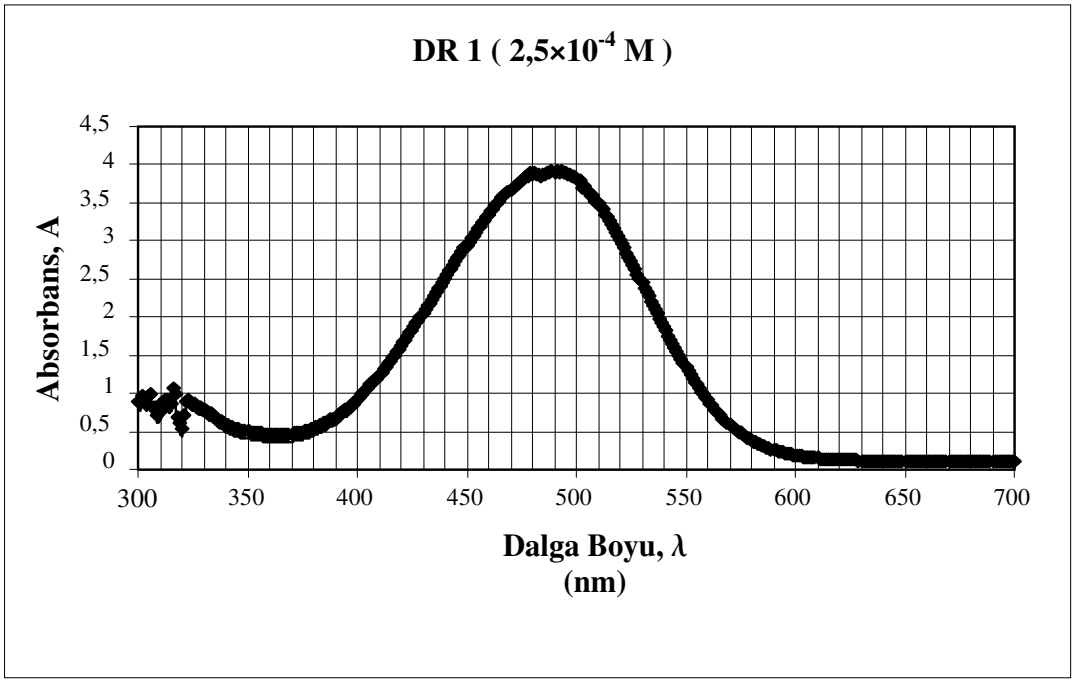


Şekil 1.3. Kloroform içinde çözünmüş DB14 boyarmaddesine ait A-λ grafiği

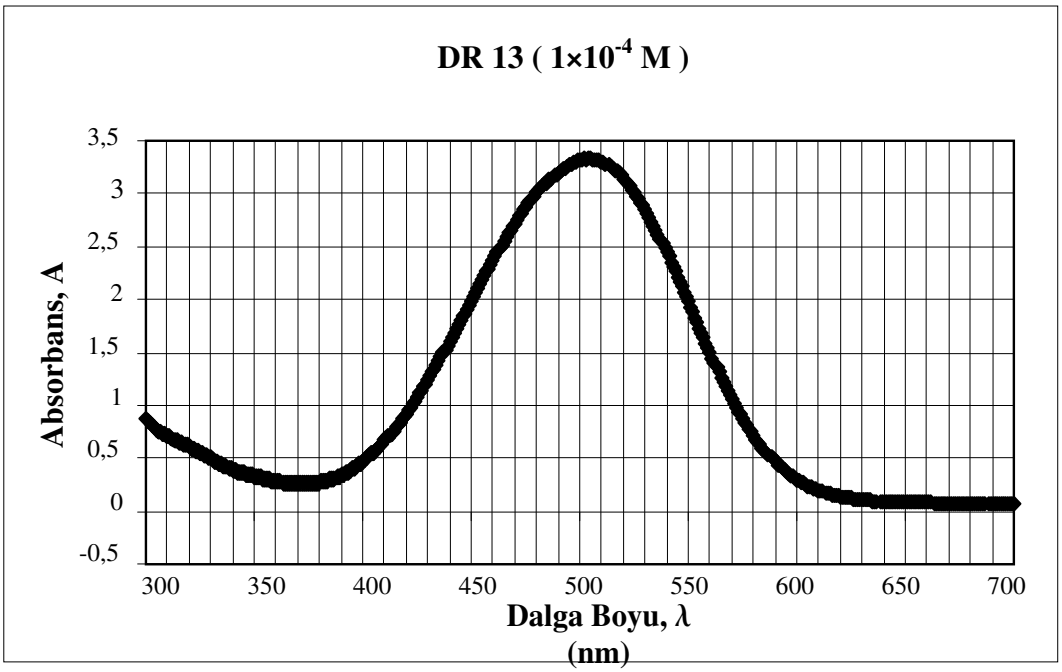


Şekil 1.4. Kloroform içinde çözünmüş DB134 boyarmaddesine ait A-λ grafiği

EK-1 (Devam) Boyarmaddelerin Absorbans (A)-Dalga Boyu (λ) grafikleri

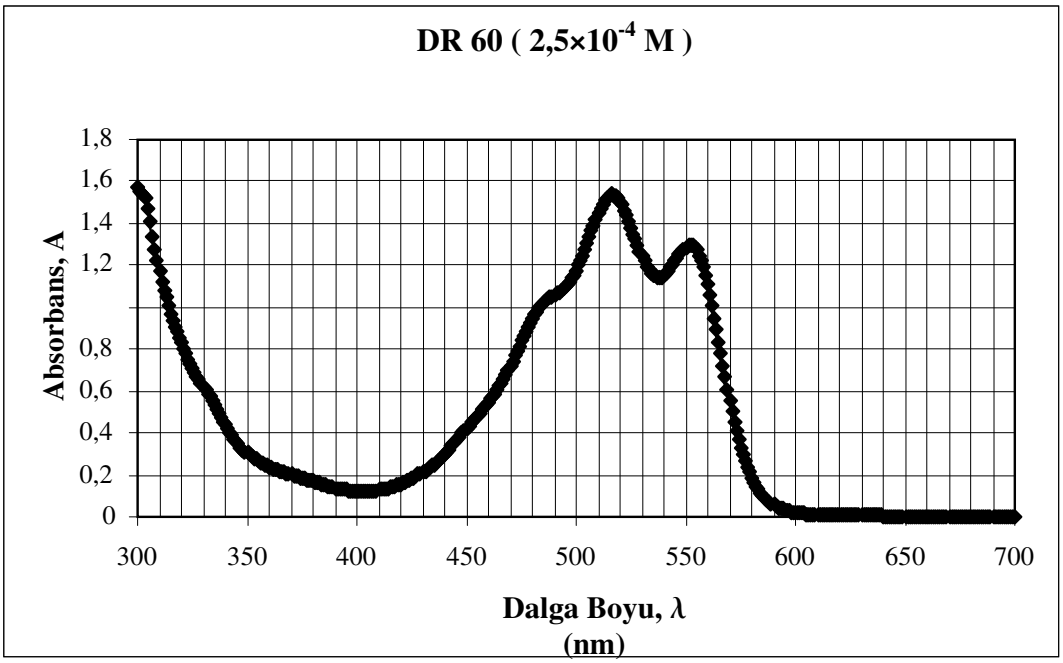


Şekil 1.5. Aseton içinde çözünmüş DR1 boyarmaddesine ait A-λ grafiği



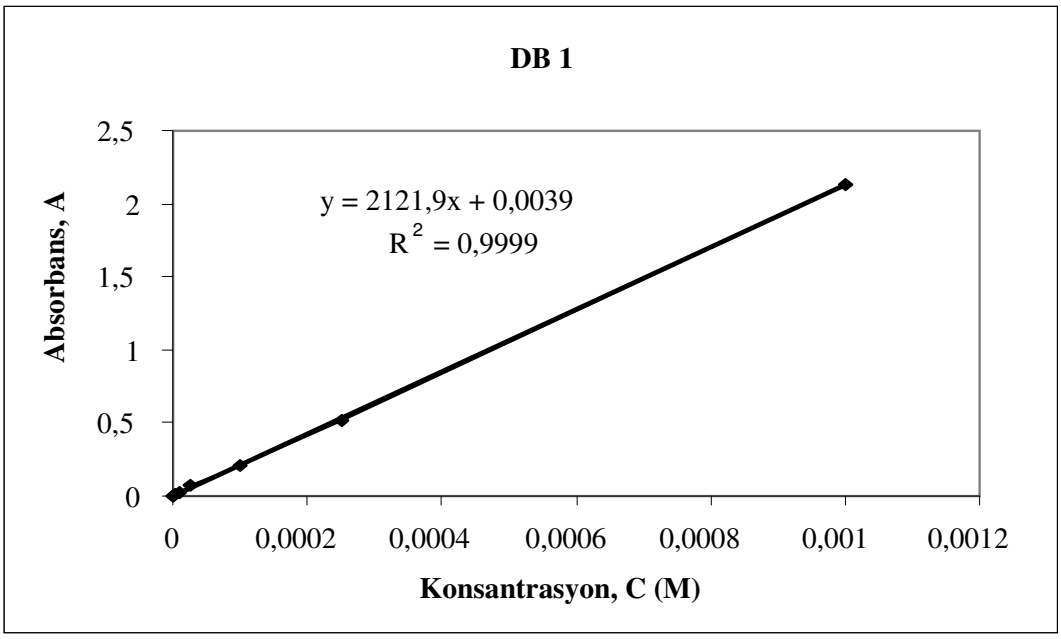
Şekil 1.6. Etanol içinde çözünmüş DR13 boyarmaddesine ait A-λ grafiği

EK-1 (Devam) Boyarmaddelerin Absorbans (A)-Dalga Boyu (λ) grafikleri

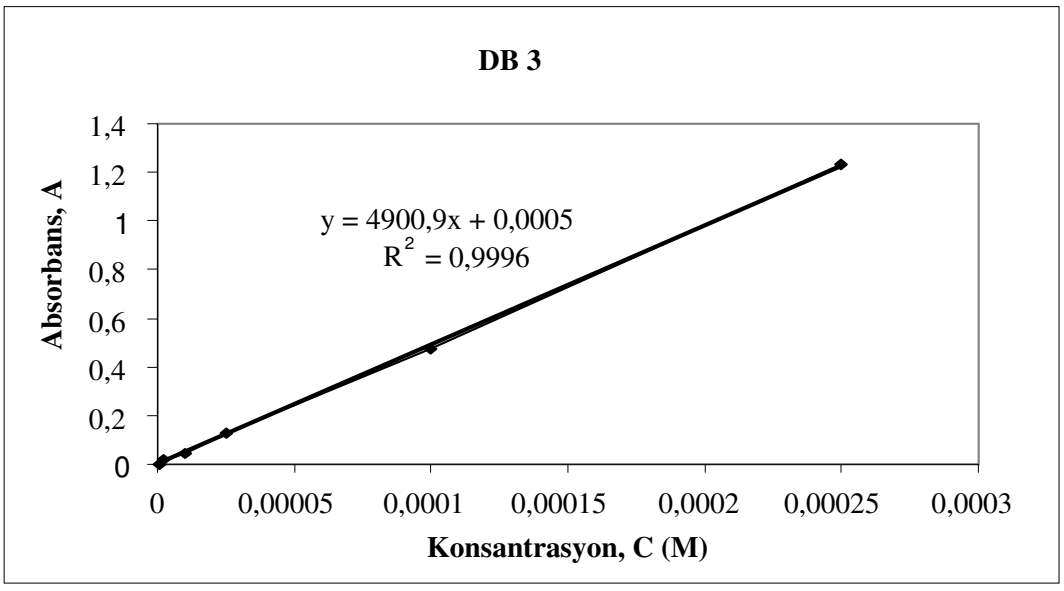


Şekil 1.7. Metanol içinde çözünmüş DR60 boyarmaddesine ait A-λ grafiği

EK-2 Boyarmaddelerin kalibrasyon grafikleri

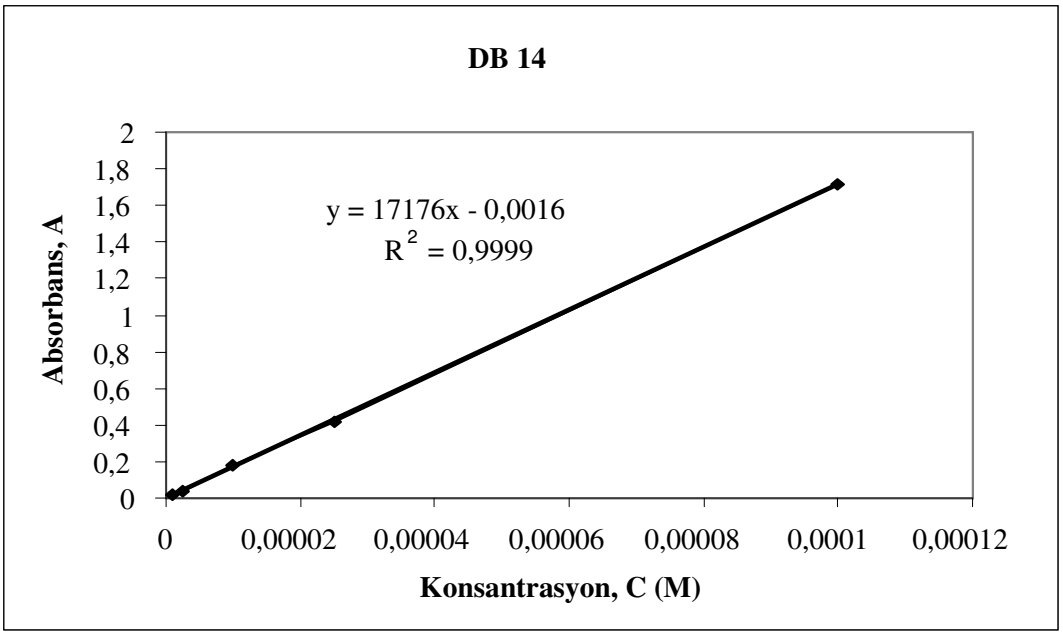


Şekil 2.1. (Metanol + su) karışımında çözünmüş DB1 boyarmaddesine ait kalibrasyon grafiği

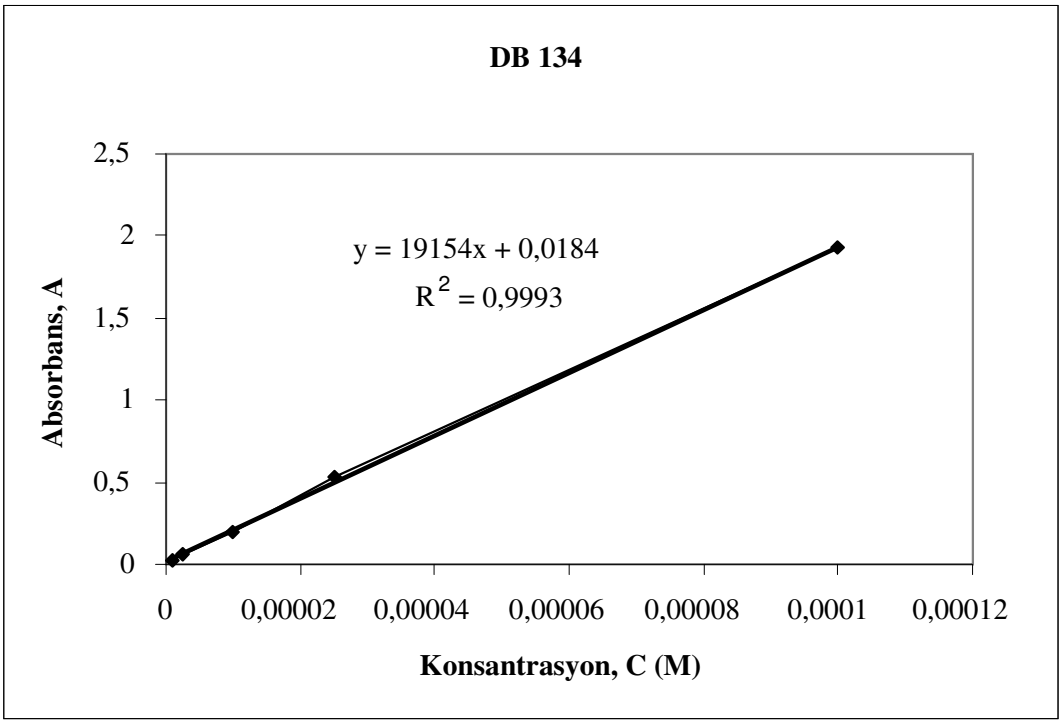


Şekil 2.2. Metanol içinde çözünmüş DB3 boyarmaddesine ait kalibrasyon grafiği

EK-2 (Devam) Boyarmaddelerin kalibrasyon grafikleri

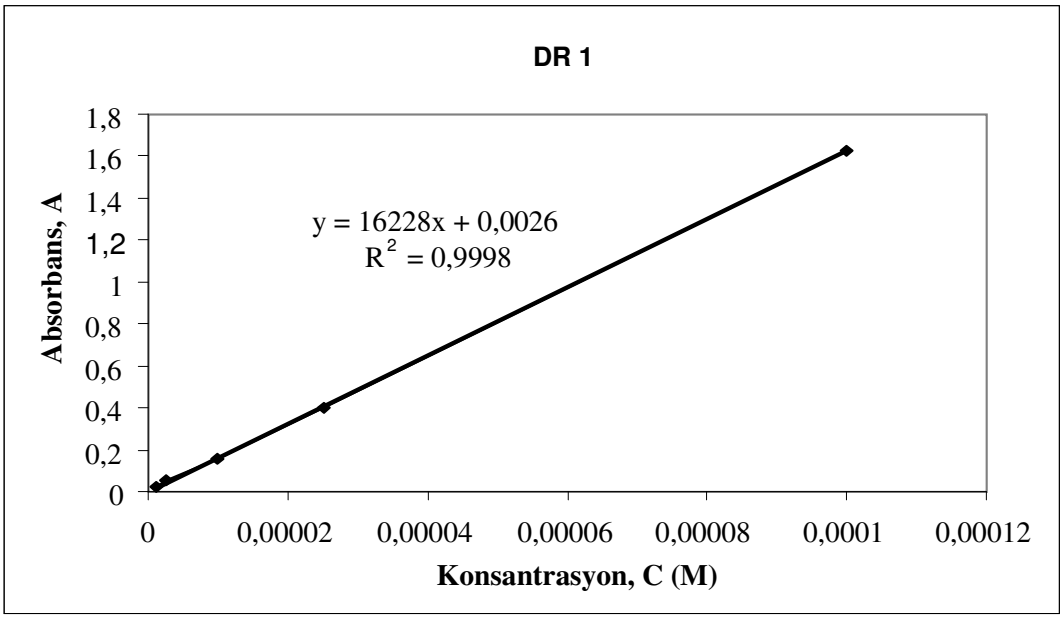


Şekil 2.3. Kloroform içinde çözünmüş DB14 boyarmaddesine ait kalibrasyon grafiği

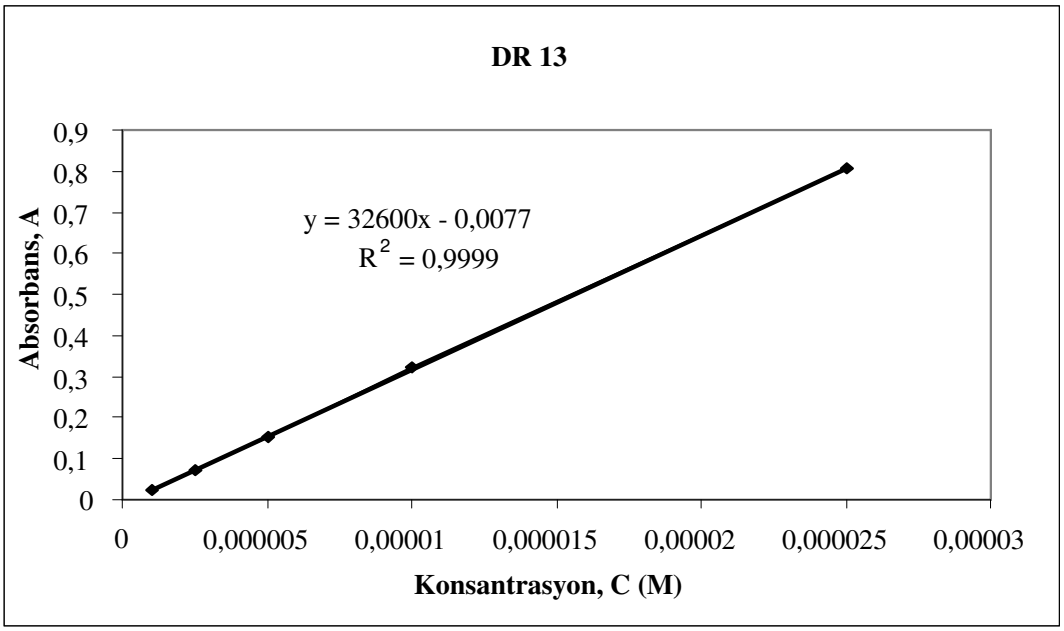


Şekil 2.4. Kloroform içinde çözünmüş DB134 boyarmaddesine ait kalibrasyon grafiği

EK-2 (Devam) Boyarmaddelerin kalibrasyon grafikleri

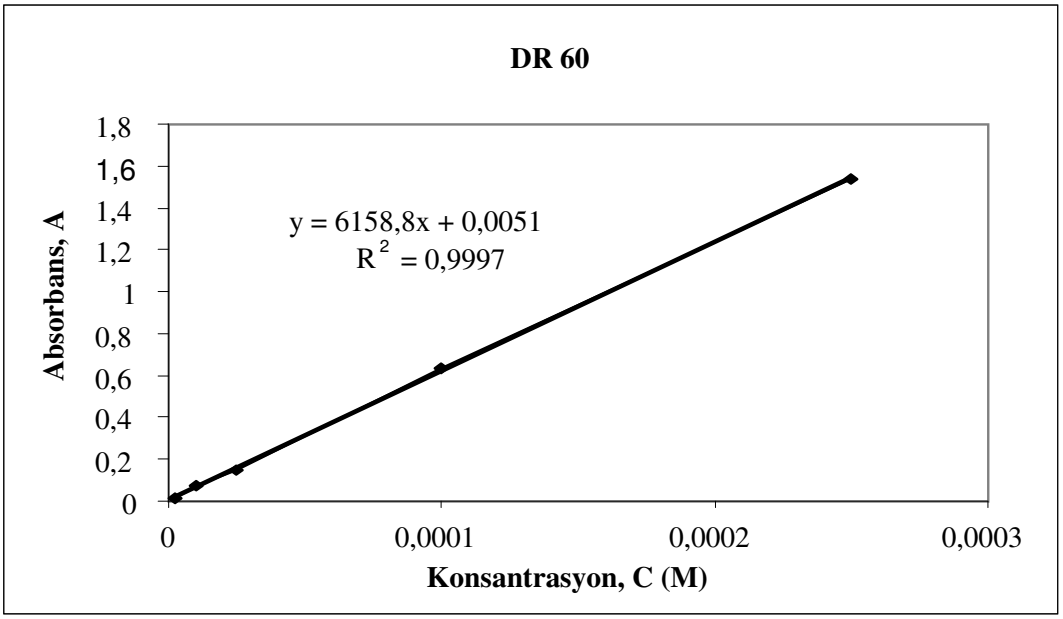


Şekil 2.5. Aseton içinde çözünmüş DR1 boyarmaddesine ait kalibrasyon grafiği



Şekil 2.6. Etanol içinde çözünmüş DR13 boyarmaddesine ait kalibrasyon grafiği

EK-2 (Devam) Boyarmaddelerin kalibrasyon grafikleri



Şekil 2.7. Metanol içinde çözünmüş DR60 boyarmaddesine ait kalibrasyon grafiği

EK-3 Boyarmaddelerin çözünürlük tayinleri için örnek hesaplama, ayrıntılı deney verileri ve çalışma şartları

Çözünürlük tayini için örnek hesaplama:

Çözünürlük tayini için yaklaşık olarak kütlece % 5 oranında boyarmadde ihtiva eden sıvı kristal-boyarmadde karışımları (1 g SK + 0,05 g boya) hazırlanmıştır.

DB1' in E7 sıvı kristali içerisindeki çözünürlük yüzdesinin belirlenmesi;

Seyreltik çözelti için okunan absorbans değeri:0,0790 → **C:3,54×10^{-5} M (Kalibrasyon grafiğinden okunan değer)**

Kullanılan çözücü miktarı: 100 mL

Seyreltme oranı: 0,5/25

DB1' in mol kütlesi: 268,28 g/mol

$$\frac{25}{0,5} * (3,54\times10^{-5} \text{ mol} / 1\text{L}) * (268,28 \text{ g} / 1 \text{ mol}) * (1\text{L} / 1000 \text{ mL}) * 100 \text{ mL} = 0,0475 \text{ g}$$

Çözünmeden kalan boyarmadde miktarı: 0,0475 g

Başlangıçtaki boyarmadde miktarı: 0,050 g

Çözünen Boyarmadde miktarı: 0,050 – 0,0475 = 0,0025 g

Çözünürlük: [(0,0025 / 0,050)*(5/105)]*100 = **% 0,24**

Çizelge 3.1. DB3 için ayrıntılı deney verileri ve çözünürlük değerleri

Sıvı Kristal	**Seyreltme Oranı**	**Çözücü Miktarı (mL)**	**Başlangıçtaki Boyarmadde Miktarı (g)**	**Seyreltik Çözelti İçin Absorbans**	**Çözünmeyen Boyarmadde Miktarı (g)**	**Çözünürlük (%)**
E7	1/20	90	0,053	0,4390	0,0477	0,48
E8	1/20	90	0,054	0,4607	0,0501	0,34
E63	1/20	75	0,057	0,5951	0,0538	0,27
ZLI1132	1/20	100	0,0403	0,2966	0,0358	0,53

Çalışma şartları:

$\lambda_{max.}$= 640 nm
Çözücü: Metanol
T= 22 ^{o}C

EK-3 (Devam) Boyarmaddelerin çözünürlük tayinleri için örnek hesaplama, ayrıntılı deney verileri ve çalışma şartları

Çizelge 3.2. DB14 için ayrıntılı deney verileri ve çözünürlük değerleri

Sıvı Kristal	**Seyreltme Oranı**	**Çözücü Miktarı (mL)**	**Başlangıçtaki Boyarmadde Miktarı (g)**	**Seyreltik Çözelti İçin Absorbans**	**Çözünmeyen Boyarmadde Miktarı (g)**	**Çözünürlük (%)**
E7	0,5/50	75	0,063	0,4800	0,056	0,53
E8	0,5/50	75	0,063	0,4702	0,055	0,61
E63	0,5/50	70	0,058	0,4827	0,0526	0,44
ZLI1132	0,5/15	90	0,0389	0,7940	0,033	0,72

Çalışma şartları:

$\lambda_{max.}$= 649 nm
Çözücü: Kloroform
T= 22 ^{o}C

Çizelge 3.3. DB134 için ayrıntılı deney verileri ve çözünürlük değerleri

Sıvı Kristal	**Seyreltme Oranı**	**Çözücü Miktarı (mL)**	**Başlangıçtaki Boyarmadde Miktarı (g)**	**Seyreltik Çözelti İçin Absorbans**	**Çözünmeyen Boyarmadde Miktarı (g)**	**Çözünürlük (%)**
E7	1/30	75	0,048	0,6692	0,0246	2,32
E8	1/30	75	0,0446	0,6100	0,0224	2,37
E63	1/30	75	0,053	0,9328	0,0346	1,65
ZLI1132	1/30	100	0,0387	0,4114	0,0198	2,33

Çalışma şartları:

$\lambda_{max.}$= 648 nm
Çözücü: Kloroform
T= 22 ^{o}C

EK-3 (Devam) Boyarmaddelerin çözünürlük tayinleri için örnek hesaplama, ayrıntılı deney verileri ve çalışma şartları

Çizelge 3.4. DR1 için ayrıntılı deney verileri ve çözünürlük değerleri

Sıvı Kristal	**Seyreltme Oranı**	**Çözücü Miktarı (mL)**	**Başlangıçtaki Boyarmadde Miktarı (g)**	**Seyreltik Çözelti İçin Absorbans**	**Çözünmeyen Boyarmadde Miktarı (g)**	**Çözünürlük (%)**
E7	0,5/50	70	0,054	0,3514	0,0473	0,59
E8	0,5/50	75	0,052	0,3137	0,045	0,64
E63	0,5/50	75	0,058	0,3486	0,05	0,66
ZLI1132	1/25	100	0,0404	0,6191	0,03	1,23

Çalışma şartları:

$\lambda_{max.}$= 489 nm
Çözücü: Aseton
T= 22 ^{o}C

Çizelge 3.5. DR13 için ayrıntılı deney verileri ve çözünürlük değerleri

Sıvı Kristal	**Seyreltme Oranı**	**Çözücü Miktarı (mL)**	**Başlangıçtaki Boyarmadde Miktarı (g)**	**Seyreltik Çözelti İçin Absorbans**	**Çözünmeyen Boyarmadde Miktarı (g)**	**Çözünürlük (%)**
E7	1/40	150	0,057	0,6634	0,043	1,17
E8	1/40	150	0,057	0,7420	0,048	0,75
E63	1/40	150	0,0595	0,7126	0,046	1,08
ZLI1132	1/40	100	0,0386	0,7319	0,0316	0,86

Çalışma şartları:

$\lambda_{max.}$= 504 nm
Çözücü: Etanol
T= 22 ^{o}C

EK-3 (Devam) Boyarmaddelerin çözünürlük tayinleri için örnek hesaplama, ayrıntılı deney verileri ve çalışma şartları

Çizelge 3.6. DR60 için ayrıntılı deney verileri ve çözünürlük değerleri

Sıvı Kristal	**Seyreltme Oranı**	**Çözücü Miktarı (mL)**	**Başlangıçtaki Boyarmadde Miktarı (g)**	**Seyreltik Çözelti İçin Absorbans**	**Çözünmeyen Boyarmadde Miktarı (g)**	**Çözünürlük (%)**
E7	1/20	80	0,062	0,5516	0,047	1,15
E8	1/20	80	0,061	0,5647	0,048	1,02
E63	1/20	70	0,06	0,6542	0,049	0,87
ZLI1132	1/20	100	0,0422	0,2934	0,0310	1,26

Çalışma şartları:

$\lambda_{max.}$= 517 nm
Çözücü: Metanol
T= 22 ^{o}C

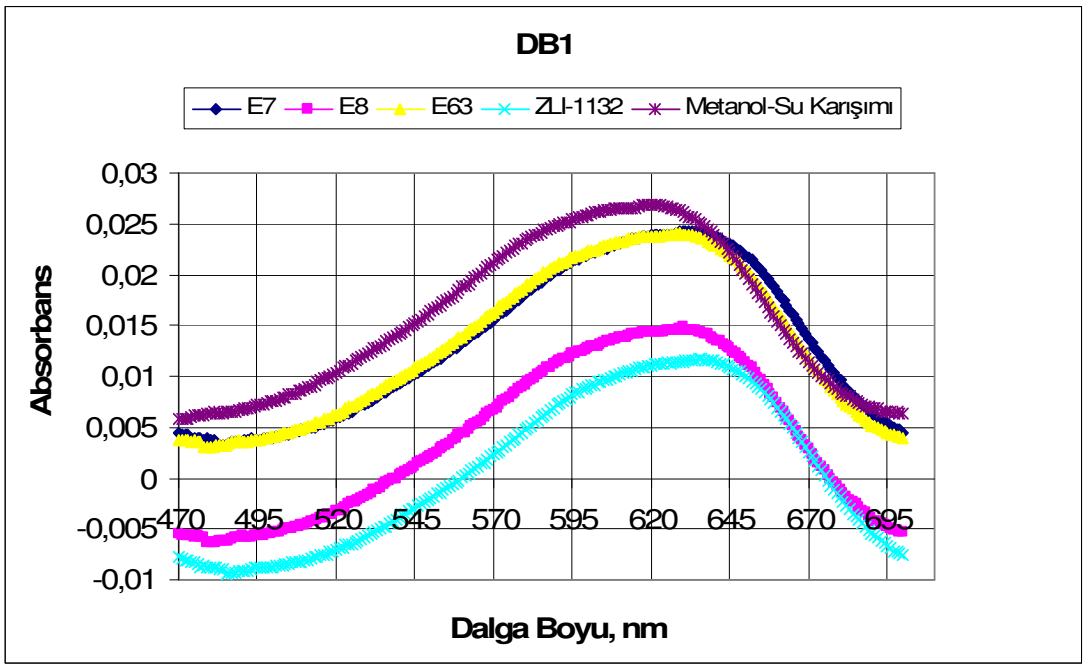
Çizelge 3.7. MR için ayrıntılı deney verileri ve çözünürlük değerleri

Sıvı Kristal	**Seyreltme Oranı**	**Çözücü Miktarı (mL)**	**Başlangıçtaki Boyarmadde Miktarı (g)**	**Seyreltik Çözelti İçin Absorbans**	**Çözünmeyen Boyarmadde Miktarı (g)**	**Çözünürlük (%)**
E7	0,1/10	75	0,059	0,5668	0,027	2,58
E8	0,1/10	75	0,055	0,4375	0,021	2,94
E63	0,1/10	75	0,06	0,6143	0,0295	2,42
ZLI1132	1/50	100	0,0439	O,5827	0,0186	2,74

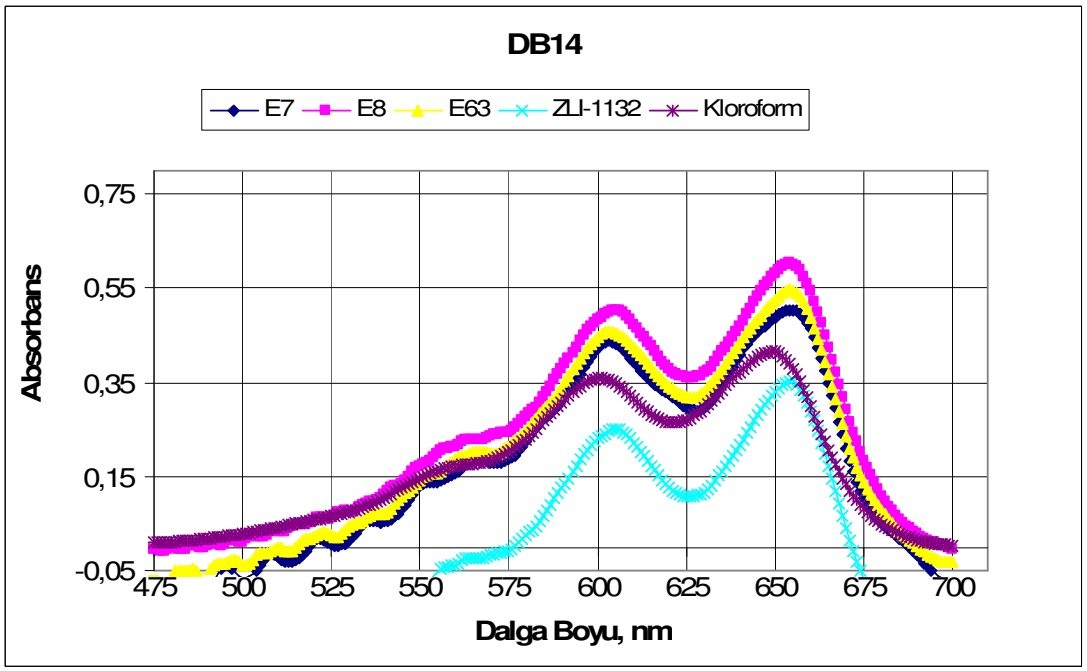
Çalışma şartları:

$\lambda_{max.}$= 491 nm
Çözücü: Kloroform
T= 22 ^{o}C

EK-4 Farklı çözücü ortamında boyarmaddelere ait absorpsiyon spektrumları

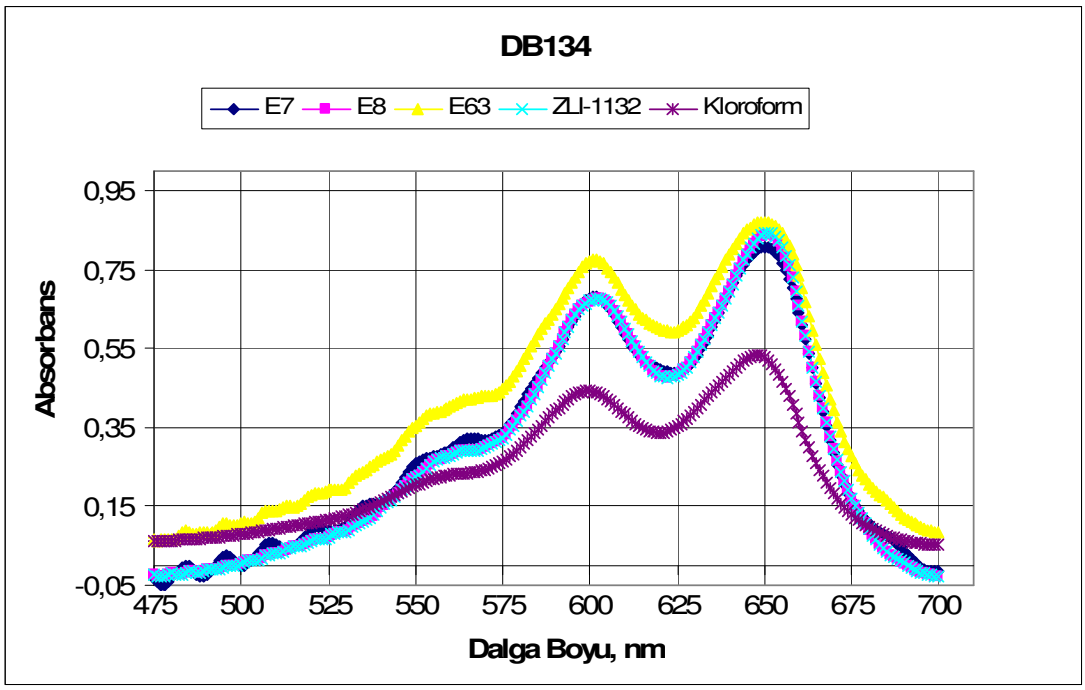


Şekil 4.1. DB1' in farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

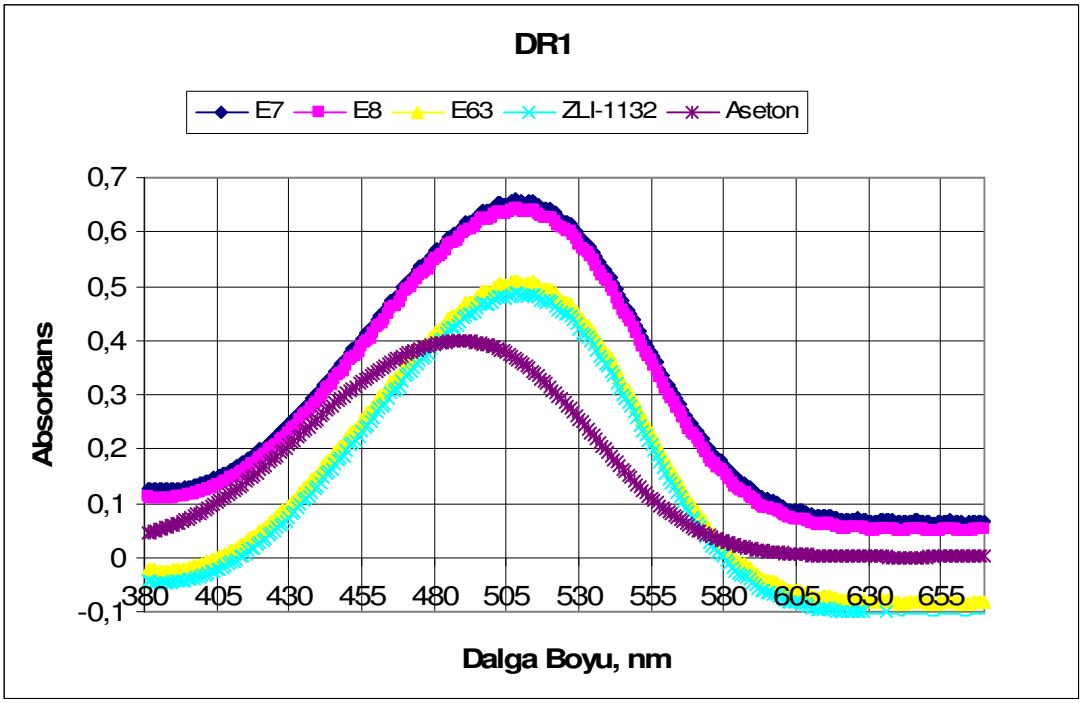


Şekil 4.2. DB14' ün farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

EK-4 (Devam) Farklı çözücü ortamında boyarmaddelere ait absorpsiyon spektrumları

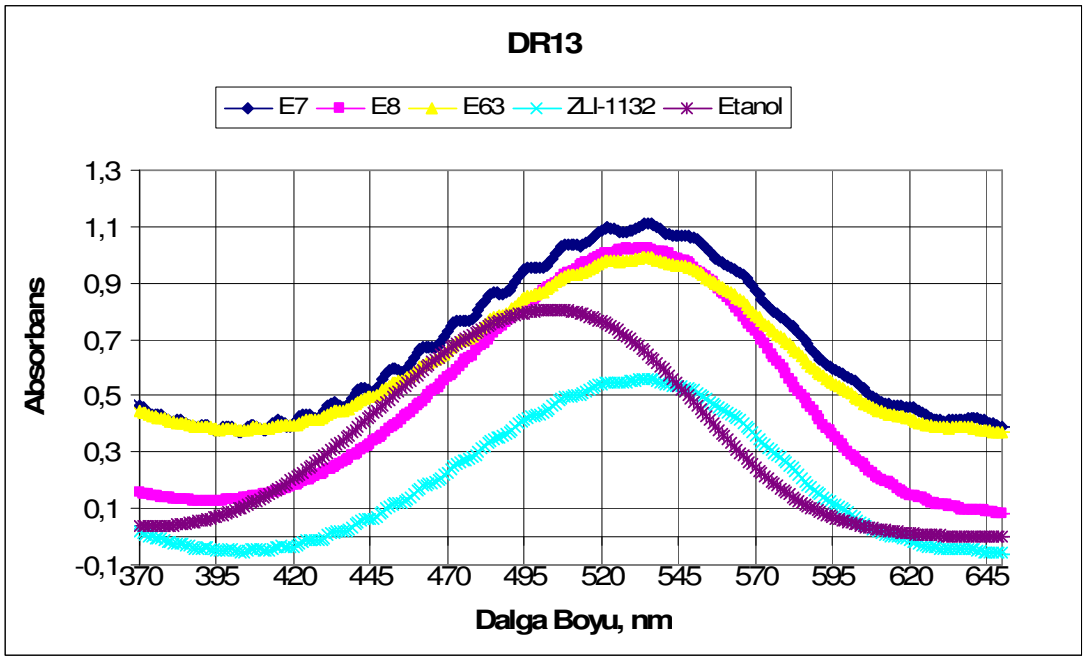


Şekil 4.3. DB134' ün farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

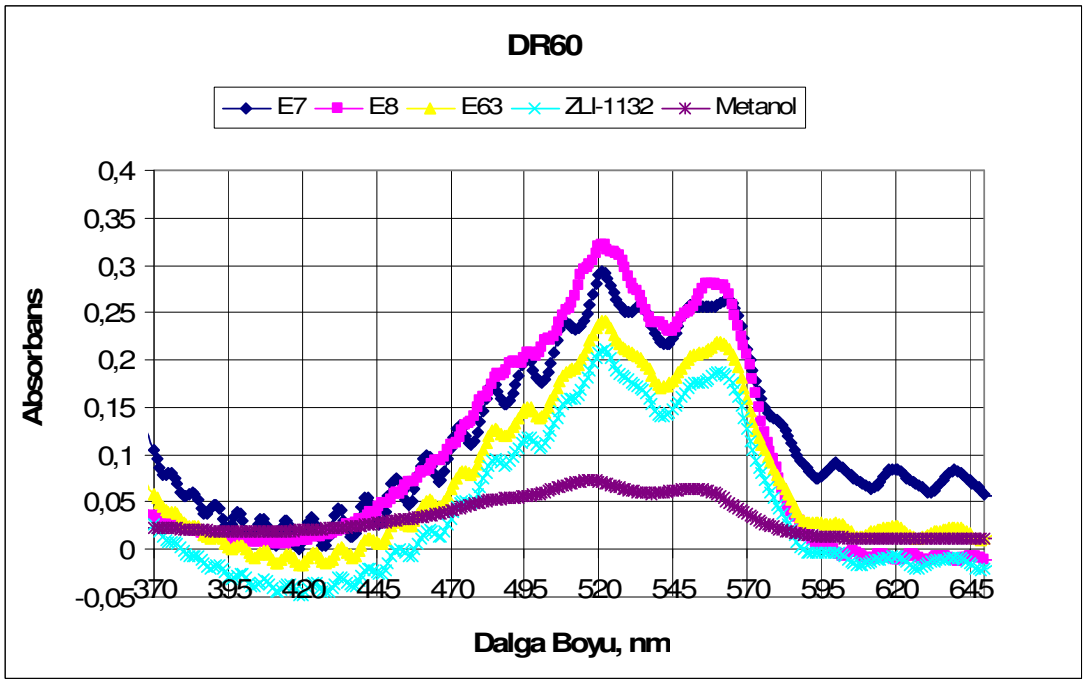


Şekil 4.4. DR1' in farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

EK-4 (Devam) Farklı çözücü ortamında boyarmaddelere ait absorpsiyon spektrumları

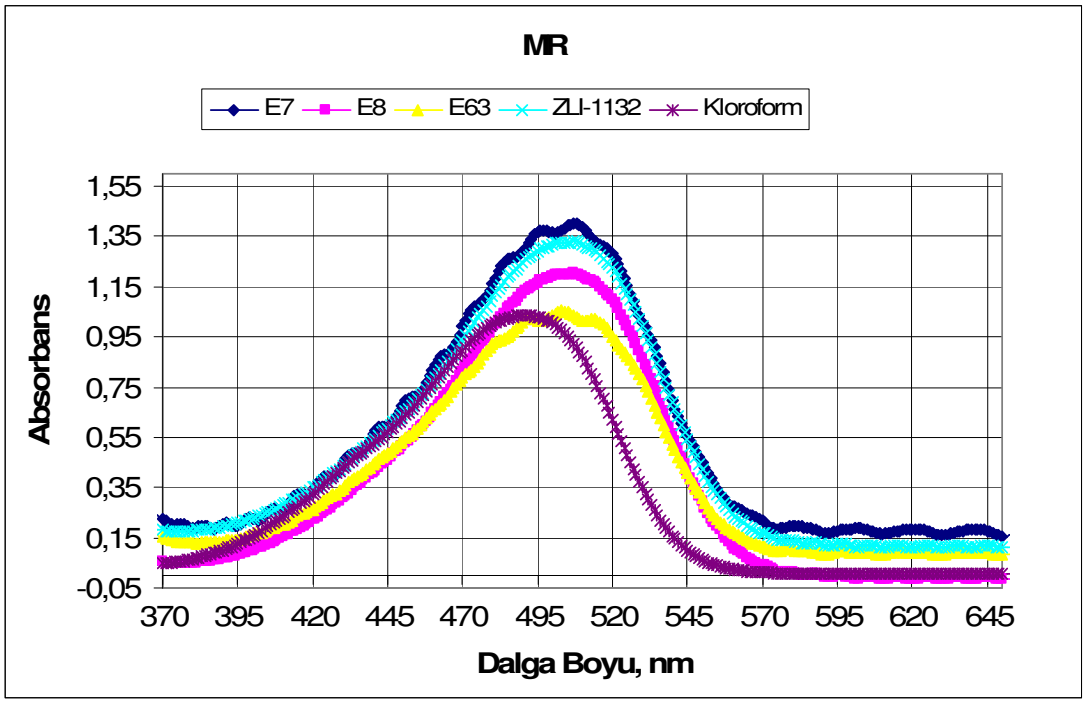


Şekil 4.5. DR13' ün farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları



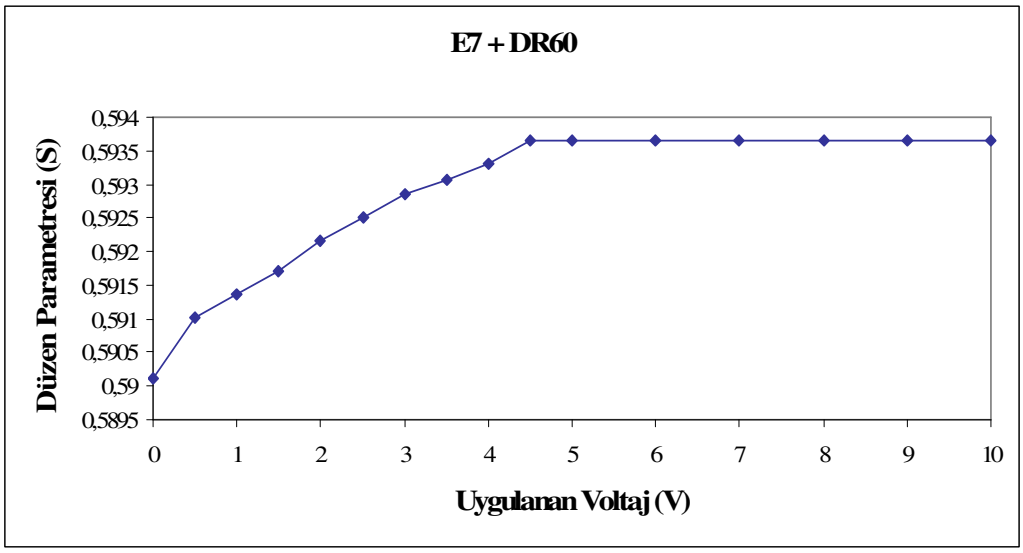
Şekil 4.6. DR60' ın farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

EK-4 (Devam) Farklı çözücü ortamında boyarmaddelere ait absorpsiyon spektrumları

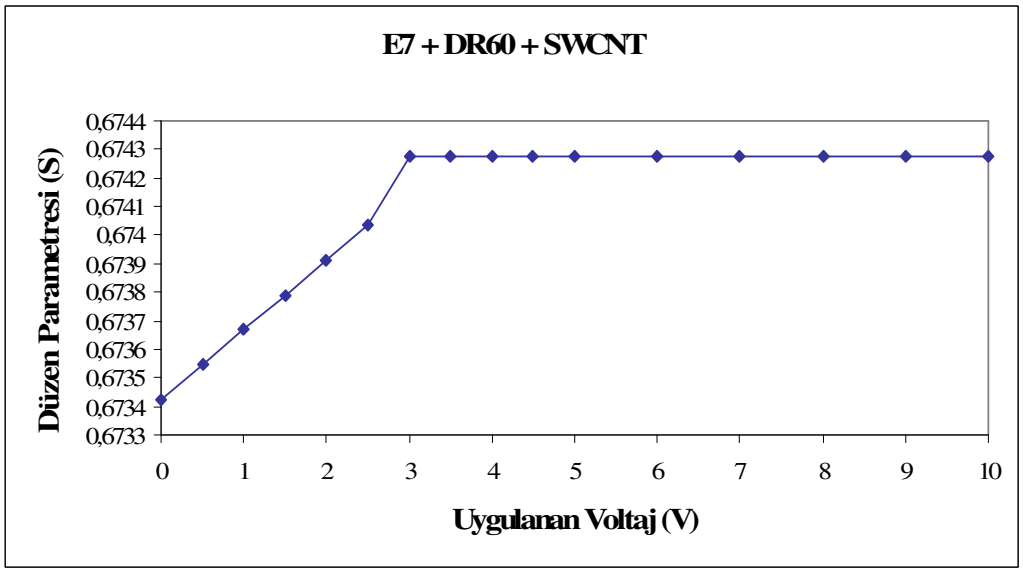


Şekil 4.7. MR' in farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

EK-5 Boyarmadde ve karışımlarının düzen parametre değerlerinin voltaja bağlı değişim grafikleri

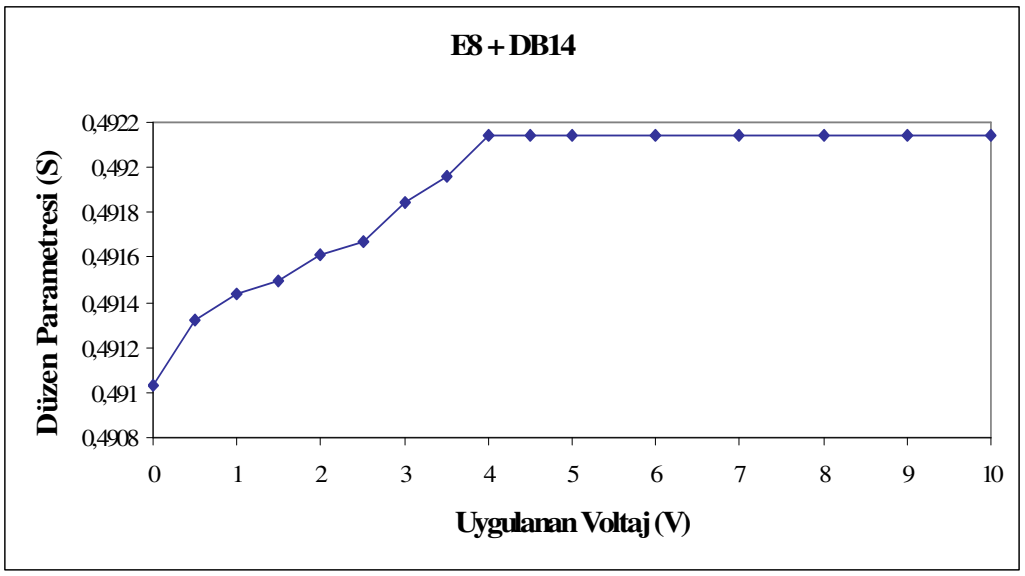


Şekil 5.1. DR60 katkılı E7 sıvı kristali için düzen parametresinin voltaj ile değişimi

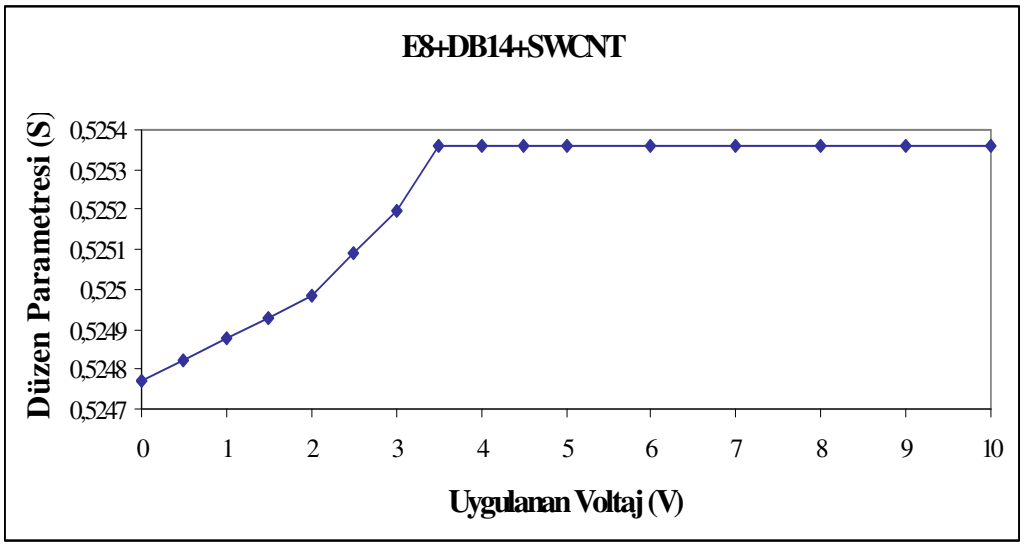


Şekil 5.2. DR60 ve SWCNT katkılı E7 sıvı kristali için düzen parametresinin voltaj ile değişimi

EK-5 (Devam) Boyarmadde ve karışımlarının düzen parametre değerlerinin voltaja bağlı değişim grafikleri

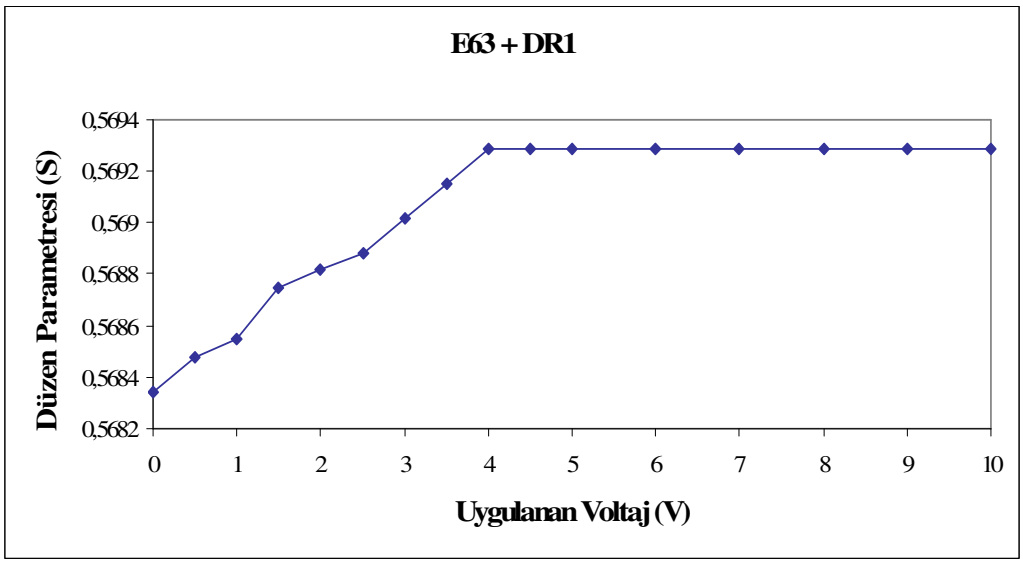


Şekil 5.3. DB14 katkılı E8 sıvı kristali için düzen parametresinin voltaj ile değişimi

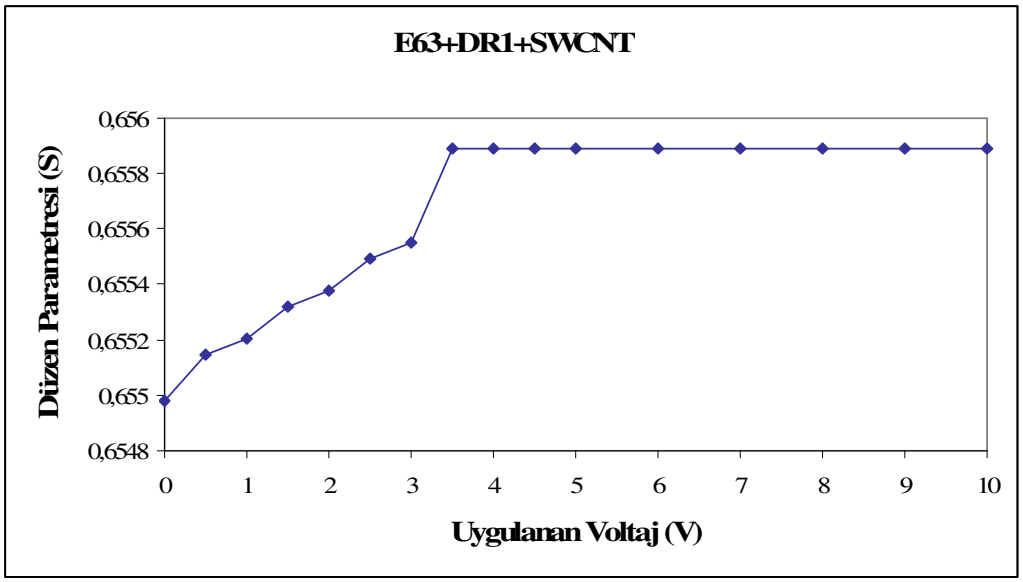


Şekil 5.4. DB14 ve SWCNT katkılı E8 sıvı kristali için düzen parametresinin voltaj ile değişimi

EK-5 (Devam) Boyarmadde ve karışımlarının düzen parametre değerlerinin voltaja bağlı değişim grafikleri

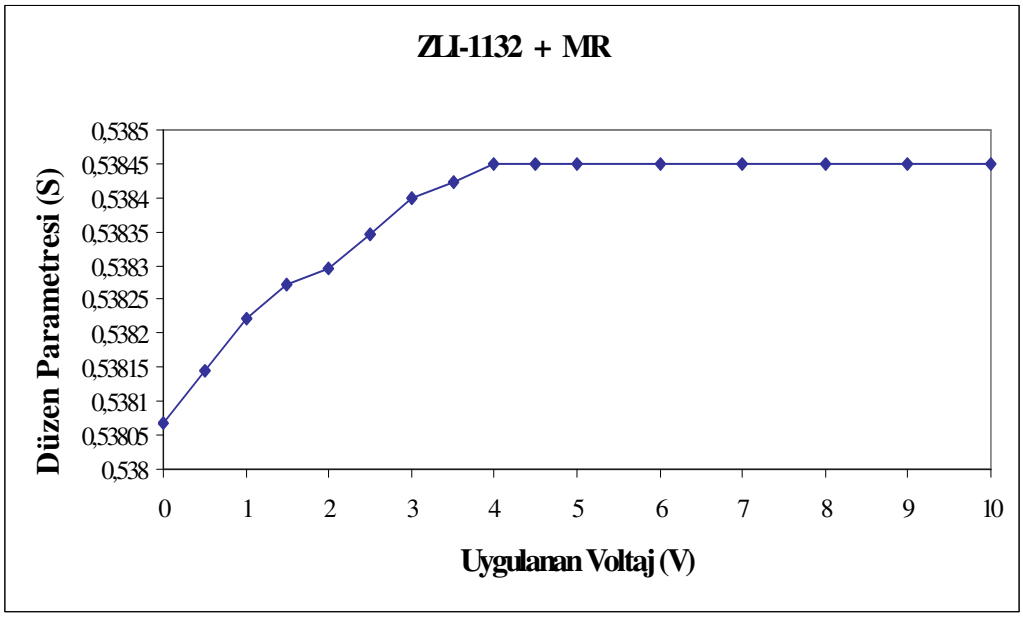


Şekil 5.5. DR1 katkılı E63 sıvı kristali için düzen parametresinin voltaj ile değişimi

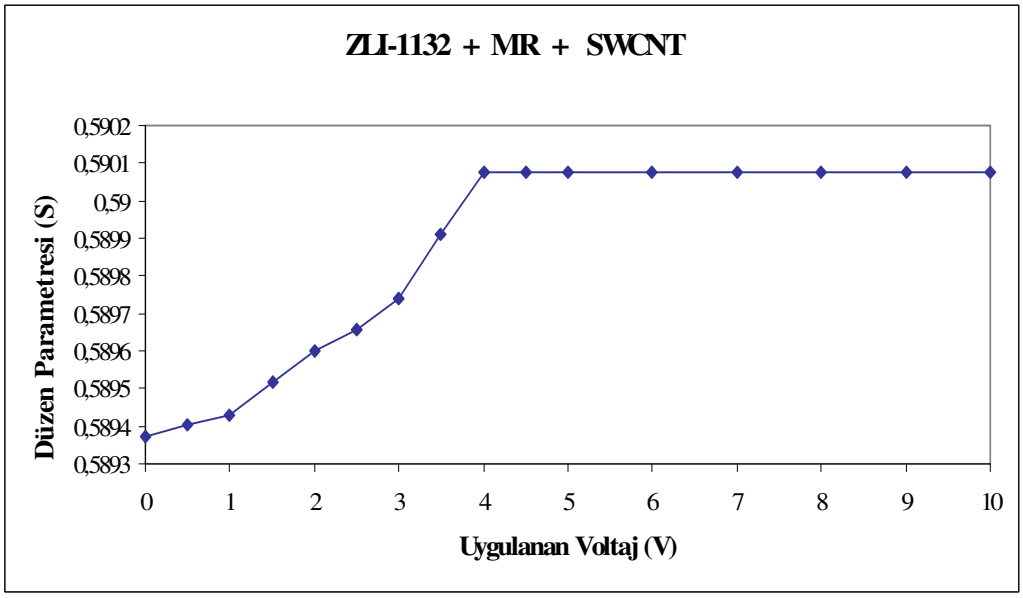


Şekil 5.6. DR1 ve SWCNT katkılı E63 sıvı kristali için düzen parametresinin voltaj ile değişimi

EK-5 (Devam) Boyarmadde ve karışımlarının düzen parametre değerlerinin voltaja bağlı değişim grafikleri

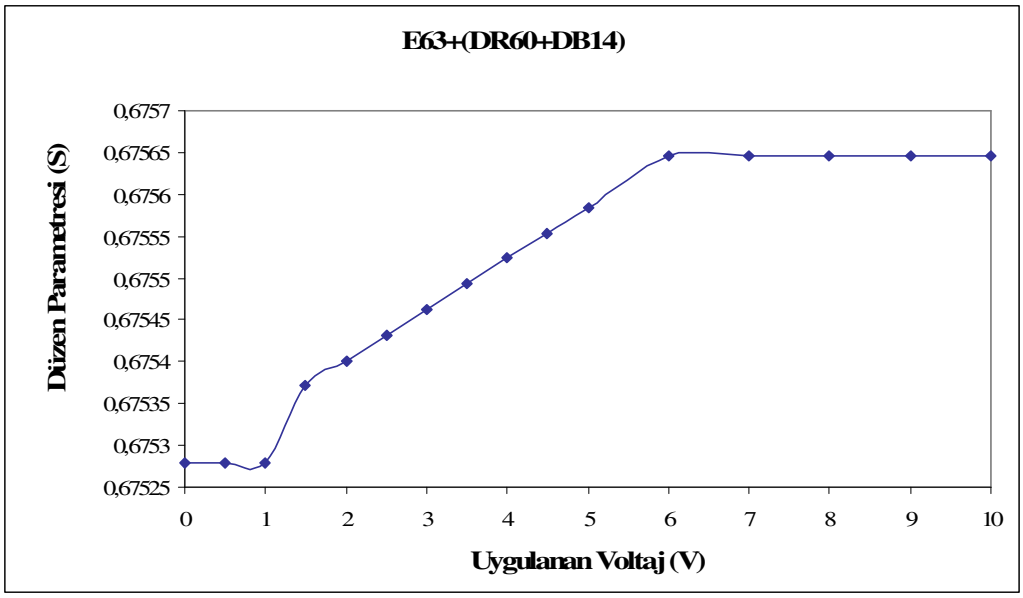


Şekil 5.7. MR katkılı ZLI-1132 sıvı kristali için düzen parametresinin voltaj ile değişimi

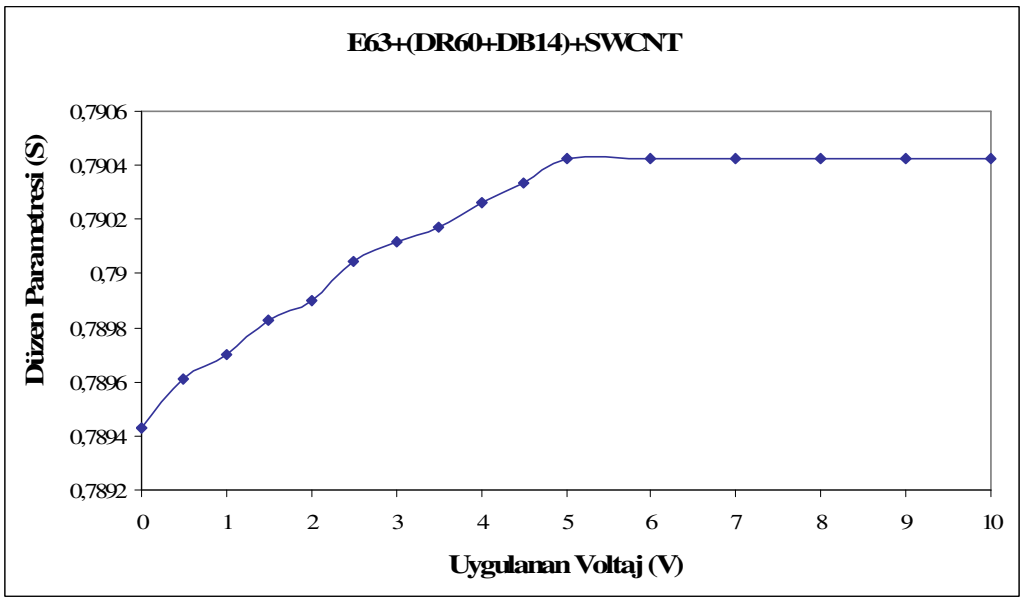


Şekil 5.8. MR ve SWCNT katkılı ZLI-1132 sıvı kristali için düzen parametresinin voltaj ile değişimi

EK-5 (Devam) Boyarmadde ve karışımlarının düzen parametre değerlerinin voltaja bağlı değişim grafikleri



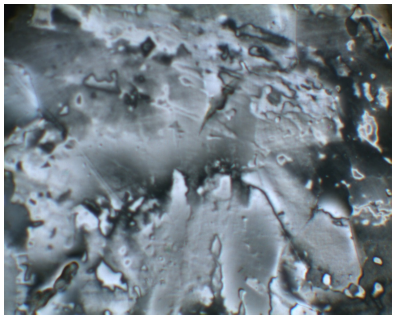
Şekil 5.9. (DR60+DB14) katkılı E63 sıvı kristali için düzen parametresinin voltaj ile değişimi



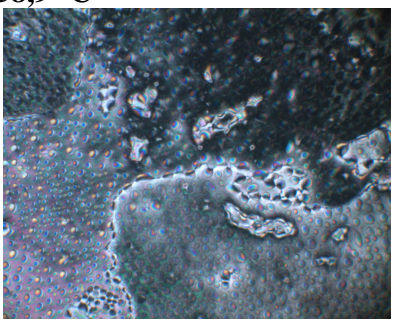
Şekil 5.10. (DR60+DB14) ve SWCNT katkılı E63 sıvı kristali için düzen parametresinin voltaj ile değişimi

EK-6 Katkısız sıvı kristallere ait tekstürler

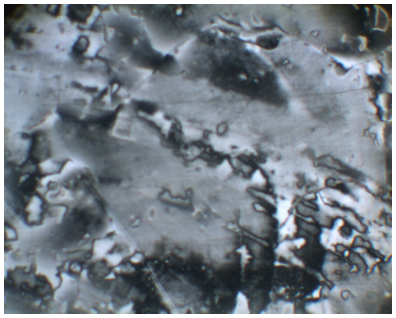
25 °C



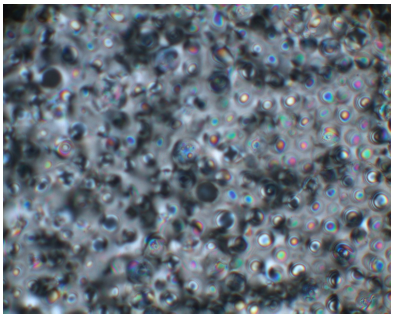
58,9 °C



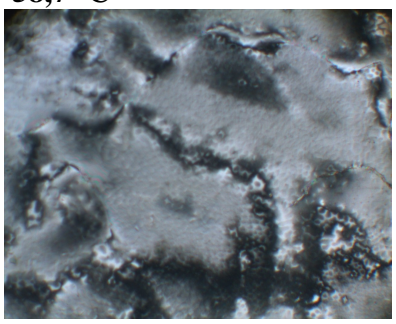
55 °C



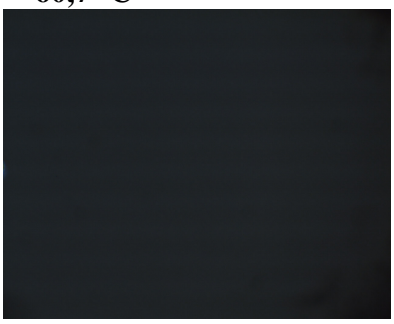
60 °C



58,7 °C



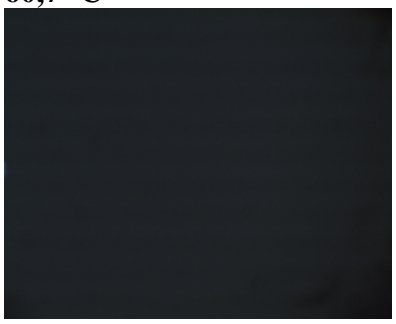
60,7 °C



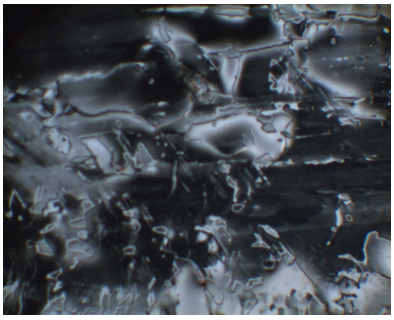
Resim 6.1. Nematik-izotropik faz geçişi sırasında E7 sıvı kristaline ait tekstürler

EK-6 (Devam) Katkısız sıvı kristallere ait tekstürler

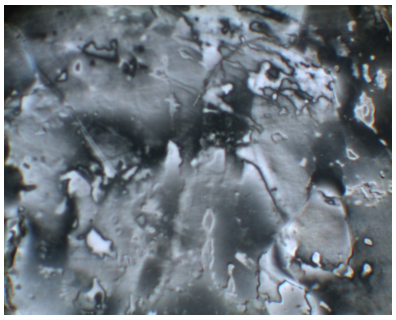
60,7 °C



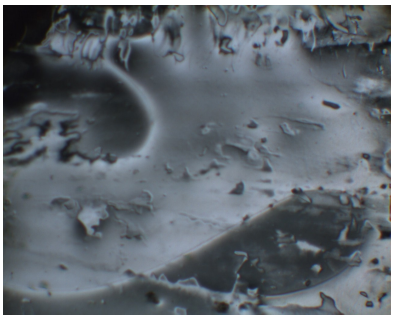
-20 °C



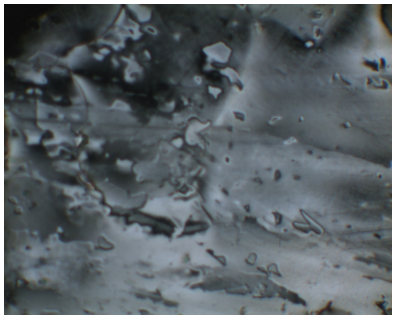
30 °C



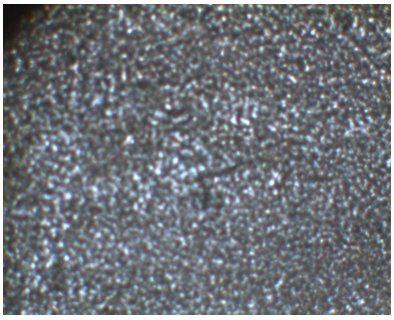
-30 °C



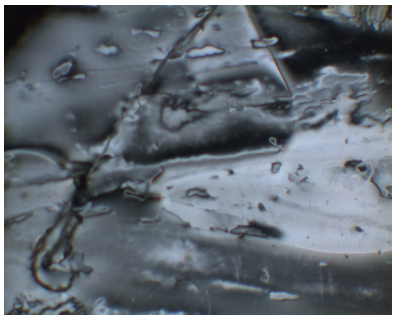
0 °C



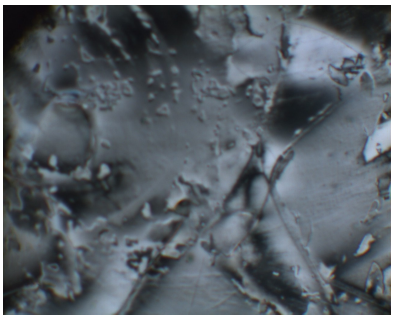
-42 °C



-10 °C



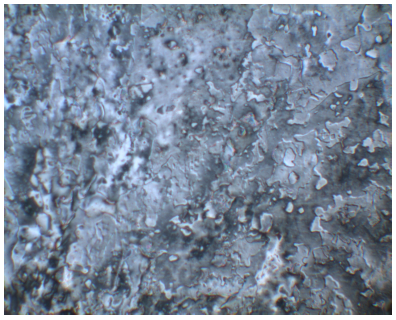
20 °C



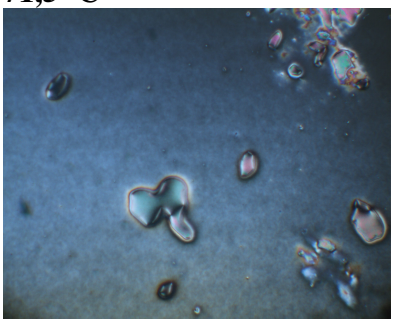
Resim 6.2. Nematik fazın kararlılığını koruduğu sıcaklık aralığında, soğutma ve ısıtma işlemleri sırasında E7 sıvı kristaline ait tekstürler

EK-6 (Devam) Katkısız sıvı kristallere ait tekstürler

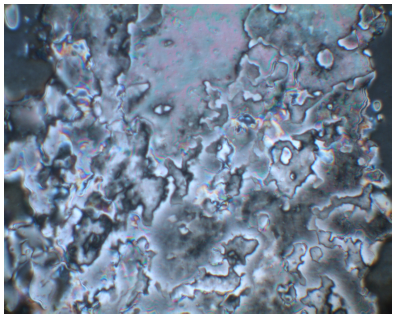
30 °C



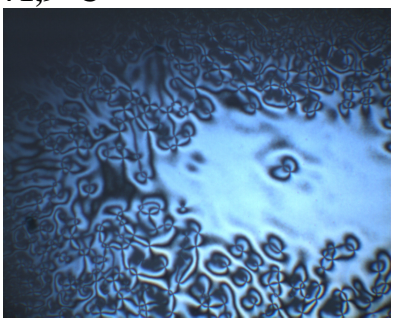
71,5 °C



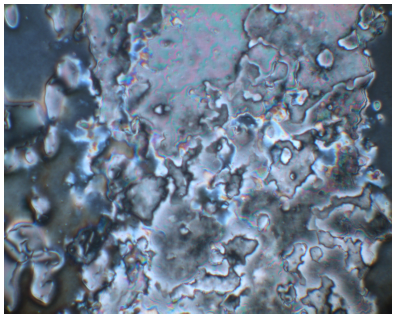
67 °C



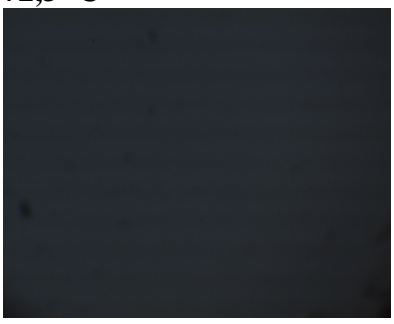
71,9 °C



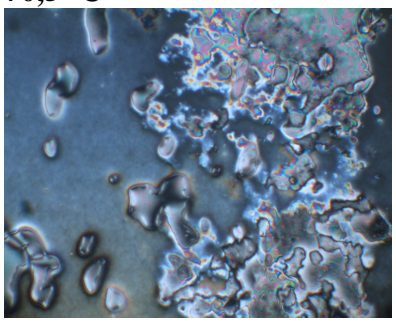
69 °C



72,3 °C



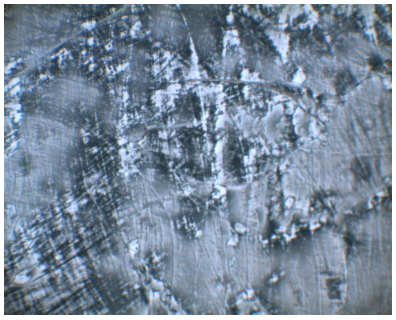
70,5 °C



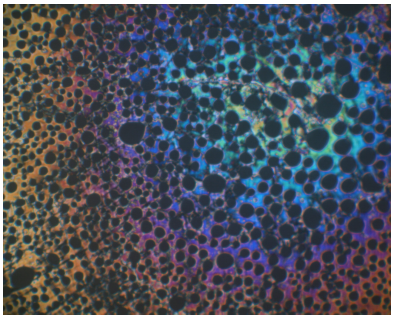
Resim 6.3. Nematik-izotropik faz geçişi sırasında E8 sıvı kristaline ait tekstürler

EK-6 (Devam) Katkısız sıvı kristallere ait tekstürler

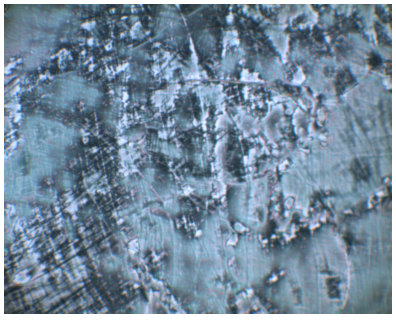
30 °C



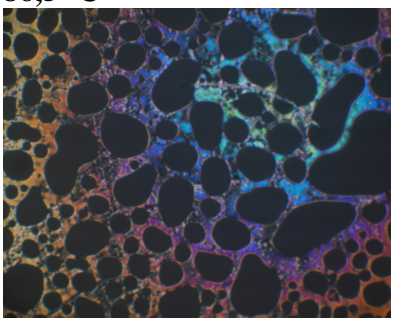
85 °C



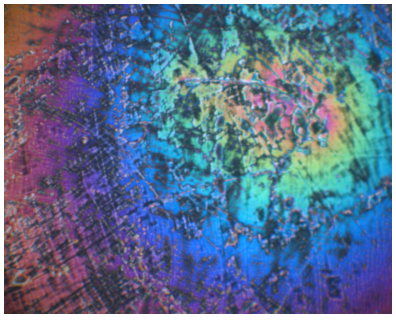
65 °C



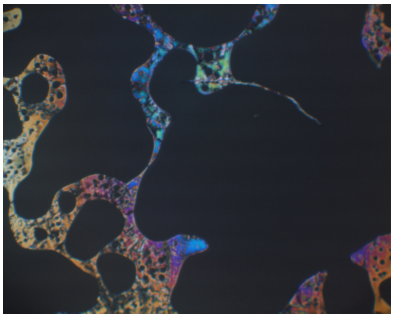
86,5 °C



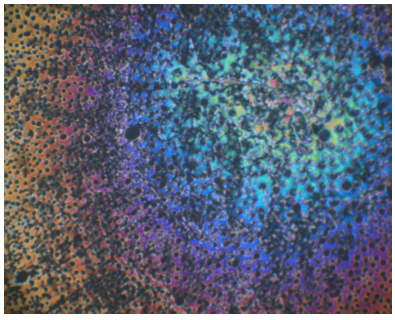
80 °C



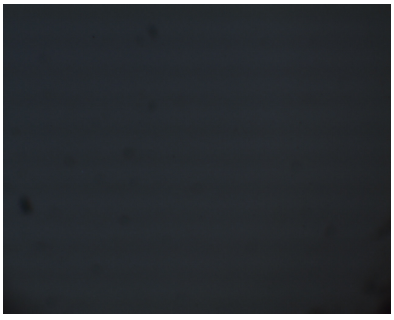
88 °C



83 °C



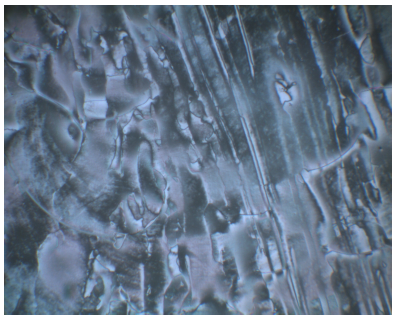
90 °C



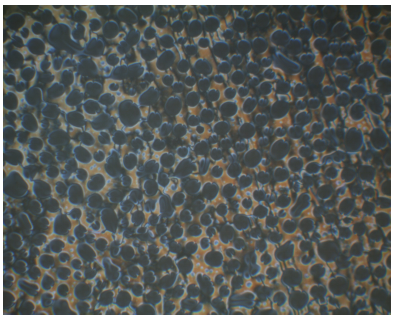
Resim 6.4. Nematik-izotropik faz geçişi sırasında E63 sıvı kristaline ait tekstürler

EK-6 (Devam) Katkısız sıvı kristallere ait tekstürler

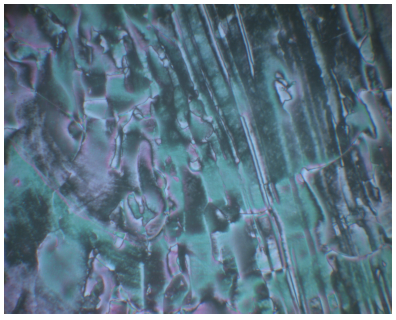
30 °C



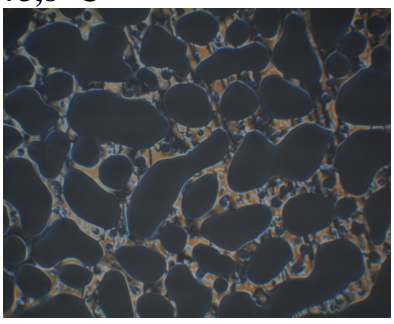
73 °C



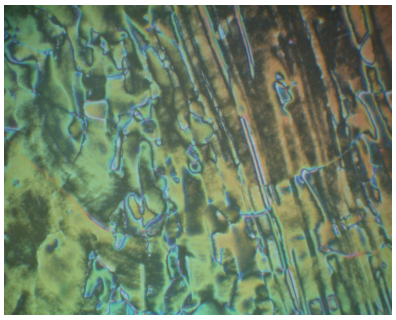
45 °C



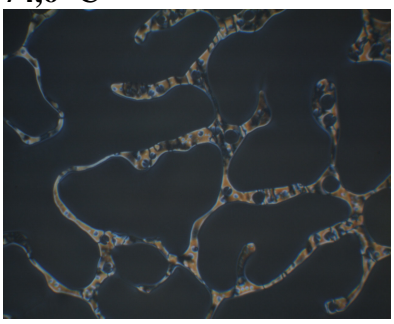
73,8 °C



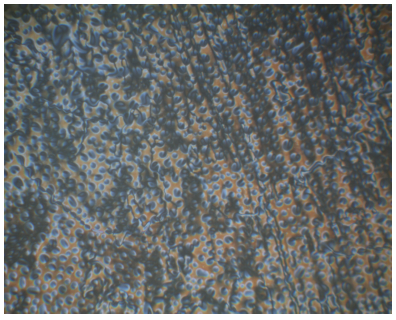
70 °C



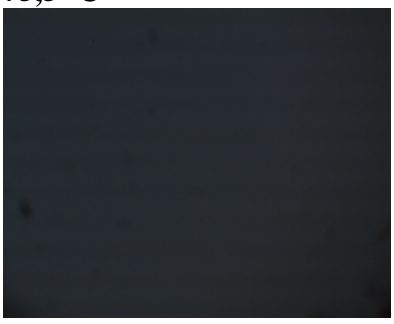
74,6 °C



72 °C



75,5 °C



Resim 6.5. Nematik-izotropik faz geçişi sırasında ZLI-1132 sıvı kristaline ait tekstürler

EK-7 Boyarmadde ve karışımlarına ait nematik-izotropik faz geçiş sıcaklıkları

Çizelge 7.1. Boya katkılı E8 sıvı kristali için faz geçiş sıcaklıkları (^{o}C)

	T_N	T_I	$T_I - T_N$	ΔT_N	ΔT_I	T_{NI}	ΔT_{NI}
E8	70,5	72,3	1,8	-	-	71,40	-
E8+DB1	70,7	72,6	1,9	+0,2	+0,3	71,65	+0,25
E8+DB3	70,5	72,4	1,9	+0,0	+0,1	71,45	+0,05
E8+DB14	70,1	72,0	1,9	-0,4	-0,3	71,05	-0,35
E8+DB134	68,0	70,0	2,0	-2,5	-2,3	69,00	-2,40
E8+DR1	70,3	72,0	1,7	-0,2	-0,3	71,15	-0,25
E8+DR13	70,2	72,0	1,8	-0,3	-0,3	71,10	-0,30
E8+DR60	70,8	72,5	1,7	+0,3	+0,2	71,65	+0,25
E8+MR	70,3	72,0	1,7	-0,2	-0,3	71,15	-0,25

Çizelge 7.2. Boya ve karbon nanotüp katkılı E8 sıvı kristali için faz geçiş sıcaklıkları (^{o}C)

	T_N	T_I	$T_I - T_N$	ΔT_N	ΔT_I	T_{NI}	ΔT_{NI}
E8	70,5	72,3	1,8	-	-	71,40	-
E8+DB1+CNT	70,7	72,7	2,0	+0,2	+0,4	71,70	+0,30
E8+DB3+CNT	70,5	72,4	1,9	+0,0	+0,1	71,45	+0,05
E8+DB14+CNT	70,1	71,9	1,8	-0,4	-0,4	71,00	-0,40
E8+DB134+CNT	68,1	70,2	2,1	-2,4	-2,1	69,15	-2,25
E8+DR1+CNT	70,3	71,9	1,6	-0,2	-0,4	71,10	-0,30
E8+DR13+CNT	70,0	71,6	1,6	-0,5	-0,7	70,80	-0,60
E8+DR60+CNT	70,8	72,6	1,8	+0,3	+0,3	71,70	+0,30
E8+MR+CNT	70,2	71,9	1,7	-0,3	-0,4	71,05	-0,35

EK-7 (Devam) Boyarmadde ve karışımlarına ait nematik-izotropik faz geçiş sıcaklıkları

Çizelge 7.3. Boya katkılı E63 sıvı kristali için faz geçiş sıcaklıkları (^{o}C)

	T_N	T_I	$T_I - T_N$	ΔT_N	ΔT_I	T_{NI}	ΔT_{NI}
E63	83,0	90,0	7,0	-	-	86,50	-
E63+DB1	82,7	89,8	7,1	-0,3	-0,2	86,25	-0,25
E63+DB3	83,1	89,8	6,7	+0,1	-0,2	86,45	-0,05
E63+DB14	82,8	90,0	7,2	-0,2	+0,0	86,40	-0,10
E63+DB134	80,1	87,6	7,5	-2,9	-2,4	83,85	-2,65
E63+DR1	82,3	90,5	8,2	-0,7	+0,5	86,40	-0,10
E63+DR13	82,1	89,0	6,9	-0,9	-1,0	85,55	-0,95
E63+DR60	83,3	90,2	6,9	+0,3	+0,2	86,75	+0,25
E63+MR	82,9	90,2	7,3	-0,1	+0,2	86,55	+0,05

Çizelge 7.4. Boya ve karbon nanotüp katkılı E63 sıvı kristali için faz geçiş sıcaklıkları (^{o}C)

	T_N	T_I	$T_I - T_N$	ΔT_N	ΔT_I	T_{NI}	ΔT_{NI}
E63	83,0	90,0	7,0	-	-	86,50	-
E63+DB1+CNT	83,1	89,5	6,4	+0,1	-0,5	86,30	-0,20
E63+DB3+CNT	83,2	90,0	6,8	+0,2	+0,0	86,60	+0,10
E63+DB14+CNT	82,8	90,2	7,4	-0,2	+0,2	86,50	+0,00
E63+DB134+CNT	80,2	88,2	8,0	-2,8	-1,8	84,20	-2,3
E63+DR1+CNT	82,6	88,7	6,1	-0,4	-1,3	85,65	-0,85
E63+DR13+CNT	82,4	89,0	6,6	-0,6	-1,0	85,70	-0,80
E63+DR60+CNT	83,1	90,0	6,9	+0,1	+0,0	86,55	+0,05
E63+MR+CNT	82,8	90,5	7,7	-0,2	+0,5	86,65	+0,15

EK-7 (Devam) Boyarmadde ve karışımlarına ait nematik-izotropik faz geçiş sıcaklıkları

Çizelge 7.5. Boya katkılı ZLI-1132 sıvı kristali için faz geçiş sıcaklıkları (^{o}C)

	T_N	T_I	$T_I - T_N$	ΔT_N	ΔT_I	T_{NI}	ΔT_{NI}
ZLI-1132	72,0	75,5	3,5	-	-	73,75	-
ZLI-1132+DB1	72,4	75,5	3,1	+0,4	+0,0	73,95	+0,20
ZLI-1132+DB3	71,8	74,2	2,4	-0,2	-1,3	73,00	-0,75
ZLI-1132+DB14	72,2	74,7	2,5	+0,2	-0,8	73,45	-0,30
ZLI-1132+DB134	69,9	72,9	3,0	-2,1	-2,6	71,40	-2,35
ZLI-1132+DR1	71,8	74,3	2,5	-0,2	-1,2	73,05	-0,70
ZLI-1132+DR13	71,8	74,1	2,3	-0,2	-1,4	72,95	-0,80
ZLI-1132+DR60	72,5	75,0	2,5	+0,5	-0,5	73,75	+0,00
ZLI-1132+MR	72,0	75,3	3,3	+0,0	-0,2	73,65	-0,10

Çizelge 7.6. Boya ve karbon nanotüp katkılı ZLI-1132 sıvı kristali için faz geçiş sıcaklıkları (^{o}C)

	T_N	T_I	$T_I - T_N$	ΔT_N	ΔT_I	T_{NI}	ΔT_{NI}
ZLI-1132	72,0	75,5	3,5	-	-	73,75	-
ZLI-1132+DB1+CNT	72,3	75,2	2,9	+0,3	-0,3	73,75	+0,00
ZLI-1132+DB3+CNT	72,4	75,3	2,9	+0,4	-0,2	73,85	+0,10
ZLI-1132+DB14+CNT	72,1	75,1	3,0	+0,1	-0,4	73,60	-0,15
ZLI-1132+DB134+CNT	69,9	73,1	3,2	-2,1	-2,4	71,50	-2,25
ZLI-1132+DR1+CNT	71,9	74,4	2,5	-0,1	-1,1	73,15	-0,60
ZLI-1132+DR13+CNT	71,9	74,3	2,4	-0,1	-1,2	73,10	-0,65
ZLI-1132+DR60+CNT	72,4	75,2	2,8	+0,4	-0,3	73,80	+0,05
ZLI-1132+MR+CNT	71,9	75,2	3,3	-0,1	-0,3	73,55	-0,20

EK-7 (Devam) Boyarmadde ve karışımlarına ait nematik-izotropik faz geçiş sıcaklıkları

Çizelge 7.7. İkili boya katkılı sıvı kristallere ait faz geçiş sıcaklıkları (^{o}C)

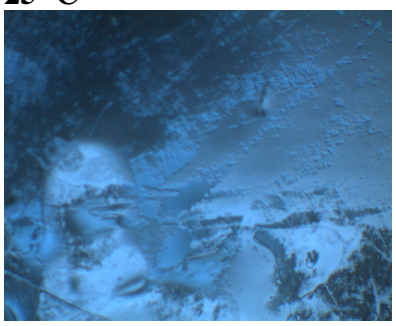
	T_N	T_I	$T_I - T_N$	ΔT_N	ΔT_I	T_{NI}	ΔT_{NI}
E7	58,7	60,7	2,0	-	-	59,70	-
E8	70,5	72,3	1,8	-	-	71,40	-
E63	83,0	90,0	7,0	-	-	86,50	-
ZLI-1132	72,0	75,5	3,5	-	-	73,75	-
E7+(MR+DB14)	58,2	60,2	2,0	-0,5	-0,5	59,20	-0,50
E8+(DR60+DB14)	70,4	72,1	1,7	-0,1	-0,2	71,25	-0,15
E63+(DR60+DB14)	83,1	90,0	6,9	+0,1	0,0	86,55	+0,05
ZLI-1132+(DR1+DB14)	71,9	75,0	3,1	-0,1	-0,5	73,45	-0,30

Çizelge 7.8. Karbon nanotüp ve ikili boya katkılı sıvı kristallere ait faz geçiş sıcaklıkları (^{o}C)

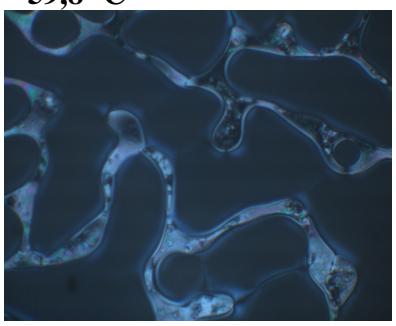
	T_N	T_I	$T_I - T_N$	ΔT_N	ΔT_I	T_{NI}	ΔT_{NI}
E7	58,7	60,7	2,0	-	-	59,70	-
E8	70,5	72,3	1,8	-	-	71,40	-
E63	83,0	90,0	7,0	-	-	86,50	-
ZLI-1132	72,0	75,5	3,5	-	-	73,75	-
E7+(MR+DB14)+CNT	58,1	60,0	1,9	-0,6	-0,7	59,05	-0,65
E8+(DR60+DB14) +CNT	70,4	72,2	1,8	-0,1	-0,1	71,30	-0,10
E63+(DR60+DB14) +CNT	83,1	90,1	7,0	+0,1	+0,1	86,60	+0,10
ZLI-1132+(DR1+DB14) +CNT	71,8	74,3	2,5	-0,2	-1,2	73,05	-0,70

EK-8 Boyarmadde ve karışımlarına ait tekstür örnekleri

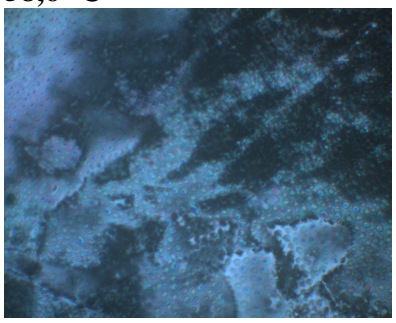
25 °C



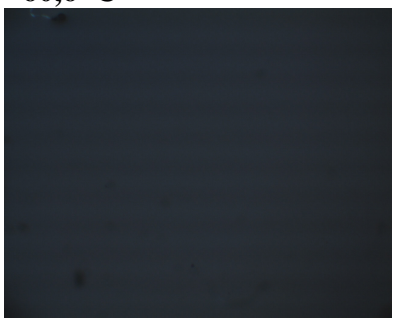
59,8 °C



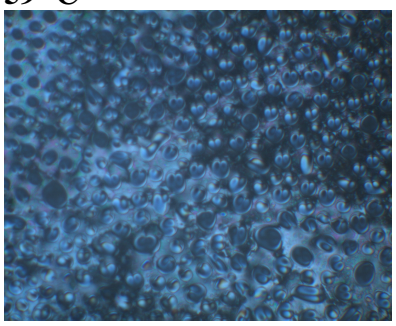
58,6 °C



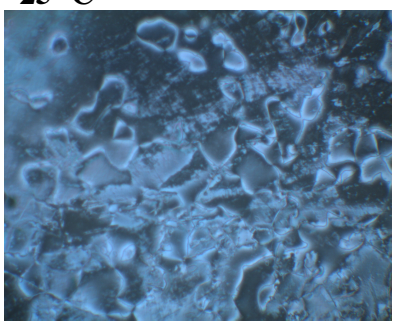
60,6 °C



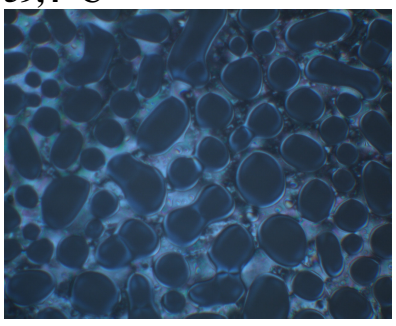
59 °C



25 °C



59,4 °C



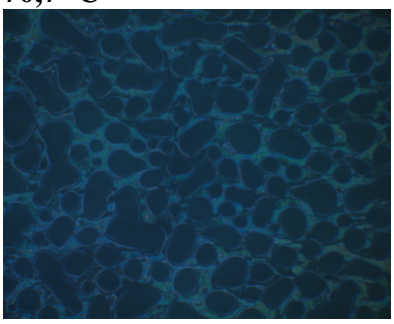
Resim 8.1. Nematik-izotropik faz geçişi sırasında E7/DB3 karışımına ait tekstürler

EK-8 (Devam) Boyarmadde ve karışımlarına ait tekstür örnekleri

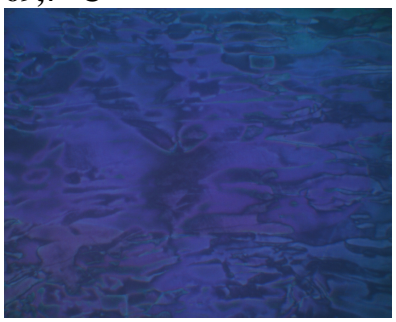
30 °C



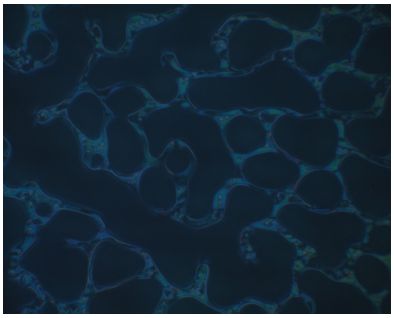
70,7 °C



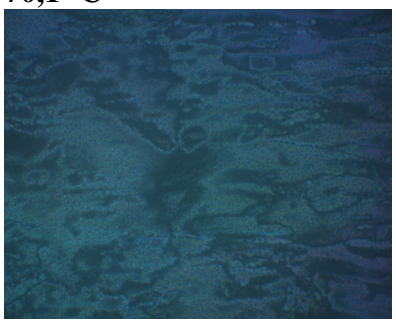
69,7 °C



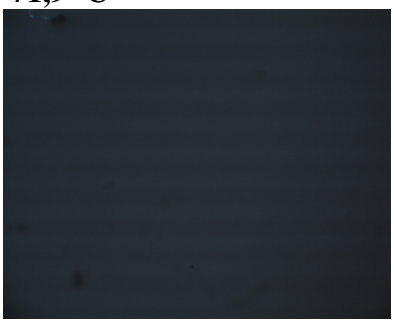
71 °C



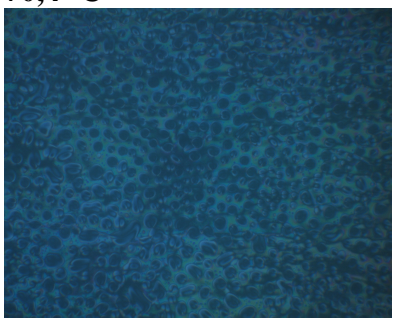
70,1 °C



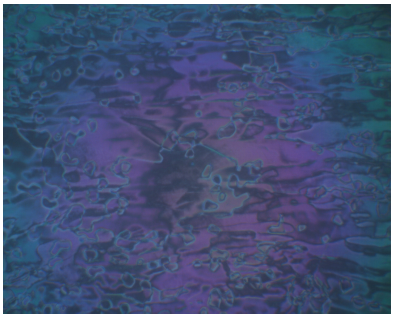
71,9 °C



70,4 °C



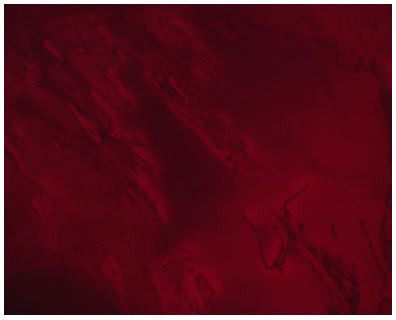
25 °C



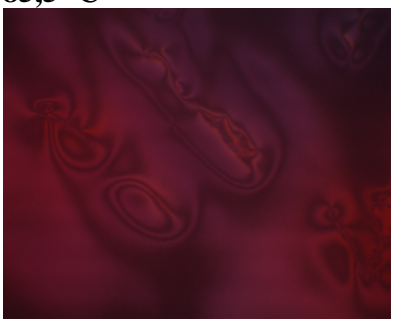
Resim 8.2. Nematik-izotropik faz geçişi sırasında E8/DB14/SWCNT karışımına ait tekstürler

EK-8 (Devam) Boyarmadde ve karışımlarına ait tekstür örnekleri

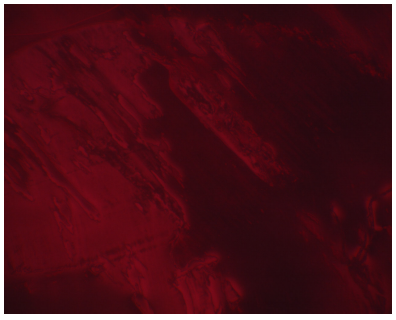
30 °C



85,5 °C



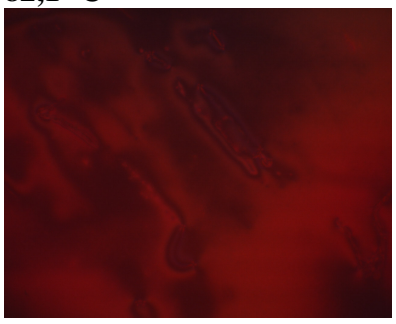
55 °C



89 °C



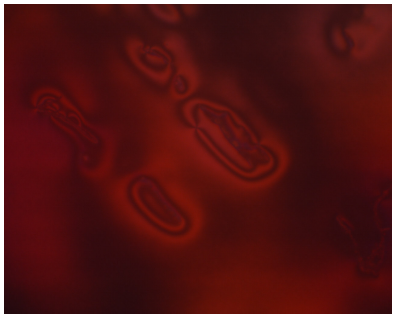
82,1 °C



25 °C



84 °C



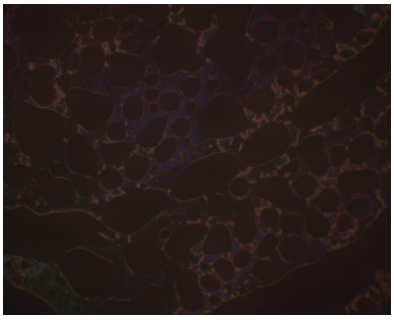
Resim 8.3. Nematik-izotropik faz geçişi sırasında E63/DR13 karışımına ait tekstürler

EK-8 (Devam) Boyarmadde ve karışımlarına ait tekstür örnekleri

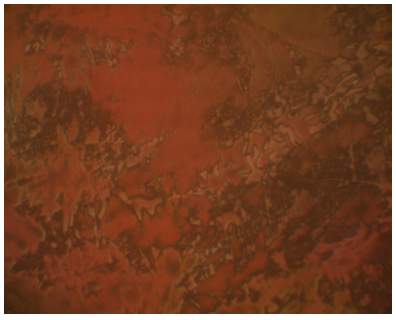
30 °C



86 °C



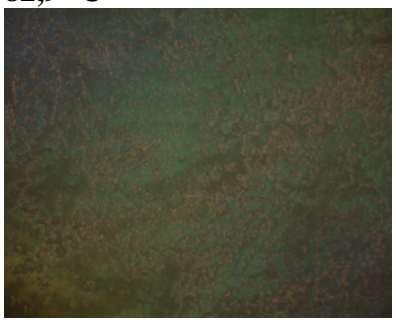
65 °C



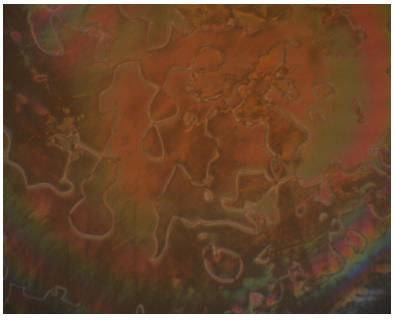
90,2 °C



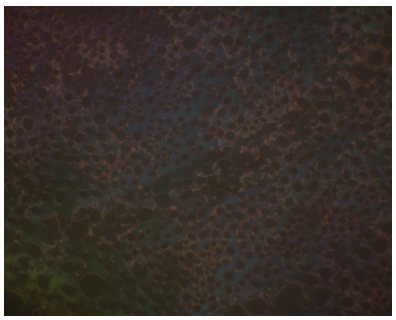
82,9 °C



25 °C



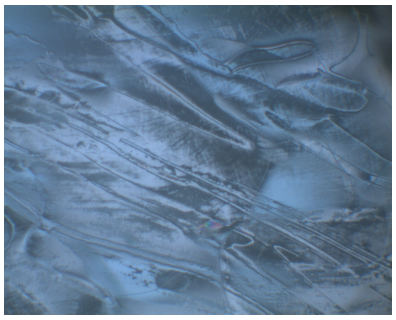
84 °C



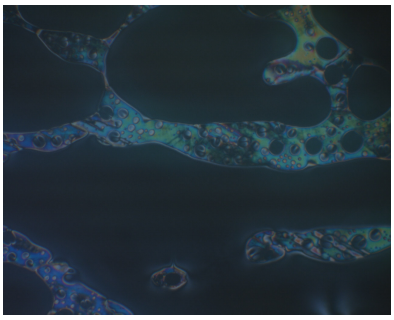
Resim 8.4. Nematik-izotropik faz geçişi sırasında E63/MR karışımına ait tekstürler

EK-8 (Devam) Boyarmadde ve karışımlarına ait tekstür örnekleri

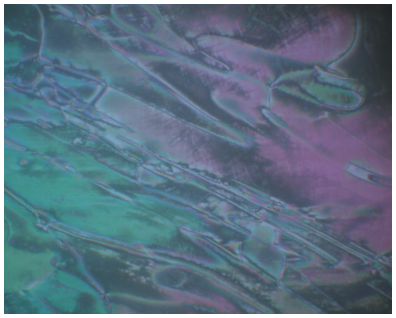
30 °C



74 °C



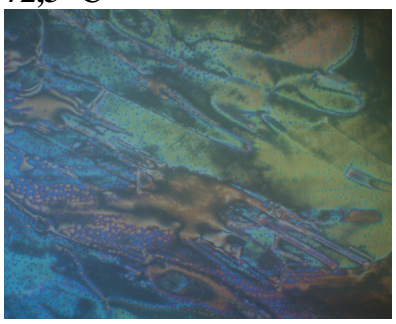
70 °C



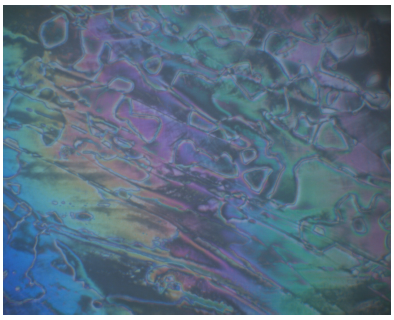
75,2 °C



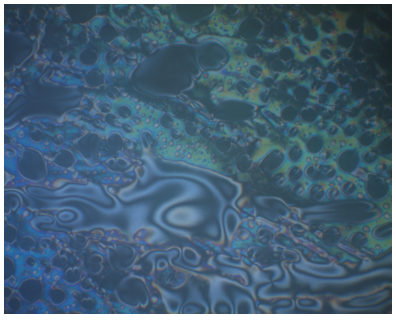
72,3 °C



25 °C



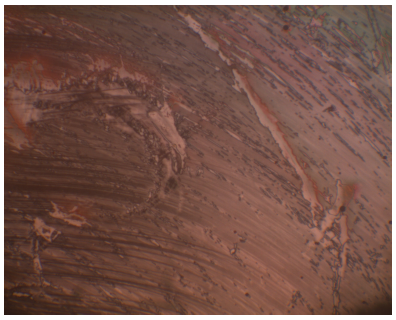
73 °C



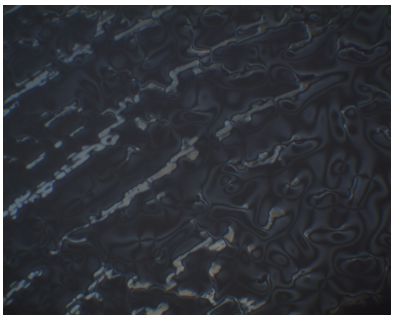
Resim 8.5.Nematik-izotropik faz geçişi sırasında ZLI-1132/DB1/SWCNT karışımına ait tekstürler

EK-8 (Devam) Boyarmadde ve karışımlarına ait tekstür örnekleri

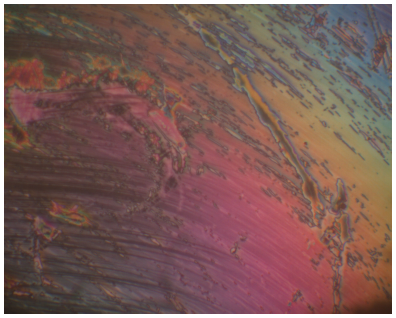
30 °C



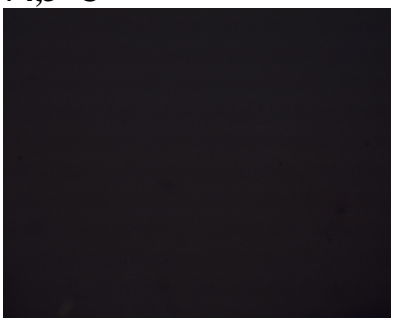
73 °C



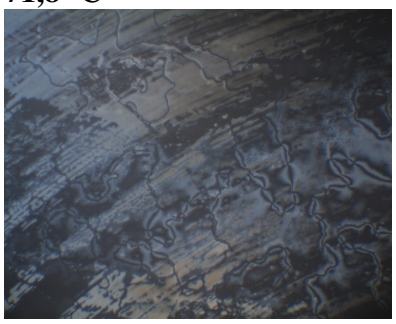
65 °C



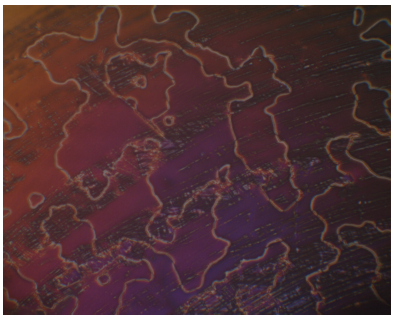
74,3 °C



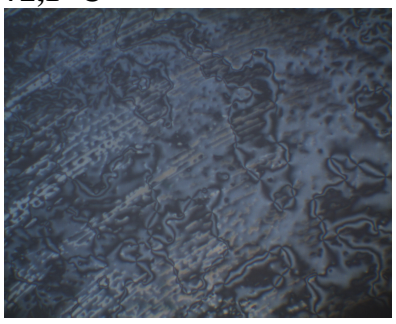
71,8 °C



25 °C



72,1 °C



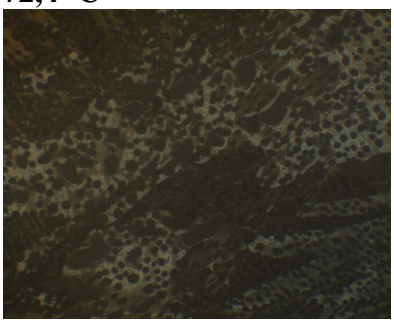
Resim 8.6. Nematik-izotropik faz geçişi sırasında ZLI-1132/DR1 karışımına ait tekstürler

EK-8 (Devam) Boyarmadde ve karışımlarına ait tekstür örnekleri

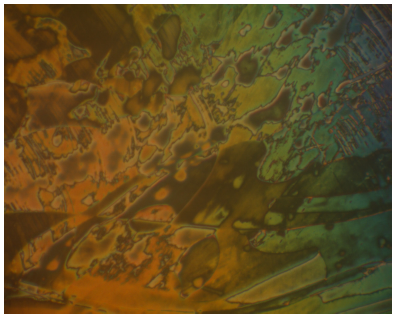
30 °C



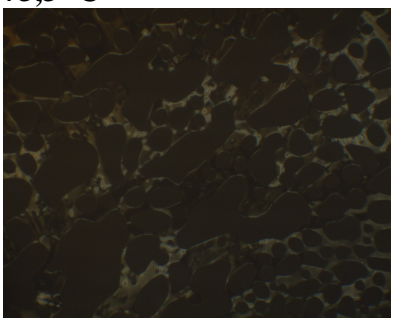
72,4 °C



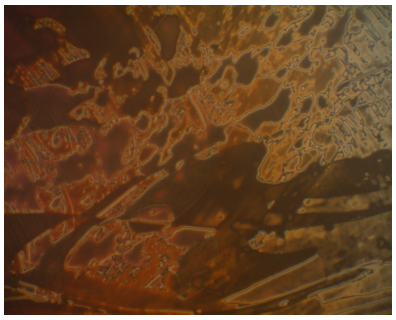
60 °C



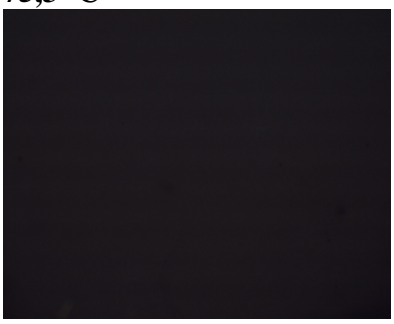
73,3 °C



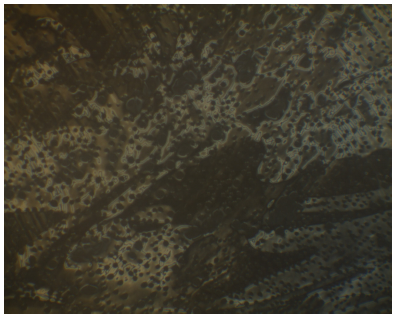
70 °C



75,3 °C



72 °C



25 °C



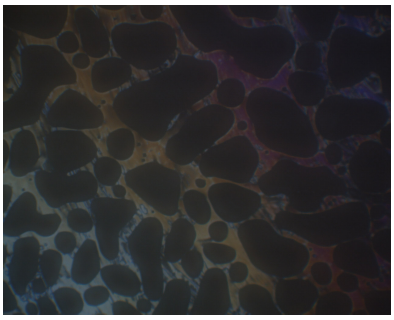
Resim 8.7. Nematik-izotropik faz geçişi sırasında ZLI-1132/MR karışımına ait tekstürler

EK-8 (Devam) Boyarmadde ve karışımlarına ait tekstür örnekleri

30 °C



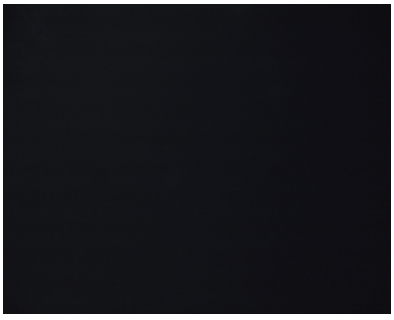
74 °C



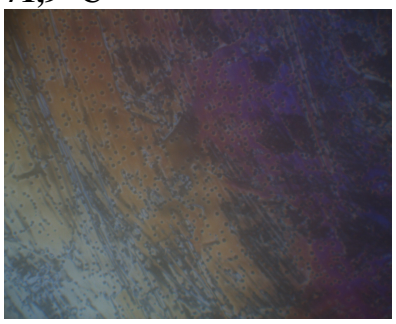
65 °C



75 °C



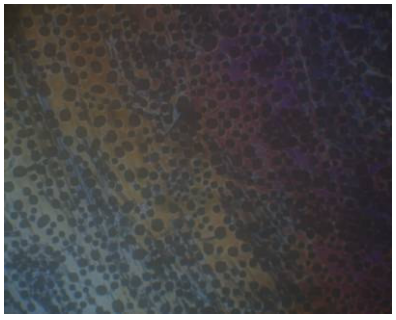
71,9 °C



25 °C

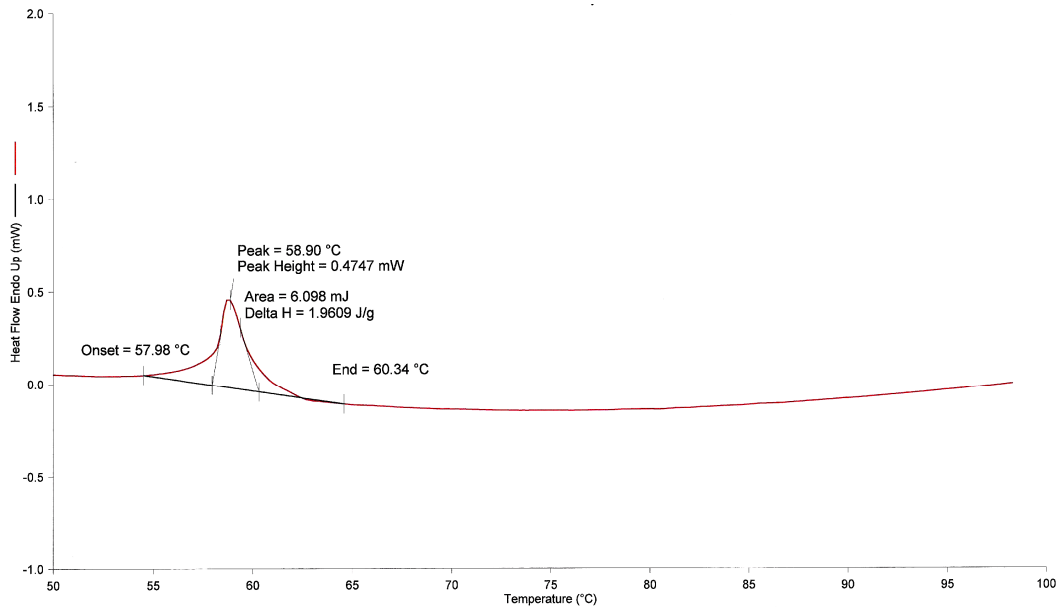


73 °C

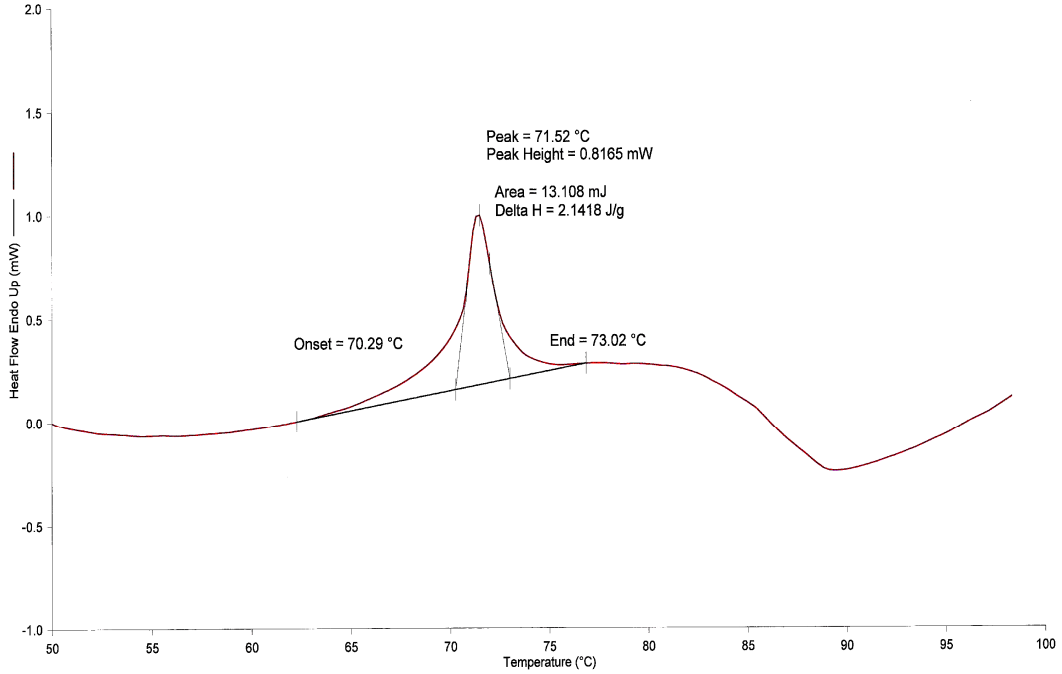


Resim 8.8. Nematik-izotropik faz geçişi sırasında ZLI-1132/(DR1+DB14) karışımına ait tekstürler

EK-9 Katkısız ve ikili boya katkılı sıvı kristallere ait DSC termogramları

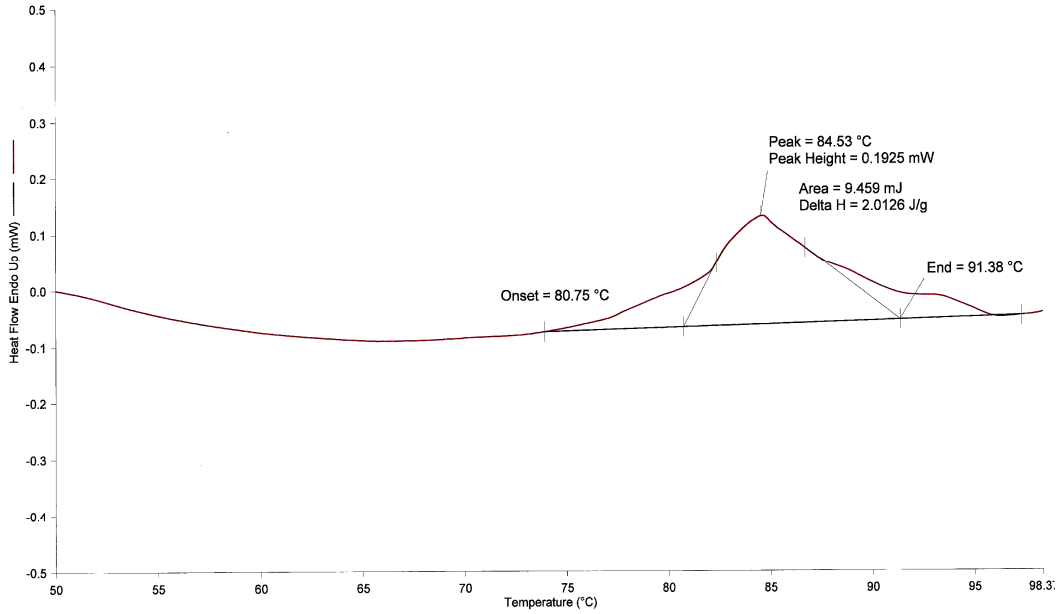


Şekil 9.1. E7 sıvı kristaline ait DSC termogramı

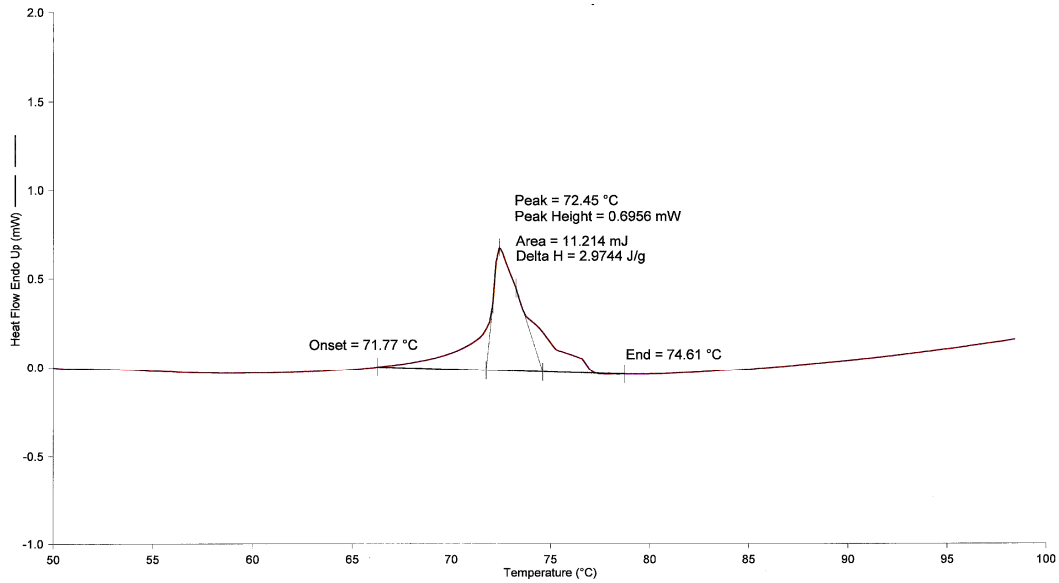


Şekil 9.2. E8 sıvı kristaline ait DSC termogramı

EK-9 (Devam) Katkısız ve ikili boya katkılı sıvı kristallere ait DSC termogramları

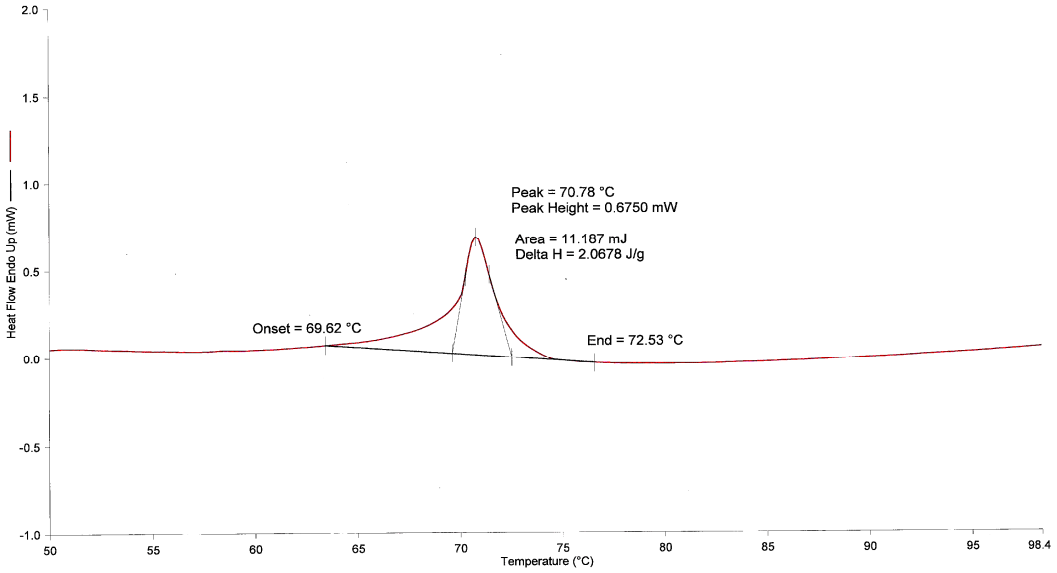


Şekil 9.3. E63 sıvı kristaline ait DSC termogramı

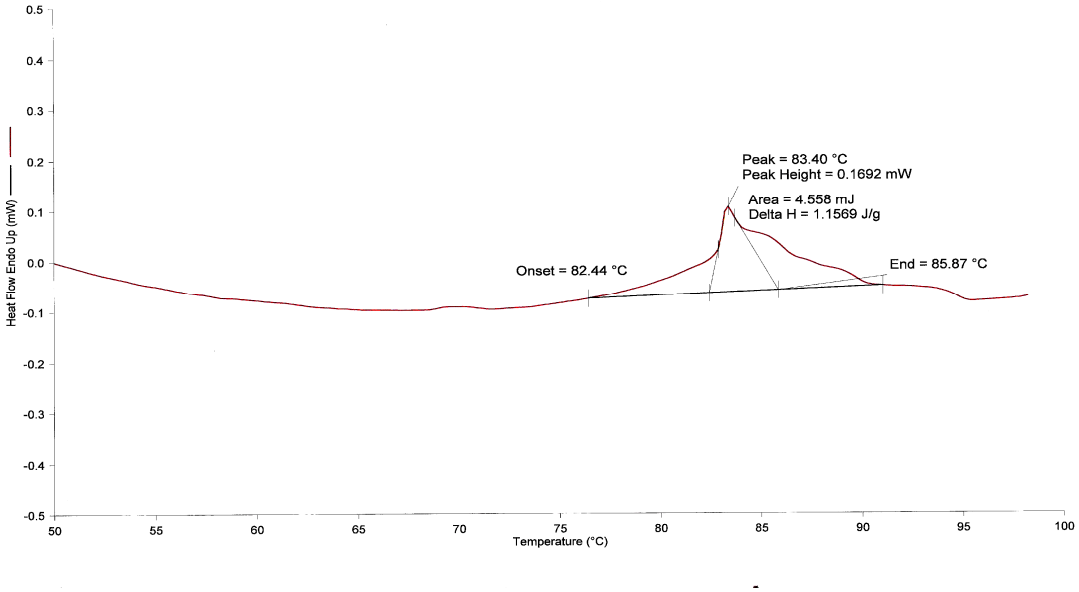


Şekil 9.4. ZLI-1132 sıvı kristaline ait DSC termogramı

EK-9 (Devam) Katkısız ve ikili boya katkılı sıvı kristallere ait DSC termogramları

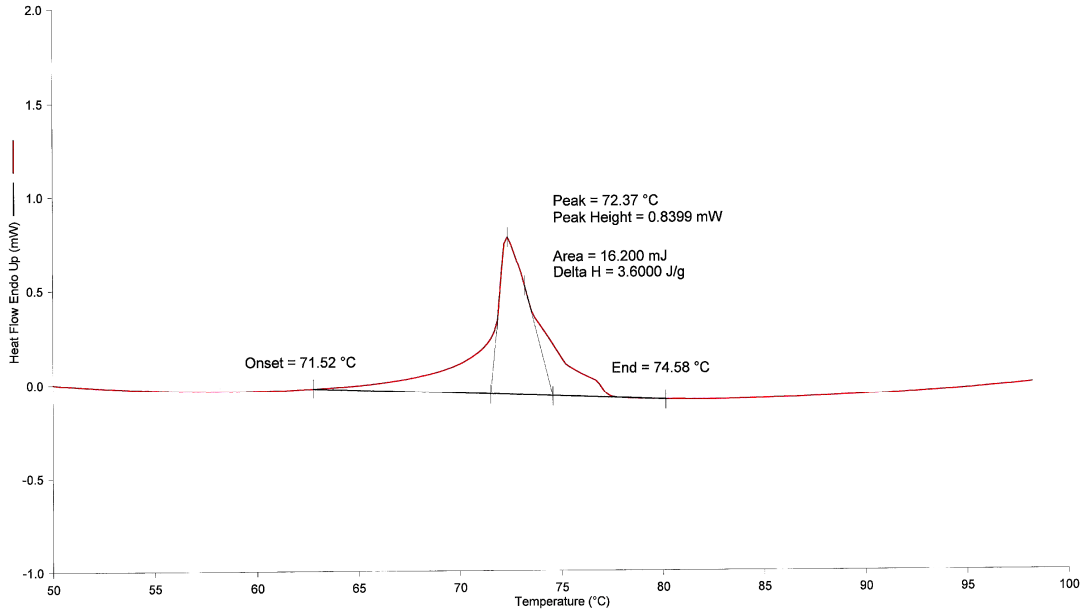


Şekil 9.5. E8/(DR60+DB14) karışımına ait DSC termogramı

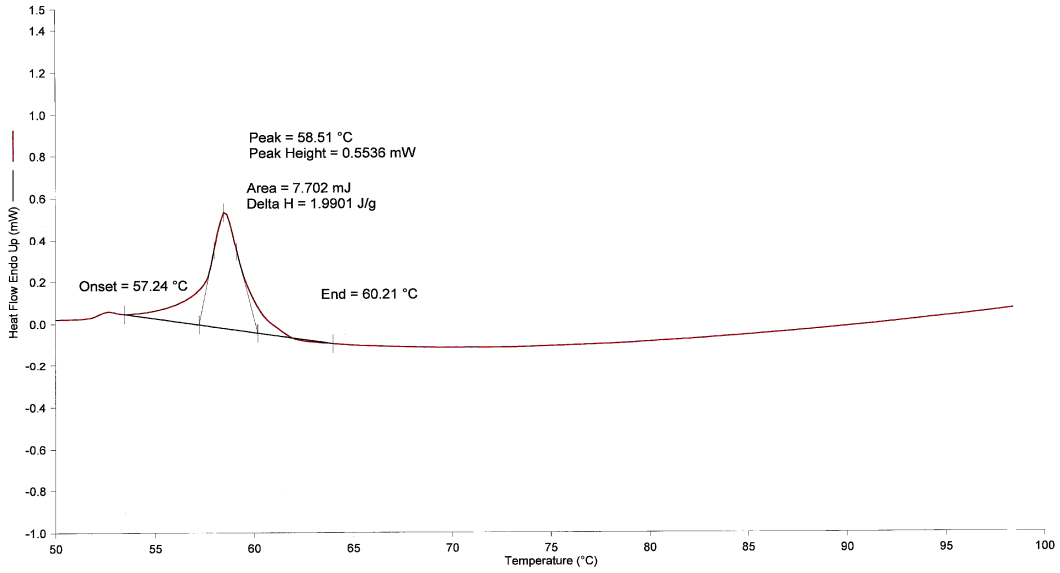


Şekil 9.6. E63/(DR60+DB14) karışımına ait DSC termogramı

EK-9 (Devam) Katkısız ve ikili boya katkılı sıvı kristallere ait DSC termogramları

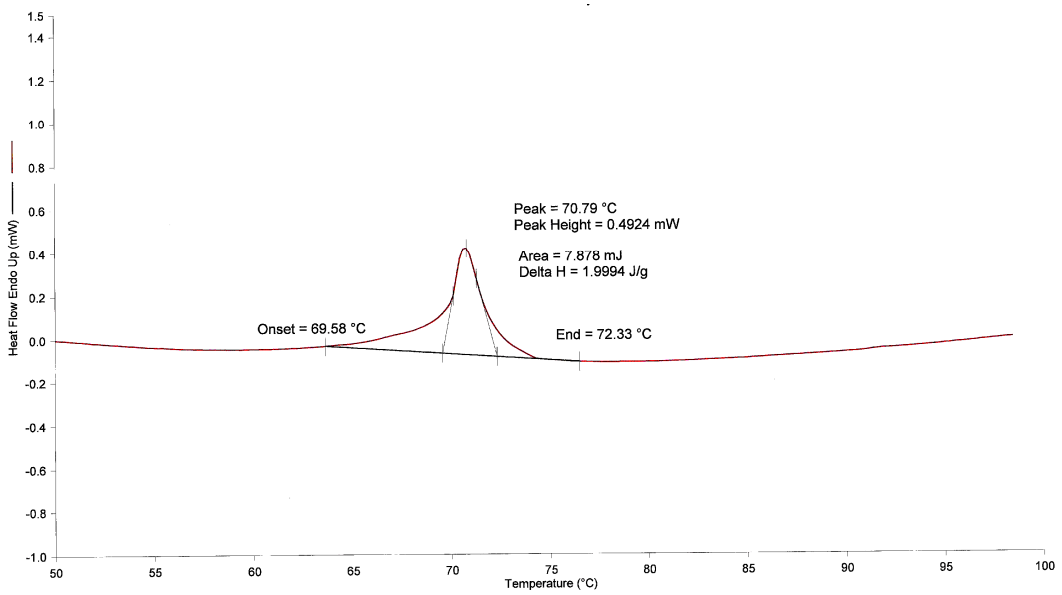


Şekil 9.7. ZLI-1132/(DR1+DB14) karışımına ait DSC termogramı

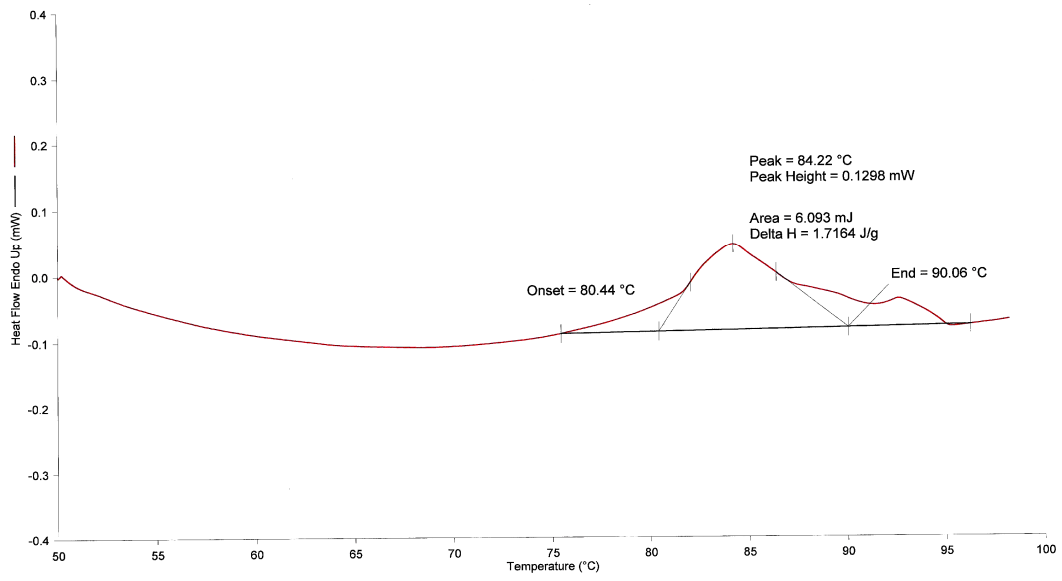


Şekil 9.8. E7/(MK+DB14)/SWCNT karışımına ait DSC termogramı

EK-9 (Devam) Katkısız ve ikili boya katkılı sıvı kristallere ait DSC termogramları

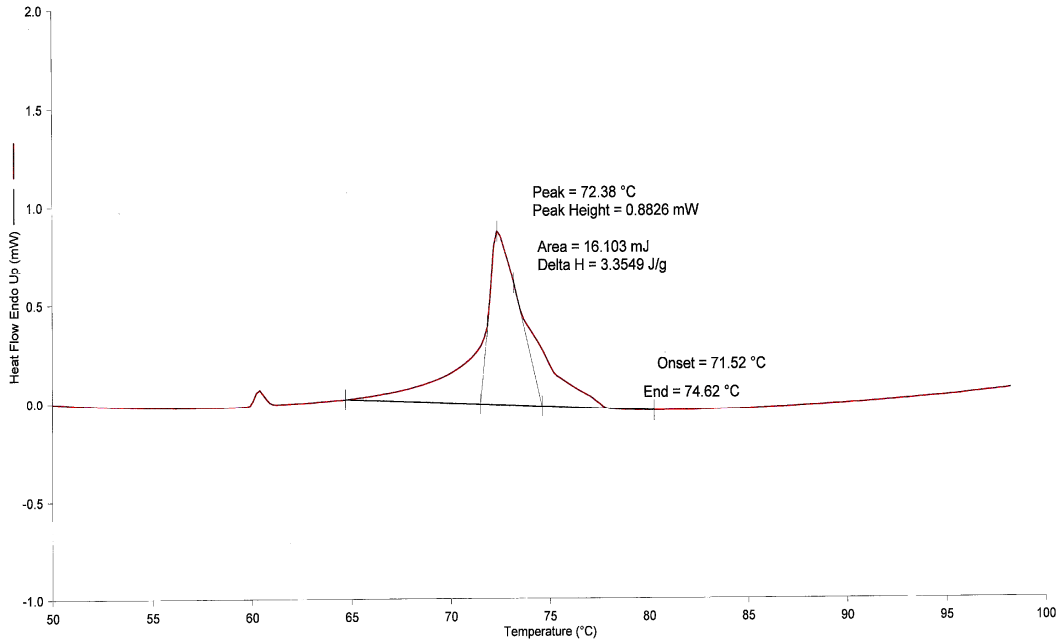


Şekil 9.9. E8/(DR60+DB14)/SWCNT karışımına ait DSC termogramı



Şekil 9.10. E63/(DR60+DB14)/SWCNT karışımına ait DSC termogramı

EK-9 (Devam) Katkısız ve ikili boya katkılı sıvı kristallere ait DSC termogramları



Şekil 9.11. ZLI-1132/(DR1+DB14)/SWCNT karışımına ait DSC termogramı

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı	: KAYA, Nihan
Uyruğu	: T.C.
Doğum tarihi ve yeri	: 03.07.1979 Ankara
Medeni hali	: Bekar
Telefon	: (0312) 231 29 36
Fax	: (0312) 230 84 34
e-mail	: nkaya@gazi.edu.tr

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Doktora	Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı	2010
Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı	2004
Lisans	Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü	2001
Lise	Kocatepe Mimar Kemal Lisesi	1996

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2002-2003	Samsun Emniyet Müdürlüğü Kriminal Polis Laboratuvarı	Mühendis
2003-2006	Gazi Üniversitesi Çorum Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü	Araştırma Görevlisi

2006-2008	Hitit Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü	Araştırma Görevlisi
2008-Devam	Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü	Araştırma Görevlisi

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

1. Kaya, N., Karadurmus, E. and Alicilar, A., "Catalytic air oxidation of manganese in synthetic waters", ***Central European Journal of Chemistry***, 3(3):511-519 (2005).

2. Kartal, G., Perveli, K., Kaya, N. ve Karadurmus, E., "Şehir şebeke, kuyu ve kaynak sularının ozonlanması ile fiziksel, kimyasal ve mikrobiyolojik özelliklerinin incelenmesi", ***Fatih Üniversitesi III. Çevre Sorunları Kongresi***, İstanbul, 15-16 Mayıs (2008).

3. Çalışan, S., Gökmen, E., İlgin, S., Niş, M., Sarıkoca, İ., Talaş, D., Kaya, N. ve Karadurmus, E., "Çorum Derinçay kirletici kaynak analizi ve sonuçların coğrafi bilgi sistemleri ile değerlendirilmesi", ***Fatih Üniversitesi III. Çevre Sorunları Kongresi***, İstanbul, 15-16 Mayıs (2008).

4. Akkurt, F., Kaya, N. and Alicilar, A., "Phase transitions, order parameters and threshold voltages in liquid crystal systems doped with disperse orange dye and carbon nanoparticles", ***Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures***, 17(6): 616-624 (2009).

5. Kaya, N., Akkurt, F. and Alicilar, A., "Alignment and reorientation in nematic liquid crystals doped with red dye and carbon nanotube", ***Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures***, (in press) (2010).

6. Kaya, N., Akkurt, F. ve Alıcılar, A., "Dispers mavi boya ve karbon nanotüp katkılı nematik sıvı kristallerin karakterizasyonu ve uygulanabilirliğinin araştırılması", ***9. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi***, Ankara, 22-25 Haziran (2010) (Sözlü sunum olarak kabul edildi).