

24549

**MOLEKÜLER KRİSTALLERİN ERİME TEORİSİ :**

**KATI-KATI, KATI-SIVI VE SIVI KRİSTAL FAZ GEÇİŞLERİ**

**ŞÜKRÜ ÖZGAN**

**Erciyes Üniversitesi**

**Fen Bilimler Enstitüsü'ne**

**Fizik Anabilim Dalında Doktora Tezi Olarak**

**Sunulmuştur.**

**Kasım - 1992**

Erciyes Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne

Bu çalışma, jürimiz tarafından Fizik  
anabilim dalında Doktora tezi olarak  
kabul edilmiştir.

7/12/1992

Başkan : Prof. Dr. Atilla AYDINLI

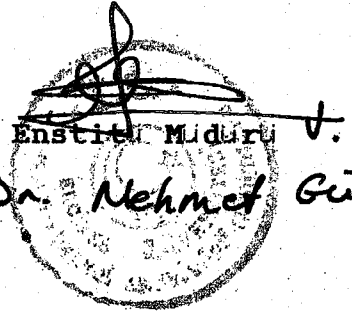
Üye : Prof. Dr. Nevali YALCIN  
Mendil

Üye : Prof. Dr. Mustafa KETKİN  
M. Keskin

ONAY :

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim  
üyelerine ait olduğunu onaylıyorum.

22/12/1992



Doç. Dr. Mehmet Günülü, Y

**ÖZGEÇMİŞ**

Adı ve soyadı : ŞUKRU ÖZGAN  
Baba adı : KAZIM  
Ana adı : DÖNE  
Doğum yeri : PAZARCIK-KAHRAMANMARAŞ  
Doğum tarihi : 1961

İlk öğrenimini köyünde, orta öğrenimini Gaziantep'de, lise öğrenimini Kahramanmaraş'da tamamladı. Yüksek öğrenimini Atatürk Üniversitesi, Kazım Karabekir Eğitim Fakültesi, Fizik Eğitimi Anabilim Dalında yaptı. 1985 - 1988 yılları arasında, Dicle Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Fizik Eğitimi anabilim dalında araştırma görevlisi olarak çalıştı. Yüksek lisans 'ını, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsünde yaptı. 1988 yılında Erciyes Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümüne araştırma görevlisi olarak girdi ve halen bu görevine devam etmektedir. Bu zamana kadar, Physica Scripta, Physics Letter A ve Doğa-Tr. J. of Physics dergilerinde yayınlanmış üç makalesi, bir deney kitapçığı ve Ulusal Türk Fizik kongrelerinde sunulmuş beş tebliği bulunmaktadır.

## TEŞEKKÜR

Bana bu tez çalışma konusunu veren, çalışmalarım süresince ilgi ve yardımlarını esirgemeyen saygı değer hocam Prof.Dr. Mustafa KESKİN 'e teşekkür, minnet ve şükranlarımı sunarım. Bilgisayar imkanlarından faydalandığım E. Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Dekanlığına, tezin yazım hatalarımın tesbiti ve düzeltilmesinde yardımcı olan bölümümüz araştırma görevlilerinden Arş. Gör. Mustafa GENÇASLAN'a çok teşekkür ederim. Ayrıca, bu ana kadar maddi ve manevi yardımlarını esirgemeyen muhterem anne ve babama, çalışmalarım esnasında beni sabır ve fedakarlıkla karşılayan, kıymetli eşim ve sevgili çocuklarıma en samimi duygularıyla teşekkür ederim.

## ÖZET

MOLEKÜLER KRİSTALLERİN ERİME TEORİSİ :

KATI-KATI, KATI-SIVI VE SIVI KRİSTAL FAZ GEÇİŞLERİ

Ş. ÖZGAN

Lennard-Jones ve Devonshire'nin asal gaz kristallerin erime teorisinden geliştirilmiş olan Pople ve Karasz'ın moleküler kristallerin erime teorisi, üçüncü bir enerji parametresi  $W''$  kullanılarak geliştirildi. Bu geliştirme aşağıdaki şekilde yapıldı: Önceki itme enerjisi  $W$  iki kısma bölündü; birisi farklı örgü ve aynı yönelimlerdeki moleküller arasındaki etkileşme, yine  $W$  ile gösterildi ve ikincisi farklı örgü ve yönelimlerdeki moleküller arasındaki etkileşmedir ki  $W''$  ile gösterildi.  $W''$ , önceki  $W'$  ve yeni tanımlanan  $W$  enerji parametrelerine düzeltme parametrelili aritmetik ortalama kullanılarak bağlandı. Modelin denge davranışını en düşük dereceli kümesel değişim yöntemiyle incelendi.

Model plastik ve aynı zamanda sıvı kristallere uygulanacağından, plastik ve sıvı kristallerin bazı temel özellikleri verildi. Konum ve yönelim düzen parametrelerinin sıcaklıkla

değişimleri, çiftlenim oran sabiti  $\nu$ 'nın birçok değerleri için incelendi.

Basınç altında, katı-katı, erime ve sıvı kristal faz geçişleri termodinamiği incelendi.  $\nu < 0.331$  için, katı - katı geçişi takiben erime geçişi;  $0.331 < \nu < 1.115$  için, tek geçiş (erime) ve  $\nu > 1.115$  için, katı - nematiği takiben nematik-izotropik sıvı geçişleri elde edildi. Bütün geçişler birinci dereceden, fakat sadece  $\nu < 0.25$  değerleri için katı-katı geçişleri ikinci derecedendir.

Modelin öngördüğü sayısal sonuçlar, bazı deneysel ve teorik sonuçlar ile karşılaştırıldı ve çok iyi uyum bulundu. Özellikle, azot ve metan'ın faz diyagramlarında, katı-katı ve erime geçişleri için,  $W''$  enerji parametresi sebebiyle, uyum Pople ve Karasz modelinden çok daha iyidir. Yine model, katı-nematik, nematik-izotropik sıvı geçişleri entropi ve hacim değişimlerinde ve bu geçiş sıcaklıklarında yönelim düzen parametresi, deneyler ve Chandrasekhar ve arkadaşlarının teorisi ile iyi uyum içerisindedir.

ABSTRACT

A THEORY OF MELTING OF MOLECULAR CRYSTALS :  
SOLID-SOLID, SOLID-LIQUID AND LIQUID CRYSTALLINE PHASE  
TRANSITIONS

Ş. ÖZGAN

The Pople and Karasz theory of melting of molecular crystals which is based on the theory of melting of inert gas crystals by Lennard - Jones and Devonshire, is extended using the third energy parameter,  $W''$ . The extension is done as follows: the previous repulsive energy parameter  $W$  is divided into two parts, one is the interaction between molecules which are on the different sites with same orientations, called again  $W$  and the second is the interaction between molecules which are on the different sites and also different orientations, namely  $W''$ .  $W''$  is combined with the previous  $W'$  and new  $W$  energy parameters by the arithmetic mean including adjustable parameter. The equilibrium behavior of the model are studied with the lowest approximation of the cluster variation method.

Since the model can be applied plastic as well as liquid crystals, some basic properties of plastic and liquid crystals are given. Thermal variations of the positional and orientational order parameters for several values of the ratio of coupling constant  $\nu$  are investigated.

The thermodynamics of solid-solid, melting and liquid crystalline phase transitions are studied under the pressure. It is found that: for  $\nu < 0.331$ , solid-solid rotational transition preceding the melting transition; for  $0.331 < \nu < 1.115$ , single transition (melting) and  $\nu > 1.115$ , solid - nematic transition preceding nematic-isotropic liquid transition. All transitions are the first order but only solid-solid transitions for  $\nu < 0.25$  are the second order.

The quantitative prediction of the model are compared with some experimental as well as theoretical results and found very good agreement. Especially, the agreement is much better than the Pople and Karasz model for solid-solid and melting transitions as well as phase diagrams of nitrogen and methane, due to the  $W''$  energy parameter. The model also gave good agreement with the experiments and the Chandrasekhar et al. theory on solid - nematic, nematic - isotropic liquid transitions and the orientation order parameter at transition temperatures.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
BÖLÜM 1. GİRİŞ . . . . .	1
BÖLÜM 2. METOD VE TEMEL BİLGİLER	
2.1. Metod . . . . .	7
2.2. Bazı Temel Bilgiler	
2.2.1 Moleküler Kristaller . . . . .	9
2.2.2 Plastik Kristaller . . . . .	10
2.2.3 Sıvı Kristaller . . . . .	11
2.2.4 Sıvı Kristaller ile Plastik Kristaller Arasındaki Fark . . . . .	13
2.2.5 Düzen parametreleri . . . . .	14
BÖLÜM 3. MODEL VE FAZ GEÇİŞLERİ TERMODİNAMİĞİ	
3.1. Model . . . . .	15
3.2. Modelin En Düşük Dereceli Kümesel Değişim Metodu ile Çözülmesi . . . . .	19
3.3. Faz Geçişleri Termodinamiği . . . . .	23
BÖLÜM 4. KATI-KATI VE ERİME (KATI - SIVI) FAZ GEÇİŞLERİ	
4.1. Düzen Parametrelerinin Sıcaklıkla Değişimi	27
4.2. İzotermier . . . . .	35
4.3. Hacim ve Entropi Değişimi . . . . .	46

	Sayfa
4.4. Teorik Faz Diyagramları . . . . .	47
<b>BÖLÜM 5. SIVI KRİSTAL FAZ GEÇİŞLERİ</b>	
5.1. Düzen Parametrelerinin Sıcaklıkla Değişimi	55
5.2. İzotermler . . . . .	60
5.3. Hacim ve Entropi Değişimi . . . . .	66
5.4. Teorik Faz Diyagramları . . . . .	67
<b>BÖLÜM 6. SONUÇ VE TARTIŞMALAR . . . . .</b>	<b>74</b>
<b>KAYNAKLAR . . . . .</b>	<b>92</b>

## BÖLÜM 1

### 1. GİRİŞ

Erime olayını ve erimenin termodinamik özelliklerini açıklayabilmek için birçok modeller [1] geliştirilmiştir. Fakat hiçbirisi erime olayını açıklamada yeterli değildir. Bundan dolayı bu husustaki çalışmalar yeni boyutlarda devam etmektedir. Başarılı bir model, Plastik Kristaller (PK), Sıvı Kristaller (SK) ve bunlar arasındaki ilişkiyi, erime olayı ve erimenin termodinamik özelliklerini tam olarak açıklayabilmelidir.

Bu konuda en başarılı teori, Lennard - Jones ve Devonshire [2-5] (LJD) 'nin geliştirdikleri modeldir. LJD, katı kristal ve sıvı arasındaki temel farkın, katıda sıcaklığın yükselmesi ve hacmin artmasıyla tedricen kaybolan uzun mesafe düzenin bulunduğunu ifade etmişler ve dolayısıyla LJD, konum uzun mesafe düzen parametresini modellerinde kullanmışlardır. LJD, A ve B gibi iki eşit örgü konumunun bulunduğunu kabul ettiler. Şayet bütün moleküller aynı konumları işgal ediyorsa (örneğin A konumları) sistem düzenli duruma sahiptir ve bir kristal katıya karşılık gelir. Şayet A ve B konumları eşit olarak işgal edilmişse, sistem düzensizdir ve bir izotropik sıvıya karşılık gelir.

LJD modeli, küresel ve küresele yakın moleküllere sahip veya tek atomlu maddelerin (asal gaz kristalleri gibi) erimesini açıklamakta başarılı olmaktadır. Moleküller her zaman küresel olmadığından, konum düzen parametresi yanı sıra yönelim düzen parametresini de dikkate almak gerekmektedir.

Pople ve Karasz (P-K) [6,7], LJD modeline yönelim düzen uzun mesafe parametresini ilave ederek, her türlü moleküler kristallerin erimesini inceleyebilecek şekilde geliştirdiler. Bunun için, A ve B konumlarındaki moleküllerin ya aşağıya ya da yukarıya doğru olmak üzere iki yönelimden birisini alabileceğini kabul ettiler. Bu durumda  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $B_1$  ve  $B_2$  gibi dört ihtimal karşımıza çıkmaktadır. Mutlak sıfır sıcaklığında bütün moleküller aynı tür konum ve yönelimdedirler (mesela  $A_1$ ) ki bu bir katı kristale karşılık gelmektedir. Dört ihtimalin eşit sayıda meydana gelmesi halinde, moleküller konum ve yönelimde tamamen düzensizdirler. Bu durum izotropik sıvıya karşılık gelmektedir. Konum ve yönelim düzen parametreleri sırasıyla Q ve S ile gösterilmektedir.

Chandrasekhar, Shashidhar ve Tara [8], moleküllerin konum değiştirmesi (öteleme) için gereken enerji W'nin hacime olan bağıllılığının  $V^{-4}$  ile değiştirdiğini, fakat yönelim değiştirmesi (dönme) için gereken enerjinin teorik hesaplamalar sonunda,  $V^{-3}$  ile değiştirdiği gerçeğinden giderek P-K modelini modife ettiler ve sıvı kristal fazları incelediler. Chandrasekhar ve arkadaşları [9], kaynak [8] de modife ettikleri P-K modelini katı-katı ve erime (katı-sıvı) değişimlerine de uyguladılar. Yine Chandrasekhar ve arkadaşları [10], konum ve yönelim uzun mesafe düzen parametresine, kısa mesafe yönelim düzen parametresini de ilave ederek P-K modelini modife ettiler. Burada sıvı kristal geçişlerde

kısa mesafe yönelim düzeninin etkisini ve bu geçişlerin termodinamik özelliklerini, matematiksel olarak Bethe yaklaşımına eşit olan, yarı-kimyasal yaklaşım metodu ile incelediler.

Amzel ve Becka [11], moleküllerin yönelim sayısının  $D \geq 2$  olduğu gerçeğinden giderek P-K modelini modife ettiler ve moleküler kristallerin katı-katı ve erime geçişleri termodinamik özelliklerini incelediler. Uzun mesafe yönelim düzen parametresinin, moleküllerin yönelim sayısına çok hassas olarak bağlı olduğunu, fakat uzun mesafe konum düzen parametresinin, yönelim sayısına hassas olarak bağlı olmadığını tesbit ettiler.

Meijer ve Keskin [12] ise, doğrudan durulma ve yol ihtimaliyet [13,14] metodlarını kullanarak ilk defa iki farklı metodla, P-K modelinin dinamik davranışını incelediler.

Özgan [15], Keskin ve Özgan [16], P-K modelini kullanarak konum ve yönelim uzun mesafe düzen parametrelerinin kararlı yarı kararlı ve kararsız çözümlerini, kontur haritaları ve ve akış diyagramlarıyla incelediler. Kararlı ve yarı kararlı çözümlerin yanı sıra kararsız çözümleri de incelediler. Bu kararsız çözümler, bazı sistemlerin yarı kararlı durumda donmasında çok önemli rol oynamaktadır. Bir sistemin yarı kararlı durumda donması ikili akışkanlarda, ikili alaşımlarda, jellerde, lazerlerde, yarıiletkenlerde, süperiletkenlerde, manyetik sistemlerde, astrofizik ve kristal seramiklerde, minerallerde, camsı (amorf) metallerde, düzenli-düzensiz sistemlerin incelenmesinde oldukça önemlidir [17].

Bu tezde, P-K modeli daha gerçekçi bir şekilde moleküler kristallerin erimesine ve aynı zamanda katı-katı, katı-sıvı ve sıvı kristal faz geçişlerini incelemek için modife edildi. Önceki itme enerjisi  $W$  iki kısma bölündü, birisi farklı

örgü ve aynı yönelimlerdeki moleküller arasındaki etkileşme, yine  $W$  ile gösterildi ve ikincisi farklı örgü ve yönelimlerdeki moleküller arasındaki etkileşmedir ki  $W''$  ile gösterildi.  $W''$ , önceden kullanılan aynı örgü ve farklı yönelimde olan moleküllerin etkileşme enerjisi  $W'$  ye ve yeni tanımlanan  $W$  ye düzeltme parametrelili aritmetik ortalama kullanılarak bağlandı. Modelde anahtar parametre  $\nu$ ,  $\nu = z'W'/zW$  olup çiftlenim oran sabiti olarak adlandırılmakta ve moleküllerin yönelim değiştirmesi için gereken enerjinin konum değiştirmesi için gereken enerjiye oranıdır. Erimenin termodinamik özellikleri ve faz geçişlerinin incelenmesinde bu  $\nu$  parametresinin etkisinin büyük olacağını göreceğiz.

Çalışmada konum uzun mesafe düzen parametresi  $Q$  ve yönelim uzun mesafe düzen parametresi  $S$  olmak üzere iki düzen parametresi kullanıldı. Düzen parametrelerinin 1 olması sistemin tamamen düzenliliğini, 0.5 olması ise tamamen düzensizliğini ifade etmektedir. Metod olarak, kapalı form yaklaşımlarının en gelişmiş ve son zamanlarda en çok kullanılan kümesel değişim metodu [18-22] kullanılmıştır. Kümesel değişim metodu, modife ettiğimiz P-K modeline uygulandı ve denge durumu çözümleri incelendi.

Düzen parametrelerinin indirgenmiş sıcaklıkla değişimini incelemek için, sistemin özbağıllık denklemleri Newton-Raphson metodu kullanılarak çözüldü. Farklı çiftlenim oran sabiti  $\nu$  için,  $S$  ve  $Q$  düzen parametrelerinin  $kT/zW$  indirgenmiş sıcaklığa karşı değişimleri incelendi. Küçük  $\nu$  değerlerinde yönelim düzen parametresi, daha düşük sıcaklıklarda  $1/2$  ye gider ( $S=1/2$ ), daha yüksek sıcaklıklarda konum düzen parametresi de kaybolur ( $Q=1/2$ ).  $\nu < 0.25$  için ikinci dereceden yönelimsel geçiş,  $\nu > 0.25$  için de birinci dereceden yönelimsel geçiş gözlenmektedir. Yönelim düzenin yok olmasından sonra hala konum düzeninin varlığı,  $\nu$ 'nin

bu değerlerinin plastik kristallere karşılık geldiğini göstermektedir (  $0 \leq v < 0.579$  ).

$v = 0.579$  de S ve Q düzen parametreleri aynı sıcaklıkta  $1/2$  olmaktadır.  $v > 0.579$  değerlerinde küçük sıcaklıklarda Q, daha büyük sıcaklıklarda S,  $1/2$  olmaktadır. Q düzen parametresi yok olduktan sonra hala S yönelim düzen parametresinin var olması,  $v$ 'nin bu değerlerinin sıvı kristal fazlara tekabül ettiğini göstermektedir.

Genel olarak, bir kristal katıyı oluşturan moleküller (veya atomlar)  boyutta konum ve yönelim olarak düzenli tekrarlanmaktadırlar. Plastik kristal molekülleri yönelim olarak düzensiz, fakat konum bakımından düzene sahiptirler. Sıvı kristali oluşturan moleküller, yönelim olarak bazı düzene fakat sıfır (veya indirgenmiş) konum düzenine sahiptirler. Bir izotropik sıvı, hem konum hem de yönelimde düzensizdir. Özellikle bir sıvı kristal ile ilgili kısım tartışmaya açıktır. Örneğin, indirgenmiş konum düzenine sahip bir sıvı kristal gerçek kristalden nasıl ayırt edilebilir? Smektik B (veya smektik H) sıvı kristallerin gerçek bir katı olup olmadığı halen tartışma konusudur [23].

Bazı  $v$  değerleri için, S ve Q düzen parametrelerinin  $kT/zW$  indirgenmiş sıcaklığa göre değişiminde, Pople-Karasz ([6], şekil.1.b ve c) ve Chandrasekhar ve arkadaşları ([8], şekil.1.b ve c) tam bir grafik elde edememişlerdir. Elde edilemeyen bu kısım, teorik faz geçiş izotermlerini açıklamak için gereklidir ve erime sıcaklığı civarına tekabül etmektedir. Erime sıcaklığı civarındaki inceleme ise büyük önem taşımaktadır. Bu çalışmada, bütün  $v$  değerlerinde S ve Q düzen parametrelerinin  $kT/zW$  indirgenmiş sıcaklığa göre değişiminin tam grafikleri elde edilmiştir.

Çiftlenim oran sabiti  $v < 0.579$  değerleri için Q'nun yok ol-

duşu kritik sıcaklık,  $S$  'in yok olduğu kritik sıcaklıktan daha büyüktür ( $T_{kq} > T_{ks}$ ).  $T_{kq}$ 'den büyük sıcaklıklarda  $S=Q=1/2$  olan bir kararlı çözüm,  $T_{ks}$ 'den küçük sıcaklıklarda  $S=Q=1/2$  ve  $S \neq Q \neq 1/2$  olan kararlı ve yarıkararlı iki çözüm,  $T_{ks}$  ve  $T_{kq}$  arasındaki sıcaklıklarda  $S=Q=1/2$  ve  $S=1/2$   $Q \neq 1/2$  olan iki çözüm elde edilmiştir (bkz. Şekil-4.1 a-e).  $v > 0.579$  değerlerinde  $T_{ks} > T_{kq}$  dir.  $T_{ks}$  den büyük sıcaklıklarda  $S=Q=1/2$  bir çözüm,  $T_{kq}$  den küçük sıcaklıklarda  $S=Q=1/2$  ve  $S \neq Q \neq 1/2$  olan iki çözüm,  $T_{ks}$  ve  $T_{kq}$  sıcaklıkları arasında iki çözüm bulunmaktadır (bkz. Şekil-5.1 a-c).

Erime olayının ve erimenin termodinamik özelliklerinin daha iyi anlaşılabilmesi için erime, katı-katı, katı-nematik ve nematik-izotropik sıvı faz geçişleri incelendi. İndirgenmiş basıncın indirgenmiş hacime göre değişimi olan teorik izotermeler, eşit alanlar kuralı kullanılarak elde edildi. Birçok  $v$  değerleri için çizilen teorik izotermeler yardımı ile hacim ve entropi değişimleri  $v$  'nın bir fonksiyonu olarak elde edildi. Elde edilen bu sonuçlar, P-K, Chandrasekhar ve arkadaşlarının teorik sonuçları ve bazı deneysel sonuçlar ile karşılaştırıldı.

Farklı  $v$  değerleri için, indirgenmiş basınç ve indirgenmiş sıcaklık koordinat eksenleri alınarak, teorik faz diyagramları elde edildi, azot ve metan için teorik ve deneysel sonuçlar ile karşılaştırıldı. Modele konulan yeni enerji parametresi  $W$  ve düzeltme parametresi  $r$ , deneysel sonuçlar ile daha uyumlu sonuçlar elde etmeyi mümkün kılmaktadır.

Bu giriş bilgilerinden sonra, Bölüm 2 'de kullanılan metod ve bazı temel bilgiler verildi, Bölüm 3 'de model ve faz geçişleri termodinamiği incelendi. Bölüm 4'de katı-katı ve katı-sıvı faz geçişleri, Bölüm 5'de sıvı kristal faz geçişleri, son bölümde ise sonuç ve tartışma verildi.

## BÖLÜM 2

### 2. METOD VE TEMEL BİLGİLER

#### 2.1 Metod

Bu çalışmada kullanılan metod, erime olayını açıklamak için LJD, P-K ve diğer araştırmacılar tarafından kullanılan Bragg-Williams yaklaşımı değil, son zamanlarda sık kullanılan en düşük dereceli kümesel değişim metodudur [18,19]. Kümesel değişim metodu ilk defa Kikuchi tarafından tanımlanmış [20] ve daha sonra Kikuchi ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir [21,22].

Kümesel değişim metodu uzun mesafe düzen (long range order) parametresi kavramı üzerine bina edilen Bragg-Williams yaklaşımı [24] ve uzun mesafe düzen parametresiyle birlik-kısa mesafe düzen (short range order) parametresi kavramları üzerine kurulan Bethe [24,25] yaklaşımının geliştirilmiş şeklidir.

Kümesel değişim metodunun diğer kapalı form yaklaşımların-

dan daha fazla kullanılmasının sebepleri şunlardır:

- 1) Verilen bir kristal örgüde temel kümesel büyüklük nokta seçildiğinde metod, en düşük dereceli kümesel değişim metodu olarak adlandırılır ki ortalama alan veya Bragg-Williams (sıfırıncı yaklaşım) yaklaşımıyla, temel kümesel büyüklük en yakın komşu çiftler seçildiğinde Bethe veya yarı-kimyasal yaklaşımla aynı sonucu verdiğiinden her iki yaklaşımı da içine almasıdır.
- 2) Şayet temel kümesel büyüklük üçgen veya kare ağ seçilirse, metod yüksek dereceli kümesel değişim metodu olarak adlandırılır ki daha hassas hesaplama yapabilme imkanı tanımaktadır.
- 3) İç değişkenler uygun bir şekilde tanımlandıktan sonra, termodinamik değişkenlerin bu iç değişkenlere bağlı olarak elde edilmesi bu metodla daha kolay olmaktadır.
- 4) Kümesel değişim metodunun zamana bağlı durumlara genelleştirilebilmesi ve donma, magnetik düzenlilik, faz geçişleri, düzenli düzensiz geçişler v.s. gibi birçok fiziksel kooperatif olayların [26-29] incelenmesinde iyi sonuç vermesinden dolayı kapalı form yaklaşımlarının en önemlilerinden birisidir.

Genel olarak kümesel değişim metodu'nun kullanımında aşağıdaki sıra takip edilir:

- a) İlk olarak küme diye adlandırılan zayıf etkileşen sistemler topluluğu tanımlanır.
- b) Alınan kümenin şekillenim (konfigürasyonu) iç değişkenler cinsinden ifade edilir.

c) Şekillenim ve iç enerji yardımıyla entropi ve serbest enerji ifadeleri elde edilir ve serbest enerji minimize edilerek sistemin denge durumu çözümleri incelenir.

## 2.2 Temel Bilgiler

### 2.2.1 Moleküler Kristaller

Katılar, atomları veya molekülleri arasındaki bağ türlerine göre şu şekilde sınıflandırılabilir.

- 1) İyonik kristaller NaCl, AgCl, ZnO , .....
- 2) Kovalent örgülü katılar C, Si, SiO<sub>2</sub> , .....
- 3) Metalik kristaller Li, Al, W, .....
- 4) Moleküler kristaller Ar, CH<sub>4</sub>, CBr<sub>4</sub> , .....

Bu sıralama tamamen keyfidir [30], katılar değişik biçimde de sıralanabilir. İyonik kristaller, pozitif ve negatif iyonların belli bir düzene göre sıralanmalarından oluşmaktadır. Kovalent örgülü katılarda, atomlar birbiriyle elektron ortaklaşması ile oluşan bağ ile tutunmaktadır. Metalik kristaller, hareketli bir elektron denizine daldırılmış pozitif yüklü iyonlardan oluşmuş gibi düşünülebilir.

Moleküler kristallerde ise moleküller, atomlar aralarındaki van der Waals çekim kuvvetleri ile oluşur. Van der Waals bağ kuvvetleri diğer bağ kuvvetlerine göre çok zayıftır. Bu yüzden moleküler kristallerin erime ve kaynama sıcaklıkları çok düşük olup, kolay sıkıştırılabilir ve bozulabilir veya kırılabilirler. Bu bileşikler ayrıca çok uçucudurlar. Moleküler kristaller genellikle yüzey merkezli kübik (fcc) yapıda olmalarına rağmen farklı yapılarda da görülebilmektedir.

Moleküller kristaller, çoğunlukla yumuşak olup kolay ezilip bükülebilirler. Bunun sebebi, tanecikler arasındaki çekim kuvvetleri büyük olmamasıdır. Elektrik taşıyacak yüklü tanecikler ve serbest elektronlar olmadığı için elektrik iletmezler. Asıl gaz kristalleri moleküller kristallerdendir. Bunların molekülleri küresel veya küresele yakındırlar.

### 2.2.2 Plastik Kristaller (PK)

Plastik kristallerin makroskopik ve mikroskopik özellikleri [23], tarihi gelişimi, faz geçişi ve erime [31-33] incelenmiştir. İncelenmiş birçok plastik kristaller organik moleküller kristallerdir. Bununla beraber, asıl gazlar, gerçek metal hekzafloritler, metaller ve diğer inorganik bileşenler plastik kristal faz şeklinde olabilirler.

PK'lerin erime entropisi  $S_m \leq 2.5 R$  (R gaz sabiti) kadardır. Kendi ağırlığı ile akabilir veya dokunduğu yere yapışabilir. Erime hacim değişimi genelde küçüktür. Plastik kristallerin buhar basıncı herhangi başka bir katı maddeden daha yüksektir. Genelde kübik kristal yapıda bulunurlar. Üçlü nokta (veya erime noktası) plastik olmayan izomerlerden çok daha yüksektir. Erime sıcaklığının altında yönelim düzenini kaybederler fakat konum olarak düzenlidirler ki, katı-katı faz geçişi olmaktadır. Plastik kristallerin molekülleri küresel veya küresele yakındır, bu yüzden moleküllerin yönelim değiştirmesi için gereken enerji konum değiştirmesi için gereken enerjiden küçüktür.

### 2.2.3 Sıvı Kristaller (SK)

Sıvı kristaller, son zamanlarda deneycilerin ve teorikcilerin üzerinde yoğun olarak çalıştığı konulardan birisidir. Bu kaynakların hepsini vermek imkansız olduğundan, ancak tanımlı kitap ve derleme makaleleri ile bazı orjinal çalışmalar verildi. Sıvı kristallerin teorik ve deneysel incelenmesini ihtiva eden ve fiziksel özelliklerinin kapsamlıca incelenmesi [23,34-42], bazı teorik çalışmalar [43-49], Monte Carlo hesaplamaları [50,51], faz geçişleri [52-56], deneysel çalışmalar [57-62], reentrant geçişler [63-69], kritik davranış [70,71], düzen durumu [72,73] incelenmiştir.

Katıdan sıvıya geçiş birden bire olmamakta, bir kısım ara fazlardan geçmektedir ki bunlara sıvı kristal fazlar denmektedir. Sıvı kristallerin ortak bir özelliği de moleküllerinin uzun ve rijit olmasıdır.

Sıvı kristal fazlarının birisinden diğerine geçişte ısı yöntemi kullanılırsa termotropik sıvı kristaller, çözücüler kullanılırsa liyotropik sıvı kristaller denilmektedir. Termotropik SK 'ler saf organik bileşiklerdir.

Termotropik sıvı kristaller genel olarak,

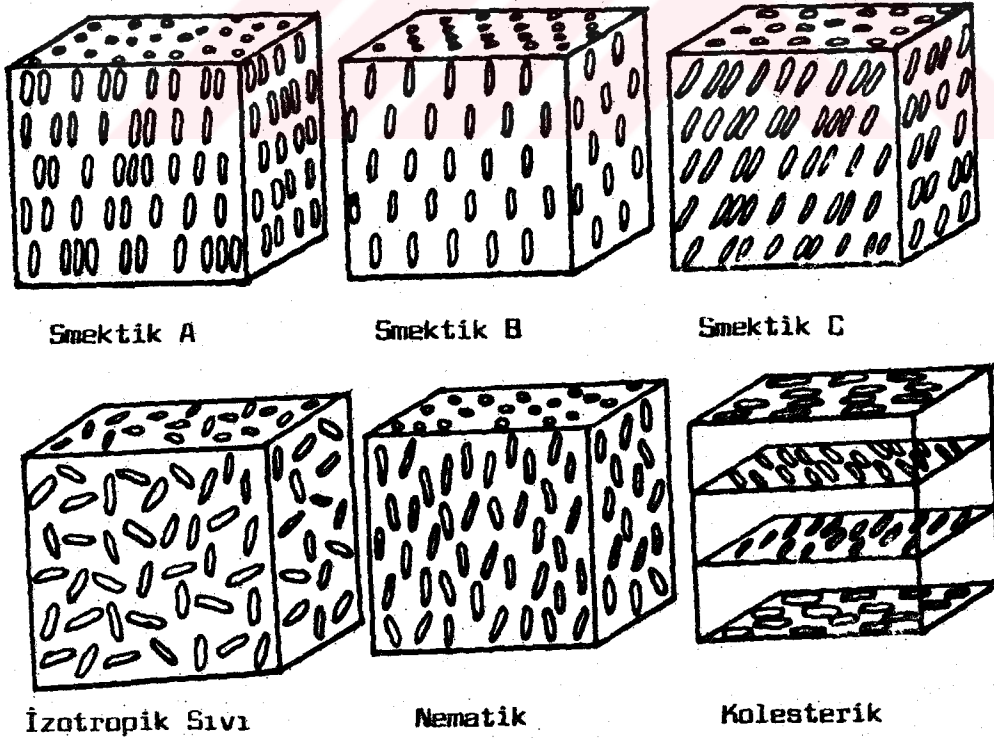
- a) Nematik
- b) Kollersterik
- c) Smektik

olmak üzere üç grupta sınıflandırılmaktadır.

Nematik sıvı kristaller, molekülleri uzun mesafe yönelim düzenine sahip fakat konum uzun mesafe düzenine sahip değildirler. Bundan dolayı da izotropik sıvıdan farklıdır. Yeteri

kadar yüksek sıcaklıklarda numune izotropik sıvı, daha düşük sıcaklıklarda nematik, daha da düşük sıcaklıklarda smektik A ve sıcaklık düştükçe diğer smektikler oluşur (smektik B, C, D, H). Bazı smektikler konum düzenine de sahip olduklarından kısmen katı kristal özellikleri de göstermektedirler. Kolleristik sıvı kristaller nematik SK 'lere benzemektedir, fakat optiksel olarak farklı görünümlemeler vermektedirler.

Termotropik SK 'lerin gözlenebilecek bazı arafazları Şekil-2.1 'de şematik olarak verilmektedir.



Şekil-2.1 Termotropik sıvı kristallerin şematik olarak gösterilmesi.

Biz termotropik sıvı kristallerin çözümlerini elde ettik. Liyotropik sıvı kristaller genellikle birisi kutupsal karakterde iki veya daha fazla bileşenden yapılıdır. Liyotropik SK 'lere örnek su içerisinde sabun 'un çözülmesi halidir. Liyotropik SK 'lerin hayat mekanizmasındaki görevi [74] henüz yeni farkedilmiş olup, bu husustaki çalışmalar devam etmektedir. Tutun mozaik virüsü (TMV), Deoksiribonükleik asit (DNA) gibi bazı çubuksu yapıdaki virüs ve makro moleküllerin su ve hücre sıvısı içerisindeki durumları liyotropik SK 'lere örnek olarak gösterilebilir.

SK 'ler teknolojide de önemli rol oynamaktadırlar.

a) Elektronik sanayi; elektronik gösterge sistemlerinde, kol saatları, hesap makinalarında ve televizyon sanayisinde ise yeni kullanılmaya başlanmış olup daha net bir görüntü elde edilmesi ve daha az enerji kullanılması bakımından önemlidir [41,42,75-78].

b) Tıp ; termografilerde, meme tümörlerinin tesbitinde v.b. yerlerde kullanılmakta ve büyük bir kullanıma potansiyeline sahiptir.

#### 2.2.4 Sıvı Kristaller ve Plastik Kristaller Arasındaki Temel Fark

Sıvı kristaller ve plastik kristaller arasındaki temel fark moleküllerinin geometrisidir. Plastik kristallerin molekülleri küresel yada küresele yakın fakat sıvı kristallerin molekülleri uzun ve katıdır (rijittir).

PK'lerin molekülleri küresel olduğu için, moleküllerin dönme enerjisi  $W$  küçüktür. SK 'lerde  $W$  enerjisi büyüktür.

Moleküllerin konum değiştirme enerjisi  $W$  (öteleme enerjisi) PK'lerde büyük, SK'lerde ise daha küçüktür. Düşük sıcaklıklarda PK'lerde yönelim düzensizliği, SK'lerde konum düzensizliği başlar.

## 2.2.5 Düzen Parametreleri

Çalışmamızda, konum uzun mesafe düzen parametresi  $Q$  ve yönelim uzun mesafe düzen parametresi  $S$  olmak üzere iki çeşit düzen parametresi kullanılmaktadır. Düzen parametreleri 0.5 ile 1 arasında değerler almaktadır. Düzen parametrelerinin 0.5 olması tam düzensizliği, 1 olması ise tam düzenliliği göstermektedir. Bu parametreler sistemin termodinamik fonksiyonlarını belirlemede önemli role sahiptir. Düzen parametreleri düşerken sistemin entropisi artar, artarken entropi küçülür. Genel olarak düzen parametreleri 0 ile 1 arasında değişir. Bizim çalışmamızda özel bir durum olarak 0.5 ile 1 arasında değişmektedir. Chandrasekhar ve arkadaşları P-K modelini modife çalışmalarında [8-10] düzen parametreleri  $S$  ve  $Q$  'yu 0 ile 1 arasında olacak şekilde ayarladılar. Biz ise P-K modelindeki bu durumu değiştirmeden kullandık.

Herhangi bir maddenin düzen parametrelerini ölçmek için birçok metodlar kullanılmaktadır. Bunlar Nükleer Magnetik Rezonans (NMR), X - ışınları difraksiyonu, nötron saçılımı, Elektron Paramagnetik Rezonans (EPR), v.s. dir. Yönelim düzen parametresini ölçmek, sıvı kristallerde biraz daha kolay olmasına rağmen, plastik kristallerde oldukça zordur. Konum uzun mesafe düzen parametresini ölçmek daha kolaydır.

## BÖLÜM 3

### 3. MODEL VE FAZ GEÇİŞLERİ TERMODİNAMİĞİ

#### 3.1. Model

Erime olayı üzerine geliştirilen teorilerden Lennard-Jones ve Devonshire (LJD)'nin geliştirdiği model en önemlilerinden birisidir. LJD modeli, sadece konum uzun mesafe düzen parametresi üzerine inşa edilmiştir. Katı kristal ile sıvının birinden diğerine geçişin bu düzen parametresinin değişimi ile mümkün olduğunu ifade ederler. LJD modeli, küresel moleküllerin veya atomların, iç içe girmiş ve birbirine göre simetrik, A konumları ve B konumları ile gösterilen, iki tür örgüde yerleştiğini kabul etmektedirler. Düşük sıcaklıklarda, bütün moleküller aynı tür konumlarda (diyelim A) yerleşmiştir ve bu durumda sistem en küçük enerjiye sahiptir. Sıcaklık arttırılırsa maddedeki moleküller titre-meye başlarlar ve belli bir enerjiye sahip olan moleküllerin bir kısmı B konumlarına geçerler. Moleküllerin A konumundan B konumuna geçmeleri için gereken enerji  $W$  dir.  $W$ , hacme  $V^{-4}$  olarak bağlıdır. Bütün moleküller A konumlarına (veya B konumlarına) yerleşmişler ise, sistem düzenlidir ve bu durum bir katı kristale karşılık gelmektedir.

A ve B konumları eşit sayıda moleküller tarafından işgal edilmişse, sistem tamamen düzensizdir ve bu durum ise izotropik sıvı hale tekabül etmektedir.

LJD modeli, asal gaz kristalleri ve küresel moleküllere sahip maddeler için iyi sonuç vermektedir. Bu model, yönelim uzun mesafe düzenine sahip olmadığı için küresel veya küresel yakın moleküllere sahip olmayan maddeler için iyi sonuç vermemektedir.

Pople ve Karasz (P-K), LJD modelindeki uzun mesafe konum düzen parametresine bir de uzun mesafe yönelim düzen parametresi ilave ederek, LJD modelini her çeşit moleküler kristallere uygulanabilecek hale getirdiler. P-K, moleküllerin iç içe girmiş ve birbirine göre simetrik iki tür örgüde yerleştiğini ve her bir konumda iki yönelimden birisini alabileceğini, yani ya aşağıya doğru ya da yukarıya doğru yönelebileceğini kabul ettiler. Bu durumda  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $B_1$  ve  $B_2$  olmak üzere dört ihtimal karşımıza çıkmaktadır. Bütün moleküller aynı tür konum ve yönelime sahip iseler (diyelim  $A_1$ ) tam düzen mevcuttur ve bu bir katı kristale tekabül etmektedir. Bu durumda sistem en küçük enerjiye sahiptir. Sıcaklık artırıldığında moleküller konum ve yönelim değiştireceklerdir. Dört ihtimalin de eşit sayıda meydana gelmesi halinde tam düzensizlik vardır ve bu durum izotropik sıvıya tekabül etmektedir. Moleküllerin bir konumdan diğerine geçmesi için  $W$ , yönelim değiştirmesi için  $W'$  enerjisi gerekmektedir. Hem  $W$  hem de  $W'$  enerjileri  $V^{-4}$  şeklinde bağılıdır.

Bu çalışmamızda, P-K modelinde göz önünde tutulmayan bir enerji parametresi  $W''$ , moleküllerin aynı anda hem konum hem de yönelim değiştirmesi için gereken enerji, dikkate alınarak modife edildi. Düzeltme parametrelili aritmetik ortalama

kullanılarak,  $W''$  enerji parametresi, moleküllerin konum de-  
ğiştirilmesi  $W$ , ve yönelim değiştirilmesi için gereken enerji  
 $W'$  ne bağlı olarak ifade edildi. Böylece P-K modelinde dik-  
kate alınması bir etkileşmeyi, bu yeni modelde hesaba  
katılması oluyoruz. Bu modife, erime olayını ve sistemin diğer  
termodinamik özelliklerini daha gerçekçi bir şekilde ince-  
lenmesini ve elde edilecek sonuçların deneysel verilerle  
daha iyi bir uyum içerisinde olmasını sağlayacaktır.

Çalışmamızda da, iç içe girmiş ve birbirine göre simetrik  
iki tür örgü ve her bir konumunda bulunan moleküller ya  
aşağıya doğru ya da yukarıya doğru olmak üzere iki yönelim-  
den birisini alabileceğini kabul ediyoruz. İki tür örgü ve  
iki yönelimin alınması erime olayını izah etmek için çok  
önemlidir.

Mutlak sıfır sıcaklığında bütün moleküller aynı tür konum  
ve yönelimde ve tam düzen mevcut iken, sıcaklık artırıldı-  
ğında bazı moleküller konum veya yönelim değiştirerek erime  
olayını gerçekleştirir. Model, en düşük dereceli kümesel  
değişim metodu ile çözülebileceğinden, bu metoda uygun şekilde  
iç değişkenleri tanımlayalım: A tür bir konumda, moleküllerin  
yukarı doğru yönelme ihtimalini  $X_1$ , aşağı doğru yönelme  
ihtimalini  $X_2$  ve molekülün bulunmama (boş konum) ihtimalini  
 $X_3$  iç değişkenleri ile gösterelim. Benzer şekilde B tür bir  
konumda, moleküllerin yukarı doğru yönelme ihtimalini  $X_4$ ,  
aşağı doğru yönelme ihtimalini  $X_5$  ve molekülün bulunmama  
(boş konum) ihtimalini  $X_6$  iç değişkenleri ile gösterilsin.  
Buradaki  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_4$  ve  $X_5$  iç değişkenler sırasıyla, Pople-  
Karasz modelindeki  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $B_1$  ve  $B_2$  ihtimaliyetlerine kar-  
şıllık gelmektedir. Farklı olarak her iki tür konumdaki boş  
konum ihtimalini gösteren  $X_3$  ve  $X_6$  dahil edilmiştir.  $X_3$  ve  
 $X_6$ 'nın rolleri diğerlerinden farklıdır, iç enerji ifadesin-  
de yer almazlar yalnız entropi ifadesinde yer alırlar.

Mutlak sıfır sıcaklığında A konumunda yukarıya doğru yönelmiş bir molekülü ele alalım. Sıcaklık artırılırsa molekülde şu değişiklikler gözlenebilir.

- a) Yönelim değiştirmeksizin, bulunduğu konumdan B ya da A konuma geçebilir. Bu takdirde konum değiştirmiş olur ki, bunun için W enerjisi gerekmektedir.
- b) Bulduğu konumda yönelim değiştirebilir, bunun için W' enerjisi gerekmektedir.
- c) Aynı anda hem konum hem de yönelim değiştirebilir, bunun için de W'' enerjisi gerekmektedir. W'', düzeltme parametrelili aritmetik ortalama kullanılarak, W ve W' enerjilerine  $W'' = r \frac{(ZW + Z'W')}{2}$  ifadesiyle bağlanabilir.

Diğer çalışmalarda dikkate alınmayan W'' etkileşme enerjisi, moleküllerin aynı anda hem konum hem de yönelim değiştirmesi için gereken enerji, moleküllerin konum değiştirme W ve yönelim değiştirme W' enerjilerine, düzeltme parametrelili aritmetik ortalama ile bağılı olarak ifade edilmiştir. Buradaki r, düzeltme parametresidir ve çalışmada genellikle  $r=1.6$  alındı. Karşılaştırmak veya deneysel ve teorik sonuçlarla iyi uyum sağlaması için bazı farklı r değerleri de kullanılmıştır.

$X_i$  ( $i=1, \dots, 6$ ) 'ler iç değişkenlerine, nokta veya durum değişkenleri de denmektedir. iç değişkenler normalizasyon şartını sağlarlar. Her iki örgü türü için normalizasyon şartı,

$$\sum_{i=1}^3 X_i = 1 \quad ; \quad \sum_{i=4}^6 X_i = 1 \quad (3.1)$$

şeklinde verilir.

N molekülden oluşan bir sistem için iç enerji, iç değişkenlere bağlı olarak;

$$E = N [z(X_1 X_4 + X_2 X_5)W + z'(X_1 X_2 + X_4 X_5)W' + r \left( \frac{zW + z'W'}{2} \right) (X_1 X_5 + X_2 X_4)] \quad (3.2)$$

şeklinde yazılır. Burada N molekül sayısı, z her bir A konumunu çevreleyen komşu B konumlarının (ya da B yi çevreleyen A konumları) sayısı, z' bir A konumunu çevreleyen komşu A konumları (ya da B yi çevreleyen B konumları) sayısı ve r düzeltme parametresidir.

### 3.2 Modelin En Düşük Dereceli Kümesel Değişim Metodu ile Çözülmesi

Bu kesimde sistemin denge özellikleri, en düşük dereceli kümesel değişim metodu kullanılarak çözülecektir. Bunun için Bölüm 2.1 'de verilen metodun kullanılmasındaki sıra takip edilecektir. iç değişkenler, iç enerji ve  $\nu$  ağırlık faktörü, düzen parametreleri S ve Q cinsinden tayin edilecek ve serbest enerji ifadesi bulunup ve denge durumunu incelemek için minimize edilecektir.

Modife modelimizde, konum uzun mesafe düzen parametresi Q ve yönelim uzun mesafe düzen parametresi S olmak üzere iki düzen parametresi bulunmaktadır. Düzen parametrelerinin 1 olması düzenliliği, 0.5 olması ise tam düzensizliği göstermektedir.  $X_i$  iç değişkenleri düzen parametrelerine,

$$X_1=QS \quad ; \quad X_2=(1-S)Q \quad ; \quad X_3=(1-Q) \quad (3.3)$$

$$X_4=(1-Q)S \quad ; \quad X_5=(1-Q)(1-S) \quad ; \quad X_6=Q$$

şeklinde bağılıdır. Burada kolayca görüleceği gibi,  $X_3$  ve  $X_6$  diğer iç değişkenlerden farklı olarak, yönelim düzen parametresine bağılı olmayıp sadece konum düzen parametresine bağılıdırlar.  $X_3$  ve  $X_6$  bir örgü noktasında molekülün bulunmama ihtimalini gösterdiklerinden iç enerji ifadesinde yer almazlar fakat entropi teriminde yer alırlar.

iç enerjiyi, (3.3) eşitliklerini (3.2) de yerlerine yazarak, düzen parametreleri  $Q$  ve  $S$  cinsinden,

$$E(S,Q)=N \{zW Q(1-Q)[(1-2S+2S^2)+rS(1-S)] \\ +z'W'S(1-S)[(1-2Q+2Q^2)+rQ(1-Q)]\} \quad (3.4)$$

olarak yazabiliriz.

Sistemin toplam bölüşüm fonksiyonu,

$$Z = f^N \Omega \\ = f^N \sum \exp[-E/kT] \quad (3.5)$$

şeklindedir. Burada  $f$  bir molekülün bulunduğu konumda yaptığı titreşimden dolayı bölüşüm fonksiyonuna katkısı,  $f^N$  ise  $N$  parçacığın titreşimden dolayı katkısıdır.  $\sum$ , bütün konfigürasyon üzerinden toplamı göstermektedir.  $E$  iç enerji,  $k$  Boltzmann sabiti,  $T$  sıcaklıktır.  $f$ , 6-12 Lennard - Jones potansiyeli, yani

$$U(r)=4\epsilon[(r_0/r)^{12}-(r_0/r)^6] \quad (3.6)$$

Üzerine kurulmuştur. Burada  $\epsilon$ , en küçük etkileşme enerjisi;  $r$ , en yakın komşu molekül çiftleri arasındaki uzaklıktır. Wentorf ve arkadaşları [79],  $f$  bölüşüm fonksiyonu ile ilgili basınç ve entropi, sıcaklık ve hacmin fonksiyonu olarak, küresel düzlem üç-katlı hücre için, tablo olarak vermişlerdir.

Sistemin düzensizliğinin toplam bölüşüm fonksiyonuna katkısı  $\Omega$  dır.  $\Omega$ , denklem (3.5)'den görüleceği üzere,

$$\Omega = \sum (Q, S) \exp[-E(Q, S)/kT] \quad (3.7)$$
$$\ln \Omega = \ln \sum (Q, S) - E(Q, S)/kT$$

dir. Burada  $\sum(Q, S)$ , sistemin moleküllerinin kaç değişik şekilde yerleşebileceğini gösteren ağırlık faktörüdür ki bunu  $\Psi(Q, S)$  ile temsil edelim. Ağırlık faktörü  $\Psi(Q, S)$ , iç değişkenlere bağlı olarak,

$$\Psi(Q, S) = \frac{(N!)^2}{\prod_{i=1}^3 (X_i N)! \prod_{i=4}^6 (X_i N)!} \quad (3.8)$$

şeklinde ifade edilir.  $\Psi(S, Q)$ , düzen parametreleri cinsinden, Stirling yaklaşımı kullanılarak,

$$\ln \Psi(Q, S) = -N \sum_{i=1}^6 X_i \ln X_i \quad (3.9)$$

$$= -N(S \ln S + 2Q \ln Q + (1-S) \ln(1-S) + 2(1-Q) \ln(1-Q))$$

şeklinde elde edilir. (3.4) ve (3.9) denklemlerini (3.7) denkleminde yerine konulup ve düzenlenirse,

$$\begin{aligned} \Xi = N^{-1} \ln \Omega = & - [S \ln S + 2Q \ln Q + (1-S) \ln(1-S) + 2(1-Q) \ln(1-Q)] \\ & - zW/kT \{ [(1-2S+2S^2) + rS(1-S)] Q(1-Q) \\ & + \nu [(1-2Q+2Q^2) + rQ(1-Q)] S(1-S) \} \end{aligned} \quad (3.10)$$

ifadesi elde edilir. Burada  $\nu = z'W'/zW$  olup çiftlenim oran sabiti olarak adlandırılır ve yönelim değiştirme (dönme) için gereken enerjinin konum değiştirme (öteleme) için gereken enerjiye oranını belirtir.  $\nu$ , maddenin özelliğine bağılı olarak değişir ve modelde anahtar parametredir. Erimenin termodinamik özelliklerinin ve faz geçişlerinin incelenmesinde bu parametrenin etkisinin büyük olacağını görülecektir.

Modelin denge durumu çözümlerini incelemek için (3.10) denklemi Q ve S düzen parametrelerine göre minimize edilir. Matematiksel olarak,

$$\frac{\partial \Xi}{\partial Q} = 0 \quad , \quad \frac{\partial \Xi}{\partial S} = 0 \quad (3.11)$$

şeklinde ifade edilir. Buradan özbağılılık denklemleri,

$$\begin{aligned} \ln \frac{Q}{1-Q} = & zW/2kT (2Q-1) \{ [(1-2S+2S^2) + rS(1-S)] \\ & + \nu S(1-S)(r-2) \} \end{aligned} \quad (3.12)$$

$$\begin{aligned} \ln \frac{S}{1-S} = & zW/kT (2S-1) \{ Q(1-Q)(r-2) + \nu [(1-2Q+2Q^2) \\ & + rQ(1-Q)] \} \end{aligned}$$

elde edilir.

Denklem (3.12) de  $r \left( \frac{zW+z'W'}{2} \right) = z'W'/kT$  alınır sa, Pople-Karasz modelindeki [6] (3.5 ve 3.6) denklemleri elde edilmiş olur.

Bu ise ancak  $zW=z'W'$  ve  $r=1$  için yapılabir ki, bu çok özel bir durumdur. Çoğu zaman, molekülün konum değiştirmesi için gereken enerji, yönelim değiştirmesi için gereken enerjiden farklı olmaktadır. İlave olarak  $W'=0$  alınırrsa, Lennard - Jones ve Devonshire modelindeki [5] (9A) denklemini elde edilir.

### 3.3 Faz Geçişleri Termodinamiği

Faz geçişlerini incelemeye başlarken sistemin Helmholtz serbest enerjisini, sistemin düzenli ve düzensiz kısımlarının serbest enerjiye katkılarını, uygun olarak iki kısımda ifade etmek faydalı olacaktır. Bu ise,

$$F = F' + F''$$

$$F'/NkT = - \ln f \quad (3.13)$$

$$F''/NkT = - \Xi = - N^{-1} \ln \Omega(Q, S)$$

şeklinde yazılabilir. Burada  $F'$  ve  $F''$  sırasıyla sistemin düzenli ve düzensiz kısımlarının serbest enerjiye katkılarıdır.  $F'$ , sistemin düzenli kısmının bölüşüm fonksiyonu  $f$  ve  $F''$ , moleküllerin konum ve yönelimde düzensizliğinin bölüşüm fonksiyonu  $\Xi$  ye bağlı olarak ifade edilmektedir. Diğer termodinamik fonksiyonlar serbest enerjiden elde edilebilir ve iki kısmın toplamı şekilde yazılabilir ki bu bize çok kolaylık sağlar.

Bu özellikten yararlanarak aynı şekilde sistemin toplam basıncını düzen ve düzensizliğin katkısı olarak,

$$P = P' + P'' \quad (3.14)$$

iki kısımda ifade edebiliriz. Serbest enerjiye bağılı olarak,  $P'$  ve  $P''$  basınçları,

$$P' = -(\partial F' / \partial V)_T ; P'' = -(\partial F'' / \partial V)_T \quad (3.15)$$

formülleri ile verilir.

Tek parçacığın titreşimden dolayı bölüşüm fonksiyonu  $f$ ,

$$f = f_{\text{kinetik}} V_f^* \exp(-\Xi_0 / NkT) \quad (3.16)$$

olarak serbest-hacim teorisi ile verilir. Burada  $f_{\text{kinetik}}$ , kinetik enerji bölüşüm fonksiyonu;  $V_f^*$ , parçacık başına ortalama serbest hacim;  $\Xi_0$ , bütün parçacıklar denge konumunda iken potansiyel enerjidir.

$P'V/NkT$ 'nin değerlerini  $kT/\epsilon$ 'a bağılı olarak Wentorf ve arkadaşları [79], geniş bir  $kT/\epsilon$  aralığında, tablo olarak vermişlerdir. Bizim çalışmamızda, daha düşük  $kT/\epsilon$ 'ler için  $P'V/NkT$  değerleri gerektiğinden, bu değerlerden ekstrapolasyon ve interpolasyon yapılarak kullanıldı. Burada  $\epsilon$ , 6-12 moleküller arası potansiyel ile verilen parçacık çiftlerinin en küçük etkileşme enerjisidir.

Sistemin düzensiz kısmının basınca etkisini hesaplarken, moleküllerin ötelenmesi için gereken enerji  $W$ , dönmesi için gereken enerji  $W'$ 'nin hacme nasıl bağılı olduğunu bilmemiz gerekir. Bu bağılılık ise,

$$W = W_0 (V_0/V)^2 \quad (3.17)$$

$$W' = W'_0 (V_0/V)^2$$

şeklindedir. Burada  $W_0$  ve  $W_0'$  maddenin özelliğine bağlı sabit parametrelerdir.  $V_0$  ise, moleküllerin en yakın komşu çiftler arasındaki uzaklık en küçük iken hacmidir. Wentorf ve arkadaşlarının kaynak [79] 'da verdikleri tablolardan faydalanacağımızdan, LJD 'nin kullandığı değerden farklı olarak,  $W_0/\varepsilon=0.977$  değeri kullanılacaktır.

Tam bir izoterm elde etmek için  $P''V_0/NkT$  'nin elde edilmesi gerekmektedir ki bu (3.10), (3.15) ve (3.17) denklemlerini kullanarak,

$$\begin{aligned} P''V_0/NkT &= V_0/N \left[ \frac{\partial}{\partial V} \Omega(Q, S) \right]_T \\ &= 4 \frac{V_0}{V} \frac{zW}{kT} \{ [(1-2S+2S^2)+rS(1-S)] Q(1-Q) \\ &\quad + v [(1-2Q+2Q^2)+rQ(1-Q)] S(1-S) \} \end{aligned} \quad (3.18)$$

şeklinde  $V_0/V$ ,  $kT/\varepsilon$  ve  $v$  'nin bir fonksiyonu olarak elde edilir. Buradaki  $S$  ve  $Q$  düzen parametrelerinin denge durumu değerleridir ki (3.12) özbağıllık denklemlerinin çözümlerinden elde edilmektedir.

Farklı  $v$  değerleri için indirgenmiş basınç  $PV_0/NkT$  ( $PV_0/NkT = P'V_0/NkT + P''V_0/NkT$ ), indirgenmiş hacim ile değişimi elde edilmiştir. Bu izoterm elde edilirken Maxwell eşit alanlar prensibi kullanılarak sıfır basınç çizgisi altında ve üzerinde kalan alanların eşit olması için  $kT/\varepsilon$  sıcaklık değerinin değiştirilmesi gerekmektedir. Böylece elde edilen izotermelerden dengede iki faz elde edilmekte ve faz geçişleri incelenmektedir.

Faz değişimi esnasında entropi değişimini de incelemek için sistemin toplam entropisi, düzenli ve düzensiz kısımların katkılarının toplamı olarak,

$$S_e = S'_e + S''_e$$

(3.19)

$$S'_e = - \left( \frac{\partial F'}{\partial T} \right)_V, \quad S''_e = - \left( \frac{\partial F''}{\partial T} \right)_V$$

şeklinde ifade edilir. Hesaplamalarda  $S'_e$ , Wentorf ve arkadaşlarının [79] tablo olarak verdikleri değerlerden ekstrapolasyon yapılarak kullanıldı.  $S''_e$  ise, düzen parametreleri cinsinden,

$$S''_e / R = - [ S \ln S + 2Q \ln Q + (1-S) \ln(1-S)$$

(3.20)

$$+ 2 (1-Q) \ln(1-Q)]$$

şeklinde yazılır. Burada  $R = k N$  ;  $k$ , Boltzmann sabiti;  $N$  ise, molekül sayısıdır.

## BÖLÜM 4

### 4. KATI-KATI VE ERİME (KATI-SIVI) FAZ GEÇİŞLERİ

#### 4.1 Düzen Parametrelerinin Sıcaklıkla Değişimi

Konum düzen parametresi  $Q$  ve yönelim düzen parametresi  $S$ 'in sıcaklıkla değişimi, sistemin termodinamik davranışını belirlemede oldukça önemlidir. Katıdan katıya veya katıdan sıvıya faz değişimi ancak bu düzen parametrelerinin değişimine bağlıdır. Düzen parametrelerinin sıcaklıkla değişiminin incelenmesi, (3.12) ile verilen iki doğrusal olmayan eşzamanlı (simultaneous) cebirsel denklemin, yani özbağıllık denklemlerinin, Newton-Raphson metodu kullanılarak çözülmesiyle yapıldı. Erime ve katı-katı faz geçişlerinin elde edildiği  $v$  çiftlenim oran sabiti değerlerinde, düzen parametrelerinin indirgenmiş sıcaklıkla değişimi Şekil-4.1 (a-e) 'de verilmektedir.

Şekil-4.1(a) 'da  $v=0.0$  için sadece konum düzen parametresi  $Q$  'nun indirgenmiş sıcaklık  $kT/zW$  ile değişimi görülmektedir. Burada  $S$  yönelim düzen parametresi yoktur. Bu şekil, küresel veya küresele yakın moleküllere sahip maddeler,

örneğin asal gaz kristalleri için geçerlidir. Şekilde görüldüğü gibi düşük sıcaklıklarda Q düzen parametresi değeri büyük ve madde katı fazdadır, sıcaklık yükseldikçe Q düzen parametresi değeri küçülmekte ve belli bir sıcaklıkta konum düzeni yok ( $Q=0.5$ ) olmaktadır.  $Q=0.5$  olması madde başlangıçta sahip olduğu konum düzenini tamamen kaybettiği ve izotropik sıvı faza geçtiği anlamına gelmektedir ki buradaki geçişe erime (katı-sıvı) faz geçişi diyoruz.

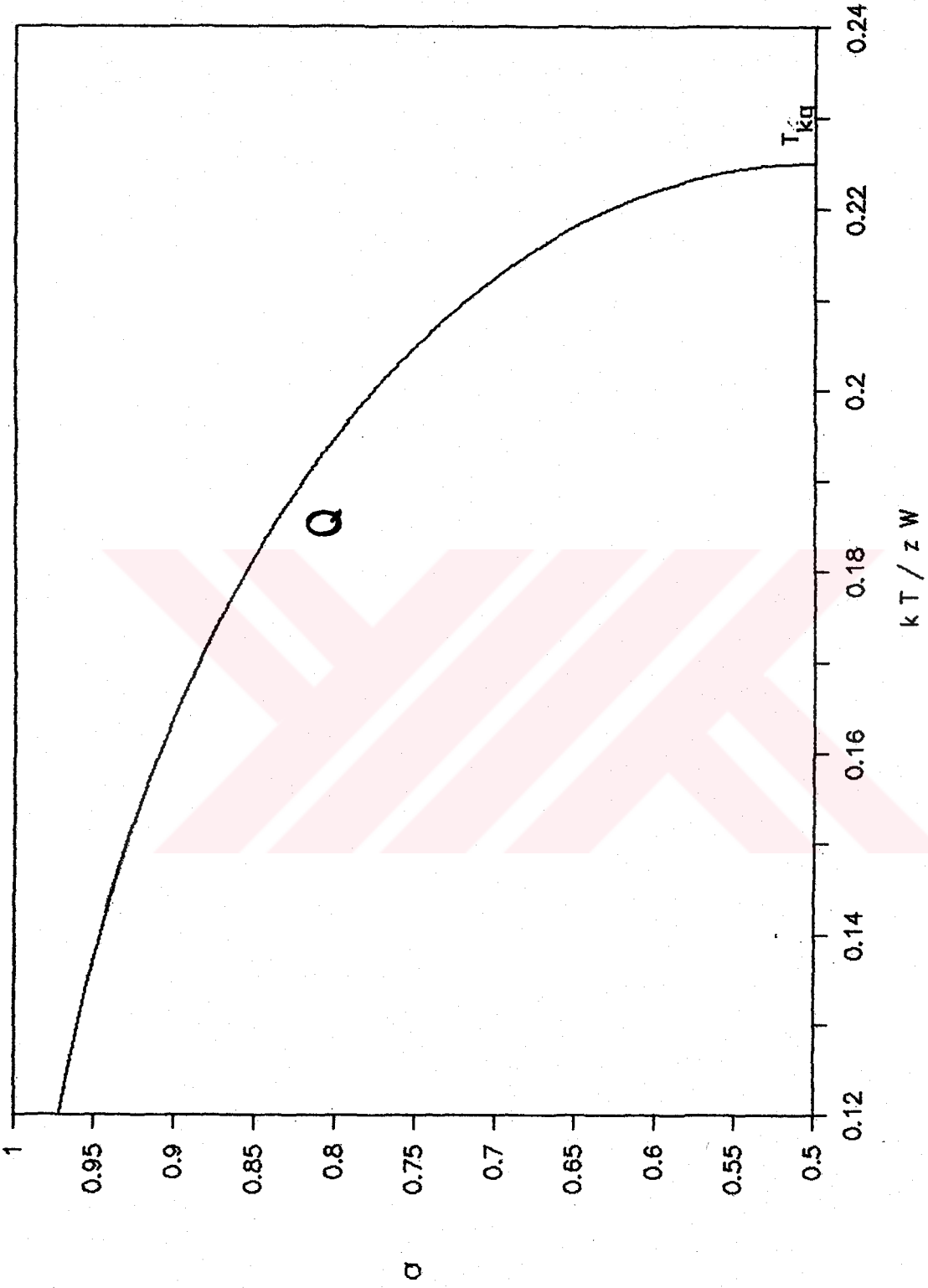
Şekil-4.1(b) 'de  $v=0.15$  için, S ve Q düzen parametrelerinin indirgenmiş sıcaklık  $kT/zW$  ile değişimi görülmektedir. Başlangıçta madde hem yönelimde hem de konumda tam düzene sahip iken sıcaklık arttırıldığında önce S ve sonra da Q düzen parametresi yok olmaktadır.  $v$  'nin bu değerlerinde, S 'in yok olduğu sıcaklıktan sonra Q 'nun hala var oluşu plastik kristallere tekabül etmektedir. Zira plastik kristaller yönelimde düzensiz, fakat konumda düzene sahiptirler. S 'in yok olmasıyla katı-katı faz geçişi, takiben Q 'nun yok olmasıyla da erime (katı-sıvı) faz geçişi görülmektedir. Bu faz geçişlerini daha açık bir şekilde görmek için, gelecek kısımlarda izoterm ve teorik faz diyagramları elde edilerek geniş bir şekilde incelenecektir.

Şekil-4.1 (c) 'de  $v=0.3$  için, S ve Q düzen parametrelerini indirgenmiş sıcaklıkla değişimi görülmektedir. Yine önce S sonra Q düzen parametresi yok olmaktadır. Buna bağlı olarak önce katı-katı ve takiben erime geçişi elde edilmektedir. Grafikte hangi çözümlerin var olduğunu tespit etmek için bakıldığında, S 'in yok olduğu  $T_{ks}$  kritik sıcaklıktan düşük sıcaklıklarda  $S \neq Q \neq 0.5$  olan kararlı ve  $S=Q=0.5$  karar-sız iki çözüm olduğu görülür. S ve Q 'nun yok olduğu sıcaklıktan  $T_{kq}$  ve  $T_{kq}$  arasında,  $Q \neq 0.5$   $S=0.5$  ve  $Q=S=0.5$  yine iki çözüm, Q 'nun yok olduğu  $T_{kq}$  kritik sıcaklıktan daha yüksek sıcaklıklarda sadece  $Q=S=0.5$  olan tek çözüm bulunmaktadır.

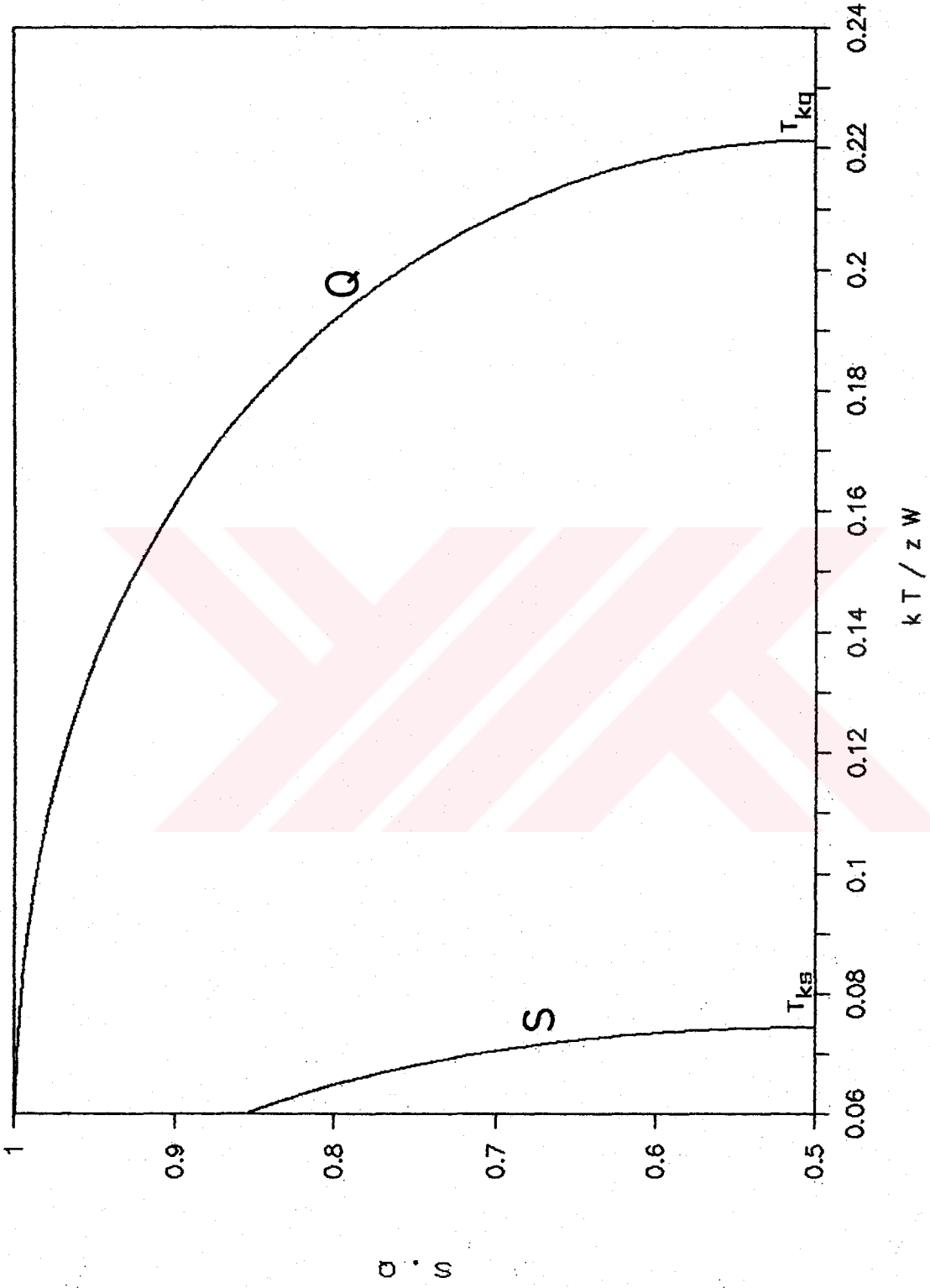
Yarı kararlı çözümlerin bulunmadığı, sadece kararlı ve kararlı çözümlerin bulunduğu durumlarda sistem daima kararlı durumlarda durulur. Orjinal P-K modeli için hangi çözümlerin kararlı, yarı kararlı ve kararlı olduğunu daha açık ve genişçe Özgan [15], Keskin ve Özgan [16] hem S ve Q faz uzayında serbest enerji yüzeylerinin kontur haritaları ve hem de aynı düzlemde akış diyagramları çizerek iki farklı metotla genişçe incelediklerinden biz burada üzerinde durmayacağız.

Şekil-4.1(d) 'de  $v=0.5$  için düzen parametreleri S ve Q 'nun indirgenmiş sıcaklık  $kT/zW$  ile değişimi görülmektedir. Önce S ve takiben Q düzen parametresi yok olmaktadır. S ve Q 'nun yok olduğu sıcaklık aralığı küçülmüştür. Katı - katı ve erime faz geçişleri ard arda oluşmaktadır.

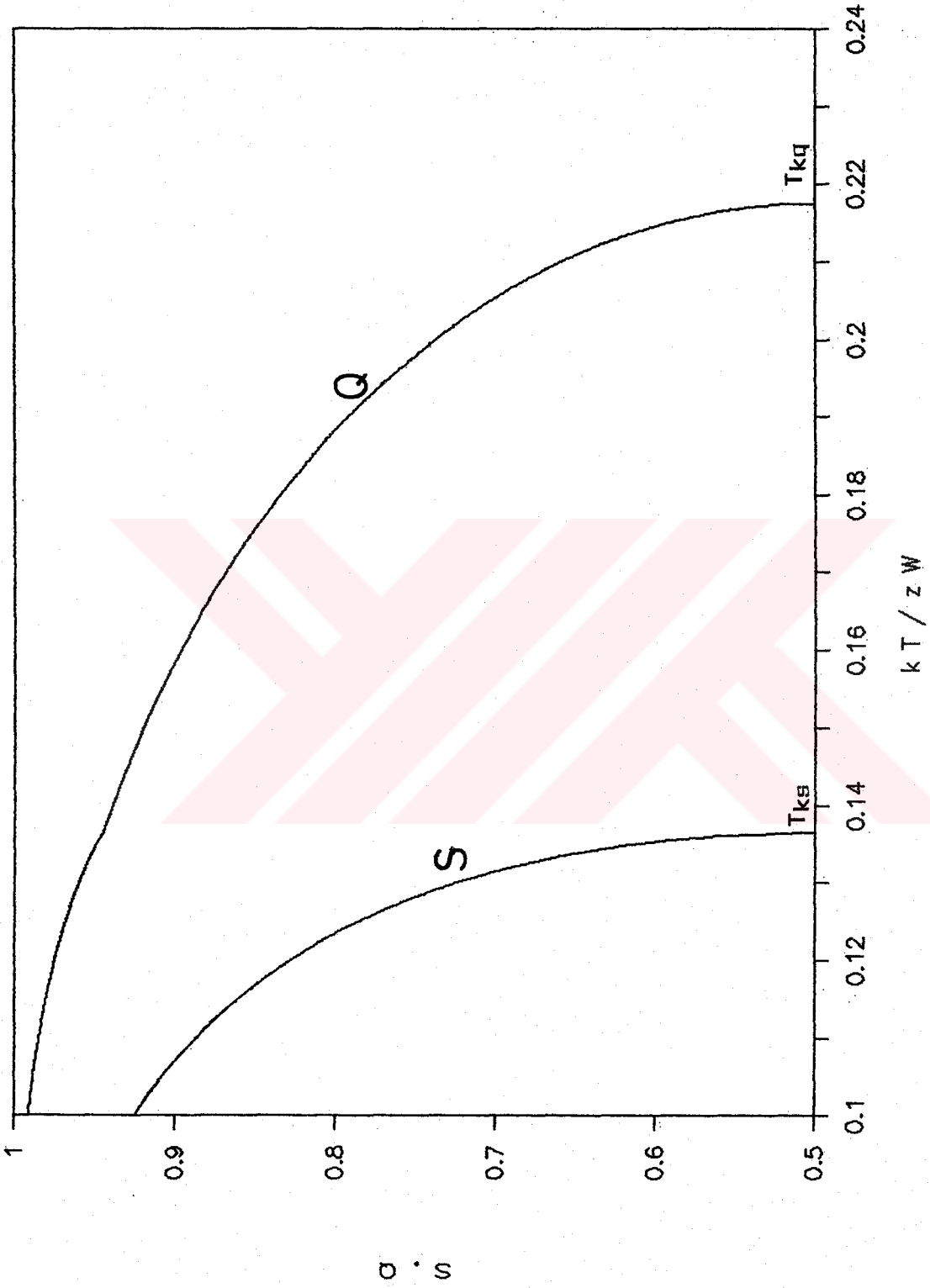
Şekil-4.1(e) 'de  $v$ 'nin bir özel değeri,  $v=0.579$ , için düzen parametrelerinin sıcaklıkla değişimi görülmektedir.  $v$  'nin bu değerinde S ve Q aynı sıcaklıkta yok olmaktadır.  $v < 0.579$  değerleri için önce S sonra Q düzen parametresi yok olmasına rağmen,  $v > 0.579$  değerlerinde önce Q sonra S yok olduğunu tesbit etmekteyiz. Dolayısıyla  $v < 0.579$  değerleri plastik kristallere,  $v > 0.579$  değerleri sıvı kristallere karşılık gelmektedir. Burada bu noktayı tekrar vurgulayalım, Bölüm 4 ve 5 deki bütün şekiller  $r=1.6$  değeri kullanılarak elde edilmiştir.



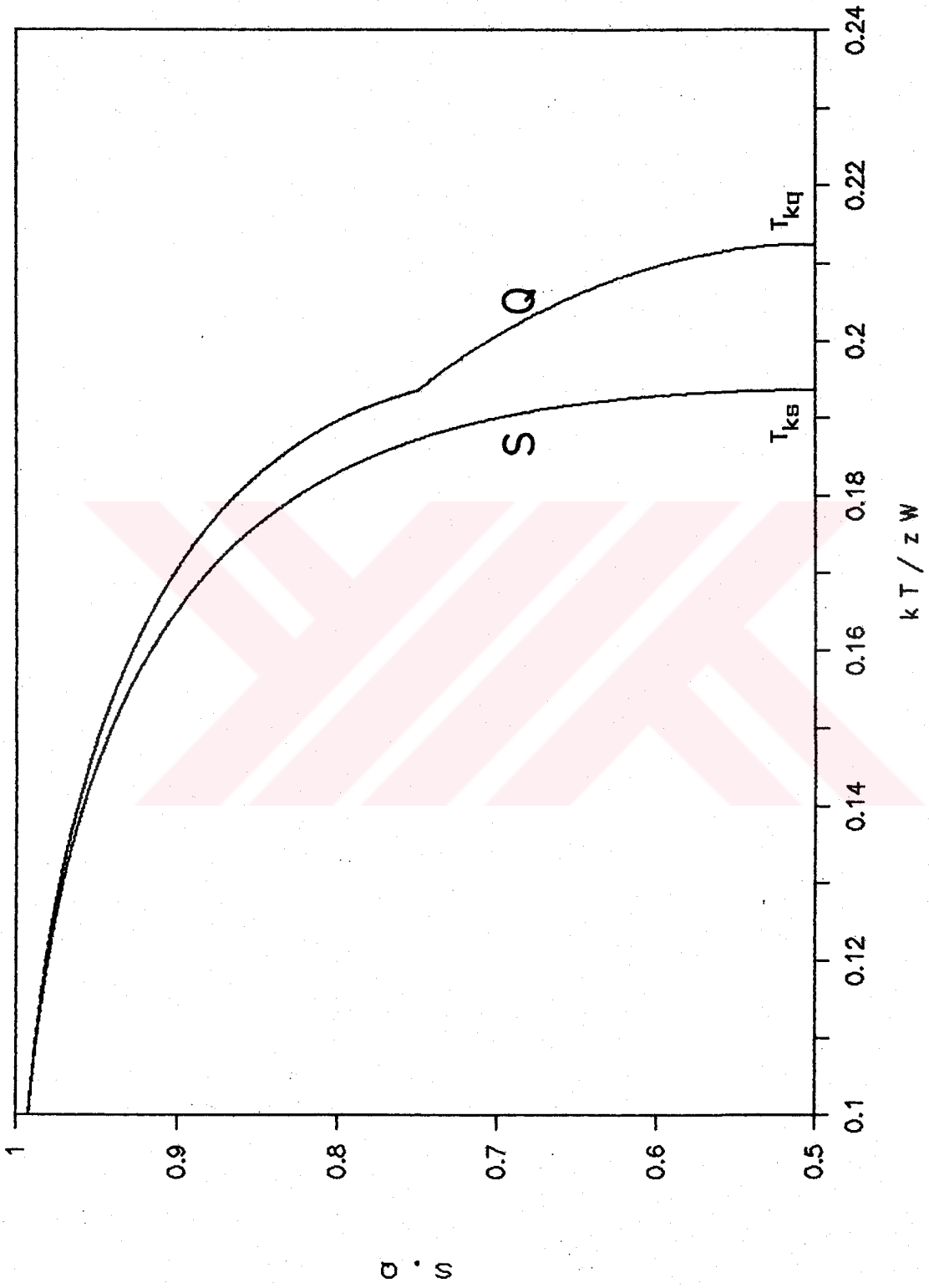
Şekil-4.1 (a) Konum düzen parametresi  $Q$  'nun sıcaklık ile değişimi,  $\nu=0.0$  .



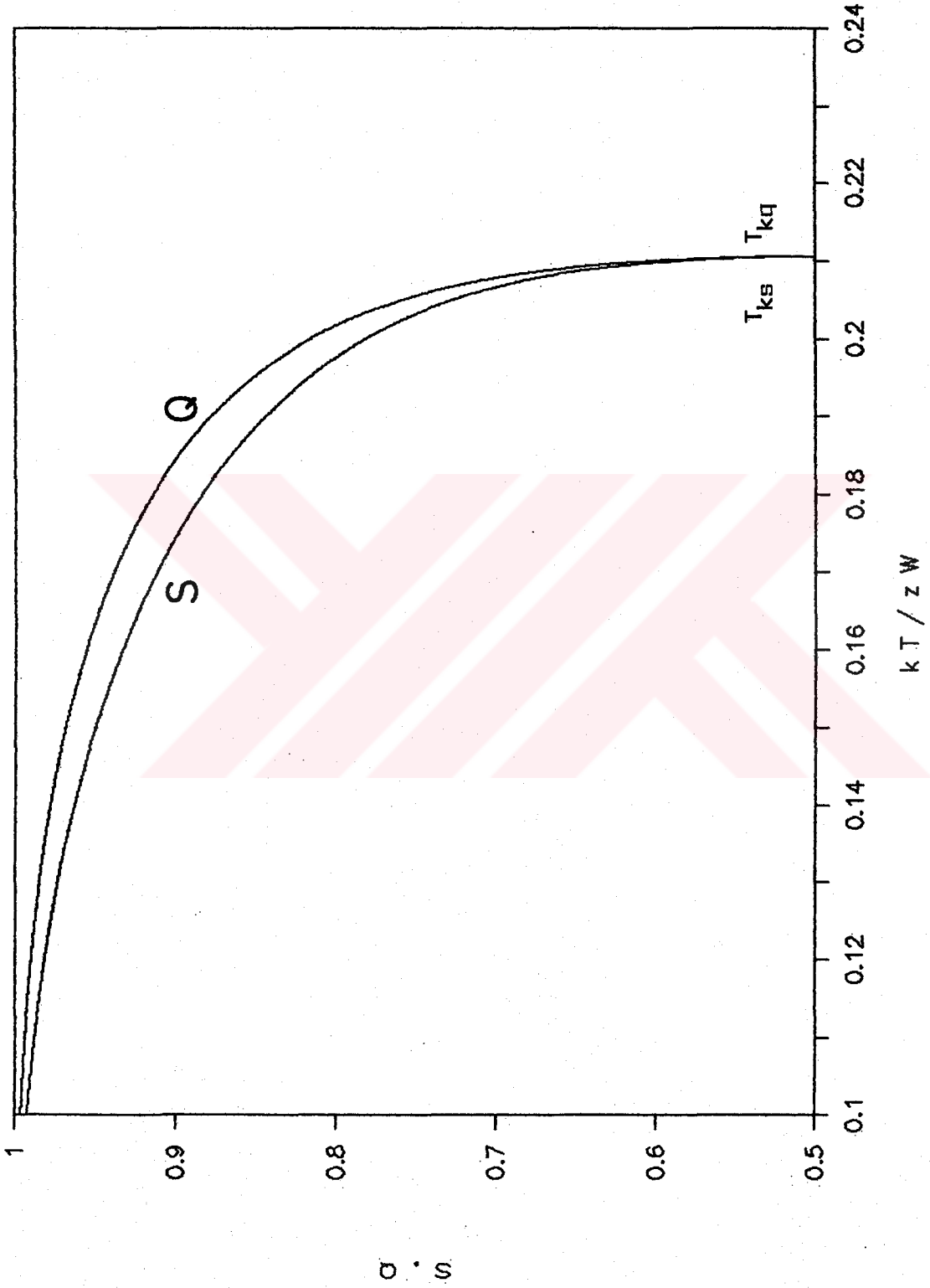
Şekil-4.1 (h) Düzen parametreleri Q ve S 'in sıcaklık ile değişimi,  $\nu=0.15$ .



Şekil-4.1 (c) Düzen parametreleri Q ve S 'in sıcaklık ile değişimi,  $\gamma=0.3$  .



Şekil-4.1 (a) Düzen parametreleri Q ve S 'in sıcaklık ile değişimi,  $\nu=0.5$  .



Şekil-4.1 (e) Düzen parametreleri Q ve S 'in sıcaklık ile değişimi,  $\nu = 0.579$  .

#### 4.2 İzotermeler

Katı-katı ve katı-sıvı faz geçişlerinin elde edildiği  $v=0.579$  değerlerinde, faz geçişlerini kapsamlıca incelemek için indirgenmiş basıncın hacme göre değişimi olan teorik izotermeler elde edildi. Bütün izotermelerde S ve Q, sırası ile yönelim ve konum düzen parametresinin yok olduğu hacim ve basıncı göstermektedir. İzotermeler elde edilirken Maxwell eşit alanlar prensibi kullanılarak dengede iki faz elde edildi. Bu iki faz izoterm şekillerinde A ve B harfleriyle gösterilmiştir. A ve B noktaları arasındaki eğrinin sıfır basınç çizgisi altında ve üzerinde kalan alanın toplamının (cebirsel) sıfır olması için  $kT/\varepsilon$  sıcaklığı belirli bölgede değiştirilmektedir. Yani  $kT/\varepsilon$  sıcaklığı ayarlanarak alanlar eşitlenmektedir.

Sistemin toplam indirgenmiş basıncı  $PVo/NkT = P'Vo/NkT + P''Vo/NkT$  şeklinde sistemin düzenli ve düzensiz kısımlarının basınca katkılarının toplamı olarak kesim 3.2 de belirtilmektedir. İzotermelerde alttaki eğri  $P'Vo/NkT$ , üstteki eğri ise toplam basınç  $PVo/NkT$  ( $P''Vo/NkT + P'Vo/NkT$ ) 'nin hacimle değişim eğrileridir. İzotermelerdeki toplam basınç  $PVo/NkT$  bir pik yaparak değişim gösteriyorsa, yani bir süreksizlik varsa birinci dereceden faz geçişi, sürekli olarak azalıp bir pik vermiyorsa ikinci derecede faz geçişi olarak tanımlanmaktadır. Birinci dereceden faz geçişlerinde hacim ve entropi değişimi sıfırdan farklı ve dengede iki faz elde edilebilmektedir. İkinci dereceden faz geçişlerinde hacim ve entropi değişimi sıfırdır ve dengeden iki faz mevcut değildir.

Şekil-4.2(a) 'da  $v=0.0$  ve  $kT/\varepsilon=0.667$  için teorik izoterm görülmektedir. Eşit alanlar prensibi kullanılarak dengede, A ve B ile gösterilen, iki farklı faz elde edilmiştir. A noktasında  $Q=0.918$  olan konumda düzenli bir katı faz, B

noktasında  $Q=0.5$  konumda düzensiz bir sıvı faz bulunmaktadır. Bu iki faz birbiriyle dengededir.  $v$ 'nin bu özel değerinde  $S$  parametresi bulunmamaktadır. Bu şekil ile şekil-4.1 (a) aynı  $v$  değerinde elde edilmiştir. Her iki şekilde de sadece  $Q$  düzen parametresi bulunmaktadır.

Şekil-4.2(b)'de  $v=0.15$  ve  $kT/\varepsilon=0.6295$  değerleri için birinci dereceden katı-sıvı (erime) geçişi izotermi görülmektedir. Görüldüğü gibi önce  $S$  sonra  $Q$  düzen parametresi yok olmaktadır. AB doğru parçası altındaki ve üzerindeki alanların cebirsel toplamı sıfırdır, yani bu alanlar birbirine eşittirler. A noktası  $S=0.5$  ve  $Q=0.908$  olan bir katıya, B noktası  $S=0.5$  ve  $Q=0.5$  olan sıvıya karşılık gelmektedir. A'daki katı faz, yönelimde düzensiz fakat konumda düzene sahip olmasına rağmen, B'deki sıvı faz hem yönelimde hem de konumda düzensizdir.  $v$ 'nin bu değerleri, konum düzenine sahip yönelimde düzensiz olan plastik kristallere tekabül etmekte ve düşük sıcaklıklarda katı-katı, yüksek sıcaklıklarda erime geçişi olmak üzere iki geçiş elde edilmektedir.  $P'Vo/NkT$  davranışı diğer izotermelerde bilindiğinden bu şekilde verilmedi.

Burada elde edilen izotermiler ile düzen parametrelerinin sıcaklıkla değişimi grafikleri arasındaki ilişkiyi dikkat çekmek istiyoruz. Verilen bir  $v$  değeri için elde edilen izoterm ve düzen parametrelerinin sıcaklıkla değişim grafikleri tam bir uyum içerisindedir. Aynı  $v$  değerindeki izotermde  $kT/\varepsilon$  ve düzen parametrelerinin yok olduğu hacimler,  $kT/zW = \frac{kT/\varepsilon}{5.862} (V/V_0)^4$  bağıntısında yerine konulursa, düzen parametrelerinin sıcaklıkla değişimi grafiğindeki, düzen parametrelerinin yok olduğu kritik sıcaklıklar  $T_{ks}$  ve  $T_{kq}$  elde edilir. Bağıntıda  $z=6$ , fcc örgüsünde en yakın komşu sayısı,  $W_0=0.977$  ve  $W=W_0 (V_0/V)^4$  dir (Denklem 3.17).

Bir örnekle izotermeler ve düzen parametrelerinin sıcaklıkla değişimi arasındaki ilişkiyi açıklayalım. Şekil-4.2(b) deki izotermde, sırasıyla S ve Q'nun yok olduğu hacim  $V/V_0$ , 0.9122 ve 1.198, ve sıcaklık  $kT/\varepsilon=0.6295$  değerleri yukarıdaki bağıntıda yerlerine konulursa  $T_{ks}(kT/zW)=0.07435$  ve  $T_{kq}(kT/zW)=0.22125$  elde edilir ki bu değerler Şekil-4.1(b) deki  $T_{cs}$  ve  $T_{cq}$  değerleri ile tam uyusmaktadır. Bu ilişkinin daha açık bir şekilde görülmesi için aynı  $\nu$  değerinde düzen parametrelerinin hacimle değişimi elde edildi ve Şekil-4.2(b') de ilgili izotermle aynı sayfada verildi. Görüldüğü gibi her iki şekilde de S ve Q 'lar aynı hacimde yok olmaktadır.

Düzen parametreleri S ve Q'nun sıcaklıkla değişiminden sistemin genel davranışı ile ilgili bilgi alınmaktadır. Fakat, hangi sıcaklıklarda ( $kT/\varepsilon$ ) hangi geçişler olduğu ve sıfırdan yüksek basınçlarda hangi faz geçişlerinin bulunduğu ve dengede iki faz elde edilmesi tesbit edilemez. Bunların belirlenmesi için teorik izotermeler elde edilmektedir.

Şekil-4.2 (c) 'de  $\nu=0.15$  ve  $kT/\varepsilon=0.451$  için katı-katı faz geçişi izotermi görülmektedir. Diğer izotermelerden farkı, Q düzen parametresinin yok olduğu pik bulunmasına rağmen S düzen parametresinin yok olduğu pik bulunmamaktadır. Yani S düzen parametresi sıfır basınç çizgisi üzerinde bir noktada yok olmaktadır. Bu termodinamik olarak ikinci dereceden katı-katı faz geçişi olduğu anlamına gelir. İkinci derece faz geçişlerinde hacim ve entropi değişimi sıfır olmaktadır.  $0 \leq \nu \leq 0.25$  değerleri için ikinci dereceden katı-katı faz geçişi, fakat diğer bütün geçişler birinci dereceden faz geçişleri olarak elde edilmiştir.

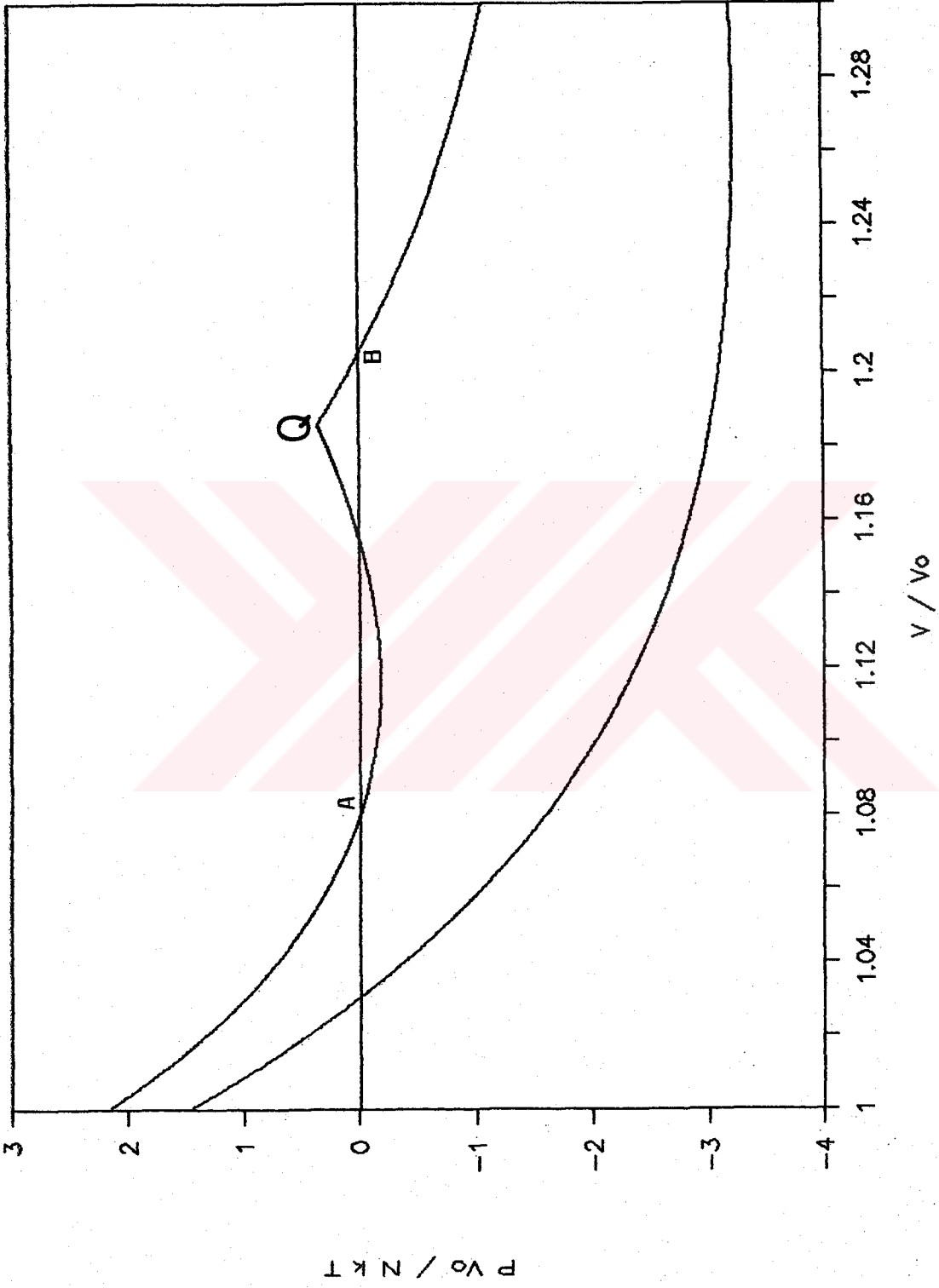
Şekil-4.2(d) 'de  $\nu=0.3$  ve  $kT/\varepsilon=0.5785$  değerleri için birinci dereceden katı-katı faz geçişi izotermi görülmektedir. Yine önce S sonra Q düzen parametresi yok olmaktadır. Bu

durum Şekil-4.1(c), düzen parametrelerinin sıcaklıkla değişimi, ile tam bir uyum içerisindedir. A noktasında  $S=0.829$  ve  $Q=0.975$  olan bir katı kristale, B noktası  $S=0.5$  ve  $Q=0.937$  olan diğer bir katıya karşılık gelmektedir. A'daki katı faz hem yönelim hem de konumda düzene sahip olmasına rağmen, B'deki katı faz yönelimde düzensiz fakat konumda düzene sahiptir. Sıcaklık artırılmaya devam edilirse konum düzenini de kaybederek izotropik sıvıya dönüşür ki erime geçişi meydana gelir.

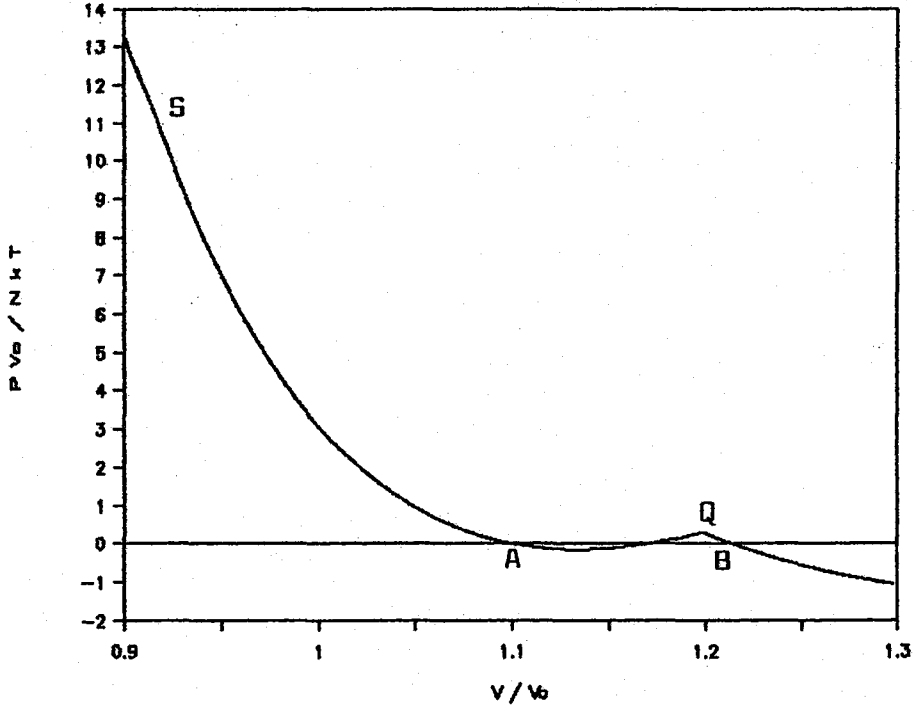
Şekil-4.2 (d') 'de  $\nu=0.3$  ve  $kT/\varepsilon=0.5965$  değerleri için birinci dereceden erime faz geçişi görülmektedir. A noktasında  $S=0.5$  ve  $Q=0.89$  olan bir katı faz, B noktasında  $S=Q=0.5$  olan izotropik sıvı faz bulunmaktadır. Bu şekil ile Şekil-4.2 (d) aynı  $\nu$  değeri, yani aynı madde için elde edilmiştir. Aynı  $\nu$  değerinde farklı sıcaklıklarda iki geçiş bulunduğu görülmektedir.

Şekil-4.2 (e) 'de  $\nu=0.5$  ve  $kT/\varepsilon=0.6075$  değerleri için birinci dereceden erime faz geçişi elde edildi. Düzen parametreleri aynı  $kT/\varepsilon$  değerinde yok olmaktadır. Farklı sıcaklıklarda meydana gelen faz geçişleri, bazı  $\nu$  değerlerinde birleşmekte ve tek geçiş elde edilebilmektedir. A noktasında  $S=0.983$  ve  $Q=0.983$  olan bir katı kristal faz, B noktasında  $S=Q=0.5$  olan bir izotropik sıvı faz bulunmaktadır.

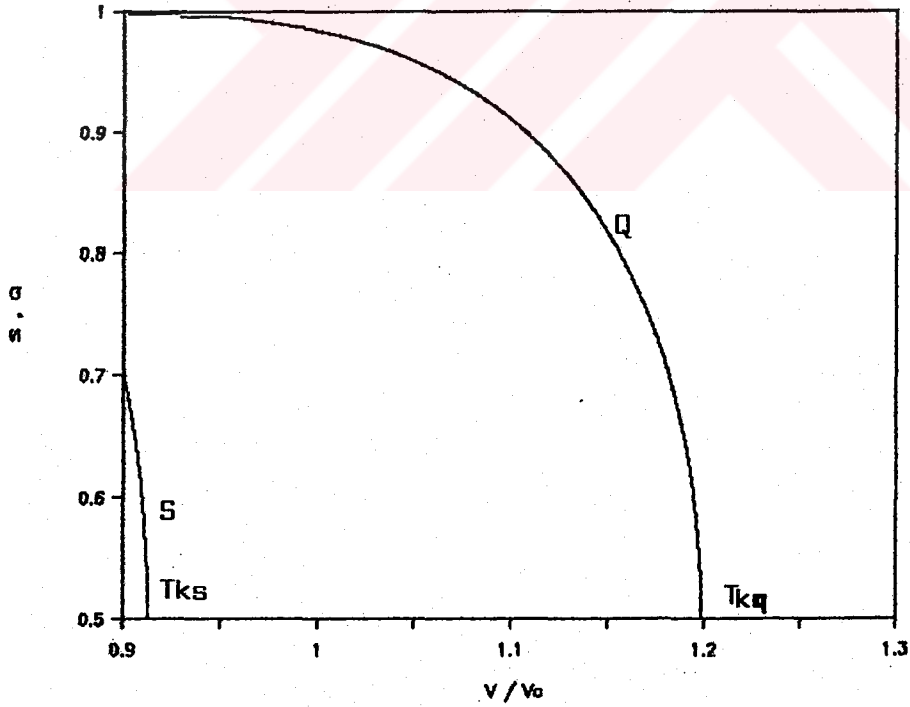
Şekil-4.2 (f) 'de  $\nu=0.579$  ve  $kT/\varepsilon=0.617$  değerleri için erime izotermi görülmektedir.  $\nu$ 'nın bu özel değerinde S ve Q düzen parametreleri aynı hacim ve aynı basınçta yok olmaktadır.  $\nu < 0.579$  değerlerinde önce S sonra Q düzen parametresi yok olmasına rağmen,  $\nu > 0.579$  değerlerinde önce Q sonra S düzen parametresi yok olmaktadır.  $\nu$ 'nın 0.579 dan büyük ya da küçük olmasına bağlı olarak S ve Q'nun rolleri değişmekte, bu da değişik faz geçişlerinin elde edilmesine imkan tanımaktadır.



Şekil-4.2 (a) Erime geçiş sıcaklığında teorik izoterm,  $\gamma = 0.0$ ,  $kT/\epsilon = 0.667$ .

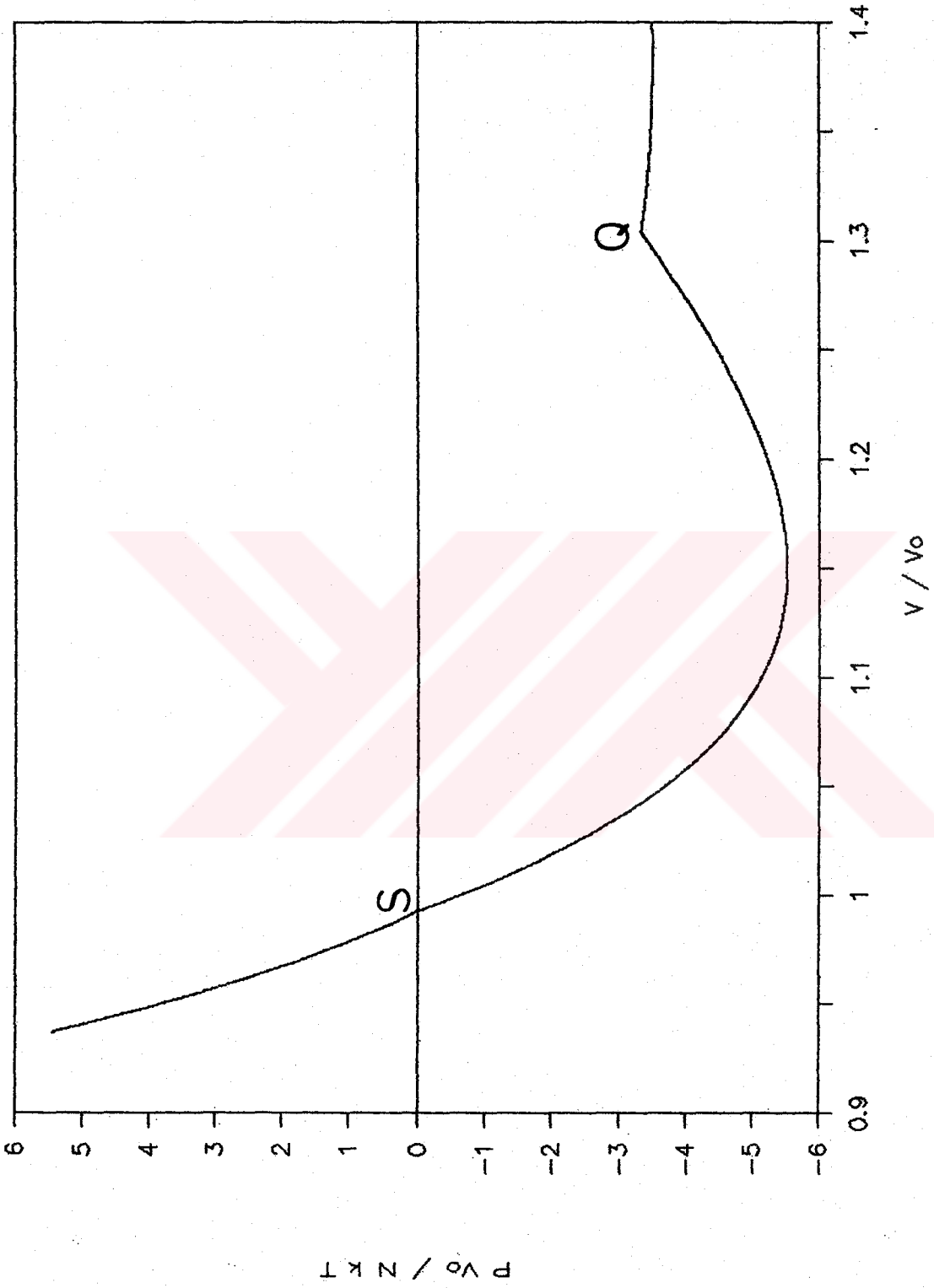


(b)

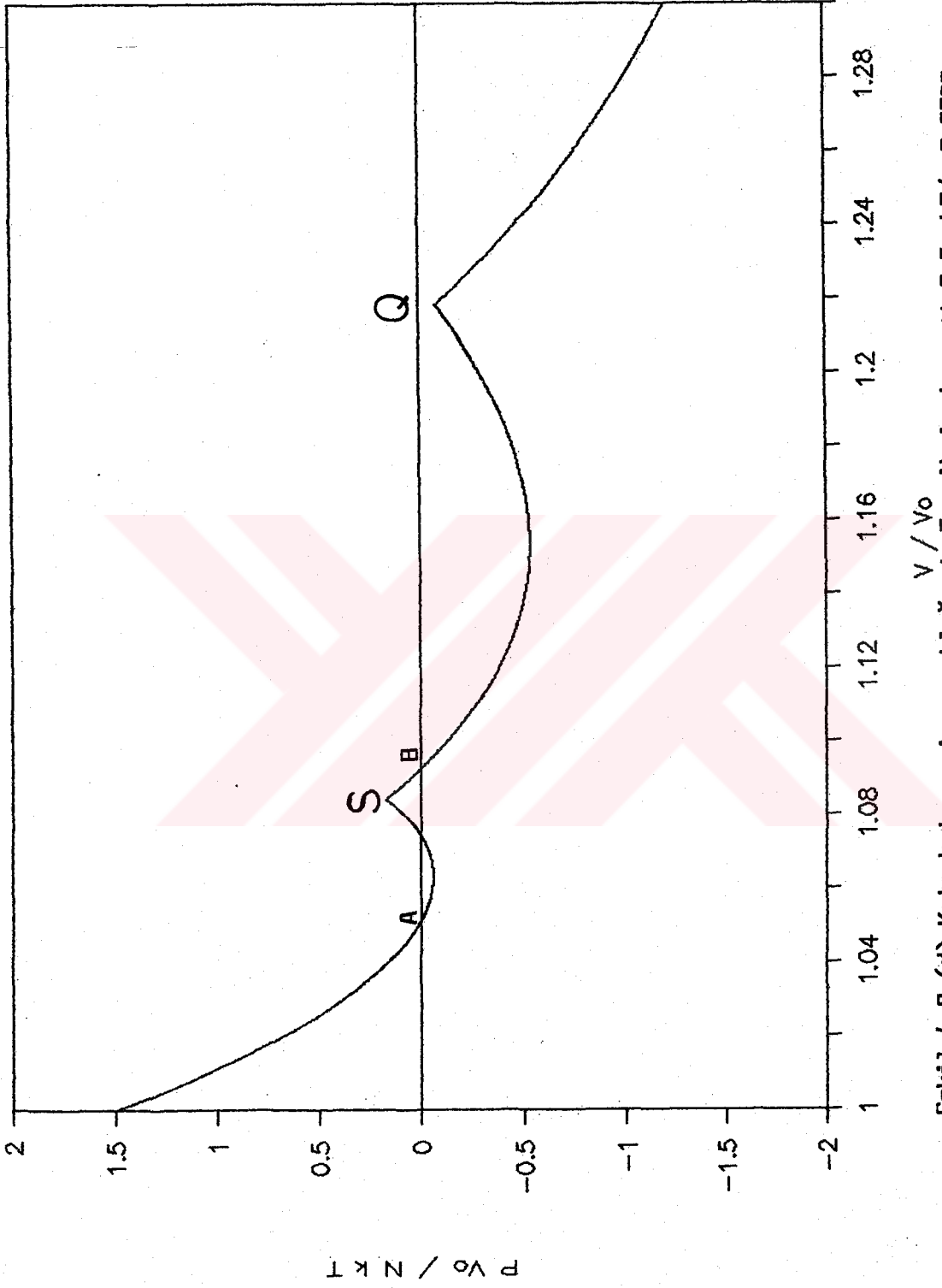


(b')

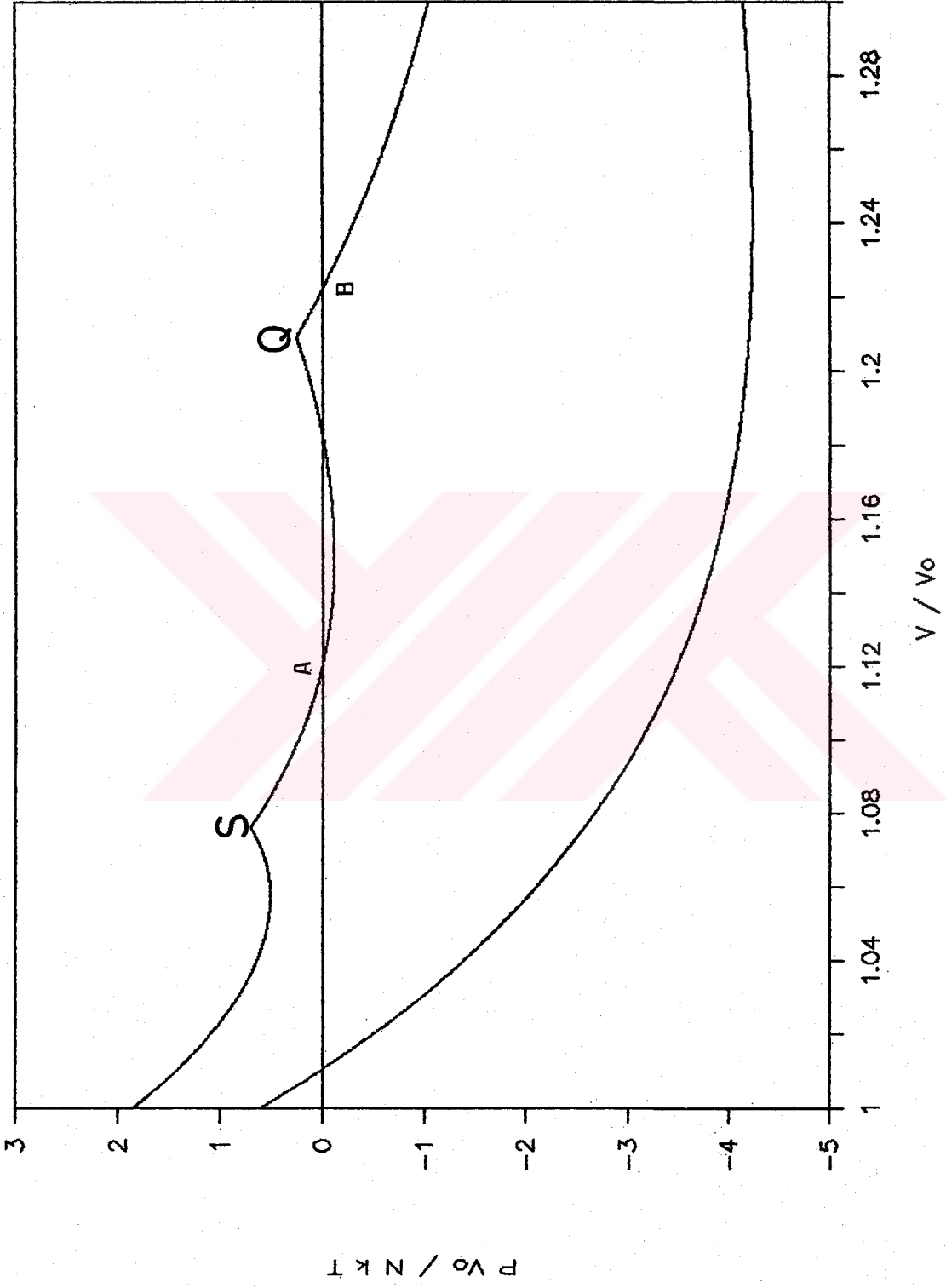
Şekil-4.2 (b) Erime geçiş sıcaklığında teorik izoterm, (b') Düzen parametreleri S ve Q 'nun hacimle değişimi,  $v=0.15$ ,  $kT/\xi=0.6295$ .



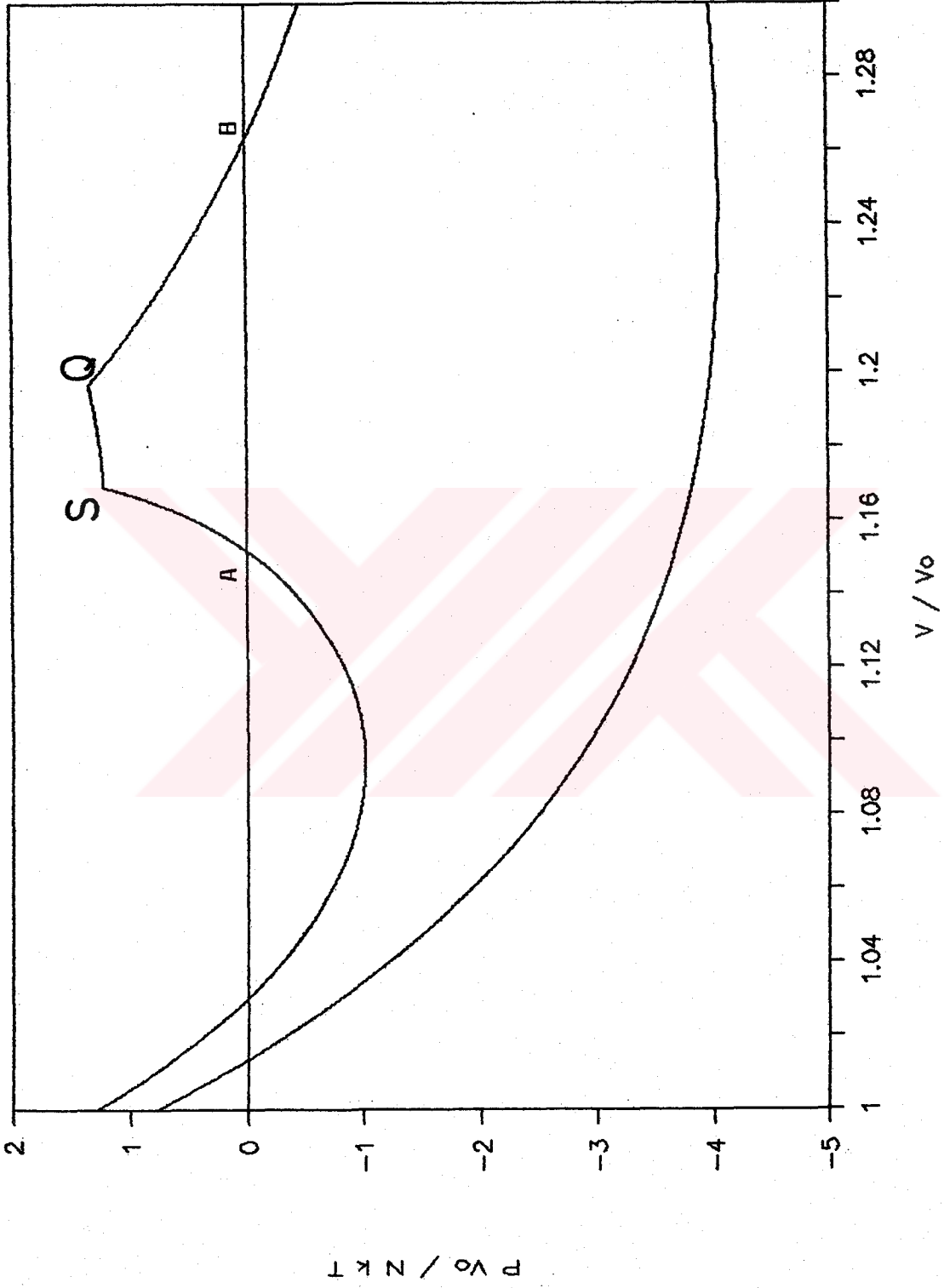
Şekil-4.2 (c) Katı-katı geçiş sıcaklığında teorik izoterm,  $\nu = 0.15$ ,  $kT/\epsilon = 0.451$ .



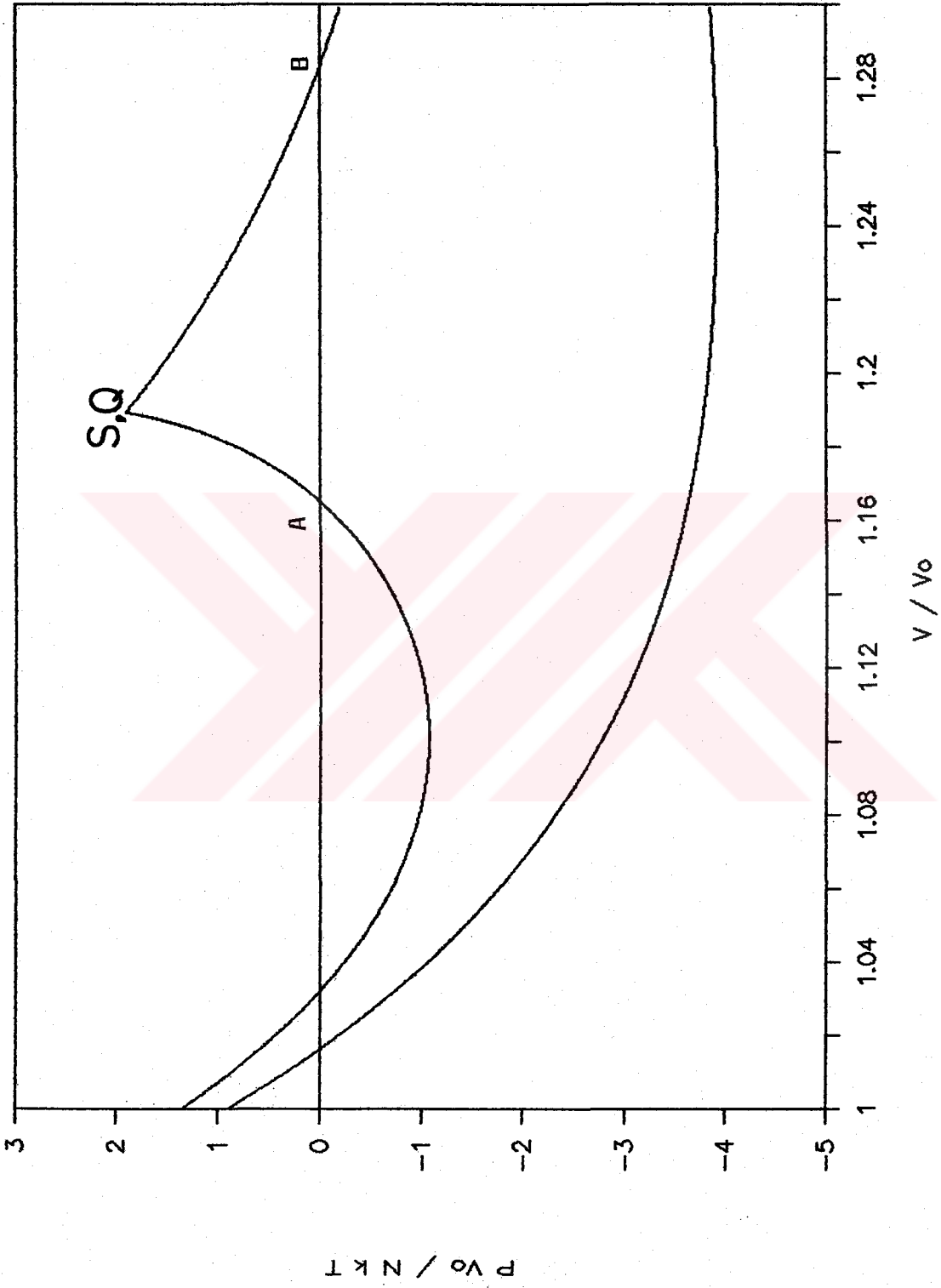
Şekil-4.2 (d) Katı-katı geçiş sıcaklığında Teorik izoterm,  $\gamma=0.3$ ,  $kT/\epsilon=0.5785$ .



Şekil-4.2 (d') Erime geçiş sıcaklığında teorik izoterm,  $\nu=0.3$ ,  $kT/\epsilon = 8.5965$ .



Şekil-4.2 (e) Erime geçiş sıcaklığında teorik izoterm,  $\nu=0.5$ ,  $kT/\epsilon = 0.6075$ .



Şekil-4.2 (f) Erime geçiş sıcaklığında teorik izoterm,  $\nu = 0.579$ ,  $kT/\epsilon = 0.617$ .

Şekil-4.2 (a-f) geçişleri sıfır basıncında elde edilmiştir. Verilen bir  $v$  değeri için yüksek basınçlarda, hangi sıcaklıklarda hangi faz geçişlerinin olacağını belirlemek için kesim 4.4 de teorik faz diyagramları elde edeceğiz. Sıfır basıncında birçok  $v$  değerleri için elde edilen izotermlerden faz geçiş sıcaklığı, hacim değişimi ve entropi değişimini  $v$ 'nin fonksiyonu olarak elde edilecek.

#### 4.3 Hacim ve Entropi Değişimi

Bu kesimde katı-katı ve katı-sıvı faz geçişlerinde bazı termodinamik özellikleri incelemek için, hacim ve entropi değişimi  $v$  çiftlenim oran sabitinin fonksiyonu olarak elde edilecektir. Kesim 3.3 'de sistemin toplam entropisi,  $S'_e$  düzenli kısmının ve  $S''_e$  düzensiz kısmının katkılarının toplamı,  $S_e = S'_e + S''_e$  olarak ifade edilmiştir.  $S'_e$ , Wentorf ve arkadaşlarının [79] tablo olarak verdiği değerlerden ekstrapolasyon ve interpolasyon yaparak elde edildi.  $S''_e$  entropisini de hesaplayarak, sistemin toplam entropisi, her faz geçişi için hesaplanmaktadır.

Sıfır basıncı altında,  $KT/\varepsilon$  sıcaklığı değiştirilerek elde edilen izotermlerden,  $KT/\varepsilon$  faz geçişi sıcaklığı ve geçiş hacim ve entropi değişimi tayin edilir. Bu şekilde elde edilen faz geçişi sıcaklığı  $KT/\varepsilon$ , hacim değişimi ve entropi değişimi  $v$ 'nin fonksiyonu olarak Şekil-4.3 (a-c)'de verilmektedir. Şekillerdeki K-K, katı-katı faz değişimi; K-S, katı-sıvı (erime) faz geçişini göstermektedir.

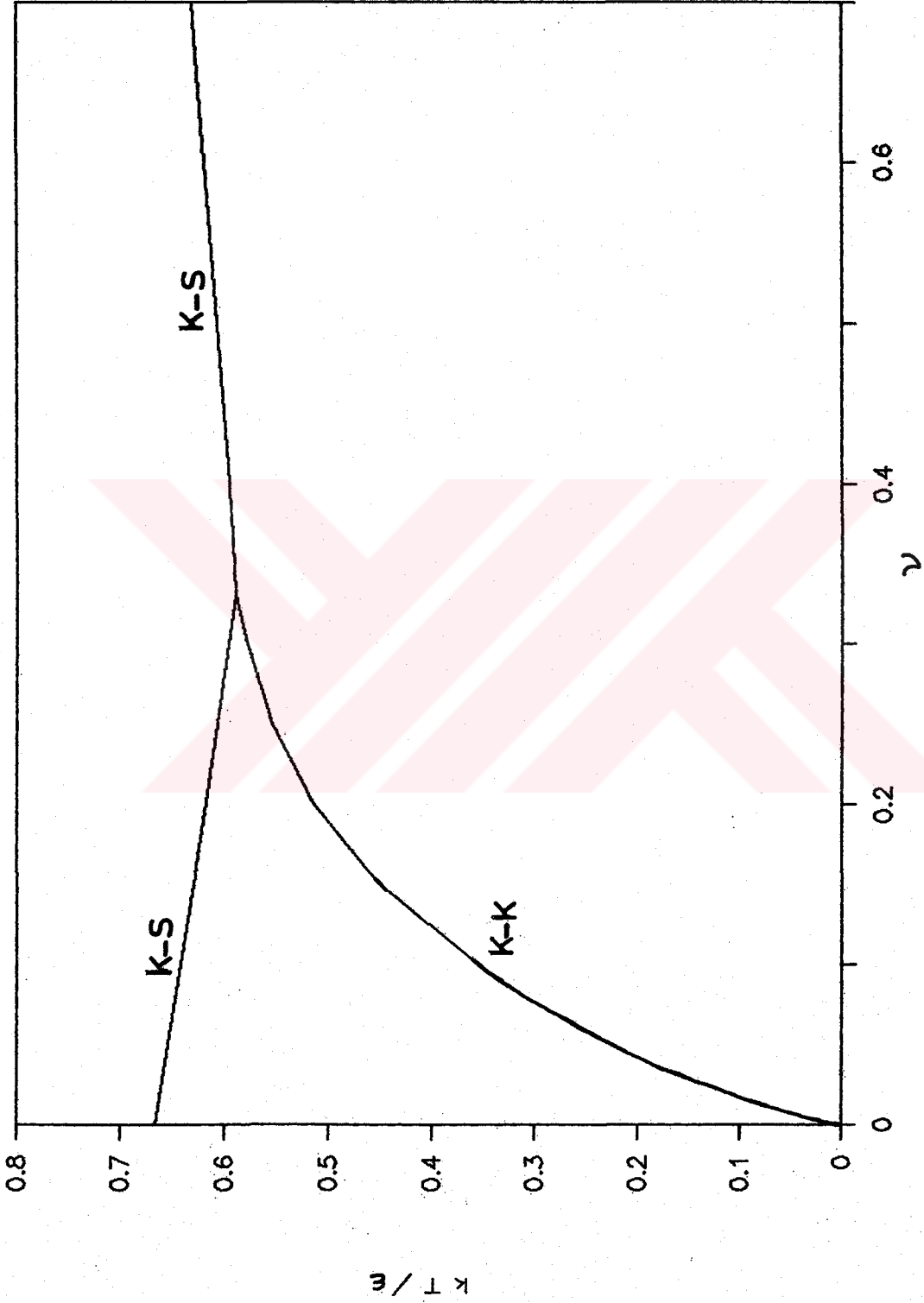
Şekil-4.3 (a) 'de indirgenmiş sıcaklık,  $KT/\varepsilon$ ,  $v$ 'nin fonksiyonu olarak verilmiştir.  $v < 0.331$  değerleri için, düşük  $KT/\varepsilon$  sıcaklıklarda katı-katı faz geçişi, aynı  $v$  değerinde,

yüksek sıcaklıklarda erime (katı-sıvı) geçişi,  $v > 0.331$  değerlerinde iki geçiş birleşmekte, sadece erime geçişi elde edilmektedir. Bu şekilden, geçişlerin hangi dereceden faz geçişleri olduğunu bilemeyiz. Bunun için geçişlerin hacim ve entropi değişimleri,  $v$ 'nin fonksiyonu olarak incelenmesi gerekir.

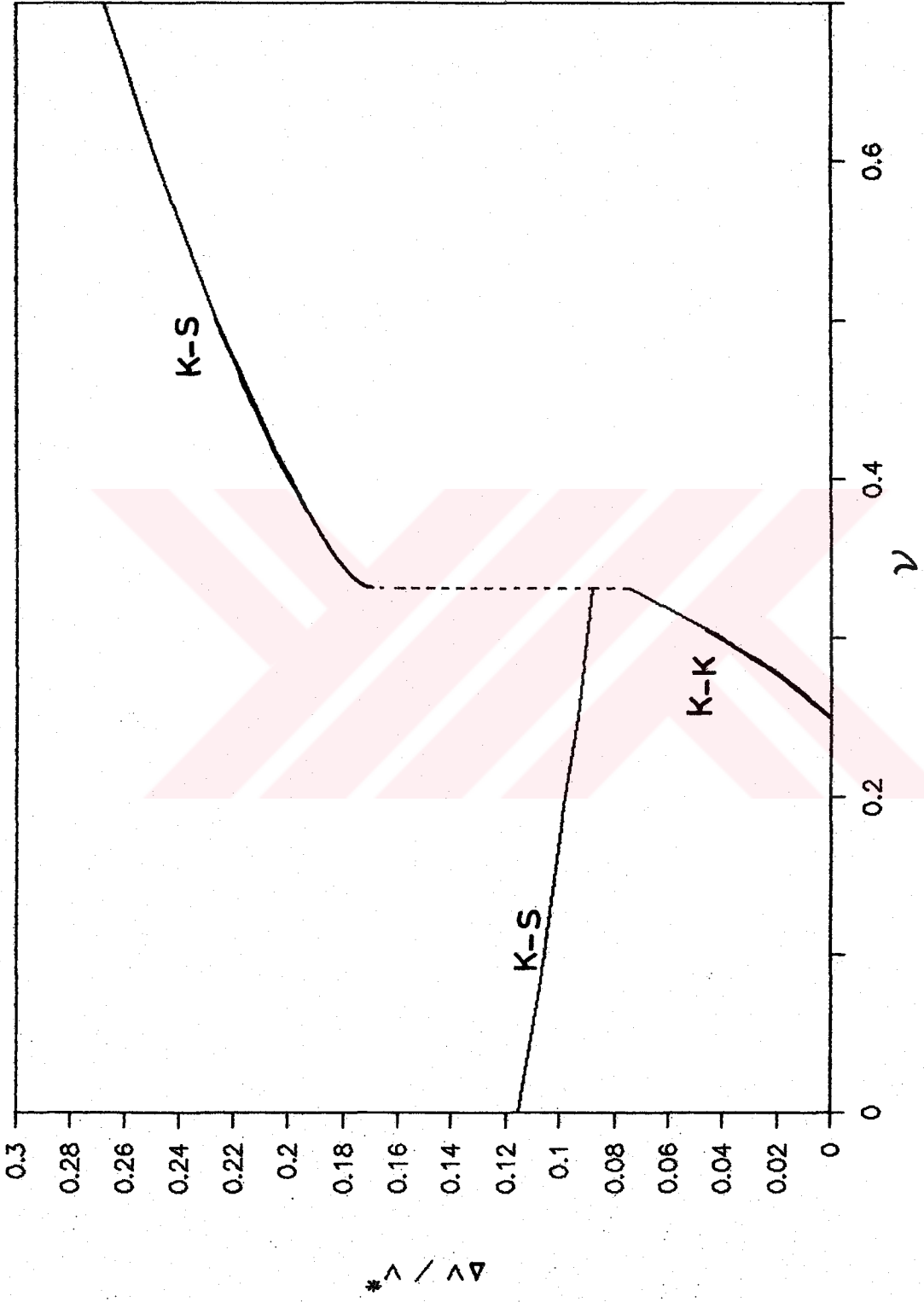
Şekil-4.3 (b)'de faz geçişleri, hacim değişimi  $\Delta V/V^*$ ,  $v$ 'nin fonksiyonu olarak verilmiştir. Buradaki  $\Delta V$  hacim değişimi,  $V^*$  geçişin hemen altındaki fazın hacimidir.  $v < 0.25$  değerlerinde ikinci dereceden katı-katı faz geçişi olduğundan hacim sıfırdır. Diğer bütün geçişlerin, hacimin sıfırdan farklı olmasından dolayı birinci dereceden faz geçişleri olduğu anlaşılmaktadır.  $v=0.331$  de  $\Delta V/V^*$  değeri birdenbire artmaktadır.

Şekil-4.3 (c) 'de faz geçişleri entropi değişimi  $\Delta S_e/R$  'yi  $v$  'nin fonksiyonu olarak verilmiştir. Yine  $v < 0.25$  değerleri için ikinci dereceden katı-katı faz geçişi olduğundan entropi değişimi sıfırdır.  $v$  'nin diğer değerleri için entropi değişimi sıfır olmadığından, birinci dereceden faz geçişi olduğu anlaşılmaktadır.  $v=0.331$  de entropi değişimi birdenbire artmaktadır.

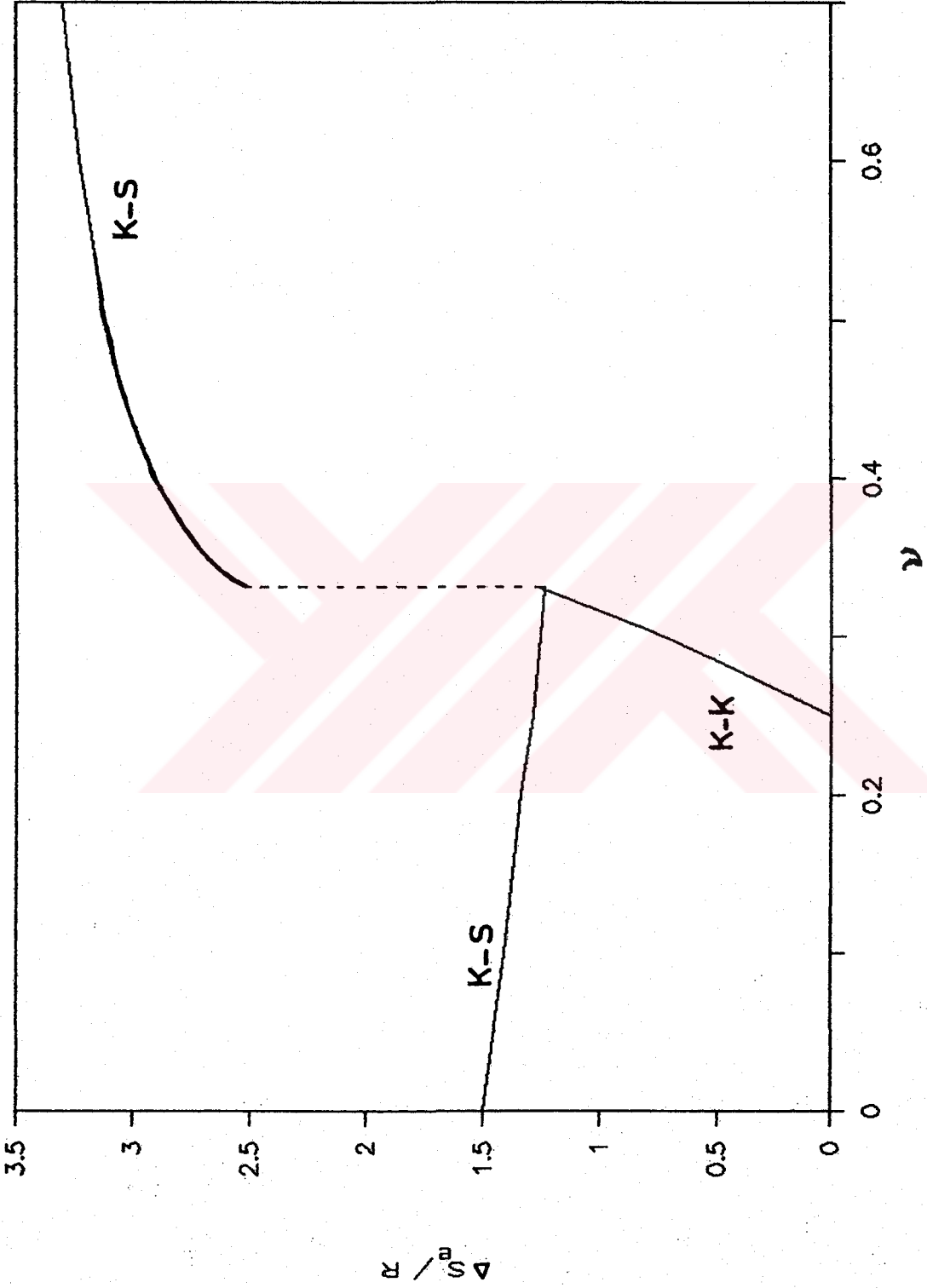
Şekil-4.3 (a-c) grafikleri, erime ve katı-katı faz geçişlerinin olduğu  $v$  değerleri,  $0 < v < 0.7$ , için elde edilmiştir. Bölüm 5 'de geçiş sıcaklıkları, hacim değişimi, ve entropi değişimi; erime, katı-nematik ve nematik-sıvı geçişlerinin meydana geldiği  $v$  değerleri için de incelenecektir.



Şekil-4.3 (a) Erime, katı-katı faz geçiş sıcaklıklarının  $\gamma$ 'ye bağlılığı.



Şekil-4.3 (b) Erime ve katı-katı faz geçişlerinde hacim değişiminin  $\gamma$  'ye bağıllığı.



Şekil-4.3 (c) Erime ve katı-katı faz geçişlerinde entropi değişiminin

$\gamma$ 'ye bağlılığı.

#### 4.4 Teorik Faz Diyagramları

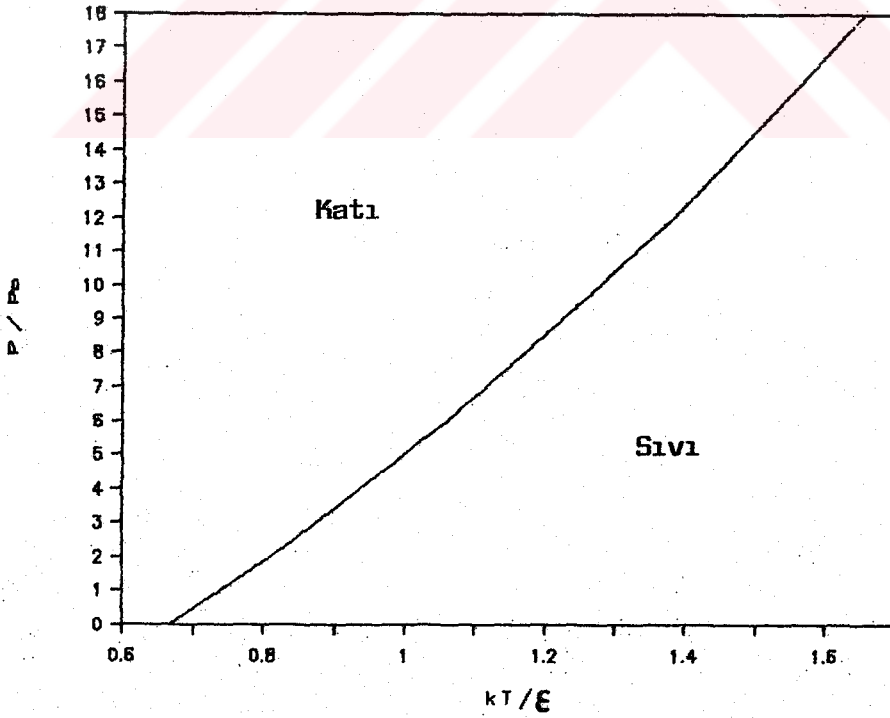
Verilen bir  $v$  değerinde yüksek denge basınçlarında, faz geçişlerinin davranışlarını belirlemek için, indirgenmiş basınç ( $P/P_0 = P/P_0/N\varepsilon$ ) ve sıcaklık ( $kT/\varepsilon$ ) koordinatlarında teorik faz diyagramları elde edilmesi gerekmektedir. Bunun için sıfır basınçta elde ettiğimiz izotermeler gibi, sıfırdan büyük basınçlarda da elde etmek için  $kT/\varepsilon$  sıcaklığını belli bir bölgede değiştirerek, yani eşit alanlar prensibi uygulanarak bir dizi izoterm elde edilir. Bu izotermelerden denge basınçları ve sıcaklıkları tesbit edilir ve indirgenmiş basınç ve sıcaklıklar koordinatlarında teorik faz diyagramları çizilir. Erime (katı-sıvı) ve katı-katı faz geçişleri için bazı teorik faz diyagramları Şekil-4.4 (a-e) de verilmiştir.

Bu tip faz diyagramlarında birinci veya ikinci dereceden faz geçişleri olup olmadığını tesbit edemeyiz. Önceki kesimde elde edilen sıfır basınç izotermelerinden sadece  $v < 0.25$  değerlerinde ikinci dereceden faz geçişi, diğer bütün geçişler birinci dereceden faz geçişleri olarak elde edilmiştir. Sıfır basınçta bazı  $v$  değerlerinde tek geçiş olmasına rağmen, yüksek basınçlarda iki geçiş elde edilmektedir. Yine düşük basınçlarda birinci dereceden faz geçişleri fakat yüksek basınçlarda ikinci dereceden faz geçişleri elde edilmektedir. Modelimizde katı-sıvı kritik sıcaklığını belirleyemeyiz, yani herhangi bir  $v$  değerinde geçişin kaybolması söz konusu değildir.

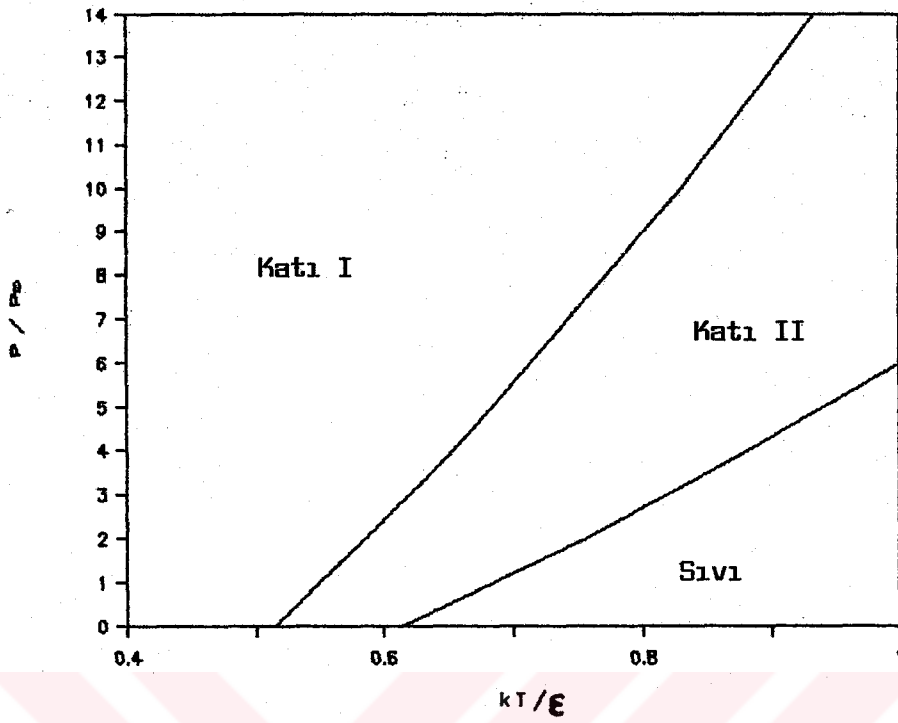
Şekil-4.4 (a) 'da  $v=0$  için faz diyagramında sadece katı-sıvı faz geçişi görülmektedir, katı - katı geçişi yoktur. Şekil-4.4 (b) 'de  $v=0.2$  için hem katı-katı hem de katı-sıvı faz sınırı görülmektedir. Sıfır basınçta faz geçişleri farklı sıcaklıklarda, düşük sıcaklıkta katı-katı daha yük-

sek sıcaklıkta katı-sıvı faz geçişi, olduğu gibi; yüksek sıcaklıklarda da aynı faz geçişleri var ve geçiş sıcaklıkları arasındaki fark büyümektedir.

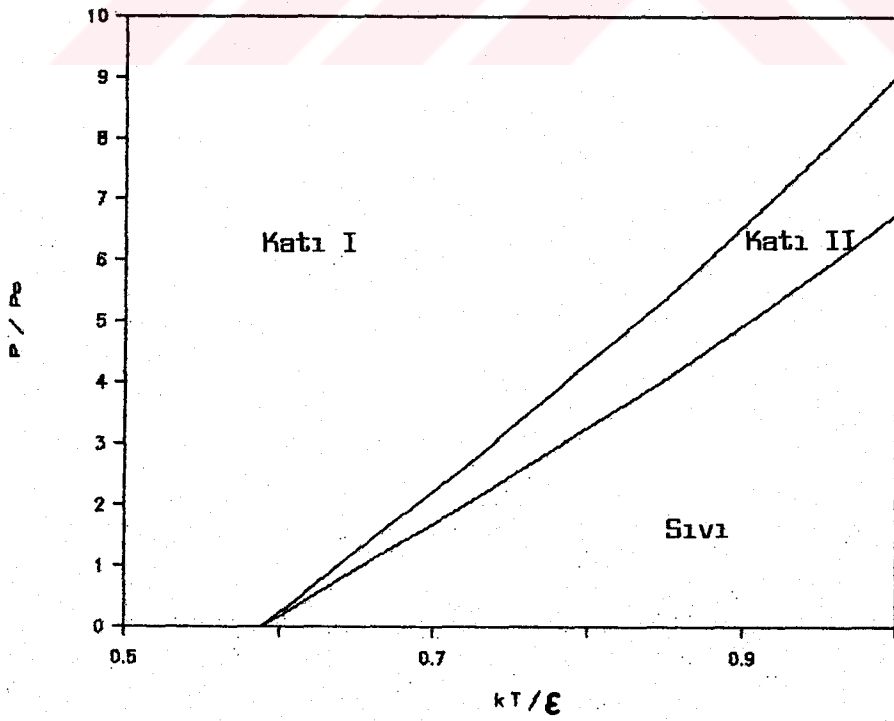
Şekil-4.4 (c) 'de  $v=0.331$  değeri için katı-katı ve katı-sıvı faz geçişleri görülmektedir. Sıfır basıncında iki geçiş birleşip, aynı sıcaklıkta, tek geçiş olmasına rağmen yüksek basınçlarda faz geçişleri farklı sıcaklıklarda elde edilmektedir. Şekil-4.4 (d) 'de  $v=0.4$  belli bir basınca kadar sadece katı-sıvı geçişi, daha yüksek basınçlarda katı-katı ve katı-sıvı olmak üzere iki geçiş görülmektedir. Şekil-4.4 (e) 'de  $v=0.579$  özel bir değeri için sadece katı-sıvı geçişi görülmektedir. Basınç ve sıcaklık ne kadar artırılsa da yalnız bir geçiş elde edilebilmektedir.



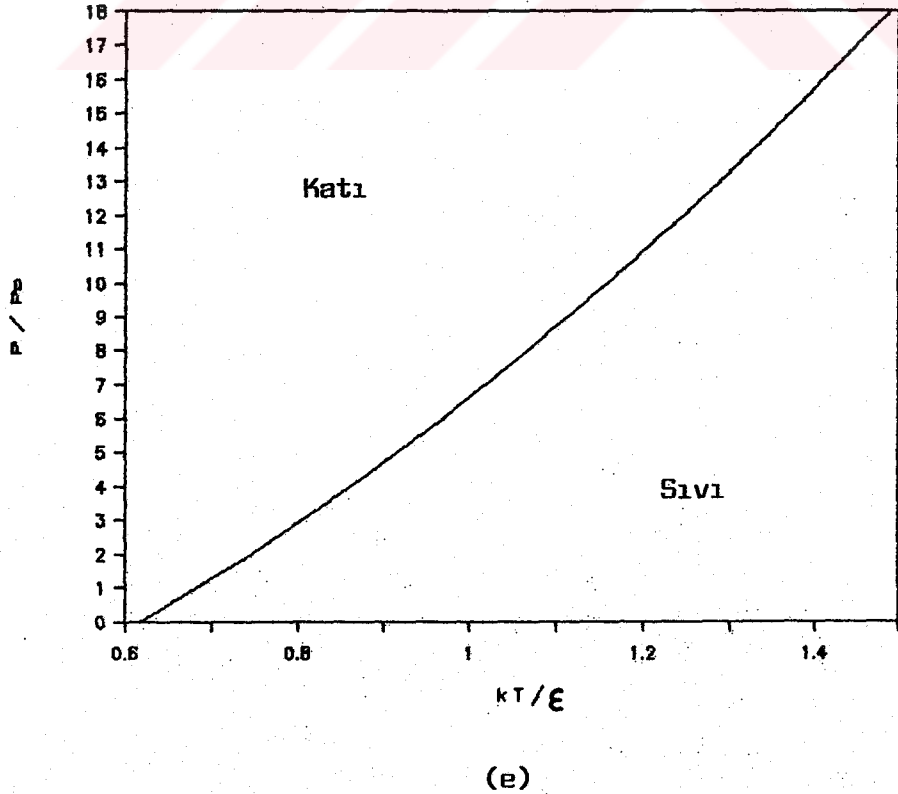
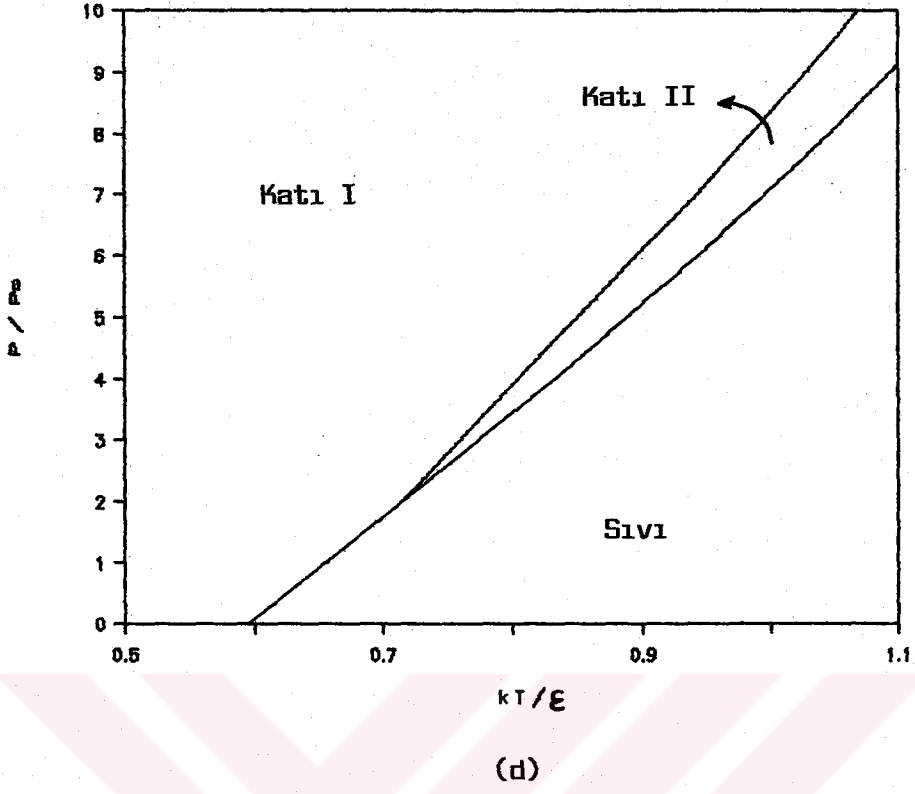
(a)



(b)



(c)



Şekil-4.4 Teorik faz diyagramları a)  $\nu=0.0$

b)  $\nu=0.2$  c)  $\nu=0.331$  d)  $\nu=0.4$  e)  $\nu=0.579$  .

## BÖLÜM 5

### 5. SIVI KRİSTAL FAZ GEÇİŞLERİ

#### 5.1 Düzen Parametrelerinin Sıcaklıkla Değişimi

Bu kesimde sıvı kristal fazların elde edildiği  $v \geq 0.579$  değerlerinde yönelim ve konum düzen parametreleri  $S$  ve  $Q$  'nun indirgenmiş sıcaklık  $kT/zW$  ye göre değişimleri incelenecektir. Düzen parametrelerinin sıcaklıkla değişimi (3.12) ile verilen iki lineer olmayan eşzamanlı (simultaneous) cebirsel denklemleri, özbağıllık denklemleri, Newton-Raphson metodu kullanılarak çözümlenmesiyle yapıldığı, kesim 4.1 'de belirtilmiştir. Katı - nematik ve nematik-izotropik sıvı faz geçişlerinin elde edildiği  $v$  değerlerinde, düzen parametrelerinin indirgenmiş sıcaklıkla değişimi Şekil-5.1(a-c) de verilmektedir.

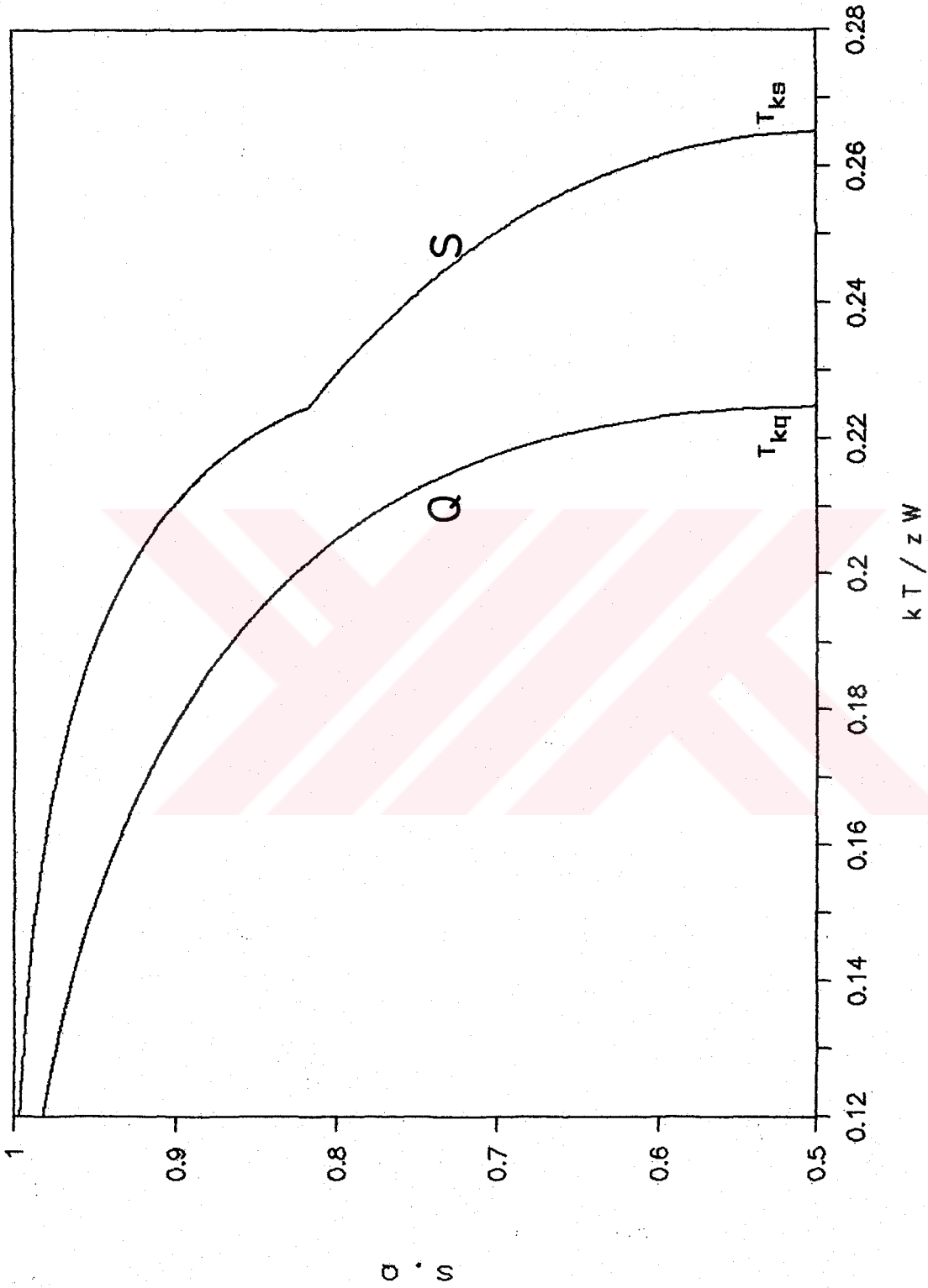
Şekil-5.1 (a) 'da  $v=0.7$  için düzen parametreleri  $Q$  ve  $S$  'in

indirgenmiş sıcaklık  $KT/zW$  ile değişimi görülmektedir. Başlangıçta madde hem konumda hem de yönelimde tam düzene sahipken, sıcaklık artırıldığında önce Q sonra S düzen parametresi yok olmaktadır. Q 'nun yok olduğu sıcaklıktan sonra, S 'in hala var olması  $v$  'nün bu değerlerinin sıvı kristallere tekabül ettiğini göstermektedir. Zira sıvı kristaller konumda düzensiz, fakat yönelimde bazı düzene sahiptir. Q 'nun yok olmasıyla katı-nematik, S 'in yok olmasıyla da nematik-izotropik sıvı faz geçişleri gözlenmektedir.

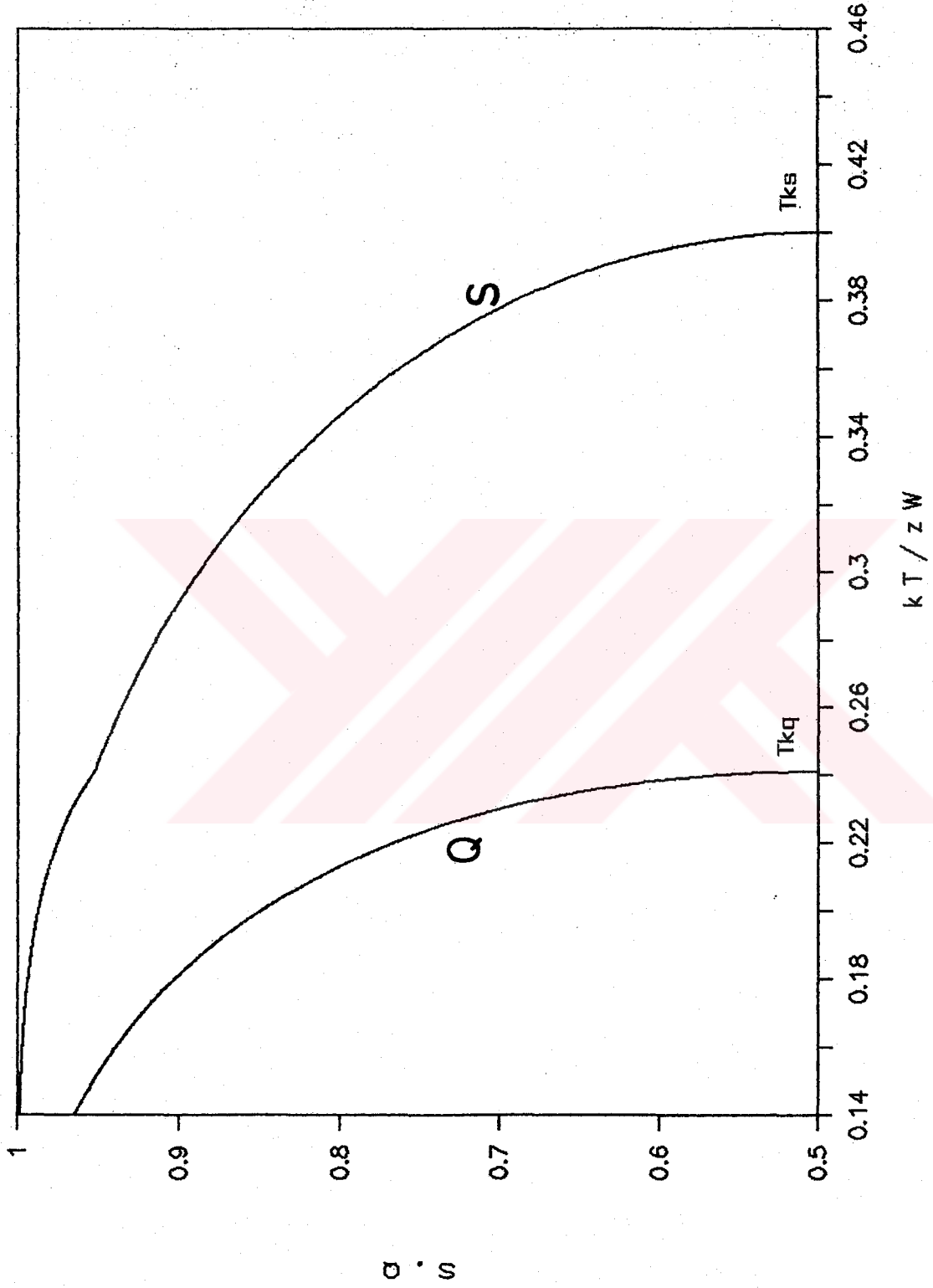
Bölüm 4 deki düzen parametrelerinin sıcaklıkla değişimi grafiklerinde önce S sonra Q düzen parametresi yok olmakta idi, bu grafiklerde ise önce Q sonra S düzen parametreleri yok olmaktadır. Bu da değişik faz geçişlerinin elde edilmesine imkan tanımaktadır. Bu faz geçişlerini daha açık bir şekilde görmek için, gelecek kesimlerde indirgenmiş basınç ve hacim koordinatlarında izotermeler ve teorik faz diyagramları elde edilecektir.

Şekil-5.1 (b) 'de  $v=1.0$  için düzen parametreleri Q ve S 'in indirgenmiş sıcaklık  $KT/zW$  ile değişimi görülmektedir. Yine düşük sıcaklıklarda Q, daha yüksek sıcaklıklarda S düzen parametreleri yok olmaktadır. Şekil-5.1 (a) 'dan farkı Q ve S 'in yok olduğu sıcaklıklar arasındaki fark büyüktür.  $v=1.0$  değeri ve bazı  $v$  değerleri için Pople-Karasz [6] ve Chandrasekhar ve arkadaşları [8] tam bir şekil elde edemelerine rağmen, bütün  $v$  değerleri için tam bir şekil elde edilmiştir.

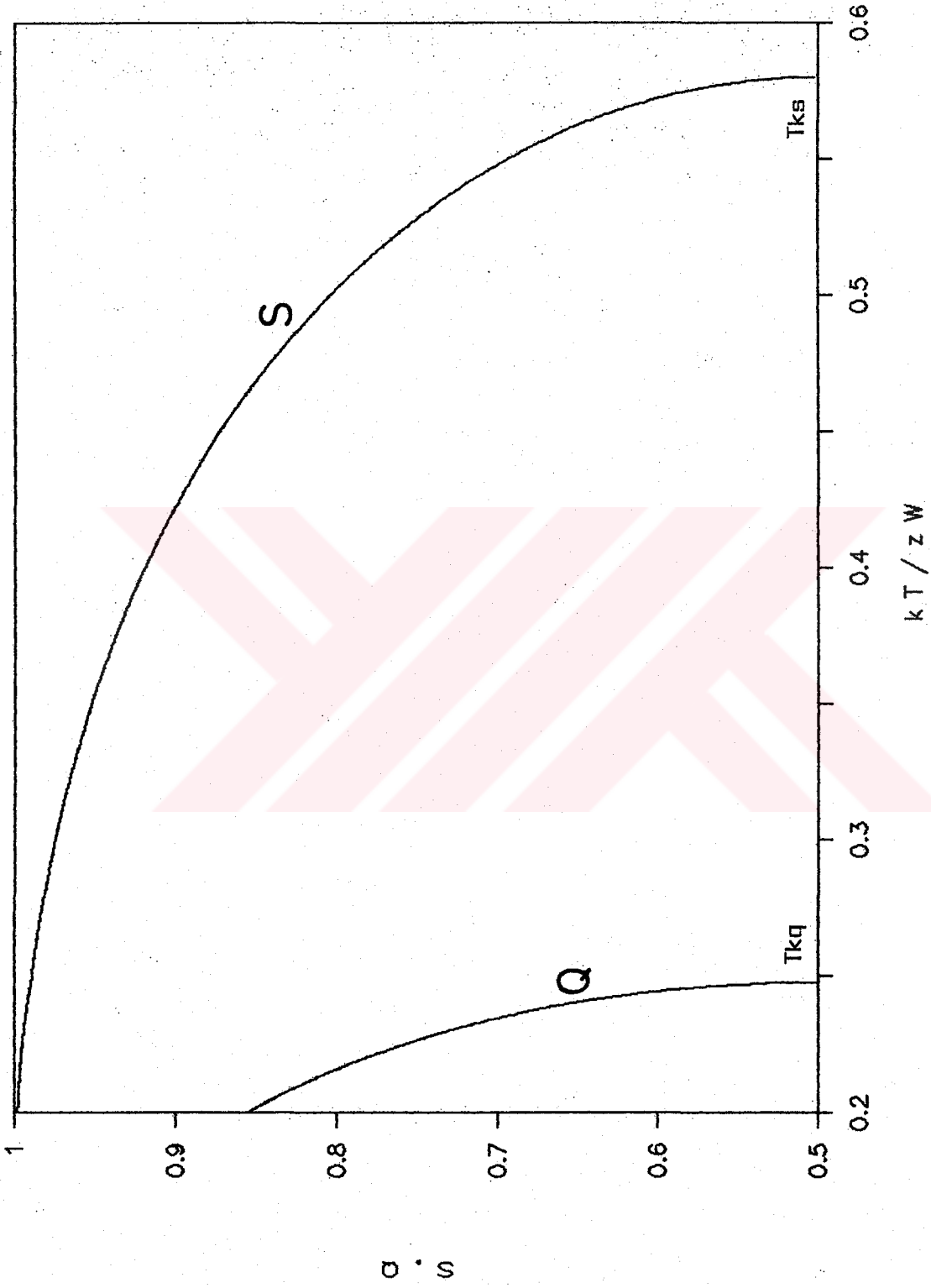
Şekil-5.1 (c) 'de  $v=1.4$  için düzen parametreleri Q ve S 'in indirgenmiş sıcaklık  $KT/zW$  ile değişimi görülmektedir. Önce Q sonra S yok olmaktadır. Q ve S 'in yok olduğu sıcaklık farkının daha da büyüdüğü görülmektedir.



Şekil-5.1 (a) DÜZEN parametreleri Q ve S 'in sıcaklık ile değişimi,  $\nu=0.7$  .



Şekil-5.1 (b) Düzen parametreleri Q ve S 'in sıcaklık ile değişimi,  $\nu=1.0$  .



Şekil-5.1 (c) Düzen parametreleri Q ve S 'in sıcaklık ile değişimi,  $\nu = 1.4$  .

## 5.2 İzotermler

Sıvı kristal faz geçişlerinin elde edildiği  $v \geq 0.579$  değerlerinde, faz geçişlerini kapsamlıca incelemek için indirgenmiş basıncın hacıma göre değişimi olan izotermler elde edildi (Şekil-5.2(a-c)). İzotermlerde Q ve S sırasıyla konum ve yönelim düzen parametrelerinin yok olduğu basınç ve ve hacmi göstermektedir. Maxwell eşit alanlar prensibi kullanılarak, sıfır basınçta, dengede iki faz elde edilmektedir.  $P'V_0/NkT$  toplam basınç eğrisi ile AB doğrusu arasındaki alan eşit olması için  $kT/\varepsilon$  sıcaklığı değiştirilmesi gerekmektedir. A ve B noktaları dengede iki fazı temsil etmektedir.

İzotermlerde toplam basınç  $P'V_0/NkT (=P'V_0/NkT + P''V_0/NkT)$  ki buna sıkıştırılabilirlik faktörü de denilmekte, ve sistemin düzenli kısmının basınç katkısı  $P'V_0/NkT$  nin hacim ile değişimi aynı grafikte birlikte verilebilmektedir. Önceki bölümdeki izotermlerde  $P'V_0/NkT$  'nin davranışı bilindiğinden, bu bölümdeki izotermlerde yer verilmemiştir. Bu kesimdeki izotermlerin bir farkı da önce Q, sonra S düzen parametresinin yok olmasıdır. Bu ise değişik faz geçişlerini ifade etmektedir. Aynı  $v$  değerinde elde edilen izotermler ve düzen parametrelerinin sıcaklıkla değişimi grafiklerinin tam bir uyum içerisinde olduğu kesim 4.1 'de verilen bir örnekte açıklandığından, burada yeni bir örnek verilmeyecektir.

Şekil-5.2 (a) 'da  $v=0.7$  ve  $kT/\varepsilon=0.632$  değerlerinde birinci dereceden erime geçiş izotermi görülmektedir. Q ve S aynı sıcaklık fakat farklı hacimde yok olmaktadır.  $v$  'nin bu değerlerinde iki geçiş birleşmekte ve tek geçiş elde edilmektedir. A noktasında  $Q=0.978$  ve  $S=0.995$  olan katı kristal

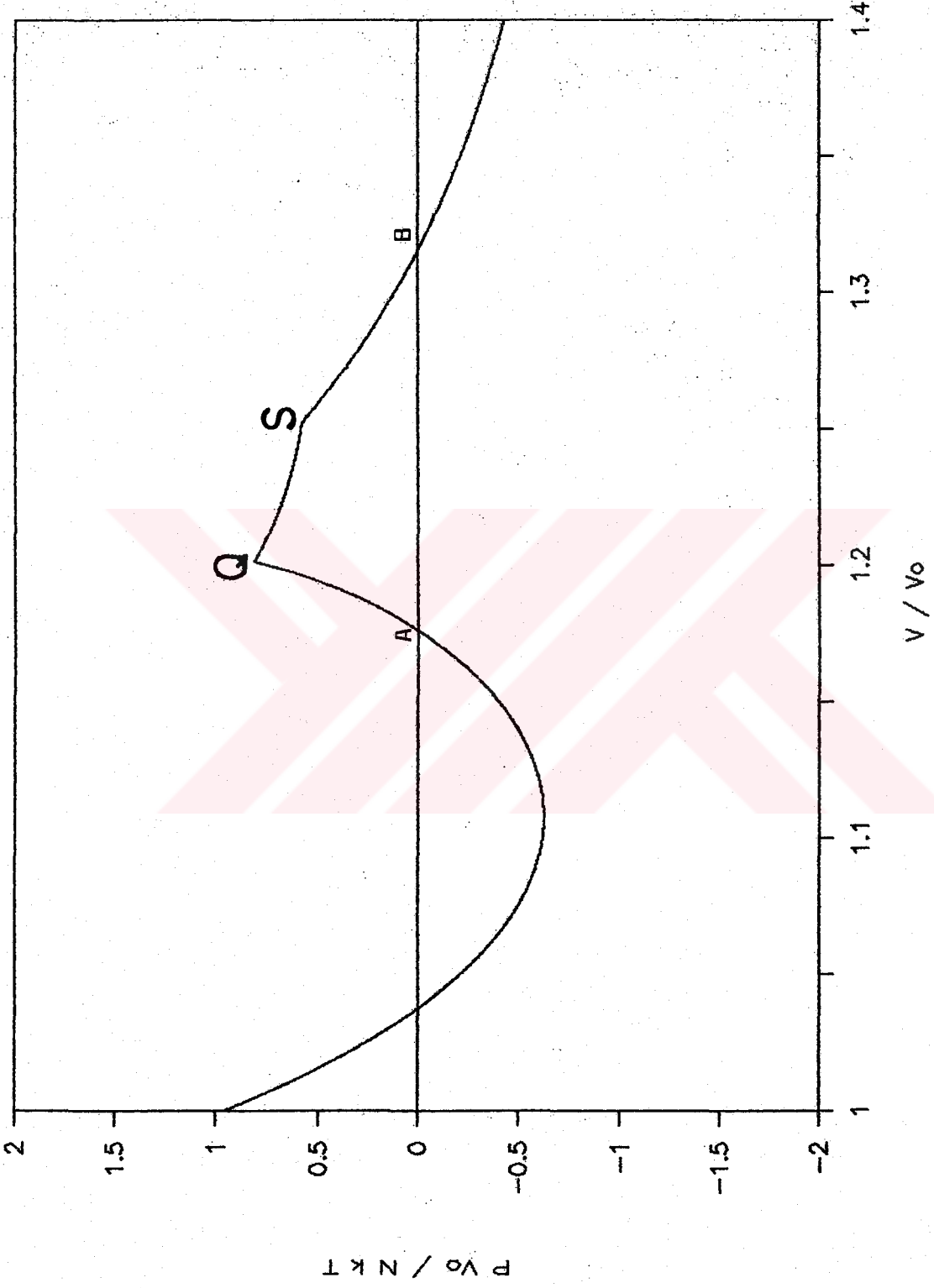
faz, B noktasında  $Q=S=0.5$  olan izotropik sıvı faz bulunmaktadır ki bu iki faz dengededir.

Şekil-5.2 (b) 'de  $v=1.0$  ve  $kT/\varepsilon=0.663$  değerleri için birinci dereceden erime geçişi görülmektedir.  $Q$  ve  $S$  aynı  $kT/\varepsilon$  sıcaklığında, önce  $Q$  sonra  $S$ , yok olmaktadır. A noktasında  $Q=0.964$  ve  $S=0.999$  katı kristal bir faz, B noktasında  $Q=S=0.5$  olan izotropik sıvı faz bulunmaktadır.

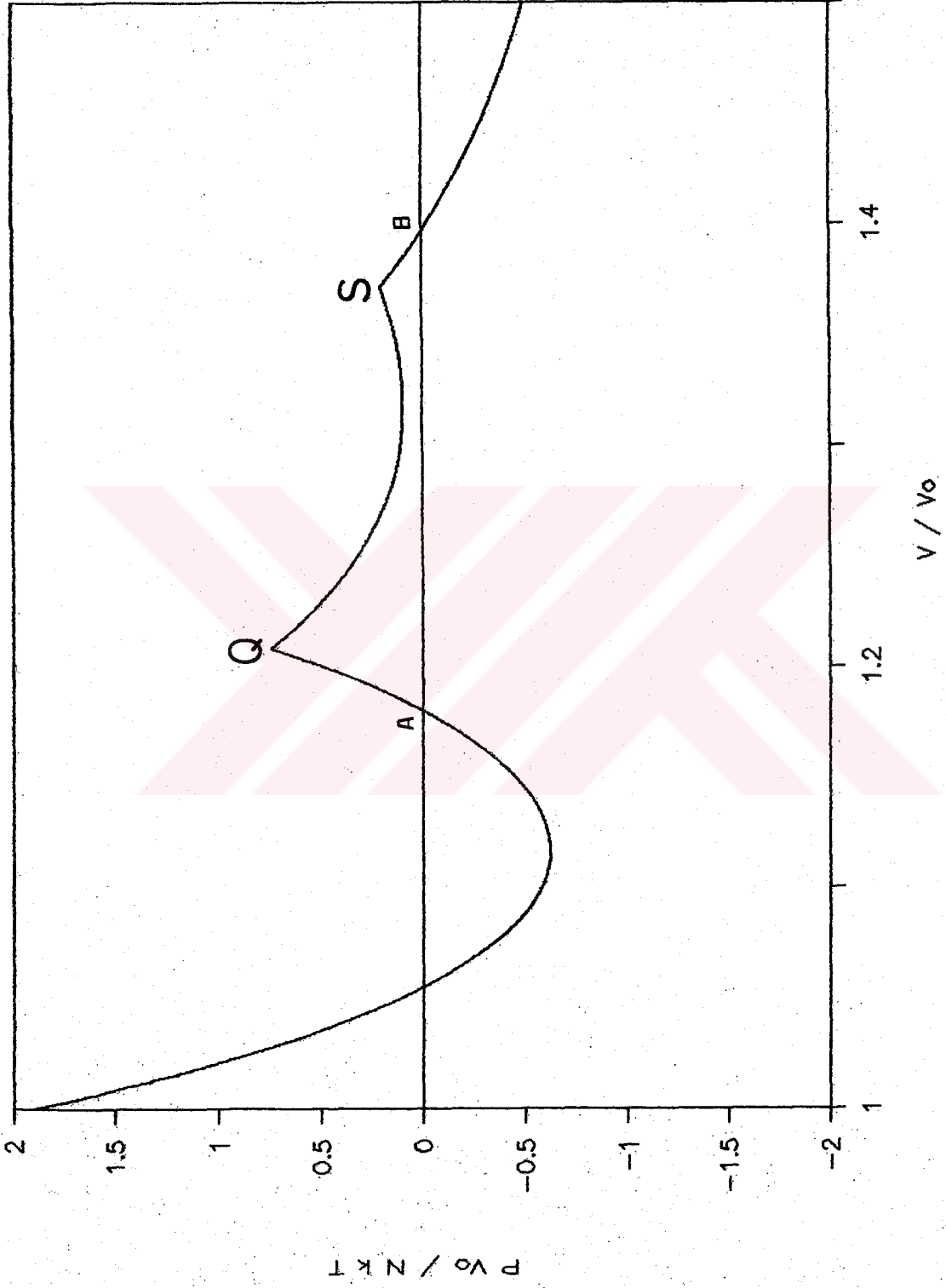
Şekil-5.2 (c) 'de  $v=1.4$  ve  $kT/\varepsilon=0.683$  değerleri için birinci dereceden katı-nematik faz geçişi görülmektedir. Yine önce  $Q$  sonra  $S$  düzen parametresi yok olmaktadır. AB doğrusu altındaki ve üzerindeki alanların cebirsel toplamı sıfırdır, yani bu alanlar birbirine eşittir. A noktasında  $Q=0.948$  ve  $S=0.999$  olan bir katı kristal faz, B noktasında  $Q=0.5$  ve  $S=0.979$  olan nematik sıvı kristal faza tekabül etmektedir. Zaten nematik sıvı kristal maddenin molekülleri konum olarak düzensiz, fakat yönelimde bazı düzene sahip olduğu bilinmektedir.

Sıcaklık artırılmaya devam edilirse, madde sahip olduğu yönelim düzenini de kaybeder ki madde izotropik sıvı faza geçmiş olur. Şekil-5.2 (d) 'de  $v=1.4$  ve  $kT/\varepsilon=0.711$  değerleri için birinci dereceden nematik - izotropik sıvı geçiş izoterminin görülmektedir.  $v=1.4$  ve sıfır basınçta, düşük sıcaklıkta ( $kT/\varepsilon=0.683$ ) katı - nematik geçişi daha yüksek sıcaklıkta ( $kT/\varepsilon=0.711$ ) nematik-izotropik sıvı geçişi olmak üzere iki faz geçişi elde edilebilmektedir.

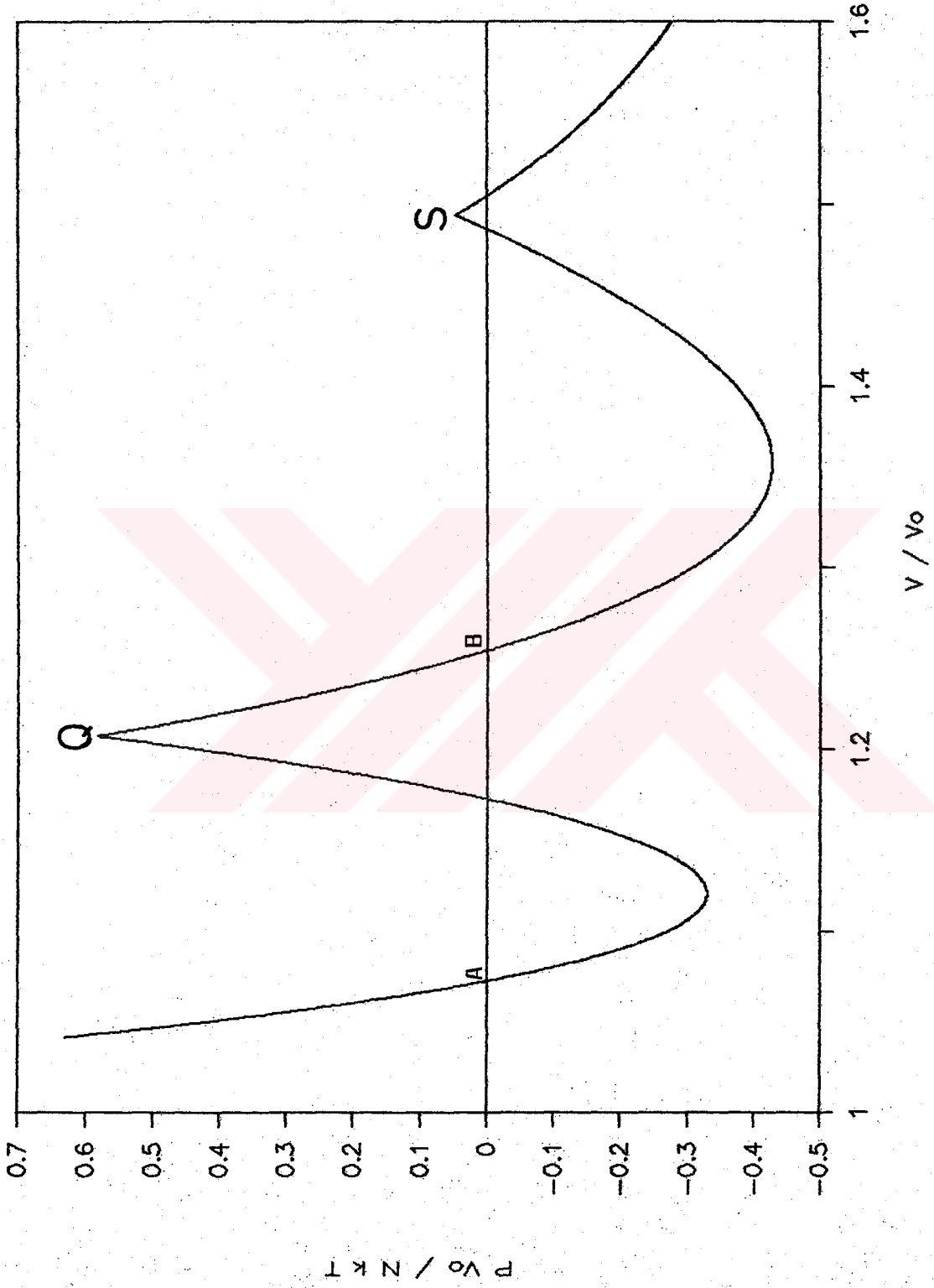
Bu izotermler sıfır basınçta elde edilmiştir. Verilen  $v$  değerleri için yüksek basınçlarda, hangi sıcaklıklarda katı faz geçişinin olacağını belirlemek için, kesim 5.4 de teorik faz diyagramları elde edilecektir. Sıfır basınçta birçok  $v$  değerleri için elde edilen izotermlerden, geçiş



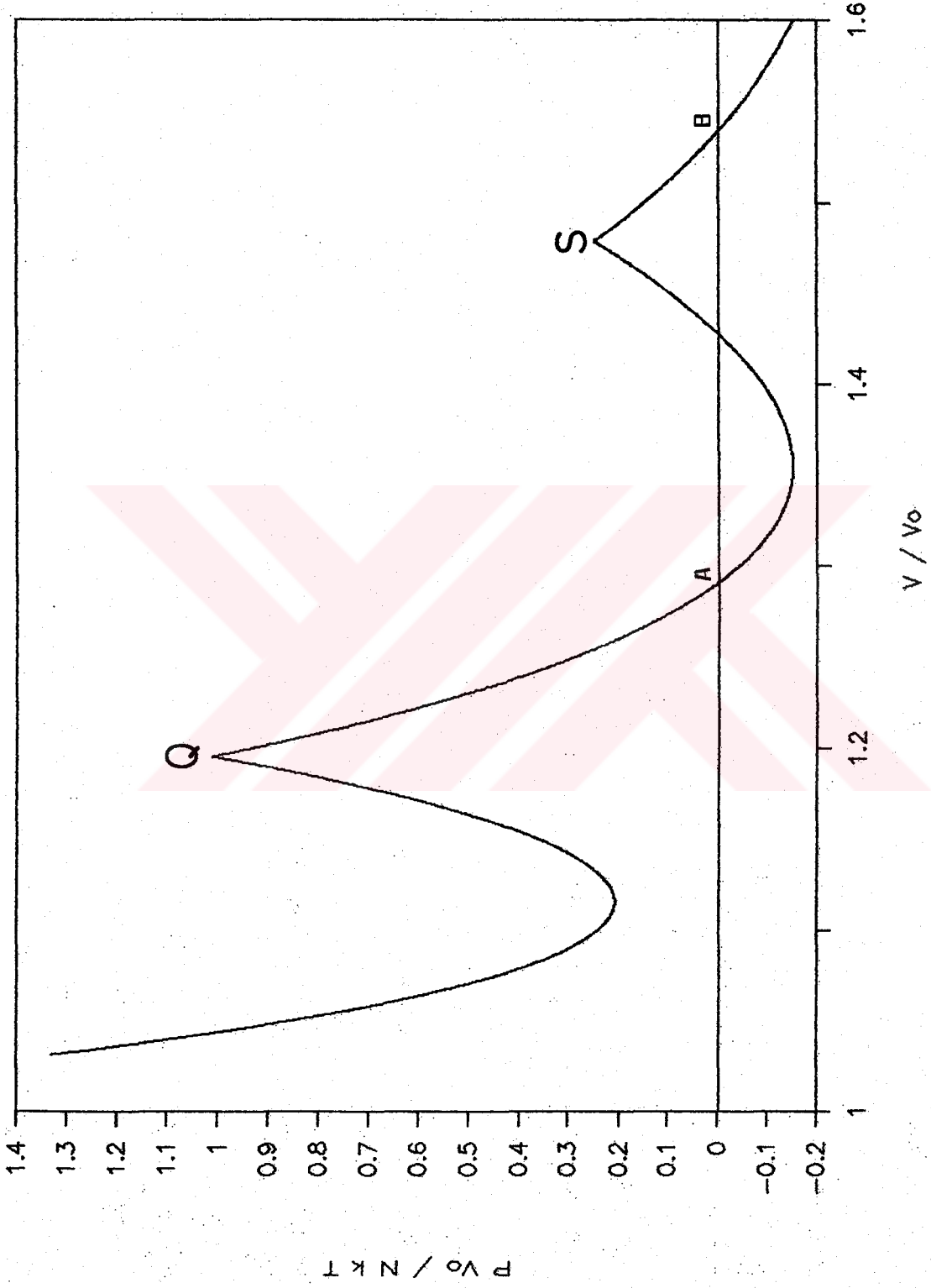
Şekil-5.2 (a) Erime geçiş sıcaklığında teorik izoterm,  $\nu=0.7$ ,  $kT/\epsilon=0.632$  .



Şekil-5.2 (b) Erime geçiş sıcaklığında teorik izoterm,  $\gamma=1.0$ ,  $kT/\epsilon = 0.663$ .



Şekil-5.2 (c) Katı-nematik geçiş sıcaklığında teorik izoterm  $\nu=1.4$ ,  $kT/\epsilon = 0.683$ .



Şekil-5.2 (d) Nematik-izotropik sıvı geçiş sıcaklığında teorik izoterm

$$\gamma = 1.4, \quad kT/\epsilon = 0.711 .$$

sıcaklığı, hacim değişimi ve entropi değişimi  $v$ 'nin fonksiyonu olarak elde edilecektir.

### 5.3 Hacim ve Entropi Değişimi

Birçok  $v$  değeri için, sıfır basınçta, elde edilen izoterm-lerden  $KT/\varepsilon$  geçiş sıcaklığı,  $\Delta V/V^*$  geçiş hacim değişimi ve  $\Delta S_e/R$  geçiş entropi değişimi  $v$ 'nin fonksiyonu olarak sırasıyla Şekil-5.3 (a-c) 'de verilmektedir. Buradaki  $v$  değerleri sıvı kristal faz geçişlerinin elde edildiği,  $v \geq 0.579$  değerleridir. Şekillerdeki K-S, katı-sıvı; K-N, katı-nematik ve N-I ise nematik-izotropik sıvı faz geçişlerini göstermektedir.

Şekil-5.3 (a) 'da faz geçiş sıcaklıkları  $KT/\varepsilon$ ,  $v$ 'nin fonksiyonu olarak verilmiştir. Küçük  $v$  değerinde ( $0.7 \leq v \leq 1.115$ ) sadece katı-sıvı (erime) faz geçişi,  $v \geq 1.115$  değerlerimde düşük  $KT/\varepsilon$  sıcaklıklarında katı-nematik geçişi, aynı  $v$  değerinde, daha yüksek sıcaklıklarda nematik-izotropik sıvı faz geçişleri elde edilmektedir. Bu şekilde hangi geçişlerin birinci dereceden veya ikinci dereceden faz geçişleri olduklarını belirleyemeyiz. Bunun için faz geçişleri hacim ve entropi değişimleri,  $v$ 'nin fonksiyonu olarak incelenmesi gerekmektedir.

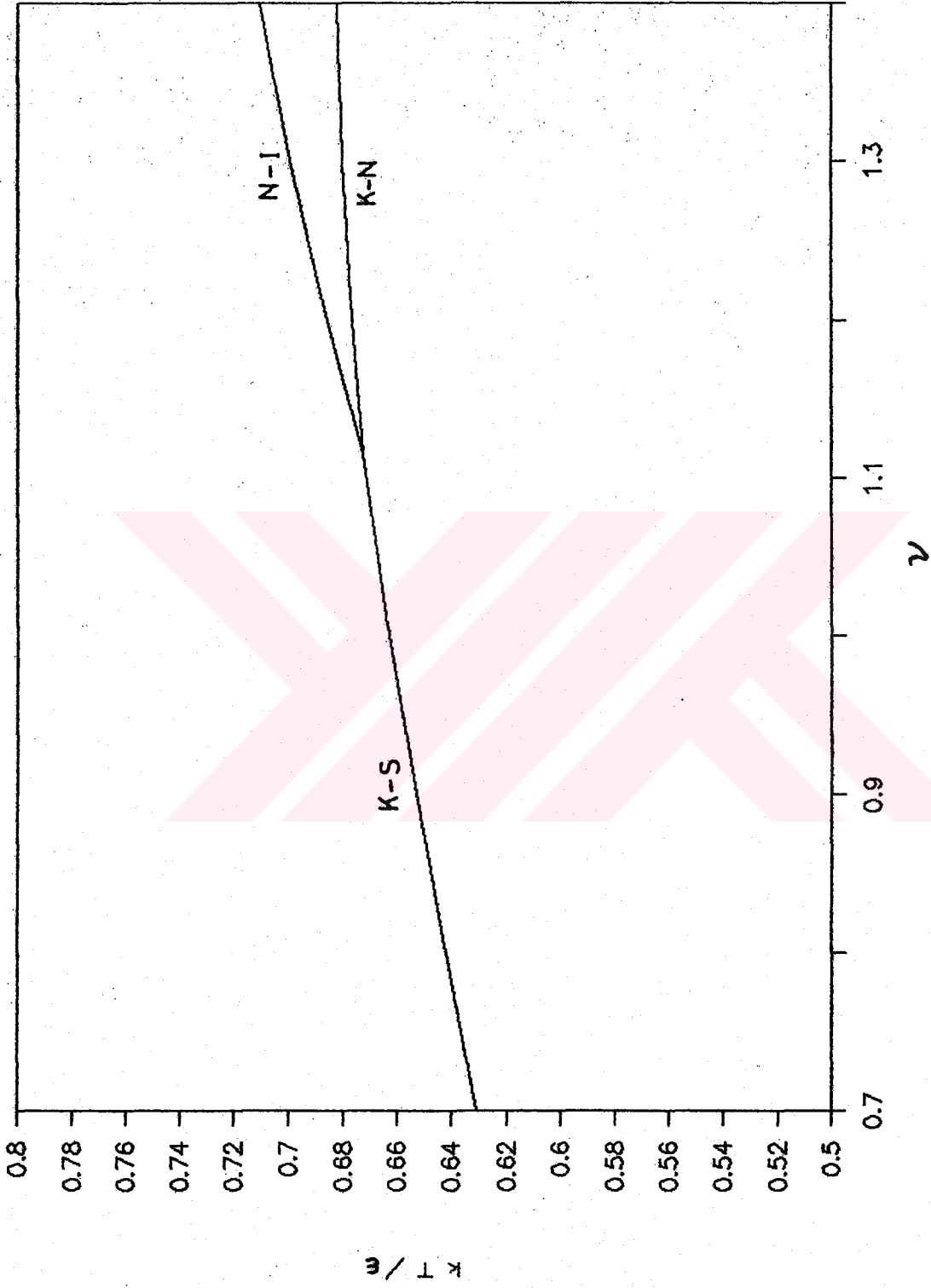
Şekil-5.3 (b) 'de faz geçişleri hacim değişimi  $\Delta V/V^*$ ,  $v$ 'nin fonksiyonu gibi verilmektedir. Burada  $\Delta V$  faz geçişleri hacim değişimi,  $V^*$  ise faz geçişinin hemen altındaki fazın hacmidir. Şekilde görüldüğü gibi erime geçişi esnasında hacim değişimi artarken,  $v=1.115$ , iki geçişe ayrıldığı  $v$  değerinde hacim değişimi birdenbire düşmektedir.

$v > 1.115$  değerleri için katı-nematik faz geçişlerinde hacim değişimi azalmakta, nematik-izotropik sıvı faz geçişlerinde artmaktadır. Bütün  $v$  değerlerinde  $\Delta V/V^*$  hacim değişimi sıfırdan farklı olduğu için, buradaki faz geçişlerinin tamamı birinci dereceden faz geçişleri olduğu belirlenmektedir.

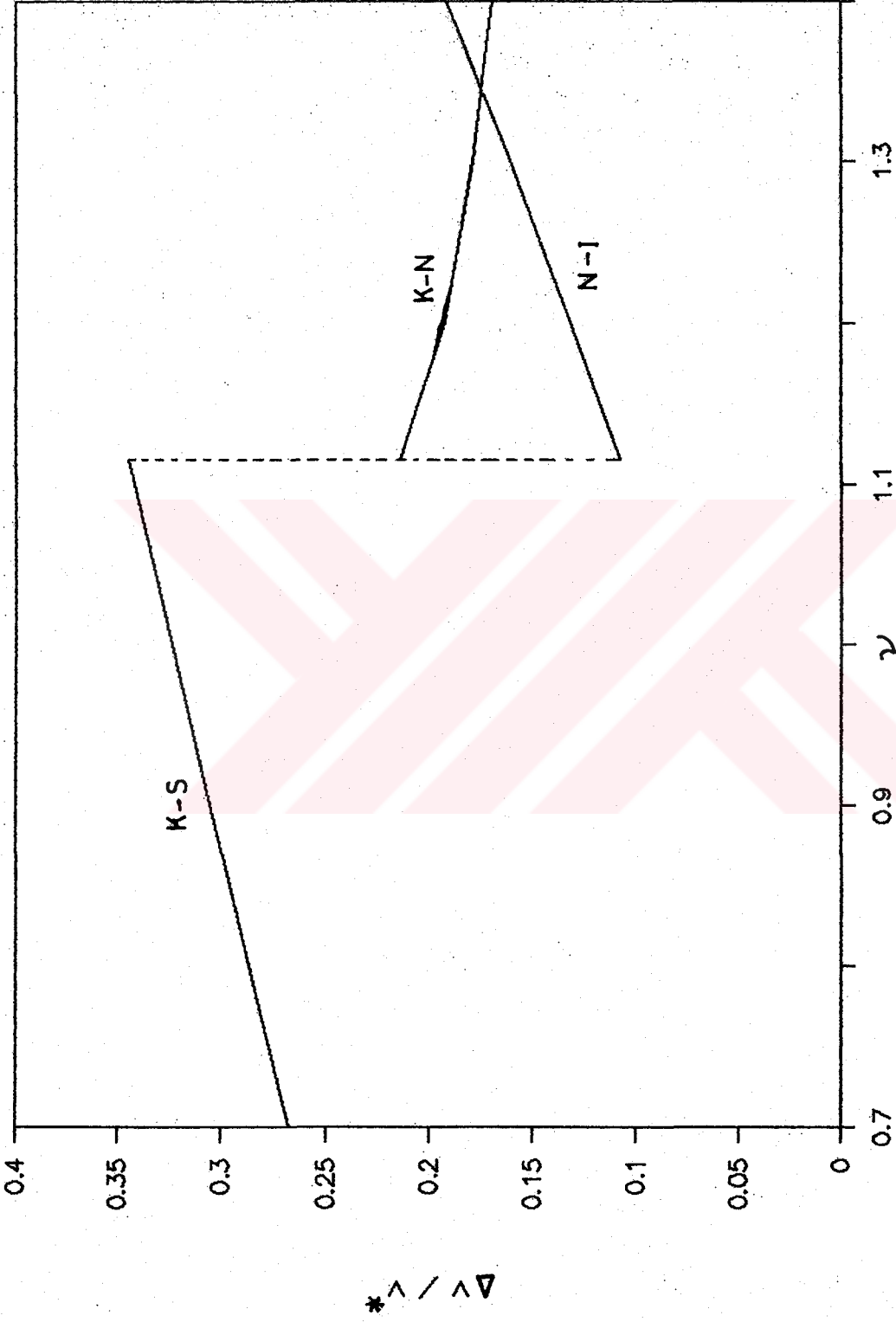
Şekil-5.3 (c) 'de faz geçişleri entropi değişimi  $\Delta S_e/R$ ,  $v$  'nın fonksiyonu olarak elde edildi. Burada  $\Delta S_e$  faz geçişlerinde entropi değişimi,  $R$  genel gaz sabitidir.  $0.7 \leq v \leq 1.115$  değerlerinde katı-sıvı geçişi esnasında entropi değişimi yüksek ve  $v$  'nın artmasına bağlı olarak, artarak devam etmektedir.  $v=1.115$  değerinde entropi değişimi birdenbire düşmektedir.  $v \geq 1.115$  değerleri için iki faz geçişi bulunmakta, nematik-izotropik sıvı faz geçişinde, entropi değişimi daha küçük olmakta fakat  $v$  'nın artmasına bağlı olarak artmaktadır. Katı-nematik faz geçişinde ise entropi değişimi diğer faz geğişine nisbeten daha büyük, fakat  $v$  'nın artmasına bağlı olarak, azalmaktadır. Bütün faz geçişlerinin birinci dereceden faz geçişleri olduğu, entropi değişiminin sıfırdan farklı olmasından da anlaşılmalıdır.

#### 5.4 Teorik Faz Diyagramları

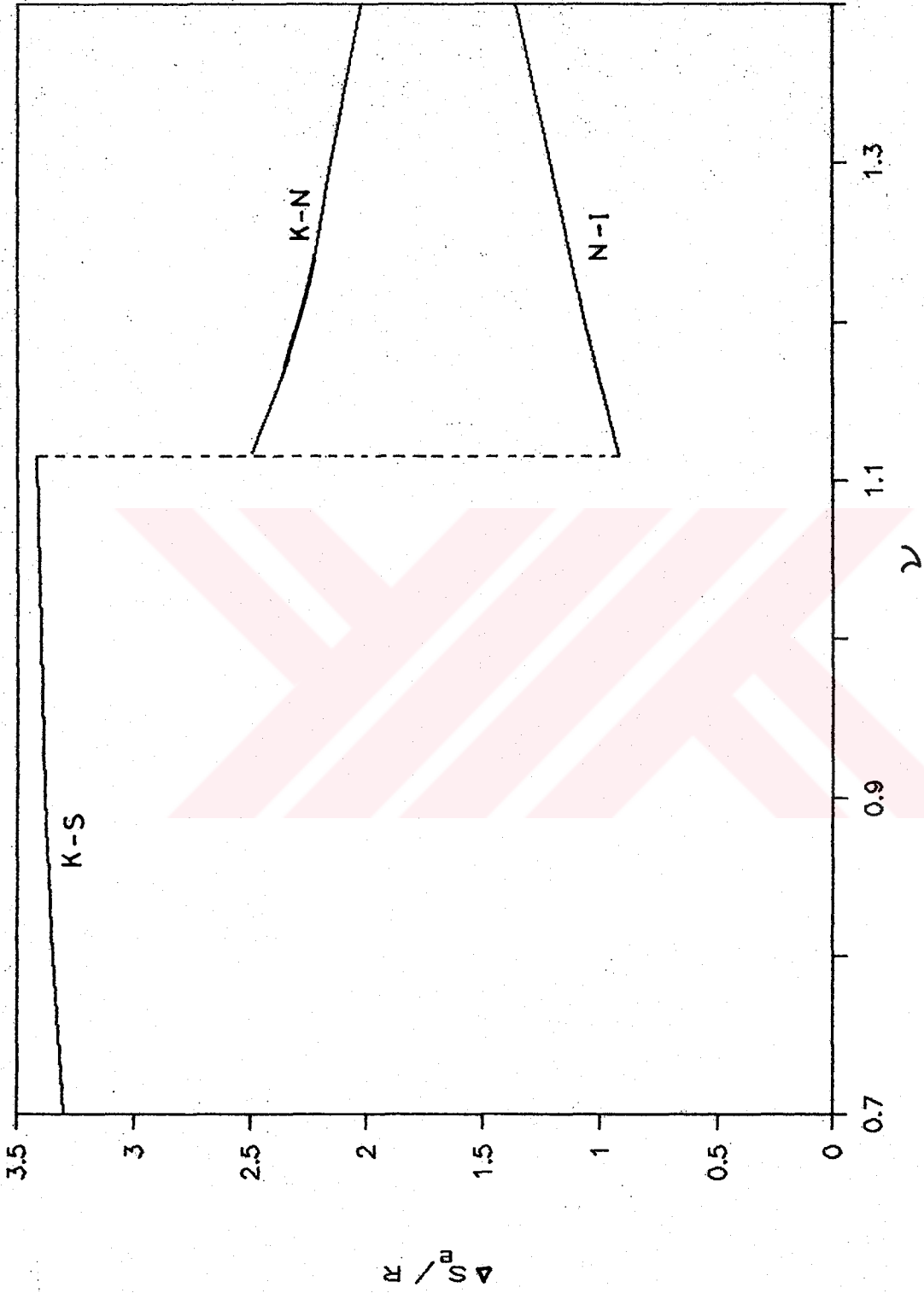
Verilen bir  $v$  değerinde yüksek denge basınçlarında, faz geçişlerinin davranışlarını belirlemek için, indirgenmiş basınç ( $P/P_0 = PVo/N\varepsilon$ ) ve sıcaklık ( $kT/\varepsilon$ ) koordinatlarında teorik faz diyagramları elde edilmesi gerekmektedir. Bunun için sıfır basınçta elde ettiğimiz izotermeler gibi, bir dizi sıfırdan büyük denge basınçları için izotermeler elde edilir. Bu kesimde sıvı kristal faz geçişlerini veren bazı  $v$  ( $v \geq 0.579$ ) değerlerinde elde edilen faz diyagramları



Şekil-5.3 (a) Erime, katı-nematik ve nematik-izotropik sıvı faz geçiş sıcaklıklarının  $\nu$ 'ye bağlılığı.



Şekil-5.3 (b) Erime, katı-nematik ve nematik-izotropik sıvı faz geçişlerinde hacim değişiminin  $\gamma$ 'ye bağlılığı.



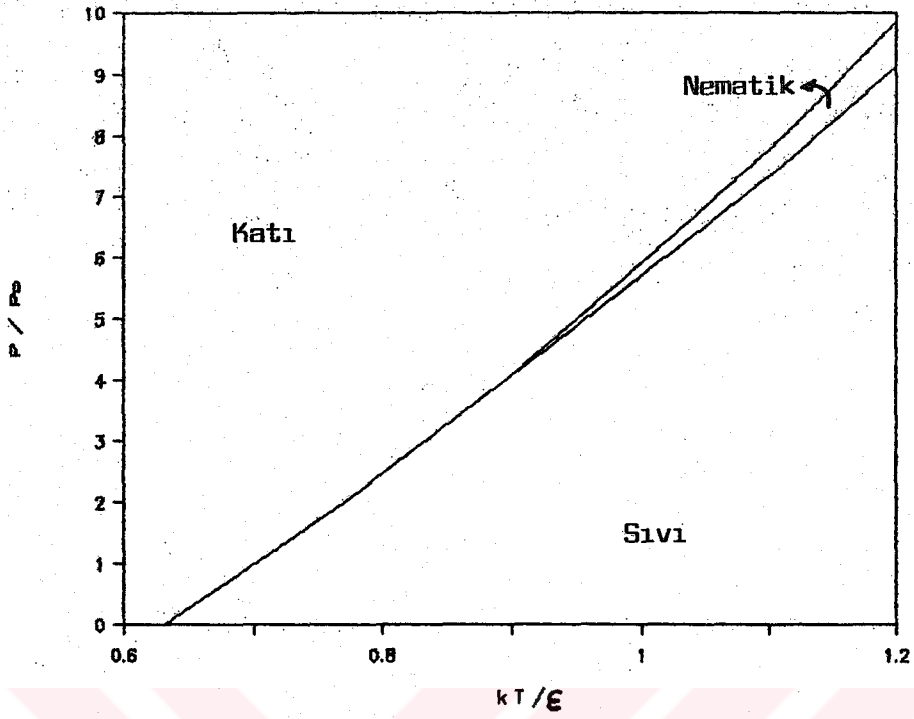
Şekil-5.3 (c) Erime, katı-nematik ve nematik-izotropik sıvı faz geçişlerinde entropi değişiminin  $\gamma$ 'ye bağlılığı.

Şekil-5.4 (a-c) 'de verilmektedir.

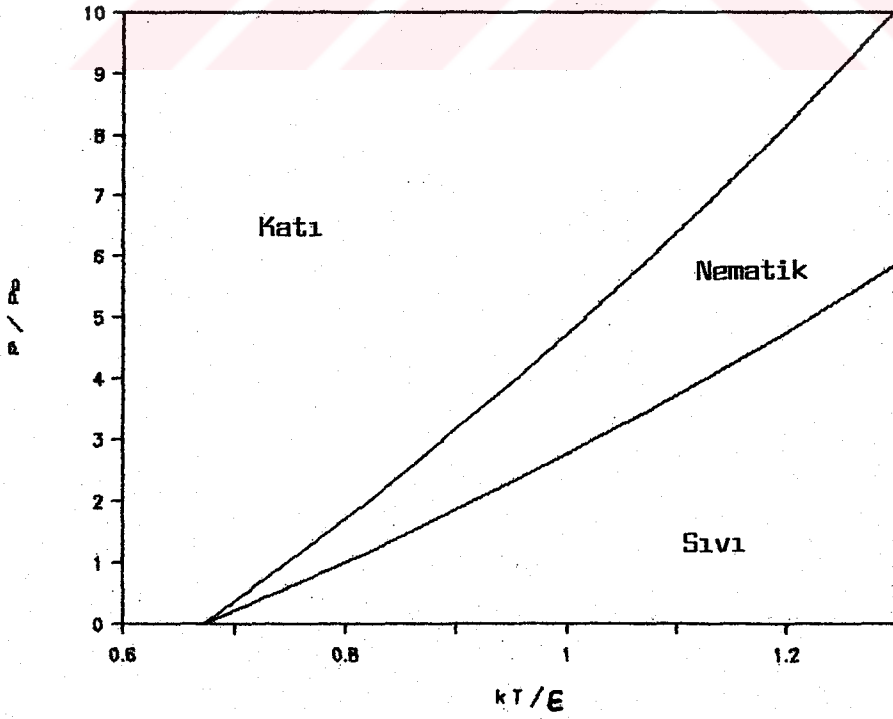
Şekil-5.4 (a) 'da  $v=0.7$  için, belli bir basınca kadar tek faz geçişi, katı-sıvı, daha yüksek basınçlarda düşük sıcaklıklarda katı-nematik, biraz daha yüksek sıcaklıklarda nematik-izotropik sıvı geçişleri elde edilmektedir. Katı-nematik faz geçişi sıcaklığı ile nematik-izotropik sıvı faz geçiş sıcaklığı arasındaki fark oldukça küçüktür, bu fark yüksek basınçlarda biraz daha artmaktadır.  $v=0.7$  değerinin ait olduğu madde için, deneyçiler bu sıcaklık farkının küçük olmasına dikkat etmeleri gerekmektedir, aksi takdirde bu faz geçişleri deneysel olarak elde edilemez.

Şekil-5.4 (b) 'de  $v=1.115$  değeri için faz diyagramı görülmektedir. Sıfır basınçta tek geçiş olmasına rağmen, yüksek basınçlarda düşük sıcaklıklarda katı-nematik, yüksek sıcaklıklarda nematik-izotropik sıvı geçişi elde edilmektedir. Geçişlerin meydana geldiği sıcaklık farkının, basınç yükselmesiyle arttığını tesbit edilmektedir.

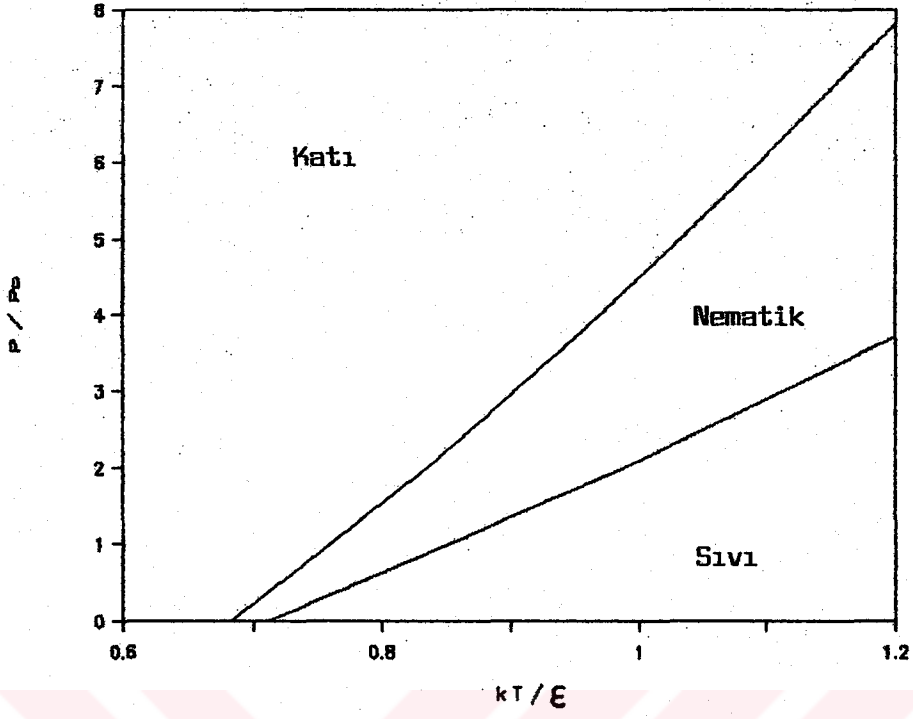
Şekil-5.4 (c) 'de  $v=1.4$  için faz diyagramı elde edilmiştir. Sıfır basınç ve daha yüksek basınçlarda faz geçişleri farklı sıcaklıklarda oluşmakta ve bu sıcaklık farkı basınçla birlikte artmaktadır. Düşük sıcaklıklarda katı-nematik, daha yüksek sıcaklıklarda nematik-izotropik sıvı faz geçişleri görülmektedir.



(a)



(b)



(c)

Şekil-5.4 Teorik faz diyagramları a)  $\nu=0.7$   
b)  $\nu=1.115$  e)  $\nu=1.4$  .

## BÖLÜM 6

### 6. SONUÇ VE TARTIŞMALAR

Erime olayını, erimenin termodinamik özellikleri ve katı-katı, katı-sıvı (erime) ve sıvı kristal faz geçişlerini incelemek için Pople ve Karasz modeli modife edildi. Yeni modelin denge davranışı, en düşük dereceli kümesel değişim metodu ile incelendi. Düzen parametrelerinin sıcaklıkla değişimi, basınç-hacim izotermi ve faz geçişleri esnasındaki hacim, entropi değişimleri ve teorik faz diyagramları elde edildi.

Farklı çiftlenim oran sabiti  $v$  değerlerinde elde edilen, konum düzen  $Q$  ve yönelim düzen  $S$  parametrelerinin indirgenmiş sıcaklıkla değişimleri grafiklerinden özetle şu sonuçlar elde edilmiştir:

- a)  $v < 0.579$  değerlerinde düşük sıcaklıklarda  $S$ , daha yüksek sıcaklıklarda  $Q$  düzen parametresi yok olmaktadır ki  $v$ 'nin bu değerleri plastik kristallere tekabül etmektedir.
- b)  $v > 0.579$  değerlerinde düşük sıcaklıklarda  $Q$ , daha yüksek

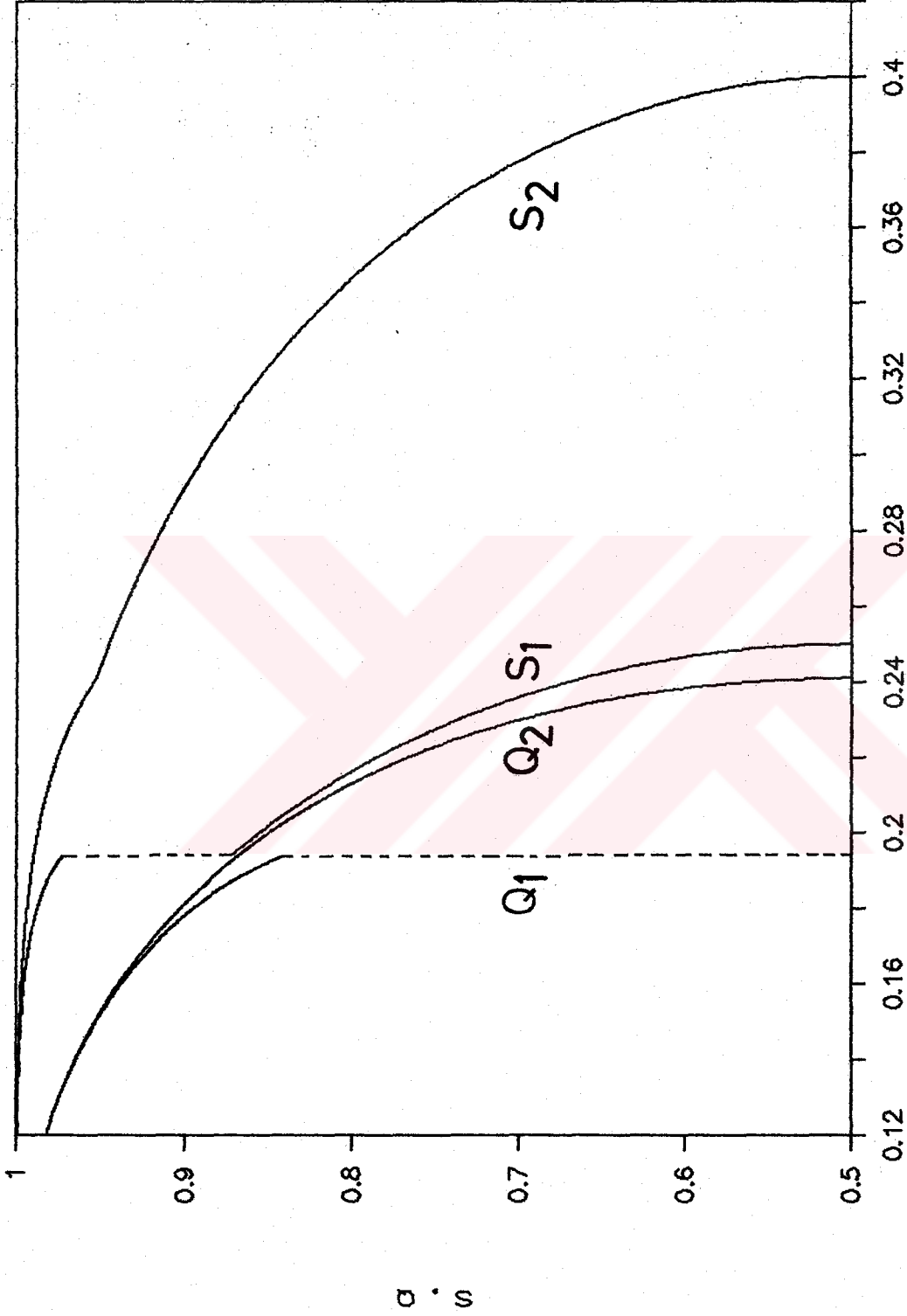
sıcaklıklarda S düzen parametresi yok olmaktadır ki v'nin bu değerleri ise sıvı kristal fazlara tekabül etmektedir.

Elde edilen sonuçların hem plastik kristallere hem de sıvı kristallere karşılık gelmesi, modelin her iki tür kristallerin de incelenmesine imkan tanıdığını göstermektedir. Bölüm 2'de plastik ve sıvı kristaller ve aralarındaki farklar hususunda bazı temel bilgiler verilmişti.

Düzen parametrelerinin sıcaklıkla değişimi grafiklerinde, Pople ve Karasz ([6], Şekil-1, b ve c) ve Chandrasekhar ve arkadaşları ([8], Şekil-1, b ve c) tam bir grafik elde edemelerine rağmen, bu tezde bütün v değerlerinde, tam grafikler elde edildi. Son zamanlarda orjinal P-K modeli için de tam grafikler elde edilmiştir [12,15,16]. Elde edilemeyen bu kısım teorik faz geçişi izotermilerin açıklanmasında önemlidir. v=1.0 için elde ettiğimiz düzen parametreleri sıcaklıkla değişimi grafiği ile Pople ve Karasz'ın aynı v değerindeki grafik Şekil-6.1 'de birlikte verilmektedir. Şekildeki 1 indisi P-K, 2 indisi yeni modelin grafiklerini göstermektedir.

P-K modeli, W" yeni bir enerji parametresi ilave edilerek modife edildi. Moleküllerin hem konum hemde yönelim değiştirmesi için gereken W" enerjisi, konum değiştirmesi W ve yönelim değiştirmesi için W' enerjilerine, düzeltme parametrelili aritmetik ortalama kullanılarak,  $W'' = r \frac{(zW+z'W')}{2}$  şeklinde bağlanmıştır.

Düzeltilme parametresi r'nin, S ve Q düzen parametrelerinin



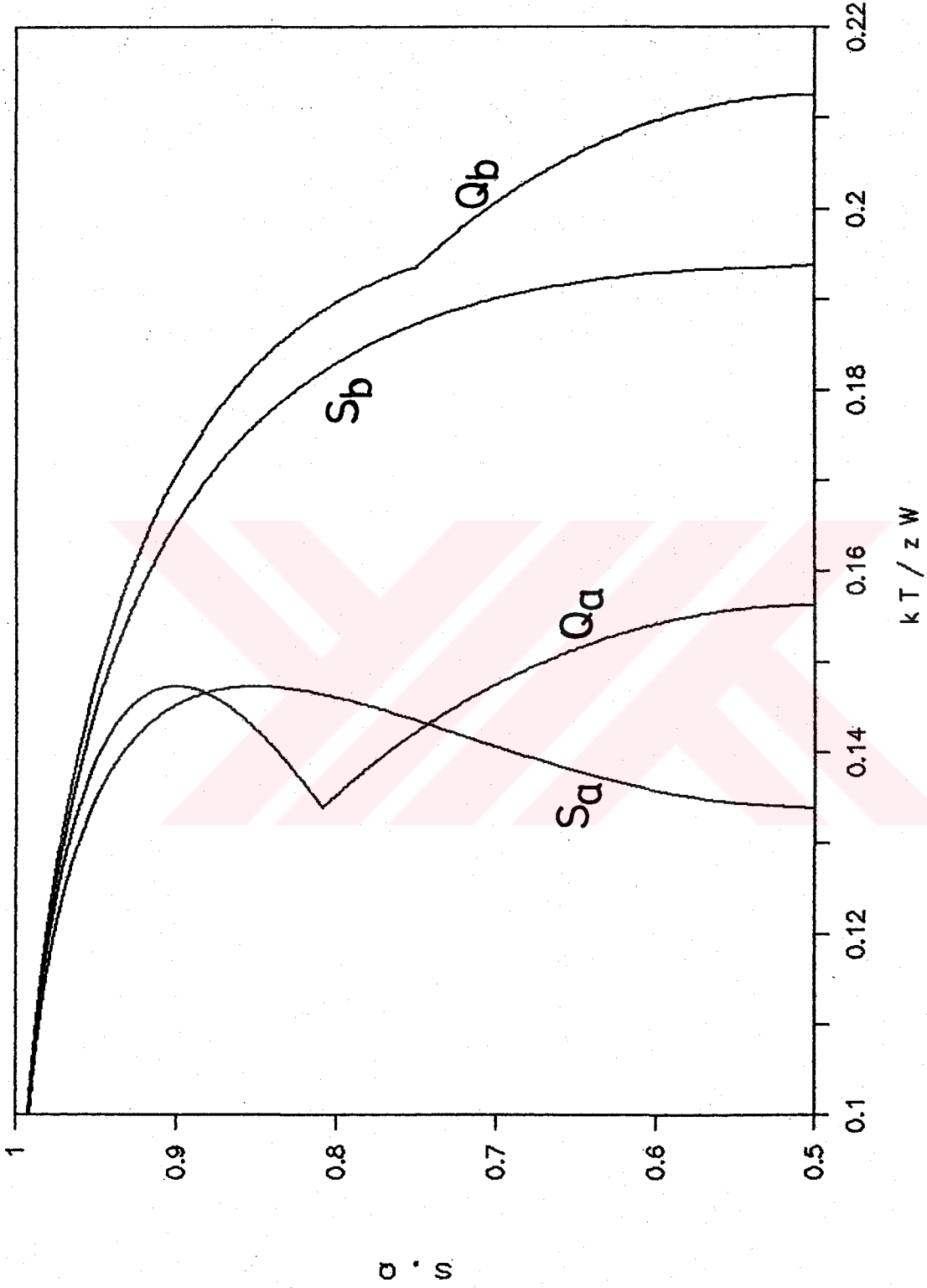
Şekil-6.1 Düzen parametreleri Q ve S 'in sıcaklık ile değişimi.  $\nu=1.0$  . 1 indisi P-K, 2 indisi mevcut model ( $r=1.6$ ) grafikleridir.

sıcaklıkla değişimlerinde etkisini incelemek için,  $v=0.5$ ,  $r=1$  ve  $1.6$  değerlerinde elde edilen grafikler Şekil-6.2 de birlikte görülmektedir. Şekildeki a indisli grafikler  $r=1$ , b indisli grafikler  $r=1.6$  kullanılarak elde edilmiştir. Görüleceği gibi düzen parametrelerinin sıcaklıkla değişimlerinde  $r$  düzeltme parametresinin büyük etkisi vardır.  $r=1$  için elde edilen grafikte  $S_a$  ve  $Q_a$ 'nın yok olduğu sıcaklık aralığında üç çözüm bulunmasına rağmen,  $r=1.6$  için elde edilen grafikte üç çözümün bulunduğu sıcaklık aralığı mevcut değildir. Bahsedilen üç çözüm, kararlı, yarı kararlı ve kararsız çözümlerdir.

Sıfır basınç altında, hangi  $v$  değerinde hangi faz geçişleri meydana geldiğini belirlemek ve katı-katı, katı-sıvı ve sıvı kristal faz geçişleri incelemek için birçok  $v$  değerinde indirgenmiş basınç ve hacim koordinatlarında teorik izotermeler elde edildi.  $v$ 'nin değerine bağlı olarak elde edilen geçişler şu şekilde özetlenebilir ( $r=1.6$ ):

- a)  $v < 0.331$  : iki geçiş, katı-katı ve takip eden katı-sıvı (erime) geçişleri,
  - $v < 0.331$  : birinci dereceden katı-sıvı geçişi,
  - $v < 0.25$  : ikinci dereceden katı-katı geçişi.
- b)  $0.331 < v < 1.115$  : iki geçişin birleştiği, tek geçiş erime (katı-sıvı).
- c)  $v > 1.115$  : iki geçiş, katı-nematik ve takip eden nematik-izotropik sıvı geçişleri (birinci dereceden geçişler).

Sıfır basınç altında elde ettiğimiz bütün faz geçiş sıcaklıkları, faz geçişleri esnasındaki hacim ve entropi deði-

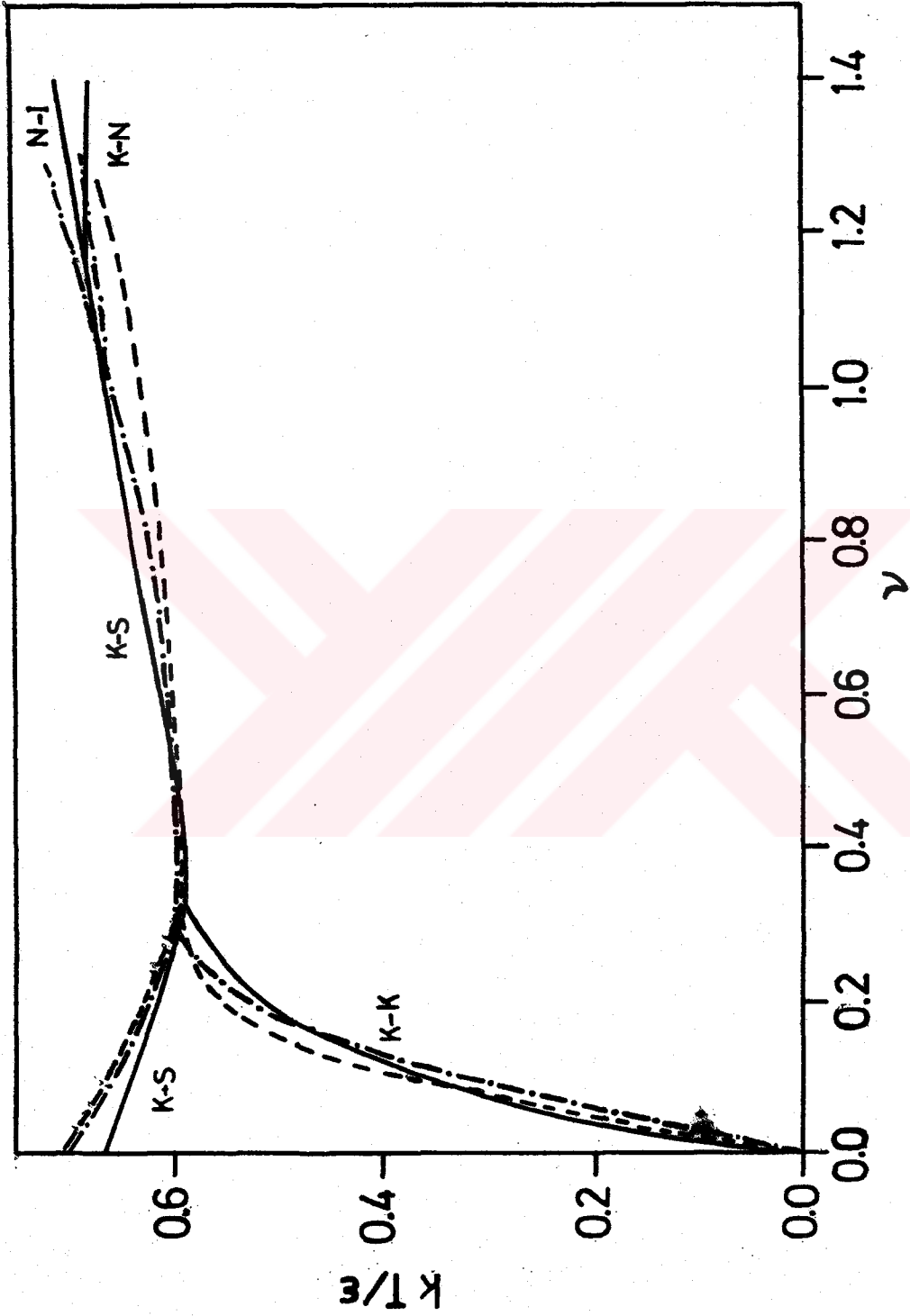


Şekil-6.2 Düzen parametreleri Q ve S 'in sıcaklık ile değişimi,  $\nu=0.5$  . a indisi  $r=1$ , b indisi  $r=1.6$  alınarak elde edilen grafikleri göstermektedir.

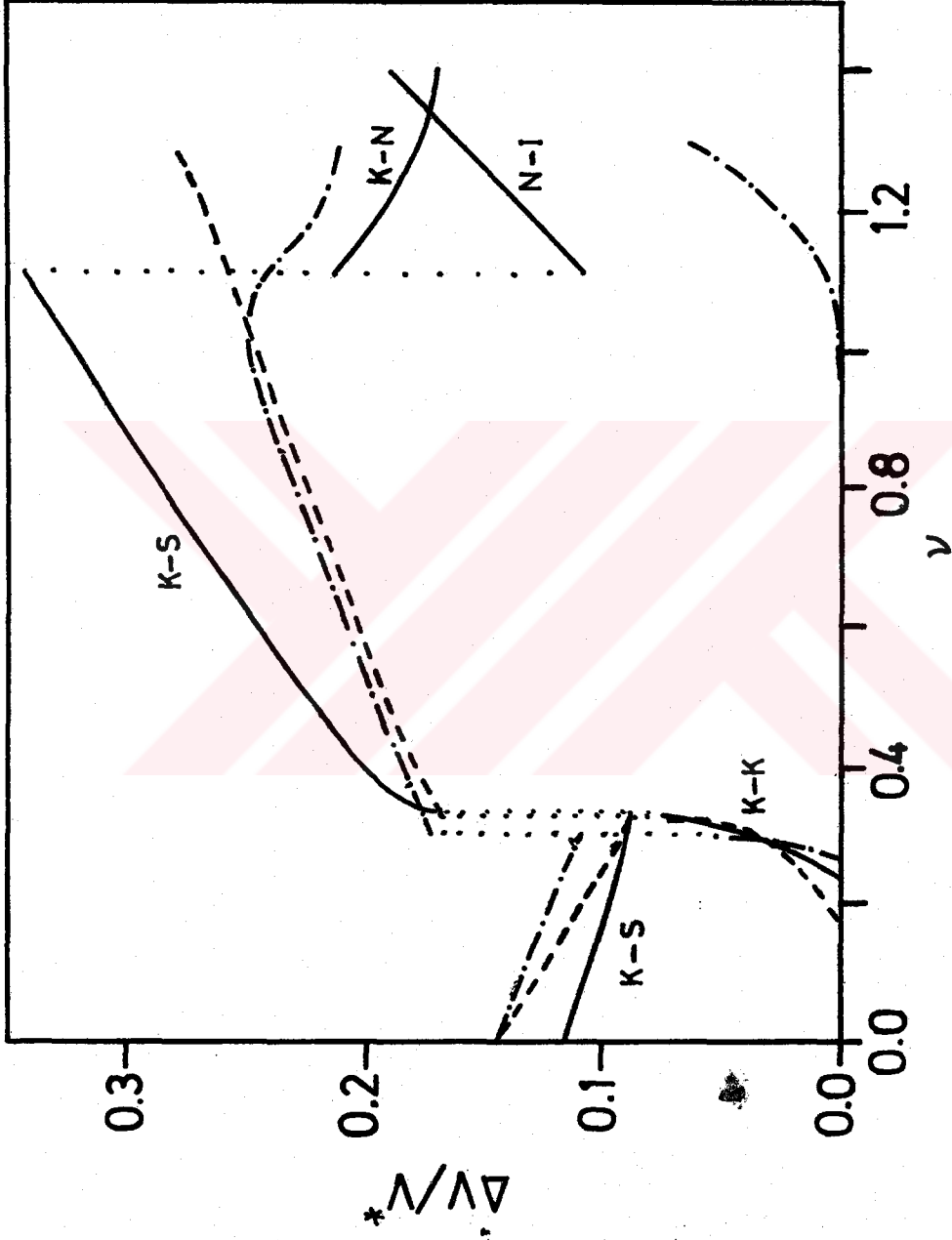
simleri  $\nu$ 'nin fonksiyonu olarak elde edildi. Elde edilen grafikler, P-K, Chandrasekhar ve arkadaşlarının grafikleri ile karşılaştırmak için Şekil-6.3 (a-c)'de birlikte verildi. Şekillerdeki K-K, katı-katı; K-S, katı-sıvı; K-N, katı-nematik ve N-I, nematik-izotropik sıvı geçişlerini göstermektedir. Plastik kristallerin tekabül ettiği  $\nu$  değerlerinde ( $\nu < 0.579$ ), her üç teorik sonucun da uyum içerisinde olduğu fakat sıvı kristallere tekabül eden  $\nu$  değerlerinde ( $\nu > 0.579$ ), önemli farklılıkların olduğu dikkat çekmektedir. Bu da modifede ilave edilen yeni enerji parametresi  $W$ 'nin etkisinin, sıvı kristaller için daha önemli olduğunu göstermektedir. Sıvı kristal fazlar, modelimizde  $\nu > 1.115$ , Chandrasekhar modelinde  $\nu > 0.975$  ve Pople ve Karasz modelinde  $\nu > 1.925$  değerlerinde meydana gelmektedir. Görüldüğü gibi modelimiz ve Chandrasekhar modelinde, sıvı kristallerin elde edildiği  $\nu$  değerleri oldukça yakın değerlerdir. Pople ve Karasz, sıvı kristal fazlarının elde edildiği  $\nu$  değerlerinde inceleme yapmamışlardır. Şekillerdeki sürekli çizgi (—) modelimizin, kesikli çizgi (---) Pople ve Karasz modelinin ve noktalı kesikli çizgi (-.-.-) Chandrasekhar ve arkadaşlarının sonuçlarını göstermektedir.

Bazı  $\nu$  değerlerinde, katı-nematik, nematik-izotropik sıvı geçiş sıcaklıklarında hacim, entropi değişimi ve yönelim düzen parametresi  $s$ 'in ( $s = 2S - 1$ ) değerleri, modelimiz, Chandrasekhar ve Pople ve Karasz teorik sonuçları ve deneysel sonuçlar ile karşılaştırılması Tablo-6.1'de görülmektedir. Genel olarak sonuçlar uyum içerisinde.

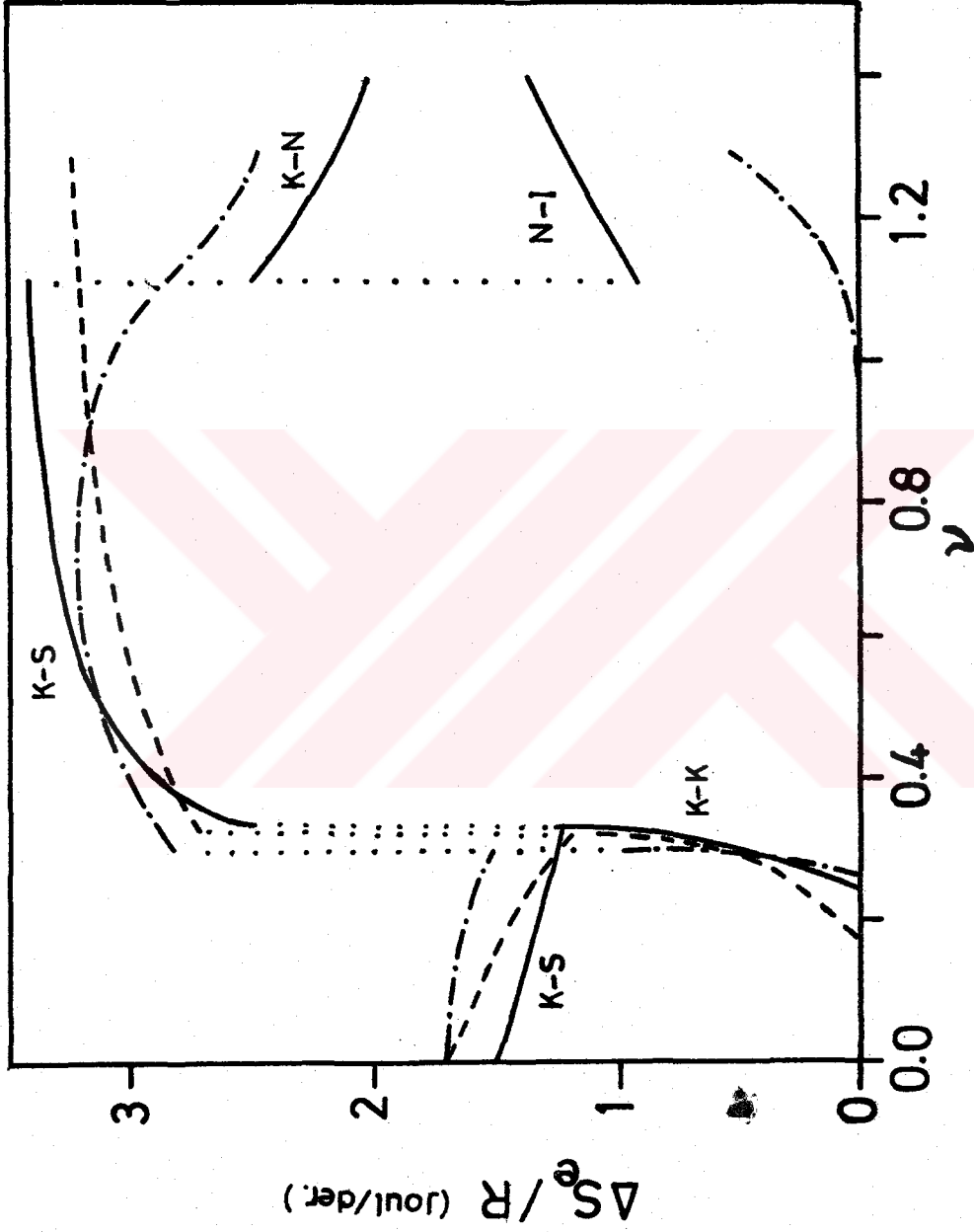
Verilen bir  $\nu$  değerinde, yüksek denge basınçlarında, faz



Şekil-6.3 (a) Faz geçişleri sıcaklıklarının  $v$  ile değişimi.  
— mevcut teori, ---- Pople-Karasz, -.-.- Chandrasekhar.  
K-K katı-katı, K-S katı-sıvı, K-N katı-nematik ve N-I nematik-izotropik sıvı faz geçişleri.



Şekil-6.3 (b) Faz geçişleri hacim değişiminin  $v$  ye bağlılığı. — mevcut teori, ---- P-K, -.-.- Chandrasekhar. K-K katı-katı, K-S katı-sıvı, K-N katı-nematik ve N-I nematik-izotropik sıvı faz geçişleri.



Şekil-6.3 (c) Faz geçişleri entropi değişiminin  $v$  ye bağlılığı. — mevcut teori, --- P-X, -.-.- Chandrasekhar. K-K katı-katı, K-S katı-sıvı, K-N katı-nematik ve N-I nematik-izotropik sıvı faz geçişleri.

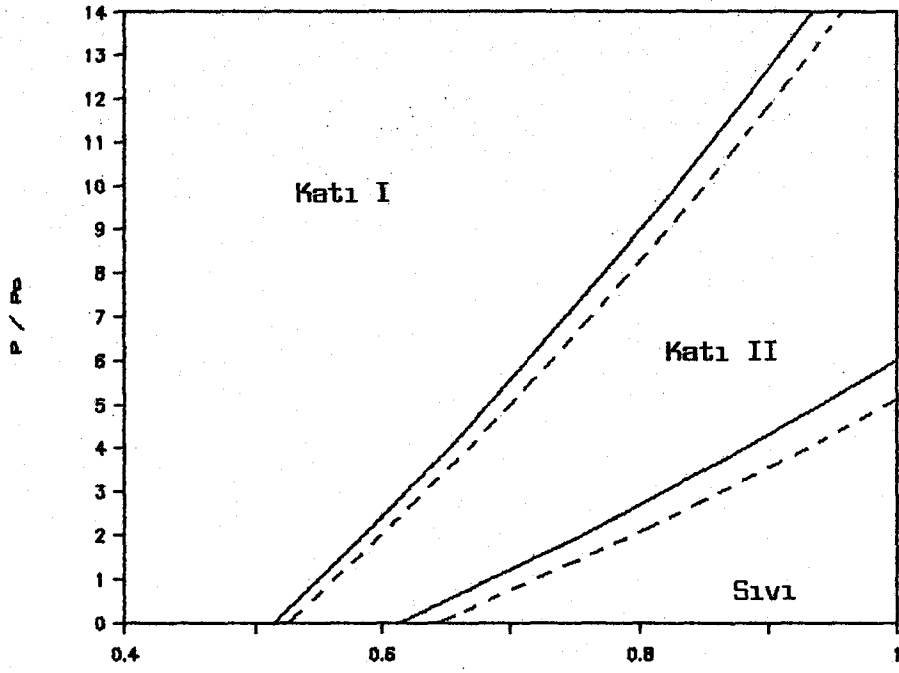
Katı-nematik geçiş ( $T=T_1$ )											
Mevcut Teori			Chandrasekhar			Pople ve Karasz			Deneysel		
$\nu$	$\Delta S_e/R$	$\Delta V/V$	$\nu$	$\Delta S/R$	$\Delta V/V$	$\nu$	$\Delta S/R$	$\Delta V/V$	$x$	$\Delta S/R$	$\Delta V/V$
1.115	2.50	0.21	1.15	2.74	0.22	1.925	ara faz yoktur		1	9.29	
1.2	2.28	0.19	1.18	2.67	0.21	1.95	2.24	0.19	2	8.02	0.084
1.3	2.16	0.18	1.20	2.62	0.21	2.10	2.15	0.18	3	8.45	
1.4	2.03	0.17	1.30	2.48	0.20	2.30	2.10	0.18	4	6.72	
									5	5.04	
Nematik-izotropik geçiş ( $T=T_c$ )											
1.115	0.917	0.107	1.1047	ikinci der. geçiş		1.925	ara faz yoktur		1	0.203	0.0035
1.2	1.065	0.131	1.15	0.12	0.01	1.95	1.17	0.15	2	0.410	0.0060
1.3	1.220	0.161	1.18	0.19	0.02	2.10	1.40	0.20	3	0.285	
1.4	1.364	0.192	1.20	0.24	0.03	2.30	1.57	0.23	4	0.385	
			1.30	0.53	0.06				5	0.328	
$T_1$ ve $T_c$ geçiş sıcaklıklarında $s$ (nematik)											
$s$ (mevcut teori)			$s$ (Chandrasekhar)			$s$ (Pople ve Karasz)			$s$ (deneysel)		
$\nu$	$T_1$	$T_c$	$\nu$	$T_1$	$T_c$	$\nu$	$T_1$	$T_c$		$T_1$	$T_c$
1.2	0.895	0.861	1.15	0.643	0.308	1.95	0.892	0.879	p-azoksianizol	0.51	0.34
1.3	0.935	0.894	1.18	0.648	0.403	2.10	0.922	0.912	p-azoksifenatol	0.69	0.47
1.4	0.958	0.918	1.20	0.719	0.450	2.30	0.956	0.940	2,4 nonadienikasit	0.68	0.38
									2,4 dekadienikasit	0.70	0.38
									2,4 andekadienikasit	0.67	0.35

Tablo-6.1 Katı-nematik ve nematik-izotropik geçişlerinde hacim ve entropi değişimleri, teorik ve deneysel sonuçların karşılaştırılması.

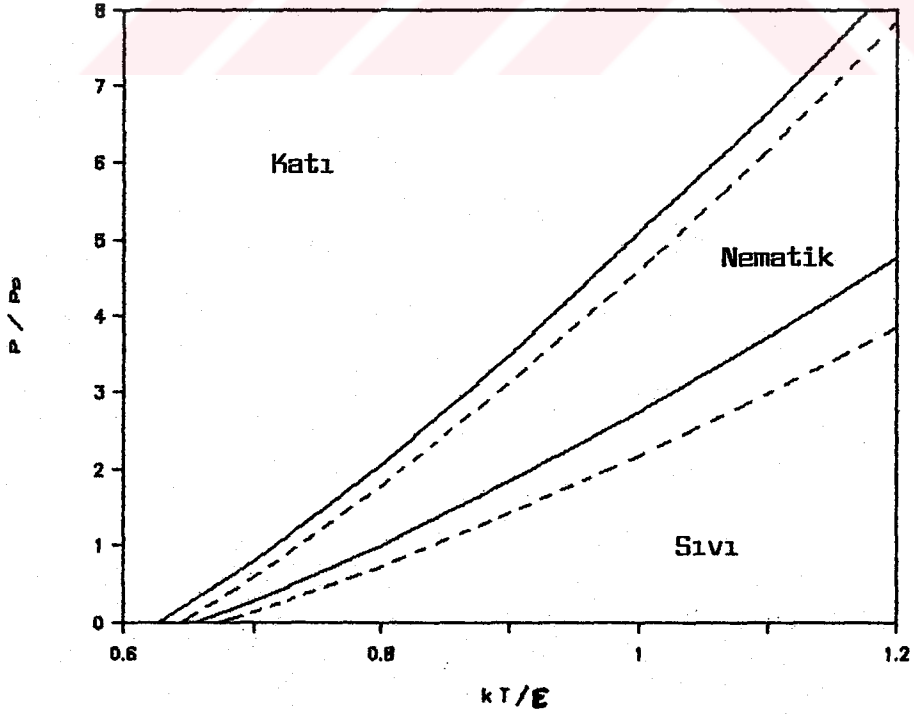
geçişlerinin davranışlarını belirlemek için, indirgenmiş basınç ve sıcaklık koordinatlarında teorik faz diyagramları elde edildi. Enteresant bir sonuç, bazı  $\nu$  değerleri için sıfır basınçta tek geçiş görülürken yüksek basınçlarda iki geçiş elde edilmektedir. Teorik faz diyagramları,  $r$  düzeltme parametresi ile nasıl değiştiğini belirlemek için Şekil-6.4 (a,b)'de  $\nu=0.2$  ve  $\nu=1.115$  iki farklı değer için elde edilerek incelendi. Şekillerdeki sürekli çizgi (—)  $r=1.6$ , kesikli çizgi (---)  $r=2$  alınarak elde edilmiştir.

Herhangi bir maddeye ait  $\nu$  değeri belirlenirse, o madde için teorik faz diyagramları elde edilebilir.  $\nu$  yu tayin etmenin birçok yolları vardır. Bir yolu da  $P-K$ 'nın yaptığı gibi, deneysel katı-katı veya erime sıcaklığı  $kT/\epsilon$  ( $P=0$  da) değeri, Şekil-6.3(a)'da ilgili geçiş sıcaklığı kısmında hangi  $\nu$  değerine tekabül ettiği tesbit edilir.  $\nu$  tespit edildikten sonra önceki bölümlerde anlatıldığı gibi  $P/P_0$  ( $P/P_0 = P\nu_0/N\epsilon$ ) ve  $kT/\epsilon$  koordinatlarında teorik faz diyagramları elde edilir.

Azot için teorik faz diyagramı elde edildi ve Şekil-6.5 (a) da deneysel, Pople ve Karasz ve Chandrasekhar ve arkadaşlarının teorik sonuçları ile karşılaştırmak için aynı grafikte verilmektedir. Katı-katı geçişi deneysel verileri Swenson [80], erime geçişi deneysel verileri Robinson [81] den alınmıştır. Burada  $\nu=0.115$  ve  $r=1$  dir. Düzeltme parametresi  $r$ 'nin değerleri değiştirilerek, deneysel sonuçlarla daha iyi uyum elde edilebilmektedir. Görüldüğü gibi katı-sıvı geçişinde diğer iki teoriden, deneysel sonuçla daha iyi uyum vardır. Şekilde deneyle modelimiz arasındaki

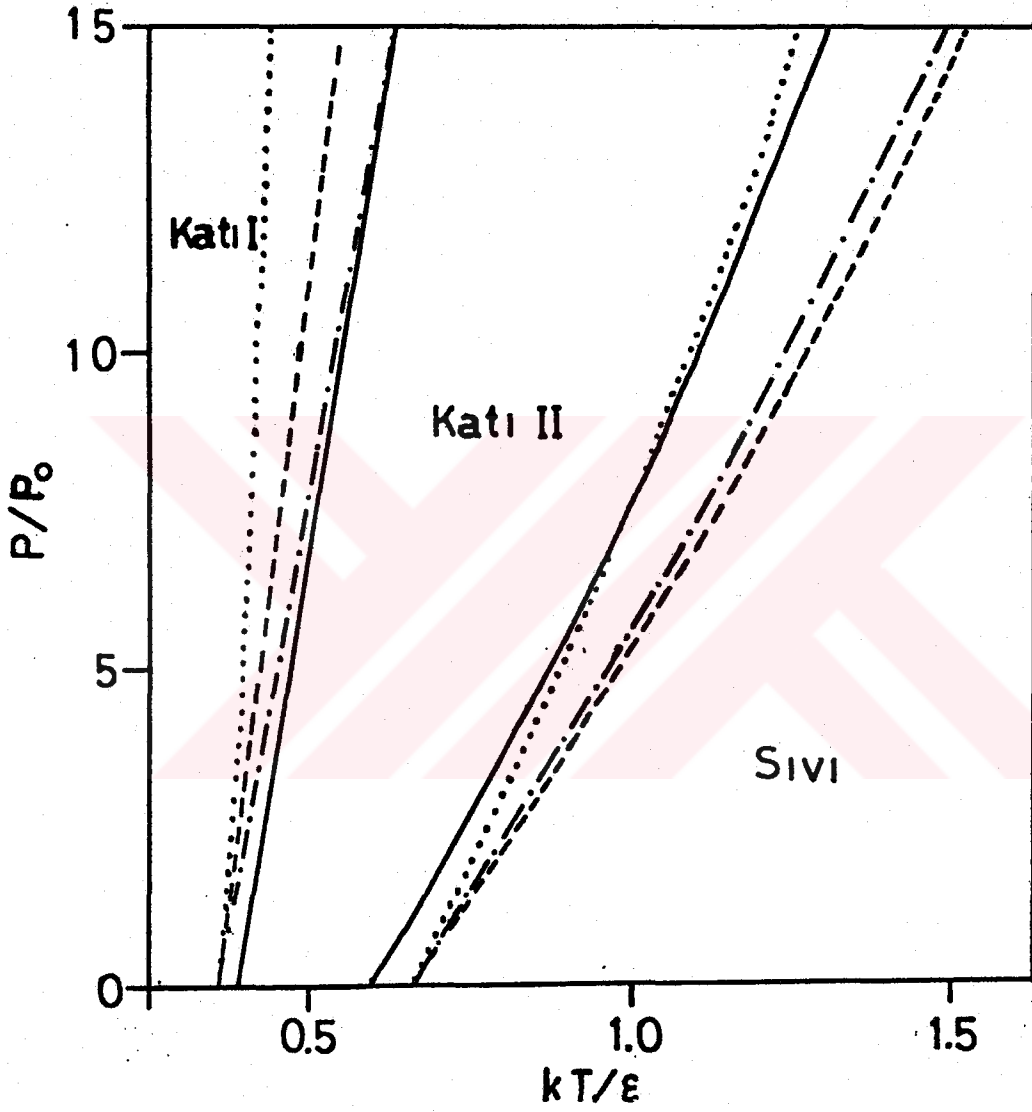


(a)



(b)

Şekil-6.4 Teorik faz diyagramı a)  $\nu=0.2$ , b)  $\nu=1.115$  .  
sürekli çizgi (—)  $r=1.6$ , kesikli çizgi (----)  $r=2$  .

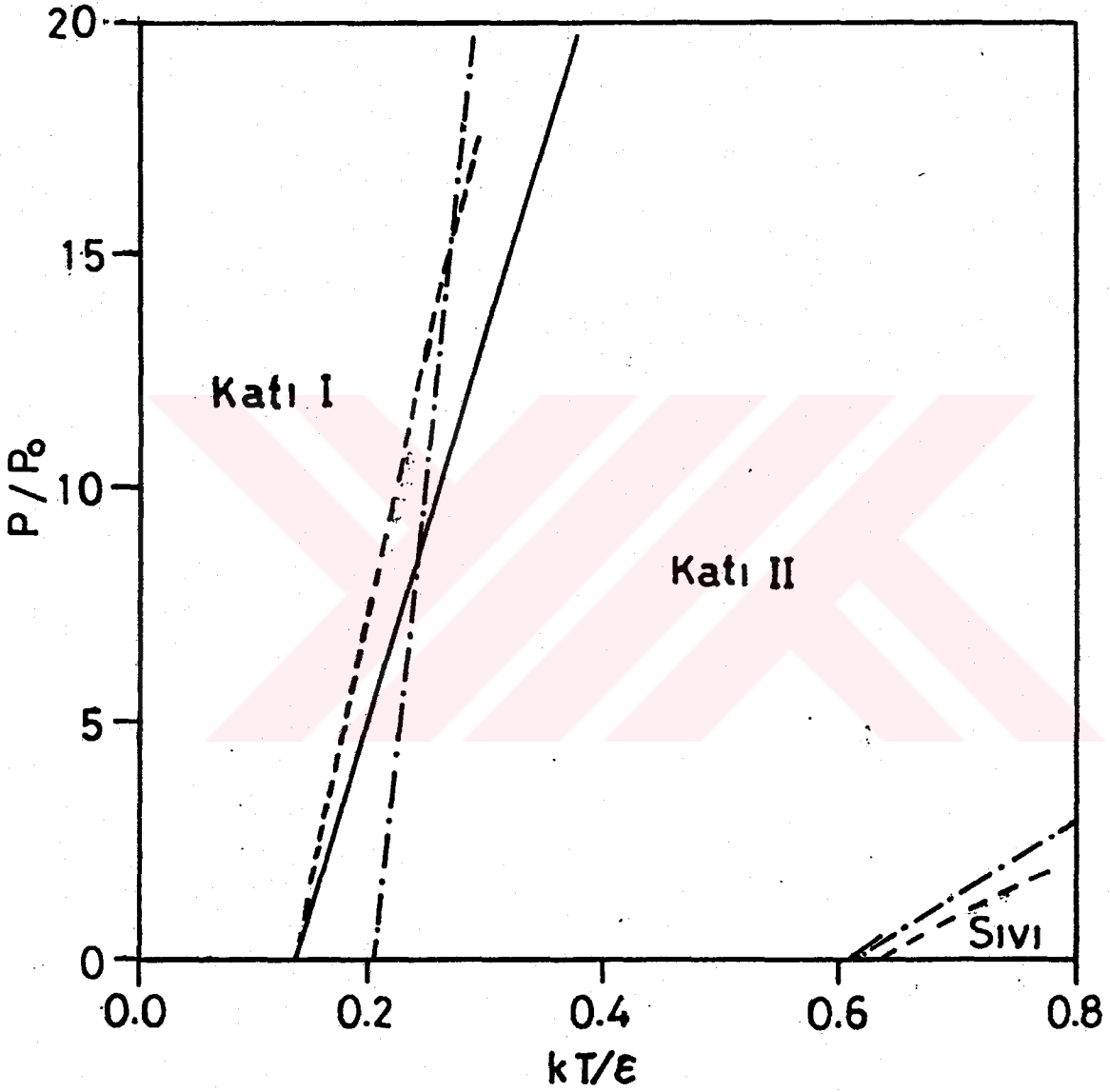


Şekil-6.5 (a) Azot için deneysel ve teorik faz diyagramları. — mevcut teori, --- P-K, -.-.- Chandrasekhar, ..... deneysel,  $v=0.115$  ve  $r=1.0$ .

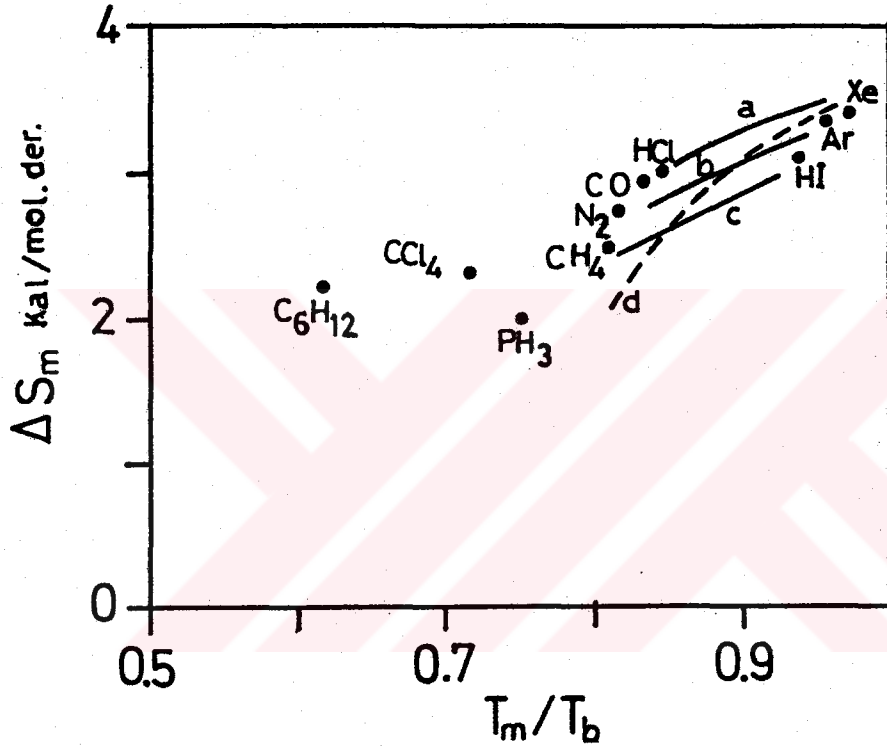
küçük farklar, azot için PK 'nın tesbit ettiği  $v$  değerinin değiştirilmeden kullanılmasından kaynaklanabilir.

Benzer şekilde bir karşılaştırma metan için teorik faz diyagramı elde edilerek, Pople ve Karasz 'ın [6] metan için teorik ve deneysel sonuçları birlikte verdiği grafiğe kendi teorik sonuçlarımız ilave edilerek Şekil-6.5 (b) 'de verilmiştir. Metan için  $v=0.04$  ve  $r=1.0$  değerleri kullanılmış ve katı-sıvı geçişi için deneysel sonuçla daha iyi bir uyum görülmektedir. Kullanılan  $v$  değerinin küçük olması, metan'ın büyük simetri veren tetrahedral yapıda, moleküllerinin kiresele yakın olduğu ve dolayısıyla yönelim değiştirme enerjisi çok küçük olduğunu ifade eder.

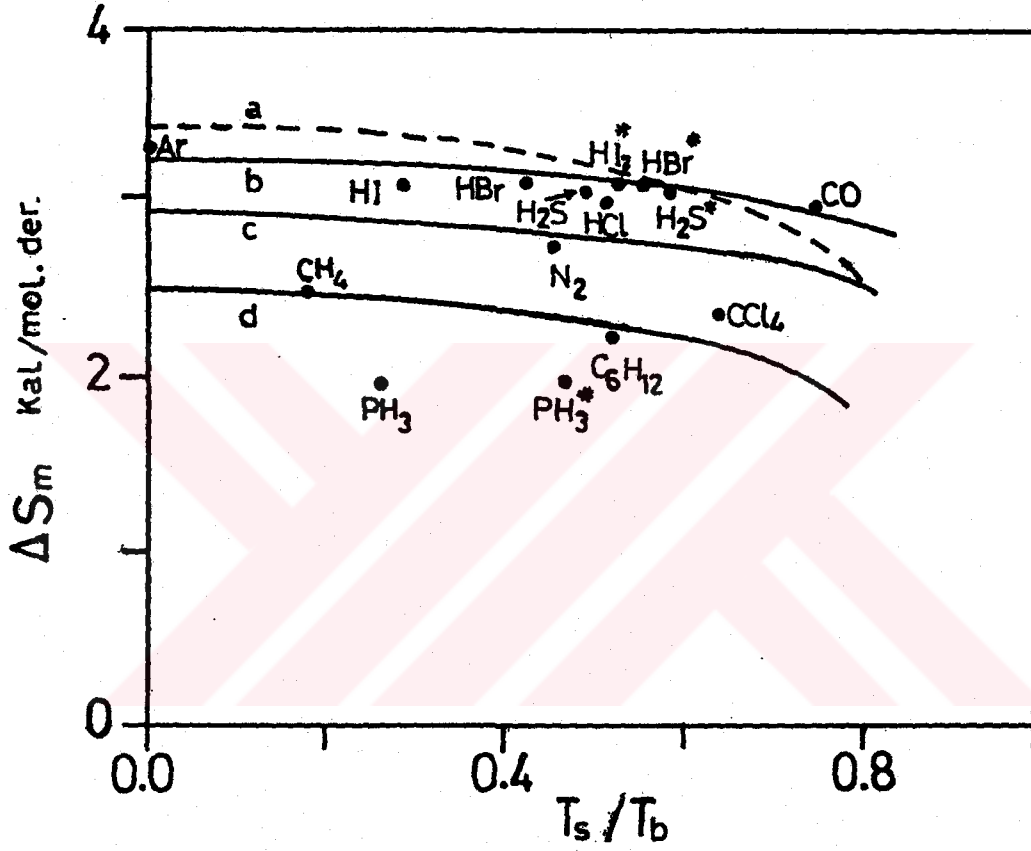
Bir başka karşılaştırma yapabilmek ve modelimizi test edebilmek için erime geçişindeki entropi değişimi, erime/kaynama sıcaklığı oranına göre grafiği, Şekil-6.6(a), katı geçişi/kaynama sıcaklığı oranına göre grafiği, Şekil-6.6(b) ve katı geçişindeki entropi değişiminin erime entropi değişimine göre grafiği Şekil-6.6(c) elde edilmiştir. Sonuçlarımız deneysel ve PK, Chandrasekhar ve arkadaşlarının teorik sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Her iki entropi değişimi de  $v \leq 0.331$  değerlerinde alınmıştır. Sıcaklıklar oranı alınırken  $kT_p=0.72$  kullanılmıştır. Bu şekillerdeki bütün geçiş sıcaklıkları ve sıcaklıklardaki entropi değişimleri sıfır basıncıta ( $P=0$ ) elde edilmiştir. Düzeltme parametresi  $r$  değiştirilerek, farklı madde gruplarının, erime ve katı-katı geçişlerindeki termodinamik özelliklerini de inceleme imkanı doğmaktadır ve deneysel sonuçlarla daha iyi bir uyum gözlenmektedir.



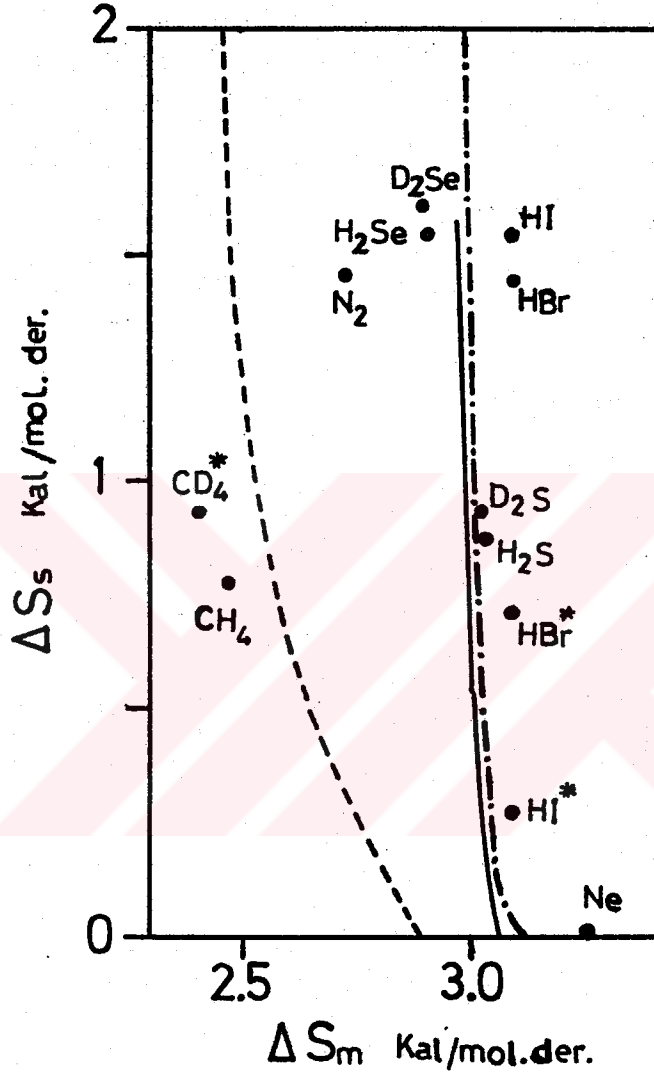
Şekil-6.5 (b) Metan için deneysel ve teorik faz diyagramları. — deneysel, --- P-K, -.-.- mevcut teorik sonuçları,  $v=0.04$  ve  $r=1.0$ .



Şekil-6.6 (a) Erime entropi değişimi ile erime/kaynama sıcaklığı oranının karşılaştırılması. a)  $r=2$  b)  $r=1.8$  c)  $r=1.6$  mevcut teori d) P-K teorisi.



Şekil-6.6 (b) Erime entropi değişimi ile katı geçişi/kaynama sıcaklığı oranının karşılaştırılması. a) P-X teorisi b)  $r=1.8$  c)  $r=1.6$  d)  $r=1.3$  mevcut teorik sonuçlar. (\*) aynı maddenin üst geçişlerini gösterir.



Şekil-6.6 (c) Katı-katı geçişi entropi değişimi  $\Delta S_s$  ile erime entropi değişimi  $\Delta S_m$  'in karşılaştırılması. — mevcut teori, ---- P-K, -.-.- Chandrasekhar. (\*) alt geçişi gösterir,  $r=1.9$  .

### KAYNAKLAR

- [1]. A. R. Ubbelohde, " Melting and Crystal Structure ", Clarendon Press, Oxford, (1965).
- [2]. J. E. Lennard-Jones, and A. F. Devonshire, "Critical Phenomena in Gases - I", Proc. Roy. Soc. A, 163, 53-70 (1937).
- [3]. J. E. Lennard-Jones, and A. F. Devonshire, "Critical Phenomena in Gases-II. Vapour Pressures and Boiling Points", Proc. Roy. Soc. A, 165, 1-11 (1938).
- [4]. J. E. Lennard-Jones, and A. F. Devonshire, "Critical and Co-operative Phenomena III. A Theory of Melting and the Structure of Liquids", Proc. Roy. Soc. A 169, 317-336 (1939).
- [5]. J. E. Lennard-Jones, and A. F. Devonshire, " Critical and Co-operative Phenomena IV. A Theory of Disorder in Solids and Liquids and the Process of Melting", Proc. Roy. Soc. A 170, 446-486 (1939).

- [6]. J. A. Pople, F. E. Karasz, " A Theory of Fusion of Molecular Crystals I. The Effects of Hindered Rotation " , J. Phys. Chem. Solids, 18, 28-39 (1961).
- [7]. F. E. Karasz, J. A. Pople, " A Theory of Fusion of Molecular Crystals-II Phase Diagrams and Relations With Solid State Transitions", J. Phys. Chem. Solids 20, 294-306 (1961).
- [8]. S. Chandrasekhar, R. Shashidhar, N. Tara, " Theory of Melting of Molecular Crystals: The Liquid Crystalline Phase", Mol. Cryst. Liq. Cryst., 10, 337-358 (1970).
- [9]. S. Chandrasekhar, R. Shashidhar, N. Tara, " Theory of Melting of Molecular Crystals II: Solid-Solid and Melting Transitions", Mol. Cryst. Liq. Cryst. 12, 245-250 (1971).
- [10]. S. Chandrasekhar, R. Shashidhar, "Theory of Melting of Molecular Crystals III : The Effect of Short Range Orientational Order on Liquid Crystalline Transitions", Mol. Cryst. Liq. Cryst., 16, 21-32 (1972).
- [11]. L. M. Amzel, L. N. Becka, "A Model for the Evaluation of the Thermodynamic Properties for the Solid-Solid and Melting Transition of Molecular Crystals", J. Phys. Chem. Solids, 30, 521-538 (1969).
- [12]. P. H. E. Meijer, M. Keskin, " The Dynamic Behavior of the Pople and Karasz Model", J. Phys.

Chem. Solids, 45, 955-962 (1984).

[13]. R. Kikuchi, " Irreversible Cooperative Phenomena",  
Annals of Physics 10, 127-151 (1960).

[14]. R. Kikuchi, "The Path Probability Method", Supplement  
of the Progress Theoretical Physics,  
135, 1-64 (1968).

[15]. Ş. Özgan, "Moleküler Kristallerin Erimesinin Pople -  
Karasz Modeliyle İncelenmesi", E. Ü.  
Fen Bilimler Enstitüsü, Yüksek Lisans  
Tezi, 1988.

[16]. M. Keskin, Ş. Özgan, " The Model for Studying How to  
Obtain the Metastable States " ,  
Physica Scripta 42, 349-354 (1990).

[17]. J. D. Gunton, M. Droz, "Introduction to the Theory of  
Metastable and Unstable State " ,  
Springer-Verlag, Berlin, 1983.

J. D. Gunton, M.S. Miguel, P.S. Sahni, "Phase Transi-  
tions and Critical Phenomena", ed.  
C. Domb, J. L. Lebowitz, Academic  
Press, London, 1983, Vol. 8.

[18]. R. Kikuchi, "Crystal Statistics, Hughes Research Lab.,  
Malibu, California, 1979. (basılmamış  
çalışma).

[19]. H. Şişman, M. Keskin, " Kooperatif Olayların Kümesel  
Değişim Metodu ile Çözümü", Doğa Tr.  
J. of Physics 14, 88-112 (1990).

[20]. R. Kikuchi, " The Cluster-Variation Method", Journal  
de Physique, 7, 307-313 (1977).

[21]. M. Kurata, R. Kikuchi, T. Wateri, " A Theory Coopera-  
tive Phenomena III. Detailed Discus-

- sion of the Cluster Variation Method",  
J. Chem. Phys., 213, 434-448 (1953).
- [22]. R. Kikuchi, S. G. Brush, "Improvement of the Cluster Variation Method", J. Chem. Phys. 47, 195-203 (1967).
- [23]. G. W. Smith, "Plastic Crystals, Liquid Crystals and the Melting Phenomenon. The Importance of Order", Advanced in Liquid Crystals, ed. G. H. Brown, 1, 187-267 (1975).
- [24]. K. Huang, "Statistical Mechanics", First Edition, John Wiley and Sons. Inc. New York, 1963, Chapter 16.
- [25]. H. A. Bethe, "Statistical Theory of Supper Lattices", Proc. Roy. Soc. London, A 150, 552, (1935).
- [26]. M. Keskin, P. H. E. Meijer, "Dynamic of a Spin-1 Model With the Pair Correlation", J. Chem. Phys. 85, 7324-7333 (1986).
- [27]. H. Sato, R. Kikuchi, "Kinetic of Order - Disorder Transitions in Alloys I", Acta Metall 24, 797-809 (1976).
- [28]. K. Gschwend, H. Sato, R. Kikuchi, "Kinetics of Order-Disorder Tranformations Alloys II", J. Chem. Phys. 69, 5006-5019 (1978).
- [29]. K. Gschwend, H. Sato, R. Kikuchi, "Kinetics of Order-Disorder Transformation in Alloys III", J. Chem. Phys. 71, 2844-2852 (1979).
- [30]. Y. Sarıkaya, "Fizikokimya ve Uygulamaları", Türk Tarih Kurumu Basımevi, Ankara, 1979.

- [31]. P.A.Winsor, "Non-Amphiphilic Cubic Mesophases. Plastic Crystals " , ( Liquid Crystals and Plastic Crystals,Ed. G.W. Gray, P.A. Winsor) John Wiley and Sons, New York Vol 1, (1974).
- [32]. P. J. Timmermans, " Plastic Crystals : A Historical Review", J. Phys. Chem. Solids, 18, 1-18 (1961); J. Chem. Phys., 35, 331 (1938).
- [33]. H. Chihara, N. Makamura, "On the Dynamical Nature of the Phase Transition and Melting of Plastic Crystals", Mol. Cryst. Liq. Cryst., 41, 21-26 (1977).
- [34]. G. W. Gray, "Molecular Structure and the Properties of Liquid Crystals", Academic Press, New York, 1962.
- [35]. S. Chandrasekhar, "Liquid Crystals", Cambridge Univ. Press, 1980, ve içinde verilen kaynaklar.
- [36]. P. J. Collings, " Liquid Crystals " , Adam Hilger, Bristol, 1990.
- [37]. National Research Council, "Condensed-Matter Physics", National Academy Press, Washington DC. 1986.
- [38]. W.H. de Jeu, "Physical Properties of Liquid Crystals", Gordon and Breach Science Publishers, 1980.
- [39]. H. N. V. Temperley, D. H. Trevena, " Liquid and Their Properties. A Molecular and Macroscopic Treatise With Applications",

John Wiley. Sons. 1978, Chapter 3.

- [40]. S. Chandrasekhar, G. S. Ranganath, "The Structure and Energetics of Defects in Liquid Crystals", *Advanced in Physics*, 35, 507-596 (1986).
- [41]. G.W. Gray, P. A. Winsor, "Liquis Crystals and Plastic Crystals", John Wiley and Sons, New York, Vol.1, 1974.
- [42]. A. Supe, "On Molecular Structure and Physical Properties of Thermotropic Liquid Crystals" *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 7, 59-74 (1969).
- [43]. H. Zocher, "I. Some Topics of Liquid Crystals yet to be Discussed", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 7, 165-180 (1969).
- [44]. W.L. McMillan, "Simple Molecular Model for the Smectic A Phase of Liquid Crystals", *Phys. Rev. A*, 4, 1238-1246 (1971).
- [45]. W.L. McMillan, "Simple Molecular Theory of the Smectic C Phase", *Phys. Rev. A*, 8, 1921-1929 (1974).
- [46]. R. J. Mayer, M. L. McMillan, "Simple Molecular Theory of the Smectic C, B and H Phases", *Phys. Rev. A*, 9, 899-906 (1974).
- [47]. M. J. Freiser, "Ordered States of a Nematic Liquid", *Phys. Rev. Lett.*, 24, 1041-1043 (1970).
- [48]. R.G. Priest, "Treatment of the Steric Model of Nematic

Liquid Crystals Based on the Empirical Equation of State", Phys. Rev. A 8, 3191-3198 (1973).

[49]. J. de Boer, "Theories of the Liquid State", Proc. Roy. Soc. A125, 4-29 (1952).

[50]. G. Lasher, "Monte Carlo Results for a Discrete-Lattice Model of Nematic Ordering", Phys. Rev. A, 5, 1350-1354 (1972).

[51]. P.A. Lebwohl, G. Lasher, "Nematic-Liquid-Crystal Order A Monte Carlo Calculation", Phys. Rev. A, 6, 426-432 (1972).

[52]. S. Martellucci, A. N. Chester, "Phase Transitions in Liquid Crystals", Plenum Press, New York, 1992.

[53]. J. C. Chin, V. D. Neff, "The Effect of Compressibility on the Thermodynamic Properties of Liquid Crystals (I), The Nematic-Isotropic Phase Transition", Mol. Cryst. Liq. Cryst., 31, 69-78 (1975).

[54]. F.T. Lee, et al., "Phase Diagram for Liquid Crystals", Phys. Rev. Lett. 31, 1117-1120 (1973).

[55]. T. Riste, "Structure and Phase Transitions in Thermotropic Liquid Crystals", (Phase Trans. in Soft Condensed Matter, ed. by T. Riste, D. Sherrington), Plenum Press New York, (1989).

[56]. E. F. Gramsbergen, L. Longa, W. H. de Jeu, "Landau

Theory of the Nematic-Isotropic Phase Transition", Phys. Reports, 135, 195-257 (1986).

[57]. E. Gündüz, "Sıvı Kristallerin Ultrasonik Yöntemlerle İncelenmesi", Çağdaş Fizik Bilim ve Mesleki Dergi, 14, 36-42 (1982).

[58]. T.D. Beard, W.P. Bleha, S.Y. Wong, "ac Liquid-Crystal Light Value", Appl. Phys. Lett. 22, 90-92 (1973).

[59]. M. Schadt, W. Helfrich, "Voltage - Dependent Optical Activity of A Twisted Nematic Liquid Crystal", Appl. Phys. Lett. 18, 127-128 (1971).

[60]. J. D. Margerum, et al., "Transparent Phase Images in Photoactivated Liquid Crystals", App. Phys. Lett. 19, 216-217 (1971).

[61]. J.D. Brock, et al., " Liquids, Crystals and Liquid Crystals", Phys.Today, 52-59 (1989).

[62]. W.L. McMillan, "X-Ray Scattering from Liquid Crystals. I. Cholesteryl Nonanoate and Myristate", Phys. Rev. A, 6, 936-947 (1972).

[63]. J. O. Indekeu, A. N. Berker, "Molecular Tail Lengths, Dipole Pairings, and Multiple Reentrance Mechanisms of Liquid Crystals", Physica 140A, 368-375 (1986).

[64]. A. N. Berker, J. S. Walker, "Frustrated Spin-Gas Model for Doubly Reentrant Liquid Crystals",

Phys. Rev. Lett. 47, 1469-1472 (1981).

- [65]. J. O. Indekeu, A. N. Berker, "Quadruple Reentrance (Nematic-Smectic  $A_d$ , Nematic-Smectic  $A_d$ , Nematic - Smectic  $A_1$ ) from the Frustrated Spin-Gas Model of Liquid Crystals", Phys. Rev. A, 33, 1158-1162 (1986).
- [66]. J.O. Indekeu, et al., "Reentrant Transition Enthalpies of Liquid Crystals: The Frustrated Spin - Gas Model and Experiments", Phys. Rev. A, 35, 1371-1375 (1987).
- [67]. P. E. Cladis, et al., "High-Pressure Investigation of the Reentrant Nematic Bilayer Smectic A Transition", Phys. Rev. A, 18, 2292-2306 (1978).
- [68]. D. Guillon, et al. "X-Ray investigation of the Smectic A Reentrant Nematic Transition Under Pressure (CBOOA)", Phys. Rev. A, 21, 658-665 (1980).
- [69]. A. R. Kortan, et al., "Nematic - Smectic A- Reentrant Nematic Transitions in 80CB : 60CB Mixtures", J. Physique, 45, 529-538 (1984).
- [70]. C. Dasgupta, "Critical Behavior of a Lattice Model of the Nematic to Smectic-A Trans.", J. Physique, 48, 957-970 (1987).
- [71]. A. Aharony, et al. "Multicriticality in Hexatic Liquid

Crystals", Phys. Rev. Lett. 57, 1012  
(1986).

[72]. J.D. Brock, et al. "Orientational and Positional Order  
in a Tilted Hexatic Liquid Crystal  
Phase", Phys. Rev. Lett. 57, 98-101  
(1986).

[73]. R. G. Gaflisch, et al., " Biaxial Order in Liquid  
Crystals and Their Mixtures : A  
Potts-Ising Model", Phys. Rev. A,  
30, 2562-2567 (1984).

[74]. G. T. Stewart, "The Role of Liquid Crystals in Life  
Processes ", ( Liquid Crystals and  
Plastic Crystals, ed. G. W. Gray, P.  
A. Winsor), 1, 308-326 (1974).

[75]. T. Sasaki, "Liquid Crystal Display Research in Japan",  
Mol. Cryst. Liq. Cryst., 63, 281-306  
(1981).

[76]. G.W.Gray, "Cholesteric Liquid Crystals in Temperature  
Measurement and Vapour Detection",  
(Liquid Crystals and Plastic Crystal  
ed. G. W. Gray, P. A. Winsor), 1,  
327-337 (1974).

[77]. A. Susman, " Liquid Crystals in Display Systems",  
(Liquid Crystals and Plastic Crystal  
ed. G. W. Gray, P. A. Winsor), 1, 338  
-355 (1974).

[78]. J.P. Schroeder, "Liquid Crystals in Gas-Liquid Chroma-

tography", (Liquid Crystals and Plastic Crystals, ed. G.W. Gray, P.A. Winsor) 1, 356 (1974).

[79]. R. H. Wentorf, et al., "Lennard-Jones and Devonshire Equation of State of Compressed Gases and Liquids", J. Chem. Phys. 18, 1484-1500 (1950).

[80]. C. A. Swenson, "New Modification of Solid Nitrogen", J. Chem. Phys. 23, 1963-1964 (1955).

[81]. D. W. Robinson, "An Experimental Determination of the Melting Curve of Argon and Nitrogen Into the 10000 atm region", Proc. Roy. Soc., A 225, 393-405 (1954).