

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

(YÜKSEK LİSANS TEZİ)

**DODECYLTRIMETHYLAMMONIUM
BROMIDE İLE HAZIRLANAN İKİLİ
SİSTEMLERİN FAZ DAVRANIŞI**

H.Şengül ALİHANOĞLU

Atom ve Molekül Fiziği Ana Bilim Dalı

Bilim Dalı Kodu: 404.03.01

Sunuş Tarihi:22/04/2009

Tez Danışmanı:Prof.Dr.Emine CEBE

Bornova-İzmir

III

Hatice Şengül ALİHANOĞLU tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak sunulan “**Dodecyltrimethylammonium Bromide ile Hazırlanan İkili Sistemlerin Faz Davranışı**” başlıklı bu çalışma E.Ü. Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği ile E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Eğitim ve Öğretim Yönergesi'nin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değer bulunmuş ve 22 / 04 / 2009 tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oybirliği/oyçokluğu ile başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri:

İmza

Jüri Başkanı :

.....

Raportör Üye :

.....

Üye :

.....

ÖZET**DODECYLTRIMETHYLAMMONIUM BROMIDE
İLE HAZIRLANAN İKİLİ SİSTEMLERİN FAZ
DAVRANIŞI****ALİHANOĞLU, Hatice Şengül****Yüksek Lisans Tezi, Fizik Bölümü****Tez Yöneticisi: Prof. Dr. Emine CEBE****Nisan, 2009, 79 sayfa**

Dodecyltrimethylammonium bromide (DTAB)/etil alkol ikili sisteminin faz davranışı incelenmiştir. Anizotropik textürleri karakterize etmek ve ısısal geçişleri teşhis etmek için optik polarize mikroskop kullanılmıştır. DTAB+etanol sistemindeki arafazlar, artan DTAB konsantrasyonu ile izleyen sırada belirlenmiştir: isotropik-hexagonal-lamellar. Bu sıvı kristallerin yapısal dönüşümü, diferansiyel tarama kalorimetresi ile doğrulanmıştır. Kırma indisinin sıcaklık ve kompozisyona bağlılığı için deneysel sonuçlar verilmiş ve tartışılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Liyotropik sıvı kristal, faz diyagramı, DTAB, kırma indisi, diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC)

**PHASE BEHAVIOUR OF BINARY SYSTEMS PREPARED
FROM DODECYLTRIMETHYLAMMONIUM BROMIDE**

ALİHANOĞLU, Hatice Şengül

M.S. in Physics

Supervisor: Prof. Dr. Emine CEBE

April,2009, 79 pages

The phase behaviour of the binary dodecyltrimethylammonium bromide (DTAB)/ ethyl alcohol system has been studied. An optical polarising microscope was used to characterise anisotropic textures and identify thermal transitions. The following sequence of intermediate phases has been identified with the increasing DTAB concentration in the DTAB/ethanol system: isotropic-hexagonal-lamellar. The structural transformation of these liquid crystals has been confirmed by differential scanning calorimeter (DSC). Experimental results for the temperature and composition dependences of refractive indice have also been presented and discussed.

Key Words : Lyotropic liquid crystal, phase diagram, DTAB, refractive index, differential scanning calorimetry (DSC)

VIII

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasında her zaman bilgisine başvurduğum, benden bilimsel tecrübelerini esirgemeyen ve bunun yanısıra çalışmalarımı sürdürmem için gerekli her türlü olanağı bana sağlayan değerli danışman hocam, Sayın Prof. Dr. Emine CEBE'ye teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Laboratuar çalışmalarım boyunca yardımına ihtiyaç duyduğumda çekinmeden danışabildiğim ve tecrübesini benden sakınmayan değerli hocam Sayın Yrd.Doç.Özgür MASALCI'ya ve her konuda desteğini gördüğüm oda arkadaşım Sayın Arş.Gör.Buket CANBAZ'a yardımlarından ötürü teşekkür ederim.

Son olarak, hayatım boyunca maddi ve manevi her türlü desteğini bir an olsun eksik etmeyen aileme tüm kalbimle teşekkür ederim.

Nisan 2009

Hatice Şengül ALİHANOĞLU

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET.....	V
ABSTRACT.....	VII
TEŞEKKÜR.....	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	XII
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	XV
1. GİRİŞ	1
1.1.Faz Geçiş Olayları.....	4
1.2.Sıvı Kristaller.....	8
1.3. Direktör-Yön Vektörü.....	9
1.4.Sıvı Kristallerde Çift Kırıcılık Özelliği.....	11
2.SIVI KRİSTAL OLUŞMU VE TİPLERİ.....	13
2.1.Termotropik Sıvı Kristaller.....	13
2.1.1.Simektik Sıvı Kristal Fazlar	14
2.1.2. Nematik Sıvı Kristal Fazlar.....	16
2.1.3.Kolesterik Sıvı Kristal Fazlar.....	16
2.2 Liyotropik Sıvı Kristaller.....	17
2.2.1.Moleküler agregasyon (Kümelenme).....	20
2.2.1.1.Hidrofobik etkileşme.....	21
2.2.1.2.Hidrofilik Etkileşme.....	22
2.2.1.3. Normal Misel.....	23

İÇİNDEKİLER (DEVAM)

	<u>Sayfa No</u>
2.2.1.4. Ters Misel.....	23
2.3.Yüzey Aktif Madde.....	25
2.4.Amfifil Konsantrasyonunun Etkisi.....	26
2.5.Hidrokarbon Zincir Uzunluğunun Etkisi.....	28
3.LİYOTROP ARAFAZLAR.....	28
3.1.Kare Hegzogonal Arafazlar.....	28
3.2.Karmaşık Hegzagonal Arafazı.....	31
3.3.Dikdörtgen Arafazı.....	32
3.4.Kare Arafazlar.....	34
3.5.Lamellar Arafazlar.....	35
3.6.Liyotrop Nematikler.....	37
3.7.Liyotrop Kolesterik Ara fazlar.....	38
3.8 Liyotropik sıvı kristal fazların, elektron mikroskobu yardımıyla.. elde edilen görüntüler.....	39
4. LİYOTROPIK SIVI KRİSTALLERİ ARAŞTIRMA ve İNCELEME METOTLARI.....	41
4.1.Polarize Mikroskop.....	41
4.2.Nükleer Manyetik Rezonans	43
4.3.Küçük Açılı X-ışını ve Nötron Saçılmaları.....	43
4.4.DSC(Diferansiyel Scanning Calorimeter)Yöntemi.....	44
5.DENEYSEL ÇALIŞMA.....	46
5.1.Kullanılan Liyotropik Sıvı Kristal Madde.....	46

İÇİNDEKİLER (DEVAM)

	<u>Sayfa No</u>
5.2.Sıvı Kristal Örneklerin Hazırlanması.....	47
5.2.1.Kullanılacak Çözgenin Tayini.....	48
5.2.2.Sıvı Kristal İnce Filmlerin Hazırlanması.....	49
5.3.Çalışmada Kullanılan Düzenekler	50
5.3.1.Polarize Mikroskop	50
5.3.2.Refraktometre.....	53
5.3.3.Diferansiyel tarama kalorimetresi (Differential Scanning Calorimeter,DSC).....	56
6.DTAB+ETİL ALKOL İKİLİ SİSTEMİ İÇİN DENEYSEL	
SONUÇLAR	57
6.1.Örneklerin İncelenmesi.....	57
6.1.1 DTAB+Etil Alkol İkili Lyotropik Sisteminin İncelenmesi.....	58
6.1.2Optiksel Kırıcılık Özellikleri.....	59
6.1.3 DTAB'lı İkili Sistemlerin DSC İle İncelenmesi.....	63
7.SONUÇ.....	69
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	75
ÖZGEÇMİŞ.....	79

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa No</u>
1.1. Sıcaklık artışıyla kristal→sıvı kristal ara fazlar→ izotropik sıvı hal geçişleri	8
1.2. Sıvı kristal fazda direktör ve moleküler yönelme.....	10
1.3. Nematik-izotropik faz geçişi sırasında düzen parametresinin değişimi.....	10
1.4. Çift kırıcılık özelliğine sahip sıvı kristal madde.....	12
2.1 Sıvı kristallerin genel şeması.....	13
2.2. Smektik sıvı kristal fazlar	15
2.3. Nematik ve smektik sıvı kristal fazlar.....	16
2.4.Kiral sıvı kristal molekülü.....	17
2.5.Su molekülü ve yük dağılımı.....	21
2.6.Su molekülünün iyonlar üzerindeki etkisi.....	22
2.7. Normal misel yapısı ve enine kesiti.....	23
2.8. Ters misel yapısı ve enine kesiti.....	24
2.9. Çözelti içerisinde oluşan amfifil yapıları.....	24
2.10. Bir misel yapısını oluşturan birimler.....	26
2.11.Değişik amfifil konsantrasyonlarında ortaya çıkan fazlar	27
3.1. Çubuksu ve Hegzagonal misel oluşumları.....	29
3.2.Normal ve Ters Hegzagonal misel oluşumları.....	29
3.3. E ve F arafaz oluşumları.....	31
3.4.Karmaşık Hegzagonal H_c Arafazı.....	32

XIII

ŞEKİLLER DİZİNİ(Devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa No</u>
3.5. R Dikdörtgen Arafazı.....	33
3.6. Lamellar D Arafazı.....	33
3.7. Kare tetragonal C ve K arafazı.....	34
3.8. İki tabakalı D ve B arafazı.....	35
3.9. Liyotrop nematik arafaza ait Schileren tekstürü.....	37
3.10. Liyotropik lamellar arafazı.....	39
3.11. Liyotropik düzgün hegzagonal arafazı(H).....	40
3.12. Liyotropik ters hegzagonal arafazı(F).....	40
3.13. Liyotropik dikdörtgen arafazı.....	41
4.1. Lyotrop hegzagonal fazın fan tekstürü.....	42
4.2. Liyotrop lamelar fazın homotropik tekstürü.....	42
4.3 Lyotropik sıvı kristallerin X-ışını saçılma spektrumları....	44
5.1 DTAB (Dodecyltrimethylammonium Bromide).....	46
5.2. Olympus BX-P trinoküler polarize mikroskop.....	52
5.3. Analizör ve polarizörün titreşim doğrultuları.....	53
5.4. Abbe Refraktometresi Aydınlık-Karanlık bölge.....	55
5.5. Perkin Elmer Pyris 6 DSC.....	56
5.6. DSC cihazının iç yapısı.....	57
6.1.%50DTAB+%50 etil alkol için liyotrop hegzagonal fazın fan tekstürü (x100 büyütme, beyaz ışık, T=297K).....	61
6.2.%52DTAB+%48 etil alkol için liyotrop hegzagonal faz tekstürleri ((x100 büyütme, λ =530nm).....	61

ŞEKİLLER DİZİNİ(Devam)

Sekil

Sayfa No

6.3. %54DTAB+%46 etil alkol için liyotrop lamellar mozaik faz tekstürleri (x100 büyütme, $\lambda=530\text{nm}$).....	61
6.4. Hegzagonal ara fazdaki örneğin eriyerek.....	62
izotropik faza geçişi (x100 büyütme, beyaz ışık)	
6.5. Lamellar ara fazındaki örneğin eriyerek.....	62
izotropik faza geçişi (x100 büyütme, beyaz ışık)	
6.6. DTAB +etil alkol ikili liyotrop sisteminin ikili faz diyagramı.....	63
6.7. İzotropik faz sergileyen %36DTAB+etil alkol ikili sisteminde kırma indislerinin lineer regresyondan sapmalarının karesinin sıcaklıkla değişimi.....	64
6.8. İzotropik faz sergileyen %38 DTAB+etil alkol ikili sisteminde kırma indislerinin lineer regresyondan sapmalarının karesinin sıcaklıkla değişimi.....	65
6.9. %49DTAB+etil alkol ikili sisteminde hegzagonal izotropik faz geçişi için kırma indislerinin lineer regresyondan sapmalarının karesinin sıcaklıkla değişimi.....	65

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa No</u>
6.10. %52DTAB+etil alkol ikili sistemindehegzagonal izotropik faz geçişi için kırma indislerinin lineer regresyondan sapmalarının karesinin sıcaklıkla değişimi.....	66
6.11. %55DTAB+etil alkol ikili sisteminde lamelar-izotropik faz geçişi için kırma indislerinin lineer regresyondan sapmalarının karesinin sıcaklıkla değişimi.....	66
6.12. %56DTAB+etil alkol ikili sisteminde lamelar-izotropik faz geçişi için kırma indislerinin lineer regresyondan sapmalarının karesinin sıcaklıkla değişimi.....	67
6.13. 295 K'lık sabit sıcaklıkta kırma indislerinin lineer regresyondan sapmalarının karesinin C ile değişimi...	68
6.14. 296 K'lık sabit sıcaklıkta kırma indislerinin.....	68
lineer regresyondan sapmalarının karesinin C ile değişimi	
6.15. %55 DTAB/etanol için DSC eğrisi.....	70
6.16. %52 DTAB/etanol için DSC eğrisi.....	71

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa No</u>
5.1. Sıvı kristal arafaz oluşturabilme olasılığı olduğu düşünülen bazı çözügenlerle hazırlanan ikili sistemlerin konsantrasyonları.....	49
6.1. Farklı deneysel yöntemlerle DTAB+etil alkol ikili sistemi için belirlenen faz geçiş sıcaklıkları.....	69

1. GİRİŞ

Günümüzde, bilimsel ve teknik alanda görülen hızlı gelişme ve karşılıklı iş birliğinin etkileri en çok fizik alanındaki çalışmalar üzerinde kendini göstermekte, bu alandaki kuramsal ve deneysel çalışmalara artan bir ivme kazandırmaktadır.

Yakın zamanlara kadar maddenin ;”**Katı, Sıvı ve Gaz**” olmak üzere başlıca üç ayrı faza sahip olduğu kabul edilmekte idi. Oysa son çalışmalar, çok yüksek sıcaklık ve basınçlarda, özel laboratuvar koşullarında gözlenebilen “**plazma**” fazının dışında bazı organik bileşiklerin; katı halden izotropik hale geçişleri esnasında, tek basamaklı bir geçiş yerine, her birinde maddenin yeni ve alışılmışın dışında bazı faz özellikleri sergilediğini ortaya koymuştur (Epik H, 2000).

Kristal yapıya sahip bazı organik bileşiklerin, ortamdaki sıcaklık değişimlerine bağlı olarak yaptıkları **Katı** $\Leftrightarrow$ **Sıvı** hal değişimlerini bilinen normal şekli ile değil, bir veya daha fazla ara faz basamağından geçerek gerçekleştirdikleri bilinmektedir. Sıcaklık artışı önce kristal yapıyı etkilemekte, madde giderek daha düşük simetri düzeninin hüküm sürdüğü belirli konumlardan geçerek normal sıvı fazına erişmektedir. Sıcaklığın azaltılması halinde ise olay ters yönde ve aynı sırayı izleyerek tekrarlanmaktadır. Maddenin hem kristal (katı) hem de izotropik (sıvı) faza ait karakteristik özelliklerini bir arada sergileyen ve bu açıdan oldukça ilginç özellikler taşıyabilen bu ara faz konumlarına “**Sıvı Kristal Ara fazları**” ve bu özelliğe sahip maddelere de “**Sıvı Kristaller**” denilmektedir (Gray G.W,1974).

Akışkanlık ve anizotropi özelliklerine sahip oldukları için, bu maddeler aslında anizotrop sıvılardır. Sıvılarda moleküllerin düzenlenmesinde uzun erişimli düzen mevcut değildir, yalnızca moleküllerin ağırlık merkezlerinin yerleşmesinde kısa erişimli düzen mevcuttur. Kristallerde moleküllerin ağırlık merkezleri üç boyutlu periyodik örgü oluşturmaktadır ve moleküller anizotropi özelliğine sahip oldukları için hem moleküllerin ağırlık merkezleri, hem de moleküllerin yönelimleri uzun erişimli düzene sahiptir. Sıvı kristal halde ise düzenlilik azalmaktadır, yönelimsel ve kristallerden daha düşük konumsal düzen sağlanabilmektedir.

Sıvı kristaller, termotrop ve liyotrop olmak üzere iki ana gruba ayrılırlar. Termotrop sıvı kristallerde faz geçişleri, sıcaklık değişimi ile ortaya çıkar. Liyotrop sıvı kristallerdeki faz geçişlerinin oluşmasında ise sıcaklık ve konsantrasyon değişimleri etkilidir. Bu tür sıvı kristaller, amfifil malzemelerin polar ya da polar olmayan sıvılardaki iki veya üç bileşenli çözeltilerinden meydana gelmektedir (Kazancı et al.,2000). Sıvı kristallerin içinde liyotrop sıvı kristal ve liyotrop misel sistemler özel bir yer almaktadır. Bu sistemler elektrik, manyetik ve termik alanlara, deformasyonlara ve akışkanlığa aşırı duyarlıdırlar (Lin J.P. et al., 2004 and Olivero D. et al., 2002). Ayrıca liyotrop sıvı kristallerin ve misel sistemlerin yapıları ve fiziksel özellikleri, sistemi oluşturan bileşenlerin sayısına, türlerine ve kısmi mol kesirlerine bağlıdır(De Gennes P.G., 1974 and Brown G.H., 1975). Yüksek duyarlılık ve akışkanlıklarından dolayı liyotrop sıvı kristaller teknolojide geniş uygulama alanına sahiptir (Fernandes P.R.G. et al., 2004). Bazı biyolojik moleküller liyotrop sıvı kristal özelliği taşıdıklarından, canlılardaki bazı süreçlerin

incelenmesinde model sistem işlevi görürler (Gu W.Q. and Gin D.L., 2002).

Bu çalışmada, katyonik bir yüzey aktif madde olan dodecyltrimethylammonium bromide ($DTAB - C_{15}H_{34}NBr$) seçilmiştir. Bu tür bileşikler önemli fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikler gösterirler ve genellikle suda ve güçlü elektrolitlerde çözünürler (www.chemicaland21.com.2.07.2008).

Yüksek düzenli nanometre ölçeğinde periyodiklik gösteren yapıların oluşumunda DTAB içeren liyotropik sıvı kristaller yaygın olarak kullanılmaktadır (Depierro M.A. et al., 2005 and Lester C.L. and Guymon A., 2002). Brownian dinamik simülasyonlarla hesaplanan iletim katsayıları ve ölçülen elektriksel iletkenlik değerleri kullanılarak DTAB'ın sulu çözeltilerinde iyonik türlerin dinamik özellikleri incelenmiştir (Jardat M. et al., 2004). Geniş kullanım alanlı katyonik yüzey aktif dodecyltrimethylammonium bromide ile oluşturulan ikili sistemlerden en yaygın incelenen su ile oluşturulan sıvı kristal fazlardır. DTAB/su ikili sisteminin, düşük DTAB konsantrasyonlu liyotropları incelenmiştir (Lee, K. H. ve de Mayo, P., 1980; Klevens, H. B., 1948; Debye, P., 1949; Voeks, J. F. ve Tartar, H.V., 1955; Bruning, W. Ve Holtzer, A., 1961; Schick, M. J., 1963, Birdi, K. S., 1986; Brady, J. E. et al., 1986; Zielinski, R. et al., 1988). Yüksek DTAB konsantrasyonlarında ve sıcaklıklarda yapılan çalışmalar oldukça azdır (Blackmore E. S., Tiddy, G. J. T., 1988; Luzzati, V. ve Reiss-Husson, F., 1966; Luzzati, V. et al., 1968). DTAB/su sisteminin geniş sıcaklık ve konsantrasyon aralığında liyotrop fazları incelenmiş ve ikili faz diagramı oluşturularak DTAB yüzey aktif maddesinden sadece alkil zincir uzunluğu farklı olan

değişik homologlara karşılık fazlarla karşılaştırılmıştır (McGrath, K. M., 1996). Şimdiye kadar bilinen susuz liyotropik sıvı kristal sistemi oldukça azdır. Bu çalışmalarda çözügen olarak formamid (Jonströmer M., Sjöberg M., Waernheim T., 1990; gliserol (Auvray X. et al., 1989) ve etilen glikol (Friberg S.E., Ward, A.H, Larsen D.W., 1987) kullanılmıştır. DTAB/etil alkol sisteminin liyotropik fazlarının incelendiği herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Bu çalışmada DTAB/etil alkol ikili sistemi için faz diyagramı oluşturulacak ve DTAB/su sistemininki ile karşılaştırılacaktır. Polar çözügende yüzey aktif maddenin davranışının anlaşılması için yüzey aktif maddenin homolog serisine ilişkin faz diagramlarını belirlemek gerekir. Bölümümüzdeki sıvı kristal laboratuvarında, dodecyltrimethylammonium bromide (DTAB) dışındaki bazı decyltrimethylammonium bromide homologlarının su içeren ikili ve üçlü sistemlerinin faz davranışları incelenmiştir (Masalcı Ö. et al., 2007). Bu çalışma, sözü edilen homolog serinin incelenmesine katkıda bulunacaktır.

1.1 Faz geçiş olayları

Hal değiştirme olayları , maddesel yapı ve davranışların tam olarak aydınlanabilmesi için dikkat ve önemle izlenmesi gereken bir takım köklü olaylar dizisi içermektedir. Maddenin fiziksel değişimleri, atom ve moleküllerinin tümünü ilgilendiren olaylardır.

Katı, sıvı ve gaz halleri, maddenin atom ve moleküllerinin farklı dizilimleri ve dolayısıyla farklı düzenleri sonucu meydana gelmektedir. Katı kristal fazdaki moleküller, kendilerine özgü konumlarda küçük genlikli titreşim yaparlar. Bunun sonucu olarak, katı haldeki maddelerde

söz konusu olan konumsal düzenden dolayı moleküller arası çekim kuvvetleri çok şiddetlidir. Sıvı fazda moleküller arası çekim kuvvetleri halen mevcuttur ve katı maddeye kıyasla daha zayıftır. Gaz fazda ise moleküller daha düzensiz bir dağılıma sahip olmakla birlikte bu fazı oluşturan moleküllerin belirli bir mesafede olmalarını sağlamak üzere varlık gösteren moleküller arası çekim kuvvetleri diğer fazlara nispeten çok zayıftır.

Farklı maddelerin neden belirli fazlar oluşturduklarını anlayabilmek için sıcaklıkla nasıl değiştikleri ve etkilendikleri incelenmiştir. Sıcaklık, bir sistemin atom ve moleküllerinin ortalama kinetik enerjilerinin bir sonucudur. Maddenin sıcaklığı ne kadar yüksekse moleküler hareketlilik o derece fazladır. Belirli bir fazda sıcaklık artışı ile moleküllerin rastgele hareketleri artmakla birlikte, moleküller arası çekim kuvvetleri etkilenmez. Moleküllere etki eden çekim kuvvetleri sıcaklıkla değişmez. Bununla birlikte, moleküller arası çekim kuvvetlerinin molekülleri herhangi bir doğrultuda yönelmiş olarak tutabilme yatkınlıkları sıcaklık artışıyla azalır.

Her madde bir takım belirli moleküller arası çekim kuvvetlerine sahiptir. Bunun sonucu olarak herhangi bir sıcaklıkta madde, belirli bir hale sahiptir. Örneğin 25°C 'de su sıvı halde, aynı sıcaklıkta dodecyltrimethyl ammoniyum bromid katı halde ve aromatik hidrokarbon olan naftalin ise gaz fazındadır. Bu üç ayrı fazdaki madde aynı sıcaklıkta olmalarına rağmen sahip oldukları moleküller arası kuvvetler birbirinden farklıdır ve değişik fazlar sergilemektedirler ve bu durum söz konusu maddeleri sahip oldukları fazda kararlı kılmaktadır (Collings P.T.1990).

Sıcaklık arttırıldığında moleküller hızlanır ve bir süre sonra aralarındaki bağlar gevşer. Maddenin sıcaklığı arttırılırken öyle bir sıcaklık değerine gelinir ki maddenin sıcaklığı artık değişmez. Bu kritik sıcaklık değerinde madde faz kararlılığını yitirir. Çünkü bu sıcaklık değerinde fazın kararlılığını sağlayan moleküller arası çekim kuvvetleri artık yeterli gelmemektedir. Faz geçişlerinde değişen en önemli özellik, moleküllerin düzen derecesidir. Faz geçişlerinin tersi de meydana gelir. Gaz halindeki bir maddeden ısı alınırsa molekülleri birbirine bağlanmaya başlar ve sıvı faza geçiş gerçekleşir. Sıvı halindeki bir maddeden de yeteri kadar ısı alınırsa moleküller arasındaki mesafe azalır ve bağ kuvveti artar.

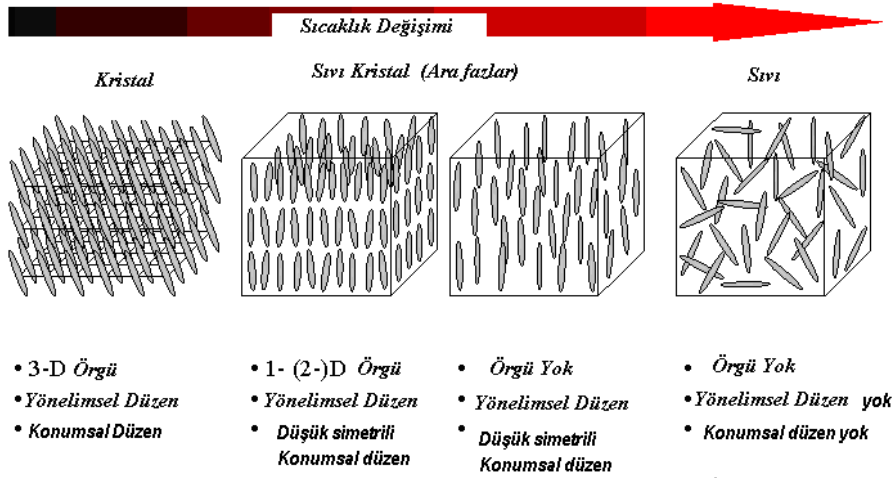
Faz geçiş olayları her madde için karakteristiktir. Sıvı kristaller için faz geçiş olayları çok önemlidir. İki tür faz geçişi vardır. Sıcaklığın, basıncın ya da kimyasal bileşenlerin değişimi sürekli veya kesikli bir şekilde faz değişimlerine neden olur. Bazı maddeler faz geçişlerini gerçekleştirirken yani bir alt ya da bir üst simetrikli duruma geçerken, sahip oldukları hacim, entropi ya da gizli ısı gibi termodinamik parametreleri kesikli değişim gösterir (Barrat J.L and Hansen J.P.2003). Bu türden faz geçişlerine birinci derceden faz geçişleri denir.

Maddenin bazı hal değişimleri, hacim ve diğer bazı fiziksel büyüklüklerde herhangi bir kesiklik ortaya çıkmadan gerçekleşebilmektedir. Örneğin, aynı bir maddenin sıvı ve gaz fazlarını birbirinden ayıran tek etken, moleküller arası çekim kuvvetlerinin büyük ya da küçük olmasıdır. Sıcaklığın arttırılmasıyla belirli bir kritik

sıcaklıkta sıvı $\leftrightarrow$ gaz değişimi tamamlanırken, maddenin hacminde sürekli bir değişim gözlenmiştir. Bu kritik sıcaklık değerinin her iki yanında sıvı ve gaz fazına ait belirleyici nitelikler açıkca sergilenmekle birlikte, kritik sıcaklık değerinde her iki faza ait özellikler gözlenmektedir. Bu türden, ortamda çok az bir gizli ısı ile gerçekleşen faz geçişlerine, kritik olay veya ikinci dereceden hal değişimi denir. İkinci derece hal geçişleri esnasında hacim, enerji ve entropi gibi çeşitli fiziksel büyüklükler sürekli ve normal bir değişim göstermektedir. Yapılan araştırmalara göre sıvı kristallerin bazı faz geçişleri birinci dereceden faz geçişleri gösterirken, bazıları ikinci dereceden faz geçişi sergilemektedir. Örneğin nematik-izotropik faz geçişinin birinci mertebe, nematik-lamellar faz geçişinin ise ikinci mertebe faz geçişi olduğu gözlenmiştir. Sodyumdodecyl sülfat ile oluşturulan üçlü sistemde, optiksel olarak tek eksenli fazlar arası geçişlerin ve ayrıca tek eksenli ve çift eksenli fazlar arası geçişlerin birinci derece faz geçişi olduğu belirlenmiştir. Yine bir başka çalışmada ise potasyum lauret ile oluşturulan üçlü sistemde, tek eksenli fazlar arası geçişlerde birinci mertebe faz geçişi gözlenirken , tek eksenli ve çift eksenli fazlar arası geçişlerin ikinci mertebe faz geçişi olduğu açıklanmıştır. Her iki mertebeden faz geçişi, faz geçiş noktasında Gibbs serbest enerjisinin kuvvet serisine açılımının kullanıldığı Landau-De Gennes teoremiyle açıklanmıştır (Burducea G.2004).

1.2 Sıvı kristaller

Kristal yapıya sahip bazı organik bileşiklerin, ortamdaki sıcaklık değişimlerine bağlı olarak yaptıkları katı $\leftrightarrow$ sıvı hal değişimlerini; bilinen normal şekli ile değil, bir veya birkaç ara faz basamağından geçmek suretiyle gerçekleştirdikleri bilinmektedir (Şekil1.1)



Şekil 1.1. Sıcaklık artışıyla kristal $\rightarrow$ sıvı kristal ara fazlar $\rightarrow$ izotropik sıvı hal geçişleri (Macdonald R., 2008)

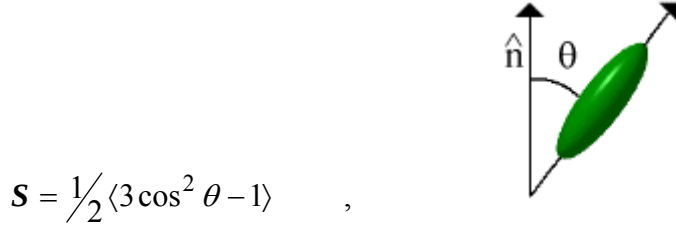
Sıcaklık artışı önce kristal yapıyı etkilemekte, madde giderek daha alt mertebeden simetri düzenlerinin hüküm sürdüğü bazı ara fazlardan geçerek izotrop sıvı fazına erişmektedir. Sıcaklığın azaltılması halinde ise olay ters yönde ve aynı sırayı izleyerek tekrarlanmaktadır. Maddenin, hem kristal ve hem de izotropik sıvı faza ait karakteristik özelliklerini bir arada sergileyen ve bu açıdan son derece ilginç özellikler

taşıyan bu ara faz konumlarına “**Sıvı Kristal Ara fazlar**” ve bu özelliğe sahip maddelere de “**sıvı kristal madde**” denilmektedir.

Sıvı kristal ara fazlar; sıvılara özgü akışkanlık, ıslatabilirlik, damla oluşumu gibi bütün temel özelliklerin yanı sıra kristal yapıya özgü belirgin bazı davranışlara da sahiptirler. Bir kristal yapıda, konumsal düzenin yanı sıra moleküllerin yönelimlerinden ileri gelen uzun erimli bir yönelimsel düzen söz konusudur. Bu tür bir kristalin erime noktasında konumsal düzenin ortadan kalkmasına rağmen, moleküllerin yönelimsel düzenleri hala mevcuttur. Bu düzenden dolayı ortam, akışkan niteliğinde olmakla birlikte **anizotropik** özellikler taşımaktadır. Biraz daha ısıtmayla, her türlü simetri ve yönelim düzeninin ortadan kalkması ile madde tamamen normal bir sıvı karakterine ulaşmış olur.

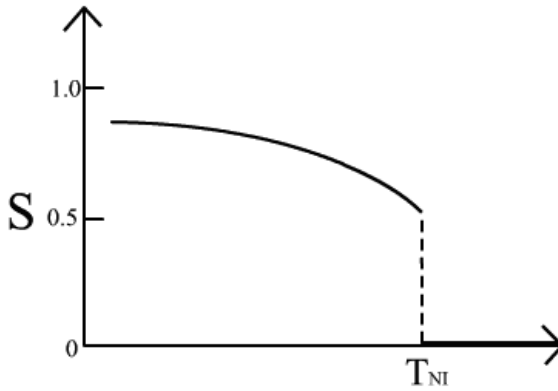
1.3 Direktör-Yön vektörü

Sıvı kristal halin belirtgen özelliği, moleküllerin **direktör** adı verilen $\hat{n}$ yön vektörü boyunca ortak bir eksen doğrultusunda yönelmek eğiliminde olmasıdır (Şekil 1.2). Bu hal, hiçbir doğal düzene sahip olmayan sıvı fazdan ve oldukça düzenli kristal fazdan farklıdır. Kristal materyaller üç boyutta uzun erimli periyodik düzen sergilerler. Sıvı halde ise moleküller olabildiğince serbest hareket eder ve hiçbir düzen söz konusu değildir. Bundan dolayıdır ki, bir kristal kadar düzenli olmayan fakat daha az düzenlilik gösteren maddeler sıvı kristal olarak adlandırılırlar. Sıvı kristallerdeki düzenliliğin ölçüsü olarak S düzen parametresi kullanılmaktadır (Colling P.J., 2007):



Şekil 1.2. Sıvı kristal fazda direktör ve moleküler yönelme
(<http://plc.cwru.edu/tutorial/enhanced/files/lc/Phase/phase.htm>)

Buradaki θ açısı; yön vektörü ile molekülün uzun eksen arasındaki açıdır. S düzen parametresi, izotropik sıvı için sıfır ve mükemmel bir kristal için bir değerindedir. Sıvı kristal için düzen parametresinin tipik değerleri 0,3-0,9 arasındadır. Nematik-izotropik faz geçişinde, düzen parametresi sıcaklıkla Şekil 1.3'deki gibi değişmektedir.



Sıcaklık Değişimi

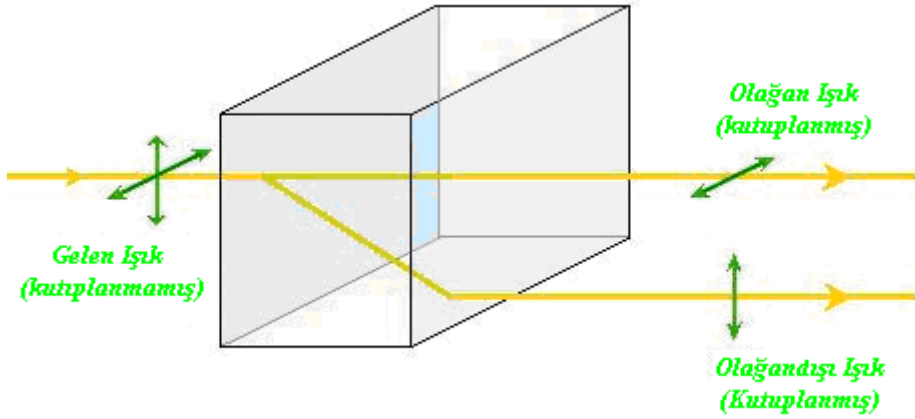
Şekil 1.3. Nematik-izotropik faz geçi sırasında düzen parametresinin değişimi(<http://plc.cwru.edu/tutorial/enhanced/files/lc/Phase/phase.htm>)

Sıvı kristal moleküllerin direktör boyunca yönelme eğilimi **anizotropik** davranışın ortaya çıkmasına yol açar. Bu özelliği taşıyan maddenin fiziksel özellikleri yöne bağlılık gösterir. Sıvı kristale uygulanan elektrik veya manyetik alanların yön vektörüne göre yönelimine göre etkisi farklıdır. Sıvı kristal içinden geçen ışığın etkisi, yayılma ve polarizasyon doğrultusunun kristal direktörüne göre yönelimine bağlı olarak değişir.

1.4 Sıvı Kristallerde Çift Kırıcılık Özelliği

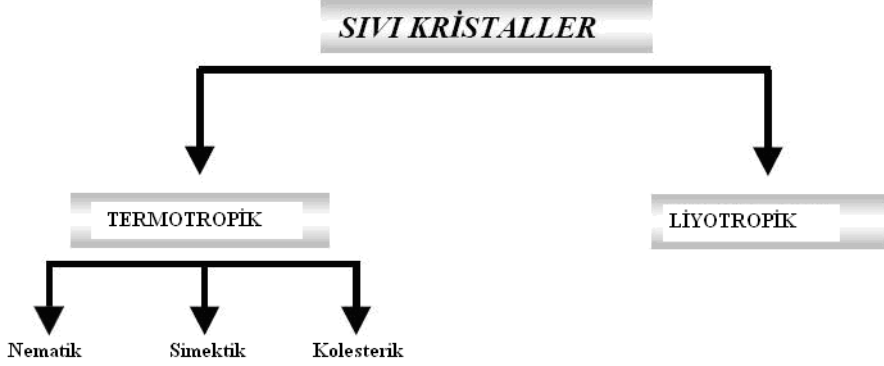
Kristaller optik davranışlarına ve kristal eksenlerine göre izotropik veya anizotropik olmak üzere ikiye ayrılırlar. Bütün izotropik kristaller, kristal yönelimine bağlı olmaksızın her doğrultuda ışık ile aynı şekilde etkileşen eksene sahiptirler. Işık, izotropik kristale girdiğinde eşit açı ile yansır ve kutuplanmadan tek bir hızla kristalden çıkar. Öte yandan anizotropik kristaller farklı kristalik eksene sahiptirler. Bu durumda gelen ışık kristal örgüsünün yönelimine bağlı olarak yapıyla etkileşime girer. Işık anizotropik kristalin optik eksenine doğrultusuna geldiğinde, kristal izotropik kristal gibi davranır ve ışık tek bir hızla örnekten çıkar. Buna karşın, ışık optik eksen dışındaki bir doğrultudan kristale girerse iki ışına ayrılır. Kutuplanmış olan bu ışınların titreşim doğrultuları birbirine diktir ve farklı hızlarla örnek içinde yayılırlar. Bu olaya çift kırıcılık denir ve bütün anizotropik kristallerde gözlemlenebilir (De Jeu, V., 1980).

Bir sıvı kristal madde iki kırma indisine sahiptir. Kırma indisinin biri sıvı kristal yön vektörüne paralel ($n_{\parallel}$), diğeri ise dik ($n_{\perp}$) polarize olan ışık içindir (Chandrasekhar, S., 1992). Bunun sonucu olarak, ışınlar sıvı kristal maddeden geçerken kutuplanırlar ve hızları farklıdır. Bunlardan olağan ışın, sıvı kristal içinde bütün doğrultularda aynı hıza sahiptir. Olağan üstü ışın ise sıvı kristal madde içinde ilerleme yönüne bağlı olarak farklı hıza sahiptir (Şekil 1.4). Olağan ve olağanüstü ışınlar arasındaki gecikme, anizotropik kristalin kalınlığına bağlıdır. Sıvı kristallerin yukarıda belirtilen birbirinden bağımsız olan kırma indislerinin $n_{\parallel} - n_{\perp}$ farkı, kristalin çift kırıcılığı olarak tanımlanır (Jenkins F.A. ve White H.E., 1957). Anizotropik maddenin bu özelliği, polarize ışık altında incelenmesini olanaklı kılar.



Şekil 1.4. Çift kırıcılık özelliğine sahip sıvı kristal madde (www.plc.cwru.edu)

2. SIVI KRİSTALLERİN OLUŞUMU VE TİPLERİ



Şekil 2.1. Sıvı kristallerin genel şeması (www.plc.cwru.edu)

Bu kesimde, sıvı kristallerin Şekil 2.1’de belirtilen termotropik ve liyotropik ana grupları daha ayrıntılı ele alınacaktır (Collings P.J., 1990).

2.1. Termotropik sıvı kristaller

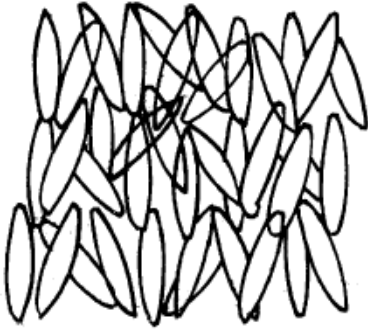
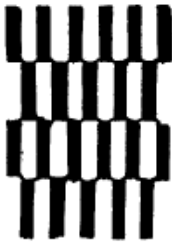
Termotrop sıvı kristaller tek bileşenli sistemlerdir. Termotrop sıvı kristaller belirli sıcaklık aralığında meydana gelirler ve bu sıcaklık aralığından düşük sıcaklıklarda kristal, yüksek sıcaklıklarda ise izotrop sıvı halinde bulunurlar (Gray G. et al., 1974). Termotroplar çoğunlukla ince-uzun çubuksu yapıda veya disk biçimindeki moleküllerden oluşmaktadır.

Anizotropik fiziksel özelliğe sahip sıvı kristaller, sahip oldukları moleküllerin farklı morfolojik özelliklerinden dolayı çok sayıda ara faz sergilerler. Termotropik sıvı kristaller; Şekil 2.1’deki gibi smektikler,

nematikler ve kolesterikler olmak üzere üç gruba ayrılır (<http://plc.cwru.edu/tutorial/enhanced,www.polimerler.com>.1.8.2007)

2.1.1. Simektik sıvı kristal fazlar

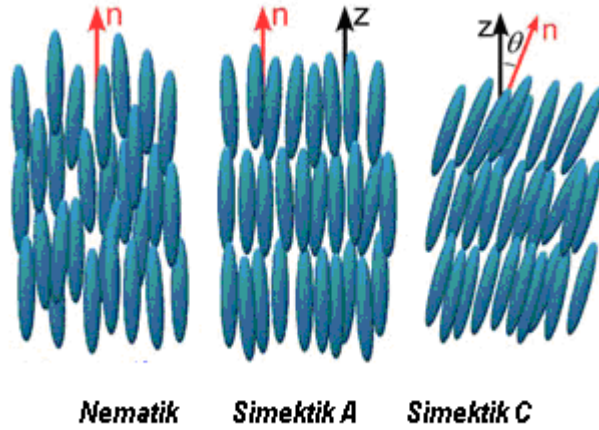
Simektik fazı diğer fazlardan ayıran belirleyici özellik, moleküllerin tabakalı bir yerleşim düzenine sahip olmasıdır. Böylece moleküllerin hareketleri kısıtlanmakta ve yalnız tabaka düzlemleri içindeki öteleme ve uzun eksenler etrafındaki dönme hareketleri izinli olmaktadır. Ortam bir bakıma iki boyutlu bir sıvı karakterindedir, diğer ara fazlara kıyasla daha yüksek simetriye sahiptir. Simektik sıvı kristaller, simektik A, B ve C gibi alt sınıflara ayrılmaktadır (Şekil 2.2).

**Smektik A****Smektik C****Smektik B****Smektik E**

Şekil 2.2. Smektik sıvı kristal fazlar(Kelker/Hatz Hanbook of LC)

2.1.2. Nematik sıvı kristal fazlar

Nematik fazın en belirleyici özelliği, moleküllerin ortam boyunca göstermiş oldukları uzun erimli yönelimsel düzendir (Şekil 2.3). İzotropik bir sıvının aksine tüm moleküller ortalama olarak direktöre paralel yönelmişlerdir.

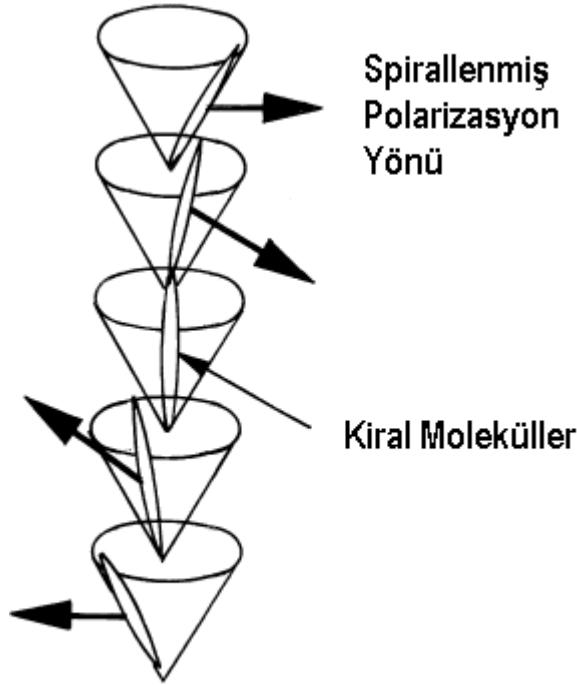


Şekil 2.3. Nematik ve smektik sıvı kristal fazlar (www.plc.cwru.edu)

2.1.3. Kolesterik sıvı kristal fazlar

Bazı optikçe aktif bileşikler, özellikle kolesterol türevlerinde, Şekil 2.4’de görüldüğü gibi moleküler uzun eksenler, ortam içinde periyodik helisel bir dönme hareketi yapmaktadır. Bu tür davranış gösteren bileşiklere *kolesterikler* ve sergiledikleri faza *kolesterik sıvı kristal ara*

faz denir (Dr. Jonathan Frenslar's web site, atom. physics. calpoly. edu, 6.09.2008).



Şekil 2.4. Kiral sıvı kristal molekülü (Singh S., 2000)

2.2. Liyotropik sıvı kristaller

Sıvı kristallerin sergilemiş olduğu fazların yapılarındaki çeşitlilik, hem deneysel hem de teorik açıdan dikkat çekmektedir. Sıvı kristal, düzgün bir kristalin uzun erimli konumsal düzenini tamamen veya kısmen kayboduğu ve bununla birlikte bir ya da iki boyutlu uzun erimli yönelimsel düzene sahip anizometrik yapı birimlerine sahip bir ara fazdır. Sıvı kristal faz için önemli kriter olan özellik, belirli bir akışkanlık

ve aynı zamanda fazın yapı bloklarının ortalama yönelimlerinin az da olsa değişmezliğidir.

Sıvı kristaller genellikle termotropikler ve liyotropikler olmak üzere iki kısma ayrılırlar ve her zaman hangi sistemin termotropik, hangi sistemin liyotropik olduğu açık bir şekilde söylenemeyebilir. Bunun anlamı, pek çok sistemin her iki tipin karakteristik özelliklerini paylaşır durumda olmasıdır. Her iki sıvı kristal yapı, ender rastlanan bir polimorfizme ve pek çok farklı faza sahiptirler. Termotropik sıvı kristaller, sıcaklık değişimi ile faz geçişi gösterirler. Termotropik ismi Yunanca sıcaklık-değişim kelimelerinin bir araya gelmesinden oluşmaktadır. Liyotropik sözcüğü ise yine Yunanca çözme sözcüğünün karşılığıdır. Bunun anlamı liyotropikler, bir çözgen ilavesiyle faz geçişi sergilemektedirler.

Liyotropik polimorfizm aşağıdaki iki yöntem ile göz önüne getirilebilir. İlk bakış açısına göre, liyotropik fazın oluşabilmesi için bir sıvının kristal örgü yapısına nüfuz etmesi gerekmektedir. Çözgen ilk olarak kristal yapıda değişmediği var sayılan moleküller arasında mesafe oluşmasını sağlar. Böylece, kristal bölümlerinin hareketliliği artar ve sisteme sıvımsı özellikler kazandırır. Ortaya çıkan fazın sahip olduğu akışkanlıkla birlikte belirli bir yönelimsel düzen kendini korumaktadır. Çözgen konsantrasyonun arttırılmasıyla, karmaşık kuvvetlerle etkileşimler sonucu moleküler düzenlenme değişme gösterebilir. İkinci yaklaşımda liyotropik mezomorfizm, izotropik saf çözgenin ilavesiyle gözlenebilir. Uygun çözgenin ilave edilmesiyle moleküler kümelenmenin (agregasyonun) başlaması sağlanır. Çözünen konsantrasyonundaki artış, yüksek konsantrasyonlarda dahi agregatlar arası uzun erimli yönelimsel

düzeni oluşturabilen kümelenmelerin anizometrik olmasına sebep olur. Böylece çözelti sıvı kristal faza ulaşmış olur.

Günümüzde standart çözgen sudur. Liyotropik özellik gösteren tipik materyaller sabunlar, iyonik ve iyonik olmayan bileşiklerdir. Bu bileşikler monomerik veya polimerik yapıda olabilirler. Liyotropik sıvı kristal oluşturma kabiliyetine sahip olan materyaller yüzey aktiflik olarak bilinen karakteristik özelliğe sahiptirler. Yüzey aktif maddeler su/hava ya da su/yağ yüzeyleri arasında yer alma eğilimindedir. Yağ/su yüzeyler arası bölgelerin genişliği, liyotropik sıvı kristallerin oluşumunda ciddi rol oynar.

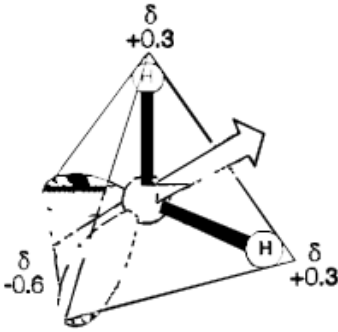
Milattan önce yaklaşık 3000 yıllarında, Sümerliler kumaşlarını yıkamak ve ayrıca medikal reçetelerinde kullanmak üzere çeşitli yağlarla deterjan çözeltisi hazırlamışlardır. 4.yüz yılda sabun kaynatıcısı anlamına gelen “saponarius” sözcüğü kayıtlara geçmiştir. 19.yüz yılda sabun, endüstriyel ürün olmaya başlamıştır. Liyotropik sıvı kristallerin geçmişte çok uzun yıllar önceye dayanmış olmasına ve termotropiklerden daha önce bulunmalarına rağmen, bilimsel incelemeler uzun zaman sonra başlamıştır. Sabun kaynatıcıları, izotropik sıvı ve sıvı kristal arasındaki nitelik farkını ve ayrıca viskozite farkından dolayı iki liyotropik sıvı kristal faz arasındaki farkı ilk ortaya çıkaranlardır. Bunlar orta ve yakın faz olarak da kullanılan hegzagonal ve lamellar liyotropik ara fazlardır. (De Gennes P. G. ve Prost J., 1993).

2.2.1. Moleküler agregasyon (kümelenme)

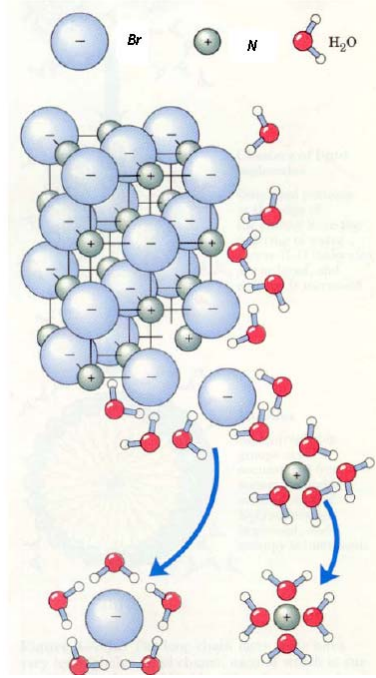
Amfifilik olmayan bir molekülün (örneğin dekan), zayıf hidrofilik kısımlı amfifilik bir molekülün (örneğin dekanol) ve kuvvetli hidrofilik kısımlı bir amfifilin (örneğin sodyum desil sülfat) çözünürlüklerini karşılaştıralım. Dekan ve dekanolun suda çözünürlüğü neredeyse sıfırdır. Sodyum desil sülfat ise geniş bir konsantrasyon aralığında su ile karışır. Bu, amfifilik özellikler nedeniyle agregatların oluşması sonucudur. Amfifilik molekül, hidrofobik ve hidrofilik gruplardan oluşur. İyonik olabilen veya olamayan hidrofilik kısma baş grup, hidrofobik kısma ise kuyruk denir. Amfifilik molekülde çok farklı çözünürlük özelliklerine sahip iki kısım bulunmaktadır. Agregasyonla amfifil moleküllerin her iki kısmı uygun şekilde yönelerek mikro bölgelerde toplanırlar. Tipik olarak birkaç yüz monomerden oluşan sonlu boyutta küçük agregatlar misel olarak bilinir. Miselimsi agregatlar, şekil 2.7 ve 2.8’de görülmektedir. Normal ve ters misel olmak üzere iki türlü misel oluşabilir. Misel statik bir nesne değildir. Misel oluşumunun zaman ölçeği milisaniye- saniye aralığında değişir. Bir monomerin misel içinde bulunma süresi mikrosaniye ile milisaniye arasındadır. Bu küçük zaman sabitlerine rağmen konsantre amfifil/su karışımlarının dengeye ulaşması günler hatta haftalar alabilir.

2.2.1.1 Hidrofobik etkileşme

Su molekülü yüksek polaritelidir ve moleküller arası hidrojen bağları oluşturma yeteneği en önemli özelliğidir. Bunun sonucu olarak düşük yoğunluklu ve dolayısıyla komşu moleküller arasında geniş serbest hacim bulunan tetrahedral yapıda kristal oluşturur (Şekil 2.5). Apolar molekülleri suda çözmek için su yapısı, çözüneni içine alan örgü oluşturmak üzere yeniden düzenlenebilir ve su daha düzenli hale gelir. Fakat büyük çözünen moleküller için komşu su molekülleri arasındaki köprülerin kırılması gerekir. Buna hidrofobik etki denir ve çoğu hidrokarbonun suda çözünmemesinin sebebidir. Bu nedenle çözünen molekül su ile hidrojen bağı yapamıyor ise entropi artar ve karışım entropisi bu artışı dengeleyemediğinde çözünme işlemi gerçekleşmez.



Şekil 2.5. Su molekülü ve yük dağılımı (www.mustafaaltinisik.org)



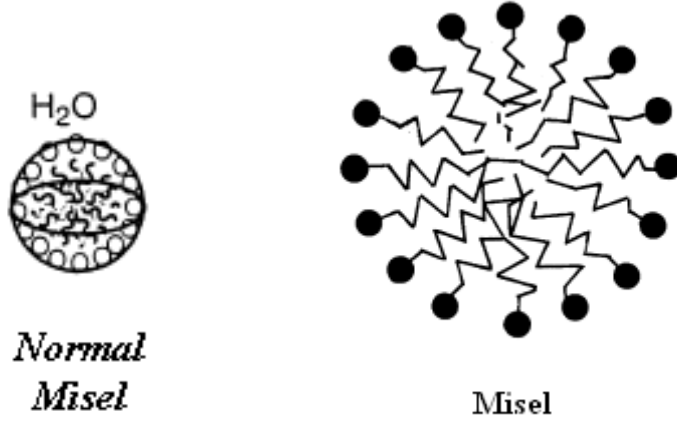
Şekil 2.6. Su molekülünün iyonlar üzerindeki etkisi
(www.mustafaaltinisik.org) 2008

2.2.1.2.Hidrofilik etkileşme

Sudan korkan moleküllerin aksine, suyu seven molekül ve gruplar su ile kuvvetli etkileşme yaparlar ve suda çözünürler (Şekil 2.6). Su molekülleri hidrofilik moleküllerle kümelenme yapabilirler. Su içinde dağılan hidrofilik moleküller, su ağının düzenini azaltma eğilimindedir (Stegemeyer H., 1994).

2.2.1.3. Normal Misel

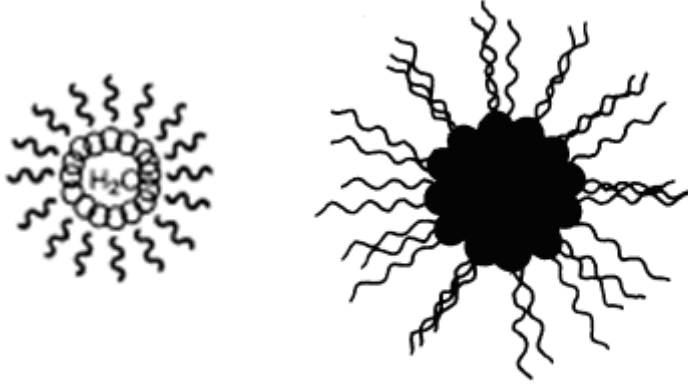
Suyu seven gruplar miselin dış yüzünde toplanır, suyu sevmeyen kısım ise miselin iç kısmını doldurur (Şekil 2.7).



Şekil 2.7. Normal misel yapısı ve enine kesiti

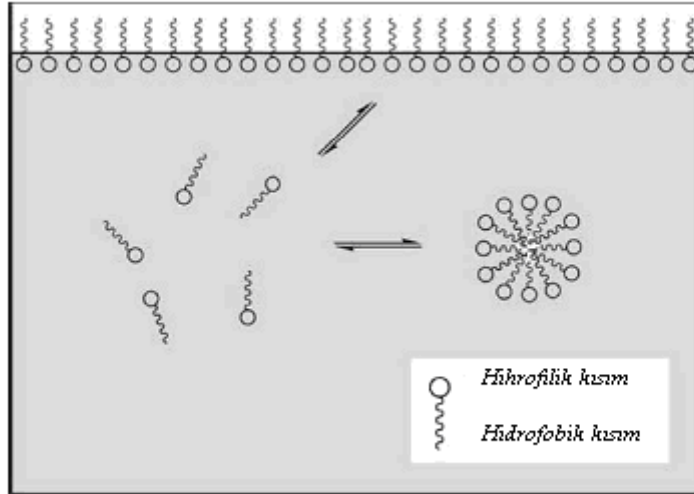
2.2.1.4. Ters Misel

Hidrofil gruplar miselin içinde hapsedtikleri su çevresinde toplanır, hidrofob gruplar ise Şekil 2.8'deki gibi dışa doğru yönlenir (Gu W. ve Gin D.L., 2002)



Şekil 2.8. Ters misel yapısı ve enine kesiti (<http://fds.oup.com/www.oup.co.uk>)

Miseller, kısaca KMK olarak belirtilen kritik misel konsantrasyonu altındaki konsantrasyonlarda meydana gelemezler (Nesmerak K. ve Nemcova I., 2006).

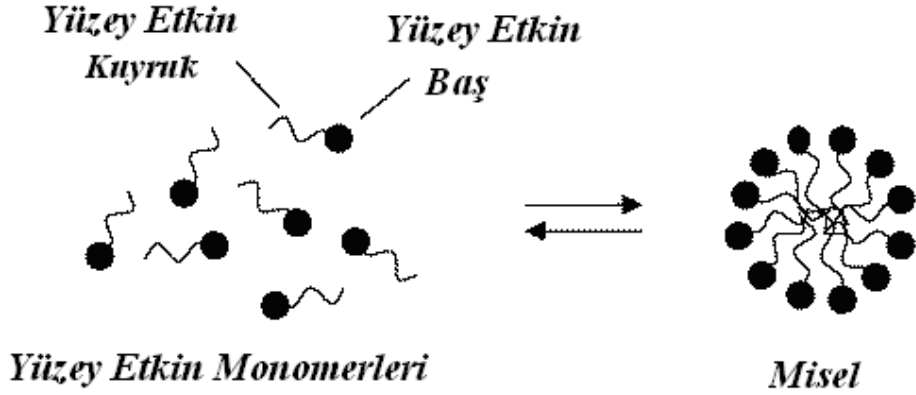


Şekil 2.9. Çözelti içerisinde oluşan amfifil yapıları (Nesmerak K., 2006)

Amfifillerin düşük konsantrasyonlu çözeltilerinde, yalnızca monomerler ve oldukça küçük miselimsi oluşumlar meydana gelir. Bir misel, agregasyon sonucu su/hidrokarbon temasını yeterince azaltmak için en az ~50 monomer içine alır. Kritik misel konsantrasyonu ve çözünürlük sıcaklığa bağlıdır. Aşırı yüzey aktif madde, daha fazla agregat oluşturduğundan misel miktarı artar. Misel ve yüzey aktif moleküller arasında bir denge vardır. Küresel misellerin belirli geometrik sınırlamalardan dolayı sadece dar bir hacme yayılması mümkündür. Bazı durumlarda ikinci hatta üçüncü kritik konsantrasyon ortaya çıkabilir (Şekil 2.9).

2.3. Yüzey aktif madde

Yüzey aktif madde (surfaktant), hem hidrofilik hem de hidrofobik grup içeren moleküller (Şekil 2.10) olup yukarıda belirtildiği gibi kendiliğinden bir araya gelebilme özelliğine sahiptirler (Masalcı Ö., 2006; Merta J., 2001). Kendiliğinden kümelenen moleküller çeşitli yapılar meydana getirebilirler (Şekil 2.11). Moleküllerin baş grupları ile kuyruk grupları arasındaki etkileşimin farklı olması bu agregasyonun ortaya çıkmasında etkilidir.



Şekil 2.10. Bir misel yapısını oluşturan birimler (<http://www.oup.co.uk>)

Sulu çözeltilerde misel oluşumunu sağlayan temel kuvvet, amfifilik moleküllerin hidrofobik kısımları arasındaki etkileşimlerdir. Diğer önemli etken ise iyonik yüzey aktif moleküllerin yüklü baş grupları arasındaki elektrostatik itmedir. Bu kuvvetler arasındaki hassas denge misel oluşumundan sorumludur ve bu denge pek çok faktörden etkilenebilmektedir. Yüzey aktif maddelerin bir araya toplanması, hidrofobik kısmın boyutu, polar baş grup ve yüklü amfifil yapısı, tuz konsantrasyonu, pH, sıcaklık ve ikinci bir çözücünün varlığına bağlıdır. Bunlar arasında hidrofobik grupların boyutu, agregasyon oluşumunda en fazla etkili faktördür. Hidrofobik grupların boyutları arttığında hidrofobik etkileşme artar ve misel oluşumu başlar (Malsten M., 2002).

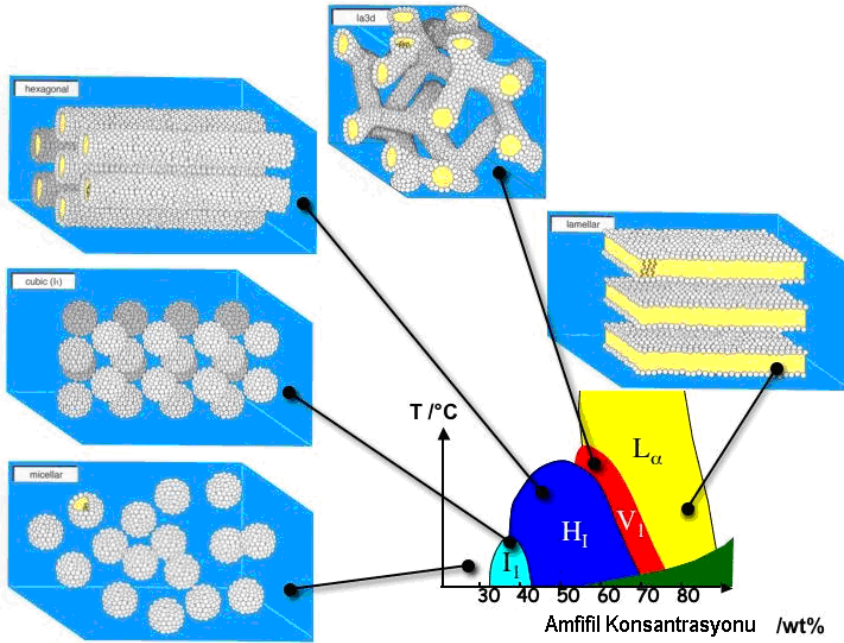
2.4. Amfifil konsantrasyonunun etkisi

Amfifil konsantrasyonu arttıkça amfifil baş gruplarıyla asosiyasyon yapabilen su miktarı azalır. Böylece baş grupların hidrasyon derecesi küçülür ve baş grupların etkileşme alanları azalır. v

hidrokarbon zincirinin uzunluğu, a_0 optimal baş grup alanı ve l_c kritik zincir uzunluğu olmak üzere R kritik paketlenme parametresi için ,

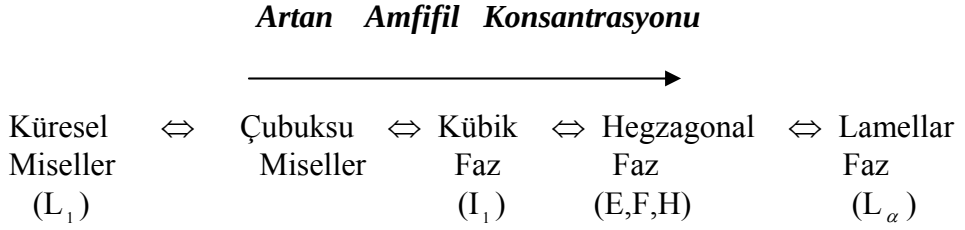
$$R = \frac{v}{a_0 l_c} \text{ yazılabilir. Buna göre amfifil kuyruk uzunluğu sabit tutulursa}$$

baş grup alanındaki azalma, kritik paketlenme parametresinde artışa yol açar. Kritik paketlenme parametresi büyüdükçe daha az eğriliğe sahip geometrilerde oluşumlar meydana gelir (Stegemeyer H., 1994).



Şekil 2.11. Değişik amfifil konsantrasyonlarında ortaya çıkan fazlar

(http://en.wikipedia.org/wiki/Lyotropic_liquid_crystal, 2008)



2.5. Hidrokarbon zincir uzunluğunun etkisi

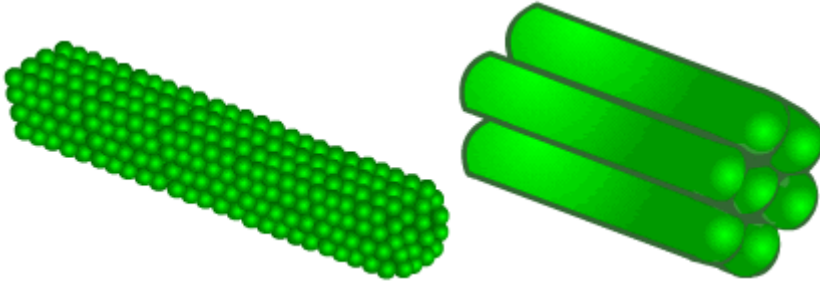
Amfifil zincir uzunluğu arttığında baş grup alanı değişmez. Böylece zincir uzunluğu artışı, paketlenme parametresini artırır ve daha az eğriliğe sahip olan hegzagonal ve lamellar yapılara ulaşılır (Masalcı Ö., 2006).

3. LİYOTROP ARAFAZLAR

Doğada amfifil moleküllerinin ve misel agregatlarının farklı uzay yapılarına bağlı olarak termodinamik kararlı farklı mezofazlar mevcuttur.

3.1.Kare hegzogonal arafazlar

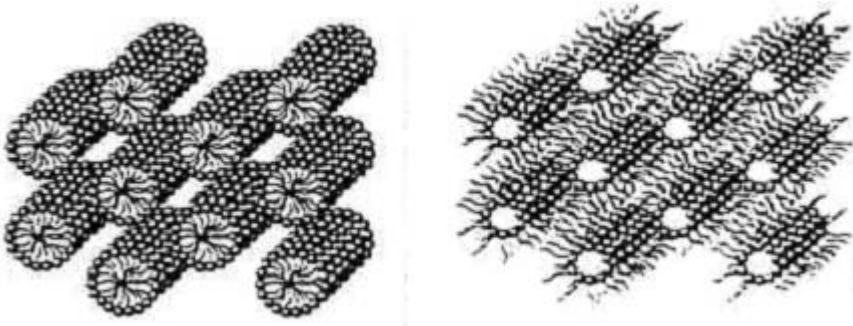
Yalın hegzagonal mezofaz, sonsuz uzun çubuk biçimli (Şekil 3.1) ve dairesel kesitli hegzagonal örgü oluşturan misel agregatlardan oluşmaktadır (Saupe A., 1977; Luzatti V. et al., 1960).



Şekil 3.1. Çubuksu ve Hegzagonal misel oluşumları

(<http://plc.cwru.edu/tutorial/enhanced/files/lc/phase/phase.htm>,2008)

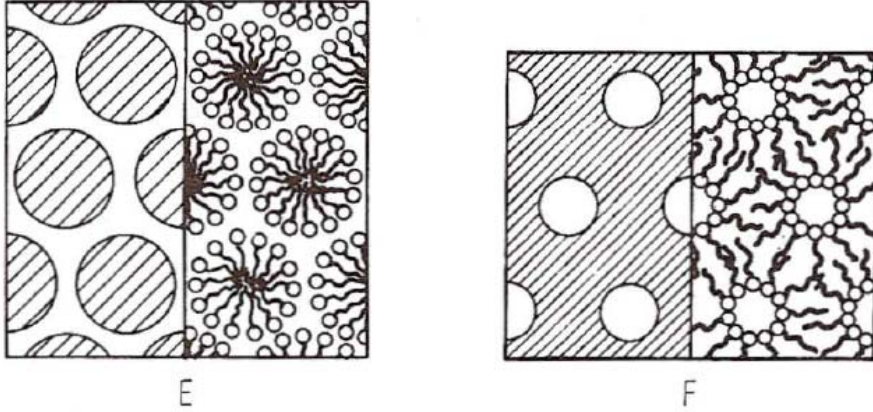
Çubuklar ışınsal (radyal) düzenlenmiş amfifil moleküllerinden meydana gelir. Bu moleküller, polar çözücülerde normal miseller (E arafazı) ve polar olmayan çözücülerde ise ters miseller yapı (F arafazı) oluştururlar (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. Normal ve Ters Hegzagonal misel oluşumları

E arafazı iki bileşenli sistemlerde ilk sıvı kristal arafazdır. Böyle sistemlerde moleküllerin kutupsal olmayan kısmını arttırmakla E arafazının bulunma aralığı, amfifilin daha düşük konsantrasyon alanına kayar (Kelker H. ve Haltz R., 1980). Suyun bileşimi böyle uzun zincirli kolloid sistemlerinde o kadar büyüktür ki suyun ancak bir kısmı hidrofil gruplarla bağlanır. Bu, ideal silindirlerin oluşması koşuludur. Amfifilin konsantrasyonunun arttırılması, suyun tüm miktarının amfifilin moleküllerinin kutupsal kısımları ile bağlanmasına yol açar ve silindirlerin düzeni böylelikle hegzagonal yapıya yönelir.

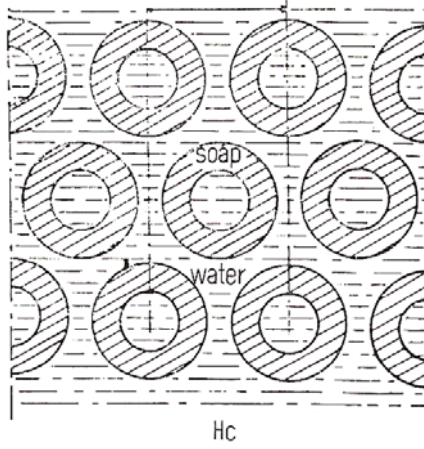
E arafazının iki boyutlu hegzagonal yapıya sahip olması söz konusu mezofazı optiksel tek eksenli kılar. Yalın hegzagonal arafazı jel gibi, yeterince yüksek viskoziteli arafazdır. Ters miseller olan F mezofazı genellikle amfifilin yüksek konsantrasyonlarında ve amfifil+su sistemine organik maddenin katkısı ile kendini gösterir (Şekil 3.3). F arafazının oluşmasında özellikle üç bileşenli liyotrop sistemlerde suyun rolü oldukça büyüktür (Tiddy G. J. T., 1980). Su, amfifilin kutupsal kısmını bağlar, buda F arafazının amfifil agregat çatısını meydana getirir. F arafazı, küresel ters misellerde oluşmuş L_2 izotrop misel çözeltisiyle dengededir. Bu arafazın viskozitesi, E arafazının viskozitesinden daha azdır.



Şekil 3.3. E ve F arafaz oluşumları (Kelker H. ve Haltz R., 1980)

3.2. Karmaşık hegzagonal arafaz

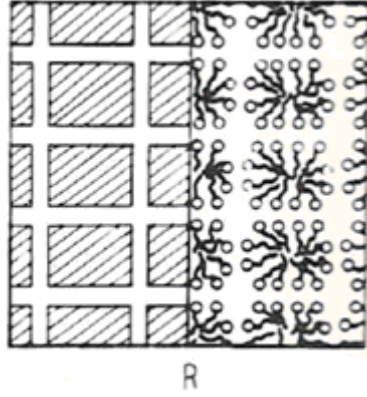
Amfifilin konsantrasyonu arttıkça, sistem karmaşık hegzagonal H_c arafazına geçebilir. H_c arafazının daha karmaşık yapısı, hegzagonal kafes oluşturan sonsuz çubuk biçimli miseller ile meydana getirilmektedir (Şekil 3.4) (Kekler/Haltz Handbook of Liquid crystals). Miseller merkezlerinde polar kısımlar ve su bulunan çift katlı çubuk biçimindedirler ve su içinde bulunmaktadır.



Şekil 3.4. Karmaşık Hegzagonal H_c Arafazı (Kelker H. ve Haltz R., 1980)

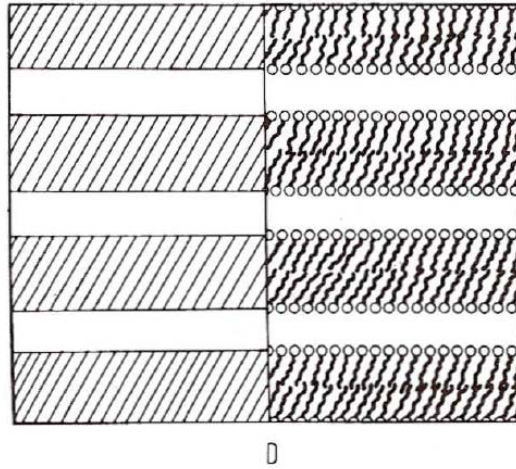
3.3. Dikdörtgen arafazı

R arafazının kesiti dikdörtgen şeklindedir ve ortorombik örgü yapan uzun paralel dizilmiş çubuklar bu fazı oluşturmaktadır. Çubuklardaki amfifil moleküllerin kutupsal grupları, çevrede su olan tarafa doğru yönelmişlerdir (Şekil 3.5). Bu arafazda su miktarı azdır ve büyük kısmı kutupsal gruplara bağlıdır. Amfifil moleküllerinin hidrokarbon kuyrukları misel çekirdeğini oluşturur.



Şekil 3.5. R Dikdörtgen Arafazı (Kelker H. ve Haltz R., 1980)

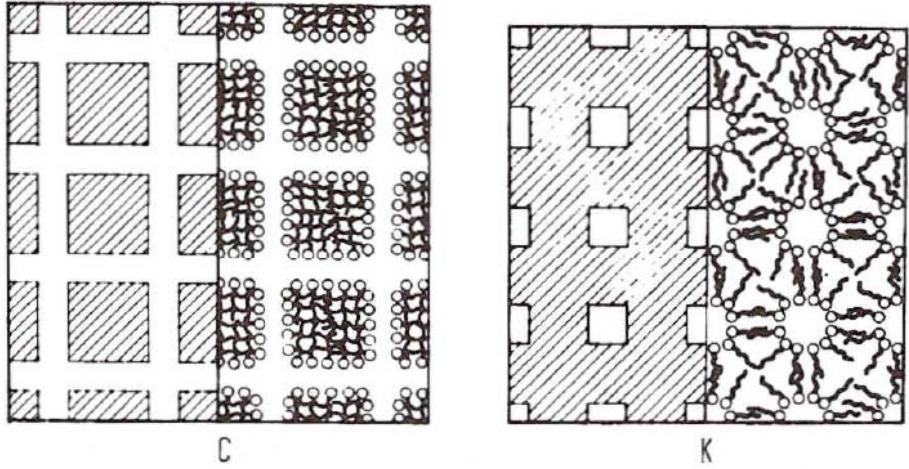
Dikdörtgen arafazı yalın hegzogonal E arafazıyla dengededir. Yüksek amfifil konsantrasyonlarında karmaşık hegzogonal veya lamellar D (Şekil 3.6) arafazıyla dengede olabilir.



Şekil 3.6. Lamellar D Arafazı

3.4. Kare arafazlar

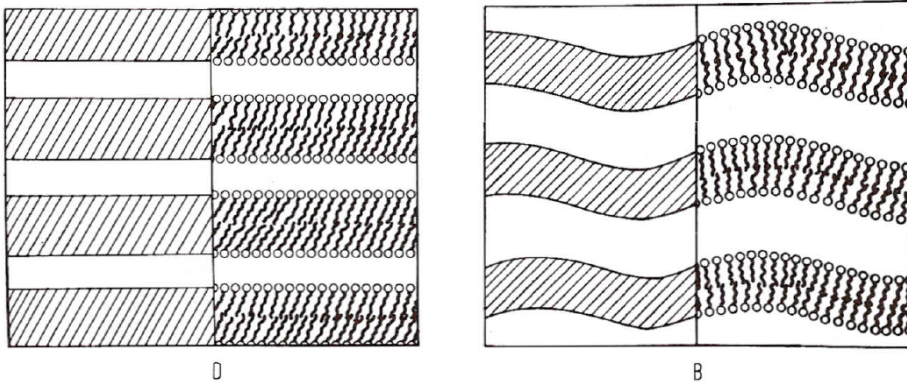
Kare tetragonal örgü oluşturan C arafazı veya “beyaz” arafazı normal biçimli misellerden, K arafazı ise ters misellerden oluşmuş liyotrop arafazlardır (Şekil 3.7).



Şekil 3.7. Kare tetragonal C ve K arafazı (Kelker H. ve Haltz R., 1980)

Su konsantrasyonu arttıkça farklı kristal düzlemleri arası uzaklıklar artar ve suyun soğurulması, misellerin şişmesine yol açar. Bağlanmış olmayan su moleküllerinin bulunması ve suyun soğurulması ile misellerin şişmesi sonucu söz konusu yapı, lamellar değil sudaki çubuk biçimli misellerden oluşmaktadır. Alkol sistemlerinde bu arafazdaki çubuk miseller, üç alkol molekülleri içeren gruplar ile iki amfifil molekülünden oluşmakta ve kutupsal başlar bir doğrultuda yönelmektedir. Bu tür ters yanlara yönelmiş kutupsal kafalı iki grup, çift grup oluşturmaktadır.

“Beyaz” arafazı ancak üç bileşenli sistemlerde gözlenmiştir (Nesrullajev A. et al., 1999). C arafazı, L_1 misel fazı, B ve D liyotrop mezofazları ile dengededir. C arafazı yüksek su konsantrasyonlarında ortaya çıktığından ve D ile B arafazlarının (Şekil 3.8) yoğunlukları birbirlerine yakın olduğundan dolayı C arafazını B ve D arafazlarından ayırmak mümkün değildir .



Şekil 3.8. İki tabakalı D ve B arafazı (Kelker H. ve Haltz R., 1980)

3.5. Lamellar arafazlar

Amfifil molekülleri, iki tabakalı (D ve B arafazları) ve bir tabakalı (D_s arafazı) lamel denilen yapıları oluşturarak lamellar mezofazları meydana getirirler. D ve B arafazlarında amfifil moleküllerin kutupsal kısımları su tabakaları ile etkileşmektedir. D_s arafazında komşu olan amfifil moleküllerin kutupsal kısımları, su tabakalarına doğru yönelirler. D ve B arafazlarında amfifil moleküllerin hidrofob kısımları, lamellerin içini oluşturur. Bir boyutlu dizilme ile karakterize edilen üç lamellar

arafazda, amfifil moleküllerden oluşan tabakalar birbirlerine paraleldir ve moleküllerin iyonik başları suda sabit bir şekilde bağlıdır.

D ve B arafazlarında lamellarin kalınlığı, moleküler uzunluğun iki katından ~%10-30 kadar azdır, oysa D_s ara fazında bu kalınlık amfifil moleküllerinin uzunluğuna eşittir. Amfifilin konsantrasyonu azaldığında, kutupsal grup başına düşen alan ve dolayısı ile hidrofob bölge arttığından lamellerin kalınlığı artar. Bu durumda su aralığı birkaç angströmden onlarca kat angströme kadar artabilir (Ekwall P., 1974). Sıcaklık azalırken lamellar ara fazlar jel haline geçebilir ve burada lamellerin kalınlığı, moleküler uzunluğun bir-iki katına eşit olur.

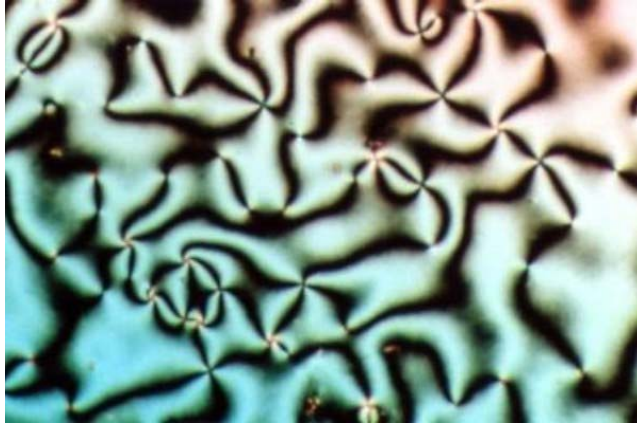
Lamellar arafazlar optiksel olarak tek eksenlidirler ve optik eksenli lamellere dik olarak yönelmektedir. Söz konusu arafazların böyle anizotrop özellikleri ve yapıları, onları termotrop smektiklere benzer kılar.

Moleküllerinin oldukça yüksek mobiliteleri, D arafazının, smektik A arafazına benzerliğini sağlar. Bu arafaz oldukça yüksek amfifil konsantrasyonlarında ortaya çıkar. D arafazı hem ikili hem de üçlü liyotrop sistemlerde oluşur (Luzzati V. et al., 1968).

B arafazı polar gruplara bağlı olarak yüksek su konsantrasyonlarında ve ancak üç bileşenli sistemlerde gözlenmiştir. Bu arafazda amfifile bağlı olan sudan başka amfifilden bağımsız belirli bir miktar su bulunduğu NMR deneyleriyle doğrulanmıştır (Neelson P.G. ve Tiddy G.J.T., 1982).

3.6. Liyotrop nematikler

Yapılan çalışmalar (Anacker E.W. ve Chose H.M., 1968; Stigter D. et al., 1955) ve liyotrop sıvı kristallerin termotrop sıvı kristallerle karşılaştırılması, liyotrop sıvı kristallerde belirli yapısal birimlere sahip olan ve düzenli yapıda nematik mezofazların var olduğunu göstermektedir. Lawson ve Flautt (Lawson K.L. ve Flautt T.J., 1967), Long (Long R.C., 1972) ve Reeves (Reeves L.W. et al., 1972), amfifil+organik olmayan tuz + alkol + su'dan oluşan dört bileşenli sistemlerde tipik Schlieren tekstürlerini gösteren ve manyetik alanda yönelen nematik arafazların varlığını göstermişlerdir (Şekil 3.9).



Şekil 3.9. Liyotrop nematik arafaza ait Schlieren tekstürü
(<http://en.wikipedia.org> 2007)

Günümüzde ise çubuk biçimli (nematik-kalamitikler N_c), disk biçimli (nematik-diskotikler N_d) misellar agregatlardan oluşmuş ve

optiksel iki eksenli (N_{bx}) nematik arafazların olduğu bilinmektedir. Bu arafazlar dört bileşenli (Reeves L.W., et al., 1972; Yu L.J. ve Saupe A., 1980), üç bileşenli (Bartusch G. et al., 1992; Hoffman H. et al., 1994) ve iki bileşenli liyotrop sistemlerde kendini göstermektedir.

Yapısal olarak N_c ara fazı, termotrop nematiklerin yapısına benzerdir, ancak N_c ara fazının yapısal birimleri misellerdir, termotrop nematiklerde ise farklı biçimlerde olan moleküllerdir.

3.7. Liyotrop kolesterik ara fazlar

Liyotrop kolesteriklerin varlığı ilk kez, Radley ve Saupe'nin (Nesrullajev A. et al., 2000) çalışmalarıyla gösterilmiştir. Liyotrop kolesterikler, liyotrop nematlara optiksel etkin katkıların eklenmesi sonucunda meydana gelmektedirler. Bu katkılar, liyotrop sistemlerde termotrop kolesteriklere benzer spiral yapının oluşmasına olanak sağlamaktadır.

Yapılan araştırmalar, N_d , N_c ve N_{bx} olmak üzere üç tür liyotrop nematik ara fazın, iki tür tek eksenli Ch_d , Ch_c fazının ve çift eksenli Ch_{bx} liyotrop kolesterik ara fazın mevcut olduğunu göstermektedir.

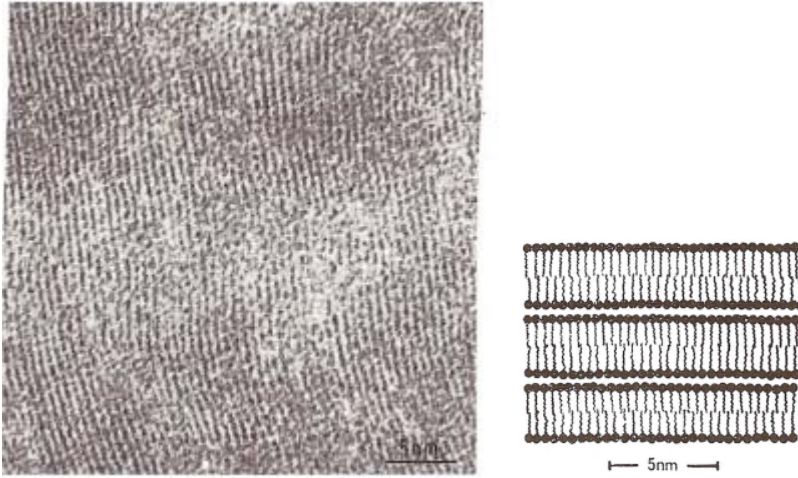
Liyotrop kolesteriklerin önemli özelliklerinden biri, bu sistemlerin magnetik alanlara duyarlı olmasıdır. Bu alanın etkisi, kolesterik spiralın açılmasına ve

$$Ch_d \rightarrow N_d, Ch_c \rightarrow N_c \text{ ve } Ch_{bx} \rightarrow N_{bx}$$

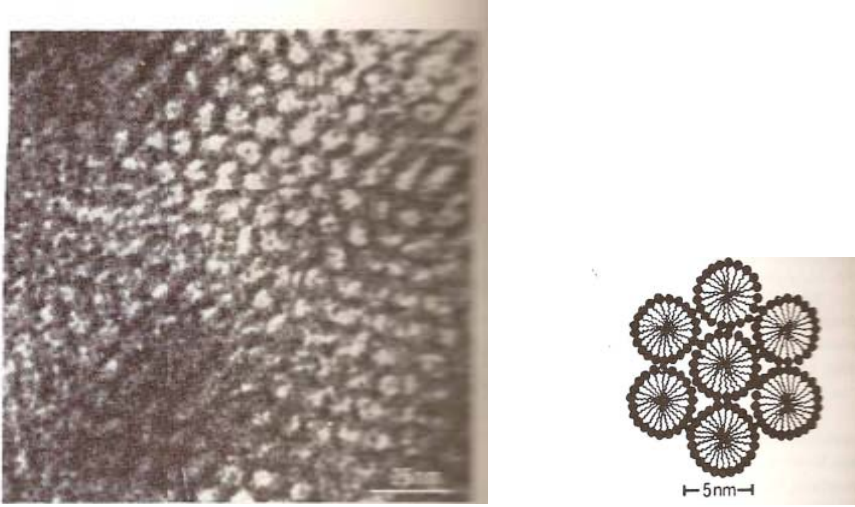
yapısal geçişine yol açmaktadır.

3.8. Liyotropik sıvı kristal fazların, elektron mikroskobu yardımıyla elde edilen görüntüleri

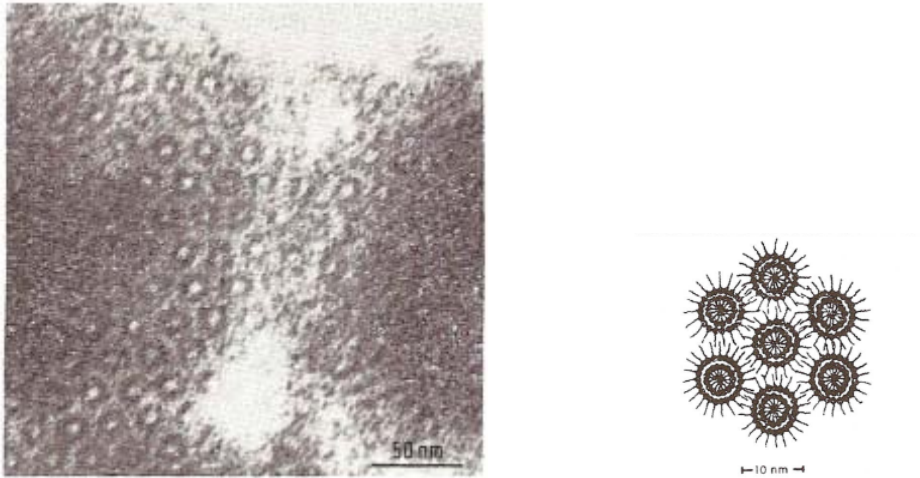
Farklı liyotropik sıvı kristal fazların, elektron mikroskobu yardımıyla elde edilen görüntüleri Şekil 3.10-3.13’de verilmiştir (Kelker H. ve Hatz R., 1980).



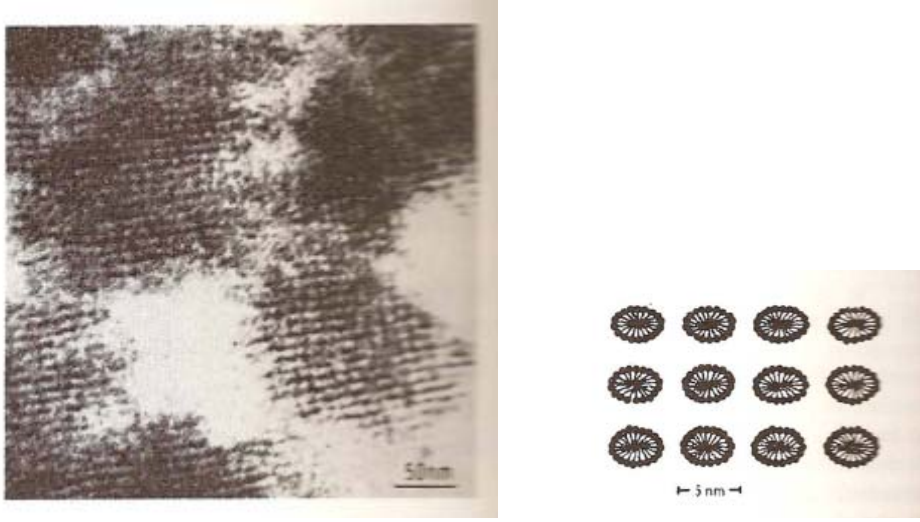
Şekil 3.10. Liyotropik lamellar arafazı(Kelker-Hatz 1980)



Şekil 3.11. Liyotropik düzgün hegzagonal arafazı(H) (Kelker-Hatz 1980)



Şekil 3.12. Liyotropik ters hegzagonal arafazı(F) (Kelker-Hatz 1980)



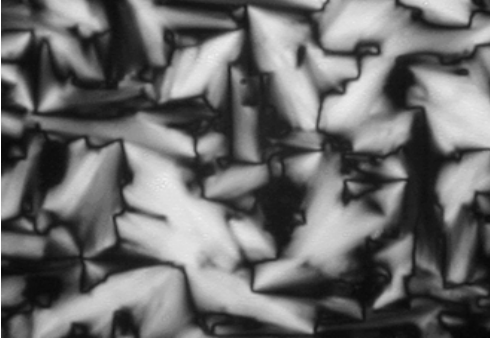
Şekil 3.13. Liyotropik dikdörtgen arafazı(Kelker-Hatz 1980)

4. LİYOTROPIK SIVI KRISTALLERİ ARAŞTIRMA ve İNCELEME METOTLARI

4.1. Polarize mikroskop

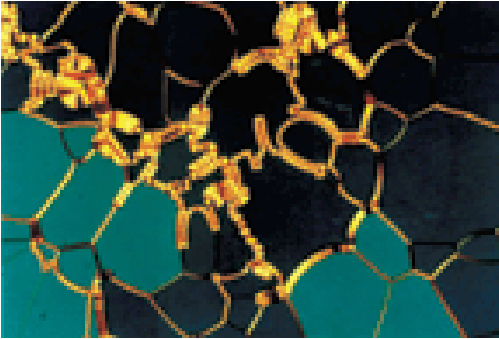
Sıvı kristaller çiftkırıcılık özelliğine sahip olduğu için optiksel olarak anizotrop davranış gösterirler. Optik anizotropiden dolayı iki farklı kırma indisi ortaya çıkar. Çiftkırıcılık özelliği sayesinde liyotropik ve termotropik sıvı kristaller polarize mikroskop ile incelenebilirler. Polarize mikroskop, farklı sıvı kristal fazların gözlemlenmesinde ve kimliklendirilmesinde kullanılan önemli bir metottur.

Fazların tipine bağlı olarak sıvı kristalin polarize mikroskopla elde edilen tekstürleri değişmektedir. İki farklı kırma indisinin olduğu bu durumda, optik yol farkları eşit olan sıvı kristal bölgeleri aynı renklerde görünürler. Örneğin Şekil 4.1'de hegzagonal fazı en iyi tanımlayan fan tekstörü görülmektedir.



Şekil 4.1. Lyotrop hegzagonal fazın fan tekstürü
(http://en.wikipedia.org/wiki/Lyotropic_liquid_crystal)

Şekil 4.2’de liyotrop lamelar (tabakalı) fazın homotropik tekstürü görülmektedir. Lamelar faz nematiklerde olduğu gibi homotropik düzenlenme eğilimindedir. Ayrıca lamelar fazın homotropik tekstüründe çevresinden farklı renkte olan ince çizgiler (oily streaks) gözlenir. Böylece bu iki faz birbirinden kolaylıkla ayırt edilebilir.



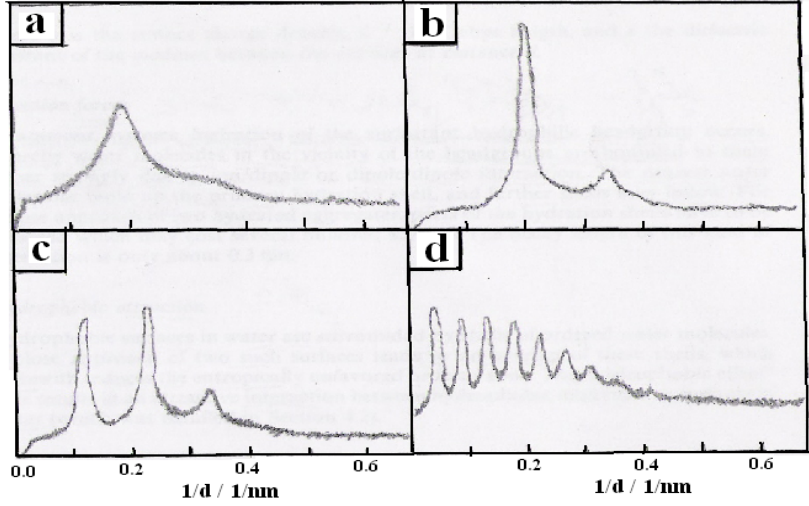
Şekil 4.2. Liyotrop lamelar fazın homotropik tekstürü
(http://en.wikipedia.org/wiki/Lyotropic_liquid_crystal)

4.2. Nükleer manyetik rezonans

NMR, atom çekirdeğinin manyetik özellikleri temel alınarak gerçekleştirilen bir metottur. Üzerinde çalışılan maddelerin kimyasal kayma ve relaksasyon zamanları gibi belirli parametreleri bu teknik ile ölçülebilir. Liyotropik sıvı kristallerin özellikleri bu teknik kullanılarak incelenebilir. Örnek olarak faz diyagramları, çözünübilirlik, izotropik ve anizotropik fazların yapısı (misellerin biçimleri ve boyutları) hakkında bilgi kazandırır.

4.3. Küçük açılı X-ışını ve nötron saçılmaları

Fazları kimliklendirmede ve molekül düzenlenmelerini tespitite kullanılan en değerli tekniklerdir. Bu teknikler sıvı kristal moleküllerin yönelme ve dizilmeleri konusunda doğrudan bilgi sağlarlar. Nötron saçılmasında, dalgaboyu X-ışınlarının dalgaboyuna uygun değerde olan, yüksek hızlı termal nötronlar kullanılır. Nötron saçılması nükleer ve manyetik etkileşmelerden kaynaklanır. X-ışınları ise elektron yoğunluk dağılımlarına duyarlıdır. Yüksek elektron yoğunlukları şiddetli saçılmalar meydana getirirler. Şekil 4.3'te bazı liyotropik sıvı kristal arafazların X-ışını saçılma spektrumları görülmektedir.



Şekil 4.3. Liyotropik sıvı kristallerin X-ışını saçılma spektrumları. a) Nematik faz, b) Hegzagonal faz, c) Lamelar faz L_α , d) Lamelar faz L_β (Hiltrop K.1994)

Bu spektrumlardan çubuksu misellerin büyüklüğü ve lamelar fazların tabaka kalınlıkları gibi parametreler elde edilebilmektedir (Stegemeyer H. ,1994).

4.4. Diferansiyel tarama kalorimetresi, DSC (Diferansiyel Scanning Calorimeter)

Termal analiz yöntemlerinde, incelenen örneğin fiziksel özelliğindeki bazı değişiklikler sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçülmektedir. Bu fiziksel işlemlerden bazıları, erime noktası, kaynama noktası, dehidrasyon noktası ve izomer geçiş noktasıdır. Değişken parametreler, ısıtma hızı ve belli bir sıcaklıkta tutma süresidir. Isıtma hızı, farklı sıcaklık bölgelerinde farklı olabilir. Sıcaklık değişim aralığı

çoğu cihazda 20 – 1200⁰C arasındadır. Termal tepkiler maddeye göre farklılık gösterir. Bilinen en yaygın üç termal analiz yöntemi, diferansiyel tarama kalorimetrisi, (DSC), diferansiyel termal analiz (DTA) ve termogravimetrik (TGA) analizdir.

DSC, termal yöntemler içinde günümüzde en fazla kullanılanıdır. DSC, enerji farklarının ölçüldüğü kalorimetrik bir yöntemdir (Skoog and Leary 1991). DSC deneyleri genellikle sıcaklık tarama modunda yapılır.

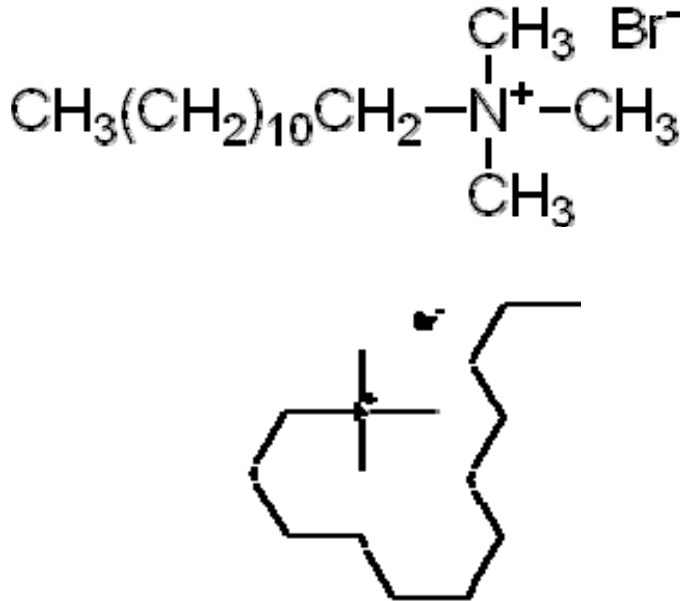
DSC eğrisi (termogram), sisteme dışarıdan ısı verilme hızının sıcaklıkla değişimini gösteren grafikdir. Eğride oluşan pikin altında kalan alan, sistemin soğurduğu ısı ile doğru orantılıdır ve pik yüksekliği ise termal yanıt hızı ile doğru orantılıdır.

DSC termogramlarındaki ekzotermik pikler, genellikle kimyasal reaksiyonlar, polimerleşme veya kristallenme işlemleri ile endotermik pikler ise faz değişimleri, dehidrasyon, indirgenme ve bozunmalar ile ilgilidir. Termal analiz yöntemleri, maddenin yapı analizinde, saflık kontrolünde, periyodik cetvelde bir peryotta veya grupta örgü enerjilerindeki eğilimlerin belirlenmesinde, özellikle kil, seramik, cam ve diğer dolgu maddelerinin incelenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

5.DENEYSEL ÇALIŞMA

5.1. Kullanılan liyotropik sıvı kristal madde

Bu çalışmada, fiziksel görünümü beyaz kristal toz halinde olan, ergime noktası 245 C° den büyük, normal koşullar altında kararlı ve kapalı formülü ($DTAB - C_{15}H_{34}NBr$) olan dodesiltirmetilamonyum bromid organik bileşiği kullanılmıştır (Şekil 5.1).



Şekil 5.1 DTAB (Dodecyltrimethylammonium Bromide)

Bu tür dört bileşenli amonyum bileşikleri, organik radikallerin orijinal amonyum katyonunun, dört hidrojeninin tümü için geçici bir süre yerine kullanıldığı amonyum tuzları grubundadır. Bu gibi bileşikler, dört organik radikale ve bir asid radikaline katılan merkezi bir nitrojen atomuna sahiptir ve

*Anti-statik etken madde

*Deterjan dezentefanı

*Kağıt ve tekstil ürünleri için yumuşatıcı

*Antimikrobiyal

*Faz transfer hızlandırıcısı

*Kayganlaştırıcı olarak

*Renk ayırıcı olarak

kullanılmaktadırlar (www.chemicaland21.com,30.09.2008).

5.2. Sıvı kristal örneklerin hazırlanması

Sıvı kristal örneklerinin hazırlanması bir seri titiz hazırlık aşaması gerektirmektedir. Öncelikle örneklerin konulacağı cam tüplerin çok iyi temizlenmesi gerekmektedir. Bunun için ultrases cihazına konulan saf suya, cam tüplerin içerisinde olabilecek partikülleri temizleyebilmesi için mekanik temizleyici toz deterjan eklenir ve bir süre ultrases cihazı yüksek sıcaklıkta çalıştırılır. Bu işlem birkaç kez tekrarlandıktan sonra ultrases cihazı temizlenerek yeterli miktarda saf su ilave edilir ve tüplerin durulanması sağlanır .Yeterince durulanan tüpler, %99 saf alkol ve %99 saf aseton ile ardı ardına işlem görür ve kurumak üzere etüve yerleştirilir.

Bu çalışmada kullandığımız DTAB liyotropik sıvı kristal malzemesi, katyonik yüzey etkin maddedir ve bugüne kadar sadece su ile oluşturulan ikili sistemin faz davranışı incelenmiştir (McGrath K.M., 1996). Bu tezde kullanılacak çözügenlerin seçimi, bir seri inceleme aşaması gerektirmiştir. Kullanılacak çözügenlerin polarlıkları birincil önem arz ettiği için bu maddelerin dipol momentleri göz önünde tutulmuştur. DTAB+çözügen ikili sistemi için kullanılacak polar çözügenlerin tayini için farklı çözügenlerle değişik konsantrasyonlarda örnekler hazırlanmıştır. Karışımdaki amfifil konsantrasyonu, kütlece amfifil yüzdesi %10 ile %65 arasında değiştirilerek farklı çözügenlerle ikili sistemler hazırlanmıştır. Konsantrasyonun hassas belirlenebilmesi için amfifil maddesi (DTAB) ve çözügen, AND marka HD-120 model 10^{-4} g duyarlıklı hassas terazide tartılmıştır. Bu terazi sisteminin etrafı, olası hava sirkülasyonlarını engellemek amacıyla kapatılmıştır. Hazırlanan örnekler, homojenizasyonun sağlanması için periyodik olarak titreştirici aletle karıştırılmış ve 20 ila 40 günlük bir zaman için 314 K sıcaklığındaki etüvde tutulmuştur.

5.2.1. Kullanılacak çözügenin tayini

Çizelge 5.1 ' den anlaşılabacağı gibi, çeşitli konsantrasyonlarda amfifil+çözügen örnekleri hazırlanmıştır. Bu örneklerin her biri değişik sıcaklık ve konsantrasyon aralığında polarize mikroskop altında incelenmiştir.

Çizelge 5.1 Sıvı kristal arafaz oluşturabilme olasılığı olduğu düşünülen bazı çözgenlerle hazırlanan ikili sistemlerin konsantrasyonları

	% Konsantrasyon
Etil Alkol	%30-%60'lık, Dtab konsantrasyonu 0,1'er ve 1 basamak arttırılarak incelenmiştir
Bütanol	%30,%35,%50,%65,%70'lık Dtab
Metil Alkol	%50,%60,%70'lık Dtab
Dietilen Glikol Succinate	%10,%13,%16,%19,%20,%22,%23,%40,%60'lık Dtab
Dimetil Sulfoksit	%25,%30,%35,%40,%55,%70'lık Dtab
Dimetil Formamide	%10,%15,%25,%30,%35,%40,%45,%55,%60'lık Dtab

5.2.2. Sıvı kristal ince filmlerin hazırlanması

Liyotropik sıvı kristal sistemlerin fiziksel özellikleri konsantrasyona duyar olduğundan dolayı örneklerin kapalı bir sistem içinde incelenmesi zorunludur. Bu amaçla incelemeler sıvı kristal filmlerle yapılmaktadır. Öncelikle sıvı kristal filmin, arasına yerleştirileceği cam yüzeylerin temizliği çok önemlidir. Bu camların temizleme aşamasında saf aseton ve saf alkol kullanılmıştır. Temizlenen camlar arasına konulacak sıvı kristal malzemenin dış ortamlarla etkileşmesini engelleyecek ara bantlar kullanılır. Her iki yüzeyi de yapışkan özelliğine sahip bu ara bantlar yardımı ile sandviç-hücreler oluşturulur. Bantlar, sandviç-hücresinin tabanını oluşturacak cama uygun şekilde hazırlanıp yapıştırıldıktan sonra incelenecek sıvı kristal malzeme,

araya konarak üst camla kapatılarak sandviç-hücre oluşturulur. Bu çalışmada sabit kalınlıkta ara bantlar kullanılarak sandviç-hücre içindeki liyotropik sıvı kristal sistemlerin aynı kalınlıkta olması sağlanmıştır.

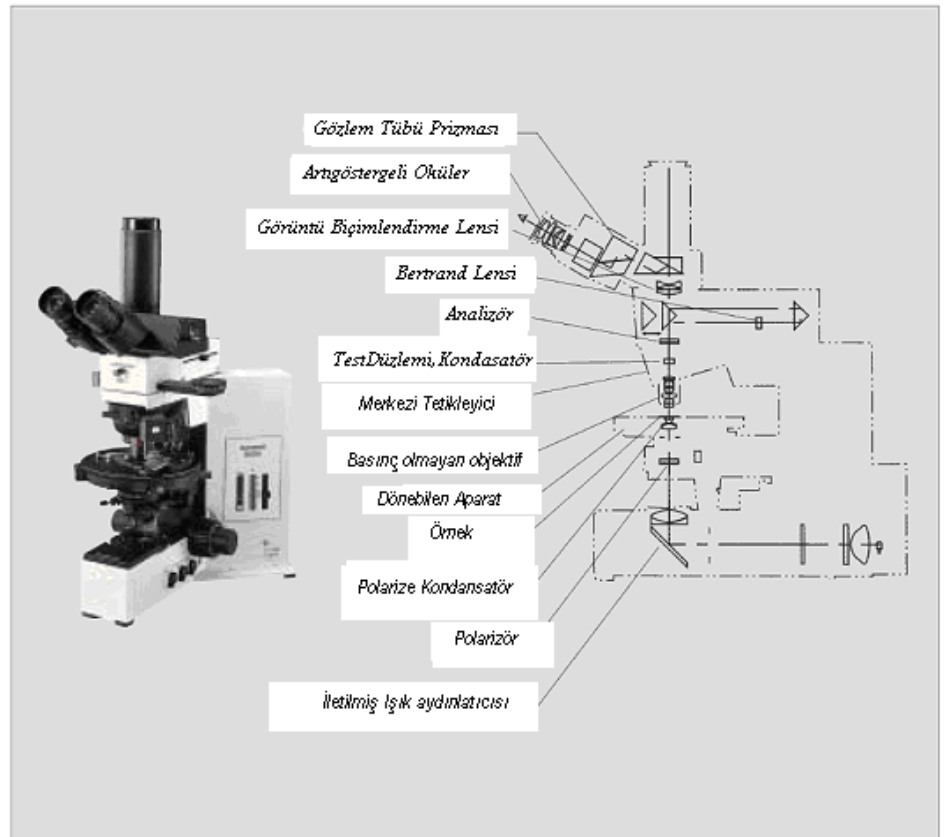
5.3. Çalışmada kullanılan düzenekler

5.3.1. Polarize mikroskop

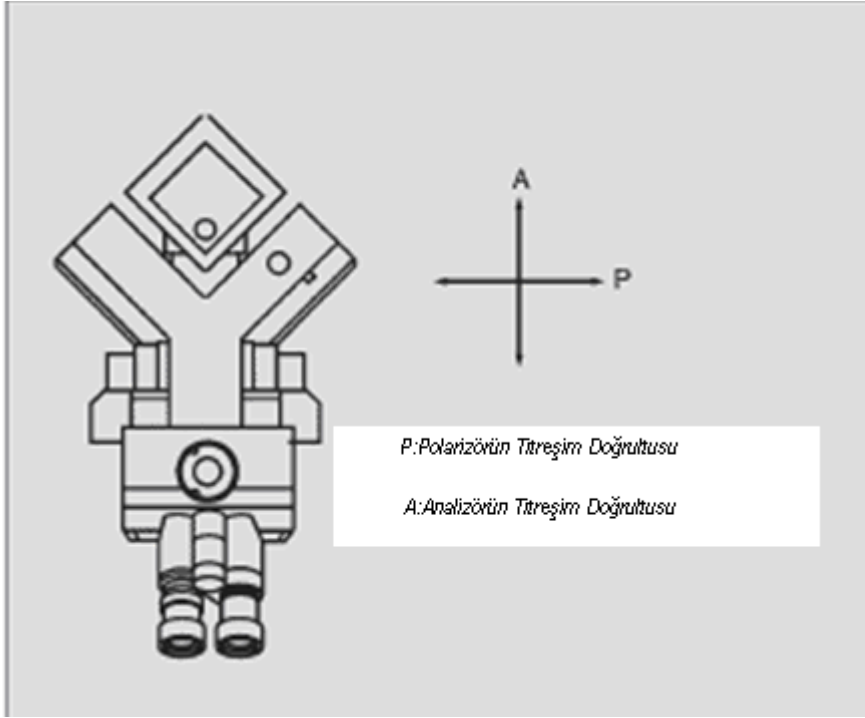
Polarize mikroskop, örneklerin optik özelliklerini incelemek için kutuplanmış ışığın kullanıldığı özel bir mikroskoptur. Bu çalışmada söz konusu olan örnekler belirli konsantrasyonlarda hazırlanmış liyotropik sıvı kristal tekstürleridir. Tekstür türü ve dolayısıyla sıvı kristal yapının bazı özellikleri incelenebilmektedir. Her fazı tanımamızı sağlayan, o faza ait karakteristik özellikler taşıyan tekstürler vardır. Tekstürler, konsantrasyon ve sıcaklıkla değişirler. Sıcaklık kontrolü için termoçift kullanılmıştır.

Çapraz polarizör ve analizörden oluşan laboratuvarımızda mevcut Olympus BX-P model trinoküler polarize mikroskobun şematik gösterimi Şekil 5.2’de verilmiştir. Polarizör kondansörün altında olmalı ve analizör de objektifin üzerinde yer almalıdır. Polarize mikroskoba gelen bir ışık için, polarizör gelen ışık aydınlatıcısı içine, analizör ise yarım ayna kısmına yerleştirilmiştir. Polarizör 360 derece ve analizör ise 90 ya da 360 derece dönebilmektedirler. Polarizörün ve analizörün titreşim doğrultuları Şekil 5.3’de görülmektedir.

Kondansörün altına konulan polarizör, gelen ışığın lineer kutuplanmasını sağlayarak kondansöre gönderir. Kutuplanmış ışık objektif ve kondansör arasında bulunan örneğe gönderilir. Anizotropik tekstüre gelen ışık, burada kırılır ve kristalin optik eksenine dik ve paralel olmak üzere iki bileşene ayrılır. Daha sonra iki bileşenli bu ışık objektiften geçerler. Objektifin üstünde analizör yer almaktadır. Analizörün titreşim doğrultusu, polarizörün titreşim doğrultusuna diktir (Şekil 5.3). Böylece analizörün polarizasyon yönelimine paralel olan kutuplanmış ışık analizörden geçebilirken, dik bileşen analizörden geçemez. Analizöre gelen bu ışınların her biri, kristal içinde farklı yayılma hızına sahip olduğundan, farklı kırma indisine sahiptirler. Farklı yayılma hızları nedeni ile bu ışınlar arasında bir faz farkı doğmakta ve dolayısı ile yapıcı ve yıkıcı girişimler meydana gelmektedir. Ortaya çıkan girişim desenleri mikroskopta incelenerek sıvı kristal örneklerin faz yapıları ve buna bağlı fiziksel özellikleri araştırılabilmektedir.



Şekil 5.2. Olympus BX-P trinoküler polarize mikroskop



Şekil 5.3. Analizör ve polarizörün titreşim doğrultuları

5.3.2. Refraktometre

Bir ortamın n kırma indisi, elektromanyetik ışımının vakumdaki c hızının, bu ortamdaki v hızına oranıdır:

$$n = c/v.$$

Işının bir ortama i gelme ve r yansıma açısı $\sin i / \sin r = v_1 / v_2 = n_2 / n_1$ şeklindeki Snell yasası ile birbirine bağlıdır. v_1 : ışığın birinci ortamdaki hızı, v_2 : ışığın ikinci ortamdaki hızı, n_1 : birinci ortamın kırma indisi ve n_2 ikinci ortamın kırma indisidir.

Işımanın 90° 'lık bir açı ile kırılmasını sağlayan geliş açısına kritik açı denir. Eğer ışın iki ortam arasındaki yüzeye kritik açıdan daha büyük bir açıyla gelirse, ışın kırılmaya değil, tam yansımaya uğrar. Yoğunluğu büyük ortama kritik açıyla gelen bir ışın, 90° lik bir açı ile kırılır. Yoğunluğu küçük ortama 90° lik açı ile gelen bir ışın ise yoğunluğu büyük olan ortama kritik açı ile girer. θ_c kritik açısı, $\sin \theta_c = n_2 / n_1$ bağıntısından belirlenebilir.

Maddenin belirtgen bir fiziksel özelliği olan kırma indisi ölçen aletlere refraktometre denir. Refraktometreye gönderilen ışık örnekten geçerek refraktometredeki prizmaya değişik açılarla gelir. Eğer gelme açısı kritik açıdan küçükse, refraktometredeki mikroskopta aydınlık bölge ve aksi durumda ise karanlık bölge oluşur. Karanlık ve aydınlık bölgenin sınırı kritik açıya karşılık gelir. Kritik açının ölçülmesi ile kırma indisi belirlenebilmektedir.

Bu çalışmada kırma indisi tayini için Abbe refraktometresi kullanılmıştır. Abbe refraktometresindeki iki prizmanın arasına, kırma indisi tayin edilecek madde ince bir tabaka halinde yerleştirilir. Kritik açıdan daha küçük ve daha büyük açı ile prizmaya gelen ışınların oluşturduğu aydınlık ve karanlık bölgeler mikroskopla gözlenir (Şekil 5.4).



Şekil 5.4 Abbe Refraktometresi aydınlık-karanlık bölge
(<http://tr.wikipedia.org/wiki/Refraktometri> 9.10.2008)

Her maddenin kırma indisi farklı olduğundan aydınlık-karanlık sınırı farklı olacaktır. Bu aydınlık-karanlık sınırının konumuna göre kırma indisi kalibrasyonu yapılarak herhangi bir maddenin kırma indisi belirlenmektedir. Refraktometre, şeffaf ve yarı-şeffaf, izotropik ve anizotropik nesnelerin kırıcılık özelliklerinin incelenmesine elverişlidir (Masalcı Ö., 2006).

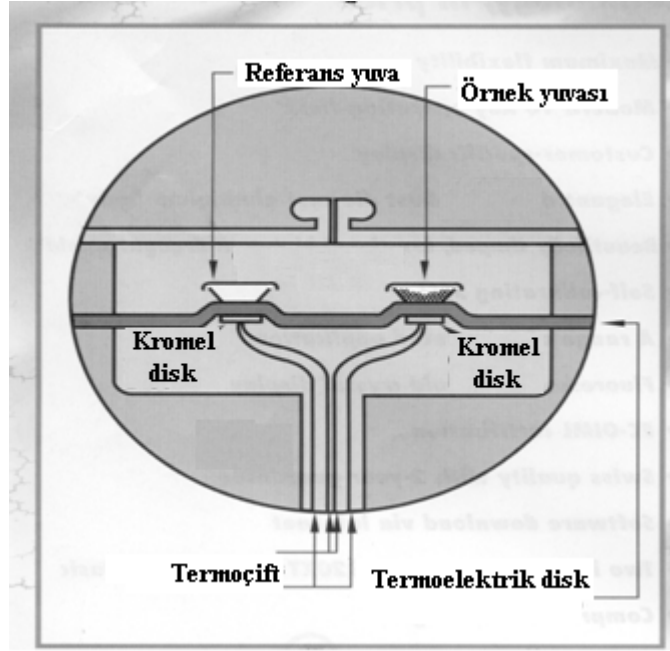
Bu çalışmada, kırma indislerinin sıcaklıkla değişimini incelemek için Deluxe Illuminated Abbe Refractometer model refraktometre, Thermomix ME+12V termostat sistemi, ThruLyby 1503 tipi dijital multimetre, diferansiyel Cu-Co termoçifti ve Dewar kabı kullanılmıştır. Bir maddenin kırma indisi, kullanılan ışımının dalga boyuna, sıcaklığa ve derişime bağlıdır. Ayrıca sıkıştırılabilen maddelerin kırma indisi, basınca da bağlıdır. Laboratuvarımızdaki Abbe refraktometresinde sodyumun 589.0 ve 589.6 nm dalgaboylu D_1 ve D_2 sarı çizgileri kullanılmaktadır. Benzer maddelerin kırma indisleri birbirine yakın olduğundan kırma indislerinin $\pm 0,0001$ duyarlılıkla ölçülebilmesi gerekmektedir

5.3.3. Diferansiyel tarama kalorimetresi (Differential Scanning Calorimeter, DSC)

Faz geçişlerini incelemek üzere Perkin Elmer Pyris 6 DSC model DSC cihazı kullanılmıştır (Şekil 5.5). Bu cihazda numune ve referans madde kaplarının altından, konstantan termoelektrik disk geçer. Numune ve referans bu disk üzerinde yükseltilebilen platform üzerinde bulunan alüminyumdan yapılmış küçük tepsilere yerleştirilir. Isı, elektrikle ısıtılan diskten tepsilere ve ardından örneklere aktarılır. İki tepside diferansiyel ısı akışı, chromel/konstantan termočifler yardımıyla ölçölür. Numune sıcaklığı, numune diskinin altındaki chromel/alumel bağlantısı ile bulunabilir (Yorulmaz E. 2005).



Şekil 5.5. Perkin Elmer Pyris 6 DSC



Şekil 5.6. DSC cihazının iç yapısı (<http://www.thermalcal.com>)

6. DTAB+ETİL ALKOL İKİLİ SİSTEMİ İÇİN DENEYSEL SONUÇLAR

Çizelge 5.1'deki her bir çözen ve DTAB'ın çeşitli konsantrasyonlarda ikili amfifil+çözen örnekleri hazırlanmıştır. Bu örneklerin her biri değişik sıcaklık ve konsantrasyon aralığında polarize mikroskop altında incelenmiştir. Bazı çözenlerle hazırlanan ikili karışımlar, çok dar amfifil konsantrasyonu aralığında sıvı kristal arafaz sergilemiş ve bazı çözenler ile ise hiç bir ara faz gözlenmemiştir.

Aşağıda en geniş amfifil konsantrasyonu aralığında sıvı kristal ara faz sergileyen DTAB+etil alkol ikili sistemine ilişkin deneysel sonuçlar verilecektir. Kütlege DTAB yüzdesi %30-%60 aralığında %0,1 değiştirilerek çok sayıda DTAB+etil alkol ikili sistemi hazırlanarak incelenmiştir. İzleyen kesimlerde ikili karışımlardaki kütlege DTAB yüzdesi C simgesi ile gösterilecektir.

6.1. Örneklerin incelenmesi

Anizotropik ara fazların tekstür özelliklerinin incelenmesi, sıvı kristal ara fazların belirlenmesi ve sınıflandırılmasında kullanılan en yaygın metot polarize mikroskop yöntemidir (M.Okcan 2005). Hazırlanan örneklerin polarize mikroskop altında belirli büyütmelemler ile mikro fotoğrafları çekilmiştir. Bu mikro fotoğraflar aslında incelenen örneğin anizotrop özelliğinden kaynaklanan girişim desenleri olup “Tekstür” olarak adlandırılır. Tekstürlerin analizi, fiziksel özelliklerle bağlantılı olarak kompleks maddeleri karakterizasyonlandırmada kullanılır.

Sıvı kristal ara fazlar farklı yapılar ve farklı uzay simetrileriyle karakterize edilirler. Dolayısıyla çok sayıda ve çeşitlilikte tekstür ile karşılaşmak mümkündür. Bu tekstürler farklı morfolojik, optiksel ve yapısal özelliklere sahiptirler. Örneklerin yapısal özelliklerindeki, düzenlerindeki ve simetrilerindeki değişiklikler bu tekstürlerin değişmesine neden olur. Bu özellikten yararlanarak örneklerin ara fazlarını belirlemek mümkündür. Bu ara fazlar, tekstürlerin içerdikleri

fiziksel verilerin tespitiyle ve literatürlerle kıyaslayıp optik eşleştirme yapılmasıyla belirlenebilir (Masalcı Ö., 2006).

6.1.1 DTAB+etil alkol ikili liyotropik sisteminin incelenmesi

DTAB+etil alkol ikili liyotropik sistemi 297K de incelenirken, C kütlece DTAB oranı %40,9 olan örnekteki textür yapısı ile izotropik olmayan bir fazdan izotropik faza geçiş olduğu anlaşılmıştır. %40,9-%43 aralığındaki kütlece DTAB yüzdesi (C) bölgesi, miseller $L_1(I)$ arafazından hegzagonal faza geçiş aralığıdır. $C = \%51,2 - \%52,4$ arasındaki dar bölgede ise hegzagonal fazdan lamellar faza geçiş gözlenmiştir. $C = \%52,4 - \%60$ aralığında ise tamamen lameller faz gözlenmiştir. C kütlece DTAB oranının en büyük değeri %60 alınabildi. Örneklerin konsantrasyonları arttıkça incelenebilecek sıcaklık aralığı artmakla birlikte kullanılan cihazlar için yüksek sıcaklık limiti olması nedeni ile $C > \%60$ olan yüksek derişimler incelenememiştir.

Liyotropik-hegzagonal fazlar (H-E) iki boyutlu hegzagonal bir ağ oluşturur ve çözgenle ayrılmış çubuk biçimli misellerden oluşur. Bu misellerin tümü aynı çapa ve hemen hemen sonsuz uzunluğa sahiptirler (Gray G.W., 1974).

Şekil 6.1’de, $C = \%50$ DTAB sistemi için hegzagonal ara fazın fan tekstürü ve Şekil 6.2’de ise $C = \%52$ DTAB sistemi için iki normal hegzagonal faz tekstürü sunulmuştur. Kullanılan ışığın λ dalga boyu şekil altlarında belirtilmiştir. Bu tekstürlerin kimliklendirilmesi,

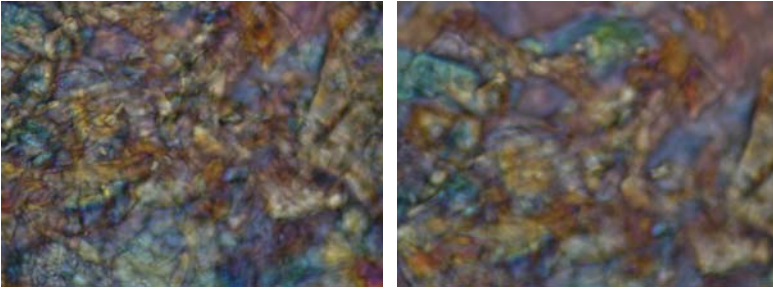
DTAB/su ikili karışımlarının verdiği hegzagonal ara faz için tipik tekstürlerle eşleştirme sonucu yapılmıştır. (McGrath K. M. 1996; Kelker H. ve Haltz R., 1980).

Şekil 6.3’de $C = 54\%$ DTAB ikili sistemi için, bu çalışmada gözlenen liyotrop lamellar fazın mozaik tekstürleri sunulmuştur. Bu tekstürlerin kimliklendirilmesi, Monduzzi ve Murgia tarafından elde edilen liyotrop lamellar fazın mozaik tekstürleri ile eşleştirilme sonucu yapılmıştır. (NMR of liquid crystals and micellar solutions Maura Monduzzi and Sergio Murgia). Amfifil molekülleri, iki tabakalı lamel olarak isimlendirilen yapıları oluşturarak lamellar mezofazları meydana getirirler. Lamellar arafazlar optiksel olarak tek eksenlidirler ve optik eksenli lamellara dik olarak yönelmektedir. Söz konusu arafazların böyle anizotrop özellikleri ve yapıları, onları termotrop smektiklere benzer kılar.

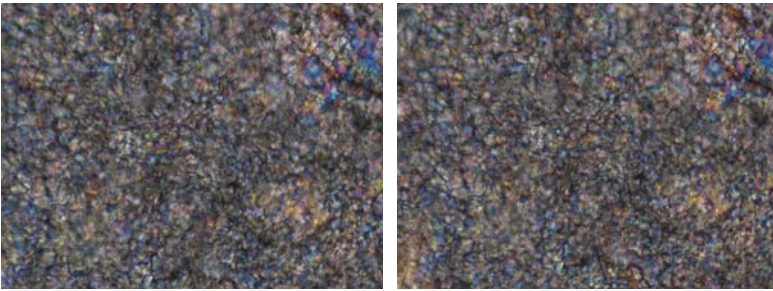
DTAB+etil alkol ikili sisteminin mezomorfik ve morfolojik özellikleri ile ilgili bulgular, bu sistemin hegzagonal ve lamellar olmak üzere iki anizotrop ara faza sahip olduğunu göstermiştir. Bu ara fazdaki örnekler polarize mikroskop altında ısıtıldığında belli bir sıcaklıkta sıvı kristal fazdan izotropik sıvıya geçiş yapmaktadır (Şekil 6.4 ve Şekil 6.5). Geçiş sıcaklığında örnek anizotrop özelliğini kaybedip izotropik hale geçtiği için polarize mikroskopta tipik tekstür kaybolmuş ve izotropik hale özgü siyahlık kalmıştır. İzotropik faza geçiş sıcaklığı Cu-Co termoçift ve ThruBy 1530 dijital multimetre kullanılarak ölçülmüştür. Hazırlanan her örnek incelenerek ikili faz diyagramı oluşturulmuştur. Şekil 6.6’de DTAB+etil alkol sistemini için elde edilen ikili faz diyagramı verilmiştir.



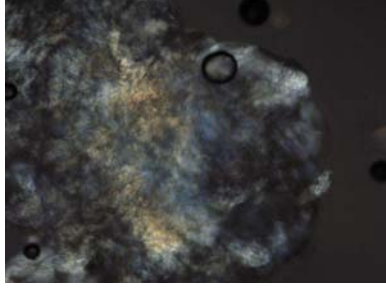
Şekil 6.1. %50DTAB+%50 etil alkol için liyotrop hegzagonal fazın fan tekstürü (x100 büyütme, beyaz ışık, $T=297\text{ K}$)



Şekil 6.2 %52DTAB+%48 etil alkol için lyotrop hegzagonal faz tekstürü (x100 büyütme, $\lambda = 530\text{nm}$ $T \cong 300\text{ K}$)

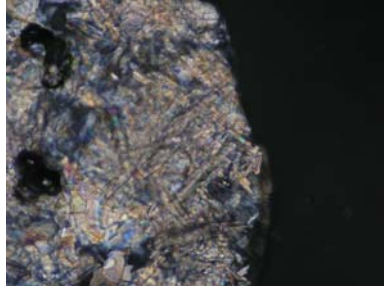


Şekil 6.3 %54DTAB+%46 etil alkol için lyotrop lamellar mozaik faz tekstürleri (x100 büyütme, $\lambda = 530\text{nm}$, $T \cong 302\text{ K}$)



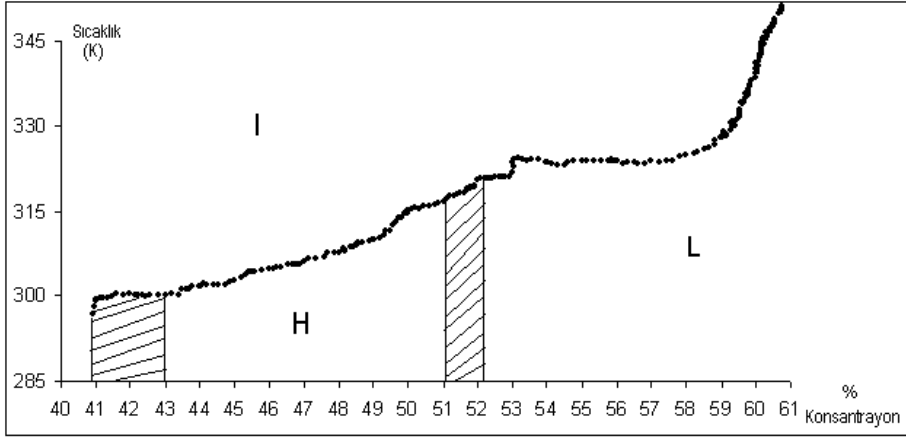
Şekil 6.4.Hegzagonal ara fazdaki örneğin eriyerek izotropik faza geçişi

(x100 büyütme, beyaz ışık, $T \cong 313 \text{ K}$)



Şekil 6.5. Lamellar ara fazındaki örneğin eriyerek izotropik faza geçişi

(x100 büyütme, beyaz ışık, $T \cong 319 \text{ K}$)



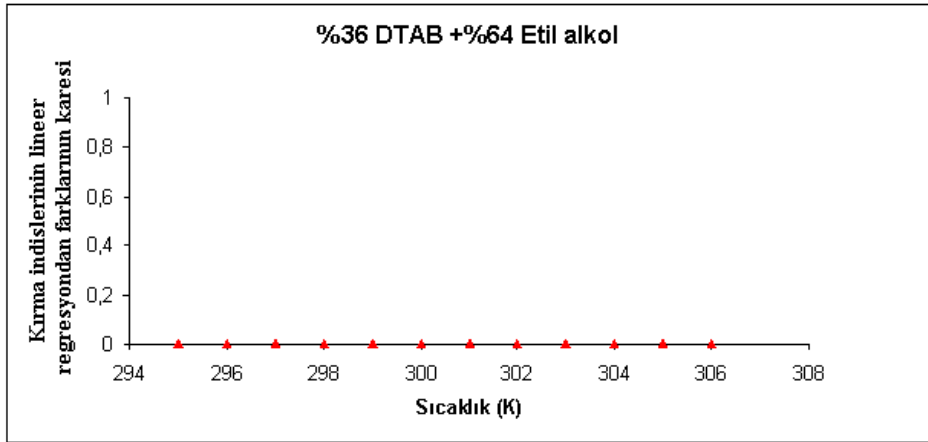
Şekil 6. DTAB +etil alkol ikili liyotrop sisteminin ikili faz diyagramı

6.1.2. Optiksel kırıcılık özellikleri

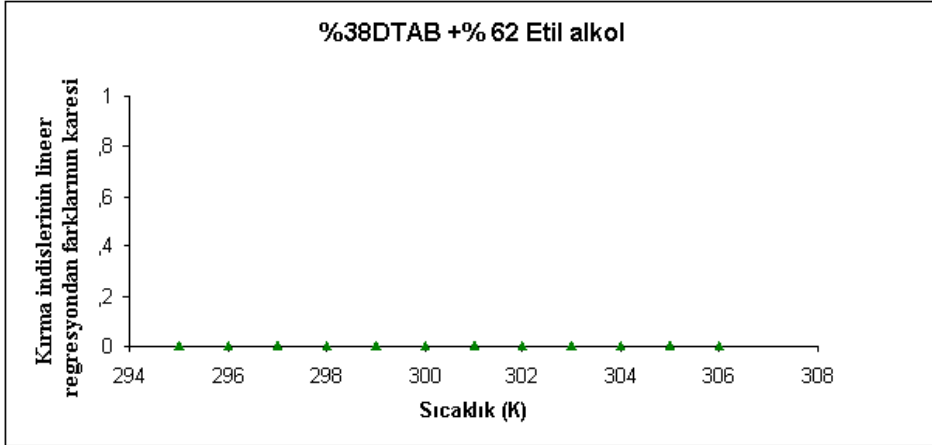
Bu çalışmada belirlenen ara fazların kırma indisleri, farklı sıcaklık ve farklı konsantrasyonlar için Abbe refraktometresi kullanılarak ölçülmüştür. İkili sistemde belirlenen miseller L_1 (I) fazının, hegzagonal H fazının ve lamellar L fazının optiksel kırıcılık özellikleri 295-327 K sıcaklık aralığında, amfifilin ağırlıkça $C = \%30$ -%60 konsantrasyon aralığı için incelenmiştir. Faz değişiminin gerçekleştiği sıcaklığı yaklaşık belirlemek için ölçülen kırma indisinin sıcaklıkla değişimini veren grafikler çizilerek lineer regresyon yapılmıştır. Deneysel kırma indislerinin lineer regresyondan sapmalarının karesinin sıcaklıkla değişimini gösteren grafikler çizilmiş ve bunlardan bir kaç örnek olmak üzere Şekil 6.7 -6.12 arasında verilmiştir. Grafiklerde izotropik hal sergileyen ikili sistemlerin sıcaklığa bağlı kırma indislerinde bir sapma gözlenmezken, sıvı kristal hal sergileyen konsantrasyon değerleriyle

Çizilen grafiklerde ise faz değişim bölgelerinde ani bir sapma gözlenmiştir. Bu sapmanın gerçekleştiği sıcaklık değerleri polarize mikroskopa %49'luk DTAB sistemi için hegzagonal-izotropik faz geçişi 309,8K olarak belirlenmiştir. Aynı konsantrasyona sahip örneğin, kırma indislerinin lineer regresyondan sapmalarının karesi-sıcaklık grafiğinde ki sıçrama yaklaşık 309 K de gerçekleşmiştir. DTAB'ın hegzagonal faz sergileyen %52'lik konsantrasyonu için izotropik hale geçiş sıcaklığı polarize mikroskopa 320,5K olarak ölçülmüştür. Aynı konsantrasyona sahip örneğin kırma indislerinin lineer regresyondan sapmalarının karesi-sıcaklık grafiğinde sıçrama yaklaşık 318 K de belirlenmiştir.

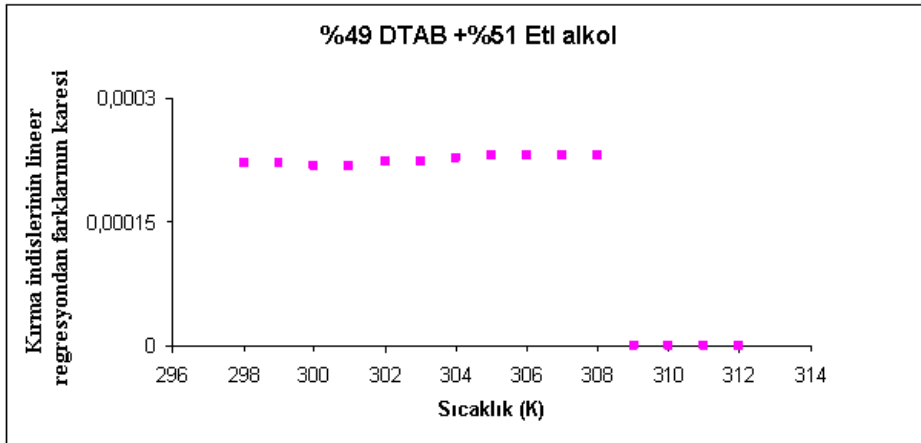
Çizelge 6.1 de polarize mikroskopa ve kırma indislerinin lineer regresyondan sapmalarının karesi-sıcaklık grafiklerindeki sıçrama noktalarından belirlenen faz geçişi sıcaklıkları kıyaslanmıştır. Her iki yöntemle elde edilen faz geçişi sıcaklıklarının uyumlu olduğu görülmektedir.



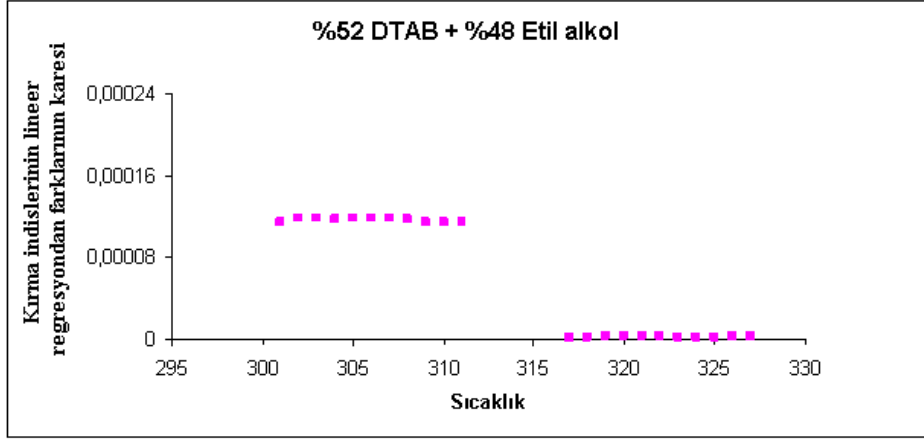
şekil 6.7. İzotropik faz sergileyen %36DTAB+etil alkol ikili sisteminde kırma indislerinin lineer regresyondan sapmalarının karesinin sıcaklıkla değişimi



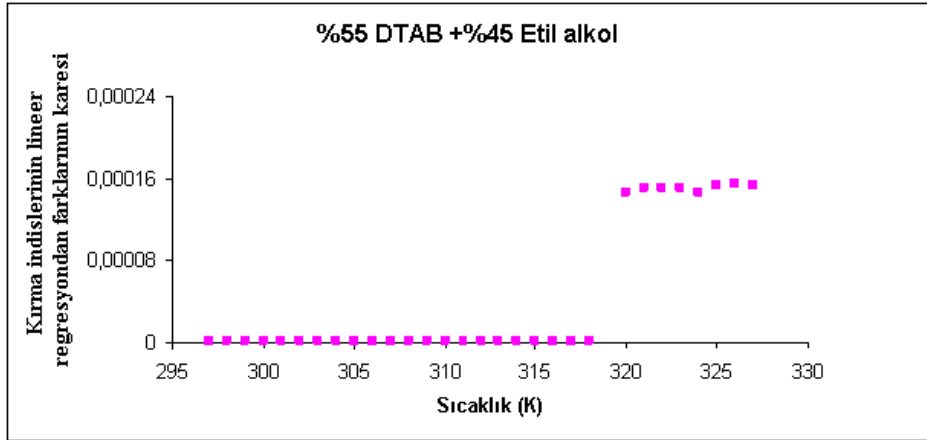
Şekil 6.8. İzotropik faz sergileyen %38 DTAB+etil alkol ikili sisteminde kırma indislerinin lineer regresyondan sapmalarının karesinin sıcaklıkla değişimi



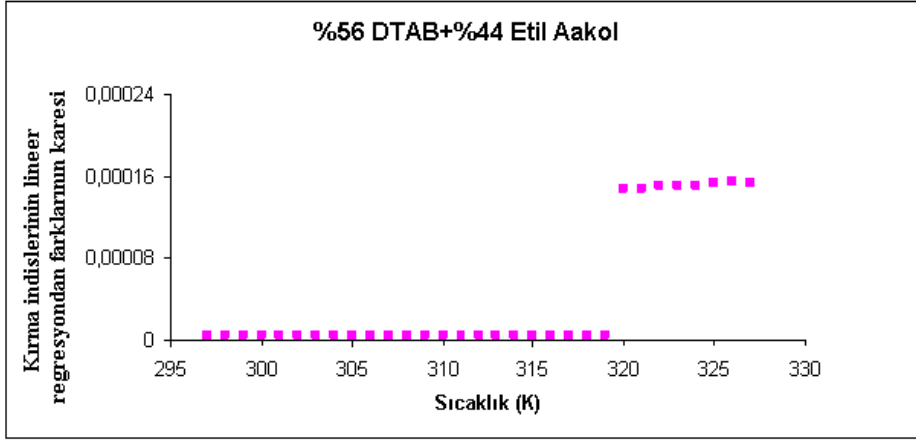
Şekil 6.9. %49DTAB+etil alkol ikili sisteminde hegzagonal-izotropik faz geçişi için kırma indislerinin lineer regresyondan sapmalarının karesinin sıcaklıkla değişimi



Şekil 6.10. %52DTAB+etil alkol ikili sisteminde hegzaagonal-izotropik faz geçişi için kırma indislerinin lineer regresyondan sapmalarının karesinin sıcaklıkla değişimi

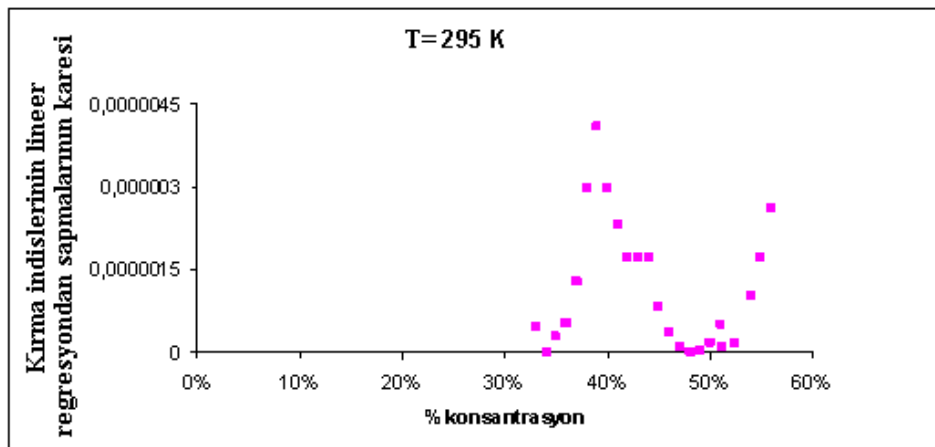


Şekil 6.11. %55DTAB+etil alkol ikili sisteminde lamelar-izotropik faz geçişi için kırma indislerinin lineer regresyondan sapmalarının karesinin sıcaklıkla değişimi

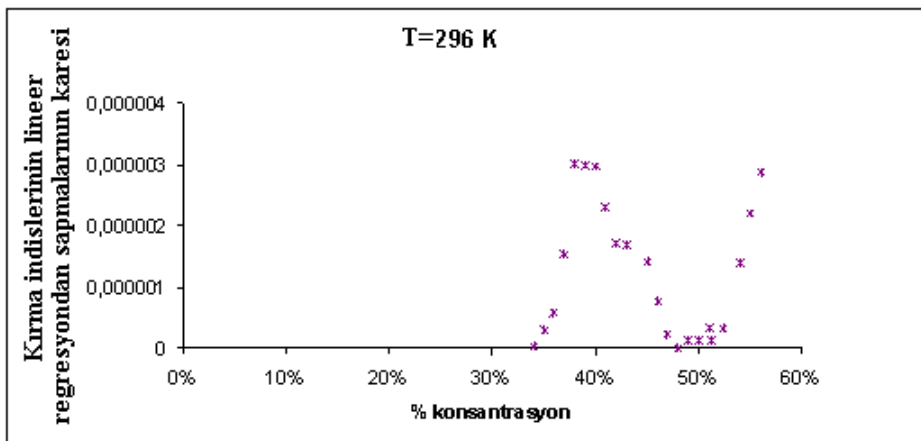


Şekil 6.12. %56DTAB+etil alkol ikili sisteminde lamelar-izotropik faz geçişi için kırma indislerinin lineer regresyondan sapmalarının karesinin sıcaklıkla değişimi

Belli bir sıcaklıkta faz geçişinin ortaya çıktığı kritik konsantrasyonları belirlemek için sıcaklık sabit tutularak kırma indisinin C kütlece DTAB yüzdesi ile değişimini gösteren grafikler çizildi. Faz değişiminin gerçekleştiği C değerini yaklaşık belirlemek için ölçülen kırma indisinin C ile değişimini veren grafikler çizilerek lineer regresyon yapılmıştır. Deneysel kırma indislerinin lineer regresyondan sapmalarının karesinin C ile değişimini gösteren grafikler çizilmiş ve bunlardan ikisi örnek olmak üzere Şekil 6.13 ve 6.14’de verilmiştir. Sabit sıcaklıkta faz geçişinin olduğu konsantrasyonlarda pik görülmüştür.



Şekil 6.13. 295 K’lik sabit sıcaklıkta kırma indislerinin lineer regresyondan sapmalarının karesinin C ile değişimi



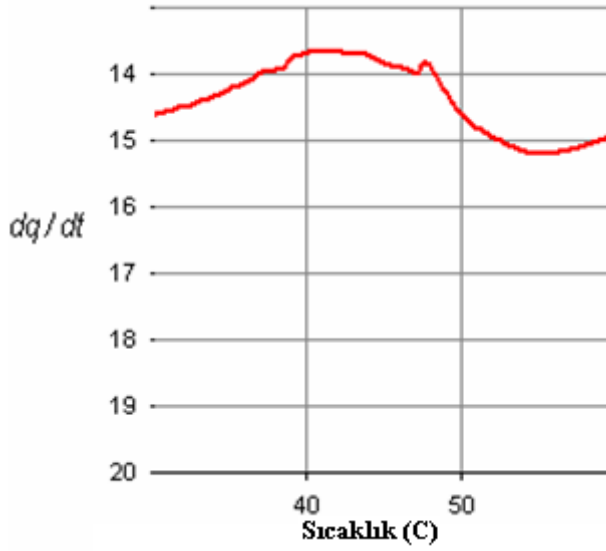
Şekil 6.14. 296 K’lik sabit sıcaklıkta kırma indislerinin lineer regresyondan sapmalarının karesinin C ile değişimi

Çizelge 6.1. Farklı deneysel yöntemlerle DTAB+etil alkol ikili sistemi için belirlenen faz geçiş sıcaklıkları

Konsantrasyon	Faz geçiş sıcaklığı (K)			
	Faz geçişinin olduğu ara fazlar	Polarize Mikroskop	DSC	Kırma İndisi
%50	H - I	315	315-318	315-316
%51,2	H - I	317	329	315-318
%52,4	H - I	320	316-319	315-316
%55	L - I	319,86	320	319-320
%60	L - I	341	342-343	340

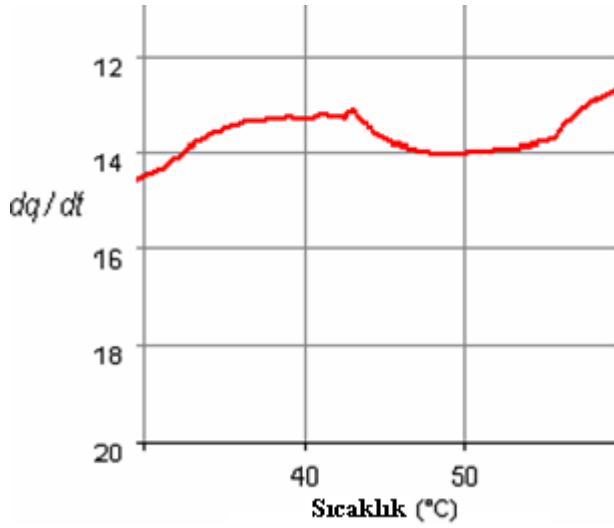
6.1.3. DTAB'lı İkili Sistemlerin DSC İle İncelenmesi

Perkin Elmer Pyris 6 DSC diferansiyel taramalı kalorimetre kullanılarak dakikada 20°C' lik sıcaklık artış programı ile DSC eğrileri çizilmiştir.



Şekil 6.15. %55 DTAB/etanol için DSC eğrisi

İncelenen sıvı kristal örneklerinin DSC eğrilerinden sadece ikisi Şekil 6.15 ve 6.16’da gösterilmiştir. Şekil 6.15’de, kütlece %55’lik DTAB/etil alkol ikili sisteminin DSC eğrisinde yaklaşık 320 K civarında bir değişme tespit edilmiştir. Bu sıcaklık, aynı konsantrasyona ilişkin polarize mikroskopla ve kırma indisi ölçülerinden elde edilen ~ 320 K değeriyle uyushmaktadır.



Şekil 6.16. %52 DTAB/etanol için DSC eğrisi

Çizelge 6.1 de polarize mikroskopla ve kırma indislerinin lineer regresyondan sapmalarının karesi-sıcaklık grafiklerindeki sıçrama noktalarından belirlenen faz geçişi sıcaklıkları, DSC ile elde edilen verilerle kıyaslanmıştır. Her üç yöntemle elde edilen faz geçişi sıcaklıklarının uyumlu olduğu görülmektedir.

7. SONUÇ

Bu çalışmada, DTAB+etil alkol ikili sisteminin meydana getirdiği liyotropik fazlar incelenmiştir. Meydana gelen sıvı kristal arafazların polarize mikroskopla elde edilen tekstürleri, kırma indisleri ve DSC eğrileri farklı konsantrasyonlar için belirlenmiştir. Üç yöntemle elde edilen hekzagonal-izotropik ve lamelar-izotropik faz geçiş sıcaklıkları birbiri ile uyumludur. Farklı sıcaklık ve derişimlerde gözlenen textürlerin optiksel eşleştirme yöntemi ile belirlenen faz karakteristikleri yardımı ile DTAB+etil alkol sisteminin ikili faz diyagramı oluşturulmuştur. DTAB+su ikili sistemi için faz diyagramı literatürde mevcuttur (McGrath K. M., 1996) ve hegzagonal, kübik ve lamellar faz lar gözlenmiştir. Bu sistem için çok dar konsantrasyon aralığında gözlenen kübik faza bu çalışmada incelenen DTAB+etil alkol sisteminde rastlanmamıştır.

Liyotropik sıvı kristal özelliğe sahip bazı ikili ve üçlü sistemlerde kırma indisinin sıcaklıkla değişimi incelenmiştir (Fauze A.A.et al. 2006, Masalcı Ö.et al. 2006). Bu sistemlerde kırma indisinin sıcaklıkla lineer azaldığı ve belirli bir sıcaklıkta ani artış gösterdiği gözlenmiştir. Kırma indisinde ani değişimin olduğu sıcaklık değerlerinin, diğer deneysel bulgularla belirlenen faz geçiş sıcaklıklarına karşılık geldiği belirlenmiştir. Kırma indisinde meydana gelen bu ani artışın nedeni aşağıdaki gibi açıklanabilir. Belirli bir fazı oluşturan moleküller, sıcaklık arttırıldığında bulundukları fazı koruyabilecek moleküller arası çekim kuvvetlerine sahiptir ve kararlılıklarını korumaktadırlar. Bu durumda sadece ortalama hızları, dolayısıyla kinetik enerjileri artmıştır. Böylece moleküler hızla ters orantılı ($n = c/v$) olan kırma indisi, belirli

bir fazda sıcaklık arttıkça azalmaktadır. Faz geçişi sıcaklığında ise moleküller aldıkları enerjiyi birbirlerinden uzaklaşmak için kullanarak potansiyel enerjiye dönüştürürler ve moleküller arası kuvvetler faz kararlılığını sağlayamaz. Bu kritik noktada kinetik enerjileri ve dolayısıyla sıcaklık sabittir. İşte faz geçişinin süresince sıcaklık değeri değişmemekte ve moleküler hızlanma nispeten azaldığından kırma indisi artmaktadır.

Bu çalışmada, kırma indislerinin lineer regresyon değerlerinden sapmalarının karelerini, sıcaklığın fonksiyonu olarak gösteren grafikler sunulmaktadır. Regresyon analizinin temeli, en küçük kareler prensibine dayanmaktadır. Bu prensibe göre, deney ile elde edilen gerçek verilerle, bu verilere dayalı elde edilen regresyon eğrisinden tahminlenen değerler arasındaki farkların karesi minimum hale getirilir. Şekil 6.7 ve 6.8’de, izotropik fazlar için ölçülen kırma indislerinin sıcaklıkla değişiminden elde edilen lineer regresyondan bulunan kırma indisleri ile deneysel değerler arasındaki farkların karesinin $[(\Delta n)^2 = (n_{\text{lineer regresyon}} - n_{\text{deney}})^2]$ sıcaklıkla değişmediği görülmektedir. Şekil 6.9 ve 6.10’da verilen grafikler ise hegzagonal ve izotropik faz gösteren iki farklı konsantrasyonlu örneğe aittir. Bu örneklerle ilişkin $(\Delta n)^2$ değerleri, düşük sıcaklıklarda sabit kalmakta, belirli bir sıcaklıkta ani artarak yüksek sıcaklıklarda yeniden sabit kalmaktadır. $(\Delta n)^2$ değerinde ani değişimin gözlemlendiği sıcaklık değerleri, heksagonal-izotropik faz geçişi sıcaklığı civarındadır. Şekil 6.11 ve şekil 6.12’ile verilen grafikler ise lamellar ve izotropik faza sahip liyotropik örnekler için çizilmiştir. Bu

grafiklerde lamellar-izotropik faz geçişi sıcaklığı yakınında, $(\Delta n)^2$ değerinde ani değişim gözlenmektedir.

Çizelge 6.1'den görüldüğü gibi farklı deneysel yöntemlerle DTAB+etil alkol ikili sistemi için belirlenen faz geçiş sıcaklıkları arasında uyum vardır.

KAYNAKLAR

Anacker E.W., .Chose H.M., 1968, J.Amer.Chem.Soc., 90 ,3161

Blackmore, E. S.; Tiddy, G. J. T. , 1988, J. Chem. Soc., Faraday Trans.2

Bartusch G. et al., 1992 ,Progr.Colloid Poly.Sci.

Birdi, K. S. ,1986,Acta Chem. Scand. A 40, 319-321

Brown G.H., 1975 , Advances in Liquid Crystals (volume1),Academic Pres.

Brady, J. E et al., 1986 , J. Phys. Chem. 90, 1853-1859.

Bruning, W.; Holtzer, A. ,1961, J. Am. Chem. SOC. 83, 4865-4866

Chandrasekhar, S., 1992 ,Liquid Crystals. 2nd ed.Cambridge University Press, London

Collings P.J., 1990 ,Princeto Univ.Press,Princeton,New Jersey

Depierro M.A. et al. , 2005 ,Polymer 46 , 335p

Debye, P. ,1949, J. Phys. Colloid Chem. 53, 1-8

De Gennes P. G. and Prost J. ,1993, The Physics of Liquid Crystals,Clarendon Press, Oxford

KAYNAKLAR (Devam)

De Jeu W.H., 1980, Physical Properties of LC Materials by Gordon And Breach, Sci. Pub.

Epik H., 2000 , Doktora tezi, Ege Üniversitesi, İzmir

Fernandes P.R.G et al. , 2004 , Molecular Crystal and Liquid Crystals 421: 243-252p

Friberg SE., Ward, A.H, Larsen D.W., 1987 , Lanmuir 3 735p

Gu W.Q. and D.L.Gin., 2002 , Langmuir, v 18, 7415p

Gray G.W., 1974, Liquids crystals and plastic crystals volume I, Halsey pres.

Gennes P.G. , 1974 , The Physics of Liq. Cryst, Clarendon Pres. Oxford

G.Bartusch et al., 1992 , Prog. Colloid Polym. Sci , 89, 307

Hoffman H. et al., 1994 , Prog. Colloid Polym. Sci , 73, 95

J.P.Lin et al. , 2004, Macromolecules, 37 (14) 5461-5467 JUL 13

Jardat M. et al., 2004 , J. Chem. Phys., 120, 13, 6268 p

Jonströmer M, Sjöberg M, Waernheim T., 1990 , J Phys Chem 94 7549-755

Jenkins, F. A. and White, H. E., 1957, Fundamentals of Optics, McGraw-Hill Book Comp

Kazancı et al., 2000 , Sıvı Kristaller: Yapıları, Özellikleri, Uygulamaları, Ege Üniversitesi Basımevi.

Klevens, H. B. , 1948, J. Phys. Chem 52, 130-147

Kekler H. ve Hatz R., 1980, Florida Basel Pres.

KAYNAKLAR (Devam)

- Lester C.L. and Guymon A.** , 2002 ,Polymer,43,3707p
- Lee, K. H.; de Mayo.** ,1980, P. Photochem. Photobiol.,31,311-314. **Luzzati, V.;** **Reiss-Husson,** 1966, F. *Nature*
- Luzzati, V. et al.** , 1968 , F. *Nature*,220p
- Lawson K.L. ve Flautt T.J.,** 1967 ,J.American Chem.Soc.,89,5489
- Long R.C.,** 1972 ,J.Mag.Res.,12,216
- McGrath K. M.** , 1995 ,Langmuir ,11 ,1835-1839
- Macdonald R.,** 2008,Optical Institute of the Technical University of Berlin Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin, Germany)
- Monduzzi M. and Murgia S.** , 2007,Nucl. Magn. Reson., 36, 397–418
- Masalcı Ö. Okcan M.,Kazancı N.,** 2007 , J. Mol. Structure 843,32–37
- Masalcı Ö.,** 2006,Doktora Tezi, Ege Üniversitesi, İzmir
- Merta, J.** , 2001, Phd Thesis, Helsinki University of Technology.
- Neelson P.G.ve Tiddy G.J.T.,** 1982 ,J.Chem.Soc.Faraday T.,78,311
- Nesmerak K. and Nemcova I.** , 2006 ,Analitical Letters,39,1023-1040p
- Okcan, M.** , 2005, Doktora tezi, Ege Üniversitesi, İzmir

KAYNAKLAR (Devam)

Olivero D., Evangelista, L. R. and Barbero G. , 2002, Physical Review E, v 65 , p 31721

Reeves L.W. et al., 1972, J.American Chem.Soc., 95 ,3799

Singh S., 2000 ,Physics Reports

Stegemeyer H. ,1994, Guest Ed.Steinkopff Darmstadt Springer New York

Stigter D. et al.,1955 ,J.Phys.Chem.,59,330

Schick, M. J. ,1963, J. Phys. Chem. 67, 1796-1799.

<http://plc.cwru.edu/tutorial/enhanced/files/lc/intro.htm> 5.08.2007

www.plc.cwru.edu/tutorial/enhanced

[www.polimerler.com/sivi%20kristaller/ sivi%20kristaller.htm](http://www.polimerler.com/sivi%20kristaller/sivi%20kristaller.htm), 2007

<http://tr.wikipedia.org/wiki/Refraktometri> .2008

www.atom.physics.calpoly.edu

www.chemicaland21.com ,2008

www.mustafaaltinisik.org.2008

Voeks, J. F.;Tartar, H.V. J. ,1955, Phys. Chem. 59,1190-1192.

Yu L.J. ve Saupe A., 1980 , ,J.American Chem.Soc., 102 , 4879

Zielinski, R.; Ikeda, S.; Nomura, H.; Kato, S.,1988 ,J. Colloid Interface Sci. 125, 497-507.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Hatice Şengül ALİHANOĞLU
Akademik Ünvanı : Araştırma Görevlisi
Doğum Tarihi/yeri : 01 .11.1982 / ŞANLI URFA Mrk.
Uyruğu : T.C.
Yabancı dili : İngilizce
Adres : E.Ü. Fen Fakültesi Fizik Bölümü
35100 Bornova- İzmir / TÜRKİYE
Telefon Numarası : 0(232) 388 40 00-2363
E-mail : sengul.alihanoglu@ege.edu.tr

AKADEMİK GEÇMİŞİ :

Lisans, Ege Üniversitesi, Fen Fakültesi Fizik Bölümü (1999 - 2005)

Yüksek Lisans, Ege Üniversitesi, Fen Fakültesi Fizik Bölümü
(2006 - 2009)