TÜBİTAK

GELİŞİ GÜZEL RAHATSIZ EDİLMİŞ SIVI KRİSTAL ÖRNEK YÜZEY KARAKTERİZASYONU

Program Kodu: 3001

Proje No: 115F315

Proje Yürütücüsü:
Doç. Dr. Mehmet Ramazanoğlu

Araştırmacı(lar):
Dr. Şener Özener

Bursiyer(ler):
Rümeysa Salcı
Deniz Aşan Acar

Aralık 2017
İstanbul

Önsöz

Ocak 2015 yılında başlayan Gelişi Güzel Rahatsız Edilmiş Sıvı Kristal Jel Örneklerin Yüzey Karakterizasyonu konulu bu projede, içlerine aerosil nano-parçacıklar karıştırılmış sıvı kristal jelleri, AFM (Atomik Kuvvet Mikroskopu) ile taranarak, elde edilen verilerle bu örneklerin yüzey karakterizasyonu yapılmaya çalışılmıştır.

Bu proje TÜBİTAK 115F315 nolu 3001 Başlangıç Ar-Ge Proje Destekleme Programı dahilinde 2 (iki) yıllık bir süre için desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

Proje Son Raporu Baş Sayfası ..... İ

Önsöz ..... İİ

Tablo ve Şekil Listeleri ..... İV

Özet V

Abstract VI

1. GİRİŞ..... 1-3

2. DENEY DETAYLARI … İŞ PAKETİ No: 1 ile İLGİLİ ÇALIŞMALAR 3-5

3. DENEY VERİLERİ ve ANALİZLERİ …
… İŞ PAKETİ No: 2 ve 3 ile İLGİLİ ÇALIŞMALAR 6-11

3.1 YÜKSEKLİK DAĞILIM HESAPLAMARI 12-13

3.2 KÜP SAYMA ANALİZİ 14-18

3.3 DEĞİŞKEN BANT GENİŞLİĞİ TEKNİĞİ 19-21

3.4 GÜÇ SPEKTRUMU DAĞILIMI ANALİZİ 22-31

4. SONUÇLAR, YORUMLAR ve İLGİLİ AÇIKLAMALAR 32-35

5. KAYNAKLAR 36

6. YAZILAN MATLAB VE MATHEMATICA KODLARI EK-1

TABLO VE ŞEKİL LİSTELERİ

Tablo 1 :……Sayfa 10

Tablo 2 :…… Sayfa 32

Tablo 3:……..Sayfa 33

Şekil 1,2:……Sayfa 5

Şekil 3:…… Sayfa 6

Şekil 4: …… Sayfa 9

Şekil 5:…… Sayfa 11

Şekil 6:…… Sayfa 13

Şekil 7:…… Sayfa 16

Şekil 8, 9: …… Sayfa 17

Şekil 10: …… Sayfa 20

Şekil 11: …… Sayfa 21

Şekil 12: …… Sayfa 23

Şekil 13: …… Sayfa 25

Şekil 14: …… Sayfa 26

Şekil 15: …… Sayfa 27

Şekil 16: …… Sayfa 28

Şekil 17: …… Sayfa 29

Şekil 18: …… Sayfa 30

Şekil 19: …… Sayfa 31

Şekil 20 : …… Sayfa 33

ÖZET

Bastırılmış gelişi-güzel rahatsız edilme (BGGRE: quenched random disorder-QRD-) etkileri sıvı-kristal (8CB : octylcycanobiphenyl) örnekleri kullanılarak atomik kuvvet mikroskopu (AKM) ile çalışmıştır. Sıvı-kristaller içerisinde karıştırılan aerosil nano-parçacıkları, 8CB+aerosil jelleri dahilinde belli bir düzeyde BGGRE etkileri yaratmaktadır. Bu etkiler örneklerin yüzey topografyasında da izlenilebilmektedir. Kullanılan aerosil yoğunlukları sıvı-kristal örnekleri içerisinde arttırıldıkça, yumuşak sıvı-kristal çevrimi baskılanır ve daha sert ve girinti-çıkıntılar içeren bir yüzey oluşturulur. Aerosil nano-parçacıkları sıvı-kristal moleküllerini iğneleyerek oluşturdukları çevrimi bozarlar. Bu bozma olayları nano-parçacıkların gelişi-güzel sıvı-kristal içerisinde yayılmasında dolayı, bir BGGRE etkisi oluşturur. Yüzeyde oluşan pürüzlülük AKM kullanılarak ölçülebilir. Elde edilen veriler ışığında, başta X-ışınları kısa ilişkilendirilme uzunluğu (short range correlation widths) ile elde edilen pürüzlülük değerleri arasında bir ilişki olduğu çalışılmıştır. Daha sonra, bu verilerle değişik fraktal boyut analizleri yapılarak, yüzeylerin karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Küp Sayma (Cube-Counting), Güç Tayf Yoğunluğu (Power-Spectrum Density), Değişken Bant Genişliği (Variable Band Width) ve Dilim Kutu Sayma (Slice Box-Counting) teknikleri ile yüzeylerin kendi-benzeme (self-affine) fraktal yüzey karakteristikleri kullanılarak, fraktal boyutlarının aerosil yoğunlukları arttıkça bir artış gösterdikleri görülmüştür. Bu kısaca BGGRE etkisi olarak yorumlanmıştır. Kısaca, bu çalışma ile sıvı-kristal+aerosil jellerinin BGGRE etkilerinin AKM ile de çalışılabileceği gösterilmiş, bu konuda yeni bir deney tekniği geliştirilmiştir.

ABSTRACT

We have studied the quenched random disorder (QRD) effects created by aerosil dispersion in octylcyanobiphenyl (8CB) liquid crystal (LC) using Atomic Force Microscopy (AFM) technique. Gelation process in the 8CB+aerosil gels yields a QRD network which also changes the surface topography. By increasing the aerosil concentration, the original smooth pattern of LC sample surfaces is suppressed by creating a fractal aerosil surface effects; these surfaces become more porous, rougher with more rounded crevices. The dispersed aerosil also serves as pinning centers for the liquid crystal molecules. It has been observed that via the diffusion-limited-aggregation process, aerosil nano-particles yield a fractal like surface pattern for the less disordered samples. As the aerosil dispersion increases, the surface can be described by more aggregated regions which also introduce more roughness. In the view of these facts, we have studied several fractal dimension analyses using cube-counting, power spectrum density, variable band-width and slice box-counting techniques. With the results of these analyses, we showed a net correlation between the short-ranged x-ray peak widths and the calculated surface roughness of the samples. Then, we were also able to show that the surfaces on these gels behave like self-affine fractal surfaces showing an increase of fractal dimensions with the increase in the aerosil density, aka, random disorder. In other words, here we have shown that these QRD gels can also be characterized by their surface roughness and fractal dimension values.

1. GİRİŞ

Sıvı kristaller çok farklı tarzlarda faz geçişlerine sahip oldukları için temel fizik kuramlarının denendiği önemli bir malzemedir. Hem manyetik olmayan yapısal değişimlerin hem de manyetik olmadıkları halde gerekli deneysek koşullar içinde manyetik faz geçişleri için modellemeler yapılabildiğinden dolayı kuramsal ve deneysel fiziğin son 40-50 yıldan beri gündemde kalabilmiş bir deneysel örneğidir. Özellikle yapısal faz geçişleri çalışmaları 1970'li yıllarda başlamış ve 1980'li yıllarda devam etmiştir, 1990 ve 2000'lı yıllarda da gelişi güzel rahatsız etme konusu için model malzeme olarak kullanılmıştır [Haga vd (1997), Iannacchione vd (1998)]. Manyetik faz geçişlerinde gelişi-güzel (random) kuvvetlerin modellenmesi kuramsal çalışmalarında özellikle anti-ferromanyetik (AFM) malzemelerde manyetik olmayan katkılamaların örgü düzeni içinde gelişi-güzel dağılması ve manyetik düzeni bu şekilde rahatsız etmesi ile oluşan seyreltme etkisi deneylerle tespit edilmesi ile başlayan seyreltilmiş AFM deneyleri, sıvı-kristallerin önemini bir derece daha arttırıcı etkisi olmuştur. Bunun nedeni, seyreltilmiş AFM deneylerine model olabilecek deneylerin SK yapısal (structural) boyutlarda yapılabilmesidir. Yapısal düzenin tek boyutlu olması kuramsal açıdan bir kolaylık doğurmaktadır. Bu kolaylık nerdeyse hiçbir manyetik kristalde görülmez. SK lerde yapı bir yönde uzun menzilli oluşurken diğer 2 dik doğrultuda bu düzen sıvıya yakın derece de kısadır. Dolayısı ile yapısal bir düzen çalışması SK örneklerde 1 boyuta indirgenebildiği tabiata çok nadir görülebilen bir basitleşmeye sebebiyet verir. Manyetik olmayan bir iyon anti-ferromanyetik (AFM) yapıdaki manyetik iyonun yerini alırsa –tatbikî bu olay diğer iyon konumları içinde gerçekleşmesi ile- manyetik yapının uzun menzilli düzeni (UMD) kırılır ve AFM düzen kısa menzilli (KM) olarak kalır. Bu olay kısaca manyetik seyreltme (dilution) olarak da adlandırılabilir. Burada manyetik olmayan iyon, manyetik iyon konumlarına GG yerleştiği içindir ki bütün bu olaya kısaca GG Alan (Random Field Effect) etkisi adı verilir [Ramazanoglu 2004,2007,2008, Freelon 2011]. Özel koşullar altında Ising AFM yapısının tek-kristal filmleri bile elde edilmiş olsa, filmlerde oluşan kendiliğinden oluşan basınç (intrinsic pressure) etkisi yani strain baskısı ile AFM yapı düzeni bozulur ve kısa kalır. Burada şu açıklığa çıkarılmalıdır ki, SK lerde elde edilecek veriler manyetik değildirler. Zira SK kendileri manyetik değildirler. Fakat istatiksel ve kuramsal fizik açısından bu yapı üzerinde elde edilen faz geçiş verileri, manyetik malzemelerde çalışılması zor ve problemli olan manyetik faz geçişlerine de örnek ve model olarak kullanılacaktır. Gelişi Güzel (GG) Kuvvetlerin malzemelerin düzenleri üzerlerine etkileri basit bir konu olmamakla beraber bu kuvvelerin etkisindeki faz geçişleri günümüzde de aktif olan bir araştırma konusudur. Yapılan çalışmalar sonucunda, Aerosillerin SK fazlarında ve faz geçişlerinde ki etkisi GG (Random Disorder) etkilerden olduğu kanıtlanmıştır (Ramazanoglu vd 2007). Aerosiller SK ler içerisinde oluşturdukları GG çevrim (Random

Network) yapıları ile SK Uzun menzil düzenlerini bozucu etkilere sahiptirler. Bu etkileri yüzünden SK+Aerosil örnekleri GG Kuvvet (Random Force) problemi olarak çalışılmıştır. Bu konuda yayımlanmış önceki araştırmalar genellikle SK+Aerosil yapısını hacimsel açıdan (bulk) inceleyen çalışmalar olmuştur. Bunlar kalorimetrik (calirometric) ve x-ışınları deneyleri olarak özetlenebilir [Leheny (2003), Iannochoinne (2003)]. Fakat SK+Aerosil örneklerinin yüzey yapılarını sistematik olarak inceleyen bir araştırma şuana dek yapılmaması bu konunun fiziksel anlamının bütünlüğü açısından bir eksikliktir. Kalorimetrik ve x-ışınları araştırmaları sonucunda görülmüştür ki, SK lerin simektik fazlarında kopmuş UMD, manyetik malzemelerde daha önce gözlemlenmiş GG düzensizlik etkilerini sistematik olarak çalışmak için bir model olarak alınabilinir [Buscarino (2011)].

Bu çalışmada amacımız SK+aerosil (SKA) jel örneklerinin yüzey karakterizasyonlarını yapıp, pürüzlülük ve değişik fraktal analizleri ile elde edilen nicelikleri aerosillerin SK içerisinde oluşturdular GG liği tanımlar halde olduklarını göstermektir. Bu şekilde SKA deneylerine yeni bir açı, yeni bir soluk kazandırma olacaktır. Kısaca ısı kapasitesi ve x-ışınları ile elde edilen sonuçlara bir de yüzey topografisini eklemek ve böylelikle daha hızlı ve belki daha kolay ve de masrafsız olarak çalışan yeni bir deney ucu (probe) SKA GG rahatsız edilmiş düzen deneylerine kazandırılmış olunalacaktır.

Bu hedeflere ulaşabilmek için, deneylerimize örnek olarak 8CB; 4-cyano-4-octylbiphenyl SK li ile başlanıldı. Bu seçimdeki amacımız, bu gibi deneylerde bolca kullanılmış olan 8CB SK linin kolaylığından yararlanmaktır. Zira, 8CB tüm faz geçişlerini oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda yapar. 43 ^{O}C civarında sıvı iken, bu sıcaklıkta nematik faza ve 31 ^{O}C civarında da simektik faza geçiş yapan 8CB SK ancak 16 ^{O}C civarında kristalleşir. Buda bize oda sıcaklıklarında simektik fazda geniş bir sıcaklık aralığında rahat çalışma aralığı verir. Deneylerimizde kullandığımız SK ve Aerosil örnekleri ABD ‘den Frinton ve Merck Lab.’larından [Evonik] temin edilmiştir. Özellikle bu örnekler üzerinde ayrı bir saflaştırma işlemi uygulanmamıştır. Tüm örnekler İTÜ Fizik Mühendisliği Bölümü’nde 2015 yılında bu proje ile kurduğumuz Lab00 laboratuvarında hazırlanmıştır. Hazırlık aşamasında kullanılan aerosil ve örnek kurutucu düzenekleri, daha önce bu sistemle MIT, Univ. Of Toronto ve Univ. Of California Berkeley‘de kurulan düzenekler ışığında İstanbul’da gerçekleştirilmiştir. AKM ölçümleri İTÜ NANO Lab.’ın da ki NanoMagnetics firmasının Türkiye’de ürettiği yüksek çözünürlü AKM mikroskopunda yapılmıştır. Ayrıca düşük aerosil yoğunluğunda olan kısaca daha az viskos olan jel örnekler Ankara’da NanoMagnetics Firması’nda en modern yüksek çözünürlükte ki mikroskopları ile de taranması sağlanmıştır.

Bu rapora -deney detayları, -deney sonuçları ve analizleri ve –ilgili yorumlar ile devam edilecektir.

2. DENEY DETAYLARI İŞ PAKETİ No:1 İle İLGİLİ ÇALIŞMALAR

Frinton Lab. NJ, ABD 'den [Frinton] alınan aerosiller yani yaklaşık ~7 nm çaplı nano-parçacıkları suyu sever (hydrophilic) oldukları için SK' lerle karıştırılmadan önce bir kurutma işlemine tabi tutulmaları gerekmektedir. Aerosiller yaklaşık 400-500 ^{O}C sıcaklıkta yaklaşık 2 atm vakum altında en az 3 gün tutularak kurutulmuşturlar. Deneyler sırasında bu süre birkaç ay mertebesine çıkarılmıştır. Kısaca kurutulmuş aerosiller aşağıda verilen yoğunluk hesaplamaları ile gerekli olan kütleleri tespit edilerek, SK lerle karıştırılmıştır.

$$\frac{1}{\rho_S} = \frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_{aerosil}} \tag{1}$$

Burada sabit olan yoğunluk aerosil yoğunluğu olan ; $\rho_{aerosil}$ dir ve değeri de 2.2 g/cm^3 tür. Eşitlik (1)'de ρ ve ρ_S yoğunlukları şu şekilde tanımlanır;

$$\rho = \frac{m_{aerosil}}{V_{tot}} \tag{2}$$

$$\rho_S = \frac{m_{aerosil}}{V_{LC}} \tag{3}$$

Daha önce yapılmış olan x-ışınları ve ısı kapasitesi ölçümlerinde GG rahatsızlık parametresi olarak denklem (2) ve (3) verilmiş yoğunluk değerleri kullanılmıştı. Bu deneyde de SK içerisinde ki GG düzensizliği genellikle ρ ile bazen de ρ_S ile tanımlanacaktır. Kısaca istenilen ρ yoğunluğunda hesaplanan aerosil kütleleri ile hesaplanan SK kütleleri hassas terazi ile tartılıp, küçük cam kaplaya yerleştirildi. Daha sonra tüm örnekler yönsel olmayan (isotropic) karışım için saf alkol ile karıştırılarak kurumaya bırakıldılar. Karıştırma işleminin kontrollü olarak yapılabilmesi için örnekler 10 – 20 dakika arasında ultrasonik karıştırıcıda tutuldular. Bazı durumlarda ise, örneğin yüksek oranda ki ρ yoğunluklarında ki büyük miktar aerosilin karışabilmesi için ısıl işleme ultrasonik karıştırıcı başlandı. 30 ^{O}C civarında tutulan örnekler ultrasonik karıştırıcıdan çıkarıldıktan sonra kurutucuya alınıp, isotropik fazda yani 45 ^{O}C de kurutulmasına başlanmıştır. Kurutulan her örnekte ki jelleşme göz ile takip edilip not edilmiştir.

Düşük aerosil yoğunluğundaki örneklerde jelleşme görülürken yüksek aerosilli örneklerde ise örnek yüzeylerinde çatlama ve küçük adacıklar şeklinde kurumalar gözlemlenmiştir. 8CB SK li kullanıldığı için bu deneylerde, kontrolsüz ve kazara oluşabilecek olan kristalleşme olasılıkları minimize edilmiştir. Tüm ölçümler oda sıcaklığı koşullarında İTÜ NANO Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Bu laboratuvarın klima kontrollü uluslararası standartlarda ki temiz odası bu açıdan deneylerin sağlıklı işlemesi için çok verimli olmuştur. Ayrıca deney sırasında ki nem oranı da % 35 civarında tutulmuştur.

TÜBİTAK destekli 3001 deneylerimizde, tam oluşmuş olan simektik 8CB fazı deney konusu edilmiştir. Daha ileride faz geçişleri de burada anlatılan yöntemlerle de çalışılması mümkündür. Simektik fazı normalde yani saf SK lede nerdeyse uzun menzilli düzen (quasi long range order) özelliği gösterirken, içlerine alkol yardımı ile çözünmüş aerosiller yerleşmesi ile kısa menzilli yapı oluşturulabilinir. Kısa menzilli yaratan etki ise aerosillerin GG olarak SK moleküllerini iğnelemesidir. Bu etkiyi yaklaşık 22 ^{O}C de yani simektik fazın tam oluştuğu bölgede örneklerin yüzey topografyasını ölçerek bu proje çalışmış olunacaktır.

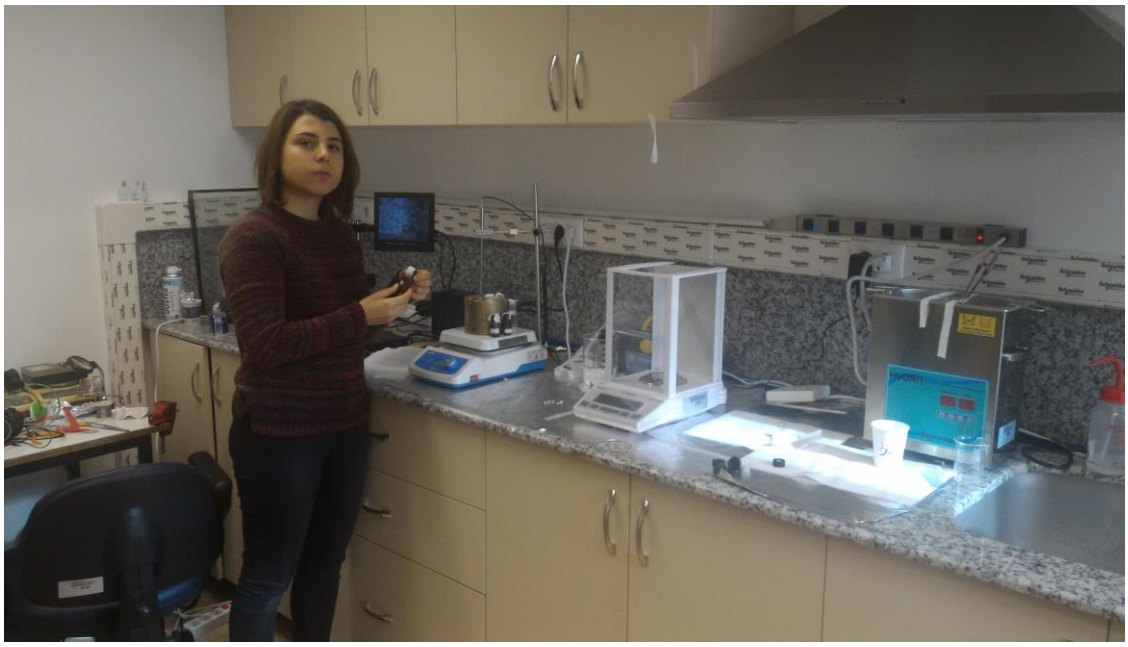
Göz ile yapılan ilk tetkiklere göre örneklerin yüzeylerinde pürüzlülük; aerosil yoğunluk artışı ile arttığı görülmüştür, Şekil 3. Deneyin bu adımlarında kullanılan kurutma düzenekleri aşağıda verilen resimlerle gösterilmektedir, Şekil 1,2.

Görüleceği üzere, yapılan bu çalışmaların projesi hazırlandığında TÜBİTAK'a taahhüt edilmiş olunan İŞ-ZAMAN çizelgesinde 1.ci İŞ PLANI olarak sunulmuştur ve tamamıyla tamamlanmıştır. Kurulan sıvı-kristal aerosil gel hazırlama düzeneği İTÜ Fizik Mühendisliği Bölümü'nde LAB00 'da bulunmaktadır. Kısaca ilgili projenin Başarı Ölçütleri başlığında yer verilen ve Projenin Başarısında ki Önemi % 10 olarak kaydedilen tüm çalışmalar başarı ile bitirilmiştir. Hali hazırda bu deney sistemi çalışır durumdadır.

İP No:1 % 100 oranında başarı ile tamamlanmıştır.



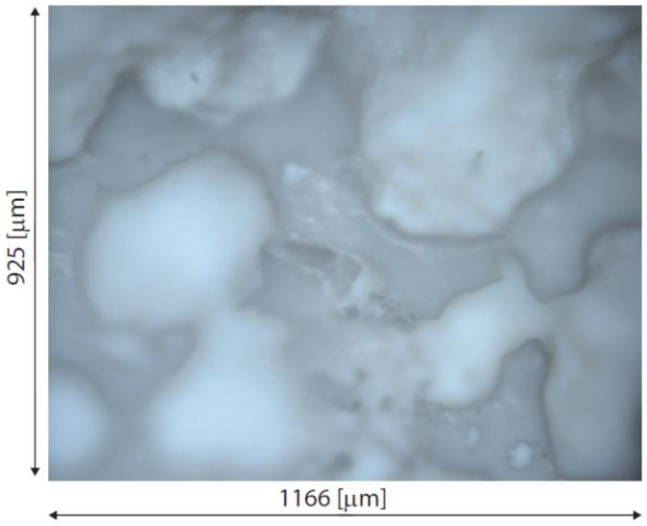
Şekil 1: Aerosil nano-parçacığı kurutma sistemi. Sıcak tablo üzerinde cam fanus içerisinde tutulan aerosiller, ~ 400 ^{o}C sıcaklığında ve 2 atm vakum altında en az 72 saatlik süre için kurutulur. Vakum pompası resimde görülen camın arkasında tutulmaktadır.



Şekil 2: Sıvı Kristal + aerosil jel hazırlama ve örnek kurutma sistemi. Gerekli miktarlar denklem 2,3 ve 4 kullanılarak hesaplanıp, tartılırlar. Sonra da sıcak tablo üzerine konmuş pirinç örnek kurutma bloğu içinde izotropik sıcaklık değerlerinde ~45 ^{o}C sıcaklıkta kurutulurlar.

3. DENEY VERİLERİ VE ANALİZLERİ İŞ PAKETİ No: 2 ve 3 ile İLGİLİ ÇALIŞMALAR

AKM yüzey topografyası ölçümleri topluca Şekil 4'de verilmiştir. Görüleceği üzere son 2 ölçümün dışında tüm taramalar 5x5 μm^2 alanlar üzerinden gerçekleştirilmiştir. Son iki veri olan ρ=0.4 ve 0.5 g/cm^3 lük jeller yüzey üzerindeki pürüzlülüğün çok yük boyutlarda olmasından dolayı, ancak 2x2 μm^2 için taranabilmiştir. ρ=0.075 g/cm^3 olan jel örnekte (ilk veri) aerosil kümeleri (beyaz renklerde oluşan bölgeler) çok kısa bir çevrimde (short ranged network) oluşmakta iken jeller ρ arttıkça aerosil çevrimlerinde daha uzun menzilli olmaktadır. Bu da SK çevrimi kısa menzilli kılmaktadır. Bu karakteristik yapı aerosil grup büyüklüğü ile de Tablo I 'de gösterilmiştir. Jel örnekler içerdikleri aerosil miktarı arttıkça katılaşmaya başladığından, AKM ile yüzeylerin taranması da kolaylık olmuştur. Jel olan örnek yüzeylerinin taranması sırasında yüzey teması olmayan mod (non-contact mode) daha net sonuçlar çıkarttığı için ve sert yüzeyli yüksek aerosilli örneklerin de yüzeylerini iyi tarayabildiği için tüm deneylerimizde bu mod tercih edilmiştir. Bazı özel durumlarda vurmalı mod (tapping mode) sert yüzeyler için denenmiştir. Kullanılan AKM iğnelerinin (cantilever) yay sabitleri yaklaşık ~40 N/m dir. Bu iğneler AKM cihazında rezonans frekanslarında; ~ 161 kHz ayarlanıp AKM taramaları



Şekil 3: En yüksek aerosil miktarı içeren ρ=0.647 g/cm^3 8CB+aerosil jel yüzeyi. Bu resim bir profilometre kullanılarak alınmıştır [Profilometre].

gerçekleştirilmiştir. Vurmalı mod için kullanılan iğneler is yaklaşık 192 kHz de tutulmuştur. Tüm deneylerimizin sürecinde 10 larca AKM iğnesi kullanılmıştır. Özellikle jel örnekler için AKM

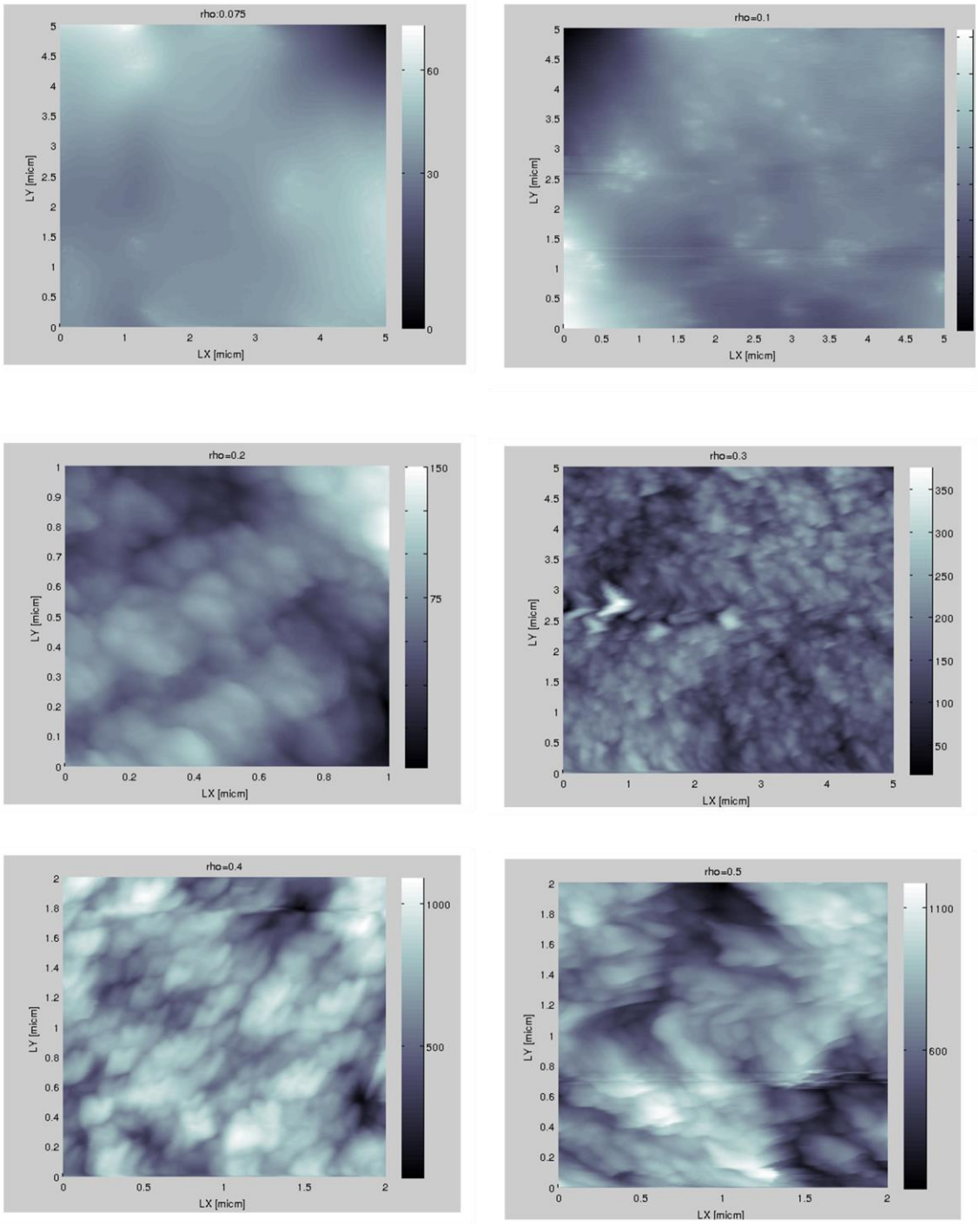
iğnelerinin performans duyarlılığı çok düşük olduğundan, nerdeyse her ölçüm için yeni bir iğne AKM cihazına yerleştirilmesi gerekmiştir. Jel örneklerde kullanılan AKM iğneleri, temassız modta dahi yüzeye değdiklerinde belli bir miktar örneği kendi üzerlerine alırlar. Kısaca yanlışlık eseri ya da yüzeyin topografyasından dolayı örneğe bulamış olan iğne, bir daha temizleninceye kadar kullanılamamıştır. Temizleme işlemi için ise iğneleri Lab00 da sayısal (digital) optik mikroskop altında alkol ve/veya asetonla yıkanması yöntemi geliştirilmiştir. Bu yönetimle, yaklaşık % 50 oranında kirli iğne tekrar kullanılabilir hale getirilmiştir. Bu da hayliyle maddi olarak giderlerimizi azaltıcı bir tesir oluşturmuştur.

Elde edilen topografi verilerinden yapılabilecek en hızı ve kısa analiz, kabul edilebileceği üzere pürüzlülük (roughness) analizidir. Dolayısı ile bu proje ile ilgili ilk çıktımızda bu değerlerin daha önce elde edilmiş değerlerle karşılaştırılması ve bulunan benzeşme (correlation) üzerine yapılmıştır. Şekil 1 de görülebileceği üzere, aerosil miktarı arttıkça artan bir pürüzlülük trendi tüm örnekler üzerinde gözlemlendiği için ilk veri kıyaslaması yüzeyleri düz olan örneklerle , girinti çıkıntılı olan örnekler arasında yapılmıştır. Bu kıyaslamayı nicelik olarak verebilmek için AKM yapımcı firması olan Nano Manyetik 'in hazırladığı yazılım olan Image Analyzer Ver 1.4 programı kullanılmıştır. Bu program yardımı ile hem aşağıda temelleri anlatılacak olan pürüzlülük hesaplamaları hem de diğer analizleri gerçekleştireceğimiz platformlar olan MATLAB ve MATHEMATICA yazılımlarına uygun veri transferleri sağlanmıştır. Pürüzlülük değerleri <R> ile verilmiş ve hesaplaması da Denklem 4 ' te gösterilmiştir.

$$< R >= \frac{1}{NM} \sum_{h=0}^{N-1} \sum_{k=0}^{M-1} |z(h,k)| \qquad (4)$$

Burada kullanılan z(h,k) değerleri 256x256 imgecik (pixel) yoğunluğunda genellikle 5x5 μm^2 alanın yükseklik verileridir (yalnızca en yüksek aerosil yoğunluklu iki örnek dışında). Bu verilerden her bir tarama için o taramanın ortalama yükseklik değerleri çıkartılmıştır. Kısaca Denklem 4'te hesaplanan yükseklikler normalize edilmiş değerlerdir. Sonuçta, <R> değerleri ölçümde gelişi-güzel oluşabilecek olan yükseklik kaydırma (height offset) problemleri içermez. Hesaplanmış pürüzlülük değerleri aerosil yoğunluğu ile bir bağımlılık gösterdiği gözlemlenmiştir. Aerosil miktarı örnekler içinde arttıkça, <R> değerlerinde de artış Şekil 5 te hem lineer hem de logoritmik olarak çizilmiştir. <R> değerlerinde ki bu davranış, GG rahatsızlık parametresi olarak ta tanımlayabileceğimiz ρ_s 'e karşı gösterilmiştir. Zira daha önce tarafımız ve diğer deneysel gruplar tarafından da çalışılmış olunan x-ışınları benzeşme uzunlukları (x-ray correlation lengths) ile ρ_s değerleri arasında bir ilişki gözlenmiştir [Ramazaoglu 2004,2007,2008, Freelon 2011, Clegg 2003]. X-ışını analizlerinde bu parametre ε_{RD} ile tanımlanmış ve GG benzeşme uzunluğu adı verilmiştir. Dolayısı ile bu projede ilk ürün, burada hesapladığımız <R> pürüzlülük değerleri ile ε_{RD} arasında ki benzeşmeyi göstermek olmuştur.

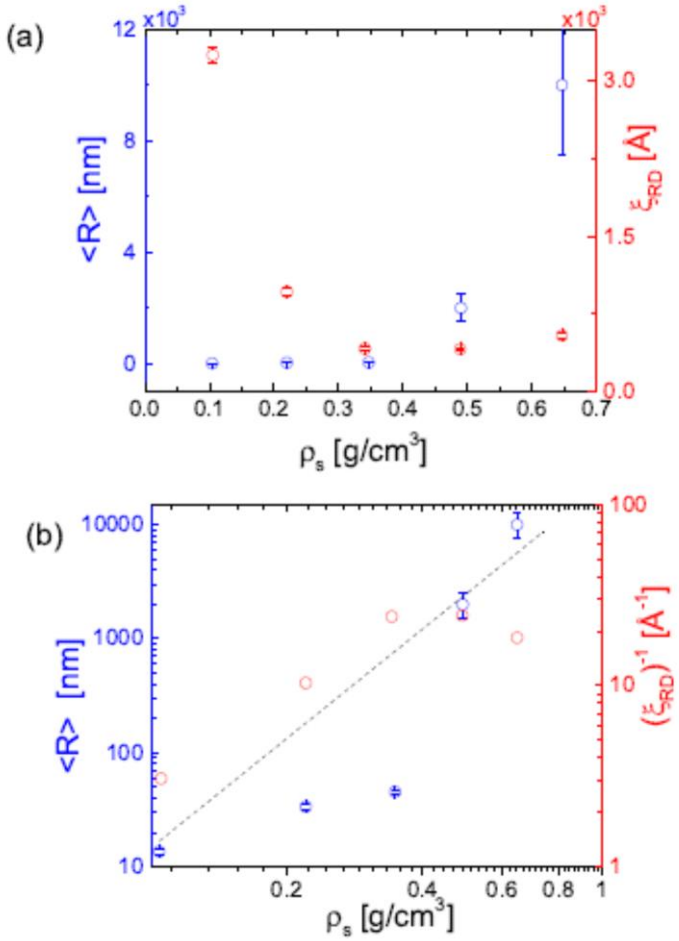
<R> değerleri üstsel bir hızla ρ_s değerleri artıkça artmaktadır. Buna karşılık olarak , ε_{RD} değerleri de üstsel bir hızla azalmakta olduğundan, bu iki davranışı topluca görebilmek için Şekil 5 panel b de ki log-log grafiği hazırlanmıştır. Kabaca her iki parametrede birbirlerine ters üstsel bir davranış içerisindedirler. Bu davranışı –yalnızca göze hitabet etmek kaydıyla- bu panelde kesikli çizgi ile gösterilmeye çalışılmıştır. Ayrıca, hesaplanmış tüm parametreler topluca Tablo 1'de verilmiştir.



Şekil 4: AKM verileri. Her tarama 256x256 imgecik sayısı ile 5x5 μm^2 alanlar için yapılmıştır. Fakat son iki örnekteki yüksek pürüzlülük değerleri yüzünden bu 2 ver ancak 2x2 μm^2 alan için taranabilinmiştir. Görülebileceği üzere, ρ=0.075 g/cm^3 örnek yüzeyinde aerosil gruplaşması çok limitli kalmış ancak aerosil grup büyüklüğü (GS) ~ 25 nm civarında ölçülebilmiştir. Aerosil artışı ile GS artış gösterip yüzeyleri de pürüzlü kılmaktadır.

Tablo 1: Deney sonuçlarında hesaplanan uzunluk büyüklükleri ve örneklerin yoğunlukları. Metinde de anlatıldığı üzere örneklerin sınıflandırılması içlerinde barındırdıkları aerosil miktarınca yapılmıştır. Bu miktarı nicelik olarak nitelemek için iki yoğunluk parametresi kullanılmıştır. Bunlar ρ [g/cm^3] ve ρ_S [g/cm^3] dir. Her örneğin içerisinde ki aerosil kütle yüzde oranı ise %wt ile verilmiştir. X-ışınları deneylerinden elde edilmiş olan GG Rahatsız etme Benzeşim Uzunluğu (random disorder correlation length) ξ_{RD} , Å birimine sahiptir. Pürüzlülük değeri olan <R> ve aerosil grup ortalama büyüklüğü GS (aerosil group size) ise nm birimine sahiptirler. GS AKM verilerinden göz ile ölçülmüş bir birimdir, özel bir fit değeri değildir. Dolayısı bu değerler için belli bir hata barı verilmemiştir. ξ_{RD} değerleri ise 8CB+aerosil x-ışınları deneylerinden elde edilmiştirler. Ancak bu kolonun son iki değeri 8OCB+aerosil x-ışını deneyi sonuçlarıdır.

ρ	ρ_S	%wt	ξ_{RD}	<R>	GS
0.075	0.078	7.3	3844±70	10.1(8)	~25
0.1	0.104	9.5	3250±70	13.7(7)	~50
0.2	0.22	18	965±30	33(1)	~90
0.3	0.347	26	415±12	46(2)	~140
0.4	0.49	33	410±5	2000(500)	~210
0.5	0.647	39.5	543±24	10000(2500)	~250



Şekil 5: GG rahatsız edilmiş benzeşim uzunlukları ve yüzey pürüzlülük değerleri. Bu iki parametrede şekilde GG rahatsız edilme gücü kabul edilen ; ρ_S için çizilmiştirler. Bu değerler, Tablo 1,de de verilmektedir. Panel (a) lineer değişimleri göstermekte iken, panel (b) logaritmik olarak bu değişimi şekillendirir. Panel (b) ' de çizilmiş olan kesik çizikli doğru, bir fit değil ancak okuyucu gözleri için bir yönlendirmedir.

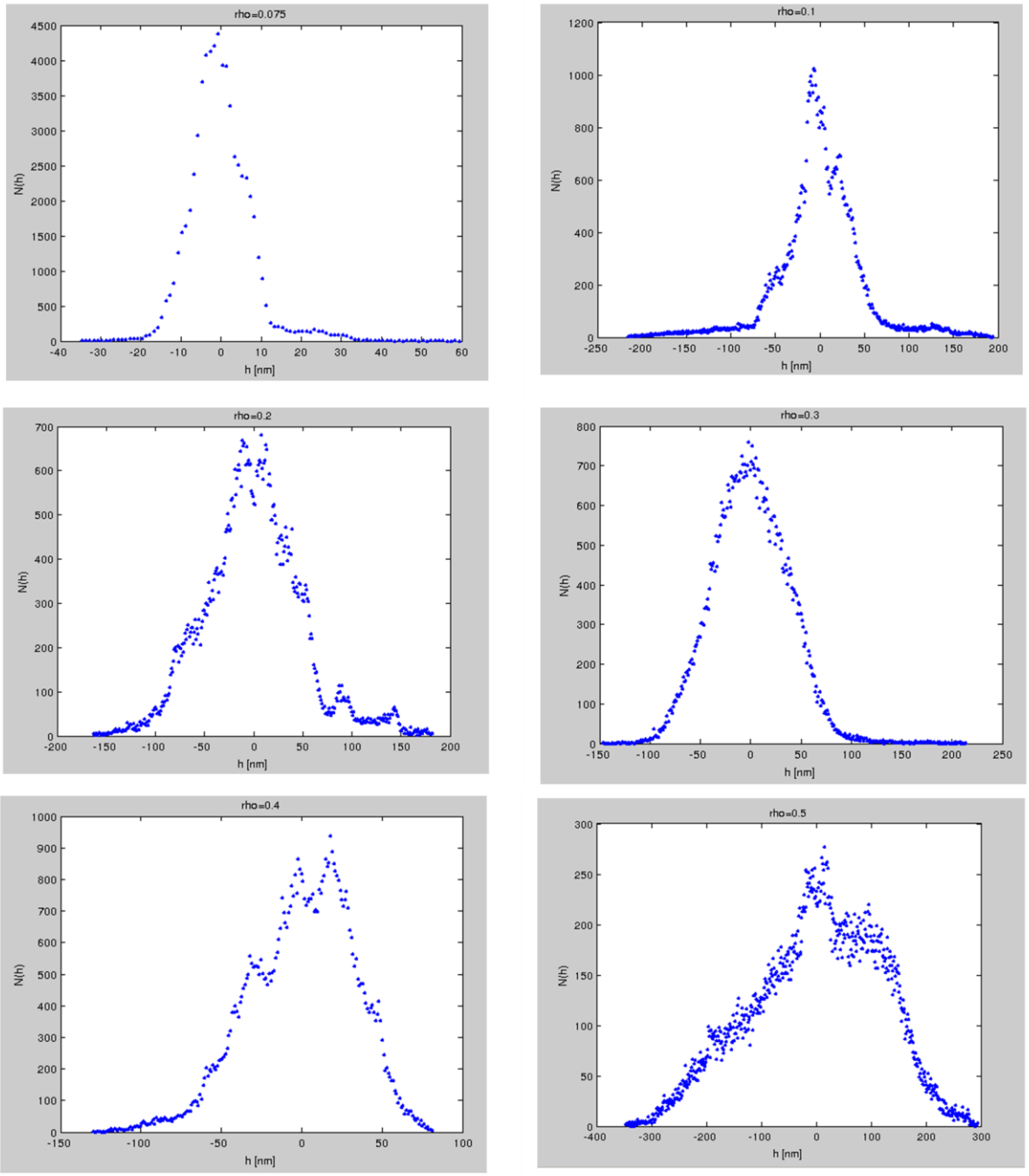
Görüleceği üzere, yapılan bu çalışmaların tamamlanmasıyla, projesi hazırlandığında TÜBİTAK'a taahhüt edilmiş olunan İŞ-ZAMAN çizelgesinde 2.nci İŞ PLANI olarak sunulan adım başarı ile tamamlanmıştır. AKM (atomik kuvvet mikroskobu) örnekleri olan 8CB+aerosil jelleri İP No:1 'in tamamlanması ile kurulan laboratuvarda hazırlanmış ve İTÜNANO laboratuvarında mevcut bulunan AKM ile yüzey ölçümleri tamamlanmıştır. Yine ilgili projenin Başarı Ölçütleri başlığında yer verilen ve Projenin Başarısında ki Önemi % 40 olarak kaydedilen tüm çalışmalar başarı ile bitirilmiştir. Risk Yönetiminde sunulan B Planına ihtiyaç kalmamıştır. Hali hazırda bu deney sistemi ile AKM ölçümleri devam etmekte ve elde edilen verilerin hem çeşitliliği hem de kalitesi arttırılmaya çalışılmaktadır.

İP No:2 % 100 oranında başarı ile tamamlanmıştır.

3.1 YÜKSEKLİK DAĞILIM HESAPLAMALARI

Analizlere, örnek yüzey yükseklik dağılımı (height distribution) fonksiyonu ile devam edilecektir. Yükseklik dağılımı, AKM verileri gibi bir yüzeyin yüksekliklerinin ölçümü üzerine yapılabilecek ve yüzeyin en kaba hatlarıyla karakteristiklerine yorum sunabilecek en basit analizlerden biridir. Temelde kendine benzeyen (self-affine) yüzeyler, yükseklik dağılımı bakımından kaba şekilde Gaussian davranış içerisinde oluşurlar [Persson vd (2005)]. Örneğin tabiatta bulunan tamamen GG kuvvetler altında oluşmuş, büyümüş taş yüzeyler, kırıklıklar ve kırık yüzeyler (fractures) gibi. Laboratuvar ortamında üretilen film yüzeyleri veya yine laboratuvar ortamında moleküler taban da püskürtme ile temizlenmiş yüzeyler (polished) de de genellikle Gaussian bir yükseklik dağılımına sahip oldukları gözlemlemiştir [Mandelbrot (1982)]. Kısaca tam bir GG içinde oluşan bir yüzey için beklenen yükseklik dağılımı Gaussian olmasıdır. Bu davranışın kendi örneklerimizde nasıl gerçekleştiğini incelemek için, Şekil 6 gösterilen veriler hazırlanmıştır. Görülebileceği üzere, tüm yüzeyler ortalama –kaba ifade ile- Gaussian bir dağılım göstermektedir. Bu da yüzeylerin oluşumunda GG rol oynadığı ve katkısının büyük olduğunu gösterir. Aerosillerin SK örnekler içinde dağılımlarının GG olması ve aerosillerin SK leri elektriksel olarak iğnelemesi dolayısıyla de bu iğnelemenin GG gerçekleşmesi tüm SK+aerosil deneylerinin temelini teşkil eden teorik açıklamadır. Bu modelleme esasında yapılmış ısı kapasitesi ve x-ışınları saçılması deneyleri ile defalarca çalışılmış ve bir anlamda da tetkik edilmiş bir olgudur. Geçmişteki bu çalışmaların dışında ilk defa bu deneylerle de bu olgunun yüzey topografisinden de elde edilebileceği görülmektedir. Kısaca GG dağılan aerosil nano-parçacıklarının, SK yüzeylerinde de oluşturdukları pürüzlülük etkisi yine bir GG lik içermektedir.

Dikkatlice bakıldığında bazı yüzeylerimizde kısmen oluşan ikincil bir frekans görülmekle beraber bu frekansın şiddetleri genelde h=0 yüksekliğin de oluşan pik değerlerinden düşük kalmasıyla genel davranışı bozmamıştır. Özellikle son iki yüksek aerosilli örneklerde bu durum gözlenmektedir. Şu unutulmamalıdır ki, bu iki örnek 2x2 μm^2 bir alan için taranmış ve gerçek yükseklik değerleri ancak bir profilometre yardımı ile ölçülebilmiş olan çok pürüzlü örneklerdir. Kısaca bu 2 örnek te AKM ile yüksek verimlilikle ölçüm alınamamıştır.



Şekil 6: Yükseklik dağılımları. Normalize edilmiş AKM verileri, her yükseklik değeri için frekans sayıları hesaplanır. Yani her yükseklik değeri için o yükseklikte bulunan veri sayısı sayılır ve N(h) hesaplanır. Bu yükseklik frekansı da denilebilecek olan dağılımlar yukarıda ki şekil elde edilmiştir. Genelde yalın bir Gaussian eğrisi elde edilirken, ρ=0.4 ve 0.5 örnekleri için yüksek sayında farklı frekanslarda gözlemlenmektedir. Fakat unutulmamalıdır ki bu 2 örnek 2x2 μm^2 lik tarama alanı için çok yüksek pürüzlülük içeren –AKM ölçüm sınırları dışı- örneklerdir.

3.2. Küp Sayma Analizi:

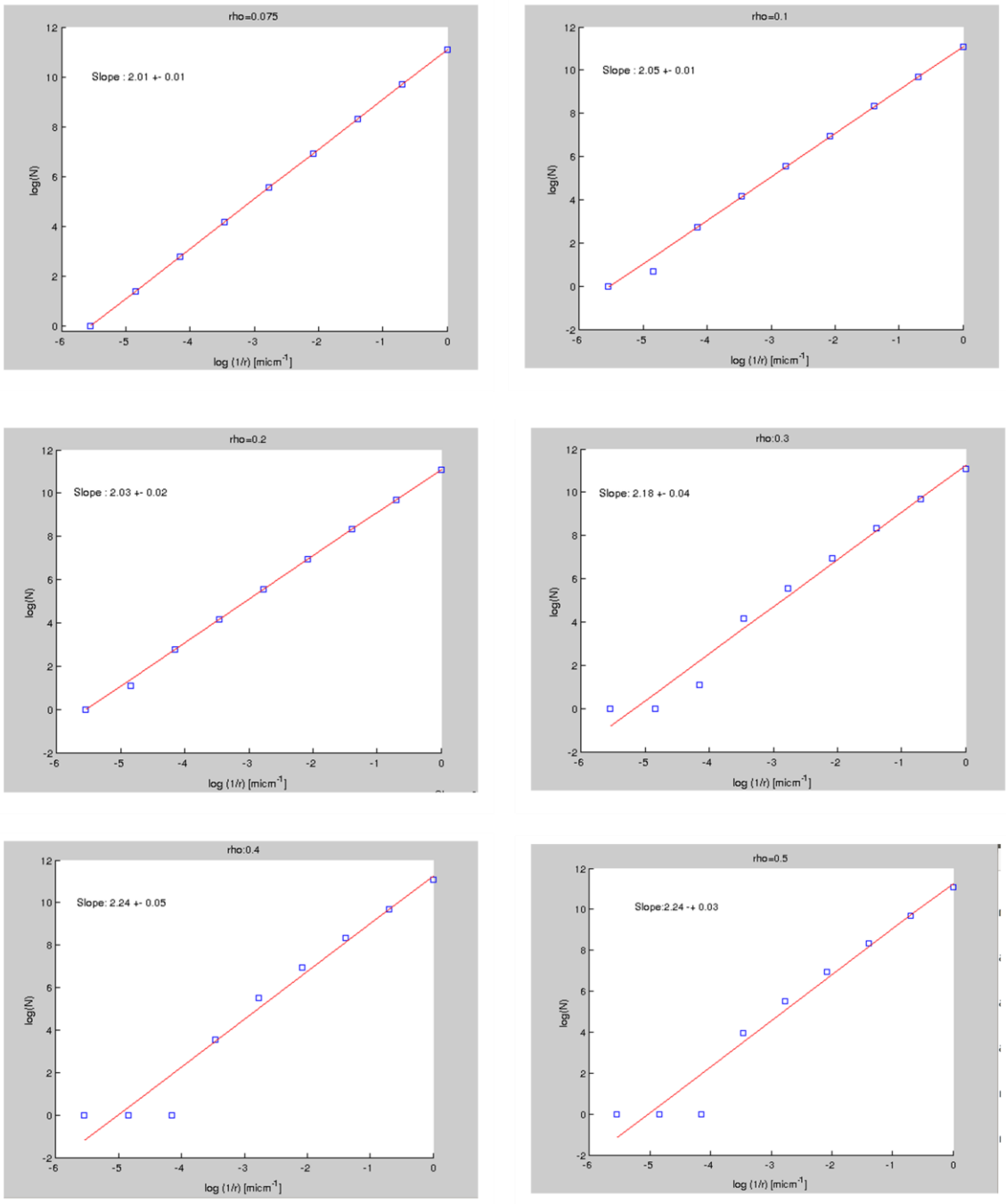
Fraktal boyut analizi kendine benzeyen (self-affine) geometride ki nesneler için yapılabilecek en temel analizlerden biridir [Mandelbrot (1982)]. Bu yüzden hem bu hususta ki çalışmalarda en fazla kullanılan analiz olma özelliğindedir hem de kuramsal ve matematiksel olarak basit yorumlanabilecek bir analizdir. Bu tekniğe göre üç boyutlu uzayda oluşan bir geometrik şekil küçük küpler ile sayılır. Kullanılan küpler en küçük boyuttan başlanır. Genellikle 2 ve 2 nin üstsel artan boyutlarında oluşturulan küpler, eğer küplerin içlerine geometrik şeklin bir kısmı –bu bir imgecik olması bile yeterlidir- girer ise, bu sayım '1' ile girmez ise '0' ile sonuçlandırılır. Dolayısı ile sayım en büyük boyutlu küpün her zaman '1' vereceği durumdan başlayarak, artarak devam eder. Elde edilen sayım değerleri Denklem 5 verilen ilişkiyi oluşturacaktır.

$$N \sim r^{-D_f} \tag{5}$$

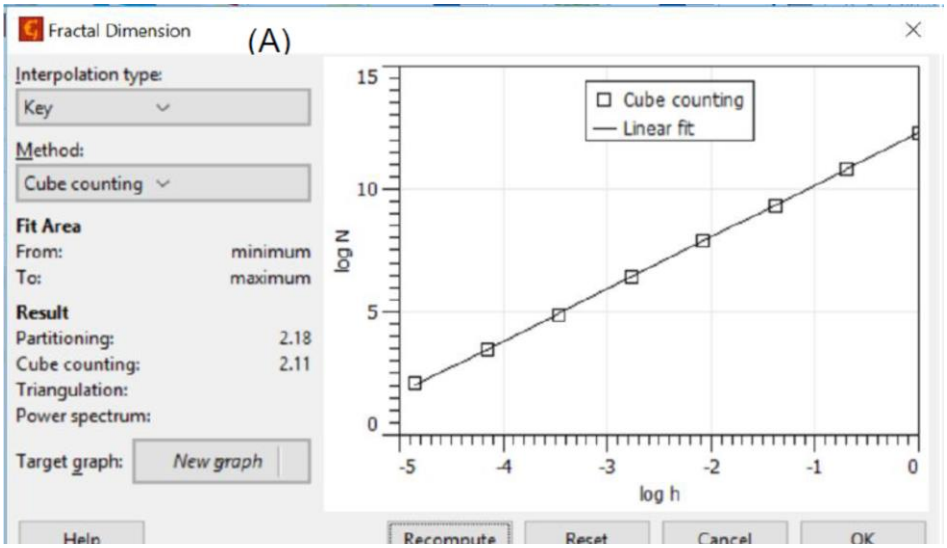
Denklem 5'te N; küp sayılarını, r ise küpün bir köşesinin uzunluğudur. Bu denklemden çıkartılacak olan fraktal boyut (D_f) şeklin oluştuğu Newtonian uzayın boyutundan küçük kalacaktır; yani $D_f <= D$ dir. Deneyimizdeki topografi verileri 3 boyutlu bir yüzey olan SK+arosil jellerinden elde edildiği için, D=3'tür. Bu boyut analiz tekniğine Minkowski-Bouligand, Kolmogorov Kapitesi veya Kolmogorov Boyutu da denmektedir. Aynı konuda daha çok bilinen kutu sayma tekniği ise (box-counting metodu) ise bu işlemlerin D=2 olan bir boyutta yapılışıdır. Küp sayma tekniği ile ilk yaptığımız analizlerde hazır programlardan faydalanılmıştır. Bu programlar arasında en önde gelenlerinden biri; Gwyddion adlı yazılımdır. Bu programı kullanılarak yapılan ilk analiz örneği 2nci Rapor sırasında gösterilmişti. Bu son raporda ise tüm analizleri tarafımızdan yazılan MATLAB ve MATHEMATICA kodları kullanılarak yapılmıştır. Yazılımların deneyi yapanlar tarafından hazırlanması, analizlere beli bir esneklik kazandırdığı açıktır. Ayrıca deney sonuçları ortaya çıktıkça deney parametreleri düzelterek deney kalitesinin artmasını sağlaması amaçlanmıştır. Ayrıca hazır yazılmış programların kodlarına ulaşılması nerdeyse imkansız olduğundan –örneğin Gywddion: bu programın kodları ancak makro düzeyde verilmiştir, asıl hesap kodlarına ulaşmak mümkün olamamıştır- hesaplamasın kalitesi hakkında da bir geliştirme ya da iyileştirme imkanı yoktur.

Şekil 8'de de gösterildiği gibi küp sayma tekniği ile yapılan analizlerde elde edilen fraktal boyut değerlerinin aerosil miktarı dolayısı ile örneklerdeki GG rahatsızlığın büyüklüğünün artmasıyla bir artış gösterdiği görülmüştür. Esasen D_f değerlerinde ki artış şaşırtıcı değil aksine beklenen bir sonuçtur. Zira saf SK yüzeylerinin düz, pürüzsüz oluşları ve içlerine karıştırılan aerosil nano-

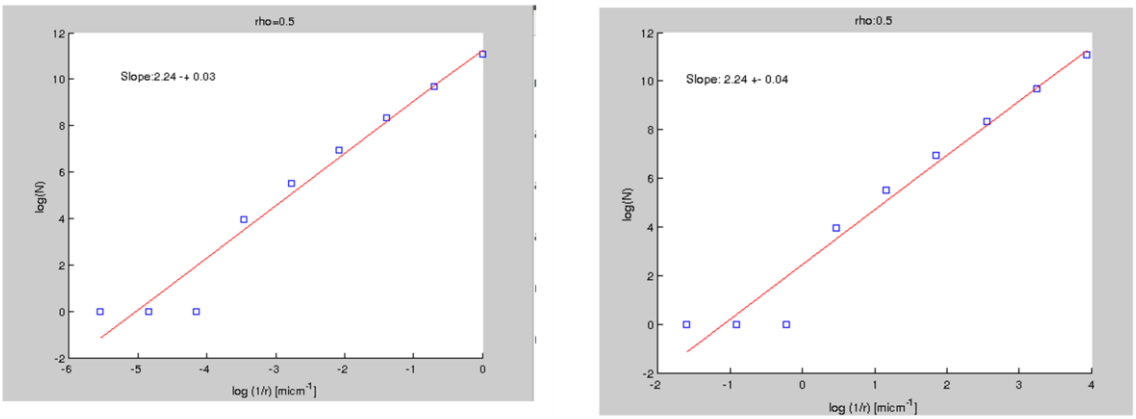
parçacıkları ile pürüzlü bir yüzey göstermeye başlamaları hem profilometre ölçümleri hem de nümerik mikroskop vasıtası ile gözlemlenmiş bir bulgudur. Hatta en yüksek GG rahatsız edilmiş örnek olan ρ_s=0.5 örneğinde bu durum çıplak göz ile bile görülebilmektedir (Şekil 3). Küp sayma tekniği tam düz olan, pürüzsüz bir yüzey için daha doğrusu yükseklik dağılımı sabit olan değişmeyen bir yüzey için D_f değerini 2 ye yakın çıkarırken, çok pürüzlü olan bir yüzey için ise 3 'e yakın hesaplamaktadır. Dolayısı ile D_f değerlerinin 2 den başlayarak bir artış göstermesi, SK+aerosil örneklerinde pürüzlülüğün artışını ifade etmektedir. Hesaplanan küp sayma fraktal boyut değerleri tablo 3 'de diğer analiz değerleri ile birlikte verilmiştir. Gwyddion yazılımının küp sayma tekniği için hesapladığı değerler daha önce Rapor 2'de verilmişti. Fakat bu yazılım, hesaplamalar sırasında bizler tarafından bilinmeyen bazı sayısal yaklaşımlar (numerical approaches) yaptığı da gözlemlenmiştir. Tüm verilerimiz 256x256 imgecik (pixel) den oluşmakta iken Gwyddion bu hesapları nerdeyse 1024x1024 imgecik üzerinden hesaplamaktadır Bu durum Şekil 9 ' da gösterilmiştir. Log (N) yani y-ekseni en yüksek verisi yaklaşık ~ 12, 13 ~ aralığındadır ki bu da yaklaşık 512x512 yada 1024x1024 lük bir imgecik aralığına tekabül eder. Elimizde ki veri sayısının 4 kat daha 16 kat daha fazlası demek olan bu toplam imgecik çevrimi (pixel network) Gwyddion hesaplamasının ne derece sağlıklı olduğu hakkında ciddi şüpheler doğurmaktadır. Gwyddion yazılımında ki bu dengesizlik tarafımızca yazılan kodların yorumlanmasında da uzun bir süre geciktirmiştir.



Şekil 7: Küp Sayma Metodu ile yapılan analiz sonuçları. AKM verileri ile metinde anlatıldığı gibi Küp Sayma Metodu kullanılarak fraktal boyut analizi yapılmıştır. Elde edilen D_F değerleri artan aerosil yoğunluk ile bir artış göstermiş ve bu davranış hem Tablo 2'de hem de Şekil 7 de gösterilmiştir.



Şekil 8: Gwyddion yazılımı ile yapılan Küp Sayma Analizi. Görülebildiği üzere y-ekseni yani küp sayısı eksenindeki en yüksek değerli veri, yaklaşık ~12-13 civarındadır. Bu da bu programın küp sayma algoritmasını ya 512x512 ya da 1024x1024 lük bir veri üzerinden yaptığını düşündürmektedir. Böyle bir veri artışı (exterpolation) hesaplamaların güvenilirliğini hakkında şüpheler uyarmaktadır.



Şekil 9: ρ=0.5 verisi için küp sayma tekniği ile fraktal analizi. Her iki panelde de kullanılan veri aynıdır. Fakat sağ taraftaki grafiğin x-ekseni gerçek küp boyutlarını içermektedir. Sol tarafta ise imgecik sayısı ile bu analiz yapılmıştır. Fakat her bir imgecik için taranan uzunluk çok küçük kaldığından üstsel fitlere etkisi çok limitli olmuş, fitin hata hesaplaması içerisinde kalmıştır.

Küp ya da kutu sayma teknikleri log-log grafiği üzerinde N (küp veya kutu sayısı) sayısına karşın 1/r (küp yada kutunun köşe uzunluğu) için yapılır. r değerleri için kullanılacak olan veri genellikle (kuramsal olarak bu tekniği anlatan tüm kaynaklarda) imgecik uzunluğu olarak alınmıştır. Esasen yüksek çözünürlükte toplanmış olan veriler için hesaplanan D_f değerleri ister imgecik büyüklüğü olsun ister gerçek küp büyüklüğü, sonuçları değiştirici bir etken değildir. Bu durum, Şekil 10 'da gösterilmiştir.

3.3 Değişken Bant Genişliği Tekniği:

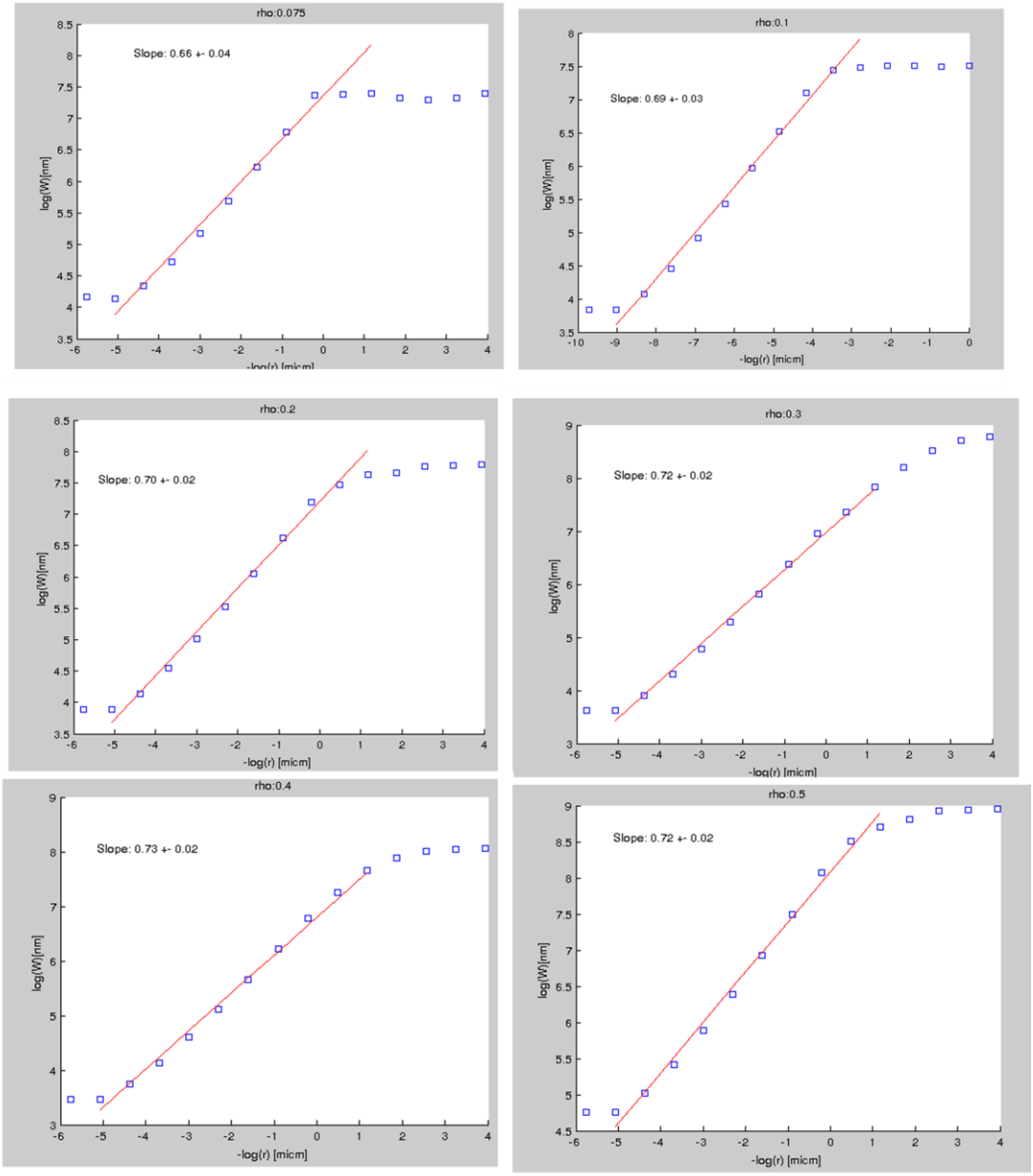
Bu teknik diğer tekniklere göre temelde tek boyutlu analiz yapmaktadır [Guerreo vd (2002)]. Dolayısı ile kullanım ve hesap açısından en az küp sayma tekniği kadar basit ve temeldir. Yüzey verisi biçiminin (surface profile) kare ya da dikdörtgen şekline bakılmaksızın, tüm veriler bir boyutlu metrikse yazılır (row matrix). Yani kuramsal olarak radyal bir boyut analizidir. Bu matris her defasında 2 ve üstlerine bölünerek küçük pencereler diyebileceğimiz bant genişlikleri yaratılır. Oluşturulan bu bant genişliklerinde ki yükseklik dağılımı için yükseklik standart sapma değerleri (height standard deviation) hesaplanır ve ilgili banttaki tüm veriler üzerinden ortalaması alınır; denklem 6 ve 7. Bu şekilde hesaplanan standart sapma ile bant genişliği arasında ki üstsel ilişki, ilgili yüzeyin ölçekten bağımsız (scale independent) karakteristik fraktal boyut değerini (d_f) verir denklem 8.

$$\sigma = \sqrt{var} = \frac{1}{N-1}\sum_{J=1}^{N}(h_j - \bar{h})^2 \quad (6)$$

$$W(r) = (\frac{1}{N_d})\sum_{i=1}^{N_d}\sigma(i) \quad (7)$$

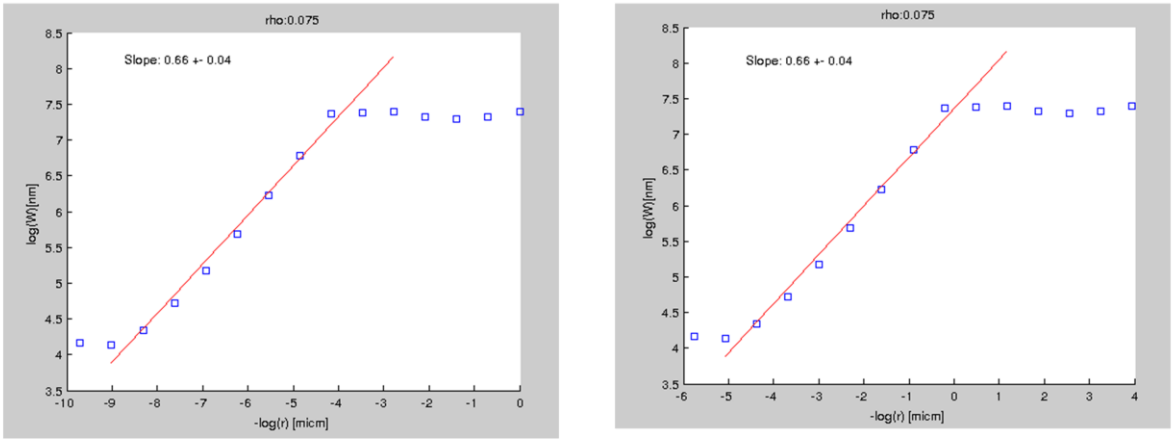
$$W(r) \cong r^{d_f} \quad (8)$$

Bu teknik kullanılarak yapılan analizler Şekil 10' da gösterilmiştir. Görülebileceği üzere bu analizdeki eğim hesabı küp sayma tekniğine nazaran daha fazla veri içermekte daha büyük bir veri bölgesi hesaba dinamik olarak katılmaktadır. Bant genişlikleri azalttıkça hesaplanan standart sapma değerlerinde bir doyma (saturation) gözlemlenmektedir. Aynı olgu bu genişliklerin büyük değerlerinde de gerçekleşir. Her iki doyma değerinin arasında dinamik olarak yaklaşık 8 – 10 veri, eğim hesabına etki ederek, bu hesaplarda ki dalgalanmayı azaltıcı rol oynamaktadırlar. Elde edilen d_f fraktal değerleri ~0.66 dan başlayarak, örnekler içerisinde ki GG artması ile yani aerosil miktarı artışı ile belli bir artış göstererek, ~0.72 civarında bir doyma değerine ulaşır. Bilimsel edebiyatta (literature) kırık yüzeyler için tanımlanan d_f değerleri ~0.80 civarındadır. Bu değer boyuttan bağımsız: evrensel (universal) kabul edilmiştir. Fakat bir başka ilginç yayında da kırıklık içeren benzer örneklerde bu değerin d_f~ 0.7 -0.78 arasında değiştiği de kaydedilmiştir. Dolayısı ile SK+aerosil jelleri için burada hesaplanan değerler bu konuda veya bu örneklere yakın olan örnekler için ilk değer olma önemini de taşımaktadırlar.



Şekil 10: Değişken bant genişliği tekniği ile fraktal boyut analizi. Görülebileceği üzere üstel fraktal fonksiyonun fit edilebileceği aralık bölgesinde küp sayma tekniğine göre daha fazla veri olduğundan elde edilen sonuçlar daha dinamik ve güvenilirliği yüksektir. Burada gösterilen fitlerin sonuçları topluca Tablo 2'de belirtilmiştir.

Analizler sonucunda elde edilmiş bulunan d_f değerlerine istenildiğinde D=2 boyut değeri eklenerek, küp sayma fraktal değerleri ile de karşılaştırılması yapılabilir. Bu değerler yine Tablo 2 ‘ da diğer analiz sonuçları ile birlikte verilmiştir. Ayrıca küp sayma tekniği analizi kısmında da belirttirdiği gibi, bu analizde de kullanılan bant genişliği değerleri olan r, istenildiğinde imgeç istenildiğinde de gerçek uzunluk biriminde olabilir. Bu sonuç Şekil 11 ‘de ρ=0.075 g/cm^3 verisi üzerinden gösterilmiştir. Hesaplanan 2 değişik r değerinin de aynı sonuçları –hata barları içinde kalabilen- çıkarttıkları gösterilmiştir.



Şekil 11: ρ=0.075 g/cm^3 verisi için değişken bant genişliği analizi. Bu grafiklerde bu analizin hem gerçek uzunluklara karsın hem de imgecik uzunluklarına karşın yapılmasında hesaplanan eğim için hata miktarından daha büyük bir değişikliliğin oluşmadığını gösterir.

3.4 GÜÇ SPEKTRUMU DAĞILIMI ANALİZİ :

Bu metot, fraktal boyut analizlerinde kullanılabilecek en kapsamlı analiz türlerinden birisidir [Persson vd (2005)]. Bu teknik yüzey verilerinin istatiksel özelliklerini tanımlayan yükseklik-yükseklik benzeşim fonksiyonunun (height-height correlation function) Fourier transformlarının yüzey alanı üzerinden alınması üzerine kuruludur, Denklem 9. Yükseklik-yükseklik benzeşim fonksiyonu, <h(x)h(0)> ortalama yüksekliğin <h>=0 eşitlenmiş olan yani normalize edilmiş yüzeylerdeki değerlerin Fourier dönüşümü yapıldığından, esasında bir güç spektrumu hesaplanmış olur. Bu yüzden bu analize kısaca güç spektrumu dağılımı analizi (isim olarak power spectral density yani güç spektral yoğunluğu adı da kullanılabilinir) adı verilir.

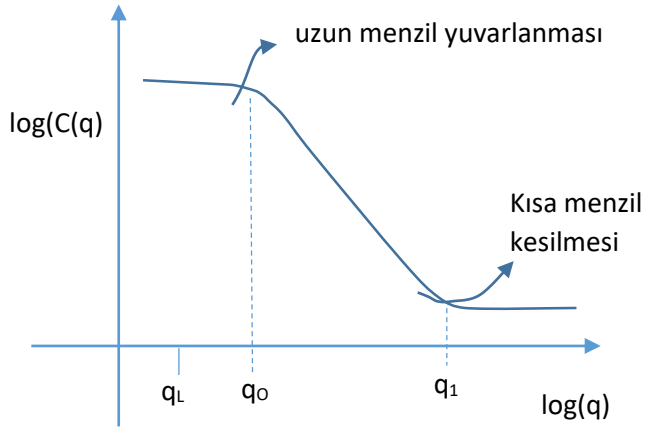
$$C(q) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int < h(x)h(0) > e^{-iqx} dx \qquad (9)$$

Aynı zamanda Denklem (9) u, yükseklik-yükseklik fonksiyonu için yeniden yazarsak;

$$< h(x)h(0) >= \int d^2 C(q) e^{iqx} \qquad (10)$$

elde edilir. Normalize edilmiş yükseklik değerleri kullanıldığından, eşitliğin sol tarafı, standart sapmayı tanımlar. Dolaylısı ile güç spektrumu yoğunluğu temelde standart sapmanın Fourier uzayında ki değeridir. Yani bir önce ki değişken bant genişliği analizi standart sapmanın gerçek boyut değerlerinde yapılırken güç spektrumu yoğunluğu analizi ise bu fonksiyonun Fourier uzayında ki değerleri ile yapılır.

Hurst yaklaşımınca, güç spektrumu yoğunluğunun momentum uzayında ki davranışı Şekil.12'de gösterildiği gibidir. Bu davranış birçok değişik yüzey üzerinden denenmiş ve farklılıkları veya benzerlikleri çalışılmıştır. Genellikle kendine-benzer (self-affine) yüzeylerde ki C(q) davranışı, uzun ve kısa menzil (long and short range) değerleri için monotonik bir değişim vermektedir. Uzun menzil değerlerine yakınlık içeren bölgede C(q) değerleri yavaşça bir doygunluk bölgesine girerler. Bunun için bu noktaya yuvarlanma q-değeri (roll-off q-wave) adı verilir. Yüzeyin en küçük veri aralığı ise (iki imgeciğin uzunluğu), kısa menzil kesilme (short-range cut-off) değerlerini tanımlar. Hurst kendine-benzer yüzeyler için C(q) davranışını denklem 11 'de verilen üstsel eşitlik ile tanımlamıştır.



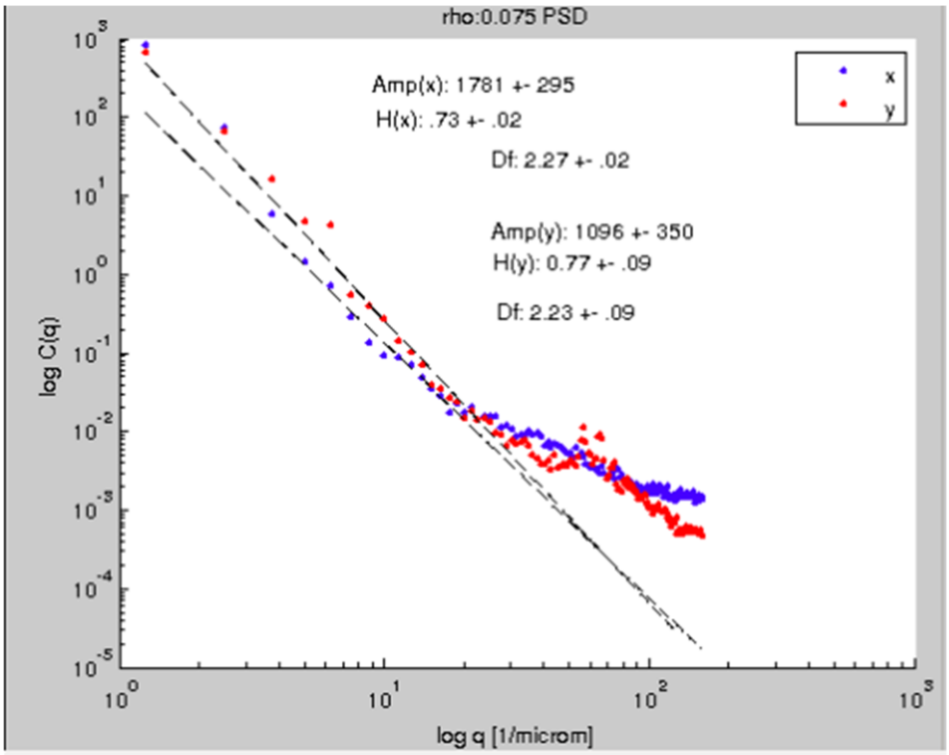
Şekil 12: Hurst yaklaşımı. Güç spektrum yoğunluğu denklem 9 ile verilmiştir. Bu fonksiyonun momentum uzayındaki davranışı şekilde ki gibidir. Birinci ok ile işaretlenen nokta $q_O=2\pi/a$ ile verilir. a burada uzun menzil yuvarlanma uzunluğudur. $q_L=2\pi/L$ 'da ki L ise bu davranışın hesaplandığı en uzun gerçek uzunluktur. Kısa menzil kesilmesi; $q_O=2\pi/a^*$ ile verilir. Verilerimiz bu şekilde gösterilen uyumlu bölgede yani $q_o<q<q_a$ aralığında fit edilmeye çalışılmıştır. Genellikle bu şekilde ki gibi bir veri davranışı gözlemlendi.

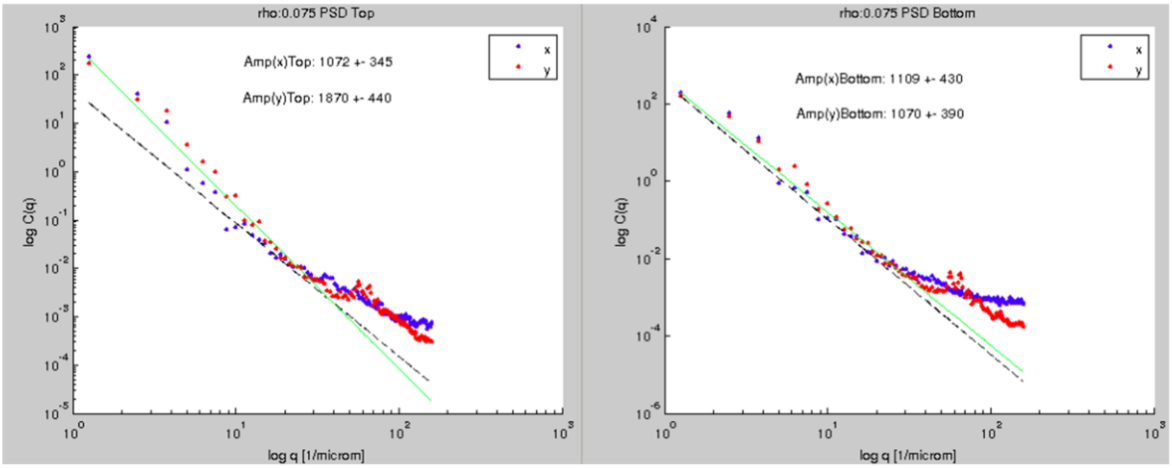
$$C(q)\sim q^{-2(H+1)} \tag{11}$$

Denklem 11 'de verilen üstsel fonksiyonda ki H parametresi, Hurst üstü adı verilir ve yüzeyin bulunduğu geometrin Newtoniyan (Newtonian) boyut ile ilişkisi; $H=3-D_F$ 'tir. Yüzey analizlerinde AKM verileri yazılan MATLAB ve MATHEMATICA kodları kullanılarak Fourier geçişleri yapılmış ve Hurst üstel fitleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca kullanılan matematik fonksiyonunun temeli Fourier geçişleri olduğu için normalize edilmiş yüzeylerin sıfırdan büyük yükseklik değerleri için $C_T(q)$ ve sıfırdan küçük yükseklik değerleri ile $C_B(q)$ hesaplamaları yapılmış ve bunların $C\sim C_B+C_T$ eşitliğini hesaplanan hata değerleri içerisinde kalmak kaydıyla sağladıkları da tespit edilmiştir.

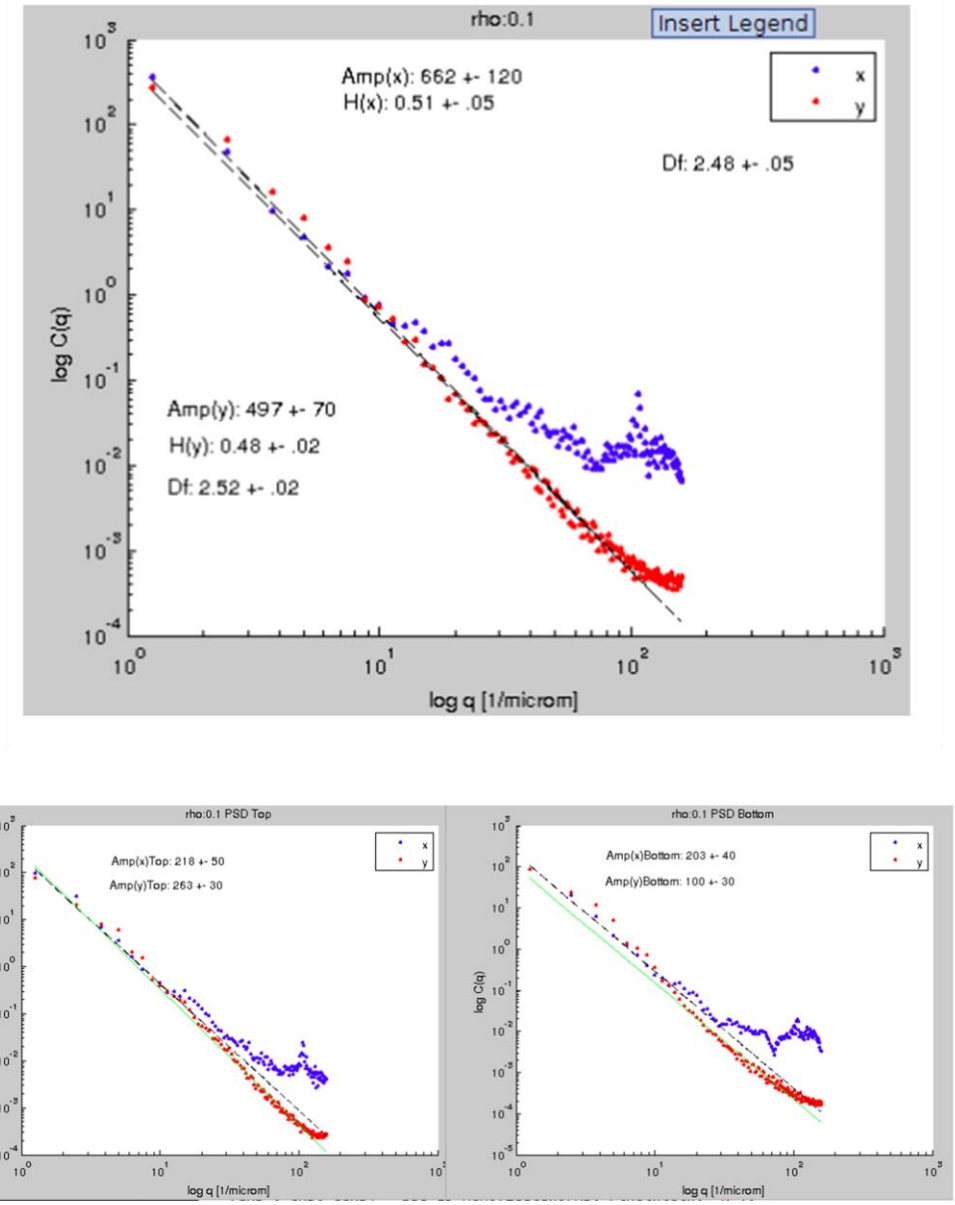
Tüm bu analizlerin sonuçları her bir aerosil yoğunluğu için Şekiller 13-18 de gösterilmiştir. Bunlara ek olarak grafiklerin gerçek uzunluk değerlerine göre veya imgecik değerleriyle hazırlanmasında da hesap farklılığı olmadığını, en azından hata barları içinde kaldığını

göstermek için de Şekil 19 ρ=0.075 g/cm^3 verileri için hazırlanmıştır. Analizler sonucunda bulunan D_F fraktal değerleri en düşük GG rahatsız edilmiş örnek için (ρ=0.075) ~2.25 civarında hesaplanırken, artan aerosil ve dolayısı ile artan GG rahatsız edilme etkisi ile monotonik bir artış göstermiş ve en yüksek aerosilli örneğimiz için D_F~ 2.75 civarında hesaplanmıştır. Bu analizin diğer analizlerle karşılaştırıldığında en büyük üstünlüğü, dinamik alanda bulunan daha çok veriye sahip olması hesaplamaların çok daha verimli ve güvenilir olmasıdır. Yüzeylerin Fourier boyutunda ki ölçekten bağımsız (scale independent) fraktal boyut analizi yapılması ve bu analizin matematiksel tüm Fourier fonksiyonun özellikleri içermesi (yani $C \sim C_B + C_T$ superimpose gibi) ve bu özelliklerin tetkik edilebilmesi, kanımızca bu projede yapılan analizlerin doğruluğu ve güvenliğini arttırıcı olmuştur.

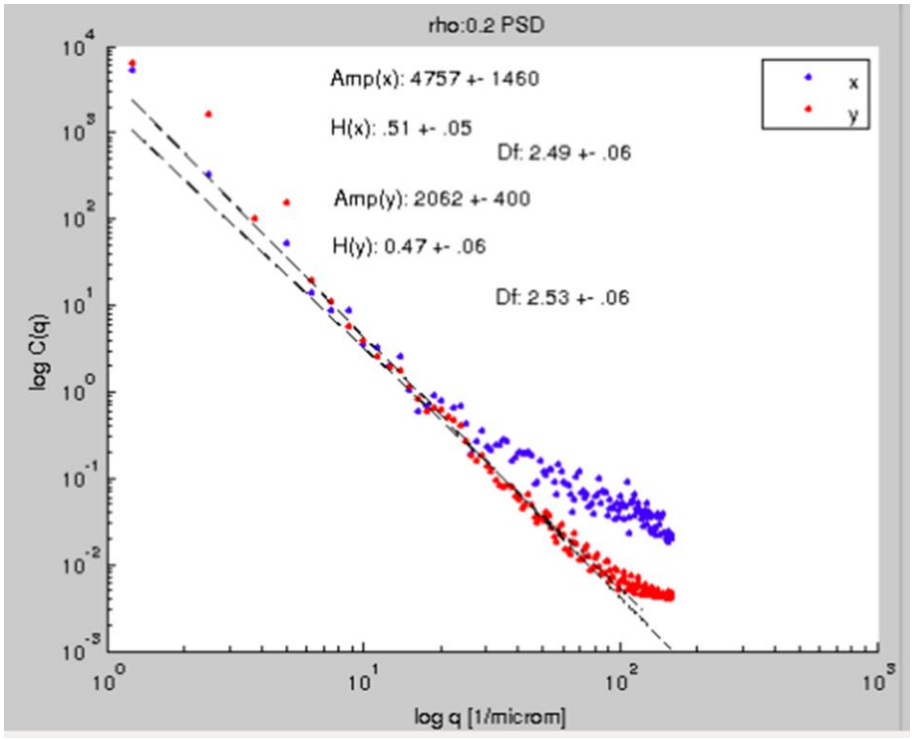


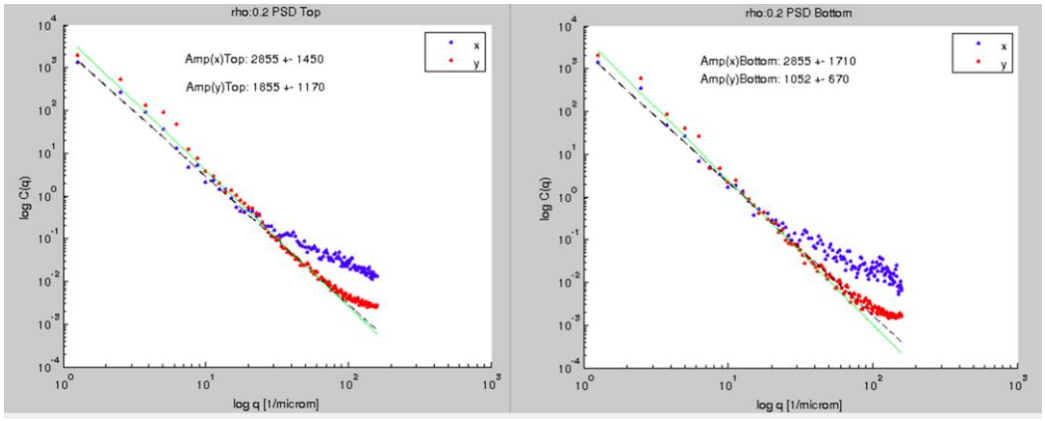


Şekil 13: ρ=0.075 verisi için güç spektrumu yoğunluk analizi. Görülebileceği üzere Şekil 12 'ye benzer bir davranış gözlemlenmektedir. Hesaplanan Hurst üstü ile bulunan D_F fraktal boyut değerleri grafikler üzerinde belirtilmiştir. Ayrıca bu değerlerle Tablo 2 ve Tablo 3 hazırlanmıştır.

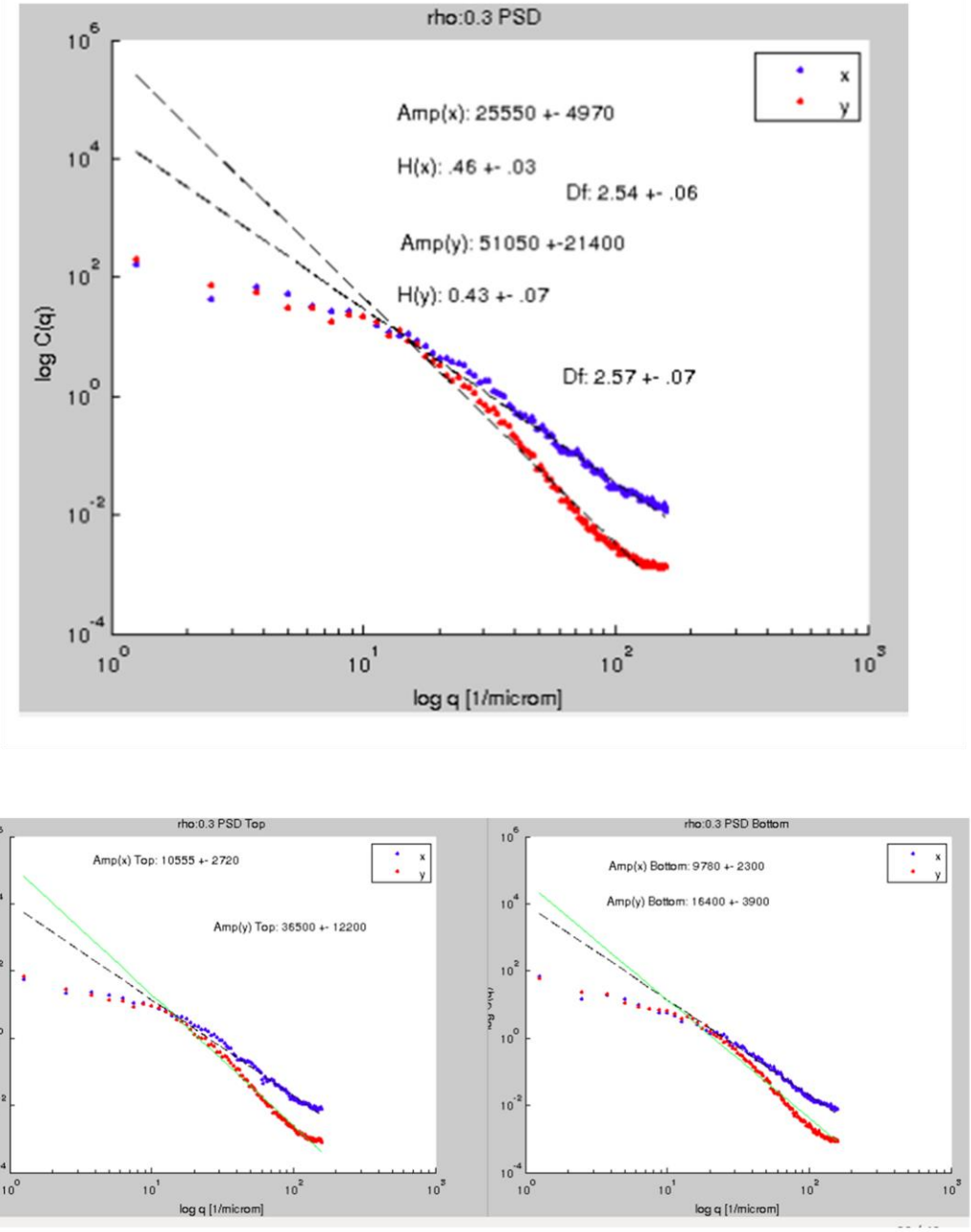


Şekil 14: ρ=0.1 verisi için güç spektrumu yoğunluk analizi. Görülebileceği üzere Şekil 12 'ye benzer bir davranış gözlemlenmektedir. Hesaplanan Hurst üstü ile bulunan D_F fraktal boyut değerleri grafikler üzerinde belirtilmiştir. Ayrıca bu değerlerle Tablo 2 ve Tablo 3 hazırlanmıştır.

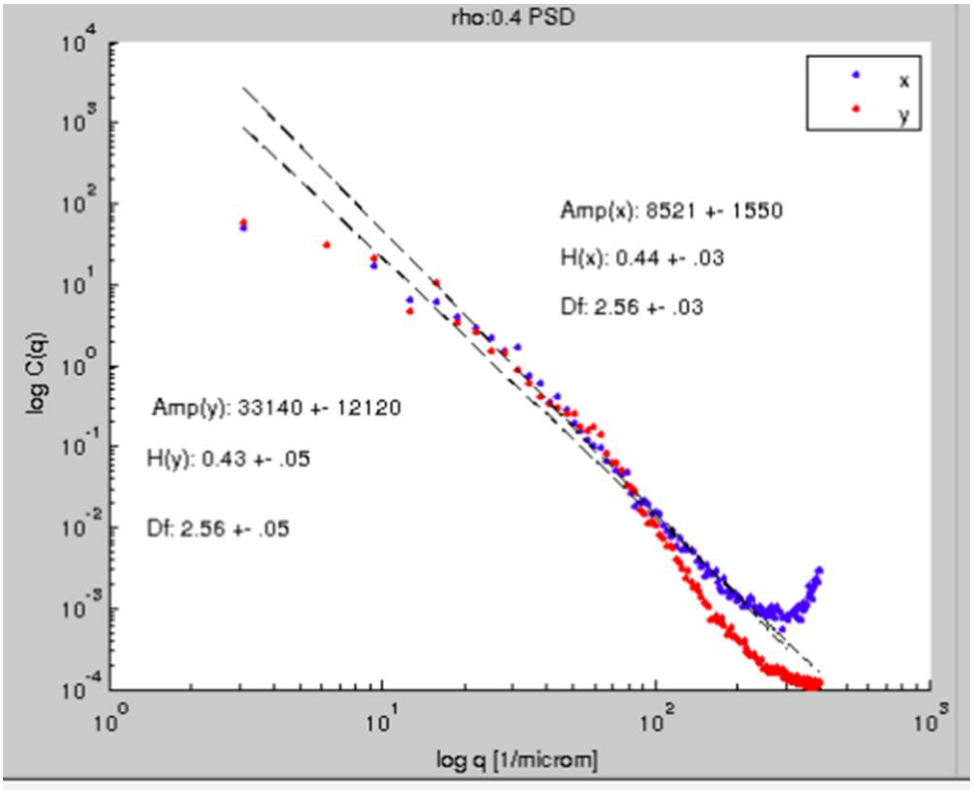


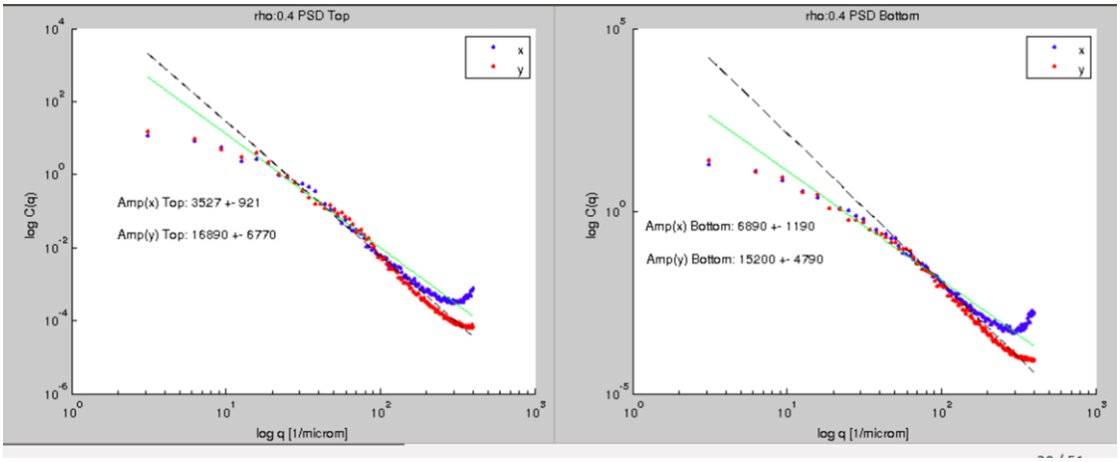


Şekil 15: ρ=0.2 verisi için güç spektrumu yoğunluk analizi. Görülebileceği üzere Şekil 12 'ye benzer bir davranış gözlemlenmektedir. Hesaplanan Hurst üstü ile bulunan D_F fraktal boyut değerleri grafikler üzerinde belirtilmiştir. Ayrıca bu değerlerle Tablo 2 ve Tablo 3 hazırlanmıştır.

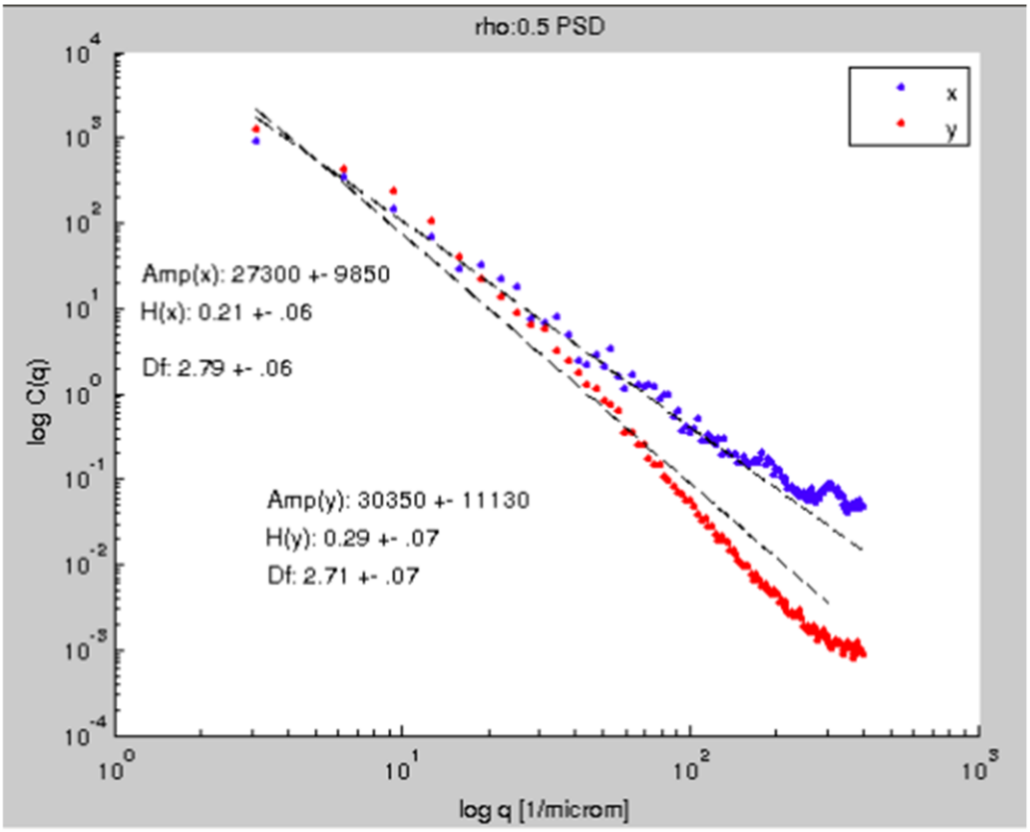


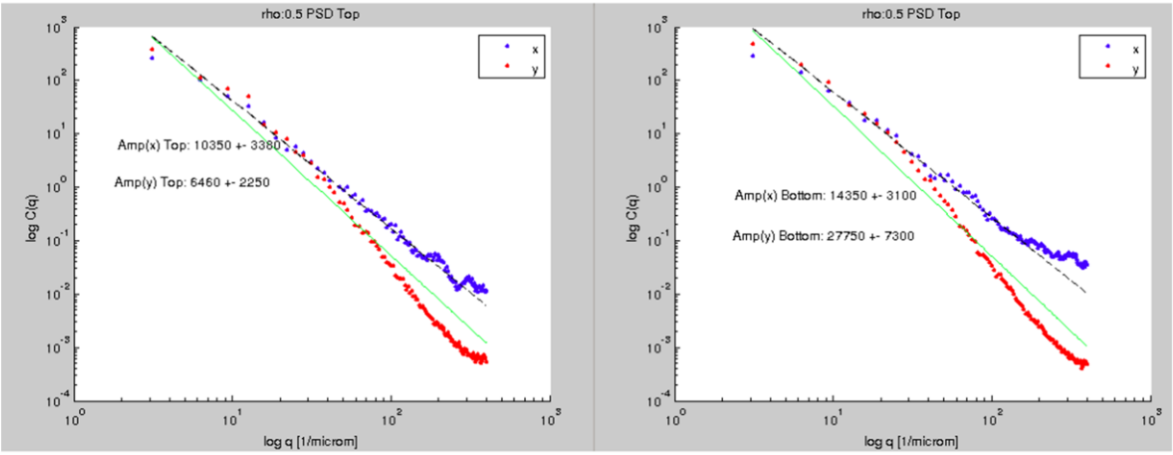
Şekil 16: ρ=0.3 verisi için güç spektrumu yoğunluk analizi. Görülebileceği üzere Şekil 12 'ye benzer bir davranış gözlemlenmektedir. Hesaplanan Hurst üstü ile bulunan D_F fraktal boyut değerleri grafikler üzerinde belirtilmiştir. Ayrıca bu değerlerle Tablo 2 ve Tablo 3 hazırlanmıştır.



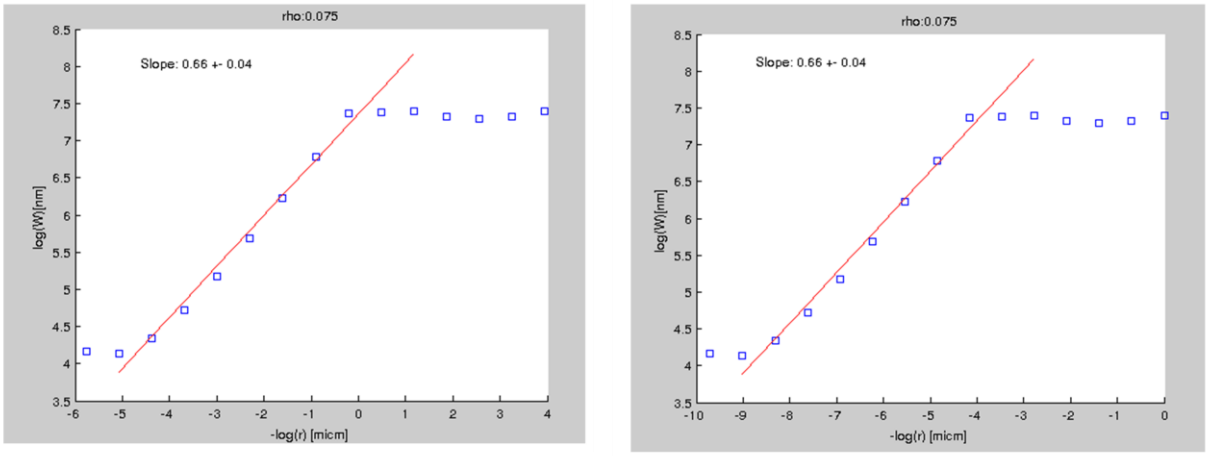


Şekil 17: ρ=0.4 verisi için güç spektrumu yoğunluk analizi. Görülebileceği üzere Şekil 12 'ye benzer bir davranış gözlemlenmektedir. Hesaplanan Hurst üstü ile bulunan D_F fraktal boyut değerleri grafikler üzerinde belirtilmiştir. Ayrıca bu değerlerle Tablo 2 ve Tablo 3 hazırlanmıştır.





Şekil 18 ρ=0.5 verisi için güç spektrumu yoğunluk analizi. Görülebileceği üzere Şekil 12 'ye benzer bir davranış gözlemlenmektedir. Hesaplanan Hurst üstü ile bulunan D_F fraktal boyut değerleri grafikler üzerinde belirtilmiştir. Ayrıca bu değerlerle Tablo 2 ve Tablo 3 hazırlanmıştır.



Şekil 19: ρ=0.075 için güç spektrumu analizi. 2 panel de de gösterilen veriler aynıdır. Ancak x-ekseni sağ panelde gerçek uzunluk iken sol panelde imgeç uzunluğu kullanılmıştır. Hesaplamalar görüleceği üzere aynı çıkmakta, hata değerleri arasında bir fark oluşmaktadır.

Görüleceği üzere, yapılan bu analizlerin de tamamlanmasıyla, projesi hazırlandığında TÜBİTAK'a taahhüt edilmiş olunan İŞ-ZAMAN çizelgesinde 3.ncü İŞ PLANI olarak sunulan adım başarı ile tamamlanmıştır. Hazırlanan yüzey analiz kodları hem MATLAB hem de Mathematica kullanılarak veriler üzerinde çalıştırılmıştır. Hazır program olarak geniş bir kullanıcı yelpazesi bulunan Gwydion programın da detaylı bir şekilde çalıştırılmış ve hatta programda ki bir hesap hatası dahi bulunmuştur.

Yine ilgili projenin Başarı Ölçütleri başlığında yer verilen ve Projenin Başarısında ki Önemi % 40 olarak kaydedilen tüm çalışmalar başarı ile bitirilmiştir. **Risk Yönetiminde sunulan B Planına yani Doç. Dr. Özgür Özer'in sahip olduğu diğer programlara da ihtiyaç kalmamıştır**. Hali hazırda analiz kodlarıyla bu projenin 2.nci bilimsel makalesi hazırlanmaktadır.

İP No:3 % 100 oranında başarı ile tamamlanmıştır.

4. SONUÇLAR, YORUMLAR VE İLGİLİ AÇIKLAMALAR:

Yapılan fraktal analizleri ile SK+aerosil örneklerinin kendine benzer (self-affine) özellikler içerdiğini tetkik edilmiştir. Bu özellikler kullanılarak sonuçları Tablo 2 ve 3 ‘ te gösterilen fraktal boyut analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen fraktal boyut değerleri ile Şekil 20’da gösterildiği üzere daha önce çalışılmış olunan düzen parametresi ile bir benzeşim (correlation) kurulmuştur. Bu ve Şekil 5’ de gösterilen benzeşim ile aerosil yoğunluğuna dayanarak yüzey topografisini yeni bir deney ucu (probe) olarak kullanılabileceği gösterilmiş oldu.

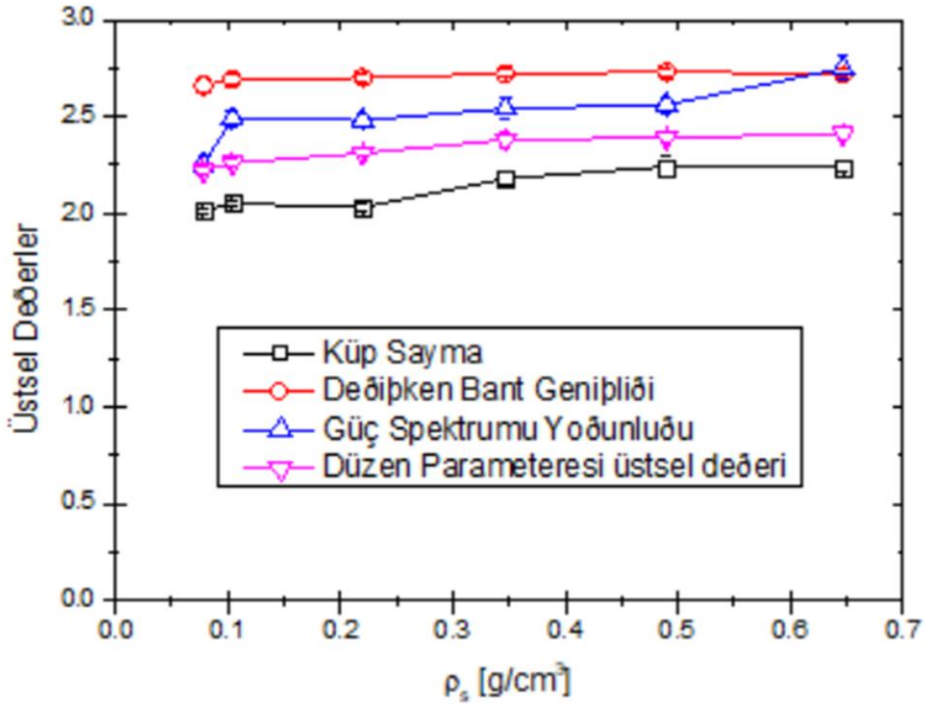
Fraktal analizlere projenin son 6 ayında ağırlık verilebilmiştir. Özellikle küp sayma tekniği kodu yazılırken bazı hatalar yapılmış ve bunlar giderilmiştir. Örneğin Gelişme Raporu 2 ‘de rapor edilen küp sayma sonuçları ne yazık ki hatalar içermektedir. Proje grubumuza son 5 ay içerisinde dahil olmuş olan Dr. Şener Özönder ’in tüm analizleri bir de MATHEMATICA kullanarak yapması, hem MATLAB hem de diğer hazır programların sonuçları hakkında karşılaştırmalar yapılabilmesini de sağlamıştır.

Tablo 2 : Güç spektrumu yoğunluğu analiz sonuçları. Tabloda her örnek için normalize edilmiş yükseklik değerlerinin (-) yani h<0 bölge için hesaplanmış güç spektrum yoğunluğu C_B ve h>0 yani (+) yükseklik için hesaplanan C_T değerleri verilmiştir. Tüm yükseklikler için hesaplan C ile C_B+C_T hata değerleri içerisinde uyumlu kaldığı görülür. Kısaca bu yapılan güç spektrumu yoğunluğu analizlerinin matematiksel olarak doğruluğunu da göstermektedir.

ρ [g/cm^3]	Güç Spektrum Yoğunluğu: Eksi Yükseklikler C_B	Güç Spektrum Yoğunluğu: Artı Yükseklikler C_T	Güç Spektrum Yoğunluğu: Tüm Veriler C
0.075	1109 (430)	1072 (345)	1781 (295)
0.1	203 (40)	218 (50)	662 (120)
0.2	2855 (1710)	2855 (1450)	4757 (1460)
0.3	10555 (1710)	9780 (230)	25550 (4970)
0.4	6890 (1190)	3527 (921)	8521 (1550)
0.5	10350 (3360)	14350 (3100)	27300 (9850)

Tablo 3: Analizler sonucu hesaplanmış fraktal boyut değerleri ve x-ışınları deneylerinden elde edilmiş düzen parametresi üst sayısı. Fraktal boyut analizleri metinde de anlatıldığı üzere 3 değişik metot ile yapılmıştır. Bunlar sırasınca; Küp Sayma, Değişken Bant Genişliği, Güç Spektrumu Yoğunluğu metotlarıdır. X-ışınları saçılma deney sonuçlarından elde edilen düzen parametresi üst sayısı ; β en son kolon da verilmiştir.

ρ [g/cm^3]	ρ_S [g/cm3]	D_F Küp Sayma Metodu	D_F Değişken Bant Genişliği Metodu	D_F Güç Spektrumu Yoğunluğu Metodu	β Düzen Parametresi Üst Sayısı
0.075	0.078	2.01 (01)	0.66 (04)	2.25 (05)	0.22 (2)
0.1	0.104	2.05 (01)	0.69 (03)	2.49 (04)	0.26 (2)
0.2	0.22	2.03 (02)	0.70 (02)	2.48 (03)	0.31 (2)
0.3	0.347	2.18 (04)	0.72 (02)	2.54 (05)	0.38 (4)
0.4	0.49	2.24 (05)	0.73 (02)	2.56 (04)	0.39 (3)
0.5	0.647	2.24 (03)	0.72 (02)	2.75 (06)	0.41 (3)



Şekil 20: Düzen parametresi üst katsayısı ve hesaplanan fraktal boyut değerleri. Bu grafikte düzen parametresi üstsel değerleri; β ve değişken bant genişliği metodu ile hesaplanan değerlere; D_F 2 sayısı eklemiştir. Böylelikle bir grafik üzerinde β ve D_F parametreleri arasından ki benzeşim (correlation) açıkça görülebilir olmuştur.

Gelişme raporu 2 döneminde, bu projenin ilk çıktısı olan makalemizin hala yayınlanmaması moral bozukluğu yaratmaktadır. Aşağıda da gösterildiği gibi bu makale Temmuz 26 2017 tarihinde Canadian Journal of Physics dergisine gönderilmiş ve hala değerlendirme aşamasında tutulmaktadır.

Görüleceği üzere, yapılan bu çalışmaların tamamlanmasıyla ve yazılan kodların başarı ile kullanılarak tüm istenilen analizlerin yapılmasıyla, projesi hazırlandığında TÜBİTAK'a taahhüt edilmiş olunan İŞ-ZAMAN çizelgesinde 1.ci, 2.nci ve 3.ncü İŞ PLANI olarak sunulan adımlar başarı ile tamamlanmıştır. SK+aerosil örneklerinden yüzey topografisini inceleyebileceğimiz uygun STM (Taramalı İletim Mikroskopu) cihazı ne yazık ki bulunamamıştır. Çoğunlukla STM ölçüm sistemlerinin vakum içerisinde ölçüm aldıklarından bu deney uygun değildirler. Yine de önümüzde ki aylar süresinde Doç. Dr. Özgür Özer Hoca'nın grubunda İTÜ içerisinde üretilmiş olan ve vakum ortamı gerektirmeyen STM cihazı kullanarak, bu eksiklikte tamamlanması planlanmaktadır. Hali hazırda proje kapsamında çalışmalarını yürütmekte olan yüksek lisan öğrencileri bu adımı da gerçekleştirmeye çalışmaktadırlar. İlgili projenin B Planı'nda da bahsedildiği üzere STM ön-çalışması tüm projenin son adımını teşkil etmektedir. Kısaca İP No:4 'ün tamamlanmaması bu projenin temelini teşkil eden yüzey topografisini AFM (AKM) ile karakterize edilmesi ve daha önce çalışılmış ve hesaplanmış x-ışınları verileri ile ilişkilendirilebileceği bulgusunun gerçekleşmesinde bir **etken değildir**. Önümüzde ki günlerde STM ön-çalışması da bitirilmesi planlanmaktadır. Fakat bu adımı başarı ile dahi bitirilmesi dahi daha önce öngörüldüğü gibi bir 1001 projesi hazırlamaya uygun olamayacağı da elde edilen tecrübe ve veriler ışığında düşünülmektedir. Zira böyle bir çalışma ancak grubumuzca İTÜ'de hazırlanacak olan el yapımı bir STM cihazı ile gerçekleştirilebilir ki buda finans olarak büyük bir ihtimalle 1001 Projesi sınırlarına sığdırılamayacak derece pahalı olacaktır.

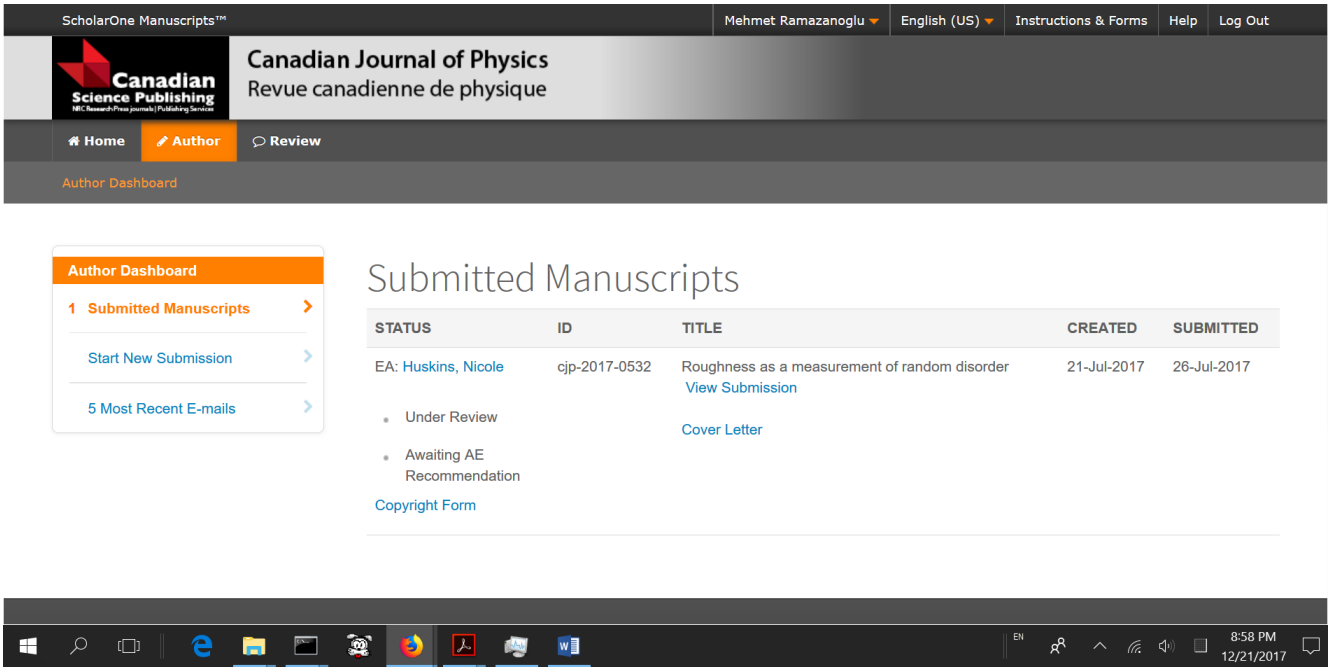
Şu bir gerçektir ki, en azından 1 makale daha yazılabilecek ve en azından 1 tane uluslararası konuşma yapılabilecek düzeyde, analizlerimiz ve sonuçlarımız vardır.

Bu son raporun kapanış paragrafında kişisel olarak şunu söylemek isterim ki, Yurda Dönüş Programı Tübitak Ardep 2232 dahilinde yaptığım analizlerle 24 aylık süre zarfında hiçbir çıktı elde edememişken, bu süre sonunda 2 adet makale ve 2 adet de davetli misafir konuşma yapılmıştır. Bu konuşmalardan sonuncusu 2017 Nötron Saçılma Toplantısı Temmuz 2017 ,Kore 'de yapılmıştır. Böyle bir uluslararası konferansa birçok fizikçi, kimyacı, biyolog ve mühendis başvurur ancak çok az bir kısmı konuşmaya davet edilir, birçoğu yalnızca poster gösterimi yapabilirler. Bu konferansa çağırılmam hem kişisel olarak hem de İTÜ adına oldukça güzel sonuçlar çıkardığına inanıyorum.

Umut ederim ki, bu projenin çıktıları da aynen bu şekilde gerçekleşir.

Mehmet Ramazanoğlu

İTÜ, Aralık, 2017



9 Şubat 2018 tarihinde uzun zamandır beklenen değerlendirme raporları 2 hakem hoca tarafından gönderilmiştir. Raporlar oldukça olumlu olmakla beraber, makalenin birkaç bölgesinde revizyona gidilmesi ve mümkün ise makalenin ilk şeklinde gösterilmemiş olan figürlerinde makaleye katılması böylelikle yorumların güçlendirilmesi istenmiştir. Şuan için bu istekler doğrultusunda 1.nci makalenin ikinci şekli üzerinde çalışılmaktadır. Birkaç gün içerisinde bu çalışmalar bitirilip, makale Canadian Journal of Physics dergisine gönderilecektir.

5. KAYNAKLAR

Buscarino G., V. Ardizzone, G. Vaccaro, F.M. Gelardi, Journal Of Non-Crystalline Solids 357 (2011) 1866-1870

Clegg P.S., C. Stock, R. J. Birgeneau, C.W. Garland, A. Roshi and G.S. Iannacchione, Phys. Rev. E. 67, 021703 (2003)..

Evonik (Degussa) Corp., Tuzla, Istanbul, TR, 34490.

Frinton Lab, Vienland, NJ, 08360.

Freelon B ., M. Ramazanoglu, P.J. Chung, R.N. Page,Y. S. T Lo, P. Valdivia, R.J. Birgeneau, C.W. Garland, Phys. Rev. E. 84, 031705 (2011).

Guerrero Carlos, Edgar Reyes, Virgilio Gonzelez, Polymer 43 (2002) 6683-6693

Iannacchione G. S., S. Park, C. W. Garland, R.J. Birgeneau, R. L. Leheny, Phys. Rev. E. 67, 011709 (2003).

Iannacchione C. W. Garland, J. T. Mang, T. P. Rieker, Phys. Rev. E. 58 5966 (1998)

Haga H. ve C.W. Garland , Phys. Rev. E. 56, 3044 (1997)

Leheny R. L., S. Park, R. J. Birgeneau, J.-L. Gallani,C.W. Garland and G.S. Iannacchione, Phys. Rev. E. 67,011708 (2003).

Mandelbrot Benoit, “The fractal geotmery of nature” (1982)

Park S., R. L. Leheny, R. J. Birgeneau, J.-L. Gallani, C.W. Garland and G.S. Iannacchione, Phys. Rev. E. 65, 050703 (R) (2002).

Parvinzadeh M., S. Moradian, A. Rashidi, M.-E. Yazdanshenas, Applied Surface Science 256 2792-2802, (2010).

Profilometre , A Ziess Axio CSM 700 type profilometer kullanıldı.

Persson, B.N.J.ö O. Albohr, U. Tartaflino, A.I. Volotkitin, E. Tosatti, J. Phys. Condens. Matter 17 (2005) R1-R62 Topical Review

Ramazanoglu M., S. Larochelle, C.W. Garland and R. J. Birgeneau, Phys. Rev. E. 75, 061705 (2007).

Ramazanoglu M., P.S. Clegg, R.J. Birgeneau, C.W. Garland, M. E. Neubert and J. M. Kim, Phys. Rev. E. 69, 061706 (2004).

Ramazanoglu M., S. Larochelle, R.J. Birgeneau, C.W. Garland, Phys. Rev. E. 77, 031702 (2008).

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Doç. Dr. MEHMET KERİM RAMAZANOĞLU
Proje No:	115F315
Proje Başlığı:	Gelişi Güzel Rahatsız Edilmiş Sıvı Kristal Yüzey Karakterizasyonu
Proje Türü:	3001 - Başlangıç AR-GE
Proje Süresi:	24
Araştırmacılar:	
Danışmanlar:	
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	İSTANBUL TEKNİK Ü. FEN-EDEBİYAT F. FİZİK MÜHENDİSLİĞİ B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	01/01/2016 - 01/01/2018
Onaylanan Bütçe:	100000.0
Harcanan Bütçe:	72826.6
Öz:	Bastırılmış gelişi-güzel rahatsız edilme (BGGRE: quenched random disorder-QRD-) etkileri sıvı-kristal (8CB : octylcycanobiphenyl) örnekleri kullanılarak atomik kuvvet mikroskopu (AKM) ile çalışmıştır. Sıvı-kristaller içerisinde karıştırılan aerosil nano-parçacıkları, 8CB+aerosil jelleri dahilinde belli bir düzeyde BGGRE etkileri yaratmaktadır. Bu etkiler örneklerin yüzey topografyasında da izlenilebilmektedir. Kullanılan aerosil yoğunlukları sıvı-kristal örnekleri içerisinde arttırıldıkça, yumuşak sıvı-kristal çevrimi baskılanır ve daha sert ve girinti-çıkıntılar içeren bir yüzey oluşturulur. Aerosil nano-parçacıkları sıvı-kristal moleküllerini iğneleyerek oluşturdukları çevrimi bozarlar. Bu bozma olayları nano-parçacıkların gelişi-güzel sıvı-kristal içerisinde yayılmasında dolayı, bir BGGRE etkisi oluşturur. Yüzeyde oluşan pürüzlülük AKM kullanılarak ölçülebilir. Elde edilen veriler ışında, başta X-ışınları kısa ilişkilendirilme uzunluğu (short range correlation widths) ile elde edilen pürüzlülük değerleri arasında bir ilişki olduğu çalışılmıştır. Daha sonra, bu verilerle değişik fraktal boyut analizleri yapılarak, yüzeylerin karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Küp Sayma (Cube-Counting), Güç Tayf Yoğunluğu (Power-Spectrum Density), Değişken Bant Genişliği (Variable Band Width) ve Dilim Kutu Sayma (Slice Box-Counting) teknikleri ile yüzeylerin kendi-benzeme (self-affine) fraktal yüzey karakteristikleri kullanılarak, fraktal boyutlarının aerosil yoğunlukları arttıkça bir artış gösterdikleri görülmüştür. Bu kısaca BGGRE etkisi olarak yorumlanmıştır. Kısaca, bu çalışma ile sıvı-kristal+aerosil jellerinin BGGRE etkilerinin AKM ile de çalışılabileceği gösterilmiş, bu konuda yeni bir deney tekniği geliştirilmiştir.
Anahtar Kelimeler:	Sıvı-kristal, Geliş Güzel Rahatsız Edilme, Atomik Kuvvet Mikroskopu, Yüzey Analizi, Fraktal Boyutlar
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Evet

TÜBİTAK