مقاله مروری

پژوهش در آموزش شیمی، سال چهارم، شماره دوم، انتشار: بهار ۱۴۰۲

پژوهش در آموزش شیمی

مقالات منتشر شده در چهارمین همایش ملی آموزش شیمی ایران

http://chemedu.cfu.ac.ir

بررسی بلورمایع‌های صفحه‌ای شکل و تخمین ممان دوقطبی آن‌ها

روشنک کیان[۱*]، محمدصادق ذاکرحمیدی[۲]، ندا ابراهیم پور[۳]

[۱] *پژوهشگر پسادکتری، دکتری تخصصی شیمی فیزیک، دانشکده فیزیک دانشگاه تبریز، ایران*

[۲] *استاد تمام، دکتری تخصصی شیمی فیزیک، دانشکده فیزیک دانشگاه تبریز، ایران*

[۳] *دکتری تخصصی شیمی فیزیک، دانشگاه فنی و حرفه ای، ایران*

[*] *Roshanak_kian@tabrizu.ac.ir*

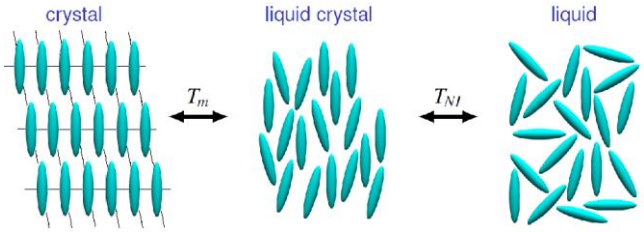
چکیده:

بلورمایع‌ها موادی هستند که خواص ساختاری و مکانیکی آنها حدواسط خواص مایعات و بلورهاست یعنی می‌توانند مانند مایع جاری شوند درحالی‌که مولکول‌های آن همانند جامدات دارای نظم و جهت‌گیری خاصی می‌باشند. درسال‌های اخیر بلورمایع‌ها به علت داشتن ویژگی ساختاری منحصربفرد توجه محققین بسیاری را به‌خود جلب کرده است. با توجه به اینکه اثرات حلال نقش مهمی در بسیاری از برهمکنش‌های فیزیکی و شیمیایی ایفا می‌کنند، بررسی ویژگی‌های اپتیکی آنها در زمینه‌های مختلف صنعتی و پزشکی حائز اهمیت است. ممان دوقطبی از ویژگی مهم اپتیکی و الکترونی مولکول‌هاست که تغییرات آن منجر به تغییر ساختار الکترونی و در نتیجه تغییر رفتار فوتوفیزیکی و بیولوژیکی این دسته از مولکول‌ها می‌شود. برهمین اساس در این کار پژوهشی با استفاده از روش طیف‌سنجی به محاسبه ممان دوقطبی حالت پایه و برانگیخته بلورمایع‌های صفحه‌ای شکل با سه گروه استخلافی مختلف پرداخته شده است. نتایج حاصل نشاندهنده وجود ابرالکترونی در مرکز ساختار این دسته از بلورمایع‌هاست.

کلیدواژه‌ها: بلورمایع‌های‌صفحه‌ای، رفتارفوتوفیزیکی، حلقه آروماتیک، ساختار فضایی، ابرالکترونی

مقدّمه

با توجه به اینکه آموزش و پرورش از مهمترین نهادهای اجتماعی است، آشنایی دانش‌آموزان با فناوری های نوین علوم پایه حائز اهمیت است. در این راستا نشریات، جلسات علمی و تخصصی بسیاری در سطح جهان به بررسی بلورهای مایع[1] ، خواص و کاربردهای آنها اختصاص یافته است. در سال ۱۸۸۸ یک گیاه‌شناس اتریشی به نام فردریچ رینیتزر[2] وقتی روی یک ماده به نام کلسترول بنزوات مطالعه میکرد، هنگام سرد و گرم‌کردن مشتقات کلسترول رنگ‌های متفاوتی مشاهده کرد وی دریافت که این مشتقات دارای دو نقطه ذوب مجزا هستند که در۱۴۵/۵درجه سانتی‌گراد ذوب شده و به مایع کدر تبدیل می‌شود و در۱۷۸/۵ درجه سانتی‌گراد مایع کدر تبدیل به مایع شفاف می‌شود. به‌همین دلیل، رینیتزر بعنوان کاشف فاز جدیدی از ماده شناخته شده است. رینیتزر، برای حل این مساله نمونه را به همکارش لهمان[3] که فیزیکدان آلمانی و متخصص اپتیک بلورها بود، فرستاد. او مطالعاتی را روی این نمونه‌ها و مواد دیگری انجام داد و در نهایت به این نتیجه رسید که بلورهای مایع (شکل۱) موادی هستند که خواص ساختاری و مکانیکی آنها بین خواص مایعات و بلورهاست یعنی میتوانند مانند مایع جاری شوند در حالی که مولکول‌های آن همانند جامدات دارای نظم و جهت‌گیری خاصی می‌باشند و به‌همین دلیل اصطلاح بلورمایع را برای اولین بار برای این مواد به‌کار برد.



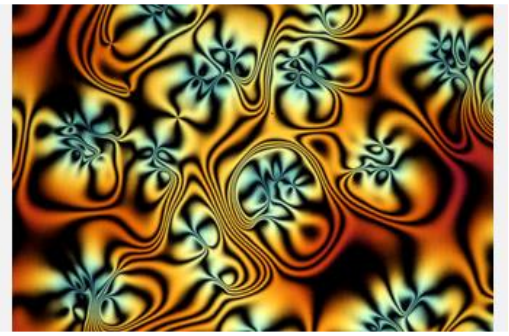
شکل 0. فازها و اشکال مختلف یک بلورمایع

در نهایت رینتیزر نتایج کار تجربی خودش را که منطبق با نتایج لهمان بود به انجمن شیمی ارائه داد[۱-۴]. فهم و درک این حالت ماده برای دانشمندان قرن‌های نوزدهم و بیستم کار ساده‌ای نبوده است. در اوایل دهه‌ی ۱۹۷۰ میلادی اولین دسته از مواد بلورهای مایع پایدار بصورت تجاری ساخته شدند. شکل(۲) نمونه تصویری است از یک بلور مایع که توسط میکروسکوپ پلاریزه گرفته شده است.

---

[1] Liquid Crystals
[2] Fredich Reinitzer

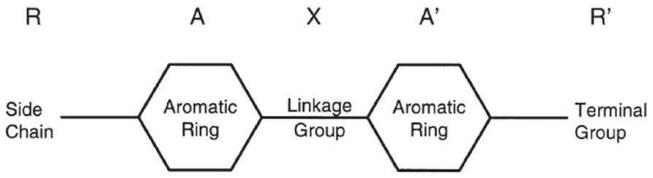
lehman[3]



شکل۲.تصویری از یک بلور مایع توسط میکروسکوپ پلاریزه

هدف و پیشینه پژوهش

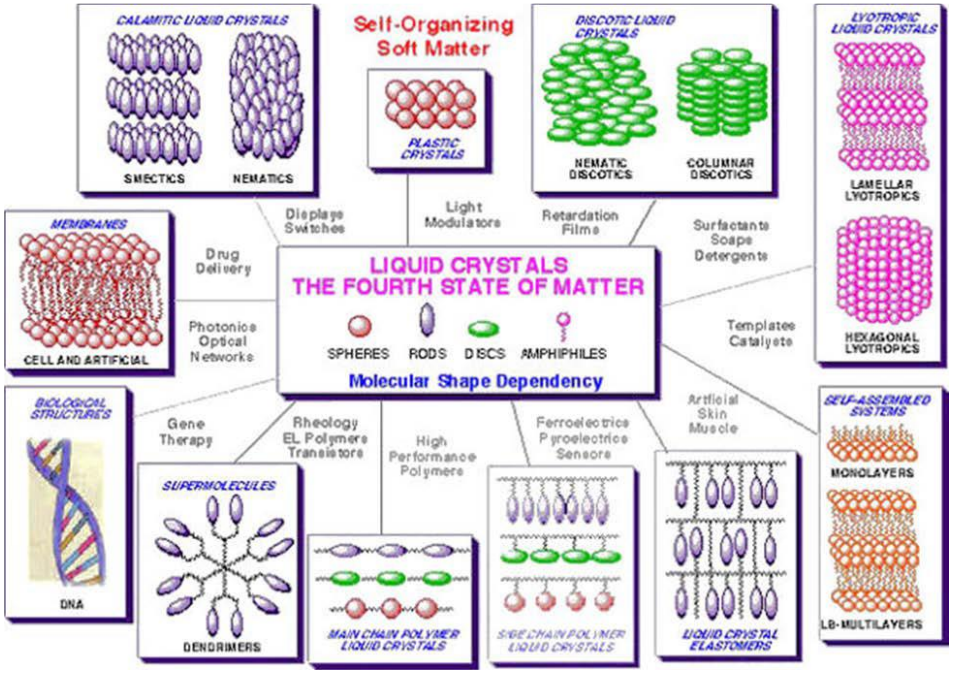
اغلب بلورهای مایع شامل مولکول‌های آروماتیکی می‌باشند که درصد بسیار زیادی از آنها به علت داشتن بنزن، جزو مشتقات بنزن درنظرگرفته می‌شوند. به طور معمول یک مولکول بلور مایع همانطورکه در شکل(۳) نشان داده شده است، دارای یک زنجیره جانبیR و دو حلقه آروماتیکی A’وA و یک زنجیره انتهاییR’ می باشد[۵].



شکل۳.ساختار کلی یک بلورمایع

دسته‌بندی بلورمایع‌ها براساس شکل ظاهری (مولکول‌های میله‌ای‌شکل[۱]، مولکول‌های‌کروی شکل[۲]، مولکول‌های صفحه‌ای[۳] و مولکول‌هایی با ساختار دوگانه‌دوست[۴]) و براساس پارامترهای فیزیکی بلور مایع (لیوتروپیک‌ها[۵] ،پلیمریک‌ها[۶] و ترموتروپیک‌ها[۷]) انجام شده است. شکل(۴) انواع بلورمایع‌ها را نشان می‌دهد[۵].

[1] Rode shape
[2] Spheres shape
[3] Discs
[4] Amphiphilic
[5] Lyotropic
[6] Polymeric
[7] Thermotropic

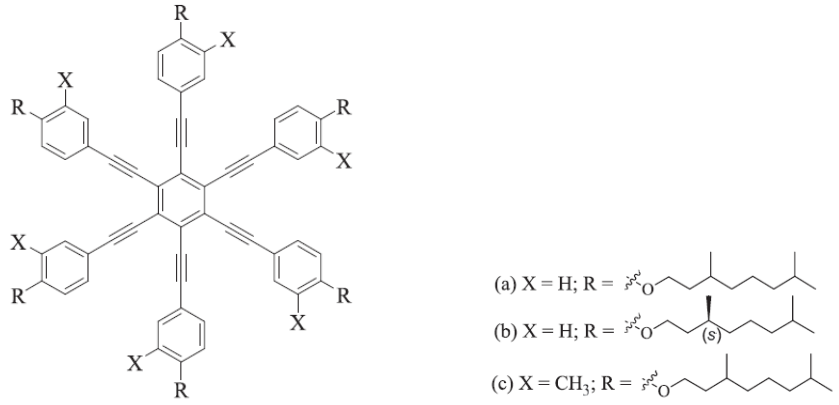


شکل۴. تصویر طبقه بندی شده از مولکول‌های بلورمایع

روش پژوهش

بلور مایع‌های صفحه‌ای‌شکل به‌علت داشتن ویژگی‌های فیزیکی منحصربه فرد نقش مهمی در زمینه‌های مختلف اپتیکی، صنعتی، بیولوژیکی و پزشکی دارند. عملکرد این دسته از بلور مایع‌های صفحه‌ای‌شکل وابستگی زیادی به ساختار مولکولی و محیط پیرامون آنها دارد. با توجه به اینکه فعالیت اپتیکی این ترکیبات مرتبط با ساختار الکترونی مولکول‌ها است و ساختار الکترونی مولکولی ترکیبات مرتبط با ممان دوقطبی است. لذا محاسبه ممان دوقطبی پارامتری مهم برای مطالعه و درک بهتر ویژگی‌های اپتیکی و الکترونی مولکول‌ها است. هرتغییری در ساختار مولکول منجر به تغییر ساختار الکترونی و درنتیجه تغییر ممان دوقطبی می‌شود. روش‌های مختلفی برای محاسبه ممان دوقطبی وجود دارد که طیف‌سنجی متداول‌ترین روش تجربی برای محاسبه ممان دوقطبی است[۶]. دراین کار پژوهشی تجربی، طیف جذب و فلورسانس این دسته از بلورمایع‌های صفحه‌ای‌شکل (شکل۵) در حلال‌هایی با قطبیت مختلف ثبت شده و ممان دوقطبی آنها به روش باکشیو[1] [۷] محاسبه گردید.

[1] Bakshiev



شکل۵. ساختار مولکولی بلور مایع‌های صفحه‌ای‌شکل مورد مطالعه

پس از بدست آوردن بیشینه طول موج جذب و فلورسانس این سه بلورمایع صفحه‌ای‌شکل در حلال‌هایی با قطبیت مختلف، می‌توان ممان دوقطبی این ترکیبات را بدست آورد. براساس تئوری اختلال مرتبه دوم مکانیک کوانتومی[1] برای جابجایی باند جذب (ν_a) و فلورسانس (ν_f) در حلال‌های گوناگون با گذردهی (ε) و ضریب شکست (n) مختلف رابطه‌ای بدست آمده است. این تغییرات وابسته به حلال برای بیشینه تفاضل و مجموع جذب و فلورسانس بصورت زیر است :

$$\tilde{\nu}_a - \tilde{\nu}_f = m_1 f(\varepsilon, n) + Const. \quad (۱)$$

$$\tilde{\nu}_a + \tilde{\nu}_f = -m_2 [f(\varepsilon, n) + 2g(n)] + Const. \quad (۲)$$

از روابط زیر می‌توان برای تخمین ممان دوقطبی حالت پایه و برانگیخته مواد از طریق معادلات زیر استفاده نمود:

$$\mu_g = \frac{m_2 - m_1}{2} \left[\frac{hca^3}{2m_1} \right]^{1/2} \quad (۳)$$

$$\mu_e = \frac{m_1 + m_2}{2} \left[\frac{hca^3}{2m_1} \right]^{1/2} \quad (۴)$$

برای تعیین دقیق بیشینه طول موج‌های جذبی وفلورسانسی از نرم افزار Origin5 استفاده می‌شود. پس از بدست آوردن بیشینه طول موج جذب و فلورسانس بلور مایع‌های صفحه‌ای‌شکل با استفاده از

[1] quantum second–order perturbation theory

این نرم‌افزار به محاسبه ممان دوقطبی با استفاده از معادلات فوق پرداخته شد و نتایج حاصل در جدول(۱) ارائه گردید[۶]:

جدول(۱)

بلورمایع صفحه ای شکل	شعاع مولکولی برحسب انگستروم	μ_e	μ_g
ساختار a	۹/۷۳	۳/۹۳	۲/۴۵
ساختار b	۹/۲۶	۳/۵۰	۲/۴۹
ساختار c	۹/۵۹	۵/۶۷	۴/۳۹

یافته های پژوهش

ممان دوقطبی یک کمیتی فیزیکی است و نشان‌دهنده توزیع الکترون در یک مولکول با ساختار مشخص می‌باشد و می‌توان آن را با روش‌های مختلف تجربی و تئوری به‌دست آورد. یک مولکول تنها زمانی می‌تواند نور را جذب کند که ممان دوقطبی آن تغییر کند، بنابراین ممان دوقطبی نقش مهمی در گذار مولکول دارد و مطالعه ممان دوقطبی حالت پایه و برانگیخته مهم است زیرا تحریک یک مولکول با فوتون باعث بازتوزیع بارها و در نتیجه منجر به تغییر ساختار حالت تحریکی می‌شود. این اثر می‌تواند باعث تغییر ممان دوقطبی حالت تحریکی نسبت به حالت پایه شود. دانستن توزیع بار و ممان دوقطبی حالت پایه و برانگیخته مولکول‌ها در شناخت پدیده‌های فوتوشیمیایی و توضیح حالت تحریکی از جایگاه ویژه‌ای برخوردار است[۸] .

نتایج نشان می‌دهد ممان دوقطبی حالت تحریکی هر سه بلورمایع صفحه‌ای‌شکل بزرگتر از حالت پایه است. این اختلاف ناچیز بین ممان دوقطبی حالت پایه و تحریکی نشان می‌دهد این مولکول‌ها در حالت تحریکی اندکی قطبی‌تر از حالت پایه هستند. همچنین بیانگر وجود ابرالکترونی درمرکزساختارمولکولی بلورمایع‌های صفحه‌ای‌شکل است. درواقع دراین ساختارها انتقال بارالکترونی رخ نمی‌دهد. با توجه به اینکه گزینش‌پذیری مناسب فضایی و توزیع‌بار دو فاکتور مهم و موثر بر روی ممان دوقطبی حالت برانگیخته می‌باشند، به همین دلیل ساختارb با بیشترین جهت‌گیری فضایی و توزیع بارالکترونی دارای مینیمم اختلاف ممان دوقطبی حالت پایه و برانگیخته می‌باشد[۶].

بحث و نتیجه‌گیری

پیشرفت‌های سالیان اخیر در زمینه‌های مختلف علوم‌پایه نیازمند توجه بیشتر آموزش و پرورش در این حیطه می‌باشد. بنابراین آشنایی روزافزون دانش آموزان با فناوری‌های نوین علوم‌پایه حائز اهمیت است. در این مقاله به بررسی بلور مایع صفحه‌ای‌شکل با ویژگی‌های فیزیکی و اپتیکی منحصربه فرد نقش مهمی پرداخته شد. با توجه به اینکه ممان دوقطبی یک کمیتی فیزیکی است و نشان‌دهنده توزیع الکترون در یک مولکول با ساختار مشخص می‌باشد لذا ممان دوقطبی سه بلور مایع صفحه‌ای‌شکل با ساختارهای مختلف با استفاده از روش طیف‌سنجی و بکمک روش باکشیو

محاسبه گردید. نتایج حاصل حاوی اطلاعات ارزشمند درباره توزیع بارالکترونی و ساختار هندسی این مولکول‌ها در حالت پایه و تحریکی است که می‌تواند درکاربرد عملی آنها در صنعت ادوات اپتیکی و بیولوژیکی بسیار مفید باشد.

منابع

Lagerwall, S. T. (1998). Chiral smectic liquid crystals: ferroelectric liquid crystals. *Handbook of Liquid Crystals: Low Molecular Weight Liquid Crystals II*, 515-664.

Oswald, P., Pieranski, P. (2005). *Nematic and cholesteric liquid crystals: concepts and physical properties illustrated by experiments*. CRC press.

Collings, P. J., Patel, J. S. (1997). Handbook of liquid crystal research.

Ranjkesh, A., Ebrahimpour, N., Zakerhamidi, M. S., Seyedahmadian, S. M. (2022). Temperature-dependent dielectric property of a nematic liquid crystal doped with two differently–shaped tungsten oxide (W18O49) nanostructures. *Journal of Molecular Liquids*, *348*, 118024.

Khoo, I.C., 1994. Liquid crystals: *physical properties and nonlinear optical phenomena*. Wiley-VCH pp. 320.

Kian, R., Zakerhamidi, M. S., Ranjkesh, A., Shamkhali, A. N., Taheri, B., Varshney, S. K., Yoon, T. H. (2020). Investigation of the spectroscopic features along with the media polarity effect in some symmetrical disc-shaped liquid crystals. *Journal of Molecular Liquids*, *309*, 113226

N.G. Bakhshiev, (1964).Universal intermolecular interactions and their effect on the position of the electronic spectra of molecules in 2-component solutions. 7. Theory (general case for isotopic solution), *Opt. Spectrosk.* 16 821–832.

Kian, R., Zakerhamidi, M. S., Kandjani, S. A., Dadashzadeh, M. (2022). The effective interactions of Fuchsine and Pararosaniline as two bioactive compounds in different solvent media: A comparative study. *Journal of Molecular Structure*, 133285.

Review article

Research in Chemistry Education, Vol 4, No 2, Publication: Spring 1402

Research in Chemistry Education

Articles published in the fourth national conference of chemical education in Iran

http://chemedu.cfu.ac.ir

Investigation of Discotic Liquid Crystals and Estimation of their dipole moments

Roshanak Kian[1*], Mohammad Sadegh Zakerhamidi[2], Neda Ebrahimpour[3]

[1] *Postdoctoral researcher, Ph.D. in physical chemistry, Faculty of Physics, University of Tabriz, Iran*

[2] *Full Professor, PhD in Physical Chemistry, Faculty of Physics, University of Tabriz, Iran*

[3] *Ph.D. in Physical Chemistry, Technical and Vocational University, Iran*

Abstract

Liquid crystals are materials that their structural and mechanical properties are between the liquids and crystals. Meaning that, they can flow like a liquid while its molecules like solids, have a certain order and orientation. In recent years, liquid crystals have attracted the attention of many researchers due to their unique structural features. Considering that solvent effects play an important role in many physical and chemical interactions, it is important to investigate their optical properties in various industrial and medical fields. Dipole moment is an important optical and electronic property of molecules, its changes lead to change in electronic structure and as a result change in photophysical and biological behavior of this group of molecules. Based on this, in this research work, dipole moment in the ground and excited states of Discotic liquid crystals with three different substitution groups were measured through UV–visible spectroscopic technique. The results reveal that the electron cloud resides in the central part of these liquid crystals.

Keywords: Discotic liquid crystals, photophysical behavior, aromatic ring, spatial structure, electron cloud.

[*]Corresponding Author: (✉ Roshanak_kian@tabrizu.ac.ir)