أنواع جديدة من أشباه موصلات بلورية سائلة

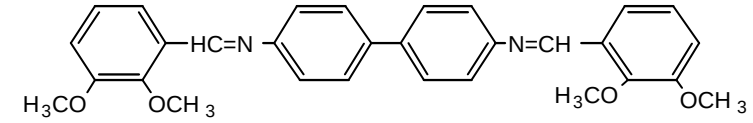
علاء خضير هاشم و صالح مهدي حداوي و عوده مزعل ياسر
جامعة بابل/كلية العلوم *جامعة كربلاء/كلية العلوم* *جامعة بابل/ كلية العلوم*

(NJC)

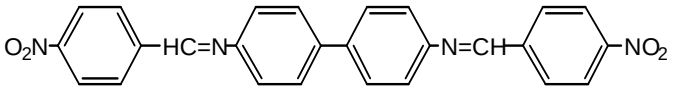
(تاريخ الاستلام 22/ 3 / 2006) **(تاريخ القبول 8 / 11/ 2006)**

الخلاصة

تم تحضير وتشخيص أربعة معقدات ميزوجينية لأيونات النحاس والنيكل ثنائيي التكافؤ مع ليجاندات قواعد شف الميزوجينية ذات الصيغ التركيبية الآتية:



(DMeOBB)



(NO_2BB)

والتي هي:

($DMeOBB\text{-}Cu^{+2}$, $DMeOBB\text{-}Ni^{+2}$, $NO_2BB\text{-}Cu^{+2}$, $NO_2BB\text{-}Ni^{+2}$)

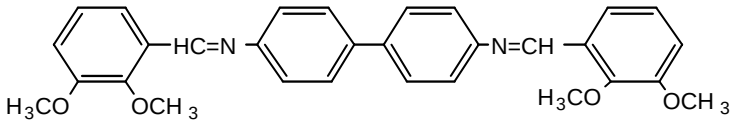
شخصت الخواص البلورية السائلة من خلال جهاز المجهر ذي الضوء المستقطب، وتمت دراسة السلوك الحراري لهذه المعقدات باستعمال جهاز المسح المسعري التفاضلي(DSC)، وجهاز التحليل الوزني الحراري (TG)، وتم تشخيص المعقدات المحضرة بوساطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء والأشعة فـوق البنفـسجية ومطيافية الامتصاص الذري اللهبي، حيث أظهرت المعقدات الطور البلوري السائل النيماتي الايناذـشوتروبي فقط.

تم قياس الخواص الكهربائية للمعقدات البلورية السائلة المحضرة، حيث أظهـرت قياسـات التوصـيلية الكهربائية المولارية للمادة البلورية السائلة(الدايمرات المتناظرة) المحضرة بان الليكاندات البلوريـة الـسائلة الحرة غير موصلة للكهربائية (محاليل غير الكتروليتية)، في حين كان تأثير معقداتها واضحا مـع ايونـات النحاس والنيكل ثنائيي التكافؤ حيث تحسنت قيم التوصيلية الكهربائيـة المـستمرة لهـا وأصـبحت ضـمن المدى(10^{-12}) إلى (10^{-9}) (اوم.سم)$^{-1}$ والتي تقع ضمن مدى توصيلية أشباه الموصلات العضوية، وكذلك فان توصيلية التيار المتناوب قد ازدادت بفعل التعقيد لتكون ضمن المدى(10^{-11}) إلى (10^{-6}) (اوم.سـم)$^{-1}$ ، إن ترتيب قيم التوصيلية المستمرة لها:

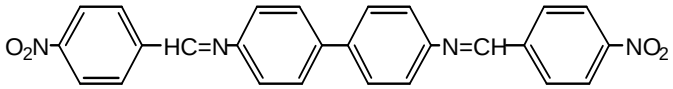
($DMeOBB\text{-}Cu^{+2}$) > ($DMeOBB\text{-}Ni^{+2}$) > ($NO_2BB\text{-}Cu^{+2}$) > ($NO_2BB\text{-}Ni^{+2}$)

Abstract

Synthesis and characterization were achieved for four mesogenic complexes of shiff's bases (mesogenic legands) with ions of (Cu^{+2}, Ni^{+2}) as the following structures:



(DMeOBB)



(NO_2BB)

(Cu^{+2} , Ni^{+2} , NO_2BB-Cu^{+2} , NO_2BB-Ni^{+2})

The liquid crystal complexes have been characterized by a spectrophotometer Infrared (IR), Ultra violet (UV), polarizing microscope equipped with heating stage, Flam. atomic absorption spectrophotometer, Differential scanning calorimeter (DSC), and Thermal gravimetry analysis (TG), techniques were found to be nematic (enantiotropic).

The electrical measurements (D.C, and A.C) of these compounds and their complexes have been investigated. The molar conductivity measurements for the liquid crystal compounds (Schiff's bases) have shown that the free liquid crystal compounds (twin dimmers) are non electrolyte solutions, where as it's effect of complexation with (Cu^{+2},Ni^{+2}) on the (D.C) and (A.C) values have been clear when the (D.C) electrical conductivity ranged from (10^{-12}) to (10^{-9})$(ohm.cm)^{-1}$ lies in the usual range of organic semiconductors. The (A.C) electrical conductivity increases in the range of (10^{-11}) to (10^{-6})$(ohm.cm)^{-1}$.

In this work, it is found that the (D.C) conductivity increases with the following trend:

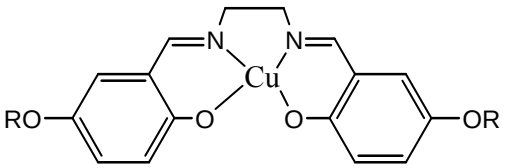
(Cu^{+2}) > (Ni^{+2}) > (NO_2BB-Cu^{+2}) > (NO_2BB-Ni^{+2})

المقدمة

إن معظم المركبات المحضرة المدروسة حتى عام (1980م) كانت مركبات عضوية صرفة إلا أنّه بعد هذا التأريخ تم تحضير معقدات عضوية فلزية للعناصر الانتقالية، تمتلك صفات بلورية سائلة[1،2] (metallic liquid crystal complexes) حيث توسع العمل في هذا الاتجاه لأهمية هذه المركبات في التطبيقات الصناعية المختلفة. لقد بينت بحوث عدة إن قواعد شف المعوضة بمجموعة هيدروكسيل في الموقع اورثو تكون ليكاندات مثالية لتحضير معقدات فلزية انتقالية مختلفة[3] حيث أن في السنوات الأخيرة بدأ ظهور نوع جديد من المركبات التي تتضمن عناصر انتقالية ولهذه المركبات القدرة على إظهار الأطوار البلورية السائلة وتتميز جزيئاتها بأنها تتخذ العديد من الأشكال الهندسية التناسقية وهذه المركبات تسمى بالميزوجينات الفلزية[4].

لقد درست المعقدات البلورية السائلة بشكل كبير وخصوصا معقدات النحاس الثنائي[5,6] وذلك لان هذه المعقدات تتخذ الشكل الهندسي من نوع مربع مستوي (square planar) في معظم

المركبات الميزوميرية وهذا الشكل يجعل الجزيئات تتراصف بشكل أفضل، لذلك فهي تمتلك ميلا اكبر لإظهار الطور البلوري السائل أكثر مما في معقدات لعناصر انتقالية أخرى بالإضافة إلى إنها تكون ذات صفات بارا مغناطيسية.أجريت دراسات كثيرة[7,8] حول معقدات النحاس الثنائي ودرست العلاقة بين الصفات الميزوجينية والتركيب الجزيئي لهذه المعقدات، وبينت إن أفضل الصفات البلورية السائلة يمكن إن نحصل عليها من الأنظمة المشتقة من (2,4-Dihydroxy Benzaldehyde). إن أول معقد ميزوجين للنحاس الثنائي حضر في عام (1984) من قبل الباحث (Galyametdinov)[9] وجماعته. وفي عام (1989) حضر نوع جديد من المعقدات ذو التركيب الآتي[10]:



n= 5-9

حيث أظهرت جميع المعقدات المحضرة (شكل مربع مستوي) الطور السمكتي فقط في التسخين والتبريد باستثناء المعقد عند (n=5) لم يظهر الصفات البلورية السائلة.

إن المواد في الطبيعة أنواع عدة، فالكهربائية منها تقسم حسب مقاومتها النوعية، حيث تبلغ المقاومة النوعية لأشباه الموصلات اللاعضوية بحدود (10^{8}-10^{-2}) (اوم. سم)، ولأشباه الموصلات العضوية بحدود (10^{2}-10^{12}) (اوم.سم)، ومنها نستنتج أنها تقع بين المواد الموصلة (10^{-8}-10^{-2}) (اوم.سم) والمواد العازلة (< 10^{14}) (اوم.سم)[11]، إن آلية التوصيل الكهربائي لهذه المواد تتم وفق نظرية حزم الطاقة، وذلك لان الاوربتالات الترابطية تقع في حزم التكافؤ (Valence band) وتكون الالكترونات ضمن هذه الحزمة مقيدة بالذرة ولا تشترك بالتوصيل الكهربائي، أما الاوربتالات الغير ترابطية فتقع ضمن حزمة التوصيل (Conduction band) حيث تكون الالكترونات ضمن هذه الحزمة لها القابلية على الاشتراك في عملية التوصيل الكهربائي والفجوة التي تقع بين الحزمتين تسمى حزمة الفجوة (Gap Band)[12،13].

لقد أجريت العديد من الدراسات الفيزيائية والكيميائية تعود بداياتها إلى أوائل القرن العشرين، فقد بين الباحث(Pochettino)[14] عام (1906) إن المركبات العضوية تمتلك توصيلية ضوئية وذلك من خلال دراسته لمركب الانثراسين (Anthracene) ثم تلاه كلّ من الباحثين (Szent and Gyorgyi)[15] عام (1941) اللذين بينا إن المركبات العضوية تسلك سلوك أشباه الموصلات وذلك من خلال دراستهم لبعض مركبات البروتين، وقد أوضحوا أن التوصيلية الكهربائية تتم عن طريق الكترونات (π) الموجودة في الجزيئة، بعدها أوضح العالم Eley (1948)[16] إن التوصيلية الكهربائية لأشباه الموصلات العضوية تتناسب أسيا" مع مقلوب درجة الحرارة. كما بين الباحث (Akamatu et al)وجماعته (1954)[17] إن التوصيلية الكهربائية هي بشكل عام قليلة في المركبات العضوية وبالأخص معقدات انتقال الشحنة. كما قام الباحث (قاسم وجماعته) (1998)[18] بدراسة الخواص الكهربائية المستمرة والمتناوبة لقواعد شف ومعقداتها مع عناصر النيكل والبلاديوم.

إن من أهم مميزات أشباه الموصلات امتلاكها مقاومة ذات معامل حراري سالب وهذه تؤدي إلى زيادة التوصيلية الكهربائية (خاصية انتقال الالكترونات) لشبه الموصل مع زيادة درجة الحرارة نتيجة لتحطم الأواصر وانتقال

الالكترونات من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل[19]، إن هذه المميزات جعلت منها ذات فائدة كبيرة في الكثير من التطبيقات الالكترونية مثل الكواشف(Detectors)، الخلايا الضوئية(Photocells)، وفي الطلاء ذات الامتصاص العالي لموجات الرادار(Radar Absorbing Materials) والمستخدم في طلاء الطائرات[20] .

إن الهدف من الدراسة، استخدام بعض توائم قواعد شف الميزوجينية المحضرة كليكاندات لتحضير سلسلة من المعقدات البلورية السائلة الجديدة للنحاس والنيكل ثنائيي التكافؤ، كذلك تضمنت دراسة السلوك البلوري السائل و الخواص الكهربائية للمعقدات البلورية السائلة(معقدات انتقال الشحنة) من خلال قياس التوصيلية الكهربائية المستمرة والمتناوبة لغرض معرفة توصيليتها الكهربائية وتعيين صفة شبه الموصل.

الجزء العملي

1-تحضير معقدات بلورية سائلة مع ايونات النحاس،النيكل الثنائية التكافؤ[21]:

Liquid Crystalline Complexes with Ions of Cu, Ni (II).

لقد تم اختيار نموذجين من المركبات المحضرة[22](قواعد شف) والتي تعطي انتقال بلوري سائل وهما المركبين (DMeOBB)، (NO_2BB) وذلك على أساس تركيبهما الجزيئي حيث أن المركب (DMeOBB) يتفاعل مع الايونات الفلزية (Cu II, Ni II) بنسبة (1:1) أما المركب (NO_2BB) فأنه يتفاعل بنسبة (3:2) معها وكما يلي:

1-تحضير معقدات المركب (DMeOBB):

لتحضير معقد ($DMeOBB\text{-}Cu^{+2}$)، أُخذ (1×10^{-3} مول، (0.8)غم) من المركب البلوري السائل مع (1×10^{-3} مول، (0.19)غم) من خلات النحاس $(CH_3COO)_2Cu.H_2O$) ، ثم أذيبت الكميتان في (20) مل من كحول الاثيل المطلق، بعدها ربط جهاز التصعيد (Reflux) لمدة ساعة ونصف (نبدأ بحساب الزمن بعد أن تتكاثف أول قطرة من عنق الدورق بعد عشر دقائق تقريبا) ، بعد ذلك برد المحلول حيث تكون راسبا ذا لون اخضر غامق، رشح الراسب بعد غسله بالماء المغلي، وبالطريقة نفسها تم تحضير معقد النيكل لنفس الليكاند ($DMeOBB\text{- }Ni^{+2}$).

2-تحضير معقدات المركب (NO_2BB):

لتحضير معقد ($NO_2BB\text{-}Cu^{+2}$)، أُخذ (2×10^{-3} مول، (0.9)غم) من المركب البلوري السائل مع (3×10^{-3} مول، (0.71)غم) من كلوريد النيكل ($NiCl_2.6H_2O$)، أُذيبت الكميتان في (20) مل من كحول الاثيل المطلق، بعد ذلك ربط جهاز التصعيد ولمدة ساعة ونصف. (نبدأ بحساب الزمن بعد أن تتكاثف أول قطرة من عنق الدورق بعد عشر دقائق تقريبا) بعدها برد المحلول حيث تكون راسب بني، رشح الراسب بعد غسله بالماء المغلي، وبالطريقة نفسها تم تحضير معقد النيكل لنفس الليكاند ($NO_2BB\text{-}Ni^{+2}$)، كما في الجدول الآتي:

جدول (1) رموز ودرجات الانصهار للمعقدات المحضرة

No.	رمز المعقد	درجة الانصهار
1	(DMeOBB- Cu^{+2})	260 ^{0}C
2	(DMeOBB- Ni^{+2})	280 ^{0}C
4	(NO_2BB- Cu^{+2})	261 ^{0}C
5	(NO_2BB- Ni^{+2})	251 ^{0}C

2-تحضير نماذج القياسات الكهربائية:

لغرض تحضير نموذج لقياس توصيليته الكهربائية يؤخذ المسحوق ويوضع في قالب معد لهذا الغرض ويضغط بوساطة ضاغطة هيدروليكية.

إن قيمة الضغط المستخدم عادة يتراوح بين (20×10^4 - 20×10^5)PSi الذي تكون عنده التوصيلية غير معتمدة على الضغط، وان استخدام الضغط مهم حيث يؤدي إلى انتظام حجم الدقائق التي تكون غير منتظمة قبل الانضغاط بالإضافة إلى تقليل المقاومة الداخلية بين دقائق المسحوق.

تم تحضير نماذج القياسات الكهربائية لمعقدات قواعد شف[23] بهيئتها الحجمية وعلى شكل أقراص دائرية حسب طريقة (Horovits)[24] ولكن بأبعاد مختلفة حسب متطلبات بحثنا حيث تم استعمال أقراص بقطر (1سم) وبسمك (0.05±0.02 سم)، للقياسات الكهربائية المستمرة والمتناوبة.

وقد تم تشكيل هذه النماذج باستخدام مكبس هيدروليكي من نوع (Specac) وبقدرة تحمل PSi (1-15)، يوضع مسحوق المادة المراد تحضير القرص منها في قالب خاص من شركة (Pye Unicam)، بعد وزنه بميزان حساس نوع (Mettler.AE.166) بعدها يوضع في حاوية المكبس حيث تم تسليط الضغط عليه حتى الوصول إلى الضغط (6PSi)، بعدها تم استعمال رقائق الألمنيوم عالي النقاوة (99.991 %)، لتحضير الأقنعة المستعملة في تحضير الأقطاب التي تكون ذات مساحة مساوية لمساحة القرص الدائري المستعمل لغرض التوصيل الكهربائي وعلى جانبي القرص من خلال استعمال وحدة التبخير الحراري من شركة (Edward Speedvac)حيث تم تبخير النموذج تحت ضغط (1.9×10^{-7})PSi على معقدات المادة البلورية السائلة.

تشخيص المعقدات المحضرة:

تم تشخيص المعقدات المحضرة بالتقنيات الآتية:

1-الامتصاص الذري اللهبي:

تم قياس تراكيز ايونات العناصر الانتقالية للمعقدات البلورية السائلة المحضرة لمعرفة النسبة المولية لها حسب الجدول الآتي و باستعمال جهاز من نوع:

Atomic Absorption Spectrophotometer-SP9, Pye Unicum, England. :

جدول (2) النسب المئوية النظرية والعملية للايونات الفلزية للمعقدات المحضرة

رمز المعقد	النسبة المئوية للايون الفلزي		الوزن الجزيئي
	عمليا	نظريا	
(DMeOBB-Cu^{+2})	11.69%	11.69%	543.54
(DMeOBB-Ni^{+2})	10.89%	10.89%	538.71
(NO_2BB-Cu^{+2})	12.35%	12.37%	513.54
(NO_2BB-Ni^{+2})	11.48%	11.54%	508.71

2-مطياف الأشعة فوق بنفسجية والمرئية:
UV-Visible Spectrophotometer (Centra (5)-GBC, Austral).

درست أطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية لجميع المعقدات المحضرة المذابة في الكلوروفورم الخاص للأغراض الطيفية. والجدول(3) يبين التراكيز والامتصاصية وكذلك معامل الامتصاص المولاري للانتقالات الالكترونية المعقدات المحضرة:

الجدول(3) قيم الامتصاصية ومعامل الامتصاص المولاري للمعقدات المحضرة بتراكيز ($M(2\times10^{-4})$

رمز المعقد	$\varepsilon\times10^3$	A	λ (nm)
(DMeBB-Cu^{+2})	9.1	1.82	420
(DMeBB-Ni+2)	8.05	1.61	450
(NO_2BB-Cu+2)	10.0	2.0	470
(NO_2BB-Ni+2)	9.95	1.99	417

3- مطياف الأشعة تحت الحمراء:

أخذت أطياف الأشعة تحت الحمراء للمعقدات الميزوجينية المحضرة باستخدام مطياف الأشعة تحت الحمراء[22] -FTIR-8300, Schimadzu, Path Laser.

تشخيص الأطوار البلورية السائلة للمعقدات المحضرة:

4-المجهر ذو الضوء المستقطب: Polarizing Microscope

Polarizing Microscope Equipped with a Heating Stage-Leitz.

درست التراكيب النسيجية (Textures) لجميع المعقدات المحضرة باستعمال جهاز المجهر ذي الضوء المستقطب نوع (Leitz Laborlux 12 pol s) المزود بلوحة تسخين وآلة تصوير اوتوماتيكية من صنع شركة Leitz ذات النوع (Vario-orthomat-2) في مختبرات قسم الكيمياء –كلية التربية –جامعة البصرة.

5-جهاز المسح المسعري التفاضلي:
Differential Scanning Calorimeter

قيست درجات الحرارة الانتقالية للأطوار الوسطية والايزوتروبية للمعقدات المحضرة باستعمال جهاز (DSC) نوع (Netzch STA 409 PG/PC) في جامعة أهل البيت في الأردن.

6-جهاز التحليل الحراري الوزني:
Thermogravimetry

تم قياس تغير الوزن Δm مع زيادة درجة الحرارة للنماذج المحضرة في الأردن بوساطة جهاز الميزان الحراري (TGA) من نوع (Netzch STA 409 PG/PC).

7-جهاز قياس التوصيلية المولارية:

تم قياس التوصيلية المولارية لمحاليل المركبات (قواعد شف) المحضرة مسبقا باستعمال جهاز من نوع:

Conductivity meter, αlpha 800, Courtcloud Ltd.In Dover, England.

8-أجهزة قياس التوصيلية الكهربائية:

تم قياس التوصيلية الكهربائية المستمرة والمتناوبة للمعقدات البلورية السائلة المحضرة بهيئتها الحجمية Bulk وعلى شكل أقراص دائرية بقطر وسمك ثابت، باستخدام أجهزة قياس التوصيلية الكهربائية في قسم الفيزياء-كلية العلوم-جامعة بغداد، وكانت:

1-جهاز من نوع (Kithly 616 Digital Electrometer) لقياس التوصيلية الكهربائية المستمرة.

2-جهاز من نوع Multi Frequency LCR Meter 4284A, (HP.LCR)) لقياس التوصيلية المتناوبة.

المناقشة

تم تعيين قيم درجات الانتقال الحراري للأطوار البلورية السائلة والايزوتروبية للمعقدات المحضرة باستخدام جهاز المسح المسعري التفاضلي (DSC)، كما يبين الجدول (4) قيم درجات الانتقال الحراري للأطوار الوسطية و الايزوتروبية.

عند دراسة طبيعة الانتقالات وتشخيص الأشكال المجهرية للأطوار البلورية السائلة بوساطة الفحص المجهري ذي الضوء المستقطب لاحظنا توافقا بين درجات الحرارة لانتقالات الأطوار الوسطية و الايزوتروبية.

عند دراسة المخططات البيانية[(1)-(2)] لمنحنيات جهاز (DSC) للمعقدات المحضرة، أظهرت المنحنيات جميعها ذروتين الأولى تمثل الانتقال الحراري من الحالة البلورية إلى الطور البلوري السائل والذي تم تشخيصه باستخدام المجهر ذو الضوء المستقطب، حيث اظهر الطور النيماتي[25] الذي يتخذ الشكل (Marble) وفي جميع المعقدات الميزوجينية المحضرة (ثنائية الحالة الوسطية)، وكما موضح بالصور الفوتوغرافية (1)،(2)، وعند الاستمرار التسخين للطور الوسطي يتحول إلى الحالة الايزوتروبية(الذروة الثانية)، أما الذروة الأخرى فتمثل الانتقال الحراري من الحالة الطور البلوري السائل إلى الطور الايزوتروبي، وعند تبريد السائل الايزوتروبي يظهر الطور النيماتي الذي يتخذ الشكل النسيجي (Schleiren) من خلال انفصال قطيرات مميزة (Droplets) حيث تنمو لتكوين أرضيات كبيرة ملونة بألوان زاهية عند استمرار التبريد، وعند زيادة التبريد يتحول الطور النيماتي إلى الطور الصلب.

لقد تمت دراسة السلوك الحراري للمعقدات المحضرة بوساطة استخدام جهاز (DSC) و (TG)، كذلك تم حساب الدوال الثرموديناميكية (ΔS,ΔH) لها ويبين الجدول (5) قيم الانثالبي (ΔH) والانتروبي (ΔS) اللازمة للأطوار الوسطية للبلورات السائلة.

لقد تم حساب قيم الانتروبي استنادا إلى العلاقات الثرموديناميكية (علاقة كبس)، لكل من الطورين الصلب والطور البلوري السائل (النيماتي):

$G_C = H_C - T_C . S_C$

$G_N = H_N - T_N . S_N$

G_N, G_C: تمثل مقدار الطاقة الحرة للطورين الصلب والنيماتي على التوالي.

H_N, H_C: تمثل مقدار الانثالبي للطورين الصلب والنيماتي على التوالي.

S_N, S_C: تمثل مقدار الانتروبي للطورين الصلب والنيماتي على التوالي.

T_N: درجة الانتقال الحراري للطور النيماتي.

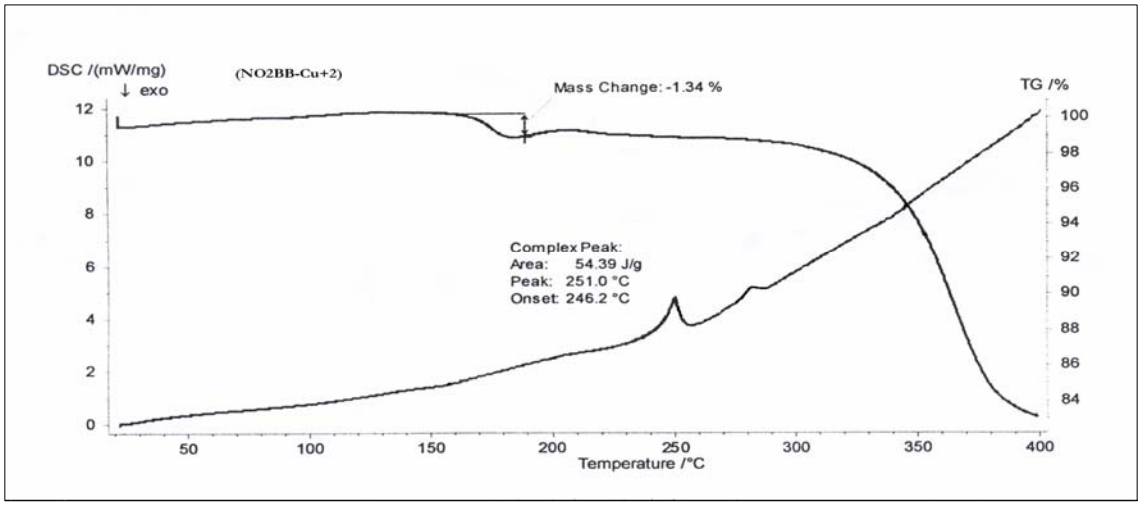
يمكننا اشتقاق الانثالبي الانتقالي (ΔH) والانتروبي الانتقالي (ΔS) لكل درجة حرارة انتقالية يحصل التوازن عندها (التوازن الفيزيائي)، وذلك عند الانتقال من طور إلى آخر، سواء كان انتقال (صلب-صلب) أم (صلب-سائل) أم (صلب-بلوري سائل) أم (بلوري سائل-بلوري سائل آخر) أم (بلوري سائل-سائل ايزوتروبي)، وعند الانتقال من الطور الصلب إلى الطور النيماتي فان:

$$G_N - G_C = (H_N - H_C) - (T_N . S_N - T_N . S_C)$$
$$\Delta G_{C-N} = \Delta H_{C-N} - T_N . \Delta S_{C-N}$$

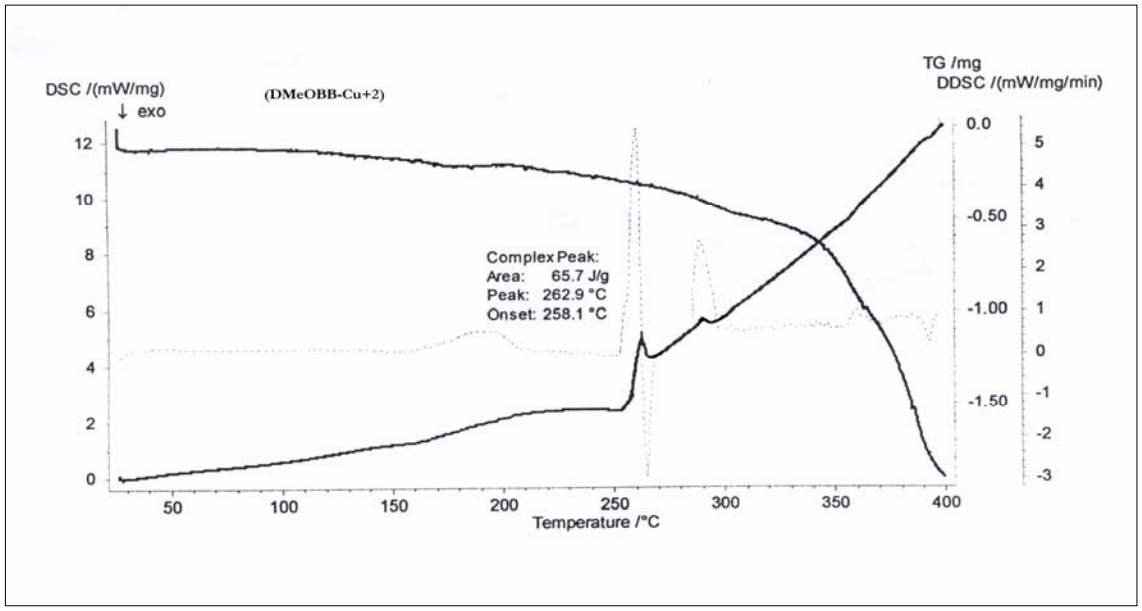
ونظرا لأن للأطوار الوسطية للبلورات السائلة في حالة توازن دائم عند درجة الانتقال الحراري T_N للطور المعني فان قيم الطاقة الحرة (ΔG) لها تكون مساوية للصفر[26]

$$\Delta G_{C-N} = \Delta H_{C-N} - T_N . \Delta S_{C-N} = Zero$$
$$\Delta H_{C-N} = T_N . \Delta S_{C-N}$$
$$\Delta S_{C-N} = \Delta H_{C-N} / T_N$$

حيث تمثل ($\Delta S, \Delta H$) مقدار التغير في الانثالبي والانتروبي للطور النيماتي على التوالي، فالتغير في الانثالبي (ΔH) يعكس التغير في القوى البينية عند الانتقال من طور إلى آخر، أما التغير في الانتروبي (ΔS) فيصور التغير في الانتظام الجزيئي عند درجة حرارة الانتقال (التوازن) التي يحدث عندها الاتزان.



مخطط (1) المسح المسعري التفاضلي للمعقد ($NO_2BB\text{-}Cu^{+2}$)



مخطط(2)المسح المسعري التفاضلي للمعقد ($DMeoBB-Cu^{+2}$)

جدول (4) درجات الانتقال الحراري (درجة مئوية) للأطوار الوسطية في المعقدات المحضرة

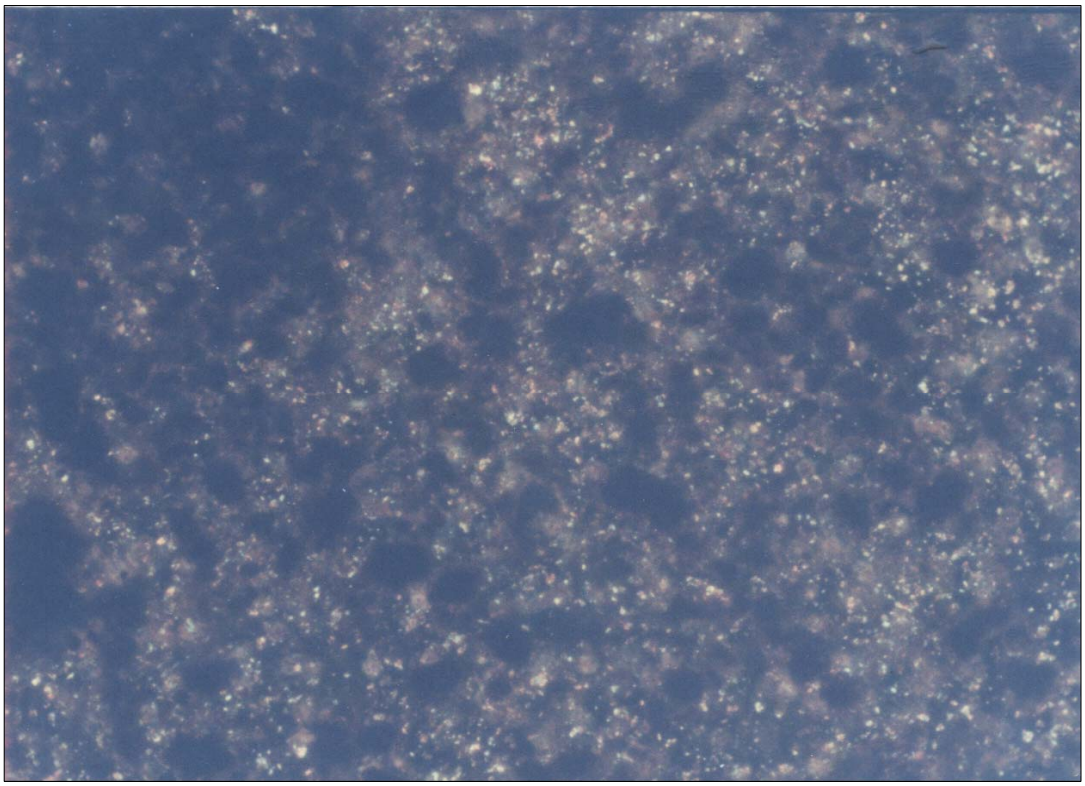
رمز المركب	C→N	N→I	ΔTm
(NO_2BB)	246.7 C^0	298 C^0	42.3
(DMeOBB)	253.7 C^0	279 C^0	25.3
($DMeOBB-Cu^{+2}$)	258.1 C^0	281 C^0	22.9
($DMeOBB-Ni^{+2}$)	258.0 C^0	283 C^0	25
(NO_2BB-Cu^{+2})	248.2 C^0	273 C^0	24.8

***أخذت من الـDSCعند الانتقال إلى الطور النيماتي.,C= Crystalline Phases, I= Isotropic**

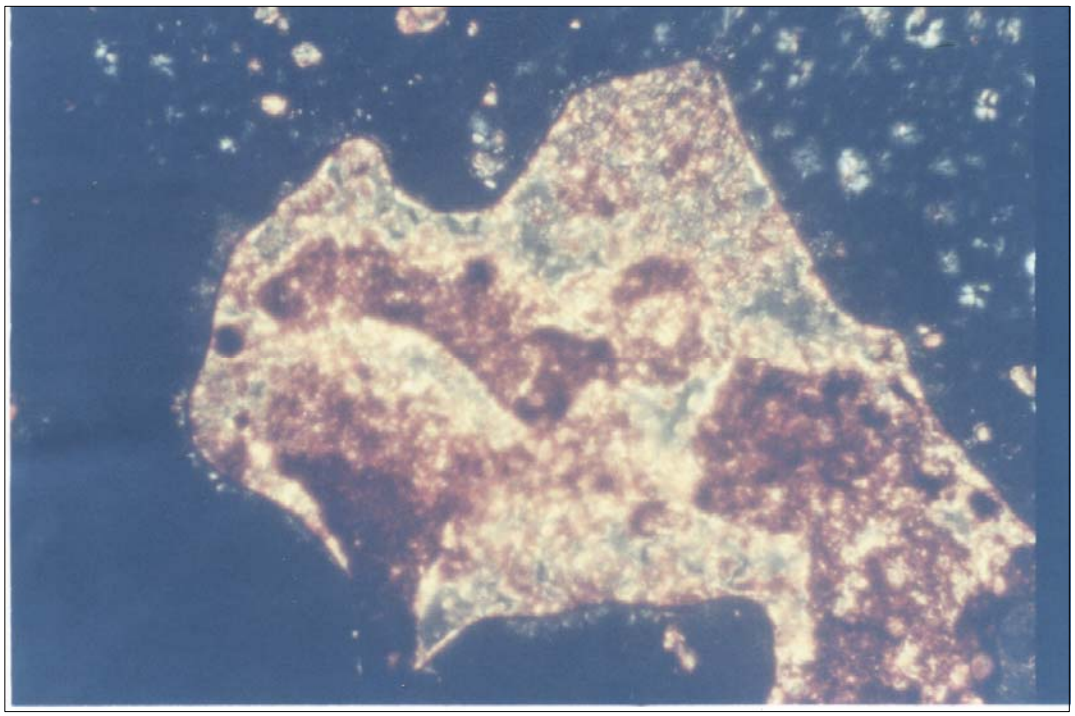
N= Nematic

جدول(5) قيم الانثالبي والانتروبي للأطوار البلورية السائلة لمعقدات قواعد شف المحضرة

رمز المركب	C→N	
	$\Delta H_{KJ/mol}$	$\Delta S_{KJ/mol.K^{-1}}$
(NO_2BB)	23.722	0.096
(DMeOBB)	48.919	0.192
($DMeOBB-Cu^{+2}$)	35.710	0.138
($DMeOBB-Ni^{+2}$)	34.849	0.132
(NO_2BB-Cu^{+2})	27.931	0.113



صورة(1) الشكل النيماتي(Marble) للمعقد ($DMeOBB-Cu^{+2}$) عند تسخينه



صورة(2) الشكل النيماتي(Marble) للمعقد ($NO_2OBB-Cu^{+2}$) عند تسخينه

تعيين صفات أشباه الموصلات للنماذج الميزوجينية:

تم إجراء قياس التوصيلية الكهربائية المستمرة للمعقدات البلورية السائلة المحضرة، حيث تم استعمال خلية قياس مصنوعة من مادة التفلون وقطبين من سبيكة البراص(Brass) وبشكل دائري، وقدتم قياس درجة الحرارة باستعمال مزدوج حراري يلامس النموذج من جهة ويتصل بعداد من الجهة الأخرى، حيث تم قياس المقاومة الحجمية (ρ_v)، وفق المعادلة الآتية:

$$\rho_v = R.A/L \qquad (1)$$

حيث: R = مقاومة المادة الحجمية، L = المسافة بين قطبي الألمنيوم، A = مساحة القطب التي تساوي ($A = \pi r^2$). ومن معرفة قيمة المقاومة الحجمية يمكن حساب التوصيلية (σ_v) من خلال العلاقة الآتية:

$$\sigma_v = 1/\rho_v = L/R.A \qquad (2)$$

يوضح الجدول (6) قياسات التوصيلية الكهربائية المستمرة لمعقدات قواعد شف مع فلزات النحاس والنيكل عند درجة حرارة (373).

جدول(6) قيم التوصيلية المستمرة($\sigma_{d.c}$) عند درجة حرارة (373 K)

النموذج	التوصيلية الكهربائية المستمرة $\sigma_{d.c} * 10^{-11}$ $(ohm.cm)^{-1}$
$(DMeOBB\text{-}Cu^{+2})$	7.62
$(DMeOBB\text{-}Ni^{+2})$	6.21
$(NO_2BB\text{-}Cu^{+2})$	5.15
$(NO_2BB\text{-}Ni^{+2})$	4.52

نلاحظ من الجدول أعلاه أن قيمة التوصيلية المستمرة للمعقدات البلورية السائلة مع فلزات النحاس والنيكل تكون بشكل عام واطئة، حيث أن ارتباط الفلز بأواصر تناسقية مع الأزواج الالكترونية لذرة الأوكسجين، والناتجة عن تداخل اوربيتالات قاعدة شف الحاوية على هذه الأزواج الالكترونية مع اوربيتالات (d) الفارغة للفلز، سيؤدي إلى إنهاء فعالية هذه الأزواج الالكترونية.

كذلك تم قياس التوصيلية الكهربائية المتناوبة للمعقدات الميزوجينية المحضرة مع ايونات(Ni^{+2},Cu^{+2})، من خلال معرفة قيمة المقاومة R ، أمكن حساب قيمة المقاومة الحجمية (ρ_v)، وفق المعادلة (1)، المذكورة سابقا، ومن المقاومة الحجمية أمكن كذلك معرفة التوصيلية المتناوبة ($\sigma_{v\ (w)}$) وذلك من خلال استعمال المعادلة (2).

أجريت دراسة تأثير المجال الكهربائي المتناوب للمعقدات النيماتوجينية، إذ أن التوصيلية المتناوبة تنتج بسبب انتقال حاملات الشحنة داخل المستويات الطاقية بوساطة التنطيط، لذا فان حصول ظاهرة انتقال الشحنة للالكترونات عبر العناصر يبين صفة التوصيلية الكهربائية لهذه المركبات لاحتوائها على تباين في المحتوى الالكتروني لاوربيتال (d).

إن التوصيلية الكهربائية لمعقدات انتقال الشحنة الميزوجينية تكون أعلى من المعقدات غير الميزوجينية، والسبب هو صغر مقاومتها النوعية مقارنة بالمعقدات الغير الميزوجينية. بصورة عامة فان التوصيلية الكهربائية المتناوبة للمعقدات المحضرة تعتمد على كل من التردد ودرجة الحرارة. يبين الجدول (7) قيم التوصيلية المتناوبة للمعقدات الميزوجينية مع النحاس والنيكل ثنائيي

التكافؤ وعند تردد (2KHz) وفي درجة حرارة(373 K).

جدول(7) قيم التوصيلية المتناوبة للمعقدات الميزوجينية المحضرة عند تردد 2KHz

النموذج	التوصيلية الكهربائية المتناوبة $\sigma_{a.c} * 10^{-7}$ $(ohm.cm)^{-1}$
$(DMeOBB\text{-}Cu^{+2})$	0.81
$(DMeOBB\text{-}Ni^{+2})$	0.76
$(NO_2BB\text{-}Cu^{+2})$	0.68
$(NO_2BB\text{-}Ni^{+2})$	0.57

من خلال المعاينات المجهرية ونتائج الانتقال الحراري والدوال الثرموديناميكية للأطوار البلورية السائلة المبينة في جدول (4) و(5)، للمعقدات المحضرة مع ايوني النحاس والنيكل ثنائيي التكافؤ، تبين بان هذه المعقدات جميعها من نوع البلورات السائلة الثرموتروبية ثنائية الحالة الوسطية، حيث أظهرت الطور النيماتي على الرغم من اختزال القوى ثنائية القطب في وسط الجزيئة بعد تكوين المعقد. إن ظهور الطور النيماتي يعزى إلى تواجد قوى ثنائية القطب في الجزيئة أو إلى الشكل الهندسي الذي تتخذه الجزيئة بالإضافة إلى احتوائها على مجموعة وسطية صلدة مستوية، وخالية من الإعاقة الفراغية مما يجعل الجزيئات تتخذ الشكل الهندسي المناسب لظهور الطور النيماتي.

إن المعقدات التي تحتوي على جزء وسطي يتضمن معقد فلزي بالإضافة إلى مجاميع الميثوكسي الطرفية المرنة، بامكانها أن تظهر الطور الوسطي، كما في المعقدات التي تتخذ الشكل المربع المستوي (Square Planar) والناتجة من تناسق الليكاندات تناسقا ثنائيا مع ايون فلزي، وهذا التناسق يؤدي إلى اختزال عزم ثنائي القطب في هذه المعقدات ولكن مع ذلك تظهر الطور النيماتي لوجود وسط جزيئي صلد.

كما لاحظنا من خلال هذه الدراسة أن الدرجات الحرارية للانتقالات البلورية السائلة والايزوتروبية للمعقدات تكون أعلى مما في الليكاندات، ويعزى ذلك إلى أن التركيب الجزيئي للمعقدات الذي يتضمن حلقات اروماتية وذرات أوكسجين أربعة متناسقة مع الايون الفلزي وكذلك يتضمن مجاميع النايترو في أطراف الجزيئات، أكثر مما في جزيئات الليكاندات وبذلك يعزز التعاقب الالكتروني في الجزيئات مما يؤدي إلى زيادة التباين في استقطابيتها و صلادتها ورفع الدرجات الحرارية للانتقالات التي تُظهرها المعقدات المحضرة. كما أن المدى الحراري للطور الوسطي في المعقدات يكون أوطأ[27] ويعزى إلى كبر حجم الجزيئات وانخفاض نسبة طول الجزيئة إلى عرضها والذي يؤدي إلى انخفاض نسبي في المدى الحراري للطور النيماتي في هذه المعقدات. كذلك تبين من خلال منحنيات التحاليل الحرارية باستخدام جهاز التحليل الوزني الحراري (TG)، بأن المعقدات الميزوجينية تمتلك استقرار حراري عالٍ، أما فيما يخص الصفات الكهربائية فقد تبين إن التوصيلية الكهربائية (المستمرة والمتناوبة)، للمعقدات الميزوجينية كانت ضمن مدى أشباه الموصلات العضوية.

113(1985).
20-K.Vin.and R.M.Jha, "Radar Absorbing Materials",By Kluwer Academic publishers(1996).
21-F.Gutmann and L.E.Lyons, "Organic Semi Conductors", ***Jhon Wiley and sons Inc.***,New York(1967).
22- Ala'a K.Hashim,**M.Sc.Thesis**,Babylon University, Iraq(2005).
23-D.D.Eley, "Trans.Faraday Society",**49**,79,(1953).Cited in,M.AL-Temimi,**M.Sc.Thesis**,ALMustans.University,Baghd.,Iraq(2002)
24-L.Horovits, "Physical Review",**92**,(1953).Cited in,M.H.D.AL-Temimi,**M.Sc.Thesis**,AL-Mustansiriya University,Iraq(2002).
25-D.Demus and L.Richter, **"Textures of Liq.Crystals"** VEB Deutscher Verlag fur Grund Stoftindustrie,Leipzig,16(1978).
26-Demus and H.Hauser, **"Selected Topics in Liq.Cryst.Research",** Academic Verl.Berlin**,1**9(1988).
27-L.Serrano,M.Marcos,P.Romero, ***Mol.Cryst.Liq.Cryst***., 1989, **167**,123.

References

1-A.M.G.Godquin and P.M.Maitlis, ***Angew.Chem.Int.Ed.Engl***, 1991, **30**, 373.
2-L.J.Serrano, ***Goord.Chem.Rev***., 1992, **117**, 215.
3- N.J.Thompson,J.L.Serrano,M.J.Baena and P.Espinet.,***Chem.Eur.J,*** 1996, **2**, 214.
4-P.Espinet,J.Etxebarria and M.Marcos, ***Mat.Res.Soc.Symp.Proc***., 1995, **392**, 123.
5-E.Campillos, M.Marcos, J.L.Serrano and P.J.Alonso., ***J.Mater.Chem.***, 1991, **1**,197.
6-Y.Z.Yousif and A.J.Al-Hamdani, ***Iraqi J.Sci.***, 1999, **40A(4)**, 93.
7-Y.Z.Yousif and S.H.Ridha, ***Iraqi J. Sci.***, 2000, l.**41A(2)**, 30.
8-E.Campillos,M.Marcos,L.T.Oriol and J.L.Serrano, ***Mol.Cryst***., 1992, **215**, 127.
9-Y.G.Galyametdinov,D.Z.Zakieva and I.V.Ovchinnikov, ***Doki.Akad. Nauk***, S.S.S.R., 1984, **276**,126.
10-T.D.Shaffer and K.A.Sheth., ***Mol.Cryst.Liq.Cryst***., 1989, **172**,27.
11-S.E.Friberg, ***Liquid Crystals***, 1977, **40**, 49.
12-G.T.Bender, "Principle of Chem.Instrumenation",1ed.W.B.Saunder Camp.,326(1987).
13-V.Kireer, ***Physical Chemistry***, 3rd ed.,Mir Publishing,P.126(1977).
14-A.Pochettino, ***Acad.Lincei Rendic***, 1906, **15**, 355.
15-Szent and A.Gyorgyi, ***Nature***, 1946, **157**, 875.
16-D.D.Eley, ***Nature***, 1948, **162**, 189.
17-H.Akamatu,H.Inkochi and Y.Matsunage, ***Nature***, 1954, **173**,168.
18-M.Kassem,A.AL-Kubaisi and R.Amin, ***J.Them Anal***, 1998, **51**,2,617.
19-G.W.Gastellan, ***Physical Chem***., 3rd ed.,ad. wesely publishing comp.