JOURNAL OF KUFA–PHYSICS
www.uokufa.edu.iq/journals/index.php/jkp | ISSN: 2077–5830

دراسة تأثير إضافة مسحوق كاربوكسي مثيل سليلوز الى بولي اثلين واطئ الكثافة على الحجب الإشعاعي للأشعة السينية

شيماء جبار عبدالرزاق الطائي
سم الفيزياء/ كلية التربية للبنات / جامعة الكوفة

الـــخُـــلاصـــة:

تضمن البحث تحضير وتوصيف ثلاث مركبات بلورية سائلة لقواعد شيف (ليكاندميزوجيني ومعقداته مع ايونات كلوريد المنغنيز المائي الثنائي التكافؤ وكلوروبلاتينيت البوتاسيوم السداسي التكافؤ).

شخص هذا الليكاند ومعقداته بواسطة طيف الاشعة فوق البنفسجية (UV) ، طيف الاشعة تحت الحمراء (IR) ، المجهر الضوئي المستقطب المجهز بلوح تسخين ،وقد وجد ان هذه المركبـــات تمتلك الصفـــة البلورية السائلة ذات الطور النيماتي (ثنائي الحالة الوسطية) . و تم دراسة التركيب البلوري للمركبات المحضرة بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية، و تبين بان الليكاند(E) خليط من التركيب المكعبي والتركيب السداسي، اما المعقد (CE(1)) فهو خليط من التركيب المكعبي والتركيب الرباعي ، والمعقد (CE(2)) فوجد بانه خليط من التركيب المعيني والتركيب السداسي الموشوري والتركيب احادي الميل.

الكلمات المفتاحية:

- مركبات بلورية سائلة
- قواعد شف
- حيود الاشعة السينية

Study of some Structural Properties for Liquid Crystal Material that is prepared from Schiff bases and some complexes

Shaymaa Jabbar Abdul-razzaq
Kufa university / College of girl Education / Dept of Physics
*Corresponding author. E-mail address: shaymaa.abdulrazzaq@uokufa.edu.iq

KEYWORDS:

- Liquid Crystals compounds
- Schiff bases
- X-ray diffraction

ABSTRACT

The research involved synthesis and characterization of three liquid crystal compounds of Schiff's base (mesogenicleg and and its complexes with ions of (K_2PtCl_6) , ($MnCl_2.4H_2o$) as the following structure. The leg and and their complexes have been characterized by Ultra violet (UV), a spectrophotometer Infrared (IR), , polarizing microscope equipped with heating stage, It was found that these compounds have nematic liquid crystalline status (enantiotropic).The crystal structure was studied for prepared compounds using X-ray diffractometer (XRD), and it has shown that ligands have a mixture of Cubic and Hexagonal structures, The complex (CE (1)) is a mixture of Cubic and Tetragonal structures , while the second complex (CE (2)) It was found to be a combination of Orthorhombic, Rhombohedral and Monoclinic structure.

DOI: http://dx.doi.org/10.31257/2018/JKP/100216

١. مقدمة

ظل العلماء لسنوات طويلة يعكفون على دراسة البلورات من حيث شكلها الخارجي. وكانت المعلومات التي تجمع بواسطة العلماء مجرد قياسات للزوايا بين اسطح البلورات وتحليل كيميائي وقياسات لخواصها الطبيعية. أما المعلومات الخاصة بالتركيب الداخلي لها فكانت قليلة. وكانت هناك دلائل على ان الأشعة السينية وهي موجات كهرومغناطيسية لها طول موجى يتراوح بين واحد واثنين إنجشتروم أى ما يقارب المسافة بين الذرات. وهنا نبعت فكرة استخدام البلورات كمحزوز حيود لتلك الأشعة. ومنذ اكتشاف ظاهرة حيود الأشعة السينية من البلورات سنة ١٩١٢ على يد مجموعة من العلماء (لاو Lau، فريدريك Friedrich و كنبنج Knipping) أصبحت اية دراسة علمية تعتمد على مواقع الذرات قابلة

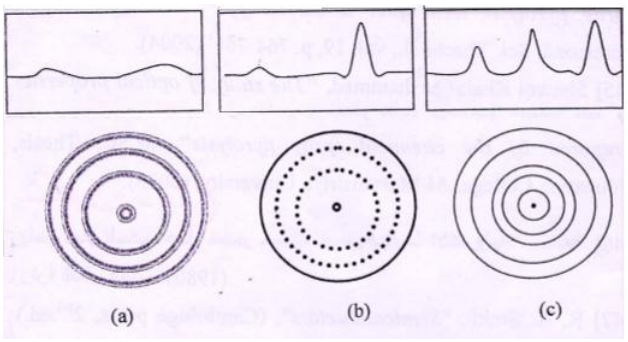
للتحقيق باستخدام هذه الظاهرة. ولأنّ العديد من المواد تتبلور مثل الأملاح والفلزات والمعادن وأشباه الموصلاتوالعديد من الجزيئات الحيوية والعضوية واللاعضوية فقد لعبت دراسة البلورات بالأشعة السينية دوراً أساسياً في تطوير مجالات علمية عدّة. حدّد هذا الأسلوب حجم الذرات، وأنواع الروابط الكيميائية وطولها، والفوارق بين مواد عديدة على المستوى الذري .كما كشفت هذه التقنية عنْ الهياكل الداخلية والأدوار التي تلعبها العديد من الجزيئات الحيوية، بما في ذلك الفيتامينات والأدوية والبروتينات والأحماض النووية[1].

حضر الباحث (كرارالعكيلي ، 2010) مركبين من قاعدة شف مشتقة من البنزدين ومعقداتها المعدنية عن طريق مزجها بالاملاح المعدنية (K_2PtCl_6)، و($MnCl_2.4H_2O$) ، ولقد شخصت هذة المركبات ومعقداتها باستعمال المجهر الضوئي المستقطب ومطياف الاشعة فوق البنفسجية والمرئية ومطياف الاشعة تحت الحمراء واظهرت أن جميع المركبات لها خصائص بلورية سائلة تنتمي إلى الطور النيماتي الاعتيادي ثنائي الحالة الوسطية (الاينانشوتروبي). درس الباحث التركيب البلوري لجميع العينات المحضرة بوساطة التحليل بالاشعة السينية، وبينت النتائج أن جميع المركبات ذات تراكيب متعددة التبلور ، كما تم حساب قيم الحجوم الحبيبية للمركبات وحساب معاملات ملر[2] .

كما ودرس الباحث (Julekha A. Shaikh , 2014) حيود الاشعة السينية لبعض من معقدات(Pd(II)) مع قواعد شف ووجد بان التركيب البلوري لهذه المعقدات هو تركيب احادي الميل والصيغة التركيبية الهندسية لمعقدات ((Pd(II) المحضرة تتخذ شكل مربع مستوي[3] .

٢. الجانب النظري:

يعد استخدام الاشعة السينية من اسهل الطرائق لمعرفة التركيب البلوري الداخلي للمادة من خلال دراسة نمط الحيود الناتج من تشتت الاشعة السينية (x-ray) ، حيث يظهر نمط الحيود بشكل بقع مضيئة متميزة ومنفصلة عن بعض بالنسبة للمواد احادية التبلور وبشكل حلقات مضيئة حادة متمركزة فيما يتعلق بالمواد متعددة البلورات اما المواد العشوائية فان نمط الحيود لها يظهر بشكل حلقات عريضة متداخلة ومتحدة المركز وان شدة اضاءتها تخفت سريعا مع زيادة زاوية الحيود [4,5].



الشكل (1) : يوضح حيود الاشعة السينية ، a- بلورات عشوائية - b- احادية التبلور - c- متعددة التبلور

فرض براك ان الاشعة تتشتت من الذرات الواقعة في الشبكية البلورية لان المسافات الاساسية بين ذرات هذه البلورات مقاربة للطول الموجي للالكترون . فاذا سقطت اشعة موجية علىمستويات متوازية من الصفوف الذرية المنتظمة ستحدث ظاهرة التداخل البناء بشرط ان تكون الاشعة المشتتة من الذرات الواقعة في مستويين متوازيين لهما نفس الطور.

$$n\lambda=2d\sin\theta \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

حيث تمثل ($n = 1,2,3,4,\ldots\ldots$) رتبة الطيف ، (θ) الزاوية المحصورة بين الاشعة الساقطة ومستوى البلورة ، (λ) طول موجة دبرولي ، (d) المسافة الفاصلة بين مستويات براك [6] .

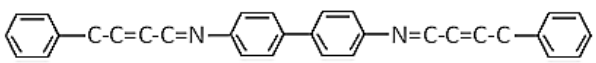
يمكن حساب الحجم الحبيبي بواسطة معادلة ديباي- شرر (Debye - Scherrer)

$$D_{sh} = k\lambda / \beta\cos\theta \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

حيث ان (D_{sh}) الحجم الحبيبي للبلورات ، (k) ثابت قيمته حوالي (0.9) ، (β) اقصى عرض عند منتصف القمة (FWHM)يقاس بوحدة [7](rad).

٣. الجانب العملي :

تحضير النماذج : حضر الليكاند (E)بواسطة تفاعل (1.78) غرام من البنزدين المذاب في (20) مل من الايثانول المطلق مع (25) مل من الاستايل اسيتون، واضيفت ثلاث قطرات من حامض الخليك الثلجي للمحلول الناتج واجريت عملية التصعيد لمدة ساعة ونصف ، ثم رشحت البلورات الناتجة واعيد بلورتها باستخدام الايثانول المطلق . حضر المعقد CE(1)بواسطة تفاعل الليكاند المحضر مع الايون المعدني($MnCl_2.4H_2o$)اما المعقد CE(2) فنتج من تفاعل الليكاند مع الايون المعدني (K_2PtCl_6) بأستخدام النسبة المولارية (1:1) والايثانول خلال عملية التفاعل التكثيفي [8,9] . كما في الصيغة التركيبية التالية :

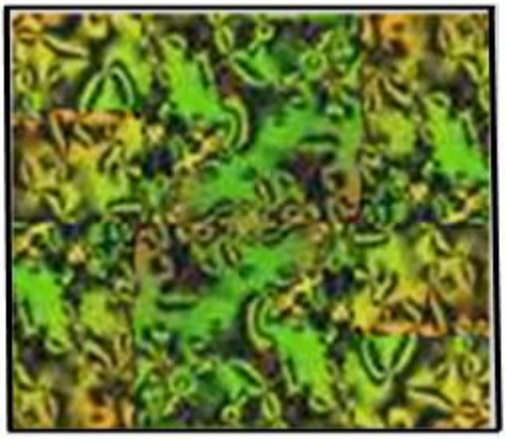


Benzidine (bislacetylacetlydine)

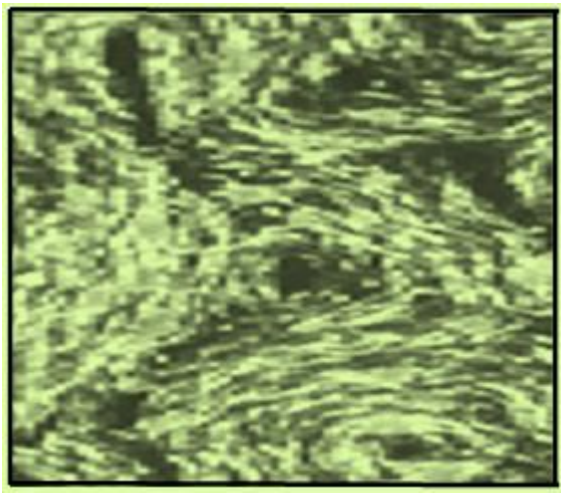
٤. النتائج والمناقشة :

شخصت المركبات البلورية السائلة المحضرة بواسطة المجهر الضوئي المستقطب ، طيف الأشعة تحت الحمراء (IR)، طيف الأشعة فوق البنفسجية (UV) ، وجهاز حيود الأشعة السينية وكانت النتائج كالأتي :

١- تشخيص الاطوار البلورية السائلة : تم تشخيص نوع الطور البلوري السائل للمركبات المحضرة باستخدام المجهر الضوئي المستقطب عن طريق التسخين والتبريد وقد أظهرت جمع المركبات بانها ذات طور نيماتي ثنائي الحالة الوسطية (Enantiotropic).



الشكل (2) : يوضح التركيب النسيجي للطور النيماتي الاعتياديلليكاندعند التسخين .

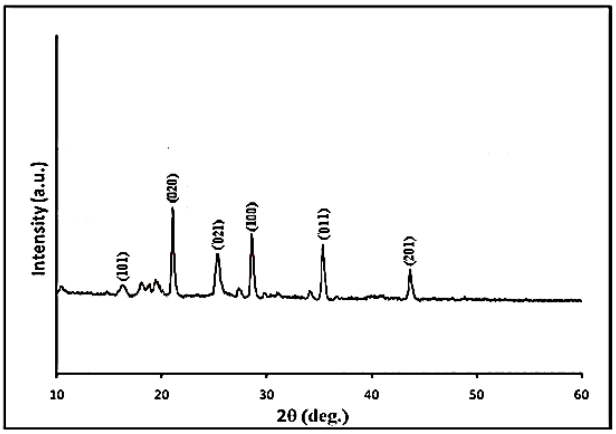


الشكل (3) : يوضح التركيب النسيجي للطور النيماتي الاعتياديلليكاندعند التبريد .

٢- اطياف الاشعة تحت الحمراء : اطياف الاشعة تحت الحمراء لليكاند المحضر لها حزم اهتزاز cm^{-1}(1678)لآصرة أروماتية مزدوجة ، كما تظهر حزم اهتزاز عريضة للمعقدات عند cm^{-1}(1643 – 1563) .

٣- اطياف الاشعة فوق البنفسجية : الليكاند المحضر يظهر قمم امتصاص عند nm(327-288) وعند nm (389-374)، بينما تظهر للمعقدات حزم عريضة -396) nm (431 بسبب الانتقال الالكتروني (σ-σ*) و(π -π*) للأواصر الأروماتية وانتقالات (n-π*) لآصرة الازوميثين(CH=N) .

٤- نتائج الفحوصات التركيبية : تم التعرف على التركيب البلوري للنماذج البلورية السائلة من خلال دراسة وضع حيود الأشعة السينية لهذه المركبات باستخدام جهاز حيود الأشعة السينية (International Center for Diffraction Data) (ICDD)، وقد اجريتالفحوصاتفي مختبرات قسم الفيزياء- كلية التربية الأساسية - جامعة بابل.وقد اظهرت النتائج بانها ذات تراكيب متعددة التبلور(polycrystalline) ، وتم حساب حجم الحبيبات البلورية لقمم براك باستعمال المعادلة (2) . استخدم برنامج (ICDD) (International Centerfor Diffraction Data) لحساب معدل ارتفاع الموجة (FWHM) وقيم معاملات ملر(hkl) والمسافات البينية بين السطوح العاكسة (d) المطابقة لقيم الزوايا المحصورة بين (60 – 10) وتحديد نوع التركيب البلوري، والجداول (1) و(2) و(3) توضح الخصائص التركيبية للنماذج البلورية السائلة ، حيث وجد ان الليكاند(E) خليط من التركيب المكعبي(Cubic) والتركيب السداسي (Hexagonal) ، اما المعقد ((CE(1)) فهو خليط من التركيب المكعبي(Cubic) والتركيب الرباعي (Tetragonal) ، والمعقد ((CE(2)) فوجد بانه خليط من التركيبالمعيني (Orthorhombic)والتركيبالسداسي الموشوري (Rhombohedral) والتركيب احادي الميل (Monoclinic) كما موضح في الاشكال التالية

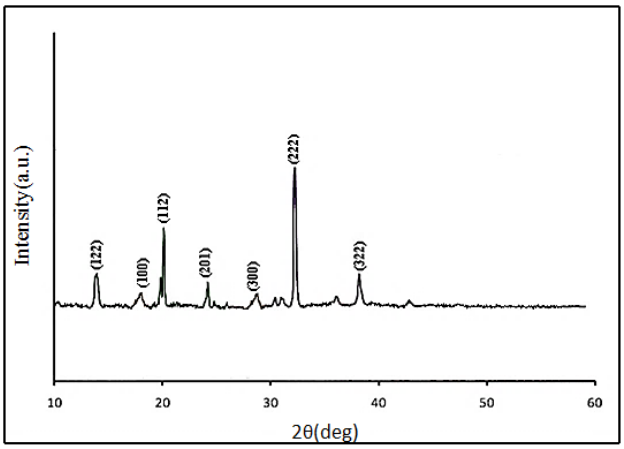


الشكل (4):يوضح طيف الاشعة السينية لليكاند(E)

الجدول (1): يوضح قيم معاملات ملر وقيم زوايا الانعكاس والمسافة البينية بين السطوح العاكسة وقيم معدل ارتفاع الموجة والحجم الحبيبي لليكاند(E)

hkl	2θ	d (nm)	FWHM (rad)	G_s (nm)
101	16.19	0.51	0.0013	12.37
020	20.63	0.47	0.0016	14.24
021	25.9	0.32	0.0024	10.51
100	28.79	0.36	0.0018	22.31

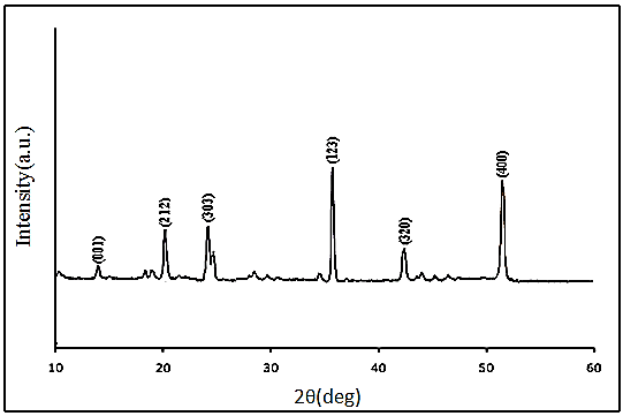
011	37.13	0.25	0.0015	20.72
201	44.69	0.21	0.0032	24.35



الشكل (5) :يوضح طيف الاشعة السينية للمركب CE(1)

الجدول (2) : يوضح قيم معاملات ملر وقيم زوايا الانعكاس والمسافة البينية بين السطوح العاكسة وقيم معدل ارتفاع الموجة والحجم الحبيبي للمعقد CE(1)

hkl	2θ	d (nm)	FWHM (rad)	G_s (nm)
122	14.45	0.63	0.0014	17.23
100	18.11	0.45	0.0016	19.14
112	20.27	0.46	0.0012	22.52
201	24.40	0.37	0.0017	14.13
300	28.56	0.30	0.0048	21.34
222	33.05	0.26	0.0052	47.82
322	38.43	0.28	0.0012	20.41



الشكل (٦):يوضح طيف الاشعة السينية للمركب2CE).

الجدول (٣): يوضح قيم معاملات ملر وقيم زوايا الانعكاس والمسافة البينية بين السطوح العاكسة وقيم معدل ارتفاع الموجة والحجم الحبيبي للمعقد . 2CE)

hkl	2θ	d (nm)	FWHM (rad)	Gs (nm)
001	14.51	0.40	0.0017	10.15
212	20.39	0.65	0.0034	17.02
303	24.41	0.24	0.0039	26.37
123	36.76	0.34	0.0012	15.74
320	43.12	0.27	0.0041	18.11
400	50.92	0.18	0.0054	20.17

من خلال ملاحظة اطياف حيود الاشعة السينية للمركبات البلورية السائلة نجد ظهور قمم متعددة تختلف في شدتها وفي الخصائص التركيبية لها (قيم الزوايا، المسافات البينية بين السطوح العاكسة، قيم معاملات ميلر ومعدل عرض منتصف الموجه) كما هو مبين في الجداول. إن هذا الاختلاف يعود الى تعدد الاشكال الهندسية للنماذج البلورية السائلة وبالتالي ظهور تراكيب مختلفة لها مما يدل على انها مواد ذات تراكيب متعددة التبلور .

عند مقارنة اطياف حيود الاشعة السينية لليكاند ومعقداته نجد ان القمم في المعقدات قد ازدادت واصبحت اكثر ارتفاعا وحدة مما هي عليه في الليكاند وذلك لان اضافة الاملاح المعدنية الى الليكاند لتكوين المعقدات قدأسهمفيزيادةالترتيبالمنتظمللذراتداخلالتركيبالبلوري وبالتالي نموالحبيباتالبلوريةبفعلالتصاقبعضهامعبعض اي ان قيم الحجوم الحبيبية قد ازدادت في المعقدات مما هي عليه في المركب الاصلي ،هذه الزيادة فيانتظامالترتيبالداخليللذراتتؤدي إلىزيادةالأشعةالسينيةالمنعكسةمنالمستوياتالبلورية بمعنى ارتفاعقممبراك ، أي إن التعقيد أدى الى زيادة درجة التبلور وبالتالي زيادة الانتظام البلوري للبلورات السائلةونقصان العيوب البلورية وهذا يعد مؤشرا على تحسن الخواص التركيبية . بشكل عام تتفق النتائج مع المصدر[10] .

٥. الاستنتاجات :

١- من دراسة التركيب النسيجي للنماذج البلورية السائلة ومعقداتها بوساطة المجهر الضوئي المستقطب ، وجد بأنها تظهر الطور البلوري السائل النيماتي (ثنائي الحالة الوسطية) .

٢- من دراسة الخصائص التركيبية للنماذج البلورية السائلة ومعقداتها بوساطة حيود الاشعة السينية ، ظهر بان هذه النماذج ذات تركيب متعدد التبلور ، بالاضافة الى ان قيم الحجوم الحبيبية في المعقدات قد ازدادت مما هي عليه في الليكاندمما ادى الى زيادة الانتظام البلوري في المعقدات وهذا يعني تحسن الخواص التركيبية للبلورات السائلة المحضرة بفعل التعقيد

.

المصادر

[١] نعيمة عبد القادر أحمد ، محمد امين سلمان،" علم البلورات والأشعة السينية"، دار الفكر العربي للنشر،2005.

[٢] كرار عبد علي عبيد، "تحضير ودراسة الخصائص الكهربائية والحرارية لمادة بلورية سائلة نيماتيةمحضرة من قواعد شف مع بعض من معقداتها"، رسالة ماجستير، قسم الفيزياء، كلية العلوم، جامعة بابل، العراق، (2010)
.

[3] J. A. Shaikh, "Synthesis, Spectral Characterization and X – Ray Diffraction studies of some Pd(II) Complexes with Schiff bases", International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy, V. 17, No.3, PP.(272-280), (2014).

[4] R. Jenkins,J. Wiley, S. Ltd, and Chichester"X-ray Techniques: Overview", (2000).

[5] Y. Waseda, E. Matsubara, and K. Shinoda, "X-Ray Diffraction Crystallography", Springer, (2011).

[٦] أسماء احمد عزيز، "حيود الالكترونات باستخدام بلورة الكارفيت"، مجلة تكريت للعلوم الصرفة، مجلد. 11، العدد. 1، (2006).

[٧] فاروق أبراهيم حسين قادر، فراس محمد طعمة عباس، "تحضير المركب (Ba1-xSrx TiO3)النانوي بطريقة السول- جل ودراسة خصائصه التركيبية"، مجلة إبن الهيثم للعلوم الصرفة والتطبيقية، المجلد. 29، العدد. 1، (2016).

[٨] علاء خضير هاشم الربيعي، "تحضير ودراسة السلوك البلوري السائل والخواص الكهربائية لاصناف جديدة من توائم قواعد شف ومعقداتها"، رسالة ماجستير، قسم الكيمياء، كلية العلوم ، جامعة بابل، العراق، 2005.

[9] A. K. H. Al-Khalaf, S. M. Haddaw,i and O. M. Yasser, "New types of semiconductors, liquid crystal", J. National chemistry, Vol. 24, pp. (475-478), (2006).

[10] M. A. Z. Faris, "Preparation and Study of Structural Properties and Magnetic Susceptibility of Liquid Crystal Materials",MSc. Thesis, Dept. Phys. Coll. Science, Babylon University, Iraq, (2014).

[11]