

پیشگفتار

تقاضا برای افزایش حجم ذخیره سازی اطلاعات و پیشرفت سریع اپتیک غیرخطی و پدیده های الکترواپتیک در سالهای اخیر تلاش های زیادی را برای انتخاب ماده مناسب به خود اختصاص داده است. مواد آلی به علت برخورداری از خاصیت نوری مناسب و خواص نوری غیرخطی بالا جایگزین مناسبی برای مواد معدنی است. در این میان بلورهای مایع به علت دارا بودن خاصیت دوشکستی و غیر خطی بودن نوری بالا، مورد توجه قرار گرفته اند. همچنین خواص نوری غیر خطی بلورهای مایع با آلاییدن آنها با مولکول های رنگینه افزایش چشمگیری می یابد. میزبان های آلاییده با رنگینه های آزو به علت توانایی زیاد آنها در تغییر بزرگی در ساختارشان در اثر ایزومریزاسیون و حساسیت نوری بالا و قابلیت استفاده در کاربردهای مختلف نوری نظیر اپتیک غیر خطی، ذخیره سازی نوری اطلاعات، سوئیچ زنی نوری و ... در سال های اخیر به طور فعالی مورد مطالعه قرار گرفته اند. برای نشان دادن خواص نوری غیر خطی، مولکول ها باید دارای ساختمان مناسبی باشند. این خواص در اثر وجود گروه های الکترون گیرنده و الکترون دهنده که تضمین کننده ناهمسانگردی بار الکتریکی در ساختمان مولکول و در نتیجه به وجود آمدن گشتاور دوقطبی الکتریکی در مولکول است، به وجود می آید. در این کار تجربی، خواص نوری سیستم میهمان میزبان بر پایه خانواده جدیدی از رنگینه های آزو شامل سولفونامید های هیدروکسیلیک در بلور مایع نماتیک و امکان استفاده از بلور مایع آلاییده با این رنگینه ها برای ثبت توری های تمام نگاری مورد بررسی قرار می گیرند.

| | |
|---|-------------------------------|
| نام خانوادگی دانشجو: گلابی | نام: سجاد |
| عنوان پایاننامه: مطالعه خواص نوری سیستم‌های میهمان - میزبان بر پایه خانواده جدیدی از رنگینه آزو | |
| اساتید راهنما: دکتر حبیب خوش سیما و دکتر سهراب احمدی | |
| استاد مشاور: | |
| مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد | رشته: فوتونیک |
| گرایش: آلی | دانشگاه: تبریز |
| دانشکده: پژوهشکده فیزیک کاربردی و ستاره شناسی | تاریخ فارغ التحصیلی: خرداد 91 |
| صفحه: 102 | تعداد |
| کلیدواژه ها : رنگینه آزو، بلور مایع نماتیک، توری تمام نگاری، بازجهت گیری ، نور شکستی | |
| چکیده: | |
| <p>در این پایان نامه تاثیرات قطبش نور فرودی و ولتاژ اعمالی، در پراش مرتبه اول، در یک سیستم میهمان میزبان بر پایه خانواده جدیدی از رنگینه آزو مورد مطالعه قرار گرفته است. شدت نور پراشی نتیجه ای از اختلاف ضریب شکست نور در نواحی مختلف نمونه است. این اختلاف ضریب شکست خود ناشی از اختلاف جهت گیری مولکول های بلور مایع در نقاط روشن و تاریک می باشد.</p> | |

Sure name: **Golabi**

Name: **Sajjad**

Thesis Title: **Optical properties of guest-host systems based on some novel azo dyes**

Supervisors: **Dr. Habib Khoshsima & Dr. Sohrab Ahmadi**

Advisor:

Degree: **M.Sc** Major: **Photonics** Field: **Organics** University: **Tabriz** Faculty: **Research Institute for Applied Physics and Astronomy**

Graduation Date: 2012

Pages: 102

Keywords: **Liquid Crystal, Spatial Light Modulator, Dye , Holography , gust-host system**

Abstract:

In this experimental work the effects of applied voltage as well as beam polarization on the first order diffraction is studied on a novel gust-host liquid crystal system. The detected diffraction intensity is formed as a result of different refractive index in different zones. This diverse indexes itself is formed by different orientation of LC molecules in dark and bright zones.

فصل اول

مفاهیم پایه ای و مقدمه پژوهشی

اولین آزمایش های مشاهده بلور مایع مربوط میشود به قرن نوزدهم ولی فیزیک بلور مایع در واقع در اوایل 1920 به وسیله فریدل¹ شروع شد. این دوره با حدود نیم قرن رکود همراه بود تا اینکه در 1970 فیزیک بلور مایع توسط دوژن² وارد مرحله جدیدی شد و تا امروز ادامه یافت. جورج فریدل بلور شناس مشهور فرانسوی اولین شخصی بود که حدس زد بلورهای مایع حالت خاصی از ماده مابین مایعات همسانگرد و جامدات بلوری هستند. قبل از فریدل دانشمندان مختلفی در قرنهای 19 و 20 بودند که بلورهای مایع را مشاهده کرده بودند بدون اینکه بدانند با حالت جدیدی از ماده سروکار دارند. او این گام قاطع را برداشت و تحقیقات خود را در مقاله ای تحت عنوان " حالت های مزومورفیک³ ماده" در سال 1922 چاپ کرد[1]. بلور های مایع موادی هستند که رفتاری در یک یا چند حالت میان فازی⁴ از خود نشان می دهند. در بلورهای جامد اجزای سازنده (مولکول ها یا گروه هایی از مولکول ها) به طور منظم می باشند و در واقع مرکز ثقل گروه های مختلف در شبکه های متناوب سه بعدی قرار گرفته اند. بنابراین هم دارای نظم جهتی و هم دارای نظم مکانی هستند. اما در مایعات معمولی مولکول ها به صورت تصادفی در داخل نمونه پخش شده اند و برای چرخش و حرکت دارای آزادی کامل هستند. بنابراین نه نظم جهتی دارند و نه نظم مکانی. در این حالت های میان فازی، ماده قابلیت شارش مانند یک مایع معمولی را حفظ میکند اما، همچنان دارای نظم جهتی با مرتبه بالا است و در بعضی موارد حتی ممکن است دارای نوعی نظم مکانی نیز باشند. موادی که چنین فازهای نامتعارفی دارند مزوژن⁵ نامیده میشوند و به فازهای مختلفی که میتوانند داشته باشند مزوفاز⁶ میگویند. مولکول های بلور مایع میتوانند به صورت میله ای شکل یا دیسکی شکل باشند. اندازه مولکول ها در حدود چند نانو متر است و

¹ G.Friedel

² D.G.De Gennes

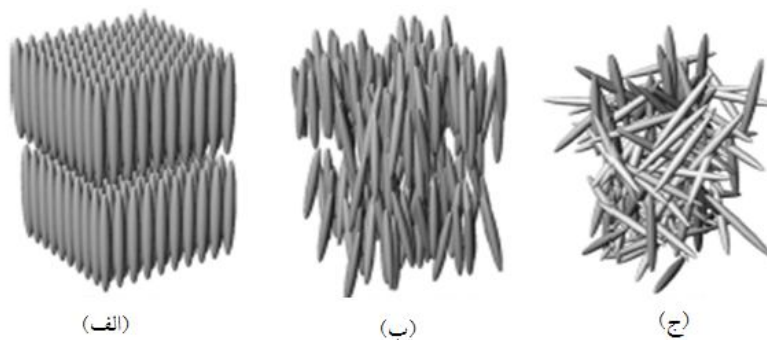
³ mesomorphic

⁴ Intermediate phase

⁵ Mesogen

⁶ Mesophase

نسبت طول به قطر مولکول در مولکول های میله ای شکل یا نسبت قطر به ضخامت در مولکول های دیسکی شکل در حدود 5 برابر است. در شکل (1) سه فاز متفاوت ماده نشان داده شده است.



شکل 1-1: الف) ماده در فاز جامد بلوری، ب) ماده در فاز بلورمایع، ج) ماده در فاز مایع همسانگرد [2]

1-2) انواع بلورهای مایع

چند دسته از بلورهای مایع وجود دارند که بسته به پارامترهای فیزیکی کنترل کننده فازهای بلورمایع، طبقه بندی می شوند. بلورهای مایع شناخته شده عبارتند از: لیوتروپیک ها⁷، پلیمریک ها⁸ و ترموتروپیک ها⁹

^۷ Lyotropic
^۸ Polymeric
^۹ Thermotropic

1 - 2 - 1) بلورهای مایع لیوتروپیک

بلورهای مایع لیوتروپیک وقتی به دست می آیند که غلظت مناسبی از ماده در محلول مناسبی حل شود. یک سیستم متداول محلول آب و مولکول های آمفیفیلیک¹⁰ (مولکول هایی که شامل قسمت آبدوست¹¹ که با مولکول های آب اندرکنش قوی دارند و یک قسمت آب گریز¹² که در آب انحلال ناپذیر هستند) مانند صابون است. در اینجا مهم ترین عامل کنترل فاز بلور مایع میزان غلظت ماده حل شده است. در غلظت های کم مولکول به صورت کاتوره ای در حلال پخش میشوند با افزایش غلظت خواص بلورمایع ظاهر می شود و با افزایش بیشتر غلظت تا یک مقدار بحرانی باعث گذار فاز ماده به مایع همسانگرد می شود [3].

1 - 2 - 2) بلورهای مایع پلیمریک

بلورهای مایع پلیمریک در حقیقت بلورهای مایع متصل شده به زنجیره پلیمری هستند. سه نوع مرسوم از این پلیمرها وجود دارند که بر اساس درجه انعطاف پذیری دسته بندی شده اند. نوع وینیل¹³ انعطاف پذیرترین نوع است و نوع زنجیر پلی پپتید¹⁴ سخت ترین نوع است. همچنین بسته به طرز قرار گرفتن مونومرهای بلور مایع در زنجیره پلیمری میتوان آن را به دو قسمت زنجیر جانبی و زنجیر اصلی، دسته بندی کرد [3].

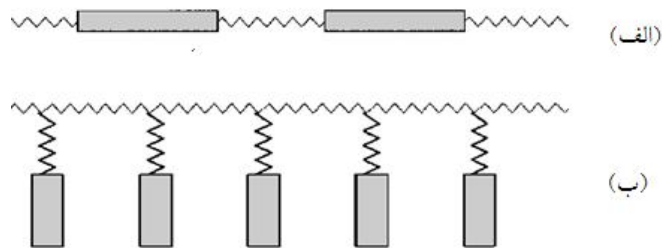
¹⁰ Amphiphilic

¹¹ Hydrophilic

¹² Hydrophobic

¹³ Vinyl

¹⁴ Polypeptide



شکل 1-2: (الف) پلیمر زنجیر اصلی، (ب) پلیمر زنجیر جانبی

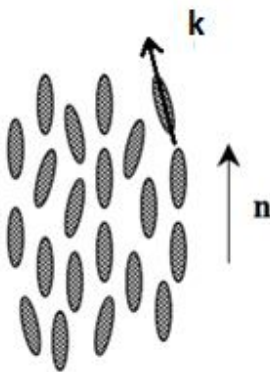
1-2-3 بلورهای ترموتروپیک

وسیع ترین گستره بلورهای مایع استفاده شده و مورد بررسی قرار گرفته شده بلورهای مایع ترموتروپیک هستند. این نوع بلورهای مایع فازهای مختلفی را بصورت تابعی از دما از خود نشان می دهند. فاز این نوع بلورهای مایع زمانی که به دمای گذار میرسند از جامد بلوری به بلور مایع تغییر می کنند و با افزایش دما فاز ماده از بلور مایع به مایع همسانگرد تغییر پیدا می کند [4]. در این نوع بلورهای مایع خواص فیزیکی نظیر ضرایب شکست، ویسکوزیته، ثابت های دی الکتریک و ثابت های الاستیک تابع دما هستند. بلورهای مایع ترموتروپیک میتوانند در سه فاز مختلف سمکتیک¹⁵، نماتیک¹⁶ و کلستریک¹⁷ وجود داشته باشند [3].

1-3-2-1 نماتیک

¹⁵ Smectic
¹⁶ Nematic
¹⁷ Cholestric

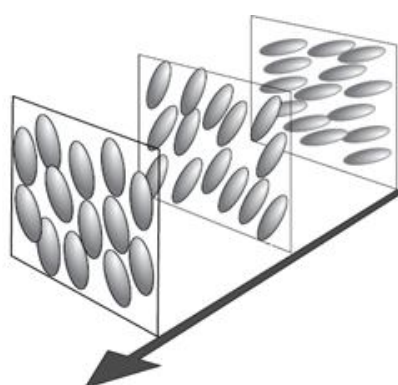
بلورهای مایع نماتیک، مواد آلی هستند که مولکول های آن دارای نظم جهتی هستند بدون اینکه دارای نظم مکانی خاصی باشند. در واقع مرکز ثقل مولکول ها به صورت کاتوره ای توزیع شده اند. مولکول های بلور مایع نماتیک دارای ناهمسانگردی زیادی هستند و مولکول های آن شبیه به میله هایی است که محور بلند مولکولی آن با \hat{k} مشخص می شود. نماتیک ها از متداول ترین فازهای بلور مایع هستند و انرژی اندرکنش بین مولکولی در آن سعی میکند که محور بلند مولکول ها موازی با جهت بردار راهنما \hat{n} باشند. این بردار راهنما بر بردار نوری بلورهای تک محوری منطبق است. خواص فیزیکی نماتیک ها به توزیع فضایی بردار راهنما، که میانگین جهت مولکولی مولکولهای نماتیک است، بستگی دارد. در غیاب میدان الکتریکی خارجی، قطبش فاز نماتیک صفر است و این یعنی پیکربندی مربوط به \hat{n} و $-\hat{n}$ کاملاً معادل هم هستند [5]. نظم جهتی و در نتیجه ناهمسانگردی نماتیک ها را میتوان با اعمال میدان های الکتریکی و مغناطیسی تغییر داد [6].



شکل 1-3: بلور مایع نماتیک

1-2-3-2) کلاستریک

کلستریک ها در واقع همان نماتیک ها هستند که ساختار پیچ خورده ای دارند. این فاز از اضافه کردن مولکول های کایرال¹⁸ فاقد تقارن آینه ای به دست می آید. بعضی از مواد مثل کلسترول استر¹⁹ به طور طبیعی کایرال هستند به این دلیل به فاز حلزونی شکل کلستریک میگویند. در شکل (4-1) شکل کلی این نوع بلورهای مایع نشان داده شده است



شکل 1-4: بلورمایع کلستریک

مانند نماتیک ها، کلستریک ها نیز دارای نظم مکانی نیستند و محور بلند مولکولها یک جهت ترجیحی \hat{n} را دارد ولی این بردار در فضا ثابت نیست و به صورت چرخشی در راستای محوری که عمود بر لایه ها است می چرخند. فاصله ای که با حرکت در امتداد آن محور بردار \hat{n} یک دور کامل میچرخد، پای پیچ می گویند. مقادیر نوعی آن در مرتبه 3000 آنگستروم است یعنی خیلی بزرگتر از ابعاد مولکولی. اگر مقادیر آن قابل مقایسه

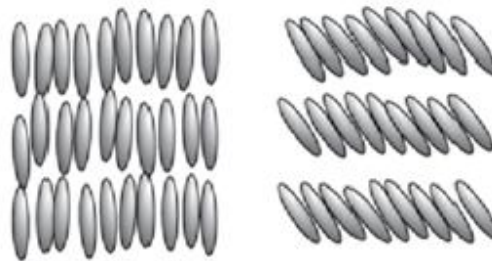
¹⁸ Chiral

¹⁹ Cholesterol ester

با طول موج نور باشد حاصل این تناوب لایه ها پراکندگی براگ می شود. جهت چرخش نیز میتواند راستگرد یا چپ گرد باشد [6].

1- 2- 3- 3) سمکتیک

سمکتیک از واژه یونانی به معنی صابون استخراج شده است. از نقطه نظر ساختاری، تمام سمکتیک ها دارای ساختار لایه ای با یک فاصله معین بین لایه ای هستند که با پراش اشعه X براحتی میتوان اندازه گیری شوند. بنابراین سمکتیک ها منظم تر از نماتیک ها هستند. برای مواد فاز سمکتیک معمولا در دمایی پایینتر از دمای ناحیه نماتیک قرار می گیرد. انواع مختلفی از سمکتیک ها شناخته شده اند که بر اساس ترتیب کشف آنها با حروف انگلیسی نامگذاری شده اند. از مهمترین انواع آنها سمکتیک نوع A و C است. در نوع A مولکول ها به صورت تصادفی در هر لایه قرار گرفته اند و محور بلند آنها عمود بر لایه می باشد و در نوع C محور بلند مولکول ها با خط عمود بر لایه ها زاویه دارند که این زاویه با دما تغییر می کند [6].

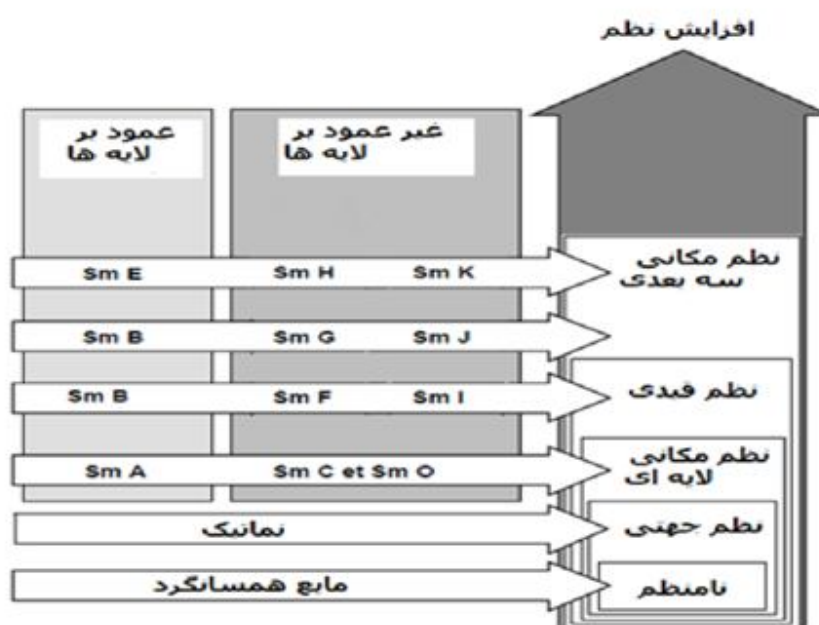


(الف)

(ب)

شکل 1-5: الف) سمکتیک نوع A، ب) سمکتیک نوع C [1]

در شکل (1-6) دسته بندی کلی از برخی انواع بلور مایع نماتیک بر اساس میزان نظم و چگونگی قرار گرفتن مولکول ها به صورت شماتیک نشان داده شده است.

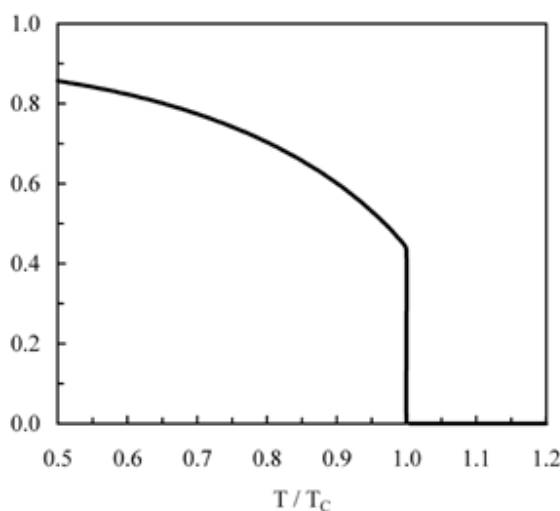


شکل 1-6: دسته بندی کلی سمکتیک ها [1]

1-3) پارامتر نظم²⁰

²⁰ Order parameter

به میانگین جهت محور بلند مولکول های میله ای شکل بلورهای مایع نماتیک بردار راهنما می گویند و آن را با S نشان می دهند. مقدار نظم جهتی در بلورهای مایع را میتوان با میانگین گیری ماکروسکوپی جهت مولکولی نسبت به بردار راهنما به دست آورد [3]. اگر مولکول های بلورمایع دقیقاً موازی با بردار راهنما باشند، $S = 1$ خواهد بود و اگر تمامی مولکولها به طور کاملاً تصادفی جهت گیری کرده باشند، $S = 0$ خواهد بود. بطور نوعی پارامتر نظم در فازهای بلور مایع در محدوده $0/3$ تا $0/9$ میباشد. با افزایش دما و پیش رفتن به سمت فاز مایع همسانگرد پارامتر نظم هم کاهش پیدا میکند تا هنگام رسیدن به دمای گذار (T_c) به یکباره صفر میشود. پارامتر نظم بلورهای مایع را میتوان از روش های مختلفی چون، تشدید مغناطیسی هسته 21 (NMR)، دوشکستی نوری و آزمایشات پراکندگی رامان اندازه گیری کرد. [3,4,7]

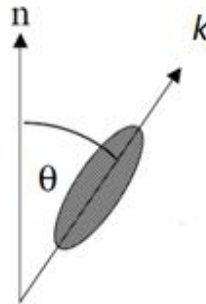


شکل 1-7: تغییرات پارامتر نظم با دما برای بلورمایع نوعی [4]

1- 3- 1) پارامتر نظم اسکالر

فیزیک بلورهای مایع به خوبی می‌تواند با پارامتر نظم توصیف شود. اگر محور بلند مولکول (\hat{k}) را به عنوان مرجع انتخاب کنیم، پارامتر نظم اسکالر میکروسکوپی به صورت زیر تعریف می‌شود.

$$S = \frac{1}{2} \langle 3(\hat{k} \cdot \hat{n})(\hat{k} \cdot \hat{n}) \rangle = \frac{1}{2} \langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle \quad (1-1)$$



شکل 1-8: بردار مولکولی، بردار راهنما و زاویه θ در مولکول بلورمایع [3]

که با توجه به شکل (1-8)، θ زاویه بین محور بلند مولکولی و بردار راهنما و $\langle \rangle$ نماد میانگین گیری روی تمام مولکول ها است. این نوع نظم معمولاً نظم بلند برد²² نامیده می‌شود. همچنین به علت اینکه رابطه میانگین

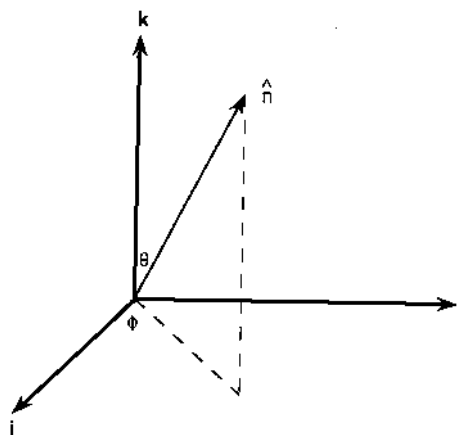
²² Long-rang order

رفتار یک مولکول است، پارامتر نظم میکروسکوپی گفته می شود. پارامتر نظم اسکالر برای توصیف فیزیکی مولکول هایی که دارای تقارن استوانه ای حول محور بلند مولکولی هستند، کافی است [3].

1-3-2) پارامتر نظم تانسوری

برای مولکول هایی که فاقد تقارن استوانه ای حول محور بلند مولکولی هستند و یا مولکول هایی که تقارن چرخشی آنها در اثر افزایش آلایندگی غیر متقارن شده، یا اندرکنش های بین مولکولی، خراب شده است یک پارامتر نظم عمومی تر نیاز است که به صورت زیر تعریف می شود.

$$S_{ij} = \frac{1}{2} \langle 3(\hat{n} \cdot \hat{i})(\hat{n} \cdot \hat{j}) - 1 \rangle \quad (2-1)$$



شکل 9-1: سیستم مختصات تعریف شده برای پارامتر نظم میکروسکوپی بلورمایع نماتیک [3]

که \hat{i} ، \hat{j} و \hat{k} بردارهای واحد در راستای محورهای مولکولی هستند. با توجه به شکل (9-1) سه مولفه عمود بر هم S_{ii} ، S_{jj} و S_{kk} به صورت زیر بدست می آیند.

$$S_{ii} = \frac{1}{2} \langle 3\sin^2\theta \cos^2\varphi - 1 \rangle \quad (3-1-الف)$$

$$S_{jj} = \frac{1}{2} \langle 3\sin^2\theta \sin^2\varphi - 1 \rangle \quad (3-1-ب)$$

$$S_{kk} = \frac{1}{2} \langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle \quad (3-1-ج)$$

1- 4- خواص بلورهای مایع

1- 4- 1- خواص دی الکتریک

نظم جهتی بلورهای مایع و ترکیبش با ناهمسانگردی مولکولی باعث ایجاد ناهمسانگردی در خواص فیزیکی بلورهای مایع می شود. قطبش القا شده با میدان الکتریکی، به جهت میدان اعمالی وابسته است. این ناهمسانگردی می تواند با تانسور گذردهی دی الکتریک²³ بیان شود.

$$\vec{D} = \tilde{\epsilon} \vec{E} \quad ; \quad \begin{pmatrix} D_x \\ D_y \\ D_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} & \epsilon_{xz} \\ \epsilon_{yx} & \epsilon_{yy} & \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{zx} & \epsilon_{zy} & \epsilon_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (4-1)$$

ملاحظات مربوط به تقارن بیانگر این واقعیت است که تانسور گذردهی باید متقارن باشد یعنی $\epsilon_{ij} = \epsilon_{ji}$. اگر محور مختصات سیستم منطبق بر بردار راهنمای سیستم بلور مایع باشد، مولفه های غیر قطری تانسور صفر می شود و فقط ϵ_{xx} ، ϵ_{yy} و ϵ_{zz} باقی می ماند. برای یک فاز تک محوری مانند فاز نماتیک با بردار راهنمایی در جهت Z، $\epsilon_{yy} = \epsilon_{xx}$ است. ناهمسانگردی دی الکتریک در این حالت به صورت زیر تعریف می شود.

$$\Delta\epsilon = \epsilon_{zz} - \epsilon_{xx} \quad (5-1)$$

^{۲۳} Dielectric Permittivity

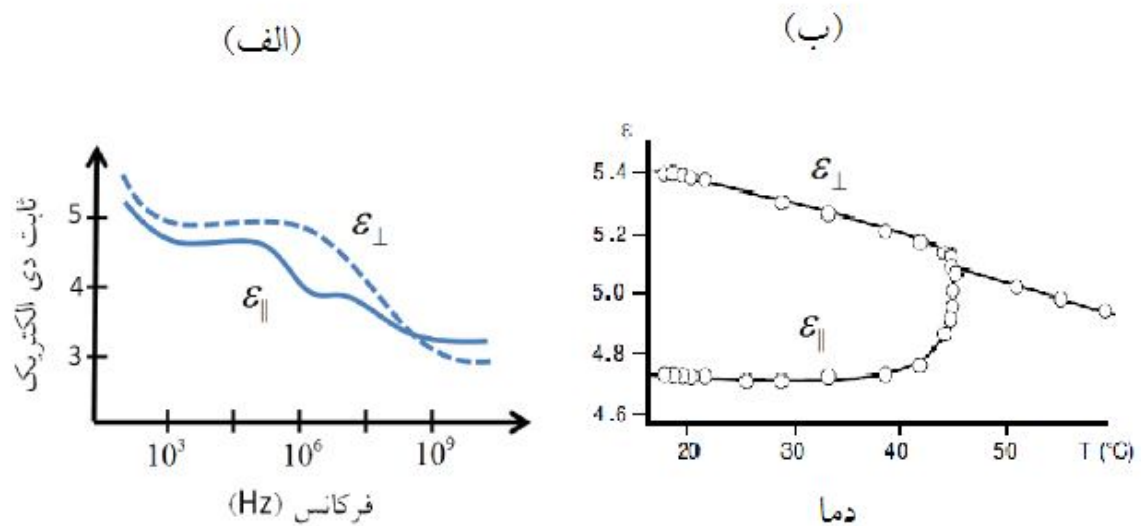
در فازهای دو محوری ϵ_{xx} ، ϵ_{yy} و ϵ_{zz} متفاوت هستند و بنابراین نمی توان فقط یک ناهمسانگردی را تعریف کرد. در حالتی که محور Z دستگاه مختصات در موازی بردار راهنمای بلورمایع نماتیک باشد تانسور گذردهی دی الکتریک به صورت رابطه (6-1) تعریف می شود.

$$\tilde{\epsilon} = \begin{bmatrix} \epsilon_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{\parallel} \end{bmatrix} \quad (6-1)$$

در معادلات بالا فرض شده است که بسامد میدان الکتریکی اعمالی کوچک است. برای بسامد های نوری (Hz) 10^{15} ، ثابت های دی الکتریک خیلی کوچکتر می شوند و با ضرایب شکست ماده مرتبط می شوند که برای سیستم تک محوری به صورت رابطه (7-1) است [8].

$$n_e = \sqrt{\epsilon_{zz}} \quad , \quad n_o = \sqrt{\epsilon_{xx}} \quad , \quad \Delta n = \sqrt{\epsilon_{zz}} - \sqrt{\epsilon_{xx}} \quad (7-1)$$

مقادیر نوعی برای ϵ_{zz} و ϵ_{xx} از مرتبه $5\epsilon_0$ است که ϵ_0 گذردهی خلا است [3]. اکثر نماتیک ها مانند (5CB، E7 و ...) دارای ناهمسانگردی دی الکتریک مثبت ($\epsilon_{zz} > \epsilon_{xx}$) هستند ولی بعضی از نماتیک ها مانند MBBA دارای ناهمسانگردی منفی ($\epsilon_{xx} > \epsilon_{zz}$) هستند. در حالت کلی ضریب گذردهی دی الکتریک ماده علاوه بر فرکانس به دما نیز وابسته است. این وابستگی ها برای بلورمایع MBBA در شکل زیر نشان داده شده است [3].



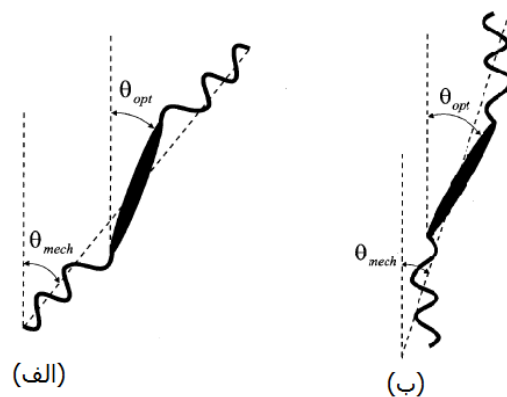
شکل 1- 10: الف) وابستگی فرکانسی ضرایب دی الکتریک ، ب) وابستگی دمایی ضرایب دی الکتریک (1 kHz) برای بلورمایع

[1] MBBA

1- 4- 2) خواص مکانیکی

در حالت کلی خواص دی الکتریک و نوری بلورهای مایع، از روی هسته صلب مولکول ها تعیین می شوند، زیرا هسته مولکول ها از دو یا چند حلقه بنزن با چگالی الکترونی غیر متمرکز بالا تشکیل شده اند. بنابراین هسته قطبش پذیری بالایی دارد و بخش غالب مولکول ها در خواص دی الکتریک و نوری است. در مقابل خواص مکانیکی مولکول های بلور مایع از روی طول تمام ساختمان مولکول تعیین می شود. زاویه

انحراف (θ)، بدست آمده توسط آزمایشات اپتیکی و مکانیکی (پراکندگی اشعه X) ممکن است گاهی متفاوت باشد. این تفاوت در زاویه انحراف به علت تفاوت در زاویه نسبت داده شده به هسته و کل مولکول است. این اثر مهم است زیرا، تغییر غیر عادی زاویه انحراف مولکول با دما در آزمایشهای نوری و مکانیکی که به علت تغییر ساختار مولکول است را، توضیح می دهد. شکل زیر تفاوت زاویه نسبت داده شده به هسته و کل طول مولکول را نشان می دهد [8].



شکل 1-11: زاویه نسبت داده شده به هسته و کل مولکول. در دمای بالا (حالت الف) زاویه مکانیکی بیشتر است و برعکس [8].