



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการการศึกษาเฟสใหม่ของโมเลกุลผลึกเหลวชนิดแกนโค้ง

โดย นางสาวณัฐพร นัตรแถม

30 มิถุนายน 2551

สัญญาเลขที่ MRG4980103

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการการศึกษาเฟสใหม่ของโมเลกุลผลึกเหลวชนิดแกนโค้ง

นางสาวณัฐพร จัตรแถม
ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการอุดมศึกษา และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว.ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

Abstract (บทคัดย่อ)

Project Code : MRG4980103

Project Title : Novel Phase Characterization of Bent Core Liquid Crystal Molecules

(ชื่อโครงการ) การศึกษาเฟสใหม่ของโมเลกุลผลึกเหลวชนิดแกนโค้ง

Investigator : Nattaporn Chattham

Department of Physics, Faculty of Science, Kasetsart University

(ชื่อนักวิจัย) นางสาวณัฐพร จัตราถม

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

E-mail Address : nattaporn.c@ku.ac.th

Project Period : 2 ปี

Keywords : liquid crystals, bolaamphiphiles, 2D smectic

T-shaped bolaamphiphiles, with hydroxy terminated rod-shaped cores and semifluorinated side chains form smectic liquid crystal phases with the molecular rods parallel to the layers and exhibiting in-layer isotropic, nematic and smectic ordering while the side chain form conventional smectic layers. We present textural studies of freely suspended films of such a material that enable direct observation of the two dimensional isotropic (2D-I) – nematic (2D-N) and nematic (2D-N) – smectic (2D-Sm) transitions in the film plane. The 2D-I to 2D-N transition is found to be first order and the evolution of the texture from 2D-nematic-like to 2D focal conic observed to mark the 2D-N to 2D-I transition. This work introduces the first direct observation of coexisting conventional smectic liquid crystal phase and two dimensional in-plane liquid crystal phases.

โมเลกุลโบลามมฟิฟิลิกรูปตัวที ซึ่งมีแกนเป็นลักษณะแท่งมีกลุ่มไฮดรอกซ์อยู่ปลายทั้งสองข้างของแกน ด้านข้างของแกนติดอยู่กับกลุ่มฟลูออรีน โดยโมเลกุลนี้มีการรวมตัวกันเกิดเป็นเฟสของผลึกเหลวแบบสเมกติก โดยแกนของโมเลกุลขนานกับชั้นของโมเลกุล เกิดเป็นการเรียงตัวของโมเลกุลแบบไอโซโทรปิก เนมาติก และสเมกติก ส่วนกลุ่มฟลูออรีนด้านข้างเรียงตัวเป็นชั้นโมเลกุลของเฟสสเมกติก ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาลวดลายของฟิล์มบางจากกล้องจุลทรรศน์โดยตรงเห็นการเปลี่ยนแปลงจากเฟสไอโซโทรปิก 2 มิติ (2D-I) ไปเป็นเฟสเนมาติก 2 มิติ (2D-N) และจากเฟสเนมาติก 2 มิติ (2D-N) ไปเป็นเฟสสเมกติก 2 มิติ (2D-Sm) ในระนาบของฟิล์ม การเปลี่ยนเฟสจาก 2D-I ไปเป็น 2D-N มีลักษณะเป็นการเปลี่ยนเฟสแบบลำดับที่ 1 และลักษณะของฟิล์มที่เห็นเป็นการเปลี่ยนจากลวดลายเนมาติก 2 มิติไปเป็นลวดลายโฟคอลคอนิก 2 มิติ ซึ่งการเปลี่ยนลวดลายบนฟิล์มลักษณะนี้เป็นจุดที่เกิดการเปลี่ยนเฟสจาก 2D-N ไปเป็น 2D-I งานวิจัยนี้เป็นการสังเกตโดยตรงเป็นครั้งแรกของหลักฐานการเกิดเฟสสเมกติกทั่วไปของผลึกเหลวร่วมกับเฟสของผลึกเหลวอื่น ๆ ในระนาบ 2 มิติ

Executive summary

ชื่อโครงการ การศึกษาเฟสใหม่ของโมเลกุลผลึกเหลวชนิดแกนโค้ง

(Novel Phase Characterization of Bent Core Liquid Crystal Molecules)

วัตถุประสงค์

1. เพื่อศึกษาโครงสร้างเฟสใหม่ของโมเลกุลแบบ bent-core โดยการใช้การทดลองทางทัศนศาสตร์
2. ข้อมูลที่ได้จากการศึกษาโมเลกุลแบบ bent-core ในแบบต่าง ๆ จะเป็นประโยชน์ในการออกแบบโมเลกุลใหม่ ๆ เพื่อปรับปรุงโครงสร้างโมเลกุลให้มีคุณสมบัติดีขึ้น และเหมาะสมยิ่งขึ้นสำหรับเทคโนโลยีจอภาพในอนาคต
3. เพื่อพัฒนางานวิจัยทางด้าน liquid crystals ในประเทศไทย ซึ่งจะเป็นการช่วยเหลือให้ภาคอุตสาหกรรมการผลิตจอภาพในประเทศไทยลดการพึ่งพาจากต่างประเทศ

การดำเนินงานและผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาโมเลกุลผลึกเหลว (liquid crystal) แบบใหม่ซึ่งเป็น Bolaamphiphiles ที่มีลักษณะเป็นรูปตัวที่ เรียกว่า CT2 สังเคราะห์โดยทีมวิจัยของ Prof. Carsten Tschierske โดยผู้วิจัยได้สร้างฟิล์มบางที่มีความหนาแน่นระหว่าง 2-11 ชั้นโมเลกุล (molecular layers) และได้ศึกษาผลเฉลยของฟิล์มบางโดยใช้ Depolarized Reflected Light Microscopy (DRLM) และใช้การวัด laser reflectivity ในการหาจำนวนชั้นของโมเลกุลที่แน่นอน นอกจากนี้ยังใช้การวัด laser reflectivity แบบละเอียดในการหาค่า order parameter ของโมเลกุลในฟิล์มบาง จากการศึกษาพบว่าโมเลกุล CT2 มีการรวมตัวกันเป็นเฟสของผลึกเหลวสองเฟสเกิดร่วมกันที่อุณหภูมิเดียวกัน โดยส่วนหางของโมเลกุลเรียงตัวเป็นเฟสสเมกติก A (smectic A) คือโมเลกุลตั้งฉากกับ molecular layer ในขณะที่ส่วนหัวของโมเลกุลเกิดเป็นเฟสผลึกเหลวเรียงจากอุณหภูมิสูงไปต่ำดังนี้คือ เฟสไอโซทรอปิก (isotropic) เฟสเนมาติก (nematic) และเฟสสเมกติก A (smectic A) โดยที่เฟสที่เกิดจากส่วนหัวของโมเลกุลเรียงตัวอยู่ในระนาบของ molecular layer ของส่วนหาง นอกจากนี้ผู้วิจัยยังได้ศึกษาความสัมพันธ์ของจุดบกพร่อง (defect) ที่เกิดบนฟิล์มและค่า order parameter ต่ออุณหภูมิ ซึ่งพบว่าการเปลี่ยนเฟสของส่วนหัวของ CT2 เกิดจากการเปลี่ยน order ของโมเลกุลใน molecular layer ที่ผิวฟิล์มก่อน แล้วจึงค่อย ๆ แพร่ไปที่ layer ภายใน

งานวิจัยนี้เป็นรายงานผลครั้งแรกของการศึกษาผลเฉลยการเกิดเฟสร่วมกันของผลึกเหลวบนฟิล์มบาง ซึ่งเป็นหลักฐานยืนยันรายงานจากทีมวิจัยของ Prof. Carsten Tschierske [1, 2] ที่ใช้การศึกษา electro-optic cells และ x-ray scattering รายงานผลการเกิดเฟสร่วมกันของโมเลกุลรูปตัวที่นี้

[1] X. H. Cheng, M. K. Das , U. Baumeister, S. Diele, and C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 12930 (2004).

[2] B. Chen, X. Zeng, U. Baumeister, G. Ungar, and C. Tschierske, *Science* **307**, 96 (2005).

เนื้อหางานวิจัย

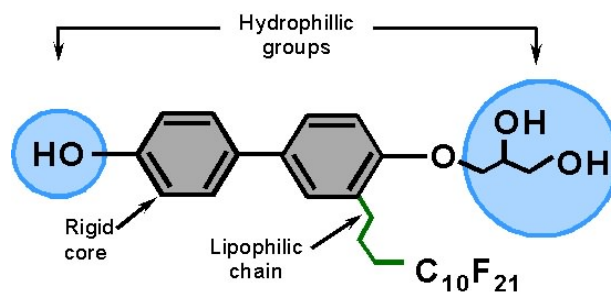
ชื่อโครงการ การศึกษาเฟสใหม่ของโมเลกุลผลึกเหลวชนิดแกนโค้ง

วัตถุประสงค์

1. เพื่อศึกษาโครงสร้างเฟสใหม่ของโมเลกุลแบบ bent-core โดยการใช้การทดลองทางทัศนศาสตร์
2. ข้อมูลที่ได้จากการศึกษาโมเลกุลแบบ bent-core ในแบบต่าง ๆ จะเป็นประโยชน์ในการออกแบบโมเลกุลใหม่ ๆ เพื่อปรับปรุงโครงสร้างโมเลกุลให้มีคุณสมบัติดีขึ้น และเหมาะสมยิ่งขึ้นสำหรับเทคโนโลยีจอภาพในอนาคต
3. เพื่อพัฒนางานวิจัยทางด้าน liquid crystal ในประเทศไทย ซึ่งจะเป็นการช่วยเหลือให้ภาคอุตสาหกรรมการผลิตจอภาพในประเทศไทยลดการพึ่งพาจากต่างประเทศ

วิธีทดลอง

1. ผู้วิจัยได้รับความอนุเคราะห์สารเคมีจาก Prof. Carsten Tschierske, Institute of Organic Chemistry, Martin-Luther-University ประเทศเยอรมนี โดยสารที่ใช้เรียกว่า CT2 ซึ่งเป็น bolaamphiphiles ที่มีลักษณะเป็นรูปตัวที [1, 2] มีโครงสร้างโมเลกุลดังรูปที่ 1

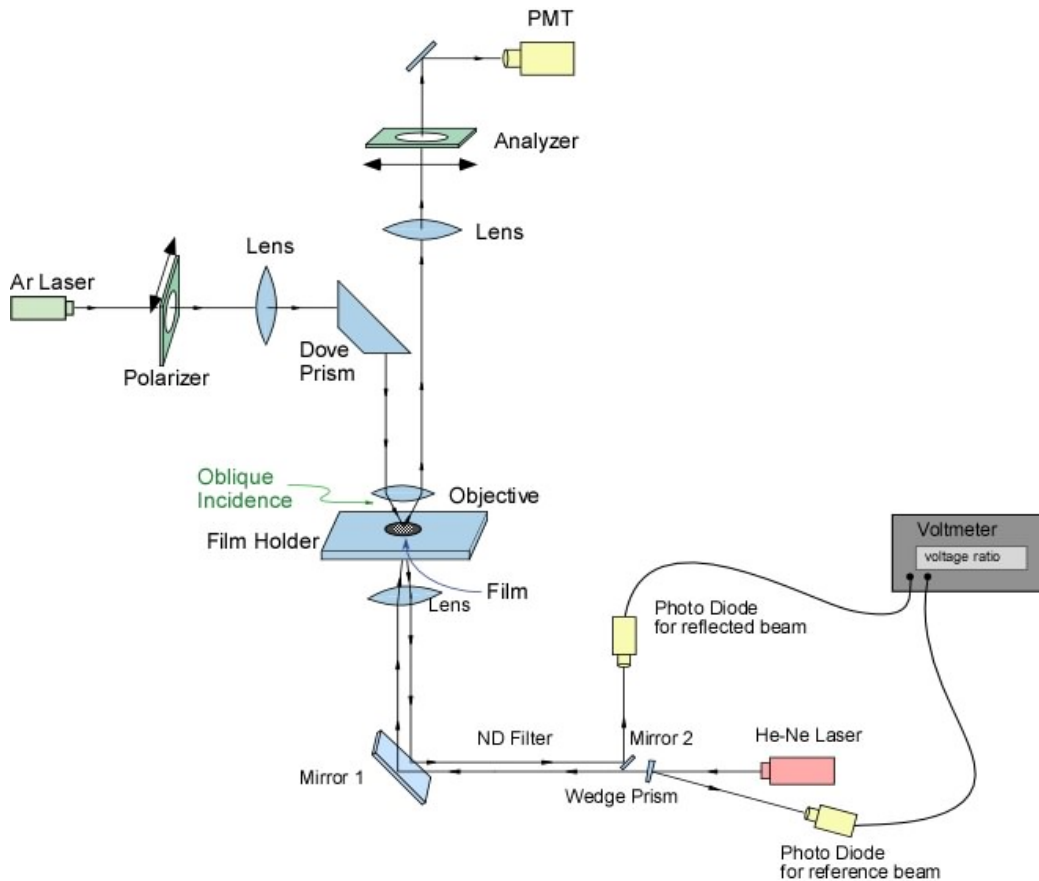


รูปที่ 1 โครงสร้างโมเลกุลของ CT2

2. ผู้วิจัยได้สร้างอุปกรณ์เพื่อศึกษาฟิล์มบางของโมเลกุลดังแผนภาพในรูปที่ 2 โดยมีเตาเพื่อควบคุมอุณหภูมิอยู่ภายใต้ Depolarized Reflected Light Microscope (DRLM) แหล่งกำเนิดแสงสำหรับกล้องจุลทรรศน์สามารถใช้ได้ทั้งหลอดเมอร์คิวรีและเลเซอร์ โดยจะใช้อาร์กอนเลเซอร์เมื่อศึกษาฟิล์มบางมากซึ่งหลอดเมอร์คิวรีไม่สามารถให้แสงที่มีความเข้มเพียงพอสำหรับฟิล์มบาง ฮีเลียมนีออนเลเซอร์ใช้เพื่อวัดความหนาของฟิล์มบางโดย Reflectivity (R) แปรผันตรงกับกำลังสองของจำนวนชั้นของโมเลกุล (N)

$$R \propto N^2$$

นอกจากนี้อาร์กอนเลเซอร์ยังใช้ในการวัด Reflectivity เป็นฟังก์ชันของทิศทางของโมเลกุล โดยความเข้มของอาร์กอนเลเซอร์ที่สะท้อนจากฟิล์มบางวัดด้วย Photomultiplier Tube (PMT)

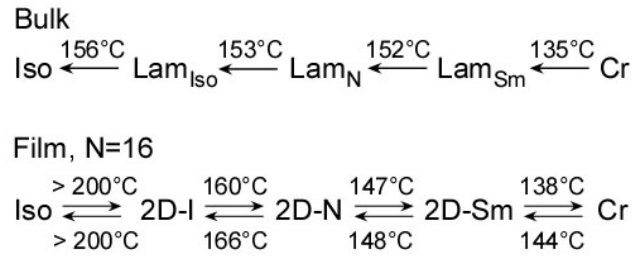


รูปที่ 2 อุปกรณ์สำหรับศึกษาฟิล์มบาง

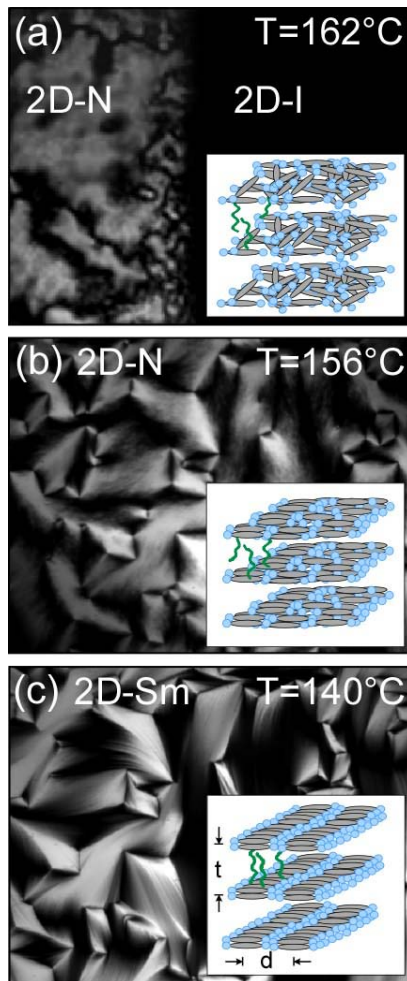
3. ศึกษา texture ของฟิล์มบางภายใต้ DRLM
4. วัด Reflectivity เป็นฟังก์ชันของทิศทางของโมเลกุลที่ความหนาของฟิล์มต่าง ๆ กันเพื่อนำมาคำนวณหา order parameter
5. วิเคราะห์ผลการทดลองเพื่ออธิบายโครงสร้างเฟสใหม่จากโมเลกุล CT2

ผลการทดลอง

ฟิล์มของ CT2 ได้ถูกสร้างขึ้นที่อุณหภูมิ 156°C โดยมีความหนา 2-10 molecular layers ความหนาของ layer สามารถวัดได้โดยใช้ฮีเลียมนีออนเลเซอร์ตั้ง setup ในรูปที่ 2 อุณหภูมิของแต่ละเฟสในฟิล์มบางเป็นดังต่อไปนี้

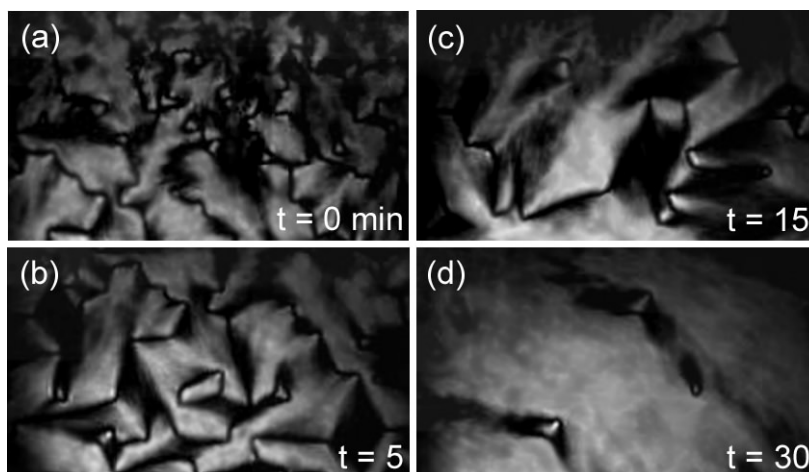


โดยแผนภาพเฟสใน Bulk มาจาก [1] และแผนภาพเฟสจากฟิล์มมาจากการทดลอง โดย Iso แทนเฟส isotropic, Cr แทนเฟส crystal ส่วน Lam_{Iso} , Lam_{N} และ Lam_{Sm} เป็นเฟสใหม่ ตั้งชื่อโดยทีมวิจัยของ Prof. Tschierke [1] ในการทดลองนี้เฟสทั้งสามเรียกชื่อใหม่ว่า 2D-I, 2D-N และ 2D-Sm โดยย่อมาจาก 2 Dimensional Isotropic, 2 Dimensional Nematic และ 2 Dimensional Smectic โดยจากการสังเกต texture ของฟิล์มบางด้วย DRLM พบ ลักษณะของเฟสต่าง ๆ เป็นดังรูปที่ 3 โดยที่อุณหภูมิ 162 °C เกิดการเปลี่ยนเฟสจาก 2D-I ไปเป็น 2D-N ใน 2D-I เฟสไม่มี texture ใด ๆ เป็นลักษณะสีดำเมื่อมองผ่านโพลาไรเซอร์



รูปที่ 3 texture ของ CT2 ในเฟสต่าง ๆ
 ดังนี้ (ก) ที่อุณหภูมิ 162 °C เกิดการเปลี่ยนเฟสจาก 2D-I ไปเป็น 2D-N (ข) ที่อุณหภูมิ 156 °C เฟส 2D-N มี texture เป็น defect แบบ +1/2 และ -1/2 ซึ่งมีลักษณะเหมือน texture ของเฟส nematic ทั่วไป (ค) ที่อุณหภูมิ 140 °C เฟส 2D-Sm มี texture เป็น focal conic-like texture ซึ่งมีลักษณะเหมือน texture ของเฟส smectic ทั่วไป $t = 34 \text{ \AA}$, $d = 20 \text{ \AA}$
 ภาพวาดภายในแต่ละรูปเป็นโครงสร้างเฟสของแต่ละเฟส

และอนาไลเซอร์ที่ตั้งฉากกันโดยโครงสร้างเฟส 2D-I มีลักษณะดังภาพวาดภายในรูป (a) คือ หัวของโมเลกุลเรียงตัวแบบสุ่มซึ่งเป็นลักษณะของเฟส isotropic ในขณะที่ส่วนหางของโมเลกุลเป็น layer ซึ่งเป็นลักษณะของเฟส smectic เมื่อลดอุณหภูมิลงจนถึงประมาณ 160°C จะเกิดการเปลี่ยนเฟสแบบ second order ไปเป็น 2D-N ดังรูปที่ 3(b) เฟส 2D-N มี texture เป็น defect แบบ $+1/2$ และ $-1/2$ ซึ่งมีลักษณะเหมือน texture ของเฟส nematic ทั่วไปที่มี orientational order คือหัวของโมเลกุล CT2 เรียงตัวไปในทิศทางเดียวกัน ในขณะที่หางของ CT2 ยังคงเรียงตัวเป็นชั้นโมเลกุลของเฟส smectic โดย defect ที่เกิดขึ้นจะลดลงเมื่อทิ้งฟิล์มไว้ขณะหนึ่งดังรูปที่ 4 การลดลงนั้นเกิดจากการที่ defect $+1/2$ และ defect $-1/2$ เคลื่อนที่มารวมกันแล้วหายไปจากฟิล์ม เมื่อลดอุณหภูมิต่อไปจนถึงประมาณ 147°C เกิดการเปลี่ยนเฟสไปเป็นเฟส 2D-Sm โดยเกิดจากการลด fluctuation ใน nematic texture ไปเป็น focal conic-like texture คือหัวของโมเลกุลมีทั้ง orientational order และ positional order ในขณะที่หางของ CT2 ยังคงเรียงตัวเป็นชั้นโมเลกุลของเฟส smectic ซึ่งเป็นการเกิดเฟส smectic ในสองมิติ ดังรูปที่ 3 (c) โดย $t = 34 \text{ \AA}$, $d = 20 \text{ \AA}$ ซึ่งเป็นค่าที่ได้มาจาก x-ray scattering

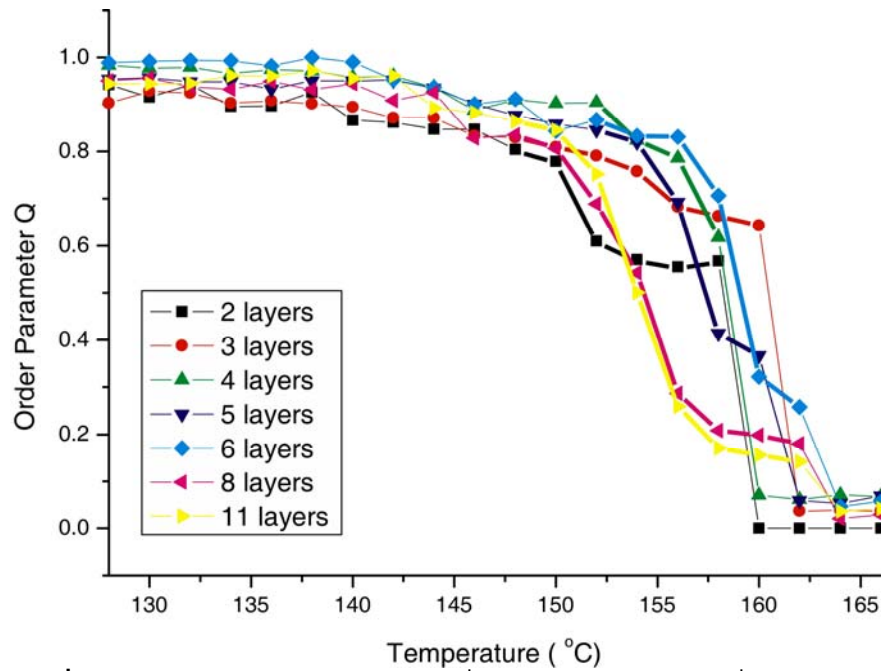


รูปที่ 4 เมื่อเวลาผ่านไป defect $+1/2$ และ defect $-1/2$ เคลื่อนที่มารวมกันแล้วหายไปจากฟิล์ม

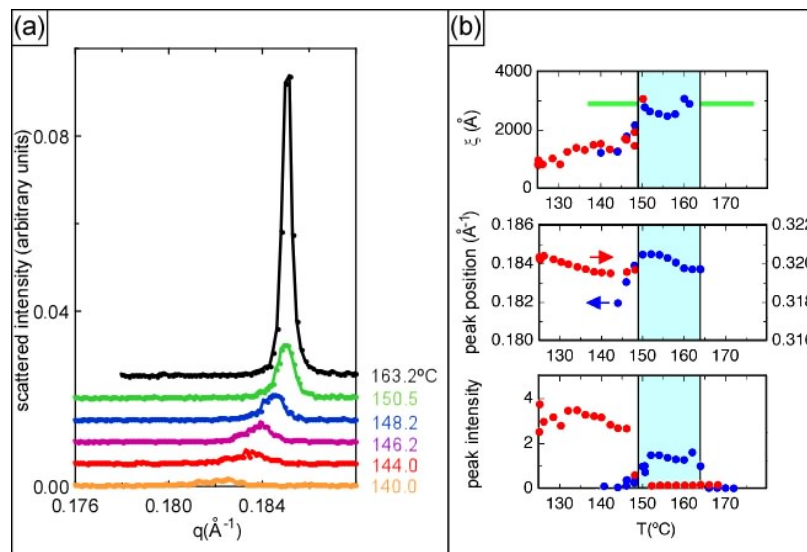
นอกจากนี้ยังได้ทำการวัด Reflectivity เป็นฟังก์ชันของทิศทางของโมเลกุลที่ความหนาของฟิล์มต่าง ๆ กันแล้วนำมาคำนวณหา order parameter ดังกราฟในรูปที่ 5 โดยพบว่าการเปลี่ยนเฟสน่าจะเกิดจากที่ผิวด้านบนและด้านล่างของฟิล์มก่อนแล้วจึงเกิดที่ด้านในของฟิล์ม

ผู้วิจัยได้ทำการทดลอง x-ray scattering กับ CT2 โดยได้รับความช่วยเหลือจากทีมวิจัยจาก University of Colorado ในการทำวิจัยนี้ โดยการทดลองทำที่ Brookhaven National Laboratory ใน New York ประเทศสหรัฐอเมริกา ผลจาก x-ray scattering เป็นดังรูปที่ 6 จากกราฟในรูปที่ 6 พบว่า smectic ที่เกิดจากหางของโมเลกุลมีความเป็น order ลดลงเมื่อลด

อุณหภูมิลดลงรูปที่ 6 (a) ในขณะที่ smectic ที่เกิดจากส่วนหัวของโมเลกุลเพิ่มความเป็น order มากขึ้นเมื่อลดอุณหภูมิลง รูปที่ 6 (b)



รูปที่ 5 ค่า order parameter ของ CT2 ที่อุณหภูมิต่าง ๆ กันและที่ความหนาของฟิล์มต่าง ๆ กัน



รูปที่ 6 ผลการทดลองจาก x-ray scattering (a) แสดงส่วนหางของโมเลกุลมีความเป็น order ลดลงเมื่อลดอุณหภูมิลง (b) 7 เมื่อลดอุณหภูมิลงส่วนหัวของโมเลกุลเพิ่มความเป็น order มากขึ้นในขณะที่ส่วนหางของโมเลกุลมีความเป็น order ลดลง

สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง

การทดลองนี้ได้พิสูจน์การเกิดเฟสของผลึกเหลวพร้อม ๆ กันของส่วนหัวและส่วนหางของ โมเลกุล โดยส่วนหางของโมเลกุลเกิดเป็นเฟส smectic และส่วนหัวของโมเลกุลเกิดเป็นเฟสที่ ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิดังนี้คือ เมื่อค่อย ๆ ลดอุณหภูมิหัวของโมเลกุลเปลี่ยนจากเฟส isotropic ไป เป็นเฟส nematic และไปเป็นเฟส smectic ในขณะที่ส่วนหางเป็นเฟส smectic ที่ทุกช่วง อุณหภูมิ ซึ่งนับเป็นการออกแบบโมเลกุลแบบใหม่ที่ยังไม่เคยมีผู้ค้นพบการเกิดเฟสของผลึก เหลวซ้อนกันมาก่อน

ข้อเสนอแนะสำหรับงานวิจัยในอนาคต

1. การทำงานวิจัยให้ได้ข้อมูลครบถ้วนต้องอาศัยความช่วยเหลือจากนักวิชาการในหลาย สาขาวิชา ในงานวิจัยนี้ผู้วิจัยได้รับความช่วยเหลือจากนักเคมีในการออกแบบและ สังเคราะห์โมเลกุลและการวิเคราะห์ผล นอกจากนี้การทำงานเป็นทีมยังทำให้งานสำเร็จได้ เร็วขึ้นและมีประสิทธิภาพ
2. เนื่องจากโมเลกุลที่ใช้ในการทดลองนี้เป็นโมเลกุลที่แตกต่างไปจากโมเลกุลผลึกเหลวทั่วไป จึงยังไม่มีผู้อธิบายโครงสร้างเฟสที่เกิดขึ้นโดยทฤษฎี และยังไม่มีการจำลองการเกิดเฟส ลักษณะนี้โดยการคำนวณคอมพิวเตอร์ ซึ่งเป็นหัวข้อที่น่าสนใจสำหรับงานวิจัยในอนาคต

เอกสารอ้างอิง

- [1] X. H. Cheng, M. K. Das , U. Baumeister, S. Diele, and C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 12930 (2004).
- [2] B. Chen, X. Zeng, U. Baumeister, G. Ungar, and C. Tschierske, *Science* **307**, 96 (2005).

ลงนาม

น.ส. ณัฐพร จัตราแถม
(หัวหน้าโครงการวิจัยผู้รับทุน)

ลงนาม

ศาสตราจารย์จรัส ลิ้มตระกูล
(นักวิจัยที่ปรึกษา)