

D-409

UNIVERZITET U NOVOM SADU  
PRIRODNO - MATEMATIČKI FAKULTET  
INSTITUT ZA FIZIKU

DIPLOMSKI RAD

OPTIČKA I STRUKTURNΑ SVOJSTVA BINARNIH SMEŠA  
HOLESTERIČKIH TEČNIH KRISTALA

MENTOR:

Dr. DUŠANKA Ž. OBODOVIĆ

KANDIDAT:

RADOSLAV PAŠAGIĆ

NOVI SAD, 2001.god

Ovaj rad je urađen u Laboratoriji za Eksperimentalnu fiziku čvrstog stanja, Instituta za Fiziku Prirodo-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, pod mentorstvom prof. dr. Dušanke Ž. Obadović.

Koristim priliku da se zahvalim svom mentoru dr. Dušanki Ž. Obadović na svesrdnoj pomoći prilikom izrade ovog rada, kao i svojoj porodici na strpljenju i podršci.

## S A D R Ž A J

UVOD .....	1
1. OPŠTE OSOBINE TEČNIH KRISTALA .....	2
1.1. Otkriće i razvoj istraživanja tečnih kristala .....	2
1.2. Klasifikacija i struktturna građa tečnih kristala ..	4
2. FIZIČKE KARAKTERISTIKE I MOGUĆNOSTI PRIMENE TEČNIH KRISTALA .....	7
2.1. Opšte osobine i građa tečnih kristala nematičkog tipa .....	7
2.2. Dinamičko rasejanje svetlosti u nematicima .....	9
2.3. Opšte osobine igrada tečnih kristala smektičkog tipa .....	11
2.4. Teksture smektičkih tečnih kristala .....	15
2.4.1. Planarna tekstura smektik A faze .....	15
2.4.2. Planarna tekstura smektik B faze .....	16
2.4.3. Planarna tekstura smektik C faze .....	16
2.4.4 Prosta poligonalna tekstura .....	17
2.5. Opšte osobine i građa tečnih kristala holesteričkog tipa .....	19
2.5.1 Optička svojstva holesterika .....	21
2.5.2. Planarna tekstura holesteričkih tečnih kristala ..	23
2.5.2.1. Poligonalna tekstura .....	24
2.5.3 Promena koraka holesteričke spirale .....	25
2.5.3.1. Promena koraka holesteričke spirale spoljašnjim električnim poljem .....	25
2.5.3.2. Uticaj hemijskih primesa na korak spirale ....	26
2.5.4. Uticaj temperature na korak spirale .....	27
2.5.4.1. Primene u medicini, tehnici i industriji .....	28
3. PONAŠANJE TEČNIH KRISTALA U SMEŠAMA .....	32
4. EKSPERIMENTALNE METODE .....	35
4.1. Metoda polarizacione mikroskopije .....	35
4.2. Koflerova kontaktna metoda .....	37
4.3. Metoda difrakcije X - zraka .....	38

5.	EKSPERIMENTALNI REZULTATI .....	42
5.1.	Podaci o uzorcima .....	42
5.2.	Podaci dobijeni metodom polarizacione mikroskopije .....	45
5.2.1.	Fazni dijagrami binarnih smeša holesteričkih tečnih kristala dobijenih eksperimentalnim putem .....	47
5.2.2.	Eksperimentalni rezultati Koflerove kontaktne metode .....	48
5.2.3.	Fotografije karakterističnih tekstura .....	52
5.3.	Rezultati dobijeni metodom difrakcije X - zraka ..	65
6.	ZAKLJUČAK .....	73
7.	LITERATURA .....	75

## U V O D

Krajem XIX veka desila su se značajna naučna otkrića koja su otvorila novo poglavlje u čovekovom razumevanju prirode. Naime, do tada je bilo poznato da na određenoj temperaturi i pritisku materija može da egzistira samo u tri agregatna stanja - ţvrstom, izotropno tečnom i gasovitom. Čvrsto stanje može da bude kristalno - kada se sastoji od trodimenzionalno uređenih molekula ili jona - ili amorfno. Od 1888 god. zna se za postojanje "novog" agregatnog stanja materije, tečno-kristalnog stanja, ili mezofaze.

Otkriće tečno-kristalnog stanja proširilo je put razvoju fizike (ali ne samo nje) u ravcu bolje spoznaje prirode kao i bioloških sistema koji su njen sastavni deo.

Uloga tečnih kristala u životnim procesima je od nesumljivo velikog značaja. Pretpostavlja se, da je prilikom nastanka života na Zemlji prva "živa" plazma imala osobine tečnih kristala. Danas se pouzdano zna da organele ċelije, sive moždane ċelije, eritrociti, lipoproteinska kompleksna vlakna itd. poseduju tečno-kristalnu fazu. Slojevi tečnih kristala obmotavaju nerve (mielinske slojeve) i ponašaju se kao izolatori sprečavajući isticanje signala i kratke spojeve među njima. Od esencijalnog značaja za vitalnost živih organizama su holesterol i estri holesterola. Oni egzistiraju u ċelijama, tkivima i telesnim tečnostima u tečno-kristalnom stanju ili disperziji. (1)

Gore navedene činjenice su dovoljno značajne i mogu uticati na to da se, intenzivnije pristupi proučavanju tečno-kristalnih supstancija.

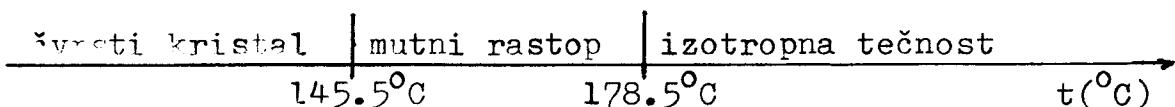
Cilj ovog dottomskog rada je da se izvrši ispitivanje, optičkih i strukturalnih svojstava nekih holesteričkih tečno-kristalnih supstancija, kao i njihovih binarnih smeša radi utvrđivanja mogućnosti pomeranja temperatura mezomorfnih faznih prelaza, kao i promene njihovog temperaturnog intervala, a u okviru toga, i da bi se ispitala struktura tečno-kristalnih supstancija u pojedinim mezofazama.



## I. OPŠTE OSOBINE TEČNIH KRISTALA

### I.I. OTKRIĆE I RAZVOJ ISTRAŽIVANJA TEČNIH KRISTALA

Termin "tečni kristali" odnosi se na supstancije koje poseduju fazno stanje, koje se po fizičkim osobinama nalazi između izotropnih tečnosti i anizotropnih kristala. Ovakvo intermedijalno stanje otkrio je 1888. god. F. Rajnicer (F. Reinitzer) austrijski botaničar, koji je proučavao uticaj različitih supstancija na rast biljaka. Primetio je da neke od ovih supstancija (estri holesterola), prilikom topljenja, u određenom temperaturnom intervalu obrazuju mutni rastop, za koji je pretpostavio da predstavlja smešu dva jedinjenja. Naime, u slučaju holesteril benzoata Rajnicer je zapazio da ovo jedinjenje prilikom topljenja ne prelazi direktno iz čvrste u tečnu fazu, već u temperaturnom intervalu od  $145.5^{\circ}\text{C}$  do  $178.5^{\circ}\text{C}$  obrazuje mutni rastop, koji ima optička svojstva jednoosnog kristala.(2)



Iznad temperature od  $178.5^{\circ}\text{C}$  optička anizotropija je nestajala i formirala se izotropna tečnost. U nedostatku drugog objašnjenja Rajnicer je zaključio da se radi o smeši dva jedinjenja, pri čemu je u mutnom rastopu prisutna kristalna faza jednog od jedinjenja. Svi pokušaji razdvajanja komponenta smeše ostali su bez rezultata. Nemački fizičar Leman (O. Lehman), 1889. god. posmatrajući holesteril-benzoat pod polarizacionim mikroskopom zapaža da se rastop sastoji od optički anizotropnih metusobno neuređenih oblasti, na čijim se granicama svetlost rasejava i čini ga mutnim.

Dakle sve supstancije koje u određenoj temperaturnoj oblasti poseduju prelaznu fazu, koja se po strukturnim osobinama nalazi između uređene strukture čvrstih kristala i neuređene strukture amorfnih tečnosti, nazivaju se tečnim kristalima (flüssige Kristalle). (3)(4)

Francuski fizičar G. Fridel (G. Friedel) je 1922. god. za prelaznu fazu uveo novi, danas takođe vrlo rasprostranjen termin, mezofazno stanje - mezofaza (*ΜΕΖΟΦΑΖΗ*, gr. - prelazni, intermedijarni). Mezofaza egzistira u određenom temperaturnom intervalu, a odlikuje je strukturno uređenje koje se nalazi između strogog definisanog trodimenzionalne uređenosti svojstvene kristalnim strukturama, sa jasno izraženom simetrijom i statističkog rasporeda u organizaciji molekula svojstvenog tečnosti. Ispod ovog temperaturnog intervala supstancija postoji samo u čvrstom, dok iznad, samo u tečnom stanju. Temperatura pri kojoj čvrsta faza prelazi u mezofazu se, standardno, zove tačka topljenja, a temperatura prelaska mezofaze u izotropnu tečnost tačka prosvetljavanja. (5)(6)

Otkriće tečnih kristala zainteresovalo je mnoge naučnike. Već tridesetih godina XX veka je bilo razjašnjeno kako se sve tipovi tečnih kristala sreću, kakve su im hemijske osobine i kakva su im optička svojstva. Među najistaknutijim istraživačima bili su Lenan i Vörlender, koji su proizveli oko 250 supstancija sa tečno kristalnim ponašanjem. Isto toliko je značajan doprinos Fridela koji je dao 1922. godine detaljnu optičku studiju tečnih kristala i prvi opisao tri tipa mezofaze: smektičku, nematsku i holesteričku.

Kao što se naglo pojavio, interes za tečne kristale je naglo i opao, jer se u to vreme nisu sagledale mogućnosti njihove primene, pa su i istraživanja u ovoj oblasti ubrzo zamrla. Tek krajem 60-tih godina prošlog veka posle objavljivanja teorije kontinuma, koju je za tečne kristale postavio G. Frank (G. Frank), a koja je omogućila i rešavanje nekih biofizičkih problema, istraživanja su se ponovo intenzivirala. (7)

## 1.3. KLASIFIKACIJA I STRUKTURNI GRADA TEČNIH KRISTALA

Tečni kristali po svojim mehaničkim osobinama podsećaju na tečnosti - viskozitet im se menja u širokim granicama, a raspored težišta molekula uređen je samo na blizinu. Molekuli obrazuju rojeve (swarms). Unutar jednog roja molekuli su paralelno uređeni, dok su rojevi medusobno neuređeni.

Po svojim optičkim osobinama, tečni kristali su slični švrstim kristalima - optički su anizotropni, ose molekula su uređene po pravcu. Molekuli tečnih kristala nisu sferno-simetrični, nego su skoro po pravilu dugi, paličasti ili u obliku diska. (8)

U odnosu na način obrazovanja mezofaze tečni kristali se mogu svrstati u dve grupe:

- termotropni tečni kristali i
- liotropni tečni kristali.

Naziv termotropni tečni kristali potiče od osobine ovih supstancija, da pod uticajem promene temperature prelaze u tečno-kristalnu fazu i svi molekuli podjednako učestvuju u stvaranju uređenosti. Ove supstancije zadržavaju svoje tečno-kristalne osobine samo u određenom temperaturnom intervalu. Neke od njih prilikom zagrevanja ne prelaze u mezofazu, već samo u hlađenju iz izotropne faze. To su tzv. monotropni tečni kristali (sl.1.1.a). Supstancije koje i pri zagrevanju i pri hlađenju ispoljavaju tečno-kristalne osobine se nazivaju enantiotropnim tečnim kristalima (sl.1.1.b).



Sl.br. 1.1. Fazni dijagram:a) monotropnog, b) enantiotropnog tečnog kristala

O molekulima termotropnih tečnih kristala može se reći sledeće:

- a) Oblik molekula je izdužen, sastoje se iz pravih izlomljenih

ne-punjivatih jedinica, kao što su na pr. benzolovi prstenovi. Benzolovi prstenovi u mnogome povećavaju polarizovanost molekula i sa tim indukovane dipolne interakcije.

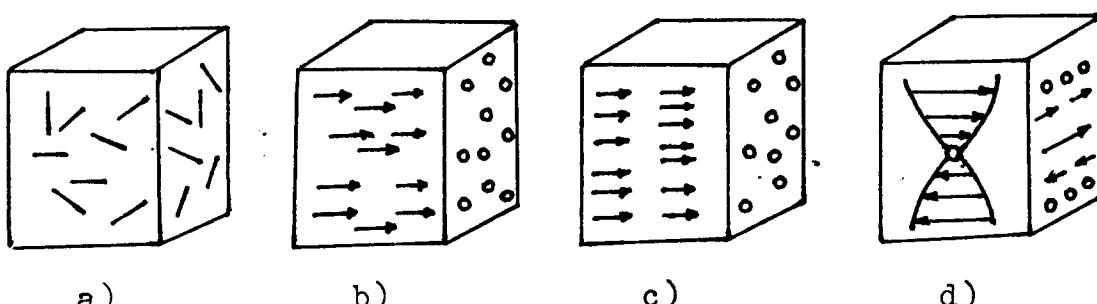
- b) Molekuli su kruti u pravcu dugih osa. U ovom pravcu se najčešće nalaze dvostrukе veze.  
c) Molekuli se sastoje iz grupa koje je lako polarizovati i koje su, istovremeno, jaki dipoli.  
d) Grupe koje su slabi dipoli, nalaze se na krajevima (repu) molekula.(9)(10)

Tečni kristali nastali rastvaranjem nekih organskih supstancija u vodi ili odgovarajućim organskim rastvaračima se nazivaju liotropnim tečnim kristalima. Uslov za postojanje liotropnog tečnog kristala je odgovarajuća razmera količina rastvarača i rastvorka. Od koncentracije je zavisno i temperaturno područje u kom je liotropna mezofaza postojana. Primer supstancija koje se ponašaju kao liotropni tečni kristali u vodenom rastvoru su: 9-hloro i 9-bromo-Fenantren, 3-sulfonska kiselina i neke naftilamin disulfonske kiseline.(11)

Sa stanovišta građe tečne kristale delimo u tri osnovne grupe:

- nematski (od grčkog  $\eta\mu\alpha$  - konac)
- smektički (od grčkog  $\sigma\mu\gamma\mu\alpha$  - sapunica)
- holesterički (po holesterolu, čiji estri po pravilu obrazuju ovaj tip mezofaze).

Ovakva podela važi kako za termotropne, tako i za liotropne tečne kristale. Shematski prikaz uređenosti pojedine grupe dat je na Sl. br. 1.2.



Sl. bri. 2. a) izotropna faza:molekuli su neuređeni;  
b) nematska faza:molekuli su uređeni u jednom pravcu, ali su težišta molekula haotično raspoređena;  
c) smektička faza:težišta molekula su u-

ređena u paralelnim ravnima; uzdužne ose molekula su normalne na te ravni;

- d) holesterička faza: u jednoj ravni molekuli su paralelni međusobno, a u odnosu na molekule u susednim ravnima zaokrenuti su za izvestan mali ugao; na taj način obrazuje se karakteristična spiralna struktura. (12)

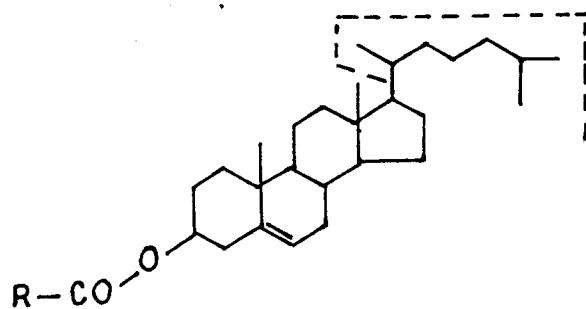
Strukturu tečnih kristala formiraju uglavnom:

- 1) Organski molekuli sa opštom formulom:



gde su R i R' kratki, elastični lanci. Klasični predstavnici su p-azoksianizol (PAA), koji se odlikuje čvrstim jezgrima dužine  $\sim 2$  nm i debljine  $\sim 0.5$  nm, kao i N-(n-metoksibenziliden)-n-butilanilin (MBBA).

- 2) Estri holesterola sa opštom formulom:



- 3) Izdužena spiralna jezgra - koja se javljaju kod nekih sintetičkih polipeptida, zatim kod DNK i kod nekih virusa.
- 4) Složenije kombinacije molekula i jona - tipični primjeri se mogu naći na pr. u sistemima sapun-voda. (13)

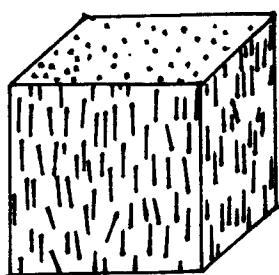
## 2. FIZIČKE KARAKTERISTIKE I MOGUĆNOSTI PRIMENE TEČNIH KRISTALA

Molekuli termotropnih supstancija teže da se urede sa svojim dugačkim osama u jednom pravcu. Zbog uticaja termičkog kretanja, pravac dugih osa pojedinih molekula malo se razlikuje od prosečnog pravca ostalih molekula. Prosečan pravac osa molekula obeležava se sa  $\vec{n}$ , tzv. direktor. Pravac direktora veoma često se poklapa sa optičkom osom.

U zavisnosti od pravca direktora i od položaja težišta molekula razlikujemo više tečno-kristalnih uređenja (struktura). Pri razmatranju ovih struktura, radi pojednostavljenja, nećemo uzeti u obzir termičko kretanje molekula. Inače, uticaj te iškog kreanja može se uvesti pomoću parametara uređenosti.

### 2.1. OPŠTE OSOBINE I GRAĐA TEČNIH KRISTALA NEMATSKOG TIPOA

Naziv nematik, kao što je već rečeno, potiče od grčke reči *νηματο-* = konac, nit, što je povezano sa određenim formacijama molekula, nalik na niti, koje se javljaju u ovom tipu tečnih kristala (sl. 2.1.). Niti u stvari označavaju prekid optičke homogenosti nematika. Pravci molekula se ovde brzo menjaju i predstavljaju analogiju dislokacija kod kristala. Zbog toga ih zovemo disklinacijama. U uzorku stavljrenom između dve paralelne (staklene) ploče, disklinacije se veoma često javljaju upravno na ploču u obliku tamnih mrlja.



Sl. br. 2.1. Uređenost  
molekula nematske faze

Pomoću polarizacionog mikroskopa sa ukrštenim Nikołovim prizmama vide se i niti koje polaze iz ove tamne mrlje.

U nematičkoj mezofazi moguća je translacija molekula u bilo kom smeru, zbog čega je ova mezofaza tečnija od drugih. Viskoznost nematika je istog reda veličine kao kod običnih tečnosti.(14)

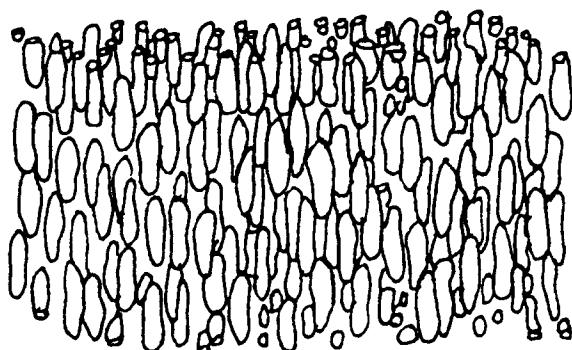
Sporno je pitanje, da li su kod nematičkih tečnih kristala molekuli uređeni na širem području ili ne. Kasl i Ornsstein su mišljenja da su molekuli uređeni u manjim skupinama koje plivaju među neuređenim molekulima. Uređene skupine nazvane su "swarms" (rojevi). Svaka skupina sadržavala bi  $\sim 10^5$  molekula. Smerovi uzdužnih osa molekula u pojedinoj skupini su različiti i slučajno raspoređeni.(15)

Nasuprot tome, kontinuumska teorija, koju su postavili Zocher i Onsager a razvio Frank, negira postojanje rojeva.

Ukratko izložene osobine nematičkih tečnih kristala su sledeće:

- Urasporedu težišta molekula ne postoji uređenost dugog dometa. Zbog toga na rentgenogramu ne postoje bragovski pikovi. Raspored težišta molekula je sličan rasporedu težišta molekula u običnoj tečnosti. Otuda velika viskoznost nematika, koja iznosi oko 0.01 Pa·s.

- Pojavljuje se uređenost u pravcima molekula; oni teže da se postave paralelno nekoj osi, koju karakteriše jedinični vektor (direktor)  $\vec{n}$  (sl.2.2.).



Sl.br.2.2. Raspored molekula u nematičkom tečnom kristalu

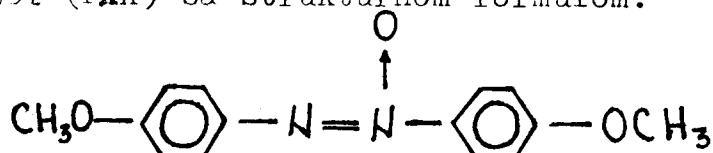
je ispunjen, sistem mora da bude racemička smeša (1:1) molekula sa levom i desnom formom.(16)

- Pravac  $\vec{n}$  je proizvođajan u prostoru i praktično je određen slabim silama (na primjer uticaj zidova posude).
- Smerovi  $\vec{n}$  i  $(-\vec{n})$  se ne razlikuju.
- Molekuli koji grade nematičku fazu moraju imati osobinu da se ne razlikuju od svog ogledalskog lika (nema razlike između leve i desne forme). Ako ovaj uslov nije ispunjen, sistem mora da bude racemička smeša (1:1) molekula sa levom i desnom formom.(16)

Nemaatičku mezofazu obrazuju jedinjenja koja poseduju aktivnu grupu ili na početku ili na sredini lančastog molekula, pa zato nastaje struktura slična preklapanju crepova na krovu. Tada se pojavljuje adheriranje aktivne grupe na kraju lana, kao što je našeno kod takvih jedinjenja u čvrstom stanju.

U normalnim uslovima nematici su mutni. Rasejanje vidljivog dela spektra je kod nematika  $10^5$  puta jače nego kod izotropnih tečnosti.

Tipičan predstavnik nematogenih jedinjenja je para-  
-zoksi azisol (PA) sa strukturnom formulom:



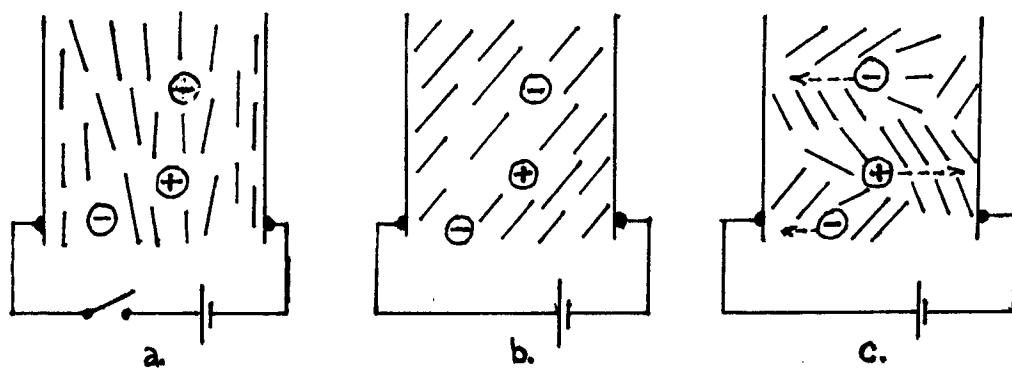
koji je u nemaatičkoj mezofazi u temperaturnom intervalu između  $116^\circ\text{C}$  -  $136^\circ\text{C}$ . (17)

## 2.2. DINAMIČKO RASEJANJE SVETLOSTI U NEMATICIMA

Nematički tečni kristali u električnom polju ispoljavaju sposobnost dinamičkog rasejanja svetlosti. U manjoj zapremini tečnog kristala postoji približna orijentacija molekula u jednom smeru. Taj smer se sa udaljenjem od posmatrane tačke nepravilno menja (sl.2.3.a). Pošto molekuli tečnog kristala imaju dipolni moment, to su pod uticajem električnog polja, molekuli prisiljeni da se obrnu tako da se smer polja i osa dipolnih momenta poklapaju (sl.2.3.b). Međutim, u realnom slučaju u tečnom kristalu su prisutni joni (nečistoće ili produkti disocijacije ematičkih molekula). Električno polje prisiljava jone da se kreću prema elektrodama.

Ako se smer dipolnog momenta poklapa sa uzdužnom osom molekula (supstancije sa pozitivnom dielektričnom anizotropijom), neće se dogoditi ništa posebno; joni na putu do elektroda neće prouzrokovati veće promene.

Nešto više, kada se pravci dipolnog momenta molekula i njegove uzdužne ose ne poklapaju (tečni kristali sa negativnom dielektričnom anizotropijom), joni koji se kreću ka elektrodama prouzrokuju velike područje turbulencije, koja rasipaju vidljivu svetlost (sl.2.3.c).

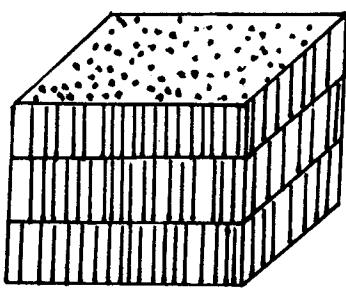


Sl.br.2.3. Dinamičko rasejanje svetlosti

Opisana pojava naziva se dinamičko rasejanje svetlosti (dynamic scatering) i ima široku primenu u tehnici za izradu indikatora (display), svetlosnih prekidača itd. (18)

Č.3. OPŠTE OSOBINE I GRAĐA TEČNIH KRISTALA  
SMEKTIČKOG TIPOA

Smektički tečni kristali, kao što je već rečeno, dobili su naziv po grčkoj reči **σμέκτης** = sapunica, na osnovu sličnosti sa mehaničkim osobinama koje se pojavljuju kod sapuna. Spoljašnje i unutrašnje opno mehura od sapunice sastoje se od smektičkih slojeva.



Sl.br.2.4. Uređenost molekula smektičke mezofaze

Može odrediti pomoću difrakcije X - zraka. Najčešće je ovo rastojanje  $2\text{--}7$  nm, zbog čega se na rentgenogramima dobijaju karakteristični Bragovski refleksi pri malim uglovima (sl.2.4.).

Ose molekula zaklapaju izvesne uglove sa normalama slojeva, ali unutar jednog sloja istog su pravca. Težišta molekula u jednom sloju mogu biti neuređena i uređena. Privlačne sile između slojeva su relativno slabe, tako da slojevi mogu da se kreću jedan u odnosu na drugi, obrazujući smektičku mezofazu sa mehaničkim osobinama ravanskog ili dvodimenzionog fluida.

Zbog postojanja nekoliko modifikacija smektičkih kristala, napravljena je podela na tipove A,B,C koji se najčešće sreću, a u literaturi postoji i opis tipova D,E,F,G koji imaju kombinacije osobina osnovane od osobina prva tri tipa.(19)

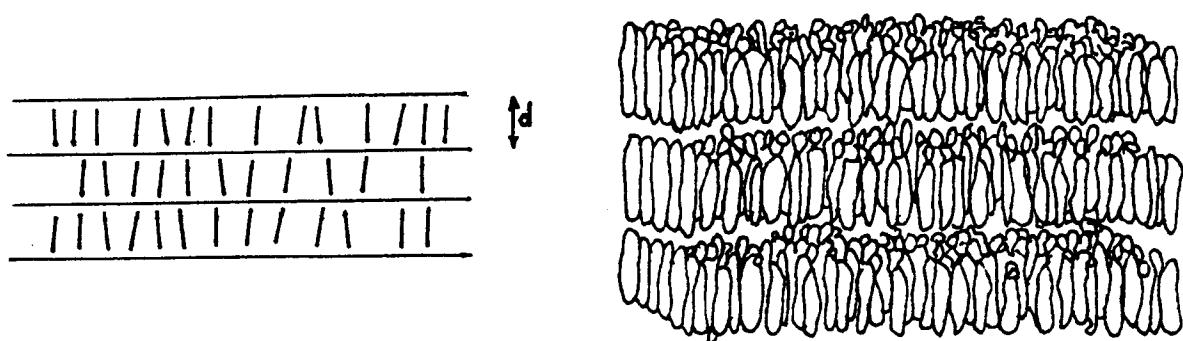
Smektičku mezofazu grade jedinjenja koja poseduju polarnu (aktivnu) grupu na jednom kraju lanca (na pr. amonijum oleat) ili na oba kraja lanca (p-azoksi-estri), ili u čvrstom stanju imaju slojeve međusobno paralelnih molekula.

Ova mezofaza ima najveći stepen uređenosti. Molekuli su uređeni u slojevima sa tačno određenim rastojanjem između slojeva koje je moguće odrediti pomoću difrakcije X - zraka. Najčešće je ovo rastojanje  $2\text{--}7$  nm, zbog čega se na rentgenogramima dobijaju karakteristični Bragovski refleksi pri malim uglovima (sl.2.4.).

a) Smektički tečni kristali tipa A (**SmA**)

Smektički tečni kristali tipa A imaju slojevitu strukturu, a duge ose molekula su upravne na slojeve; zbog toga je debljina slojeva približno jednaka dužini molekula. Unutar jednog sloja težišta molekula nemaju uređen poredak, dakle svaki sloj za sebe predstavlja dvodimenzionalnu tečnost (sl.2.5.).

Ovi kristali ponašaju se kao optički jednoosni, sa optičkom osom normalnom na površine slojeva.

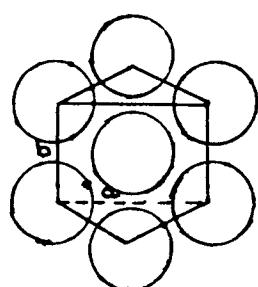


Sl.br.2.5. Raspored molekula u smektičkom A tečnom kristalu

b) Smektički tečni kristali tipa B (**SmB**)

U smektik B fazi, za razliku od (**SmA**) i (**SmC**) faze, slojevi pokazuju periodičnost i čvrstinu čvrstog tela. Težišta molekula su uređena u na pr. dvodimenzionalnu heksagonalnu re-

šetku, dok su ose molekula, grupisanih unutar slojeva, paralelne. Slojevi smektika B nisu jake savitljivi i pri difrakciji X - zraka opaža se refleksija koja odgovara uređenosti unutar svakog sloja. Mehaničke osobine smektika B se razlikuju od osobina trodimenzionalnih kristala, jer uređeni slojevi lako



Sl.br.2.6. Heksagonalni raspored molekula smektika B unutar jednog sloja

mogu pokliznuti u odnosu na susedne. Karakteristična mikroskopska slika kod ovog tipa smektičke faze je tzv. mozaička struktura, pri kojoj se vide oblasti unutar kojih je sloj savršeno pljosnat, dok su kod smektičkih kristala A i C slojevi valovito deformisani.

Razlika u mikroskopskoj slici između smektičke faze B i čvrste faze ponekad nije jasno uočljiva.

Mogu se javiti dve varijante smektičke faze B:

- $B_A$ , kod kojeg su ose molekula normalne na ravan sloja i u tom slučaju je struktura optički jednoosna;
- $B_C$ , kod kojeg su ose molekula nagnute u odnosu na ravan sloja pa je u tom slučaju struktura optički dvoosna.

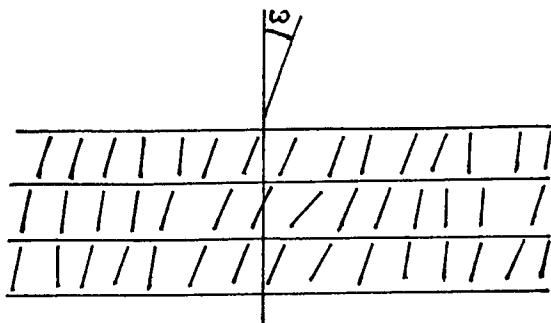
### c) Smektički tečni kristali tipa C (SmC)

Imaju strukturu sličnu smektičku A, a razlika je u tome što su ose molekula nagnute u odnosu na normalu ravni slojeva i sa njom zaklapaju ugao  $\omega$  (sl.2.7.), tako da se debljina slojeva d može izračunati po formuli:

$$d = l \cdot \cos \omega$$

gde je l - dužina molekula. Ovu interpretaciju potvrđuju i eksperimenti rentgenske difrakcije.

Smektički kristali tipa C odlikuju se sledećim osobinama:



Sl. br. 2.7. Položaj molekula u smekticima C

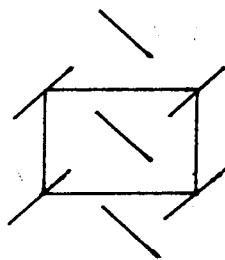
- svaki sloj je dvodimenziono tečan, odnosno težišta molekula u sloju su neuređena;
- supstanca je optički dvoosna (102);
- smektički kristali tipa C su optički neaktivni. Međutim, ako im se dodaju optički aktivni molekuli, u strukturi se javlja spiralna konfiguracija, što izaziva jaku optičku aktivnost.

d) Smekički tečni kristali tipa D (SmD)

U temperaturnom intervalu između smeikičke A i smeikičke C faze vidno polje polarizacionog mikroskopa sa ukrštenim polarizatorima ponekad zatamni. To ukazuje na pojavu izotropne faze između dve anizotropne. U ovoj tzv. smeikičkoj D fazi molekuli se iz nekih još neutvrđenih razloga tako grupišu da gradi kubnu strukturu. Mikroskopski gledano ovakvu strukturu možemo zapaziti i kod liotropnih tečnih kristala.

e) Smekički tečni kristali tipa E (SmE)

Pošto se smeikička B faza izgrađuje na nižoj temperaturi nego smeikička A faza snižavanjem temperature smanjuje se pokretljivost molekula i dvodimenzionalna po pravcu uređena



Sl.br.2.8. Položaj kratkih osa molekula u smekticima E

tečnost - smektik A - "zamrzava" u dvodimenzioni kristal - smektik B. Daljim snižavanjem temperature "zamrzava" se rotacija oko duge ose. Ovu tečno-kristalnu strukturu nazivamo smektik E. U ovoj tečno-kristalnoj fazi kratke ose molekula međusobno zaklapaju isti ugao. Na taj način obrazuje se karakteristični redosred, nalik na riblju košt (sl.2.8.).

f) Smekički tečni kristali tipa I,F,G,H

Slično kao kod smektička A, i u nagnutoj strukturi smektička C, snižavanjem temperature molekuli unutar jednog sloja mogu da se urede u heksagonalnu strukturu. U zavisnosti od odnosa konstanata dvodimenzionalne rešetke, tj. da li je  $a/b < 1$  ili  $a/b > 1$  govorimo o smeikičkoj I, odnosno smeikičkoj F strukturi. Na nižim temperaturama se obrazuju G i H strukture. (sl.2.9.)

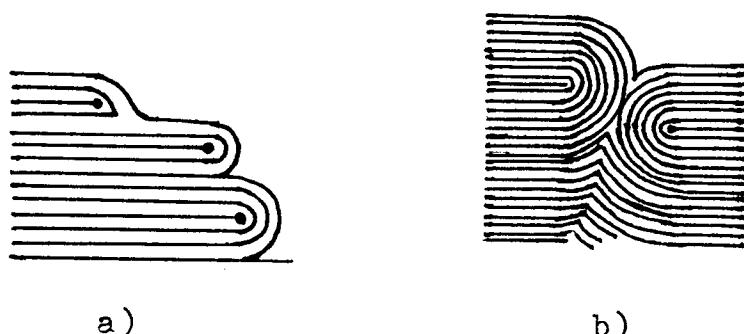
#### 2.4. TEKSTURE SMEKTIČKIH TEČNIH KRISTALA

Tekstura predstavlja sliku tankog sloja tečnog kristala pri ortoskopskom posmatranju polarizacionim mikroskopom. Raznolikost tekstura je posledica različitih vrsta defekata.

##### 2.4.1. Planarna tekstura smektik A faze

Najjednostavnija konfiguracija smektik A tekture je uretenje koje odgovara paralelnim slojevima u odnosu na pločicu na koju se nanosi tečni kristal. Molekuli su orijentisani normalno u odnosu na ravan sloja pa se zbog toga svetlost u polarizacionom mikroskopu širi paralelno optičkoj osi preparata. Tekstura se, u ovom slučaju, naziva homeotropnom ili pseudoizotropnom. Homeotropna orijentacija može se postići korišćenjem pažljivo očišćenih staklenih površina.

Ponekad se planarna tekstura javlja u obliku stepeničastih kapi, posebno u uslovima pažljivog topljenja kristala na čistoj površini staklene pločice i bez korišćenja pokrovног stakla. Stepeničaste kapljice nemaju istu debljinu, a prelaz sa jednog platoa na drugi je markiran kao stepenica. Stepenice se često vide kao linije ili kao perle. Po Buližanu (Buligan), stepenice se sastoje od uređenih  $\lambda$ -disklinacija. Čerdan perli predstavlja set malih koncentričnih kupa, čija je topologija prikazana na sl.2.9.a i b. Van der Vin (Van der Veen) je elektronskim mikroskopom ispitivao finu strukturu stepeničastih kapi i zaključio da ona zavisi od dužine molekula i da se javlja najčešće kada je ona oko 3 nm.(21)



Sl.br.2.9. Topologija ivica u stepeničastoj kapi:a) izgrađene stepenice od  $\lambda$  disklinacija, b) sa malim koncentričnim kupama.



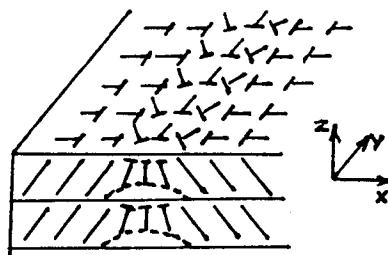
#### 2.4.2 Planarna tekstura smektičkog B faza

"Prirodna" tekstura smektičkog B modifikacije je mozaička. Ona se sastoji od različitih optički homogenih zrna u čijoj se unutrašnjosti vide konstantne interferentne boje ako su polarizator i analizator ukršteni. Optičke ose zrnastih oblasti su najčešće normalne na površinu stakla (homeotropna orijentacija) ili veoma blisko paralelne sa površinom stakla. U poslednjem slučaju optičke ose mogu imati različite orijentacije duž površine stakla. Granice zrna mogu formirati inverzne zidove različite vrste.

Oko vazdušnih mehura mogu se pojaviti specijalni oblici sferulita, a slojevi u ovakvim sferulitima nisu distorgovani. Ispitivanje sferulita pokazalo je da su sastavljeni od setova rogljastog oblika. Pojedini rogljevi imaju različite orijentacije i odeljeni su oštrim granicama (moguće je da su to inverzni zidovi). Najbolje se smektička mozaička tekstura može dobiti pri prelazu iz izotropne ili nematske, faze u smektičku fazu.

#### 2.4.3 Planarna tekstura smektičkog C faza

U nekim slučajevima smektički slojevi se mogu orijenatisati između poliranih, izbrazdanih staklenih površina. U zavisnosti od načina obrade površina, smektički slojevi mogu biti uređeni u ravni sa projekcijama nagnutih molekula koje su paralelne sa brazdama. Na sl. 2.10. prikazane su dve moguće orijentacije molekula koje su optički ekvivalentne. Ako polarizator i analizator nisu ukršteni, ove oblasti nisu ekvivalentne i mogu se javiti u sasvim različitim bojama. Oblasti su odvojene  $\pi$ -inverznim blokovima. (22)



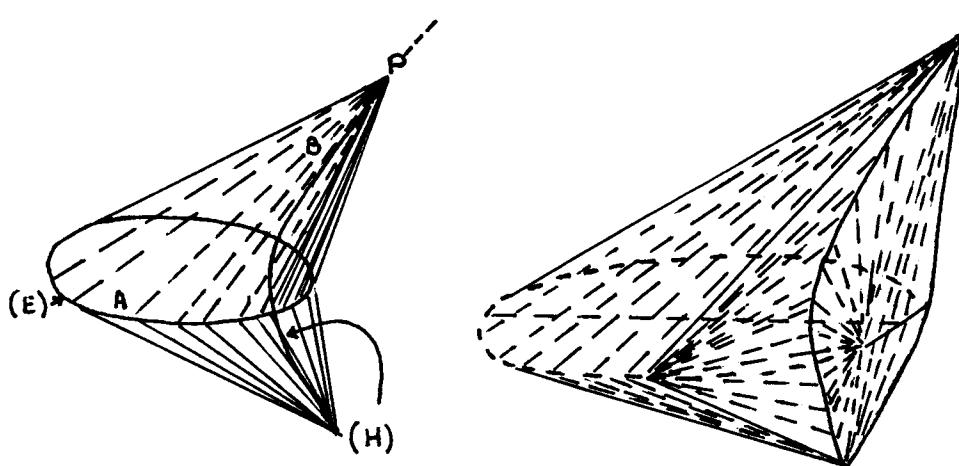
Sl. br. 2.10. Inverzni zidovi u smektičkog C fazi

### 2.4. Prosta poligonalna tekstura

Ova tekstura se svrstava u neplanarne tečno-kristalne strukture, a javlja se u debelim preparatima SmA faze.

Naime, smektičke tekštury mogu biti bazirane i na strukturi koncentričnih kupa (focal conic) sa karakterističnom eliptičnom disklinacionom linijom na dodirnoj površini tečnog kristala i staklene pločice.

U SmA fazi fokal-konični domeni (sl.2.11.) se sastoje od dva fokal-konusa, jedne elipse i jedne hiperbole.

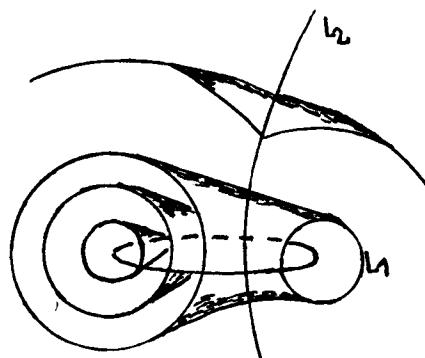


Sl.br.2.11. Shema fokal-koničnih domena

Molekuli leže duž linija povučenih između neke tačke A na elipsi (E) i neke tačke B na hiperboli (H). Sve linije koje spajaju ove tačke obrazuju konus obrtanja. Smektički slojevi su normalni na ove linije i formiraju familiju Diponovih ciklida (sl.2.12.). Fokal-konični domeni su ograničeni kupama koje se sužavaju u granične tačke na (E) i (H), i tangencijalni su na susedne fokal-konične domene duž ovih konusa.

Pojava fokal-koničnih domena može se lako razumeti na osnovu slojevite strukture. Slojevi lako klize jedan preko drugog, ali se teže deformišu duž smektičkih osa. Bilo koja iskrivljenje a struktura bi trebala da sačuva slojeve jed-

nake deblijine, što znači da slojevite strukture imaju zajedničke normale i iste centre krivine duž iste normale. Ovi centri krivine opisuju fokalne površine (prikazane na slici 2.11.). Radijusi krivine smektičkih slojeva su konstantni duž linija krive, koje su stoga krugovi. Zbog toga su smektički slojevi Diponove ciklide, a linijski singulariteti fokal-konični.



SL.br.2.12. Diponove ciklide

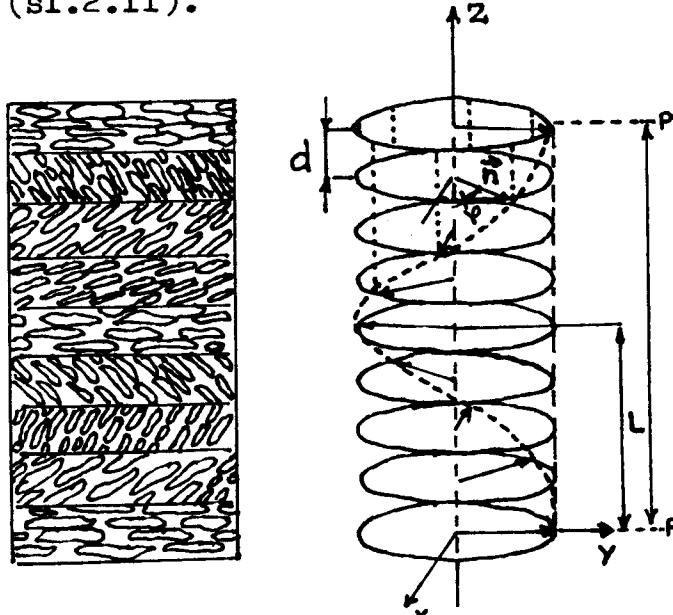
Fokal-konični domeni u tanjim slojevima tečnog kristala dovode do lepog uređenja koje se naziva perasta ili lepe-zasta tekstura (fan-shaped). (25)

## 2.5. OPŠTE OSOBINE I GRADA TEČNIH KRISTALA HOLESTERIČKOG TIPOA

Molekuli nematickog tečnog kristala se ne razlikuju od svog ogledalskog lika (optički su neaktivni). Međutim, ako molekul sadrži jedan ili više aktivnih (hiralnih) atoma ugljenika, u tečnom kristalu se javlja spiralna struktura.

Četiri različite grupe, koje su vezane za aktivni atom ugljenika u prostoru grade tetraedar. Na ovaj način mogu se obrazovati dve različite molekularne strukture koje nisu ogledalski simetrične, što uslovljava specifičnu prostornu konfiguraciju ovih molekula. Ova struktura se javlja kod estara holesterola i drugih jedinjenja sa slično građenim molekulima. Otuda se ovakva spiralna faza naziva holesteričkom.

U holesteričkim tečnim kristalima raspored molekula podseća na nematičku fazu u tome, što su težišta molekula i ovde neuređena a pravac molekula uređen. Međutim, uređenost po pravcu se kod holesterika ostvaruje samo u "molekularnim ravnima", dok su molekuli u jednom sloju zaokrenuti za izvestan ugao (oko 10 ugaonih minuta) u odnosu na molekule u susednom sloju. Zbog mnogobrojnosti slojeva smer uzdužnih osa molekula opisuje zavojnicu, pri čemu osa zavojnice leži normalno na granice slojeva (sl.2.11).



Sl. br. 2.11. Formiranje holesteričke zavojnice

Holesterička faza može se smatrati nematičkom tvorevinom sa određenom strukturu vijka, koja se obrazuje zbog optički aktivnih molekula. Na isti način, nematički tečni kristali (čiji su molekuli optički neaktivni), mogu se smatrati holestericima sa beskonačnim korakom spirale.

Na osnovu toga, nematičci i holesterici se mogu smatrati dvema podklasama

jednog istog sistema, pa se mnoge opšte teorije izvedene zanematike, mogu primeniti na holesterike kao specijalan slučaj. (24)

Orijentaciju molekula i kod holesteričnih tečnih kristala karakteriše direktor  $\vec{n}$ , međutim pravac vektora  $\vec{n}$  nije postojan u prostoru, već obrazuje spiralnu konfiguraciju.

Ako za z - osu koordinatnog sistema uzmemosu osu spirale, komponente direktora date su kao:

$$\vec{n}_x = \cos \left( \frac{2\pi z}{P} + \varphi \right)$$

$$\vec{n}_y = \sin \left( \frac{2\pi z}{P} + \varphi \right)$$

$$\vec{n}_z = 0,$$

gde je : P - korak spirale,

$\varphi$  - proizvoljan ugao.

Ovakva struktura je periodična po z i ( ukoliko su  $\vec{n}$  i  $(-\vec{n})$  ekvivalentni) prostorni period predstavlja polovinu koraka spirale:

$$L = \frac{P}{2} = \frac{\pi}{q_0}$$

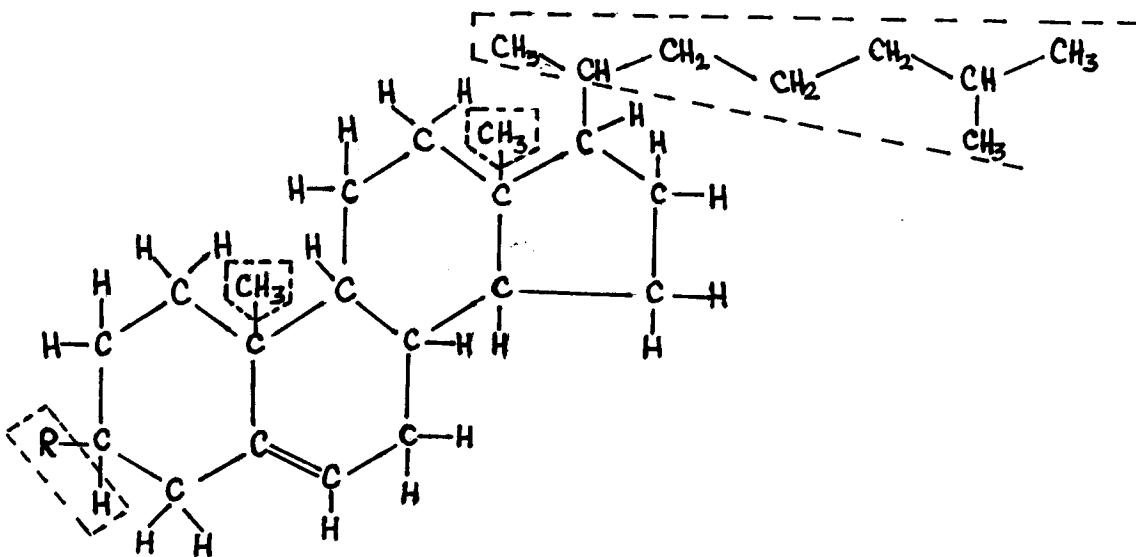
gde je:

$$q_0 = \frac{2\pi}{P} - \text{talasni vektor.}$$

Tipična vrednost za L je oko 300nm, tj. mnogo više od dimenzija molekula. Upravo ova veličina dovodi do jake selektivne refleksije u vidljivom području, a karakteristična je pojava kod holesteričnih tečnih kristala.

Spontani nastanak spiralne strukture možemo lakše shvatiti ako posmatramo prostornu strukturu molekula holesterola (sl.2.12). Ugljovodonični lanac, R grupa i  $\text{CH}_3$  grupe izlaze iz ravni molekula prema dole ili gore. Zbog toga molekuli u susednim slojevima moraju se zaokrenuti za izvestan ugao da bi se obezbedilo gusto pakovanje.

Zamenom R grupe dobijamo razna holesterična jedinjenja. Na pr. ako je  $R = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{COO}$  - holesteril nonanoat,  $R = \text{CH}_3\text{COO}$  - holesteril acetat. (25)



Sl.br.2.12. Prikaz prostorne konfiguracije molekula holesterola

#### 2.5.1. OPTIČKA SVOJSTVA HOLESTERIKA

Kao posledica zavojne uređenosti molekula u holesteričkoj mezofazi izdvajaju se dve posebne optičke osobine karakteristične samo za ovu vrstu tečnih kristala. To su izuzetno velika optička aktivnost i sposobnost selektivne refleksije u vidljivom delu spektra.

- Izuzetno velika OPTIČKA AKTIVNOST jednoznačno uređene holesteričke strukture ogleda se u obrtanju ravni polarizacije upadne svetlosti. Dok na pr. kvarc obrće ravan polarizacije za  $\sim 20^\circ / \text{mm}$ , a optički izotropne aktivne tečnosti  $\sim 1^\circ / \text{mm}$ , kod holesteričkih tečnih kristala je obrtanje ravni polarizacije oko  $18000^\circ / \text{mm}$ .

Ovako velika optička aktivnost ne može da se pripše pojedinačnoj rotacionoj sposobnosti molekula, već njihovom posebnom uređenju u obliku zavojnice.

Najboljim objašnjenjem ove pojave smatra se teorija koju je dao de Vries, a koja se bazira na nekim pretpostavkama o obliku lokalnog tensora dielektričnog permeabilata.

- Druga važna optička osobina jeste SELEKTIVNA REFLEKSIJA. Ako površinu holesteričkog kristala osvetlimo belom svetlošću, on će reflektovati svetlost jedne od boja u vidljivom području, sa pojasom širine do 10 nm. Talasna dužina sredine pojasa pri upadu svetlosti normalno na sloj tečnog kristala data je odnosom:

$$\lambda = P \cdot \bar{n}$$

gde je  $P$  - korak holesteričke spirale, a  $\bar{n}$  srednji indeks prelamanja (poluzbir indeksa prelamanja redovnog i neredovnog zraka).

Selektivnu refleksiju je pokušao da objasni H. de Vries na osnovu analogije sa refleksijom od niza tankih pločica. Selektivna refleksija je posledica interferencije zraka odbijenih sa granica između slojeva. Do refleksije na granici između dva sloja u optičkom kontaktu dolazi ako slojevi imaju različite indekse prelamanja.

Ako se smer uzdužnih osa molekula u dva susedna sloja promeni za ugao  $\varphi$ , za isti ugao će se promeniti i smerovi glavnih dielektričnih osa, i zrak nailazi na promenjen indeks prelamanja pri prelazu iz jednog sloja u drugi.

Uz upotrebu jednačina za elektromagnetno polje, za slučaj normalno upadnog linearne polarizovanog zraka, de Vries je pokazao da se polarizatione ravni zraka odbijenih na dvema uzastopnim granicama mezofaze obrnu za  $2\varphi$ .

Do interferencije koja je konstruktivna dolazi ako je razlika optičkih puteva zraka, odbijenih sa različitih slojeva, jednaka talasnoj dužini svetlosti:

$$\frac{2\pi}{2\varphi} 2 \cdot \bar{n} \cdot b = \lambda$$

Pošto je veličina  $\frac{2\pi}{\varphi} \cdot b$  jednaka hodu zavojnice, to je maksimalni uslov za refleksiju upravo:

$$\lambda = P \cdot \bar{n}$$

Pri tom je  $b$  - debljina jednog sloja, a  $2 \cdot \bar{n} \cdot b$  je razlika optičkih puteva zraka odbijenih od  $i$  - te  $i + l$ -ve

granične površine.

Iz relacije  $\lambda = P \cdot \bar{n}$  može se zaključiti da talasna dužina svetlosti koja se najbolje reflektuje nije zavisna od ukupne debljine sloja tečnog kristala, već od koraka spirale  $P$ .

Boja reflektovane svetlosti zavisi od upadnog ugla, te od veličine koraka spirale, na šta utiču brojni faktori (temperatura, vrsta supstance, primese, mehanička naprezanja i dr).

Optičkim ispitivanjima je jednoznačno potvrđeno da se holesterički tečni kristali ponašaju kao lokalno jednoosni.

### 2.5.2. PLANARNA TEKSTURA HOLESTERIČKIH TEČNIH KRISTALA

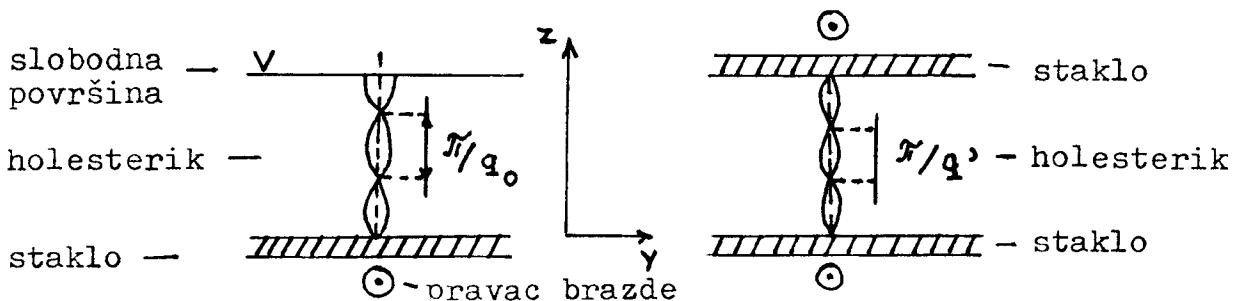
Spiralna tekstura karakteristična za holesterike, prikazana je na sl.2.11.U idealnom stanju vektor  $n$  se menja po zakonu:

$$\vec{n}_x = \cos \theta, \quad \vec{n}_y = \sin \theta, \quad \vec{n}_z = 0$$

gde je:

$$\theta(z) = q_0 z + \text{const.}$$

Jednačine  $\vec{n}_x = \cos(q_0 z + \varphi)$  i  $L = \frac{\pi}{|q_0|} = -\frac{P}{2}$  opisuju monokristal holesterika, koji se može realizovati u tankim slojevima ( $d \approx 100 \text{ mm}$ ) ako su granični uslovi, sa obe strane sloja tangencijalni.Takva konfiguracija se zove planarna tekstura ili tekstura Granžana (Grandjean) sl.2.13.Planarna tekstura se obrazuje u sledećim slučajevima:



Sl.br.2.13. Planarna tekstura holesterika: a) spirala sa optimalnim korakom ; b) promena koraka spirale pod uticajem graničnih uslova

a) Između paralelne staklene površine i slobodne površine (sl.2.13.a). Na staklenoj površini je  $z=0$ , a ugao  $\theta(0)$  je određen pravcem brazde koja je dobijena ranijom mehaničkom obradom staklene pločice (poliranjem). Na slobodnoj površini  $z=d$ , ugao  $\theta(d)$  je proizvoljan. Korak spirale je  $P=2\pi/q_0$  pod uslovom da je  $\vec{n}$  ekvivalentan sa  $-\vec{n}$ .

b) Između dve staklene površine (ili u klinu, odn. rascepnu između dve površine). Tada su uglovi  $\theta(0)$  i  $\theta(d)$  fiksirani. Spirala menja svoj korak da bi se zadovoljili granični uslovi, a talasni vektor  $\vec{q}'$  se razlikuje od  $\vec{q}_0$  (sl.2.13.b).

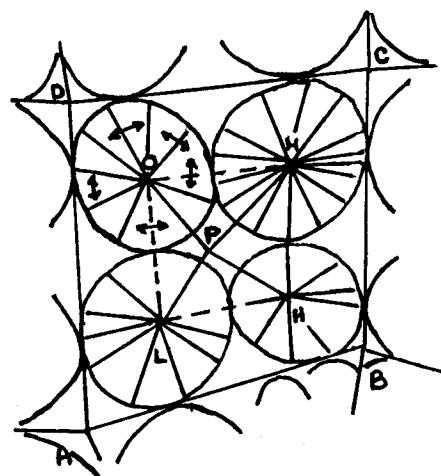
Pri tome je:

$$q'd = \theta(d) - \theta(0) + m\pi$$

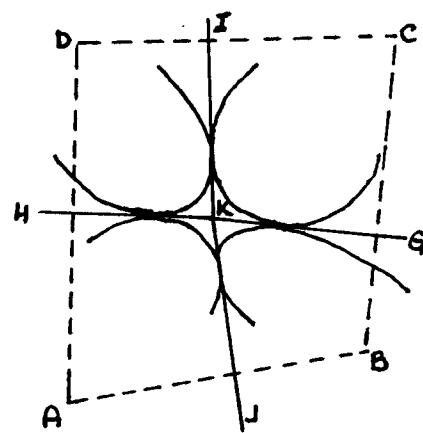
gde je  $m$  ceo broj određen minimalnom energijom uvrtanja, odnosno  $\min|\vec{q}' - \vec{q}_0|$ . Pod uslovom da je koordinatni sistem (xyz) u kom je vektor  $\vec{n}$  prikazan jednačinama  $n_x = \cos(q_0 z + \varphi)$ ,  $n_y = \sin(q_0 z + \varphi)$ , i  $n_z = 0$  desni i ako je talasni vektor  $\vec{q}_0$  pozitivan, radi se o holesteriku sa desnom spiralom (npr. holesteril hlorid). Ako je  $\vec{q}_0$  negativan, spirala je na levo uvijena (većina alifatičkih estara holesterola pripada ovoj klasi).

### 2.5.2.1. Poligonalna tekstura

Ovo je tekstura neplanarnog tipa. Proučavali su je Leman Fridel, Buližan i drugi. Definiše je set horizontalnih eliptičnih segmenata, na nivou gornjeg pokrovnog stakla, koji formiraju poligonalne oblasti kao i vertikalni segmenti koji dodiruju svaku poligonalnu ivicu (sl.2.13.1.a). Drugi set defekata, odgovara segmentima hiperbola na nivou donjeg stakla, kao i vertikalnim segmentima koji polaze od ivica donjeg poligona. Ovi defekti se u slučaju da imaju maksimalnu zakrivljenost, nazivaju linijama bljeska (sl.2.13.1.b). Uglovi gornjeg poligona su ekstremi vertikalnih segmenata. Projekcija uglova donjeg poligona leži u centru gornjeg poligona. Segmenti hiperbola su konjugovani. Ovakva tekstura se može formirati od piramide i tetraedarra. Karakteristika ove teksture je dubletna spirala, a indikacija je postojanja zakrivljenosti holesteričkih slojeva (sl.2.13.2). (27)

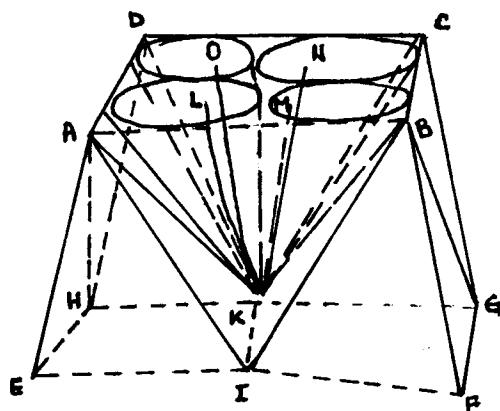


a) Fokusirana gornja površina  
preparata



b) Fokusirana donja površina  
preparata

Sl.br.2.13.1. Poligonalna tekstura



Sl.br.2.13.2. Domeni u poligonalnoj teksturi

### 2.5.3. PROMENA KORAKA HOLESTERIČKE SPIRALE

Optička svojstva holesterika veoma zavise od koraka holesteričke spirale  $P$ , na šta je moguće uticati nizom faktora.

#### 2.5.3.1 Promena koraka holesteričke spirale spoljašnjim električnim poljem

Korak spirale holesteričkih jedinjenja se može menjati pod uticajem električnog polja. Promena koraka spirale prouzrokuje promenu talasne dužine difraktovanog zraka pri datom ugлу, tj. promenu boje difraktovane svetlosti. Monohromatska svetlost se rasejava pod različitim uglovima promenom napona. Električno polje kod ovog efekta je reda veličine  $0.5\text{--}10 \text{ V}/\mu\text{m}$ .

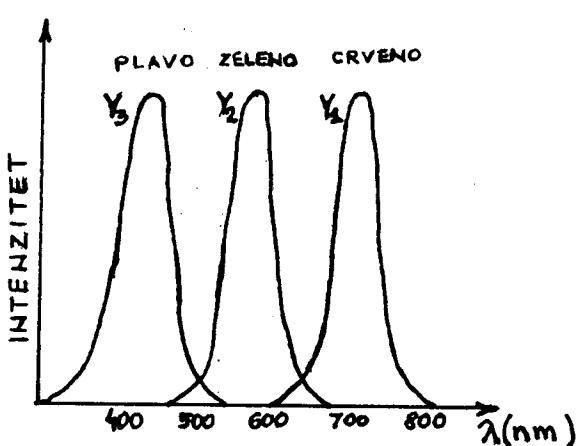
Uzimajući u obzir da je debljina tečno-kristalnog filma 6 - 50  $\mu\text{m}$ , to je potreban napon od svega nekoliko volti.

Između ravnih elektroda molekuli holesteričkog tečnog kristala se postavljaju dvojako. Osa spirale je ili paralelna ili normalna na površinu. Spirala molekula u oba slučaja gradi rešetku i zbog toga svetlost koja padne na nju, doživljava bragovsko rasejanje. Bela svetlost, koja padne na tečno-kristalni film, razlaže se na boje (vrednost indeksa prelamanja se periodično menja).

Ako na celiju priključimo električno polje normalno na osu spirale, spirale teže da se postave paralelno sa poljem,

menja se korak spirale, što uslovjava promenu ugaone raspodele rasejanog zračenja. Tako, promenom intenziteta električnog polja, može se menjati boja rasejane svetlosti u određenom pravcu (sl.2.14.). Vreme uspostavljanja dilatacije spirale, teorijski je 0.1 ms. Ovaj efekat je iskoristio Hamsen za ispis informacija u boji pomoću elektronskog snopa.

Za praktičnu primenu ova pojava se može iskoristiti kod deflektora laserskog snopa, kod modulatora svetlosti i kod monohromatora. U budućnosti se računa na iskorišćavanje efekta kod indikatora u boji.



Sl. br. 2.14. Rasejanje belog zračenja na holesteriku čija je osa spirale paralelna sa pravcem električnog polja snopa, kod modulatora svetlosti i kod monohromatora. U budućnosti se računa na iskorišćavanje efekta kod indikatora u boji.

### 2.5.3.2 Uticaj hemijskih primesa na korak spirale

Svojstva holesterične smeše, kao što su temperaturni interval holesteričke mezofaze, veličina i znak navoja spirale mogu se menjati izmenom komponenata smeše. Ove pojave je proučavao Adams u smešama holesteril hlorida i karboksid-estara.

Ako se u nematickom tečnom kristalu rastvori optički aktivno jedinjenje u maloj koncentraciji, to dovodi do stvaranja holesteričke faze sa znatnim korakom spirale. Dodavanjem primesa holesteričkoj fazi, moguće je menjati korak spirale, a sa tim i boju reflektovane svetlosti.

a) Uredaj za pretvaranje ultraljubičastog zračenja u vidljivo

Princip rada ovog uređaja zasniva se na gore navedenom principu. Ultraljubičasto zračenje fokusira se na sloj sastavljen od smeše estara holesterola i holesteril jodida u tragovima. Ovo jedinjenje se lako fotohemski razlaže svetlošću sa talasnim dužinama u ultraljubičastom delu spektra, pa u toj oblasti dolazi do promene hemijskog sastava, a sa tim i koraka spirale. Kao posledica javlja se promena boje na sloju tečnog kristala.

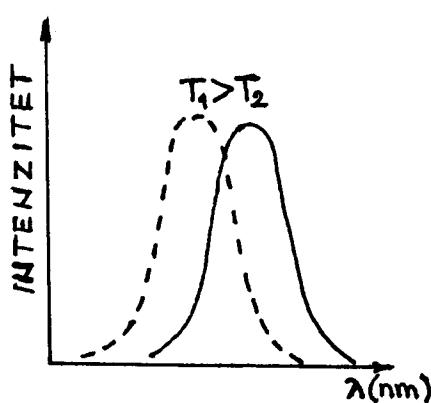
b) Detekcija pare u tragovima

Ovo je još jedan primer mogućnosti iskorišćenja gore navedenog principa.

Dodavanjem male količine pare, menja se osnovni raspored molekula holesteričkog tečnog kristala, pa i reflektivna svojstva. Ako tečni kristal rastvara paru, promena boje je reverzibilna. Ukoliko para stupa u reakciju ili pokreće reakciju sa molekulima tečnog kristala, promena boje je trajna. Na ovaj način se može detektovati i milioniti odnos pare, što se iskorišćava u gasnoj hromatografiji. (28)

#### 2.5.4. Uticaj temperature na korak spirale

Kod većine holesteričkih tečnih kristala korak spirale opada sa porastom temperature. Proučavanjem ovih pojava bavili su se Fergason i dr., mada njihova priroda nije još sasvim jasna. U praksi, promena koraka spirale dovodi do promene boje, ako selektivna refleksija pada u vidljivi deo spektra.



Sl.br.2.15.Uticaj temperature na spektralnu raspodelu reflektovane svetlosti

peratura-boja, što se može iskoristiti za merenje temperature. Višekomponentnim holesteričkim smešama danas je već omogućeno merenje temperature u intervalu od  $-20^{\circ}\text{C}$  do  $+250^{\circ}\text{C}$ . Moguće je napraviti i takve smeše, koje menjaju boju sa crvene na plavu pri promeni temperature za  $0.1^{\circ}\text{C}$ .

Merenje temperature vrši se nanošenjem tankog sloja holesterika na ispitivanu površinu ili naslanjanjem već u-napred pripremljene folije.U oba slučaja ispod sloja tečnog kristala nanosi se tanak sloj crnog laka, jer se na taj način vizuelno bolje razlikuju boje.

Tečno-kristalna folija se sastoji iz nosača crne boje, tečno-kristalnog sloja i zaštitnog sloja.Dimenzije folije određene su praktičnom primenom;tako,u medicini se najčešće koriste folije dimenzija  $6\text{cm} \times 12\text{cm}$  ili  $12\text{cm} \times 20\text{cm}$ ,dok u industriji površine folija mogu biti od  $2\text{cm}$  do  $1\text{m}$ . (29)

#### 2.5.4.1 Primene u medicini,tehnici i industriji

- Termometri.Analogno živinim termometrima,prave se i termometri od tečno-kristalnih folija.Osetljivost upotreb-ljenih tečno-kristalnih smeša najčešće je  $0.5^{\circ}\text{C}$ .U principu mogu se praviti i trake sa osetljivošću od  $0.1^{\circ}\text{C}$ .

Najveći broj holesterika pri hlađenju iz izotropne faze dobija prvo ljubičastu,zatim plavu, zelenu,žutu,crvenu boju i na kraju opet postaje bezbojan,jer reflektovana svetlost prelazi u infracrveno područje.Daljim hlađenjem supstancija prelazi u smeđičku mezo-fazu,koja je takođe bezbojna.

Prema tome,kod holesterika određenoj boji odgovara određena temperatura.

Mešanjem različitih holesteričkih supstancija može se dobiti skoro proizvoljna zavisnost temperatura-boja,što se može iskoristiti za merenje temperature. Višekomponentnim holesteričkim smešama danas je već omogućeno merenje temperature u intervalu od  $-20^{\circ}\text{C}$  do  $+250^{\circ}\text{C}$ .Moguće je napraviti i takve smeše,koje menjaju boju sa crvene na plavu pri promeni temperature za  $0.1^{\circ}\text{C}$ .

- Dijagnoza oboljenja krvnih sudova.Temperatura krvnih sudova ispod površine kože je veća za  $0.1 - 0.3^{\circ}\text{C}$  od okoline.Ona mesta,gde postoji zakrečavanje ili zatvaranje krvnih sudova,imaju različite temperaturre i to se može detektovati tečno-kristalnom folijom.

- Dijagnoza raka.Bujno rastuće ćelije imaju veću temperaturu od zdravih ćelija.Razlika u temperaturama je  $0.7-2.5^{\circ}\text{C}$ , a u nekim slučajevima još i veća.Naročito je važno,da u ranom stadijumu oboljenja tečno-kristalna folija pokazuje centar bolesti ako je ono ispod kože.

- Iskazivanje placente.Pre operacije (naročito carskog reza) položaj placente treba tačno odrediti.Pošto je koža iznad placente za  $2^{\circ}\text{C}$  veće temperature,u tu svrhu može da posluži holesterička folija za temperaturni interval  $31 - 35^{\circ}\text{C}$ .

- Kontrola presadivanja kože.Tečno-kristalnom folijom se može kontrolisati opskrbljivanje krvlju presadene kože.U plastičnoj hirurgiji može se pratiti oporavak.

- Iskazivanje upale,istezanja.Istezanje mišića,različite upale isto tako prouzrokuju lokalno povišenje temperaturu,što se može detektovati tečno-kristalnim filmom.Najzapanije rezultate u ovom području postigla je bolnica u Dačašu,upoređivanjem snimaka sa oba ekstremiteta.

Kod primena u medicini najčešće se koriste holesteričke folije osetljive za temperaturne intervale: $29-33^{\circ}\text{C}$ , $32-36^{\circ}\text{C}$ , $33-37^{\circ}\text{C}$  i  $36-39^{\circ}\text{C}$ .

- Ispitivanje mikropukotina.Na delovima mašina koji su intenzivno korišćeni pod velikim opterećenjima(na pr. propeleri helikoptera,lopate turbina),vremenom se javlja nehomogenosti.Na mestima nehomogenosti često se javlja mikropukotine,koje utiču na bezbednost rada ovih mašina.Mikropukotine se mogu detektovati nanošenjem tankog sloja holesterika na ispitivanu površinu i stvaranjem temperaturne razlike između krajeva te površine.Homogenost toplotneprovodljivosti kvare mikropukotine,što se ogleda u promeni boje holesterika.

- Ispitivanja aerodinamičnosti.Laminarno strujanje vazduha oko modela,izvesna mesta na površini kvare i nastaje turbulentno kretanje.Temperatura na mestima turbulentcije može biti veća i za  $3^{\circ}\text{C}$  u odnosu na mesta laminarnog

strujanja. Promena boje tankog sloja holesterika nanošenog na površinu je reverzibilna, pa je moguće (promenom uglovnog položaja modela) pronaći optimalan položaj modela.

- Ispitivanje mikrotalasnog prostora. Indikator mikrotalasa se sastoji iz tanke metalne ploče velike električne otpornosti, na koju je nanet sloj holesterika debljine 10 - 20 $\mu\text{m}$ ; radi zaštite indikator je prevučen slojem poliestra debljine 10 - 30 $\mu\text{m}$ . Ako ovaj indikator stavimo u prostor mikrotalasa, metalna ploča se zagreva. Zagrevanje je proporcionalno sa jačinom elektromagnetsnog polja. Sloj tečnog kristala menja boju i mikrotalasnji prostor postaje vidljiv.

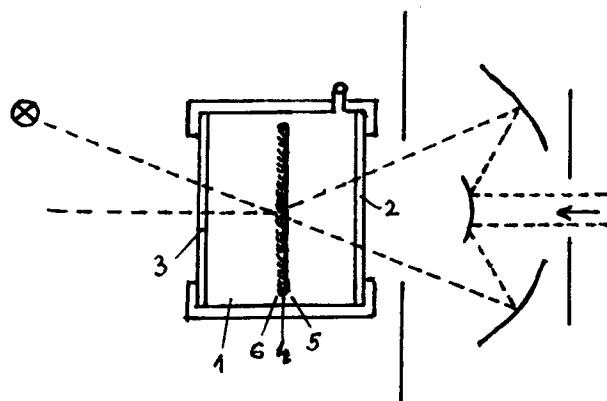
- Ispitivanje ultrazvučnog prostora. Iznad izvora ultrazvuka se stavlja sloj vode, a na površinu vode postavljena je tečno-kristalna folija. Pod uticajem ultrazvuka ( $\sim 1.8 \text{ MHz}$ ) holesterik menja boju. Promena boje je proporcionalna apsorbovanoj energiji ultrazvučnog prostora od strane folije. Na taj način se može i snimiti ultrazvučni prostor. Kod ove metode temperatura okoline se mora stabilizovati.

- Merenje graničnih temperatura. Brzo hlađenje nakon nalogog zagrevanja može izazvati "zastakljivanje" u odgovarajućoj tečno-kristalnoj foliji. Ohlađeni holesterik zadržava boju dobijenu pri zagrevanju. Efekat ima značaj pre svega u industriji hrane, jer na pr. pokazuje da je hlađenje bilo prekinuto.

- Pretvaranje infracrvenog zračenja u vidljivo. Jednostavan uređaj za pretvaranje infracrvenog zračenja u vidljivo prikazan je na slici 2.16. Sastoји се из jedne termički

stabilizovane komore (1) sa dva prozora. Jedan prozor (2) propušta infracrveno zračenje (na pr. od  $\text{NaCl}$ ), a drugi prozor je "providan" za vidljivo zračenje (talasne dužine 450-750 nm).

U sredini komore se nalazi stvarni pretvarač, koji se sastoji od nosača (poliesterska folija debljine 5  $\mu\text{m}$ ) (4), na



Sl. br. 2.16. Uredaj za pretvaranje infracrvenog zračenja u vidljivo

koji je nanet sloj zlata ili nikla debljine 1-3  $\mu\text{m}$  (5) i sloj holesterika debljine 10  $\mu\text{m}$  (6).

Sloj zlata (ili niklј) apsorbuje infracrveno zračenje i pri tome se zagreva. Zagrevanje dovodi do promene obojenosti holesteričkog sloja na onim mestima, gde stiže infracrveno zračenje. Temperatura komore mora biti stabilizovana na vrednost nekoliko desetina  $^{\circ}\text{C}$  nižu od temperature na kojoj holesterik postaje crveno obojen. Tada infracrveno zračenje izaziva bojenje holesterika. Ako ovu komoru sa druge strane osvetlimo, slika ocrtana infracrvenim zračenjem, postaje vidljiva.

Ovde su navedene samo neke primene tečnih kristala i to pre svega one, koje se već široko koriste u industriji, tehnicici, medicini itd.

Nisu objašnjene pojave, kao što je na pr. spontana polarizacija u tečnim kristalima a koja se može iskoristiti za izgradnju veoma brzih indikatora.

Nisu opisani ni tečno-kristalni molekuli pljosnatog oblika, koji bi se mogli iskoristiti u budućnosti za supravodljivost na sobnoj temperaturi; dalje, nije bilo reči o karbonskoj mezofazi, čija su se istraživanja odvijala u najvećoj tajnosti, niti o polimerima, koji predstavljaju jednu oblast istraživanja u intenzivnom razvoju. (30)

### 3. OBLADANJE TEČNIH KRISTALA U SMEŠAMA

Kada dva nezomorfna jedinjenja pomešamo, tačka topljenja i temperature mezomorfnih faznih prelaza se snižavaju. Ako su obe komponente u smeši sposobne da daju enantiotropne mezo-faze, sama smeša će verovatno davati enantiotropnu mezofazu, ali vrednost te peraturni opseg zavisiti od toga, koja mezofaza od dve komponente je termički stabilnija. Kao što će biti spomenuto kasnije, binarne mešavine nemezomorfnih jedinjenja sa mezomorfnim jedinjenjem, često pokazuju mezofaze koje su ponekad enantiotropne a ponekad monotropne. Slučajevi tečnih kristala u smešama od dve nemezomorfne komponente će takođe biti predstavljeni. Na primer, Mlodzejovski (Młodziejowski) je pokazao da smeša holesterola i glicerola daju mezomorfne faze, a pre njega Gaubert je dobio takve mezomorfne sisteme mešajući rastopljeni holesterol sa jabučnom ili libarnom kiselinom. Gaubert je takođe istražujući dobio tečno-kristalne smeše zagrevajući ergosteril acetat (supstancija koja se dobija iz lišaja i aloje) ili butirat sa glicerinskom kiselinom i glicerolom. Kravčenko (Kravchenko) i Pastukova (Pastukhova) dali su takođe izveštaj o mezomorfnom stanju za smeše od takvih nemezomorfnih jedinjenja kao što su hidrokarbonska i naftalinska.(31)(32)

To ije posebno iznenadenje o mezomorfnom ponašanju u takvim smešama. Ako se smeša sastoje od mezomorfne i nemezomorfne komponente, onda je nužno da nemezomorfno jedinjenje ne razori paralelnu orijentaciju molekula u rastopljenom mezomorfnom jedinjenju, i da molekuli nemezomorfne komponente mogu biti sposobni za nastup u paralelnoj distribuciji. Jasno je onda, da nemezomorfna jedinjenja moraju sadržavati molekule koji strukturalno odgovaraju mezomorfnom strukturalnom uređenju, a najviše takvih strukturalnih stanja proizilazi od molekula koji su dugacki i ljosnati.(33)

Ako sa druge strane, nemezomorfna komponenta sadrži ogromne sferne molekule, tada će se paralelna distribucija molekula mezomorfog sistema teško održati i mezomorfno-tečna temperatura prelaza će verovatno opasti više nego tačka topljenja, i nijedno kristalno stanje se neće održati. Zaista, radovi Bogojevlenskog (Bogojawlenski), Vinogradova (Winogradow) i

Voltera (Walter) upućuju na izgrađivanje latentnog ili potencijalno mezomorfognog stanja od nemezomorfnih komponenata. Slični argumenti mogu se primeniti i u drugim slučajevima ponašanja tečnih kristala u smešama od dve nemezomorfne komponente.

Fridel je napravio mnogo interesantnih posmatranja na efektima u teksturama različitih mezofaza dodajući druga mezomorfna jedinjenja sistemu. U stvari, Fridel je često koristio tehniku primene pomešanih mezomorfnih sistema u cilju opadanja tačketopljenja, od jedne čiste komponente i tako je dobijao mezofazu preko pristupačnog temperaturnog opsega. Na primer, dodavanjem male količine p-azoxycinnamata etil p-azoxybenzoatu stabilizuje se smektička mezofaza kasnijeg jedinjenja i čini ga lakšim za dobijanje smektičkih kapljica koje su proizvedene. Većina značajnih efekata u pomešanim jedinjenjima su dobijena za p-azoxyanisole.(34)(35)(36)(37)

Ako neznatnu količinu optički aktivnog jedinjenja (nije neophodno mezomorfognog) dodajemo nematičkom jedinjenju, mezofaza se transformiše tako da pokazuje sposobnost optičke rotacije koja je karakteristična za Granžanovu planarnu teksturu holesteričke mezofaze. Sposobnost optičke rotacije mezofaza leži u činjenici razmere koncentracije optički aktivnog jedinjenja. Ova posmatranja su vodila Fridela čvrstom dokazu da holesterička faza mora biti prirodno nematička, inače ove osobine ne bi bile proizvedene promenljivim uticajem male količine optički aktivnih jedinjenja u nematičkoj mezofazi. Bez obzira na valjanost Fridelovih argumentata, osnovno interesantno opažanje je ostalo, i treba biti vezano sa Fridelovim daljim otkrićem da nematičke osobine mogu biti proizvedene u mešavinama dve supstancije koje redovno daju mezofaze sa Granžanovom planarnom teksturom.(38)(39)

Fridel je još ispitivao efekte mešanja desno (dextro) rotacionih supstancija (to su supstancije koje obrću ravan polarizacije na desno) kao što je p-(4-cyanobenzylideneamino)cinnamate sa levo (laevo) rotacionim supstancijama (to su supstancije koje obrću ravan polarizacije na levo) kao što je holesteril benzoat. Na osnovu ispitivanja efekata u mešavinama od desno i levo rotacionih supstancija Fridel je došao do zaključka da u ovakvim mešavinama dolazi do promene optičke rotacije

prilikom prelaska u mezofazu, odnosno, pri obrazovanju izotropne faze. Prvi prelaz može karakterisati optička rotacija u desno, dok obrazovanje izotropne faze karakteriše optička rotacija u levo.(40)(41)

U slučaju smeša optički nematogenih jedinjenja sa holesteričkim jedinjenjima, dodavanje komponente koja ima osobitu optičku rotaciju dovodi do pojave holesteričke strukture, a optička rotacija je proporcionalna količini dodate asimetrične komponente.

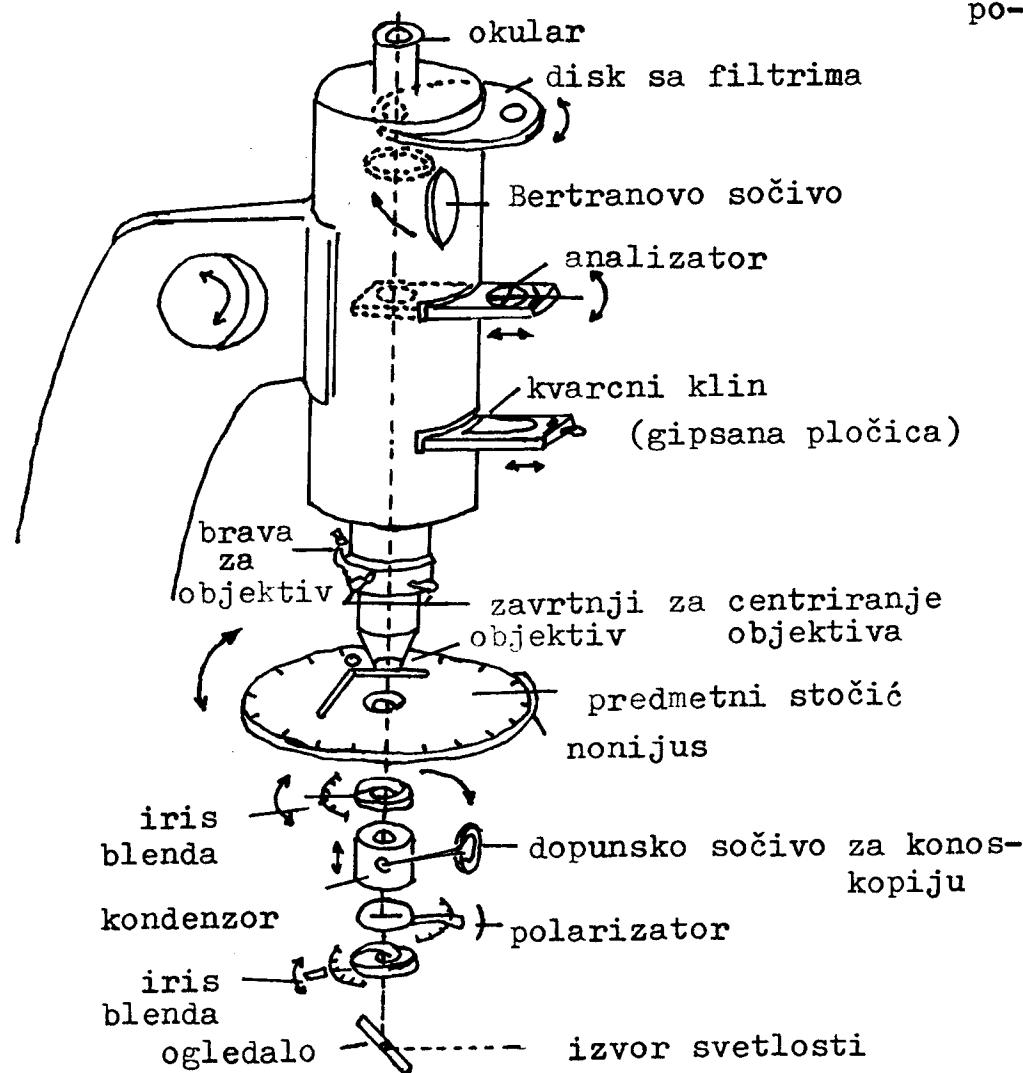
U zavisnosti od koncentracije i vrste čistih supstancija, binarne smeše čisto holesteričkih tečnih kristala reaguju pomeranjem temperature mezomorfnih faznih prelaza i do  $40-50^{\circ}\text{C}$  na nižim temperaturama u odnosu na inicijalne komponente. Pomeranje temperatura faznih prelaza može se postići i dodavanjem binarnim smešama hiralnih aditiva, koji ne poseduju tečno-kristalnu fazu. Hiralni aditivi, takođe, vrše i stabilizaciju holesteričkih i smektičkih faza binarnih smeša.(42)(43)

#### 4. EKSPERIMENTALNE METODE

##### 4.1. Metoda polarizacione mikroskopije

Polarizacionim mikroskopom se vrši ispitivanje optički anizotropnih materijala. Kako je optička anizotropija određena morfološkom anizotropijom materijala, a kako su tečni kristali morfološki anizotropni, logično je da se proučavanje ovih kristala vrši polarizacionom mikroskopijom.

Shema polarizacionog mikroskopa prikazana je na slici 4.1. Pored elemenata karakterističnih za optički mikroskop,



Sl. br. 4.1. Shema polarizacionog mikroskopa

larizacioni mikroskop sadrži polarizator i analizator.U slučaju proučavanja uzorka čije optičke osobine zavise od temperature,polarizacionom mikroskopu se dodaje i grejna ploča.

Linearno polarizovana svetlost,dobijena prolazom prirodne svetlosti kroz polarizator,prolazi kroz slobodni otvor na predmetnom stočiću i pada na analizator.Ako je optička osa analizatora paralelna sa optičkom osom polarizatora,analizator propušta svetlost,a ako je normalna (ukrštena) u odnosu na osu polarizatora,ne propušta svetlost.U prvom slučaju je vidno polje svetlo,dok je u drugom tamno.Kada se u slučaju ukrštenih polaroida na predmetni stočić postavi izotropan,providan preparat,vidno polje mikroskopa ostaje tamno,a kada se stavi optički anizotropan preparat,vidno polje postaje svetlijepa se u njemu može posmatrati struktura preparata.

Ukoliko je u pitanju preparat tečnog kristala,koji je na sobnoj temperaturi u kristalnom stanju,vidi se jasna slika kristalića.Pri zagrevanju,dati preparat tečnog kristala ulazi u mezofazu koja ima osobine i tečnosti i kristala (dakle predstavlja anizotropnu sredinu).U vidnom polju mikroskopa se vidi tekstura karakteristična za datu mezofazu.Pošto se brzina izmene temperature može kontrolisano menjati posebnim uredajem (varijak transformator),moguće je održavati preparat određeno vreme na temperaturi mezofaze kako bi se ona posmatrala i fotografisala.Daljim zagrevanjem,preparat prelazi iz mezofaze u izotropnu (tečnu) fazu,a vidno polje postaje tamno.Prilikom hlađenja dobijene izotropne faze preparat ponovo prolazi kroz mezofazu,pa se ona može i tada posmatrati.

Pomoću polarizacionog mikroskopa se mogu dobiti sledeće informacije o tečnim kristalima:

- da li je u pitanju monotropni ili enantiotropni tečni kristal
- da li postoji polimorfizam (prisustvo nekoliko tipova mezofaza),
- koji je tip mezofaze
- koja je vrsta teksture,
- kolike su temperature faznih prelaza.

Postoje dva načina posmatranja preparata polarizacionim mikroskopom:ortoskopsko i konoskopsko.

Za ortoskopsko posmatranje odabiraju se sledeći uslovi:blende otvorene, polarizator i analizator ukršteni, dopunski kondenzor isključen, Bertranovo sočivo isključeno. Pri ortoskopskom posmatranju optički jednoosni preparati se mogu ponašati dvojako:

- Preparati tečnih kristala čija je optička osa(pravac dugih osa molekula) paralelna optičkoj osi mikroskopa ponašaju se kao i izotropni preparati, te daju tamno vidno polje.

- Kod preparata čija je optička osa normalna ili nagnuta u odnosu na optičku osu mikroskopa vidno polje je u toku rotacije predmetnog stičića za  $360^{\circ}$ , dva puta tamno i dva puta svetlo. U položajima kada je vidno polje svetlo mogu se uočiti teksture karakteristične za mezofazu na datoј temperaturi.

Optički dvoosni preparati se takođe ponašaju dvojako pri ortoskopskom posmatranju:

- Kod preparata čija je optička ravan paralelna optičkoj osi mikroskopa (što je redi slučaj) vidno polje ostaje sve vreme osvetljeno.

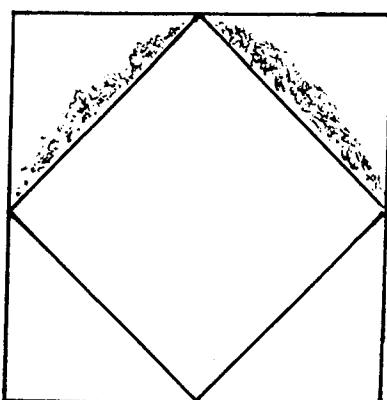
- Preparati, kod kojih je optička ravan normalna ili nagnuta u odnosu na optičku osu mikroskopa, ponašaju se kao i jednoosni preparati sa normalnom ili nagnutom optičkom osom.

Za konoskopsko posmatranje koriste se isti uslovi kao i kod ortoskopskog posmatranja, s tim da se na optički put svetlosti stavljuju i Bertranovo i kondenzorsko sočivo a blende su poluotvorene. (44)

#### 4.2. Koflerova kontaktna metoda

Ova metoda primenjuje se za ispitivanje dvokomponentnih smeša i omogućava istovremeno ispitivanje faznih prelaza čistih supstancija i njihove binarne smeše (50-50%). Na ukrštene pokrovne pločice se sa jedne strane, nanosi mala količina čiste supstancije koja se zagreva do izotropne faze. Zbog delovanja athezionih sila, tečni kristal obrazuje tanak film iz-

uzorak I      uzorak II



Sl. br. 4.2. Postavka uzorka za kontaktnu metodu;

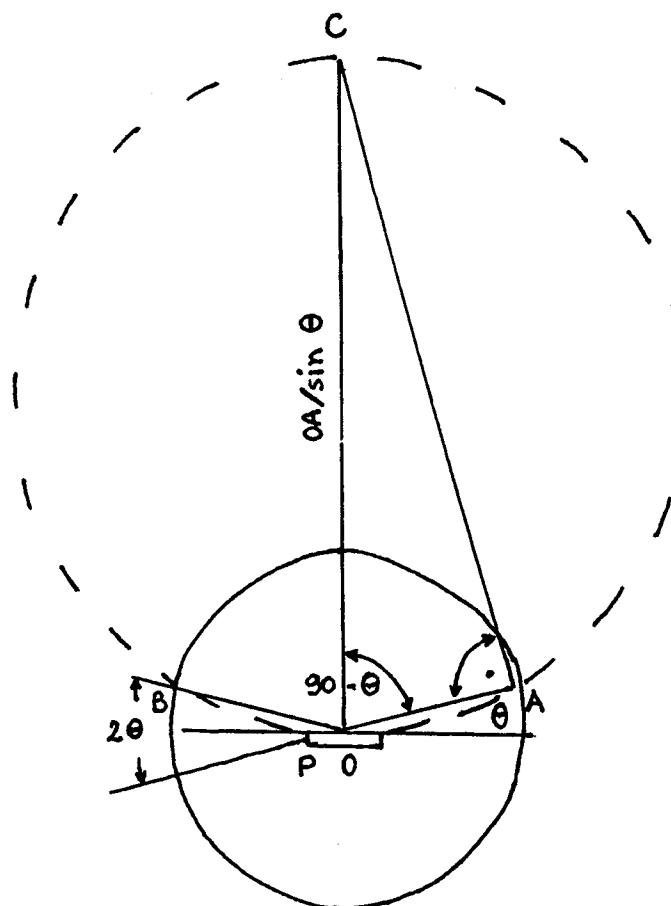
- 1- mikroskopska pločica
- 2- pokrovna pločica

metu pločica. Pažljivim rukovanjem moguće je, između dve pločice oformiti sloj tečnog kristala čija je granica prava linija. Dijametralno, sa druge strane, ponovi se ista procedura za drugu komponentu. Na granici između dve komponente obrazuje se binarna smeša (50-50%) polaznih čistih supstancija, te se pod polarizacionim mikroskopom može posmatrati istovremeno pozanje pojedinačnih čistih komponenata kao i njihovih binarnih smeša, kako u procesu zagrevanja, tako i u procesu hlađenja. (45)

#### 4.7. Metoda difrakcije X - zraka

Difraktometar za praškaste uzorkе, preko ionizacije koju izazivaju fotoni X - zračenja rasejanog na uzorku, omogućuje direktno merenje (skeniranje) relativnih intenziteta difrakovanog zračenja. Korišćenjem proporcionalnog ili scintilacionog brojača mogu se rezultati direktno reprezentovati elektronskim sistemima u digitalnoj formi, a mogu, preko pisača, automatski dati čitav spektar u željenom uglovnom intervalu.

Najčešća postavka uređaja je takva da se detektorski krug skeniranja nalazi u vertikalnoj ravni (kružnica izvučena punom linijom na sl. 4.3.). U tački A se nalazi linijski fokus rentgenske cevi, iz koga zraci padaju na ravan uzorka. Normalno na ravan crteža, kroz tačku O, polazi zajednička osa obrtanja uzora i brojača. Tako je rastojanje OA odnosno OB poluprečnik detektorskog kruga skeniranja. Tačka O je ujedno i centar ispitivanog uzorka (P).



Sl.br.4.3. Geometrija difraktometra

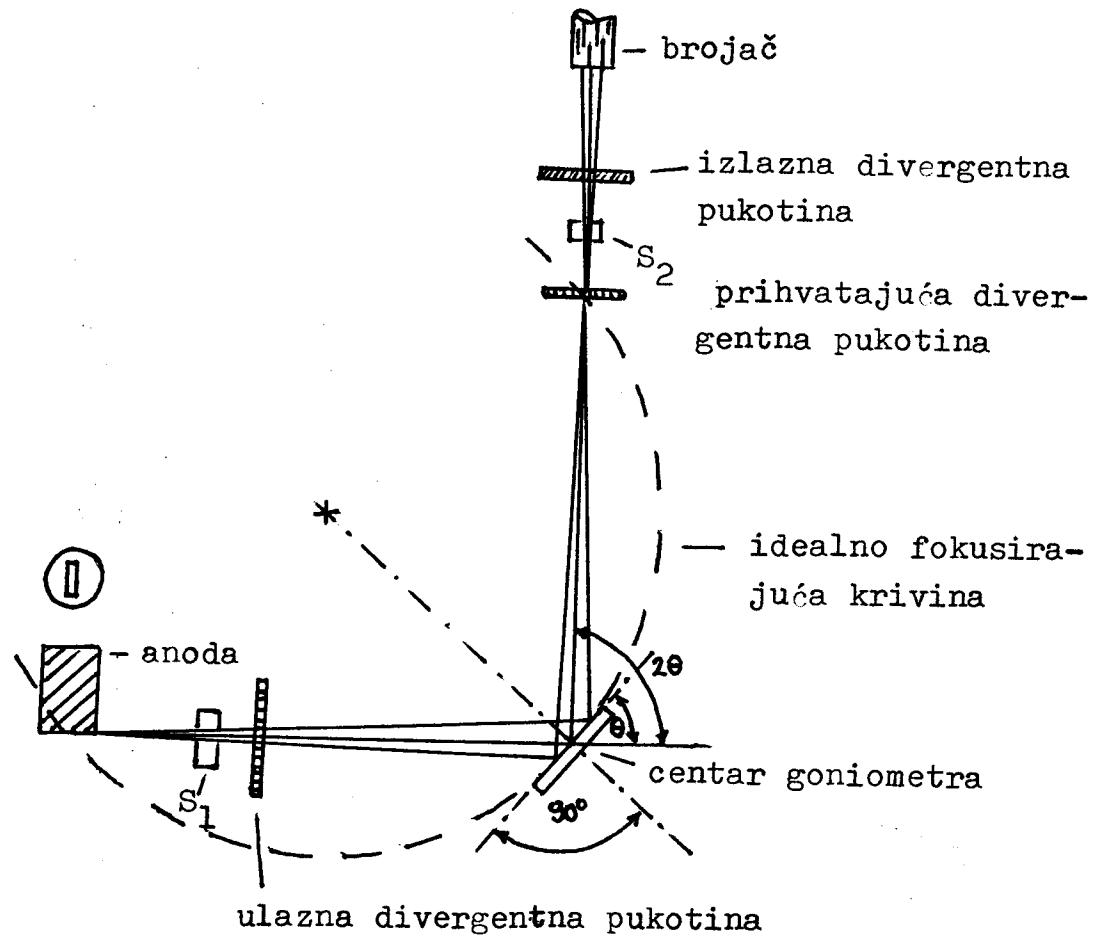
Iz osnovnih postavki Bragovog (Bragg) modela difrakcije, jasno je da ako je uzorak postavljen pod upadnim uglom  $\theta$ , aktuelno je merenje na dvostruko većem uglu  $2\theta$ , u odnosu na inicijalni zrak. Zato je neophodno da se prilikom skeniranja obezbedi sinhronizacija pri kojoj obrtanje uzorka prati obrtanje brojača za dvostruko veći ugao.

S obzirom da uzorak ima značajne dimenzije, centralno pitanje ove osnovne geometrije je fokusiranje difraktovanog zračenja u tački B, gde se u datom momentu nalazi brojač.

Da bi se to idealno obezbedilo potrebno je da uzorak bude odgovarajuće zakriven (po isprekidanom krugu sa slike 4.4.). Poluprečnik te krivine treba da bude  $OC/2$ , odnosno  $AO/2 \sin\theta$ , te bi se morao tokom snimanja permanentno menjati oblik uzorka.

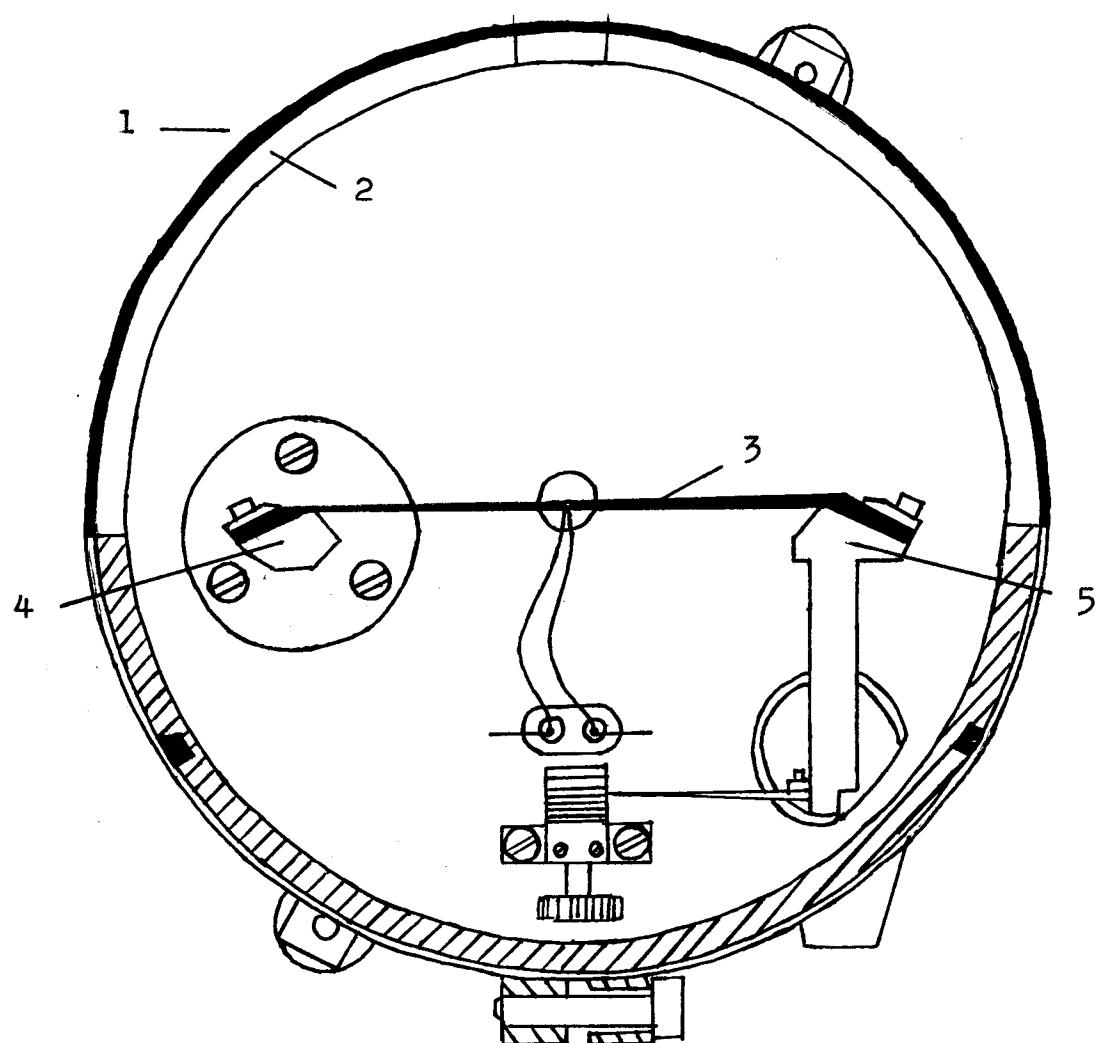
Pokazalo se da je do izvesnog stepena defokusiranje bez većeg praktičnog značaja, tako da uzorci mogu biti i planarne "tablete". Da bi se defokusiranje smanjilo, sistemom rukotina (slitova) se utiče na diferencijaciju u-

padnog i difraktovanog snopa. Kompletan ovakav sistem prikazan je shematski na sl.4.4.



Sl.br.4.4. Shematski prikaz kompletног sistema difraktometra

Za snimanje difrakcionih spektara teчno-kristalnih supstancija na difraktometar se montira grejaч uzorka, a potreban je joш i ureдaj za kontrolu temperature. Kompletan sistem prikazan je shematski na slici 4.5. (44)



Sl. br. 4.5. Komora difraktometra

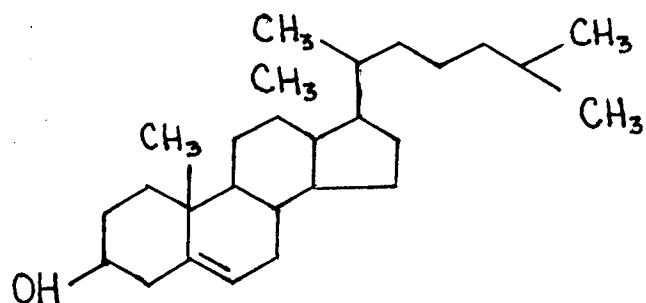
- 1 - ulazni otvor za X - zrake
- 2 - Al folija koja pokriva trakasti otvor za X - zrake
- 3 - grejni element
- 4 - fiksirani držač grejnog elementa
- 5 - pomični držač grejnog elementa

## 5. E K S P E R I M E N T A L N I R E Z U L T A T I

### 5.1. PODACI O UZORCIMA

U radu su ispitivana optička i strukturna svojstva binnarnih smeša od tri holesteričke tečno-kristalne supstancije. Uzorci sa kojima su izvođeni eksperimenti su: holesteril acetat  $C_{29}H_{48}O_2$  (estar holesterola i sirjetne kiseline), holesteril enantat  $C_{34}H_{58}O_2$  (estar holesterola i enantatske kiseline) i holesteril oleat  $C_{45}H_{80}O_2$  (estar holesterola i oleinske kiseline).

Sam holesterol  $C_{27}H_{46}O$  je lipid iz grupe steroida i ne obrazuje mezofazu, verovatno zbog toga što OH grupa obrazuje jaču intermolekularnu vodoničnu vezu. Strukturna formula holesterola data je na slici br.5.1.



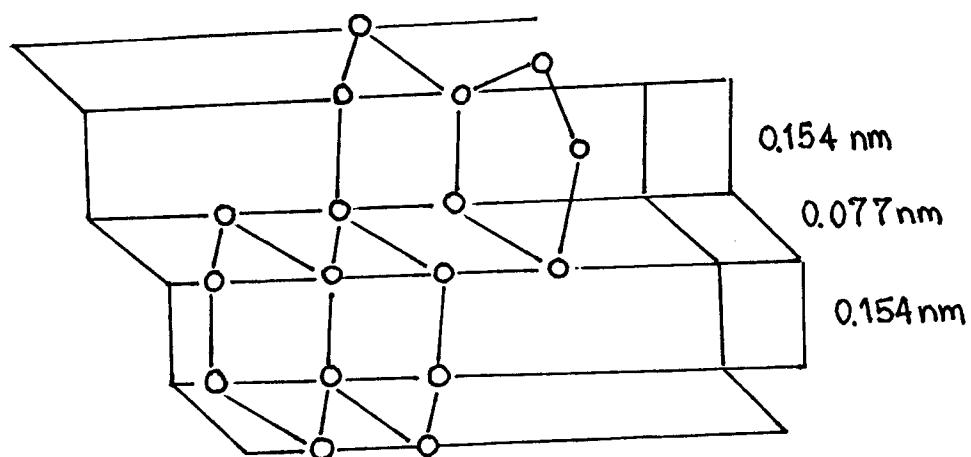
Sl. br. 5.1. Strukturna formula holesterola

Lipidi su velika grupa estara alifatičkih masnih kiselina sa dugim lancem, koji pri hidrolizi oslobođaju ove kiseline. Prema svom sastavu podeljeni su u tri grupe:

- proste masti
- fosfolipidi
- steroidi

Steroidi imaju prstenastu strukturu, a jedan od puno proučavanih lipida je holesterol, za koji se smatra da doprinosi bolesti krvnih sudova - arteriosklerozi.

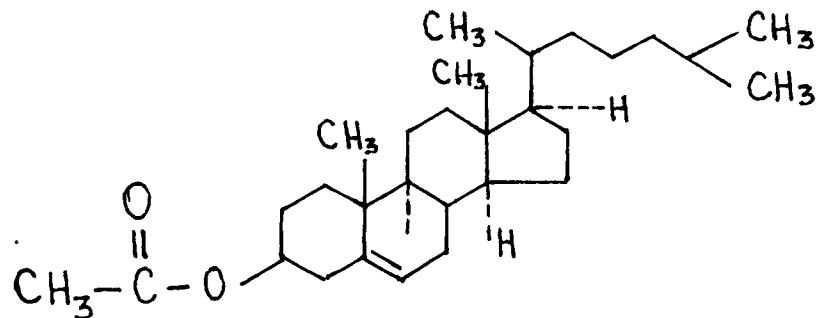
Steroidni skelet koji leži u stepeničasto ispresavijanoj ravni (sl.5.2.), uzrokuje nastajanje holesteričke mezofaze, koja poseduje određenu strukturu vijka. Ova struktura nastaje neusobnim zaokretanjem steroidnih jezgara i uklapanjem molekula po sistemu "ključ-brava".



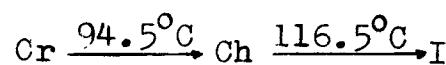
Sl.br.5.2. Steroidni skelet

Estri holesterola sa kiselinama, od mravlje do miristinske, obrazuju holesteričku mezofazu, a u estrima holesterola sa kiselinama dužih lanaca preovladava funkcija lančastog dela molekula, što stvara smeđkičku fazu.

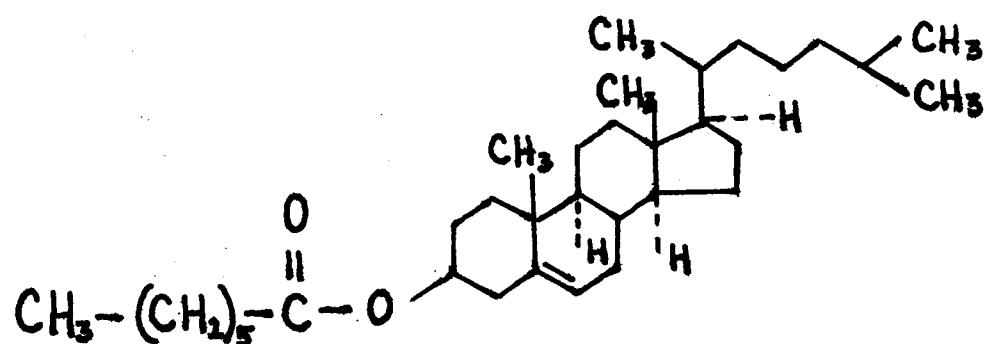
Holesteril acetat je na sobnoj temperaturi beli kristalni prah. Strukturalna formula ove supstancije je:



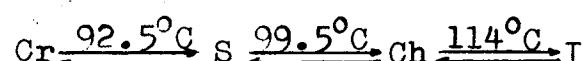
Njen fazni dijagram (literaturni podatak) je:



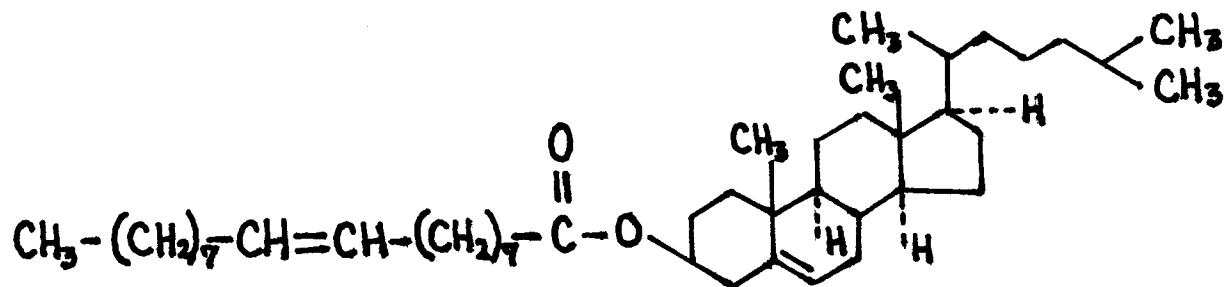
Holesteril enantat je na sobnoj temperaturi beli kristalni prah. Struktorna formula ove supstancije je:



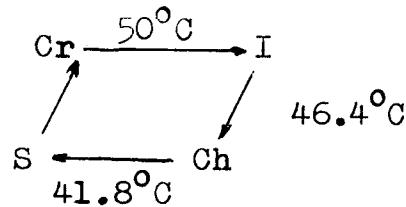
Njen fazni dijagram (literaturni podatak) je:



Holesteril oleat je na sobnoj temperaturi smolasta supstancija žute boje. Struktorna formula ove supstancije je:



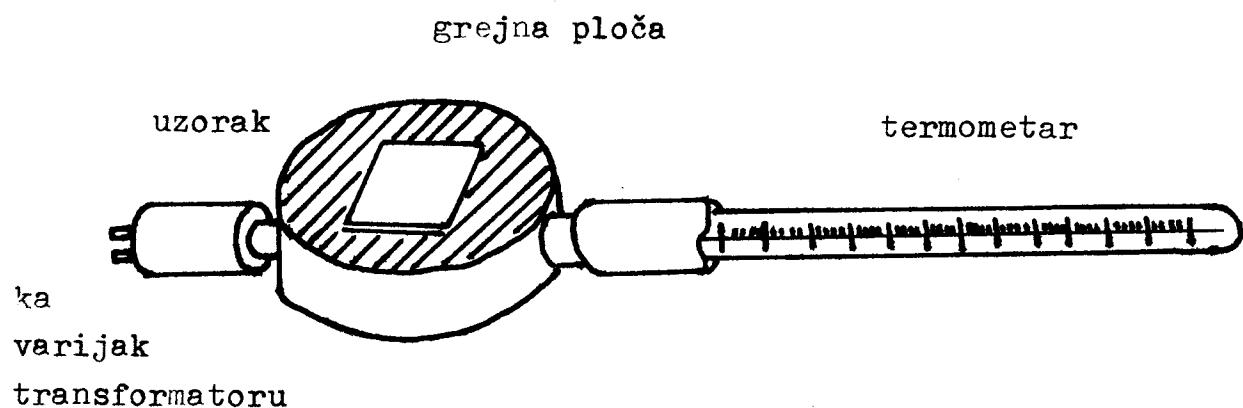
Njen fazni dijagram (literaturni podatak) je:



### 5.2. REZULTATI DOBIJENI METODOM POLARIZACIONE MIKROSKOPIJE

Optička ispitivanja su vršena pomoću polarizacionog mikroskopa CARL ZEISS (JENA) u transparentnoj svetlosti sa posebnim dodatkom za grejanje, odnosno hlađenje uzorka.

Uzorci se postavljaju na staklenu mikroskopsku pločicu i poklapaju pokrovnom pločicom. Tako pripremljen preparat stavlja se na grejnu ploču koja sadrži otvor za prosvetljavanje, a koja se nalazi na obrtnom postolju polarizacionog mikroskopa (sl.5.3.).



Sl.br.5.3. Grejna ploča sa otvorm za prosvetljavanje

Ispitivanja se vrše u ortoskopskoj tehnici sa ukršte im polarizatorom i analizatorom. Karakteristična optička svojstva (teksture) holesterika se najbolje mogu demonstrirati ako je optička osa uzorka normalna na površine mikroskop-

ske i pokrovne pločice. Ova orijentacija je često dobijena spontano ili neznačajnim pomeranjem pokrovne pločice.

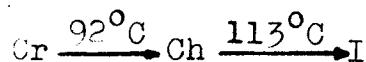
Brzina grejanja grejne ploče a samim tim i uzorka reguliše se pomoću varijak transformatora (ISKRA 220V/7A), dok se temperatura meri pomoću termometra (JENATHERM-N $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ ).

Uzorci su zagrevani brzinom  $5^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ , a u oblasti temperature faznih prelaza oko  $3^{\circ}\text{C}/\text{min.}$  i manje.

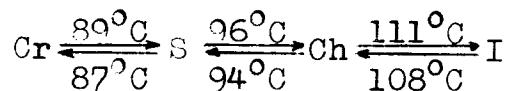
Na polarizacioni mikroskop postavljen je fotoaparat i uzorci su fotografisani na: sobnoj temperaturi, temperatu- rama faznih prelaza, kao i odgovarajućim temperaturama mezo- faza. Zajednički uslovi snimanja za sve fotografije bili su:

- ortoskopsko posmatranje
- ukršteni polaroidi
- isključeno Bertranovo sočivo
- otvorene blende
- vreme ekspozicije 4s.

Fazni dijagram za holesteril acetat dobijen eksperimentalnim putem u procesu zagrevanja:

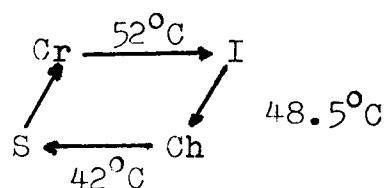


Fazni dijagram za holesteril enantat dobijen eksperimentalnim putem u procesu zagrevanja i hlađenja:



Zapažena pojava nepodudaranja temperaturnog intervala mezofaze pri zagrevanju i pri hlađenju svedoči o boljoj uređenosti tečnog kristala kada se on obrazuje pri procesu topljenja čvrstog tela, u poređenju sa uređenošću mezofaze koja se stvara pri prelazu iz izotropne tečnosti. Na osnovu rezultata eksperimenta može se zaključiti da holesteril enantat poseduje osobinu termičkog histerezisa dok obrazuje termotropnu mezofazu. U stanju tečnog kristala holesteril enantat ispoljava i osobinu selektivne refleksije ljubičastog dela spektra u celokupnom temperaturnom intervalu mezofaze (kako u procesu zagrevanja tako i u procesu hlađenja).

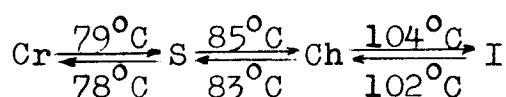
Fazni dijagram za holesteril oleat dobijen eksperimentalnim putem u procesu zagrevanja i hlađenja:



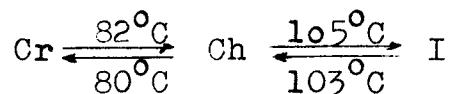
Pošto se dobijeni podaci o temperaturnim granicama mezofaze razlikuju od podataka datih u literaturi, može se zaključiti da uzorci sa kojima su izvođeni eksperimenti nisu u potpunosti isti. Naime, tečni kristali imaju osobinu da im se temperature faznih prelaza snižavaju sa dodavanjem pristema.

#### 5.2.1. Fazni dijagrami binarnih smeša holesteričkih tečnih kristala dobijenih eksperimentalnim putem

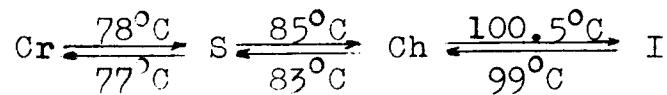
1. Prva binarna smeša se sastojala od 50% holesteril acetata i 50% holesteril enantata. Njen fazni dijagram je:



2. Druga binarna smeša se sastojala od 50% holesteril acetata i 50% holesteril oleata. Njen fazni dijagram je:

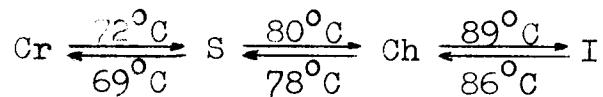


3. Treća binarna smeša se sastojala od 50% holesteril oleata i 50% holesteril enantata. Njen fazni dijagram je:

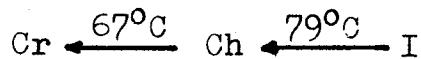


Pored ispitivanja faznih dijagrama binarnih smeša, ispitivani su i fazni dijagrami tro-komponentnih smeša koje su bile sastavljene od inicijalnih komponenti.

1. Prva tro-komponentna smeša se sastojala od 45% holesteril acetata, 45% holesteril enantata i od 10% holesteril oleata. Njen fazni dijagram je:



2. Druga tro-komponentna smeša se sastojala od 45% holesteril oleata, 45% holesteril acetata i od 10% holesteril enantata. Njen fazni dijagram je:



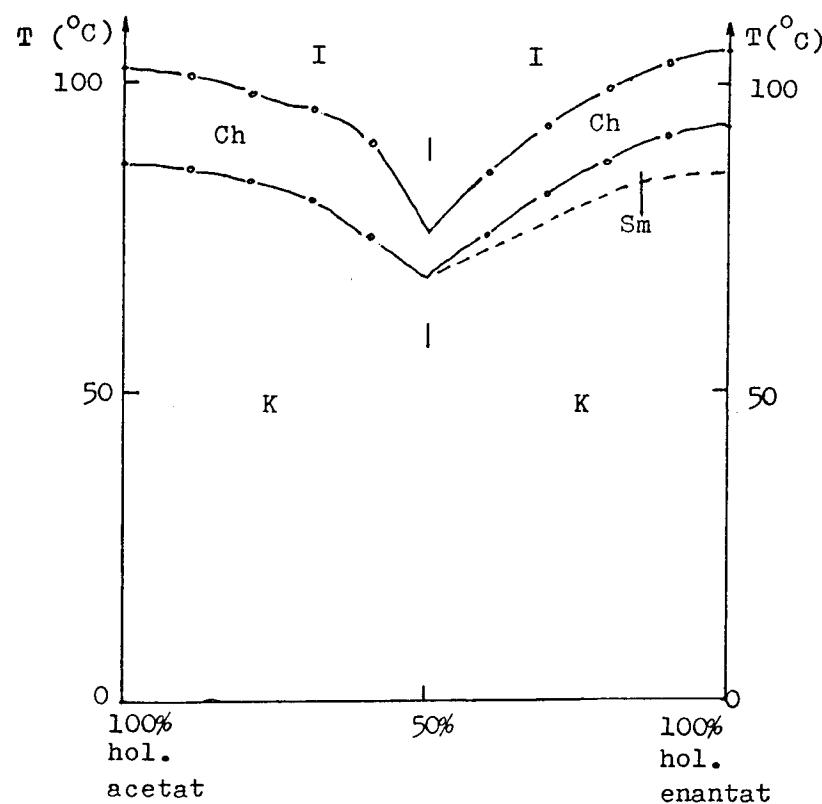
Eksperimentalni rezultati pokazuju da je kod sve tri binarne i kod dve tro-komponentne smeše od čisto holesteričkih tečnih kristala, došlo do pomeranja (snižavanja) temperatura mezomorfnih faznih prelaza u odnosu na inicijalne komponente. Takođe se može zapaziti i da pojedine mezofaze inicijalnih komponenti izostaju.

#### 5.2.2. Eksperimentalni rezultati Koflerove kontaktne metode

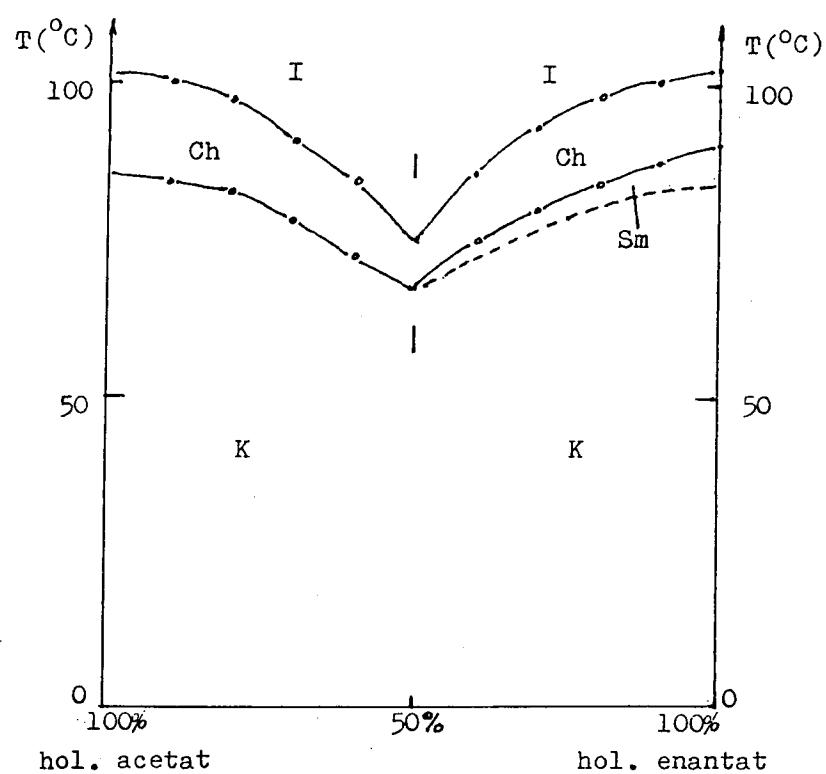
Ovom metodom ispitivano je ponašanje čistih supstancija (holesteril acetata i holesteril enantata) kao i njihove binarne smeše (50% - 50%). Pod polarizacionim mikroskopom posmatrani su, istovremeno, fazni prelazi pojedinačnih čistih komponenti, kao i njihove binarne smeše, kako u procesu zagrevanja, tako i u procesu hlađenja.

Druge dve čiste supstancije (kao i njihova binarna smeša 50% - 50%) koje su ispitivane ovom metodom su holesterol acetat i holesterol oleat. Na posletku su ispitivani i fazni prelazi za holesterol enantat i holesterol oleat kao i za njihovu binarnu smešu (50% - 50%) u procesu hlađenja.

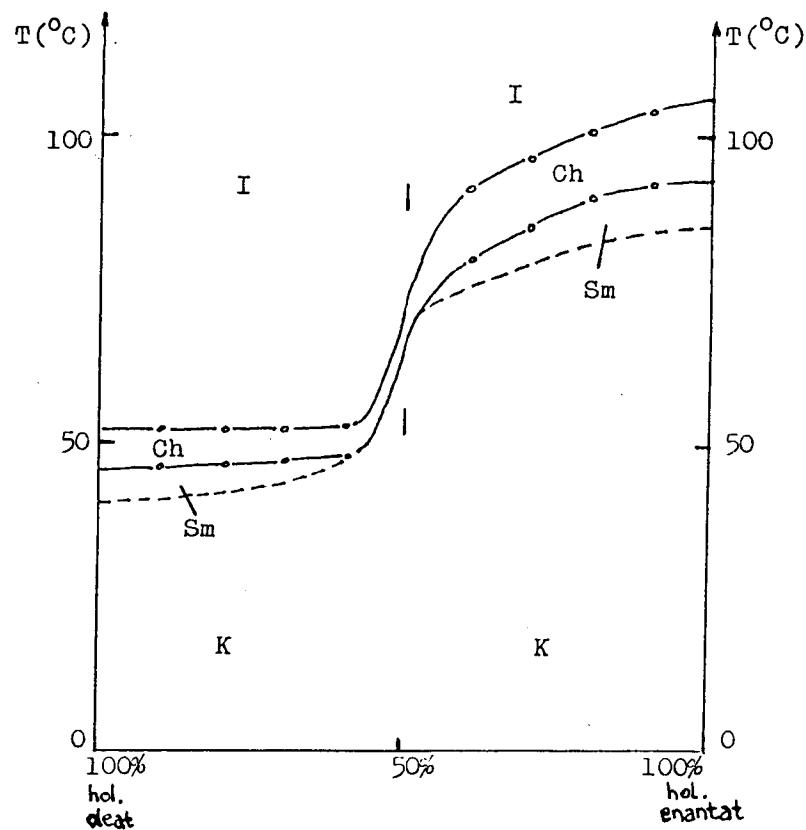
Eksperimentalno dobijeni rezultati prikazani su grafički.



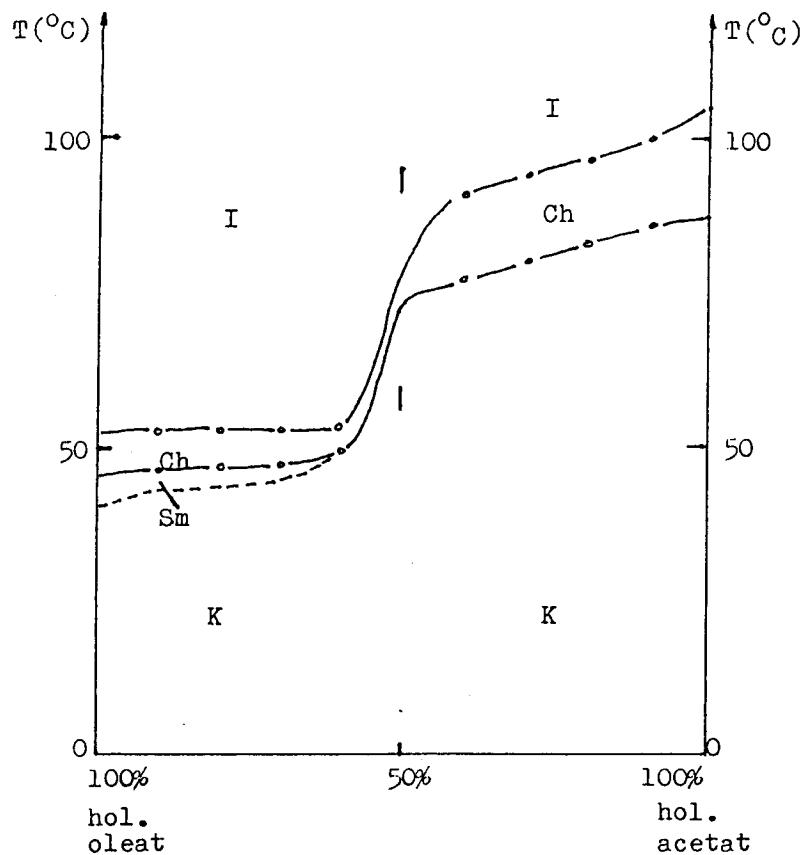
Grafik br. 5.2.1 Fazni dijagram dvokomponentne smeše holesterol acetata sa holesterol enantatom u procesu grejanja



Grafik r. 5.2.2.2 Fazni dijagram dvokomponentne smeše holesterol acetata sa holesteril enantatom u procesu hlađenja



Grafik br. 5.2.2.3 Fazni dijagram dvokomponentne smeše holesterol oleata sa holesteril enantatom u procesu hlađenja



Grafik br. 5.2.2.4 Fazni dijagram dvokomponentne smeše holesteril oleata sa holesteril acetatom u procesu hladjenja

Na osnovu posmatranja grafika 5.2.2.1, 5.2.2.2, 5.2.2.3 i 5.2.2.4 može se zaključiti da su sve tri inicijalne komponente zadržale odgovarajuće temperature mezomorfnih faznih prelaza, dok su se temperature mezomorfnih faznih prelaza njihovih binarnih smeša snizile. Kod prve binarne smeše (holesteril acetat sa holesteril enantatom) sniženje temperature mezomorfnih faznih prelaza je oko  $30^{\circ}\text{C}$  u odnosu na inicijalne komponente. Kod druge binarne smeše (holesteril oleat sa holesteril enantatom) sniženje temperature mezomorfnih faznih prelaza iznosi oko  $32^{\circ}\text{C}$  u odnosu na inicijalne komponente, dok je kod treće binarne smeše (holesteril oleat sa holesteril acetatom) sniženje temperature mezomorfnih faznih prelaza oko  $25^{\circ}\text{C}$  u odnosu na inicijalne komponente.

### 5.2.3. Fotografije karakterističnih tekstura

#### a) Fotografije karakterističnih tekstura čistih supstancija

Slika 5.2.3.1 predstavlja mikroskopsku sliku igličastog kristala holesteril enantata na sobnoj temperaturi. Vidimo da je holesteril enantat u čvrstom stanju optički aktivan, jednoosan kristal; ( $23^{\circ}\text{C}$ , bez filtera,  $\times 101$ ).

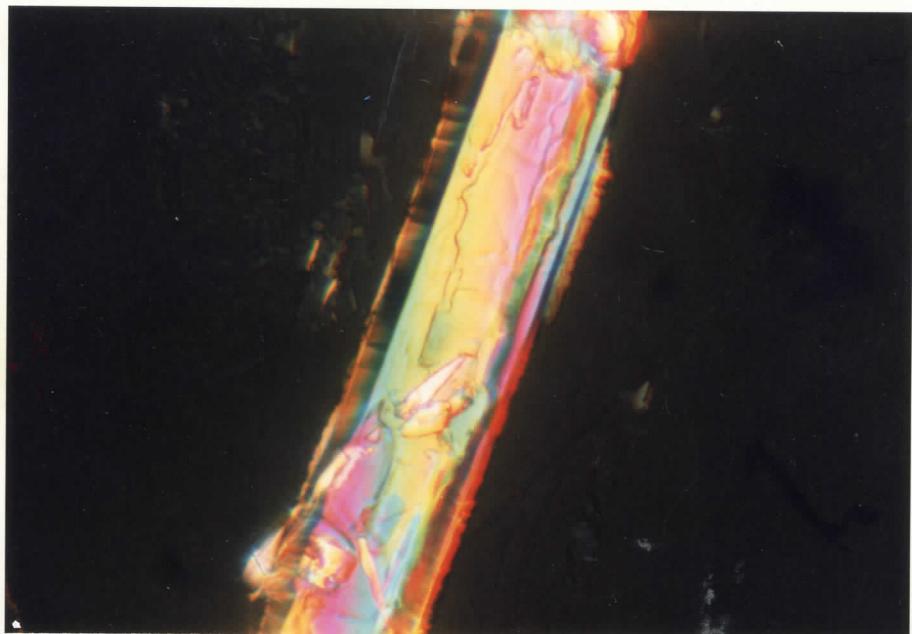
Slika 5.2.3.2 predstavlja mikroskopsku sliku planarne teksture (u vidu uljanih linija) holesteričke faze holesteril enantata. Na slici se vidi nepravilna mreža krivih linija (uljanih) kao i tačke u kojima se sreću dve uljane linije; ( $100^{\circ}\text{C}$ , bez filtera,  $\times 201$ ).

Slika 5.2.3.3 predstavlja mikroskopsku sliku planarne teksture SmC faze holesteril enantata. Na slici se vide dve orijentacije molekula koje su optički ekvivalentne. Oblasti su odvojene  $\pi$ -inverznim blokovima; ( $93^{\circ}\text{C}$ , bez filtera,  $\times 101$ ).

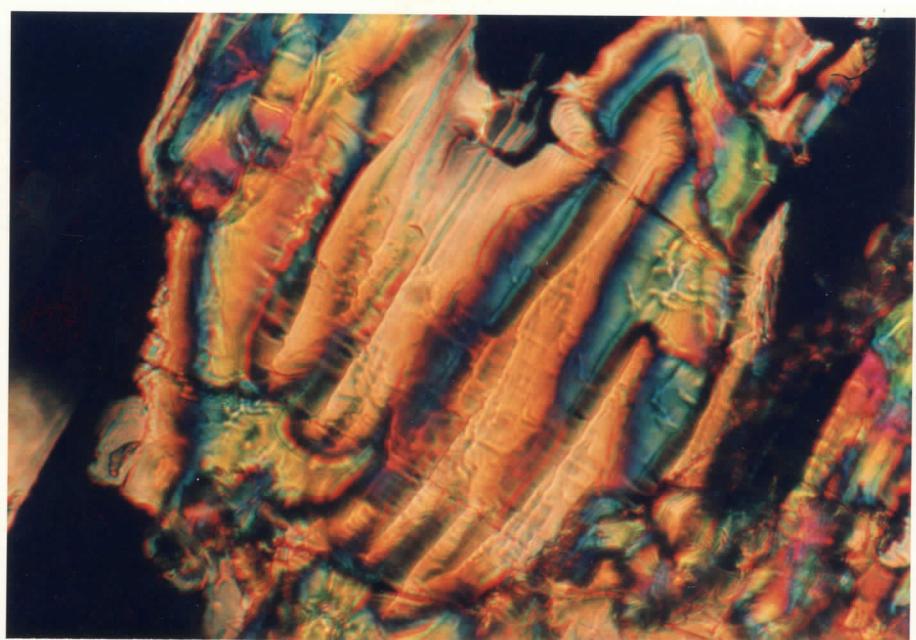
Slika 5.2.3.4 predstavlja karakterističnu mikroskopsku sliku holesteril enantata u čvrstom stanju nakon termičkog tretiranja. Na slici se jasno vide elipse koje se javljaju u vidu tamnih linija (karakteristika poligonalne teksture); ( $21^{\circ}\text{C}$ , bez filtera,  $\times 201$ ).

Slika 5.2.3.5 predstavlja mikroskopsku sliku holesteril acetata u čvrstom stanju nakon termičkog tretiranja. Snimak je načinjen na sobnoj temperaturi nakon hlađenja uzorka. Na njemu se vidi očvrsla konfokalna textura. U sredini je vazdušni mehur oko koga se kristali holesteril acetata radijalno raspoređuju gradeći ovu karakterističnu tekstuру; ( $23^{\circ}\text{C}$ , bez filtra,  $\times 101$ ).

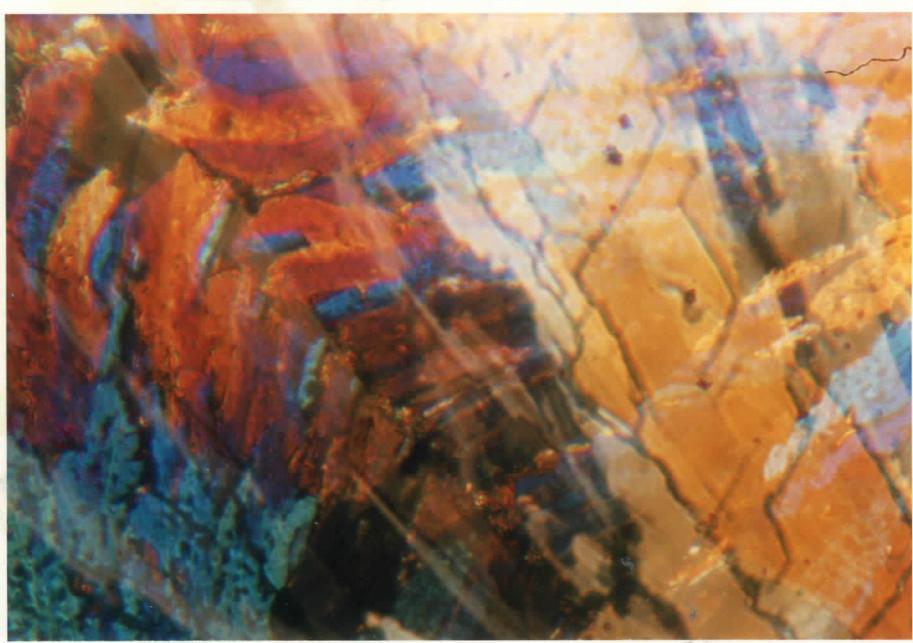
Slika 5.2.3.6 predstavlja mikroskopsku sliku planarne teksture holesteril acetata na prelazu iz holesteričke faze u izotropnu tečnost. Na levoj strani slike (prelaz holesteril acetata u izotropnu tečnost) dolazi do formiranja lepezaste tekture; ( $109^{\circ}\text{C}$ , bez filtera,  $\times 201$ ).



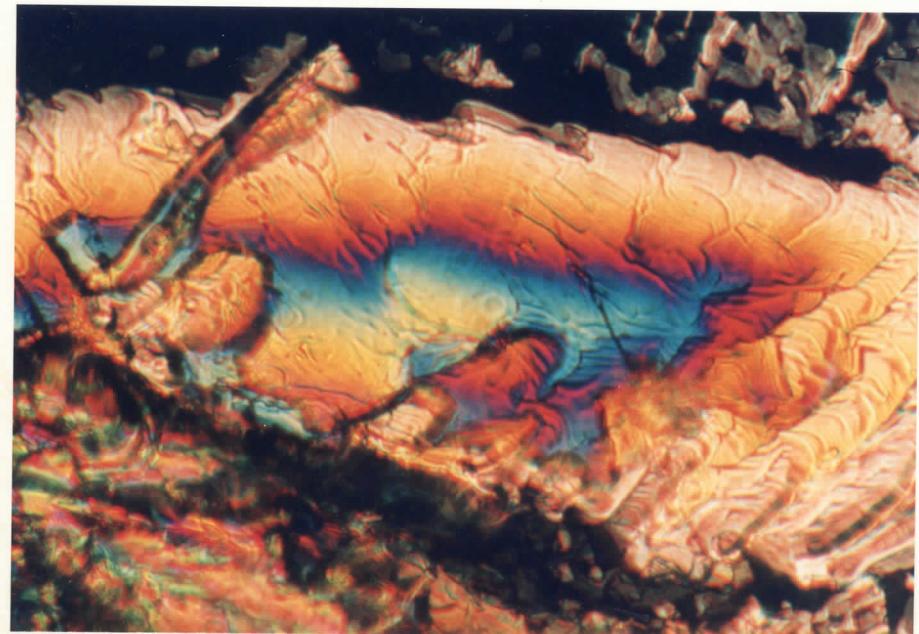
Sl. br. 5.2.3.1 Cr - kristalna faza ( $t = 23^{\circ}\text{C}$ )



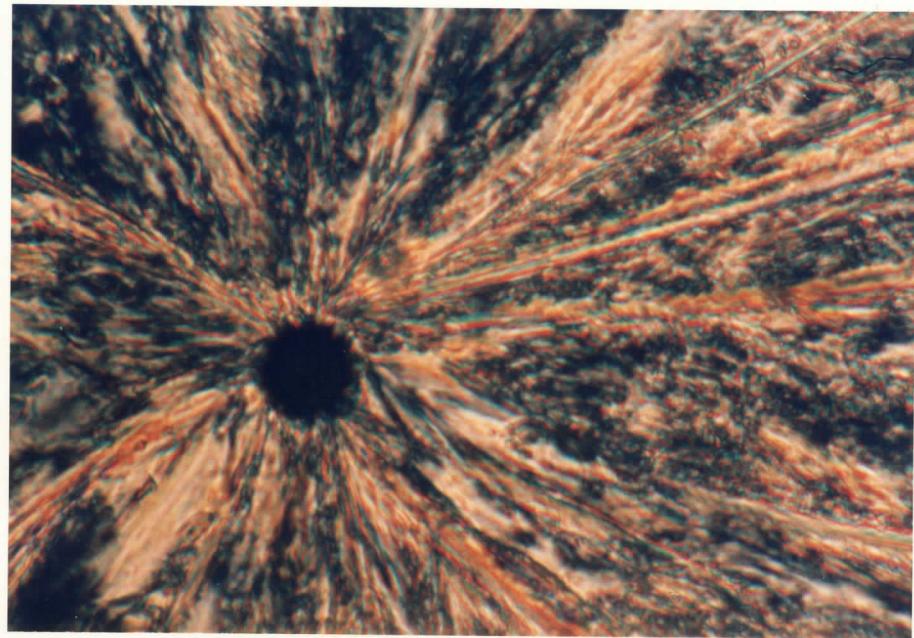
Sl. br. 5.2.3.2 Ch faza - planarna tekstura ( $t = 100^{\circ}\text{C}$ )



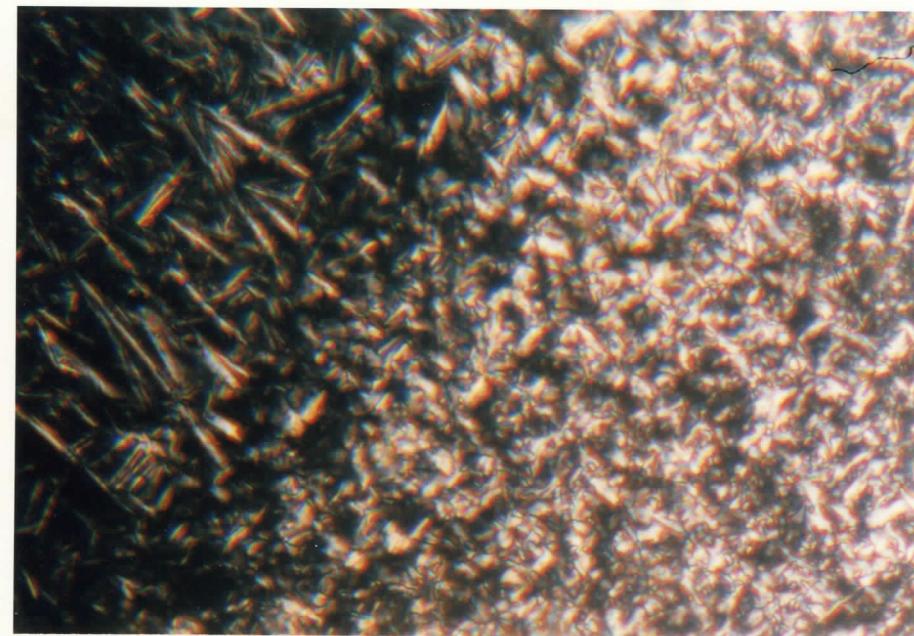
Sl. br. 5.2.3.3 SmC faza - planarna tekstura ( $t = 93^{\circ}\text{C}$ )



Sl. br. 5.2.3.4 Očvrsla poligonalna tekstura ( $t = 21^{\circ}\text{C}$ )



Sl.br. 5.2.3.5 Očvrsla konfokalna tekstura ( $t = 23^{\circ}\text{C}$ )



Sl.br. 5.2.3.6 Fazni prelaz Ch  $\rightarrow$  I ; planarna tekstura ( $t = 109^{\circ}\text{C}$ )

b) Fotografije karakterističnih tekstura binarnih smeša (50% - 50%)

Slika 5.2.3.7 predstavlja mikroskopsku sliku binarne smeše (50% - 50%) holesteril acetata i holesteril enantata u čvrstom stanju nakon termičkog tretiranja. Molekuli su orijentisani normalno u odnosu na ravan sloja (što je karakteristično za planarnu teksturu). Svetlost se u polarizacionom mikroskopu širi paralelno optičkoj osi preparata; ( $21^{\circ}\text{C}$ , bez filtera,  $\times 101$ ).

Slika 5.2.3.8 predstavlja mikroskopsku sliku planarne tekture binarne smeše (50% - 50%) holesteril acetata i holesteril enantata u SmA fazi. Na slici vidimo da je uzorak uniformno uređen, sa osom spirale normalnom na površinu sloja; ( $81^{\circ}\text{C}$ , plavi filter,  $\times 101$ ).

Slika 5.2.3.9 predstavlja mikroskopsku sliku planarne tekture binarne smeše (50% - 50%) holesteril acetata i holesteril enantata u holesteričkoj fazi; ( $101^{\circ}\text{C}$ , plavi filter,  $\times 101$ ).

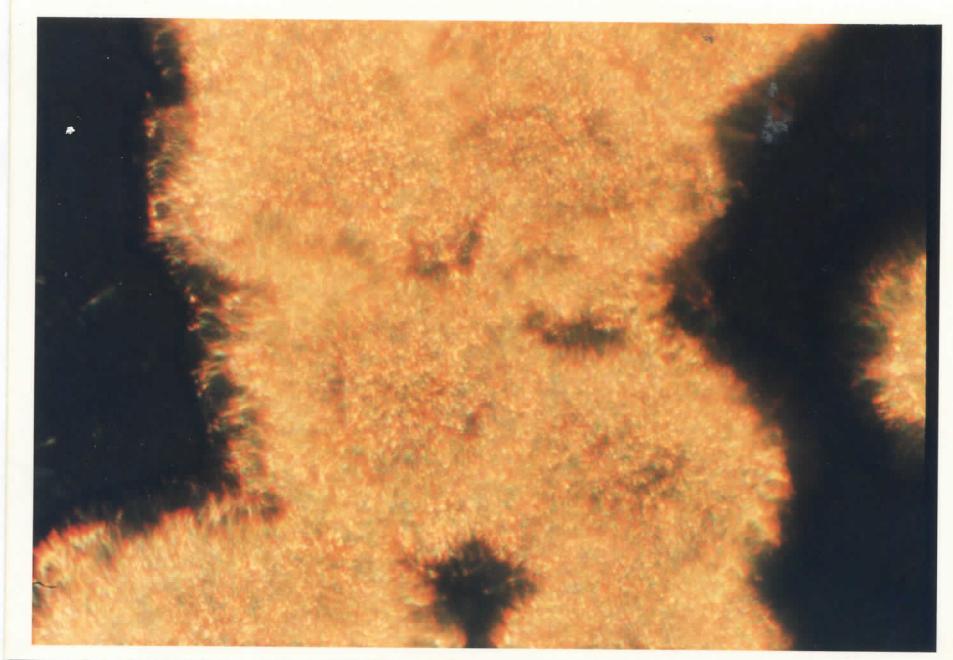
Slika 5.2.3.10 predstavlja mikroskopsku sliku binarne smeše (50% - 50%) holesteril oleata i holesteril acetata u čvrstom stanju nakon termičkog tretiranja; ( $23^{\circ}\text{C}$ , plavi filter,  $\times 101$ ).

Slika 5.2.3.11 predstavlja mikroskopsku sliku binarne smeše (50% - 50%) holesteril oleata i holesteril acetata u holesteričkoj fazi. Na slici se vidi jedna od konfokalnih tekstura - mozaička; ( $87^{\circ}\text{C}$ , plavi filter,  $\times 101$ ).

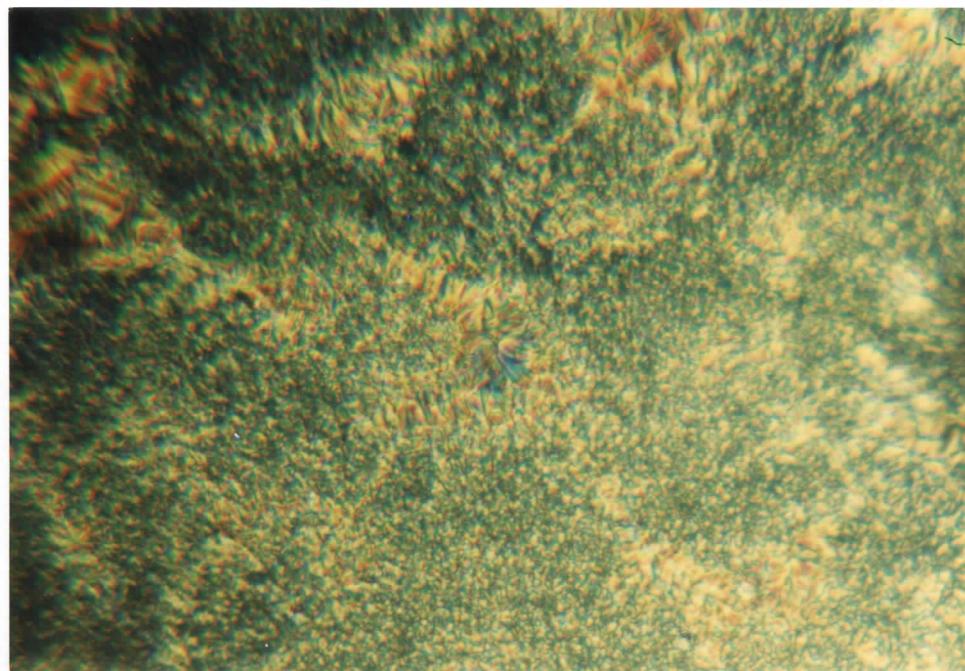
Slika 5.2.3.12 predstavlja mikroskopsku sliku binarne smeše (50% - 50%) holesteril oleata i holesteril enantata na prelazu čvrsto stanje SmB faza. Na slici se vide izražene oblasti sa savršeno pljosnatim slojevima karakterističnim za mozaičku teksturu. Smektička B faza ima visok stepen uređenosti, pa ima veliku sličnost sa kristalnom fazom; ( $79^{\circ}\text{C}$ , plavi filter,  $\times 101$ ).

Slika 5.2.3.13 predstavlja mikroskopsku sliku razbijene mozaičke tekture binarne smeše (50% - 50%) holesteril oleata i holesteril enantata u SmB fazi; ( $83^{\circ}\text{C}$ , bez filtera,  $\times 201$ ).

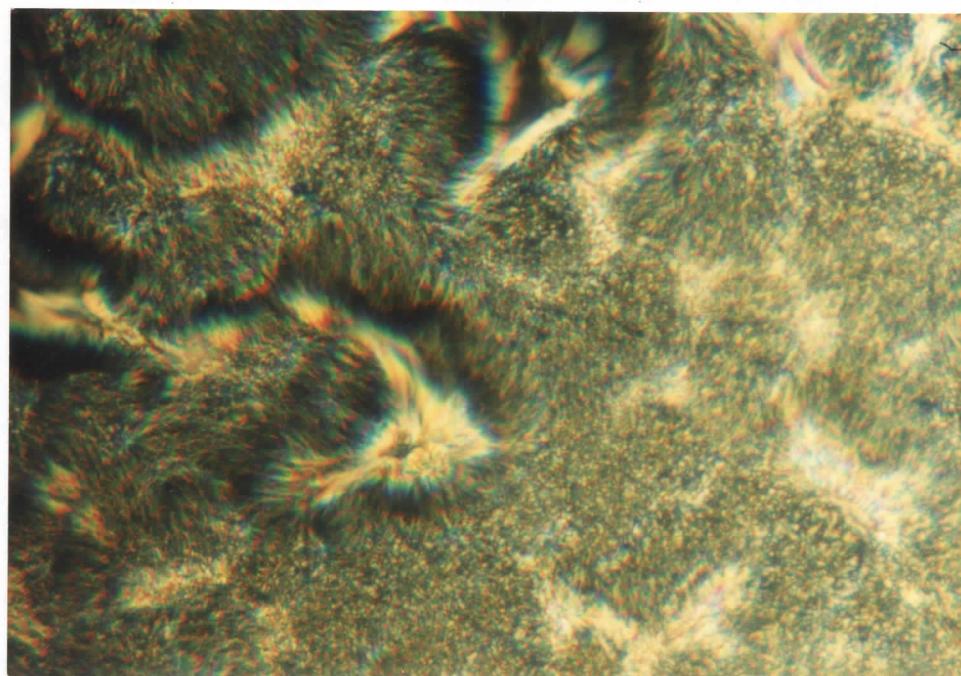
Slika 5.2.3.14 predstavlja mikroskopsku sliku binarne smeše (50% - 50%) holesterol oleata i holesterol enantata u holesteričkoj fazi. Na slici su izražena različita optički homogena zrna (karakteristika mozaičke tekture). Optičke ose ovih zrnastih oblasti su normalne na površinu stakla. Granice zrna formiraju zidove različite vrste; ( $95^{\circ}\text{C}$ , bez filtera, x 201).



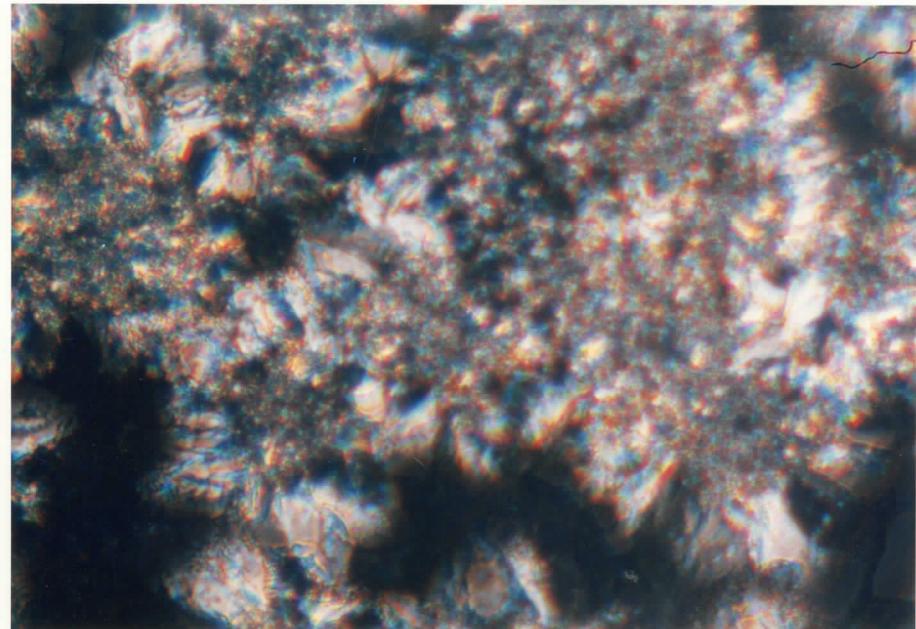
Sl. br. 5.2.3.7 Očvrsla planarna tekstura ( $t = 21^{\circ}\text{C}$ )



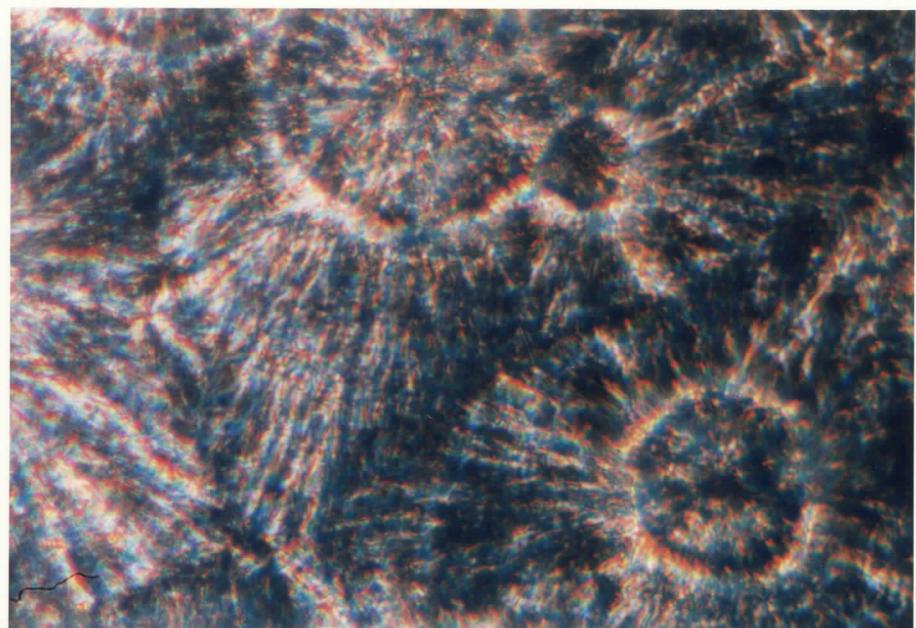
Sl.br. 5.2.3.8 SmA faza - planarna tekstura ( $t = 81^{\circ}\text{C}$ )



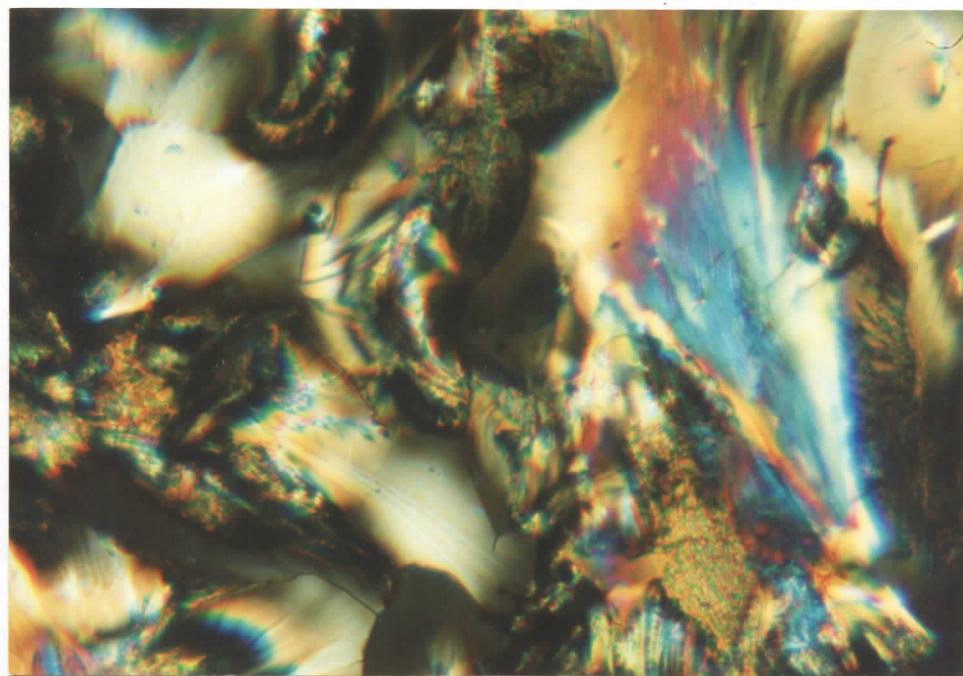
Sl.br. 5.2.3.9 Ch faza - planarna tekstura ( $t = 101^{\circ}\text{C}$ )



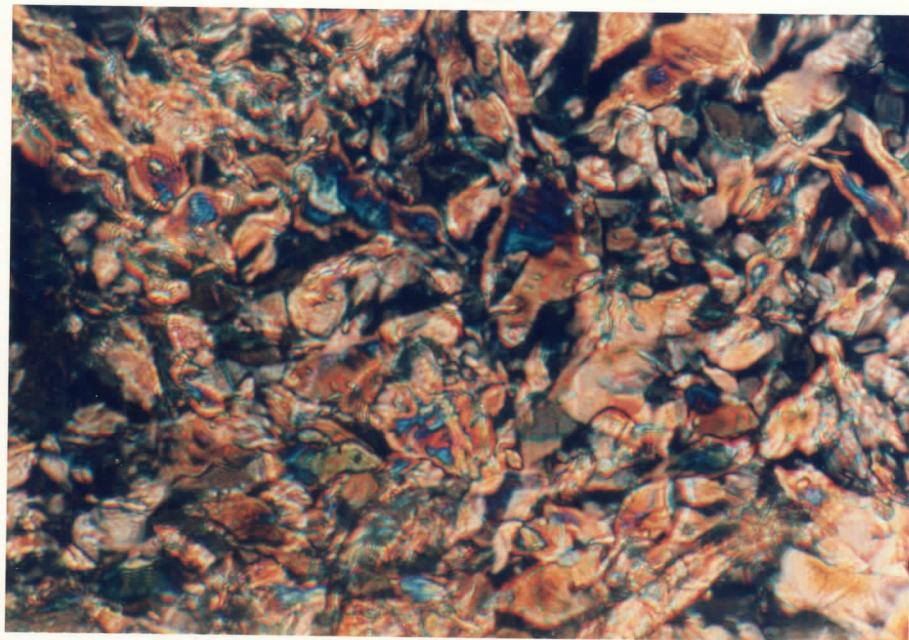
S1.br. 5.2.3.10 Cr faza ( $t = 23^{\circ}\text{C}$ )



S1.br. 5.2.3.11 Ch faza - mozaička tekstura ( $t = 87^{\circ}\text{C}$ )



Sl.br. 5.2.3.12 Fazni prelaz iz Cr  $\rightarrow$  SmB fazu m mozaička  
tekstura ( $t = 79^{\circ}\text{C}$ )



Sl.br. 5.2.3.13 SmB faza - razbijena mozaička tekstura  
( $t = 83^{\circ}\text{C}$ )



Sl. br. 5.2.3.14 Ch faza - mozaička tekstura ( $t = 95^{\circ}\text{C}$ )

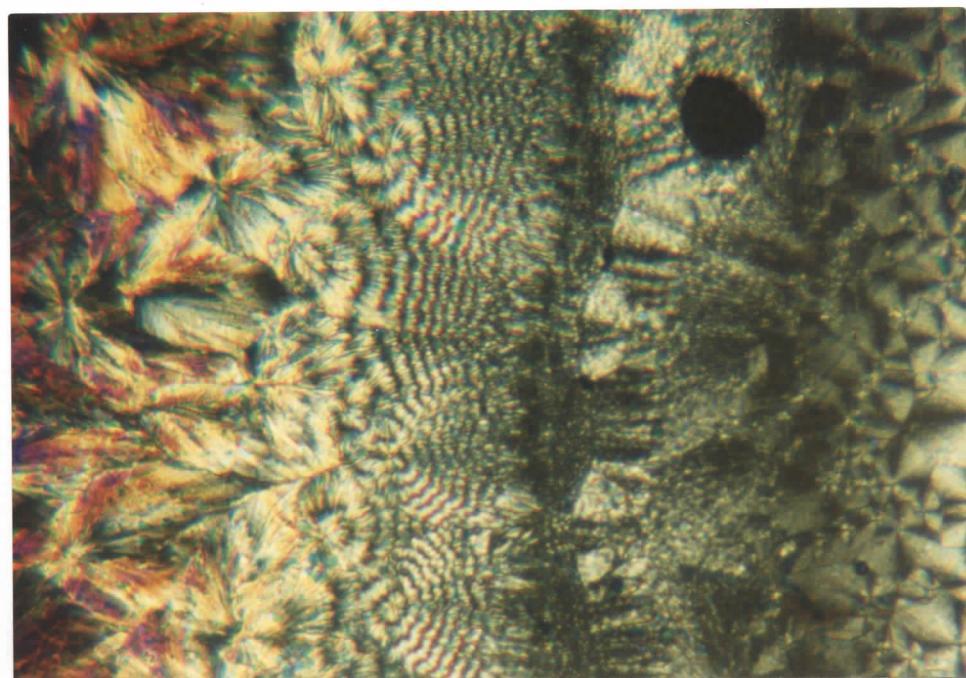
- c) Fotografije karakterističnih tekstura pojedinačnih, čistih supstancija kao i njihovih binarnih smeša (50% - 50%) dobijenih Koflerovom kontaktnom metodom

Slika 5.2.3.15 predstavlja karakterističnu mikroskopsku sliku holesteril enantata i holesteril acetata kao i njihovu binarnu smešu (50% - 50%), u čvrstom stanju, nakon termičkog tretiranja. Kod holesteril enantata (na sl. 5.2.3.15 a) izražena je očvrsla fokal-konusna struktura (jasno se vide fokal-konični domeni sastavljeni od dva fokal-konusa jedne elipse i jedne hiperbole), dok je kod holesteril acetata (na sl. 5.2.3.15.c) izražena očvrsla mozaička struktura sa sferulitima. Sama smeša (na slici 5.2.3.15.b) ima poligonalnu strukturu. Jasno se vidi dubletna spirala koja je indikacija postojanja zakrivljenosti holesteričkih slojeva. Ova struktura se inače dobija kada je preparat vrlo tanak i ne suviše viskozan; ( $23^{\circ}\text{C}$ , plavi filter,  $\times 101$ ).

Slika 5.2.3.16 predstavlja mikroskopsku sliku mozaičke strukture (sferuliti) SmB faze holesteril enantata; ( $90^{\circ}\text{C}$ , plavi filter,  $\times 201$ ).

Slika 5.2.3.17 predstavlja mikroskopsku sliku mozaičke strukture (sferuliti) holesteričke faze holesteril acetata; ( $96^{\circ}\text{C}$ , plavi filter,  $\times 101$ ).

Slika 5.2.3.18 predstavlja mikroskopsku sliku holesteril oleata i holesteril enantata kao i njihovu binarnu smešu (50%-50%). Holesteril oleat (na sl. 5.2.3.18.a) je u izotropnoj fazi, dok je holesteril enantat (na sl. 5.2.3.18.c) u kristalnoj fazi. Kod holesteril enantata vidimo karakterističnu fokal-konusnu strukturu - perastu. Kratke tamne crte upućuju na postojanje zakrivljenosti holesteričkih slojeva. Sama smeša (na sl. 5.2.3.18b) je na prelazu iz holesteričke u izotropnu fazu; ( $74^{\circ}\text{C}$ , plavi filter,  $\times 101$ ).

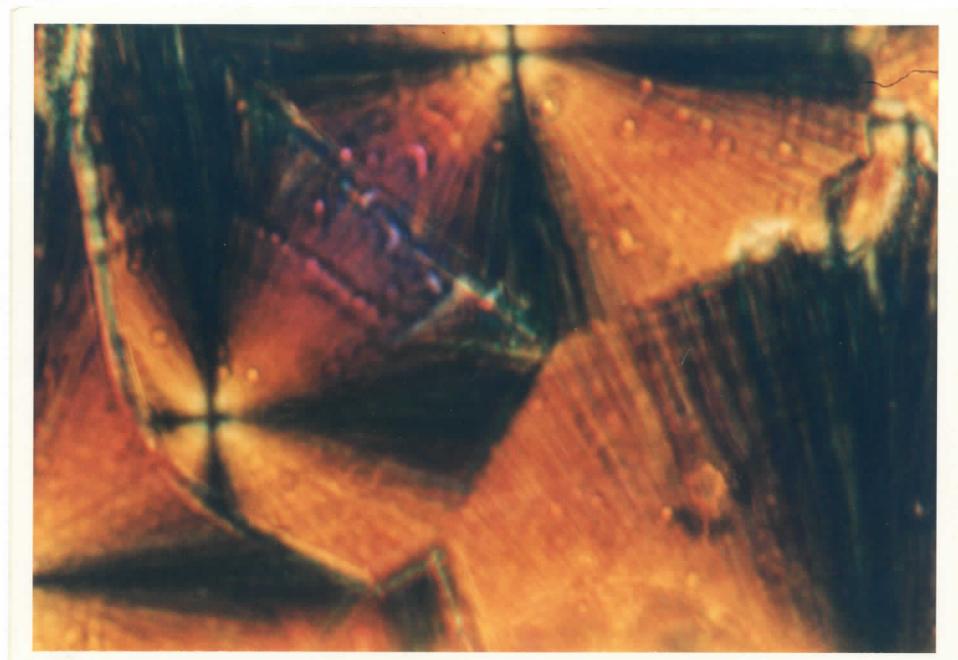


a)

b)

c)

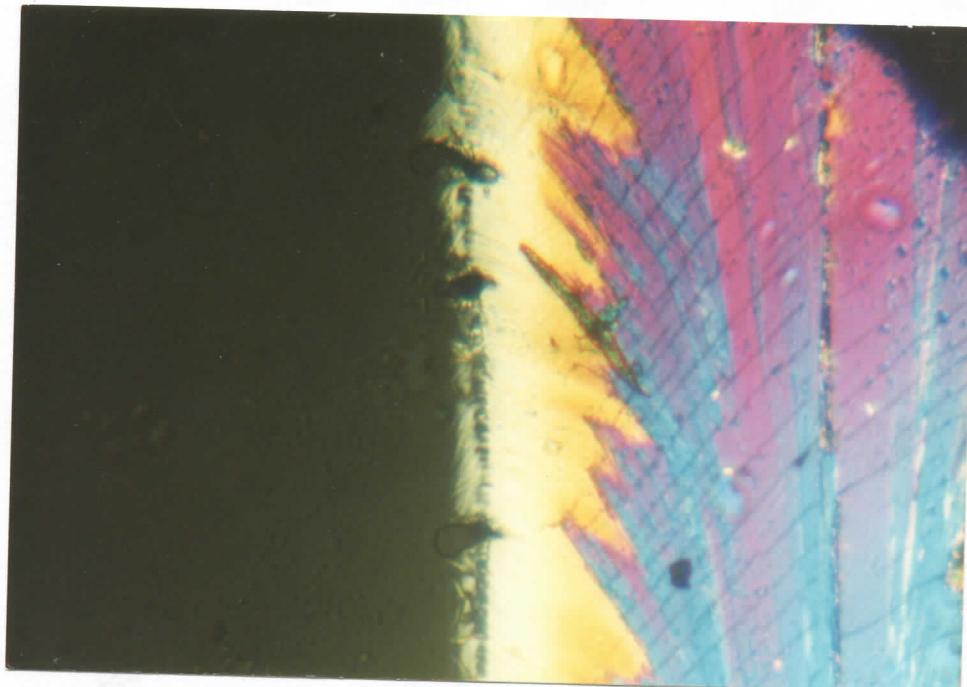
Sl.br. 5.2.3.15 Čvrsto stanje: a) očvrsla fokal-ko-nusna tekstura, b) očvrsla poligonalna tekstura, c) mo-zaička tekstura - sferuliti ( $t = 23^{\circ}\text{C}$ )



Sl.br. 5.2.3.16 SmB faza; mozaička tekstura-sferu-liti ( $t = 90^{\circ}\text{C}$ )



Sl.br.5.2.3.17 Ch fazaj, mozaička tekstura-sferuliti  
( $t = 96^{\circ}\text{C}$ )



a)

b)

c)

Sl.br.5.2.3.18 Mikroskopska slika: a) I faza, b) fazni prelaz iz Ch  $\rightarrow$  I fazu, c) očvrsle fokal-konusne teksture (eraste), ( $t = 74^{\circ}\text{C}$ )

### 5.3 REZULTATI DOBIJENI METODOM DIFRAKCIJE X - ZRAKA

Za snimanje difrakcionih spektara neorientisanih uzoraka korišten je automatski difraktometar PHILIPS PW 1773 na koji je montiran grejač uzorka. Kao element za grejanje korištena je platinska traka dimenzija 132x9x1 mm, a u njenom centru se nalazio Pt - 10%RhPt termopar dijametra 0.35 mm i dužine 90 mm.

Dostizanje odgovarajuće temperature i njeno održavanje, omogućeno je preko HTK - uređaja za grejanje, firme Anton PAAR. Kontrola se može izvesti u temperaturnom intervalu od sobne do  $1600^{\circ}\text{C}$  sa tipičnom greškom od  $\pm 0.02^{\circ}\text{C}/1^{\circ}\text{C}$  i maksimalnom  $\pm 0.1^{\circ}\text{C}/1^{\circ}\text{C}$ .

Radi zaštite visokotemperaturnog uređaja, komora adaptora se permanentno hlađi vodom, što takođe omogućava i bolje programirano hlađenje uzorka.

Pri izvođenju eksperimenta uslovi rada bili su:

- vrsta X - zračenja: Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 0.1542\text{nm}$ ); za uzorak U<sub>3</sub>  
Co K $\alpha$  ( $\lambda = 0.17915\text{nm}$ );
- vrsta filtra: nikal;
- napon:  $U = (30 \pm 2)\text{kV}$ ;
- jačina struje:  $I = (30 \pm 1)\text{mA}$ ;
- početni ugao:  $2\theta = 2^{\circ}$ ;
- osetljivost:  $1 \times 10^3$  impulsa/pun otklon pera na  
pisacu

1) Za uzorak U<sub>1</sub> koji predstavlja binarnu smešu (50% - 50%) holesteril acetata sa holesteril enantatom snimljeno je četiri difraktograma sl.5.3.1. Podaci o uglovima, izračunate vrednosti odgovarajućih međuravanskih rastojanja i molekulskih parametara tečnih kristala, kao i njihove greške  $\delta(d)$ , dati su u tabeli 5.3.1.

Molekulski parametri tečnih kristala računati su na osnovu Bragovog zakona:

$$n\lambda = 2x \sin \theta$$

gde je  $x=d$  (međuravansko rastojanje),  $x=d_h$  (srednja debljina holesteričkih slojeva), odnosno  $x=D$  (srednje lateralno rastojanje između paralelnih dugih osa molekula).

Greške merenja su računate na osnovu obrasca:

$$\delta(d) = \frac{d(d)}{d(\theta)} = \frac{\lambda \cos \theta}{2 \sin^2 \theta} \Delta \theta \frac{\pi}{180^\circ}$$

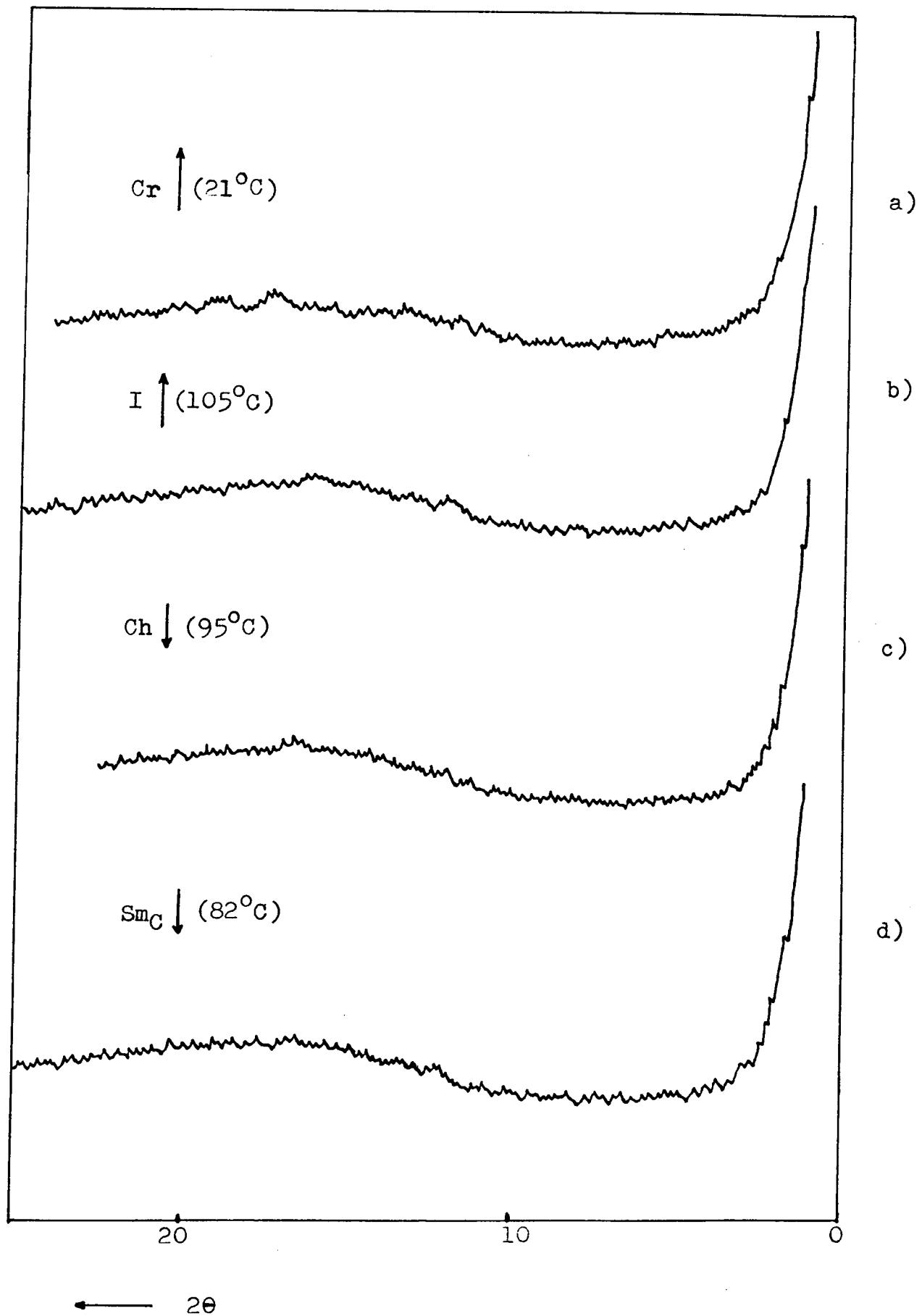
Tabela 5.3.1 Vrednosti međuravanskih rastojanja i tečno-kristalnih molekulskih parametara uzorka U<sub>1</sub>

faza	t(°C)	2θ( ° )	d(nm)	$\delta(d)$ (nm)	$d_h$ (nm)	D(nm)
Cr	21	2.2	4.0215	0.0180		
		18.4	0.4822	0.0002		
		19.2	0.4617	0.0002		
I	105	2.9	3.0340	0.0105	3.0340	
		16.6	0.5465	0.0003		0.5465
Ch	95	3.0	2.9554	0.0098	2.9554	
		17.5	0.5062	0.0003		0.5062
SmC	82	3.1	2.8466	0.0092	2.8466	
		18.1	0.4895	0.0003		0.4895

Slika 5.3.1.a prikazuje difraktogram kristalne faze pre grejanja uzorka na temperaturi t = 21°C. Odsustvo pikova (pojavljuju se samo slabo izraženi pikovi pri većim uglovima) navodi nas na zaključak da je kristalna faza kod ovog uzorka izostala.

Slika 5.3.1.b prikazuje difraktogram izotropne faze na temperaturi t = 105°C. Na njemu se vidi samo jedan širok difuzni maksimum pri većim uglovima (2θ ≈ 17°). To je posledica neuređenosti tečne faze.

Slika 5.3.1.c prikazuje difraktogram holesteričke faze na temperaturi t = 95°C. Pik na malim uglovima, iako nedovoljno izražen, indicira periodičnu strukturu slojeva a njegov položaj određuje debljinu holesteričkog sloja d<sub>h</sub> =,



Sl. 5.3.1. Difraktogrammi uzorka U<sub>1</sub>

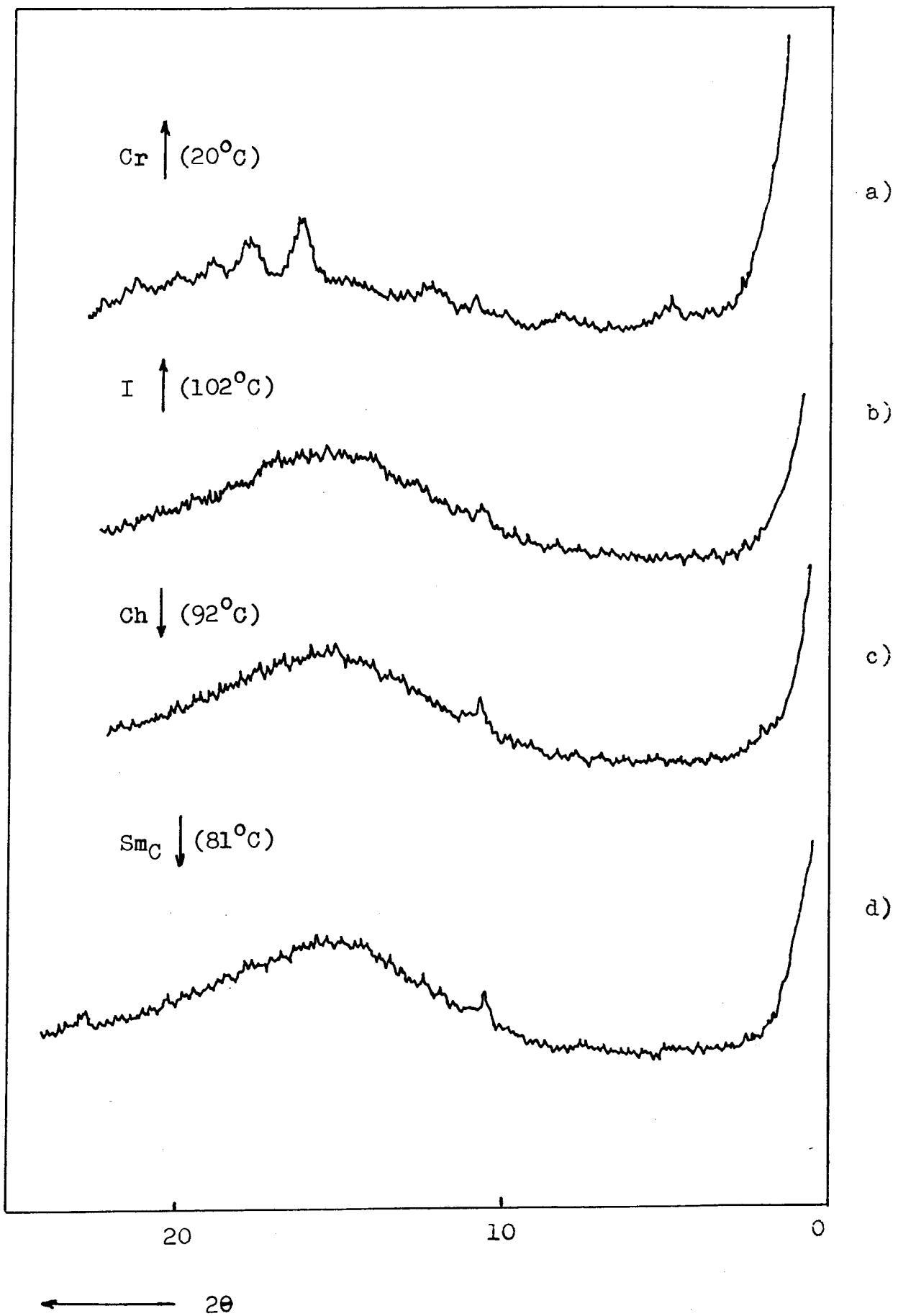
2.9554 nm. Širok difuzni maksimum na većim uglovima ukazuje da ova faza ne poseduje uređenost duž slojeva.

Slika 5.3.1.d prikazuje difraktogram smeštičke C faze na temperaturi  $t = 82^{\circ}\text{C}$ . Na njemu se vidi širok difuzni maksimum na većim uglovima što je posledica uređenja dugih osa molekula u istom pravcu. D koje odgovara sredini ovog maksimuma predstavlja srednje lateralno rastojanje između dugih osa molekula i iznosi  $D = 0.4895$  nm. Pik na malim uglovima je slabo izražen zbog neuređenosti centara mase, a njegov položaj određuje srednju dužinu molekula. Ona iznosi  $l = 2.8466$  nm.

2) Za uzorak  $U_2$  koji predstavlja binarnu smešu (50% - 50%) holesteril oleata sa holesteril enantatom snimljeno je četiri difraktograma sl. 5.3.2. Podaci o uglovima, izračunate vrednosti odgovarajućih međuravanskih rastojanja i molekulskih parametara tečnih kristala kao i njihove greške  $\delta(d)$ , dati su u tabeli 5.3.2.

Tabela 5.3.2 Vrednosti međuravanskih rastojanja i tečno-kristalnih molekulskih parametara uzorka  $U_2$

faza	$t(^{\circ}\text{C})$	$2\theta(^{\circ})$	d(nm)	$\delta(d)$ (nm)	$d_h$ (nm)	D(nm)
Cr	20	3.0	2.945	0.0098		
		5.3	1.670	0.0030		
		8.0	1.105	0.0014		
		11.9	0.7428	0.0006		
		16.6	0.5334	0.0003		
		18.1	0.4902	0.0003		
		19.8	0.4479	0.0002		
		20.7	0.4291	0.0002		
I	102	15.0	0.5899	0.0004		
Ch	92	2.9	3.034	0.0105	3.034	
		10.6	0.8354	0.0008		
		15.0	0.5899	0.0004		0.5899
SmC	81	2.7	3.2683	0.0121	3.2683	
		10.2	0.8662	0.0008		
		15.0	0.5899	0.0004		0.5899



Sl. br. 5.3.2. Difraktogrammi uzorka U2

Slika 5.3.2.a prikazuje difraktogram kristalne faze na temperaturi  $t = 20^\circ\text{C}$  snimljen pre zagrevanja uzorka.

Slika 5.3.2.b prikazuje difraktogram izotropne faze na temperaturi  $t = 102^\circ\text{C}$ . Osim širokog difuznog maksimuma na većim uglovima nema drugih pikova, što je posledica neuređenosti izotropne faze.

Slika 5.3.2.c prikazuje difraktogram holesteričke faze na temperaturi  $t = 92^\circ\text{C}$  (u hlađenju). Pik na malim uglovima indicira periodičnu strukturu slojeva a njegov položaj određuje debljinu holesteričkog sloja  $d_h = 3.034 \text{ nm}$ . Širok difuzni maksimum na većim uglovima ukazuje da ova faza ne poseduje uređenost duž slojeva.

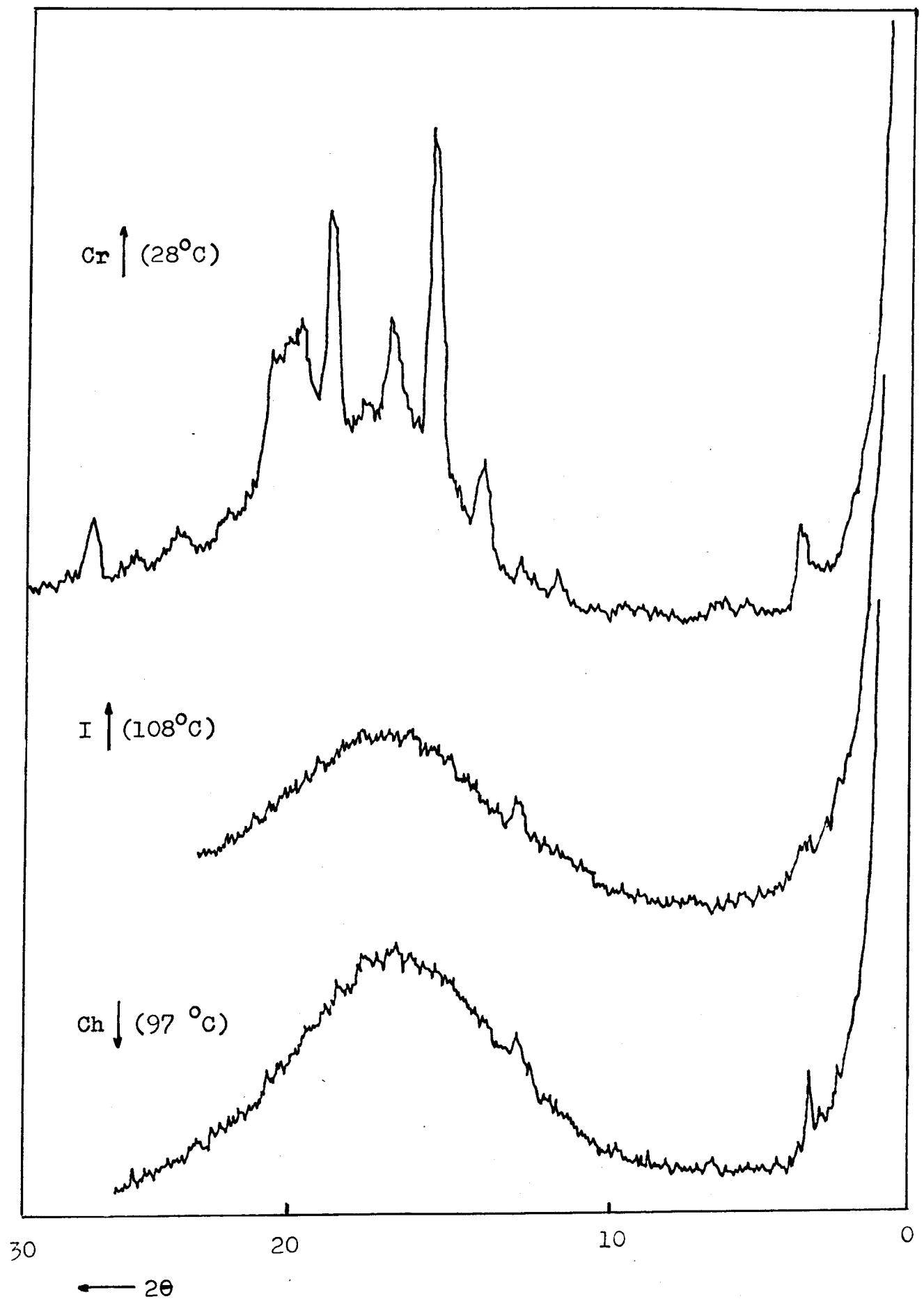
Slika 5.3.2.d prikazuje difraktogram smeštičke C faze na temperaturi  $t = 81^\circ\text{C}$  (u hlađenju). Slabo izražen pik na malim uglovima ukazuje da ne postoji uređenost centara mase, a njegov položaj određuje dužinu molekula  $l = 3.2683 \text{ nm}$ . Širok difuzni maksimum na većim uglovima govori o lokalnom uređenju dugih osa molekula u istom pravcu. D koje odgovara sredini ovog difuznog maksimuma predstavlja srednje rastojanje između dugih osa molekula  $D = 0.5899 \text{ nm}$ .

3) Za uzorak  $U_3$  koji predstavlja binarnu smešu (50% - 50%) holesterol oleata sa holesterol acetatom snimljeno je tri difraktograma sl.5.3.3. Prilikom snimanja ovih difraktograma koristila se rentgenska cev od kobalta (Co) a ne od bakra kao za predhodna dva uzorka, pa je vrsta X - zračenja u ovom slučaju bila:  $\text{CoK}\alpha$  ( $\lambda = 0.17915 \text{ nm}$ ).

Podaci o uglovima, izračunate vrednosti odgovarajućih međuravanskih rastojanja i molekulskih parametara tečnih kristala kao i njihove greške  $\delta(d)$ , dati su u tabeli 5.3.3.

Slika 5.3.3.a prikazuje difraktogram kristalne faze na temperaturi  $t = 28^\circ\text{C}$  snimljen pre zagrevanja uzorka.

Slika 5.3.3.b prikazuje difraktogram izotropne faze na temperaturi  $t = 108^\circ\text{C}$ . Vidi se samo jedan širok difuzni maksimum pri većim uglovima ( $20^\circ$  i  $17.5^\circ$ ). To je posledica neuređenosti tečne faze.



Sl. br. 5.3.3. Difraktogrammi uzorka U<sub>3</sub>

Slika 5.3.3.c prikazuje difraktogram holesteričke faze na temperaturi  $t = 97^{\circ}\text{C}$  (u hlađenju). Pik na malim uglovima indicira periodičnu strukturu slojeva a njegov položaj određuje debjinu holesteričkog sloja  $d_h = 2.930 \text{ nm}$ . Širok difuzni maksimum na većim uglovima ukazuje da ova faza ne poseduje uređenost duž slojeva. D koje odgovara sredini ovog difuznog maksimuma predstavlja srednje rastojanje između dugih osa molekula i iznosi  $D = 0.588 \text{ nm}$ .

Tabela 5.3.3 Vrednosti međuravanskih rastojanja i tečno-kristalnih molekulskih parametara uzorka U<sub>3</sub>

faza	$t(^{\circ}\text{C})$	$2\theta(^{\circ})$	$d(\text{nm})$	$\delta(d)(\text{nm})$	$d_h(\text{nm})$	$D(\text{nm})$
Cr	28	3.1	3.308	0.0092		
		5.1	2.011	0.0031		
		12.8	0.802	0.0005		
		14.1	0.722	0.0004		
		15.1	0.691	0.0003		
		16.6	0.619	0.0003		
		18.1	0.568	0.0003		
		20.0	0.515	0.0002		
		20.8	0.496	0.0002		
		23.0	0.448	0.0002		
		24.5	0.421	0.0001		
		26.0	0.397	0.0001		
		27.4	0.377	0.0001		
I	108	3.6	2.849	0.0075		
		4.2	2.442	0.0050		
		13.5	0.761	0.0005		
		17.5	0.588	0.0003		
Ch	97	3.5	2.930	0.0082	2.930	
		4.7	2.182	0.0039		
		13.8	0.744	0.0005		
		17.5	0.588	0.0003		0.588

## 6. Z A K L J U Č A K

U ovom diplomskom radu ispitivana su optička i strukturna svojstva sledećih termotropnih tečno-kristalnih supstancija: holesteril acetata, holesteril enantata i holesteril oleata; njihovih binarnih smeša, u procentualnom (mase-nom) odnosu (50% - 50%),

1. holesteril acetat - holesteril enantat;
2. holesteril acetat - holesteril oleat;
3. holesteril oleat - holesteril enantat;

kao i svojstva njihovih trokomponentnih smeša u procentualnom (masenom) odnosu:

1. holesteril acetat - holesteril enantat - holesteril oleat (45% - 45% - 10%)
2. holesteril oleat - holesteril acetat - holesteril enantat (45% - 45% - 10%)

Ispitivanja su vršena metodom polarizacione mikroskopije i difrakcije X - zraka na kristalnom prahu neorijentisanih uzorka.

Ispitivanja metodom polarizacione mikroskopije su pokazala, da su, u slučaju pojedinačnih komponenti fazni dijagrami (str. 46,47), kao i ostale fizičke karakteristike koje zavise od hemijske čistoće supstancija u saglasnosti sa literaturnim podacima. Kod holesteril enantata su zabeležene pojave termičkog histerezisa i selektivne refleksije ljubičastog dela spektra vidljive svetlosti.

Kod binarnih smeša, pomeranje temperature mezomorfnih faznih prelaza ka nižim temperaturama u odnosu na polazne komponente je oko  $10^{\circ}\text{C}$  (str. 47), čime je potvrđena činjenica da mešanjem mezomorfnih jedinjenja je moguće snižavanje temperature mezomorfnih faznih prelaza, kao i temperature topljenja.

Kod trokomponentnih smeša, sniženje temperature mezomorfnih faznih prelaza je još više, oko  $15^{\circ}\text{C}$  (str.48) u odnosu na fazne dijagrame inicijalnih komponenti. Takođe se može

zapaziti i da pojedine mezofaze inicijalnih komponenti izostaju (kod prve smeše - holesteril oleata, kod druge - holesteril enantata), zbog malog procentualnog udela ovih supstancija u samoj smeši.

Za posmatranje dvokomponentnih smeša primenjena je i Kofler kontaktna metoda. Na osnovu rezultata posmatranja pojedinačnih uzoraka, kao i njihovih dvokomponentnih smeša nacrtani su fazni dijagrami (str. 49, 50, 51). Na njima se pratila zavisnost procentualnog odnosa čistih supstancija, kao i njihove binarne smeše (50% - 50%) od temperature. Najznačajnije pomerenje temperature mezomorfnih faznih prelaza ka nižim temperaturama u odnosu na olazne komponente, događa se kod dvočinjenih smeša holesteril oleata i holesteril enantata, i ono iznosi oko  $32^{\circ}\text{C}$  (grafik 5.2.2.3 na str. 50).

U cilju ispitivanja strukturnih svojstava binarnih smeša holesteričkih tečno-kristalnih supstancija, primenjena je metoda difrakcije X - zraka na kristalnom prahu neorijentisanih uzoraka.

Na bazi  $2\theta$  podataka, za male vrednosti uglova difrakcije ( $\theta = 2^{\circ} - 5^{\circ}$ ) kao i  $2\theta$  podataka širokog difuznog pika, koji se javlja u oblasti od  $10^{\circ} - 25^{\circ}$  (sl. br. 5.3.1, 5.3.2 i 5.3.3 na str. 67, 69, 71), određeni su na osnovu Bragovog zakona molekulski parametri:  $d$  - aproksimativna debljina holesteričkih slojeva i  $D$  - srednje rastojanje između uzdužnih paralelnih osa molekula (tabele: 5.3.1, 5.3.2, 5.3.3 na str. 66, 68, 72). Za prvu smešu (uzorak  $U_1$ ) oni iznose:  $d_h = 2.9554 \text{ nm}$ ,  $D = 0.4895 \text{ nm}$ . Kod ovog uzorka kristalna faza je izostala što ukazuje na to da je došlo do prekristalizacije tj. do pojavе neke druge kristalne modifikacije. Za drugu smešu (uzorak  $U_2$ ) vrednosti parametara  $d_h$  i  $D$  su:  $d_h = 3.034 \text{ nm}$ ,  $D = 0.5899 \text{ nm}$ . Za treću smešu (uzorak  $U_3$ ) vrednosti parametara su:  $d_h = 2.930 \text{ nm}$  i  $D = 0.588 \text{ nm}$ .

Analizom podataka iz tabele 5.3.1, 5.3.2, 5.3.3 utvrđeno je da molekulski parametar  $d$  opada sa porastom temperature. Sa ove anjem temperature maksimum širokog difuznog pika se pomera ka nižim  $2\theta$  vrednostima, što znači da molekulski parametar  $D$  raste sa temperaturom, a to ukazuje na veću mobilnost molekula, odnosno manju gustinu pakovanja molekula duž sloja.

7. L I T E R A T U R A

1. Frank F. C./ Disc. Faraday Soc. 25 (1958).
2. Reinitzer F./ Monatsh 9, 421 (1888).
3. Reinitzer F./ Ann. Physik. 27, 213 (1908).
4. Lehmann O./ "Flüssige Kristalle und ihr scheinbares Leben", Leopold Voss, Leipzig (1921).
5. Friedel, G.(1922). Ann. Physique 18, 273.
6. Friedel, G.(1923). Compt. rend. 176, 475.
7. Bernal J.D./ Trans. Faraday Soc. 29, 919 (1933).
8. Fredericks V. and Zolina V./ J.Russ.Phys.Chem.Soc 62, 457 (1930)/Trans.Faraday Soc. 29. 919 (1933).
9. Vörländer, D. and Ost, K.(1938). Ber. 71B 1688.
10. Lawrence A.S.C./ Trans. Faraday Soc. 34, 660 (1938).
11. Weygand, C. and Gabler, R.(1940).J. prakt. Chem. 155, 332.
12. Gonick and Mc. Bain/ J.Amer.Chem.Soc. 68, 683 (1946).
13. Weygand, C.,Gabler,R. and Hoffmann, J.(1941). Z. phys. Chem. (Leipzig)50B, 124; Maier, W. and Markau, K.(1961). Z. phys. Chem.(Frankfurt) 28, 190.
14. Gray, G.W. and Jones,B.(1953). J.Chem.Soc. 4179.
15. Dave, J.S. and Dewar,M.J.S.(1954).J.Chem.Soc. 4617; (1955). 4305.
16. Gray, G.W. and Jones, B.(1954). J.Chem.Soc. 1467.
17. Winsor P.A./ J.Phys.Chem. 56, 391 (1952)/Nature 173, 81 (1954)/ J.Colloid Chem. 10, 88 (1955).
18. Gray,G.W.,Hartley, J.B. and Jones, B.(1955). J.Chem.Soc. 1412; Gray G.W., Jones, B. and Marson, F.(1957). J.Chem. Soc. 393.
19. Brown G.H./ Chem.Rev. 57, 1049 (1957).
20. Gray,G.W. and Worrall,B.M.(1959). J.Chem.Soc. 1545.
21. Byron, D.J. and Gray, G.W.(1959). Chem. and Ind. 1021.
22. G.W. Gray, Molecular structure and the properties of liquid crystals,Academic Press, London 1962.
23. J. Fergason, Molec. Cristals 1, 309 (1964).
24. Gray G.W. Unpublished work.

25. Sackmann, Demus/ Fortsch.chem.Forssch. 12 (1969).
26. A. de Vries, Molec. Crystals Liqu. Crystals 10, 219 (1970).
27. Dietrich Demus and Lothar Richter, Textures of Liquid Crystals, Veb Deutscher Verlag fur Grundstoff Industrie, Leipzig, (1978).
28. A.P. Kapustin: Eksperimentalnie isledovania židkih kristalov, Moskva 1978.
29. H. Hervet, F. Rondeles, and W. Urbach, Transport properties in liquid Crystals, In S. Chandrasekhar, editor, Liquid Crystals, page 263. Heyden, London (1980).
30. R. Schaetzing J.D. Litster: In Advances in Liquid Crystals ed. G.H. Brown, Academic Press, 4 147 (1983).
31. Młodziejowski, A. (1923). Z. Physik 20, 317; (1928). Z.Phys. Chem.(Leipzig) 139, 129.
32. Gaubert, P. (1912). Bull.soc.franc Minér.Crist. 35, 64; (1913). Compt.rend. 156, 149.
33. Kravchenko, V.M. and Pastukhova, I.S. (1952). Zhur. priklad.Khim. 25, 313, 328, and 343.
34. Bogojawlensky, A. and Winogradow, N. (1908). Z. phys. Chem. (Leipzig) 64, 229.
35. Walter, R. (1925). Ber. 58B, 2303.
36. Grandjean F./ Compt.rend. 166, 165 (1917).
37. Grandjean F./ Compt.rend. 172, 771(1921).
38. Dave, J.S. and Dewar, M.J.S. (1954). J.Chem.Soc. 4617.
39. Dave, J.S. and Dewar, M.J.S. (1955). J.Chem.Soc. 4305.
40. Dave, J.S. and Lohar, L.M. (1959). Chem. and Ind. 597.
41. Gray G.W./ J.Chem.Soc. 3733 (1956).
42. Gray G.W./ Journ. Phys.(fr.) 36, Cl 337 (1975).
43. Gaubert P./ Compt.rend. 163, 392 (1916).
44. S. Carić, D. Petrović, S. Lukić: Fizika čvrstog stanja; (eksperimentalne vežbe), Beograd, 1990.
45. Dušanka Ž. Obadović, Milena Stančić, Tibor Toth Katona: Tečni kristali i primena, Novi Sad, 1999.