

D- 355

Природо-математички факултет
Радна заједница за научних послова

Примљен:	11. XI. 97.	
Орг. јед.	Бр. 1	Број докторанта

УНИВЕРЗИТЕТ У НОВОМ САДУ
ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ
ИНСТИТУТ ЗА ФИЗИКУ

**ИСПИТИВАЊЕ МОГУЋНОСТИ ПОМЕРАЊА FAZNIH PRELAZA
НЕКИХ SMEŠA HOLESTERIČNIH TEČNIH KRISTALA POD
UTICAJEM JONIZUJUĆEG ZRAČENJA**
- дипломски рад -

Mentor:
Dr Dušanka Obadović

Kandidat:
Snežana Vacić

Novi Sad, 1997.

SADRŽAJ

I TEORIJSKI DEO

1. UVOD (OTKRIĆE I ISTORIJSKI RAZVOJ ISTRAŽIVANJA TEČNIH KRISTALA I JONIZUJUĆEG ZRAČENJA)	1
2. KLASIFIKACIJA I STRUKTURNA GRAĐA.....	4
2.1. TEČNI KRISTALI NEMATIČKOG TIPOA.....	6
2.2. TK SMEKTIČKOG TIPOA.....	8
2.3. TK HOLESTERIČKOG TIPOA.....	10

II EKSPERIMENTALNI DEO

1. METODE MERENJA	16
1.1. OPTIČKA MIKROSKOPIJA	16
1.2. ODREĐIVANJE INDEKSA PRELAMANJA	17
1.3. REFLEKSIONA SPEKTROSKOPIJA	21
1.4. OPIS METODE DIFRAKCIJE X ZRAKA.....	22
2.1 PODACI O UZORCIMA.....	24
2.1.1. HOLESTERIL HLORID	24
2.1.2. HOLESTERIL NONANOAT	24
2.1.3. HOLESTERIL BENZOAT.....	25
2.1.4. HOLESTERIL FORMIJAT	26
2.2. ČETVOROKOMPONENTNA SMEŠA.....	28
2.3. SNIMANJE KARAKTERISTIČNIH TEKSTURA POMOĆU POLARIZACIONOG MIKROSKOPA	29
2.4. ODREĐIVANJE INDEKSA PRELAMANJA	35
2.5. SNIMANJE REFLEKSIONOG SPEKTRA I ODREĐIVANJE TALASNE DUŽINE REFLEKTOVANE SVETLOSTI.....	36
2.6. DIFRAKCIJA X-ZRAKA.....	46
ZAKLJUČAK	56
REFERENCE	57
LITERATURA.....	59

"Možete da uradite bilo šta ako se usredsredite na to kako da nešto izvedete, a ne na to zašto to ne možete da izvedete"

Bob Proktor

Ovim putem želim da izrazim svoju zahvalnost

dr Dušanki Obadović, vanrednom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, mentoru ovog rada na pomoći prilikom izbora teme, realizaciji eksperimenta i interpretaciji rezultata,

mr Mileni Stančić, asistentu na Tehničkom fakultetu u Zrenjaninu, na nesobičnoj i dragocenoj pomoći prilikom realizacije eksperimenta i obradi podataka i posebno na velikoj moralnoj i drugarskoj podršci,

dr Vladimиру Divljakoviću, redovnom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, zbog omogućavanja uslova neophodnih za optička merenja,

Ljubomiru Labusu, tehničkom saradniku Prirodno-matematičkog fakulteta, na pomoći oko labaratorijskog merenja.

I TEORIJSKI DEO

1. UVOD

(OTKRIĆE I ISTORIJSKI RAZVOJ ISTRAŽIVANJA TEČNIH KRISTALA I JONIZUJUĆEG ZRAČENJA)

Austrijski botaničar F. Reinitzer [1] 1888. godine proučavao je uticaj različitih supstancija na rast biljaka. Jedna od tih supstancija je i holesteril-benzonat. Reinitzer [1] je primetio da ovo jedinjenje ne prelazi direktno iz čvrste u tečnu fazu prilikomtopljenja, nego obrazuje prelaznu mutnu fazu, a zatim prelazi u providnu tečnost. Reinitzer je ponovio eksperiment u hladenju i ponovo je zapazio pojavu mutnog rastopa u istom temperaturskom intervalu. On je pretpostavio da je supstancija smeša dva jedinjenja pri čemu je u mutnom rastopu prisutna kristalna faza jednog od jedinjenja, ali svaki pokušaj da dođe do njihovog razdvajanja ostao je bezuspešan.

Nemački fizičar Lehman [2] je 1889. god. dokazao da je jedinjenje koje je dobio Reinitzer hemijski čisto. Posmatrajući kroz polarizacioni mikroskop, Lehman je utvrdio da ono pri zagrevanju prelazi u kristalno-tečnu mezofazu i u temperaturskom intervalu od 34°C se ponaša kao mutna tečnost sa anizotropnim optičkim osobinama, koje poseduju kristalne supstancije. Mikroskopski su optičke anizotropne oblasti u uzorku haotično rasporedene, a svetlost se rasejava na granicama oblasti i zbog toga je uzorak mutan. Lehman je zapazio slične osobine i kod srebro-jodida u temperaturskom intervalu $146^{\circ}\text{C}-450^{\circ}\text{C}$. 1890. god. je zapazio slične osobine i kod ammonium-oleata i p-azoksifenolata [2][3]. U daljim istraživanjima Lehman je zapazio analogne osobine kod čitavog niza organskih jedinjenja, a čije su osobine delimično kao kod tečnosti, a delimično kao kod čvrstih tela.

Opisujući ove pojave Lehman je iskoristio naziv "flüssige krystalle" i "fliessende krystalle". Ova terminologija je zadržana do danas, ovakve supstance nazivaju se tečni kristali (Liquid Crystals), a zbog tečno-kristalnog ponašanja i kristalne tečnosti. Prelazna faza tečnih kristala naziva se mezofaza [4][5].

Lehman je zapazio da se ovakve osobine javljaju i kod nekih organskih jedinjenja u odgovarajućim organskim rastvaračima (liotropni tečni kristali).

U ovom periodu istraživanja tečnih kristala značajan doprinos je dao i francuski fizičar G. Fridel [6] koji je izvršio detaljnu optičku studiju 1922. godine i prvi opisao tri tipa ove mezofaze: smektičku, nematičku i holesteričku.

I drugi naučnici su se bavili proučavanjem tečnih kristala, njihovim hemijskim osobinama, optičkim svojstvima, itd.

Međutim, interes za tečne kristale je naglo opao kao što se naglo pojavio, jer nakon što su proučeni, došlo se do zaključka da nemaju veliki praktični značaj. Tako da su tridesetih godina ovog veka interesovanja za tečne kristale bila sasvim potisnuta.

Ovakva nezainteresovanost za tečne kristale trajala je do 1958. god., kada je na simpozijumu Faraday-a u Engleskoj F. G. Franka [7] izložio teoriju kontinuma, koju je izradio na tečnim kristalima. Teorija je otvorila put za rešavanje nekih problema u biofizici, što je povećalo interes za tečne kristale. Naučnici u više zemalja počinju istraživanja, objavljaju svoje radove i publikacije.

Pravi probaj je napravio G. H. Heilmeiler [8] koji je 1968. godine ukazao na mogućnost primene tečnih kristala za ispis podataka (display devices). Na taj način su tečni kristali našli primenu u industriji, a posle su termički osjetljivi koriste se za merenje temperature i imaju primenu u medicini, za pretvaranje IC u vidljivo zračenje [9], za izradu igračaka, itd. Tečni kristali menjaju boju pod uticajem pritiska. To omogućava npr. fotografisanje ultrazvučnog prostora.

Istraživanja tečnih kristala otvorila su put fizici organskih sistema kao i razvoju fizike polimera (organski jednodimenzionalni sistemi).

Dalja istraživanja tečnih kristala davala su bolja objašnjenja mehanizama koji se odvijaju u tečnostima kao i u živim sistemima.

Na vitalnost živih organizama jako utiču holesterični estri, koji pokazuju tečno-kristalno stanje. Prilikom pojave nekih bolesti, holesterični estri kristališu, što ukazuje na fazni prelaz u živim organizmima. Pouzdano se zna da neki elementi ćelije, sive moždane ćelije itd, poseduju tečno-kristalnu fazu. Slojevi tečnih kristala obmotavaju nerve (melinski slojevi) i ponašaju se kao izolatori, sprečavajući isticanje signala i kratke spojeve među njima.

Sve ove navedene činjenice otvaraju mogućnost ispitivanja tečnih kristala sa biološkog, odnosno medicinskog stanovišta.

Krajem prošlog veka fizičar Röntgen je otkrio X-zrake, a Bequerel je otkrio radioaktivnost. Nakon ovih dogadaja počela su eksperimentalna ispitivanja X-zraka, kao i njihova pimena. Mada se već na samom početku ispitivanja došlo do saznanja da je jonizujuće zračenje štetno, ono je našlo svoju primenu u mnogim delatnostima.

Sadašnja ispitivanja X-zračenja vrše se u nalaženju njihove primene u nauci, tehniči, tehnologiji, medicini, uz postojanje velikog rizika opasnosti po čoveka i životnu okolinu.

Jonizujuće zračenje predstavljaju čestice i elektromagnetno zračenje nastalo pri transformacijama atomskog jezgra, kao i elektromagnetno zračenje nastalo izvesnim interakcijama u elektronskom omotaču atoma (X-zračenje). Jonizujuće zračenje se deli na: elektromagnetno (X-γ-zračenje) i korpuskularno koje se sastoji od snopa

naelektrisanih čestica, atomskih jezgara ili neutrona koji nemaju nanelektrisanje ili indirektno vrše ionizaciju pri prolasku kroz materiju.

Za sve tipove zračenja koja potiču iz radioaktivnih raspada (α , β , γ -raspad, spontana fisisija) karakteristično je da (X-zraci i neutroni) u materiji sa kojom reaguju izazivaju stvaranje jona. Zbog toga ova zračenja imaju naziv ionizujuća zračenja.

Izvore zračenja delimo na prirodne i veštačke. Prirodni izvor zračenja su kosmičko zračenje i prirodni radioaktivni izotopi. U veštačke izvore ionizujućeg zračenja spadaju: svi izvori nastali nuklearnim reakcijama u procesima koji su veštački izazvani (nuklearni reaktori, akceleratori havarije, eksplozije nuklearnog oružja, itd.) i ozračivanja kojim je čovek izložen tokom medicinskih intervencija.

Negativni uticaj ionizujućeg zračenja na žive sisteme ogleda se u tome što snop ionizujućeg zračenja napada vitalne centre u ćeliji koji su ključni za njen opstanak [10]. Te osjetljive centre predstavljaju DNK u hromozomima ćelijskog jedra. Oštećenja izazvana ionizujućim zračenjem na DNK izazivaju genetske mutacije, gubitak sposobnosti deobe, pa i njeno trenutno uništenje.

Zbog štetnog delovanja ionizujućeg zračenja na žive organizme, potrebno je pronalaziti efikasne detektore ionizujućeg zračenja. S obzirom na to da tečni kristali na dejstvo ionizujućeg zračenja reaguju promenom boje i pomeranjem temperature mezomorfnog faznog prelaza, oni se mogu koristiti kao detektori ionizujućeg zračenja [11][12]. I mi smo ih ispitivali u tom cilju.

2. KLASIFIKACIJA I STRUKTURNA GRAĐA

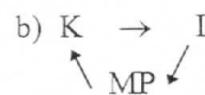
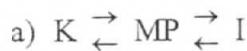
Tečni kristali se po nekim svojim osobinama nalaze između kristala i tečnosti. U toku zagrevanja iz kristalne faze u izotropnu tečnost obrazuje se prelazna faza sa osobinama i kristalnog i tečnog stanja, a naziva se mezofaza. Mezofaza po svojim mehaničkim osobinama podseća na tečnosti. Viskoznost joj se menja u širokim granicama, a raspored težišta molekula uređen je samo na blizinu. Molekuli obrazuju rojeve; unutar jednog roja molekuli su paralelno uređeni, dok su rojevi međusobno neuređeni.

Po svojim optičkim osobinama, mezofaze tečnih kristala su slične običnim kristalima (čvrstim), optički su anizotropne, ose molekula su uređene po pravcu.

Po načinu obrazovanja mezo-faze razlikujemo dve osnovne klase tečnih kristala:

- termotropni tečni kristali i
- liotropni tečni kristali

Termotropni tečni kristali dobili su naziv po tome što pod uticajem temperature prelaze u tečno-kristalnu fazu. Ako je proces reverzibilan, što znači da se mezofaza formira i u procesu zagrevanja kao i u procesu hlađenja, nazivaju se enantiotropni. Ako se mezofaza formira samo u procesu hlađenja iz izotropne faze monotropni tečni kristali.



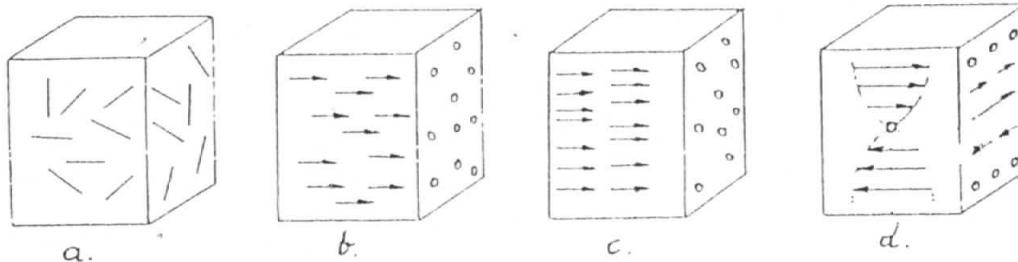
Slika 2.1. Fazni dijagrami a) enantiotropnog b) monotropnog tečnog kristala

U grupu liotropnih tečnih kristala spadaju supstance koje mezofazu obrazuju prilikom rastvaranja u vodi ili odgovarajućim organskim rastvaračima, pri čemu koncentracija rastvora utiče na temperaturnu oblast mezofaze. Uslov za obrazovanje liotropnog tečnog kristala je odgovarajuća razmera količina rastvarača i rastvorka. Od koncentracije je zavisno i temperaturno područje u kom je liotropna mezofaza postojana.

Sa stanovišta grade tečne kristale delimo u tri osnovne grupe [13]:

- nematički (od grčkog νημα konac)
- smektički (od grčkog σμηγμα sapunica)
- holesterički (po holesterolu čiji estri po pravilu obrazuju ovaj tip mezofaze).

Ovakva podela važi kako za termotropne, tako i za liotropne tečne kristale. Šematski prikaz uređenosti grupe dat je na slici 2.2.



Slika 2.2

- a) izotropna faza: molekuli su neuređeni;
 - b) nematička faza: molekuli su uređeni u jednom pravcu, ali su težišta molekula haotično raspoređena;
 - c) smektička faza: težišta molekula su uređena u paralelnim ravnima; uvezdužne 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 ugao; na taj način obrazuje se karakteristična spiralna struktura.

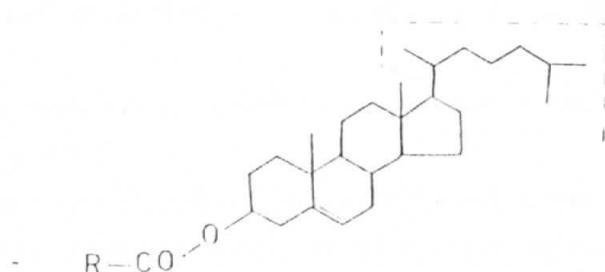
Strukturu tečnih kristala formiraju uglavnom:

- 1) organski molekuli sa opštom formulom



gde su R i R' kratki, elastični lanci. Tipični predstavnici su p-azoksianizol (PAA), i N-(n-metoksibenzilidan) n-butilanilin (MBBA).

- 2) Estri holesterola sa opštom formulom

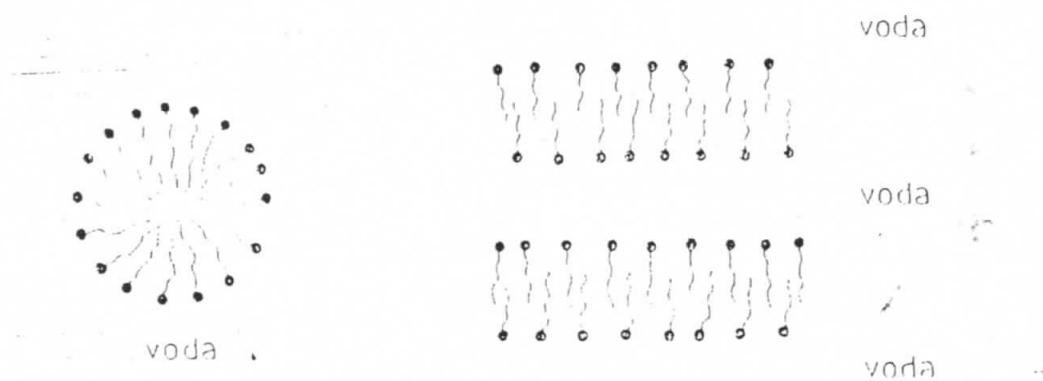


3) Uzdužna spiralna jezgra - koja se javljuju kod nekih polipeptida, zatim kod DNK i kod nekih virusa (VTM).

4) Složenije kombinacije molekula i jona. Tipični primer struktura je nađen u sistemima sapun-voda.

Ove kombinacije se sastoje od alifatičnih anjona CH_3^- - $(\text{CH}_2)_{n-2}^-$ - CO_2^- i pozitivnih jona (Na^+ , K^+ , NH_4^+ i dr.).

Grupa CO_2^- uspostavlja tesni kontakt sa molekulima vode dok nepolarni alifatični lanac izbegava kontakt sa vodom. Jedinjenja kod kojih se ovakvi uslovi javljaju, nazivaju se AMFIFILNA.



Slika 2.3. Raspored lanaca u amfifilnom rastvoru

Značajan sastavni deo molekula mnogih supstanci koje obrazuju mezofazu su benzolovi prstenovi. Oni umnogome povećavaju polarizibilnost molekula i sa tim indukovane dipolne interakcije [14][15][16][17][18][19][20].

2.1. TEČNI KRISTALI NEMATIČKOG TIPOA

Kristali ovog tipa dobili su naziv po određenim formacijama molekula koje podsećaju na nitи, koje se javljaju u ovom tipu tečnih kristala.

Naziv je izведен od grčke reči *vημα*-konac, a uveo ga je G. Friedel.

U mezofazi moguća je transformacija molekula u bilo kom smeru, zbog čega je ovakva mezofaza "tečnija" od ostalih tipova. Njihova viskoznost je reda veličine kao i kod običnih tečnosti.

Sve do 1930. godine bilo je sporno pitanje da li su kod nematičkih tečnih kristala molekuli uređeni na celom svom području ili ne.

Fizičari Kasl i Ornstein su smatrali da su molekuli uređeni u manjim skupinama koje plivaju među neuređenim molekulima. Uređene skupine su imenovali "swarms" (rojevi), svaka skupina sadržala bi $\sim 10^5$ molekula. Smerovi uzdužnih osa su različito usmereni i bez pravila raspoređeni [21][22][23][24].

Međutim postoji teorija koja negira postojanje rojeva, takozvana kontinuumnska teorija. Ovu teoriju zasnovali su Zocher i Onsager, a razvijo ju je Frank [25][26][27][7].

Osobine nematičkih tečnih kristala su:

- rasporedenost težišta molekula je na blizinu, a ne na daljinu. Kao posledice se ne javljaju bragovi pikovi na rentgenogramu. Težišta molekula su raspoređena kao i kod običnih tečnosti, pa otuda sledi velika viskoznost nematika i iznosi oko 0.01 Pas;

- pojavljuje se određena uređenost pravaca molekula, teže da se postave peralelno nekoj osi, koju karakteriše jedinični vektor \vec{n} . Nematici su optički jednoosne sredine, sa optičkom osom duž \vec{n} ;

- pravac \vec{n} je proizvoljan u prostoru i određen je slabim silama (uticaj zidova posude);

- smerovi \vec{n} i $(-\vec{n})$ se ne razlikuju;

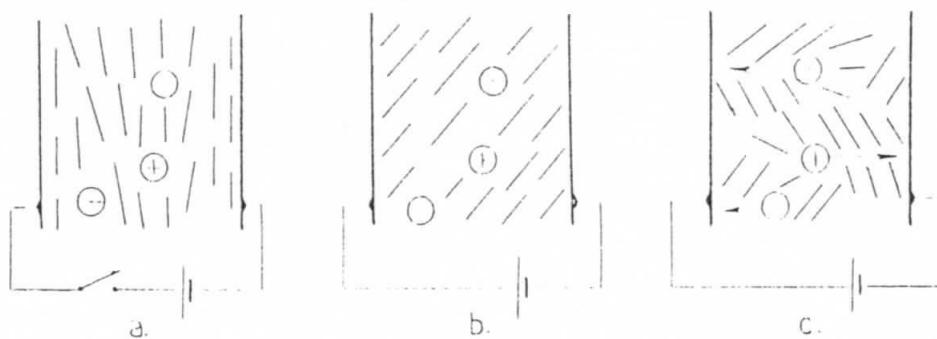
- molekuli koji grade nematičku mezofazu moraju imati osobinu da se ne razlikuju od svog ogledalskog lika (nema razlike između leve i desne forme). Ako ovaj uslov nije zadovoljen, sistem mora biti racemška smesa (1:1) molekula sa levom i desnom stranom.

Struktura nematika je slična strukturi preklapanja crepova na krovu, jer nematičku fazu obrazuju jedinjenja koja poseduju aktivnu grupu ili na početku ili na sredini i nastoje adheriranje aktivne grupe ili na kraju lanca sa aktivnom grupom na sredini lanca.

Nematici u normalnom stanju su mutne tečnosti. Rasejanje vidljive svetlosti je kod nematičkih 10^6 puta jače nego kod izotropnih tečnosti. Tipični predstavnici nematogenih jedinjenja su: para-azoksi anizol (PAA), P-azoksi-fenetol, anisaldezin, dibenzol-benzidin i dr.

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 menja sa udaljenjem od posmatrane tačke.



Slika 2.1.1. Dinamičko rasejanje svetlosti

Molekuli tečnog kristala imaju dipolni momenat i oni su pod uticajem električnog polja prisiljeni da se obrnu tako da se smer polja i osa dipolnih momenata poklapaju (sl. 2.1.1.b)

Međutim, kako se u tečnom kristalu nalaze i joni (nečistoće ili disocirani produkti nematičkih molekula), oni se pod uticajem električnog polja kreću prema elektrodama i ništa bitno se neće desiti ako se smer dipolnog momenta poklapa sa uzdužnom osoom molekula. Ali, ako se pravci dipolnog momenta molekula i njegove uzdužne ose ne poklapaju, onda joni, krećući se prema elektrodama, prouzrokuju velika područja turbulencije, koja rasipaju vidljivu svetlost (sl. 2.1.2.c). Ova pojava se naziva dinamičko rasejanje svetlosti (Dynamic Scattering Light) i ima primenu u tehnici [28][29][30][31][32][33].

2.2. TK SMEKTIČKOG TIPOA

Kristali smektičkog tipa dobili su naziv na osnovu sličnosti sa mehaničkim osobinama koje se javljaju kod sapuna. Naziv potiče od grčke reči σμηγμα sapućnica, a uveo ga je G. Fridel [34],

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

Svi smektici se odlikuju tačno određenim rastojanjem između slojeva, koje je moguće izmeriti pomoću difrakcije rentgenskih zraka. Prilikom rentgenskog ispitivanja dobijaju se karakteristični bragovi refleksi, pri malim uglovima.

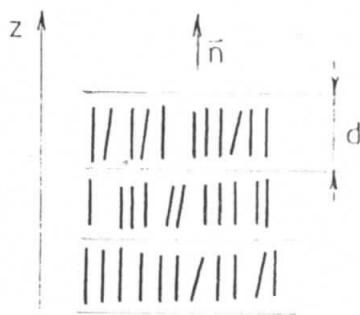
Zbog postojanja nekoliko modifikacija smektičkih kristala, napravljena je podela na tipove A, B, C koji se najčešće sreću, a u literaturi postoji i opis tipova P, E, F, G koji imaju kombinacije osobina od osobina prva tri tipa.

Smektici A

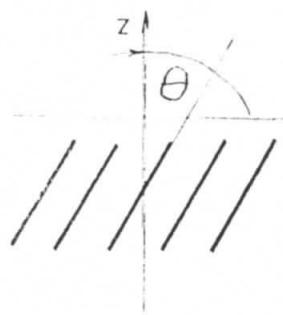
Smektički tečni kristali tipa A imaju sledeće osobine:

- poseduju slojevitu strukturu, sa debljinom slojeva bliskom dužini molekula;
- svaki sloj predstavlja za sebe dvodimenzionalnu tečnost, jer težišta molekula unutar pojedinog sloja nemaju uređen poredak;
- ovi kristali ponašaju se kao optički jednoosni sa optičkom osom Z normalnom na površine slojeva;
- orijentacija z i (-z) se ne razlikuje;

Poslednje dve osobine dovode do D_∞ simetrije u oznaci Šenflisa.



Slika 2.2.1. Slojevita uređenost smektička



Slika 2.2.2. Položaj molekula u smekticima C

Smektici C

Struktura smektička C se odlikuje sledećim osobinama:

- svaki sloj je dvodimenziono tečan;
- supstanca je optički dvoosna;
- 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;
- simetrija smektička C se može opisati oznakom Šenflisa C_{2h} -osa prvog reda, sa normalnom ravnim (x, z) na nju.

Najbolja interpretacija ovih osobina je da su ose molekula nagnute u odnosu na normalu.

Ovakva interpretacija je potvrđena eksperimentima rentgenske difrakcije, koja daje za debljinu sloja $d = l \cdot \cos\theta$ gde je l -dužina molekula, a θ je ugao ose molekula i normale na ravan kristala.

Smektici B

Kod smektička B pojedini sloj se ne javlja kao dvodimenziona tečnost, već pokazuje izvesnu periodičnost i čvrstoću dvodimenzionog čvrstog tela. Slojevi nisu jako savitljivi i pri difrakciji X-zraka opaža se refleksija koja odgovara uređenosti unutar svakog sloja.

Karakteristična mikroskopska slika kod ovog tipa smektička je tzv. mozaička tekstura, pri kojoj se vide oblasti unutar kojih je sloj savršeno pljosnat, dok su kod smektička 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 smektička B:

- B_A , kod koje su molekuli normalni na površinu sloja;
- B_C , kod koje su molekuli nagnuti u ravni sloja.

Ako neka smektička supstanca može da se javi u sve tri smektičke faze, onda prelaz ide redosledom:

$$K \xrightarrow{\quad} B \xleftarrow{\quad} C \xleftarrow{\quad} A$$

gde K označava čvrstu fazu (solidus).

Kod smektičkih tečnih kristala je moguće govoriti o dva tipa interakcija između slojeva:

- 1) Interakcije Van der Valasa između benzolskih prstenova - moraju biti dovoljno slabe zbog velikog rastojanja među slojevima
- 2) Direktne interakcije između lanaca dva molekula. Ove interakcije su jake kod "čvrstih" lanaca, a slabije kod "tečnih" lanaca.

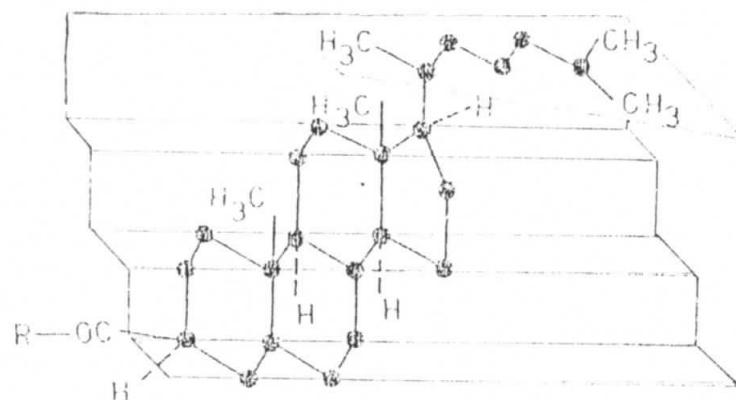
2.3. TK HOLESTERIČKOG TIPOA

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

Poseban slučaj nematičke strukture pokazuju estri holesterola i druga jedinjenja sa slično građenim molekulima. Otuda se ovakva spiralna faza naziva holesteričkom.

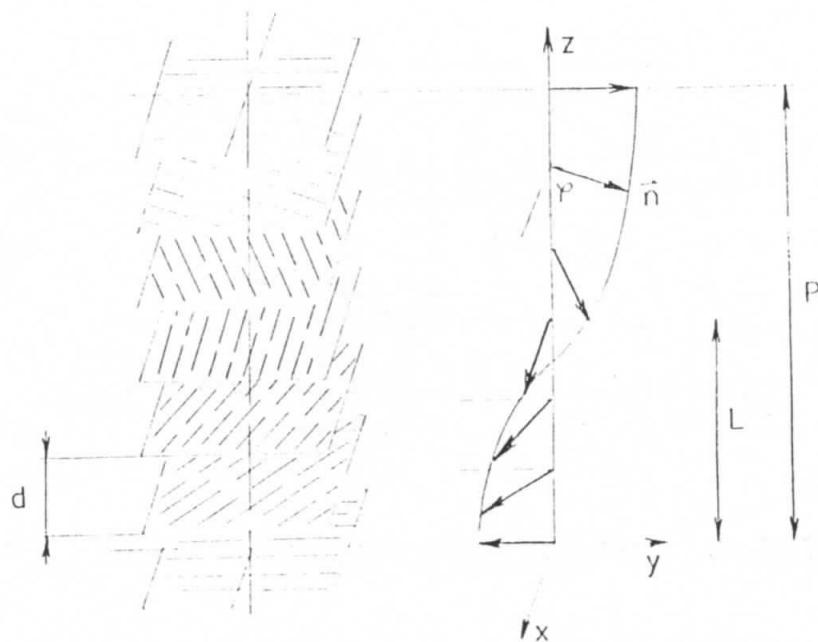
Molekuli holesterika i njegovih derivata podsećaju na nematičku fazu u tome što su težišta molekula i ovde neuređena, a pravac molekula uređen.

Prisustvo steroidnog jezgra u molekulima jedinjenja koja obrazuju holesteričku mezofazu uslovjava specifičnu prostornu konfiguraciju ovih molekula. Jedna od mogućih konfiguracija prikazana je na slici 2.3.1.



Slika 2.3.1. Prikaz jedne od mogućih konfiguracija holesteričkog molekula

Uredenost kod holesterika ostvaruje se samo u "molekularnim ravnima", dok su molekuli u jednom sloju zaokrenuti za izvestan ugao (oko 10 ugaonih min) u odnosu na molekule u susednom sloju. Zbog mnogobrojnosti slojeva smer uzdužnih osa molekula opisuje zavojnicu, pri čemu osa zavojnice leži normalno na granici slojeva. (sl. 2.3.2.)



2.3.2. Formiranje holesteričke zavojnice

Holesterička faza može se smatrati nematičkom tvorevinom sa određenom strukturu vijka, koja se obrazuje zaokretanjem steroidnih jezgara kao osnovnih elemenata te strukture.

Na osnovu toga, nematici i holesterici se mogu smatrati dvema podklasama jednog istog sistema, pa se mnoge opšte teorije izvedene za nematike mogu primeniti na holesterike kao specijalni slučaj.

Orijentaciju molekula i kod holesteričkih tečnih kristala karakteriše direktor \vec{n} , međutim pravac vektora \vec{n} nije postojan u prostoru, već obrazuje spiralnu konfiguraciju, pri čemu su njegove komponente date jednačinama:

$$n_x = \cos\varphi$$

$$n_y = \sin\varphi$$

$$n_z = 0$$

$$\varphi = q_0 z + \text{const}$$

gde je q_0 talasni vektor, a osa spirale je u pravcu z , koji je u opštem slučaju proizvoljan.

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

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

gde je $p = \frac{2\pi}{q_0}$ korak spirale.

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

Dve posebno važne osobine karakteristične za uređenost molekula u holesteričnoj-mezofazi su: izuzetno velika optička aktivnost i sposobnost selektivne refleksije u vidljivom delu spektra.

Izuzetno velika optička aktivnost ogleda se u obrtanju ravni polarizacije upadne svetlosti.

Dok npr. kvarc obrće ravnu polarizaciju za $\sim 20^\circ/\text{min}$ a za izotopne optički aktivne tečnosti $\sim 1^\circ/\text{min}$, kod holesteričnih tečnih kristala je obrtanje ravni polarizacije oko $18000^\circ/\text{min}$.

Ovakoj velika optička aktivnost ne može da se pripiše pojedinačnoj rotacijonoj sposobnosti molekula, već njihovim posebnim uređenjem u obliku zavojnice, prisutne u holesteričnoj mezosazi.

Najboljim objašnjenjem ove pojave smatra se teorija koju je dao de Vries, a koja se bazira na nekim prepostavkama o obliku lokalnog tenzora dielektričnog permeabiliteta.

Druga važna osobina holesterika jeste selektivna refleksija. Ako površinu holesteričkog kristala osvetlimo belom svetlošću, ona će reflektovati svetlost jedne od boja u vidljivom području, sa pojasom širine od 10 nm.

Talasna dužina sredine pojasa pri upadu svetlosti normalno tečnog kristala data je odnosom $\lambda = P \bar{n}$ gde je P -korak holesterične spirale, a \bar{n} srednji indeks prelamanja (poluzbir indeksa prelamanja redovnog i neredovnog zraka).

Selektivnu refleksiju je objasnio de Vries na osnovu analogije sa nizom tankih pločica. Selektivna reflekcija je posledica interferencije zraka odbijenih sa granicama između slojeva. Do refleksije na granici između dva sloja dolazi ako slojevi imaju različit indeks prelamanja.

Ako se smer uzdužnih osa molekula u dva susedna sloja promeni za ugao ϕ , za isti ugao će se pomeriti i smerovi glavnih dielektričkih osa, i zrak nailazi na promjenjen indeks prelamanja.

Uz upotrebu jednačina za elektromagnetsko polje, za slučaj normalno upadnog linearne polarizovanog zraka, de Vries je pokazao da se polarizacione ravni zraka odbijenih na dvema uzastopnim granicama mezosaze obrnu za 2ϕ .

Do konstruktivne interferencije dolazi ako razlika optičkih puteva zraka, odbijenih sa različitih slojeva, jednaka talasnoj dužini:

$$\lambda = \frac{2\pi}{2\phi} 2 \bar{n} b ,$$

gde je: b - debljina jednog sloja

$2 \bar{n} b$ - razlika optičkih puteva zraka odbijenih od i -te i $(i+1)$ -ve granične površine.

Pošto je veličina $\frac{2\pi}{\phi} b$ jednaka hodu zavojnice, to je uslov za maksimum refleksije:

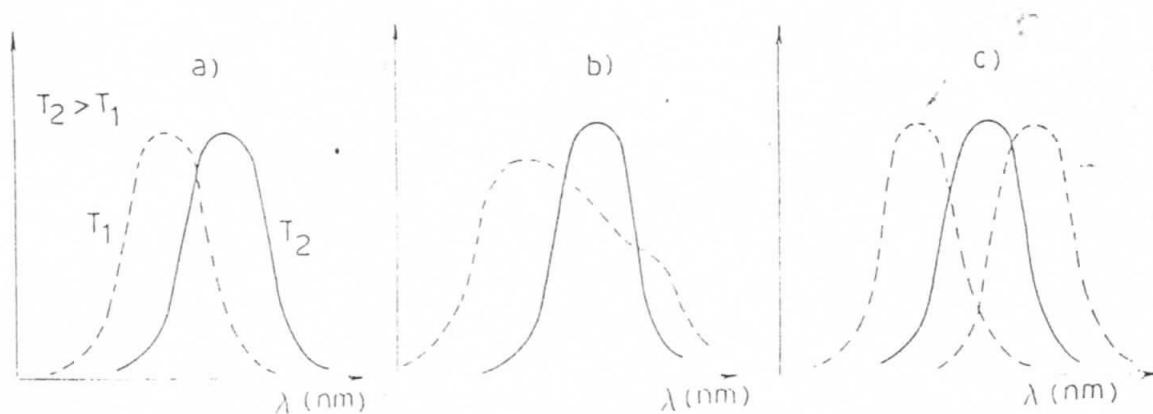
$$\lambda = P \bar{n}$$

Iz ove relacije se može zaključiti da talasna dužina svetlosti koja se najbolje reflektuje, nije zavisna od ukupne debljine sloja tečnog kristala, već od koraka spirale, na šta utiču brojni uzroci (temperatura, vrsta supstance, primese, mehanička naprezanja i dr.). Pored toga, boja reflektovane svetlosti zavisi i od upadnog ugla.

Holesterici u izotropnoj fazi ne ispoljavaju osobinu selektivne refleksije, ali su i dalje optički aktivni [35][36][37][38][39].

Promena koraka spirale

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



Sl. 2, 3, 4.

- uticaj temperature na spektralnu raspodelu svetlosti
- uticaj mehaničkog naprezanja na spektralnu raspodelu: bez naprezanja-uži vrh, sa naprezanjem-širi vrh
- upliv hemijskih dodataka na boju reflektovane svetlosti: srednji vrh-bez dodataka, desni i levi vrh-manja koncentracija različitih dodataka

Uticaj temperature na korak spirale:

Kod većine tečnih kristala korak spirale opada sa porastom temperature. Promenom koraka spirale dovodi do promene boje, ako selektivna refleksija pada u vidljivi deo spektra.

Kod većine holesterika određenoj boji odgovara određena temperatura. Mešanjem različitih holesteričnih supstanci se može dobiti proizvoljna zavisnost temperatura-boja, što se može koristiti za merenje temperature.

Ispitivana površina pokriva se tankim slojem holesterika. Razlika u temperaturama pojavljuje se kao razlika u bojama, što je iskorišćeno u medicini i u industriji za različite vrste ispitivanja.

Smanjenje koraka spirale je primetno i prilikom pretvaranja IC zračenja u vidljivo i primenjuje se za vizuelizaciju zračenja infracrvenih lasera.

Holesteričke osobine tečnih kristala kao što su: temperatura, veličine i znak navoja spirale, mogu se menjati izmenom komponenata smeše. Ako se u nematičkom tečnom kristalu rastvori optičko 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. Uredaj za pretvaranje ultravioletnog zračenja u vidljivo, zasnovan je na ovom principu.

Na korak spirale uticaj ima i spoljašnje magnetno i električno polje, koje može da deformeše spiralu što dovodi do pojave magnetnooptičkih i elektrooptičkih efekata.

U magnetnim poljima veće jačine pri kritičnoj vrednosti polja, dolazi do ispravljanja holesteričke spirale i prelaza holesterik \rightarrow nematik. Analogna pojava moguća je i u električnom polju [35][38][39][40][41].

II. EKSPERIMENTALNI DEO

1. METODE MERENJA

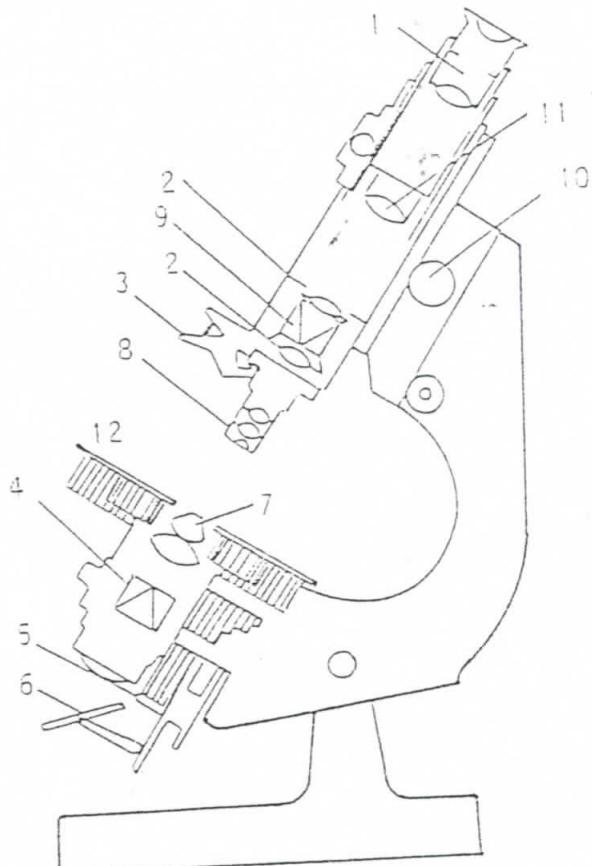
1.1. OPTIČKA MIKROSKOPIJA

Optička ispitivanja su izvršena pomoću polarizacionog mikroskopa.

Polarizacionom mikroskopijom se vrši ispitivanje optičkih anizotropnih materijala kao što su: kristali ili delimično kristalični materijali u koje spadaju neki polimeri kao i tečni kristali.

Šema polarizacionog mikroskopa data je na slici:

- 1 - okular
- 2 - korektorna sočiva
- 3 - klješta za pričvršćivanje promenljivih objektiva
- 4 - polarizator
- 5 - ručica za ubacivanje i izbacivanje kondenzatora
- 6 - ogledalo za osvetljavanje
- 7 - kondenzor
- 8 - objektiv
- 9 - analizator
- 10 - ručica za spuštanje i podizanje tubusa
- 11 - Amiči-Bertranovo sočivo
- 12 - stočić mikroskopa



Slika 1.1. Polarizacioni mikroskop

Polarizacioni mikroskop, za razliku od običnog mikroskopa, ima i dodatne delove koji su neophodni za određivanje optičkih karakteristika materijala.

Dva najbitnija optička dela su polarizator i analizator, a sadrži i grejnu pločicu, na koju se stavlja ispitivani uzorak i prati se njegova zavisnost od temperature.

Polarizator ima ulogu da upadnu prirodnu svetlost linearno polarizuje. Linearno polarizovana svetlost znači da se oscilacije vrše u ravni koja je normalna na pravac prostiranja svetlosti i ravan polarizacije.

Iznad polarizatora se nalazi kondenzor koji daje peralelan ili blago koničan snop svetlosti pogodan za ortoskopsko posmatranje. Kondenzor ima i dopunsko sočivo male žižne daljine i postavlja se iznad polarizatora, ovakva kombinacija daje jako koničan snop svetlosti pogodne za konoskopsko posmatranje.

Ako su polarizator i analizator postavljeni tako da su im optičke ose normalne (ukršteni polaroidi) vidno polje je zatarnljeno.

Unošenjem između ukrštenih polaroida izotropnog uzorka (kod kojih se svetlost u svim pravcima širi podjednakom brzinom) vidno polje ostaje tamno. Ako unosimo anizotropni uzorak (različita brzina prostiranja svetlosti u različitim pravcima) vidno polje se osvetli.

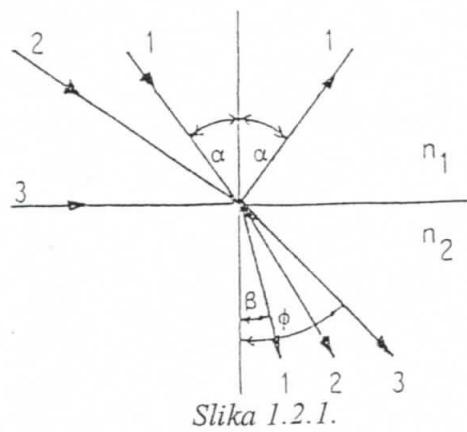
Kada između polarizatora i analizatora stavimo tečni kristal, koji je na sobnoj temperaturi u kristalnom stanju, zbog pojave dvojnog prelamanja upadne svetlosti, svetlosni talasi osciluju u svim pravcima i dobija se jasna slika kristaljica u vidnom polju mikroskopa. Zagrevanjem tečnih kristala menja se slika u vidnom polju mikroskopa, jer kristal prelazi u mezofazu koja ima osobine i tečnosti i kristala i predstavlja anizotropnu sredinu, koja daje jasnu sliku u vidnom polju mikroskopa, tako da pomoću polarizacionog mikroskopa možemo detektovati i ulazak u mezofazu.

Temperaturu uzorka možemo menjati pomoću posebnog uređaja, a takođe možemo odrediti i brzinu promene temperature, pa držanjem uzorka na datoј temperaturi možemo fotografisati mezofazu i odrediti tip mezofaze. Daljim zagrevanjem se može odrediti prelazak iz mezofaze u izotropnu i pratiti promene na uzorku u procesu hlađenja.

Polarizacionim mikroskopom o tečnim kristalima saznajemo o kom tipu tečnih kristala se radi: monotropnom ili enantiotropnom tečnom kristalu - koji je tip mezofaze, dali postoji polimorfizam (smektički, holesterički, nematički), temperature faznih prelaza, temperaturu prelaska u izotropnu tečnost.

1.2. ODREĐIVANJE INDEKSA PRELAMANJA

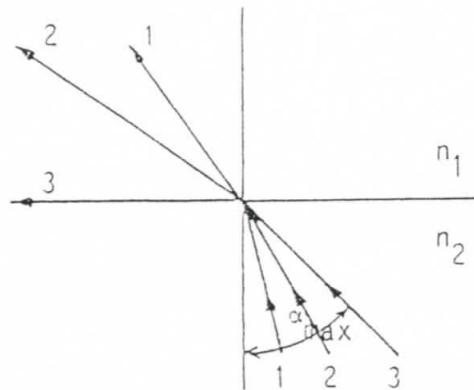
Kada svetlosni zrak prelazi iz jedne sredine u drugu, on na graničnoj površini te dve sredine menja pravac. Delimično se odbija i delimično prelazi u drugu sredinu, odnosno prelama se. Zrak se odbija pod tim istim uglom u odnosu na normalu (α), a prelama se pod drugim uglom u odnosu na normalu (β).



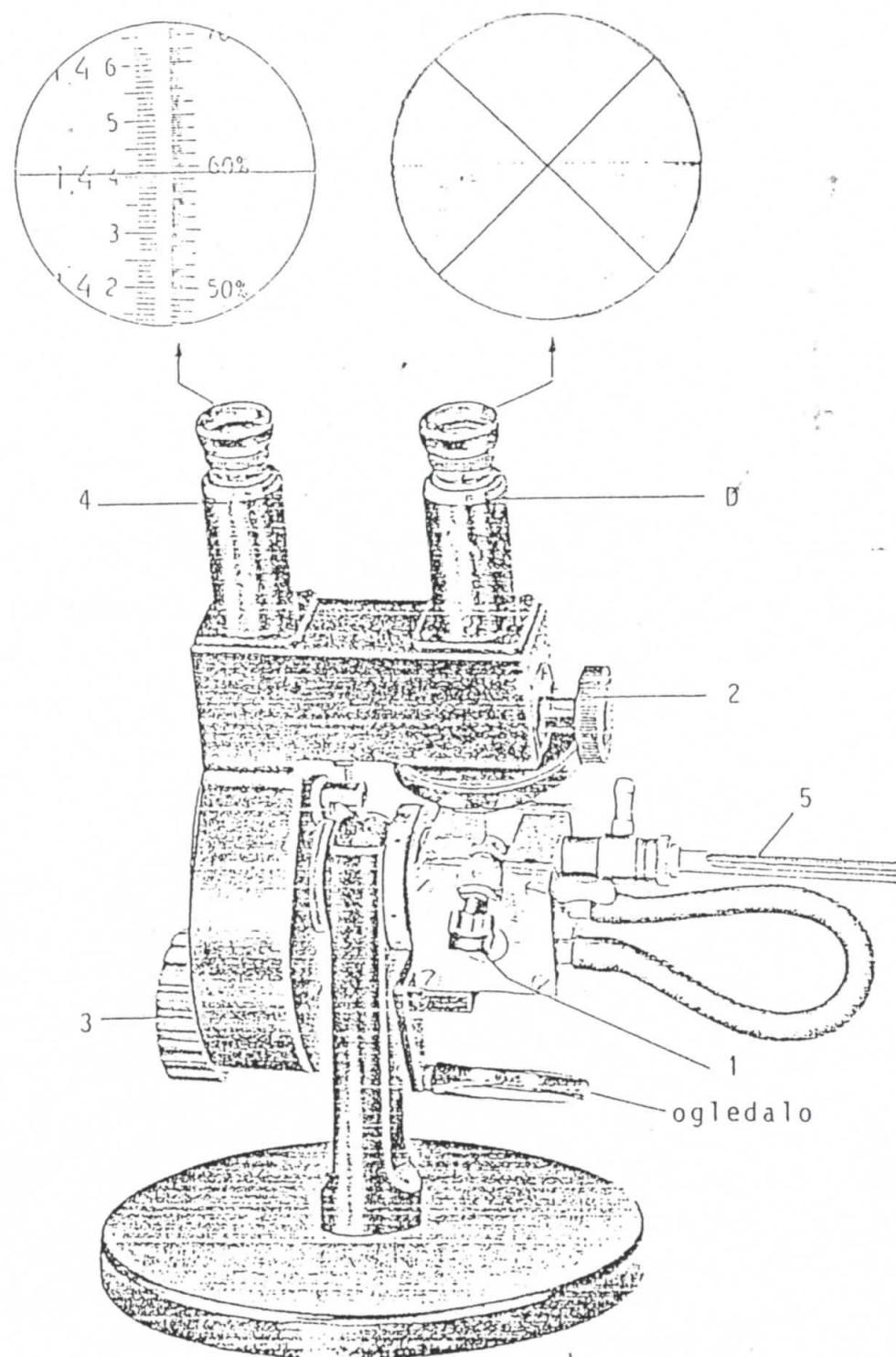
Za zrake koje se prelamaju važi zakon prelamanja i on glasi:

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{n_2}{n_1} = n_{21}$$

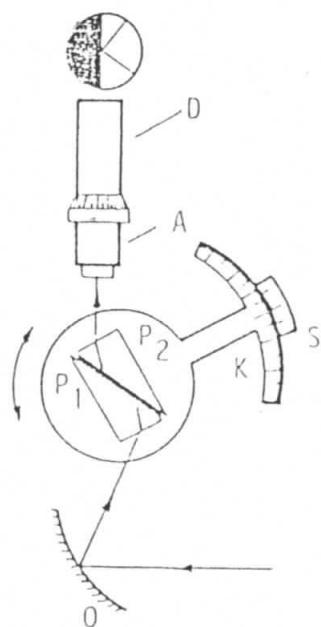
Ako razmotrimo slučaj kada svetlosni zrak prelazi iz optički gušće sredine u optičku ređu sredinu, u tom slučaju prelomni ugao zraka je veći od upadnog ugla α . Upadni ugao se može povećati samo do izvesne granice α_0 , za koji je prelomni ugao $\beta=90^\circ$. Pri daljem povećanju upadnog ugla α , zrak više ne može da pređe u drugu sredinu, već se odbija po zakonima odbijanja. Ova pojava se naziva totalna refleksija.



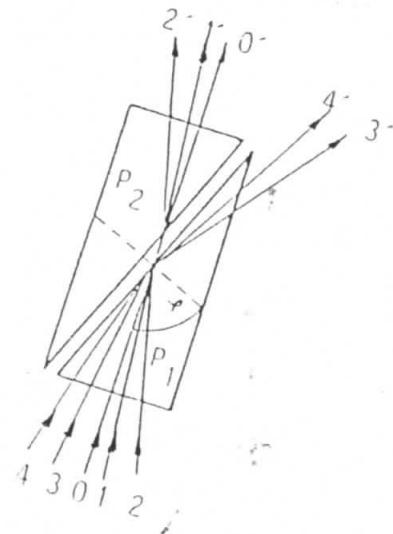
Ugao kod kojeg je prelazni ugao $\beta=90^\circ$ naziva se granični ugao. Upravo na ovoj osobini se zasniva merenje indeksa prelamanja pomoću Abbeovog refraktometra.



Slika 1.2.3. Abbeov refraktometar



Slika 1.2.4.



Slika 1.2.5.

Tečni kristal čiji se indeks prelamanja n_{TK} meri, postavi se između dve pravougle prizme (P_1 i P_2), od flint stakla sa velikim indeksom prelamanja, tako da je $N > n_{TK}$, i zagreva se do temperature mezofaze. Svetlost koja pada na izdubljeno ogledalo usmerava se na donju prizmu (P_1), prelama se i pada na tečni kristalni sloj. Površina prizme P_1 je hrapava, te ona rasipa svetlost, a površina prizme P_2 je polirana, pa zraci padaju pod različitim uglom na prizmu P_2 , koja je preko kraka K povezana sa skalom S . Zrak OO' koji je pod graničnim uglom totalne refleksije (ϕ) pada pod uglom od 90° , a zatim se prelama pri prolasku kroz prizmu P_2 i ulazi malo pomeren paralelno sam sebi i predstavlja granicu između osvetljenog i neosvetljenog dela u durbinu D .

Svi oni zraci koji padaju pod uglom manjim od graničnog ugla ϕ prelamaju se i izlaze iz prizme, a oni zraci koji padaju pod uglom većim od ugla totalne refleksije reflektuju se sa površine prizme za $\alpha = \phi$ i $\beta = 90^\circ$ i ako je $n_2 = n_{TK}$ a $n_1 = N$ na osnovu zakona prelamanja dobija se:

$$\sin \alpha = \frac{n_{TK}}{N}$$

a odavde sledi $n_{TK} = N \sin \alpha$

Kako tečnokristalna supstanca dvojno prelama svetlost mere se indeksi prelamanja redovnog i neredovnog zraka (n_r i n_n) te je :

$$n_{TK} = \frac{n_r + n_n}{2}$$

Kao izvor svetlosti koristi se bela svetlost, ali zbog disperzije pojavljuje se spektar boja, a da bi se to uklonilo u refraktometar se stavljuju dve Amicijeve prizme. Prizme ne skreću natrijumovu D-liniju, te se indeks prelamanja odnosi na ovu liniju.

Između prizme se postavi tečni uzorak i zagreva se do mezofaze, a temperatura prati na termometru. Na skali Abbeovog refraktometra direktno se očita indeks prelamanja u intervalu od (1.3.-1.7.).

1.3. REFLEKSIONA SPEKTROSKOPIJA

Elektromagnetsko zračenje u interakciji sa nekom supstancom pored transparentnog i apsorbognog dela upadnog intenziteta javlja se i refleksioni deo I_R :

$$R = \frac{I_R}{I_0}$$

odnos upadnog i refleksionog zračenja naziva se reflektansa.

Difuzionu refleksiju karakteriše izotropna raspodela reflektovanog zračenja i javlja se u čistoj formi pod uslovom da je veličina delića sredine reda veličine talasne dužine zračenja.

Teorijsko objašnjenje difuzione-refleksije ne postoji, ali je poznata fenomenološka teorija Kubelka i Munka [46] i daje osnovu za povezivanje karakteristika sredine i difuzno refleksionih spektara, ona se zasniva na sledećim pretpostavkama:

1. Lambertov zakon kosinusa
2. Delići ozračenog sloja su ravnomerno raspodeljeni i mnogo manjih dimenzija od ukupne dužine uzorka
3. Sloj se difuzno ozračuje

Na osnovu ovih pretpostavki i uzimanjem u obzir da refleksiju prati i apsorbaciju, dobijen je izraz koji povezuje refleksione i apsorbacione osobine:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = F(R_\infty)$$

K-koeficijent apsorbacije, S-koeficijent rasejanja, R_∞ -reflektanca dovoljno debelog uzorka, $F(R_\infty)$ -remisiona ili Kubelka-Munkova funkcija.

Merenje apsolutne vrednosti refleksije je veoma teško. Stoga se refleksioni spektri određuju relativnom metodom u odnosu na neku supstancu koja se može smatrati belim standardom, odnosno da im je reflektansa približno jednaka jedinici.

U praksi se reflektovano zračenje kvantitativno karakteriše intenzitetom struje detektora za ispitivanu supstancu (I_n) i za beli standard (I_S), pa se iz njihovog odnosa

odgovara inicijalnom zračenju (I_0), tako se dobija veličina kao pod a. Remisiona funkcija praktično se izračunava kao pod b.

$$\text{a) } r_\infty = \frac{R_\infty}{R_\infty s} = \frac{\frac{I_n}{I_0}}{\frac{I_S}{I_0}} = \frac{I_n}{I_S} . \quad \text{b) } F(R_\infty) = \frac{(1 - r_\infty)^2}{2 r_\infty} .$$

Da bi se iz remisione funkcije korektno moglo da analizira ponašanje apsorbcionog koeficiente eksperimenti moraju da zadovolje uslove koji slede iz fenomenološke teorije Kubelka i Munka.

a) Da se odredi izrazita dominacija difuzione refleksije nad ogledalskom.

Da bi se to postiglo, vrši se smanjivanje dimenzije čestica uzorku (jača višestruko rasejanje) - kod slabih apsorbera.

Kod jakih apsorbera povećanje refleksije se postiže razblaženjem uzorka sa belim standardom.

b) treba voditi računa o debljini preparata, koji treba da obezbedi uslov za ostvarenje odsustva transparencije $R = R_\infty$

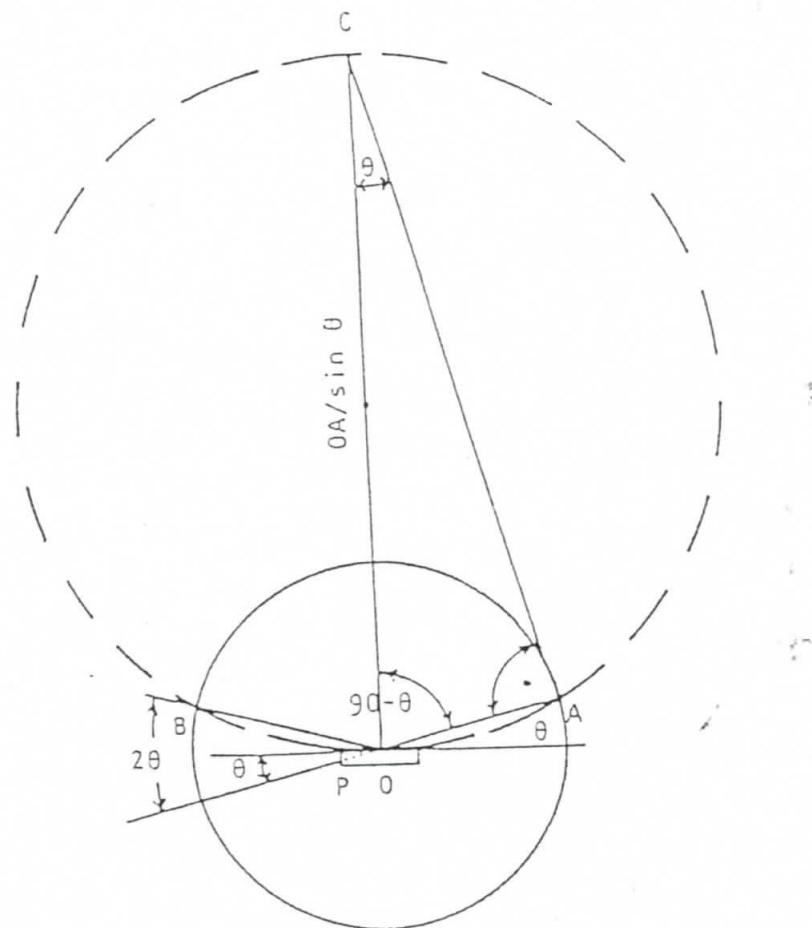
c) treba dobiti ravnu površinu, ali bez sjaja.

Sve to omogućava da se preko teorije Kubelka-Munka analiziraju apsorbacione karakteristike.

1.4. OPIS METODE DIFRAKCIJE X ZRAKA

Za određivanje intenziteta difrakcionog zračenja najčešće se koristi metoda koja kao detektor koristi Gajgerov proporcionalni ili scintilacioni brojač. Korišćenje proporcionalnog i scintilacionog brojača omogućava da se rezultati direktno reprezentuju elektronskim sistemima u digitalnoj formi, ili da se preko pisača automatski dobije čitav spektar u željenom uglovnom intervalu. Najčešća postavka uređaja je takva da se detektorski krug skeniranja nalazi u vertikalnoj ravni. U tački A (slika 1.4.1.) se nalazi linijski fokus rendgenske cevi, odakle zraci padaju na ravan uzorka, a normalno na ravan crteža. Kroz tačku O prolazi zajednička osa obrtanja uzorka i brojača. Tako je rastojanje AO, odnosno OB, poluprečnik detektorskog kruga skeniranja. Tačka O je ujedno i centar ispitivanog uzorka (P).

Kada je uslov refleksije ispunjen za određeno međuravansko rastojanje d_{hkl} , označen Bragov ugao $\theta_{hkl} = \arcsin \frac{\lambda}{2d_{hkl}}$ reflektovani zrak sa upadnim zrakom zaklapa ugao $2\theta_{hkl}$. Zato je potrebno da se pri skeniranju brojač dvostruko brže okreće od uzorka.



Slika 1.4.1. Geometrija difraktometra

Jedno od važnih pitanja ove osnovne geometrije je fokusiranje difrakcionog brojača u tački B, gde se u datom momentu nalazi brojač. Da bi se to obezbedilo, potrebno je da uzorak bude odgovarajuće zakrivljen. Poluprečnik te krivine treba da bude $OC/2$, te bi se morao tokom snimanja menjati oblik uzorka.

Polikristalni uzorak se obrađuje do optimalnih dimenzija. Posebnu pažnju treba обратити на то да се обезбеди довољна количина узорка, која омогућава да се спон X-зрака у потпуности дифрактује на свим упадним угловима и омогући да површина буде глатка и да се обезбеди хомогеност целе површине.

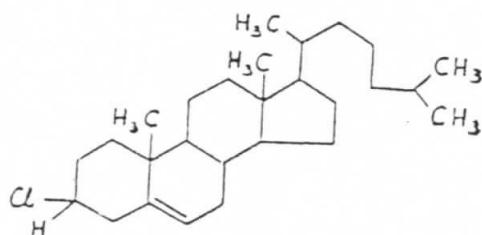
Pomoću ове методе може се идентификовати састав смеши у узорку, коришћењем ASTM таблица.

Идентификација се врши уз помоћ међуравнског растојања, који израчунамо уз помоћ Bragovog услова рефлексије.

2.1. PODACI O UZORCIMA

2.1.1. HOLESTERIL HLORID

Struktorna formula holesteril hlorida ($C_{27}H_{45}Cl$) prikazana je na sl. br. 2.1.1.



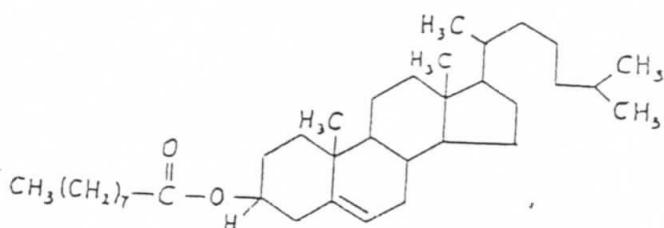
Slika 2.1.1. Struktorna formula holesteril hlorida

Pri zagrevanju, na 96.5°C prelazi u izotropnu tečnost (I). Toplota topljenja je 50.635 J/g (odn. 4.9 kcal/mol), a promena entropije 0.137 J/gK (odn. 13.3 cal/molK).

U hlađenju, na temperaturi 66.5°C , izotropna tečnost prelazi u holesteričku mezofazu. Pri tome se oslobađa toplota 0.93 J/g (odn. 0.9 kcal/mol), a promena entropije je 0.031 J/gK (odn. 0.3 cal/molK). Ovi podaci su dobijeni termičkim DSC ispitivanjima sa tačnošću od $\pm 6\%$. Čistoća uzorka je bila 99% [47].

2.1.2. HOLESTERIL NONANOAT

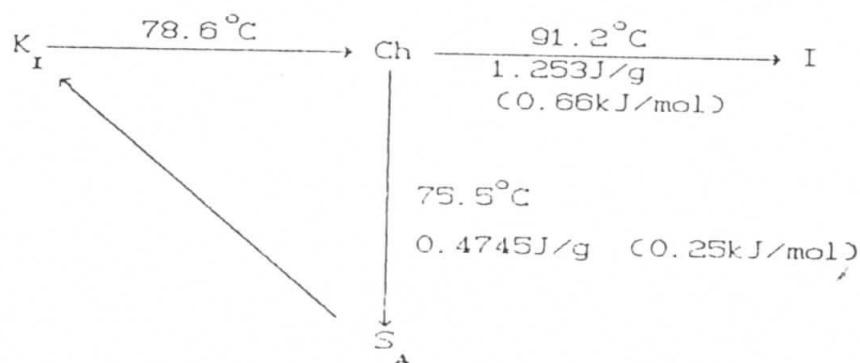
Struktorna formula holesteril nonanoata ($C_{36}H_{62}O_2$) data je na sl. br. 2.1.2. Veliki broj kalorimetrijskih merenja je izvršen sa ovim estrom holesterola, koji u svom "estarskom repu" sadrži 9 atoma ugljenika. Svi radovi se slažu u tome da holesteril nonanoat formira dobro definisanu holesteričku mezofazu u grejanju.



Slika 2.1.2. Struktorna formula holesteril nonanoata

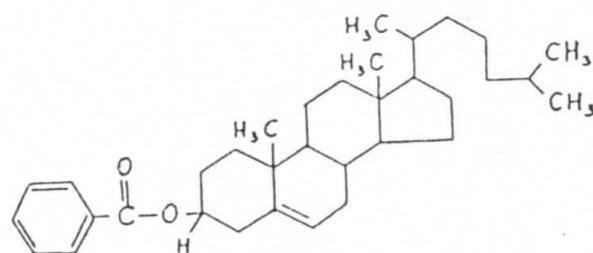
Uz to, fazni prelaz kristal (K_I) → mezofaza (Ch) povlači za sobom nešto malo manju promenu entropije, nego što je predviđeno na osnovu nižih članova serije (tj. estara holesterola koji sadrže u "repu" manje od 9 atoma ugljenika). Estar C_9 je prvi u seriji estara koji (monotropno) pokazuje i smektičku A fazu. Sve to ukazuje na mogućnost novog rasporeda lanca, kada "estarski rep" dostigne C_9 (kada "repovi" postanu duži od 1.3nm).

Proučavajući fazne prelaze, McMíllan [48] je dao šemu faznog prelaza (sa toplotom faznog prelaza) za holesterilnonanoat:



2.1.3. HOLESTERIL BENZOAT

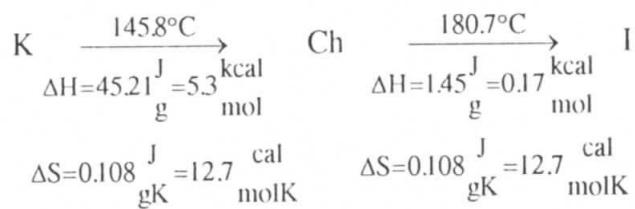
Strukturna formula holesteril benzonata ($C_{35}H_{50}O_2$) data je na sl. br. 2.1.3.



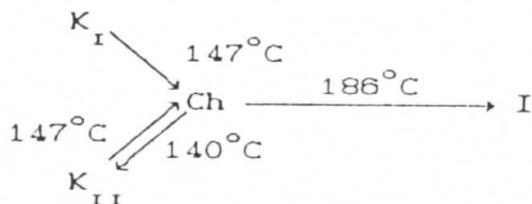
Slika 2.1.3. Strukturna formula holesteril benzoata

U literaturi postoje različite šeme faznih prelaza, sa različitim temperaturama prelaza i različitim vrednostima promene entropije (ΔS) i entalpije (ΔH). Te razlike najverovatnije potiču iz razlika u čistoći uzorka i uslova grejanja, odnosno hlađenja.

Tako je, u referenci [49] za šemu faznih prelaza navedeno:

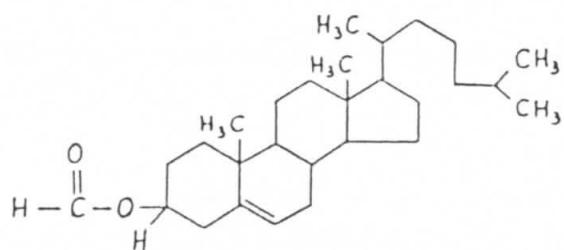


Merrit [50] i dr. proučavajući uzorak 99% čistoće, dali su sledeću šemu faznog prelaza:



2.1.4. HOLESTERIL FORMIJAT

Strukturna formula holesteril formijata ($C_{18}H_{46}O_2$) data je na sl. br. 2.1.4. Holesteril formijat formira monotropnu holesteričku mezofazu.



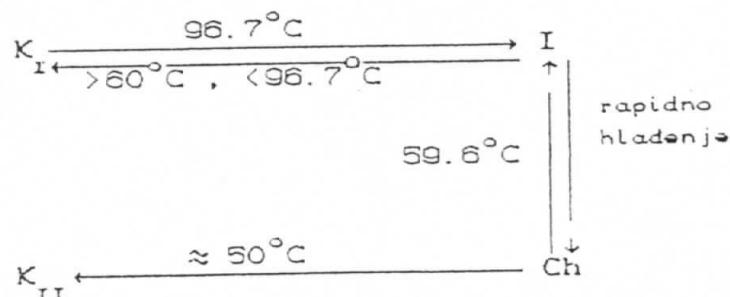
Slika 2.1.4. Strukturna formula holesteril formijata

Zbog kompleksne kristalne poliformije moguće je ispuniti mezofazu u kalorimetrijskim uslovima ispitivanja. Holesteričke "boje" se lako demonstriraju sa polarizacionim mikroskopom u brzom (rapidnom) hlađenju. U sporom hlađenju, na oko 82°C u veoma čistom uzorku formiraju se kristalna jezgra i mezofaza ostaje neprimećena. U manje čistim uzorcima podhladivanje čvrste faze je lakše i lakše se obrazuje mezofaza.

Koristeći uzorak 99.86% čistoće (u metodi Davis-a i dr. Š51Č čistoća uzorka je bila 98.67%), Barral i Porter su primetili sledeće prelaze pomoću polarizacionog mikroskopa:

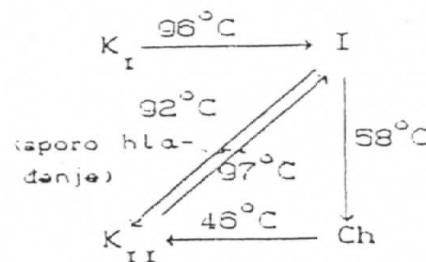
- 1) U grejanju, fazni prelaz iz kristalne (K_I) u izotropnu tečnost (I) je primenjen na 96.7°C .
- 2) Temperatura je snižena na 95.7°C i formirala se kristalna faza.
- 3) U rapidnom hlađenju izotropna faza je prešla u holesteričku mezofazu (Ch).
- 4) Sa izvesnim teškoćama i greškama, određena je temperatura 57.2°C , na kojoj mezofaza niti prelazi u izotropnu tečnost niti (brzo) u kristalnu fazu.
- 5) Posle nekoliko promena holesteričke teksture, mezofaza prelazi (grejanjem) u izotropnu fazu, na 59.6°C .
- 6) Ako se mezofaza hlađi, ispod 50°C formira se nova kristalna modifikacija (K_{II}).

Na osnovu zapažanja autori su predložili sledeću šemu faznih prelaza:

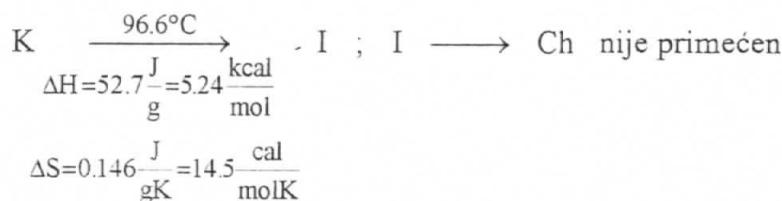
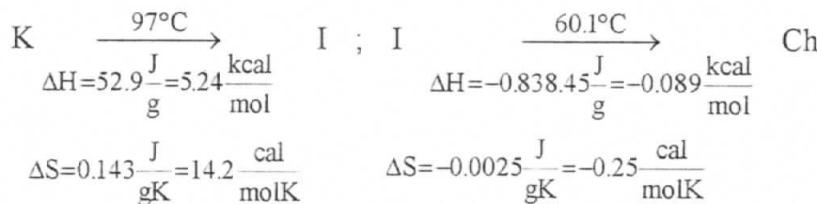
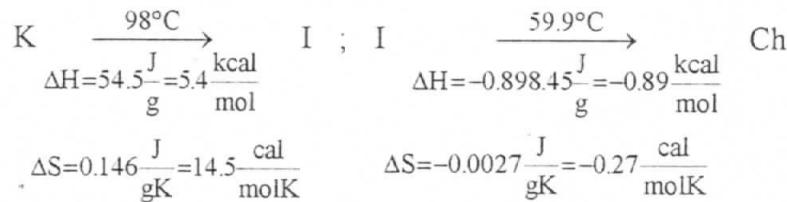


Razlika u entropijama kristalnih modifikacija K_I i K_{II} , po autorima je manja od 4186.8J/mol (1kcal/mol).

Merritt Š50Č i dr. DSC ispitivanjima uzorka 99.5% čistoće dali su sledeću šemu faznih prelazaka:



U literaturi (pod br. 5) se mogu naći i druge vrednosti temperatura faznih prelaza:



(ΔH - promena entalpije; ΔS - promena entropije).

2.2. ČETVOROKOMPONENTNA SMEŠA

U ovom radu je izvršeno ispitivanje četvorokomponentne smeše: 70% holesteril-nonanoata, 10% holesteril-formijata, 10% holesteril-benzoata, 10% holesteril-hlorida. Ispitivanja su vršena na nezračenoj smeši (S), zračenoj 30 min (S1) i zračenoj 60 min (S2). Smeša je zračena snopom X-zraka iz rentgenske cevi sa bakarnom katodom, uslovi zračenja su bili: struja $I = 30 \text{ mA}$, napon $V = 30 \text{ KV}$.

2.3. SNIMANJE KARAKTERISTIČNIH TEKSTURA POMOĆU POLARIZACIONOG MIKROSKOPA

Optička ispitivanja su vršena pomoću polarizacionog mikroskopa CARL ZEISS (JENA) u transparentnoj svetlosti, sa posebnim dodatkom za grejanje odn. hlađenje uzorka, METTLE FP5.

U odsustvu uzorka, polarizator i analizator se postavljaju u ukršteni položaj i kao posledica se javlja zatamnjene vidnog polja.

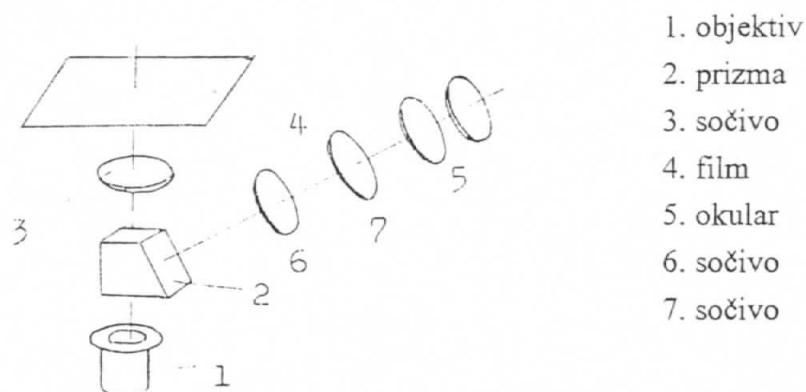
Zatim se na postolje polarizacionog mikroskopa postavlja protočni grejač. Uzorak se postavlja na staklenu mikroskopsku pločicu (20×20 TLOS Zagreb) i poklapa pokrovnom pločicom. Ispitivanja su vršena u ortoskopskoj tehnici sa ukrštenim polarizatorom i analizatorom.

Najbolje se mogu uočiti karakteristična svojstva holesterika, ako je optička osa uzorka normalna na površini mikroskopske i zagrevane pločice. Ova orijentacija je dobijena malim pomeranjem pokrovne pločice.

Brzina pomeranja uzorka je bila $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$, a u oblasti temperatura faznih prelaza i manja ($2^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

Snimanje karakterističnih tekstura je vršeno pomoću aparature koja se sastoji od: mikrofotoadAPTERA MØH-8 (sa kasetom (6 x 6)). Korišćen je plan-film EFKE-2L (6 x 6) sa kasetom za plan film (6 x 6). Linearno uvećanje objektiva je $U_{ob}=21$, uvećanje okulara $G_{ob}=10$, popravni koeficijent=0.53, uvećavanje sočiva (3) =2.5, ukupno povećanje $G=U_{ob} \times G_{ob} \times 0.53 \times 2.5$, $G=21 \times 10 \times 0.53 \times 2.5$, $G=278x$.

Fotoadapter prema šemi postavlja se na polarizacioni mikroskop i sastavljanjem kasete sa filmom, aparatura je spremna za fotografisanje.



Slika 2.3.1. Optička šema mikrofotoadAPTERA

Uzorak S nezračen na sobnoj temperaturi se nalazi u kristalnoj fazi. Pod polarizacionim mikroskopom primećuje se sitno zrnasta struktura (žute boje zrnaca) sa primesama plave boje što je i fotografisano na snimku br.1.

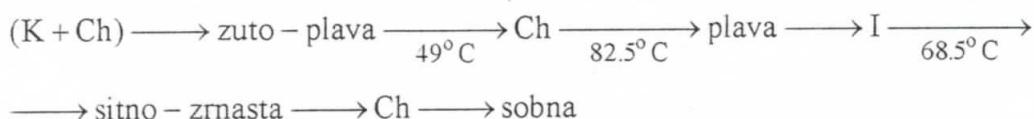
Na temperaturi od 32°C dolazi do pojave sve intenzivnije plave boje, što znači da sa promenom temperature na više smeša sve više gubi kristalni karakter, i prelazi u holesteričku fazu. Na snimku je to izraženo gubitkom žute boje zrnaca, a pojavom plave boje (snimak br.2).

Izraženije se vidi i na snimku br.3, gde smeša S potpuno prelazi u holesteričku fazu, na temperaturi od 49°C .

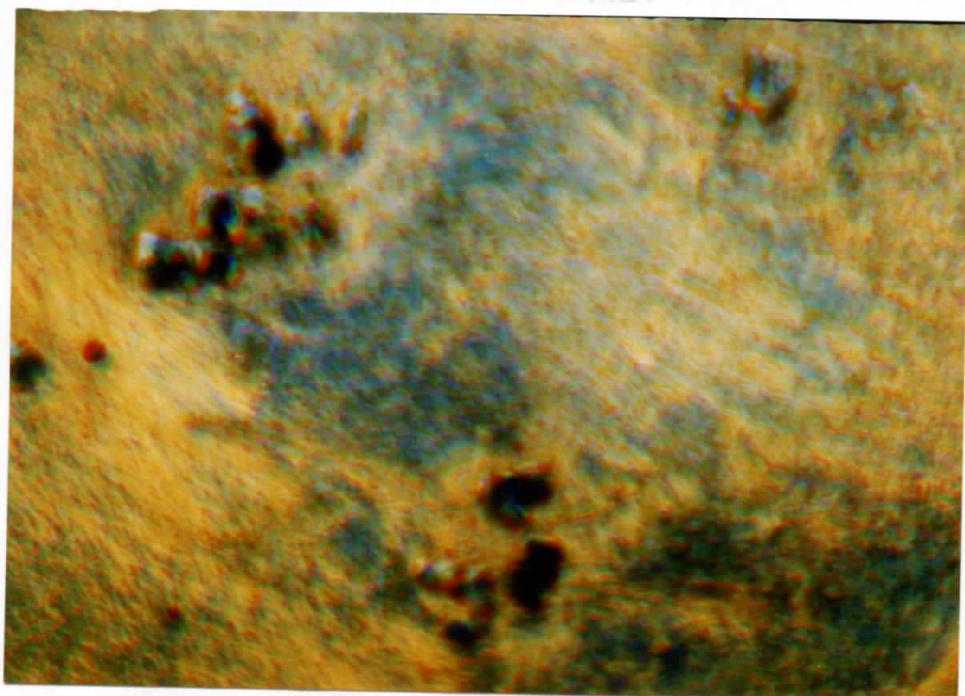
Daljim zagrevanjem uzorka primećuje se promena na temperaturi od 56°C , gde smeša počinje da teče, što je i fotografisano (snimak br.4). Intenzivni tok smeše, gde ona naglo počinje da teče, primećuje se na temperaturi 60°C (snimak br.5).

Sa daljim zagrevanjem, smeša sve više teče i sve je manje žutih crtica, crna površina raste, što ukazuje na prelazak u izotropnu fazu na temperaturi 82.5°C (snimak br.6 i 7). Daljim povećanjem temperature vidno polje mikroskopa postaje skroz crno.

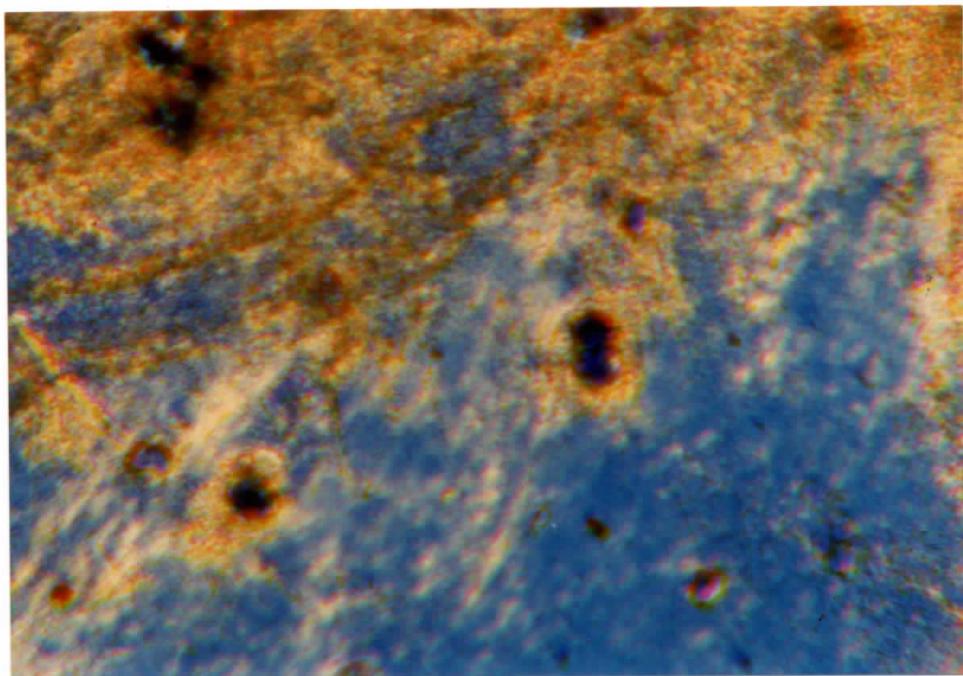
Na isti način posmatramo promenu smeše u hlađenju i primećujemo sitno-zrnastu strukturu (holesterička faza), dok na temperaturi 68.5°C potpuno prelazi iz izotropne u holesteričku fazu i tako ostaje do sobne temperature (snimak br.8).



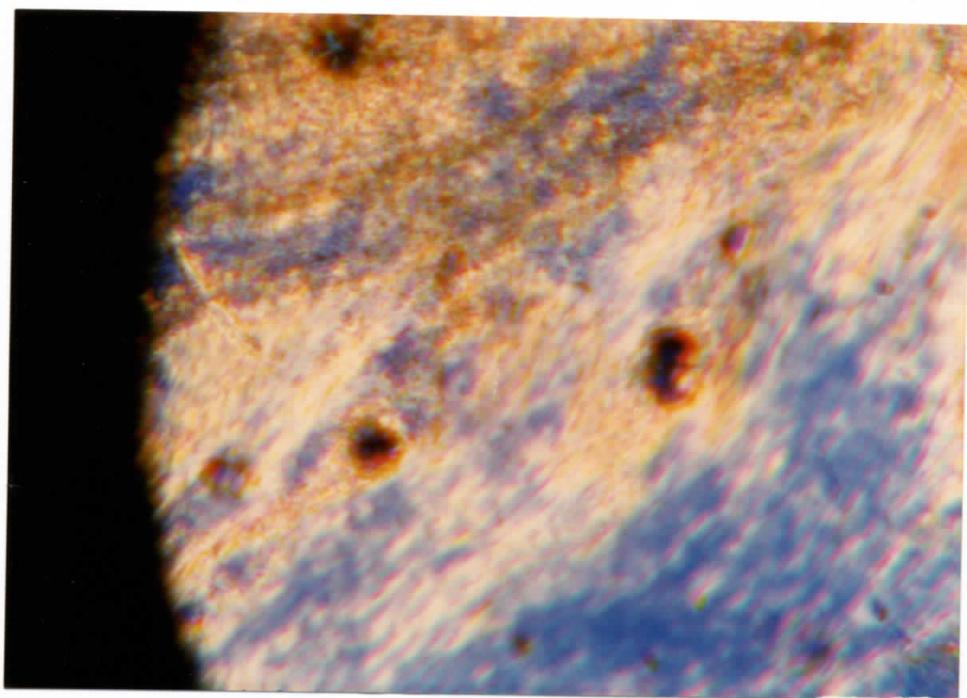
Zajednički uslovi za sve fotografije su bili: polarizatori ukršteni, bertranovo sočivo isključeno, blende otvorene, upotrebljen plavi filter.



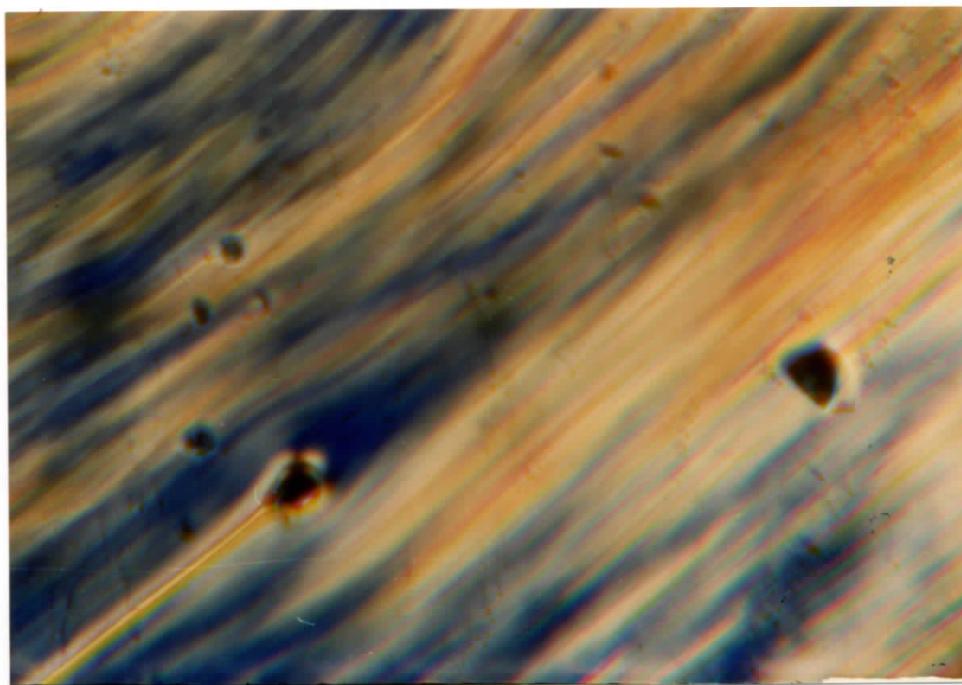
Snimak 1. Smeša S na sobnoj temperaturi



Snimak 2. Smeša S na temperaturi 32 °C



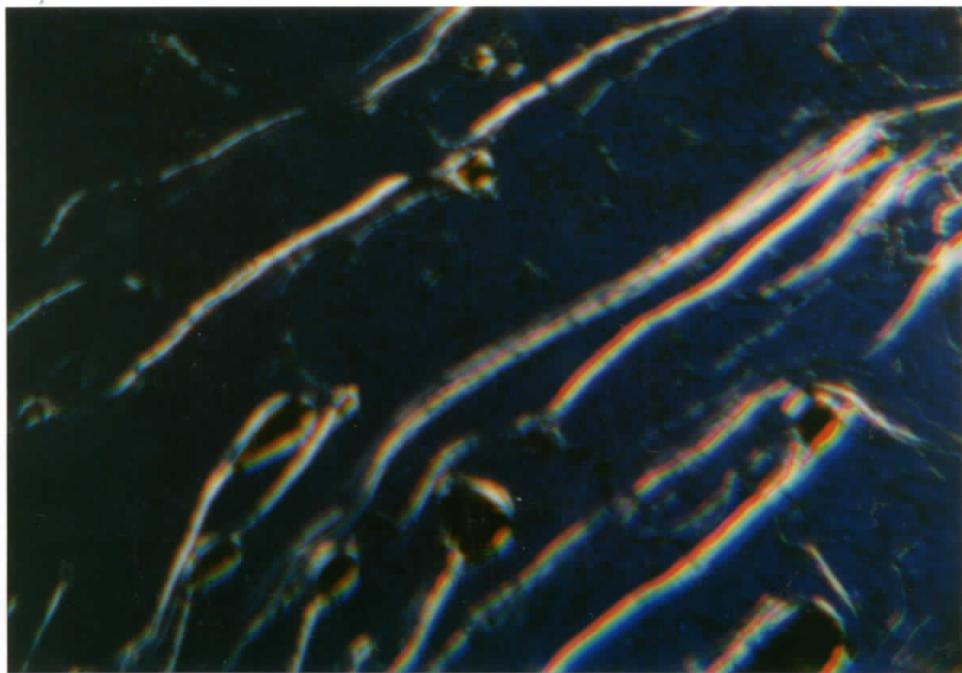
Snimak 3. Smeša S na temperaturi 48.3 °C



Snimak 4. Smeša S na temperaturi 56 °C



Snimak 5. Smeša S na temperaturi 60 °C



Snimak 6. Smeša S na temperaturi 63.2 °C



Snimak 7. Smeša S na temperaturi 78.4 °C



Snimak 8. Smeša S u hlađenju na temperaturi 58.5 °C

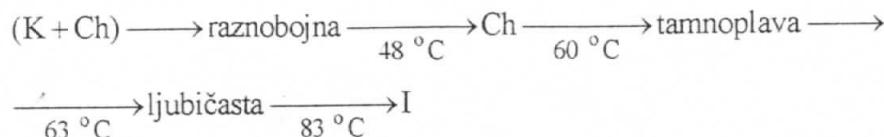
Uzorak S1 koji je izložen snopu X-zračenja u periodu od 30 min, posmatran pod polarizacionim mikroskopom. Na sobnoj temperaturi se nalazi u mezofazi sa kristalićima. Povećanjem temperature (postupkom kao i za nezračeni, koji je opisan u prethodnom poglavlju) i posmatranjem pod polarizacionim mikroskopom, primećuju se sledeće promene: na $t=48^{\circ}\text{C}$ primećuje se raznobojna sitno zrnasta struktura.

Sledeća temperatura na kojoj se uočava promena je $t=60^{\circ}\text{C}$ gde se pojavljuju plavičaste granule, a cela smeša menja boju prema tamnoplavoj, dok na temperaturi $t=63^{\circ}\text{C}$ prelazi u ljubičastu boju.

Praćenjem daljih promena sledeća temperatura na kojoj dolazi do promene je $t=65^{\circ}\text{C}$ i tu uzorak počinje da teče.

Sa povećanjem temperature smeša intenzivno teče i na $t=72^{\circ}\text{C}$ postaje tamno ljubičaste boje i gubi sitno zrnastu strukturu. Na temperaturi $t=83^{\circ}\text{C}$ prelazi u izotropnu fazu.

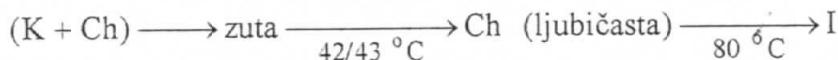
U hlađenju na temperaturi $t=77.2^{\circ}\text{C}$ prelazi iz izotoropne u holesteričku fazu i pokazuje sitno zrnastu strukturu (raznobojnu). Najintenzivnija boja je plava (ljubičasta) i do sobne temperature ostaje takva.



Uzorak S-2 koji je izložen snopu X-zračenja u periodu od 60 min posmatran pod polarizacionim mikroskopom na isti način kao u prethodna dva slučaja, pokazuje sledeće promene. Na sobnoj temperaturi se nalazi u mezofazi (pre zračenja smo ga zagrejali do izotropne faze), i primećuje se sitno zrnasta struktura, od boja dominira žuta. Povećanjem temperature uočava se promena na $t=70^{\circ}\text{C}$ gde počinje sporo da teče. Na $t=75^{\circ}\text{C}$ intenzivno teče sve do 80°C , gde prelazi u izotropnu fazu.

U hlađenju promene nastaju na $t=68^{\circ}\text{C}$ i tu prelazi iz izotropne u holesteričnu fazu, primećuje se sitno zrnasta struktura, gde preovladava plava boja.

Na sobnoj temperaturi ostaje ljubičasta boja i sitno zrnasta struktura.



2.4. ODREĐIVANJE INDEKSA PRELAMANJA

Aparatura:

- Abbeov refraktometar, Carl Zeis (Jena)
- Ultra termostat

Nacin izvođenja eksperimenta

Uzorak se postavlja između Amičijevih prizmi otvorenog refraktometra. Vodi se računa da je uzorak ravnomerno nanesen i da ga ima u dovoljnem sloju, koji je potreban za refleksiju. Zatvaranjem refraktometra uzorak ostaje između površine prizmi Abbeovog refraktometra.

U ultra termostatu se zagreva etilen-glikol, koji se pomoću pumpe dovodi u refraktometar i zagreva uzorak.

Temperatura uzorka se može zadržati na željenoj visini proizvoljno dugo.

Okretanjem omči prizme pronalazi se položaj na kom je vidno polje refraktometra do pola svetlo, a od pola tamno.

Graničnu liniju dovodimo u krst končanice i na skali direktno očitavamo vrednost indeksa prelamanja.

Zračena smeša 60 min. ima dva indeksa prelamanja, zbog dvojnog prelamanja.

Srednji indeks prelamanja nalazi se iz njihove srednje vrednosti.

Tabela 1. Indeksi prelamanja u zavisnosti od temperature za smešu S2:

t (°C)	n ₁	n ₂	\bar{n}
25.5	1.591	1.601	1.596
29	1.601	1.615	1.608
30	1.569	1.607	1.615
35	1.598	1.601	1.5995
40	1.594	1.589	1.5915
45	1.596	1.599	1.5975
48	1.576	1.581	1.5785
52	1.573	1.582	1.5775
54.5-55	1.571	1.585	1.578
56	1.558	1.585	1.5715
57	1.528	1.562	1.545
60	1.5055	1.565	1.5325
62	1.492	1.519	1.5055
64	1.490	1.516	1.503
66	1.482	1.502	1.492
68	1.479	1.494	1.4865
70	1.460	1.475	1.4675
72	1.453	1.468	1.4605
75-76	1.444	1.470	1.457

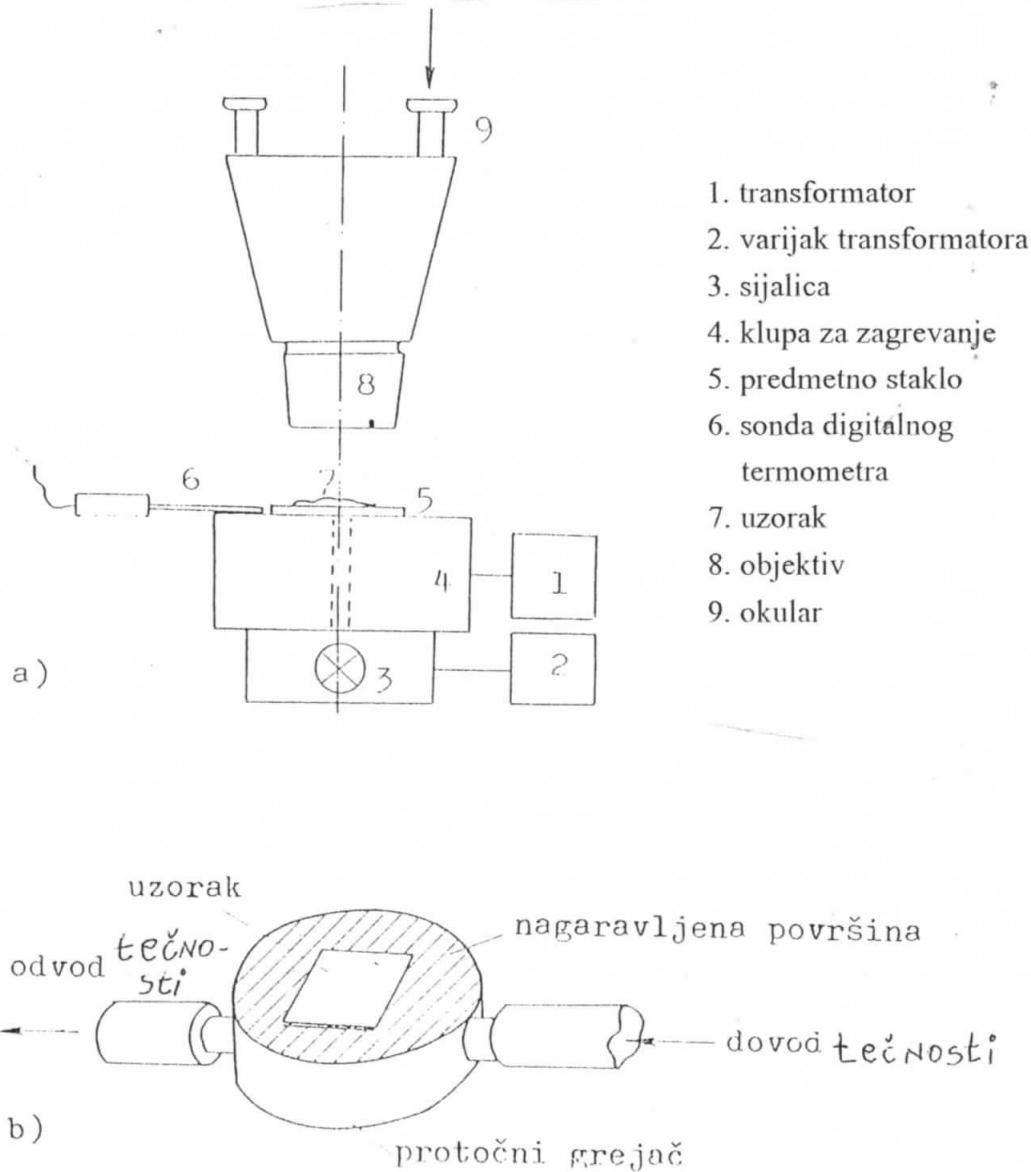
2.5. SNIMANJE REFLEKSIONOG SPEKTRA I ODREĐIVANJE TALASNE DUŽINE REFLEKTOVANE SVETLOSTI

Aparatura:

- protočni grejač uzorka sa sistemom za dovodenje i odvođenje vodene pare
- spektrofotometar SPEKOL
- električni grejač (rešo) 220V
- posuda za grejanje tečnosti
- limena posuda za grejanje vode
- etalon pločica - belo telo

Uzorak pripremamo tako što ga stavljamo u vidu tankog sloja, između dve polirane mikroskopske pločice (20x20 TLOS Zagreb). Pomoću plamena sveće zagaravi se bakarni grejač uzorka, da bi se izbegla refleksija od bakra.

Na takvu pripremljenu površinu grejača postavi se pločica sa preparatom, a zatim se grejač montira na nosač uzroka u spektrofotometru.



Slika 2.5.1.

- a) šematski prikaz aparature korišćene za određivanje temperaturnog intervala mezofaze
 b) protočni grejač uzorka

U limenom sudu tečnost se zagreva pomoću električnog grejača i propušta se tečnost kroz protočni grejač, a uzorak termostatira na temperaturi mezofaze. Temperatura se reguliše promenom napona na varijak transformatoru, a time se može u dovoljnom širokom intervalu menjati, birati temperatura uzorka.

Temperatura se meri posredno pomoću sonde digitalnog termometra, na osnovu temperature zidova grejača.

Snimanje refleksionog spektra obavlja se u intervalu talasnih dužina 769.2 nm - 365 nm.

Pomoću etalon pločice belog tela, snimljen je refleksioni spektar belog tela, a zatim se intenzitet refleksije preparata tečnog kristala računa u odnosu na intenzitete refleksije belog tela.

Dobijeni rezultati prikazani su tabelarno i grafički za sva tri uzorka (slika 2.5.2, 2.5.3, 2.5.4), pri čemu veličina $\frac{I_{tk}}{I_{bt}}$ predstavlja intenzitet refleksije tečnog kristala obračunat u odnosu na belo telo.

Određivanje koraka holesteričke spirale:

Zračena smeša 60 min. dvojno prelama svetlost i ima dve vrednosti za indeks prelamanja. Na temperaturi $t=25.5^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ ove vrednosti iznose $n_1=1.591$ i $n_2=1.601$ a srednja vrednost je $\bar{n}=1.596$. Za istu temperaturu maksimum reflektovane svetlosti je 675.7 nm, pa na osnovu relacije $\lambda=p\bar{n}$ možemo izračunati korak holesteričke spirale:

$$\lambda = p\bar{n}$$

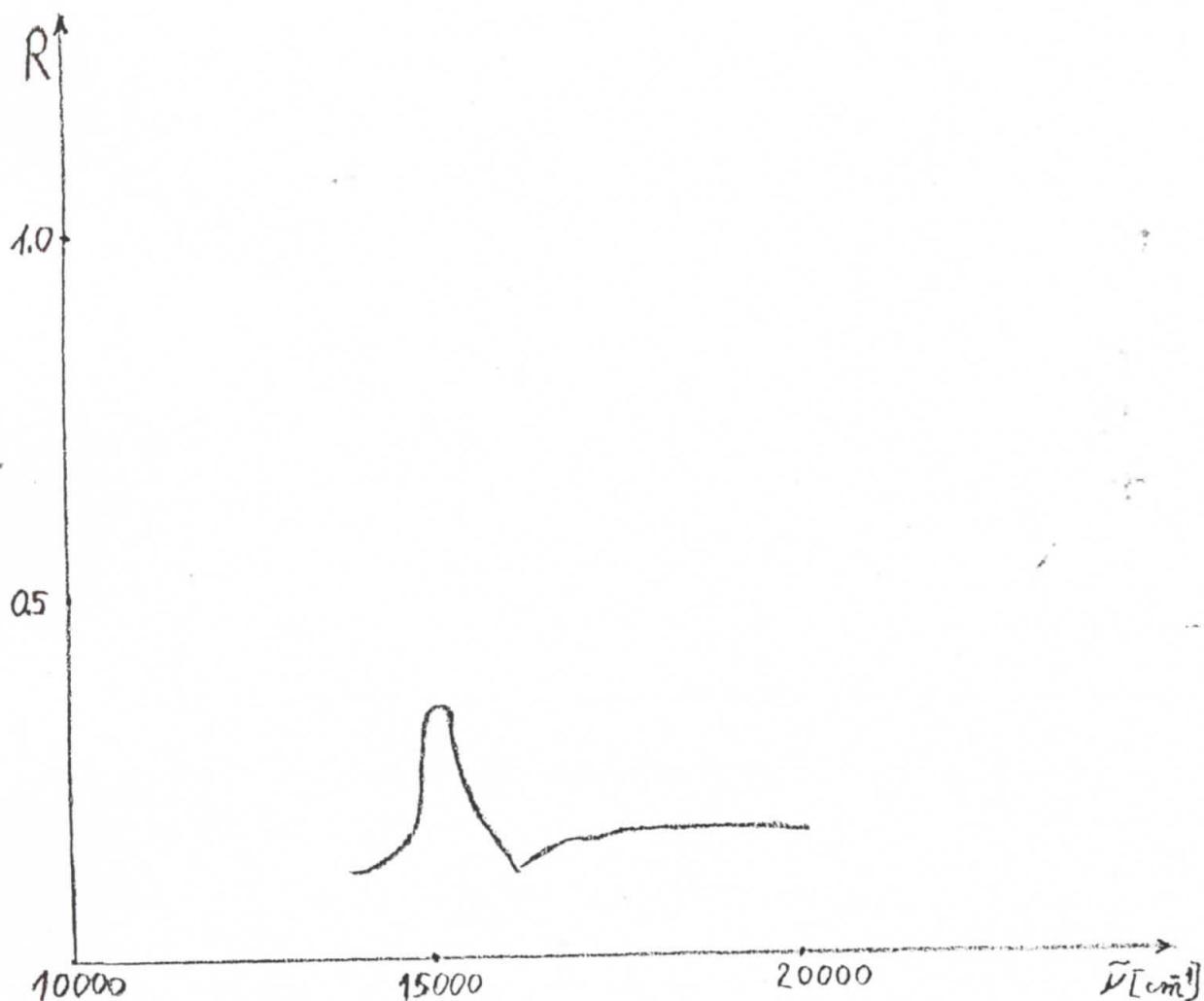
$$p = \frac{\lambda}{n} = \frac{675.7 \text{ nm}}{1.596} = 423.37 \text{ nm}$$

Analiza rezultata:

Na osnovu snimljenih spektara nezračenog uzorka, zračenog uzorka 30 min i zračenog uzorka 60 min smeše (10% holesteril-hlorida, 10% holesteril-benzoata, 10%holesteril-formijata, 70% holesteril-nonanonata) može se zapaziti sledeće: Navedena smeša u stanju tečnog kristala ima osobine selektivne refleksije ljubičastog dela spektra vidljive svetlosti. Maksimumu refleksije odgovara talasni broj 15000cm^{-1} .

Sa zračenjem navedene smeše u trajanju od 30 min. maksimum refleksije se pomera na 14000 cm^{-1} talasnog broja, dok zračena smeša od 60 min pomera refleksioni spektar na talasni broj 14570 cm^{-1} , što znači da smeša duže zračena manje pomera refleksioni maksimum od smeše koja je manje zračena [52].

a) za nezračenu smešu na temperaturi 25°C



Slika 2.5.2. Nezračena smeša na temperaturi 25°C

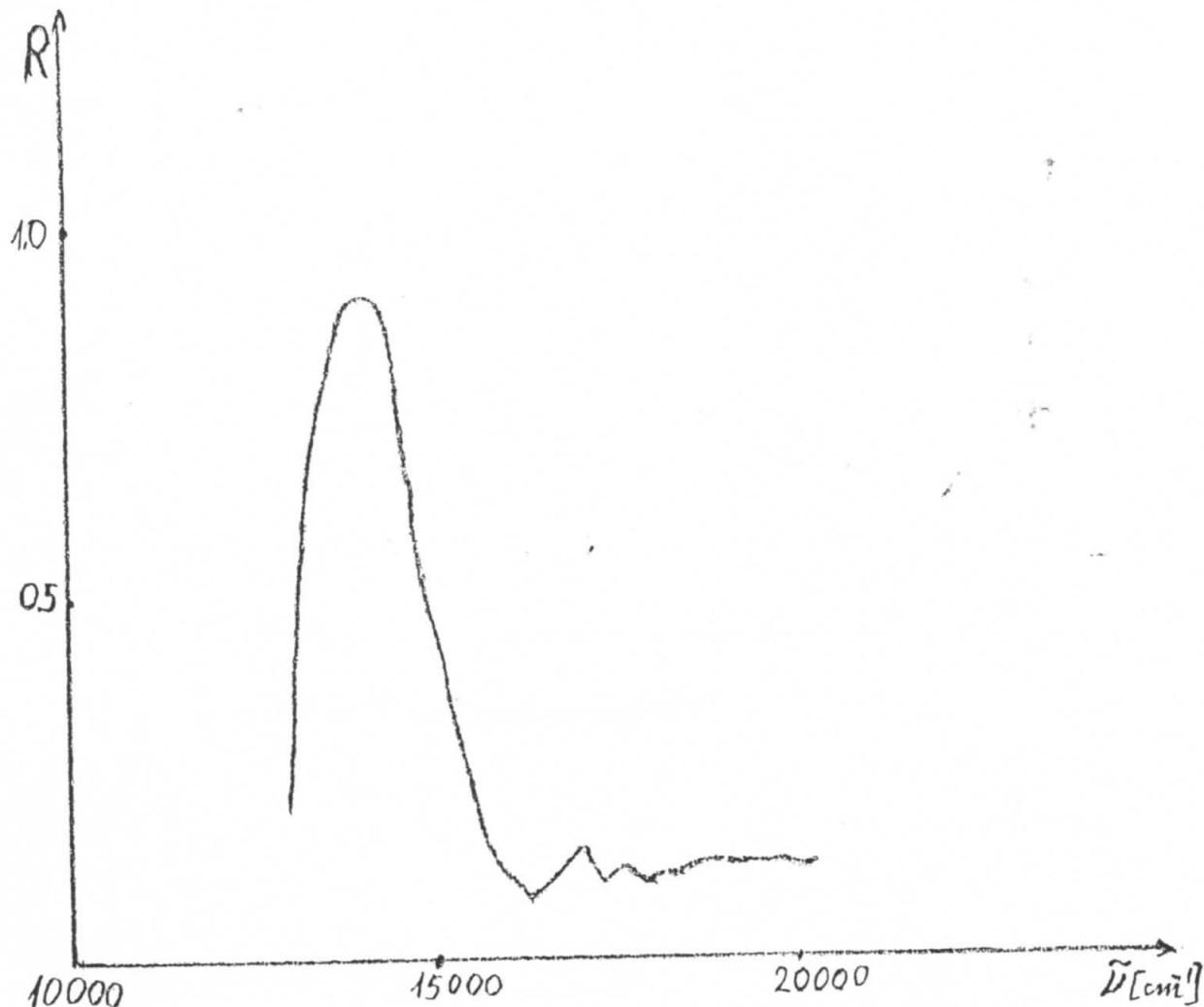
Tabela 2. Podaci refleksionih spektara uzorka S

$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$	$\lambda [\text{\AA}]$	$\alpha [{}^{\circ}]$	R	Y_{uz}	Y_{st}
13200	7576	24.253	0.125	0.1	0.8
13400	7463	24.036	0.125	0.1	0.8
13600	7353	23.826	0.125	0.1	0.8
13800	7246	23.621	0.125	0.1	0.8
14000	7143	23.423	0.125	0.1	0.8
14200	7042	23.231	0.125	0.1	0.8

Tabela 2. Nastavak

$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	λ [\textcircled{A}]	α [$^{\circ}$]	R	Y_{uz}	Y_{st}
14400	6944	23.044	0.125	0.1	0.8
14600	6849	22.862	0.125	0.1	0.8
14800	6757	22.685	0.1	0.1	1.0
15000	6667	22.513	0.4	0.4	1.0
15200	6579	22.346	0.277	0.5	1.8
15400	6493	22.183	0.214	0.6	2.8
15600	6410	22.025	0.20	0.8	4.0
15800	6329	21.870	0.16	1.0	6.0
16000	6250	21.720	0.15	1.5	10.0
16200	6172	21.573	0.123	2.0	16.2
16400	6097	21.430	0.125	3.5	28.0
16600	6024	21.290	0.022	6.0	43.5
16800	5952	21.154	0.150	9.5	63.0
17000	5882	21.021	0.166	14.0	84.0
17200	5814	20.892	0.164	8.2	50.0
17400	5747	20.765	0.170	9.8	57.5
17600	5682	20.641	0.174	11.0	63.0
17800	5618	20.520	0.174	12.0	69
18000	5555	20.402	0.173	13.0	75.0
18200	5494	20.287	0.175	14.0	80.0
18400	5435	20.174	0.174	15.0	86.0
18600	5376	20.063	0.175	16.0	91.0
18800	5319	19.955	0.178	17.0	95.0
19000	5263	19.849	0.175	17.2	98.0
19200	5208	19.745	0.176	17.5	99.0
19400	5155	19.644	0.178	17.8	100.0
19600	5102	19.545	0.173	17.0	98.0
19800	5050	19.447	0.177	16.8	95.0
20000	5000	19.352	0.176	16.2	92.0

b) za smeš S zračenu 30 min. na temperaturi 25°C



Slika 2.5.3. Smeša S zračena 30 min na temperaturi 25°C

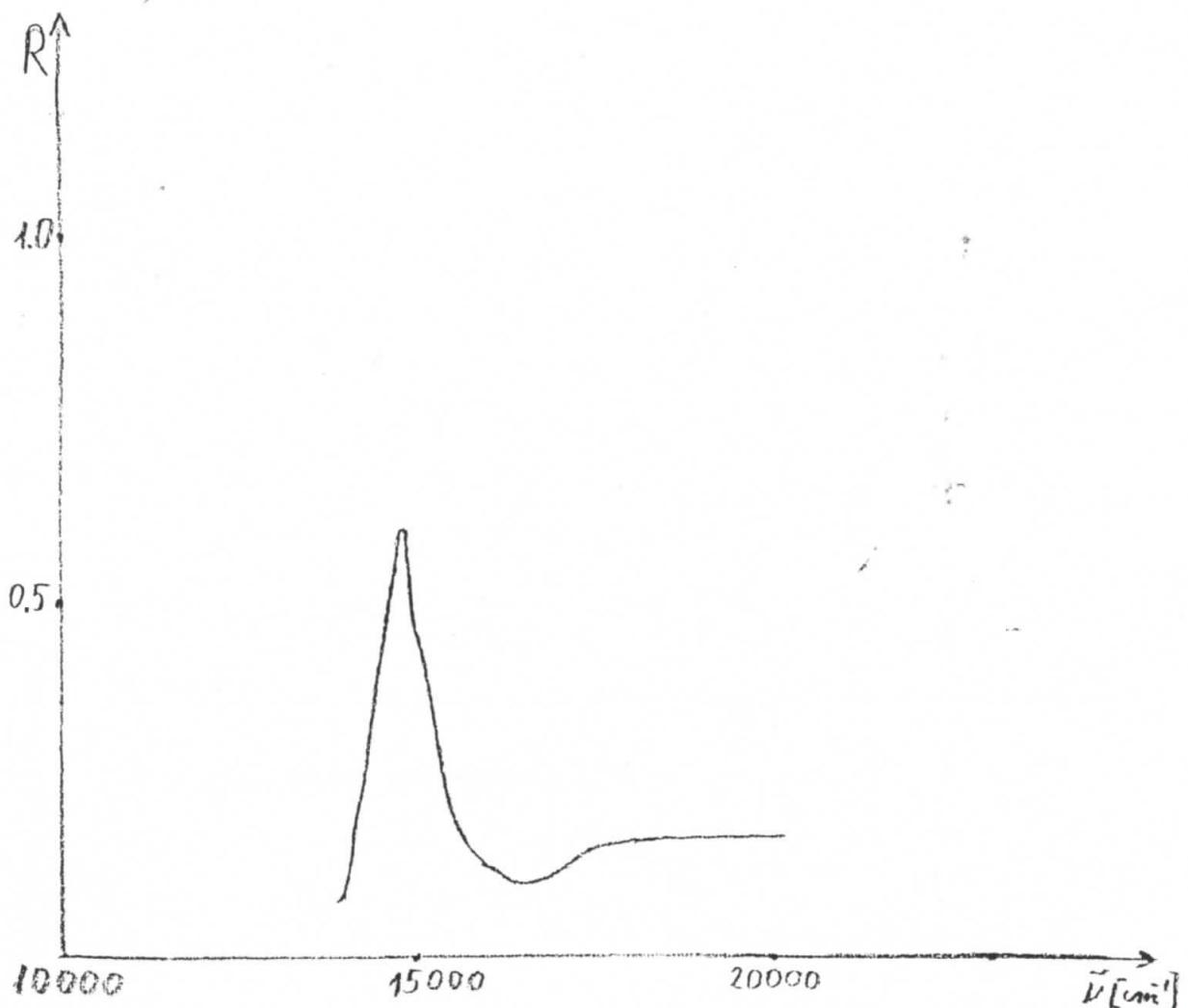
Tabela 3. Podaci refleksionih spektara uzorka S1

$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$	$\lambda [\text{\AA}]$	$\alpha [{}^{\circ}]$	R	Y_{uz}	Y_{st}
13000	7692	24.477	0.2	0.2	1.0
13200	7576	24.253	0.55	0.5	0.9
13400	7463	24.036	1.0	0.5	0.5
13600	7353	23.826	1.0	0.5	0.5
13800	7246	23.621	0.75	0.6	0.8
14000	7143	23.423	0.899	0.8	0.9

Tabela 3. Nastavak

$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	λ [Å]	α [°]	R	Y_{uz}	Y_{st}
14200	7042	23.231	0.8	0.8	1.0
14400	6944	23.044	0.8	0.8	1.0
14600	6849	22.862	0.666	0.8	1.2
14800	6757	22.685	0.666	0.8	1.2
15000	6667	22.513	0.47	0.9	1.8
15200	6579	22.346	0.36	0.9	2.5
15400	6493	22.183	0.26	1.0	3.8
15600	6410	22.025	0.2	1.1	5.5
15800	6329	21.870	0.136	1.2	8.8
16000	6250	21.720	0.136	1.8	13.2
16200	6172	21.573	0.091	2.1	23.0
16400	6097	21.430	0.1	4.0	36.0
16600	6024	21.290	0.116	6.4	55.0
16800	5952	21.154	0.123	10.0	81.0
17000	5882	21.021	0.154	14.5	94.0
17200	5814	20.892	0.116	5.8	50.0
17400	5747	20.765	0.119	6.8	57.0
17600	5682	20.641	0.127	8.0	63.0
17800	5618	20.520	0.12	8.5	68.5
18000	5555	20.402	0.12	9.0	74.0
18200	5494	20.287	0.126	10.1	80.0
18400	5435	20.174	0.128	11.0	85.5
18600	5376	20.063	0.133	12.0	90.0
18800	5319	19.955	0.13	12.5	94.5
19000	5263	19.849	0.132	13.0	98.0
19200	5208	19.745	0.134	13.2	98.5
19400	5155	19.644	0.136	13.5	98.8
19600	5102	19.545	0.134	13.0	97.0
19800	5050	19.447	0.136	12.9	94.5
20000	5000	19.352	0.137	12.5	91.0

c) za smešu S zračenu 60 min. na temperaturi 25°C



Slika 2.5.4. Smeša S zračena 60 min na temperaturi 25°C

Tabela 4. Podaci refleksionih spektara uzorka S2

\tilde{v} [cm ⁻¹]	λ [\AA]	α [°]	R	Y_{uz}	Y_{st}
14000	7143	23.423	0.11	0.1	0.9
14200	7042	23.231	0.22	0.2	0.9
14400	6944	23.044	0.22	0.2	0.9
14600	6849	22.862	0.55	0.5	0.9
14800	6757	22.685	0.6	0.6	1.0
15000	6667	22.513	0.5	0.6	1.2

Tabela 4. Nastavak

$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	λ [\text{Å}]	α [°]	R	Y_{uz}	Y_{st}
15200	6579	22.346	0.33	0.5	1.5
15400	6493	22.183	0.22	0.5	2.2
15600	6410	22.025	0.16	0.5	3.0
15800	6329	21.870	0.137	0.8	15.8
16000	6250	21.720	0.126	1.0	7.9
16200	6172	21.573	0.15	1.5	13.0
16400	6097	21.430	0.1136	2.5	22.0
16600	6024	21.290	0.1111	4.0	36.0
16800	5952	21.154	0.136	6.8	50.0
17000	5882	21.021	0.142	9.8	69.0
17200	5814	20.892	0.15	12.0	79.0
17400	5747	20.765	0.16	14.2	89.2
17600	5682	20.641	0.163	16.0	98.0
17800	5618	20.520	0.164	11.5	70.0
18000	5555	20.402	0.170	12.8	75.0
18200	5494	20.287	0.170	13.8	81.0
18400	5435	20.174	0.173	14.9	86.0
18600	5376	20.063	0.173	15.8	91.0
18800	5319	19.955	0.174	16.5	95.0
19000	5263	19.849	0.173	17.0	98.2
19200	5208	19.745	0.173	17.0	98.2
19400	5155	19.644	0.172	17.0	98.5
19600	5102	19.545	0.175	17.0	97.0
19800	5050	19.447	0.175	16.5	94.0
20000	5000	19.352	0.176	16.0	91.0

2.6. DIFRAKCIJA X-ZRAKA

Aparatura:

-Rentgenski difraktometar "PHILIPS" sa posebnim uređajem za regulisanje temperature.

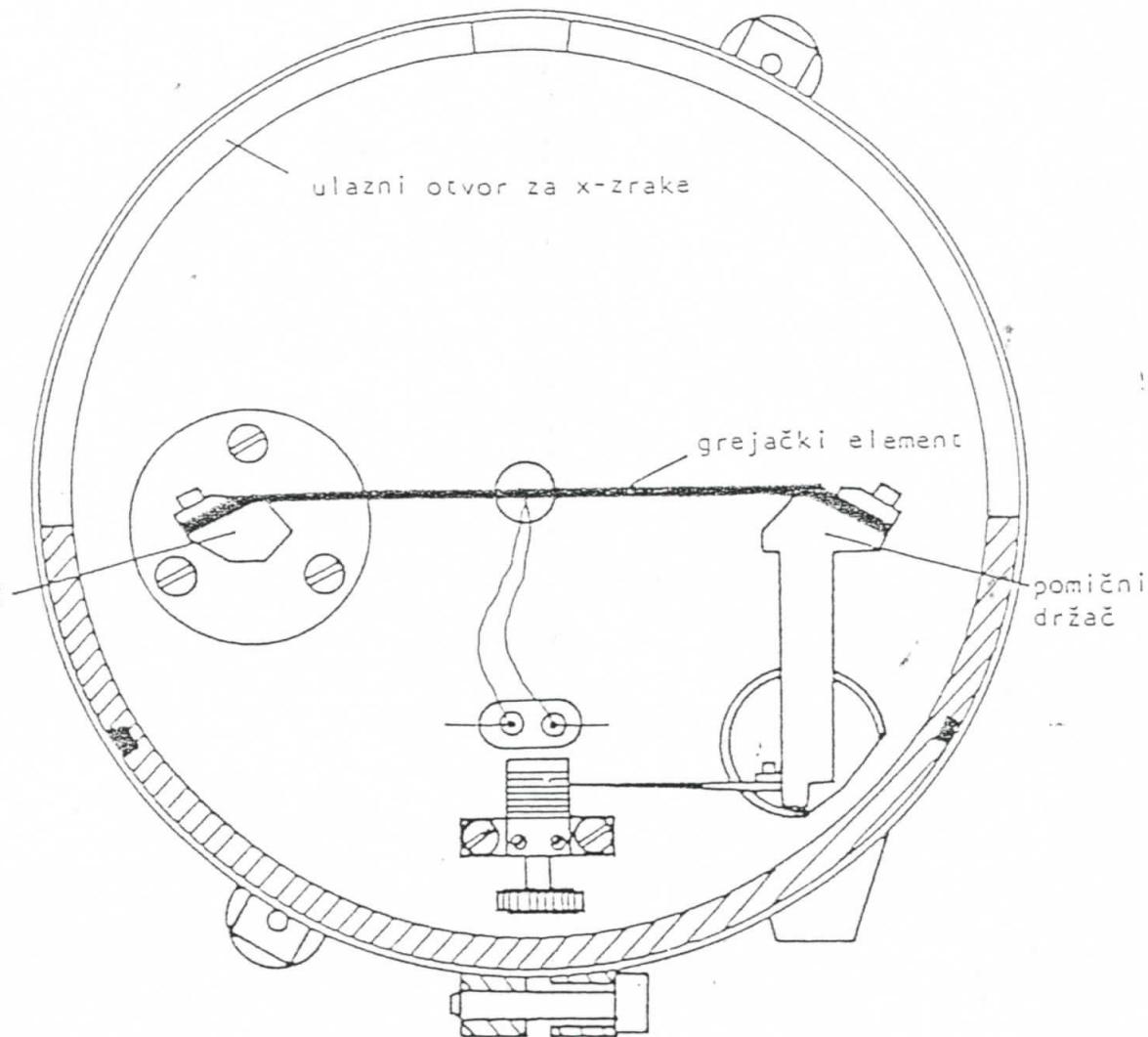
Uzorak se postavlja direktno na grejač u komori, na koju je prethodno bio nanesen specijalan Zapon-lak koji se razblažuje acetonom. Uzorak se nanosi u tankom sloju na grejač. Elemenat za grejanje je plavinska traka dimenzije 132x9x1 mm, a u njenom centru se nalazi Pt-10%RhPt termopar dijametra 0.35 mm i dužine 90 mm.

Postizanje odgovarajuće temperature, odnosno održavanje konstantnom, omogućuje se preko HTK-kontrola za grejanje, firme Anton-PAAR. Kontrola se može izvesti u temperaturnom intervalu od sobne do 1600°C sa tipičnom greškom od $\pm 0.02^\circ\text{C}/1^\circ\text{C}$ i maksimalno $\pm 0.1^\circ\text{C}/1^\circ\text{C}$

Komora adaptera se permanentno hlađi vodom, to omogućuje da ne dođe do neželjenog zagrevanja osjetljivih delova komore, takođe i programirano hlađenje uzorka.

Pri izvođenju eksperimenta uslovi rada su bili:

- vrsta X-zračenja: CuK α ($\lambda=0.1542 \text{ nm}$)
- vrsta filtra: nikal
- napon: V=30 KV
- jačina struje: I=30 mA
- početni ugao: $2\theta=2^\circ$
- osetljivost: 1×10^3



Slika 2.6.1. Komora difraktometra

Rezultati:

Dobijeni rezultati na grafiku predstavlja difrakcioni spektar X-zraka dobijen na uzorku smeše (10% holesteril hlorida, 10% holesteril-benzonata, 10% holesteril formijata, 70% holesteril-nonanoata)

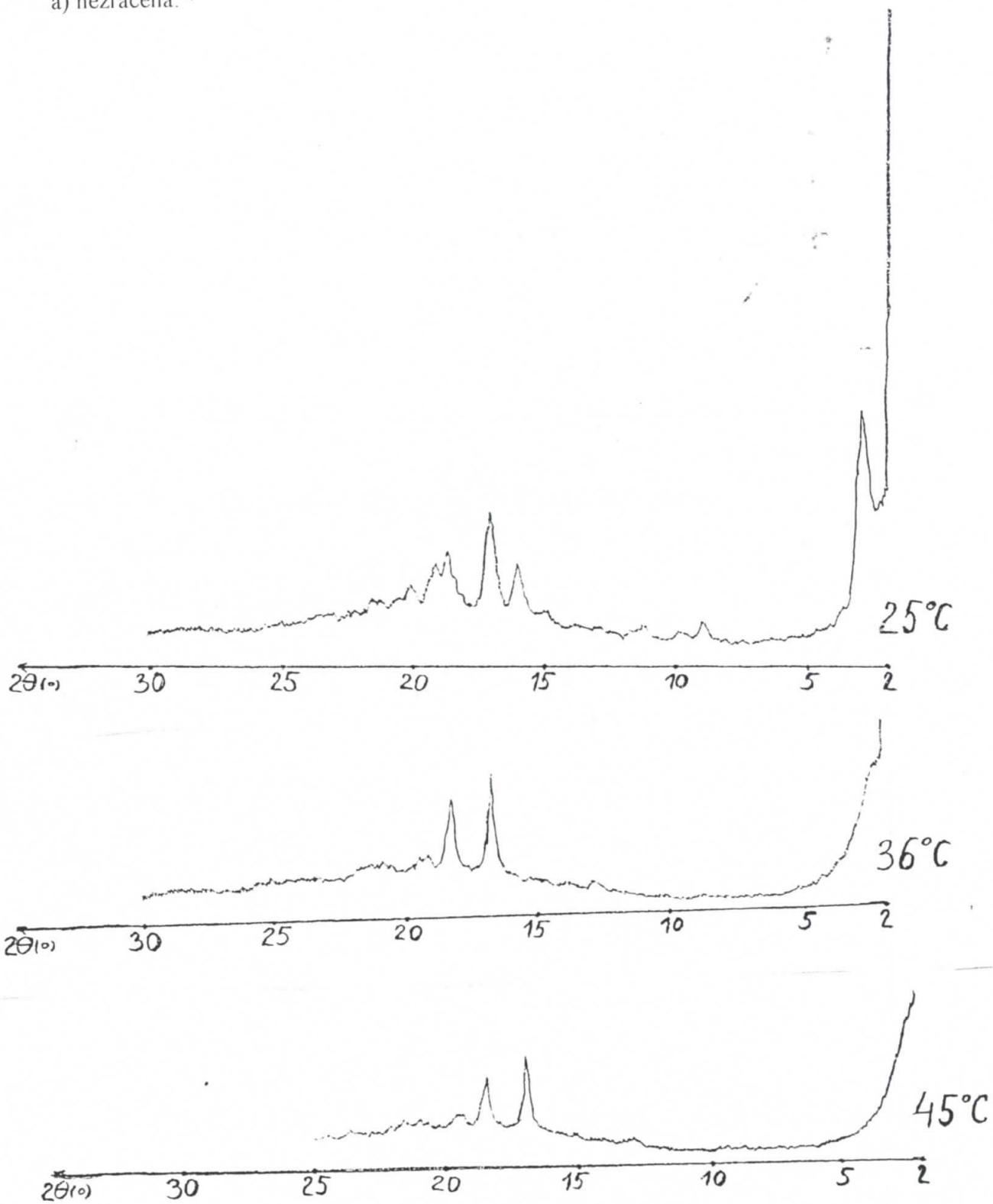
- a) nezračene (S)
- b) zračene 30 min (S1)
- c) zračene 60 min (S2)

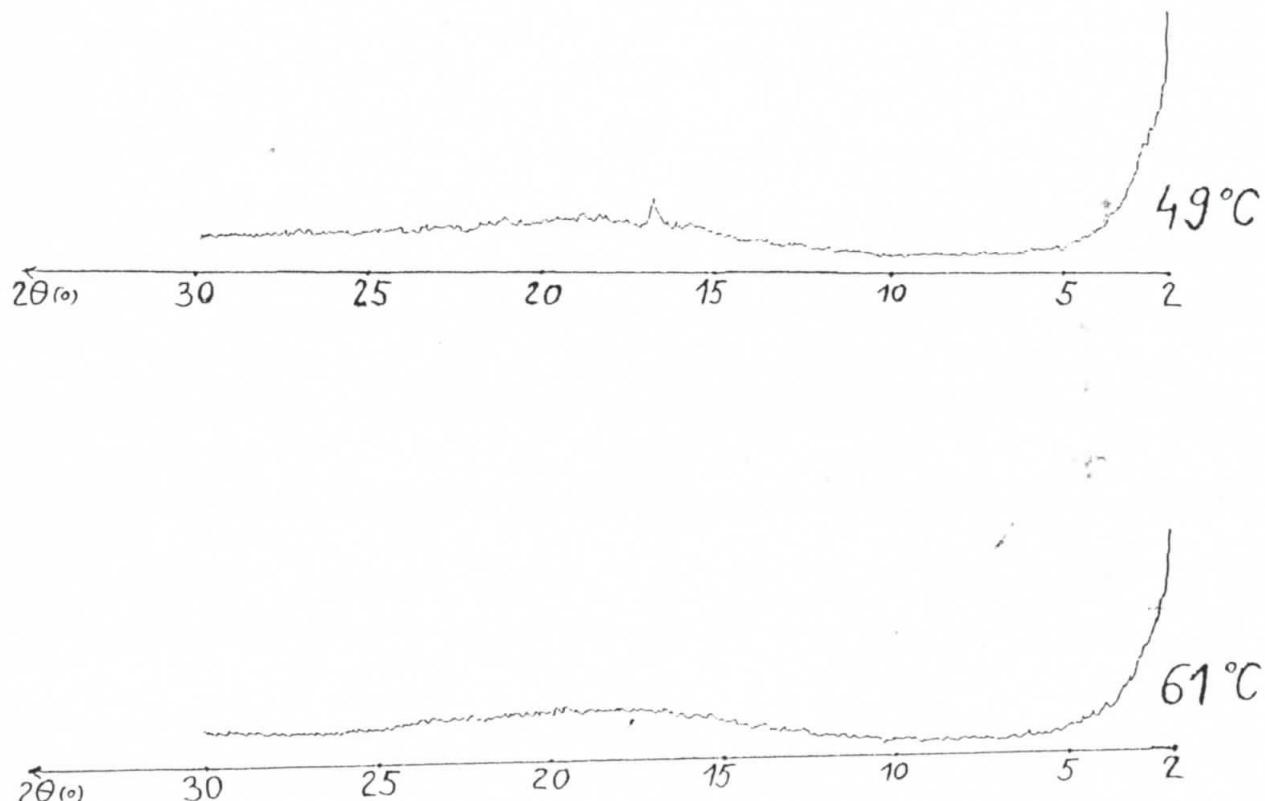
Na osnovu rezultata dobijenih sa difraktograma mogu se odrediti uglovi na kojima se javljaju difrakcijski maksimumi i izračunati odgovarajuća međuravanska rastojanja iz Bragovog uslova ($n\lambda=2\sin\theta$) što je tabelarno i grafički dato za sva tri slučaja.

Greške su računate po formuli: $s(d) = \sqrt{\left(\frac{d(d)}{d(\theta)}\right)^2 s^2(\Delta\theta)}$, $\Delta\theta = 0.005^\circ$.

$$s(d) = \frac{\lambda \cos\theta}{2 \sin^2 \theta} \Delta\theta \left(\frac{3.14}{180}\right), d = \frac{1.54 \text{ \AA}}{2 \sin\theta}$$

a) nezračena:



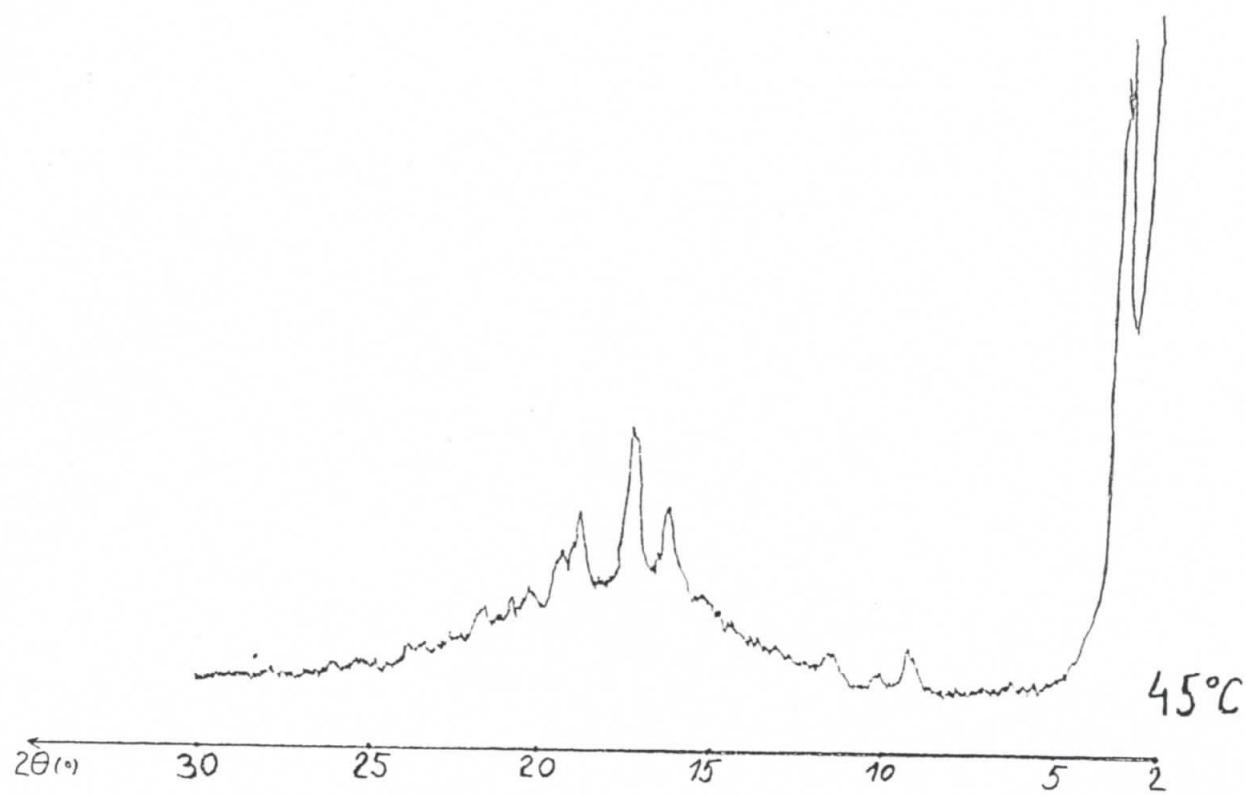
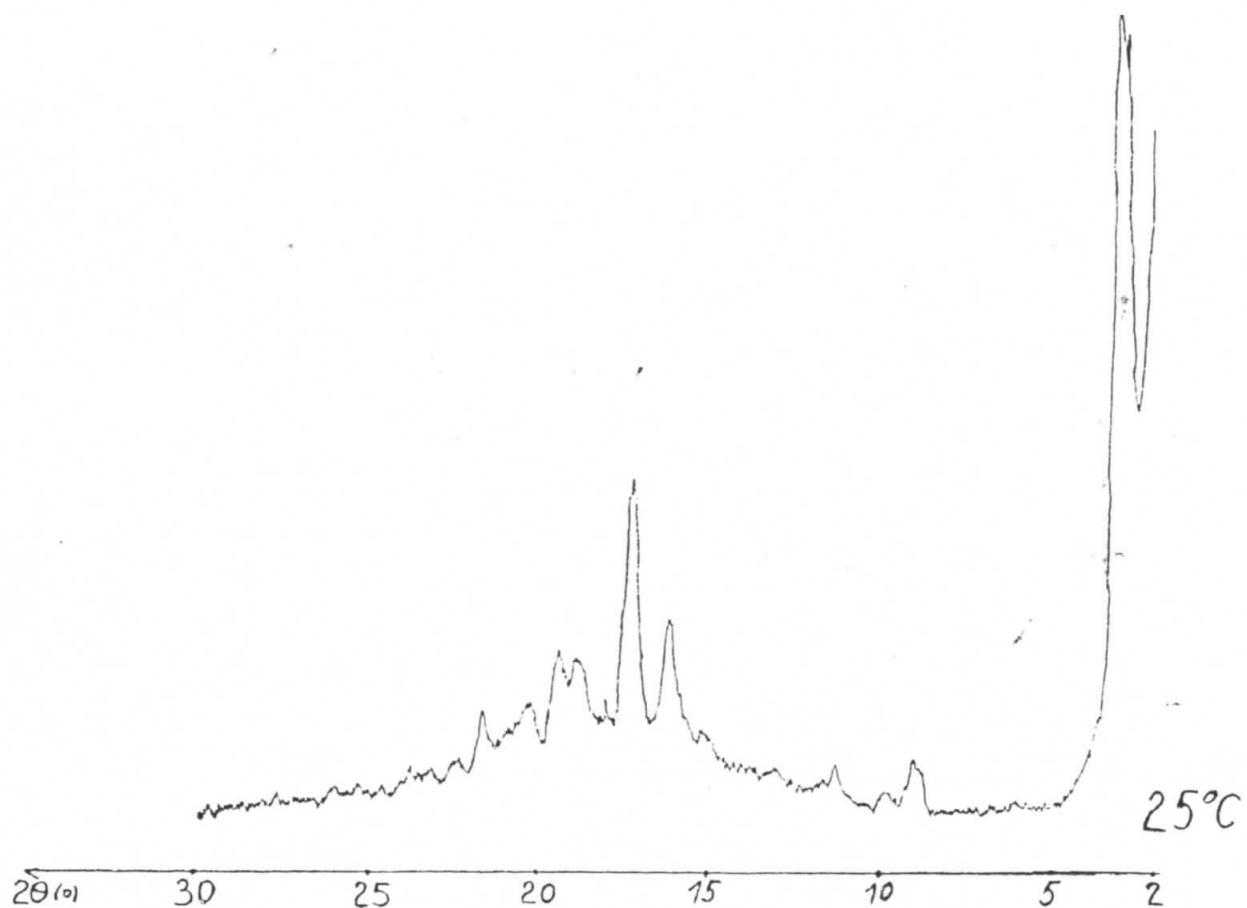


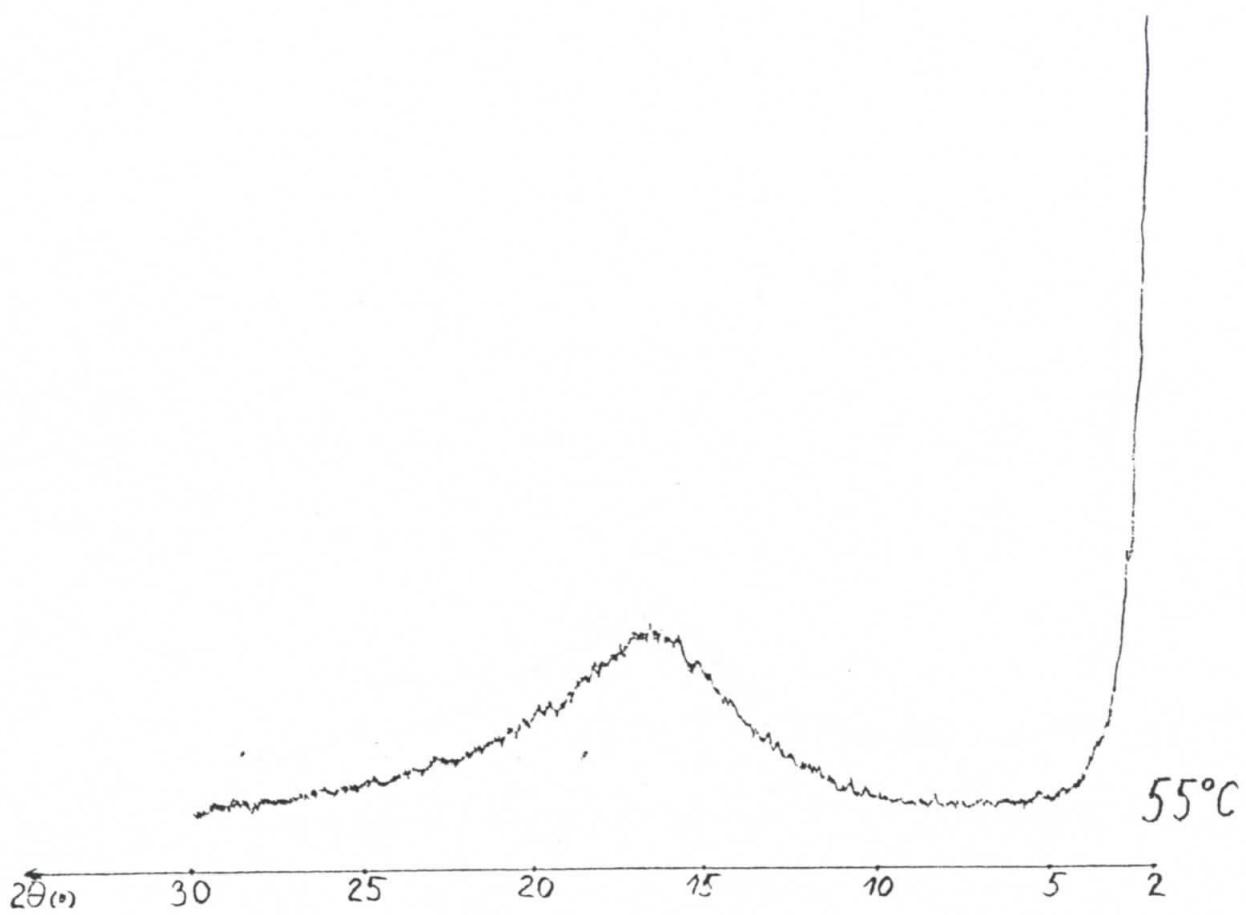
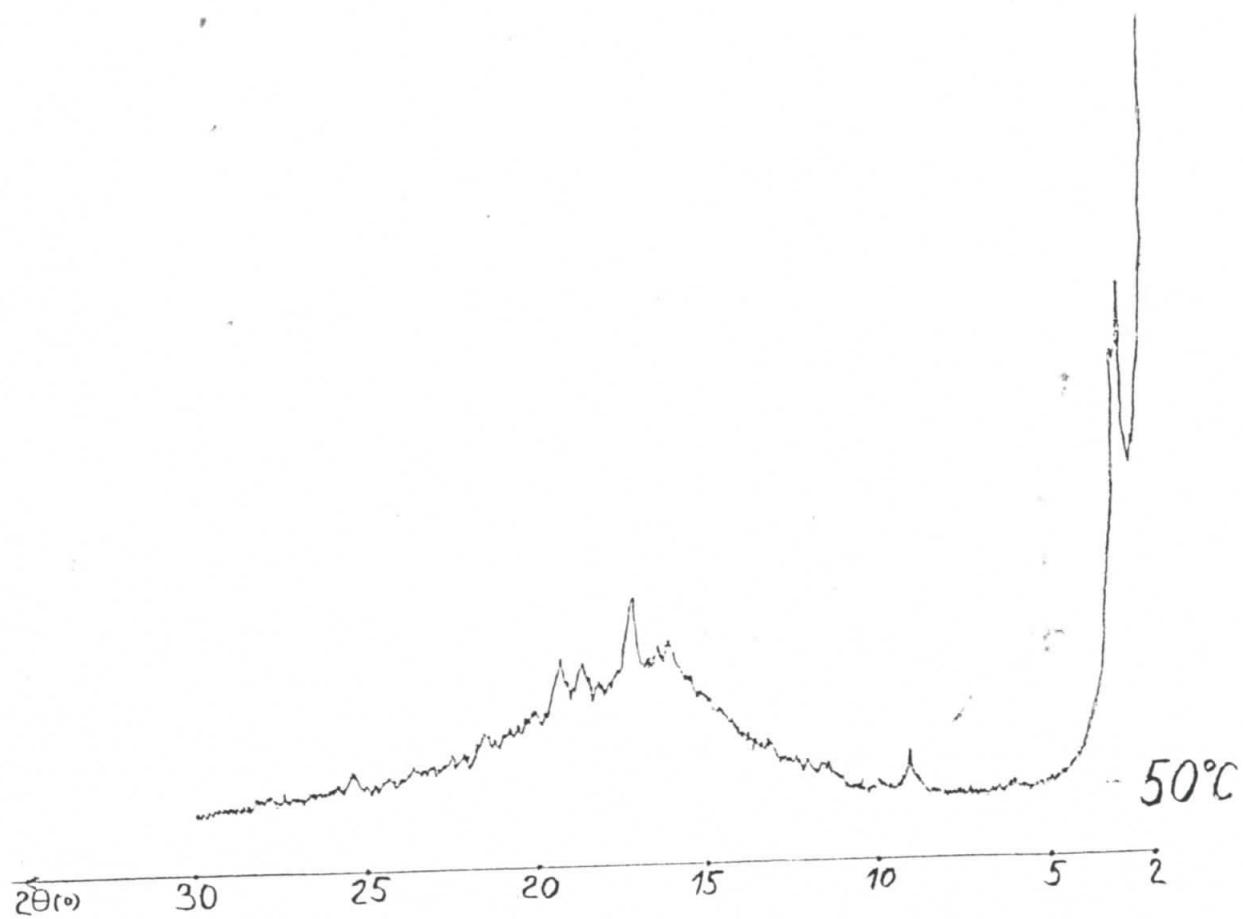
Slika 2.6.2. Difraktogram nezračenog uzorka S

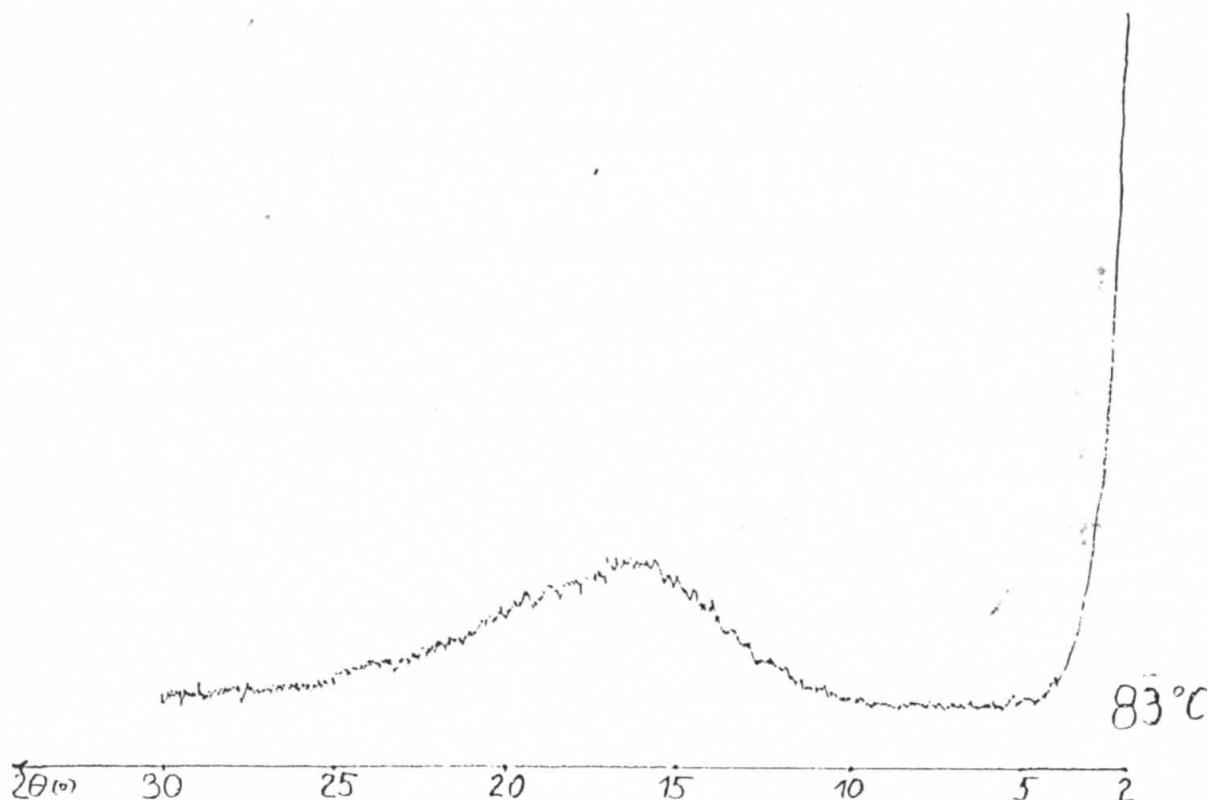
Tabela 5. Podaci difrakcije X-zraka uzorka S

N _o	t(°C)	2θ (°C)	θ (°C)	sinθ	$d(\text{\AA})$	$s(d)(\text{\AA})$
1.	25°C	3	1.5	0.026	29.61	0.0993
2.		17.2	8.6	0.149	5.167	0.00299
3.	36°C	2.4	1.2	0.0209	36.842	0.15371
4.		16.18	8.09	0.1407	5.472	0.003358
5.		18.4	9.2	0.15988	4.816	0.00259
6.	45°C	16.8	8.4	0.1460	5.2739	0.003116
7.		2.4	1.2	0.0209	36.842	0.09279
8.		18.3	9.15	0.159	4.842	0.002622
9.	49°C	2.5	1.25	0.0218	35.321	0.14128
10.		2.7	1.35	0.0235	32.765	0.12157
11.		18.4	9.2	0.1598	4.818	0.002596

b) S-zračena, 30 minuta:





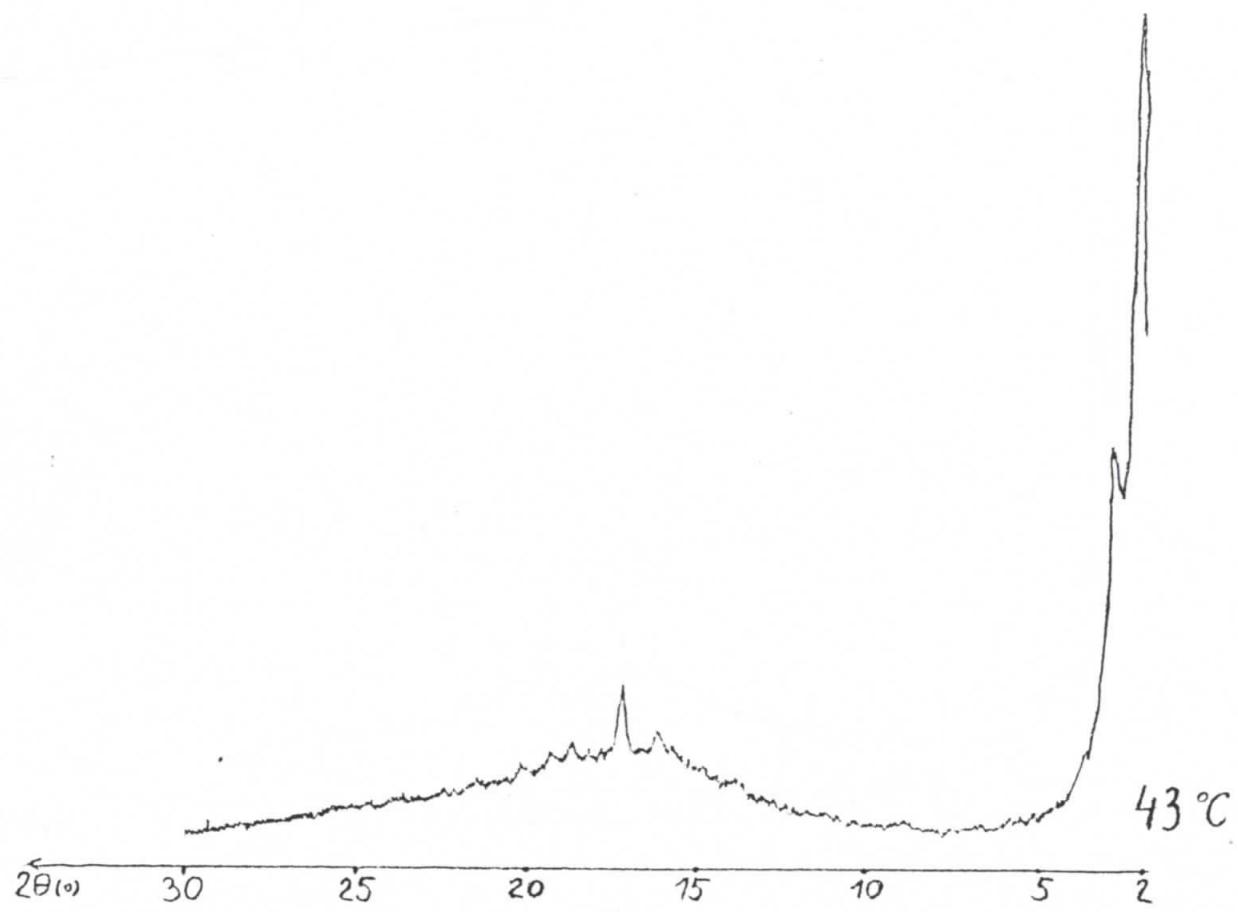
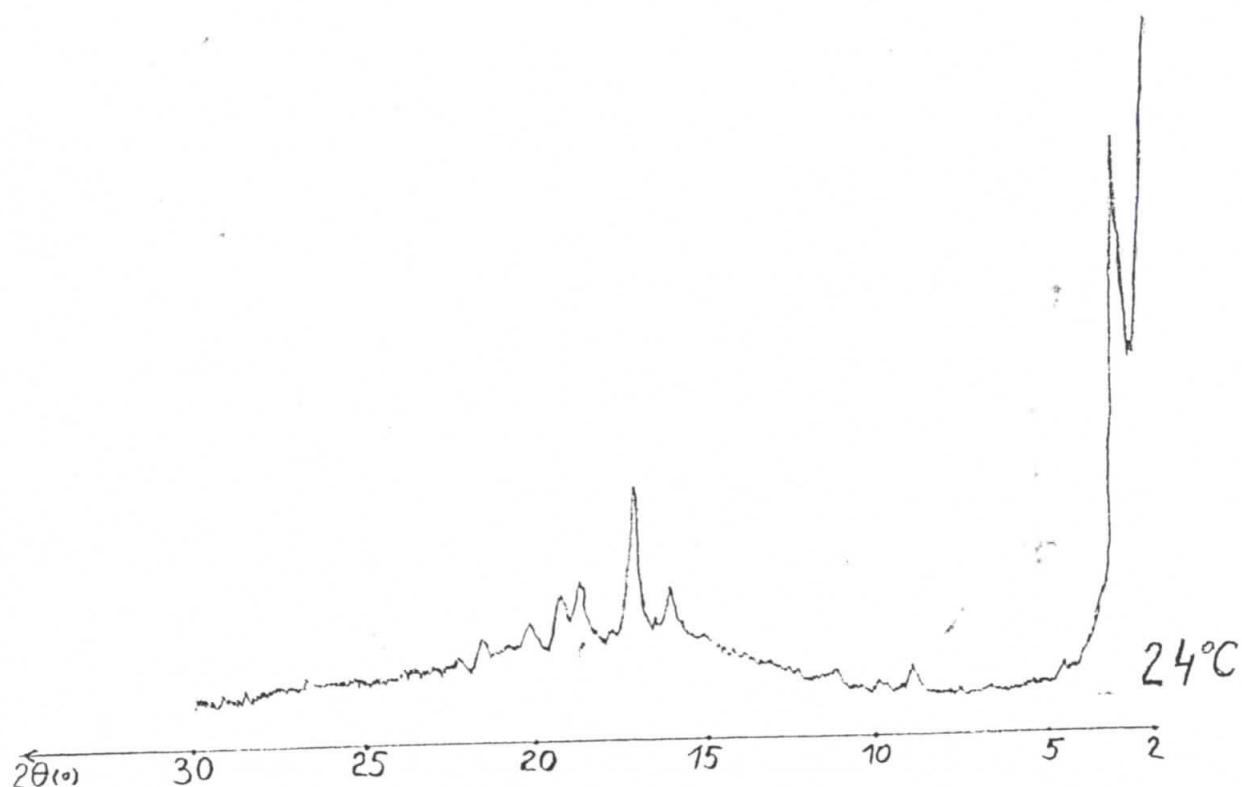


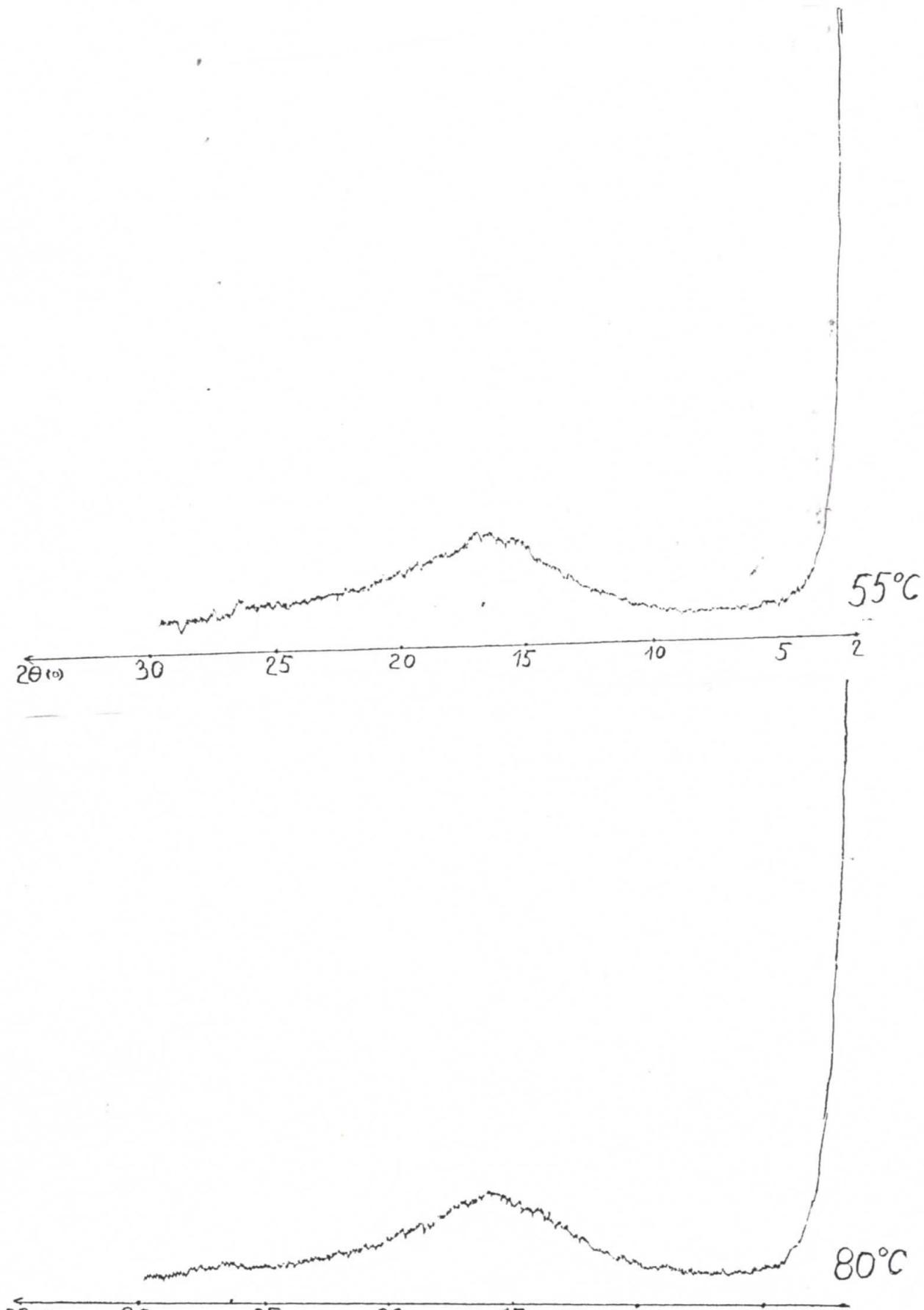
Slika 2.6.3. Difraktogram uzorka S1

Tabela 6. Podaci difrakcije X-zraka uzorka S1

N _o	t (° C)	2θ (°)	0 (°)	sinθ	d (Å)	s (d) (Å)
1.	24/25 °C	2.7	1.35	0.023	32.6828	0.126921
2.		9.1	4.55	0.0793	9.706	0.048746
3.		11.3	5.65	0.0984	7.821	0.0069024
4.		17.2	8.6	0.149	5.1492	0.002991
5.	45°C	2.8	1.4	0.024	31.515	0.1165
6.		2.9	1.45	0.0253	30.429	0.10742
7.		17.3	8.65	0.150	5.119	0.00295
8.	50°C	2.7	1.35	0.023	32.68	0.126921
9.		1.9	1.45	0.025	30.429	0.10742
10.		17.1	8.55	0.1486	5.179	0.003007

c) S-zračena 60 minuta





Slika 2.6.4. Difraktogram uzorka S2

Tabela 7. Podaci difrakcije X-zraka uzorka S2

N _o	t(° C)	2θ (°)	θ (°)	sinθ	d (Å)	s (d) (Å)
1.	24°C	2.7	1.35	0.023	32.68	0.1269
2.		3	1.5	0.026	29.415	0.099315
3.		9	4.5	0.078	9.814	0.011069
4.		17.2	8.6	0.149	5.149	0.00299
5.	42/43 °C	2.2	1.1	0.019	40.109	0.18600
6.		2.7	1.35	0.0235	32.68	0.12157
7.		2.9	1.45	0.0253	30.429	0.104889
8.		2.8	1.4	0.024	22.51	0.11656
9.		17.2	8.6	0.149	5.149	0.00299
10.	56°C	2.1	1.05	0.018	42.019	0.20729
11.		17.2	8.6	0.149	5.149	0.00299
12.	80°C	2.2	1.15	0.020	38.36	0.167886
13.		16.3	8.15	0.141	5.431	0.003343

Analiza rezultata:

Analizom difraktograma nezračenih i zračenih uzoraka utvrđena je značajna promena u intezitetu i položaju difrakcionih pikova. Na primjeru slučaju nezračenog uzorka difrakcionu sliku na t=45°C karakteriše širok difrakcionalni maksimum u oblasti 2θ=15-25° na kojim se superponiraju dva oštra difrakcionalna pika, dok pik pri malim uglovima (2θ=2-3°) izostaje. Kod uzorka zračenog 30 min. difrakcionalna slika na t=45°C pokazuje prisustvo veoma intenzivnog difrakcionog max na 2θ=3.2° dok se kod uzorka zračenog 60 min. položaj pika zadržava, a intezitet znatno smanjuje. Na širok difuzni maksimum u oblasti od 10-25°C u slučaju uzorka zračenog 30 min. na t=45°C superponira se niz oštih difrakcionih maksimuma, što govori o zaostatku kristalne faze (uzorak nije u potpunosti prešao u mezofazu) dok u slučaju uzorka zračenog 60 min. ovi pikovi izostaju. To znači da se na bazi podataka difrakcije X-zraka može izvršiti identifikacija vremenskog intervala izlaganja uzorka zračenja, kao i primljene doze zračenja. Uzorak 30 min apsorbuje dozu zračenja 1.25 Gy, uzorak 60 min apsorbuje dozu zračenja 2.5 Gy.

ZAKLJUČAK

U radu je izvršeno ispitivanje četvorokomponentne smeše (70% holesteril-nonanoata, 10% holesteril-formijata, 10% holesteril-benzoata, 10% holesteril-hlorida). Na bazi metode polarizacione mikroskopije, izvršena je identifikacija tipa mezomorfnog faznog prelaza, kao i temperature promene boje unutar holesteričke mezofaze. Formirana smeša je izložena uticaju snopa X-zračenja u periodu od 30-60 min, pri čemu je apsorbovana doza zračenja 1.256 Gy i 2.56 Gy, respektivno.

Utvrđeno je pomeranje temperature obrazovanja odgovarajuće boje mezofaze ka nižim temperaturama u zavisnosti od vremenskog intervala izlaganja zračenju za $\Delta t \cong 3^\circ\text{C}$ (30 min.), odnosno $\Delta t \cong 6^\circ\text{C}$ (60 min.).

Na bazi talasne dužine maksimuma reflektovane svetlosti određen je korak holesteričke spirale. Takođe je utvrđeno pomeranje maksimuma reflektovane svetlosti zračenih uzoraka u odnosu na nezračene za $\Delta\lambda_1=47.6$ nm (30 min.) i $\Delta\lambda_2=19.64$ nm (60 min.).

Smeše su ispitane difrakcijom X-zraka na kristalnom prahu neorientisanih uzoraka i utvrđena je značajna promena difrakcione slike zračenih uzoraka u odnosu na nezračeni uzorak.

Ovako dobijeni rezultati pokazuju da se smeše tečnokristalnih supstancija mogu koristiti za identifikaciju vremena izlaganja supstancija kontinualnom delu X-zračenja, kao i identifikacija primljene doze zračenja.

REFERENCE

- [1] F. Reinitzer/Monatsh 9.421 (1888)
- [2] Lehman O./Z. Phys. Chem. (Leipzig) 4.62 (1889)
- [3] Lehman O./Z. Krist. 18.464 (1890)
- [4] Lehman O./Ann. Physik. 27.213 (1908)
- [5] Lehman O./Ann. Physik. 27.1099 (1908)
- [6] Friedel G./Ann. Phisique 18.273 (1922)
- [7] Frank F. G./Disc. Faraday Soc. 25.19 (1958)
- [8] G. H. Heilmeier/Appl. Phys. Lett. 13.46 (1968)
- [9] D. Z. Obadović, M. Stančić, R. Radosavljev, Neke mogućnosti primene holesteričkih tečnih kristala u detektorskim aparaturama značajnim za službu bezbednosti, Nauka bezbednost policija (NBP), Vol. 2., br. 2., 1997.
- [10] Milivoje M. Rakočević, geni molekuli i jezik, Naučna knjiga, Beograd (1988)
- [11] D. Z. Obadović, M. Stančić, A. Vajda and D. Lazar: Structural investigation of the irradiated threecomponent mixtures of some Liquide crystals; Zbornik radova PMF, vol. 26., str. 54., 1996.
- [12] D. Z. Obadović, M. Stančić, L. Bata and A. Vajda: The study of the influence of the ionizing radiation onto the phase transitions of the mixtures of some cholesteric liquid crystals; SPIE-the International Society for Optical Engineering, Polish chapter, (in press)
- [13] F. Reinitzer/Ann. Physik. 27.213 (1908)
- [14] Meier W., Meier G./Z. Naturforsch 16a (1961)
- [15] Saupe, Maier/Z. Naturforsch 16a (1961)
- [16] Sacmann, Demus/Mol. Cryst. 2.81 (1966)
- [17] Saupe, Englert/Mol. Cryst. 1.503 (1966)
- [18] Saupe A. (Angew. Chem. (engl.)) 7 (1968)
- [19] Sackman, Demus/Fortsch. chem. Forssech. 12 (1969)
- [20] Taylor, Farason and Arora/Phys. Rev. Lett. 24, 25 (1970)
- [21] Kast W./Z. Physik. 71, 39 (1931)/Phys. Z. 36.869 (1935)
- [22] Zocher H./Phys. Z. 28.790 (1927)/Trans. Faraday Soc. 29.945 (1933)/Kolloid Z. 75.161 (1936)/Ann. Phys. 31.570 (1938)
- [23] Ornstein L. S./Kolloid Z. 69, 137 (1934)
- [24] Ornstein L. S./Kolloid Z. 69, 137 (1934)
- [25] Mc Bain J. W."/Colloid Chemistry", Chemical Catalogue Co., Inc., New York, vol. 1, 138 (1926)
- [26] Zocher H./Kolloid Z. 75.161 (1936)/Ann. Phys. 31.570 (1938)

- [27] Dreyer J. F./US Patent 2.524, 286. Chem. Abs. 45, 3534 (1951)
- [28] Williams R./J. Chem. Phys. 39, No 2 (1963)
- [29] Williams, Heilmeier/J. Chem. Phys. No 2 (1966)
- [30] Heilmeier G. H./J. Chem. Phys. 44, No 2 (1966)
- [31] Heilmeier, Zanoni and Barton/Proc. IEEE 56 (1968)
- [32] Helfrich, Oh/mol. Cryst. Liquid Cryst. 14 (1971)
- [33] Williams, E. L."/Liquid Crystals for electronic Devices", Park Ridge, New York (1974)
- [34] Friedel G./Ann. Phisique 18, 273 (1922)
- [35] I. L. Fergasson/Sci. Am. 211, 76 (1964)
- [36] Mauguin C./Phys. Z. 12, 1011 (1911)
- [37] Ornstein L. S./Z. Krist. 79, 10 (1931)/Kolloid Z. 69, 137 (1934)
- [38] Fergasson, Goldberg, Nadalin/Mol. Cryst. 1, 315 (1966)
- [39] Fergasson J./Mol. Cryst. 1, 309 (1966)
- [40] Hass, Wysocki/Mol. Cryst. Liquid Crystal. 7 (1969)
- [41] Helfrich W./phys. Rev. Lett. 3 (1972)
- [42] Castellano, Brown/Chem. Technol. 3, No 4 (1973)
- [43] Cholesteric Liquid Crystals: their Technology and Applications, Locus (1975)
- [44] Liquid Crystals and their Applications, ed. T. Killard, Optozonic Press, New York (1975)
- [45] Maier, Sackmann, Grabmaier/"Applications of Liquid Crystals", Springer Verlag, Berlin (1975)
- [46] Kubelka P. and Munk F. Z. Techn. Phys., 12, 593 (1931)
- [47] Leclercq M., at al./r hebd. Seanc. Acad. Sci., Paris 264, 1789 (1967)
- [48] McMillan W. L./Phys. Rev. A6, 936 (1972)
- [49] Barral E. M., at al./Mol. Cryst. Liquid Cryst. 8, 27 (1969)
- [50] W. G. Meritt, at al./ /Mol. Cryst. Liquid Cryst. 15, 105 (1971)
- [51] Davis G. J., at al./ /Mol. Cryst. Liquid Cryst. 10, 1 (1970)
- [52] D. Z. Obadović, M. Stančić, D. Lazar: Spectroscopic and X-ray study of the mixture of some cholesteric liquid crystals, Balkan Physics Letters, submitted

LITERATURA

- [1] D. Obadović, Tečni kristali, zbornik predavanja sa republičkog seminara o nastavi fizike, Beograd 20.1 (1995)
- [2] D. Z. Obadović, J. Šetrajčić, B. Vujičić i Ž. Škrbić, Osnovna merenja u fizici, Univerzitet u Novom Sadu PMF, 1996
- [3] Slobodan Carić, Dragoslav M. Petrović, Svetlana R. Lukić, Fizika čvrstog stanja-eksperimentalna fizika, Beograd 1990
- [4] Demus D. and Rickter L.: Textures of Liquid Crystals, Veb Leipzig, 1980
- [5] Gray G. W.: Molecular Strukture and the Properties of Liquid Crystals, Academic Press, London, 1962
- [6] Gray G. W. and Winsor P. A.: Liquid Crystals and Plastic Crystals (I, II), Ellis Horwood Ltd., Chichester, 1974
- [7] Tatić Ž.: Osobine Cholesteril-propionata u Stanju Holesteričkog Tečnog Kristala (diplomski rad), Novi Sad, 1981
- [8] Tóth Kántona Tibor: Ispitivanje fizičkih osobina trokomponentnih smeša nekih holesteričnih tečnih kristala (diplomski rad), Novi Sad, 1991

