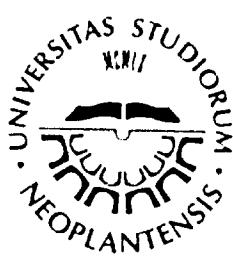




UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
DEPARTMAN ZA FIZIKU



УНИВЕРЗИТЕТ У НОВОМ САДУ
ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ

ПРИМЉЕНО	- 8. ДЕЦ. 2003.
ОРГАНИЗЈЕД	БРОЈ
0603	9/771

Svetlana Mihailović

UTICAJ HIRALNIH
NEMEZOGENIH ADITIVA
NA FAZNE PRELAZE
HOLESTERIL NONANOATA

DIPLOMSKI RAD

Novi Sad, 2003. godina

Najiskrenije se zahvaljujem

dr Dušanki Obadović, svom mentoru, na nesobičnoj i dragocenoj pomoći,

*dr Dušanu Lazaru, na obezbeđivanju uslova za izvođenje eksperimenta,
Sanji Mrazovac i mr Maji Garić, na pomoći pri izvođenju eksperimentalnog dela rada,
mr Biljani Mihailović, svojoj sestri, na velikoj pomoći pri izboru literature
i svima onima koji su na neki način dali svoj doprinos ovom radu.*

*Ako neko od mojih kolega bude htio da zakorači u čudesan svet tečnih kristala
i ako bude čitao ove redove*

biće mi veoma drago.

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. PODELA I STRUKTURNΑ GRAĐA TEČNIH KRISTALA	3
2.1. Faze tečnih kristala	4
2.1.1. Izotropska faza	4
2.1.2. Nematska faza	4
2.1.3. Smektička faza	6
2.1.4. Holesterička faza	8
2.1.5. Faza izgleda diska	10
3. TEKSTURE TEČNIH KRISTALA	11
3.1 Tekstura linija (schlieren)	11
3.2. Tekstura u obliku lepeze (fan-like)	12
3.3. Planarna holesterička tekstura (Granžanova)	12
4. PRIMENA HOLESTERIČKIH TEČNIH KRISTALA	14
4.1. Detektori jonizujućeg zračenja	14
4.1.1. Jonizujuće zračenje i izvori jonizujućeg zračenja	14
4.1.2. Biološki efekti jonizujućeg zračenja	15
4.1.3. Dejstvo jonizujućeg zračenja na čoveka	15
4.2. Termometri	15
4.3. Ispitivanje mikropukotina	15
4.4. U elektronskoj industriji	16
4.5. Senzori	16
4.6. Kreiranje materijala	16
5. EKPERIMENTALNE METODE ISPITIVANJA	17
5.1. Karakteristike supstancija	17
5.1.1. Holesterol nonanoat ($C_{36}H_{62}O_2$)	17
5.1.2. Estradiol diacetat (EdAc ₂)	17
5.1.3. Estradiol dipropionat (EdPr ₂)	18
5.1.4. Estradiol dibenzoat (EdBz ₂)	18
5.2. Optička ispitivanja	18
5.3. Metoda difrakcije X-zraka	20

6. EKSPERIMENTALNI REZULTATI	22
6.1. Formiranje dvokomponentnih smeša	22
6.2. Ispitivanje holesteril nonanoata (90%) + estradiol diacetata (10%) - uzorak 1	22
6.3. Ispitivanje holesteril nonanoata (90%) + estradiol dipropionata (10%) – uzorak 2	26
6.4. Ispitivanje holesteril nonanoata (90%) + estradiol dibenzoata(10%) - uzorak 3	30
6.5. Metoda difrakcije X-zraka	34
7. ZAKLJUČAK	39
8. LITERATURA	41

1. UVOD

Ovaj rad je posvećen problematički tečnih kristala i stoga će u uvodu biti dat detaljniji pregled osnovnih pojmove vezanih za tečne kristale.

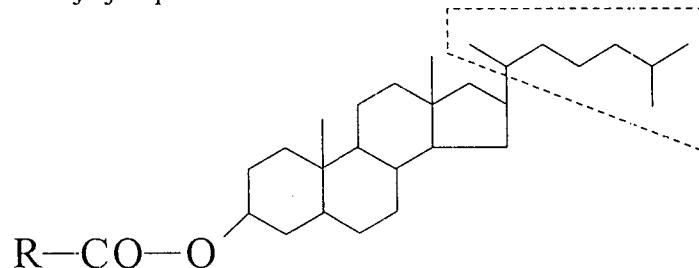
Tečni kristali su supstancije koje prilikom topljenja obrazuju prelaznu fazu, koja se po svojim osobinama može svrstati između čvrste, kristalne faze i anizotropne tečnosti. Sastavljeni su od organskih molekula, koji u zavisnosti od tipa tečnog kristala (nematici, holesterici ili smektici), mogu imati različite oblike. Na primer molekuli nematika imaju izduženu formu oblika štapa, dok molekule holesterika karakterišu stepeničasta formu, koja uzrokuje spiralnu prostornu konfiguraciju.[1] Tipičan predstavnik smektičkih tečnih kristala, koji poseduju najveći stepen uređenosti, je estar n-azoksibenzolove kiseline, koji takođe ima štapićast oblik. Moguće molekularne forme su:

1. organski molekuli čija je opšta formula:



gde su R i R' kratki elastični lanci. Tipični primjeri su p-azoksi-anizol (»PAA«) i N – (n-metoksibenziliden) – n – butil – anilin (»MBBA«), koji spadaju u grupu nematskih tečnih kristala.

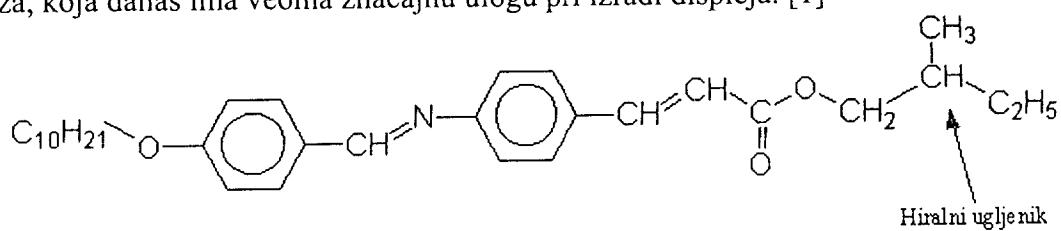
2. estri holesterola čija je opšta formula:



a grade holesteričke tečne kristale.

3. izdužena spiralna jezgra – koja se javljaju kod nekih sintetičkih polipeptida, zatim kod DNK i kod nekih virusa
4. složenije kombinacije molekula i jona koji grade liotropne tečne kristale, a kao tipičan primer se može navesti u sistemima sapun-voda. [2]

Izgled molekula često daje kvalitativnu informaciju o makroskopskom ponašanju sistema, predviđa mnoge nijanse i ponekad važne makroskopske crte. Na primer, hiralna priroda »DOBAMBC«-a dozvoljava da se u sistemu javi feroelektrična faza, koja danas ima veoma značajnu ulogu pri izradi displeja. [1]



p – decilosibenziliden – p' - amino – 2 – metilbutilcinamat (»DOBAMBC«)

Ispitivanje tečnih kristala vezuje se za radove austrijskog botaničara F. Rajnicera (*F. Reinitzer*) koji je 1898. godine proučavajući uticaj različitih supstancija na rast biljaka otkrio fenomen tečnih kristala. Primetio je da neke od ovih supstancija (estri holesterola) prilikom topljenja obrazuju mutni rastop za koji je prepostavljeno da predstavlja smešu dva jedinjenja. Međutim, svi pokušaji razdvajanja komponenata smeše su ostali bez rezultata. Posmatrajući jednu od ovih supstancija (holesteril benzoat) pomoću polarizacionog mikroskopa nemački fizičar O. Leman (*O. Lehman*) je utvrdio da se mutni rastop, koji se u ovom slučaju formira i prilikom zagrevanja i prilikom hlađenja u temperaturskoj oblasti od 145°C do 179°C, sastoji od optički anizotropnih, međusobno neuređenih oblasti, na čijim se granicama svetlost rasejava i čini ga mutnim. Sve supstancije koje u određenoj temperaturskoj oblasti obrazuju ovakvu tečno-kristalnu fazu (mezofazu) Leman naziva **tečnim kristalima** (*flüssige krystalle*).[3] Dakle, pod terminom tečni kristal podrazumeva se specifično agregatno stanje materije koje predstavlja intermedijarnu fazu između kristala (čvrstog tela, u užem smislu reči) i amorfne tečnosti. [4]

Nagli porast interesovanja za istraživanja u ovoj oblasti javlja se krajem 60-tih godina, kada G. Frank (*G. Frank*) postavlja teoriju kontinuma za tečne kristale, koja omogućava rešavanje nekih biofizičkih problema. Intenzivnim istraživanjima u ovoj oblasti su se bavili vrhunski naučnici kao što su G.V. Grej (*G.W.Gray*), De Žen (*De Gennes*), Dž. Fergason (*J. Fergason*), G. Braun (*G. Brown*), G. Hajlmajer (*G. Heilmeyer*), itd. [3]

Zahvaljujući termičkoj osjetljivosti, tečni kristali su našli primenu u merenju temperature, što se može iskoristiti na primer u medicini, za izradu igračaka...

Istraživanja tečnih kristala označila su put otvaranja fizike organskih sistema, a ubrzo je počeo razvoj fizike polimera.

Na vitalnost živih organizama jako utiču holesterički estri, koji pokazuju tečno-kristalno stanje. Prilikom pojave određenih bolesti holesterički estri se kristališu, dakle vrši se fazni prelaz i u živim organizmima. Pouzdano se zna da organele ćelija, sive moždane ćelije itd. poseduju tečno-kristalnu fazu. Slojevi tečnih kristala omotavaju nerve (mielinski slojevi) i ponašaju se kao izolatori sprečavajući isticanje signala i kratke spojeve među njima. Prepostavlja se da je prilikom nastanka života na Zemlji prva "živa" plazma imala osobine tečnih kristala.

Ove činjenice otvaraju mogućnost ispitivanja tečnih kristala sa biološkog, odnosno medicinskog stanovišta. [2]

U ovom radu izvršeno je ispitivanje dvokomponentnih smeša tipičnog predstavnika holesteričkih tečnih kristala, holesteril nonanoata sa nemezogenim hiralnim aditivima. Ispitivanja su preduzeta sa ciljem da se utvrdi uticaj nemezogenih hiralnih aditiva na fazne prelaze holesteril nonanoata. Posebna pažnja je posvećena optičkim ispitivanjima, kao i metodi difrakcije X-zraka na neorientisanim uzorcima.

2. PODELA I STRUKTURNΑ GRAĐΑ TEČNIH KRISTALA

Jedinjenja koja mogu obrazovati stanje mezofaze nazivaju se **mezogena**. Ona se mogu podeliti u dve velike grupe: **amfifilna** i **neamfifilna**. Amfifilna mezogena jedinjenja spadaju u grupu liotropnih tečnih kristala, koji obrazuju mezofazu rastvaranjem u vodi ili organskim rastvaračima. Neamfifilna jedinjenja obrazuju mezofazu u procesu grejanja ili hlađenja i nazivaju se termotropni tečni kristali. [5]

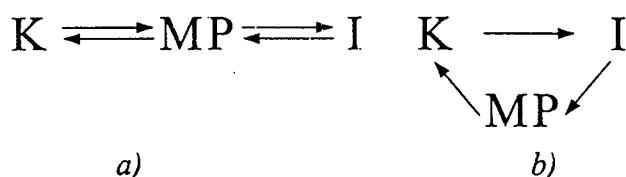
Jedinjenja koja ne mogu obrazovati stanje mezofaze su **nemezogena**, tj. nisu tečni kristali.

Između tipične slučajne orientacije molekula koja se javlja u tečnostima i stroge orientacije molekula karakteristične za kristalne strukture, ove supstancije se u određenom temperaturnom intervalu nalaze u stanju koje se po osobinama nalazi između tečnosti i kristala, a naziva se **mezofazom**. Ispod ovog temepraturnog intervala supstancija egzistira samo u čvrstom, a iznad samo u tečnom stanju.

Imajući u vidu način obrazovanja mezofaze tečni kristali se mogu svrstati u dve grupe:

- a) TERMOTROPNI TEČNI KRISTALI
- b) LIOTROPNI TEČNI KRISTALI

U slučaju termotropnih tečnih kristala obrazovanje mezomorfnog faznog prelaza može biti reverzibilno, što znači da se mezofaza formira i u procesu zagrevanja, kao i u procesu hlađenja (**enantiotropni tečni kristali**) ili se ona može formirati samo u procesu hlađenja iz izotropne faze (**monotropni tečni kristali**). (Sl. 2.1.)



Sl. 2.1. Fazni dijagrami a) enantiotropnog i b) monotropnog tečnog kristala

Liotropne tečne kristale obrazuju neki sapunski sistemi (kalijum oleat) u vodenom rastvoru ili u rastvoru parafina. U ovom slučaju koncentracija rastvora utiče na temperaturnu oblast mezofaze.

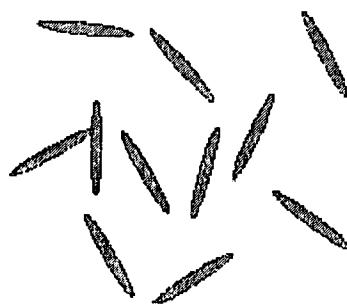
Liotropni tečni kristali omogućuju difuziju tečnosti u biološkim sistemima uz očuvanje unutrašnje strukture. Supstancije koje ulaze u sastav živih organizama, belančevine, masti, nukleinske kiseline u vodenom rastvoru ili drugim rastvorima poseduju tečno-kristalnu fazu. Estarski ekstrakt čovečijeg mozga, mielinski slojevi koji obmotavaju centralnu belančevinu nervnog vlakna (akson), tanka mišićna vlakna, dvostruki slojevi lipida u biomembranama poseduju osobine tečnih kristala. [6]

Mnoge termotropne susptancije između čvrste i izotropne faze mogu obrazovati više različitih tipova mezofaza. Ovakve tečno-kristalne supstancije nazivaju se **polimorfnim**. [5]

2.1. Faze tečnih kristala

2.1.1. Izotropska faza

U ovoj fazi molekuli su nasumice poredani i ne pokazuju posebnu uređenost. (Sl. 2.2)



Sl. 2.2. Uređenost molekula izotropske faze

Izotropska faza ima niski viskozitet i može biti kristalno jasna. Ne pokazuje se uređenost na daljinu ili orijentaciona uređenost molekula, iako ova vrsta uređenosti može postojati na skali kratkih dužina (desetina Å) koja odgovara rastojanju nekoliko molekula. Za sve praktične namene makroskopske osobine izotropske faze su slične nekoj drugoj izotropskoj tečnosti kao što je na primer voda.

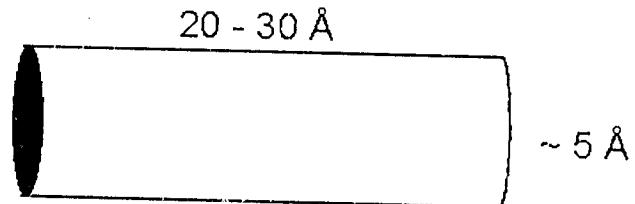
2.1.2. Nematska faza



Sl. 2.3. Uređenost molekula nematske faze

Većina molekula nematske faze se orijentiše u istom pravcu (Sl. 2.3.), koji je definisan jediničnim vektorom, \vec{n} (direktorom), a posledica je postojanje makroskopske anizotropije, koja se ogleda u mnogim osobinama materijala kao što su dielektrična konstanta, indeks prelamanja... Uređenost molekula nematske faze u jednom pravcu uslovjavaju slabe sile koje deluju između molekula nematika i zida suda u kome se nalaze ili podloge na koju se nanose.

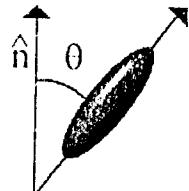
Molekuli tečnog kristala nematskog tipa imaju nekoliko zajedničkih karakteristika. Među njima su molekulska struktura slična štapu (Sl. 2.4.), nepokretnost duge ose, jaki dipoli itd. [1]



Sl. 2.4. Izgled molekula nematika

Da bi kvantitativno odredili stepen uređenosti molekula definiše se parametar uređenosti (S):

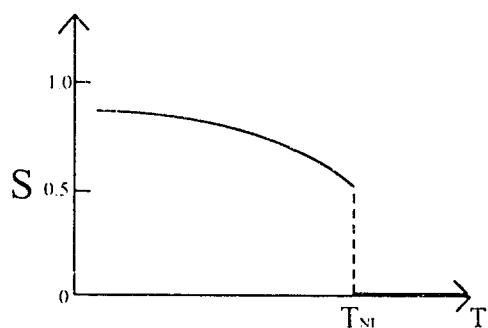
$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle$$



Sl. 2.5. Ugao nagiba molekula u odnosu na \bar{n}

gde je θ - ugao između direktora, \bar{n} i duge ose svakog molekula (Sl. 2.5.). U izotropskoj tečnosti nema uređenosti molekulskih osa i zato je taj parametar jednak nuli. U slučaju potpune uređenosti S teži jedinici. Tipična vrednost za parametar uređenosti kod tečnih kristala je u rasponu od 0.3 do 0.9 i funkcija je temperature, odnosno zavisi od kinetičkog termičkog kretanja molekula.

Zavisnost S od temperature za nematske tečne kristale je prikazana na grafiku (Sl. 2.6.):

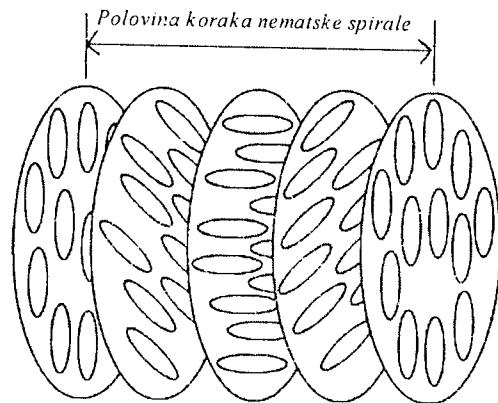


Sl. 2.6. Grafik zavisnosti parametra uređenosti od temperature za nematike (T_{NI} – temperatura prelaza N→I)

Tendencija tečno - kristalnih molekula nematika da se orijentisu duž direktora uslovjava anizotropiju nematske tečnosti. Ovaj izraz znači da svojstva materijala zavise od pravca u kome se mere (na primer lako je preseći komad drveta po vlaknima odnosno lakše ga je preseći uzduž nego popreko). [7]

Specijalne vrste nematskih tečnih kristala nazivaju se **hiralni nematici**, koji imaju veliku primenu pri izradi displeja. Hiralnost omogućava jedinstvenu sposobnost nematika da selektivno reflektuju jednu komponentu kružno polarizovane svetlosti.[8] U ćelijama sa hiralnim nematicima orijentacija molekula se može menjati pomoću spoljašnjeg električnog polja, a promena polarizacije svetlosti prati promenu orijentacije molekula. Tipično vreme za dobijanje odgovora je 1 ms. [1]

Hiralna nematska tečno kristalna faza se sastoji od nematskih mezogenih molekula koji imaju jedan hiralni centar koji stvara intermolekularne sile, koje favorizuju grupisanje molekula jedne ravni u odnosu na drugu pod malim uglom. Ovo dovodi do formiranja strukture koja se može videti kao mnoštvo vrlo retkih dvodimenzionalnih nematskih slojeva čiji su direktori jednog sloja u odnosu na drugi zaokrenuti za izvestan mali ugao. U ovoj strukturi prostorna orijentacija direktora se prikazuje neprekidnim spiralnim oblikom (Sl. 2.7.).

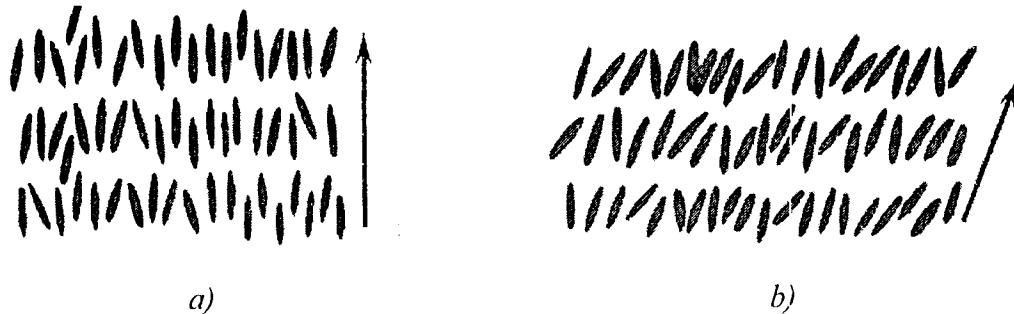


Sl. 2.7. Uređenost molekula u N^* fazi

2.1.3. Smektička faza

Reč smektičan je nastala od grčke reči $\sigmaμηγμα$ koja znači sapun. Ovo naizgled dvosmisleno poreklo objašnjeno je činjenicom da se gusta klizeća supstancija često nalazi na dnu posude za sapun, što je stvarno vrsta nekog klizećeg tečnog kristala.

Molekuli u smektičkoj fazi pokazuju jedan oblik translatorne uređenosti, koga nema kod nematika. U smektičkom stanju molekuli pokazuju opštu orijentacionu uređenost molekulskih osa slično nematicima, ali takođe teže da se grupišu u slojeve ili ravni. Privlačne sile između ovih ravni su veoma slabe, te se različite ravni skoro slobodno kreću jedna u odnosu na drugu. Veća uređenost težišta molekula unutar sloja ukazuje na to da je u pojedinim fazama smektičko stanje sličnije čvrstom nego nematskom stanju.

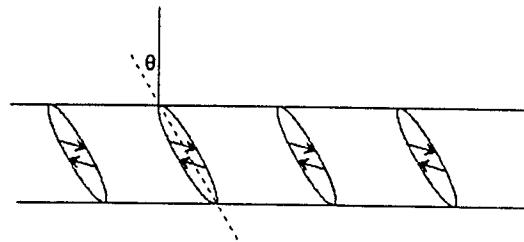


Sl. 2.8. a) Smektička SmA faza, b) Smektička SmC faza

U smektičkoj A mezofazi direktor je usmeren pod pravim uglom u odnosu na smektičku ravan i ne postoji nikakava posebna uređenost težišta molekula u tom sloju (Sl. 2.8.a).

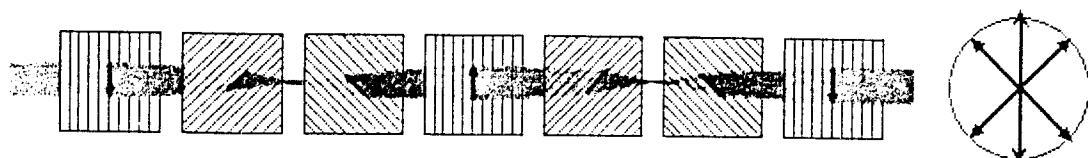
Slično, u **smeektičkoj B mezofazi** direktor je usmeren pod pravim uglom u odnosu na smeektičku ravan, ali su težišta molekula unutar sloja uređena u mrežu šestougaonika.

U **smeektičkoj C mezofazi** molekuli su uređeni kao i u smeektičkoj A mezofazi, ali je direktor usmeren pod konstantnim kosim uglom u odnosu na smeektičku ravan (Sl.2.8.b). [8] Molekuli su iskošeni u odnosu na slojeve i sistem je dvoosni (Sl.2.9.).[1]



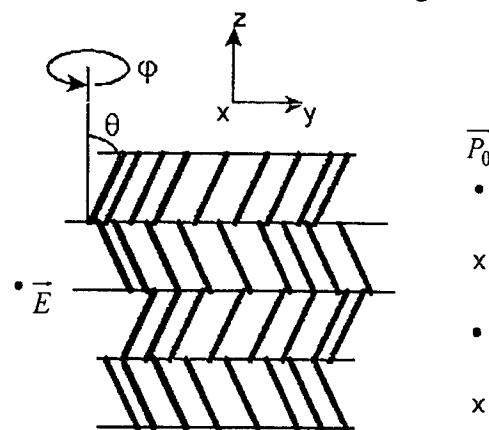
Sl. 2.9. Prikaz molekula u SmC^* fazi

Kao i nematska, tako i smeektička C mezofaza ima i svoje hiralno stanje, označeno kao **SmC^*** . U **smeektičkoj SmC^* mezofazi** direktor rotira unutar slojeva. [8]



Sl. 2.10. Šematski prikaz smeektičke SmC^* faze (levo) i izgled iste faze duž ose (desno)

Ako su molekuli hiralni (nedostatak obrnute simetrije) Majer (Meyer) je pokazao na polju simetrije da polarizacija mora postojati paralelno u odnosu na smeektičke slojeve koji su pod pravim uglom u odnosu na molekule (Sl.2.11.). Ovi materijali se mogu koristiti kod elektrostatičkih prekidača sa vremenom odgovora reda $1\mu s$. [1]

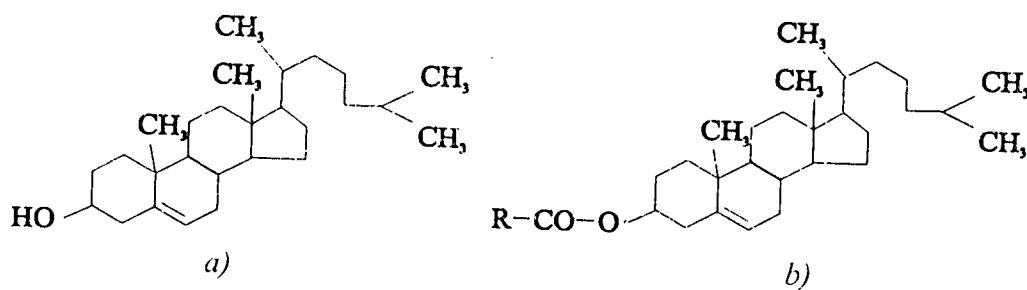


Sl. 2.11. Antiferoelektrična SmC^* faza

Pored ovih, postoje i drugi smeektički tečni kristali tipa: **SmD , SmE , SmI , SmF , SmG , SmH ...**

2.1.4. Holesterička faza

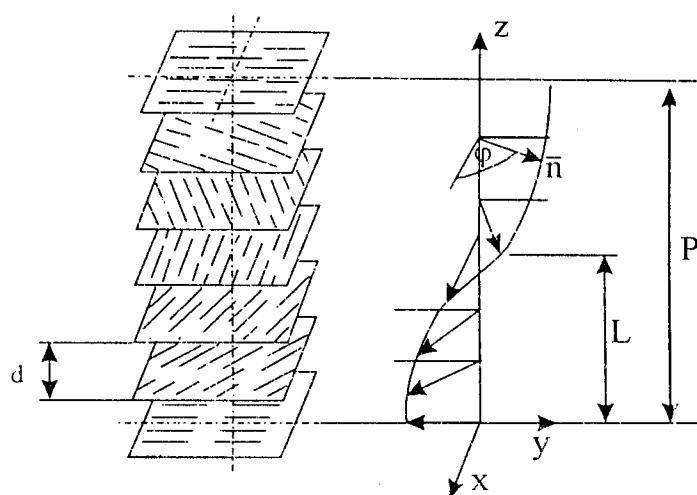
Holesterički tečni kristali su dobili ime po holesterolu, odnosno njegovim estrima (Sl.2.12.) čija specifična prostorna konfiguracija molekula uslovjava obrazovanje helikoidalne strukture. [9]



Sl. 2.12. Strukturne formule: a) holesterola, b) estra holesterola

Holesterička mezofaza ima višu simetriju od nematske. Ona se može smatrati nematskom tvorevinom, sa određenom strukturom vijka, koja se obrazuje zbog optički aktivnih molekula. Nematici se mogu smatrati holestericima sa beskonačnim korakom holesteričke zavojnice. To bi značilo da se i nematici i holesterici mogu smatrati podklasama jednog istog sistema, iz čega sledi da se mnoge teorije izvedene za nematike, mogu primeniti na holesterike u odgovarajućoj aproksimaciji. Molekuli nematskog tečnog kristala se ne razlikuju od svog ogledalskog lika, odnosno optički su neaktivni. Oni se mogu transformisati u holesterike, ako se u njima rastvore optički aktivni materijali (hiralni). Optički aktivni molekuli redukuju simetriju tako da uniformno (paralelo) uređenje molekuila nije više energijski najpogodnije. Minimumu energije u ovom slučaju odgovara spiralna struktura. [5]

Model supramolekularne strukture holesteričkih tečnih kristala dao je de Vries (de Vries). [10] Molekuli su uređeni po slojevima tako da su molekulske ose aproksimativno paralelne među sobom i leže u ravni sloja (Sl.2.13.). Takvi slojevi su veoma tanki.



Sl.2.13. Formiranje holesteričke zavojnice

Slično nematicima, raspored težišta molekula u sloju je potpuno neuređen. Pravci glavnih molekularnih osa u svakom sloju, koje karakteriše jedinični vektor \vec{n} (direktor), blago su pomereni za izvestan ugao (oko 10 ugaonih minuta) u odnosu na glavnu molekularnu osu, što dovodi do obrazovanja spirale oko hipotetičke ose molekula koja je normalna na granice slojeva.

Ako pretpostavimo da se z-osa koordinatnog sistema poklapa sa osom molekula, komponente jediničnog vektora \vec{n} , su date sledećim relacijama: [11]

$$n_x = \cos(q_0 z + \varphi) \quad 2.1.$$

$$n_y = \sin(q_0 z + \varphi) \quad 2.2.$$

$$n_z = 0 \quad 2.3.$$

q_0 je intenzitet talasnog vektora, a φ proizvoljan ugao. Ovakva struktura je periodična po z ukoliko su \vec{n} i $(-\vec{n})$ ekvivalentni. Prostorni period predstavlja polovinu koraka holesteričke spirale.

$$L = \frac{\pi}{|q_0|} = \frac{P}{2} \quad 2.4.$$

gde je P korak holesteričke spirale. Tipična vrednost za L je oko 300 nm što je daleko više od dimenzija molekula. Ova veličina upravo dovodi do pojave selektivne refleksije svetlosti čije talasne dužine pripadaju vidljivom delu spektra. [12]

Ako površinu holesteričkog kristala osvetlimo belom svetlošću, ona će reflektovati svetlost jedne od boja u vidljivom području, sa pojasom širine do 10 nm. Ova osobina se naziva **selektivna refleksija**.[2] Talasna dužina selektivno reflektovane svetlosti zavisi od koraka holesteričke spirale, P , [5]:

$$P \cos \alpha = \frac{m\lambda}{n} \quad 2.5.$$

gde je n – indeks prelamanja, a α - ugao između jediničnog talasnog vektora \vec{q}_0 i zraka svetlosti, m – ceo broj, λ - talasna dužina svetlosti u vakuumu.

Promenom temperature menja se korak holesteričke spirale što izaziva promenu talasne dužine reflektovane svetlosti. Zbog povećanja temperature ugao uvrтанja direktora se može povećati, što uslovjava promenu koraka holesteričke spirale. Slično je i kod hiralnih nematskih tečnih kristala, kod kojih pri povećanju temperature molekula dolazi do povećanja ugla nagiba molekula. Na promenu koraka holesteričke spirale pored temperature utiču spoljašnje električno polje i hemijske primese.[2]

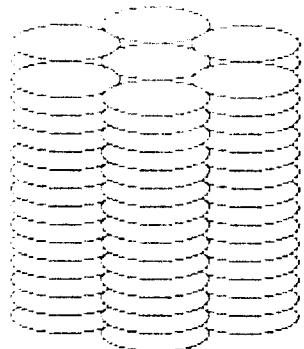
Svojstva holesteričke smeše, kao što su temperaturni interval holesteričke mezofaze, veličina i znak navoja spirale mogu se menjati izmenom komponenata smeše. Ove pojave je proučavao Adams u smešama holesteril hlorida i karboksid-estara. [13]

Ako se u nematičkom tečnom kristalu rastvor optički aktivnoj 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. [2]

2.1.5. Faza izgleda diska

Tečni kristali u obliku diska se razlikuju od prethodnih vrsta zato što imaju oblik diskova umesto dugih šipki (*Sl.2.14.*). Ovu mezofazu onda karakteriše mnoštvo diskova molekula.



Sl. 2.14. Faza izgleda diska

Stubovi su spojeni tako da formiraju dvodimenzionalnu kristalnu uređenost. Uređivanje molekula unutar diskova i uređivanje samih diskova unutar stubova dovodi do novih mezofaza. [8]

3. TEKSTURE TEČNIH KRISTALA

Termin **tekstura** (uveo ga je Fridel) predstavlja sliku tankog sloja tečnog kristala vidljivu pod polarizacionim mikroskopom pri ortoskopskom posmatranju. Raznolikost tekstura je posledica različitih vrsta defekata. [14]

Sve tečno-kristalne strukture mogu se svrstati u dve grupe:

- **planarne**
- **neplanarne**

Mezofaze sa planarnom strukturu odlikuju se teksturama kao što su:

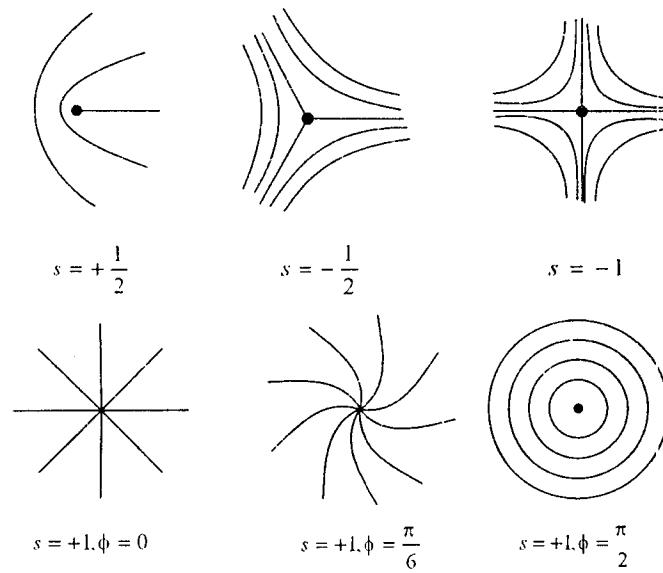
- linjska tekstura
- mozaička tekstura
- tekstura Granžana
- tekstura stepenastih kapi ...

Mezofaze sa neplanarnom strukturu se odlikuju:

- poligonalnom teksturom
- teksturom oblika lepeze
- teksturom plave faze
- štapićastom teksturom

3.1 Tekstura linija (*schlieren*)

Ova tekstura se odlikuje nepravilnom mrežom krivih linija. U teksturi se mogu uočiti tačke u kojima se sreću dve krive linije i tačke u kojima se sreću četiri krive linije. Te tačke ukazuju na diskontinuitet (defekte) u strukturi mezofaze. Naime, tačke su mesta gde se javlja nagla promena pravca dugih osa molekula. Na slici 3.1. su prikazane različite orientacije molekula oko centara defekata (gde je s -jačina dislokacije, a ϕ -ugaona raspodela jediničnog vektora \tilde{n}).

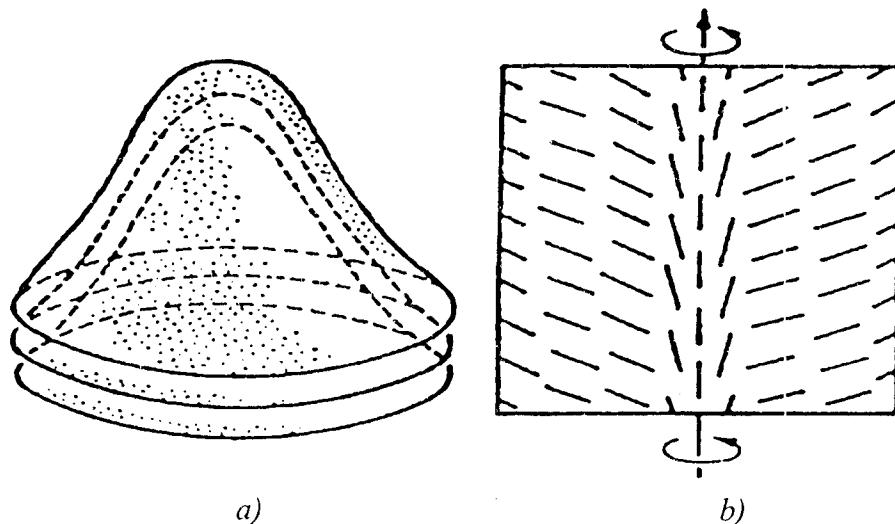


Sl. 3.1. Razni tipovi defekata orijentacije molekula tekture linija

Duge ose molekula leže duž prikazanih linija, a tačke predstavljaju centar defekta (centar defekta je projekcija linijskog defekta na graničnu površinu preparata). Tekstura linija se najčešće javlja kod nematske mezofaze, a ređe i kod nekih smektičkih mezofaza (na primer smektička C) i kod holesteričkih mezofaza. [15]

3.2. Tekstura u obliku lepeze (*fan-like*)

Uočio ju je Fridel, a objasnio Buližan (*Bouligand*).[16] Lepezasta tekstura sadrži translacione dislokacije, disklinacije i linije bljeska. Linije bljeska, odnosno defekti maksimalne zakrivljenosti, često su u obliku cilindričnih kupa. Na slici 3.2., prikazana je topologija linija bljeska u holestericima i smekticima. [5] Ova tekstura se javlja kod smektičke mezofaze A.



Sl. 3.2. Topologija linija bljeska:

- a) zakrivljenost slojeva bliskih centru linija,
- b) presek duž centra linije (kratke crte označavaju molekulske ose holesterika ili smektička)

Posmatranjem ove lepezaste teksture pod mikroskopom vide se hiperbole i unutar nepravilno raspoređenih oblasti familije ekscentričnih elipsi. [15]

3.3. Planarna holesterička tekstura (*Granžanova*)

U idealnom slučaju vektor \vec{n} se menja po zakonu:

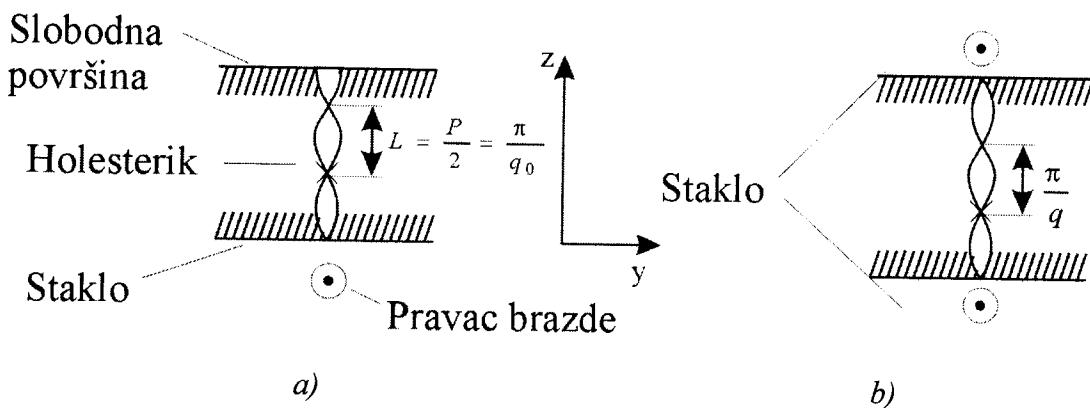
$$n_x = \cos \theta, \quad n_y = \sin \theta, \quad n_z = 0 \quad 3.1.$$

gde je

$$\theta(z) = q_0 z + \text{const} \quad 3.2.$$

Jednačine $n_x = \cos(q_0 z + \varphi)$ i $L = \frac{\pi}{|q_0|} = \frac{P}{2}$ opisuju monokristal holesterika, koji se može realizovati u tankim slojevima ($d \approx 100 \mu\text{m}$) ako su granični uslovi, sa obe

Jednačine $n_x = \cos(q_0 z + \varphi)$ 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 tangencijalni. Takva konfiguracija se zove **planarna tekstura** ili **tekstura Granžana (Grandjean)**. [17] Planarna teksura se obrazuje u sledećim slučajevima:



Sl. 3.3. Planarna tekstura holesterika: a) spirala sa optimalnim korakom; b) promena koraka spirale pod uticajem graničnih uslova

4. PRIMENA HOLESTERIČKIH TEČNIH KRISTALA

Holesterički tečni kristali imaju široku primenu, ali mi na ovom mestu izdvajamo sledeće primene:

1. u medicini:
 - a. detektori jonizujućeg zračenja
 - b. termometri
 - c. dijagnoza raka
2. u tehniči i industriji:
 - a. ispitivanje mikropukotina
 - b. u elektronskoj industriji
 - c. senzori
 - d. kreiranje materijala

Obzirom na veliku rasprostranjenost jonizujućeg zračenja i njegovo dejstvo na čoveka, od posebnog interesa su detektori jonizujućeg zračenja.

4.1. Detektori jonizujućeg zračenja

4.1.1. Jonizujuće zračenje i izvori jonizujućeg zračenja

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- i γ -zračenje) i korpuskularno koje se sastoji od snopa nanelektrisanih čestica, atomskih jezgara ili neutrona koji nemaju nanelektrisanje ali indirektno vrše ionizaciju pri prolasku kroz materiju. Za sve tipove zračenja koja potiču iz radioaktivnih raspada (α -, β -, γ -raspad, spontana fisija) karakteristično je da (kao i X-zračenje i neutroni) u materiji sa kojom reaguju izazivaju stvaranje jona. Zbog toga ova zračenja imaju naziv jonizujuća zračenja.

Efekat jonizujućeg zračenja izražava se u rentgen jedinicama (r). Rentgen je broj jonskih parova stvorenih u vazduhu ili ona količina X-zraka koja u vazduhu izgubi $83.4 \times 10^{-4} \frac{J}{kg}$.

Kao prirodni izvori zračenja na našoj planeti postoje:

- kosmički zraci (protoni i α -čestice)
- zračenje iz Zemlje (α -čestice, β -čestice, γ -kvanti, rentgenski zraci, neutroni i odbijeni kosmički zraci) [18]

U veštačke izvore jonizujućeg zračenja se ubrajaju:

- svi izvori jonizujućeg zračenja nastali veštački izazvanim nuklearnim reakcijama (nuklearni reaktori, akceleratori, nuklearne havarije, eksplozije nuklearnog oružja i sl.)
- ozračivanja kojima je čovek izložen tokom medicinskih intervencija (dijagnostike i terapije oboljenja)

4.1.2. Biološki efekti ionizujućeg zračenja

Jonizujuće zračenje pri određenim dozama i određenom intenzitetu pokazuje štetno dejstvo na sve žive organizme. Stepen osetljivosti živih organizama na dejstvo jonizujućeg zračenja zavisi od mnogih fizičkih i bioloških faktora, kao što su: vrsta i jačina jonizujućeg zračenja, doza, režim ozračenja, površina koja je ozračena, reaktivnost organizma, fiziološko stanje organizma u trenutku ozračenja ... [19]

4.1.3. Dejstvo jonizujućeg zračenja na čoveka

Izračunato je da čovek primi u toku prvih trideset godina svoga života oko $3r$ iz prirodnih izvora zračenja. Usled atomskih eksplozija količina prirodne radijacije na Zemljinoj površini je povećana za više od 10%, pa je izračunato da u proseku svaki Amerikanac primi $\approx 0.5r$ u toku 30 godina. Za sada najopasniji izvor ozračenja ljudi je preterana upotreba jonizujućeg zračenja u medicinske svrhe i ovim putem svaka ljudska jedinka u civilizovanim zemljama biva, u proseku, ozračena oko dva puta većom dozom od one koju prima radijacijom iz prirodnih izvora zračenja u toku svoga života. Često izlaganje ovakvim ozračenjima naročito je opasno kod mladih ljudi u prereprodukтивnom periodu života, jer može da izazove poremećaje kod njihovih potomaka.

Prve dve etape posle ozračenja čovekovog organizma jačom dozom jonizujućih zrakova, uključuju sledeće poremećaje:

1. u krvnom sistemu, u epitelnim ćelijama, u hormonalnom sistemu
2. sledi narušavanje krvotoka, kao i regulacija hormonskog sistema, nervnog sistema i metabolizma, zatim nastaje opšta intoksikacija organizma i smanjenje njihove otpornosti, što predstavlja »radijacionu bolest« [18]

Štetan uticaj jonizujućeg zračenja na žive organizme ukazuje na neophodnost iznalaženja što efikasnijih detektora jonizujućeg zračenja.

Obzirom da tečno-kristalne supstancije izložene dejstvu jonizujućeg zračenja reaguju pomeranjem temperature mezomorfognog faznog prelaza, kao i promenom strukture i konformacije molekula, koja utiče na promenu holestičke spirale, što dovodi do promene talasne dužine reflektovane svetlosti, odnosno boje mezofaze, one se mogu koristiti kao detektori jonizujućeg zračenja. [19]

4.2. Termometri

Analogno živinim termometrima, prave se i termometri od tečno-kristalnih folija. Osetljivost upotrebljenih tečno-kristalnih smeša je najčešće 0.5°C . U principu, mogu se napraviti i trake sa osetljivošću od 0.1°C . [2]

Tečno-kristalni parametri pokazuju temperaturu okoline reflektujući boju. [8]

4.3. Ispitivanje mikropukotina

Na delovima mašina koji su intenzivno korišćeni pod velikim opterećenjima (npr. propeleri helikoptera, lopate turbina), vremenom se javljaju nehomogenosti. Na mestima nehomogenosti često se javljaju 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 toplotne provodljivosti kvare mikropukotine, što se ogleda u promeni boje holesterika. [2]

4.4. U elektronskoj industriji

Pravi proboj je napravio J. H. Hajlmajer (*G.H.Heilmeyer*) koji je ukazao na mogućnost primene nematskih tečnih kristala za ispis podataka (*display devices*), pa su tako tečni kristali našli primenu u elektronskoj industriji. [20]

4.5. Senzori

Mešavine raznih tipova holesteričkih tečnih kristala često se koriste za stvaranje senzora sa širokom raznolikošću odgovora na temperaturnu promenu. Takvi senzori se koriste za: izradu termometara, često u obliku filmova osetljivih na toplotu, za detekciju pukotina na vezama kružne ploče, isticanje tečnosti na uzorku, kontrolu stanja baterija, detekciju prisustva radijacije...[8]

4.6. Kreiranje materijala

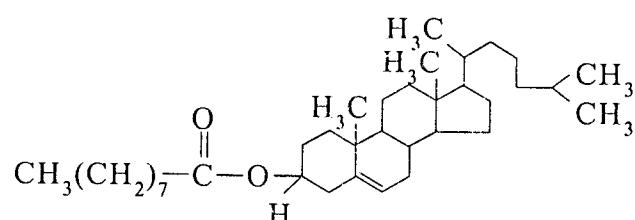
Primena jedne vrste hiralnih nematskih tečnih kristala, koji su manje osetljivi na temperaturu sastoji se u kreiranju materijala kao što su: odeća, lutke, mastila i boje. [7]

5. EKPERIMENTALNE METODE ISPITIVANJA

5.1. Karakteristike supstancija

5.1.1. Holesteril nonanoat ($C_{36}H_{62}O_2$)

Strukturalna formula holesteril nonanoata ($C_{36}H_{62}O_2$) data je na slici 5.1.



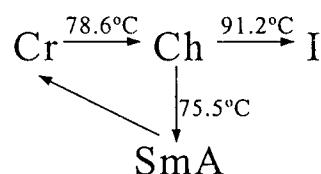
Sl. 5.1. Strukturalna formula holesteril nonanoata

Veliki broj kalorimetrijskih merenja izvršeno je sa ovim estrom holesterola, koji u svom »estarskom repu« sadrži devet atoma ugljenika. Sva istraživanja pokazuju da holesteril nonanoat formira dobro definisanu holesteričku mezofazu u grejanju. Uz to, fazni prelaz kristala Cr \rightarrow Ch prouzrokuje nešto manju promenu entropije, nego što je predviđeno na osnovu nižih članova serije (tj. estara holesterola koji u »repu« sadrže manje od devet atoma ugljenika).

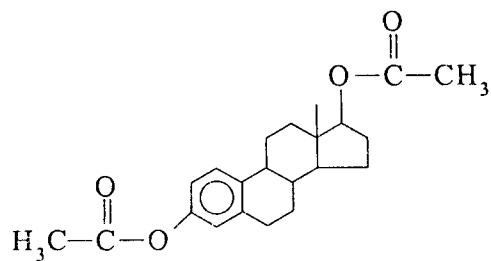
Estar C₉ je prvi u seriji estara koji ima monotropnu smektičku SmA fazu.

Sve to ukazuje na mogućnost novog rasporeda lanaca, kada »estarski rep« dostigne C₉ (kada repovi postanu duži od $\approx 1.3\text{ nm}$). [2]

Proučavajući fazne prelaze, Mc Millan [21] je dao šemu faznog prelaza za holesteril nonanoat:

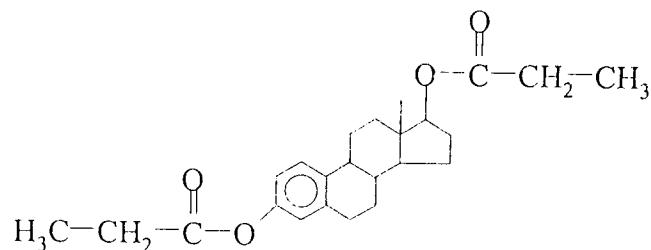


5.1.2. Estradiol diacetat (EdAc₂)



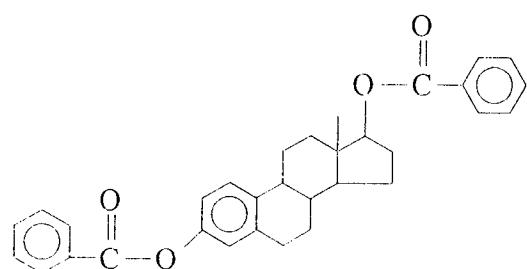
Sl. 5.2. Strukturalna formula estradiol diacetata (tačka topljenja 121-124°C)
U.S. patent [22]

5.1.3. Estradiol dipropionat (EdPr₂)



Sl. 5.3. Strukturalna formula estradiol dipropionata (tačka topljenja: 101-104.5°C)
U.S. patent [23]

5.1.4. Estradiol dibenzoat (EdBz₂)



Sl. 5.4. Strukturalna formula estradiol dibenzoata (tačka topljenja: 168-170°C)

Diestri estradiola se dobijaju reakcijom esterifikacije estradiola sa odgovarajućom kiselinom: sirćetnom (etanskom), propionskom (propanskom), odnosno benzojevom. Ovi diestri su nemezogeni, odnosno nisu tečni kristali

5.2. Optička ispitivanja

Optička anizotropija neke sredine se ogleda u različitoj brzini prostiranja svetlosti u različitim pravcima, pa prema tome i u različitim indeksima prelamanja. U optički anizotopne materijale ubrajaju se kristali ili delimično kristalični materijali u koje spadaju neki polimeri, kao i tečni kristali. Optička ispitivanja, mogu dati sledeće informacije o uzorku tečnog kristala: temperature faznih prelaza, temperature (monotropan ili enantiotropan) prelaza u izotropnu fazu tečnog kristala, tip mezofaze (monotropan ili enantiotropan, odnosno prisustvo više tipova mezofaza – polimorfizam), teksture mezofaza, itd. [5]

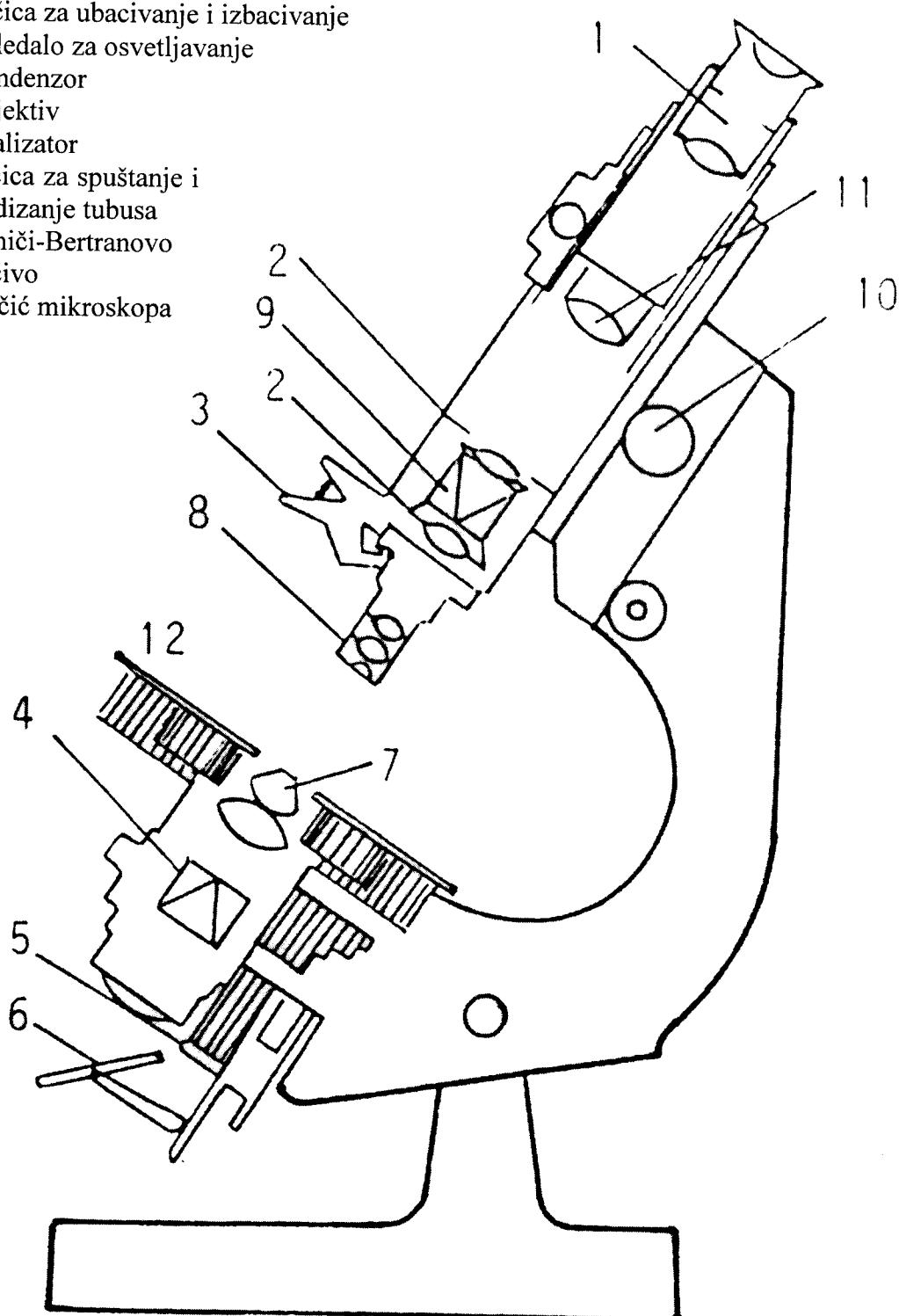
Za ispitivanje fizičkih osobina tečnih kristala veoma značajnu ulogu ima **metoda polarizacione mikroskopije**.

Polarizacioni mikroskop (Sl.5.5.), pored elemenata karakterističnih za optički mikroskop, sadrži polarizator i analizator i kao dodatak grejnu ploču. [6]

Primenjuje se dijatehnika, ortoskopsko posmatranje sa ukrštenim polaroidima (polarizatorom i analizatorom) i plavim filterom.

Uzorci se postavljaju između mikroskopske i pokrovne pločice. Tako pripremljen preparat se postavlja na grejnu ploču, koja se nalazi na obrtnom postolju polarizacionog mikroskopa. [5]

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



Sl. 5.5. Šema polarizacionog mikroskopa

Ispred preparata se nalazi polarizator koji ima ulogu da upadnu, prirodnu svetlost (iz lampe) linearno polarizuje. [6]

Sva ispitivanja se vrše u grejanju (od sobne temperature pa do prelaska uzoraka u izotropnu fazu) i hlađenju.

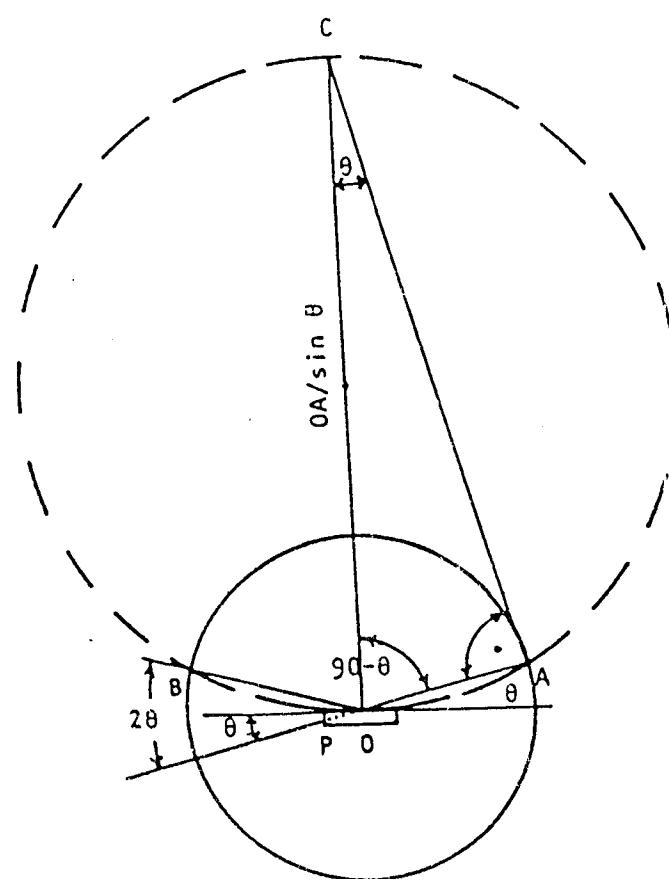
Postavljanjem fotoadaptera na polarizacijski mikroskop, vrši se fotografisanje uzorka.

Zajednički uslovi snimanja za sve fotografije su: ortoskopsko posmatranje, polarizatori ukršteni, upotrebljen plavi filter, uvećanje 700x, vreme ekspozicije 5 sekundi. [5]

5.3. Metoda difrakcije X-zraka

Ispitivanjem tečno-kristalnih supstancija metodom difrakcije X-zraka difraktometrom za prah, mogu se dobiti informacije o jedno-, dvo- ili trodimenzionalnoj uređenosti kristalne rešetke. Na osnovu ovih informacija se može formirati približna slika o uređenju molekula unutar mezofaze, debljini slojeva, itd. [5]

Najčešća postavka difraktometra za prah je takva da se detektorski krug skeniranja nalazi u vertikalnoj ravni (kružnica izvučena punom linijom na slici 5.6.).



Sl. 5.6. Geometrija difraktometra

Difrakcioni spektrovi neorientisanih uzorka snimljeni su pomoću automatskog difraktometra PHILIPS PW 1373, na koji je montiran grejač uzorka. Geometrija difraktometra je standardna *Debye-Scherrer-ova*, odnosno *Bragg-Brentano-va*

(ϑ – 2ϑ) geometrija u kojoj se uzorak okreće ugaonom brzinom ω , a detektor difraktovanih X -zraka brzinom 2ω .

U tački A se nalazi linijski fokus rentgenske cevi odakle zraci padaju na uzorak, a normalno na ravan crteža kroz tačku O prolazi zajednička osa uzorka i brojača. Tako je rastojanje AO odnosno OB poluprečnik detektorskog kruga skeniranja. Tačka O je istovremeno i centar ispitivanog uzorka.

Uobičajeno je da uzorak bude u praškastoј formi. Prepariranje se vrši tako što se napravi suspenzija ispitivanog materijala, u specijalnom *Zapon-laku* koji se razblažuje acetonom. Ovako pripremljen uzorak nanosi se u tankom sloju direktno na grejač u komori. Element za grejanje je platinska traka dimenzije $132 \times 9 \times 1 \text{ mm}$, a u njenom centru se nalazi Pt-10%RhPt termopar dijametra 0.35 mm i dužine 90 mm .

Dostizanje odgovarajuće temperature, odnosno održavanje konstantnom vrši se pomoću specijalnog HTK- uređaja 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 maksimalnom $\pm 0.1^\circ\text{C}/1^\circ\text{C}$. Komora adaptera se permanentno hlađi vodom. Pri izvođenju eksperimenata *uslovi rada* su bili:

- vrsta X -zračenja Cu K_α ($\lambda=0.1542 \text{ nm}$);
- vrsta filtra: nikal;
- napon: $V=30 \text{ kV}$;
- jačina struje: $I=30 \text{ mA}$;
- početni ugao: $2\theta=2^\circ$; [2]

6. EKSPERIMENTALNI REZULTATI

6.1. Formiranje dvokomponentnih smeša

Holesteril nonanoat smo koristili za formiranje tri dvokomponentne smeše:

1. holesteril nonanoat (90%) + estradiol diacetat (10%)
2. holesteril nonanoat (90%) + estradiol dipropionat (10%)
3. holesteril nonanoat (90%) + estradiol dibenzoat (10%)

Smeše su dobijene zagrevanjem inicijalnih smeša u zadatam odnosu do izotropne faze, termostatiranjem u trajanju od 30 minuta i hlađenjem do sobne temperature.

6.2. Ispitivanje holesteril nonanoata (90%) + estradiol diacetata (10%) - uzorak 1

Na sobnoj temperaturi (26°C) ova smeša je u kristalnom stanju, tj. u čvrstoj fazi. Posmatranjem kroz polarizacioni mikroskop jasno se vide belo-žuti kristalići nepravilnih oblika (pojedinačno i u grupama).

Zagrevanjem, na temperaturi od 70°C nastale su prve promene u vidnom polju. Kristalići počinju da se tope, u vidnom polju se vide žute kapljice. Počinje prelaz u holesteričku mezofazu.

Na $t=82^{\circ}\text{C}$ nastupa izotropna faza i vidno polje polarizacionog mikroskopa postaje zatamnjeno.

Postepenim snižavanjem temperature na $t=80^{\circ}\text{C}$ nastupa prelaz u holestričku fazu (vidljiva je holestrička tekstura linija), (Sl. 6.3.).

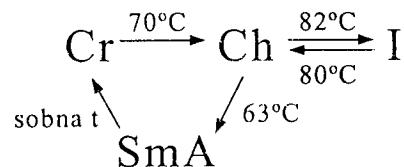
Na još nižoj temperaturi od 63°C počinje prelaz iz holestričke u smektičku A fazu, vidno polje je žuto-zeleno. Veoma je uočljiva tekstura linija (Sl. 6.5.).

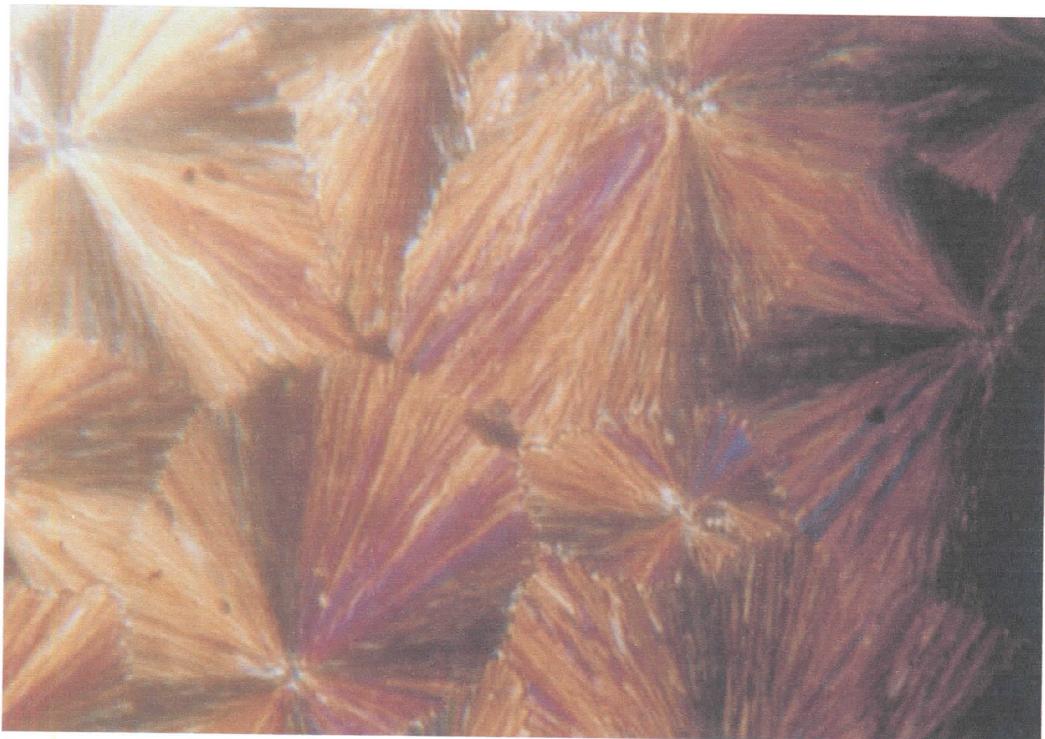
Na $t=50^{\circ}\text{C}$ vidno polje mikroskopa postaje crno što znači da se obrazuje homeotropna SmA faza. Na $t=40^{\circ}\text{C}$ uočljiva je tekstura linija (*schlieren*) (Sl. 6.2.).

Snižavanjem temperature do sobne (26°C), dolazi do kristalizacije, ali su kristalići »slepljeni« i u vidnom polju mikroskopa dominira narandžasta boja, a vidljive su i plava i ljubičasta boja. (Sl. 6.1.) Proces se može predstaviti na sledeći način u:

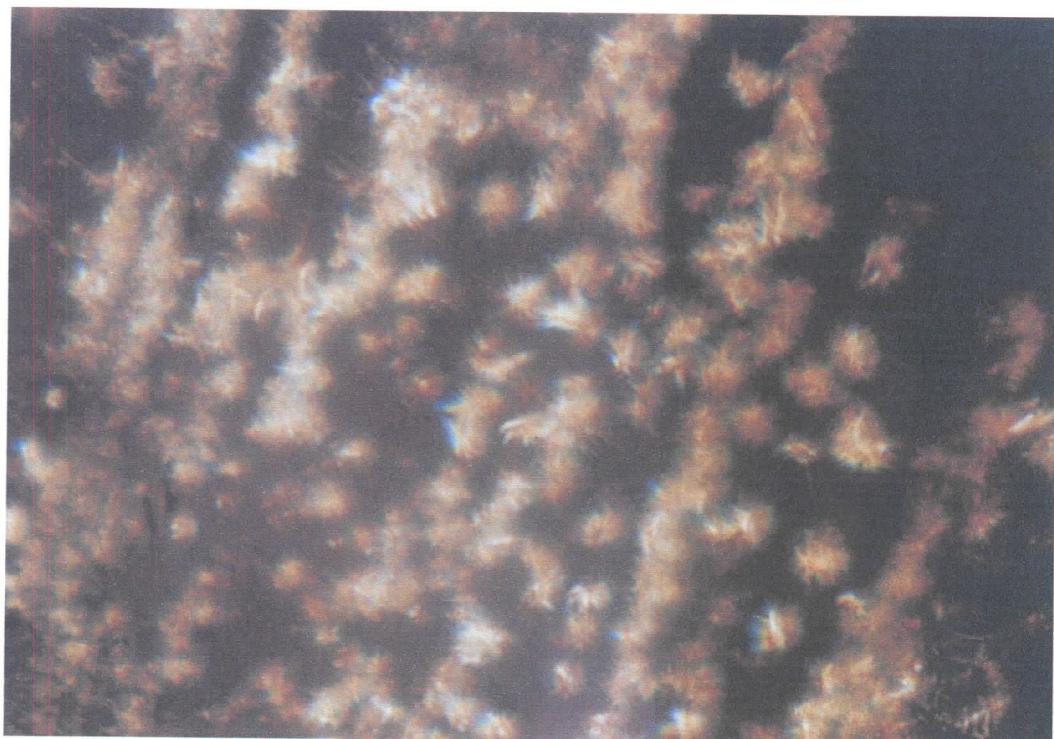
grejanju: kristalno stanje $\text{Cr} \xrightarrow{70^{\circ}\text{C}} \text{Ch}$ (belo-žuti zrnasti) $\xrightarrow{82^{\circ}\text{C}} \text{I}$
hlađenju: $\text{I} \xrightarrow{80^{\circ}\text{C}} \text{Ch}$ (prelaz u holesteričku fazu) $\xrightarrow{63^{\circ}\text{C}} \text{SmA}$ (zeleni) $\xrightarrow{50^{\circ}\text{C}}$
homeotropna faza (crna) $\xrightarrow{\text{sobna t}}$ početno stanje pre grejanja

Šema faznog prelaza:

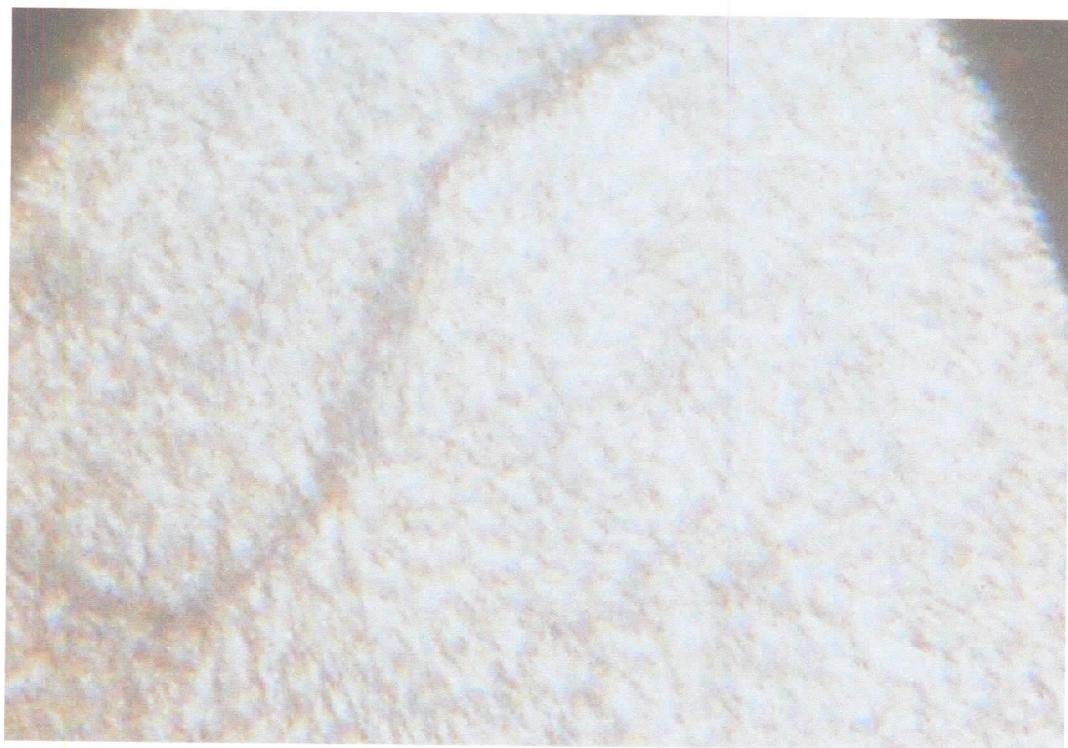




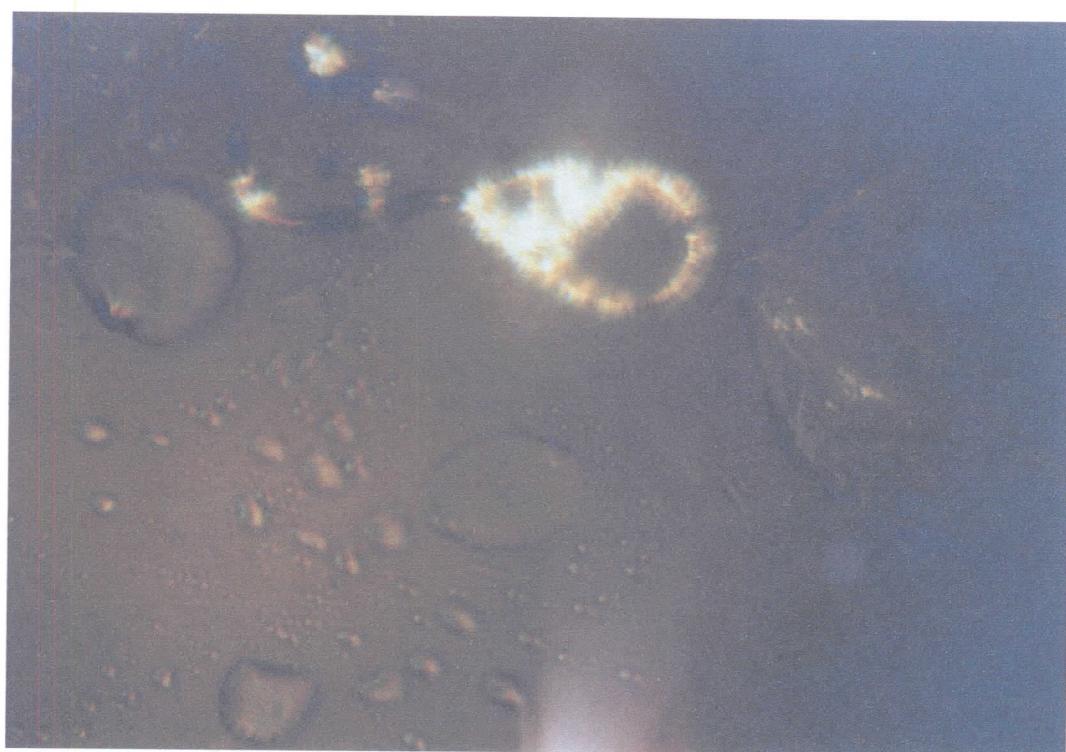
Sl. 6.1. Fotografija uzorka 1 na sobnoj t (26°C), kristalna faza



Sl. 6.2. Fotografija uzorka 1 pri hlađenju u smektičkoj A fazi ($t=40^{\circ}\text{C}$), tekstura linija (schlieren)



Sl. 6.3. Fotografija uzorka 1 u holesteričkoj fazi ($t=73^{\circ}\text{C}$), tekstura linija (schlieren)



Sl. 6.4. Fotografija uzorka 1 (prelaz iz izotropne u holesteričku fazu pri hlađenju)



Sl. 6.5. Fotografija uzorka 1 (prelaz iz holesteričke u smektičku A fazu), $t=63^{\circ}\text{C}$, tekstura linija (schlieren) je veoma uočljiva

6.3. Ispitivanje holesteril nonanoata (90%)+estradiol dipropionata (10%) – uzorak 2

Na sobnoj temperaturi (26°C) ova smeša je u čvrstoj fazi, tj. u kristalnom stanju. Posmatranjem kroz polarizacioni mikroskop jasno se vide žuto-sivi kristalići nepravilnih oblika (pojedinačno i u grupama).

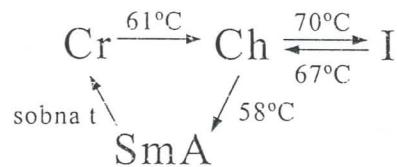
Zagrevanjem, na $t=61^{\circ}\text{C}$ nastupaju prve promene u vidnom polju mikroskopa. Kristalići počinju da se tope, vidno polje je žuto-zeleno.

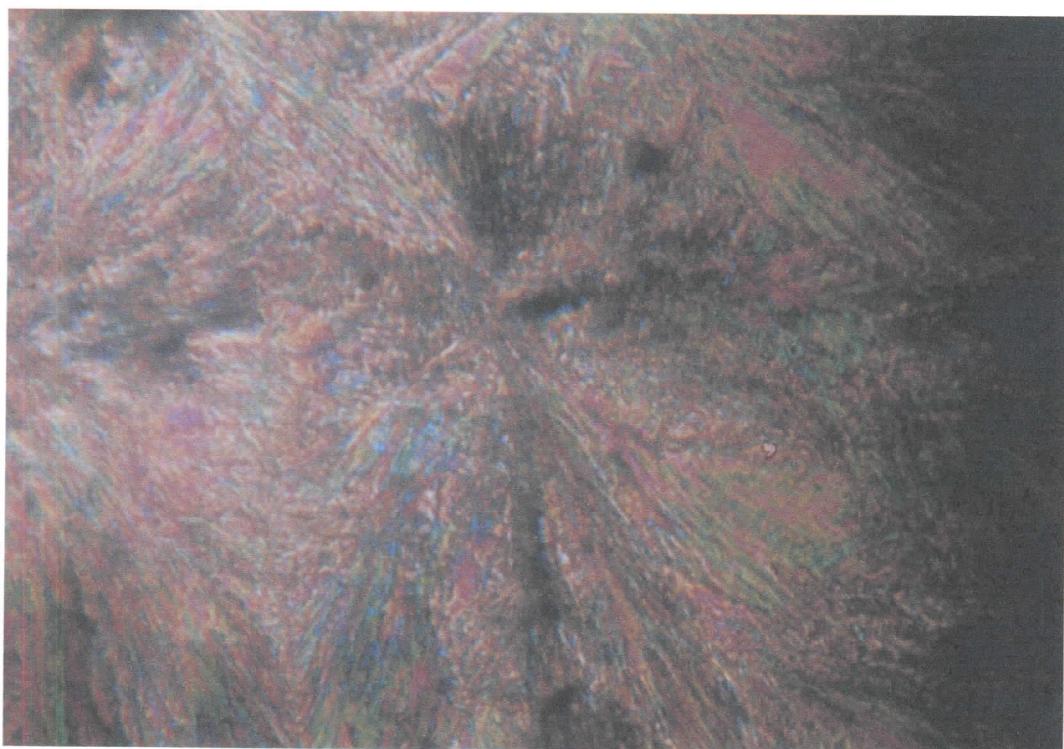
Hlađenjem, na $t=67^{\circ}\text{C}$ počinju promene, vidno polje se »popunjava«. Izotropna faza prelazi u holestričku (Sl. 6.8.c). Na $t=58^{\circ}\text{C}$ odvija se prelaz iz holestričke u smektičku A fazu. Na $t=53^{\circ}\text{C}$ uzorak je u holestričkoj fazi, vidno polje je narandžasto. (Sl. 6.8a.). Uočavamo teksturu liniju. Na $t=53^{\circ}\text{C}$ vidno polje je zeleno. Na 41°C vidno polje je ispunjeno »šarenim cvetovima«. (Sl. 6.7.) Snižavanjem temperature na $t=35^{\circ}\text{C}$ stanje je veoma slično početnom, ali i dalje vidimo »šarene cvetove«. Ovi »šareni cvetovi« nam jasno pokazuju da je ovo tekstura lepeza (*fan-like*). (Sl. 6.7.) Do $t=30^{\circ}\text{C}$ stanje je bez bitnih promena. Daljim snižavanjem temperature do sobne (26°C), opet nastupa početno stanje, ali kristalići su »slepljeni«. Slika koju vidimo je drugačija od početne. Dominira narandžasta boja, a zatim vidimo i zelenu, plavu, ružičastu (Sl. 6.6.). Proces se može predstaviti na sledeći način u:

grejanju: kristalno stanje $\text{Cr} \xrightarrow{61^{\circ}\text{C}} \text{Ch}$ (žuto-zeleno) $\xrightarrow{70^{\circ}\text{C}} \text{I}$

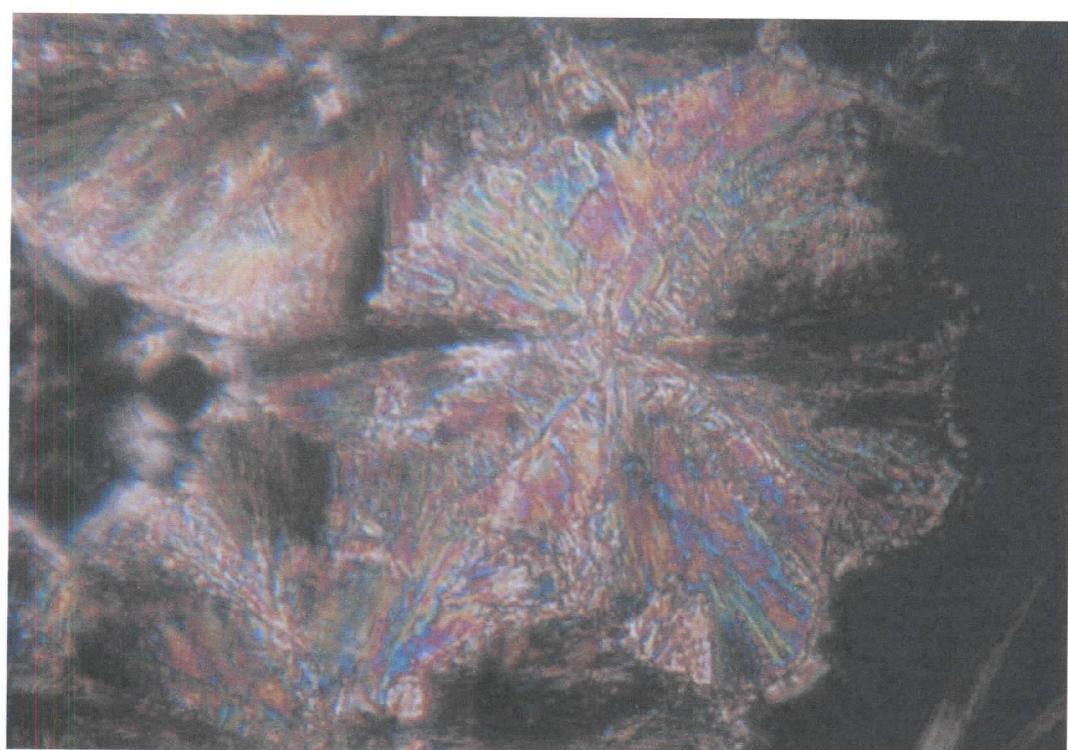
hlađenju: $\text{I} \xrightarrow{67^{\circ}\text{C}} \text{Ch}$ (prelaz u holesteričku fazu) $\xrightarrow{58^{\circ}\text{C}} \text{SmA}$ (zeleno-žuto-narandžasto) $\xrightarrow{53^{\circ}\text{C}}$ (zeleno) $\xrightarrow{\text{sobna t}}$ početno stanje pre grejanja

Šema faznog prelaza:





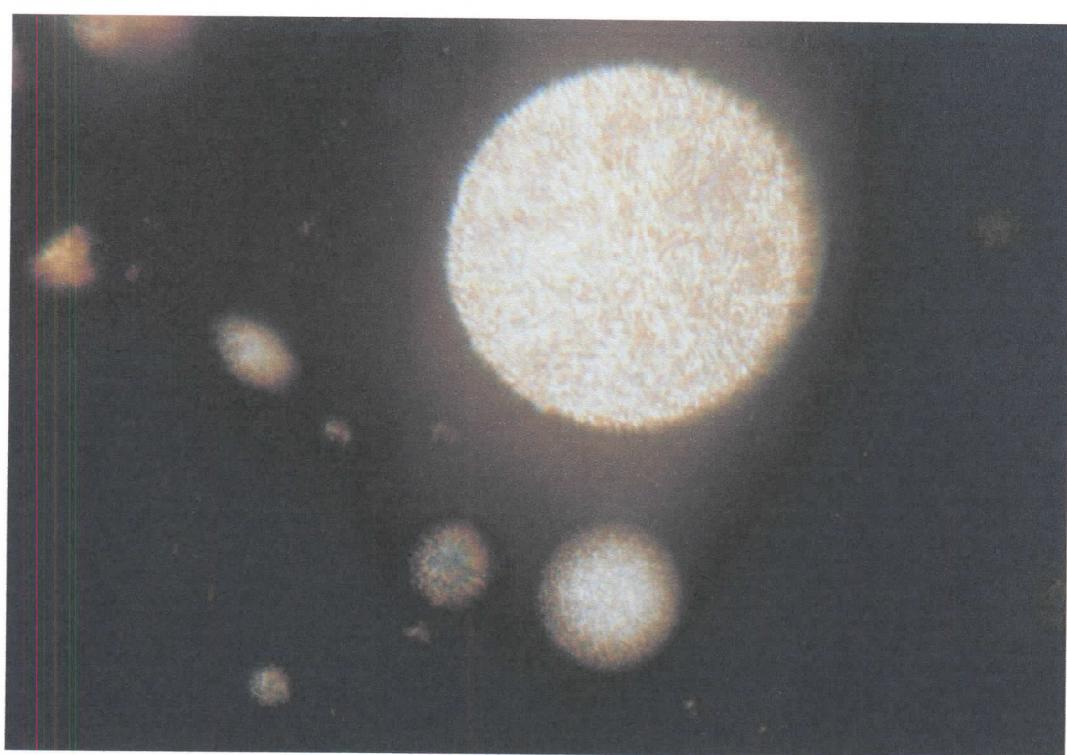
Sl. 6.6. Fotografija uzorka 2 na sobnoj t (26°C), kristalna faza



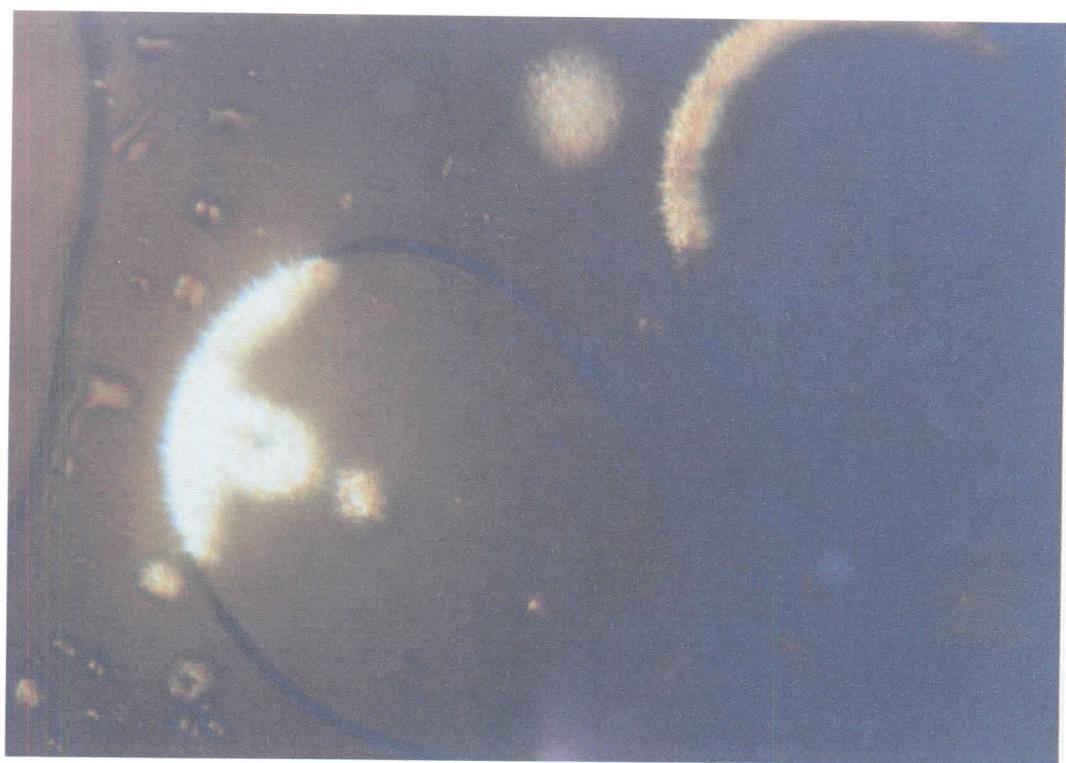
Sl. 6.7. Fotografija uzorka 2 pri hlađenju u smektičkoj A fazi ($t=41^{\circ}\text{C}$), tekstura lepeza (fan-like)



Sl. 6.8.a Fotografija uzorka 2 u holesteričkoj fazi, ($t=60^{\circ}\text{C}$), tekstura linija (schlieren)



Sl. 6.8.b Fotografija uzorka 2 u holesteričkoj fazi ($t=59^{\circ}\text{C}$), tekstura linija (schlieren)



Sl. 6.8.c Fotografija uzorka 2 pri prelazu iz izotropne u holesteričku fazu ($t=67^{\circ}\text{C}$)

6.4. Ispitivanje holesteril nonanoata (90%)+estradiol dibenzoata(10%) - uzorak 3

Na sobnoj temperaturi (26°C) ova smeša je u čvrstoj fazi, tj. u kristalnom stanju. Posmatranjem kod polarizacioni mikroskop jasno se vide žuto-zeleno-sivi kristalići nepravilnih oblika (pojedinačno i u grupama).

Zagrevanjem, na $t=64^{\circ}\text{C}$ nastupaju prve promene u vidnom polju mikroskopa. Kristalići počinju da se tope, vidno polje je žuto-zeleno. Na $t=72^{\circ}\text{C}$ nastupa prelaz u izotropnu fazu, vidno polje je zeleno. Na $t=76^{\circ}\text{C}$ vidno polje je zeleno-sivo, a uočeni »cvetovi« počinju da se skupljaju.

Hlađenjem, na $t=66^{\circ}\text{C}$ dogada se prelaz u holesteričku fazu i polje se »ispunjava«. Još vidimo tragove kapljica od topljenja. Daljim hlađenjem, $t=57^{\circ}\text{C}$ celo polje je »ispunjeno« (sjajno-zeleno) osim na nekoliko mesta koja su crna (to su defekti). Na $t=54^{\circ}\text{C}$ prisutna je holesterička faza i u vidnom polju vidimo čitav spektar boja. To je planarna holesterička tekstura (tekstura Granžana). (Sl. 6.12.)

Na $t=53^{\circ}\text{C}$ i dalje je prisutna holesterička faza. Ovde zapažamo prelaz iz planarne teksture u teksturu linija. (Sl. 6.11.).

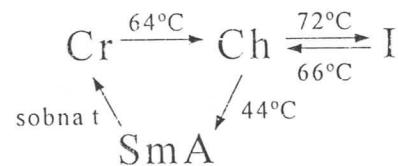
Na $t=49^{\circ}\text{C}$ uočava se »prava« holesterička faza i vidno polje je žuto.

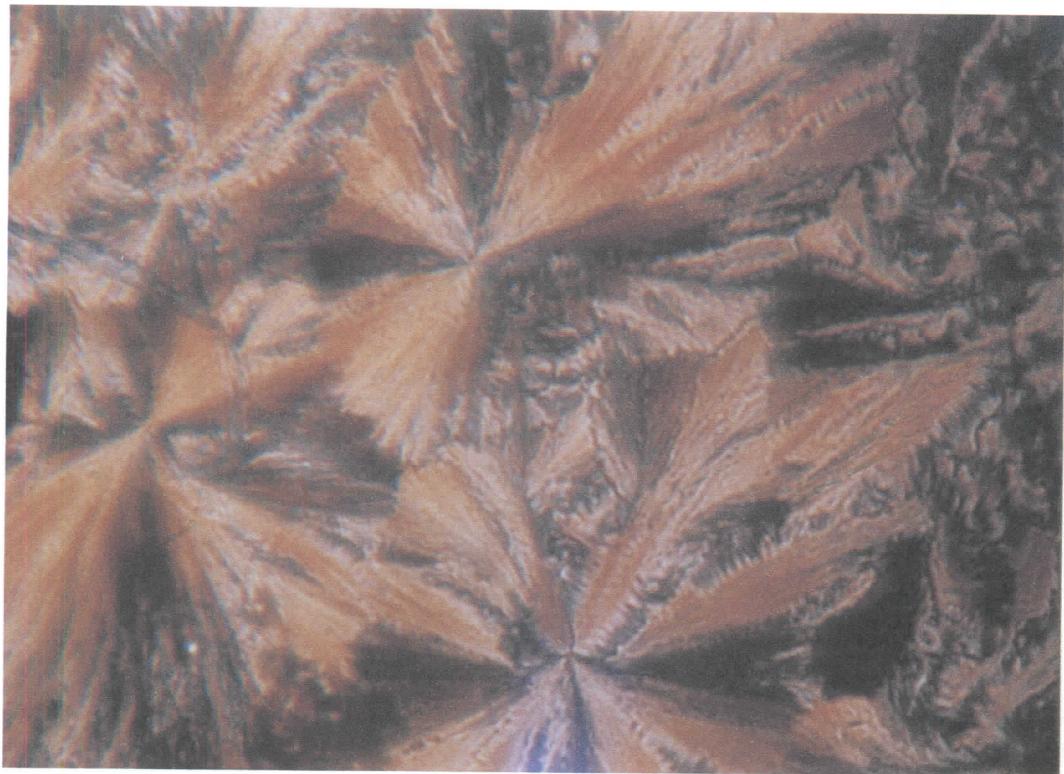
Na $t=44^{\circ}\text{C}$ počinje prelaz iz holesteričke u smektičku A fazu. Vidimo narandžastu, crvenu, ljubičastu i plavu boju. Celo vidno polje je »popunjeno«. Zapažamo teksturu lepezu (*fan-like*) (Sl. 6.10.).

Snižavanjem temperature do sobne ($t=26^{\circ}\text{C}$) nastupa početno stanje, ali pošto su kristalići »slepljeni« slika je drugačija od početne. U vidnom polju dominira narandžasta boja, a vidljive su i braon i ljubičasta boja (Sl. 6.9.a). Na sobnoj t možemo u vidnom polju videti i plavu boju (Sl. 6.9.b). Proces se može predstaviti na sledeći način u:

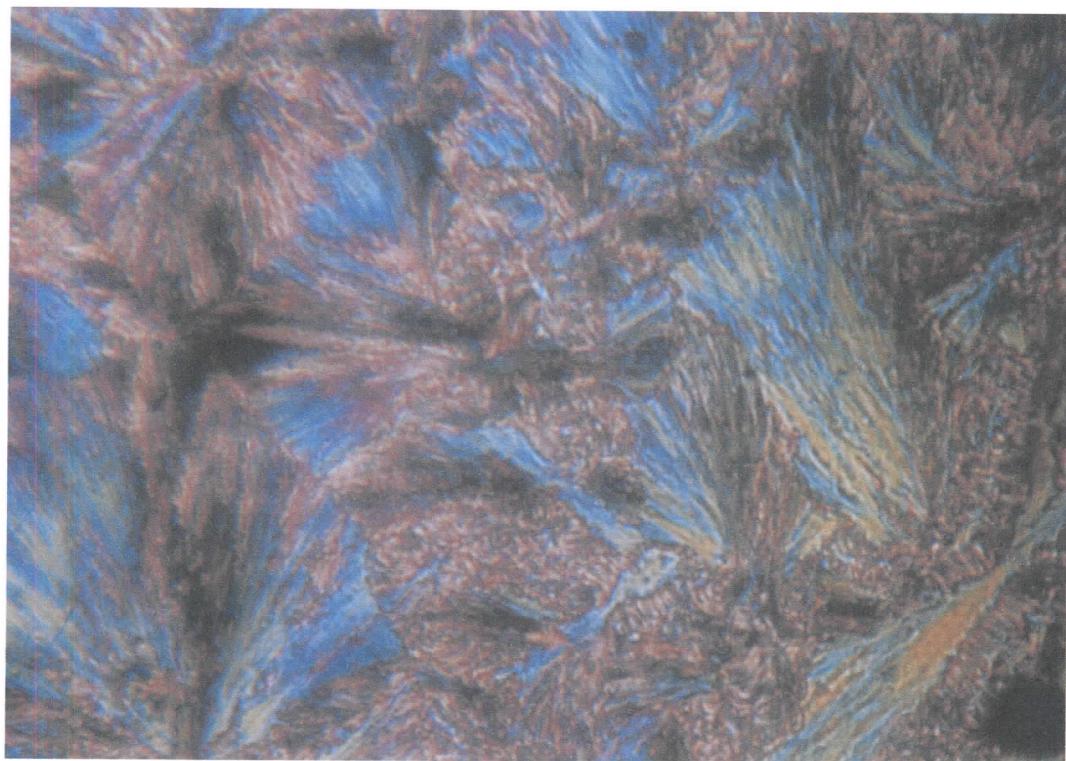
grejanju: kristalno stanje $\text{Cr} \xrightarrow{64^{\circ}\text{C}} \text{Ch}$ (žuto-zeleno) $\xrightarrow{72^{\circ}\text{C}} \text{I}$
hlađenju: $\text{I} \xrightarrow{66^{\circ}\text{C}} \text{Ch}$ (prelaz u holesteričku fazu) $\xrightarrow{44^{\circ}\text{C}} \text{SmA}$ (narandžasto-crvena-ljubičasta-plava) $\xrightarrow{\text{sobna t}}$ početno stanje pre grejanja

Šema faznog prelaza:

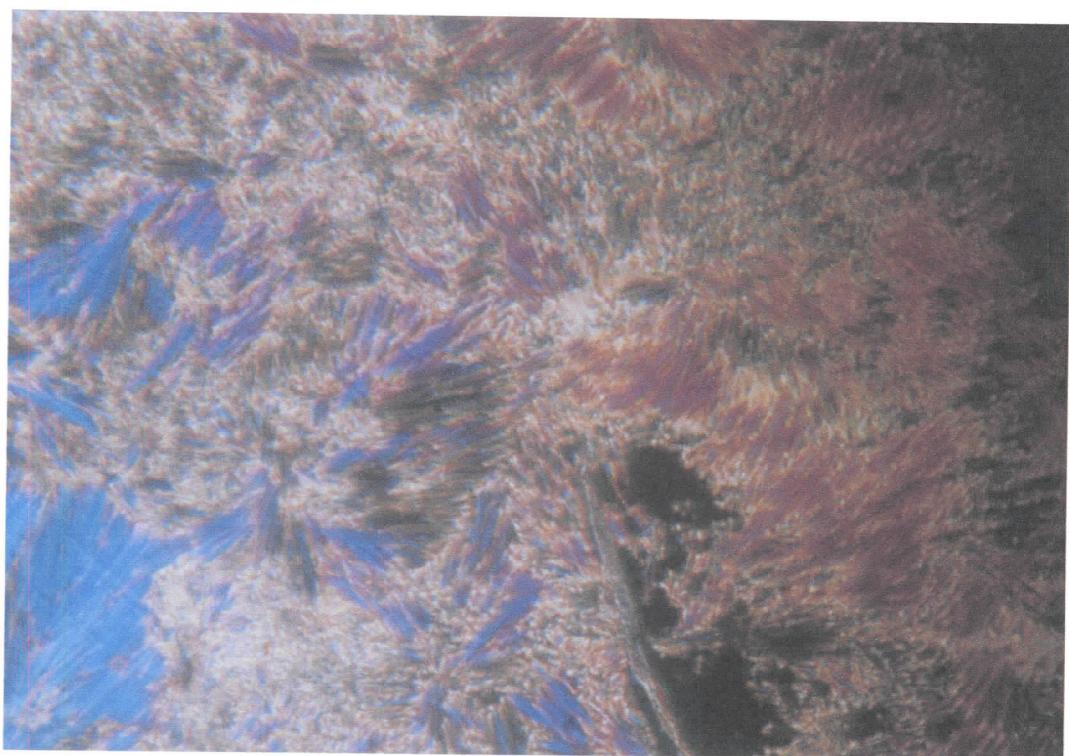




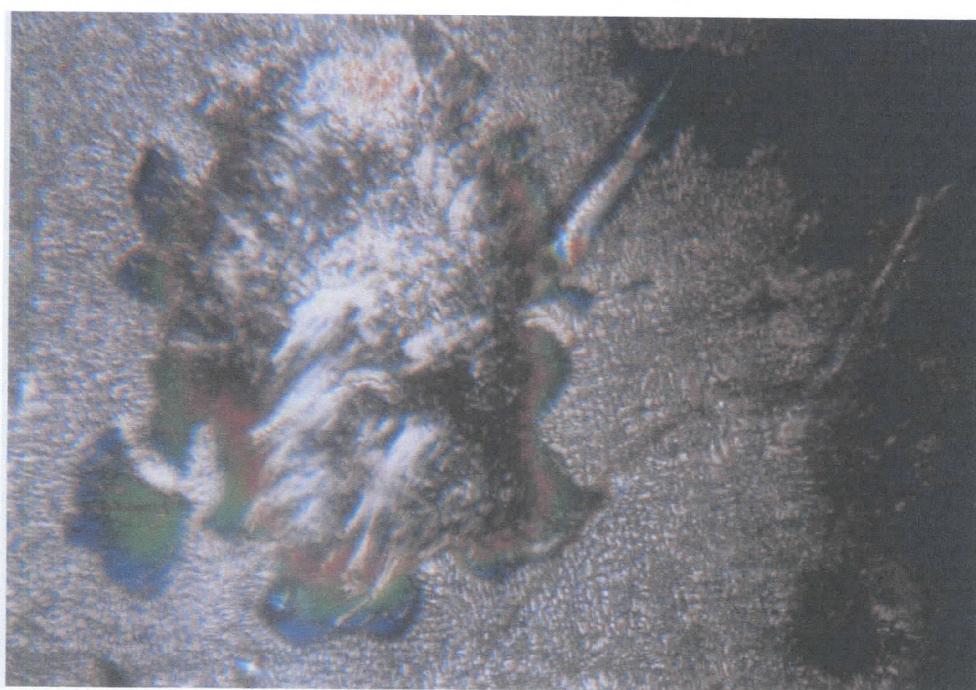
Sl. 6.9.a Fotografija uzorka 3 na sobnoj $t=26^{\circ}\text{C}$, kristalna faza



Sl. 6.9.b Fotografija uzorka 3 na sobnoj $t=26^{\circ}\text{C}$, kristalna faza



Sl. 6.10. Fotografija uzorka 3 pri hlađenju u smektičkoj A fazi ($t=44^{\circ}\text{C}$), tekstura lepeza (fan-like)



Sl. 6.11. Fotografija uzorka 3 u holesteričkoj fazi ($t=53^{\circ}\text{C}$), prelaz iz teksture linije u planarnu teksturu



Sl. 6.12. Fotografija uzorka 3 holesteričkoj fazi ($t=54^{\circ}\text{C}$), planarna holesterička tekstura (tekstura Granžana)

6.5. Metoda difrakcije X-zraka

Na osnovu Bragove (*Bragg*) formule:

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

za (n=1) izračunati su sledeći parametri tečnih kristala:

- x=d **debljina smektičkih slojeva**, a u holesteričkoj fazi **rastojanje dugog dometa** računato na osnovu podataka uglovnih položaja difrakcionih maksimuma 20 za male uglove (do 5°)
- x=D **rastojanje između uzdužnih osa susednih paralelnih molekula**, računato na osnovu podataka 2θ za sredinu širokog difuznog pika u intervalu od 14°-20°

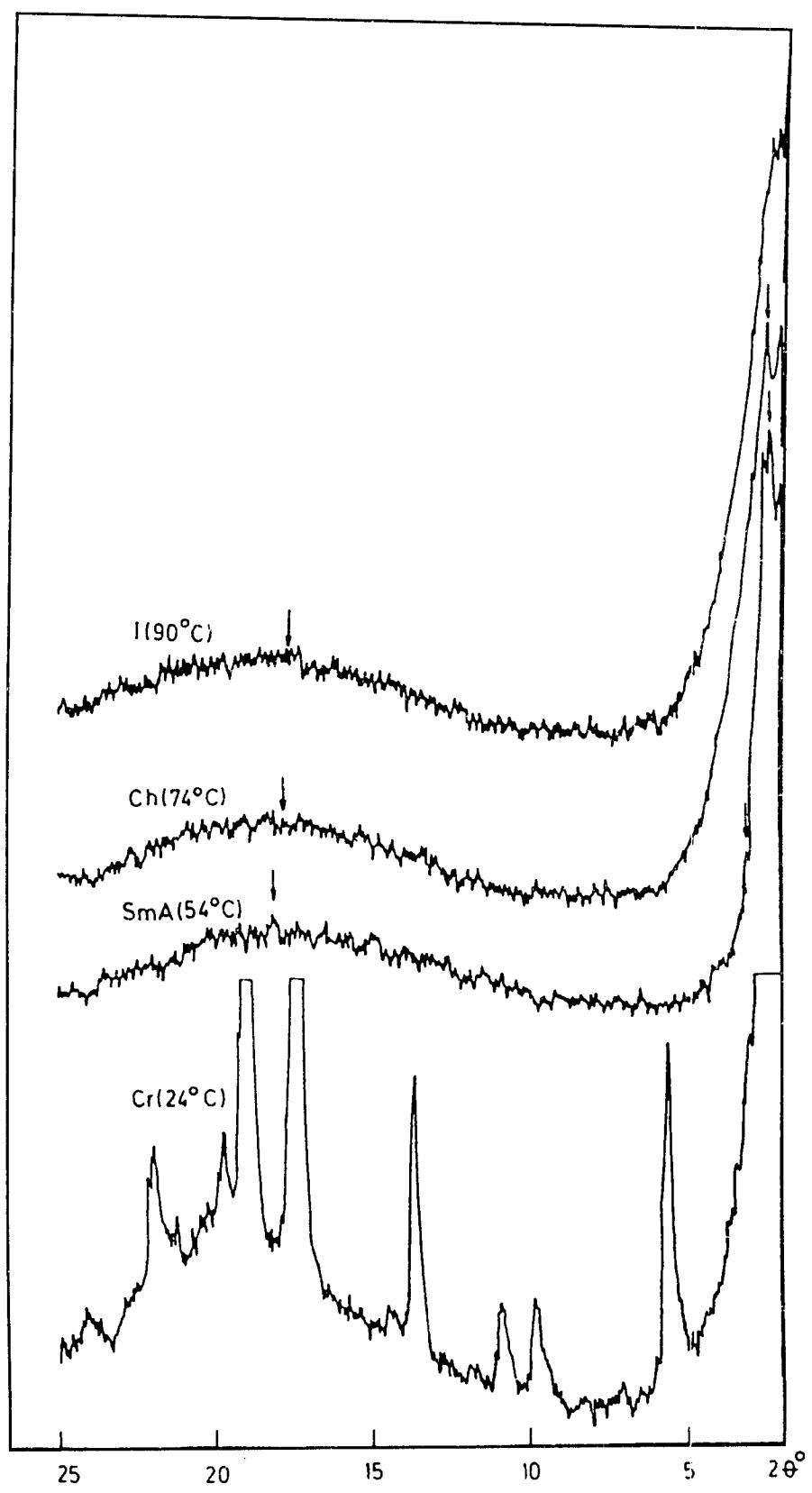
Greške merenja su računate kao:

$$\Delta\delta = \frac{\lambda}{2 \sin \theta \operatorname{tg} \theta} \cdot \Delta\theta \frac{\pi}{180^\circ}, \quad \Delta\theta = 5 \cdot 10^{-3} [^\circ]$$

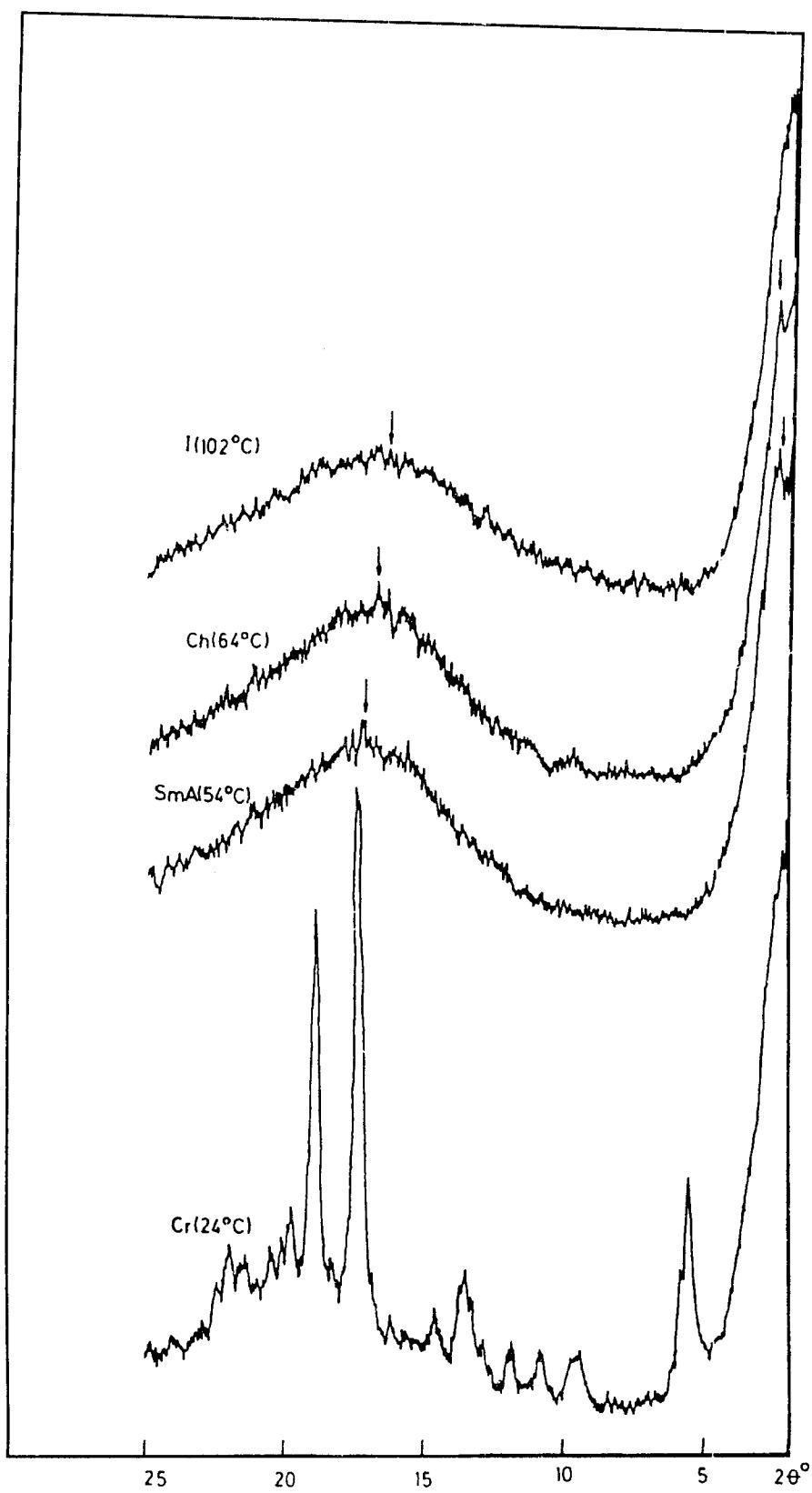
Difraktogrami dvokomponentnih smeša su dati na slikama 6.13., 6.14., 6.15.:

1. uzorak [holesterol nonanoat (90%)+estradiol diacetat (10%)]
2. uzorak [holesterol nonanoat (90%)+estradiol dipropionat (10%)]
3. uzorak [holesterol nonanoat (90%)+estradiol dibenzoat (10%)]

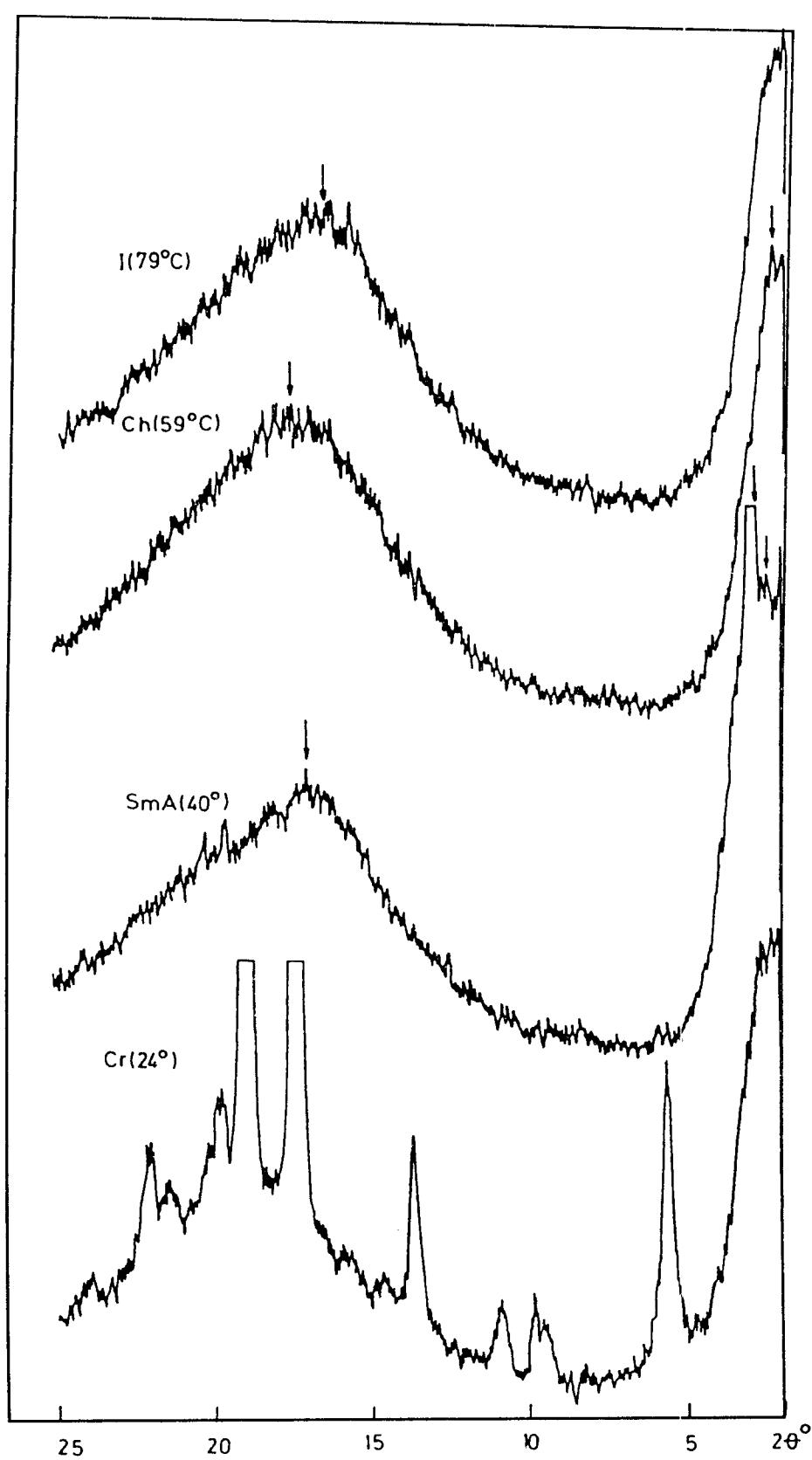
Na difraktogramima su označene sve faze i temperature na kojima su vršena merenja, kao i odgovarajući pikovi na osnovu kojih su računata odgovarajuća rastojanja.



Sl. 6.13. Difraktogram 1. uzorka



Sl. 6.14. Difraktogram 2. uzorka



Sl. 6.15. Difraktogram 3. uzorka

Podaci uglova i na osnovu njih računatih odgovarajućih rastojanja sa greškama merenja za sva tri uzorka, prikazani su u sledećim tabelama:

UZORAK 1

faza	$t(^{\circ}C)$	$2\theta(^{\circ})$	$d(\text{\AA})$	$\delta_d(\text{\AA})$	$D(\text{\AA})$	$\delta_D(\text{\AA})$
<i>I</i>	90	17.5	-	-	5.069	0.003
<i>Ch</i>	74	2.5	35.367	0.141	-	-
		17.8	-	-	4.984	0.003
<i>SmA</i>	54	2.3	38.415	0.167	-	-
		18	-	-	4.929	0.003

UZORAK 2

faza	$t(^{\circ}C)$	$2\theta(^{\circ})$	$d(\text{\AA})$	$\delta_d(\text{\AA})$	$D(\text{\AA})$	$\delta_D(\text{\AA})$
<i>I</i>	102	16.3	-	-	5.439	0.003
<i>Ch</i>	64	2.5	35.367	0.141	-	-
		16.7	-	-	5.310	0.003
<i>SmA</i>	54	2.5	35.367	0.141	-	-
		3.9	22.676	0.058	-	-
		17.1	-	-	5.186	0.003

UZORAK 3

faza	$t(^{\circ}C)$	$2\theta(^{\circ})$	$d(\text{\AA})$	$\delta_d(\text{\AA})$	$D(\text{\AA})$	$\delta_D(\text{\AA})$
<i>I</i>	79	16.6	-	-	5.341	0.003
<i>Ch</i>	59	2.3	38.415	0.167	-	-
		16.9	-	-	5.247	0.003
<i>SmA</i>	40	2.4	36.819	0.154	-	-
		2.9	30.474	0.105	-	-
		17	-	-	5.216	0.003

7. ZAKLJUČAK

U ovom radu je ispitana uticaj hiralnih nemezogenih aditiva na fazne prelaze holesteril nonanoata. Procentualni odnos holesteril nonanoata i nemezogenih aditiva je bio 90 – 10 %. Ispitane su sledeće smeše:

1. holesteril nonanoat (90%) + estradiol diacetat (10%)
2. holesteril nonanoat (90%) + estradiol dipropionat (10%)
3. holesteril nonanoat (90%) + estradiol dibenzoat (10%)

Primjenjene su metode polarizacione mikroskopije i difrakcije X-zraka na neorijentisanom kristalnom prahu navedenih uzoraka.

Utvrđeno je da sva tri diestra estradiola snižavaju temperature faznih prelaza i to:

1. estradiol diacetat (10%)
 - **prelaz iz $Cr \longrightarrow Ch$ fazu za $8.6^{\circ}C$**
 - prelaz iz $Ch \longrightarrow I$ fazu za $9.2^{\circ}C$
 - prelaz iz $Ch \longrightarrow SmA$ fazu za $12.5^{\circ}C$
2. estradiol dipropionat (10%)
 - prelaz iz $Cr \longrightarrow Ch$ fazu za $17.6^{\circ}C$
 - prelaz iz $Ch \longrightarrow I$ fazu za $21.2^{\circ}C$
 - prelaz iz $Ch \longrightarrow SmA$ fazu za $17.5^{\circ}C$
3. estradiol dibenzoat (10%)
 - prelaz iz $Cr \longrightarrow Ch$ fazu za $14.6^{\circ}C$
 - prelaz iz $Ch \longrightarrow I$ fazu za $19.2^{\circ}C$
 - **prelaz iz $Ch \longrightarrow SmA$ fazu za $31.5^{\circ}C$**

Kao što se vidi najmanje promene temperatura faznih prelaza zapažene su kod prvog uzorka koji sadrži 10% estradiola diacetata.

Minimalno pomeranje temperature faznog prelaza iz kristalne u holesteričku fazu, ($Cr \longrightarrow Ch$) od $8.6^{\circ}C$ zapaža se u slučaju smeše holesteril nonanoata sa 10% estradiola diacetata u odnosu na čist holesteril nonanoat.

Maksimalno pomeranje temperature faznog prelaza iz holesteričke u smektičku A fazu, ($Ch \longrightarrow SmA$) kod smeše holesteril nonanoata sa 10% estradiola dibenzoata u odnosu na čist holesteril nonanoat.

U opštem slučaju dodavanje hiralnih nemezogenih aditiva holesteril nonanoatu dovodi do značajnog pomeranja temperatura faznih prelaza ka nižim temperaturama što od značaja za različite primene holestričkih tečnih kristala (detekcija temperature, mikrotalasnog zračenja...).

Na osnovu podataka difrakcije X-zraka na kristalnom prahu neorijentisanih uzoraka utvrđeno je da međumolekularno rastojanje, D, opada sa snižavanjem temperature, odnosno brojna vrednost se smanjuje počev od izotropne do smektičke faze. U slučaju **uzorka 2** zapažena je najmanja debljina smektičkih slojeva (d) u odnosu na ostale hiralne aditive. To je naverovatnije uslovljeno konformacijom hiralnog aditiva EdPr₂ koji, u odnosu na ostale hiralne aditive, ima najduže ugljovodonične

lance. Zbog svoje fleksibilnosti oni mogu prodirati u susedne slojeve ili može doći do njihovog savijanja, kako bi se postiglo energetski najpovoljnije stanje.

U holesteričkoj fazi **uzorka 3** zapaženo je najveće rastojanje dugog dometa (d), što je najverovatnije uslovljeno postojanjem tri benzolova prstena u strukturi hiralnog aditiva EdBz_2 , koji utiču na raspored molekula duž holesteričkih slojeva.

8. LITERATURA

- [1] *P.G. de Gennes i ostali*, Liquid Crystals – Liquid Crystal Primer, 1-5
- [2] *T.T. Katona*, Diplomski rad: Ispitivanje fizičkih osobina trokomponentnih smeša nekih holesteričkih tečnih kristala, Novi Sad 1991. godine, 3, 5, 34, 35, 43–46, 63, 64, 70, 71
- [3] *Društvo Fizičara Srbije*, Zbornik predavanja na republičkom seminaru o nastavi fizike održanom januara 1995. godine u Beogradu, 11,12
- [4] *D.M. Petrović, S.R. Lukić*, Eksperimentalna fizika kondenzovane materije, Novi Sad 2000. godine , 138
- [5] *D.Ž. Obadović, M. Stančić, T.T. Katona*, Tečni kristali i primena, Novi Sad, 1999. godina, 9, 10, 19–22, 26, 27, 79, 88, 97, 117, 118
- [6] *D.Ž. Obadović, B. Vujičić, J. Šetrajčić, Ž. Škrbić*, Osnovna merenja u fizici, Novi Sad, 1996. godina; 137,138,141,142
- [7] *P.G. de Gennes i ostali*, Introduction to Liquid Crystals; 1, 2, 3
- [8] *P.G. de Gennes i ostali*, Phases of Liquid Crystals; 1 – 5
- [9] *W. Gray, P.A. Winsor*, Liquid Crystals & Plastic Crystals, Vol 1,2; John Wiley and Sons Limited, 1974. godina
- [10] *A. de Vries*, Molec. Cristals Liqu. Cristals 10, 219 (1970.)
- [11] *P.G. de Gennes*, The Physics of Liquid Crystals, Clarendon Press, Oxford, (1974.)
- [12] *D.Ž. Obadović, S. Carić, J. Malešević*, Rew. of Res, 14, 7 (1984.)
- [13] *Adams I., Wysocki I., Haas W.*, Phys. Rev. Lett, 20, 1024 (1968.)
- [14] *D. Demus, L. Richter*, Textures of Liquid Crystals, WEB Leipzig (1980.)
- [15] *M. Bošnjak*, Diplomski rad: Optička i strukturna svojstva nekih smektičkih tečno-kristalnih supstancija, Novi Sad, 1988. godina 11, 12, 14
- [16] *Y.Bouligand*, J. Physique 34, 603 (1973.)
- [17] *J.F. Grandjean*, C.R. Hebd. Sean. Acad. Sci., 172, 71 (1921.)
- [18] *dr D. Marinković*, Genetika (I i II deo), Savez studentata PMF-a, Beograd, decembar 1972. godina, 101, 102, 106, 107
- [19] *D.Obadović, M. Stančić*, Jonizujuće zračenje i tečni kristali, Primer interakcije, PMF, Novi Sad, 1, 2, 4
- [20] *G.H. Heilmeier*, Appl. Phys. Lett. 13,46 (1968.)
- [21] *Mc Millan, W.L.* Phys. Rev. A6, 936 (1972.)
- [22] U.S. patent 2,154,272 (1941.)
- [23] U.S. patent 2,160,555 (1939.)



UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

- Redni broj: RBR
- Identifikacioni broj:IBR
- Tip dokumentacije: *Monografska dokumentacija*; TD
- Tip zapisa: *Tekstualni štampani materijal*; TZ
- Vrsta rada: *Diplomski rad*; VR
- Autor: *Mihailović Svetlana, br. dos. 196/92*; AU
- Mentor: *dr Dušanka Ž. Obadović, red. prof. PMF-a u Novom Sadu*; MN
- Naslov rada: *Uticaj hiralnih nemezogenih aditiva na fazne prelaze holesteril nonanoata*
- Jezik publikacije: *Srpski (latinica)*; JP
- Jezik izvoda: *Srpski*; JI
- Zemlja publikovanja: *Srbija i Crna Gora*; ZP
- Uže geografsko područje: *Vojvodina*; UGV
- Godina: *2003*; GO
- Izdavač: *Autorski reprint*; IZ
- Mesto i adresa: *Prirodno-matematički fakultet, Trg Dositeja Obradovića 4., 21000 Novi Sad*; MA
- Fizički opis rada: *(8/41/54/3/31/4/0) ;FO*
- Naučna oblast: *Fizika*; NO
- Naučna disciplina: *Fizika kondenzovane materije*; ND
- Predmetna odrednica/ključne reči:
 - *holesterički tečni kristal*
 - *optička mikroskopija*
 - *difrakcija X-zraka*
 - *molekulski parametri*

PO

- Čuva se: *Biblioteka Instituta za fiziku, PMF Novi Sad*
- Izvod: *U ovom radu izvršeno je ispitivanje nekih dvokomponentnih smeša. Ispitivanja su preduzeta sa ciljem da se utvrdi uticaj nekih nemezogenih hiralnih aditiva (koji nisu tečni kristali) na fazne prelaze jednog tipičnog predstavnika holesteričkih tečnih kristala, a to je holesteril nonanoat. Posebna pažnja je posvećena optičkim ispitivanjima kao i metodi difrakcije X-zraka na uzorcima.*

IZ

- Datum prihvatanja teme od strane Veća: *03.11.2003.*; DP
- Datum odbrane: *;*DO
- Članovi komisije:
 - Predsednik: *dr Slobodanka Stanković, redovni profesor PMF-a u Novom Sadu*
 - Mentor: *dr Dušanka Obadović, redovni profesor PMF-a u Novom Sadu*
 - Član: *dr Dušan Lazar, docent PMF-a u Novom Sadu*

KO