

| | |
|-----------|-------------|
| Примљено: | 27-08-1991. |
| Орг. јед. | Број |
| 03 | 10/57 |

УНИВЕРЗИТЕТ У НОВОМ САДУ
ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ
ИНСТИТУТ ЗА ФИЗИКУ

Tóth Katona Tibor

ИСПИТИВАЊЕ ФИЗИЧКИХ ОСОБИНА ТРОКОМПОНЕНТНИХ
СМЕША НЕКИХ ХОЛЕСТЕРИЧНИХ ТЕЧНИХ КРИСТАЛА

Diplomski rad

Novi Sad

1991.

SPRAT

I. METODIČKI PREDMETI

1. UVOD

2. KLASIČNA I Kvantitativna crtačka tehnika

3. Kvantitativna tehnika u mehaničkoj fizici i optičkoj fizici

Najiskrenije se zahvaljujem dr Dušanki Obadović, mentoru ovog rada, na upuštima i dragocenoj pomoći.

| | |
|---|----|
| 3.3. Istraga o mehaničkoj upravljanosti i električnoj upravljanju | 13 |
| 3.4. Električno upravljajuće vlastine prekaznjene i interakcija "guest-host" | 15 |
| 3.5. Polimerni bari polimernih, čvrstih i plastičnih | 18 |
| 3.7. Istraga o difrakcijskim deljicama | 20 |
| 3.8. Fizikalni eksperimenti na vakuumu | 22 |
| 3.9. Teorijske i eksperimentalne rezultati eksper- | 24 |
| 3.10. Učinkovite mehaničke i električne osobinice polimera | 26 |
| 3.11. Optičke osobine leđnih polimernih molekulske čvrstih | 28 |
| 3.12. Polimerni je termički opski leđni polimerni | 37 |
| 3.13. Okrugloštečena informacija o drugim kliničkim polimernim proizvodima | 39 |
| 3.14. Promena sredine polimernih opskih leđnih molekulske polimernih polijam | 41 |

SADRŽAJ

I TEORIJSKI DEO

| | |
|--|----|
| ✓ 1. UVOD | 1 |
| ✓ 2. KLASIFIKACIJA I STRUKTURNI GRADA TEČNIH KRISTALA | 4 |
| 3. FIZIČKE KARAKTERISTIKE I MOGUĆNOSTI PRIMENE TEČNIH KRISTALA | 8 |
| 3.1. Opšte osobine tečnih kristala nematičkog tipa | 8 |
| 3.2. Dinamičko rasejanje svetlosti u nematicima | 11 |
| 3.3. Obrtanje nematičke spiralne strukture električnim upravljanjem | 13 |
| 3.4. Električno upravljanje dvojnim prelamanjem | 15 |
| 3.5. Interakcija "guest-host" | 16 |
| 3.6. Indikatori bez polarizatora. Dvostrukе ćelije | 19 |
| 3.7. Izrada indikatorskih ćelija | 20 |
| 3.8. Indikatori eksperimentalnog karaktera | 23 |
| 3.9. Tečno-kristalne ćelije kao optički elementi | 24 |
| 3.10. Opšte osobine tečnih kristala smektičkog tipa | 28 |
| 3.11. Opšte osobine tečnih kristala holesteričkog tipa | 32 |
| 3.12. Polimorfija termotropnih tečnih kristala | 37 |
| 3.13. Skladištenje informacija tečnim kristalima | 38 |
| 3.14. Promena koraka holesterične spirale spoljašnjim električnim poljem | 41 |

| | |
|--|----|
| ✓ 3.15. Uticaj hemijskih primesa na korak spirale | 43 |
| ✓ 3.16. Uticaj temperature na korak spirale | 44 |
| 3.16.1. Primene u medicini i veterinarstvu | 45 |
| 3.16.2. Primene u tehnici i industriji | 46 |
| 3.17. Fazni prelaz holesterik-nematički | 48 |
| 4. LIOTRPNI MEZOMORFIZAM. BIOLOŠKI SISTEMI | 51 |
| 4.1. Lipidi | 53 |
| 4.2. Sistemi lipid-voda | 54 |
| 4.3. Sistem fosfolipid-holesterin | 57 |
| 4.4. Interakcija lipid-belanževina | 58 |
| 4.5. Licitropni tečni kristali u biološkim sistemima | 59 |

II EKSPERIMENTALNI DEO

| | |
|---|----|
| 1. UVOD | 62 |
| ✓ 1.1. Fiziko-hemijske karakteristike čistih supstanci | 62 |
| 1.1.1. Holesteril hlorid | 63 |
| 1.1.2. Holesteril nonanoat | 63 |
| 1.1.3. Holesteril benzoat | 64 |
| 1.1.4. Holesteril formijat | 65 |
| 1.2. Eksperimentalne metode ispitivanja | 67 |
| ✓ 1.2.1. Optička ispitivanja | 67 |
| 1.2.2. Kalorimetrijska ispitivanja (DSC) | 69 |
| ✓ 1.2.3. Difrakcija X-zraka | 70 |
| 2. OPTIČKA I KALORIMETRIJSKA ISPITIVANJA ČISTIH SUPSTANCIJA | 74 |
| 2.1. Holesteril hlorid | 74 |
| 2.2. Holesteril benzoat | 75 |
| 2.3. Holesteril formijat | 77 |
| 2.4. Holesteril nonanoat | 79 |
| 3. ISPITIVANJA BINARNIH SMEŠA HOLESTERIČNIH TEČNIH KRISTALA | 81 |
| 3.1. SMEŠA holesteril formijata sa holesteril nonanoatom | 81 |

| | |
|---|------------|
| 3.2. Smeša holesteril benzoata sa holesteril nonanoatom | 86 |
| 3.3. Smeša holesteril benzoata sa holesteril formijatom | 94 |
| 3.4. Analiza rezultata | 102 |
| 4. ISPITIVANJA VIŠEKOMPONENTNIH SMEŠA | 104 |
| 4.1. Optička i kalorimetrijska ispitivanja tro-komponentne smeše: holesteril nonanoat (70%), holesteril formijat (20%), holesteril hlorid (10%) | 104 |
| 4.2. Optička i kalorimetrijska ispitivanja četvoro-komponentne smeše: holesteril nonanoat (70%), holesteril formijat (10%), holesteril benzoat (10%), holesteril hlorid (10%) | 107 |
| 4.3. Ispitivanje višekomponentnih smeša metodom difrakcije X-zraka | 109 |
| 5. ZAKLJUČAK | 112 |
| REFERENCE | 114 |
| LITERATURA | 117 |

I. TEORIJSKI DEO

1. UVOD

Austrijski botaničar, F. Reinitzer <1> 1888. godine proučavao je uticaj različitih supstancija na rast biljaka. Za izvođenje svojih ogleda koristio je estre holesterola i kod većine je zapazio da tada nepoznat fenomen topljenja. U slučaju holesteril benzoata, prilikom zagrevanja, ovo jedinjenje ne prelazi direktno iz čvrste u tečnu fazu. Na temperaturi od 145.5°C čvrst holesteril benzoat obrazuje mutni rastop, koji se održava do temperature od 178.5°C , gde prelazi u čistu, providnu tečnost. U hlađenju, Reinitzer je ponovo zapazio pojavu mutnog rastopa u istom temperaturnom intervalu.

Kao logično objašnjenje nametalo se da je u pitanju smeša dva jedinjenja, pri čemu je u mutnom rastopu prisutna kristalna faza jednog od jedinjenja. Međutim, svi pokušaji da se izvrši razdvajanje ove smeše ostali su bezuspešni.

Radi objašnjenja Reinitzer se obratio nemačkom fizičaru O. Lehmanu. Lehman je 1889. godine dokazao, da je jedinjenje koje je dobio Reinitzer savršeno čisto. Posmatrajući kroz polarizacioni mikroskop, Lehman je utvrdio i to da se zapažena mutna međufaza, u temperaturnom intervalu od 34°C , sastoji od optički anizotropnih oblasti, koje podsećaju na kristale. Mikroskopske, optički anizotropne oblasti su u uzorku neuredene međusobno, a svetlost se rasejava na granicama oblasti i zbog toga je uzorak mutan. Slične osobine je Lehman zapazio i kod srebro-jodida u temperaturnom inter-

valu $146-450^{\circ}\text{C}$, a 1890. god. je objavio svoje rade u kojima je ukazao na istovetna svojstva amonijum-oleata i p-azoksifenolata. <2> <3>

U narednim istraživanjima Lehman je našao čitav niz organskih jedinjenja koja obrazuju ovaku međufazu pri topljenju, a čije su osobine delimično kao kod čvrstih, kristalnih tela, a delimično kao kod tečnosti. Opisujući te prividne anomalije Lehman je upotrebio nazive "fliessende krystalle" i "flüssige krystalle" (tekući, odnosno tečni kristali). Ova terminologija se zadržala do danas u nazivima tečni kristali (liquid crystals), tečno-kristalno ponašanje i kristalne tečnosti. <4> <5>

Lehman je takođe zapazio da se analogne pojave javljaju ne samo pri zagrevanju nekih organskih jedinjenja (termotropni tečni kristali), nego i pri rastvaranju nekih organskih jedinjenja u odgovarajućim organskim rastvaračima (cictropni tečni kristali).

U ovom periodu tečnih kristala značajan doprinos je dao i francuski fizičar G. Friedel <6>, koji je izvršio detaljnu optičku studiju tečnih kristala 1922. godine, i prvi opisao tri tipa ove međufaze: smektičku, nematičku i holesteričku.

Friedel je takođe prvi predložio naziv mezofaza za tečno-kristalno stanje.

Kao što se naglo pojavio, interes za tečne kristale je naglo i opao, jer nakon što su izučeni, došlo se do zaključka da nisu od velikog značaja za praktičnu primenu. Tako, pri kraju tridesetih godina ovog veka, istraživanja na ovom polju su bila sasvim potisnuta u drugi plan.

Početak preokreta označio je izlaganje F. G. Frank-a <7> 1958. godine na simpozijumu Faraday-a u Engleskoj. U izlaganju upoznao je javnost sa kontinuumskom teorijom, koju je izgradio na tečnim kristalima. Teorija je otvorila put ka rešavanju nekih pitanja u oblasti biofizike. To je povećalo interes za tečne kristale. Počinju intenzivnija istraživanja u raznim zemljama, predvodena naučnicima kao što su: G. W. Gray u Engleskoj, De Gennes <8> <9> u Francuskoj, Fergasson <10>, Glenn Brown <11> i Heilmeyer <12> u SAD, koji

objavljuju značajne publikacije i knjige.

Pravi probaj napravio je G. H. Heilmeier ⁽¹³⁾, koji je 1968. godine ukazao na mogućnost primene tečnih kristala za ispis podataka (display devices). Na taj način su tečni kristali našli primenu u elektronskoj industriji. Zahvaljujući termičkoj osjetljivosti, tečni kristali su našli primenu u merenju temperature, što se može iskoristiti na pr. u medicini, za izradu igračaka, za pretvaranje IC u vidljivo zračenje itd. Tečni kristali mogu menjati boju pod uticajem pritiska. To omogućava na pr. fotografisanje ultrazvučnog prostora.

Istraživanja tečnih kristala označila su put otvaranja fizike organskih sistema, ubrzo je počeo razvoj fizike polimera (organski jednodimenzionalni sistemi). Dalje spoznaje o tečnim kristalima mogu dovesti do uprošćavanja mehanizama koji se odvijaju u živim sistemima. Ova uprošćavanja bi opet, omogućila da metodama fizike korak po korak proučimo svojstva tih mehanizama, individualne i kolektivne osobenosti živih sistema i mikroprocese koji se javljaju u njima. Kao karakterističan primer napomenimo samo pravilno shvatanje mehanizma kooperativnih i individualnih difuzionih procesa u membranama.

Na vitalnost živih organizama jako utiču holesterični estri, koji pokazuju tečno-kristalno stanje. Prilikom pojave određenih bolesti holesterični estri se kristališu, dakle vrši se fazni prelaz i u živim organizmima. Pouzdano se zna da izvesne žive sperme, neki elementi ćelije, 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.

Pretpostavlja se i to da je, prilikom nastanka života, prva "živa" plazma imala osobine tečnih kristala.

Gore opisane činjenice otvaraju mogućnost ispitivanja tečnih kristala sa biološkog, odnosno medicinskog stanovišta.

2. KLASIFIKACIJA I STRUKTURNI GRADA TEČNIH KRISTALA

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

Po svojim optičkim osobinama, tečni kristali su slični čvrstim kristalima — optički su anizotropni, ose molekula su uređene po pravcu.

Molekuli tečnih kristala nisu sferno-simetrični, nego su skoro po pravilu dugi, paličasti ili u obliku diska.

Razlikujemo dve osnovne klase tečnih kristala:

- *termotropni* tečni kristali i
- *liotropni* tečni kristali.

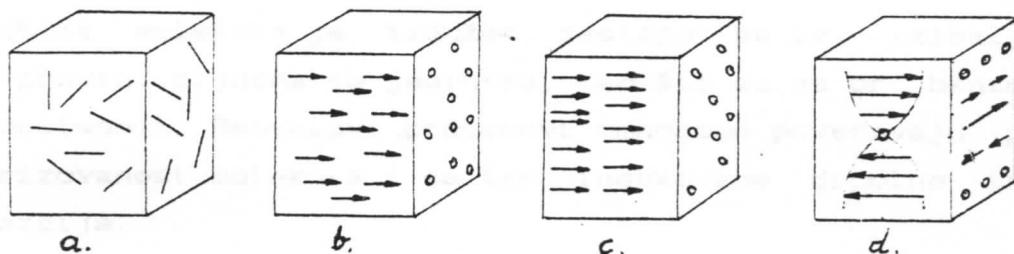
Naziv *termotropni* tečni kristali potiče od osobine ovih supstancija, da pod uticajem promene temperature prelaze u tečno-kristalnu fazu, i svi molekuli podjednako učestvuju u stvaranju uređenosti. Ove supstancije zadržavaju svoje tečno-kristalne osobine samo u tačno određenom temperaturnom intervalu.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

Tečni kristali nastali rastvaranjem nekih organskih supstanci u vodi ili odgovarajućim organskim rastvaračima se nazivaju liotropnim tečnim kristalima. Uslov za postojanje liotropnog tečnog kristala je odgovarajuća razmera količina rastvarača i rastvorka. Od koncentracije je zavisno i temperaturno područje u kom je liotropna mezofaza postojana.

Sa stanovišta građe tečne kristale delimo u tri osnovne grupe <14>:

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

Ovakva podjela važi kako za termotropne, tako i za liotropne tečne kristale. Šematski prikaz uređenosti pojedine grupe dat je na Sl. br. I.2.1.



- Sl. br. I.2.1.
- 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; uzdužne ose molekula su normalne na te ravni;
 - d) holesterička faza: u jednoj ravni molekuli su paralelni međusobno, a u odnosu na molekule u susednim ravnima zaokrenuti su za izvestan mali ugao; na taj način obrazuje se karakteristična spiralna struktura;

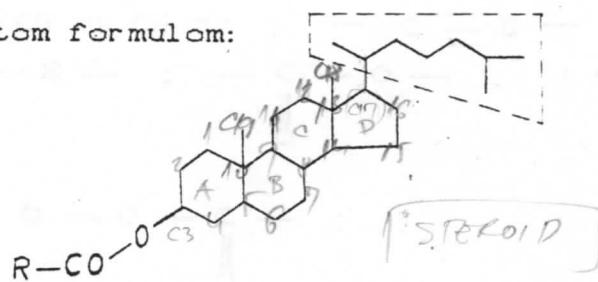
Strukturu tečnih kristala uglavnom formiraju:

- 1) Organski molekuli sa opštom formulom:



gde su R i R' kratki, elastični lanci. Tipični primjeri su p-azoksi anizol (PAA) i N-(n-metoksibenziliden)-n-butil-anilin (MBBA).

2) Estri holesterola sa opštom formulom:



3) Izdužena spiralna jezgra — koja se javljaju kod nekih sintetičkih polipeptida, zatim kod DNK i kod nekih virusa (na pr. VTM).

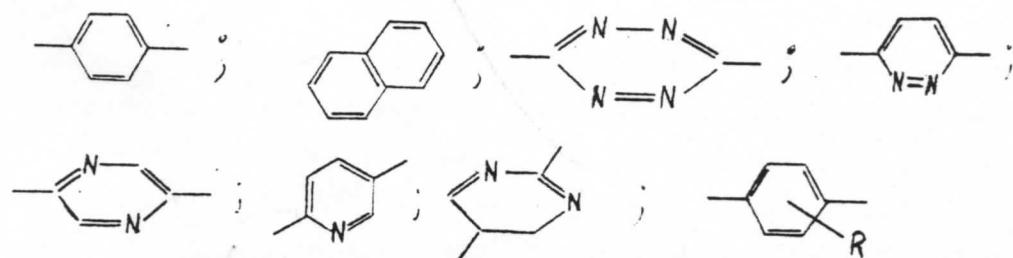
4) Složenije kombinacije molekula i jona — tipični primjeri se mogu naći na pr. u sistemima sapun-voda.

O molekulima termotropnih tečnih kristala možemo reći sledeće:

- Oblik molekula je izdužen, sastoje se iz izlomljeno-pravih, pljosnatih jedinica, kao što su na pr. benzolovi prstenovi. Benzolovi prstenovi umnogome povećavaju polarizovanost molekula i sa tim indukovane dipolne interakcije.
- Molekuli su kruti u pravcu dugih osa. U ovom pravcu najčešće se nalaze dvostrukе veze.
- Molekuli se sastoje iz grupa koje je lako polarizovati i koje su, istovremeno, jaki dipoli.
- Grupe, koje su slabi dipoli, nalaze se na krajevima ("repu") molekula.

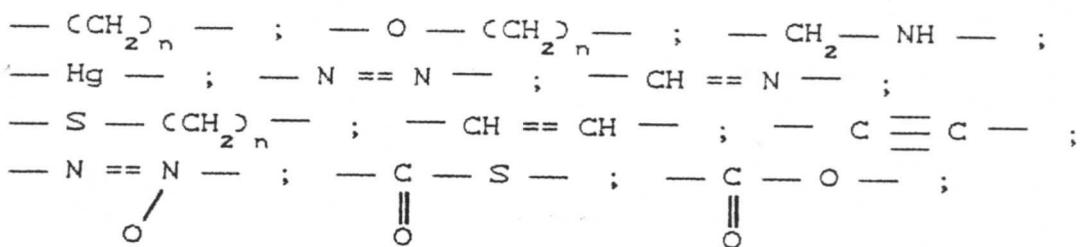
Termotropne tečne kristale izgrađuju sledeće grupe:

a) aromatične grupe:

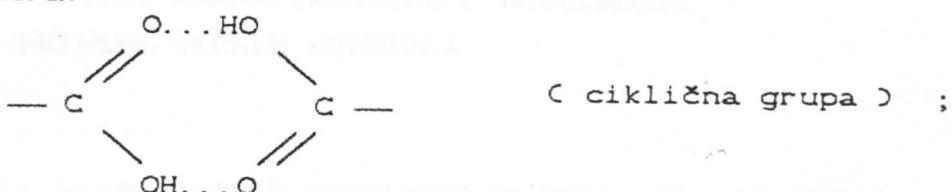


gde je: R = CH₃, F, Cl, Br, I, NO₂, CN;

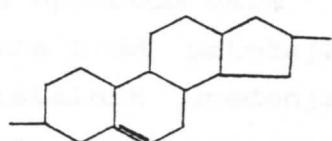
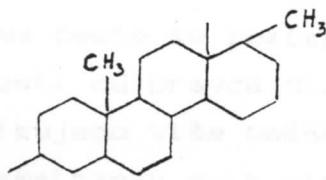
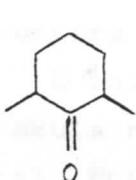
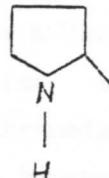
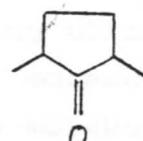
b) vezivni delovi:



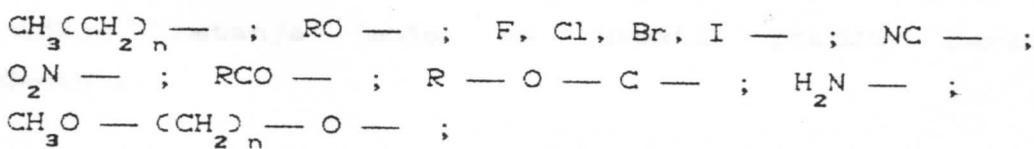
kod dimeras:



c) ciklične grupe, steroidi:



δ krajevi ("repovi") molekula:



gde je: R — alkilna-ili aromatična grupa ili Li, Na, K, Rb, Cs.

3. FIZIČKE KARAKTERISTIKE I MOGUĆNOSTI PRIMENE TEČNIH KRISTALA

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

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

3. 1. OPŠTE OSOBINE TEČNIH KRISTALA NEMATIČKOG TIPOA

Naziv nematik potiče od grčke reči $\nu\eta\mu\alpha$ = konac, nit, što je povezano sa određenim formacijama molekula, nalik na niti, koje se javljaju u ovom tipu tečnih kristala. Ove niti ili slobodno lebde ili se prilepljuju na zid držača (staklene pločice). Niti, u stvari označavaju prekid optičke homogenosti nematika. Pravci molekula se ovde brzo menjaju i predstavljaju

analogiju dislokacija kod kristala. Zbog toga ih zovemo i disklinacijama. U uzorku stavljenom između dve paralelne staklene ploče, disklinacije se veoma često javljaju upravno na ploču u obliku tamnih mrlja.

Pomoću polarizacionog mikroskopa sa ukrštenim Nikolovim prizmama vide se i niti koje polaze iz ove tamne mrlje. Mogu se primetiti i površinske disklinacije.

Potpuno orijentisan nematik, bez disklinacija, može se dobiti odgovarajućom obradom površina staklenih pločica ili pomoću električnog i magnetnog polja.

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

Sporno je pitanje, da li su kod nematičkih tečnih kristala molekuli uređeni na širem području ili ne.

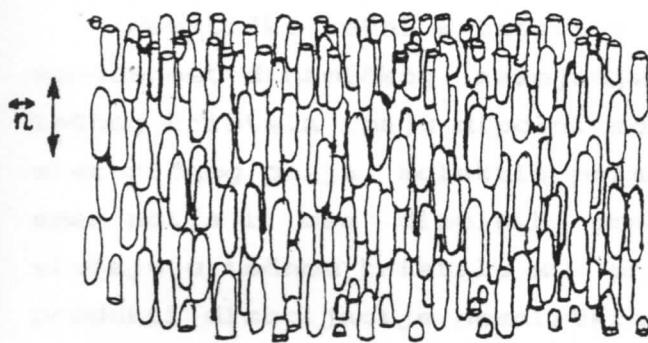
Kasl i Orstein su mišljenja da su molekuli uređeni u manjim skupinama koje plivaju među neuređenim molekulima. Uređene skupine nazvane su "swarms" (rojevi). Svaka skupina sadržala bi $\approx 10^5$ molekula. Smerovi uzdužnih osa molekula u pojedinoj skupini su različiti i slučajno raspoređeni. <15>, <16>, <17>, <18>.

Nasuprot tome, kontinuumska teorija, koju su postavili Zocher i Onsager a razvio Frank, negira postojanje rojeva. <7>, <19>, <20>, <21>.

O nematičkim tečnim kristalima ukratko možemo reći:

- U rasporedu težišta molekula ne postoji uređenost dugog dometa. Zbog toga na rentgenogramu ne postoje bragovski pikovi. Raspored težišta molekula je slična rasporedu težišta molekula u običnoj tečnosti. Otuda velika viskoznost nematika, koja iznosi oko 0.01 Pa s.
- Pojavljuje se uređenost u pravcima molekula; oni teže da se postave paralelno nekoj osi, koju karakteriše jedinični vektor (direktor) n (Sl. br. I.3.1.). To se ogleda kod svih tenzorskih svojstava. Na pr. nematici su optički jednoosne sredine, sa optičkom osom duž n.

— Pravac n je proizvoljan u prostoru i praktično je određen slabim silama (na pr. uticaj zidova posude).



Sl. br. I.3.1. Raspored molekula u sistem mora da bude nematičkom tečnom kristalu.

— Smerovi n i $(-n)$ se ne razlikuju.

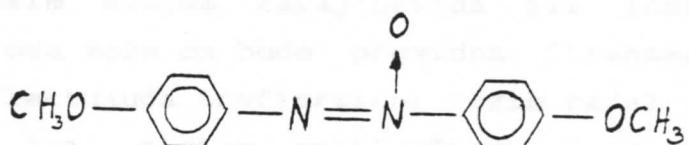
— Molekuli koji grade nematičku fazu moraju imati osobinu da se ne razlikuju od svog ogledalskog lika (nema razlike između leve i desne forme). Ako ovaj uslov nije ispunjen,

racemička smeša (1:1) molekula sa levom i desnom formom.

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

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

Tipičan predstavnik nematogenih jedinjenja je para-azoksi anizol (PAA) sa strukturnom formulom:



koji je u nematičkoj mezofazi u temperaturnom intervalu između 116°C - 136°C .

3. 2. DINAMIČKO RASEJANJE SVETLOSTI
U NEMATICIMA

Nematički tečni kristali u električnom polju ispoljavaju sposobnost dinamičkog rasejanja svetlosti. Pošto molekuli tečnog kristala imaju dipolni momenat, to su pod uticajem električnog polja, molekuli prisiljeni da se obrnu tako da se smer polja i osa dipolnih momenata poklapaju. U realnom slučaju u tečnom kristalu su prisutni joni (nečistoće ili produkti disocijacije nematičkih molekula). Električno polje prisiljava jone da se kreću prema elektrodama.

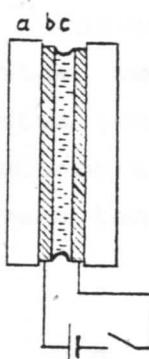
Ako se smer dipolnog momenta poklapa sa uzdužnom osom molekula (supstancije sa pozitivnom dielektričnom anizotropijom), neće se dogoditi ništa posebno; joni na putu do elektroda neće prouzrokovati veće promene.

Međutim, kada se pravci dipolnog momenta molekula i njegove uzdužne ose ne poklapaju (tečni kristali sa negativnom dielektričnom anizotropijom), joni koji se kreću ka elektrodama prouzrokuju velika područja turbolencije, koja rasipaju vidljivu svetlost.

Opisana pojava naziva se dinamičko rasejanje svetlosti (dynamic scattering) i ima široku primenu u tehnici za izradu indikatora (display).

Posmatrajmo čeliju sa Sl. br. I.3.2., koja se sastoji iz prednje i zadnje elektrode (β) i nematičkog tečnog kristala (α) negativne dielektrične anizotropije između elektroda. Prednja elektroda je providna (staklena ploča (ω), pokrivena tankim slojem kalaj-oksida ili indijum-oksida). Zadnja elektroda može da bude providna (transmisioni režim rada) ili reflektujuća (refleksioni režim rada).

Ako na ovaj sistem priključimo konstantan napon $CE \approx 5 \cdot 10^5 \text{ V/m}$ ili niskofrekventni promenljivi napon, javlja se dinamičko rasejanje svetlosti i boja čelije postaje mlečno-bela. Sa povećanjem jačine električnog polja, povećava se "sjajnost" čelije.



Sl. br. I.3.2.
Čelija za pri-
menu efekta di-
namičkog rase-
janja.

Na taj način, promenom električnog polja može se dobiti "siva skala".

Za 10 – 100 ms, po isključenju električnog polja, turbolencija prestaje i sistem ponovo postaje providan.

Odnos kontrasta između mutnog i providnog stanja je 20:1, što odgovara 50%-u sjaja standardne bele boje MgCO₃-a.

Da bi dinamičko rasejanje uopšte nastupilo, provodnost tečnog kristala treba da bude $10^{-6} - 10^{-7}$ $\text{A}/\Omega\text{m}$. Ako je provodnost nematika manja od 10^{-8} $\text{A}/\Omega\text{m}$ ostvaruje se orijentaciono dejstvo električnog polja i izostaje dinamičko rasejanje.

Vreme, koje protekne od trenutka uključenja električnog polja do uspostavljanja dinamičkog rasejanja, zavisi od broja i brzine jona. Tipične vrednosti su: 1 – 10 ms.

Vreme relaksacije efekta najčešće je od 20ms do 1s. Relaksaciju sprečava interakcija sa površinom čelije, a podpomaže proces difuzije. Po Williams-u <22>, vreme relaksacije je dato relacijom:

$$T_r = 0.8 \frac{L^2}{4D}$$

gde je: L – debljina uzorka

D – difuziona konstanta.

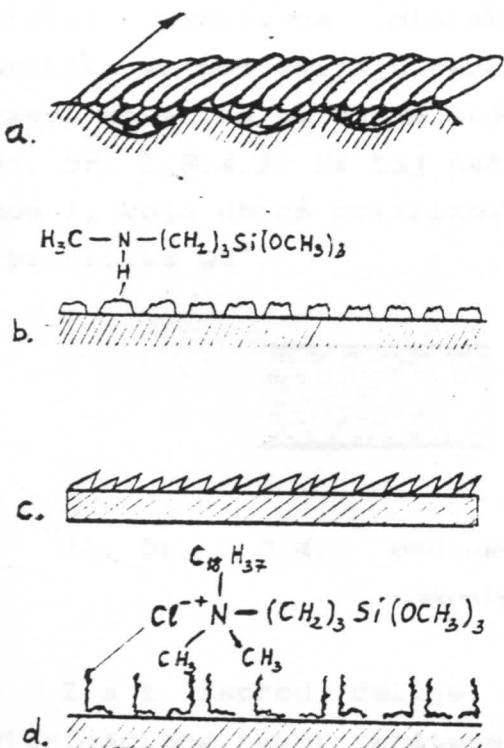
Heilmeier <13> je ustanovio da oblik signala zavisi i od temperature i od debljine čelije.

[Dinamičko rasejanje se koristi za ispis informacija i to u fiksiranom, analognom i matričnom obliku. Uređaji koji rade na principu dinamičkog rasejanja su jednostavnji, jeftini, imaju veliku moć razlaganja, koriste male napone napajanja; male snage (reda: $100 \mu\text{W}/\text{cm}^2$) ih drže u pogonu; dobro se vide u velikom prostornom ugлу i pri sjajnoj pozadini. Daju dobro vidljiv efekat i bez prethodne pripreme unutrašnjih površina čelije (iako se to najčešće čini radi boljeg kontrasta i "čistijeg" osnovnog stanja čelije).]

Najveći nedostatak ove metode ispisa informacija je kratak vek trajanja čelija (oko 5000 radnih sata) zbog prisustva jonskih primesa i turbulentnog kretanja. Ponekad je elektronika za pogon ove metode ispisa veoma složena i to stvara tehnološke probleme (na pr. kod džepnog televizora).

3.3. OBRTANJE NEMATIČKE SPIRALNE STRUKTURE ELEKTRIČNIM UPRAVLJANJEM

Odgovarajućom obradom unutrašnjih površina elektroda mogu se obezbediti uslovi da nematik između elektroda dobije spiralnu strukturu.



Sl. br. I.3.3. (a, b, c, d)

Metode obrade površina čelije

zano na Sl. br. I.3.3.b.

Danas se sve češće koristi treći način obrade površina čelije. Na površinu stakla ili odgovarajućeg nosača naparavaju se metali ili oksidi metala (Au, Pt, Sn, Pb, Al,

Najstariji način obrade je poliranje elektroda. Nakon čišćenja površine, povlačimo po njoj mek papir ili svilu u jednom pravcu. Na taj način se formiraju brazde duboke 10 -100 nm u tom pravcu. U brazde "uležu" molekuli tečnog kristala kao što je to prikazano na Sl. br. I.3.3.a.

Obrada se može izvršiti i nanošenjem specijalnih supstancija na površinu. Na pr. nanošenjem supstancije sa oznakom MAP na staklenu površinu, obrazuju se molekularne brazde, jer su molekuli MAP-a priljubljeni uz staklo kao što je prikazano na Sl. br. I.3.3.b.

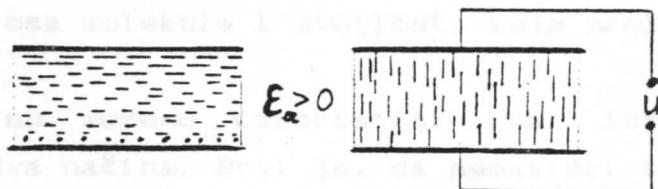
Cu , SiO , MgF_2) pod određenim uglom; tako se formiraju brazde kao na Sl. br. I.3.3.c.

Sve ove obrade obezbeđuju uređenost molekula tečnog kristala paralelno sa površinom.

Uređenost molekula normalno na površinu može se obezbediti nanošenjem materijala sa oznakom DMOAP (Sl. br. I.3.3.d.). Deo $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ovog molekula se jako vezuje za površinu, dok se alkilni lanac $(\text{C}_{18}\text{H}_{37})$ postavlja normalno na površinu. U praksi se često koristi i voden rastvor lecitina.

Kada se koriste relativno deblji slojevi tečnih kristala, pogodnije je molekule uređiti magnetnim ili električnim poljem.

Između dve obradene elektrode stavlja se nematički tečni kristal pozitivne dielektrične anizotropije. Molekuli nematika se postavljaju paralelno sa površinom elektroda, ali pravci molekula na dvema elektrodama zaklapaju ugao od 90° (Sl. br. I.3.4.). Na taj način se obrazuje spirala ($\text{CP}/4 \approx 10\mu\text{m}$), koja obrće polarizovanu svetlost, pri prolazu kroz nematik, za 90° .



Sl. br. I.3.4. Obrtanje nematičke spiralne strukture električnim poljem.

Iza i ispred ćelije se stave polarizatori čije su polarizacione ravni ukrštene, tako da polarizovana svetlost prolazi nesmetano kroz ceo sistem.

Ako priključimo električno polje na elektrode, menja se pravac molekula, nestaje spiralna struktura i ćelija više ne obrće ravan polarizacije svetlosti. Sada polarizovana svetlost, koja prolazi kroz prednji polarizator, ne može da prođe kroz zadnji polarizator.

Prema tome, na onim mestima indikatora gde je

priklučeno električno polje dobijamo zatamnjena, dok su ona mesta, gde nema delovanja električnog polja, osvetljena.

Ovi uređaji mogu da rade u transmisionom i u refleksionom režimu rada. U refleksionom režimu iza drugog polarizatora se postavi ogledalo, a posmatranje se vrši sa strane osvetljenja.

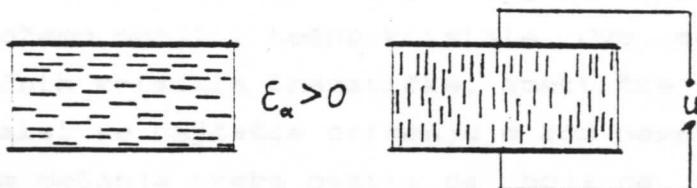
Sistem je moguće realizovati i sa paralelnim polarizacionim ravnima polarizatora. Tada je slika bez električnog polja crna, a delovanjem polja se rasvetljava.

Najveći nedostatak indikatora sa spiralnim nematicima je da se mogu čitati samo u uskom prostornom uglu, i zamaraju oči.

3.4. ELEKTRIČNO UPRAVLJANJE DVOJNIM PRELAMANJEM

Jedna od osnovnih osobina tečnih kristala je dvojno prelamanje, tj. da različito prelamaju svetlost koja prolazi u pravcu dugih osa molekula i svetlost, koja prolazi normalno na taj pravac.

Ovu osobinu možemo iskoristiti za izradu ćelija indikatora na dva načina. Prvi je, da nematički tečni kristal sa pozitivnom dielektričnom anizotropijom zatvorimo između elektroda, čije su površine tako obradene da se molekuli nematica postave paralelno sa elektrodama (Sl. br. I.3.5.).

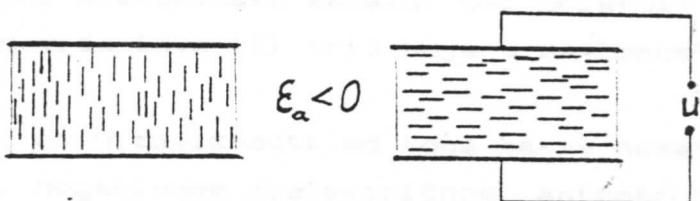


Sl. br. I.3.5. Uticaj električnog polja na nematic pozitivne dielektrične anizotropije.

Kao nematici pozitivne dielektrične anizotropije mogu se koristiti na pr. oktil-ciano-bifenil (OCB) ili nitro-fenil-

-oktiloksi-benzoat (NPOOB). Posle uspostavljanja električnog polja, molekuli ovih jedinjenja se postavljaju u pravcu polja.

Drugi način je da nematik sa negativnom dielektričnom anizotropijom, (na pr. para-azoksi-anizol, PAA ili metoksi-benziliden-butil-anilin, MBBA), stavimo između elektroda čije su površine obrađene tako da se molekuli postave normalno na njih. Tada se, zbog negativnosti dielektrične anizotropije, po uključivanju polja, molekuli uređuju normalno na pravac polja (paralelno sa elektrodama — Sl. br. I.3.6.).



Sl. br. I.3.6. Uticaj električnog polja na nematik negativne dielektrične anizotropije.

Ispis informacija je lako ostvarljiv obuhvatanjem ćelije sa polarizatorima, kao u tački I.3.3.

Sa ovim efektom se može postići veoma dobar odnos kontrasta 1000:1.

3.5. INTERAKCIJA "GUEST - HOST"

Mešanjem sa molekulima boja ("guest") u određenim razmerama, možemo obojiti tečne kristale. Ovo se odnosi na sve vrste tečnih kristala (nematičke, smektičke i holesteričke), međutim u praksi se najčešće primenjuje kod nematika.

Prilikom mešanja treba paziti da boja ne ukine tečno-kristalno stanje "domaćina" ("host"-a). Zbog toga količina boje u nematiku mora biti mala (0.1 - 2 %) i oblici molekula boje moraju odgovarati obliku molekula tečnog kristala, tj. treba da su izduženi, i ne smeju biti jonski molekuli.

Boja se sastoji od izduženih molekula, čiji apsorpcioni

spektri zavise od orientacije u odnosu na upadnu polarizovanu svetlost.

Molekuli ovih boja raspolažu elektronima koji, pod uticajem svetlosti mogu oscilovati (relativno niskom frekvencijom) duž neke ose molekula. Ako taj "elektronski kanal" duž duge ose molekula, radi se o boji *p-tipa*. Boje *p-tipa* apsorbuju svetlosne zrake koji osciluju u polarizacionoj ravni normalnoj na dugačku osu molekula.

Ako je elektronski kanal normalan na dugu osu molekula, reč je o boji *n-tipa*. Postoje i molekuli koji imaju dva, eventualno tri elektronska kanala. Ovi molekuli su sposobni da apsorbuju više (dve ili tri) boje u zavisnosti od svojih položaja.

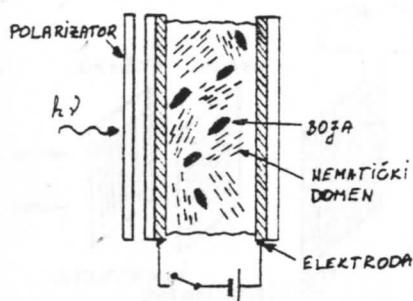
Vidimo, da u zavisnosti od toga kakve nematike (sa pozitivnom - ili negativnom dielektričnom anizotropijom) mešamo sa kakvim bojama (*p* - ili *n* - tipa), možemo dobiti čitav niz indikatorskih efekata. Uzećemo zato jedan konkretan primer: nematiku pozitivne dielektrične anizotropije dodajemo boju *p* - tipa.

Bez uticaja električnog polja (Sl. br. I.3.7.a.) molekuli nematika zauzimaju određene pravce obrazujući domene. Najveći broj molekula boje se postavi po ovom rasporedu. Kada na ove molekule padne bela, polarizovana svetlost, i kada je električni vektor upadne svetlosti paralelan sa dugom osom molekula, apsorbuje se svetlost određene talasne dužine i javlja se karakteristična boja.

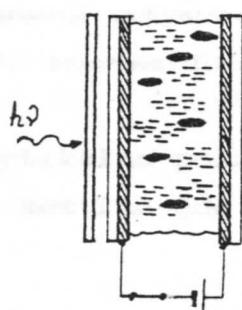
Električno polje postavlja molekule nematika u pravcu polja, a molekuli boje slede ove promene (Sl. br. I.3.7.b.). Sada izdužene ose molekula su normalne na električni vektor. U oblasti vidljive svetlosti apsorpcija se smanji i tečnost postaje bezbojna.

Ako isključimo polje, molekuli se vraćaju u osnovno stanje i tečnost dobija prethodnu boju. Naravno, može se realizovati i obrnut efekat, kada delovanjem električnog polja bezbojna tečnost dobija boju.

Vreme "uključivanja boje" je 1 - 5 ms, a vreme relaksacije: 20 - 200 ms.



a.



b.

Sl. br. I.3.7. Guest-

-host interakcija;

a. bez električnog polja;

b. sa električnim poljem.

Ovaj efekat se može iskoristiti za lasersku modulaciju i za proizvodnju podešavajućih optičkih filtera.

Za demonstraciju pojave do sada su najčešće korišćeni sledeći nematiči: p - n butoksi-benzolska kiselina ($147 - 161^{\circ}\text{C}$), p - metoksi - cianatska kiselina ($171 - 188^{\circ}\text{C}$) i p - etoksi - benzilidene -p' amino - benonitil ($105 - 124^{\circ}\text{C}$).

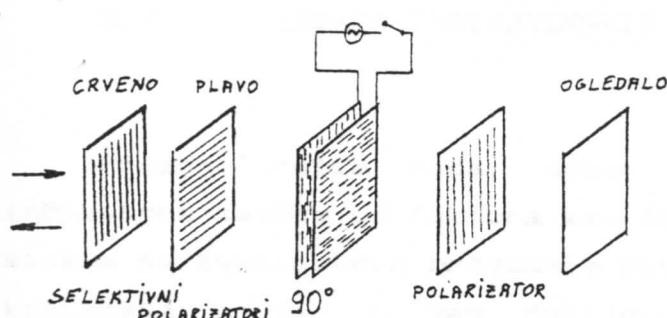
Ove supstancije su u navedenim temperturnim intervalima providni nematiči.

Od boja najčešće se koriste metil crveno, indigo plavo, M zeleno, N - N'-dimetil indigo, 4 - nitrobenziliden - fenilhidazon, itd. Sve su materijali sa izduženim molekulima, lako polarizujućim korenom i raspolažu sa aromatičnim prstenom. Konstantan napon je $2-100\text{ V}$, a snaga 1mW/cm^2 .

— Ispis informacija u boji možemo ostvariti i tako da molekule boje stavljamo u prednji polarizator (a ne u sloj tečnog kristala). Na ovaj način dobijamo polarizatore sa selektivnom bojom. Takvi polarizatori omogućuju izradu indikatora u boji sa nematicima spiralne strukture, čime zadržavamo prednosti te metode. Primer indikatora sa selektivnim polarizatorima dat je na Sl. br. I.3.8.

U ovom rasporedu dve boje se mogu uključiti. Prva dva selektivna polarizatora određuju boje. Prvi filter od vertikalno polarizovane svetlosti propušta samo crvenu boju. Plavi polarizator nema uticaja na vertikalno polarizovanu svetlost.

Ako nema napona na ćeliji, zadnji polarizator ne propušta vertikalno polarizovanu komponentu svetlosti (crvenu



Sl. br. I.3.8. Jedna mogućnost izgradnje indikatora sa obojenim polarizatorima (filtrima boja).

vertikalno polarizovana svetlost prolazi kroz sistem. Dakle, na mestima gde postoji električnom polje vidimo crvenu boju.

boju), jer tečno-kristalna ćelija obrće ovu komponentu za 90° . Iz istog razloga horizontalno polarizovana komponenta svetlosti nesmetano prolazi kroz sistem i vidimo plavu boju.

Kada priključimo napon na ćeliju, obrtanje prestaje, pa

3.6. INDIKATORI BEZ POLARIZATORA.

DVOSTRUKE ĆELIJE.

Upotreba polarizatora znači ne samo povećanje cene indikatora, već i smanjenu osvetljenost. Zbog toga se ponekad pribegava izradi indikatora bez polarizatora.

Do sada su na tom polju najbolji rezultati postignuti dvostrukim ćelijama. Ovi indikatori se sastoje iz dve ćelije (jedna iza druge), u kojima je orijentacija molekula različita.

Odgovarajućom kombinacijom indikatorskih ćelija, molekula boje (ρ - ili n - tip), nematičkog tečnog kristala (negativna ili pozitivna dielektrična anizotropija) i obrade površina (na pr. spiralnim strukturama), možemo dobiti veliki broj različitih efekata. Rezultati tih efekata mogu se predvideti na osnovu ranije izloženih osobina.

3.7. IZRADA INDIKATORSKIH ĆELIJA

Pouzdan režim rada, dobar kontrast i vek trajanja indikatora zavise od faktora kao što su: izbor odgovarajućeg stakla sa kvalitetnim provodnim površinama, pravilno rešenje kontakata unutar i van ćelije, odgovarajuće zatvaranje ćelije, itd.

Za izradu elektroda najčešće se koriste SnO_2 , In_2O_3 ili legura ovih oksida. Ove supstancije se čvrsto vezuju za površinu i dovoljno su tvrde. Provodnik se prvo nanosi u tankom sloju na površinu, a zatim se fotolitografskim procesom odstranjuje provodni sloj sa mesta na kojima nije potreban.

Oblik provodnog sloja na prednjoj staklenoj ploči zavisi od konkretne namene indikatora. Najčešće su to elektrode u segmentima (najrasprostranjeniji su elektrode sa 7, 14 ili 8x5 segmenta) ili u matričnoj izgradnji.

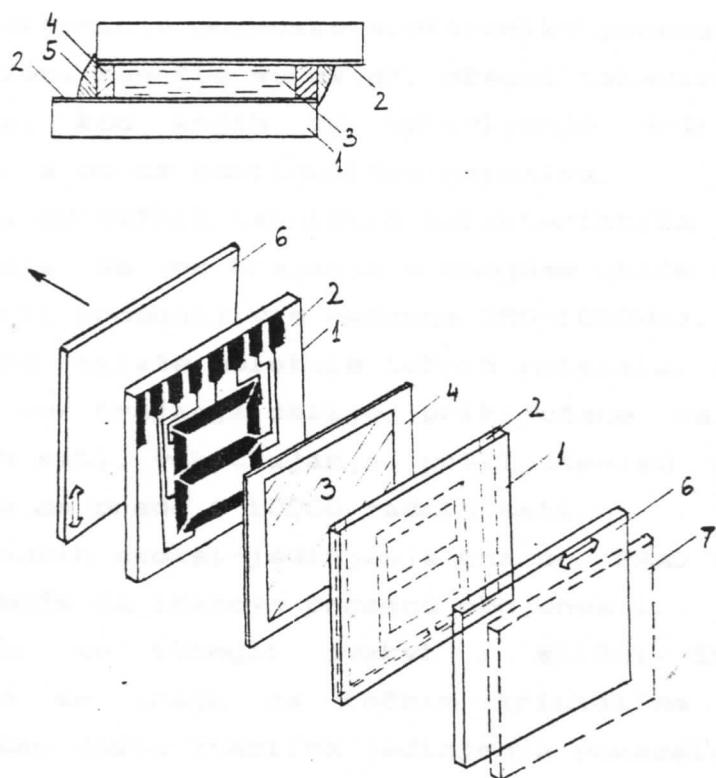
Oblik elektrode na zadnjoj staklenoj ploči je jednostavniji. Obično je to kompaktni sloj provodnika čija je površina jednaka površini segmentiranog dela prednje ploče. Ukoliko indikator radi u refleksionom režimu rada, na provodni sloj SnO_2 zadnje ploče se naparavanjem nanosi Al-ogledalo.

Kao nosač indikatora upotrebljava se specijalno staklo, debljine oko 4mm. Pre nanošenja provodnog sloja vrši se sečenje, brušenje i obrada površine.

Između elektroda stavlja se držač rastojanja, koji može da bude na pr. milar - folija debljine 10 μm .

Ovi elementi se lepe, kao što je to prikazano na Sl. br. I.3.9. Lepilo može da bude neko "tečno staklo" ili dvokomponentna epoksi-smola (na pr. EPOTEK-HD). Važan uslov je da tečni kristali ne rastvaraju ova lepila, jer bi te nečistoće kvarile parametre rada ćelije.

Na unapred zaledljenim ćelijama ostavljena su dva mala otvora, kroz koje se tečni kristal naknadno usisava.



Sl. br. I. 3.9. Strukturni elementi indikatora;

1-staklena ploča; 2-elektrode; 3-mesto tečnog kristala; 4-držač rastojanja; 5-lepilo; 6-polari-zatori; 7-ogledalo.

Ovako konstruisana čelija mora biti dovoljno "elastična" da bi izdržala promene zapremlje pri temperaturnim promenama. Stariji indikatori su baš zbog toga propadali što su se obrazovale mikropukotine, kroz koje su kiseonik i vlaga iz vazduha došli u neposredan kontakt sa tečnim kristalom. Na tim mestima, usled nečistoća supstanca je gubila tečno-kristalnu fazu.

Debljina staklene ploče se odabira tako, da se u odnosu na dimenzije čelije dobije dovoljna krutost i elastičnost.

Mogu se obrazovati i "puferni prostori", da tečni kristali šireći, ne bi rascepali čeliju.

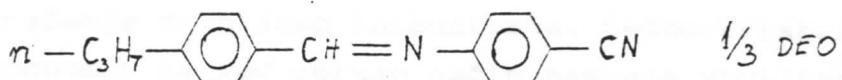
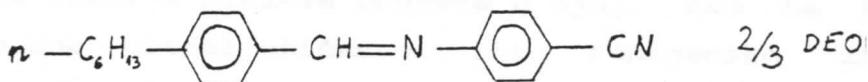
O tome, da na odgovarajuće elektrode u odgovarajuće vreme stigne odgovarajući napon, vodi računa pogonska elektronika projektovana na konkretan problem.

Projektovanje pogonske elektronike ponekad može da bude veoma složen, kao što su na pr. džepni televizori sa tečnim kristalima, kod kojih se upravljanje vrši sa naponskim impulsima, a ne sa kontinualnim naponima.

Jedna od važnih tehničkih karakteristika indikatora je vek trajanja. Na vek trajanja u mnogome utiče da li radi sa stalnim- ili promenljivim naponom (50-1000Hz). stalni napon sa vremenom razlaže molekule tečnih kristala. Zbog toga, ako je na pr. vek trajanja čelije priključene na stalni napon 3000 radnih sati, vek trajanja priključenjem na naizmenični napon može da pređe i 10000 radnih sati.

Kod nekih azoksi-jedinjenja (na pr. PAA) trajna sunčeva svetlost može da izazove promenu obojenosti.

Da bi se izbegli ovakvi i slični štetni efekti, intenzivno se traga za tečnim kristalima odgovarajućih osobina. Kao dosta stabilna jedinjenja pokazale su se bifenil smeše i supstancije na bazi estara (na pr. NPOOB). Veoma podesna smeša za indikatore sa nematikom spiralne strukture je:



Ova smeša je nematički tečni kristal od -30°C do 62°C , ima veliku dielektričnu anizotropiju: $\epsilon_a = +14$, zbog čega ima nizak prag napona (oko 2V).

Generalno govoreći, danas već nije problem napraviti čeliju čiji je vek trajanja pet godina.

Pored već navedenih segmentiranih i matričnih indikatora, tu su i analogni indikatori i indikatori fiksног oblika. Očigledno, ove čelije su našle najširu primenu u mikroelektronici, ali se pored toga primenjuju na pr. i u biologiji, medicini, organskoj hemiji, itd.

3.8. INDIKATORI EKSPERIMENTALNOG KARAKTERA

Ovde će biti reči o nekim mogućnostima primene indikatora, koji se nalaze u fazi usavršavanja. Budućnost će pokazati kakav je njihov praktični značaj.

a) Pretvarači slike

Tečno-kristalni slojevi se mogu upotrebiti kao pretvarači slike, tj. da pretvaraju na pr. ultraljubičasto ili rentgensko zračenje u vidljivo.

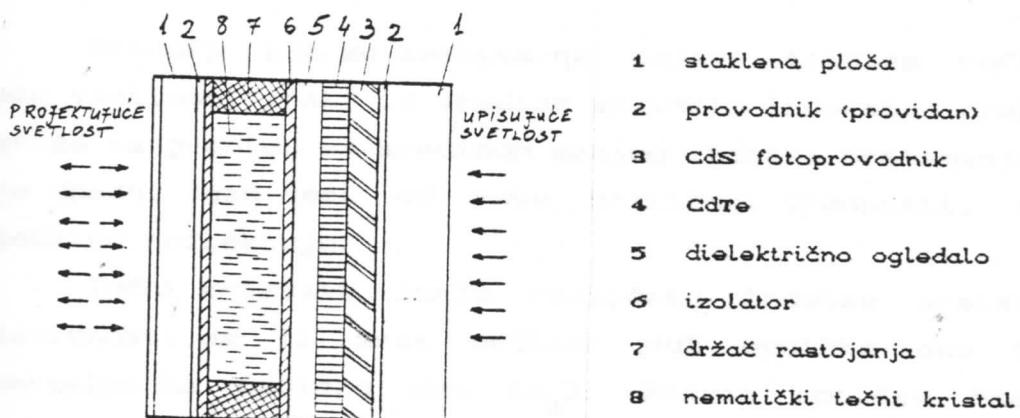
U ovim uređajima se staklene površine tečno-kristalne ćelije prvo prevlače tankim slojem provodnika. Zatim se na provodni sloj donje staklene ploče nanosi sloj fotoprovodnika (na pr. kadmijum-sulfid). Otpornost fotoprovodničkog sloja je tako velika (bez zračenja), da električni napon priključen na ćeliju, ne izaziva nikakve promene u njoj. Ako na kadmijum sulfid padne ultraljubičasto ili rentgensko zračenje, otpornost se naglo smanjuje. Prema tome, na onim mestima, gde postoji zračenje dovoljnog intenziteta, tečno-kristalni sloj je pod naponom i na već opisan način nastaje vidljiva slika.

b) Povećalo slike

Postoje pokušaji da se slike uvećavaju uređajem, koji je nastao kombinacijom tečno-kristalnog pretvarača (Sl. br. I.3.10.) i odgovarajućeg optičkog sistema.

Ako na ćeliju priključimo promenljivi napon, taj napon će se preneti (preko sloja CdS) na tečni kristal samo na onim mestima, gde imamo svetlost za upis. Uloga sloja CdTe i dielektričnog ogledala je u tome da spreče prolaz svetlosti za upis kroz celu ćeliju.

Da bi se videli procesi u ćeliji, vrši se osvetljavanje ćelije sa druge strane, preko optičkih sočiva. Rasejana svetlost se može projektovati sa željenim uvećanjem.



Sl. br. I.3.10. Tečno-kristalni pretvarač slike, koji se koristi za uvećavanje.

Sa ovim uređajima su već postigli, u zavisnosti od karakteristika sloja fotoprovodnika, moć razlaganja od 5-500 linija/mm.

c) Kartografija ultrazvučnog prostora

Pod uticajem ultrazvučnog zračenja ($v \sim 1,8\text{MHz}$) osetno se menja tekstura nematičkih tečnih kristala. Nematičke niti počinju da se kreću, neke niti se vezuju, druge se cepaju. Ako deluje zračenje velikog intenziteta, obrazuje se tekstura nalik na ćelije. Nematički pojasevi (zone) se cepaju na nepokretnе ćelije.

Ova osobina nematika može da se iskoristi za kartografiju ili snimanje ultrazvučnog prostora.

3.9. TEČNO-KRISTALNE ĆELIJE KAO OPTIČKI ELEMENTI

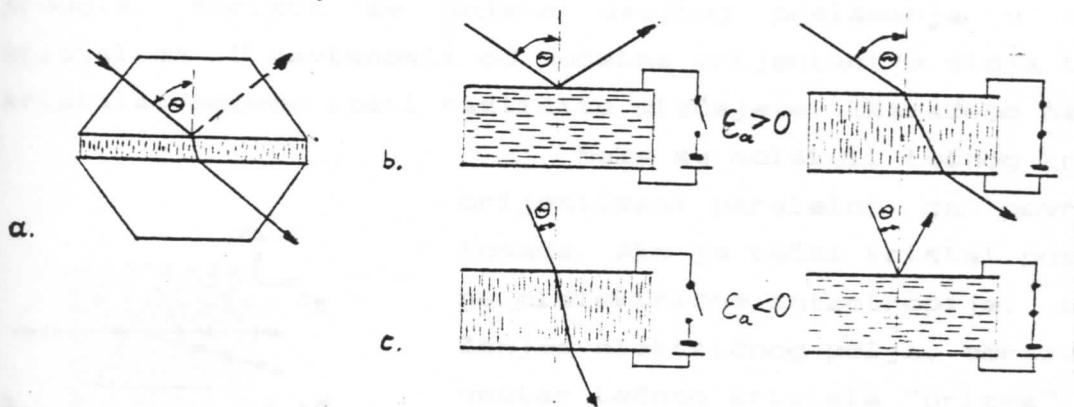
Zbog svojih elektrooptičkih osobina, tečni kristali, odnosno tečno-kristalne ćelije ujedno mogu poslužiti i kao optički elementi. Navešćemo neke mogućnosti.

a) Uredaj za skretanje svetlosnog zraka.

Princip rada se zasniva na pojavi totalne refleksije. Ako svetlosni zrak, iz sredine sa većim indeksom prelamanja, stiže na granicu sa sredinom manjeg indeksa prelamanja i ako je upadni ugao veći od neke kritične vrednosti, zrak se totalno reflektuje.

Tečni kristali imaju različite indekse prelamanja u zavisnosti da li zrak prolazi duž optičke ose (n_o) ili normalno na optičku osu (n_0). Pravac optičke ose tečnih kristala možemo menjati električnim poljem.

U rasečenu prizmu, indeksa prelamanja n , između dva sloja provodnika, stavlja se sloj tečnog kristala, kao što je prikazano na Sl. br. I.3.11.a.



Sl. br. I.3.11. Skretanje svetlosnog zraka pomoću tečnih kristala.

Polarizovana svetlost pada na graničnu površinu pod uglom θ . U slučaju tečnog kristala pozitivne dielektrične anizotropije, ako su molekuli postavljeni paralelno sa elektrodama, zrak se totalno reflektuje, jer je $n_o < n < n_e$. Ako uključimo električno polje, zrak "vidi" sredinu $n > n$ i prelамajući se, prolazi kroz sloj tečnog kristala (Sl. br. I.3.11.b.).

Indeks prelamanja prizme je obično oko $n = 1,65$. Indeksi prelamanja tečnog kristala moraju biti: $n_o < n < n_e$. Uredaj radi u oblasti uglova $\theta = 75 - 90^\circ$. Debljina sloja tečnog kristala je $25\mu\text{m}$, a vreme uključivanja sistema 20ms .

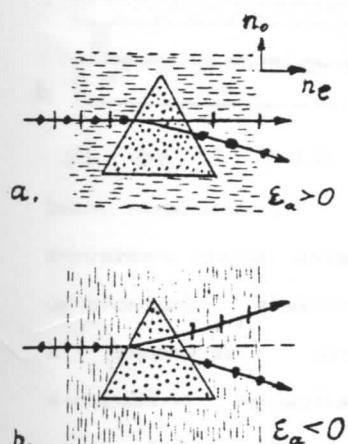
Kao tečni kristal, može da posluži i MBBA, ali pošto je ova supstanca negativne dielektrične anizotropije, optička osa sloja mora biti orijentisana normalno na elektrode. Indeksi prelamanja MBBA su: $n_o = 1,55$ i $n_e = 1,76$.

Tečni kristal negativne dielektrične anizotropije (na pr. MBBA) može da se koristi i u prizmi sa indeksom prelamanja $n = 1,78$ (sa orijentacijom optičke osi normalnom na elektrode). Tada zrak koji pada pod uglom θ , manjom od kritičnog ugla totalne refleksije, prolazi kroz sloj; međutim, kada uključimo polje, totalno se reflektuje (Sl. br. I.3.11.c.).

b) Aktivne prizme.

Na staklene nosače nanosi se sloj provodnika u obliku trougla. Koristi se pojava dvojnog prelamanja u tečnim kristalima. U zavisnosti od početne orijentacije sloja tečnog kristala, možemo imati različite slučajevе. Uzakaćemo na dva.

Neka su molekuli tečnog kristala orijentisani paralelno sa površinom nosača. Ako je tečni kristal pozitivne dielektrične anizotropije, uključenjem električnog polja, obrazuje se unutar tečnog kristala "prizma" čija je optička osa normalna na optičku osu prvobitnog stanja. Naravno, i indeks prelamanja "prizme" je promenjen. Tada se svetlost, čija je polarizacija normalna na ravan crteža skreće. (Sl. br. I.3.12.a.)



Sl. br. I.3.12.

Neke mogućnosti realizacije aktivne prizme.

Ako u ćeliju stavimo tečni kristal negativne dielektrične anizotropije, čija je optička osa normalna na površinu nosača, zraci različitih polarizacija se razdvajaju (kao na Sl. br. I.3.12.b.). Zanimljivo je da ugao razdvajanja, do oko 20° , može se menjati promenom električnog polja. Ova prizma može da radi i u impulsnom režimu rada.

c) Svetlosni modulatori.

Bilo je pokušaja da se pomoću tečnih kristala naprave svetlovodi; međutim zbog relativno velike apsorpcije tečnih kristala, dužina tih svetlovoda je bila mala, i više su bili odgovarajući za modulaciju svetlosti.

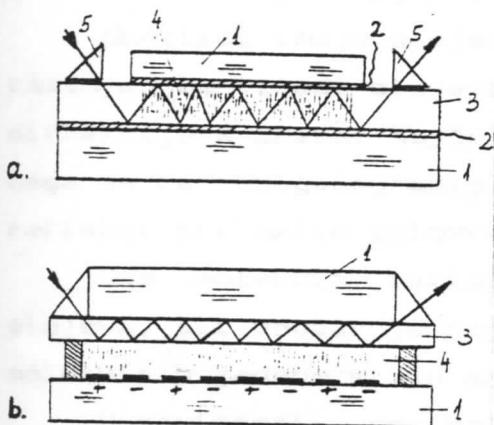
Značaj svetlosne modulacije je ogroman u prenosu informacija. Što se tačnije može upravljati modulacijom, to je prenos informacija tačniji.

Opisaćemo dva načina modulacije svetlosti pomoću tečnih kristala.

U prvom slučaju (Sl. br.

I.3.13.a.) svetlosni zrak prolazi kroz sloj tečnog kristala debljine nekoliko μm -a. Sloj tečnog kristala je orijentisan normalno na elektrode. Pod uticajem naponskog impulsa dolazi do preorijentacije molekula, ili do dinamičkog rasejanja. Ovaj efekat u ritmu napona menja, modulira svetlosni zrak.

Kod drugog tipa modulatora (Sl. br. I.3.13.b.) svetlosni zrak putuje kroz polimerski sloj. Ugao rasejanja na granici polimer-tečni kristal se menja sa promenom indeksa prelamanja tečnog kristala; indeks prelamanja se menja dovođenjem naponskog impulsa na elektrode, koje se nalaze na donjoj kvarcnoj ploči. Elektrode su široke $5\mu\text{m}$ -a i udaljene su međusobno $60\mu\text{m}$ -a. Napon se uspostavlja između njih.



Sl. br. I.3.13. Svetlosni modulatori;
1-kvarcna ploča; 2-izvodi providnih elektroda;
3 - polimerska ploča;
4-normalno orijentisan sloj tečnog kristala;
5-uvodna i izvodna prizma.

nalaze na donjoj kvarcnoj ploči. Elektrode su široke $5\mu\text{m}$ -a i udaljene su međusobno $60\mu\text{m}$ -a. Napon se uspostavlja između njih.

3.10. OPŠTE OSOBINE TEČNIH KRISTALA SMEKTIČKOG TIPOA

Naziv smektik potiče od grčke reči σμηγμα = sapunica, na osnovu sličnosti sa mehaničkim osobinama koje se pojavljuju kod sapuna. Spoljašnje i unutrašnje opno mehura od sapunice sastoje se od smektičkih slojeva.

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

Smektici imaju slojevitu strukturu, sa tačno određenim rastojanjem između slojeva, koje je moguće izmeriti pomoću difrakcije X-zraka. Najčešće je ovo rastojanje 2-3 nm-a, zbog čega se na rentgenogramima dobijaju karakteristični Bragovski refleksi pri malim uglovima.

Ose molekula zaklapaju izvesne uglove sa normalom slojeva, ali unutar jednog sloja istog su pravca. Težišta molekula u jednom sloju mogu biti neuređena i uređena.

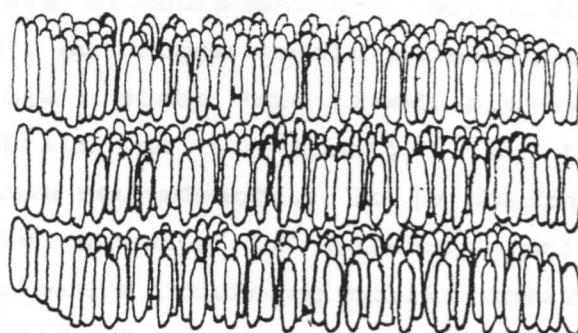
U zavisnosti od položaja molekula, razlikujemo više tipova smektičkih tečnih kristala, koje obeležavamo slovima: A, B, C, D, E, F, G, H, I.

a) Smektici A (S_A)

Smektički tečni kristali tipa A imaju slojevitu strukturu, a duge ose molekula su upravne na slojeve; zbog toga je debljina slojeva približno jednaka dužini molekula.

Težišta molekula unutar jednog sloja nemaju uređen poredak, dakle svaki sloj predstavlja za sebe dvodimenzionalnu tečnost (Sl. br. I.3.14.).

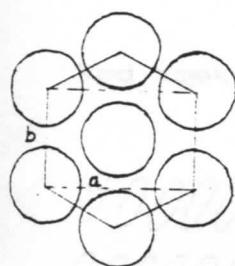
Ovi kristali ponašaju se kao optički jednoosni, sa optičkom osom normalnom na površine slojeva. Orientacije n i (-n) se ne razlikuju. Ove osobine dovode do dve simetrije u oznaci Šenflisa.



Sl. br. I.3.14. Rasporod molekula u smektičkom A tečnom kristalu.

b) Smektici B (CS_B)

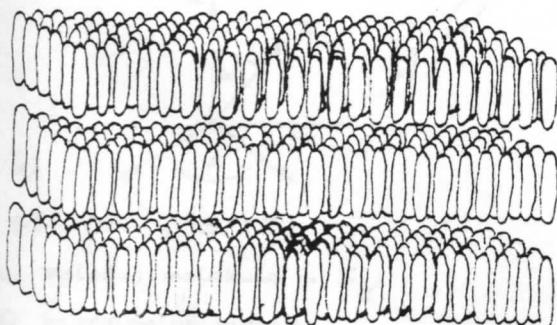
Kod smektika B unutar slojeva, težišta molekula su uređena, na pr. u dvodimenzionalnu heksagonalnu rešetku (Sl. br. I.3.15.); međutim, u pravcu dugih osa molekula nema uređenosti dugog dometa.



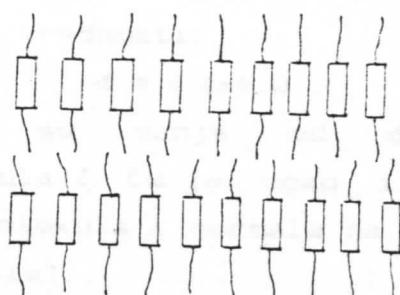
Sl. br. I.3.15.
Hexagonalni ras-
pored molekula
smektika B unu-
tar jednog sloja.

Mehaničke osobine smektika B se razlikuju od osobina trodimenzionalnih kristala, jer uređeni slojevi lako mogu pokliznuti u odnosu na susedne. Na ovu osobinu ukazuje i model prikazan na Sl. br. I.3.16., prema kojој su težišta molekula uređena u tri dimenzije, ali molekuli mogu rotirati oko svojih dugih osa.

Po jednom drugom modelu molekuli su uređeni u tri dimenzije, ali krajevi



Sl. br. I.3.16. Rasporod
molekula u smektiku B.



Sl. br. I.3.17. Rasporod
molekula u smektiku B.

("repovi") molekula su neuređeni (Sl. br. I.3.17.).

I po jednom i po drugom modelu možemo tumačiti jake veze unutar jednog sloja i slabe veze između slojeva.

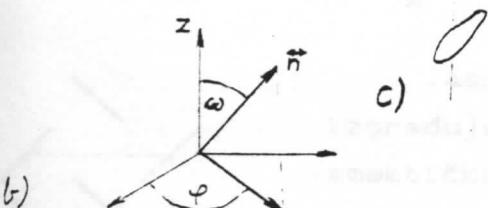
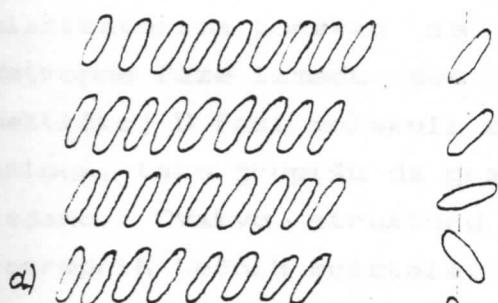
Možemo smatrati da su smektici B trodimenzionalni kristali rotacionom neuređenošću. To je dokazano za plastične kristale, koje se sastoje iz molekula približno sfernog oblika, dok za molekule izduženog oblika dokaz još ne postoji.

Slojevi smektika B nisu jako savitljivi i pri difrakciji X-zraka opaža se refleksija koja odgovara uređenosti unutar svakog sloja.

Karakteristična mikroskopska slika kod ovog tipa smektika je tzv. *mozaička tekstura*, pri kojoj se vide oblasti unutar kojih je sloj savršeno pljosnat, dok su kod smektika A i C slojevi valovito deformisani.

c) Smektici C (S_C)

Kod smektika translaciona simetrija se kvari u najmanje jednoj dimenziji. Ovi sistemi su najčešće okarakterisani sa jednodimenzionom translacijom uređenošću.



Sl. br. I.3.18.

ω Položaj molekula u S_C :

b) koordinatni sistem;

ω spiralna S_C struktura;

U mnogim slučajevima ose molekula zaklapaju izvesne uglove sa normalom povučenom na slojeve. (Sl. br. I.3.18.) Ovu interpretaciju potvrđuju i eksperimenti rentgenske difrakcije, koje daju za debljinu sloja vrednosti:

$$d = l \cos \omega,$$

koje su manje od dužine molekula l . (ω je ugao između ose molekula i normale na ravan kristala).

Ovakve strukture nazivamo smekticima C i odlikuju se sledećim osobinama:

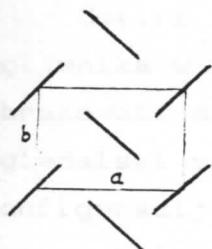
- svaki sloj je dvodimenzionalno tečan, odnosno težišta molekula u sloju su neuređena;
- supstanca je optički dvoosna (102);
- smektički kristali tipa C su optički neaktivni. Međutim, ako im se dodaju optički aktivni molekuli, u strukturi se javlja spiralna konfiguracija (Sl. br. I.3.18.c.), što izaziva jaku optičku aktivnost.
- simetrija smektička C se može opisati oznakom Šenflisa: C_{zh} — osa I. reda, sa normalnom ravni (x, z) na nju.

Komponentu direktora u (x, z) ravni možemo posmatrati kao vektor, dok projekcija na z -osu ponaša se slično kao direktor smektička A. Sa povećanjem temperature, ugao ω se smanjuje i na kraju — kada smektički C pređe u smektički tipa A — postaje nula.

d) Smektički D (S_D)

U temperaturnom intervalu između smektičke A i smektičke C faze, vidno polje polarizacionog mikroskopa sa ukrštenim polarizatorima ponekad se zatamni. To ukazuje na pojavu izotropne faze između dve anizotropne faze. U ovoj tzv. smektičkoj D fazi molekuli se, iz nekih još ne utvrđenih razloga, tako grupišu da grade kubnu strukturu makroskopski gledano. Ovakvu strukturu često možemo zapaziti kod liotropnih tečnih kristala.

e) Smektički E (S_E)



Jasno je da se smektička B faza izgrađuje na nižoj temperaturi nego smektička A faza. Snižavanjem temperature smanjuje se pokretljivost molekula i dvodimenzionalna, po pravcu uređena tečnost — smektički A — "zamrzava" u dvodimenzionalni kristal — smektički B.

Sl. br. I.3.19.

Položaj kratkih
osa molekula u S_E

Daljim snižavanjem temperature "zamrzava" se rotacija molekula oko

duge ose. Ovu tečno kristalnu strukturu nazivamo smektič E. U ovoj tečno-kristalnoj fazi kratke ose molekula međusobno zaklapaju isti ugao. Na taj način obrazuje se karakteristični raspored, nalik na riblju kost (Sl. br. I. 3.19.).

f) Smektići I, F, G, H (S_I, S_F, S_G, S_H)

Slično kao kod smektiča A, i u nagnutoj strukturi smektiča C, snižavanjem temperature molekuli unutar jednog sloja mogu da se urede u heksagonalnu strukturu. U zavisnosti od odnosa konstanata dvodimenzionalne rešetke, tj. da li je $a/b < 1$ ili $a/b > 1$ govorimo o smektičkoj I, odnosno smektičkoj F strukturi, respektivno.

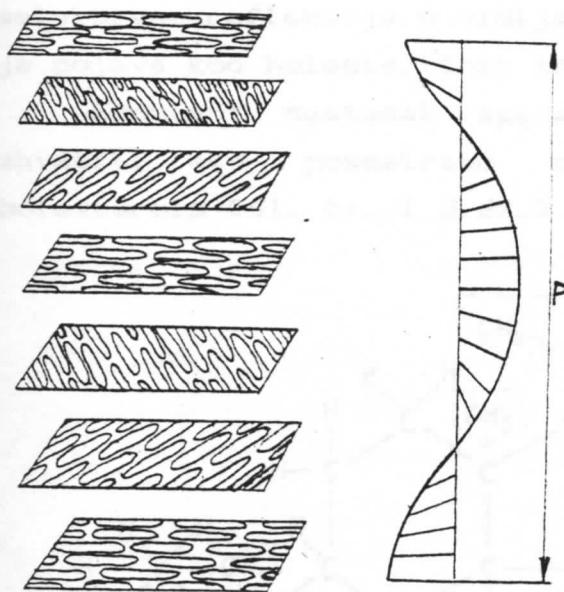
Na nižim temperaturama se obrazuju S_G i S_H strukture. Duge ose molekulā su i u ovim fazama nagnute u odnosu na normalu slojeva, težišta se unutar slojeva uređuju u kristalnu rešetku, a kratke ose molekula mogu zauzeti tri ili šest različita pravca.

3.11. OPŠTE OSOBINE TEČNIH KRISTALA HOLESTERIČKOG TIPOA

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

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

U holesteričkim tečnim kristalima raspored molekula podseća na nematičku fazu u tome, što su težišta molekula i ovde neuređena a pravac molekula uređen. Međutim, uređenost po pravcu se kod holesterika ostvaruje samo u "molekularnim ravnima", dok su molekuli u jednom sloju zaokrenuti za izvestan ugao (oko 10 ugaonih minuta) u odnosu na molekule u susednom sloju. Zbog mnogobrojnosti slojeva smer uzdužnih osa molekula opisuje zavojnicu, pri čemu osa zavojnice leži normalno na granice slojeva (Sl. br. I.3.20.).



Sl. br. I.3.20. Formiranje holesteričke zavojnice.

Holesterička faza može se smatrati nematičkom tvorevinom sa određenom strukturom vijka, koja se obrazuje zbog optički aktivnih molekula.

Na isti način, nematički tečni kristali (čiji su molekuli optički neaktivni), mogu se smatrati holestericima sa beskonačnim korakom spirale.

Na osnovu toga, nematici i holesterici se mogu smatrati dvema pod-klasama jednog istog sistema, pa se mnoge opštete teorije izvedene za nematike, mogu primeniti na holesterike kao specijalan slučaj.

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

Ako za z -osu koordinatnog sistema uzmemos osu spirale, komponente direktora su date sa:

$$n_x = \cos\left(\frac{2\pi z}{|P|} + \phi\right)$$

$$n_y = \sin\left(\frac{2\pi z}{|P|} + \phi\right)$$

$$n_z = 0$$

gde je: P - korak spirale,

φ - proizvoljan ugao.

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

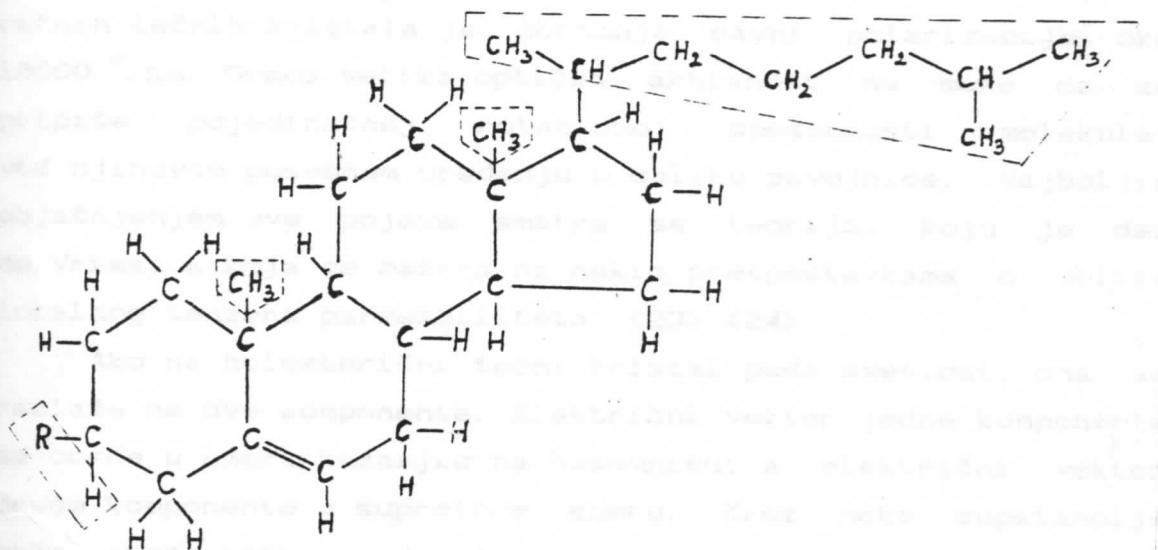
$$L = \frac{P}{2} = \frac{\pi}{q_0},$$

gde je:

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

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

Spontani nastanak spiralne strukture možemo lakše shvatiti ako posmatramo prostornu strukturu molekula holesterola (Sl. br. I.3.21.).



Sl. br. I.3.21. Prikaz prostorne konfiguracije molekula holesterola.

Ugljovodonični lanac, R grupa i CH_3 grupe izlaze iz ravni molekula prema dole ili gore. Zbog toga molekuli u susednim slojevima moraju zaokrenuti za izvestan ugao da bi se obezbedilo gusto pakovanje.

Zamenom R grupe dobijamo razna holesterična jedinjenja. Na pr. ako je $R = \text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO}$ — holesterol nonanoat Cholesterik

sa mezofazom između $77,5\text{--}92^{\circ}\text{C}$), ako je $\text{R} = \text{CH}_3\text{---COO}$ holesteril acetat (cholesterik sa mezofazom između $114\text{--}115^{\circ}\text{C}$), ako je $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{---COO}$ —holesteril benzoat (sa mezofazom u temperaturnom intervalu $145\text{--}178^{\circ}\text{C}$).

Po pravcu okretanja spirale razlikujemo desni i levi hod zavojnice. Prvac hoda zavojnice iskazuje se predznakom koraka spirale. Za desni hod P je pozitivan (na pr. holesteril propionat), a za levi hod P je negativan (na pr. holesteril hlorid). Mešanjem supstancija sa levim i desnim hodom, može se menjati korak spirale holesterika, pa i optičke osobine.

Što se optičkih osobina tiče, holesterični tečni kristali se ponašaju kao lokalno jednoosni, ispoljavaju izuzetno veliku optičku aktivnost, cirkularni dihroizam i selektivnu refleksiju.

Dok na pr. kvarc obrće ravan polarizacije za $\sim 20^{\circ}/\text{mm}$, a izotropne optički aktivne tečnosti $\sim 1^{\circ}/\text{mm}$, kod holesteričnih tečnih kristala je obrtanje ravni polarizacije oko $18000^{\circ}/\text{mm}$. Ovako velika optička aktivnost ne može da se pripiše pojedinačnoj rotacionoj sposobnosti molekula, već njihovom posebnom uređenju u obliku zavojnice. Najboljim objašnjenjem ove pojave smatra se teorija, koju je dao de Vries, a koja se bazira na nekim pretpostavkama o obliku lokalnog tenzora permeabiliteta. <23> <24>

Ako na holesterični tečni kristal pada svetlost, ona se razlaže na dve komponente. Električni vektor jedne komponente se obrće u smeru kazaljke na časovniku, a električni vektor druge komponente u suprotnom smeru. Kroz neke supstancije može proći samo jedna komponenta. Ova pojavase naziva cirkularni dihroizam. Pri nastupanju cirkularnog dihroizma boja supstancije postaje blistava.

Još jedna 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 do 10nm . Talasna dužina sredine pojasa pri upadu svetlosti normalno na sloj tečnog kristala data je odnosom:

$$\lambda = P \cdot n$$

gde je: P — korak holesterične spirale,

\bar{n} — srednji indeks prelamanja (poluzbir indeksa prelamanja redovnog i neredovnog zraka).

Selektivnu refleksiju je de Vries objasnio na osnovu analogije sa refleksijom od niza tankih pločica. Selektivna refleksija je posledica interferencije zraka odbijenih sa granica između slojeva. Da refleksije na granici između dva sloja dolazi ako slojevi imaju različite indekse prelamanja.

Ako se smer uzdužnih osa molekula u dva susedna sloja promeni za ugao ϕ , za isti ugao će se promeniti i smerovi glavnih dielektričnih osa, i zrak nailazi na promenjen 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 mezo faze obrnu za 2ϕ .

Do konstruktivne interferencije dolazi ako razlika optičkih puteva zraka, odbijenih sa različitim slojevima, 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:

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

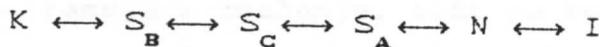
Iz ove relacije se može zaključiti da talasna dužina svetlosti koja se najbolje reflektuje, nije zavisna od ukupne debljine slojatečnog kristala, već od koraka spirale, na šta utiču brojni uzroci (temperatura, vrsta supstance, primese, mehanička naprezanja i dr.). Pored toga, boja reflektovane svetlosti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

Holesterici u izotropnoj fazi ne ispoljavaju osobinu selektivne refleksije, ali su i dalje optički aktivni.

<10> <25> <26> <27> <28>

3.12. POLIMORFIJA TERMOTROPNIH TEČNIH KRISTALA

Mnoge termotropne supstancije između čvrste i izotropne tečne faze pokazuju ne samo jednu, nego više vrsta tečno-kristalnih struktura. Takve supstancije nazivamo polimorfnima, a karakteristika im je da se na nižim temperaturama javljaju uređenije strukture. Prema tome, sa porastom temperature redom javljaju strukture:



One supstancije, koje nemaju sve smektičke strukture, gornji raspored ne menjaju, već samo "preskaču" strukturu (odn. strukture). Holesterička faza se može javiti samo umesto nematičke (a ne pre ili posle), zbog velike sličnosti u simetriji nematika i holesterika.

Ovi fazni prelazi mogu biti reverzibilni (*enantiotropne mezofaze*) ali i ne moraju (*monotropne mezofaze*).

Proučavajući polimorfiju tečnih kristala, W. Gray navodi da ukoliko su fazni prelazi između mezofaza reverzibilni, oni se dešavaju na istim temperaturama i pri zagrevanju i pri hlađenju. Ako to nije slučaj, sumnja se na čistoću uzorka. Jedino je kod faznog prelaza iz smektičke (ili nematičke odn. holesteričke) mezofaze u čvrsto, Gray je zapazio nižu temperaturu prelaza pri hlađenju.

Informacije o polimorfizmu tečnih kristala mogu se dobiti kalorimetrijskim merenjima (DSC) ili posmatranjem kroz polarizacioni mikroskop.

3.13. SKLADIŠTENJE INFORMACIJA TEČNIM KRISTALIMA

a) Konzerviranje stanja dinamičkog rasejanja

U čeliju indikatora stavlja se smeša nematičkog i holesteričkog tečnog kristala. U osnovnom stanju (bez uticaja električnog polja) smeša je providna. Priklučenjem jednosmerne-, ili niskofrekventne (100Hz) promenljive struje na sistem (na uzorak debljine 0,5mm 36V), uzorak postaje bel, rasejava zračenje, liči na koloidnu suspenziju. Najbolji kontrast možemo obezbediti saopštenjem energije od $3 \cdot 10^{-4} \text{ J/cm}^2$, što znači 90V za vremenski interval od 0,1s.

Po isključenju električnog polja tečni kristal, za razliku od već navedene pojave kod dinamičkog rasejanja, zadržava belu boju. Odnos kontrasta između uzorka na koji je već bio priključen napon i na koji još nije iznosi 7:1. Posle isključenja polja nije primedena konstantha dielektrična polarizacija.

Belina čelije, tj. intenzitet rasejane svetlosti sa vremenom se smanjuje, približno linearно.

Uključivanjem električnog polja veće frekvencije (700Hz) uzorak se za 20-500ms vraća u prvobitno stanje i u tom stanju ostaje i po isključenju polja.

Maseni odnos nematika i holesterika iznosi 90% : 10% respektivno. Za demonstraciju pojave koristi se smeša supstancije sa oznakom APAPA (aniziliden-para-amino-fenil-acetat) i holesteril nonanoat ili holesteril hlorid. APAPA je u nematičkoj mezofazi u temperaturnom intervalu 83-110°C, dok je holesteril nonanoat u holesteričkoj mezofazi od 78°C do 91°C. Njihova smeša je u mezofazi u intervalu 77-97°C. U praktičnoj primeni koristi se sledeća smeša: 10% (masenih) holesteril erukat i 90% aniziliden-p-n-butilanilin. Radna temperatura ove smeše je 23°C.

Postepeno smanjenje intenziteta rasejanja se objašnjava difuzijom. Nestanak centara rasejanja se može karakterisati

jednačinom <29>:

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{n}{2\tau} = \frac{n}{2} n \sigma v = n^2 \pi \frac{D}{R} \sigma$$

gde je: D — difuziona konstanta,

n — broj centara rasejanja po cm^3 -u, i proporcionalan je intenzitetu rasejanog zračenja $I_R(t)$,

R — efektivni radijus rasejanja.

Integracijom gornje jednačine dobijamo:

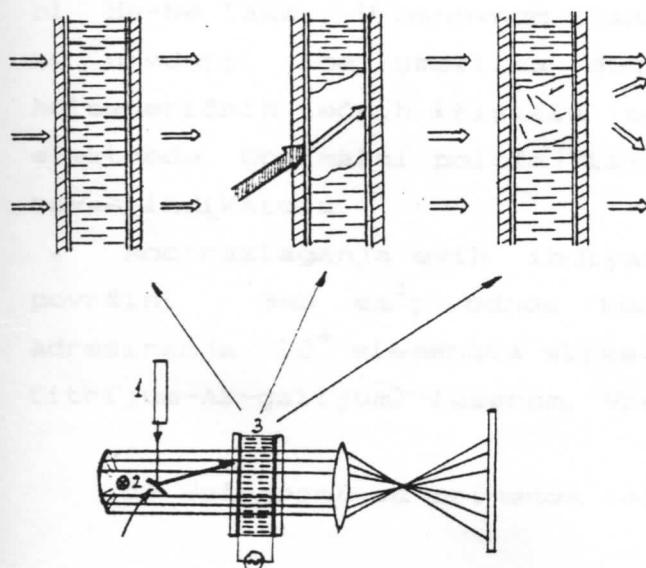
$$n = \frac{n_0}{1 + n_0 \frac{Dt}{\sigma}} \sim I_R(t)$$

i vidimo da n linearno opada sa vremenom t .

Upisana informacija u tečno-kristalnu ćeliju sa ovakvima osobinama ostaje na ćeliji duže vremena (1-2 dana).

b) Ispis informacija infracrvenim laserskim zračenjem

Uredaj se sastoji iz tečno-kristalne ćelije (3), izvora laserskog zračenja (1) i svetlosnog izvora za osvetljavanje (2) (Sl. br. I.3.22.).



Sl. br. I.3.22. Ispis laserskim zračenjem.

Tečni kristal može biti smektič A tipa ili holesterik. Sloj provodnika u ćeliji mora biti providan za svetlost vidljive talasne dužine, ali sa dobrom apsorpcijom infracrvenog zračenja (na pr. $\text{In}_{z-x}\text{Sn}_{x-z}\text{O}_3$).

Kretanje laserskog zraka po ćeliji se obezbeđuje pokretnim ogledalom.

Pod uticajem toplote, u tečnim kristalima mogu se odigravati fazni prelazi

$(S_A \rightarrow N, S_A \rightarrow I, Ch \rightarrow ID)$. Ukoliko na neku tačku indikatorske ćelije padne infracrveno lasersko zračenje (20mW), tečni kristal prelazi u izotropnu fazu. Kada prestane toplotno dejstvo, supstancija se brzo rashladi; vraća se u mezofazu, ali se ne uređuje i jako rasejava svetlost. Pomoću ovog efekta može se ispisati na ćeliju proizvoljan tekst ili crtež. Pošto ispisani tekst (crtež) ostaje duže vremena u ćeliji (1-2 dana), može se pročitati i naknadnim osvetljavanjem ćelije.

Pošto se smektici (nasuprot nematicima) ne mogu urediti električnim poljem, brisanje zapisanog teksta se vrši na sledeći način: na elektrode se priključi električni napon 30-40V, frekvencije 1,5kHz; zatim se laserskim zrakom polako pređe preko cele površine ćelije. Time je u stvari tečni kristal prvo preveden u izotropnu (ili nematičku) fazu i pod uticajem polja pri hlađenju se uređuje u prvobitno stanje. Uređivanje se može vršiti i magnetnim poljem.

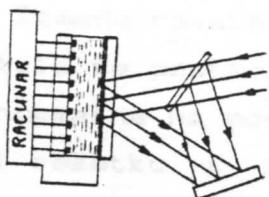
Prednost korišćenja tečnog kristala smektičkog A tipa u odnosu na holesterik je u kvalitetnijoj slici, koju daje smektik.

Za adresiranje se može koristiti GaAs-, YAG-, ili $1,15\mu m$ -ni He-Ne laser. U osnovnom stanju molekuli tečnog kristala su uređeni. Kod smektičke dugačke ose molekula, a kod holesteričnih tečnih kristala ose spirale su normalne na elektrode. Optimálni položaj izvora svetlosti je normalan na ravan indikatora.

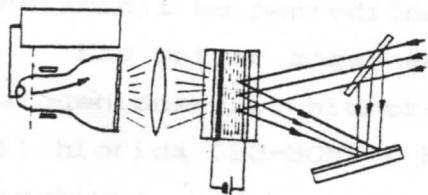
Moć razlaganja ovih indikatora je 50 linija/mm na površini $3 \times 3 \text{ cm}^2$; odnos kontrasta je 10:1, brzina adresiranja 10^4 elemenata slike u sekundi sa $1,06\mu m$ -nim YAG (Citrijum-Al-galijum)-laserom. Vreme brisanja je 20s.

c) Hologrami sa primenom tečnih kristala

Hologram je prostorna slika nekog predmeta sačuvana na providnoj fotoploči (dijafilmu). Sa fotoploče se pomoću laserskog zračenja ponovo može prikazati prostorna slika datog predmeta. Hologrami se u principu dobijaju interferencijom zraka iz



a.



b.

Sl. br. I.3.23. Dobijanje holograma sa predmeta: a.-sa tečno-kristalnog ekrana; b.-tečno-kristalnim pretvaračem sa TV ekrana.

istog izvora zračenja. Laserski zraci iz izvora padaju na polupropustljivo ogledalo. Jedan deo zračenja se reflektuje od ogledala i direktno pada na fotoploču. Drugi snop interferencije prolazi kroz polupropustljivo ogledalo i reflektuje se (sa zakašnjenjem) od predmeta na fotoploču. Ova dva snopa zračenja interferiraju na fotoploči i daju interferpcionu sliku.

Na Sl. br. I.3.23. prikazane su dve varijante korišćenja tečno-kristalnog sloja za pravljenje holograma.

U prvom slučaju (a) hologram se dobija direktno sa tečno-kristalnog indikatora.

U drugom slučaju (b) radi se o indirektnom dobijanju holograma sa TV-ekrana. Direktno dobijanje nije moguće zbog slabe jačine svetlosti TV-ekrana.

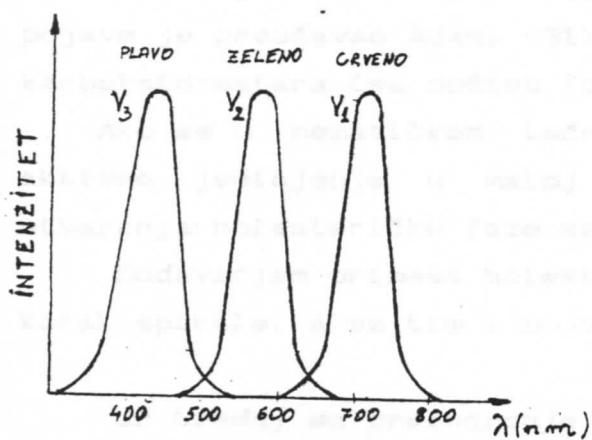
3.14. PROMENA KORAKA HOLESTERIČNE SPIRALE SPOLJAŠNJIM ELEKTRIČNIM POLJEM

Korak spirale holesteričnih jedinjenja se može menjati pod uticajem električnog polja. Promena koraka spirale prouzrokuje promenu talasne dužine difraktovanog zraka pri datom ugлу, tj. promenu boje difraktovane svetlosti. Monohromatska svetlost se rasjaja pod različitim uglovima promenom napona. Električno polje kod ovog efekta je reda veličine $0.5-10 \text{ V}/\mu\text{m}$. Uzimajući u obzir da je debljina tečno-kristalnog filma $6-50\mu\text{m}$, to je potreban napon od svega nekoliko volti.

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

Kao primer mogu se navesti supstancije, koje sadrže halogenidne- ili hidroksilne supstituente (kao smeša holesterol hlorida (20-30%) i holesterol nonanoata (80-70%)) i daju strukture, kod kojih je osa spirale paralelna sa površinama elektroda. Ako na čeliju priključimo električno polje normalno

na osu spirale, spirale teže da se postave paralelno sa poljem, menja se korak spirale, što uslovljava promenu ugaone raspodele rasejanog zračenja. Tako, promenom intenziteta električnog polja, može se menjati boja rasejane svetlosti u određenom pravcu (Sl. br. I. 3.24.).



Sl. br. I. 3.24. Rasejanje belog zračenja na holesteriku čija je osa spirale paralelna sa pravcem električnog polja.

Vreme uspostavljanja dilatacije spirale, teorijski je 0.1 ms. U praksi je zasad postignuto vreme 1 ms.

Ovaj efekat je iskoristio Hamsen (30) za ispis informacija u boji pomoću elektronskog snopa.

Za praktičnu primenu ova pojava se može iskoristiti kod deflektora laserskog snopa, kod modulatora svetlosti i kod monohromatora.

U budućnosti se računa na iskorišćavanje efekta kod indikatora u boji. Najveći problemi su, da je stepen korisnog dejstva difrakcije holesterika mali (~ 1%) i da još nije pronađena stabilna supstancija, koja bi mogla poslužiti u

indikatorima na sobnoj temperaturi. Na pr. smeša: 40% holesteril hlorid, 26% holesteril nonanoat, 34% holesteril oliel karbonat, nije dovoljno homogena; a druge smeše nisu dovoljno stabilne i nakon nekoliko dana počinje proces kristalizacije u njima.

3.15. UTICAJ HEMIJSKIH PRIMESA NA KORAK SPIRALE

Svojstva holesterične smeše, kao što su temperaturni interval holesteričke mezofaze, veličina i znak navoja spirale, mogu se menjati izmenom komponenata smeše. Ove pojave je proučavao Adams ^{<31>} u smešama holesteril hlorida i karboksid-estara (sa opštom formulom $C_{27}H_{45}OCOCH_2CH_5$).

Ako se u nematičkom tečnom kristalu rastvori optički aktivno jedinjenje u maloj koncentraciji, to dovodi do stvaranja holesteričke faze sa znatnim korakom spirale.

Dodavanjem primesa holesteričkoj fazi, moguće je menjati korak spirale, a sa tim i boju reflektovane svetlosti.

a) Uredaj za pretvaranje ultravijetlog zračenja u vidljivo.

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

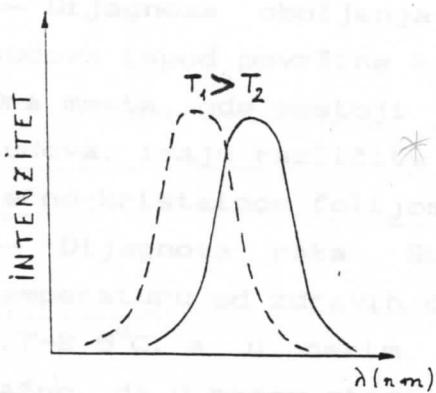
b) Detekcija pare u tragovima

Dodavanjem male količine pare, menja se osnovni raspored molekula holesteričkog tečnog kristala, pa i reflektivna

svojstva. Ako tečni kristal rastvara paru, promena boje je reverzibilna. Ukoliko para stupa u reakciju, ili pokreće reakciju sa molekulima tečnog kristala, promena boje je trajna. Na ovaj način se može detektovati i milioniti odnos pare, što se iskorišćava u gasnoj hromatografiji.

3.16. UTICAJ TEMPERATURE NA KORAK SPIRALE

Kod većine holesteričkih tečnih kristala korak spirale opada sa porastom temperature. Priroda ovih pojava još nije sasvim jasna. Promena koraka spirale dovodi do promene boje, ako selektivna refleksija pada u vidljivi deo spektra. (Sl. br. I.3.25.).



Sl. br. I.3. 25.

Uticaj temperature na spektralnu raspodelu reflektovane svetlosti.

Najveći broj holesterika pri hlađenju iz izotropne faze dobija prvo ljubičastu, zatim plavu, zelenu, žutu, crvenuboju i na kraju opet postaje bezbojan, jer reflektovana svetlost prelazi u infracrveno područje.

Daljim hlađenjem supstancija prelazi u smektičku mezofazu, koja je takođe bezbojna.

Prema tome, kod holesterika određenoj boji odgovara određena temperatura.

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

Merenje temperature vrši se nanošenjem tankog sloja

holesterika na ispitivanu površinu ili naslanjanjem već unapred pripremljene folije. U oba slučaja ispod sloja tečnog kristala ide tanak sloj crnog laka, jer se na taj način vizuelno bolje razlikuju boje.

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

3.16.1. Primene u medicini i veterinarstvu

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

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

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

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

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

— Iskazivanje upale, istezanja. Istezanje mišića, različite upale isto tako prouzrokuju lokalno povišenje temperature, što se može detektovati tečno-kristalnim filmom. Najzapaženije rezultate u ovom području postigla je bolnica u Dabašu <32>,

upoređivanjem snimaka sa oba ekstremiteta.

— Dijagnostika u veterinarstvu. Jedno od najperspektivnijih područja primene tečno-kristalnih folija, koju su uveli u Dabaškoj bolnici za životinje <33>. Pomoću ove metode su ustanovili razvoj, stadijum hroničnih oboljenja i pratili lečenje; u više slučajeva može da zameni čak i rentgenška ispitivanja.

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

3.16.2. Primene u tehnici i industriji

— Ispitivanje mikropukotina. Na delovima mašina koji su intenzivno korišćeni pod velikim opterećenjima (na pr. propeleri helikoptera, lopate turbine), 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 kvara mikropukotine, što se ogleda u promeni boje holesterika.

— Ispitivanja integrisanih strujnih kola. Eventualne greške u strujnim kolima izazivaju povišenje temperature prilikom korišćenja. Nanošenjem holesteričkog filma na ovim mestima se javlja promena boje.

— Ispitivanja aerodinamičnosti. Laminarno strujanje vazduha oko modela, izvesna mesta na površini kvara i nastaje turbulentno kretanje. Temperatura na mestima turbolencije može biti veća i za 3°C u odnosu na mesta laminarnog strujanja. Promena boje tankog sloja holesterika nanošenog na površinu je reverzibilna, pa je moguće (promenom uglovnog položaja modela) pronaći optimalan položaj modela.

— Ispitivanje mikrotalasnog prostora. Indikator mikrotalasa se sastoji iz tanke metalne ploče velike električne otpornosti, na koju je nanet sloj holesterika debljine

10-20 μm ; radi zaštite indikator je prevučen slojem poliestra debljine 10-30 μm . Ako ovaj indikator stavimo u prostor mikrotalasa, metalna ploča se zagreva. Zagrevanje je proporcionalno sa jačinom elektromagnetskog polja. Sloj tečnog kristala menja boju i mikrotalasni prostor postaje vidljiv.

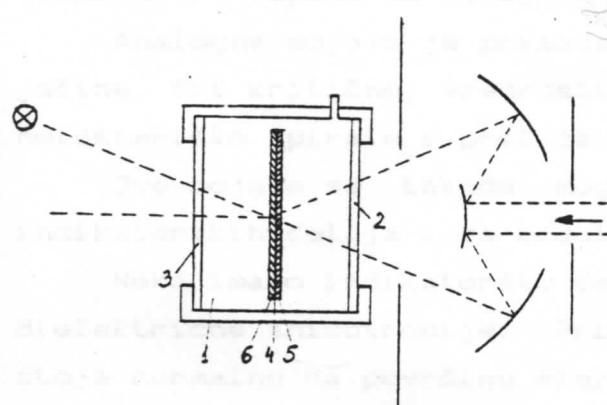
— Ispitivanje ultrazvučnog prostora. Iznad izvora ultrazvuka se stavlja sloj vode, a na površinu vode postavljena je tečno-kristalna folija. Pod uticajem ultrazvuka ($\sim 1.8\text{MHz}$) holesterik menja boju. Promena boje je proporcionalna apsorbovanoj energiji ultrazvučnog prostora od strane folije.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

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

— Pretvaranje infracrvenog zračenja u vidljivo. Jednostavan uređaj za pretvaranje infracrvenog zračenja u vidljivo, prikazan je na Sl. br. I.3.26. Sastoji se iz jedne termički

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

U sredini komore se nalazi stvarni pretvarač, koji se sastoji od nosača (poliestarska folija debljine 5 μm) (4), na koji je nanet sloj zlata ili nikla debljine 1-3 μm (5)



Sl. br. I.3.26. Uredaj za pretvaranje infracrvenog zračenja u vidljivo.

i sloj holesterika debljine 10 μm (6).

Sloj zlata (ili nikla) apsorbuje infracrveno zračenje i pri tome se zagreva. Zagrevanje dovodi do promene obojenosti holesteričkog sloja na onim mestima, gde stiže infracrveno zračenje. Temperatura komore mora biti stabilizovana na vrednost nekoliko desetina °C nižu od temperature na kojoj holesterik postaje crveno obojen. Tada infracrveno zračenje izaziva bojenje holesterika.

Ako ovu komoru sa druge strane osvetlimo, slika ocrtana infracrvenim zračenjem, postaje vidljiva.

3.17. FAZNI PRELAZ HOLESTERIK-NEMATIK

Wysocki, Adams i Haas <34> su ukazali na to da se električnim poljem može prouzrokovati fazni prelaz. Eksperimentalna ćelija je sadržavala smešu: 30% holesteril hlorida, 56% holesteril nonanoata i 14% oleil-karbonata; debljina tečno-kristalnog sloja je bila 0.2mm. Ova smeša je u normalnim uslovima mlečno-bele boje; međutim, pod uticajem električnog polja ($\sim 10^5 \text{ V/cm}$) postaje providna, bezbojna tečnost. Prag napona, koji izaziva ovaj efekat zavisi od temperature (opada sa porastom temperature).

Analogna pojava je primeđena i u magnetnim poljima veće jačine. Pri kritičnoj vrednosti polja dolazi do ispravljanja holesteričke spirale i prelaza holesterik \rightarrow nematik. <35>

Ove pojave se takođe mogu iskoristiti za pravljenje indikatorskih ćelija i za modulaciju svetlosti.

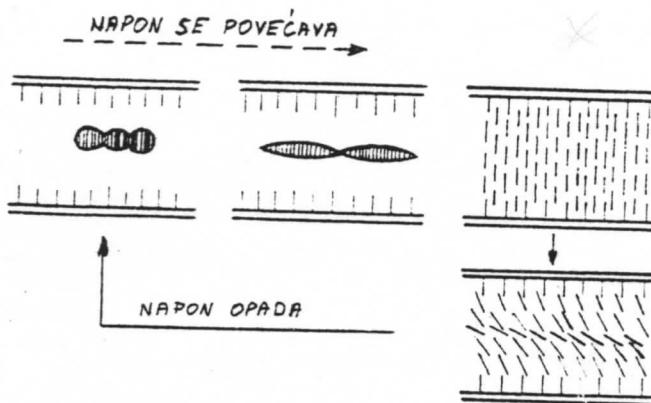
Neka imamo indikatorsku ćeliju sa holesterikom pozitivne dielektrične anizotropije. Pri tome, molekuli holesterika stoje normalno na površinu elektroda, odnosno osa spirale je paralelna sa elektrodama. Ako na ovako pripremljenu ćeliju priključimo električno polje dovoljne frekvencije ($\sim 1\text{kHz}$), pri većim vrednostima polja od kritične:

$$E_k^1 = \frac{\pi}{P} \sqrt{\frac{K_2}{\epsilon_0 \epsilon_a}},$$

molekuli se postave u pravcu električnog polja, holesterička spirala se ispravlja; izvrši se fazni prelaz holesterik \rightarrow nematik. Tečni kristal postaje providan. (K_2 -konstanta elastičnosti; P -korak spirale).

Zanimljivo je da pri smanjenju električnog polja, prvo bitno, rasejavajuće stanje se uspostavlja drugim putem (Sl. br. I.3.27.), na nekoj vrednosti polja E_k^2 , nižoj od E_k^1 . Odnos E_k^1/E_k^2 je između 2 i 3. Prema tome, ovaj sistem ima dva stabilna stanja.

Ovaj efekat se pre svega iskorišćava u indikatorima matričnog tipa. U početnom položaju na svaki stub elektroda se priključi toliki napon, da tečno-kristalni sloj bude nematičan. Ako su polarizatori, ispred i iza ćelije ukršteni, vidno polje je tamno. Zatim se električno polje snizi između vrednosti E_k^1 i E_k^2 . Tečno-kristalni sloj je još uvek nematičan. Ispis informacija se odvija tako da u odgovarajućim matričnim



Sl. br. I.3.27. Fazni prelaz holesterik-nematički.

od 80V tokom 20ms. Za održavanje nematičke strukture dovoljan je i napon od 10V. Iz nematičke mezofaze sistem prelazi za 20ms u osnovno stanje (cholesterik).

Sličan optički efekat se može postići i sa supstancijama negativne dielektrične anizotropije; osa spirale tada mora biti normalna na elektrode u početnom stanju. Električno polje prvo "obara" osu spirale paralelno sa elektrodama i tek tada se odvija fazni prelaz holesterik \rightarrow nematik.

tačkama na kratko vreme isključimo električni napon. Tada te tačke postaju svetle i ostaju takve sve dok se na njih ne dovede polje E_k^1 .

Kao primer možemo navesti pri koraku spirale od $2\mu m$, da bi tečni kristal bio nematičan, treba dovesti na elektrode napon

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

Nisu objašnjene pojave, kao što je na pr. spontana polarizacija u tečnim kristalima i koja se može iskoristiti za izgradnju veoma brzih indikatora (kod kojih je ispis 1000-10000 puta brži od ovde opisanih metoda).

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

4. LIOTROPNI MEZOMORFIZAM. BIOLOŠKI SISTEMI.

Tečne kristale, koji nastaju rastvaranjem nekih organskih supstanci u vodi ili odgovarajućim organskim rastvaračima, nazivamo *liotropnim tečnim kristalima*.

Primer supstanci koje se ponašaju kao liotropni tečni kristali su 9-hloro- i 9-bromo-fenantren-3-sulfonska kiselina i neke naftilamin disulfonske kiseline <36>. Alkoholni rastvorovi ovih jedinjenja po pravilu ne ispoljavaju anizotropno ponašanje. Mnogi alkalni metali i amonijumove soli dugo-lančanih alifatičkih kiselina obrazuju liotropne mezofaze pri kontrolisanom iznosu vode, kao i niz boja: metil-oranž, naftol-žuto S, i p-amino-azo-toluen. <37> <38> <39>

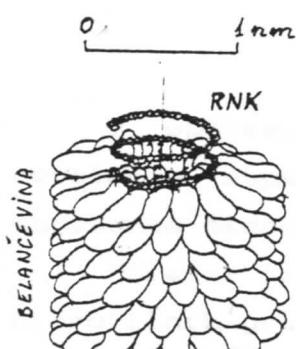
Kod nekih sapunskih sistema su zapažene pojavе mezofaze i u vodenom rastvoru, i u rastvoru parafina, glicerola, izopropanola i dietilen glikola. <40> <41>

Virus VTM (Sl. br. I. 4.1.) takođe ispoljava liotropne osobine.

Najpoznatija liotropna supstanca je kalijum-oleat, čiji je vodeni-alkoholni rastvor poznat po imenu *kalijumov sapun*.

Molekul liotropne supstance, u pogledu na ponašanje prema rastvaraču, može da se razdvoji na dva dela.

Jedan deo molekula veoma lako ostvaruje kontakt sa odgovarajućim rastvaračem (koji je najčešće voda) i zato se taj deo naziva hidrofilnim. drugi deo liotropnog molekula izbegava kontakt sa vodom i zato se zove hidrofobnim.

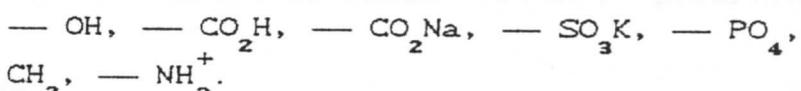


Sl. br. I.4.1.

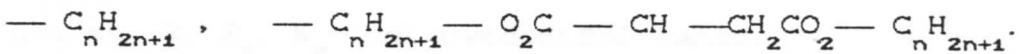
Struktura virusa
VTM.

Na hidrofilnom delu (na crtežima ovaj deo se obeležava krugom), elektronski oblak se ne raspoređuje ravnomerno, nego su pozitivna i negativna mesta razdvojena u prostoru. Dakle, ovaj deo je polaran, čime se i objašnjava lako vezivanje sa vodom.

Tipični hidrofilni delovi su:



Hidrofobni deo (na crtežu se obeležava cik-cak linijom) najčešće se sastoji iz ugljovodoničnog lanca (ili lanaca). Ovaj deo nije polaran, a lako stupa u kontakt sa mastima, lipidima. Zato se još naziva i lipofilnim. Tipični hidrofobni (lipofilni) delovi molekula su:



Možemo zaključiti, da se i hidrofilni i hidrofobni deo ovih molekula lako rastvara u određenim rastvaračima, ali različitih tipova. Jedinjenja kod kojih se ovakvi uslovi javljaju nazivaju amfifilna.

Na stabilnost sistema, koji je izgrađen od molekula navedenih osobina, utiču elektrostatičke i disperzionalne interakcije.

Elektrostatička interakcija (hidrofilni deo) potiče od jona i dipola. Interakcije tipa jon-dipol, jon-jon, i dipol-dipol su uglavnom privlačne.

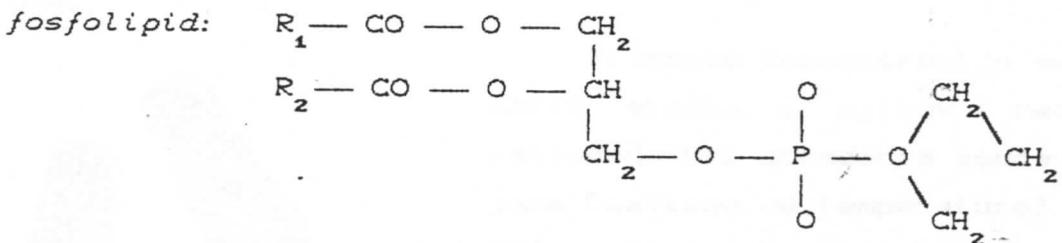
Disperzionalna interakcija igra važnu ulogu u razmeštanju dugih ugljovodoničnih lanaca (hidrofobni deo).

Tečni kristali u živim organizmima najčešće su izgrađeni od lipida.

4.1. LIPIDI

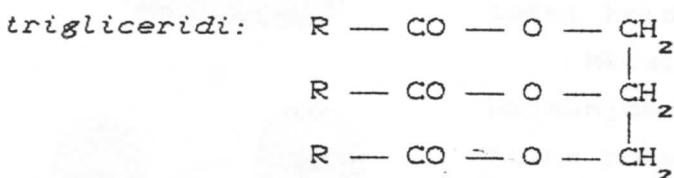
U opštem, biološkom smislu među lipide spadaju i nepolarne supstance sa hidrofobnim osobinama i polarne supstance hidrofilnih osobina.

Polarni lipidi sastoje se iz ugljovodoničnog lanca i hidrofilnih grupa, koje se vezuju uz lanac. Primeri polarnih lipida su:



gde su: R, R₁, R₂ - ugljovodonični lanci.

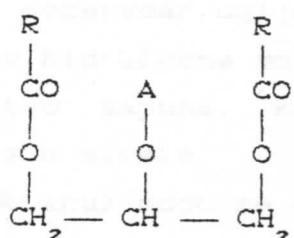
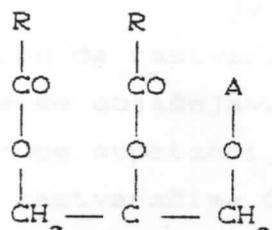
Primeri za strukturu formulu nepolarnih lipida su:



gde je: R- parafinski lanac.

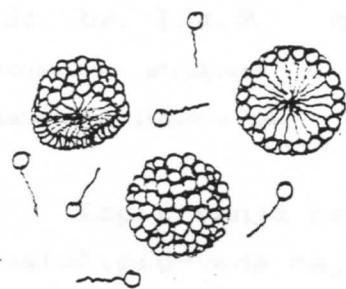
Fizičke osobine, kao što su tačka topljenja, tačka ključanja, specifična toplota, indeks prelamanja, itd. su funkcije broja ugljenika.

U biološkim ultrastrukturama veoma su važni lipidi glicerofosfatidi, koji mogu imati α ili β strukturu, u zavisnosti od položaja jonske grupe A:



4.2. SISTEMI LIPID-VODA

Fosfolipidi u vodi veoma lako grade faze u kojima se ugljovodonici lanac izoluje od vode. Izmedu ovih lanaca i vode deluju relativno slabe interakcije. Zbog toga se obrazuju ili bimolekularni lipidni slojevi ili zatvorene tvorevine sfernog, odnosno cilindričnog oblika, tzv. micele (Sl. br. I.4.2.). U micelama jonske grupe se okreću prema vodi.



Sl. br. I.4.2.
Formiranje micele u
sistemu lipid-voda.

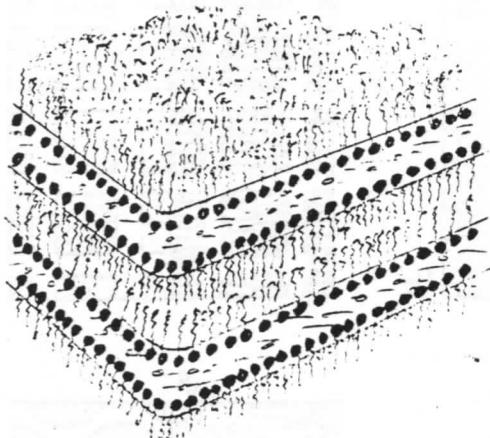
Promenom koncentracije menja se oblik micele i njihov međusobni raspored. Pri određenim koncentracijama (zavisno od temperature) obrazuju se makroskopski pravilne strukture, koje spadaju u tečno-kristalne strukture (liotropni tečni kristali).

Micela je verovatno telo sa najmanjom zapreminom, u kojoj hidrofilne polarne "glave" najdelotvornije razdvajaju hidrofobne delove od okolnih molekula vode u datom temperaturnom i koncentracionom intervalu.

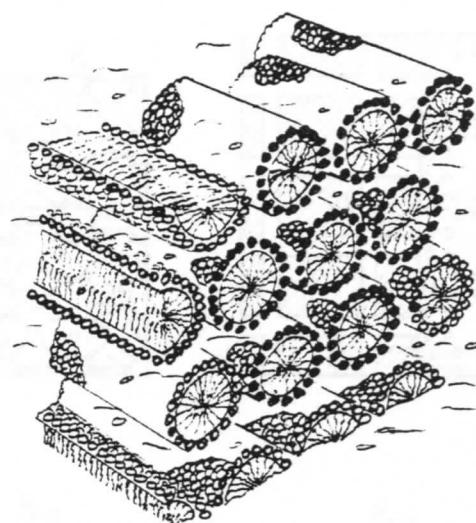
Micele sadrže 20-100 molekula, a prečnik im je 10-20nm. Ako su valjkastog oblika prečnik im je 2nm, a dužina oko 30nm. Unutrašnjost micele je u stvari rezervoar ugljovodonika, koji je sposoban da rastvara i vezuje hidrofobne molekule iz rastvora. Time se objašnjava i dejstvo sapuna, kada masnu prašinu ili druge supstancije zatvara u micele.

U drugim rastvaračima (na pr. oktanu) mogu se obrazovati obrnute ili kompleksne micele. U ovim telima polarna glava amfifila se nalazi u unutrašnjem delu.

Rentgenska ispitivanja pokazuju da oticanje tankih slojeva lipida u vodi zavisi od prirode lipida i od jonskog sastava vodene faze. Najviše otiču lipidi sa velikim jonskim nabojem u manje jonskoj fazi. U nekim slučajevima oticanje traje sve dok debljina vodenog sloja ne pređe debljinu lipidnog sloja. U tom slučaju obrazuje se pravilna slojevita struktura (tzv. *lamelarna struktura*) — Sl. br. I. 4.3.



Sl. br. I. 4.3. Čista
slojevita struktura u
sistemima lipid-voda.



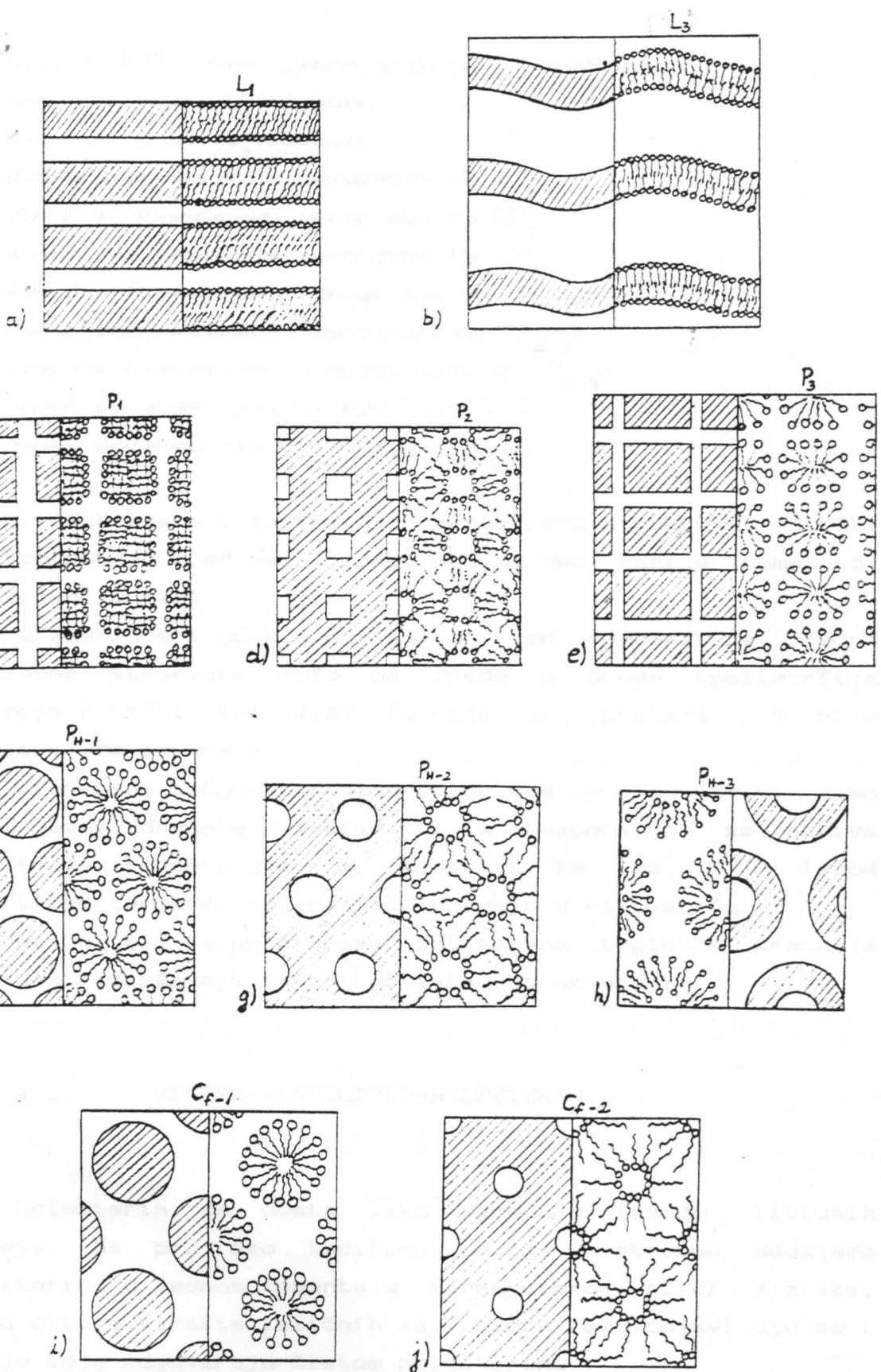
Sl. br. I. 4.4. Heksago-
nalna struktura, formirana
u sistemima lipid-voda.

Ispitivanja rentgenske difrakcije pokazuju da je sistem fosfolipid-voda najčešće lamelarne strukture, ali pri manjoj koncentraciji vode može da se obrazuje i heksagonalna struktura (Sl. br. I. 4.4.).

Dispergovani lipidi u vodi daju široke, razmazane rentgenske refleksije, koje odgovaraju daljinama 0.45-0.5nm. U ovakvim tečno-kristalnim strukturama ugljovodonici lanci se slobodno savijaju i mogu vršiti određene rotacije.

Stubovi lipida mogu da grade veliki broj uređenih struktura, od kojih su neki prikazani na Sl. br. I. 4.5.

Veoma su interesantne strukture sa kubnom simetrijom. Položaj micela u ovim strukturama potpuno je isti kao i položaji atoma u kubnoj kristalnoj rešetki. Mogu biti povr-



Sl. br. I.4.5. Neké uređene strukture liotropnih tečnih kristala.

Sl. br. I.4.5. Neke određene strukture liofropnih t.k.:

- a) Lamelarna grupa L_1 struktura.
- b) Lamelarna grupa L_2 struktura.
- c) Normal dvodimenzionalni tetragonalni tip (P_1)
- d) Obrnut dvodimenzionalni tetragonalni tip (P_2)
- e) Normal dvodimenzionalni pravougaoni tip (P_3)
- f) Normal dvodimenzionalni heksagonalni tip (P_{H-1})
- g) Obrnut dvodimenzionalni heksagonalni tip (P_{H-2})
- h) Kompleks dvodimenzionalni heksagonalni tip (P_{H-3})
- i) Normal površinski centriran kubni tip (C_{f-1})
- j) Obrnut površinski centriran kubni tip (C_{f-2})

Šinski centrirane i zapreminski centrirane strukture. Optički su izotropne sredine i odgovaraju već ranije pomenutoj smektičkoj D fazi.

U zavisnosti od koncentracije i od temperature, jedna liofropna struktura može da pređe u drugu (polimorfija liofropnih tečnih kristala). Teorija ovih prelaza još nije odgovarajuće obrađena.

Liofropne tečno-kristalne strukture se mogu javiti samo iznad jedne određene temperature. Ta temperatura se naziva Krafft-ova temperatura, a obeležava se sa T_k . Ispod Krafft-ove temperature kristali plivaju u rastvaraču.

Na velikim temperaturama intenzivna toplotna kretanja molekula razrušavaju tečno-kristalnu strukturu.

4.3. SISTEM FOSFOLIPID-HOLESTERIN

Holesterin se dosta lako ugrađuje između lipidnih slojeva. Na pr. ako lecitinu ćelije postepeno dodajemo holesterin, u jednom momentu u difrakcionoj slici X-zraka, pored pikova karakterističnih za lipidnu fazu, pojavljuju se i linije koje odgovaraju čistom holesterinu.

Spektroskopskim metodama je ustanovljeno, da kod fosfolipida dispergovanih u vodi, dodavanjem holesterina,

ugljovodonični lanci do izvesne mere gube svoje karakteristike koje su imali u vodenom rastvoru.

Veoma slabo jonizovan molekul holesterola je mnogo manji od molekula fosfolipida. U dvostrukom lipidnom sloju holesterin se ugrađuje oko sredine ugljovodoničnog lanca i ne prodire u jonski deo lipidnog molekula. Zbog toga se jonska grupa na kraju lipida slobodnije postavlja, dok je ugljovodonični deo dosta zbijen. Van-der Waals-ova veza postaje jača, smanjuje se pokretljivost ugljovodoničnog lanca i smanjuje se stišljivost površinskog sloja.

Holesterin-fosfolipidna interakcija je veoma važna u biološkim membranama, u mielinskom sloju, u membranama crvenih krvnih zrnaca.

4.4. INTERAKCIJA LIPID-BELANČEVINA

Ispitivanjima sistema lipid-belančevina u različitim uslovima ustanovljeno je da belančevine menjaju površinski napon lipidnih slojeva koji su rastvorenii u vodi. Belančevine, koje se graniče sa polarnim krajevima fosfolipida, daju monomolekularne slojeve. Neke belančevine menjaju fizičke osobine dvostrukog lipidnog sloja, smanjuju specifičnu otpornost.

Ispitivanje bioloških lipo-proteida otežava činjenica da su to veoma labilna jedinjenja i teško ih je proizvesti. Možemo razlikovati dve različite lipo-proteidne strukture:

- *lipo-proteid plazme*, koji se nalaze na pr. dispergovane u vodenoj fazi krvi;
- *lamelarni lipo-proteidi*, koji su sastavni delovi ćelijske membrane i mielinskog sloja nerava.

4.5. LIOTROPNI TEČNI KRISTALI U BIOLOŠKIM SISTEMIMA

Liotropni tečni kristali sjedajuju fluidnost i sposobnost difuzije tečnosti u biološkim sistemima uz očuvanje unutrašnje strukture.

Živi organizmi se sastoje iz vode, belančevina, lipida, ugljovodonika, nukleinskih kiselina. Ove supstancije u različitim rastvaračima pokazuju tečno-kristalne osobine.

U etarskom ekstraktu čovečijeg mozga, koji sadrži 52% fosfatidil-etanol-amin i 13% fosfatidil-inozit, zapažene su (rentgenskom difrakcijom) i lamelarne strukture i heksagonalna P_{H-2} struktura.

U nervnom vlaknu centralnu belančevinu (akson) obmotavaju u više slojeva fosfolipidi, obrazujući mielinski sloj. Mielinski sloj igra veoma važnu ulogu u prenošenju nervnih impulsa. Brzina prenošenja nervnih impulsa je srazmerna prečniku nervnih vlakana i debljini mielinskog sloja. Oko 80% izolovanog, suvog mielina izgrađen je od lipida. Pored lipida sadrži holesterin, belančevinu, vodu i eventualno druge jone. Polovina lipida su fosfolipidi, pre svega fosfatidil-holin (25-35%), fosfatidil-etanol-amin i cerebrozid (25%). Slojevi tečnih kristala, koji obmotavaju nerve, ponašaju se kao izolatori, jer sprečavaju isticanje signala i kratke spojeve među njima.

Kompleksnu micelu sfernog oblika možemo smatrati modelom jednostavnih bakterija.

Životna sperma, kao što je već napomenuto, poseduje pravu tečno-kristalnu fazu. Glava spermatozoïda se sastoji od dobro uređenog vlakna DNK.

U živim tkivima (mišićima, nervima, tetivama) otkrivena je pojava dvojnog prelamanja pod različitim uslovima. Stepen dvojnog prelamanja u ovakvim vlaknastim sistemima se povećava pri istezanju, a smanjuje pri kontrakciji. Takvo ponašanje spojivo je sa povećanjem uređenosti strukturalnih grupa

vlakana pri istezanju i nalik je na pojavu kristalnih osobina u istegnutoj gumi ili istegnutom polimerskom vlaknu.

Mišići živih bića sastoje se iz tankih vlakana, tzv. mikrofibriliuma. To su dugačka vlakna, prečnika $\sim 1\mu\text{m}$, koja se sastoje iz belančevina, i to: aktina i miozina. Strukture mišića podsećaju na smektičku A, smektičku C, a ponekad i na smektičku E tečno-kristalnu strukturu.

Neki elementi krvi poseduju tečno-kristalne osobine. U krvi čoveka nalaze se lipidi i belančevine malih gustina i obrazuju micle sfernih oblika, prečnika 20nm. Na temperaturama ispod 30°C mogu se zapaziti četiri koncentrične ljeske. Spoljašnja ljska se sastoji iz fosfolipida, a unutrašnje iz holesteril-estra, holesterinai triglicerida. Sa povećanjem temperature molekularna uređenost se sve više narušava (dolazi do faznog prelaza). Takav fazni prelaz se odvija skoro kontinualno dok krv teče iz unutrašnjih regija (38°C) prema periferiji tela (do 26°C).

Uloga ćelijske membrane je višestruka. Čuva oblik ćelije, omogućuje razmenu hranljivih materijala sa okolinom, štiti ćeliju od štetnih spoljašnjih uticaja, čak organizuje hemijske reakcije unutar ćelije, jonski transport i odgovore ćelije na spoljašnje uticaje. Strukture membrane različitih porekla su različita, ali osnovni princip organizacije je isti. Slojevite su strukture, debljina im je 7-15nm. Hemijske analize su pokazale da sadrže belančevine i lipide u odnosu 1.7:1.0 respektivno. Polarni krajevi lipidnih molekula okrenuti su prema napolje. To omogućava da aktivno reaguju na molekule drugih supstanci, koje se nalaze van ćelije. Belančevine daju postojanost membrani. Za selektivnu propustljivost su zajednički odgovorni i belančevine i lipidi.

Iako su istraživanja veoma intenzivna, tačna molekularna izgradnja membrane još uvek nije poznata. U tom cilju razvijeno je više modela.

Danielli i Davson (1935) su dali model, koji je dalje razvijen od strane Robertson-a (1960). Po ovom modelu membrana se sastoji iz dva monomolekularna lipidna sloja za

koje se vezuju belančevine. Lipidi se vezuju međusobno sa hidrofobnim krajevima, a na površini lipida nalaze se belančevine.

Benson <42> tvrdi da se membrane ne sastoje od ponavljanja lipida i belančevina, već od homogenih lipo-proteida.

Sjostrand <43> proučavajući membrane elektronskim mikroskopom, našao da se one sastoje od niza globula. Globuli su miciće lipida, a između micića lipida nalaze se fermentumi.

Globularnu strukturu membrane su utvrdili i Nilsson <44> i Green <45> <46>, sa tom razlikom da globuli imaju osobine karakteristične za belančevine a ne za lipide. Fosfolipidi se vežu za monomolekularne subgrupe belančevina.

Hechter je modifikovao model membrane i prilagodio opisivanju transportnih procesa. Po njemu, belančevine koje se nalaze oko dvostrukog lipidnog sloja, sastoje iz dva paralelna sloja. Ovi slojevi belančevina su izgrađeni od heksagonalno postavljenih diskova. Površine belančevina pokazuju hidrofilne osobine. Između belančevina nalaze se vodeni kanali, koji potpomažu difuziju katjona. Ovaj model ne opisuje dovoljno dobro difuziju molekula vode, zato u svom novijem modelu Hechter smatra da su ugljovodonični lanci lipida fleksibilni.

Prema tome, lipidi u membranama obrazuju dvostruki sloj u kojem su molekuli uređeni. U zavisnosti od temperature međutim u ugljovodoničnim lancima može da dođe do neuređenog (order-disorder) faznog prelaza. Na ovaj efekat je ukazao Stein. <47>

Ovdje su opisane samo neke crte uloge tečnih kristala u biološkim sistemima. Ako uzmemo u obzir da se naslućuje važna uloga tečnih kristala u pojavljivanju izvesnih oboljenja, pa čak i u procesu starenja sa jedne strane, i uloga tečnih kristala prilikom nastanka života sa druge strane, možemo shvatiti koliko ova oblast zadire u druge naučne grane.

II. EKSPERIMENTALNI DEO

Zadaci posvećeni polimernim eksperimentima

U ovom deku će se detaljnije razmotriti i opisati polimerni eksperimenti, u kojima će se koristiti polimerni materijali. Uzimajući u obzir da su polimerni materijali sastavljeni od velikog broja malih jedinica, koji su nazvani monomerima, može se reći da su polimerni eksperimenti sastavljeni od dva dela: eksperimenta na pojedinačnim monomerima i eksperimenta na polimernim materijalima.

U eksperimentima na pojedinačnim monomerima, učenici će učiniti razne polimernike reakcije, u kojima će se koristiti monomeri, a u eksperimentima na polimernim materijalima, učenici će učiniti razne polimernike reakcije, u kojima će se koristiti polimerni materijali.

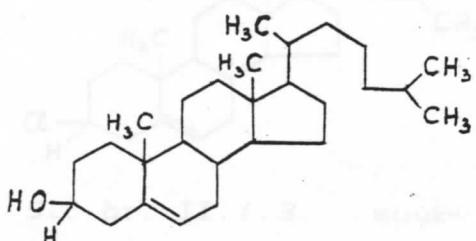
U eksperimentima na pojedinačnim monomerima, učenici će učiniti razne polimernike reakcije, u kojima će se koristiti monomeri, a u eksperimentima na polimernim materijalima, učenici će učiniti razne polimernike reakcije, u kojima će se koristiti polimerni materijali.

U eksperimentima na pojedinačnim monomerima, učenici će učiniti razne polimernike reakcije, u kojima će se koristiti monomeri, a u eksperimentima na polimernim materijalima, učenici će učiniti razne polimernike reakcije, u kojima će se koristiti polimerni materijali.

1. UVOD

1.1. FIZIKO-HEMIJSKE KARAKTERISTIKE ČISTIH SUPSTANCI

Na bazi literarnih podataka utvrđeno je da su sve ispitivane supstance estri holesterola ($C_{27}H_{46}O$) (Sl. br. II.1.1.), u kojima je OH-grupa iz molekula holesterola zamjenjena odgovarajućim supstituentima.



Sl. br. II.1.1.

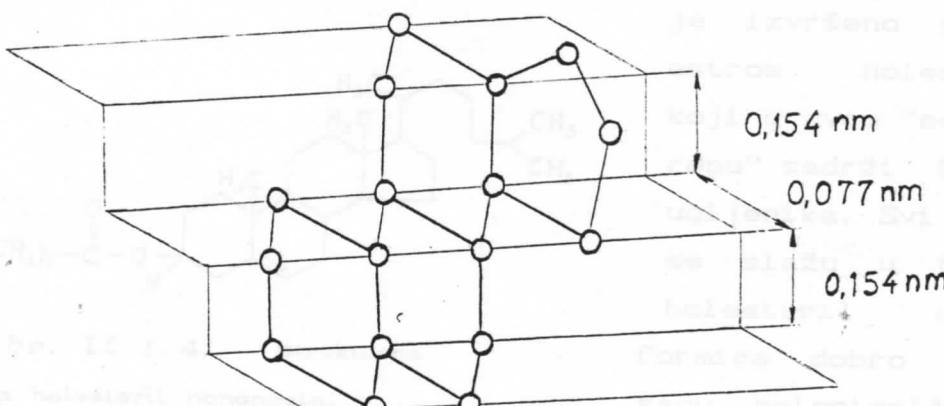
Molekul holesterola.

Sam holesterol je lipid, iz grupe steroida i ne obrazuje mezofazu, verovatno zbog toga što OH-grupa obrazuje jaku vodoničnu vezu između raznih molekula.

Steroidno jezgro, koje leži u stepeničasto ispresevijanoj ravni, uzrokuje nastanjanje holesteričke mezofaze,

koja poseduje određenu strukturu vijka (Sl. br. II.1.2.). Ova struktura nastaje međusobnim zakretanjem steroidnih jezgara i uklapanjem molekula po sistemu "ključ-brava".

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



Sl. br. II.1.2. Steroidno jezgro molekula holesterola. površini na koju može doći manja promena entropije, uvećava se premačenje u smeru nižih članova serije (tj. ustanak molekula).

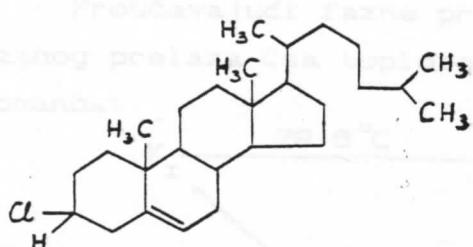
1.1.1. Holesteril hlorid

Strukturna formula holesteril hlorida ($C_{27}H_{45}Cl$) prikazana je na Sl. br. II.1.3.

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

U hlađenju, na temperaturi 66.5°C , izotropna tečnost prelazi u holesteričku mezofazu. Pri tome se oslobođa toplote 0.93J/g (odn. 0.09kcal/mol) a promena entropije je 0.0031J/gK (odn. 0.3cal/molK). Ovi podaci su dobijeni termičkim DSC ispitivanjima sa tačnošću od $\pm 6\%$. Čistoća uzorka je bila 99%. <48>

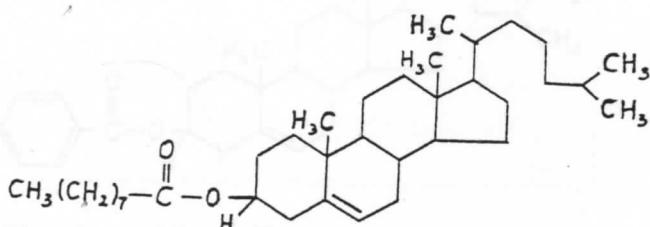
Sl. br. II.1.3. Strukturna formula holesteril hlorida



1.1.2. Holesteril nonanoat

Strukturna formula holesteril nonanoata ($C_{36}H_{62}O_2$) data je

je na Sl. br. II.1.4. Veliki broj kalorimetrijskih merenja

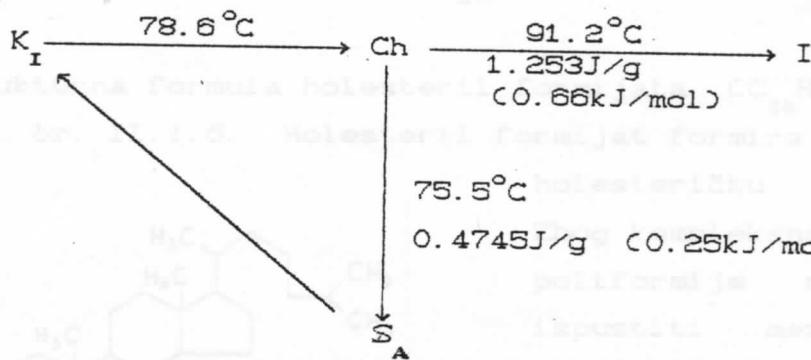


Sl. br. II.1.4. Struktorna formula holesteril nonanoata.

je izvršeno 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.

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 mezofazu. Sve to ukazuje na mogućnost novog rasporeda lanaca, kada "estarski rep" dostigne C_9 (kada "repovi" postanu duži od $\approx 1.3\text{nm}$).

Proučavajući fazne prelaze, McMillan <49> je dao šemu faznog prelaza (sa topotom faznog prelaza) za holesteril nonanoat:



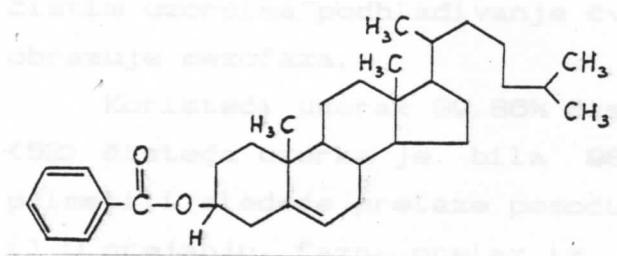
1.1.3. Holesteril benzoat

Struktorna formula holesteril benzoata ($C_{34}H_{50}O_2$) data je na Sl. br. II.1.5.

U literaturi postoje različite šeme faznih prelaza, sa različitim temperaturama prelaza i različitim vrednostima promene entropije (ΔS) i entalpije (ΔH). Te razlike

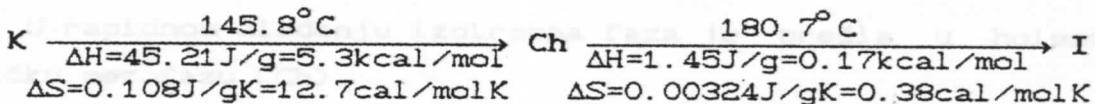
najverovatnije potiču iz razlika u čistotu uzorka i uslova grejanja, odnosno hlađenja.

Tako je, u referenci <50> za šemu faznih prelaza

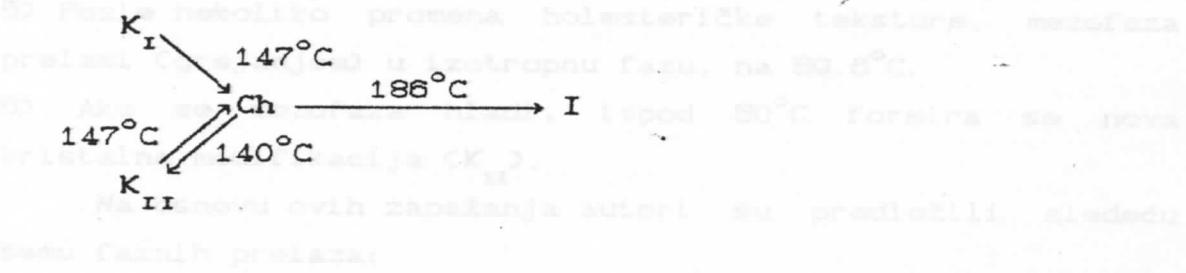


Sl. br. II.1.5. Strukturalna formula holesteril benzoata.

navedeno:

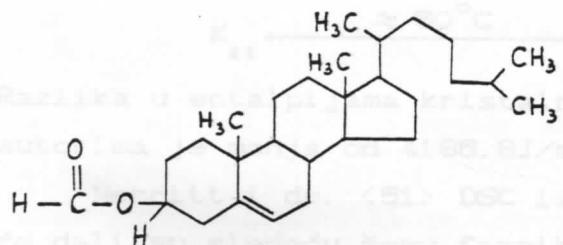


Merritt i dr. <51>, proučavajući uzorak 99% čistote, dali su sledeću šemu faznog prelaza:



1.1.4. Holesteril formijat

Strukturalna formula holesteril formijata ($\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{O}_2$) data je na Sl. br. II.1.6. Holesteril formijat formira monotropnu holesteričku mezofazu.



Sl. br. II.1.6. Strukturalna formula holesteril formijata.

Zbog kompleksne kristalne poliformije moguće je ispuštiti mezofazu u kalorimetrijskim uslovima ispitivanja. Holesteričke "boje" se lako demonstriraju sa polarizacionim mikroskopom u brzom (rapidnom) hlađenju. U

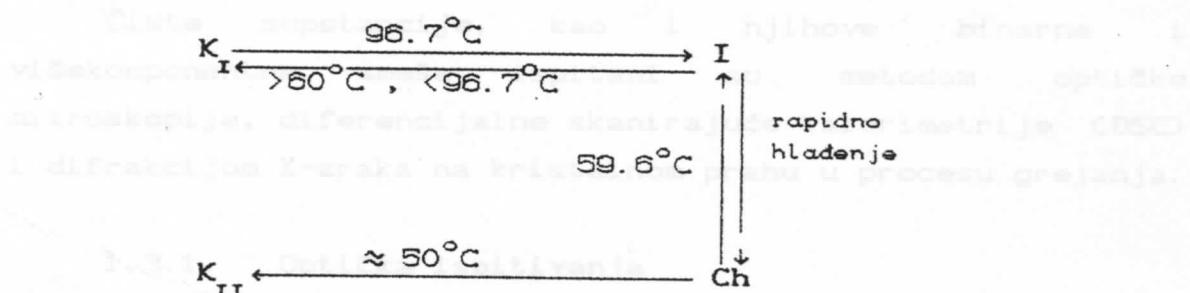
sporom hlađenju, na oko 82°C u veoma čistom uzorku formiraju se kristalna jezgra i mezofaza ostaje neprimećena. U manje

čistim uzorcima podhlađivanje čvrste faze je lakše i lakše se obrazuje mezofaza.

Koristeći uzorak 99.86% čistoće (u metodi Davis-a i dr. <52> čistoća uzorka je bila 98.67%), Barral i Porter su primetili sledeće prelaze pomoću polarizacionog mikroskopa:

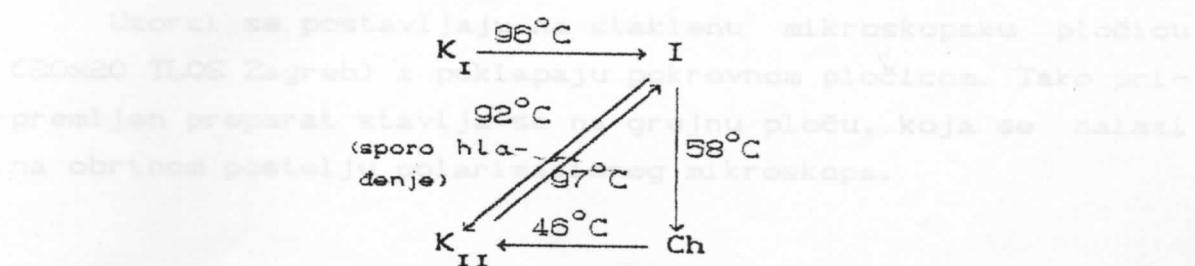
- 1) U grejanju, fazni prelaz iz kristalne (K_I) u izotropnu tečnost (I) primećen je na 96.7°C .
- 2) Temperatura je snižena na 95.7°C i formirala se kristalna faza.
- 3) U rapidnom hlađenju izotropna faza je prešla u holesteričku mezofazu (Ch).
- 4) sa izvesnim teškoćama i greškama, nađena je temperatura 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 ovih zapažanja autori su predložili sledeću šemu faznih prelaza:

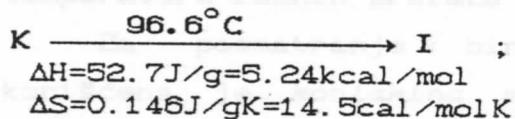
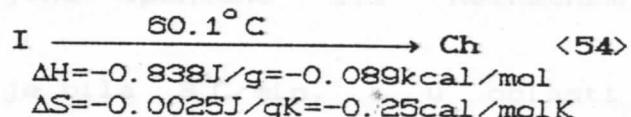
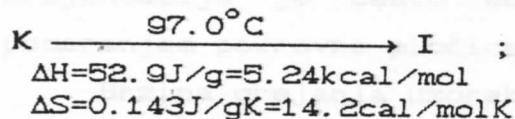
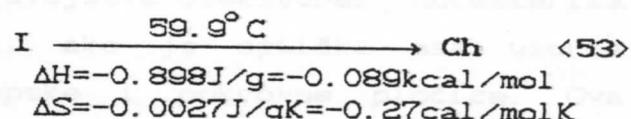
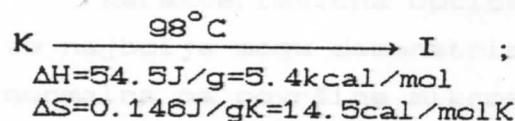


Razlika u entalpijama kristalnih modifikacija K_I i K_{II} , po autorima je manja od 4186.8 J/mol (1 kcal/mol).

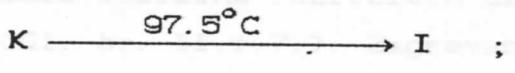
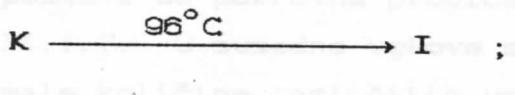
Merritt i dr. <51> DSC ispitivanjima uzorka 99.5% čistoće dali su sledeću šemu faznih prelazaka:



U literaturi se mogu naći i druge vrednosti temperatura faznih prelaza:



I \longrightarrow Ch nije primećen; <52>



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

1.2.

EKSPERIMENTALNE METODE ISPITIVANJA

Čiste supstancije, kao i njihove binarne i višekomponentne smeše ispitani su metodom optičke mikroskopije, diferencijalne skanirajuće kalorimetrije (DSC) i difrakcijom X-zraka na kristalnom prahu u procesu grejanja.

1.2.1. Optička ispitivanja

Optička ispitivanja su vršena pomoću polarizacionog mikroskopa Carl Zeiss (Jena) u transparentnoj svetlosti sa posebnim dodatkom za grejanje odn. hlađenje uzorka, Mettle FP5.

Uzorci se postavljaju na staklenu mikroskopsku pločicu (20x20 TLOS Zagreb) i poklapaju pokrovnom pločicom. Tako pripremljen preparat stavlja se na grejnu ploču, koja se nalazi na obrtnom postolju polarizacionog mikroskopa.

Ispitivanja se vrše u ortoskopskoj tehniци sa ukrštenim polarizatorom i analizatorom.

Karakteristična optička svojstva (teksture) holesterika se najbolje mogu demonstrirati ako je optička osa uzorka normalna na površine mikroskopske i pokrovne pločice. Ova orijentacija je često dobijena spontano ili neznatnim pomeranjem pokrovne pločice.

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

Za posmatranje binarnih (dvokomponentnih) smeša korišćena je kontaktna metoda. Na mikroskopsku pločicu postavi se pokrovna pločica kao što je prikazano na Sl. br. II.1.7. U susedne uglove mikroskopske pločice stavljaju se male količine različitih uzoraka u obliku kristalnog praha (Sl. br. II.1.7.). Zagrevanjem, uzorci se prevode u izotropnu fazu. Pri tome, izotropne tečnosti se podlivaju ispod pokrovne pločice. Ako su pravilno odabrane količine uzoraka, podlivanje je takvo, da se, nakon hlađenja, formira ravan granični sloj binarne 50%-50% smeše ispod pokrovne pločice.

UZORAKI UZORAK II.



Sl. br. II.1.7.

Postavka uzorka za

kontaktnu metodu;

1-mikroskopska ploča;

2-pokrovna pločica;

Na osnovu rezultata posmatranja graničnog sloja i okoline kroz polarizacioni mikroskop, mogu se konstruisati fazni dijagrami ovih binarnih smeša.

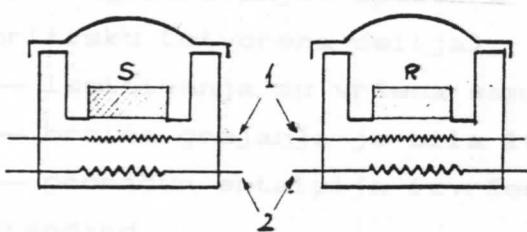
Ispitivanja više- (tro- i četvoro-) komponentnih smeša su vršena i sa i bez pokrovne pločice.

Sva ispitivanja su vršena kako u grejanju, tako i u hlađenju.

1.2.2. Kalorimetrijska ispitivanja (DSC)

Kalorimetrijska merenja su vršena DSC (differential scanning calorimetry) metodom, pomoću Du Pont Instruments Thermal Analyser 1090 910 DSC Pressure Cell.

U principu DSC metoda se zasniva na upoređivanju uzorka i inertne, referentne supstancije tokom dinamičkog procesa grejanja ili hlađenja (Sl. br. II.1.8.). Pri tome se beleži i apsolutna temperatura i diferencijalna temperatura između uzorka i referentne supstancije (za kalibraciju).



Sl. br. II.1.8.

Međutim, umesto da temperaturna razlika bude dopuštena, toplota se sabira preko vlakana, da bi se uzorak i referentni sistem održali u ravnoteži.

ćelija namenjena za DSC;

1-senzori od Pt;

2-pojedinačni grejači; nekontrolisanih uzoraka, ostavljeni su

S-grejač uzorka; u drugi difraktometru PHILIPS PW 1373, na koji je

R-grejač referentne supst.

— Specifikacije instrumenta:

- temperaturno područje: od sobne do 600°C (pomoćni uređaj za hlađenje omogućuje postizanje -180°C i programirano hlađenje do -120°C);
- brzina hlađenja: od $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ do $110^{\circ}\text{C}/\text{min}$;
- težina uzorka: od 0.5mg do 100mg;
- zapremina uzorka: 0.05mm^3 ;
- tigl uzorka: od aluminiijuma; otvoren ili hermetički zatvoren;
- zapremina ćelije: 2mm^3 ;
- diferencijalni termopar: hrom-konstantan;
- termopar uzorka: hrom-aluminiјum;
- kontrolni termopar: Pt(II);

Podaci o temperaturama i toploti (entalpiji) faznih prelaza, koji se mogu dobiti ovom metodom su neophodni za analizu mezofaze. Iz tih podataka mogu se izračunati entropije prelaza. Ove radnje predstavljaju ključ razrešavanja tipa i stepena uređenosti mnogih sistema.

Prilikom izvođenja eksperimenta, uslovi rada su bili sledeći:

- kalorimetar je kalibriran u odnosu na prazan aluminijumski tigl;
- težine uzoraka su bile 1.7-8.4mg;
- registrovanje spektara izvršena je pri atmosferskom pritisku (otvorena čelija);
- ispitivanja su vršena samo u grejanju;
- brzina grejanja je bila $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$;
- proračun entalpija izvršen je u odnosu na indijum kao standard.

1.2.3. Difrakcija X-zraka



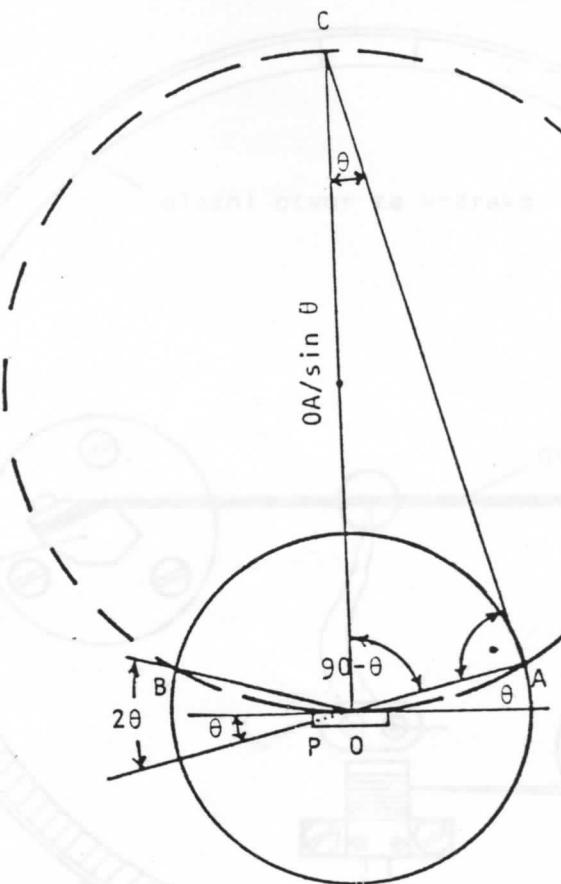
Difrakcioni spektri neorientisanih uzoraka snimljeni su pomoću automatskog difraktometra PHILIPS PW 1373, na koji je montiran grejač uzorka.

Intenzitet difrakcije monohromatskog X-zračenja meri se određivanjem broja difraktovanih kvanata X-zraka, koji su proporcionalni strujnim impulsima.

Geometrija difraktometra je sledeća: divergentan snop karakterističnog zračenja prolazi kroz ulazni otvor i pada na uzorak. Difraktovani snop ulazi kroz otvor koji je postavljen ispred brojača, potom u brojač (proporcionalni ili Geiger-ov) i zatim se registruje na pisaču.

Najčešća postavka uređaja je takva da se detektorski krug skaniranja nalazi u vertikalnoj ravni (kružnica izvučena punom linijom na Sl. br. II.1.9.). (5.3.)

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 obrtanja uzorka i brojača. Tako je rastojanje AO odnosno OB poluprečnik



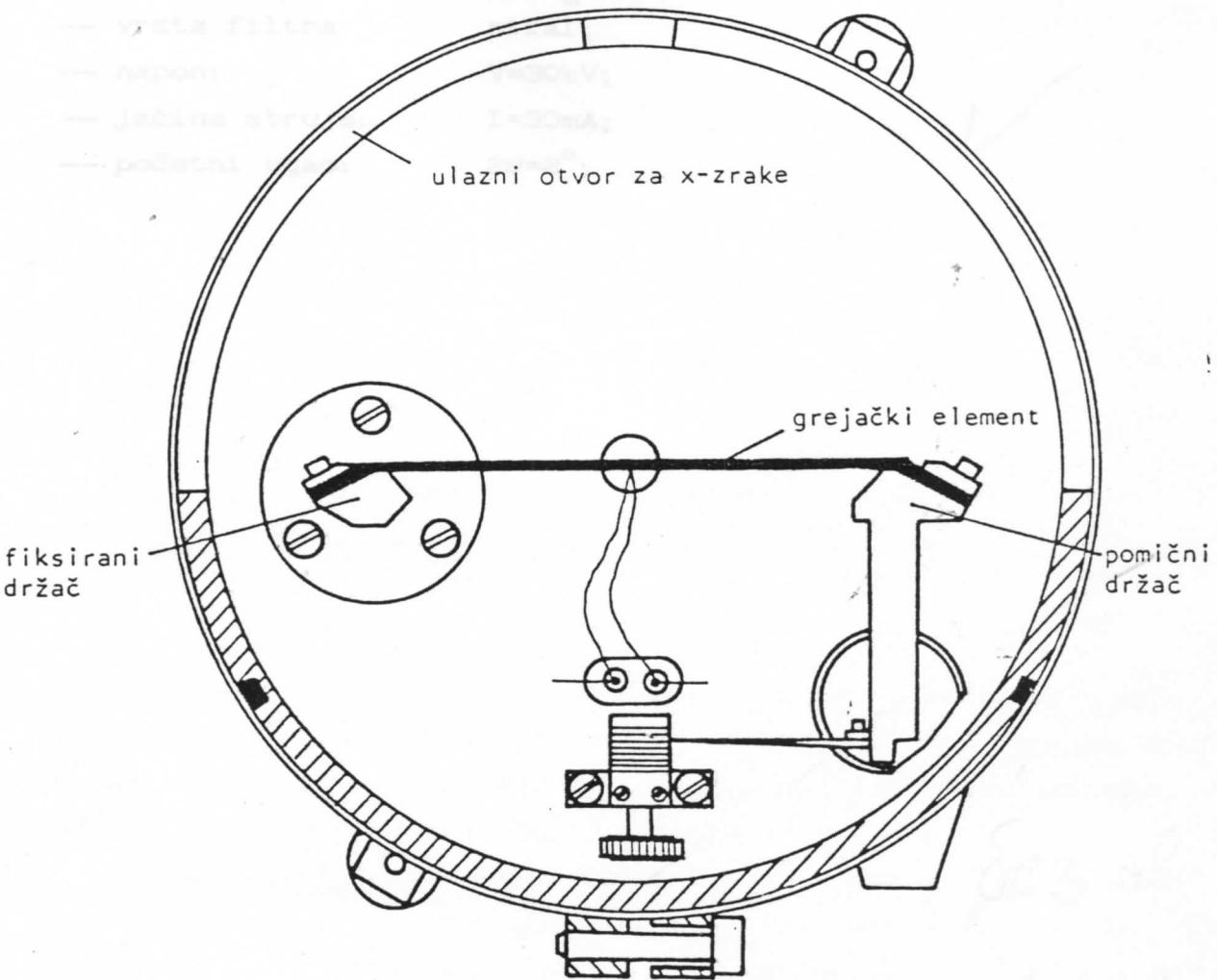
Sl. br. II.1.9. Geometrija difraktometra.

5.3

detektorskog kruga skaniranja. Tačka O je istovremeno i centar ispitivanog uzorka.

Iz osnovnih postavki Bragg-ove metode difrakcije, jasno je da ako je uzorak postavljen pod upadnim uglom θ , aktuelno je merenje na dvostruko većem ugлу 2θ , u odnosu na inicijalni zrak. Zato je neophodno da se prilikom skaniranja obezbedi sinhronizacija pri kojoj obrtanje uzorka prati obrtanje brojača za dvostruko veći ugao.

Uobičajeno je da uzorak bude u praškastoј formi. Prepariranje se vrši tako što se napravi suspenzija ispitivanog materijala, čija su zrna reda $40\text{ }\mu\text{m}$, u specijalnom Zapon-laku koji se razblažuje acetonom. Ovako pripremljen uzorak nanosi se u tankom sloju (debljine oko 0.1 mm) direktno na grejač u komori (Sl. br. II.1.10.). Element za grejanje je



Sl. br. II.1.10. Komora difraktometra.

platinска трака димензија $132 \times 9 \times 1$ mm, а у њеном центру се налази Pt-10%RhPt термопар дијаметра 0.35mm и дужине 90mm.

Dostizanje одговарајуће температуре, односно одрžавање константне, омогућено је преко HTK-контрола за грејање, фирме Anton PAAR. Контрола се може извести у температурном интервалу од собне до 1600°C са типичном грешком од $\pm 0.02^{\circ}\text{C}/1^{\circ}\text{C}$ и максималном $\pm 0.1^{\circ}\text{C}/1^{\circ}\text{C}$.

Kомора адAPTERА се permanentno хлади водом. То омогућава апсолутно мерење температуре, а такође и програмирано хлађење узорка.

Pri izvođenju eksperimenta uslovi rada su bili:

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



2.2. OPTIČKA I KALORIČMETRIJSKA ISPITIVANJA CIS-10-KAPROSTANCI

2.2.1. HOLOESTERIL HLORID

Na uobičajenoj temperaturi 20°C holoestertil hlorid je u svršaku agregatnom stanju u obliku belog kristalnog praha. Posmatranjem kroz polarizacioni mikroskop vidi se da induzirani kristalički su obliku rečnabojnih devčica.

Zagrevanjem, na temperaturi 94.8°C negde je izvršen prelaz iz svršaka faze u isotropsku tekućinu. Ovdje se pojavljuje polarizacionog mikroskopa postaje sateznjenost.

Postupnim snižavanjem temperature 12°C min., na -52.6°C obrazuju se karakteristična tekstura holoestertika monofase. Čvrdno polje zelenaste boje sa privitljivim detaljima. Na istoj ovoj temperaturi ved su primedeni svi detalji koji bi mogli biti kristalizacione linije. Dakle u hladnjaju, na -52.6°C proces kristalizacije je intenziviran, i takav kristalig vrstan je zavrhlen.

Na osnovi ovog započetanja može se konstatičati da se na faznom prelazu od holoestertil hloridi



Priema tome, holesteril hlorid formira monotropnu tečnost mezofazu. Dobijeni rezultati su u saglasnosti sa poslikama, koji se mogu naći u literaturi (članka Ilijinica). Parlike temperature faznog prelaza je 44.8°C . Ch može da pripadne različitoj fizičkoj uverka i različitim uslovima izvršenja eksperimenta.

Uz to se holesteril hlorid u ovom redu varijanti samo kod nekih uzročnika mijenja u malim količinama, kalorimetrijske meraurene i ispitivanja difuzacijom žarulja, ne menjaju uverku na drugu.

2. Česta OPTIČKA I KALORIMETRIJSKA ISPITIVANJA ČISTIH SUPSTANCI

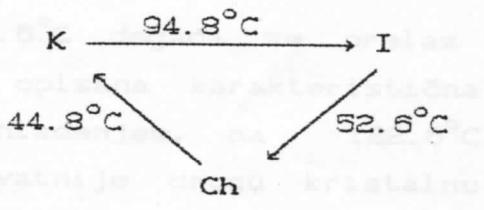
2.1. HOLESTERIL HLORID

Na sobnoj temperaturi (24°C) holesteril hlorid je u čvrstom agregatnom stanju u obliku belog kristalnog praha. Posmatranjem kroz polarizacioni mikroskop vide se izduženi kristalići u obliku raznobojnih cevčica.

Zagrevanjem, na temperaturi 94.8°C naglo je izvršen prelaz iz čvrste faze u izotropnu tečnost (vidno polje polarizacionog mikroskopa postaje zatamnjeno).

Postepenim snižavanjem temperature ($3^{\circ}\text{C}/\text{min}$), na 52.5°C obrazuje se karakteristična tekstura holesteričke mezofaze (vidno polje zelenkaste boje sa svetlijim detaljima). Na istoj ovoj temperaturi već su primećeni i detalji koji bi mogli biti kristalizaciona jezgra. Daljim hlađenjem, na 44.8°C proces kristalizacije je intenziviran, i nakon kratkog vremena i završen.

Na osnovu ovih zapažanja može se konstruisati šema faznog prelaza za holesteril hlorid:



I —> Ch, odnosno pojavljuju se redi detalji u vidu teksture holesteričke faze. Daljim hlađenjem dobili smo čvrstu fazu — najverovatnije je kristalnu modifikaciju čvrste, na što ukazuje tekstura mikrograna.

Prema tome, holesteril hlorid formira monotropnu holesteričku mezofazu. Dobijeni rezultati su u saglasnosti sa podacima, koji se mogu naći u literaturi (tačka II.1.1.1.). Razlika temperature faznog prelaza I → Ch može se pripisati različitoj čistoći uzorka i različitim uslovima izvođenja eksperimenta.

Pošto se holesteril hlorid u ovom radu koristi samo kao dodatak smešama u malim količinama, kalorimetrijska (DSC) merenja i ispitivanja difrakcijom X-zraka, na ovom uzorku nisu vršena.

2.2. HOLESTERIL BENZOAT

Na sobnoj temperaturi (24°C) holesteril benzoat se nalazi u čvrstom agregatnom stanju u obliku belog kristalnog praha. Posmatrano kroz polarizacioni mikroskop, u vidnom polju se vidi tekstura slična sitno razlomljenom, raznobojnom staklu.

Zagrevanjem, na 144.8°C tekstura se izmenila; dobili smo u vidnom polju zelenkastu boju sa puno sitnih svetlih tačkica. Ova tekstura je skoro identična kao i ona dobijena kod holesteril hlorida u mezofazi. Na osnovu togamožemo zaključiti da je na 144.8°C holesteril benzoat prešao u holesteričku mezofazu.

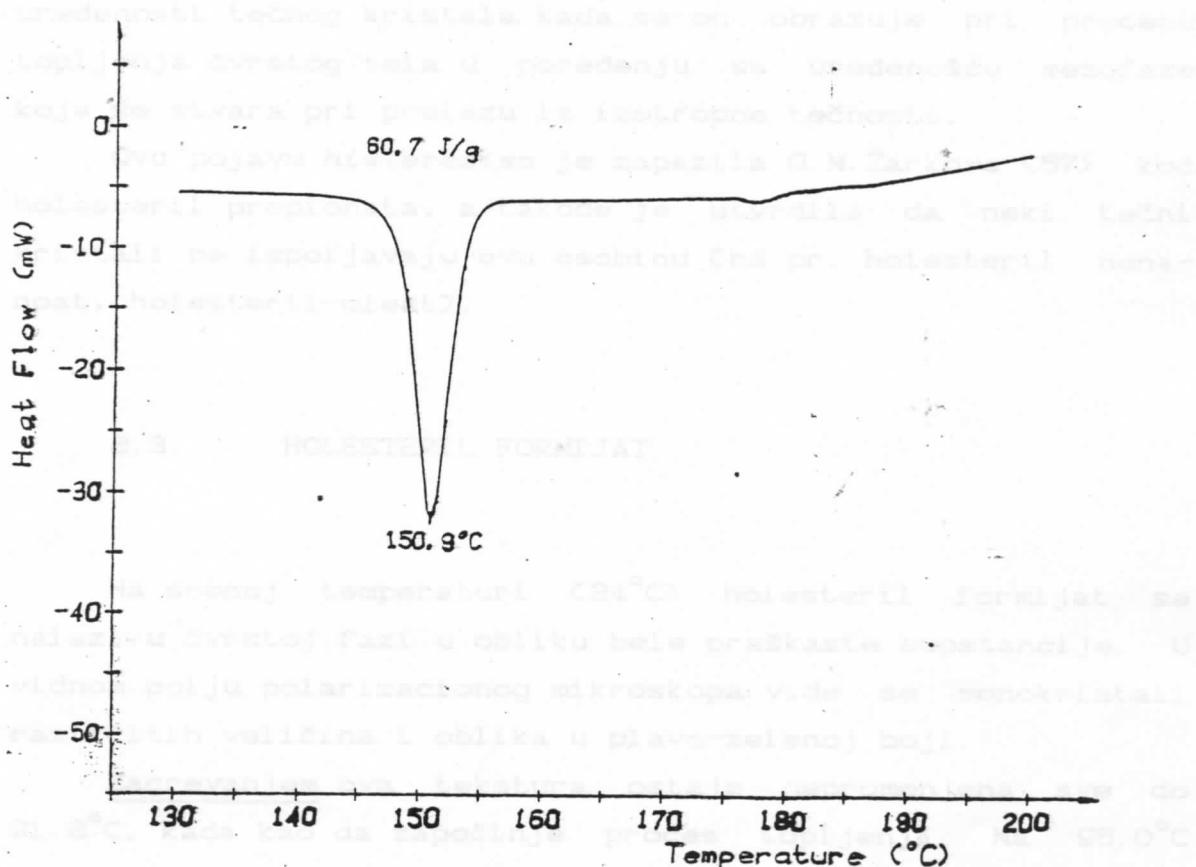
Na 150.3°C molekuli su se spontano "oborili" i u vidnom polju dobili smo karakterističnu planarnu teksturu plave boje sa diskontinuitetima u obliku izlomljenih linija bele boje.

Na 179.2°C holesteril benzoat prelazi u izotropnu tečnost.

Postepenim hlađenjem, na 177.6°C događa se prelaz I → Ch, odn. pojavljuje se već opisana karakteristična tekstura holesteričke faze. Daljim hlađenjem, na 122.6°C dobili smo čvrstu fazu — najverovatnije drugu kristalnu modifikaciju (K_{II}), na što ukazuje tekstura (krupni,

raznobojni detalji slični cvetovima), koja je sasvim drugačija od polazne teksture (K_I).

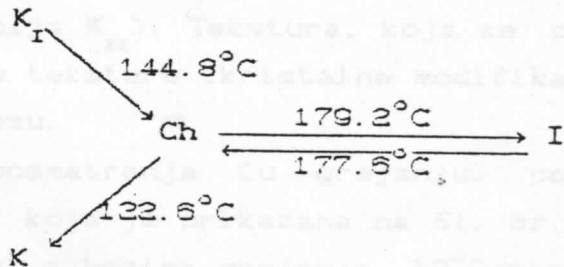
Ove rezultate potvrđuje i kalorimetrijsko (DSC) ispitivanje (u grejanju) — Sl. br. II.2.1.



Sl. br. II.2.1. DSC dijagram holesteril benzoata.

DSC kriva pokazuje prisustvo dva pika. Prvi pik na 150.9°C, sa promenom entalpije od 60.7J/g odgovara faznom prelazu K → Ch, a drugi pik, na oko 178°C odgovara faznom prelazu Ch → I (masa uzorka 3.6mg, brzina grej. 10°C/min).

Na osnovu ovih ispitivanja može se konstruisati sledeća šema faznih prelaza:



Prema tome, holesteril benzoat obrazuje enantiotropnu holesteričku mezofazu.

Zapažena pojava nepodudaranja temperaturnog intervala mezofaze pri zagrevanju i pri hlađenju svedoči o boljoj uređenosti tečnog kristala kada se on obrazuje pri procesu topljenja čvrstog tela u poređenju sa uređenošću mezofaze koja se stvara pri prelazu iz izotropne tečnosti.

Ovu pojavu histerezisa je zapazila G. M. Žarkova <57> kod holesteril propionata, a takođe je utvrdila da neki tečni kristali ne ispoljavaju ovu osobinu (na pr. holesteril nonanoat, holesteril oleat).

2.3. HOLESTERIL FORMIJAT

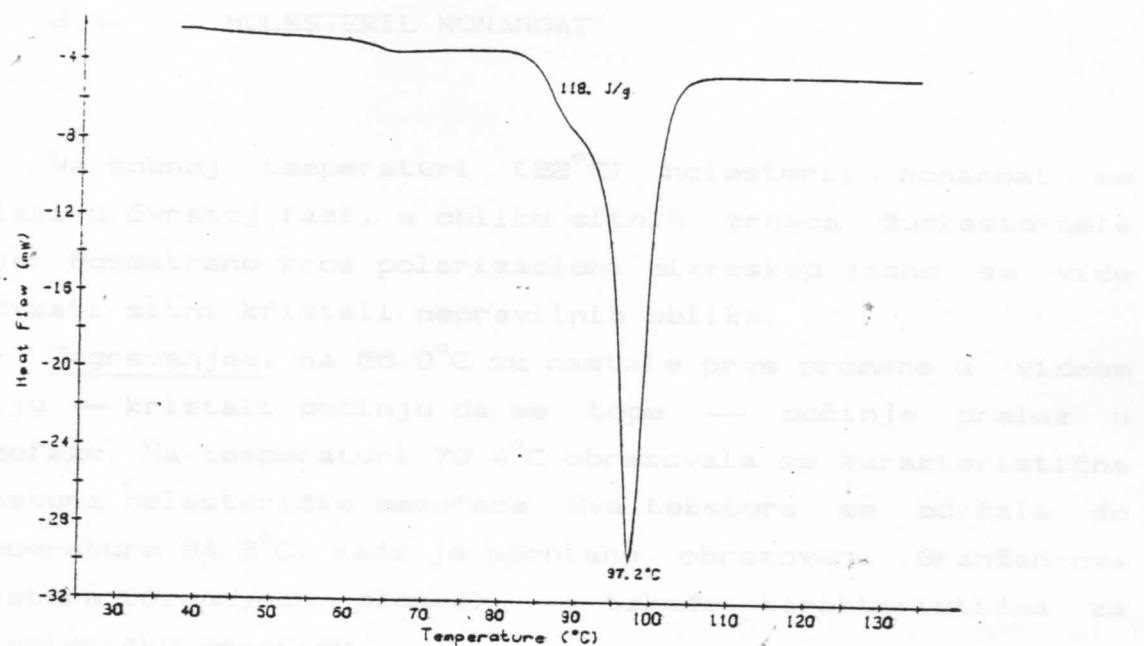
Na sobnoj temperaturi (24°C) holesteril formijat se nalazi u čvrstoj fazi u obliku bele praškaste supstancije. U vidnom polju polarizacionog mikroskopa vide se monokristali različitih veličina i oblika u plavo-zelenoj boji.

Zagrevanjem ova tekstura ostaje nepromenjena sve do 91.2°C , kada kao da započinje proces topljenja. Na 95.0°C vidno polje je postalo potpuno tamno, odn. holesteril formijat je prešao u izotropnu fazu.

Prilikom hlađenja ($3^{\circ}\text{C}/\text{min}$), na 54.2°C obrazovala se ranije već opisana karakteristična tekstura holesteričke mezofaze (zelenkaste boje). Pažljivim pomeranjem pokrovne pločice dobila se i "plava faza" (blue phase), takođe karakteristična za holesteričku mezofazu.

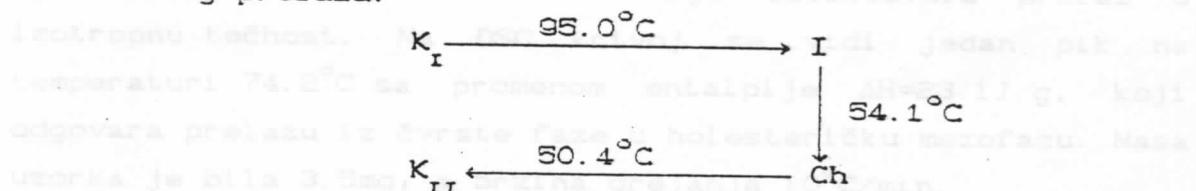
Daljim hlađenjem, mezofaza na 50.4°C je prešla u čvrstu fazu (kristalna modifikacija K_{II}). Tekstura, koja se pojavila razlikuje se od prvobitne teksture (kristalne modifikacije K_I) i liči na raznobojnu lepezu.

Rezultate optičkih posmatranja (u grejanju) potvrđuje i DSC kriva (u grejanju), koja je prikazana na Sl. br. II.2.2. Masa uzorka je bila 7.7mg, a brzina grejanja $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Kriva pokazuje prisustvo jednog pika na temperaturi 97.2°C , sa



Sl. br. III.2.2. DSC dijagram holesteril formijata.

Na osnovu ovih zapažanja može se konstruisati sledeća šema faznog prelaza:



Vidimo da holesteril formijat obrazuje monotropnu holesteričku mezofazu u hlađenju.

Razlike u temperaturama faznih prelaza u odnosu na vrednosti u literaturi (tačka II.1.1.4), mogu se pripisati prisustvu povećane koncentracije primesa u uzorku.

Prije hlađenja, na 50.4 °C počinje se ikskristalizacija.

Na danovo vrijednost zapažanja možemo zaključiti da holesteril formijat obrazuje monotropnu holesteričku mezofazu i monotropnu sestkičku mezofazu. Sene faznih prelaza u ovom studiju je sledeća:

2.4. HOLESTERIL NONANOAT

Na sobnoj temperaturi (22°C) holesteril nonanoat se nalazi u čvrstoj fazi, u obliku sitnih zrnaca žućkasto-bele boje. Posmatrano kroz polarizacioni mikroskop jasno se vide žućkasti sitni kristali nepravilnih oblika.

Zagrevanjem, na 66.0°C su nastale prve promene u vidnom polju — kristali počinju da se tope — počinje prelaz u mezofazu. Na temperaturi 70.4°C obrazovala se karakteristična tekstura holesteričke mezofaze. Ova tekstura se održala do temperature 84.2°C , kada je spontano obrazovana Granžan-ova tekstura (*Grandjean planes*) — takođe karakteristična za holesteričku mezofazu.

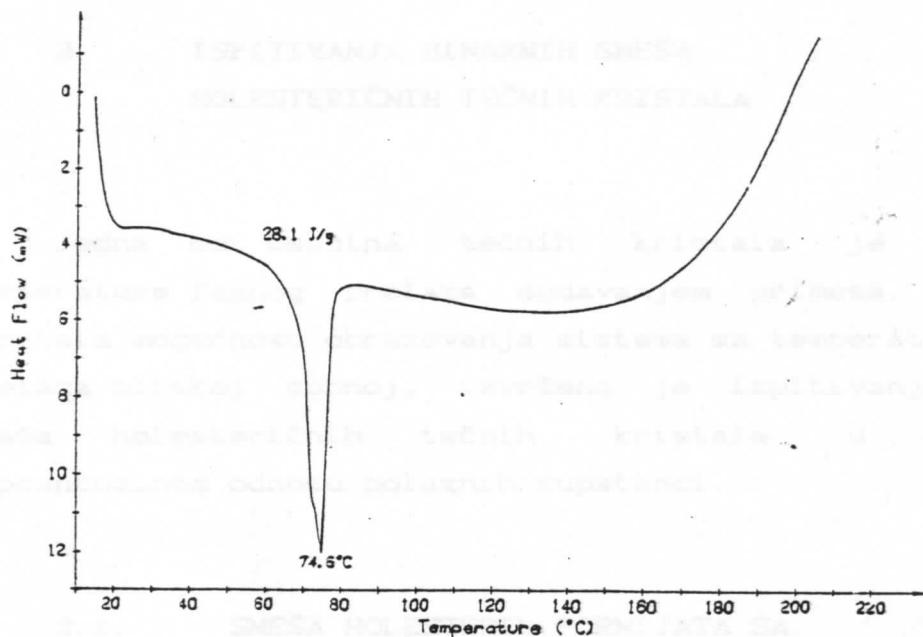
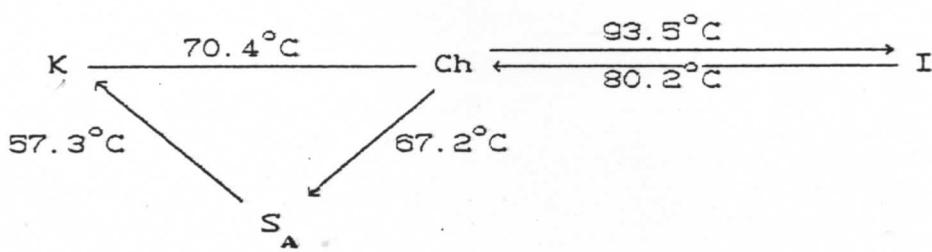
Daljim zagrevanjem, na temperaturi 93.5°C vidno polje je postalo potpuno tamno; izvršen je fazni prelaz iz holesteričke u izotropnu.

DSC analiza (u grejanju) (Sl. br. II.2.3.) je potvrdila fazni prelaz K —> Ch, ali nije detektovala prelaz u izotropnu tečnost. Na DSC krivoj se vidi jedan pik na temperaturi 74.2°C sa promenom entalpije $\Delta H=28.1\text{J/g}$, koji odgovara prelazu iz čvrste faze u holesteričku mezofazu. Masa uzorka je bila 3.5mg, a brzina grejanja $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Prilikom hlađenja, prve, jedva primetne promene pojavile su se na temperaturi 89.1°C . Međutim, ne može se tvrditi na osnovu ovih promena da je fazni prelaz I —> Ch izvršen. Tek na temperaturi 80.2°C se obrazovala već pomenuta "*Grandjean planes*" tekstura, koja se održala sve do temperature 67.2°C ; na ovoj temperaturi je obrazovana tekstura, koja ukazuje na prelazak uzorka u smektičku fazu. Tačnije, izgled tekture ukazivao je na smektičku S_A mezofazu.

Daljim hlađenjem, na 57.3°C nonanoat se iskristalisao.

Na osnovu ovih zapažanja možemo zaključiti da holesteril nonanoat obrazuje enantiotropnu holesteričku mezofazu i monotropnu smektičku mezofazu. Šema faznih prelaza u ovom slučaju je sledeća:



Sl. br. II.2.3. DSC dijagram holesteril nonanoata.

Mnogo niže vrednosti temperatura od onih navedenih u literaturi (tačka II.1.1.2.) još se i mogu objašnjavati velikom koncentracijom primesa u uzorku; međutim, ostaje pitanje da li se time može objasniti pojava histerezisa, čije je postojanje G. M. Žarkova <57> negirala kod holesteril nonanoata.

- na 28.1°C počinje prelaz u holesteričku fazu (fazu u kojoj bivaju 30%–50% svezde).
- Na 57.3°C započet je prelaz iz holesteričke faze u lektensku fazu (fazu u kojoj 30%–50% svezde). Ovaj prelaz je u potpunosti površan na 28.1°C, a na taj temperature su učinjene

3. ISPITIVANJA BINARNIH SMEŠA HOLESTERIČNIH TEČNIH KRISTALA

Jedna od osobina tečnih kristala je snižavanje temperature faznog prelaza dodavanjem primesa. Da bi se ispitala mogućnost obrazovanja sistema sa temperaturom faznog prelaza bliskoj sobnoj, izvršeno je ispitivanje binarnih smeša holesteričnih tečnih kristala u različitom procentualnom odnosu polaznih supstanci.

3.1. SMEŠA HOLESTERIL FORMIJATA SA HOLESTERIL NONANOATOM

Binarna smeša sadrži 50% (masenih) holesteril formijata i 50% (masenih) holesteril nonanoata.

Kroz polarizacioni mikroskop je kontaktnom metodom praćeno ponašanje smeše kako u grejanju, tako i u hlađenju.

U procesu zagrevanja zapaženo je sledeće:

- Na sobnoj temperaturi (24°C) sloj koji odgovara 50%-50% smeši i okolina sloja se nalaze u čvrstoj (I) fazi.
- Na 32.0°C počinje prelaz u holesteričku mezofazu (Ch) u sloju binarne 50%-50% smeše.
- Na 54.3°C započet je prelaz iz holesteričke mezofaze u izotropnu tečnost (I) u sloju 50%-50% smeše. Ovaj proces je u potpunosti završen na 59.1°C , a na toj temperaturi se već

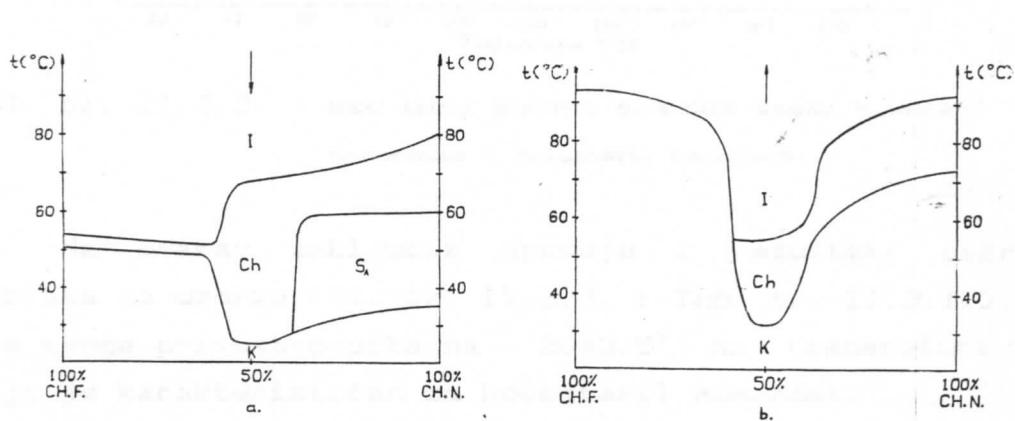
odvijao i prelaz $K \longrightarrow Ch$ u oblasti čistog nonanoata.

— Čist nonanoat je prešao u potpunosti u holesteričku mezofazu do temperature $72.8^\circ C$.

— Od $77.8^\circ C$ je odvijao fazni prelaz $Ch \longrightarrow I$ za nonanoat, počev od sloja 50%-50% smeše. Ovaj prelaz je završen u potpunosti do temperature $92^\circ C$.

— Na temperaturi $85.7^\circ C$ započet je intenzivniji fazni prelaz $K \longrightarrow I$ holesteril formijata, koji je u potpunosti završen do temperature $93^\circ C$.

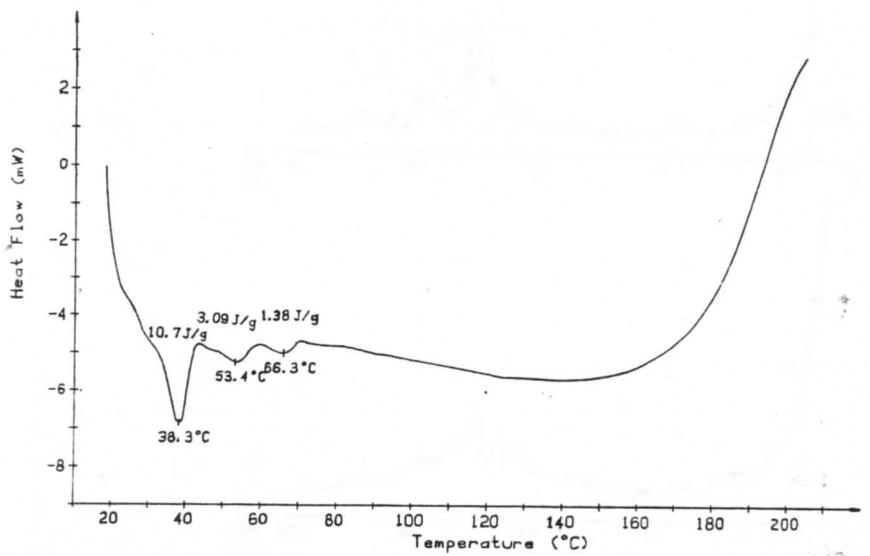
Na osnovu ovih rezultata nacrtan je fazni dijagram (u grejanju) — Sl. br. II.3.1.b.



Sl. br. II.3.1. Fazni dijagrami binarne smeše holesteril nonanoata sa holesteril formijatom
a- u procesu hlađenja
b- u procesu zagrevanja

Ovi rezultati su potvrđeni i DSC analizom binarne (50%-50%) smeše (masa uzorka 2.8mg, brzina grejanja $10^\circ C/min$).

DSC kriva (Sl. br. II.3.2.) pokazuje prisustvo tri pika. Prvi pik na $38.6^\circ C$ (sa entalpijom prelaza $10.7J/g$) odgovara faznom prelazu binarne (50%-50%) smeše iz čvrste faze u holesteričku mezofazu. Drugi pik na temperaturi $53.4^\circ C$ (sa entalpijom prelaza $3.09J/g$) odgovara faznom prelazu smeše iz holesteričke mezofaze u izotropnu tečnost. Treći pik na $66.3^\circ C$ (sa promenom entalpije $1.38J/g$) najverovatnije odgovara obrazovanju holesteričke faze nonanoata.



Sl. br. II.3.2. DSC kriva binarne 50%-50% smeše holesteril nonanoata i holesterol formijata.

Na ovakav zaključak upućuju i rezultati difrakcije X-zraka na uzorku (Sl. br. II.3.3. i Tab. br. II.3.1.), i to pre svega prisustvo pika na $2\theta=3.5^\circ$ na temperaturi 65°C , koji je karakterističan za holesterol nonanoat.

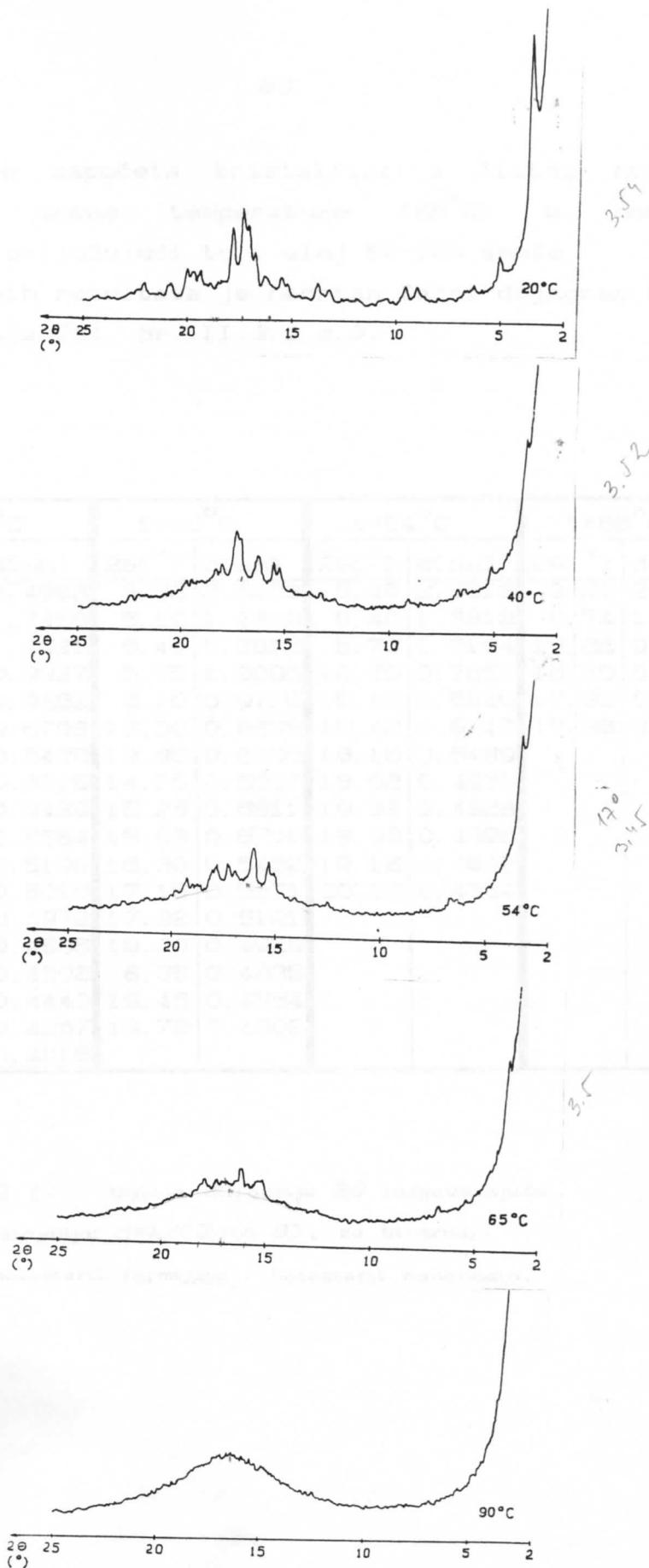
Pri hlađenju dobijeni su rezultati pomoću polarizacionog mikroskopa. Ovi rezultati se delimično razlikuju od onih dobijenih pri zagrevanju.

— Na 80.3°C počeo je prelaz iz izotropne tečnosti u holesteričku mezofazu u području čistog nonanoata. Taj proces je bio dosta spor i tek je na 67.6°C u potpunosti izvršen, uključujući tu i sloj 50-50% smeše.

— Na 60.0°C izvršen je veoma brz fazni prelaz iz holesteričke u smektičku S_A mezofazu u području čistog nonanoata; međutim, sloj 50-50% smeše je ostao u holesteričkoj mezofazi.

— Na 53.9°C započet je prelaz iz izotropne tečnosti u holesteričku mezofazu u području čistog formijata. Ovaj proces je završen na temperaturi 51.3°C .

— Na 50.5°C je počeo proces kristalizacije formijata i završio se na 48.5°C , ali je sloj 50-50% smeše i dalje ostao u holesteričkoj mezofazi.



Sl. br. II.3.3.

Difrakcionni spektar binarne (50-50%)

smeše holesteril formijata i holesteril nonanoata.

— Na 35.0°C je započeta kristalizacija čistog nonanoata, koji se do sobne temperature (25°C) u potpunosti iskristalisao uključujući tu i sloj 50-50% smeše

Pomoću ovih rezultata je nacrtan fazni dijagram smeše u procesu hlađenja (Sl. br. II.3.1.a.).

| | $t=20^{\circ}\text{C}$ | | $t=40^{\circ}\text{C}$ | | $t=54^{\circ}\text{C}$ | | $t=65^{\circ}\text{C}$ | |
|-----|-----------------------------|--------|-----------------------------|--------|-----------------------------|--------|-----------------------------|--------|
| | $2\theta(\text{ }^{\circ})$ | d(nm) |
| 1. | 3.54 | 2.4962 | 3.52 | 2.5103 | 3.45 | 2.5612 | 3.50 | 2.5247 |
| 2. | 5.06 | 1.7466 | 5.10 | 1.7329 | 6.40 | 1.3812 | 6.74 | 1.3116 |
| 3. | 6.30 | 1.4031 | 6.40 | 1.3812 | 6.70 | 1.3194 | 15.22 | 0.5822 |
| 4. | 9.00 | 0.9827 | 6.75 | 1.3096 | 12.55 | 0.7054 | 16.20 | 0.5472 |
| 5. | 9.56 | 0.9252 | 9.10 | 0.9719 | 15.15 | 0.5849 | 17.38 | 0.5103 |
| 6. | 13.20 | 0.6708 | 13.30 | 0.6658 | 15.42 | 0.5747 | 17.96 | 0.4939 |
| 7. | 13.76 | 0.6436 | 13.85 | 0.6395 | 16.15 | 0.5489 | | |
| 8. | 15.48 | 0.5725 | 14.70 | 0.6027 | 18.02 | 0.4923 | | |
| 9. | 16.30 | 0.5439 | 15.25 | 0.5811 | 18.38 | 0.4828 | | |
| 10. | 16.78 | 0.5284 | 15.53 | 0.5706 | 18.90 | 0.4696 | | |
| 11. | 17.06 | 0.5198 | 16.30 | 0.5439 | 19.12 | 0.4642 | | |
| 12. | 17.44 | 0.5086 | 17.15 | 0.5171 | 20.35 | 0.4364 | | |
| 13. | 17.84 | 0.4972 | 17.32 | 0.5121 | | | | |
| 14. | 19.36 | 0.4585 | 18.00 | 0.4929 | | | | |
| 15. | 19.72 | 0.4502 | 18.35 | 0.4835 | | | | |
| 16. | 20.00 | 0.4440 | 19.45 | 0.4564 | | | | |
| 17. | 20.82 | 0.4267 | 19.72 | 0.4502 | | | | |
| 18. | 22.14 | 0.4015 | | | | | | |

Tab. br. II.3.1. Uglovi difrakcije 2θ iodgovarajuća međuravanska rastojanja: $d=\lambda/(2\sin \theta)$, za binarnu, 50-50% smešu holesterol formijata i holesterol nonanoata.

3.2. SMEŠA HOLESTERIL BENZOATA SA HOLESTERIL NONANOATOM

Binarna smeša je sadržavala 50% (masenih) holesteril benzoata i 50% (masenih) holesteril nonanoata.

Ponašanje ove smeše je takođe bilo praćeno kontaktnom metodom kroz polarizacioni mikroskop i u grejanju i u hlađenju.

Pri zagrevanju su zapažene sledeće pojave:

- Na sobnoj temperaturi (22°C) u celom vidnom polju polarizacionog mikroskopa (uključujući i sloj 50-50% smeše) videle su se teksture koje su ukazivale na prisustvo čvrste faze.
- Na 26.7°C u sloju 50-50% smeše javila se nova textura sa strane benzoata, koja je polako prodirala na stranu nonanoata. Ova pojava je trajala dok temperatura nije došigla vrednost 44.7°C , kada je čitav sloj preuzeo ovu novu texturu. Da je reč o nekoj vrsti prekristalizacije, i to najverovatnije pod uticajem holesteril benzoata, ukazali su i rezultati difrakcije X-zračenja u tom temperaturnom području (Sl. br. II.3.6. i Tab. br. II.3.2.)
- Na 70.9°C započet je fazni prelaz iz čvrste faze u holesteričku mezofazu u području čistog nonanoata. Ovaj prelaz ($\text{K} \longrightarrow \text{Ch}$) je bio izvršen do temperature 76.3°C skoro do sloja 50-50% smeše.
- Na 85.5°C se izmenila textura u području čistog benzoata. I u ovom slučaju je bilo reči o prekristalizaciji holesteril benzoata, što je delimično detektovana i na DSC krivoj.
- Na 91.7°C započet je fazni prelaz $\text{Ch} \longrightarrow \text{I}$ u području čistog nonanoata. Ovaj prelaz je u potpunosti bio izvršen do sloja 50-50% smeše na 101.1°C .
- Na 98.2°C desile su se prve promene u sloju binarne, 50-50% smeše, koje su ukazivale na početak faznog prelaza binarne smeše iz čvrste faze u holesteričku mezofazu. Ovaj fazni prelaz u sloju je potpuno izvršen do temperature

108.5°C, kada je počeo i benzoat pored sloja da prelazi u holesteričku mezofazu.

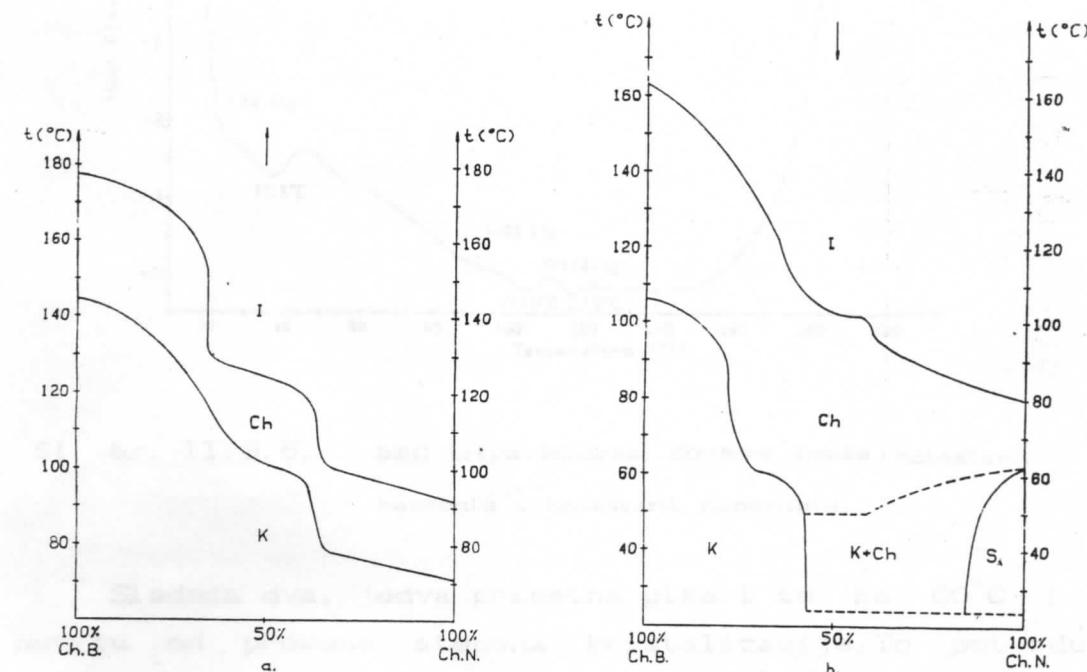
— Na 124.3°C binarna, 50-50% smeša je prešla iz holesteričke mezofaze u izotropnu tečnost.

— Daljim zagrevanjem, na 127.1°C započet je (dosta spor) fazni prelaz Ch → I u holesterol benzoatu na dodiru sa slojem 50-50% smeše.

— Na 144.5°C u potpunosti je izvršen fazni prelaz K → Ch i u području čistog holesterol benzoata. Na ovoj temperaturi područje holesterol benzoata najvećim delom je bilo prekriveno karakterističnom teksturom za holesteričku mezofazu.

— Na 177.2°C je u potpunosti izvršen fazni prelaz Ch → I i u području čistog benzoata.

Na osnovu ovih zapažanja konstruisan je fazni dijagram binarne smeše u zagrevanju, koji je prikazan na Sl. br. II.3.4.a.

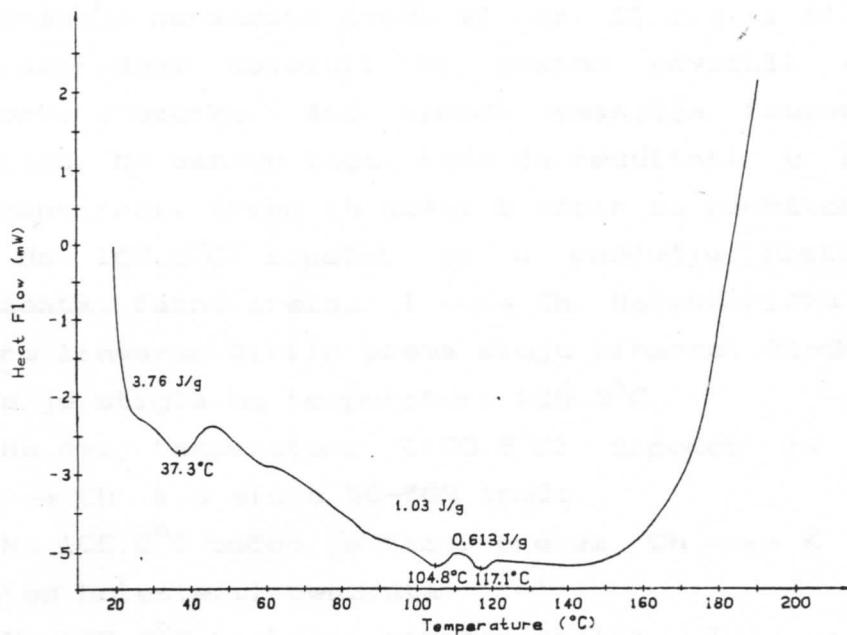


Sl. br. II.3.4. Fazni dijagrami binarne smeše holesterol benzoata i holesterol nonanoata: a - u procesu zagrevanja.
b - u procesu hlađenja.

Za DSC analizu korišćena je binarna 50-50% smeša mase 2.8mg, a brzina grejanja bila $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

DSC kriva (Sl. br. II.3.5.) binarne, 50-50% smeše pokazuje prisustvo tri izražena i dva jedva primetna pika.

Prvi (izražen) pik na 37.3°C (sa promenom entalpije 3.76J/g) odgovara već opisanoj prekristalizaciji, koja je primećena i optičkim posmatranjem kroz polarizacioni mikroskop. Proces ove prekristalizacije lepo se može pratiti na rezultatima difrakcije X-zraka tokom grejanja (Sl. br. II.3.6. i Tab. br. II.3.2.).



Sl. br. II.3.5. DSC kriva binarne, 50-50% smeše holesteril benzoata i holesteril nonanoata.

Sledeća dva, jedva primetna pika i to na 60°C i 85°C potiču od promene stepena kristalizacije. To potvrđuju i rentgenogrami, snimljeni u tom temperaturnom području (Sl. br. II.3.6.).

Četvrti pik na 104.8°C (sa entalpijom prelaza 1.03J/g) odgovara faznom prelazu smeše iz čvrste faze u holesteričku

mezofazu, dok peti na 117.1°C (sa entalpijom prelaza 0.613J/g) odgovara prelazu iz Ch mezofaze u izotropnu tečnost. I ovi rezultati su potvrđeni rezultatima difrakcije X-zraka.

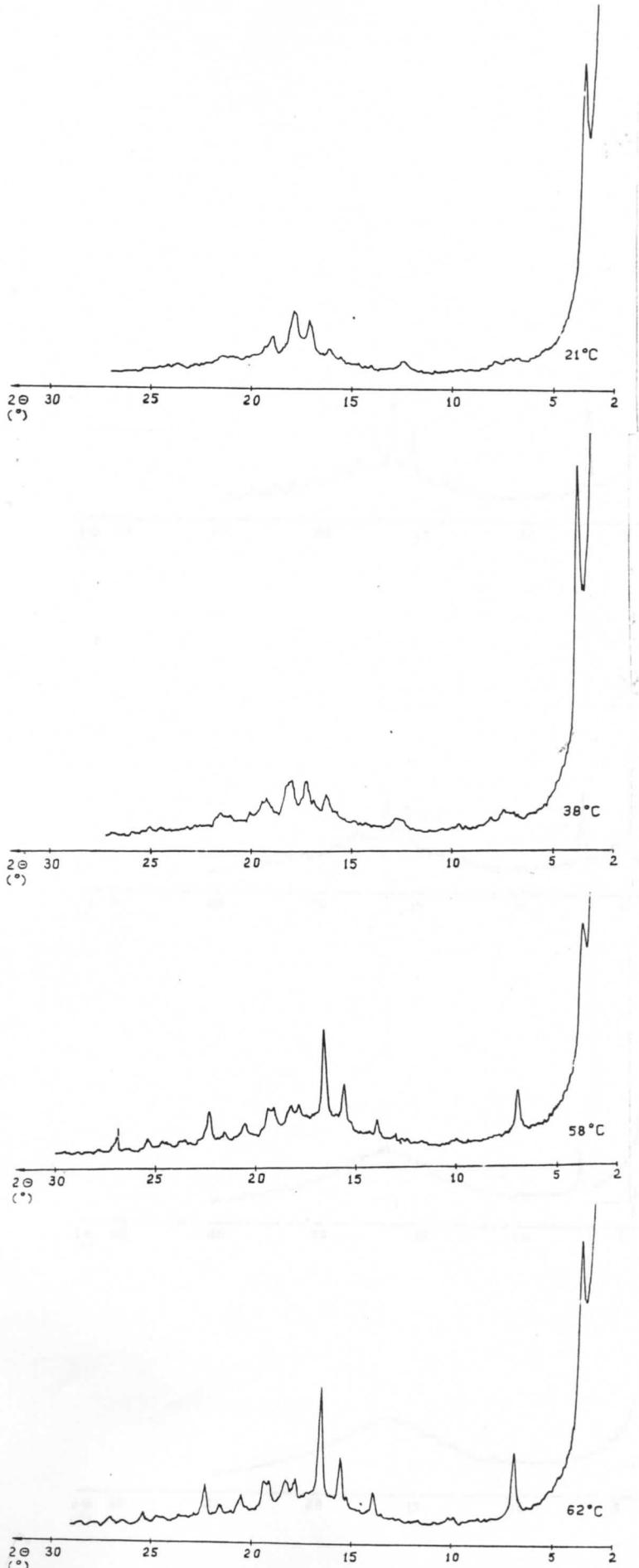
Optičkim posmatranjem kroz polarizacioni mikroskop, pri hlađenju, zapaženo je iznenadujuće veliko sniženje temperatura skoro svih faznih prelaza. Jedno moguće objašnjenje ove pojave je to, da je prilikom zagrevanja dostignuta temperatura od 180°C , kada je najveći deo uzorka (deo benzoata, binarna 50-50% smeša i nonanoat) već davnog nalazio u izotropnoj fazi, pa se granični sloj razmazao. Kao drugo objašnjenje nameće se, da pri takо visokim temperaturama (180°C) već započinje proces termičke razgradnje nonanoata (vidi Sl. br. II.2.3. i Sl. br. II.3.5.) a razgrađeni molekuli bi znatno povećali koncentraciju primesa u uzorku, što takođe smanjuje temperature faznih prelaza. Na osnovu toga, iako će rezultati u hlađenju biti prezentirani, treba ih uzeti u obzir sa zadrškom.

- Na 163.2°C započet je u području čistog holesteril benzoata, fazni prelaz I \longrightarrow Ch. Holesterička mezofaza se skoro linearno širila prema sloju binarne, 50-50% smeši, do koje je stigla na temperaturi 109.8°C .
- Na ovoj temperaturi (109.8°C) započet je fazni prelaz I \longrightarrow Ch i u sloju 50-50% smeši.
- Na 106.0°C počeo je fazni prelaz Ch \longrightarrow K u području čistog holesteril benzoata.
- Na 102.3°C naglo je završen prelaz I \longrightarrow Ch u sloju 50-50% smeši.
- Na 96.8°C sa strane sloja binarne smeši započet je fazni prelaz I \longrightarrow Ch i u holesteril nonanoatu. Proces se odvijao skoro linearno do 80.2°C , kada je i čist nonanoat u potpunosti prešao u Ch mezofazu.
- Na 94.4°C kao da je prodiranje čvrste faze (K) u području holesteril benzoata zastao, sve do temperature 63.0°C , kada je dosta brzo (do 50°C) fazni prelaz Ch \longrightarrow K bio izvršen sve do sloja 50-50% smeši.
- Na 62.0°C započet je fazni prelaz iz holesteričke (Ch) u

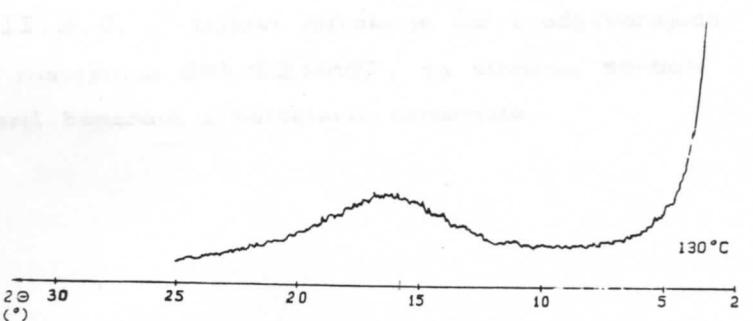
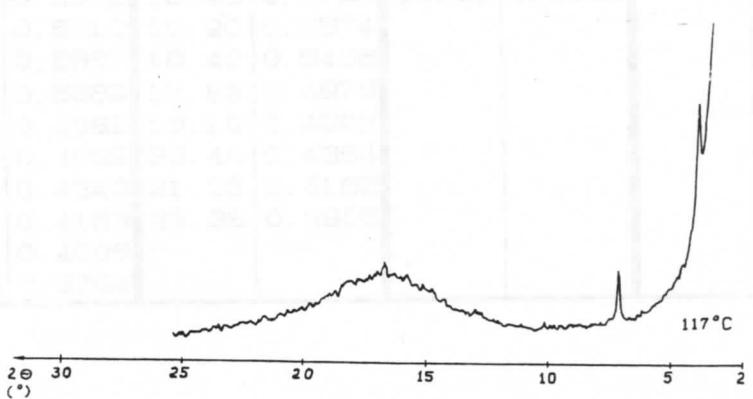
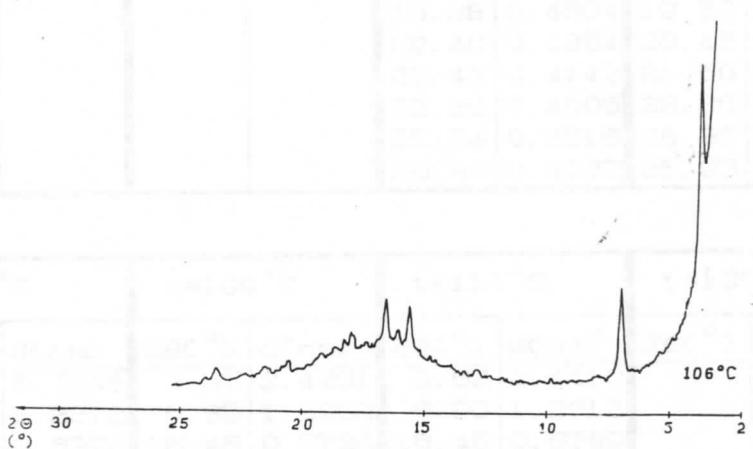
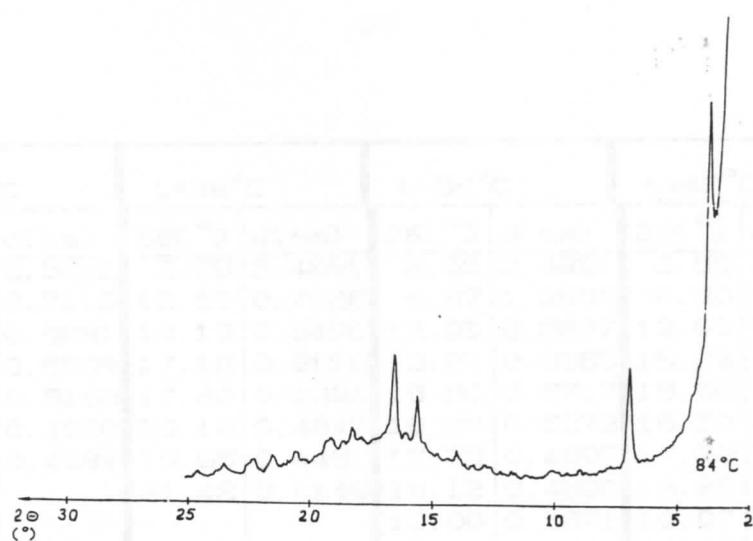
smektičku A (S_A) mezofazu. Taj proces je bio dosta spor i hlađenjem do sobne temperature zahvatio je samo područje čistog nonanoata.

— Na sobnoj temperaturi (oko 24°C) je veliki deo vidnog polja (sloj 50-50% smeše i područje holesteril nonanoata) ostao u mezofazi. Međutim, nakon nekoliko sati, uzorak se u potpunosti iskristalisao.

Pomoću ovih podataka konstruisan je fazni dijagram binarne smeše u hlađenju, koji je prikazan na Sl. br. II. 3. 4. b.



Sl. br. II.3.6. Difrakcionni spektri binarne, 50-50%
smeše holesterol benzoata i holesterol nonanoata.



Sl. br. II. 3.6. (nastavak)

| | $t=21^\circ\text{C}$ | | $t=38^\circ\text{C}$ | | $t=58^\circ\text{C}$ | | $t=62^\circ\text{C}$ | |
|-----|---------------------------|--------|---------------------------|--------|---------------------------|--------|---------------------------|--------|
| | $2\theta(\text{ }^\circ)$ | d(nm) |
| 1. | 3.45 | 2.5612 | 3.55 | 2.4891 | 3.55 | 2.4891 | 3.58 | 2.4683 |
| 2. | 12.45 | 0.7110 | 12.60 | 0.7026 | 6.87 | 1.2868 | 6.90 | 1.2812 |
| 3. | 15.60 | 0.5681 | 16.13 | 0.5496 | 12.95 | 0.6837 | 13.90 | 0.6372 |
| 4. | 16.10 | 0.5506 | 17.10 | 0.5186 | 13.87 | 0.6385 | 15.23 | 0.5818 |
| 5. | 17.10 | 0.5186 | 17.80 | 0.4984 | 15.50 | 0.5717 | 15.55 | 0.5699 |
| 6. | 17.85 | 0.4970 | 19.10 | 0.4647 | 16.50 | 0.5373 | 16.50 | 0.5373 |
| 7. | 18.95 | 0.4684 | 19.95 | 0.4451 | 17.75 | 0.4997 | 17.78 | 0.4989 |
| 8. | | | 21.42 | 0.4149 | 18.12 | 0.4896 | 18.23 | 0.4867 |
| 9. | | | | | 19.00 | 0.4671 | 19.07 | 0.4654 |
| 10. | | | | | 19.28 | 0.4604 | 19.30 | 0.4599 |
| 11. | | | | | 20.40 | 0.4354 | 20.45 | 0.4343 |
| 12. | | | | | 21.45 | 0.4143 | 21.50 | 0.4134 |
| 13. | | | | | 22.20 | 0.4005 | 22.30 | 0.3987 |
| 14. | | | | | 25.34 | 0.3515 | 25.35 | 0.3514 |
| 15. | | | | | 26.80 | 0.3327 | 26.95 | 0.3309 |

| | t=84°C | | t=106°C | | t=117°C | | t=130°C | |
|-----|--------|--------|---------|--------|---------|--------|---------|--------|
| | 2θ (°) | d (nm) | 2θ (°) | d (nm) | 2θ (°) | d (nm) | 2θ (°) | d (nm) |
| 1. | 3.60 | 2.4546 | 3.55 | 2.4891 | 3.62 | 2.4410 | | |
| 2. | 6.90 | 1.2812 | 6.85 | 1.2906 | 6.90 | 1.2812 | | |
| 3. | 13.90 | 0.6372 | 15.45 | 0.5736 | 16.45 | 0.5389 | | |
| 4. | 15.52 | 0.5710 | 15.90 | 0.5574 | | | | |
| 5. | 15.95 | 0.5557 | 16.40 | 0.5406 | | | | |
| 6. | 16.45 | 0.5389 | 17.83 | 0.4975 | | | | |
| 7. | 18.17 | 0.4883 | 18.10 | 0.4902 | | | | |
| 8. | 19.05 | 0.4659 | 20.40 | 0.4354 | | | | |
| 9. | 20.45 | 0.4343 | 21.35 | 0.4162 | | | | |
| 10. | 21.40 | 0.4153 | 23.38 | 0.3805 | | | | |
| 11. | 22.20 | 0.4005 | | | | | | |
| 12. | 23.45 | 0.3794 | | | | | | |

Tab. br. II.3.2. uglovi difrakcije 2θ i odgovarajuća
međuravanska rastojanja: $d = \lambda / (2 \sin \theta)$, za binarnu, 50-50%
smešu holesteril benzoata i holesterol nonanoata.

3.3. SMEŠA HOLESTERIL BENZOATA SA HOLESTERIL FORMIJATOM

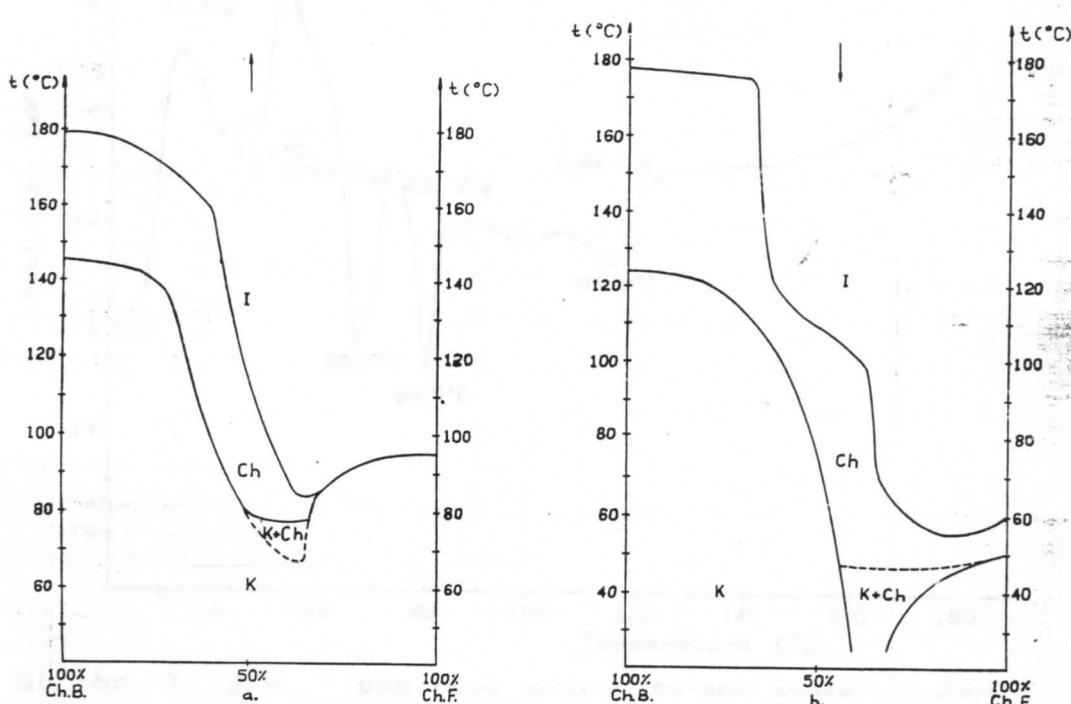
Binarna smeša je sadržavala 50% (masenih) holesteril benzoata i 50% (masenih) holesteril formijata.

Primjenom kontaktne metode, kroz polarizacioni mikroskop, u procesu grejanja (brzina grejanja $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$), zapažene su sledeće pojave:

- Na sobnoj temperaturi (25°C) uzorak se nalazio u celom vidnom polju mikroskopa u čvrstoj fazi.
- Do temperature od 60°C odvijale su se uzastopne promene u teksturi sloja 50-50% smeše, koje su ukazivale na moguće promene u kristalnoj strukturi smeše.
- Na 66.8°C u blizini sloja 50-50% smeše u području veće koncentracije holesteril formijata, primećeni su prvi znaci formiranja holesteričke mezofaze, ali određeni stepen kristalnosti još uvek je bilo prisutno.
- Na 77.8°C isto područje, zajedno sa slojem 50-50% smeše je prešlo u Ch mezofazu.
- Na 83.5°C pojavila se izotropna faza na području holesteril formijata u blizini 50-50% smeše.
- Na 89.6°C započet je fazni prelaz K —→ I u preostalom delu holesteril formijata i taj proces je u potpunosti bio završen na temperaturi 95°C .
- U temperaturnom intervalu od 105 - 120°C izvršen je prelaz sloja binarne, 50-50% smeše iz holesteričke mezofaze u izotropnu fazu.
- U temperaturnom intervalu od 122°C do 142°C odvijao se spor fazni prelaz iz čvrste faze u holesteričku mezofazu u području veće koncentracije holesteril benzoata. Ovaj proces je brzo završen između temperatura 142°C i 145°C i u području čistog benzoata.
- Od 160.0°C odvijao se, prvo spor, a zatim sve intenzivniji fazni prelaz iz holesteričke mezofaze u izotropnu tečnost na većim koncentracijama (60%-100%) holesteril benzoata. Ovaj

prelaz je završen na temperaturi 178.8°C .

Rezultati ovih zapažanja poslužili su se za konstruisanje faznog dijagrama u grejanju (Sl. br. II.3.7.a.). Sa faznog dijagrama se može videti da eutektička tačka (koji je ujedno i najniža temperatura faznog prelaza) mezofaze se ne javlja pri istoj koncentraciji komponenata smeše (50-50%), nego pri većoj koncentraciji holesteril benzoata.

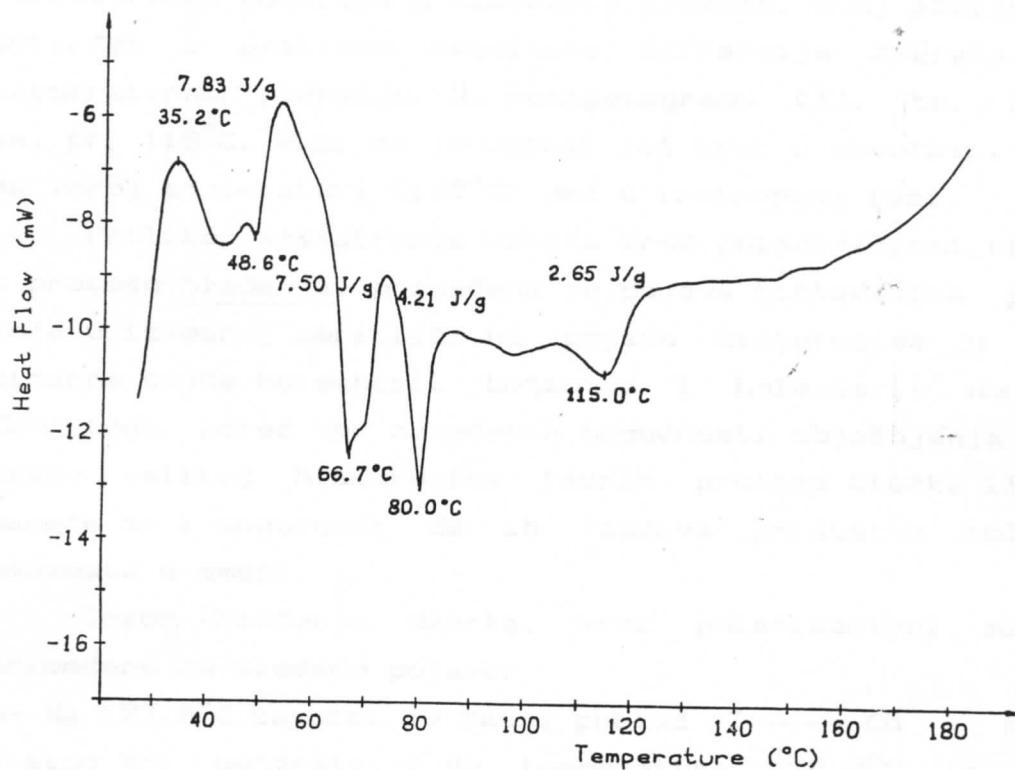


Sl. br. II.3.7. Fazni dijagrami binarne smeše holesteril benzoata i holesteril formijata; a- u procesu zagrevanja; b- u procesu hlađenja.

Na složenost procesa koji se odvijaju pri zagrevanju ove smeše, ukazuje i DSC kriva u procesu grejanja (Sl. br. II.3.8.). Masa uzorka (50-50% smeša), pri snimanju DSC dijagrama, je bila 8.4mg, a brzina grejanja $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

DSC kriva pokazuje prisustvo više složenih pikova. Prvi pik se nalazi u temperaturnom području $35-52^{\circ}\text{C}$ i nosi promenu entalpije od 7.83J/g . Po složenom obliku pika može se zaključiti da je nastao usled različitih procesa koje su se odvijale u tom temperaturnom intervalu. Reč je o izvesnim

oblicima prekristalizacije, sličnim onima sa kojima smo se sreli u slučaju binarne smeše holesteril benzoata i holesterol nonanoata. Takav zaključak potvrđuju i optička zapažanja a i difrakcije X-zraka u tom temperaturnom intervalu (Sl. br. II.3.9. i Tab. br. II.3.3.).



Sl. br. II.3.8. DSC kriva binarne, 50-50% smeše holesteril benzoata i holesteril formijata.

Drugi pik na temperaturi 66.7°C (sa promenom entalpije 7.50J/g) je takođe složenog oblika, a treći pik se nalazi na temperaturi 80.0°C (sa promenom entalpije 4.21J/g). Na osnovu optičkih zapažanja možemo tvrditi da su ovi pikovi odgovorni za složene procese prekristalizacije i za prelaz smeše u mezofazu; međutim, za precizniju interpretaciju, neophodni su rezultati difrakcije X-zraka na uzorku, zbog složenosti procesa u ovom temperaturnom intervalu. Rentgenogrami na temperaturama 65°C , 80°C , 86°C , i 95°C nedvosmisleno ukazuju na promene u kristalnoj strukturi i na postepeni prelaz u mezofazu (Sl. br. II.3.9. i Tab. br. II.3.3.)

Četvrti pik (jedva primetan), na temperaturi oko 96°C , najverovatnije potiče od čistog holesteril formijata zbog nedovoljne izmešanosti smeše (ova temperatura odgovara temperaturi faznog prelaza $\text{K} \rightarrow \text{I}$ za čist holesteril formijat).

Poslednji, peti pik na temperaturi 115.0°C (sa promenom entalpije 2.65J/g) odgovara faznom prelazu binarne smeše iz holesteričke mezofaze u izotropnu tečnost. Ovaj zaključak je potvrđen i analizom rezultata difrakcije X-žraka u tom temperaturnom području. Na rentgenogramu (Sl. br. II.3.9.) se, pri 115°C , vidi da je uzorak još uvek u mezofazi, dok je na većoj temperaturi (140°C) već u izotropnoj fazi.

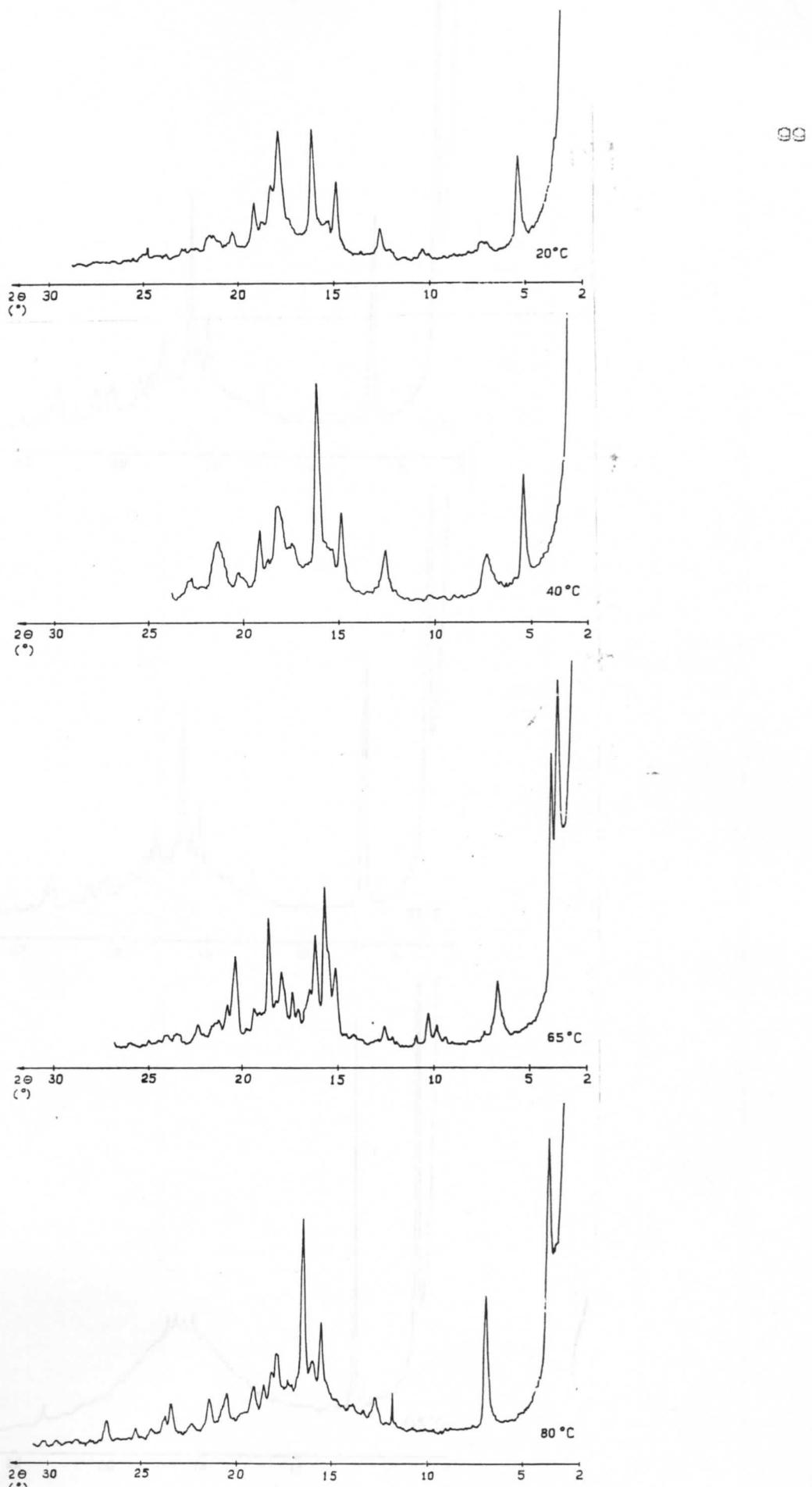
Prilikom posmatranja uzorka kroz polarizacioni mikroskop u procesu hlađenja, primećena je pojava histerezisa prelaza, koja u izvesnoj meri liči na pojavu histerezisa u slučaju binarne smeše holesteril benzoata i holesteril nonanoata. Zbog toga, pored već navedenih mogućnosti objašnjenja pojave ovako velikog histerezisa faznih prelaza (tačka II.3.2.), nameće se i mogućnost da ih izaziva prisustvo holesteril benzoata u smeši.

Tokom hlađenja uzorka, kroz polarizacioni mikroskop primećene su sledeće pojave:

- Na 177.8°C započet je fazni prelaz $\text{I} \longrightarrow \text{Ch}$ u području čistog hol. benzoata, i do temperature 175.0°C je završen skoro do sloja 50-50% smeše.
- Na 123.8°C započeta je dosta brza kristalizacija (prelaz $\text{Ch} \longrightarrow \text{K}$ u području čistog holesteril benzoata, koja je završena do sloja smeše iste koncentracije, na 96.7°C .
- Na 122.4°C započet je fazni prelaz $\text{I} \longrightarrow \text{Ch}$ u sloju 50-50% smeše. Prelaz je sporo tekao, i završio se (u sloju istih koncentracija komponenata smeše) na temperaturi 98.3°C .
- U temperaturnom intervalu od oko 90°C do 60°C sloj smeše je prešao iz holesteričke mezofaze u čvrstu fazu.
- Na 68.0°C holesterička mezofaza je "prešla" iz sloja 50-50% smeše u područje veće koncentracije holesteril formijata.
- Na 60.1°C počeo je fazni prelaz $\text{I} \longrightarrow \text{Ch}$ i u području čistog holesteril formijata.

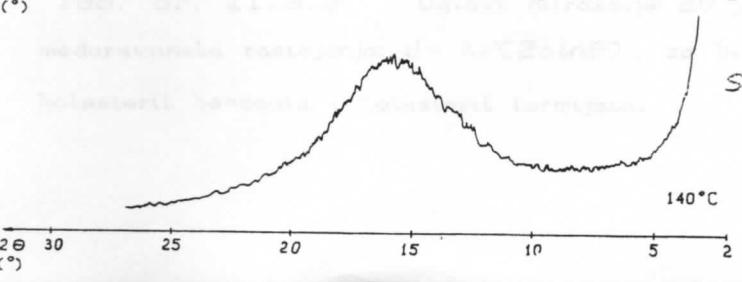
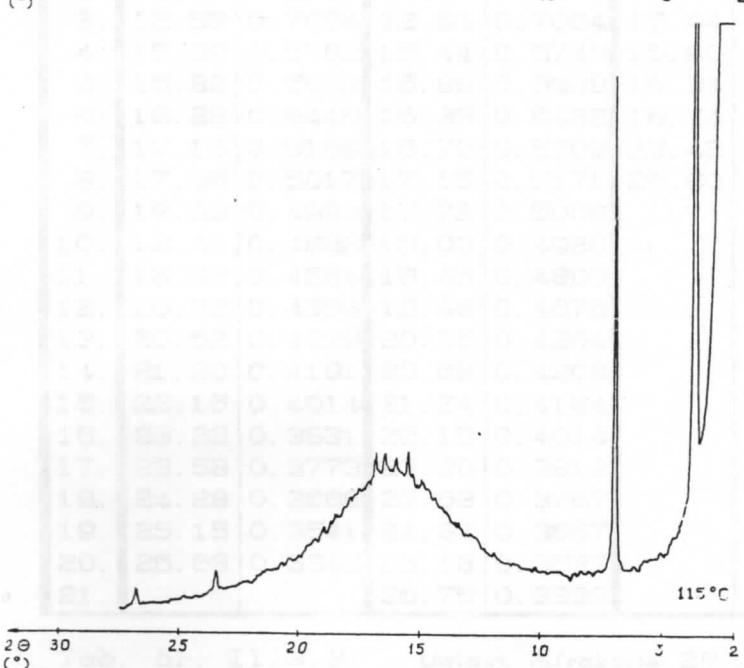
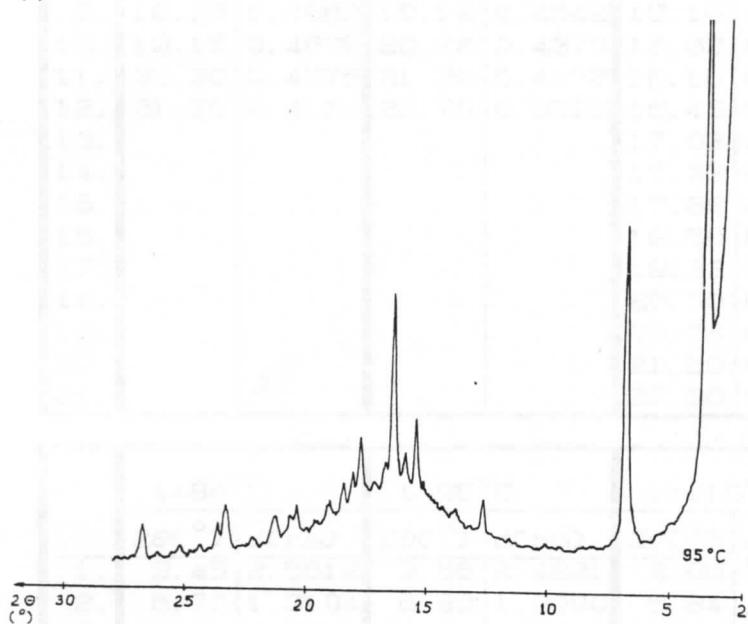
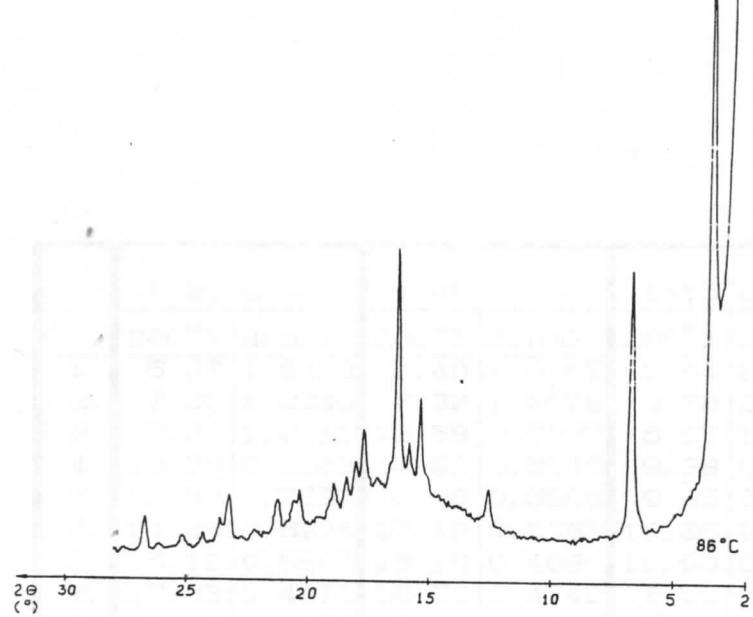
- Na 54.5°C završen je fazni prelaz I \longrightarrow Ch u celom području sa koncentracijom holesterol formijata iznad 50%.
- Na temperaturi 50.2°C počeo je fazni prelaz Ch \longrightarrow K u području čistog holesterol nonanoata.
- Na sobnoj temperaturi (24°C) najveći deo vidnog polja je bio prekriven teksturom karakterističnom za čvrstu fazu. Jedino je tanak sloj uzorka, u području veće koncentracije holesterol formijata, ostao u holesteričkoj mezofazi. Međutim, nakon nekoliko sati je utvrđeno da je i ova oblast prešla u čvrstu fazu.

Pomoću ovih zapažanja konstruisan je fazni dijagram binarne smeše u hlađenju i prikazan je na Sl. br. II.3.7.b.



Sl. br. II.3.9. Difrakcionni spektar binarne, 50-50%
smeše holesteril benzoata i holesteril formijata.

100



Sl. br. II.B.9.

(nastavak)

| | $t=20^\circ\text{C}$ | | $t=40^\circ\text{C}$ | | $t=65^\circ\text{C}$ | | $t=80^\circ\text{C}$ | |
|-----|---------------------------|--------|---------------------------|--------|---------------------------|--------|---------------------------|--------|
| | $2\theta(\text{ }^\circ)$ | d(nm) |
| 1. | 5.37 | 1.6459 | 5.40 | 1.6367 | 3.44 | 2.5687 | 3.54 | 2.4962 |
| 2. | 7.05 | 1.2540 | 7.32 | 1.2078 | 3.78 | 2.3378 | 6.87 | 1.2868 |
| 3. | 7.30 | 1.2111 | 12.58 | 0.7037 | 6.65 | 1.3293 | 11.78 | 0.7513 |
| 4. | 10.38 | 0.8523 | 14.90 | 0.5946 | 9.38 | 0.9430 | 12.70 | 0.6971 |
| 5. | 12.58 | 0.7037 | 16.10 | 0.5506 | 9.85 | 0.8981 | 15.46 | 0.5732 |
| 6. | 14.85 | 0.5966 | 17.45 | 0.5083 | 10.26 | 0.8623 | 15.95 | 0.5557 |
| 7. | 16.10 | 0.5506 | 18.18 | 0.4880 | 10.90 | 0.8118 | 16.40 | 0.5406 |
| 8. | 17.82 | 0.4978 | 18.70 | 0.4746 | 12.55 | 0.7054 | 17.26 | 0.5138 |
| 9. | 18.25 | 0.4862 | 19.12 | 0.4642 | 15.10 | 0.5868 | 17.85 | 0.4970 |
| 10. | 19.15 | 0.4635 | 20.28 | 0.4379 | 15.63 | 0.5670 | 18.10 | 0.4902 |
| 11. | 20.30 | 0.4375 | 21.30 | 0.4172 | 16.10 | 0.5506 | 18.50 | 0.4796 |
| 12. | 21.50 | 0.4134 | 22.70 | 0.3918 | 16.45 | 0.5389 | 19.05 | 0.4659 |
| 13. | | | | | 17.03 | 0.5207 | 20.45 | 0.4343 |
| 14. | | | | | 17.33 | 0.5118 | 21.36 | 0.4160 |
| 15. | | | | | 17.88 | 0.4961 | 22.28 | 0.3990 |
| 16. | | | | | 18.50 | 0.4796 | 23.35 | 0.3810 |
| 17. | | | | | 19.33 | 0.4592 | 23.65 | 0.3762 |
| 18. | | | | | 20.30 | 0.4375 | 24.44 | 0.3643 |
| 19. | | | | | 20.75 | 0.4281 | 25.26 | 0.3526 |
| 20. | | | | | 21.20 | 0.4191 | 26.82 | 0.3324 |
| 21. | | | | | 22.30 | 0.3987 | | |

| | $t=86^\circ\text{C}$ | | $t=95^\circ\text{C}$ | | $t=115^\circ\text{C}$ | | $t=140^\circ\text{C}$ | |
|-----|---------------------------|--------|---------------------------|--------|---------------------------|--------|---------------------------|-------|
| | $2\theta(\text{ }^\circ)$ | d(nm) | $2\theta(\text{ }^\circ)$ | d(nm) | $2\theta(\text{ }^\circ)$ | d(nm) | $2\theta(\text{ }^\circ)$ | d(nm) |
| 1. | 3.45 | 2.5612 | 3.56 | 2.4821 | 3.60 | 2.4546 | | |
| 2. | 6.70 | 1.3194 | 6.80 | 1.3000 | 6.84 | 1.2924 | | |
| 3. | 12.55 | 0.7054 | 12.64 | 0.7004 | 15.44 | 0.5740 | | |
| 4. | 15.38 | 0.5762 | 15.44 | 0.5740 | 15.90 | 0.5574 | | |
| 5. | 15.82 | 0.5602 | 15.86 | 0.5588 | 16.34 | 0.5425 | | |
| 6. | 16.28 | 0.5445 | 16.35 | 0.5422 | 16.74 | 0.5297 | | |
| 7. | 17.16 | 0.5168 | 16.70 | 0.5309 | 23.42 | 0.3799 | | |
| 8. | 17.68 | 0.5017 | 17.15 | 0.5171 | 26.80 | 0.3327 | | |
| 9. | 18.03 | 0.4920 | 17.72 | 0.5006 | | | | |
| 10. | 18.40 | 0.4822 | 18.03 | 0.4920 | | | | |
| 11. | 18.95 | 0.4684 | 18.45 | 0.4809 | | | | |
| 12. | 20.33 | 0.4369 | 18.98 | 0.4676 | | | | |
| 13. | 20.52 | 0.4329 | 20.35 | 0.4364 | | | | |
| 14. | 21.20 | 0.4191 | 20.62 | 0.4308 | | | | |
| 15. | 22.15 | 0.4014 | 21.24 | 0.4184 | | | | |
| 16. | 23.22 | 0.3831 | 22.15 | 0.4014 | | | | |
| 17. | 23.58 | 0.3773 | 23.30 | 0.3818 | | | | |
| 18. | 24.28 | 0.3666 | 23.62 | 0.3767 | | | | |
| 19. | 25.15 | 0.3541 | 24.34 | 0.3657 | | | | |
| 20. | 26.68 | 0.3342 | 25.18 | 0.3537 | | | | |
| 21. | | | 26.75 | 0.3333 | | | | |

Tab. br. II.3.3. Uglovi difrakcije 2θ i odgovarajuća
meduravanska rastojanja: $d = \lambda/(2\sin\theta)$, za binarnu, 50-50%
holesteril benzoata i holesteril formijata.

3.4. ANALIZA REZULTATA

Rezimirajući rezultate dobijene ispitivanjima dvokomponentnih smeša, prvo što možemo zapaziti je da je u svim binarnim smešama temperaturna oblast mezofaze osetno niža u odnosu na temperaturne oblasti mezofaza čistih komponenata smeša. Jedini izuzetak je smeša 50% holesteril benzoata i 50% holesteril nonanoata, i to samo u procesu grejanja, kada je temperaturna oblast mezofaze smeše niža od odgovarajuće oblasti čistog holesteril benzoata, ali je viša od oblasti za čist holesteril nonanoat (Sl. br. II.3.4.a.).

Kod binarnih smeša sa holesteril benzoatom su dobijene mezofaze čak i na sobnoj temperaturi. Istina, te mezofaze su se javile samo u hlađenju i nakon nekoliko sati izvršen je fazni prelaz Ch —→ K (Sl. br. II.3.4.b. i Sl. br. II.3.7.b.).

Dalje, može se primetiti da su entalpije prelaza svih binarnih smeša mnogo manje nego što su entalpije prelaza inicijalnih supstancija.

Sa aspekta odabiranja višekomponentne smeše u cilju daljeg snižavanja temperature mezofaze do sobne, uzeta su u obzir pre svega sledeća zapažanja:

— Na faznim dijagramima sa holesteril benzoatom (Sl. br. II.3.4. i Sl. br. II.3.7.) je vidljivo da se eutektička tačka mezofaze (koji je ujedno i najniža temperatura prelaza u mezofazu) ne nalazi pri ravnotežnoj koncentraciji (50-50%) komponenata smeše, već u oblastima manje koncentracije holesteril benzoata. Zbog toga je koncentracija holesteril benzoata u višekomponentnoj smeši smanjena.

— Analizom faznih dijagrama svih binarnih smeša (Slike br. II.3.1., II.3.4., II.3.7.) može se pretpostaviti da snižavanju temperature mezofaze od svih komponenata najviše doprinosi holesteril nonanoat. Na osnovu ove pretpostavke, trebalo bi se povećati koncentracija holesteril nonanoata u višekomponentnoj smeši.

Kao rezultat ovih razmatranja odabrana je, za dalja ispitivanja, sledeća trokomponentna smeša (procentualne vrednosti predstavljaju masene odnose):

- 70% *holesteril nonanoata*,
- 20% *holesteril formijata* i
- 10% *holesteril benzoata*.

4. ISPITIVANJA VIŠEKOMPONENTNIH SMEŠA

4.1. OPTIČKA I KALORIMETRIJSKA ISPITIVANJA TRIKOMPONENTNE SMEŠE: HOLESTERIL NONANOAT C70%, HOLESTERIL FORMIJAT C20% I HOLES- TERIL BENZOAT C10%

Smeša je napravljena 05. 10. 1990. god. Nakon odabiranja i mešanja komponenata u navedenim masenim odnosima, izvršeno je zagrevanje smeše do izotropne faze, a zatim intenzivno mešanje u toj fazi pomoću staklene cevčice.

Ovako pripremljena smeša je pokazivala tečno-kristalne osobine na sobnoj temperaturi i nakon četiri meseca, kada su ispitivanja vršena.

Pre početka ispitivanja, prostim posmatranjem je utvrđeno da je uzorak plavkasto-ljubičaste boje.

Optička ispitivanja uzorka na polarizacionom mikroskopu vršena su sa i bez pokrovne pločice.

a) Optičko ispitivanje uzorka bez pokrovne pločice.

Uzorak je pre ispitivanja nedelju dana držan u hladnjaku na oko 0°C .

U procesu zagrevanja je primedeno sledeće:

- Na sobnoj temperaturi (22°C) uzorak se nalazio u holesteričkoj mezofazi sa izvesnim stepenom kristalnosti.
- Na 50.4°C iz tekture su nestali i zadnji detalji, koji su ukazivali na prisustvo čvrste faze — uzorak je bio potpuno u

holesteričkoj mezofazi.

— Na 59.4°C započet je fazni prelaz uzorka iz holesteričke mezofaze u izotropnu fazu. Ovaj proces je bio završen na 67.8°C .

U procesu hlađenja uzorka primedeno je sledeće:

— Na 61.6°C započet je prelaz iz izotropne tečnosti u holesteričku mezofazu. Fazni prelaz je bio izvršen skoro u potpunosti na 54.7°C , a u potpunosti na 40.0°C .

— Daljim hlađenjem, na 24.9°C su se pojavile male promene u teksturi uzorka, koje bi mogle predstavljati buduće kristalizacione klice. Međutim, možemo reći da je uzorak ostao u holesteričkoj mezofazi do sobne temperature (22°C).

b) Optičko ispitivanje uzorka sa pokrovnom pločicom.

Uzorak je, pet dana pre ispitivanja, zagrejan do izotropne faze, zatim je stavljen između mikroskopske i pokrovne pločice i vraćen u hladnjak na oko 0°C .

U procesu zagrevanja je primedeno sledeće:

— Na sobnoj temperaturi (21°C) uzorak se nalazio u holesteričkoj mezofazi. U vidnom polju mikroskopa videla se plava faza ("blue phase") — karakteristična tekstura za holesteričku mezofazu.

— Na 47.8°C je plava faza postepeno prelazila u drugu teksturu, takođe karakterističnu za holesteričku mezofazu.

— Na 51.4°C započet je (i brzo završen) fazni prelaz uzorka u izotropnu tečnost.

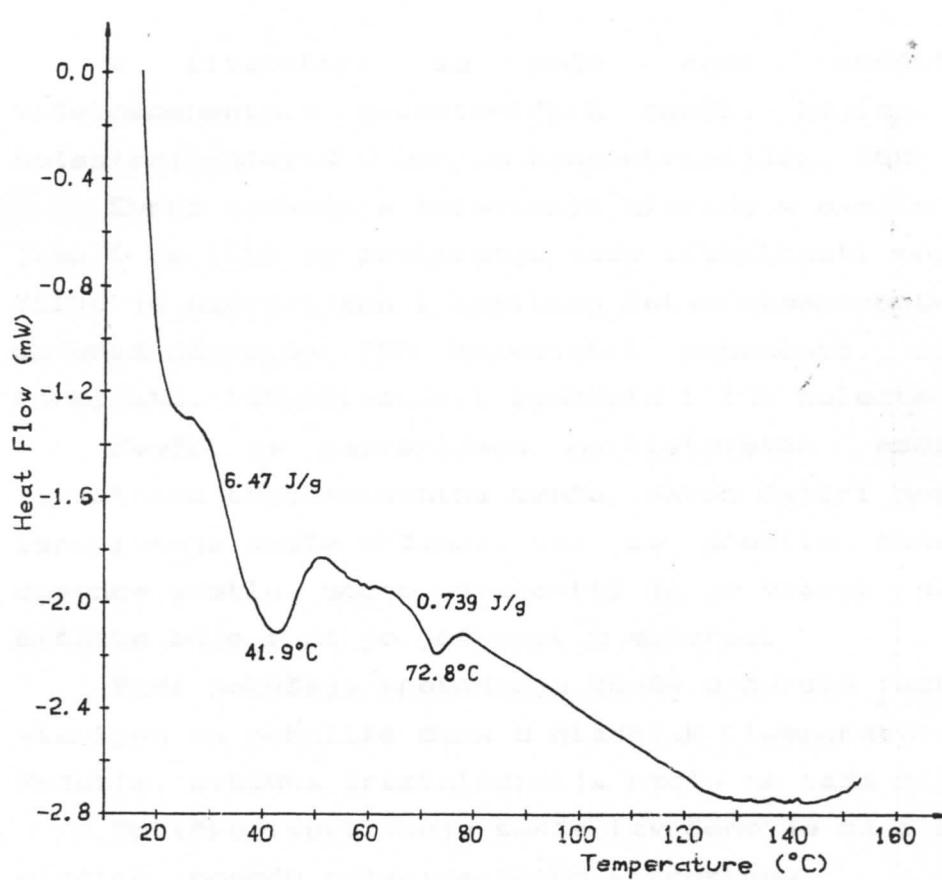
U procesu hlađenja:

— Na 44.0°C uzorak je prešao iz izotropne faze u holesteričku mezofazu, u kojoj je i ostao do sobne temperature (21°C).

Tokom svih ovih ispitivanja brzina grejanja i hlađenja je bila $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Kalorimetrijsko ispitivanje (DSC analiza) u procesu grejanja je vršeno na uzorku mase 2.1mg ; brzina grejanja je bila $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Pre ovog ispitivanja uzorak je držan dve nedelje u hladnjaku.

DSC kriva (Sl. br. II.4.1.) pokazuje prisustvo dva pika. Prvi pik, na 41.9°C (sa entalpijom prelaza 6.47J/g) odgovara prelazu uzorka iz čvrste faze u holesteričku mezo fazu. Drugi pik, na 72.8°C (sa entalpijom prelaza 0.739J/g) odgovara prelazu uzorka iz holesteričke mezo faze u izotropnu tečnost.



Sl. br. II.4.1. DSC kriva trokomponentne smeše:
70% holesterol nonanoat, 20% holesterol formiljat,
10% holesterol benzoat.

4.2. OPTIČKA I KALORIMETRIJSKA ISPITIVANJA
 ČETVOROKOMPONENTNE SMEŠE: HOLESTERIL
 NONANOAT (70%), HOLESTERIL FORMIJAT (10%),
 HOLESTERIL BENZOAT (10%) I HOLESTERIL
 HLORID (10%)

U literaturi se može naći mnoštvo primera višekomponentnih holesteričkih smeša, kojima je dodavan holesteril hlorid u manjim koncentracijama. (58)

Svrha dodavanja holesteril hlorida u manjim koncentracijama (do 10%) je postizanje veće stabilnosti mezofaze. U tom cilju je napravljena i ispitana četvorokomponentna smeša, u masenim odnosima: 70% holesteril nonanoata, 10% holesteril formijata, 10% holesteril benzoata i 10% holesteril hlorida.

Smeša je napravljena na istovetan način, kao i razmatrana trokomponentna smeša. Nakon četiri meseci (kada su ispitivanja smeše vršena), ved se prostim posmatranjem na dnevnom svetlu, moglo ustanoviti da je uzorak plavkasto-ljubičaste boje i da je još uvek u mezofazi.

Radi pokušaja prevodenja smeše u čvrstu fazu, uzorak je stavljen na nekoliko dana u hladnjak (temperatupe oko 0°C). Međutim, potpuna kristalizacija smeše ni tada nije ostvarena.

Optičko ispitivanje smeše izvršeno je sa i bez pokrovne pločice, pomoću polarizacionog mikroskopa.

a) Optičko ispitivanje uzorka bez pokrovne pločice.

Smeša je pre ispitivanja nedelju dana držana u hladnjaku. U zagrevanju primeđeno je sledeće:

- Na sobnoj temperaturi (21°C) uzorak se nalazio u holesteričkoj mezofazi sa izvesnim stepenom kristalnosti, koji se tokom zagrevanja sve više smanjuje.
- Na 50.0°C uzorak je bio potpuno u holesteričkoj mezofazi.
- Na 63.7°C započet je dosta spor proces prelaza iz holesteričke mezofaze u izotropnu tečnost i koji je završen na temperaturi 76.0°C.

U procesu hlađenja primećene su sledeće pojave:

- Na temperaturi 68.5°C započet je spor proces formiranja holesteričke mezofaze u domenima.
- Na 54.4°C holesterička mezofaza je bila potpuno izgrađena u uzorku i ta mezofaza se održala do sobne temperature.

b) Optičko ispitivanje uzorka sa pokrovnom pločicom.

Uzorak je pet dana pre ispitivanja, zagrejan do izotropne faze, zatim je stavljen između mikroskopske i pokrovne pločice i vraćen u hladnjak, gde je bio do početka ispitivanja.

U procesu zagrevanja uzorka primećeno je sledeće:

- Na sobnoj temperaturi (21°C) uzorak se nalazio u holesteričkoj mezofazi. Tekstura u vidnom polju pokazala je plavu fazu ("blue phase").
- Na 47.7°C započet je spor fazni prelaz iz holesteričke mezofaze u izotropnu tečnost, koji je trajao do temperature 59.8°C .

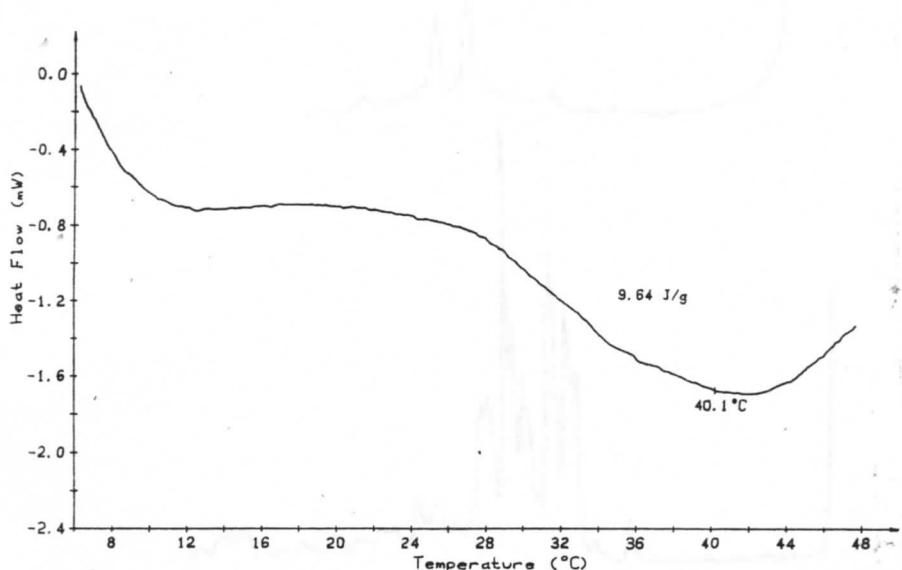
U procesu hlađenja:

- Na 58.1°C započeto je obrazovanje holesteričke mezofaze. Taj proces je u potpunosti završen do temperature 41.9°C , i formirana mezofaza se održala do sobne temperature (21°C).

Brzina grejanja i hlađenja je bila i u ovom slučaju $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Za kalorimetrijsko (DSC) ispitivanje korišćen je uzorak držan dve nedelje u hladnjaku. Masa uzorka je bila 1.7mg , a brzina grejanja $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (ispitivanje u hlađenju nije vršeno).

DSC kriva (Sl. br. II.4.2.) pokazuje prisustvo jednog širokog pika na 40.1°C sa entalpijom prelaza 9.64J/g . Početak formiranja ovog pika je na temperaturi 28.3°C , a njegovo obrazovanje je završeno na 47.7°C . Ovaj pik odgovara prelazu uzorka iz čvrste faze u holesteričku mezofazu.



Sl. br. II.4.2. DSC kriva četvorokomponentne smeše:

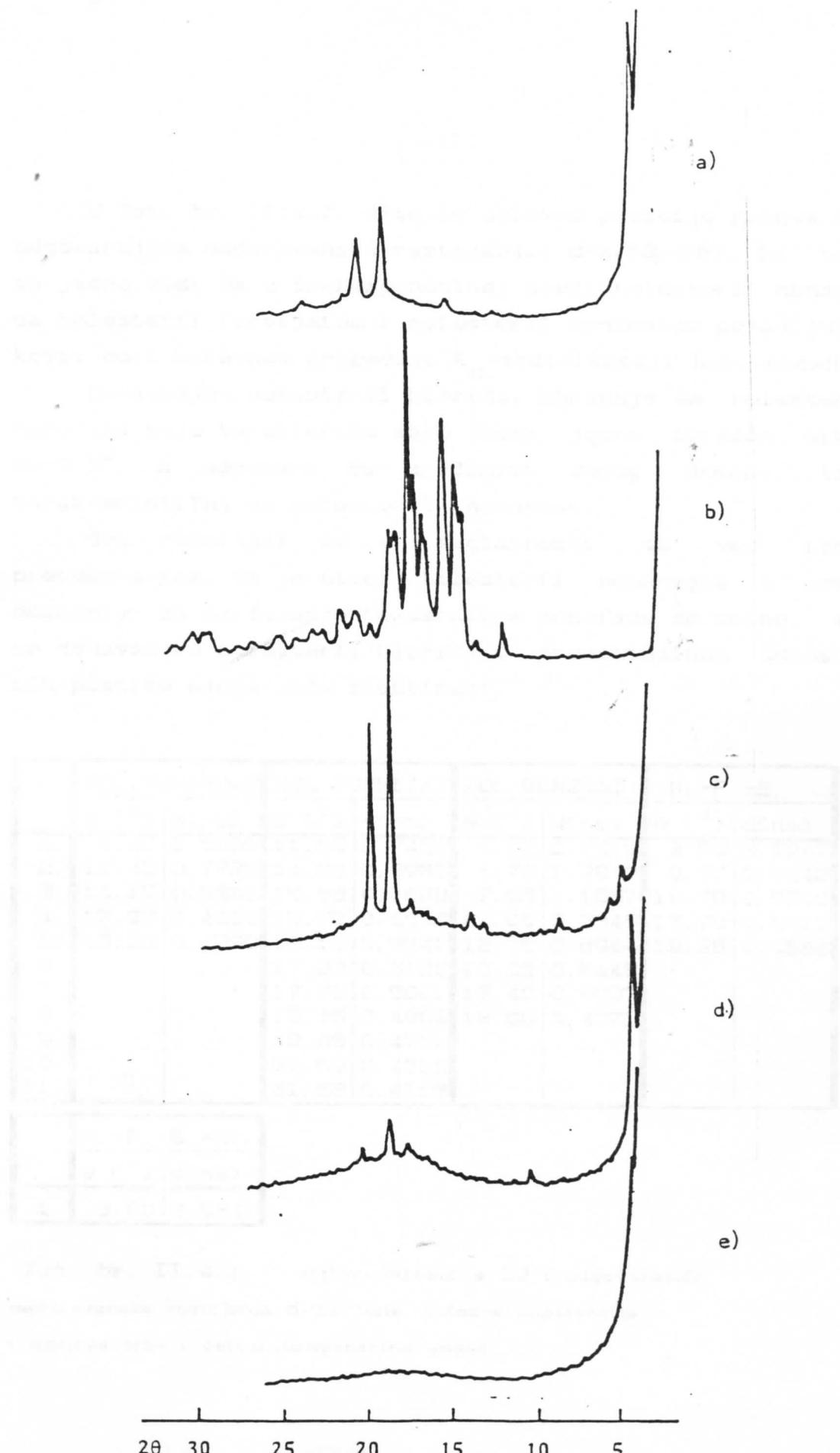
70% holesteril nonanoat, 10% holesteril formijat,

10% holesteril benzoat, 10% holesteril hlorid.

4.3. ISPITIVANJE VIŠEKOMPONENTNIH SMEŠA METODOM DIFRAKCIJE X-ZRAKA

Metodom difrakcije X-zraka izvršeno je ispitivanje kako čistih supstancija, tako i njihovih binarnih (tačka II.3.) i višekomponentnih smeša u procesu grejanja. Utvrđeno je u svim ispitivanim slučajevima obrazovanje dve kristalne modifikacije, što je u saglasnosti sa literaturnim podacima za čiste supstancije (tačka II.1.1.).

Na Sl. br. II.4.3. prikazani su difrakcioni profili čistih supstancija (K_{II} -modifikacije) i njihovih višekomponentnih smeša. S obzirom da se smeše obrazuju prevodenjem polaznih supstancija u izotropnu tečnost, logično je očekivati pojavu međuravanskih rastojanja u difraktogramima smeša koja odgovaraju K_{II} modifikaciji inicijalnih supstancija.



Sl. br. II.4.3. Difraktogrami: a) holesteril nonanoat; b) holesteril formijat; c) holesteril benzoat; d) smeša: nonanoat, formijat, benzoat; e) smeša: nonanoat, formijat, benzoat, hlorid.

U Tab. br. II.4.1. date su uglovne pozicije pikova (θ) i odgovarajuća međuravanska rastojanja: $d=\lambda/(2\sin\theta)$. Iz tabele se jasno vidi da u trokomponentnoj smeši holesteril nonanoata sa holesteril formijatom i holesteril benzoatom pojavljuju pikovi, koji uglavnom pripadaju K_{II} -modifikaciji hol. nonanoata.

Dodavanjem holesteril hlorida, obrazuje se holesterička mezfazna koju karakteriše samo jedan jasan izražen pik na $2\theta=3.5^\circ$, a odgovara mu uređenost dugog domena takođe karakteristična za holesteril nonanoat.

Ovi rezultati su u saglasnosti sa već iznetom pretpostavkom, da je uticaj holesteril nonanoata u smešama odgovoran za snižavanje temperature mezfaze do sobne, a da se dodavanjem holesteril hlorida u procentualnom odnosu do 10% postiže njena veća stabilnost.

| | HOL. NONANOAT | | HOL. FORMIJAT | | HOL. BENZOAT | | N. -F. -B. | |
|-----|-----------------------|--------|-----------------------|--------|-----------------------|--------|-----------------------|--------|
| | θ ($^\circ$) | d(nm) |
| 1. | 3.40 | 2.5989 | 11.90 | 0.7438 | 4.05 | 2.1819 | 3.50 | 2.5247 |
| 2. | 11.45 | 0.7720 | 14.80 | 0.5986 | 4.70 | 1.8803 | 9.57 | 0.9242 |
| 3. | 14.15 | 0.6260 | 15.58 | 0.5688 | 7.65 | 1.1557 | 18.70 | 0.5309 |
| 4. | 17.85 | 0.4969 | 15.70 | 0.5645 | 12.05 | 0.7345 | 17.70 | 0.5011 |
| 5. | 19.30 | 0.4599 | 16.80 | 0.5341 | 12.75 | 0.6944 | 19.35 | 0.4588 |
| 6. | | | 17.30 | 0.5126 | 16.23 | 0.5445 | | |
| 7. | | | 17.70 | 0.5011 | 17.40 | 0.5097 | | |
| 8. | | | 18.25 | 0.4862 | 18.60 | 0.4771 | | |
| 9. | | | 18.68 | 0.4751 | | | | |
| 10. | | | 20.60 | 0.4312 | | | | |
| 11. | | | 21.58 | 0.4118 | | | | |

| | N. -F. -B. -H1. | |
|----|-----------------------|--------|
| | θ ($^\circ$) | d(nm) |
| 1. | 3.50 | 2.5247 |

Tab. br. II.4.1. Uglovi difrakcije 2θ i odgovarajuća međuravanska rastojanja d za čiste, polazne supstancije i njihove tro- i četverokomponentne smeše.

5. ZAKLJUČAK

Ispitivanja fizičkih osobina holesteril nonanoata, holesteril formijata, holesteril benzoata i njihovih smeša vršena su u cilju snižavanja temperature mezofaze do sobne.

Utvrđeno je sledeće:

- Holesteril nonanoat se nalazi u holesteričkoj mezofazi u temperaturnom intervalu 70.4-93.5°C.
- Holesteril formijat formira monotropnu holesteričku mezofazu u hlađenju između 54.1-50.4°C.
- Holesteril benzoat je u holesteričkoj mezofazi u intervalu temperature 144.8-179.2°C.

Ispitivanjima pomoću polarizacionog mikroskopa, DSC analizom i metodom difrakcije X-zraka utvrđeno je da sve binarne (50-50% smeše ovih supstancija grade holesteričku mezofazu. Međutim, temperaturna područja ovih mezofaza su još uvek iznad sobne temperature.

Na osnovu analize rezultata dobijenih ispitivanjima binarnih smeša, utvrđeno je da presudnu ulogu u snižavanju temperature mezofaze igra holesteril nonanoat. Zbog toga su dalja proučavanja bila usmerena na trokomponentnu smešu (u masenim odnosima): 70% holesteril nonanoata, 20% holesteril formijata i 10% holesteril benzoata.

Utvrđeno je da se ova smeša nalazi u čisto holesteričkoj mezofazi u intervalu temperature 41.9-72.8°C, ali i to da održava mezofazu i na sobnoj temperaturi, sa izvesnim stepenom kristalnosti.

Da bi se povećala stabilnost mezofaze, smeši je dodat i holesteril hlorid u malim koncentracijama. Na taj način se došlo do četvorokomponentne smeše (u masenim odnosima): 70% holesteril nonanoata, 10% holesteril formijata, 10% holesteril benzoata i 10% holesteril hlorida. Za ovaj sistem je utvrđeno da drži holesteričku mezofazu više meseci na sobnoj temperaturi. DSC analiza je pokazala da fazni prelaz $K \rightarrow Ch$ počinje na temperaturi 28.3°C , međutim optičkim posmatranjem je utvrđeno da je smeša skoro potpuno u holesteričkoj mezofazi i na sobnoj temperaturi. Takođe optičkim posmatranjem je utvrđeno da ova smeša drži holesteričku mezofazu do područja temperature $47.7-63.7^{\circ}\text{C}$.

REFERENCE:

- < 1> F. Reinitzer / Monatsh 9, 421 (1888)
- < 2> Lehmann O. / Z. Phys. Chem. (Leipzig) 4, 462 (1889)
- < 3> Lehmann O. / Z. Krist. 18, 464 (1890)
- < 4> Lehmann O. / Ann. Physik. 27, 213 (1908)
- < 5> Lehmann O. / Ann. Physik. 27, 1099 (1908)
- < 6> Friedel G. / Ann. Physique 18, 273 (1922)
- < 7> Frank F. G. / Disc. Faraday Soc. 25, 19 (1958)
- < 8> P. G. de Gennes / Solid State Comm. 6, 163 (1968)
- < 9> P. G. de Gennes — The Physics of Liquid Crystals.
Clarendon Press. Oxford (1974)
- <10> I. L. Fergasson / Sci. Am. 211, 76 (1964)
- <11> G. Brown — Advances in Liquid Crystals.
Academic Press. New York (1975)
- <12> G. H. Heilmeyer / Mol. Cryst. Liquid Cryst. 8, 293 (1969)
- <13> G. H. Heilmeyer / Appl. Phys. Lett. 13, 46 (1968)
/ Appl. Phys. Lett. 13, 132 (1968)
- <14> F. Reinitzer / Ann. Physik. 27, 213 (1908)
- <15> Kast W. / Z. Physik 71, 39 (1931)
/ Phys. Z. 36, 869 (1935)
- <16> Orstein L. S. and Kast W. / Trans. Faraday Soc. 29, 931
(1933)
- <17> Lawrence A. S. C. / Trans. Faraday Soc. 29, 1008 (1933)
- <18> Orstein L. S. / Kolloid Z. 69, 137 (1934)
- <19> Zocher H. / Phys. Z. 28, 790 (1927)
/ Trans. Faraday Soc. 29, 945 (1933)
/ Kolloid Z. 75, 161 (1936)
/ Ann. Phys. 31, 570 (1938)
- <20> Zocher H. / Kolloid Z. 75, 161 (1936)
/ Ann. Phys. 31, 570 (1938)
- <21> Dreyer J. F. / US Patent 2,524,286. Chem. Abs. 45, 3534
(1951)
- <22> Williams, Heilmeyer / J. Chem. Phys. No. 2 (1966)
- <23> Vries N. de / Acta Cryst. 4, 219 (1951)

- <24> de Vries A. / Journ. Chem. Phys. 61,2367 (1974)
- <25> Mauguin C. / Phys. Z. 12,1011 (1911)
- <26> Ornstein L. S. / Z. Krist. 79,10 (1931)
/ Kolloid Z. 69,137 (1934)
- <27> Fergasson, Goldberg, Nadalin / Mol. Cryst. 1,315 (1966)
- <28> Fergasson J. / Mol. Cryst. 1,309 (1966)
- <29> Smoluchowski / Phys. Z. 17,557 (1916)
- <30> Hamsen J. R. / I.E.E.E. Trans. Electr. Devices. ED-15.
No 11,896 (1968)
- <31> Adams I., Wysocki I., Haas W. / Phys. Rev. Lett. 20,1024
(1968)
/ Phys. Rev. Lett. 22,92 (1969)
- <32> Lelik F., Kézy Gy., Solymossy O. / Magyar Állatorvosok
Lapja 2,13 (1977)
- <33> Lelik F., Kézy Gy., Solymossy O. / Magyar Állatorvosok
Lapja 11,701 (1976)
- <34> Wysocki J. J. / Phys. Rev. Lett. 20,1024 (1968)
- <35> Maier, Sackmann, Grabmaier / Application of Liquid
Crystals, Springer Verlag, Berlin (1975)
- <36> Sanquist H. / Ber. 48,2054 (1915)
/ J. Amer. Chem. Soc. 40,556 (1916)
- <37> Gaubert P. / Compt. Rend. 163,392 (1916)
- <38> Dreyer F. / J. Phys. Colloid Chem. 52,808 (1948)
- <39> Onsager L. / Ann. N.Y. Acad. Sci. 51,627 (1949)
- <40> McBain, Vold and Frick / J. Phys. Chem. 44,1013 (1940)
- <41> Vold, Reivere and McBain / J. Amer. Chem. Soc. 63,1293
(1941)
- <42> Benson A. A. / I. Amer. Oil Chemists Soc. 43,265 (1960)
- <43> Sjostrand F. S. / Nature 199,1262 (1963)
- <44> Nilsson S. E. / Nature 202,509 (1964)
- <45> Green D. E. / Proc. Nat. Acad. Sci. USA 55,1295 (1968)
- <46> Grula E. A. / Canad. J. Microbiol. 13,1199 (1967)
- <47> Stein / Liquid Cryst. and Ordered Fluides (1971)
- <48> Leclercq M., et al. / r hebd. Séanc. Acad. Sci., Paris
264,1739 (1967)
- <49> McMillan W. L. / Phys. Rev. A6,936 (1972)

- <50> Barral E. M., at al./ Mol. Cryst. Liquid Cryst. 8,27
(1969)
- <51> W. G. Merritt, at al./ Mol. Cryst. Liquid Cryst. 15,105
(1971)
- <52> Davis G. J., at al./ Mol. Cryst. Liquid Cryst. 10,1
(1970)
- <53> Ennulat R.D./ Mol. Cryst. Liquid Cryst. 8,247 (1969)
- <54> Barral E. M., at al./ J. Phys. Chem. 71,1224 (1964)
- <55> Sell P. J. and Neumann A. W./ Z. Phys. Chem. (Frankfurt)
65,19 (1969)
- <56> Gray G. W./ J. Chem. Soc. 3733 (1956)
- <57> Žarkova G. M./ Izv. Sib. otd. AN SSSR No3 (1973)
- <58> Cartmell J. V. at al./ Encapsulated Liquid Crystals,
US Patent 3,720,623 (1973)

LITERATURA:

1. Bata Lajos: Folyadékkristályok, MTA, Központi Fizikai Kutatóintézet, Budapest, 1972.
2. Bata Lajos: Folyadékkirstályok (A Szilárdtestkutatás Újabb Eredményei - 7. kötet), Akadémiai Kiadó, Budapest, 1980.
3. Bata Lajos: Folyadékkristályok, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1986.
4. Chandrasekhar: Liquid Crystals, Cambridge University Press Cambridge, 1977. (ruski prevod "Mir" Moskva 1980).
5. Demus D. and Richter L.: Textures of Liquid Crystals, VEB, Leipzig, 1980.
6. Gray G. W.: Molecular Structure and the Properties of Liquid Crystals, Academic Press, London, 1962.
7. Gray G. W. and Winsor P. A.: Liquid Crystals and Plastic Crystals (1,2), Ellis Horwood Ltd., Chichester 1974.
8. Tatić Ž: Osobine Cholesteryl-propionata u Stanju Holesteričkog Tečnog Kristala (diplomski rad) Novi Sad, 1981.

