

Прихваћено: 28. VI 1981

Орг. јед.	Број	Година	Вредност
03	10/59		

Univerzitet u Novom Sadu
Prirodno-matematički fakultet
Institut za fiziku

Žarko Tatić

OSOБИНЕ Cholesteryl-propionata U STANJU
HOLESTERIČKOG TEČNOG KRISTALA

-diplomski rad -

Novi Sad
1981

Zahvaljujem se,

dr Slobodanu Cariću, red.prof. Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu na korisnim savetima i sugestijama i omogućavanju uslova za izvodjenje eksperimenata,

dr Dragoslavu Petroviću, docentu Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, kao mentoru ovog rada, na pomoći pri rešavanju problema sa kojim sam se susretao u toku izrade ovog rada,

Franji Pajvančiću, tehničkom saradniku Instituta za fiziku PMF u Novom Sadu na tehničkoj pomoći u toku izvodjenja eksperimenata.

Žarko Tatić

SADRŽAJ

I TEORIJSKI DEO

1. OPŠTE OSOBINE TEČNIH KRISTALA

1.1. OTKRIĆE I RAZVOJ ISTRAŽIVANJA TEČNIH KRISTALA	1
1.2. LIOTROPNI MEZOMORFIZAM. BIOLOŠKI SISTEMI	3
1.3. KLASIFIKACIJA I STRUKTURNA GRADJA TEČNIH KRISTALA	6

2. TEČNI KRISTALI NEMATIČKOG TIPRA

2.1. OPŠTE OSOBINE I GRADJA NEMATIKA	9
2.2. DINAMIČKO RASEJANJE SVETLOSTI U NEMATICIMA	11

3. TEČNI KRISTALI HOLESTERIČKOG TIPRA

3.1. OPŠTE OSOBINE I GRADJA HOLESTERIKA	12
3.2. PLANARNA TEKSTURA (TEKSTURA GRANŽAN-a)	15
3.3. OPTIČKA SVOJSTVA HOLESTERIKA	16
3.4. PROMENA KORAKA SPIRALE. PRIMENE	18

4. TEČNI KRISTALI SMEKTIČKOG TIPRA

4.1. OPŠTE OSOBINE I GRADJA SMEKTIKA	21
4.2. SMEKTICI A	21
4.3. SMEKTICI C	22
4.4. SMEKTICI B	23

REFERENCIJE	24
-------------------	----

II EKSPERIMENTALNI DEO

1. PODACI O UZORKU.....	30
2. ODREĐJIVANJE TEMPERATURNOG INTERVALA MEZOFAZE	33
3. SNIMANJE REFLEKSIONOG SPEKTRA I ODREĐJIVANJE TALASNE DUŽINE REFLEKTOVANE SVETLOSTI	36
4. ISPITIVANJE OPTIČKIH OSOBINA POMOĆU POLARIZA- CIONOG MIKROSKOPA	39
5. SNIMANJE KARAKTERISTIČNIH TEKSTURA	41
6. ODREĐJIVANJE INDEKSA PRELAMANJA. IZRACUNAVANJE KORAKA HOLESTERICKE SPIRALE	45
7. DIFRAKCIJA X-ZRAKA	47
ZAKLJUČAK	54

LITERATURA

I TEORIJSKI DEO

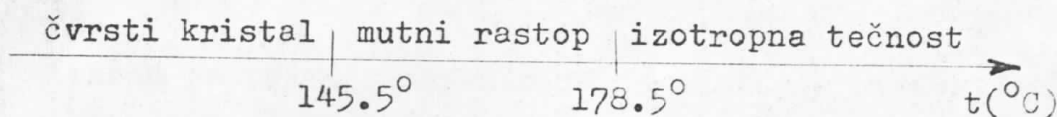
1. OPŠTE OSOBINE TEČNIH KRISTALA

1.1. OTKRIĆE I RAZVOJ ISTRAŽIVANJA TEČNIH KRISTALA

Već u ranim danima naučnih istraživanja bilo je poznato da, na određenoj temperaturi i pritisku, materija može da egzistira u tri agregatna stanja - čvrstom, izotropno tečnom i gasovitom. Čvrsto stanje može da bude kristalno - kada se sastoji od uredjene, trodimenzione sadržine molekula ili jona - ili amorfno.

Od kraja 19. veka, tačnije od 1888. godine, zna se za postojanje jednog "novog" agregatnog stanja materije - tečno-kristalnog stanja, ili mezofaze.

Za otkriće tečnih kristala zaslužan je austrijski botaničar F. Reinitzer, koji je pripremajući estre holesterola u većini njih opazio novi i naročiti fenomen topljenja (1). U slučaju holesteril-benzoata Reinitzer je zapazio da ovo jedinjenje ne prelazi direktno iz čvrste u tečnu fazu prilikom topljenja, već u temperaturnom intervalu od 145.5° do 178.5°C obrazuje mutni rastop, koji ima optička svojstva jedinosnog kristala.



Iznad temperature od 178.5°C osobina optičke anizotropije je nestajala i formirala se izotropna tečnost. U nedostatku drugog objašnjenja Reinitzer je zaključio da se radi o smeši dva jedinjenja, pri čemu je u mutnom rastopu prisut-

na kristalna faza jednog od jedinjenja. Medjutim, svi pokušaji da se izvrši razdvajanje ove smeše ostali su bezuspešni. Ipak, tumačenje mezofaze preko koloidalnih efekata malih kristalića suspendovanih u izotropnoj tečnosti zadržalo se još dugo godina (4), (5), (8).

Nemački fizičar O. Lehman je 1889. godine dokazao da je jedinjenje koje je dobio Reinitzer savršeno čisto, ali da ono pri zagrevanju prelazi u novu, kristalno-tečnu medjufazu i u temperaturnom intervalu od 34° se ponaša kao mutna tečnost sa anizotropnim optičkim osobinama.

Premda je Reinitzer prvi uopšte zapazio pomenutu pojavu, Lehman polaže pravo da je zapazio slične osobine kod srebrojodida u temperaturnom intervalu 146° - 450° C. Lehman je 1890. godine objavio da je analogne osobine zapazio kod amonijumoleata i p-azoksifenetala. (3)

Reinitzer (4) i Lehman (5) su se borili za prestiž po pitanju kome pripada zasluga za otkrivanje opisane pojave, medjutim, ugled pripada obojici za njihova opažanja i inicijalne radove.

U narednim istraživanjima Lehman je našao čitav niz organskih jedinjenja koja obrazuju mezofazu pri topljenju, a čije su osobine delimično kao kod čvrstih tela, a delimično kao kod tečnosti. Opisujući te prividne anomalije Lehman je upotrebio nazive "Fließende Krystalle" i "Flüssige Krystalle" (tekući, odnosno tečni kristali) i ta terminologija se zadržala do danas u nazivima tečni kristali (Liquid Crystals), tečno-kristalno ponašanje i kristalne tečnosti. (10), (11)

Pored pomenutih termina, često se upotrebljava i naziv mezofaza.

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

Odmah po otkriću tečnih kristala, njihove osobine su zainteresovale hemičare i fizičare. Već tridesetih godina našeg veka je bilo razjašnjeno kakvi se sve tipovi tečnih kristala sreću, kakve su im hemijske osobine i kakva su im optička svojstva. Među najistaknutijim istraživačima bili su Lehman i Vörlender, koji su proizveli oko 250 supstanci sa tečno-kristalnim ponašanjem. Isto toliko je značajan doprinos G. Friedel-a (19), koji je dao 1922. godine detaljnu optičku studiju tečnih kristala, i prvi opisao tri tipa mezofaze: smektičku, nematičku i holesteričku.

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. Tek 60-tih godina ovog veka tečni kristali doživljavaju pravu renesansu. Počinje njihovo detaljno izučavanje i sve znatnija primena u elektronici, medicini, industriji, optici i dr.

(78), (79), (87), (88), (97), (101), (103), (107), (112), (114),
(117), (126), (128)

1.2. LIOTROPNI MEZOMORFIZAM. BIOLOŠKI SISTEMI

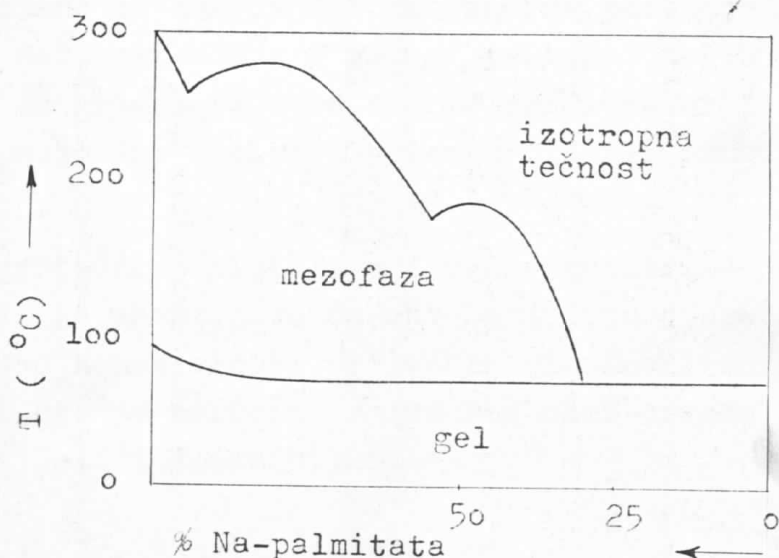
Tečni kristali nastali rastvaranjem nekih organskih supstanci u vodi ili odgovarajućim organskim rastvaračima se nazivaju liotropnim tečnim kristalima. Uslov za postojanje liotropnog tečnog kristala je odgovarajuća razmera količina rastvarača i rastvorka. Od koncentracije je zavisno i temperaturno područje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

Primer supstanci koje se ponašaju kao liotropni tečni kristali u vodenom rastvoru su 9-hloro- i 9-bromo-fenantren-3-sulfonska kiselina i neke naftilamin disulfonske kiseline (13).

Alkoholni rastvori 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 dobro poznatih boja: metil-oranž, naftol-žuto S i p-amino-azo-toluen (14), (51), (54).

Kod nekih sapunskih sistema su zapažene pojave mezofaze i u vodenom rastvoru (vidi sl.br. I.1.1), i u rastvoru parafina, glicerola, izopropanola i dietilen glikola (45), (46).

Izvestan broj deterdženata takodje je sklon da obrazuje anizotropnu fazu u rastvaračima, a delimično i sa vodom.



Sl.br. I.1.1 Fazni dijagram sistema sapun-voda

Odavno je zapaženo da pojedini biološki sistemi pokazuju osobine tečnih kristala, ali su istraživanja u tom pravcu dugo vremena bila haotična. Ovoj oblasti naučnih istraživanja tek se otvaraju vidici. Ako prethodni period izučavanja tečnih kristala nazovemo sa opravdanjem "inženjersko-fizičkim", bez preterivanja se može reći da predstoji "medicinsko-biološki" period izučavanja tečnih kristala, u kojem će značaj liotropnih tečnih kristala biti nesumnjivo velik.

Liotropni tečni kristali sjedinjuju fluidnost i sposobnost difuzije tečnosti u biološkim sistemima (živim organizmima) uz očuvanje unutrašnje strukture. Slojevi tečnih kristala omotavaju nerve, ponašajući se kao izolatori, jer sprečavaju isticanje signala i kratke spojeva medju njima.

U živim tkivima (mišićima, nervima, tetivama) otkrivena je pojava dvojnog prelamanja pod različitim uslovima. Step en dvojnog prelamanja u ovakvim vlaknastim sistemima se povećava pri istezanju, a smanjuje pri kontrakciji. Takvo ponašanje spojivo je sa povećanjem uredjenosti strukturalnih grupa vlakana pri istezanju i nalik je na pojavu kristalnih oscbina u istegnutoj gumi, ili u istegnutom polimerskom vlaknu.

Pouzdana se zna da životna sperma poseduje pravu tečno-kristalnu fazu, a takodje i vodeni rastvori nekih virusa (VTM). Osim toga mnogi delovi tela sadrže priličan broj mezomorfni h supstanci, najčešće derivata holesterola ili drugih sterolnih sistema.

Uloga tečnih kristala u živim organizmima je još neistražena, ali je shvatljivo da oni omogućuju dragocenu ravnotežu izmedju kohezivnosti bioloških sistema i njihove deformabilnosti, što je naročito važno kod onih organa koji moraju biti čvrsti, ali i fleksibilni.

(29), (39), (40), (76), (101)

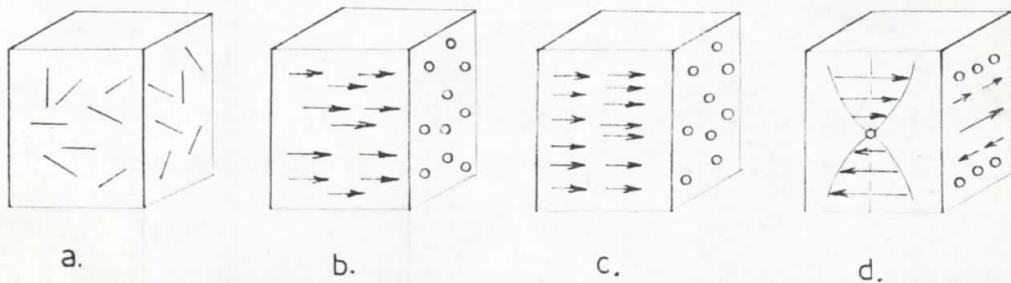
1.3. KLASIFIKACIJA I STRUKTURNA GRADJA TEČNIH KRISTALA

Sve tečno-kristalne faze odlikuju se paralelnom uredjenošću molekula, koji su skoro po pravilu dugi, paličasti, organski molekuli. Smatra se da tako paralelno uredjeni molekuli obrazuju rojeve. Unutar jednog roja molekuli su paralelno uredjeni, dok su rojevi međusobno neuredjeni. Na osnovu ovakve uredjenosti molekula pojavljuju se anizotropne osobine u tečnim kristalima.

Sa stanovišta gradje tečne kristale delimo u tri osnovne grupe (9):

- nematički (od grčkog $\nu\eta\mu\alpha$ = konac)
- smektički (od grčkog $\sigma\mu\kappa\tau\iota\mu\alpha$ = sapunica)
- holesterički (po holesterolu, čiji estri po pravilu obrazuju ovaj tip mezofaze)

Ovakva podela važi kako za termotropne, tako i za liotropne tečne kristale. Šematski prikaz uredjenosti pojedine grupe dat je na sl.br. I.1.2.

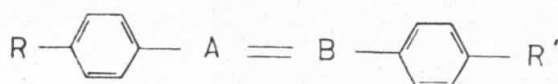


- Sl.br. I.1.2 a) izotropna faza: molekuli su neuredjeni
b) nematička faza: molekuli su uredjeni u jednom pravcu, ali su težišta molekula haotično rasporedjena
c) smektička faza: težišta molekula su uredjena u paralelnim ravnima; uzdužne ose molekula su normalne na te ravni
d) holesterička faza: u jednoj 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.

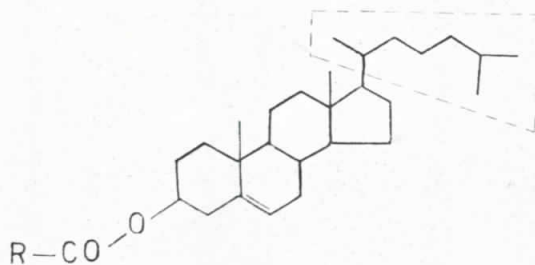
Strukturu tečnih kristala formiraju uglavnom:

- 1) organski molekuli sa opštom formulom

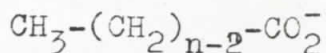


gde su R i R' kratki, elastični lanci. Klasični predstavnici su p-azoksianizol (PAA), koji se odlikuje čvrstim jezgrom dužine ~ 2 nm i debljine $\sim 0,5$ nm, kao i N-(n-metoksibenziliden)-n-butilanilin (MBBA)

- 2) estri holesterola sa opštom formulom

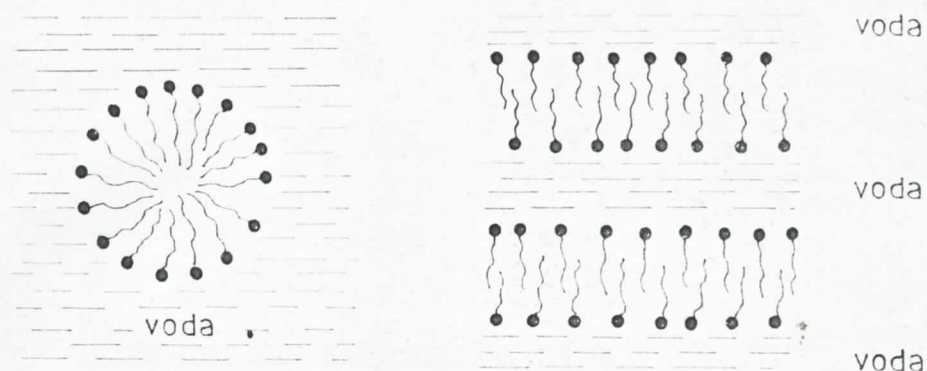


- 3) izdužena spiralna jezgra - koja se javljaju kod nekih sintetičkih polipeptida, zatim kod DNK i kod nekih virusa (VTM)
- 4) složenije kombinacije molekula i jona - Tipičan primer ovakvih struktura je nadjen u sistemima sapun-voda. Ove kombinacije se sastoje iz alifatičkih anjona



i pozitivnih jona (Na^+ , K^+ , NH_4^+ i dr.)

Grupa CO_2^- uspostavlja tesni kontakt sa molekulima vode, dok nepolarni alifatički lanac izbegava kontakt sa vodom. Jedinjenja kod kojih se ovakvi uslovi javljaju nazivaju se AMFIFILNA (vidi sl.br.1.1.3)



Sl.br. I.1.3 Raspored lanaca u amfifilnom rastvoru

- Značajan sastavni deo molekula mnogih supstanci koje obrazuju mezofazu su benzolovi prstenovi. Oni umnogome povećavaju polarizovanost molekula i sa tim indukovane dipolne interakcije.

(70), (72), (90), (93), (96), (100), (102)

2. TEČNI KRISTALI NEMATIČKOG TIPa

2.1. OPŠTE OSOBINE I GRADJA NEMATIKA

Naziv nematik potiče od G.Friedel-a, a izveden je od grčke reči νημα =konac, nit, što je povezano sa odredjenim formacijama molekula, nalik na niti, koje se javljaju u ovom tipu tečnih kristala.

U nematičkoj mezofazi moguća je translacija molekula u bilo kom smeru, zbog čega je ovakva mezofaza "tečnija" od ostalih tipova. Viskoznost nematičkih tečnih kristala je istog reda veličine kao kod običnih tečnosti.

Od 1930. godine sporno je pitanje, dali su kod nematičkih tečnih kristala molekuli uredjeni na širem području ili ne. Deo fizičara sa Kaslom i Ornsteinom je mišljenja da su molekuli uredjeni u manjim skupinama koje plivaju medju neuredjenim molekulima. Uredjene skupine su imenovali "swarms" (rojevi) (24), (28), (29), (32). Svaka skupina sadržala bi $\sim 10^5$ molekula. Smerovi uzdužnih osa molekula u pojedinoj skupini su različiti i slučajno rasporedjeni.

Nasuprot tome, postoji kontinuumaska teorija, koja negira postojanje rojeva. Ovu teoriju postavili su Zocher i Onsager, a razvio je Frank. (22), (34), (56), (67)

Ukratko izložene osobine nematičkih tečnih kristala su sledeće:

-U rasporedu težišta molekula ne postoji uredjenost na daljinu. Posledica toga je da na rentgenogramu ne postoje bravovski pikovi. Korelacija težišta molekula je slična korelaciji težišta molekula u običnoj tečnosti. Otuda sledi velika

viskoznost nematika, koja kod tipičnih nematika iznosi oko 0,01 Pa.s.

-Pojavljuje se određena uredjenost pravaca molekula; oni teže da se postave paralelno nekoj osi, koju karakteriše jedinični vektor \vec{n} . To se ogleda kod svih makroskopskih tenzorskih svojstava. Na primer, nematici su optički jednosne sredine, sa optičkom osom duž \vec{n} .

- Pravac \vec{n} je proizvoljan u prostoru i praktično je određen slabim silama (na pr. uticaj zidova posude)

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

- Molekuli koji grade nematičku mezofazu moraju imati osobinu da se ne razlikuju od svog ogledalskog lika (nema razlike između leve i desne forme). U slučaju da ovaj uslov nije ispunjen, sistem mora biti 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, te stoga 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 nadjeno u čvrstom stanju kod takvih jedinjenja.

U normalnim uslovima nematici su mutni. Rasejanje vidljivog dela spektra je kod nematika 10^6 puta jače nego kod izotropnih tečnosti. To je jedan od razloga zbog kojih se u početku sumnjalo u postojanje tečnih kristala. Privlačno je bilo smatrati da se oni sastoje od mnoštva malih kristalića u tečnoj fazi, pri čemu je razmera kristalića uporediva sa talasnom dužinom vidljivog svetla. Postepeno je utvrđeno da je jako rasejanje svetlosti unutrašnje svojstvo oštro određenih nematičkih mezofaza. Prva detaljnija ispitivanja u ovoj oblasti vršio je Chatelain (48).

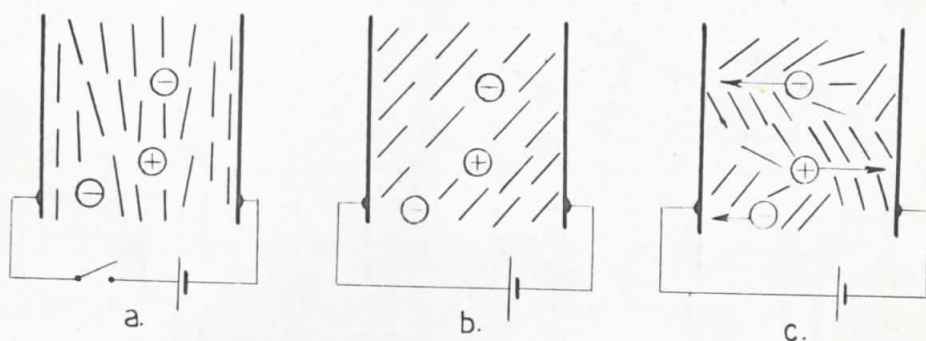
Tipični pretstavnici nematogenih jedinjenja su: para-azoksi anizol (PAA), p-azoksi-fenetol, anisaldezín, dibenzol-benzidin i dr.

2.2. DINAMIČKO RASEJANJE SVETLOSTI U NEMATICIMA

Nematički tečni kristali u električnom polju ispoljavaju sposobnost dinamičkog rasejanja svetlosti.

U manjoj zapremini tečnog kristala postoji približna orijentacija molekula u jednom smeru. Taj smer se sa udaljenjem od posmatrane tačke proizvoljno menja (sl.br. I.2.1, a). Pošto molekuli tečnog kristala imaju dipolni momenat, to pod uticajem električnog polja, molekuli su prisiljeni da se obrnu tako da se smer polja i osa dipolnih momenata poklapaju (sl.br. I.2.1, b). Medjutim, u realnom slučaju u tečnom kristalu su prisutni joni (nečistoće ili disocioni produkti nematičkih molekula). Električno polje prisiljava jone da se kreću prema elektrodama. Ako se smer dipolnog momenta poklapa sa uzdužnom osom molekula, neće se dogoditi ništa posebno; joni na putu do elektroda neće prouzrokovati veće promene.

Medjutim, kada se pravci dipolnog momenta molekula i njegove uzdužne ose ne poklapaju, u takvim tečnim kristalima joni koji se kreću ka elektrodama prouzrokuju velika područja turbolencije, koja rasipaju vidljivu svetlost (sl.br. I.2.1, c).



Sl.br. I.2.1 Dinamičko rasejanje svetlosti

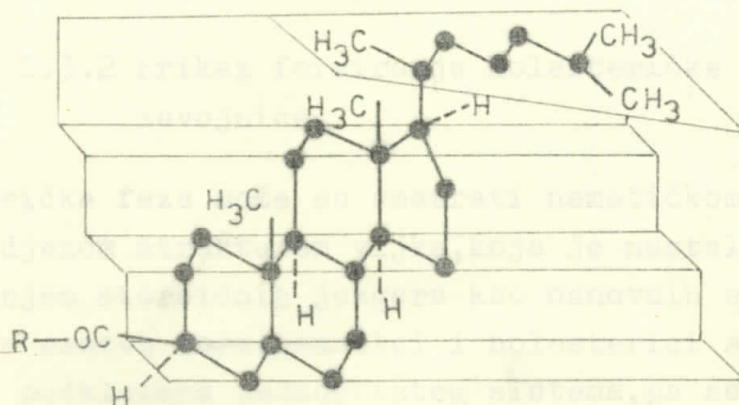
Opisana pojava naziva se dinamičko rasejanje svetlosti (Dynamic Scattering) i ima veoma veliku primenu u tehnici, na pr. za izradu indikatora (Displaya), svetlosnih prekidača i dr. (48), (78), (87), (88), (97), (107), (120).

3. TEČNI KRISTALI HOLESTERIČKOG TIPa

3.1. OPŠTE OSOBINE I GRADJA HOLESTERIKA

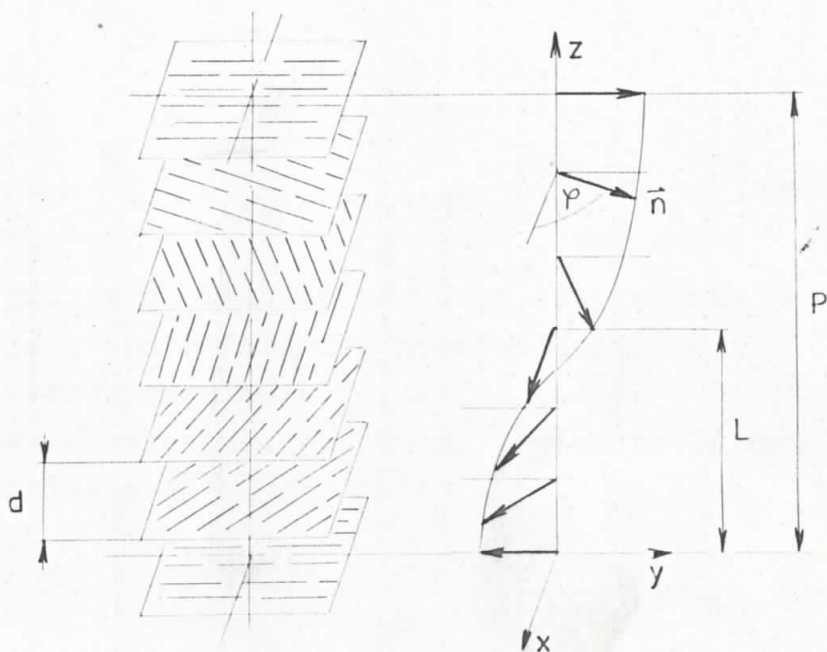
Ako se molekuli u nematičkoj tečnosti razlikuju od svog ogledalskog lika, to se u strukturi tečnog kristala pojavljuju spiralni oblici. Poseban slučaj nematičke strukture pokazuju estri holesterola i druga jedinjenja sa slično gradjenim molekulima. Otuda se ovakva spiralna faza naziva holesteričkom.

Molekuli holesterola i njegovih derivata su pločasti i izduženi. Uredjeni su po slojevima, a uzdužne ose molekula leže u ravni sloja, paralelno jedna sa drugom. Prisustvo steroidnog jezgra (vidi sl.br. II.1.1) u molekulima jedinjenja koja obrazuju holesteričku mezofazu uslovljava specifičnu prostornu konfiguraciju ovih molekula. Jedna od mogućih konfiguracija prikazana je na sl.br. I.3.1.



Sl.br. I.3.1 Prikaz jedne od mogućih konfiguracija holesteričkog molekula

Molekuli sadrže elemente "dvo-stoličaste" konfiguracije, a pri slaganju po principu "ključ-brava", molekuli u jednom sloju moraju biti 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 (vidi sl.br. I.3.2).



Sl.br. I.3.2 Prikaz formiranja holesteričke zavojnice

Holesterička faza može se smatrati nematičkom tvorevinom sa odredjenom strukturom vijka, koja je nastala medjusobnim zakretanjem steroidnih jezgara kao osnovnih elemenata te strukture. Na osnovu toga, nematiki i holesterici se mogu smatrati dvema podklasama jednog istog sistema, pa se mnoge opšte teorije izvedene za nematike, mogu primeniti na holesterike kao specijalan slučaj.

Holesterici lokalno veoma podsećaju na nematike. Kod njih takodje odsustvuje uredjenost na daljinu težišta molekula u jednom sloju, koji su prvenstveno orijentisani duž ose odredjene vektorom \vec{n} . Pravac vektora \vec{n} nije postojan u prostoru, već obrazuje spiralnu konfiguraciju, (vidi sl.br. I.3.2), pri čemu su njegove komponente date jednačinama:

$$\begin{aligned} n_x &= \cos \varphi \\ n_y &= \sin \varphi \\ n_z &= 0 \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (3.1)$$

$$\varphi = q_0 \cdot z + \text{const} \quad \dots\dots\dots (3.2)$$

gde je \vec{q}_0 talasni vektor, a osa spirale je u pravcu z, koji je u opštem slučaju proizvoljan.

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

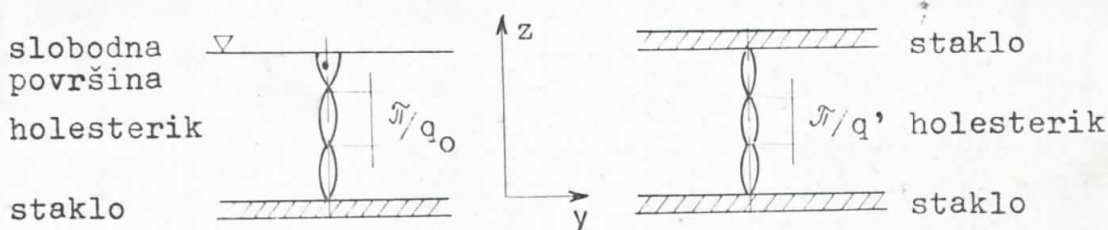
$$L = \frac{P}{2} = \frac{\pi}{q_0} \quad \dots\dots\dots (3.3)$$

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

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

3.2. PLANARNA TEKSTURA (TEKSTURA GRANŽAN-a)

Monokristal holesterika koji je opisan jednačinama (3.1) moguće je realizovati u tankim slojevima, ako su uslovi na obema stranama tangencijalni.



a) spirala ima optimalan korak

b) korak spirale se menja pod uticajem graničnih uslova

Sl.br. I.3.3 Načini formiranja planarne teksture

Tekstura prikazana na prethodnoj slici naziva se planarnom teksturom ili teksturom Granžan-a, i obrazuje se u sledećim slučajevima:

-između paralelne staklene površine i slobodne površine. Na staklenoj površini ($z=0$) ugao $\Psi(0)$ je određen pravcem brazda, koje potiču od mehaničke obrade (poliranja). Na slobodnoj površini ($z=d$) ugao $\Psi(d)$ je proizvoljan (sl.br. I.3.3, a)

-između dve polirane staklene površine (ili u rascepu dve površine, klinu) -ovde su fiksirana oba ugla i $\Psi(0)$ i $\Psi(d)$. Uopšte govoreći, spirala mora izmeniti korak, da bi zadovoljila granične uslove, a talasni vektor \vec{q}' će se razlikovati od \vec{q}_0

$$|\vec{q}'| \cdot d = \Psi(d) - \Psi(0) + n\pi \quad \dots \dots \dots (3.4)$$

gde je n ceo broj, čija je veličina određena uslovom da $|\vec{q}' - \vec{q}_0|$ bude minimalno (tj. da bude minimalna energija uvrtnja) (15), (17), (19).

3.3. OPTIČKA SVOJSTVA HOLESTERIKA

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

a) Izuzetno velika OPTIČKA AKTIVNOST jednoznačno uredjene holesteričke strukture ogleda se u obrtanju ravni polarizacije upadne svetlosti. Dok kvarc obrće ravan polarizacije za ~ 20 stepen/mm, a izotropne optički aktivne tečnosti ~ 1 stepen/mm, kod holesteričkih tečnih kristala je obrtanje ravni polarizacije reda veličine

$$\Psi/d \sim 10^4 \text{ stepen/mm}$$

Ovako velika optička aktivnost ne može da se pripíše pojedinačnoj rotacionoj sposobnosti molekula, već njihovom posebnom uredjenju u obliku zavojnice, prisutnom u holesteričkoj mezofazi.

Najboljim objašnjenjem ove pojave smatra se teorija koju je dao de Vries, a koja se bazira na nekim pretpostavkama o obliku lokalnog tenzora dielektričnog permeabiliteta. (55), (119)

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

$$\lambda = P \cdot \bar{n} \quad \dots \dots \dots (3.5)$$

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

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

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

Uz upotrebu jednačina za elektromagnetno polje, za slučaj normalnog opadnog linearno polarizovanog zraka, de Vries je pokazao da se polarizacione ravni zraka odbijenih na dvema uzastopnim granicama mezofaze obrnu za 2φ .

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

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

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

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

Pri tom je b -debljina jednog sloja, a $2 \cdot \bar{n} \cdot b$ je razlika optičkih puteva zraka odbijenih od i -te i $(i+1)$ -ve granične površine.

Iz relacije (3.5) može se zaključiti da talasna dužina svetlosti koja se najbolje reflektuje nije zavisna od ukupne debljine sloja tečnog kristala, već od koraka zavojnice P .

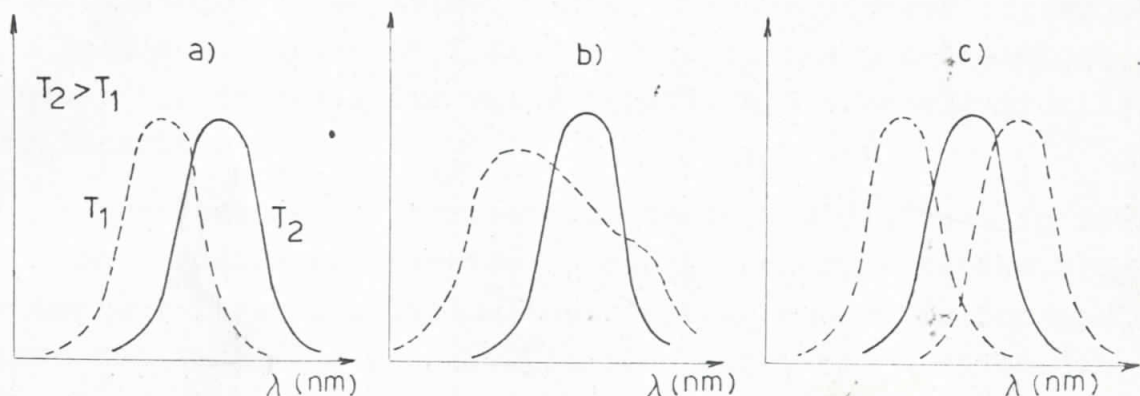
Boja reflektovane svetlosti zavisi od upadnog ugla, te od veličine koraka spirale, na šta utiču brojni uzroci (temperatura, vrsta supstance, primese, mehanička naprezanja, i dr.).

Optičkim ispitivanjima je jedno-značno potvrđeno da se holesterički tečni kristali ponašaju kao lokalno jednoosni.

(12), (27), (82), (91), (92)

3.4. PROMENA KORAKA SPIRALE.PRIMENE

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



- Sl.br. I.3.4 a) uticaj temperature na spektralnu raspodelu reflektovane svetlosti
 b) uticaj mehaničkog naprezanja na spektralnu raspodelu: bez naprezanja-uži vrh, sa naprezanjem-širi vrh
 c) upliv hemijskih dodataka na boju reflektovane svetlosti: srednji vrh-bez dodatka, desni ilevi vrh -manja koncentracija različitih dodataka

- Uticaj temperature na korak spirale Kod većine holesteričkih tečnih kristala korak spirale opada sa porastom temperature, i to često veoma jako. Na primer, kod holesteril-nonanoata, u nekom intervalu temperature blizu $74,6^\circ\text{C}$ može dostići veličinu

$$\frac{1}{P} \frac{dP}{dt} \sim 100 \text{ grad}^{-1}$$

Proučavanjem ovih pojava bavili su se Ferguson i dr., mada njihova priroda nije još sasvim jasna.

U praksi, promena koraka spirale dovodi do promene boje, ako selektivna refleksija pada u vidljivi deo spektra. Talasnu dužinu reflektovane svetlosti i temperaturni interval koji

odgovara maksimumu osetljivosti, moguće je izabrati sastavljanjem odgovarajućih mnogo-komponentnih smeša. To je dovelo do niza praktičnih upotreba tečnih kristala:

-Merenje temperature - Ispitivana površina pokriva se tankim slojem holesterika. Razlika u temperaturama pojavljuje se kao razlika u boji, što je iskorišćeno u medicini, te u industriji za različite vrste ispitivanja (mikroelektronika, krila aviona i dr.).

-Pretvaranje infracrvenog zračenja u vidljivo - Infracrveno zračenje se fokusira na tanak sloj holesterika. Sloj apsorbuje izvesnu količinu toplote, temperatura mu poraste za izvestan iznos, što prouzrokuje smanjenje koraka spirale. Lokalna promena koraka spirale ima za posledicu promenu boje vidljive svetlosti (bilo reflektovane, bilo propuštene). Ova metodika se pokazala korisnom za vizuelizaciju zračenja infracrvenih lasera.

-Uticao hemijskih primesa na korak spirale Temperaturni interval koji odgovara holesteričkoj fazi, veličina, kao i znak navoja spirale znatno se menjaju pri prelazu od jednog holesteričkog jedinjenja ka drugom. Otuda mogućnost da se svojstva smeše mogu menjati sa izmenom komponenata.

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 znatni korak spirale, a sa tim i boju.

-Uredjaj za pretvaranje ultravioletnog zračenja u vidljivo zasnovan je na ovom principu. Ultravioletno zračenje fokusira se na sloj sastavljen od smeše estera holesterola i holesteril-jodida u tragovima. Ovo jedinjenje se lako fotohemijski 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 posledic javlja se promena boje na sloju tečnog kristala.

- Utica j spoljašnjih polja na korak spirale Spirale holesterika moguće je deformisati magnetnim ili električnim poljem, što dovodi do primetnih magnetooptičkih ili elektrooptičkih efekata.

Jedan od prostih efekata pojavljuje se kada se smeša MBBA i estara holesterola nadje u promenljivom električnom polju frekvencije ~ 1 KHz. Pri tom se postiže prevodjenje polidomenskog uzorka u uređjenu planarnu teksturu, što može biti veoma podesno za praksu.

U magnetnim poljima veće jačine, pri kritičnoj vrednosti polja, dolazi do ispravljanja holesteričke spirale i prelaza holesterik \rightarrow nematik (Zakman i dr.)(129), a analogna pojava moguća je i u električnom polju (Corp. "Cseroz")

(82), (91), (92), (99), (112), (114), (126), (128), (129)

4. TEČNI KRISTALI SMEKTICKOG TIPA

4.1. OPSTE OSOBINE I GRADJA SMEKTIKA

Naziv smektik potiče od grčke reči $\sigma\upsilon\eta\epsilon\mu\alpha$ =sapunica, a predložio ga je G.Friedel (19), na osnovu sličnosti sa mehaničkim osobinama koje se pojavljuju kod sapuna.

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

Sa strukturne tačke gledišta, svi smektici se odlikuju tačno odredjenim rastojanjem izmedju slojeva, koje je moguće izmeriti pomoću difrakcije rentgenskih zraka. U većini slučajeva ovo rastojanje iznosi 2-3 nm, a pri rentgenostrukturnim ispitivanjima dobijaju se karakteristični bragovski refleksi, pri malim uglovima.

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

4.2. SMEKTICI A

Smektički tečni kristali tipa A imaju sledeće osobine:

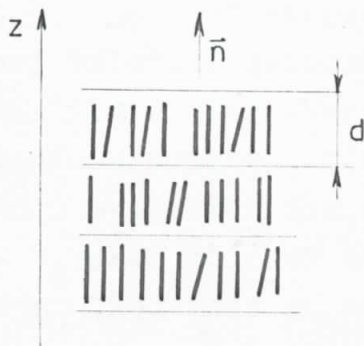
- poseduju slojevitú strukturu, sa debljinom slojeva bliskom dužini molekula;

- svaki sloj predstavlja za sebe dvodimenzionu tečnost, jer težišta molekula unutar pojedinog sloja nemaju uredjen poredak;

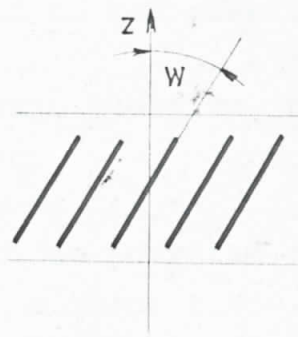
-ovi kristali ponašaju se kao optički jednoosni, sa optičkom osom OZ normalnom na površine slojeva;

-orijentacije z i $(-z)$ se ne razlikuju

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



Sl.br. I.4.1 Slojevita uredjenost smektika



Sl.br. I.4.2 Položaj molekula u smekticima C

4.3. SMEKTICI C

Struktura smektika C odlikuje se sledećim osobinama:

- svaki sloj je dvodimenziono tečan
- supstanca je optički dvoosna ($1o2$)
- smektički kristali tipa C su optički neaktivni. Medjutim, ako im se dodaju optički aktivni molekuli u strukturi se javlja spiralna konfiguracija, što izaziva jaku optičku aktivnost.

-simetrija smektika C se može opisati oznakom Šenflisa C_{2h} -osa prvog reda, sa normalnom ravni (x, z) na nju.

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

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

4.4. SMEKTICI B

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

Karakteristična mikroskopska slika kod ovog tipa 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.

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

Mogu se javiti dve varijante smektika B:

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

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



gde S označava čvrstu fazu (solidus).

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

1) Interakcije Van der Waalsa između benzolskih prstenova - moraju biti dovoljno slabe zbog velikog rastojanja između slojevima

2) Direktno interakcije između lanaca dva molekula. Ove interakcije su jake kod "čvrstih" lanaca, a slabije kod "tečnih" lanaca.

REFERENCIJE

1. REINITZER F./Monatsh 9,421 (1888)
2. LEHMANN O./Z.Phys.Chem.(Leipzig) 4,462 (1889)?
3. LEHMANN O./Z.Krist. 18,464 (1890)
4. QUINCKE F./Annalen 53,613 (1894)
5. TAMMAN G./Ann.Physik. 4,524 (1901)
6. TAMMAN G./Ann.Physik. 8,103 (1902)
7. TAMMAN G./Ann.Physik. 19,421 (1906)
8. NERNST W./Z.Elektrochem. 12,431 (1906)
9. REINITZER F./Ann.Physik. 27,213 (1908)
10. LEHMANN O./Ann.Physik. 25,852 (1908)
11. LEHMANN O./Ann.Physik. 27,1099 (1908)
12. MAUGUIN C./Phys.Z. 12,1011 (1911)
13. SANQUIST H./Ber. 48,2054 (1915)/J.Amer.Chem.Soc. 40,
556 (1916)
14. GAUBERT P./Compt.rend. 163,392 (1916)
15. GRANDJEAN F./Compt.rend. 166,165 (1917)
16. MOLL W. and ORNSTEIN L.S./Proc.Acad.Sci.Amsterdam
21,259 (1917)/Verslag.Acad.Wetenschappen
Amsterdam 26,1442 (1918)
17. GRANJEAN F./Compt.rend. 172,71 (1921)
18. LEHMANN O./"Flüssige Kristalle und ihr scheinbares
Leben", Leopold Voss, Leipzig (1921)
19. FRIEDEL G./Ann.Physique 18,273 (1922)
20. RIWLIN R./Dissertation, Utrecht (1923)
21. Mc BAIN J.W./"Colloid Chemistry", Chemical Catalogue
Co., Inc., New York, vol I, 138 (1926)
22. ZOCHER H./Phys.Z. 28,790 (1927)/Trans.Faraday Soc.
29,945 (1933)/Kolloid Z. 75,161 (1936)/
Ann.Phys. 31,570 (1938)
23. WAN WYK A./Ann.Physik. 3,879 (1929)
24. KAST W./Z.Physik. 71,39 (1931)/Phys.Z. 36,869 (1935)
25. OSTWALD W./Z.Krist. 79,222 (1931)

26. OSEEN C.W./Z.Krist. 79,175 (1931)/Trans.Faraday Soc. 29,883 (1933)
27. ORNSTEIN L.S./Z.Krist. 79,10 (1931)/Kolloid Z. 69, 137 (1934)
28. ORNSTEIN L.S. and KAST W./Trans.Faraday Soc. 29,931 (1933)
29. LAWRENCE A.S.C./Trans.Faraday Soc. 29,1008 (1933)
30. STEWART G.W./Trans.Faraday Soc. 29,982 (1933)
31. BERNAL J.D./Trans.Faraday Soc. 29,919 (1933)
32. ORNSTEIN L.S./Kolloid Z. 69,137 (1934)
33. FREDERICKS V. and ZOLINA V./J.Russ.Phys.Chem.Soc 62, 457 (1930)/Trans.Faraday Soc. 29,919 (1933)
34. ZOCHER H./Kolloid Z. 75,161 (1936)/Ann.Phys. 31,570 (1938)
35. BENESCHEVICH D./Acta Phisichochim. SSSR 4,607 (1936)
36. CVETKOV V./Acta Phisichochim. SSSR 6,865 (1937)
37. TROPPEL H./Ann.Physik. 30,371 (1937)
38. VOLD, FERGASON/J.Amer.Chem.Soc. 60,2066 (1938)
39. LAWRENCE A.S.C./Trans.Faraday Soc. 34,660 (1938)
40. LAWRENCE A.S.C./J.Roy.Microscop.Soc. 58,30 (1938)
41. NAGGIAR V./Compt.rend. 208,1916 (1939)
42. CVETKOV V./Acta Phisicochim. SSSR 11,537 (1939)
43. MATHIEU J./Bull.Soc.franc.Mineral. 62,174 (1939)
44. BRANNER F./Nord.Kemikermode.Fohr. 5,207 (1939)
45. Mc BAIN, VOLD and FRICK/J.Phys.Chem. 44,1013 (1940)
46. VOLD, REIVERE and Mc BAIN/J.Amer.Chem.Soc. 63,1293(1941)
47. CVETKOV V./Acta Physicochem. SSSR 16,132 (1942)
48. CHATELAIN P./Bull.Soc.franc.Mineral. 66,105(1943)
49. CVETKOV, SOSNOVSKI/ZETF 13,353 (1943)
50. GONICK and Mc BAIN/J.Amer.Chem.Soc. 68,683 (1946)
51. DREYER J.F./J.Phys.Colloid Chem. 52,808 (1948)
52. MARSDEN and Mc BAIN/J.Phys.Coll.Chem. 52,110 (1948)
53. PHILIPPOFF and Mc BAIN/Nature 164,885 (1949)
54. CNSAGER L./Ann.N.Y.Acad.Sci. 51,627 (1949)
55. VRIES N.de/Acta Cryst. 4,219 (1951)

56. DREYER J.F./us Patent 2,524,286. Chem.Abs. 45,3534 (1951)
57. WINSOR P.A./J.Phys.Chem. 56,391 (1952)/Nature 173, 81 (1954)/J.Colloid Chem. 10,88 (1955)
58. GRAY G.W./Nature 172,1137 (1953)
59. GRAY G.W. and JONES B./J.Chem.Soc. 236 (1955)
60. GRAY G.W./J.Chem.Soc. 3733 (1956)
61. ROBINSON C./Trans.Faraday Soc. 52,571 (1956)
62. FLORY P.J./Proc.Roy.Soc. 234A,73 (1956)
63. BROWN G.H./Chem.Rev. 57,1049 (1957)
64. ROBINSON C./Disc.Faraday Soc. 25,29 (1958)
65. ROBINSON,WARD,BEVERS/Disc.Faraday Soc. 25,29 (1958)
66. MAIER,SAUPE/Z.Naturforsch A13,564 (1958)
67. FRANK F.C./Disc.Faraday Soc. 25 (1958)
68. MAIER,SAUPE/Z.Naturforsch,Freiburg (1959)
69. FALGUERTTES J./Bull.Soc-franc.miner. (1959)
70. MEIER W.,MEIER G./Z.Naturforsch 16 a (1961)
71. MELANHOLIN N.M./Kristallografia,SSSR 6 (1961)
72. SAUPE,MAIER/Z.Naturforsch 16 a (1961)
73. ERICKSEN J.L./Arh.Ration.Mech.and Analysis 9,No 5 (1962)
74. ČISTJAKOV I.G./Kristallografija SSSR 7,No 5 (1962)
75. MOBIIS A.J./Acta Crystalogr. 15,No 11 (1962)
76. GRAY G.W./Molecular Structure and the Properties of Liquid Crystals,Academic Press,London (1962)
77. PORTER,JOHNSON/J.Appl.Phys. 34,No 1 (1963)
78. WILLIAMS R./J.Chem.Phys. 39,No 2 (1963)
79. WILLIAMS R./Nature 199,No 4890 (1963)
80. SAUPE,ENGLERT/Phys.Rev.Lett. 11,462 (1963)
81. LARIONOVA L.S./Kristallografia,SSSR 9,No 2 (1964)
82. FERGASON J.S./Scient.Am. 211,77 (1964)
83. SAUPE A./Z.Naturforsch A19,161 (1964)
84. ELLIOT,GIBSON/Nature(engl.) 205,No 4975 (1965)
85. SNYDER L.C./Journ.Chem.Phys. 43,4041 (1965)
86. FLORY,LEONARD/Journ.Am.Chem.Soc. 87,2102 (1965)

87. WILLIAMS, HEILMEIER/J.Chem.Phys. No 2 (1966)
88. HEILMEIER G.H./J.Chem.Phys. 44, No 2 (1966)
89. VISTIN, KAPUSTIN/Primenenie ultraakust. k isled.veščestva, Moskva (1965)
90. SACKMANN, DEMUS/Mol.Cryst. 2, 81 (1966)
91. FERGASON, GOLDBERG, NADALIN/Mol.Cryst. 1, 315 (1966)
92. FERGASON J./Mol.Cryst. 1, 309 (1966)
93. SAUPE, ENGLERT/Mol.Cryst. 1, 503 (1966)
94. SKOULIOS A./Adv.Colloid Interf.Sci. 1, 79 (1967)
95. CVETKOV, RJOMCEV/DAN SSSR 176, 382 (1967)
96. SAUPE A./Angew.Chem.(engl.) 7 (1968)
97. HEILMEIER, ZANONI and BARTON/Proc. IEEE 56 (1968)
98. VAN RAULTE J./Proc. IEEE 56 (1968)
99. HAAS, WYSOCKI/Mol.Cryst.Liquid Crystal. 7 (1969)
100. SACKMANN, DEMUS/Fortsch.chem.Forssch. 12 (1969)
101. GRAY G.W./Mol.Cryst.Liquid Cryst. 7 (1969)
102. TAYLOR, FERASON and ARORA/Phys.Rev.Lett. 24, 25 (1970)
103. HEILMEIER, ZANONI and BARTON/IEEE Trans.Electron.Dev. ED-17 (1971)
104. Crsay Group on Liquid Crystals, La Recherche 12 (1971)
105. ENNUALT, FERGASON/Mol.Cryst.Liquid Cryst. 13 (1971)
106. DEMUS, DIELE /Mol.Cryst.Liquid Cryst. 15 (1971)
107. HELFRICH, OH/Mol.Cryst.Liquid Cryst. 14 (1971)
108. YOUNG, AVIRAM/Angew.Chem. 10 (1971)
109. URBACH, BILLARD/Compt.rend. 274 (1972)
110. KOPP U./Prakt.Metallogr. 9 (1972)
111. CARROL T.O./J.Appl.Phys. 43, No 3 (1972)
112. HELFRICH W./phys.Rev.Lett. 3 (1972)
113. ŽARKOVA G.M./Izv.Sib.otd.AN SSSR No3 (1973)
114. CASTELLANO, BROWN/Chem.Technol. 3, No4 (1973)
115. BOCCARA N./Ann.Phys. 76, 72 (1973)
116. STEPHEN, STRALEY/Rev.Mod.Phys. 46, 618 (1974)
117. Liquid Crystals and plastic Crystals, ed.Gray G., Winsor P., Ellis Horwood, Chichester (1974)
118. DEMUS, DEMUS and ZASCKE/"Flásige Kristalle in Tabellen, DVGI, Leipzig 1974

119. DE VRIES A./Journ.Chem.Phys. 61,2367 (1974)
120. WILLIAMS E.L./"Liquid Crystals for electronic Devices";Park Ridge,New York (1974)
121. DE GENNES P./"The Physics of Liquid Crystals", Clarendon Press,Oxford (1974)
122. Advances in Liquid Crystals,ed. Brown G.,Academic Press,New York (1975)
123. Gray G./Journ.Phys.(fr.) 36,C1 337 (1975)
124. DEMUS D./Z.Chem. 15,1 (1975)
125. BILLARD J./Compt.rend. 280 B (1975)
126. Cholesteric Liquid Crystals:their Technology and Applications,Locus (1975)
127. Liotropic Liquid Crystals,eds. P.Diehl,E.Fluck, S.Kosfeld,Springer Verlag,Berlin (1975)
128. Liquid Crystals and their Applications,ed. T. Killard,Optozonic Press,New York (1975)
129. MAIER,SACKMANN,GRABMAIER/"Applications of Liquid Crystals,Springer Verlag,Berlin (1975)
130. SICART,J./Journ.Phys.(fr.) Lett. 37 (1976)
131. PYSCHENKOV,KLEMAN/Journ.Chem.Phys. 64 (1976)
132. TIHOMIROVA,GINZBERG i dr./ZETF SSSR 24 (1976)
133. LANGEVIN D./Journ.Phys. (fr.) 36 (1976)
134. YU,LEE i dr./Phys.Rev.Lett. 36 (1976)
135. FROST,PERSHAN/Journ.Phys.Apl. 47 (1976)
136. KOVNACKI/ZETF (SSSR) 46 (1976)
137. VAN DER VEEN,HAASTRA/Journ.Phys.(fr.) L-43 (1976)
138. UKLEJA,FIRS,DOANE/Phys.Rev. 14A (1976)
139. BARRET,GASPARD i dr./Journ.Appl.Phys. 47 (1976)
140. BERMAN,GELERINTER,DE VRIES/Mol.Cryst.Liquid Cryst. 33 (1976)
141. NAGAI,MARTIN OTI,CANDAU/Journ.Apl.Phys.(fr.) 37 (1976)
142. MARTINOTY,KIRY i dr./Journ.Phys.(fr.) 38 (1977)
143. KIRY,MARTINOTY/Journ.Phys.(fr.) 38 (1977)
144. PROST,MARCE ROU/Journ.Phys.(fr.) 38 (1977)

II EKSPERIMENTALNI DEO

OSOBI NE Cholesteryl-propionata U STANJU TEČNOG KRISTALA HOLESTERIČKOG TIP A

1. PODACI O UZORKU

Uzorak sa kojim su izvodjeni eksperimenti je cholesteryl-propionat $C_{30}H_{50}O_2$, estar holesterola i propionske kiseline.

Uzorak je dobijen sintetizovanjem u "Galenici"-Beograd.

Sam holesterol $C_{27}H_{46}O$ je lipid, iz grupe steroida, i ne obrazuje mezofazu, verovatno zbog toga što OH grupa obrazuje jaku vodoničnu vezu izmedju raznih molekula. Strukturna formula holesterola data je na sl.br. II.1.1 a.

Sinonimi za holesterol su CHOLEST-5-EN-3 β -OL
CHOLESTERIN

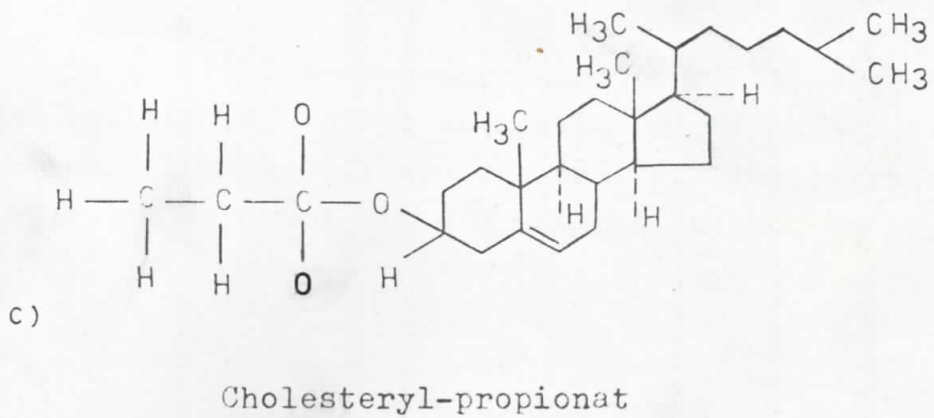
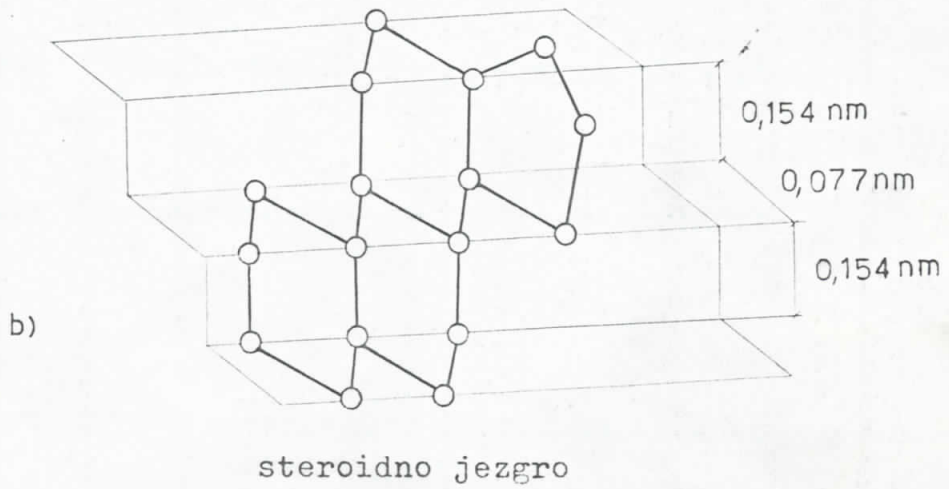
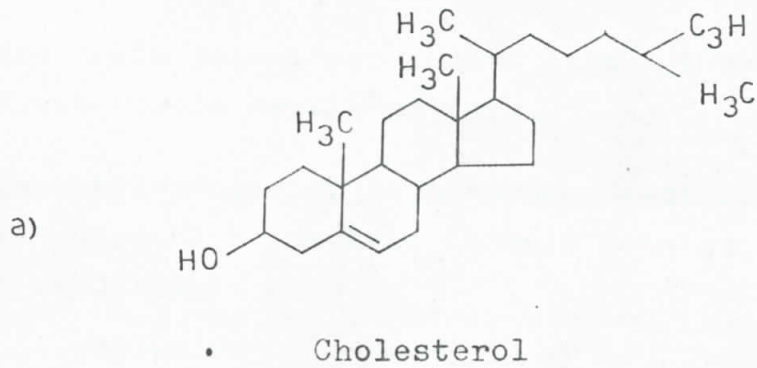
Lipidi su velika grupa estara alifatičkih masnih kiselina sa dugim lancem, koji pri hidrolizi oslobadjaju ove kiseline. Prema svom sastavu podeljeni su u tri grupe:

- proste masti
- fosfolipidi
- steroidi

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

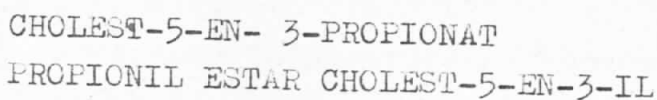
Steroidno jezgro, koje leži u stepeničasto ispresavijanoj ravni (sl.br. II.1.1, b) uzrokuje nastajanje holesteričke mezofaze, koja poseduje odredjenu strukturu vijka. Ova struktura nastaje medjusobnim zakretanjem steroidnih jezgara i uklapanjem molekula po sistemu "ključ-brava".

Estri holesterola sa kiselinama, od mravlje do miristinske, obrazuju holesteričku mezofazu, a u estrima holesterola sa



kiselinama dužih lanaca provladava funkcija lančastog dela molekula, što stvara smektičku fazu.

Cholesteryl-propionat je na sobnoj temperaturi beli kristalni prah. Njegova strukturna formula data je na (sl.br. II. 1.1,c) a sinonimi su mu



Uliteraturi se susreće više različitih podataka o temperaturnom intervalu mezofaze kod cholesteryl-propionata:

čvrst \rightarrow holesterik \rightarrow izotropna tečnost (76)
102° 116°C

čvrst \rightarrow holesterik \rightarrow izotropna tečnost (117)
99,6° 114,1°C

98° 112°
čvrst \rightleftharpoons holesterik \rightleftharpoons izotropna tečnost literat.
87° 112°C pod 7)

Pošto je interval temperatura u kojem se obrazuje mezo-faza jako zavisao od čistoće uzorka, to se ovi podaci, bez podataka o hemijskoj čistoći ne mogu smatrati relevantnim za uzorak sa kojim su izvodjeni eksperimenti u ovom radu.

2. ODREĐJIVANJE TEMPERATURNOG INTERVALA MEZOFAZE

Aparatura:

- transformator 220/6 V
- varijak transformator
- klupa za zagrevanje 400 W/220 V, sa otvorom za prosvetljavanje i sijalicom 6 V/0,5 A
- uredjaj za merenje temperature sa sondom DIGIMER I, tip ØKS 3001 "Iskra"
- binokularna lupa (PZO Poljska) sa okularom 20x i objektivom 2x

(Schematski prikaz korišćene aparature dat je na sl.br. II.2.1)

Priprema uzorka:

Čvrsti cholesteryl-propionat je stavljen na tanku staklenu mikroskopsku pločicu (20x20, TLOS Zagreb), a pri zagrevanju se u mezofazi obrazovala planarna tekstura. Eksperiment je izvođen sa pokrovnom pločicom i bez nje.

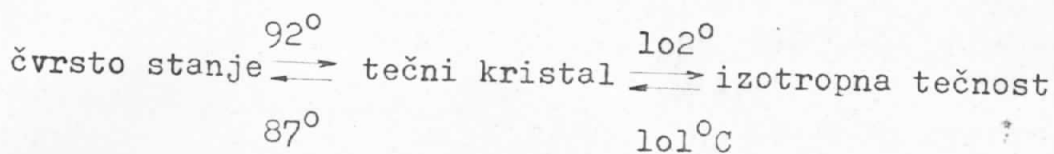
Tok eksperimenta:

Pločica sa uzorkom postavljena je na klupu za zagrevanje i kroz binokularnu lupu je posmatran preparat u svetlosti koja dolazi iz otvora za prosvetljavanje. Cilj eksperimenta je bio da se zapazi trenutak u kom se naglo menja intenzitet transparentne svetlosti kroz uzorak, i da se u tom trenutku očitava temperatura na uredjaju za merenje temperature. Sonda ovog uredjaja postavljena je na grejnu ploču, neposredno kraj uzorka.

Rezultati:

Pri ispitivanju preparata u procesu zagrevanja zapaženo je sledeće:

Temperaturni interval mezofaze može se predstaviti na sledeći način:



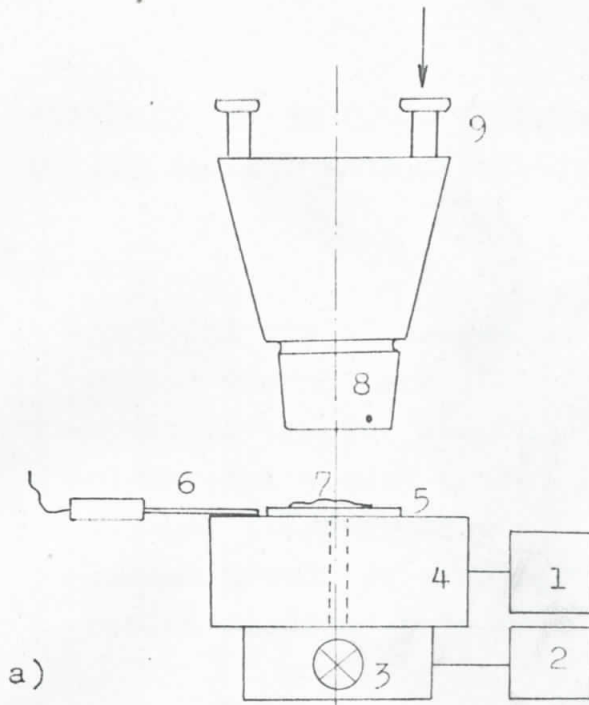
pri čemu su temperaturne granice date sa apsolutnom greškom od $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$.

Zapažena pojava nepodudaranja temperaturnog intervala mezofaze pri zagrevanju i pri hladjenju svedoči o boljoj uredjenosti tečnog kristala kada se on obrazuje pri procesu topljenja čvrstog tela, u poredjenju sa uredjenošću mezofaze koja se stvara pri prelazu iz izotropne tečnosti.

Ovu pojavu histerezisa kod cholesteryl-propionata je zapazila G.M. Žarkova 1973. godine (113), a takodje je utvrdila da neki tečni kristali ne ispoljavaju ovu osobinu (cholesteryl-nonanoat, cholesteryl-oleat).

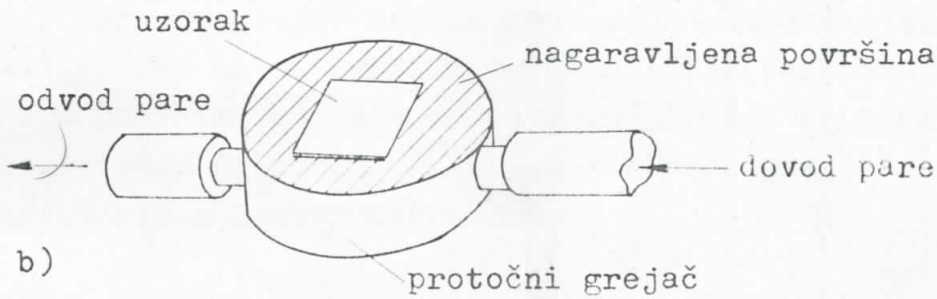
U stanju tečnog kristala cholesteryl-propionat ispoljava osobinu selektivne refleksije ljubičastog dela spektra u celokupnom temperaturnom intervalu mezofaze (kako pri zagrevanju, tako i pri hladjenju), a pri faznom prelazu tečni kristal-čvrsto stanje, reflektuje sve boje spektra, od ljubičaste do crvene.

Pošto se dobijeni podaci o temperaturnim granicama mezofaze razlikuju od podataka datih u literaturi, može se zaključiti da uzorak, sa kojim je izvodjen eksperiment, nije u potpunosti čist. Naime, tečni kristali imaju osobinu da im se temperature faznih prelaza snižavaju sa dodavanjem primesa.

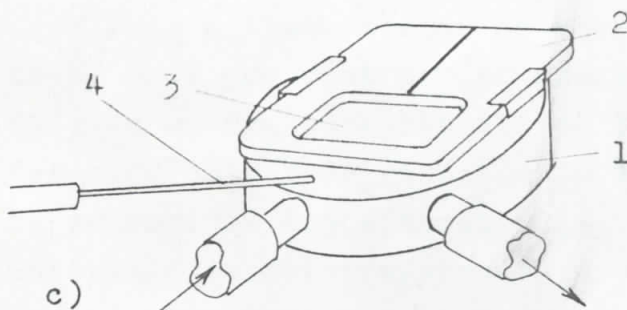


1. transformator
2. varijak transformator
3. sijalica
4. klupa za zagrevanje
5. predmetno staklo
6. sonda digitalnog termometra
7. uzorak
8. objektiv
9. okular

a)



b)



1. grejač
2. preparatska pločica
3. staklena pločica sa uzorkom
4. sonda digitalnog termometra

c)

Sl. II.2.1 a) Sematski prikaz aparature korišćene za određivanje temperaturnog intervala mezofaze
 b) protočni grejač uzorka
 c) modifikovani protočni grejač uzorka

3. SNIMANJE REFLEKSIONOG SPEKTRA I ODREĐJIVANJE TALASNE DUŽINE REFLEKTOVANE SVETLOSTI

Aparatura

- protočni grejač uzorka sa sistemom za dovodjenje i odvo-
djenje vodene pare
- spektrofotometar SPEKOL
- električni grejač (rešo) 220 V
- varijak transformator
- limena posuda za grejanje vode
- etalon pločica -belo telo

Priprema uzorka

Uzorak se koristi u vidu planarne teksture, izmedju dve po-
lirane mikroskopske pločice (20x20 TLOS Zagreb).

Bakarni grejač uzorka se pomoću plamena sveće zacrni (na-
čadjavi), da bi se izbegla refleksija sa bakra. Na tako priprem-
ljenu površinu grejača postavi se pločica sa preparatom u čvr-
stom stanju (sl.br.II.2.1,b), a zatim se grejač montira na no-
sač uzorka u spektrofotometru.

Tok eksperimenta

Voda u limenom sudu se zagreva pomoću električnog grejača,
pa se kroz protočni grejač uzorka propušta vodena para, pomoću
koje se uzorak termostatira na temperaturi $98^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}$. Intenzi-
tet ključanja vode reguliše se u dovoljnoj meri promenom napo-
na na varijak transformatoru, a time se može u dovoljno širokom
intervalu birati temperatura uzorka.

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

Snimanje refleksionog spektra (radi se o regularnoj reflek-
siji) obavlja se u intervalu talasnih dužina 340-850 nm, sa dve
fotoćelije različitih osetljivosti u pojedinim delovima spektra.

Pomoću etalon pločice-belog tela snimljen je refleksijski spektar belog tela, a zatim su intenziteti refleksije preparata tečnog kristala obračunati u odnosu na intenzitete refleksije belog tela.

Dobijeni rezultati prikazani su tabelarno (Tabela II.3.1) i grafički (Grafik II.3.1), pri čemu veličina I_{tk}/I_{bt} predstavlja intenzitet refleksije tečnog kristala obračunat u odnosu na belo telo.

Analiza rezultata

Na osnovu snimljenog spektra regularne refleksije (Grafik br. II. 3.1) može se zapaziti sledeće:

cholesteryl propionat u stanju tečnog kristala ima osobinu izrazite selektivne refleksije ljubičastog dela spektra vidljive svetlosti. Maksimumu refleksije odgovara talasna dužina od 430 nm.

Grafik br.II.3.1 Refleksioni spekter Cholesteryl-propionata u stanju tečnog kristala ($t = 98^{\circ}\text{C}$)

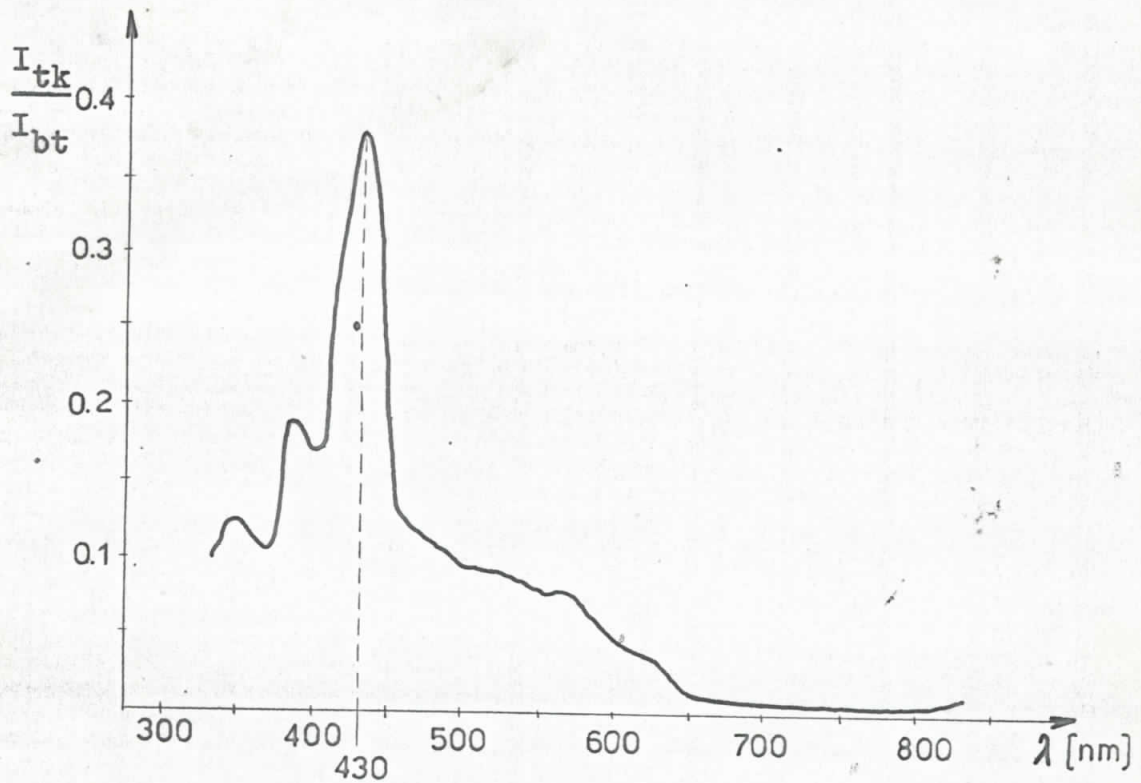


Tabela br.II.3.1

λ [nm]	λ [nm]	λ [nm]	λ [nm]
	460 0,127	610 0,059	760 0,004
	470 0,113	620 0,114	770 0,005
	480 0,106	630 0,031	780 0,005
340 0,107	490 0,101	640 0,018	790 0,005
350 0,125	500 0,097	650 0,011	800 0,005
	510 0,094	660 0,011	810 0,007
360 0,122	520 0,090	670 0,011	820 0,009
370 0,103	530 0,086	680 0,005	830 0,010
380 0,188	540 0,082	690 0,005	840 0,011
390 0,181	550 0,077	700 0,005	850 0,012
400 0,169			
	560 0,080	710 0,005	
410 0,182	570 0,077	720 0,005	
420 0,264	580 0,068	730 0,005	
430 0,378	590 0,057	740 0,005	
440 0,353	600 0,046	750 0,004	
450 0,192			

4. ISPITIVANJE OPTIČKIH OSOBINA POMOĆU POLARIZACIONOG MIKROSKOPA

Aparatura:

- polarizacioni mikroskop MIN -8(SSSR) u konstalaciji za posmatranje u reflektovanoj svetlosti;objektiv 21x,okular lox
- protočni grejač uzorka sa sistemom za dovodjenje i odvođenje vodene pare
- rezervoar(metalna posuda) za zagrevanje vode
- električni grejač(rešo) 220 V
- varijak transformator
- uredjaj za merenje temperature sa sondom DIGIMER 3001

Priprema uzorka:

Kristalni prah se postavlja na staklenu pločicu (20x20, TLOS Zagreb), a zatim na grejač koji se nalazi montiran na obrtnom postolju polarizacionog mikroskopa. Propu-štanjem vodene pare kroz grejač uzorka, isti se može održavati na željenoj temperaturi intervala mezofaze proizvoljno dugo. Pri tom se formira uzorak tečnog kristala u planarnoj teksturi (sa ili bez pokrovne pločice). Protok vodene pare kroz grejač određuje temperaturu uzorka.

Tok eksperimenta:

U odsustvu uzorka, polarizator i analizator polarizacionog mikroskopa se postavljaju u ukršteni položaj, što ima za posledicu potpuno zatamnjene vidnog polja.

Zatim se na postolje(obrtnu ploču) polarizacionog mikroskopa postavi protočni grejač i preparatska pločica čije se optičke osobine ispituju.

Ispitivanja su vršena u ortoskopskom i konoskopskom posmatranju.

a) Ortoskopsko posmatranje

Kada se kroz ukrštene polarizator i analizator posmatra čvrsti kristal, na sobnoj temperaturi, zapaženo je sledeće:

-vidno polje koje je bilo tamno zbog ukrštenih polaroida, postaje osvetljeno. U toku rotacije uzorka za 360° , vidno polje se četiri puta zatamnjuje i osvetljava. Između dva položaja zatamnjenja, umesto bele svetlosti se pojavljuju interferentne boje, jasno se uočavaju površine zrnaca kristala i granice između njih.

Zapažene osobine odgovaraju osobinama optički jednoosnog kristala.

Ako se zagrevanjem uzorak dovede u stanje tečnog kristala, zapaža se sledeće:

-pri ukrštenim polaroidima vidno polje postaje znatno osvetljeno, daleko jače nego kada je uzorak u čvrstom stanju. Obrtanjem uzorka zapaža se zatamnjenje i osvetljavanje vidnog polja četiri puta u toku 360° .

Između dva zatamnjenja vidnog polja zapažaju se karakteristične teksture: refleksi u vidu polja sa "listićima deteline", koji potiču od konfokala u holesteričkoj tečnosti (konfokalna tekstura) i karakteristični oblici planarne teksture (vidi sl.br. II.5.2 - 5.8).

b) Konoskopsko posmatranje

Pri ispitivanju uzorka u konoskopskom režimu (sa uključenim Bertranovim sočivom) nisu zapažene konoskopske figure, kako u čvrstom, tako ni u stanju tečnog kristala.

Zaključak

Ispitivanja uzorka pomoću polarizacionog mikroskopa pokazala su da je cholesteryl-propionat u čvrstom stanju optički aktivan, jednoosan kristal. U stanju tečnog kristala jednoosnost se zadržava, ali optička aktivnost se izuzetno povećava (uzorak u planarnoj teksturi).

5. SNIMANJE KARAKTERISTIČNIH TEKSTURA

Aparatura

- mikrofotoadapter MØH-8 (SSSR) sa kasetom (6x9)
- plan-film EFKE-21 (6x9)
- kasete za plan-film (6x9)
- ostalo kao pod 4.

Povećanje

linearno uvećanje objektiva	$V_{ob} = 21$
uvećanje okulara	$G_{ok} = 10$
popravni koeficijent	0,53
uvećanje sočiva(3)	2,5

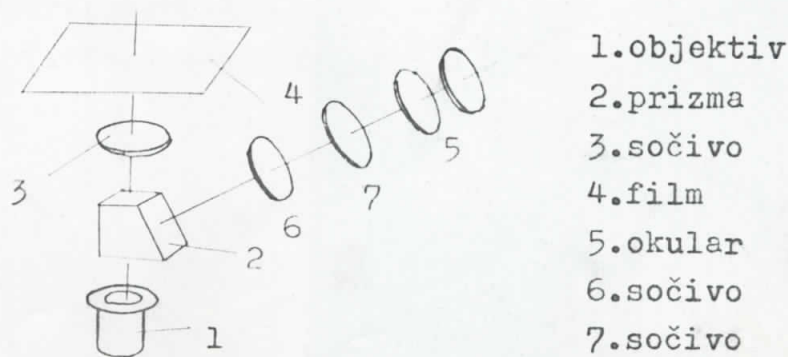
ukupno povećanje: $G = V_{ob} \times G_{ok} \times 0,53 \times 2,5$

$$G = 21 \times 10 \times 0,53 \times 2,5$$

$$\underline{G = 278 \times}$$

Postupak pri snimanju

Fotoadapter prema donjoj šemi postavlja se na polarizaci-
oni mikroskop, i stavljanjem kasete sa filmom, aparatura je spre-
mna za fotografisanje.



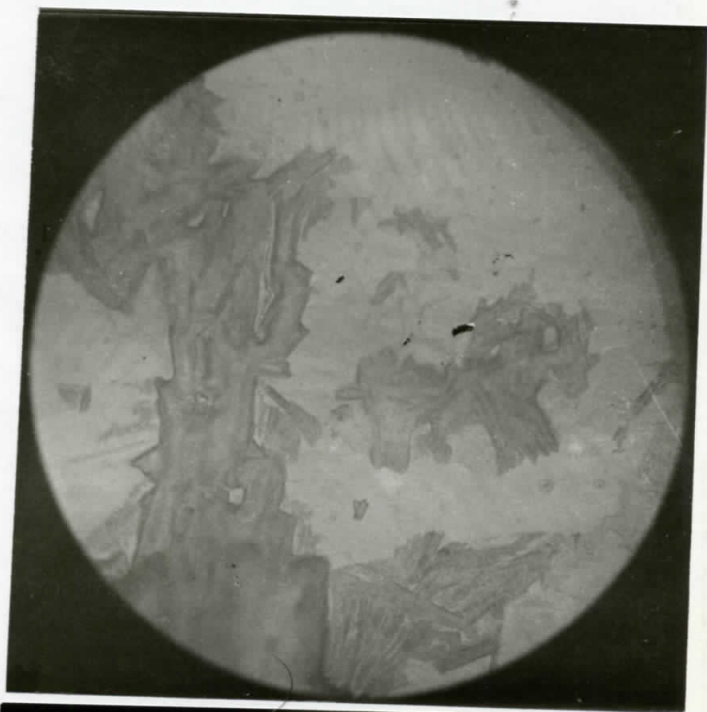
Sl.br. II.5.1 Optička šema mikrofotoadaptera

Uzorak se nalazi najpre u čvrstom stanju, a zatim u mezofazi, i fotografišu se karakteristične teksture.

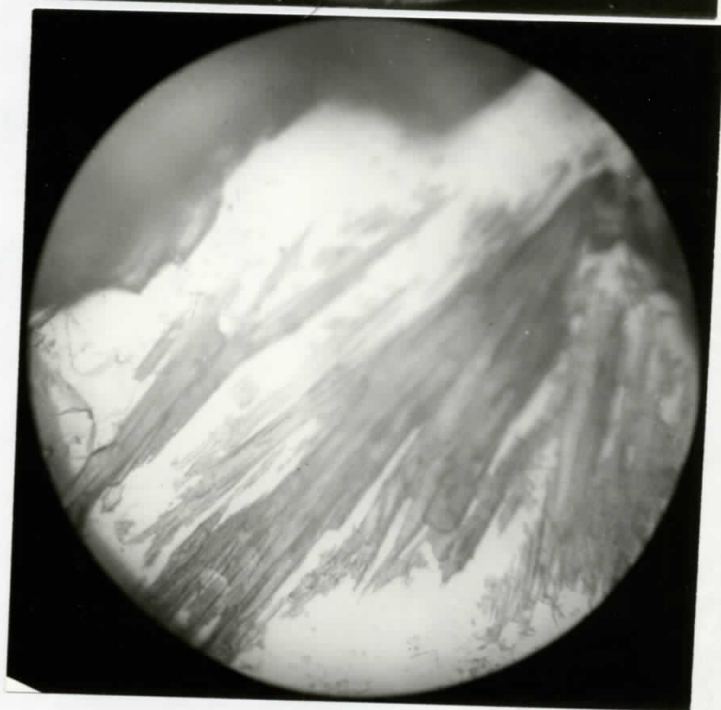
Zajednički uslovi za sve fotografije : polarizatori ukršteni, Bertranovo sočivo isključeno, blende otvorene, upotrebljen plavi filter.

REZULTATI

Sl.br. II.5.2 Karakteristična mikroskopska slika cholesteryl-propionata u čvrstom stanju; termički nertiran uzorak na sobnoj temperaturi (278x, ortoskopijski, 20 sec, plavi filter)



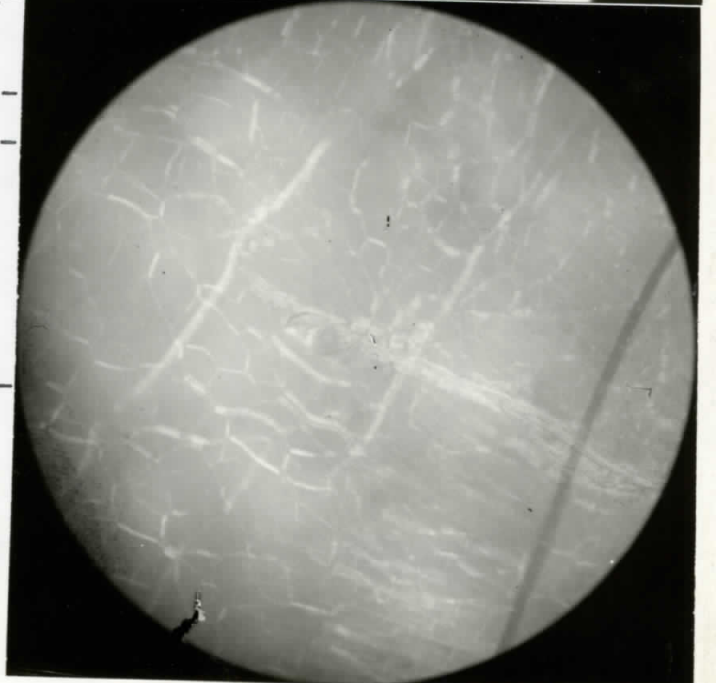
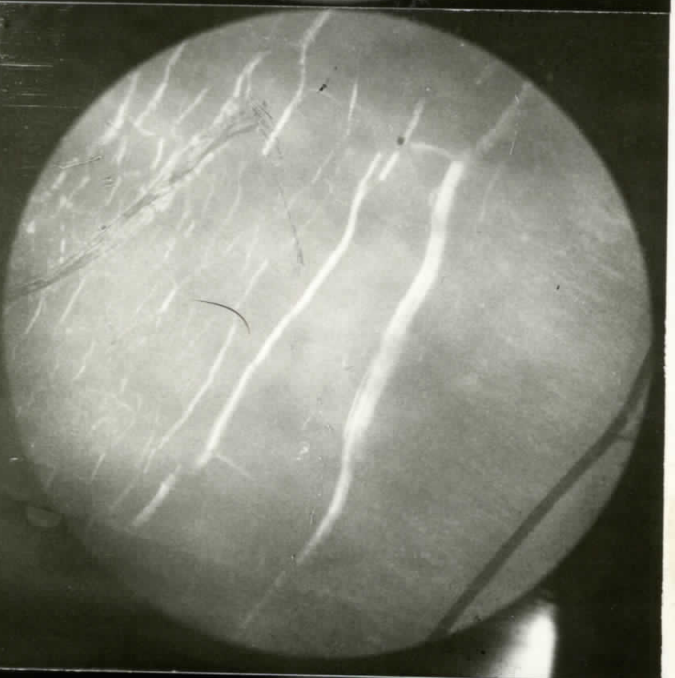
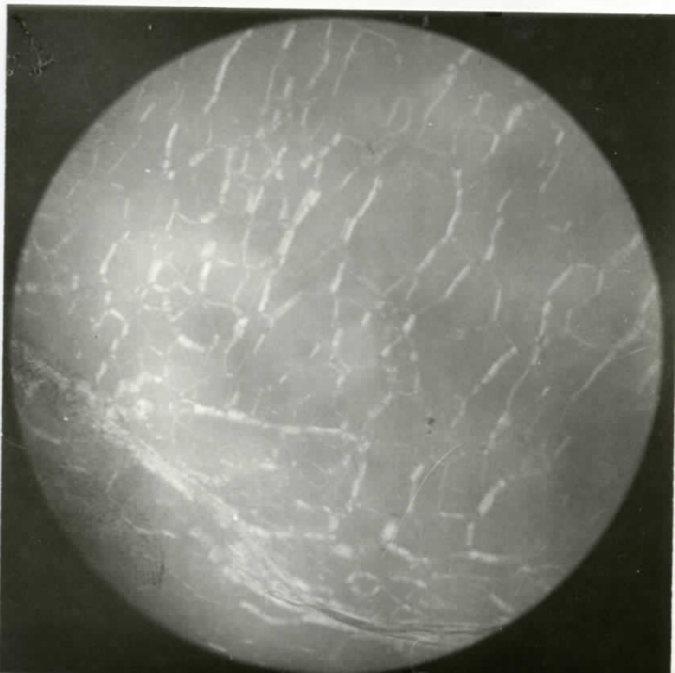
Sl.br. II.5.3 Karakteristična mikroskopska slika uzorka u čvrstom stanju, nakon termičkog tretiranja. Snimak je načinjen na sobnoj temperaturi, nakon hlađenja (278x, ortoskopijski, 20 sec, plavi filter)



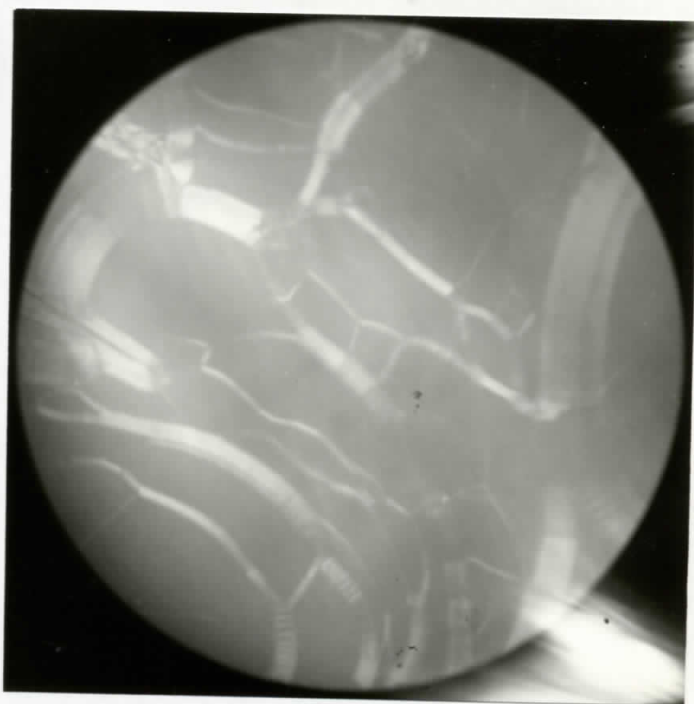
Sl.br. II.5.4 Planarna tekstura na prelazu čvrsto stanje-tečni kristal. U planarnoj teksturi uzorak je uniformno uređen, sa osom spirale normalnom na površinu sloja. Vidljive linije na površini, u obliku mreže predstavljaju linije diskontinuiteta. U donjem levom uglu vide se nerastopljeni, dugi, igličasti kristali (278x, ortoskopijski, 20 sec, bez filtra)

Sl.br. II.5.5 Planarna tekstura na prelazu čvrsto stanje-tečni kristal, između dve preparatske pločice. Vidi se izražena granica nekoliko slojeva, koji nisu ekvidistantni, zbog neparalelnosti pločica. U gornjem levom uglu je prisutan igličasti kristal, ostatak čvrste faze (278x, ortoskopijski, 10 sec, bez filtra)

Sl.br. II.5.6 Planarna tekstura između dve preparatske pločice. U središnjem delu slike naziru se granice dva ekvidistantna sloja (terase), a normalno na njih zapaža se zaostali igličasti kristal (tamna linija u donjem desnom uglu potiče od pokrovne pločice) (278x, ortoskopijski, 10 sec, bez filtra)



Sl.br. II.5.7 Čista planarna tekstura na višim temperaturama mezofaze. Vide se velike "trubice" (engl. tubes) molekula, u okviru kojih je očigledna određena uredjenost molekula (278x, ortoskopijska, 6 sec, bez filtra)



Pri mikroskopskom posmatranju mezofaze cholesteryl-propionata zapažena je i pojava konfokalne (fokal-konične) teksture, ali zbog velike dinamičnosti slike i veoma sitnih detalja, snimanje ove teksture pomoću korišćene aparature nije bilo moguće.

Konfokalna tekstura je zapažena u nižim temperaturnim delovima mezofaze, pre formiranja planarne teksture, ili u kombinaciji sa njom. Karakteristični izgled ove teksture nalikuje "polju deteline" sa puno svetlućavih četvoro-listastih figurica. Smatra se da ovakva mikroskopska slika nastaje usled prisustva kapljičastih rojeva molekula, pri čemu kapljice osciluju oko nekog svog srednjeg oblika.

6. ODREDJIVANJE INDEKSA PRELAMANJA. IZRAČUNAVANJE KORAKA HOLESTERICKE SPIRALE

Aparatura

- Abbeov refraktometar ,Carl Zeis/Jena
- ultratermostat U8- VEB Medingen/Dresden

Priprema uzorka

Uzorak cholesteryl-propionata u vidu čvrstog praha se postavi na jednu od Amici-prizmi otvorenog refraktometra. Zaptvaranjem refraktometra prah ostaje između površina Amici-prizmi.

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

Temperatura uzorka se na taj način može održavati na željenoj visini, proizvoljno dugo.

Tok eksperimenta

Obrtanjem Amici-prizmi pronalazi se položaj pri kom je vidno polje refraktometra do polovine tamno, a od polovine svetlo. Granična linija tamnog i svetlog polja dovodi se u krst končanice i na skali se pročita odgovarajuća vrednost indeksa prelamanja.

Rezultati

Stanje uzorka	t (°C)	n ₁	n ₂
čvrst kristal	24	1,553	
tečni kristal	98	1,491	1,474

Zaključak

U čvrstom stanju cholesteryl-propionat ima samo jednu vrednost indeksa prelamanja $n = 1,553$.

U stanju tečnog kristala cholesteryl-propionat dvojno prelama svetlost i ima dve vrednosti za indeks prelamanja. Na temperaturi $98 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ ove vrednosti su $n_1 = 1,491$ i $n_2 = 1,474$, a srednja vrednost indeksa prelamanja je

$$\bar{n} = \frac{n_1 + n_2}{2} = \frac{1,491 + 1,474}{2} = 1,483$$

$$\underline{\bar{n} = 1,483}$$

Pošto smo odredili srednji indeks prelamanja, a pod 3) smo, za istu temperaturu, odredili maksimum reflektovane svetlosti pri talasnoj dužini $\lambda = 430 \text{ nm}$, to na osnovu relacije (3.5) možemo izračunati korak holesteričke zavojnice:

$$\lambda = P \cdot \bar{n} \quad \dots \dots \dots (3.5)$$

$$P = \frac{\lambda}{\bar{n}} = \frac{1}{1,483} \cdot 430 = 289,95 \text{ nm}$$

$$P \sim 290 \text{ nm}$$

Na ovaj način ustanovili smo da korak holesteričke spirale kod cholesteryl-propionata iznosi $P = 290 \text{ nm}$, što je u skladu sa tipičnim vrednostima koraka spirale kod holesteričkih tečnih kristala.

7. DIFRAKCIJA X-ZRAKA

Aparatura

- rentgenski difraktometar "PHILIPS "
- modifikovani protočni grejač uzorka (vidi sl.br. II.2.1,c)
- ostali delovi aparature su identični kao pod tačkom 4.

Priprema uzorka

Preparatska pločica rentgenskog difraktometra se sa donje strane zatvori staklenom mikroskopskom pločicom, pomoću acetonskog lepka, a zatim montira na protočni grejač (vidi sl.br. II.2.1,c). Grejač sa pločicom na koju je stavljen ispitivani uzorak (tako da prekrije staklenu pločicu u tankom sloju) postavlja se na glavu difraktometra.

Tehnički podaci

- | | |
|-----------------|--|
| - vrsta X-zraka | bakar $\lambda_{Cu} = 0,1542 \text{ nm}$ |
| - vrsta filtra | nikal |
| - napon | $V = 35 \text{ kV}$ |
| - jačina struje | $I = 30 \text{ mA}$ |
| - početni ugao | $2\theta_0 = 2^\circ$ |

Rezultati

Grafik br. 7.1

Dobijeni grafik predstavlja difrakcioni spektar X-zraka dobijen na uzorku cholesteryl-propionata u čvrstom stanju, na sobnoj temperaturi. Uzorak nije bio ranije termički tretiran.

Podaci o uglovima i intenzitetima pojedinih refleksa, te uzračunate vrednosti odgovarajućih rastojanja difrakcionih ravni ($d = \lambda / 2 \cdot \sin \theta$) dati su tablici br. 7.1

Tablica br. 7.1

	<u>2θ (°)</u>	<u>I</u>	<u>d (nm)</u>
A	2,70	100	1,150
B	5,05	6,3	0,604
C	15,20	52,6	0,205
D	16,70	39,7	0,187
E	18,10	32,1	0,172
F	19,00	58,4	0,164

Grafik br. 7.2

Grafik predstavlja difrakcioni spektar dobijen na preparatu u čvrstom stanju. Ovaj preparat nije bio zagrevan preko granice mezofaze (102°C), ali je bio termički tretiran u stanje tečnog kristala. Spektar je snimljen na sobnoj temperaturi, nakon očvršćavanja iz mezofaze. Uočava se znatno smanjenje intenziteta pojedinih refleksa (C i F), dok se neki refleksi znatno pojačavaju (E)

Tablica br. 7.2

	<u>2θ (°)</u>	<u>I</u>	<u>d (nm)</u>
A	2,70	50	1,150
B	5,05	8,1	0,604
C	15,20	0,0	0,205
D	16,70	42,3	0,187
E	18,10	100	0,172
F	19,00	7,7	0,164

Grafik br. 7.3

Grafik predstavlja difrakcioni spektar X-zraka uzorka cholesteryl-propionata u stanju tečnog kristala na temperaturi $t = 94 - 95^{\circ}\text{C}$. Uočava se održavanje pikova A i B, uz odsustvo ostalih pikova koji se javljaju kod uzorka u čvrstom stanju.

Tablica br. 7.3

	<u>$2\theta (^{\circ})$</u>	<u>I</u>	<u>d (nm)</u>
A	2,70	100	1,150
B	5,05	28,6	0,604

Grafik br. 7.4

Grafik predstavlja promenu intenziteta pika A pri faznom prelazu tečni kristal-izotropna tečnost. Uočava se nestanak karakterističnog refleksa A na granici faznog prelaza ($t = 102^{\circ}\text{C}$)

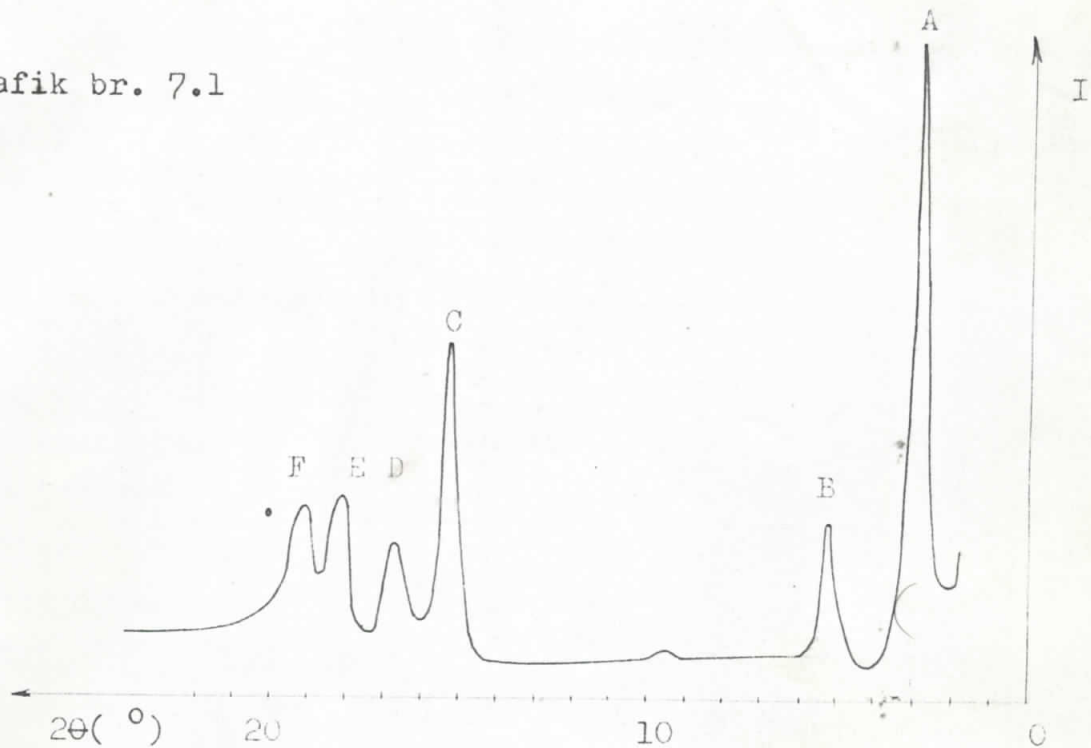
Grafik br. 7.5

Grafik predstavlja promenu intenziteta pika B pri faznom prelazu tečni kristal - izotropna tečnost i obratno. Uočava se nestanak pika na 102°C i njegovo ponovno pojavljivanje u mezofazi

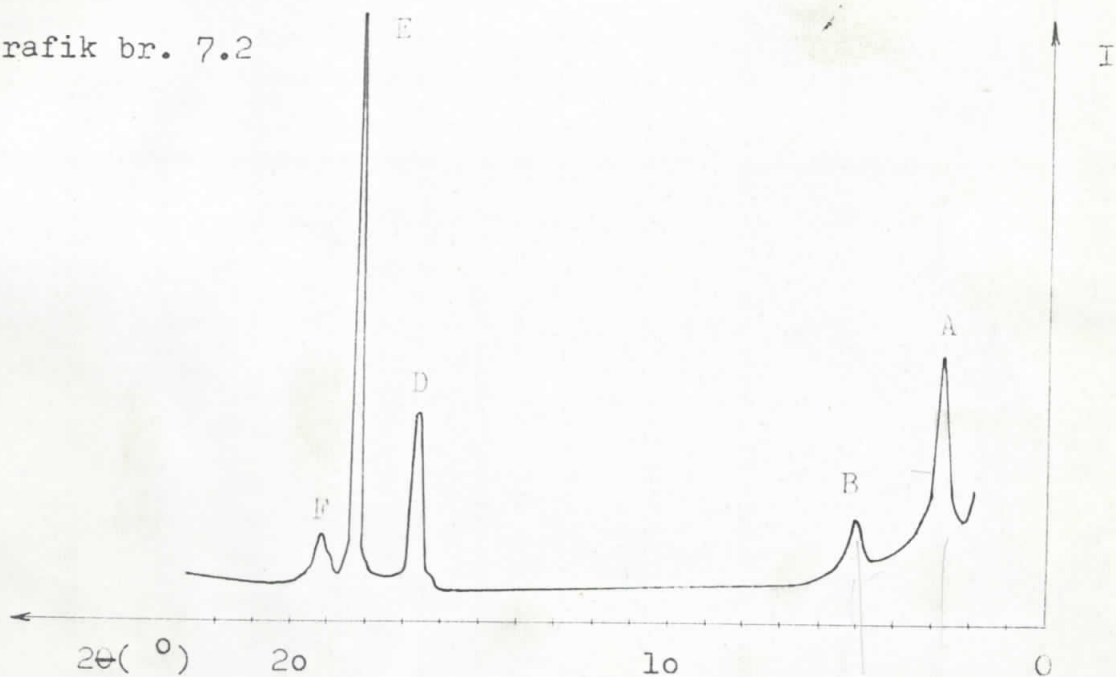
Grafik br. 7.6

Grafik predstavlja promenu intenziteta pika E u zavisnosti od temperature uzorka, a sa tim i od faze u kojoj se uzorak nalazi. Pik je prisutan u čvrstoj fazi, a nestaje u tečno-kristalnoj i izotropno tečnoj. Nakon hladjenja, ponovo se pojavljuje u čvrstoj fazi.

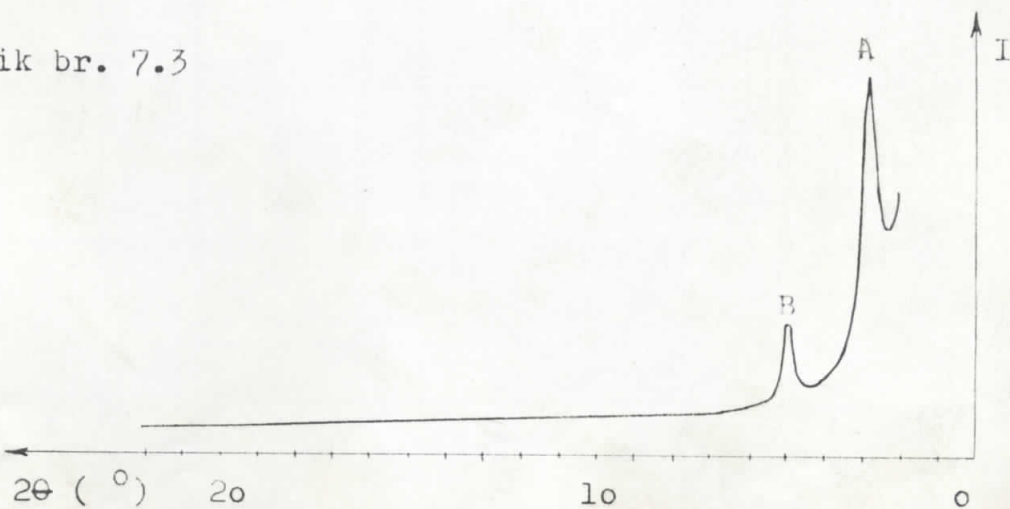
Grafik br. 7.1



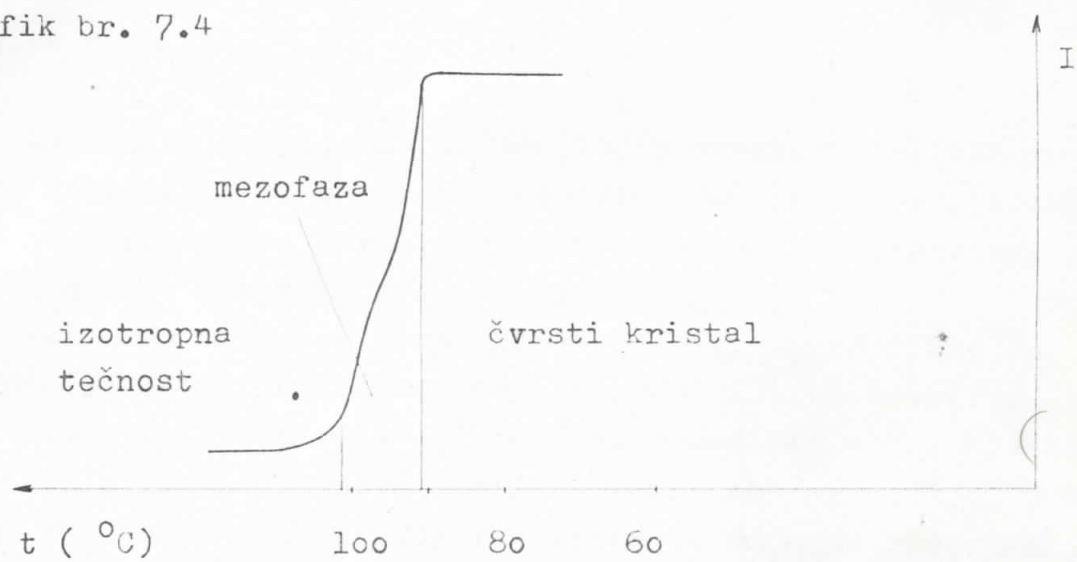
Grafik br. 7.2



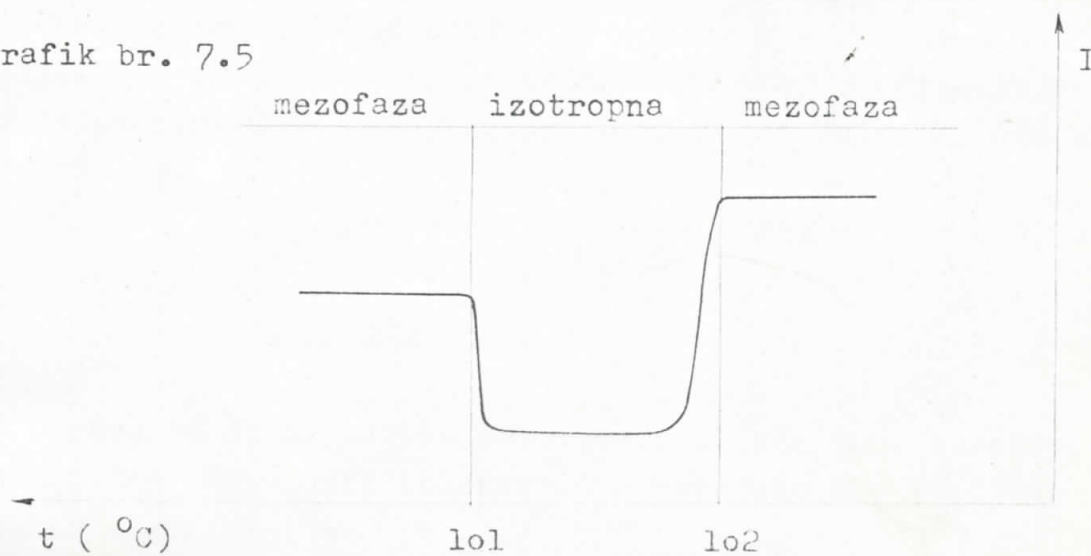
Grafik br. 7.3



Grafik br. 7.4



Grafik br. 7.5



Grafik br. 7.6



Analiza rezultata

Na osnovu snimljenih difrakcionih spektara X-zraka može se zaključiti da u tečnom kristalu cholesteryl-propionata postoje difrakcione ravni, kojima odgovaraju međjuravanska rastojanja $d_1 = 1,150$ nm i $d_2 = 0,604$ nm.

Veličina d_1 se po brojčanoj vrednosti dobro slaže sa poprečnom dimenzijom steroidnog jezgra (vidi sl.br. II.1.1,b), pa se može zaključiti da je debljina pojedinog sloja holesteričke faze u najvećoj meri određena poprečnom dimenzijom steroidnog jezgra. Na osnovu ovog rezultata takodje se može zaključiti da ose (uzdužne) molekula leže u ravni sloja.

Ako je korak holesteričke zavojnice $P = 290$ nm, a debljina pojedinog sloja $d_1 = 0,305$ nm, tada je moguće odrediti broj slojeva potrebnih da se obrazuje jedan korak holesteričke spirale:

$$N = \frac{P}{d_1} = \frac{290}{1,150} = 252,2$$

$$N \sim 252$$

Upravo na ovom podatku zasniva se objašnjenje izuzetno jake optičke aktivnosti holesteričke mezofaze, kao i pojave selektivne refleksije.

Molekuli cholesteryl-propionata u mezofazi, osim što su uredjeni po slojevima ($d_1 = 1,150$ nm), ispoljavaju težnju da se urede i u okviru jednog sloja, orijentišući se međusobno paralelno, duž pravca nekog vektora \vec{n} , pri čemu su rastojanja između molekula u jednoj ravni (sloju) određena sa $d_2 = 0,604$ nm. Mali intenzitet refleksa kojem odgovara ovo rastojanje svedoči o tome da je ova paralelnost molekula samo približna.

Na osnovu difrakcionih spektara takodje se može zaključiti da cholesteryl-propionat trpi izvesne promene u kristalografskoj strukturi nakon termičkog tretiranja u mezofazi.

Ovo se ogleda u slabijoj zastupljenosti pojedinih refleksa (A,F), jačoj zastupljenosti drugih (E), ili pak potpunom nestanku refleksa (C) (vidi grafik br. 7.2).

Izvesne promene u načinu kristalisanja mogu se zapaziti i uporedjivanjem mikrofotografija II.5.2 i II.5.3 , a ogledaju se u znatnijoj izduženosti pojedinih delova kristala.

ZAKLJUČAK

U radu su ispitivane osobine cholesteryl-propionata $C_{30}H_{50}O_2$ u stanju termotropnog tečnog kristala.

Utvrđeno je da se cholesteryl-propionat topi na $92^{\circ}C$ i da u intervalu temperatura $92^{\circ} - 102^{\circ} C$ obrazuje mezofazu holesteričkog tipa. Iznad temperature $102^{\circ}C$ javlja se izotropna tečna faza.

Prilikom hladjenja iz izotropne tečne faze javlja se termički histerezis. Fazni prelaz izotropna tečnost - mezofaza dešava se na nižoj temperaturi ($101^{\circ}C$) nego pri zagrevanju, a isto tako i fazni prelaz mezofaza - čvrsti kristal je pomeren na nižu temperaturu ($87^{\circ}C$).

Dalje je zapaženo da u čitavom temperaturnom intervalu mezofaze dolazi do pojave selektivne refleksije ljubičastog dela spektra. Na osnovu snimljenog refleksionog spektra utvrđeno je da maksimumu selektivne refleksije odgovara talasna dužina od 430 nm (pri temperaturi uzorka od $98^{\circ}C$). Talasna dužina maksimuma selektivne refleksije se ne menja duž čitavog temperaturnog intervala mezofaze, odakle se može zaključiti da korak holesteričke zavojnice kod cholesteryl-propionata nije zavisian od temperature.

Na granici faznog prelaza mezofaza - čvrsti kristal, u intervalu temperature $87^{\circ} \leftarrow 88^{\circ}C$, zapaža se promena talasne dužine selektivne refleksije (promena boje tečnog kristala), od ljubičaste, preko svih boja spektra, do crvene boje. Ova pojava se zapaža isključivo pri hladjenju, dok je pri zagrevanju nije moguće zapaziti.

Na osnovu ispitivanja vršenih polarizacionim mikroskopom utvrđeno je da cholesteryl-propionat ispoljava u mezofazi veoma jaku optičku aktivnost, te da se ponaša kao optički jednoosani kristal (u planarnoj teksturi).

Zapaženo je prisustvo planarne i konfokalne teksture u mezofazi, te izvršeno snimanje planarne teksture i čvrstih tekstura.

Pomoću Abbeovog refraktometra utvrđena je pojava dvojnog prelamanja u mezofazi, što nije karakteristično za čvrstu fazu, i izmereni su indeksi prelamanja u čvrstoj fazi i mezofazi.

Na osnovu srednjeg indeksa prelamanja $\bar{n} = 1,483$ i talasne dužine maksimuma selektivne refleksije izračunat je korak holesteričke zavojnice $P = 290 \text{ nm}$, a prema jednačini

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

Pomoću rentgenskog difraktometra izvršeno je snimanje difrakcije X-zraka, kako u čvrstom stanju, tako i u stanju tečnog kristala.

U stanju tečnog kristala ustanovljeno je prisustvo dva Bragovska pika pri malim uglovima, te na osnovu Bragovog uslova

$$\lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$$

izračunata su međuravanska rastojanja kojima ovi refleksi odgovaraju: $d_1 = 1,150 \text{ nm}$ i $d_2 = 0,604 \text{ nm}$.

Međuravansko rastojanje d_1 je po svojoj veličini u dobroj saglasnosti sa poprečnom dimenzijom steroidnog jezgra ($\sim 0,308 \text{ nm}$), pa se može zaključiti da molekuli leže sa uzdužnim osama u ravni jednog sloja, a debljina pojedinog sloja (d_1) određena je poprečnom dimenzijom molekula (debljinom molekula).

Spiralna struktura nastaje zaokretanjem molekula koji obrazuju susedne ravni, pa kada se zna korak spirale i debljina jednog sloja, moguće je odrediti broj slojeva po jednom koraku holesteričke spirale:

$$N = \frac{P}{d_1} = 252 \text{ sloj/korak}$$

Na osnovu difrakcije X-zraka može se takodje zaključiti da postoji određena uredjenost molekula u okviru jednog sloja, tako što se orijentišu paralelno duž nekog pravca \vec{n} , na međusobnom rastojanju d_2 . Prema ovakvoj interpretaciji, jedan izolovani sloj holesteričkog kristala ima osobine nematičkog kristala.

Na osnovu uporedjivanja rezultata difrakcije X-zraka dalje je utvrđeno da se prilikom kristalisanja cholesteryl-propionata iz mezofaze u čvrsto stanje neki refleksi javljaju intenzivnije nego kod termički netretiranog čvrstog kristala, a neki refleksi mogu da budu slabiji, pa čak i da nestanu (refleks pri $2\theta = 15,20^\circ$).

LITERATURA

1. Carić S. - Uvod u fiziku čvrstog stanja, II deo, Novi Sad 1977
2. Choppin G.R. and Jaffe B. - Chemistry: Science of Matter, Energy and Change, Silver Burdett Co., New York 1965 (srpskohrvatski prev. "V. Karadžić" 1972)
3. Gennes P.G. de - The Physics of Liquid Crystals, Clarendon Press, Oxford 1974 (ruski prevod "MIR" Moskva 1977)
4. Gray G.W. - Molecular Structure and the Properties of Liquid Crystals, Academic Press, London 1962
5. Gray G.W. and Winsor P.A. - Liquid Crystals and Plastic Crystals (1,2), Ellis Horwood Ltd., Chichester 1974
6. Handbook of Chemistry and Physics - 55 th Edition, 1974-1975, CRC Press, Cleveland, Ohio
7. Kapustin A.P. - Eksperimentalnie isledovanja židkih kristalov, Moskva 1978
8. Molecular Structure by Diffraction Methods, vol. 6, The Chemical Society, Burlington House, London 1977
9. Pušnik F. - Obzornik mat.fiz., 22 (1975) 1
10. Pušnik F. - Obzornik mat.fiz., 19 (1972) 2
11. Ramšek M. i Vilfan R. - Obzornik mat.fiz., 18 (1971) 2
12. Wolf R. - Mezomorfno stanje, Tehnička enciklopedija 6/660, JLZ Zagreb 1979