

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICO-QUÍMICA

DIFRAÇÃO DE RAIOS-X EM CRISTAIS LÍQUIDOS ESMÉTICOS

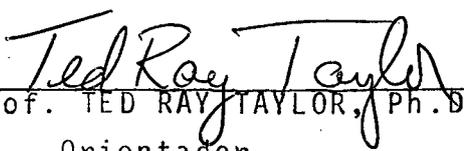
DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS

SANDRO FONTANINI
MARÇO-1981

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO
TÍTULO DE

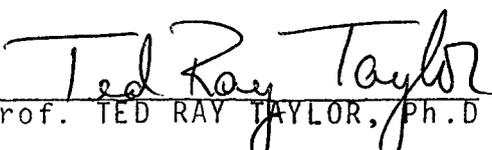
"MESTRE EM CIÊNCIAS"

ESPECIALIDADE EM FÍSICO-QUÍMICA, OPÇÃO FÍSICA MOLECULAR E
APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO.

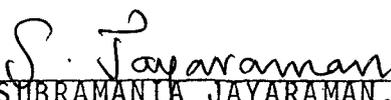

Prof. TED RAY TAYLOR, Ph.D
Orientador


Prof. FARUK J.N. AGUILLERA, Ph.D
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. TED RAY TAYLOR, Ph.D


Prof. JOEL L.R. MUZART, Ph.D


Prof. SUBRAMANIA JAYARAMAN, Ph.D

À MEUS PAIS, ESPOSA E FILHOS.

AGRADECIMENTOS

À UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

À C.A.P.E.S.

AO PROFESSOR TED RAY TAYLOR

AOS PROFESSORES DOS DEPARTAMENTOS DE FÍSICA E QUÍMICA
DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA E A TODOS
QUE COLABORARAM NESTE TRABALHO

ÍNDICECAPÍTULO I - OS RAIOS-X

- 1- Introdução 2
- 2- A física dos raios-x 2
- 3- A lei de Bragg 5

CAPÍTULO II - OS CRISTAIS LÍQUIDOS.....

- 1- Histórico 9
- 2- Classificação dos cristais líquidos..... 9
- 3- A estrutura dos cristais líquidos.....11

CAPÍTULO III - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X EM CRISTAIS LÍQUIDOS ESMÉTICOS

- 1- Introdução.....16
- 2- A fase esmética e seus padrões de difração.....17

CAPÍTULO IV - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E RESULTADOS

- 1- Introdução.....31
- 2- Montagem e procedimento experimental....31
- 3- Características do cristal líquido estudado.....36
- 4- Resultados.....36
- 5- Discussão dos resultados.....39
- 6- Interpretação dos padrões de difração do 4-butoxibenzelidina-4'-aminoacetofenona.47

CONCLUSÃO.....50

REFERÊNCIAS.....51

RESUMO

Através da análise da distância entre as camadas e dos padrões de difração de raios-x em função da temperatura das mesofases esméticas I e II do cristal líquido 4-butoxiben-zilideno-4'-aminoacetofenona constatamos não existir nenhuma alteração sensível na distância entre as camadas e no padrão de difração o que nos leva a crer que a ordenação molecular de ambas é a mesma dentro da capacidade de difração de raios-x de diferenciar estruturas diferentes.

ABSTRACT

By analysis of the distance between layers and the x-ray diffraction pattern, as a function of temperature of the smectic mesophases I and II of the liquid crystal 4-butyl-4'-nitrobenzylidene-4'-aminoacetophenone we found that there exist no marked difference in the distance between layers or the x-ray diffraction patterns which leads us to believe that the molecular organization of the two mesophases is the same within the capacity of x-ray diffraction to differentiate differences in molecular organization.

CAPÍTULO I

OS RAIOS-X

1- Introdução

Em 1912 após Laue sugerir a seu ajudante Friedrich que os raios-x possuíam um comprimento de onda adequado para serem difratados pelos átomos que constituem um cristal, teve início uma série de experimentos de grande importância para o desenvolvimento da cristalografia.

Nas mãos de W.H.Bragg e de seu filho W.L.Bragg, estes raios começaram imediatamente a produzir frutos, na resolução da estrutura dos cristais.

A descoberta desta radiação deu-se em 1895 na universidade de Würzburg quando o professor W.K. Roentgen trabalhando com tubos de alto vácuo, no qual se produziam raios catódicos, observou que o impacto destes raios sobre as paredes do tubo, originavam uma radiação penetrante e invisível que se assemelhava em muitos aspectos à luz.

2- A física dos raios-x

Elétrons acelerados por uma diferença de potencial da ordem de 10 kV ou mais, produzem ao incidir em um alvo metálico uma radiação eletromagnética com grande poder de penetração, possuindo um comprimento de onda no intervalo de 10^{-14} a 10^{-7} m. Quando a alta velocidade dos elétrons é interrompida pelo alvo são produzidos raios-x por dois processos. Este fato é refletido nos resultados obtidos, quando o espectro de raio-x produzido, é observado pela medida da intensidade como função de seu comprimento de onda para diferentes tensões no tubo.

Consideremos um voltagem $V_1 < V_c$, onde esta última é considerada crítica e depende do material. Como não existe radiação abaixo de λ_c , a partir deste ponto a intensidade aumenta até um máximo para depois decrescer, dando-nos uma distribuição contínua de comprimentos de onda.

Esta radiação é denominada de radiação contínua.

Quando aumentamos a voltagem no tubo, o comprimento de onda limite desvia para valores menores, e a intensidade de todos os λ cresce como mostra a figura 1.

A radiação contínua cuja intensidade é uma função da voltagem no tubo, é uma consequência da desaceleração rápida dos elétrons a alta velocidade pelos átomos do alvo.

Se toda sua energia cinética se converte em fótons de raios-x em um só choque, a frequência da radiação é dada pela equação :

$$eV = hf_m$$

consequentemente

$$\lambda_s = \frac{hc}{Ve}$$

onde f_m é a frequência máxima, λ_s é o comprimento de onda limite, V é a voltagem aplicada no tubo, e é a carga do elétron, c é a velocidade da luz e h é a constante de Planck.

Pelo fato de nem sempre ocorrer choques diretos, o elétron dissipará sua energia em uma série de choques oblíquos, produzindo calor ou quantas de menor energia que a máxima possível, gerando assim o espectro contínuo que se estende desde o comprimento de onda limite λ_s até comprimentos de onda mais altos como mostra a figura 1.

Quando a voltagem aplicada é igual ou maior que um valor crítico V_c que é característico do material do alvo, picos estreitos e intensos aparecem sobrepostos ao espectro contínuo. Estes máximos tem comprimentos de onda característicos do alvo e são referidos como espectro característico ou discreto que tem sua origem quando elétrons acelerados possuem energia suficiente para arrancar completamente os elétrons próximos ao núcleo nos átomos do alvo.

Estes níveis deixados vazios são ocupados por elétrons de outras camadas, dando assim o espectro de linhas características ou discreto.

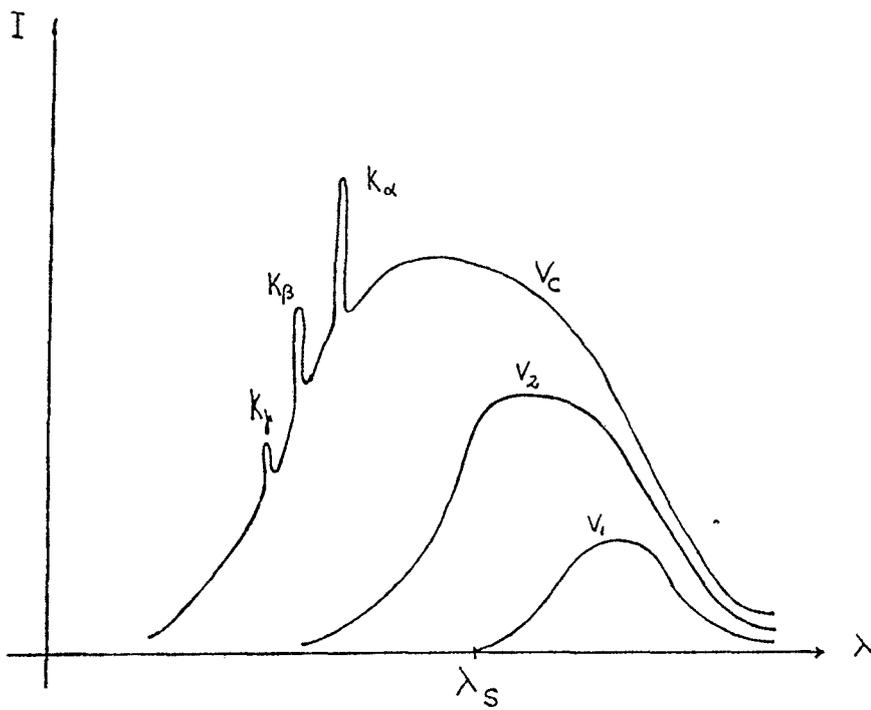


Figura 1

Emissão de raios-x de um alvo, mostrando a radiação contínua e característica do espectro.

3- A lei de Bragg

Quando um raio-x penetra num cristal, a vibração elétrica periódica da onda faz com que alguns elétrons rigidamente ligados entrem em regime de oscilação forçada gerando assim fontes secundárias de ondas eletromagnéticas, que possuem a mesma frequência e comprimento de onda que a do feixe incidente.

Dizemos então que o elétron espalha o raio-x e cada átomo atua como uma fonte secundária de espalhamento. O efeito total destas ondas é que produz a interferência das ondas difratadas.

Um cristal é um arranjo tridimensional de átomos (ou moléculas) que se constroem a partir de uma unidade fundamental de estrutura chamada célula unitária, que se repete regularmente e indefinidamente em três dimensões. Entretanto os raios espalhados pelo arranjo possuem uma relação de fase definida que resulta em uma interferência destrutiva na maioria dos casos de espalhamento, mas construtiva em outros, o que forma a onda difratada.

W. L. Bragg mostrou que é possível através de uma simples aproximação analisar o padrão de difração como uma reflexão do raio-x incidente pela série de planos atômicos existentes no cristal. A condição que governa o reforço dos raios-x espalhados por uma série de planos atômicos equidistantes, isto é, a condição sobre a qual a difração de raio-x é possível é obtida com o auxílio da figura 2.

Inicialmente consideremos o feixe paralelo monocromático de raios-x, de comprimento de onda λ , representado pelos raios 1 e 2 incidindo em um ângulo θ com o plano horizontal.

O raio 1 incide no átomo A que espalha o raio-x e o 2 incidindo em B também o espalha, em coerência com A. Os raios 1' e 2' representam o feixe espalhado em um ângulo θ' e a diferença entre eles é $Ab - Ba$ onde Ab e Ba são as frentes de onda incidente e espalhada respectivamente.

Quando a diferença de trajeto é igual a zero o raio espalhado interfere construtivamente dando o feixe difratado.

Para que os raios 3 e 4 interfiram construtivamente, a diferença de caminhos $eD + \delta f$ deve ser um múltiplo inteiro do comprimento de onda.

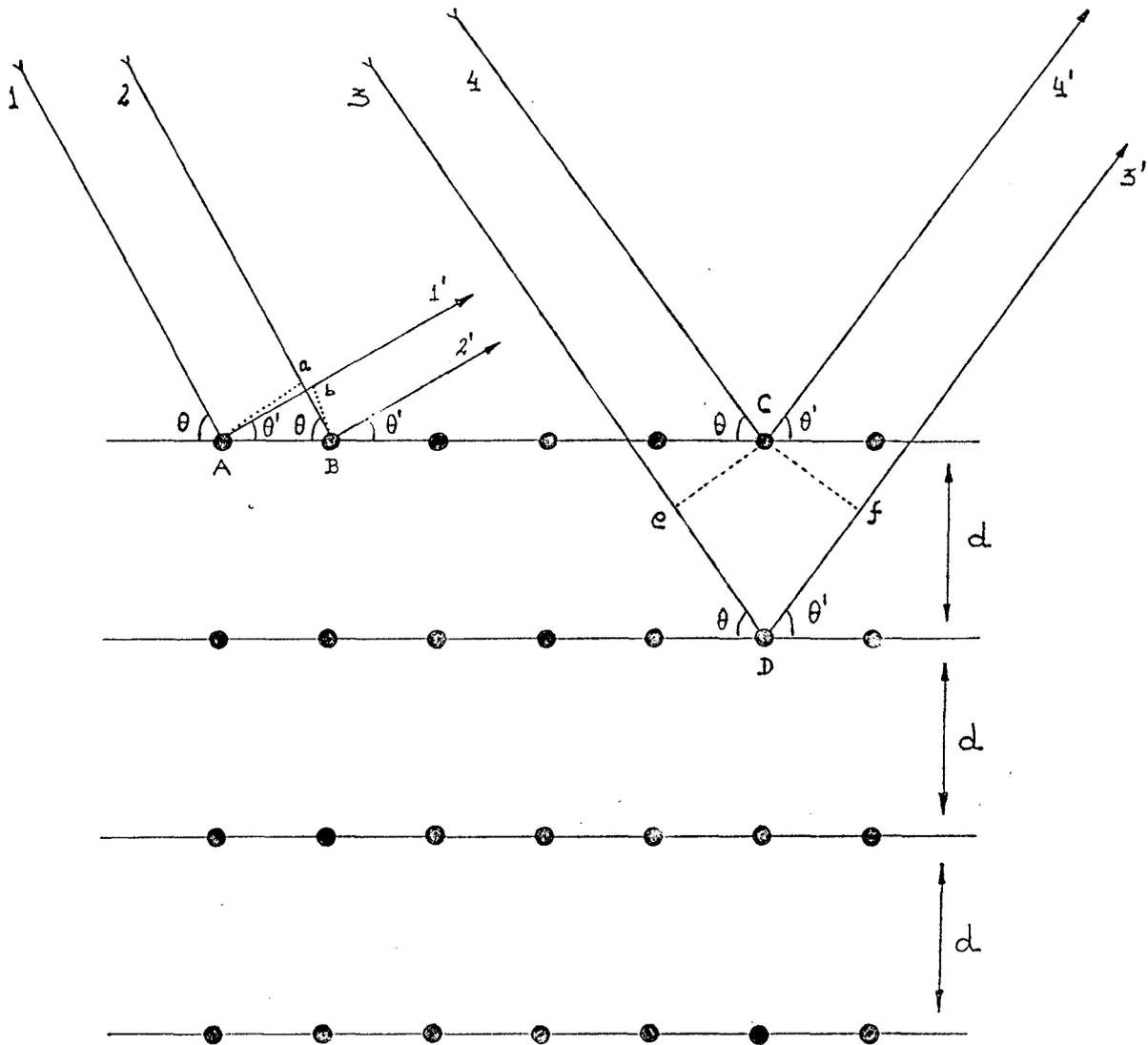


Figura 2

A figura mostra uma secção plana do cristal, onde A,B,C e D representam os átomos ou centros de espalhamento os quais formam um conjunto paralelo de planos.

Como :

$$C_e = C_f = d \sin \theta$$

e como

$$eD + Df = n\lambda$$

onde n é um inteiro chamado de ordem de difração ,

então:

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

Esta equação é conhecida como lei de Bragg.

CAPÍTULO II

CRISTAIS LÍQUIDOS

1- Histórico

O descobrimento de um estado intermediário da matéria entre o sólido cristalino e o líquido isotrópico, é creditado ao botânico australiano Friedrich Reinitzer, ao observar que o cholesteryl ester e o cholesteryl benzoate possuíam do is pontos de fusão com diferentes propriedades.

Esta observação mostrou a existência de três fases distintas : sólido, cristal líquido, líquido. Seu trabalho foi publicado em 1888.

Lehmann(1904), fez um estudo sistemático dos compostos orgânicos e encontrou muitos que exibiam propriedades si milares ao cholesteryl benzoate. Estes se comportavam como um líquido em muitas de suas propriedades mecânicas, e como um sólido cristalino ao apresentar anisotropia em suas propi edades óticas.

Esta fase intermediária recebeu o nome de Cristal líquido.

Friedel(1922), denominou este estado de mesomórfico, para evitar a confusão que o nome cristal líquido poderia su gerir, e o separou em três classes: nemático, colestérico e esmético. Mas Friedel não acreditava ser a fase colestérica uma fase a parte, e a considerou como sendo nemática.

2- Classificação dos Cristais líquidos

a- Considerações gerais sobre os estados da matéria

O estado gasoso caracteriza-se pelo fato das partículas, átomos ou moléculas, serem substancialmente independentes umas das outras exceto nos momentos das colisões, ocupando assim todo o volume que lhes for possível. ~~Já no estado~~ líquido, a sua forma está sujeita ao recipiente que o contém possuindo uma densidade definida a uma dada pressão e temperatura. A interação entre as moléculas é mais forte do que

no estado gasoso e se encontram mais próximas.

Este estado se caracteriza pela irregularidade na ordem entre as moléculas, possuindo entretanto um arranjo de curto alcance.

No estado sólido a forma dominante é a estrutura cristalina, devido a forte interação entre as moléculas. Aumentando-se a temperatura a ordem inicial é perturbada ocasionando em certo ponto o colapso da estrutura, resultando numa mudança de fase.

b- O Cristal líquido

O cristal líquido pode ser descrito como um estado de fluido condensado com anisotropia espontânea. É um estado intermediário entre o sólido e o líquido pelas propriedades que apresenta, e combina a ordem de longo alcance (sólidos) com a habilidade de formar gotas e escorrer (líquidos).

Algumas propriedades específicas dos cristais líquidos incluem:

1- Formação de monocristais com aplicação de campo elétrico ou magnético.

2- Possuem anisotropia em todas suas propriedades tais como; constante dielétrica, índice de refração, viscosidade etc, portanto demonstrando todas as propriedades associadas com os cristais.

As formas estruturais encontradas nas moléculas que formam a fase cristal líquido, podem ser colocadas em geral como se segue:

1- As moléculas são comumente alongadas.

2- O corpo central da molécula é rígido tendo em suas extremidades uma "cauda".

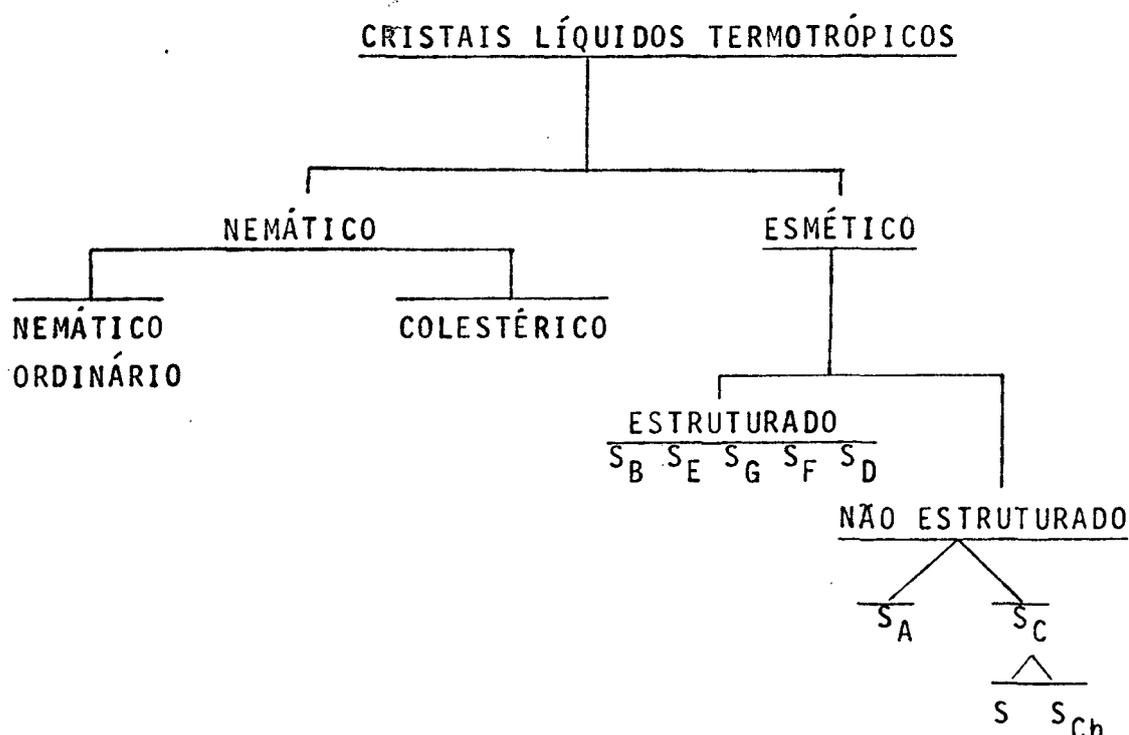
3- A existência de dipolos e a fácil polarização dos grupos nas extremidades das moléculas são importantes. ↗

c- Classificação

Os cristais líquidos são divididos em duas categorias: termotrôpicos que são formados pelo aquecimento de certos sólidos e liotrôpicos que são preparados pela mistura de dois

ou mais componentes. Ambas categorias possuem polimorfismo que é o fato de existir mais de uma fase em um composto.

A classificação dos cristais líquidos termotrópicos é dada na tabela a seguir, a qual nos baseamos em trabalhos recentes.



3- A ESTRUTURA DOS CRISTAIS LÍQUIDOS

a- A fase nemática

Existem dois tipos de fase nemática; a estrutura nemática ordinária e a estrutura colestérica.

O cristal líquido nemático ordinário pode ser formado pelo aquecimento de compostos orgânicos que não possuem atividade ótica. As moléculas comumente encontradas nesta classe são alongadas, entretanto outras formas foram encontradas que apresentam também a mesofase nemática. Esta fase é caracterizada por apresentar uma ordem orientacional das moléculas ao longo do eixo maior, também chamado diretor (\hat{n}). Entretanto a ordenação molecular é tal, que somente existe uma ordem orientacional de longo alcance. (fig. 3)

O nemático é um meio uniaxial com eixo ótico ao lon-

go de \bar{n} . O campo diretor \bar{e} facilmente distorcido e pode ser alinhado por campos elétricos e magnéticos, ou por superfícies que tenham sido previamente preparadas.

A medida do grau de orientação é dada pelo parâmetro de ordem S.

$$S = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

onde θ é o ângulo entre o longo eixo molecular e o eixo de simetria do nemático.

Os centros de gravidade das moléculas não estão ordenados e conseqüentemente não aparecem picos de Bragg na difração de raios-x.

b- A fase colestérica.

Os colestéricos são geralmente formados por alguns compostos orgânicos que apresentam atividade ótica. A fase colestérica também apresenta uma ordem orientacional. Difere da fase nemático ordinária pelo fato de existir uma torção espontânea. A configuração é precisamente a que obteríamos pelo giro do eixo z de um nemático ordinário inicialmente alinhado ao longo do eixo x (fig.3).

Em cada plano perpendicular ao eixo de giro os eixos longos das moléculas tendem a se alinhar ao longo de uma direção preferencial neste plano. Como esta configuração se repete após vários planos paralelos, a distância entre estas duas posições semelhantes recebe o nome de passo do colestérico, pois como \bar{n} não é constante no espaço o seu movimento traça uma trajetória helicoidal.

O passo de um colestérico comum é da ordem de grandeza do comprimento de onda da luz visível e é sensível a variações de temperatura, pressão, produtos químicos, radiações, e a aplicação dos campos elétrico e magnético.

c- A fase esmética.

Nesta fase o cristal líquido é visto como um conjunto bidimensional de camadas com um espaçamento bem definido como pode ser visto na figura 3.

Tal espaçamento é facilmente medido pela difração de raios-x. Um número de diferentes esméticos foi reconhecido e dentre eles temos as fases: A,B,C,D,E,F,G,H, que apresentamos com mais detalhes no próximo capítulo, uma vez que o nosso trabalho está relacionado com a difração de raios-x em cristais líquidos esméticos.

CAPÍTULO III

DIFRAÇÃO DE RAIOS-X EM CRISTAIS LÍQUIDOS ESMÉTICOS

1- Introdução

Apresentaremos neste capítulo os padrões de difração dos cristais líquidos esméticos conhecidos.

A difração de raios-x é um método poderoso para a caracterização da maioria dos materiais.

Para um arranjo atômico ou molecular tendo uma periodicidade tridimensional, é possível em princípio determinar de forma única e exata a sua estrutura.

Para os líquidos, nos quais os constituintes atômicos estão em constante movimento, somente uma média temporal ou uma distribuição estatística pode ser estabelecida.

Para formas intermediárias tais como as encontradas nos cristais líquidos é possível deduzir uma informação estrutural a partir do grau de correlação que existe ao longo de direções específicas nos arranjos. Geralmente não é possível obtermos um arranjo molecular único diretamente da análise da distribuição de intensidades, no caso de sistemas parcialmente ordenados.

Diele, Brand e Sackmann (1) descreveram a fotografia de difração de raios-x dos esméticos A, B e C como contendo um ou mais anéis internos nítidos. Com a radiação K_{α} do Cu, a reflexão de primeira ordem ocorre para $\theta = 2\theta$, e tipicamente o anel externo ocorre com $\theta = 10\theta$, onde é nítido para o esmético B e difuso para os esméticos A e C.

O anel externo é usado para o cálculo da separação intermolecular (lado a lado). Explica-se o fato deste anel ser difuso para as mesofases esméticas A e C pois nestas as moléculas não apresentam uma correlação de longo alcance devido às desordens das moléculas nas camadas.

O anel ou anéis nítidos internos podem ser usados para o cálculo da distância entre as camadas, que é comparado com o comprimento da molécula deduzido do cálculo do modelo.

Conhecendo-se o comprimento L das moléculas constituintes, vários pesquisadores (2) sugerem que o ângulo de inclinação da molécula pode ser calculado por :

$$\cos \theta = \frac{d}{L}$$

2- A fase esmética e seus padrões de difração

Uma classificação sistemática dos cristais líquidos esméticos foi proposta por Sackmann, Arnold, Demus e colaboradores(3) . No decorrer de seu trabalho desenvolveram o que se poderia chamar de regra da miscibilidade, onde estabelece que os cristais líquidos são do mesmo tipo se miscíveis em todas as proporções. Outros critérios utilizados no trabalho de classificação foram: a textura microscópica, a sequência na qual diferentes fases aparecem nos compostos com polimorfismo e o padrão de difração .

a- A fase esmética A

A fase esmética A, é a que apresenta a menor ordenação de todas as fases esméticas. Se um sistema a possui em dição com outras, ela será encontrada nas temperaturas mais elevadas no final do intervalo esmético.

As moléculas são arranjadas em camadas, tendo seu longo eixo em média, perpendicular ao plano das camadas. Dentro destas, as moléculas estão arranjadas de forma aleatória e possuem uma liberdade considerável para translação, rotação e precessão ao redor de seu longo eixo(4).†

A ordenação perpendicular das moléculas com respeito às camadas é melhor vista pelas fotografias de raios-x dos monodomínios tomadas paralelamente às camadas esméticas. (figura 4). Nestas fotos o ângulo entre o eixo molecular e os planos esméticos pode ser diretamente medido como o ângulo entre as linhas que ligam os centros dos máximos externos com a linha que liga os centros dos máximos internos. (5). Outra característica desta fase esmética A é o fato dela ser ópticamente uniaxial.

b- A fase esmética C

Esta fase é similar ao esmético A. As moléculas no interior das camadas estão arranjadas de maneira desordenada e possuem a liberdade de se movimentarem ao redor de si. Tal como no esmético A as camadas são moveis e podem deslocar-se umas em relação às outras como um líquido bidimensional.

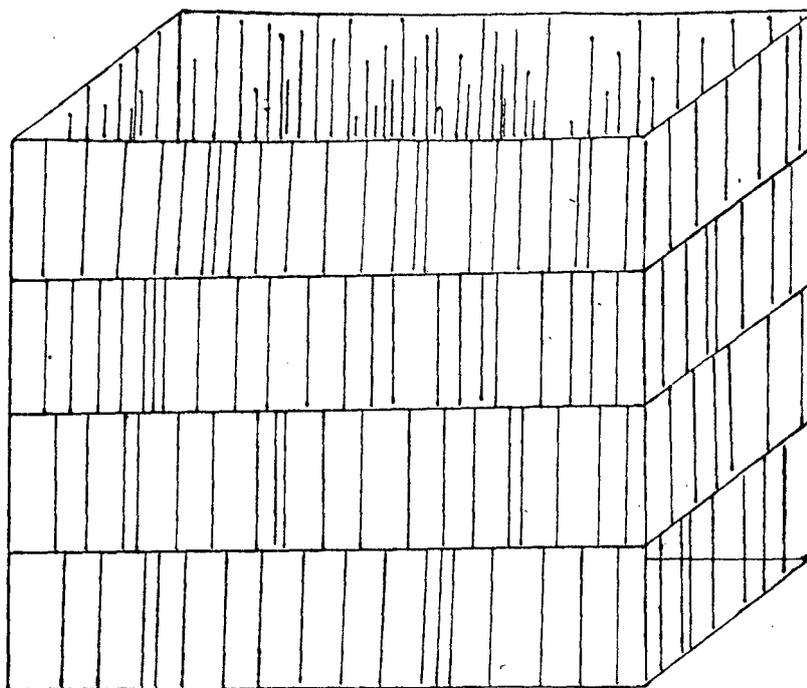
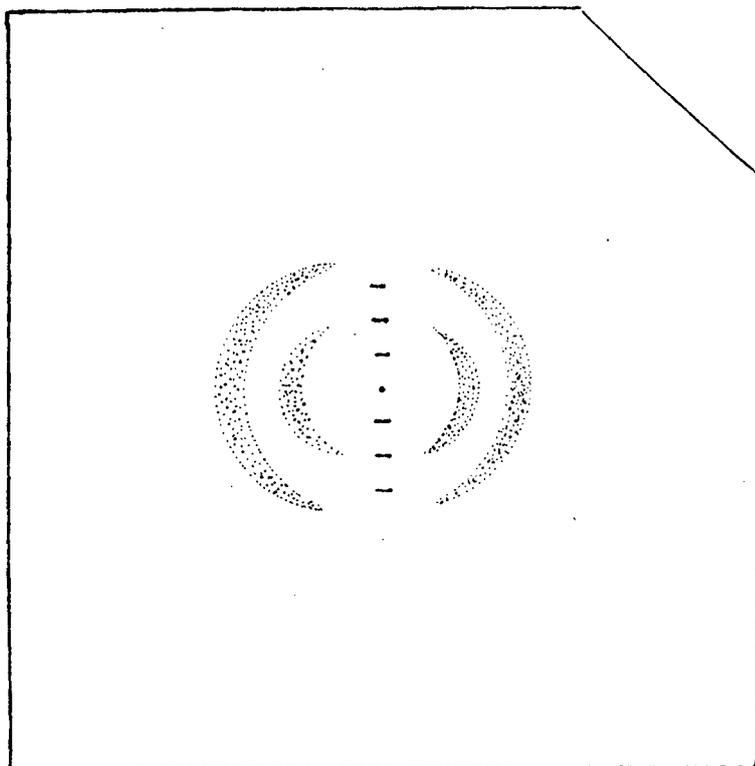


Figura 4

O esmético A e seu padrão de difração.



A diferença básica entre os esméticos A e C é que neste último as moléculas estão inclinadas em relação às camadas. A evidência mais forte desta inclinação provem do estudo das fotografias de raios-x dos monodomínios no esmético C, mas é também verificada por outras técnicas, tais como o fato das distâncias entre as camadas no esmético C ser menor que o comprimento das moléculas, o que não ocorre no esmético A, onde a distância entre as camadas e o comprimento das moléculas são aproximadamente iguais.

O esmético C apresenta outra característica que o difere do esmético A pelo fato de ser óticamente biaxial.

Alguns autores (6,7) notaram que aparece dois tipos de esmético C. Aquelas no qual o ângulo de inclinação independe da temperatura e outros para os quais varia com a temperatura. O padrão de difração para o esmético C pode ser visto na figura 5 e 5-a tomando como referência(8).

c- A fase esmética "B" e "H"

As fases esméticas B e H diferem da A e C pelo fato de apresentarem um arranjo ordenado das moléculas dentro das camadas. Esta ordem foi primeiramente proposta por Hermann e Krummacher(9,10) que sugeriram que as moléculas formariam um empacotamento hexagonal perpendicular ao eixo longo. A difração de raios-x dos monodomínios da fase B sugere uma simetria hexagonal.(figura 6).

Originalmente foi assumido que as moléculas na fase B eram normais às camadas como na fase A. Mais tarde notou-se que elas podiam também ser inclinadas como na fase C.

Então temos o esmético B_n (normal) e o esmético B_t (inclinado) ou fase H. (11).

A inclinação pela sua própria natureza introduz um elemento de assimetria e elimina assim a possibilidade de uma verdadeira simetria hexagonal para o empacotamento molecular nas camadas das fase B_t e H.

d- A fase esmética D

Somente uns poucos compostos apresentam a fase esmética D e muito pouco é conhecido sobre ela. Com base no padrão de difração de raios-x, e pelo fato que esta fase apresenta isotropia ótica, Diele et al (12) propuseram empacotamento

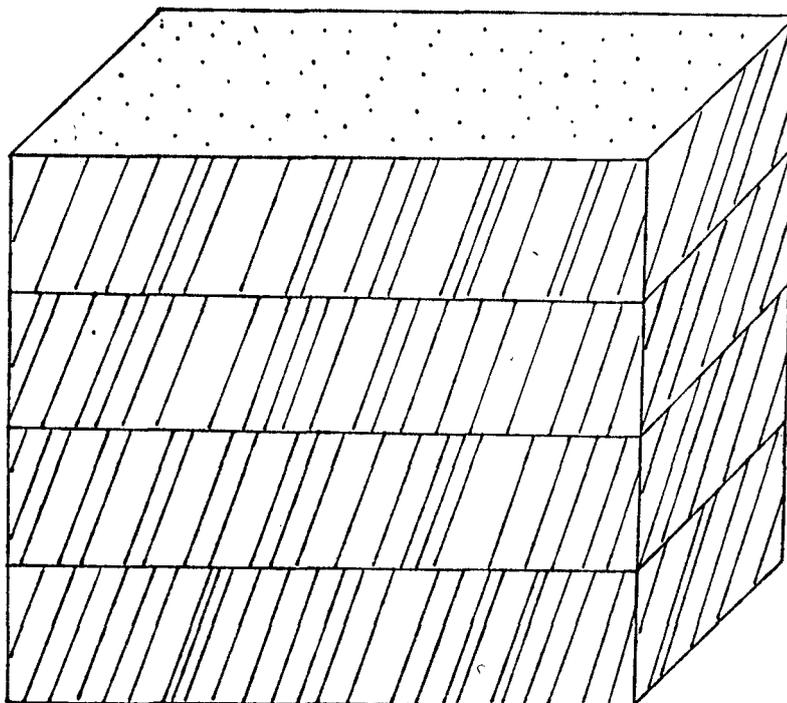
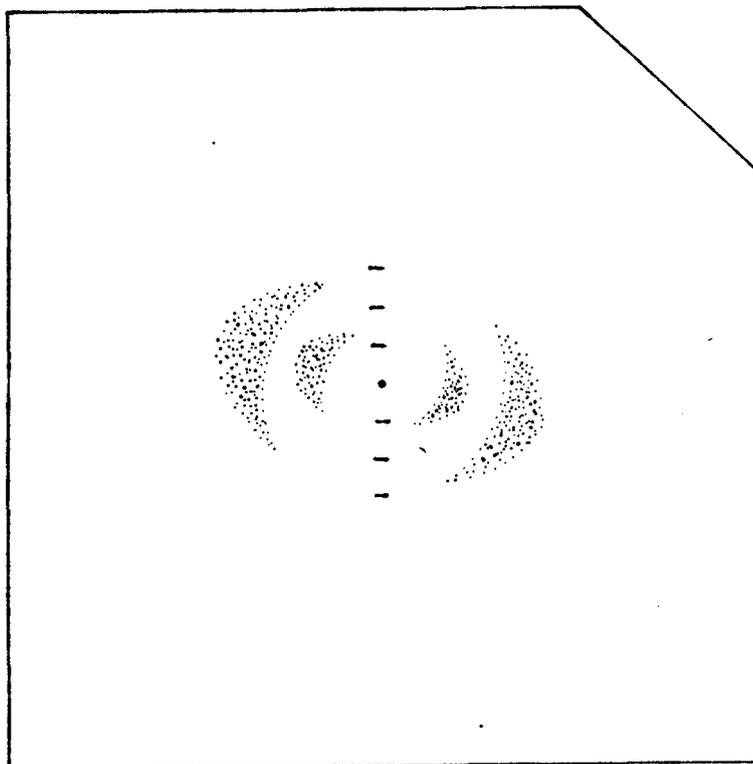


Figura 5

O esmético C e seu padrão de difração.



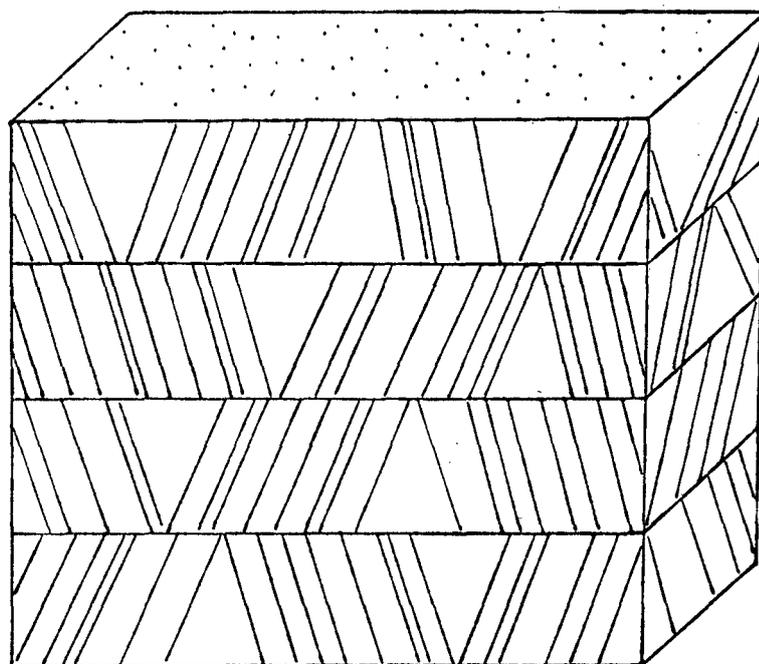
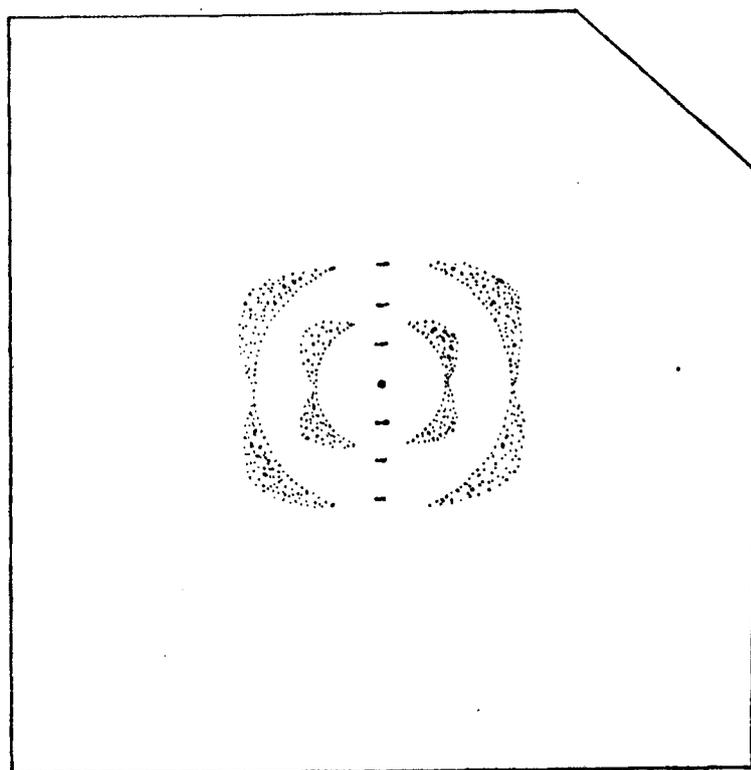


Figura 5-a

A fase esmética C com polidomínios e seu padrão de difração.



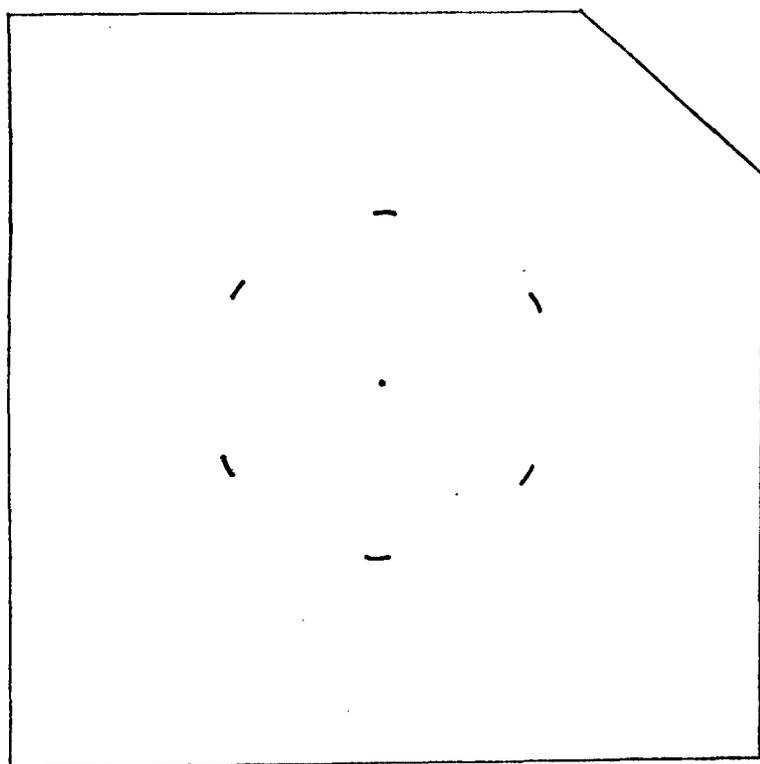
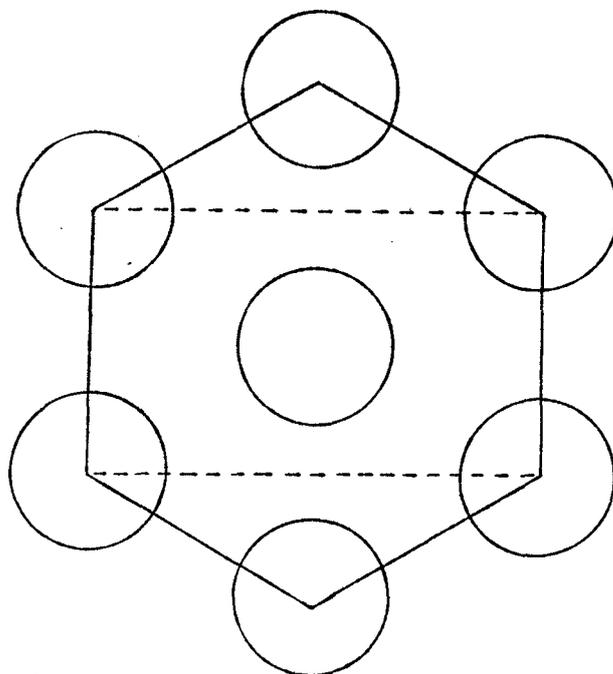
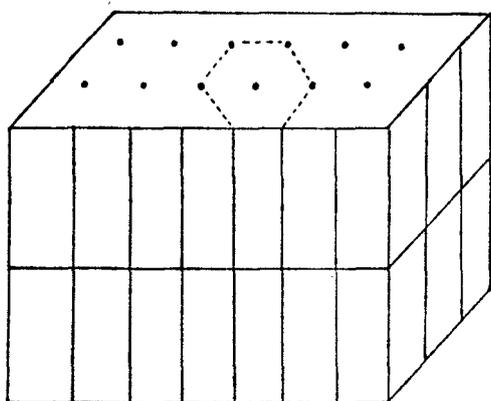


Figura 6

A fase esmética B e seu padrão de difração obtido com o feixe incidente de raios-x perpendicular à amostra.

cúbico de unidades esféricas, onde cada unidade é constituída de muitas moléculas. Esta fase geralmente não apresenta a estrutura em camadas que é característica da fase esmética questionando por isso o nome esmético. O padrão de difração desta fase é apresentado na figura 7 e tem como referência (13).

e- A fase esmética E

Os primeiros padrões de difração de raios-x para a fase esmética E, indicam um alto grau de ordem dentro das camadas com uma rede distintamente não hexagonal. As moléculas são perpendiculares às camadas e a rede é tridimensional. A fase E parece ser ópticamente uniaxial. Alguns autores (14) sugeriram que esta fase apresenta também uma estrutura inclinada, e teríamos então E_t e E_n , pois além de uniaxial, a fase E é miscível com fases biaxiais. O mesmo composto foi observado como sendo biaxial e uniaxial por dois observadores diferentes (15). O padrão de difração pode ser visto na figura 8.

f- A fase esmética F e G

A fase esmética F ou G foi observada na seguinte sequência: Is - A - C - G - fase cristalina e Is - A - C - F - G - fase cristalina.

Os dados indicam uma forte semelhança entre F e C (16, 17, 18) mas esta diferença indicada por (18) não é muito grande e possivelmente menor do que as diferenças conhecidas na própria fase C.

A.J. Leadbetter, J.P. Gauchan, B. Kelly (19) analisaram a fase F do TBPA. O padrão de difração encontrado no esmético F parcialmente alinhado pode ser visto na figura 9.

Pela análise destes padrões, concluíram que a forma sugeria uma simetria monoclínica com empacotamento hexagonal.

O empacotamento hexagonal é confirmado pela simetria do padrão de difração obtido com o feixe perpendicular às camadas. A intensidade e a aparência assimétrica obtidas do TBPA provem da inclinação do hexágono de aproximadamente 23° relativo ao feixe. Baseado na referência (18) a fase G parece apresentar um arranjo ordenado das moléculas dentro

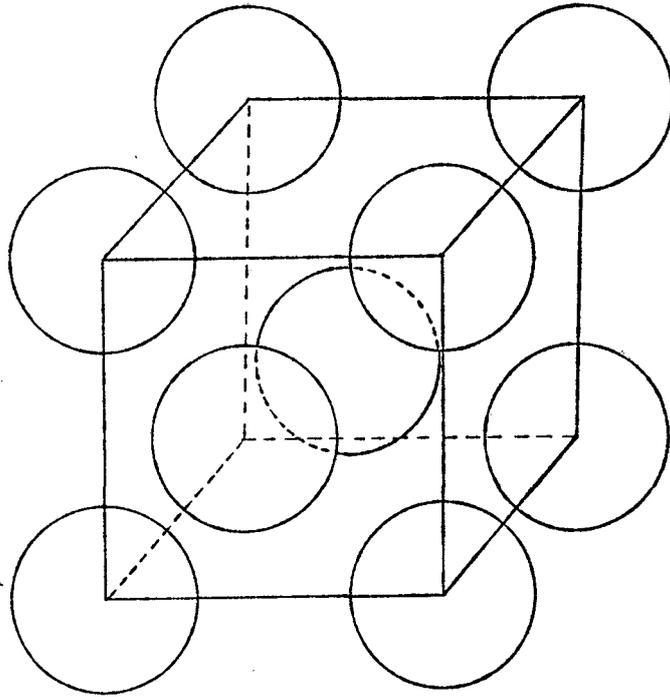
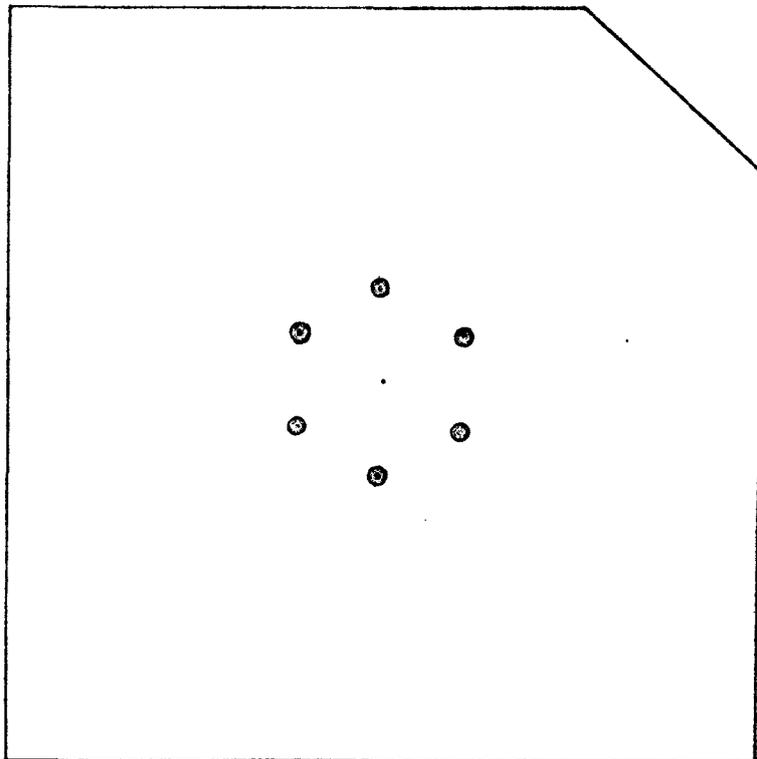


Figura 7

A fase esmética D e seu padrão de difração obtido com o feixe incidindo perpendicularmente à amostra.



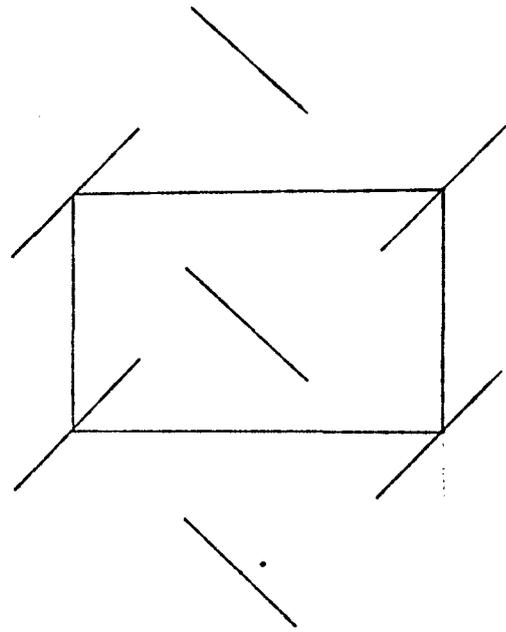
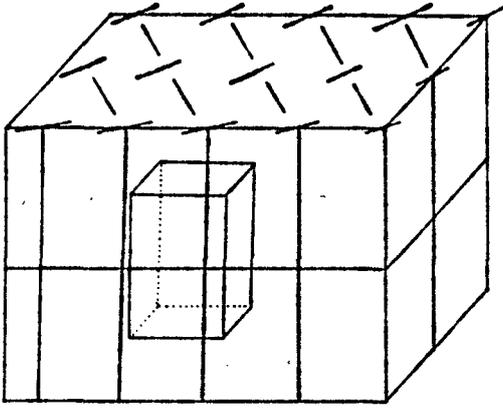


Figura 8

A fase esmética E .

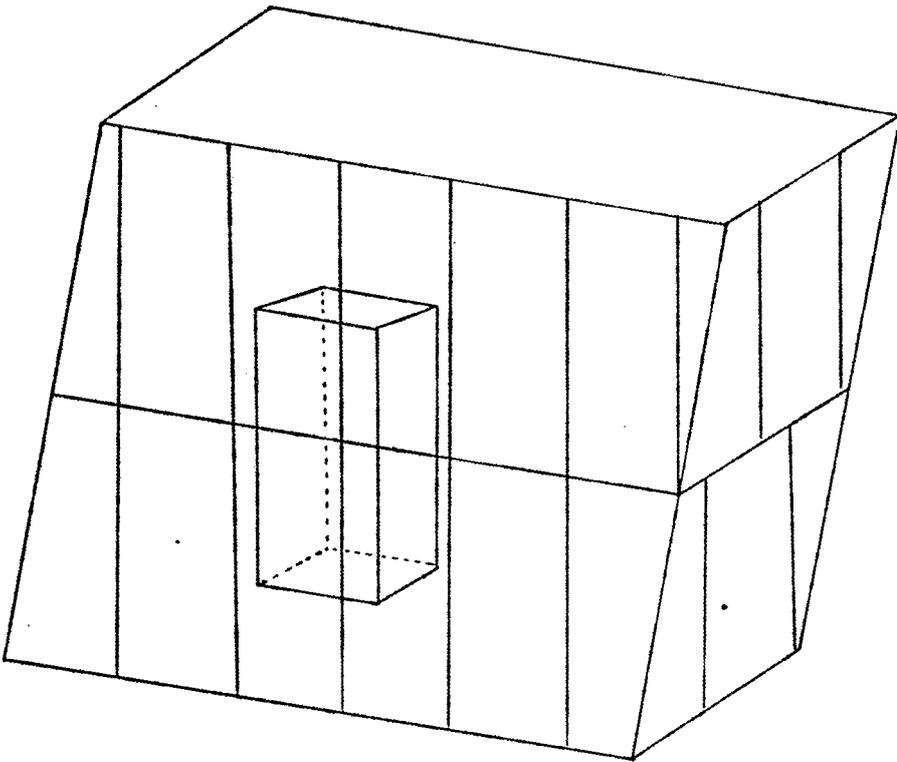


Figura 9

A fase esmética G.

das camadas esméticas, o que é indicado pela nitidez do anel externo. As moléculas parecem ser inclinadas pois a espessura das camadas é muito menor que o comprimento das moléculas obtido pelo modelo, e provavelmente apresenta uma rede tridimensional.(figura 10).

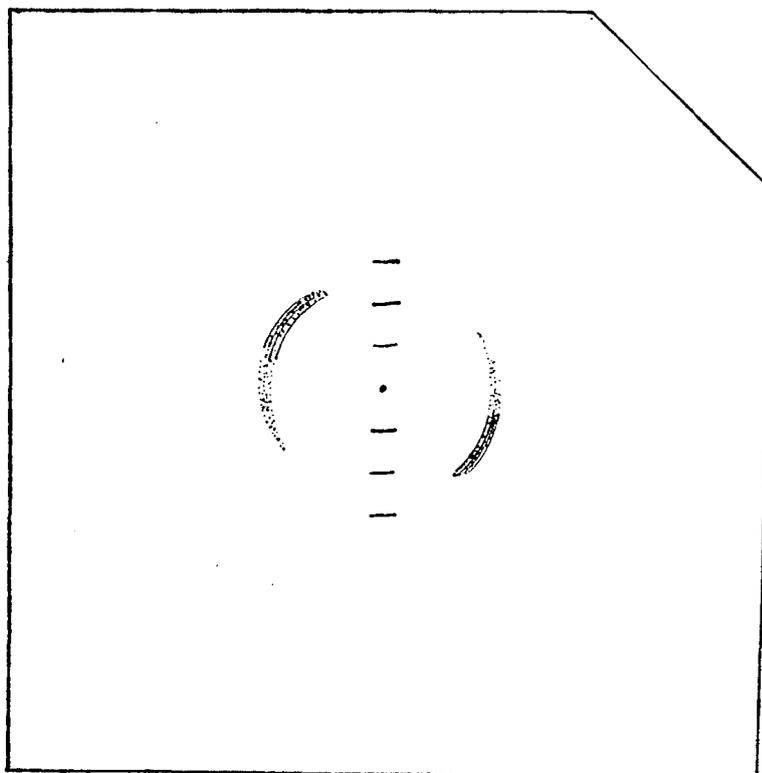


Figura 10-a.

Padrão de difração do esmétrico F parcialmente alinhado com o feixe de raios-x incidindo paralelamente às camadas.

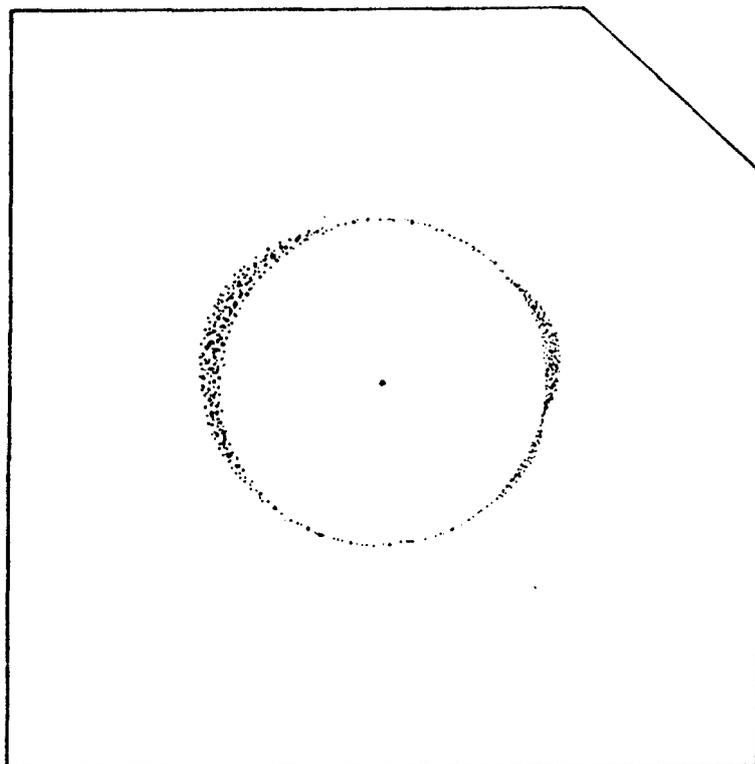


Figura 10-b

Padrão de difração do esmétrico F com o feixe incidindo perpendicularmente à amostra.

Após termos realizado esta revisão dos trabalhos publicados em cristais líquidos esméticos através da difração de raios-x estamos em condições de identificar possíveis variações nas estruturas das mesofases esméticas I e II do cristal líquido que estudaremos.

CAPÍTULO IV

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E RESULTADOS

1- Introdução

Nosso trabalho tem como objetivo o estudo da estrutura das mesofases esméticas I e II através da difração de raios-x, analisando possíveis alterações na distância entre as camadas como função da temperatura, além de verificar se estas mesofases apresentam a mesma ordenação molecular.

Alguns dos compostos do 4-n-alkoxibenzilideno-4'-aminoacetofenona, apresentam duas fases esméticas ambas tendo morfologia idêntica ao esmético A clássico de Sackmann e Demus, Segundo (6) estas fases apresentam "step drops", estrutura focal cônica e forma homeotrópica. Nenhuma mudança aparente foi observada nas propriedades mecânicas ou óticas.

O calor de transição do esmético I para o II detectado, é muito menor que para uma transição esmético A para B, mas maior que para a transição esmético A para C.

O índice de refração foi analisado por T. Kroin(20) para o composto 4-butoxibenzilideno-4'-aminoacetofenone utilizando o método de Abbe. T. Kroin conclui em seu trabalho que a mesofase esmética II monotrópica apresenta valores para seus índices de refração ordinário e extraordinário da mesma ordem de grandeza que os da mesofase esmética I. Observou também que não ocorre descontinuidade em torno da temperatura de transição como geralmente observado para diferentes fases do cristal líquido (6), levando assim a acreditar que a mesofase esmética II monotrópica possui ordenação idêntica à mesofase I, pelo fato de suas propriedades óticas serem as mesmas.

2- Montagem e procedimento experimental

a- Arranjo experimental

O cristal líquido em estudo após ser colocado sobre uma lamínula plana de quartzo e fundido, foi examinado em

um microscópio polarizador para observarmos o alinhamento na fase esmética. A amostra, uma vez bem alinhada, foi colocada dentro de um forno o qual se encontra ajustado sobre a plataforma de raios-x. O esquema experimental se encontra na figura 11.

b- Estrutura do forno

Um cilindro maciço de latão foi vazado em forma de cone tendo em seu vértice a abertura exata para a introdução do colimador, deixando assim sair por sua base o feixe difratado após passar por uma janela de milar. Duas aberturas laterais de pequenos diâmetros foram efetuadas visando a introdução do termopar e do eixo de sustentação da amostra de cristal líquido. O cilindro por sua vez é envolto por resistores elétricos para produzir o seu aquecimento, e estes são isolados por uma pequena camada de mica.

O isolamento térmico utilizado foi de amianto. Todo o conjunto se encontra dentro de um segundo cilindro de latão oco que se atarracha perfeitamente ao suporte do colimador (figura 12).

b-1- Calibração do forno

Para a calibração do forno foi utilizado um potenciômetro de precisão. Ajustou-se o termopar do potenciômetro sobre a lamínula de quartzo e várias medidas foram realizadas, visando não só a temperatura sobre a lamínula mas também o seu gradiente. Constatou-se que a variação da temperatura das laterais para o centro não ultrapassou 2°C.

Os dados colhidos ao serem plotados forneceram uma reta a qual utilizando o método dos mínimos quadrados forneceu a equação da temperatura sobre a lamínula para um dado valor da tensão no controlador:

$$T = 3,2836 \cdot 10^{-2} e + 6,3804$$

c- Preparo da amostra

O cristal líquido em estudo apresenta, quando colocado sobre uma superfície plana, um bom alinhamento. Por este fato utilizamos uma fina lâmina de quartzo menor que 1mm

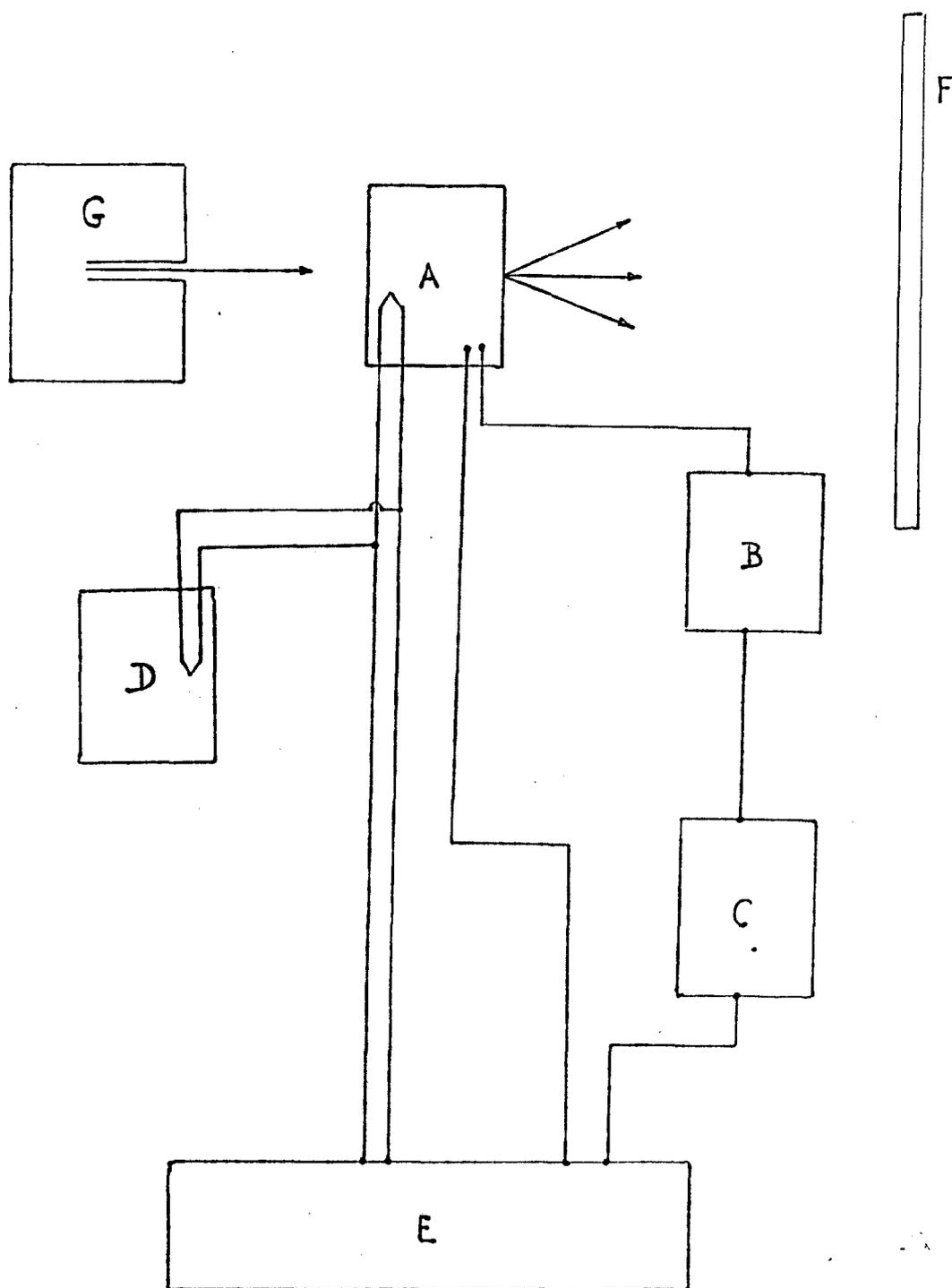
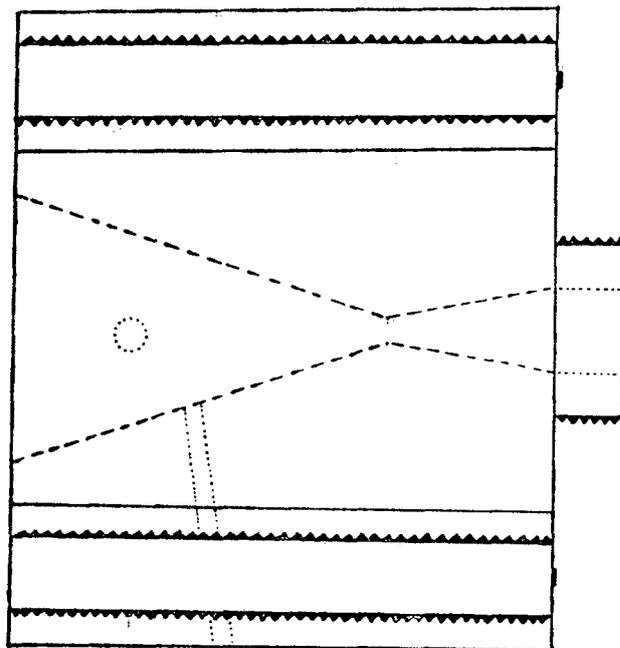
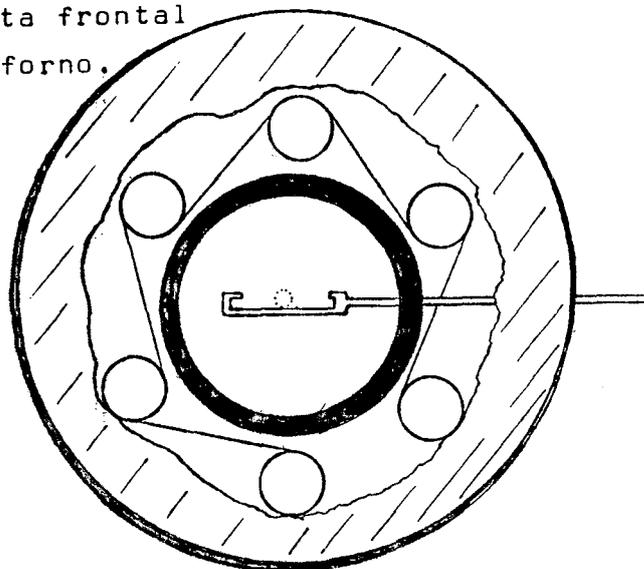


Figura 11

A- forno; B- amperímetro; C- reostato; D- garrafa térmica com gelo; E- controlador de temperatura; F- chapa fotogr \bar{a} fica; G- gerador de raios-x.

Figura 12-a

Vista de perfil do forno.

Figura 12-bVista frontal
do forno.

de largura ao invés de um capilar como suporte da amostra. Verificamos que a espessura da camada da amostra influiu no alinhamento pois quanto mais fina melhor se tornava o padrão de difração.

d- Tempo de exposição

Uma vez estabilizada a temperatura do forno, através do controlador, conseguimos obter boas chapas com 20 min de exposição operando o tubo de raios-x a 40kV e 20 mA. Nesta mesma tensão e corrente deixamos alguma chapas até 4 horas de exposição e verificamos que as características básicas a difração não são alteradas aumentando apenas a intensidade das manchas, e os padrões de difração e do milar.

e- Posições

Uma série de chapas foi tirada com a lamínula na posição horizontal, apresentando nestas, a distância entre as camadas com várias ordens de difração, além do aparecimento de um halo circular difuso mostrando manchas mais intensas na região equatorial.

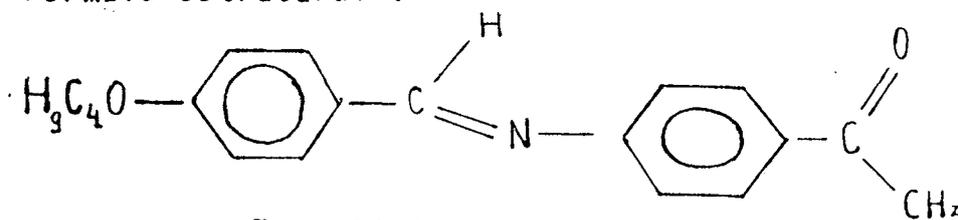
Outra série de chapas, com a lamínula na posição vertical ao feixe de raios-x incidente foi tirada, apresentando tanto para o esmético I como o II o mesmo anel difuso.

3- Características do cristal líquido em estudo

O cristal líquido 4-butoxibenzilideno-4'-aminoacetofenona possui as seguintes características:

Fórmula bruta : $C_{19}H_{13}O_2N$

Fórmula estrutural :



Ponto de fusão : 84°C

Mesofase esmética I : entre 57,5°C e 97,5°C.

Mesofase nemática : entre 97,5°C e 110,5°C.

Ponto isotrópico : 110,5°C.

Mesofase esmética II monotrópica : abaixo de 57,5°C.

Este composto após ser levado à fase isotrópica e ser resfriado não se solidifica a 84°C dando assim origem o aparecimento de uma mesofase esmética II conforme verificado em trabalhos anteriores(20). A solidificação somente ocorrerá em torno de 49°C dependendo das condições, pelo fato desta mesofase pertencer a uma região super resfriada.

O comprimento da molécula do cristal líquido em estudo, medido através de um modelo construído, mostrou ser da ordem de 20,4 Å. A radiação utilizada para a difração da amostra foi a K_{α} do cobre cujo comprimento de onda $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, e o filtro que utilizamos foi o de níquel.

4- Resultados

a- A distância entre as camadas

Com o objetivo de determinar a distância entre as camadas da fase esmética do cristal líquido em estudo com a variação da temperatura realizamos várias séries de chapas.

Em cada série não alterávamos a tensão e nem a voltagem do tubo de raios-x. O tempo de exposição para cada chapa foi de 20 min, mas nas temperaturas de 70°C e 52°C chegou-se a 4 horas de exposição para verificarmos se as mesofases I e II apresentavam os mesmos padrões de difração quer paralelo ou perpendicular ao feixe incidente.

A distância amostra-filme foi medida tomando como padrão a reflexão (111) do pó de alumínio.

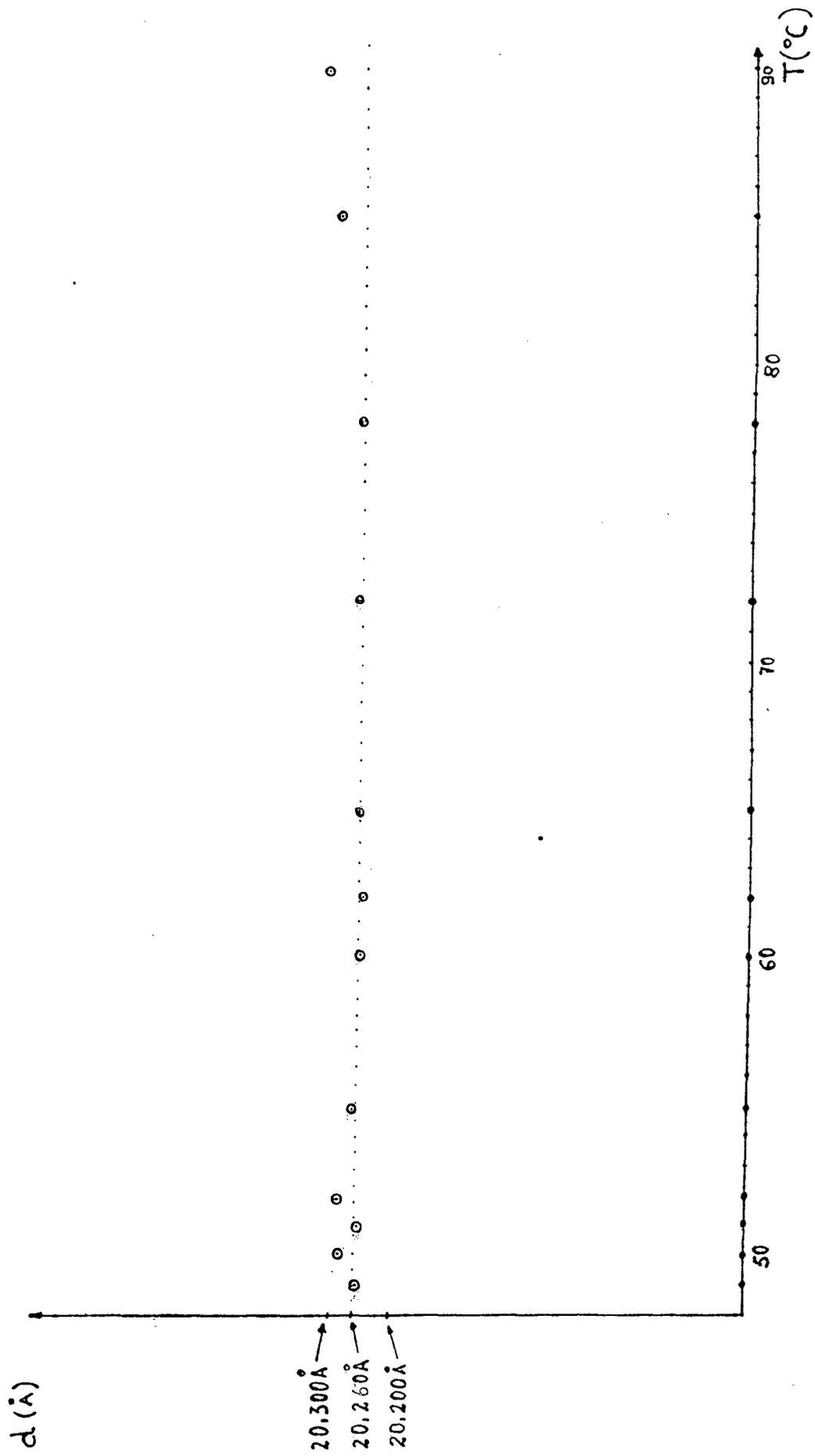
Duas distâncias foram medidas. A primeira colocando-se o pó de alumínio sobre a lamínula de quartzo e fazendo incidir o feixe de raios-x paralelamente a esta. O valor da distância amostra-filme encontrado utilizando-se a lei de Bragg foi de 5,71 cm.

Com o feixe incidindo perpendicularmente à lamínula o valor da distância amostra-filme foi de 5,89 cm.

Os valores obtidos para a distância entre as camadas utilizando-se a lei de Bragg com a variação da temperatura para as mesofases esméticas I e II foram:

TEMPERATURA (°C)	DISTÂNCIA (Å) (valores médios)
49	20,259
50	20,282
51	20,253
52	20,282
55	20,263
60	20,258
62	20,253
65	20,268
72	20,263
78	20,263
85	20,305
90	20,326

Gráfico : distância entre as camadas x variação de temperatura



5- Discussão dos resultados

Pela análise dos resultados obtidos verificamos não existir nenhuma alteração sensível na distância entre as camadas para as mesofases I e II estando as possíveis flutuações dentro da margem de erro.

Não foi notada também nenhuma descontinuidade entre as camadas com a variação da temperatura na mudança do esmético AI para o emético AII, conforme o gráfico 1.

T. Kroin no estudo dos índices de refração deste mesmo cristal líquido, observou que os resultados obtidos na mesofase esmética II monotrópica e esmética I, apresentavam para os índices de refração ordinário e extraordinário, os mesmos valores, sem ser detectada qualquer modificação próxima aos pontos de transição levando a supor que estas duas mesofases possuíam a mesma ordenação molecular visto suas propriedades óticas serem as mesmas.

A análise realizada por difração de raios-x neste trabalho vem reforçar a suposição acima. Os padrões de difração do cristal líquido nas diferentes mesofase encontram-se na figura 13.

Na região equatorial da chapa observamos um espalhamento difuso que pode ser explicado observando-se o seguinte :

Na difração de raios-x de um cristal que apresenta uma periodicidade tridimensional devido à sua grande ordenação atômica ou molecular o padrão de difração obtido é constituído de reflexões nítidas sendo possível determinar de forma única e exata sua estrutura. Ver figura 14a.

No caso de um líquido isotrópico suas moléculas não apresentam grande ordenação como no caso de cristais. Assim mesmo apresentam uma ordem de curto alcance. O seu padrão de difração é um anel difuso homogêneo a ângulos relativamente grandes $2\theta = 200$ devido à desordem de suas moléculas. Ver figura 14b.

Se considerarmos o cristal líquido na fase nemática, "não alinhado", observamos também um anel difuso com aproximadamente com o mesmo ângulo de difração que o líquido isotrópico. À medida em que alinhamos o cristal líquido nemático o anel difuso se degenera em dois crescentes que repre -

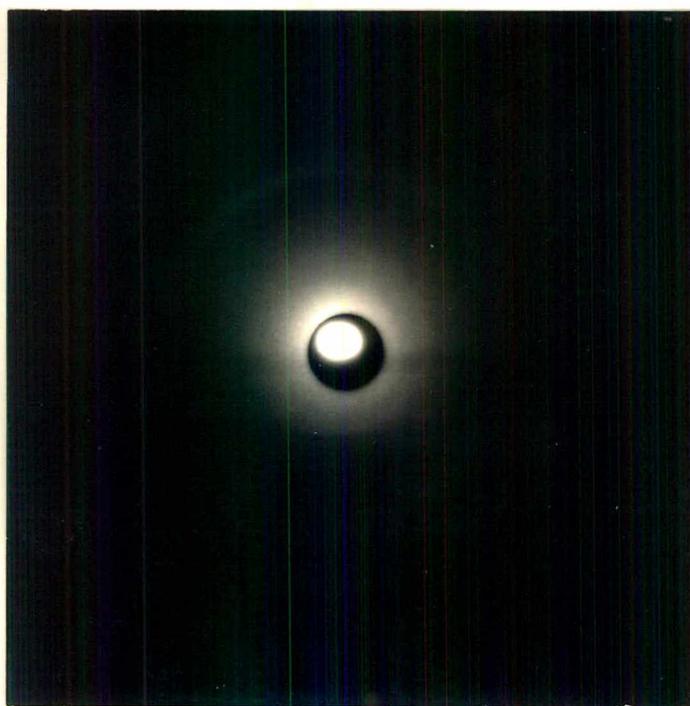


Fig. 13-A

NEMÁTICO

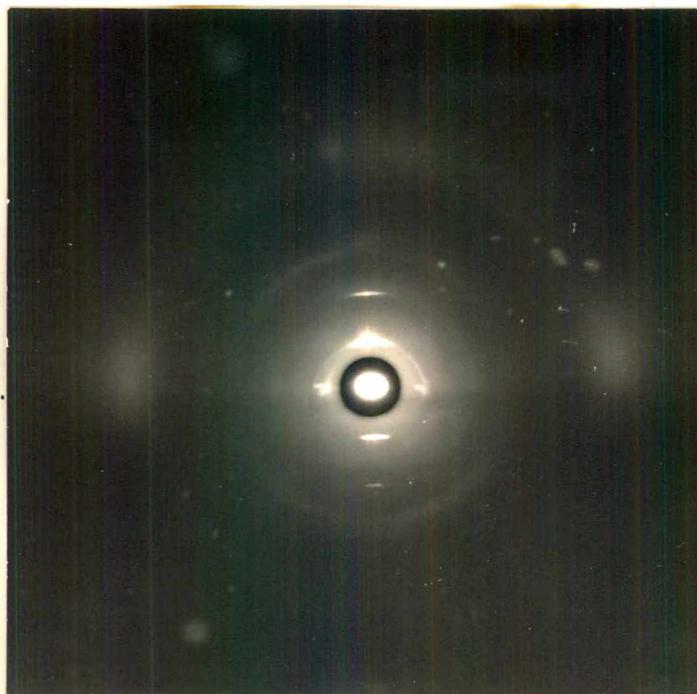


Fig. 13-B ESMÉTICO I A 70°C com feixe incidente paralelo

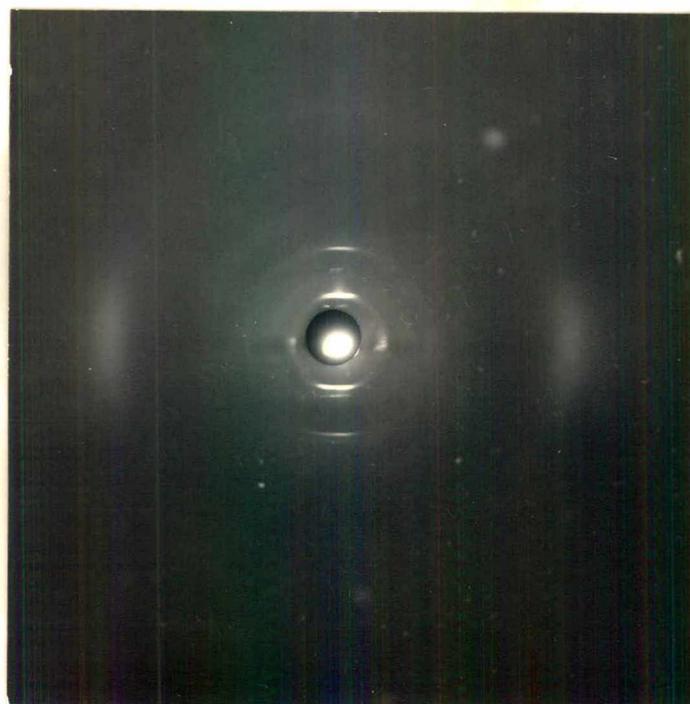


Fig. 13-C ESMÉTICO II A 52°C com feixe incidente paralelo

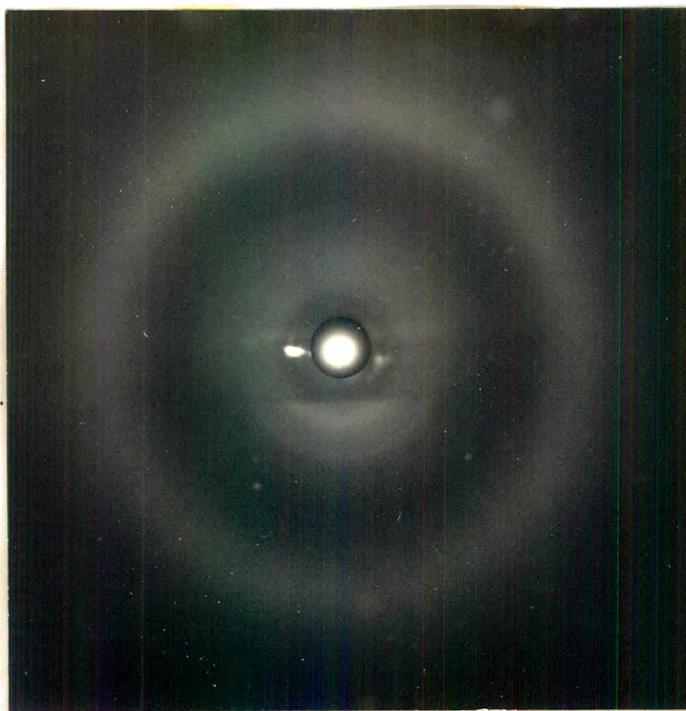


Fig. 13-D ESMÉTICO I A 70°C com feixe incidente perpendicular

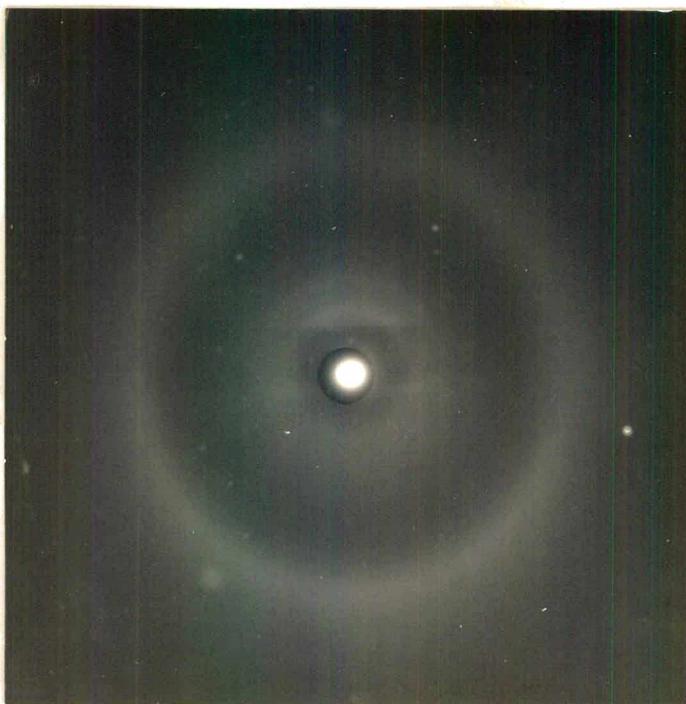


Fig. 13-E ESMÉTICO II A 52°C com incidencia perpendicular

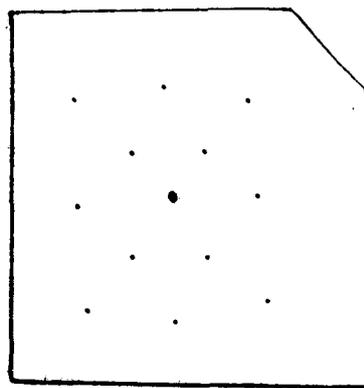
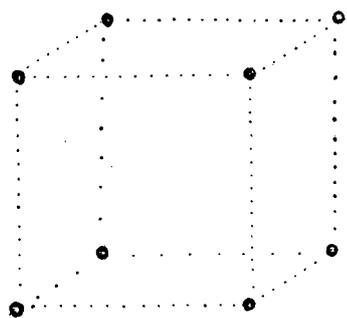


Figura 14-a: o cristal e seu padrão de difração.

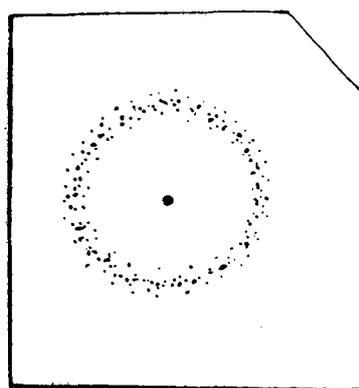
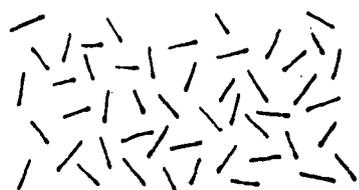


Figura 14-b: o líquido isotrópico e seu padrão de difração.

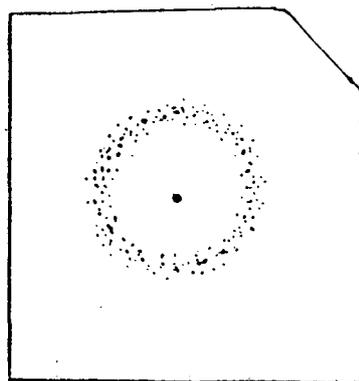
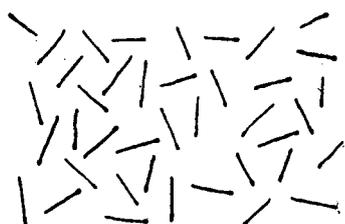


Figura 14-c: nemático não alinhado e seu padrão de difração.

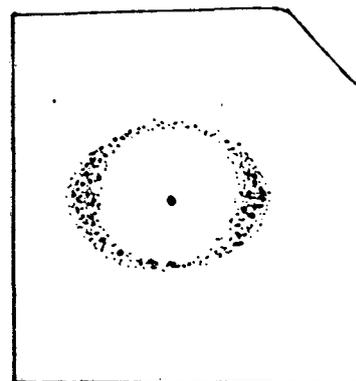


Figura 14-d: nemático alinhado e seu padrão de difração.

sentam o espalhamento intermolecular. Ver figura 14c.

Percebe-se então que o anel difuso, no caso de um líquido isotrópico ou de um nemático " não alinhado " perde sua homogeneidade à medida em que aumenta a ordem entre as moléculas.

Já na fase esmética A, que é o nosso caso, a ordenação das moléculas é muito maior e estas se apresentam perpendicularmente às camadas, fazendo com que o espalhamento intermolecular apresente dois pequenos crescentes na região equatorial. Utilizando a lei de Bragg encontramos o valor aproximado de $4,2 \text{ \AA}$ para esta distância. Ver figura 15.

Se observarmos os padrões do cristal líquido em estudo percebe-se que a intensidade do espalhamento intermolecular sofre um leve aumento quando a temperatura diminui.

Nas fotos (figura 13), observa-se que a parte superior da difração é mais intensa que a inferior. Isto se deve ao fato de parte da intensidade difratada ser absorvida pelo suporte da amostra de cristal líquido que é de quartzo.

O 4-butoxibenzelidina-4'-aminoacetofenona é um cristal líquido poliatômico. Então é de se esperar também efeitos de difração intramolecular, isto é, difração causada pelas interações dos átomos dentro das moléculas.

Tentaremos, analisando estas interações intramoleculares explicar algumas manchas que aparecem no padrão do esmético em estudo.

O padrão de difração de um cristal líquido apresenta as características da difração de cristais e de líquidos.

A parte que corresponde à difração de um cristal apresenta as reflexões nítidas que são facilmente explicáveis como, por exemplo, a distância entre as camadas.

As outras reflexões, pelo fato de serem difusas, se assemelham mais com as propriedades de um líquido.

Ignorando agora as reflexões nítidas devido à estrutura em camadas, podemos escrever que a intensidade é a soma de dois termos:

$$I_{\text{observado}} = I_1 + I_2$$

onde I_1 (intensidade do espalhamento intermolecular)

I_2 (intensidade do espalhamento intramolecular)

I_1 é o responsável pelos anéis a grandes ângulos (2θ) ou

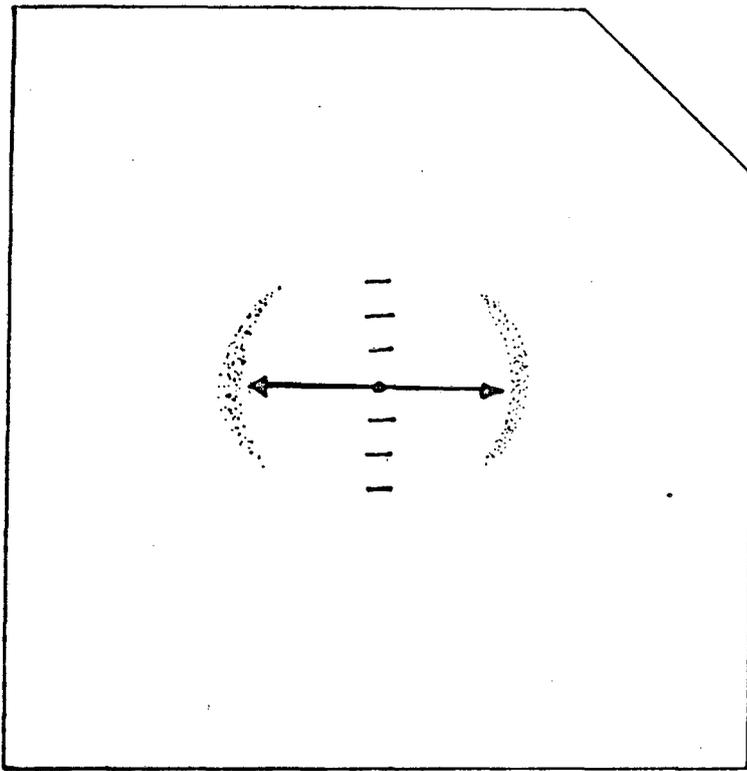


Figura 15 : crescentes na região equatorial de esmético A

pelos crescentes dependendo da organização entre as moléculas. O espalhamento intramolecular I_2 é devido à interferência entre os raios-x espalhados pelos átomos que compõem a molécula dentro da mesma camada.

Para I_1 , nosso resultado é coerente com o que se espera para o espalhamento entre moléculas orientadas.

O espalhamento intramolecular I_2 às vezes chamado de espalhamento devido a partículas individuais é dado pela seguinte equação (21):

$$I_2 = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n f_j(\bar{s}) f_k(\bar{s}) e^{2i\pi \bar{s} \cdot (\bar{r}_j - \bar{r}_k)}$$

Onde n é o número de átomos na molécula, f_j são os fatores de estrutura de cada átomo, $\bar{r}_{jk} = \bar{r}_j - \bar{r}_k$ são as distâncias entre os átomos j e k e $\bar{s} = \bar{s} - \bar{s}_0$ ou $|\bar{s}| = 2 \sin \theta / \lambda$.

Separando os termos onde $j=k$ podemos escrever:

$$I_2 = \sum_{j=1}^n f_j(\bar{s})^2 + 2 \sum_{j>k} f_j(\bar{s}) f_k(\bar{s}) \cos \left\{ \left[\frac{4\pi |\bar{r}_{jk}|}{\lambda} \right] \sin \theta \cos \alpha \right\}$$

Onde α é o ângulo entre \bar{s} e \bar{r}_{jk} .

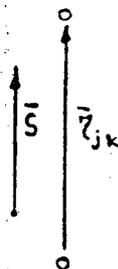
Esta equação é de difícil avaliação porque para uma molécula de n átomos temos $n+(n-1)^2$ termos, e nossa molécula tem $n=34$.

Como a dificuldade de avaliarmos a equação numericamente é grande visto ser necessária a utilização de um computador para o cálculo da intensidade do espalhamento de todos os possíveis \bar{r}_{jk} , partiremos para uma análise muito simples que só indica as possíveis origens de uma parte do espalhamento observado.

1º caso: \bar{s} aproximadamente paralelo a \bar{r}_{jk} .

\bar{r}_{jk} vertical, \bar{s} vertical.

$\alpha \cong 0$ e $\cos \alpha = 1$.

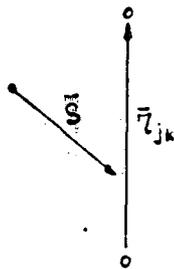


Observamos que a segunda parcela da intensidade toma a forma:

$$2 \sum_{j>k} f_j(\bar{s}) f_k(\bar{s}) \cos \left\{ \left[\frac{4\pi |\bar{r}_{jk}|}{\lambda} \right] \sin \theta \right\}$$

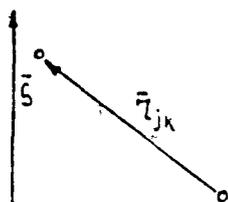
podendo nos dar um máximo no meridiano.

2º caso: \bar{S} aproximadamente perpendicular a \bar{r}_{jk} .
 \bar{r}_{jk} vertical, \bar{S} horizontal.
 $\alpha \cong \pi/2$ e $\cos \alpha \cong 0$.



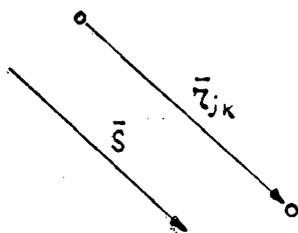
A segunda parcela da intensidade se anula e neste caso nenhum máximo deve existir sobre o equador.

3º caso: \bar{S} aproximadamente perpendicular a \bar{r}_{jk} .
 \bar{r}_{jk} horizontal, \bar{S} vertical.
 $\alpha \cong \pi/2$ e $\cos \alpha \cong 0$.



Neste caso nenhum máximo deve existir no meridiano.

4º caso: \bar{S} aproximadamente paralelo a \bar{r}_{jk} .
 \bar{r}_{jk} horizontal, \bar{S} horizontal.
 $\alpha \cong 0$ e $\cos \alpha \cong 1$.



A segunda parcela de intensidade não se anula e toma a forma:

$$2 \sum_{j>k} f_j(\bar{s}) f_k(\bar{s}) \cos \left[\left(\frac{4\pi |z_{jk}|}{\lambda} \right) \text{sen} \theta \right]$$

podendo nos dar um máximo no equador.

6- Interpretação dos padrões de difração do 4-butoxi benzilidene-4'-aminoacetofenona

a- A fase nemática

Na temperatura de 100°C o cristal líquido em estudo se encontra na fase nemática. Observamos que o anel externo difuso aparece no padrão de difração como uma semi-circunferência difusa devido ao fato de parte da intensidade ter sido absorvida pelo quartzo que servia de suporte da amostra. (Ver fotos-figura 13).

Este mesmo quartzo produz na fotografia o anel mais intenso ao redor do feixe central. A linha mais escura que

corta este anel intenso é devido à absorção da intensidade da radiação pelo quartzo que se encontra na posição paralela ao feixe de raios-x incidente. Entre os aneis externo e interno observamos a figura de difração do milar, que serve de janela para a saída do feixe difratado.

Como era de se esperar, pelo fato da fase nemática estar "não alinhada", o anel externo apresenta uma intensidade de difusa aparentemente homogênea não degenerando em dois crescentes.

b- A fase esmética A-I

Esta fase se estende desde 97,5°C até 57,5°C. Tomamos para analisar os padrões de difração a temperatura de 70 °C pois em toda esta série não notamos alterações no padrão. Chapas foram tiradas com a amostra paralela e perpendicular ao feixe de raios-x incidente. (Ver foto fig.13).

Na chapa paralela ao feixe observamos as seguintes reflexões características: no meridiano aparecem claramente três ou mais ordens de difração tanto no superior como no inferior. A medida destas distâncias com a utilização da lei de Bragg nos dá a distância entre as camadas.

Os padrões de difração do milar e do quartzo também se encontram presentes.

Além destes, observamos também no eixo equatorial dois crescentes difusos simetricamente opostos que são explicados pelas interações moleculares, cujo valor medido utilizando-se a lei de Bragg foi de 4,2 Å, pois na fase esmética as moléculas estão mais ordenadas e o anel difuso dá lugar aos crescentes como comentado anteriormente.

Ainda no eixo equatorial aparecem dois "picos de Bragg" simetricamente opostos e próximos ao feixe direto.

A explicação mais plausível para nós é que estes picos se devem à interações intramoleculares, o mesmo se verificando para o crescente difuso entre a quarta e quinta ordens do eixo meridiano.

Na chapa tirada com a amostra perpendicular ao feixe o padrão de difração pode ser explicado como segue:

O feixe de raios-x atingindo perpendicularmente as camadas "vê" o esmético sem nenhuma ordenação como um líqui

do isotrópico, e obtemos como padrão de difração o anel difuso homogêneo externo.

Eliminando-se os padrões do milar e do quartzo ainda aparecem dois pontos no eixo equatorial, diametralmente opostos, o que vem reafirmar a possibilidade da interação intramolecular.

c- A fase esmética A-II monotrópica

Esta fase se estende desde 57,5°C até aproximadamente 49°C, dependendo das condições. A única alteração observada é nos crescentes do eixo equatorial na posição paralela. (Ver fotos- fig.13).

A 51°C estes crescentes apresentam um leve estreitamento implicando num pequeno aumento da intensidade, o mesmo se verificando com o anel difuso da chapa perpendicular.

Este resultado era também de se esperar pois com a diminuição da temperatura espera-se uma melhor ordenação molecular.

Realizamos a análise mais detalhada das chapas a 70°C paralela e perpendicular ao feixe e a 51°C. Todas as demais chapas das séries coincidem com as acima apresentadas.

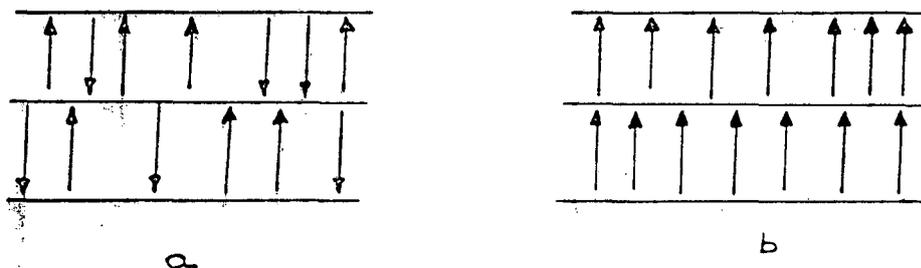
CONCLUSÃO

Após analisarmos os padrões de difração das mesofases esméticas I e II do 4-butoxibenzelidino-4'aminofenona, e medirmos as distâncias entre as camadas chegamos as seguintes conclusões:

- a) Tanto a mesofase esmética I como a II são do tipo esmético A, pois não houve alteração nos padrões de difração destas mesofases que indicasse alguma ordenação molecular diferente dentro das possibilidades do Raio-X.
- b) Não houve uma variação sensível na distância entre as camadas e as pequenas variações estão dentro da margem de erro, excluindo-se os pontos mais próximos a fase nemática.
- c) Como é detectado um calor de transição entre estas duas mesofases (6) e não houve alteração e sua ordenação molecular na mudança de esmético I para esmético II e como sabemos que nossa molécula é assimétrica, uma explicação plausível pode ser dada como segue:

Se as moléculas se ordenavam dentro das camadas na mesofase esmética I como mostra a figura abaixo, após passarmos para a mesofase esmética II houve uma alteração indicada na figura B.

Esta alteração não modifica a distância entre as camadas.



REFERÊNCIAS

- 1) - S. Diele, P. Brand, H. Sackmann; Mol. Cryst. Liq. 16,105 (1972); ibid 17,163 (1972)
- 2) - A. de Vries; Mol. Cryst. Liq. Letters 49,143 (1979)
- 3) - F. de Saeva; Liq. Cryst. - The Fourth State of Matter 3 (1979) Ed. Marcel Dekker Inc.
- 4) - A. Losche; paper at the Int. Summer School Portoroz (Yugoslavia) 28:6, bis 2.7 (1974)
- 5) - A. de Vries Pramāna, Suppl. nº 1 pp. 93-113 (1975)
- 6) - T. R. Taylor, S. L. Arora, J. L. Ferguson. Phys. Rev. Lett. 25,722 (1970)
- 7) - R. A. Wise, D. H. Smith, J. W. Doane, Phys. Rev. A7: 1366 (1973)
- 8) - Leonid V. Azaroff; X-Ray Diffraction By Liquid Cryst. Mol. Cryst. Liq Cryst, V. 60.84 (1980)
- 9) - K. Herrmann, A. H. Krummacker, Z. Kristal. A. 81.317 (1932)
- 10) - K. Herrmann, Z Kristal A. 92:49 (1935)
- 11) - L. V. Azaroff, Mol. Cryst. Liq Cryst. V. 60 pp 73-98 (1980)
- 12) - S. Diele, P. Brand, H. Sackmann; Mol Cryst. Liq 16;105 (1972); ibid 17,163 (1972)
- 13) - D. Demus, L. Richter: Textures of Liquid. Crystals. 19 Edition Ed. Verlag Chemie (1978)
- 14) - D. Coates, K. J. Harrison, G. W. Gray Mol. Cryst. Liq. 22.99 (1973)

- 15)- D. Demus, L. Richter - Textures of Liquid Crystals
1ª Edition Ed Verlag Chemie.
- 16)- H. Sackmann, D. Demus. Mol Cryst. Liq. 21,239 (1973)
- 17)- A. de Vries, Mol. Cryst. Liq. 21;337 (1973)
- 18)- D. Demus, S. Diele, M. Klappërstück, V. Link, H. Zasche
Mol. Cryst. Liq. 15:161 (1971)
- 19)- A. J. Leadbetter, J. P. Gaughan B. Kelly. Colloque c-3
Suplemento nº 4 Tomo 40 P. 178 (abril 1979)
- 20)- T. Kroin, Medidas de índices de refração em cristais
líquidos esméticos. Tese de Mestrado. UFSC (1980)
- 21)- R. W. James The Crystalline State Vol. II. G. Bell and
Sons LTD. (1958)