

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

CURSO DE PÓS GRADUAÇÃO EM FÍSICA

" MEDIDAS TERMODINAMICAS, ELÉTRICAS E COM RAIOS X NA SÉRIE

6-(p-n-ALCOXIBENZILOXI)-2-n-HEXILISOQUINOLINA".

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA A UNIVERSIDADE FEDERAL

DE SANTA CATARINA PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE

"MESTRE EM CIÊNCIAS"

ELCIO SCHUHMACHER

FLORIANÓPOLIS

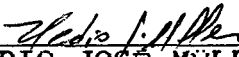
SANTA CATARINA - BRASIL

JULHO - 1990

" MEDIDAS TEMODINAMICAS, ELÉTRICAS E COM RAIOS X NA
SÉRIE 6-(p-ALCOXIBENZILOXI)-2-n-HEXILISOQUINOLINA"

ELCIO SCHUHMACHER

ESTA TESE FOI JULGADA E APROVADA EM SUA FORMA
FINAL PELO ORIENTADOR E MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA




PROF. HEDIO JOSÉ MÜLLER, Dr
ORIENTADOR

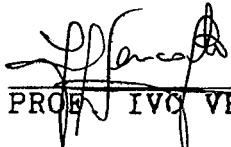


PROF. HEDIO JOSÉ MÜLLER, Dr
COORDENADOR

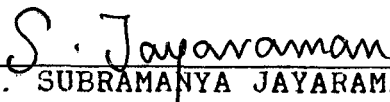
BANCA EXAMINADORA



PROF. HEDIO JOSÉ MÜLLER, Dr.



PROF. IVO VENCATO, Dr.



PROF. SUBRAMANYA JAYARAMAN, Dr.

Dedico aos meus pais e irmãos pelo apoio que me ofereceram durante os momentos mais difíceis.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Hédio José Müller pela orientação prestada neste trabalho e pela amizade demonstrada.

Ao Professor Ivo Vencato pela ajuda na elaboração da Dissertação.

A todos os professores, funcionários, e colegas de curso pela amizade e apoio, fatores indispensáveis à execução deste trabalho.

A meus pais e irmãos pelo apoio prestado durante o trabalho.

RESUMO

Neste trabalho foi estudada a série homóloga 6-(p-n-alcobenziloxi)-2-n-hexilisoquinolina. Através da observação das texturas por microscópio polarizador e medidas com calorímetro diferencial de varredura, foram determinadas as temperaturas de transição, entalpias e natureza das mesofases, sendo esta última confirmada pelo estudo com raios X. O composto da série com $n = 3$ apresenta somente uma mesofase monotrópica e os compostos com $n = 4$ e $n = 5$ possuem, além da fase nemática, uma fase esmética A monotrópica. Apenas o composto com $n = 6$ apresenta a fase esmética A e nemática enantiotrópica. Os compostos com $n = 7$, 8 e 9 possuem apenas a fase esmética A. As temperaturas de transição são relativamente baixas, estando entre 80 e 100 °C. Esta série apresenta anisotropia dielétrica negativa, medida com uma ponte de capacitância.

ABSTRACT

The homologous series 6-(p-n-alcoxybenziloxy)-2-n-hexylisoquinoline has been studied. The textures have been observed with a polarizing microscope. The transition temperatures, the enthalpies and the nature of the mesophases have been determined with a differential scanning calorimeter. The latter were confirmed with X-ray study. The $n = 3$ compound of the series shows just one monotropic mesophase while the $n = 4$ and the $n = 5$ compounds have a monotropic smectic-A phase and a nematic phase. Only the compound with $n = 6$ shows a smectic-A phase and an enantiotropic nematic phase. The compounds with $n = 7$, $n = 8$ and $n = 9$ exhibit only the smectic-A phase. The transition temperatures between 80 and 100 °C are relatively low. This series shows negative dielectric anisotropy, measured with a capacitance bridge.

ÍNDICE

CAPITULO 1 - INTRODUÇÃO	1
1.1. - Histórico.....	1
1.2. - Cristais Líquidos.....	3
1.3. - Cristal Líquido Termotrópico.....	4
1.3.1. - Mesofase Nemática.....	5
1.3.2. - Mesofase Esmética.....	5
1.3.3. - Fase Esmética A.....	6
1.3.4. - Fase Esmética C.....	6
1.3.5. - Fase esmética B.....	7
1.3.6. - Mesofase Colestérica.....	7
1.4. - Cristal Líquido Liotrópico.....	9
CAPITULO 2 - FUNDAMENTOS	10
2.1. - Calorimetria.....	10
2.1.1. - Microscopia.....	11
2.1.2. - Calorimetria Diferencial.....	12
2.2. - Alinhamento.....	13
2.3. - Permissividade Dielétrica de C. Líquidos... 14.	14
2.4. - Difração de Raios X.....	19
2.4.1. - Difração de Raios X para C. Líquidos	20
2.4.2. - Fase Cristalina.....	22
2.4.3. - Fase Isotrópica.....	23
2.4.4. - Mesofase Nemática.....	23
2.4.5. - Mesofase Esmética.....	25
Fase Esmética A.....	26
Fase Esmética B.....	27
Fase Esmética C.....	27

CAPÍTULO 3 - EXPERIMENTAL.....	30
3.1. - Compostos Estudados.....	30
3.2. - Microscopia.....	30
3.3. - Calorímetro Diferencial.....	32
3.4. - Medidas Dielétricas.....	33
3.4.1. - Calibração da Célula.....	37
3.5. - Raios X.....	39
CAPÍTULO 4 - CONCLUSÃO	42
4.1. - Resultados da Microscopia e Calorimetria...	42
4.2. - Anisotropia Dielétrica.....	46
4.3. - Medidas com Raios X.....	52
4.4. - Precisão das Medidas.....	53
4.5. - Conclusões.....	55
APÊNDICE.....	57
BIBLIOGRAFIA.....	60

INDICE DE FIGURAS

FIGURA	1	5
FIGURA	2	6
FIGURA	3	7
FIGURA	4	8
FIGURA	5	8
FIGURA	6	20
FIGURA	7	20
FIGURA	8	22
FIGURA	9	23
FIGURA	10	24
FIGURA	11	25
FIGURA	12	26
FIGURA	13	27
FIGURA	14	28
FIGURA	15	28
FIGURA	16	29
FIGURA	17	31
FIGURA	18	33
FIGURA	19	34
FIGURA	20	35
FIGURA	21	35
FIGURA	22	36
FIGURA	23	39
FIGURA	24	42
FIGURA	25	43
FIGURA	26	45
FIGURA	27	47
FIGURA	28	49
FIGURA	29	50
FIGURA	30	51
FIGURA	31	52
FIGURA	32	53

ÍNDICE DE QUADROS

QUADRO	1	44
QUADRO	2	48
QUADRO	3	48
QUADRO	4	52

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 - Histórico.

Em relação aos estados da matéria condensada são considerados usualmente dois extremos. Em um extremo, estão os sólidos cristalinos, no qual os átomos formam um arranjo periódico perfeito que se estende para o infinito nas três dimensões. No outro extremo estão os fluidos, no qual os átomos ou moléculas estão desordenados e o sistema é isotrópico, tanto orientacional como posicionalmente, isto é, o material tem a mesma propriedade quando observado em diferentes direções.

Por algumas décadas, entretanto, cientistas verificaram que era possível um estado intermediário da matéria. Em tal estado, as moléculas estão distribuídas de forma aleatória, como em um fluido, mas o sistema é orientacionalmente anisotrópico em escala macroscópica, como em certos sólidos cristalinos. Isto significa que algumas propriedades deste fluido são diferentes para diferentes direções. Diz-se, então, que o sistema tem uma ordem orientacional. Embora tais fases da matéria tenham sido reconhecidas como possíveis, poucos trabalhos tinham sido feitos até recentemente.

De fato, em fins da década de oitenta, do século passado, o botânico austríaco F. Reinitzer¹, trabalhando com o benzoato de colesterila, em um microscópio polarizador, descobriu que este composto exibia um comportamento surpreendente. A intervalos de temperaturas bem definidos, o composto apresentava fluidez característica da fase líquida, ao mesmo tempo que o seu comportamento ótico indicava um grau de ordem, somente encontrado na fase sólida de cristais anisotrópicos. Até então, a anisotropia ótica tinha sido encontrada somente em certos cristais.

Em uma carta para Otto Lehmann, Reinitzer relata : " A substância (benzoato de colesterila) exhibe dois pontos de fusão, sendo que somente um já pode indentificá-lo. Após o primeiro ponto de fusão em $145,5^{\circ}\text{C}$, ele se apresenta leitoso e fluido. O supracitado, em $178,5^{\circ}\text{C}$, virá a ser completamente claro."². Por isso denomina-se a temperatura de transição para a fase isotrópica de temperatura de clareamento.

Em 1889, o físico alemão, O. Lehmann³ , denominou estas fases intermediárias de Cristal Líquidos, por exibirem propriedades mecânicas e elétricas intermediárias entre as fases líquida e cristalina. Hoje, a palavra "mesofase" é mais apropriada e logicamente mais expressiva na descrição deste estado intermediário entre o sólido e o líquido. O interesse científico pela descoberta de Reinitzer atingiu o máximo em 1930, começando, então, a investigação por parte dos pesquisadores.

Em 1933, Oseen⁴ propôs uma teoria estrutural capaz de harmonizar os resultados experimentais obtidos por Friedel^{5,6} em 1922, que classificou os cristais líquidos em função de seus respectivos arranjos moleculares, dando as seguintes denominações:

Cristais Líquidos Esméticos
Cristais Líquidos Nemáticos
Cristais Líquidos Colestéricos

Ainda que, hoje, a teoria geral proposta por Oseen tenha sofrido reformulações, conserva-se a classificação baseada nos arranjos moleculares.

No início de 1960, R. William, e mais tarde, G. Heilmeyer⁷, da R.C.A (uma companhia eletrônica), imaginaram que as propriedades físicas anisotrópicas dos cristais líquidos eram possíveis de serem utilizadas na superfície de um *display* (mostrador) ótico, pelo uso de uma propriedade chamada de espalhamento dinâmico (espalhamento da luz transmitida). Sua idéia disparou um novo impulso na pesquisa e desenvolvimento dos cristais líquidos, os quais, até hoje, apresentam algumas surpresas. Inicialmente, os *displays* de cristais líquidos (LCD, de Liquid Crystal Displays) ficaram restritos a aplicações em

relógios e calculadoras, já que as informações a serem mostradas eram limitadas. Entretanto, o baixo consumo de energia e a fácil compactação deram um avanço no desenvolvimento dos LCDs, sendo atualmente conhecidos os *displays* do tipo *supertwisted* (STN, de Super Twisted Nematic) onde estão incluídos os do tipo preto e branco, e os de dupla camada. Os LCDs do tipo esmético ferroelétricos são atualmente os mais promissores candidatos para aplicações em *displays*, por armazenarem grandes quantidades de informações, sendo pesquisado o seu uso na área de automação e de tubos de televisão^{8,9}.

1.2 - Cristais Líquidos.

Quando um composto exibe fase intermediária na transição sólido-líquido, recebe a denominação de "mesomórfica" e as fases intermediárias de "mesofase" ou fase líquido-cristalina ou simplesmente "Cristal Líquido".

Neste estado de agregação existe um certo grau de ordem posicional semelhante àquela de um cristal sólido, mas se comporta também como um líquido viscoso. Portanto, cristal líquido é uma fase intermediária entre o sólido cristalino e o líquido isotrópico. De modo semelhante a um cristal anisotrópico, as propriedades específicas dos cristais líquidos surgem da interação molecular de longo alcance entre as moléculas constituintes. Contudo, em contraste com o cristal clássico, que é completamente descrito pela orientação dos vetores em três dimensões, os cristais líquidos exibem um ordenamento em uma ou duas dimensões. As interações de longo alcance nos cristais líquidos ocasionam um alinhamento das moléculas ao longo de um eixo preferencial. A este eixo de alinhamento molecular preferencial dá-se o nome de eixo diretor das moléculas (n)^{7,10}.

Com a introdução de um parâmetro de ordem S é possível descrever a orientação média das moléculas em relação ao diretor n . O parâmetro de ordem é definido pela equação

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle \quad (1.1)$$

onde θ é o ângulo entre o diretor n e a direção do eixo maior de uma molécula. Se a distribuição molecular em relação diretor for aleatória, como em um fluido isotrópico, então

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{1}{3} \quad \text{e} \quad S = 0$$

No caso de alinhamento molecular perfeito (não realístico) temos que

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = 1 \quad \text{e} \quad S = 1.$$

Na prática, os cristais líquidos possuem um ordenamento molecular S entre 0,5 e 0,7 para temperaturas abaixo da temperatura de clareamento. Para temperaturas próximas à do clareamento há um decréscimo do parâmetro de ordem, sendo seus valores de ordenamento compreendidos entre 0,2 e 0,4. Não existe nenhuma teoria que permita avaliar detalhadamente as interações de longo alcance. Devido à complexidade dos sistemas envolvidos, as estruturas que surgem nas mesofases são difíceis de prever.

Distinguímos as mesofases em duas classificações:

- Termotrópicas, quando as mesofases aparecem por variação de temperatura.
- Liotrópicas, quando as mesofases aparecem por diluição em um solvente.

1.3 - Cristais Líquidos Termotrópicos.

Os Cristais Líquidos Termotrópicos ocorrem geralmente em substâncias orgânicas, sendo de grande interesse nas aplicações técnicas tais como mostradores, sistemas eletro-óticos, mapeamento térmico, etc. Sua principal característica reside na transição de fase devido a uma variação de temperatura.

As mesofases termotrópicas são formadas por moléculas semi-rígidas com comprimento muito maior que a largura. Elas apresentam anisotropias de propriedades tais como elétricas, magnéticas e óticas, e se polarizam facilmente através de

campos elétricos e magnéticos. Dependendo da orientação das moléculas em relação ao diretor n pode-se ter diferentes mesofases, chamadas de esmética, nemática e colestérica.

1.3.1 - Mesofase Nemática.

Os cristais líquidos nemáticos têm um certo grau de ordem orientacional de longo alcance e seu eixo molecular tende a ser paralelo ao diretor n , sendo que n é indistinto de $-n$. Não apresentam ordem posicional porque os centros de gravidade das moléculas estão distribuídos aleatoriamente ao longo do diretor n . Este tipo de estrutura ocorre geralmente em altas temperaturas, antes de entrar na fase isotrópica (Fig. 1).

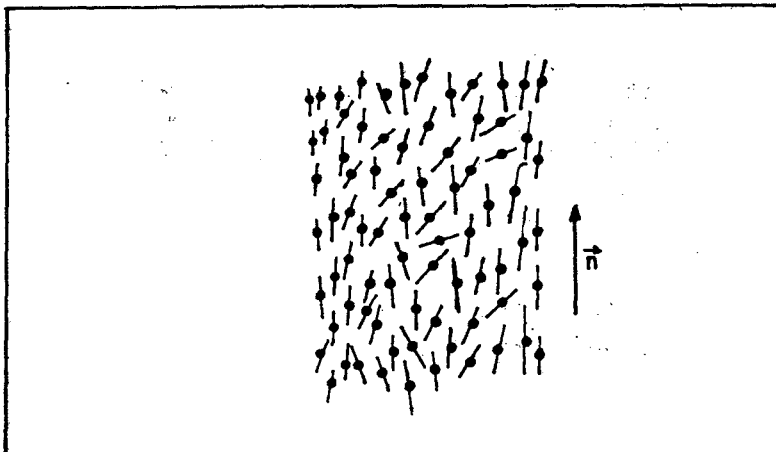


FIGURA 1 - Mesofase nemática

1.3.2 - Mesofase Esmética.

As moléculas estão arranjadas em camadas com certa ordem orientacional. Ocorrem dois modos de as moléculas se arranjarem dentro das camadas: estruturado e não estruturado. No primeiro, há uma certa ordem posicional entre as camadas, com muita ou pouca correlação; no segundo, não há ordem posicional

entre as camadas. A mesofase esmética ocorre nas temperaturas mais baixas dentro do estado líquido-cristalino¹¹.

1.3.3. - Fase Esmética A.

Na fase esmética A as moléculas apresentam uma orientação preferencial normal ao plano das camadas, e o eixo diretor n é paralelo à normal. Não existe ordem posicional dentro das camadas porque seus centros de gravidade ocupam posições aleatórias num plano paralelo às camadas. A fase esmética A apresenta uma estrutura em camadas com uma espessura d , mais ou menos igual ao comprimento l das moléculas (Fig. 2). O valor do ângulo de inclinação das moléculas em relação ao diretor é, em média, aproximadamente zero.

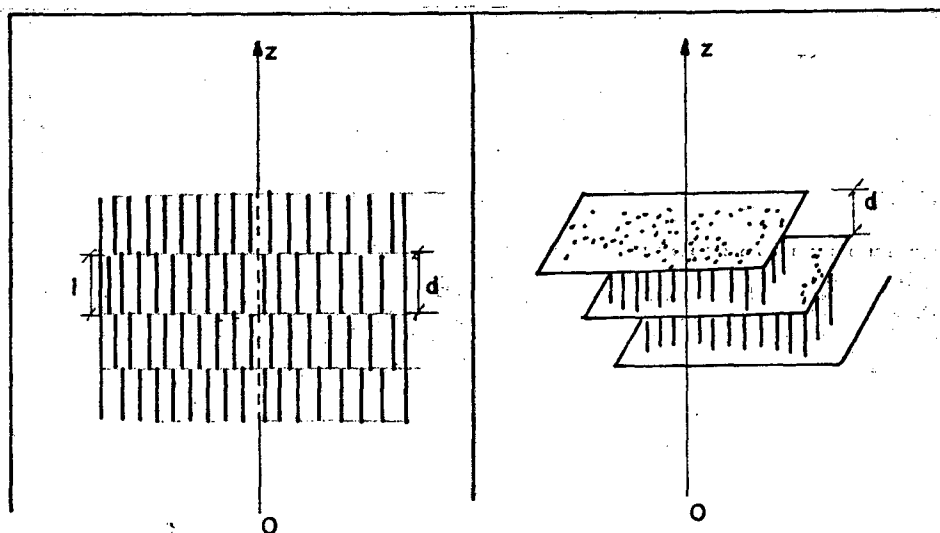


FIGURA 2 - Mesofase esmética A

1.3.4. - Fase Esmética C.

Na mesofase esmética C as moléculas estão inclinadas em relação à normal ao plano das camadas. O eixo diretor n se encontra inclinado em relação à normal. Dentro das camadas, os centros de gravidade das moléculas ocupam posições aleatórias em

relação ao plano das camadas. O comprimento das moléculas é ligeiramente maior do que a espessura das camadas (Fig. 3). O ângulo θ é diferente de zero, sendo que muitas vezes a inclinação das moléculas em relação à normal é de aproximadamente 30° .

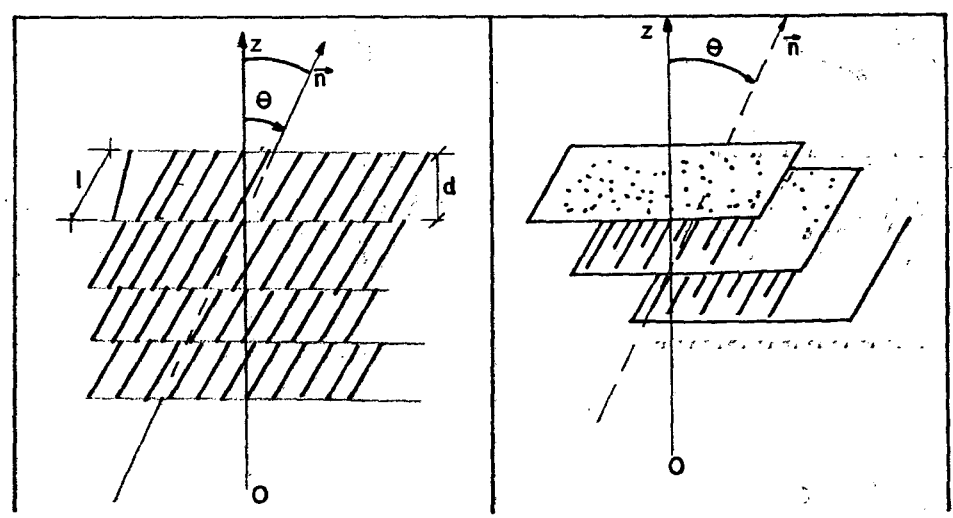


FIGURA 3 - Mesofase esmética C

1.3.5. - Fase Esmética B

A mesofase esmética B se caracteriza por apresentar o eixo diretor paralelo à normal ao plano das camadas. Com sua estrutura em camadas, os centros de gravidade das moléculas formam uma rede hexagonal (Fig. 4). A mesofase B tem suas camadas pouco fluidas, parecendo-se mais com um líquido bidimensional.

Além destas três fases se conhece a existência de vários tipos de esméticos:

$$S_D, S_E, S_F, S_G, S_H, S_I, S_{J(G')}, S_{K(H')}, S_{L(B)}^{12}$$

1.3.6. - Mesofase Colestérica.

Como as camadas da fase colestérica se comportam com a mesma característica das moléculas na fase nemática, diz-se que a fase colestérica é localmente nemática. Nesta estrutura, a

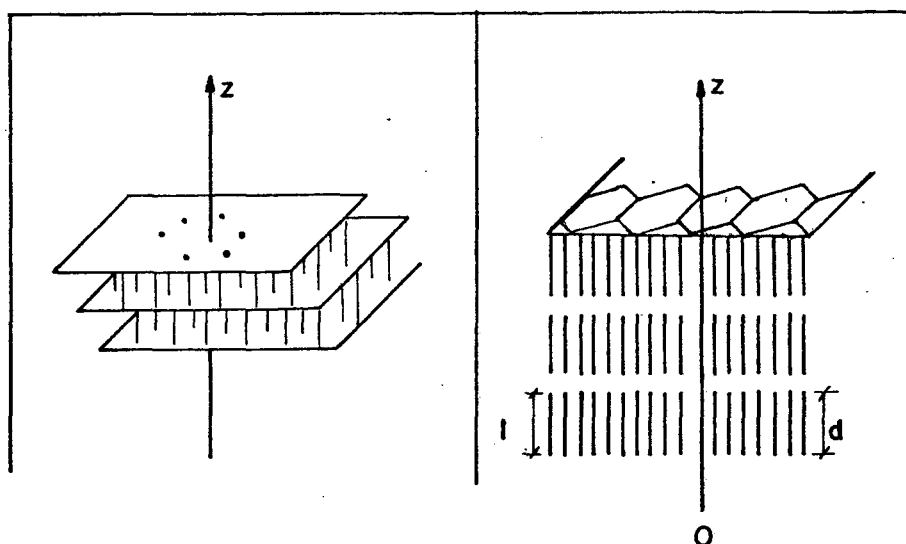


FIGURA 4 - Mesofase esmética B

orientação do diretor varia lentamente e forma uma hélice com passo de milhares de angstroms ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$). Devido a este giro do diretor, os colestéricos são, às vezes, chamados de nemáticos torcidos, pois existe uma repetição de camada a cada 180° , porque as moléculas apresentam a mesma direção preferencial, porém com sentido contrário (Fig. 5).

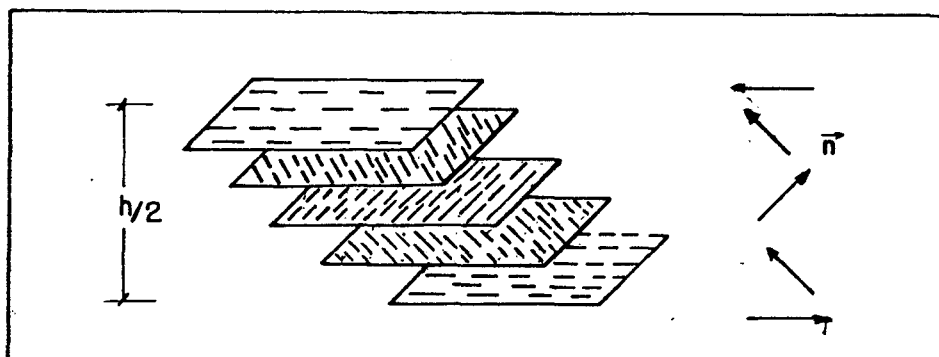


FIGURA 5 - Mesofase colestérica

Pode acontecer que num composto ocorram mais de uma fase mesomórfica. O composto que apresenta duas ou mais mesofases é chamado de polimórfico, fenômeno comum nos termotrópicos.

As mudanças de fase podem ser do tipo enantiotrópicas, isto é, que ocorrem tanto no aquecimento como no resfriamento. Podem ser monotrópicas, que ocorrem após a fusão do composto, quando a mesofase aparece por resfriamento.

Ocorrem duas situações nas mesofases dos compostos polimórficos:

Sólido - Esmético - Nemático - Isotrópico.

Sólido - Esmético - Colestérico - Isotrópico.

As mesofases nemática e colestérica não aparecem na mesma substância.

1.4. - Cristais Líquidos Liotrópicos.

São sistemas constituídos por dois, três ou mais compostos, onde pelo menos um deles possui propriedades anfifílicas. Um dos componentes é visto como solvente, comumente a água ou um composto orgânico. São os solventes que dotam as mesofases de seu caráter liotrópico.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTOS

2.1. - Calorimetria.

Todo processo físico e químico envolve mudança de energia. A calorimetria está preocupada com a medida destas mudanças. De acordo com a lei de conservação da energia, ou a primeira lei da termodinâmica, a energia de um sistema é função do seu estado. A mudança de energia associada com a mudança do sistema de um estado para outro é dependente somente dos seus estados inicial e final, e não do caminho seguido pelo sistema para ir do seu estado inicial para o final. Assim podemos avaliar a mudança de energia associada ao processo A-C, pela soma das mudanças correspondentes aos processos A-B e B-C. Este tratamento da primeira lei da termodinâmica, nas suas aplicações à calorimetria, é chamada freqüentemente de Lei de Hess. (Esta estabelece que a variação da entalpia para qualquer reação depende somente dos reagentes e produtos e não do número de etapas ou do caminho que conduz dos reagentes ao produto¹³).

Não é possível definir a energia absoluta de um sistema, portanto o que nos interessa é medir as mudanças que ocorrem na energia interna. Assim, quando mencionamos a energia interna de um sistema, em um certo estado, estamos falando de mudança de energia, que está associada à condução do sistema de um estado de referência, na qual a energia interna é dita zero, para um estado posterior. Uma vez que estamos interessados na mudança de estado, acompanhada de uma mudança de energia, é óbvio que um grande cuidado terá que ser exercido nas definições de estado de energia inicial e final.

As medidas calorimétricas são diretamente ligadas às

mudanças de calor . Suponha que a quantidade de calor absorvida pelo sistema em algum processo é Q , e a quantidade de trabalho realizado pelo sistema é W . Então o aumento de energia que acompanha o processo é :

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q - W \quad (2.1)$$

onde U_1 e U_2 são as energias internas, com referência a algum zero arbitrário, dos estado final (U_2) e inicial (U_1), respectivamente.

Trataremos aqui somente processos nos quais o trabalho surge da expansão ou contração do sistema sob pressão constante. Para um processo reversível, o termo que descreve o trabalho de expansão ou contração é

$$W = \int_{V_i}^{V_f} P \, dV \quad (2.2)$$

onde P , V_f e V_i são a pressão e os volumes final e inicial do sistema. Para o caso de um processo reversível, para uma pressão constante, a equação será

$$W = P \cdot V_f - P \cdot V_i = P \cdot \Delta V \quad (2.3)$$

assim, o calor absorvido pelo sistema durante tal processo é:

$$Q = \Delta U + P\Delta V = (U_f + PV_f) - (U_i + PV_i) \quad (2.4)$$

É conveniente representar a propriedade $U + PV$ por H . Esta quantidade é chamada de calor absorvido durante o processo que se realiza a pressão constante. Esta propriedade é comumente chamada de entalpia, associada a um dado processo, ela depende somente do estado inicial ou final, por isto nos é permitido falar de mudança de entalpia (ΔH).

O estudo do comportamento de transição de fase é efetuado por uma variedade de técnicas, incluindo entre elas a microscopia ótica, a difração de raios X e a análise térmica clássica, além de existir uma técnica nova, a do calorímetro de

varredura diferencial (DSC, de Differential Scanning Calorimeter)^{14,15}, onde a transição de fase pode ser investigada sob controle preciso da temperatura e as transições de fase podem ser observadas tanto no aquecimento como no resfriamento.

As temperaturas de transição são inicialmente observadas em um microscópio polarizador. O cristal líquido (uma amostra pequena), é colocada sobre uma lâmina de vidro e coberta com uma lamínula. O dispositivo preparado é então colocado dentro do forno e se observa o que ocorre com a variação da temperatura.

Um cristal é chamado de birrefringente ou uniaxial quando a velocidade de propagação de uma onda luminosa não é a mesma em todas as direções¹³. Uma consequência desta anisotropia é que um raio de luz que incide perpendicularmente à face do cristal, desde que esta face não seja paralela nem perpendicular ao eixo ótico, o raio de luz divide-se em dois, quando atravessa o cristal. O raio de luz, cujo campo elétrico vibra perpendicularmente ao eixo ótico, é chamado de raio ordinário. O outro raio, que sofre variação de velocidade conforme o ângulo de incidência em relação ao eixo ótico, é chamado de raio extraordinário. Quando um polarizador e um analisador são montados em posições cruzadas, isto é, com as direções de transmissão perpendiculares entre si, não há transmissão de luz. Mas se um cristal birrefringente for inserido entre os dois polarizadores cruzados, alguma luz é transmitida. Assim, o campo visual anteriormente escuro, torna-se iluminado na presença do cristal.

Devido ao fato de alguns cristais líquidos apresentarem birrefringência, os raios extraordinário e ordinário são polarizados em planos mutuamente perpendiculares. Em um cristal líquido birrefringente os raios se propagam com velocidades diferentes e, ao saírem do outro lado do cristal, os raios ordinário e extraordinário interferem, resultando em cores que dependem da diferença de fase. Esta diferença de fase irá depender da frequência da luz, dos índices de refração do cristal para a luz ordinária e extraordinária e da espessura do cristal. Isto explica a variedade de cores vista em um

microscópio, quando o mesmo contém uma amostra de cristal líquido.

O ordenamento molecular diferente dos materiais líquido-cristalinos é indicado por uma textura distinta, embora possa haver casos de texturas iguais para diferentes ordenamentos moleculares. As fases nemática, esmética, etc, podem ser identificadas por possuírem, na maior parte dos casos, uma textura característica ¹⁶, quando observados em um microscópio polarizador. O fluido isotrópico na temperatura de clareamento aparece preto ao ser observado através dos polarizadores cruzados.

A seguir é feita uma análise das propriedades calorimétricas dos cristais líquidos para a detecção das temperaturas de transição de fase. Para cada mudança de fase as moléculas sofrem uma ordenação diferente, o que implica em ganho ou perda de energia. Fornecendo energia térmica a uma substância, esta terá a sua ordem molecular alterada, de uma ordem maior para um ordenamento mais baixo, (estado inicial para o estado final). A variação de energia nesta alteração é determinada com a ajuda do DSC, e poderão ser tiradas conclusões a respeito da natureza das fases que participam nas transições.

O DSC compara a energia trocada por um recipiente contendo a amostra da substância em relação a outro vazio. Fornecendo calor a ambos os recipientes, de forma a mantê-los sempre na mesma temperatura, o aparelho registra a quantidade de energia que o recipiente com a amostra troca no instante em que ocorrem modificações na estrutura da amostra.

A energia trocada pela amostra durante a alteração da ordem de sua estrutura denomina-se de entalpia.

2.2. - Alinhamento.

Para uma melhor compreensão do comportamento das propriedades físicas, elétricas e óticas de um cristal líquido, deve-se entender como se caracteriza o grau de ordenamento orientacional das moléculas.

Em pequenas regiões dentro do cristal líquido pode

surgir certo ordenamento molecular, mas este não se estende sobre todo o volume da amostra. Submetendo-se a amostra a condições externas, tais como a aplicação de campo elétrico e magnético, com direção e intensidade apropriadas, obtém-se um alinhamento de toda a amostra.

No alinhamento molecular o campo elétrico interage com as cargas elétricas ou íons e com as polarizações permanentes ou induzidas. Campos elétricos contínuos produzem pequenas correntes de íons. Utilizam-se campos elétricos alternados para produzir o alinhamento das moléculas, porque eles não produzem correntes de íons. Entretanto, o mais comum é se aplicar campo magnético, por ser ele mais eficaz no alinhamento das moléculas. Experiências demonstram que as moléculas se alinham na direção do campo magnético aplicado¹⁷.

2.3. - Permissividade Dielétrica de Cristais Líquidos.

A permissividade dielétrica (ϵ') de um cristal líquido pode ser discutida tal como foi feito para a birrefringência ótica^{18,19}. A permissividade dielétrica ϵ pode ser definida como sendo a relação da capacitância C_d , de um capacitor com material que servirá como dielétrico, para a capacitância vazia C_0 de idêntico arranjo:

$$K \times = \frac{C_d}{C_0} \quad (2.5)$$

Como no caso do índice de refração, ϵ' também é anisotrópico para um cristal líquido.

Em uma amostra de cristal líquido que se encontra orientada por meio de um campo magnético, encontra-se o valor da permissividade dielétrica paralela (ϵ'_{\parallel}), medindo-se a capacitância da amostra orientada paralelamente ao campo elétrico no capacitor. Para obter a permissividade dielétrica perpendicular (ϵ'_{\perp}), mede-se a capacitância da amostra quando orientada perpendicularmente em relação ao campo elétrico no capacitor.

O valor da anisotropia dielétrica $\Delta\epsilon$ depende das medidas das permissividades dielétricas ϵ'_{\parallel} e ϵ'_{\perp} , sendo calculada pela equação

$$\Delta\epsilon' = \epsilon'_{\parallel} - \epsilon'_{\perp} \quad (2.6)$$

As constantes dielétricas não são obtidas diretamente. Seus valores são determinados através de grandezas medidas e com as quais as constantes dielétricas se relacionam. De acordo com as medidas realizadas, as constantes dielétricas podem ser positivas ou negativas. Através deste sinal se tem uma informação do tipo de polarização da molécula. No caso do p-azoxyanisole (PAA), tem-se uma anisotropia negativa²⁰, o que implica dizer que existe um momento de dipolo forte, que está em ângulo com o eixo maior da molécula. Enquanto que num grupo polar forte do tipo C \equiv N, tem-se uma anisotropia dielétrica positiva.

A capacitância de um capacitor vazio é determinada através de sua geometria pela fórmula

$$C_0 = \epsilon'_0 \frac{A}{d} \quad (2.7)$$

onde A é a área do capacitor, d é a distância entre as placas, ϵ'_0 é a constante de permissividade do vácuo e vale $8.85 \cdot 10^{-12}$ F/m.

A capacitância de um capacitor contendo um dielétrico é dada por

$$C_d = K\epsilon'_0 \frac{A}{d} \quad (2.8)$$

sabendo-se que

$$\epsilon' = K \cdot \epsilon'_0 \quad (2.9)$$

sendo K a constante dielétrica, podemos reescrever a eq. (2.9)

$$C_d = \epsilon' \frac{A}{d} \quad (2.10)$$

Na prática, são usadas células homogêneas, que consistem de duas placas de vidro, tendo no seu interior eletrodos bem definidos, com a distância entre os eletrodos feita com um espaçador de cerca de 20 a 50 μm . Na medida de capacitância é usada uma excitação AC, com uma frequência baixa, a fim de prevenir as reações eletroquímicas, e para que a medida da permissividade elétrica seja estática.

Para se determinar a capacitância parasita²¹ C_x é freqüente fazer-se uma medida de calibração com o capacitor vazio. Comparando-se a medida realizada com o capacitor vazio e a capacitância teórica, tem-se o valor da capacitância parasita

$$C_o' = C_o + C_x \quad (2.11)$$

onde C_o' é a capacitância medida
 C_o a capacitância teórica

Preenchendo-se a célula com um dielétrico padrão, a capacitância medida C_p' é dada por

$$C_p' = C_p + C_x$$

onde C_p' é a capacitância medida
 C_p a capacitância teórica do capacitor com o dielétrico padrão

A capacitância C_o é determinada realizando medidas com o capacitor vazio (C_o') e depois preenchido com o dielétrico padrão (C_p'). Obtém-se deste modo uma expressão para o cálculo de C_o , o qual dependerá apenas das medidas realizadas com a ponte

$$C_o = \frac{C_p - C_o}{\epsilon_p - 1} \quad (2.12)$$

onde C_p é a capacitância medida com o dielétrico padrão
 C_o é a capacitância medida do capacitor vazio
 ϵ_p é a constante dielétrica da substância padrão, sendo definida como $\epsilon_p = \epsilon'_p / \epsilon'_o$, para manter a notação usual na literatura de cristais líquidos, ao invés de K_p , como é normalmente utilizada em Eletricidade.

Costuma-se alinhar o eixo diretor das moléculas com o campo magnético na realização das medidas dielétricas. Neste tipo de alinhamento se tem a vantagem de poder realizar as medidas das constantes dielétricas ϵ_{\parallel} e ϵ_{\perp} em uma mesma célula.

Nos cristais líquidos orientados por meio de um campo magnético, a capacitância medida no sentido perpendicular à orientação das moléculas terá um valor diferente da capacitância medida no sentido paralelo à orientação molecular. Este fato se deve à anisotropia da constante dielétrica, a qual pode ser positiva ou negativa. O que determina se a constante dielétrica será positiva ou negativa serão as ligações entre os grupos pontes, anéis aromáticos, grupos terminais e substituintes laterais, pois estes formarão um dipolo resultante que poderá ser paralelo ao eixo longitudinal da molécula, ou perpendicular ao eixo. Em alguns casos o dipolo poderá ser oblíquo a este eixo.

O dipolo resultante, permanente ou induzido pelo campo magnético, sendo paralelo à direção preferencial de alinhamento molecular, irá formar um valor maior para ϵ_{\parallel} , possuindo assim as moléculas uma anisotropia dielétrica positiva.

$$\Delta\epsilon > 0$$

Sendo o dipolo resultante perpendicular à direção preferencial de alinhamento molecular, irá contribuir para o

aumento de ϵ_{\perp} , originando uma anisotropia negativa.

$$\Delta\epsilon < 0$$

Quando o dipolo resultante for inclinado em relação ao diretor, ele poderá contribuir para o aumento de ϵ_{\parallel} ou ϵ_{\perp} , o que dependerá do ângulo formado entre o dipolo resultante e o diretor. Maier e Meier²² concluíram que os dipolos que formam ângulos menores que 55 graus em relação ao diretor irão contribuir para o aumento de ϵ_{\parallel} , e os dipolos com ângulos maiores que 55 graus em relação ao diretor contribuirão para o aumento de ϵ_{\perp} .

Sendo a teoria de Maier e Meier²² de difícil utilização, as técnicas para o cálculo do ângulo do dipolo resultante em relação ao eixo longitudinal da molécula são de difícil manuseio. O que se faz na prática é medir a permissividade dielétrica de uma substância, mudando sistematicamente o grupo ponte, ou então variar os grupos terminais e, desta forma, determinar a influência que estas alterações apresentam na anisotropia dielétrica.

Na prática, o alinhamento das moléculas não é perfeito. O ângulo entre a direção preferencial e o eixo maior de uma molécula será denotado por θ . A orientação molecular é descrita por uma função de distribuição $w(\theta)$ onde

$$w(\theta) \cdot d\Omega = w(\theta) 2\pi \sin\theta \cdot d\theta \quad (2.14)$$

é a probabilidade do eixo molecular longo formar um ângulo entre θ e $\theta + d\theta$ com a direção preferencial. Uma vez que a fase líquido-cristalina é apolar, $w(\theta) = w(\pi - \theta)$. O grau médio de ordenamento pode ser descrito por um parâmetro de ordem S , o qual é usualmente definido como

$$S = \left(1 - \frac{3}{2} \int \sin^2\theta w(\theta) d\theta \right) = 1 - \frac{3}{2} \int \sin^2\theta w(\theta) d\theta \quad (2.15)$$

Para um líquido isotrópico, $S = 0$ e será $S = 1$ no caso de um alinhamento molecular perfeito. Dentro da teoria

estatística molecular de Maier e Saupe²³, uma parte da anisotropia é atribuída às forças de dispersão (forças de London-Van der Waals).

Na aproximação do campo médio isto nos conduz a um potencial do tipo

$$w = -(AS/V^2)(1-3/2 \text{sen}^2\theta) \quad (2.16)$$

onde V é o volume molar e A um fator relacionado com a anisotropia da polarizabilidade molecular.

2.4. - Difração de Raios X

W. L. Bragg apresentou uma explicação para os feixes difratados por um cristal²⁴. Suponhamos que as ondas incidentes sejam espalhadas por planos de átomos paralelos no interior do cristal, sendo que cada plano espalha somente uma pequena fração da radiação. Os planos paralelos da rede estão separados pela distância d . A radiação está incidindo no plano do papel. A diferença de caminho para os raios espalhados por planos adjacentes é $2d \text{sen} \theta$, onde θ é medido a partir do plano (Fig.6). A interferência construtiva da radiação proveniente de planos sucessivos ocorre quando a diferença de caminho for um número inteiro n de comprimentos de onda λ , de modo que :

$$2.d.\text{sen}\theta = n\lambda \quad (2.18)$$

A equação acima é conhecida como lei de Bragg. Como consequência, podemos dizer que, para a radiação ser difratada pelo cristal, é preciso que o ângulo de incidência (ângulo de Bragg), obedeça à condição específica

$$\text{sen} \theta = n\lambda / 2d$$

Para cristais orientados ao acaso, os raios difratados por um conjunto de planos são desviados segundo 2θ , em relação à direção do feixe primário. As direções dos raios difratados

qual os átomos constituintes estão em movimento constante, somente num tempo médio ou numa distribuição estatística pode-se estabelecer a estrutura. Para certos tipos de ordem intermediárias, tais como as encontradas em cristais líquidos (mesofases), é possível se obter informações sobre um arranjo periódico ou não, que nos proporcione algumas informações sobre a sua estrutura. Assim, um cristal líquido na fase cristalina mostra uma série de pontos de difração, máximos, próximos uns dos outros tendendo a formar anéis concêntricos e bem definidos, devido à ordem orientacional de longo alcance.

Quando se propõem modelos estruturais considera-se que tenham sido observados padrões de difração, pois o comprimento de onda dos raios X é da mesma ordem de grandeza das distâncias inter-atômicas e inter-moleculares do material investigado. Portanto é importante responder à questão: "que tipo de ordem molecular produz a distribuição de intensidade observada".

O procedimento mais usual é mostrar uma concordância entre uma fotografia de raios X e o modelo proposto. Se faz este tipo de pergunta pois geralmente não é possível derivar uma única ordem molecular diretamente da análise da distribuição de intensidade, observada no caso do sistema ser ordenado parcialmente. Assim, dos dados de difração de raios X, é possível se obter informações sobre o arranjo molecular local (conformação e empacotamento) e sobre a existência e tipos de ordem na orientação molecular ou posição.

Um dos primeiros a utilizar a difração dos raios X para caracterizar os cristais líquidos foi G. Friedel^{26,27}, classificando as fases em esmética e nemática e argumentou que o termo mesomorfo fosse utilizado para descrevê-las, uma vez que as substâncias não são nem líquido verdadeiro nem cristal. Em seu desenvolvimento posterior, já em 1956, se inclui a terceira classe de mesomorfo: o colestérico.

O presente texto se limita à discussão das mesofases termotrópicas, com especial interesse sobre a ordem molecular que pode ser observada pelos modelos de difração.

Atualmente uma grande quantidade de publicações cita estudos baseados nos raios X^{25,28}. Suas interpretações são

feitas a partir de padrões obtidos em filmes fotográficos de uma fase mesomórfica alinhada ou não. Tais fotografias são como impressões digitais para se classificar uma substância como sendo nemática ou esmética, e dependem da difusibilidade dos anéis de Debye-Scherrer registrados e de sua intensidade relativa. Tais fotografias são adequadas para distinguir as mesofases uma das outras e da fase líquida, nos dando informações sobre a ordem molecular presente ou estimando o comprimento molecular ou a distância intermolecular. Pode-se calcular a distância média entre moléculas, através do anel externo. O anel externo também é chamado de diâmetro equatorial, sendo que a separação média entre as moléculas é da ordem de 4 a 5 Å. Através do anel interno calcula-se a espessura das camadas, ou o comprimento médio das moléculas, caso as moléculas sejam ortogonais ao plano das camadas. O anel interno denomina-se de diâmetro meridional (Fig.8).

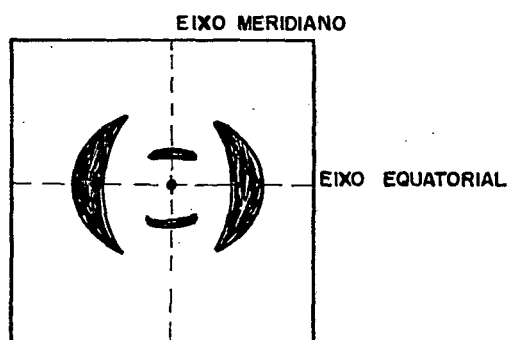


FIGURA 8 - Padrão de difração de raios X para a fase nemática orientada, mostrando os eixos meridional e equatorial

No início de 1931 foi notado que as moléculas podem ser alinhadas em um campo elétrico (ou magnético) dando modelos de difração parecido com fibras. Devido a tal alinhamento, se supôs que os cristais líquidos contém moléculas aproximadamente paralelas umas em relação às outras.

2.4.2. - Fase Cristalina .

Um cristal, devido à sua grande ordenação atômica ou molecular, apresenta um padrão de difração constituído de reflexões nítidas, possibilitando se conhecer a sua estrutura, onde os centros de gravidade são representados por pontos da rede com periodicidade tridimensional (Fig. 9a). Utilizando-se o método de difração de raios X, temos um padrão onde os máximos de intensidade espalhados formam anéis concêntricos bem definidos (Fig. 9b).

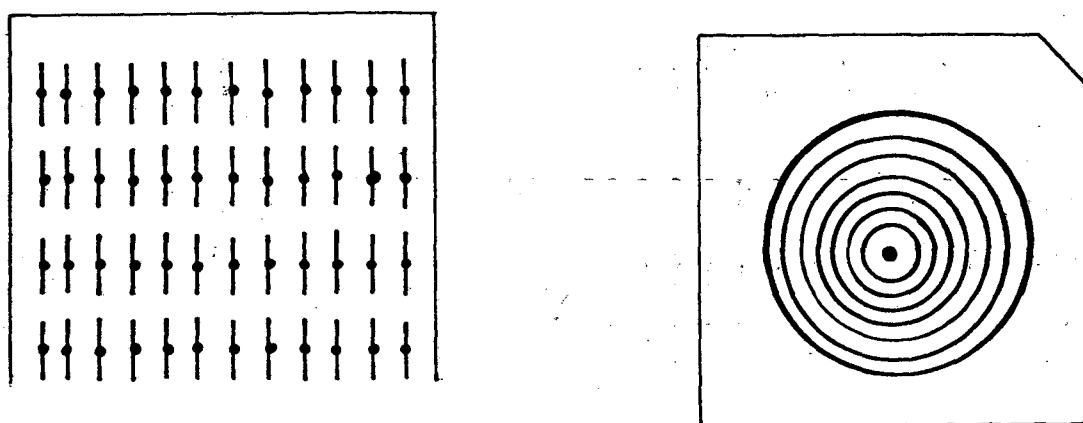


FIGURA 9 a) - Esquema para a fase cristalina
b) - Padrão de difração da fase cristalina

2.4.3. - Fase Isotrópica.

Esta fase se caracteriza por não possuir ordem definida em suas posições, (Fig.10a), como em um cristal, podendo apresentar, às vezes, ordem de curto alcance. Apresenta-se escura entre polarizadores cruzados e, no estudo dos raios X, mostra um padrão de difração consistindo geralmente de dois anéis, um interno e outro externo, ambos largos e difusos (Fig. 10b).

2.4.4. - Mesofase Nemática.

A mesofase nemática pode ser formada quando um cristal, composto de moléculas orgânicas, representadas como

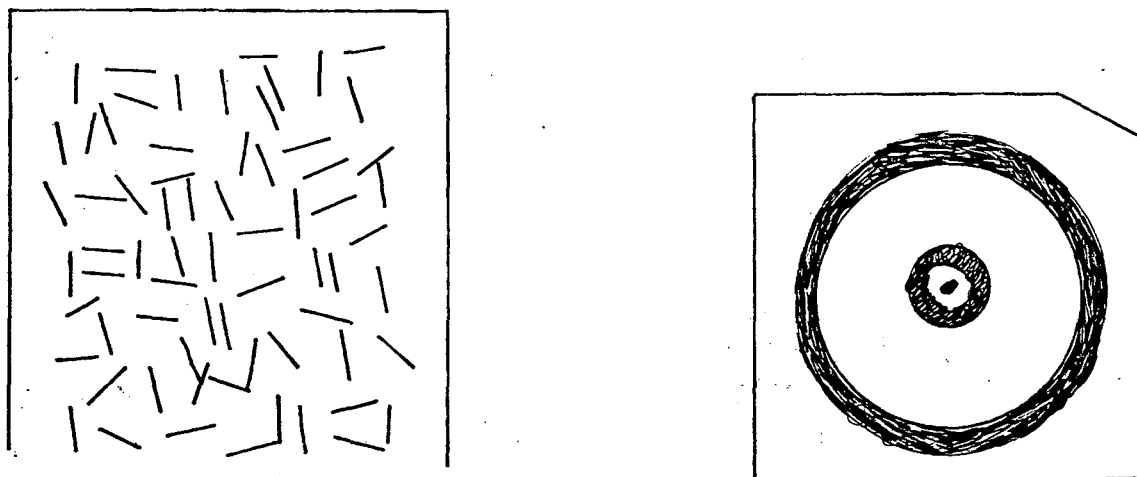


FIGURA 10 a) - Esquema da fase isotrópica
b) - Padrão de raios X da fase isotrópica

hastes rígidas, é aquecido até o seu ponto de fusão. Tipicamente as moléculas constituintes têm uma metade plana com a cadeia final parcialmente flexível, com o comprimento total da ordem de 20 a 30 Å. As moléculas não estão arranjadas periodicamente como no cristal, e não assumem nenhuma periodicidade, exceto possivelmente ao longo de seu eixo diretor, (Fig. 11a,b). Na mesofase nemática as moléculas constituintes são relativamente livres para assumir qualquer orientação sobre seus longos eixos e formar estatisticamente verdadeiras hastes rígidas de simetria cilíndrica, cujos centros de gravidade podem constituir, quando próximos, uma ordem periódica ao longo de sua direção. Quando aquecido além do ponto isotrópico, na fase líquida, a ordem e a orientação molecular serão completamente aleatórias.

Na mesofase nemática as moléculas podem se inclinar em torno de seus centros de gravidade, apesar do espaço restringir esta tendência limitando a inclinação. Geralmente grupos de moléculas, chamados domínios, tendem a ser paralelos a determinadas direções. Quando colocados em um campo elétrico ou magnético, todas as moléculas tendem a ser paralelas a uma dada direção, dando origem a modelos de difração que podem ser distinguidos daqueles produzidos por um líquido verdadeiro. Para nemáticos não alinhados, temos uma figura de difração com dois anéis idênticos aos da fase isotrópica, porém o anel interno e

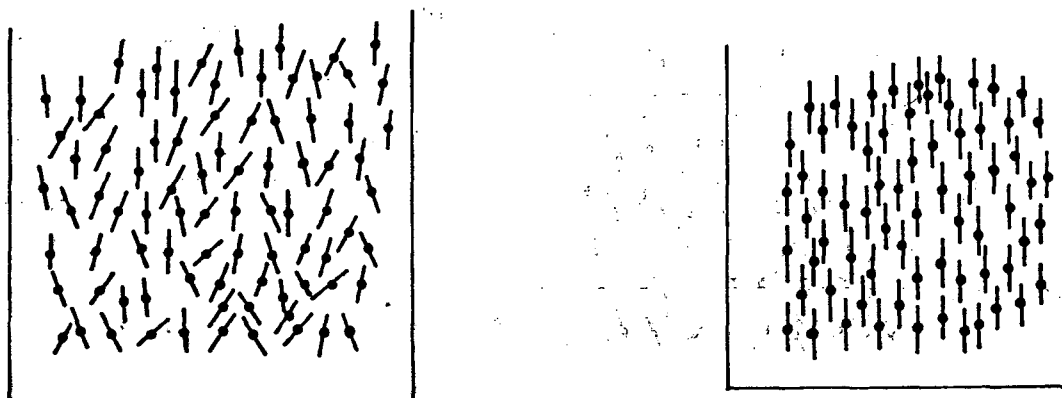


FIGURA 11 a) - Esquema da fase nemática não alinhada.

b) - Fase nemática alinhada

mais nítido.

À medida que o nemático vai se alinhando numa direção preferencial (direção do grupo diretor n), com o feixe de raios X incidindo em um domínio da amostra (região dentro da amostra onde a orientação das moléculas é uniforme), perpendicularmente a n , observa-se que o anel externo se divide em duas meias luas na direção equatorial, originado pelo espalhamento intermolecular. No anel interno, direção meridional, tem-se um achatamento. Conclui-se disto que há um aumento na ordem molecular na fase nemática, alinhada em relação às fases isotrópica e nemática não alinhadas (Fig. 12a,b)

2.4.5. - Mesofases Esméticas.

Acredita-se que os bastões de moléculas rígidas são os construtores de todos os cristais líquidos, e podem ser ordenados em camadas paralelas para formar mesofases esméticas. As moléculas podem ser normais ao plano das camadas ou inclinadas em relação a elas. Podem estar distribuídas aleatoriamente dentro da camada ou parcialmente ordenada, e algumas vezes assumir uma ordem próxima à ordem periódica.

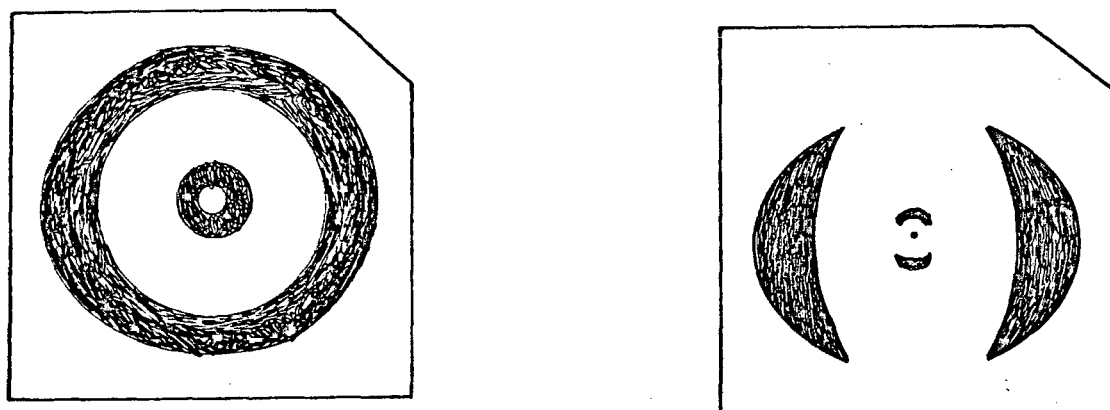


FIGURA 12 a) - Padrão de raios X da fase nemática não alinhada
 b) - Fase nemática orientada

Existem correlações entre as camadas, mas somente nas mais ordenadas.

Inicialmente os cristais líquidos esméticos foram classificados de acordo com a sua anisotropia ótica. A mesofase esmética A, é óticamente uniaxial, e suas moléculas estão paralelas umas às outras, e arranjadas em camadas com o eixo maior perpendicular ao plano das camadas. Dentro das camadas os centros de gravidade estão ordenados aleatoriamente e as moléculas mostram uma mobilidade relativa. A fase esmética A é encontrada abaixo da fase nemática e é a menos ordenada de todas as fases esméticas. Quando um feixe de raios X incide paralelamente ao plano das camadas de uma fase esmética A não orientada, temos um anel interno nítido e um anel externo difuso, sendo esse pouco mais largo na direção equatorial, o que demonstra que as moléculas dentro de uma mesma camada constituem um líquido bidimensional (Fig. 13a).

No esmético A orientado, e com o feixe de raios X incidindo paralelamente às camadas esméticas, as reflexões internas se mostram crescentes na direção meridional, o que corresponde ao espaçamento entre as camadas e se relaciona com o tamanho das moléculas; o anel externo difuso torna-se crescente na direção do eixo equatorial, devido ao fato de não haver ordem

entre as moléculas da mesma camada e tampouco entre as moléculas de camadas vizinhas (Fig. 13b).

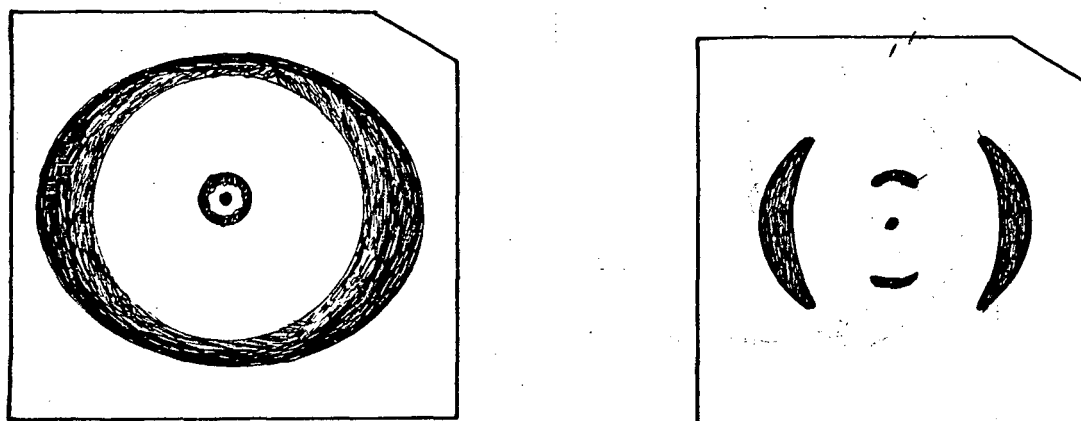


FIGURA 13 a) - Padrão de raios X da fase esmética A não orientada

b) - Fase esmética A orientada

Na fase esmética B as moléculas estão perpendicularmente ordenadas dentro de uma ordem hexagonal na camada, com uma correlação limitada entre as camadas, de maneira que o esmético B também é óticamente uniaxial. No caso do feixe principal incidir paralelamente às camadas, em amostras não orientadas observamos dois anéis nítidos, o interno e o externo (Fig. 14a). Em amostras orientadas, observamos no eixo meridional fortes reflexões devido à estrutura em camadas, e no eixo equatorial dois crescentes mais nítidos que os vistos anteriormente na fase esmética A, indicando um aumento na ordem entre as moléculas (Fig. 14b).

No caso do feixe principal incidir perpendicularmente à camada esmética B, e como existe uma estrutura hexagonal dentro das camadas, observamos picos de Bragg em posições bem determinadas (Fig. 15). Com esta exceção, as outras fases esméticas são óticamente biaxiais.

Na mesofase esmética C as moléculas estão agrupadas em camadas mas com seu eixo maior inclinado em relação ao plano das camadas. Observa-se um padrão de difração semelhante ao

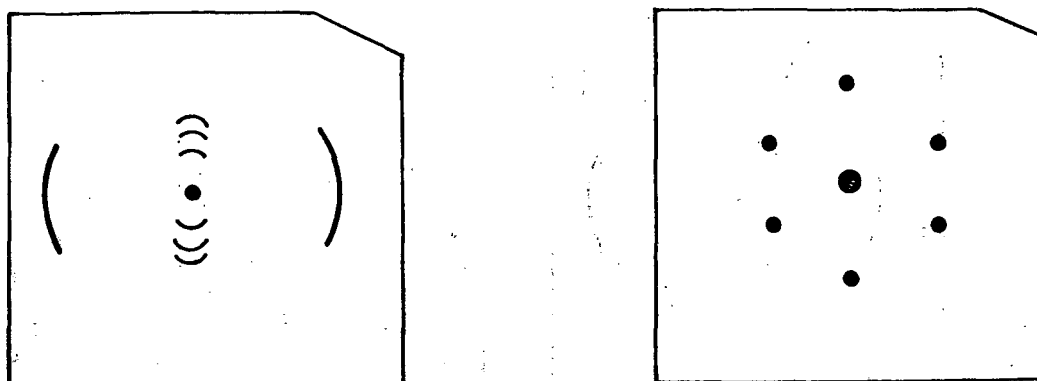


FIGURA 14 a) - Padrão de raios X da fase esmética B não orientada
 b) - Fase esmética B orientada

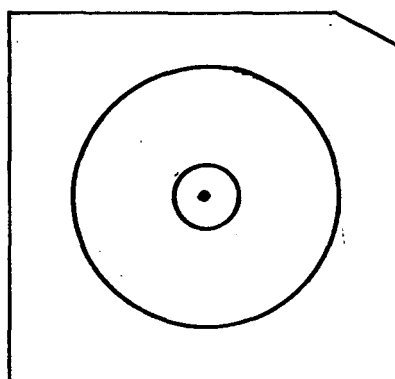


FIGURA 15 - Padrão de raios X da fase esmética B, com raios X incidindo perpendicularmente às camadas

esmético A, com a diferença que os crescentes se encontram inclinados em relação ao eixo equatorial, devido à inclinação das moléculas, no caso de uma amostra alinhada. O centro de gravidade das moléculas está ordenado aleatoriamente, e suas

moléculas são livres para girar sobre o seu eixo. Ao se incidir um feixe de raios X paralelamente ao plano das camadas, em uma amostra não orientada, temos uma rotação do anel externo, formando um ângulo com a direção do eixo equatorial (Fig.16a).

Ao se incidir um feixe paralelo ao plano das camadas em uma amostra orientada o anel externo desaparece, dando lugar a crescentes deslocados do eixo equatorial. O anel interno desaparece e ter-se-á reflexões idênticas às do esmético A (Fig.16b), devido à estrutura em camadas do esmético C ser inclinada, a estrutura das moléculas dentro das camadas é análoga à de um líquido bidimensional.

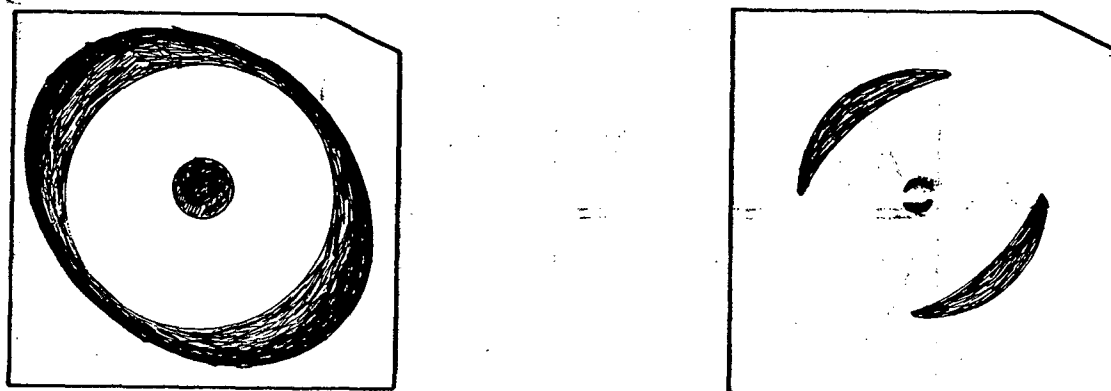


FIGURA 16 a) - Padrão de raios X da fase esmética C não orientada
b) - Fase esmética C orientada

CAPITULO 3

EXPERIMENTAL

3.1. - Compostos Estudados.

Foi estudada a série homóloga 6-(p-n-alcoxibenziloxi)-2-n-hexilisoquinolina, que é constituída de cristais líquidos termotrópicos sintetizados pela Universidade de Concepción, do Chile, que mantém um intercâmbio com o Departamento de Física da Universidade Federal de Santa Catarina.

Os compostos da série estudados foram:

- R = 3 \Rightarrow 6-(p-n-propiloxibenziloxi)-2-n-hexilisoquinolina
- R = 4 \Rightarrow 6-(p-n-butiloxibenziloxi)-2-n-hexilisoquinolina
- R = 5 \Rightarrow 6-(p-n-pentiloxibenziloxi)-2-n-hexilisoquinolina
- R = 6 \Rightarrow 6-(p-n-hexiloxibenziloxi)-2-n-hexilisoquinolina
- R = 7 \Rightarrow 6-(p-n-heptiloxibenziloxi)-2-n-hexilisoquinolina
- R = 8 \Rightarrow 6-(p-n-octiloxibenziloxi)-2-n-hexilisoquinolina
- R = 9 \Rightarrow 6-(p-n-nanoxibenziloxi)-2-n-hexilisoquinolina

2.2. - Microscopia.

As temperaturas de transição de fase podem ser obtidas por dois métodos. Através de um microscópio polarizador (no caso um tipo Leitz Ortholux, Alemanha) e por um calorímetro diferencial. No microscópio a amostra a ser estudada é colocada sobre a uma lâmina plana de vidro e coberta com uma laminula. O conjunto é introduzido dentro de um forno, Mettler FP 52, que se encontra ligado a um controlador de temperatura, Mettler FP 5. Com o auxílio do microscópio se observa a mudança de transição de uma fase a outra, através da mudança de textura. As temperaturas de transição são anotadas durante o aquecimento da

amostra. O termo textura, tal foi como usado por Friedel^{30,31}, designa a imagem de uma fina camada de cristal líquido observada por meio de um microscópio com luz polarizada. Os vários aspectos de textura são ocasionados pela existência de diferentes tipos de defeitos. Existem defeitos no estado sólido, mas devido a suas dimensões submicroscópicas, não é possível observá-los através do microscópio, enquanto que em um cristal líquido esses defeitos são visíveis. Com o auxílio do microscópio polarizador, ao se observar a mudança de textura, se tem idéia do tipo de fase que o composto apresenta.¹⁶

A Figura 17 representa esquematicamente o conjunto do equipamento utilizado.

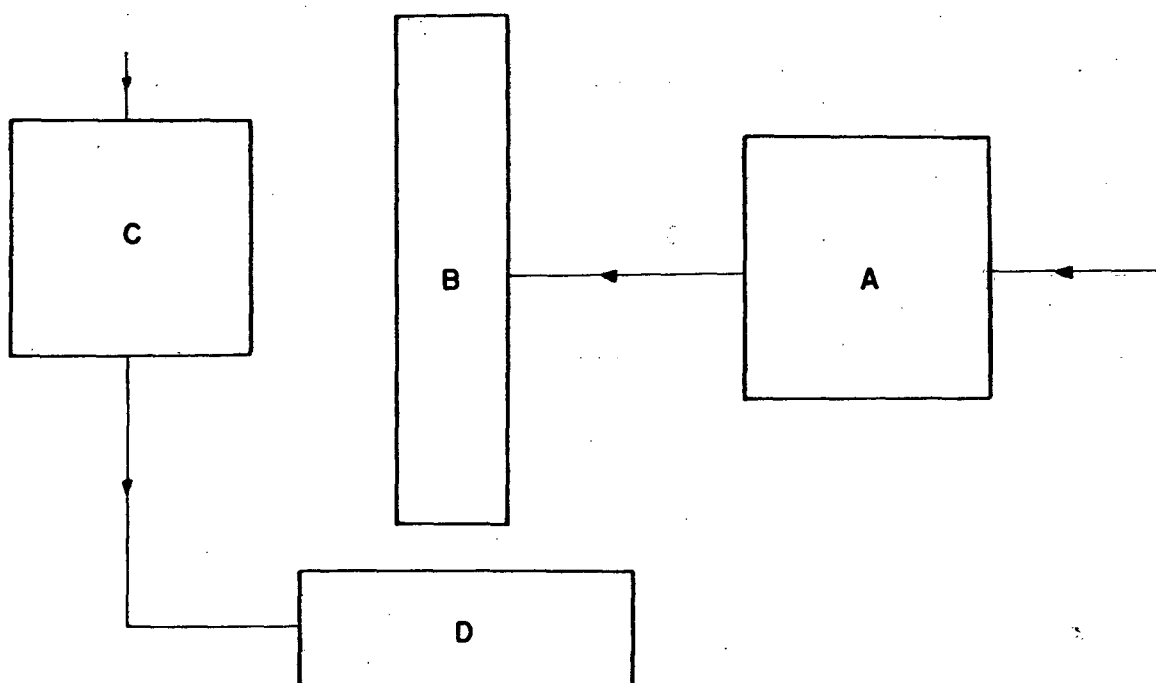


FIGURA 17 - Esquema do microscópio polarizante

- A) fonte de luz
- B) microscópio de luz polarizada
- C) controlador e registrador de temperatura
- D) forno

3.3. - Calorímetro Diferencial

As medidas das transições de fase também podem ser efetuadas com um Calorímetro Diferencial de Varredura (Perkin-Elmer DSC 2), acoplado a um registrador tipo Recorder da mesma marca. Desta forma, as transições de fase são registradas graficamente.

O calorímetro está projetado para realizar medidas numa faixa de 35 até 700°C. Para a obtenção dos parâmetros termodinâmicos de uma substância, as amostras são colocadas em cápsulas discóticas de 6 mm de diâmetro e 1 mm de altura, feitas de alumínio. As massas das amostras são determinadas por meio de uma balança analítica (Mettler H-51). Para a calibração do DSC usa-se uma amostra conhecida (M_p), no caso o Índio, cuja fusão ocorre em 156,6 °C. Para se proceder às medidas coloca-se a cápsula a ser medida de um lado do forno do calorímetro e, do outro lado, uma cápsula vazia. Fechado o forno, seleciona-se a velocidade de aquecimento, no caso foi selecionada a velocidade de 10°C por minuto para as medidas de temperatura. Na medição da entalpia a velocidade de aquecimento foi de 5°C por minuto. Proceda-se então a uma varredura completa da amostra, até ser registrada a fase isotrópica. Durante o tempo em que se faz a varredura, o registrador traça um gráfico indicando os picos ocorridos em cada transição de fase, sendo que as áreas dos picos são proporcionais à energia trocada pela substância na transição.

A medida de calor de transição (entalpia) em cal/g é dada pela equação:

$$\Delta H = \frac{R \cdot A}{m \cdot S} K \quad (3.1)$$

ΔH = entalpia

K = constante de calibração do instrumento

R = sensibilidade em milicalorias

A = área sob o pico em unidades arbitrárias

m = massa da amostra em miligramas

S = velocidade do papel no registrador em mm/s

A constante de calibração, K, é determinada através da equação acima, utilizado-se a entalpia de fusão do Índio que é 6,79 cal/mg. A sensibilidade e a velocidade do papel são utilizadas de modo a se obter um pico que permita medir a área sem dificuldades (no caso do cálculo da entalpia). Utilizou-se para a medição da área um planímetro marca Koizumi KP-27. A sensibilidade do DSC é de 10 milicalorias por segundo, e a velocidade do papel é de 40 milímetros por segundo. O valor da constante K é de $26,34 \text{ cm}^{-1}$.

Os componentes do Calorímetro Diferencial estão mostrados na Figura 18.

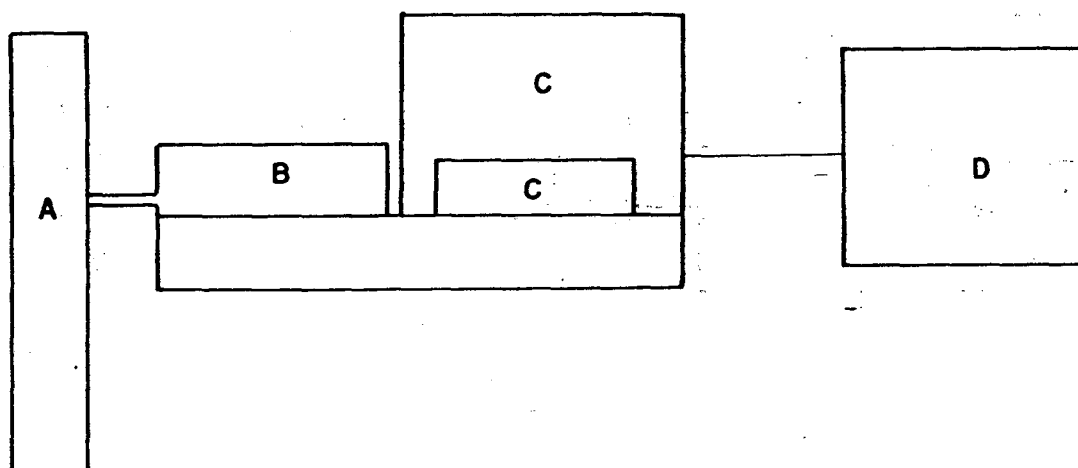


FIGURA 18 - Esquema do calorímetro diferencial

- A) tubo de gás que mantém a amostra livre da unidade
- B) forno para aquecimento e resfriamento da amostra
- C) painel de controle
- D) registrador gráfico

3.4 - Medidas Dielétricas.

As células para medidas dielétricas foram feitas com

dois eletrodos planos, sendo que a área de um dos eletrodos em contato com a amostra é de 128 mm^2 . Os eletrodos são placas planas de vidro, com uma das faces recoberta com uma fina camada de óxido de estanho (SnO_2). A célula é formada justapondo-se os dois eletrodos separados por um espaçador de Mylar, de forma a formarem a área do capacitor com as faces metalizadas voltadas para dentro (Fig. 19).

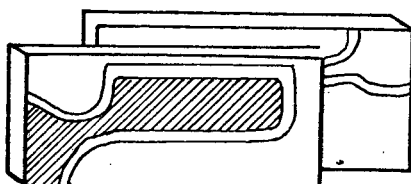


FIGURA 19 - Placas dos eletrodos justapostos

A amostra é colocada entre os eletrodos e, ao ser aquecida, o material escorre para dentro da célula por efeito de capilaridade e permanece entre os eletrodos. Os espaçadores auxiliam na prevenção de deformações térmicas e ajudam a eliminar tensões.

O conjunto constituído pela amostra e célula é introduzido em um suporte de latão (Fig. 20). A célula é ajustada sobre este suporte por intermédio de parafusos com molas espirais nas extremidades. Observa-se durante todo o processo a conformação da área do capacitor. O conjunto, agora constituído pela célula e suporte de latão, é envolvido pelo forno (Fig. 22). A temperatura dentro do forno é controlada através de um controlador de temperatura. O forno contém duas resistências de 200 W ligadas em série, fornecendo uma potência de 120 W para uma dada corrente de aquecimento. Dentro de uma das placas do forno existe um sensor (Pt-100), que controla a corrente elétrica nas resistências. Quando o forno atinge a temperatura indicada pelo controlador, a corrente elétrica que passa pelo sensor diminui. Por meio de um termômetro (Rifran), cuja haste flexível está em contato com a célula, é possível conhecer a temperatura dentro do forno, próximo à amostra. O intervalo de tempo necessário para que o equilíbrio de temperatura seja satisfatório é de 20 a 30 minutos.

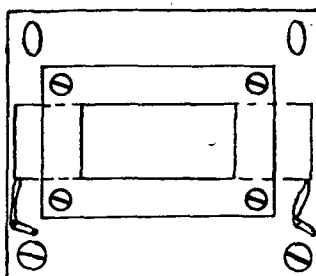


FIGURA 20 - Célula capacitiva

O conjunto montado, (Fig. 21), célula mais forno, é colocado entre os pólos de um eletroíma (Varian V-2900), de tal modo que possamos ter medidas das constantes dielétricas paralelas e perpendiculares ao campo elétrico. Para se conseguir medidas paralelas e perpendiculares gira-se o forno em torno de um eixo vertical por um ângulo de 90° . Estimou-se, através de um Gaussímetro (Bell 640), que o campo magnético que atuava sobre a amostra era de 5 kGauss.

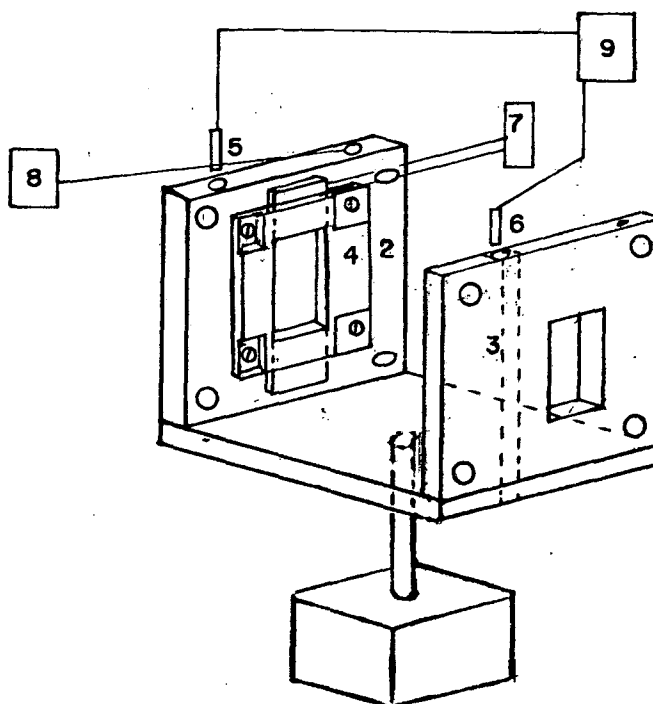


FIGURA 21 - Esquema da célula dentro do forno

- 1) Suporte do forno
- 2) e 3) Placa metálica que aquece o forno
- 4) Conjunto da célula do capacitor
- 5) e 6) Resistores de 200 W
- 7) Terminais que se ligam à ponte de capacitância
- 8) Terminais do sensor que controla a temperatura
- 9) Terminais ligados aos resistores

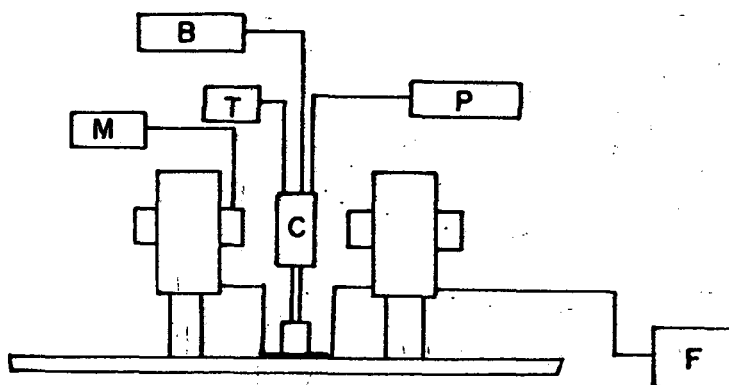


FIGURA 22 - Conjunto experimental

- E) Eletroímã
- F) Fonte de alimentação do eletroímã
- M) Goniômetro de efeito Hall
- C) Célula capacitiva
- T) Termostato
- P) Ponte de capacitância
- B) Controlador de temperatura

As leituras de capacitância e de condutância são dadas pela ponte de capacitância (GR-1615-A), onde a condutância é lida em micromhos e a capacitância em picofaradays. As leituras são realizadas com a ponte ajustada em uma tensão de 3×10^{-2} V e em uma frequência de 1 kHz.

Para a aquisição dos dados através da ponte de capacitância procede-se do seguinte modo:

- a) montagem da célula, formando o capacitor e ajustando os eletrodos.
- b) montagem da célula no forno.
- c) medida da capacitância da célula a vazio
- d) medida da capacitância da célula com um dielétrico padrão.
- e) preenchimento da célula com o dielétrico a ser medido, aquecendo-se o forno até acima da temperatura isotrópica a fim de que o capacitor seja preenchido pela amostra.
- f) a amostra é deixada resfriar até próximo de seu ponto de fusão, ligado-se o campo magnético e aguarda-se de 20 a 30 minutos para orientar as moléculas da amostra segundo a direção do campo magnético.
- g) aumenta-se a temperatura de 2 a 3 graus a cada 20 minutos e ao se aproximar da temperatura isotrópica, diminui-se o intervalo da temperatura para efetuar as medidas de capacitância.

3.4.1. - Calibração da Célula.

Para calibrar a célula, mede-se inicialmente sua capacitância a vazio (C_0') na temperatura ambiente. O valor de C_0' medido na ponte dificilmente coincide com o valor medido pela geometria das placas, através da equação 2.7. O valor medido tem uma capacitância adicional causada pela complexidade do sistema de medidas, tais como a justaposição das placas da célula e interferência das conexões da célula até a ponte. Assim, qualquer valor medido na ponte, tanto para a célula vazia (C_0') como para a célula preenchida com dielétrico (C_d'), a medida é acrescida de um valor oriundo de outras fontes, chamada de capacitância parasita (C_x).

Com isto, a medida lida na ponte, para a célula a vazio C_0' , é escrita pela expressão

$$C_0' = C_0 + C_x \quad (3.1)$$

Para a medida de capacitância lida na ponte com a célula preenchida com dielétrico padrão (C_p') a expressão é

$$C_p' = C_p + C_x \quad (3.2)$$

onde C_p é a capacitância do capacitor com o dielétrico padrão. O dielétrico padrão utilizado foi o benzeno, que apresenta uma permitividade dielétrica na temperatura ambiente de 2,274. Através da equação 2.5 obteve-se o valor de C_p .

Da equação 2.12 obteve-se uma expressão para C_0 em função das leituras das capacitâncias da célula vazia e preenchida com dielétrico, envolvendo o valor absoluto da constante dielétrica.

Assim se obtém as leituras das capacitâncias C_0' e C_p' . A capacitância padrão é conseguida fazendo-se uma média de até cinco leituras em temperatura ambiente, com o dielétrico padrão. Assume-se que a equação 2.12 seja válida para toda a faixa de temperatura na qual se vai trabalhar. Caso não fosse válida, haveria a necessidade de corrigir a equação. Esta relação de correção seria dada por

$$C_0(T) = aT + b \quad (3.4)$$

onde T é a temperatura em graus Celsius, a e b são constantes de ajustamento da curva no intervalo de temperatura de interesse. Assim temos da equação anterior

$$C_0 = \frac{C_p' - C_0'(T)}{\epsilon_p - 1} \quad (3.5)$$

que nos dá o valor absoluto da capacitância da célula vazia em função da temperatura. Os valores C_p' e ϵ_p da substância padrão são os mesmos obtidos em temperatura ambiente.

As leituras das medidas de anisotropia são realizadas com as moléculas alinhadas paralelamente ao campo elétrico, obtendo-se $C_{||}$, ou com o eixo longitudinal das moléculas

alinhados perpendicularmente ao campo elétrico, C_{\perp} , (Fig.23). A figura ilustra a relação que existe entre as direções do eixo longitudinal das moléculas, do campo elétrico e do magnético.

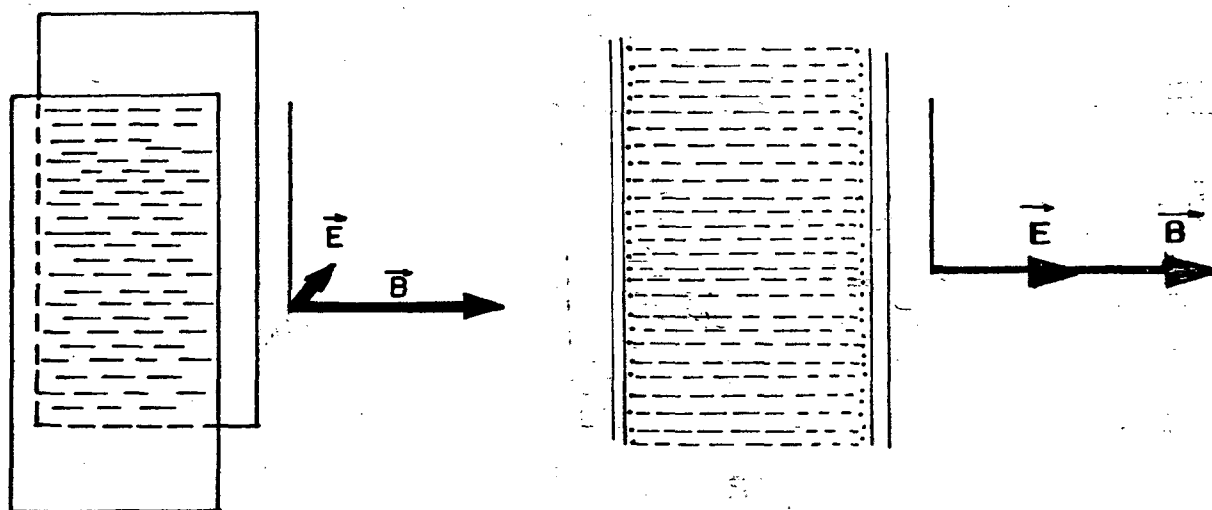


FIGURA 23 a) - Eixo longitudinal das moléculas perpendicular ao campo elétrico

b) - Eixo das moléculas paralelo ao campo elétrico

O preenchimento da célula com cristal líquido somente é realizado após terem sido efetuadas as medidas de C_{\perp} e C_{\parallel} . Após a realização das medidas, eleva-se a temperatura do conjunto para uma temperatura acima da fase isotrópica do composto em estudo, sendo a amostra introduzida entre os eletrodos por efeito de capilaridade.

3.5.. - Raios X

O gerador de raios X utilizado, marca Phillips Electronic Instruments, emite raios X que são monocromatizados com o auxílio de um filtro de níquel e se difratam sobre um

filme plano que se encontra no porta-filme sobre a plataforma do aparelho. O aparelho indica uma tensão de 35 kV e 20 mA, com a qual se obtém uma boa intensidade de raios X emitidos.

O arranjo experimental utilizado para se obter a fotografia do padrão de difração da mesofase esmética do composto 6-(p-n hexiloxibenziloxi)-2-hexilisoquinolina, é constituído de:

- gerador de raios X.
- controlador de temperatura.
- forno.
- porta-filme, filme.

Antes de ir ao forno a amostra é colocada dentro de um tubo capilar com 0,7 mm de diâmetro. Para preencher o capilar, deixa-se cair o mesmo com a amostra, dentro de um tubo de vidro de mais ou menos meio metro de altura, obtendo-se por este método uma boa compactação da amostra. Em seguida se corta o bulbo e sela-se o capilar.

A amostra é colocada dentro de um forno de resistência elétrica, com aberturas laterais pelas quais o feixe de raios X incide perpendicularmente ao tubo capilar e depois colide com o *beam-stop*. Dentro do forno, a temperatura da amostra é controlada por um controlador de temperatura.

Através do estudo dos padrões de difração obtidos desta maneira, podemos dizer alguma coisa sobre as moléculas no interior das camadas, tal como a espessura da camada esmética (d) e a distância média entre as moléculas vizinhas (D). Para determinar a distância da amostra ao filme, utiliza-se pó de alumínio, obtendo-se o seu padrão de difração. Com o auxílio da lei de Bragg, equação 2.16, com $n = 1$, utilizando o comprimento de onda da raia alfa do cobre de $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, e a distância entre as camadas do alumínio de $d = 2,3284 \text{ \AA}$ ³², calcula-se o valor de θ , obtendo-se $\theta = 20,79^\circ$. Através da equação

$$D_{af} = \frac{\lambda}{\text{tg } 2\theta} \quad (3.6)$$

obtem-se o valor da distância da amostra ao filme, sendo a distância de $D_{af} = 64,02 \text{ mm}$.

Observando o padrão de difração do cristal líquido, onde temos o feixe de raios X incidindo paralelamente às camadas esméticas, nota-se a presença de fortes reflexões no eixo meridiano, devido ao arranjo molecular nas camadas da mesofase. Através das reflexões no eixo meridiano, (Fig. 8) determina-se a espessura das camadas (d). Conhecendo a distância amostra-filme (D_{af}) e a distância entre as reflexões no eixo meridiano, medida com o auxílio de uma régua milimetrada, determina-se o ângulo de espalhamento (θ_e), com a equação 3.6.

O valor da espessura das camadas (d), é calculado pela equação 2.17, onde $n = 1$ e $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$.

O anel externo de difração está relacionado com a distância média entre as moléculas (D), pois o mesmo se origina do espalhamento intermolecular dos raios X utilizados. O anel externo se apresenta difuso (Fig. 8), devido ao fato de não haver ordem entre as moléculas numa mesma camada esmética, e tampouco ordem entre as camadas vizinhas.

Com o auxílio da distância amostra-filme (D_{af}) e a medida do eixo equatorial de difração determinado com o auxílio de uma régua, conhece-se o ângulo de espalhamento (θ_e). Obtém-se o valor da distância média entre as moléculas (D), usando a equação 2.16.

Estes resultados foram obtidos tirando uma chapa fotográfica do composto $n = 6$ para a temperatura de 85°C , com um tempo de exposição de 6 h.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Resultados e Análise da Microscopia e Calorimetria

As Figuras 24 e 25, do composto 6-(p-hexilbenziloxi)-2-hexilisoquinolina, foram obtidas com o auxílio de uma câmara fotográfica da marca Minolta, modelo X69, que se acopla ao microscópio. A Figura 24 corresponde à fase esmética A na temperatura de 75 °C e a Figura 25 à fase esmética A na temperatura de 86 °C. Uma análise das texturas fotografadas, em comparação com a literatura, mostra um arranjo molecular com linhas de luz, as quais representam texturas presentes na mesofase esmética A, do tipo *fan-shaped simple*.



FIGURA 24 - Textura da fase esmética A (t = 75 °C)

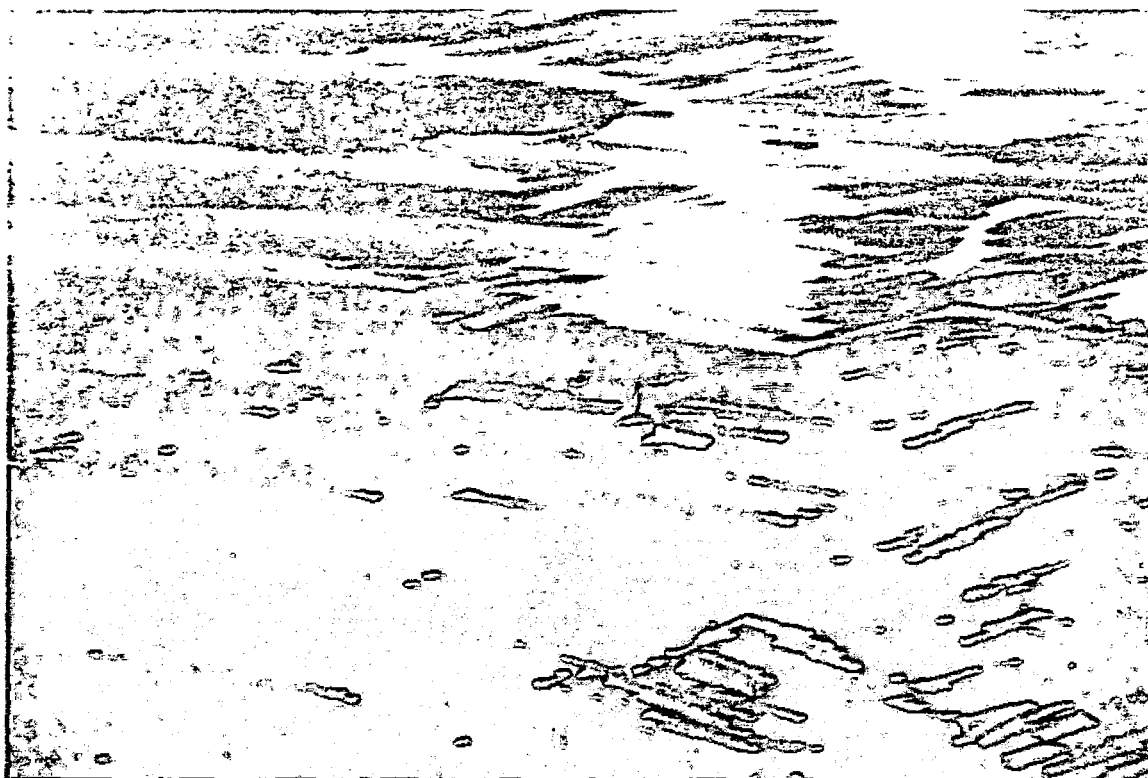


FIGURA 25 - Textura da fase esmética A ($t = 86 \text{ }^{\circ}\text{C}$)

Conforme o Quadro 1, a fusão dos compostos ocorre numa certa faixa de temperatura que vai de 78 a $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$. No composto $n = 3$ não se encontra nenhuma mesofase no aquecimento, sendo que o composto tem a sua transição de cristal-isotrópico em $83,1 \text{ }^{\circ}\text{C}$. No resfriamento apresenta um monotropismo, aparecendo em $79,7 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a homofase nemática.

Os compostos $n = 4$ e 5 , com temperatura de fusão de $78,1$ e $79,1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e temperatura isotrópica iguais a $95,0$ e $89,4 \text{ }^{\circ}\text{C}$ respectivamente, somente apresentam uma fase nemática. No resfriamento se registra uma homofase monotrópica esmética.

No composto $n = 6$ existem duas mesofases contendo uma fase esmética, classificada inicialmente pela textura e depois confirmada com o auxílio dos raios X, como sendo uma fase esmética A e a outra nemática.

A partir do composto $n = 7$ até 9 somente se registra o aparecimento de mesofases esméticas.

QUADRO 1 - a) Temperaturas de transição ($^{\circ}\text{C}$)
 b) Entalpias (kJ/mol) da série 6-(p-alcoxibenziloxi)
 -2-n-hexilisoquinolina

n	K	S_A	N	I
1	a) . 83,1 b) . 33,0	-	. (79,7)	.
4	a) . 78,1 b) 32,8	. (65,8)	. 95,0 1,35	.
5	a) . 79,1 b) 31,0	. (71,9)	. 89,4 0,87	.
6	a) . 80,9 b) 29,1	. 90,8 2,53	. 94,9 1,81	.
7	a) . 84,9 b) 32,5	. 94,0 5,23	-	.
8	a) . 78,5 b) 29,1	. 98,8 5,58	-	.
9	a) . 84,1 b) 33,3	. 99,2 5,95	-	.

A Fig. 26 apresenta as temperaturas de transição de fase em função do número de carbonos da cadeia alquílica que caracteriza o composto da série. Nas transições isotrópicas nota-se com bastante clareza o efeito par-ímpar, onde os valores de temperatura têm uma elevação muito maior para o composto com um número par de carbonos, do que para um composto com um número ímpar de carbonos. O composto $n = 3$ apresenta somente uma fase monotrópica.

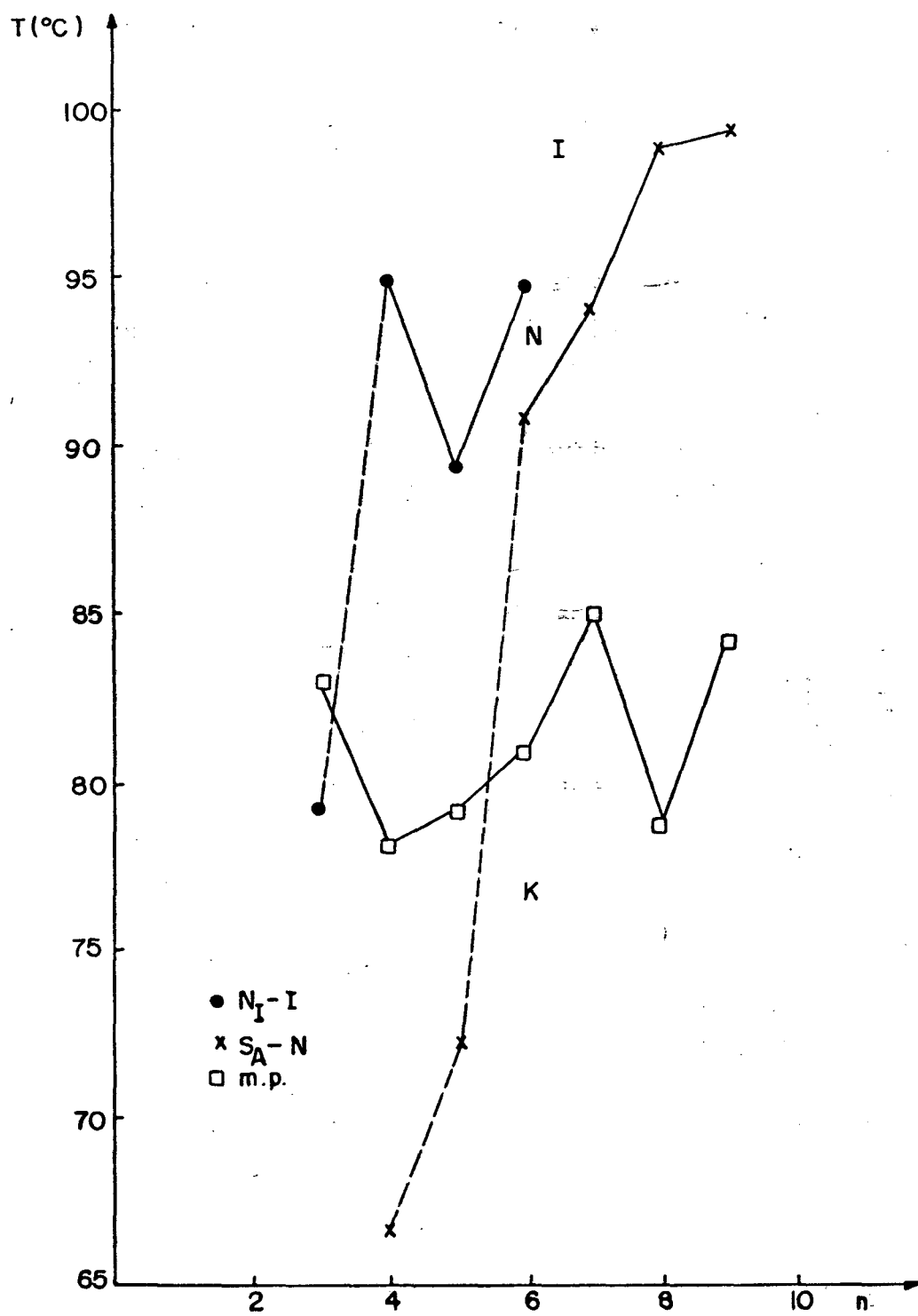


FIGURA 26 - Temperaturas de transição

No Quadro 1 também são apresentados os valores da energia trocada entre a amostra e o sistema (DSC) no instante que ocorre a transição de uma fase para outra.

As variações de entalpias de transição (ΔH) cristal-mesofase têm valores muito mais altos do que as entalpias de transição mesofase-mesofase ou mesofase-isotrópica. Estes valores altos existentes na transição cristal-mesofase demonstram que se necessita de uma maior quantidade de energia para se destruir uma ordem molecular do composto antes da fusão, do que na destruição da ordem molecular nas transições mesofase-mesofase e mesofase-isotrópica. Devido às entalpias de transição registradas na fase esmética-isotrópica ou nemática-isotrópica serem muito pequenas estas podem induzir a erros muito grandes nas medidas registradas pelo DSC, pois este registra curvas muito pequenas, o que torna muito difícil medir a área sob a curva. Os erros para as medidas são comentados pela literatura^{14,15}.

A Fig. 27 mostra a variação da entalpia em relação ao aumento no número de carbonos na transição isotrópica.

4.2. - Anisotropia Dielétrica.

Os compostos da série apresentam um grupo ponte - C \equiv O que é polar e contribui para a constante dielétrica perpendicular (ϵ_{\perp}) originando uma anisotropia dielétrica negativa.

Para a medida de anisotropia foram escolhidos dois compostos da série. O composto n = 6 foi escolhido por apresentar as fases esmética e nemática a baixas temperaturas. O composto n = 9 foi escolhido por apresentar somente uma fase esmética. Como a faixa de temperatura abrangida pelos dois compostos é estreita e não sendo superior a 100 °C, não existe a necessidade de se adotar correções na capacitância em função de temperatura, pois nesta faixa a temperatura que foi medida com o termômetro que se encontrava dentro do forno, e a do controlador da temperatura. Os resultados das constantes dielétricas paralelas e perpendiculares estão mostradas no Quadro 2, para as

medidas de capacitância com os dielétricos $n = 6$ e, no Quadro 3, para os dielétricos $n = 9$.

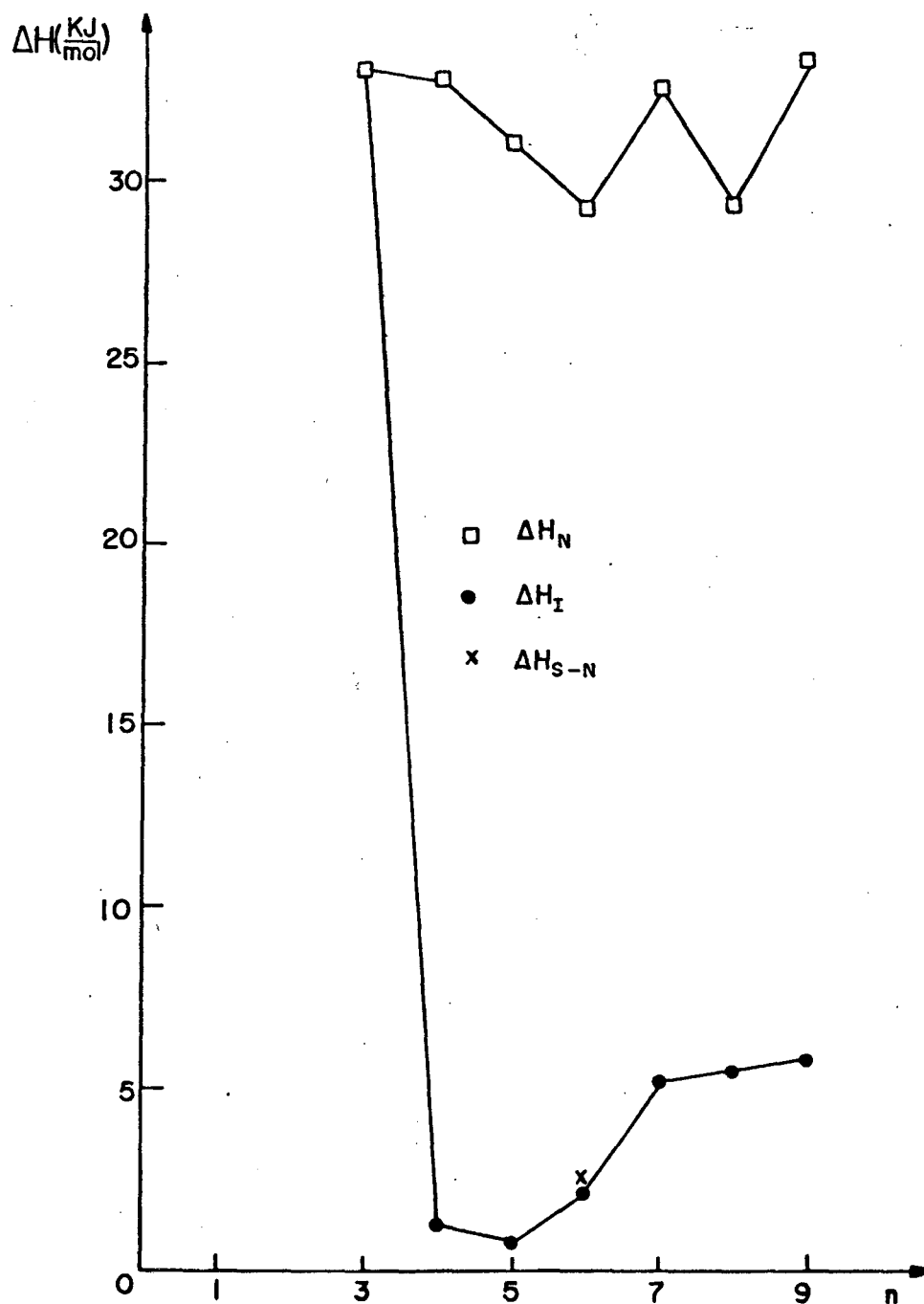


FIGURA 27 - Entalpias de transição

QUADRO 2 - Constantes dielétricas do composto n = 6

T (°C)	C_d^{\perp} (pF)	C_d^{\perp} (pF)	C_d^{\perp} (pF)	C_d^{\parallel} (pF)	ϵ_{\perp}	ϵ_{\parallel}
83,0	98,8	96,6	99,1	96,9	5,00	5,02
84,2	98,0	95,8	98,7	96,5	4,96	5,00
85,8	97,6	95,4	98,7	96,5	4,94	5,00
87,8	97,2	95,0	98,4	96,2	4,92	4,98
89,5	96,9	94,7	98,0	95,8	4,90	4,96
90,3	96,8	94,6	97,4	95,2	4,90	4,93
91,6	96,8	94,6	97,4	95,2	4,90	4,93
93,0	96,1	93,9	97,0	94,8	4,86	4,91
94,0	96,0	93,8	97,0	94,8	4,86	4,91
94,6	96,0	93,8	96,3	94,1	4,86	4,87
96,5	96,0	93,8	96,3	94,1	4,86	4,87

QUADRO 3 - Constantes dielétricas do composto n = 9

T (°C)	C_d^{\perp} (pF)	C_d^{\perp} (pF)	C_d^{\perp} (pF)	C_d^{\parallel} (pF)	ϵ_{\perp}	ϵ_{\parallel}
86,0	112,6	109,6	105,4	102,4	4,51	5,21
87,7	112,0	109,0	105,0	102,0	4,48	4,19
88,8	111,8	108,8	104,6	101,6	4,48	4,18
90,1	111,4	108,4	104,4	101,4	4,46	4,17
91,8	111,0	108,0	104,1	101,4	4,44	4,16
93,2	110,8	107,8	103,8	100,8	4,43	4,15
94,7	110,5	107,5	103,5	100,5	4,42	4,13
95,8	110,3	107,3	103,3	100,3	4,41	4,12
97,6	110,1	107,1	103,0	100,0	4,40	4,11
99,0	109,8	106,8	102,8	99,8	4,39	4,10
100,0	109,8	106,8	102,5	99,5	4,39	4,09
101,5	109,8	106,8	102,3	99,3	4,39	4,08
103,5	117,2	114,2	104,1	101,1	4,69	4,16
104,5	118,5	115,5	118,2	115,2	4,75	4,74
105,3	118,5	115,5	118,5	115,5	4,75	4,75

A fim de se obter uma garantia sobre a resposta oferecida pelos aparelhos mediu-se uma amostra do composto PAA, uma vez que os valores da sua permitividade se encontram amplamente divulgados na literatura²⁰, cuja anisotropia dielétrica é negativa e sua faixa de nemático vai de 116 à 134 °C (Fig. 28).

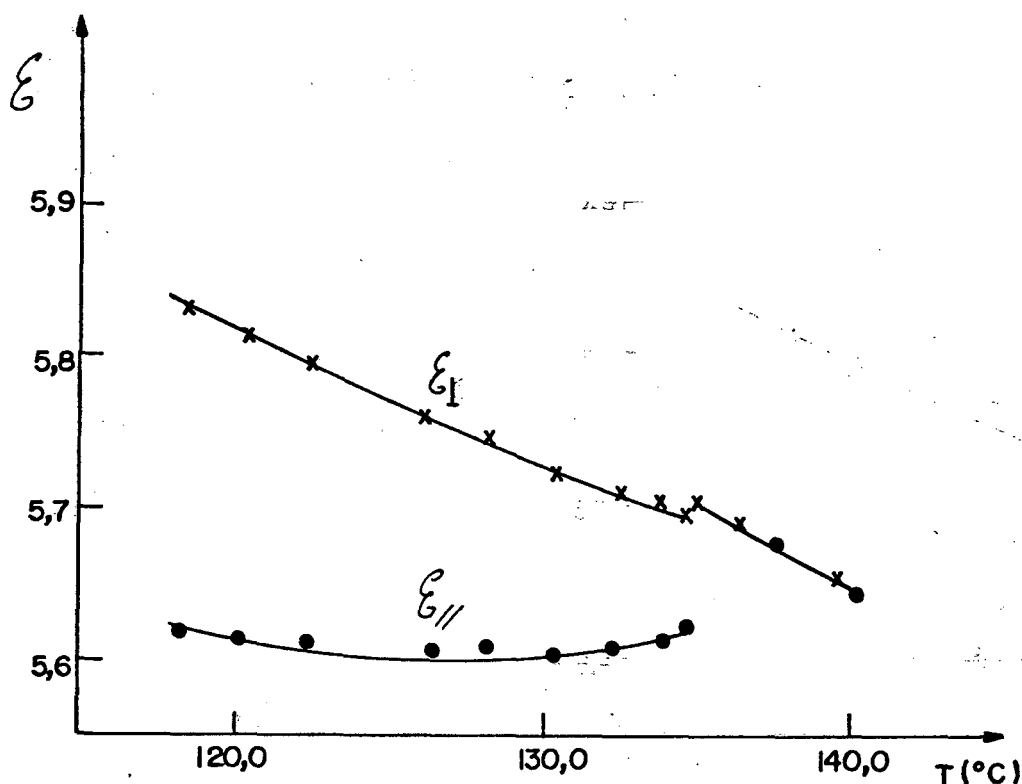


FIGURA 28 - Constantes dielétricas do composto PAA conforme a literatura

Com as medidas de capacitância paralela e perpendicular calculou-se as respectivas constantes dielétricas do PAA. Os dados são apresentados no Quadro 4, e representado graficamente na Figura 29. Comparando os valores, e supondo que os valores foram medidos corretamente, encontra-se um erro sistemático em torno de 0,4 pF. Este erro deve-se: -à sensibilidade da ponte de capacitância para valores na ordem de 0,1 pF.

-à falta de garantia de que a separação entre as placas seja a mesma durante o aquecimento.

-a bolhas de ar durante a recristalização ou fusão.

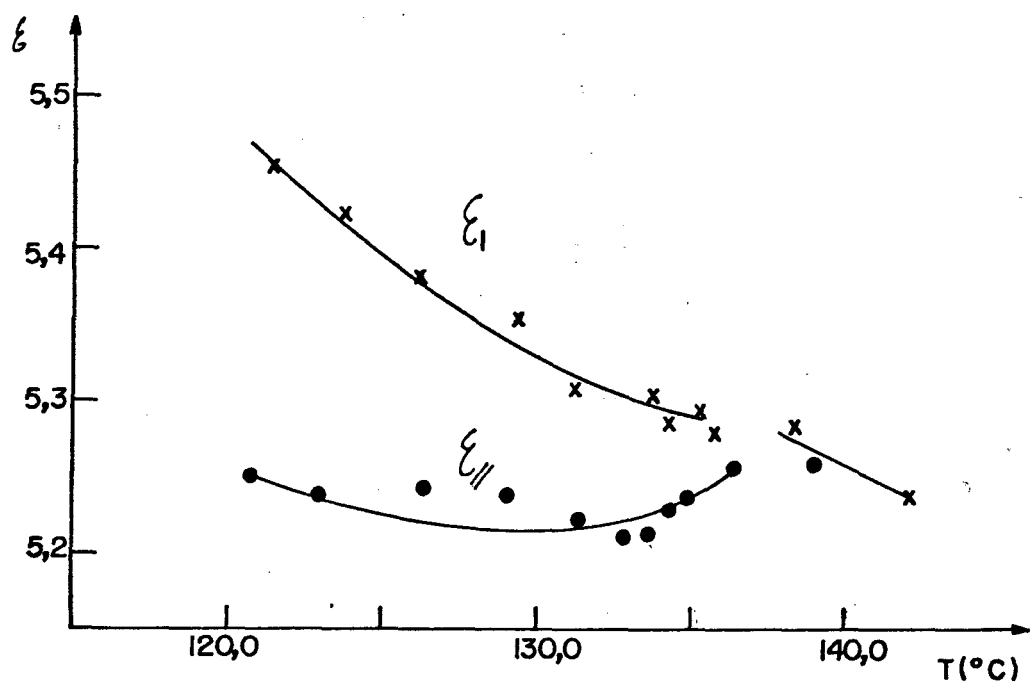


FIGURA 29 - Constantes dielétricas do composto PAA segundo este trabalho

A Figura 30 mostra a variação das constantes dielétricas em função da temperatura para o composto $n = 6$, na fase esmética e nemática. A anisotropia dielétrica deste composto é negativa. A anisotropia decresce quando o dielétrico passa da fase esmética A para nemática.

QUADRO 4 - Constantes dielétricas do PAA (valores medidos)

T (°C)	C_d' (pF)	C_d^\perp (pF)	C_d'' (pF)	C_d^\parallel (pF)	ϵ_\perp	ϵ_\parallel
120,9	115,7	112,9	120,0	117,2	5,25	5,45
123,6	115,5	112,7	119,3	116,5	5,24	5,42
126,6	115,5	112,7	118,5	115,7	5,24	5,38
128,8	115,2	112,4	117,8	115,0	5,23	5,35
131,0	115,0	112,2	117,0	114,2	5,22	5,31
133,4	114,8	112,0	116,7	113,9	5,21	5,30
134,2	115,0	112,2	116,5	113,7	5,22	5,29
135,2	114,8	112,0	116,3	113,5	5,21	5,28
136,3	115,0	112,2	116,1	113,3	5,22	5,27
138,3	115,2	112,4	116,3	113,5	5,23	5,28
139,1	118,9	116,1	115,9	113,1	5,27	5,26
142,8	115,6	112,8	115,5	112,7	5,28	5,24

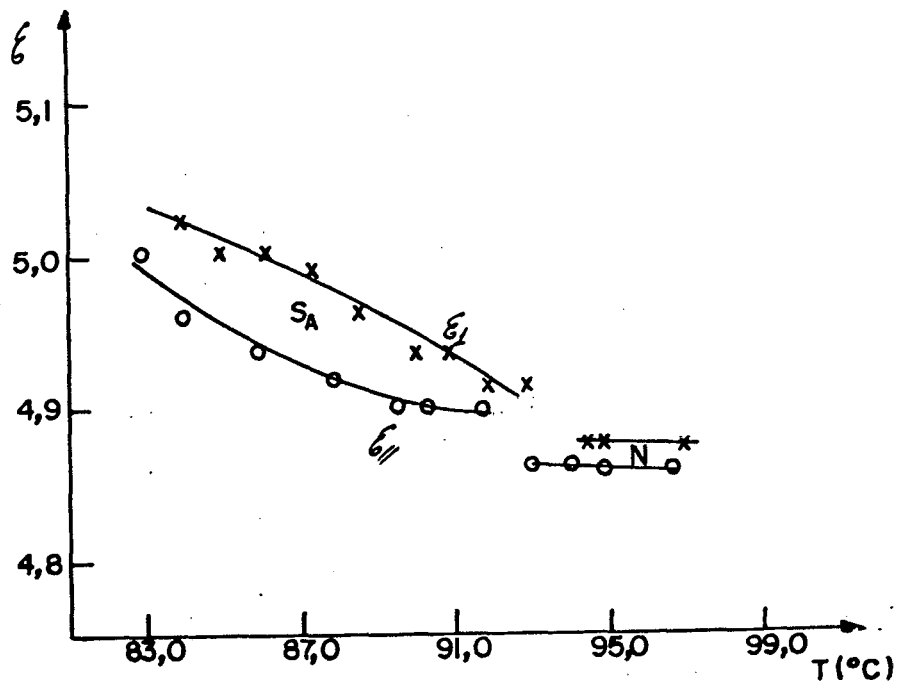


FIGURA 30 - Constantes dielétricas do composto n = 6

A Figura 31 mostra a variação das constantes dielétricas do composto $n = 9$ com a temperatura. Sua anisotropia é negativa e é praticamente constante à medida que aumenta a temperatura.

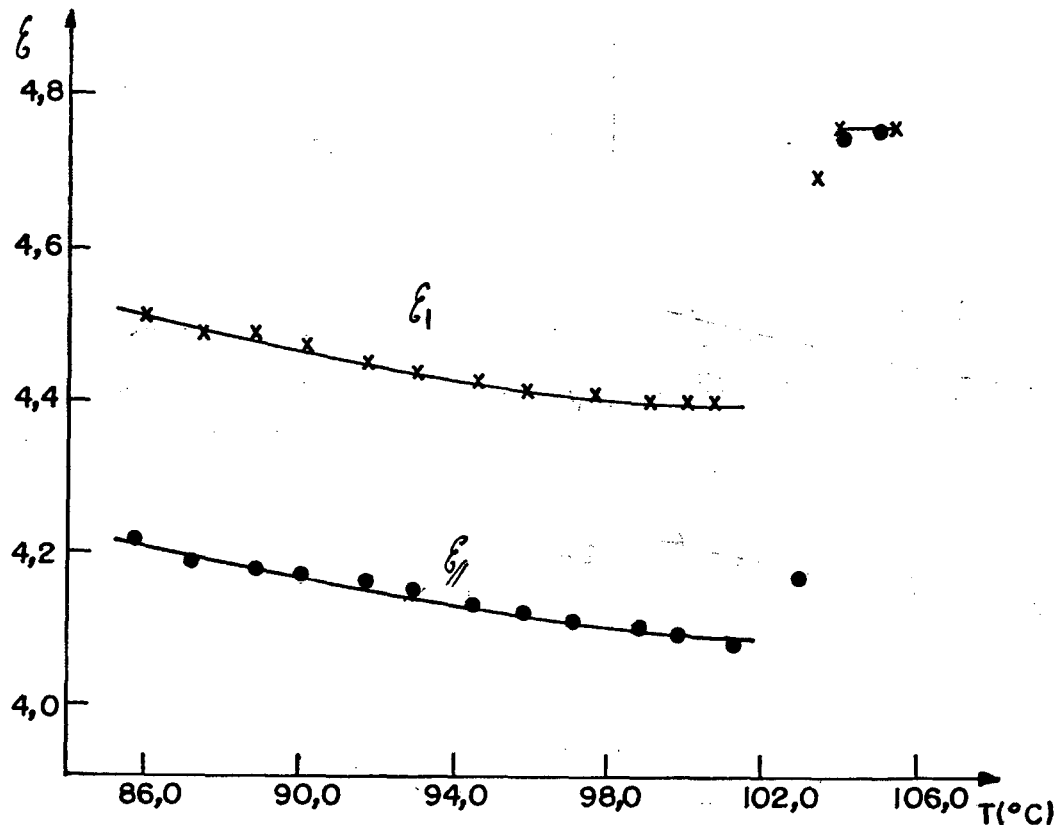


FIGURA 31 - Constantes dielétricas do composto $n = 9$

4.3. - Medidas com Raios X

Para se dizer algo concreto sobre a mesofase esmética, que aparece no composto $n = 6$, no que diz respeito à sua estrutura molecular, determina-se as espessuras das camadas (d) e a distância média entre as moléculas vizinhas (D).

Observando o padrão de difração do cristal líquido (Fig.32), onde temos um feixe de raios X incidindo paralelamente às camadas esméticas, determinou-se a espessura das camadas (d). O valor calculado é igual a $28,2 \text{ \AA}$. O anel externo de difração

está relacionado com a distância média entre as moléculas (D). Encontrou-se o valor da distância média inter-molecular (D) como sendo igual a $4,3 \text{ \AA}$.

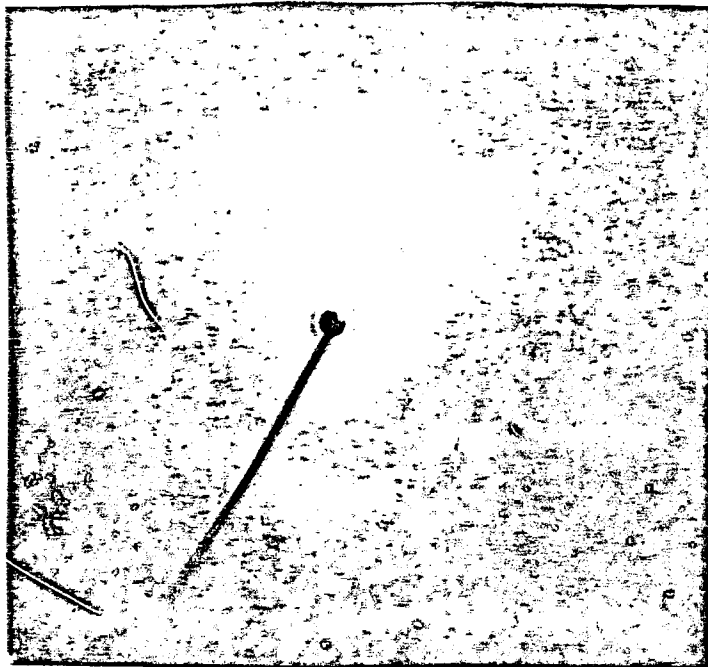


Fig. 32 - Padrão de difração de raios X para o composto $n = 6$

A espessura das camadas é aproximadamente igual ao comprimento das moléculas, calculado segundo o modelo estrutural, o qual fornece $d = 29,6 \text{ \AA}$.

Comparando-se os resultados medidos através do padrão dos raios X e do modelo, nota-se que a diferença entre ambos os resultados é pequena, o que vem novamente confirmar que esta mesofase é esméctica A.

4.4. - Precisão das Medidas.

A precisão de uma medida indireta é obtida pela teoria de propagação de erros, calculando a diferencial total de uma certa medida em relação a cada um dos parâmetros que geram a imprecisão na medida resultante. Com o auxílio da teoria da propagação de erros encontra-se a precisão ou a confiabilidade que o calorímetro diferencial nos oferece. No cálculo de

entalpias, da equação (3.1), tiramos que

$$\Delta H = f (A, m)$$

Considerando $k =$ constante, pois k é determinado antes, como função de A e m . Diferenciando temos

$$\Delta H = \frac{\partial f}{\partial A} \cdot dA + \frac{\partial f}{\partial m} \cdot dm$$

onde $dm = 0.05 \text{ mg}$

$$dA = 0.05 \text{ cm}^2$$

$$k = 26.24$$

Os valores das massas estão situados entre os limites de 2 e 5 mg, sendo as áreas de 4,84 e 12,1 cm^2 respectivamente. O erro se encontra situado entre os dois extremos, sendo o valor encontrado para uma massa de 2 mg.

$$\Delta H = \pm 2.25 \text{ cal/g}$$

e para a massa de 5 mg

$$\Delta H = \pm 0.92 \text{ cal/g}$$

Nas medidas efetuadas com os raios X encontra-se a precisão através do cálculo de propagação de erros. Com o auxílio da equação 2.18 e 3.6 encontra-se os valores do ângulo θ , da distância da amostra ao filme e da espessura da camada e com a equação A.7 o erro embutido.

Sabendo-se que a distância interplanar (d_{100}) alumínio é $d = 2,3284 \pm 0.0001 \text{ \AA}$ para o comprimento de onda $\lambda = 1.5418 \pm 0.0001 \text{ \AA}$ e que a distância medida no padrão de difração do alumínio é $y = 51.25 \pm 0.25 \text{ \AA}$ e o valor da medida no padrão de difração do composto $n = 6$ é $y = 3.5 \pm 0.25 \text{ mm}$ encontra-se o valor da espessura da camada com um erro de $= \pm 0.1 \text{ \AA}$.

A precisão das medidas das constante dielétrica foi calculadas através da propagação de erros, equações A.5 , A.6 , A.7 . Os valores lidos da capacitância foram

$$C_0' = 21,5 \pm 0,1 \text{ pF}$$

$$C_d' = 44,4 \pm 0,1 \text{ pF}$$

$$\varepsilon_d = 2,174 \pm 0,001$$

Através das equações 2.5, 2.12, 3.1, 3.2, 3.3, encontra-se os valores das constantes dielétricas e respectiva precisão. Encontra-se uma precisão de

$$\varepsilon = \pm 0,08 \text{ pF}$$

Este valor alocado no gráfico mostra que as curvas se encontram dentro dos limites de precisão.

4.5. - Conclusão.

Na série homóloga 6-(p-alcoxibenziloxi)-2-hexilisoquinolina foram realizadas medidas para determinar as propriedades termodinâmicas, elétricas e do padrão de raios X. As texturas nas diferentes fases foram observadas microscopicamente. Através dos resultados pode-se concluir que a série apresenta:

- mesofases a partir de 70 até 100 °C
- o composto n = 3 somente apresenta uma mesofase monotrópica.
- os compostos n = 4 e n = 5 apresentam uma fase nemática e uma mesofase monotrópica esmética.
- o composto n = 6 apresenta duas mesofases, uma esmética e uma nemática.
- os compostos n = 7 até n = 9 apresentam somente fases esméticas.

As texturas das fases esméticas são do tipo *fan-shaped*, típico da fase esmética A.

Através do gráfico de transição pode-se concluir que:

- Na transição nemática para isotrópica aparece claramente o efeito da alternância par-ímpar, onde os compostos com número ímpar de carbonos na cadeia alquílica, que tendem a ser mais elevados em relação aos compostos com número par de carbonos.
- Nas transições esméticas isotrópicas a variação de entalpia aumenta com o número de átomos de carbonos, enquanto que na transição cristal esmética ocorre uma transição com temperaturas

mais elevadas nos átomos de carbono par, em relação aos átomos de carbono ímpar.

Com as medidas elétricas conclui-se que:

- Os compostos $n = 6$ e $n = 9$ apresentam anisotropia negativa.

Das medidas com raios X, pode-se concluir que:

- Na mesofase esmética a espessura das camadas permanece igual a $28,2 \pm 0,1 \text{ \AA}$, concordando com o valor do comprimento molecular obtido através de um modelo estrutural.
- Através da análise dos padrões de raios X apresentado pela mesofase e pela textura observada no microscópio, podemos afirmar o fato de ser uma fase esmética A.

APENDICE

A. - Erros.

Uma medida direta é o resultado da comparação de uma medida desconhecida com uma medida padrão. Medidas indiretas são o resultado de uma ou mais medidas diretas. Os limites de erro para as medidas indiretas normalmente são maiores que para as medidas diretas.

Na grande maioria das medidas físicas se busca a determinação das quantidades obtidas através de cálculo a partir de uma ou várias medidas dando um resultado indireto. Em um resultado indireto (Z), várias quantidades físicas (x,y,...) são medidas são medidas diretamente. Portanto

$$Z = f(x,y,\dots) \quad (\text{A.1})$$

Uma vez que a incerteza sobre a medida de x provocará uma incerteza na medida de Z, se considera então a incerteza da medida de y e dos outros termos. As medidas de x,y,... são realizadas independentemente (a ocorrência de erros nas medidas de x, não implica em um efeito correspondente em y), podemos separar os efeitos dos erros em x,y,... e combiná-los para determinar o efeito global sobre Z.

O efeito dos erros dx em x pode ser escrito como

$$\Delta Z = \frac{\partial Z}{\partial x} dx \quad (\text{A.2})$$

onde ΔZ é a variação no Z provocada pela variação em x.

$\partial Z/\partial x$ representa a derivada de Z com respeito a x, onde os outros fatores são considerados constantes.

Da mesma forma ocorre para dy em y.

A contribuição de todos estes fatores nos dará

$$\Delta Z = \frac{\partial Z}{\partial x} dx + \frac{\partial Z}{\partial y} dy + \dots \quad (\text{A.3})$$

Ocorrem casos em que a soma dos erros se cancela ou que se somam mutuamente, para evitar confusão, supõe-se que os erros estão sempre na mesma direção., obtendo-se o valor máximo absoluto.

Além disso a precisão de uma medida depende da qualidade do instrumento, da repetição das medições, da habilidade do operador e do método adotado. A exatidão da medida depende de todos estes fatores, além da exatidão do instrumento e da eliminação de todos os erros sistemáticos que dependem do operador (leitura numa escala errada quando o instrumento for dotado de várias escalas).

Algumas vezes se tem medidas não são exatas, embora se tenha a precisão instrumental desejada, a repetição das medidas nos dará a eliminação dos erros sistemáticos, para tanto se utiliza-se das operações com desvios no cálculo dos erros³⁴.

Na adição temos:

" o desvio de uma diferença é igual a soma dos desvios das parcelas"

$$X = x \pm dx \quad e \quad Y = y \pm dy$$

Se $A = X + Y$ então

$$A = (X + Y) \pm (dx + dy) \quad (A.4)$$

Na subtração temos " o desvio de uma diferença é igual a soma dos desvios das parcelas."

$$A = (X - Y) \pm (dx + dy) \quad (A.5)$$

Na multiplicação, " o desvio de um produto é igual a soma do produto do primeiro fator pelo desvio do segundo, mais o produto deste pelo desvio do primeiro." ou seja

$$P = X.Y$$

$$P = (X.Y) \pm (x.dx + y.dy) \quad (A.6)$$

Na divisão a regra diz que " o desvio do quociente é igual a soma do dividendo pelo desvio do divisor e o produto do

BIBLIOGRAFIA

- 1) REINITZER, F., *Monatsch. Chem.*, 9, 421, 1888
- 2) LEHMANN, O., *Z. Physical Chemie*, 4, 462, 1889
- 3) LEHMANN, I., *Krist.*, 4, 462, 1890
- 4) OSSEN, *Trans. Faraday Soc*, 29, 883, 1933
- 5) DEMUS, D., 100 Years Liquid Crystal Chemistry, Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol 165, p. 45-84, 1988
- 6) KELKER, H., Survey of the Early History of Liquid Crystal, Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol. 165, p. 1-41, 1988
- 7) FINKENZELLER, U., Physical Properties of Liq. Crystal, Kontakte, Vol.2, p.7-15, 1988
- 8) CASTELLANO, J. A., Liquid Crystal Display Applications, Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol. 165, p. 389-405, 1988
- 9) SCHEUBLE, B. S., Liquid Crystal Displays With High Information Content, Kontakte, Vol. 1, p. 34-48, 1988
- 10) MEIER, G., SACKMANN, E., and GRABMAIER, J. G., Liq. Crystals, In: APPLICATIONS OF LIQ. CRYSTALS, 1930, Library of Congress, p. 1-164, 1930.
- 11) KELKER, H., History of Liq. Crystal, Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol. 21, p. 1-48, 1973.
- 12) DE VRIES, A., X-Ray Studies Of Liq, Crystals, Pramāna Suppl., Vol. 1, p. 93-113, 1975
- 13) WEISSBERGER, Calorimetric, In: ORG. CHEMISTRY, 1960, Vol. 1, p. 311-621, 1960
- 14) BRENNAN, P., Application of Diferential Calorimeter for the Study of Phase Transition, Perkin Elmer
- 15) MARZOTKO, D., and DEMUS, D., Calorimetric Investigation of Liq. Crystals, Pāramna Suppl., Vol. 1 , p. 189-213, 1975
- 16) DEMUS, D. and RICHTER L., Textura of Liq. Crystals, 1979, N. York.
- 17) Mol. Cryst. Liq. Cryst., 66, 247, 1981.

- 18) JUBINDO, M.A.P. and EZCERRA, A., Dielectric And Optical Measurements for Some Compounds, Mol. Cryst. Liq. Cryst. Vol. 59, p. 137-149, 1988
- 19) YANO, SCHINICHI (Coord), Dielectric Anisotropy of Liq. Crystal Phase, The Journal of Chem. Phys., Vol. 57, n=1, p. 3, 1972.
- 20) JEU, W.H., The Dielectric, Permittivity of Cryst. Liq., Orsay, Liq. Crystal Group.
- 21) ALCEU, G. L., Medidas da Anisotropia de Cristais Líquidos, Tese, 1980.
- 22) MEIER, W., and MAIER, G., Z. Naturforsch., 16a, p. 262, 1961
- 23) MAIER, W., and SAUPE, A., Z. Naturforsch., 13a, p. 564, 1958; 14a, 882, 1959; 15a, 287, 1960.
- 24) INTRODUÇÃO A FÍSICA DO ESTADO SÓLIDO, Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 1978, p. 35-70.
- 25) AZAROFF, L.V., X-Ray Diffraction by Liq. Crystal, Mol. Cryst. Liq. Cryst. Vol. 60, p. 73-98, 1980.
- 26) FRIEDEL, G., Ann. Phys., 18, 273, 1922.
- 27) FRIEDEL, G., Cr. Hebd. Sec. Anc. Acad., 180, 269, 1925.
- 28) DOUCET, J., X-Ray Studies Of Ordered Smectic Phases, Mol. Cryst. Liq. Cryst. Vol. 12, p. 317-340, 1970.
- 29) JEU, W.H., Physical Prop. of Liq. Crystalline Materials, Gordon and Breach Science Publishers, 1980.
- 30) FRIEDEL, G., Z. Kristallog., 79, 26, 1931
- 31) FRIEDEL, G., and FRIEDEL, E., J. Physique Radium, Vol. 8, 2-133, 1931.
- 32) CULLITY, B. D., Diffraction. ELEMENTS OF X-RAY DIFFRACTION, 1956, Addison-Wesley Publishing Company, Segunda Edição, 547 p., p. 81-143, 1978.
- 33) MEINERS, S. H. F., Measurements and Error. LABORATORY PHYSICS, John Willey and Sons, 1972, p. 433. p. 1-50.
- 34) TIMONER, A., Medidas e Erros. PRÁTICAS DE FÍSICA, Edgar Blücher, 1976, p. 10-35.