

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

ESTUDO TERMODINÂMICO, ÓTICO E COM RAIOS-X DE ALGUNS CRISTAIS LÍQUIDOS
DOS TERMOTRÓPICOS.

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

MARLI PORATH

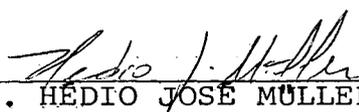
FLORIANÓPOLIS
SANTA CATARINA - BRASIL
MAIO - 1986.

ESTUDO TERMODINÂMICO, ÓTICO E COM RAIOS-X DE ALGUNS CRISTAIS LÍQUI
DOS TERMOTRÓPICOS.

MARLI PORATH

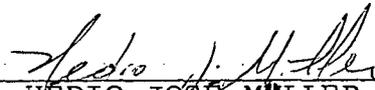
ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
"MESTRE EM CIÊNCIAS"

ESPECIALIDADE EM FÍSICO-QUÍMICA E APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICO-QUÍMICA.

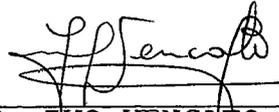


PROF. HÉDIO JOSÉ MÜLLER, Dr.
COORDENADOR

BANCA EXAMINADORA



PROF. HÉDIO JOSÉ MÜLLER, Dr.
ORIENTADOR



PROF. IVO VENCATO, Dr.



PROF. HUGO A. GALLARDO OLMEDO, Dr.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Hédio José Müller pela sua dedicada orientação.

Ao CNPq e CAPES pelo apoio financeiro.

À Universidade Federal de Santa Catarina.

Ao Prof. Dr. Hugo A. Gallardo Olmedo e sua equipe de laboratório de Síntese-Química pelas substâncias fornecidas.

Aos colegas e a todos que diretamente ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Neste trabalho as temperaturas e entalpias de transição foram estudadas para o composto 4-cianometano-4'-(4"-n-pentil-ciclohexil)-bifenilo bem como a espessura das camadas (d) e a distância intermolecular (D) em função da temperatura. Estes dados juntamente com a textura são usados para identificar as mesofases presentes.

Nos compostos da série p-(p'-n-alcóxibenzoiloxi) benzilideno-p"-n-decanoxianilina, são medidas as temperaturas e entalpias de transição e observadas as texturas. Também são medidas a distância intermolecular (D) e a espessura das camadas (d) bem como os índices de refração, todos em função da temperatura. Baseados nestes dados, foram identificadas as mesofases.

ABSTRACT

In this work the temperatures and enthalpies of transition were studied for the compound 4-cyano-4'-trans-4''-n-pentylcyclohexyl)biphenyl as well as layer spacing (d) and intermolecular distance (as a function of temperature). These data together with the texture are used to identify the mesophase present.

In compounds of the series 4(4'-n-alkoxybenzoyloxy)benzylidene 4''-n-decanoxyaniline temperatures and enthalpies of transition were measured and textures observed. Also measured were the intermolecular distance (D), layer spacing (d) as well as the indices of refraction (all as a function of temperature). The mesophases were identified based on these data.

SUMÁRIO

	Pág.
INTRODUÇÃO	1
Objetivos.....	1
CAPÍTULO I	
Cristais Líquidos	
1.1 - Fases de cristais líquidos.....	2
1.2 - Estrutura e classificação dos cristais líquidos.....	3
1.3 - Classificação das Fases Esméticas.....	6
CAPÍTULO II	
Fundamentos Teóricos	
2.1 - Raios-X.....	14
2.2 - Determinação quantitativa dos parâmetros moleculares em cristais líquidos..	18
2.3 - Propriedades óticas.....	22
2.4 - Calorimetria.....	30
CAPÍTULO III	
Procedimento Experimental	
3.1 - Microscópio de luz polarizada.....	35
3.2 - Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC-2).....	36
3.3 - Aparelho de raios-X.....	37
3.4 - Micro-refratômetro.....	39
CAPÍTULO IV	
Discussão dos resultados.....	41
CAPÍTULO V	
Conclusão.....	68
BIBLIOGRAFIA	70

SUMÁRIO

FIGURA	Pág.
01 - Arranjo das moléculas na fase nemática.....	4
02 - Arranjo das moléculas na fase colestérica.....	5
03 - Arranjo das moléculas na fase esmética A.....	7
04 - Arranjo das moléculas na fase esmética C.....	8
05 - Arranjo das moléculas na fase esmética D.....	9
06 - Arranjo das moléculas na fase esmética B _{hex}	10
07 - (a) Representação das moléculas na fase esmética F.	11
07 - (b) Representação das moléculas na fase esmética I.	11
08 - Representação da rede elementar da fase esmética G.	12
09 - Representação da estrutura ortorrômbica da esm. E.	12
10 - Representação da estrutura da fase esmética H.....	13
11 - Espectro contínuo de raios-X.....	15
12 - Espectro contínuo com linhas características sobre postas.....	16
13 - Reflexão de Bragg numa rede cristalina.....	17
14 - Padrão de difração de raios-X de amostras - (a) não alinhadas do esmético A, (b) alinhadas do esmético A, (c) não alinhadas do esmético C e (d) alinhadas do esmético C.....	20
15 - Padrão de difração de raios-X de amostras - (a) orientadas do esmético B hexático, (b) orienta das do esmético B cristalino e (c) não orientadas do esmético B.....	21
16 - Padrão de difração de raios-X do esmético E - (a) não orientado e (b) orientado.....	22
17 - Seção principal de uma superfície de onda uniaxial negativa.....	24
18 - Curva de fusão registrada pelo DSC, de uma substân	

cia pura.....	31
19 - Representação do cálculo da molécula Bichch 5CN...	41
20 - Difração de raios-X de uma fase esmética B com o empacotamento das camadas.....	43
21 - Fotografias obtidas com raios-X do composto Bichch 5CN (a) aos 140°C com amostra orientada, (b) aos 155°C com amostra orientada e (c) aos 155°C com amostra não orientada.....	44
22 - Gráfico da distância entre as camadas (d) do composto Bichch5CN em função da temperatura.....	46
23 - Gráfico da distância intermolecular (D) do composto Bichch5CN em função da temperatura.....	46
24 - Representação dos modelos das moléculas dos compostos (a) MBBDA ¹ , (b) HBBDA ⁷ e (c) NBBDA ⁹	49
25 - Representação do raios-X do composto HBBDA ⁷ aos 100°C.....	52
26 - Fotografias da textura do composto HBBDA ⁷ (a) aos 100°C na fase esmética C, (b) aos 81°C na fase esmética S', (c) aos 75°C na fase esmética S'' e (d) aos 54°C no estado sólido.....	53
27 - Gráfico das transições de fase do composto HBBDA ⁷ (a) ao aquecer e esfriar com 10°C/min.....	55
(b) ao aquecer com 2,5°C/min.....	56
28 - Gráfico dos índices de refração em função da temperatura reduzida do composto MBBDA ¹	61
29 - Gráfico dos índices de refração em função da temperatura reduzida do composto HBBDA ⁷	62
30 - Gráfico dos índices de refração em função da temperatura reduzida do composto NBBDA ⁹	62
31 - Gráfico da diferença $\Delta n = n - n$ em função da temperatura reduzida do composto MBBDA ¹	64

- 32 - Gráfico de $n_{//}^2 - n_{\perp}^2$ em função da temperatura reduzida do composto MBBDA¹..... 64
- 33 - Gráfico da diferença $\Delta n = n_{//} - n_{\perp}$ em função da temperatura reduzida do composto HBBDA⁷..... 65
- 34 - Gráfico de $n_{//}^2 - n_{\perp}^2$ em função da temperatura reduzida do composto HBBDA⁷..... 65
- 35 - Gráfico da diferença $\Delta n = n_{//} - n_{\perp}$ em função da temperatura reduzida do composto NBBDA⁹..... 66
- 36 - Gráfico de $n_{//}^2 - n_{\perp}^2$ em função da temperatura reduzida do composto NBBDA⁹..... 66
- 37 - Gráfico das diferenças $\Delta n = n_{//} - n_{\perp}$ em função da temperatura reduzida dos compostos NBBDA¹, HBBDA⁷ e NBBDA⁹..... 67

SUMÁRIO

Pág.

TABELA

I - Dados da distância intermolecular (D) e entre as camadas (d) obtidos através do aparelho raios-X para o composto Bichch5CN.....	45
II - Comprimentos e massas atômicas dos compostos da série ABBDA.....	48
III - Temperaturas e Entalpias de transições dos compostos MBBDA ¹ , HBBDA ⁷ e NBBDA ⁹	46
IV - Índices de refração do composto MBBDA ¹	58
V - Índices de refração do composto HBBDA ⁷	59
VI - Índices de refração do composto NBBDA ⁹	60

INTRODUÇÃO

OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é estudar as mesofases de vários cristais líquidos, os quais são substâncias que, ao contrário dos líquidos isotrópicos, exibem certa anisotropia nas propriedades físicas, pelo fato de apresentarem certo ordenamento molecular.

As características, bem como as estruturas de cada mesofase são descritas brevemente, sendo dado maior ênfase às fases esméticas que aparecem nos compostos estudados.

São apresentados alguns aspectos teóricos sobre raios-X, propriedades óticas e calorimétricas para analisar compostos sob ação da variação da temperatura.

Descreve-se o procedimento experimental para analisar os compostos nas diferentes mesofases.

Para obter as temperaturas e entalpias de transição de um composto usa-se o DSC-2.

As texturas das diferentes fases são examinadas no microscópio polarizante. Ainda para melhor identificação das mesofases são utilizados raios-X que permitem calcular a espessura das camadas (d) e a distância intermolecular (D) em função da temperatura.

Os índices de refração dos compostos da série p-(p'-n-alcoxibenzoiloxi)benzilideno-p"-n-decanoxianilina, obtidos na fase nemática, foram medidos no micro-refratômetro.

Os resultados obtidos dos compostos 4-cianometano-4'-(4"-n-pentilciclohexil)-bifenilo e da série p-(p'-n-alcoxibenzoiloxi)benzilideno-p"-n-decanoxianilina são discutidos e comparados com literatura relativa ao assunto e são identificadas as diferentes mesofases.

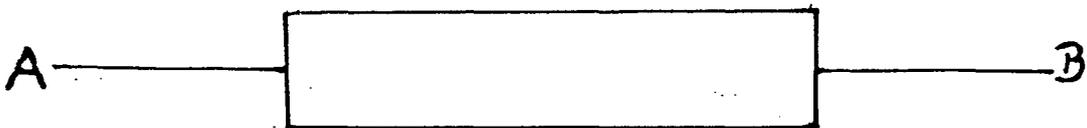
CAPÍTULO I

1. - CRISTAIS LÍQUIDOS

1.1 - FASES DE CRISTAIS LÍQUIDOS

As primeiras observações do líquido cristalino ou do comportamento mesomórfico foram feitas do último século, por Reitzner e Lehmann¹.

O termo "Cristal Líquido" significa um estado de agregação que é intermediário entre o sólido cristalino e o líquido isotrópico. A substância neste estado é fortemente anisotrópica e no entanto possui um certo grau de fluidez ordinária. As mesofases destes fluidos mais ou menos ordenados são formados de moléculas simétricas e anisotrópicas, usualmente longas, relativamente estreitas e se encontram com algum grau rotacional no plano. Dependendo dos detalhes da geometria molecular, o sistema pode passar por uma ou mais mesofases antes de ser transformada em líquido isotrópico^{1,2}. As transições destes estados intermediários são classificados em duas categorias: CRISTAIS LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS (C.L.T.) apresentam transições que envolvem mesofases que são efetuados por processos térmicos. As estruturas e as propriedades das mesofases termotrópicas dependem da geometria e natureza química de suas moléculas constituintes^{3,4}. O cristal líquido termotrópico pode ser descrito por



onde o retângulo representa o núcleo, A e B são os grupos terminais da molécula. Em geral, um cristal líquido é constituído por uma molé

cula de forma cilíndrica, com grupos terminais de cadeia longa, ligações com certa rigidez e linearidade, com momentos dipolares permanentes e altamente polarizáveis. A polarizabilidade está dada por um ou mais anéis aromáticos (e/ou ciclohexanos), e múltiplas ligações tais como $C = N$, $C = C$, $-N = N$, $-N = N(O)-$, $-C = COO^-$, etc., que também, são responsáveis pela linearidade da molécula.

CRISTAIS LÍQUIDOS LIOTRÓPICOS (C.L.L.) são obtidos geralmente pela dispersão de um composto (surfactante) num solvente, comumente a água.

O termo mesomorfismo liotrópico é usado para descrever a formação de sistemas líquido-cristalino, termodinamicamente estáveis, pela penetração de um solvente entre as moléculas de uma rede cristalina. Em contraste com o mesomorfismo termotrópico, mostrado por muitas substâncias puras, o mesomorfismo liotrópico requer a participação de um solvente^{3,5}.

1.2 - ESTRUTURA E CLASSIFICAÇÃO DOS CRISTAIS LÍQUIDOS

Os cristais líquidos termotrópicos são classificados em: nemáticos, colestéricos e esméticos. As primeiras classificações das diversas fases cristalinas foram feitas por Friedel, e em 1932 o trabalho foi continuado por Herrmann e Krummacker.

1.2.1 - FASE NEMÁTICA

O cristal líquido na fase nemática ordenada tem um alto grau de ordem orientacional de longo alcance das moléculas, mas não tem ordem translacional de longo alcance, conforme fig.01. O grau de ordem nesta fase diminui com o aumento da temperatura e é nula na passagem para a fase isotrópica¹. A transição da fase nemá

tica-isotrópica é de primeira ordem⁶.

As flutuações térmicas, ao longo do eixo molecular individual, podem ser descritas pelo parâmetro de ordem S ^{7,8}:

$$S = 1/2 \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle$$

onde θ é o ângulo entre o eixo molecular individual e o diretor \vec{n} . Na fase nemática as moléculas são orientadas espontaneamente ao longo dos eixos aproximadamente paralelos sob distâncias macroscópicas. As texturas que geralmente apresentam podem ser da forma de "schlieren", (fibras), mármore e outras^{1,8,9}.

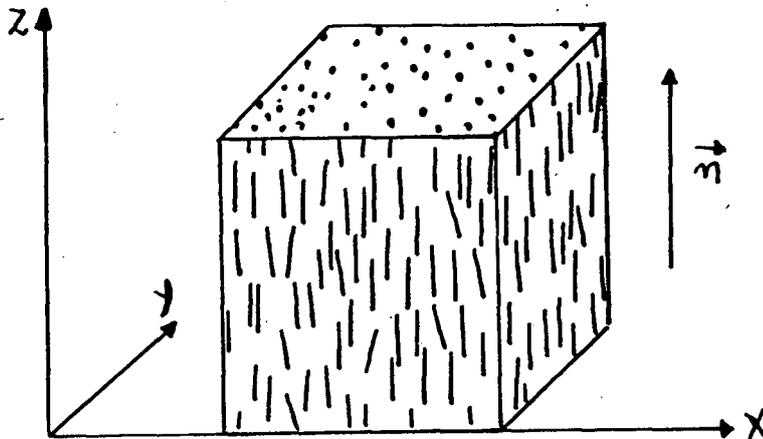


FIGURA 1 - Arranjo das moléculas na fase nemática.

1.2.2 - FASE COLESTÉRICA

A fase nemática torcida (ou colestérica) difere do nemático comum pelo fato de existir uma torção espontânea. Os centros de gravidade das moléculas não têm ordem de longo alcance, mas possuem uma orientação molecular paralela a um eixo comum designado pelo diretor \vec{n} , o qual gira especialmente sobre um eixo perpendicular ao plano das camadas, formando uma estrutura helicoidal^{3,8}, conforme fig. 2. Os diretores \vec{n} e $-\vec{n}$ são equivalentes, e o período espacial L é a metade do passo da hélice P ,

$$L = \frac{P}{2} , \quad (1.2)$$

e a helicidade (q_0) é definida por

$$|q_0| = \pi/L \quad (1.3)$$

onde π é o ângulo de torção e o período espacial L é expresso em unidade de comprimento. Na fase nemática ordenada o passo P da hélice tende ao infinito ($P \rightarrow \infty$), conseqüentemente a helicidade tende a zero ($q_0 \rightarrow 0$). A textura dos colestéricos pode ser focal cônica com degraus. Também é homogênea e isotrópica.

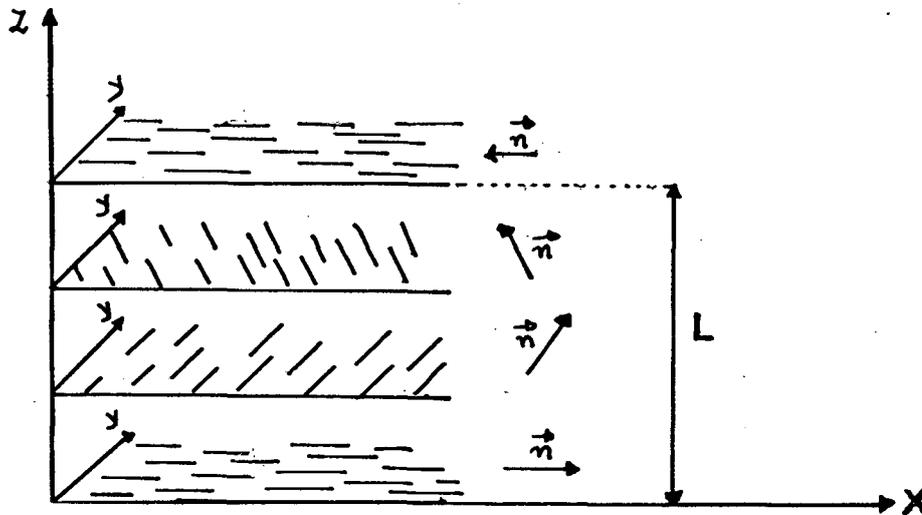


FIGURA 2 - Arranjo das moléculas na fase colestérica.

1.2.3 - FASE ESMÉTICA

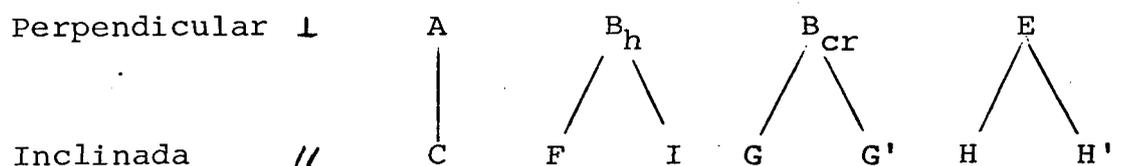
Os esméticos são caracterizados pela estrutura em camadas geralmente paralelas de 20 a 30 Å de espessura⁹. As moléculas são representadas por bastões-rígidos semelhantes, que podem ser

normais aos planos das camadas ou inclinados. Ainda podem ser aleatoriamente distribuídos dentro das camadas ou ordenados e, em alguns casos, assumem aproximadamente uma disposição em rede^{4,10}. Dentro das camadas existe um maior ou menor ordenamento.

As primeiras classificações de mesofases foram introduzidas por Sackmann e Demus em 1966⁸.

1.3 - CLASSIFICAÇÃO DAS FASES ESMÉTICAS

Os tipos das fases esméticas podem ser distribuídas no seguinte esquema conforme as moléculas se encontram perpendicularmente (\perp) ou inclinadas ($//$) às camadas⁶.



Além disto, podem ser agrupadas as fases esméticas A, C e D em não estruturadas, e as fases esméticas $B_{\text{hexático}}$, F, I, $B_{\text{cristalino}}$, G, G', E, H e H' em estruturadas.

1.3.1 - FASES ESMÉTICAS NÃO ESTRUTURADAS

a) ESMÉTICO A (S_A)

A espessura das camadas da fase S_A é aproximadamente igual ao comprimento das moléculas. O eixo molecular é ortogonal às camadas, conforme fig. 3, e os centros de gravidade das moléculas são ordenados dentro da camada, porém as distâncias laterais estão

aleatoriamente distribuídas^{3,8}. As moléculas possuem simetria rotacional completa em torno do eixo Z (conforme fig. 3). Apresentam geralmente uma textura focal cônica, poligonal, com elipses de diferentes dimensões, "fan-shaped", e outras⁹.

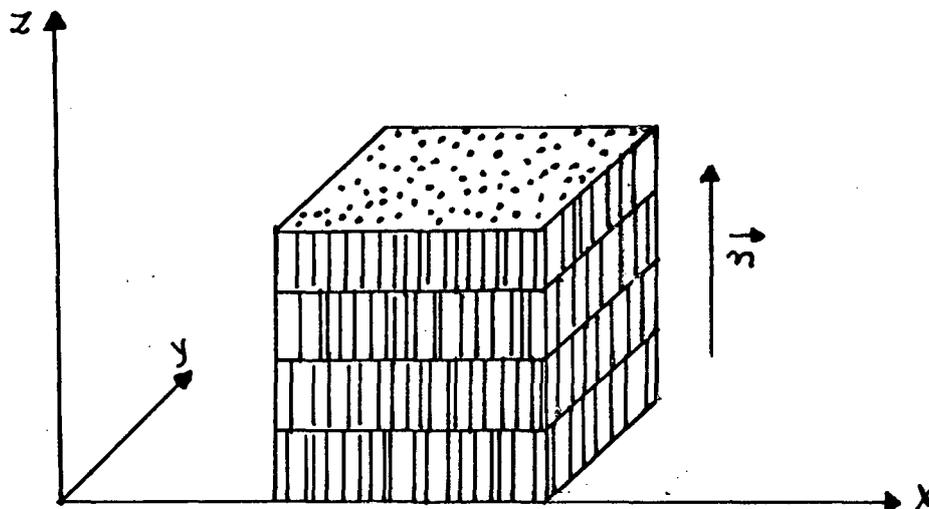


FIGURA 3 - Arranjo das moléculas dentro das camadas na fase esmética A.

b) ESMÉTICO C (S_C)

O esmético C é uma forma inclinada do esmético A, i.é., as moléculas são inclinadas em relação ao plano das camadas¹, conforme fig. 4. A fase S_C , geralmente é formada sob resfriamento da fase esmética A. Na temperatura de transição $S_A - S_C$ aparece com ângulo $\theta = 0^\circ$ que cresce progressivamente ao resfriar. Cada camada do S_C é sempre um cristal líquido em duas dimensões. As espessuras das camadas obtidas são expressas por $d = l \cos \theta$, onde "l" é o comprimento da molécula e " θ " é o ângulo de inclinação finito entre a normal da densidade da onda do esmético A e o diretor. Em alguns materiais verificou-se que a inclinação do ângulo depende da tempera

tura^{9,12,13}. A textura do esmético C se apresenta geralmente em forma de "schlieren" ou "fan-shaped" quebrado e outras^{3,9}.

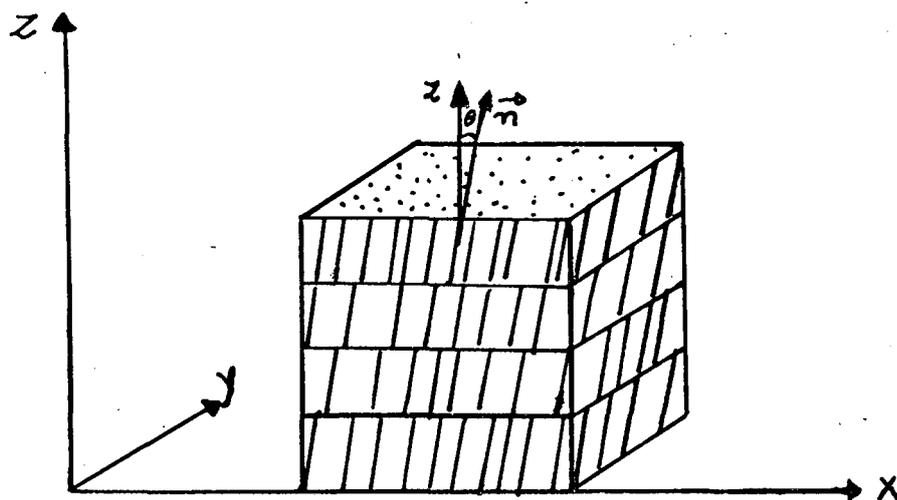


FIGURA 4 - Arranjo das moléculas dentro das camadas na fase esmética C

c) ESMÉTICO D (S_D)

Nesta fase supõe-se uma disposição molecular cúbica e isotrópica. Apesar das modificações em estreitas partes irregulares, ainda ocorre um arranjo definido de moléculas. De um modo geral os pontos da rede são formados por um empacotamento cúbico de unidades esféricas, onde cada qual é constituído por muitas moléculas, conforme fig. 5. Alguns autores têm dúvida quando à classificação do esmético D porque a isotropia ótica indica que a mesma não apresenta estruturas em camadas^{9,14,15} (características de todas as fases esméticas).

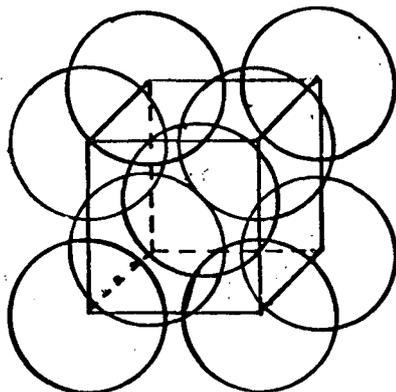


FIGURA 5 - Arranjo das moléculas na fase esmética D.

1.3.2 - FASES ESMÉTICAS ESTRUTURAIS

a) ESMÉTICO B (S_B)

No tipo B as camadas aparecem com a periodicidade e a rigidez de um sólido. Ele possui ordem orientacional e posicional. Na estrutura S_B hexagonal as moléculas estão ordenadas dentro das camadas. Suas moléculas são perpendiculares aos planos das camadas. Dentro camadas, os centros de gravidade das moléculas estão ordenadas em um empacotamento hexagonal^{3,4}. Ele apresenta-se como um sólido bidimensional, conforme fig. 6. Quando for um sólido tridimensional é denominado de esmético B cristalino. Nesta fase há correlação entre as camadas. A textura do S_B pode ser mosaica, "stepped drops", pseudo isotrópica, e outras.

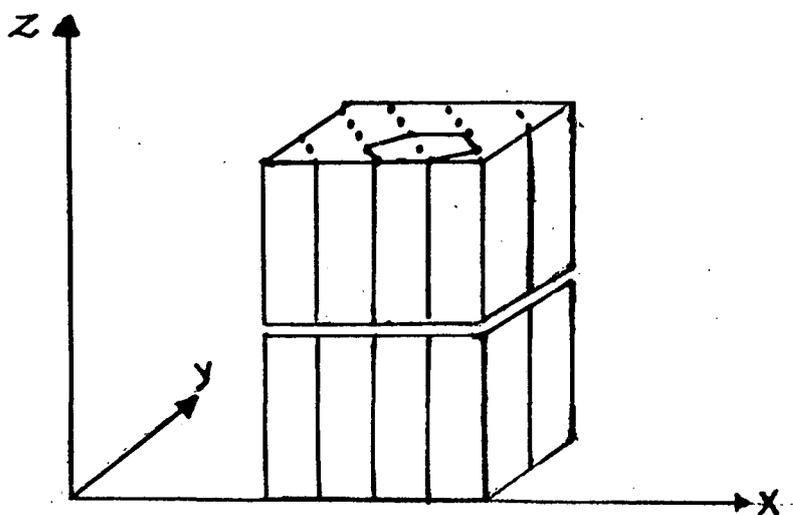


FIGURA 6 - Arranjo das moléculas dentro das camadas de um esmético B_{hex} .

b) ESMÉTICO F e I (S_F) e (S_I)

Estes esméticos são semelhantes ao S_C em sua inclinação nas camadas e ao esmético B hexático em seu empacotamento hexagonal. No esmético F as moléculas dentro das camadas estão dispostas de tal forma que o eixo das mesmas é inclinado em relação ao lado do hexágono e o empacotamento das moléculas é pseudo-hexagonal, conforme fig. 7(a).

No esmético I a direção orientacional da molécula é inclinada em relação a um ápice do hexágono³, conforme fig. 7(b). A textura do esmético F é "schlieren", ou focal cônica interrompida e a do esmético I pode ser mosaica, fan-shaped ou em formas de leques¹⁵.

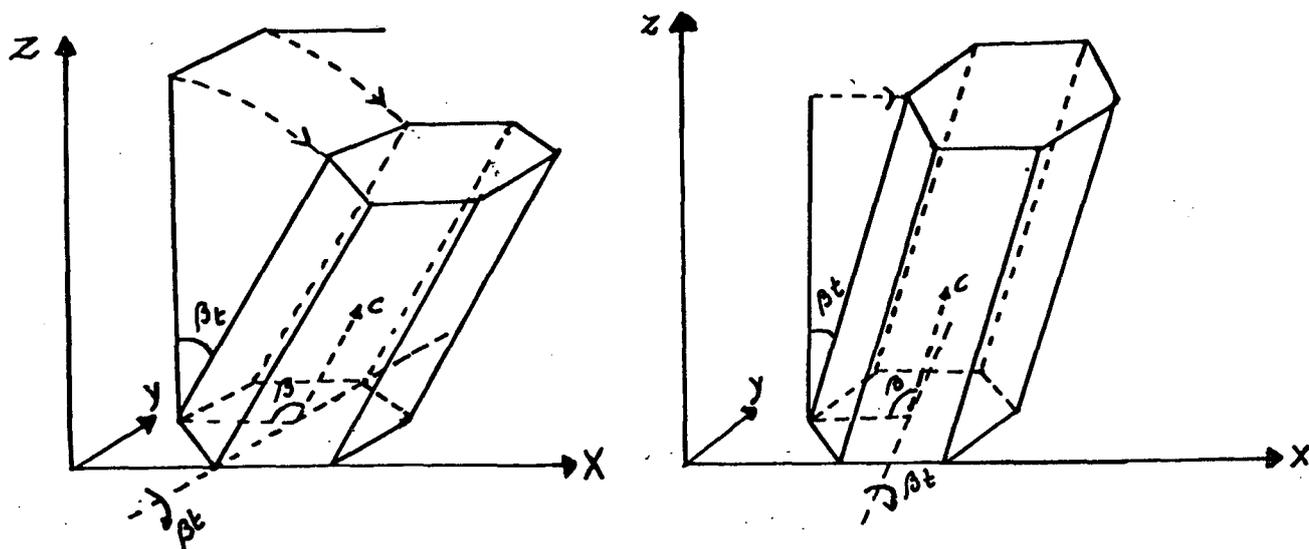


FIGURA 7 - Representação das moléculas (a) na fase esmética F e (b) na fase esmética I.

c) ESMÉTICOS G e G' (S_G) e ($S_{G'}$)

As duas diferentes fases esméticas G e G' possuem uma estrutura semelhante ao esmético B cristalino (S_{Bcr}). O empacotamento molecular das duas fases é pseudo-hexagonal¹⁷. A ordem orientacional de ligação como a ordem posicional no plano são de longo alcance. A estrutura da fase esmética G consiste num arranjo de camadas com uma cela unitária monoclinica na qual as moléculas repousam no empacotamento "herringbone" e a orientação molecular é inclinada sobre o lado do hexágono, conforme fig. 8. Quando a orientação molecular é inclinada sobre o vértice do hexágono denomina-se esmético G' ($S_{G'}$). A textura da fase esmética G é mosaica¹⁷ e segundo J. Billard¹⁸ esta fase além de mosaica apresenta áreas uniformes.

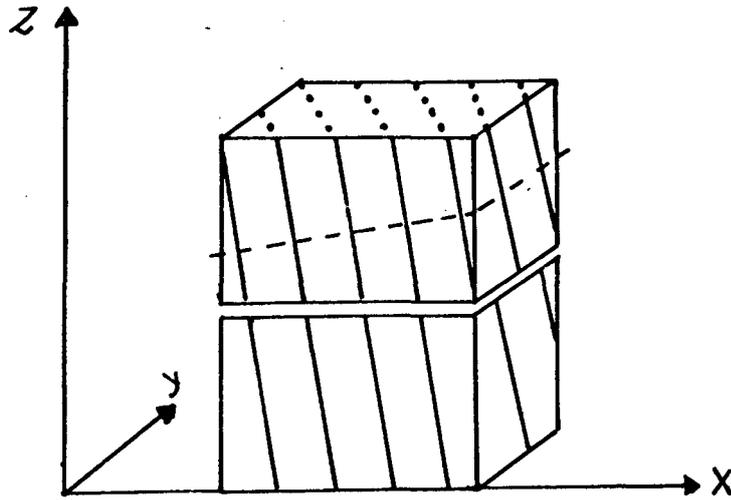


FIGURA 8 - Representação da rede elementar da fase esmética G.

d) ESMÉTICO E (S_E)

Nesta fase existe grande ordem dentro das camadas, com os eixos moleculares ortogonais às camadas, conforme fig. 9. O empacotamento molecular é ortorrômbico¹⁷. A ordem orientacional de ligação e a ordem posicional no plano são de longo alcance. A textura do esmético E é mosaica ou pseudo-isotrópica³.

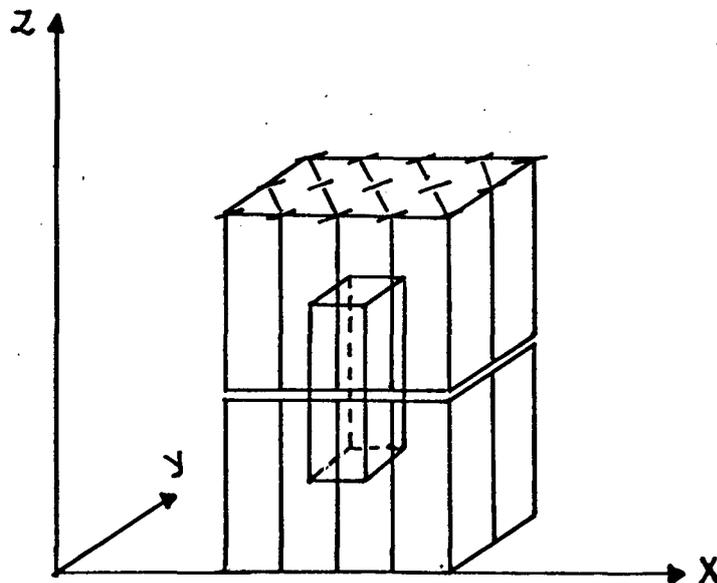


FIGURA 9 - Representação da estrutura ortorrômbica da fase esmética E.

e) ESMÉTICO H e H'

Estes dois esméticos são semelhantes ao esmético E. Nos esméticos H e H' a orientação molecular é inclinada³, porém o empacotamento das moléculas é centrado e monoclínico, conforme fig. 10. A ordem orientacional de ligação, como a ordem posicional no plano são de longo alcance para o esmético H e H'. A textura do esmético H é "fan", e para o esmético H', que foi visualizada, por J. Billard¹⁸ apresenta uma textura de uma fina granulação dentro de um único domínio.

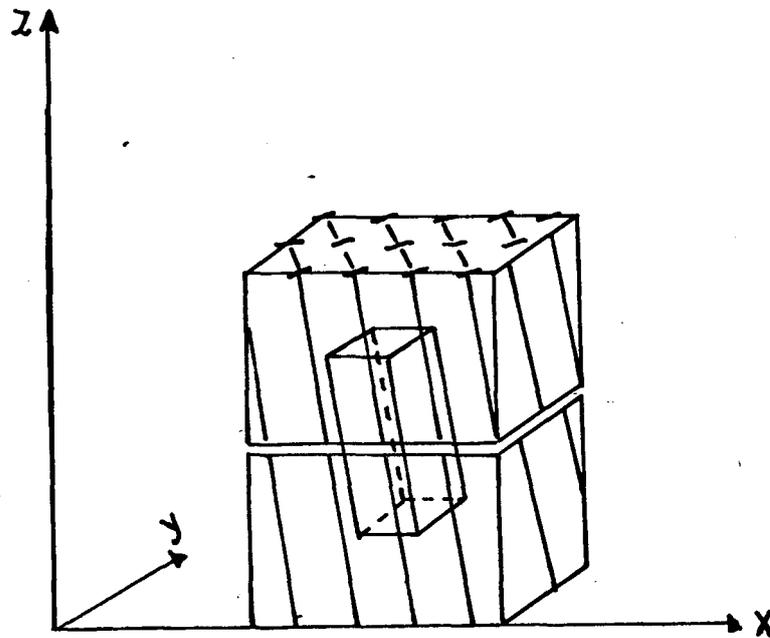


FIGURA 10 - Representação da estrutura da fase esmética H.

CAPÍTULO II

2. - FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 - RAIOS-X

2.1.1 - HISTÓRICO

A descoberta dos raios-X foi feita por W.K. Roentgen em 1895 na Universidade de Würzburg, ao fazer experiências com tubos de descarga de alta tensão e pequena densidade de gás. Descobriu que a fonte de radiação era a superfície da parede atingida pelos raios-X catódicos e denominou esta radiação de raios-X por desconhecer sua natureza.

Em 1912, Max von Laue fez uma série de experiências que foram de grande importância para o desenvolvimento da cristalografia. Entre eles pretendeu verificar a hipótese de que os raios-X eram uma radiação de comprimento de onda diminuta. Ainda em 1912, após a experiência de Laue, mostrou interesse William Lawrence Bragg que imaginou uma técnica para a difração de raios-X¹⁹.

2.1.2 - FÍSICA DOS RAIOS-X

O espectro eletromagnético que fica na faixa entre a luz ultra-violeta e a radiação gama é chamada de região de raios-X, cujo comprimento de onda é aproximadamente de 0,1 a 100 Å. Os elétrons são acelerados por um campo elétrico e conduzidos a um alvo (ânodo) metálico²⁰. A velocidade dos elétrons é diminuída pelas rápidas e múltiplas colisões com o alvo metálico, e são produzidos raios-X. Isto é, a sua energia de movimento se converte em quanta

de radiação²¹.

Considerando um espectro de raios-X emitidos pelo alvo de tungstênio, conforme fig. 11, num tubo onde a voltagem cresce sucessivamente de 20 a 50 kV, verificou-se que o espectro contínuo em função do comprimento de onda depende da voltagem aplicada. A intensidade é nula até um certo comprimento de onda, representado por λ_s , cresce rapidamente até um máximo e então decresce, sem limi

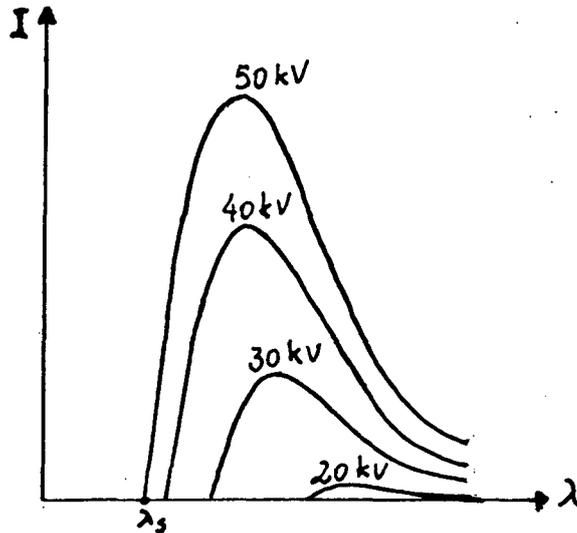


FIGURA 11 - Espectro contínuo de raios-X de tungstênio como uma função da voltagem aplicada.

te definido no lado dos maiores comprimentos de onda dada por

$$\lambda_s = \frac{c}{f} \quad (2.3)$$

A energia máxima dos raios-X é determinada pela voltagem aplicada ao tubo

$$E_{\text{máx.}} = e V_{\text{máx.}} \quad (2.2)$$

que ainda pode ser igualada a $h \cdot f_s$ o que nos permite escrever a equação (2.1) da forma

$$\lambda_s = \frac{ch}{eV} \quad (2.3)$$

onde c é a velocidade da luz, h é a constante de Planck, V é o potencial entre o cátodo e o ânodo do tubo de raios-X, f é a frequência dos raios-X e I é a intensidade definida como a razão entre a potência (P) e a área (A).

Os raios-X podem ser gerados tanto pela desaceleração dos elétrons num alvo metálico quanto pela excitação dos elétrons dos átomos do alvo. O primeiro fornece um espectro contínuo largo, conforme fig. 11, e o segundo apresenta linhas características do material do alvo superpostos ao espectro contínuo²², conforme fig. 12.

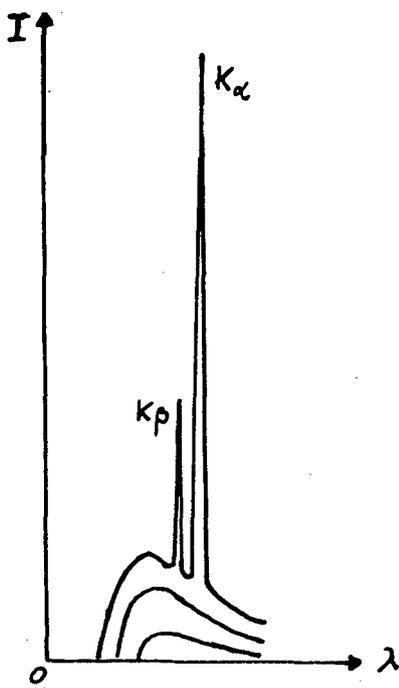


FIGURA 12 - Espectro contínuo em linhas características sobrepostas.

O espectro da fig. 12, surge quando a energia dos elétrons for maior do que a energia de ligação no interior do átomo²³.

Para análise da estrutura dos cristais líquidos necessita-se de feixes de raios-X tão monocromáticos quanto possíveis. Para isto usam-se filtros especiais que selecionam um comprimento de onda do espectro com linhas características, normalmente a linha $K\alpha$ ^{21,22,23}.

2.1.3 - LEI DE BRAGG

Bragg examinou o modo pelo qual os raios-X são espalhados pelos átomos no cristal (arranjo de átomos em três dimensões) formados de camadas paralelas, sendo separadas de uma distância "d", conforme fig. 13.

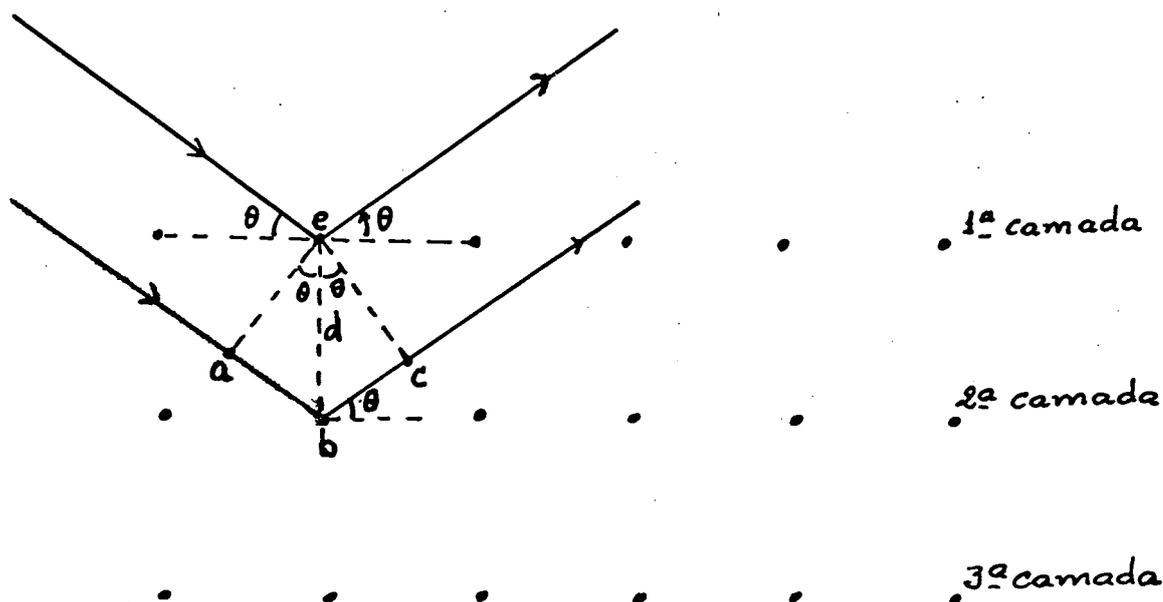


FIGURA 13 - Reflexão de Bragg numa rede cristalina.

Tratando os raios-X como ondas, o feixe de ondas incidentes tem uma frente de onda em comum, devemos levar em consideração:

- a) a condição de reflexão ótica regular, "o ângulo de incidência é igual ao de reflexão".
- b) as reflexões das diversas camadas se combinam construtivamente dependendo das diferenças de fase.

Os raios refletidos na segunda camada percorrem uma distância maior do que os refletidos na primeira. A fim de reforçar

as reflexões nas diversas camadas é necessário que as distâncias adicionais sejam múltiplos inteiros do comprimento de onda dos raios-X dado por $n \lambda$. Os segmentos \overline{ea} e \overline{ec} são normais às direções dos raios incidentes e refletidos, ambas inclinadas por um ângulo θ com \overline{eb} , que é a distância entre as camadas. O comportamento adicional da trajetória do raio refletido na segunda camada é $\overline{ab} + \overline{bc}$, cada uma das parcelas é $d \sin \theta$, onde $\overline{ab} + \overline{bc} = 2d \sin \theta$. Para satisfazer a condição (b) acima $2d \sin \theta = n \lambda$, onde n é o número de espectros (ou número de ordem de difração). Logo obtemos a equação conhecida como Lei de Bragg¹³.

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (2.4)$$

onde λ é o comprimento de onda do raio incidente.

2.2 - DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA DE PARÂMETROS MOLECULARES EM CRISTAIS LÍQUIDOS

Os dois parâmetros que geralmente podem ser determinados pelo método de difração de raios-X são, em fases esméticas, as espessuras das camadas (d), e a distância média entre os eixos longos de moléculas paralelas próximas (D)^{10,24}. Estes parâmetros são relativos às duas principais difrações máximas na foto obtida como raios-X, isto é, o anel interno e o externo, respectivamente.

a) DISTÂNCIA INTERMOLECULAR (D)

A distância intermolecular (D) é calculada a partir do parâmetro do anel externo usando a fórmula

$$2D \operatorname{sen}\theta = 1,117\lambda \quad (2.5)$$

para os esméticos A e C, e

$$2D\operatorname{sen}\theta = 1,1547\lambda \quad (2.6)$$

para o esmético B onde θ é o ângulo de difração para o anel externo e λ é o comprimento de onda da radiação^{10,25}.

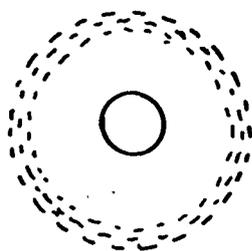
b) ESPESSURA DAS CAMADAS (d)

Usando o modelo de difração pelos raios-X de um cristal observa-se na fase aleatória nemática um interno e um anel externo, porém difusos.

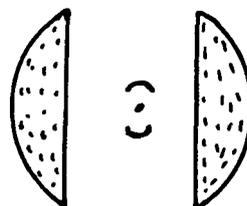
Na fase isotrópica o modelo de difração é semelhante, porém o anel interno é geralmente mais difuso do que a da fase nemática correspondente.

Para distinguir melhor a fase nemática da isotrópica usam-se amostras alinhadas: para as fases nemáticas alinhadas os anéis internos estão separados de forma crescente, ao passo que a fase isotrópica não pode ser alinhada e sempre mostra anéis difusos. As características distintas de fases esméticas aleatórias comparadas a nemáticos e isotrópicos, o anel interno é bem definido e forte, além disso podem ser mais do que um. Os vários anéis internos correspondem a diferentes ordens de difração dos esméticos planos. Para distinguir as diferenças entre os diversos tipos de esméticos considera-se os seguintes aspectos: o número e tipos de anéis externos e a maneira pela qual os anéis internos e externos se modificam quando completamente alinhados^{7,26}. Veremos alguns tipos de esméticos.

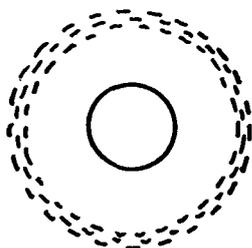
Nos esméticos A e C (S_A e S_C) os anéis externos são difusos e internos nítidos numa amostra não orientada e , quando orientada, apresenta halos difusos e reflexos internos^{10,26}, conforme fig. 14 (a), (b), (c) e (d) respectivamente.



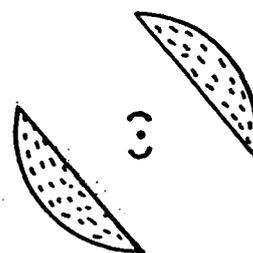
(a)



(b)



(c)



(d)

FIGURA 14 - Padrão de difração de raios-X de amostras: (a) não alinhadas dos esméticos A, (b) alinhadas do esmético A , (c) não alinhadas do esmético C e (d) alinhadas do esmético C.

Sendo que na fase S_C as moléculas estão inclinadas em relação às camadas. O diâmetro do anel interno do padrão de raios-X da amostra não alinhada em esmético C é maior do que o em esmético A, para o mesmo composto.

No esmético B de uma amostra não orientada os anéis externos e internos são nítidos. Para uma amostra orientada o esmético B cristalino apresenta, além da interferência, como no esmético B hexático, reflexos nítidos^{6,25}, conforme fig. 15.

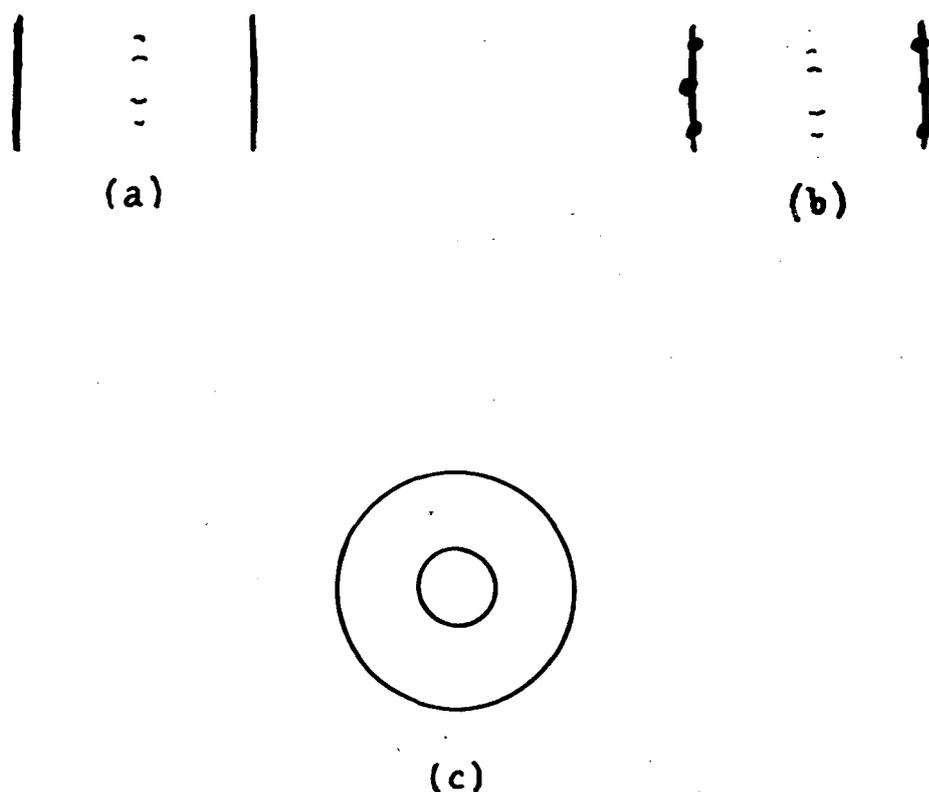


FIGURA 15 - Padrão de difração de raios-X de amostras: (a) orientadas do esmético B hexático, (b) orientadas do esmético B cristalino e (c) não orientadas do esmético B.

Os esméticos F e I são semelhantes ao esmético B hexático. P.A. Gane, A.J. Leadbetter e P.G. Wrighton¹⁵ em sua experiência com o composto TBDA mostraram que a diferença essencial entre S_F e S_I seria no arranjo molecular nas camadas.

No esmético E o padrão de raios-X de uma amostra orientada apresenta três interferências externas sendo a primeira mais nítida do que a segunda e existe mais uma terceira bem fraca, conforme a fig. 16.



FIGURA 16 - Padrão de difração dos raios-X do esmético E, (a) não orientado e (b) orientado).

2.3 - PROPRIEDADES ÓTICAS

2.3.1 - PROPRIEDADES ÓTICAS DE CRISTAIS BIRREFRINGENTES

Os cristais de simetria não-cúbica (anisotrópicos) apresentam propriedades óticas (incluindo o índice de refração) que dependem da direção de propagação da luz dentro deles. Isto é, a velocidade da luz varia com a direção da propagação²⁷.

Um feixe de luz que entra num cristal é, em geral, dividido em dois raios (ou ondas luminosas) que se movem com velocidades e direção diferentes, originam um fenômeno de dupla refração ou birrefringência, característica de cristais óticamente anisotrópicos. Estas ondas luminosas que formam as duas imagens apresentam-se linearmente polarizadas em planos mutuamente perpendiculares. Num cristal óticamente anisotrópico existe uma direção que não apresenta dupla refração e é denominada eixo ótico. Aqueles cristais que

apresentam apenas um eixo ótico são denominados uniaxiais²⁸. Os cristais líquidos uniaxiais dividem o feixe de luz incidente em dois raios, extraordinário, ao longo o qual se transmitem as ondas extraordinárias, e ordinárias, que são percursos seguidos pelas ondas ordinárias^{27,28}.

As direções de vibração em cristais uniaxiais são dadas pelas seguintes regras²⁹:

1) As ondas extraordinárias sempre vibram no plano que contém o raio (extraordinário) e o eixo ótico, isto é, na seção principal do elipsoide de revolução. Para ondas que vibram neste plano, o cristal tem índices de refração que dependem da direção segundo a qual as ondas vibram³⁰, são designadas por n_e . As ondas extraordinárias não obedecem às leis de Snell²⁸.

2) As ondas ordinárias vibram perpendicularmente ao plano que contém o raio (ordinário) e o eixo ótico²⁹. Como a velocidade de propagação das ondas é constante, o seu índice de refração (n_o) também o é, e independe da direção em relação ao eixo ótico³⁰. As ondas ordinárias obedecem às leis de Snell.

Para as ondas que vibram em uma seção principal e percorram uma direção tal que forma um ângulo diferente de 0° e 90° com o eixo ótico, o cristal tem um índice de refração n' entre n_o e n_e . Assim para cristais positivos

$$n_e > n' > n_o$$

e para cristais negativos:

$$n_o < n' < n_e$$

Estas regras são ilustradas na fig. 17, a qual mostra uma seção principal de uma superfície de onda uniaxial negativa, (isto é) apresen-

NR e assim a direção do raio ordinário é perpendicular à frente de onda, e é representada por ON.

Para raios luminosos que incidem perpendicularmente ao eixo ótico, os cristais podem ser²⁸:

a) uniaxiais positivos (quando $n_e > n_o$), o raio extraordinário adquire velocidade mínima, menor que a do raio ordinário e a birrefringência é dada por

$$\Delta n = n_e - n_o = n_{//} - n_{\perp} > 0 . \quad (2.7)$$

b) uniaxiais negativos (quando $n_e < n_o$), neste caso o raio extraordinário adquire velocidade máxima, maior do que a do ordinário e a birrefringência é dada por

$$\Delta n = n_e - n_o = n_{//} - n_{\perp} < 0 . \quad (2.8)$$

Pode-se calcular os índices de refração dos raios ordinários e extraordinário através dos ângulos de incidência (i) e reflexão (r) usando a equação da lei de Snell quando a direção de propagação do raio incidente for perpendicular ao eixo ótico.

$$n_o = \frac{\text{sen } i}{\text{sen } r} . \quad (2.9)$$

Observa-se os nemáticos assim como os esméticos A e B, com o eixo ótico normal ao plano, são uniaxiais com birrefringência positiva. A fase colestérica apresenta birrefringência negativa.

As fases esméticas C, E, F, G e H são óticamente biaxiais.

2.3.2 - CÁLCULOS DE DADOS ÓTICOS

A polarização de um átomo, por uma onda de luz em um meio transparente pode ser expressa quantitativamente pelo momento do dipolo produzido pelo campo elétrico da onda³¹, assim

$$\vec{p} = \alpha \vec{E}' \quad (2.10)$$

onde α é o fator de polarizabilidade.

Para N moléculas compostas de dois ou mais átomos por unidade de volume (para um meio isotrópico com simetria esférica) vale

$$\vec{P} = N \vec{p} = N \alpha \vec{E}' \quad (2.11)$$

sendo \vec{E}' o campo interno total da esfera onde atua o campo aplicado E sobre o centro da molécula. O campo interno total é

$$\vec{E}' = \vec{E} + \frac{4\pi}{3} \vec{P} \quad (2.12)$$

Fazendo as devidas substituições obtém-se

$$\vec{P} = \frac{N \alpha \vec{E}}{1 - \frac{4\pi}{3} N \alpha} \quad (2.13)$$

Da definição

$$\vec{P} = \eta \vec{E} \quad (2.14)$$

onde η é a suscetibilidade dielétrica, tem-se

$$\eta = \frac{N \alpha}{1 - \frac{4\pi}{3} N \alpha} \quad (2.17)$$

$$\text{Conhecendo } \epsilon = 1 + 4\pi\eta \quad (2.16)$$

onde ϵ é a constante dielétrica, obtém-se

$$\epsilon = \frac{1 + \frac{8}{3} N \alpha}{1 - \frac{4\pi}{3} N \alpha} \quad (2.17)$$

Pela relação de Maxwell pode-se escrever $\epsilon \approx n^2$ para altas frequências. Assim a equação (2.17) em função de α ficará

$$\alpha = \frac{3}{4\pi N} \cdot \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{3}{4\pi N} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \quad (2.18)$$

conhecida como fórmula de Lorenz - Lorentz³³.

Para calcular a polarizabilidade e sua anisotropia na fase nemática existem modelos específicos, tomando em consideração o campo de polarização no meio em questão. Para o meio anisotrópico, onde não existe simetria esférica, é difícil calcular o campo interno através da equação (2.18). Por isso foram adaptados modelos que fornecem dados mais aproximados^{34,35}.

As Relações de Neugebauer, as quais não obedecem à simetria esférica do sistema, conduzem a resultados bastantes razoáveis para as constantes do campo interno na fase nemática.

A Fórmula de Vucks segue uma simetria esférica³⁶. Os dados não são tão precisos quanto as das Relações de Neugebauer.

O campo interno no meio anisotrópico deveria ser uma função linear do campo macroscópico^{37,38},

$$\vec{E}' = k \vec{E} , \quad (2.19)$$

Onde k é um tensor de segunda ordem que depende das propriedades e da orientação da molécula neste campo interno. A polarização induzida da equação (2.11) passa a ser representada por

$$\vec{P} = N \langle \alpha \cdot k \rangle \vec{E} . \quad (2.20)$$

A fórmula de Lorenz-Lorentz, pelo modelo de Vucks pode ser escrita

$$\frac{n_i^2 - 1}{\bar{n}^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} N \alpha_i \quad (2.21)$$

com $i = x, y, e z$ e $\bar{n}^{-2} = 1/3 \text{ Tr} (\vec{n})$ ou seja $\bar{n}^{-2} = 1/3 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$.

Para cristais uniaxiais $n_x^2 = n_y^2$, assim

$$\bar{n}^{-2} = 1/3 (2n_{\perp}^2 + n_{\parallel}^2) . \quad (2.22)$$

A polarizibilidade média⁶ é

$$\langle \alpha \rangle = \frac{3}{4\pi N} \frac{n^2 - 1}{\bar{n}^2 + 2} \quad (2.23)$$

e

$$\bar{\alpha} = 1/3 (2\alpha_t + \alpha_e) . \quad (2.24)$$

As cordenadas do sistema macroscópico (x,y,z) , com o eixo- z escolhido paralelamente ao diretor \vec{n} e com as componentes de \vec{p} que através dos campos \vec{E}' são induzidos também parale

lamente ao eixo-z, obtém-se de

$$\langle p_{//} \rangle = (\alpha_e - \Delta\alpha \langle \sin^2 \theta \rangle) E', \text{ as seguintes relações:}$$

$$\langle \alpha_{//} \rangle = \bar{\alpha} + 2/3 \Delta\alpha \langle S \rangle \quad (2.25)$$

$$\langle \alpha_{\perp} \rangle = \bar{\alpha} - 1/3 \Delta\alpha \langle S \rangle \quad (2.26)$$

O parâmetro do grau de ordem orientacional obtém-se pela subtração das equações (2.25) e (2.26)

$$\langle \alpha_{//} \rangle - \langle \alpha_{\perp} \rangle = \Delta\alpha \langle S \rangle \quad (2.27)$$

sendo a polarizabilidade anisotrópica $\Delta\alpha = \alpha_e - \alpha_t$, onde α_e e α_t são as polarizabilidades longitudinais e transversais. As polarizabilidades principais $\alpha_{//}$ e α_{\perp} podem ser obtidas pela substituição de $n_{//}$ e n_{\perp} na fórmula de Vucks (2.21), onde $n_{//}$ e n_{\perp} são índices de refração, vistos no item 2.3.1, respectivamente, $(\alpha_{//} - \alpha_{\perp})$ é a anisotropia das polarizabilidades efetivas na fase nemática. Calculando a diferença das polarizabilidades $(\alpha_e - \alpha_t)$ das moléculas pela fórmula de Vocks os valores são maiores do que daqueles obtidos pela fórmula de Neugebauer^{33,34}.

Dos cálculos feitos para PAA e PAP por Chatelain e para anizaldazine, por Madhusudana³⁵ e outros foi verificado que os valores de $\alpha_{//}$ e α_{\perp} mostram uma dispersão normal, isto é, crescem com a diminuição do comprimento de onda usando o modelo de Neugebauer, ao passo que pelas fórmulas de Vucks crescem com o aumento do comprimento da onda^{28,34}.

2.4 - CALORIMETRIA

Uma análise termodinâmica de uma substância pode ser feita através do Calorímetro Diferencial de Varredura, como exemplo, Perkin-Elmer, DSC-2, o qual registra a transição de fase através de gráficos. Para efeitos de cálculos termodinâmicos de uma substância, coloca-se uma amostra de massa (m_s) num recipiente de alumínio de massa conhecida (m_k) no forno do calorímetro^{39,40}, descrito em 3.2.

Mediante parâmetros do aparelho tais como sensibilidade (R), em mcal/s, a velocidade do papel no registrador (S), em mm/min., a área (A), obtida das curvas registradas, durante a transição de fase e conhecendo a constante (K) do aparelho calcula-se a variação da entalpia (ΔH) em cal/g através da fórmula

$$\Delta H = \frac{K \times A \times R}{m_s \times S} \quad (2.28)$$

A constante (K) do aparelho é determinada através da fórmula (2.28), usando uma substância cuja entalpia é conhecida, como se conhece a massa do recipiente de alumínio (m_k), a massa da amostra (m_s) e seus respectivos calores específicos, a energia absorvida (ΔH) por grau será dada⁴²

$$\Delta H = m_s c_s + m_k c_k \quad (2.29)$$

$$\frac{dH}{dt} = \frac{dT}{dt} (m_s c_s + m_k c_k) \quad (2.30)$$

onde ($m_s c_s + m_k c_k$) é a capacidade térmica do sistema. A contribuição da capacidade térmica total resulta no deslocamento da linha-base. A quantidade de calor necessária para uma transição endotérmica é proporcional à massa da amostra e depende da natureza do composto.

Analisando os gráficos das curvas registradas pelo

DSC-2 observa-se variações regulares ou agudas nos picos de transição, que podem ser classificadas como uma transição de primeira ou segunda ordem. Para determinar estas transições calcula-se a razão $N = h'/h$, onde h é a altura do pico de transição registrado pelo DSC-2 de uma certa substância numa determinada taxa de aquecimento e h' é a altura do pico de transição da mesma substância com o dobro de massa ou o dobro da taxa de aquecimento⁴³.

Segundo P. Navard, J.M. Haudin e Cox^{43,44} pode-se identificar essas transições de fase como segue:

a) TRANSIÇÃO DE FASE DE PRIMEIRA ORDEM

A transição de fase de primeira ordem é isotérmica. Esta transição, que se processa sob temperatura constante, apresenta um gráfico conforme fig. 18, onde ΔP é a variação da potência e t o tempo.

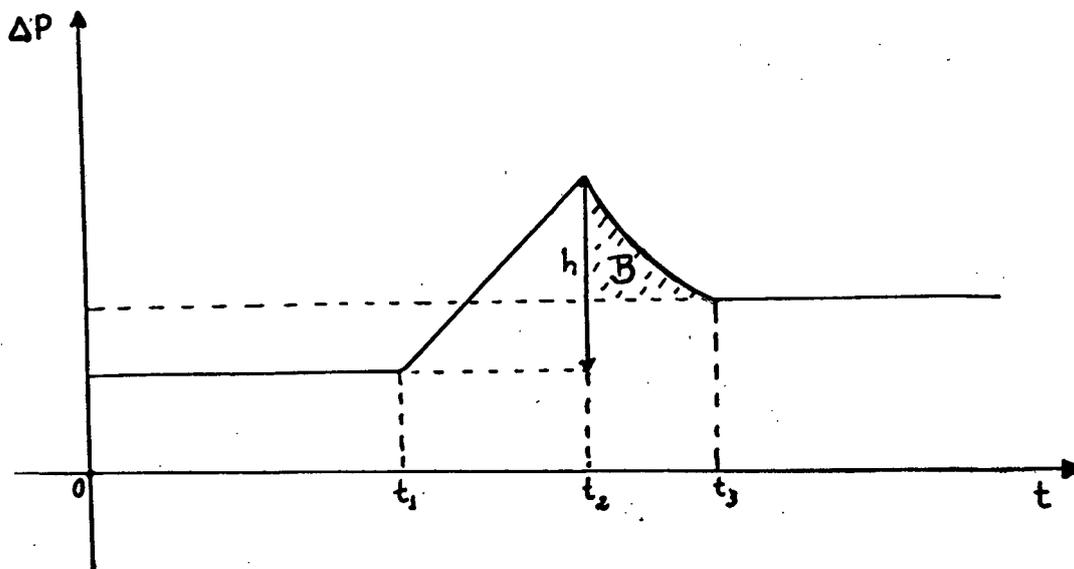


FIGURA 18 - Curva de fusão registrada pelo DSC de uma substância pura.

Quanto mais pura for a substância, a área B, na fig. 18, tende a zero, e h é a altura do pico de transição.

Navard e Haudin⁴⁴ tomaram como suposição básica para uma transição de primeira ordem, considerando a temperatura da amostra de uma substância pura, constante durante a mudança de fase. Basearam-se em informações fornecidas por outros autores e conhecendo a relação $N = h'/h$ (anteriormente descrita) obtiveram a expressão

$$N = \frac{2 \left[-1 + \left(1 + \frac{\Delta H}{m c_{ps}^2 R_o \dot{T}_p} \right)^{1/2} \right]}{-1 + \left(1 + \frac{2\Delta H}{m c_{ps}^2 R_o \dot{T}_p} \right)^{1/2}}, \quad (2.31)$$

onde ΔH (calor de fusão por unidade de massa da amostra), m (massa da amostra), c_{ps} (calor específico do material sólido), R_o (resistência térmica entre a amostra e o forno) e \dot{T}_p (taxa de aquecimento).

Quando m ou \dot{T}_p , da equação (2.38), tende a zero então N tende a $\sqrt{2}$ e quando m ou \dot{T}_p tende ao infinito então N tende a 1 (um), logo

$$1 < N < \sqrt{2} \quad (2.32)$$

é a condição de uma transição ser de primeira ordem.

b) TRANSIÇÃO DE FASE DE SEGUNDA ORDEM

A transição de fase de segunda ordem é não - isotérmica. Uma transição de segunda ordem é registrada pelo DSC como uma mudança de capacidade de calor sem envolver a energia de transição.

Neste caso a altura do pico de transição registrado no DSC segundo Navard e Haudin é

$$h = m \dot{T}_p |c_p'' - c_p'| \quad , \quad (2,33)$$

sendo c_p'' e c_p' os calores específicos antes e após a transição.

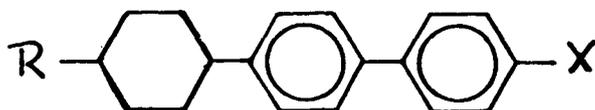
Se for dobrada a massa (m) ou a taxa de aquecimento (\dot{T}_p), a altura do pico dobra. Assim $N = 2$ para uma transição de segunda ordem.

CAPÍTULO III

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

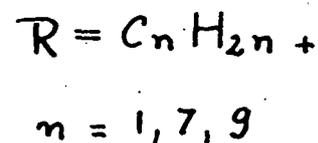
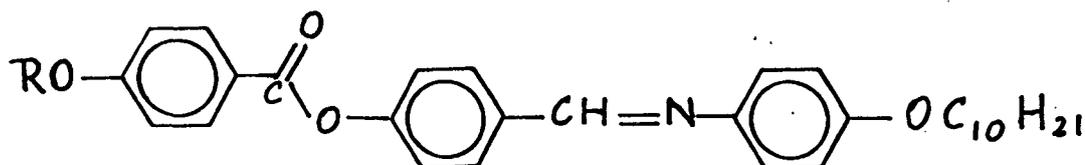
O composto 4-cianometano-4'-(4"-n-pentilciclohexil)-bifenilo foi fornecido pela E. Merck e os compostos da série p(p'-n-alcoxibenzoiloxi)benzilideno-p"-n-decanoxianilina foram sintetizados pelo prof. Dr. Hugo A. Gallardo Olmedo no Laboratório de Síntese Química da UFSC.

A molécula do composto 4-cianometano-4'-(4"-n-pentilciclohexil)-bifenilo (abreviado por BiCHCH5CN) é



onde $R = n-C_5H_{11}$ e $X = CH_2CN$.

Os compostos da série p(p'-n-alcoxibenzoiloxi)benzilideno-p"-n-decanoxianilina podem ser representados por

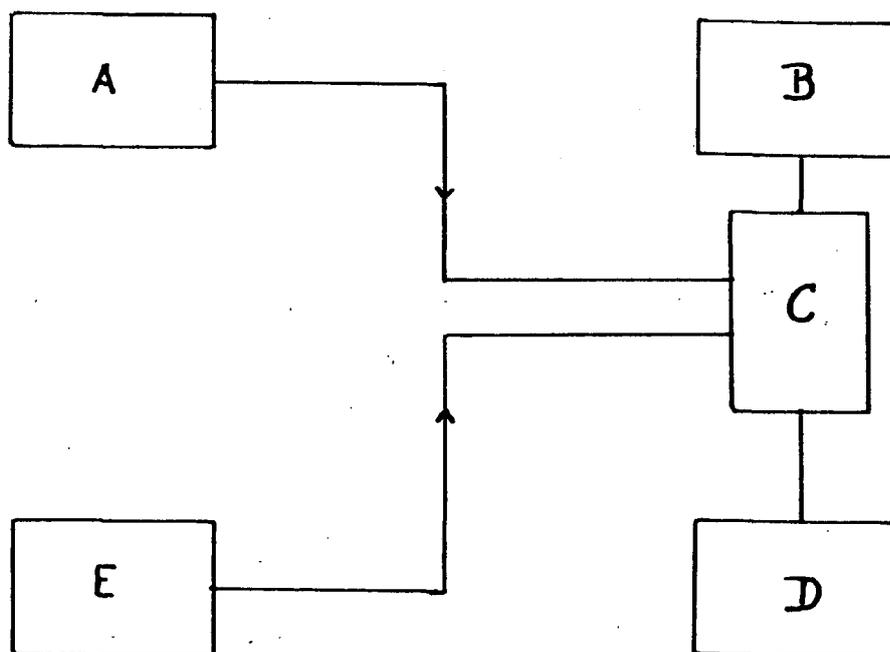


Foram estudados os compostos para

- a) $n=1$, denominado $p(p'$ -metoxibenzoiloxi)benzilideno- p'' - n -decanoxianilina que foi abreviado por MBBDA-1.
- b) $n=7$, denominado $p(p'$ - n -heptiloxibenzoiloxi)benzilideno- p'' - n -decanoxianilina que foi abreviado por HBBDA-7.
- c) $n=9$, denominado $p(p'$ - n -nonanoxibenzoiloxi)benzilideno- p'' - n -decanoxianilina é abreviado por NBBDA-9.

3.1 - MICROSCÓPIO DE LUZ POLARIZADA

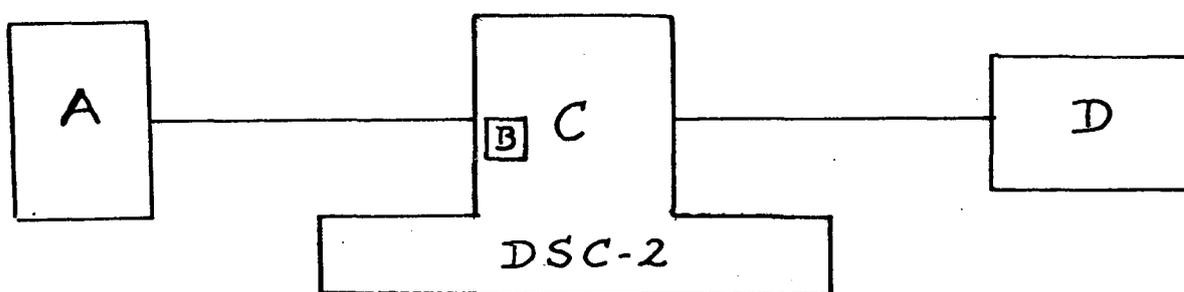
No microscópio de luz polarizada, de marca Leitz, tipo Ortholux, Germany, nº 769403, foi acoplado um forno Metler FP-52 com um controlador de temperatura Metler FP-5. Neste forno foi colocada uma lâmina plana com o cristal líquido em estudo, permitindo observar as temperaturas de transição, assim como as diversas texturas que aparecem nas diferentes mesofases.



Neste esquema do microscópio representamos por A (Fonte de luz) , B (Máquina Fotográfica Leica-MDa), C (Microscópio de Polarização) , D (Forno) e E (Controlador de Temperatura).

3.2 - CALORÍMETRO DIFERENCIAL DE VARREDURA

Através do Calorímetro Diferencial de Varredura, modelo Perkin-Elmer, DSC-2, detecta-se as temperaturas de transição e, através do cálculo, obtém-se as respectivas variações de entalpias.



Neste esquema do DSC-2 utilizado representa-se por A (Reservatório de gás de Nitrogênio), B (Forno), C (Painel de controle) e D (Registador Y-X).

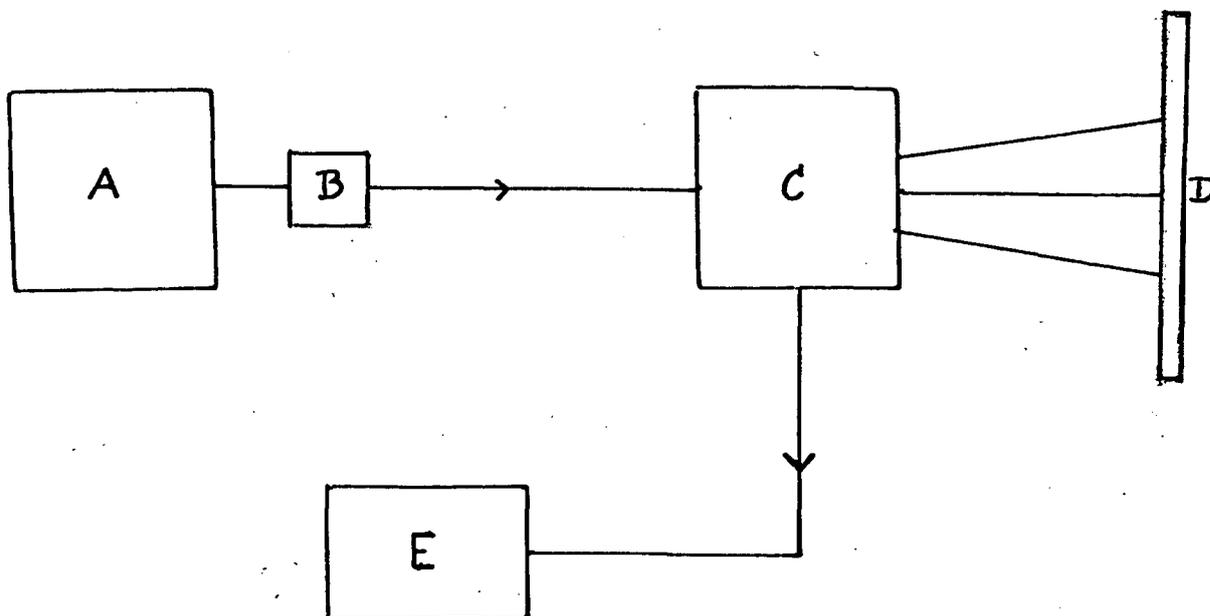
Após abrir o registro de A e ligado a C, o sistema é inicialmente aquecido a fim de estabilizar o aparelho. Em seguida é feita uma calibragem do aparelho usando o elemento índio, cujo ponto de transição é de $156,6^{\circ}\text{C}$, e o estanho, com o ponto de transição $231,88^{\circ}\text{C}$, até obter-se uma linha-base reta no papel milimetrado do registrador D, seguindo a instrução do Manual⁴¹ do Aparelho do DSC-2.

As amostras foram pesadas numa balança de precisão marca Mettler H51 com aproximação de 0,01 mg. A quantidade ideal de amostra a ser usada é entre 2 a 4 mg em cada cápsula.

A constante (K) do aparelho DSC-2 foi calculada através da equação (2.28) e obteve-se o valor $K = 25,75$, usando-se como substância padrão o índio, cuja entalpia de fusão é tabelada em $6,8 \text{ cal/g}$, na temperatura de $156,6^\circ\text{C}$. Em compostos puros o ponto de fusão é constante e bem definido, e a curva registrada pelo DSC-2, inicia abruptamente a partir da linha-base reta^{39,42}. Mas as substâncias orgânicas possuem sua pureza limitada, assim pode ocorrer uma fusão parcialmente prematura, onde o DSC-2 apresenta uma curva endotérmica elevando lentamente a linha-base. Neste caso a temperatura de fusão é menor do que o ponto de fusão de uma substância 100% pura. Conforme o grau de impureza que o composto apresenta, as curvas são mais ou menos definidas.

3.3 - APARELHO DE RAIOS - X

Com o aparelho de raios-X, gerador da marca Philips PW 2243/20, foram identificados os parâmetros estruturais de amostras orientadas e não orientadas dos compostos Bichch5CN e HBBDA-7.

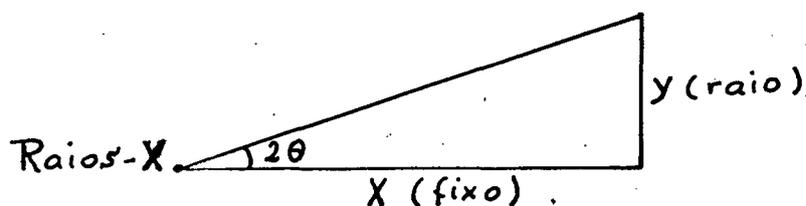


No esquema anterior ressaltava-se como A (gerador de raios-X), B (colimador e filtro de Ni), C (Forno e amostra), D (Chapa fotográfica) e E (controlador de temperatura).

As amostras examinadas pelo aparelho de raios-X foram colocadas em capilares de vidro de 0,7 mm de diâmetro. O gerador de raios-X possui alvo de cobre, cuja radiação apresenta comprimento de onda $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$ sobre a amostra perpendicularmente ao tubo capilar que se encontra dentro de um forno fechado com duas janelas, sendo a maior, por onde os raios são difratados, revestida por uma folha de "mylar". É adaptado ao forno um controlador de temperatura cujo sensor é Pt - 100, com erro de mais ou menos um grau na leitura obtida da escala de um termômetro digital.

O padrão de difração pode ser obtido com ou sem orientação da amostra. A possibilidade de orientar o cristal líquido através do campo magnético ou elétrico foi descrito por K. Hermann, A. H. Krummacher e W. Kast em 1931, citado na referência 6. Uma boa orientação da amostra é obtida quando esta for esfriada lentamente a partir da fase isotrópica com campo magnético aplicado.

A disposição da amostra nos raios-X em relação ao anteparo pode ser esquematizada como segue



onde "x" é a distância fixa entre a amostra e o anteparo, "y" é o raio do anel e "θ" o ângulo de difração do padrão de raios-X. Para calcular a distância fixa "x", toma-se uma amostra de alumínio do qual conhecemos $d = 2,3284 \text{ \AA}$ e medimos "y". Usando a Lei de Bragg

para $n = 1$ temos

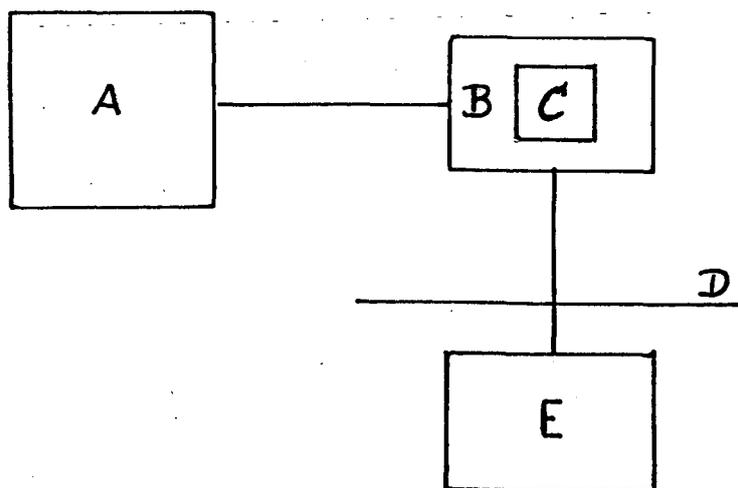
$$\text{sen}\theta = \frac{\lambda}{2d} = \frac{1,542}{2 \times 2,3284}$$

obtém-se $\theta = 19,34^\circ$, e assim pela relação trigonométrica $\text{tg } 2\theta = y/x$ determina-se "x". Neste caso, o raio (y) é obtido do padrão de raios-X da amostra de alumínio e seu valor é igual a 5,40 cm, assim o valor da distância "x" é 6,68 cm.

6,746 cm

3.4 - MICRO - REFRAÔMETRO

Foi usado o micro-refratômetro segundo o princípio de Leitz Jelley para obter os índices de refração nas mesofases uniaxiais, o que neste caso ocorreu na fase nemática.



No esquema do micro-refratômetro fazem parte A (Controlador de Temperatura Mettler FP-80), B (Forno Mettler FP 82 contendo um prisma C), D (Régua e fenda por onde passa a luz) e E (Lâmpada de Sódio).

Coloca-se a amostra sobre um prisma previamente atritado para obter orientação homogênea e em seguida a amostra é intro

duzida no forno (B) onde é aquecida até uma temperatura em que a mesma esteja próxima da transição isotrópica, de modo a preencher bem as frestas do prisma. Em seguida, é resfriada desde a fase nemática até próximo à fase sólida. São agora aquece-se lentamente, e são feitas as leituras na escala (D) para obter os índices de refração extraordinário e ordinário que são simultaneamente apresentados nas tabelas IV, V e VI.

CAPÍTULO IV

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1 - COMPOSTO Bichch5CN

O comprimento da molécula 4-cianometano-4'-(4"-n-pentilciclohexil)-bifenilo é 23,31 Å e sua massa molecular 345,53 g. Este comprimento foi obtido usando o modelo da molécula representado pela fig. 19.

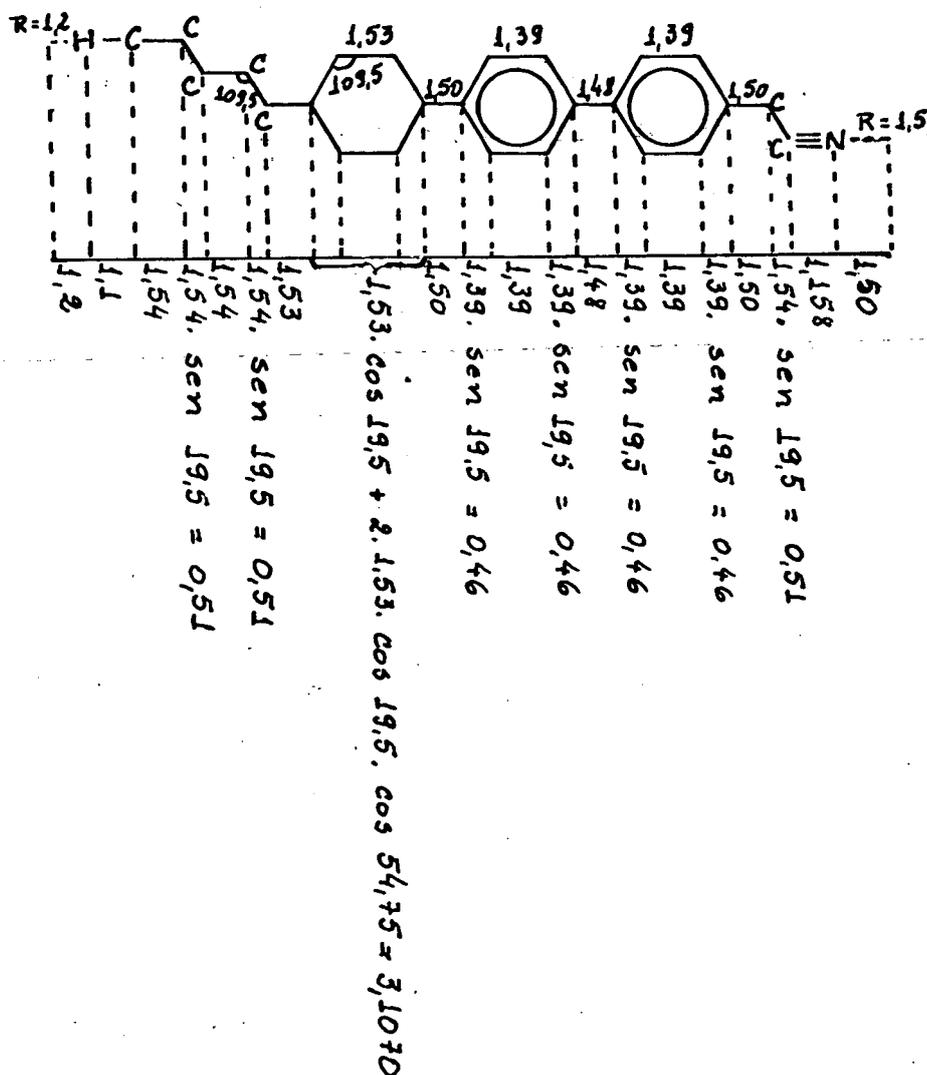
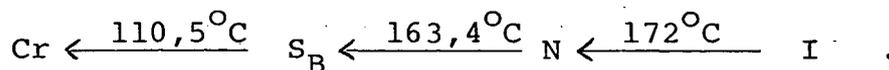
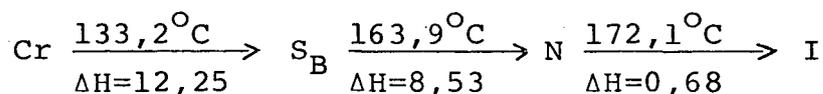


FIGURA 19 - Representação para o cálculo do comprimento da molécula do composto Bichch5CN.

Foi feita uma projeção da molécula sobre uma linha horizontal para calcular o seu comprimento. Todas as grandezas das medidas são expressas em Å. Obtém-se, assim, um valor aproximado de 23,31 Å. Incluiu-se nesta medida os raios de van der Waals $R = 1,2$ e $1,5$ Å dos átomos de hidrogênio e nitrogênio, respectivamente.

Com o uso do microscópio, o qual fornece a textura da substância nas diferentes fases, e do DSC-2 obtém-se as temperaturas ($^{\circ}\text{C}$) e entalpias (kJ/mol) das transições. Resumindo num esquema tem-se



A transição da fase cristalina (Cr) à fase esmética B (S_B) se processa aos $133,2^{\circ}\text{C}$, e existe uma pequena mudança no empacotamento das moléculas nas camadas aos $142,5^{\circ}\text{C}$, não modificando a fase esmética, mas satisfaz a condição de transição de fase de primeira ordem $1 < N < \sqrt{2}$, pois o valor de N é aproximadamente 1,25.

A textura mosaica e as fotografias através de raios-X indicam uma fase esmética B tanto na transição aos $133,2^{\circ}\text{C}$ como aos $142,5^{\circ}\text{C}$, conforme figura 21.

Através do aparelho de raios-X foram feitas várias fotografias da amostra na fase esmética, algumas com amostras não-orientadas e outras após serem anteriormente orientadas num campo magnético para melhor identificar o tipo da fase.

Leadbertter et al classificou os empacotamentos das

moléculas nas camadas segundo os pontos nítidos que podem aparecer num padrão de raios-X obtido de uma amostra orientada, e as distâncias que os separam. Usou os índices de Miller (h,k,l) e tomou a direção $(0,0,1)$ num plano recíproco para classificar o empacotamento das moléculas nas camadas^{45,46}, conforme fig. 20. Denominou de ABA (bicamadas) quando $l = 0, 1/2, 1, 3/2$, e de ABCA (tricamadas) quando $l = 1/3, 2/3$ e de AA quando $l = 0$ e 1 .

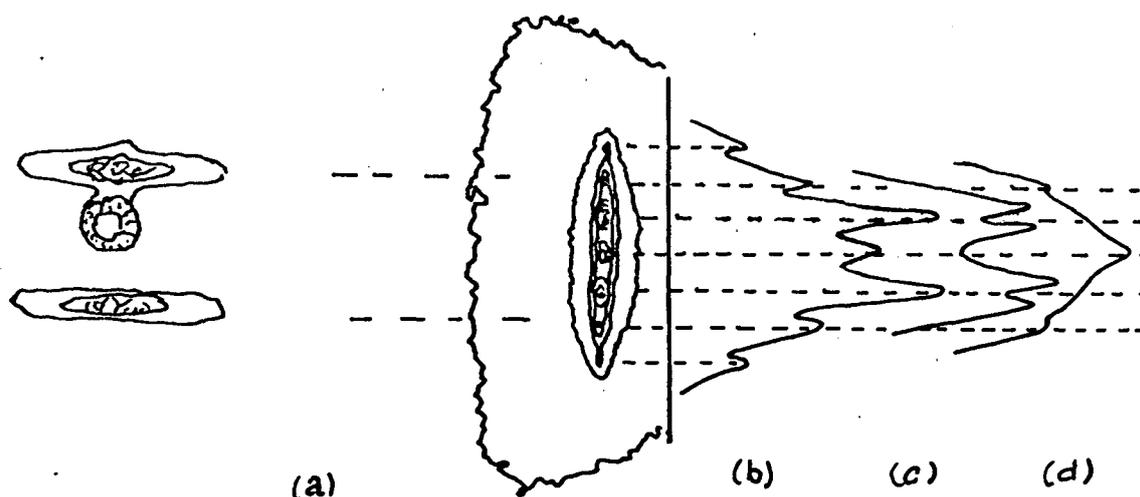


FIGURA 20 - Difração de raios-X de uma fase esmética B com o empacotamento da camadas: (a) mostra o perfil da intensidade experimental. (b) ABA (bicamadas). (c) ABCA (tricamadas). (d) AA.

Comparando este trabalho de Leadbertter sobre a difração dos raios-X com a fotografia do raios-X (fig. 21) do composto Bichch5CN, onde se observa pontos nítidos que caracterizam uma fase esmética B cristalina, e um empacotamento ABCA aos 140°C , conforme fig. 21 (a), com o ponto no centro tendendo a desaparecer. Através de medidas com o densitômetro pode-se observar que aos 155°C , conforme fig. 21 (b), o empacotamento das moléculas é da forma ABA.

Usando a distância "x" entre a amostra e o anteparo fixo, conforme visto no item (3.3), aplicando a Lei de Bragg para



(a)



(b)



(c)

FIGURA 21 - Fotografias obtidas com raios-X do composto Bichch5CN
(a) aos 140°C com amostra orientada, (b) aos 155°C com a amostra orientada e (c) aos 155°C com a amostra não orientada.

$n = 1,1547$ (como se trata de um esmético B) calcula-se, para cada temperatura, a distância intermolecular (D) e, para $n = 1$, a espessura das camadas (d), apresentados na tabela I.

TABELA I - Dados obtidos no raio-X para substâncias Bichch5CN.

$T(^{\circ}\text{C})$	Diã. ext. (cm)	Diã. int. (cm)	$D(\text{Å})$	$d(\text{Å})$
138	4,45	0,95	5,57	21,75
145	4,55	0,90	5,45	22,96
150	4,59	0,98	5,42	21,09
155	4,59	1,00	5,45	20,67
160	4,55	0,94	5,48	21,98
162	4,50	0,92	5,52	22,46
166	4,42	0,95	5,60	21,75

Constata-se que a distância $d(\text{Å})$ entre as camadas é aproximadamente de $21,8 \pm 0,8$ (Å), conforme fig. 22.

Através do gráfico da figura 23 observa-se que a distância intermolecular D (Å) em função da temperatura $T(^{\circ}\text{C})$ apresenta-se curva, porém os valores próximos às temperaturas de transição são aproximadamente iguais. No meio da fase o valor da distância intermolecular diminui, o que pode ser justificado como erro experimental, devido à pequena variação, porque o valor médio é $D = 5,50 \pm 0,07$ Å.

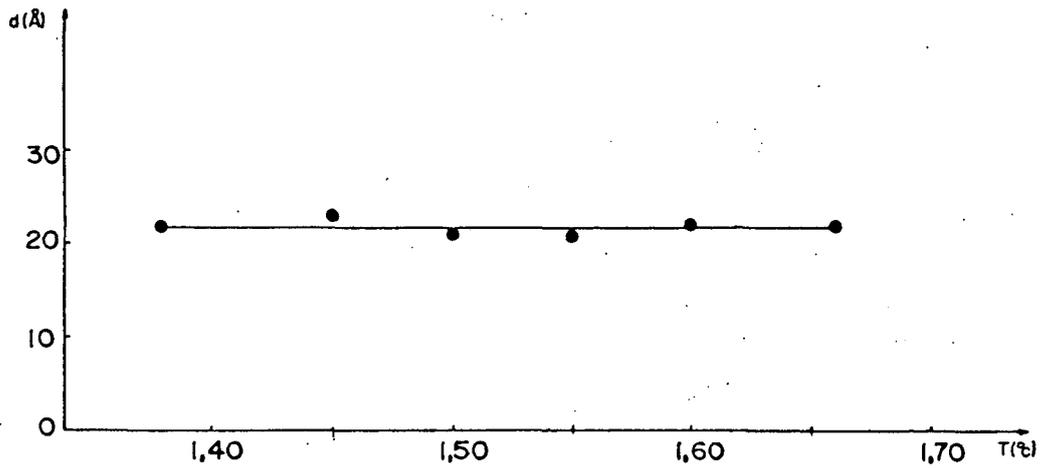


FIGURA 22 - Gráfico da distância entre as camadas (d) do composto Bichch5CN em função da temperatura (T).

Por outro lado, associando o volume que as moléculas ocupam e a densidade na camada, pode dizer-se que existe uma melhor distribuição das moléculas quando a distância entre elas diminui.

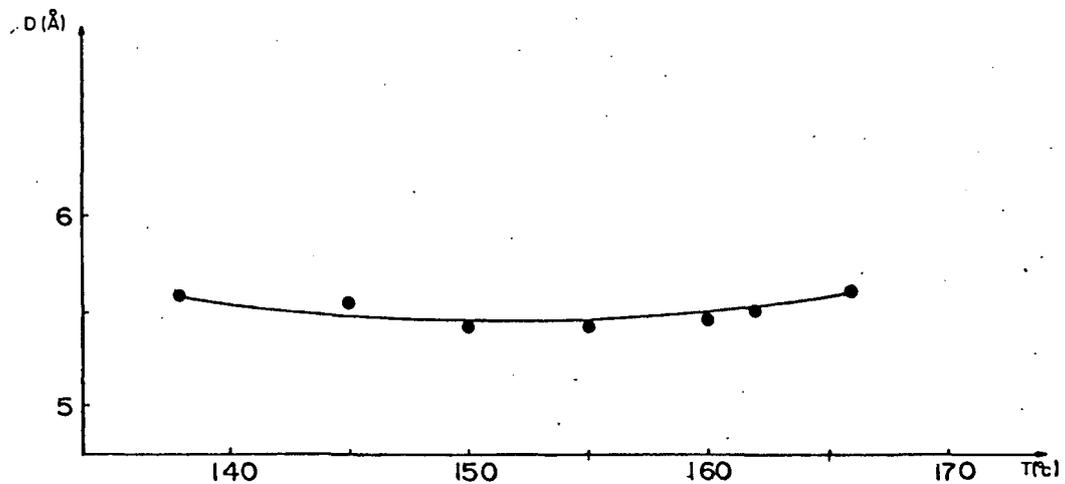


FIGURA 23 - Gráfico da distância intermolecular (D) em função da temperatura $T(^{\circ}\text{C})$.

Conseqüentemente o volume que ocupam diminui e a densidade aumenta.

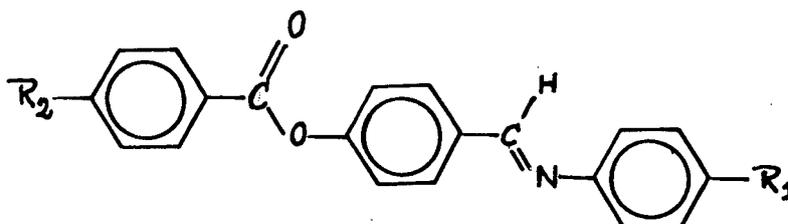
Comparando o composto Bichch5CN com os compostos Bich50, Bich52 e Bich54, semelhantes, da dissertação da Tese de H. Müller⁶, pode observar-se que apresenta as mesmas fases



Quanto aos valores das entalpias nas diversas transições também estão na mesma faixa dos compostos acima citados.

4.2 - COMPOSTOS DA SÉRIE ABBDA

As demais substâncias estudadas pertencem à série homóloga p(p'-n-alcoxibenzoiloxi)benzilideno-p"-n-decanoxianilina.



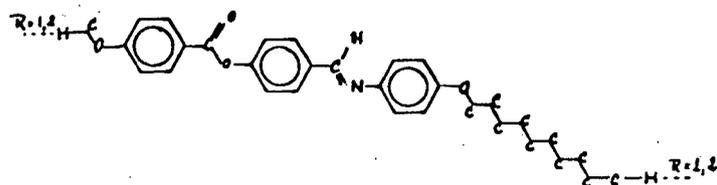
onde $R_1 = \text{OC}_{10}\text{H}_{21}$ é mantido fixo e o radical $R_2 = \text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{O}$, para $n = 1, 7$ e 9 .

O comprimento (L) calculado e a massa atômica (M) dos compostos estão na tabela II.

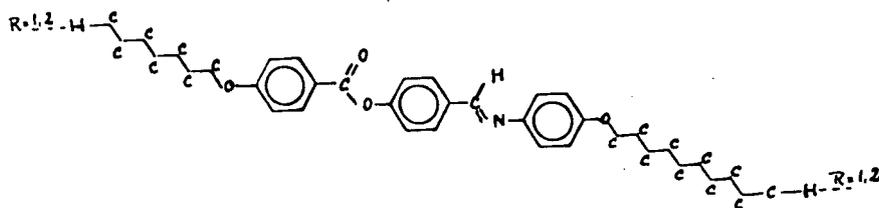
TABELA II - Comprimentos moleculares e massas atômicas dos compostos da série ABBDA.

	L (Å)	M (g)
MBBDA-1 (n=1)	32,76	487,65
HBBDA-7 (n=7)	38,91	571,81
NBBDA-9 (n=9)	40,96	599,86

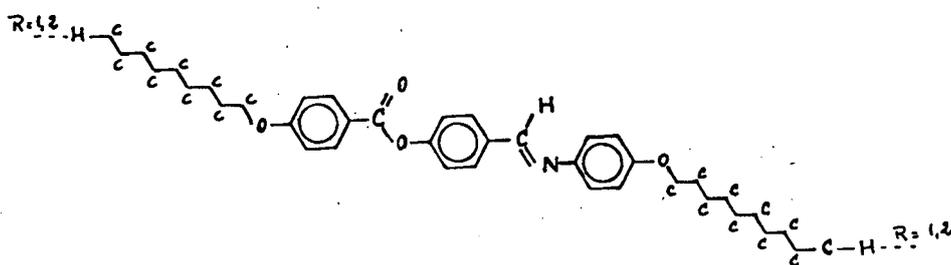
Os comprimentos das moléculas foram obtidos através dos modelos da fig. 24, e seus valores calculados da mesma maneira conforme descrito na fig. 19, incluindo o raio de van der Waals do átomo de hidrogênio.



(a)



(b)



(c)

FIGURA 24 - Representação dos modelos das moléculas dos compostos
 (a) MBBDA-1, (b) HBBDA-7 e (c) NBBDA-9.

4.2.1 - ESTUDO TERMODINÂMICO

As temperaturas ($^{\circ}\text{C}$) e as entalpias de transições (kJ/mol) dos compostos estudados se encontram na tabela III:

TABELA III - Temperaturas e Entalpias de Transição dos compostos MBBDA-1, MBBDA-7 aquecendo-o pela (a) primeira vez, (b) segunda vez e (c) terceira vez, e NBBDA-9.

MBBDA-1											
(a)	Cr 110,5	→	N - 228,9	→	I						
	ΔH=48,35		ΔH=1,63								
(b)	Cr 85	←	N - 228,6	←	I						
	ΔH=48,35		ΔH=1,75								
HBBDA-7											
(a)	Cr 64	→	Cr' 90,5	→	S _C - 167,4	→	N - 205	→	I		
	ΔH=8,75		ΔH=50,84		ΔH=1,72		ΔH=1,58				
	Cr 61,3	←	S'' 77,5	←	S' 87,5	←	S _C - 164,5	←	N - 202	←	I
	ΔH=17		ΔH=1,07		ΔH=0,72		ΔH=1,72		ΔH=1,51		
(b)	Cr 76,9	→	Cr' 87,9	→	S _C - 167,4	→	N - 205	→	I		
	ΔH=32,94		ΔH=19,38		ΔH=1,72		ΔH=1,58				
(c)	Cr 76	→	Cr' 90	→	S _C - 167,4	→	N - 205	→	I		
	ΔH=1,24		ΔH=48,34		ΔH=1,72		ΔH=1,58				
NBBDA-9											
	Cr 95,4	→	S _C - 177,4	→	N - 199	→	I				
	ΔH=55,14		ΔH=2,58								
	Cr 70	←	S'' 75,2	←	S' 88	←	S _C - 175,9	←	N - 197,2	←	I
	ΔH=24,90		ΔH=0,43		ΔH=1,30		ΔH=2,63				

O composto MBBDA-1 ao aquecer apresenta apenas a fase nemática entre a fase cristalina e a isotrópica, e o mesmo acontece ao esfriar.

O composto HBBDA-7 apresenta comportamento diferentes ao aquecer pela primeira vez (cristal virgem) e nas vezes posteriores. O comportamento varia conforme a velocidade de aquecimento Q (dada em $^{\circ}\text{C}/\text{min.}$) segundo a tabela III (a) e a fig. 27 (a). Aquecendo pela primeira vez com $Q = 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ aparece aos 64°C e uma pequena transição sólido-sólido, e aos $90,5^{\circ}\text{C}$ passa para a mesofase esmético C (S_C), que foi assim identificada pela textura mármore e parcialmente "schlieren" comparando com as figuras 62-63 do livro "Textures of Liquid Crystals"⁹. Ainda através das fotos obtidas na difração dos raios-X, conforme fig. 25, calculou-se que o comprimento da molécula nesta fase é de $33,54 \text{ \AA}$. Comparando com a tabela II verifica-se que o comprimento real da molécula do composto HBBDA-7 é aproximadamente $38,91 \text{ \AA}$, portanto maior do que o encontrado pela difração dos raios-X. Isto mostra que as moléculas estão inclinadas dentro das camadas em relação ao diretor \vec{n} com um ângulo aproximado de $30,46^{\circ}\text{C}$.

As transições de fase esmética C para a nemática ($167,4^{\circ}\text{C}$), e da fase nemática à fase isotrópica (205°C), sempre se repetem seja em qualquer tipo de variação de aquecimento da amostra.

Ao esfriar com a mesma velocidade $Q = 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, verifica-se a transição da fase isotrópica à nemática aos 202°C , e do nemático ao esmético C, aos $164,5^{\circ}\text{C}$, conforme fig. 27(a).

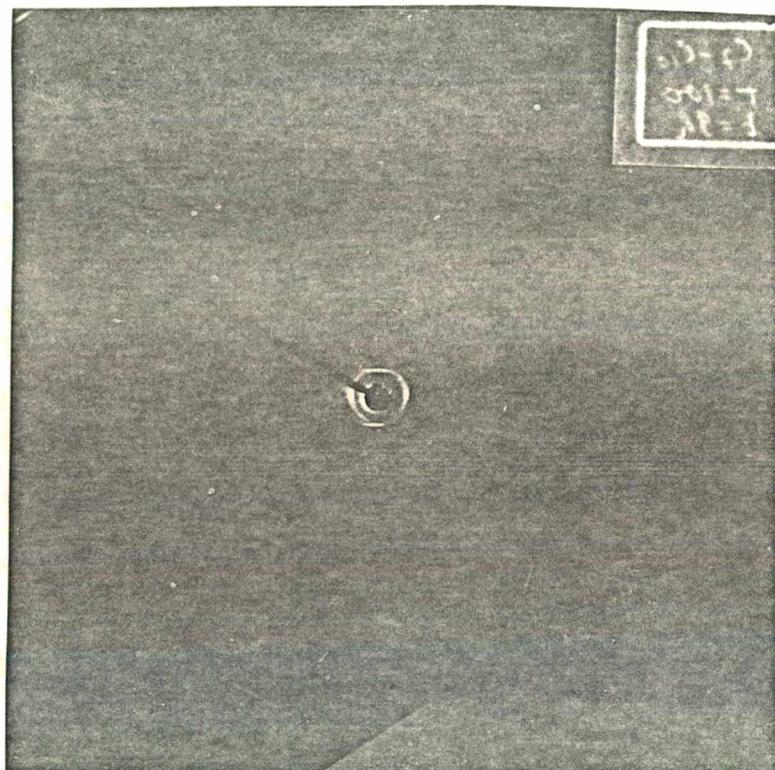


FIGURA 25 - Padrão de difração de raios-X do composto HBBDA-7 aos 100°C durante uma exposição de 9 horas.

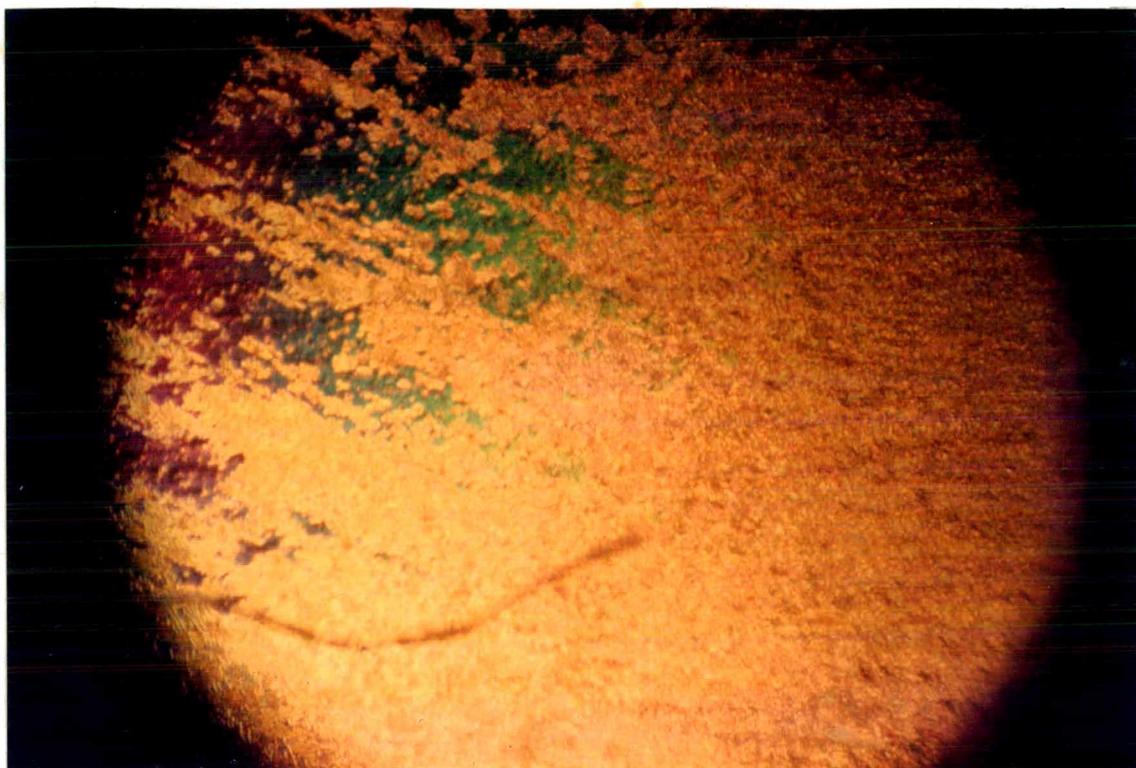


FIGURA 26 (a) - Foto da textura do composto HBBDA-7 aos 100°C quando se encontra na fase esmético C.

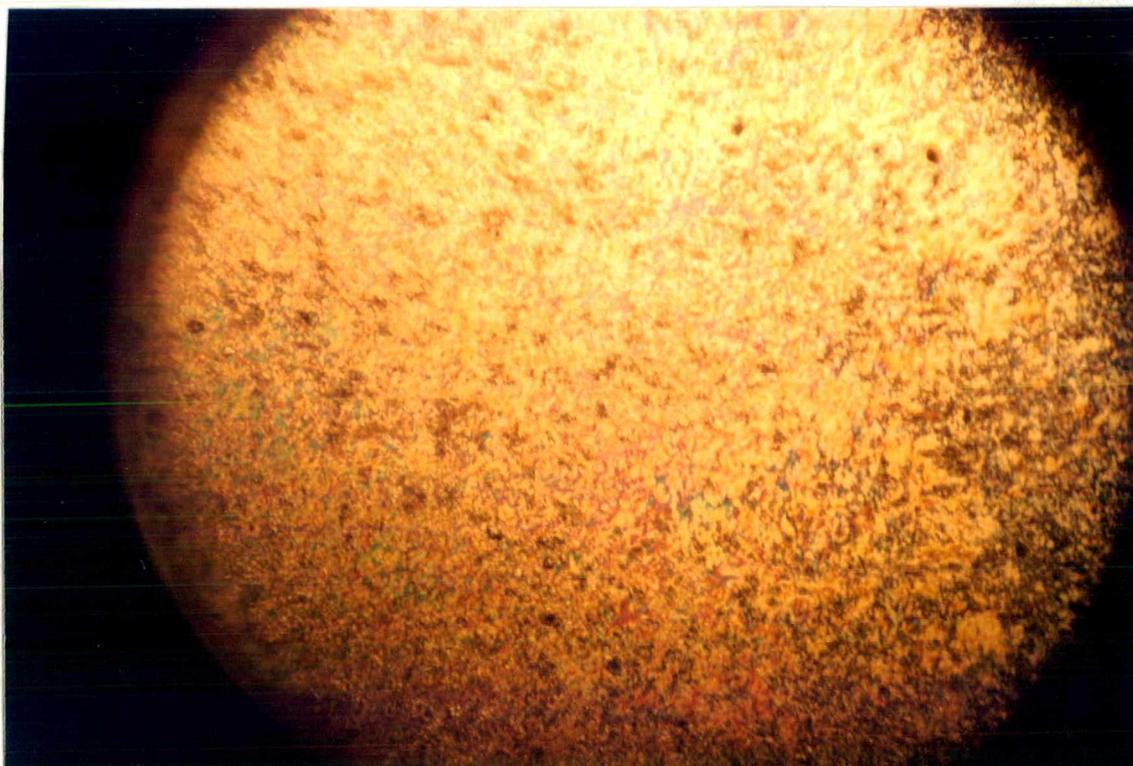


FIGURA 26 (b) - Foto da textura do composto HBBDA-7 aos 81°C (ao esfriar) apresentando uma fase esmética S'.



FIGURA 26 (c) - Foto da textura do composto HBBDA-7 aos 75°C (ao esfriar apresentando uma fase esmética S").

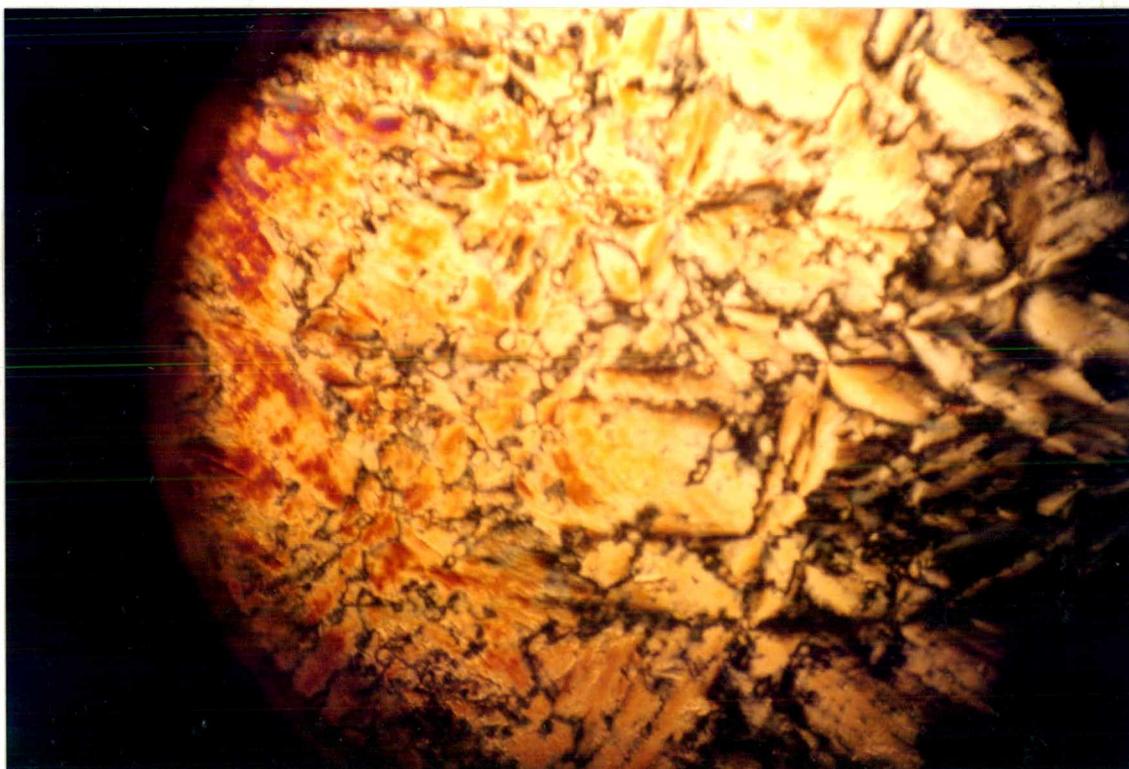


FIGURA 26 (d) - Foto do composto HBBDA-7 aos 54°C (ao esfriar encontrando-se no estado sólido).

Ainda na fig. 27(a) mostra que ao esfriá-lo existem mais duas fases esméticas S' aos 87°C e S'' aos 77,5°C e finalmente se cristaliza aos 61,3°C. Das duas fases esméticas sabe-se que são bem estruturadas. Nas figuras 26 (a), (b) e (c) observam-se as fotos das texturas do S_C, S' e S'' respectivamente, que foram tiradas mediante o uso do microscópio polarizante com máquina fotográfica acoplada. A fig. 26 (d) fornece a textura do composto, após esfriar, no estado sólido. Ainda observa-se que a fase esmética S' apresenta uma textura bem semelhante a S_C, ao passo que a da fase S'' tem uma tendência mosaica.

Aquecendo novamente com a mesma velocidade de aquecimento ($Q = 10^\circ\text{C}/\text{min}$) surge uma transição sólido-sólido aos 76,9°C conforme a tabela III (b) e a fig. 27 (a), com uma entalpia relativamente grande, porém antes de entrar em transição para o esmético C passa por uma transição exotérmica, o que nos possibilita dizer que a transição do cristalino ao esmético C sucede aos 90°C. As transições S_C → N e N → I se processam sempre com a mesma entalpia e na mesma temperatura.

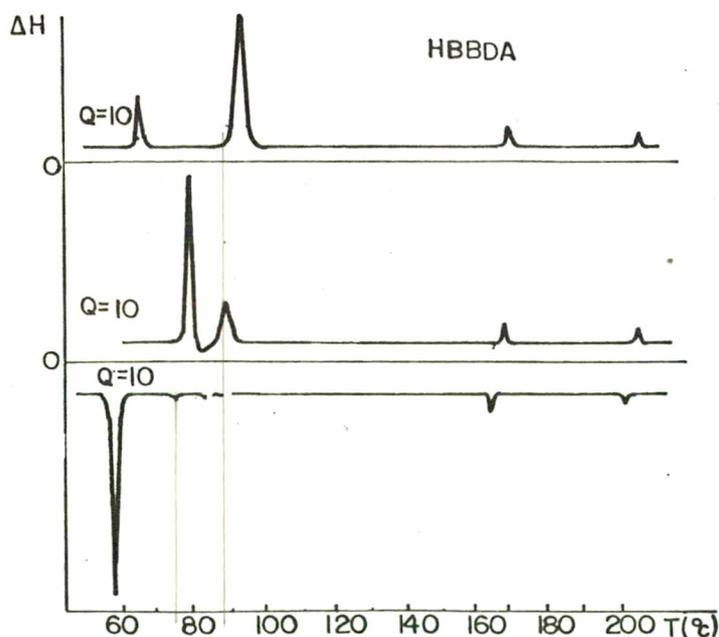


FIGURA 27 (a) - Gráfico das curvas que representam as diferentes transições de fase do composto HBBDA-7.

Após esfriar lentamente a amostra desde 205°C ($Q = 2,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) até a temperatura aproximada de 40°C e aquecendo-se em seguida, com a mesma velocidade de aquecimento, o aspecto das curvas, que representam as transições de fases, é semelhante ao ser aquecido pela primeira vez, conforme a tabela III (c) e a fig.27(b).

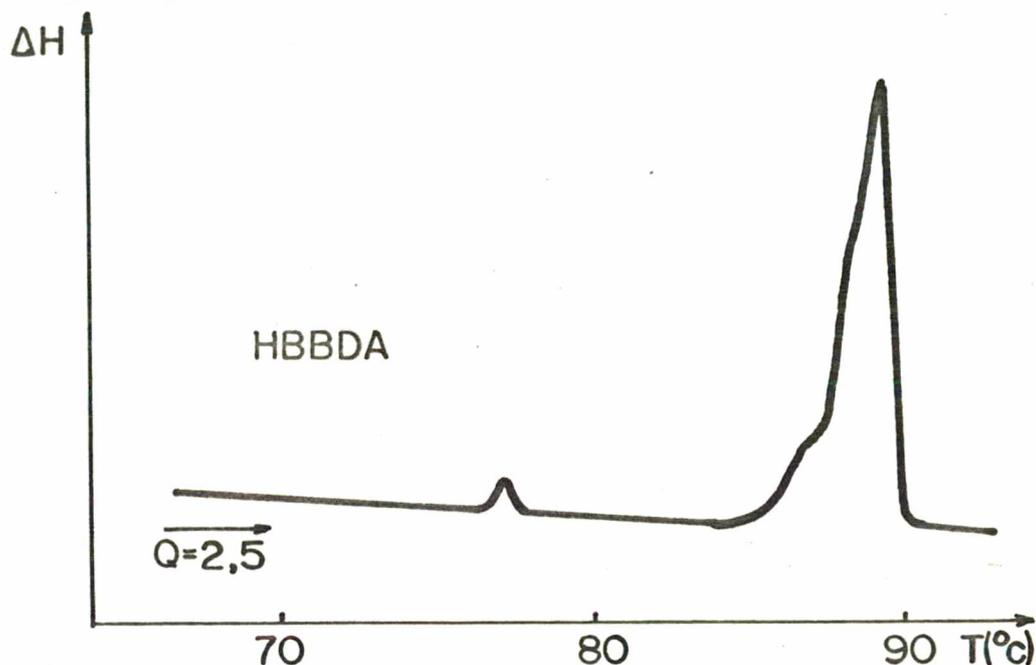


FIGURA 27 (b) - Gráfico da curva do composto HBBDA-7 quando aquecido com $Q = 2,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ após ser esfriado lentamente.

Deixando em repouso o composto durante alguns dias, após ser resfriado na razão de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, o comportamento do composto é idêntico ao representado na fig. 27(a), quando aquecido pela segunda vez com $Q = 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Mergulhando a cápsula com a amostra em um recipiente contendo nitrogênio líquido e aquecendo-se em seguida com $Q = 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, o comportamento é o mesmo quando aquecida pela primeira vez (cristal virgem), conforme a tabela III (a) e a fig. 27 (a).

Esta diferença no comportamento de compostos quando submetidos a diversas velocidades de aquecimento já foi verificada por Eidinschink⁴⁷ no composto PCH-12.

O composto NBBDA-9 ao aquecer apresenta uma transição da fase cristalina ao esmético C aos $95,4^{\circ}\text{C}$ e da fase esmética C à nemática aos $177,4^{\circ}\text{C}$ e da fase nemática à isotrópica aos 199°C . Ao esfriá-lo aparecem mais duas fases esméticas, transições do nemático ao esmético C aos $175,9^{\circ}\text{C}$, S' aos 88°C e S" aos $75,2^{\circ}\text{C}$, cujas entalpias são bem pequenas (só foram possíveis de calcular com uma sensibilidade muito grande do DSC-2).

O intervalo de temperatura (ΔT) em que os compostos se encontram na fase nemática relaciona-se inversamente com o número de átomos de carbonos da cadeia alquílica. MBBDA-1 apresenta esta fase num intervalo de $118,4^{\circ}\text{C}$, no composto HBBDA-7 a mesma aparece num intervalo de $37,6^{\circ}\text{C}$ e no NBBDA-9 apenas num intervalo de $21,6^{\circ}\text{C}$. Logo conforme aumenta o número de átomos de carbonos diminui a fase nemática e aparecem as fases esméticas, algo já verificado por Mazotko e Demus⁴⁸. Os compostos HBBDA-7 e NBBDA-9 ao aquecer apresentam a fase esmética C (S_C) e ao esfriá-lo além destas aparecem mais duas outras fases esméticas, ao passo que o composto MBBDA-1 ao esfriar apresenta as mesmas fases que aparecem ao aquecê-lo.

4.3 - ÍNDICES DE REFRAÇÃO

As medidas de índices de refração foram feitas somente para as fases nemáticas e isotrópicas, uma vez que o micro-refratômetro só fornece dados para cristais uniaxiais. Após repetidas medidas, usando lâmpada de sódio, obtém-se os dados para os compostos da série ABBDA que são representados nas tabelas IV, V e VI.

TABELA IV - Índices de refração do composto MBBDA-1.

T	ζ	n_{\parallel}	n_{\perp}	Δn	$n_{\parallel}^2 - n_{\perp}^2$
112	0,767	1,764	1,493	0,271	0,883
115	0,774	1,759	1,492	0,267	0,868
120	0,783	1,753	1,490	0,263	0,853
125	0,793	1,747	1,490	0,257	0,832
130	0,803	1,745	1,488	0,257	0,831
135	0,813	1,741	1,487	0,254	0,820
140	0,823	1,736	1,486	0,250	0,806
145	0,833	1,731	1,485	0,246	0,791
150	0,843	1,726	1,483	0,243	0,780
155	0,853	1,720	1,483	0,237	0,759
160	0,863	1,715	1,481	0,234	0,748
165	0,873	1,709	1,481	0,228	0,728
170	0,883	1,704	1,480	0,224	0,713
175	0,893	1,698	1,480	0,218	0,693
180	0,903	1,695	1,479	0,216	0,686
185	0,913	1,689	1,479	0,210	0,666
190	0,923	1,683	1,477	0,206	0,651
195	0,933	1,675	1,477	0,198	0,624
200	0,943	1,669	1,476	0,193	0,607
205	0,953	1,662	1,477	0,185	0,581
210	0,963	1,655	1,480	0,175	0,549
215	0,973	1,645	1,482	0,163	0,510
220	0,983	1,634	1,483	0,151	0,471
225	0,993	1,620	1,491	0,129	0,401
225	0,999	1,605	1,498	0,107	0,332
		N \longrightarrow I			
230	1,003		1,507		
235	1,013		1,507		
240	1,023		1,506		
245	1,033		1,505		
250	1,043		1,505		
255	1,053		1,504		
260	1,063		1,504		
265	1,073		1,503		
270	1,083		1,503		

TABELA V - Índices de refração do composto HBBDA-7.

T	ζ	$n_{//}$	n_{\perp}	Δn	$n_{//}^2 - n_{\perp}^2$
164	0,914	1,669	1,456	0,213	0,666
166	0,918	1,664	1,458	0,206	0,643
168	0,923	1,661	1,459	0,202	0,630
170	0,927	1,660	1,459	0,201	0,627
172	0,931	1,658	1,460	0,198	0,617
174	0,935	1,653	1,460	0,193	0,600
176	0,939	1,652	1,460	0,192	0,598
178	0,943	1,649	1,460	0,189	0,588
180	0,948	1,644	1,460	0,184	0,571
182	0,952	1,643	1,462	0,181	0,562
184	0,956	1,638	1,463	0,175	0,543
186	0,960	1,634	1,464	0,170	0,527
188	0,964	1,632	1,464	0,168	0,520
190	0,969	1,630	1,464	0,166	0,513
192	0,973	1,624	1,465	0,159	0,491
194	0,977	1,621	1,466	0,155	0,478
196	0,981	1,615	1,467	0,148	0,456
198	0,985	1,610	1,468	0,142	0,437
200	0,989	1,603	1,469	0,134	0,412
202	0,994	1,600	1,470	0,130	0,399
204	0,998	1,582	1,478	0,104	0,318
	N \longrightarrow I				
205	1,000		1,508		
210	1,010		1,506		
215	1,021		1,505		
220	1,031		1,502		
225	1,042		1,500		
230	1,052		1,498		

TABELA VI - Índices de refração do composto NBBDA-9.

T	ζ	n_{\parallel}	n_{\perp}	Δn	$n_{\parallel}^2 - n_{\perp}^2$
177	0,954	1,640	1,461	0,179	0,555
180	0,960	1,635	1,462	0,173	0,536
183	0,966	1,631	1,463	0,168	0,520
186	0,972	1,623	1,464	0,159	0,491
189	0,979	1,617	1,465	0,152	0,468
192	0,985	1,608	1,467	0,141	0,434
195	0,992	1,597	1,470	0,127	0,389
198	0,998	1,571	1,477	0,094	0,287
	N \longrightarrow I				
200	1,002		1,507		
205	1,013		1,505		
210	1,023		1,502		
215	1,034		1,499		
220	1,045		1,495		
225	1,056	1,491			

Aquecendo o composto, o índice de refração do raio extraordinário ($n_e = n_{\parallel}$) diminui e, o índice de refração do raio ordinário ($n_o = n_{\perp}$) aumenta, até haver a transição para a fase isotrópica (n_i), conforme as figuras 28, 29 e 30.

A diferença Δn é relativamente grande comparada com outros trabalhos realizados, por exemplo de G. Pelzl e H. Sackmann³³, o que mostra que os compostos desta série possuem grande anisotropia devido possivelmente à presença de três anéis de benzeno que constituem a parte central da molécula. Comparando Δn nos três compostos MBBDA-1, HBBDA-7 e NBBDA-9 numa mesma temperatura reduzida ($\zeta = T/T_{NI}$), onde $T(^{\circ}\text{C})$ é a temperatura em observação e $T_{NI} (^{\circ}\text{K})$ a temperatura de transição, mostra que Δn diminui com o aumento da cadeia carbônica da molécula. Isto pode ser observado na figura 37 que reúne os gráficos das figuras 31, 33 e 35 dos compostos MBBDA-1, HBBDA-7 e NBBDA-9 para $\Delta n \times \zeta$.

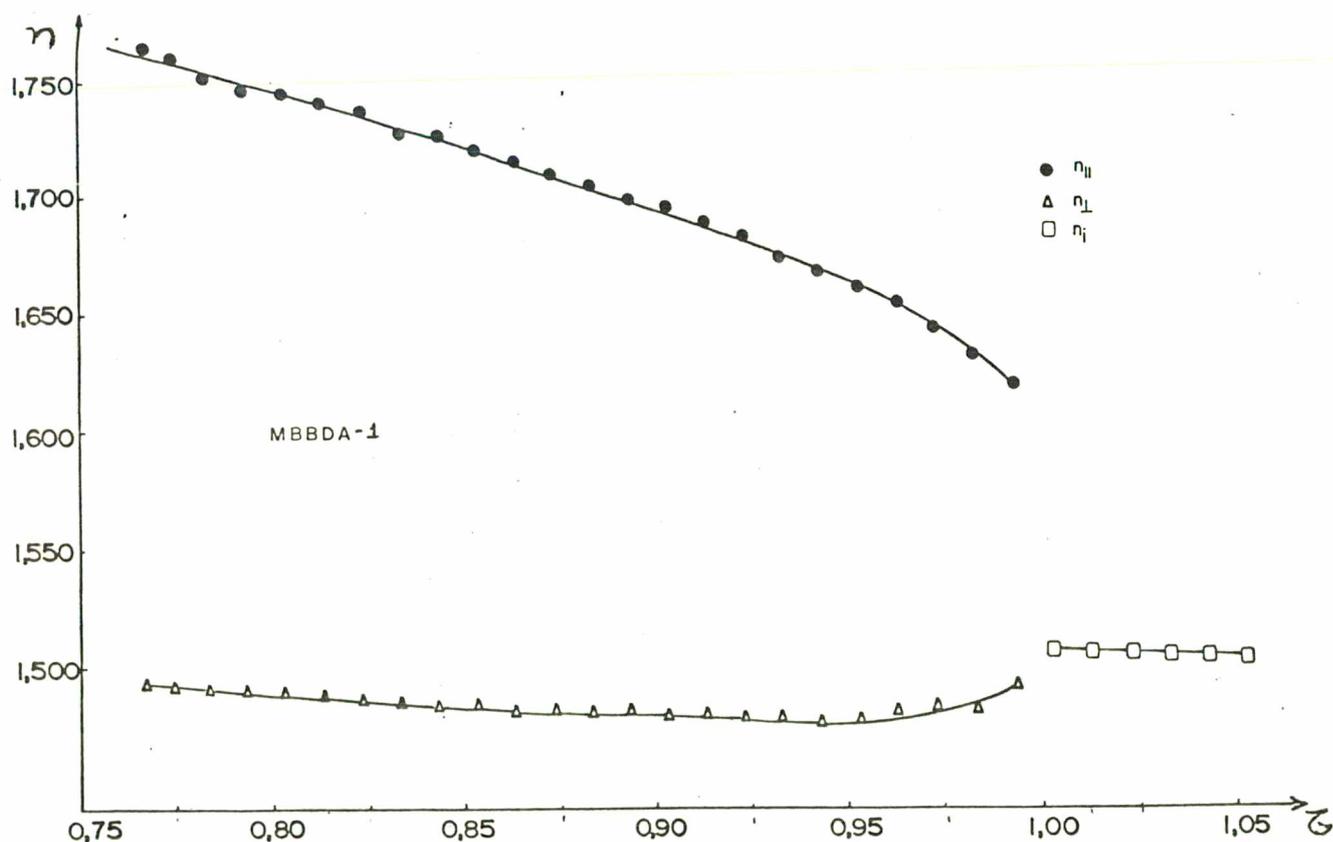


FIGURA 28 - Gráfico dos índices de refração em função da temperatura reduzida do composto MBBDA-1.

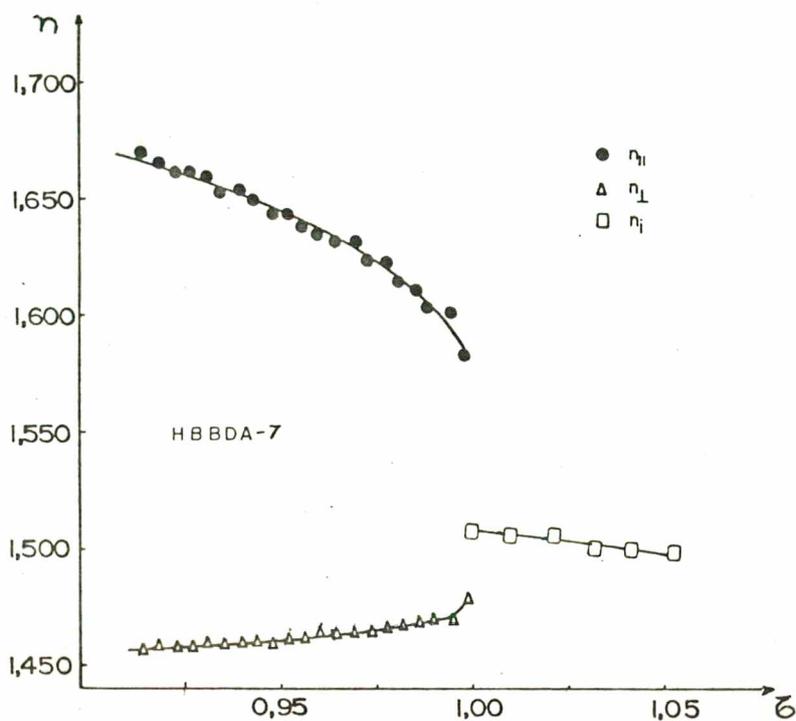


FIGURA 29 - Gráfico dos índices de refração em função da temperatura reduzida do composto HBBDA-7.

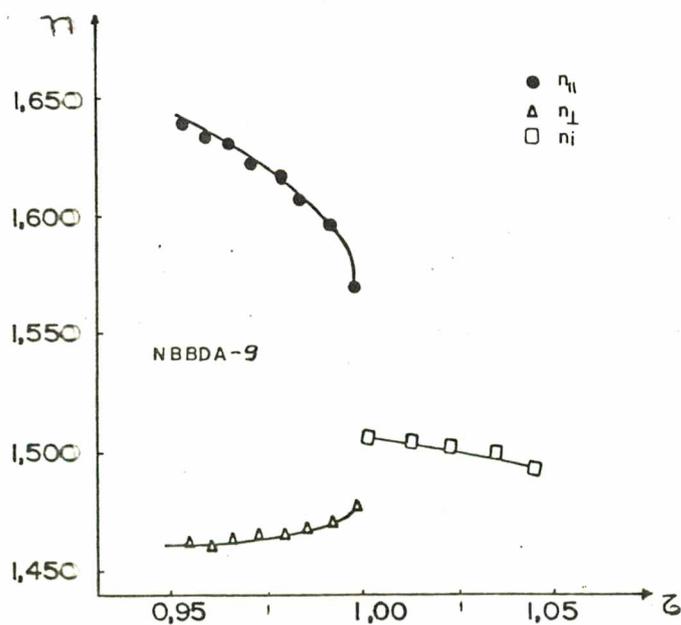


FIGURA 30 - Gráfico dos índices de refração em função da temperatura reduzida do composto NBBDA-9.

Compostos com dois ou três anéis de benzeno possuem o índice de refração grande.

Ainda se verifica que a diferença Δn de um composto em relação ao outro, de número de carbonos mais elevado, é pequeno. O que acontece é devido à alta anisotropia do composto.

A diferença ($n_{\parallel}^2 - n_{\perp}^2$) é proporcional ao grau de ordem S , uma vez que n_{\parallel}^2 é proporcional a $\langle \alpha_{\parallel} \rangle$ e n_{\perp}^2 é proporcional a $\langle \alpha_{\perp} \rangle$, possibilitando avaliar o tipo de curva que apresenta, conforme figuras 32, 34 e 36. Estas curvas são semelhantes à curva do gráfico do grau de ordem S , sem considerar valores absolutos. Não foi possível calcular o grau de ordem, por não se conseguir medir a densidade do composto, sendo que o mesmo depende dela³³. O grau de ordem também diminui com o aumento da cadeia carbônica da molécula.

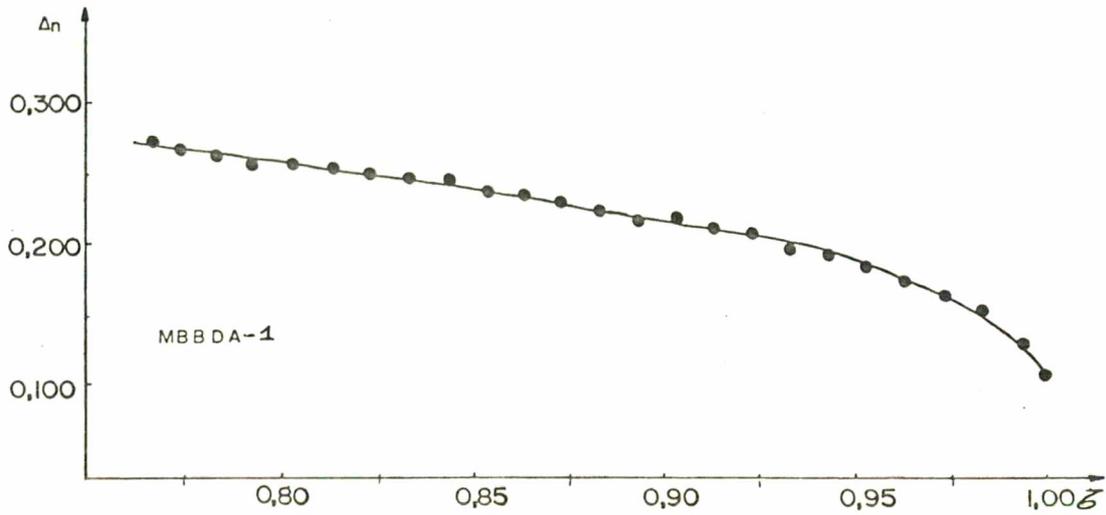


FIGURA 31 - Gráfico das diferenças ($\Delta n = n_{//} - n_{\perp}$) dos índices de refração extraordinário e ordinário em função da temperatura reduzida do composto MBBDA-1.

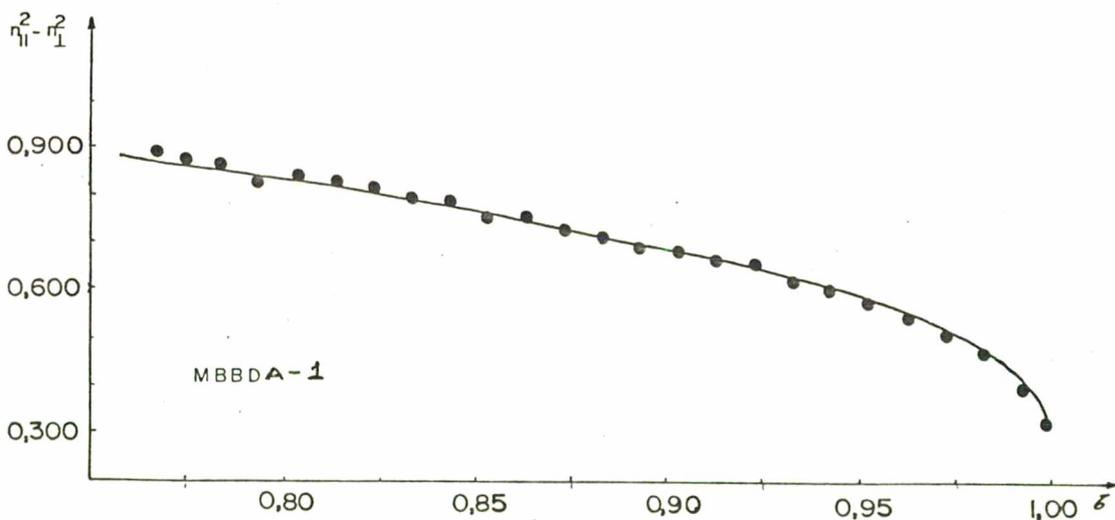


FIGURA 32 - Gráfico que representa a senelhança do grau de ordem em função da temperatura reduzida do composto MBBDA-1.

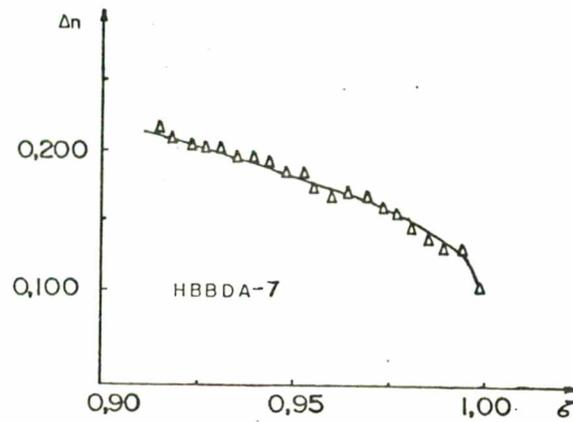


FIGURA 33 - Gráfico da diferença dos índices de refração extraordinário e ordinário ($\Delta n = n_{//} - n_{\perp}$) em função da temperatura reduzida do composto HBBDA-7.

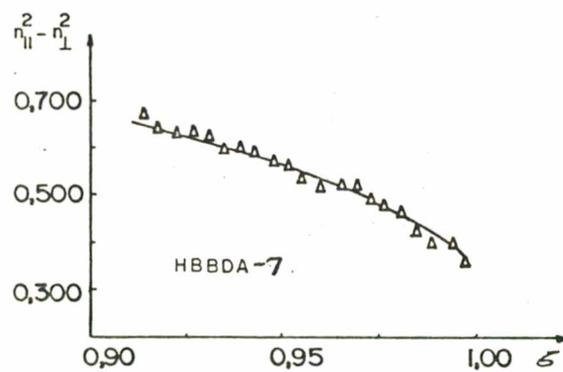


FIGURA 34 - Gráfico que representa a semelhança da curva do grau de ordem em função da temperatura reduzida do composto HBBDA-7.

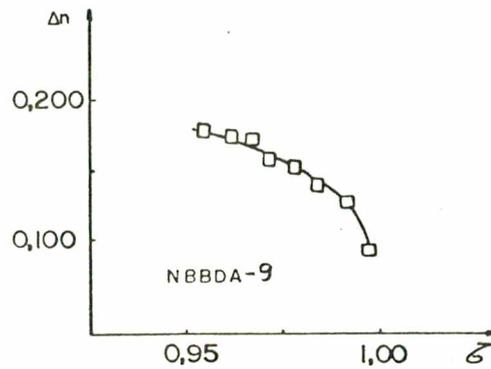


FIGURA 35 - Gráfico que representa a diferença dos índices de refração extraordinário e ordinário em função da temperatura reduzida do composto NBBDA-9.

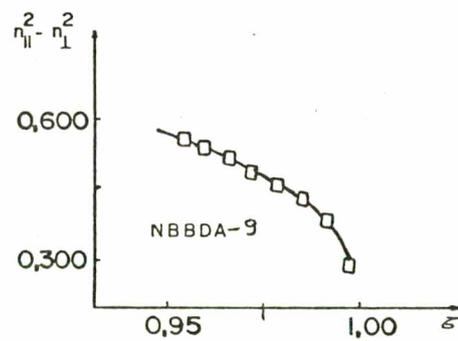


FIGURA 36 - Gráfico que representa a semelhança da curva do grau de ordem em função da temperatura reduzida do composto NBBDA-9.

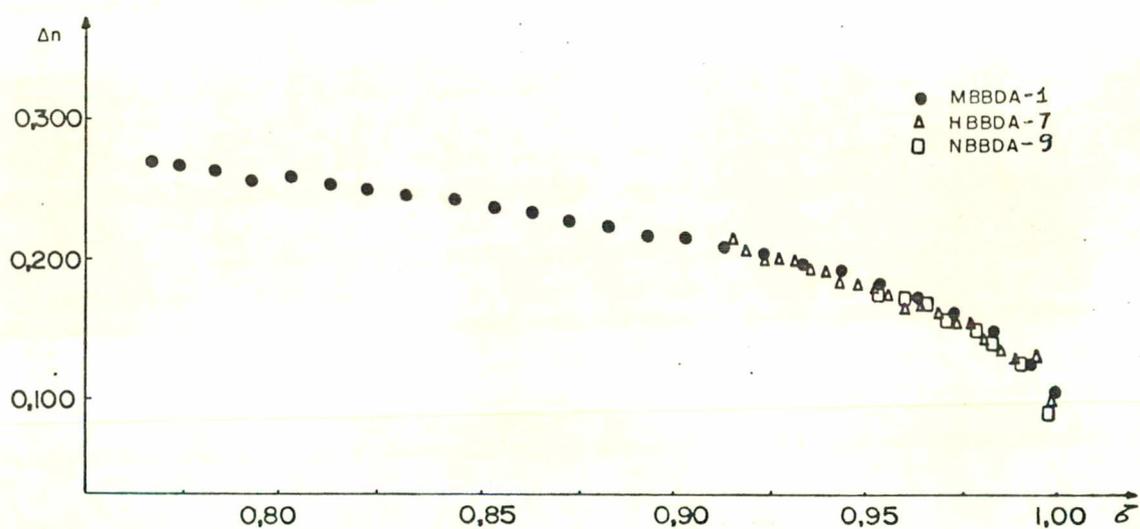


FIGURA 37 - Gráfico da diferença dos índices de refração extraordinário e ordinário em função da temperatura reduzida dos compostos MBBDA-1, HBBDA-7 e NBBDA-9.

CAPÍTULO V

CONCLUSÃO

Do composto 4-cianometano-4' (4"-n-pentilciclohexil)-bifenilo constata-se, mediante o uso do DSC-2 e raios-X, as seguintes transições de fase

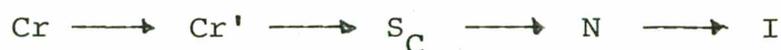


Durante a fase esmética B verifica-se através do microscópio uma pequena variação na textura que, com o uso do aparelho de raios-X, foi identificada como mudança no empacotamento das moléculas nas camadas.

Os compostos da série p(p'-n-alcoxibenzoiloxi)benzideno-p"-n-decanoxianilina são analisados para cadeias carbônicas com $n = 1, 7$ e 9 . O estudo termodinâmico realizado com estes compostos mostraram que o MBBDA-1 não apresenta fase esmética e consequentemente uma fase nemática num intervalo de temperatura de $118,4^\circ\text{C}$. Sendo a ordem das transições das fases tanto ao aquecer como ao esfriá-lo



Para os compostos com 7 e 9 carbonos na cadeia alquílica, HBBDA-7 e NBBDA-9, respectivamente, os comportamentos são idênticos, sendo as transições da fase ao aquecê-los na ordem



e ao esfriá-los



Ao aquecê-los aparece uma transição de fase sólido-sólido e, em seguida, uma fase esmética não estruturada, identificada através dos raios-X e texturas observadas no microscópio como esmético C. O intervalo de temperatura em que ocorre a fase nemática é menor quanto maior for o número de carbonos da cadeia carbônica e consequentemente aparecem as fases esméticas. A fase esméticas S' tem muita semelhança com o esmético C, porém com pequenas variações na textura. Na fase esmética S'' a textura varia apreciavelmente com tendência mosaica.

Os índices de refração obtidos na fase nemática dos compostos da série p(p'-n-alcóxibenzoiloxi)-benzilideno-p''-n-decanoxianilina, através do micro-refratômetro apresentam valores esperados para os anéis benzênicos que os mesmos possuem, a variação com o aumento da cadeia carbônica e o intervalo de temperatura em que se encontram na fase nemática. Comparando com outros compostos⁶ observa-se que, estes com três anéis benzênicos, possuem grandes índices de refração, diminuindo, porém com o aumento da cadeia carbônica.

BIBLIOGRAFIA

01. CHANDRASEKHAR, S., Liquid crystals. Cambridge, University Press, 1977.
02. SHENG, P. WOJTOWICZ, P. & PRIESTLEY, E.P., Introduction to liquid crystals. New York, Plenum Press, 1979.
03. BROWN, G.H. & GROOKER, P.P., News Chem. Engin., special report: 25-36, 1983.
04. LITSTER, J.D. & BIRGENAU, R.J., Phys. Today, 35(5): 26-33, 1982.
05. DANIELSSON, I. Lyotropic mesomorphis, Adv. Chem. Ser., 152: 13-27, 1976.
06. MÜLLER, H.J., Untersuchungen des flüssigkristallinen zustandes einiger biphenylclohexane. Dissertação de Tese de Doutorado da Physilalische Chemie und Chemische Technologie de Te chnischen Hochschule Darmstadt, Alemanha Ocidental, 1982.
07. MC MILLAN, W.L., J. Phys., 36(C₁): 103-5, 1975.
08. GENNES, P.G., The Physics of liquid crystals. Oxford, Claredon Press, 1974.
09. DEMUS, D. & RICHTER, L., Textures of liquid crystals. Leipzig, A Verlag Chemic Publication under licence from VEB Deutscher Verlag für Grundstiffindustrie, 1978.
10. AZÁROFF, L.V., Mol. Cryst. Liq. Cryst., 60: 73-98, 1980.
11. VRIES, A. de, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 63: 215-30, 1981.
12. BRYAN, R.F. et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst., 104: 257-64, 1984.
13. WEHR, M.R. & RICHARD Jr., J.A., Física do átomo. São Paulo , Universidade de São Paulo, 1965.
14. DIELE, S. & BRAND, P., Mol. Cryst. Liq. Cryst., 17: 163-9, 1972.
15. GANE, P.A., LEADBETTER, A.J. & WRIGHTON, P.G., Mol. Cryst. Liq. Cryst., 66: 247-66, 1981.
16. PEEINER, H., Mol. Cryst. Liq. Cryst. 114: 103-11, 1984.

17. GOODBY, J.W., Mol. Cryst. Liq. Cryst. (Lett.) 92: 171-7, 1983.
18. BILLARD, J., Ferroelectrics , 58: 81-99, 1984.
19. AMORÓS, J.L., BUERGER, M.J. & AMORÓS, M.C., The Laue Method.
New York, Academic Press, 1975.
20. GUINIER, A., X-ray diffraction, San Francisco, W.H. Freeman,
1963.
21. AZÁROFF, L.V., Elements of X-ray crystallography. New York, Mac
Graw-Hill, 1968.
22. KITTEL, C., Introduction to solid state physics. 4. ed. New
York, J. Wiley & Sons, 1971.
23. WOLFEL, E.R., Teorie and prazis der röntgenstrukturanalyses.
2. ed. Braunschwei, Friedr. Vieweg & Sohn, 1981.
24. VRIES, A., Mol. Cryst. Liq. Cryst., 20: 119-31, 1973.
25. VRIES, A. de, EKACHAI, A. & SPIELBERG, N., J.Phys., 40(C-3)
147-52, 1979.
26. VRIES, A. de, Pramāna, Suppl. 1: 93-113, 1975.
27. WAHLSTROM, E.E., Cristalografia ótica. Rio de Janeiro, Ao li
vro Técnico, 1969.
28. JEU, W.H. de, Physical properties of liquid crystalline mate
rials. London, Gordon and Breach Science, 1980.
29. STUART, A. & HARTSHORNE, N.H., Crystals and the polarizing
microscope. 4. ed. London, E. Arnold, 1970.
30. GAY, P., An introduction to crystal optics. London, Logmans,
Green and Co Ltd, 1967.
31. BORN, M. & WOLF, E., Principles of optics. Oxford, Pergamon
Press, 1970.
32. JACKSON, J.D., Classical eletrodynamics, 2. ed. New York,
J. Wiley & Sons, 1962.
33. PELZ, G. & SACKAMANN, H., Symp. Faraday Soc., 5: 68-88, 1971.
34. SUBRAMHANYAM, H.S., Mol. Cryst. Liq. Cryst., 28: 201-15, 1973.

35. MADHASIDANA, N.V., SHASHIDHAR, R. & CHANDRASKHAR, S.,
Mol. Cryst. Liq. Cryst., 13: 61-7, 1971.
36. VUCKS, M.F., Opt. Spectrosc., 20, 1966.
37. JEU, W.H. de, & BORDEWIJK, P., J.Chem. Phys., 68: 109-15, 1978.
38. BOETTCHER, C.J.F., Theorie of electric polarization. 2. ed.
Amsterdam, Elsevier, 1973, V. 1.
39. BRENNAN, W.P., Application of differential scanning calorimetry
for the study of phase transitions. Norwalk, Perkin-Elmer,
Connecticut 06856.
40. BRENNAN, W.P. & GRAY, A.P., The calorimetric precision and accu-
racy of a scanning calorimeter. Norwalk, Perkin-Elmer Cor-
poration 00517.
41. Model DSC-2 Differential scanning calorimeter. Norwalk,
Perkin-Elmer Connecticut, 1978.
42. PELLA, E. & NEBULONI, M., J.of Thermal Anal., 3: 229-46, 1971.
43. NAVARD, P. & COX, R., Mol. Cryst. Liq. Cryst.(Lett.) 102: 261-4,
1984.
44. NAVARD, P. & HAUDIN, J.M., J. Thermal Anal., 29: 405-14, 1984.
45. CHANDRASEKHAR, S., ed. Liquid crystals. London, Heyden, 1980,
p. 65-79.
46. ASHCROFT, N.W. & MERMIN, N.D., Solid state physics. Philadel-
phia, Saunders College, 1976.
47. EIDENSCHINK, R., Mol. Cryst. Liq. Cryst., 112: 181-8, 1984.
48. MARZOTKO, D. & DEMUS, D., Pāramna - supl. 1: 189-213, 1975.