

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

CRISTAL LÍQUIDO ESMÉTICO À TEMPERATURA AMBIENTE
ESTUDADO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X: 4-HEPTILOXI
BENZILIDENO-4'- δ -METILHEXILANILINA


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

NIVALDO CABRAL KUHNEN

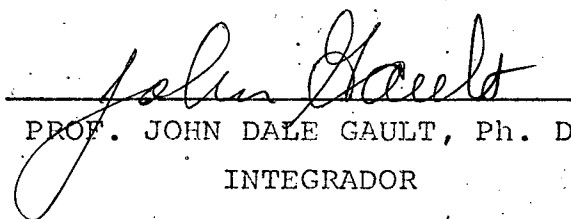
DEZEMBRO - 1975

ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO
DO TÍTULO DE "MESTRE EM CIÊNCIA"

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




PROF. DAVID B. CHUNG, Ph. D.
ORIENTADOR

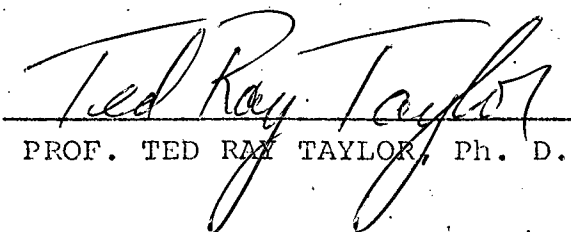


PROF. JOHN DALE GAULT, Ph. D.
INTEGRADOR

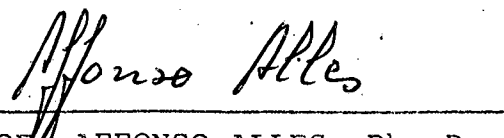
BANCA EXAMINADORA:



PROF. DAVID B. CHUNG, Ph. D.



PROF. TED RAY TAYLOR, Ph. D.



PROF. AFFONSO ALLES, Ph. D.

À HILDA E YURI

A G R A D E C O

Aos Professores David B. Chung, Ted Ray Taylor
e John Dale Gault

pela orientação

Ao Professor Ying-Yen Hsu

pela síntese da amostra estudada

À UFSC, ao BNDE e ao CNPq

pelo suporte financeiro

H O M E N A G E M P Ó S T U M A

À memória dos colegas José Leopoldo Soares e Paulo Roberto Martins que me acompanharam nos primeiros passos deste trabalho.

S U M Á R I O

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
1.1 - Raios X como método de análise	1
1.2 - Cristais Líquidos	5
 CAPÍTULO 2 - EQUIPAMENTO E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .	16
2.1 - Equipamento	16
2.2 - Procedimento Experimental	19
2.2.1 - Preparação da amostra	19
2.2.2 - Calibração do forno	22
2.2.3 - Medidas da distância amostra-filme e medidas dos diâmetros dos anéis de difração	22
 CAPÍTULO 3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
3.1 - Resultados	26
3.1.1 - A fase esmética III	26
3.1.2 - A fase esmética II	27
3.1.3 - A fase esmética I	39
3.2 - Discussão	39
3.2.1 - Fase esmética I	44
3.2.2 - Fase esmética III	48
3.2.3 - Fase esmética II	60
 CAPÍTULO 4 - CONCLUSÃO	64

F I G U R A S

FIGURA 1	- Diagrama hipotético de níveis energéticos para raios X	2
FIGURA 2	- Construção para obter a relação da difração de Bragg	6
FIGURA 3	- Relacionamento entre X, Y, θ	8
FIGURA 4	- Representação esquemática das moléculas segundo a sua ordem estrutural	11
FIGURA 5	- Bloco de latão onde se coloca o capilar com a amostra	17
FIGURA 6	- Esquema geral da montagem	20
FIGURA 7	- Gráfico da temperatura da amostra versus ΔT .	23
FIGURA 8	- Fotografia de raios X da fase esmética III do 7- δ -6 obtida à temperatura ambiente (21 °C) ..	28
FIGURA 9	- A espessura da camada versus temperatura para o esmético III	32
FIGURA 10	- Fotografia de raios X da fase esmética II do 7- δ -6 obtida à temperatura de 49 °C	34
FIGURA 11	- A espessura da camada como função da temperatura para o esmético III, II e I	36
FIGURA 12	- Fotografia de raios X da fase esmética I do 7- δ -6 obtida à temperatura de 57 °C	41
FIGURA 13	- Modelo estrutural da molécula do 7- δ -6	45
FIGURA 14	- Modelo das fases esméticas com inclinação	50

FIGURA 15 - Modelo para o esmético III e esmético II	52
FIGURA 16 - Modelo das fases esméticas sem estiramento ...	54
FIGURA 17 - Modelo das fases esméticas com interpenetração	56
FIGURA 18 - Modelo das fases esméticas com interpenetração mostrando o radical δ -metil	58
FIGURA 19 - Gráfico de ϕ versus temperatura	62

Q U A D R O S

QUADRO 1	- Ponto de fusão das substância padrões.....	22
QUADRO 2	- Posição dos anéis externos e valores da distância intermolecular (D) para o esmético III como função da temperatura	30
QUADRO 3	- Posição do anel interno e valores da espessura das camadas (d) para o esmético III como função da temperatura.....	31
QUADRO 4	- Posição do anel interno de difração do esmético II e do esmético I e valores da espessura das camadas (d) como função da temperatura	36
QUADRO 5	- Os valores da distância intermolecular para o esmético II, esmético I e fase isotrópica (I) como função da temperatura	40
QUADRO 6	- Valores dos comprimentos das ligações do 7- δ -6	47

R E S U M O

A literatura registra o 4-heptiloxiben-
zilideno-4'- δ -metilhexilanilina (7- δ -6) com tres fases esméticas
com temperaturas de transição a 1,5 °C (S_{III}), 44,1 °C (S_{II}),
53,9 °C (S_I) e o ponto isotrópico a 60,4 °C. O composto foi es-
tudado no intervalo de 21 °C a 72,5 °C, pelo método de difração
de raios X em filme plano. A distância intermolecular foi calcula-
da como 4,495 Å para o S_I , 4,47 Å para o S_{II} e 4,05 Å, 4,24 Å,
4,43 Å, 4,90 Å para o S_{III} . A distância entre as camadas foi
calculado como 28,535 Å para o S_I , 26,049 Å para o S_{III} e com um
valor que varia continuamente de 28,535 Å para 26,049 Å na faixa
de temperatura do S_{II} .

Com bases nestes parâmetros foram pro-
postos tres possíveis modelos estruturais para o composto.

A B S T R A C T

4-heptiloxylbenzilidene-4'- δ -methylhexylaniline (7- δ -6) has been reported in literature as having three smetic phases, with transition temperatures 1,5 °C (S_{III}), 44,1 °C (S_{II}), 53,9 °C (S_I), and clearing point 60,4 °C. The compound was studied in the range of 21 °C - 72,5 °C by flat film X-Ray diffraction method. The intermolecular distance were calculated as 4,495 Å for S_I , 4,47 Å for S_{II} and 4,05 Å, 4,24 Å, 4,43 Å, 4,90 Å for S_{III} . The distance between the layers were 28,535 Å for S_I , 26,049 Å for S_{III} and a value that varied continuously from 28,535 Å to 26,049 Å in the S_{II} temperature range.

Based on these parameters, three possible structural models for the compound are proposed.

C A P Í T U L O 1

INTRODUÇÃO

1.1 - RAIOS X COMO MÉTODO DE ANÁLISE

O estudo da matéria teve um grande impulso com o descobrimento dos raios X por Roentgen. Quando um feixe de elétrons se choca com um material alvo, os elétrons geralmente perdem velocidade por interações múltiplas com os elétrons do alvo. A energia perdida se converterá numa radiação X, com um nítido comprimento de onda mínimo (λ_{\min}). O limite do comprimento de onda é dado por

$$\lambda_{\min} = \frac{h c}{V e} = \frac{12.396}{V} \quad (1)$$

onde:

λ = comprimento de onda (em ângstrom)

h = constante de Planck

c = velocidade da radiação eletromagnética no vácuo

e = carga eletrônica

V = potencial de aceleração

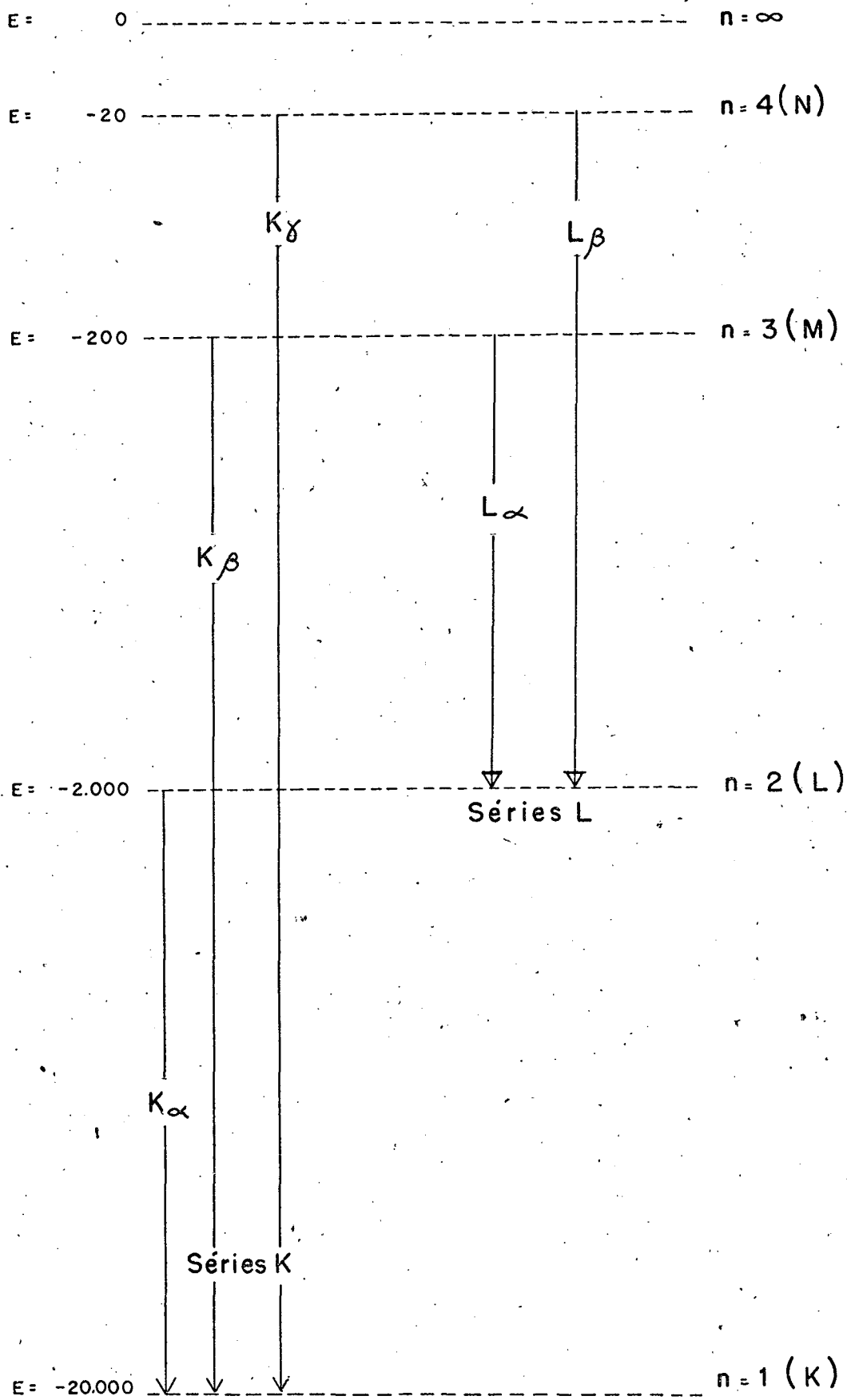
1 Å = 10^{-10} m

À medida que o potencial cresce, atinge-se um ponto em que a energia é suficiente para remover completamente um elétron fora do átomo do alvo. Então outro elétron cai no seu lugar, com emissão de um fóton de radiação com um comprimento de onda dependente dos níveis de energia envolvidos e, portanto, característico do elemento. Supomos que o material hipotético, cujo diagrama de níveis de energia está na FIGURA 1¹, seja alvo de uma válvula de raios X, a que se aplicou diferença de potencial de 50000 V. A maioria dos elétrons dissipam energia sob forma térmi-

FIGURA 1 - DIAGRAMA HIPOTÉTICO DE NÍVEIS ENERGÉTICOS PARA RAIOS X

E = Energia em eV

n = Número quântico principal



ca. Alguns que incidem, sofrem colisões, produzindo quanta de radiação, cuja energia é igual a perdida no choque. Assim, produzem-se raios X com faixa contínua de comprimento de onda cujo limite inferior é $0,248 \text{ \AA}$ (Equação 1). Alguns elétrons do feixe incidente sofrem choques que causam a remoção dos outros, nas diversas camadas do alvo. Como os elétrons emitidos pelo cátodo adquirem energia de 50000 eV, podem remover elétrons, não só das camadas mais externas como também da camada K. Preenchida a falha na camada K por um elétron da camada L, o fóton emitido possui comprimento de onda $0,689 \text{ \AA}$ (Equação 1), chamado comprimento de onda da raia K_{α} . Preenchida a falha da camada K por um elétron da camada M, produz-se a radiação K_{β} , mais energética, de comprimento de onda $0,626 \text{ \AA}$.

As válvulas de descargas produzem raios X, fazendo raios catódicos (elétrons) bombardearem um alvo sólido. A fonte de elétrons é um filamento aquecido e as válvulas não possuem gás residual existindo um alto vácuo (10^{-6} mm). O alvo é feito de diversos elementos, geralmente, um metal que possui um alto ponto de fusão e elevado número atômico. Exemplo: cobre. Na produção de raios X há grande dissipação de calor no alvo, que geralmente é ôco, permitindo circulação de água. Outro elemento importante é a fonte de alta tensão, necessária à aceleração dos elétrons.

Frequentemente pode-se obter um feixe monocromático por meio de um filtro que consiste de um elemento que tem um pico de absorção crítica, exatamente no comprimento de onda correto, para isolar uma linha característica proveniente do alvo fonte.

A equação para a difração de uma rede, que consiste de uma placa transparente que possui um grande número de linhas paralelas bem finas riscadas sobre ela,

$$n \lambda = d \sin \phi \quad (2)$$

onde:

n = qualquer número inteiro (1, 2, 3...) chamado ordem

λ = comprimento de onda da radiação

d = distâncias entre as linhas adjacentes

ϕ = ângulo de desvio

pode-se aplicar aos raios X. Imaginemos uma frente de onda incidindo sobre a superfície de um cristal. Cada átomo se torna uma fonte de raios X espalhados. Em geral, estas fontes se combinam destrutivamente, quando se encontram por acaso. Para haver interferência construtiva, é necessário que se verifiquem duas condições. Primeiro, que o ângulo de incidência seja igual ao ângulo de reflexão. A segunda condição impõe restrições sobre os comprimentos de onda, capazes de se refletirem por um cristal, cujas camadas ficam separadas pela distância d . A FIGURA 2 representa tres camadas de um cristal. De acordo com a primeira condição, o feixe refletido faz um ângulo θ com a superfície. Os raios refletidos na segunda camada percorrem uma distância maior que os refletidos na primeira. A fim de reforçar as reflexões nas diversas camadas, é necessário que as distâncias adicionais sejam múltiplos do comprimento de onda dos raios X, $n\lambda$. Assim, a segunda condição é traduzida pela equação (3) denominada equação de Bragg

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (3)$$

A técnica mais simples para obter dados relativos a difração de raios X é a do método do pó, empregado pela primeira vez por P. Debye e P. Scherrer. Em lugar de um cristal único sob uma orientação definida em relação ao feixe de raios X, toma-se uma certa quantidade de cristais finamente divididos e com orientação aleotrópica. A montagem experimental é ilustrada na FIGURA 3². O pó está contido num capilar de vidro de paredes delgadas. Entre os muitos cristais pequenos, orientados ao acaso, existirão alguns, para cada conjunto de planos, que estão no ângulo adequado de reflexão para os raios X.

1.2 - CRISTAIS LÍQUIDOS

Em 1888 Reinitzer observou pela primeira vez fusões mesomórficas, porém problemas estruturais de tais fu-

FIGURA 2 - CONSTRUÇÃO PARA OBTER A RELAÇÃO DA
DIFRAÇÃO DE BRAGG

A = Camada de átomos

θ = Ângulo de Bragg

abc = Distância adicional a ser percorri
da pela radiação que atinge a se-
gunda camada

d = Distância entre as camadas

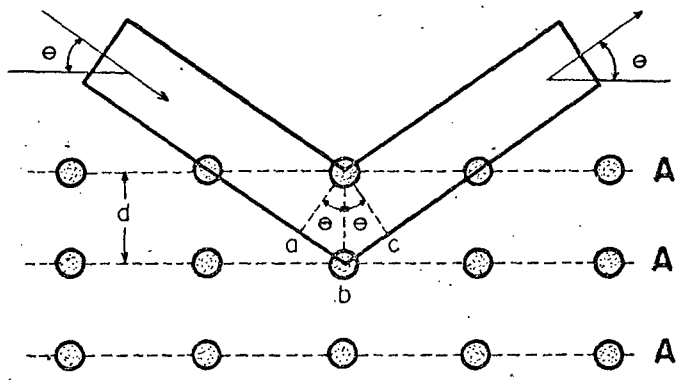


FIGURA 3 - RELACIONAMENTO ENTRE X, Y e θ

A = Raios X incidentes

B = Amostra

C = Raios X difratados

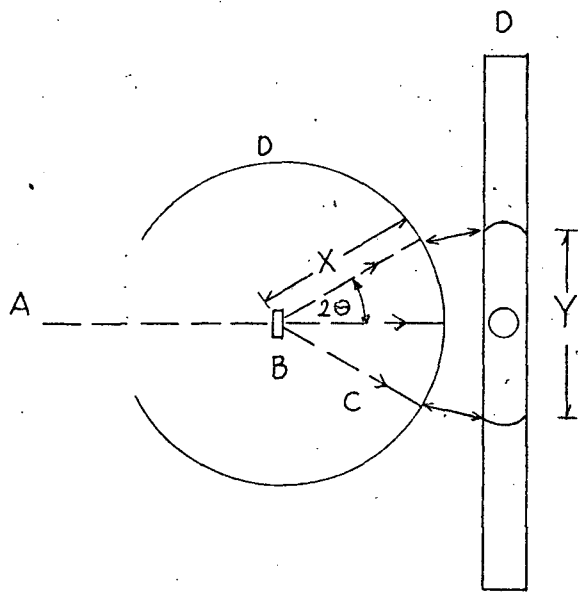
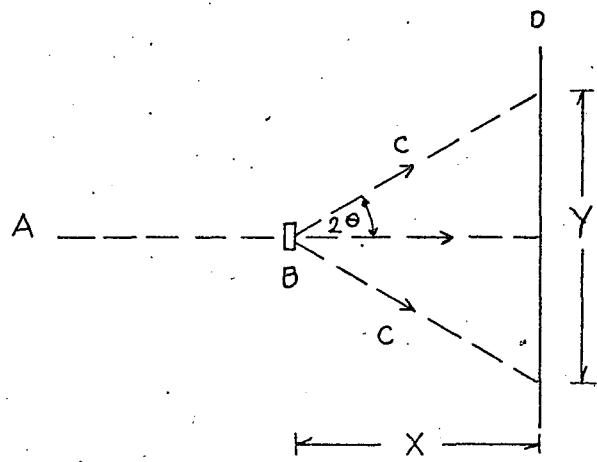
D = Filme

X = Distância amostra-filme

Y = Diâmetro do anel de difração

θ = Ângulo de Bragg

Na figura inferior o filme aparece primeiro envolvendo a amostra e depois estirado para mostrar o anel de difração.

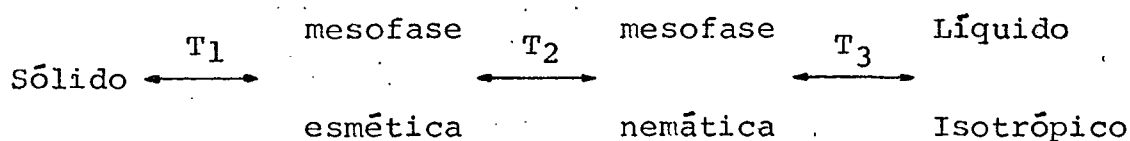


sões não tem sido até hoje perfeitamente solucionados. Os cristais líquidos são classificados em dois grupos: Cristais Líquidos Termotrópicos e Cristais Líquidos Liotrópicos.

Os Cristais Líquidos Termotrópicos são de terminadas substâncias orgânicas em estados de agregação, formados em estágio de fusão, quando calor insuficiente é fornecido para levar a transição até líquido isotrópico normal. Os cristais líquidos são fortemente anisotrópicos em algumas de suas propriedades embora possam por si só ter a mobilidade de um fluido. Os pontos entre a fase termotrópica e a fase sólida ou então a fase termotrópica e a fase líquida, normalmente, são transições de primeira ordem. Uma dada substância pode ter várias fases mesomórficas e estas também são separadas, geralmente, entre si por pontos de transição de primeira ordem.

Os Cristais Líquidos Liotrópicos são os que ocorrem em soluções, das quais, as mais conhecidas são as soluções aquosas de sabão (detergentes). Determinados compostos quando tratados com solventes formam sistemas que não são nem sólidos e nem líquidos; são de caráter intermediário entre esses dois extremos. Um excesso do solvente torna o Cristal Líquido Liotrópico uma solução verdadeira e a evaporação torna-o um sólido. As moléculas quando em solução ficam orientadas e por isso apresentam propriedades anisotrópicas. Pequenas variações na composição ou nas propriedades físicas e químicas podem afetar, mudar ou destruir a fase liotrópica.

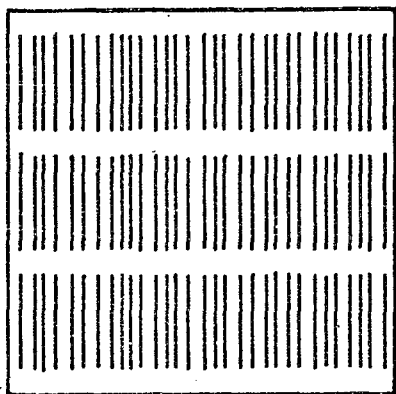
Os Cristais Líquidos Termotrópicos são classificados em nemáticos, esméticos e colestéricos. A mudança de fase mesomórfica ocorre na seguinte ordem de temperatura $T_1 < T_2 < T_3$.



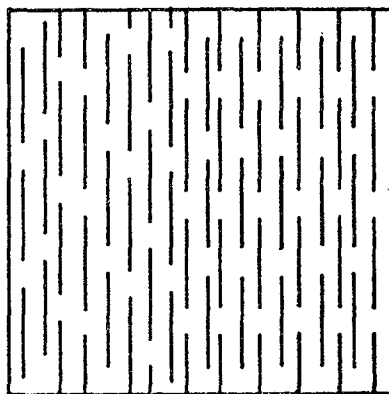
Um esquema das estruturas das fases mesomórficas é apresentado na FIGURA 4. O cristal líquido nemático difere estruturalmente dos líquidos isotrópicos normais, somente

FIGURA 4 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS MOLÉCULAS
SEGUNDO A SUA ORDEM ESTRUTURAL

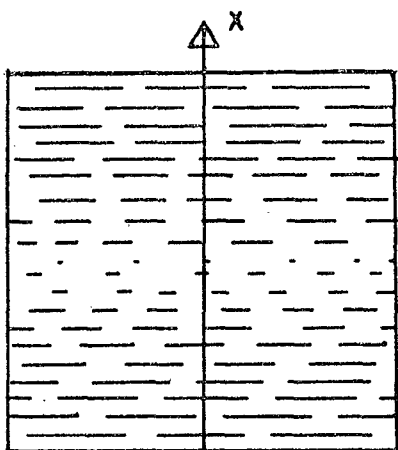
As moléculas alongadas são representadas como segmentos de reta: cristal líquido esmétrico (a); cristal líquido nemático (b); cristal líquido colestérico (c); fluido isotrópico (d). Na fase colestérica as moléculas giram através de 180° com relação ao eixo dos x.



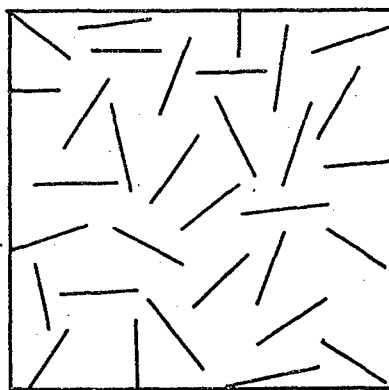
a



b



c



d

por ter uma orientação espontânea das moléculas. Esta orientação, torna os eixos maiores das moléculas paralelos entre si. A direção preferencial dos eixos longitudinais não é constante para grandes áreas. Variam continuamente com a posição. A fase nemática apresenta turbidez em seu aspecto, e um estado de mobilidade semelhante a um líquido isotrópico. Em superfícies tais como o vidro, frequentemente adota uma textura filiforme característica, claramente visível entre polarizadores cruzados. A fase colestérica pode ser vista como caso especial de uma fase nemática, uma vez que sua estrutura molecular corresponde à camada nemática torcida.

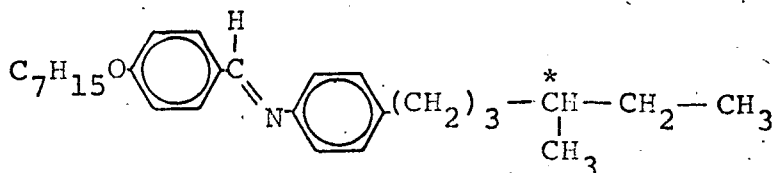
As estruturas esméticas são as que mais se aproximam da estrutura sólida e, por isso, foram feitos estudos de raios X sobre sua estrutura. Vários são os métodos de raios X aplicados ao estudo das fases esméticas. Um deles é o que toma figuras de Debye - Scherrer das fases líquido cristalinas. Estas figuras são analisadas de forma a obter-se informações sobre os arranjos intermoleculares, sobre a distribuição nas camadas e outros dados estruturais. Figuras de difração de raios X foram estudadas por de Vries³. Se não existe uma completa orientação preferencial os sistemas nemáticos geralmente dão figuras de difração que tem dois anéis de difração. O anel interno é relacionado com o comprimento das moléculas e o anel externo com a distância média entre as moléculas vizinhas. Sackmann⁴ e seus colaboradores classificam as fases esméticas em esmética A (S_A), esmética B (S_B) e esmética C (S_C) entre outras. Chistyakov⁵ mostrou nos estudos de raios X que S_C tem as moléculas inclinadas dentro das camadas. Os esméticos D e E possuem interessantes características óticas e de raios X. O esmético E apresenta além do pico forte a pequenos ângulos, aproximadamente 2° (ângulo de Bragg), outros anéis entre 9° e 17° . Estes anéis bem definidos indicam um alto grau de ordem e um pronunciado arranjo molecular dentro da camada. Esta ordem no esmético E sugere uma possibilidade de uma estrutura tri-dimensional⁶. Figuras de raios X para o esmético D mostram um pico muito fraco aproximadamente a 10° e o anel interno que era forte para os esméticos A, B, C e E transforma-se em seis pontos⁷.

Apresentaremos informações estruturais obtidas de figuras de raios X de tres diferentes fases esméticas apresentadas pelo 4-heptiloxibenzilideno-4'- δ -metilhexilanilina. O

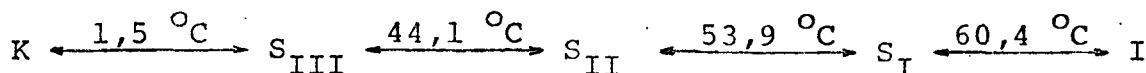
composto apresenta as seguintes características:

Fórmula molecular: $C_{27}H_{39}NO$

Fórmula estrutural:



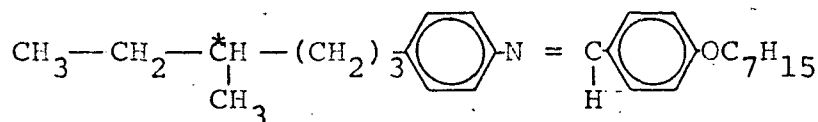
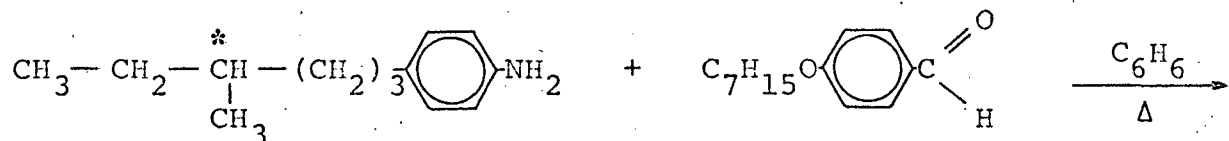
Pontos de transição:



- K = estado sólido
 S_{III} = fase esmética III
 S_{II} = fase esmética II
 S_I = fase esmética I
 I = estado líquido (Isotrópico)

Esta substância foi cedida por gentileza do Dr. Y.Y. HSU⁸. Por brevidade chamaremos o 4-heptiloxibenzilideno -4'-δ-metilhexilanilina de 7-δ-6. δ é a posição do carbono assimétrico neste composto opticamente ativo. Incidiremos um feixe de raios X sobre o 7-δ-6 mantido em um tubo capilar. Os feixes difratados serão registrados sobre uma película fotográfica plana. Foram tomadas figuras em pequenos intervalos de temperatura a partir da temperatura ambiente até alguns graus acima da temperatura isotrópica. A partir dos dados obtidos destas figuras determinamos alguns parâmetros estruturais e sugerimos modelos para as fases esméticas do 7-δ-6.

Para a síntese do 7- δ -6 parte-se do p-amino- δ -metilhexilbenzeno obtido do δ -metilhexil-p-toluenosulfonado. Prepara-se a Base de Schiff adicionando-se um equivalente do p-amino- δ -metilhexilbenzeno em um equivalente do aldeído correspondente e fazendo-se refluxo em benzeno⁹.



O 7- δ -6 foi recristalizado em etanol absoluto e secado sob pressão reduzida. A pureza do produto assim obtido é superior a 99,5%.

C A P Í T U L O 2

EQUIPAMENTO E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 - EQUIPAMENTO

Na produção de raios X utilizamos um gerador de raios X com as seguintes características:

Gerador de raios X
Marca: Philips Eletronic Instruments
Modelo: PW 1008/85
Alta Voltagem: 20 a 50 KV
Corrente do tubo: 4 a 40 mA

Os raios X produzidos foram selecionados com um filtro de níquel produzindo uma radiação Cu K_α de comprimento de onda de 1,5418 ângstrom. O feixe de raios X após passar pelo filtro de níquel foi colimado. O colimador utilizado fornece um feixe de raios X de 0,5 mm de diâmetro. O feixe principal e os difratados foram registrados em uma película fotográfica plana quadrada com 10 cm de lado. O filme possui as seguintes características:

Película Kodak para raios X
RP-X-Omat-RP-54
Revelação rápida

O filme foi fixado em um suporte especial que acompanha o gerador de raios X. O 7- δ -6 foi colocado dentro de um tubo capilar de 0,7 mm de diâmetro e com paredes de 0,01 mm de espessura. O capilar foi colocado no interior de um bloco de metal (latão). O bloco de dimensões de (3 x 3 x 1)cm possui um orifício que permite a passagem de raios X através do capilar (Ver FIGURA 5).

Para aquecimento da amostra envolvemos o bloco com camadas sucessivas de mica, fio, mica e amianto deixando livre os orifícios de entrada e saída de raios X. O fio que

FIGURA 5 - BLOCO DE LATÃO ONDE SE COLOCA O CAPILAR
COM A AMOSTRA

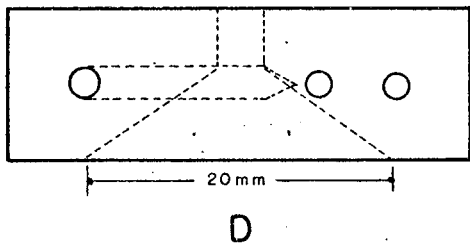
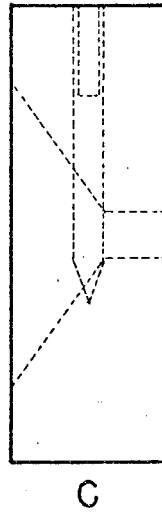
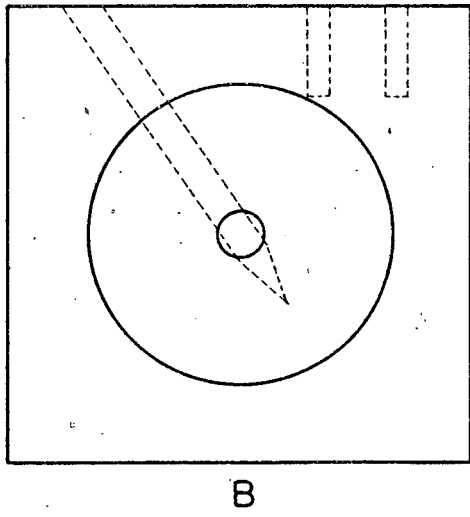
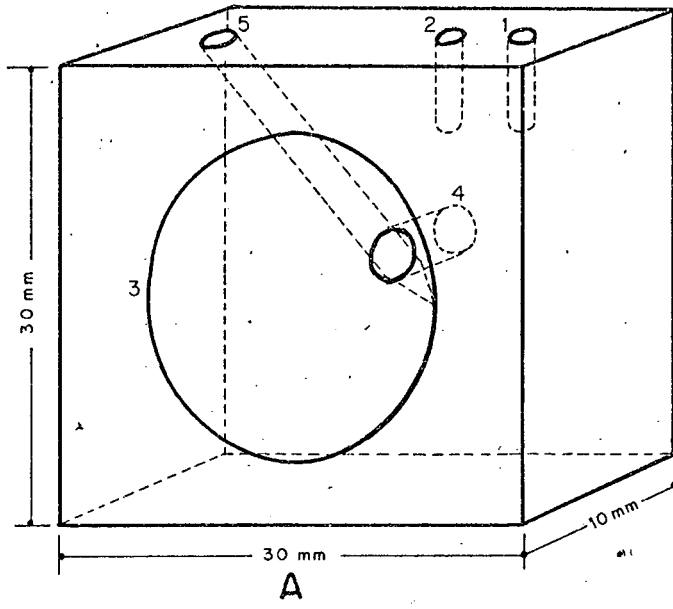
A = Perspectiva do bloco de latão

B = Vista de frente

C = Vista lateral

D = Vista superior

Nos orifícios 1 e 2 são colocados termopares ligados ao "ploter" e ao controlador de temperatura. A abertura 3 permite a passagem de raios difratados com θ (ângulo de Bragg) até 20° . Junto ao orifício 4 coloca-se o colimador que estará aproximadamente a 0,5 cm da amostra. Em 5 coloca-se o capilar com a amostra. A escala está duplicada.



serve de resistência para aquecer o forno foi enrolado em uma camada de mica. O fio permite uma passagem máxima de corrente de 1,5 A e possui uma resistência de 34 ohms. Alcança-se temperaturas superiores a 200 °C. O bloco foi colocado no centro de uma caixa com as dimensões de (9 x 8 x 4)cm revestida internamente com papel de alumínio. Isto permitiu um melhor controle da temperatura. Esta caixa possui aberturas que permitem a passagem de raios X. A temperatura do forno foi mantida sob controle com um controlador de temperatura marca Eurotherm modelo nº 031 - 080 - 06 - 00 com precisão de $\pm 0,002$ mV. A diferença de potencial entre os fios cobre e constantan do termopar foi registrada em um potenciômetro registrador "Plotter", Goerz Electro Ges m.b.H. com precisão de $\pm 0,5\%$ de plena escala selecionada. Um esquema da montagem pode-se ver na FIGURA 6.

A leitura dos diâmetros dos anéis registrados nas películas foi feita com o auxílio de um fotômetro rápido, marca Jena modelo 270733 e um projetor de espectro, marca Jena, modelo 270628.

2.2 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.2.1 - PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

A amostra de 7- δ -6 foi colocada em um capilar de 0,7 mm de diâmetro com o auxílio de uma bomba de vácuo. A amostra foi levada a fase isotrópica e então esfriada bruscamente a -10 °C. Sobre a amostra assim preparada incidiu-se raios X colimados, obtidos com 32 KV e 24 mA utilizando-se alvo de cobre e filtro de níquel. Foi realizada uma série de filmes fazendo-se variar a temperatura da amostra para cada filme. O intervalo de temperatura de um filme para outro foi de aproximadamente 1,5 °C diminuindo-se este intervalo junto aos pontos de transição. O tempo de exposição para cada filme foi de 2 horas.

FIGURA 6 - ESQUEMA GERAL DA MONTAGEM

A = Tubo de raios X

B = Colimador

C = Caixa que envolve o bloco de metal

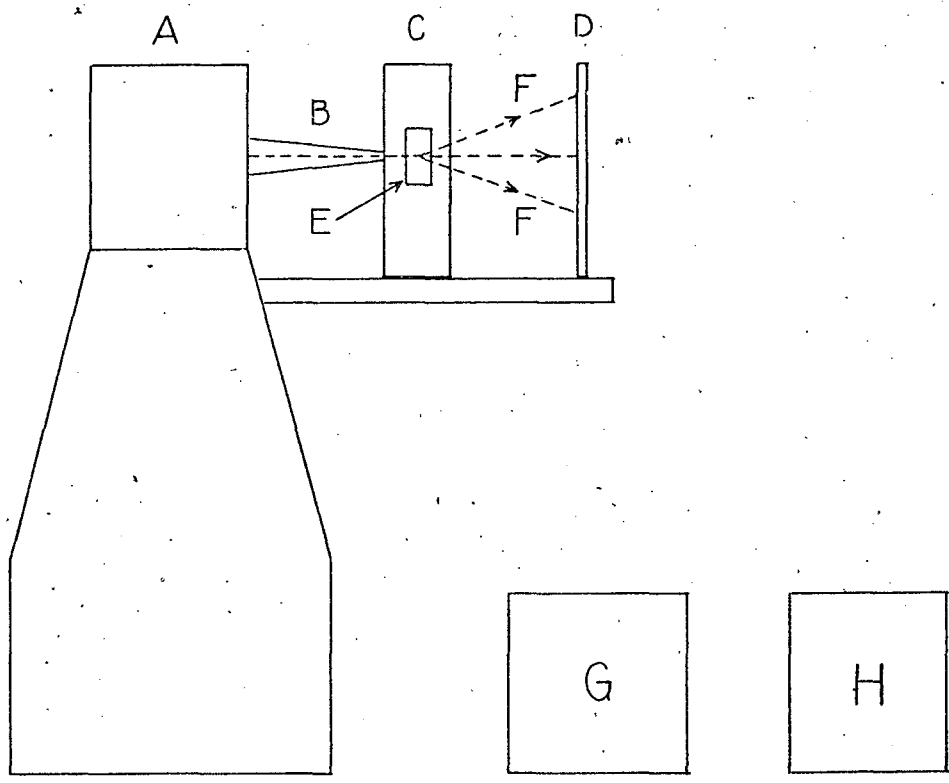
D = Filme

E = Bloco de metal contendo a amostra

F = Raios X difratados

G = Potenciômetro registrador "Plotter"

H = Controlador de temperatura



2.2.2 - CALIBRAÇÃO DO FORNO

A temperatura do forno foi calibrada utilizando-se substâncias padrões e observando-se suas fusões. Foram utilizadas as seguintes substâncias:

QUADRO 1 - Ponto de fusão das substâncias padrões

SUBSTÂNCIA	PONTO DE FUSÃO			
	Ao microscópio °C	Handbook ¹⁰ °C	"Ploter" °C	ΔT °C
Difenilamina	52,6	53,0	54,3	1,7
Naftaleno	79,5	79,5	82,8	3,3
Ácido benzóico	122,0	122,0	128,4	6,4
Ácido salicílico	158,4	158,4	167,6	9,2

A FIGURA 7 é um plote da temperatura em graus centígrados contra ΔT . O ΔT para a temperatura ambiente (21 °C) foi considerado zero.

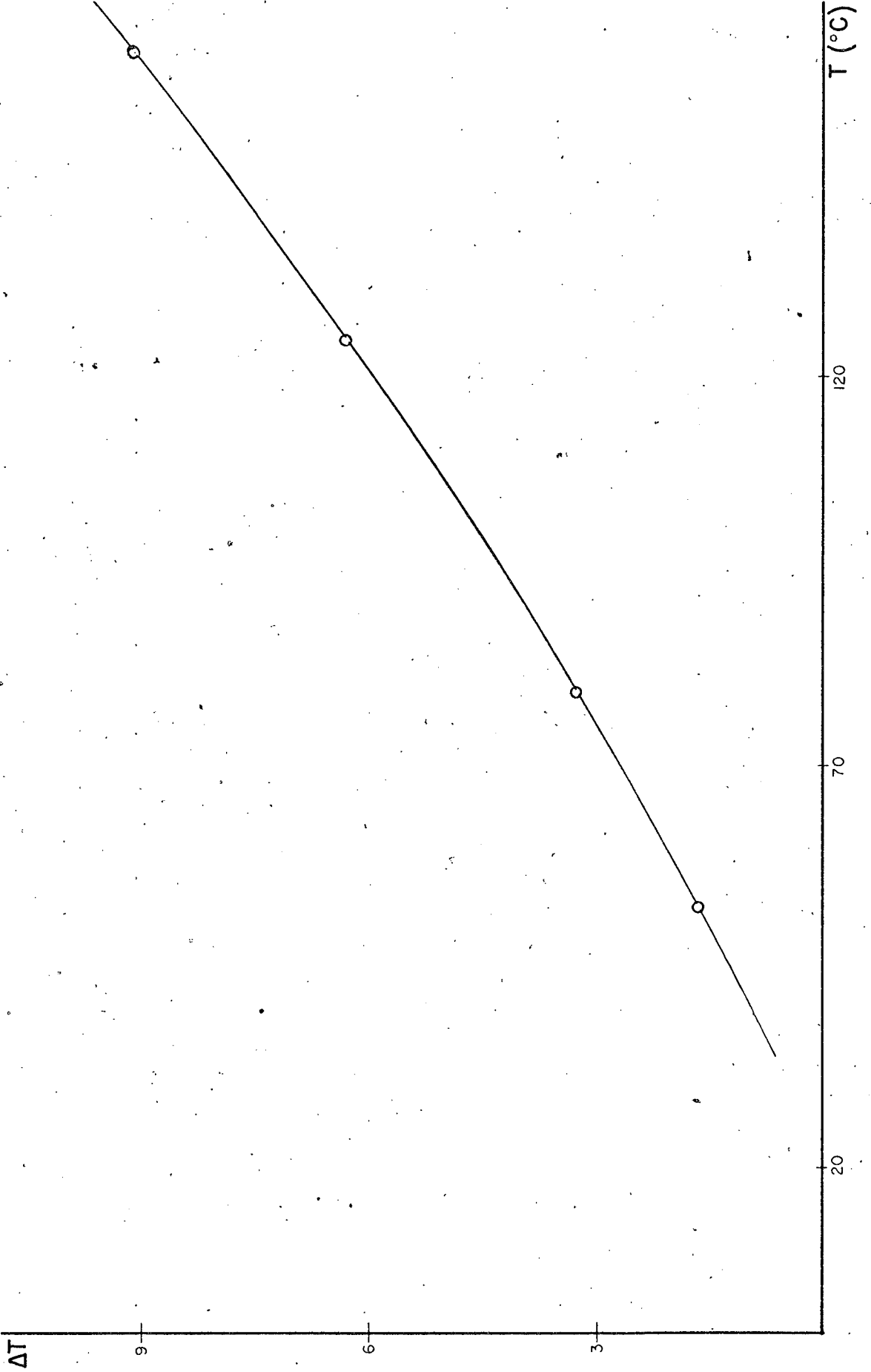
2.2.3 - MEDIDAS DA DISTÂNCIA AMOSTRA-FILME E MEDIDAS DOS DIÂMETROS DOS ANÉIS DE DIFRAÇÃO

A distância entre o filme e a amostra foi calculada medindo-se o diâmetro de reflexão 111 do alumínio usando-se $a = 2,3377 \text{ \AA}^{11}$. A amostra de alumínio em pó foi colocada em um capilar de 0,7 mm de diâmetro. O diâmetro do anel foi determinado com o auxílio do fotodensitômetro rápido, plotando-se a intensidade versus a distância. Obteve-se o valor de 11,202 cm para o diâme

FIGURA 7 - GRÁFICO DA TEMPERATURA DA AMOSTRA
VERSUS ΔT

ΔT é igual a temperatura do forno, registrada pelo termopar, menos a temperatura da amostra.

A curva foi extrapolada para 21°C onde ΔT é considerado zero.



tro do anel e a distância amostra-filme foi de 7,039 cm.

O diâmetro dos anéis de difração internos foram medidos com o auxílio do fotodensitômetro rápido e o diâmetro dos anéis de difração externos foram medidos com o auxílio ou do fotodensitômetro rápido ou do projetor de espectros.

C A P Í T U L O 3

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 - RESULTADOS

Os dados obtidos a partir das figuras de raios X são apresentados na forma de gráficos e tabelas. As temperaturas de transição da amostra observadas ao microscópio coincideram com as da literatura⁸. O 7- δ -6 observado ao microscópio de luz polarizada apresentou a temperatura ambiente uma textura de cristal líquido esmético. O esmético a temperatura ambiente, intervalo de temperatura entre 1,5 °C até 44,1 °C, é denominado esmético III. Na temperatura de 44,1 °C apresentou uma modificação na textura que permaneceu até 53,9 °C. Neste intervalo é denominado de esmético II. A partir de 53,9 °C até 60,4 °C o cristal líquido esmético apresentou uma textura esmética A característica. Neste intervalo o 7- δ -6 é denominado de esmético I. A temperatura de 60,4 °C mostrou ser o ponto isotrópico.

As fotografias de difração de raios X para as fases esméticas apresentaram anéis de difração. Deve-se diferenciar aqui os anéis internos de difração e os anéis externos de difração. Para o 7- δ -6 observa-se, em todas as fases, apenas um anel interno de difração. Este anel aparece devido ao arranjo entre as camadas do esmético. Os anéis externos de difração aparecem devido a distribuição entre moléculas vizinhas paralelas.

3.1.1 - A FASE ESMÉTICA III

No esmético III, à temperatura de 21 °C, aparecem 4 anéis externos de difração, dos quais três são incompletos, apresentando apenas parte do anel. Estes anéis incompletos tendem a desaparecer com a elevação da temperatura permanecendo apenas o anel bem definido (Ver FIGURA 8). Foram feitas medidas dos anéis

de difração. Para cada fotografia duas ou mais medidas foram feitas. A partir da média das medidas de cada fotografia determinou-se o valor da distância intermolecular (D) e a espessura das camadas (d). Usou-se o valor da distância intermolecular (D) como um dado que nos fornece uma idéia da grandeza da distância entre as moléculas vizinhas paralelas. Os valores da distância entre moléculas vizinhas paralelas (D) para diferentes temperaturas são mostrados no QUADRO 2. Utilizou-se a equação:

$$2 D \sin\theta = n \lambda \quad (4)$$

para obter os valores da distância intermolecular (D).

Para a determinação da espessura das camadas (d) utilizamos novamente a equação de Bragg (Equação 3).

$$2 d \sin\theta = n \lambda \quad (3)$$

onde n é a ordem ($n = 1$ para nossas medidas), θ o ângulo de Bragg, λ o comprimento de onda ($1,5418 \text{ \AA}$) e d a espessura das camadas na fase esmética. A posição dos anéis internos de difração do esmético III e os valores da espessura das camadas (d) como função da temperatura são mostrados no QUADRO 3. A FIGURA 9 é um plot dos valores da espessura das camadas (d) em função da temperatura. Traçamos uma reta pelos pontos obtidos utilizando o método dos mínimos quadrados.

3.1.2 - A FASE ESMÉTICA II

Para o esmético II ocorre somente um anel externo de difração e um interno de difração (Ver FIGURA 10) o anel interno apresenta-se com uma forma bem definida semelhante ao esmético III. O anel externo do S_{II} apresenta-se mais difuso do que no S_{III} . Os valores da espessura das camadas (d) do esmético II como função da temperatura estão no QUADRO 4 e na FIGURA 11. Esta figura apresenta os valores de d para todas as três fases esméticas. Os valores das distâncias entre as moléculas vizi-

FIGURA 8 - FOTOGRAFIA DE RAIOS X DA FASE ESMÉTICA III DO 7- δ -6 OBTIDA A TEMPERATURA AMBIENTE (21 °C)

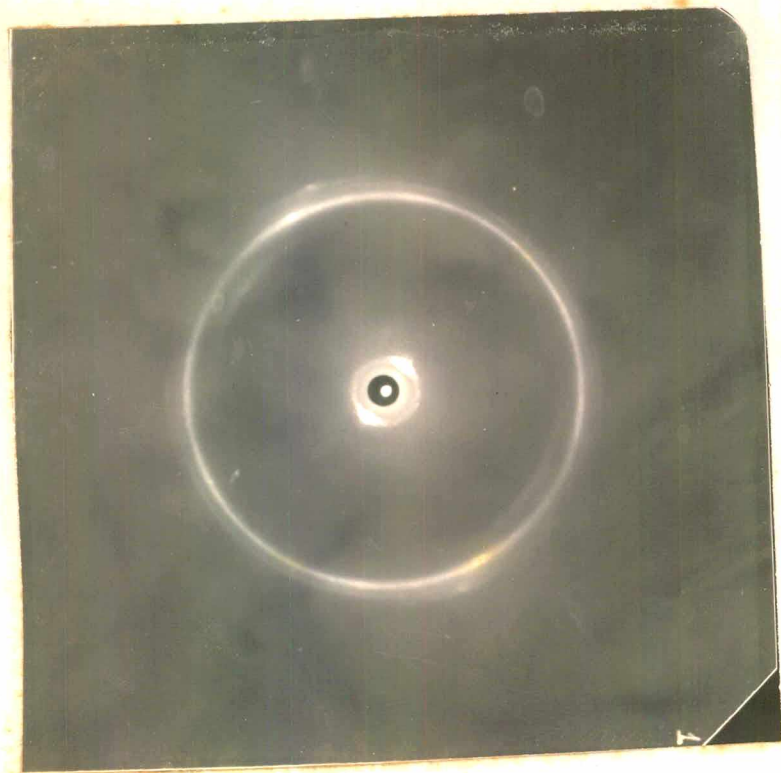
Tubo de cobre

Filtro de níquel

Voltagem = 32 KV

Amperagem = 24 mA

Tempo de exposição = 2 horas



QUADRO 2 - Posição dos anéis externos e valores da distância intermolecular (D) para o es-
mético III como função da temperatura.

T (°C)	ANÉIS EXTERNOS							
	e°	D (Å)	e°	D (Å)	e°	D (Å)	e°	D (Å)
21,0	9,01	4,92	10,05	4,42	10,46	4,25	10,95	4,06
24,0	8,99	4,93	10,05	4,42	10,47	4,24	10,96	4,05
26,9	9,03	4,91	10,06	4,41				
27,8	9,10	4,87	10,03	4,43				
30,0	9,10	4,87	10,04	4,42				
31,3	9,03	4,91	10,02	4,43				
34,0	9,01	4,92	10,00	4,44				
38,0			10,02	4,43				
40,8			10,00	4,44				
42,0			9,93	4,47				
43,0			10,00	4,44				
43,5			10,01	4,43				
43,8			9,99	4,44				
44,0			10,01	4,43				

QUADRO 3 - Posição do anel interno e valores da espessura das camadas (d) para o esmético III como função da temperatura.

T (°C)	ANEL INTERNO	
	e°	d (Å)
21,0	1,695	26,062
24,0	1,695	26,062
26,9	1,700	25,986
27,8	1,694	26,078
30,0	1,697	26,032
31,3	1,694	26,078
34,0	1,695	26,062
38,0	1,694	26,078
40,8	1,693	26,093
42,0	1,701	25,970
43,0	1,696	26,047
43,5	1,696	26,047
43,8	1,694	26,078
44,0	1,699	26,001

FIGURA 9 - A ESPESSURA DA CAMADA VERSUS TEMPERA-
TURA PARA O ESMÉTICO III

A espessura da camada ou distância interplanar do esmético III como função da temperatura.

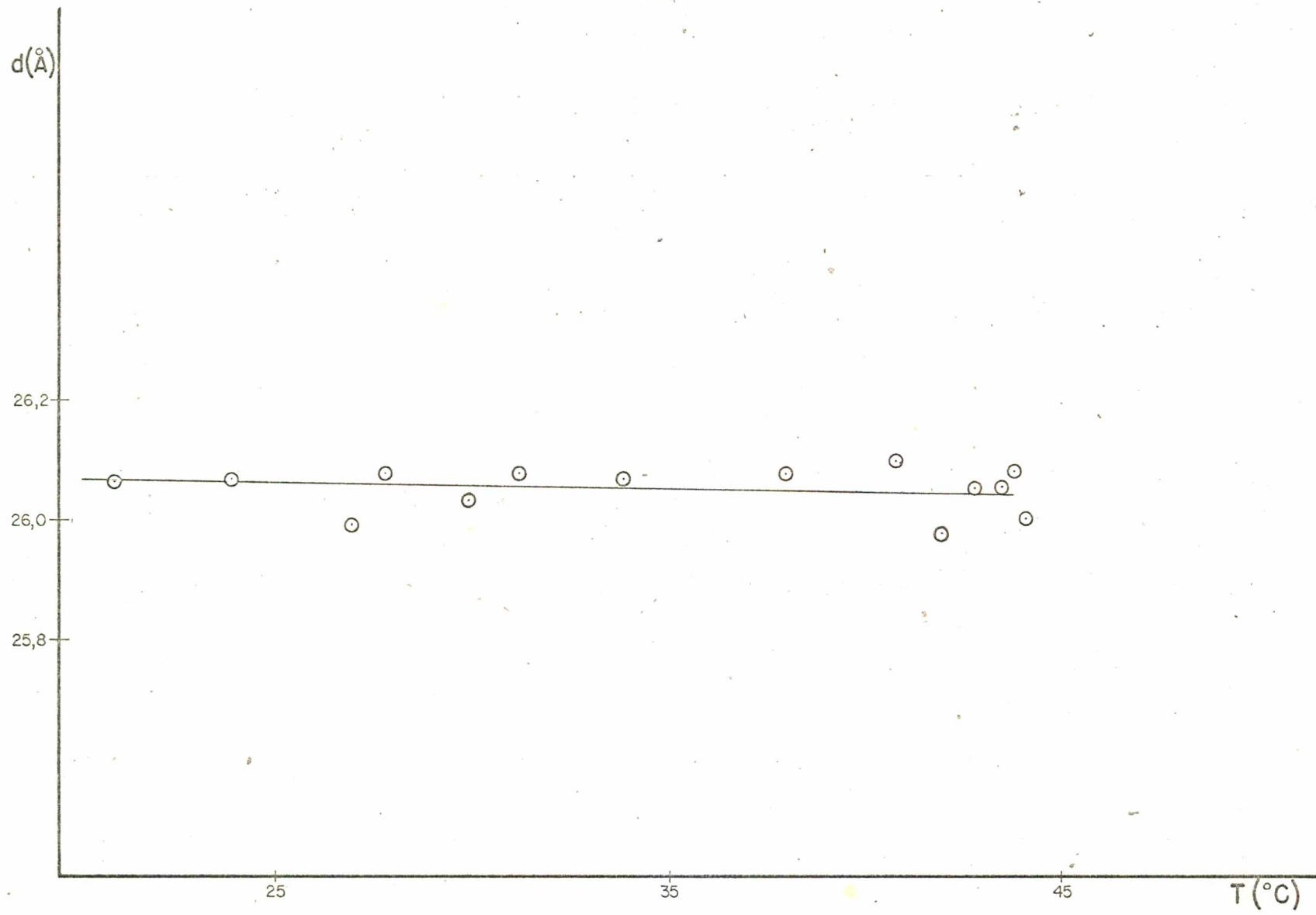




FIGURA 10 - FOTOGRAFIA DE RAIOS X DA FASE ESMÉTICA II DO 7- δ -6 OBTIDA A TEMPERATURA DE 49 °C

Tubo de cobre

Filtro de níquel

Voltagem = 32 KV

Amperagem = 24 mA

Tempo de exposição = 2 horas

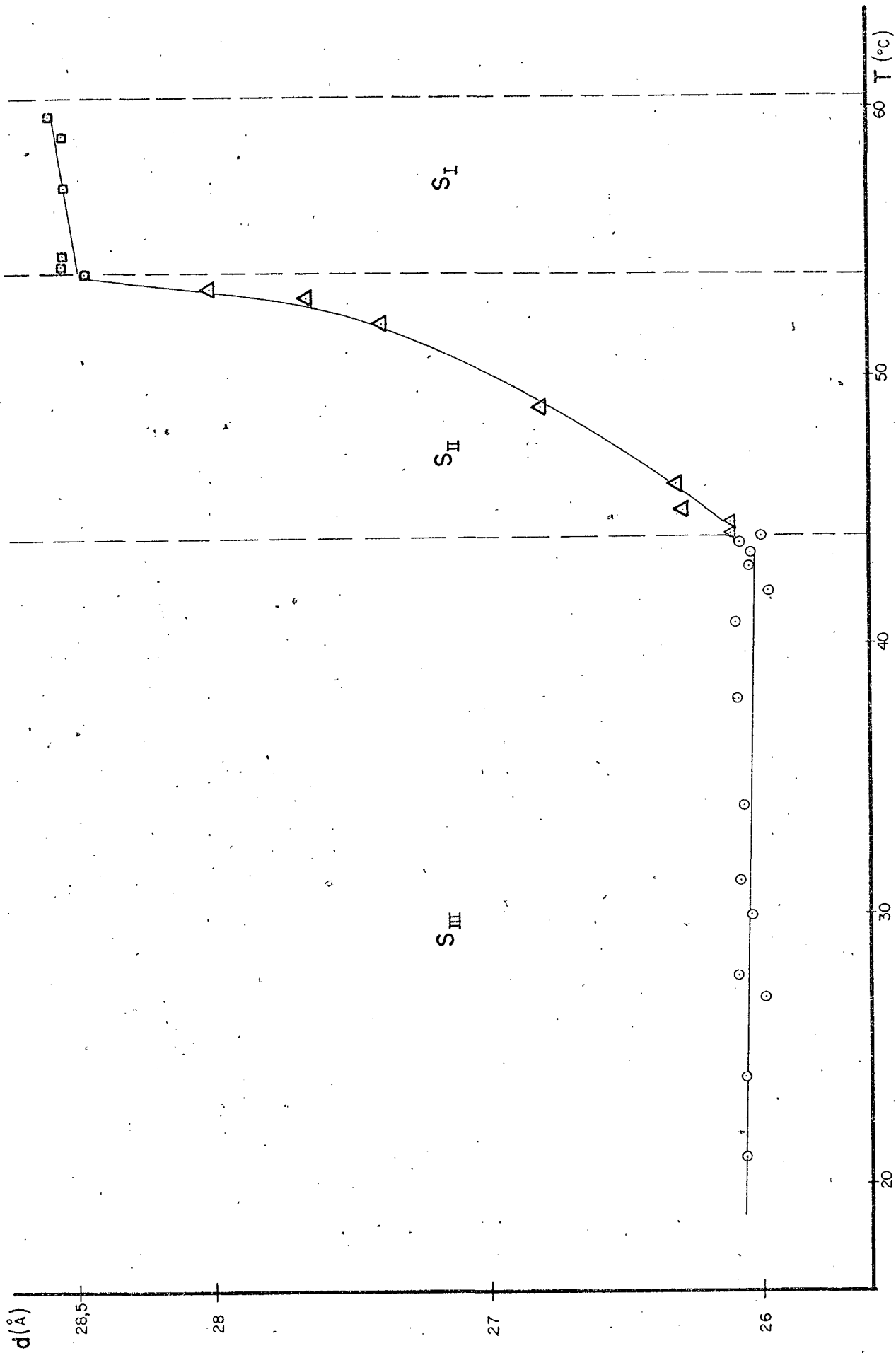


QUADRO 4 - Posição do anel interno de difração do S_{II} e do S_I e valor da espessura das camadas (d) como função da temperatura.

T (°C)	FASE	ANEL INTERNO DE DIFRAÇÃO	
		e°	d (Å)
44,3	S_{II}	1,692	26,109
44,5	S_{II}	1,692	26,109
45,0	S_{II}	1,681	26,279
46,0	S_{II}	1,679	26,311
49,0	S_{II}	1,648	26,805
52,0	S_{II}	1,613	27,387
53,0	S_{II}	1,597	27,661
53,3	S_{II}	1,578	27,994
53,6	S_{II}	1,580	27,959
53,9	$S_{II} - S_I$	1,552	28,463
54,2	S_I	1,547	28,555
55,0	S_I	1,548	28,537
57,0	S_I	1,548	28,537
59,0	S_I	1,548	28,537
60,0	S_I	1,545	28,592

FIGURA 11 - A ESPESSURA DA CAMADA COMO FUNÇÃO DA
TEMPERATURA PARA O S_{III}, S_{II} e S_I

As linhas tracejadas indicam as tempe
raturas em que ocorrem as mudanças de
fase.



nhas paralelas, obtidos a partir do anel externo de difração, estão relacionados no QUADRO 5. Este quadro apresenta os valores da distância intermolecular (D) para as fases S_{II} , S_I e isotrópica representada por I. Os valores de \underline{D} foram obtidos a partir da equação 4.

3.1.3 - A FASE ESMÉTICA I

A fase esmética I mostra um anel externo de difração bastante difuso (Ver FIGURA 12). O anel interno é ainda bem definido como o apresentado pelas fases esméticas II e III. Os valores da espessura das camadas (d) como função da temperatura são mostrados na FIGURA 11. A reta traçada foi obtida pelo método dos mínimos quadrados. A distância entre as moléculas vizinhas paralelas (D) na fase esmética I e no estado isotrópico é mostrada no QUADRO 5. A coluna de $D_{1,117}$ é obtida utilizando-se a equação 5

$$2 D \operatorname{sen} \theta = 1,117 \lambda \quad (5)$$

onde \underline{D} é a distância entre as moléculas vizinhas paralelas, θ é o ângulo de Bragg e λ o comprimento de onda (1,5418 Å). de Vries¹² considerou que as posições dos máximos de difração, entre moléculas alongadas paralelas vizinhas, poderiam ser dados pela posição dos máximos de uma função de Bessel $J_0(x)$. Esta função é descrita na referência bibliográfica 13 e fornece para a posição do primeiro máximo a equação 5.

3.2 - DISCUSSÃO

Apresentamos os resultados obtidos a partir de dados das figuras de difração de raios X. Faremos a seguir uma discussão destes dados. A amostra utilizada é desordenada, porém apresenta um alinhamento que pode ser considerado bom para este tipo de amostra. O alinhamento é evidenciado no anel interno por apresentar dois pontos diametralmente opostos mais acentua -

QUADRO 5 - Os valores da distância intermolecular para S_{II} , S_I e fase isotrópica (I) como função da temperatura.

T (°C)	FASE	ANEL EXTERNO DE DIFRAÇÃO		
		e°	D (Å)	$D_{1,117}$ (Å)
44,3	S_{II}	9,96	4,46	
44,5	S_{II}	9,97	4,45	
45,0	S_{II}	9,97	4,45	
46,0	S_{II}	9,95	4,46	
49,0	S_{II}	9,91	4,48	
52,0	S_{II}	9,93	4,47	
53,0	S_{II}	9,88	4,49	
53,3	S_{II}	9,93	4,47	
53,6	S_{II}	9,88	4,49	
53,9	$S_{II}^{S_I}$	9,85	4,50	5,03
54,2	S_I	9,89	4,49	5,01
55,0	S_I	9,89	4,49	5,01
57,0	S_I	9,85	4,50	5,03
59,0	S_I	9,89	4,49	5,01
60,0	S_I	9,87	4,50	5,03
61,5	I	9,49	4,67	
63,0	I	9,44	4,70	
66,0	I	9,47	4,68	
69,0	I	9,45	4,69	
72,5	I	9,49	4,67	

FIGURA 12 - FOTOGRAFIA DE RAIOS X DA FASE ESMÉTICA I DO 7- δ -6 OBTIDA A TEMPERATURA DE 57 °C

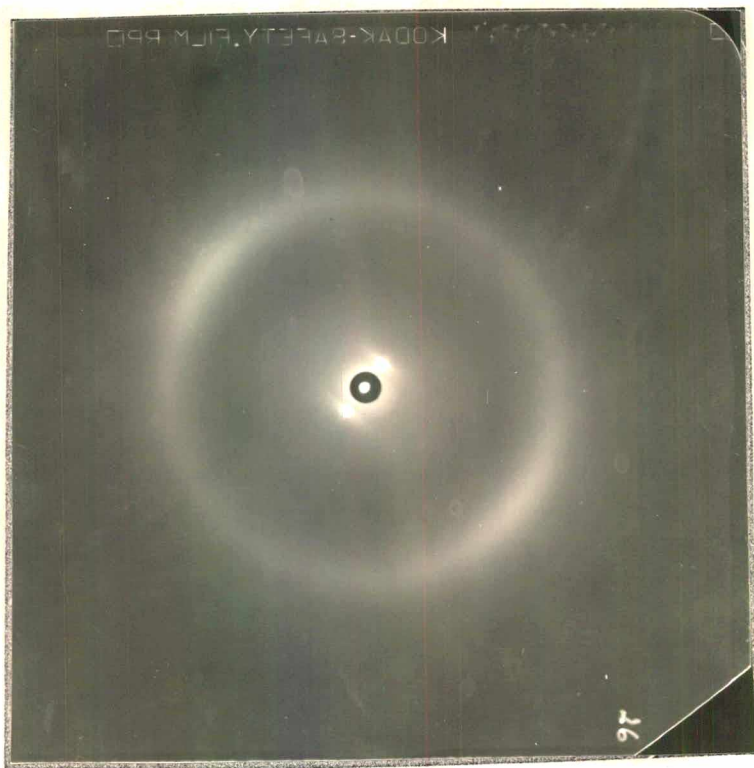
Tubo de cobre

Filtro de níquel

Voltagem = 32 KV

Amperagem = 24 mA

Tempo de exposição = 2 horas



dos. Abordaremos cada fase esmética, primeiramente a respeito dos anéis internos de difração e a seguir dos anéis externos de difração.

O erro apresentado no cálculo de d aparece devido a determinação do ângulo de Bragg e ao comprimento da radiação utilizada. O erro devido ao comprimento da radiação utilizada pode ser considerado zero para nossos cálculos. No cálculo do ângulo de Bragg temos duas fontes de erro. A primeira na determinação da distância amostra-filme e a segunda na determinação do diâmetro do anel de difração. O valor do erro é determinado a seguir:

$$\lambda = 2 d \operatorname{sen} \theta \quad (6)$$

o valor de Δd é:

$$\Delta d = - \frac{\lambda}{2} \frac{\cos \theta}{\operatorname{sen}^2 \theta} \Delta \theta \quad (7)$$

o valor de θ obtem-se a partir de

$$\operatorname{tg} 2 \theta = \frac{y}{2x} \quad (8)$$

onde y é o diâmetro do anel de difração e o x é a distância amostra-filme.

Portanto,

$$d \theta = \frac{x dy - y dx}{4x^2 + y^2} \quad (9)$$

ou

$$\Delta \theta = \frac{x \Delta y - y \Delta x}{4x^2 + y^2} \quad (10)$$

o valor de Δd obtem-se substituindo (10) em (7)

$$\Delta d = - \frac{\lambda}{2} \frac{\cos \theta}{\operatorname{sen}^2 \theta} \cdot \frac{x \Delta y - y \Delta x}{4x^2 + y^2} \quad (11)$$

Para dados de pontos individuais o valor de Δd é igual a $\pm 0,102 \text{ \AA}$, quando Δx é igual a $0,006 \text{ cm}$ e Δy é igual a $0,004 \text{ cm}$.

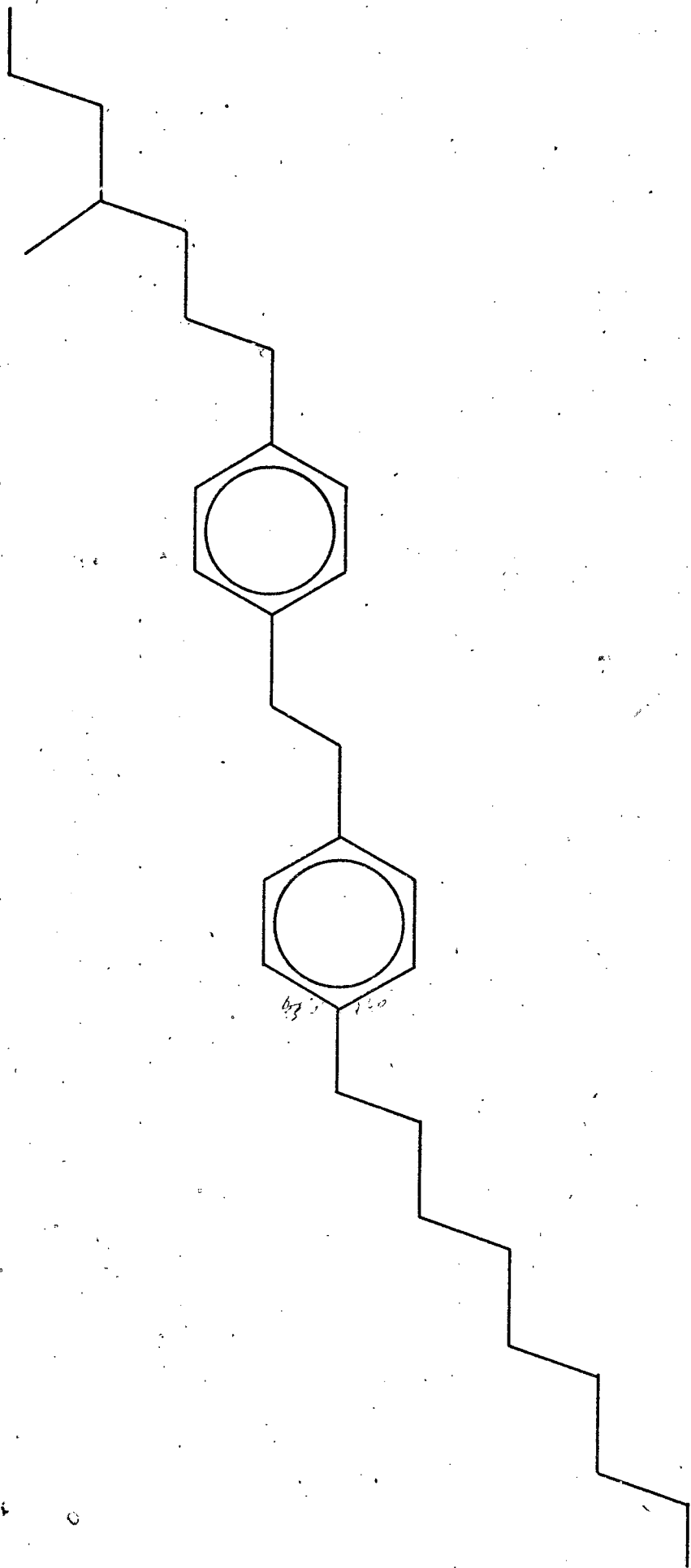
O erro apresentado no cálculo de D aparece devido a determinação do ângulo de Bragg e ao comprimento da radiação utilizada. O erro devido ao comprimento da radiação utilizada pode ser considerado zero. Utilizando a equação 11 na determinação do erro dos pontos individuais obtemos o valor de $\pm 0,06 \text{ \AA}$ para ΔD , quando Δx é igual a $0,006 \text{ cm}$ e Δy igual a $0,08 \text{ cm}$.

A molécula do 7- δ -6 apresenta uma estrutura como a apresentada na FIGURA 13. Para produzirmos o modelo da FIGURA 13 utilizamos os comprimentos das ligações dados no QUADRO 6. Os valores das ligações foram obtidas na referência bibliográfica 14 excetuando a ligação -C=N- obtida na referência bibliográfica 15. Todos os ângulos dos átomos de carbono ou do nitrogênio tendo uma dupla ligação foram tomados como 120° . Todos os outros ângulos entre ligações simples foram tomados como 109° .

Considerando a molécula planar, um arranjo em zig-zag dos radicais finais e assumindo a direção do fim dos radicais tão perto quanto possível da direção da linha que atravessa os centros dos dois anéis benzênicos. o comprimento do modelo varia entre $29,82 \text{ \AA}$ e $27,82 \text{ \AA}$. O primeiro valor obtem-se medindo a distância entre os dois hidrogênios do fim das cadeias laterais do carbono e adicionando-se a este valor duas vezes o raio de Van der Waals do hidrogênio ($1,17 \text{ \AA}$). O segundo valor obtem-se calculando o comprimento da projeção da molécula sobre a reta paralela a diagonal do anel benzênico, que passa através dos dois carbonos substituídos do anel benzênico, e adicionando-se duas vezes o raio de Van der Waals do hidrogênio ($1,17 \text{ \AA}$).

3.2.1 - FASE ESMÉTICA I

Para a fase esmética I foram obtidas seis figuras de difração entre as temperaturas de $53,90^\circ \text{ C}$ e $60,0^\circ \text{ C}$. Nesta faixa de temperatura os anéis internos de difração forneceram valores para d (espessura de uma camada esmética) que variaram muito pouco entre si. A reta para o esmético I apresentada



63 120

QUADRO 6. - Valores dos comprimentos das ligações
do 7- δ -6¹⁴⁻¹⁵

TIPO DE LIGAÇÃO	DISTÂNCIA (Å)
$\begin{array}{c} \\ -C=C- \\ \end{array}$ (anel benzênico)	1,395
$\begin{array}{c} \quad \\ -C-C- \\ \quad \end{array}$	1,541
$\begin{array}{c} \\ -C-H \\ \end{array}$	1,101
$\begin{array}{c} =C-O- \\ \end{array}$ (do tipo \emptyset -O-)	1,36
$\begin{array}{c} \\ -C-O- \\ \end{array}$	1,43
$\begin{array}{c} \quad \\ -C-C= \\ \quad \end{array}$ (do tipo \emptyset -C=)	1,53
$\begin{array}{c} =C-C= \\ \quad \end{array}$ (do tipo \emptyset -C=N)	1,516
$\begin{array}{c} =C-N= \\ \end{array}$ (do tipo \emptyset -N=)	1,475
$\begin{array}{c} -C=N- \\ \end{array}$	1,28

na FIGURA 11, traçada pelo métodos dos mínimos quadrados, apresenta um coeficiente angular pequeno ($0,002 \text{ \AA}/\text{grau}$). Comparando-se o valor médio da espessura da camada para o esmético I ($28,535 \text{ \AA}$) com os valores obtidos do modelo da FIGURA 13 ($27,28 \text{ \AA}$) podemos considerar as moléculas na fase esmética I perpendiculares à camada. A textura apresentada pelo esmético I ao microscópio de luz polarizada é de uma fase esmética A clássica. As moléculas nas fases esméticas do tipo S_A são perpendiculares ao plano das camadas. Isto também concorda com os dados óticos do 7- δ -6 que é óticamente uniaxial.

Os valores das distâncias entre moléculas vizinhas paralelas mostradas no QUADRO 5, nos dão um valor médio de $4,495 \text{ \AA}$ usando a equação de Bragg (3). Os valores de \underline{D} permanecem constantes durante a fase S_I . O anel externo do S_I apresenta-se bastante difuso demonstrando que as moléculas estão sujeitas a fortes vibrações e possivelmente a rotações completas sobre seu eixo principal (Ver FIGURA 12). A última coluna do QUADRO 5 representa os valores de \underline{D} utilizando a equação (5). de Vries¹² utilizou pela primeira vez esta equação na determinação da distância entre moléculas alongadas que permanecem paralelas umas as outras. Para nossas medidas o valor médio de \underline{D} , calculado pela equação (5) é de $5,02 \text{ \AA}$.

O QUADRO 5 também mostra os valores de \underline{D} para o líquido isotrópico (I), sendo o valor médio de $4,68 \text{ \AA}$. Nas figuras de difração do líquido isotrópico não aparece o anel interno de difração e o anel externo de difração aparece muito mais difuso do que no esmético I.

3.2.2 - FASE ESMÉTICA III

Foram obtidas quatorze figuras de difração de raios X na fase esmética III no intervalo de $21 \text{ }^\circ\text{C}$ até $44,0 \text{ }^\circ\text{C}$. Obteve-se os valores para \underline{d} (espessura entre as camadas do esmético III) utilizando-se a lei de Bragg. Os valores estão plotados na FIGURA 9. O método dos mínimos quadrados forneceu uma reta de coeficiente angular negativa ($-0,0008 \text{ \AA}/\text{grau}$) que pode ser consi-

derado zero. Portanto, podemos considerar que não ocorre variação na espessura da camada ao longo de toda a fase esmética III. O valor de \underline{d} para a fase esmética é de 26,049 Å obtido fazendo-se a média dos valores individuais.

Comparando-se o valor médio da espessura da camada para o esmético III (26,049 Å) com o valor da fase esmética I (28,535 Å) tem-se uma diferença de 2,486 Å, portanto, 8,7% menor. Nós sugerimos tres explicações para esta diferença.

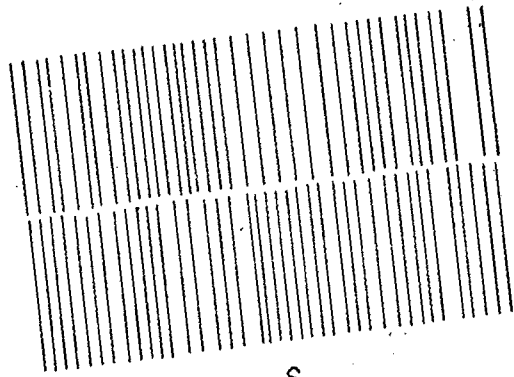
1. As moléculas apresentar-se-iam inclinadas com relação à camada da fase esmética como mostra a FIGURA 14. Neste caso teríamos um ângulo de $24,1^\circ$ entre o eixo principal da molécula e a normal à camada. Teríamos que sugerir, neste caso, um arranjo especial para as moléculas nas camadas para garantir as propriedades óticas apresentadas por esta fase. Esta fase apresenta-se óticamente uniaxial, provavelmente possuindo leve tendência a biaxial¹⁶. Um modelo para a fase esmética III com as moléculas inclinadas está na FIGURA 15. As moléculas giram em torno da normal à camada mudando de posição continuamente de camada para camada e desta forma as figuras de interferência apresentam-se como uniaxiais.

2. A diferença entre a espessura das camadas da fase esmética I e fase esmética III seria causada pelo não estiramento das moléculas. As cadeias laterais de carbono não estariam completamente estiradas. Com isto a molécula adquiriria uma configuração menor do que quando completamente estiradas como na fase esmética I (Ver FIGURA 16).

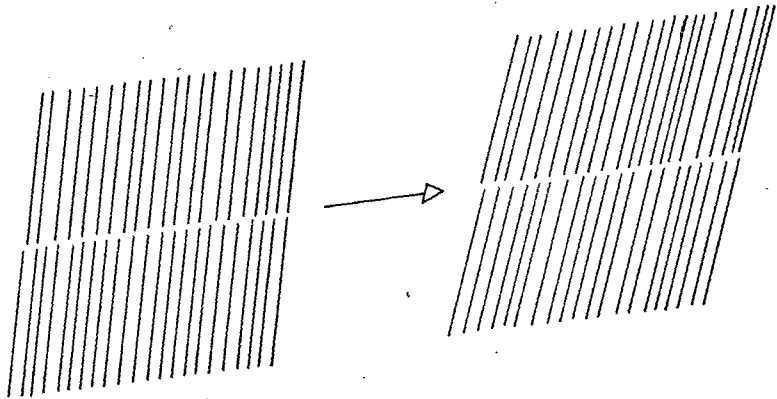
3. A diferença entre a espessura das camadas entre as fases esméticas I e III seria causada pela interpenetração das cadeias laterais de carbono de uma camada na camada vizinha (Ver FIGURA 17). Esta interpenetração é favorecida pela posição do radical δ -metil na molécula 7- δ -6 (Ver FIGURA 18).

FIGURA 14 - MODELO DAS FASES ESMÉTICAS COM INCLINAÇÃO

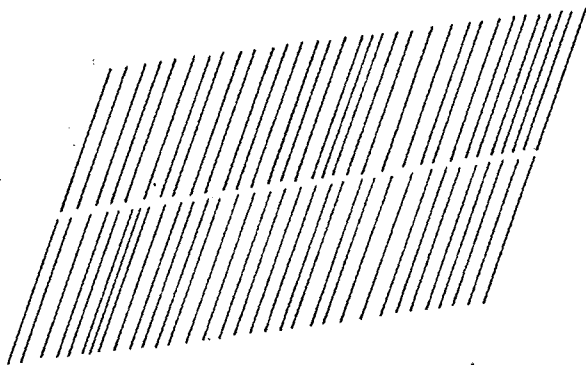
- S_I - As moléculas são perpendiculares ao plano da camada.
- S_{II} - As moléculas apresentam-se inclinadas com relação ao plano da camada, aumentando esta inclinação com a diminuição da temperatura.
- S_{III} - As moléculas apresentam-se com uma inclinação constante com relação ao plano da camada.



S_I



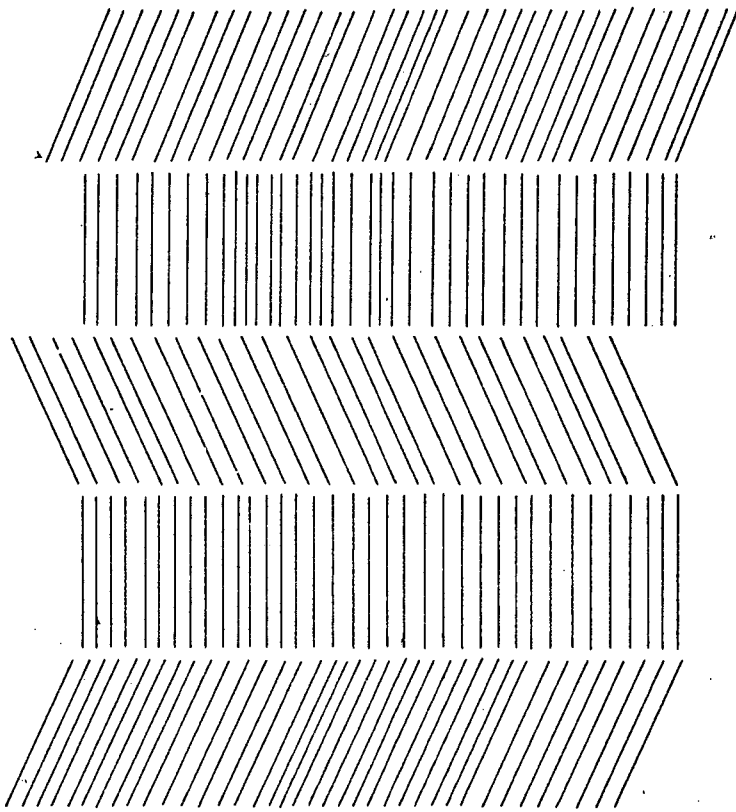
S_{II}



S_{III}

FIGURA 15 . - MODELO PARA O ESMÉTICO III E ESMÉTICO II

As moléculas estão inclinadas com relação ao plano da camada e giram em torno da normal a camada.



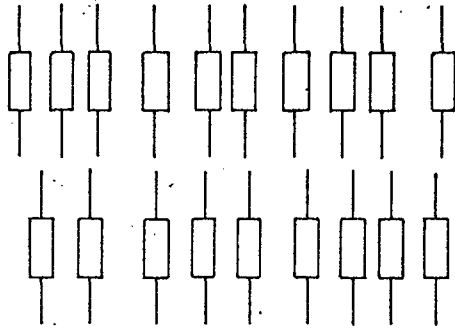
S_{III}

FIGURA 16 - MODELO DAS FASES ESMÉTICAS SEM ESTI-
RAMENTO

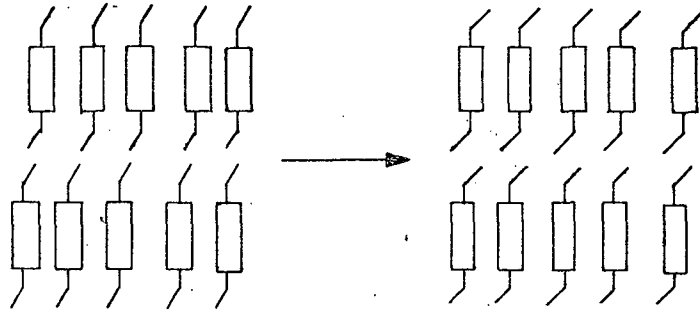
S_I - As moléculas estão estiradas.

S_{II} - As moléculas tornam-se não-es-
tiradas, aumentando o não es-
tiramto com a diminuição da
temperatura.

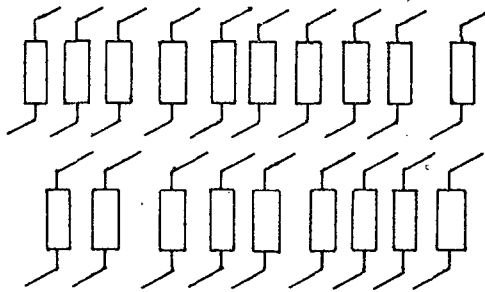
S_{III} - As moléculas apresentam-se de
uma forma não estirada cons-
tante ao longo de toda a fase
esmética III.



S_I



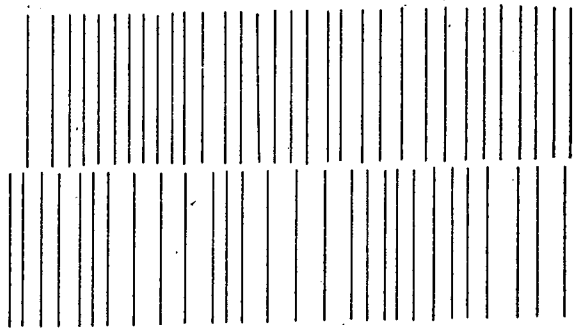
S_{II}



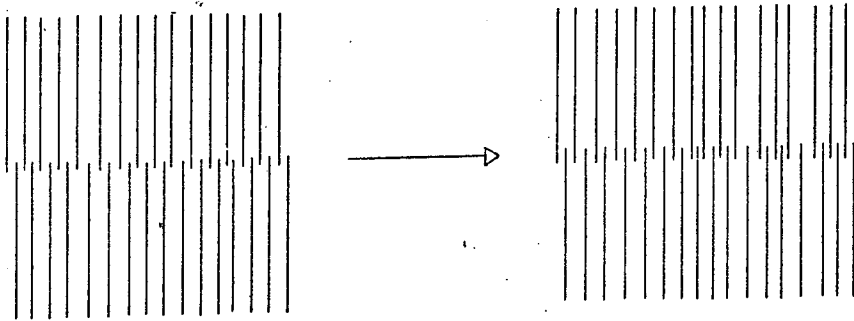
S_{III}

FIGURA 17 -- MODELO DAS FASES ESMÉTICAS COM INTER-
PENETRAÇÃO

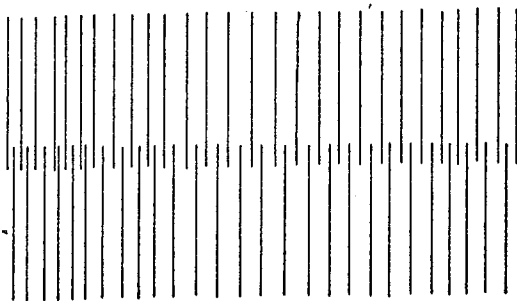
- S_I - As moléculas estão sem apresentar interpenetração.
- S_{II} - As moléculas de uma camada apresentam-se interpenetradas na camada vizinha, aumentando esta interpenetração com a diminuição da temperatura.
- S_{III} - As moléculas de uma camada apresentam-se com uma interpenetração constante (não varia com a temperatura) na camada vizinha.



S_I



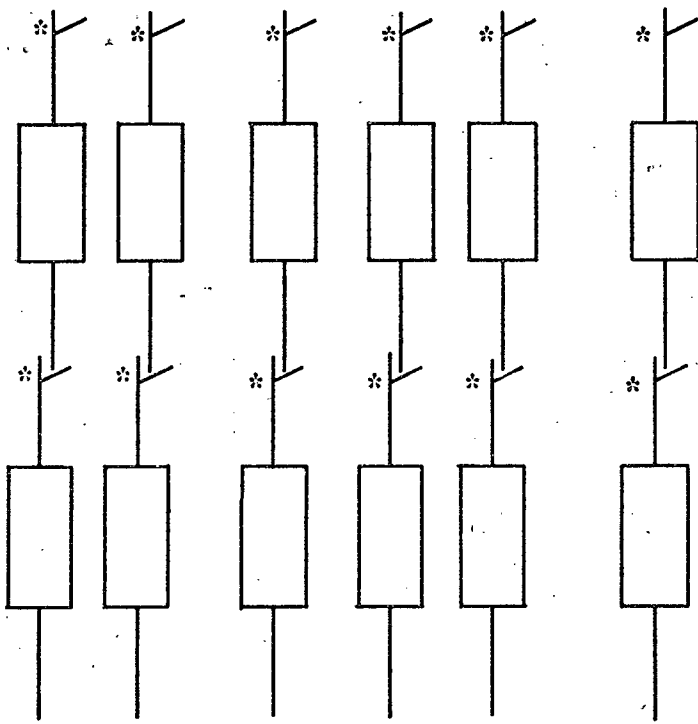
S_{II}



S_{III}

FIGURA 18 - MODELO DAS FASES ESMÉTICAS COM INTERPE-
NETRAÇÃO MOSTRANDO O RADICAL δ -METIL

O * representa a posição do carbono as
simétrico.



Os valores apresentados no QUADRO 2 referem-se as distâncias entre moléculas vizinhas paralelas, obtidas com a equação de Bragg a partir do diâmetro externo de difração. Para o esmético III aparece um anel externo de difração forte e bem definido aproximadamente a 10° e tres outros anéis de difração aproximadamente a 9° , $10,4^\circ$ e $10,9^\circ$. A ocorrência destes anéis de difração demonstra uma ordem elevada na distribuição das moléculas dentro das camadas. O valor médio de \underline{D} para o anel aproximadamente a 10° é de $4,432 \text{ \AA}$.

Com a elevação da temperatura, primeiro desaparecem os anéis a $10,4^\circ$ e $10,9^\circ$ para somente acima de 34°C desaparecer o anel a 9° . Isto sugere a possibilidade da existência de outra fase esmética. O desaparecimento dos anéis indica destruição parcial da ordem dentro das camadas. O anel a aproximadamente 10° , que a 21°C é forte e bem definido, perde um pouco sua forma tornando-se parcialmente difuso quando se aumenta a temperatura.

3.2.3 - FASE ESMÉTICA II

Para a fase esmética II foram obtidas nove figuras de difração entre as temperaturas de $44,1^\circ \text{C}$ à $53,9^\circ \text{C}$. Os valores da espessura das camadas (\underline{d}) vistos no QUADRO 4 mostram uma variação contínua de \underline{d} com a temperatura. Traçou-se uma curva entre os valores individuais de \underline{d} para melhor evidenciar esta variação (Ver FIGURA 11). A espessura da camada varia continuamente com o aumento da temperatura a partir da temperatura de transição $S_{III} - S_{II}$ até a temperatura de transição $S_{II} - S_I$. A ocorrência de contínua variação da espessura da camada, numa mesma fase, com a temperatura é muito pouco citada na literatura.

Algumas explicações podem ser dadas justificando a variação da espessura das camadas (\underline{d}) com a temperatura na fase S_{II} .

1. Como a fase esmética II é óticamente uniaxial semelhante à fase esmética III, sugerimos o mesmo modo de

distribuição das moléculas de camada a camada para as duas fases (Ver FIGURA 14 e 15). Na fase esmética II, porém, as moléculas diminuem uniformemente o ângulo formado entre elas e a normal à camada. A FIGURA 19 mostra a variação do ângulo θ entre o eixo principal da molécula e a normal à camada como função da temperatura.

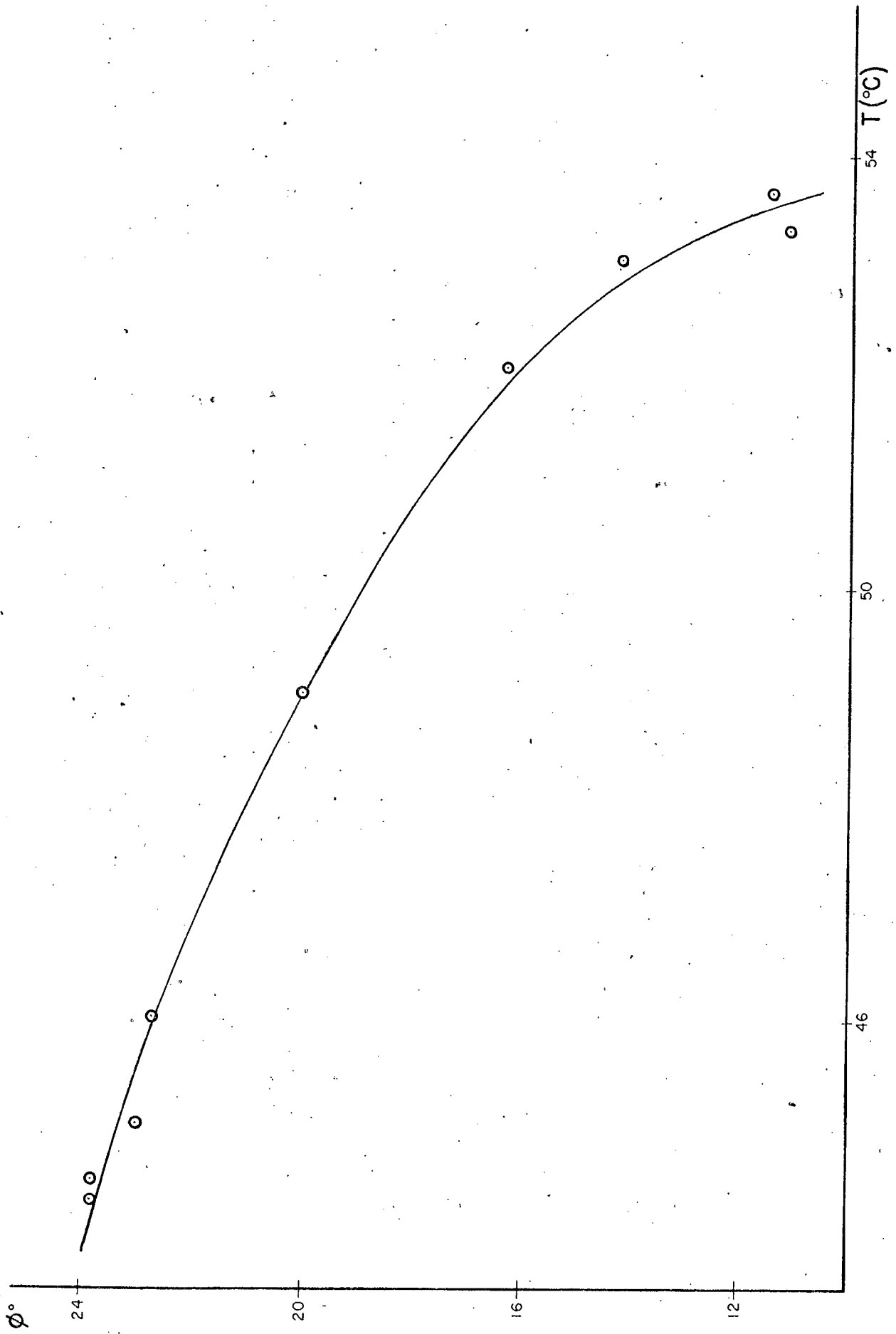
2. Na fase esmética III as moléculas não estariam com suas cadeias laterais de carbono estiradas. Um aumento da temperatura permitiria uma maior movimentação das cadeias laterais. Esta possibilidade de maior movimentação daria uma orientação às cadeias laterais mais estiradas. Esta nova orientação das cadeias laterais de carbono é que permitiria o aumento gradativo da espessura entre as camadas (Ver FIGURA 16). Com o aumento da temperatura esta interpenetração diminuiria aumentando, destarte, a espessura da camada. Esta interpenetração é facilitada pela posição do radical δ -metil na molécula 7- δ -6 (Ver FIGURA 18).

Os valores apresentados no QUADRO 5 são referentes a posição do anel externo de difração e do valor da distância entre moléculas vizinhas paralelas (D). O valor de \underline{D} foi calculado utilizando-se a equação de Bragg (3). Os valores apresentados para \underline{D} no intervalo de temperatura do esmético II permanece constante em nossas medidas pois a diferença para os valores de \underline{D} no esmético II é de 0,04 Å, isto é, de ordem de grandeza do erro cometido experimentalmente. A média dos valores obtidos para \underline{D} é de 4,47 Å.

Pela forma difusa do anel externo podemos dizer que as moléculas da fase esmética II estão sujeitas a fortes vibrações. Entretanto o anel externo do esmético II é bem menos difuso do que o anel externo da fase esmética I.

FIGURA 19 - GRÁFICO DE ϕ VERSUS A TEMPERATURA

ϕ é o ângulo formado entre o eixo principal da molécula e a normal a cama - da.



CONCLUSÃO

Um forno foi construído para o estudo de figuras de difração do 4-heptiloxibenzilideno-4'- δ -metilhexilani-lina (7- δ -6). As temperaturas de transição obtidas dos dados de raios X, embora menos precisas (± 1 °C) concordam com os valores observados ao microscópio.

Os valores da distância intermolecular (D) foram quase constantes ao longo de cada fase esmética. Estudos com amostras orientadas poderiam fornecer mais detalhes sobre o empacotamento das moléculas no interior das camadas.

As principais observações, durante o aquecimento do 7- δ -6 de 21 °C até 72,5 °C são:

1. Na fase esmética III ocorrem 4 anéis externos de difração os quais determinam um empacotamento bastante ordenado.
2. Ainda na fase esmética III desaparecem tres dos anéis externos de difração, permanecendo apenas aquele situado em torno de 10° .
3. Com o aumento da temperatura o anel externo de difração torna-se mais e mais difuso, indicando crescente liberdade de movimento das moléculas no interior das camadas no sentido S_{III} \rightarrow S_{II} \rightarrow S_I .
4. Na fase esmética III o valor da espessura de uma camada (d) permanece constante (26,049 Å).
5. Na fase esmética II o valor de d varia continuamente com a temperatura passando de 26,049 Å na

fase esmética III para $28,535 \text{ \AA}$ na fase esmética I.

6. Na fase esmética I o valor de d permanece constante, $28,535 \text{ \AA}$, estando as moléculas perpendiculares ao plano da camada. O esmético I identifica-se como uma fase esmética A clássica.

Foram propostos modelos para estruturas das tres fases esméticas apresentadas pelo 7- δ -6.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - WHER, M. R. & RICHARD, J. A. Raios X. In: --. Física do átomo. Rio de Janeiro, Ao Livro Técnico, 1965. xvi + 467 p., il. cap. 6, p. 165-208, il.
- 2 - LIPSON, H. & STEEPLE, H. Recording and Measuring Powder Patterns. In: --. Interpretation of X-Ray Powder Diffraction Patterns. London, MacMillan; New York, St Martin's, c1970. viii + 335 p., il. cap. 4, p. 79-112, il.
- 3 - DE VRIES, A. X-Ray Photographic Studies of Liquid Crystals. II. Apparent Molecular Length and Thickness in three Phases of Ethyl-p-ethoxybenzal-p-aminobenzoate. In: Liquid Crystals. London, Gordon and Breach Science, 1972. v., il. v.3, part 1, p. 457-79, il. The 3. International Liquid Crystal Conference.
- 4 - SACKMANN, H. & DEMUS, D. The Polymorphism of Liquid Crystals. In: Molecular Crystals. London, Gordon and Breach Science, 1966. V., il. v. 2, p. 81-102, il.
- 5 - CHISTYAKOV, I. G.; SCHABISCHEV, L. S.; JARENOV, R.I.; GUSAKOVA, L. A. The Polymorphism of the Smectic Liquid Crystal. In: Liquid Crystals. London, Gordon and Breach Science, 1968. v., il. V. 2, part 2, p. 813-8. The 2. International Liquid Crystal Conference.
- 6 - CHUNG, D. B. An X-Ray Study of the Crystal Structure and the Smectic E Structure of a Smectogenic Liquid Crystal: Di-n-propyl-p-terphenyl-4-4'-carboxylate. Kent, Ohio, Kent State University, 1974. viii + 121 p., il.

- 7 - BROWN, G. H.; DOANE, J. W.; NEFF, V. D. Structure of Thermotropic Liquid Crystal. In: --. A Review of the Structure and Physical Properties of Liquid Crystals. London, Butterworths, 1971. 94 p., il. p. 15-21, il.

- 8 - HSU, Y. Y. & DOLPHIN, D. Mesomorphic Behavior of Optically Active Anils: 4-n-alboxbenzylidene-4'-methylalkyl anilines. In: Liquid Crystals and Ordered Fluids. New York, Plenum Press, 1974. v., il. v. 2, p. 461-82, il.

- 9 - DOLPHIN, D.; MULJIANI, Z.; CHENG, J.; MEYER, R. B. Low Temperature Chiral Nematic Liquid Crystals Derived from - Methylbutylaniline. The Journal of Chemical Physics, New York, 58(2):413-9, jan. 1973.

- 10 - PATTERSON, A. M. Physical Constants of Organic Compounds. In: Handbook of Chemistry and Physics. Cleveland, Ohio, The Chemical Rubber, 1963. xxv + 3604 p., il. p. 734-1305.

- 11 - CULLITY, B. D. Crystal Structure Data. In: --. Elements of X-Ray Diffraction. London, Addison Wesley, 1967. xiv + 514 p., il. p. 482.

- 12 - DE VRIES, A. X-ray Photographic Studies of Liquid Crystals I. A Cibatactic Nematic Phase. In: Molecular Crystals and Liquid Crystals. London, Gordon and Breach Science, 1970. v., il. v. 10, p. 219-36, il.

- 13 - JAMES, R. W. Diffraction by Fibrous Materials. In: The Optical Principles of the Diffractions of X-Rays. (The Crystalline State 2) Ithaca, Cornell University Press, 1969. xvi + 664 p., il. cap. 10, p. 571-89, il.

- 14 - KENNARD, O. Bond Lengths Between Carbon and Other Elements. In: Handbook of Chemistry and Physics. Cleveland, Ohio, The Chemical Rubber, 1963. xxv + 3604 p., il. p. 3509-12.

- 15 - MARCH, J. Localized Chemical Bonding. In: Advanced Organic Chemistry, Reactions, Mechanisms and Structure. Tokyo, McGraw-Hill Kogakusha, 1968. ix + 1098 p., il. cap. 1, p. 3-27, il.
- 16 - TAYLOR, T. R. Comunicação Reservada.