

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

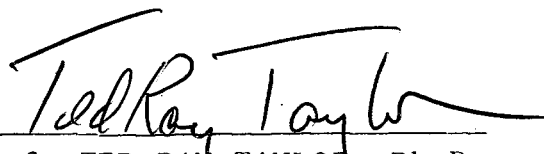
ARRANJOS MOLECULARES DAS TRÊS MESOFASES ESMÉTICAS DO 4 -HEPTILOXI
BENZELIDENO - 4' - δ - METILHEXILANILINA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS - X

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


JAZOMAR VIEIRA DA ROCHA

JULHO - 1.982

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE "MESTRE EM CIÊNCIAS", ESPECIALIDADE EM FÍSICO-QUÍMICA, OPÇÃO FÍSICA MOLECULAR E APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO.

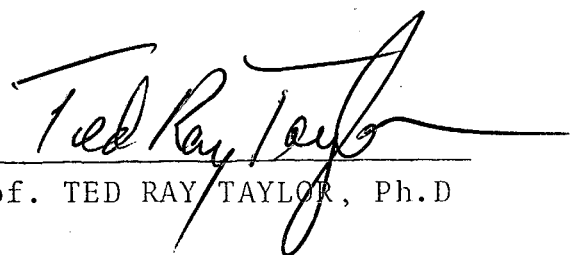


Prof. TED RAY TAYLOR, Ph.D
ORIENTADOR

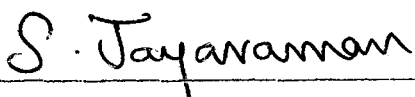


Prof. LUIS TAYLOR SIEDLER, Ph.D
COORDENADOR

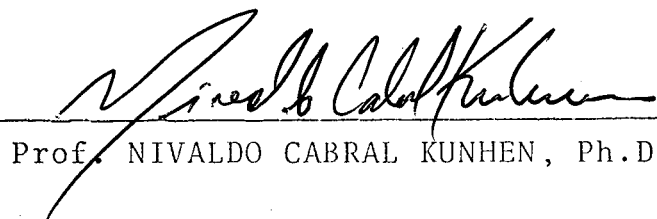
BANCA EXAMINADORA:



Prof. TED RAY TAYLOR, Ph.D



Prof. SUBRAMANIA JAYARAMAN, Ph.D



Prof. NIVALDO CABRAL KUNHEN, Ph.D

À MEUS PAIS, ESPOSA E FILHOS.

AGRADECIMENTOS

AO CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DO PARANÁ

À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

À C.A.P.E.S.

AO PROFESSOR TED RAY TAYLOR

AOS PROFESSORES DOS DEPARTAMENTOS DE FÍSICA E QUÍMICA DA UNIVER-
SIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA E A TODOS OS COLEGAS E TÉCNI-
COS QUE COLABORARAM NA REALIZAÇÃO DESSE TRABALHO.

À LÚCIA HELENA, AO EDUARDO E À PRISCILA.

I N D I C E

CAP. I - OS RAIOS-X

1.1 HISTÓRICO 01

1.2 EMISSÃO DOS RAIOS - X 01

1.3 DIFRAÇÃO DO RAIOS - X E LEI DE BRAGG 05

1.4 ESTRUTURAS CRISTALINAS E O ESPAÇO RECÍPROCO 09

CAP. II - OS CRISTAIS LÍQUIDOS

2.1 HISTÓRICO 16

2.2 MESOFASES DOS CRISTAIS LÍQUIDOS 17

 MESOFASE NEMÁTICA 18

 MESOFASE COLESTÉRICA 19

 MESOFASES ESMÉTICAS 20/27

2.3 PADRÕES DE DIFRAÇÃO 27

 ESTRUTURA CRISTALINA 28

 LÍQUIDO ISOTRÓPICO 29

 NEMÁTICO 30

 ESMÉTICO - A 31

 ESMÉTICO - C 33

 ESMÉTICO - B 35

 ESMÉTICO - F 36

 ESMÉTICO - E 38

 ESMÉTICO - D 39

 ESMÉTICO - G 40

CAP. III - A EXPERIÊNCIA

3.1 OBJETIVO DO TRABALHO 41

3.2 DESCRIÇÃO DO COMPOSTO A SER ANALISADO 41

 TEMPERATURAS DE TRANSIÇÃO 42

 TEXTURAS MICROSCÓPICAS 44

 ARRANJO EXPERIMENTAL 47

 PREPARAÇÃO DA AMOSTRA 52

 REGISTRO DAS CHAPAS EM FILME PLANO 54

 PADRÕES DE DIFRAÇÃO DO COMPOSTO 56/58

CAP. IV - ANÁLISE DOS RESULTADOS

4.1 DISTÂNCIA AMOSTRA-FILME	59
4.2 DISTÂNCIA MEDIA ENTRE MOLÉCULAS	61
4.3 DISTÂNCIA ENTRE CAMADAS	64
4.4 ANÁLISE DOS RESULTADOS	66
MESOFASE S _I	66
MESOFASE S _{II}	67
MESOFASE S _{III}	69/80

CAP. V - CONCLUSÃO

5.1 MESOFASE S _I	81
5.2 MESOFASE S _{II}	81
5.3 MESOFASE S _{III}	83

REFERÊNCIAS	84/85
-------------------	-------

R E S U M O

PELA ANÁLISE DOS PADRÕES DE DIFRAÇÃO DE RAIOS -X EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DAS TRÊS MESOFASES ESMÉTICAS DO 4 - HEPTILOXIBENZELIDENO - 4' - δ - METILHEXILANILINA PROPUSEMOS OS ARRANJOS MOLECULARES DESSAS MESOFASES DENTRO DOS LIMITES QUE A DIFRAÇÃO DE RAIOS-X TEM PARA DIFERENCIAR ESTRUTURAS.

A B S T R A C T

BY ANALYSIS OF THE X - RAY DIFFRACTION PATTERN AS A FUNCTION OF TEMPERATURE OF THE THREE SMECTIC MESOPHASES OF THE LIQUID CRYSTAL 4 - HEPTILOXIBENZELIDENO - 4' - δ - METILHEXILANILINA IT WAS PROPOSED THE MOLECULAR ORGANIZATION OF THIS MESOPHASES WITHIN THE CAPACITY OF X - RAY DIFFRACTION TO DIFERENCIATE DIFFERENCES IN MOLECULAR ORGANIZATION.

C A P Í T U L O I

OS RAIOS-X

1.1. Histórico

Os raios-X foram descobertos por acaso quando, em 1895, Wilhelm Conrad Röntgen, ao trabalhar com raios catódicos de alto vácuo, constatou uma radiação altamente penetrante originada do choque dos raios catódicos nas paredes do tubo utilizado. Essa radiação, por ter um alto poder de penetração e por não ser desviada pelos campos elétrico e magnético, é usada com muito proveito nos vários campos da Ciência. No estudo da cristalografia, por exemplo, os raios-X desempenham um papel fundamental pois, devido ao seu baixo comprimento de onda e à sua natureza eletromagnética, se difratam adequadamente entre os átomos de um cristal, originando uma forte linha de pesquisas para desvendar as estruturas cristalinas.

1.2. Emissão dos raios-X

Os raios-X são emitidos quando há um bombardeio sobre um alvo metálico com elétrons altamente energéticos. A radiação-X produzida dá um espectro contínuo que independe do material do alvo e um espectro de raios característico do material. Tal bombardeio se faz em um tubo altamente evacuado, contendo um cátodo em forma de filamento de tungstênio, cobre, molibdênio, cromo, prata, níquel, cobalto ou ferro, conforme mostra a figura 01.

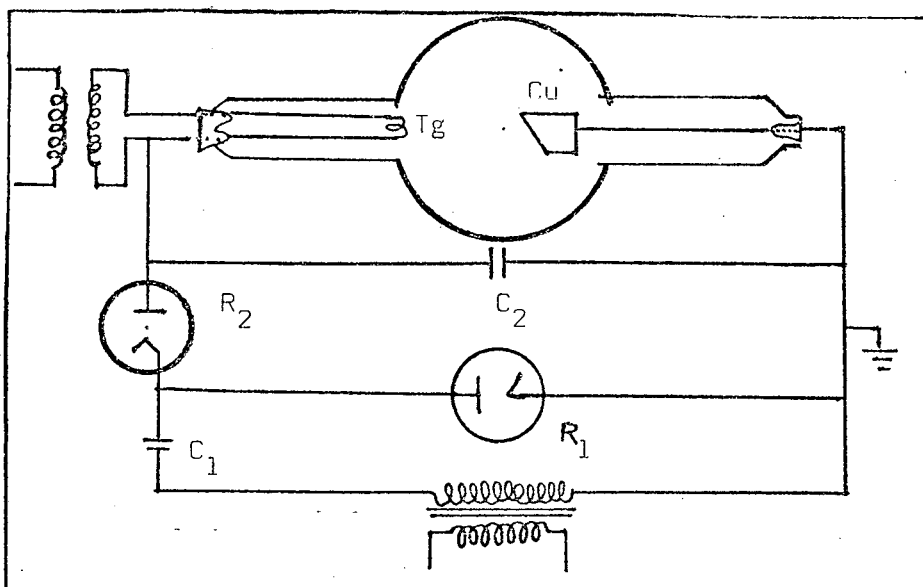


FIGURA 01: Esquema do tubo de raios-X e circuito.
Filtro de níquel.
Ânodo de cobre e cátodo de tungstênio.

Existe um circuito elétrico para aquecer o filamento de tungstênio e acelerar os elétrons emitidos pelo cátodo em direção ao alvo. No impacto dos elétrons com o alvo há uma transferência da energia cinética dos mesmos para os elétrons do material que constitui o ânodo. O resultado é a emissão dos raios-X que, conforme as condições, dão um espectro contínuo ou, então, um espectro de raios sobreposto ao espectro contínuo.

Os raios-X são produzidos de duas formas diferentes:

- alguns elétrons são freados pelo alvo, convertendo suas energias cinéticas diretamente em raios-X.

- outros elétrons, ao se chocarem com os elétrons do alvo, produzem um deslocamento desses elétrons e os lugares vagos são ocupados por elétrons de camadas mais externas com a emissão dos raios-X. Esse processo é quântico, semelhante à origem do espectro ótico.

A distribuição de energia no espectro contínuo de um elemento pode ser estudada medindo a intensidade dos raios-X em diferentes comprimentos de onda, como mostra a figura 02. Quando isso é feito para diferentes voltagens aplicadas, resulta uma sé

rie de curvas onde o comprimento de onda limite e a distribuição de intensidades em todos os comprimentos de onda cresce. Se a voltagem aplicada no tubo é alta o suficiente para excitar sua radiação característica, as linhas se encontrarão superpostas sobre a curva da radiação contínua, como mostra a figura 03, com os picos em 0.63 \AA e 0.71 \AA característicos do elemento.

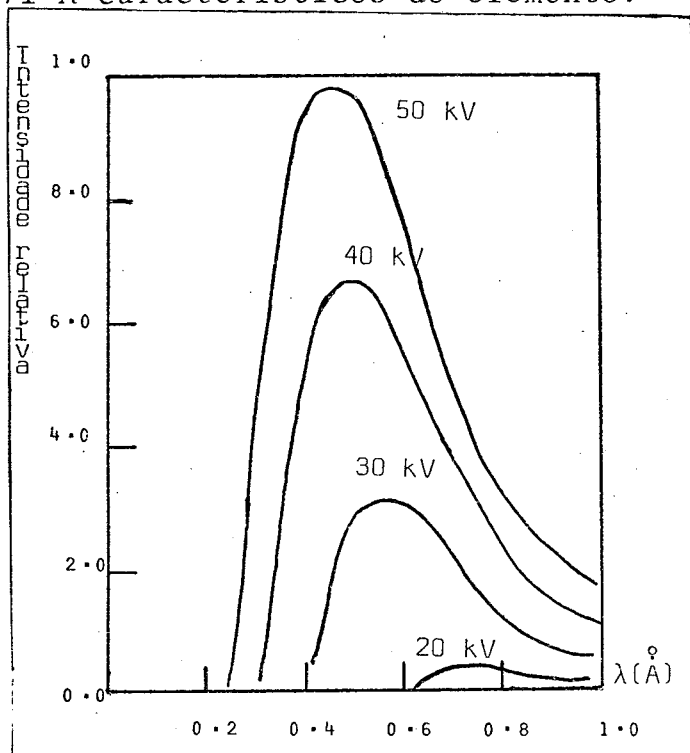


FIGURA 02: Distribuição de intensidades em função do comprimento de onda no espectro contínuo de raios-X do Tg para diversas voltagens.

Dentre os comprimentos de onda mais usados no estudo da difração de raios-X está o da radiação K do cobre ($\lambda=1.5418\text{\AA}$).

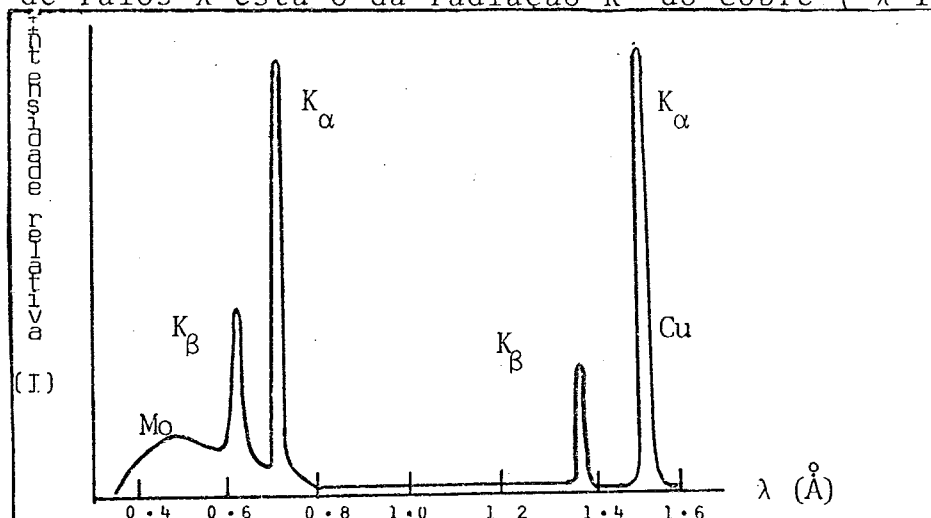


FIGURA 03: Espectro K do molibdênio e cobre em 35 kV.

Podemos obter um feixe de raios-X quase monocromáticos por meio de um filtro que é constituído de um pico de absorção crítica, no comprimento de onda exato para isolar a linha característica que provem do alvo. A escolha de um filtro de raios-X apropriado para um certo material usado como alvo é facilitada pelo conhecimento dos limiares de absorção dos elementos eventualmente utilizáveis para a absorção seletiva. Quando o alvo emite duas raias espectrais muito próximas e se dispõe de um elemento que exhibe um limiar de absorção entre aquelas raias, então o elemento pode ser usado como filtro.

A figura 04 ilustra como o filtro de níquel quase isola a raia K_{α} do cobre absorvendo grande parte da raia K_{β} e, também, maior parte da radiação contínua da fonte.

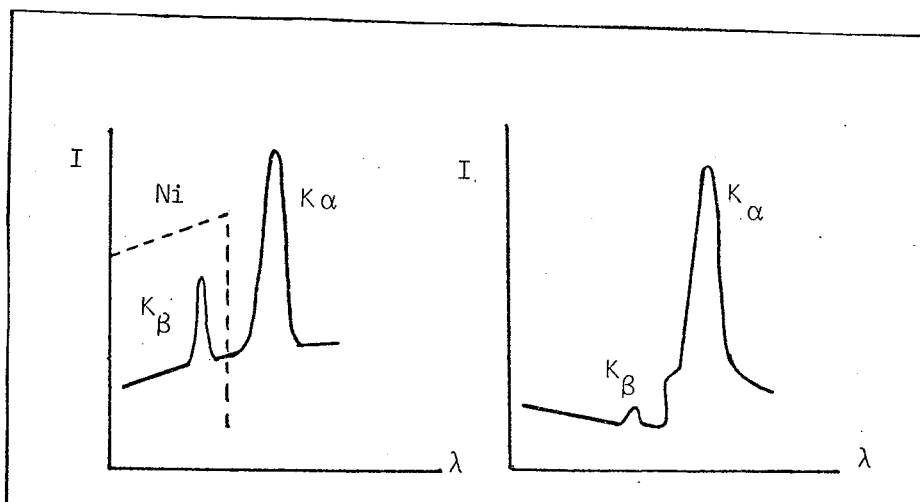


FIGURA 04: Ação de um filtro de níquel sobre a radiação-X do cobre utilizada neste trabalho.

O número relativamente pequeno de combinações de alvo e filtro limita muito as possibilidades de selecionar comprimentos de onda com filtros.

1.3. Difração de raios-X e lei de Bragg

Em 1912, o físico alemão Max Von Laue propôs que os sólidos cristalinos com uma distribuição regular de seus átomos poderiam constituir redes de difração tridimensionais para os raios-X. Da interação do vetor elétrico da radiação-X com os elétrons da matéria surge a difração no cristal, cujos espaçamentos reticulares são da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação utilizada. A estrutura tridimensional dos cristais atua como uma série de redes planas sobrepostas. Quando um feixe de raios-X atravessa sucessivos planos de átomos de um cristal, os átomos alcançados pela radiação incidente são convertidos em centros de espalhamento em todas as direções, ocorrendo como resultado o fenômeno da difração com feixes reforçados em certas direções.

A figura 05 ilustra a difração de raios-X com um cristal.

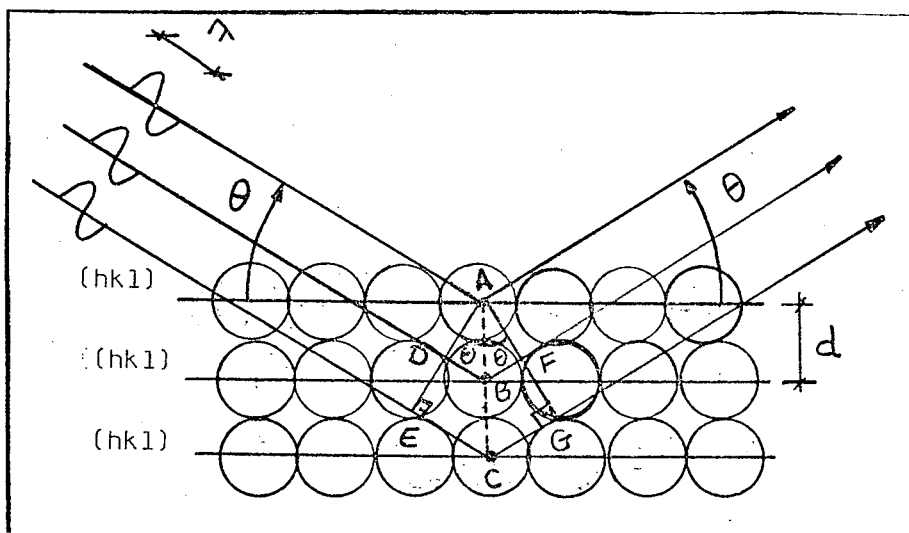


FIGURA 05: Difração de raios-X por átomos de um cristal, onde (hkl) são os índices de Miller.

Um estreito feixe de raios-X monocromáticos alcança a superfície do cristal a um ângulo θ . Os átomos localizados nos pontos A, B e C atuam como centros de espalhamento.

Quando $\overline{DB} + \overline{BF} = n \lambda$, onde n é um número inteiro, a radiação espalhada estará em fase sobre a linha AFG. Então, o cristal difrata a radiação-X. Mas, $\overline{DB} = \overline{BF} = d \text{sen}\theta$, onde d é a distância entre planos no cristal. Portanto, a condição de interferência construtiva é dada por:

$$n \lambda = 2d \text{sen}\theta \quad (1)$$

A equação acima (1) é conhecida como lei de Bragg. Como consequência, podemos dizer que, para a radiação ser difratada pelo cristal é preciso que o ângulo de incidência (ângulo de Bragg) obedeça à condição especificada por:

$$\text{sen}\theta = \frac{n \cdot \lambda}{2d} \quad (2)$$

Muitos materiais podem ser obtidos com grande quantidade de cristais orientados ao acaso, contendo cristais suficientemente pequenos, ou seja, sob a forma de pó. Os padrões de difração de tais materiais consistem em linhas chamadas padrões de pó. Para um dado comprimento de onda os raios incidentes, que logo após são difratados pelo material, são desviados segundo um ângulo 2θ , conforme vemos na figura 06.

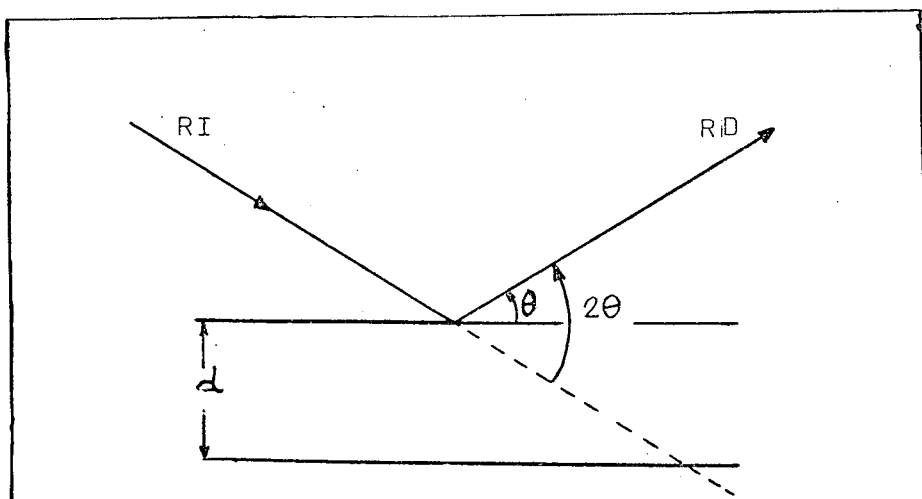


FIGURA 06: Desvio 2θ do raio-X incidente, onde θ é o ângulo de Bragg que satisfaz à equação(1) para $n=1$.
 RI- raio incidente
 RD- raio difratado
 d- distância entre planos adjacentes.

Para um sistema de cristais orientados ao acaso, os raios difratados por um conjunto de planos são desviados segundo 2θ em relação à direção do feixe primário. As direções dos raios difratados estão na superfície de um cone com o seu vértice na amostra, seu eixo na direção do feixe principal de raios-X e seu semi-ângulo vertical igual a 2θ , conforme podemos observar na figura 07. A intersecção de tal cone com o filme representa uma linha do padrão de pó.

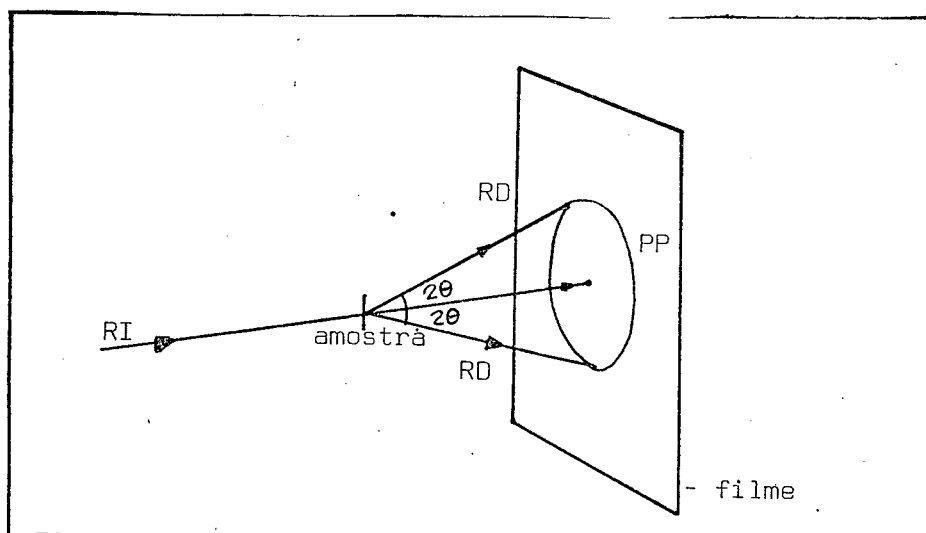


FIGURA 07: Linhas de pó produzidas num filme plano, onde RD são os raios difratados e PP é o padrão de pó.

Em geral, os padrões de pó são muitas linhas concêntricas e cada uma representando um conjunto de reflexões com o mesmo valor de θ . Para o caso do pó de alumínio podemos observar o padrão de pó na figura 08, já que o utilizamos para avaliar a distância entre a amostra e o filme, conforme será visto no capítulo 4.

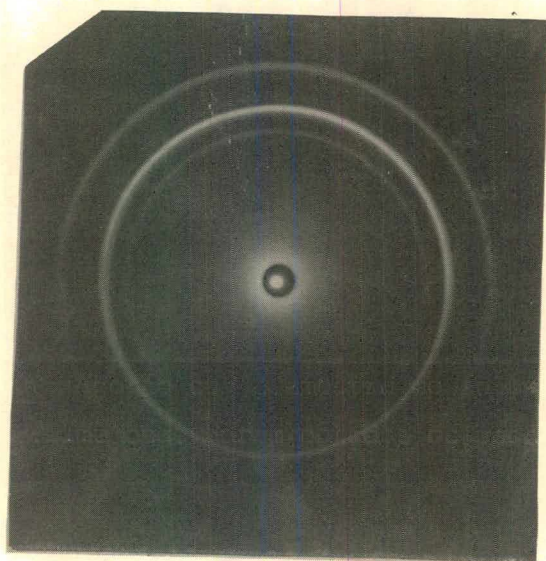


FIGURA 08: Padrões de pó de uma amostra de alumínio.

Obtivemos os padrões de pó para o alumínio colocando-se sobre a mesma lâmina de vidro onde foi colocada a substância estudada um pouco de alumínio em pó. Incidindo-se o feixe de raios-X sobre a amostra num tempo de, aproximadamente, quatro horas com o gerador ligado à 40kV e 20mA, conseguimos várias fotografias onde variamos a distância amostra-filme para avaliarmos a melhor posição do porta-filme em relação à amostra, conforme pode ser visto na figura 09.

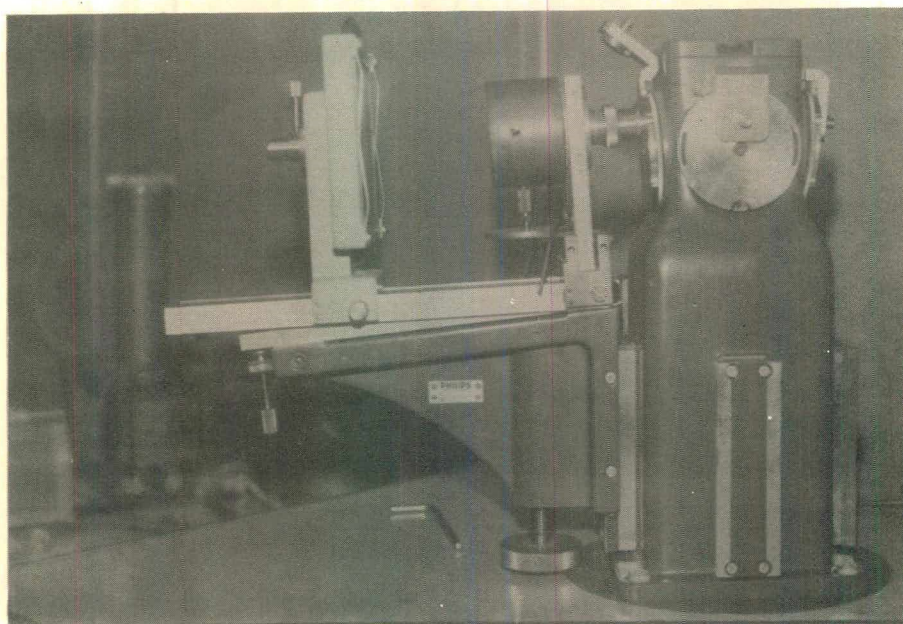


FIGURA 09: Forno com a amostra de pó de alumínio e porta-filme onde foram obtidos os padrões de pó.

1.4. Estruturas cristalinas e o espaço recíproco

1.4.1. Estruturas cristalinas

Analisaremos os cristais líquidos de uma maneira semelhante aos cristais, ou seja, supondo que a distribuição molecular dos cristais líquidos esméticos esteja associada a pontos no espaço formando uma rede que possui um conjunto de células idênticas em tamanho, forma e orientação em relação às suas vizinhas. Nessas redes, os planos são interceptados por linhas e as linhas são interceptadas por pontos. Desde que todas as células sejam idênticas, podemos escolher qualquer uma como sendo célula unitária, conforme mostra a figura 1.4.a.

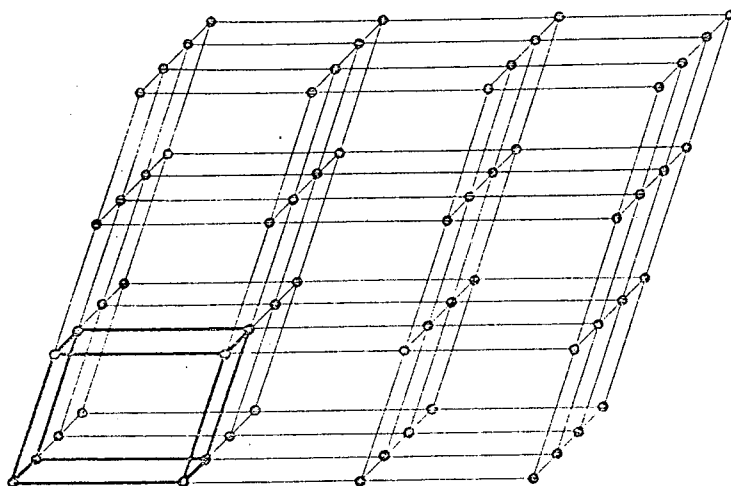


FIGURA 1.4.a: Uma rede pontual realçando uma célula unitária.

A célula unitária será descrita pelos vetores \vec{a} , \vec{b} e \vec{c} , que podem ser chamados eixos cristalográficos da célula, ou, podemos descrevê-la pelos módulos dos vetores considerados anteriormente e os ângulos α , β e λ existentes entre eles, conforme a geometria da rede. Os vetores \vec{a} , \vec{b} e \vec{c} e os ângulos α , β e λ são mostrados na figura 1.4.b.

Podemos ter vários tipos de sistemas cristalinos, dependendo da maneira como as moléculas da rede estão distribuídas. Se tivermos somente moléculas nos corners da rede precisamos somente sete sistemas cristalinos para descrevermos todas as possibilidades. Neste caso temos uma célula primitiva ou simples com somente um ponto de rede por célula. Mas, se tivermos pontos de rede no interior ou nas faces da célula, precisamos quatorze possibilidades para incluir todos os pontos da rede que agora chama-se não primitiva.

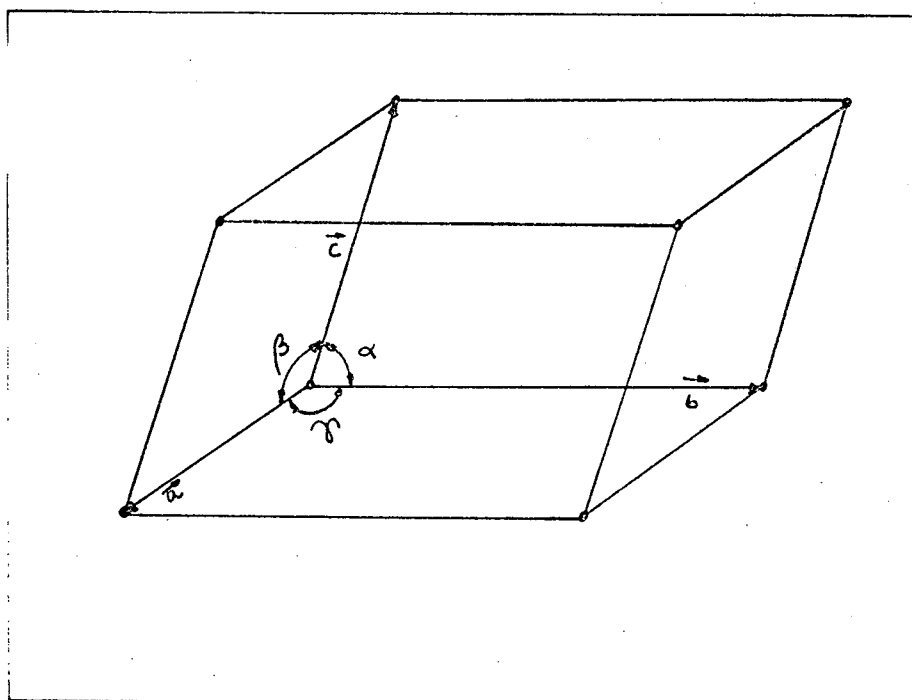


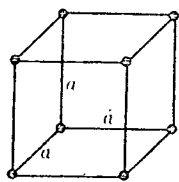
FIGURA 1.4.b: Uma célula unitária.

Esta descoberta do cristalógrafo francês Bravais lhe valeu a homenagem de uma rede qualquer das quatorze possibilidades ser chamada rede Bravais.

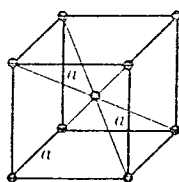
A tabela I mostra todos os sistemas com os respectivos comprimentos axiais e ângulos, bem como o tipo de rede e seu símbolo, que são ilustrados na figura 1.4.c.

Sistema	Comp. axiais e ângulos	Rede	Simb.
Cúbico	$a=b=c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	simples corpo cen- trado face cent.	P I F
Tetragonal	$a=b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	simples corpo cen- trado	P I
Ortorrombico	$a \neq b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	simples corpo cen. base cen. face cen.	P I C F
Romboédrico	$a=b=c, \alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$	simples	R
Hexagonal	$a=b \neq c, \alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$	simples	P
Monoclínico	$a \neq b \neq c, \alpha=\gamma=90^\circ \neq \beta$	simples base cent.	P C
Triclínico	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	simples	P

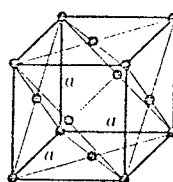
TABELA I



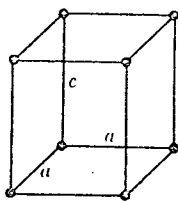
Cúbico
simples
(P)



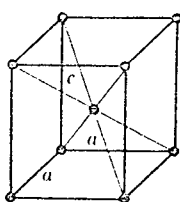
Cúbico
corpo centrado
(I)



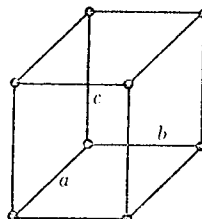
Cúbico
face centrada
(F)



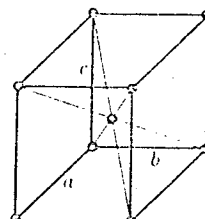
Tetragonal
simples
(P)



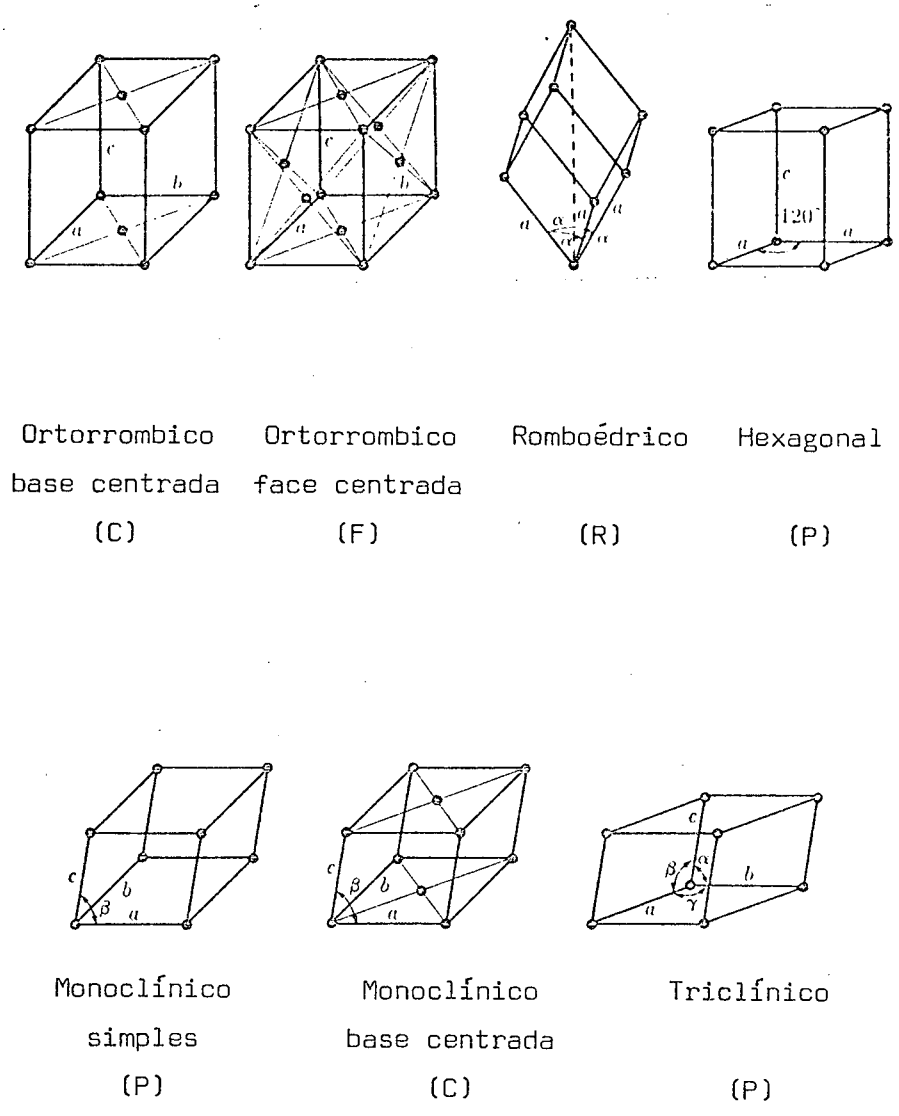
Tetragonal
corpo centrado
(I)



Ortorrombico
simples
(P)



Ortorrombico
corpo centrado
(I)



Ortorrombico base centrada (C) Ortorrombico face centrada (F) Romboédrico (R) Hexagonal (P)

Monoclínico simples (P) Monoclínico base centrada (C) Triclínico (P)

FIGURA 1.4.c: As 14 redes Bravais

1.4.2. O espaço recíproco e os índices de Miller

A orientação dos planos numa rede pode ser representada simbolicamente de acordo com um sistema popularizado pelo cristalógrafo inglês Miller. Em geral, um dado plano é inclinado em relação aos eixos cristalográficos e, desde que esses eixos sejam um bom sistema de referência, podemos descrever a orientação de um plano pelas coordenadas dos pontos de intersecção do plano com os eixos cristalográficos que são frações a/h , b/k e c/l dos próprios eixos, conforme podemos observar na figura 1.4.d. (1). En

tretanto, quando um plano é paralelo a um dos eixos cristalográficos, a intersecção do plano com o eixo se dá teoricamente no infinito. Para evitar o aparecimento dessa indeterminação que causa um impasse na interpretação geométrica da posição do plano usamos o recíproco das frações de intersecção, sendo o recíproco zero quando o plano é paralelo ao eixo, conforme podemos observar na figura 1.4.d(2).

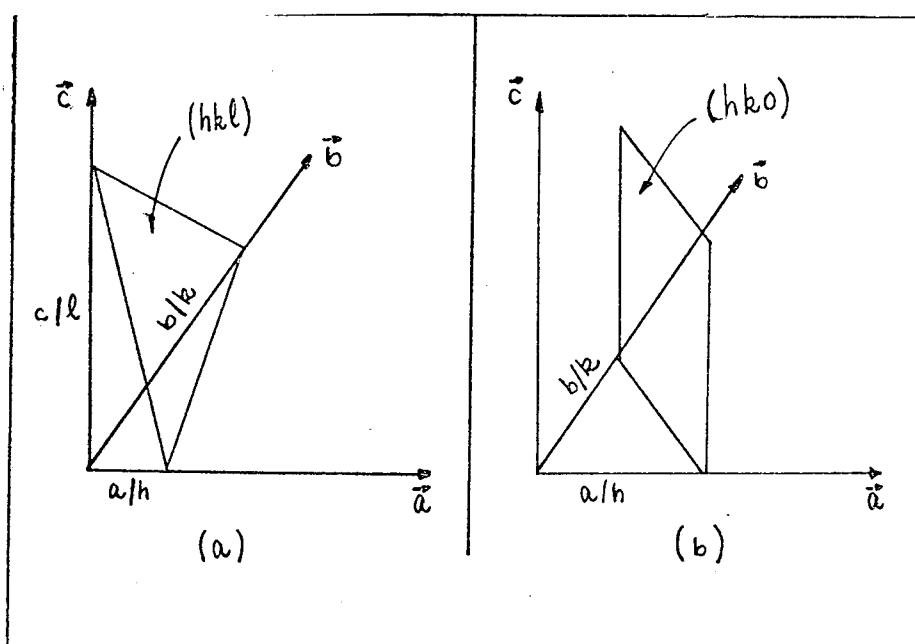


FIGURA 1.4.d: Descrição de planos por índices de Miller.

Os números (hkl) para um plano ou conjunto de planos paralelos são os índices de Miller desse plano e correspondem aos recíprocos das frações de intersecção dos planos e os eixos cristalográficos. Em consequência disso, o estudo das estruturas cristalinas é feito no espaço recíproco.

Os vários conjuntos de planos numa rede possuem um espaçamento interplanar $d_{(hkl)}$ que é uma função dos índices de Miller (hkl) e das constantes da rede $(a, b, c, \alpha, \beta$ e $\gamma)$. A relação exata depende do sistema cristalino envolvido e consta na tabela II⁽¹²⁾.

Uma fotografia de raios-X de uma mesofase esmética, devido à ordem de curto alcance de uma camada em relação às outras com

parando-se com uma substância no estado sólido (crystal), pode ser analisada pelo método do cristal giratório⁽¹⁷⁾, desde que apresente picos de Bragg em posições bem definidas por coordenadas (x,y), às quais se relacionam com os componentes do vetor $\vec{\sigma}_{(hkl)}$ que define a posição dos pontos no espaço recíproco. Esses componentes são definidos como paralela ao eixo de rotação da molécula (ζ) e perpendicular ao eixo de rotação da molécula (ξ), respectivamente, e também são função da distância amostra-filme (D_{AF}). As equações para ζ e ξ são:

$$\zeta = \frac{y}{\sqrt{D_{AF}^2 + x^2 + y^2}} \tag{1.4.1}$$

$$\xi = \sqrt{2 - \zeta^2 - 2 \sqrt{1 - \zeta^2} \cdot \frac{D_{AF}}{\sqrt{D_{AF}^2 + x^2}}} \tag{1.4.2}$$

Logo, um ponto na fotografia de coordenadas (x,y) pode ser indexado com (hkl), conforme pode ser visto na figura 1.4.e.

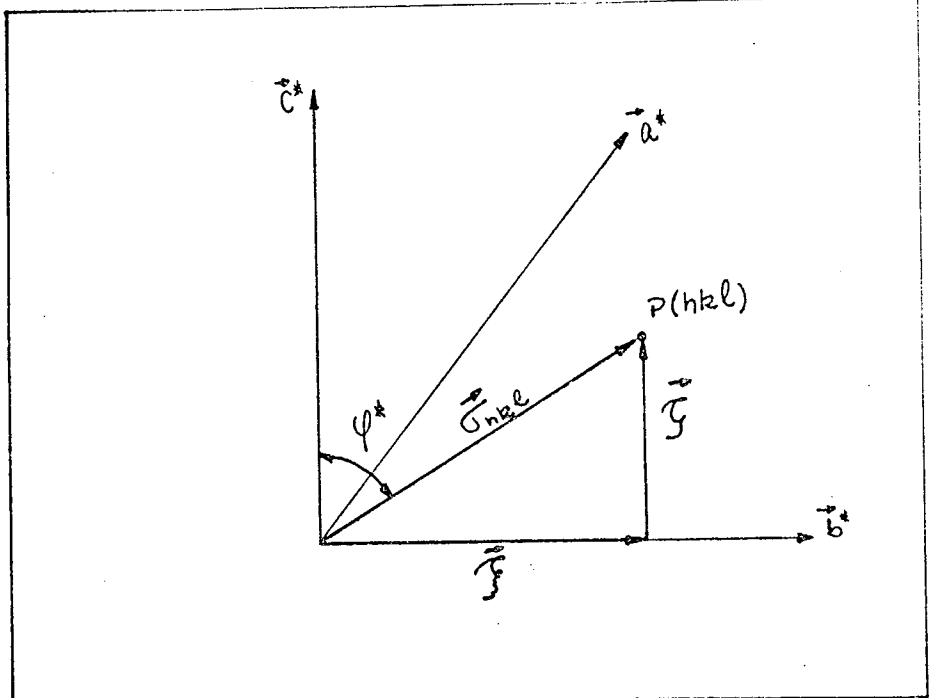


FIGURA 1.4.e: Indexação de um ponto de coordenadas (x,y) no espaço recíproco.

Da figura tiramos:

$$\zeta = \sigma \cos \phi^* \quad (1.4.3)$$

$$\xi = \sigma \sin \phi^* \quad (1.4.4)$$

Pela comparação dos valores de ζ e ξ obtidos pela indexação do ponto teoricamente e cálculos usando as coordenadas (x,y) medidas na chapa, juntamente com a distância amostra-filme (D_{AF}), podemos dizer com uma razoável precisão se os índices atribuídos aos pontos estão ou não corretos. Esse método será aplicado por nós nesse trabalho para a análise de uma das mesofases do composto estudado.

TABELA II: Relação dos espaçamentos interplanares para os diversos sistemas cristalinos.

Cúbico:
$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

Tetragonal:
$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Hexagonal:
$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$$

Romboédrico:
$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2+k^2+l^2)\sin^2\alpha + 2(hk+kl+hl)(\cos^2\alpha - \cos\alpha)}{a^2(1 - 3\cos^2\alpha + 2\cos^3\alpha)}$$

Ortorrombico:
$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Monoclínico:
$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2\beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2\beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos\beta}{ac} \right)$$

Observação: Não citamos a equação do espaçamento interplanar para o sistema triclínico devido à sua complexidade, mas a mesma pode ser encontrada com facilidade na literatura.

C A P Í T U L O I I

OS CRISTAIS LÍQUIDOS

2.1. Histórico

Até o século passado pensava-se somente em três estados físicos da matéria: estados sólido, líquido e gasoso. Conhecia-se que, com a variação de temperatura, a substância poderia mudar de estado físico, sofrendo com isso uma transição de fase.

Em 1888, o botânico austríaco F. Reinitzer estava determinando os pontos de fusão de alguns compostos orgânicos e observou que a substância benzoato de colesterila apresentava dois pontos de fusão (145,5°C e 178,5°C). No primeiro ponto de fusão a substância era líquido-nublado e no segundo ponto de fusão era líquido-claro.

Em 1889, o físico germânico O. Lehman fez algumas observações óticas e mostrou que o líquido-nublado apresentava propriedades como anisotropia no índice de refração. Essas observações causaram um impasse nas conclusões de Lehman pois a anisotropia é propriedade tipicamente de sólidos e índice de refração é propriedade tipicamente de líquidos. A solução do problema foi denominar a fase líquido-nublado apresentada pelo benzoato de colesterila e outros compostos orgânicos de crystal líquido.

Observações:

- essas fases intermediárias entre o líquido e o sólido foram denominadas mesofases pois poderiam aparecer mais de uma fase de cristal líquido.

- essas mesofases poderiam ser classificadas de acordo com a distribuição molecular, textura óptica, propriedades ópticas, padrões de difração de raios-X, miscibilidade, etc... Atualmente o método mais eficiente de classificar as mesofases dos cristais líquidos é a miscibilidade.

O interesse científico pela descoberta de Reinitzer atingiu um máximo em 1930, começando então um certo abandono por parte dos pesquisadores, voltando à tona em 1960 com promissoras aplicações técnicas dos cristais líquidos.

2.2. Mesofases dos cristais líquidos

Podemos obter cristais líquidos de duas maneiras distintas:

a) quando temos soluções onde os solutos têm moléculas alongadas em solventes isotrópicos, podemos obter cristais líquidos variando a concentração. Os cristais líquidos que aparecem pelo processo descrito acima chamam-se cristais líquidos liotrópicos e são supostamente soluções anisotrópicas com grande interesse biológico, desempenhando importante papel em sistemas vivos.

b) quando temos substâncias orgânicas onde variamos a temperatura e observamos as diferentes mesofases. Sabemos que 1/200 dos compostos orgânicos apresentam essa propriedade. Os cristais líquidos que apresentam as suas mesofases com a variação da temperatura chamam-se cristais líquidos termotrópicos e são de grande interesse em aplicações técnicas como displays, sistemas eletro-óticos, mapeamentos térmicos, etc...

Os cristais líquidos termotrópicos são constituídos de moléculas aproximadamente cilíndricas com cerca de 20Å de comprimento e cerca de 5Å de largura em média.

Apresentaremos, a seguir, uma classificação das mesofases dos cristais líquidos proposta por G. Friedel em 1922, baseada no arranjo molecular apresentado pelas diferentes mesofases. Atualmente, somente por miscibilidade pode-se ter uma certa segurança sobre as mesofases conhecidas dos cristais líquidos.

A classificação de Friedel diferencia três mesofases para os cristais líquidos: mesofase nemática, mesofase colestérica e mesofase esmética. Classificações mais recentes colocam a mesofase colestérica como um caso particular da mesofase nemática.

2.2.1. Mesofase nemática

Características gerais: as moléculas na mesofase nemática se alinham numa direção preferencial, dada pelo vetor unitário \hat{n} chamado diretor, como se observa na figura 10. Observamos então uma grande ordem orientacional das moléculas na direção \hat{n} , sendo portanto, opticamente uniaxial. Nos nemáticos conhecidos parece ha

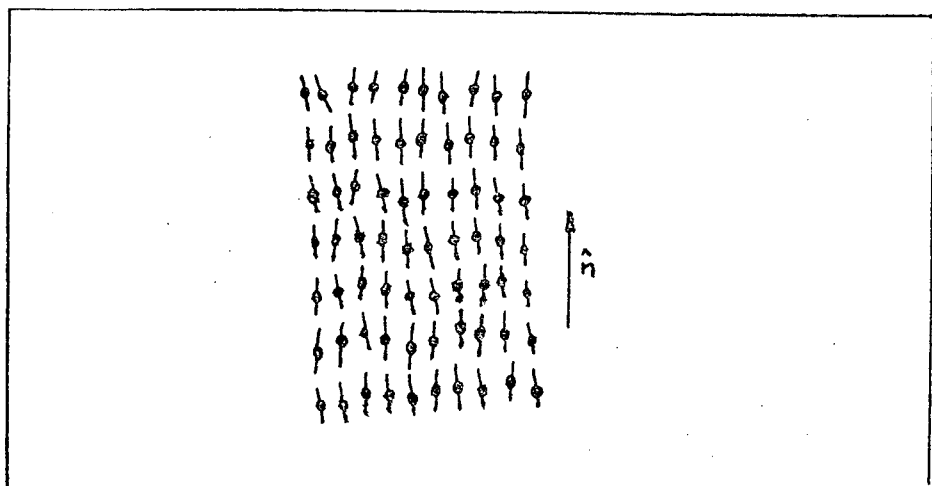


FIGURA 10: Arranjo molecular na mesofase nemática.

ver uma simetria rotacional em relação ao eixo \hat{n} e a diferença entre os índices de refração ordinário e extraordinário, quando medidos com polarização paralela ou normal ao diretor \hat{n} , é da ordem de 0.2. Os nemáticos assemelham-se aos fluídos convencionais, is

to é, não ocorre relação significativa entre o centro molecular e o posicionamento do centro de massa. Conseqüentemente, como veremos na secção 2.3., na figura de difração de Bragg com raios-X, não aparece uma série de picos nítidos como num sólido e sim crescentes difusos ao longo do eixo equatorial⁽⁵⁾.

2.2.2. Mesofase colestérica

Os cristais líquidos colestéricos são similares aos nemáticos. O diretor \hat{n} , nos nemáticos, apresenta uma única direção, ao passo que, nos colestéricos, a variação do diretor \hat{n} forma uma estrutura helicoidal, conforme mostra a figura 11. Essa estrutura é periódica segundo o eixo OZ, com a hélice apresentando uma periodicidade chamada passo da hélice P e um período espacial L que representa a metade do passo da hélice.

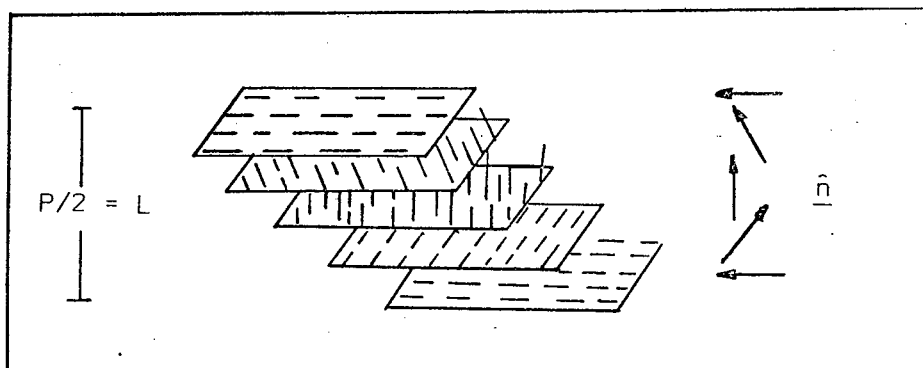


FIGURA 11: Arranjo molecular na mesofase colestérica.

Quando incidimos sobre um cristal líquido colestérico luz com comprimento de onda equivalente ao período espacial L , obtemos uma reflexão seletiva. Este espalhamento, quando ocorre na região visível do espectro, dá ao colestérico uma coloração brilhante. Além da reflexão seletiva da luz, os cristais líquidos colestéricos apresentam o dicroísmo circular e uma grande atividade óptica, que chega a atingir 18000 graus numa espessura de 1 milímetro.

2.2.3. Mesofase esmética

G. Friedel, estudando certas propriedades mecânicas referentes aos saponáceos, observou que elas ocorrem em mesofases características e diferentes das mesofases nemática e colestérica às quais ele denominou mesofases esméticas. Nas estruturas esméticas as moléculas estão dispostas em camadas, com espaços entre as mesmas geralmente bem definidos, que podem ser medidos com o auxílio da difração de raios-X. Então, podemos concluir que os esméticos são mais ordenados que os nemáticos e ocorrem em temperaturas inferiores⁽⁶⁾. Inicialmente, Friedel reconheceu somente um tipo de esmético, equivalente ao atual esmético-A. Posteriormente, Vorlander, em seus trabalhos, verificou a existência de outros tipos de esméticos que foram classificados pelo grupo da Universidade de Halle (Alemanha Oriental) como esméticos A,B,C e outros D,E,F e G, cujas estruturas não são bem definidas atualmente.

O comprimento de uma molécula da mesofase esmética varia tipicamente de 20 Å a 40 Å e a largura é geralmente da ordem de 5 Å devido aos anéis benzênicos que aparecem nas suas cadeias.

Nem sempre ocorre simetria de inversão com um esmético, pois os radicais dos extremos da cadeia nem sempre são iguais, fato que também ocorre nos nemáticos.

A existência de sete mesofases esméticas conhecidas atualmente se deve ao fato de que, como existe um arranjo molecular em camadas, existem várias maneiras distintas para as moléculas se agruparem. Senão vejamos:

- arranjo molecular em camadas sem ordem dentro das camadas.

- arranjo molecular em camadas com ordem dentro das camadas, com muita ou pouca correlação.

- arrançamento molecular em camadas com ordem entre ca
 madas vizinhas, com muita ou pouca correlação.

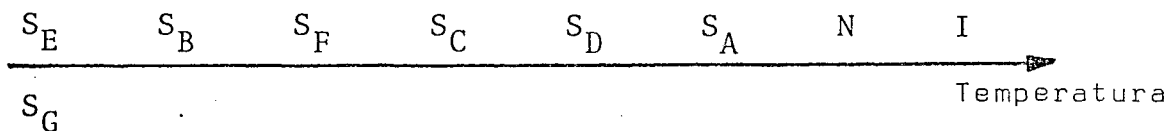
- arrançamento molecular em camadas com rotação livre ou
 não das moléculas.

- arrançamento molecular em camadas sem simetria de in
 versão das moléculas.

- arrançamento molecular em camadas com ou sem ativida
 de óptica.

Em virtude dessas várias maneiras de haver uma estrutu
 ra molecular em camadas é extremamente difícil classificar as me
 sofases esméticas corretamente. O método mais confiável para este
 fim, como já foi mencionado anteriormente, é a miscibilidade de
 sistemas binários desenvolvida por Sackmann e Demus⁽⁷⁾.

Atualmente conhecemos sete fases esméticas e a fase ne
 mática classificadas por Sackmann e Demus baseados no estudo da
 miscibilidade, já que a mesofase colestérica se constitui como um
 caso particular da mesofase nemática. Em ordem crescente de tempe
 ratura temos:



onde:

S_A - esmético A

S_B - esmético B

S_C - esmético C

S_D - esmético D

S_E - esmético E

S_F - esmético F

S_G - esmético G

N - nemático

I - líquido isotrópico

Esmético A

A mesofase esmética-A apresenta as seguintes características:

- estrutura em camadas com a distância entre camadas d , mais ou menos igual ao comprimento das moléculas l , conforme mostra a figura 12.

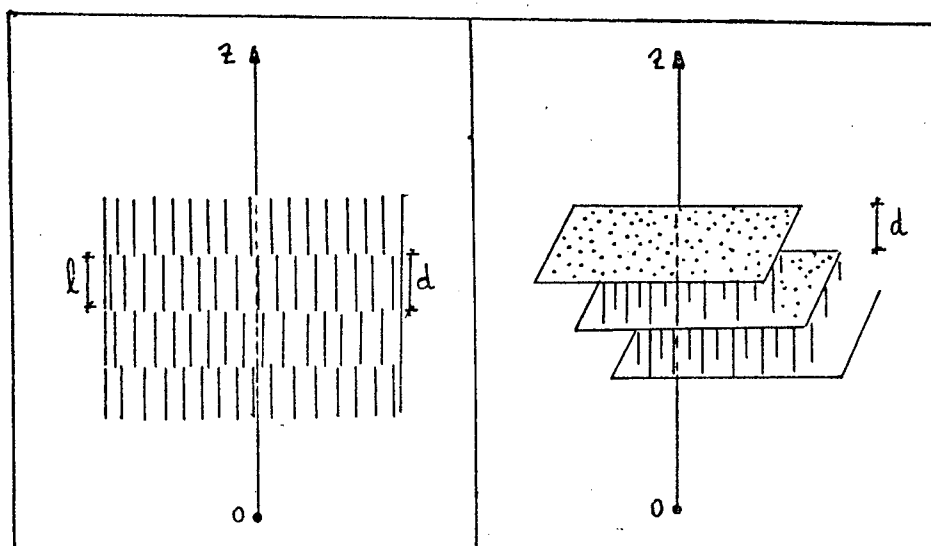


FIGURA 12: Arranjo molecular para a mesofase esmética-A, com as moléculas perpendiculares às camadas, sem ordem dentro das camadas.

- não existe ordem molecular dentro das camadas com os centros de gravidade das mesmas ocupando posições aleatórias.

- experimentalmente comprova-se a existência de simetria rotacional ao redor do eixo OZ.

- apresenta textura em escadas (stepped drops) ao microcópico.

Observação: através da influência de forças fracas é possível obter o esmético-A com as camadas curvas apresentando uma textura focal cônica.

Esmético C

A mesofase esmética-C apresenta as seguintes características.

- as moléculas são inclinadas em relação ao eixo OZ.
- as moléculas são ligeiramente maiores que a distância entre as camadas, conforme podemos observar na figura 13.

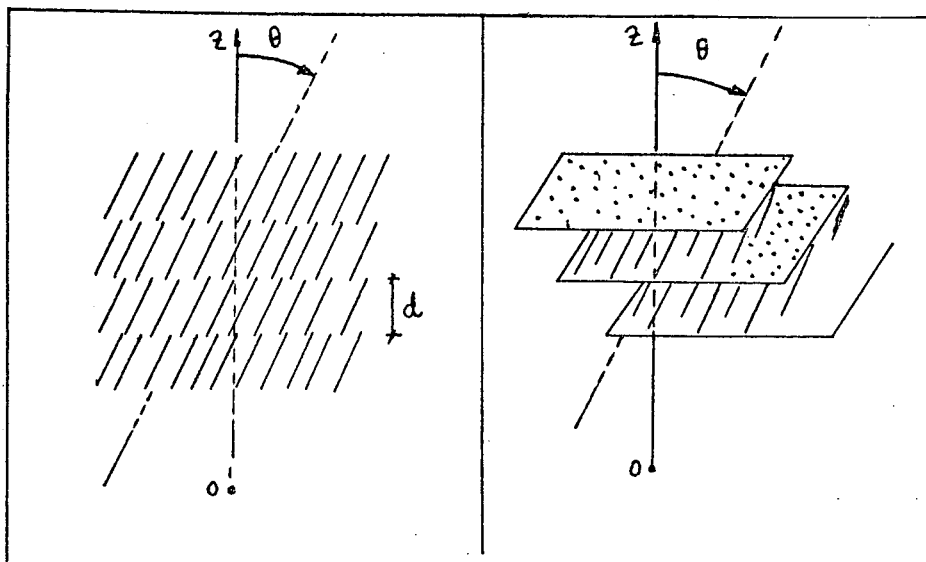


FIGURA 13: Arranjo molecular para a mesofase esmética-C, com as moléculas inclinadas em relação à vertical, sem ordem dentro das camadas.

- os centros de gravidade das moléculas ocupam posições aleatórias, não estando no mesmo plano dentro das camadas.

- opticamente é biaxial.

- experimentalmente observa-se muitas vezes que a inclinação das moléculas em relação ao eixo OZ é aproximadamente 45° .

Observação: através da adição de compostos opticamente ativos ou efeitos externos podemos obter uma estrutura esmética-C torcida, ou ainda, uma estrutura esmética-C com monodomínios.

Esmético B

A mesofase esmética-B apresenta as seguintes características:

- estrutura em camadas com os centros de gravidade das moléculas ordenados formando uma rede quase hexagonal, conforme podemos observar na figura 14 (a e b).

- camadas pouco fluídas parecendo ter a rigidez de um fluído bidimensional.

- pode ser opticamente uniaxial (figura 14a) ou biaxial (figura 14b), apresentando-se com as moléculas normais às camadas ou inclinadas em relação ao eixo OZ⁽⁸⁾.

Observação: estudos feitos por De Vries sobre a mesofase esmética-B classificaram a fase B_t (B inclinado) como fase esmética H⁽⁹⁾.

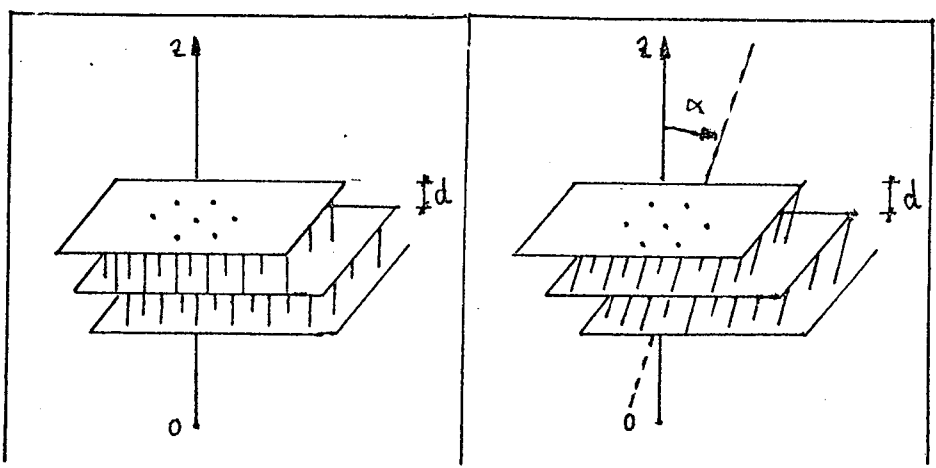


FIGURA 14(a): Arranjo molecular na mesofase esmética B_n.

FIGURA 14(b): Arranjo molecular na mesofase esmética B_t.

Esmético F

A mesofase esmética-F apresenta as seguintes características:

- moléculas inclinadas dentro das camadas.
- moléculas apresentando uma estrutura mais ou menos hexagonal dentro das camadas.
- observa-se uma certa correlação entre camadas vizinhas.
- opticamente é biaxial.

Observação: poucas diferenças foram observadas entre as estruturas do esmético F e do esmético C⁽¹⁰⁾.

Esmético E

A mesofase esmética-E apresenta as seguintes características:

- moléculas perpendiculares às camadas.
- ordem dentro das camadas.
- certa correlação dentro das camadas.
- certa correlação entre camadas vizinhas.
- opticamente uniaxial.

Observação: o esmético-E difere do esmético-B em seus padrões de difração de raios-X mostrando uma certa ordenação, pelo menos maior ordenação que o esmético-B⁽⁴⁾.

A figura 15 mostra uma estrutura proposta por Demus para a mesofase esmética-E.

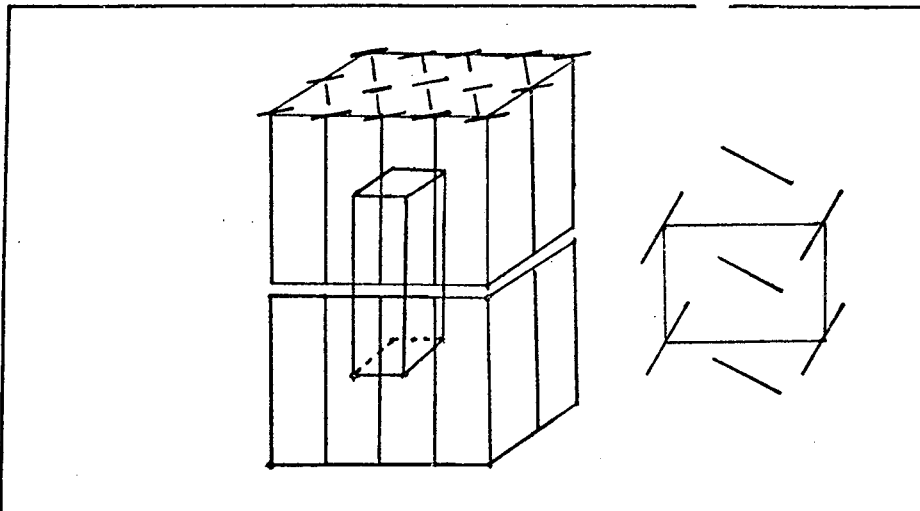


FIGURA 15: Arranjo molecular na mesofase esmética E com a representação da célula unitária⁽¹¹⁾.

Esmético G

A mesofase esmética-G apresenta as seguintes características:

- ordem dentro das camadas.
- correlação entre as camadas.
- ópticamente biaxial.

Observação: trabalhos feitos chegam a argumentos fortes para se afirmar que a mesofase esmética-G possui um caráter líquido cristalino⁽¹⁰⁾.

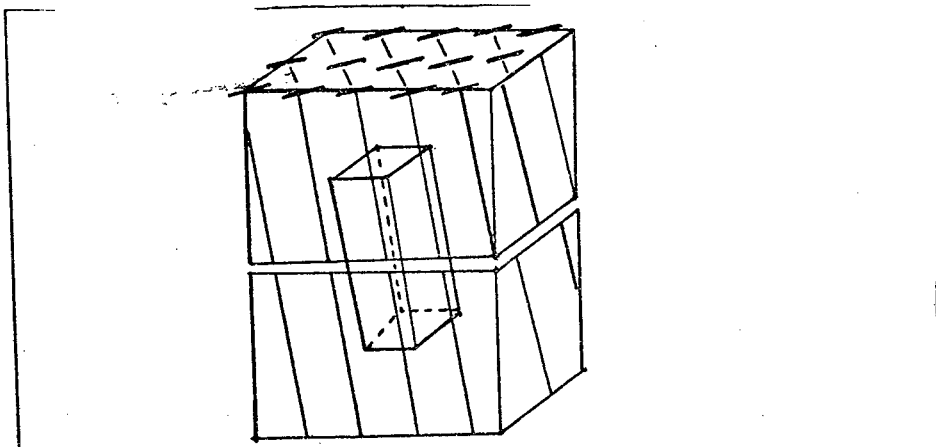


FIGURA 16: Arranjo molecular da mesofase esmética-G com a representação da célula unitária⁽¹¹⁾.

Esmético D

A mesofase esmética-D apresenta as seguintes características:

- estrutura cúbica.
- oticamente isotrópico
- os pontos de rede são formados por um grande número de moléculas e pode possuir simetria esférica⁽⁴⁾.

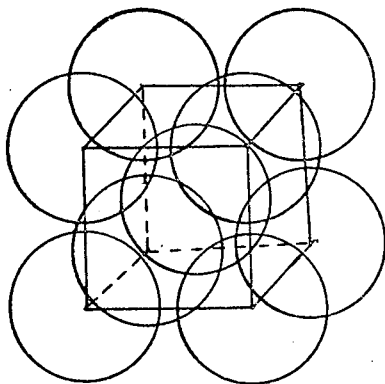


FIGURA 17: Arranjo molecular da mesofase esmética-D apresentando uma rede cúbica de corpo centrado⁽¹¹⁾.

2.3. Padrões de difração

Através do estudo dos padrões de difração de raios-X de uma determinada substância podemos obter informações seguras sobre o seu arranjo molecular, principalmente para algumas substâncias sólidas e os líquidos isotrópicos que possuem padrões de difração característicos. Para o caso dos cristais líquidos podemos propor modelos para as estruturas já que é muito difícil de terminar com exatidão a disposição das moléculas, principalmente quando a amostra não se encontra bem alinhada.

Apresentaremos, a seguir, os padrões de difração de raios-X de algumas substâncias que apresentam as mesofases esméticas, os quais foram registrados experimentalmente e posteriormente publicados em livros ou revistas científicas, com o intuito de ilustrar e, também, fornecer subsídios para propormos algum modelo de estrutura para a substância que estamos estudando.

2.3.1. Estrutura cristalina e seu padrão de difração

Um cristal, devido à sua grande ordenação atômica ou molecular, apresenta um padrão de difração constituído de reflexões nítidas, sendo quase sempre possível através do mesmo, determinar ou conhecer um pouco melhor a sua estrutura. Dependendo do método de difração de raios-X utilizado podemos ter padrões de difração diferentes para uma mesma substância. Para o caso do método de Laue utilizando uma amostra de cloreto de sódio observamos vários pontos de máxima intensidade em ângulos diversos de espalhamento, devido ao empacotamento das moléculas se efetuar em algumas direções preferenciais, conforme mostra a figura 18⁽¹²⁾.

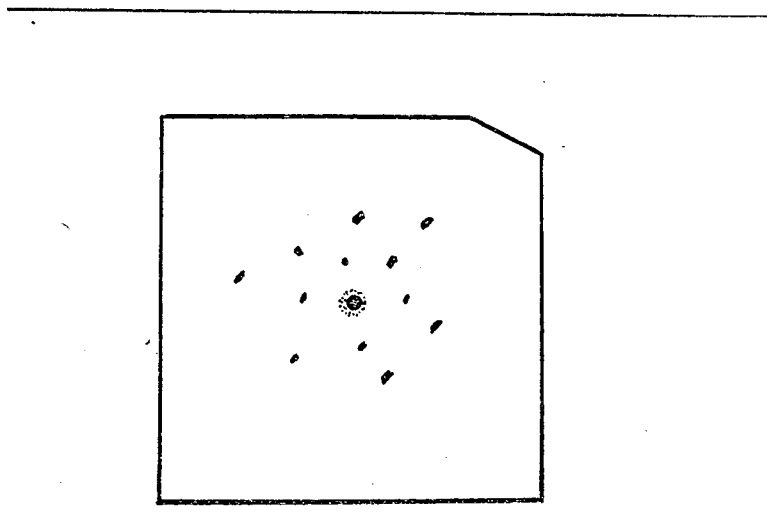


FIGURA 18: Padrão de difração de uma amostra de cristais de cloreto de sódio.

Para o caso do método de pó utilizando uma amostra de pó de alumínio observamos várias circunferências concêntricas de máxima intensidade para ângulos fixos de espalhamento, devido ao empacotamento das moléculas se efetuar em todas as orientações possíveis, conforme mostra a figura 19⁽¹²⁾.

Como existe no alumínio uma estrutura cúbica conhecida, com o auxílio do comprimento de onda da radiação utilizada e da lei de Bragg (equação 1), podemos determinar com uma certa precisão a distância amostra-filme utilizada neste trabalho para o auxílio dos cálculos da distância entre camadas esméticas e distância média entre moléculas vizinhas, conforme será visto no capítulo 4.

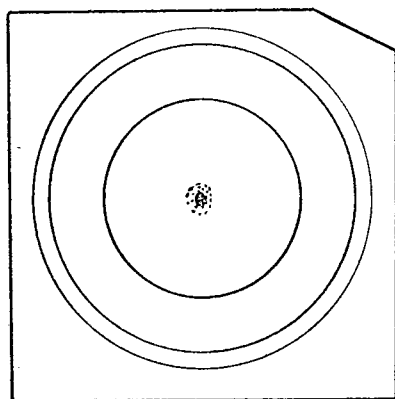


FIGURA 19: Padrão de difração de uma amostra de pó de alumínio.

2.3.2. Líquido isotrópico e seu padrão de difração

Num líquido isotrópico as moléculas ocupam posições não tão definidas como num cristal mas podem apresentar uma ordem de curto alcance. O padrão de difração de um líquido se constitui de um anel difuso homogêneo a um ângulo relativamente grande ($2\theta \sim 20^\circ$), conforme mostram as figuras 20a e 20b.

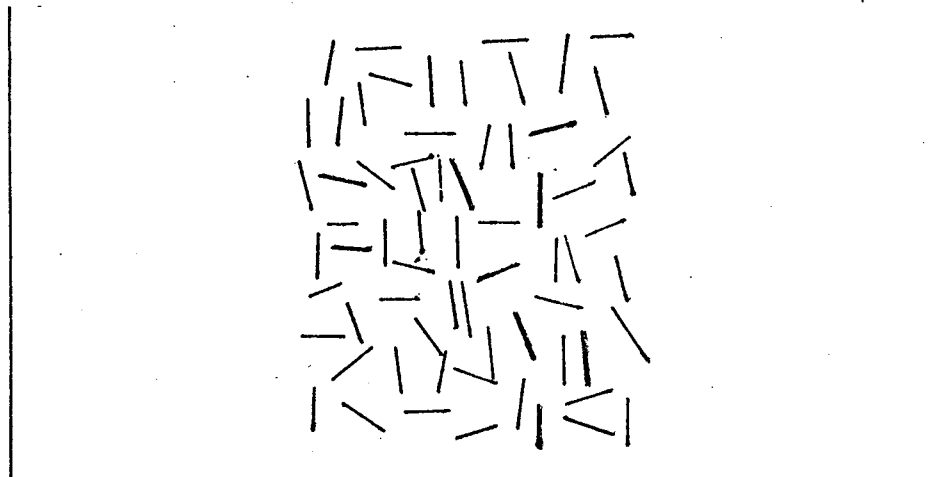


FIGURA 20a: Arranjo molecular para o líquido isotrópico.

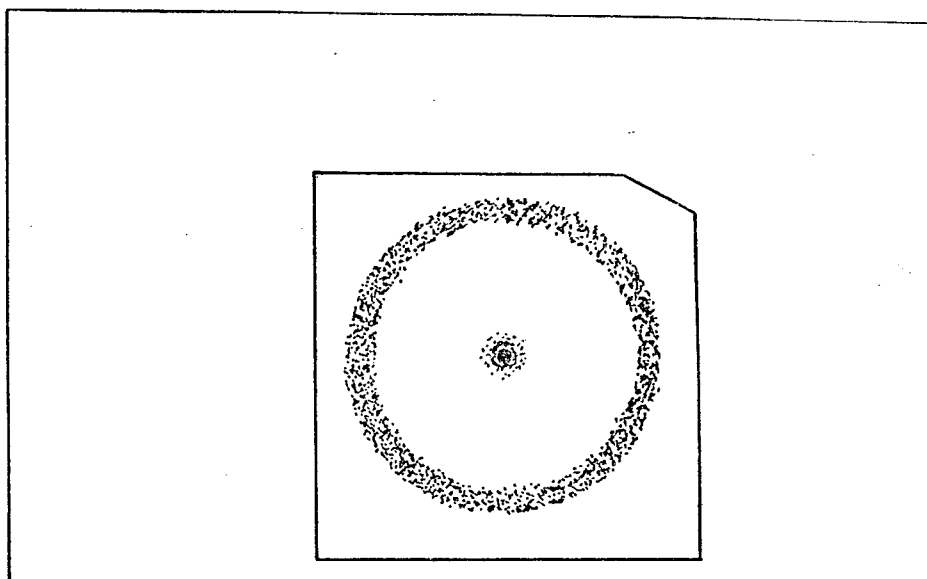


FIGURA 20b: Padrão de difração de um líquido isotrópico ($2\theta \sim 20^\circ$).

2.3.3. Nemático e seu padrão de difração

Numa mesofase nemática não alinhada observamos um padrão de difração semelhante ao do líquido isotrópico com um anel difuso aproximadamente a $2\theta = 20^\circ$. À medida que o nemático vai se alinhando numa direção preferencial \hat{n} , conforme foi visto na figura 10, observa-se que o anel difuso transforma-se em dois crescentes na direção equatorial, originados fundamentalmente pelo espalha

mento intermolecular, conforme podemos observar na figura 21.

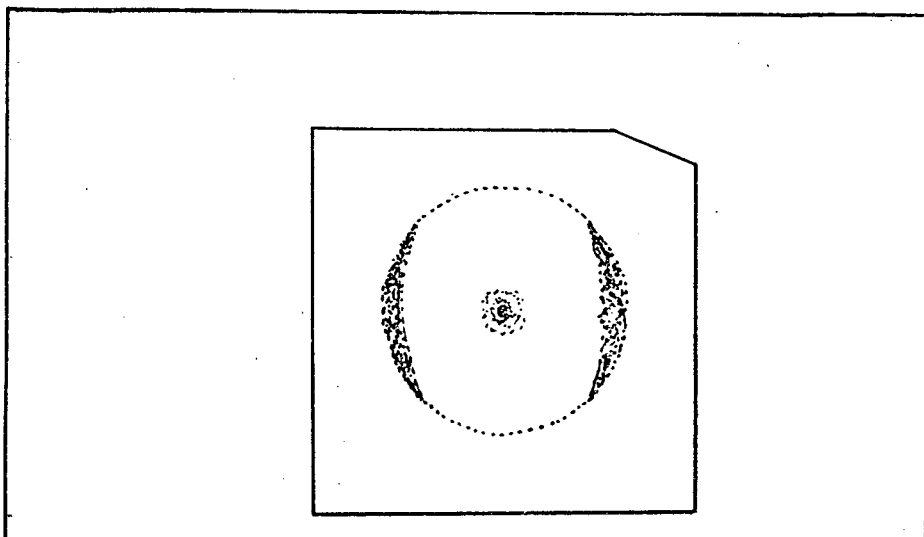


FIGURA 21: Padrão de difração apresentado por uma amostra de cristal líquido na mesofase nemática alinhada.

Como conclusão, podemos observar que o aumento da ordem molecular na fase nemática alinhada em relação às fases isotrópica e nemática não alinhada, faz com que o anel, antes difuso e homogêneo, perca a sua homogeneidade, caracterizando essa ordem.

2.3.4. Esmético-A e seu padrão de difração

A mesofase esmética-A, dentre as mesofases esméticas, é aquela que possui a menor ordenação de suas moléculas. Entretanto, se a compararmos com a mesofase nemática, observaremos uma maior ordenação com o padrão de difração apresentando crescentes no eixo equatorial devido ao espalhamento intermolecular e, também, fortes reflexões no eixo meridiano devido à estrutura de camadas apresentada por essa mesofase, conforme podemos observar nas figuras 22a e 22b, às quais apresentam os padrões de difração da mesofase esmética-A com o feixe de raios-X incidindo paralelamente e perpendicularmente às camadas esméticas, respectivamente.

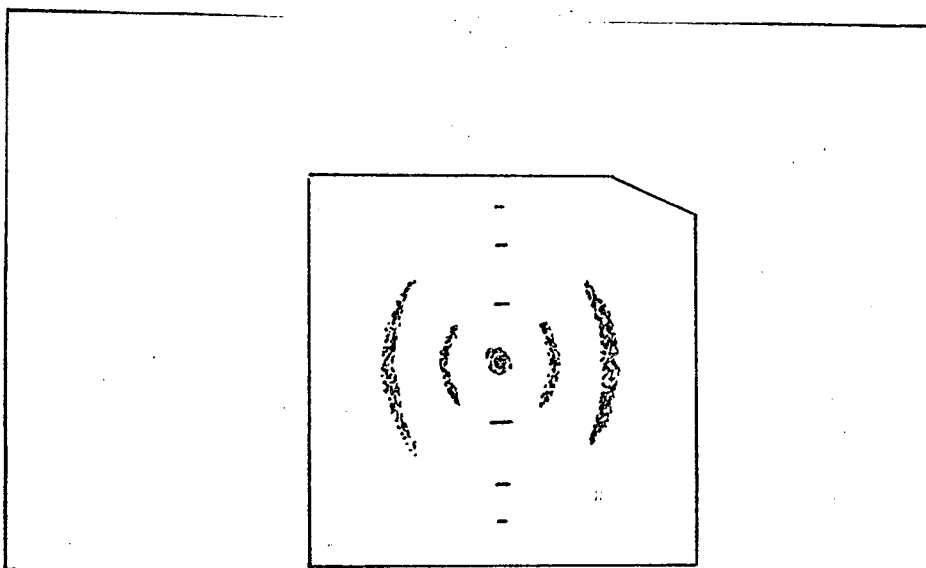


FIGURA 22a.: Padrão de difração apresentado por uma amostra de cristal líquido da mesofase esmética-A , com o feixe paralelo às camadas esméticas.

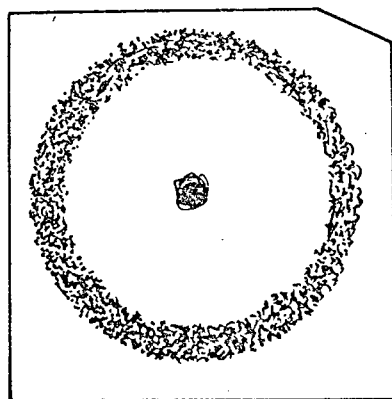


FIGURA 22b: Padrão de difração apresentado por uma amostra de cristal líquido na mesofase esmética-A, com o feixe perpendicular às camadas esméticas.

Na figura 22a, observamos os crescentes difusos no eixo equatorial devido ao fato de não haver ordem entre as moléculas de uma mesma camada e, tampouco, ordem entre as moléculas de camadas vizinhas. A figura 22b comprova este fato mostrando que as moléculas dentro de uma mesma camada, constituem um líquido bidimensional⁽⁵⁾.



2.3.5. Esmético-C e seu padrão de difração

Numa mesofase esmética-C, como existe uma certa inclinação das moléculas ($\theta=45^\circ$) em relação ao esmético-A, observamos um padrão de difração semelhante ao do esmético-A, com a diferença que os crescentes se encontram inclinados em relação ao eixo equatorial, devido exatamente às inclinações das moléculas.

No eixo meridiano, as fortes reflexões são idênticas às do esmético-A devido à estrutura em camadas do esmético-C, conforme observamos nas figuras 23a e 23b.

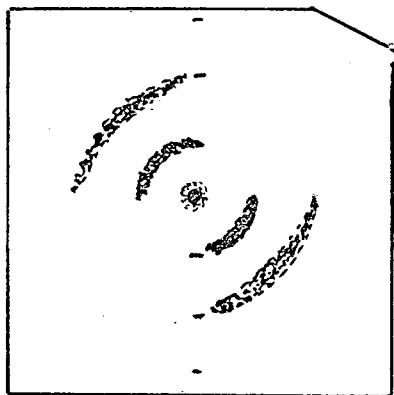


FIGURA 23a: Padrão de difração apresentado por uma amostra de cristal líquido na mesofase esmética-C, com o feixe paralelo às camadas esméticas.

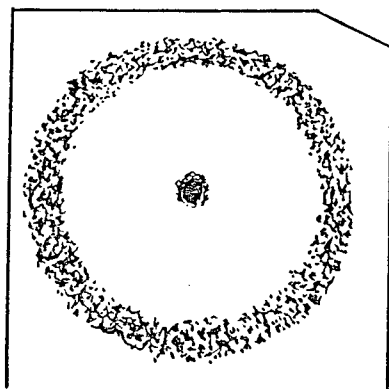


FIGURA 23b: Padrão de difração apresentado por uma amostra de cristal líquido na mesofase esmética-C, com o feixe perpendicular às camadas esméticas.

De maneira análoga ao esmético-A, podemos analisar o padrão de difração apresentado na figura 23b como sendo a de um líquido bidimensional a estrutura das moléculas dentro das camadas num esmético-C.

Podemos encontrar ainda uma estrutura esmética-C com monodomínios, que são certos agrupamentos de moléculas dentro das camadas com alguma correlação entre camadas vizinhas, conforme podemos observar nas figuras 24a e 24b.

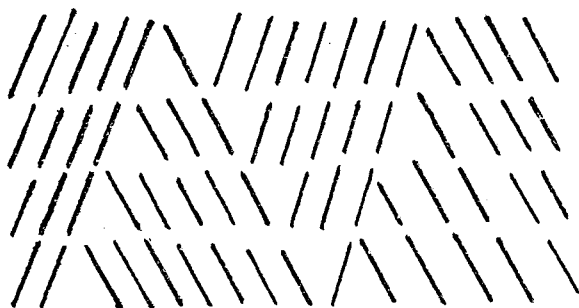


FIGURA 24a: Arranjo molecular da mesofase esmética-C com monodomínios.

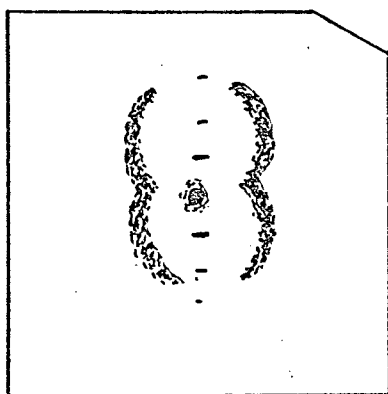


FIGURA 24b: Padrão de difração de uma substância que apresenta a mesofase esmética-C com monodomínios, com o feixe paralelo às camadas esméticas.

2.3.6. Esmético-B e seu padrão de difração

Numa mesofase esmética-B, como existe uma estrutura hexagonal dentro das camadas, observamos picos de Bragg em posições bem definidas caracterizando esta ordem, conforme mostra a figura 25a, com o feixe incidindo perpendicularmente às camadas esméticas⁽¹⁾ e (2).

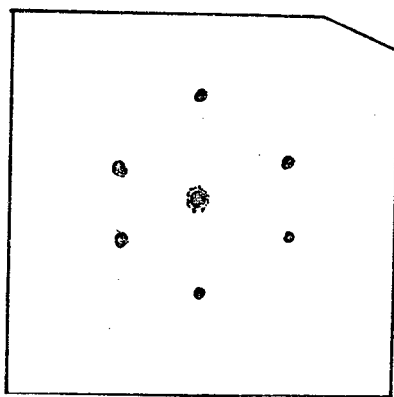


FIGURA 25a: Padrão de difração de uma substância onde aparece a mesofase esmética-B, com o feixe perpendicular às camadas esméticas.

No caso do feixe principal incidir paralelo às camadas, observamos no eixo meridiano fortes reflexões devido à estrutura em camadas e, no eixo equatorial, dois crescentes mais nítidos que os vistos anteriormente, indicando o aumento de ordem entre as moléculas⁽¹⁾ e (2), conforme podemos observar na figura 25b.

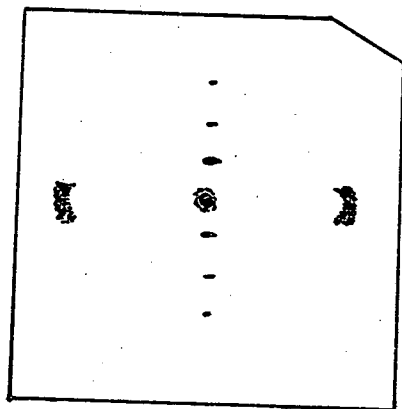


FIGURA 25b: Padrão de difração de uma substância onde aparece a mesofase esmética-B, com o feixe paralelo às camadas esméticas.

2.3.7. Esmético F e seu padrão de difração

Numa mesofase esmética-F, como existe uma certa ordem dentro das camadas e uma certa correlação entre moléculas vizinhas, observamos um padrão de difração um pouco diferente dos padrões de difração já vistos para os esméticos A, C e B.

No composto TBPA⁽¹⁾, observamos a mesofase esmética-F. As figuras que seguem mostram padrões de difração para uma amostra de TBPA com feixe de raios-X incidindo paralela e perpendicularmente às camadas, respectivamente. Observamos no eixo meridiano máximos de difração devido às camadas esméticas e, com uma certa inclinação em relação ao eixo equatorial, crescentes indicando a inclinação das moléculas dentro das camadas esméticas.

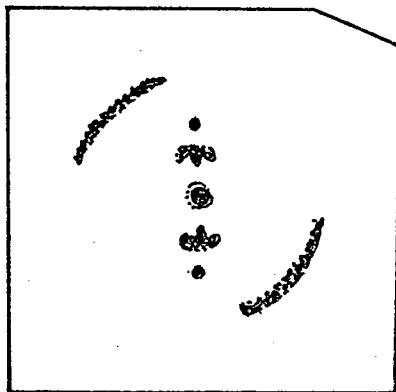


FIGURA 26a: Padrão de difração de uma substância que apresenta a mesofase esmética-F, com o feixe paralelo às camadas esméticas.

A simetria dos padrões de difração sugere uma célula unitária de face centrada com uma completa simetria monoclínica, mas com empacotamento hexagonal das moléculas. Isso pode ser mais ou menos comprovado no padrão de difração apresentado com o feixe de raios-X incidindo perpendicularmente às camadas esméticas, se a amostra se encontrar bem alinhada, conforme vemos na figura 26b.

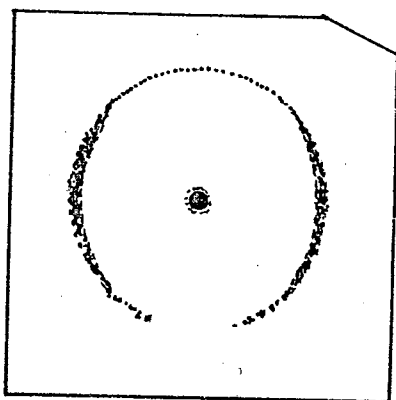


FIGURA 26b: Padrão de difração de uma substância que apresenta a mesofase esmética-F, com o feixe perpendicular às camadas esméticas.

2.3.8. Esmético-E e seu padrão de difração

Numa mesofase esmética-E, como existe uma certa ordem dentro das camadas, alguma correlação entre camadas e alguma correlação dentro das camadas, o padrão de difração observado para um composto nesta mesofase apresenta reflexões fortes no eixo meridiano representando as camadas e alguns crescentes ao longo do eixo meridional sendo mais nítidos que difusos, indicando uma certa ordem entre as moléculas.

Na substância estudada por Diele, Brand e Sackmann(4), foi proposto para a mesofase esmética-E um arranjo molecular com uma estrutura definida das moléculas dentro das camadas.

Podemos dizer, analisando os padrões de difração da mesofase esmética-E, que a ordem apresentada vai além das camadas, caracterizando uma certa correlação entre as camadas vizinhas, conforme o padrão de difração obtido pelos realizadores do trabalho, mostrado na figura 27, a seguir.

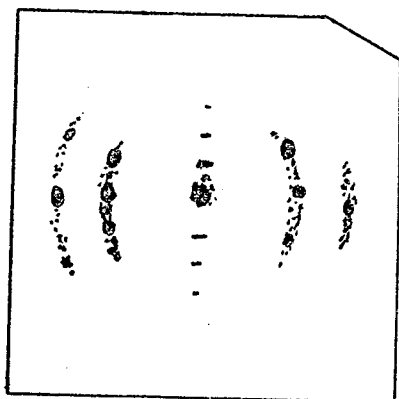


FIGURA 27: Padrão de difração de uma substância que apresenta a mesofase esmética-E, com o feixe paralelo às camadas esméticas.

2.3.9. Esmético-D e seu padrão de difração

A mesofase esmética-D é pouco pesquisada no que diz respeito aos seus padrões de difração. Estudos feitos por Diele, Brand e Sackmann⁽⁴⁾ mostram, para um composto que apresenta esta mesofase, um padrão de difração diferente e um pouco contraditório no que diz respeito à ordem molecular. Para ângulos pequenos temos fortes reflexões mostrando uma certa estrutura hexagonal das moléculas que se encontram dentro das camadas, conforme observamos no padrão de difração apresentado na figura 28.

No caso de ângulos maiores de espalhamento, observamos um anel difuso que indica desordem. O modelo proposto para explicar tal padrão foi o que segue:

- um empacotamento molecular numa estrutura cúbica com as partes externas de cada molécula, que são constituídas de radicais com carbonos e hidrogênios, ocupando posições aleatórias, dando um caráter isotrópico à estrutura, conforme vemos na figura 28 no aparecimento do anel difuso.

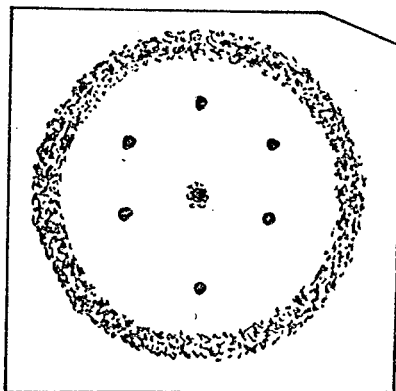


FIGURA 28: Padrão de difração de uma substância na mesofase esmética-D com o feixe perpendicular às camadas esméticas.

2.3.10. Esmético-G e seu padrão de difração

A mesofase esmética-G, observada em poucos compostos, parece apresentar um arranjo ordenado das moléculas dentro das camadas. Isso pode ser verificado pela nitidez do anel externo de difração, vista na figura 29. Trabalhos realizados com esta mesofase⁽¹⁰⁾ indicam que as moléculas parecem ser inclinadas dentro das camadas pois o comprimento das mesmas foi avaliado maior que a distância entre camadas.

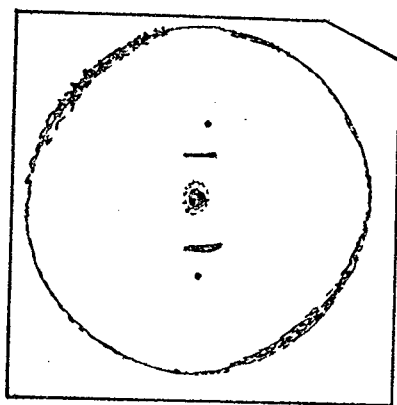


FIGURA 29: Padrão de difração da mesofase esmética-G.

C A P Í T U L O I I I

3.1. Objetivo do trabalho

O presente trabalho tem como objetivo fundamental a análise dos padrões de difração das três fases esméticas apresentadas pelo composto 4-heptiloxibenzelideno-4'- δ - metilhexilanilina quando o mesmo se encontra alinhado.

Conhecemos, através do trabalho de dissertação de Nivaldo C. Kuhnen⁽¹³⁾, os padrões de difração de raios-X apresentados pelo composto nas suas três fases esméticas, quando colocado em tubo capilar e, por conseguinte, encontrava-se desalinhado, ou seja, dificilmente apresentava uma perfeita estrutura em camadas.

Para conseguirmos um melhor alinhamento da amostra usaremos, substituindo o tubo capilar, uma lâmina de vidro com espessura de 0.194mm e incidiremos sobre a mesma feixes de raios-X paralela e perpendicularmente às camadas esméticas, respectivamente.

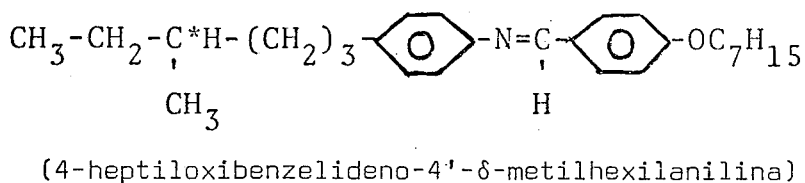
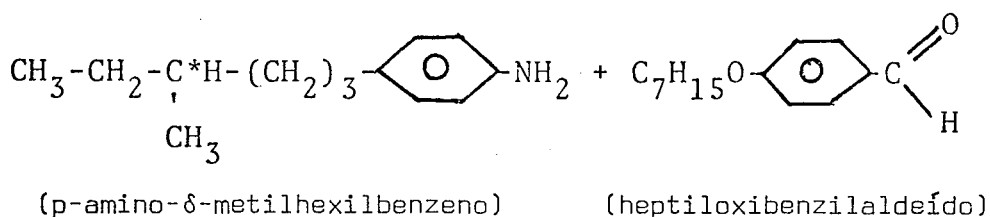
Com base nos resultados obtidos tentaremos, através de uma análise comparativa, propor algum tipo de estrutura molecular para as fases esmética-I(S_I), esmética-II(S_{II}) e esmética-III(S_{III}) do composto acima mencionado.

3.2. Descrição do composto a ser analisado

3.2.1. Síntese do 4-heptiloxibenzelideno-4'- δ -metilhexilanilina

Para síntese do composto 4-heptiloxibenzelideno-4'- δ -me

tilhexilanilina utiliza-se como composto de partida o p-amino-δ-metilhexilbenzeno em presença do heptiloxibenzilaldeído, que é o seu aldeído correspondente. A reação é feita em presença de álcool e pouca quantidade de ácido acético para haver a catalização⁽¹⁴⁾, conforme podemos observar no esquema a seguir:



Como resultante da reação o composto é recristalizado em etanol absoluto e secado sob pressão reduzida, sendo obtido com 99.5% de pureza.

O 4-heptiloxibenzelideno-4'-δ-metilhexilanilina apresenta a fórmula molecular C₂₇H₃₉NO. δ é a posição do carbono assimétrico que torna o composto opticamente ativo.

3.2.2. Temperaturas de transição

O composto 4-heptiloxibenzelideno-4'-δ-metilhexilanilina apresenta as seguintes temperaturas de transição⁽¹³⁾ e (15):

SÓLIDO—1.5°C—S_{III}—44.1°C—S_{II}—53.9°C—S_I—60.1°C—LÍQUIDO

Esses pontos de transição foram primeiramente observados ao microscópio universal com a amostra colocada em uma lâmina

de vidro e presa à uma lamínula dentro da câmara de aquecimento que estava associada ao controlador de temperatura, conforme podemos observar na figura 30.

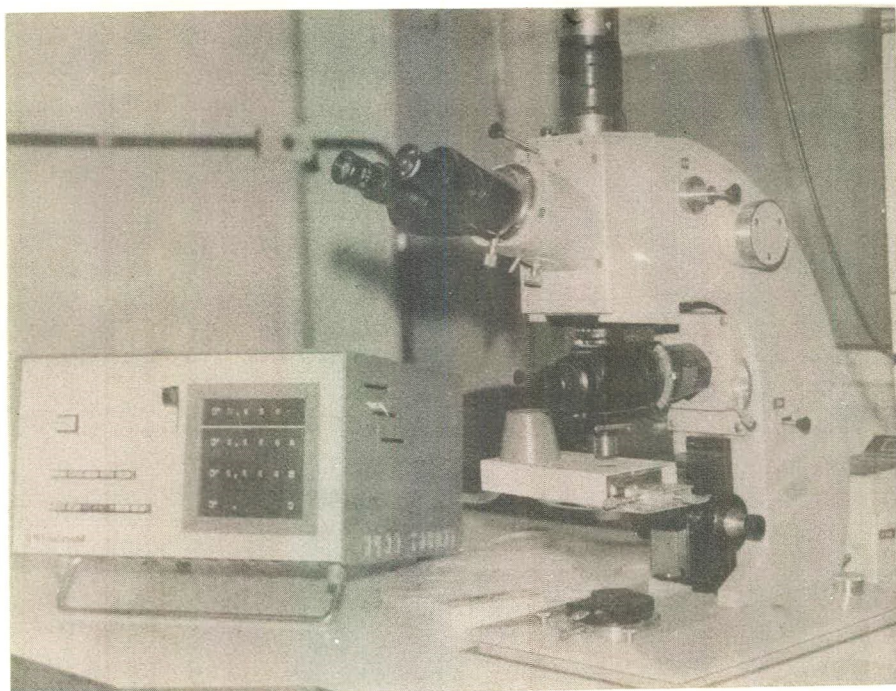


FIGURA 30: Large Universal Research Microscope Jena
Câmara de aquecimento e controlador de temperatura
marcas Mettler FP52 e FP51.

As temperaturas de transição foram registradas no controlador de temperatura sempre que havia mudança na textura óptica da amostra. Em valores médios, os pontos de transição encontrados coincidiram com aqueles existentes na literatura⁽¹³⁾ e (15), ou sejam, 44.1°C para a transição S_{III} - S_{II} , 53.9°C para a transição S_{II} - S_I e 60.1°C para a transição S_I -líquido isotrópico.

Para verificarmos a precisão dos valores acima encontrados e também o melhor alinhamento da amostra, utilizamos outro microscópio, marca Leitz Aristophot, visto na figura 31, onde a amostra ficava somente sobre uma lâmina de vidro e com a superfície totalmente livre porque, neste caso não usamos lamínula. O controle da temperatura foi feito por amperímetro com corrente variável (0 a 4A) e um termômetro de boa precisão. Nestas condições

obtivemos valores que podem ser considerados bons. Senão vejamos:

Na transição S_{III} - S_{II} a temperatura estava entre 43°C e 44°C, na transição S_{II} - S_I a temperatura estava entre 53°C e 54°C, e na transição S_I -líquido isotrópico a temperatura estava entre 60°C e 61°C.

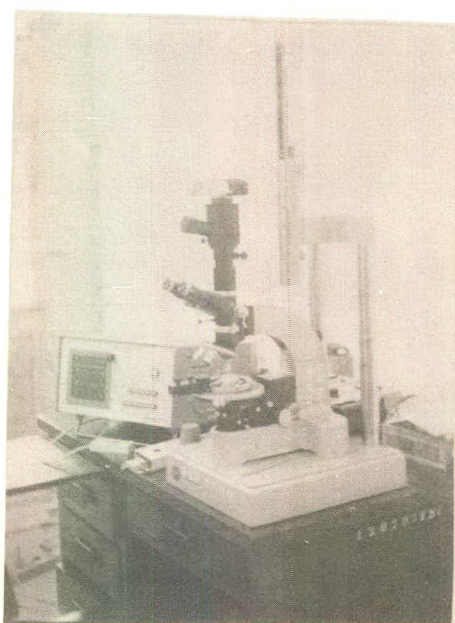


FIGURA 31: Microscópio Leitz Aristophot
 Amperímetro Leitz(oa4A)
 Câmara de aquecimento
 Câmara fotográfica Leica M4.

As temperaturas encontradas para as transições de fase tanto no aquecimento como no resfriamento da amostra estão dentro das faixas apresentadas anteriormente, não sendo possível a determinação precisa do décimo de grau, visto que a escala do termômetro utilizado possui uma variação em unidades de grau.

3.2.3. Texturas microscópicas das mesofases

Através do microscópio polarizador (figura 31), pudemos fotografar as texturas das mesofases S_{III} , S_{II} e S_I do composto

estudado com o auxílio de uma câmara fotográfica marca Leica, modelo 4M, que se adapta ao microscópio.

Uma análise superficial das texturas, conforme observase nas figuras 32, 33 e 34, nos mostra um arranjo molecular em camadas nas três mesofases que o composto apresenta, caracterizando-se fundamentalmente pela presença dos "streeped drops", que são frequentemente observados em estruturas esméticas.



FIGURA 32: Textura microscópica da mesofase S_{III}
Temperatura: 41°C.



FIGURA 33: Textura microscópica da mesofase S_{II}
Temperatura: 48°C.

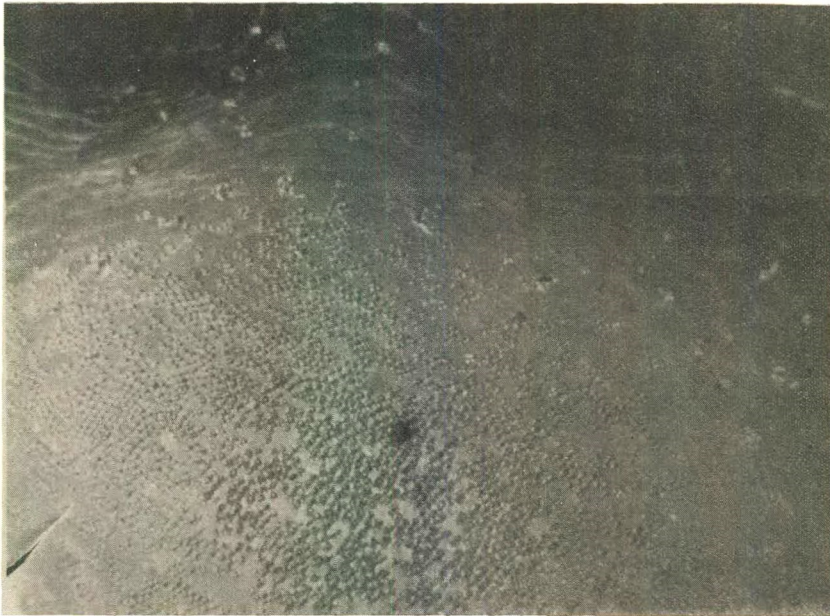


FIGURA 34: Textura microscópica da mesofase S_I
Temperatura: 55°C.

Notamos que, com o aumento da temperatura, os "streeped drops" começam a desaparecer, culminando com o total desaparecimento dos mesmos próximo à temperatura de transição S_I - líquido isotrópico, conforme observamos na figura 35.

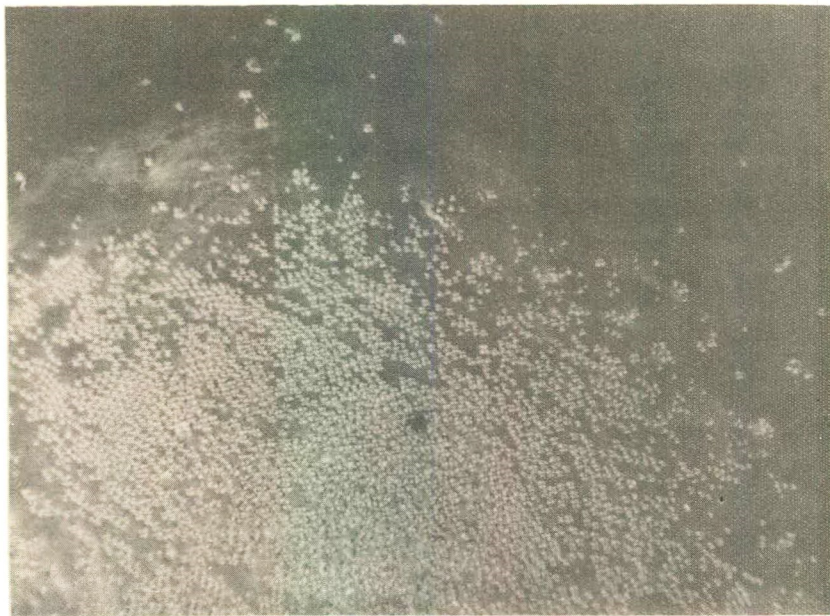


FIGURA 35: Textura microscópica da transição
 S_I -líquido isotrópico
Temperatura: entre 60°C e 61°C.

A amostra alinhada por este processo foi levada à câmara de aquecimento para ser fotografada através do aparelho de raios-X. Este processo será descrito na secção 3.3.4.

3.3. Arranjo experimental

Com o objetivo de obter fotografias dos padrões de difração de raios-X das mesofases esmética-III(S_{III}), esmética-II(S_{II}) e esmética-I(S_I) do composto estudado, montamos um arranjo experimental que é constituído dos seguintes equipamentos:

- gerador de raios-X
- controlador de temperatura
- câmara de aquecimento
- porta-filme
- amperímetro
- reostato
- termopar

Os equipamentos acima mencionados podem ser vistos em conjunto na figura 36.

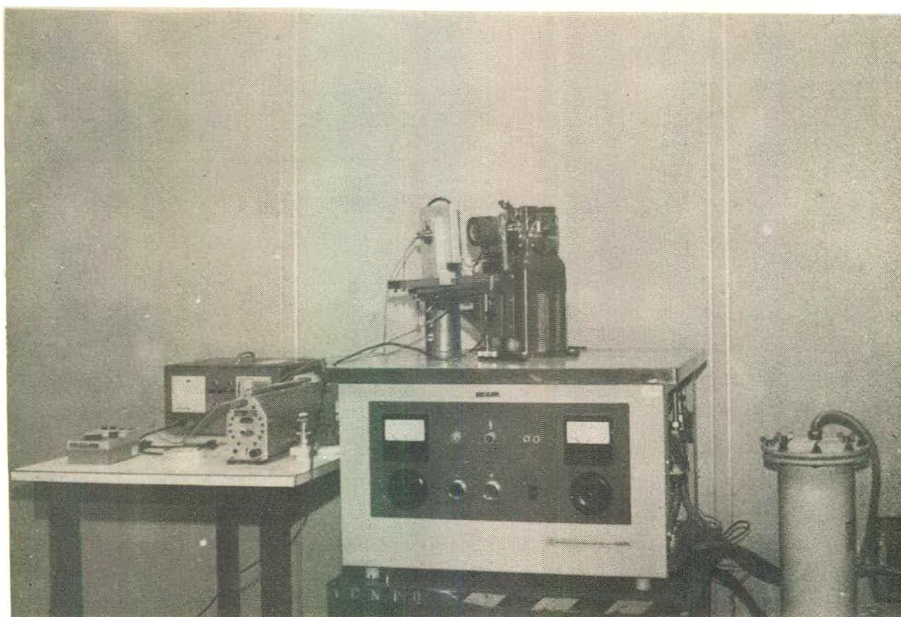


FIGURA 36: Arranjo experimental

3.3.1. Gerador de raios-X

O gerador de raios-X utilizado, marca Philips Eletronic Instruments, modelo PW 1008/85, emite raios-X que são monocromatizados com o auxílio de um filtro de níquel e que se difratam quando atingem a amostra e impressionam o filme plano que se encontra no porta-filme sobre a plataforma do aparelho, conforme pode ser visto na figura 37. O feixe, antes de atingir a amostra, é colimado por um colimador de 0.5mm de diâmetro, que se adapta perfeitamente à janela de níquel do aparelho.

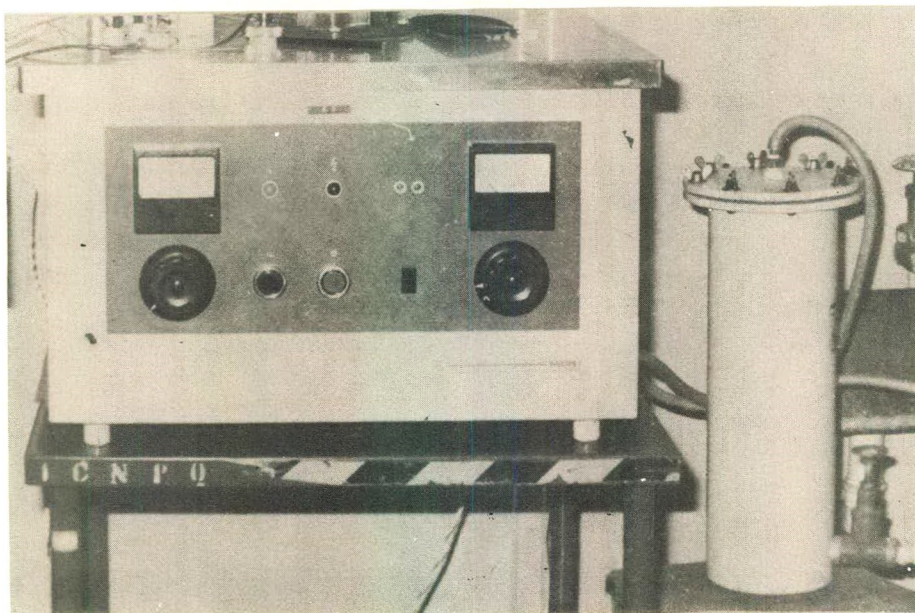


FIGURA 37: Gerador de raios-X

Marca Philips Eletronic Instruments

Alta voltagem: 20kV a 50kV

Amperagem: 4mA a 40mA.

As especificações do aparelho indicam que com 40kV e 20mA se obtém uma boa intensidade dos raios-X que são emitidos pelo tubo.

3.3.2. Câmara de aquecimento

Com a finalidade de aquecer a amostra desde a temperatura ambiente até 65°C , aproximadamente, utilizamos um forno que se constitui de um cilindro de latão vazado, conforme pode ser visto na figura 38, com aberturas laterais para a entrada dos eixos de sustentação da amostra e o termopar. Esse cilindro foi cercado por um conjunto de seis resistores elétricos que, com a corrente de 0.5A , aqueciam a amostra à temperatura desejada num tempo relativamente pequeno. Nos isolamentos térmico e elétrico do forno foi utilizado amianto e mica, respectivamente.

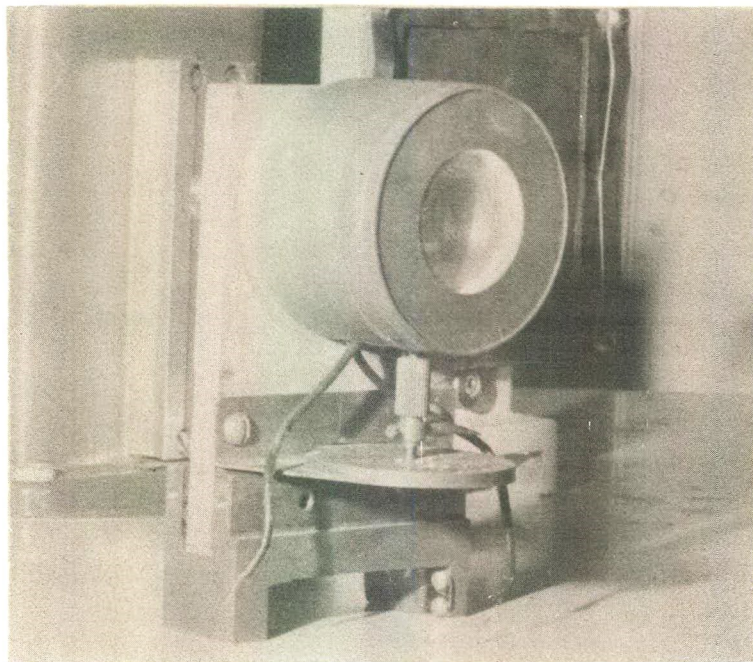


FIGURA 38: Forno usado para o aquecimento da amostra até a temperatura de 65°C .

Para aumentarmos a resistência do forno ligamos, em série com o mesmo, um reostato de 330Ω e, para controle da corrente que era enviada ao forno, colocamos um amperímetro entre o reostato e o forno, que indicava sempre 0.5A , conforme mostra o esquema na figura 39.

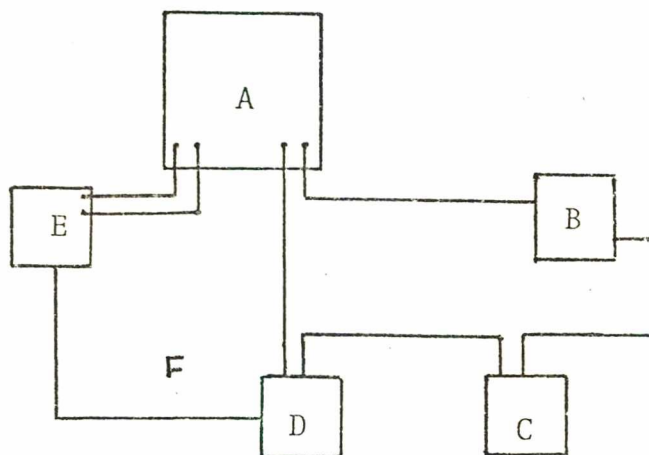


FIGURA 39: Esquema das ligações do forno

A- controlador de temperatura

B- reostato

C- amperímetro

D- forno

E- garrafa térmica com gelo

F- termopar ferro-constantan

Calibração do forno

Com a utilização de um termopar já calibrado e um potenciômetro de precisão, fizemos uma calibração para o forno ajustando-se o termopar calibrado perto da lâmina de vidro, onde colocamos composto e o termopar que calibramos ligamos no controlador de temperatura. Várias leituras foram realizadas e finalmente tomados os seus valores médios.

A temperatura em função da tensão no controlador, através do método dos mínimos quadrados, forneceu uma reta cuja equação é:

$$T = 3.284 \times 10^{-2} V + 6.380 \quad (3)$$

Os valores das tensões nas temperaturas desejadas podem ser encontrados na tabela a seguir:

T(°C)	V(mV):2	T(°C)	V(mV):2	T(°C)	V(mV):2	T(°C)	V(mV):2
34	0841	44	1146	52	1389	59	1603
36	0902	45	1176	53	1420	60	1633
38	0963	46	1207	54	1450	61	1663
40	1024	48	1268	56	1511	62	1694
42	1085	50	1328	57	1542	63	1724
43	1115	51	1359	58	1572	64	1755

3.3.3. Controlador de temperatura

A temperatura da amostra dentro do forno foi controlada com o auxílio do controlador de temperatura que, ao enviar pulsos periódicos de corrente, aquecia a amostra até a temperatura desejada e estabilizava a temperatura enviando pulsos de corrente em intervalos de tempo menores, compensando assim a tendência ao equilíbrio térmico com o meio ambiente.

Além do forno, no controlador de temperatura estava ligado o termopar que tinha uma ponta no gelo fundente (0°C) e outra ponta dentro do forno. A diferença de potencial estabelecida, neste caso em mV, corresponde a uma temperatura em °C dentro do forno, fornecida pela equação(3).

O controlador de temperatura e o termopar com a ponta no gelo podem ser vistos na figura 40.

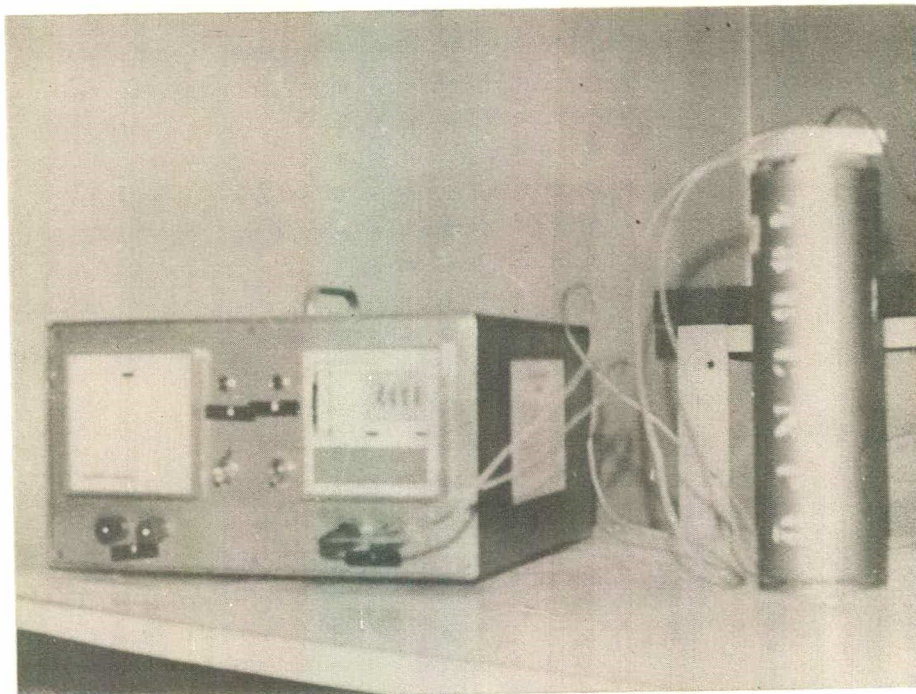


FIGURA 40: Controlador de temperatura
 Marca Eurotherm
 Termopar ferro-constantan
 Garrafa térmica com gelo fundente

3.3.4. Preparação da amostra

A amostra do 4-heptiloxibenzelideno-4'- δ .metilhexilani-
 lina foi colocada, em muito pouca quantidade, sobre uma lâmina de
 vidro de 0.194mm e observada ao microscópio da figura 31 com pola-
 rizadores cruzados para verificarmos o alinhamento molecular em
 camadas das mesofases esméticas estudadas, conforme vimos nas fi-
 guras 32, 33 e 34.

Quando a espessura da amostra era suficientemente peque-
 na o alinhamento obtido era mais ou menos espontâneo e havia a
 formação dos "steeped drops".

Depois de alinhada, a amostra era levada à câmara de
 aquecimento acoplada ao gerador de raios-X(figura 37), onde foram
 registradas várias chapas com o feixe principal incidindo suposta-
 mente perpendicular às camadas esméticas, conforme o esquema da

figura 41.

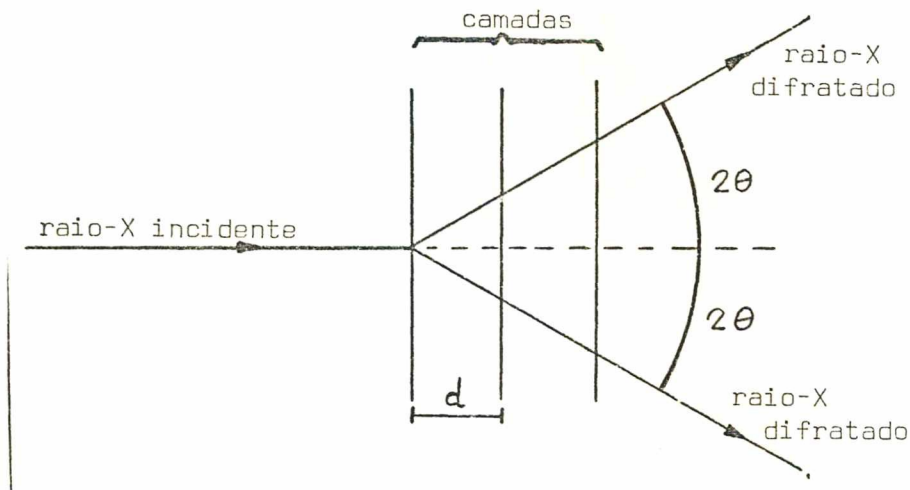


FIGURA 41: Feixe principal de raios-X incidindo perpendicularmente às camadas esméticas.

Através do estudo dos padrões de difração obtidos dessa maneira podemos dizer alguma coisa sobre as moléculas no interior das camadas, conforme será visto no próximo capítulo.

Para uma análise da distância entre camadas esméticas, colocamos a amostra sobre uma lâmina de vidro curvada para tentarmos evitar que os raios-X difratados passem pelo vidro e fizemos com que o feixe principal incidisse supostamente paralelo às camadas esméticas, conforme esquema que pode ser visto na figura 42.

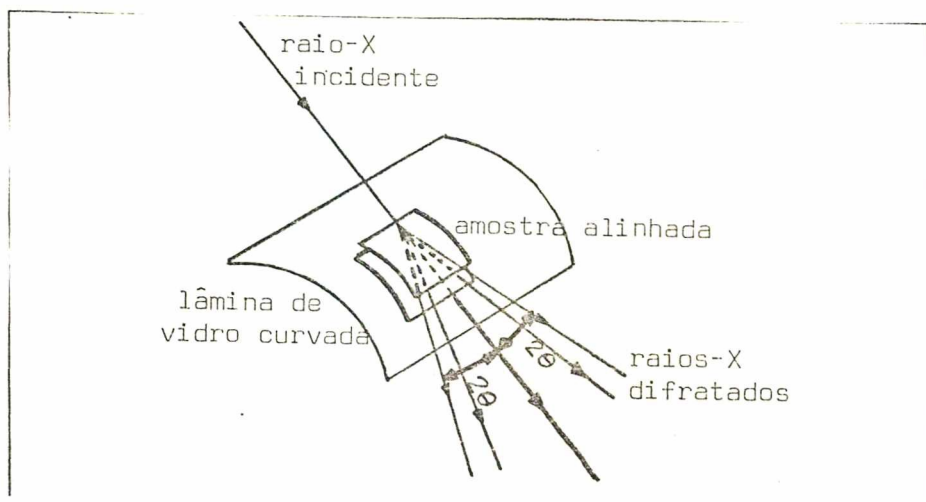


FIGURA 42: Feixe principal de raios-X incidindo paralelamente às camadas esméticas.

O cálculo da distância entre camadas para amostras orientadas pode ser comparado aos cálculos anteriormente feitos ⁽¹³⁾ para amostras desorientadas, conforme será visto no próximo capítulo.

3.3.5. Registro das chapas em filme plano

As chapas fotográficas foram registradas em películas planas marca Kodak, modelo AA-5, de tamanhos 10cmx10cm, que eram colocadas no porta-filme do próprio aparelho de raios-X, conforme pode ser visto na figura 43.

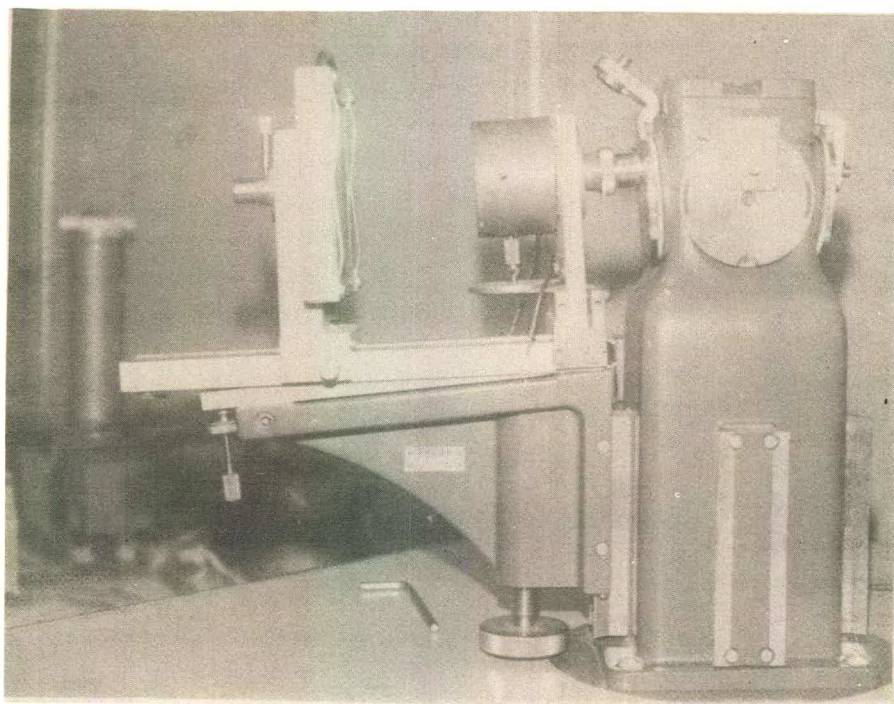


FIGURA 43: Tubo de raios-X
Câmara de aquecimento
Plataforma com porta-filme

Caso do alumínio

Para o cálculo da distância amostra-filme obtivemos várias chapas de uma amostra de pó de alumínio (figura 08), variando a distância amostra-filme para podermos escolher a mais adequada para o composto em estudo.

Caso do 4-heptiloxibenzelideno-4'- δ -metilhexilanilina

O estudo dos padrões de difração de raios-X apresentados pelo composto em estudo foi feito baseado nos resultados obtidos para as três mesofases S_{III} , S_{II} e S_I , que podem ser vistos nas figuras 44, 45, 46, 47, 48 e 49, onde as três primeiras mostram os padrões de difração do composto com o feixe de raios-X incidindo perpendicularmente às camadas esméticas e as três últimas mostram os padrões de difração de raios-X do composto com o feixe incidindo paralelamente às camadas esméticas. Os cálculos das distâncias entre camadas esméticas e distâncias médias entre moléculas, bem como a interpretação dos resultados obtidos estão mostrados e discutidos no capítulo 4.

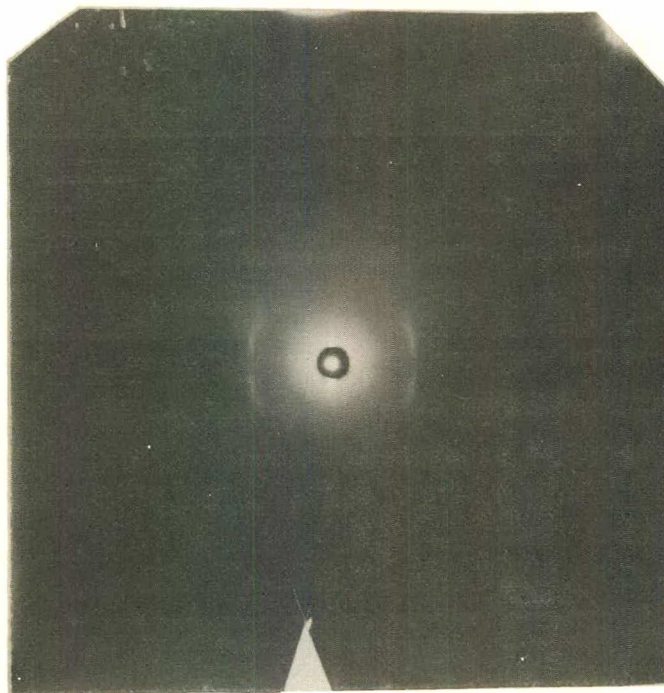


Figura 44: Padrões de difração da mesofase S_{III} com o feixe de raios-X incidindo paralelamente às camadas esméticas.

Tempo de exposição: 4 horas

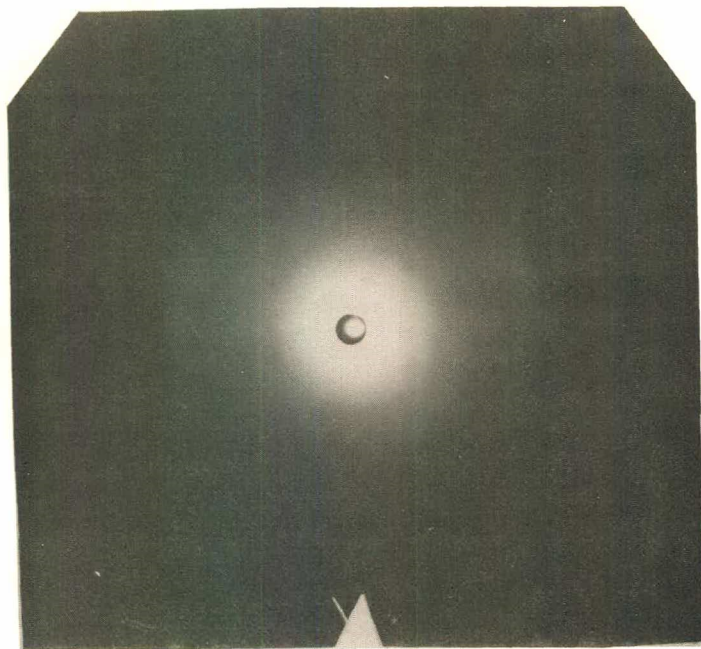


Figura 45: Padrões de difração da mesofase S_{II} com o feixe de raios-X incidindo paralelamente às camadas esméticas.

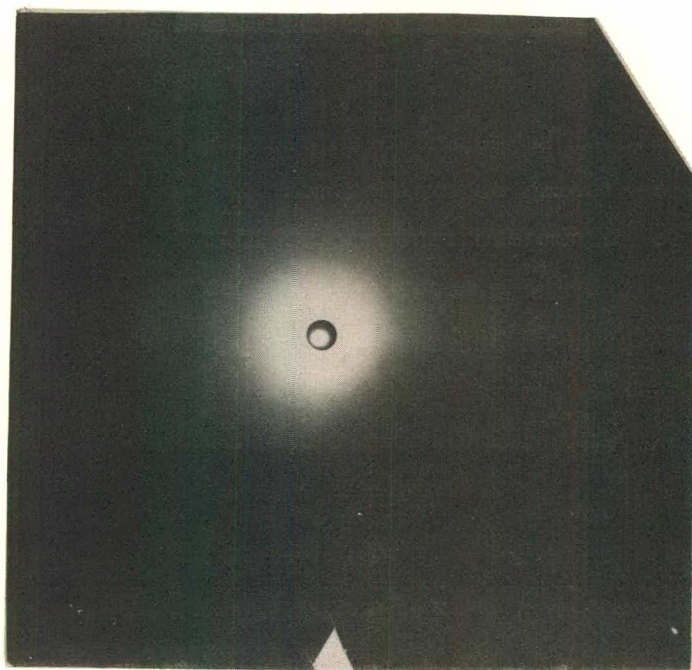


Figura 46: Padrões de difração da mesofase S_I com o feixe de raios-X incidindo paralelamente às camadas esméticas.

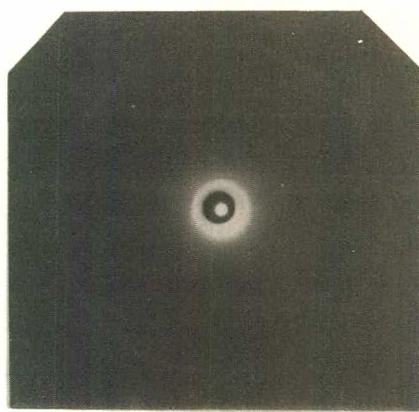


Figura 47: Padrões de difração da mesofase S_{III} com o feixe de raios-X incidindo perpendicularmente às camadas esméticas.

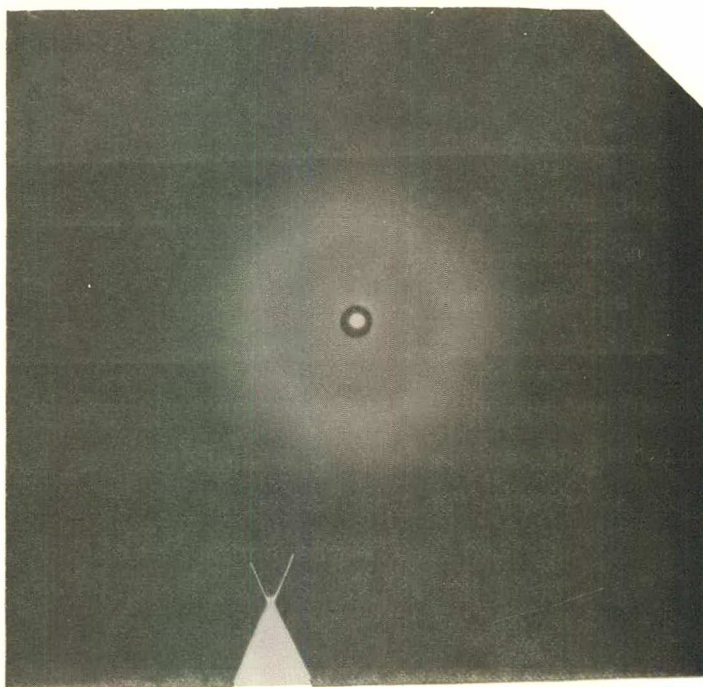


Figura 48: Padrões de difração da mesofase S_{II} com o feixe de raios-X incidindo perpendicularmente às camadas esméticas.

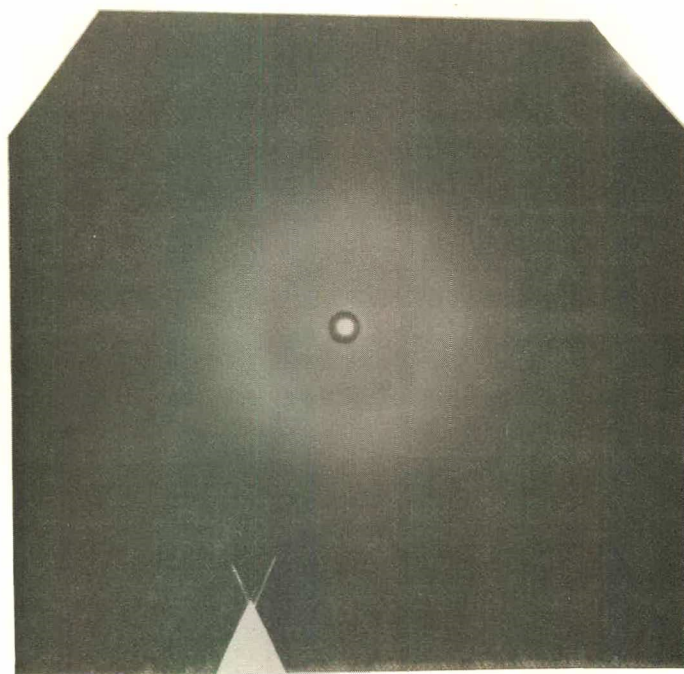


Figura 49: Padrões de difração da mesofase S_I com o feixe de raios-X incidindo perpendicularmente às camadas esméticas.

C A P Í T U L O I V

ANÁLISE DOS RESULTADOS

4.1. Distância amostra-filme (D_{AF})

No intuito de calcular aproximadamente a distância entre camadas esméticas (d) e a distância média entre moléculas vizinhas (D) para podermos dizer algo de concreto sobre as mesofases S_I , S_{II} e S_{III} do composto em estudo, no que diz respeito às suas estruturas moleculares, determinamos a distância amostra-filme (D_{AF}) com a utilização de uma amostra de pó de alumínio pelo processo descrito a seguir.

Colocamos uma amostra de pó de alumínio no local onde se encontrava a amostra do composto estudado e obtivemos os padrões de difração vistos na figura 08. Como o alumínio apresenta uma estrutura cúbica de face centrada⁽¹²⁾, a distância interplanos para a rede cúbica é dada por:

$$d = a (h^2 + k^2 + l^2)^{-1/2} \quad (4.1)$$

onde: d = distância interplanos
 a = parâmetro da rede cúbica
 (hkl) = índices de Miler

Para o caso do alumínio temos $a = 4.0490 \text{ \AA}^{(12)}$

Calculando d para a reflexão (111) do alumínio utilizando a equação (4.1) obtemos: $d = 2,3377 \text{ \AA}$.

Com o auxílio da lei de Bragg (equação (1)) podemos calcular o ângulo de espalhamento do alumínio ($\theta_{AL}=19.25^\circ$) tomando-se $n = 1$, $\lambda = 1.5418\text{\AA}$ ($K\alpha Cu$) e $d = 2.3377\text{\AA}$.

A distância amostra-filme (D_{AF}) é calculada com o auxílio dos padrões de difração do alumínio, medindo-se $2x$ que corresponde ao diâmetro da reflexão (111), ilustrado na figura 51.

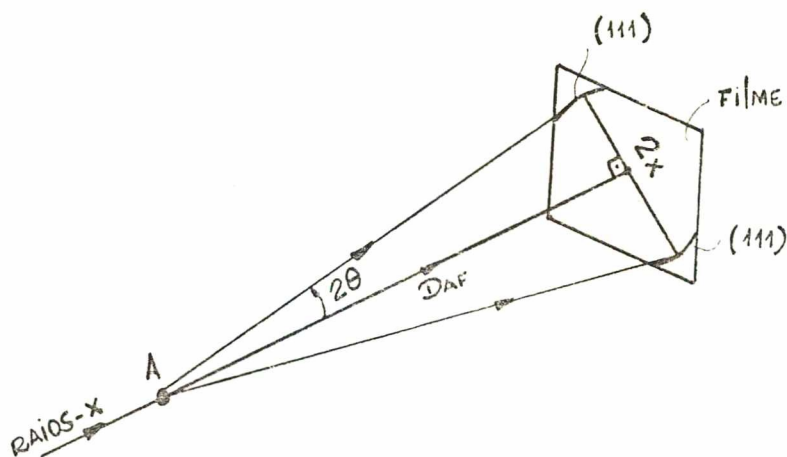


FIGURA 51: Amostra de pó de alumínio difratando um feixe de raios-X monocromático.

Com o auxílio do fotodensitômetro rápido G II (figura 52) medimos a distância entre os pontos de máxima intensidade difratados e encontramos o valor de $2x$.

Da figura 51, temos:

$$\operatorname{tg}2\theta = \frac{x}{D_{AF}} \quad \text{donde} \quad D_{AF} = \frac{x}{\operatorname{tg}2\theta} \quad (4.2)$$

Por esse processo obtivemos as distâncias amostra-filme utilizadas neste trabalho, cujos valores são:

$$D_{AF_1} = 63.434\text{mm}; \quad D_{AF_2} = 60.031\text{mm} \quad \text{e} \quad D_{AF_3} = 31.900\text{mm}.$$

Tomamos valores diferentes para a distância amostra-filme em virtude de haver interesse, tanto nos espalhamentos a pequenos ângulos como em espalhamentos a grandes ângulos.

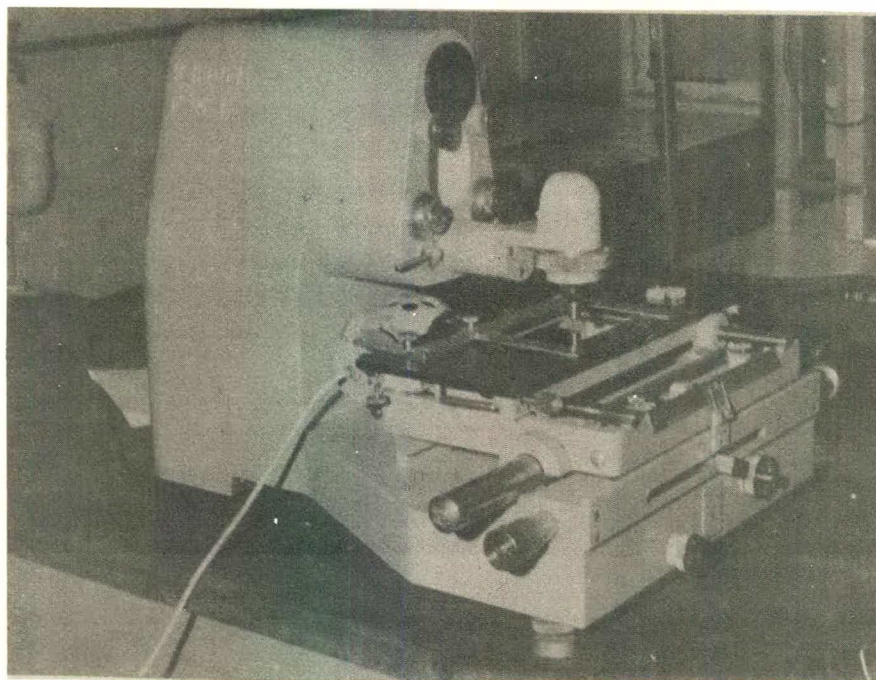


FIGURA 52: Fotodensitômetro Rápido G II, marca Jena.

4.2. Distância média entre moléculas (D)

Observando-se os padrões de difração do cristal líquido estudado (figuras 47, 48 e 49), onde temos o feixe de raios-X perpendicular às camadas esméticas, notamos a presença de um anel difuso, cujo ângulo de espalhamento está em torno de 10° nas mesofases S_I e S_{II} e três anéis bem mais nítidos nas posições 10° , $9,5^\circ$ e 6° , aproximadamente, na mesofase S_{III} .

O anel externo de difração está relacionado com a distância média entre moléculas (D), pois o mesmo se origina do espalhamento intermolecular da radiação-X utilizada. Quando o anel externo se apresenta difuso deve-se ao fato de não haver ordem en

entre as moléculas numa mesma camada esmética e, tampouco, ordem entre as moléculas de camadas vizinhas. Quando o anel externo se apresenta nítido e acompanhado de mais outros anéis nítidos, sugerem algum tipo de estrutura entre as moléculas dentro de uma mesma camada.

Com o auxílio da distância amostra-filme (D_{AF}) e a medida dos raios dos anéis externos de difração determinamos o(s) ângulo(s) de espalhamento (θ'_E)

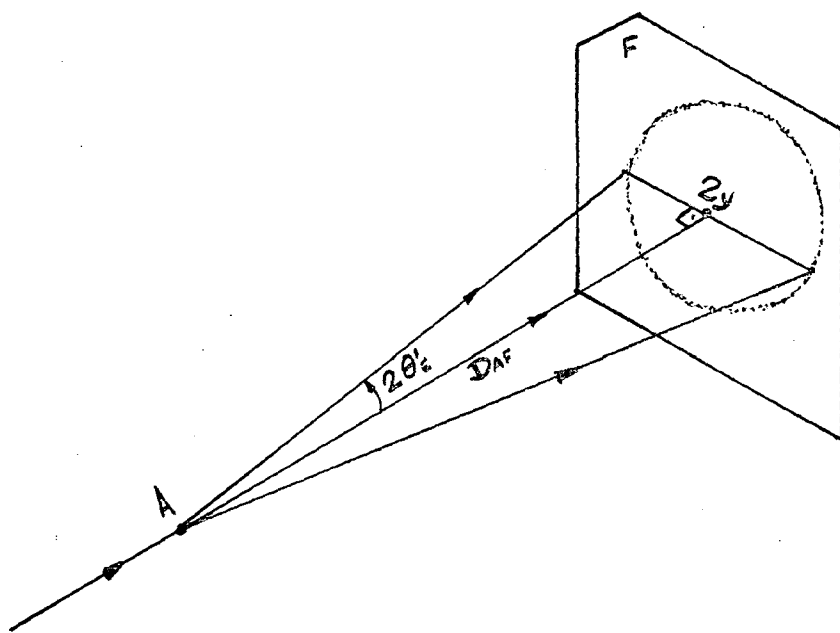


FIGURA 53: Feixe de raios-X incidindo perpendicularmente às camadas esméticas.

Da figura 53 tiramos:

$$\operatorname{tg} 2\theta'_E = \frac{y}{D_{AF}} \quad \theta'_E = \frac{1}{2} \operatorname{arc} \operatorname{tg} (y/D_{AF}) \quad (4.3)$$

Com o auxílio do fotodensitômetro rápido G II (figura 52) medimos o diâmetro do anel externo ($2y$) e através da equação (4.3) calculamos o ângulo de espalhamento (θ'_E).

Para obtermos o valor da distância média intermolecular (D) usamos a equação da lei de Bragg:

$$2D \sin \theta'_E = n \lambda \Rightarrow D = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta'_E} \quad (4.4)$$

onde: $n = 1$ e $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$

Os valores encontrados acham-se nas tabelas III, IV e V, a seguir:

T(°C)	θ'_E (°)	D(Å)
54	10.40	4.27
56	10.40	4.27
58	10.32	4.30
60	10.28	4.32

TABELA III: Valores das distâncias entre moléculas vizinhas para a mesofase S_I (53.9°C a 60.1°C).

T(°C)	θ'_E (°)	D(Å)
46	10.16	4.36
48	10.16	4.36
50	10.06	4.41
52	10.06	4.41
53	10.06	4.41

TABELA IV: Valores das distâncias médias entre moléculas vizinhas para a mesofase S_{II} (44.1°C a 53.9°C).

ANEL (1)				ANEL (2)				ANEL (3)			
T	y(mm)	θ'_E (°)	D_{hkl_1} (Å)	T	y(mm)	θ'_E (°)	D_{hkl_2} (Å)	T(°)	y(mm)	θ'_E (°)	D_{hkl_3} (Å)
21	23.00	9.96	4.45	21	21.00	9.16	4.84	21	13.25	5.90	7.50
34	23.00	9.96	4.45	34	21.00	9.16	4.84	34	13.25	5.90	7.50
36	23.25	10.06	4.41	36	21.50	9.36	4.74	36	13.50	6.00	7.37
38	23.25	10.06	4.41	38	21.50	9.36	4.74	38	13.50	6.00	7.37
40	23.50	10.24	4.35	40	21.68	9.40	4.69	40	13.70	6.11	7.28
42	24.00	10.36	4.29	42	22.00	9.56	4.64	42	14.00	6.14	7.21
43	24.00	10.36	4.29	43	22.00	9.56	4.64	43	14.00	6.14	7.21
44	24.00	10.36	4.29	44	22.00	9.56	4.64	44	14.00	6.14	7.21

TABELA V: Valores de D para a mesofase S_{III} (1.5°C a 44.1°C).

4.3. Distância entre camadas (d)

Observando-se os padrões de difração do cristal líquido estudado (figuras 44, 45 e 46), onde temos o feixe de raios-X paralelo às camadas esméticas, notamos a presença de fortes reflexões no eixo meridiano, devidas ao arranjo molecular em camadas das mesofases esméticas. Nas três mesofases estudadas notamos as reflexões acima citadas e, com o auxílio das mesmas, podemos determinar a distância entre camadas (d).

Utilizando-se a distância amostra-filme (D_{AF}) e a distância entre reflexões no eixo meridiano (2Z) determinamos o ângulo de espalhamento (θ''_E), conforme o esquema apresentado na figura 54.

Da figura 54 tiramos:

$$\operatorname{tg} 2\theta''_E = \frac{Z}{D_{AF}} \quad \theta''_E = \frac{1}{2} \operatorname{arc} \operatorname{tg} (Z/D_{AF}) \quad (4.5)$$

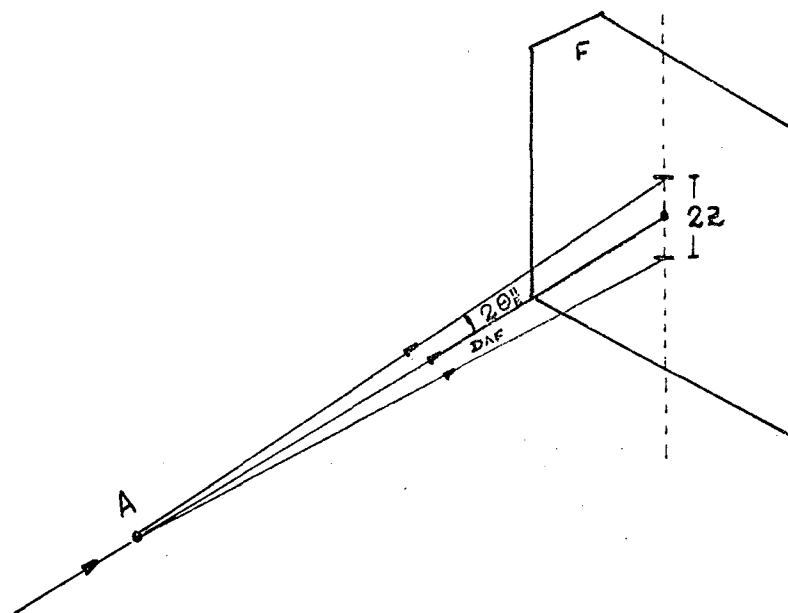


FIGURA 54; Raios-X incidindo paralelamente às camadas esméticas.

Com o auxílio do fotodensitômetro rápido G II (figura 52), medimos as distâncias entre reflexões no eixo meridiano ($2Z$) e através da equação (4.5) calculamos o ângulo de espalhamento (θ''_E).

Para obtermos o valor da distância entre camadas (d), usamos, novamente, a equação da lei de Bragg:

$$2d \sin \theta''_E = n \lambda \Rightarrow d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta''_E} \quad (4.6)$$

onde: $n = 1$ e $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$

Na mesofase S_I a distância entre camadas (d) permaneceu constante e igual a 28.08 \text{ \AA}.

Esses resultados foram obtidos tirando-se várias chapas entre 54°C e 60°C , com o feixe de raios-X paralelo às camadas es

méticas.

Na mesofase S_{II} a distância entre camadas (d) variou de 26.63 Å a 28.08 Å com as chapas tiradas entre 46°C e 53°C, conforme os resultados mostrados na tabela VI, abaixo:

T(°C)	θ'_E (°)	d(Å)
46	1.66	26.63
48	1.64	26.86
50	1.61	27.42
52	1.60	27.66
53	1.57	28.08

TABELA VI: Valores das distâncias entre camadas (d) para a mesofase S_{II} (44.1°C a 53.9°C).

Na mesofase S_{III} a distância entre camadas (d) não sofreu grandes variações, permanecendo em torno de 26.4 Å, estando as variações ocorridas dentro do erro experimental.

4.4. Análise dos resultados

4.4.1. Mesofase S_I

Na mesofase S_I a distância entre camadas (d) não varia com o aumento de temperatura, permanecendo constante e igual a 28.08 Å, conforme os cálculos feitos quando variamos a temperatura de 54°C a 60°C.

Nesta mesofase o composto é opticamente uniaxial⁽¹³⁾ e apresenta uma textura clássica de esmético, conforme pode ser vis

to na figura 34.

Numa análise criteriosa dos padrões de difração apresentados pela mesofase S_I com o feixe de raios-X paralelo e perpendicular às camadas esméticas (figuras 46 e 49), podemos confirmar o fato de ser a mesofase S_I uma mesofase S_A (esmético A).

Senão vejamos:

* Os crescentes ao longo do eixo equatorial (figura 46) aparecem devido ao espalhamento intermolecular. Se apresentam difusos devido ao fato de não haver ordem nenhuma entre as moléculas de uma mesma camada e, também, nenhuma correlação entre moléculas de camadas vizinhas, conforme acontece com o esmético A clássico com o feixe de raios-X incidindo paralelo às camadas esméticas⁽⁵⁾.

* A presença do anel difuso em torno de um ângulo de espalhamento de 10° nas chapas obtidas com o feixe de raios-X perpendicular às camadas esméticas (figura 49) comprova o fato de que as moléculas, dentro de uma mesma camada, apresentam-se com os seus centros de massa ocupando posições aleatórias como se constituíssem um líquido bidimensional⁽⁵⁾.

* A distância entre camadas permanece constante e aproximadamente igual ao comprimento das moléculas calculado segundo um modelo construído⁽¹³⁾.

Logo, os fatos descritos acima comprovam que a mesofase S_I do 4-heptiloxibenzelideno-4'- δ -metilhexilanilina é uma mesofase esmética-A (S_A) clássica.

4.4.2. Mesofase S_{II}

Na mesofase S_{II} a distância entre camadas (\underline{d}) varia continuamente com a variação da temperatura, conforme os dados que

podem ser vistos na tabela VI.

O composto nesta mesofase continua sendo uniaxial ⁽¹³⁾ e também apresenta uma textura clássica de esmético, conforme pode ser visto na figura 33.

Analisando os padrões de difração apresentados pela mesofase S_{II} com o feixe de raios-X paralelo e perpendicular às camadas esméticas (figuras 45 e 48), podemos confirmar o fato de ser a mesofase S_{II} uma mesofase TS_C (esmético C torcido).

Senão vejamos:

* Os crescentes ao longo do eixo equatorial (figura 45) aparecem mais largos em relação à mesofase S_I , pois as moléculas na mesofase S_C torcido se apresentam em todas as direções possíveis em relação a um eixo perpendicular às camadas, produzindo assim um alargamento nos crescentes difusos ao longo do eixo equatorial.

* A variação contínua de distância entre camadas pode ser explicada pela variação do ângulo de inclinação (tabela VII) das moléculas dentro das camadas, como acontece no S_C torcido.

* A presença do anel difuso em torno de um ângulo de espalhamento de 10° nas chapas obtidas com o feixe de raios-X perpendicular às camadas esméticas (figura 48) comprova o fato de que as moléculas dentro de uma mesma camada apresentam-se com os seus centros de massa ocupando posições aleatórias, como se constituíssem um líquido bidimensional, como acontece numa mesofase S_C torcido.

* Na molécula do composto em estudo existe um carbono assimétrico na posição δ , o que favorece a formação da estrutura TS_C (esmético C torcido) ⁽³⁾ e ⁽¹⁴⁾.

* A transição S_A-TS_C é muito comum em compostos orgânicos que apresentam um carbono assimétrico em sua molécula ⁽¹⁶⁾.

T(°C)	β (°)
46	116,7
48	115,7
50	113,1
52	111,9
53	109,7

TABELA VII: Variação do ângulo de inclinação β com a temperatura na mesofase S_{II} (44.1°C a 53.9°C).

4.4.3. Mesofase S_{III}

A mesofase S_{III} do 4-heptiloxibenzelideno-4'- δ -metil-hexilanilina apresentou padrões de difração bem diferentes das duas mesofases anteriormente estudadas, como podemos observar nas figuras 44 e 47 que correspondem aos padrões obtidos com o feixe de raios-X incidindo supostamente paralela e perpendicularmente às camadas, respectivamente. Os anéis concêntricos observados na figura 47 indicam a existência de algum tipo de estrutura das moléculas dentro das camadas. Este fato é comprovado com os picos de Bragg observados na figura 44. Baseado no cálculo da distância média entre camadas (\underline{d}) com o auxílio das chapas com o feixe paralelo às camadas e no cálculo dos D_{hkl} correspondentes aos anéis concêntricos das chapas com o feixe perpendicular às camadas esméticas, propomos uma estrutura monoclínica dentro das camadas esméticas com as moléculas inclinadas em relação à normal às camadas, conforme o esquema indicado na figura 55.

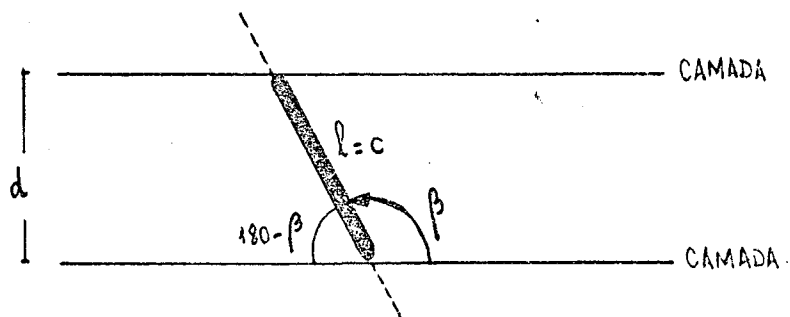


FIGURA 55: $l \rightarrow$ comprimento da molécula
 $c \rightarrow$ parâmetro da rede
 $\beta \rightarrow$ ângulo entre o eixo \underline{c} e o eixo \underline{a}
 $d \rightarrow$ distância entre camadas esméticas

Da figura podemos obter:

$$d = c \sin (180\beta) = c \sin \beta \quad (4.7)$$

Podemos indexar as reflexões circulares da figura 47 da seguinte maneira para a temperatura igual a 21°C.

$$D_{101} = 7.50\text{\AA} \quad (4.8)$$

$$D_{110} = 4.84\text{\AA} \quad (4.9)$$

$$D_{200} = 4.45\text{\AA} \quad (4.10)$$

A equação que fornece a distância interplanar D_{hkl} em função dos parâmetros da rede ⁽¹²⁾ para uma estrutura monoclinica é:

$$\frac{1}{D_{hkl}^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right) \quad (4.11)$$

Substituindo-se (4.10) em (4.11) obtemos:

$$a \operatorname{sen} \beta = 8.9 \quad (4.12)$$

Substituindo-se (4.9) em (4.11) obtemos:

$$b = 5.77 \text{ \AA} \quad (4.13)$$

Substituindo-se (4.8) em (4.11) obtemos:

$$\beta = 115.9^\circ \quad (4.14)$$

Então de (4.14) e (4.12) temos:

$$a = 9.89 \text{ \AA} \quad (4.15)$$

E de (4.14) e (4.7) temos:

$$c = 29.35 \text{ \AA} \quad (4.16)$$

As equações que fornecem os parâmetros da rede no espaço recíproco⁽¹⁷⁾ para a estrutura monoclinica são:

$$a^* = \frac{\lambda}{a \operatorname{sen} \beta} \quad (4.17)$$

$$b^* = \frac{\lambda}{b} \quad (4.18)$$

$$c^* = \frac{\lambda}{c \operatorname{sen} \beta} \quad (4.19)$$

$$\beta^* = 180^\circ - \beta \quad (4.20)$$

Com o auxílio das equações de (4.13) a (4.20) e $\lambda=1,5418$ obtemos:

$$\begin{aligned} a^* &= 1.1732 \\ b^* &= 0.2672 \\ c^* &= 0.0584 \\ \beta^* &= 64,1^\circ \end{aligned} \quad (4.21)$$

Podemos então propor um modelo estrutural para a mesofase S_{III} do composto em estudo com $a = 9,89\text{\AA}$, $b = 5,77\text{\AA}$, $c = 29,35\text{\AA}$ e $\beta = 115,9^\circ$. No espaço recíproco teríamos o eixo c^* como eixo de rotação da molécula, β^* o ângulo formado pelos eixos a^* e c^* , e os eixos a^* e b^* e b^* e c^* perpendiculares entre si, conforme mostra a figura 56.

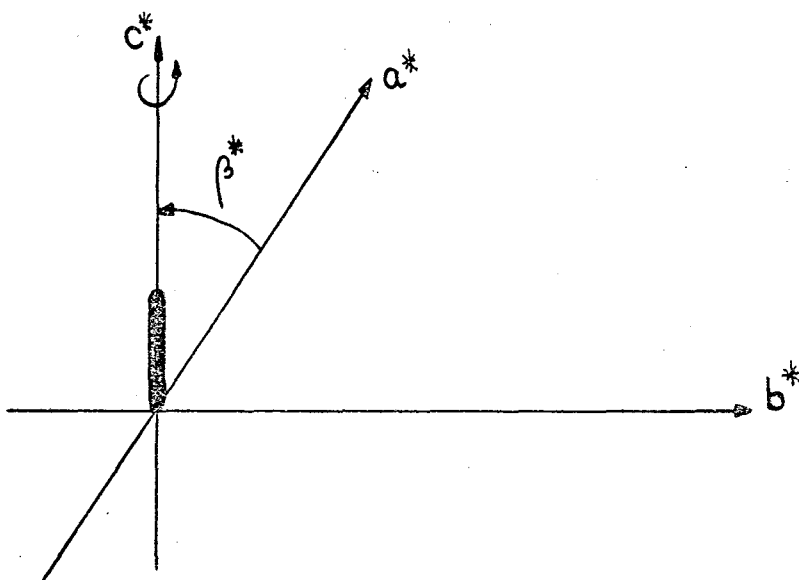


FIGURA 56: a^*, b^*, c^* e β^*

Nas chapas obtidas com o feixe paralelo às camadas podemos medir as coordenadas das quatro regiões de máxima intensidade chamadas de (1), (2), (3) e (4), conforme ilustra a figura 57.

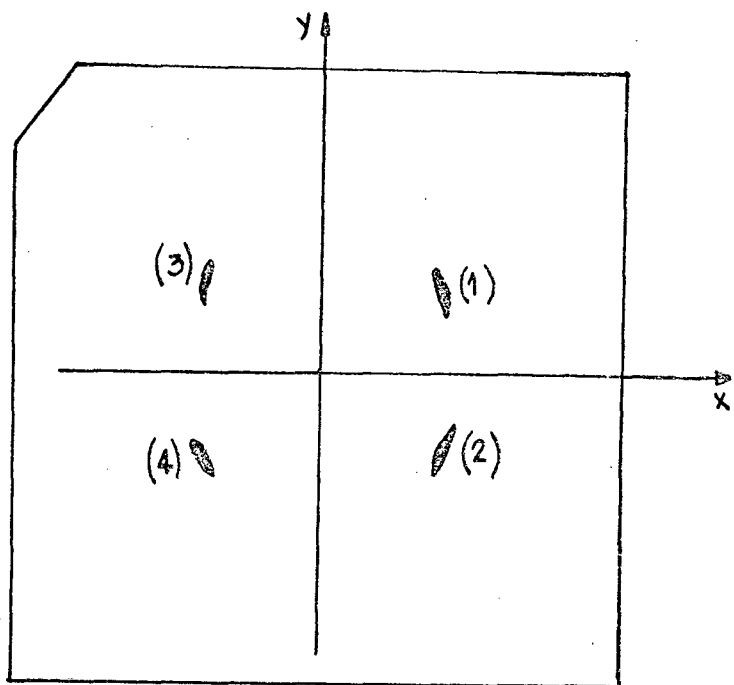


FIGURA 57: Regiões de máxima intensidade em (1), (2), (3) e (4).

Com o auxílio do fotodensitômetro rápido G II (figura 52) medimos as coordenadas das regiões, mostradas na figura 57, e obtivemos os resultados mostrados na tabela IX, abaixo:

REGIÃO	x (mm)	y (mm)
(1)	10.10	2.40
(2)	10.10	-2.40
(3)	-10.10	2.30
(4)	-10.10	-2.30

TABELA IX: Coordenadas das regiões (1), (2), (3) e (4).

A posição de cada ponto é determinada por um vetor \vec{hkl} no espaço recíproco que possui projeções respectivamente paralela e perpendicular ao eixo de rotação c^* da molécula, denominadas $\vec{\zeta}$ e $\vec{\xi}$ que estão relacionadas com as coordenadas de cada ponto pelas equações abaixo⁽¹⁷⁾.

$$\zeta = \frac{y}{\sqrt{D_{AF}^2 + x^2 + y^2}} \quad (4.22)$$

$$\xi = \sqrt{2 - \zeta^2 - 2 \sqrt{1 - \zeta^2} \cdot \frac{D_{AF}}{\sqrt{D_{AF_3}^2 + x^2}}} \quad (4.23)$$

Os vetores $\vec{\zeta}$ e $\vec{\xi}$ correspondentes às regiões (1), (2), (3) e (4) da figura 57 estão mostrados na tabela X abaixo, sabendo-se que $D_{AF_3} = 31,9\text{mm}$.

REGIÃO	ζ	ξ
(1)	0.0715	0.3051
(2)	0.0715	0.3051
(3)	0.0686	0.3022
(4)	0.0686	0.3022

TABELA X: Vetores ζ e ξ .

A região (1) pode ser indexada como (110), conforme mostra a figura 58.

Como $\sigma_{\bar{1}10} = 0.3184$, voltando às equações (4.26) e (4.27), obtemos:

$$\zeta_2 = 0.0756 \quad \text{e} \quad \xi_2 = 0.3093$$

Esses resultados concordam razoavelmente com aqueles obtidos para a região (2) mostrados na tabela anterior. Logo, a região (2) será indexada como $(\bar{1}10)$.

A região (3) pode ser indexada como $(1\bar{1}0)$, conforme mostra a figura 60.

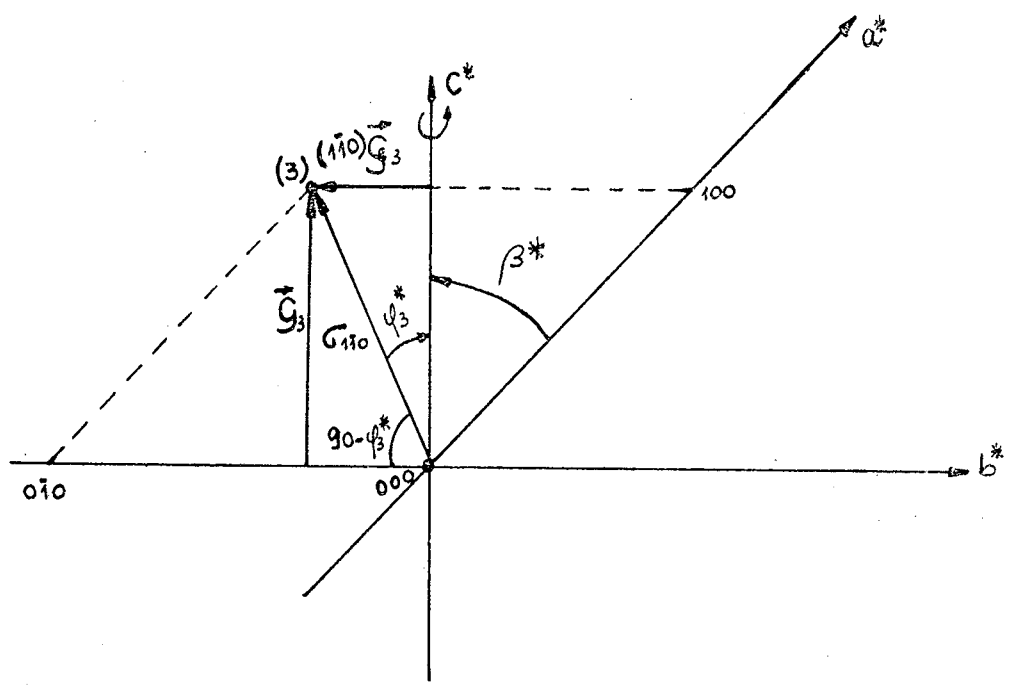


FIGURA 60: Região (3) indexada como $(1\bar{1}0)$.

Da figura 60 podemos tirar:

$$\zeta_3 = \sigma_{1\bar{1}0} \cdot \cos \varphi_3^* \quad (4.28)$$

$$\xi_3 = \sigma_{1\bar{1}0} \cdot \sen \varphi_3^* \quad (4.29)$$

Tomando o produto escalar de $\vec{\sigma}1\bar{1}0$ com \vec{c}^* , temos:

$$\vec{\sigma}1\bar{1}0 \cdot \vec{c}^* = (a^* - b^*) \cdot \vec{c}^*$$

$$\sigma_{1\bar{1}0} \cdot c^* \cdot \cos \varphi_3^* = a^* \cdot c^* \cdot \cos \beta^* \quad \therefore \cos \varphi_3^* = \frac{a^* \cos \beta^*}{\sigma_{1\bar{1}0}}$$

Como $\sigma_{1\bar{1}0} = 0.3184$, voltando às equações (4.28) e (4.29), obtemos:

$$\zeta_3 = 0.0757 \quad \text{e} \quad \xi_3 = 0.3093$$

Esses resultados concordam razoavelmente com aqueles obtidos para a região (3) mostrados na tabela anterior. Logo, a região (3) será indexada como $(1\bar{1}0)$.

A região (4) pode ser indexada como $(\bar{1}\bar{1}0)$, conforme mostra a figura 61.

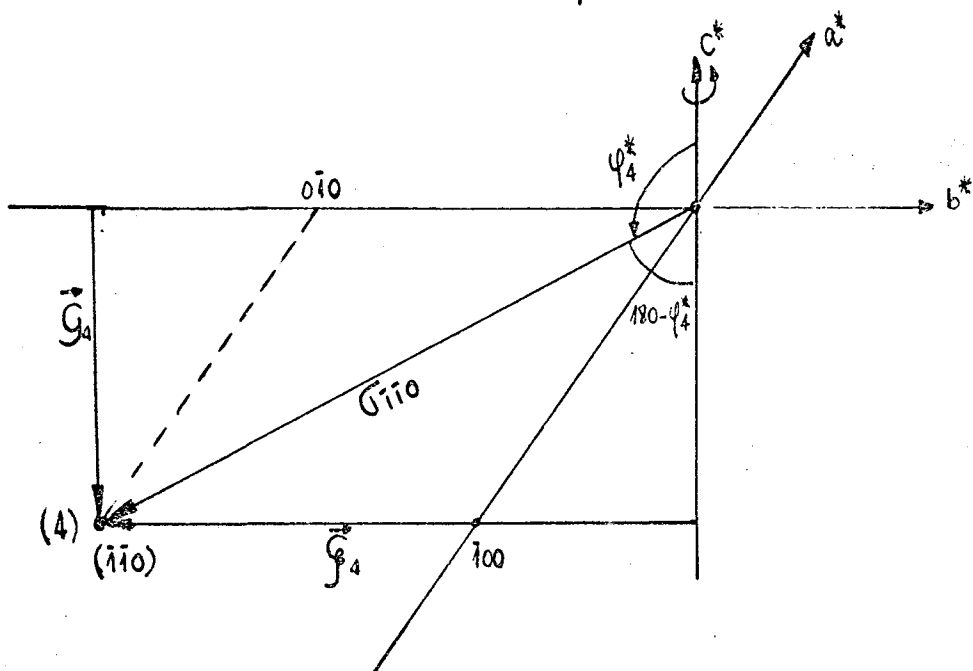


FIGURA 61: Região (4) indexada como $(\bar{1}\bar{1}0)$.

Da figura 61 podemos tirar:

$$\zeta_4 = \sigma \bar{1}\bar{1}0 \cdot \cos(180^\circ - \psi_4^*) \quad (4.30)$$

$$\xi_4 = \sigma \bar{1}\bar{1}0 \cdot \sin(180^\circ - \psi_4^*) \quad (4.31)$$

Tomando o produto escalar de $\vec{\sigma \bar{1}\bar{1}0}$ com \vec{c}^* , temos:

$$\vec{\sigma \bar{1}\bar{1}0} \cdot \vec{c}^* = (-\vec{a}^* - \vec{b}^*) \cdot \vec{c}^*$$

$$\sigma \bar{1}\bar{1}0 \cdot c^* \cdot \cos \psi_4^* = -a^* \cdot c^* - \cos \beta^* \quad \therefore \cos \psi_4^* = \frac{-a^* \cos \beta^*}{\sigma \bar{1}\bar{1}0}$$

Como $\sigma \bar{1}\bar{1}0 = 0.3184$, voltando às equações (4.30) e (4.31),

obtemos:

$$\zeta_4 = 0.7056 \quad e \quad \xi_4 = 0.3093$$

Esses resultados concordam razoavelmente com aqueles obtidos para a região (4) mostrados na tabela anterior. Logo, a região (4) será indexada como $(\bar{1}\bar{1}0)$.

Em resumo, temos: (Tabela - e Figura 62).

REGIÃO	hkl
(1)	110
(2)	$1\bar{1}0$
(3)	$\bar{1}10$
(4)	$\bar{1}\bar{1}0$

TABELA

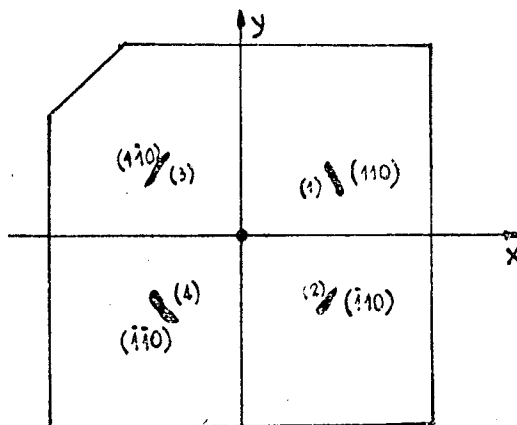


FIGURA 62: Índices de Miller para as regiões (1), (2), (3) e (4).

INDEXAÇÃO COM OS PARÂMETROS CORRIGIDOST=21°C

REGIÃO	ÍNDICES	(x,y) (mm)	ζ	ξ
(1)	(110)	(10.10, 2.40)	0.0759	0.3064
(2)	(1 $\bar{1}$ 0)	(10.10, -2.40)	0.0759	0.3064
(3)	($\bar{1}$ 10)	(-10.10, 2.30)	0.0769	0.3101
(4)	($\bar{1}$ $\bar{1}$ 0)	(-10.10, -2.30)	0.0769	0.3101

C A P Í T U L O V

CONCLUSÃO

O objetivo do presente trabalho, como vimos, é propor modelos para as estruturas moleculares das mesofases S_I , S_{II} e S_{III} apresentadas pelo composto 4-heptiloxibenzelideno-4'- δ -metilhexil anilina, quando o mesmo se encontra alinhado, através da análise dos padrões de difração de raios-X apresentados pelo composto com o feixe principal incidindo perpendicular e paralelo às camadas esméticas, respectivamente.

5.1. Mesofase S_I

Como vimos na secção 4.4.1., a mesofase S_I (53,9 a 60,1°) corresponde a uma mesofase S_A (Esmético-A) clássica, onde as moléculas se encontram arranjadas em camadas e sem nenhuma ordem dentro das mesmas e, também, nenhuma correlação entre as camadas vizinhas.

O modelo proposto para a mesofase S_I (S_A) do composto em estudo está apresentado na figura 63.

5.2. Mesofase S_{II}

Como vimos na secção 4.4.2., a mesofase S_{II} (44,1°C a 53,9°C) do composto em estudo corresponde a uma mesofase TS_C (Esmético-C torcido), onde as moléculas se encontram arranjadas em camadas, sem ordem dentro das camadas, nenhuma correlação entre

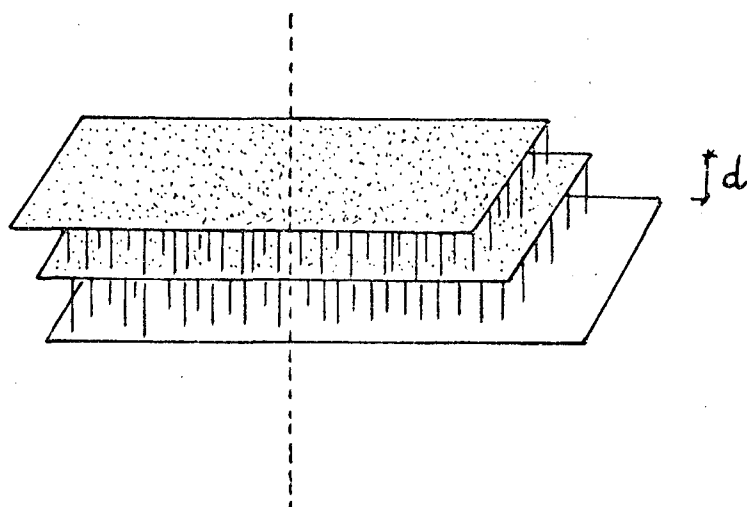


FIGURA 63: Modelo da Mesofase S_A (53.9°C a 60.1°C) apresentada pelo 4-heptiloxibenzelideno-4'- δ -metilhexilanilina.

as camadas vizinhas e com um ângulo de inclinação que varia com a temperatura. De uma camada para outra as moléculas giram em torno de um eixo normal às camadas formando uma estrutura torcida que mantém o caráter uniaxial da mesofase.

O modelo proposto para a mesofase S_{II} (TS_C) do composto em estudo está apresentado na figura 64.

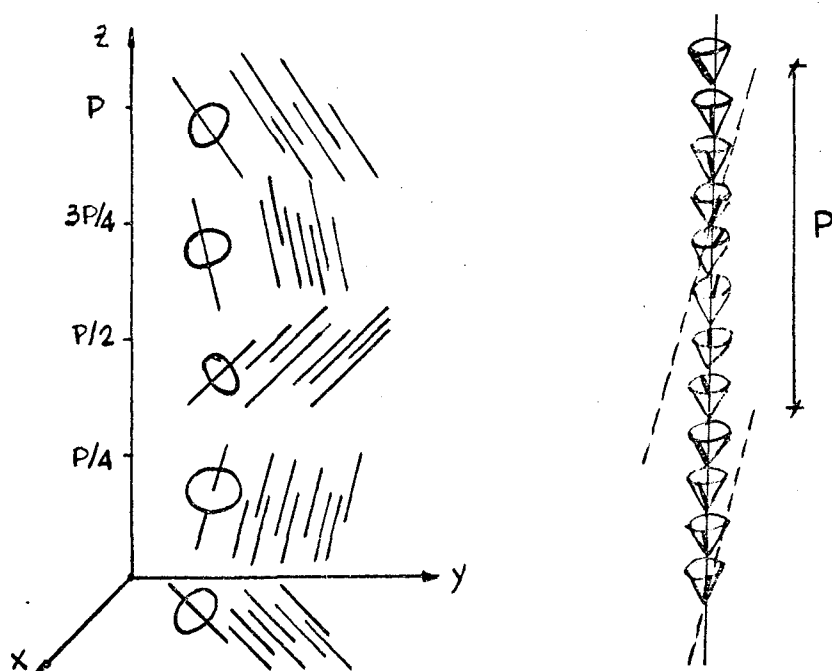


FIGURA 64: Modelo da Mesofase TS_C (44.1°C a 53.9°C) apresentada pelo 4-heptiloxibenzelideno-4'- δ -metilhexilanilina.

5.3. Mesofase S_{III}

Como vimos na secção 4.4.3., a mesofase S_{III} (1,5°C a 44,1°C) apresenta uma estrutura razoavelmente monoclinica de base centrada com os parâmetros de rede $a = 9,89\text{Å}$, $b = 5,77\text{Å}$, $c = 29,35\text{Å}$ e $\beta = 115,9^\circ$, visto que esses parâmetros, descontados os possíveis erros experimentais, satisfazem a indexação proposta para os pontos de máxima intensidade difratada observados nas chapas com o feixe de raios-X incidindo paralelamente às camadas esméticas.

O modelo proposto para a mesofase S_{III} do composto em estudo está apresentado na figura 65.

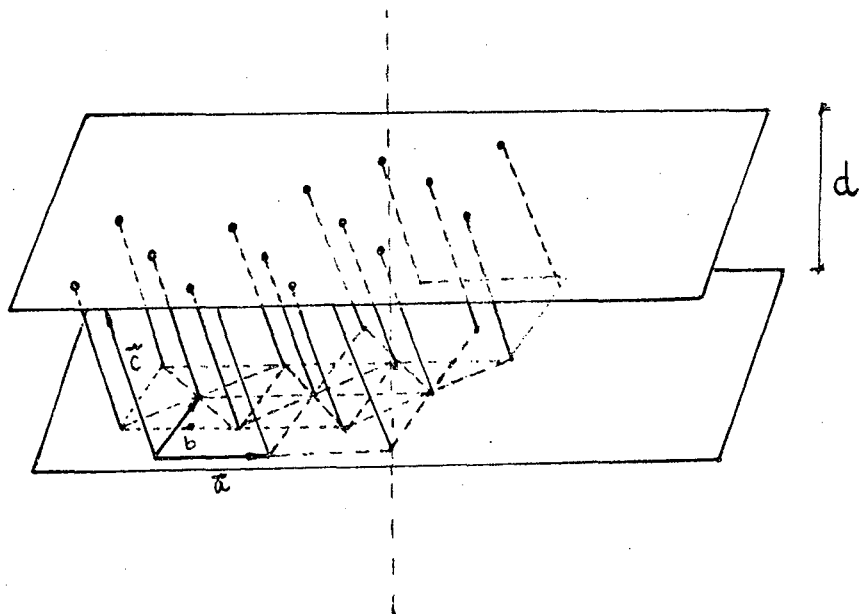


FIGURA 65: Modelo da Mesofase S_{III} (1,5°C a 44,1°C) apresentada pelo 4-heptiloxibenzelideno-4'- δ -metilhexilanilina.

R E F E R Ê N C I A S

- (1) A.J. LEADBETTER, J. FROST, J.P. GAUGHAN, M.A. MAZID.
The Structure of the Crystal, Smectic E and Smectic B Forms of IBPBAC.
Journal de Physique, C-3, n° 4, Tome 40, 1979, Page C-3 185.
- (2) A.J. LEADBETTER, J.C. FROST, M.A. MAZID.
Interlayer Correlations in Smectic B Phases.
Journal de Physique, Tome 40, 15 Jouillet 1979, Page L-325.
- (3) S. CHANDRASEKAR.
Liquid Crystals.
Cambridge Monographs on Physics - Cambridge - 1977.
- (4) S. DIELE, P. BRAND, H. SACKMANN.
X-Ray Diffraction and Polymorphism of Smectic Liquid Crystals II D and E Modifications.
Molecular Crystals and Liquid Crystals, 1972, vol. 17, pp. 163-169.
- (5) LEONID V. AZAROFF.
X-Ray Diffraction by Liquid Crystals.
Molecular Crystals and Liquid Crystals, 1980, vol. 60, pp.73-98.
- (6) H. KELKER.
History of Liquid Crystals.
Molecular Crystals and Liquid Crystals, 1973, vol. 21, pp. 1-48.
- (7) H. SACKMANN e D. DEMUS
The Problems of Polymorphism in Liquid Crystals.
Molecular Crystals and Liquid Crystals, 1973, vol. 21, pp. 239-273.
- (8) A. DE VRIES, E. EKACHAI, N. SPIELBERG
X-Ray Studies of Liquid Crystals.
Journal de Phisique, Tome 40, Avril 1979, Page C-3 147.

- (9) A. DE VRIES, D.L. FISHEL.
Molecular Crystals and Liquid Crystals, 16-311, 1972.
- (10) D. DEMUS, S. DIELE, M. KLAPPERSTUCK, V. LINK, H. ZASCHKE.
Molecular Crystals and Liquid Crystals, 15-161 (1971).
- (11) D. DEMUS, L. RICHTER.
Textures of Liquid Crystals.
Verlag Chemie - Weinheim - New York - 1978 - 1st Edition.
- (12) B.D. CULLITY.
Elements of X-Ray Diffraction.
Addison - Wesley Publishing Company, Inc.
- (13) N.C. KUNHEN - DISSERTAÇÃO DE MESTRADO.
- (14) S. BENNHUR.
COMUNICAÇÃO PARTICULAR.
- (15) Y.Y. HSU e DOLPHIN.
- (16) PH. MARTINOT-LAGARD, R. DUKE AND G. DURAND.
Temperature Dependence of Tilt, pitch and Polarization in
Ferroelectric Liquid Crystals.
In: Molecular Crystals and Liquid Crystals, 1981, vol. 75,
pp. 249-286.
- (17) M.J. BUERGUER.
X-Ray Crystallography.
Cap. 8, pp. 133 a 165.
- (18) J.B. SCARBOROUGH.
Numerical Mathematical Analysis.
Fifth Edition - Capítulo XVIII, pp. 539-542.