

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

DETERMINAÇÃO DE ARRANJOS MOLECULARES EM
CRISTAIS LÍQUIDOS NEMÁTICOS UTILIZANDO
DIFRAÇÃO DE RAIO-X

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

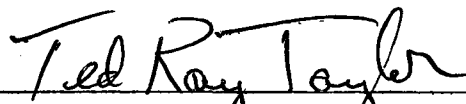
Paulo Rodrigues Machado

Florianópolis - 1984

ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE

"Mestre em Ciências"

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

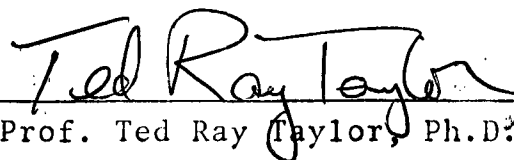


Prof. Ted Ray Taylor, Ph.D.
Orientador

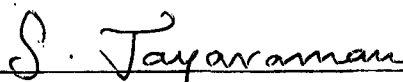


Prof. Rosendo Augusto Yunes, Ph.D.
Coordenador

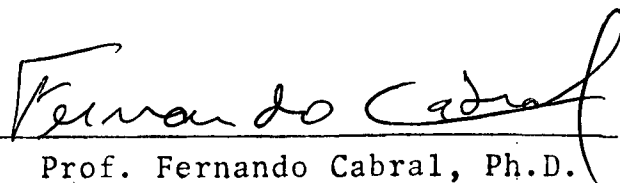
BANCA EXAMINADORA:



Prof. Ted Ray Taylor, Ph.D.



Prof. Subramania Jayaraman, Ph.D.



Prof. Fernando Cabral, Ph.D.

À

Maria Leopoldina

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Santa Catarina.

Ao Professor Ted Ray Taylor pela orientação.

Ao Professor Luis Taylor Silveira Siedler pelos comentários.

A Maria Cecília pelo incentivo.

A Regina Piacentini pelos desenhos.

Ao Carlos Duarte pela datilografia.

Aos demais funcionários, professores, amigos e colegas que pelo estímulo e simpatia me ajudaram a concluir este trabalho.

RESUMO

A literatura registra dois modelos teóricos para a explicação dos padrões de difração de cristais líquidos nemáticos: o de de Vries e o de Chistyakow e Chaikowsky.

No presente trabalho foram utilizadas as proposições teóricas dos dois modelos para as medidas do comprimento molecular (ℓ) e da distância intermolecular (D) para os seguintes compostos:

4-4'-Azoxidianisole (PAA)

P-P'-Azoxidiphenetole (PP'A)

4-4'-(Pentyloxy)-Azoxibenzene (4-4'-Bis) e do

Octiloxylbenzilideno-2-Chloro-4-Fenilenodiamina (OBCFA)

Os resultados foram comparados com os obtidos pelos referidos autores.

As medidas realizadas utilizando-se uma régua especial que acompanha o equipamento de raio-X e também por um fotodensitômetro. As amostras foram colocadas em capilares e aquecidas por um forno, com a temperatura estabilizada por um controlador de temperatura e medida com um termopar de ferro-constantan.

ABSTRACT

Two theoretical models for the explanation of the diffraction pattern of nematic liquid crystals have been proposed in the literature: The de Vries and the Chistyakov and Chai-kowsky models.

In this work the theoretical propositions of the two models were used measurements of the molecular length (ℓ) and intermolecular distance (D) of the following compounds:

4-4'-Azoxidianisole (PAA)

P-P'-Azoxidiphenetole (PP'A)

4-4'-(Pentyloxy)-Azoxibenzene (4-4'-Bis) and

Octyloxybenzilideno-2-Chloro-4-Fenilenodiamina (OBCFA)

The results were compared with those given by the cited authors.

The measurements were made using a special ruler that accompanys the X-ray equipment and also by a photodensitometer. The samples were placed in capilars and heated in a oven, whose temperature were stabilized by a temperature controller and measured by an iron-constantan thermocouple.

SUMÁRIO

RESUMO	v
ABSTRACT	vi
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
1.1 - O raio-X no estudo da matéria	1
1.2 - Origem da radiação	8
CAPÍTULO 2 - CRISTAIS LÍQUIDOS	20
2.1 - Propriedades Gerais dos Cristais Líqui - dos	20
2.2 - Padrões de Difração para os Cristais Lí- quidos Nemáticos	24
2.3 - Parâmetros Estruturais	44
CAPÍTULO 3 - PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	55
3.1 - Equipamentos	55
3.1.1 - Gerador de Raio-X	55
3.1.2 - Filme Utilizado	55
3.1.3 - Forno para aquecimento das amos- tras	56
3.2 - Procedimentos Experimentais	59
3.2.1 - Preparação das Amostras	59
3.2.2 - Calibração do Forno	60
3.2.3 - Medida da Distância Amostra-Fil- me	69
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS	73
4.1 - Introdução	73
4.2 - Resultados Experimentais	77
4.2.1 - 4-4'-Azoxidianisole (PAA)	77

4.2.2 - P-P'-Azoxidiphenetole (PP'A) ...	78
4.2.3 - 4-4'-Bis(Penhyloxy)-Azoxibenzene (4-4'-Bis)	79
4.2.4 - Octiloxibenzilideno-2-Chloro-4- Fenilenodiamina (OBCFA)	80
4.3 - Cálculos dos Erros	82
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÃO	102
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	104

FIGURAS

FIGURA 1 - Espectro contínuo do Raio-X	3
FIGURA 2 - Espectro característico do Raio-X	6
FIGURA 3 - Níveis de Energia	10
FIGURA 4 - Atenuação da radiação	12
FIGURA 5 - Tabela de filtros para a supressão da radiação K	14
FIGURA 6 - Difração por um conjunto de planos da rede	18
FIGURA 7 - Representação da orientação molecular nos Cris- tais Líquidos	25
FIGURA 8 - Padrões de difração	27
FIGURA 9 - Diagrama do padrão de difração de Raio-X para um nemático alinhado	31
FIGURA 10 - Fotografia com as 4 manchas características	34
FIGURA 11 - Orientação molecular em um campo magnético	36
FIGURA 12 - Representação esquemática de um grupo cibotático.	39
FIGURA 13 - Orientação molecular sem o campo magnético	41
FIGURA 14 - Figuras de difração do nemático clássico (N_o) e do nemático cibotático torcido (N_{sc})	45
FIGURA 15 - Arranjos moleculares	49
FIGURA 16 - Parâmetros estruturais	51
FIGURA 17 - Forno para aquecimento das amostras	57
FIGURA 18 - Valores para calibração do termopar	63
FIGURA 19 - Gráfico $V_2 \times T$	64
FIGURA 20 - Gráfico $\Delta T \times T$	67
FIGURA 21 - Grandezas utilizadas no cálculo da distância amo- stra-filme	71
FIGURA 22 - Ângulos α , β e γ	74

FIGURA 23 - Figuras de difração para o PAA	86
FIGURA 24 - Figuras de difração para o PP'A	90
FIGURA 25 - Figuras de difração para o 4-4'-Bis	95
FIGURA 26 - Figuras de difração para o OBCFA	99

TABELAS

TABELA 1 - Ponto de fusão das substâncias padrões	66
TABELA 2 - Resultados Experimentais para o PAA	84
TABELA 3 - Resultados Experimentais para o PP'A	88
TABELA 4 - Resultados Experimentais para o 4-4'-Bis	93
TABELA 5 - Resultados Experimentais para o OBCFA	97

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO [1,2]

1.1 - O Raio-X no Estudo da Matéria

Quando Laue, em 1912, sugeriu que os raios-X possuem um comprimento de onda adequado para poder ser difratado pela rede atômica que compõe os cristais, iniciou uma série de experiências que foram de valor incalculável para o desenvolvimento da cristalografia. Foram os Bragg, no entanto, que primeiramente empregaram o raio X para obterem a resolução das estruturas dos cristais.

O raio-X foi descoberto por Roentgen que fazendo incidir elétrons rápidos sobre um tubo de alto vácuo observou que o impacto dos elétrons sobre a parede do tubo originava uma radiação penetrante e invisível que tinha a propriedade de provocar fluorescência visível em muitos corpos, sensibilizar chapas fotográficas e de ionizar o ar.

Os raios-X são em muito aspectos semelhantes à luz visível.

Produzem espectros contínuos e espectros discretos.

Não são desviados por campos elétricos ou magnéticos, portanto não são constituídos por partículas carregadas.

A natureza ondulatória foi demonstrada por Barkla, em suas experiências sobre polarização dos raios-X, que estabeleceu serem eles constituídos por ondas transversais análogas às da luz visível.

Quando elétrons são lançados com grande velocidade sobre o anticátodo de um tubo de raio-X, cerca de 2% de sua energia

se converte em tal radiação, o restante se converte em calor sobre o anticátodo.

A distribuição da energia radiada entre os diferentes comprimentos de onda do espectro do raio-X é de grande importância para os vários métodos de análise dos cristais.

A radiação se compõe de um espectro contínuo, radiação distribuída sobre uma banda larga de comprimentos de onda e um outro, superposto, discreto, de alta intensidade e comprimentos de onda bem definidas. O primeiro equivale à luz branca e é chamado com frequência de radiação branca. As raias do segundo correspondem à luz monocromática e os comprimentos de onda de cada componente são características do metal que emite os raios-X e são denominadas de radiação característica.

O espectro contínuo pode ser obtido sem o característico, para isto basta fazer o tubo trabalhar a baixa voltagem, porém, quando se eleva a tensão acima de um limite crítico aparecem os raios característicos.

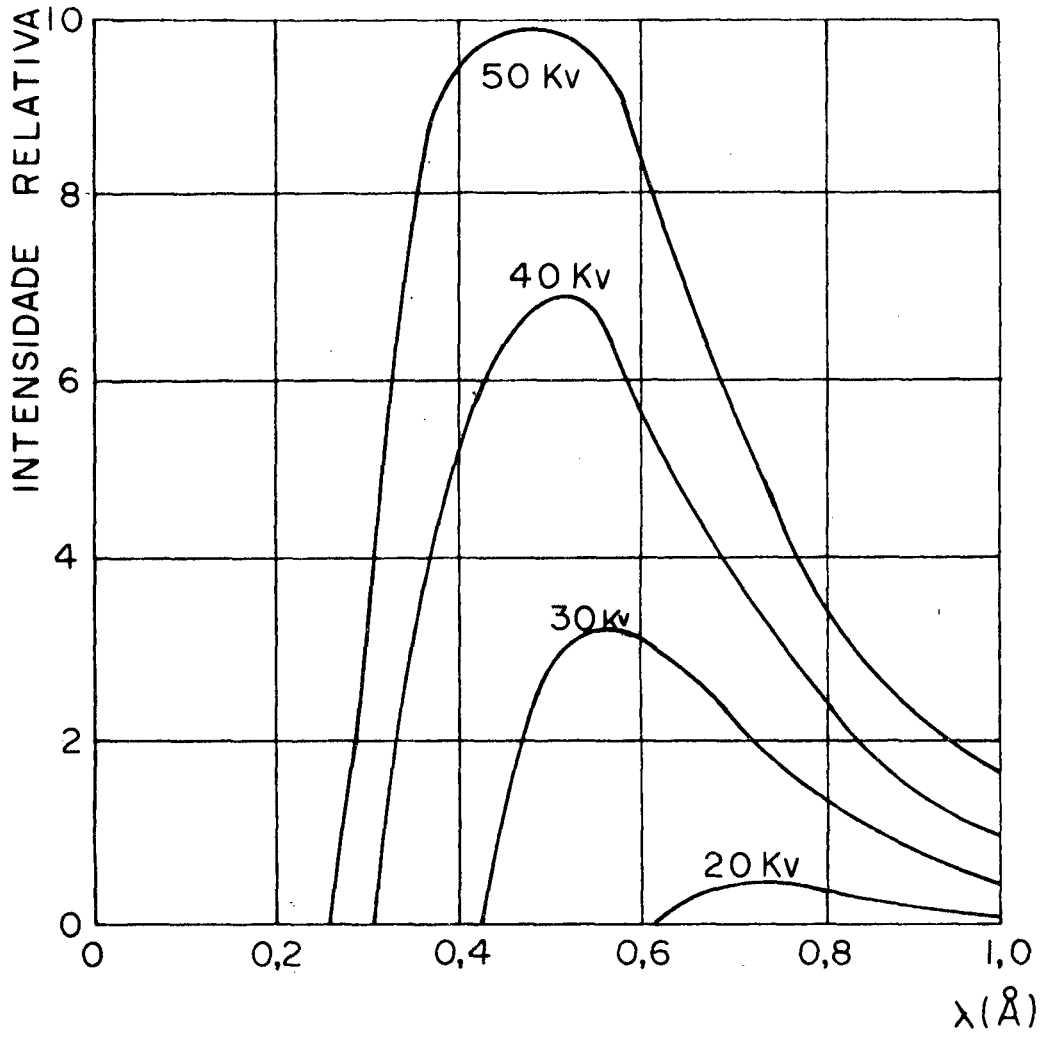
A figura 1 mostra a distribuição da energia da radiação branca, ou contínua, emitida por um tubo com anticátodo de tungstênio quando operado a diferentes voltagens.

As características importantes são o desaparecimento brusco para um comprimento de onda mínimo, máximo de intensidade correspondente a um comprimento de onda maior e após este máximo ocorre um decréscimo progressivo da intensidade correspondente aos comprimentos de onda maiores.

Ao aumentarmos a voltagem deslocam-se para a região das ondas mais curtas, tanto o comprimento de onda mínimo (limite dos comprimentos de ondas curtas), como também o máximo e aumenta a intensidade.

FIGURA 1 - Espectro contínuo do raio-X

Distribuição da energia no espectro contínuo dos raios-X do tungstênio a diferentes temperaturas.



Quando um feixe de elétrons se choca com o material alvo os elétrons perdem velocidade por interações múltiplas com os elétrons do alvo. Nem todos os elétrons são desacelerados da mesma maneira. Alguns perdem a energia em um único choque, outros a perdem em múltiplas colisões.

Quando a energia é perdida em um único choque ela se converte em raio X com um nítido comprimento de onda mínimo (λ_{\min}). O limite do comprimento de onda é dado pela equação:

$$\lambda_{\min} = \frac{h c}{v e} = \frac{12400}{v}$$

onde

λ_{\min} = comprimento de onda (em Angstrom)

h = constante de Planck (*unidades*)

c = velocidade da radiação eletromagnética no vácuo

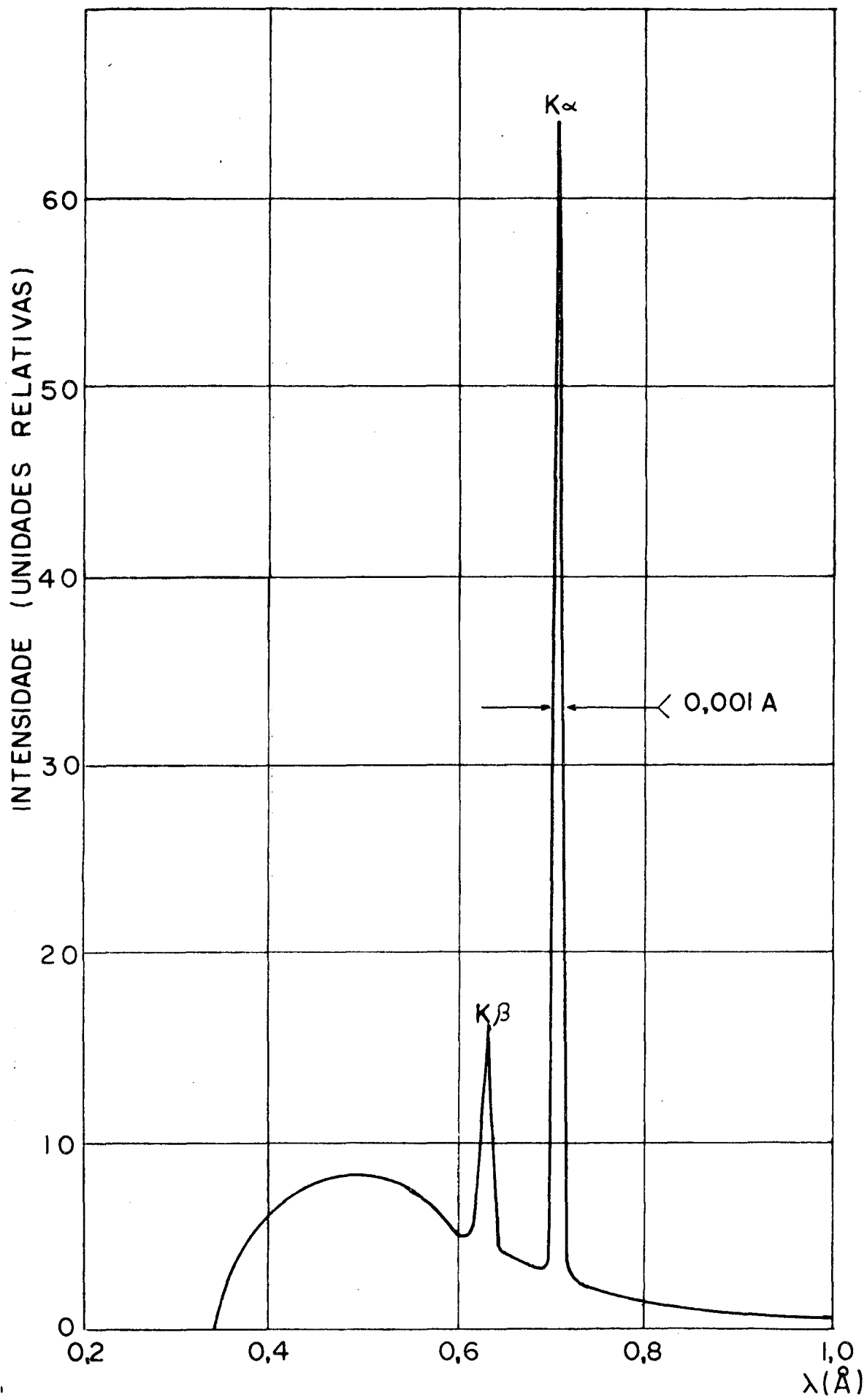
e = carga eletrônica

v = potencial de aceleração

A energia que é perdida em múltiplas colisões fornece o restante do espectro contínuo.

Quando o tubo de raio X trabalha com voltagem suficientemente alta, ele emite também o espectro discreto, que é característico dos átomos que constituem o material do anticátodo. O espectro característico é mostrado na figura 2, que reproduz uma parte do emitido por um anticátodo de molibdênio. As raias são classificadas em séries (K, L, M etc) e são distinguidas com letras gregas e subíndices segundo sua origem nos vários níveis de energia dos átomos do anticátodo. A figura 2 mostra as raias mais importantes para trabalhos de difração, que são as da série K. Em ordem de comprimento de onda decrescente se encontram as raias K_{α}

FIGURA 2 - Espectro característico do raio-X
Espectro do Molibdênio a 35 KV (es
quemático). A largura dos picos
não está em escala.



(que é um duplete de raias próximas, as K_{α_1} e K_{α_2}) e K_{β} (que é também um duplete composto pelas K_{β_1} e K_{β_2}).

1.2 - Origem da Radiação

As notáveis regularidades dos espectros dos raios-X são mais facilmente compreendidos se levamos em consideração os níveis energéticos em que pode existir um átomo, na forma proposta por Bohr.

Na teoria de Bohr um átomo pode permanecer indefinidamente em um dos estados de energia mínima, a menos que nós forneçamos uma dada quantidade de energia necessária para levá-lo a um dos conjuntos de estados possíveis que contêm mais energia. Neste estado, mais energético, não existe radiação ou perda de energia. Isto só ocorrerá quando o átomo voltar para um dos estados que possua uma energia menor.

Quando esta transição de um estado de maior energia para um outro de menor energia ocorrer, o átomo emitirá um quanta de energia E na forma de radiação, cuja frequência f , está definida pela equação:

$$E = h f$$

onde

E = energia

h = constante de Planck

f = frequência

Como os estados de energia, ou níveis energéticos, são discretos e bem definidos, a transição de um nível mais energético

co para outro menos energético dá lugar ao aparecimento das raias espectrais bem nítidas e definidas.

No modelo atômico de Bohr a carga do núcleo central mantém os elétrons em seus níveis bem definidos. Quando os elétrons procedentes do filamento de um tubo de raio-X são lançados com suficiente energia sobre o anticátodo, um elétron pode ser arrancado de um dos vários níveis fazendo com que o átomo fique excitado. Uma radiação característica é emitida quando na vaga deixada pelo elétron arrancado cai um outro elétron de um dos níveis mais externos.

Na figura 3, é mostrada de forma esquemática como são obtidos as várias raias de cada uma das séries. As raias do nível K só podem ser obtidas se a voltagem do tubo de raios-X for suficientemente alta para expulsar os elétrons deste nível.

Normalmente trabalha-se com feixe quase - monocromático que é obtido fazendo o uso de um filtro de um elemento que tem um pico de absorção crítica, exatamente no comprimento de onda correto, para isolar uma linha característica proveniente do alvo (por exemplo, para um alvo de cobre usa-se um filtro de níquel). Este filtro serve também para atenuar o espectro contínuo.

Na figura 4, é mostrado como isto ocorre e na figura 5 temos uma tabela dos vários materiais para o anticátodo, seus filtros e respectivas espessuras.

FIGURA 3 - Níveis de Energia (Esquemático)

O processo de excitação e emissão estão indicados por setas.

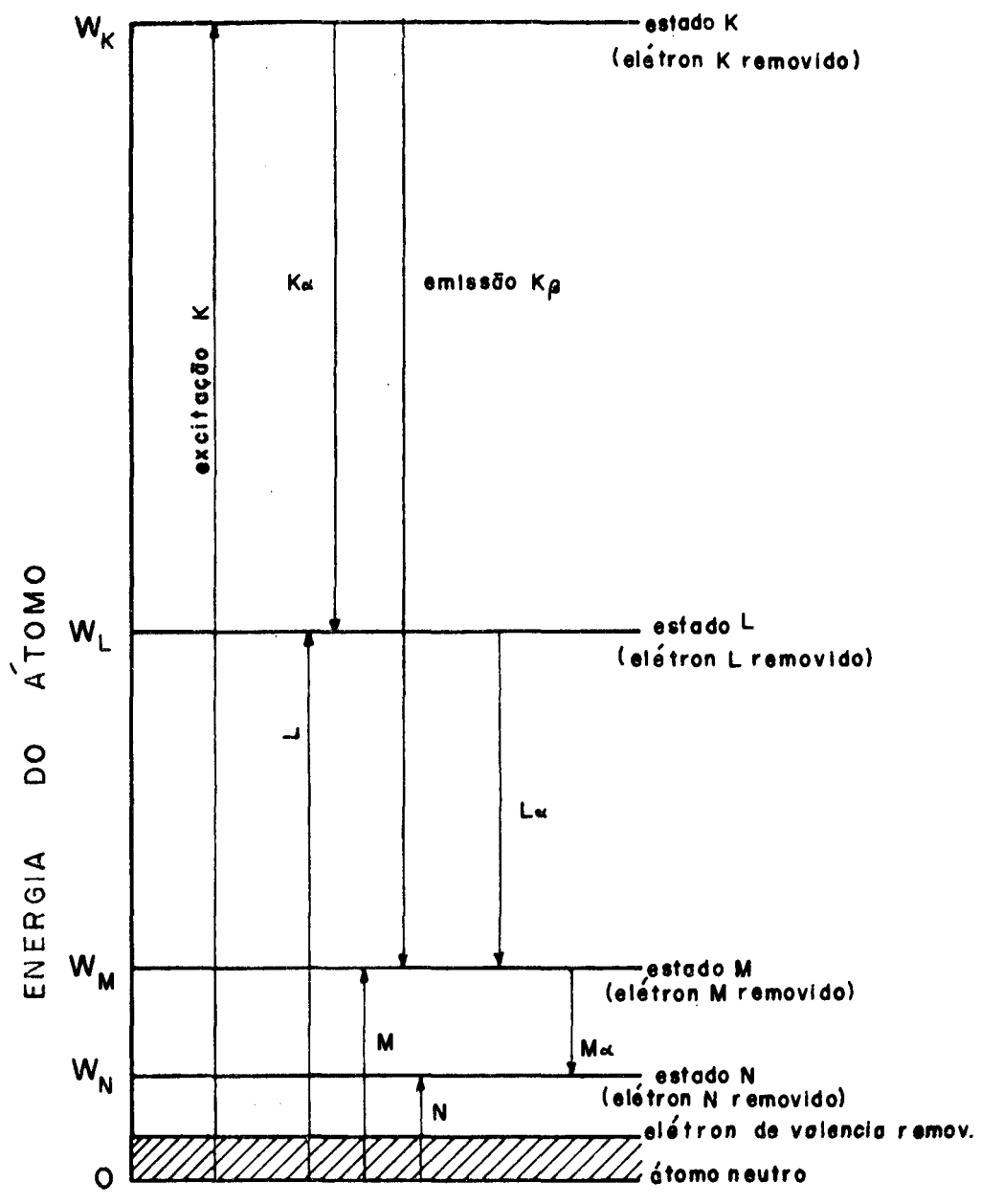


FIGURA 4 - Atenuação da radiação

Comparação do espectro da radiação do Cobre (a) antes e (b) depois da passagem através de um filtro de níquel (esquemático). A linha tracejada é o coeficiente de absorção de massa do níquel.

INTENSIDADE DE
COEFICIENTE DE ABSORÇÃO DE MASSA

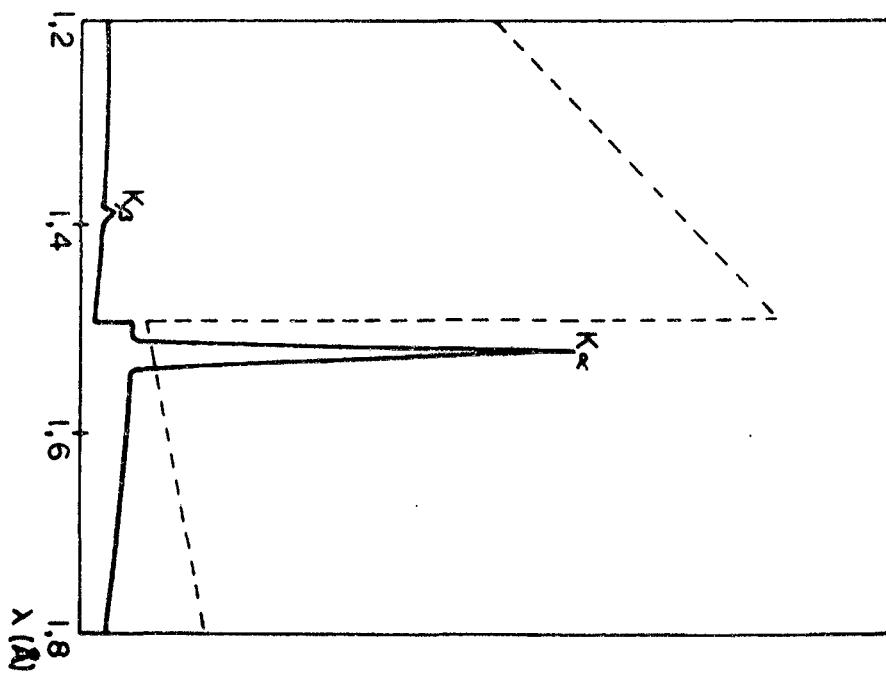
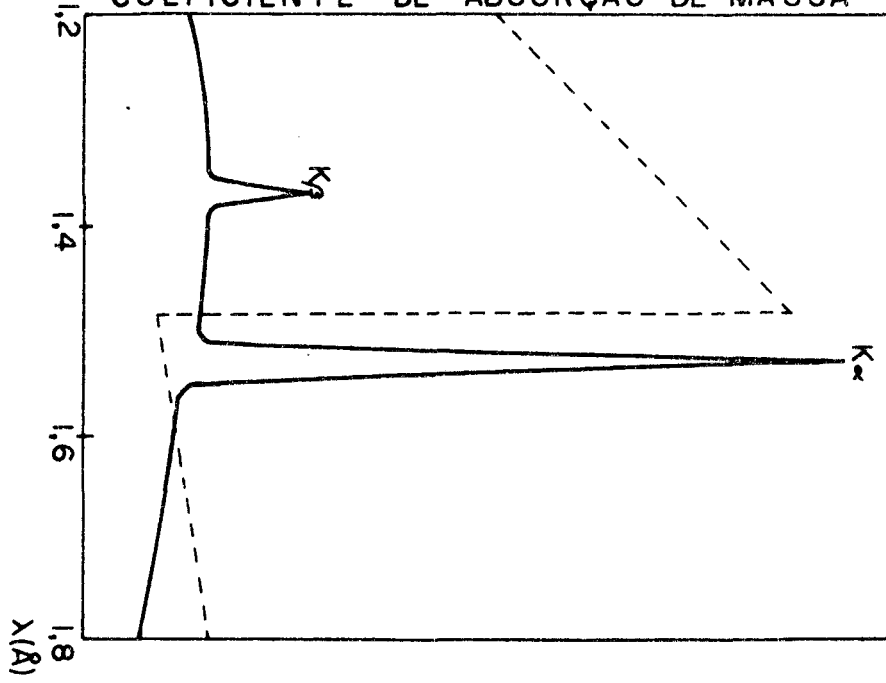


FIGURA 5 - Tabela de filtros para a supressão da radiação K_{β} .

FILTROS PARA SUPRESSÃO DA RADIAÇÃO $K\beta$

ALVO	FILTRO	FEIXE INCIDENTE $\frac{I(K\alpha)}{I(K\beta)}$	ESPESSURA DO FILTRO $\frac{I(K\alpha)}{I(K\beta)} = \frac{500}{I}$ PARA O FEIXE TRANSMIT.		$\frac{I(K\alpha) \text{ TRANS.}}{I(K\alpha) \text{ INCID.}}$
			mg/cm ²	pol.	
Mo	Zr	5,4	70	0,0043	0,30
Cu	Ni	7,5	18	0,0008	0,42
Co	Fe	9,4	13	0,0006	0,47
Fe	Mn	9,0	12	0,0006	0,47
Cr	V	8,5	9	0,0006	0,48

1.3 - Princípios da Difração de Raio-X

Um feixe de raio-X é difratado por um cristal quando se satisfazem certas condições geométricas que são expressas pela Lei de Bragg.

A Lei de Bragg nos dá uma explicação simples para a ocorrência dos máximos de espalhamento em cristais.

Seja uma série de planos paralelos de uma rede, que estejam regularmente espaçados por uma distância d um do outro e um feixe monocromático de raios-X contido no plano da folha e formando um ângulo θ com os planos. Nós iremos considerar unicamente o espalhamento coerente.

Cada átomo da rede se torna uma fonte de raio-X espalhado. Para haver interferência construtiva é necessário que ocorram duas condições. A primeira diz respeito ao ângulo de incidência e reflexão, eles devem ser iguais. A segunda impõe restrições ao comprimento de onda utilizado. Se usarmos comprimentos de onda superiores ao espaçamento eles serão difratados em ângulos muito pequenos.

Como o raio-X tem comprimento de onda da ordem das distâncias interplanares ele é conveniente para o estudo das estruturas cristalinas. Na figura 6 representamos um conjunto de planos de rede com vários átomos. Os raios refletidos na segunda camada percorrem uma distância maior que os que são refletidos pela primeira. Geometricamente a diferença de comprimento no trajeto percorrido para raios refletidos por planos adjacentes é dado por $2 d \sin \theta$. Para haver um máximo de espalhamento é necessário que os raios refletidos se interfiram construtivamente, o que ocorrerá somente se a diferença de percurso dos 2 raios, refleti

dos pelos planos adjacentes, for igual a um número inteiro de comprimentos de onda da radiação utilizada. Assim a lei de Bragg será representada pela equação:

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

hkl

onde

d = distância entre planos

θ = ângulo de incidência

λ = comprimento de onda

h,k,l = Índices de Miller

A lei de Bragg portanto nos fornece as condições para obtermos a difração de raios-X. Ela só é possível devido à periodicidade da rede.

FIGURA 6 - Difração por um conjunto de planos da rede

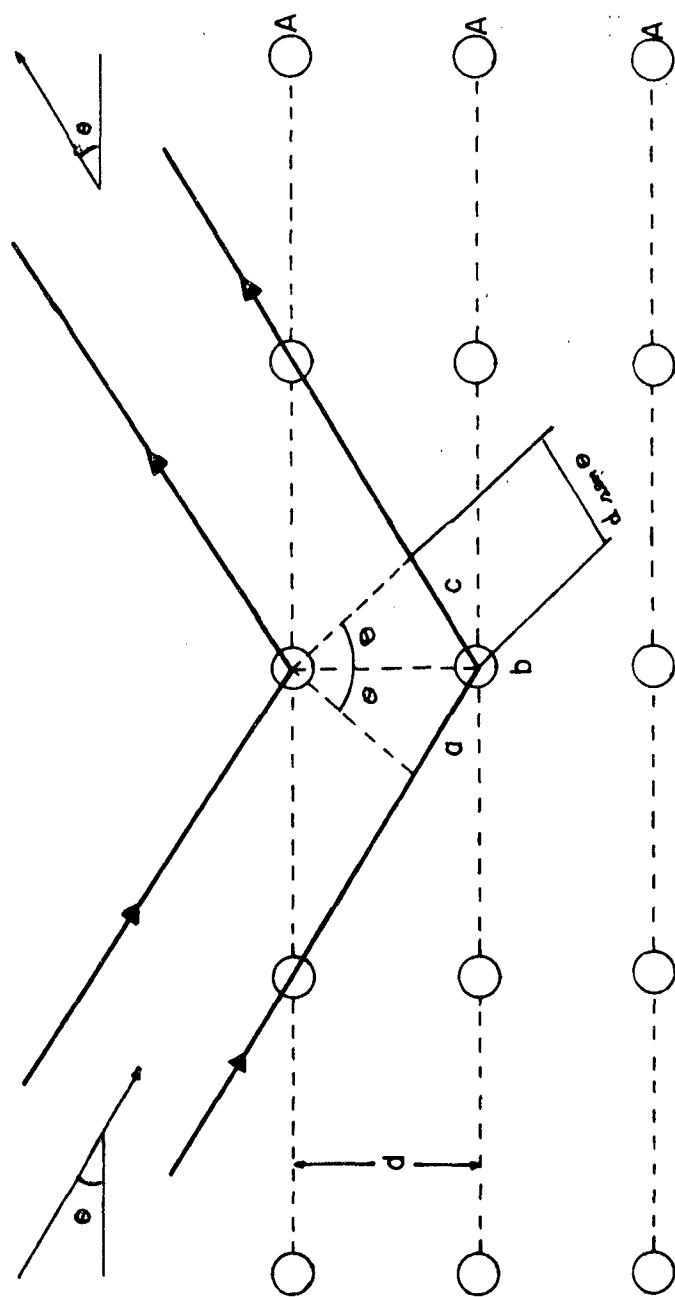
A figura mostra 2 raios paralelos incidentes sendo refletidos por planos paralelos adjacentes. Ocorrerá interferência construtiva quando a diferença de percurso for igual a um número inteiro de comprimentos de onda.

A = camadas de átomos

θ = ângulo de Bragg

abc = distância adicional que deve ser percorrida pela radiação que atinge a segunda camada.

d = distância entre as camadas.



CAPÍTULO 2

CRISTAIS LÍQUIDOS

2.1 - Propriedades Gerais dos Cristais Líquidos

Quando um composto cristalino puro funde sem sofrer mudança na estrutura química, a sua temperatura permanece constante desde que a pressão não varie.

Alguns compostos orgânicos passam, no entanto, do estado sólido para o estado líquido durante uma variação de temperatura que possui um limite bem definido, para um determinado composto e para uma dada pressão³. Estes compostos, ao serem aquecidos, adquirem um estado intermediário entre o cristalino e o líquido. Aumentando-se a temperatura, o composto orgânico que era inicialmente sólido, passa por uma ou mais fases fluidas cuja a consistência pode variar da pastosa a quase líquida. Quando é atingida uma outra temperatura mais elevada ocorre nova transição de fase, que dá origem a um líquido comum. Estes estados intermediários entre a fase sólida e a fase líquida são chamados de estados mesomórficos ou cristais líquidos e ocorrem quando não foi fornecido calor suficiente para transformar a substância em um líquido isotrópico.

Para um composto onde o estado mesomórfico é estável os limites de temperatura são pontos de transição de fase bem definidos. A temperatura de transição entre o estado mesomórfico e o isotrópico é denominado ponto isotrópico (ou "clearing point" pelo fato da luz ser muito menos espalhada pela fase isotrópica do que pelas fases mesomórficas). Uma substância pode ter uma ou

mais fases mesomórficas⁴.

Os cristais líquidos são classificados em dois grupos: Cristais Líquidos Termotrópicos e Cristais Líquidos Liotrópicos.

Os cristais líquidos termotrópicos são substâncias orgânicas em estado de agregação, formadas em estágio de fusão quando calor insuficiente é fornecido para levar a transição até o líquido isotrópico. Os pontos entre a fase sólida e a fase termotrópica ou então entre a fase termotrópica e a fase líquida são transições de primeira ordem⁵. Os cristais líquidos são fortemente anisotrópicos em algumas de suas propriedades, podendo entretanto fluir.

Os cristais líquidos liotrópicos são os que ocorrem em soluções. Alguns compostos quando tratados com solventes formam sistemas que não são nem sólidos e nem líquidos, são de caráter intermediário entre estes dois extremos. Colocando-se um excesso de solvente o cristal líquido liotrópico torna-se uma solução verdadeira e a evaporação faz com que ele se torne um sólido. As moléculas quando em solução ficam orientadas apresentando neste caso propriedades anisotrópicas. A fase liotrópica pode ser destruída por pequenas variações na concentração ou ainda nas propriedades físicas e químicas.

A existência dos estados mesomórficos sugere que as moléculas destes compostos, geralmente alongadas, se encontram ordenados de alguma maneira regular. O estado mesomórfico em que uma substância se encontra é caracterizado pela orientação das moléculas naquela temperatura. Levando em conta esta orientação molecular G. Friedel⁶ reconheceu três estados mesomórficos principais; nemático, esmético e colestérico. Friedel reconheceu somente o esmético que hoje denominamos A. Devido principalmente a

observações óticas sabe-se da existência de diferentes esméticos, baseados neste fato Sackmann e Demus⁷ classificaram inicialmente os esméticos em A, B e C.

As propriedades mecânicas e as propriedades de simetria destas fases mesomórficas são intermediárias entre as de um sólido e as de um líquido.

Em um sólido as moléculas ou grupos de moléculas estão regularmente arranjadas; os centros de massa dos vários grupos estão localizados em uma rede periódica tridimensional; o sólido não flui; o padrão de difração de raios X de um sólido mostra fortes reflexões de Bragg característica da rede; um sólido pode ser opticamente anisotrópico.

No líquido os centros de massa das moléculas distribuem-se aleatoriamente e as moléculas não possuem direções definidas; o líquido flui; o padrão de difração de raio X não possui anéis fortes; o líquido é opticamente isotrópico.

No estado mesomórfico os centros de massa das moléculas apresentam-se arranjadas de maneira mais ou menos regular e as moléculas, geralmente alongadas, alinham-se paralelamente a um eixo preferencial; a viscosidade varia de pastosa a líquida; o padrão de difração de raio X para os nemáticos geralmente não apresenta anéis fortes de difração sendo portanto do tipo líquido; no caso dos esméticos fortes anéis de difração ocorrem para pequenos ângulos de espalhamento.

Na figura 7 está representada, de forma esquemática, as orientações moleculares de cinco fases mesomórficas, da fase isotrópica e da fase cristalina. No estado nemático os centros de massa das moléculas não mantêm uma ordem segundo grandes distâncias e conseqüentemente não há um pico de Bragg no modelo de

difração de raio X. As moléculas no entanto mantêm uma ordem quanto à sua orientação, elas tendem a ser paralelas a algum eixo comum cuja direção é fixada pelas condições de contorno. A direção deste eixo geralmente não é uniforme, varia de forma contínua com a posição dependendo das condições de contorno, isto é, as paredes do recipiente que contém a amostra.

Os esméticos se caracterizam por apresentarem camadas com um espaçamento maior ou menor bem definido, este fato faz com que os esméticos possuam um ordenamento maior que os nemáticos, desta maneira uma substância que apresente ambas as fases, a fase esmética ocorrerá sempre a temperaturas abaixo do domínio nemático.

No cristal líquido esmético A, supõe-se que as moléculas alinham-se paralelamente a um eixo preferencial e os centros de massa situam-se em camadas perpendiculares a este eixo. A espessura das camadas é da ordem do comprimento das moléculas constituintes. A fase esmética A é opticamente uniaxial e seu padrão de difração contém um ou mais anéis fortes correspondentes ao espaçamento interplanar. A fase esmética A apresenta uma completa simetria rotacional em torno do eixo maior⁸.

No esmético C as moléculas alinham-se paralelamente a um eixo preferencial e os centros de massa situam-se em camadas. Na fase esmética C o eixo maior da molécula está inclinado em relação à normal às camadas segundo um certo ângulo⁹.

O esmético B é a fase esmética mais ordenada, dentre as três originais de Sackmann e Demus, as camadas parecem ter a periodicidade e rigidez de um sólido bidimensional. Reflexões de raio X correspondentes a alguma ordem no interior desta camada foram observadas e estima-se que o centro das moléculas em cada ca-

mada estão arranjadas como em um hexágono fechado¹⁰.

Nos colestéricos os centros de massa das moléculas não mantêm uma ordem segundo grandes extensões e a orientação molecular verifica-se ser paralela a um eixo preferencial. No entanto este eixo preferencial não é constante no espaço pois apresenta uma configuração helicoidal. Os cristais líquidos nemáticos podem ser considerados como cristais líquidos colestéricos de passo infinito.

Podemos afirmar que se uma substância apresentasse as três fases esméticas e a fase nemática as relações com a temperatura estariam na seguinte ordem:

SÓLIDO → ESMÉTICO B → ESMÉTICO C →
 → ESMÉTICO A → NEMÁTICO → LÍQUIDO ISOTRÓPICO

isto no caso da temperatura estar crescendo.

Em nosso trabalho só iremos considerar os cristais líquidos nemáticos.

2.2 - Padrões de Difração para os Cristais Líquidos Nemáticos

A difração de raios X nos permite fazer a distinção entre um líquido (fase isotrópica), um nemático não-alinhado e um nemático alinhado.

Para um nemático não-alinhado o padrão de difração de raios X característico geralmente apresenta um anel interno e um outro externo sendo ambos difusos, figura 8. As fases isotrópicas apresentam modelos de difração semelhantes mas o anel interno é

FIGURA 7 - Representação da orientação molecular nos cristais líquidos.

Representando as moléculas alongadas por segmentos de reta, estão esquematizadas as fases:

a - isotrópica

b - nemática

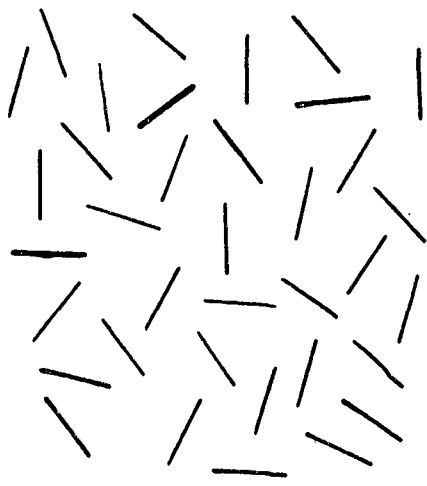
c - colestérica, representada pelas projeções das moléculas no plano da folha.

d - esmética A

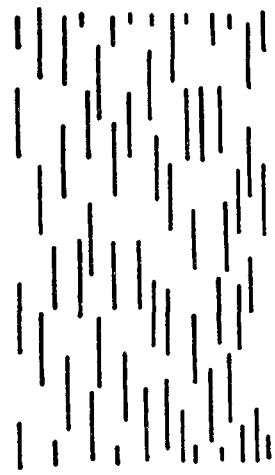
e - esmética C

f - esmética B, em perspectiva

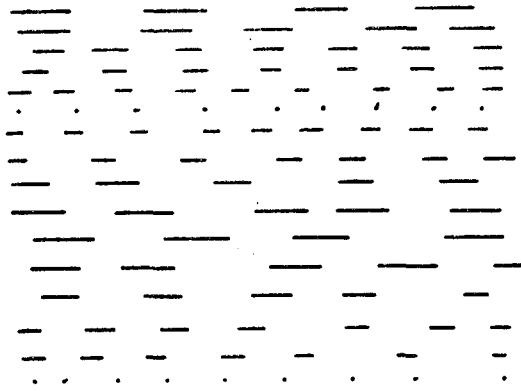
g - cristalina



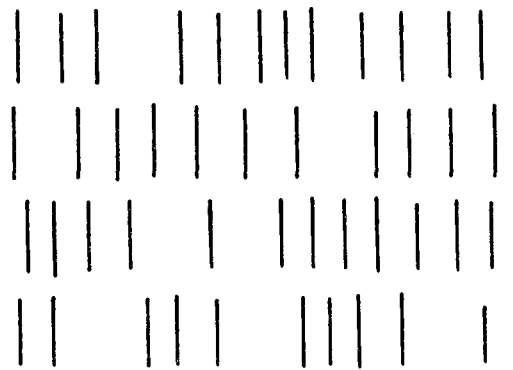
a



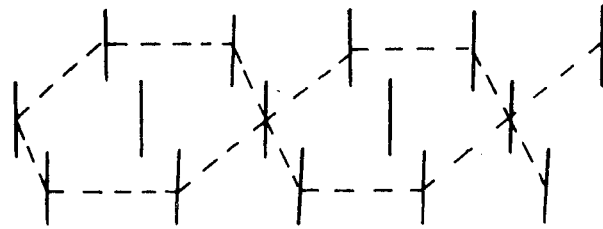
b



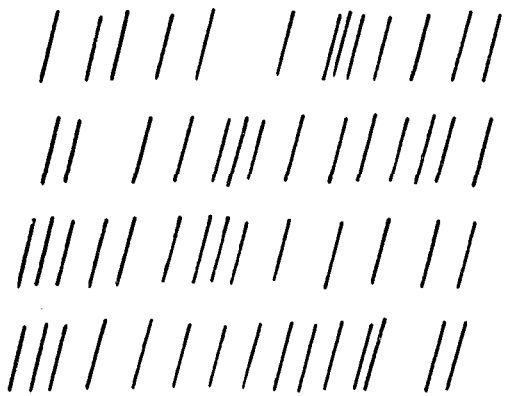
c



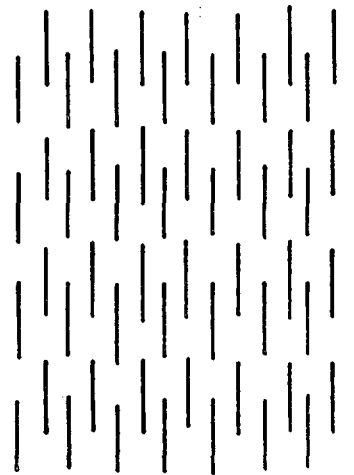
d



e



f



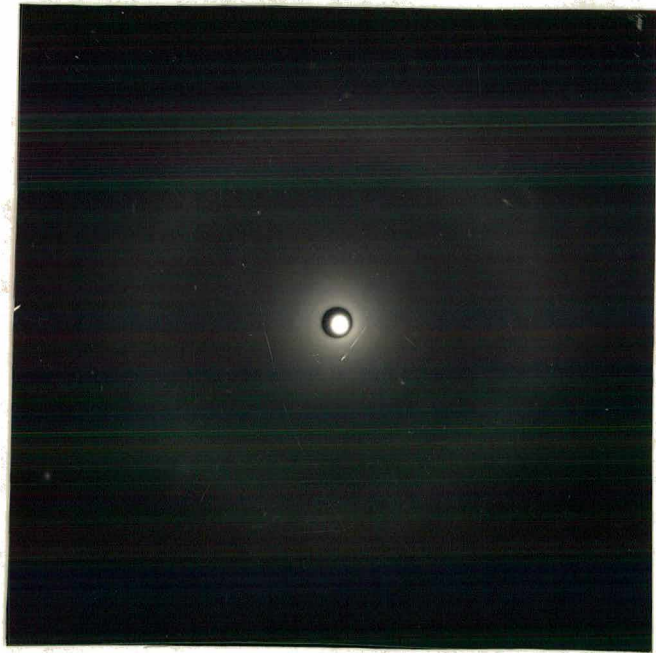
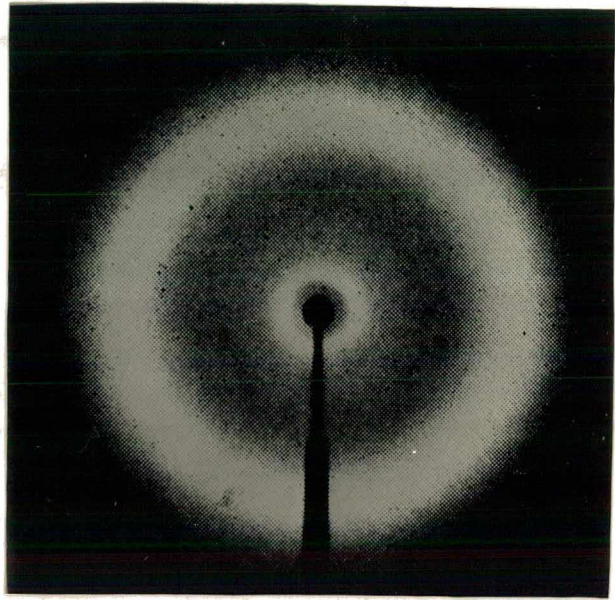
g

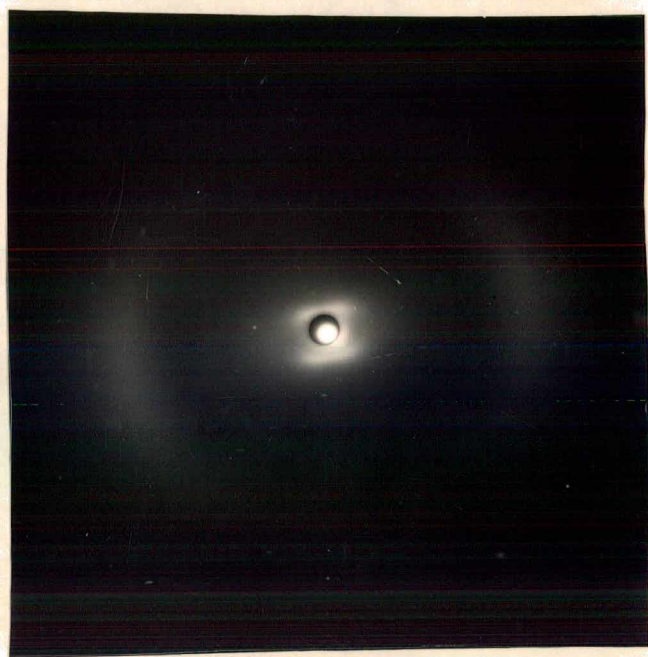
FIGURA 8 - Padrões de difração

a - líquido isotrópico

b - nemático não-alinhado

c - nemático alinhado





geralmente mais difuso do que o da fase nemática correspondente.

Assim, a melhor maneira de se fazer a distinção entre um líquido e um nemático através do método da difração de raios X, é usar amostras alinhadas. Pois enquanto que o padrão de difração do nemático alinhado apresenta o anel externo dividido em duas meias-luas, uma fase isotrópica verdadeira não pode ser alinhada e sempre apresentará anéis difusos.

Ao colocarmos um cristal líquido nemático alinhado perpendicularmente a um feixe incidente de raios X obteremos um padrão como o mostrado na figura 9. O eixo óptico do nemático também é perpendicular ao feixe de raios X incidente.

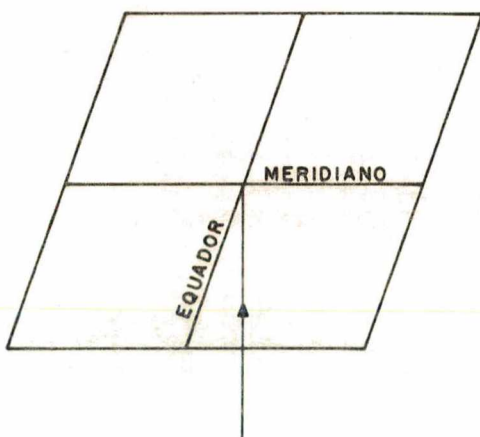
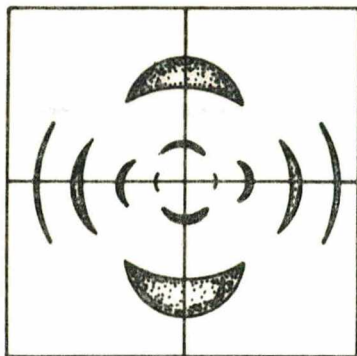
O diagrama de difração nos fornece duas direções de simetria: uma perpendicular ao eixo óptico e a outra paralela ao eixo óptico.

A direção perpendicular ao eixo óptico representa a secção equatorial do espaço recíproco no plano do filme. A direção paralela é a secção meridional do espaço recíproco no plano do filme. As meias-luas¹¹ que aparecem na secção equatorial, quando o cristal líquido está alinhado, são devidas principalmente ao espalhamento intermolecular e apresentam intensidade máxima na secção equatorial e as meias-luas que aparecem na secção meridional são devidas ao espalhamento intramolecular e são obtidas após várias horas de exposição.

Dos anéis da secção meridional o primeiro é muito importante e corresponde ao comprimento da molécula¹². Chystiakov e Chaikowsky observaram para padrões de difração de alguns 4,4'-di-n-alkoxyazoxybenzenes e de Vries¹³ no bis-(4'-n-octyloxybenzal)-2-chloro-1-4-phenylenediamine, que no caso do nemático estar alinhado este anel se divide em quatro manchas localizadas simetrica

FIGURA 9 - Diagrama do padrão de difração de raios-X para um nemático alinhado.

Estão representadas a secção equatorial, a secção meridional, a direção do eixo óptico do cristal líquido e a direção do feixe de raio-X.



DIREÇÃO DO
EIXO ÓTICO



FEIXE DE
RAIOS X



mente em relação às secções meridional e equatorial, figura 10.

No entanto os autores propõe interpretações diferentes para o aparecimento destas quatro manchas.

Chystiakov e Chaikowsky¹² colocaram os compostos nemáticos em um campo magnético fazendo com que as moléculas ficassem alinhadas. A interpretação dada foi baseada na suposição que a direção de máxima susceptibilidade magnética do conjunto de moléculas não seria a mesma direção do eixo óptico principal, poderia ocorrer que os eixos moleculares estivessem inclinados de um ângulo em relação ao sentido do campo magnético aplicado, formando então um cone de ângulo azimutal 2α , como o mostrado na figura 11. Este ângulo permanece constante, para variações de temperatura, enquanto o composto permanecer na fase nemática. Na transição da fase nemática para a fase esmética o ângulo 2α aumenta de alguns graus. Para os outros membros da série a dependência é análoga. O ângulo 2α varia de um membro da série homóloga para outro e um aumento no número de carbonos faz com que o ângulo 2α diminua.

A interpretação dada por Chistyakov e Chaikowsky, para o aparecimento das quatro manchas, não é aceita por de Vries. Segundo ele tal arranjo afetaria toda a reflexão equatorial de tal forma que as meias-luas, esperadas para os padrões de difração, deveriam ser consideravelmente mais longas do que as obtidas.

De Vries observou o padrão de difração sem o uso do campo magnético (ele colocou a amostra de cristal líquido dentro de um capilar e supôs que as moléculas estavam alinhadas). Para de Vries as manchas aparecem devido à reflexão de Bragg por grupos de planos denominados "cibotáticos". Segundo ele existem pacotes de moléculas cujos centros de massa estão correlacionados e localizados em planos paralelos, nestes pacotes os eixos moleculares

FIGURA 10 - Foto com as 4 manchas características.

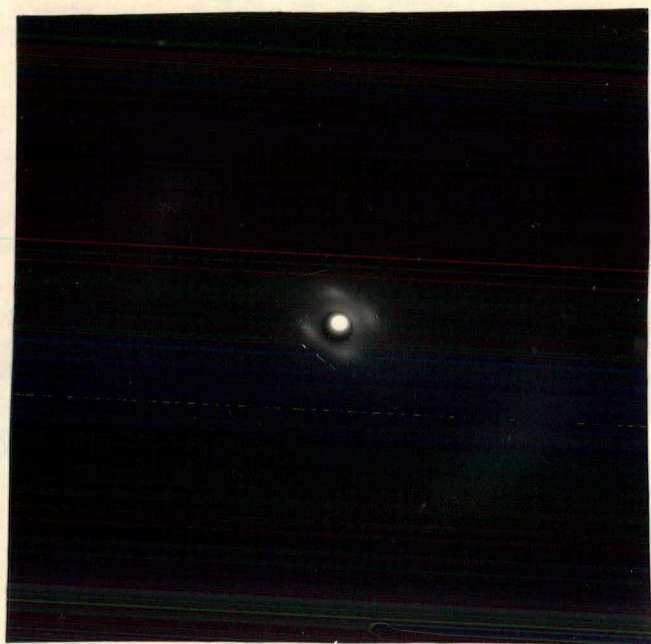
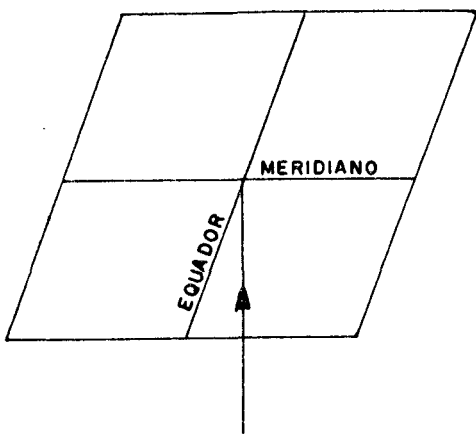
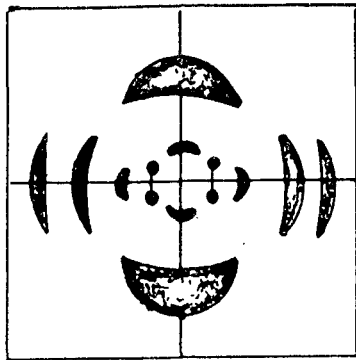
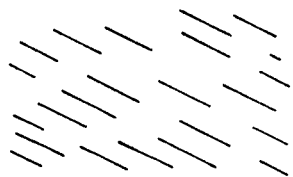
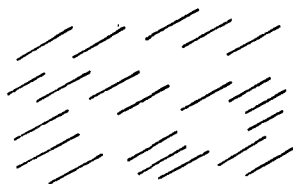
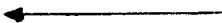


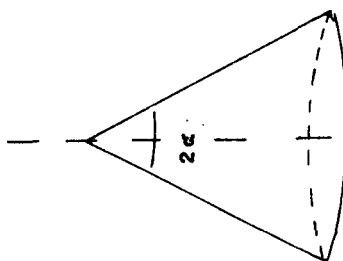
FIGURA 11 - Orientação molecular em um campo magnético
Diagrama do modelo de difração de raios-X e
da disposição molecular de um nemático quan
do em um campo magnético conforme interpre
tação de Chistyakow e Chaikowsky.



SENTIDO DO
CAMPO MAGNÉTICO
APLICADO



FEIXE DE
RAIOS X



são paralelos entre si e inclinados em relação a estes planos, figura 12.

Quando na presença de um campo magnético estes planos ficam envolvidos por um cone cujo eixo é o eixo óptico, figura 13. Existem quatro orientações dos planos que satisfazem a lei de Bragg e dão origem às manchas. Baseado neste fato De Vries propõe que além da fase nemática "clássica" exista uma mesofase nemática "cibotática" na qual existiria uma ordem adicional, isto é, uma grande porção das moléculas está arrumada em grupos cibotáticos e os centros de massa das moléculas estão situados em planos bem definidos.

De Vries observou ainda que o padrão de difração mudava com o aumento da temperatura. As amostras foram submetidas a um intervalo de temperatura que variou de imediatamente acima do ponto sólido - nemático até abaixo do ponto nemático - líquido, as fotos foram obtidas com pouco tempo de exposição entre uma e outra.

Três mudanças nos padrões de difração foram imediatamente observadas por De Vries:

1ª) A direção no qual o máximo foi encontrado muda gradualmente, mostrando que a direção média das moléculas ficam muito próximas com a direção do capilar, assim que a temperatura é aumentada. Esta variação angular pode ser um efeito devido ao tempo de exposição ou à temperatura, já que a amostra é viscosa nas baixas temperaturas.

Próximo ao esfriamento seguinte o padrão não voltou à posição anterior. Isto sugere que a orientação particular não foi causada por forças externas, mas ao invés disso ela foi regida pelo sólido a partir do qual a fase nemática foi formada.

2ª) O máximo interno torna-se mais fraco com o acrésci-

FIGURA 12 - Representação esquemática de um grupo cibotático.

As linhas cheias indicam moléculas. As linhas tracejadas dão a posição dos limites dos planos. O grupo é suposto se estendendo perpendicularmente ao plano do papel e também para cima e para baixo do plano do papel.

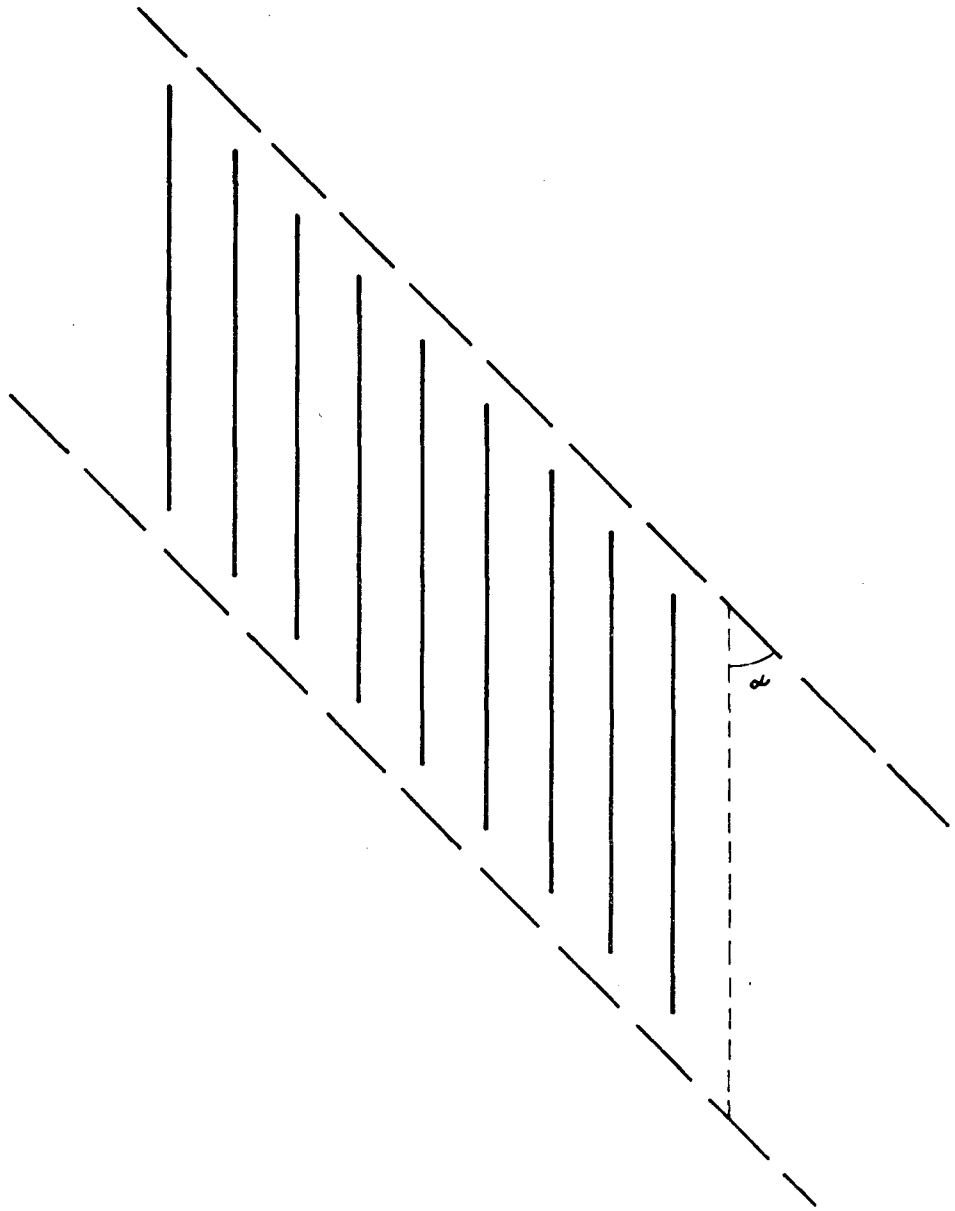
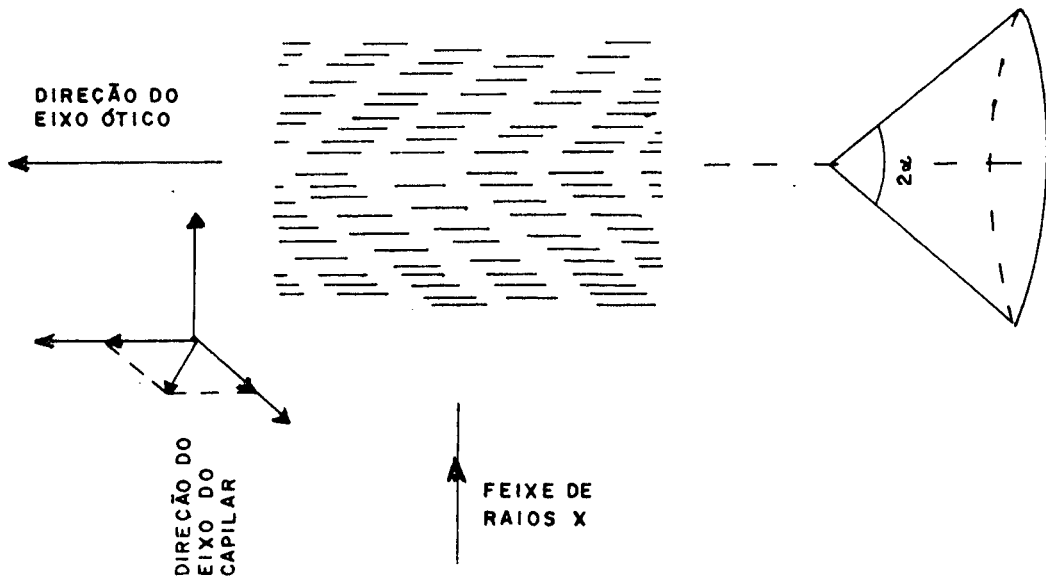
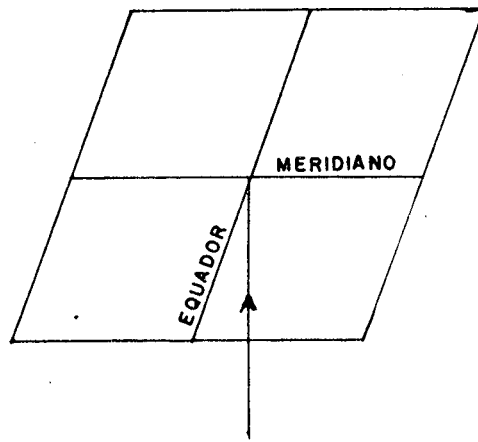
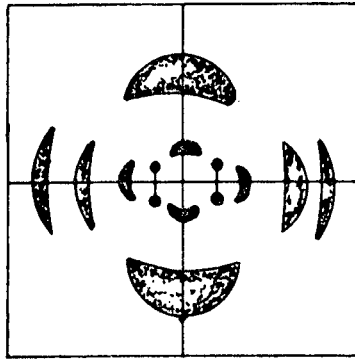


FIGURA 13 - Orientação molecular sem o campo magnético
Diagramas do modelo de difração de raios-X
e da disposição molecular de um nemático
cibotático torcido alinhado conforme a in-
terpretação de de Vries.



mo da temperatura, assim como as linhas que os unem em pares tornam-se mais fortes, até que na temperatura mais alta torna-se impossível distinguí-las.

Os fatores que contribuem para este fato podem ser:

- aumento no movimento térmico;
- decréscimo no tamanho dos grupos cibotáticos;
- decréscimo da ordem nos grupos cibotáticos;
- decréscimo do grau de orientação na amostra.

3ª) Além dessas mudanças existem algumas outras que não são óbvias a partir do exame das fotografias:

- Existe um pequeno, porém consistente, aumento (com a temperatura) no espaçamento intermolecular.
- Existe um gradual acréscimo no ângulo α . Este acréscimo pode no entanto nos levar a interpretações errôneas causadas pela pouca nitidez do máximo.

De Vries definiu dois tipos de mesofase cibotáticas além da fase nemática clássica. A primeira chamada de mesofase cibotática normal (N_0) possui a característica de ter o eixo molecular perpendicular aos planos cibotáticos. A segunda chamada de mesofase cibotática torcida (N_{sc}) possui os eixos moleculares inclinados com relação a estes planos. As diferenças entre estas fases pode ser observados na difração de raio X. Para um nemático clássico a diferença mais evidente é relativa a intensidade de difração dos anéis interno e externo (foto A da figura 14). A intensidade do anel interno é menor, ou quase igual, à intensidade do anel externo. No nemático cibotático torcido (foto C da figura 14) a intensidade do anel interno é maior que a do anel externo.

Quando as amostras se encontram alinhadas a maior diferença entre a fase nemática clássica e a fase cibotática torcida

está no anel interno de difração. Para o N_0 o anel central se divide em dois crescentes, duas meia-luas, e no N_{SC} em quatro manchas (fotos B e D da figura 14). A partir da localização das quatro manchas é que foi proposta a estrutura da fase nemática cibotática torcida. Enquanto na fase N_0 as moléculas são livres para se mover, em relação às suas vizinhas, na direção do eixo maior; na fase N_{SC} as moléculas são regularmente arranjadas em grupos (grupos cibotáticos, ver figura 12), e dentro destes grupos as moléculas não possuem um grande grau de liberdade para se moverem na direção do seu eixo maior, as moléculas ficam confinadas em planos muito parecidos com as camadas esméticas.

No entanto a interpretação dada por de Vries, para o fenômeno de difração observado, apresenta um grau de ordenamento muito maior do que seria de se esperar para compostos nemáticos. Os padrões de difração observados indicam que deve existir um alinhamento diferente daquele observado para compostos nemáticos, no entanto a interpretação dada por de Vries parece indicar um alinhamento característico de compostos esméticos e não de compostos nemáticos, ou ainda de mesofases intermediárias entre a esmética e a nemática.

2.3 - Parâmetros Estruturais

Os parâmetros estruturais [13,14,15,16] podem ser obtidos a partir da posição dos máximos de difração (isto é, a partir de ângulos de difração correspondentes) e são eles:

- Distância Intermolecular (D)
- Comprimento Molecular (l)

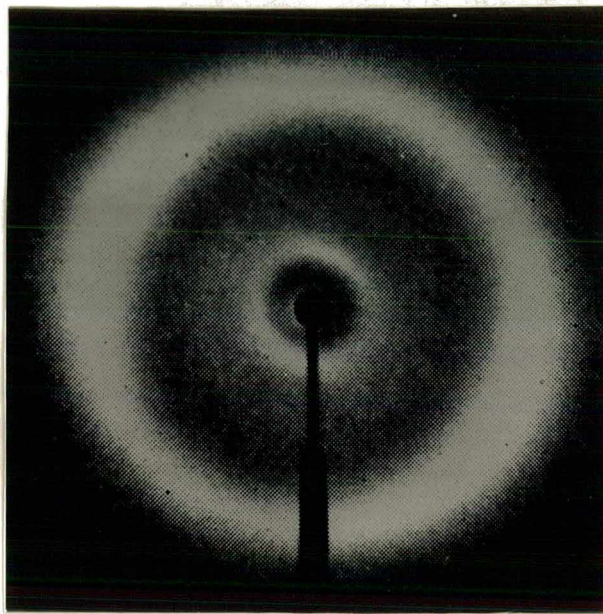
FIGURA 14 - Figuras de difração do nemático clássico e do nemático cibotático torcido¹².

a - nemático clássico regularmente alinhado

b - nemático clássico bem alinhado

c - nemático cibotático torcido regularmente alinhado

d - nemático cibotático torcido bem alinhado.





- Espessura da Camada (d)

O parâmetro D , distância intermolecular, é calculado a partir dos ângulos de difração dos máximos dos anéis externos. Este parâmetro apresenta interesse pois nos dá uma boa indicação da densidade de empacotamento do material considerado.

O comprimento molecular aparente (l) na fase isotrópica ou na fase nemática pode ser calculado como sendo a distância média entre a densidade mínima eletrônica nos extremos da molécula (a densidade eletrônica da molécula projetada sobre seu eixo maior é mínima nos extremos das moléculas porque só existem átomos de hidrogênio e possivelmente um espaço até a próxima molécula). O comprimento molecular aparente é calculado a partir do anel interno de difração.

A espessura das camadas (d) é calculada a partir dos ângulos de difração dos anéis internos de difração. Este parâmetro é obtido quando se trabalha com esméticos.

Na figura 15 estão representados de forma esquemática estes parâmetros, e na figura 16 estão representadas várias fases e a possibilidade ou não de serem determinados os parâmetros estruturais.

Neste trabalho fórmulas diferentes foram usadas para o cálculo dos espaçamentos correspondentes a partir do ângulo de difração de um dado máximo.

A seguir faremos uma breve discussão como elas aparecem.

Vamos considerar primeiramente o espalhamento por uma molécula constituída por dois átomos p e q separados por uma distância d e perpendicular ao feixe incidente, a intensidade espalhada é dada por:

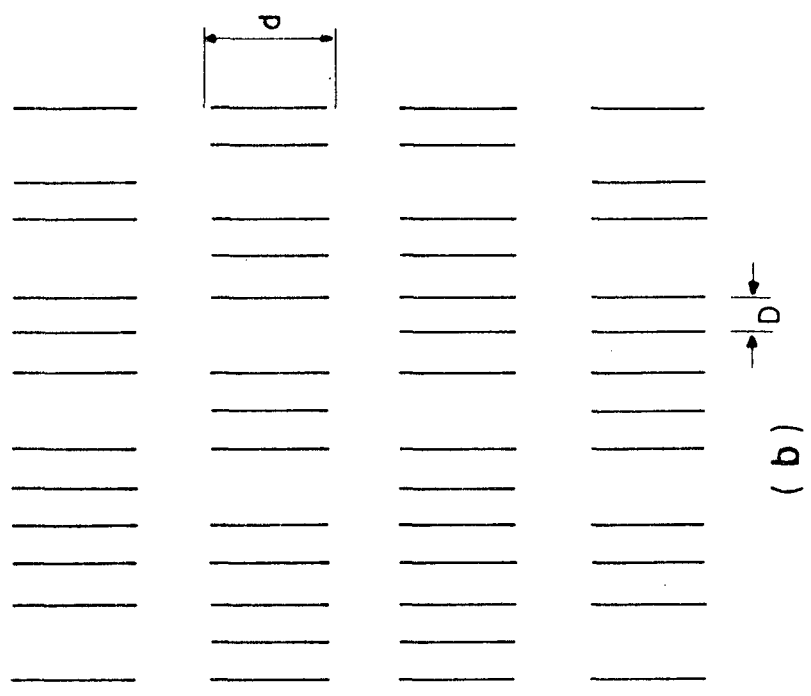
FIGURA 15 - Arranjos moleculares

Representação esquemática dos arranjos moleculares (a) no cristal líquido nemático e no líquido isotrópico e (b) no cristal líquido esmétrico A. As linhas representam as moléculas. Os parâmetros estruturais estão representados por:

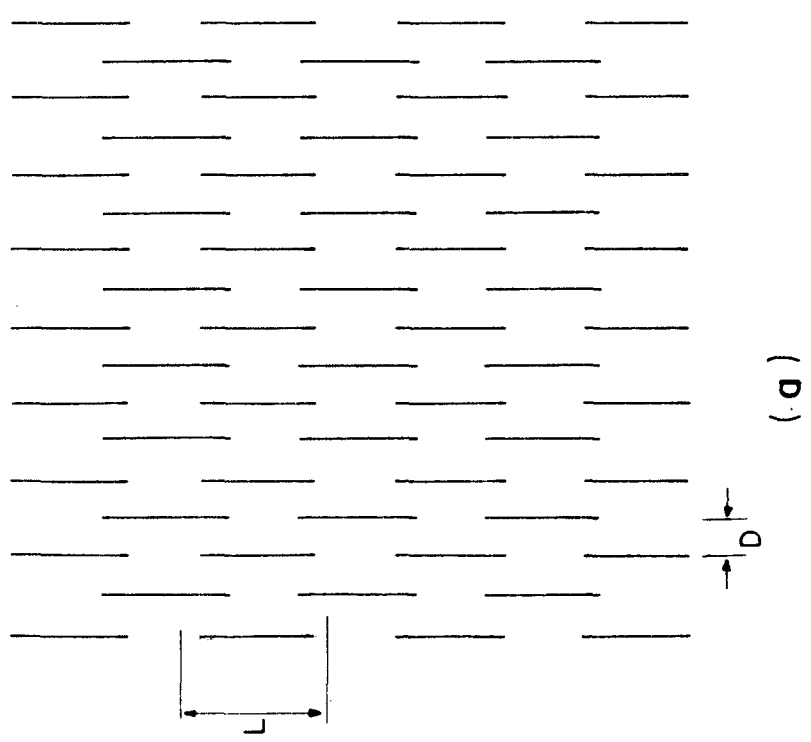
l = comprimento molecular

d = espessura da camada

D = distância intermolecular



(b)



(a)

FIGURA 16 - Tabela de Parâmetros Estruturais

Representação da possibilidade de ser (+) ou não ser (-) determinado a vários parâmetros estruturais.

Parâmetro Estrutural	S	N	I
Distância Intermolecular D	+	+	+
Comprimento Molecular l	-	±	+
Espessura da Camada d	+	±	-

$$\bar{I}(\mu) = N \left\{ f_p^2 + f_q^2 + 2 f_p f_q \frac{\text{sen } \mu d}{\mu d} \right\} \quad (1)$$

que se reduz, se os dois átomos forem iguais a:

$$\bar{I}(\mu) = 2 N f^2 \left\{ 1 + \frac{\text{sen } \mu d}{\mu d} \right\} \quad (2)$$

onde

f = fator de espalhamento

$f^2 = |f| = \frac{\text{amplitude da onda espalhada por todos os átomos da célula unitária}}{\text{amplitude da onda espalhada por um eletron}}$

μ = coeficiente de absorção linear da radiação no cristal

N = número de moléculas

Se permitirmos que a distância d gire, permanecendo perpendicular ao feixe incidente, a posição dos máximos ao longo do equador, será dada pela posição dos máximos da função:

$$J_0(x) = \int_0^{2\pi} \cos(x \cos \theta) d\theta \quad (3)$$

onde

$$x = \frac{4\pi}{\lambda} d \text{ sen } \theta \quad (4)$$

θ = ângulo de incidência do feixe de raios X.

O primeiro máximo da função $J_0(x)$ ocorre para $x = 7,0156$.

Substituindo-se este valor na equação 4 temos

$$7,0156 \lambda = 4\pi d \text{ sen } \theta$$

$$\frac{7,0156}{2\pi} \lambda = 2 d \text{ sen } \theta$$

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

Se, para este mesmo caso, permitirmos uma rotação completamente livre para d obteremos para a posição do primeiro máximo a fórmula de Keelson¹⁷:

$$2 d \text{ sen } \theta = 1,229 \lambda \quad (6)$$

As fórmulas 5 e 6 são usadas frequentemente no estudo de líquidos e materiais amorfos.

Um segundo tipo de efeito de difração que pode ser importante para o estudo do espalhamento em cristais líquidos e outros materiais que contenham moléculas alongadas, é o espalhamento que ocorre para um par de moléculas longas e paralelas. Como modelo, para este caso, será considerado duas cadeias lineares paralelas de átomos pontuais separados por uma distância d .

James¹⁷ mostrou que se essas cadeias são paralelas e acham-se livres para girar em torno uma das outras, as posições dos máximos ao longo do equador serão determinadas pela mesma função $J_0(x)$ descrita acima. Para a posição do primeiro máximo teremos novamente a equação:

$$2 d \text{ sen } \theta = 1,117 \lambda \quad (7)$$

Esta fórmula é atribuída a interferência entre moléculas que são perpendiculares ao feixe incidente.

Desta maneira o fator de multiplicação de λ estará compreendido entre 1,117 e 1,229, dependendo do comprimento das cadeias atômicas. Como as moléculas dos cristais líquidos são sempre extensas o fator de multiplicação estará próximo de 1,117.

As equações utilizadas em nosso trabalho foram:

$$2 \ell \sin \theta = n \lambda, \text{ para o cálculo do comprimento} \\ \text{molecular (n = 1)} \quad (8)$$

$$2 D \sin \theta = 1,117 \lambda, \text{ para o cálculo da distân-} \\ \text{cia intermolecular} \quad (9)$$

$$2 D \sin \theta = n \lambda, \text{ para o cálculo, também, da dis-} \\ \text{tância intermolecular (n = 1)} \quad (10)$$

Nas equações 8 e 10 foi usada a ordem $n = 1$ porque não se obteve nenhuma outra ordem de difração. Isto não significa que elas não possam existir, simplesmente elas poderiam ser muito fracas ou então o ângulo de espalhamento não permitia que elas caíssem dentro do nosso fotograma.

CAPÍTULO 3

PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.1 - Equipamentos

3.1.1 - Gerador de Raios X

Os raios X foram obtidos com um equipamento que possui as seguintes características:

Marca: Philips Eletronic Instruments

Modelo: PW1008/85

Voltagem: 20 KV a 50 KV

Corrente no Tubo: 4 mA a 40 mA

Material do Alvo: Cobre

Usamos um filtro de níquel para a obtenção da radiação $K\alpha_1$ cujo comprimento de onda é de 1,5418 Ångstrons. O feixe assim obtido foi colimado usando-se um colimador de 0,5 mm de diâmetro. O feixe incidente e o difratado foram registrados em filme plano com 10 cm de lado.

3.1.2 - Filme Utilizado

O filme utilizado possui as seguintes características:

Filme Kodak para raios X: Industrex AA54

Revelação Rápida

O filme foi fixado em um suporte especial que acompanha o gerador de raios X.

3.1.3 - Forno para Aquecimento das Amostras

Em nosso trabalho utilizamos um forno para o aquecimento das amostras de cristal líquido. Este forno foi utilizado em outro trabalho¹⁸ e possui as seguintes dimensões (3 x 3 x 1) cm, figura 17, e possui um orifício que permite a passagem dos raios - X através do capilar.

O bloco de latão, com o qual foi construído o forno, foi envolvido com camadas sucessivas de mica e de fio níquel-cromo. O fio de níquel-cromo serve de resistência para o aquecimento do bloco e possui uma resistência de 3 Ω . Este arranjo foi colocado dentro de uma caixa de acrílico com dimensões (9 x 8 x 4) cm, revestida internamente com papel alumínio e externamente com amianto e fita isolante.

No interior da caixa foram adaptados bastões de vidro nos quais enrolamos uma camada de fio níquel-cromo que em seguida foi ligado em série com o fio que envolve o bloco de latão e que serviu para aquecer o ar dentro da caixa de acrílico e uniformizar a temperatura do sistema. A resistência total vale 110 Ω e permite uma corrente máxima de 1,5 A. A caixa possui um orifício para a entrada do raio-X e um outro para a saída do raio-X difratado. O orifício para a saída foi fechado com mylar para evitar perdas de calor. Este equipamento nos permite obter um melhor controle da temperatura e foram obtidas temperaturas superiores a 200°C.

Para fazermos o controle da temperatura foi usado um controlador de temperatura com as seguintes características:

Marca: Eurotherm

Modelo: nº 031 - 080 - 06 - 00

FIGURA 17 - Forno para aquecimento das amostras

Bloco de latão para o aquecimento do capilar contendo a amostra.

A = perspectiva do bloco de latão

B = vista frontal

C = vista lateral

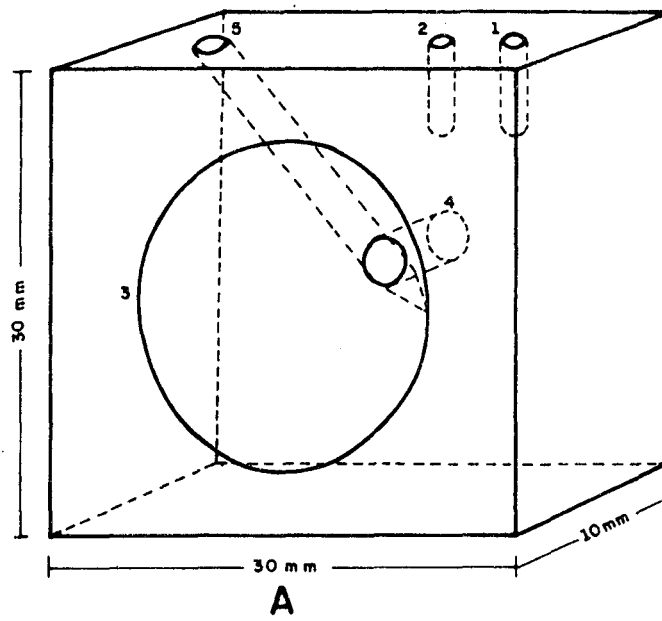
D = vista superior

1 e 2 = orifícios onde se pode colocar o termopar não calibrado.

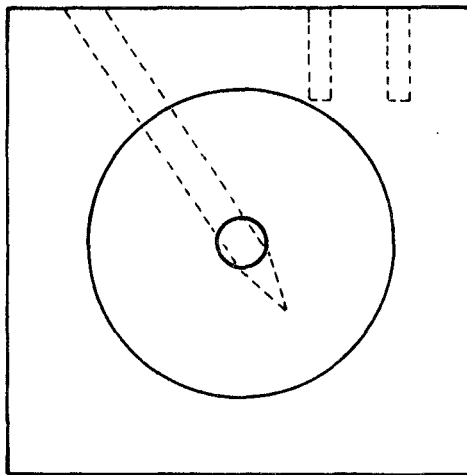
3 = abertura que permite a passagem de raios-X difratados com θ (ângulo de Bragg) até 20° .

4 = orifício para a colocação do colimador junto ao capilar.

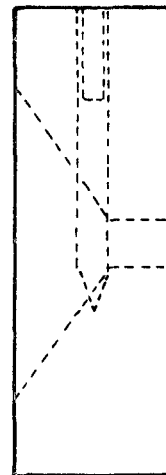
5 = orifício para a colocação do capilar contendo a amostra.



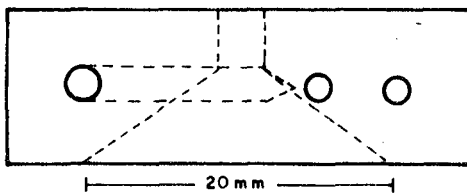
A



B



C



D

Precisão: $\pm 2 \mu V$

3.2 - Procedimentos Experimentais

3.2.1 - Preparação das Amostras

As amostras de cristal líquido foram colocadas dentro de tubos capilares de 0,7 mm de diâmetro e espessura da parede de 0,01 mm. Os tubos capilares foram riscados internamente ao longo do seu comprimento utilizando-se um fio metálico de diâmetro menor que o diâmetro do capilar. Este procedimento facilitaria o alinhamento das moléculas alongadas de cristal líquido.

Os compostos utilizados apresentam-se na forma de pequenos aglomerados e para o preenchimento do tubo capilar fomos obrigados a moer o composto para diminuirmos o tamanho destes aglomerados. Em seguida o composto foi colocado na parte mais larga do capilar e por agitação fizemos com que o composto fosse se depositando dentro do capilar, até completar 3/4 do capilar. Em seguida lacramos o capilar, fechando a parte mais larga com tocha de acetileno, para evitar que entrasse ar dentro dele. A amostra assim preparada foi levada ao forno para aquecimento.

A temperatura do forno foi levada até um pouco acima do ponto isotrópico (t_i) e em seguida a temperatura foi abaixada até o ponto em que o composto se solidificava. A partir da temperatura de solidificação foi feita uma série de chapas fotográficas fazendo-se a temperatura variar para cada uma das chapas. A variação na temperatura foi constante para cada composto, mas diferente de um composto para outro, isto porque a variação na temperatu

ra entre a fase nemática e a fase isotrópica é diferente de composto para composto. O tempo de exposição para cada chapa fotográfica foi normalmente de 3 horas e quando houve interesse o tempo de exposição foi prolongado.

O feixe de raio X foi obtido com uma voltagem no tubo de 40 KV e uma corrente de 20 mA.

3.2.2 - Calibração do Forno

Na calibração da temperatura do forno foram usados os seguintes equipamentos:

1. Controlador de Temperatura

Marca: Eurotherm

Modelo: nº 031 - 080 - 06 - 00

Precisão: $\pm 2,0 \mu V$

2. Milivolt Potenciômetro

Marca: Leeds & Northrup

Modelo: 8690 - 2

Menor Divisão: $\pm 2,0 \mu V$

3. Termopar de Ferro - Constantan Calibrado

Curva Característica: $T = 0,018454 V_1 + 1,69265$

4. Termopar de Ferro - Constantan

Curva Característica: a determinar

O nosso objetivo ao calibrar o forno era o de poder determinar a temperatura junto ao capilar, no local de incidência do feixe de raio X. Mas para mantermos um termopar junto ao capilar nós iríamos, ao bater a chapa fotográfica, obter uma figura de difração que não seria somente do cristal líquido mas também

do material do termopar, o que atrapalharia as nossas medidas. A solução encontrada foi a que se segue.

Colocamos um capilar dentro do bloco de metal que irá aquecê-lo e pelo orifício de entrada do feixe de raio X colocamos o termopar cuja a curva característica era conhecida encostado no capilar tomando o cuidado para que o mesmo não estivesse em contacto com o bloco de metal. Este termopar irá desempenhar o papel de variável independente sendo então ligado ao controlador de temperatura. O outro termopar foi colocado no orifício feito no bloco de metal, este termopar será a variável dependente e foi em seguida ligado ao potenciômetro.

Por meio do controlador de temperatura nós variamos a voltagem (V_1) aplicada ao termopar, cuja a equação característica era conhecida, e obtínhamos a temperatura $T(^{\circ}\text{C})$ do capilar.

Ao mesmo tempo, por meio do potenciômetro, líamos o valor da voltagem V_2 aplicada ao bloco. Este valor era fornecido pelo termopar cuja equação característica queríamos conhecer. Os valores encontrados estão na figura 18. O valor da voltagem é a média sobre 3 medidas com o potenciômetro.

Em seguida construímos o gráfico $V_2 \times T$, figura 19.

Utilizando o método dos mínimos quadrados obtivemos a curva característica do termopar não-calibrado, que é a seguinte:

$$V_3 = 0,05370 T \pm 0,1086$$

Este método nos permitiu ter facilidade na operação do controle da temperatura, pois uma vez retirado o termopar do contacto com o capilar, bastava fixar no gráfico a temperatura que queríamos para a amostra para obtermos qual deveria ser a voltagem (V_3) aplicada ao bloco por meio do controlador de temperatura.

Na determinação do erro de leitura para a temperatura procedemos da seguinte maneira.

Selecionamos substâncias que tem ponto de fusão bem determinados¹⁸ e preparamos amostras com estas substâncias, Tabela 1. Em seguida colocamos os capilares em nosso sistema de aquecimento e determinamos a voltagem para a qual ocorria a fusão. Com a equação do termopar, que havíamos determinado, pudemos calcular o valor da temperatura em nosso sistema. Fazendo a diferença entre a temperatura tabelada e a temperatura obtida determinamos ΔT . Fizemos então um gráfico $\Delta T \times T$, Figura 20.

Na Tabela 1 temos as substâncias utilizadas. Pelo gráfico extrapolamos os valores extremos, isto é, quando ΔT é zero $T = 17^\circ\text{C}$ e o valor de ΔT para 220°C , que foi nossa maior temperatura de trabalho, foi obtido como sendo $12,7^\circ\text{C}$.

FIGURA 18 - VALORES P/CALIBRAÇÃO DO TERMOPAR

V_1 (mV)	T ($^{\circ}$ C)	V_2 (mV)	V_3 (mV)
2,058	39,70	2,250	2,240
3,116	59,20	3,290	3,288
4,186	78,90	4,330	4,346
5,268	98,90	5,393	5,420
6,358	119,0	6,540	6,499
7,458	139,3	7,600	7,589
8,560	159,7	8,683	8,685
9,666	180,1	9,737	9,780
10,776	200,6	10,887	10,880
11,886	221,0	11,993	11,976

onde

V_1 = Voltagem obtida no controlador

V_2 = Voltagem obtida no potenciômetro

V_3 = Voltagem aplicada ao bloco correspondente a T.

FIGURA 19 - Gráfico V_2 x T

V_2 = voltagem aplicada ao bloco de latão (mV)

T = temperatura obtida ($^{\circ}$ C)

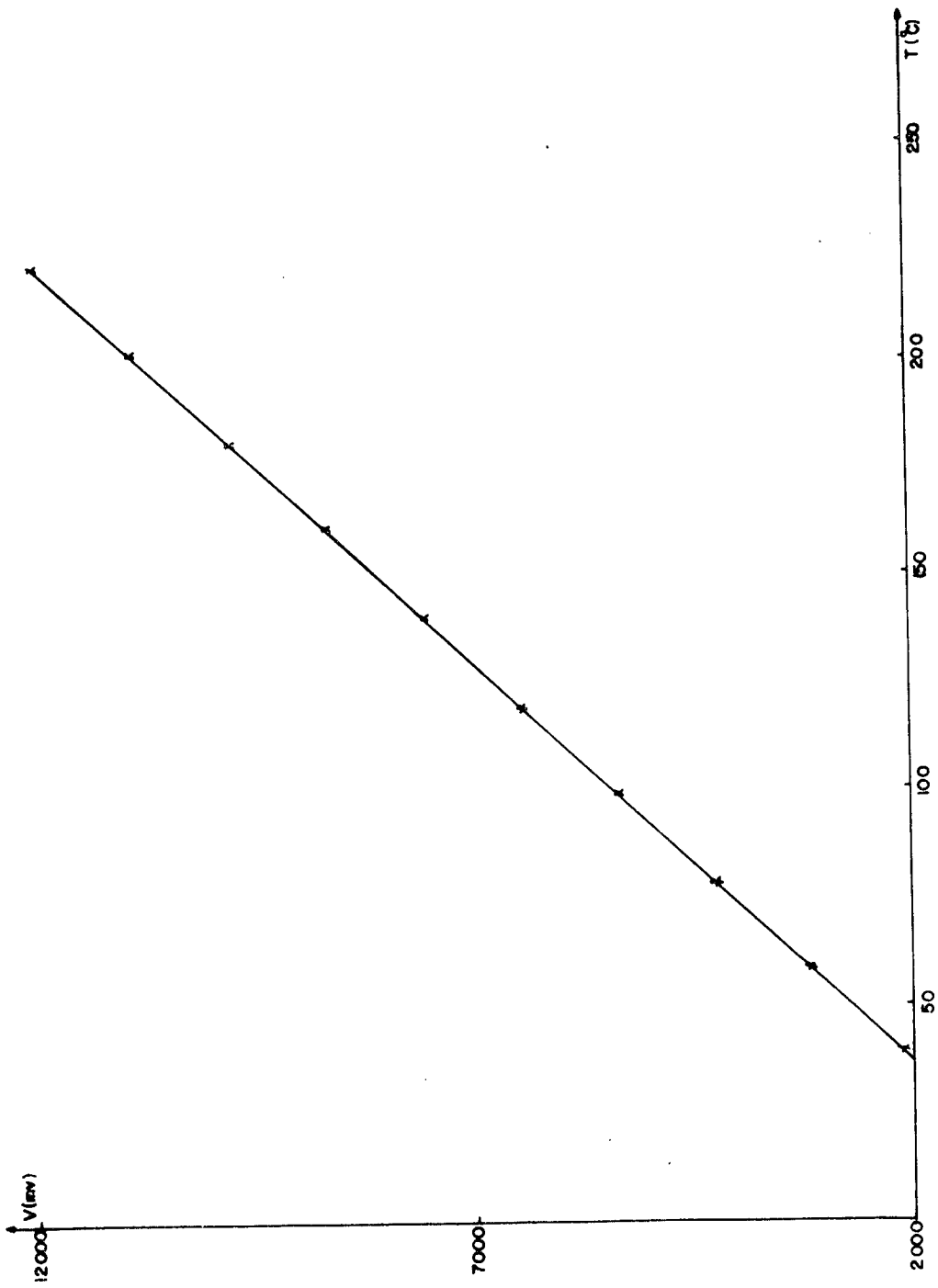
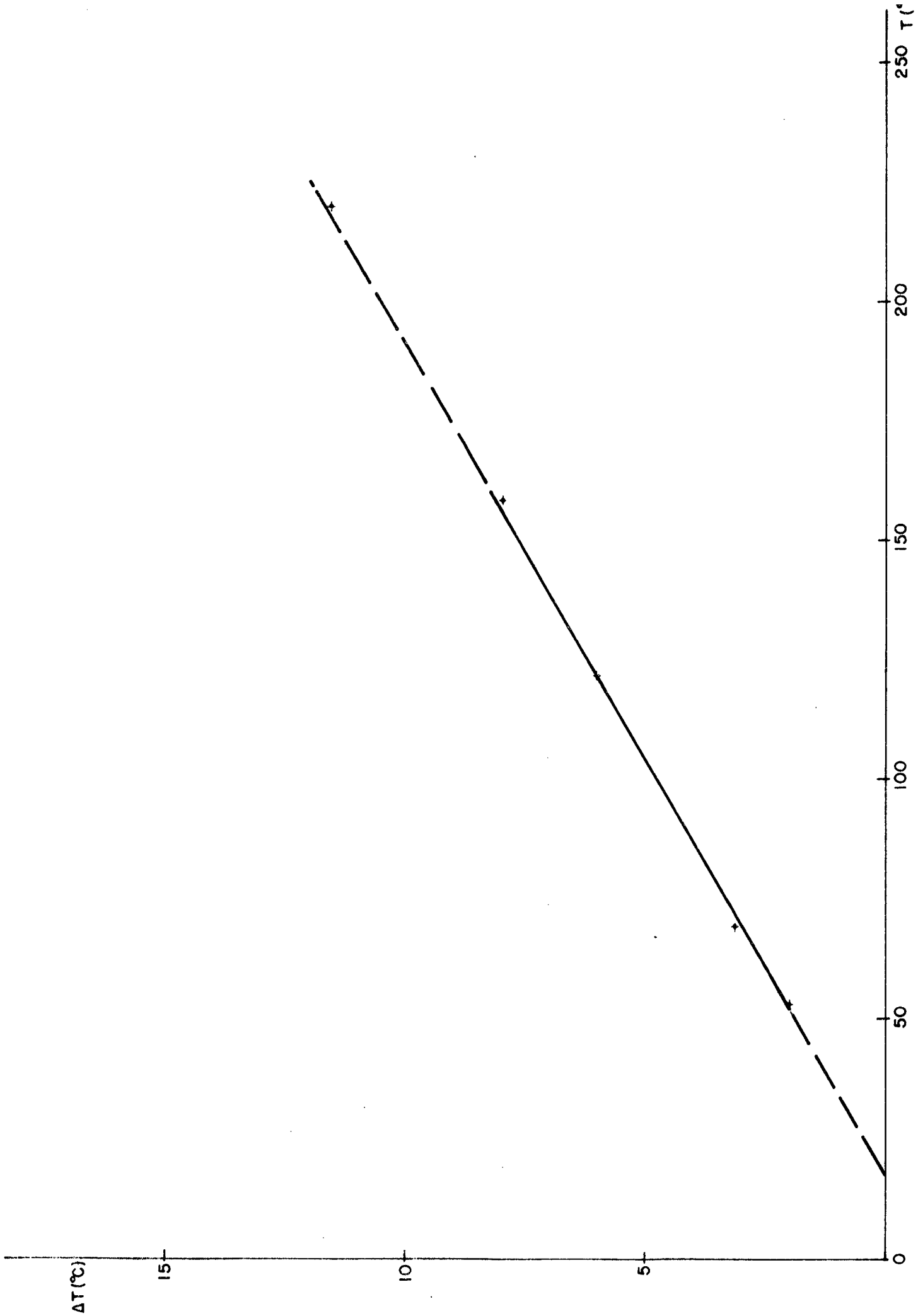


TABELA 1 - PONTO DE FUSÃO DAS SUBSTÂNCIAS PADRÕES

Substância	Ponto de Fusão		
	Handbook ¹⁹ (°C)	Sistema (°C)	ΔT (°C)
Difenilamina	53,0	55,0	2,0
Naftaleno	79,5	82,7	3,2
Ácido Benzóico	122,0	128,0	6,0
Ácido Salicilico	158,4	165,4	7,0

FIGURA 20 - Gráfico $\Delta T \times T$

Varição da temperatura de fusão tabelada,
para o nosso sistema de aquecimento.



3.2.3 - Medida da Distância Amostra - Filme

A medida da distância amostra - filme foi calculada a partir do padrão de difração do alumínio, Figura 21.

O alumínio apresenta estrutura cúbica de face centrada e parâmetro de rede $a = 4,0490 \text{ \AA}$ e foi usado para a medida do diâmetro do anel de reflexão do plano (III). A amostra de alumínio em pó estava em um capilar de diâmetro de 0,7 mm e colocada dentro do bloco de latão que serviria para aquecimento das amostras.

O valor da distância é determinado a seguir:

$$\lambda = 2 d_{hkl} \text{ sen } \theta$$

onde

$$\lambda = \text{comp. de onda } \lambda_{\alpha_1} (\text{Cu}) = 1,5418 \text{ \AA}$$

$$d_{hkl} = \text{distância interplanar} = \frac{a}{(h^2 + k^2 + \ell^2)^{1/2}}$$

θ = ângulo de espalhamento

h, k, ℓ = índices de Miller

Substituindo-se os valores correspondentes temos:

$$\text{sen } \theta = \frac{\lambda}{2 d_{hkl}}$$

$$\theta = \text{arc sen } \frac{1,5418 \times \sqrt{3}}{2 \times 4,0490} = 19,25^\circ$$

para o valor da distância temos:

$$\text{tg } 2\theta = \frac{y/2}{X}$$

onde:

$y/2$ = raio do anel de reflexão do plano (III) do alumínio.

X = distância amostra - filme

O raio do anel foi obtido fazendo-se a leitura do diâmetro com um fotodensitômetro e obteve-se o valor de $(11,510 \pm 0,005)$ cm.

A distância amostra - filme foi de:

$$X = \frac{y/2}{\operatorname{tg} 2 \theta}$$

$$X = \frac{y}{2 \operatorname{tg} 2 \theta} = \frac{11,510}{2 \times \operatorname{tg} 38,5^\circ} = 7,235 \text{ cm}$$

O erro na determinação da distância foi calculado como se segue:

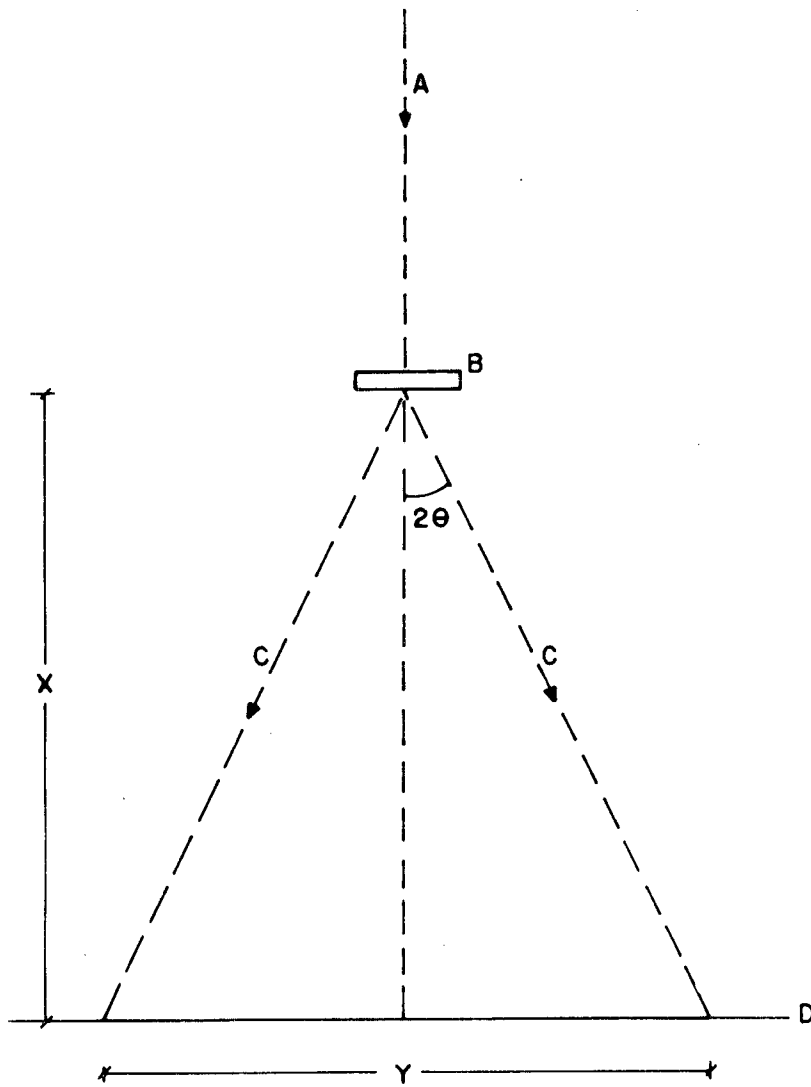
$$X = \frac{y}{2 \operatorname{tg} 2 \theta}$$

$$dX = \frac{dy}{2 \operatorname{tg} 2 \theta}$$

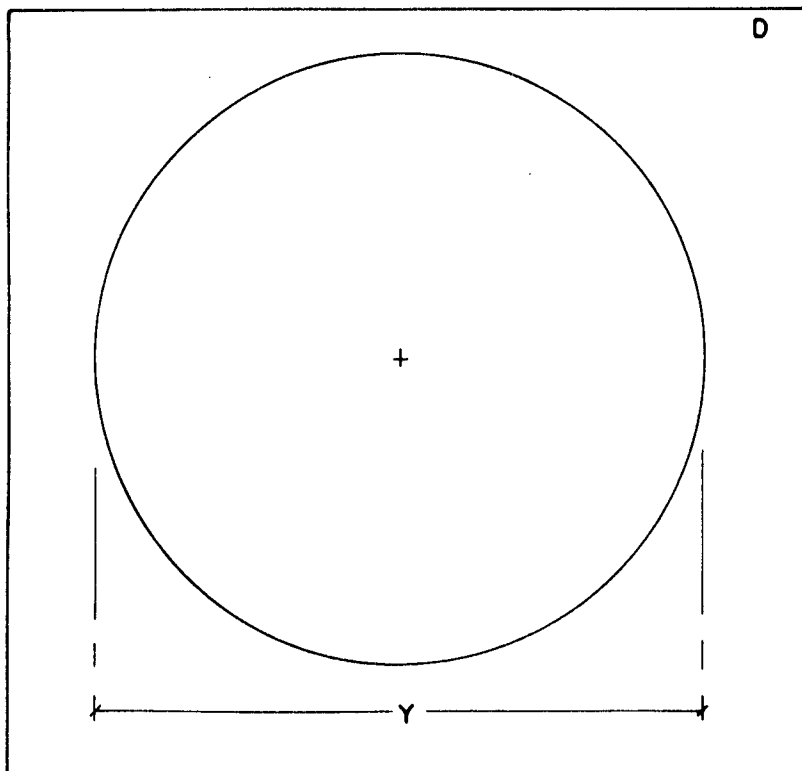
$$\Delta X = \frac{\Delta y}{2 \operatorname{tg} 2 \theta} = 0,003 \text{ cm}$$

Portanto a distância amostra - filme foi de $(7,235 \pm 0,003)$ cm

FIGURA 21 - Grandezas utilizadas no cálculo da distância amostra filme.



- A- Raio x incidente
- B- Amostra
- C- Raio x difratado
- D- Filme
- Y- Diâmetro do anel de difração
- X- Distância amostra-filme
- 2θ - Ângulo do Bragg



CAPÍTULO 4

RESULTADOS

4.1 - Introdução

Selecionamos quatro compostos para fazer-mos as medidas dos ângulos de espalhamento e obter-mos os respectivos valores do comprimento molecular aparente (ℓ) e da distância intermolecular (D).

Os compostos foram obtidos comercialmente e foram fabricados por EASTMAN KODAK CO., o grau de pureza não estava indicado.

Os dados obtidos a partir das figuras de difração são apresentados na forma de tabelas. O controle de temperatura foi estabelecido conforme o gráfico $\Delta T(^{\circ}\text{C}) \times T(^{\circ}\text{C})$.

Além dos ângulos de difração correspondentes aos anéis internos e externos, foram medidos três outros ângulos, figura 22.

O primeiro ângulo, que chamaremos de α , é o ângulo compreendido entre os pontos de máxima intensidade das meia-luas internas e externas.

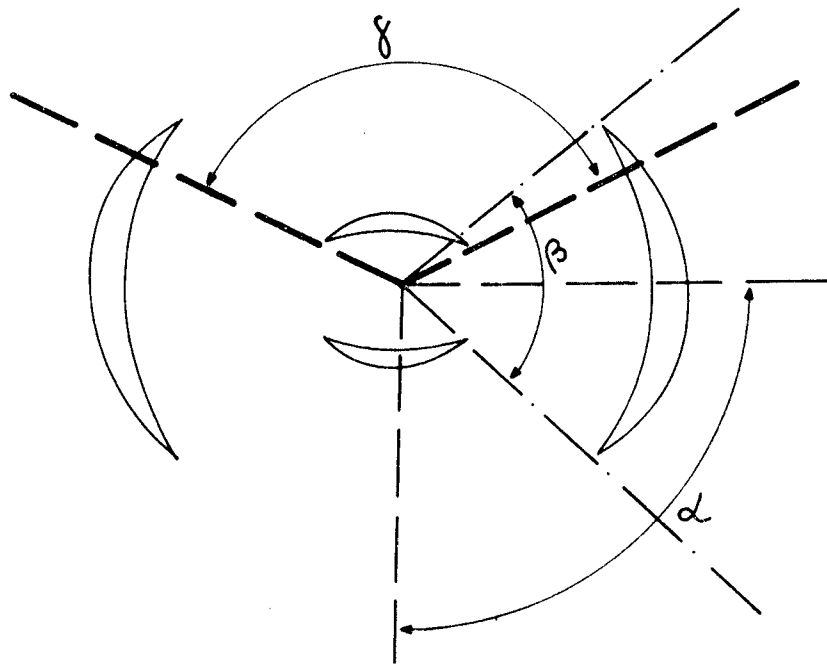
O segundo ângulo, β , é o ângulo compreendido entre os extremos das meia-luas externas.

O terceiro ângulo, γ , é o ângulo compreendido entre os extremos das meia-luas internas ou então entre os extremos das quatro manchas de difração.

Executando o ângulo α que formou sempre 90° , para todos os compostos, os ângulos β e γ foram sempre constantes para um mesmo composto, mas diferente entre os vários compostos, indicando com isto que as meia-luas, internas e externas, possuem tamanhos diferentes para cada um dos compostos.

FIGURA 22 - Ângulos α , β e γ

Representação dos ângulos α , β e γ medidos a partir das meia-luas de difração.



As várias tabelas estão divididas da seguinte maneira.

Na coluna mais a esquerda estão os valores das temperaturas nas quais obtivemos as figuras de difração.

Nas três colunas seguintes estão os valores dos ângulos α , β e γ respectivamente.

As colunas y , θ_y e l representam respectivamente o diâmetro do anel interno ou ainda a distância entre os pontos de máxima intensidade das meia-luas, o ângulo de espalhamento correspondente e o comprimento molecular aparente.

As colunas Y , θ_Y e D representam respectivamente o diâmetro do anel externo de difração, o ângulo de difração correspondente e a distância intermolecular.

Dos compostos selecionados, para este trabalho, 3 foram estudados por Chistyakov e Chaikowsky^[12]. Foram eles o PAA, o PP'A e o 4-4' BIS.

O último foi estudado por de Vries.

4.2 - Resultados Experimentais

4.2.1 - 4-4' Azoxidianisole (PAA)

O 4-4' Azoxidianisole é um cristal líquido que apresenta as seguintes características:

Fórmula bruta: $C_{14}H_{14}O_3N_2$

Fórmula estrutural: $CH_3O - \text{C}_6\text{H}_4 - N = \overset{\text{O}}{\underset{\uparrow}{N}} - \text{C}_6\text{H}_4 - OCH_3$

Ponto de fusão: 117°C

Fase nemática: entre 117°C e 135°C

Ponto isotrópico (t_i): 135°C

O PAA só apresenta fase nemática. Os valores obtidos estão na tabela 2, e na figura 22 temos o padrão de difração correspondente às temperaturas de 118°C e 120°C . O tempo de exposição foi de 3 horas.

Começamos a variar a temperatura do PAA a partir de 115°C , quando o composto ainda se encontrava na fase sólida e em seguida fizemos chapas fotográficas nas temperaturas indicadas na tabela 2. Para a temperatura de 118°C o composto já se encontrava na fase nemática.

O padrão de difração apresentado foi o de um cristal líquido alinhado, isto é, duas meia-luas externas bem pronunciadas e também um anel central difuso.

Com o aumento da temperatura começou a haver uma ligação entre as meia-luas até que no ponto isotrópico só se distin-

guia um anel difuso, característica de líquido isotrópico.

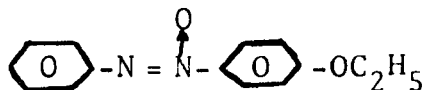
Segundo Chystiakov e Chaikowsky o anel central deveria apresentar a divisão em duas meia-luas, fato que não foi observado em nosso trabalho.

O valor do comprimento molecular (ℓ) por nós calculado é menor que o calculado pelos autores.

4.2.2 - P-P' Azoxidiphenetole (PP'A)

O P-P' Azoxidiphenetole é um cristal líquido que só apresenta a fase nemática e possui as seguintes características:

Fórmula bruta: $C_{16}H_{18}O_3N_2$

Fórmula estrutural: C_2H_5O-  $-OC_2H_5$

Ponto de fusão: $131^{\circ}C$

Fase nemática: entre $131^{\circ}C$ e $165^{\circ}C$

Ponto isotrópico (t_i): $165^{\circ}C$

Os valores obtidos estão na tabela 3, figura 23.

A seqüência da tabela é a mesma que a do composto anterior excetuando que agora temos três colunas extras que são:

y' : diâmetro do segundo anel interno de difração

$\theta_{y'}$: ângulo do segundo anel interno de difração

ℓ' : comprimento molecular para a segunda ordem de difração.

Começamos a variar a temperatura do PP'A a partir de 135°C quando o composto já se encontrava na fase nemática e fizemos a variação de temperatura conforme o indicado na tabela. Para este composto fizemos três chapas com duração de 24 horas. A primeira delas ocorreu quando estávamos elevando a temperatura do composto (140°C) e as outras duas nas temperaturas de 145°C e 140°C quando já estávamos diminuindo a temperatura.

Para o PP'A foram notadas as mesmas características de difração do PAA, isto é, meia-luas externas bem pronunciadas, o anel central chegou a apresentar regiões de maior intensidade mas não houve a formação das meia-luas internas, houve uma pequena variação na posição das meia-luas externas.

Uma outra característica observada foi o aparecimento de duas outras meia-luas internas. Estas duas meia-luas estão bem visíveis nas chapas fotográficas em que o tempo de exposição foi de 24 horas. Elas aparecem no intervalo de temperatura em que o composto se encontrava na fase nemática, desaparecendo abaixo do ponto de fusão e também no ponto isotrópico.

4.2.3 - 4-4' Bis (Pentyloxy) - Azoxybenzene (4-4' Bis)

O 4-4' Bis é um cristal líquido que apresenta as seguintes características:

Fórmula bruta: $C_{22}H_{30}O_3N_2$

Fórmula estrutural: $H_{11}C_5O - \text{C}_6\text{H}_4 - N = \overset{O}{\underset{\uparrow}{N}} - \text{C}_6\text{H}_4 - OC_5H_{11}$

Ponto de fusão: 74°C

Fase nemática: entre 74°C e 122°C

Ponto isotrópico (t_i): 122°C

Os valores obtidos estão na tabela 4, figura 24.

A seqüência na tabela é a mesma que a do PAA.

Para o 4-4' Bis o procedimento foi análogo aos anteriores. Começamos a variar a temperatura a partir de 82°C. Para este composto, que apresenta uma faixa maior de temperatura, fizemos uma variação constante na temperatura igual a 8°C.

Neste composto foi notado o aparecimento das meia-luas internas, as demais características foram mantidas.

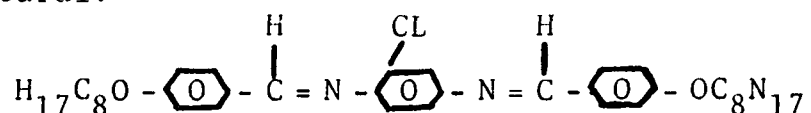
Além das meia-luas externas e internas não foi notado o aparecimento de mais nenhuma.

4.2.4 - Octiloxibenzilideno - 2 - Chloro - 4 - Fenilenodiamina (OBCFA).

O OBCFA é um cristal líquido que apresenta as seguintes características:

Fórmula bruta: $C_{36}H_{44}O_2N_2Cl$

Fórmula estrutural:



Ponto de fusão: 59°C

Fase nemática: entre 59°C e 180°C

Ponto isotrópico (t_i): 180°C

Os valores obtidos estão na tabela 5, Figura 25.

De todos os compostos o OBCFA foi o que apresentou as características, mencionadas anteriormente, mais pronunciadamente.

O procedimento foi idêntico aos anteriores. A variação na temperatura foi de 20°C e começamos a variá-la a partir de 60°C .

Para a temperatura inicial o composto já apresentou os anéis interno e externo com bastante clareza. Com o conseqüente aumento na temperatura tanto o anel interno como o externo se dividiram em duas meia-luas.

Quando foi atingida a temperatura de 120°C as duas meia-luas internas se subdividiram e deram origem a quatro manchas.

Com o conseqüente aumento da temperatura as meia-luas externas e as quatro manchas foram perdendo a nitidez e deram origem aos anéis difusos.

Atingindo o ponto isotrópico e fazendo a temperatura diminuir começamos a notar novamente o aparecimento das meia-luas externas e internas e para as temperaturas mais baixas o aparecimento das quatro manchas.

Também foi notado para este composto a mudança de direção das meia-luas.

4.3 - Cálculo dos Erros

O erro apresentado no cálculo do comprimento molecular aparente (λ) e da distância intermolecular (D) aparecem devido à determinação do ângulo de Bragg e ao comprimento de onda utilizada da radiação. O erro devido a radiação utilizada será considerado zero para os nossos cálculos. Para a determinação do erro no cálculo do ângulo de Bragg duas são as fontes de erro a serem consideradas. A primeira é na medida da distância amostra - filme e segunda na determinação do diâmetro dos anéis de difração.

O valor do erro é determinado a seguir:

$$2 d \operatorname{sen} \theta = \lambda$$

o valor de Δd é:

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

o valor de θ obtém-se a partir de:

$$\operatorname{tg} 2\theta = \frac{Y}{2X}$$

onde Y é o diâmetro do anel considerado e X é a distância amostra - filme. Portanto:

$$d\theta = \frac{XdY - YdX}{4X^2 - Y^2}$$

$$\Delta \theta = \frac{X\Delta Y - Y\Delta X}{4X^2 - Y^2}$$

substituindo-se $\Delta \theta$ em Δd temos:

$$\Delta d = - \frac{\lambda}{2} \frac{\cos \theta}{\sin^2 \theta} \frac{X\Delta Y - Y\Delta X}{4X^2 - Y^2}$$

O erro na determinação de X foi igual a $\pm 0,003$ cm e na determinação de Y foi de $\pm 0,005$ cm.

Para dados de pontos individuais o valor de $\Delta \lambda$ foi igual a $\pm 0,120 \overset{\circ}{\text{Å}}$ e o valor de ΔD é igual a $\pm 0,210 \overset{\circ}{\text{Å}}$.

TABELA 2

y = diâmetro do anel interno

θ_y = ângulo de difração correspondente

ℓ = comprimento molecular

Y = diâmetro do anel externo

θ_Y = ângulo de difração correspondente

D = distância intermolecular

t = tempo de exposição

T = temperatura

TABELA 2 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS PARA O PAA

t(H)	T(°C)	$\alpha(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$\gamma(^{\circ})$	y(cm)	$\theta_y(^{\circ})$	$\lambda(\text{Å})$	Y(cm)	$\theta_Y(^{\circ})$	$D_{1,117}(\text{Å})$	D(Å)
3	118	-	70°	-	-	-	-	5,315	10,08	4,920	4,405
3	120	-	70°	-	-	-	-	5,340	10,13	4,895	4,382
3	125	-	-	-	-	-	-	5,335	10,12	4,901	4,388
3	130	-	-	-	-	-	-	5,305	10,07	4,925	4,409
3	135	-	-	-	-	-	-	5,280	10,02	4,947	4,429

FIGURA 23 - Figuras de difração para o PAA

Em (a) a temperatura foi de 118°C e
em (b) de 120°C .

Tempo de exposição das chapas: 3 horas

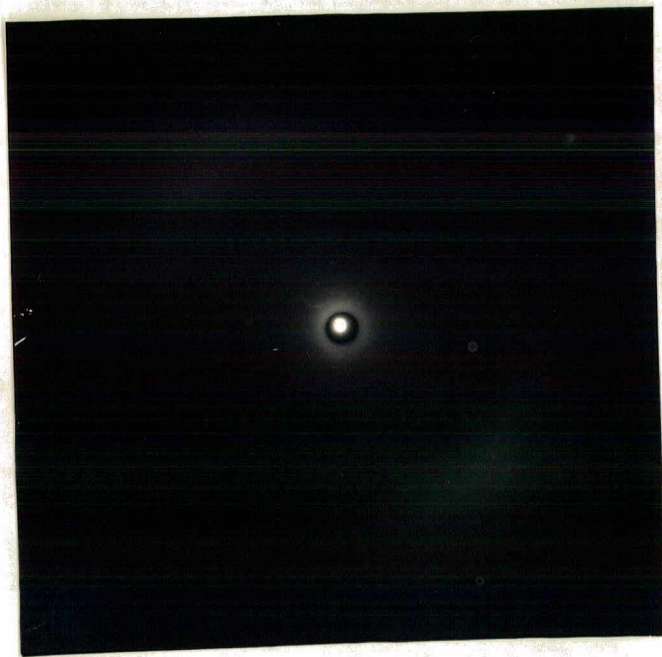
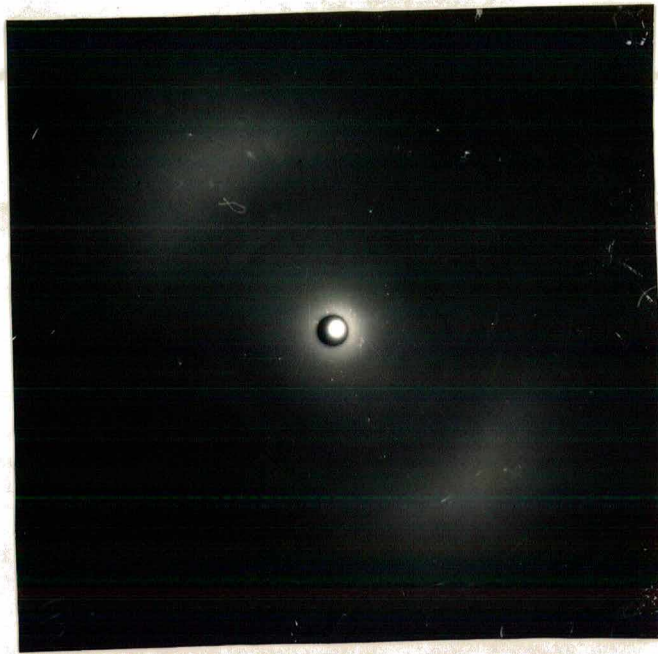


TABELA 3

- y = diâmetro do 1º anel interno
 θ_y = ângulo de difração correspondente
 ℓ = comprimento molecular
 y' = diâmetro do 2º anel interno
 θ'_y = ângulo de difração correspondente
 ℓ' = comprimento molecular
- Y = diâmetro do anel externo
 θ_Y = ângulo de difração correspondente
 D = distância intermolecular
 t = tempo de exposição
 T = temperatura

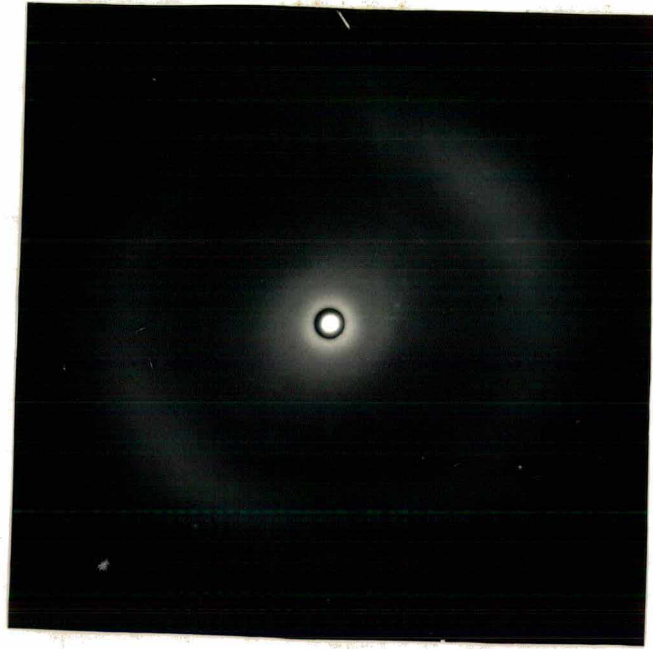
FIGURA 24 - Figuras de difração do PP'A

(a) a temperatura foi de 135°C ,
 $t = 3$ horas

(b) a temperatura foi de 140°C e o
tempo de exposição de 24 horas.

(c) a temperatura foi de 135°C e es
tava decrescendo, $t = 3$ horas.

(d) a temperatura foi de 140°C , de-
crescendo, e tempo de exposição
de 24 horas.



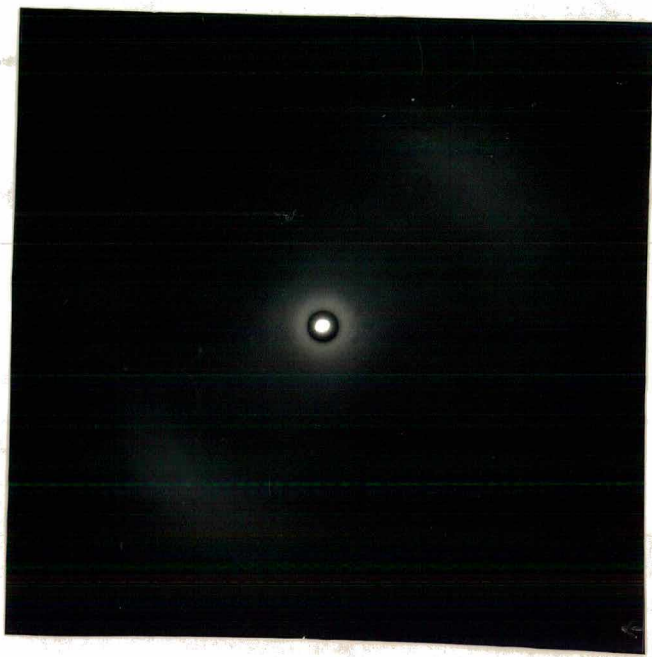


TABELA 4

Anel
Interno

y = diâmetro
 θ_y = ângulo de difração
 l = comprimento molecular

Anel
Externo

Y = diâmetro
 θ_Y = ângulo de difração
 D = distância intermolecular

TABELA 4 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS PARA O 4-4' BIS

t(H)	T(°C)	α	β	γ	Y(cm)	Θ_y	$\lambda(\text{Å})$	Y(cm)	Θ_y	$D_{1,117}(\text{Å})$	D(Å)
3	82	90°	70°	100°	1,185	2,301°	19,20	5,660	10,68°	4,646	4,159
3	90	90°	70°	100°	1,130	2,232°	19,79	5,645	10,66°	4,655	4,167
3	98	90°	70°	100°	1,165	2,301°	19,20	5,650	10,66°	4,655	4,167
3	106	90°	70°	100°	1,170	2,311°	19,11	5,610	10,60°	4,680	4,190
3	114	-	-	-	-	-	-	5,645	10,66°	4,655	4,167
3	122	-	-	-	-	-	-	5,525	10,45°	4,747	4,250
3	114	-	-	-	-	-	-	5,510	10,42°	4,760	4,261
3	106	90°	70°	100°	1,150	2,272°	19,45	5,565	10,52°	4,716	4,222
3	98	90°	70°	100°	1,130	2,232°	19,79	5,555	10,50°	4,725	4,230
3	90	90°	70°	100°	1,155	2,281°	19,37	5,600	10,58°	4,689	4,198
3	82	90°	70°	100°	1,130	2,233°	19,79	5,560	10,51°	4,720	4,226
3	76	90°	70°	100°	1,130	2,233°	19,79	5,530	10,46°	4,742	4,245

FIGURA 25 - Figuras de difração do 44' Bis

a - temperatura de 82° e aumentando,

t = 3h

b - temperatura de 90° e decrescendo,

t = 3h

c - temperatura de 82° e decrescendo,

t = 3h

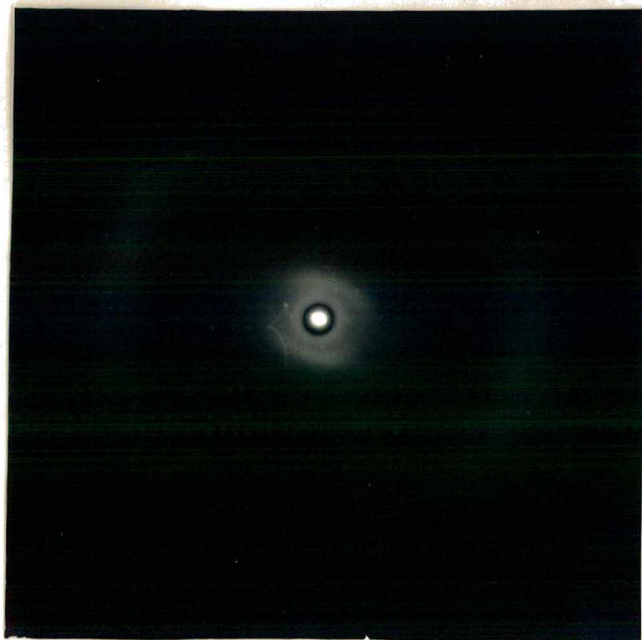
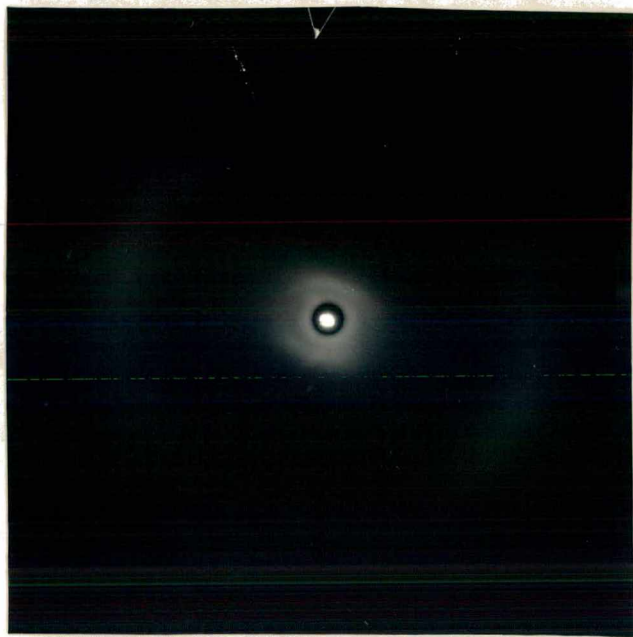
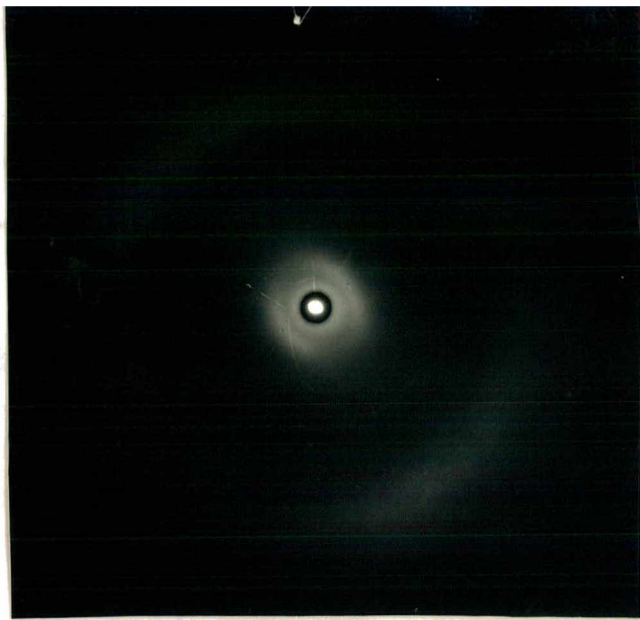


TABELA 5

Anel	y = diâmetro
Interno	θ_y = ângulo de difração
	l = comprimento molecular
Anel	Y = diâmetro
Externo	θ_Y = ângulo de difração
	D = distância intermolecular

t = tempo de exposição

T = temperatura

TABELA 5 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS PARA O OBCFA

t (H)	T (°C)	α	β	γ	Y (cm)	Θ_y	λ (Å)	Y (cm)	Θ_y	$D_{1,117}$ (Å)	D (Å)
3	60	-	-	-	0,900	1,780°	24,82	5,540	10,48°	4,734	4,238
3	80	90°	80°	120°	0,935	1,849°	23,89	5,550	10,49°	4,729	4,234
3	100	90°	80°	120°	0,920	1,819°	24,29	5,545	10,48°	4,734	4,238
3	120	90°	80°	120°	0,965	1,908°	23,15	5,530	10,46°	4,743	4,246
3	140	90°	80°	120°	0,960	1,898°	23,28	5,535	10,47°	4,738	4,242
3	160	90°	80°	120°	0,960	1,898°	23,28	5,530	10,46°	4,743	4,246
3	180	-	-	-	-	-	-	5,530	10,46°	4,743	4,246
3	200	-	-	-	-	-	-	5,530	10,46°	4,743	4,246
3	180	-	-	-	-	-	-	5,530	10,46°	4,743	4,246
3	160	-	-	-	-	-	-	5,530	10,46°	4,743	4,246
3	140	90°	80°	120°	0,960	1,898°	23,28	5,535	10,47°	4,738	4,242
3	120	90°	80°	120°	0,930	1,839°	24,02	5,500	10,40°	4,769	4,269
3	100	90°	80°	120°	0,955	1,888°	23,40	5,535	10,47°	4,738	4,242
3	80	90°	80°	120°	0,935	1,849°	23,89	5,525	10,45°	4,747	4,250
3	60	90°	80°	120°	0,960	1,898°	23,28	5,560	10,50°	4,725	4,230

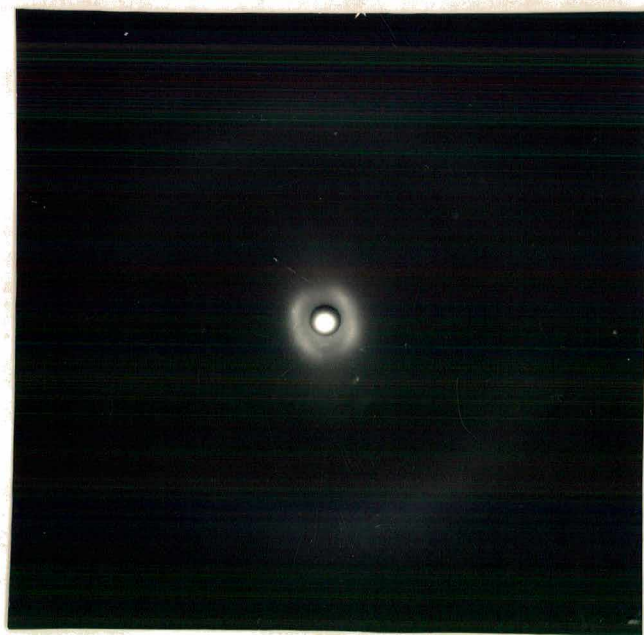
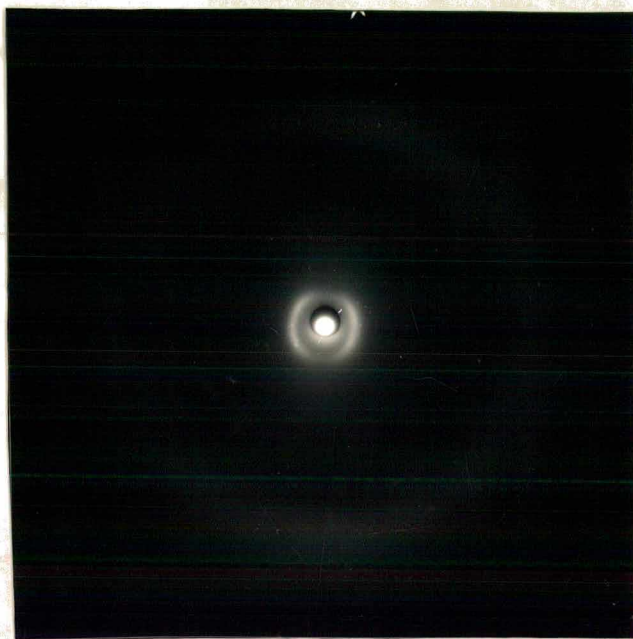
FIGURA 26 - Figuras de difração do OBCFA

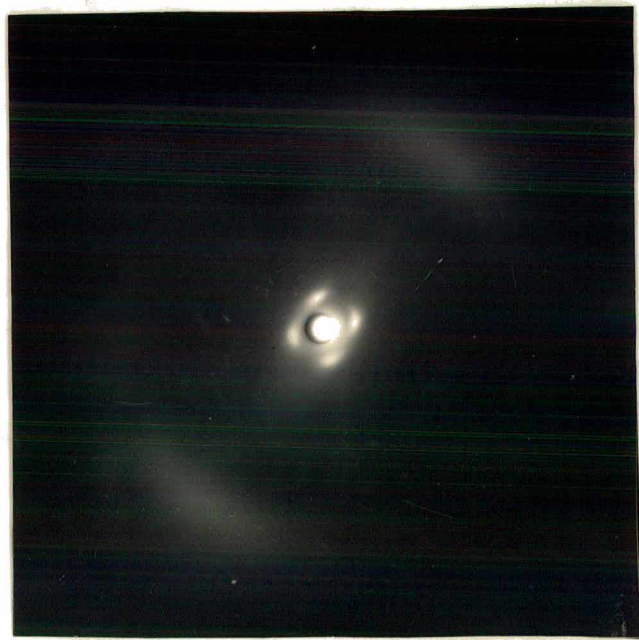
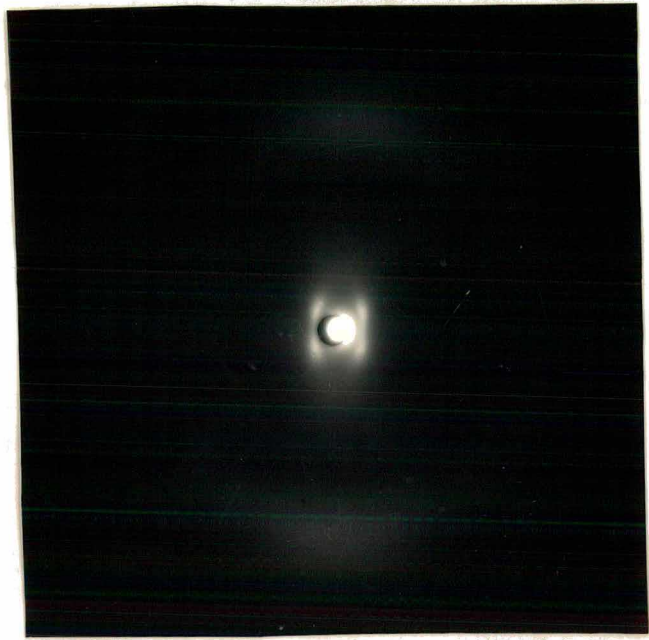
a - temperatura de 80° e aumentando

b - temperatura de 100° e aumentando

c - temperatura de 120° e aumentando

d - temperatura de 60° e diminuindo





CAPÍTULO 5

CONCLUSÃO

Em nosso trabalho utilizamos um forno para aquecer as amostras de cristais líquidos que seriam estudadas por difração de raio X.

Dois modelos teóricos foram estudados para a interpretação das figuras de difração, o de de Vries e o de Chistyakow e Chaikowsky.

O modelo teórico proposto por de Vries tem causado polêmica entre os estudiosos de cristais líquidos, alguns concordam e outros não. Como concordar com um modelo que afirma que as moléculas são paralelas entre si quando conhecemos a tendência das moléculas do mesmo composto de se orientarem formando um ângulo de 45° com as paredes do recipiente que contém a amostra. As moléculas não poderiam portanto ser paralelas entre si.

O modelo proposto por Chistyakow e Chaikowsky está de acordo com a inclinação das moléculas próximas às paredes do recipiente. Entretanto de Vries afirma que este modelo forneceria 2 conjuntos de anéis externos.

Os principais resultados obtidos, em nosso trabalho, para os vários compostos são:

- 19) O OBCFA apresentou um padrão de difração que corresponde ao esperado pelo modelo de de Vries. Nossos resultados são idênticos àqueles de de Vries.
- 29) O PAA, PP'A e o 4-4' Bis, que foram compostos estudados por Chistyakow e Chaikowsky, não apresentaram os mesmos resultados obtidos pelos autores. As dife

renças observadas foram:

- O ângulo β , ângulo compreendido entre os extremos das meia-luas externas, foi maior que o ângulo medido pelos autores.
- O comprimento molecular aparente (ℓ) foi menor que o esperado.
- As quatro manchas centrais que eram esperadas não foram obtidas, ao invés delas encontramos duas meia-luas.

Apesar da coincidência que um dos compostos apresentou, deveríamos investigar a influência que o átomo de Cl, presente no composto estudado por de Vries e no OBCFA, tem no padrão de difração, já que o número atômico do cloro é quase 3 vezes o número atômico do carbono, para então podermos verificar qual seria o modelo válido ou então propor um novo modelo teórico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CULLITY, B.D. Elements of X-ray diffraction. Reading-Mass, Addison-Wesley, c 1956. 514 p.
2. BARRET, C.S. Estructura de los metales: métodos crystalográficos, fundamentos y dados. 2 ed. Madrid, Aguilar, 1957. 838 p.
3. HARTSHORNE, N.H. & STUART, A. Crystal and the polarizing microscope. London, E. Arnold, 1970. p. 20.
4. SAUPE, A. Recent results in the field of liquid crystals. Angw. Chem. Internat., 7(2): 97, 1968.
5. FAVA, L.F. Um estudo teórico da transição A - nemático nos cristais líquidos. Tese de Mestrado em Físico-Química, UFSC, 1980.
6. KELKER, H. History of Liquid Crystals. Mol. Cryst. & Liq. Cryst., 21: 1-48, 1973.
7. SACKMANN, H. & DEMUS, D. The polymorphism of liquid crystals. London, Gordon and Breach, 1966. Vol. 2, p. 81.
8. McMILLAN, W.L. Simple molecular model for the smectic A phase of liquid crystal. Phys. Rev. A., 4(3): 1238, 1971.
9. DE GENNES, P.G. The physics of liquid crystals. Oxford, Clarendon Press, 1974.
10. CHANDRASEKAR, S. Liquid Crystals. Rep. Proj. Phys., 39(7): 613, 1976.
11. FALGUEIRETTES, Y. & DELORD, P. X-ray diffraction by liquid crystals non-amphiphilic systems. In: GRAY, G.W. & WINSOR, P.A. ed. Liquid crystals e plastic crystals. New York, J. Wiley, 1974. vol. 2, Cap. 3.
12. CHISTYAKOV, I.G. & CHAIKOWSKY, W.M. The structure of p-azobenzene in magnetic fields. In: BROWN, G.H. ed. Liquid crystals 2. London, Gordon e Breach, 1969. p. 803-12.
13. DE VRIES, A. X-ray photographic studies of liquid crystals. Mol. Cryst. & Liq. Cryst., 10: 219, 1970.

14. DE VRIES, A. X-ray photographic studies of liquid crystals IV. The isotropic, nematic and smectic A phases of some 4-alkoxybenzal-4'-ethyl anilines. Mol. Cryst. & Liq. Cryst., 20: 119-31, 1973.
15. DE VRIES, A. X-ray photographic studies of liquid crystals II. Apparent molecular length thickness in three phases of ethyl-p-ethoxybenzal-p-aminobenzoate. Mol. Cryst. & Liq. Cryst., 11: 361-83, 1970.
16. DE VRIES, A. X-ray studies of liquid crystals V. Classification of thermotropic liquid crystals and discussion of intermolecular distances. Pramāna, Suppl., (1): 93-113, 1975.
17. JAMES, R.W. The optical principles of the diffraction of X-rays. London, G. Bell, 1950.
18. KUHNER, N.C. Cristal líquido esmétrico à temperatura ambiente estudado por difração de raio-X: 4-Heptiloxibenzilideno-4'- δ -metilhexilanilina. Tese de Mestrado em Físico-Química, UFSC, 1975.
19. PATTERSON, A.M. Physical constants of organic compounds. In: Handbook of Chemistry and Physics. Cleveland, Ohio, the Chemical Rubber, 1963. XXV + 3604 p., il. p. 734-1305.