Universidade de São Paulo
Instituto de Física

Estudo de Fases Termotrópicas por Microscopia Óptica, Medidas de Densidade, Entálpicas e Espalhamento de Raios X

Evandro Luiz Duarte

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Rosangela Itri

Dissertação de mestrado apresentada ao Instituto
de Física da Universidade de São Paulo para a
obtenção do título de Mestre em Ciências na área
de Física do Estado Sólido.

Laboratório de Cristalografia

Universidade de São Paulo
Instituto de Física

Estudo de Fases Termotrópicas por
Microscopia Óptica, Medidas de Densidade,
Entálpicas e Espalhamento de Raios X

Evandro Luiz Duarte

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Rosângela Itri

Dissertação de mestrado apresentada ao Instituto
de Física da Universidade de São Paulo para a
obtenção do título de Mestre em Ciências na área
de Física do Estado Sólido.

Banca Examinadora:

Prof^a. Dr^a. Rosângela Itri (IF-USP)
Prof^a. Dr^a. Elisabeth Andreoli de Oliveira (IF-USP)
Prof^a. Dr^a. Maria Regina Alcântara (IQ-USP)

São Paulo
2000

Dedico à minha noiva Beatriz;
aos meus pais Ezio e Telma;
aos meus irmãos Sandra, Sirlene e
Emerson; e ao meu sobrinho Victor.

Desejo expressar os meus mais sinceros agradecimentos
à minha orientadora Profa. Dra. Rosangela Itri, pela sua
paciência, amizade, incentivo e dedicação a este trabalho.

Agradecimentos

Deixo aqui expresso os meus mais sinceros agradecimentos:

- ao Dr. Antonio J. Palangana pela amizade, discussões e apoio constante na realização deste trabalho, me introduzindo ao uso das técnicas de microscopia e densitometria;
- ao Dr. Ourides S. Filho que muito contribuiu permitindo a utilização do calorímetro de seu laboratório;
- a Dra. Vera B. Henriques pelas discussões teóricas de transições de fase;
- ao Sérgio Alexandre pela amizade e construção do porta-amostras plano girante;
- aos meus amigos Evaldo, Gustavo e Ivan por estarem sempre próximos nos momentos mais difíceis;
- aos meus colegas Angel e Anderson pela amizade, sugestões e ajudas prestadas;
- ao Antonio Carlos pela amizade e por me auxiliar durante as medidas de espalhamento de RX ;
- aos meus colegas do grupo de Cristalografia do IFUSP pela amizade e acolhida no grupo;
- a todos que direta ou indiretamente me apoiaram na realização deste trabalho;
- e a FAPESP por ter financiado este trabalho.

Sumário

Resumo	vii
Abstract	viii
Abreviaturas	ix
1 Introdução	1
1.1 Cristais Líquidos	1
1.2 Mesofases Termotrópicas	2
1.2.1 Sólida Cristalina	2
1.2.2 Esmética A (S_A)	3
1.2.3 Nemática (N)	4
1.2.4 Colestérica (C)	4
1.2.5 Líquida Isotrópica (I)	5
1.3 Natureza das Transições de Fases	5
1.4 Motivação do Plano de Trabalho: Transição $S_A - C$	8
1.5 Sistemas Estudados	9
1.6 Plano de Trabalho	12
2 Microscopia	14
2.1 Introdução	14
2.2 Texturas	15
2.2.1 Textura da Fase Isotrópica	15
2.2.2 Texturas da Fase Colestérica	15
2.2.3 Textura da Mesofase Esmética A	16
2.3 Equipamentos e Técnica de Medida	16
2.4 Resultados e Discussão	18

3	Densitometria	24
3.1	Introdução	24
3.2	Densímetro e Método de Medida	25
3.2.1	Preenchimento do Porta-Amostras e Leitura dos Dados	27
3.3	Resultados	28
3.3.1	Transição de Fase $S_A - C$	28
3.3.2	Transição de Fase $C - I$	30
3.4	Análise e Discussão	30
4	Calorimetria	37
4.1	Introdução	37
4.2	Princípios da Técnica	38
4.2.1	Equipamento Usado	40
4.2.2	Procedimento Experimental	40
4.3	Resultados e Discussão	41
5	Espalhamento de Raios X	48
5.1	Introdução	48
5.2	Equipamento Usado	50
5.2.1	Determinação da Distância Amostra-Detector	52
5.2.2	Procedimento Experimental	54
5.3	Método de Análise	54
5.3.1	Análise Preliminar de Fases S_A que Apresentaram Efeito de Orientação Preferencial	56
5.4	Resultados: Espectros de RX e Ajustes das Funções Lorentzianas às Curvas de Espalhamento Correspondentes	58
5.4.1	Composto C_{14}	58
5.4.2	Mistura 80% C_{14} : 20% C_9	58
5.4.3	Mistura 65% C_{14} : 35% C_9	59
5.4.4	Composto C_9	59
5.4.5	Mistura 65% C_9 : 35% C_6	60
5.5	Análise e Discussão	71
5.5.1	Área do Pico de Difração	71
5.5.2	Posição do Pico de Difração	71
5.5.3	Largura do Pico	72
5.5.4	Temperaturas de Transição	74
6	Conclusões	82

SUMÁRIO

vi

Anexo I - Trabalho Publicado

88

Resumo

Neste trabalho estudamos a influência do tamanho molecular médio sobre a natureza da transição de fase esmética A (S_A)-colestérica (C) líquido-cristalina para os compostos termotrópicos de miristato de colestérica (C_{14}), nonanoato de colestérica (C_9) e misturas binárias de C_{14} e C_9 e caproato de colestérica (C_6) e C_9 . Medidas de microscopia óptica foram realizadas para determinar as temperaturas de transição de fase $S_A - C$ e C -isotrópica (I). Isto possibilitou a escolha dos intervalos de temperatura próximos às transições de fases, como referências para as outras técnicas utilizadas no trabalho. A natureza das transições de fase (descontínua, também denominada de primeira ordem, ou contínua) foi inferida através das análises de medidas de densidade e entálpicas. Os resultados evidenciaram que a transição passa de primeira ordem para contínua quando o tamanho molecular médio e a temperatura reduzida, r (definida como a razão entre as temperaturas de transição de fases $S_A - C$ e $C - I$), decrescem no sistema. A ocorrência de uma transição de fase $S_A - C$ contínua foi observada para a concentração de 65% de C_9 na mistura $C_6 - C_9$, para o valor de $r \simeq 0,92$.

Propriedades mesoscópicas dos compostos estudados, como a distância entre as camadas esméticas na fase S_A , d_{S_A} , o tamanho molecular médio, $\bar{\ell}$, no domínio C , e o comportamento do tamanho de correlação, ε , ao longo das transições de fase, foram determinadas da análise dos picos de difração de raios X. Os dados revelaram que d_{S_A} diminui com o decréscimo do tamanho molecular médio, como era esperado. Além disso, os valores de $\bar{\ell}$ obtidos na fase C , próximos à transição $I - C$, concordam com os tamanhos moleculares médios calculados supondo que as moléculas estejam em conformação estendida. Mais ainda, foi observado um aumento no tamanho de correlação ε na fase C quando a temperatura é reduzida da fase I para a fase S_A , representando um aumento no grau de ordem orientacional. Contudo, o parâmetro ε troca abruptamente na transição $C - S_A$. Tal descontinuidade diminui com o decréscimo do tamanho molecular médio (e assim com r). Para o sistema particular composto por 65% C_9 : 35% C_6 , onde identificamos uma transição de fase contínua $S_A - C$, observamos um comportamento de $\varepsilon \propto (T - T_{S_AC})^{-0,5}$ no domínio da fase C , em bom acordo com a teoria de campo médio.

Abstract

The influence of the mean molecular length on the nature of the smectic A (S_A)-cholesteric (C) liquid crystal phase transition has been studied for cholesteryl myristate (C_{14}), cholesteryl nonanoate (C_9) and binary mixtures of C_{14} and C_9 and cholesteryl caproate (C_6) and C_9 . Optical microscopy was carried out to determine the temperatures of the $S_A - C$ as well as the C - isotropic (I) phase transitions. This allowed the choice of the optimum temperature interval near the phase transitions. Information concerning the nature of the transitions (discontinuous, also referred to as first order, or continuous) was evaluated through the analysis of the density and enthalpic measurements. The results have evidenced that the transition crosses over from first order to continuous when both the mean molecular length and the reduced temperature, r (ratio between $S_A - C$ and $C - I$ phase transition temperatures), decrease in the system. The occurrence of a continuous $S_A - C$ phase transition is observed for a concentration very near 63.1 molar percent of C_9 in the $C_6 - C_9$ mixture (65 wt% C_9 : 35 wt% C_6), at $r \simeq 0.92$.

Mesoscopic properties of the systems, as the distance between the smectic layers in the S_A phase, d_{S_A} , the mean molecular length, $\bar{\ell}$, in the C domain, and the correlation length, ε , behavior along the phase transitions, were determined from the X-ray diffraction peaks. The data have revealed that d_{S_A} decreases as the mean molecular length is reduced, as it was expected. Moreover, $\bar{\ell}$ values obtained in the C phase near the $I - C$ phase transition agree with the mean molecular lengths calculated from the corresponding extended molecule lengths. In addition, an increase in the correlation length ε in the C phase is observed, as the temperature is reduced from I to S_A phases, representing an increase in the orientational order. Nevertheless, the parameter ε jumps in the $C - S_A$ phase transition. Such discontinuity decreases as the mean molecular length (and hence the reduced temperature) diminishes. For the particular system composed of 65 wt% C_9 : 35 wt% C_6 , where a continuous $S_A - C$ phase transition was identified, a behavior of $\varepsilon \propto (T - T_{S_A C})^{-0.5}$ in the C domain was observed, in good agreement with the mean field theory.

Lista de Abreviaturas

A	→	Área do pico de difração
C	→	Fase Colestérica
C_p	→	Calor específico a pressão constante
C_v	→	Calor específico a volume constante
C_6	→	Caproato de colessterila
C_9	→	Nonanoato de colessterila
C_{14}	→	Miristato de colessterila
D	→	Constante elástica (calibração do densímetro)
DSC	→	Calorímetro diferencial de varredura
d	→	Distância entre planos adjacentes
d_{AD}	→	Distância Amostra-Detector
d_{SA}	→	Distância entre camadas esmélicas
f	→	Frequência natural
G, g	→	Energia livre de Gibbs e energia livre molar de Gibbs
I	→	Fase Isotrópica
K	→	Constante do densímetro
$\bar{\ell}$	→	Tamanho molecular médio experimental
l	→	Calor latente
l_M	→	Tamanho molecular médio calculado
m	→	Massa
N	→	Fase Nemática
$\mathbf{n}$	→	Diretor da fase
p	→	Pressão
$q = (4\pi \sin\theta/\lambda)$	→	Vetor de espalhamento
q_c	→	Posição do pico de difração
Q	→	Quantidade de calor
RX	→	Raios X
r	→	Temperatura reduzida

S_A	$\longrightarrow$	Fase Esmética A
SLS	$\longrightarrow$	Lauril Sulfato de Sódio
S, s	$\longrightarrow$	Entropia e entropia molar
T	$\longrightarrow$	Temperatura
T_{CI}	$\longrightarrow$	Temperatura de transição de fase $C - I$
T_{SAC}	$\longrightarrow$	Temperatura de transição de fase $S_A - C$
V, v	$\longrightarrow$	Volume e volume molar
α	$\longrightarrow$	Expoente crítico $\longrightarrow C_v \propto T - T^* ^{-\alpha}$
ε	$\longrightarrow$	Tamanho de correlação
η	$\longrightarrow$	Parâmetro de ordem orientacional
2θ	$\longrightarrow$	Ângulo de espalhamento
λ	$\longrightarrow$	Comprimento de onda
μ	$\longrightarrow$	Potencial químico
ν	$\longrightarrow$	Expoente crítico $\longrightarrow \varepsilon \propto T - T^* ^{-\nu}$
ρ	$\longrightarrow$	Densidade
ρ_{AG}	$\longrightarrow$	Densidade da água
ρ_{AM}	$\longrightarrow$	Densidade da amostra
ρ_{AR}	$\longrightarrow$	Densidade do ar
σ	$\longrightarrow$	Largura a meia altura do pico de difração
τ	$\longrightarrow$	Parâmetro de ordem posicional (translacional)
Γ	$\longrightarrow$	Período de oscilação (medidas de densidade)
Γ_{AG}	$\longrightarrow$	Período de oscilação da água
Γ_{AM}	$\longrightarrow$	Período de oscilação da amostra
Γ_{AR}	$\longrightarrow$	Período de oscilação do ar

Capítulo 1

Introdução

1.1 Cristais Líquidos

F. Reinitzer [1] em 1888 notou que o Benzoato de Colesterila a $145,5^{\circ}\text{C}$ não apresentava um ponto nítido de fusão, mas tornava-se um fluido turvo, passando para um fluido transparente apenas a $178,5^{\circ}\text{C}$. Esta descoberta foi um passo inicial na abertura de um novo campo de estudos que o físico alemão O. Lehmann [2] (1889) designou cristais líquidos (mantido até os dias atuais), uma vez que certas substâncias, principalmente as orgânicas, apresentavam fases intermediárias entre a fase líquida e a fase sólida. Lembrando de tais características Friedel [3] (1922) propôs a designação de substâncias “mesomórficas”. Em 1929 H. Zocher [4] denominou as fases líquido-cristalinas de “mesofases”.

Nas mesofases, moléculas ou agregados de moléculas podem apresentar arranjos estruturais com ordem translacional, orientacional ou ambas. A denominação de cristal líquido para essas mesofases advém do fato delas possuírem propriedades de um líquido, como fluidez, e de cristais, como ordenamento molecular. Os cristais líquidos apresentam anisotropia óptica¹ e birrefringência, exibindo padrões ópticos característicos quando colocados entre dois polarizadores lineares de eixos perpendiculares.

---

¹Nos meios ópticamente anisotrópicos a velocidade de uma onda é dependente da direção de propagação, isto é, as diferentes direções de propagação da onda no meio implicam em alterações da velocidade de propagação, ou equivalentemente em diferentes índices de refração.

As substâncias líquido-cristalinas são divididas em duas categorias, de acordo com o parâmetro principal responsável pelas transições de fase. Mesofases obtidas por aquecimento de uma substância sólida são denominadas termotrópicas. Os parâmetros relevantes no diagrama de fase dessas substâncias são a temperatura e a pressão. Os materiais que apresentam essa característica são, em sua maioria, substâncias orgânicas constituídas por moléculas alongadas ou em forma de disco. Essas substâncias são largamente utilizadas na confecção de dispositivos eletro-ópticos e sensores de pressão e temperatura.

Mesofases obtidas pela mistura de um sólido com propriedades anfífilas, isto é, tanto hidrofílica como lipofílica, com outras substâncias, sendo pelo menos uma delas um solvente, são denominadas de liotrópicas (liomesofases). Os principais parâmetros responsáveis pelas transições de fase em uma liomesofase são a temperatura e a concentração relativa dos componentes.

No presente trabalho, estudamos transições de fases em termotrópicos, conforme descrevemos a seguir.

1.2 Mesofases Termotrópicas

Os cristais líquidos termotrópicos podem apresentar polimorfismo de fases, ou seja, o sistema passa por várias mesofases entre o sólido e o líquido isotrópico pela ação do calor. As transições de fase podem ser enantiotrópicas (quando a transição se dá tanto no ciclo de aquecimento quanto no de resfriamento), ou monotrópicas (quando a transição só é obtida no ciclo de resfriamento).

Apresentamos abaixo uma descrição sucinta de algumas mesofases de interesse neste trabalho. Para uma descrição mais detalhada, recomendamos a leitura das referências [5–7].

1.2.1 Sólida Cristalina

No estado sólido, as moléculas (na figura 1.1, estreitas e alongadas) apresentam um alto grau de ordenamento na posição de seus centros de massa, bem como na sua

orientação, apresentando ordem tridimensional (fig.1.1).

Figura 1.1: arranjo estrutural de uma fase sólida.

1.2.2 Esmética A (S_A)

Nos cristais líquidos esméticos as moléculas estão arrançadas em camadas, isto é, com grau de ordem translacional. Nas camadas, os eixos moleculares se orientam preferencialmente ao longo de uma única direção. São conhecidos mais de dez tipos de mesofases que apresentam ordem esmética [5], com variação do ângulo entre o eixo molecular e as camadas, assim como o grau de ordem dentro da camada. Em particular, numa fase esmética A (fig.1.2) os eixos longos moleculares são perpendiculares às camadas, ao longo de uma direção preferencial denominada de eixo diretor $\mathbf{n}$, com seus centros de massa distribuídos aleatoriamente dentro das camadas.

Figura 1.2: arranjo estrutural de uma mesofase esmética A.

1.2.3 Nemática (N)

Nesta fase, as moléculas apresentam ordem orientacional, ou seja, seus eixos maiores se alinham preferencialmente ao longo de uma dada direção privilegiada no espaço, sendo aquela do diretor da fase $\mathbf{n}$ (fig.1.3), sem ordem translacional.

A fase N é menos viscosa que a fase S_A .

Figura 1.3: arranjo estrutural de uma mesofase nemática.

1.2.4 Colestérica (C)

Esta mesofase também apresenta uma direção de alinhamento preferencial das moléculas especificado pelo eixo diretor $\mathbf{n}$, como a fase nemática. No entanto, este eixo diretor sofre um giro contínuo no espaço gerando uma estrutura helicoidal, como ilustrada na figura 1.4, onde cada plano do colestérico (C) tem as mesmas características que a fase nemática. A ausência de ordem translacional também confere razoável fluidez a essas mesofases.

Históricamente a denominação colestérica foi conferida a esse tipo de mesofase pois os primeiros materiais estudados que apresentam tal ordem foram os esteres de colesterol.

Mesofases colestéricas apresentam dicróismo por variação de temperatura, possuindo larga aplicação tecnológica principalmente na construção de sensores de temperatura e pressão e filtros ópticos. Esse fato é devido a variações no passo da hélice provocadas por trocas em temperatura e pressão [5]. Por exemplo, o passo da hélice do nonanoato de colesterila numa fase C , nas vizinhanças da temperatura de transição de fase $C - S_A$, pode variar de 2800 Å a 4000 Å com um decréscimo de menos de $2^\circ C$ em temperatura [6].

Figura 1.4: arranjo estrutural de uma mesofase colestérica.

1.2.5 Líquida Isotrópica (*I*)

As moléculas não apresentam nem ordem posicional nem orientacional como ilustra a figura 1.5.

Figura 1.5: arranjo estrutural da fase isotrópica.

1.3 Natureza das Transições de Fases

Uma transição de fase é marcada por uma singularidade em um potencial termodinâmico tal como a energia livre. Se existe uma descontinuidade finita em uma ou mais das primeiras derivadas do potencial termodinâmico apropriado, a transição é dita de primeira ordem. No caso de um fluido (composto por N_1 moles de substâncias 1 e N_2 moles de substâncias 2, como no nosso caso a ser visto no item 1.5), a energia livre de Gibbs, G , é uma boa representação do potencial termodinâmico, tal que:

$$G = -ST + Vp + \mu_1 N_1 + \mu_2 N_2 \quad , \quad (1.1)$$

onde S é a entropia, T a temperatura, V o volume, p a pressão, μ_1 o potencial químico da substância 1 e μ_2 o potencial químico da substância 2.

Supondo que o potencial químico da substância 1 seja igual da substância 2 ($\mu_1 = \mu_2 = \mu$), podemos escrever a energia livre molar de Gibbs, g , como:

$$g = -sT + vp + \mu \quad , \quad (1.2)$$

onde s é a entropia molar e v o volume molar. A diferencial é tal que:

$$dg = -sdT + vdp \quad , \quad (1.3)$$

com:

$$\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_p = -s \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T = v \quad . \quad (1.4)$$

Neste contexto, a descontinuidade nas derivadas de primeira ordem da função de Gibbs, caracteriza a transição de fase como de primeira ordem, ocorrendo variações abruptas de entropia e volume durante a transição de fase. Ao mesmo tempo, um salto na entropia implica que a transição é associada a um calor latente l ($l = T \cdot \Delta s$) [8–11].

Por outro lado, se as primeiras derivadas são contínuas mas as segundas derivadas são descontínuas ou infinitas, a transição é denominada de ordem superior, contínua ou crítica² [10]. Assim sendo, trocas de fase de primeira ordem são geralmente definidas como aquelas que envolvem um calor latente não nulo, e todas as outras trocas de fases com $l = 0$ ($\Delta s = 0$ e $\Delta v = 0$) são consideradas contínuas [9].

O fato do calor latente ser nulo num ponto crítico (temperatura crítica, T^*) não assegura que o calor específico da amostra troque suavemente com a temperatura, ou mesmo seja finito. De fato, o calor específico a volume constante, C_v , frequentemente diverge nas vizinhanças de T^* tal que $C_v \propto |T - T^*|^{-\alpha}$, com $\alpha > 0$. O número α é chamado de “expoente crítico” e é um dos expoentes que descrevem comportamento singular de quantidades relevantes na transição de fase contínua [9].

Além disto, numa transição de fase induzida por temperatura, a fase em temperatura maior é menos ordenada enquanto a fase em temperatura menor é mais ordenada.

---

²O termo transição de fase de segunda ordem, usado como sinônimo de transição de fase contínua, é devido à classificação original de Ehrenfest (primeira, segunda, terceira,.....ordem). Este reconhece essencialmente as descontinuidades nas derivadas termodinâmicas, e não as divergências [10].

Um modo de descrever a variação de um parâmetro que muda na transição de fase é definir um parâmetro de ordem que é zero, por exemplo, na fase de temperatura maior e não nulo na fase de temperatura menor. Por exemplo, um parâmetro de ordem orientacional η é uma escolha apropriada para a transição $I - N$ (C), sendo zero na fase I e diferente de zero na fase N (C).

Da mesma maneira, um parâmetro de ordem posicional τ é zero na fase N (C) e não nulo na fase S_A , de tal modo que ele pode ser usado para descrever a transição entre estas duas fases³. Se o parâmetro de ordem troca descontinuamente na temperatura de transição, a última é dita de primeira ordem (descontínua). Caso contrário, a transição é chamada de contínua (ou segunda ordem).

Existe um tamanho característico ε , chamado de tamanho (alcance) de correlação que pode ser obtido de dados de espalhamento. O valor de ε fornece uma estimativa do tamanho sobre o qual a ordem está correlacionada. Quanto maior seu valor, maior sua contribuição à energia livre do sistema. Numa transição de fase contínua, quando a temperatura se aproxima a T^* , ε cresce sem limite. De fato, foi encontrado empiricamente que [9, 10]:

$$\varepsilon \propto |T - T^*|^{-\nu} \quad (1.5)$$

onde ν é um expoente crítico.

---

³Não deve existir necessariamente uma troca de simetria na transição de fase. Por exemplo, na transição líquido-gás, ambas as fases têm a mesma simetria (isotrópica). A escolha de um parâmetro de ordem é a diferença entre a densidade da fase líquida e da fase gasosa. Este parâmetro de ordem é obviamente zero na fase gasosa e não zero na fase líquida [7].

1.4 Motivação do Plano de Trabalho: Transição $S_A - C$

Uma vez que fases de cristais líquidos possuem um grande número de moléculas, uma das maneiras de descrever as propriedades do sistema é empregar o conceito de potencial médio para todas as moléculas. Neste contexto, a teoria calcula o que acontece para uma molécula em média e assume que isto acontece para todas as outras moléculas. Tal modelo para o sistema termodinâmico é chamado de teoria de campo médio. A teoria de Maier-Saupe descreve a transição $I - N$, através de uma expressão simples para a energia potencial de uma molécula num “mar” de outras moléculas, em função de um parâmetro de ordem orientacional η [12]. No caso da fase S_A , McMillan [13, 14] propôs um modelo simples estendendo a teoria de Maier-Saupe, incluindo um parâmetro de ordem posicional τ no potencial de campo médio. Este parâmetro extra caracteriza a periodicidade translacional unidimensional da estrutura em camadas, tal que:

- (i) $\tau = 0; \eta = 0$ (fase I)
- (ii) $\tau = 0; \eta \neq 0$ (fase $N (C)$)
- (iii) $\tau \neq 0; \eta \neq 0$ (fase S_A)

No modelo de McMillan, a transição $S_A - C$ pode ser contínua (segunda ordem) ou descontínua, dependendo da espessura da camada esmética e da temperatura reduzida. Esta última é definida como [13]:

$$r = \frac{T_{S_A N(C)}}{T_{N(C)I}}$$

onde $T_{S_A N(C)}$ e $T_{N(C)I}$ representam, respectivamente, as temperaturas de transição de fase $S_A - N$ (ou colestérica) e $N (C) - I$.

Experimentalmente, verifica-se que a espessura da camada é da ordem do tamanho da molécula termotrópica. Numa extensão do modelo de McMillan proposta por Lee e colaboradores [15], os resultados teóricos mostram que a energia associada ao ordenamento esmético aumenta com o tamanho da molécula e r , com ocorrência de uma transição de fase contínua (segunda ordem) para $r < 0,88$ [14].

Estudos de calorimetria em misturas binárias [16], onde se variou a razão molar entre duas diferentes moléculas de compostos líquido cristalinos mostraram que a temperatura reduzida pode variar de 0,89 para 0,99 [16–18]. De fato, medidas calorimétricas [19] realizadas em misturas de caproato (C_6), heptanoato (C_7) e nonanoato de colesterila (C_9) indicaram a possibilidade de uma transição de fase contínua (segunda ordem) $S_A - C$ para valores de r no intervalo de 0,90 a 0,92. Além disso, medidas do grau de ordem orientacional e entálpicas em outras misturas de compostos termotrópicos mostraram que a transição $N - S_A$ podem passar de descontínua (primeira ordem) para contínua (segunda ordem) com a redução do tamanho molecular médio e $r < 0,89$ [20].

Com o intuito de explorarmos melhor a natureza das transições de fases termotrópicas em função do tamanho molecular médio e de r , realizamos medidas de microscopia, densidade, calorimetria e espalhamento de raios X, focalizando a transição de fase $S_A - C$, nos compostos C_9 e miristato de colesterila (C_{14}) e nas misturas binárias dos mesmos e de C_9 com C_6 . A técnica de microscopia foi utilizada na caracterização das mesofases e das temperaturas de transição, através da observação de textura. As medidas de densidade revelam a natureza das transições uma vez que numa transição de primeira ordem $\Delta V = 0$ (e assim $\Delta\rho = 0$, onde $\Delta\rho$ corresponde à diferença de densidades entre duas fases na transição). Ao mesmo tempo, os resultados são corroborados com medidas entálpicas efetuadas pela técnica de calorimetria diferencial de varredura. Finalmente, o espalhamento de raios X nos permite explorar o comportamento do tamanho de correlação ao longo das fases e das transições entre as mesmas.

1.5 Sistemas Estudados

Neste trabalho são utilizados três compostos da série homóloga dos n -alcanoatos de colesterila: caproato (C_6), nonanoato (C_9) e miristato de colesterila (C_{14}). O uso destas abreviaturas representa o número de carbonos ($N_C - 1$) do radical da série homóloga (fig.1.6). Para calcular o tamanho do radical l_a , representado na figura 1.6, utilizamos a fórmula de Tanford [21, 22]:

$$l_a = 1,5 + 1,265 \cdot N_C \quad .$$

Aos valores de l_a , somamos o valor constante de $18 \text{ \AA}$ (tamanho da parte correspondente ao colesterol [23]) para obtermos o tamanho molecular médio (l_M).

Figura 1.6: representação da fórmula estrutural química da série homóloga dos ésteres alifáticos de colesterol substituídos em n -alcanoatos.

R (Radical)		Nomenclatura dos Compostos Utilizados		l_a (Å)	l_M (Å)
C_5H_{11}	→	Caproato de Colesterila	– C_6	9,1	27,1
C_8H_{17}	→	Nonanoato de Colesterila	– C_9	12,9	30,9
$C_{13}H_{27}$	→	Miristato de Colesterila	– C_{14}	19,2	37,2

No início do trabalho os compostos C_{14} , C_9 e C_6 foram fornecidos pelo Laboratório de Cristais Líquidos da Universidade Estadual de Maringá. Entretanto, estes apresentavam temperaturas de transição muito diferentes das encontradas na literatura, demonstrando, talvez, sinais de impureza. Então, os compostos foram purificados segundo o método de recristalização [24,25], e as temperaturas de transição de fase obtidas ficaram mais próximas das encontradas na literatura [13,26]. Utilizando estas amostras purificadas (e suas misturas binárias) realizamos num primeiro momento medidas de microscopia e

densitometria. No entanto, como não tínhamos quantidade suficiente de amostras purificadas, novos compostos de C_{14} e C_9 foram comprados do laboratório Sigma e novas misturas entre as mesmas e C_6 (purificado) foram confeccionadas. Neste trabalho, investigamos as misturas binárias ($C_{14} : C_9$) e ($C_9 : C_6$) nas concentrações de interesse, além dos compostos puros C_{14} e C_9 . Segue abaixo um esquema representativo das fases existentes nos compostos utilizados:

- C_{14} : verifica-se enantiotropia nas mesofases. O esquema a seguir representa da esquerda para a direita, o ciclo de aquecimento e, no sentido inverso, o ciclo de resfriamento:

$$\text{Sólido} \rightleftharpoons \text{Esmético A} \rightleftharpoons \text{Colestérico} \rightleftharpoons \text{Isotrópico}$$

- C_9 : verifica-se enantiotropia na mesofase colestérica e monotropia na mesofase S_A . O esquema a seguir representa da esquerda para a direita, o ciclo de aquecimento e, no sentido inverso, o ciclo de resfriamento:

$$\begin{array}{ccccc} \text{Sólido} & \rightarrow & \text{Colestérico} & \rightarrow & \text{Isotrópico} \\ & & & & \downarrow \\ \text{Sólido} & \leftarrow & \text{Esmético A} & \leftarrow & \text{Colestérico} \end{array}$$

É válido salientar que a fase S_A como mostrado no esquema acima, somente ocorre no ciclo de resfriamento deste composto puro. Por isso, adotamos um protocolo de medidas para todas as técnicas utilizadas (assim como para todas as amostras). Este consiste no aquecimento da amostra até a fase isotrópica, com a posterior redução da temperatura até a fase S_A (antes do surgimento da fase sólida⁴). A temperatura é novamente elevada ocorrendo a transição $S_A - C$ no ciclo de aquecimento.

- C_6 : verifica-se enantiotropia na mesofase C . Neste composto não ocorre a fase S_A . O esquema a seguir representa da esquerda para a direita o ciclo de aquecimento e no sentido inverso o ciclo de resfriamento:

---

⁴Uma vez que surge a fase sólida, esta somente irá desaparecer se elevarmos a temperatura novamente até a fase isotrópica.

$$\text{Sólido} \rightleftharpoons \text{Colestérico} \rightleftharpoons \text{Isotrópico}$$

Fizemos três misturas binárias. São elas:

$$80\% C_{14} : 20\% C_9, 65\% C_{14} : 35\% C_9 \quad \text{e} \quad 65\% C_9 : 35\% C_6.$$

Estas misturas foram escolhidas, pois havia sido verificado anteriormente por calorimetria [19] uma tendência de transição de fase de primeira ordem para contínua (segunda ordem) para a mistura $65\% C_9 : 35\% C_6$.

Na preparação das misturas, os componentes foram pesados num recipiente, dentro de uma balança Bosch modelo *S2000*, com uma precisão de $\simeq 0,1 \text{ mg}$. Após a pesagem, a amostra foi colocada no interior de um forno (com um pequeno motor acoplado a este de tal forma a manter a amostra girando ao mesmo tempo que era aquecida). A homogeneidade das misturas foi obtida imprimindo-se um lento aquecimento, aumentando-se a temperatura a partir da ambiente até a fase isotrópica ($\simeq 95^\circ\text{C}$). Em seguida, procedeu-se a diminuição lenta da temperatura até a cristalização da mistura.

1.6 Plano de Trabalho

Nesta introdução situamos as características gerais das propriedades dos cristais líquidos termotrópicos. Fizemos também uma rápida descrição das transições de fase, apresentando as motivações para o desenvolvimento deste trabalho. Finalmente ressaltamos algumas características dos sistemas que serão estudados.

No capítulo 2 apresentamos o microscópio de luz polarizada, as medidas realizadas, e as discussões em termos de temperatura de transições de fases em função do tamanho molecular médio.

No capítulo 3 referente às medidas de densitometria, apresentamos o equipamento utilizado, as medidas realizadas e as discussões comparativas com os dados de microscopia, dando ênfase na transição de fase $S_A - C$.

No capítulo 4 apresentamos o equipamento usado, os dados calorimétricos, e as discussões comparativas com as técnicas de microscopia e densitometria. Ressaltamos a

semelhança do comportamento da variação de entalpia com a variação de densidade na região transicional.

No capítulo 5 apresentamos a técnica de espalhamento de raios X, os métodos de medida e análise dos espectros. Os parâmetros relevantes analisados são a distância entre as camadas na fase S_A , o tamanho molecular médio na fase C e o tamanho de correlação ε ao longo das fases.

No capítulo 6 fazemos um resumo das principais conclusões deste trabalho.

Em anexo temos cópia do trabalho publicado em uma revista internacional, com arbitragem, referente às medidas de densidade.

Capítulo 2

Microscopia

2.1 Introdução

O microscópio ótico de luz polarizada possui um dispositivo de polarização da luz denominado polarizador situado abaixo da base onde é colocada a amostra, e outro dispositivo semelhante denominado analisador localizado acima da lente objetiva. Quando estes estão cruzados nenhuma luz se transmite pelo microscópio a não ser que ela passe através de uma substância anisotrópica colocada entre o polarizador e o analisador.

Estes dispositivos fazem com que a microscopia de luz polarizada seja um meio bastante usado para a identificação das diferentes mesofases líquido cristalinas através da observação das “texturas” (maiores detalhes na próxima seção).

No presente trabalho optamos pelo uso desta técnica para encontrarmos as temperaturas de transições das fases esméctica A-colestérica ($S_A - C$) e colestérica-isotrópica ($C - I$) para duas situações distintas. São elas:

1. obtermos uma referência inicial das temperaturas de transição, para posteriores medidas de densitometria. Nesta primeira parte do trabalho foram utilizadas as amostras purificadas, e suas misturas binárias.
2. fazermos uma comparação com dados obtidos via calorimetria diferencial de varredura (em termos de temperatura de transição) e aplicarmos estas informações às medidas de espalhamento de raios X. Nesta segunda parte do trabalho foram utilizadas

novas amostras (compradas mais recentemente) sem purificação e suas misturas binárias.

Os resultados são apresentados em duas tabelas onde também são inseridas colunas com os respectivos valores da temperatura reduzida, r , que possibilita comparações futuras com as outras técnicas usadas neste trabalho e as previsões teóricas.

2.2 Texturas

O termo “textura” designa a figura de uma fina camada de cristal líquido observada pelas lentes de um microscópio de luz polarizada. As características de várias texturas são causadas pela existência de diferentes tipos de defeitos que podem ser originados por vários fatores, tais como: a variação de temperatura (que é o nosso caso), a aplicação de um campo magnético ou um campo elétrico, entre outros. Segue uma breve descrição de algumas texturas encontradas em fases líquido cristalinas, que interessam neste trabalho. Para uma descrição mais detalhada veja as referências [27, 28].

2.2.1 Textura da Fase Isotrópica

Observada entre polarizadores cruzados, a textura de uma fase isotrópica é de extinção, uma vez que suas moléculas não apresentam ordenamento nem na posição do centro de massa nem na sua orientação.

2.2.2 Texturas da Fase Colestérica

Do ponto de vista estrutural os cristais líquidos colestéricos exibem um arranjo de camadas, onde dentro da camada observa-se um nemático, formando uma figura helicoidal (ver seção 1.2.4, Cap.1).

Colestéricos fortemente retorcidos podem ser considerados estruturalmente similares ao estado esméctico, especialmente o S_A (fig 1.2 do Cap.1). Como consequência, as texturas de cristais líquidos colestéricos podem se parecer com as texturas da fase S_A .

Alguns tipos de defeitos que são característicos de texturas colestéricas serão discutidas a seguir.

Textura de Estrutura Colestérica Planar

Neste tipo de textura, o eixo preferencial das moléculas é perpendicular e o eixo helicoidal é paralelo ao feixe de luz polarizada do microscópio. Com esta configuração, diferentes defeitos são observados. São as chamadas linhas de disclinação e linhas de dislocação.

Textura de Estrutura Colestérica Não Planar

São várias as texturas não planares de uma estrutura colestérica. Descrevemos abaixo duas que podem ser aplicadas neste trabalho:

1. **texturas em forma de leque:** são aquelas nas quais aparecem áreas na forma de leque aberto, em distribuição irregular. Este tipo de textura contém, linhas de dislocação, linhas de disclinação e também linhas em forma de chamas. Na combinação destas linhas criam-se diferentes formas associadas à figura de um leque.
2. **texturas poligonais:** correspondem àquelas observadas quando a amostra se apresenta dividida em áreas poligonais de qualquer número de lados, consequência de combinações entre linhas de chama e linhas de dislocação. Podem ocorrer também texturas intermediárias entre poligonal e tipo leque [27].

2.2.3 Textura da Mesofase Esmética A

Exibem texturas planares como colestéricos, mas as que melhor descrevem as texturas que observamos neste trabalho são as não planares. Analogamente, amostras em finas camadas apresentam texturas tipo leque, enquanto amostras mais espessas podem apresentar textura poligonal, ambas semelhantes às da fase colestérica [28].

2.3 Equipamentos e Técnica de Medida

Utilizamos um microscópio Leica modelo *DMLP* (fig.2.1), com um controlador de temperatura com precisão de $\simeq 0,01^{\circ}\text{C}$, do laboratório de Cristais Líquidos da Univer-

Figura 2.1: controlador de temperatura e máquina fotográfica acoplados a um microscópio de luz polarizada.

sidade Estadual de Maringá. Uma câmera fotográfica acoplada ao microscópio foi usada no registro de algumas micrografias das fases líquido cristalinas (figs.2.2 e 2.3).

O protocolo de medidas consistiu numa elevação rápida da temperatura ($\simeq 10^{\circ}C / \text{min}$) de um composto ou de uma mistura binária dos compostos líquido cristalinos a partir da temperatura ambiente até a temperatura da ordem de $95^{\circ}C$. Em seguida, foram observadas as variações de textura com decréscimo e aumento de temperatura, anotando-se as temperaturas de transição de fases associadas às mudanças nos padrões de texturas. Uma vez obtidas as regiões das temperaturas de transição de fase, realizamos novas observações das texturas efetuando, entretanto, a elevação lenta da temperatura (da ordem de $0,03$ a $0,20^{\circ}C$ a cada 10 min) nas proximidades das transições de fase, para melhor identificarmos as respectivas temperaturas de transição. Foram registradas algumas fotomicrografias representativas das transições de fases, que serão apresentadas nos resultados abaixo.

2.4 Resultados e Discussão

Observamos as diferentes texturas em função da temperatura dos compostos (purificados) de cristais líquidos termotrópicos: C_{14} e C_9 , e também das misturas binárias destes compostos purificados: 80% C_{14} : 20% C_9 , 65% C_{14} : 35% C_9 e 65% C_9 : 35% C_6 .

Alguns exemplos são apresentados nas figuras 2.2 e 2.3 abaixo. A figura 2.2-a ilustra a transição de fase $I - C$ do composto C_{14} (a fase C ainda está em formação sem uma textura claramente definida), enquanto a figura 2.2-b mostra a transição $C - S_A$ do composto C_9 . Nesta transição observa-se a evolução da textura S_A (sem um padrão definido) sobre a textura da fase C . Nas texturas observadas na mistura binária de 65% C_9 : 35% C_6 (fig.2.3), temos inicialmente uma transição de fase $I - C$ (fig.2.3-a), onde é possível se observar ilhas colestéricas sobre o fundo em extinção (fase isotrópica). Com a redução da temperatura pode-se observar o desenvolvimento da textura colestérica (figs.2.3-b e -c) notando-se os defeitos pronunciados de uma textura poligonal, até a transição de fase $C - S_A$ (fig.2.3-d). Finalmente a fase S_A se faz presente, mostrando uma textura com defeitos tipo leque (fig.2.3-e).

Nas Tabelas 2.1 e 2.2 são apresentadas as temperaturas de transições de fases $S_A - C$ e $C - I$ (T_{S_AC} e T_{CI} , respectivamente). Estas temperaturas representam a média das temperaturas entre os ciclos de aquecimento e resfriamento obtidas via microscopia para os compostos (e misturas) purificados (Tabela 2.1) e novos (Tabela 2.2).

Vale a pena ressaltar que observações realizadas das temperaturas do ciclo de resfriamento em alguns casos tem uma diferença de $\simeq 1,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ com as do ciclo de aquecimento. Isto acontece devido provavelmente a alguns fatores tais como: a velocidade de aquecimento e resfriamento da amostra, a sensibilidade do sistema de controle de temperatura e também a experiência (e sensibilidade) do observador. Estes fatores nos levam a acreditar que a incerteza associada a estas medidas é superior à precisão do equipamento (controlador de temperatura, $0,01^{\circ}\text{C}$). Assim consideramos como incerteza o valor de $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ que corresponde à metade da variação dos valores de temperatura observados entre o ciclo de aquecimento e resfriamento. Esta incerteza foi usada no cálculo da propagação

(a)

(b)

Figura 2.2: fotomicrografias observadas durante as transições de fases: (a) $I - C$ ($T = 84,6^\circ C$), do composto C_{14} e (b) $C - S_A$ ($T = 74,5^\circ C$), do composto C_9 .

Figura 2.3: fotomicrografias observadas na mistura binária de 65% C_9 : 35% C_6 : (a) transição $I - C$ ($T = 94, 1^\circ C$); (b) C ($T = 90, 1^\circ C$); (c) C ($T = 66, 0^\circ C$); (d) transição $C - S_A$ ($T = 64, 0^\circ C$); (e) S_A ($T = 62, 0^\circ C$).

de incertezas nos valores de r (Tabelas 2.1 e 2.2).

Tabela 2.1: Temperaturas de transição de fase nos compostos (purificados) e suas misturas, via microscopia de luz polarizada. (Os valores correspondem às médias entre as temperaturas de transição dos ciclos de aquecimento e resfriamento; a incerteza associada é de $\pm 0,5^\circ\text{C}$).

<i>Amostra</i>	l_M (Å)	T_{SAC} ($^\circ\text{C}$)	T_{CI} ($^\circ\text{C}$)	r ($\pm 0,002$)
C_{14}	37,2	79,5	84,6	0,986
80% C_{14} : 20% C_9	35,9	77,2	85,6	0,977
65% C_{14} : 35% C_9	35,0	74,0	85,9	0,967
C_9	30,9	74,5	90,6	0,956
65% C_9 : 35% C_6	29,6	64,0	94,1	0,918

Tabela 2.2: Temperaturas de transição de fase nos compostos (novos) e suas misturas, via microscopia de luz polarizada. (Os valores correspondem às médias entre as temperaturas de transição dos ciclos de aquecimento e resfriamento; a incerteza associada é de $\pm 0,5^\circ\text{C}$).

<i>Amostra</i>	T_{SAC} ($^\circ\text{C}$)	T_{CI} ($^\circ\text{C}$)	r ($\pm 0,002$)
C_{14}	79,4	84,4	0,988
80% C_{14} : 20% C_9	74,2	81,2	0,982
65% C_{14} : 35% C_9	71,7	80,2	0,972
C_9	70,5	84,0	0,962
65% C_9 : 35% C_6	57,5	86,0	0,920

Onde:

- l_M $\rightarrow$ tamanho molecular médio, definido no Cap.1 (item 1.5);
- T_{SAC} $\rightarrow$ temperatura da transição de fase esmética A-colestérica;
- T_{CI} $\rightarrow$ temperatura da transição de fase colestérica-isotrópica;
- $r = \frac{T_{SAC}}{T_{CI}}$ $\rightarrow$ temperatura reduzida (em Kelvin).

Tendo em vista as temperaturas de transição de fases observadas, na figura 2.4 representamos os diagramas de fases (com exceção da fase sólida) correspondentes às fases I , C e S_A para os compostos purificados (e novos) e suas misturas. Da figura podemos observar uma redução do intervalo de temperatura em que a fase C ocorre com uma diminuição de T_{CI} e um aumento de T_{SAC} , com o aumento do tamanho molecular médio (l_M) (Tabela 2.1). Como consequência a temperatura reduzida “ r ” aumenta com o aumento de l_M . A redução do domínio nemático (em temperatura) entre as fases S_A e I também foi observada experimentalmente para outros compostos, com o aumento do tamanho molecular médio [18, 29], em concordância qualitativa com previsões teóricas [13–15].

Figura 2.4: temperaturas das transições de fases $S_A - C$ e $C - I$ em função do tamanho molecular médio (l_M) para as amostras (a) purificadas e (b) novas.

Um outro ponto a ser ressaltado é que apenas para a amostra C_{14} as temperaturas T_{SAC} e T_{CI} concordam (compare as Tabelas 2.1 e 2.2 e os gráficos da figura 2.4-a e -b) para o composto purificado e o novo (utilizado sem recristalização). Os outros casos apresentaram temperaturas de transições de fase menores que as observadas para os compostos purificados (compare as figs. 2.4-a e -b). Voltaremos a esta discussão no Capítulo 5. Tendo em vista esta discrepância, realizamos medidas de calorimetria (Cap.4) nos compostos novos e suas misturas para que tivéssemos uma melhor referência nas medidas de espalhamento de raios X (Cap.5).

Vale a pena comentar que, embora as temperaturas de transições sejam diferentes entre compostos purificados e os novos usados sem purificação, as temperaturas reduzidas são praticamente iguais dentro das incertezas avaliadas (Tabelas 2.1 e 2.2).

Capítulo 3

Densitometria

3.1 Introdução

Existem poucos trabalhos na literatura sobre variações de densidade em compostos termotrópicos associados às transições de fases $C(N)-I$ e $S_A - C(N)$ [30–34]. Medidas precisas de densidade mostram a possibilidade de uma transição de fase $S_A - N$ contínua (natureza de segunda ordem) com a redução do tamanho molecular médio na mistura de dois compostos homólogos [29]. Em particular, Demus e colaboradores [26] realizaram medidas de densidade como uma função da temperatura para o composto C_{14} nas fases S_A , C , *Azul* (do inglês, *Blue phase*) e I . Os autores mostraram que a transição de fase $C - Azul$ (*Blue phase*) é contínua (segunda ordem) num intervalo muito pequeno de temperatura.

Neste capítulo, serão apresentados os resultados das medidas de densidade nas proximidades das transições de fases $S_A - C$ e $C - I$, nos sistemas estudados, caracterizando o comportamento destas transições em função de r e do tamanho molecular médio, l_M , dos compostos.

Conforme vimos na introdução (Cap.1), de um ponto de vista termodinâmico uma transição de fase de primeira ordem é associada a uma descontinuidade nos valores de volume, e assim de densidade, enquanto uma transição de fase contínua está relacionada a uma troca suave nos valores de ρ .

Os resultados deste capítulo já foram publicados no *“European Physical Journal*

B 5, 835 (1998)”, com uma cópia no anexo I.

3.2 Densímetro e Método de Medida

Neste trabalho foi utilizado um conjunto Anton Paar *DMA-602HT* e *DMA-60* para as medidas de densidade (fig.3.1-a) do laboratório de Cristais Líquidos da Universidade Estadual de Maringá. O funcionamento específico do densímetro (*DMA-602HT*) consiste de um porta amostras, tubo de vidro em forma de *U* com uma extremidade livre (parte curva), que vibra quando o ímã fixo na extremidade livre do porta amostra é excitado pela passagem de corrente elétrica em uma bobina. Um sensor registra o período de oscilação do porta amostra na unidade auxiliar (*DMA-60*). O *DMA-602HT* pode ser utilizado no intervalo de temperatura entre -10°C e 150°C ; sua precisão em condições experimentais normais é de $\pm 5 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3$ e demanda uma quantidade relativamente pequena de amostra $\simeq 0,7 \text{ ml}$. O preenchimento e a limpeza do porta amostras são de fácil execução. A temperatura é controlada por um banho termostático modelo Haake $K-20 / DC-5$ com precisão de $\simeq 0,01^{\circ}\text{C}$ (fig.3.1-b) acoplado a um computador.

Figura 3.1: (a) densímetro; (b) banho termostático acoplado ao densímetro.

O princípio de funcionamento do densímetro baseia-se na troca da frequência

natural de um oscilador oco, quando preenchido com diferentes líquidos ou gases. A forma com que se obtém a densidade final pode ser melhor compreendida considerando um sistema equivalente representado por um corpo oco de massa m , suspenso por uma mola com constante elástica D , com volume V , preenchido com uma amostra de densidade ρ . A frequência natural (f) do sistema é dada por [35]:

$$f = \left(\frac{1}{2\pi} \right) \cdot \left[\frac{D}{m + \rho \cdot V} \right]^{\frac{1}{2}} , \quad (3.1)$$

de onde podemos deduzir que o quadrado do período de oscilação Γ é:

$$\Gamma^2 = \left(\frac{4\pi^2 m}{D} \right) + \left(\frac{4\pi^2 \rho \cdot V}{D} \right) , \quad (3.2)$$

fazendo

$$K = \left(\frac{4\pi^2 V}{D} \right) \quad e \quad B = \left(\frac{4\pi^2 m}{D} \right) , \quad (3.3)$$

temos

$$\Gamma^2 = K\rho + B . \quad (3.4)$$

Comparando a densidade para duas amostras medidas nas mesmas condições (B é uma constante), temos que:

$$\rho_1 - \rho_2 = K^{-1} [(\Gamma_1)^2 - (\Gamma_2)^2] . \quad (3.5)$$

Para a determinação de K fizemos uma calibração utilizando água e ar como fluidos padrão, tal que:

$$K^{-1} = \frac{(\rho_{AG} - \rho_{AR})}{[(\Gamma_{AG})^2 - (\Gamma_{AR})^2]} , \quad (3.6)$$

onde

$$\begin{array}{ll} \Gamma_{AG} & \longrightarrow \text{período de oscilação medido da água (s);} \\ \Gamma_{AR} & \longrightarrow \text{período de oscilação medido do ar (s);} \\ \rho_{AG} & \longrightarrow \text{densidade tabelada da água [36] à temperatura } T \text{ (g} \cdot \text{cm}^{-3}\text{);} \\ \rho_{AR} & \longrightarrow \text{densidade calculada do ar à temperatura } T \text{ (g} \cdot \text{cm}^{-3}\text{).} \end{array}$$

A densidade do ar foi calculada conforme o manual do densímetro pela equação:

$$\rho_{AR} = \left[\frac{(0,0012930)}{(1 + 0,00367 \cdot T)} \right] \cdot \left(\frac{p}{760} \right) . \quad (3.7)$$

sendo p a pressão.

Assim, a calibração do sistema ($K \times T$) foi realizada através de medidas dos períodos de oscilação da água (Γ_{AG}) e do ar (Γ_{AR}), utilizando água desgaseificada em temperaturas elevadas ($T > 50^\circ C$) para que não aparecessem bolhas de ar. A densidade do ar (ρ_{AR}) foi calculada para cada temperatura T , considerando a pressão ambiente ($p = 760 \text{ mmHg}$) através da equação 3.7.

Finalmente, as densidades das amostras (ρ_{AM}) estudadas foram determinadas usando a equação:

$$\rho_{AM} = K^{-1}[(\Gamma_{AM})^2 - (\Gamma_{AG})^2] + \rho_{AG} , \quad (3.8)$$

onde Γ_{AM} é o período de oscilação da amostra.

O densímetro ($DMA - 602HT$) foi utilizado com uma inclinação de 90° . Esta posição foi adotada por facilitar o preenchimento do porta-amostras (tubo de vidro em forma de U) e também para evitar a retenção de bolhas no interior do mesmo.

3.2.1 Preenchimento do Porta-Amostras e Leitura dos Dados

O tubo de vidro em forma de U do $DMA - 602HT$ foi totalmente preenchido com a amostra na fase sólida (à temperatura ambiente); em seguida a temperatura foi elevada até $\simeq 95^\circ C$. Com a amostra na fase isotrópica ocorre o surgimento de pequenas bolhas que sobem para a superfície do porta-amostras (as duas extremidades superiores abertas do tubo em forma de U) possibilitando inserir mais amostra no porta-amostras até o preenchimento total deste com amostra na fase líquida.

Iniciou-se a medida a partir da fase isotrópica, primeiramente no ciclo de resfriamento variando-se a temperatura de $0,05^\circ C$ nas proximidades das transições de fases $I - C$ e $C - S_A$. Após a variação da temperatura no controlador era necessário esperar $\simeq 15 \text{ min}$ até atingir-se o equilíbrio térmico e a estabilização do valor do período de os-

cilação (Γ_{AM}). Um procedimento análogo foi aplicado para a leitura dos dados no ciclo de aquecimento.

3.3 Resultados

Usando o procedimento acima descrito investigamos o comportamento das transições de fase líquido cristalinas dos compostos purificados C_{14} e C_9 e nas misturas binárias entre $C_{14} - C_9$ nas concentrações de 80% C_{14} e 65% C_{14} e também na mistura binária entre $C_9 - C_6$ na concentração de 65% C_9 .

3.3.1 Transição de Fase $S_A - C$

Os resultados de densidade em função da temperatura na transição de fase $S_A - C$ (ciclo de aquecimento) e $C - S_A$ (ciclo de resfriamento) são mostrados na (fig.3.2). As medidas foram repetidas e mostraram ser reproduzíveis. Havia sido observado previamente por calorimetria que o calor latente decresce muito mais abruptamente no ciclo de resfriamento do que no ciclo de aquecimento [19]. Em contraposição, os dados de densidade (fig.3.2) não apresentam diferenças relevantes nas vizinhanças da transição de fase nos dois ciclos. Isto pode ser associado às condições de equilíbrio experimental verificado durante a aquisição dos dados.

Na figura 3.2 pode ser visto que os valores de densidade decrescem com o aumento da temperatura. Além disso, ocorre uma variação descontínua dos valores de densidade durante a transição para o composto purificado C_{14} (fig.3.2-a). Esta descontinuidade decresce para as misturas 80% $C_{14} : 20\%$ C_9 (fig.3.2-b) e 65% $C_{14} : 35\%$ C_9 (fig.3.2-c) e para o composto purificado C_9 (fig.3.2-d). Ao contrário dos resultados anteriores, os valores de densidade para a mistura 65% $C_9 : 35\%$ C_6 variam de maneira praticamente contínua ao longo da transição de fase $S_A - C$. Discutiremos estes resultados no item 3.4.

Figura 3.2: densidade em função da temperatura das amostras (a) C_{14} ; (b) 80% C_{14} : 20% C_9 ; (c) 65% C_{14} : 35% C_9 ; (d) C_9 ; (e) 65% C_9 : 35% C_6 , durante a transição de fase $S_A - C$. Não foram feitas medidas de densidade no ciclo de resfriamento para o item (b) visto que o comportamento esperado era o mesmo que para o ciclo de aquecimento, a exemplo das outras amostras estudadas.

3.3.2 Transição de Fase $C - I$

O comportamento da densidade em função da temperatura na transição de fase $C - I$ (ciclo de aquecimento) e $I - C$ (ciclo de resfriamento) pode ser observado na figura 3.3. Existe uma variação abrupta nos valores de densidade para todos os compostos e misturas investigadas.

3.4 Análise e Discussão

Da figura 3.3 é evidente a natureza de primeira ordem da transição de fase $I - C$ (e reversivelmente $C - I$) para as amostras estudadas.

Já para a transição de fase $S_A - C$, enfatizamos o valor da descontinuidade nos valores de densidades através da diferença entre o último valor pré-transicional obtido experimentalmente com os valores extrapolados linearmente da fase S_A , que chamamos $\Delta\rho$. Na figura 3.4, observa-se um exemplo desta reta extrapolada sobre os valores experimentais do domínio da fase S_A .

Esta análise foi feita somente para o ciclo de aquecimento na transição de fase $S_A - C$. A razão de termos optado em analisar um único ciclo desta transição se deve ao comportamento semelhante entre estes (como mostrado na figura 3.2 da seção anterior) evitando assim redundância nas informações.

Os valores de $\Delta\rho$ são apresentados na figura 3.5. Note que a abscissa contém os valores da razão de temperaturas:

$$\frac{(T - T_{S_A C})}{T_{S_A C}},$$

para trabalharmos na mesma escala em todos os compostos investigados.

Conforme podemos observar através da figura 3.5, a descontinuidade na transição de fase $S_A - C$ para o composto purificado C_{14} (fig.3.2-a) corresponde ao valor de $\Delta\rho \simeq 1,61 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ a uma temperatura reduzida $r = 0,986$ (ver Tabela 3.1). Este resultado concorda com dados da literatura [26], e é consistente com a definição termodinâmica de transição de fase de primeira ordem. Por outro lado, a grande variação nos valores da densidade na transição de fase mostrada na figura 3.2-a é reduzida para $\simeq 8,40 \times 10^{-4}$

Figura 3.3: densidade em função da temperatura das amostras (a) C_{14} ; (b) 80% C_{14} : 20% C_9 ; (c) 65% C_{14} : 35% C_9 ; (d) C_9 ; (e) 65% C_9 : 35% C_6 , durante a transição de fase $C - I$. Durante as medidas observamos que o comportamento da densidade não se alterava do ciclo de aquecimento para o de resfriamento, por isso, optamos por medir somente o ciclo de aquecimento nas concentrações de 80% (b) e 65% (c) de C_{14} na mistura entre C_{14} e C_9 .

Figura 3.4: exemplo de uma extrapolação linear dos valores de ρ no domínio da fase S_A , do composto C_{14} .

g/cm^3 e para $5,20 \times 10^{-4} g/cm^3$ para as misturas de C_{14} e C_9 enquanto r diminui para 0,977 e 0,967 respectivamente (Tabela 3.1). Tal decréscimo pode ser relacionado a presença de duas moléculas de diferentes comprimentos na estrutura da bicamada da fase S_A , que produz variações no empacotamento molecular da fase.

A tendência a uma variação contínua na densidade é evidenciada nas figuras 3.2-d e 3.5, para o composto purificado C_9 com $r = 0,956$ (Tabela 3.1). Neste, foi detectada uma variação no valor da densidade em torno de $\simeq 2,10 \times 10^{-4} g/cm^3$. Esta transição de fase $S_A - C$ foi considerada como sendo fracamente de primeira ordem em um trabalho publicado anteriormente por McMillan [13].

Da figura 3.2-e pode-se observar um comportamento linear da densidade durante a transição de fase ($\Delta\rho \simeq 2,50 \times 10^{-5} g/cm^3$, fig.3.5) para a mistura de 65% C_9 : 35% C_6 com $r = 0,918$ (Tabela 3.1). Note que o valor de $\Delta\rho$ varia 0,16% (no composto C_{14}) e 0,0025% (um decréscimo de 64 vezes na mistura 65% C_9 : 35% C_6) ao longo da transição de fase $S_A - C$. Baseado neste resultado, deduzimos que esta transição de fase é contínua

Figura 3.5: diferença dos valores de densidade, $\Delta\rho$, versus a razão $\frac{T - T_{S_{AC}}}{T_{S_{AC}}}$, para os compostos investigados.

para esta mistura estudada.

Como já mencionado anteriormente, de acordo com a teoria molecular de McMillan proposta por Lee e colaboradores [15], a energia associada ao ordenamento da fase S_A é descrita diretamente como uma função da temperatura reduzida, r , e indiretamente relacionada ao comprimento da cadeia alquila do composto líquido cristalino. Assim, a natureza da transição de fase depende destes dois parâmetros. Os resultados teóricos mostram que a energia do sistema aumenta com o aumento do comprimento da cadeia alquila e também de r . Como consequência, uma transição de fase de primeira ordem é observada quando estes valores são grandes enquanto que uma transição de fase de segunda ordem pode ocorrer para valores pequenos de r e do comprimento da cadeia alquila.

Portanto, nossos resultados experimentais concordam qualitativamente com a teoria de McMillan, uma vez que observamos que a transição de fase $S_A - C$ passa de primeira ordem para contínua com a redução do tamanho molecular médio no sistema ao mesmo tempo em que r diminui (Tabela 3.1). Com o intuito de ressaltarmos este comportamento, a figura 3.6 mostra $\Delta\rho$ como função de r , enfatizando a transição de fase $S_A - C$ ($\Delta\rho \simeq 0$, $r \simeq 0,92$) para a mistura binária 65% C_9 : 35% C_6 .

É interessante também fazermos uma comparação entre as temperaturas reduzidas, r , obtidas via densitometria (Tabela 3.1) e via microscopia de luz polarizada (Tabela 2.1, Cap.2) utilizando as amostras purificadas, as quais obtém-se uma excelente concordância. O fato das temperaturas das transições de fase não serem iguais (com diferenças percentuais que variam de 0,1 a 2,3%), pode ser consequência das diferenças entre os controladores de temperatura utilizados (visto que as amostras eram as mesmas para ambas as técnicas), sendo um controlador por resistências na técnica de microscopia, e um banho termostático na técnica de densitometria.

Fazendo uma nova comparação, agora, entre as tabelas referentes às amostras purificadas (Tabela 2.1 e 3.1) e a tabela referente às amostras novas (Tabela 2.2), observa-se que as diferenças entre as temperaturas de transições de fase não dependem somente do aparelho mas também da pureza da amostra utilizada, visto que para a técnica de microscopia ocorre uma grande diferença nestas temperaturas entre as medidas realizadas com as amostras purificadas (Tabela 2.1) e as amostras novas (Tabela 2.2). No entanto,

Figura 3.6: diferença nos valores de densidade, $\Delta\rho$, como uma função da temperatura reduzida $r = \frac{T_{SAC}}{T_{CI}}$, para todas as amostras estudadas (Tabela 3.1).

o comportamento das fases não tem diferenças relevantes como pode ser observado pelos valores da temperatura reduzida r , entre as tabelas citadas. Uma melhor discussão dos valores de T_{SAC} , T_{CI} e r obtidos por todas as técnicas utilizadas será realizada no Capítulo 5.

Concluindo, realizamos estudos detalhados de densidade nas proximidades das transições de fases $S_A - C$ e $C - I$ em alguns compostos líquido cristalinos e suas misturas binárias. Os resultados são consistentes com a teoria molecular de McMillan proposta por Lee e colaboradores [15] e confirma uma transição de fase contínua para a amostra composta de 65% de C_9 na mistura entre C_9 e C_6 e $r = 0,92$. Diferenças estruturais ao longo das transições serão estudadas por raios X no Capítulo 5.

Tabela 3.1: Temperaturas de transição de fase, $\Delta\rho$ e r nos compostos (purificados) e suas misturas, via densitometria. A incerteza atribuída a r é muito pequena devido à incerteza considerada para as temperaturas de transição ($\pm 0,01^\circ\text{C}$).

<i>Amostra</i>	<i>Ciclo de Aquecimento</i>			
	$T_{SAC} (^{\circ}\text{C})$	$T_{CI} (^{\circ}\text{C})$	$\Delta\rho \times 10^{-4} (\text{g}/\text{cm}^3)$	r
C_{14}	79,20	84,25	16,10	0,986 ¹
80% C_{14} : 20% C_9	76,60	84,85	8,40	0,977
65% C_{14} : 35% C_9	74,15	85,90	5,20	0,967
C_9	72,65	88,45	2,10	0,956
65% C_9 : 35% C_6	62,85	92,80	0,25	0,918

Onde:

$$\begin{aligned}
 T_{SAC} &\rightarrow \text{temperatura da transição de fase } S_A - C; \\
 T_{CI} &\rightarrow \text{temperatura da transição de fase } C - I; \\
 r = \frac{T_{SAC}}{T_{CI}} &\rightarrow \text{temperatura reduzida.}
 \end{aligned}$$

---

¹A fase *Azul* (*Blue Phase*) foi observada entre as fases C e I neste composto, em concordância com a literatura [26]. Entretanto, por simplicidade devido ao pequeno intervalo, a fase *Azul* não foi considerada na definição de temperatura reduzida.

Capítulo 4

Calorimetria

4.1 Introdução

A calorimetria diferencial de varredura (*Differential Scanning Calorimetry* – *DSC*) é um poderoso instrumento no estudo de mesofases líquido cristalinas [7].

Não é possível o reconhecimento da fase obtida (no nosso caso S_A , C ou I), mas o comportamento da entalpia indica a natureza da transição de fase envolvida. Conforme vimos na introdução, transições de fase de primeira ordem envolvem uma variação de entalpia (ΔH) do sistema (calor latente, $l \neq 0$), enquanto nas transições contínuas $\Delta H = 0$ ($l = 0$, pois variações de volume e entropia são nulas).

Além disto, utilizamos também a técnica de *DSC* com o intuito de observarmos e compararmos as temperaturas de transição de fase dos compostos novos e suas misturas com as obtidas via microscopia de luz polarizada e densitometria [37] (compostos purificados). Os resultados servem de referência para as medidas de raios X efetuadas com os compostos novos.

Neste capítulo apresentamos inicialmente o princípio de funcionamento do *DSC*. A seguir, os resultados obtidos são mostrados na forma de diagramas característicos para cada amostra analisada e as discussões são feitas em termos de variações de entalpia.

4.2 Princípios da Técnica

Quando um material muda de um estado para outro, por exemplo do sólido para o líquido, é necessário que o material receba energia (este processo é chamado de endotérmico). Ao contrário, para a cristalização de um líquido é necessário que o material ceda energia (sendo este um processo exotérmico). O *DSC* é um instrumento que mede a energia absorvida ou liberada por um material durante a transição de fase [7].

Para uma melhor compreensão da técnica de *DSC* é interessante obter algumas informações a respeito do funcionamento do equipamento.

O *DSC* emprega um forno (fig.4.1) para o aquecimento da amostra a ser investigada (que será chamada daqui em diante simplesmente de amostra) e para o aquecimento de uma amostra de referência (sendo esta chamada de referência). A amostra e a referência são colocadas em cadinhos (a uma quantidade de 5 a 10 *mg*) e inseridas no interior do forno (fig.4.1). A variação da temperatura é feita por meio de resistências (controlando a velocidade de aquecimento e resfriamento do forno). As temperaturas da amostra (T_A) e da referência (T_R) são detectadas por meio de sensores localizados abaixo de cada cadinho (fig.4.2), crescendo de forma linear no ciclo de aquecimento¹ e comparadas ($\Delta T = T_A - T_R$), onde ΔT é constante (a não ser que ocorra uma transição de fase). Quando uma amostra sofre uma transição de fase, a temperatura desta permanece constante enquanto que a temperatura da referência continua aumentando. Como resultado, ocorre um aumento de ΔT registrado pelo calorímetro como um pico sobre uma linha de base. Ao completar a transição de fase, ocorre um fluxo de calor entre a base metálica e a amostra tal que o estado de equilíbrio é reassumido e ΔT volta a um valor constante [7, 38, 39]. Este valor de ΔT é então convertido (através de calibração) para uma diferença de potência ΔP . A curva de *DSC* tem ΔP no eixo da ordenada e a temperatura ou velocidade de aquecimento (resfriamento) no eixo da abscissa.

Os picos endotérmicos no ciclo de aquecimento (amostra está recebendo energia) são representados no termograma por picos negativos. Por outro lado, no ciclo de resfriamento a amostra libera energia, e os picos obtidos via *DSC* são exotérmicos, observando-se

---

¹O processo é análogo para o ciclo de resfriamento.

Figura 4.1: Forno do *DSC* com a amostra e a referência.

picos positivos no termograma.

Lembrando que a capacidade calorífica a pressão constante, C_p , é dada por

$$C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p, \quad (4.1)$$

onde Q é a quantidade de calor e T a temperatura, e que a variação de quantidade de calor pelo tempo t é igual à variação de potência ΔP fornecida ou recebida pelo sistema, temos que:

$$\Delta P = \left(\frac{\Delta Q}{\Delta t} \right), \quad (4.2)$$

e

$$\Delta P \cdot \frac{1}{v_a} = \frac{\Delta Q}{\Delta t} \cdot \frac{\Delta t}{\Delta T} = C_p, \quad (4.3)$$

onde v_a é a velocidade de aquecimento (ou resfriamento) em $^{\circ}\text{C} / \text{unidade de tempo}$.

Assim a variação de entalpia, ΔH , pode ser calculada pela área dos picos observados diretamente nos diagramas de *DSC*, tal que:

$$\Delta H = \int_{T_i}^{T_f} C_p(T) dT = \int_{T_i}^{T_f} \frac{\Delta P}{v_a} dT, \quad (4.4)$$

sendo T_i e T_f as temperaturas inicial e final da transição de fase.

Vale a pena lembrar que a área dos picos é proporcional à massa do composto estudado. Assim, a variação de entalpia deve ser normalizada pela massa.

Figura 4.2: esquema do funcionamento do *DSC*.

4.2.1 Equipamento Usado

O calorímetro usado (modelo *DSC* – 50 da Shimadzu Corporation) pertence ao Departamento de Química da Universidade Estadual de Maringá (fig.4.3), e as medidas foram feitas em colaboração do prof. Dr. Ourides Santin Filho. É possível trabalhar dentro de um intervalo de temperatura de -150 a 300°C , com uma taxa de aquecimento com o tempo que pode variar, de acordo com o interesse do pesquisador de 1 a $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Utilizamos o alumínio como referência (sendo este o mesmo material do porta-amostras). A leitura dos dados foi feita e registrada por um microcomputador.

4.2.2 Procedimento Experimental

O procedimento experimental consistiu inicialmente na elevação da temperatura da amostra ($8,5\text{ mg}$) até a fase isotrópica ($\simeq 95^{\circ}\text{C}$). A seguir iniciou-se a medida reduzindo a temperatura com velocidade de resfriamento de $\simeq -1,75^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até a temperatura

Figura 4.3: calorímetro diferencial de varredura – *DSC* utilizado neste trabalho.

de $\simeq 50^\circ\text{C}^2$. Prosseguiu-se a leitura dos dados elevando a temperatura até $\simeq 100^\circ\text{C}$ com velocidade de aquecimento de $\simeq 2,26^\circ\text{C}/\text{min}$.

4.3 Resultados e Discussão

A figura 4.4 apresenta os termogramas característicos para cada amostra. Nestes é possível observar as temperaturas de transições de fase $S_A - C$ e $C - I$ para o ciclo de resfriamento (representadas pelas exotermas) e também para o ciclo de aquecimento (representadas pelas endotermas).

Como pode ser observado pela figura 4.4-a o composto C_{14} tem a maior variação na entalpia (ΔH na Tabela 4.1) durante as transições de fase $S_A - C$ e $C - I$, característica de transições de fase de primeira ordem. Os valores de ΔH para este composto concordam com os obtidos na referência [28].

---

²Os resultados serão mostrados no intervalo de temperatura de $\simeq 60^\circ\text{C}$ até $\simeq 95^\circ\text{C}$ para as amostras C_{14} , C_9 , 80% C_{14} : 20% C_9 e 65% C_{14} : 35% C_9 , onde se encontram as transições de fase de nosso interesse. Para a mistura 65% C_9 : 35% C_6 colocamos todo o intervalo de temperatura investigado mostrando a ausência de calor latente durante a transição de fase $S_A - C$.

Figura 4.4: termogramas característicos dos compostos novos e suas misturas binárias: (a) C_{14} ; (b) 80% C_{14} : 20% C_9 ; (c) 65% C_{14} : 35% C_9 ; (d) C_9 e (e) 65% C_9 : 35% C_6 . Para o item (e), colocamos todos os dados de calorimetria no intervalo de temperatura de $\simeq 52^\circ C$ até $\simeq 100^\circ C$, devido a dificuldade em identificar a transição de fase $S_A - C$.

Por outro lado, com a redução do tamanho molecular médio obtido com as misturas de 80% C_{14} : 20% C_9 e 65% C_{14} : 35% C_9 ocorreu uma redução da variação de entalpia (Tabela 4.1 e figs.4.4-b e -c) na transição de fase $S_A - C$ possuindo ainda características de primeira ordem, ao passo que na transição de fase $C - I$ também ocorre a redução de ΔH_{IC} , mas de forma menos acentuada comparando com os valores de ΔH_{CSA} na Tabela 4.1. Este comportamento já era esperado uma vez que para todas as amostras a transição de fase $C - I$ é de primeira ordem como verificado via densitometria (Capítulo 3). Para o composto C_9 as transições de fases ainda apresentam características de primeira ordem (fig.4.4-d). Finalmente, para a mistura 65% C_9 : 35% C_6 , se observa um ΔH_{IC} , mas não se observa um ΔH_{CSA} (fig.4.4-e) na transição de fase $S_A - C$, caracterizando a última como uma transição contínua.

Assim como ocorreu com os dados de microscopia, as temperaturas de transição de fase do ciclo de resfriamento tiveram uma diferença média de $1^\circ C$ com as do ciclo de aquecimento. Assumimos portanto um erro experimental de $0,5^\circ C$ na temperatura de transição de fase³. Isto reflete em uma incerteza de $\pm 0,002$ nos valores de r .

As temperaturas de transições de fase para o ciclo de resfriamento estão dispostas na Tabela 4.1. Nesta, também se encontram a temperatura reduzida, r , e a variação da entalpia, ΔH , para cada amostra.

Com estes dados podemos fazer uma comparação com os dados de microscopia e de densidade mostrados nas Tabelas 2.1, 2.2 e 3.1, respectivamente. Note que os valores de r obtidos pelas técnicas de *DSC*, densitometria e microscopia estão em boa concordância, dentro da incerteza atribuída às mesmas. Isto nos mostra que, apesar das diferenças entre as temperaturas de transições de fase entre as técnicas, o comportamento das transições de fase é o mesmo para todos os compostos.

Na figura 4.5 graficamos a variação de ΔH em função de r , para a transição de fase $S_A - C$. Desta forma obtivemos um comportamento semelhante ao obtido via densitometria (comparar a fig.4.5 com a fig.3.6). Com a redução de r (e do tamanho molecular médio) ocorre uma redução na variação da entalpia (calor latente) do sistema

---

³Portanto não serão apresentados na Tabela 4.1 os resultados para o ciclo de aquecimento, visto que estes estão dentro do erro associado a esta técnica.

durante a transição. Como consequência, a transição de fase $S_A - C$ é contínua (segunda ordem) para $r = 0,92$.

Um resultado semelhante havia sido publicado anteriormente na literatura ($\Delta H \times r$) para mistura de compostos líquido-cristalinos da série *alquilcianobifenil* [18], mostrando que a transição de fase $S_A - N$ é de primeira ordem quando o domínio nemático é pequeno (ou inversamente r é grande).

Na figura 4.6, mostramos o comportamento de $\Delta\rho$ em função de ΔH onde os dados foram extraídos das figuras 3.6 e 4.5. Observamos uma relação linear entre ΔH e $\Delta\rho$. Esta dependência linear já era esperada uma vez que a variação de entalpia é função da variação de volume, e assim da densidade (para pressão e número de moles constantes) [8].

Portanto, os resultados de entalpia corroboram os de densidade, mostrando que ΔH decresce com o decréscimo de r e do tamanho molecular médio, o que leva continuamente a passagem de uma transição de fase $C - S_A$ de primeira ordem para uma transição contínua.

Vale a pena ressaltar que, neste trabalho, não realizamos um estudo detalhado para a localização do ponto crítico (temperatura crítica). Apenas observamos que o mesmo deve estar próximo a $r = 0,92$ e $l_M = 29,6 \text{ \AA}$, considerando nossa resolução experimental em medidas de densidade (fig.3.6) e de *DSC* (fig.4.5).

Um trabalho interessante foi desenvolvido por Achard e colaboradores [20], utilizando mistura de compostos diferentes dos estudados neste trabalho, por medidas de *DSC* e susceptibilidade magnética. Esta última dá informações sobre o parâmetro de ordem orientacional, η , na fase N . Os autores mostraram o mesmo tipo de comportamento de $\Delta H_{NS_A} \times r$ como obtido por nós. Além disto, foi observado uma dependência linear entre $\Delta\eta$ e ΔH , havendo uma transição $N - S_A$ sem qualquer descontinuidade ($\Delta\eta \simeq 0$ e $\Delta H \simeq 0$) para $r < 0,89$ (obtido através de redução do tamanho molecular médio). Portanto, parece que a ordem translacional pura (isto é, somente organização dos centros de massa das moléculas perpendiculares aos planos esméticos) tem efeito desprezível sobre a entalpia transicional.

Estudos de calorimetria com misturas binárias [19], mostraram que para a mistura

65% C_9 : 35% C_6 a transição de fase $S_A - C$ durante o ciclo de resfriamento é claramente de segunda ordem, enquanto que no ciclo de aquecimento o termograma exibe uma pequena quantidade finita de calor latente indicando uma transição de fase de primeira ordem. Estes resultados discordam parcialmente dos obtidos em nossas investigações, onde não observamos qualquer mudança no comportamento desta mistura comparando os ciclos de aquecimento e resfriamento. No entanto a transição de fase contínua $S_A - C$ foi observada para esta mistura tanto pela técnica de densitometria (com $r \simeq 0,92$, ver Tabela 3.1) quanto por calorimetria.

Tabela 4.1: Temperaturas de transição de fase, variação de entalpia e $r = \frac{T_{SAC}}{T_{CI}}$ nos compostos (novos) e suas misturas, obtidas via *DSC*. A nomenclatura é a mesma utilizada nas tabelas anteriores.

<i>Amostra</i>	<i>Ciclo de Resfriamento</i>				
	T_{IC} (°C)	T_{CSA} (°C)	ΔH_{IC} (Kcal/mol)	ΔH_{CSA} (Kcal/mol)	r ($\pm 0,002$)
C_{14}	82,6	76,8	0,237	0,294	0,984
80% C_{14} : 20% C_9	81,2	72,4	0,186	0,167	0,975
65% C_{14} : 35% C_9	81,0	69,4	0,131	0,098	0,968
C_9	83,7	67,3	0,106	0,051	0,954
65% C_9 : 35% C_6	84,6	— ⁴	0,177	0	0,920 ⁵

Onde:

$\Delta H_{CSA} \rightarrow$ Variação de entalpia na transição de fase $C - S_A$;
 $\Delta H_{IC} \rightarrow$ Variação de entalpia na transição de fase $I - C$.

---

⁴Temperatura não identificada por esta técnica.

⁵Temperatura reduzida identificada por microscopia (Tabela 2.2).

Figura 4.5: variação da entalpia em função da temperatura reduzida r , para todas as amostras estudadas via *DSC* durante a transição de fase $S_A - C$. Os dados deste gráfico se referem ao ciclo de resfriamento tendo em vista um comportamento semelhante ao ciclo de aquecimento.

Figura 4.6: variação da densidade em função da variação da entalpia, durante a transição de fase $S_A - C$.

Capítulo 5

Espalhamento de Raios X

5.1 Introdução

Difração de raios X (RX) é uma técnica largamente utilizada na caracterização de estrutura de materiais [40]. Se um feixe de RX monocromático atinge planos atômicos equidistantes com ângulo θ e se as distâncias entre estes planos for d , a condição de interferência construtiva, dada pela lei de Bragg, é tal que:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (5.1)$$

onde n é um número inteiro e λ é o comprimento de onda.

Os cristais líquidos apresentam um arranjo estrutural intermediário entre o líquido amorfo e o sólido cristalino, podendo possuir grau de ordem posicional unidimensional (fase S_A , por exemplo), bi-dimensional (fase hexagonal, por exemplo), tri-dimensional (fase cúbica, por exemplo) e orientacional (fases nemáticas e colestéricas).

No presente trabalho estudamos as fases S_A , C e I de cristais líquidos termotrópicos e suas misturas em função da temperatura e das diferentes proporções dos compostos, sem aplicação de campos externos (magnético ou elétrico).

É bem conhecido [41] que o espalhamento de RX de mesofases termotrópicas S_A e C apresenta dois anéis. O primeiro anel aparece em ângulos pequenos e está relacionado com a distância de repetição das camadas na fase S_A , e ao tamanho molecular médio na fase C (a ser visto na seção 5.3). Já o segundo anel, presente em ângulos maiores,

Figura 5.1: espectros característicos de espalhamento de RX nas fases (a) I ; (b) C e (c) S_A . Estes espectros foram obtidos do composto C_{14} (na escala crescente de intensidade temos *azul* $\rightarrow$ *amarelo* $\rightarrow$ *vermelho*).

é característico da distância média entre as moléculas perpendicular ao eixo longo das mesmas, e varia muito pouco ao longo das fases.

Como neste trabalho estamos interessados em investigar a variação do tamanho de correlação, ε , (relacionado com o parâmetro de ordem) nas diferentes mesofases, assim como ao longo das transições entre as mesmas, focalizamos nosso estudo no primeiro anel de difração ($2\theta \simeq 2,5^\circ$). As características dos espectros de RX de cada fase podem ser resumidas como:

1. fase I : o espalhamento de RX é difuso (fig.5.1-a), característica de uma distribuição desordenada das moléculas (fig.1.5, Cap.1).
2. fase C : o espalhamento de RX apresenta um anel bem definido (fig.5.1-b).
3. fase S_A : o espalhamento de RX apresenta um anel mais fino e mais intenso que na fase C (fig.5.1-c), devido ao arranjo estrutural na fase S_A ser mais ordenado (ordem posicional em uma dimensão) em relação às fases C (ordem orientacional) (seção 1.2, Cap.1);

Através da análise destes espectros obtemos informações sobre a intensidade de espalhamento, distância entre as camadas na fase S_A (d_{S_A}), tamanho molecular médio na

fase C ($\bar{\ell}$) [41–43] e o alcance de correlação (ε) nas diferentes fases e seus comportamentos nas transições de fase líquido-cristalinas.

No início do capítulo fazemos uma exposição sobre o equipamento e o método de medida utilizado, seguido de resultados, análises e discussões comparativas com as outras técnicas empregadas neste trabalho.

5.2 Equipamento Usado

Foi utilizada uma câmara de focalização acoplada a uma das janelas do gerador de RX de anodo rotatório da Rigaku-Denki (18kW) (do Laboratório de Cristalografia do IFUSP), com um sistema de detecção feito com placa de imagem (fig.5.2). Os dados armazenados na placa de imagem são “lidos” (digitalizados) utilizando um “Scanner” modelo *STORM* 820 (através de um laser) com o auxílio de um microcomputador pentium.

No processo de alinhamento da câmara de focalização, montamos seu sistema óptico na geometria espelho-espelho (fig.5.2), buscando sempre seu alinhamento de tal forma a obter um feixe bastante intenso. Uma fenda de $0,3\text{ mm} \times 0,3\text{ mm}$ é colocada entre a fonte e o primeiro espelho colimando, assim, o feixe de RX que sai da fonte. Após o alinhamento dos dois espelhos são inseridos no sistema: uma fenda lábios (para cortar o espalhamento dos feixes que não foram refletidos pelos dois espelhos e o do feixe direto), o porta-amostras e o detector placa de imagem (localizado no plano imagem). No caso, a posição do detector é fixa podendo-se variar a posição da amostra.

Com a amostra colocada no porta-amostra alinhamos sua posição (horizontal e vertical) usando uma cabeça goniométrica de tal maneira que o feixe de RX passasse direto por ele (consequentemente passando através da amostra) até o detector.

Nas medidas iniciais de espalhamento de RX as amostras eram acondicionadas em capilares cilíndricos. Evidenciamos um efeito de orientação preferencial no domínio da fase S_A (fig.5.3). Como a análise dos picos de difração envolve avaliarmos a largura do mesmo (a ser visto no item 5.3) este efeito deveria ser evitado ou diminuído.

Para tanto, desenvolvemos um porta-amostra plano, que nos permitia girar a

Figura 5.2: figura esquemática do banco óptico da câmara de focalização; as distâncias utilizadas são: (a) 195 mm; (b) 286 mm; (c) 85 mm; (d) 80 mm e (e) 168,3 mm. A dimensão da fenda lateral incidente é de 0,3 mm $\times$ 0,3 mm.

amostra durante o tempo em que a mesma era exposta ao feixe de RX , com controle de temperatura (precisão de $\pm 1,0^\circ C$). O porta-amostras (fig.5.4) foi projetado por mim e construído no IFUSP, com a possibilidade de girar a amostra em torno do eixo de rotação paralelo ao feixe de RX durante uma medida.

Figura 5.3: espectro com efeito de orientação preferencial na amostra 80% C_{14} : 20% C_9 acondicionada em capilar cilíndrico.

Note pela figura 5.4 que tanto o forno quanto o porta-amostras possuem um furo em seu centro, por onde passa o feixe de RX que será espalhado pela amostra no interior do porta-amostras. Nas figuras 5.5-a -d estão representados cortes laterais do sistema, composto de um forno de cobre (fig.5.5-a), no qual são acopladas duas resistências ligadas ao controlador de temperatura (Euro-Control modelo $PC - 850A$). No interior do forno

são colocados dois rolamentos (fig.5.5-b) e entre estes é inserido o porta-amstras (fig.5.5-c). Este tem em seu interior duas arruelas de latão entre as quais fica a amostra de cristal líquido em um “sanduiche” feito por duas lâminas de Mylar de espessura desprezível, e um espaçador de teflon ($1,3\text{ mm}$), como mostra esquematicamente a figura 5.5-d. O porta-amstras é alinhado à câmara de focalização, sendo ligado a um motor elétrico por uma correia que o mantém girando durante o processo de medida (fig.5.6).

Figura 5.4: forno de cobre com porta-amstras em seu interior.

5.2.1 Determinação da Distância Amostra-Detector

Para determinarmos a distância amostra-detector (placa de imagem) “ d_{AD} ”, usamos uma amostra de Lauril Sulfato de Sódio (*SLS*), dentro do porta-amstras giratório, sob as mesmas condições experimentais que foram realizadas todas as medidas com amostras de cristais líquidos.

O *SLS* foi escolhido por nos fornecer três anéis de difração (fig.5.7-a), com ângulos de espalhamento (e distâncias interplanares) bem conhecidos. São eles: $2\theta_1 = 2,27^\circ$, $2\theta_2 = 4,54^\circ$ e $2\theta_3 = 6,82^\circ$.

Da geometria de espalhamento (fig.5.7-b) temos:

$$\operatorname{tg}(2\theta) = \frac{x_1 - x_2}{2d_{AD}}$$

Figura 5.5: esquema do forno e porta-amostras num corte lateral: (a) forno; (b) rolamento; (c) porta-amostras; (d) componentes internos do porta-amostras.

Figura 5.6: forno com porta-amostra ligado ao motor e alinhado ao banco óptico da câmara de focalização. A correia ligada ao motor faz a amostra girar.

Figura 5.7: (a) espectro de uma amostra de *SLS*; (b) geometria de espalhamento para o cálculo da distância amostra-detetor (d_{AD}).

e analisando a figura 5.7-a, obtivemos a distância amostra-detetor, $d_{AD} = 168,3 (\pm 0,5)$ mm.

5.2.2 Procedimento Experimental

Trabalhamos com potência 10 kW (50 kV/200 mA) com um tempo de exposição de três horas (em média) para cada temperatura estudada. As intensidades finais foram normalizadas pelo tempo de exposição.

A temperatura era estabilizada durante aproximadamente 1:00 h. Cada amostra foi investigada inicialmente no ciclo de resfriamento. Para isto aquecia-se rapidamente a amostra a partir da temperatura ambiente até a temperatura da fase isotrópica ($\simeq 95^\circ\text{C}$) e, em seguida, resfriava-se a mesma durante a aquisição de dados. Depois estudávamos o ciclo de aquecimento. Realizamos variações de temperaturas de 2°C tanto no domínio das fases S_A , C e I quanto nas proximidades das transições de fases em cada um dos ciclos.

5.3 Método de Análise

Num primeiro momento, para analisarmos as imagens observadas, utilizamos um programa (“X-Ray” obtido no site <http://www.umh.ac.be/~poly/XRay/X-Ray.htm>),

que nos permite integrar ou todo o espectro (nos casos em que o anel de difração tem intensidade uniforme) ou regiões isoladas do mesmo (como quando ocorre o efeito de orientação preferencial dos planos esméticos, a ser visto no item 5.3.1).

O programa “X-Ray” tem várias opções para trabalhar com os dados. Optamos por trabalhar com curvas de intensidade em função de vetor espalhamento q , dado pela relação:

$$q = \frac{4\pi \cdot \sin \theta}{\lambda} \quad , \quad (5.2)$$

onde θ é a metade do ângulo de espalhamento, e $\lambda \simeq 1,5418 \text{ \AA}$ para $Cu K\alpha$.

Para isto, fornecemos a medida de distância amostra detector $d_{AD} = 168,3 \text{ mm}$, obtida da calibração do sistema (seção 5.2.1), para determinarmos o ângulo 2θ de espalhamento das amostras líquido cristalinas estudadas.

As curvas de espalhamento foram transportadas para um outro programa (“Microcal Origin”, versão 4.10, da “Microcal Software, Inc”), através do qual fizemos a análise do pico de difração, como será descrito na sequência.

Para analisarmos somente a intensidade de espalhamento de cada amostra, descontamos o espalhamento da fase isotrópica da mesma, correspondendo a um espalhamento difuso que inclui o espalhamento do porta-amostra (lâminas de “Mylar”).

É bem conhecido que o pico de difração em cristais líquidos, relacionado com a função de interferência $S(q)$, pode ser descrito por uma função Lorentziana tal que [44]:

$$S(q) \propto \frac{A}{[\varepsilon^2 \cdot (q - q_c)^2 + 1]} \quad , \quad (5.3)$$

onde q_c e A correspondem à posição e à área do pico, respectivamente, e ε é o alcance (tamanho) de correlação:

$$\varepsilon = \frac{2\pi}{\sigma} \quad , \quad (5.4)$$

sendo, σ a largura a meia altura da função Lorentziana.

Como o feixe de RX tem uma largura intrínseca, a largura da função Lorentziana medida experimentalmente σ' , possui uma dupla contribuição: do feixe de RX σ'' e do alcance de correlação da amostra estudada, tal que:

$$(\sigma')^2 = (\sigma)^2 + (\sigma'')^2 \quad .$$

Um valor de $\sigma'' = 0,0065 \text{ \AA}^{-1}$ foi obtido através da análise de uma medida realizada com o feixe direto (sem amostra).

Da posição do pico de difração q_c , obtemos a distância d_{S_A} entre as camadas na fase S_A . Lembrando da relação de Bragg (eq.5.1 para $n = 1$), temos que:

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad ,$$

e comparando com o vetor de espalhamento q (eq.5.2), vemos imediatamente que:

$$d_{S_A} = \frac{2\pi}{q_c} \quad . \quad (5.5)$$

Já na fase C , não existe ordem posicional ao longo alcance e a relação de Bragg é modificada, tal que [41–43]:

$$1,229 \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad . \quad (5.6)$$

Neste contexto, podemos avaliar o tamanho molecular médio, $\bar{\ell}$, na fase C , como:

$$\bar{\ell} = \frac{2\pi \cdot (1,229)}{q_c} \quad (5.7)$$

(ou seja, d , em 5.6 é associado a $\bar{\ell}$ na fase C)¹.

Variações dos parâmetros acima descritos serão analisadas em função da temperatura, observando seus comportamentos para cada amostra estudada.

5.3.1 Análise Preliminar de Fases S_A que Apresentaram Efeito de Orientação Preferencial

Embora com a utilização de um porta-amostra plano, alguns compostos ainda apresentaram efeito de orientação preferencial na fase S_A pelas paredes do porta-amostra (fig.5.8-a). Este efeito diminuía mas não era totalmente eliminado com o giro do porta-amostras, conforme podemos observar através da distribuição não homogênea de intensidades na figura 5.8-b.

---

¹Esta relação é válida para fases I e N , na qual as moléculas não apresentam orientação definida a longo alcance [41–43], como por exemplo, a que seria induzida pela aplicação de um campo magnético externo.

Figura 5.8: espectros com efeito de orientação preferencial nas amostras compostas por 65% C_{14} : 35% C_9 : (a) sem o giro da amostra; (b) girando a amostra.

Decidimos realizar uma análise diferenciada nas regiões mais e menos intensas do espalhamento observado na figura 5.8-b. Para tanto, utilizamos o programa “X-Ray” mencionado anteriormente, e integramos a região mais intensa do anel (região 1) separadamente da menos intensa (região 2) e comparamos as curvas de espalhamento obtidas através da integração total do anel. A análise centrou-se nos valores obtidos de posição de pico “ q_c ”, largura a meia altura “ σ ” e área “ A ”. Os resultados mostraram que q_c praticamente não se altera. Entretanto, os valores de σ e A , quando efetuada a integração total do anel, são intermediários em relação aos obtidos das regiões mais e menos intensas do anel.

Além disto, um teste preliminar com a amostra C_{14} resultou em imagens de difração com efeito de orientação preferencial na fase S_A durante o ciclo de resfriamento e não no de aquecimento. Efetuando o mesmo tipo de análise anterior, observamos que os valores intermediários de σ e A , obtidos a partir da integração total do anel de intensidade não homogênea de espalhamento de RX (ciclo de resfriamento), coincidiam com os obtidos do anel homogêneo (ciclo de aquecimento).

Portanto, adotamos como padrão o método de integração total do anel de espalhamento de RX (com ou sem orientação preferencial) tanto na fase S_A quanto na fase C .

5.4 Resultados: Espectros de RX e Ajustes das Funções Lorentzianas às Curvas de Espalhamento Correspondentes

5.4.1 Composto C_{14}

Procedendo como descrito na seção 5.2.2, elevamos a temperatura da amostra da ambiente até a fase I ($\simeq 95^\circ C$, sem fazer medidas). A figura 5.9 apresenta os espectros de espalhamento de RX para temperaturas decrescentes (ciclo de resfriamento). Os resultados para o ciclo de aquecimento (não mostrados) são similares aos de resfriamento (mesmas características nas imagens de difração).

A figura 5.10 apresenta as curvas de espalhamento com os respectivos ajustes das funções Lorentzianas (eq.5.3). Conforme observamos na figura 5.9, os espectros são inicialmente difusos, característicos da fase I . A $80^\circ C$ é clara a presença de um anel evidenciando uma mudança de arranjo de uma fase desordenada para uma fase com certo grau de ordem (fase C). Portanto, conclui-se que a transição de fase $I - C$ ocorreu entre as temperaturas de $82^\circ C$ e $80^\circ C$. Este comportamento também é evidente nas figuras 5.10-a e -b com a mudança de um espalhamento difuso para um pico largo. Analogamente, à temperatura de $76^\circ C$ (fig.5.9) evidencia-se o aparecimento da fase S_A , através da grande variação de intensidade e largura de linha do anel de difração. Estas características são melhor visualizadas nas figuras 5.10-c e -d (é importante notar nesta figura que a escala da abscissa (q) é a mesma para todas as figuras, enquanto que a escala de ordenada (Int./s) varia de (c) para (d)). Assim, a transição de fase $C - S_A$ ocorreu entre $78^\circ C$ e $76^\circ C$, caracterizando uma mudança de uma estrutura menos ordenada para mais ordenada.

No ciclo de aquecimento, observamos $T_{S_A C}$ entre $77^\circ C$ e $79^\circ C$ (figs.5.10-i e -j) e a $T_{C I}$ entre $81^\circ C$ e $83^\circ C$ (figs.5.10-k e -l).

5.4.2 Mistura 80% C_{14} : 20% C_9

Iniciamos as medidas de espalhamento de RX para a mistura 80% C_{14} : 20% C_9 no ciclo de resfriamento. No entanto, os espectros não serão mostrados devido a

similaridade com os espectros do ciclo de aquecimento apresentados (fig.5.11).

Observamos um nítido efeito de orientação preferencial na fase S_A às temperaturas de $69^\circ C$ a $75^\circ C$ (fig.5.11). A transição de fase $S_A - C$ ocorre entre $75^\circ C$ e $77^\circ C$, sendo que na fase C o anel de difração é mais largo e menos intenso do que na fase S_A (fig.5.11). À temperatura de $81^\circ C$ ainda observa-se um anel muito fraco, ocorrendo a transição de fase $C - I$ entre $81^\circ C$ e $83^\circ C$ (fig.5.11), seguida de um espalhamento totalmente difuso na fase I . As figuras 5.12-a a -l mostram as respectivas curvas de espalhamento com os ajustes das funções Lorentzianas.

A T_{IC} no ciclo de resfriamento está entre $82^\circ C$ e $80^\circ C$ (figs.5.12-a e -b) e T_{CS_A} entre $78^\circ C$ e $75^\circ C$ (figs.5.12-c e -d).

5.4.3 Mistura 65% C_{14} : 35% C_9

Com a amostra na fase I a $84^\circ C$ demos início ao ciclo de resfriamento (figs.5.13). A $82^\circ C$ observa-se o espalhamento da fase I . Entretanto a $80^\circ C$ surge um anel largo e pouco intenso característico da fase C nas proximidades da fase I . Assim a transição de fase $I - C$ ocorreu entre $82^\circ C$ e $80^\circ C$ (fig.5.13). A transição de fase $C - S_A$ se deu entre as temperaturas $73^\circ C$ e $71^\circ C$. As curvas de espalhamento e os ajustes das funções Lorentzianas são apresentados na figura 5.14-a a -g.

O comportamento da mistura 65% C_{14} : 35% C_9 durante o ciclo de aquecimento (espectros não mostrados) é análogo ao ciclo de resfriamento, com as temperaturas de transição de fase $S_A - C$ entre $71^\circ C$ e $73^\circ C$ e $C - I$ entre $80^\circ C$ e $82^\circ C$. Os ajustes das funções Lorentzianas são mostrados na sequência das figuras 5.14-h a -l.

5.4.4 Composto C_9

Análogo as amostras anteriores, iniciamos as medidas de espalhamento de RX na fase I , à temperatura de $86^\circ C$ (fig.5.15), obtendo um espalhamento totalmente difuso (característica de uma fase desordenada). Podemos considerar a temperatura de transição de fase $I - C$ (para o ciclo de resfriamento) entre $86^\circ C$ e $84^\circ C$, visto que nesta última temperatura começa a surgir um anel pouco intenso. Dando continuidade às medidas com o decréscimo da temperatura, observamos a evolução do anel (estreitamento e acréscimo

de intensidade) até o domínio da fase S_A . A transição de fase $C - S_A$ pode ser observada entre as temperaturas $70^\circ C$ e $68^\circ C$.

Os espectros do ciclo de aquecimento (não mostrados) tiveram um comportamento análogo ao ciclo de resfriamento com a transição de fase $S_A - C$ entre as temperaturas de $68^\circ C$ e $70^\circ C$. Uma diferença na temperatura de transição de fase $C - I$ ocorreu (temperatura entre $82^\circ C$ e $84^\circ C$), o que pode ser uma consequência das flutuações de temperatura do porta-amostra. As figuras 5.16 apresentam as respectivas curvas de espalhamento e os ajustes das funções Lorentzianas.

5.4.5 Mistura 65% C_9 : 35% C_6

Diferentemente do que ocorreu para as outras amostras, nesta mistura tivemos dificuldades para identificarmos a temperatura de transição de fase $I - C$ (fig.5.17). Neste caso para fazermos as análises nos espectros, consideramos como referência a temperatura de transição de fase obtida pela técnica de calorimetria ($\simeq 84,6^\circ C$, Tabela 4.1, Cap.4). Portanto, a transição de fase $I - C$ para o ciclo de resfriamento deve ocorrer entre as temperaturas $85^\circ C$ e $83^\circ C$. Observando estes espectros na figura 5.17, não é evidente a transição de fase. No entanto, pela análise dos mesmos observa-se o surgimento de uma curva muito larga e de baixa intensidade (fig.5.18-b). O anel de difração se torna evidente a $65^\circ C$ (fig.5.17 e 5.18-f). A transição de fase $S_A - C$ ocorre entre as temperaturas $54^\circ C$ e $52^\circ C$ (fig.5.17), onde a análise destes espectros mostra claramente o abrupto aumento na intensidade e redução da largura do pico (fig.5.18-j e -k).

Com um comportamento análogo para o ciclo de aquecimento (espectros não mostrados) o anel perde intensidade e aumenta sua largura com o aumento da temperatura até a fase I . A temperatura de transição de fase $S_A - C$ está entre $52^\circ C$ e $54^\circ C$ (fig.5.18-k e -l, respectivamente) e a transição de fase $C - I$ entre $78^\circ C$ e $82^\circ C$ (fig.5.18-s e -t).

Vale a pena ressaltar que obtivemos apenas uma fase S_A deste composto ($T = 52^\circ C$), devido ao pequeno intervalo desta fase e à proximidade da fase sólida.

Figura 5.10: ajuste da função Lorentziana (linha cheia) para os dados experimentais dos espectros do composto C_{14} durante o ciclo de resfriamento: (a) a (f), e durante o ciclo de aquecimento: (g) a (l).

Figura 5.12: ajuste da função Lorentziana (linha cheia) para os dados experimentais dos espectros da mistura 80% C_{14} : 20% C_9 durante o ciclo de resfriamento: (a) a (g), e durante o ciclo de aquecimento: (h) a (l).

Figura 5.14: ajuste da função Lorentziana (linha cheia) para os dados experimentais dos espectros da mistura 65% C_{14} : 35% C_9 durante o ciclo de resfriamento: (a) a (g), durante o ciclo de aquecimento: (h) a (l).

Figura 5.16: ajuste da função Lorentziana (linha cheia) para os dados experimentais dos espectros do composto C_9 durante o ciclo de resfriamento: (a) a (k), e durante o ciclo de aquecimento: (l) a (p).

Figura 5.17: espectro de espalhamento de RX na amostra de 65% C_9 : 35% C_6 , no ciclo de resfriamento.

Figura 5.18: ajuste da função Lorentziana (linha cheia) para os dados experimentais dos espectros da mistura 65% C_9 : 35% C_6 durante o ciclo de resfriamento: (a) a (k), e durante o ciclo de aquecimento: (l) a (t).

5.5 Análise e Discussão

Para iniciarmos nossa discussão sobre os resultados apresentados na seção anterior, vamos analisar o comportamento da área “ A ” do pico de difração (eq.5.3), distância entre as camadas “ d_{S_A} ” na fase S_A (eq.5.5), e tamanho molecular médio “ $\bar{\ell}$ ” na fase C (eq.5.7), assim como o alcance de correlação “ ε ” (eq.5.4), em função da temperatura, para os dois ciclos estudados. Os valores apresentados correspondem ao valor médio entre os dois ciclos, conforme detalhamos abaixo.

No final da discussão fazemos uma comparação entre as temperaturas de transição obtidas por todas as técnicas utilizadas neste trabalho.

5.5.1 Área do Pico de Difração

A figura 5.19 representa as variações das áreas de pico em função da temperatura para as diversas amostras estudadas. O primeiro ponto a ser ressaltado, análogo ao observado pelas outras técnicas, é a redução do domínio S_A e o aumento de C , com a redução do tamanho molecular médio. Este comportamento já havia sido ressaltado anteriormente na figura 2.4, através das T_{S_AC} e T_{CI} obtidas via microscopia óptica.

A área do pico decresce em cada fase, com um salto na transição $S_A - C$. Esta descontinuidade já havia sido observada anteriormente para os compostos C_{14} e C_9 por McMillan [13].

O valor da descontinuidade decresce de um valor $\simeq 3,4 \times 10^{-8} \text{ u.a.}$ no composto C_{14} para $0,15 \times 10^{-8} \text{ u.a.}$ na mistura 65% C_9 : 35% C_6 . Esta última foi caracterizada pelas técnicas anteriores como apresentando uma transição de fase $C - S_A$ contínua.

5.5.2 Posição do Pico de Difração

A figura 5.20 apresenta os valores das distâncias entre os planos esméticos, d_{S_A} , e o tamanho molecular médio, $\bar{\ell}$, na fase C . Conforme observamos na figura, d_{S_A} é praticamente constante no domínio da fase S_A . A tabela 5.1 mostra os valores de d_{S_A} obtidos em comparação com os valores dos tamanhos moleculares médios, l_M , de cada amostra estudada. Assim, percebemos que a distância entre as camadas na fase S_A é

compatível, embora um pouco menor, com o tamanho molecular médio correspondente. Além disso, d_{SA} decresce com l_M , como era esperado.

Por outro lado, o tamanho molecular médio, $\bar{l}$ na fase C nas vizinhanças da transição $C - S_A$ é maior que l_M (Tabela 5.1), assumindo valores próximos na transição $C - I$. Isto deve ser devido ao fato que a equação 5.7 é válida em fases I e N , quando as moléculas não possuem um forte efeito de ordem orientacional. Em princípio, o tamanho molecular médio avaliado do pico de difração, $\bar{l}$, deveria ser praticamente constante na fase C ou sofrer um pequeno decréscimo com a redução da temperatura.

5.5.3 Largura do Pico

A figura 5.21 mostra a variação dos tamanhos de correlação, ε , nas fases S_A e C e na transição para as várias amostras estudadas. O que é claro da figura é que ε aumenta de valor na fase C com o decréscimo da temperatura. Isto é facilmente entendido devido ao aumento de ordem orientacional quando a temperatura se afasta da temperatura de transição $I - C$ e se aproxima da temperatura de transição $C - S_A$.

Por outro lado, o tamanho de correlação é praticamente constante nas fases S_A , ocorrendo um pequeno decréscimo nas vizinhanças da transição $S_A - C$, ainda dentro do domínio S_A . Esta observação pode não ser válida no composto 65% C_9 : 35% C_6 , uma vez que experimentalmente estudamos apenas uma fase no domínio esmético, devido à limitação experimental. O que é evidente da figura é que o tamanho de correlação ε varia de maneira não contínua na transição $C - S_A$. Entretanto, esta descontinuidade $\Delta\varepsilon$ diminui com o tamanho molecular médio l_M . Esta afirmação pode ser melhor verificada através da figura 5.22, onde graficamos os valores de ε pré (ε_{S_A}) e pós (ε_C) -transicionais, na qual podemos observar que ε_{S_A} é praticamente constante em torno de 700 Å, enquanto ε_C aumenta com a redução do tamanho molecular médio. Em outras palavras, o tamanho de correlação na fase C é maior para as amostras com menor tamanho molecular médio levando a um decréscimo da variação de ε na transição de fase.

Tabela 5.1: d_{S_A} , $\bar{\ell}_{C-S_A}$, $\bar{\ell}_{C-I}$ e l_M nos compostos (novos) e suas misturas, determinados via difração de RX .

<i>Amostras</i>	d_{S_A} (Å)	$\bar{\ell}_{C-S_A}$ (Å)	$\bar{\ell}_{C-I}$ (Å)	l_M (Å)
C_{14}	33,5	40,0	37,7	37,2
80% C_{14} : 20% C_9	32,0	38,1	36,9	35,9
65% C_{14} : 35% C_9	31,0	37,3	36,1	35,0
C_9	27,3	33,2	32,0	30,9
65% C_9 : 35% C_6	26,2	32,1	29,4	29,6

Onde:

- d_{S_A} → distância entre camadas na fase S_A ;
- $\bar{\ell}_{C-S_A}$ → tamanho molecular médio próximo a transição $C - S_A$;
- $\bar{\ell}_{C-I}$ → tamanho molecular médio próximo a transição $C - I$;
- l_M → tamanho molecular médio calculado pela fórmula de Tanford, seção 1.5 (Cap.1).

Vale a pena ressaltar, conforme vimos na introdução (Cap.1), que numa transição de fase contínua ε deveria divergir na transição de fase.

O fato de não havermos observado divergência no ε na amostra composta por 65% C_9 : 35% C_6 na transição $S_A - C$ é devido a falta de sensibilidade do controlador de temperatura utilizado na técnica de espalhamento de RX , acoplado ao intervalo de variações de temperatura empregados neste estudo. Entretanto, podemos notar da figura 5.21-e, que ε deve variar com uma função de potência na fase C . Lembrando que numa transição contínua:

$$\varepsilon \propto |T - T^*|^{-\nu}$$

fizemos um ajuste desta função aos valores experimentais (fig.5.23) resultando em um valor de $\nu \simeq 0,53$. Para tal ajuste consideramos $T^* = T_{CS_A}$. O valor do expoente crítico ν concorda com a previsão da teoria molecular de campo médio [6,9].

Vale a pena ressaltar que as teorias presentes da transição $S_A - N$ (C) apontam para valores diferentes de ν : 0,50 (teoria de campo médio) e 0,67 (modelo XY) [6]. Existe ainda a possibilidade de $\nu_{//} \neq \nu_{\perp}$ (classe anisotrópica), onde $\nu_{//}$ e $\nu_{\perp}$ estão relacionados, respectivamente, ao tamanho de correlação longitudinal (paralelo a $\mathbf{n}$) e transversal (perpendicular a $\mathbf{n}$) na análise de um composto orientado por campo magnético, por exemplo. Contudo, determinação experimental dos valores de $\nu_{//}$ e $\nu_{\perp}$ indica que os mesmos podem variar de 0,5 a 0,83 e de 0,39 a 0,68 [6,45], respectivamente, dependendo do composto estudado. Portanto, até o presente momento, nenhuma destas teorias explica quantitativamente os expoentes críticos observados experimentalmente ou a variação de seus valores de sistema para sistema [45].

5.5.4 Temperaturas de Transição

Nas Tabelas 5.2 e 5.3 encontram-se as temperaturas T_{SAC} e T_{CI} , respectivamente, para todos os compostos investigados, obtidas por todas as técnicas utilizadas neste trabalho.

Fazendo uma comparação entre as T_{SAC} (Tabela 5.2), observa-se que as mesmas, utilizando as técnicas de microscopia e densitometria (amostras purificadas), estão em boa concordância dentro do erro experimental de cada técnica. O mesmo se verifica para

T_{SAC} utilizando microscopia, *DSC* e *RX* (amostras novas). No entanto, se fizemos uma comparação entre as T_{SAC} obtidas com as diferentes técnicas entre as amostras purificadas e as novas, observamos que somente para o composto C_{14} se tem uma boa concordância. O composto C_9 apresenta uma grande diferença (tendo sempre o menor valor de T_{SAC} para o composto novo). Este comportamento pode ser característico de amostras não puras, visto que uma impureza poderia tender a diminuir a temperatura de transição de fase [24]. Portanto, é possível que o composto C_9 novo esteja com impurezas em sua composição, uma vez que neste ocorre uma queda muito grande na temperatura de transição de fase comparado com o composto C_9 purificado. Além disso, ao serem preparadas as misturas, uma possível impureza do composto C_9 novo, poderia ter se propagado nas novas amostras, levando a uma diferença na temperatura de transição em relação ao composto purificado. Esta diferença é maior quanto maior a concentração de C_9 nas misturas. O mesmo comportamento ocorre para T_{CI} (Tabela 5.3), com uma diferença entre as amostras purificadas e novas.

Mas é interessante ressaltar que todas as amostras apresentaram o mesmo comportamento das fases S_A e C . Isto se torna claro quando se observa a temperatura reduzida para todas as técnicas e amostras investigadas. Na Tabela 5.4 se encontram estes valores de r , onde observamos uma boa concordância dentro da incerteza de cada técnica.

Figura 5.19: área dos picos de difração de RX (valor médio entre os ciclos de aquecimento e resfriamento) das amostras: (a) C_{14} ; (b) 80% C_{14} : 20% C_9 ; (c) 65% C_{14} : 35% C_9 ; (d) C_9 e (e) 65% C_9 : 35% C_6 . Os valores de l_M indicados em cada figura correspondem aos respectivos valores de tamanho molecular médio, conforme descrito na seção 1.5 (Cap.1).

Figura 5.20: distância entre camadas, d_{S_A} , (fase S_A) ou o tamanho molecular médio, $\bar{l}$, (fase C) (valor médio entre os ciclos de aquecimento e resfriamento), para os compostos: (a) C_{14} ; (b) 80% C_{14} : 20% C_9 ; (c) 65% C_{14} : 35% C_9 ; (d) C_9 e (e) 65% C_9 : 35% C_6 . Os valores de l_M indicados em cada figura correspondem aos respectivos valores de tamanho molecular médio, conforme descrito na seção 1.5 (Cap.1).

Figura 5.21: tamanho de correlação, ε (valor médio entre os ciclos de aquecimento e resfriamento) para os compostos: (a) C_{14} ; (b) 80% C_{14} : 20% C_9 ; (c) 65% C_{14} : 35% C_9 ; (d) C_9 e (e) 65% C_9 : 35% C_6 . Os valores de l_M indicados em cada figura correspondem aos respectivos valores de tamanho molecular médio, conforme descrito na seção 1.5 (Cap.1).

Figura 5.22: valores do tamanho de correlação pré (ε_{S_A}) e pós (ε_C) -transicionais. As linhas cheias são guias de olho para melhor visualização do comportamento de ε .

Figura 5.23: ajuste da função $\varepsilon \propto |T - T^*|^{-\nu}$, no domínio da fase C , para a obtenção do expoente ν . Veja no texto mais detalhes.

Tabela 5.2: Temperaturas ($^{\circ}C$) de transição de fase $S_A - C$ para todas as técnicas utilizadas e para todos os compostos usados.

<i>Amostra</i>	Técnicas				
	<i>Microscopia</i> ²		<i>Densitometria</i> ³	<i>Calorimetria</i> ⁴	<i>Raios X</i> ⁵
	<i>Purificada</i>	<i>Nova</i>	<i>Purificada</i>	<i>Nova</i>	<i>Nova</i>
C_{14}	79,5	79,4	79,20	76,8	77
80% C_{14} : 20% C_9	77,2	74,2	76,60	72,4	76
65% C_{14} : 35% C_9	74,0	71,7	74,15	69,4	72
C_9	74,5	70,5	72,65	67,3	69
65% C_9 : 35% C_6	64,0	57,5	62,85	— ⁶	53

Tabela 5.3: Temperaturas ($^{\circ}C$) de transição de fase $C - I$ para todas as técnicas utilizadas e para todos os compostos usados.

<i>Amostra</i>	Técnicas				
	<i>Microscopia</i> ²		<i>Densitometria</i> ³	<i>Calorimetria</i> ⁴	<i>Raios X</i> ⁵
	<i>Purificada</i>	<i>Nova</i>	<i>Purificada</i>	<i>Nova</i>	<i>Nova</i>
C_{14}	84,6	84,4	84,25	82,6	82
80% C_{14} : 20% C_9	85,6	81,2	84,85	81,2	82
65% C_{14} : 35% C_9	85,9	80,2	85,90	81,0	81
C_9	90,6	84,0	88,45	83,7	84
65% C_9 : 35% C_6	94,1	86,0	92,80	84,6	84

²A incerteza considerada nesta técnica é de $\pm 0,5^{\circ}C$.

³A incerteza considerada nesta técnica é de $\pm 0,01^{\circ}C$.

⁴A incerteza considerada nesta técnica é de $\pm 0,6^{\circ}C$.

⁵A incerteza considerada nesta técnica é de $\pm 1,0^{\circ}C$.

⁶Temperatura não determinada por esta técnica.

Tabela 5.4: temperaturas reduzidas “ r ” para todas as técnicas utilizadas e para todos os compostos usados.

<i>Amostra</i>	Técnicas				
	<i>Microscopia</i> ⁷		<i>Densitometria</i> ⁸	<i>Calorimetria</i> ⁹	<i>Raios X</i> ¹⁰
	<i>Purificada</i>	<i>Nova</i>	<i>Purificada</i>	<i>Nova</i>	<i>Nova</i>
C_{14}	0,986	0,988	0,986	0,984	0,987
80% C_{14} : 20% C_9	0,977	0,982	0,977	0,975	0,983
65% C_{14} : 35% C_9	0,967	0,972	0,967	0,968	0,975
C_9	0,956	0,962	0,956	0,954	0,958
65% C_9 : 35% C_6	0,918	0,920	0,918	—	0,913

⁷A incerteza considerada nesta técnica é de $\pm 0,002^\circ C$.

⁸A incerteza nesta técnica é desprezível.

⁹A incerteza considerada nesta técnica é de $\pm 0,002^\circ C$.

¹⁰A incerteza considerada nesta técnica é de $\pm 0,004^\circ C$.

Capítulo 6

Conclusões

Os resultados obtidos através das diferentes técnicas utilizadas nestes trabalhos, explorando alguns compostos da série homóloga de alcanoatos termotrópicos líquido-cristalinos, possibilitaram o estudo da natureza das transições de fases $S_A - C$ e $C - I$ existentes nos compostos e suas misturas.

A partir da técnica de microscopia, observamos nitidamente um aumento no domínio da fase C e uma diminuição da fase S_A com a redução do tamanho molecular médio l_M . Além disso, observamos que T_{IC} tem um comportamento decrescente, enquanto que T_{S_AC} aumenta com o aumento de l_M .

Dos dados de densitometria, os resultados experimentais evidenciam um decréscimo de $\Delta\rho$ com o decréscimo da temperatura reduzida r (e assim do tamanho molecular médio l_M) na transição $S_A - C$, com ocorrência de uma transição contínua para a amostra composta por 65% C_9 : 35% C_6 , a $r = 0,92$ ($l_M = 29,6 \text{ \AA}$). Portanto, nossos resultados concordam qualitativamente com a teoria de McMillan que prevê a passagem de uma transição de fase $S_A - C$ de primeira ordem para contínua com a redução do tamanho molecular médio no sistema ao mesmo tempo em que r diminui [13].

Os resultados de entalpia corroboram os de densidade, mostrando que ΔH decresce com o decréscimo de r e do tamanho molecular médio, o que leva a passagem de uma transição de fase $S_A - C$ de primeira ordem para uma transição contínua para $r = 0,92$. Observamos uma relação linear entre ΔH e $\Delta\rho$. Esta dependência linear já era esperada uma vez que a variação de entalpia é função da variação de volume, e assim da

densidade (para pressão e número de moles constantes).

Quanto as medidas de espalhamento de RX , observamos que a área do pico de difração decresce com o aumento da temperatura. Este comportamento concorda com o observado por McMillan nas amostras de C_{14} e C_9 [13]. Observamos ainda que o domínio da fase S_A diminui e o da fase C aumenta com a redução do tamanho molecular médio, como observado por microscopia. A distância entre as camadas na fase S_A é compatível, embora um pouco menor, com o tamanho molecular médio calculado pela fórmula de Tanford. Além disso, d_{S_A} decresce com l_M . Os valores de l_M são compatíveis com os observados experimentalmente nas fases C vizinhas à transição de fase $C - I$. O tamanho de correlação na fase C é maior para as amostras com menor tamanho molecular médio levando a um decréscimo da variação de ε na transição de fase $S_A - C$. Para o sistema particular composto por 65% C_9 : 35% C_6 , onde identificamos uma transição de fase contínua $S_A - C$, observamos um comportamento de $\varepsilon \propto (T - T_{S_A C})^{-0,5}$ no domínio da fase C , em bom acordo com a teoria de campo médio.

Finalmente, a partir de comparações em termos de temperatura de transição de fase, observamos uma diferença nas mesmas entre as amostras purificadas e novas. Esta diferença pode ser devida a existência de impurezas no composto C_9 novo. No entanto, esta discrepância não afetou o comportamento das transições de fase, verificado através de comparações entre as temperaturas reduzidas das diferentes técnicas.

Referências Bibliográficas

- [1] Reinitzer, F., *Monatsch. Chem.*, **9**, 421 (1888).
- [2] Lehmann, O., *Z. Physik Chem.*, **4**, 462 (1889).
- [3] Friedel, G., *Ann. Phys.*, **18**, 273 (1922).
- [4] Zocher, H. and Birstein, V., *Z. F. Physik. Chem.*, **142A**, 113 (1929).
- [5] de Gennes, P. G., Prost, J., “*The Physics of Liquid Crystals*”, 2nd ed., Clarendon, Oxford Press (1993).
- [6] Chandrasekhar, S., “*Liquid Crystals*”, 2nd ed., Cambridge Univ. Press, Cambridge (1992).
- [7] Collings, P. J. and Hird, M., “*Introduction to Liquid Crystals (Chemistry and Physics)*”, Taylor and Francis, London (1997).
- [8] Callen, H. B., “*Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*”, 2nd ed., University of Pennsylvania (1985).
- [9] Binney, J. J., Dowrick, N. J., Fisher, A. J. and Newman, M. E. J., “*The Theory of Critical Phenomena*” (1992).
- [10] Yeomans, J. M., “*Statistical Mechanics of Phase Transitions*” (1992).
- [11] Landau, L. D. and Lifchitz, E. M., “*Statistical Physics*”, 2nd ed., Pergamom Press, London (1959).

- [12] Maier, W., Saupe, A., *Z. Naturforsch. A*, **13**, 564 (1958); **14**, 882 (1959); **15**, 287 (1960).
- [13] McMillan, W. L., *Phys. Rev. A*, **6**, 936 (1972).
- [14] McMillan, W. L., *Phys. Rev. A*, **4**, 3, 1238 (1972).
- [15] F. T. Lee, H. T. Tan, Y. M. Shih, C. W. Woo, *Phys. Rev. Lett.*, **31**, 1117 (1973).
- [16] Alben, R., *Solid St. Commun.*, **13**, 1783 (1973).
- [17] Johnson, D. L., Maze, C., Oppenheim, Z. and Reynolds R., *Phys. Rev. Lett.*, **34**, 1343 (1975).
- [18] Thoen, J., Marynissen, H. and Vandael, W., *Phys. Rev. Lett.*, **52**, 204 (1984).
- [19] Palangana, A. J., Evangelista, L. R., Simões, M. and Jayaraman, S., *Liq. Cryst.*, **15**, 3, 377 (1993).
- [20] Achard, M. F., Hardouin, F., Sigoud, G. and Gasparoux, H., *J. Chem. Phys.*, **65**, 1387 (1976).
- [21] Tanford, C., *J. Phys. Chem.*, **76**, 3020 (1972).
- [22] Tanford, C., *J. Phys. Chem.*, **78**, 2469 (1974).
- [23] Wendorff, J. H., Price, F. P., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **22**, 85 (1973).
- [24] Davis, G. J. and Porter, R. S., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **6**, 377 (1970).
- [25] Palangana, A. J., “*Medidas do Calor Latente da Transição de Fase Esmético A-Colestérico e o Modelo de McMillan*”, Tese de Mestrado, UFSC, Santa Catarina, (1982).
- [26] Demus, D., Hahn, H. G. and Kuschel, F., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **44**, 61 (1978).
- [27] Demus, D. and Richter, L., *Textures of Liquid Crystals*, Verlag Chemie, Weinheim, N. Y. (1978).

- [28] Gray, G. W. and Winsor, P. A., *"Liquid Crystals & Plastic Crystals"*, V.1, N. Y. (1974).
- [29] Raja, V. N., Prasad, S. K., Rao, D. S. and Chandrasekhar, S., *Liq. Cryst.*, **12**, 2, 239 (1992).
- [30] Dunmur, D. A. and Miller, W. H., *J. Phys. Coll., Paris, C3*, **40**, 141 (1979).
- [31] Torza, S. and Cladis, P. E., *Phys. Rev. Lett.*, **32**, 1406 (1974).
- [32] Leadbetter, A. J., Durrant, J. L. A. and Rugman, M., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **34**, 231 (1977).
- [33] Achard, M. F., Hardouin, F., Sigaud, G. and Mauzae, M., *Liq. Cryst.*, **1**, 203 (1986).
- [34] Zywockinski, A., Wieczorek, S. A. and Stecki, J., *Phys. Rev. A*, **36**, 1901 (1987).
- [35] Barbosa, A. A., *"Preparação de Anfifílicos Potencialmente Geradores de Mesomorfismos, e Estudo de suas Propriedades Físico-Químicas"*, Tese de Doutorado, UFSC, Santa Catarina, (1994).
- [36] *Handbook of Chem. Phys.*, 62nd ed, Florida-USA, CRC Press, (1981/82).
- [37] Duarte, E. L., Palangana, A. J., Itri, R. , et all, *Eur. Phys. J.*, **5**, 835 (1998).
- [38] Daniels, T., *"Thermal Analysis"*, Kogan Page (1973).
- [39] Blazek, A., *"Thermal Analysis"*, Van Nostrand Reinhold Company, London (1973).
- [40] Woolfson, M. M., *"X-Ray Crystallography"*, Cambridge, Cambridge University (1970).
- [41] de Vries, A., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **10**, 219 (1970).
- [42] de Vries, A., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **11**, 361 (1970).
- [43] de Vries, A., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **20**, 119 (1973).

- [44] Moncton, D. E and Pindak, R., *Phys. Rev. Lett.* **43**, 10 (1979).
- [45] Ocko, B. M., Birgeneau, R. J. and Litster, J. D., *Zeits. Physik B* **62**, 487 (1986).